

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKSİTLİ ÇİNKO-KURŞUN CEVHERİNDEN KURŞUNUN FLOTASYONLA
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ÇİNKONUN HİDROMETALURJİK SÜREÇLERLE
KAZANILMASI**



DOKTORA TEZİ
Tufan KIYAK

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hikmet SİS

HAZİRAN 2022

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**OKSİTLİ ÇİNKO-KURŞUN CEVHERİNDEN KURŞUNUN FLOTASYONLA
ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ÇİNKONUN HİDROMETALURJİK SÜREÇLERLE
KAZANILMASI**

DOKTORA TEZİ

Tufan KIYAK

(D3616160001)

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Hikmet SİS

HAZİRAN 2022

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışması süresince gösterdiği sabır ve özveri ile engin bilgi ve tecrübelerini benden hiçbir zaman eksik etmeyen, çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren, gerek maddi gerekse de manevi desteğini fazlası ile veren saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Hikmet SİS'e;

Tez çalışması süresince her ihtiyacım olduğunda yardımlarını esirgemeyen Tez İzleme Komitesi üyelerim Prof. Dr. Murat ERDEMOĞLU ve Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN'a; doktora tez jüri üyelerim Prof. Dr. Erol KAYA ve Prof. Dr. Meftuni YEKELER'e;

Çalışmayı FCD 2020-2202 nolu proje ile destekleyen İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne;

Deneysel çalışmalarda kullanılmak amacıyla numune sağlayan CVK A.Ő.'ye; Deneysel çalışmalarda ve analizlerde yardımlarını esirgemeyen Maden Yük. Müh. Ramazan AYDOĞMUŐ'a;

Ayrıca, bugüne kadar olduğu gibi, doktora eğitimim süresince de maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen eşim Fevziye KIYAK, kızım Zeynep KIYAK, oğlum Muhammet Hamza KIYAK, annem Hidayet KIYAK ve babam Abdurrahman KIYAK'a

teşekkür ederim.

Bu çalışmanın ülkemize faydalı olmasını dileğiyle...

ONUR SÖZÜ

Doktora tezi olarak sunduğum “**Oksitli inko-Kurşun Cevherinden Kurşunun Flotasyonla Zenginleştirilmesi ve inkonun Hidrometalurjik Süreçlerle Kazanılması**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden olduğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Tufan KIYAK

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|-------|
| TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ | i |
| ONUR SÖZÜ | ii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | viii |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ..... | xvi |
| ÖZET | xvii |
| ABSSTRACT | xviii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 1.1. Çalışmanın Amacı..... | 1 |
| 1.2 Çalışmanın Kapsamı | 1 |
| 1.3 Çalışmanın Özgünlüğü..... | 2 |
| 1.4 Çalışmanın Akım Şeması..... | 2 |
| 1.5. Literatür Taraması..... | 4 |
| 1.5.1. Oksitli cevherlerin flotasyonu ile ilgili çalışmalar | 4 |
| 1.5.2. Liç ile ilgili çalışmalar..... | 6 |
| 1.5.3. Solvent ekstraksiyon ile ilgili çalışmalar | 9 |
| 1.5.4. Elektro kazanım ile ilgili çalışmalar..... | 12 |
| 2. KURAMSAL TEMELLER | 16 |
| 2.1. Kurşun Hakkında Genel Bilgiler | 16 |
| 2.1.1. Önemli kurşun mineralleri | 16 |

| | |
|--|----|
| 2.1.2. Kurşunun kullanım alanları | 18 |
| 2.2. Çinko Hakkında Genel Bilgiler | 20 |
| 2.2.1. Önemli çinko mineralleri | 20 |
| 2.2.2. Çinkonun kullanım alanları | 23 |
| 2.3. Kurşun Çinko Yataklarının Oluşum Tipleri | 25 |
| 2.3.1. Sediment Mekan Kayaçlı Kurşun-Çinko Yatakları | 25 |
| 2.3.2. Volkanojenik masif sülfid (VMS) yatakları..... | 25 |
| 2.3.3. Skarn yataklar..... | 25 |
| 2.3.4. Porfiri yataklar..... | 26 |
| 2.3.5. Epitermal yataklar | 26 |
| 2.3.6. Manto tip yatakları | 26 |
| 2.3.7. Demir oksit bakır-altın (IOCG) yatakları..... | 27 |
| 2.3.8. Orojenik altın ve mezotermal damar yatakları..... | 27 |
| 2.3.9. Maden atıkları ve cürufları | 28 |
| 2.4. Türkiye'deki Kurşun-Çinko Yatakları..... | 28 |
| 2.4.1. Horzum ve Pınargözü (Adana) Pb-Zn yatakları..... | 29 |
| 2.4.2. Hadim-Bozkır (Konya) Bölgesi Pb-Zn yatakları | 29 |
| 2.4.3. Göktepe (Karaman) Pb-Zn±F±Ba cevherleşmeleri..... | 30 |
| 2.4.4. Gazipaşa (Antalya) Ba-Pb-Zn cevherleşmesi | 31 |
| 2.4.5. Ortakonuş (Anamur) Pb-Zn yatakları | 31 |
| 2.4.6. Aladağlar-Zamantı Pb-Zn yatakları | 32 |
| 2.5. Malatya Görgü Kurşun-Çinko Yatağı ve Jeolojik Özellikleri | 32 |
| 2.5.1. Coğrafik durum | 32 |
| 2.5.2. Genel jeolojisi | 33 |
| 2.5.2.1. Malatya metamorfikleri | 33 |

| | |
|---|----|
| 2.5.2.2. Volkanitler | 34 |
| 2.5.3. Cevherleşmeler | 34 |
| 2.6. Kurşun-Çinko Cevherlerini Zenginleştirme Yöntemleri | 35 |
| 2.6.1. Flotasyonla zenginleştirme..... | 36 |
| 2.6.1.1. Flotasyon reaktifleri | 39 |
| 2.6.2. Oksitli kurşun minerallerinin flotasyonu | 44 |
| 2.6.3. Hidrometalurjik yöntemler | 48 |
| 2.6.3.1. Liç proseslerinin termodinamiği | 49 |
| 2.6.3.2. Liç proseslerinin kinetiği | 51 |
| 2.6.3.3. Yerinde liç..... | 54 |
| 2.6.3.4. Yığın liç yöntemi | 55 |
| 2.6.3.5. Tank (Vat) liçi..... | 56 |
| 2.6.3.6. Karıştırma (Agitation) liçi..... | 56 |
| 2.6.3.7. Liç kimyasalları | 57 |
| 2.7. Solvent Ekstraksiyonu | 59 |
| 2.7.1. Solvent ekstraksiyon prosesi hakkında temel kuramlar | 60 |
| 2.7.2. Ekstraksiyon mekanizmaları | 62 |
| 2.7.2.1. Katyon ekstraksiyonu..... | 62 |
| 2.7.2.2. Anyon ekstraksiyonu | 62 |
| 2.7.2.3. Solvasyon ekstraksiyonu (Nötral ekstraksiyon) | 63 |
| 2.7.3. Teknik parametreler | 63 |
| 2.7.4. Organik ekstraktant çeşitleri..... | 67 |
| 2.7.5. Uygulamada kullanılan makineler | 69 |
| 2.7.5.1. Mikser setler..... | 69 |
| 2.7.5.2. Kolonlar | 70 |

| | |
|--|-----|
| 2.7.6. Endüstriyel uygulamalar | 71 |
| 2.7.6.1. Scorpion'da silikatlı cevherlerde çinko Üretimi | 71 |
| 2.8. Çinko Elektro-Kazanımı | 72 |
| 3. MALZEME VE YÖNTEM | 83 |
| 3.1. Malzeme..... | 83 |
| 3.2. Yöntem..... | 84 |
| 3.2.1. Cevher hazırlama..... | 86 |
| 3.2.2. Flotasyon ile zenginleştirme..... | 88 |
| 3.2.3. Liç..... | 90 |
| 3.2.4. Liç çözeltisindeki demirin çöktürülmesi | 92 |
| 3.2.5. Solvent ekstraksiyon ve sıyırma..... | 94 |
| 3.2.6. Elektro kazanım..... | 101 |
| 3.2.7. Kimyasal ve mineralojik analizler..... | 105 |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA | 109 |
| 4.1. Çinko-Kurşun Cevherinin Karakterizasyonu..... | 109 |
| 4.2. Flotasyon ile Zenginleştirme..... | 113 |
| 4.2.1. Sülfürleştirici kullanımının kurşun flotasyonuna etkisi | 114 |
| 4.2.2. Dağıtıcı ve bastırıcıların(Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$) flotasyona etkisi . | 118 |
| 4.2.3. Toplayıcının(KAX) flotasyona etkisi..... | 126 |
| 4.2.4. pH'ın flotasyona etkisi | 128 |
| 4.2.5. Kurşun flotasyonu sonuçlarının değerlendirilmesi | 130 |
| 4.3. Flotasyon Artıklarının Liçi | 131 |
| 4.3.1. Asit derişiminin çözünmeye etkisi | 135 |
| 4.3.2. Liç süresinin çözünmeye etkisi | 138 |
| 4.3.3. Liç sıcaklığının çözünmeye etkisi | 141 |

| | |
|--|-----|
| 4.3.4. Optimum liç koşullarının belirlenmesi..... | 144 |
| 4.4. Solvent Ekstraksiyonu | 146 |
| 4.4.1. Solvent ekstraksiyon için çözelti üretimi | 146 |
| 4.4.2. Liç çözeltisinden demir iyonlarının uzaklaştırılması | 147 |
| 4.4.3. Yükleme eğrilerinin belirlenmesi..... | 148 |
| 4.4.4. Kademe Sayısı Belirleme Deneyleri Sonuçları | 152 |
| 4.4.5. Sıyırma aşamaların belirlenmesi | 153 |
| 4.4.6. FT-IR analizi bulguları..... | 155 |
| 4.4.7. Optimum yükleme ve sıyırma parametrelerinin belirlenmesi ve elektro kazanım deneyleri için çözelti üretilmesi | 158 |
| 4.5. Elektro Kazanım Yöntemi ile Çinkonun Kazanılması..... | 159 |
| 5. SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 169 |
| 5.1. Sonuçlar | 169 |
| 5.2. Öneriler | 171 |
| 6. KAYNAKLAR | 173 |
| ÖZGEÇMİŞ | 187 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|---|-----|
| Çizelge 2.1 Dünya metal kurşun kullanım alanları (Yüce, 1998). | 19 |
| Çizelge 2.2 2016-2020 yılları arasında kurşun cevheri üretim miktarları (Anonim, 2022b)..... | 19 |
| Çizelge 2.3 2016-2020 yılları arasında metalik kurşun üretim miktarları (Anonim, 2022b)..... | 20 |
| Çizelge 2.4 Bazı önemli çinko mineralleri ve kimyasal formülleri (DPT, 2001)..... | 21 |
| Çizelge 2.5 2016-2020 yılları arasında çinko cevheri üretim miktarları (Anonim, 2022b)..... | 24 |
| Çizelge 2.6 2016-2020 yılları arasında dünyada metalik çinko üretimi (Anonim, 2022b)..... | 24 |
| Çizelge 2.7 Liç kimyasallarının sınıflandırılması (Mukherjee ve Gupta, 1990). | 58 |
| Çizelge 2.8 Ticari organik ekstraktantlar (Flett, 2005)..... | 68 |
| Çizelge 2.9 Toplam hücre potansiyeline yaklaşık katkıları (O’Keefe, 2000). | 76 |
| Çizelge 3.1 Flotasyon deneylerinde kullanılan kimyasallar | 89 |
| Çizelge 3.2 Çinko elektro kazanım çözeltilerinde ve katot çinko da sınırlamalar (Canbazoglu ve diğ., 2008) | 100 |
| Çizelge 3.3 Bazı çinko üretim tesislerinin nötr çözeltilerinin bileşimi (Addemir ve diğ., 1995; Canbazoğlu ve diğ., 2008) | 101 |
| Çizelge 4.1 Çinko-kurşun numunesine ait elementel analiz..... | 110 |
| Çizelge 4.2 Çinko-kurşun numunesine ait XRF analizi | 111 |
| Çizelge 4.3 Çinko-kurşun numunesine ait ICP MS analizi sonuçları | 112 |

| | |
|---|-----|
| Çizelge 4.4 $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ miktarının flotasyon tenör ve verimine etkisi (3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX) | 115 |
| Çizelge 4.5 $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ miktarının flotasyona etkisi (Na_2SiO_3 : Yok, Na_2CO_3 : Yok, 500g/t KAX)..... | 116 |
| Çizelge 4.6 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanımının flotasyona etkisi (3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500g/t KAX) | 117 |
| Çizelge 4.7 Na_2SiO_3 kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 3000 g/t Na_2CO_3 , 500 g/t KAX)..... | 118 |
| Çizelge 4.8 Na_2SiO_3 kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX)..... | 120 |
| Çizelge 4.9 Na_2CO_3 kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX) | 121 |
| Çizelge 4.10 $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ ve Na_2SiO_3 kullanımının(eşit miktarda) flotasyona etkisi (Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX:500 g/t) | 122 |
| Çizelge 4.11 Na_2CO_3 kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, Na_2SiO_3 :Yok, 500 g/t KAX) | 123 |
| Çizelge 4.12 NaHMP kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 500 g/t KAX)..... | 124 |
| Çizelge 4.13 Bastırıcı (ZnSO_4) kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t, 500 g/t KAX)..... | 125 |
| Çizelge 4.14 Farklı toplayıcıların flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t Na_2CO_3 , 500 g/t toplayıcı miktarı) | 127 |
| Çizelge 4.15 Toplayıcının(KAX) kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t Na_2CO_3)..... | 128 |
| Çizelge 4.16 pH'nin flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t Na_2CO_3 , 500 g/t KAX)..... | 129 |
| Çizelge 4.17 Flotasyon artığına (liç beslemesi) ait numunenin ICP MS analizi sonuçları | 133 |

| | |
|---|-----|
| Çizelge 4.18 Flotasyon artığının liç deney sonuçları ve bu deneylere ait pH değerleri | 134 |
| Çizelge 4.19 Oksitli çinko cevheri liç çözeltisi element içerikleri | 146 |
| Çizelge 4.20 Flotasyon atığının belirlenen optimum liç koşulları..... | 147 |
| Çizelge 4.21 Oksitli çinko cevheri liç çözeltisinin NaOH ile demir çöktürme sonrası element içeriği | 148 |
| Çizelge 4.22 Demiri çöktürülmüş liç çözeltisinin D2EHPA yükleme sonrası boş çözelti element içeriği..... | 152 |
| Çizelge 4.23 Organik çözeltilerden çinko sıyırma deney koşulları ve sonuçları..... | 154 |
| Çizelge 4.24 Farklı solvent sıvıları için cm^{-1} cinsinden karakteristik FT-IR spektral bağ konumu | 158 |
| Çizelge 4.25 Elektro kazanım devresine beslenen sıyrılmış liç çözeltisinin ICP-OES analizleri | 159 |
| Çizelge 4.26 Elektro kazanım deneyleri ve sonuçları (başlangıç pH'ı 1,09) | 160 |
| Çizelge 4.27 Elektro kazanım sonrası boş çözelti element içerikleri | 167 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Şekil 1. 1 Tez çalışması akım şeması | 3 |
| Şekil 2. 1 Maden Sahası yer bulduru haritası | 33 |
| Şekil 2. 2 Su içerisindeki bir tanecik yüzeyinde yüklerin gösterimi | 38 |
| Şekil 2. 3 Sulu bir ortamda parçacık ve parçacık arasındaki temas açısı temsili (Kaytaç, 1990) | 39 |
| Şekil 2. 4 İyonik toplayıcıların sınıflandırılması (Wills, 2016)..... | 41 |
| Şekil 2. 5 Zn-H ₂ O sisteminin Eh-pH diyagramı (25°C)..... | 51 |
| Şekil 2. 6 Küçülen çekirdek ve küçülen partikül modelleri (Levenspiel, 1974). | 53 |
| Şekil 2. 7 Uranyum yatağında uygulanan yerinde liç yöntemi (Borch ve diğ., 2012). 55 | |
| Şekil 2. 8 Laboratuvar ölçekli deney görseli | 59 |
| Şekil 2. 9 Solvent ekstraksiyon kademelerinin görüldüğü akım şekilleri (Rydberg, 2004)..... | 61 |
| Şekil 2. 10 Mikser setler (Canbazoğlu ve diğ., 2008). | 69 |
| Şekil 2. 11 Kolonlar (Canbazoğlu ve diğ., 2008) | 70 |
| Şekil 2. 12 Dönen disk kolonu (Habashi F., 1993)..... | 71 |
| Şekil 2. 13 Skorpion'da silikathı cevherlerden çinko üretimi akım şeması (Canbazoğlu ve diğ., 2008)..... | 72 |
| Şekil 2. 14 Boyutlandırılmamış bir elektrokazanım hücresi diyagramı (Mahon M.J., 2016)..... | 73 |
| Şekil 2. 15 Çinko Elektrokazanım Proses Akışı (Yang C. ve diğ., 2017). | 81 |

| | |
|--|-----|
| Şekil 3. 1 Boyut küçültme akım şeması..... | 84 |
| Şekil 3. 2 Tez çalışması akım şeması | 85 |
| Şekil 3. 3 a)Çekiçli kırıcı, b)Değirmen, c)Öğütücü ortam | 86 |
| Şekil 3. 4 Döner bölücü | 87 |
| Şekil 3. 5 Kurşun flotasyonu | 90 |
| Şekil 3. 6 Liç deney düzeneği..... | 91 |
| Şekil 3. 7 Liç deneyi süzme düzeneği | 92 |
| Şekil 3. 8 Oksitli çinko cevherinde pH'a bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi grafiği (Canbazoglu ve diğ., 2008)..... | 93 |
| Şekil 3. 9 NaOH ile demir çöktürme ve çöken demirin süzülmesi | 94 |
| Şekil 3. 10 Solvent ekstraksiyon deneylerinde organik faz/sulu karışımı | 95 |
| Şekil 3. 11 D2EHPA ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu (Canbazoglu ve diğ., 2008, Canbazoglu ve Kaya, 2011). | 96 |
| Şekil 3. 12 Solvent ekstraksiyon deneylerinde organik faz/sulu faz ayrımı..... | 97 |
| Şekil 3. 13 Elektro kazanım deneyi ve çinko metali plakası | 103 |
| Şekil 3. 14 Elektro kazanım deneyi çinko metali plakası | 103 |
| Şekil 3. 15 İran Şems Sazan elektro kazanım tesisi..... | 104 |
| Şekil 3. 16 Mastersizer 2000 tane boyut analiz cihazı..... | 106 |
| Şekil 3. 17 X-ışını difraktometresi..... | 107 |
| Şekil 3. 18 (a) Thermo İCE 3000 FAAS analiz cihazı (b) Perkin Elmer Optima 4300 DV model ICP-OES analiz cihazı | 108 |
| Şekil 4. 1 Çinko-kurşun cevherinin X-ışını toz kırınım deseni | 110 |
| Şekil 4. 2 Çinko-kurşun cevherinin tane boyu dağılım çizelgesi | 113 |
| Şekil 4. 3 Na ₂ SxH ₂ O kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (3000 g/t Na ₂ CO ₃ , 5000 g/t Na ₂ SiO ₃ , 500 g/t KAX) | 115 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4. 4 $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (Na_2SiO_3 : Yok, Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX)..... | 116 |
| Şekil 4. 5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX)..... | 117 |
| Şekil 4. 6 Na_2SiO_3 kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 3000 g/t Na_2CO_3 , 500 g/t KAX) | 119 |
| Şekil 4. 7 Na_2SiO_3 kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX)..... | 120 |
| Şekil 4. 8 Na_2CO_3 kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX)..... | 121 |
| Şekil 4. 9 $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ ve Na_2SiO_3 kullanımının (eşit miktarlarda) flotasyon tenör ve verimine etkisi (Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX)..... | 122 |
| Şekil 4. 10 Na_2CO_3 kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, Na_2SiO_3 :Yok, 500 g/t KAX) | 123 |
| Şekil 4. 11 NaHMP kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 500 g/t KAX) | 124 |
| Şekil 4. 12 ZnSO_4 kullanımının flotasyon tenör ve verim etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t Na_2CO_3 , 500 g/t KAX)..... | 125 |
| Şekil 4. 13 Toplayıcı türünün flotasyon tenör ve verim etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t Na_2CO_3 , 500 g/t toplayıcı Miktarı)..... | 127 |
| Şekil 4. 14 Toplayıcı(KAX) kullanımının flotasyon tenör ve verim etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t Na_2CO_3) | 128 |
| Şekil 4. 15 pH'ın flotasyon tenör ve verim etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t Na_2CO_3 , 500 g/t KAX) | 130 |
| Şekil 4. 16 Flotasyon konsantresinin XRD deseni | 131 |
| Şekil 4. 17 Çinko-kurşun cevherinin flotasyon artığının (Liç beslemesi) XRD deseni | 132 |
| Şekil 4. 18 Farklı sıcaklıklarda asit derişiminin çözünmeye etkisi (1 saat liç süresi) 135 | |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4. 19 Farklı sıcaklıklarda asit derişiminin çözünmeye etkisi (2 saat liç süresi) | 136 |
| Şekil 4. 20 Farklı sıcaklıklarda asit derişiminin çözünmeye etkisi (4 saat liç süresi) | 137 |
| Şekil 4. 21 Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerinde liç süresinin çözünmeye etkisi(50 °C liç sıcaklığı) | 139 |
| Şekil 4. 22 Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerinde liç süresinin çözünmeye etkisi(65 °C Liç sıcaklığı) | 140 |
| Şekil 4. 23 Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerde liç süresinin çözünmeye etkisi(80 °C liç sıcaklığı) | 141 |
| Şekil 4. 24 Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerinde liç sıcaklığının çözünmeye etkisi (1 saat liç süresi) | 142 |
| Şekil 4. 25 Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerinde liç sıcaklığının çözünmeye etkisi (2 saat liç süresi) | 143 |
| Şekil 4. 26 Farklı H ₂ SO ₄ derişimlerinde liç sıcaklığının çözünmeye etkisi (4 saat Liç süresi) | 144 |
| Şekil 4. 27 Liç atığının XRD analizi | 145 |
| Şekil 4. 28 Farklı pH'larda D2EHPA ile Zn ekstraksiyonu(Koşullar:500 rpm karıştırma hızı, 10 dakika karıştırma süresi, 10 dakika yükleme süresi, 1/1 O/A oranında, 1/9 D/K)..... | 149 |
| Şekil 4. 29 Organikteki D2EHPA yüzdesinin (hacimce) Zn ekstraksiyonuna etkisi. (Sabunlama yok)..... | 150 |
| Şekil 4. 30 Yükleme sayısının Zn ekstraksiyonu üzerine etkisi (Sabunlama yok).... | 150 |
| Şekil 4. 31 O/A oranının Zn ekstraksiyonu üzerine etkisi. (2/8 D/K, Sabunlama Var). | 151 |
| Şekil 4. 32 Mc Cabe Thiele diyagramı (Sabunlama yok)..... | 153 |
| Şekil 4. 33 O/A:1/1 oranında farklı asit derişimlerinin sıyırma üzerine etkisi. (5 dk ve 10 dk sıyırma süresi) | 154 |
| Şekil 4. 34 O/A:2/1 oranında farklı asit derişimlerinin sıyırma üzerine etkisi. (5 dk ve 10 dk sıyırma süresi) | 155 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4. 35 Saf organik fazın FT-IR spektrumları ile pH=2,5–3'te Zn iyonları ile yüklü organik fazın karşılaştırılması. | 157 |
| Şekil 4. 36 Farklı sıcaklıklarda elektro kazanım süresinin metal kazanma verimine etkisi (Voltaj:3,8 V, Akım yoğunluğu max. 478 A/m ² (30 °C sıcaklık) ve 522 A/m ² (45 °C sıcaklık için)..... | 161 |
| Şekil 4. 37 Farklı sıcaklıklarda elektro kazanım süresinin metal kazanma verimine etkisi (Voltaj: 3,9 V, Akım yoğunluğu max. 550 A/m ² (30 °C sıcaklık) ve 550 A/m ² (45 °C sıcaklık için)..... | 162 |
| Şekil 4. 38 Farklı sıcaklıklarda elektro kazanım süresinin metal kazanma verimine etkisi (Voltaj: 4,0 V, Akım yoğunluğu max. 550 A/m ² (30 °C sıcaklık) ve 589 A/m ² (45 °C sıcaklık için)) | 163 |
| Şekil 4. 39 Elektro kazanım hücresindeki elektrik şiddetinin metal kazanma verimi üzerine etkisi (Sıcaklık: 30 °C - 45°C, Süre:6 saat) | 164 |
| Şekil 4. 40 Elektro kazanım hücresindeki elektrik şiddetinin metal kazanma verimi üzerine etkisi (Sıcaklık: 30 °C - 45°C, Süre: 9 saat) | 165 |
| Şekil 4. 41 Elektro kazanım hücresindeki elektrik şiddetinin metal kazanma verimi üzerine etkisi (Sıcaklık: 30 °C - 45°C, Süre: 12 saat) | 166 |
| Şekil 5.1 Çalışma akış şeması ve sonuçları..... | 171 |

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

| | |
|-------------------|---|
| ASTM | : Amerika test ve malzeme derneği |
| t | : Zaman |
| T | : Sıcaklık |
| M | : Molarite |
| µm | : Mikrometre |
| D2EHPA | : Di-2-etil hekzil fosforik asit |
| SX | : Solvent Ekstraksiyon |
| rpm | : devir/dakika |
| A | : Sulu çözelti |
| O | : Organik çözelti |
| O/A | : Organik faz/Sulu faz |
| D/K | : D2EHPA/Kerosen |
| K | : Kerosen |
| V | : Volt |
| A | : Amper |
| XRD | : X-ışını kırınım difraktometresi |
| XRF | : X-ışınları floresans spektrometresi |
| KAX | : Potasyum Amil Ksantat |
| SIPX | : Sodyum İzopropil Ksantat |
| EDTA | : Etilen Diamin Tetra Asetik Asit |
| FAAS/ETAAS | : Elektrotermal Atomik Adsorpsiyon Spektrometresi |
| ICP-MS | : İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi |
| ICP-OES | : İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometresi |

ÖZET

Doktora Tezi

OKSİTLİ ÇİNKO-KURŞUN CEVHERİNDEN KURŞUNUN FLOTASYONLA ZENGİNLEŞTİRİLMESİ VE ÇİNKONUN HİDROMETALURJİK SÜREÇLERLE KAZANILMASI

Tufan KIYAK

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

187 + xviii sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Hikmet SİS

Bu çalışmada Görgü(Malatya) bölgesinde bulunan kompleks oksitli çinko-kurşun cevherinden ilk olarak flotasyonla kurşun minerallerin zenginleştirilmesi araştırılmıştır. Çalışmada özellikle flotasyonda kullanılan kimyasalların (toplayıcı, canlandırıcı, dağıtıcılar, bastırıcı, köpürtücü, pH ayarlayıcı) türü ve miktarlarının flotasyon verimi üzerine etkisi incelenerek en iyi sonucu veren kimyasallar belirlenmiştir. Yapılan flotasyonla çalışmaları ile %38,5 Pb tenörlü konsantre %70,57 verimle alınmıştır. Kurşun flotasyonunun ardından oluşan çinko içeriği yüksek artık H_2SO_4 ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Bu liç deneylerinde liç sıcaklığı, asit derişimi ve liç sürelerinin çözündürme üzerindeki etkileri incelenmiştir. Karıştırma hızı, tane boyu, katı/sıvı oranı gibi parametreler ise sabit tutulmuştur. Gerçekleştirilen bu liç deneylerinde 1 M H_2SO_4 derişiminde 1 saat liç süresi ve 50 °C liç sıcaklığında artıktaki çinkonun %93,5'i çözündürülmüştür.

Liç işleminden sonra elde edilen çözeltilerdeki safsızlıkların giderilmesi amacıyla ilk önce NaOH ile demir çöktürülmüştür. Demirin uzaklaştırılmasının ardından çözeltilerdeki diğer çözünmüş safsızlıklardan temizlenmesi için solvent ekstraksiyon yöntemi uygulanmıştır. Bu aşamada önce çinko iyonları için seçici olan organik D2EHPA özütleyicisi (ekstraktantı) ile yükleme yapılmıştır. Sonra D2EHPA'ya yüklenmiş bulunan çinko iyonları H_2SO_4 ile sıyırma ile tekrar sulu faza alınmıştır. Yapılan solvent ekstraksiyon deneylerinde ise 500 rpm karıştırma hızı, 10 dakika yükleme süresi, 1/1 O/A oranında, 1/9 D/K oranı ile çözeltilerdeki çinkonun %95,3 D2EHPA'ya yüklenmiştir. D2EHPA'dan yapılan sıyırma işlemi ise 625 rpm karıştırma hızı, O/A: 1/1, 10 dakika karıştırma süresi, 10 dakika sıyırma süresi, 0,5 M H_2SO_4 derişimi ile %96,83 verimle gerçekleştirilmiştir. Son aşama olarak da saflaştırılan bu çözeltilerden elektro kazanım yoluyla çinko metali elde etme amaçlanmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen elektro kazanım deneyleri sonucunda 30° C hücre sıcaklığında, 550 A/m² akım yoğunluğunda (3,9 volt), 12 saat süre sonunda çözeltilerdeki çinko iyonlarının %97,98'i çinko metali olarak kazanılmıştır.

ANAHTAR KELİMELER: Pb-Zn cevheri, flotasyon, liç, solvent ekstraksiyon, elektro-kazanım.

ABSSTRACT

Ph. D. Thesis

ENRICHMENT OF LEAD FROM OXIDIZED ZINC-LEAD ORE BY FLOTATION AND EARNING OF ZINC BY HYDROMETALURGIC PROCESSES

Tufan KIYAK

Inonu University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

187 + xviii pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. Hikmet SİS

In this study, firstly, enrichment of lead minerals by flotation from complex oxidized lead-zinc ore in Görgü (Malatya) region was investigated. In the study, the effects of the types and amounts of chemicals used in flotation (collector, activator, dispersants, depressant, foamer, pH adjuster) on the flotation efficiency were examined and the chemicals that gave the best results were determined. With the flotation studies, 38.5% Pb concentrate was obtained with 70.57% efficiency. Residue with high zinc content after lead flotation was leached with H₂SO₄. In these leaching experiments, the effects of leaching temperature, acid concentration and leaching times on solubilization were investigated. Parameters such as mixing speed, grain size, solid/liquid ratio were kept constant. In these leaching experiments, 93.5% of the zinc in the residue was dissolved at 1 M H₂SO₄ concentration, 1 hour leaching time and 50 °C leaching temperature.

In order to remove the impurities in the solution obtained after the leaching process, iron was first precipitated with NaOH. After removing the iron, solvent extraction method was applied to clean it from other dissolved impurities in the solution. At this stage, firstly, loading was carried out with an organic D2EHPA extractant, which is selective for zinc ions. Then, the zinc ions loaded on D2EHPA were taken back to the aqueous phase by stripping with H₂SO₄. In the solvent extraction experiments, on the other hand, 95.3% of the zinc in the solution was loaded into D2EHPA with a stirring speed of 500 rpm, a loading time of 10 minutes, a ratio of 1/1 O/A, and a ratio of 1/9 D/K. The stripping process made from D2EHPA was carried out with 96.83% efficiency with 625 rpm mixing speed, O/A: 1/1, 10 minutes mixing time, 10 minutes stripping time, 0.5 M H₂SO₄ concentration. As a final step, it is aimed to obtain zinc metal from this purified solution by electrowinning. As a result of the electrowinning experiments carried out for this purpose, 97.98% of the zinc ions in the solution were recovered as zinc metal after 12 hours at a cell temperature of 30° C, a current density of 550 A/m² (3.9 volts).

KEYWORDS: Pb-Zn ore, flotation, leaching, solvent extraction, electrowinning.

1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Amacı

Ülkemizde işletilen çinko-kurşun madenleri cevher hazırlama işleminden sonra konsantre ürünler olarak ihraç edilmekte ancak ülkemizin ihtiyacı olan kurşun ve çinko metalleri ise ithal edilmektedir. Yani, çinko-kurşun madenleri yarı-mamül (konsantre) olarak ihraç edilirken, kurşun ve çinko mamül (metal) olarak ithal edilmektedir. Ülkemizde ikincil kaynaklardan (geri dönüşüm, artıklar) kurşun ve çinko oksitleri elde edilmekte ancak birincil kaynak olan cevherlerden çinko ve kurşun metalleri üretimi henüz tesis ölçeğinde yapılmamaktadır. Bu çalışmada, çinko-kurşun cevherlerinde konsantre kurşun elde edildikten sonra kalan cevherden (artık) çinko metali elde edilmesi hedeflenmektedir. Kurşun konsantreleri elde etmek için ülkemizde yaygın olarak uygulanan flotasyon yöntemi, artıklardan çinko metali elde etmek için ise ülkemizde henüz tesis uygulaması bulunmayan hidrometalurjik yöntemler uygulanmıştır.

1.2 Çalışmanın Kapsamı

Ülkemizde, çok sayıda çinko-kurşun yatakları bulunmakla beraber işletilen yatak sayısı 15 civarındadır ve üretim farklı coğrafi bölgelerde yapılmaktadır. Sadece Kayseri, Niğde, Adana ve Konya bölgelerinde, düşük çinko tenörlü oksitli cevher yataklarının rezervinin 69.556.000 ton olduğu belirtilmektedir (Canbazoğlu, 2014). Ülkemizin çinko-kurşun ihtiyacı dikkate alındığında bütün rezervlerin değerlendirilmesi gerektiği açıktır. Görgü (Malatya) çinko-kurşun yatakları günümüzde işletilen önemli yataklardan birisidir. Cevher yatağı karmaşık yapıda olup cevher içerisinde galen, sfalerit, smitsonit, serüzit, karbonatlar, barit ve demir mineralleri bulunmaktadır (Sis vd. 2014). Maden yatağı, Ç.V.K. A.Ş. tarafından işletilmekte olup, cevher gravimetrik ve flotasyon yöntemleriyle zenginleştirilmektedir. Cevherden flotasyonla kurşun konsantresi elde edilmekte ancak çinko flotasyonu yapılmamaktadır. Çinko içeriği yüksek olan cevherler jig veya sallantılı masalarda zenginleştirilerek düşük verimlerle yarı konsantre olarak ihraç edilmektedir.

Bu çalışmada cevher karakteristiğinin belirlenmesi, kurşun minerallerinin uygun flotasyon koşullarının belirlenmesi, çinkonun hidrometalurjik olarak çözündürülmesi, çözültideki çinkonun solvent ekstraksiyonla kazanılarak elde edilen saf çinko çözültisinden elektro-kazanım ile saf çinko metali kazanımı hedeflenmiştir.

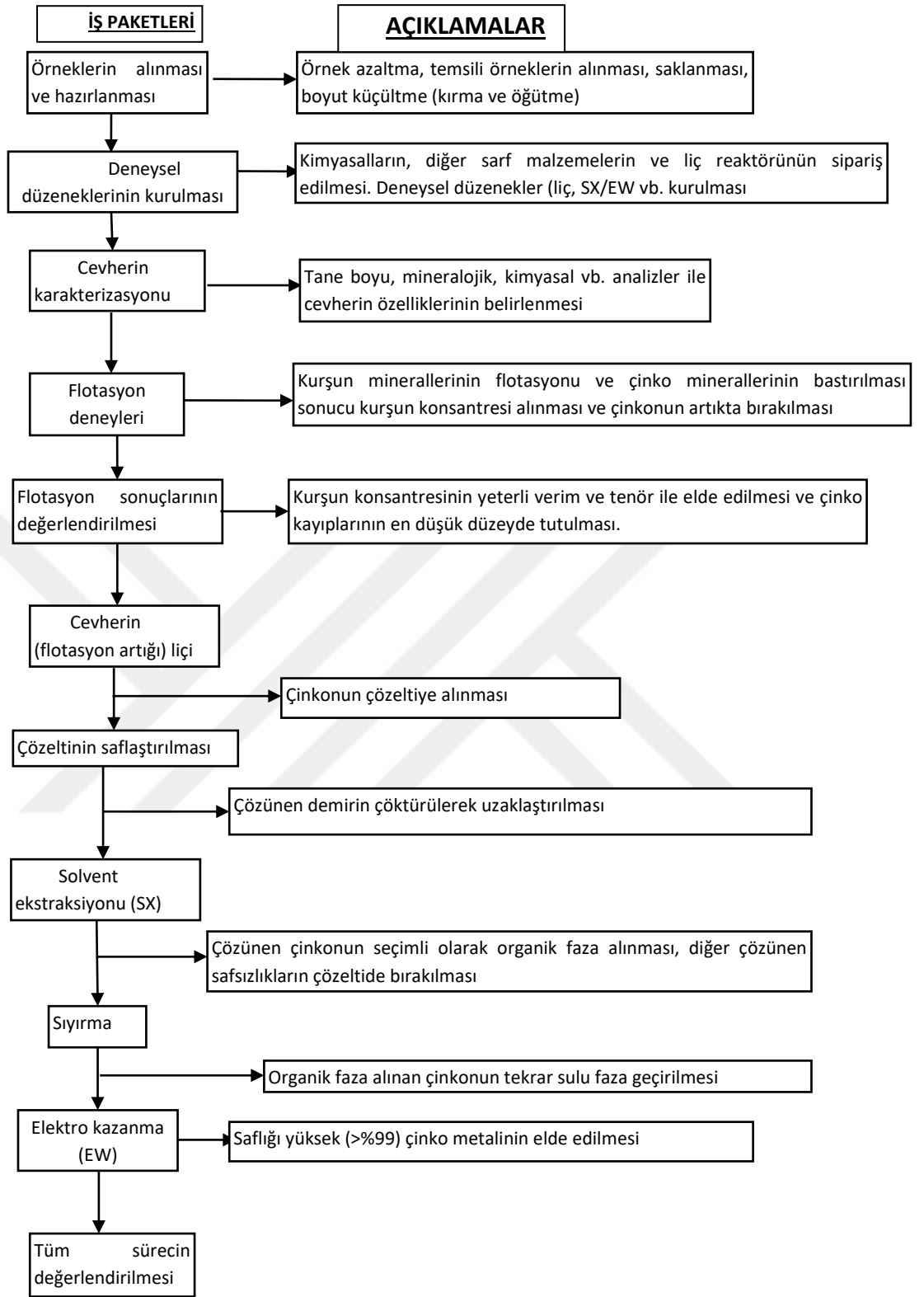
1.3 Çalışmanın Özgünlüğü

Oksitli çinko cevherlerinden çinkonun liç yöntemi ile çözültiye alınması, sonra solvent ekstraksiyonu ile çözültiden alınması ve daha sonra sıyırma ile sulu faza alınması çalışması yapılmıştır (Kaya ve Canbazoğlu, 2011). Ülkemizde elektrik ark fırın tozlarından Waelz süreci ile çinko oksit elde edilmektedir (Befesa, 2019). Ancak, ülkemizde tüvenan cevherlerden çinko veya kurşun metalinin (veya metal oksitleri) elde edildiği akademik bir çalışmaya rastlanmadığı gibi tüvenan cevherlerden çinko veya kurşun metalleri (veya metal oksitleri) elde edildiği bir tesis de bulunmamaktadır. Bu nedenle, yapılan bu çalışma ile cevherden yüksek saflıkta (>%99) çinko metali elde edilmesi ülkemiz cevherleri için bir ilk olacaktır.

Bu tez çerçevesinde, oksitli cevherlerden önce flotasyonla kurşun mineralleri alınacak ve yüzmeyen kısım (flotasyon artığı) metalurjik süreçlerden (liç, solvent ekstraksiyon, elektro kazanım) geçilerek yüksek saflıkta (>%99) çinko metali elde edilecektir. Tez çalışmasında elde edilen olumlu sonuçların diğer oksitli çinko-kurşun cevherlerine uygulanabileceği düşünülmektedir. Tez konusu ülkemiz açısından akademik olarak önemli ve özgündür.

1.4 Çalışmanın Akım Şeması

Tez çalışmasının aşamaları akım şeması Şekil 1.1’de verilmiştir.



Şekil 1.1 Tez çalışması akım şeması

1.5. Literatür Taraması

1.5.1. Oksitli cevherlerin flotasyonu ile ilgili çalışmalar

Önal ve diğ. (2005), Kayseri Aladağ bölgesinden temin ettikleri oksitli kurşun-çinko cevheri ile yaptıkları flotasyon deneyleri neticesinde çinko flotasyonunda bir seçicilik olmadığını belirtmişlerdir. Buna karşın, sülfürleştirici olarak 4500 g/t Na₂S ve toplayıcı olarak 350 g/t KAX, 250 g/t Aero 407 kullanılarak gerçekleştirilen altı aşamalı flotasyon deneyi sonucunda %77 verim ile %65,42 Pb tenörlü kurşun konsantresi üretilmiş ve çinkonun %98,7'i %12,23 Zn içeriği ile atıkta kalmıştır. Bu nedenle çinkonun geri kazanımı için metalurjik prosesler önermişlerdir.

Feng ve diğ. (2016), klorür iyonlarının, serüzit yüzeylerin aktivitesini potansiyel olarak arttırdığı bulmuşlardır. Yaptıkları çalışmalarda zeta potansiyeli ölçümlerinin sonuçları, serüzit klorür iyonlarıyla yapılan ön işlemin, klorür iyonları içermeyenlere göre daha pozitif bir zeta potansiyeline neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Klorür iyonlarının mineral yüzeyindeki aktiviteye katkısı, aktif bölgelerin sayısındaki artışa ve bu bölgelerin aktivitesindeki artışa bağlanarak, sülfürleşme ve flotasyon performansının iyileşmesine neden olacağını belirtmişlerdir.

Mehdilo ve diğ. (2012), serüzit flotasyon devresinden gelen simitsonitin flotasyonunu, katyonik toplayıcı olarak Armac C ve Armac T, anyonik toplayıcı olarak da potasyum amil ksantat (KAX) ile karışımlarını kullanarak incelenmişlerdir. Bastırıcı olarak sodyum heksametafosfat ve toplayıcı olarak Armac T kullanılarak optimum koşullar altında, %89,6 verimle %42 Zn tenörlü simitsonit konsantresi elde ederlerken, sodyum silikat bastırıcı kullanıldığında ise %92,5 verimle %40,8 Zn içeren bir konsantre üretmişlerdir.

Liu ve diğ. (2019), sodyum klorürün serüziti (PbCO₃) sülfürleştirerek flotasyon üzerine etkileri mikro-flotasyon testleri, adsorpsiyon testleri ve zeta potansiyeli ölçümleri ile araştırmışlardır. Elde ettikleri mikro-flotasyon testi sonuçları, sodyum klorürün serüziti sülfürleştirerek flotasyon performansını artırdığını belirtmişlerdir. Sodyum klorür çözeltisinde, serüzit yüzeylerde daha fazla kurşun sülfür türü oluşmuş ve sülfürleştirilmiş flotasyon performansı artmıştır.

Feng ve diğ. (2016), serüzit yüzeylerde sülfür iyonlarının adsorpsiyonu ve bunun flotasyon çalışmalarına uygulanmasını X-ışınları fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi, mikro-flotasyon testleri ve yüzey adsorpsiyon deneyleri ile incelemiştir. XPS analiz sonuçları, işlemden sonra mineral yüzeyinde kurşun sülfür türlerinin oluştuğunu göstermiştir. Na₂S konsantrasyonundaki artışın sülfürleme için faydalı olduğu belirtilmiştir. Kurşun sülfür türlerinin içeriğine ek olarak, sülfür, disülfid ve polisülfid oranları ile belirlenen aktivitesi de serüziti sülfürleşmede önemli rol oynadığını gösterilmiştir. Mikroflotasyon testleri sonuçları, pülp çözeltilerine yetersiz veya aşırı Na₂S ilavesinin, Na₂S dozajına ve mineral yüzeyinde oluşan kurşun sülfür türlerinin aktivitesine atfedilen flotasyon performansı üzerinde zararlı etkileri olduğunu göstermiştir. Bu sonuçlar, serüzitin sülfürlü flotasyon sürecinde hem kurşun sülfür türlerinin hem de aktivitesinin önemli bir etkisi olduğunu göstermiştir.

Salehfard ve diğ. (2018), gerçekleştirdikleri araştırmada %2,5 Pb ve %9,39 Zn içeren kurşun-çinko karbonat cevheri numunesi kullanmışlardır. Simitsonit ve serüzitin flotasyonuna etki eden faktörlerin etkileri araştırılmışlardır. İnceledikleri parametreler arasında dağıtıcılar, bastırıcılar, sülfürleştiriciler, toplayıcılar ve şlam atımı vardır. Ayrıca simitsonitin flotasyonu için anyonik, katyonik ve karışık (katyonik±anyonik) toplayıcılar kullanılmıştır. Hem Zn hem de Pb'nin ters ve kümülatif flotasyon sonuçlarının, doğrudan işleme kıyasla nispeten düşük olduğu belirtilmiştir. Karışık toplayıcılar (Armac C+KAX) kullanılarak simitsonitin yüzdürülmesi umut verici bulunmuştur.

Mehdilo ve diğ. (2012), serüzit flotasyon devresinden gelen simitsonitin flotasyonunu, katyonik toplayıcı olarak Armac C ve Armac T ile bunların potasyum amil ksantatla (KAX) karışımlarını kullanarak incelemiştir. Optimum koşullar altında, bir bastırıcı olarak sodyum heksametafosfat ve toplayıcı olarak Armac T kullanılarak %42 Zn içeren %89,6 verimli bir simitsonit konsantrasyonu elde ederlerken, sodyum silikatın bastırıcı ve Armac C'nin toplayıcı olarak kullanımında, %92,5 verim ile %40,8 Zn içeren bir konsantrasyon üretmişlerdir. Bununla birlikte bastırıcı reaktifler kullanmadan KAX - Armac C 2:1 karışım oranında amin toplayıcı tüketimini azaltıp %94 verim ile %43 Zn tenörlü konsantrasyon elde etmeyi başarmışlardır.

Moradi ve diğ. (2011), karışık sülfid-oksit kurşun ve çinko cevherleri hakkındaki spesifik problemleri açıklayarak, ekonomik ve teknik hususları birleştirip bu problemlerin çözümü için yöntemler tartışmıştır. Karışık cevherin oksitleyici kimyasallar olmadan

sülfürik asit içinde çözünmesinin araştırıldığı laboratuvar ölçeğinde yapılan deneylerin sonuçları karışık sülfidit-oksit kurşun ve çinko cevherlerinden çinko geri kazanımının fizibilitesini göstermiştir.

Raschi ve diğ. (2005), çinko liç kalıntılarında ($PbSO_4$ olarak) flotasyon yoluyla kurşunun geri kazanılmasını araştırmıştır. Bu nedenle, ilk aşamada anglezit yüzdürme davranışı ve yüzey özellikleri incelenmekle beraber doğal ve sülfürlenmiş anglezitin potasyum amil ksantat (KAX), Aerofloat ve Aerophine ile etkileşimini de incelemişlerdir. İkinci aşamada, kesikli flotasyon çalışmaları ile bir oksidik cevherin çinko liç kalıntısından kurşun geri kazanımı araştırmışlardır.

Luo ve diğ. (2016), pirit, bakır, gang ve süfürlü kurşun-çinko içeren karmaşık bir cevherin flotasyon çalışma parametrelerinin kurşun mineralinin yüzdürme davranışlarına etkisini incelemişlerdir. Kurşun mineralinin flotasyon performansını etkileyen ana parametreler bu çalışmada test edilmiş ve bu test verilerinden, toplayıcıların kıyaslanması, öğütme süresi, flotasyon pH'ı ve pülp içindeki katı konsantrasyonunun flotasyon içindeki kurşun mineralinin geri kazanımındaki önemini göstermişlerdir.

Güler ve diğ. (2002), Dereköy cevherinde bulunan kurşun ve çinko süfürün sodyum süfür varlığında toplayıcısız flotasyonu üzerine yaptıkları çalışmada işlemin parametreleri ve sodyum süfür, çinko süfür, koşullandırma süresi, pH etkisini incelemişler ve elde ettikleri konsantreye temizleme flotasyonu yaparak tenörünü yükseltmişlerdir. Son olarak buldukları sonucu çeşitli toplayıcı türleri kullanılarak yapılan flotasyon deneyleri ile kıyaslamışlardır.

1.5.2. Liç ile ilgili çalışmalar

Abdel-Aal (1999), düşük tenörlü çinko silikat cevherinin süfürik asit ile liç kinetiği çalışmıştır. Bu çalışmada cevher tane boyutunun, reaksiyon sıcaklığının ve asit konsantrasyonunun çinko çözünme hızına etkisi belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, %10 süfürik asit konsantrasyonu ile 180 dakika reaksiyon süresi için $70^{\circ}C$ reaksiyon sıcaklığında, 1:20 g/ml katı-sıvı oranında, -200+270 boyut aralığındaki çinkonun yaklaşık %94'ü çözünmüştür.

Yang ve diğ. (2010), yaptıkları araştırmada Zn tenörü ağırlıkça %13 olan düşük tenörlü bir kompleks çinko oksit cevherinde çeşitli parametrelerin çinko ekstraksiyonu

üzerindeki etkisini değerlendirmek için liç çalışması yapmışlardır. Bu cevherdeki Zn'nin %52,8'i sideritte, %34,63'ü limonitte ve %11,55'i simitsonitte bulunduğunu belirlemiştir. Araştırmayı etkileyen parametreler arasında sülfürik asit konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi ve sıvı/katı oranlarından (L/S) buldukları sonuçlar, liç işlemi 2 M sülfürik asit içinde 60°C'de 2,5 saat boyunca sıvı/katı oranı 6:1 ile çalıştırıldığında, Zn'nin %90'dan fazlasının düşük tenörlü kompleks çinko oksit cevherinden ekstrakte edilebileceğini göstermiştir.

Espiari ve diğ. (2006), kurşun flotasyonu tesisinden gelen simitsonit ve hemimorfit içeriği yüksek atıklar üzerinde liç çalışmaları yapmışlardır. İnceledikleri parametreler şunları içermektedir: sülfürik asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi, sıcaklık ve pülp yoğunluğu. 23,5 kJ/mol aktivasyon enerjisi ile tek bir hız kontrol adımı ile kontrol edildiği bulunmuştur. Filtrasyon hızını en üst düzeye çıkarmak için gereken optimum pH, tutma süresi ve sıcaklık belirlenmiştir.

Turan ve diğ. (2004), çinko-kurşun karbonat cevherlerini işleyen bir Waelz fırınından kek olarak atılan %11,3 Zn, %24,6 Pb ve %8,3 Fe içeren fabrika atığını H₂SO₄ ile harmanlanmış ve kavurma, su liçi ve son olarak NaCl liçinden oluşan bir işleme tabi tutularak kavurma ve liç parametrelerinin çinko kazanımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Yaklaşık %86 Zn, eşit ağırlıkta H₂SO₄/ZPR(çinko fabrika atığı) ile 30 dakika boyunca 200 °C'de kavruktan sonra, ardından %20 katı pülp yoğunluğu ile 25 °C'de 60 dakika boyunca süzöldükten sonra geri kazanılmıştır. Kurşun geri kazanımı için çinko ekstraksiyonundan sonra kalan katı NaCl liçine tabi tutularak 20 g/L'lik bir pülp yoğunluğunda, yaklaşık %89 Pb, 10 dakikada, 25 °C sıcaklıkta 200 g/L NaCl içinde çözülmüşler.

Kaya ve Serin Çakır (2019), yaptıkları çalışmada, çinko oksit cevherinden sülfürik asit kullanılarak liç ile ekstraksiyonu araştırmışlardır. Maksimum çinko ekstraksiyonu için liç süresi, asit konsantrasyonu, liç sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve tane boyutu gibi parametreleri incelemiştir. Bu incelemelerle buldukları; 55 g/L asit derişimi, 25 °C liç sıcaklığı, 120 dakika liç süresi, -780 µm tane boyutu ve 1/10 katı/sıvı oranı parametreleri altında yapılan liç işleminde %93,42 çinko ekstraksiyonu ve 1,58 (ton H₂SO₄/çözülmüş ton Zn) asit tüketimi ile gerçekleştirilmiştir.

İrannajad ve diğ. (2012), düşük tenörlü çinko oksit madenciliği atıklarını sitrik asit liçi ile başarılı bir şekilde ekstrakte etmişlerdir. Bu çalışmada asit derişimi, katı-sıvı oranı, liç süresi, sıcaklık ve cevher tane boyunun liç verimliliği üzerindeki etkileri incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlar, 40-350 µm aralığında, tane boyutu ve reaksiyon süresinin simitsonitten çinkonun liç geri kazanımı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. 80 °C sıcaklık, 60 dakikalık reaksiyon süresi, 0,5 mol/L sitrik asit konsantrasyonu ve 1:10 katı/sıvı oranında %82 verimle çinko çözeltiye alınmıştır.

Ghasemi ve diğ. (2016), düşük tenörlü çinko oksit cevherinin farklı asit ortamlarında liç kinetiğini asit konsantrasyonu, sıcaklık, L/S oranı ve karıştırma hızı gibi deneysel değişkenlere göre araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlar, liç reaktif konsantrasyonunun ve reaksiyon sıcaklığının çinkonun ekstraksiyonu üzerinde önemli etkiler gösterdiğini, buna karşın L/S oranı ve karıştırma hızının liç hızı üzerinde nispeten olumlu bir etki gösterdiğini belirtmişlerdir. İnorganik asitlerle maksimum liç verimi %90,76, sitrik asitle maksimum liç verimi ise %88,68 olarak belirlenmiştir.

Ghasemi ve diğ. (2018), yaptıkları çalışmada ilk aşamada, düşük tenörlü oksit cevherinden kurşun ve çinkonun NaOH ile liçini incelemişlerdir. Araştırmada karıştırma hızı, liç sıcaklığı, NaOH konsantrasyonu ve sıvı/katı oranı gibi deneysel değişkenlerin etkisi belirlenmiş, optimum koşulların; 4 M NaOH konsantrasyonu, 20 ml/g sıvı/katı oranı, 80 °C sıcaklık ve kurşun için 500 rpm, çinko için 400 rpm karıştırma hızı olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda, en yüksek kurşun ve çinko kazanımı sırasıyla %72,15 ve %85,52 olmuştur.

Rao ve diğ. (2002), Ni, Cu(II), Zn ve Fe(III) oksitlerinin uzun zincirli ksantatlarla yüzdürülmesini incelemişlerdir. Cu(II), Ni ve Zn oksitler, uzun zincirli ksantatlarla (amil veya daha yüksek) yüzdürülmüş ancak Fe(III) oksitler (veya silika) yüzdürülememiştir. Bu çalışmada yine flotasyon hızı sabiti (NiO'nun) zincir uzunluğu ile doğrusal olarak artıyor gibi görüldüğü belirtilmiştir. Diğer oksitlerden CuO ve NiO durumunda bir miktar seçici flotasyon gösterilmiştir ancak çinko oksit silikadan bile seçici olarak geri kazanılamamıştır.

Lı Cun-xiong ve diğ. (2010), yaptıkları çalışmada çinko silikat cevheri mineralojik olarak karakterizasyonu sonrası çinkonun numunede esas olarak hemimorfite ve simitsonit olarak bulunduğunu göstermişlerdir. Çinko silikat cevherinin sülfürik asit basınç liçinde

tane boyutunun, sülfürik asit konsantrasyonunun, basıncın, reaksiyon süresinin ve sıcaklığın çinko ekstraksiyonu ve silikanın çözünmesi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Optimum koşullar altındadır, %99,25'e kadar çinko ekstraksiyonu ve %0,20 silika çözünmesi elde edilmiştir.

Shanming He ve diğ. (2010), sülfürik asit ortamında basınçlı gaz olarak hava kullanılarak yüksek silika Pb-Zn oksit cevherinin basınçlı liçini incelemiştir. Çalışma parametreleri; sülfürik asit konsantrasyonu, kısmi hava basıncı, liç sıcaklığı, liç süresi ve sıvı-katı oranını içermektedir. Elde edilen deneysel sonuçlar, optimum koşullar altında Zn ekstraksiyon veriminin maksimum %96 olduğunu, Si, Pb ve Fe çözünme verimlerinin ise sırasıyla %1, %2 ve %6 kadar düşük olduğunu göstermişlerdir.

1.5.3. Solvent ekstraksiyon ile ilgili çalışmalar

Tahmasebizade ve diğ. (2021), endüstriyel bir liç çözeltilsinden, sabunlaştırılmış D2EHPA ile çinko ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Solvent ekstraksiyon öncesi, çözeltideki demir NaOH ile Na-jarosit olarak %87 verimle çöktürülmüştür. Sabunlaşma için sabunlaştırma derecesive karıştırma süresi; çinko ekstraksiyonu için sabunlaştırıcı tipi, karıştırma hızı, pH, sıcaklık, D2EHPA konsantrasyonu ve faz oranı (O/A) incelenmiştir. %20 D2EHPA, %15 sabunlaşma derecesi, 650 rpm, pH=2, ortam sıcaklığı, 1:1 O:A oranında 90 saniyede çinko %98,4 verimle ekstrakte edilmiştir. Aynı şartlar altında sabunlaştırılmamış D2EHPA ile yapılan ekstraksiyon verimi %25 daha düşük olmuştur.

Vahidi ve diğ. (2009), bir endüstriyel liç kalıntısından hidrometalurjik işlem sonrası D2EHPA kullanarak çinkonun solvent ekstraksiyonla kazanılmasını araştırmışlardır. Artık, sülfürik asitle liç edildikten sonra elde edilen liç çözeltisi, çinkonun zenginleştirilmesi ve safsızlıkların giderilmesi için solvent ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. pH, D2EHPA konsantrasyonu, sıcaklık, O/A faz oranı, tribütil fosfat (TBP) konsantrasyonu ve sulu fazdaki sodyum sülfat (Na_2SO_4) konsantrasyonu gibi işletme değişkenleri incelenmiştir. Çinko, hacimce %20 D2EHPA konsantrasyonunda 2,5 pH'de ekstrakte edilmiştir.

Lupi ve diğ. (2020), sülfürik çözeltilerden D2EHPA ve %5 sabunlaştırılmış D2EHPA ile Zn(II)'nin solvent ekstraksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Sabunlaştırılmış D2EHPA ile Zn ekstraksiyonu iki farklı aşamada gerçekleştirilmiştir. İlkinde Fe(III) ve Zn'nin bir kısmının çıkarılması için 2 M D2EHPA kullanılmış, ikincisinde ise ikiden az

teorik aşamada kalan Zn'nin geri kazanılması için 1 M D2EHPA kullanılmıştır.

Darvishi ve diğ. (2011), yaptıkları çalışmada oda sıcaklığında Zn-Mn-Co-Cd-Ni içeren bir çözeltilerden çinko, manganez ve kobalt ekstraksiyonunda pH, D2EHPA, Cyanex® 272 ve Cyanex® 302'nin etkileri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Yapılan çalışma sonucundan yararlanılarak, karmaşık bir çözeltilerden çinko, manganez ve kobaltın geri kazanılması için iki aşamalı bir liç tasarlanmıştır. İlk aşamada, 0,6 M D2EHPA çinkoyu geri kazanabilir ve organik:sulu (O:A) oranı 20:1 olan bir temizleme reaksiyonu, rafinattan kadmiyumu yıkayabilir. İkinci aşamada, ekstraksiyon atığı, manganezin geri kazanılması için 0.6 M D2EHPA ile işlenmiştir. Bu aşamayı daha sonra O:A oranı 20:1 olan tek aşamalı bir kobalt temizleme işlemi takip etmiştir.

Zhuo-yue ve diğ. (2005), yaptıkları çalışmada biyoliç'den bakır ve çinkonun solvent ekstraksiyonu düşük tenörlü sülfür cevherlerinin LIX984 ve D2EHPA ile çözümleri araştırılmıştır. Metal ekstraksiyonunda ekstraktan içeriği, sulu pH değeri, faz oranı ve dengeleme süresinin etkileri incelenmiştir. Sonuçlar, LIX984'ün bakır için demir, çinko ve diğer metallere daha yüksek bir seçiciliğe sahip olduğunu ve bakır çıkarma hızının %97'nin üzerinde olduğunu, çinko ve demir çıkarma hızının ise sırasıyla %1,6'dan az olduğunu göstermektedir. Rafinattan bakır ekstraksiyonunun ardından çinko ekstraksiyonu gerçekleştirilir. Di(2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) ile çinko ekstraksiyonu, zayıf kation değişimi nedeniyle düşüktür. D2EHPA'nın bir sodyum tuzu kullanılır ve çinko ekstraksiyon oranı %98'in üzerine çıkarılır. Demir (III), çinkonun D2EHPA ile özütlenmesinden önce kuvvetli bir şekilde özütlenmesine rağmen, demiri organik fazdan sülfürik asit ile ayırmak zordur. Çinko sıyırma oranı 100 g/l ile %99'un üzerindedir. Sülfürik asit, demiri sıyırma oranı ise %0.16 dır. Bu nedenle çinkonun demirden ayrılması seçici sıyırma ile sağlanabilir.

Jafari ve diğ. (2019), bu araştırma çalışmasında, bir klorür ortamında ekstraktant olarak D2EHPA kullanılarak bir Zn-Mn-Cd içeren çözeltilerden çinko iyonlarının ekstraktanta yüklenmesi ve sıyırılması araştırılmıştır. Ekstraksiyon ve sıyırma aşamalarının verimliliği ayrı ayrı değerlendirildi ve pH, ekstraktan konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı ve temas süresi gibi farklı parametreler üzerinde çalışıldı. Elde edilen sonuçlara göre 5 g/L içeren çözeltilerden %97 çinko, %14 manganez ve %3 kadmiyum pH = 2.5, hacimce %10 D2EHPA ve 40 °C'de ekstrakte edildi. Farklı pH değerlerinde çinko, manganez ve kadmiyumun sıyırma izotermi, manganez ve çinkonun iki farklı pH değerinde

sıyrıldığı göstermiştir. Böylece, sırasıyla pH = 2.5 ve pH = 0.5'te manganezin %70'inden fazlası ve çinkonun %90'ından fazlası sıyrıldı. Kinetik çalışmalar, çinkonun ilk 0,5-1 dakikadaki ekstraksiyonunun ve sıyrılmasının yüksek olduğunu gösterdi. McCabe Thiele diyagramları, sürekli karşı akım akış koşulunda iki ekstraksiyon aşamasının ve iki aşamalı sıyırma işleminin çinkoyu Mn ve Cd'den ayırmak için yeterli olduğunu göstermiştir.

Jafari ve diğ. (2018), gazyağı seyreltici içinde di 2 etil heksil fosforik asit (D2EHPA) ile klorür çözeltilisinden manganez ve kadmiyum varlığında çinko ekstraksiyonu kapsamlı bir şekilde araştırdılar. Ekstraksiyon deneyleri, sulu bir çözeltide O:A oranı 1:1, pH 1–6 aralığında, 30 °C, 40 °C ve 50 °C sıcaklık koşullarında etkili parametreleri belirlemek için yapılmıştır. 5 g/L çinko, manganez ve kadmiyum konsantrasyonları ile, Denge pH'sı, D2EHPA konsantrasyonu, sıcaklık, temas süresi, iyonların başlangıç konsantrasyonu gibi süreçte etkili olan parametrelerin çeşitliliği ve ayrıca klorür çözeltilisinde çinko ekstraksiyonunun termodinamik parametreleri tam olarak değerlendirildi.

Asadi ve diğ. (2017), bir sülfite oksit numunesinin sülfürik asitle liç çözülmesinden elde edilen çinko yüklü çözücünün ekstraksiyonu, kesikli bir reaktörde kerosen içinde seyreltilmiş D2EHPA ve Cyanex 272 kullanılarak araştırılmışlardır. Sonuçlara göre, D2EHPA, 1:1 organik/sulu oranında Cyanex 272'den daha yüksek ekstraksiyon verimliliği sergilemiştir. D2EHPA ve Cyanex 272 için optimum konsantrasyon ve pH, sırasıyla 0.5 mol/L ve 2.5 ile 0.035 mol/L ve 3.5 olarak ayırt edilmiştir. Bu koşullar altında, ekstraksiyon verimliliği, Cyanex 272 için %41'e karşı D2EHPA için ~ %75 olarak bulundu. D2EHPA için, McCabe-Thiele diyagramı temelinde iki aşamalı benzetilmiş karşı akım ekstraksiyon deneyleri yapıldı ve çinko ekstraksiyon yüzdesi yaklaşık %88 olarak bulundu.

Long ve diğ. (2010), çinko sülfat çözeltilisinden çinkonun ekstraksiyonu, özütleyici olarak %20 sabunlaştırılmış D2EHPA ve seyreltici olarak 260 sülfonat kerosen kullanılarak araştırıldı. Çözelti, 1.0/1.0 faz oranında (Vo/Va), başlangıç pH'ı 2.0'da ve karıştırma hızı 200 r/dak'da 8 dakika karıştırıldı. Sonuçlar, çinko konsantrasyonu 18.7 g/L olduğunda, 10 dakika süreyle çöktürüldükten sonra çinko sülfat çözeltilisinden %75 çinkonun ekstrakte edilebileceğini göstermektedir. 196 g/L sülfürik asit ile %88.60 çinko sıyrılabilir ve çinko iyonu demir iyonundan ayrılabilir.

1.5.4. Elektro kazanım ile ilgili çalışmalar

Saba ve diğ. (1999), laboratuarda liç edilmiş oksitlenmiş çinko cevherlerinden kontrollü sıcaklık ve pH altında üretilen sentetik ve saf çinko çözeltisi, mümkün olan en düşük çinko konsantrasyonuna ulaşılan kadar sürekli elektro kazanım işlemlerine tabi tutulmuştur. Konvansiyonel DC elektroliz tekniği, PC ve PCR prosedürleri incelendi. Organik katkı maddelerinin ve bazı safsızlık yabancı katyonların etkisi de araştırıldı. DC ve PC teknikleri için 45 mAcm^{-2} ve $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elektrolize edilen asit sülfat çözeltilerinden %95'in üzerinde mevcut verimler elde edildi. Nispeten konsantre çözeltilerden (160 gdm^{-3}) çinkonun elektro kazanılması, 40 gdm^{-3} 'lük bir konsantrasyona kadar kabul edilebilir akım verimleri ile art arda başarılabilir. Bakır katkı maddelerinin mevcut verimi düşürdüğü ve katot tortularının kalitesini kötüleştirdiği bulundu. Manganez ve silikanın, yatağın hem mevcut verimliliği hem de morfolojisi üzerinde sınırlı etkileri olduğu bulunmuştur. Demirin hem mevcut verim hem de depozit özellikleri üzerinde zararlı bir etkisi olduğu tespit edildi. Organik katkı maddeleri, jelatin ve tiyoüre, katot birikintileri üzerinde iyi seviyelendirme etkilerine sahiptir. Jelatinin, özellikle bir yabancı katyon karışımı varlığında mevcut verimliliği iyileştirdiği bulunmuştur.

Yang ve diğ. (2017), bu makalede, mevcut akımın akış periyodu sırasında çinko elektrokazanma (EW) prosesi için optimal kontrol problemi ile ilgilidir. Çinko EW işleminin tüm tesisinin dinamik özelliklerini ortaya çıkarmak için bir matematiksel model geliştirildi ve farklı akım altında çinko iyonu ve sülfürik asit konsantrasyonlarının beklenen ayar noktalarını ayarlamak için bir enerji tüketim modeli kuruldu. Ayrıca, çinko EW işlemi sırasında serbest başlangıç zamanı, serbest terminal zamanı ve sabit sistem anahtarlama zamanı ışığında optimal bir kontrol problemi oluşturulmuştur. Optimal kontrol problemini, optimizasyon algoritması tarafından etkin bir şekilde çözülebilen çok parametrelili bir optimizasyon seçim problemine dönüştürmek için yeni bir zaman ölçeklendirme dönüşüm tabanlı kontrol parametreleştirme yöntemi tanıtıldı. Bir çinko hidrometalurji tesisinin EW prosesi üzerindeki uygulamalar, önerilen yöntemin geçerliliğini göstermektedir.

Bouzek ve diğ. (1995), yaptıkları deneysel çalışmalarla çinko elektro kazanım hücrelerindeki akım dağılımının hücrelerde biriken çinkonun miktarına etkisi matematiksel bir model kullanılarak hesapladılar. Sabit bir anot konumuna göre katodun konumunun

değiştirilmesinin etkisi incelenmiştir. Bir katodu herhangi bir yönde 50 mm hareket ettiren, katodun aktif genişliğinin sonundaki akım yoğunluğu, ortalama akım yoğunluğunun %20 ila %180'i arasında değişiyordu. Bu durumda, bu katot ile en yakın ikinci anot arasında bir miktar akım akar. Bir katodun anoda göre bir açıyla ayarlanması, akım dağılımı üzerinde sadece küçük bir etkiye sahipti. Yalıtıcı kenar şeritlerinin kalınlığına bağlı olarak, bazı durumlarda katodik akım yoğunluğu, 2 mm kalınlık için ortalama %90'dan %130'a kadar şeritlere yakın minimumlar sergilerken, 15 mm'lik bir şerit için önemli bir değişiklik meydana gelmedi. En düzgün katodik akım yoğunluğu, aktif katot genişliğinin sonu, anotun aktif genişliğinin 10 ila 20 mm ötesine uzadığında elde edildi.

Mureşan ve diğ. (1996), Cd, Fe ve Cu safsızlıklarının sülfat elektrolitinden çinko elektrokazanımı üzerindeki etkileri polarizasyon eğrileri ve döngüsel voltametri ile araştırıldı. Küçük ölçekli elektroliz ile elde edilen tortuların morfolojisi ve yapısı SEM ve X-ışını kırınım analizi ile belirlendi ve saflıkları bir enerji dağıtıcı X-ışını analizörü ile belirlendi. Sonuçlar, metalik safsızlıkların, katodik tortunun saflığını ve morfolojisini etkileyerek zararlı bir etki uygulayarak çinko elektrodpozisyon sürecini etkilediğini göstermektedir. Cd ve Cu, alüminyum katot üzerinde çinko ile birlikte biriktirilir ve çinko birikimini kolaylaştırırken, Fe çinko birikimini engeller ve birikinti morfolojisinde önemli değişikliklere neden olmaz.

Safzadeh ve diğ. (2017), asit çinko sülfat elektrolitinde safsızlık, akım yoğunluğu, asit konsantrasyonu ve sıcaklık gibi kurşun konsantrasyonları gibi çeşitli çalışma parametrelerinin etkisi araştırıldı. Elektrolite kurşun eklenerek, akım verimliliği (CE) kurşunsuz elektrolit için %94,04'ten 0.2 mg L⁻¹ Pb içeren çözelti için %95,37'ye değiştirildi (%1,33 artış). Ancak, daha yüksek kurşun konsantrasyonlarının (0,2-0,8 mg L⁻¹) varlığında CE'de kademeli bir iyileşme (%0,94) bulundu. Sonuçlar, elektrolitte kurşun konsantrasyonunun 0,8 mg L⁻¹'e kadar artmasıyla 25 mV'a kadar NOP artışını ortaya çıkarırken, asit konsantrasyonunun ve sıcaklığın artması çinko birikimi için NOP'yi sırasıyla 14 ve 9 mV düşürdü. Akım yoğunluğunun 45'ten 60 mA'ya artması, CE'yi %94,59'dan %95,41'e yükseltirken, sıcaklığın 35'ten 45 °C'ye çıkması, CE'yi %94,63'ten %95,64'e yükseltti. Ancak asitlik artışı (158 ila 170 g) CE'yi %96,58'den %95,60'a düşürdü. 412 rpm'ye kadar olan karıştırma hızı, çekirdeklenme aşırı potansiyel değerlerini önemli ölçüde etkilemedi. Bununla birlikte, tarama hızının artırılması, çekirdeklenme

gelişimini ve kristal yeniden düzenlemeyi gösteren NOP değerlerinde bir artışla sonuçlandı.

Sorour ve diğ. (2017), bu çalışmada, çinko elektrodepozisyon işleminde çeşitli organik katkı maddeleri üzerinde gerçekleştirilen bazı önemli çalışmalara ve araştırmalara genel bir bakış sunmaktadır. Organik katkı maddeleri, çinko veya alaşımlarının elektrodepozisyonu sırasındaki özel işlevleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu katkı maddelerinin, katot yüzeyinde adsorpsiyonları yoluyla tortuların büyümesini ve kristal oluşumunu etkilediği bulunmuştur. Bu katkı maddelerinin çoğu, hidrojen inhibitörleri ve kristal büyüme düzenleyicileri olarak işlev görür, bu nedenle ince taneli, pürüzsüz ve kompakt tortuların oluşumu için uygun bir ilave gereklidir. Endüstriyel elektrolitlerdeki metalik safsızlıkların varlığı da ihmal edilemez. Bu safsızlıkların çoğu çinko elektrodepozisyon prosesi ile ilişkili indüksiyon periyodunu azaltır, bu da çinko tortu kalitesinin bozulmasına ve katodik akım veriminin azalmasına neden olur. Buna göre, bu safsızlıkların zararlı etkisini azaltmak ve çalışma performansını iyileştirmek için bazı katkı maddeleri kullanılmaktadır. Yapıştırıcılar ve jelatinler endüstride en çok bilinen katkı maddeleri olmasına rağmen, stabilitesi iyi, verimliliği yüksek, maliyeti düşük, çevreye uyumlu, daha iyilerinin arayışı devam etmektedir. Bu nedenle, bu inceleme, dördü amonyum tuzları, polimerler, yüzey aktif maddeler, doğal bileşikler, organik asitler ve iyonik sıvı tuzlar gibi farklı gruplardan çeşitli organik katkı maddeleri üzerinde yürütülen önceki çalışmaları dikkate almaktadır. Bu çalışma, çinkonun elektrolitik ekstraksiyonu sırasında organik katkı maddelerinin performansının değerlendirilmesinde kullanılan elektrokimyasal teknikleri de vurgulamaktadır.

Xu ve diğ. (2020), yaptıkları çalışmada çinko elektrokazanma prosesinde gerekli teorik enerji tüketimi analiz edilmiştir. Teorik enerji tüketimi, endüstriyel üretimdeki enerji tüketiminin sadece yarısı kadardır. Üretim sürecinin enerjisinden tasarruf etmek için, uzun süreli çinko elektrokazanma sürecinde endüstriyel elektrolitli beş çeşit katkı maddesi üzerinde çalışılmıştır. Sonuçlar, iyonik olmayan bileşik (tiyoüre) veya anyonik yüzey aktif cisminin (sodyum dodesil sülfonat veya sodyum dodesilbenzen sülfonat) varlığının enerji tüketimini ve mevcut verimliliği olumsuz etkilediğini göstermiştir. Bununla birlikte, setiltrimetilamonyum bromür ilavesiyle enerji tüketiminde bir iyileşme gözlemlenmiştir.

Rudnik (2019), yaptığı çalışmada sıcak daldırma galvanizleme tesisinden kaynaklanan çinko külünün oksit fraksiyonu araştırılmış. Malzemenin kimyasal ve faz

bileşimleri detaylı olarak karakterize edilmiştir. Çinko külü, ana fazlar olarak simonkolleit, çinko oksit ve metalik çinko içeriyordu. Katı/sıvı oranının (150–500 kg/m³) ve sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi (%20 ve %25) çinkonun çözünmesi ve metalik safsızlıklar araştırıldı. %20 H₂SO₄ içinde 150-200 kg/m³ için %95-97 çinko geri kazanımı elde edildi, ancak çözeltiler esas olarak Mn(II) ve Fe(II, III) iyonları ile kirlendi. Çinko külünün asitle süzülmesine ekzotermik etkiler eşlik etti. Demir iyonlarından süzme sıvısının çökeltme saflaştırmasını çinko elektrokazanımı takip etti. %92'lik bir mevcut verimlilikte %99,5 saflıkta nihai ürün elde edildi.

Gürmen ve diğ. (2003), yaptıkları çalışmada çinko elektrokazanımında alkalın elektroliz tekniğinin kullanılması olasılığı araştırılmıştır. Elektroliz koşullarının biriken çinkonun morfolojisi üzerindeki etkileri de incelenmiştir. Elektrolitin bileşimi endüstriyel uygulamaya uygun olacak şekilde 25 g/l Zn²⁺ ve 240 g/l NaOH olarak seçilmiştir. Araştırılan parametreler akım yoğunluğu (500, 1000, 1500 A/m²) ve elektrolit sıcaklığıdır (35 °C, 50 °C, 65 °C). 2,46-2,7 kWh/kg Zn enerji tüketimi ile 3,25-3,4 kWh/kg Zn endüstriyel elektrokazanma ile karşılaştırıldığında önemli ölçüde yüksek akım verimliliği (%97-99) elde edildi ve bu da %20 enerji tasarrufu sağladı. Elde edilen çinko birikintileri süngerimsi ve toz halindeydi.

Liu ve diğ. (2011), yaptıkları çalışmada çinko elektrokazanma işleminde geri dönüşüm suyundaki safsızlıkların Pb-Ag anot pasivasyonu üzerindeki etkisi lineer tarama voltametri ile araştırmışlardır. Sonuçlar, geri dönüşüm suyunda Cl⁻ ve F⁻ varlığında pasivasyon sürecinin etkileneceğini göstermektedir. H₂SO₄ konsantrasyonunun 180 g/L, Mn²⁺ konsantrasyonunun 3–5 g/L ve F⁻'nin 42 mg/L'nin altında alınması oldukça avantajlıydı. Bununla birlikte, başka iyonlar olmadan Cl⁻ konsantrasyonu 13 mg/L'nin altında olduğunda veya elektrolitte bulunan Mn²⁺/Cl⁻'nin kütle oranı 8 olduğunda, pasivasyon işlemi etkilenmez, burada Cl⁻ konsantrasyonu 625 mg/l'ye ulaşılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kurşun Hakkında Genel Bilgiler

Kurşun, insanlık tarafından keşfedilen ve antik çağlardan beri bilinen yedi önemli metalden biridir. M.Ö. 9000 civarında cevherden 300 °C gibi düşük sıcaklıklarda eritilerek çıkarılan ve günlük hayatın çeşitli alanlarında kullanılan ilk metaldir (Rowe, 1983). İlk büyük kurşun yatağı 2600 yıl önce Atina'da keşfedilmiş ve o zamanın günlük hayatının en önemli ekonomik figürlerinden biri olmuştur (Christie ve Brathwaite, 1995). Günümüzde ana kullanım alanı akü imalatı olan, 11,34 g/cm³ yoğunluğundaki kurşun metali, düşük ergime sıcaklığı, yumuşaklığı, alaşım yapma özelliği, doğal şartlara dayanıklılığı, radyasyona karşı soğurma özelliği ile çağımızın stratejik metalleri arasında yer almaktadır (DPT, 2001).

2.1.1. Önemli kurşun mineralleri

Galen (PbS): En önemli kurşun mineralidir. Geniş bir sıcaklık aralığında oluşan hidrotermal damarlarda, kontakt metamorfik çökellerde, nadiren de pegmatitlerde bulunurlar. Galen yaklaşık olarak %86,6 Pb ve %13,4 S den meydana gelmektedir. Sertliği 2,5-2,75 olup, özgül ağırlığı 7-7,4 arasındadır. Yapısında altın, gümüş, antimuan ve selenyum bulunabilir. Genellikle gümüş %0,01-2,0 oranındadır. Bundan dolayı simli kurşun adını alır. Gümüş grisi renge ve opak görünümündedir. Galeni kristalleşmesi kübiktir ve kolayca ergimektedir.

Serüzit (PbCO₃): Gevrek bir yapıdadır. Serüzit sertliği 3-3,5 arasında ve özgül ağırlığı 6,5'tir. Genellikle değişik renklerde (sarı, gri, beyaz vb.) olmakla birlikte saf serüzit minerali beyaz renge sahiptir. Gruplar halinde veya yalın halde kristalleri gözlenen serüzit ortorombik kristal yapısındadır. Kurşun yataklarının oksitli zonlarında anglesit, simitsonit, piromorfit ile birlikte oluşur. Galen filonlarının üzerinde bazen şekilli kütleler bazen de yoğun ve kristal halinde bulunur. Elmas ışıdamlı görünümündedir.

Anglesit (PbSO₄): Gevrek bir yapıya sahip olan angelesitin sertliği 3 olup, özgül ağırlığı ise 6,3'tür. Bileşiminde %68,3 Pb içerir. Yerkabuğunda çeşitli renklerde görülebilen anglesit, ortorombik sistemde kristalleşir. Kurşun yataklarının oksitli zonlarında bulunur.

Vulfenit (PbMoO₄): Bileşimindeki Pb içeriği %56,4 oranındadır. Kristal yapısı tetragonaldır ve vulfenitin sertliği 3'tür. Bu mineralin özgül ağırlığı 6,7-6,9 aralığında değişmektedir. Mineralin rengi beyaz ve sarı rengine yakındır. Hidrotermal kurşun yataklarının oksitli zonlarında ikincil mineral olarak oluşur.

Jamesonit (Pb₅FeSb₆S₁₄): Jamesonit minerali %50,8 Pb içerir ve asbeste benzeyen lifsi yapıdadır. Monoklinik sistemde kristalleşmiş ve sertliği 2-2,5 sertliğine sahiptir. Mineralin özgül ağırlığı 5,5-6 arasındadır. Mineralin hem rengi hem de çizgi rengi gridir. Hidrotermal yataklarda düşük ile orta sıcaklıklarda oluşan Pb-Ag-Zn damarlarında geç evrelerde oluşmuş bir mineraldir.

Piomorfite (Pb₅Cl(PO₄)₃): Galen yataklarında sıkça bulunur ve bileşiminde %75-79 Pb içermektedir. Bu mineralin özgül ağırlığı 6,5-7,14 arasında değişirken, sertliği 3,5-4 aralığındadır. Piomorfite minerali hekzagonal sistemde kristalleşmiş ve apatitle izomorftur. Fosforik asit nedeniyle oluşmuş mineralin tipik kristalleri Keban kurşun yataklarında görülebilmektedir. Kurşun yataklarının oksitli zonlarında ikincil mineral olarak oluşur. Koyu sarı ve beyaz renklerde bulunan mineral elmas parlaklığındadır.

Vanadinit (Pb₅Cl(VO₄)₃): Hekzagonal sistemde kristalleşmiştir. Mineral piomorfite benzemektedir. Sertliği 3 olan mineralin özgül ağırlığı ise 6,8-7,1 arasındadır. Sarı, turuncu ve koyu kırmızı gibi değişik renklerde izlenir. Ve mineral camı parlaklıktadır.

Mimetit (Pb₅Cl(AsO₄)₃): Arsenik içeren kurşun yataklarının oksitlenmiş bölgesinde yaygın bir ikinci mineral olarak oluşur. Piomorfite ile izomorf olan mineral 3,5 sertliğindedir. Mineralin özgül ağırlığı 6,9-7,3 arasındadır. Turuncu ve açık sarı renkte izlenmektedir. Mineral reçinemsiz parlaklıktadır.

Burnoit (Pb₃Cu₆Sb₆S₆): Bir sülfür mineralidir. Bileşiminde burnoit, bakır, kurşun antimon bulunmaktadı. İçeriğinde %42,6 Pb, %24,6 antimon %19,8 S ve %13 Cu bulunur. 2,5-3 sertliğine sahip olan mineralin özgül ağırlığı 5,7-5,9 arasında değişir. Kristal sistemi rombirdir. Çelik grisi renkte ve metalik parlaklıktadır.

Altait (PbTe): Tipik olarak Au-Te içeren hidrotermal yataklar olarak bulunurlar. Kristalleşme sistemi kübiktir. Bileşiminde %61,8 Pb ve %38,2 Te bulunur. 2,5 sertliğine sahip mineralin özgül ağırlığı 8,1'dir. Kalay beyazı veya sarı renk tonlarında gözlenen mineralin parlaklığı metaliktir.

Krokoyit (PbCrO₄): Mineral monoklinik sistemde kristalleşmiştir. Granit ve kuvars filonlarında bulunur. Kromlu kurşun veya kırmızı kurşun olarak da adlandırılır. Mineralin sertliği 2,5'dur. Mineralin özgül ağırlığı ise 5,9-6,1 aralığında değişir. Saydam ve gevrek yapıdadır. Turuncu sarı ve toz renklerde gözlemlenir.

Lanarkit (Pb₂SO₅): Kurşun sülfid yataklarının oksitli zonlarında ender görülen bir ikincil mineraldir. Mineral %84,8 PbO içermekte olup sertliği 2-2,5 ve özgül ağırlığı 6,4-7,08 arasındadır. Kristallenme sistemi monoklinikdir. Kristalleri uzun ve iğne şeklindedir. Soluk yeşil, beyaz ve soluk sarı renklerde gözlemlenebilir.

Jordanit (Pb₄As₂S₇): Metamorfozlanmış Pb-As oluşumlarında, düşük sıcaklıktaki epitermal damarlarda, epitermal altın-kuvars damarlarında oluşur. Mineral kristal sistemi monoklinikdir. Sertliği 3 olan mineralin özgül ağırlığı ise 6,4 tür. Koyu gri renklidir. Çizgi rengi siyahtır.

Zinkenit (PbSb₂S₆): Mineral çoğunlukla antimuan minerali ile birlikte bulunur. Kristallenme sistemi hegzagonaldir. Sertliği 3-3,5 ve özgül ağırlığı 5,34 tür. Sülfitle ilişkili hidrotermal damarlarda oluşur. Siyah çizgi rengine sahiptir. Mineralde mavi lekeler görülmekte olup koyu ve mavi renklidir.

Bulanjerit (Pb₃Sb₂S₆): Bileşiminde Pb içeriği %55-58'dir. Bulanjerit minerali çok ender bulunmaktadır. Mineral rombik sistemde kristalleşmiştir. Antimuan mineraline benzemektedir. Gri renge sahip mineralin sertliği 2,5'dir. Mineralin özgül ağırlığı ise 5,8-6,2 arasındadır.

Geokronit (Pb₅SbS₈): Mineral kristal yapısı rombik sistemdedir. Mineralin sertliği 2,3 olup özgül ağırlığı 6,4 ve rengi gridir (DPT, 2001, Anonim, 2022a).

2.1.2. Kurşunun kullanım alanları

Kurşunun başlıca tüketimi günümüzde araçlarda ve acil durum sistemlerinde (örn. hastaneler) kullanılan kurşun-asit piller ile bilgisayarlarda ve forkliftlerde bulunan endüstriyel pillerdir. Kurşun ayrıca uzaktan erişimli güç sistemlerinde, yük dengeleme

sistemlerinde, cam ve plastik endüstrilerindeki bileşiklerde kullanılır (Anonim, 2022b). Kurşun metali ve kurşun bileşikleri çeşitli endüstri dallarında kullanım alanı bulmaktadır. Asitlere ve doğal koşullara dayanaklılık, yumuşaklık, düşük erime sıcaklığına sahip olması, alaşım yapabilme özelliği, radyasyona karşı adsorbsiyon özelliği nedeniyle kurşun metali ve kurşun bileşiklerini çeşitli endüstri dallarında kullanım alanı bulmuştur (Çilingir, 1996).

Yukarda belirtilen özelliklerde dolayı birçok kullanım alanına (Çizelge 2.1) sahip olan kurşun cevherinin 2016-2020 yılları arasında üretim miktarları Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Dünya metal kurşun kullanım alanları (Yüce, 1998).

| Kullanım Alanı | Tüketim Oranı(%) |
|---------------------------------|-------------------------|
| Akü imalatı | 60,0 |
| Kablo izolasyonu | 5,5 |
| Hadde ve diğer ürünler | 8,0 |
| Mühimmat | 2,5 |
| Alaşımalar | 4,0 |
| Kimyasal maddeler ve pigmentler | 13,0 |
| Benzin katkısı | 3,0 |
| Diğer | 4,0 |
| Toplam | 100,0 |

Çizelge 2.2 2016-2020 yılları arasında kurşun cevheri üretim miktarları (Anonim, 2022b).

| MADEN ÜRETİMİ x1000 ton | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Avrupa | 448 | 451 | 486 | 516 | 496 |
| Meksika | 242 | 243 | 240 | 259 | 240 |
| Peru | 314 | 307 | 289 | 308 | 241 |
| A.B.D. | 347 | 310 | 280 | 270 | 288 |
| Çin | 2224 | 2032 | 1976 | 2005 | 1969 |
| Hindistan | 139 | 175 | 199 | 200 | 202 |
| Avustralya | 441 | 395 | 447 | 491 | 494 |
| Diğer Ülkeler | 557 | 675 | 676 | 670 | 552 |
| Toplam | 4713 | 4588 | 4593 | 4720 | 4482 |

2016-2020 yılları arasında dünyada gerçekleşen metalik kurşun üretimi Çizelge 2.3'te vermiştir.

Çizelge 2.3 2016-2020 yılları arasında metalik kurşun üretim miktarları (Anonim, 2022b).

| METAL ÜRETİM x1000 ton | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 |
|---------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Avrupa | 2001 | 2083 | 2015 | 2015 | 1857 |
| Kanada | 274 | 274 | 261 | 250 | 187 |
| Meksika | 401 | 423 | 433 | 447 | 405 |
| A.B.D. | 1123 | 1121 | 1136 | 1167 | 1149 |
| Çin | 4603 | 4726 | 4943 | 4959 | 4966 |
| Hindistan | 689 | 812 | 883 | 922 | 856 |
| Japonya | 240 | 239 | 238 | 237 | 237 |
| Kazakistan | 133 | 152 | 153 | 131 | 133 |
| G. Kore | 831 | 800 | 801 | 800 | 762 |
| Avustralya | 224 | 168 | 189 | 125 | 165 |
| Diğer Ülkeler | 1027 | 1098 | 1133 | 1133 | 1033 |
| Toplam | 11546 | 11897 | 12186 | 12187 | 11750 |

2.2. Çinko Hakkında Genel Bilgiler

Çinko, günümüz dünyasında yaygın ve çok geniş bir kullanım alanı olmasına rağmen, kurşun metaline göre daha kısa bir geçmişe sahiptir. Antik çağ boyunca metal olarak bilinmese de kimyasal alaşımları farklı antik uygarlıklarda biliniyordu. Çinko alaşımlarının kullanımını gösteren en eski kalıntılar M.Ö. 3000 Babil ve Asurlulara aittir. Ayrıca Romalıların da M.Ö 200 lü yıllarda çinko alaşımlı pirinç ve bakır kullandıkları bilinmektedir (Christie ve Brathwaite, 1995).

2.2.1. Önemli çinko mineralleri

Sfalerit doğada bulunan ve çinko metalinin üretildiği en önemli minerallerden biridir. Diğer çinko mineralleri genelde altı grupta sınıflandırılmaktadır. Bazı önemli çinko mineralleri Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Bazı önemli çinko mineralleri ve kimyasal formülleri (DPT, 2001).

| Mineral Grubu | Mineral | Kimyasal Formülü |
|---------------|---------------------------|-------------------------------------|
| Sülfürlü | Sfalerit | ZnS |
| | Vurtzit | ZnS |
| | ZnS | $4Zn+ZnOZn_5S_4O_4ZnS.ZnO$ |
| | Zinc-Teallite | $(Pb,Zn)SnS_2$ |
| Sülfatlı | Goslarit | $ZnSO_4.7H_2O$ |
| | Zinc-Melanterit | $(Fe,Zn)SO_4.7H_2O$ |
| | Zinc-Copper Melanterit | $(Fe,Zn)SO_4.5H_2O$ |
| | | |
| Karbonatlı | Simitsonit | $ZnCO_3$ |
| | Hidrozkinkit | $ZnCO_3.3Zn(OH)_2$ |
| | Zinkokalsit | $(Ca,Zn)CO_3$ |
| | Nicholsonite | $(Ca,Zn)CO_3$ |
| | Aurichalcite | $2(Zn,Cu)CO_3.3(Zn,Cu)OH_2$ |
| Silikatlı | Hemimorfit | $H_2Zn_2SiO_5(ZnOH)_2SiO_3$ |
| | Vilemit(Troostite) | $Zn_2SiO_4.2ZnO.SiO_2$ |
| | Hardystonite | $Ca_2ZnSi_2O_7.2CaO.ZnO.2SiO_2$ |
| | Danalite | $3(Fe,Zn,Mn)BeSiO_4ZnS$ |
| Oksitli | Zinkit | ZnO |
| | Zinkspinel | $ZnO.Al_2O_3$ |
| | Zincdibraunite | $ZnO.2MnO_2.2H_2O$ |
| | Hetaerolite | $ZnO.Mn_2O_3$ |
| | Kreitonite | $(Zn,Fe,Mg)O.(AlFe)_2$ |
| | Dysluite | $(Zn,Fe,Mg)O.(AlFe)_2O_3$ |
| Diğer | Fanklinite | $(Zn,Fe,Mn).(Fe,Mn_2)O_4$ |
| | Colusit | $(Cu,Fe,Mo,Sn,Zn).4(S,As,Te,Sb)$ |
| | Zincaluminit | $2ZnSO_4.4Zn(OH)_2.6Al(OH)_3.5H_2O$ |
| | Hopeite | $Zn_3P_2O_8.4H_2O$ |
| | Tarbuttite | $Zn_3(PO_4)_2.Zn(OH)_2$ |
| | Descloizite | $Pb(Zn,Cu)(OH/VO_4)$ |

Çinko Blend (Sfalerit, zinkblend): Mineralin kimyasal formülü ZnS'dir. Bu mineral %67 çinko ve %33 kükürt içerir. Kübik sistemte kristalleşmektedir. İçeriğindeki demir oranı %20'ye kadar çıkabilmektedir. Ayrıca Mn ve Cd da bulunmaktadır. Mineral 3,5-4 sertliğindedir. Ve mineralin özgül ağırlığı ise 3,9-4,2 arasında değişir. ABD, İspanya, Rusya, Peru, Meksika, Türkiye ve Macaristan büyük sfalerit yatakları bulunmaktadır.

Simitsonit (Galmay, Zinkspat): Kimyasal formülü $ZnCO_3$ dür. Kristal sistemi hegzagonaldir. Çoğunlukla agrega şekilli ve yumru görünümündedir. Simitsonit, sfaleritten sonra önemli bir başka çinko mineralidir. Serüzit, hemimorfit, hidrozinkit, malahit, azurit, kalsit gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır. Sertliği 4-4,5 ve özgül ağırlığı ise 4,43 civarındadır. Beyaz, soluk gri, koyu gri, kahverengi, kırmızı tonları, sarı, mavi gibi birçok renkte bulunmaktadır. Bileşiminde önemli miktarda Fe ve Mn bulunmaktadır ve %64 ZnO, %34 CO_2 içerir. Yunanistan, Polanya, Zambiya, ABD, Avusturya, Türkiye önemli simitsonit yataklarına sahiptir.

Hemimorfit (Kieselzinkerz, Kalamın): Ortorombik sistemde kristalleşen hemimorfit genelde simitsonit ile birlikte bulunur. Ve bileşiminde %67 ZnO, %25 SiO_2 , %8 H_2O bulunmaktadır. Kimyasal formülü $H_2Zn_2SiO_5$ veya $(ZnOH)_2.SiO_2$ 'dir. Saydam veya yarı saydamdır. Beyaz, mavimsi, yeşil, gri ve safsızlıklardan dolayı kahverengi rengine, yuvarlağımsı yapıdadır.

Zinkit (Rotzinker, Çinko Beyazı): Hekzagonal sistemde kristalleşen zinkitin kimyasal formülü ZnO 'dur. Yapısında %99 ZnO, %1 FeO, MnO, SiO_2 bulundurur. Çoğunlukla yaprağımsı ve toprağımsı görünüştedir. Bileşiminde bulunan Mn bulunmaktadır. Bundan dolayı minerale koyu kırmızı renktedir. Çizgi rengi ise portakal sarısıdır. Metamorfik kalkerler içerisinde kalsit, vilemit ve franklinit, ile birlikte bulunur.

Vilemit: Hekzagonal sistemde kristalleşmiştir. Bileşiminde %72 ZnO, %26 SiO_2 , %2 FeO, MgO, MnO, Fe_2O_3 bulunmakta ve kimyasal formülü Zn_2SiO_4 veya $2ZnO.SiO_2$ 'dir. Görünüşü yağlımsı cilalı, saydam veya yarısaydamdır. Agregaları taneli, kristalleri küçüktür. Çoğunlukla renksiz, mavi, sarı, gri ve yeşilimsi renklerdedir. Mineralin sertliği 5,5 olup, özgül ağırlığı 3,89-4,1 arasındadır. Ultraviyole ışıkda floresans özelliği vardır. ABD, Zambiya Avustralya'da önemli yataklar bulunmaktadır.

Franklinit (Zincoferrit): Mineralin kimyasal formülü $(Zn, Mn)O, Fe_2O_3$ veya $(Fe, Zn, Mn)O, (Fe, Mn)_2O_3$ şeklindedir. Kimyasal bileşimde %15-25 ZnO, %10-16 MnO, %60-66 Fe_2O_3 olup, bulunan diğer bileşenler ise MgO, SiO_2 , TiO_2 , H_2O , CaO'dur. Kritical sistemi kübikdir. Tane şekli yuvarlağımsı halde izlenmektedir. 6-6,5 arasında sertliğe sahip olup ve 5-5,2 özgül ağırlığındadır. Rengi demir siyahı ve metalik pırıltılıdır. Kırmızımsı kahverengi veya siyah çizgi rengine sahiptir.

Hidrozinkit (Zincblute): Mineral $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$ veya $ZnCO_3 \cdot 2Zn(OH)_2$ kimyasal formülüne sahiptir. Hidrozinkitin bileşiminde %74-75 ZnO, %15-16 CO₂, %8-10 H₂O bulunmaktadır. Çoğunlukla amorf haldedir. Toprağımsı veya taneli görünümündedir. Mineralin sertliği 2-2,5, özgül ağırlığı ise 3,2-4 arasında değişmektedir. Beyaz, sarımsı veya grimsi renktedir. Çoğunlukla çinko cevherlerinin bir alterasyonu sonucu oluşmuştur (DPT, 2001.).

2.2.2. Çinkonun kullanım alanları

Çinkonun en önemli kullanım alanlarından biri erimiş metalin sonraki amaçlar için bir kalıba dökülmesi anlamında ki pres dökümdür. Pres döküm için kurşun, demir, kadmiyum, kalay gibi diğer elementlere nazaran çinkonun fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı yüksek saflıkta çinko gereklidir. İlk olarak çinko düşük erime noktası sağlar ve bu da metalin ekonomik ve kolay ergitilmesine yardımcı olur. İkinci olarak, sıvı çinkonun düşük viskozitesi, düşük basınç ve sıcaklık altında erimiş metalin kalıbın tüm kenarlarına düzgün şekilde akışını sağlar. Düşük sıcaklık ve basınç değerleri sayesinde standart çelikten yapılan ucuz kalıpların kullanım imkânı artar. Soğutulması esnasında herhangi bir çukur veya çatlak oluşturmadığı için sonra ki aşamalarda herhangi bir işleme gerek duymaz (Chatterjee, 2007). Çinkonun ikinci bir kullanım ise galvanizlemedir ki demir yüzeyinin elektrolitik olarak çinko ile kaplanmasıdır. Çinkonun galvanizleme işleminde kullanılması çinkonun üstün özelliklerindedir. Galvanizleme için çinkonun tercih edilmesinin en önemli faktörü uygulandığı demir saçları atmosferik şartlar dahil her türlü korozyona karşı korumasıdır. Bir diğer neden ise çinkonun parlak renginden dolayı son ürün olarak hoş bir görüntü oluşturmasıdır (Schönnenbeck ve Neumann). Bir başka kullanım alanı ise çinkonun yumuşak ve dövülebilir özelliği sayesinde haddelenmiş ürünlerle ilgilidir. Ve eski zamanlarda olduğu gibi çinko alaşımları halen kullanılmaktadır.

Bir başka yaygın ve önemli kullanım alanı çinko alaşımı pirinçtir. Pirinç bileşimindeki kısıtlamalara bağlı olarak çinko içeriği değişir. Ayrıca uçak ve tekerlerinde, magnezyum esaslı yapı malzemelerinde, boruların press dökümlerinde ve metal süsleme sanatı gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Anyadike, 2002).

2016-2020 yılları arasında dünyada gerçekleştirilen çinko cevheri üretim miktarları Çizelge 2.5'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 2016-2020 yılları arasında çinko cevheri üretim miktarları (Anonim, 2022b).

| MADEN ÜRETİMİ x1000 ton | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Avrupa | 985 | 1014 | 1142 | 1136 | 1108 |
| Kanada | 321 | 347 | 305 | 323 | 214 |
| Meksika | 662 | 671 | 691 | 677 | 635 |
| Peru | 1337 | 1473 | 1475 | 1404 | 1329 |
| A.B.D. | 798 | 796 | 824 | 753 | 700 |
| Çin | 5081 | 4594 | 4254 | 4297 | 4137 |
| Hindistan | 646 | 828 | 747 | 713 | 731 |
| Kazakistan | 351 | 345 | 346 | 288 | 264 |
| Avustralya | 885 | 852 | 1136 | 1337 | 1317 |
| Diğer Ülkeler | 1602 | 1761 | 1900 | 1964 | 1700 |
| Toplam | 12668 | 12681 | 12820 | 12892 | 12136 |

2016-2020 yılları arasında dünyada gerçekleşen metalik çinko üretim miktarları Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Çizelge 2.6 2016-2020 yılları arasında dünyada metalik çinko üretimi (Anonim, 2022b).

| METAL ÜRETİMİ x1000 ton | 2016 | 2017 | 2018 | 2019 | 2020 |
|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Avrupa | 2406 | 2422 | 2506 | 2400 | 2413 |
| Kanada | 691 | 598 | 686 | 655 | 681 |
| Peru | 342 | 312 | 334 | 344 | 319 |
| Çin | 6196 | 6144 | 5607 | 6162 | 6342 |
| Hindistan | 328 | 818 | 746 | 712 | 714 |
| Japonya | 534 | 524 | 521 | 527 | 498 |
| Kazakistan | 326 | 327 | 329 | 318 | 319 |
| G.Kore | 899 | 847 | 866 | 858 | 860 |
| Avustralya | 464 | 462 | 490 | 432 | 464 |
| Diğer Ülkeler | 1074 | 1032 | 1018 | 1072 | 1032 |
| Toplam | 13560 | 13486 | 13102 | 13480 | 13641 |

2.3. Kurşun Çinko Yataklarının Oluşum Tipleri

2.3.1. Sediment Mekan Kayaçlı Kurşun-Çinko Yatakları

Sediment mekan kayaçlı Pb- Zn yatakları, bir mağmatik sistemle ilişkisi olmayan ve birincil ürün olarak Pb ve/veya Zn'nin üretildiği yataklardır (Leach ve diğ., 2005). Sediment mekan kayaçlı Pb- Zn yatakları (i)Sedimanter Eksalatif (SEDEX) ve (ii)Missisipi Vadisi tipi (MVT) olmak üzere iki alt sınıfa ayrılmıştır. Bunların her ikisi de Volkanojenik Masif Sülfid (VMS) yataklarından daha düşük sıcaklıklarda oluşur (Leach ve diğ., 2005). SEDEX tipi yatakları hidrotermal aktivitenin sonucudur. Deniz tabanına boşalan hidrotermal çözeltiler yoluyla ikincil minerallerin sedimanları ornatmasıyla oluşmuştur. (Leach ve diğ., 2005; Robb, 2005). Buna karşılık, MVT tipi yataklar, sedimanter havzalardaki çökellerin diyajenezi sırasında düşük sıcaklık ve yüksek tuzlulukta havza veya formasyon sularının etkisiyle oluşurlar (Robb, 2005).

2.3.2. Volkanojenik masif sülfid (VMS) yatakları

Volkanojenik Masif Sülfid (VMS veya VHMS) yatakları, deniz tabanındaki denizaltı volkanik aktivitenin olduğu yerlerde veya yakınında oluşur (Galley ve Koski, 1999). Bu yataklar çok çeşitli jeotektonik ortamlarda oluşur. Herhangi bir ortamda oluşan VMS yatakları önemli miktarlarda Zn içerebilmesine rağmen, önemli konsantrasyonlarda Pb içeren VMS yatakları tipik olarak kıta kaynaklı sedimanter ve volkanoklastik birimlerin hakim olduğu sadece yitim üstü kıtasal yaylar içindeki bimodal-felsik mağmatik ortamlarda veya olgun yay gerisinde silisiklastik-felsik ortamlarda oluşur (Franklin ve diğ., 2005). Bu fark, eser miktarda Pb, ancak önemli miktarlarda Cu ve Zn içeren ve metallerin kaynağının bazik volkanizma olduğu bimodalmafik, mafik ve pelit-mafik çökellerin bulunduğu sistemle ilişkilidir (Franklin ve diğ., 2005; Jowitt ve diğ., 2012).

2.3.3. Skarn yatakları

Skarn yatakları, mağma kaynaklı hidrotermal çözeltiler ile derin mağma çemberinin çevresindeki kayaçlarla özellikle kireçtaşları ile etkileşimin bir sonucu olarak oluşur (Einaudi ve diğ., 1981; Meinert ve diğ., 2005). Bu yataklar, bölgesel veya kontakt metamorfizma sırasında, metamorfik, mağmatik, deniz ve/veya meteorik kökenli sıvıların etkisiyle farklı metasomatik süreçlerle oluşurlar (Meinert, 1992; Meinert ve diğ., 2005).

Skarnlar genellikle magmatik plütonlarla ilişkilidir ve bunlara bitişik veya hatta bunların içinde oluşabilir; bu tür cevherleşmelerin kökensel olarak porfiri ve epitermal yataklarla ilişkili olabileceği anlamına gelir (Meinert ve diğ., 2005).

2.3.4. Porfiri yataklar

Porfiri tip yataklar, genel olarak mağmanın yan kayalara sokulumu ile bağlantılı olan, büyük kütleli, düşük ila orta tenörlü maden yataklarıdır (Kirham, 1971; Sillitoe, 2010; Sinclair, 2007) ve dünyanın önemli Mo, Au ve Ag kaynaklarının yanı sıra en önemli Cu kaynağıdır (Mudd ve diğ., 2013a). Bu yataklar, yukarıda bahsedildiği gibi, genellikle epitermal, skarn ve manto cevherleşme türleri gibi Pb ve Zn kaynakları açısından daha önemli olabilecek diğer maden yatağı türleri ile ilişkilidir (Hedenquist ve diğ., 1998; Sillitoe, 2010; Sinclair, 2007). Tipik porfir Cu, Cu-Au ve Cu-Mo yatakları, Pb veya Zn açısından önem arzetmemelerine rağmen, her zaman olmasa da porfir tipi W-Mo yatak alt sınıfının önemli miktarda Pb ve Zn içerdiği bilinmektedir.

2.3.5. Epitermal yataklar

Epitermal maden yatakları, genellikle magmatik ısı kaynaklarıyla ilişkili yeraltındaki hidrotermal dolaşım sistemleri tarafından üretilir ve bu sistemler tarafından üretilen akışkanlar, yerel su tablasının altındaki 1,5 km'ye kadar olan derinlikte ve en fazla 300 °C'ye kadar olan sıcaklıklarda oluşurlar (Simmons ve diğ., 2005; Tosdal ve diğ., 2009). Düşük (LS) ila orta sülfidasyon (IS) epitermal alt tipleri en yaygın olarak Pb-Zn cevherleşmeleri ile ilişkilidir (Sillitoe ve diğ., 1998; Simmons ve diğ., 2005). Epitermal cevherleşmeler, tipik olarak volkanik yay ortamlarında gelişen hidrotermal sistemlerin sığ kesimlerinde oluşur (Simmons ve diğ., 2005) ve daha derinlerde, porfir ve skarn sistemleriyle ilişkili olabilirler (Jowitt ve diğ., 2013).

2.3.6. Manto tip yatakları

Manto tipi yataklar, örtü şekilli polimetalik replasman yatakları olup sıklıkla hidrotermal breşleşme ile ilişkili tabakamsı saçınımlı cevherleşmelerdir (Sillitoe, 2003). Bu manto tipi cevherleşmeler aynı zamanda uyumsuz sülfür bacaları ile de ilişkilendirilebilir. Yatak içindeki tenör değerleri değişken olup geçirimli zonlar, fay ve kırıklar, breşleşmeler intrüzif kontaktları gibi yer ve özellikler tarafından kontrol edilirler (Sillitoe, 2003). Terim

genellikle Güney ve Orta Amerika'da Cu ve Pb-Zn-Ag cevherleşmelerinin alt tipleri ile ilişkili olarak kullanılır. Bu yatakların oluşumu için hem magmatik-hidrotermal (Wolf ve diğ., 1990), hidrotermal (Kojima ve diğ., 2009) ve metamorfik (Sato, 1984; Wilson ve diğ., 2003) sıvı kökenleri önerilmesine rağmen halen tartışmalıdır. için bu tür mineralizasyon ve yataklarda önerilmesine rağmen tartışmalıdır. Bu yataklar ile Kupferschiefer ve Zambiya Bakır Kuşağı'nın (Kirkham, 1996) stratiform sediment-mekan kayaçlı Cu cevherleşmeleri arasındaki benzerliklerle desteklense de manto tipi yataklar aynı zamanda plütonik komplekslerle de ilişkili olup, magmatizmanın bu yatakları oluşturan sıvı sirkülasyonunu oluşturmada çok önemli olabileceğini düşündürmektedir (Maksaev ve Zentilli, 2002; Sillitoe, 2003).

2.3.7. Demir oksit bakır-altın (IOCG) yatakları

Demir-Oksit-Bakır-Altın (IOCG) yatak sınıfı ilk olarak dev Olimpik Dam Cu-U-Au-Ag yatağının keşfinden sonra tanımlanmış, ancak günümüzde bir dizi maden yatağını içeren zayıf bir gruba kapsamaktadır (Groves ve diğ., 2010). Kesin olarak (Groves ve diğ., 2010), IOCG yatakları, ekonomik düzeyde Au ve Cu içeren, hafif nadir toprak elementlerin zenginleştiği (LREE) düşük sülfür mineralizasyonu ile ilişkili yüksek miktarda düşük Ti Fe oksit içeren yapısal kontrollü magmatik-hidrotermal cevherleşmedir. IOCG yataklarında Fe, Cu ve Au esas olmak üzere bir dizi elementler bulunur, ancak genellikle önemli veya yan ürün Ag, U, nadir toprak elementleri (REE), Bi, Co, Nb ve P işletilmekle birlikte Pb ve Zn nadiren ekonomik miktarlarda bulunabilir (Corriveau, 2007).

2.3.8. Orojenik altın ve mezotermal damar yatakları

Düşük tuzlulukta, nötr pH'a yakın, karışık H₂O-CO₂ metamorfik sıvılarından oluşan orojenik Au yataklarının (Goldfarb ve diğ., 2005; Robb, 2005), dünya tarihi boyunca oluştuğu bilinmektedir (Goldfarb ve diğ., 2010) ve yaklaşan levha sınırlarında sıkışma tektoniğinin bir sonucu olarak gelişen bölgesel metamorfizmaya uğramış terrainlerde bulunmaktadır. Burada, bu orojenik Au yatakları, mezotermal damar yatakları olarak sınıflandırılan yataklar ile gruplandırıldı. Her iki yatak türü de önemli miktarlarda Au içermelerine karşın bazı durumlarda yan ürün düzeyinde Pb ve Zn içerirler. Bu yatak tipi, Au'nun baskın olduğu bu yatak sınıfları için tipik olandan daha fazla baz metal bakımından zengin olan orojenik veya mezotermal yatakları içerir (Mudd ve diğ., 2017).

2.3.9. Maden atıkları ve cürufları

Çeşitli türlerdeki maden atıkları, çevresel sorunlardan ziyade giderek artan bir şekilde ekonomik fırsatlar olarak görülmekte ve sıklıkla önemli Pb ve Zn konsantrasyonları içerebilmektedir. Bu atıklar, maden işleme sırasında atılan cevherin ekonomik olmayan veya gang fraksiyonunun ince taneli büyük kısmını içeren artıkları; bu atıklar genellikle öğütme sırasında büyük hacimlerde üretilir ve genellikle oksidasyona veya hava koşullarına maruz kaldıklarında çevresel kirlenme kaynağı olabilen sülfür mineralleri içerir, ancak yeterli konsantrasyonlarda mevcut olmaları durumunda ekonomik açıdan da ilgi çekici olabilirler. Karşılaştırıldığında, baz metalin eritilmesi ve rafine edilmesi sırasında üretilen oksitlerin erimiş çözeltilerinin soğutulması sırasında cüruflar üretilir. Bu atıkları üreten metalurjik süreçlerin, her bir tesiste mevcut özel koşullara uyacak şekilde proje bazında optimize edildiği, yani hem cürufların hem de artıkların fiziksel bileşiminin oldukça değişken olabileceği unutulmamalıdır. Ek olarak, bu malzemelerin işlenmesinde bir takım teknik zorluklar bulunmaktadır (Lottermoser, 2010; Shen ve Forssberg, 2003); Ayrıca, bu kaynakların, bu belgede başka bir yerde açıklanan maden yataklarında barındırılan kaynaklardan daha teorik olabileceği anlamına gelir.

2.4. Türkiye'deki Kurşun-Çinko Yatakları

Türkiye'deki karbonatlı Pb-Zn yatakları, Alp-Himalaya orojenik sistemlerinin bir parçası olan Toros kuşağında yer almaktadır. Torid pasif kıta karbonat istifinde meydana gelen karbonatlı Pb-Zn yataklarının çoğu jeolojik ortam, cevher özellikleri, oluşum sıcaklığı ve izotop jeokimyası nedeniyle Hanilçi ve Öztürk (2011) tarafından MVT olarak tanımlanmıştır (örneğin, Hadim Bozkır bölgesi, Aladağ-Zamantı bölgesi). Hakkari bölgesindeki Zn-Pb yataklarının ve jeokimyasal verileri, MVT'ye göre biraz daha yüksek homojenizasyon sıcaklığı ve daha düşük tuzluluk, birbirine paralel stratiform cevher zonlarının varlığı ve yüksek As, Mo, Sb, Tl ve Hg gibi iz element içermeleri açısından SEDEX tipi yataklara benzemektedir. MVT ve SEDEX Pb-Zn yatakları dışında, karbonat mekan kayaçlı Horzum (Adana-Türkiye) Pb-Zn yatağı ise MVT'den daha yüksek oluşum sıcaklığına (ortalama 235 °C) ve daha yüksek sıcaklıktaki mineral parajenezine (örneğin, bornit, arsenopirit ve arjantit) sahip olmasından dolayı CRD-tip (carbonate-replacement type) Pb-Zn yatağı olarak tanımlanmıştır (Hanilçi ve diğ., 2019).

Türkiye'deki karbonatlı Pb-Zn yataklarının madencilik tarihi Roma dönemine kadar uzanmaktadır. 2019 yılı için, Türkiye'de Toros kuşağındaki karbonatlı yataklardan yıllık ortalama %20 Zn ve %8 Pb tenörlü yaklaşık 0,2 Mt Pb-Zn karbonat-oksit cevheri üretilmektedir. Günümüzde madencilik sığ derinliklerde (0-50 m) gerçekleşmektedir ve sondaj programları sınırlıdır. Genel olarak Toros kuşağının karbonatlı istifleri, özellikle Hakkari bölgesi dünya ölçeğinde rezerve sahip yataklar bulunabilecek bir potansiyeli barındırmaktadır (Hanilçi ve diğ., 2019).

2.4.1. Horzum ve Pınargözü (Adana) Pb-Zn yatakları

Adana ilinin yaklaşık 97 km kuzeyinde yer alan Horzum ve Pınargözü Pb-Zn yatakları Horzum Yaylası yerleşiminin sırasıyla yaklaşık 1,5 km ve 7 km kuzeyindedir. 1965 ve 1997 yılları arasında, yataklardan %30 Zn tenörlü yaklaşık 500.000 ton oksit-karbonat cevheri ile yaklaşık 400.000 ton %7-14 Zn tenörlü sülfürlü cevher üretilmiştir.. Yatakların kanıtlanmış rezervleri yaklaşık 500.000 ton oksit-karbonat cevheridir (Akmetal, 2015).

Bölgenin jeolojisi, Geyik Dağı Birimi'ne ait Paleozoyik kırıntılı ve karbonatlı kayalardan oluşmaktadır. Pb-Zn cevherleşmeleri, kalın tabakalı, masif, koyu gri dolomitik kireçtaşı ve Orta-Üst Kambriyen gri kireçtaşı tarafından barındırılır ve kırık dolgulu ve tabakalara bağlıdır (Hanilçi ve diğ., 2019)

Pb-Zn cevherleri, K-G yönelimli bölgesel ölçekli yapısal elemanlar tarafından kesilen D-B ve KB-GD doğrultulu faylar boyunca açık damar dolgusu veya kireçtaşı ve dolomitik kireçtaşlarını replase ederek oluşmuştur. Açık boşluk dolgu cevheri damar ve huni şeklinde bir geometri gösterse de, tabakaya bağlı tip cevher stratabound bir geometri gösterir. Cevherleşmeler oksitlenerek yüzeyde oksiti-karbonatlı cevhere dönüşmüştür ancak derinliklerde birincil sülfürlü cevhere geçmektedir. Oksidik cevher, simithsonit, (hidro)zinkit, serüzit, Fe-(hidr)oksit ve nadir galen içerir. Birincil sülfürlü cevher mercikleri sfalerit, pirit ve galen içerir ve oksitlik cevher zonu içinde korunmuş olarak gözlenir.

2.4.2. Hadim-Bozkır (Konya) Bölgesi Pb-Zn yatakları

Hadim-Bozkır (Konya) bölgesindeki karbonatlı Pb-Zn yatakları Hadim yerleşiminin 20 km batısında yer almaktadır. Cevherleşmeler Kızılgeriş-Katranbaşı ve

Küçükusu bölgesinde yoğunlaşmaktadır. 1965-1990 yılları arasında ÇİNKUR tarafından ortalama %35 Zn+Pb (Zn>%25) tenörlü yaklaşık 100.000 ton oksitli-karbonatlı cevher üretilmiştir. Bu yataklar için güncel rezerv verisi bulunmamaktadır.

Bölgedeki Pb-Zn yatakları, Siyah Aladağ Birliği'ne ait Girvanellalı kireçtaşlarının üzerindeki Alt Permiyen kireçtaşları içinde yer alırlar. Katranbaşı–Kızılgeriş yatağı K40°-50°B doğrultulu ve 40–5° KD eğimlidir; Küçükusu yatağı K30°–40°B doğrultulu ve 30–35°GD eğimlidir.

Cevher kütleleri tabaka-bağımlı (stratabound) ve genellikle içinde bulunduğu karbonatların doğrultusuna uyumlu merccekler şeklinde ortaya çıkar. Cevher kalınlıkları 0,5 ile 3 m arasında değişmekte olup, cevher zonu Kızılgeriş-Katranbaşı'nda en az 600 m, Küçükusu'da 200 m uzunluğundadır.

Cevherler, demir sülfürlerin yüzey oksidasyonu nedeniyle oldukça gözenekli, yumuşak ve kahverengimsidir. Cevher kütleleri, başlıca simithsonit ve seruzit olmak üzere karbonatlı Pb-Zn mineralleri içermekte, ancak galena ve sfalerit gibi bazı sülfürlü cevher mineralleri de yer yer cevher içinde korunmuştur. K-G yönlü faylar Katranbaşı cevher gövdesini kesmekte ve K35°D yönlü kırıklar karbonatlı cevher ile doldurulmuştur. Dolomitleşme, karbonatlarda yaygın bir alterasyon tipidir ve bu zonlar pirit, sfalerit ve galen gibi saçınımlı sülfidler içerir (Hanılçı ve Öztürk, 2011).

2.4.3. Göktepe (Karaman) Pb-Zn±F±Ba cevherleşmeleri

Göktepe (eski adıyla Fariske) bölgesindeki karbonatlı Pb-Zn±F±Ba cevher zuhurları Göktepe yerleşiminin yaklaşık 10 km kuzeydoğusunda ve batısında yer almaktadır. Kuzeydoğu Göktepe'deki Pb-Zn±F±Ba oluşumları Kuzubögedi, Makam, Düden), Üçtepele, Pınarüstü, Sarıpınar, Haydar, Uçandere ve Tufandağ cevherleşmeleri olarak KD-GB doğrultulu olarak yer almaktadır (Kuşçu, 1985).

Göktepe bölgesindeki cevherleşmeler, tabakaya bağımlı (stratabound) ve damar tipindedir ve 10 ila 300 m uzunluğunda ve 0,3 ila 1 m kalınlığındadır. Cevher zonu 2 ila 25 m arasında uzanır ve silisleşme ve dolomitleşme ile temsil edilen alterasyonla açıkça tanımlanır. Cevher topluluğu galena, sfalerit, florit, kalsit ve nadir barit içerir. Simitsonit, seruzit ve Fe-(hidr)oksit de mevcuttur.

Göktepe Pb-Zn±F±Ba cevherleşmeleri Siyah Aladağ Nap Birimi'nin karbonatlı kayalarında bulunur. Cevherleşme tabakalara bağlı, epijenetik, damar şekilli ve breşleşmiş, sfalerit, galena, pirit, markazit, florit, dolomit ile kalsit, kuvars gangı ile nadir barit içermektedir. Yan kayalarda dolomitleşme gelişmiştir. Cevherleşme alanı ve çevresinde magmatik kayaç bulunmamaktadır. Tüm bu özellikler MVT yataklarının özelliklerine benzer ve Göktepe bölgesi karbonatlı Pb-Zn±F±Ba cevherleşmesinin formasyon suları tarafından oluşturulduğunu gösterir (Kuşçu, 1985).

2.4.4. Gazipaşa (Antalya) Ba-Pb-Zn cevherleşmesi

Gazipaşa ilinde yaygın Ba-Pb-Zn cevherleşmeleri, Antalya Birliği'ne ait ileri diyajenetik özellikler gösteren Permiyen kireçtaşları (Bıçkıcı Formasyonu) içinde meydana gelmiştir (Bozkaya ve Yalçın 2005). Önemli cevherleşme alanları Karalar, Burhan Mahallesi, Aydap ve Yuları'dır (Petrascheck, 1967; Sadıklar, 1978; Sadıklar ve Amstutz, 1981; Ayhan 1982; Gökçe ve Bozkaya, 2003).

Karalar Ba-Pb-Zn yatakları (Boyalık, Büyük Ocak ve Sulu Ocak), Permiyen karbonatlarının çatlak ve kırıkları içinde damarlar halinde bulunur. Karalar'daki cevherleşmeler yer yer breş-dolgu ve ağsal damarlar olarak Permiyen karbonatları ile Triyas kayaları arasındaki bindirme dokanağı boyunca gelişmiştir. Cevher baritçe zengin olup içerisinde sfalerit, pirit, nadir kalkopirit, limonit, kuvars ve kalsitin yanı sıra %15 galen içermektedir (Gökçe ve Bozkaya, 2003). Cevher zonunda gelişen alterasyon silisleşme ve ankeritleşmeden oluşmaktadır (Petrascheck, 1967).

Cevherleşme, rekristalize kireçtaşlarında tabakaya bağımlı (stratabound), kırık-dolgusu, karstik-dolgu ve breşler şeklinde bulunur. Cevherleşme, KB-GD gidişli kırıklara yerleşmiş baskın olarak damar tipidir. Cevher parajenezinde birincil mineraller olarak galena, sfalerit, tennantit, tetrahedrit, pirit ve kalkopirit, ikincil mineraller olarak kovellit, kalkosit, simitsonit, seruzit, anglezsit, limonit, malakit-azurit ve Fe-hidr(oksit) içerir (Ayhan, 1981).

2.4.5. Ortakonuş (Anamur) Pb-Zn yatakları

Yatak Anamur yerleşim yerinin 18 km kuzeydoğusunda yer almaktadır. 1800'lerin ortalarından II. Dünya Savaşı'na kadar yaklaşık 100.000 ton cevher çıkarılmış ve ihraç edilmiştir. 1985 ve 1989 yılları arasında maden işletmesi için yeniden açılan yatakta, %29

Zn ve %6 Pb tenörlü yaklaşık 10.000 ton cevher üretilmiştir (Demir, 1998).

Ortakonuş Pb-Zn yatağı Aladağ Birliği'nin Üst Triyas karbonatları içinde tabakaya bağımlı (stratabound) mercekler ve küçük damarlar halinde bulunur. Cevher, galena, sfalerit, pirit ve markazit gibi sülfid mineralleri ve ikincil mineraller olarak hematit, anglezsit, simitsonit, plumbojarosit içerir. Gang mineralleri barit, dolomit ve kalsittir. (Gümüş, 1989).

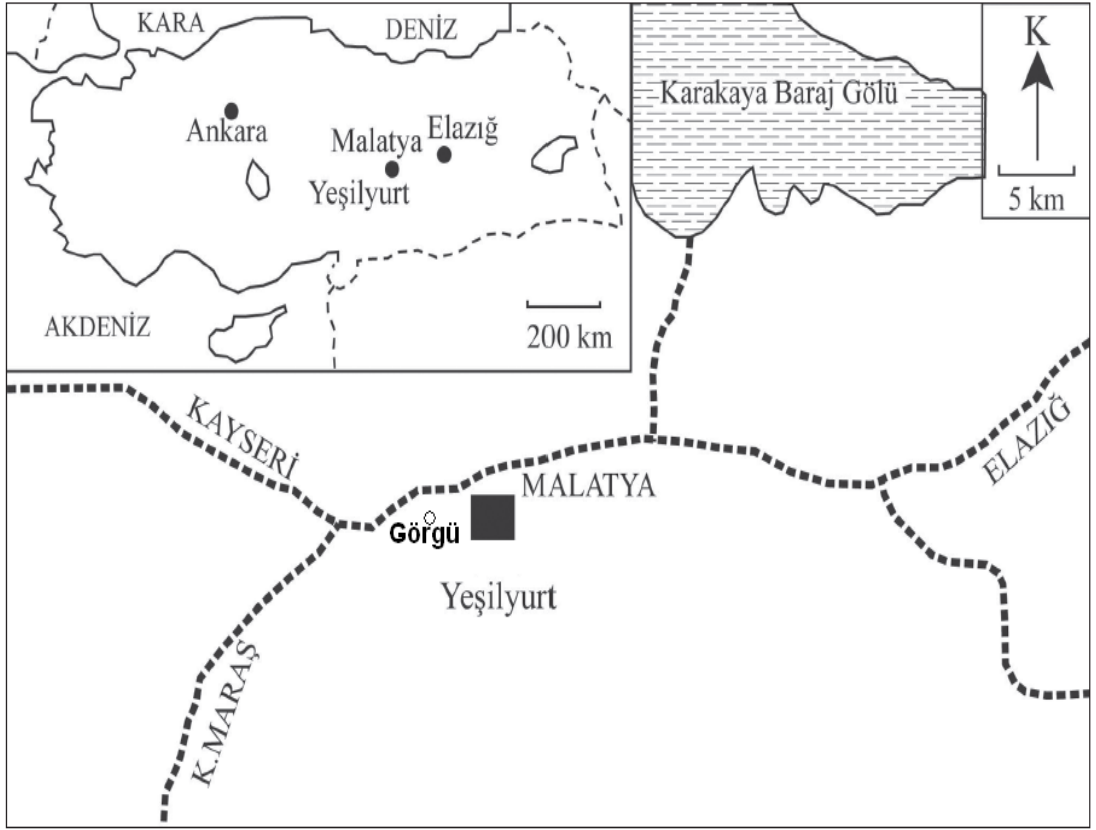
2.4.6. Aladağlar-Zamantı Pb-Zn yatakları

Aladağlar-Zamantı Pb-Zn provensi, Kayseri ve Niğde il sınırında Doğu Toros Dağları'nda yer almaktadır. Ekonomik olarak, Türkiye'deki en önemli karbonat mekan kayaçlı Pb-Zn yatakları Aladağlar ve Zamantı Nehri'nin doğu ve batı taraflarında yoğunlaşmıştır (Metag ve Stolberg, 1971; Ayhan ve diğ., 1984; Çevrim, 1984; Hanilçi ve Öztürk, 2011). Madencilik faaliyetleri Hititler döneminden Tunç Çağı'na kadar uzanır (Ayhan ve diğ., 1984; Yıldırım, 2008). Bölgede 50'den fazla Pb-Zn zuhuru bulunmakta, ancak bunlardan sadece 37'sinde 1998'e kadar ara ara üretim yapılmıştır (Demir, 1998). Günümüzde Delikkaya, Suçatı, Göynük ve Ayvan yatakları ile Havadan bölgesindeki birkaç yatakta üretim devam etmektedir. Aladağ-Zamantı provensinde 2015 yılına kadar toplamda 5,7 Mt karbonatlı-oksitli Pb-Zn cevheri üretildiği tahmin edilmektedir (Hanilçi ve Öztürk, 2011).

2.5. Malatya Görgü Kurşun-Çinko Yatağı ve Jeolojik Özellikleri

2.5.1. Coğrafik durum

Çalışılan cevherin temin edildiği maden ocağı Malatya ilinin Yeşilyurt ilçesine bağlı Görgü (Cafana) çevresinde, 1/25000 ölçekli Malatya L40-a4 paftasında yer almaktadır. Maden ocağının Kuzeyinde Malatya-Kayseri karayolu geçmektedir (Şekil 2.1). Maden sahasının güney kısmı kuzey kısmına göre çok daha yüksek bir topoğrafik yapıya sahiptir. Bölgede Gözbaba Tepe, Malgediği, Yılanlı Mevkii, Sağırban Dere ve Görgü köyü bulunmaktadır.



Şekil 2. 1 Maden Sahası yer bulduru haritası.

2.5.2. Genel jeolojisi

Bölgede kireçtaşından oluşan Permo-Karbonifer yaşlı Malatya Metamorfitleri bulunmaktadır. Bunlar şistlerle arakatlı olarak bulunurlar. Malatya Metamorfik kayalarları andezitik volkanik kayalarla kesilen volkano-sedimanter birim tarafından üzerlenir. İşletme sahasında bulunan volkanitler küçük bir alanda yüzeyden izlenmektedir. İnceleme alanındaki üçüncü birim alüvyonlar ve toprak örtüsünden oluşmaktadır. Cevherleşmeler Malatya Metamorfitlerini kesen fay zonları içerisinde yer almaktadır (Önal ve diğ., 1990; Sağıroğlu, 1988).

2.5.2.1. Malatya metamorfileri

Malatya Metamorfileri olarak adlandırılarak incelen birim Doğu Anadolu ve Güneydoğu Anadolu'da geniş alanlarda yüzeylenmiştir. Malatya metamorfileri, genellikle çeşitli şist (mikaşist, kuvars-serizitşist), fillit, dolomit, mermer ve kristalize kireçtaşlarından oluşmuş olup tabandan tavana doğru istiflenmiştir. Malatya Metamorfileri, Malatya ve çevresinde tabandan tavana doğru genel olarak çeşitli şist

(mikaşist, kuvars-serizitşist), fillit, dolomit, mermer ve kristalize kireçtaşlarından oluşan bir istif sunmaktadır. İnceleme alanında Malatya Metamorfikleri hemen hemen tamamen kireçtaşlarından oluşmaktadır. Bunlar alttan üstte doğru açık gri kireçtaşları, karışık seri, koyu gri kireçtaşları ve breşik kireçtaşlarından oluşmaktadır (Sağiroğlu, 1988).

Malatya Metamorfikleri Altan üste şu birimlerden oluşmaktadır:

1. Açık gri kireçtaşları,
2. Karışık seri,
3. Koyu gri kireçtaşı,
4. Breşik kireçtaşı

2.5.2.2. Volkanitler

Açık işletme ile desandre arasında yüzeylenen yaklaşık K 30⁰ B doğrultusunda en fazla 10–15 m genişliğinde bir alanda yüzeylenirler. Tamamen cevherleşmiş ve altere olmuş halde bulunduğundan arazide cevherleşmiş sleyt veya kumlu kireçtaşı ile karıştırılmaktadır. Volkanik kayalar ya mor gri renkleri ve alterasyon zonları veya sarı krem renkleri ve mangan dentritikleri ile diğer birimlerden ayrılabilir. 1-2 mm çapında gaz boşluğuna benzeyen küresel boşluklar da içermektedirler. Arazide fay zonlarına yerleşmiş olarak izlenmektedir. Bu fay zonuna yerleşmenin cevherleşmeden önce olduğu düşünülmektedir. Bunun nedeni ise fay zonu ve volkanikler daha sonra tamamen cevherleşmiş ve altere olmuştur (Sağiroğlu, 1988).

2.5.3. Cevherleşmeler

İşletme alanında GD–KB doğrultusunda uzanan iki ana fay birbirine paralel olarak bulunmaktadır. Ancak bu faylar cevherleşmenin meydana gelmesinden daha sonra meydana gelmiştir. Bunun nedeni bu iki fay zonunda cevherleşme veya alterasyon izlenmektedir. Cevherli alanın dışında önemli bir fay zonu da Büyükkayak Tepe'nin güneybatısında izlenmektedir. Bu fay zonu 2-3 m kalınlıkta fay breşi şeklinde görülmektedir. Cevherleşmelerin olduğu alanda yoğun faylanmalardan dolayı eğim ve doğrultu yerel olarak değişmiştir. Çalışma alanında en fazla alanı kapsayan breşik kireçtaşları genel olarak K40-50⁰B/25-35⁰ KD konumundadırlar. Kurşunlu Derenin batısında ise, karışık serinin ve karışık seriyi üzerleyen açık ve koyu gri kireçtaşlarının eğim ve doğrultuları değişmiş ve K65⁰D / 50-55⁰ KB konumlarını almışlardır (Sağiroğlu,

1988).

Görgü Pb-Zn cevherleşmesi karbonatlı ve sülfütlü olmak üzere iki farklı mineralojik bileşimden oluşmaktadır. Karbonatlı cevher sarı, kahverengi-sarı renklerde limonitçe zengin Zn-karbonat şeklindedir. Sülfürlü cevher genellikle koyu gri renkte masif olarak veya kireçtaşı içerisinde saçınımlı olarak bulunmaktadır (Sağiroğlu, 1988).

Karbonatlı cevher: Cevher içeren fay zonları 30-40 m derinliğe kadar uzanmaktadır ayrıca daha derinlerde meteorik su dolanımının olduğu çatlakların hemen çevresinde bulunurlar. Genellikle simitsonit, hidrozinkit, zinkit limonit, anglezit-serüzit, pirit ve sfaleritten oluşan bir mineral bileşimine sahiptir (Sağiroğlu, 1988).

Masif sülfid cevher: Yüzeyden itibaren 30-40 m derinlikte başlayan masif sülfid cevherler derinlere doğru uzamaktadır. Karbonatlı cevher içindeki masif galen damarlarında bulunur. Ayrıca, fay zonu çevresindeki kayaların boşluklarında 3-5 m çaplı cepler veya damarlar şeklinde masif sülfid oluşumları bulunmaktadır. Sfalerit, galeni pirit, markazit masif sülfid cevherdeki minerallerdir (Sağiroğlu, 1988), simitsonit ve anglezit şeklindedir. Yer yer pirit ve galenit sfalerite göre belirgin bir zenginleşme göstermektedir. Ana fay zonlarında saçınımlı cevher gözlenmektedir. Ayrıca çamurtaşı ve ona komşu masif görünümlü 2-3 m kalınlıkta barit zonu da bulunmaktadır (Güdücü, 1994).

Bu cevherleşmelerin hidrotermal tipte düşük-orta ısıda geliştiğini ve Eksalatif Sedimanter-Mississippi Valley tip yataklar olduğunu veya tabakaya bağlı (stratabound) tipte gelişmiş olabileceğini, ya da bölgedeki faylanmalara bağlı olarak gelişen andezitik volkanizma ile ilişkili hidrotermal tip cevherleşme olabileceğini belirten görüşler belirtilmiştir (Sağiroğlu, 1988).

2.6. Kurşun-Çinko Cevherlerini Zenginleştirme Yöntemleri

Kurşun ve çinkonun birlikte bulunduğu gang minerallerinden daha yüksek yoğunlukta olmaları, düşük tenörlü olmalarına rağmen iri tanede serbestleşmelerinden dolayı cevherlerden yüksek kurşun-çinko tenörlü konsantrler üretmeye olanak sağlamıştır. Kurşun-çinko madenciliğinde, sallantılı masalarla ve jiglerle zenginleştirme uzun süre uygulanmıştır. Kurşun-çinko cevherlerinde galen ve sfaleritin yanında diğer metal sülfürlerin bulunuşu ve bunların gravimetrik yöntemlerle konsantrlerden uzaklaştırılamaması, bunun da kurşun-çinko izabesinde sorunlar yaratması, daha kaliteli

konsantre üretimini zorlamıştır (Çilingir, 1996).

Flotasyon yöntemi, günümüzde sorunlu birçok cevher gibi kurşun-çinko cevherlerinden de, çağımızın teknolojinin gereksinmelerine cevap verecek şekilde konsantreler üretmeye imkân sağlamıştır.

Günümüzün kurşun-çinko cevherlerinin zenginleştirilmesinde gravimetrik zenginleştirme yöntemi;

1-Bir ön zenginleştirme işlemi olarak flotasyon tesisine beslenen cevherin tenörünü yükseltmek ve cevher içermeyen gangın flotasyona girmesini önlemek,

2-İri boyutta serbestleşen galen ve sfalerit ile iri boyutlu konsantreler üretmekle flotasyon masraflarını azaltmak ve bu yoğunluk zenginleştirmesinden kaynaklanan atığı flotasyon yapmak,

3-Oksitli kurşun-çinko cevherlerinden konsantreler üretmek için uygulanır (Çilingir, 1996).

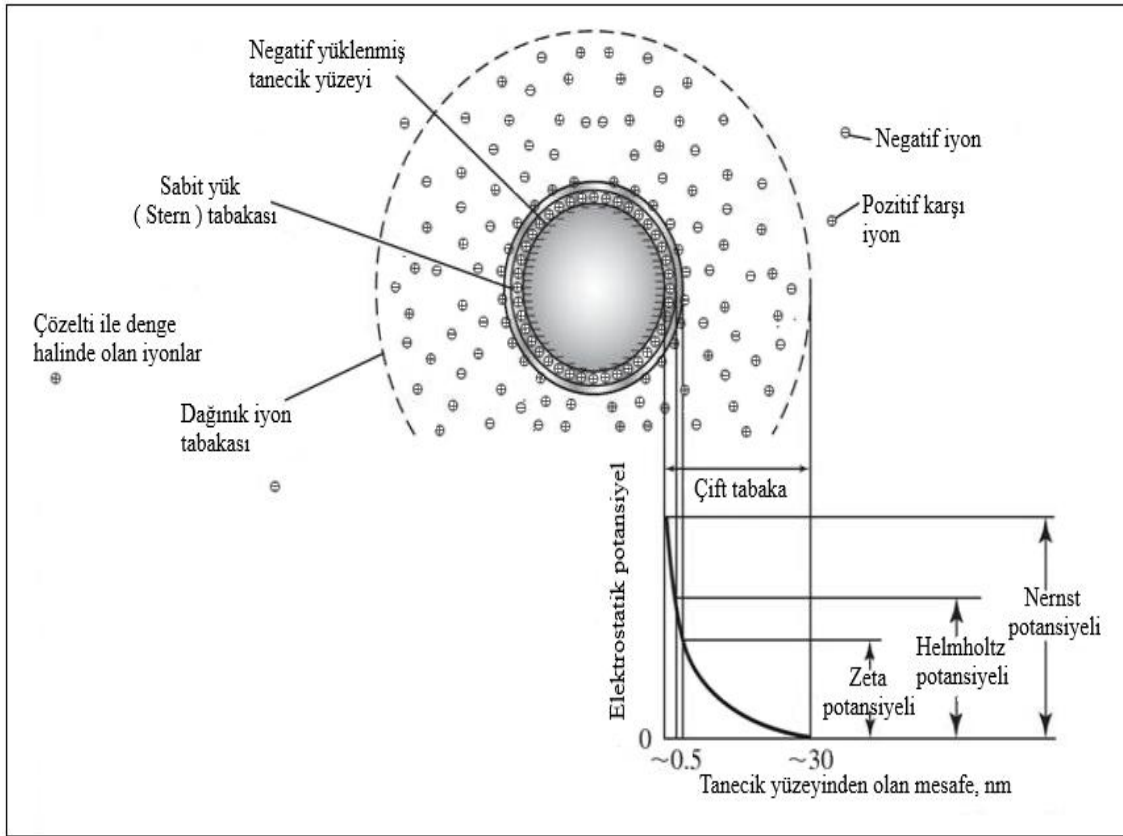
2.6.1. Flotasyonla zenginleştirme

Flotasyon, cevher zenginleştirme için en yaygın yöntem olarak kabul edilir. Flotasyon, değerli minerallerin fiziko-kimyasal yüzey özelliklerindeki farklılıklardan yararlanarak gang minerallerinden veya diğer diğer değerli minerallerden seçici olarak ayrıştırılması işlemidir (Vidyadhar ve Singh, 2007). Kısaca flotasyon, minerallerin doğal veya indüklenmiş yüzey özelliklerinden yararlanan bir ayırma ve zenginleştirme işlemidir. Bu ister yüzey su ile kolayca ıslanır, yani hidrofilik, isterse de suyu iter, yani hidrofobiktir (Wills, 2016). Başka bir deyişle bir katının hidrofobikliği, suyu itme ve sudan daha hafif olan ve sıvı ortamın yüzeyine kadar yüzen bir katı-hava bileşimi elde eden bir gaz kabarcığına yapışma kabiliyetini gösterir. Aynı zamanda hidrofilik malzemenin suya meyli vardır baloncuklara yapışmazlar ve flotasyon hücresinin dibine düşerler (Drzymala, 2007).

Su içine katılan inorganik katıların yüzeyleri suda tamamen ıslanır. Bu ıslanmanın nedeni, katı yüzeyindeki iyonların sudaki hidrate iyonlarla bağ kurmasıdır. Bu iyonlar su içindeki hidrojen veya hidroksil iyonları olabileceği gibi su içinde bulunabilecek diğer elektrolitlerde olabilir. Flotasyonda ilk kademe yüzdürülecek mineralin yüzeyi su-katıdan, reaktifler yardımıyla su-havaya dönüşmektedir. Bu reaktifler mineral yüzeyindeki reaksiyon ile suyu iten yani hidrobik bir özellik kazanmış olur (Atak, 1990).

Su içine atılan bir mineralin yüzeyi iyonlaşabilir grupları iyonlaşması, çözünme ve adsorbsiyon gibi mekanizmalarından biri veya birkaçı ile katı maddeden suya iyonlar geçer. Katı mineralden suya geçen iyonlar ve suyu oluşturan H^+ ve OH^- iyonları sebebi ile katı mineral yüzeyi pozitif veya negatif bir yük kazanır ve minerali çevreleyen suda pozitif ve negatif iyonları bulunduran bir çözelti durumunu alır. Bunun sonucu olarak da coulumb kanununa göre mineral yüzeyi ile zıt işaretli iyonlar mineral yüzeyi tarafından çekilir ve çözeltideki bazı iyon konsantrasyonu mineral yüzeyi yakınında artarken bazı iyon konsantrasyonları da azalır. Suyu atılan katı maddenin yüzeyindeki elektrik yükü, potansiyeli belirleyen iyonlar nedeniyle oluşur. Bu iyonlar yüzeye zıt işaretlidir ve yüzey yakınında toplanarak yüzey elektrik yükünü dengelemeye çalışırlar. Katı sıvı arayüzeyinde toplanan bu iyonlara, dengeleyici iyonlar adı verilir. Dengeleyici iyonlar yüzeyden uzaklaştıkça azalarak çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir. Bu yapı bir kondansatörün zıt elektrik yüklü levhalarına benzetilerek elektriksel çift tabaka adını almıştır (Atak, 1990; Çilek,2009).

Helmoltz elektriksel çift tabaka kalınlığını bir molekül kalınlığı veya ona yakın bir büyüklük olarak kabul etmiştir. Bu görüş Gouy-Chapman tarafından değiştirilerek, elektriksel çift tabaka kalınlığının çözelti içinde katı yüzeyden belirli bir uzaklığa kadar uzandığını ileri sürmüştür. Helmholtz ve Gouy-Chapman modelini birleştiren elektriksel çift tabaka modeli Stern tarafından izah edildiği gibi katı yüzeyine hemen hemen bir molekül kalınlığı mesafede Stern düzlemi adı verilen hayali bir düzlem düşünülür. Burada bulunan zıt işaretli iyonlar, yüzey potansiyelini lineer olarak azaltırlar. Bunun dışında dağılmış iyonları bulunduran tabaka bulunur. Burada potansiyel azalışı lineer değildir, daha uzun mesafede azalarak sifıra düşer, yani iyon konsantrasyonu yüzeyden uzaklaştıkça azalarak, çözeltinin normal konsantrasyonuna erişir (Atak, 1990). Su içerisinde bulunan bir taneciğe yüzeyindeki yükler Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2. 2 Su içerisindeki bir tanecik yüzeyinde yüklerin gösterimi

Muhtelif katıların sıvı ortamda, gaz kabarcıklarına yapışarak birbirlerinden ayrılmasını sağlayan flotasyon sisteminde üç faz daima bir arada bulunur. Bu üç faz, yüzdürülen katı fazı, muhtelif iyonları bulunduran sıvı veya su fazı ve kabarcıkları meydana getiren gaz veya genel hava fazıdır. Flotasyon sisteminde sıvı-katı ve gaz gibi üç ara yüzeyin dengede olduğu termodinamik durum Young eşitliği ile izah edilir (Kaytaç, 1990).

γ_{HS} = Hava-su yüzey gerilimi

γ_{SM} = Su-mineral (katı) ara yüzey gerilimi

γ_{MH} = Mineral-hava ara yüzey gerilimi

olarak gösterildiği takdirde, üç faz dengede olduğu zaman yüzey gerilim toplamları sıfıra eşit olmaktadır.

$$\gamma_{HS} + \gamma_{SM} + \gamma_{MH} = 0$$

2.1

Şekil 2.3'deki yüzey gerilim ise şöyle yazılabilir;

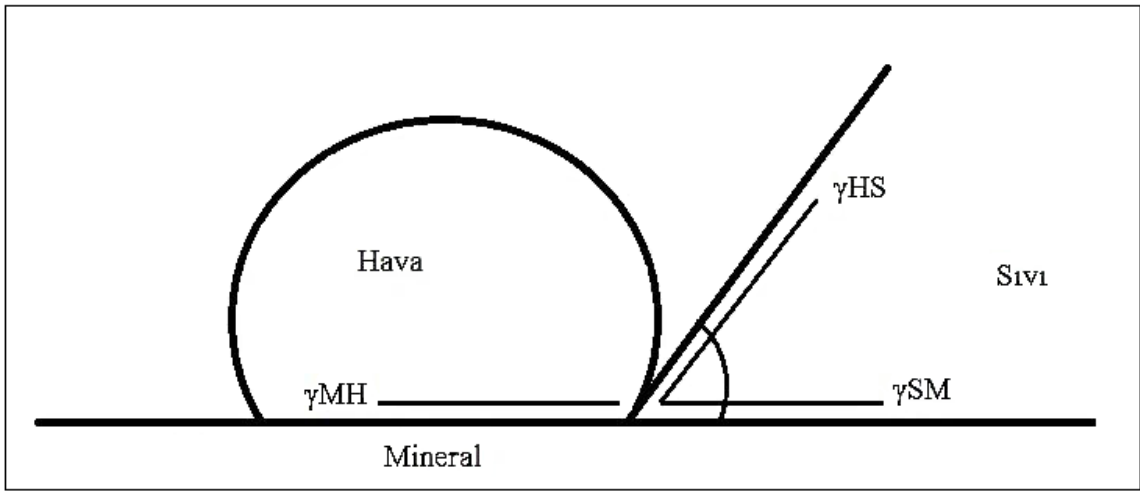
$$\gamma_{HS} * \cos\theta = \gamma_{MH} - \gamma_{SM} \quad 2.2$$

buradan;

$$\cos\theta = \gamma_{MH} - \gamma_{SM} / \gamma_{HS} \quad 2.3$$

elde edilir. Bu açıya (θ) temas açısı denir.

$\gamma_{HS} < \gamma_{MH} - \gamma_{SM}$ durumunda sıvı mineral yüzeyini tamamen ıslatır, hava fazı mineral fazından ayrılır ve θ değeri sıfır olur yani bastırılma oluşmaktadır. $\gamma_{HS} > \gamma_{MH} - \gamma_{SM}$ olduğu zaman ise, mineral yüzeybilme durumu oluşmaktadır (Ergin ve diğ., 1998).



Şekil 2. 3 Sulu bir ortamda parçacık ve parçacık arasındaki temas açısı temsili (Kaytaç, 1990)

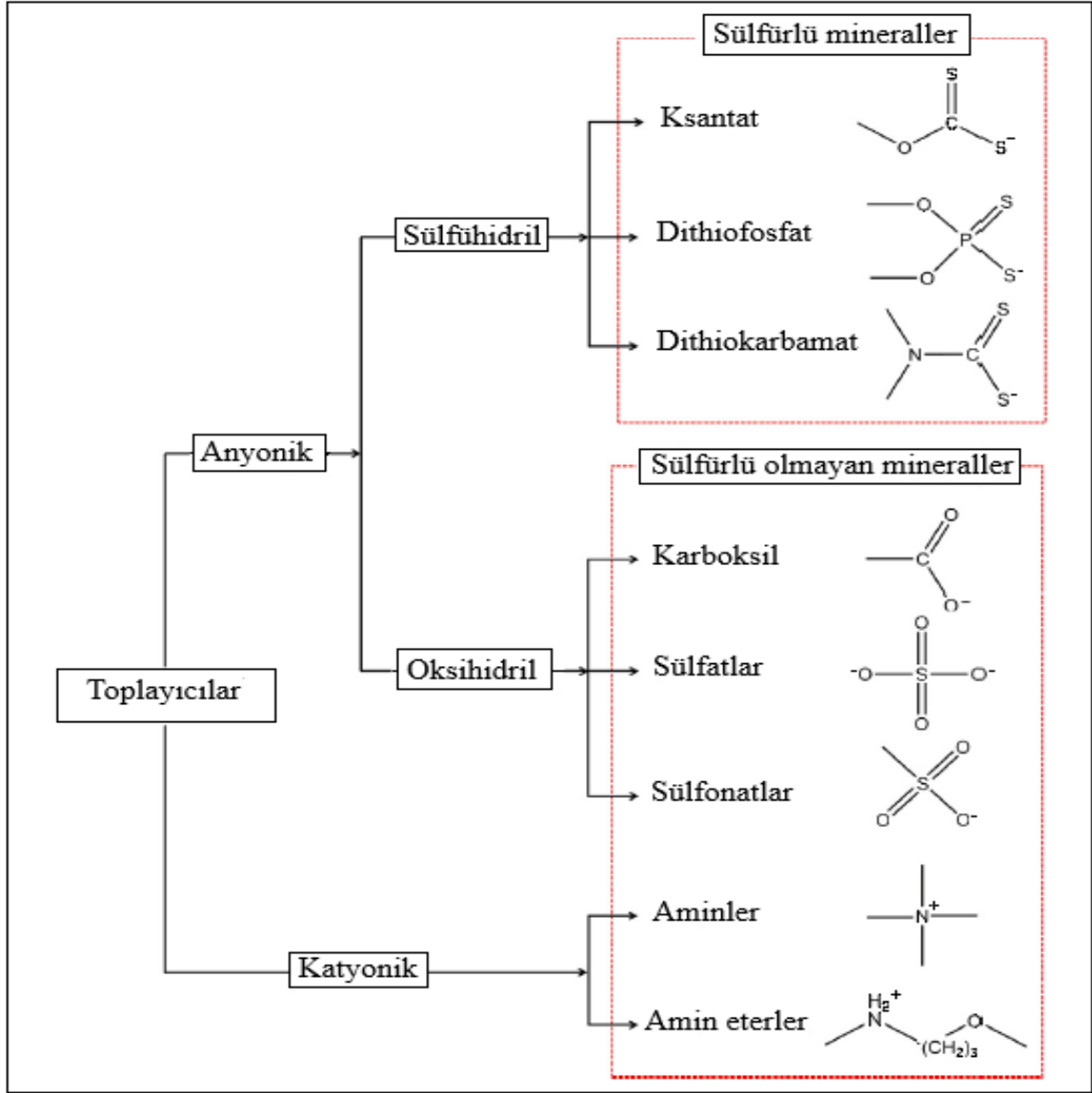
Temas açısı ne kadar büyük olursa, tane ve hava kabarcığı arayüzü arasındaki yapışma işinin o kadar büyük olduğu ve sistemin yıkıcı kuvvetler karşı o kadar dirençli olduğu anlaşılabilir. Artan temas açısı ile parçacığın yüzme yeteneği büyük ölçüde artar. Bu bağlamda temas açısı daha büyük olan mineraller, havaya sudan daha fazla meyil göstermeleri anlamında havasever olarak tanımlanır (Drzymala, 2007).

2.6.1.1. Flotasyon reaktifleri

Cevherin içerdiği farklı minerallerinin yüzey özellikleri, her birinin ayrı bir işlevi olan farklı reaktif türleri tarafından kontrol edilir (Rao ve diğ., 2004). Bu şekilde, flotasyon

işleminin seçiciliği, aşağıdaki gibi farklı reaktif türleri kullanılarak elde edilir; toplayıcılar, köpürtücüler, pH düzenleyiciler, canlandırıcılar, bastırıcılar.

Toplayıcılar: Toplayıcıların temel amacı, hidrofobik parçacıkların hava kabarcıklarına tutunması ve bu minerallerin köpük fazında geri kazanılması için pülpteki belirli bir mineral yüzey üzerinde seçici olarak hidrofobik bir tabaka oluşturma koşulları sağlamasıdır. Temel olarak toplayıcılar, moleküler yapılarına göre sınıflandırılan ve buna göre polar olmayan grup (iyonize olmayan) ve polar grup (iyonize olan) olarak sınıflandırılan organik kimyasal maddeler olarak tanımlanacaktır (Bulatovic, 2007). Bu bağlamda iyonlaştırıcı olmayan toplayıcılar kerosen gibi çözünmez ve kuvvetli hidrofobiktir. Bu tür toplayıcılar kömür ve molibdenit gibi doğal olarak hidrofobik mineraller için mineral-hava kabarcığı etkileşimini artıtarak hidrofobikliklerini artırmak için kullanılır (Laskowski ve Raltson, 1992). Bunun haricinde iyonize toplayıcılar, geniş kullanım alanlarına sahip, çözülebilir ve çok yaygın kullanılan toplayıcılardır. Bu tip toplayıcılar, polar olmayan bir hidrokarbon grubu (hidrokarbon zinciri, R) ve farklı tipler şeklinde bir polar grup içeren heteropolar toplayıcılardır. Polar olmayan hidrokarbon grubu su itici özelliğe sahiptir ve mineral yüzeyine hidrofobiklik sağlar. Yani polar grup fonksiyonel (veya reaktif) kısım olarak tanımlanır ve bu kısım mineral yüzeyi tarafından adsorbe edilir. Bu adsorbsiyona bağlı olarak grubu polar olmayan kısmı suya doğru hareket ederek hidrofobikliği sağlar. Polar veya iyonlaştırıcı tipteki toplayıcılar, iyon tipine göre anyonik veya katyonik olarak sınıflandırılırken hedef mineral türlerine göre sülfid olan veya sülfid olmayan (oksidril) olarak kategorize edilir (Wills, 2016). Anyonik toplayıcılar polar grubun yapısına göre sülfhidril tipi ve oksidril tipi olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Sülfhidril terimi, toplayıcının SH grubunu temsil eder. Thiol terimi, C-SH veya R-SH olan SH'ye bağlı karbonu ifade eder. Sülfür türü minerallerin flotasyonu için kullanılan bu tip toplayıcılar için sülfhidril veya thiol terimleri kullanılmaktadır. İkinci tip anyonik toplayıcılar, sülfür olmayan minerallerin flotasyonu için yaygın olarak kullanılan OH grubu sunan oksidril tipidir. Hidrokarbon zincir uzunluğu genellikle silfuhidril toplayıcılardan daha uzundur (Wills, 2016; Leja, 2004). Şekil 2.4'de flotasyonda yaygın olarak kullanılan iyonik toplayıcıların şematik yapıları görülmektedir.



Şekil 2. 4 İyonik toplayıcıların sınıflandırılması (Wills, 2016).

Ayrıca, diğer toplayıcı türleri amfoterik ve şelatlayıcı reaktiflerdir. Amfoterik toplayıcılar, çeşitli pH değerine göre kationik veya anyonik tipde görev yapar. Sedimanter fosfat yataklarının zenginleştirilmesi ve kesiterit flotasyonunun seçiciliğinin artırılması için kullanılır. Şelatlama reaktifleri, seçilen kationlarla stabil bileşikler oluşturma yeteneklerinden dolayı tercih edilir (Wills, 2016; Rao, 2004)

Çoğu durumda, seçiciliği artırmak için toplayıcılar küçük miktarlarda kullanılmalıdır. Aşırı miktarda kullanılması durumunda toplayıcı hedeflenen minerallerden ziyade diğer minerallerle de bileşik oluşturacaktır. Ayrıca, adsorbe edilen toplayıcıyı

ortadan kaldırmak zordur ve bu nedenle toplayıcı kullanımının aşırı olması köpük stabilitesinin azalmasına neden olur (Wills, 2016).

Köpürtücüler: Temel olarak, köpürtücüler, OH, COOH, C=O, OSO₂ ve SO₂OH'nin polar gruplarını içeren heteropolar yüzey aktif kimyasal bileşikler ve su-hava arayüzeyinde adsorbe olma yeteneğine sahip bir hidrokarbon grubu olarak tanımlanabilir (Bulatovic, 2007). Köpürtücüler hidrofilik grubun suya, hidrofobik veya polar olmayan grubun hava fazına yöneleceği şekilde hava-su ara yüzeyinde yönlüdür (Khoshdast, 2011).

Flotasyon mekanizmasında köpürtücülerin aşağıda belirtilen üç ana işlevi vardır;

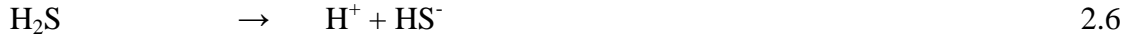
- Küçük kabarcıkların oluşumu,
- Kabarcıkların yükselme hızının azaltılması,
- Kararlı köpük oluşumu

Pül çözeltilerindeki özelliklerine ve davranışlarına göre köpürtücüler için farklı sınıflandırmalar vardır (Khoshdast, 2011). En temel köpürtücüler, artan moleküler ağırlıkla birlikte sudaki çözünürlüğü azalan pentanol ve heksanol gibi alifatik alkollerdir. Buna ek olarak endüstride yaygın olarak kullanılan metil izobütil karbinol (MIBC) köpürtücü grubudur. Üstelik; uzun zincirli aminler, sülfonatlar, sülfatlar, ve yağ asitleri toplayıcıyı destekleyen ve toplayıcı gibi davranan köpürtücü örnekleridir. Genellikle bu tip köpürtücüler sülfür olamayan cevherlerin flotasyonunda kullanılır (Drzymala, 2007).

Canlandırıcılar: Canlandırıcılar, toplayıcıların varlığında yüzdürmeyi desteklemek veya artırmak için kullanılır. Canlandırıcının toplayıcı ile etkileşim, flotasyonun düzgün bir şekilde yapılabilmesi için en önemli faktörlerden biridir. Canlandırıcı olarak genellikle hidrolize edici çok değerlikli metal iyonlarının katyonları kullanılır. Fe²⁺, Fe³⁺, Al²⁺, Pb²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ iyonları canlandırıcı olarak kullanılan iyonlara örnek olabilir. Bunun yanı sıra bazı anyonlar özellikle florür ve sülfid iyonları canlandırıcı olarak da kullanılmaktadır (Leja, 2004).

Serüzit ve simitsonit gibi oksitlenmiş kurşun ve çinko mineralleri galen ve sfalerit gibi sülfürlü minerallerden sülfühidril toplayıcılarla daha az yüzme kabiliyetine sahiptir. Bunun nedeni mineral kafesinde çözünen ağır metal iyonları tarafından çöktürme yoluyla toplayıcı kaybının bileşimi ve toplayıcının zayıf bir şekilde yapışmasıdır. Bu mineraller, sodyum sülfür veya sodyum hidrosülfür kullanılarak canlandırılır. Bu işlemde Sülfürleme

(sülfidizasyon) denir. Bazı durumlarda, oksitlenmiş minerallerin nispeten daha yüksek çözünürlüğü hidrofiliği nedeniyle büyük miktarda sülfürleştirici gerekli olacaktır. Sodyum sülfürün ayrışması aşağıda adım adım verilmiştir.



Sodyum sülfürün ayrışma denklemlerinde görülebileceği gibi, OH^- , S^{2-} , HS^- iyonlarını çözeltiliye bırakarak minerale reaksiyona girerek yüzeyini değiştirir. Sülfürleşme yardımı ile kükürt iyonları mineral kafesine geçer ve onlara nispeten daha az çözünür yüzeyler sağlar (Wills, 2016).

Bastırıcılar: Bastırıcılar, flotasyon seçiciliğini artırmak için belirli mineralleri hidrofilik hale getirmek için kullanılır. Böylece bu minerallerin daha az yüzme kabiliyeti olur (Wills, 2016). Seçicilik, yüzen mineral gruplarından bir veya birkaç grup mineralin bastırılmasıyla sağlanırken, bir grubun mineralin yüzdürülmesidir. Bastırıcılar inorganik, organik, tuz, baz, redoks ve kompleks reaktif maddelerdir. Bastırıcılar çalışma mekanizmalarına göre üç ana gruba ayrılır;

- Toplayıcıyı mineral yüzeyinden giderme
- Mineral yüzeylerinin kimyasal bileşiminin değiştirilmesi.
- Toplayıcının ayrışması (Drzymala, 2007).

Buna ek olarak birçok dağıtıcı, seçici bir flotasyon için çok iyi koşullar sağlar. Dağıtıcı olarak kullanılan en yaygın reaktif, parçacıklar arasında elektrostatik itme oluşturmak için yüksek negatif yük depolu sodyum silikattır. Anyonunun adsorbsiyonunun ve metal katyonlarının yüzeyden uzaklaştırılmasının bir kombinasyonu olarak gerçekleşir (Wills, 2016).

pH Ayarlayıcılar: pH düzenleyicilerin temel amacı, hücredeki hidrojen iyonu konsantrasyonunu değiştirerek pülpün iyonik bileşimini düzenlemektir. pH düzenleyiciler yardımı ile toplayıcıyla istenen mineral arasındaki etkileşim artarken, toplayıcı ve gang minerali arasındaki etkileşim azalır (Bulatovic, 2007).

Flotasyon işlemlerinin çoğu alkali ortamda stabil kalarak daha iyi performans gösteren farklı tip toplayıcıların avantajlarından yararlanılarak gerçekleşir. Ayrıca alkali ortam, flotasyon hücrelerinin ve boruların korozyonunu önler. Alkaliliği, kireç, sodyum karbonat (soda külü), sodyum hidroksit (kostik soda) ve amonyak gibi bazı pH düzenleyiciler kullanarak sağlanır. Bunun dışında, bazı flotasyon işlemlerinde bazı durumlarda asidik koşullar gerekebilir. Bu tip durumlarda, flotasyon için asidik ortam elde etmek için sülfürik veya sülfürlü asitler tercih edilecektir. Ayrıca yeterli asitliği elde etmek için CO₂ enjeksiyonu da tercih edilebilir (Wills, 2016).

2.6.2. Oksitli kurşun minerallerinin flotasyonu

Daha önce de belirtildiği gibi, kurşun metalin ana minerali galendir, ancak doğal kurşun sülfür cevheri yataklarının giderek azalması nedeniyle kurşun oksit mineralleri büyük önem kazanmıştır. Tipik bir kurşun oksit minerali olarak serüzit, endüstrinin gelecekteki talebini karşılamak için alternatif kurşun metal kaynağı olacaktır (Qicheng Feng, 2015). Bununla birlikte, oksit minerallerinin daha yüksek çözünürlüğü ve oksit yüzeylerinin aşırı hidrasyonu nedeniyle kurşun oksit minerallerini geleneksel flotasyon yöntemlerini kullanarak yüzdürmek sülfid mineralleri ile kıyaslandığında daha zordur (Fuerstenau ve diğ., 1986). Serüzit ve galenin çözünürlükleri sırasıyla 1.1×10^{-13} ve 8.3×10^{-29} dur. İlk olarak, çözeltildeki çözülmüş kurşun iyonları, daha büyük reaktif tüketimi ile sonuçlanan çözünmeyen tuzların (Pb-alkil ksantat) oluşumuna yol açan ksantat iyonları ile reaksiyona girer. Ksantat iyonları ile karbonat iyonları arasındaki reaksiyon sonucunda kurşun ksantat oluşur ve karbonat iyonları çözeltiliye salınır, bu nedenle serussit yüzeyinde önemli sayıda yüzey mineral tabakasını kaldıran bir yüzey adsorpsiyonu geliştirilemez (Popov ve Vucinic, 1992). Kurşun oksit mineralleri için teknik ve ekonomik olarak başarılı flotasyon zenginleştirme yöntemini geliştirmek için bilinen iki genel prosedür vardır.

1-Yağ asitlerinin toplayıcı olarak kullanılması (Rao, 2004)

2-Mineralin hidrofobikliğini artırmak için sülfidize edici maddenin kullanılması (Feng ve diğ., 2015).

Birinci yöntem, seçiciliği düşük olduğundan tercih edilmez ve uygulama olanakları çok sınırlıdır. Yağ asitlerinin kullanımı, düşük seçicilik ile sonuçlanan istenmeyen gang minerallerinin canlandırılmasına yol açacağından düşük seçiciliğe neden olacaktır (Rao,

2004). Oksit kurşun minerallerinin zenginleştirilmesi için en yaygın olarak kullanılan yöntem, sülfür mineralleri için oksit minerallerine benzer yüzey özellikleri sağlayan sülfürleştirme flotasyonudur ve bu nedenle oksit tipi mineraller, ksantat tipi toplayıcılar kullanılarak zenginleştirilecektir (Qicheng Feng, 2015). Buna ek olarak, çoğu zaman cevher, özellikle demir hidroksit mineralleri ve kil mineralleri içeriyorsa, şlam atma işlemi yardımıyla ön işleme tabi tutulur (Bulatovic, 2007).

Sülfürleştirme, oksit minerallerinin flotasyonunda en kritik ve hassas prosedürdür. Sülfürleştirme flotasyonunun performansını ve etkisini etkileyen üç kritik faktör vardır;

- Sülfürleştirici madde miktarı
- Sülfürleştirme adımlarının sayısı
- Sülfürleştiricinin koşullandırma süresi (Bulatovic, 2007)

En kritik faktör, sülfürleştirici maddenin kontrollü bir şekilde kullanılmasıdır. Bu bağlamda, fazla miktarda sülfürleştirici madde, oksit minerallerinin bastırılması ile sonuçlanırken, yetersiz miktarda sülfürleştirici madde, etkisiz sülfidizasyona neden olmakta ve bu nedenle oksit minerallerinin zayıf yüzebilirliği ile sonuçlanmaktadır (Qicheng Feng, 2015). Fazla miktarda sülfür ilavesi, oksit minerallerinin flotasyonu üzerinde çeşitli olumsuz etkilere neden olur. İlk olarak, sülfürleştiriciler indirgeyici kimyasallar olduklarından, kararlı metal ksantat oluşturmak için mineral yüzeylerin arayüzey potansiyelini gerekli değerin altına düşürürler. İkincisi, sülfür iyonları mineral yüzeylere tamamen adsorbe edilirse metal sülfür oluşumu metal ksantat oluşumundan daha kolay hale gelir. Ayrıca, sülfür metal ksantata göre daha az çözünür olduğundan, mineral yüzeyinde oluşan metal ksantat, sülfür iyonları ile yer değiştirecektir. Ayrıca, aşırı miktarda sülfür kullanımı, mineral yüzeylerde negatif yüklü ksantat iyonlarının adsorpsiyonunu önleyen güçlü negatif mineral yüzeylerle sonuçlanır (Feng ve diğ., 2015). Sülfürleştirme işleminin etkinliği hakkında son bir yorum olarak, özellikle karışık tip sülfid-oksit kurşun mineralleri için havalandırma önemli bir parametre olacaktır. Havalandırma kilitlenmesi durumunda mineralin yüzebilirliğinin hızla azaldığı ve bu da kurşun minerallerinin geri kazanımının düşük olmasına neden olduğu belirtilmiştir (Bulatovic, 2007). Oksit minerallerinin flotasyon başarısında bir diğer önemli faktör olarak, safsızlıkların türüne göre sülfürleştirme adımlarının sayısının söz konusu olacağı ve sülfürleştirici ilavelerindeki çeşitliliğin olumlu etkisi kanıtlanmıştır (Bulatovic, 2007).

Oksit kurşun minerallerinin flotasyonu için yaygın olarak kullanılan sülfürleştiriciler Na_2S ve NaHS 'dir. Na_2S ve NaHS 'nin kullanılmaması, gang mineral bileşimine ve anglesit veya serüzitten yararlanılıp yararlanılmadığına bağlıdır. Anglezit flotasyonunda NaHS daha çok tercih edilir (Bulatovic, 2007). Sodyum sülfür, oksit kurşun mineral yüzeylerini kurşun sülfid mineral yüzeylerine dönüştürmek için en yaygın olarak kullanılan sülfidize edici ajandır, böylece serussit, ksantat yüzdürme sırasında galen ile benzer davranma yeteneği kazanır (Qicheng ve diğ., 2015).

Flotasyon konsantrasyon çalışmasının metalurjik performansının doğrudan sülfürleştirme işlemiyle, temel olarak ilave edilen sülfür miktarıyla ilgili olduğu bir gerçektir. Aşırı ve eksik miktarda sülfür ilavesi durumunda metalurjik performanslar genellikle istenen derece ve verim değerlerinin altındadır. Daha ayrıntılı olarak, flotasyon pülpünde bulunan çözülmüş kurşun nedeniyle, sülfürler tüketilir ve düşük sülfür ilavesi durumunda kurşun sülfür olarak çöker. Benzer şekilde, aşırı miktarda sülfür ilavesi, esas olarak pülpün oksidasyon-redüksiyon potansiyelinin indirgeme koşullarına kayması nedeniyle kurşun minerallerinin bastırılmasına neden olmuştur (Herrera Urbina ve diğ., 1999). Serüzit minerallerinin sülfidizasyonunun temel teorisine dayanarak, sülfidize edici kimyasal, yani Na_2S ilavesinin etkisinin bir sonucu olarak serüzitin yüzeyinde kurşun sülfür, kurşun disülfid ve kurşun polisülfid türlerinin oluştuğu belirlendi. (Qicheng Fen, 2015). Serüzit ve sodyum sülfür arasındaki temel reaksiyon aşağıdaki gibi sunulabilir;



Ayrıca serüzit flotasyonu durumunda olduğu gibi anglesite yani kurşun sülfat flotasyonunun metalurjik derece ve geri kazanım değerleri açısından zorlayıcı olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle, flotasyon konsantrasyon çalışması sırasında anglesit'in sülfürlenmesi de önemli bir rol oynamıştır. Bu bağlamda, daha düşük sodyum sülfür ilaveleri durumunda kurşun sülfat aktive edilemezken, daha yüksek sodyum sülfür ilaveleri için ksantat iyonları sülfür iyonları ile ikame edilerek, hedeflenen kurşun varlıklarının bastırılmasına neden olur (Rashchi ve diğ., 2005).



Flotasyon konsantrasyon çalışması sırasında serüsitin zorlu davranışından yola çıkılarak, sülfürleştirmenin en önemli süreç olduğu belirtildi. Buna uygun olarak, sülfürleştirme performansı da flotasyon işinin metalurjik performansı için önemli bir rol

oynamıştır. Bu kapsamda daha önce yapılan çalışmalara dayanarak, sodyum klorür ilavesinin sülfürleştirme işleminin performansını ve etkinliğini daha da artıracığı belirtilmiştir. Kısaca, artan sülfürleştirme performansının ana mekanizması, serüzit yüzeylerinin artan uygunluğunun sülfid iyonlarının büyük adsorpsiyonuna yol açtığı sodyum klorür varlığında serüzit elektriksel çift katmanlarının sıkıştırılmasıydı (Liu ve diğ., 2019; Feng Q. ve diğ., 2016). Diğer bir deyişle, cevher dahil sodyum klorür ön işlem görmüş serüzit üzerinde yapılan zeta potansiyeli ölçümlerine göre, ön işlemin zeta potansiyelinde artışa neden olduğu ve böylece serüzit yüzeylerindeki aktif bölgelerin arttığı görülmüştür. Ayrıntılı olarak, serüzit flotasyonu sırasındaki ana zorluklardan birinin kurşun iyonlarının sulu fazda çözünmesi olduğu, bunun aksine çözülmüş kurşun iyonlarının sodyum klorür ön işleminin bir sonucu olarak sulu çözeltilerden mineral yüzeyine doğrudan göç eder ve böylece mineral yüzeylerinin hidrofobikliğinin artmasına yol açar (Feng Q ve diğ., 2015). Sodyum klorür ön işleminin tüm bu etkileri göz önüne alındığında, yukarıda bahsedilen işlemin serüstitin flotasyon geri kazanımını doğrudan önemli miktarlarda arttırdığı belirlendi. Bu kapsamda serüzit içeren cevherin sodyum klorür ile ön işleme ilişkin daha önce yapılan çalışmalara göre, serüstitin flotasyon geri kazanımının pH 9 civarındaki değerlerinde %50'den %70'e yükseldiği belirlenmiştir (Liu ve diğ., 2019). Bunun dışında, farklı miktarlarda sodyum klorür ile yapılan ön işlem sonucunda serüstitin flotasyon geri kazanımı %16.63 ile %10.51 arasında artmıştır (Feng Q. ve diğ., 2015).

Endüstriyel ölçekte oksit minerallerinin flotasyonu için kullanılan toplayıcı ksantat ile sınırlıdır, ditiyofosfatlar ve merkaptanlar, cevherdeki doğal olarak hidrofobik safsızlıkların kirlenmesinden kaynaklanan ve anyonik tip toplayıcı kullanımını uygulanamaz hale getiren ikincil toplayıcılar olarak kullanılır. Oksit kurşun mineral flotasyonunda toplayıcı olarak bağlayıcı kimyasal kullanımı denenmiş, laboratuvar ölçeğinde iyi geri kazanım ve tenör değerleri ile sonuçlanmasına rağmen, bu toplayıcılar endüstriyel ölçekli uygulamalarda uygun değildir (Bulatovic, 2007).

Serüstitin flotasyon performansını doğrudan etkileyen diğer önemli parametrelerden biri de pülpün pH değeridir. Bu kapsamda asidik pülp koşullarında alkali emsallerine göre daha yüksek flotasyon geri kazanımlarının elde edilebileceği belirlenmiştir (Feng Q. ve diğ., 2016; Rashchi ve diğ., 2005). pH etkisinin ana mekanizması, farklı pH değerlerine göre flotasyon pülpündeki sodyum sülfürün dağılımına dayanmaktadır. Temel olarak, HS⁻

varlıkları, daha yüksek pH değerleri durumunda, yani alkali koşullarda baskın türlerdir. Ayrıntılarda, aşırı miktarda sülfid iyonları, sülfürlenmiş serussit ve toplayıcı varlıklar arasındaki etkileşimi önler ve ayrıca ksantat toplayıcıların sülfürlenmiş serussit mineral yüzeyleri üzerinde adsorpsiyonunu engeller. Öte yandan, Plumbite olarak kararlı kurşun hidroksil türlerinin oluşması nedeniyle, 11'in üzerindeki pH değerlerinde serüzit varlıkları bastırıldı. Bu koşullarda, OH⁻ iyonları kurşun sülfür yüzeylerinden yönlendirilerek sülfidizasyon ve serüzit-toplayıcı etkileşimlerinin etkisi azaltılmıştır. Bu reaksiyon mekanizması temel olarak şu şekilde açıklanabilir (Feng Q. ve diğ., 2016);



Bahsedildiği gibi, oluşan kurşun hidroksil türleri genellikle hidrofilik olup, kurşun geri kazanımı açısından flotasyon konsantrasyonu performansını doğrudan azaltmıştır. Tüm bunlar göz önüne alındığında, sülfürleştirme işleminin ve ayrıca serussitin sülfürlü yüzeyinin asidik koşullarda daha kararlı olduğu, dolayısıyla hafif asidik veya asidik pülp koşullarında yapılan flotasyon konsantrasyon çalışmasının performansının daha yüksek olacağı belirlenmiştir (Feng Q ve diğ., 2016).

2.6.3. Hidrometalurjik yöntemler

Hidrometalurji, metalik cevherlerden metalik elementlerin veya diğer değerli minerallerin çıkarılması için kullanılan başlıca sulu bir yöntemdir (Free, 2013). Kısaca hidrometalurji terimi, su anlamına gelen “hidro” terimi ile metalik varlıkların üretimini ifade eden “metalurji” teriminden oluşmaktadır (Havlik, 2008).

İlk çağlarda, insanların malzemeleri eritmek ve değerli metalik içeriği çıkarmak için fırınları ve ateşi kullandıklarına inanılıyordu. Daha sonraları değerli metal elementler içeren cevherleri işlemek için kuru ve yüksek sıcaklık yöntemleri yerine su ve sulu çözeltileri kullanmaya başladılar. Günümüz hidrometalurji bağlamının tarihi, 19. yüzyılın sonlarına kadar uzanmaktadır. Hidrometalurji, temel olarak, sulu ve organik çözeltilerin yardımıyla meydana gelen kimyasal reaksiyonlar kullanılarak metallerin, metal tuzlarının veya diğer herhangi bir metal bileşiğinin üretilmesi olarak düşünülebilir. Hidrometalurjik

işlemler çoğu zaman birkaç kilopaskal ile 5000 kPa arasında değişen basınç altında ve 25°C ile 250°C arasında değişen sıcaklık aralığında gerçekleştirilir (Mukherjee ve Gupta, 1990).

2.6.3.1. Liç proseslerinin termodinamiği

Çözeltiye alınan maddenin yapısına bağlı olarak liç koşulları değişkenlik gösterebilir. Çeşitli oksidanlar (hidrojen peroksit, oksijen vb.) kullanılarak metaller, metal sülfürle ve alaşımlar çözünmeye uygun hale getirmek için oksitlenmelidir. Kompleks yapıdaki cevherden kazanılmak istenen metaller liç işlemi doğru şekilde yapılarak seçici olarak çözeltiye alınabilir. Bundan dolayı asidik veya bazik çözeltiler kullanılarak farklı oksidanların varlığında liç işlemi gerçekleştirilebilir (Gupta, 2002).

Liç çözeltilerinde çözeltilinin pH ve oksidasyon potansiyel değerleri metallerin sulu liç çözeltilerindeki davranışının kontrol eden temel parametrelerdir. Bu iki parametre termodinamiğe göre, çözeltideki çözünen maddenin konsantrasyon veya aktivitesiyle birlikte çözünme davranışını belirler. Oksidasyon potansiyeli sulu çözeltilerde metallerin ve ligandları çözünmesinin yöneten oksitlenme potansiyelini belirler (Gupta, 2002).

Termodinamik yöntemlerle sulu çözelti içindeki bir metalin, çözeltilinin pH değerine ve metalin çözelti içindeki oksidasyon potansiyeli grafiğe aktarılarak bu metalin sulu çözelti içinde kimyasal açıdan aktif mi veya pasif mi sonucu kesin olarak belirlenir. “Eh-pH Diyagramları” veya “Pourbaix Diyagramları” olarak bilinen bu grafikler ilk olarak Marcel Pourbaix tarafından ortaya konulmuştur. Pourbaix Diyagramlarını kullanarak termodinamik açıdan metal veya metal bileşiklerinin kararlı ve kararsız bölgelerini oksidasyon potansiyeli ve pH değerinin fonksiyonu olarak belirlerler. Hidrometalurjide bu diyagramların kullanımı, çözündürülmek istenen metal için uygun koşulların oluşturulmasına imkân oluşturması açısından oldukça önemlidir (Gupta, 2002).

Bu diyagramlar, olası kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak, her bir bileşenin kararlı halde olduğu bölgeler termodinamik yöntemlerle belirlenerek hazırlanır. Bölgeler arasındaki sınır çizgileri Nernst Denklemi yardımı ile belirlenir.

M_1^{n+}/M_2^{n+} ve iyon çifti için Nernst Denklemi aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{2 \cdot 3 \cdot R \cdot T}{n \cdot F} * \log \frac{M_1^{n+}}{M_2^{n+}} \quad 2.14$$

Burada; E metalin potansiyelini, M_1^{n+}/M_2^{n+} metal iyonlarının konsantrasyonlarını, R ideal gaz sabitini, T mutlak sıcaklığı, n iyon değerliğini ve F ise Faraday sabitini ifade etmektedir. Katı maddelerin aktivitesi 1 kabul edilir.

Standart koşullardaki Nernst denklemi ise aşağıdaki gibidir:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} * \log \frac{M_1^{n+}}{M_2^{n+}} \quad 2.15$$

Belirli iyon konsantrasyonları dikkate alındığında, her bir iyon çiftinin Nernst Denklemi, lineer bir eşitliğe sadeleştirilir. Ardından bu lineer eşitlikler aynı diyagram içinde gösterilir. Elde edilen çizgilere ait iyon çiftleri, çizgilerle ayrılan alanlardaki türleri tanımlar. Pourbaix diyagramları, sıcaklık, kimyasal hal ve sulu çözeltilerdeki metal konsantrasyonları bilindiğinde bilgisayar programları ile kolayca çizilebilir.

Zn-H₂O Sistemi: Metalik çinkoya ait Pourbaix diyagramı Şekil 2.5'de görülmektedir. Çinko su ile temas ettiğinde oluşması beklenen reaksiyonlar (2.16-2.20) aşağıdaki gibidir:

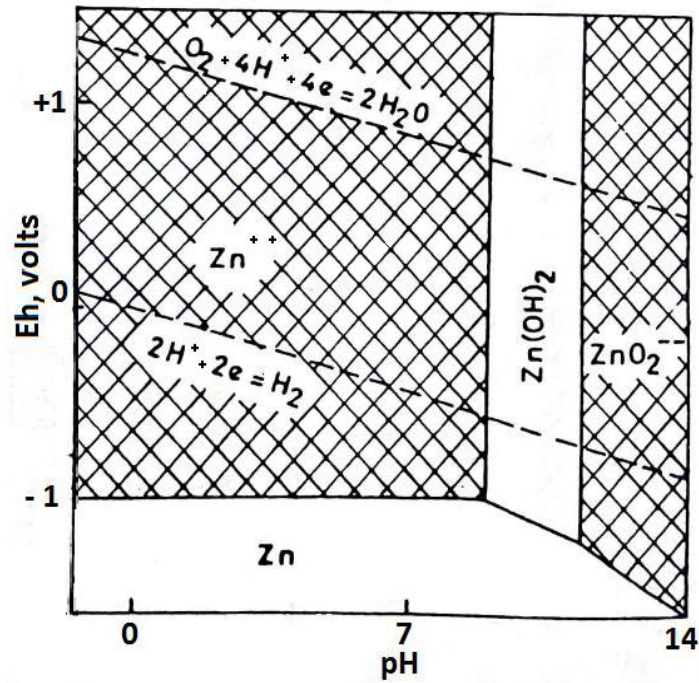


Reaksiyon (2.16), (2.17) ve (2.18) elektrokimyasal reaksiyonlar olup; ilaveten aşağıdaki kimyasal reaksiyonların da gerçekleşmesi mümkündür.



Reaksiyon (2.19) ve (2.20); sırasıyla hidroksit ve metal iyonu ile; hidroksit ve kompleks zinkat iyonu arasındaki eşitliği göstermektedir. Eşitlik (2.16) pH değerinden bağımsız olduğundan yatay düz bir çizgi ile temsil edilir. Eşitlik (2.17) ve (2.18) ise pH ve potansiyel değerine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğinden eğimli çizgilerle gösterilirler. Eşitlik (2.19) ve (2.20) ise sadece pH değerine bağlı olarak değiştiğinden düşey çizgilerle temsil edilirler. Çünkü potansiyel değeri ne olursa olsun eşitlikte bir değişim meydana gelmeyecektir.

Zn, Zn^{2+} , $Zn(OH)_2$ ve ZnO_2^{2-} fazlarına ait çeşitli bölgelerin görüldüğü diyagrama göre (Şekil 2.5); çinko, asidik ve kuvvetli bazik çözeltilerde çözünme eğilimindedir. Bu iki bölgenin arasında çinko hidroksit karardır. Düşük pH değerlerinde çinko; Zn^{2+} olarak çözeltilmeye geçerken yüksek baziklikteki çözeltilerde ZnO_2^{2-} iyonları oluşur. Diyagramda H_2 ve O_2 çıkışı çizgileri de görülmektedir. Metalik çinkonun çözünmesi için gereken potansiyel değeri, O_2 redüksiyonu ve H_2 çıkışı reaksiyonlarından daha negatiftir. Böylece çinko O_2 redüksiyonu ile anodik olarak ya da H_2 değişimi ile katodik reaksiyon vererek çözünebilir (Venkatachalam, 1998).



Şekil 2. 5 Zn-H₂O sisteminin Eh-pH diyagramı (25°C).

2.6.3.2. Liç proseslerinin kinetiği

Liç, heterojen bir işlemdir ve bu heterojen faz, sıvı bir çözücü reaktifi veya reaktifler karışımı ve bir katı karışımından oluşur. Liç işlemi sırasında katı maddedeki reaktanlar çözünür ve sıvı faza taşınır. Liç prosesi kinetik açıdan ele alınırsa, liç işlemine giren katının özelliklerine ve liç koşullarına bağlı olarak çoğunlukla heterojen faz reaksiyonlarının değerlendirilmesinde kinetik modeller kullanılmaktadır.

Liç işleminde katı-sıvı etkileşimindeki olaylar, reaksiyon kinetiği ve çeşitli parametreleri arasındaki ilişkilere dayanılarak kesin olarak belirlenebilmektedir (Wen, 1968).

Heterojen faz reaksiyonları çoğunlukla iki temel modelle açıklanmaktadır. Bu modeller yardımıyla liç proseslerinin değerlendirilmesi klasik bir işlem haline almıştır. Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül Modeli söz konusu modellerdir (Levenspiel, 1974). Katı-sıvı arasındaki heterojen faz reaksiyonu [2.21]'de gösterildiği gibidir.



Küçülen Çekirdek Modeli ve Küçülen Partikül modellerindeki reaksiyonun ilerleme derecesi ve tane boyutundaki değişimler reaksiyon süresince oluşmaktadır (Şekil 2.6).

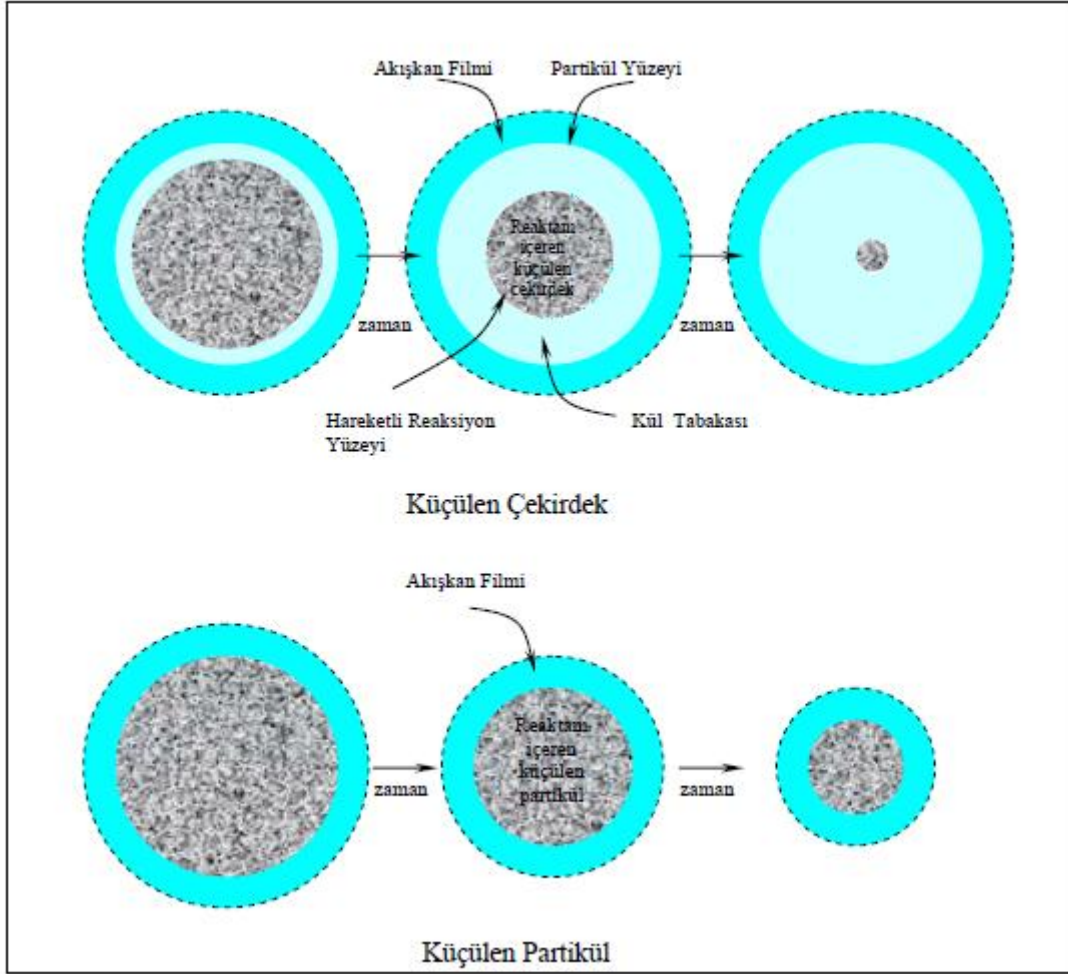
Şekil 2.6'da görüleceği gibi, çekirdeğin küçülen çekirdek modelinde zamanın geçişi ve kimyasal ile etkileşimin bir sonucu olarak, çekirdek küçülürken, katıda reaksiyona girmemiş veya reaksiyon ürünlerini içeren gözenekli bir tabaka büyümesi olur. Bu Küçülen Çekirdek Modelinde kimyasal reaksiyonun kontrol edilmesi durumunda kullanılan eşitlik,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} \quad 2.22$$

şeklinde gösterilmiştir. Bu eşitlikte, t , liç süresi, X ise dönüşüm kesrini ($0 \leq X \leq 1$) veya reaksiyonun ilerleme derecesini gösterir. τ ise dönüşümün gerçekleşmesi için gereken zamanı ifade edip Eşitlik (2.23)'deki gibi tarif edilmektedir:

$$\tau = \frac{\rho_B R_0}{b k_s C_{Ag}} \quad 2.23$$

Eşitlik (2.23)'de, ρ_B katı kimyasalın molar yoğunluğunu, R_0 tanenin başlangıçtaki çapını, b liç reaksiyonu gereği stokiometrik katsayısı (Eşitlik 2.21), k_s reaksiyon hız sabitini ve C_{Ag} , akışkan kimyasal ara yüzey konsantrasyonunu göstermektedir.



Şekil 2. 6 Küçülen çekirdek ve küçülen partikül modelleri (Levenspiel, 1974).

Küçülen çekirdek modelindeki difüzyon kontrollü durum için kullanılan eşitlik ise

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{1/3} + 2(1 - X) \quad 2.24$$

şekilindedir. Bu durumda τ 'nın değeri, (2.25)'deki eşitlikte olduğu gibi hesaplanmaktadır. Burada D_e , etkin difüzyon katsayısını ifade etmektedir.

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{6bD_e C_{Ag}} \quad 2.25$$

Şekil 2.6'da görüldüğü gibi küçülen partikül modelinde ise, reaksiyon zamanının ilerlemesiyle dönüşen reaktan kesrindeki bir artışla birlikte tane boyutunda sürekli küçülme meydana gelmektedir. Burada katı tanenin dış yüzeyinde oluşan akışkan filmi boyunca meydana gelecek difüzyon ve yüzey reaksiyonları kütle transferi direnç oluşturan iki

unsurdur. Bu iki kademededen hangisinin daha yavaş ilerlediği liç kinetiğinin belirlemektir. Bu modelde de reaksiyon kontrollü durum için aynı eşitlik geçerli olup, film difüzyonu için geçerli olan eşitlik (2.26)'daki gibi yazılabilmektedir. Burada da τ 'nın değeri ise Eşitlik 2.27 ile ifade edilir.

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X)^{2/3} \quad 2.26$$

$$\tau = \frac{\rho_B R_0^2}{2bDC_{Ag}} \quad 2.27$$

Diğer parametrelerden farklı olarak burada D film difüzyon katsayısını ifade etmektedir. Bu eşitlikleri daha basit hale getirmek için, eşitliklerde yer alan $1/\tau$ ifadeleri yerine, k ile temsil edilen görünür hız sabitleri kullanılmaktadır.

Sıcaklık ile görünür hız sabiti değerleri arasındaki ilişkiyi üstel olarak ifade etmek mümkündür. Reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde tarif eden eşitlik (2.28)'da verilen Arrhenius eşitliğidir.

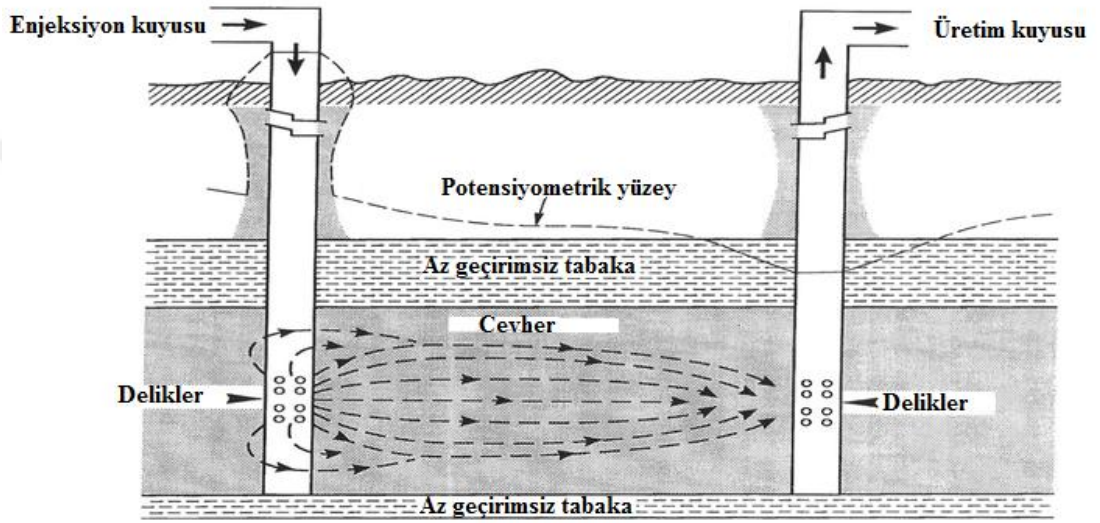
$$k = A * e^{\frac{-Ea}{RT}} \quad 2.28$$

Bu eşitlikte; k, görünür hız sabitini (dk^{-1}), A, frekans sabiti olarak da bilinen Arrhenius sabitini, Ea, aktivasyon enerjisini (kJ/mol), R ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K) ve T de sıcaklığı (K) göstermektedir. Herhangi bir modele ait görünür hız sabiti değerlerinin doğal logaritması alınarak $1/T$ 'ye karşı çizilmesinden elde edilen doğrunun eğimi $-Ea/R$ 'ye eşit olacağından, buradan liç prosesinin aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir.

2.6.3.3. Yerinde liç

Yerinde liç, yönteminin 15. yüzyılda Macaristan'da küçük ölçekte kullanıldığı kaydedilmiştir. Yerinde liç yöntemi, liç ve çözelti madenciliği gibi diğer isimlerle bilinir. Bu proses öncelikle cevher yatağına doğru sondaj deliklerinin açılmasıyla başlar. Açılan bu deliklerden çözelti cevher yatağına doğru basılır. Çözelti cevher yatağı içerisinde patlatma ile meydana getirilen veya cevher bünyesinde var olan çatlaklardan geçerek cevher ile teması sağlanır. Liç çözeltisinin biriktirilmesi için ya cevher gövdesinin altına drenaj tünelleri inşası ya da madeni çıkarılmış eski tünellerde biriktirilerek yeryüzüne pompalanır. Bu yöntemde; liç operasyonlarından önce veya sonra bilinmeyen tonaj ve içerik

değişkenleri ışığında prosesin verimliliğini değerlendirmek zordur. Ayrıca geleneksel madencilik süreçlerine göre daha az çevresel etkisi olması, düşük sermaye ve işletme maliyeti olması, geleneksel yöntemlerle işlenemeyen malzemelerden metallerin kazanılmasındaki ekonomik avantajı, uranyum ve bakır gibi çok düşük tenörlü yaklara uygulanabilirliği avantajı olmuştur. Dezavantajı ise yeraltı suyu, saha çalışmasının yetersizliği, kimyasal ve fiziksel özelliklere göre karmaşık teknoloji gerektirmesidir (Mukherjee ve Gupta, 1990). Şekil 2.7’de yerinde liç yönteminin uranyum cevheri için uygulaması gösterilmiştir (Borch ve diğ., 2012).



Şekil 2. 7 Uranyum yatağında uygulanan yerinde liç yöntemi (Borch ve diğ., 2012).

2.6.3.4. Yığın liç yöntemi

Cevherlerden bakırın geri kazanılması için kullanılan yöntemlerden en eskilerden biridir. İspanya’da bakırlı piritten bakırın geri kazanılmasında 1752 gibi erken bir tarihte kullanıldığı söylenir. Bu liç yönteminde, seyreltik H_2SO_4 püskürtülür ve aşağı doğru süzülürken oksijenli ortam metal sülfürlerin oksidasyonunu başlatır. Sonunda, çözelti, bazik demir tuzlarının çökmesi ve yeniden çözünmesi nedeniyle yaklaşık pH’2’de kendini tamponlayan asidik bir ferrik sülfat çözeltisi haline gelir. Düşük tenörlü kaynaklardan bakırın geri kazanılması, yığın liçinin tipik bir örneğidir. Çıkarılması gereken ancak başka bir yöntemle karlı bir şekilde işlenemeyen düşük tenörlü cevherlere uygulanır. Yığın liçi, cevheri madenden çıkarılması ve hem oksitleyici maddelerin hem de çözücünün

minerallerle daha etkili temasına izin verecek şekilde düzenlenmesiyle yerindenliçten farklıdır. Yıgın liçi için hafif eğimli bir zemin seçilir. Alan herhangi bir büyüme olmadan temizlenir ve daha sonra mümkün olduğunca için kil veya şlamla su geçirmez hale getirilir. Menfez yapımında drenaj ve havalandırma amacıyla iri cevher parçaları seçilir ve drenaj ortak bir noktaya yönlendirilir. Yıgın liçi, cevher ağırlıklı olarak sülfid içeren minerallerden oluşuyorsa ve herhangi bir hazırlık yapıyorsa (Dump leaching), oksitler içeren minerallerden oluşan ve herhangi bir hazırlık yapılmayan (heap leaching) süreçlerdir (Mukherjee & Gupta, 1990).

2.6.3.5. Tank (Vat) liçi

Çözünen ve sulu çözücü arasında yeterli teması sürdürmenin en verimli bir modudur. Tüm malzemelerin hareket halinde olduğu çoğu ters akım yönteminden farklı olarak, liç edilecek cevherin sabit kaldığı ters akım prensibini kullanır. Dikdörtgen bir liç teknesine koyulan cevher, sürekli bir akış veya parti bazında eklenebilen artan konsantrasyonda liç çözeltisi ile art arda işleme tabi tutulur. Böylece maksimum liç kuvveti önce cevherdeki minimum metal konsantrasyonu ile temas eder ve liç potansiyeli azaldıkça cevherlerdeki artan metal konsantrasyonu ile temas eder. Liç çözeltisi tankaalttan girer ve üstten taşarsa, sistem yukarı çekme olarak bilinir. Çözeltilinin bir dizi tanklardan sürekli olarak akması daha yaygındır. Çözelti yukarıdan veya aşağıdan giriyor, ancak alttan çıkıyorsa sistem aşağı çekiş olarak bilinir ve bu toplu yöntemler için yaygın olarak kullanılır. Önceden belirlenmiş bir doldurma ve ıslatma periyodu ve ardından tahliye tek bir döngüyü tamamlar. Bu süzölmüş çözelti daha sonra bir sonraki tanka geçer ve işlem tekrarlanır (Mukherjee & Gupta, 1990).

2.6.3.6. Karıştırma (Agitation) liçi

Karıştırma liçi, çok çeşitli mineral türleri için uygulanmakta ve 200 yılı aşkın bir süredir kullanılmaktadır (Marsden ve House, 2006). Bu yöntem genellikle karıştırma kaplar kullanılarak gerçekleştirilir ve malzemeler, enjekte edilen gaz veya dönen bir çark yardımıyla çözelti içinde dağıtılır. Malzeme çözünmesi parti bazında veya sürekli olarak sağlanır. Cevher-sıvı karışımı, maksimum ekstraksiyon oranını elde etmek için tek bir kaptan çözünmek yerine seri olarak kaptan kaba geçer. Karıştırmalı liç ve tank liçi türleri arasında iki önemli fark vardır. İlk fark, çalkalamalı liçte çözelti sürekli fazıdır. Ayrıca

çalkalamalı liç ile türbülanslı akış sağlanırken, süzme işleminde yaygın olarak laminer akış elde edilir. Bu iki yöntem arasındaki farklılıklardan dolayı elde edilen kütle transferinde önemli farklılıklar vardır. Çalkantılı koşullar altında daha yüksek kütle transferi elde edilir (Mukherjee ve Gupta, 1990).

Karıştırmalı liç işleminin liç performansını doğrudan etkileyen birkaç faktör vardır. İlk ve en önemli parametre malzemenin partikül boyutudur. Bu kapsamda partikül boyutu küçüldükçe liç performansı artmaktadır. Ayrıca, iri parçacıkları süspansiyonda tutmak zordur. Liç performansını etkileyen ikinci önemli parametre bulamaç yoğunluğudur. Kütle transferi, daha düşük bulamaç yoğunluklarında maksimum hızlara ulaşır. Ancak aynı zamanda, daha yüksek bulamaç yoğunluklarında malzemenin alıkonma süresi artar ve bu da malzemenin çözücü sıvı ile maruz kalma süresinin uzamasına neden olur. Liç performansını etkileyen diğer parametre ise bekletme süresidir. Optimum tutma süresinin belirlenmesi, mineral özelliğine bağlıdır ve yapılan test çalışmasına göre ayarlanmalıdır (Marsden ve House, 2006).

2.6.3.7. Liç kimyasalları

Ekonomik olarak uygulanabilir bir şekilde maksimum metal ekstraksiyon oranları ile sonuçlanan başarılı bir liç işlemi oluşturmak için reaktif seçimi kontrollü bir şekilde yapılmalıdır. Çeşitli liç reaktifleri vardır ve hedeflenen mineralin tipine ve operasyonun ekonomisine bağlı olarak seçim yapılmıştır. Ticari liç tesislerinin tasarımından önce liç reaktifinin temel gerekli özellikleri dikkate alınmalıdır. Süzme reaktifleri ekonomik ve teknik olarak mevcut olmalıdır ve rejenerasyon olasılığı avantajlı olacaktır. Ayrıca liç reaktifi gang varlıklarına herhangi bir afinite göstermeden hedeflenen metali çözebilme özelliğine sahip olmalıdır (Hoşten, 2019). Süzme reaktifleri kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır.

Çizelge 2.7'de yaygın olarak kullanılan liç reaktiflerinin sınıflandırmasının özetini sunar. Su, en temel çözücü olarak hedeflenen mineral suda çözünür ise veya ön işlemde geçirilip suda çözünür forma aktarılmışsa tercih edilir (Hoşten, 2019). Mineralin asitle liçi, ekonomik ve teknik kullanılabilirlik açısından en yaygın kullanılan yöntemdir. Ancak, asidik liç reaktifleri, yalnızca gang mineralleri asit tüketmiyorsa kullanılır (Mukherjee ve Gupta, 1990). Cevher materyalinde asit tüketen gang minerallerinin bulunması durumunda, alkalın liç reaktifleri tercih edilir. Alkali reaktifler asidik reaktiflere göre daha seçici ve

daha az koroziftir (Hoşten, 2019). Eğer liç işlemi sülfidik kaynaklar içeriyorsa tuzlar liç reaktifleri olarak kullanılır ve ayrıca tuzlar oksijen varlığında altın ve gümüş için kuvvetli çözücüler olacaklardır (Mukherjee ve Gupta, 1990).

Çizelge 2.7 Liç kimyasallarının sınıflandırılması (Mukherjee ve Gupta, 1990).

| Çözücü | Kimyasal | Hedeflenen Mineraller |
|-----------------------|---|--|
| Asitler | Sulandırılmış H_2SO_4 | Oksitli bakır, oksitli çinko |
| | Sulandırılmış H_2SO_4 + oksitleyici | Sülfürlü Cu, Ni, ve Zn, oksitli uranyum cevherleri |
| | Konsantre H_2SO_4 | Bakır sülfür konsantreler, laterit |
| | Nitrik asit | Sülfürlü Cu, Ni, ve Mo, konsantre uranyum, zirkonyum oksit |
| | Hidroklorik asit | İlmenit, nikel, kasiterit |
| | Hidroflorik asit | Kolunbit ve tantalit cevheri |
| Bazlar | Sodyum hidroksit | Boksit |
| | Sodyum karbonat | Uranyum oksit, şelit |
| | Amonyum hidroksit+hava | Nikel sülfür, bakır sülfür, indirgenmiş laterit |
| | Demir klorür/sülfat | Temel sülfürlü metal konsantreler |
| Sulu klorürler | Bakır klorür | Temel sülfürlü metal konsantreler |
| | Sodyumveya potasyum siyanür + Hava | Altın ve gümüş mineralleri |
| | Demir klorür+Hava | Nikel sülfür |
| Su | Sulu klorür, Hipoklorür asit,hipoklorit | Cu, Ni, Zn, Pb, Hg ve Mo ve İndirgenmiş lateritin sülfürlü konsantreleri |
| | Su | Sülfatlar ve kloritler, sodyum vanadat, olibdat, tungstat, stannat |

2.7. Solvent Ekstraksiyonu

"Çözücü ekstraksiyonu" terimi, birbiriyle temas halindeki iki karışmaz sıvı faz arasında bir çözünenin dağılımını ifade eder. Bu teknik, güçlü bir bilimsel temele dayanmaktadır. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi, burada bir kap, biri genellikle su, diğeri ise genellikle organik bir çözücü olmak üzere iki sıvı katmanı içerir. Bu örnek için, organik çözücü sudan daha hafiftir (düşük yoğunluklu), ancak bunun tersi de mümkündür (Cox ve Rydberg, 1992)

Çözücü ekstraksiyonu şu anda hidrometalurjideki en önemli ayırma işlemlerinden biridir ve Cu, Ni, Zn, Co, U, V, Zr, nadir toprak elementleri (REE) ve platin grubu metallerin işlenmesinde kullanılmaktadır (Flett, 2005). Bu teknoloji, belirli pH koşulları altında bir element karışımından bir elementi seçici olarak çıkarma, bir metalin saflaştırılmasını veya farklı metallerin birbirinden ayrılmasını sağlama yeteneğine sahiptir. Spesifik metaller için farklı seçiciliklere sahip farklı tipte özütleyiciler mevcuttur. Solvent ekstraksiyon prosesi, karşı akım akışı endüstriyel olarak daha sık kullanılmasına rağmen, eş-akım veya karşı-akım akışına sahip olabilir (Gupta ve Krishnamurthy, 2005).



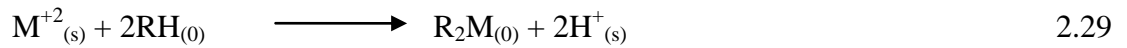
Şekil 2. 8 Laboratuar ölçekli deney görseli

1970'lerin başında Güney Afrika'da ticari solvent ekstraksiyonu ortaya çıktı ve bakır, uranyum ve platin grubu metallere uygulandı. Solvent ekstraksiyonu şu anda bu bölgede Güney Afrika'daki Harmony Gold Mine'da altın çıkarma, Zambiya'daki Copper Belt'te bakır çıkarma, Uganda'daki Kasese Cobalt'ta kobalt ekstraksiyonu, Zambiya'daki Chambishi Metals ve Demokratik Kongo Cumhuriyeti'ndeki Kolwezi Tailings için kullanılmaktadır. Solvent ekstraksiyonu ayrıca Botswana'daki Tati Nickel'de nikel üretmek ve Güney Afrika'daki Mintek'teki kullanılmış katalizörden nikel ve paladyumu geri kazanmak için kullanılır. Anglo'da Platinum Rustenburg's ve Impala Platinum's Base Metals rafinerilerinde, Cyanex 272 nikel ve kobalt ayırımı elde etmek için kullanılır (Cole ve diğ., 2006). Çözücü ekstraksiyonunun bir diğer önemli uygulaması, çoğu REE uygulaması hammadde olarak yüksek saflıkta nadir toprak elementleri gerektirdiğinden, saf üründen değer elde edilebilmesi için nadir toprak elementlerinin birbirinden ayrılmasıdır (Gupta ve Krishnamurthy, 2005).

2.7.1. Solvent ekstraksiyon prosesi hakkında temel kuramlar

Solvent ekstraksiyon, iki temel süreçten oluşur. Bu süreçlerden ilki, birbiri içerisinde çözünmeyen sulu ve organik fazlar birbirlerine temas etmesi için karıştırılarak sulu fazda bulunan metal iyonlarının organik faza geçerek burada kompleks oluşturması işlemidir. Bu adıma yükleme (extraction) adı verilir. İkinci süreç ise bunun tam tersi olan sıyırma (stripping) adıdır. Bu adımda ise çözünmeyen yüklü organik faz ile H^+ iyonları içeren sulu faz karıştırılarak organik fazdaki kompleks yapıda bulunan metal iyonu sulu fazda bulunan H^+ iyonuyla yer değiştirerek sulu faza geçer. Aşağıda bu süreci açıklayan solvent ekstraksiyon genel denklemi verilmiştir.

Yükleme



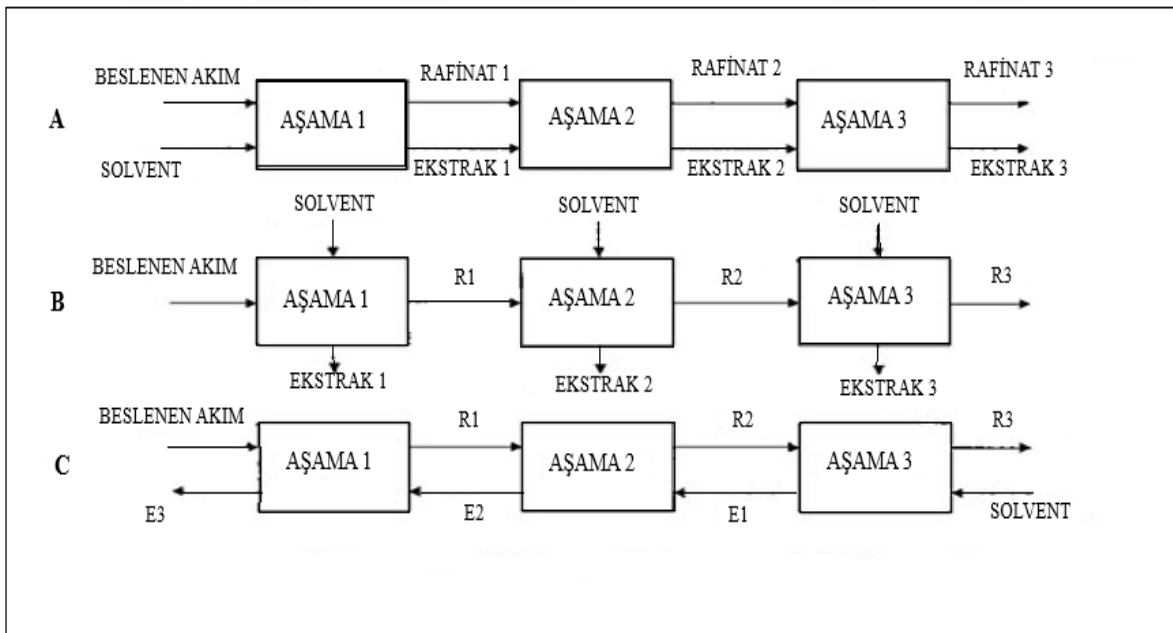
Sıyırma



Bazı endüstriyel uygulamalarda sulu fazda bulunan safsızlıkların organik faza geçmesinin önüne geçmek için yükleme süreci ile sıyırma süreci arasında organiğe yıkama (scrubbing) işlemi uygulanır. Yıkama işlemi uygulanan çözelti sistem içindeki bir geri

adıma beslenir (örn. Liç işlemi) (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

Endüstriyel uygulamalarda birden fazla adımda yapılan yükleme ve sıyırma işlemlerinin üç farklı akımda uygulaması vardır. Bunlar; eş yönlü, çapraz ve ters akımlar olarak adlandırılır. Eş yönlü akımda sulu ve organik faz aynı yönde ilerlerler. Bu akış sisteminin tek bir adımda yapılan işleme göre hiçbir avantajı yoktur. Bu akış sisteminde ilk aşamada fazlar dengeye gelir ve diğer aşamalarda konsantrasyonlarda bir değişim olmamaktadır. Çapraz akım modelinde ise rafinat taze bir solventle tekrar tekrar temas ettirilerek gerçekleştirilir. Bu uygulama laboratuvar ortamında ayırma hunisi ile gerçekleştirilir ve yükleme işlemi yüksek verimlidir. Endüstriyel açıdan bakıldığında birden fazla sıyrılmış düşük konsantrasyonlu son ürün oluşturması nedeniyle pek kullanılmaz. Yüklü solventlerin sıyırma öncesi birleştirilmesi gerektiği için, bu da hücre boyutunun büyümesine ve maliyetlerinin artmasına neden olur. Endüstriyel alanda kullanılan üçüncü yöntem olan ters akım yönteminde faz hacimleri sabit kalmakta, yükleme adımının konsantrasyon farkı maksimuma ulaşır. Şekil 2.9’da sırasıyla eş yönlü, çapraz ve ters akımlı yükleme ve sıyırma süreçlerinin şematik görünümü verilmiştir (Rydberg, 2004).



Şekil 2. 9 Solvent ekstraksiyon kademelerinin görüldüğü akım şekilleri (Rydberg, 2004).

2.7.2. Ekstraksiyon mekanizmaları

İyon değişim süreçlerinde olduğu gibi, SX mekanizması bir denge sürecidir. Esas olarak üç farklı türde ekstraksiyon mekanizması vardır: katyon-, anyon- ve solvasyon ekstraksiyonu. Ne tür bir mekanizmanın oluşabileceği, hangi tür ekstraktant kullanıldığına, çözüldüdeki kimyasal ortama ve ekstrakte edilen metal iyonunun özelliklerine bağlıdır (Sundell O., 2017).

2.7.2.1. Katyon ekstraksiyonu

Bu tip ekstraksiyonda katyonlar ekstrakte edilir ve mekanizma aşağıdaki reaksiyona göre denge pH'a bağlıdır.



Reaksiyona göre, ekstraksiyon, yüksek pH değerleri tarafından tercih edilirken, sıyırma genellikle güçlü bir asit ile gerçekleştirilir. Katyon ekstraksiyonu için tercih edilen ekstraktantlar, uzun karbon zincirli karboksilik asitler, farklı esterlenmiş fosforik asit türlerinin yanısıra D2EHPA ve ayrıca sırasıyla ticari olarak bilinen ekstraktantlar ki, bunlar LIX ve ACORGA gibi hidroksioksim bağlayıcılayıcı bileşiklerdir (Sundell O., 2017).

2.7.2.2. Anyon ekstraksiyonu

Anyon ekstraksiyonu ile ekstraksiyon ve sıyırma, bir klorür ortamında bir metal iyonunu ekstrakte etmek için bir üçüncül amin kullanılarak aşağıdaki reaksiyonla açıklanabilir. Ekstraksiyondan önce amin, uygun bir asit, genellikle hidroklorik asit ilave edilerek bir amin tuzuna dönüştürülür.



Katyon mekanizmasıyla karşılaştırıldığında, reaksiyon pH'a bağlı değildir, ancak anyon konsantrasyonuna güçlü bir şekilde bağlıdır. Yüksek anyon içeriği olmadan, negatif yüklü metal kompleksi oluşamaz. Bu nedenle, genellikle 6 M'lik bir klorür konsantrasyonu gereklidir. Amin daha sonra organik fazın su veya bir alkali ile sıyırılmasıyla protonsuzlaştırılacaktır (Sundell O., 2017).

Birincilden dördüncüye kadar olan aminler, yaygın ekstraksiyon çözücüleridir.

Ticari ürünlere örnekler: Primene JMT (birincil amin), Amberlite LA-1 (ikincil amin), Alamine 336 (üçüncül amin) ve Aliquat 336 (dörtlü amin) (Sundell O., 2017).

Tersiyer aminler, klorür ortamında kobaltı nikelden ayırmak için kullanılır. Anyon ekstraksiyonu, özellikle uranyum, vanadyum ve tungsten ekstraksiyonu için sülfat ortamında da yapılabilir (Sundell O., 2017). Kuaterner aminler söz konusu olduğunda, bunlar analitik amaçlar için siyanür çözeltilerinden altının ekstraksiyonu için yaygındır (Sundell O., 2017).

2.7.2.3. Solvasyon ekstraksiyonu (Nötral ekstraksiyon)

Solvasyon ekstraksiyonunun mekanizması, yüksüz metal iyon komplekslerinin ekstrakte edilmesi dışında anyon ekstraksiyonuna benzer (Sundell O., 2017). Anyon mekanizması gibi, ekstraksiyon da yüksek bir anyon konsantrasyonu gerektirirken sıyırma, sulu bir çözelti veya bir alkali ile yapılabilir. Solvasyon ekstraksiyonu için bir örnek, TBP'nin bir klorür ortamında demir ekstrakte etmek için kullanıldığı aşağıdaki reaksiyon ile gösterilmektedir.



Solvasyon ekstraksiyonunda kullanılan birkaç yaygın ekstraktantlar, TBP, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$ ve TOPO, $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{P}=\text{O}$ gibi çeşitli esterlenmiş fosforik asit bileşikleri ve ayrıca MIBK, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ gibi ketonlardır (Sundell O., 2017).

TBP, uranyumun nitrat ortamında ekstrakte edildiği nükleer yeniden işleme için yaygın olarak uygulanır. MIBK, niyobyum, zirkonyum ve hafniyum gibi metallerin ekstraksiyonu için sülfat ortamında kullanılır. Bununla birlikte, düşük yanıcılık sıcaklığı ve uçuculuğu nedeniyle MIBK'nın kullanımı sınırlıdır (Sundell O., 2017).

2.7.3. Teknik parametreler

Ekstraksiyon katsayısı (E): Çözeltide bulunan çözülmüş metal iyonlarının bir solvent tarafından ne oranda ekstrakte edilebileceğini gösteren bir katsayıdır. Bu katsayının herhangi bir birimi yoktur ancak sabit bir değeri bulunur. Bu katsayı, O/A oranı, çözelti pH'ı, sıcaklık, ekstraktant konsantrasyonu, metalin bulunduğu ister organik ister sulu fazda kompleks oluşturabilme kabiliyeti, sulu fazda bulunan metal konsantrasyonu gibi birçok koşula bağlıdır. Bundan dolayı E'nin kendi başına bir anlam ifade etmemektedir. Yalnızca

koşullar birbirine çok yakın olduğu zaman sistemleri birbirleriyle kıyaslamak için kullanılması doğrudur. Tüm bu sınırlamalara rağmen E ve log E solvent ekstraksiyon çalışmalarında en çok kullanılan parametredir (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

$$\text{Ekstraksiyon Katsayısı}(E) = \frac{\text{Organik fazdaki metal konsantrasyonu}}{\text{Sulu fazdaki metal konsantrasyonu}} \quad 2.34$$

Sulu bir çözelti içinde bulunan iki farklı metalin birbirinden solvent ekstraksiyon yöntemi ile ayrılabilirliğini görmek için ayrılma faktörüne bakılır. Aynı koşullar altında yapılan solvent ekstraksiyon katsayılarının birbirine oranı ayrılma faktörü olarak tanımlanır. Ve bu faktörün 1'den büyük olması durumunda bu iki metalin solvent ekstraksiyon ile birbirinden ayrılması mümkün olmaktadır (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

$$\text{Ayrılma Faktörü} = \frac{E_A}{E_B} \quad 2.35$$

Ekstraktant konsantrasyonu: Ekstraksiyon katsayısını etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Tüm koşulların sabit olduğu bir çözeltideki metal iyon konsantrasyonu sabit iken ekstraktant konsantrasyonunun artması E'yi artırır. Ekstraktant konsantrasyonu artarken pH'ın bir fonksiyonu olan metal dağılım eğrisi düşük pH değerlerine kayar. Bu fonksiyon eşitliği 2.36'da gösterilmektedir.

$$-\log[H^+] = pH = \frac{1}{n \log E} - \frac{1}{n \log KE} - \log[HA] \quad 2.36$$

Ekstraksiyon katsayısı ile ekstraksiyon konsantrasyonu arasında lineer bir ilişki vardır. Organiğe yüklenmiş metal moleküllerin sayısını gösteren “n” değerinin bu lineer eğrinin eğimi olmasıyla açıklanmaktadır. Ekstraksiyon katsayısı ve ekstraksiyon konsantrasyonu arasındaki bu lineer ilişki aşağıdaki eşitliklerle açıklanmakta ve ekstraktant konsantrasyonunun artması ile birlikte yüklenen iyon miktarının arttığını göstermektedir.



$$KE = \frac{[M.nA].[H^+]^n}{[M^{n+}].[HA]^n} \quad 2.38$$

$$KE = \frac{E}{[HA]^n} \quad 2.39$$

$$E = KE[HA]^n \quad 2.40$$

Logaritmaları alındığında E ile ekstraktant konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi gösteren eğri ve bunun numaralı reaksiyonda görülen "n" eğimini veren doğrunun denklemi çıkmaktadır (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

$$\log E = n \log[HA] + \text{sabit} \quad 2.41$$

Çözelti pH'ı: Çalışmalarda denge pH'ı olarak ifade edilen çözelti pH'ı solvent ekstraksiyon sistemlerinde ekstraksiyonu etkileyen en önemli parametrelerden biridir. Asidik ve şelat tip organiklerde yükleme reaksiyonu sırasında organik ekstraktant bir hidrojen iyonunu serbest bıraktığı yukarıda 2.37'deki reaksiyonda da görülmektedir. Hidrojen atomunun serbest kalmasından dolayı ise çözelti pH'ının düşmesine neden olacak reaksiyon sola doğru kayacaktır. Reaksiyonun sola kayması ise metal yüklemesinin durduğu anlamına gelir. Bu reaksiyonun dengeye geldiği pH değerine denge pH'ı adı verilir. Serbest kalan hidrojen atomu çözeltinin pH'ının düşmesine ve reaksiyonun sola doğru kaymasına yol açmaktadır. Reaksiyonun sola yönelmesi metal yüklenmesinin durması demektir. Bu reaksiyonun dengeye geldiği pH değerine denge pH'ı adı verilir. Bir ekstraksiyon işleminde denge pH'ının yüksek olması demek kullanılan organik daha az olması demektir. Bu da düşük organik konsantrasyonlarında çalışmayı mümkün kılmaktadır. Bir ekstraksiyon sisteminde denge pH'ı ne kadar yüksekse metalin ekstrakte edilmesi için gereken organik miktarı o kadar az olur, bu nedenle daha düşük organik konsantrasyonlarında çalışmak mümkündür. Organik konsantrasyonun ve diğer tüm şartların sabit olduğu koşullarda denge pH'ın artmasıyla birlikte E artacaktır (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

Sulu faz kompozisyonu: solvent ekstraksiyonun etkilendiği bir başka parametredir. Metal ekstraksiyonunu olumsuz etkileyen neden sıvı fazda bulunan anyonik bileşenlerdir. Bu sıvı fazda bulunan metal kompleksin kararlılığı organik-metal kompleksin kararlılığından fazla ise metal sulu fazdan organik faza geçerek ekstrakte olamayacaktır.

Bir başka açıdan bakıldığında metallerin sulu fazda oluşturdukları kompleks bazı durumlarda metal ayrımı için avantaj oluşturabilir. Mesala zirkonyum ve hafniyumun bulunduğu bir çözeltiliye sulu fazda zirkonyumla kompleks yapan amonyum tiyosiyanat eklenerek, zirkonyum sulu fazda kompleks oluşturarak kalırken hafniyum organikle ekstrakte edilebilir (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

Metal iyon konsantrasyonu: Ekstraksiyon katsayısını ve solvent ekstraksiyonu etkileyen önemli parametrelerden biridir.

$$(HA)_F = (HA_T)_T - (M.Na) \quad 2.42$$

Eşitlik 2.42'deki reaksiyonda görüldüğü üzere toplam organik konsantrasyonu $(HA)_T$ sabit iken, metal konsantrasyonunu artması serbest organik konsantrasyonunun $(HA)_F$ artması anlamına gelmektedir. Bir solvent ekstraksiyon işleminde sulu fazda bulunan metal iyon konsantrasyonunun artması sonucunda M.nA ile ifade edilen organik faza geçen metal iyon konsantrasyonu da artar. Bunun sonucu olarak serbest organik konsantrasyonu $(HA)_F$ ile ekstraksiyon katsayısı (E) azalır (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

Solvent yükleme kapasitesi: yükleme kapasitesi solventte bulunan organik konsantrasyonuna bağlı olup bu konsantrasyon ne büyükse yüklemede o kadar iyi yapılmaktadır.

Yükleme işlemlerinden önce bazı solventler çeşitli ön işleme ihtiyaç duyarlar. Bu yapılan ön işlemlerin üç ana nedeni vardır; i) organik içinde bulunan çözünmüş safsızlıkların, asitler veya bazların giderilmesi, ii) ekstraktın yükleme safhası için olması gereken forma dönüştürülmesi, iii) ekstraksiyon safhasında olması gereken denge pH'nın sağlanması için ekstraktın tuzunun oluşturulması (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

Solvent ekstraksiyonun ilk aşaması olan yükleme adımı için etkili olan parametreler yukarıda açıklanmıştır. Bu sürecin diğer adımı olan sıyırma süreci içinde önemli parametreler bulunmaktadır. Bu parametrelerin en önemlisi sıyırma çözeltisinin asit konsantrasyonu olarak söylenebilir. Sıyırma adımı yükleme adımının tamamen tersidir. Eşitlik 2.31'deki verilen reaksiyonda da görüldüğü üzere reaksiyonun sola kayması metal iyonlarının yüklü organikten tekrar sulu faza geçebilmeleri için ortama hidrojen (H^+) gerekmektedir. Bir metalin organiğe yüklendiği asidik ortam ne kadar yüksekse, bu metalin yüklü bulunduğu solventten sıyırılması içinde o kadar yüksek asit konsantrasyonu gerektirmektedir. Yükleme sonrası metallerin organikle oluşturduğu kararlı metal komplekslerin oluşması durumunda ise yüksek asit konsantrasyonlarında bile sıyırma işlemi başarısız olmasına neden olabilir (Ashbrook ve Ritcey, 1984).

2.7.4. Organik ekstraktant çeşitleri

Günümüzde hidrometalurjik uygulamalarda ekstraktant olarak kullanılmak üzere sunulmuş organiklerin sayısı kırkı aşmıştır. Bu organiklerin birçoğu bugün aktif olarak proseslerde her gün kullanılmaktadır. Bu organik ekstraktantların tiplerini ve kullanım alanları açıklayan Çizelge 2.6'da verilmiştir (Flett, 2005).

Bir solvent ekstraksiyon prosesinde kullanılacak organik ekstraktantın ticari olarak kullanılabilir olması için bazı temel özellikler aranmaktadır. Bu özellikleri maddeler halinde sıralarsak ticari olarak iyi bir ekstraktantın ;

- Metal yükleme kapasitelerinin yüksek olması
- Maliyetinin düşük olması
- Sulu fazda çözünmemesi veya çözünürlüğünün düşük olması
- Dayanıklılığının yüksek olması (uzun süre bozulmadan processte kullanılabilir kapasitede olması)
- Sulu faz ile kararlı kompleksler oluşturmaması
- Seyreltici veya düzenleyicilerle karışma özelliklerinin iyi olması
- Kolayca sıyırılma özelliğine sahip olması
- İyi bir ekstraksiyon ve sıyırma kinetiğine sahip olması
- Yanıcı, zehirleyici uçucu ve toksik olmaması
- Alifatik ve aromatik seyrelticilerde çözünürlüğünün yüksek olması
- İyi ekstraksiyon kineğine sahip olması beklenir.

Çizelge 2.8 Ticari organik ekstraktantlar (Flett, 2005).

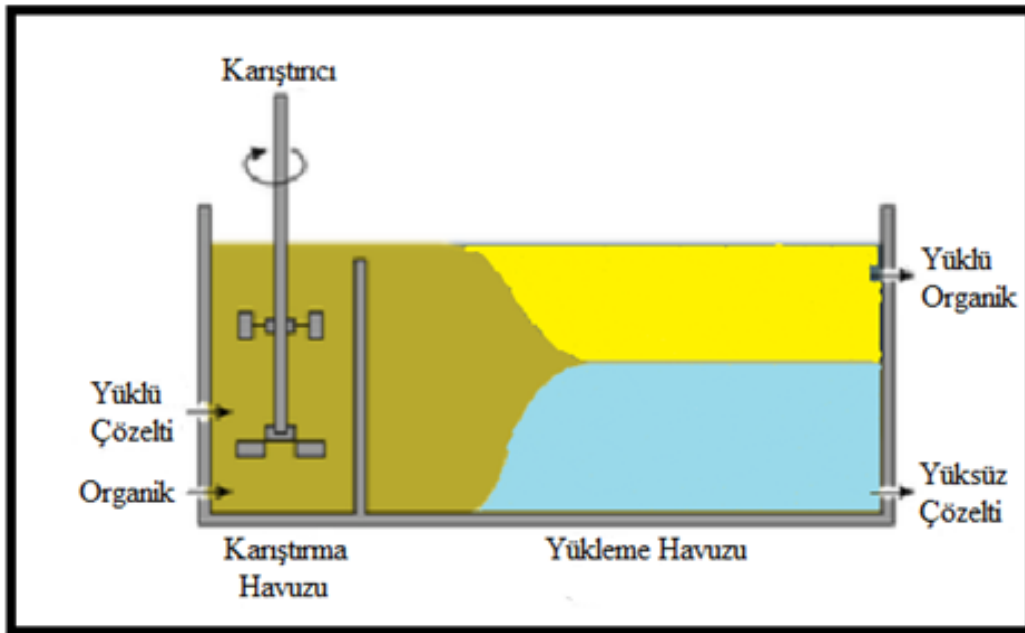
| Sınıfı | Tipi | Örnek | Kullanım Alanları |
|-----------------------------------|--|---|--|
| Asit Ekstraktantlar | Karboksilik asitler | Naftenik asitler, Versatik Asitler | Cu/Ni ayrımı, Ni ekstraksiyonu, Y kazanımı |
| | Alkil fosforik asitler | Dialkil fosforik asitler, sülfür türevleri | U kazanımı, NTE ekstraksiyonu, Co/Ni ayrımı |
| | Alkil fosfonik asitler | 2-etilekzil fosfonik asit, 2-etilhekzil ester, sülfür türevleri | Co/Ni ayrımı, NTE ayrımı |
| | Alkil fosfonik asitler | Dialkil fosfonik asit, sülfür türevleri | Co/Ni ayrımı, Zn ve Fe kazanımı, NTE ayrımı |
| | Aril sülfonik asitler | Dinonyl naftalin sülfonik asit | Magnezyum ekstraksiyonu |
| Asidik Şelatlayıcı Ekstraktantlar | Hidroksioksimler | Alfa alkaril hidroksioksim, beta alkaril hidroksioksim | Bakır ve nikel ekstraksiyonu |
| | Beta diketonlar | LIX 54 | Amonyaklı çözeltilerden Cu ekstraksiyonu |
| | Hidroksiamik asitler | LIX 1104 | Fe, As, Bi, Sb ekstraksiyonu |
| Bazık Ekstraktantlar | Birincil aminler | Primene JMT, Primene SIR | Bilinen ticari uygulaması yok |
| | İkincil aminler | LA-1, LA-2 | Uranyum, vanadyum ve tungsten ekstraksiyonu |
| | Üçüncül aminler | Alamine 336, diğer Alamine çeşitleri | U, V, W ve klorürlü ortamda Co ekstraksiyonu |
| | Dördüncül aminler | Aliquat 336 | U, V, W ve klorürlü ortamda Co ekstraksiyonu |
| | Trialkil guanidin | LIX 79 | Siyanürlü ortamda altın ekstraksiyonu |
| Şelatlayıcı Noniyonik | Fosforik, fosfonik, fosfonik asitlerin esterleri | TBP, DBBP, CYANEX 921, CYANEX 923, CYANEX 471X | Fe ekstraksiyonu, Zn/Hf ayrımı, Nb/Ta ayrımı, NTE ayrımı, Au ekstraksiyonu |

Literatürde organik ekstraktantları birçok farklı şekilde kategorize ve edilmiş ve bunların da birçok alt başlıkta detaylandırılmış olduğunu görebiliriz. Genel olarak organik ekstraktantları üç ana başlıkta toplayabiliriz. Bunlar bileşik oluşumuyla ekstrakte edenler, iyon asosiyasyonu (birleşimi) ile ekstrakte edenler ve çözünme mekanizmasıyla ekstrakte edenlerdir.

2.7.5. Uygulamada kullanılan makineler

2.7.5.1. 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. Mikser setler şematik gösterimi Şekil 2.10'da verilmistir (Canbazoglu ve diğ., 2008).

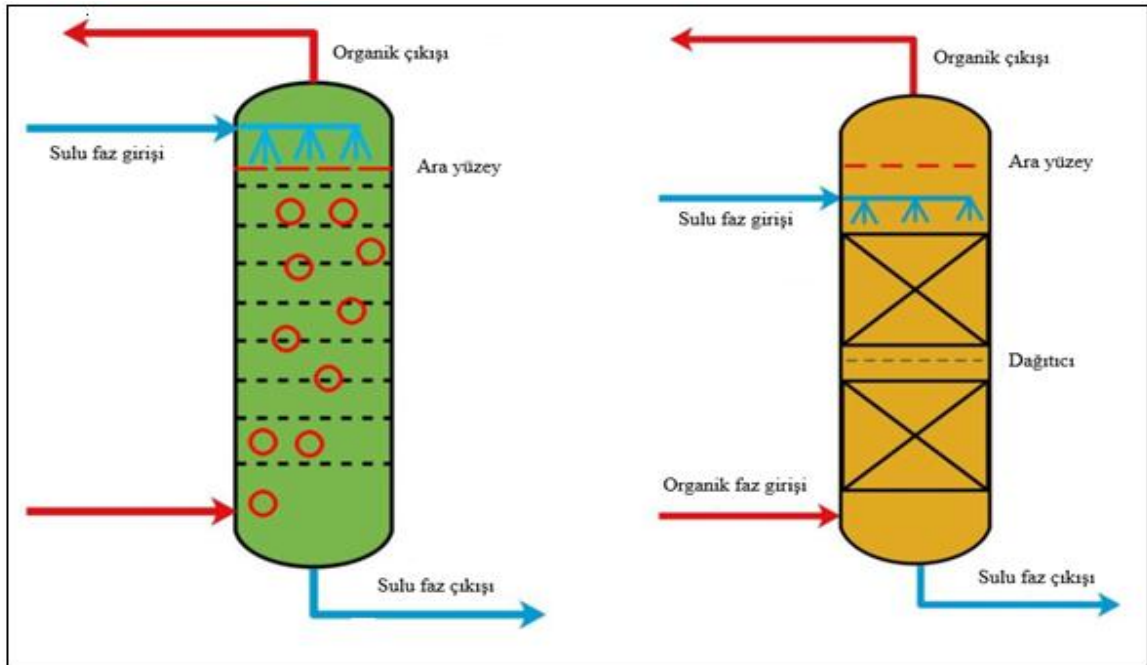


Şekil 2. 10 Mikser setler (Canbazoglu ve diğ., 2008).

2.7.5.2. Kolonlar

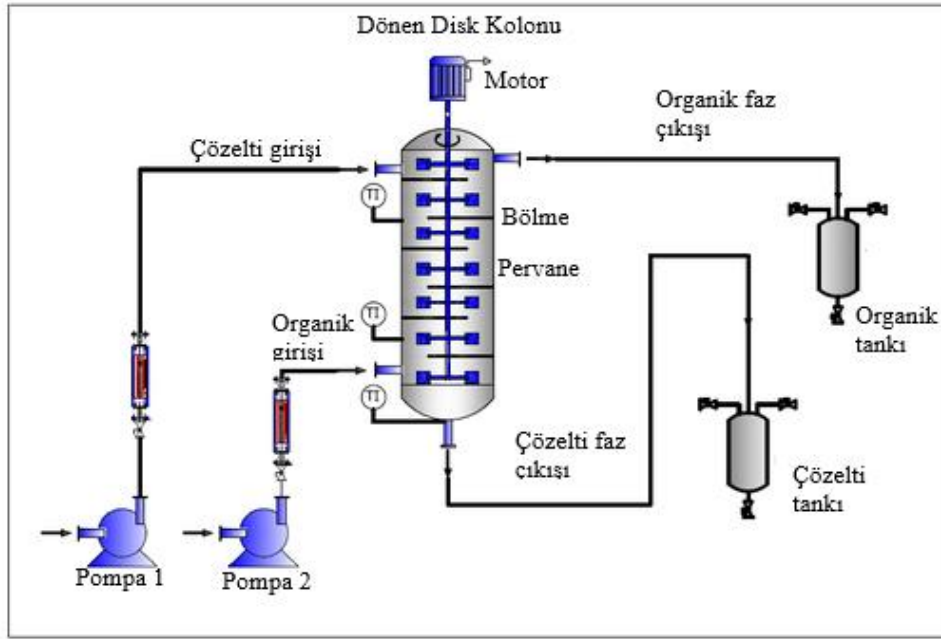
Sıkıştırılmış Kolon: Basit bir tasarıma sahiptir. Dik bir kuleden ve seramik veya plastik yüzüklerden sıkıştırılarak yapılan kolondur. Sulu ve organik faz içerde birbirine temas eder. Organik faz alttan, sulu faz üstten beslenir. Organik faz yukarı çıkarken sulu fazla temas eder ve metal transferi gerçekleşir (Canbazoğlu ve diğ., 2008).

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 2.11).



Şekil 2. 11 Kolonlar (Canbazoğlu ve diğ., 2008)

Dönen Disk Kolon: Dik bir kuleden ve içinde organikle sıvı faz arasındaki teması arttırmak için kullanılan bir rotordan oluşur (Şekil 2.12).

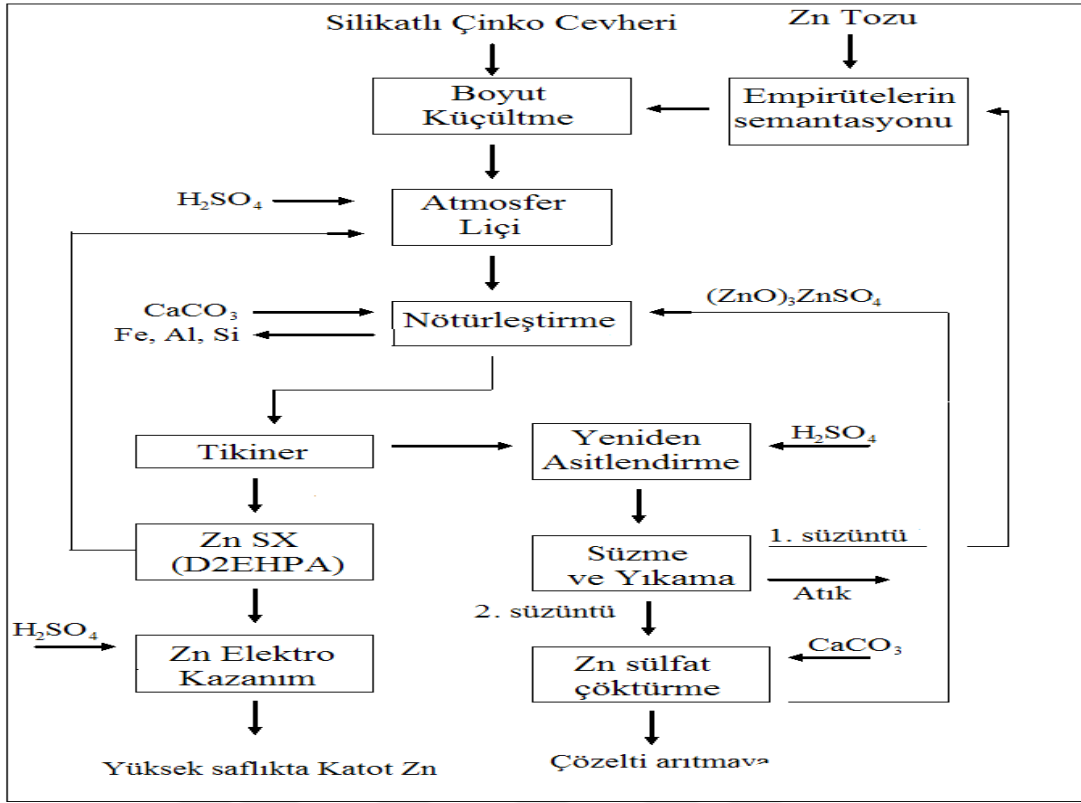


Şekil 2. 12 Dönen disk kolonu (Habashi F., 1993)

2.7.6. Endüstriyel uygulamalar

2.7.6.1. Scorpion'da silikatlı cevherlerde çinko Üretimi

Oksitli, silikatlı ve karbonatlı çinko cevherlerinden SX ile çinko üretimi ilk defa, bir Amerikan-İngiliz şirketi tarafından 2003 yılında Namibya'nın güneyinde Rosh Pinah yakınlarında Skorpion Çinko Rafinerisinde gerçekleştirilmiştir. Prosesin akım şeması Şekil 7'de verilmiştir. Liç çözeltilerinden demir, alüminyum ve silika çöktürme yöntemiyle uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra, çözeltiden çinko D2EHPA ile yüklenmekte ve sıyırma işleminden sonra elektro kazanmaya verilmektedir. Beslenen cevherde çinko tenörü %10.60 Zn olup liç çözeltisinde çinko 30 g/L ye ulaşmaktadır. %40'lık D2EHPA kullanılarak çözeltiden çinko yüklenmekte ve daha sonra 180 g/L asit çözeltisiyle sıyırma işlemi ile 90 g/L'lik elektroliz çözeltisi elde edilmektedir. Tesiste çinko ekstraksiyonu Zincex veya bu prosesin geliştirilmiş şekli olan MZP prosesi ile yapılmaktadır. Bu prosesler Tecnicas Reunidas adlı bir şirket tarafından geliştirilmiştir (Canbazoğlu ve diğ., 2008).

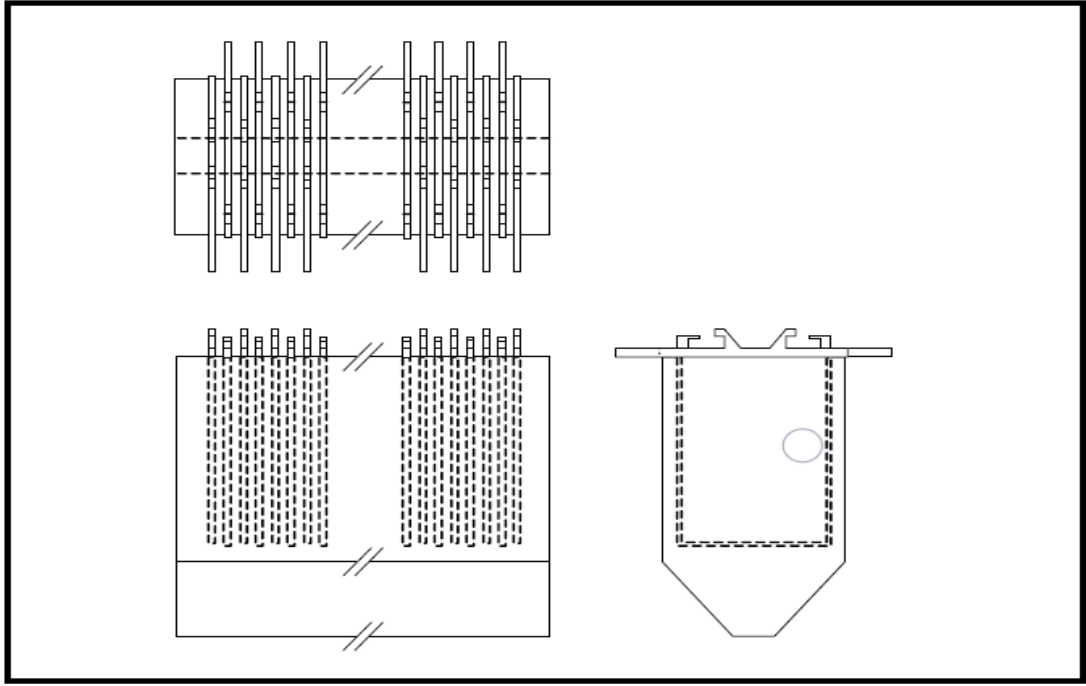


Şekil 2. 13 Skorpion’da silikatlı cevherlerden çinko üretimi akım şeması (Canbazoğlu ve diğ., 2008)

2.8. Çinko Elektro-Kazanımı

Çinko Elektrokazanım Hücreleri: Bir çinko elektroliz hücresi uzun dar bir tank, alüminyum katotlar, kurşun-gümüş anotlar ve bir uçtan giren ve diğer taraftan taşan elektrolitten oluşur. Tank, elektrotlardan birkaç santimetre daha geniştir ve elektrotların yüksekliğinin yaklaşık yarısı kadar bir derinliğe sahiptir. Hücrenin uzunluğu, içine kaç elektrot yerleştirilebileceğini belirler. Bir hücrenin genel bir diyagramı Şekil 2.13’te sunulmaktadır. Tankın kendisi, betona sülfürik asit saldırısını önlemek için bir astar ile betondan yapılır. Yine de, hücre havuzlarında sülfürik asit buharı yaygınlığı ve hücrelerin yanına kaçınılmaz olarak asit dökülmesi, betonun hızla bozulmasına neden olur ve çelik takviyeleri ortaya çıkarabilir. Son zamanlarda betonlar, aside dayanıklı beton ile değiştirilmektedir. Modern hücreler, daha büyük ve daha fazla sayıda elektrot ile daha uzun hücrelere sahip olma eğilimindedir (Moats ve diğ., 2010). Sökülmesi veya temizlenmesi için elektrotları toplayan hücre havuzları vinci tasarlanırken, taşınması

gereken kütleleri kaldırabileceğinden emin olmak için dikkat edilmelidir.



Şekil 2.14 Boyutlandırılmamış bir elektrokazanım hücresi diyagramı (Mahon M.J., 2016).

Elektrotlar, hücrenin uzun kenarında çalışan alüminyum baralar üzerine hücelere yerleştirilir. Yüksek asit konsantrasyonuna sahip olduklarından, bakırı korozyona uğratarak, elektrik bağlantılarını bozarak ve katot ürününü kirleterek elektrolite bakır kattığı için çinko hücre havuzlarında bakır baralardan kaçınılır. Elektrotlar genellikle merkezden merkeze 4,5 cm uzaklıktadır. Elektrotlar arasındaki daha kısa mesafeler çözelti direncinden kaynaklanan elektriksel potansiyel kaybını azaltır, ancak hücrede elektriksel kısa devre riski oluşturabilir. Bara tipik olarak elektrot ile fiziksel bağlantısını iyileştirmek ve barada ısı birikimini azaltmak için akımın akması için daha fazla yüzey alanı sağlamak üzere kesilir. Bir hücreden gelen katotlar ve bir sonraki hücreden gelen anotlar aynı baraya oturur. Elektrodun karşı ucu yalıtılmış bir temas üzerine oturur ve elektrodun aktif kısmı hücre elektrolitinde asılıdır. Bu modelde, hücreler, doğru akım doğrultucu tarafından sağlanan potansiyele sahip büyük bir seri devre oluşturur. Serideki hücre sayısı, redresörün güç kapasitesi ile sınırlıdır. Tipik olarak, yaklaşık 0,05 V olduğu tahmin edilen zayıf bara bağlantılarından dolayı potansiyel kayıp vardır, ancak bu hücre evleri arasında değişir ve 3,4 V'lik tipik hücre çalışma potansiyeli ile karşılaştırıldığında genellikle küçüktür.

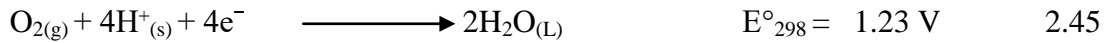
Anot çamuru oluşturan $PbSO_4$ veya MnO_2 gibi çöktürülmüş katıların çökmesine yardımcı olmak için elektrotların tabanının altında bir boşluk oluşturulur. Bu ekstra boşluk, elektrolit akışının veya elektrotlar üzerindeki gaz gelişiminin etkisiyle çamurun elektrolite karışmasını önlemeye yardımcı olur. Elektrolitte dolaşan katılar katot saflığını azaltabilir (Rodrigues ve Meyer,1996). Pb, anotların korozyonu yoluyla elektrolite karışır ve katot kontaminasyonunu önlemek için çöktürülmelidir. Çoğu zaman stronsiyum, $SrSO_4$ olarak veya $SrCO_3$ olarak eklenerek Pb yi adsorbe ederek çöker. MnO_2 , manganezin anotta oksidasyonu nedeniyle hücrede çöker. Hücreler, çalışma sırasında kullanılabilen vakum hortumları kullanılarak periyodik olarak çamurdan temizlenir. Aşırı çamur birikmesi durumunda hücre boşaltılır ve çamur manuel olarak çıkarılır. Toplanan çamurlar filtrelenir, yıkanır ve hücreler için bir manganez kaynağı sağlamak üzere geri dönüştürülür (Sinclair, 2005; Kelsall ve diğ., 2000).

Elektrotlar: Çinko elektroliz işlemindeki katotlar tipik olarak fırçalanmış alüminyum alaşımından yapılır. Al katot boşluğu, çinko katotlarının yüzeye çok fazla yapışmasını önlemek ve çinkonun sıyırılmasını önlemek için genellikle sıyırma döngüleri arasında fırçalanır (Dhak ve diğ., 2012). İner yan şeritler, çinkonun katotun etrafına sarılmasını önleyerek, soymayı zorlaştıran katot boşlukları üzerine yerleştirilir.

Çinko elektroliz anotları tipik olarak %0,5 ile %0,75 Ag arasında değişen bir kurşun gümüş alaşımından yapılır. Gümüş içeriği anotlara daha yüksek korozyon direnci sağlar, oksijen evriminin aşırı potansiyelini azaltır ve mekanik mukavemeti artırır. Gümüş ile alaşım yapılmadan önce, kurşunun zayıf mekanik mukavemeti, anot boyutlarını arttırmak ve böylece hücre evi üretimini arttırmak için büyük bir engeldi. Anotlar, işletim hücresi potansiyeline en büyük katkısı olduğu için büyük ilgi görür (toplam 3,4 V'un yaklaşık 1.9 V'u). Ayrıca, anotların gümüş içeriği, değiştirilmelerini çok maliyetli hale getirir. Anot için tipik hizmet ömrü üç ila dört yıldır. Belgeler, anot ömrünün geçmişte beş ila yedi yıl olduğunu göstermektedir, ancak bu hizmet ömründeki azalma için bir neden yoktur (Lefevre ve Pieterse, 1998). Geleneksel olarak, anotların boyutları katotlardan boy ve enlerden birkaç santimetre daha küçüktür. Bu, biriken çinkonun içe doğru büyümesi ve kenarlarda aşırı büyümenin önlenmesi için akımı yönlendirmek üzere tasarlanmıştır. Daha büyük anotlar, boyutsal stabilite sağlamak için tipik olarak daha kalın olmalıdır.

Su Kimyası: Çinko elektrolitin sulu kimyası, çinko elektrolizinde en kritik parametrelerden biridir. Çinko elektrolitin fiziksel ve kimyasal özellikleri yüksek sıcaklık ve çözelti konsantrasyonundan etkilenir (yoğunluk, viskozite ve iletkenlik). Elektrolit yoğunluğunu tahmin etmek için çeşitli ilişkiler önerilmiştir. Her biri tipik olarak çinko, asit, diğer iyonik türler ve sıcaklık konsantrasyonunu kullanır. Çözelti iletkenliği benzer değişkenlere göre hesaplanır ve hücrenin voltajında önemli bir belirleyicidir. Hücrenin uzunluğu boyunca çözelti iletkenliğinde değişiklikler, çinkonun tercih edilen şekilde bir ucunda birikmesine neden olma gibi istenmeyen etkiye neden olabilir. Bu nedenle elektroliz hücresi iyice karıştırılmalıdır (Guerra ve Bestetti, 2006, Hovey ve diğ., 1993).

Çinko elektrolizlemede üç temel reaksiyon meydana gelir. Çinko iyonları katotta indirgenirken, suyun anotta oksidasyonu asit ve oksijen gazı üretir. Hidrojen gelişimi, katotta normal çalışma koşulları altında düşük akım verimliliğinin ana nedeni olan parazitik bir reaksiyonda da gerçekleşir.



Çinkonun düşük indirgeme potansiyeli, elektrolitik işlemede hem bir avantaj hem de dezavantajdır. $-0.76 \text{ V}_{\text{SHE}}$ 'nin standart denge azaltma potansiyeli ile çinkonun elektrodepozisyonu, elektroliz için çok saf çözeltiler gerektirir, aksi takdirde saf ve kayda değer miktarda çinkonun elektrodepozisyonu elde edilemez. Bununla birlikte, saf elektrolitin bir sonucu olarak, çinko ürünü tipik olarak da çok saftır (Özel Yüksek Sınıf \geq %99.99 çinko) ve daha fazla ayrıntılandırılmadan doğrudan döküme gidebilir (Diaz ve diğ., 1995). Yüksek asidik bir çözeltiden çinkonun elektrodepozisyonu termodinamik olarak tercih edilmemekle birlikte, çinko metalinde yüksek gerekli hidrojen potansiyeli nedeniyle kinetik olarak mümkündür. Bununla birlikte, bu kinetik bariyer safsızlıklar mevcut olduğunda tehlikeye girebilir. Bir çinko elektrolizleme hücresindeki toplam potansiyel parçalanma Çizelge 2.9'da bulunabilir (O'Keefe, 2000).

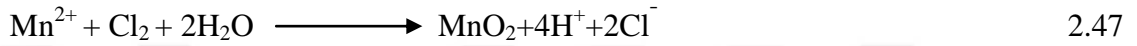
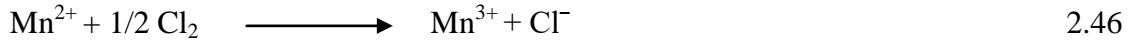
Çizelge 2.9 Toplam hücre potansiyeline yaklaşık katkılar (O'Keefe, 2000).

| Tersinir Hücre Potansiyeli | 1,99 V |
|-----------------------------------|------------------|
| Katodik Aşırı Potansiyel | 0,15 V |
| Anodik Aşırı Potansiyel | 0,6 V |
| Elektrolit Direnci | 0,5 V |
| Diğer Hücre Dirençleri | 0,25 V |
| Toplam Gerilim | 3,38-3,44 |

Çinko Elektrokazanımında Manganez: Çinko elektrolizinde, PbAg anotlarının korunmasındaki önemi nedeniyle optimum hücre havuzu operasyonu için vazgeçilmez bir bileşendir. Mn, hücrenin performansına hem olumsuz hem de faydalı katkıları olan çinko elektrolizlemede üretilen çamura katkıda bulunur. Operasyon boyunca, bir hücre büyük ölçüde manganez dioksit, kurşun sülfat ve alçı içeren çamur üretecektir. Bu çamurun bileşimi (ayrıca anot ve hücre çamuru olarak da adlandırılır) genellikle farklıdır. Anot çamuru büyük ölçüde γ -MnO₂, katı bir MnO₂ çözeltisi ve hidroksil iyonları (MnO_n. (2-n) H₂O) içeren düşük oksidasyon halindeki manganezdır (Kelsall, Guerra, Li ve Bestetti, 2000). Hücre çamuru genellikle alçıtaşı, anot kaplamasından sıyrılmış MnO₂ ve anottan MnO₂ ölçeği ile birlikte dökülen veya stronsiyum karbonat kullanılarak çözüldüğü çökelen Pb (PbO₂ veya PbSO₄ olarak) karışımıdır. Çamurlar operasyon boyunca birikir ve periyodik olarak anotlar ve hücreler temizlenir, katılar diğer bölümlerde satış veya operasyonel kullanım için toplanır. Çamur birikimi işlem için çeşitli problemler ortaya çıkarır. Anotlar üzerine inşa edilen MnO₂ ölçeği, katot ile anot arasında fiziksel bir bağlantı oluşursa, elektrik kısa devre riski artar. Ayrıca, parçacık halindeki MnO₂ (genellikle yeni anotlarla ilişkili) katot Zn morfolojisini azaltabilir (Rodrigues ve Meyer, 1996). Hücrenin dibinde çamur birikmesi hücrenin mevcut sıvı hacmini azaltacaktır ve aşırı durumlarda elektrotların tamamen batmasını ve baralara bağlanmasını önleyebilir. Hücre çamurları, ilave konsantrasyonlarla ve kullanılan anot tipi gibi birçok koşula bağlı bir oranda birikecektir.

Manganez ayrıca hücre için faydalara sahiptir. Anot üzerindeki MnO₂ ölçeği değerli korozyon koruması sağlar ve su elektroliz reaksiyonunun oksidasyon potansiyelini düşürür (Tunncliffe ve diğ., 2012., Yu ve O'Keefe, 2002). Korozyon koruması, Pb'nin çözülmesini

ve çözeltiye girmesini azaltır; bu, daha sonra katot ürününün kontaminasyonunu ve hücre çamuruna katkıda bulunan çökelen Pb hacmini azaltır. Ayrıca, manganez iyonlarının varlığının önerilen reaksiyonlar yoluyla klor gazının evrimini azalttığı bildirilmiştir (Denklem 2.46 ve 2.47). Bu, elektrolit içindeki çözülmüş kloru sınırlar ve sonuç olarak hücrelerden dışarı çıkan klor gazını azaltır. Klor operatörler için bir tehlikedir ve özellikle elektrotların çözelti seviyesinde ekipmanı aşındırabilir. MnO₂ yüzeyinin ayrıca çıplak Pb elektrotlarına kıyasla Cl₂ gazının evrimini inhibe ettiği bulunmuştur (Kelsall ve diğ., 2000., Pakhomova ve Marenkova, 1996., Hierzyk ve diğ., 1969).



Tipik olarak, koruyucu anodik ölçeğin yükseltilmesi için 3-4 g L⁻¹'lik bir Mn²⁺ hedef konsantrasyonu arzu edilir, fakat konsantrasyonlar örneğin 18 g L⁻¹ için daha yüksek olabilir (Rodrigues ve Meyer, 1996). Üretilen MnO₂ zengin çamuru, hücre evine giren saflaştırılmış çinko çözeltisi eksikse, Mn²⁺ konsantrasyonunu arttırmak için elektrolizlemeden önce liç işlemi sırasında sıklıkla eklenen değerli bir işlem reaktifi olabilir. Mn'nin tamamen özüt çözeltisinden çıkarıldığı çözücü ekstraksiyon devrelerinde, saflaştırmadan sonra MnO₂ ilave edilmesi özellikle önemlidir (Sinclair, 2005).

Safsızlıklar ve Katkılar: Bir hücre evinde karşılaşılan safsızlıklar, kullanılan konsantrelere ve sızdırma tekniğine bağlı olacaktır (Krauss, 1993). Safsızlıkların konsantrasyonu çözelti saflaştırması yoluyla azaltılabilir, ancak daha fazla saflaştırma maliyeti çok yüksek hale gelmeye başladığında herhangi bir safsızlık elektrolit içinde mevcut olacaktır. Cu (Muresan ve diğ., 1996), Ni (Cachet, 1994, Zhang ve diğ., 2009), Co (Fosnacht ve O'Keefe, 1983., MacKinnon ve diğ., 1986), Sb (MacKinnon ve diğ., 1986., Ivanov, 2004), As (Fosnacht ve O'Keefe, 1983), Ge (Ault ve Frazer, 1988) ve Fe (Muresan ve diğ., 1996) gibi safsızlıkların olumsuz etkileri çinko elektrolizinde görülür. Birçok metal safsızlığı çinkodan daha iyi bir indirgeme potansiyeline sahiptir, bu da bu safsızlığın çinko ile birlikte biriktiği küçük konsantrasyonlarda bile ortaya çıkar. Bu, tortu saflığını bozacağı ve indirgeme reaksiyonunun mevcut verimliliğinde küçük bir azalmaya neden olacağı için zararlıdır. Ayrıca, bu metal safsızlıklarının birikmesinden sonra, mevcut verimi daha da azaltan iki ek olay meydana gelebilir.

İlk olarak, bakır, kobalt veya nikel gibi bir metalin birikmesi, safsızlığın çevreleyen çinko metalini eritmeye ve bir çukur oluşturmaya başladığı yerel bir galvanik hücre oluşturabilir. İkincisi, safsızlıklar, çevreleyen çinkoya kıyasla azaltılmış hidrojen aşırı potansiyeli yoluyla parazitik hidrojen evrimini katalize eden yerler olarak işlev görür. Bu, çinkonun bir süre normal olarak biriktiği, daha sonra kendiliğinden çözüldüğü bir indüksiyon dönemine yol açabilir. Bu olayın, hidrojen gazı için bir kataliz yeri olarak görev yapan katot üzerindeki yerel nikel birikiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. Hidrojen gazı, çinkonun yeniden çözülmesiyle sonuçlanan lokal galvanik hücre oluşturdu. Hidrojen kabarcıklarının altındaki potansiyelin çinkoyu oksitleyebilen bir potansiyele ulaştığı gösterilmiştir (Zhang ve diğ., 2009., Wiart ve diğ., 1990). Çoklu safsızlıklar, olumsuz etkilerini arttırmak için sinerjistik olarak da hareket edebilir. Bu tür kombinasyonların örnekleri arasında nikel-kobalt (Bozhkov, 1992) ve kobalt-arsenik (Fosnacht ve O'Keefe, 1983) bulunur.

Çoğu endüstriyel tesiste, elektroliz sırasında pürüzsüz birikintilerin büyümesini desteklemek için düşük konsantrasyonlarda elektrolite organik bir bileşik eklenir. Düzgün, kompakt birikintiler arzu edilir, çünkü şeritlenmesi daha kolaydır ve elektrot boşluğunu köprüleyen dendritik büyümeden elektriksel kısa devrelere neden olma olasılığı daha düşüktür. Hayvan tutkalı veya arap zankı gibi katkı maddeleri, daha küçük taneleri teşvik etmek ve dendrit oluşumunu sınırlamak için depozitin rafine edilmesi ve düzleştirilmesi için kullanılır (Fosnacht ve O'Keefe, 1983., MacKinnon ve diğ., 1990). Bunun çinko birikimi için artan çekirdeklenme fazla potansiyeli olan bir mekanizma ile gerçekleştirileceği düşünülmektedir, ancak bu fayda genellikle düşük akım verimliliği ve artan güç tüketimi maliyetiyle birlikte gelir.

Dowfroth, saponin veya meyan kökü gibi organik reaktifler de genellikle çinko elektrolizlemesinde asit sisi bastırıcılar olarak işlev görür. Elektrolit yüzeyinde patlayan asit yüklü kabarcıkları yakalamak için hücrenin üstünde bir köpük tabakası oluşturarak çalışırlar (Alfantazi ve Dreisinger, 2003). Köpürme maddesi Dowfroth, Ontario, Kanada'daki Kidd Creek fabrikasında kullanıldı, ancak mevcut verimlilik ve biriktirme özellikleri üzerinde olumsuz etkileri olduğu gözlemlendi. Antimon buna bir ölçüde karşı koyabilir. Genel olarak, saponinin mevcut verimlilik üzerinde hiçbir etkisi yoktu. Saponin, daha küçük ve daha belirgin nodüller içeren tortu morfolojileri verdi (MacKinnon ve diğ.,

1991). Strontium karbonat ayrıca katot üzerinde kurşunun birlikte birikmesini önlemek için solüsyondaki herhangi bir Pb'yi (tipik olarak anodun korozyonundan kaynaklanan) çökeltmek için hücre evi elektrolitlerine düzenli olarak eklenir (Lupi ve Pilone, 1997).

Optimal Elektrolit Koşulları: Birçok çalışma çinko elektrolitlerin koşullarını ve elektroliz süreci üzerindeki etkilerini araştırmıştır. Performansın bağlı olduğu çok sayıda değişken nedeniyle bir çinko elektrolitin optimum koşullarının belirlenmesi zordur. Yüksek saflıkta bir elektrolitten, akım verimliliğinin yanıtı üç faktöre karşı ölçülmüştür: sıcaklık, akım yoğunluğu ve dönen bir elektrodun dönme hızı. Dönme hızının mevcut verimlilik üzerinde çok az etkisi olduğu ve aktivasyon kontrollü bir süreç olduğu sonucuna varılmıştır. Öte yandan, sıcaklık ve akım yoğunluğunun belirgin etkileri olmuştur. Sıcaklık veya akım yoğunluğu arttıkça, akım verimliliği de artmıştır (Frazer ve Lwin, 1987). Bu çalışmaların safsızlığı olmayan ideal bir elektrolit kullandığına dikkat edilmelidir. Ayrıca biriktirme kalitesi de incelenmemiştir. Yüksek çalışma akımı yoğunluğu (890 A m^{-2} gibi) yaratılan çinko birikiminin kalitesine zarar verebilir (Saba ve Elsherief, 2000).

Optimal elektrolit konsantrasyonları ve sıcaklıkları, yüksek akım verimliliği, düşük güç tüketimi ve düşük işletme maliyetinin iyi bir kombinasyonunu verecektir. Çinko elektroliz hücresi performansını etkileyen faktörler Scott ve ark. tarafından incelendi (Scott, 1988). Deneysel sonuçlara dayanarak, çinko konsantrasyonu arttıkça mevcut verimlilik arttı ve 60 g L^{-1} çinkodan sonra düzgün bir potansiyele ulaştı. Güç tüketimi yaklaşık 70 g L^{-1} 'de optimum bir değer elde etti. Bu konsantrasyonun ötesinde, artan çinko konsantrasyonunun çözümlü iletkenliğini azaltacağına ve daha fazla voltaj gerektireceğine inanılıyordu. Hücredeki asit konsantrasyonundaki bir artışın hem mevcut verimliliği hem de çinko kaplı kütle başına enerji tüketimini azalttığı bulunmuştur. Bununla birlikte, katottaki hidrojen gelişimi artan asitlik ile artarken, çözeltinin iletkenliği de artmıştır. İletkenlikteki artış, akım kayıplarını hidrojene dengeledi ve genel olarak tüketilen enerjiyi düşürdü. Bu sonuçlar, hücrelerin 180 g L^{-1} 'e kadar yüksek asit konsantrasyonlarında çalıştırılmasının, güç tüketimi ve ayrıca liç için asit rejenerasyonunda faydalı olacağını gösterdi. Sıcaklık artışlarının mevcut verimliliği artırdığı ve güç tüketimini azalttığı bulunmuştur. Akım yoğunluğunun akım verimliliği üzerinde çok az etkisi olmuştur, ancak ton çinko başına güç tüketimi daha yüksek akım yoğunluğu ile artmıştır (Scott, 1988).

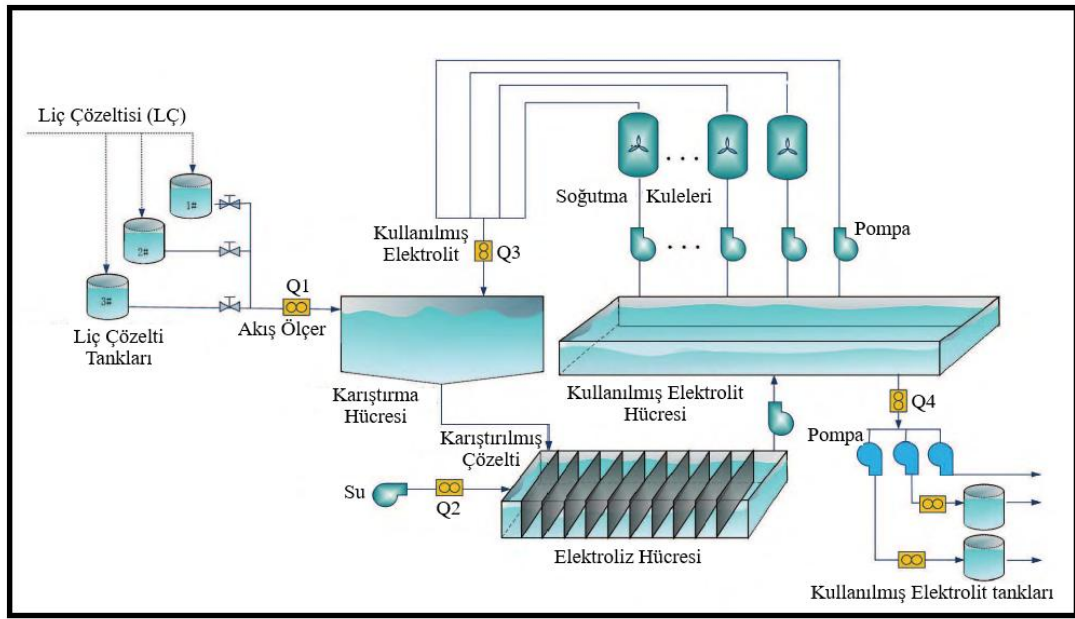
Optimal çinko ve asit konsantrasyonlarını bulmak için tasarlanmış bir çalışmada Alfantazi ve Dreisinger, bu konsantrasyonların hücre performansı üzerindeki etkisini incelemiştir (Alfantazi ve Dreisinger, 2001). Çinko konsantrasyonunun artırılmasının, mevcut verimliliğin artmasına neden olduğu bulundu ve bu da üretilen ton çinko başına enerji tüketimini azalttı. Düşük çinko konsantrasyonlarında nodüllerin (üretim için elverişsiz) oluşmaya başladığı gözlemlendi. Ayrıca elektrolit iletkenliğinin, artan asit konsantrasyonları ve artan sıcaklık ile artma eğiliminde olduğu kaydedildi. Bu bulgu önemlidir çünkü çözelti iletkenliğinin hücre voltajı üzerinde ve dolayısıyla bitkinin enerji tüketimi üzerinde büyük etkisi vardır. Guillaume ve diğ. ayrıca çinko elektrolizinde bir elektrolit için en uygun koşulları da incelemiştir (Guillaume ve diğ., 2007). Çalışmaları diğerleriyle tutarlıydı, daha yüksek asit konsantrasyonunun çinko birikimi veriminin azalmasına neden olduğunu savunuyordu. Yazarlar, bunun hidrojen gelişimi için değişim akım yoğunluğundaki bir artıştan kaynaklandığını ileri sürmektedir.

Çinko Elektrokazanım Hücre Evleri: Geleneksel bir çinko elektroliz hücresi evinde, saflaştırılmış bir çinko sülfat elektroliti (tipik olarak $160 \text{ g L}^{-1} \text{ Zn}^{2+}$, $0 \text{ g L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ ve $25 \text{ }^\circ\text{C}$) hücre havuzuna beslenir. Bu Çinko Saflaştırılmış Çözelti (ZPS), çoğu safsızlığın milyon seviye veya daha düşük bir bölüme düşürüldüğü önceki saflaştırma adımlarından kaynaklanmaktadır.

Süreç Akışı: Genel bir çinko hücre havuzu işlem akış diyagramı Şekil 2.15'te sunulmaktadır. ZPS, soğutma kulelerinden gelen devridaim elektroliti ile karıştırıldığı hücre evine girer. Bu, tipik olarak $60 \text{ g L}^{-1} [\text{Zn}^{2+}]$, $175 \text{ g L}^{-1} [\text{H}_2\text{SO}_4]$ ve $30 \text{ }^\circ\text{C}$ olan Soğutmalı Elektrolit'i (CE) oluşturur. CE, hücrenin karşı ucunda taşan Spent Elektrolit (SE) ile tank evindeki tüm elektroliz hücreleri arasında eşit olarak dağıtılır. Elektroliz hücrelerinden akan çözelti, tipik bir 60 dakikalık kalma süresine sahiptir. Normal çalışma koşulları altında, sulu çinko tükenirken asit konsantrasyonu artar ve $55 \text{ g L}^{-1} [\text{Zn}^{2+}]$, $185 \text{ g L}^{-1} [\text{H}_2\text{SO}_4]$ ve $35 \text{ }^\circ\text{C}$ tipik SE koşulları verir. Elektrotlardaki gaz gelişimi ve hızlı soğutulan elektrolit akışı nedeniyle, hücrenin genellikle mükemmel bir şekilde karıştırıldığı varsayılır, yani dışarı akan kullanılmış elektrolit bileşimi, hücredeki yerleşik elektrolit ile aynıdır.

Yıkama ve soğutma amacıyla hücre evine az miktarda su eklenir ve hücrelerdeki

konsantrasyonu etkiler. SE'deki koşulları korumak önemlidir, çünkü bu, elektrotların maruz kaldığı konsantrasyonu değiştirmek işlem akım verimliliğini, güç tüketimini ve hücre voltajını etkileyecek bir çözümdür. SE'nin daha fazla bozulması dendrit büyümesi, yapışkan katotlar ve düşük metal saflığı gibi katot ürünündeki istenmeyen etkilerle ilişkilidir (Sinclair, 2005., Alfantazi ve Dreisinger, 2001). SE, elektrolitin %90-95'inin atmosferik evaporatif soğutma kulelerine pompalandığı ve havanın elektrolit spreyinden geçtiği depolama tanklarına geçirilir. Son olarak, bu sirkülasyonlu elektrolit, tekrar CE oluşturmak için gelen ZPS ile birleşir. Sirkülasyona tabi tutulmayan elektrolitin geri kalan %10-5'i, İade Elektrolit (RE) olarak önceki liç işlemlerine geri gönderilir.



Şekil 2.15 Çinko Elektrokazanım Proses Akışı (Yang C. ve diğ., 2017).

Elektrolit soğutma: Daha yüksek sıcaklıklarda düşük akım verimliliği ve katot kalitesi nedeniyle, devridaim edilen elektrolitin soğutulması gerekir. Atmosferik soğutma kuleleri yaygındır, ancak elektroliz hücreleri içindeki soğutma bobinleri de rapor edilmiştir (Barton ve Scott, 1994). SE, genellikle hücre evinin çatısına oturan soğutma kulelerine pompalanır. Elektrolit kulenin tepesinden püskürtülürken atmosferik hava ile ters yönde havalandırılır. Çözelti, suyun buharlaştırılması ile hava ve kullanılmış elektrolit arasındaki sıcaklık farkının bir kombinasyonu ile soğutulur.

Soğutma kulesinin performansı, ortamın atmosferik koşullarına bağlıdır. Elektrolitin özellikle yaz aylarında ayar noktası sıcaklığına soğutulması zor olabilir. Yüksek hava nemi ve sıcaklığı soğutmada zorluklar yaratabilir. Aşırı durumlarda, hücre havuzuna uygulanan akımın azaltılması gerekir. Hücre havuzu, çinko işleme devresindeki suyun net bir buharlaştırıcısıdır. Yüksek hava nemi ve sıcaklık dönemlerinde, hücre havuzuna su ilavesi veya önceki liç ve arıtma işlemleri sırasında düşük tolerans vardır. Bu koşullarda, istenen konsantrasyonları korumak için yeterli su buharlaştırılmaz.

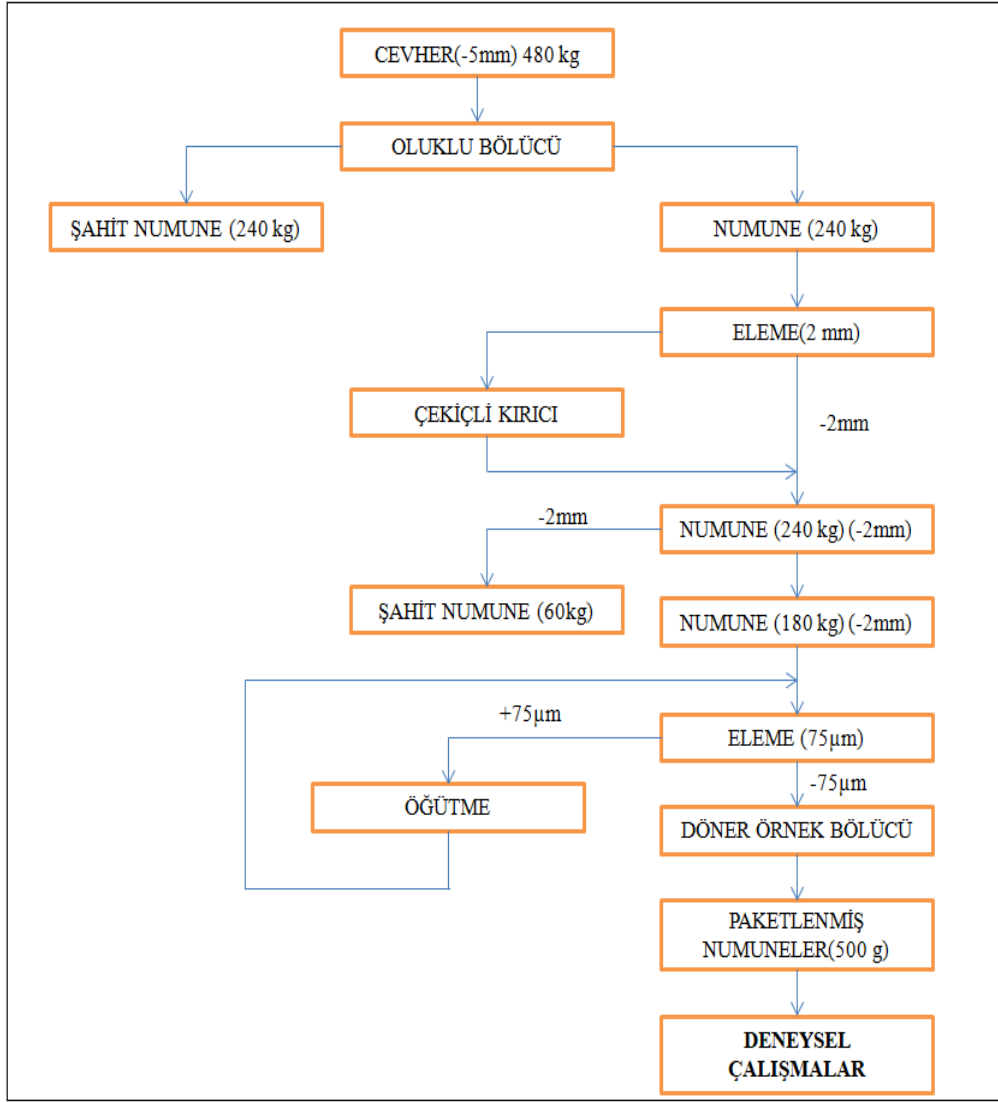


3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında kullanılan materyal ve ekipmanlar, deneysel tasarım aşamaları, bu aşamalarda elde edilen katı ve sıvı ürünlerin tanımlama yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir.

3.1. Malzeme

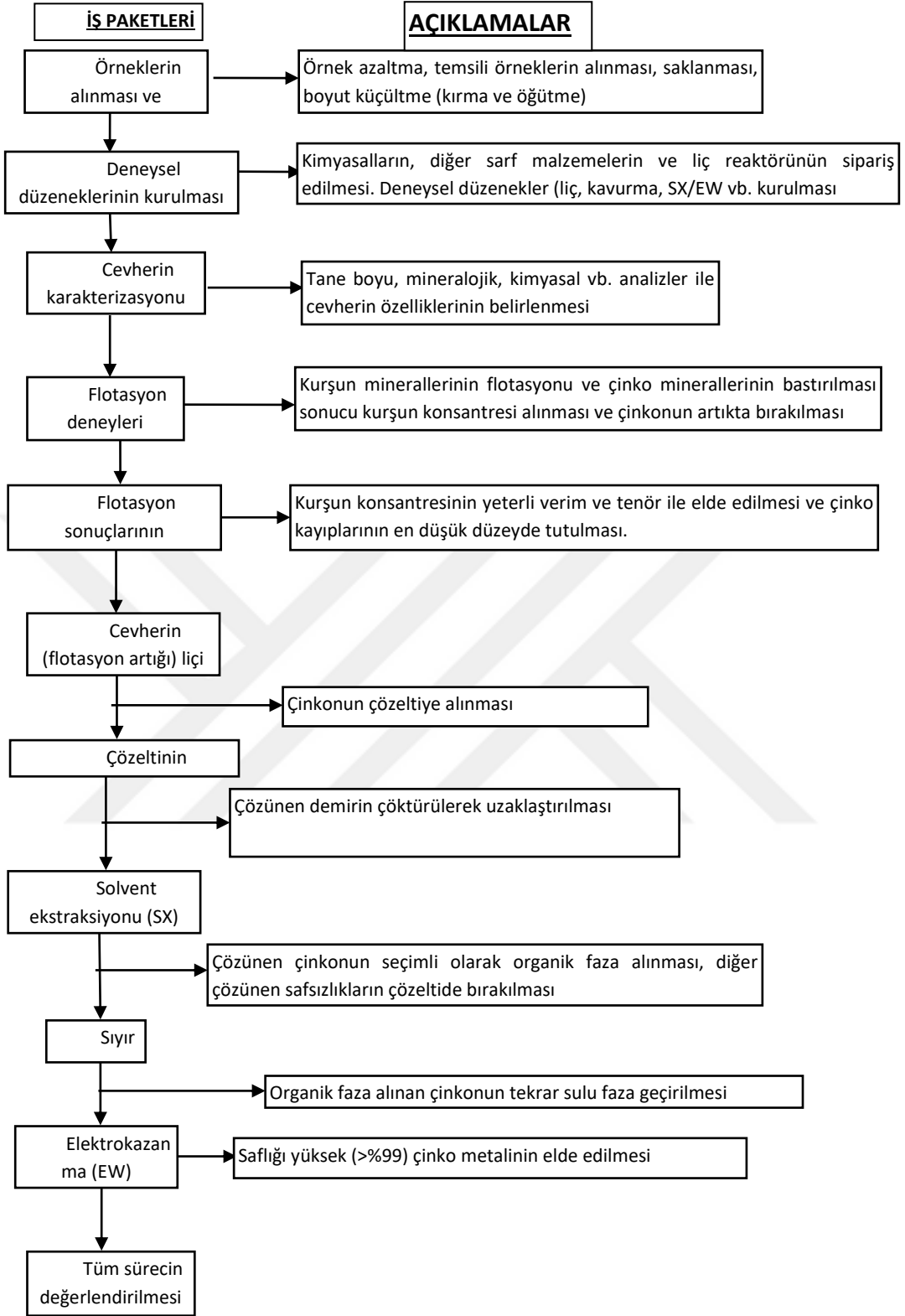
Çinko-kurşun cevheri Türkiye'nin Malatya ili, Görgü (Cafana) bölgesindeki maden işletmesinde çıkarılıp ve zenginleştirilmek üzere Malatya ili organize sanayinde bulunan Çevkur Madencilik tarafından işletilen cevher hazırlama ve zenginleştirme tesisine gönderilmektedir. Bu tez kapsamında kullanılan cevher örnekleri bu tesisdeki cevher stoğundan alınmıştır. Şekil 3.1'de Çevkur Madencilik işletmesinden getirilen numunenin cevher hazırlama aşamaları gösterilmektedir.



Şekil 3. 1 Boyut küçültme akım şeması

3.2. Yöntem

Yapılan tez çalışması, esas olarak, cevher hazırlama (örneklerin alınması ve hazırlanması), cevher zenginleştirme (flotasyon ile kurşun minerallerinin flotasyonu ve çinko minerallerinin bastırılarak atıkta bırakılması), çinko mineral içeriği yüksek flotasyon atığının liçi, demir çöktürme ve solvent ekstraksiyon ile çözeltinin saflaştırılması ve elektro kazanım ile metalik çinko elde edilmesi aşamalarında oluşmaktadır. Şekil 3.2’te, yapılmış olan tez çalışmasının işlem adımlarını kapsayan genel bir akım şeması verilmiştir.

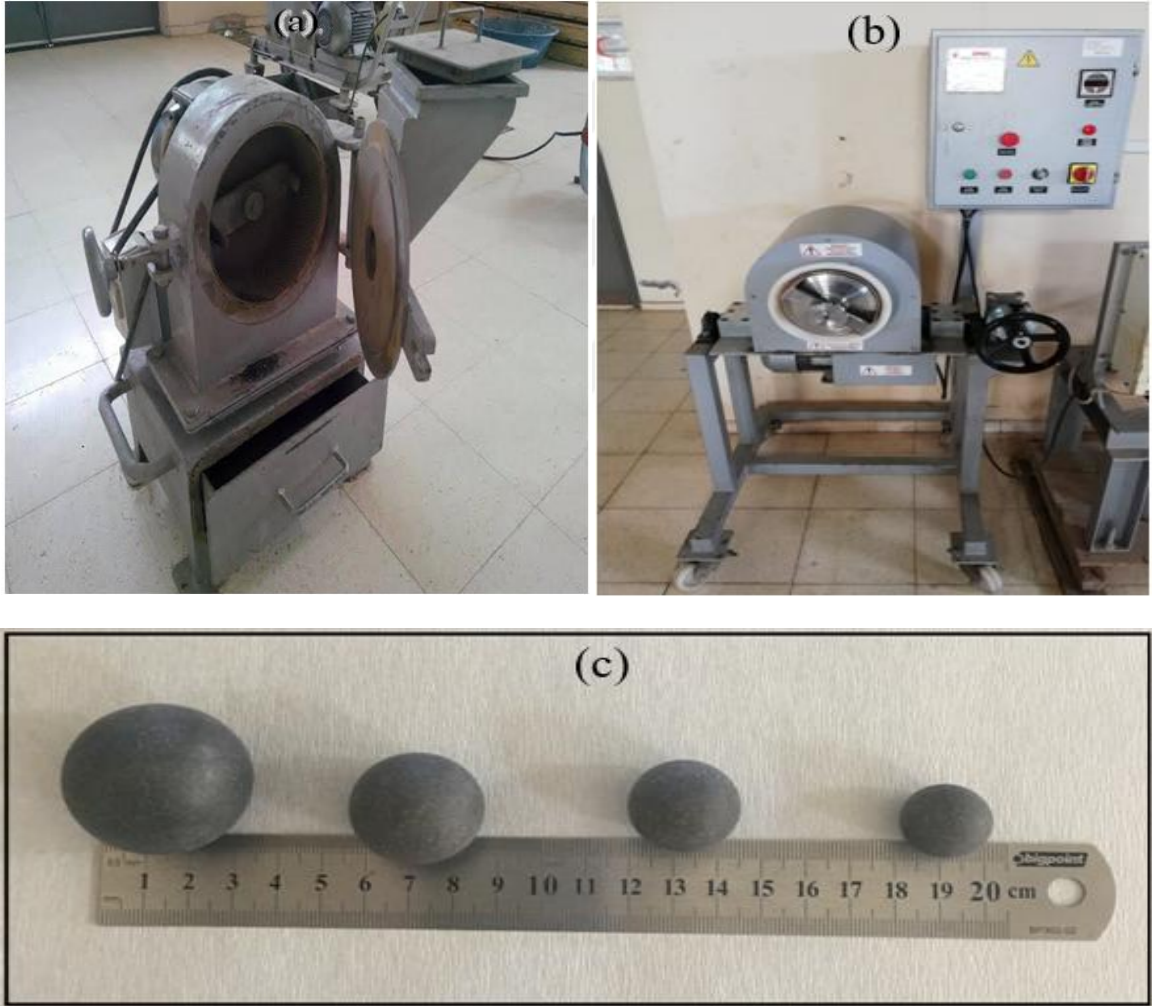


Şekil 3. 2 Tez çalışması akım şeması

3.2.1. Cevher hazırlama

Cevher hazırlama işlemleri için, tesisten getirilen 480 kg ağırlığında ve -5 mm boyutundaki kurşun-çinko cevheri oluklu bölücü ile bölünerek yarısı şahit numune olarak saklanmıştır. Numunenin diğer yarısı 2 mm'lik elekten elenerek eleküstü çekiçli kırıcı (Şekil 3.3 (a)) ile -2 mm boyutuna indirilmiştir. -2 mm boyutundaki malzemeninde 60 kg'ı da şahit numune olarak saklanmıştır. -2 mm boyutundaki 180 kg'lık malzeme 75µm lik elekten elenerek elek üstü laboratuvar tipi değirmende (Şekil 3.3 (b)) kontrollü şekilde öğütülerek tekrar 75µm'lik elekten elemeye tabi tutulmuştur.

Cevherin geçtiği boyut küçültme aşamaları Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.3 a)Çekiçli kırıcı, b)Değirmen, c)Öğütücü ortam

Aşırı öğütmenin önüne geçmek için laboratuvar ölçekli değirmende gerçekleştirilen öğütme işlemi sonunda eleme yapılmıştır. Yapılan eleme sonunda elek üstü biriktirilerek

tekrar öğütülmüş ve öğütme-eleme işlemleri bu şekilde devam ettirilerek kontrollü bir öğütme gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen öğütme parametreleri şu şekilde tutulmuştur.

- Öğütme süresi: 20 dk
- Değirmen iç hacmi: $\sim 9 \text{ dm}^3$, (h:360 mm, Ø :180 mm)
- Öğütücü ortam: 38 mm, 30 mm, 25 mm, 20 mm çapında çelik bilye
- Bilye şarj oranı: Hacimce %35
- Cevher şarj oranı: Hacimce %35
- Değirmen dönüş hızı: 70 devir/dk

Boyut küçültme işlemi tamamlanan cevher önce oluklu bölücü ile sonra da Şekil 3.4'de görülen döner örnekleyiciler yardımıyla 500 g'lık 6 parçaya bölünmüştür. Bölünen numuneler deneylerde kullanılmak üzere ağzı kapalı plastik poşetlerde tutulmuştur.



Şekil 3. 4 Döner bölücü

3.2.2. Flotasyon ile zenginleştirme

Görgü (Malatya) bölgesine ait ve Cevher hazırlama işlemleriyle hazırlanan 500 g ağırlığında ve -75µm boyutundaki numuneler ile flotasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Flotasyon deneyleri yaklaşık %30 katı oranında 1,5 L kapasiteli hücreye sahip Denver marka flotasyon cihazı ile kademesiz olarak gerçekleştirilmiştir. Flotasyon cihazı devir hızı 1100 dev/dk ile sabit tutulmuş olup deneyde kullanılan kimyasallar değiştirilmiştir. Yapılan flotasyon deney parametreleri şu şekildedir;

- Önce 450 mL saf su koyuldu
- Ortalama 500 g ağırlığında -75 µm kurşun-çinko cevheri
- Ağırlıkça ~%30 katı oranı
- Karıştırma hızı: ~1100 devir/dk
- su+cevher koşullandırma süresi:3 dk
- su+cevher+dağıtıcı+sülfürleştirici reaktif koşullandırma süresi:10 dk
- su+cevher+dağıtıcı+sülfürleştirici+toplayıcı reaktif koşullandırma süresi:3 dk
- 600 mL saf su daha ilave edilerek su seviyesi flotasyon yapılma seviyesine getirildi
- köpürtücü (100 g/t Aerofroth65 (polipropilen glikol)) koşullandırma süresi:15 s
- köpük toplama süresi:6 dk
- Konsantre ve atığın kurutulması ve paketlenmesi ve saklanması

Gerçekleştirilen bu flotasyon çalışmaları sonucunda aşağıda koşulları verilen 1. deney baz alınarak flotasyondaki etkin parametrelerin incelenmesi gerçekleştirilmiştir. Aşırı derecede oksitlenmiş çinko-kurşun minerallerinin verimli bir şekilde flotasyonu için çok yüksek dozlarda reaktifler gerektirdiği anlaşılmıştır (Yarluğkal ve diğ., 2022). Yapılan 1. deney koşulları ön araştırma ve önceki çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre belirlenmiştir.

1.deneyde kullanılan kimyasallar adları ve dozajları;

- $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O} = 5000 \text{ g/t}$
- $\text{Na}_2\text{SiO}_3 = 5000 \text{ g/t}$
- $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 3000 \text{ g/t}$
- KAX = 500 g/t
- Pülp pH=12,0

- Aerofroth65 damla olarak

Gerçekleştirilen flotasyon deneylerinde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Flotasyon deneylerinde kullanılan kimyasallar

| Kullanılan Kimyasallar | Kimyasal Formülü | Kullanma Amacı |
|-------------------------------|--|--|
| Çinko Sülfat | ZnSO ₄ | Bastırıcı |
| Sodyum Sülfür (Zırnık) | Na ₂ SxH ₂ O | Sülfürleyici |
| Sodyum Metabisülfid | Na ₂ S ₂ O ₅ | Sülfürleyici |
| Sodyum Silikat | Na ₂ SiO ₃ | Dağıtıcı/Bastırıcı |
| Sodyum Karbonat | Na ₂ CO ₃ | Bastırıcı/pH ayarlayıcı (sabitleyici) |
| Sodyum Hegzametafosfat | Na ₆ O ₁₈ P ₆ | Dağıtıcı/Bastırıcı |
| Sülfürik asit | H ₂ SO ₄ | pH ayarlayıcı |
| Potasyum Amil Ksantat | KAX | Toplayıcı |
| Potasyum Etil Kstantat | KEX | Toplayıcı |
| Sodyum İzopropil Ksantat | SIPX | Toplayıcı |
| Dodesilamin | DDA | Toplayıcı |
| Aero404 | | Toplayıcı |
| Aero242 | | Toplayıcı |
| Aerofroth65 | | Köpürtücü |

Her flotasyon deneyinde en az iki tekrar yapılmış ve ortalama sonuçlar sunulmuştur. Elde edilen konsantre ve atık fraksiyonları 70 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Verim hesaplamaları için kuru konsantre ve atıklar tartılmış ve

içerisinden örnekler alınarak tenörleri belirlenmiştir. Bazı örnekler üzerinde ayrıca XRD ve ICP analizleri yapılmıştır. Yapılan flotasyon deneyleri ile ilgili görseller Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3. 5 Kurşun flotasyonu

3.2.3. Liç

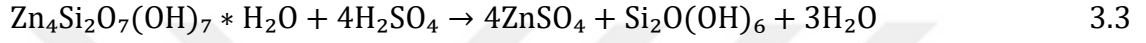
Belirlenen optimum koşullar altında gerçekleştirilen kurşun flotasyonundan sonra elde edilen atıktaki çinkonun kazanılması için çözündürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen atıklar 70 °C sıcaklığındaki etüvde 24 saat süre ile kurutulduktan sonra döner bölücü ile 25 g’lık fraksiyonlara bölünmüştür. Liç işlemleri Şekil 3.6’da gösterilen karıştırıcı, sıcak su banyolu reaktör ve yoğunlaştırucudan oluşan düzenekte gerçekleştirilmiştir. Deneylerde karıştırma manyetik karıştırıcı ile yapılmıştır. Yapılan liç deneylerinin parametreleri şu şekildedir;

- Katı miktarı: $25 \pm 0,01$ g çinko içerikli flotasyon atığı,
- Sıvı miktarı: 250 ± 2 mL (H_2SO_4 + Saf su)
- Asit derişimi: 0,5 M, 1 M, 1,5 M ve 2 M H_2SO_4

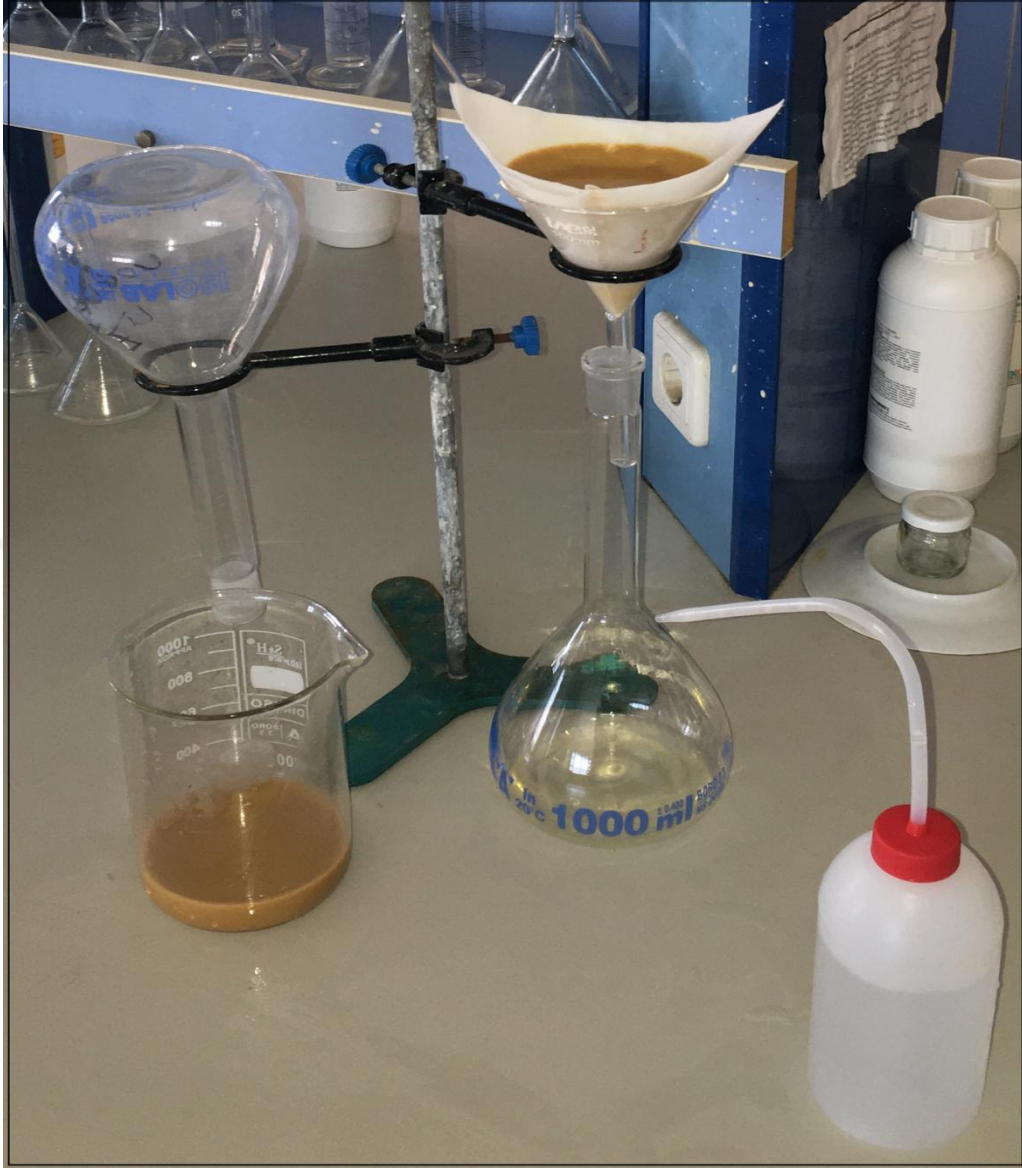
- Karıştırma hızı: Tanelerin askıda kaldığı sabit hız (gözlemsel)
- Liç süresi: 1 saat, 2 saat ve 4 saat
- Liç sıcaklığı: 50 °C, 65 °C ve 80 °C

Liç işlemleri Şekil 3.6'da gösterilen düzende gerçekleştirilmiş olup liç işlemi sonucunda çözelti ve katı ayrımı Şekil 3.7'deki süzme düzeneği ile birbirinden ayrılmıştır.

Oksitli çinko minerallerinden simitsonit, wilemit ve hemimorfitin H_2SO_4 ile reaksiyonu aşağıdaki eşitliklerle temsil edilmektedir;



Şekil 3. 6 Liç deney düzeneği



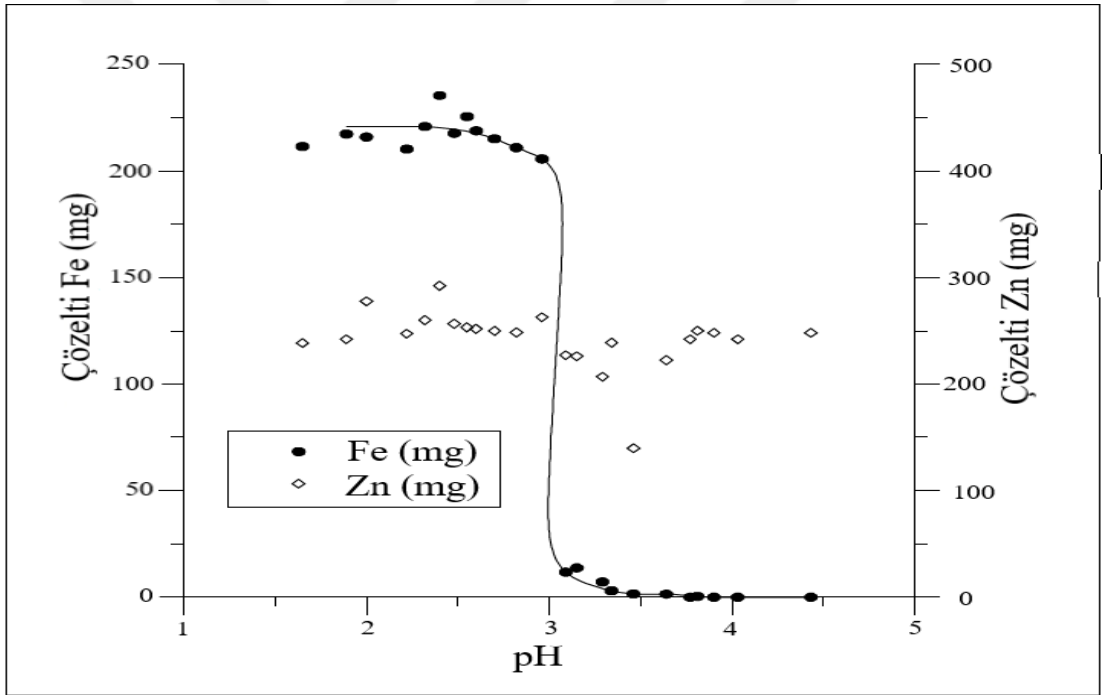
Şekil 3. 7 Liç deneyi süzme düzeneği

3.2.4. Liç çözeltisindeki demirin çöktürülmesi

Liç çözeltisinde bulunan demirin uzaklaştırılması çözeltiyi saflaştırmak için yapılan ilk işlemdir. Bu amaç için; amonyak ile çöktürme, kireç sütü (CaOH_2) ile çöktürme, NaOH ile çöktürme uygulanan başlıca yöntemlerdir. Bu yöntemlerde çözelti uygun pH'larda demir iyonları hidroksitli bileşikler oluşturarak çöktürülür ve filtrelerle süzülerek uzaklaştırılır. Laboratuvar çalışmalarında demir çöktürme genellikle NaOH ile yapılırken

endüstriyel uygulamalarda ucuz ve kolay erişilir olması nedeniyle kireç sütü tercih edilmektedir. Çöktürme işleminde ortam pH'sı ve sıcaklığı, çöktürülecek demirin hangi bileşik oluşturarak çökeceği hususu belirleyici parametrelerdir. Örneğin; pH 4 civarında oda sıcaklığında demir iyonları, hidroksitler ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), 60 °C sıcaklıkta ise götit (FeOOH) şeklinde çökmektedir (Davey ve Scott, 1976; Claassen ve Sandenberg, 2007; Canbazoğlu ve diğ., 2008).

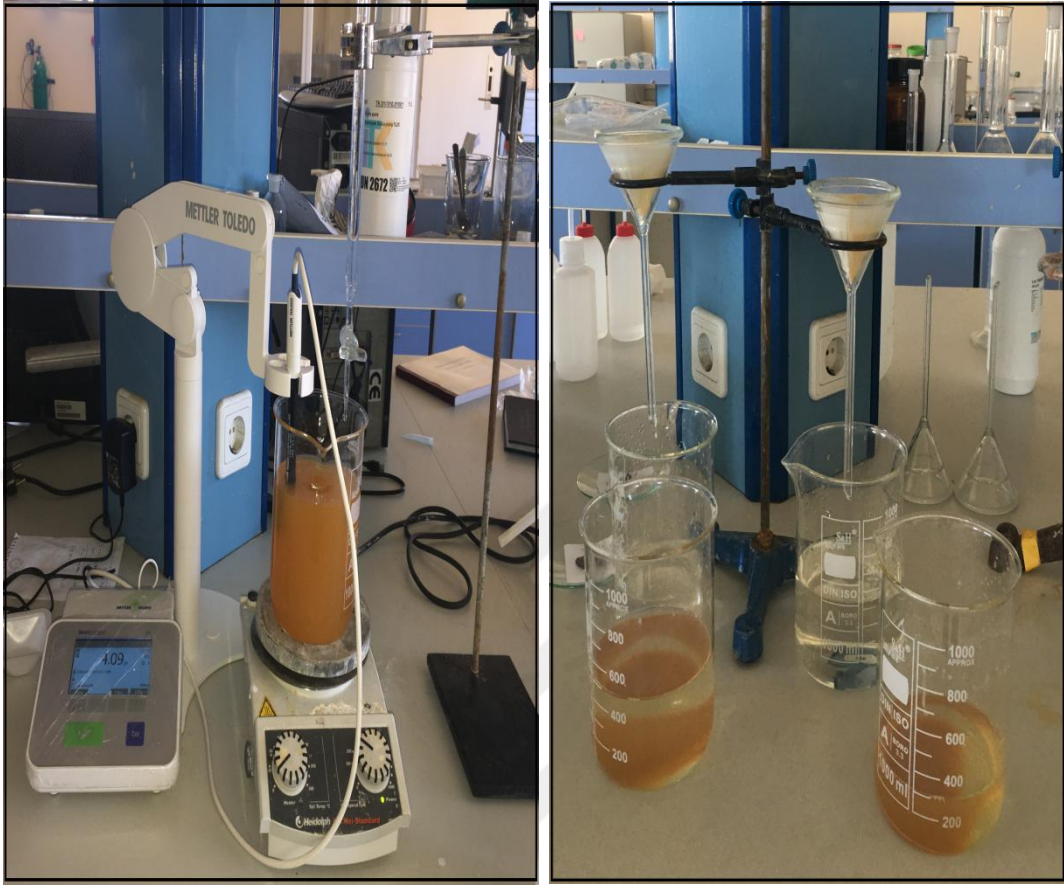
Canbazoğlu ve diğ. (2008), demir çöktürme işlemi sırasında çözeltideki çinkonun da çökme durumunu araştırmışlardır. pH'a bağlı olarak Fe ve Zn çökme grafiği Şekil 3.8'de verilmiştir. Demir iyonlarının çökmesi incelendiğinde pH 3,5-4'den sonra demir iyonlarının tamamen çöklediği ve çözeltiden uzaklaştırılabileceği ve selektif çinko yüklemesinin yapılabileceğini görülmüştür.



Şekil 3. 8 Oksitli çinko cevherinde pH'a bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi grafiği (Canbazoğlu ve diğ., 2008).

Belirlenen optimum şartlarda yapılan liç çözeltileri biriktirilerek bir stok çözelti oluşturulmuştur. Bu çözeltide bulunan Fe^{3+} iyonlarının D2EHPA'ya yüklenme eğilimi Zn'dan daha fazla olduğundan yükleme öncesi demir iyonlarının çöktürülerek

uzaklaştırılması gerekmektedir. Şekil 3.9’da NaOH ile demirin çöktürülmesi ve çöken demirin filtrelenerek çözeltinin saflaştırılması gösterilmiştir.



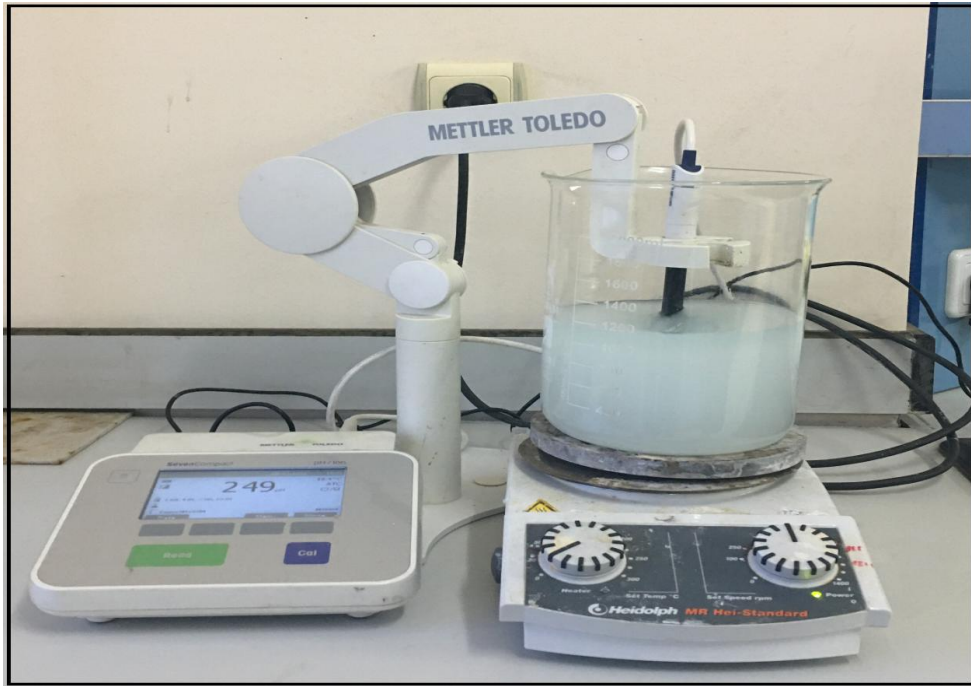
Şekil 3. 9 NaOH ile demir çöktürme ve çöken demirin süzülmesi

3.2.5. Solvent ekstraksiyon ve sıyırma

Belirlenen en uygun liç parametreleri ile yapılan liç deneyleri sonunda çinko ve diğer metal iyonları çözündürülerek çözeltiliye alınmıştır. Çözeltiyi saflaştırmak için önce NaOH ile çözeltilde bulunan demirin çöktürülerek uzaklaştırılmasının ardından solvent ekstraksiyon ve sıyırma sonrası çözelti tüm safsızlıklardan uzaklaştırılarak elektro kazanıma hazır hale getirilmiştir. Solvent ekstraksiyon deneyleri ile bir yandan çözeltinin çinko içeriği artırılabilirken diğer yandan çinko elektro kazanımı için yüksek saflıkta çözelti elde edilir. Deneylerde, ekstraktant olarak D2EHPA organik kimyasalı kullanılmıştır. Literatürde D2EHPA dışında, farklı kimyasal organikler de kullanılmıştır. Solvent ekstraksiyon deneyleri Şekil 3.10’de gösterilen karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Kerosen

kullanılarak D2EHPA istenilen oranlarda seyreltilmiştir. Seyreltilen D2EHPA belli O/A oranında ve uygun pH'ta çözelti ile belirlenen süre karıştırılarak çözeltideki çinko iyonları organik faza yüklenir. Daha sonra organik faza yüklenen iyonlar belirli derişimde H₂SO₄ ile sıyırılarak tekrar sulu faza alınır. Yapılan solvent ekstraksiyon deneylerinin parametreleri şu şekildedir;

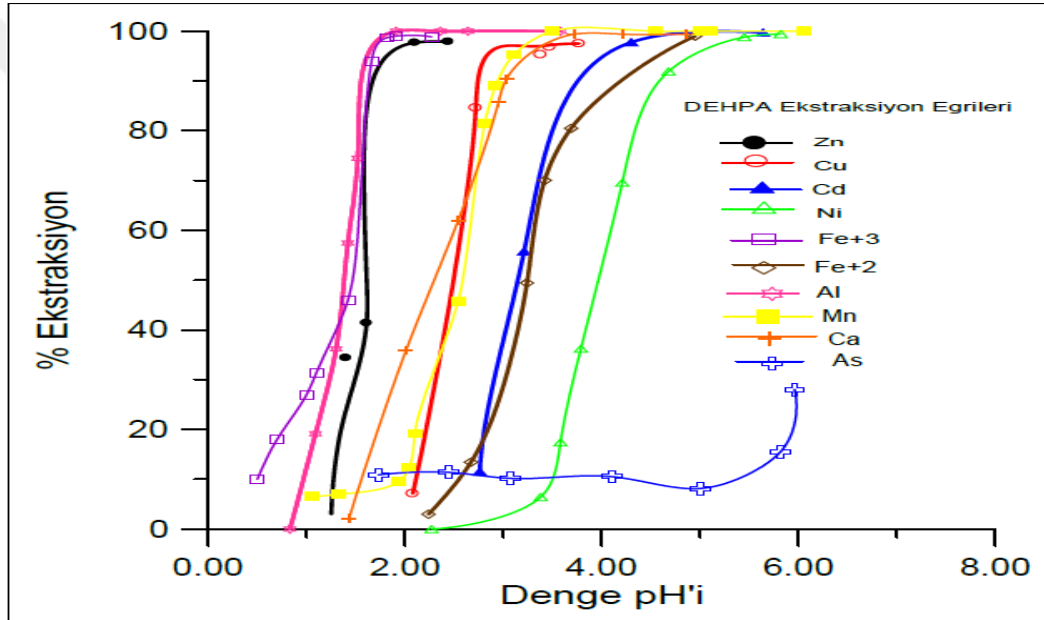
- D/K oranı (hacimce D2EHPA/Kerosen)
- O/A oranı (Organik/Su fazı)
- Yükleme pH'nın belirlenmesi,
- Organik+çözelti karıştırma hızı ve süresinin belirlenmesi
- Çözeltideki çinko iyonlarının D2EHPA'ya yüklenme süresi
- Yüklü D2EHPA'nın ve yüksüz çözeltinin ayrı ayrı kaplara alınması
- Sıyırma aşaması içinse;
- Farklı derişimlerde hazırlanmış H₂SO₄ çözeltisi
- Sıyırma için karıştırma hızı ve karıştırma süresi (organikle ilgili farklı derişimlerde hazırlanmış H₂SO₄ çözeltisinin karıştırılması)
- Sıyırma süresi (Organikte çinko iyonlarını H₂SO₄ çözeltisine yükleme)



Şekil 3. 100 Solvent ekstraksiyon deneylerinde organik faz/sulu karışımı

Çinko ve diğer metallerin D2EHPA'ya yüklenebilirliğinin belirlenmesi amacıyla Canbazoğlu ve diğ. (2008) tarafından yapılan araştırmalar sentetik çözeltiler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda oluşan her metalin yükleme izoterm eğrileri Şekil 3.11'de verilmiştir (Canbazoğlu ve diğ., 2008, Canbazoğlu ve Kaya, 2011).

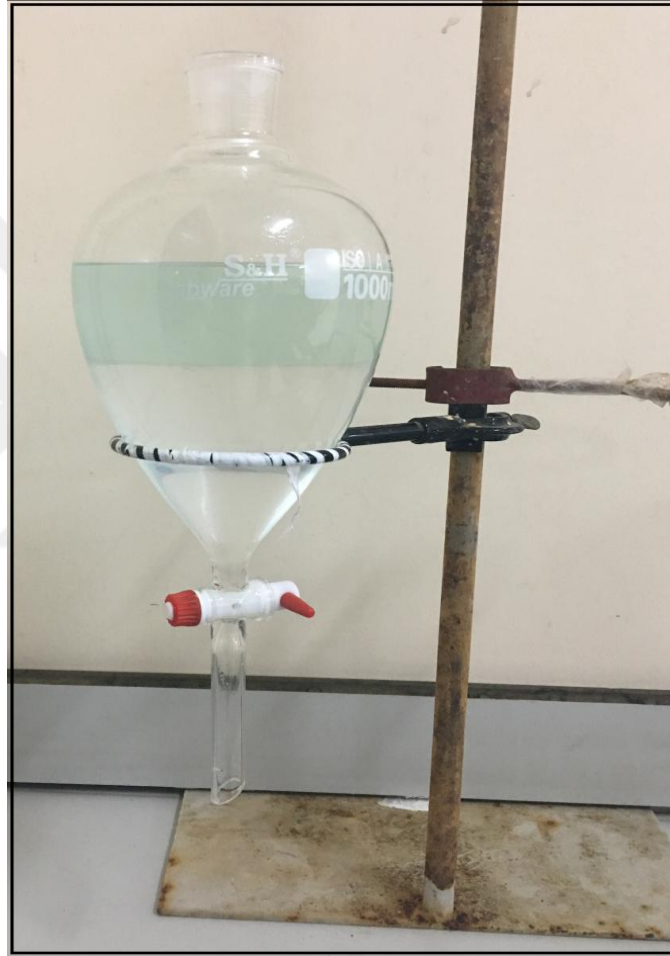
D2EHPA'nın $pH_{1/2}$ 'ye göre yükleme sıralaması: $In^{1+} > Fe^{3+} > Zn^{2+} \geq Al^{3+} > Ca^{2+} > Cu^{2+} > Mn^{4+} > Cd^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > As^{3+}$ şeklinde olmuştur. Bu sonuçlar dikkate alındığında çinko ve diğer metallerin çözeltiden kazanılması için önce indiyumun kazanılması ve daha sonra demirin çözeltiden uzaklaştırılması gerekmektedir (Canbazoğlu ve diğ., 2008, Canbazoğlu ve Kaya, 2011).



Şekil 3. 111 D2EHPA ile Zn, Fe, Cu, Mn, Cd, Ni, As, Al ve Ca ekstraksiyonu (Canbazoğlu ve diğ., 2008, Canbazoğlu ve Kaya, 2011).

Deneyin yapılışı; deneylerle belirlenecek oranlarda (hacimce %10, %20 vb.) D2EHPA kerosenle seyreltilir. Daha sonra seyreltilen D2EHPA ile yüklü liç çözeltisi yine deneylerle belirlenecek organik/çözelti oranlarında (2/1, 1/1, 1/2 gibi) belli bir süre ve hızda karıştırıldıktan sonra ayırma hunilerine eklenir. Deneylerle belirlenecek olan yükleme süresi sonrası huni vanası açılarak yüksüz çözelti yüklü olan D2EHPA ayrılır. Şekil 3.10 D2EHPA ile sulu fazın karışımı ve Şekil 3.12'de ise yükleme/sıyırma aşaması görülmektedir.

Yüklü D2EHPA'nın sıyırılması ise, hazırlanan farklı derişimlerdeki H₂SO₄ çözeltisi ile yüklü D2EHPA yine belli oranlarda (1/2, 1/1, 2/1 gibi), deneylerle belirlenecek bir hızda ve yine deneylerle belirlecek bir süre karıştırılarak ayırma hunisine boşaltılır. Ayırma işlemi için belirlenen süre bittikten sonra yüklü çözelti ve yüksüz D2EHPA huni vanası açılarak birbirinden ayrılır. Sıyırma deneylerinde de karışım oranları, karıştırma hızı, sıyırma süresi ve asit çözeltisinin derişimi çalışılacak parametrelerdir.



Şekil 3. 12 Solvent ekstraksiyon deneylerinde organik faz/sulu faz ayırımı

D2EHPA'nın Sabunlamalaştırılması (nötürleştirilmesi):

Çinkonun D2EHPA ile ekstraksiyonu ve aşağıdaki iki eşitliğe göre oluşmaktadır;

$$\text{ZnSO}_4 + 2\text{RH} \leftrightarrow \text{R}_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{org}) \quad 3.4$$
$$\text{R}_2\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{ZnSO}_4 + 2\text{RH} \quad 3.5$$

Çinko ekstraksiyonu için birçok araştırmacı tarafından D2EHPA kullanılmasına

rağmen, asit ekstraktantların katyon değişim mekanizması ve ekstraksiyon boyunca H^+ salınımı, sulu çözeltiden çinko ekstraksiyonunu kısıtlar. Bu nedenle ekstraksiyon etkinliğini artırmak ve çözelti asitliğinin artmasını önlemek için asit/baz reaksiyonu kullanılarak sabunlaştırılmaları gerekir (Li ve diğ., 2016). Dimer moleküllerindeki hidrojen bağları kırıldıktan ve alkali metal katyonları (NaA) oluştuktan sonra, sabunlaştırılmış özütleyiciler kullanılarak organik bir fazda yağ içinde su mikro emülsiyonları kolayca oluşabilir ve sonuç olarak hem ayırma verimliliği ve ekstraksiyon seçiciliği değişebilir. D2EHPA'nın sabunlaması, H^+ iyonlarının bir asit-alkali reaksiyonu yoluyla Na^+ ve NH_4^+ ile değiştirilir; bu nedenle, rafinat pH'ı solvent ekstraksiyon işleminde düşmez (Sun ve diğ., 2019). Bazı araştırmacılar NaOH, NH_4OH ve Na_2CO_3 'ü çalışmalarında sabunlaştırıcı olarak kullanmışlardır (Sun ve diğ., 2015; Vechpanich ve Shotipruk, 2010; Tahmasebizadeh ve Javanshir, 2020).

Tahmasebizadeh ve Javanshir (2020) yaptığı çalışmada farklı sabunlama yüzdelerini (%5, %15, %25 ve %40) farklı zaman aralıklarında (30 s, 60 s, 90 s, 180 s, 300 s, 420 s ve 600 s) incelemiştir. Sabunlama derecesinin %5'ten %25'e çıkarılması ekstraksiyonu iyileştirdiğini göstermiştir. Fazla miktarda sabunlaştırıcı, yani %40 sabunlama derecesi, yüksek viskozitesi nedeniyle verimliliği önemli ölçüde azaltmış, bu da faz karıştırma için zorluklara neden olmuş ve sonuç olarak etkin yüzey alanını ve kütle transferini azaltmıştır. Ayrıca pH'ın, %40 sabunlaşma derecesinde büyük ölçüde arttığını gözlemlemiştirler. Yaptıkları %5, %15, %25 ve %40 oranlarında sabunlama ile ekstraksiyon araştırmalarındaki en yüksek verimi %25 olarak almışlardır.

100 mL hacimli bir ayırma hunisinde yapılacak ekstraksiyon işleminde yapılan sabunlama işlemi aşağıdaki gibidir. Tek bir sabunlama yüzdesinde yapılan deneylerde (Tahmasebizadeh ve Javanshir, 2020)' baz alınarak D2EHPA'nın molarca %27 si sabunlanmıştır. Bu değerin seçilmesi D2EHPA'ya katılacak olan NaOH miktarının standart olmasıdır. Bu sabunlama işleminde hazırlanan 5 M NaOH çözeltilisinden pipetle 0,8 mL alınarak 5 mL D2EHPA'ya eklenir. 30 dakika karıştırıcı ile karıştırıldıktan sonra 45 mL kerosen ilave edilerek 5 dakika daha karıştırılır.

- O/A: 1/1
- D/ K: 1/9

- O/A: 1/1 durumunda 100 mL hacminde bir ayırma hunisinde ayırma yapmak için; 50 mL (D + K) + 50 mL çözelti kullanılır.
- D/K: 1/9 durumunda 5 mL D2EHPA + 45 mL Kerosen kullanılır.

1 mol D2EHPA 322,42 g

$$d = \frac{m}{V}, \Rightarrow m = d * V = 5 \text{ mL D2EHPA} * 0,965 = 4,825 \text{ g}$$

1 mol D2EHPA 322,45 g

x mol D2EHPA 4,825 g

x = 0,014965 mol D2EHPA

0,014965 mol D2EHPA'nın %27'si NaOH ile sabunlanırsa;

0,014965 * 0,27 = 0,00404055 mol NaOH gereklidir.

1 mol NaOH 40 g

0,00404055 mol NaOH x g

x=0,161622 g NaOH gereklidir.

Çözelti hacmini fazla değiştirmemek için konsantre (5 M) NaOH çözeltisi hazırlanmıştır.

1000 mL 200 g NaOH

x mL 0,161622 g NaOH

x = 0,808 mL 5 M'lık NaOH çözelti eklenir.

Liç işlemi sonucu elde edilecek çözeltilerden çeşitli elementlerin çöktürülmesinde karşılaşılan sorunlardan biri çözeltinin yeterli saflıkta olmayışıdır. Bu sorunu çözmek için liç çözeltisi çeşitli yöntemlerle safsızlaştırılmaya çalışılır. Çözelti ne kadar saf olursa

çöktürme için gerekli olan enerji azalacağı gibi saf bir ürün elde etmek mümkün olacaktır (Keskin ve diğ., 1985).

Elektroliz ile çinko üretiminde çinko çözeltilerinde ve üretilecek çok yüksek saflıkta katot çinkoda istenen safsızlık limit değerleri Çizelge 3.2’de, Çizelge 3.3’de ise bazı tesislerde çözelti bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 3.2 Çinko elektro kazanım çözeltilerinde ve katot çinko da sınırlamalar (Canbazoglu ve diğ., 2008)

| Element | Müsaade edilen derişimler | | Element | Müsaade edilen derişimler | |
|---------|---------------------------|---------------|---------|---------------------------|---------------|
| | Elektroliz çözeltisi mg/L | Katot çinko % | | Elektroliz çözeltisi mg/L | Katot çinko % |
| Zn | >90000 | 99,995 | Pb | | 0,0015 |
| Mn | 2000 | | Cu | | 0,001 |
| Cd | <0,05 | 0,0015 | Se | <0,1 | |
| Co | <0,05 | | Cl | <100 | |
| Ni | <0,05 | | F | <20 | |
| Sb | <0,02 | | Sn | | 0,001 |
| Ge | <0,02 | | Al | | 0,001 |
| Fe | <5,0 | 0,001 | Ga | 0,003 | |
| As | <10 | | Sb | <0,001 | |
| Te | <0,001 | | Tl | 0,025 | |

Çizelge 3.3 Bazı çinko üretim tesislerinin nötr çözeltilerinin bileşimi (Addemir ve diğ., 1995; Canbazoğlu ve diğ., 2008)

| Bileşim | National Zinc ABD | M. Hoboken Belçika | Ruhr Zinc Almanya |
|----------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Zn kg/m ³ | 155 | 150-160 | - |
| Mn kg/m ³ | 3,16 | - | 210 |
| Fe kg/m ³ | 0,1 | 20 | 25 |
| Cd g/m ³ | 2,3 | 1 | 0,1 |
| Cu g/m ³ | 0,1 | 0,2 | 0,2 |
| Co g/m ³ | 0,7 | 1 | 0,1 |
| Ni g/m ³ | 0,3 | 0,05 | 0,05 |
| Pb g/m ³ | - | - | 0,5-1,0 |
| As g/m ³ | 0,01 | 0,02 | - |
| Sb g/m ³ | 12 | 0,02 | - |
| Ge g/m ³ | 0,01 | 0,02 | - |
| Te g/m ³ | 0,017 | - | - |
| Ca g/m ³ | 563 | - | - |
| Mg g/m ³ | 7180 | - | - |
| K g/m ³ | 130 | - | - |
| F g/m ³ | 0,4 | - | - |
| Cl g/m ³ | 100 | - | - |

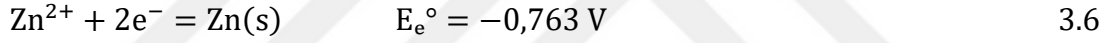
3.2.6. Elektro kazanım

Solvent ekstraksiyon deneyleri ile tüm safsızlıklardan temizlenen veya çözelti tolerans sınırları altına düşürülen çözelti elektro kazanım için uygun hale gelir. Elektro kazanım deney düzeneği ve çalışma koşulları şu şekildedir;

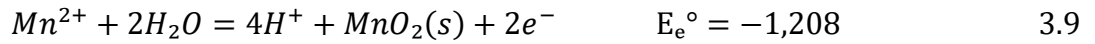
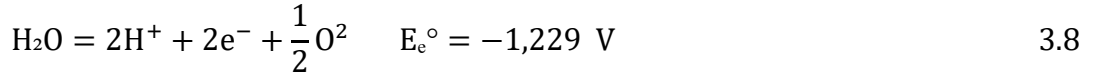
- Isıtıcıli manyetik karıştırıcı,
- Elektro kazanım hücresi

- Çözelti ile tepkimeye girmeyecek metal bir anot (kurşun veya platin), bir katot (paslanmaz çelik veya alüminyum),
- Anot katot arasında oluşan elektrik potansiyeli (3,8 V, 3,9 V, 4 V),
- Plaka yüzey alanı (18 cm²),
- Plakalar arası mesafe (2 cm)
- Çözelti sıcaklığı (30 °C, 45 °C)
- Elektro kazanım deney süresi (6 saat, 9 saat ve 12 saat)
- Çözeltinin metal içeriği ve H₂SO₄ derişimi,
- Metal iyonlarının plakalara düzgün yapışması için kazein, lignat veya tutkal kullanılması (0,05 g),
- Alüminyum plaka kenarlarının silikonlanması
- Anot ve katotda bulunan ve zamanla oksitlenen tutaçların değiştirilmesi

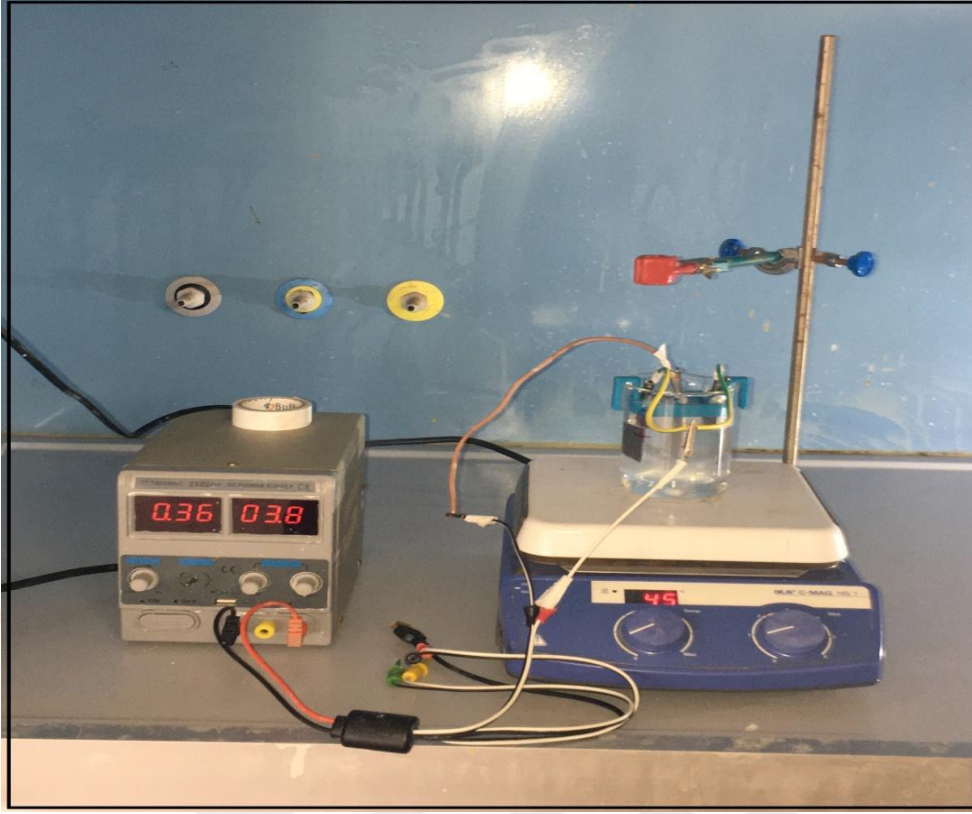
Bir elektro kazanım devresinde potansiyel oluşturan iki çeşit reaksiyon vardır. Bu reaksiyonlardan katodik reaksiyonlar;



Anodik reaksiyonlar ise;



şeklinde gerçekleşmektedir.



Şekil 3. 13 Elektro kazanım deneyi ve çinko metali plakası



Şekil 3. 14 Elektro kazanım deneyi çinko metali plakası



Şekil 3. 15 İran Şems Sazan elektro kazanım tesisi

Elektro kazanım deneyleri Şekil 3.13’de görülen düzenekte gerçekleştirilmiş ve elde edilen Zn plakası Şekil 3.14’de gösterilmiştir. Şekil 3.15’de ise tesis bazında bir elektro kazanıma ait görseller sunulmuştur. Kurulan elektro kazanım deney düzeneğinde iki alüminyum anot plaka ve bir kurşun katot plakadan oluşmaktadır. Plakalar arası mesafe ve plaka boyutları sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Zn iyonları plaka yüzeylerine düzgün yapışması ve oluşan Zn plakalarının anottan kolay sökülmesi için lignat (kazein, tutkal vb. olabilir) ilave edilmiştir. Alüminyum kenarlarında dentrit oluşumunun engellenmesi için katot plaka kenarlarına silikon çekilmiştir. Her deneyden sonra anot plakaları yüzeyinde oluşan oksitlenme temizlenmiş ve etanolla yıkanarak deney gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Kimyasal ve mineralojik analizler

Cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılan cevher özelliklerinin tanımlanması en önemli parametrelerden biridir. Cevher hazırlama ve zenginleştirmede minerallerin fiziksel, kimyasal ya da fiziko-kimyasal özellikleri arasındaki farklılıklardan yararlanıldığından dolayı cevherin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi büyük önem arz etmektedir. Ayrıca, deneysel bir çalışmada nihai ürünün elde edilmesi bir deneysel süreç gerektirmektedir. Bu süreçte bir aşamanın nihai ürünü bir sonraki aşamanın başlangıç ürünü olması bu süreç boyunca elde edilen bu nihai/başlangıç ürünlerinin tanımlanması, sürecin devamlılığı ve bu aşamalarda çalışılacak parametrelerin belirlenmesi açısından da oldukça önemlidir.

Tez konusu kapsamında çalışılan kurşun-çinko cevherinin toz numunelerinin tane boyut analizi Şekil 3.16'da gösterilen Mastersizer 2000 cihazı ile dinamik ışık saçılımı yöntemi ile yapılmıştır. Tanelerin kimyasal analizi Kanada'da bulunan Burea Veritas Mineral Laboratories isimli analiz firmasına yaptırılmıştır. Örneklerin içerikleri XRF analizi ve XRD ile belirlenmiştir. Ayrıca içeriklerinin tespiti için ICP-MS analiz yöntemleri kullanılmıştır.

Bir malzemenin kristal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla kullanılan XRD ile tüvenan cevher, flotasyon konsantresi, flotasyon atığı (liç beslemesi) ürünlerinin analizleri yapılmıştır. İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Merkezi'nde bulunan ve Şekil 3.17'de gösterilen Rigaku MiniFlex600 XRD cihazı ile yapılan toz kırınım analizleri, $\text{CuK}\alpha$ (40 kV, 15 mA, λ : 1.54051 Å) ışımada, 2°/dakika tarama hızında, 20-80° aralığında değişen difraksiyon açılarında ve 26 ± 4 °C sıcaklığa sahip ortamda gerçekleştirilmiştir.



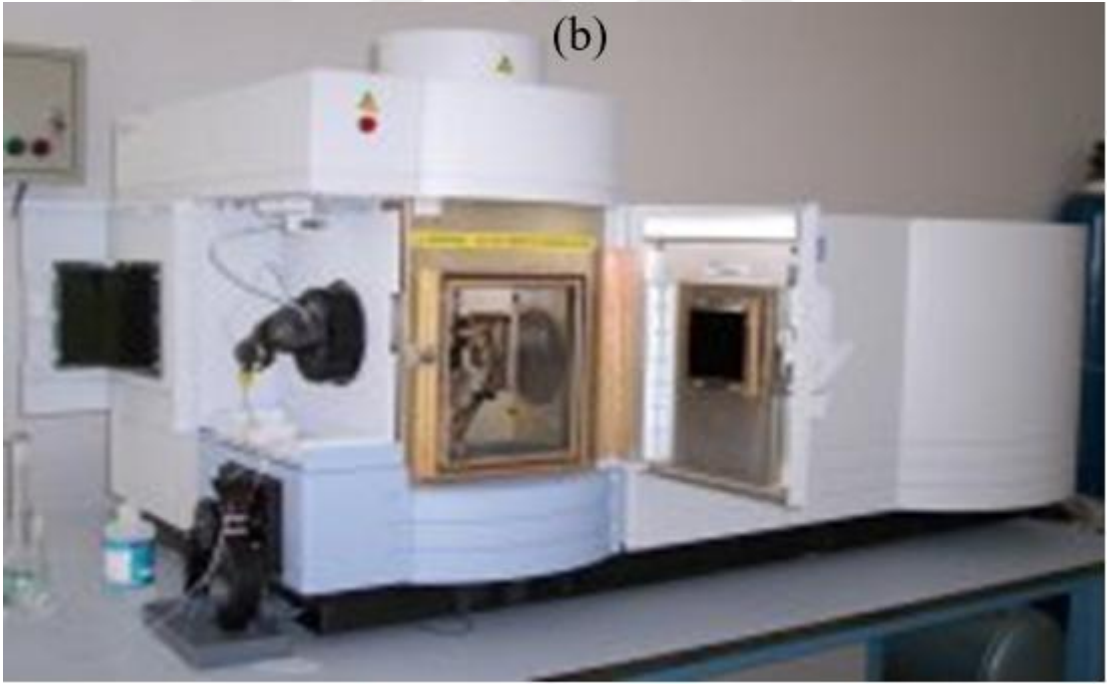
Şekil 3. 16 Mastersizer 2000 tane boyut analiz cihazı

Tez çalışmasında kullanılan cevher, flotasyon konsantresi ve atıkları, liç çözeltisi, solvent ekstraksiyonu yükleme sıyırma çözeltilerinin ve elektro kazanım kalan çözeltilerinin kurşun-çinko içerikleri indikatör olarak xilenol orange ve EDTA'nın titrant olarak kullanıldığı kompleksometrik titrasyon (complexometric titration) yöntemle analiz edildi (ISO 12739, 1997). Bu yöntemde katı numuneyi temsil edecek şekilde alınan 1 g numune 250 mL'lik beherde 15mL HCl ve 5 mL HNO₃ ilave edilerek bir ısıtıcı üzerinde yüksek sıcaklıkta çözündürülmüştür. Çözeltiye alınan kurşun ve çinko iyonlarının birbirinden ayrılması amacıyla çözeltiye 20 mL H₂SO₄ ilave edilerek kurşun iyonları kurşun sülfat (PbSO₄) şeklinde çöktürülmüştür. Çöktürülen kurşun sülfat fitreden süzülerek başka bir behere alınmış ve hazırlanan tampon çözelti ile karıştırılarak ısıtılmıştır. Bu şekilde Pb tekrar iyon haline geçer. Çözelti EDTA ile titrasyon edilerek numunenin kurşun içeriği belirlenmiştir. Süzme sonucu fitre altına geçen çözeltide ise çinko ve demir iyonları bulunmaktadır. Burada çinko analizi için alınan çözeltide önce demir çöktürülmüş çöken demir filtreden süzülmüştür. Sonrasında ise hazırlanan çinko tamponu ilave süzülen çözeltiye ilave edilerek titrasyon yapılarak numunenin çinko içeriği bulunmuştur. Filtre üzerinde kalan demir ise 800 °C de 40 dk yakıldıktan sonra tartılarak numunenin demir içeriğide hesaplanmıştır.

Liç çözeltilerinin, demir çöktürme sonrası liç çözeltisinin, solvent ekstraksiyonu yükleme sonrası yüksüz çözeltinin, elektro kazanım besleme çözeltisinin ve elektro kazanım sonrası yüksüz çözeltinin metal içeriklerinin tayini için İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde bulunan Thermo marka ve iCE 3000 model FAAS cihazı ve Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimyasal Analiz Laboratuvarında (MERLAB) Perkin Elmer Optima 4300 DV model ICP-OES cihazı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 3.18) kullanılmıştır. Yapılacak analizler için, her biri 500 mL olan liç çözeltilerinden, 2 dk karıştırıldıktan sonra 500'er μ L örnekler alınarak 50, 75 ve 100'er kat seyretilmiştir.



Şekil 3. 17 X-ışını difraktometresi



Şekil 3. 18 (a) Thermo İCE 3000 FAAS analiz cihazı (b) Perkin Elmer Optima 4300 DV model ICP-OES analiz cihazı

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

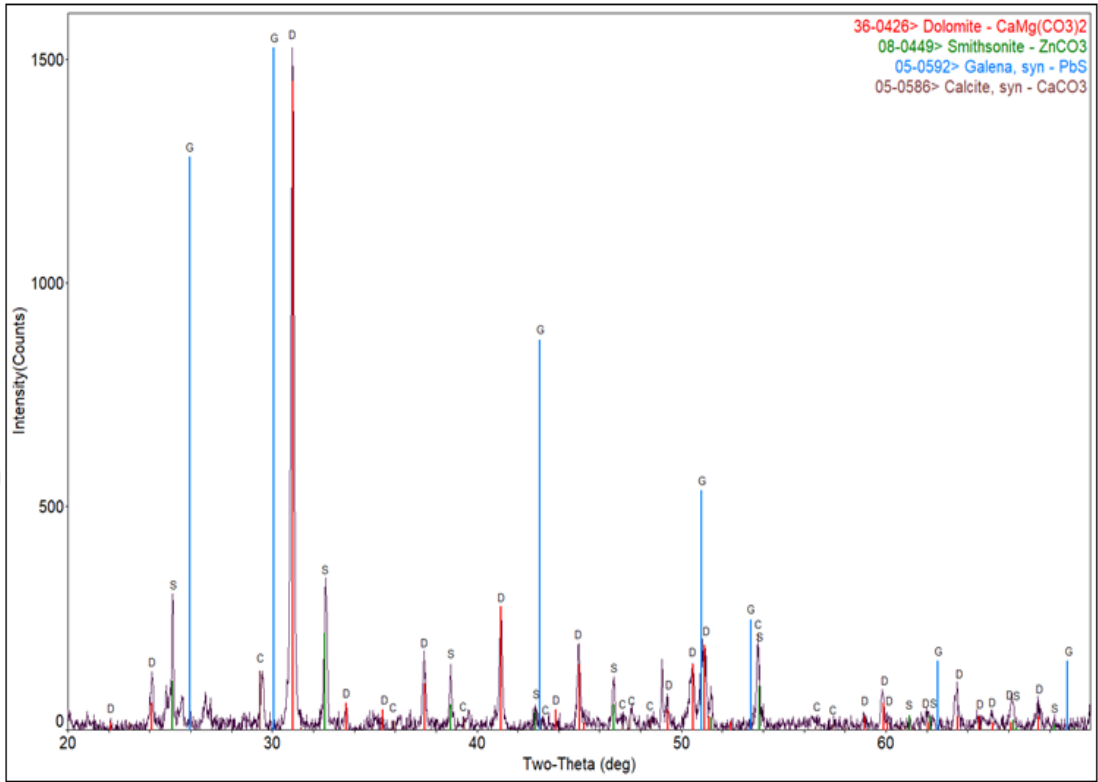
Bu tez çalışmasında elde edilen verilerin bir bütünlük içinde doğru şekilde incelenmesi, çalışmanın sonuçlarının belirlenmesi açısından oldukça önem arz etmektedir. Bu nedenle, temel olarak, cevherin hazırlanması, cevherin flotasyonla zenginleştirilmesi, flotasyon atığının liçi, liç çözeltisindeki empüritelerin demir çöktürme ve solvent ekstraksiyon ile uzaklaştırılması, çözeltiden metalik çinkonun kazanılması ve her aşamada elde edilen ürünlerin analizleri olmak üzere beş bölüme ayrılacak aşamalardan elde edilen veriler bu bölümde açıklanarak, bu alanda yapılmış olup literatüre giren çalışmaların bilgileri ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

4.1. Çinko-Kurşun Cevherinin Karakterizasyonu

Çinko-kurşun ocağından temin edilmiş olan cevherin kimyasal içerik ve mineral kompozisyonunun belirlenmesi için kompleksometrik, XRF, XRD ve ICP-MS analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır. Tüvenan cevherin, flotasyon besleme ve atıklarının, liç deneylerinin solvent ekstraksiyon ve sıyırma deneylerinin ve elektro kazanın deneylerinin sonuçları kompleksometrik yöntemler bulunmuştur. Yöntemin doğruluğu belli deneylerin ICP-MS sonuçları ile de teyit edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan çinko-kurşun cevherinin, C, H, S, N analiz sonuçları Çizelge 4.1'de, XRF analiz sonuçları Çizelge 4.2'de, ICP-MS analizi sonuçları Çizelge 4.3'de ve X-ışını toz kırınım deseni Şekil 4.1'de verilmiştir.

Şekil 4.1'de sunulan XRD sonuçları, cevherin başlıca dolomit, kalsit, simitsonit, serüzit, galen ve kuvars minerallerini içerdiğini göstermiştir. XRD sonuçları yatak üzerinde yapılan önceki çalışmalar tarafından desteklenmiştir (Önal ve diğ., 1990; Yarlugkal ve diğ., 2022; Sağıroğlu, 1988). Cevherde başlıca kurşun minerallerinin galen ve serüzit, çinko mineralinin simitsonit, gang minerallerinin dolomit, kalsit ve kuvars olduğu söylenebilir. XRD sonuçları, cevherin değerli veya gang mineralleri esas olarak karbonatlardan oluştuğunu göstermektedir. Sülfürlü kurşun minerali olan galenin ise difraktogramda verdiği piklerin zayıf olduğunda dolayı çok az oranda sülfür minerallerinin varolduğu da söylenebilir. Cevherin karmaşıklığı nedeniyle difraktogramda zayıf ve tanımlanmamış bazı

piklerin bulunması nedeniyle bu minerallerin nispi miktarları tam olarak belirlenememiştir.



Şekil 4.1 Çinko-kurşun cevherinin X-ışını toz kırınım deseni

Cevherin elementel analiz sonuçlarının ortalamasına göre % C içeriği 8,664 iken % S içeriğinin 0,453 olduğu Çizelge 4.1’de görülmektedir. Bu da cevherin yüksek oranda karbonatlaştığını gösterirken az da olsa sülfürlü minerallerin varlığı görülecektir. Şekil 4.1’deki XRD sonuçları incelendiğinde karbonatlı minerallerin yanında sülfürlü mineral olan galenin verdiği pikler izlenmektedir.

Çizelge 4.1 Çinko-kurşun numunesine ait elementel analiz

| Numune | %C | %H | %N | %S |
|--------|-------|-------|----|-------|
| Ort. | 8.664 | 0.285 | - | 0.453 |

Yapılan kompleksometrik analiz yöntemine göre tüvenan cevherin %2,92 Pb içeriğine ve %11,94 Zn içeriğine sahip olduğu bulunmuştur. Aynı cevherin Çizelge 4.2’deki XRF

sonuçlarına göre ortalama %3 Pb ve %11,68 Zn içerdiği ve Çizelge 4.3'deki ICP-MS sonuçlarına göre ise ortalama %2,90 Pb ve %11,96 Zn içerdiği görülmüştür. Her üç analiz sonucuna göre cevherin Pb ve Zn içeriklerinin tutarlı oldukları ve Çizelge 4.2 ile Çizelge 4.3'ün kendi aralarında uyumlu oldukları görülmüştür.

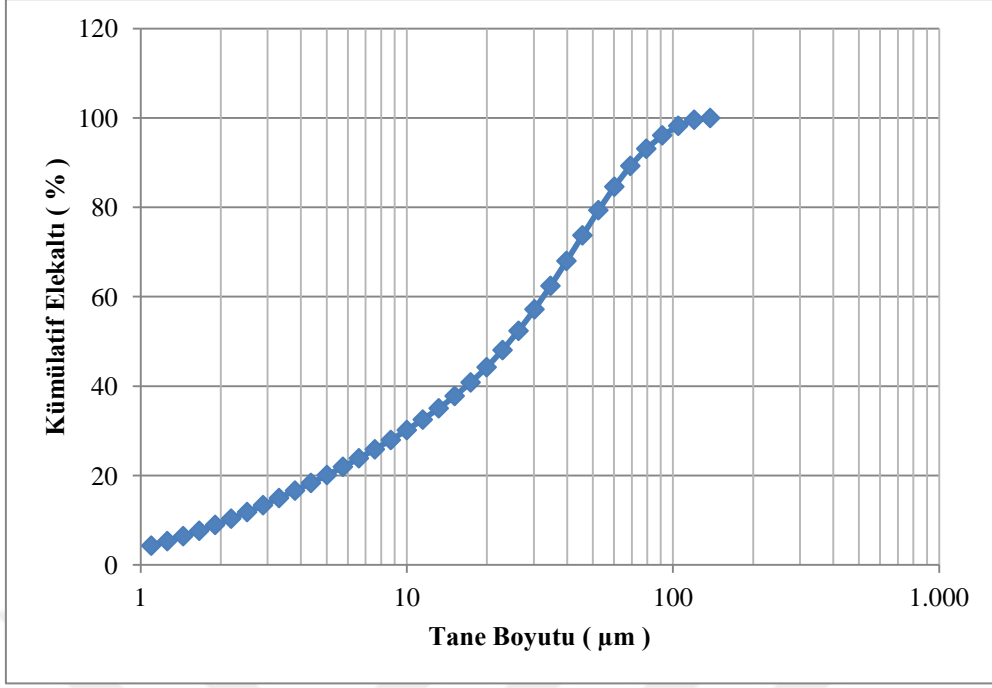
Çizelge 4.2 Çinko-kurşun numunesine ait XRF analizi

| Analiz | Tenör (%) | Tenör (%) |
|--------------------------------|--------------|--------------|
| SiO ₂ | 9.81 | 9.78 |
| Al ₂ O ₃ | 4.73 | 4.72 |
| Fe ₂ O ₃ | 4.99 | 4.98 |
| CaO | 17.67 | 17.77 |
| MgO | 8.42 | 8.45 |
| K ₂ O | 1.51 | 1.51 |
| MnO | 0.35 | 0.35 |
| TiO ₂ | 0.51 | 0.51 |
| P ₂ O ₅ | 0.17 | 0.17 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.01 | 0.01 |
| Ba | 0.97 | 1.00 |
| Cu | <0.01 | <0.01 |
| Pb | 3.01 | 2.99 |
| Zn | 11.65 | 11.71 |
| LOI | 31.2 | 31.1 |
| TOPLAM | 98.31 | 98.38 |

Çizelge 4.3 Çinko-kurşun numunesine ait ICP MS analizi sonuçları

| Element | Tenör(%) | Tenör(%) |
|----------|----------|----------|
| Mo | <0.001 | <0.001 |
| Cu | 0.004 | 0.004 |
| Pb | 2.93 | 2.87 |
| Zn | 12.05 | 11.86 |
| Ag (ppm) | 13 | 13 |
| Ni | 0.004 | 0.004 |
| Co | 0.002 | 0.001 |
| Mn | 0.27 | 0.27 |
| Fe | 3.47 | 3.44 |
| As | <0.02 | <0.02 |
| Sr | 0.02 | 0.02 |
| Cd | 0.038 | 0.038 |
| Sb | <0.01 | <0.01 |
| Bi | <0.01 | <0.01 |
| Ca | 12.54 | 12.52 |
| P | 0.07 | 0.07 |
| Cr | 0.008 | 0.007 |
| Mg | 4.93 | 4.93 |
| Al | 2.52 | 2.53 |
| Na | 0.02 | 0.02 |

Yarluğkal ve diğ., 2022'e göre; cevhere yapılan MLA analizleri, ince kesit ve parlak kesit analizlerine göre cevherdeki değerli minerallerin serbestleşme boyutunun -100 µm olduğu ve mineral tanelerinin bu boyutta serbestleştiği görülmüştür. Bundan dolayı deneylerde kullanılacak cevher -75 µm boyutuna öğütülmüştür. Şekil 4.2'de -75 µm boyutuna öğütülen cevherin boyut dağılım grafiği görülmektedir.



Şekil 4. 2 Çinko-kurşun cevherinin tane boyu dağılım çizelgesi

4.2. Flotasyon ile Zenginleştirme

Cevherden kurşun konsantrisi elde etmek için flotasyon yöntemiyle zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Flotasyonda sülfürleştirici olarak $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$ ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, dağıtıcı ve bastırıcı olarak Na_2SiO_3 , $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$ ve Na_2CO_3 , toplayıcı olarak KAX, KEX, DDA, Aero242, Aeoro404 ve SPIX ve pH parametrelerinin flotasyona etkisi irdelenmiştir.

Ön çalışmalar sonunda gerçekleştirilen ve Bölüm 3.2.2’de bahsedilen temel deneyin yapılışı ve deneyde kullanılan reaktifler ve reaktif miktarları aşağıdaki gibidir.

- Saf su: 450 mL saf su koyuldu
- Cevher miktarı:500 g
- Tane boyutu:-75 µm
- Katı oranı: Ağırlıkça ~%30
- Karıştırma hızı: ~1100 devir/dk
- Su+cevher koşullandırma süresi:3 dk
- Su+cevher+dağıtıcı/bastırıcı (5000 g/t Na_2SiO_3 + 5000 g/t Na_2CO_3)+ sülfürleştirici (5000 g/t $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$) reaktiflerle koşullandırma süresi:10 dk

- Su+cevher+dağıtıcı+sülfürleştirici+toplayıcı (500 g/t KAX) reaktif koşullandırma süresi:3 dk
- 600 ml saf su daha ilave edilerek su seviyesi flotasyon yapılma seviyesine getirildi.
- Köpürtücü (100 g/t Aerofroth65 (polipropilen glikol)) koşullandırma süresi:15 s
- Pülp pH'ı 12,0
- Köpük toplama süresi:6 dk
- Konsantre ve atığın kurutularak saklanması

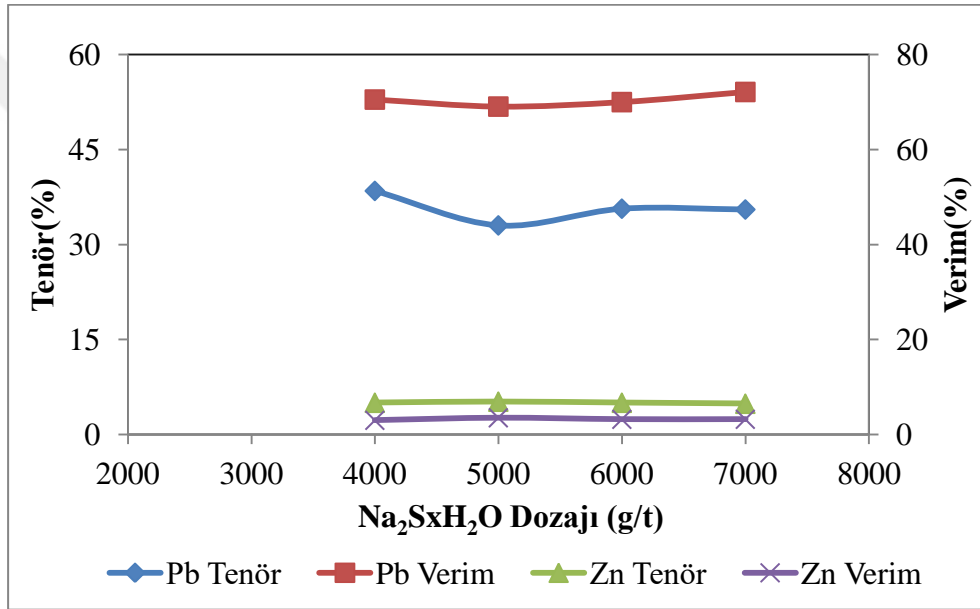
4.2.1. Sülfürleştirici kullanımının kurşun flotasyonuna etkisi

Oksit minerallerini yüzdürmek için en sık kullanılan yöntem, oksitli yüzeylerin sülfürlü yüzeylere dönüştürülmesidir (Li ve diğ., 2010). $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$, serüzit flotasyonu sırasında en yaygın ve etkili sülfürleştiricilerden biridir. Bununla birlikte, aşırı miktarda sülfürleme, serüzin bastırılmasına neden olduğundan ve bunun aksine yetersiz dozaj, gerekli yüzey aktivasyonunu sağlayamayacağından, dozaj miktarı kritik bir husus olacaktır. Bu kapsamda serüzit minerali için yeterli yüzey aktivasyonunu sağlamak için optimum sülfürleme dozajını belirlemek amacıyla bir dizi flotasyon testi yapılmıştır.

Bu kapsamda yapılan flotasyon testlerinde Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3'de de görüleceği gibi $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$ farklı miktarlarda kullanılarak sülfürlemenin etkisi incelendiğinde 4000 g/t $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$ kullanımında %70,57 verimle %38,5 Pb tenörlü konsantre elde edilmiştir. $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$ miktarı artırıldıkça verim artarken Pb tenörü azalmıştır. Temel alınan deneyle kıyaslandığında verimin ve tenörün az da olsa arttığı görülmüştür. Oksitlenmiş minerallerin verimli bir şekilde yüzdürülmesi ancak fazla miktarda sülfürleştirici kullanarak mümkün olabilmektedir. Ancak aşırı sülfürleme ksantat adsorbsiyonunu engeller. Yani yüksek düzeyde negatif yüklü yüzey, ksantat anyonunu iter (Herrera-Urbina vd., 1998). Yapılan flotasyon deneylerinde de; $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$ 'nun 8000 g/t gibi aşırı miktarda kullanıldığında flotasyon hücresinde köpük alımının kontrol edilemediği yani taşma olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.4 $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ miktarının flotasyon tenör ve verimine etkisi (3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX)

| $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|--|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 4000 | 38,50 | 6,72 | 70,57 | 3,01 | 0,91 | 12,24 | 29,43 | 96,99 |
| 5000 | 33,05 | 6,94 | 69,09 | 3,55 | 0,96 | 12,27 | 30,91 | 96,45 |
| 6000 | 35,69 | 6,72 | 70,04 | 3,22 | 0,93 | 12,26 | 29,96 | 96,78 |
| 7000 | 35,56 | 6,51 | 72,17 | 3,23 | 0,86 | 12,28 | 27,83 | 96,77 |



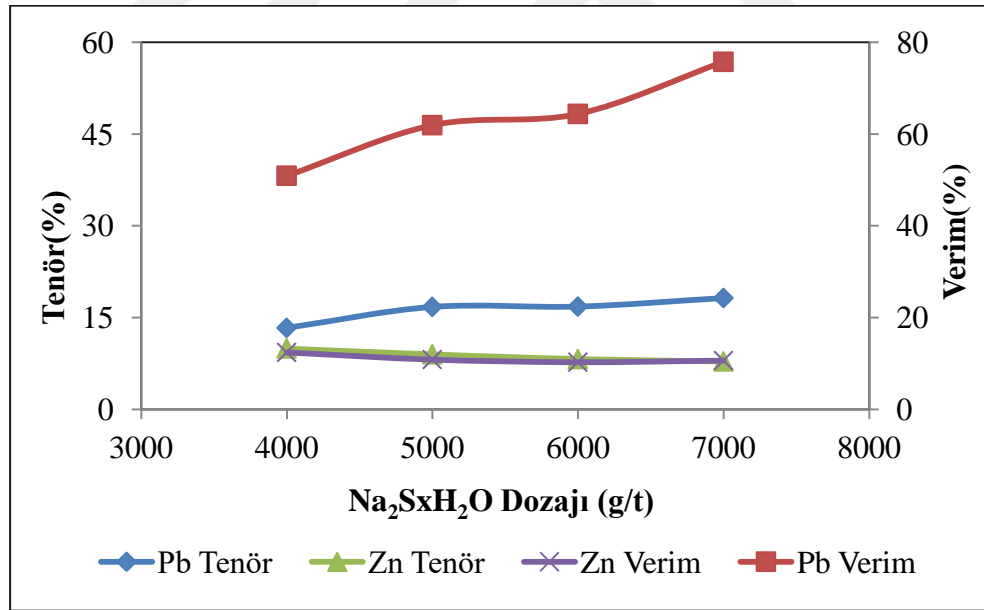
Şekil 4.3 $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX)

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.4'de görüldüğü gibi dağıtıcı ve bastırıcı etkileri olan Na_2SiO_3 ve Na_2CO_3 kullanmadan ve 500 g/t KAX kullanıldığında $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ 'ün farklı dozajlarda kullanımının sülfürlemeye etkisi incelendiğinde ise 7000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ kullanımı ile %75,74 verim %18,19 Pb tenörlü konsantre elde edilmiştir. Bu sonuç temel alınan deneyle kıyaslandığında tenörün büyük oranda düştüğü verimin ise çok az bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu da dağıtıcı ve bastırıcı kullanılmadığından dolayı cevherdeki değerli mineralin gang minerelleri ile birlikte yüzdüğünü göstermektedir. Bir başka deyişle,

değerli ince tane yüzeylerinin değersiz ince tanelerler kaplanması veya ince parçacıkların aglomerasyonu flotasyon kontrolünde problem yaratacak, tenör ve verim düşüşüne neden olacaktır (Atrafi ve diğ., 2015).

Çizelge 4.5 $\text{Na}_2\text{S}_x\text{H}_2\text{O}$ miktarının flotasyona etkisi (Na_2SiO_3 : Yok, Na_2CO_3 : Yok, 500g/t KAX)

| $\text{Na}_2\text{S}_x\text{H}_2\text{O}$ (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|--|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 4000 | 13,31 | 9,95 | 50,91 | 9,31 | 1,61 | 12,19 | 49,09 | 90,69 |
| 5000 | 16,74 | 8,99 | 61,93 | 8,13 | 1,25 | 12,30 | 38,07 | 91,87 |
| 6000 | 16,79 | 8,22 | 64,38 | 7,71 | 1,17 | 12,41 | 35,62 | 92,29 |
| 7000 | 18,19 | 7,83 | 75,74 | 7,97 | 0,81 | 12,51 | 24,26 | 92,03 |



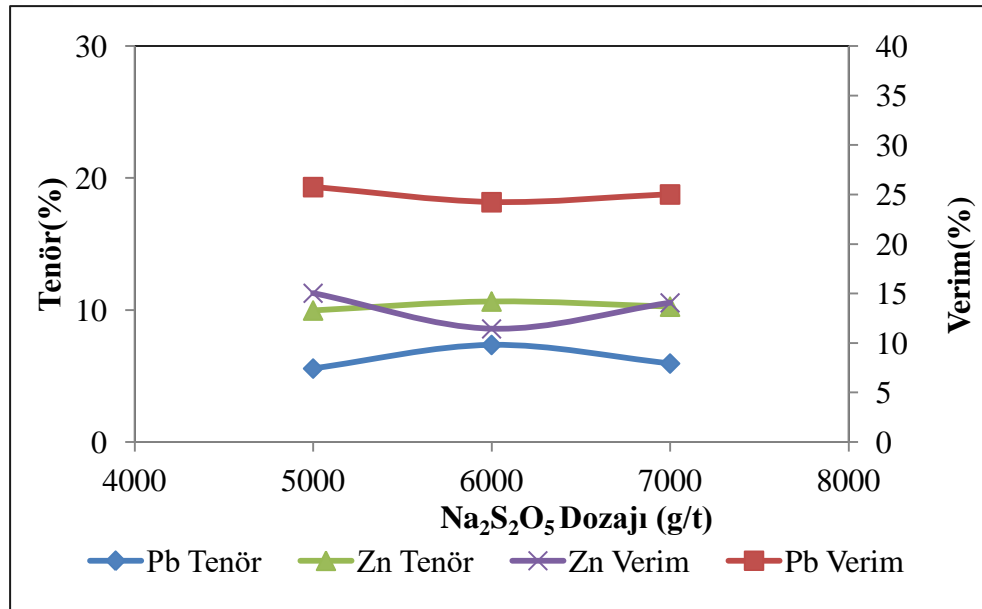
Şekil 4.4 $\text{Na}_2\text{S}_x\text{H}_2\text{O}$ kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (Na_2SiO_3 : Yok, Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX)

Sülfürleyici olarak $\text{Na}_2\text{S}_x\text{H}_2\text{O}$ yerine $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ 'in kullanıldığı deneylerde 3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t NaSiO_3 ve 500 g/t KAX kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin

sonuçları Çizelge 4.6 ve Şekil 4.5’de gösterilmiştir. Bu deneylerde ise 6000 g/t $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanımı ile %24,23 verimle %7,36 Pb konsantresi elde edilmiş olup bu sonuç hem tenör olarak hem de verim olarak temel deneyin çok altında kalmıştır. Baştürkçü ve diğ. (2012)’e göre $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ’in kullanımı galen, kalkopirit, sfalerit gibi sülfürlü cevherler için olumlu sonuç verse de aşırı oksitlenmiş cevherlerde sülfürleştirmekten ziyade bastırıcı özelliği olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.6 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanımının flotasyona etkisi (3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500g/t KAX)

| $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|--|----------------|-------|----------|-------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 5000 | 5,57 | 9,97 | 25,76 | 11,28 | 2,51 | 12,25 | 74,24 | 88,72 |
| 6000 | 7,36 | 10,65 | 24,23 | 8,58 | 2,45 | 12,08 | 75,77 | 91,42 |
| 7000 | 5,95 | 10,26 | 25,02 | 10,55 | 2,50 | 12,18 | 74,98 | 89,45 |



Şekil 4. 5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX)

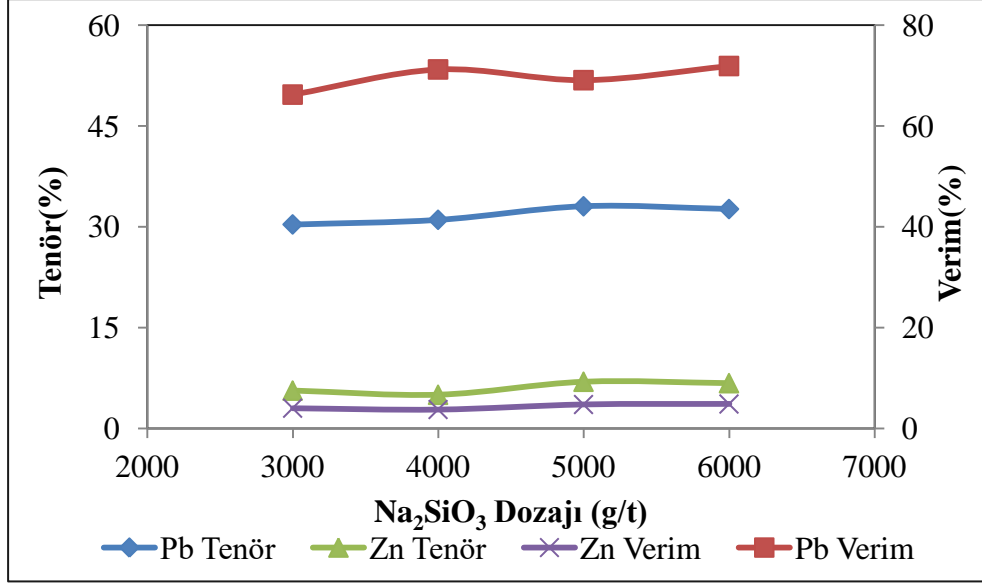
4.2.2. Dağıtıcı ve bastırıcıların(Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$) flotasyona etkisi

Tanelerin yeterli miktarda dağılması, bastırılması, sülfürlenmesi, canlandırılması ve hidrofobikleştirilmesi için çeşitli flotasyon reaktiflerinin kullanılmasının yanısıra bu flotasyon reaktiflerinin yeterli dozajlarda kullanılmasını da gerektirmektedir (Sis ve Chander, 2003). Benzer yüzey özelliklerine sahip, az çözünür minerallerin (örneğin, fosfat, kalsit, dolomit ve florit) flotasyonu incelemiş ve verimli flotasyon için çeşitli reaktiflerin daha yüksek dozlarının gerekli olduğunu göstermişlerdir (Yarluğkal ve diğ., 2022).

Bu kapsamda dağıtıcı ve bastırıcıların flotasyon verim ve tenör üzerindeki etkisinin belirlemek için Na_2SiO_3 (Sodyum meta silikat), Na_2CO_3 (Sodyum karbonat), $\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$ (Sodyum heksameta fosfat) kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.6'da Na_2SiO_3 kullanımının flotasyona etkisi temel deney baz alınarak incelendiğinde, 5000 g/t Na_2SiO_3 kullanımında tenörün %33,05 iken verimin %69,09 olduğu gözlemlenmiştir. 6000 g/t Na_2SiO_3 kullanımında tenör ve verimde önemli bir değişiklik görülmezken 3000 g/t Na_2SiO_3 kullanımında hem tenörün hem de verimin düştüğü gözlenmiştir. Düşük miktarda Na_2SiO_3 kullanımında tenörün ve verimin düştüğü gözlenmiştir. Bu da silikatların bastırılmasında ve karbonatların dağıtılmasında kullanılan miktarın yetersiz olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.7 Na_2SiO_3 kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 3000 g/t Na_2CO_3 , 500 g/t KAX)

| Na_2SiO_3 (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|------------------------------------|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 3000 | 30,35 | 5,62 | 66,23 | 3,00 | 1,05 | 12,37 | 33,77 | 97,00 |
| 4000 | 31,04 | 5,00 | 71,22 | 2,81 | 0,90 | 12,44 | 28,78 | 97,19 |
| 5000 | 33,05 | 6,94 | 69,09 | 3,55 | 0,96 | 12,27 | 30,91 | 96,45 |
| 6000 | 32,64 | 6,73 | 71,90 | 3,63 | 0,88 | 12,30 | 28,10 | 96,37 |

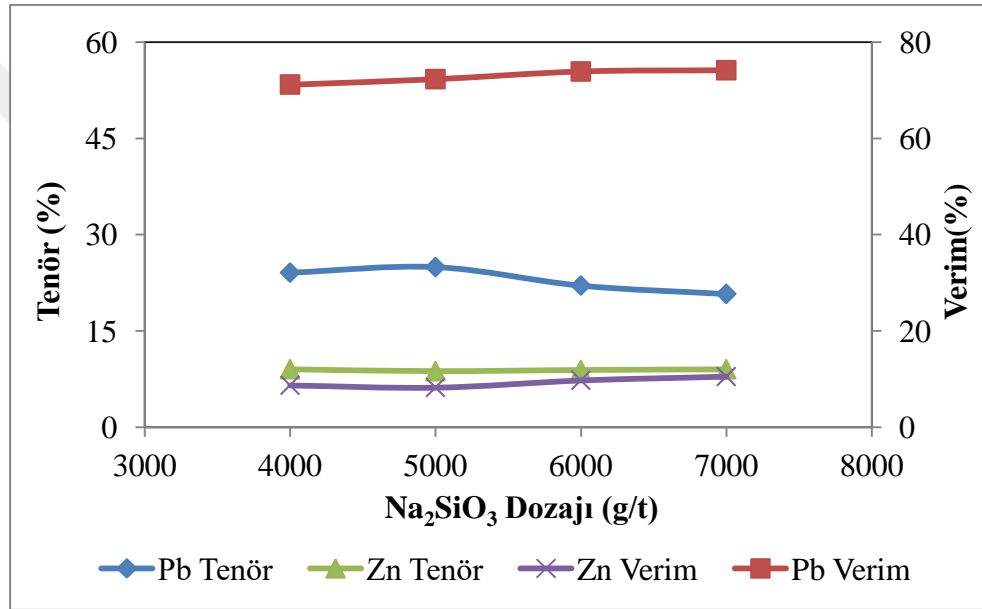


Şekil 4. 6 Na₂SiO₃ kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t Na₂S.xH₂O, 3000 g/t Na₂CO₃, 500 g/t KAX)

Na₂CO₃ kullanılmadan, 5000 g/t Na₂SxH₂O, 500 g/t KAX ve farklı dozajlarda Na₂SiO₃'ün kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.8 ve Şekil 4.7'de gösterilmiştir. Bu deneylerde, %24,94 Pb tenörlü konsantr %72,94 verim ile 5000 g/t Na₂SiO₃ kullanımında elde edilirken %20,77 Pb tenörlü konsantr ise %74,13 verim ile 7000 g/t da elde edilmiştir. Bu sonuçlar temel alınan deneyle kıyaslandığında tenör düşerken verimde bir miktar artış sağlanmıştır. Na₂SiO₃ kullanım miktarı artıkça konsantrdeki Pb tenörünün %10-14 oranında düşerken atıktaki Pb tenörü de düşmüştür. Bu da aşırı miktarda Na₂SiO₃ kullanımı ile cevherdeki gang mineralleriyle birlikte değerli minerellerinde bastırıldığı düşünülebilir.

Çizelge 4.8 Na_2SiO_3 kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX)

| Na_2SiO_3 (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|------------------------------------|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 4000 | 24,08 | 9,04 | 71,17 | 6,53 | 0,92 | 12,21 | 28,83 | 93,47 |
| 5000 | 24,94 | 8,73 | 72,29 | 6,19 | 0,88 | 12,24 | 27,71 | 93,81 |
| 6000 | 22,07 | 8,92 | 73,87 | 7,30 | 0,85 | 12,27 | 26,13 | 92,70 |
| 7000 | 20,77 | 9,04 | 74,13 | 7,89 | 0,84 | 12,28 | 25,87 | 92,11 |



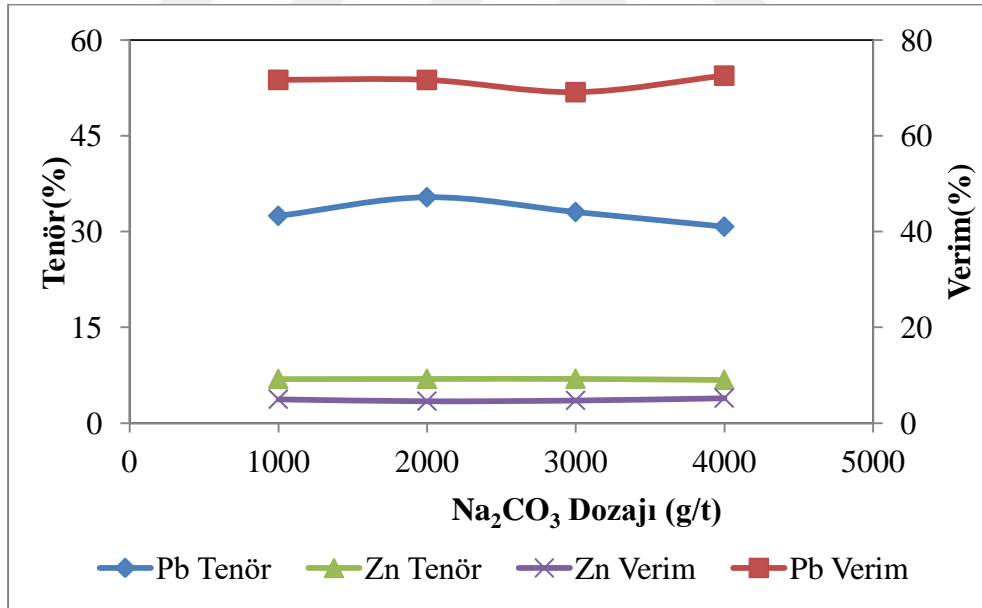
Şekil 4. 7 Na_2SiO_3 kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX)

Na_2CO_3 miktarının flotasyona etkisini belirlemek için 5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX sabit tutulup, değişik miktarlarda Na_2CO_3 kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.9 ve Şekil 4.8'de gösterilmiştir. Gerçekleştirilen bu deneylerde, 4000 g/t Na_2CO_3 kullanımı ile verim %72,54 olurken Pb tenörü %30,76 dır. Yine aynı şekilde 2000 g/t Na_2CO_3 kullanımında ise verim %71,64 iken Pb tenörü %35,36 dır. Na_2CO_3 kullanım miktarı artmasıyla beraber tenörün düşmesi, Na_2CO_3 gang minerallerini bastırırken değerli mineralleri de bastırarak flotasyonu

olumsuz etkiyerek tenörü düşürdüğü görülmüştür. Ancak daha düşük oranlarda kullanımında ise flotasyona olumlu etkisi görülmektedir.

Çizelge 4.9 Na₂CO₃ kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t Na₂S.xH₂O, 5000 g/t Na₂SiO₃, 500 g/t KAX)

| Na ₂ CO ₃ (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|--|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 1000 | 32,45 | 6,91 | 71,66 | 3,73 | 0,88 | 12,29 | 28,34 | 96,27 |
| 2000 | 35,36 | 6,93 | 71,64 | 3,43 | 0,88 | 12,26 | 28,36 | 96,57 |
| 3000 | 33,05 | 6,94 | 69,09 | 3,55 | 0,96 | 12,27 | 30,91 | 96,45 |
| 4000 | 30,76 | 6,77 | 72,54 | 3,90 | 0,86 | 12,32 | 27,46 | 96,10 |



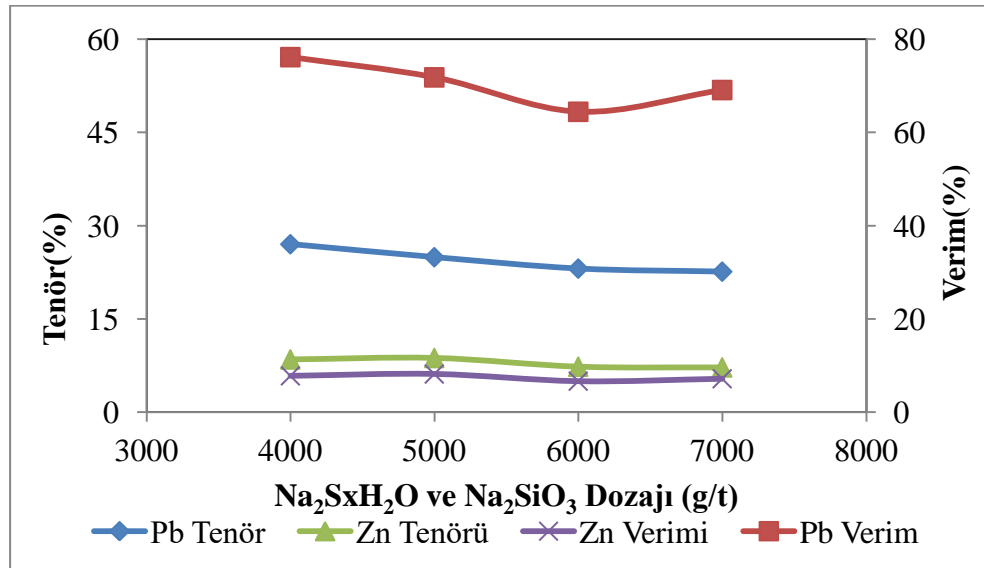
Şekil 4.8 Na₂CO₃ kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t Na₂SxH₂O, 5000 g/t Na₂SiO₃, 500 g/t KAX)

Çizelge 4.10 ve Şekil 4.9'da ise Na₂CO₃ kullanmadan eşit miktarlarda Na₂SxH₂O ve Na₂SiO₃ kullanımının tenör ve verimin üzerine etkisi incelenmiştir. Bu deneylerde 4000 g/t Na₂SxH₂O ve Na₂SiO₃ kullanımının %76,17 verimle %27,03 Pb elde edilmiştir Na₂SxH₂O

ve Na_2SiO_3 miktarı arttıkça tenör ve verimin düştüğü gözlenmiştir. 7000 g/t Na_2S ve Na_2SiO_3 kullanımında verim %69,11'e düşerken verim %22,62'ye düşmüştür. Bu deneyler temel deneylerle kıyaslandığında verim olarak küçük bir artış varken tenör olarak büyük bir azalma olduğu görülmüştür. Sonuçlardan Na_2CO_3 kimyasalının cevher içerisindeki bazı mineralleri bastıracağı ve konsantre tenörünü artırdığı anlaşılmaktadır. Ayrıca Çizelge 4.10'deki sonuçları kendi içinde yorumlanacak olursa aşırı dozda kullanılan $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$ ve Na_2SiO_3 'ın değerli mineralleri bastırarak flotasyonu olumsuz etkilediği de söylenebilir.

Çizelge 4.10 $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$ ve Na_2SiO_3 kullanımının(eşit miktarda) flotasyona etkisi (Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX:500 g/t)

| $\text{Na}_2\text{S.xH}_2\text{O}$ ve Na_2SiO_3 (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|---|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 4000 | 27,03 | 8,49 | 76,17 | 5,85 | 0,76 | 12,25 | 23,83 | 94,15 |
| 5000 | 24,94 | 8,73 | 71,83 | 6,15 | 0,90 | 12,23 | 28,17 | 93,85 |
| 6000 | 23,11 | 7,33 | 64,45 | 5,00 | 1,13 | 12,35 | 35,55 | 95,00 |
| 7000 | 22,62 | 7,21 | 69,11 | 5,39 | 0,99 | 12,40 | 30,89 | 94,61 |

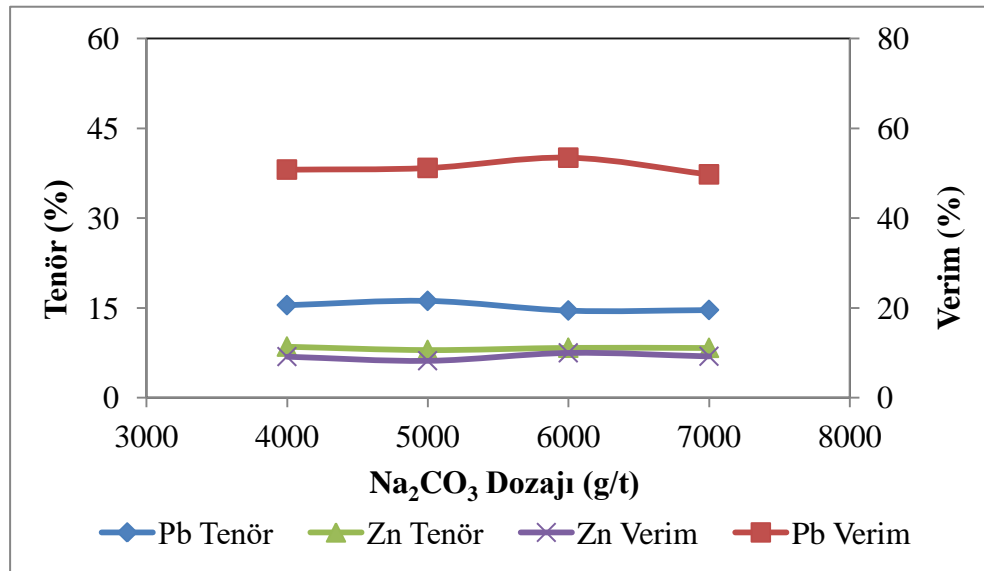


Şekil 4.9 $\text{Na}_2\text{SxH}_2\text{O}$ ve Na_2SiO_3 kullanımının (eşit miktarlarda) flotasyon tenör ve verimine etkisi (Na_2CO_3 :Yok, 500 g/t KAX)

Na_2CO_3 kullanımının tenör ve verim üzerine etkisini belirlemek için dağıtıcı olarak Na_2SiO_3 'ı kullanmadan ve 5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 500 g/t KAX kullanılarak gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Çizelge 4.11 ve Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu deneylerde 5000 g/t Na_2CO_3 kullanıldığında %51,17 verimle %16,17 Pb konsantresi elde edilmiştir. Bu sonuçları hem baz alınan temel deneyle hem de Na_2SiO_3 kullanılarak yapılan deneylere (Çizelge 4.8 ve Şekil 4.7) göre kıyaslanırsa tenör ve verim olarak yaklaşık %25-35 arası bir düşüş olduğu görülmüştür. Bunun nedeni de Na_2CO_3 'ün Na_2SiO_3 kadar iyi bir dağıtıcı ve gang mineralleri için (özellikle karbonatlar) bastırıcı olmadığıdır. Buradan oksitli çinko-kurşun cevherlerinin flotasyonunda sodyum silikat kullanımının tenör ve verim açısından gerekliliği ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.11 Na_2CO_3 kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, Na_2SiO_3 :Yok, 500 g/t KAX)

| Na_2CO_3 (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|--------------------------------|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 4000 | 15,46 | 8,53 | 50,81 | 6,86 | 1,59 | 12,30 | 49,19 | 93,14 |
| 5000 | 16,17 | 7,97 | 51,17 | 6,17 | 1,57 | 12,34 | 48,83 | 93,83 |
| 6000 | 14,56 | 8,34 | 53,45 | 7,49 | 1,52 | 12,37 | 46,55 | 92,51 |
| 7000 | 14,65 | 8,32 | 49,74 | 6,91 | 1,63 | 12,34 | 50,26 | 93,09 |

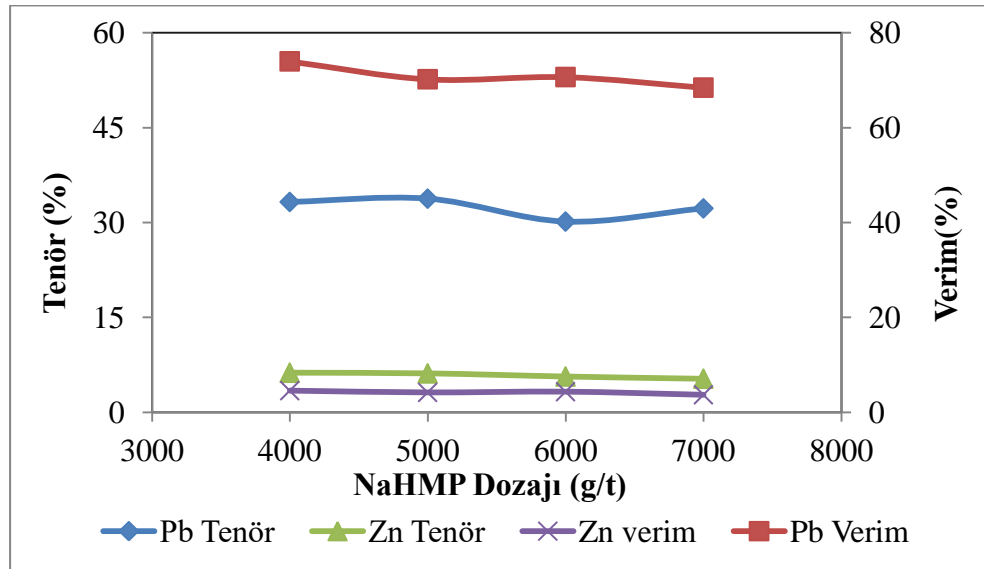


Şekil 4.10 Na_2CO_3 kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, Na_2SiO_3 :Yok, 500 g/t KAX)

Na_2SiO_3 ve Na_2CO_3 dağıtıcı ve bastırıcıların yerine farklı miktarlarda NaHMP ($\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$) kullanılarak ve 5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$ sülfürleştirme ile 500 g/t KAX'ın toplayıcı olarak kullanıldığı deneylerin sonuçları Çizelge 4.12 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Dağıtıcı olarak NaHMP'ın farklı miktarlarında kullanıldığında 4000 g/t NaHMP kullanımı ile %33,24 Pb tenör konsantrenin ve %73,97 verimin elde edildiği görülmüştür. Bu deneyde de alınan tenör ve verim sonuçları temel alınan deneye yakın değerlerde olmuştur. Aşırı oksitlenmiş çinko-kurşun cevherlerinde Pb flotasyonunda NaHMP kimyasalının Na_2SiO_3 ve Na_2CO_3 yerine kullanımını da göz önünde bulundurulmalıdır.

Çizelge 4.12 NaHMP kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 500 g/t KAX)

| NaHMP ($\text{Na}_6\text{O}_{18}\text{P}_6$) (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|--|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 4000 | 33,24 | 6,24 | 73,97 | 3,40 | 0,81 | 12,34 | 26,03 | 96,60 |
| 5000 | 33,76 | 6,13 | 70,20 | 3,12 | 0,93 | 12,32 | 29,80 | 96,88 |
| 6000 | 30,14 | 5,64 | 70,66 | 3,23 | 0,92 | 12,40 | 29,34 | 96,77 |
| 7000 | 32,23 | 5,29 | 68,43 | 2,75 | 0,98 | 12,38 | 31,57 | 97,25 |



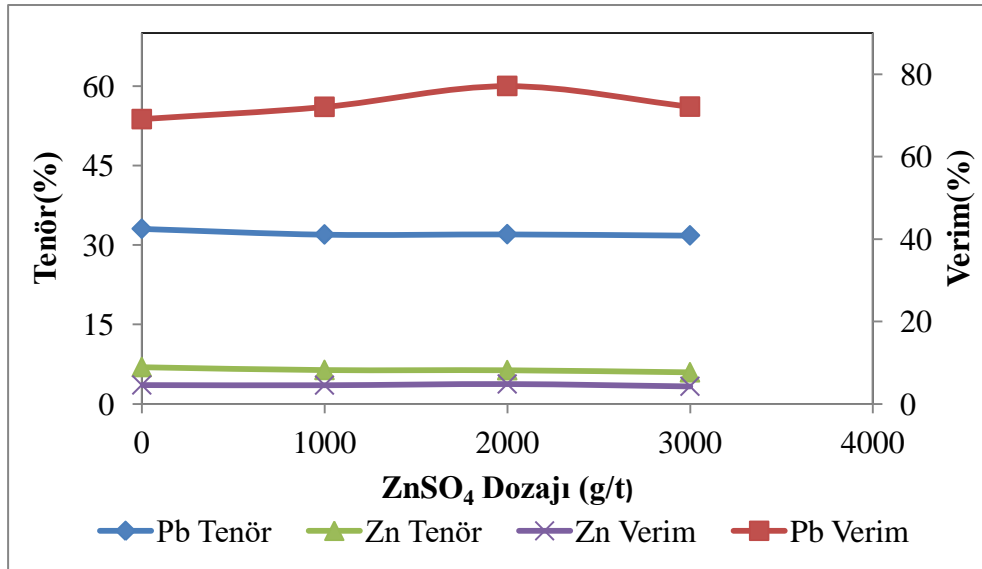
Şekil 4.11 NaHMP kullanımının flotasyon tenör ve verimine etkisi (5000 g/t $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{xH}_2\text{O}$, 500 g/t KAX)

Kurşun flotasyon devresinde kullanılan $ZnSO_4$, bakır veya kurşun iyonları tarafından istenmeden aktive edilebilen çinko mineralleri için etkili bir bastırıcıdır.

Çizelge 4.13 ve Şekil 4.12’de bu kapsamda yapılan deneylerde ise görülmüştür ki temel deney baz alındığında tenör ve verim açısından belirgin bir iyileşme sağlanamamıştır. 2000 g/t $ZnSO_4$ kullanımında verim %77,13 iken Pb tenörü %32,02 ve Pb konsantresindeki Zn tenörü ise %6,35 olmuştur. Bu da cevher içerisindeki oksitlenmiş çinko minerallerinin canlanamadıkları ve dolayısıyla $ZnSO_4$ kullanımının gerekli olmadığını ifade etmektedir (Önal ve diğ., 2005; Mütevellioğlu ve Yekeler, 2019).

Çizelge 4.13 Bastırıcı ($ZnSO_4$) kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t $Na_2S \cdot xH_2O$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t, 500 g/t KAX)

| ZnSO ₄ (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|----------------------------|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 0 | 33,05 | 6,94 | 69,09 | 3,55 | 0,96 | 12,27 | 30,91 | 96,45 |
| 1000 | 31,97 | 6,39 | 72,06 | 3,52 | 0,87 | 12,33 | 27,94 | 96,48 |
| 2000 | 32,02 | 6,35 | 77,13 | 3,74 | 0,72 | 12,36 | 22,87 | 96,26 |
| 3000 | 31,79 | 5,95 | 72,12 | 3,30 | 0,87 | 12,36 | 27,88 | 96,70 |



Şekil 4.12 $ZnSO_4$ kullanımının flotasyon tenör ve verim etkisi (5000 g/t $Na_2S \cdot xH_2O$, 5000 g/t Na_2SiO_3 , 3000 g/t Na_2CO_3 , 500 g/t KAX)

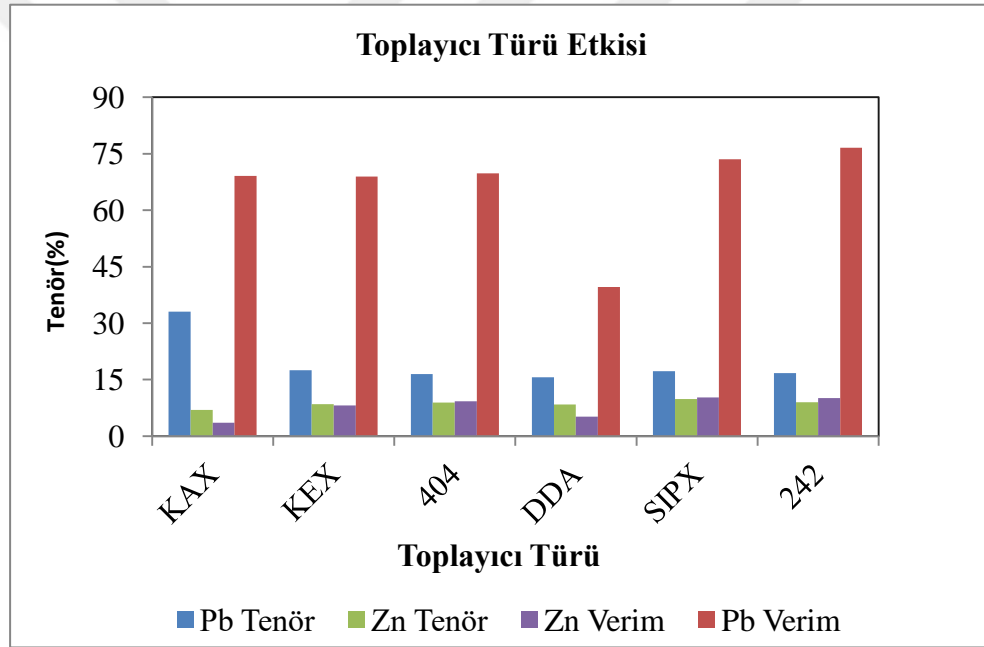
4.2.3. Toplayıcının(KAX) flotasyona etkisi

Ksantatlar, sülfür minerallerinin çoğunu yüzdürebilen çok güçlü toplayıcılarıdır. Bununla birlikte, KAX toplayıcıları okside/bozunmuş mineraller arasındaki seçiciliği düşüktür ve karışık sülfür oksit cevherler ile okside/sülfür cevherlerine yanıt verme özelliği zayıftır (Yarluğkal ve diğ., 2022). Oksitlenmiş/yıpranmış sülfid mineralleri için en yaygın flotasyon tekniği, mineral yüzeylerin sülfürlenmesi ve ardından geleneksel toplayıcı ile muamele edilmesidir. (Mehdilo ve diğ., 2012; Yarluğkal ve diğ., 2022). Deneylerde birincil toplayıcı olarak potasyum amil ksantat (KAX) tipi bir toplayıcı kullanıldı.

Çizelge 4.14 ve Şekil 4.13'de görüldüğü gibi verimden ödün vermeden daha temiz konsantreler elde etmek amacıyla çeşitli toplayıcılar test edilmiştir. Değişik toplayıcılarla gerçekleştirilen bu deneylerde ise KAX'ın %69,09 verim ve %33,05 tenörle en iyi toplayıcı olduğu belirlenmiştir. Diğer tür toplayıcılarla yapılan deneyler temel deneyle kıyaslandığında verim açısından fazla bir değişiklik olmazken tenör açısından yarıya yakın bir düşüş görülmüştür. KAX harici toplayıcılar daha çok sülfür cevherlerin flotasyonunda kullanılmaktadır. Örneğin galen yüzeyinin az bozulmuş olduğu durumda, Aero 404 toplayıcısı, bazen az miktarda sodyum sülfür veya sodyum hidrosülfür eklenmesiyle etkilidir. Aynı şekilde Aero 242 ve Aero 400 serisi toplayıcılar da yine yüzeyi az bozulmuş galen ve sülfürlü cevherlerin flotasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır. Katyonik bir toplayıcı olan DDA (dodesilamin)'de yine sülfürlü cevherlerin flotasyonunda kullanılmaktadır. AERO 400 serisi toplayıcılar, izopropil veya amil ksantat ile kombinasyon halinde kurşun mineralleri için tercih edilen toplayıcılardır (Mining Chemicals, 2002)

Çizelge 4.14 Farklı toplayıcıların flotasyona etkisi (5000 g/t Na₂S.xH₂O, 5000 g/t Na₂SiO₃, 3000 g/t Na₂CO₃, 500 g/t toplayıcı miktarı)

| TOPLAYICI CİNSİ | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|--------------------|----------------|------|----------|-------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| KAX | 33,05 | 6,94 | 69,09 | 3,55 | 0,96 | 12,27 | 30,91 | 96,45 |
| KEX | 17,47 | 8,49 | 68,94 | 8,19 | 1,03 | 12,39 | 31,06 | 91,81 |
| AERO 404 | 16,48 | 8,95 | 69,76 | 9,27 | 1,01 | 12,36 | 30,24 | 90,73 |
| DDA | 15,64 | 8,38 | 39,63 | 5,19 | 1,90 | 12,22 | 60,37 | 94,81 |
| SIPX | 17,29 | 9,85 | 73,49 | 10,24 | 0,88 | 12,24 | 26,51 | 89,76 |
| AERO 242 | 16,70 | 9,04 | 76,58 | 10,14 | 0,79 | 12,39 | 23,42 | 89,86 |



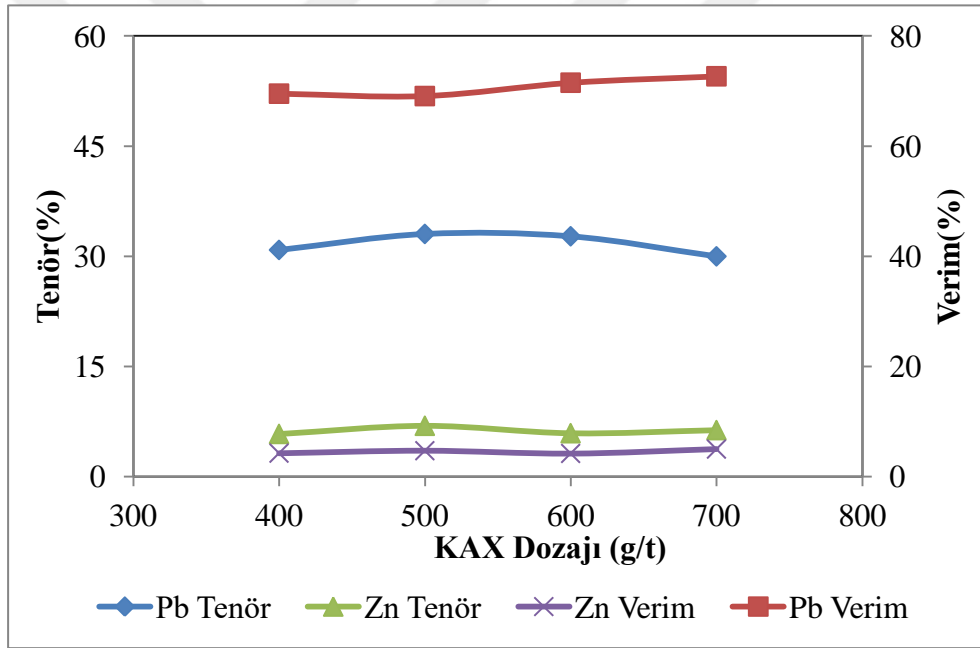
Şekil 4.13 Toplayıcı türünün flotasyon tenör ve verim etkisi (5000 g/t Na₂S.xH₂O, 5000 g/t Na₂SiO₃, 3000 g/t Na₂CO₃, 500 g/t toplayıcı Miktarı)

Kullanılan toplayıcı miktarının etkisini belirlemek için Çizelge 4.15 ve Şekil 4.14'de görüldüğü gibi 5000 g/t Na₂S.xH₂O, 5000 g/t Na₂SiO₃, 3000 g/t Na₂CO₃, sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. KAX'ın farklı dozajlarda kullanıldığı bu deneyler sonucunda 500 g/t KAX toplayıcısı kullanılarak %33,05 Pb tenörlü konsantre %69,09 verimle elde edilmiştir. Daha yüksek miktarda toplayıcı kullanımı verimi artırmış olsa da tenörü

düşürmüştür. Bundan dolayı 500-600 g/t KAX uygun görülmektedir.

Çizelge 4.15 Toplayıcının(KAX) kullanımının flotasyona etkisi (5000 g/t Na₂S.xH₂O, 5000 g/t Na₂SiO₃, 3000 g/t Na₂CO₃)

| KAX (g/t) | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|--------------|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 400 | 30,87 | 5,83 | 69,52 | 3,21 | 0,95 | 12,37 | 30,48 | 96,79 |
| 500 | 33,05 | 6,94 | 69,09 | 3,55 | 0,96 | 12,27 | 30,91 | 96,45 |
| 600 | 32,73 | 5,93 | 71,51 | 3,17 | 0,89 | 12,35 | 28,49 | 96,83 |
| 700 | 30,00 | 6,35 | 72,68 | 3,76 | 0,86 | 12,37 | 27,32 | 96,24 |



Şekil 4.14 Toplayıcı(KAX) kullanımının flotasyon tenör ve verim etkisi (5000 g/t Na₂S.xH₂O, 5000 g/t Na₂SiO₃, 3000 g/t Na₂CO₃)

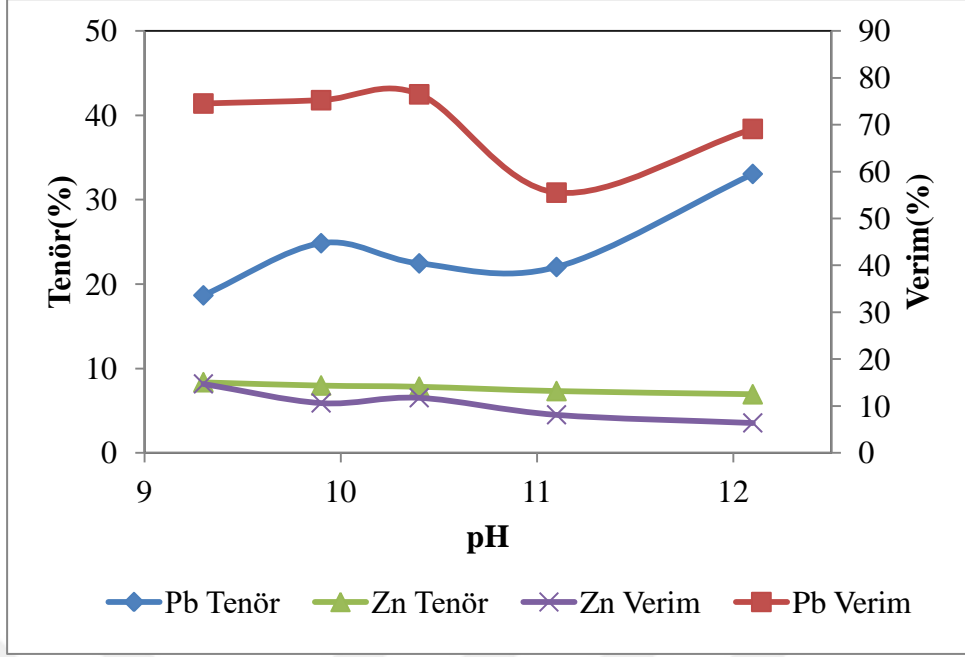
4.2.4. pH'ın flotasyona etkisi

Gerçekleştirilen temel deneylerde 4.2 ve 3.2.2 bölümlerde de bahsedildiği gibi pülp pH'ı 12,0 civarındadır. Yine bu temel deney koşullarının baz alınarak ve sadece pülp

pH'nın H₂SO₄ ile ayarlanarak flotasyon deneyleri yapılmıştır. Çizelge 4.16 ve Şekil 4.15'de görüldüğü gibi pH'ın kurşun flotasyonuna yaptığı etkiyi belirlemek için yapılan deneylerde yüksek verimler pH 9,90 ve pH 10,40 de sırasıyla %75,22 ve %76,47 olarak elde edilmiştir. Belirtilen pH'lardaki tenör ise sırasıyla %24,84 Pb ve %22,45 Pb şeklinde olmuştur. Bu sonuçlar temel deneyle kıyaslandığında yüksek sodyum sülfür miktarlarında çalışmak kurşun-çinko cevherinde sülfürleşmeyi arttırarak oksitlenmeyi azalttığı için kurşun ve çinko minerallerinin seçiciliğini arttırmaktadır. Fakat pH düzenleyici olarak deneyde H₂SO₄ kullanımını sülfat tuzu oluşumuna neden olduğundan temel alınan deneyle kıyaslandığında kurşun flotasyonunda tenör azalması 33,05 Pb'den 22,4-24,84 Pb tenörüne düştüğü görülürken Pb kazanma veriminin temel deneyde elde edilen 60,09 verimde 75,22-76,47 verime çıkmıştır.

Çizelge 4.16 pH'ın flotasyona etkisi (5000 g/t Na₂S.xH₂O, 5000 g/t Na₂SiO₃, 3000 g/t Na₂CO₃, 500 g/t KAX)

| pH | Pb Konsantresi | | | | Atık | | | |
|-------|----------------|------|----------|------|----------|-------|----------------|-------|
| | Tenör(%) | | Verim(%) | | Tenör(%) | | Metal Kaybı(%) | |
| | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn | Pb | Zn |
| 9,30 | 18,66 | 8,37 | 74,51 | 8,17 | 0,84 | 12,41 | 25,49 | 91,83 |
| 9,90 | 24,84 | 7,98 | 75,22 | 5,91 | 0,79 | 12,32 | 24,78 | 94,09 |
| 10,40 | 22,45 | 7,84 | 76,47 | 6,53 | 0,76 | 12,39 | 23,53 | 93,47 |
| 11,10 | 22,02 | 7,32 | 55,50 | 4,51 | 1,40 | 12,31 | 44,50 | 95,49 |
| 12,10 | 33,05 | 6,94 | 69,09 | 3,55 | 0,96 | 12,27 | 30,91 | 96,45 |

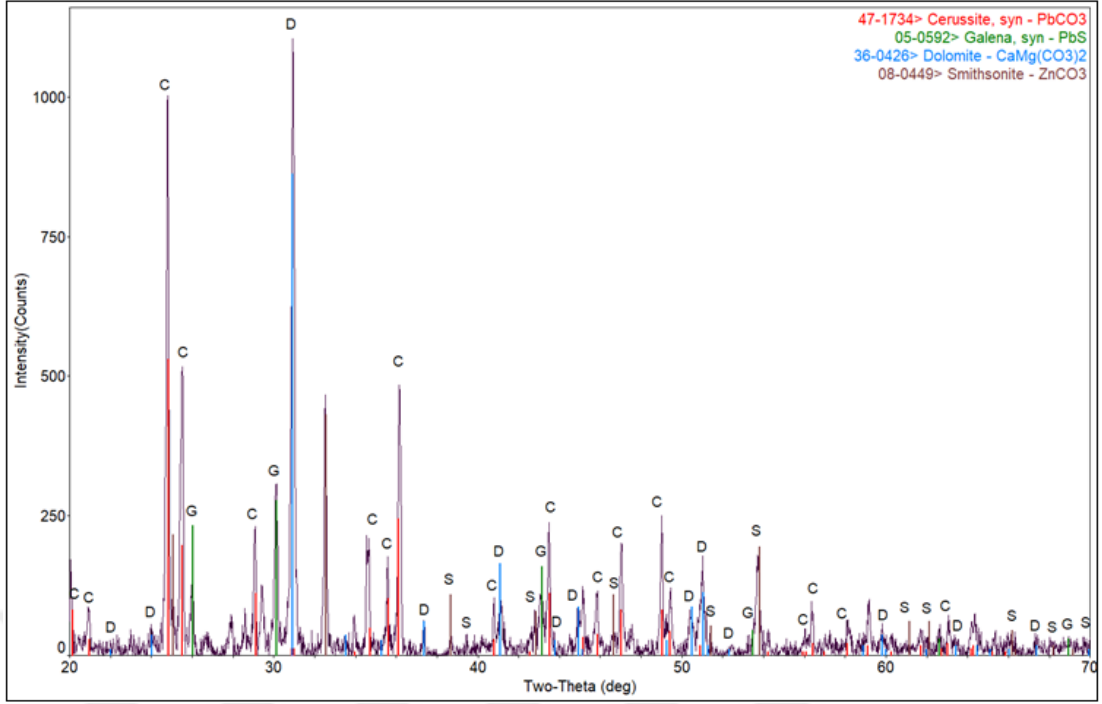


Şekil 4. 15 pH'ın flotasyon tenör ve verim etkisi (5000 g/t Na₂S.xH₂O, 5000 g/t Na₂SiO₃, 3000 g/t Na₂CO₃, 500 g/t KAX)

4.2.5. Kurşun flotasyonu sonuçlarının değerlendirilmesi

Flotasyon konsantrinesine yapılan XRD analizinde Şekil 4.16'da görüldüğü gibi ağırlıklı olarak kurşun minerallerinden galen ve serüzit, az da olsa çinko mineralinden simitsonit, gang minerallerinin dolomit, kalsit ve kuvars olduğu söylenebilir. XRD sonuçları, cevherin değerli veya gang mineralleri olarak esas olarak karbonatlardan oluştuğunu göstermektedir. Şekil 4.1'deki flotasyon beslemesinin XRD analizine göre kıyaslanırsa serüzit ve dolomit piklerinin daha belirgin olduğu görülmektedir. Ayrıca difraktogramda galenin verdiği piklerin daha şiddetli olduğu görülmektedir.

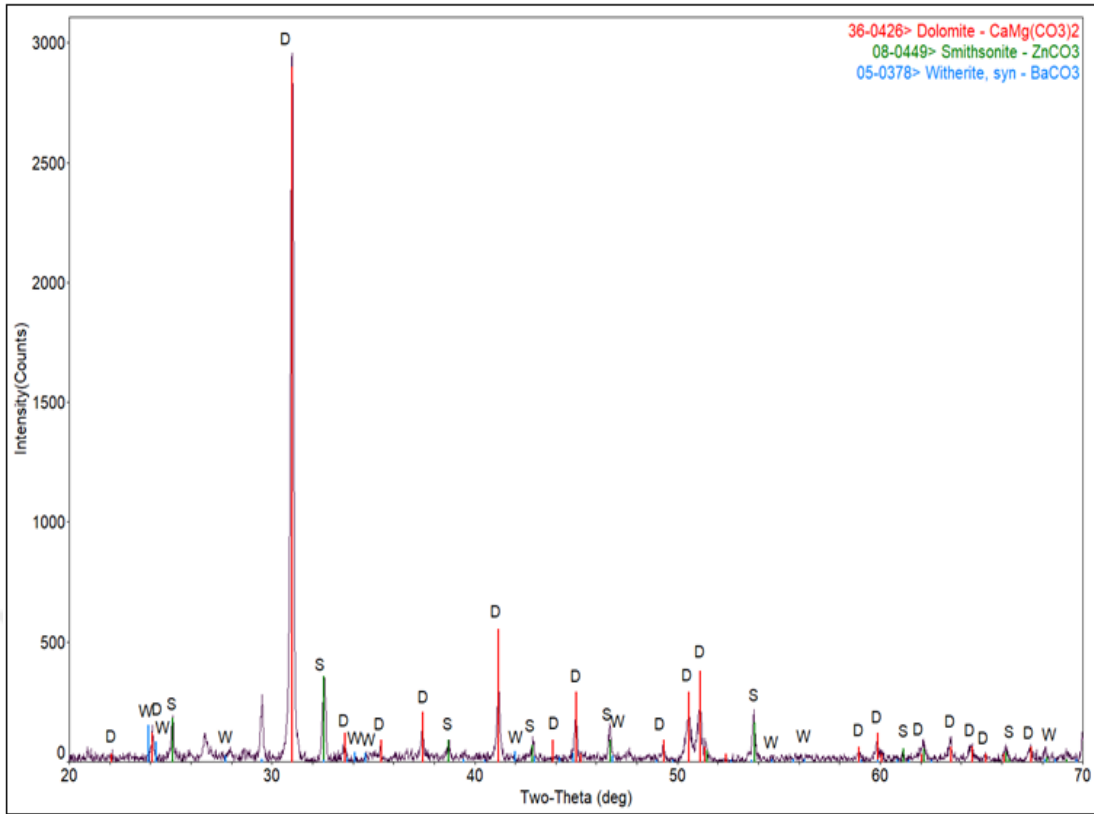
Flotasyon çalışmalarında etkili olan parametreleri belirlemek için yapılan deneyler sonucunda en uygun kimyasal miktarları; 4000 g/t Na₂S.xH₂O, 3000 g/t Na₂CO₃, 5000 g/t Na₂SiO₃, 500 g/t KAX olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında gerçekleştirilen deneylerde %38,5 Pb konsantrisi %70,57 verimle alınmıştır.



Şekil 4. 16 Flotasyon konsantresinin XRD deseni

4.3. Flotasyon Artıklarının Liçi

Yapılan liç testlerinin ana amacı, flotasyon atıklarındaki değerli minerallerin çözümlenerek çözeltiliye alınırken diğer değersiz safsızlıkları liç atığında bırakmaktır. Bu çalışmadaki amaç atıktaki çinko mineralini maksimum oranda çözümlenerek çözeltiliye alınmasıdır. Artıkta bulunan demir ve diğer metaller ekonomik oranda bulunmadığı için bu ana safsızlıkların çözünmesinin minimum seviyede tutulmasının sağlanması için sülfürik asit liç testlerinin operasyonel parametreleri optimize edilmiştir. Çizelge 4.17’de flotasyon atığının içeriklerinin tespiti için ICP-MS analizi yapılmıştır. Bu analizlerin ortalamasına göre beslemenin Zn içeriği %11,85, Fe içeriği %3,38, Mg içeriği %5,17, Ca içeriği %13,23, Al içeriği %2,71, Pb içeriği %0,92, Mn içeriği %0,27 olarak bulunmuştur. Şekil 4.17’de görüldüğü gibi flotasyon atığına yapılan XRD analizinde ise dolomit, simitsonit, witherit ($BaCO_3$) ve prosopit ($CaAl_2(FOH)_8$) minerallerinin verdiği pikler izlenmektedir.



Şekil 4. 17 Çinko-kurşun cevherinin flotasyon artığının (Liç beslemesi) XRD deseni

Liç testlerinin ana amacı minimum miktarda safsızlık içinde çinko içeriği bakımından zenginleştirilmiş bir yüklü liç çözeltisi elde etmektir. Bu kapsamda, deneysel tasarımda kullanılacak parametre türleri ve aralıkları literatür taramasından elde edilen verilere göre belirlenmiştir (Kaya ve Serin Çakır, 2019, İrannajad ve diğ., 2013, Yang ve diğ., 2010, Canbazoğlu ve Kaya 2011). Çinko cevherlerinde liç kimyasalı olarak en fazla sülfürik asit kullanılmaktadır. Sülfürik asit cevherdeki kurşunu çözünmez anglezit'e ($PbSO_4$) dönüştürürken konsantr içerisindeki demir, bakır, nikel, kobalt gibi elementleri çözeltilmeye almaktadır. Katı-sıvı ayırımı ile çözünmeyen kısım atılır. Kolay çözünmesi beklenen çinko mineralleri için basınçlı otoklavların kullanılmasının gereksiz olacağı düşünülmektedir. Özellikle kavurma sürecinden geçirilmiş cevherler için basınçlı otoklavlara ihtiyaç duyulmamaktadır.

Çizelge 4.17 Flotasyon atığına (liç beslemesi) ait numunenin ICP MS analizi sonuçları

| Element | Tenör(%) | Tenör(%) | Tenör(%) | Tenör(%) |
|----------|----------|----------|----------|----------|
| Mo | <0,001 | <0,001 | 0,001 | 0,001 |
| Cu | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,002 |
| Pb | 0,92 | 0,92 | 0,92 | 0,90 |
| Zn | 11,90 | 11,87 | 11,96 | 11,68 |
| Ag (ppm) | 6 | 6 | 6 | 6 |
| Ni | 0,004 | 0,004 | 0,004 | 0,004 |
| Co | 0,002 | 0,002 | 0,002 | 0,002 |
| Mn | 0,27 | 0,27 | 0,28 | 0,27 |
| Fe | 3,40 | 3,37 | 3,41 | 3,36 |
| As | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| Sr | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| Cd | 0,037 | 0,037 | 0,038 | 0,037 |
| Sb | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Bi | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Ca | 13,19 | 13,27 | 13,30 | 13,15 |
| P | 0,07 | 0,07 | 0,07 | 0,07 |
| Cr | 0,010 | 0,010 | 0,009 | 0,009 |
| Mg | 5,18 | 5,16 | 5,22 | 5,14 |
| Al | 2,72 | 2,71 | 2,72 | 2,69 |
| Na | 0,48 | 0,45 | 0,47 | 0,47 |

Deneyleer 750 mL kapasiteli karıştırılmalı cam reaktörde yapılmıştır. Katı miktarı ve katı/sıvı oranı 1/10 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Pülp içerisindeki katıları asılı tutmaya yetecek sabit karıştırma hızında karıştırma yapılmıştır. Liç işlemine tabi tutulacak cevherin tane boyutu flotasyon atığına yapılacağından dolayı flotasyon tane boyu olan 75 µm olacaktır. Tane boyutu küçüldükçe çözünen çinko ve çözünen madde miktarının arttığı literatürde de belirtilmiştir (Kaya ve Serin Çakır, 2019). Sıcaklık, liç süresi ve asit (H₂SO₄) derişimi liç kinetiğini ve verimini etkileyen en önemli parametrelerdir. 50, 65 ve 80 °C sıcaklıklarda, 1, 2 ve 4 saat sürelerde ve 0,5 mol/L, 1 mol/L ve 2 mol/L sülfürik asit çözelti

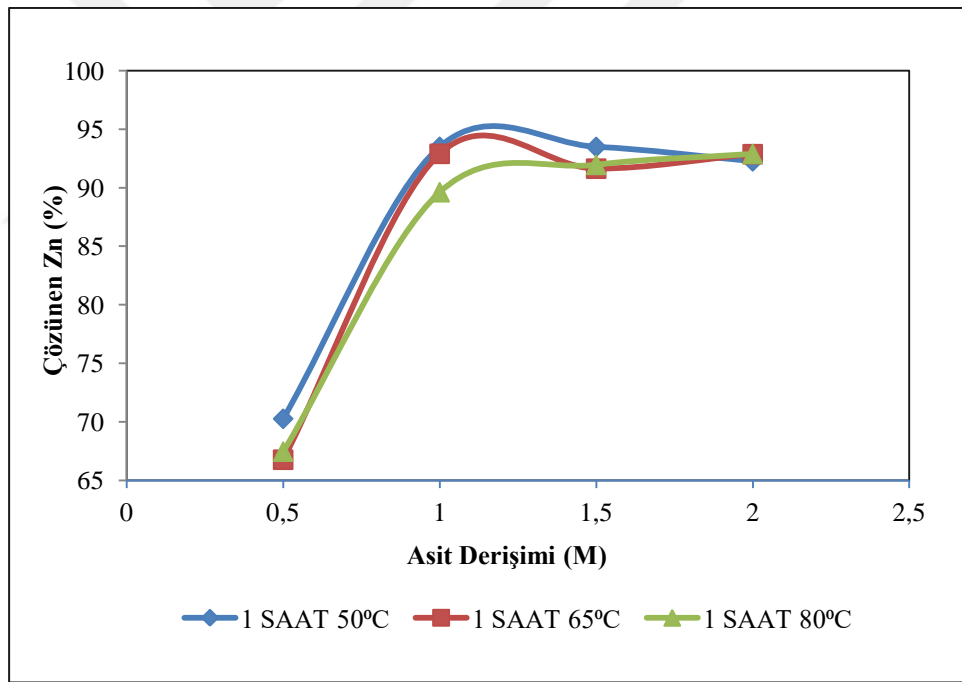
derişimlerinde net 36 farklı ($3*3*4=36$) liç deneyi gerçekleştirildi. Deneylerde kullanılan reaktör Şekil 3.6'da görüldüğü gibi sıcak su mantolu seçilerek deney süresince sıcaklığın sabit tutulması gerçekleştirilmiştir. Reaktörden buharlaşma yoluyla oluşabilecek çözelti kaybını önlemek için yoğuşturucu kullanılmıştır. Liç sonunda çözelti çift katlı filtrelerden süzülerek katı sıvı ayırımı yapılmıştır.

Çizelge 4.18 Flotasyon artığının liç deney sonuçları ve bu deneylere ait pH değerleri

| | | Çözünme Verimi, % | | | |
|--------------|--------|-------------------|-------|-------|-------|
| Sıcaklık | Süre | 0,5 M | 1 M | 1,5 M | 2 M |
| 50 °C | 1 saat | 70,26 | 93,50 | 93,49 | 92,26 |
| | 2 saat | 69,04 | 93,92 | 89,62 | 93,99 |
| | 4 saat | 69,71 | 93,39 | 91,54 | 93,14 |
| 65 °C | 1 saat | 66,76 | 92,9 | 91,63 | 92,87 |
| | 2 saat | 70,33 | 92,20 | 94,89 | 89,93 |
| | 4 saat | 72,63 | 92,15 | 89,79 | 91,16 |
| 80 °C | 1 saat | 67,45 | 89,62 | 91,96 | 92,89 |
| | 2 saat | 69,40 | 93,01 | 91,60 | 92,89 |
| | 4 saat | 64,59 | 92,34 | 89,58 | 90,72 |
| | | Çözelti pH'ları | | | |
| Başlangıç pH | | 1,29 | 1,17 | 1,05 | 0,96 |
| 50 °C | 1 saat | 5,36 | 1,85 | 1,87 | 1,87 |
| | 2 saat | 5,57 | 1,76 | 1,80 | 1,74 |
| | 4 saat | 5,69 | 1,85 | 1,76 | 1,78 |
| 65 °C | 1 saat | 5,55 | 1,86 | 1,76 | 1,83 |
| | 2 saat | 5,67 | 2,03 | 1,92 | 1,81 |
| | 4 saat | 5,71 | 1,89 | 1,80 | 1,65 |
| 80 °C | 1 saat | 5,5 | 1,61 | 1,55 | 1,69 |
| | 2 saat | 5,66 | 2,05 | 1,85 | 1,80 |
| | 4 saat | 5,66 | 1,96 | 1,87 | 1,77 |

4.3.1. Asit derişiminin çözünmeye etkisi

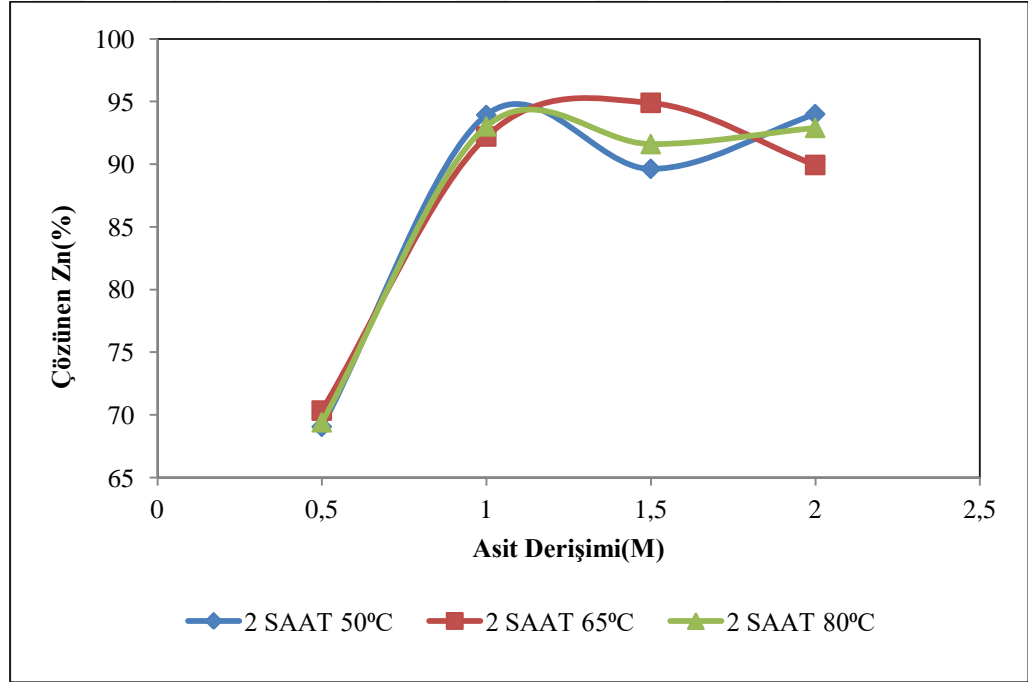
Üç farklı süre ve dört farklı H₂SO₄ derişimlerinde liç deneyleri yapılmıştır. Çizelge 4.18 ve Şekil 4.18’de görüldüğü gibi 0,5 M asit derişiminde 1 saat liç süresi ve 50 °C sıcaklıkta yapılan çözümdürme işleminde çözünmeye verimi %70,26 iken aynı koşullarda bu değer 1 M derişimde %93,5, 1,5 M derişimde %93,49 ve 2 M derişimde %92,26 olmuştur. Asit derişiminin 65 °C sıcaklıkta etkisi ise 1 saatlik liç sonunda 0,5 M derişimde %66,76, 1 M derişimde %92,9, 1,5 M derişimde %91,63 ve 2 M derişimde %92,87 olmuştur. Asit derişiminin 80 °C sıcaklıktaki etkisi 1 saatlik liç sonunda 0,5 M derişimde %67,45, 1 M derişimde %89,62, 1,5 M derişimde %91,96 ve 2 M derişimde %92,89 olmuştur. Asit konsantrasyonu ne kadar yüksek olursa çinkonun çözünmeye o kadar iyi olur, bu literatür bulguları ile uyumludur (Abdel Aal, 2000). Bununla birlikte, asit konsantrasyonunun artmasıyla liç hızı artarken, istenmeyen minerallerin çözünmeye ve reaktif tüketimi de artmaktadır (Habashi F.,1993).



Şekil 4. 18 Farklı sıcaklıklarda asit derişiminin çözünmeye etkisi (1 saat liç süresi)

Asit derişiminin etkisini aynı koşullarda gerçekleşen deneylerde 2 saatlik süre için incelenirse Çizelge 4.18 ve Şekil 4.19’a göre; 0,5 M asit derişiminde 2 saat liç süresi ve 50 °C sıcaklıkta yapılan çözümdürme işleminde çözünmeye verimi %69,04 iken aynı koşullarda

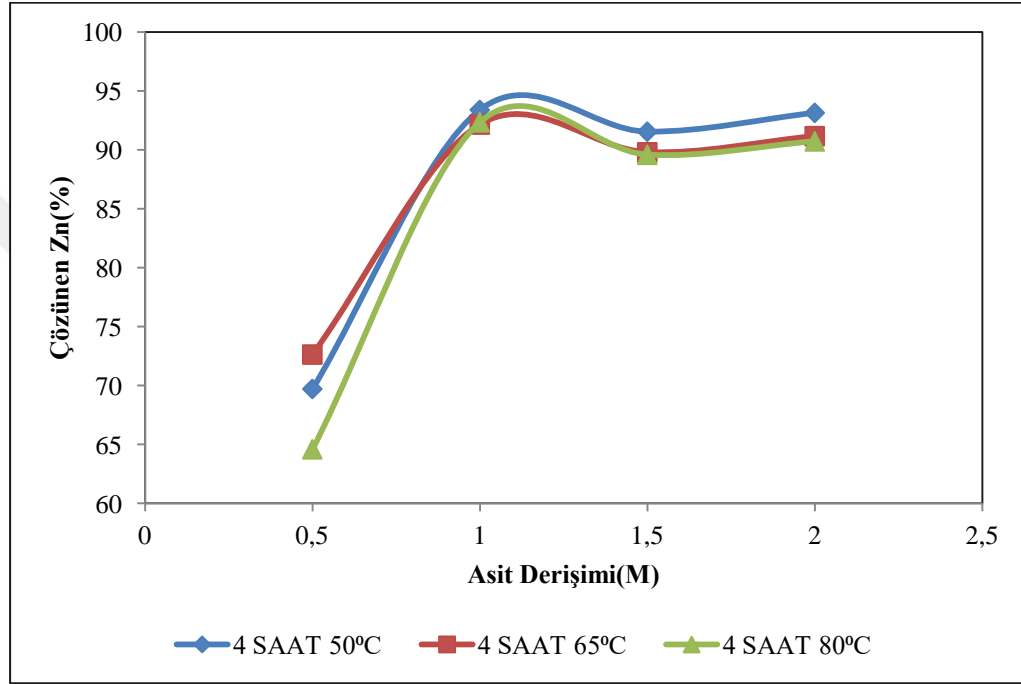
bu değer 1 M asit derişiminde %93,92, 1,5 M derişimde %89,62 ve 2 M derişimde %93,99 olmuştur. Asit derişiminin 65 °C sıcaklıktaki etkisi ise 2 saatlik liç sonunda 0,5 M derişimde %70,33, 1 M derişimde %92,2, 1,5 M derişimde %94,89 ve 2 M derişimde %89,83 olmuştur. Asit derişiminin 80 °C sıcaklıktaki etkisi ise 2 saatlik liç sonunda 0,5 M derişimde %69,4, 1 M derişimde %93,01, 1,5 M derişimde %91,6 ve 2 M derişimde %92,89 olmuştur. Sulfirik asit konsantrasyonu arttığında, Zn, Pb, Fe ile sulfirik asit arasında çeşitli kimyasal reaksiyonlar daha eksiksiz olarak meydana gelir ve çözeltiliye daha fazla Zn ve Fe geçmesine ve daha fazla Pb'nin liç atığında kalmasına neden olur. Asidik çözeltilerde Fe içeriği ne kadar yüksekse, Zn ekstraksiyonu o kadar düşük olur. Bunun nedeni, simitsonit tanelerinin demir hidroksitlerle veya kurşun sulfatlarla kaplanması olarak düşünölebilir (Frenay, 1985).



şekil 4. 19 Farklı sıcaklıklarda asit derişiminin çözünmeye etkisi (2 saat liç süresi)

Asit derişiminin etkisini aynı koşullarda geręekleřen deneylerde 4 saatlik süre için incelenirse Çizelge 4.18 ve şekil 4.20'ye göre; 0,5 M asit derişiminde 4 saat liç süresi ve 50 °C sıcaklıkta yapılan çözündürme işleminde çözünmeme verimi %69,71 iken aynı koşullarda bu değer 1 M asit derişiminde %93,39, 1,5 M derişimde %91,54 ve 2 M derişimde %93,1 olmuştur. Asit derişiminin 65 °C sıcaklıktaki etkisi ise 4 saatlik liç

sonuda 0,5 M derişimde %72,63, 1 M derişimde %92,15, 1,5 M derişimde %89,79 ve 2 M derişimde %91,15 olmuştur. Asit derişiminin 80 °C sıcaklıktaki etkisi 4 saatlik liç sonunda 0,5 M derişimde %64,59, 1 M derişimde %92,34, 1,5 M derişimde %89,58 ve 2 M derişimde %90,72 olmuştur. Şekil 4.20’de asit derişiminin 0,5 M’den 1 M’a arttığı zaman çözünme verimi olarak Şekil 4.18 ve Şekil 4.19’daki gibi belirgin bir değişim olurken, 1 M asit derişiminden sonra net bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4. 20 Farklı sıcaklıklarda asit derişiminin çözünmeye etkisi (4 saat liç süresi)

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20’de de görüldüğü gibi asit konsantrasyonunun artmasıyla toplam çözülmüş malzeme miktarı (%) artmış ve buna bağlı olarak çinko ekstraksiyonu (%) artmıştır. Bu davranış daha önce Abdel-Aal (2000) ve Bodas (1996) tarafından sülfürik asit ortamında gözlemlenmiştir.

Liç deneylerinde asit konsantrasyonu belli bir seviyeye kadar artıkça çözünmede artar. Bununla birlikte, konsantrasyonu arttırmak kinetiği yalnızca bir noktaya kadar artıracaktır. Ek olarak, reaktif konsantrasyonunun değiştirilmesi, liç mekanizmasında bir değişikliğe ve dolayısıyla hız kontrol adımında bir değişikliğe yol açabilir. Ayrıca bu ortamdaki H⁺ iyonlarının azalmasından kaynaklanabileceği gibi liç çözeltisindeki asit

konsantrasyonundaki artışın katı tanelerin yakınında asit doygunluğuna neden olması ve katı çevresinde zor çözünen bir film tabakası meydana getirmekte ve dolayısıyla çözüme hızı azalmaktadır (Asadi ve diğ., 2017).

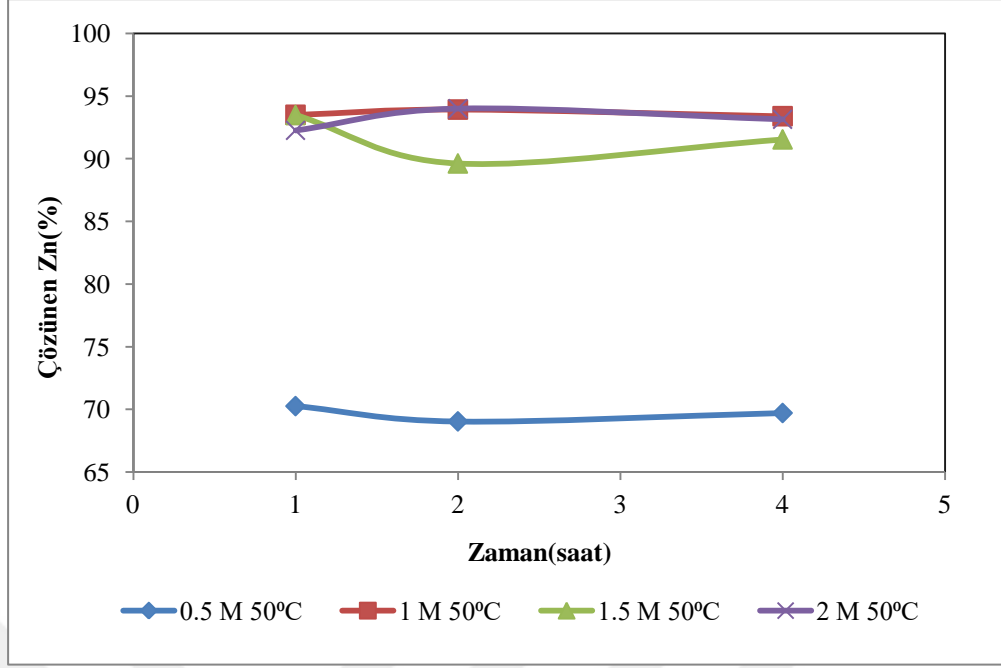
Demir içeriği ne kadar yüksek olursa, zayıf asidik çözeltilerde çinko ekstraksiyonu o kadar düşük olur. Bunun nedeni, düşük pH'larda simitsonit tanelerinin demir hidroksitlerle kaplanmasıdır. (Frenay. 1985, Espiari ve diğ., 2006)

Ayrıca çözüme veriminin belli bir yüzdenin üzerine çıkamamasını, çok küçük boyutlardaki çinko minerallerinin yeterince serbestleşmemesi veya bu minerallerin silikatlarla çevrelenmiş olduğu şeklinde de yorumlanabilir.

4.3.2. Liç süresinin çözünmeye etkisi

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.21'de görüldüğu gibi liç süresinin çözünmeye olan etkisini incelediğimizde; 50 °C sıcaklıkta ve 0,5 M derişimde birinci saatte %70,26, ikinci saatte %69,04 ve dördüncü saate %69,71 olarak gerçekleşmiştir. 1 M derişimde birinci saatte %93,5, ikinci saatte %93,92, dördüncü saatte %93,39 dur. 1,5 M derişimde birinci saatte %93,49, ikinci saatte %89,62, dördüncü saatte %91,54 dür. Son olarak 50 °C ve 2 M derişim için birinci saatte %92,26, ikinci saatte %93,99, dördüncü saatte %93,14 olarak bulunmuştur.

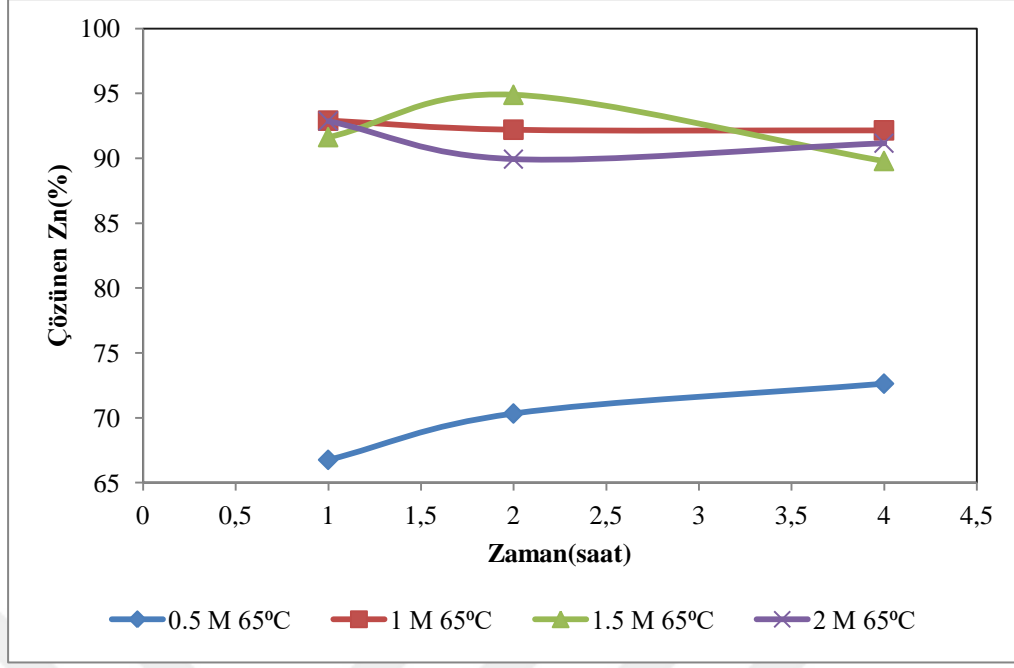
50 °C sıcaklık ve farklı asit konsantrasyonunda yapılan liç deneylerinde 1 saatlik liç süresinden sonra önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Çalışılan koşullarda çinkonun kısa sürede çözüdüğu anlaşılmıştır.



Şekil 4. 21 Farklı H₂SO₄ derişimlerinde liç süresinin çözünmeye etkisi(50 °C liç sıcaklığı)

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.22’de görüldüğü gibi liç süresinin çözünmeye olan etkisini incelediğimizde; 65 °C sıcaklıkta ve 0,5 M derişimde birinci saatte %66,76, ikinci saatte %70,33 ve dördüncü saate %72,63 olarak gerçekleşmiştir.1 M derişimde birinci saatte %92,9, ikinci saatte %92,9, dördüncü saatte %92,15 tür.1,5 M derişimde birinci saatte %91,63, ikinci saatte %94,89, dördüncü saatte %89,79 dür. Son olarak 65 °C sıcaklık ve 2 M derişim için birinci saatte %92,87, ikinci saatte %89,93, dördüncü saatte %91,16 olarak bulunmuştur.

65 °C sıcaklık ve farklı asit konsantrasyonunda yapılan liç deneylerinde 1 saatlik liç süresinden sonra önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Ancak hem 50 °C ve 65 °C sıcaklıklar için hem de aşağıda görüleceği gibi 80 °C sıcaklık için liç süresinin etkisinin belirlenememesinin nedeni liç deney sürelerinin uzun tutulmasıdır. Örneğin daha düşük sürelerde deneylerin yapılması durumunda liç süresininde etkisi daha net şekilde görülebilecektir.



Şekil 4. 22 Farklı H₂SO₄ derişimlerinde liç süresinin çözünmeye etkisi(65 °C Liç sıcaklığı)

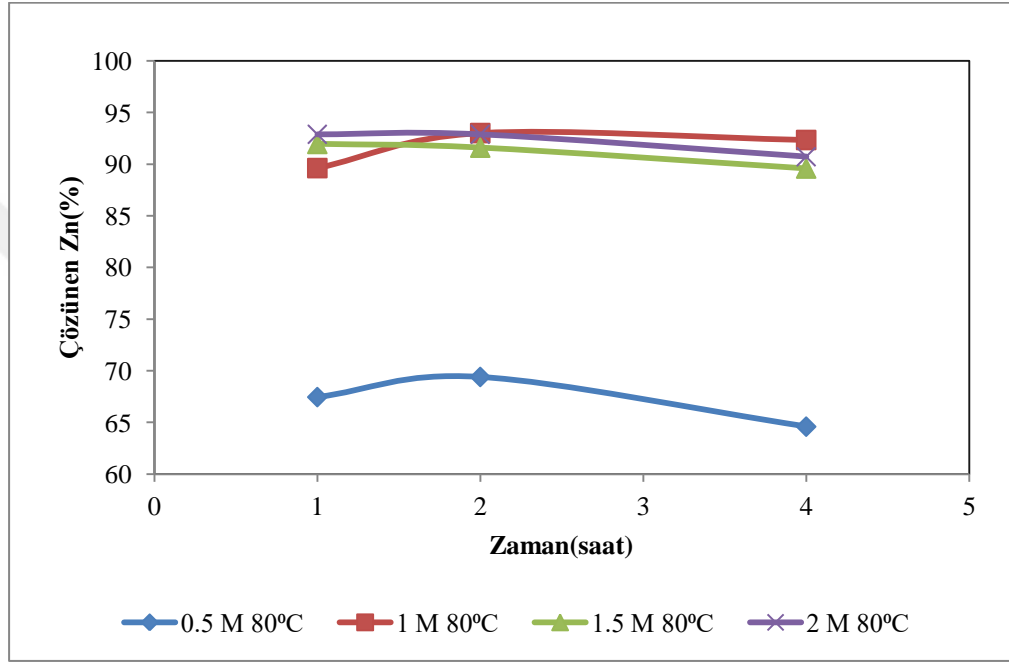
Çizelge 4.18 ve Şekil 4.23’de görüldüğü liç süresinin çözünmeye olan etkisini incelediğimizde; 80 °C sıcaklık ve 0,5 M derişimde birinci saatte %67,45, ikinci saatte %69,4 ve dördüncü saate %64,59 olarak gerçekleşmiştir. 1 M derişimde birinci saatte %89,62, ikinci saatte %93,01, dördüncü saatte %92,34 tür. 1,5 M derişimde birinci saatte %91,96, ikinci saatte %91,6, dördüncü saatte %89,58 dür. Son olarak 80 °C ve 2 M derişim için birinci saatte %92,89, ikinci saatte %92,89, dördüncü saatte %90,72 olarak bulunmuştur.

80 °C sıcaklık ve farklı asit konsantrasyonunda yapılan liç deneylerinde 1 saatlik liç süresinden sonra önemli bir değişiklik olmadığı gözlenmiştir. Çalışılan koşullarda çinkonun kısa sürede çözüldüğü anlaşılmıştır.

Çinko ekstraksiyonu (%) nun farklı sıcaklıklarda liç süresinin artmasından çok fazla etkilenmediği görülmemiştir. Benzer şekilde, Xu ve diğ., 2010, Chen ve diğ., 2009, He ve diğ., 2010 liç süresinin çinko ekstraksiyonu yüzdesi ve çözünmüş ağırlığın üzerinde kayda değer bir etkisi olmadığını gözlemlemiştir.

Reaksiyon süresi, reaksiyonun ilerlemesi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Bodas,1996).

Çinkonun çözültüye geçme süresinin çalışılan sürelerden daha düşük sürelerde olmasına rağmen hem 4 saatlik bir liç süresi, hem yüksek asit derişimi hem de yüksek sıcaklığa rağmen çözünme veriminin değişmemesi çinko mineralinin silikatlarla çevrili olması yani yeterince serbestleşmemesidir. Ayrıca flotasyon artığında bulunan Pb'nin yüksek sıcaklık ve çalışılan asit derişimlerinde PbSO₄ olarak çöküp çinko minerallerinin çözünmesini engellediği söylenebilir.



Şekil 4. 23 Farklı H₂SO₄ derişimlerde liç süresinin çözünmeye etkisi(80 °C liç sıcaklığı)

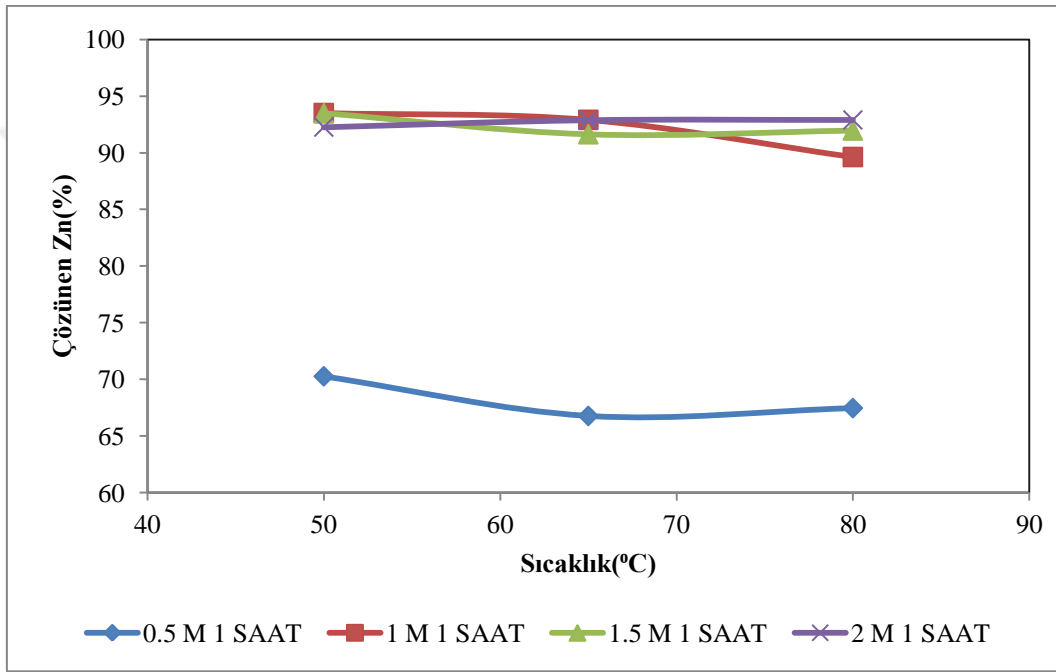
4.3.3. Liç sıcaklığının çözünmeye etkisi

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.24'de görüldüğü gibi liç sıcaklığının çözünmeye olan etkisini incelediğimizde; 0,5 M derişimde, 1 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %70,26'sı, 0,5 M derişimde 1 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %66,76'sı ve 0,5 M derişimde 1 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %67,45'i çözünmüştür. 1 M derişimde, 1 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %93,50'si, 1 M derişimde 1 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %92,90'ı ve 1 M derişimde, 1 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %89,62'si çözünmüştür. 1,5 M derişimde, 1 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %93,49'u, 1,5 M derişimde, 1 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %91,63'ü ve 1,5 M derişimde, 1 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %91,96'sı çözünmüştür. 2 M derişimde, 1 saat

sürede, 50 °C sıcaklıkta %92,26'sı, 2 M derişimde, 1 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %92,87'si ve 2 M derişimde, 1 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %92,89'u çözünmüştür.

Zn'nin çözüme verimi artan sıcaklıkla artar. Bununla birlikte, hem Fe hem de Pb'nin çözüme verimleri aynı koşullar altında azalır. Bunun nedeni, reaksiyon hız sabiti K'nin sıcaklıktaki bir artışla artmasıdır (He ve diğ., 2010).

Liç sıcaklığının çözüme etkisini incelerken, çalışılan bu sıcaklıklar içinde 50 °C sıcaklıktan sonraki sıcaklığın tüm asit derişim ve tüm liç sürelerinde çözüme bir etkisi olmamıştır.

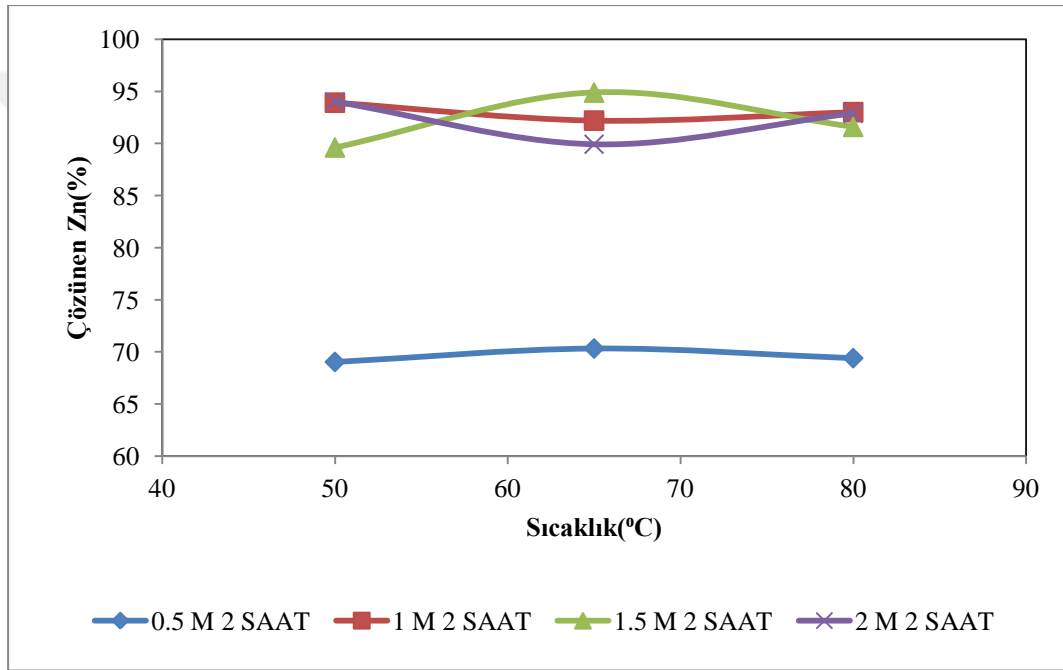


Şekil 4. 24 Farklı H₂SO₄ derişimlerinde liç sıcaklığının çözüme etkisi (1 saat liç süresi)

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.25'de görüldüğü gibi liç sıcaklığının çözüme olan etkisini incelediğimizde; 0,5 M derişimde, 2 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %69,04'ü, 0,5 M derişimde, 2 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %70,33'ü ve 0,5 M derişimde, 2 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %69,4'ü çözünmüştür. 1 M derişimde, 2 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %93,92'si, 1 M derişimde, 2 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %92,2'si ve 1 M derişimde, 2 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %93,01'i çözünmüştür. 1,5 M derişimde, 2 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %89'62'si, 1,5 M derişimde, 2 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %94,89'u ve 1,5 M derişimde, 2 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %91,6'sı çözünmüştür. 2 M derişimde, 2 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %93'99'u, 2 M derişimde, 2 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta

%89,93'ü ve 2 M derişimde, 2 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %92,89'u çözünmüştür.

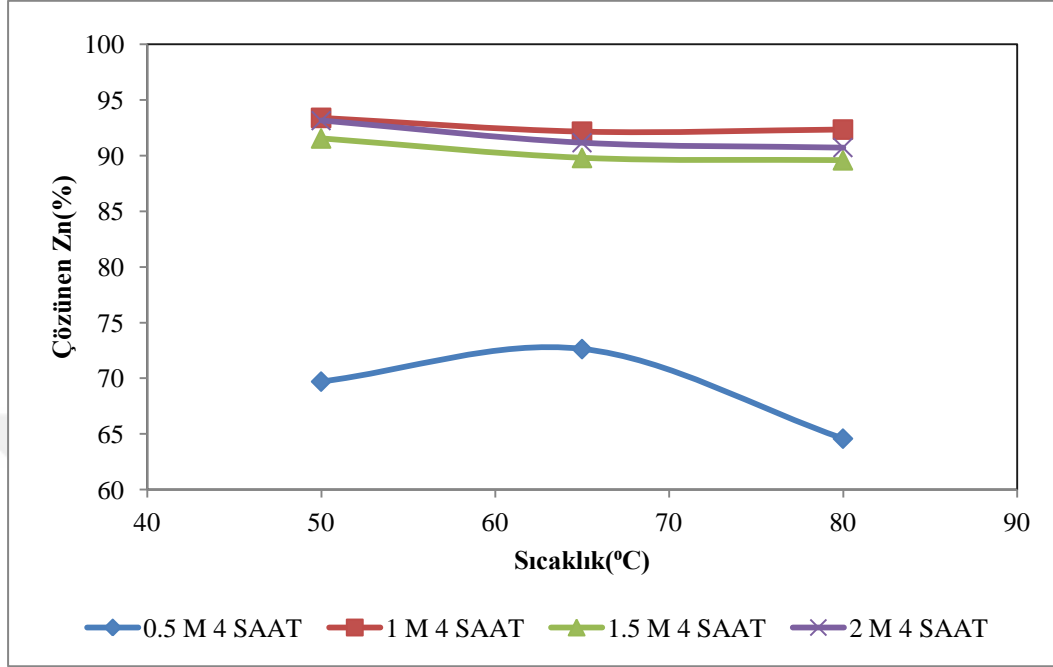
Sıcaklık liç kinetiğini çeşitli şekillerde etkileyebilir. Difüzyon hızını artırabilir, kimyasal reaksiyonları hızlandırabilir, bileşiklerin çözünlüğünü etkileyebilir ve tersinir reaksiyonların yönünü değiştirebilir (Habashi, 1999). Bu şekilde etkili olan sıcaklığın bu çalışmada etkisinin net olarak belirlenemesinin sebebi deneylerin nispeten dar aralıklardaki sıcaklıklarla yapılmış olmasıdır. Örneğin oda sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar periyodik artışla deneylerin yapılması durumunda sıcaklığın liç kinetiğine etkisi daha net olarak görülebilecektir.



Şekil 4. 25 Farklı H₂SO₄ derişimlerinde liç sıcaklığının çözünmeye etkisi (2 saat liç süresi)

Çizelge 4.18 ve Şekil 4.26'de görüldüğü gibi liç sıcaklığının çözünmeye olan etkisini incelediğimizde; 0,5 M derişimde, 4 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %69,71'i, 0,5 M derişimde, 4 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %72,63'ü ve 0,5 M derişimde, 4 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %64,59'ü çözünmüştür. 1 M derişimde, 4 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %93,39'u, 1 M derişimde, 4 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %92,15'i ve 1 M derişimde, 4 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %92,34'ü çözünmüştür. 1,5 M derişimde, 4 saat sürede, 50 °C sıcaklıkta %91,54'ü, 1,5 M derişimde, 4 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %89,79'u ve 1,5 M derişimde, 4 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %89,58'i çözünmüştür. 2 M derişimde, 4 saat

sürede, 50 °C sıcaklıkta %93,14'ü, 2 M derişimde, 4 saat sürede, 65 °C sıcaklıkta %91,16'sı ve 2 M derişimde, 4 saat sürede, 80 °C sıcaklıkta %90,72'si çözülmüştür.



Şekil 4. 26 Farklı H₂SO₄ derişimlerinde liç sıcaklığının çözünmeye etkisi (4 saat Liç süresi)

Asidik ve alkali ortamda sıcaklığın çinko ekstraksiyonuna etkisi liç süreçleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Süzme sıcaklığının artırılması hem reaksiyon hızını hem de ekstrakte edilen çinko miktarını artırır.

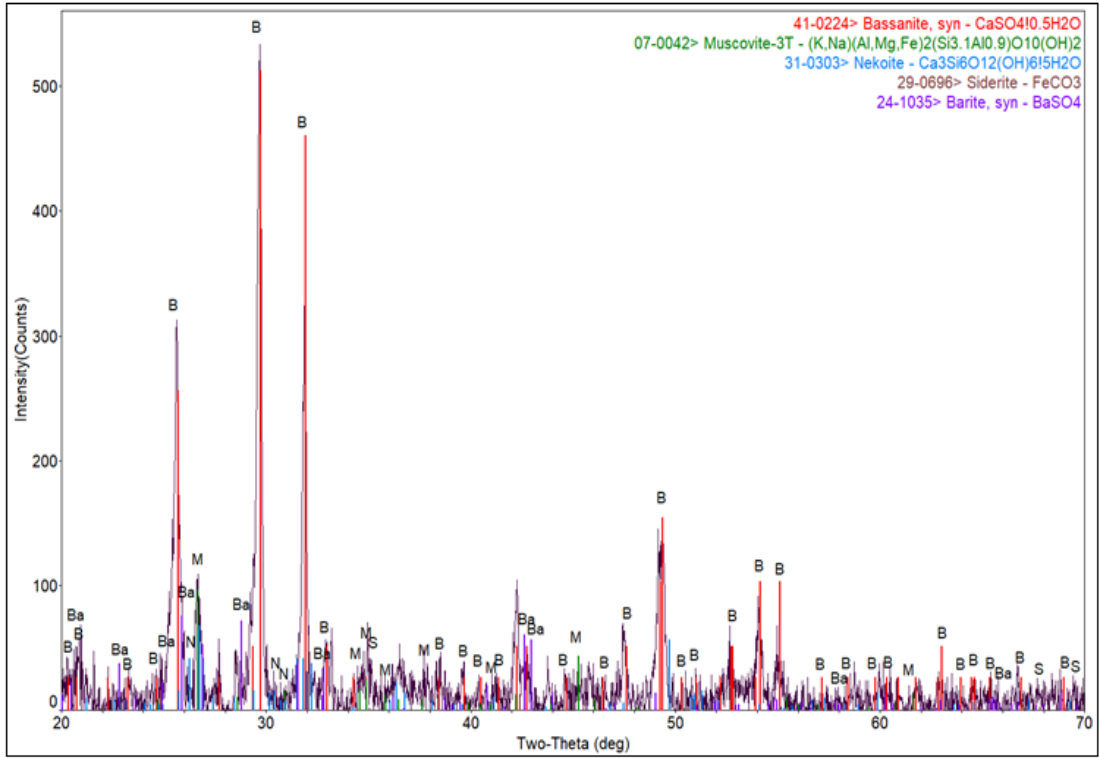
Liç sıcaklığının artmasıyla birlikte çözücü moleküllerinin liç çözeltisindeki yayılması hızlanır, mineral tanelerine daha kolay saldırır ve mineral parçacıkların kinetik enerjisi artar, böylece mineralin kimyasal bağlarının hasar görme veya zayıflama yeteneği artar ve bunun sonucunda da çözeltinin kinetik enerjisi aktivasyon enerjisine eşit veya ondan büyük olan moleküllerin sayısı artar. (Asadi ve diğ., 2017., Song ve diğ., 2015).

4.3.4. Optimum liç koşullarının belirlenmesi

Yukarıda incelenen parametrelerin ışığında Görgü (Malatya) oksitli çinko-kurşun cevheri flotasyon artığı için optimum liç koşulları olarak; 60 dk. liç süresi, 1 M H₂SO₄ derisimi, 50 °C liç sıcaklığı şeklinde oluşmuştur. Bu parametrelerin yanında karıştırma hızı

olarak tanelerin askıda kalabildiği hız, -75 µm cevher tane boyutu ve katı/sıvı oranının 1/10 şeklinde sabit alınarak liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Belirlenen bu parametrelerle yapılan liç deneyleri ile stok çözelti hazırlanmıştır. Elde edilen bu stok çözeltinin element içerikleri Çizelge 4.19’da verilmiştir. Çözeltiye alınan elementlerin liç çözünme verimleri dikkate alındığında çinko (%93,5) ile beraber magnezyum (%62), alüminyum (%2,5), kadmiyumun (%68), kalsiyumun (%6) ve sodyumun (%53) gibi önemli oranlarda çözüldüğü dikkat çekmektedir. Bununla birlikte demirde %18 oranında çözeltiye alınmıştır.

Optimum koşullarda yapılan liç deneyleri sonunda oluşan liç atığının XRD analizi Şekil 4.27’deki gibidir. Bu analize göre minerallerin sülfat formları olan jips, basanit, baryum sülfat ve nekoitin oluştuğu gözlenmiştir. Asit liçinden dolayı piklerde bir amorflaşma görülmüştür.



Şekil 4. 27 Liç atığının XRD analizi

Çizelge 4.19 Oksitli çinko cevheri liç çözeltisi element içerikleri

| Element | İçerik(mg/L) |
|---------|--------------|
| S | 14900±300 |
| Zn | 7200±200 |
| Na | 250±10 |
| Mg | 3200±100 |
| Ca | 476±12 |
| Fe | 604±7 |
| Al | 70±3 |
| Mn | 167±4 |
| K | 26±1 |
| Si | 91±2 |
| Cd | 25±1 |
| Ti | - |
| Ba | - |
| Co | - |
| Pb | - |

4.4. Solvent Ekstraksiyonu

Bu kapsamda yapılan araştırmalar şöyle sıralanabilir; solvent ekstraksiyonu araştırmaları için belirlenen optimum liç koşullarında stok çözelti hazırlama, çözeltisinden demirin uzaklaştırılması, çözeltideki çinko iyonlarının D2EHPA'ya yükleme izotermelerinin belirlenmesi, organiklere çinko yükleme ve yüklü organikteki çinkoyu sıyırma çalışmaları ve bu çalışmalar sonucunda elektro kazanım için optimum koşullarda çinko iyonları ile yüklü stok çözelti hazırlamaktır.

4.4.1. Solvent ekstraksiyon için çözelti üretimi

Yapılan liç çalışmaları deney sonuçlarından elde edilen optimum koşullar altında liç deneyleri gerçekteştirilerek stok bir çözelti hazırlanmıştır. Görgü (Malatya) flotasyon artığı oksitli çinko cevher numunesi için, optimum liç koşulları Çizelge 4.20'de verilmiştir. Bu koşullar altında yapılan liç deneyleri ile solvent ekstraksiyon deneylerinde kullanılmak üzere yaklaşık 20 L liç çözeltisi üretilmiştir.

Çizelge 4.20 Flotasyon atığının belirlenen optimum liç koşulları

| Liç koşulları | Liç sıcaklığı(°C) | Liç süresi(dk) | H ₂ SO ₄ Derişimi(M) | Katı/Sıvı | Liç sonu pH |
|------------------------|-------------------|----------------|--|-----------|-------------|
| Stok çözelti hazırlama | 50 | 60 | 1 | 1/10 | 1,85 |

4.4.2. Liç çözeltisinden demir iyonlarının uzaklaştırılması

Görgü(Malatya) oksitli çinko cevheri liç çözeltisindeki demir iyonlarının uzaklaştırılması pH'a bağlı olarak incelenmiştir. 5 M NaOH kullanılarak ve 4 saatlik bir titrasyon yapılarak pH 4,17 ayarlanmıştır. 4,17 pH'ına getirilen çözeltideki demirin tamamen çökmesi için 24 saat dinlendirilmiş sonra da çözeltideki çökmüş demir filtreden süzülerek çözeltideki demir iyonları büyük ölçüde uzaklaştırılmıştır. 24 saat sonunda çözelti pH'ının dengeye gelmesi sonucu süzme sonunda çözelti pH'ı 3,8-4.0 aralığına düştüğü için çözelti bu sefer 1 M NaOH çözeltisi ile pH tekrar 4,1'e ayarlanıp 24 saat dinlendirildikten sonra tekrar filtre edilerek çöken demir iyonları uzaklaştırılmıştır. Demirin çöktürülerek uzaklaştırılması işleminde az da olsa çinko iyonlarında kayıplar olmuştur. Çizelge 4.21 çöktürme işlemi sonrasında çözeltide bulunan iyon derişimleri verilmiştir.

Çizelge 4.21 Oksitli çinko cevheri liç çözeltilisinin NaOH ile demir çöktürme sonrası element içeriği

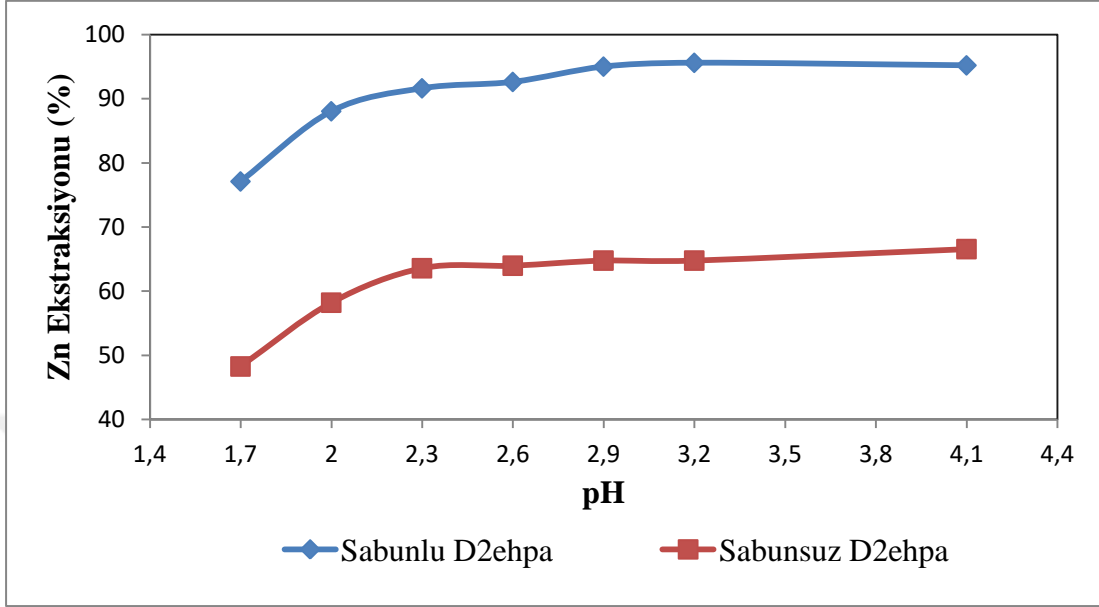
| Element | İçerik(mg/L) |
|---------|--------------|
| S | 12900±200 |
| Zn | 5700±100 |
| Na | 8500±100 |
| Mg | 2500±100 |
| Ca | 371±6 |
| Fe | 33±1 |
| Al | 49±2 |
| Mn | 129±2 |
| K | 58±1 |
| Si | 65±2 |
| Cd | 20±1 |
| Ti | - |
| Ba | - |
| Co | - |
| Pb | - |

4.4.3. Yükleme eğrilerinin belirlenmesi

Hazırlanan liç çözeltilisinin demiri çöktürüldükten D2EHPA'ya yüklenmesi incelenmiştir. Demiri uzaklaştırılan liç çözeltilisinin organik+çözelti karışımı 100 mL hacimli ayırma hunilerinde D2EHPA hacmi sabit tutularak gerçekleştirilen incelemede pH'ın yüklemeye etkisi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar 500 rpm karıştırma hızında, 10 dakika karıştırma süresi, 10 dakika yükleme süresi, 1/1 O/A oranında, 1/9 D/K koşulları altında gerçekleştirilmiş ve yapılan deneylerde uygun pH'ın 2,9 olduğu görülmüştür. Demir çöktürme sonucu pH'ı 4,1 olan çözelti ile solvent ekstraksiyon deneylerini gerçekleştirmek için H₂SO₄ kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır.

Bunun yanında literatürde (Tahmasebizadeh, 2021, Sun ve diğ., 2019) sabunlama olarak da bilinen D2EHPA'ya belli oranlarda (NaOH, KOH, Na₂SO₄, K₂CO₃ Na₂CO₃) katılarak deneyler yapılarak D2EHPA'nın ekstraksiyon verimi artırılmıştır. Bu çalışmada da literatür ışığında D2EHPA'ya %27 oranında NaOH katılarak sabunlama yapılmıştır. Gerçekleştirilen hem sabunsuz hem de sabunlu deneylerde uygun pH'ın 2,9 olduğu görülmüş ve pH 2,9'dan sonra Zn ekstraksiyon veriminde bir değişim olmadığı

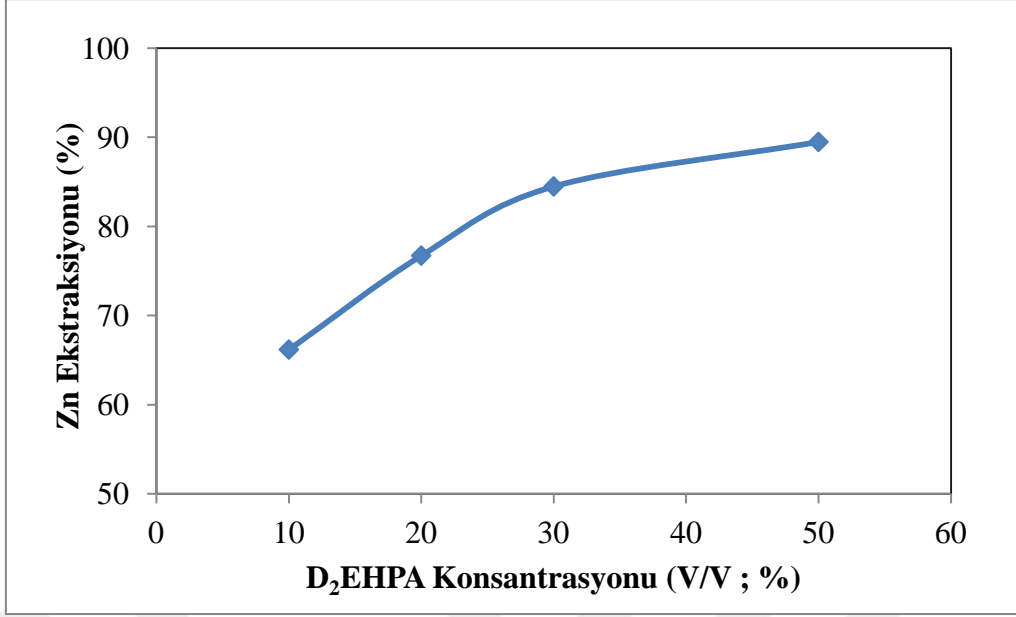
görülmüştür. Şekil 4.28’de görüldüğü gibi pH 2,9 Zn ekstraksiyon verimi %64,79 iken, sabunlama yapılarak gerçekleştirilen deneylerde bu verim %95,03 bulunmuştur.



Şekil 4. 28 Farklı pH’larda D2EHPA ile Zn ekstraksiyonu(Koşullar:500 rpm karıştırma hızı, 10 dakika karıştırma süresi, 10 dakika yükleme süresi, 1/1 O/A oranında, 1/9 D/K)

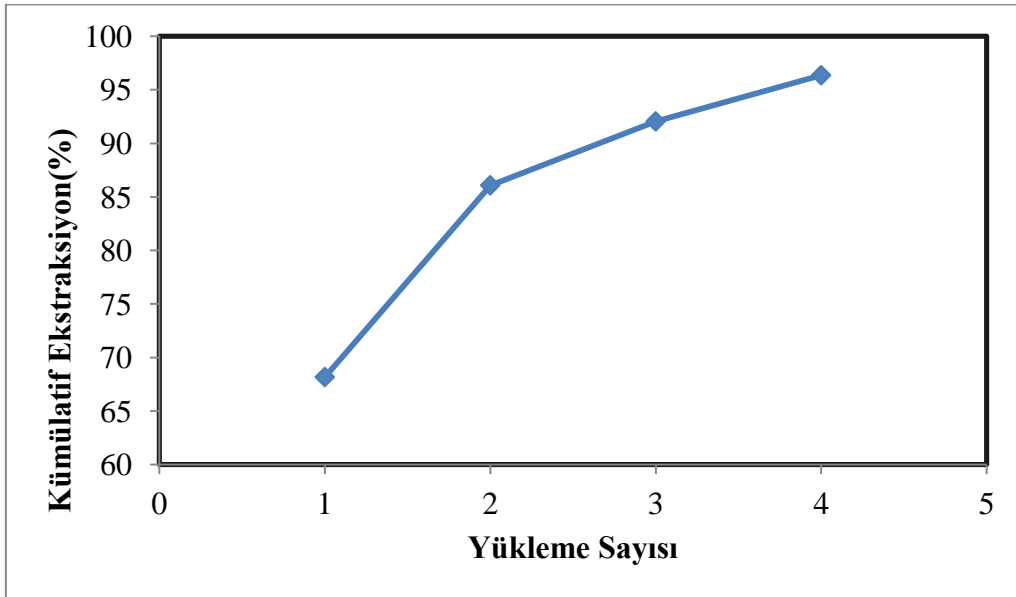
Sabunlama yapılmadan Şekil 4.29’de görüldüğü gibi karışımdaki hacimce D2EHPA miktarı arttıkça Zn ekstraksiyon miktarı artmıştır ve hacimce %50 D2EHPA içeren organik %90,85 bir ekstraksiyon gerçekleştirmiştir. Hacimce %50 D2EHPA içeren karışımla yapılan yükleme verimi sabunlanmış %10 D2EHPA’nın ekstraksiyon verimine ulaşamamıştır.

Literatür incelemelerine dayanarak, çinko ekstraksiyonu için birçok araştırmacı tarafından D2EHPA kullanılmasına rağmen, asit ekstraktantların katyonik değişim mekanizması sırasında H^+ salınımı ile çözeltinin asitliği artırarak sulu çözeltiden çinko ekstraksiyonunu kısıtlar. Bu nedenle ekstraksiyon verimliliğini artırmak ve çözelti asitliğinin artmasını önlemek için asit/baz reaksiyonu kullanılarak sabunlaştırılmaları gerekir (Li ve diğ., 2016, Tahmasebizadeh, 2021,). D2EHPA'nın sabunlaştırılması, H^+ iyonlarının bir asit-alkali reaksiyonu yoluyla Na^+ ve NH_4^+ ile değiştirildiği bir işlemdir; bu nedenle, rafinat pH'ı solvent ekstraksiyon işlemi sırasında azalmaz (Sun ve diğ., 2019, Tahmasebizadeh, 2021).



Şekil 4. 29 Organikteki D2EHPA yüzdesinin (hacimce) Zn ekstraksiyonuna etkisi. (Sabunlama yok).

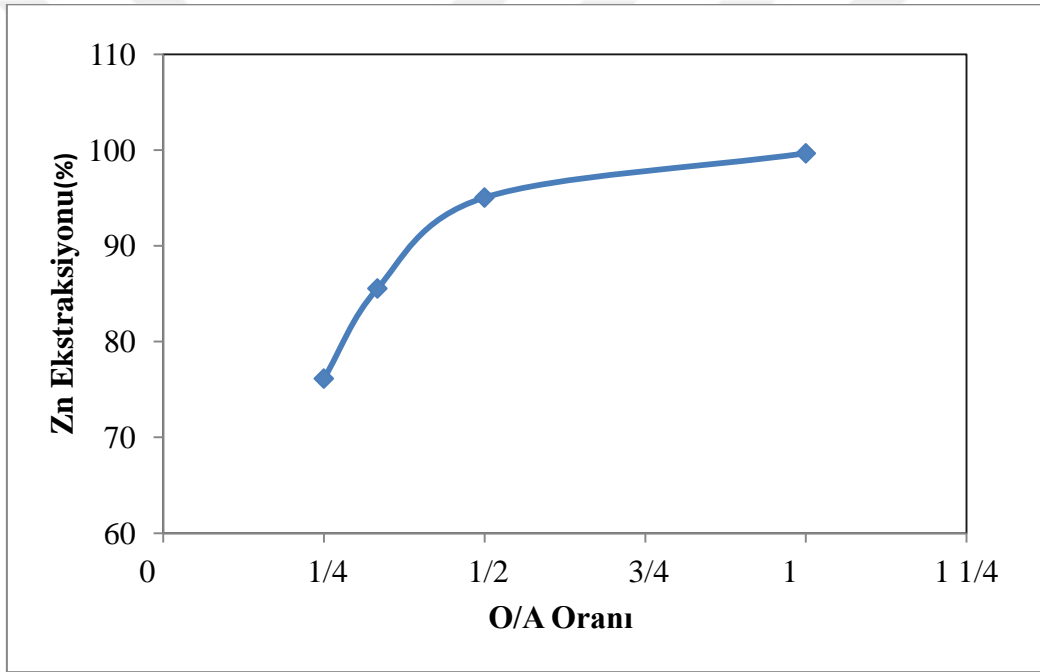
Sabunlama yapılmadan bir çözeltideki Zn ekstraksiyonunu maksimum seviye çıkarmak için kademeli yükleme deneyleri yapılmıştır. Yapılan tüm yükleme deneyleri aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Şöyle ki birinci yüklemeden sonra kalan çözelti aynı koşullar altında tekrar organiğe yüklenmiştir. Bu şekilde yapılan 4 kademe yükleme sonunda Şekil 4.30'da görüldüğü gibi ancak %96,35 bir verim elde edilebilmiştir.



Şekil 4. 30 Yükleme sayısının Zn ekstraksiyonu üzerine etkisi (Sabunlama yok).

Sabunlamanın olumlu etkisi göz önüne alınarak O/A oranının Zn ekstraksiyonu üzerine yaptığı etkiyi incelediğimizde Şekil 4.31’de görüldüğü gibi O/A oranının 1/1 olduğunda ekstraksiyon verimi %99,65 olurken O/A oranı 1/4 olduğu durumda bile %76,13 olarak sabunsuz yapılan ekstraksiyondan daha yüksek bir verim elde etmiştir.

Çizelge 4.22’ye göre demiri çöktürülmüş liç çözeltisinin D2EHPA’ya yükleme sonrası boş çözelti içerikleri incelendiğinde; Zn’nin %95,03’nün, Mg’nin %34’nün, Ca’nın %62’sinin, Al, Cd ve Fe’nin ise tamamen yüklendiği gözlenmiştir. Mn, K ve Si’nin ise çözeltide kalarak D2EHPA’ya yüklenmemiştir.



Şekil 4. 31 O/A oranının Zn ekstraksiyonu üzerine etkisi. (2/8 D/K, Sabunlama Var).

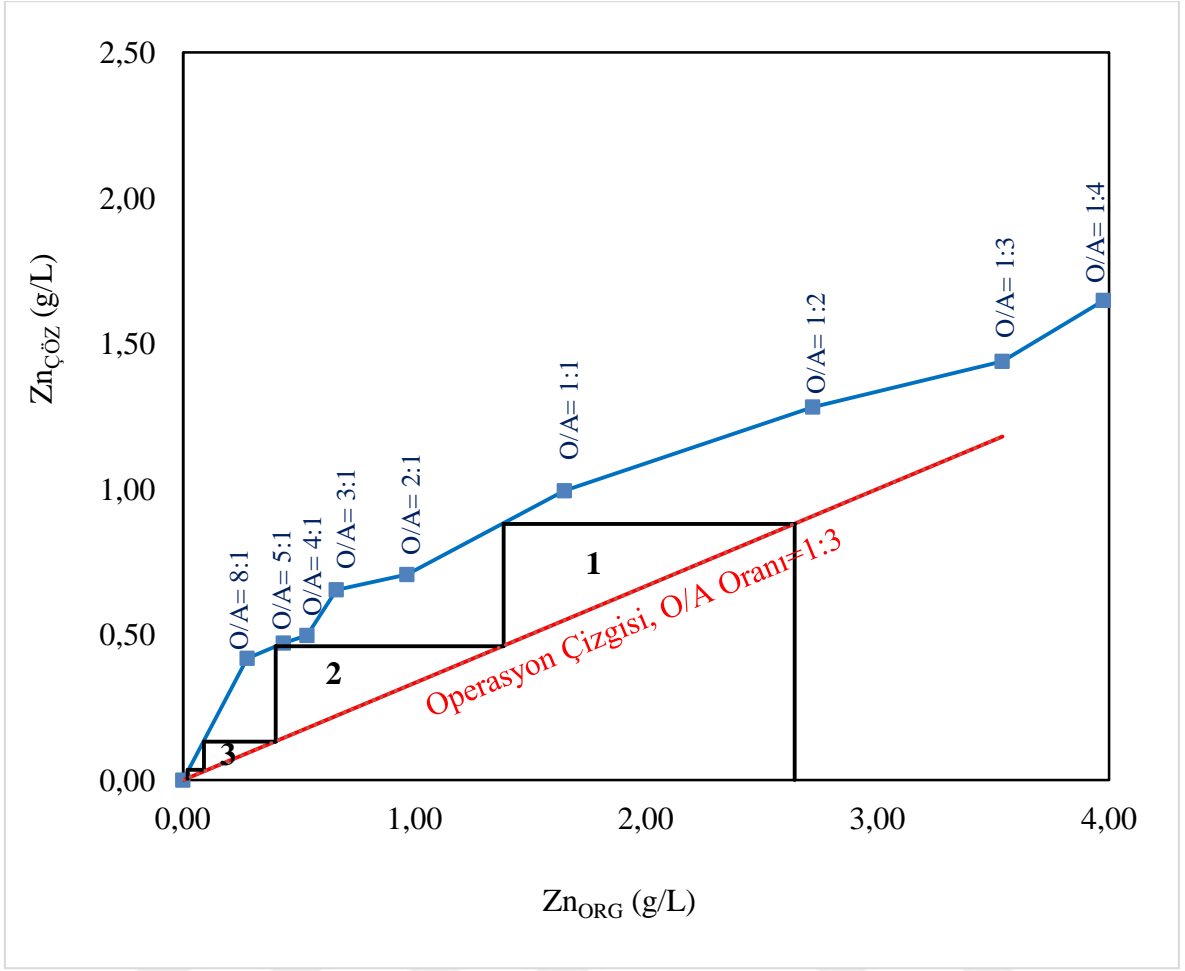
Çizelge 4.22 Demiri çöktürülmüş liç çözeltisinin D2EHPA yükleme sonrası boş çözelti element içeriği

| Element | İçerik(mg/L) |
|---------|--------------|
| S | 12900±300 |
| Zn | 410±10 |
| Na | 16000±300 |
| Mg | 1650±50 |
| Ca | 140±2 |
| Fe | 33±1 |
| Al | - |
| Mn | - |
| K | 30±1 |
| Si | 78±2 |
| Cd | 65±1 |
| Ti | - |
| Ba | - |
| Co | - |
| Pb | - |

4.4.4. Kademe Sayısı Belirleme Deneyleri Sonuçları

Derişimi bilinen bir çözeltiden organiğe kaç aşamada yükleme yapılabileceği ile ilgili olarak Mc Cabe-Thiele diyagramları oluşturulmaktadır. Bu diyagramla sulu fazdaki çinko derişimine bağı olarak organik fazdaki çinko derişimlerinin değışik çözelti/organik faz oranlarında çizilmesi sonucu belirlenmektedir (Canbazoglu ve diğ., 2008).

50 mL çözelti hacmi sabit tutularak ve çözelti pH değeri 4,1'de Zn^{+2} yüklemek için farklı O/A oranlarında yapılan deneylere ve kılavuz çizgisi O/A oranının 1/3 olduğu teorik kademe sayısı Şekil 4.32'de gösterildiğı gibidir. Buna göre Zn^{+2} 'nin tamamı ancak 3 kademede çözeltiden organik faza geçmektedir. Bu Şekil 4.30'da gösterilen kümülatif ekstraksiyon-yükleme sayısı grafiği ile de uyumludur.



Şekil 4. 32 Mc Cabe Thiele diyagramı (Sabunlama yok).

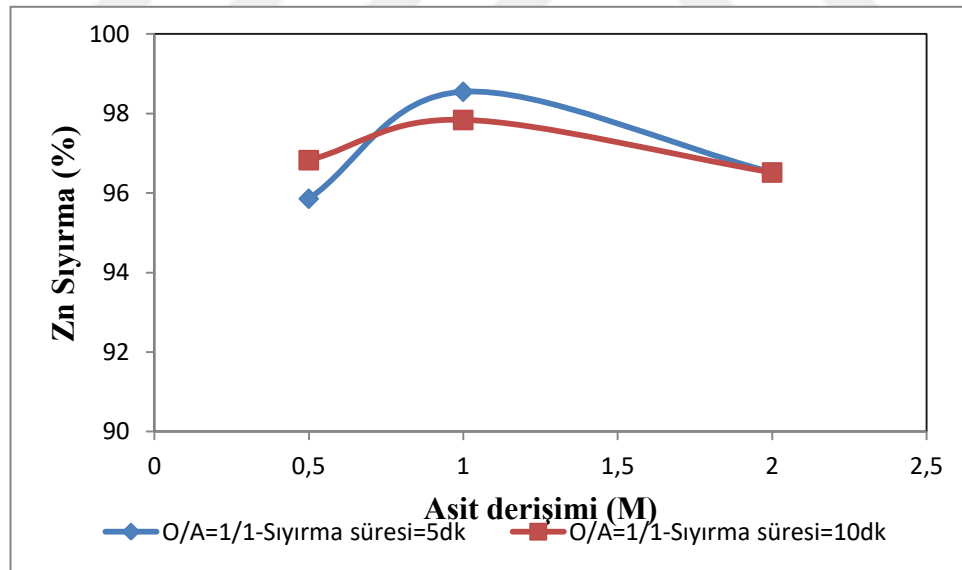
4.4.5. Sıyırma aşamalarının belirlenmesi

Yüklü solvent çözeltisindeki çinkonun sıyırılarak tekrar çözeltiliye alınması için yapılan deneylerde 625 rpm karıştırma hızı, 10 dakika karıştırma süresi sabit alınırken, asit derişimi, O/A oranı ve sıyırma süresi incelenen parametrelerdir. Bu amaçla sistematik olarak (3*2*2=12) şekilde bir deney düzeneği oluşturuldu. Çizelge 4.23’de bu deney düzeneği ve sıyırma verimi gösterilmiştir.

Çizelge 4.23 Organik çözeltilerden çinko sıyırma deney koşulları ve sonuçları

| Deney No | H ₂ SO ₄ Derişimi (M) | O/A | Sıyırma süresi (dk) | Verim (%) |
|----------|---|-----|---------------------|-----------|
| 1 | 0,5 | 2:1 | 10 | 86,28 |
| 2 | 1 | 2:1 | 5 | 87,36 |
| 3 | 2 | 2:1 | 10 | 87,36 |
| 4 | 0,5 | 2:1 | 5 | 85,93 |
| 5 | 1 | 2:1 | 10 | 88,07 |
| 6 | 2 | 2:1 | 5 | 88,79 |
| 7 | 0,5 | 1:1 | 10 | 96,83 |
| 8 | 1 | 1:1 | 5 | 98,55 |
| 9 | 2 | 1:1 | 10 | 96,52 |
| 10 | 0,5 | 1:1 | 5 | 95,86 |
| 11 | 1 | 1:1 | 10 | 97,54 |
| 12 | 2 | 1:1 | 5 | 96,52 |

Şekil 4.33’de görüldüğü gibi O/A oranının 1/1 olduğu durumda 5 dakikalık sıyırma sonunda 0,5 M H₂SO₄ derişiminde verim %95,86 iken 1 M H₂SO₄ de %98,55 olmuş, 2 M H₂SO₄’de de %96,52 olmuştur.

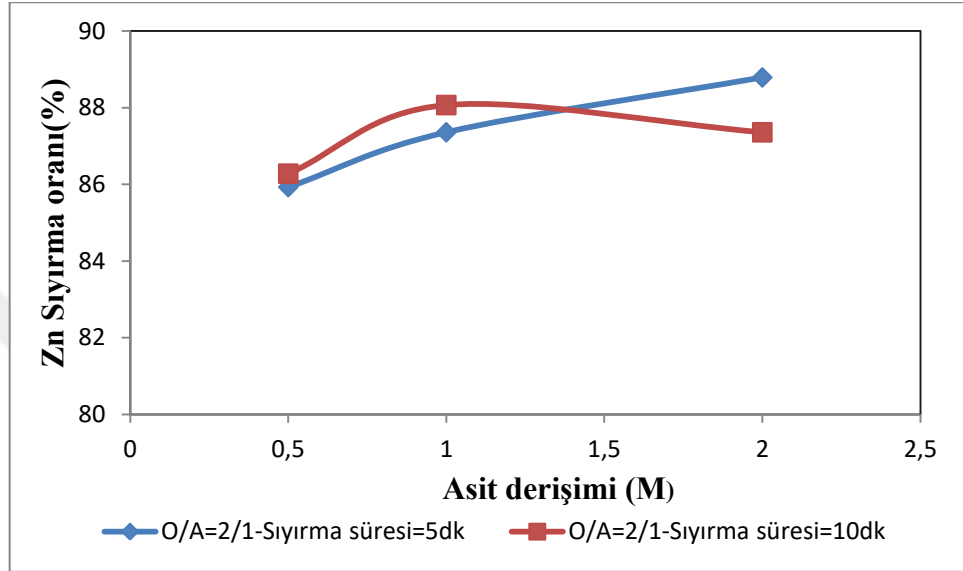


Şekil 4. 33 O/A:1/1 oranında farklı asit derişimlerinin sıyırma üzerine etkisi. (5 dk ve 10 dk sıyırma süresi)

Yine Şekil 4.33’de görüldüğü gibi organik/çözeltilerin oranının 1/1 olduğu durumda 10 dakikalık sıyırma sonunda 0,5 M H₂SO₄ derişiminde verim %96,83 iken 1 M H₂SO₄ de

%97,54 olmuş, 2 M H₂SO₄'de de %96,52 olmuştur.

Aynı şekilde O/A oranının 2/1 olması durumunda ise Şekil 4.34'de görüldüğü gibi 5 dakikalık sıyırma sonunda 0,5 M H₂SO₄ derişiminde verim %85,93 iken 1 M H₂SO₄ de %87,36'e, 2 M H₂SO₄'da ise %88,79'e yükselmiştir.



Şekil 4. 34 O/A:2/1 oranında farklı asit derişimlerinin sıyırma üzerine etkisi. (5 dk ve 10 dk sıyırma süresi)

Yine Şekil 4.34'da ise O/A oranının 2/1 olması ve 10 dakikalık yükleme sonunda 0,5 M H₂SO₄ derişiminde verim %86,28 iken 1 M H₂SO₄ de %88,07 olmuş, 2 M H₂SO₄'de de %87,36 olmuştur.

4.4.6. FT-IR analizi bulguları

Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), bir türün yapısındaki fonksiyonel bir grubun tanımlanmasında en çok kullanılan yöntemdir (Pavia ve diğ., 2008). Araştırmacılar bu yöntemi, metallerin D2EHPA ile ekstraksiyon mekanizmasını araştırmak için kullandılar (Jafari ve diğ., 2019). Bu çalışmada D2EHPA ekstraksiyon mekanizmasını daha iyi anlamak için aşağıdaki;

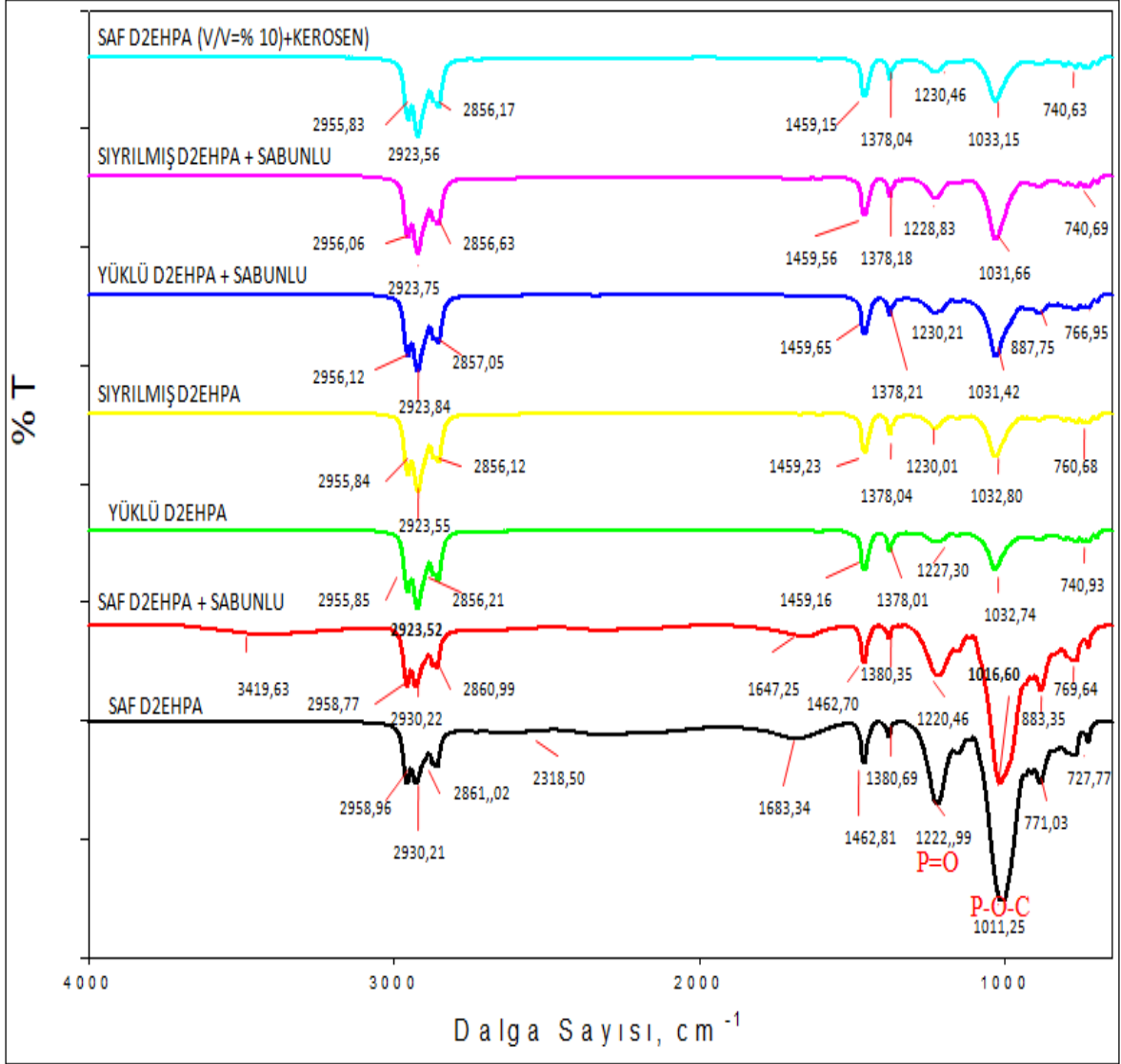
i) saf D2EHPA

- ii) sabunlanmış boş D2EHPA(%27 NaOH)
 - iii) yüklü D2EHPA
 - iv) sıyrılmış D2EHPA
 - v) sabunlanmış yüklü D2EHPA
 - vi) sıyrılmış sabunlanmış D2EHPA
 - vii) saf D2EHPA(kerosen ile seyreltilmiş v/v=%10)
- örnekleri üzerinde FT-IR analizleri yapılmıştır.

Şekil 4.35'te verilen ve yukarıda belirtilen örneklerin FT-IR spektrumları P=O bağının sırasıyla 1222 cm^{-1} , 1220 cm^{-1} , 1227 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} , 1228 cm^{-1} , 1230 cm^{-1} 'daki tepe noktalarında meydana geldiğini göstermektedir(Jin ve diğ., 2014). Aynı zamanda bu örneklerin Çizelge 4.24'de gösterilen karakteristik titreşim bandı P-O-C ve P-O-H aynı frekansta örtüşebilir ve sırasıyla 1011 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} olarak atanmıştır(Azizitorghabeh ve diğ., 2016, Jin ve diğ., 2014). D2EHPA'nın kimyasal yapısındaki fosfor (P) bir tarafta iki oksijen atomuna ve her oksijen atomu bir alkolaksi grubuna bağlıdır. Öte yandan fosfor (P) bir oksijen atomuna çift bağlı ve bir hidroksil grubuna tek bağlıdır. Şekil 4.35'deki D2EHPA'nın temsili spektrumuna dayanarak 1222 cm^{-1} civarındaki tepe noktası P=O grubuna atanabilir. Bu fosforil bağı (P=O) D2EHPA yapısındaki yüksek polar özellikleri gösterir. D2EHPA herhangi bir metalle etkileşime girdiğinde fosforil bağı yüksek oranda etkilenir ve pik pozisyonunda bir değişiklik olarak görülebilir. Çizelge 4.24'de gösterilen diğer karakteristik titreşim bandı P-O-C ve P-O-H aynı frekansta örtüşebilir ve sırasıyla 1011 cm^{-1} , 1016 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} , 1032 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} tepe noktalarına atanmıştır (Azizitorghabeh ve diğ., 2016, Jin ve diğ., 2014).

Saf D2EHPA spektrumundaki 2318 cm^{-1} tepe noktası P-OH titreşimine atanmıştır. Bu tepe konumun, serbest OH⁻'nin özelliği olan 3415 cm^{-1} 'deki değerden farklı olduğu belirtilmelidir. D2EHPA spektrumundaki 1683 cm^{-1} 'lik tepe noktası her iki D2EHPA molekülü arasındaki hidrojen bağına gösterir ve dimerik D2EHPA oluşumuna yol açar. Dimerik D2EHPA daha düşük ekstraksiyon kapasitesine sahip olduğundan dolayı D2EHPA'nın kapasitesini artırmak için seyreltici olarak kerosen kullanılmaktadır. Şekil 4.35'e göre sadece saf D2EHPA'da ve Sabunlanmış D2EHPA bulunan O-H germe

titreşimi D2EHPA+kerosen ve diğer karışımlarda gözlenmemektedir. Bundan dolayı kerosen ve sabunlama varlığında dimerik D2EHPA'nın iki D2EHPA molekülüne ayrıştığı ve ekstraksiyon kapasitesini artırdığı anlaşılabilir(Azizitorghabeh ve diğ., 2016, Jin ve diğ., 2014).



Şekil 4. 35 Saf organik fazın FT-IR spektrumları ile pH=2,5–3'te Zn iyonları ile yüklü organik fazın karşılaştırılması.

Çizelge 4.24 Farklı solvent sıvıları için cm^{-1} cinsinden karakteristik FT-IR spektral bağ konumu

| Karşılık gelen bağ | Saf D2EHPA | Sabunlu D2EHPA | Yüklü D2EHPA | Sıyrılmış D2EHPA | Yüklü sabunlu D2EHPA | Sıyrılmış sabunlu D2EHPA | Saf D2EHPA +Kerosen |
|---------------------------|------------|----------------|--------------|------------------|----------------------|--------------------------|---------------------|
| P=O | 1222 | 1220 | 1227 | 1230 | 1230 | 1228 | 1230 |
| P-O-C | 1011 | 1016 | 1032 | 1032 | 1031 | 1031 | 1033 |
| P-OH | 2318-1683 | 1647 | - | - | - | - | - |
| -CH₂adv | 1462 | 1462 | 1459 | 1459 | 1459 | 1459 | 1459 |
| -C-Hasv | 2958/2930 | 2958/2930 | 2955/2928 | 2955/2928 | 2956/2928 | 2956/2928 | 2955/2928 |
| -C-Hsv | 2861 | 2860 | 2856 | 2856 | 2857 | 2856 | 2856 |

Adv:asimetrik deformasyon titreşimi; asv:asimetrik germe titreşimi;sv:germe titreşimi

4.4.7. Optimum yükleme ve sıyırma parametrelerinin belirlenmesi ve elektro kazanım deneyleri için çözelti üretilmesi

Yapılan solvent ekstraksiyon yükleme ve sıyırma deneyleri sonunda elde edilen en iyi sonuçlar yükleme için; yukarıda açıklandığı gibi sabunlama yapılmış D2EHPA ile 1/1 organik/çözelti oranında hacimce D2EHPA/kerosen oranının 1/9 olduğu koşullarda 10 dakika 500 rpm de karıştırma ve 10 dakika yüklemde elde edilmiştir.

Yapılan deneyler sonucunda elde edilen solvent sıyırma sonuçları ise 1 M H_2SO_4 derişiminde 5 dakikada %98,55 verimle sıyırılırken 0,5 M H_2SO_4 derişimde ise %96,83 verimle sıyırılmıştır. 1 M H_2SO_4 derişiminin yüklenen diğer metal empüritelerde bir miktar bıraktığı belirlendiği için 0,5 M H_2SO_4 ile sıyırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Belirlenen bu koşullarla deneyler yapılarak bir sonraki aşama olan elekto kazanım deneyleri için stok çözelti hazırlanmıştır. Çizelge 4.25'e göre sıyırma sonrası elde edilen D2EHPA'daki Zn'in %96,83'ü, Mg'nin %33 çözeltiye alınırken, Fe ve Al çözüldüden tamamen uzaklaştırılmıştır.

4.5. Elektro Kazanım Yöntemi ile Çinkonun Kazanılması

Elektro kazanım çalışmaları, elektrolitik voltajı kontrol eden bir elektrolitik güç kaynağı (TT T-ECHNI-C 1502-D) ve 250 mL hacimli bir beher hücrede gerçekleştirildi. Deneylede kullanılanmak üzere D2EHPA ile saflaştırılmış ve pH'ı 1,09 olan bir stok çözelti hazırlandı ve deneyle bu stok çözeltiden 200 mL alınarak yapıldı. Şekil 3.13'te görülen deney düzeneği başlıca; ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, güç kaynağı, anot ve katot plakalardan oluşmaktadır. Deneylede iki kurşun anot ve bir alüminyum katot plaka kullanılmıştır. Kullanılan anot ve katot plakalar 18 cm² büyüklüğünde ve plakalar arası mesafe 2 cm olarak sabit tutulmuş olup güç kaynağına tutaçlarla bağlanmıştır. Her deney sonunda bu tutaçlar bozulma ihtimaline karşı değiştirilmiştir. Ayrıca katot plakalarda dentrit oluşumunu önlemek için plaka kenarları silikonlanmış ve plakaya yapışan ve iyonların indirgenerek metal oluşturduktan sonra metalin kolayca plakadan sıyırılması için lignat sülfonat kullanılmıştır.

Çizelge 4.25 Elektro kazanım devresine beslenen sıyrılmış liç çözeltisinin ICP-OES analizleri

| Element | İçerik(mg/L) |
|---------|--------------|
| S | 17800±500 |
| Zn | 3700±100 |
| Na | 2800±100 |
| Mg | 550±20 |
| Ca | 126±3 |
| Fe | - |
| Al | - |
| Mn | 60±1 |
| K | 25±1 |
| Si | - |
| Cd | 9,1±0,5 |
| Ti | - |
| Ba | - |
| Co | - |
| Pb | - |

Bu aşamada belirlenen optimum koşullarda solvent ekstraksiyon yöntemi yeterli miktarda saflaştırılan Zn²⁺ yüklü çözelti kullanılmıştır. İki farklı sıcaklık, üç farklı akım

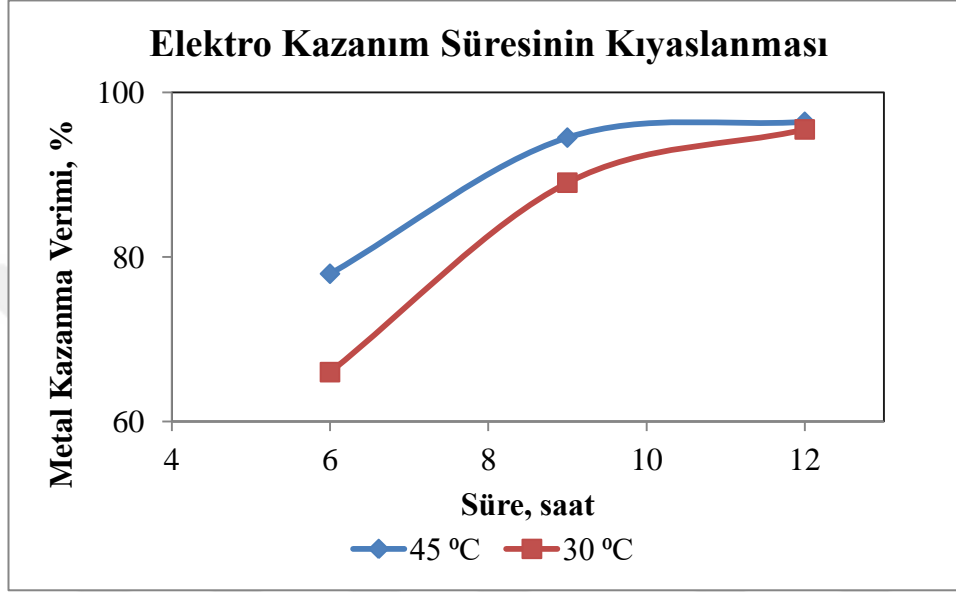
yoğunluklarında ve üç farklı sürenin elektro kazanım üzerine etkisini incelendiği deneyler yapılmıştır. Tekrarlar hariç toplam 18 deney yapılmış ve ortalama sonuçları Çizelge 4.26’da verilmiştir.

Çizelge 4.26 Elektro kazanım deneyleri ve sonuçları (başlangıç pH’ı 1,09)

| Deney No | Sıcaklık (°C) | Voltaj (V) | Süre (saat) | Maks. Akım Yoğunluğu(A/m²) | Bitiş pH | Verim (%) |
|-----------------|----------------------|-------------------|--------------------|--|-----------------|------------------|
| 1 | 45° | 3,8 | 6 | 489 | 1,14 | 77,96 |
| 2 | 45° | 3,8 | 9 | 517 | 0,95 | 94,51 |
| 3 | 45° | 3,8 | 12 | 522 | 1,11 | 96,43 |
| 4 | 45° | 3,9 | 6 | 550 | 1,16 | 81,17 |
| 5 | 45° | 3,9 | 9 | 500 | 1,18 | 94,00 |
| 6 | 45° | 3,9 | 12 | 533 | 1,17 | 94,08 |
| 7 | 45° | 4,0 | 6 | 583 | 1,17 | 85,28 |
| 8 | 45° | 4,0 | 9 | 589 | 1,09 | 94,44 |
| 9 | 45° | 4,0 | 12 | 583 | 1,19 | 93,45 |
| 10 | 30° | 3,8 | 6 | 472 | 1,20 | 66,00 |
| 11 | 30° | 3,8 | 9 | 467 | 1,22 | 89,03 |
| 12 | 30° | 3,8 | 12 | 478 | 1,24 | 95,50 |
| 13 | 30° | 3,9 | 6 | 506 | 1,28 | 73,76 |
| 14 | 30° | 3,9 | 9 | 500 | 1,34 | 88,14 |
| 15 | 30° | 3,9 | 12 | 550 | 1,30 | 97,98 |
| 16 | 30° | 4,0 | 6 | 550 | 1,27 | 75,60 |
| 17 | 30° | 4,0 | 9 | 550 | 1,25 | 94,72 |
| 18 | 30° | 4,0 | 12 | 544 | 1,27 | 98,23 |

Yapılan bu deneylerde araştırılan parametrelerden biri olan elektro kazanım sürenin etkisini belirlemek için 6 saat, 9 saat ve 12 saat süreli deneyler yapılmıştır. Bu elektro

kazanım deneylerinde Şekil 4.36 ve Çizelge 4.26 görüldüğü gibi 3,8 voltaj ve 30 °C’de 6 saatte %66,00, 9 saatte %89,03, 12 saatte ise %95,5 oranında metal kazanılmıştır. Bu voltaj için hücre akım yoğunluğu maksimum (472-478) A/m² arasında oynamıştır. Hücre voltajının 3,8 volt ve sıcaklığının 45 °C olduğunda ise 6 saatte %77,96, 9 saatte %94,51 ve 12 saatte ise %96,43 oranında olmuştur. Bu voltaj için ise hücre akım şiddeti maksimum (489-522) A/m² arasında oynamıştır.

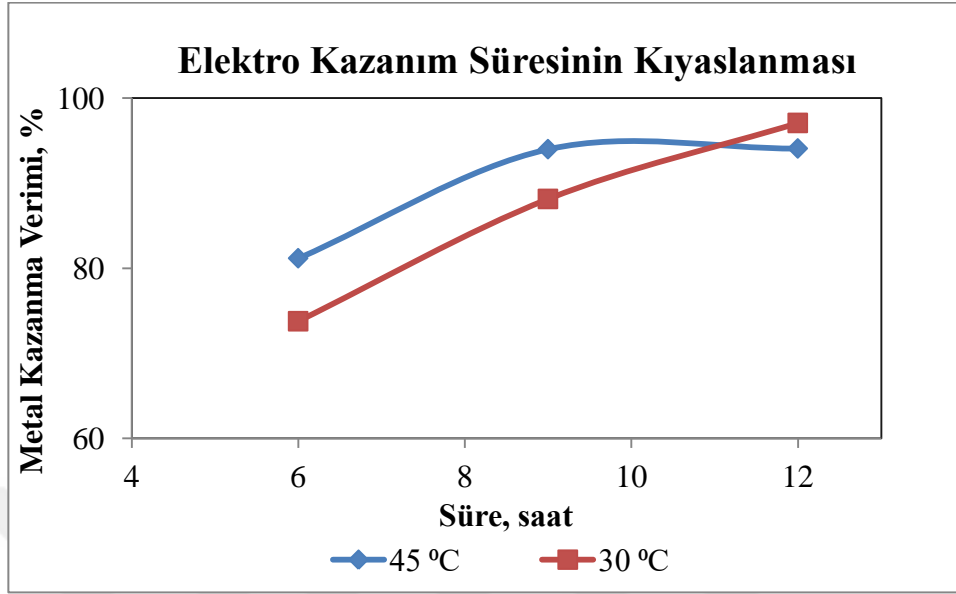


Şekil 4. 36 Farklı sıcaklıklarda elektro kazanım süresinin metal kazanma verimine etkisi (Voltaj:3,8 V, Akım yoğunluğu max. 478 A/m² (30 °C sıcaklık) ve 522 A/m² (45 °C sıcaklık için))

Şekil 4.36’ a göre sıcaklığın elektro kazanım üzerinde bir etkisinin var olduğu görülsede bu etkinin geçen kazanım süresiyle azaldığı izlenmektedir. Hücredeki akım yoğunluğunun ise 30 °C’de daha az olduğu görülmüştür. Elektro kazanımda geçen süreyle ortam asitliğinin artmasıyla beraber yüksek hücre sıcaklığı katotda birikmiş olaz Zn’nin tekrar iyon haline geçmesine neden olur. Çizelge 4.26’da görüleceği gibi 30 °C, 4 V ve 12 saatlik süre sonundaki elektro kazanım verimi 45 °C, 4 V ve 12 saatlik elektro kazanımdan fazladır. Bu hücre voltajının 3,9 V olduğu deneyler içinde aynı olmuştur.

Şekil 4.37 ve Çizelge 4.26’da görüldüğü şekilde hücre voltajı 3,9 volt ve hücre sıcaklığı 30 °C için incelenirse, 6 saatte %73,76, 9 saatte %88,14, 12 saatte %97,98 oranında metal kazanılmıştır. Bu voltaj için hücre akım şiddeti maksimum (506-550) A/m² civarında kalmıştır. Hücre voltajı 3,9 volt ve hücre sıcaklığı 45 °C için ise 6 saate %81,17, 9

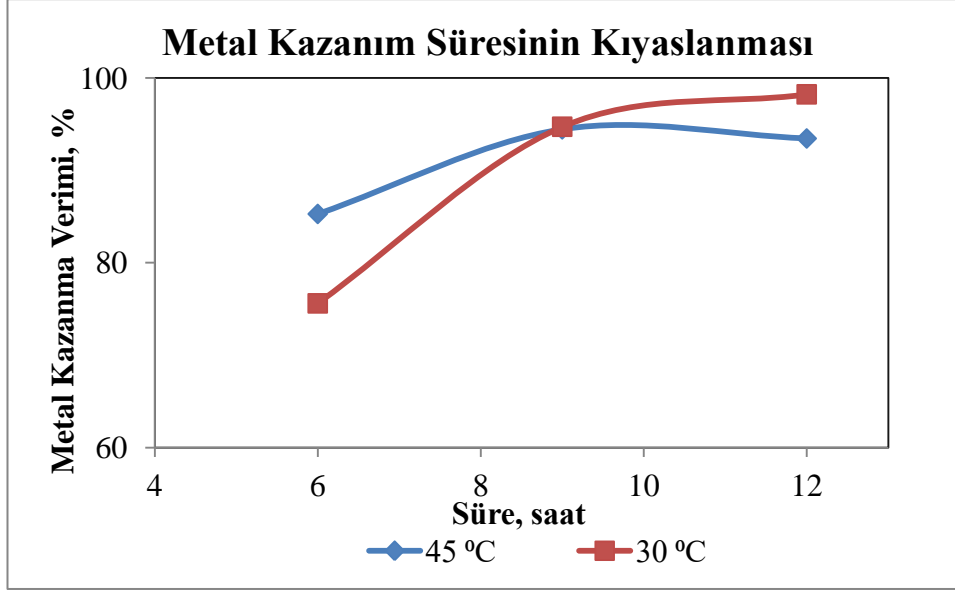
saatte %94,00 ve 12 saatte %94,08 oranını bulunmuştur. Bu voltaj için hücre akım şiddeti maksimum (500-550) A/m² civarında kalmıştır.



Şekil 4. 37 Farklı sıcaklıklarda elektro kazanım süresinin metal kazanma verimine etkisi (Voltaj: 3,9 V, Akım yoğunluğu max. 550 A/m² (30 °C sıcaklık) ve 550 A/m² (45 °C sıcaklık için))

Aynı şekilde Çizelge 4.26 ve Şekil 4.36, Şekil 4.37'ye göre sıcaklığın elektro kazanım üzerinde bir etkisinin var olduğu görülsede bu etkinin geçen kazanım süresiyle azaldığı izlenmektedir. Elektro kazanım miktarının hücre sıcaklığının 45 °C olduğu deneylerde 9 saatlik süre sonunda ya çok az bir miktar artış olmuştur ya da değişmemiştir. Ancak 30 °C'lik sıcaklıkta elektro kazanım miktarının artarak devam ettiği görülmüştür. Hücrelerdeki akım yoğunlukları sıcaklıklara göre karşılaştırıldığında 45 °C'deki akım yoğunluğu 30 °C'lik deneylerin akım yoğunluğundan fazladır. Bundan dolayı da daha yüksek hücre voltajları nedeniyle elektrik tüketimi artar. Bu da Scott ve diğ.(1988)' göre uyumludur.

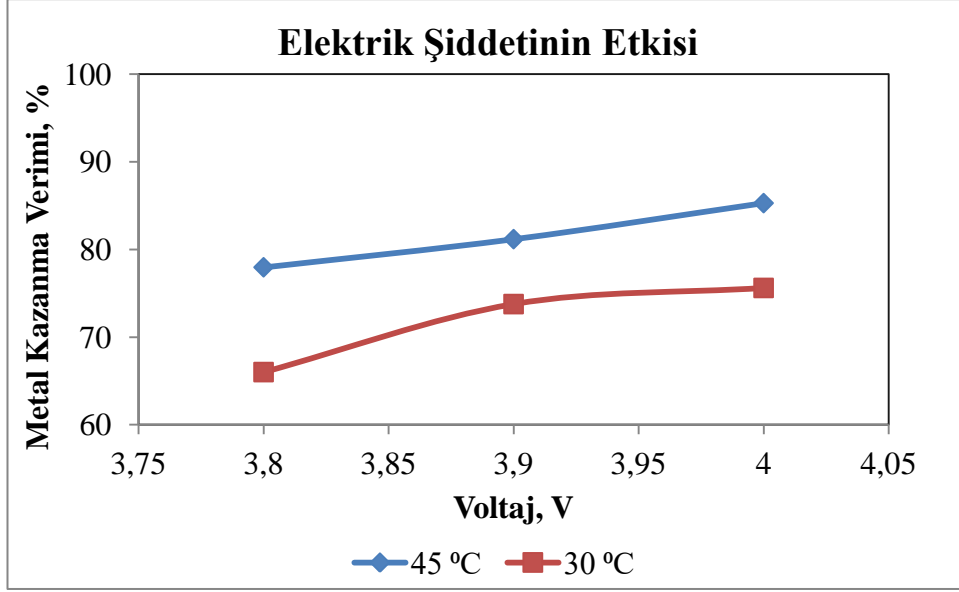
Şekil 4.38 ve Çizelge 4.26'da görüldüğü şekilde hücre voltajı 4,0 volt ve sıcaklığı 30 °C için incelenirse 6 saatte %75,60, 9 saatte %94,72, 12 saatte %98,23 oranında metal kazanılmışken bu voltaj için hücre akım şiddeti maksimum (544-550) A/m² civarında kalmıştır. Bu değerler hücre voltajı 4,0 volt ve hücre sıcaklığı 45 °C için 6 saate %85,28, 9 saatte %94,44 ve 12 saatte %93,45 oranında metal kazanımı olmuştur. Bu voltaj ise için hücre akım şiddeti maksimum (583-589) A/m² civarında kalmıştır.



Şekil 4. 38 Farklı sıcaklıklarda elektro kazanım süresinin metal kazanım verimine etkisi (Voltaj: 4,0 V, Akım yoğunluğu max. 550 A/m² (30 °C sıcaklık) ve 589 A/m² (45 °C sıcaklık için))

Elektrotlara uygulanan akım yoğunluğunun metal kazanımı üzerine etkisi incelendiğinde ise; Şekil 4.39 ve Çizelge 4.26'da görüldüğü gibi 6 saat bir elektroliz süresinde ve 30 °C hücre sıcaklığında 3,8 volt elektirik şiddetinde maksimum 472 A*m⁻² akım yoğunluğunda %66,00 metal kazanımı gerçekleşirken, bu oran 3,9 volt elektrik şiddetinde maksimum 506, A/m² akım yoğunluğunda %73,76 metal kazanımını bulmuş ve 4,0 volt elektrik şiddetinde maksimum 550 A/m² akım yoğunluğunda ise %75,60 metal kazanımına ulaşmıştır.

Elektro kazanım hücresine verilen elektrik voltajının metal kazanımı üzerine etkisi yine Şekil 4.39 ve Çizelge 4.26'da görüldüğü gibi; 6 saat bir elektroliz süresinde ve 45 °C hücre sıcaklığında incelendiğinde ise 3,8 volt elektirik şiddetinde maksimum 489 A/m² akım yoğunluğunda %77,96 metal kazanımı gerçekleşirken, bu oran 3,9 volt elektrik şiddetinde maksimum 550 A/m² akım yoğunluğunda %81,17 metal kazanımını bulmuş ve 4,0 volt elektrik şiddetinde maksimum 583 A/m² akım yoğunluğunda ise %85,28 metal kazanımına ulaşmıştır.



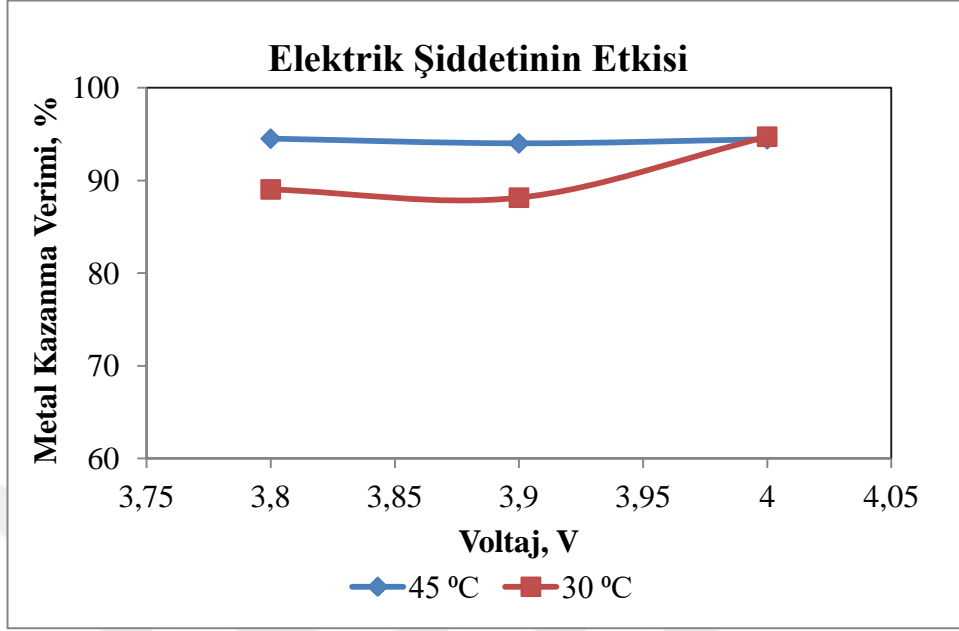
Şekil 4. 39 Elektro kazanım hücreesindeki elektrik şiddetinin metal kazanma verimi üzerine etkisi (Sıcaklık: 30 °C - 45°C, Süre:6 saat)

Şekil 4.39 ve Çizelge 4.26’da görüldüğü gibi elektrik voltajı ve akım yoğunluğu arttıkça elektro kazanım verimide artmaktadır. Şekil 4.39’da görüldüğü gibi 6 saatlik süre sonunda aynı akım yoğunluğunda ve aynı voltajda düşük sıcaklıkta ki elektro kazanım verimi yüksek sıcaklıktaki verimden düşüktür. Şekil 4.40’a göre ise tüm voltajlarda(akım yoğunluklarında), 9 saatlik süre sonunda ve 45 °C’de elektro kazanım verimi olarak bir önemli bir değişim izlenmemiştir. Ancak 30 °C’ de az bir artış görülmüştür.

Elektro kazanım hücreesine verilen elektrik voltajının metal kazanımı üzerine etkisi incelendiğinde ise; Şekil 4.40 ve Çizelge 4.26’da görüldüğü gibi 9 saatlik bir elektroliz süresinde ve 30 °C hücre sıcaklığında 3,8 volt elektirik şiddetinde maksimum 467 A/m² akım yoğunluğunda %89,03 metal kazanımı gerçekleştirken, bu oran 3,9 volt elektrik şiddetinde maksimum 500 A/m² akım yoğunluğunda %88,14 metal kazanımını bulmuş ve 4,0 volt elektrik şiddetinde maksimum 550 A/m² akım yoğunluğunda ise %94,72 metal kazanımına ulaşılmıştır.

Elektro kazanım hücreesine verilen elektrik voltajının metal kazanımı üzerine etkisi yine Şekil 4.40 ve Çizelge 4.26’da görüldüğü gibi; 9 saat bir elektroliz süresinde ve 45 °C hücre sıcaklığında incelendiğinde ise 3,8 volt elektirik şiddetinde maksimum 517 A/m² akım yoğunluğunda %94,51 metal kazanımı gerçekleştirken, bu oran 3,9 volt elektrik şiddetinde maksimum 500 A/m² akım yoğunluğunda %94,00 metal kazanımını bulmuş ve

4,0 volt elektrik şiddetinde maksimum 589 A/m^2 akım yoğunluğunda ise %94,44 metal kazanımına ulaşmıştır.

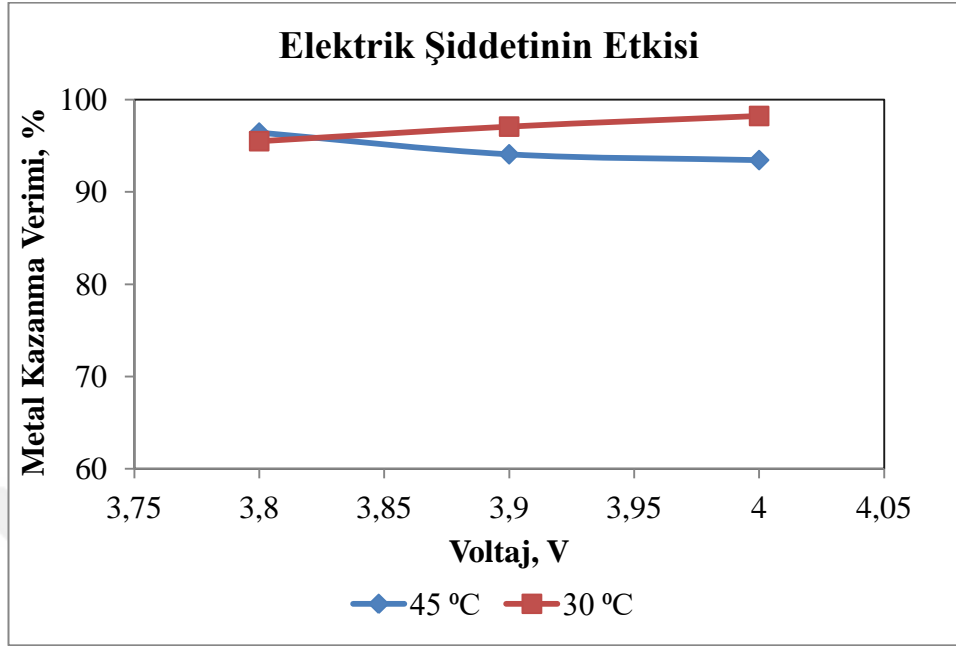


Şekil 4. 40 Elektro kazanım hücresindeki elektrik şiddetinin metal kazanma verimi üzerine etkisi (Sıcaklık: 30 °C - 45°C, Süre: 9 saat)

Elektro kazanım hücresine verilen elektrik voltajının metal kazanımı üzerine etkisi incelendiğinde ise; Şekil 4.41 ve Çizelge 4.26'da görüldüğü gibi 12 saat bir elektroliz süresinde ve 30 °C hücre sıcaklığında 3,8 volt elektirik şiddetinde maksimum 478 A/m^2 akım yoğunluğunda %95,50 metal kazanımı gerçekleşirken, bu oran 3,9 volt elektrik şiddetinde maksimum 550 A/m^2 akım yoğunluğunda %97,98 metal kazanımını bulmuş ve 4,0 volt elektrik şiddetinde maksimum 544 A/m^2 akım yoğunluğunda ise %98,23 metal kazanımına ulaşmıştır.

Elektro kazanım hücresine verilen elektrik voltajının metal kazanımı üzerine etkisi yine Şekil 4.41 ve Çizelge 4.26'da görüldüğü gibi; 9 saat bir elektroliz süresinde ve 45 °C hücre sıcaklığında incelendiğinde ise 3,8 volt elektirik şiddetinde maksimum 522 A/m^2 akım yoğunluğunda %96,43 metal kazanımı gerçekleşirken, bu oran 3,9 volt elektrik şiddetinde maksimum 533 A/m^2 akım yoğunluğunda %94,08 metal kazanımını bulmuş ve 4,0 volt elektrik şiddetinde maksimum 583 A/m^2 akım yoğunluğunda ise %93,45 metal kazanımına ulaşmıştır.

Şekil 4.41'e göre yüksek sıcaklık, yüksek voltaj ve uzun sürenin elektro kazanım verimini düşürdüğü görülmektedir.



Şekil 4. 41 Elektro kazanım hücresindeki elektrik şiddetinin metal kazanma verimi üzerine etkisi (Sıcaklık: 30 °C - 45°C, Süre: 12 saat)

Genel olarak elektro kazanım deneyleri Çizelge 4.26 ve Şekil 4.36, Şekil 4.37, Şekil 4.38, Şekil 4.39, Şekil 4.40, Şekil 4.41'ye göre incelenip yorumlanırsa;

Sıcaklık, asitlik, Zn konsantrasyonu ve akım yoğunluğu bir elektro kazanım hücresinin performansını etkileyen en önemli parametrelerdir. Sıcaklık, hücre voltajını ve gerekli enerjiyi azaltarak elektrolit iletkenliğini artırır. Ancak sıcaklığın elektro kazanım üzerindeki etkisi net değildir. Laboratuvar ölçeğinde mevcut verimliliği artırabilirken, daha büyük pilot ölçeklerde farklı sonuçlar elde edilmektedir. Mevcut verim artan sıcaklıkla düşebilir. Çünkü yüksek sıcaklıklarda katottan Zn çözünmesi ve hidrojen yayılımı daha fazla olur.

Asitliğin Zn elektro kazanımında iki etkisi olabilir. Asit içeriği arttıkça elektrolitin iletkenliği artar, bu da hücre potansiyelinde bir azalma anlamına gelir. Öte yandan, daha yüksek asit konsantrasyonlarında, H^+ iyon konsantrasyonu arttıkça hidrojen gazı oluşum hızında artabileceğinden, mevcut verimliliğin düşmesine neden olur.

Elektrolitteki düşük iletkenliğin neden olduğu daha yüksek hücre voltajları

nedeniyle enerji tüketimi artar.

Zn elektro kazanımında safsızlıklar önemli rol oynar. Elektrolitte bulunan safsızlıklar çinkonun süngerimsi veya gevşek bir durumda birikmesine veya yeniden çözünmesine neden olabilir.

Hidrojen yayılımı (H_2) ve çinko birikimi her ikisi de katottaki mevcut akımın her birimi için rekabet eden reaksiyonlardır. Birinin oranındaki herhangi bir artış, diğerinin oranındaki bir azalma ile ilişkilendirilmelidir. Bu nedenle, artan asitlik ile çinko biriktirme hızı azalabilir, bu da daha düşük hücre akımı verimliliği ile sonuçlanır. Asitiğin artması ve asidin iletkenlik üzerindeki etkisi nedeniyle hücre voltajı düşer (Parada ve Asselin. 2009; Scott ve diğ.,1988)

Düşük akım yoğunluğunda elektroliz yavaştır, bu ise sürecin kimyasal kontrollü oluşması demektir. Bu durumda kristal büyümesi olayı nükleasyondan çok büyüktür; bu nedenle ürün iri tanelidir: Yüksek akım yoğunluğunda ise durum tam tersidir (Cöcen).

Elektro kazanımda ilave edilen Sodyum lignat ise daha pürüzsüz bir ürün elde edilmesini sağlamıştır.

Çizelge 4.27 Elektro kazanım sonrası boş çözelti element içerikleri

| Element | İçerik(mg/L) |
|---------|--------------|
| S | 23000±1000 |
| Zn | 290±10 |
| Na | 3300 ±200 |
| Mg | 710±40 |
| Ca | 167±4 |
| Fe | - |
| Al | 18,2±1,5 |
| Mn | 24±1 |
| K | 30±2 |
| Si | - |
| Cd | - |
| Ti | - |
| Ba | - |
| Co | - |
| Pb | - |

Çizelge 4.26'ya göre sıyrılmış çözeltilerdeki Zn'nin %98,23'nün plaka olarak %99 saflıkta alınmıştır. Çözeltilerdeki Al'nin katot plakadan kaynaklanmaktadır. Çözeltilerdeki safsızlıklar müsaade edilen sınırların altında kalmaktadır.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Görgü(Malatya) bölgesinde bulunan ve ÇVK Madencilik Ltd. Şti. tarafından açık ve kapalı işletme madenciliği ile üretilen oksitli kurşun-çinko cevheri üzerinde minerolojik analizler, kurşunun flotasyonu, çinkonun liçi, çözüldürülen içerikçe çinko ağırlıklı çözeltilinin demir çöktürme ve solvent ekstraksiyon ile saflaştırılması ve son olarak da saflaştırılmış çözeltilerden çinko metali kazanılması deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Cevher üzerinde yapılan minerolojik analizler neticesinde cevherin başlıca dolomit $[CaMg(CO_3)_2]$, kalsit ($CaCO_3$), simitsonit ($ZnCO_3$), serüzit ($PbCO_3$), galen (PbS) ve kuvars (SiO_2) minerallerinden oluştuğu saptanmıştır.

Yapılan flotasyon deneylerinde cevherin yüksek oranda karbonatlı olması deneylerde kullanılan reaktif miktarını artırmıştır. Bu çalışmalarında etkili olan parametleri belirlemek için yapılan deneyler sonucunda en uygun kimyasal miktarları; 4000 g/t Na_2SxH_2O : 3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX olarak belirlenmiştir. Bu koşullar altında gerçekleştirilen deneylerde %38,5 Pb konsantrasi %70,57 verimle alınmıştır.

Kurşun flotasyonu aşamasında kullanılan KAX, KEX, Aero 404, DDA, SPIX, Aero 242 gibi farklı toplayıcı türlerinden oksitli cevherler için en etkili toplayıcının %33,05 Pb tenörü ve %69,09 Pb verimi ile KAX toplayıcı türü olmuştur.

Kurşun flotasyonu aşamasında kullanılan 4000 g/t Na_2SxH_2O , 3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t Na_2SiO_3 , 500 g/t KAX reaktifleri ile gerçekleştirilen deneylerin tenör ve verim açısından optimal şartlar olmasının yanında 5000 g/t Na_2SxH_2O , 4000 g/t NaHMP, 500 g/t KAX kullanılarak elde edilen %73,97 verimle %33,24 Pb tenörü ile NaHMP'inde olumlu etkisi görülmüştür.

Optimal flotasyon koşulları olarak; 4000 g/t Na_2S , 3000 g/t Na_2CO_3 , 5000 g/t $NaSiO_3$, 500 g/t KAX parametreleri altında gerçekleştirilen deneyler sonucunda flotasyon

besleme cevherindeki %11,96 Zn içeriğinin %96,99'u atığa geçmiştir.

Kurşun flotasyonundan sonra oluşan çinko içeriği yüksek flotasyon atığı çinko flotasyonu ile verimli bir şekilde kazanılamadığı için H₂SO₄ ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Gerçekleştirilen liç deneylerinde tane boyununun -75µm, karıştırma hızı gözlemlerle tanelerin askıda kaldığı bir hız ve katı/sıvı oranını 1/10 olarak sabit tutularak liç süresi 1 saat, 2 saat, 3 saat, liç sıcaklığı 50 °C, 65 °C, 80 °C ve son olarak da asit derişiminin 0,5 M, 1 M, 1,5 M, 2 M olarak seçilerek 36 adet çift tekrarlı deneyler gerçekleştirilmiştir. İncelenen liç parametrelerinden 1 saat liç süresi, 50 °C liç sıcaklığı ve 1 M asit derişimiyle atıktaki çinkonun %93,5 çözümlenerek çözeltiliye alınmıştır.

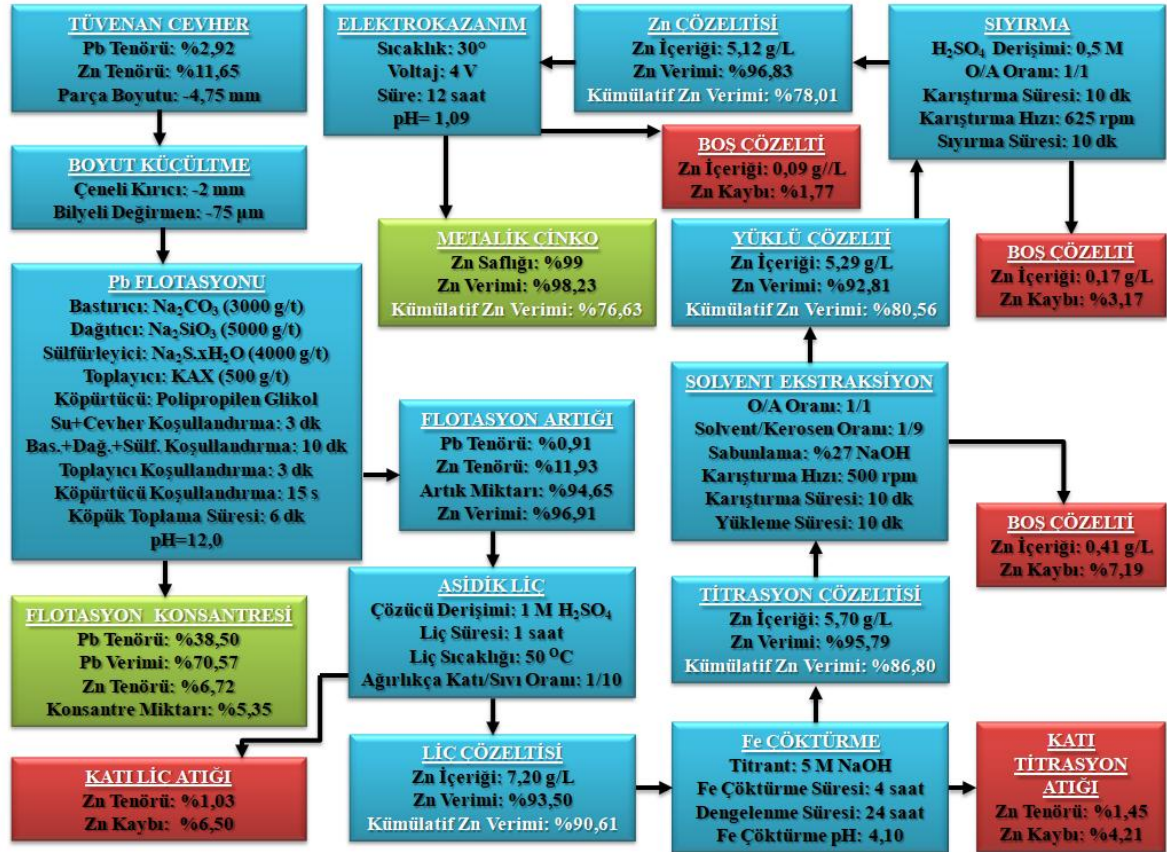
Liç deneyleri sonunda elde edilen çözelti 5 M ve 0,5 M'lık NaOH çözeltisi kullanılarak çözelti pH'ı 4,1'e getirilerek ve 24 saat süreyle dinlendirilerek çözeltilde bulunan çözümlenmiş demir iyonları çöktürülüp filtrelenerek çözeltiliden uzaklaştırıldı.

Solvent ekstraksiyon deneylerinde sabunlamanın D2EHPA'nın Zn ekstraksiyon verimini artırdığı görülmüştür. Mol bazında %27 oranında NaOH ile sabunlaştırılmış D2EHPA'nın kullanıldığı deneylerde çözeltilde bulunan Zn iyonları %95,03 verimle yüklenmiştir.

D2EHPA'ya yüklenen Zn iyonlarının tekrar organikten sıyrılarak çözeltiliye alınması içinse 0,5 M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak 600 rpm karıştırma hızı, 10 dakika karıştırma süresi, 10 dakika sıyırma süresi, O/A oranının 1/1 olduğu sıyırma deneyleri sonunda D2EHPA'da bulunan Zn iyonları %96,83 verimle sıyrılarak tekrar çözeltiliye alınmıştır.

Solvent ekstraksiyon deneyleri sonucunda saflaştırılan Zn yüklü çözeltiliden metal kazanmak için elektro kazanım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan elektro kazanım deneylerinde anot plaka olarak kurşun levhalar, katot plaka olarak da alüminyum levhalar kullanılmıştır. Gerçekleştirilen elektro kazanım deneylerinde çözelti sıcaklığı 30 °C, 4 V elektrik voltajında, 12 saat deney sonunda ortalama 544 A/m² hücre potansiyeli ile çözeltildeki Zn iyonları %98,23 verimle metal olarak kazanılmıştır.

Gerçekleştirilen flotasyon, liç, demir çöktürme, solvente yükleme, solventten sıyırma ve elektro kazanım deneyleri sonunda cevherdeki çinko minerali %76,63 kümülatif verimle metal olarak kazanılmıştır ve yapılan çalışmalar aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.1 Çalışma akış şeması ve sonuçları

5.2. Öneriler

Oksitli çinko-kurşun cevheri flotasyonlarında kurşun flotasyonundan sonra çinko flotasyonunda istenilen verim ve tenörü elde edebilme adına yeni toplayıcı sentezlemesi olarak anyonik, katyonik toplayıcı gruplarına ilave olarak hidrokamat türü toplayıcıların kullanılmasının tenör ve verim açısından etkili olacağı düşünülmektedir.

Solvent ekstraksiyon çalışmalarında yapılan sabunlama çalışmalarında kullanılacak NaOH miktarının maksimum ve minimum limitlerinin belirlenmesi ve değişik kimsayaların (KOH, Na₆O₁₈P₆, Na₂CO₃, Na₂SiO₃ vb.) sabunlayıcı özelliğinin olup olmadığının belirlenmesi çalışılmalıdır. Bununla birlikte solvent ile çözelti arasındaki ve sabunlanmış D2EHPA ile çözelti arasındaki yüzey arayüzey özellikleri de incelenecek konular olarak görülmektedir.

Sabunlaştırılmış D2EHPA'nın tekrar kullanılabilirliği detaylıca araştırılmalıdır.

Elektro kazanım deneylerinde ise hücreye ilave edilecek herhangi bir tuz çözeltisinin, üre veya H_2O_2 gibi değişik kimyasalların elektro kazanım süresinin azaltılması yönünde etkisinin olup olmadığı araştırılmalıdır.



6. KAYNAKLAR

- Abdel-Aal E.A.** (1999). Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. Elsevier. Hydrometallurgy 55 _2000. 247–254
- Addemir O., Açma E. ve Arslan C.** (1995). Çinko, Sistem yayıncılık. pp: 150
- Akmetal M.** (2015) Horzum kurşun/çinko sahası [Horzum lead/zinc licenced mine area].<http://www.akmetalmadencilik.com/horzum-kursuncinko-sahasi>. Accessed 19 June 2017
- Alfantazi A.M. ve Dreisinger D.B.** (2001). The role of zinc and sulfuric acid concentrations on zinc electrowinning from industrial sulfate based electrolyte. Journal of Applied Electrochemistry, 31:641–646, 2001.
- Alfantazi A.M. ve Dreisinger D.B.** (2003). Foaming behavior of surfactants for acid mist control in zinc electrolysis processes. Hydrometallurgy, 69(1-3):57–72.
- Anonim 2022a** <<http://www.handbookofmineralogy.org/search.html?p=all>>, date retrieved 08.11.2021
- Anonim 2022b** < <http://www.ilzsg.com>>, date retrieved 09.04.2021.
- Anyadike N.** (2002). *lead and Zinc Threats and Opportunities in the Years Ahead*. Abington: Woodhead Publishing.
- Asadi T., Azizi A., Lee J. ve Jahani M.** (2017). Solvent extraction of zinc from sulphate leaching solution of a sulphide-oxide sample using D2EHPA and Cyanex 272. Journal Of Dispersion Science And Technology. 2018, <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1402338> VOL. 39, NO. 9, 1328–1334
- Asadi T, Azizi A., Lee J. ve Jahani M.** (2017). Leaching of zinc from a lead-zinc flotation tailing sample using ferric. Journal of Environmental Chemical Engineering 5 (2017) 4769–4775
- Ashbrook A.W. ve Ritcey G.M.** (1984). Solvent Extraction Principles and Applications to Process Metallurgy Part I:, Elsevier
- Atak S.** (1990). Flotasyon ilkeleri ve uygulamaları, İTÜ yayınları no 34, 169-188
- Atak S. ve Tolun R.** (1994). Flotasyon (G. Önal ve G. Ateşok editör). Cevher Hazırlama El Kitabı, Vitrin Tanıtım ve Organizasyon, İstanbul, s. 207-298
- Atrafi A., Hodjattoleslami H., Noaparast M., Shafaei Z. Ve Ghorbani A.** (2012). Implementation of flotation and gravity separation, to process Changarzeh sulfide-oxide lead ore. Journal of Mining & Environment, Vol.3, No.2, 2012, 79-87

- Ault A.R. ve Frazer E.J.** (1988). Effect of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 18(1988)583-589
- Ayhan A.** (1981) Die Genese Der Blei-Zink-Lagerstaetten Von Aydap Und Yulari Bei Gazipaşa (Antalya) Und Ihre Remobilizations Probleme. *Bull Min Res Exp* 95-96:57-68
- Ayhan A.** (1982) Galena-bearing barite occurrences between Burhan Mahallesi-Yuları Köyü (Gazipaşa-Antalya, Turkey). *Geol Bull Turkey* 25:105-117 (in Turkish with English abstract)
- Ayhan A.** (1984). Genetic comparison of lead-zinc deposits of Central Taurus. In: Tekeli O, Göncüoğlu MC (eds) International symposium on the Geology of the Taurus Belt, September 1983, General Directorate of Mineral Research and Exploration Ankara, Ankara-Turkey, pp 335-342
- Azizitorghabeh A., Rashchi F. ve Babakhani A.** (2016) Separation and Purification Technology 171-197-205 Stoichiometry and structural studies of Fe(III) and Zn(II) solvent extraction using D2EHPA/TBP
- Barton G. W. ve Scott A. C.** (1994). Industrial applications of a mathematical model for the zinc electrowinning process. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24:377-383.
- Baştürkçü H., Yenial Ü., ve Kökkılıç O..** (2012). Beneficiation of Copper, Lead and Zinc Concentrates From Complex Ore By Using Environmentally Friend Reagents. <https://www.researchgate.net/publication/342701201>
- Bodas M.G.** (1996). Hydrometallurgical Treatment of Zinc Silicate Ore from Thailand, *Hydrometallurgy*, 40 (1996) 37-49.
- Borch, T., Roche, N., Johnson, T.E.** (2012). Determination of contaminant levels and remediation of efficacy in a groundwater at a former in situ recovery uranium mine, *Journal of Environmental Monitoring*, 14, 1814-1823.
- Bouzek K., Berve K., Lorentsen O.A., Osmundsen K., Rousar I. ve Thonstad J.** (1995). Current Distribution at the Electrodes in Zinc Electrowinning Cells. Downloaded on 2016-05-09 to IP 130.203.136.75
- Bozhkov C., Petrova M., ve Rashkov St.** (1992). Nickel and cobalt synergism effect in zinc electrowinning from sulphate electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 22:73-81.
- Bozkaya Ö. ve Yalçın H.** (2005). Diagenesis and very low-grade metamorphism of the Antalya Unit: mineralogical evidence of Triassic rifting, Alanya-Gazipaşa, Central Taurus Belt, Turkey. *J Asian Earth Sci* 25:109-119
- Bulatovic S.** (2007). *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*. Ontario: Elsevier.
- Cachet C.** (1994). Zinc Electrowinning in Acidic Sulfate Electrolytes: Impedance Analysis and Modeling of the Influence on Nickel Impurities. *Journal of The Electrochemical Society*, 141(1):131.
- Canbazoğlu M., Kul M., Kaya Ö., Kulaksız İ.** (2008). TÜBİTAK Proje No: 106M285,

Sivas.

- Canbazoğlu M., ve Kaya Ö.** Düşük Tenörlü Çinko Cevherlerinin Sülfürik Asit Liçi ve Solvent Ekstraksiyonla Değerlendirilmesi (2011). Proje No: 109M112, Sivas
- Ceylan H., Hiçyılmaz C. ve Güler T.** (2002). Collectorless Flotation Of Lead And Zinc Sulphide From Dereköy Ore Deposit. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 36 (2002) 197-208
- Chatterjee, K.** (2007). *Uses of Metals and Metallic Minerals*. New Delhi: New Age International Publishers.
- Chen A., Zhao Z. W., Jia X., Long S., Huo G., Chen X.,** 2009, Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore. *Hydrometallurgy*, 97, 228–232.
- Christie T. ve Brathwaite B.** (1995). *Mineral Commodity Report 6 Lead and Zinc*. New Zealand: Institute of Geological and Nuclear Sciences Ltd.
- Claassen J O., ve Sandenbergh R F.** (2007). Influence Of Temperature And pH On the Quality of Metastable Iron Phases Produced In Zinc-Rich Solutions, *Hydrometallurgy*, 86, 178-190.
- Cole P.M., Sole K.C. ve Feather A.M.,** (2006). Solvent Extraction Developments in Southern Africa. *Tsinghua Science and Technology* 11 pp 153 – 159.
- Corriveau L.** (2007). Iron oxide copper-gold deposits: a Canadian perspective. In: Goodfellow, W.D. (Ed.), *Mineral Deposits of Canada*. Mineral Deposits Division, Geological Association of Canada, pp. 307–328
- Cox M. ve Rydberg J.** (1992). Introduction to Solvent Extraction (Rydberg J. et al.), *Solvent extraction principles and practice* (p. 1-27). New York: Marcel Dekker.
- Cöcen Ü.** Elektrometalurji ders notları.D.E.Ü
- Cun-xiong L., Hong-sheng X., Zhi-gan D., Xing-bin L., Ming-tin L. ve Chang W.** (2010). Pressure leaching of zinc silicate ore in sulfuric acid medium. Elsevier. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20 (2010) 918-923
- Çevrim M.** (1984). Die Zink-Blei-vererzungen des Aladag-Gebietes/TÜRKEI mit betrachtungen zur palaokastentwicklung PhD thesis Aachen, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule, p 184 (unpublished)
- Çilek, E. C.** (2006). Mineral Flotasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi, 33-570.
- Çilingir Y.** (1996). Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri (Cilt 1) D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Baskı Ünitesi No: 198, İzmir.
- Darvishi D., Haghshenas D.F. ve Alamdari E.K.** (2011). Extraction Of Zn, Mn And Co From Zn-Mn-Co-Cd-Ni Containing Solution Using D2EHPA, CYANEX® 272 And CYANEX® 302. *IJE Transactions B: Applications*. Vol. 24, No. 2, July 2011
- Davey P T., ve Scott T R.** (1976). Removal Of Iron From Leach Liquours By the Goethite Process, *Hydrometallurgy* 2, 25-33,

- Demir N.** (1998). Niğde-Çamardı-Tekneli yöresindeki çinko-kurşun maden yataklarının bölgesel jeolojik evrimi ile ilişkileri [Relations with regional geological evolution of zinc-lead deposits in Niğde-Çamardı-Tekne region]. PhD thesis Çukurova University, p 159 (in Turkish, unpublished)
- Dhak D., Mahon M., Asselin E. ve Alfantazi A.** (2012). Characterizing industrially electrowon sticky zinc deposits. *Hydrometallurgy*, 111-112:136–140.
- Diaz G., San Lorenzo D. M., ve C. L. Gallego C. L.** 1995. Zinc recycling through the modified Zincex process. *JOM*, 47(10):22–23, October 1995.
- DPT**, (2001). 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, Ankara
- Drzymala, J.** (2007). *Mineral Processing- Foundation of Theory and Practice of Minerallurgy*. Wraclaw: Drzymala, Jan.
- Ergin Z., Cöcen İ. ve Semerkent O.**, (1998). Cevher Zenginleştirme Laboratuvar Ders Notları. D.E.Ü Müh. Mim. Fak. Yayınları No. 191, İZMİR
- Espiari S., Rashchi F., S.K. Sadrnezhaad S.K.** (2006). Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. Elsevier. *Hydrometallurgy* 82 (2006) 54–62
- Einaudi, M.T., Meinert, L.D., Newberry, R.J.**, (1981). Skarn deposits. *Economic Geology 75th Anniversary Volume*, pp. 317–391.
- Feng Q. ve Wen S.** (2015). Adsorption of Sulfide Ions on Cerussite Surfaces and Implications for Flotation. Elsevier, 1-8.
- Feng Q., Wen S., Zhao W., Wang Y., ve Cui C.** (2015). Contribution of Chloride Ions to Sulfidization Flottaion of Cerussite. Elsevier, 128-135.
- Feng Q., Wen, S., Cao Q., Deng J. ve Zhao W.** (2016). The Effect of Chloride Ions on the Activity of Cerussite Surfaces. www.mdpi.com/journal/minerals. *Minerals* 2016, 6, 92; doi:10.3390/min6030092
- Feng Q., Wena S., Zhao W., Denga J. ve Xian Y.** (2016). Adsorption of sulfide ions on cerussite surfaces and implicationsfor flotation. Elsevier. *Applied Surface Science* 360 (2016) 365–372
- Feng, Q., Wen, S., Zhao, W., Cao, Q., ve Lü, C.** (2016). A Novel Method for Improving Cerussite Sulfidization. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 609-617.
- Flett D.S.** (2005). Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. *Journal of Organometallic Chemistry* 620 pp 2426 – 2438.
- Fosnacht R. D. ve O’Keefe T. J.** (1983). The effects of certain impurities and their interactions on zinc electrowinning. *Metallurgical Transactions B*, 14(4):645–655.
- Franklin J.M., Gibson H.L., Jonasson I.R., Galley A.G.** (2005). Volcanogenic massive sulfide deposits. In: Hedenquist, J.W., Thompson, J.F.H., Goldfarb, R.J., Richards, J.P. (Eds.), *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists, Littleton, Colorado, USA, pp. 523–560.

- Frazer E. J. ve Lwin T.** (1987). Identification of optimum conditions for zinc electrowinning in high-purity synthetic electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 17:453–462, 1987.
- Free M.** (2013). *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. New Jersey: John Wiley.
- Frenay, J.,** 1985. Leaching of oxidized zinc ore in various media. *Hydrometallurgy* 15, 243–253.
- Fuerstenau M., Olivas S., Herrera-Urbina R., ve Han, K.** (1986). The Surface Characteristic and Flotation Behaviour of Anglesite and Cerussite. *International Journal of Mineral Processing*, 73-85.
- Galley, A.G. ve Koski, R.A.** (1999). Setting and characteristics of ophiolite-hosted volcanogenic massive sulfide deposits. *Rev. Econ. Geol.* 8, 221–246.
- Goldfarb R.J., Baker T., Dube B., Groves D.I., Hart C.J.R. ve Gosselin, P.** (2005). Distribution, character and genesis of gold deposits in metamorphic terranes. In: Hedenquist, J.W., Thompson, J.F.H., Goldfarb, R.J., Richards, J.P. (Eds.), *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists, Littleton, Colorado, USA, pp. 407–450.
- Goldfarb R.J., Bradley D. ve Leach, D.L.** (2010). Secular variations in economic geology. *Econ. Geol.* 105 (3), 459–466.
- Gökce A. ve Bozkaya G.** (2003) Karalar geology and fluid inclusion characteristics of the Karalar (Gazipaşa-Antalya) Barite – Galena deposits. *Geol Bull Turk* 46:1–16 (in Turkish with English abstract)
- Groves D.I., Bierlein F.P., Meinert L.D. ve Hitzman, M.W.** (2010). Iron oxide copper-gold (IOCG) deposits through earth history: implications for origin, lithospheric setting, and distinction from other epigenetic iron oxide deposits. *Econ. Geol.* 105, 6
- Guerra E. ve Bestetti M.** (2006) Physicochemical Properties of $ZnSO_4 - H_2SO_4 - H_2O$ Electrolytes of Relevance to Zinc Electrowinning. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51(5):1491–1497, September 2006.
- Guillaume P., Leclerc N., Boulanger C., Lecuire J. ve Lopicque F.** (2007). Investigation of optimal conditions for zinc electrowinning from aqueous sulfuric acid electrolytes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 37(11):1237–1243.
- Gupta C.K.** (2002). *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*, Wiley-VCH; 1 edition.
- Gupta C.K. ve Krishnamurthy, N.** (2005). *Extractive metallurgy of rare earths*, pp 171. CRC Press, USA
- Gümüş A.** (1989) Metalik Maden yatakları [Metallic ore deposits]. *Bilim Ofset*, İzmir, p 528 (in Turkish)
- Gürmen S. & Emre M.** (2003). A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning. *Minerals Engineering* 16 (2003) 559–562
- Habashi, F.,** (1993). *A Textbook of Hydrometallurgy*. Laval University, Quebec City, Canada.

- Hanilçi N. ve Öztürk H.** (2011) Geochemical/isotopic evolution of Pb-Zn deposits in the Central and Eastern Taurides, Turkey. *Int Geol Rev* 53(13):1478–1507
- Hanilçi N., Öztürk H. ve Kasapçı C.** (2019) Carbonate-Hosted Pb-Zn Deposits of Turkey, *Mineral Resources of Turkey* pp 497–533
- Havlik, T.** (2008). *Hydrometallurgy: Principles and Application*. Cambridge: Woodhead.
- He S., Wang J. ve Yan J.** (2010). Pressure leaching of high silica Pb–Zn oxide ore in sulfuric acid medium. *Elsevier. Hydrometallurgy* 104 (2010) 235–240
- Hedenquist, J.W., Arribas Jr.A. ve Reynolds, T.J.** (1998). Evolution of an intrusion-centered hydrothermal system: far Southeast-Lepanto porphyry and epithermal Cu-Au deposits, Philippines. *Econ. Geol.* 93, 373–404.
- Herrera-Urbina R., Sotillo F., ve Fuerstenau D.** (1999). Effect of Sodium Sulfide Additions on the Pulp Potential and Amyl Xanthate Flotation of Cerussite and Galena. *Int. Journal of Mineral Processing*, 157-170.
- Hierzyk R., Krupkova D., ve Lach E.** (1969). From the studies on the behavior of Clions in the Zn electrolysis process. *Rudy I Matle Niezelazne*, 4:197–199.
- Hoşten Ç.** (2019). *Mineral Processing Lecture Notes*. Ankara: Middle East technical University.
- Hovey J. K., Pitzer K. S., ve Rard J. A.** (1993). Thermodynamics of $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq})$ at temperatures T from 273 °K to 373 °K and of $f(1-y)\text{H}_2\text{SO}_4+y\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{g})$ at $T = 298.15$ °K. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 25(1):173–192.
- Huai-zhong L., Li-yuan C., Wen-qing Q. ve Shuang-hua T.** (2010). Solvent extraction of zinc from zinc sulfate solution. *J. Cent. South Univ. Technol.* (2010) 17: 760–764. DOI: 10.1007/s11771–010–0553–x
- Irannajad M., Meshkini M. ve Azadmehr A.R.** (2013). Leaching Of Zinc From Low Grade Oxide Ore Using Organic Acid. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 49(2), 2013,547-555
- ISO 12739** – (1997) Zinc sulfide concentrates – determination of zinc content – ion-exchange/EDTA titrimetric method, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland
- Jafari H., Abdollahi H., Gharabaghi M. ve Balesini A.A.** (2019). Solvent extraction and stripping of zinc from synthetic chloride solution in presence of manganese and cadmium as impurities. *Journal of Mining and Environment (JME)*. Vol. 10, No. 4, 2019, 1083-1093. DOI: 10.22044/jme.2019.8708.1755
- Jafari H., Abdollahi H., Gharabaghi M. ve Balesini A.A.** (2018). Solvent extraction of zinc from synthetic Zn-Cd-Mn chloride solution using D2EHPA: Optimization and thermodynamic studies. *Separation and Purification Technology* 197 (2018) 210–219
- Jin Y., Ma Y., Weng Y., Jia X. ve Li J.** (2014). Solvent extraction of Fe^{3+} from the hydrochloric acid route phosphoric acid by D2EHPA in kerosene. *ournal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 3446–3452

- Johannes R. ve Johannes S.** (2019). Residual Processing in the European Steel Industry: A Technological Overview. *Journal of Sustainable Metallurgy* (2019) 5:295–309 (Befesa,2019)
- Jowitt, S.M., Jenkin, G.R.T., Coogan, L.A., Naden, J.** (2012). Quantifying the release of base metals from source rocks for volcanogenic massive sulfide deposits: effects of protolith composition and alteration mineralogy. *J. Geochem. Explor.* 118, 47–59.
- Jowitt, S.M., Mudd, G.M., Weng, Z.** (2013). Hidden mineral deposits in Cu-dominated porphyry- skarn systems: how resource reporting can occlude important mineralization types within mining camps. *Econ. Geol.* 108 (5), 1185–1193.
- Kaya Ö. ve Serin Çakır F.** (2019). Recovery of Zinc from Zinc Oxide Ore by Sulfuric Acid Leaching. *Cumhuriyet Sci. J.*, Vol.40-1(2019) 179-185
- Kaytaz Y.** 1990. Cevher Hazırlama. İ.T.Ü Matbaası Gümüşköy, İSTANBUL
- Kelsall G.H., Guerra E., Li G. ve Bestetti M.** (2000). Effects of manganese (II) and chloride ions in zinc electrowinning reactors. *Proceedings-Electrochemical Society*, 14:350–361.
- Keskin A., Caner Y., Asar K. ve Cuhruk M. V.** (1985). Çinko- Kurşun Metal Sanayi A.Ş.,Etibank Bülteni, 75, 3-32.
- Khoshdast H.** (2011). Flotation frothers: Review of Their Classifications, Properties and Preparation. *The Open Mineral Processing Journal*, 25-44.
- Kirkham R.V.** (1971). Intermineral intrusions and their bearing on the origin of porphyry copper and molybdenum deposits. *Econ. Geol.* 66, 1244–1249.
- Kirkham R.V.** (1996). Volcanic redbed copper. In: Eckstrand, O.R., Sinclair, W.D., Thorpe, R.I. (Eds.), *Geology of Canadian Mineral Types*. Geological Survey of Canada, pp. 241–252
- Kojima, S., Trista-Aguilera, D., Hayashi, K.I.** (2009). Genetic aspects of the manto-type copper deposits based on geochemical studies of North Chilean deposits. *Resour. Geol.* 59 (1), 87–98.
- Kuşçu M.** (1985) Pb-Zn occurrences of the Göktepe (Ermenek-Konya) district. *Bull Geol Soc Turk* 28:35–46 (in Turkish with English Abstract)
- Krauss C. J.** (1993). Effects of Minor elements on the production of electrolytic zinc from zinc sulphide concentrates. Technical report, Development Manager, Trail Operations Cominco Ltd., Trail, Canada.
- Laskowski J. ve Raltson, J.** (1992). *Colloid Chemistry in Mineral Processing*. Amsterdam: Elsevier.
- Leach, D.L., Sangster, D.F., Kelley, K.D., Large, R.R., Garven, G., Allen, C.R., Gutzmer, J. ve Walters, S.** (2005). Sediment-hosted lead-zinc deposits: a global perspective. In: Hedenquist, J.W., Thompson, J.F.H., Goldfarb, R.J., Richards, J.P. (Eds.), *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists, Littleton, Colorado, USA, pp. 561–608.
- Lefevre Y. ve Pieterse M.R.** (1998). The state of the art and constant feasibility upgrading of the zinc electrowinning cell house of Asturiana de Zinc at San Juan de

Nieva, Spain. In J.E. Dutrizac, J.A. Gonzalez, J.L. Bolton, and P. Hancock, editors, Proceedings Lead-Zinc Proceedings Conference, pages 367–377, Calgary, Canada. Canadian Institute of Mining Metallurgy and Petroleum.

- Leja J.** (2004). Surface Chemistry of froth Flotation. Vancouver: Springer Science Business Media.
- Levenspiel O.** (1974). Chemical Reaction Engineering. John Wiley and Sons, New York.
- Li, Y., Hu, J., Fu, M., Tang, J., Dong, L. ve Liu, S.** (2016) Investigation of intermolecular interactions of mixed extractants of quaternary phosphonium or ammonium chlorides and bis (2, 4, 4-ethylhexyl) phosphoric acid for metal separation. RSC advances 6 (62), 56772-56779.
- Liu C., Zhang W., Song S., Li H. ve Jiao X.** (2019). A novel insight of the effect of sodium chloride on the sulfidization flotation of cerussite. Elsevier. Powder Technology 344 (2019) 103–107
- Lottermoser, B.** (2010). Mine Wastes - Characterisation, Treatment, Environmental Impacts. 3rd edition. Springer-Verlag, Berlin, Germany.
- Luo X., Feng B., Wong C., Miao J., Mac B. ve Zhou H.** (2016). The critical importance of pulp concentration on the flotation of galena from a low grade lead–zinc ore. *j m a t e r r e s t e c h n o l.* 2 0 1 6;5(2):131–135
- Lupi C ve Pilone D.** (1997). New lead alloy anodes and organic depolariser utilization in zinc electrowinning. *Hydrometallurgy*, 44(3):347–358.
- Lupi C. ve Pilone D.** (2020). Effectiveness of saponified D2EHPA in Zn(II) selective extraction from concentrated sulphuric solutions. Elsevier. *Minerals Engineering* 150 (2020) 106278
- MacKinnon D. J., Morrison R. M. ve Brannen J. M.** (1986). The effects of nickel and cobalt and their interaction with antimony on zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 16:53–61.
- MacKinnon D. J., Morrison R.M., Mouland J.E. ve Warren P.E.** (1990). The effects of antimony and glue on zinc electrowinning from Kidd Creek electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 20:728–736, 1990.
- MacKinnon D.J., Morrison R.M., Mouland J.E. ve Warren P.E.** (1991). The effects of Dowfroth , antimony and Saponin on zinc electrowinning from Kidd Creek electrolyte. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21:213–220.
- Mahon M.J.** (2016). Dynamic Process Simulation Of Zinc Electrowinning. A Thesis Submitted In Partial Fulfillment Of The Requirements For The Degree Of Doctor of Philosophy.
- Mahyar S. Ghasemi S. ve Azizi A.** (2018). Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: kinetics modeling. *J. m a t e r r e s t e c h n o l.* 2 0 1 8;7(2):118–125
- Maksaev V. ve Zentilli M.** (2002). Chilean strata-bound Cu-(Ag) deposits: an overview. In: Porter, T.M. (Ed.)Hydrothermal Iron Oxide Copper-Gold and Related

Deposits: A Global Perspective vol. 2. Portergeo, PGC Publishing, Adelaide, SA, Australia, pp. 185–205.

- Marsden J., ve House I.** (2006). *The Chemistry of Gold Extraction - Second Edition*. Colorado: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration Inc.
- Mehdilo A., Irannajad M., Zarei H.** (2012). Flotation Of Zinc Oxide Ore Using Cationic And Cationic-Anionic Mixed Collectors. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 49(1), 2013, 145–156
- Mehdilo A., Zarei H., Irannajad M. ve Arjmandfar H.** (2012). Flotation of zinc oxide ores by cationic and mixed collectors. Elsevier. *Minerals Engineering* 36–38 (2012) 331–334
- Meinert, L.D.** (1992). Skarns and skarn deposits. *Geosci. Can.* 19, 145–162.
- Meinert, L.D., Dipple, G.M., Nicolescu, S.** (2005). World skarn deposits. In: Hedenquist, J.W., Thompson, J.F.H., Goldfarb, R.J., Richards, J.P. (Eds.), *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists, Littleton, Colorado, USA, pp. 299–336.
- Mining Chemicals Handbook**, 2002. Revised Edition
- Moats M., Guerra E. ve Gonzalez A.** (2010). Zinc Electrowinning - Operating Data. In A. Siegmund, L. Centomo, C. Geenen, N. Piret, G. Richards, and R. Stephens, editors, *Pb Zn 2010 - Lead-Zinc 2010 Symposium*, pages 263–282. Vancouver, John Wiley & Sons.
- Moradi S. ve A.J. Monhemius A.J.** (2011). Mixed sulphide–oxide lead and zinc ores: Problems and solutions. Elsevier. *Minerals Engineering* 24 (2011) 1062–1076
- Mudd, G.M., Weng, Z. ve Jowitt S.M.** (2013a). A detailed assessment of global Cu resource trends and endowments. *Econ. Geol.* 108 (5), 1163–1183.
- Mudd G. M., Jowitt S. M. ve Werner T. T.** (2017). The world's lead-zinc mineral resources: Scarcity, data, issues and opportunities. *Ore Geology Reviews* 80 (2017) 1160–1190
- Mukherjee, T., ve Gupta, C.** (1990). *Hydrometallurgy in Extreccion Processes, Volume I*. Bombay: CRC
- Mureşan L., Maurin G., Oniciu L. ve Gaga D.** (1996). Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte. Elsevier. *Hydrometallurgy* 43(1996)345-354
- Mütevellioğlu N.A ve Yekeler M.** (2019). Beneficiation of Oxidized Lead–Zinc Ores by Flotation Using Different Chemicals and Test Conditions. ISSN 1062-7391, *Journal of Mining Science*, 2019, Vol. 55, No. 2, pp. 327–332
- O’Keefe T. J.** (2000). Zinc Electrowinning - Short Course. In J.E. Dutrizac Siegmund, J.A. Gonzalez, D.M. Henke, S.C. James, and A.H.J., editors, *Lead Zinc 2000 Symposium*, Pittsburgh, U.S.A. John Wiley & Sons.
- Önal G., Bulut, G., Gül A., Kangal O., Perek K.T. ve F. Arslan.** (2005). Flotation of Aladag oxide lead–zinc ores. *Minerals Engineering* 18 (2005). Elsevier. p 279–282

- Önal M., Tuzcu N. ve Helvacı C.** (1990). Geological setting, mineralogy and origin of the Cafana (Malatya) Zn-Pb sulfide and carbonate deposit, E Anatolia, Turkey, in: Int. Earth Sci. Congress on Aegean Regions, Proceedings, ed: M. Y. Savaşçın and A. H. Eronat, Izmir, D. E. University, 1, 52-58.
- Pakhomova G. N. ve Marenkova L. M.** (1966). Some reactions on the insoluble lead anode during the electrodeposition of zinc. TSVETNYE MET, pages 41–43.
- Parada T. ve Asselin E.** (2009). Reducing Power Consumption in Zinc Electrowinning. www.tms.org/jom.html Vol.61 No.JOM, pages 54–58.
- Pavia D.L., Lampman G.M., Kriz G.S. ve Vyvyan J.A.** (2008). Introduction to Spectroscopy, fourth ed., Cengage Learning.
- Petrascheck W.E.** (1967) Batı Toros kalkerlerindeki kurşun çinko yatakları [Lead zinc deposits in carbonates of West Tauride]. Maden Tetkik Arama Enst 68:38–48 (in Turkish with English Abstract)
- Popov S., ve Vucinic D.** (1992). Adsorption Characteristics and Floatability of Cerussite with Ethylxanthate in the Presence of Dissolved Lead Ions. International Journal of Mineral Processing. Volume 35. 307-319.
- Rao S.R., ve Finch J.A.** (2003). Base metal oxide flotation using long chain xanthates. Int. J. Miner. Process. 69 (2003) 251– 258
- Rao, R.** (2004). Surface Chemistry of Froth Flotation. Vancouver: Springer.
- Rashchi F., A. Dashti A., Arabpour-Yazdi M. ve Abdizadeh H.** (2005). Anglesite flotation: a study for lead recovery from zinc leach residue. Elsevier. Minerals Engineering 18 (2005) 205–212
- Rydberg J.** (2004). Solvent extraction principles and practice
- Robb, L.** (2005). Introduction to Ore-Forming Processes. Blackwell Publishing, Oxford, UK
- Rodrigues J.M.S. ve Meyer E.H.O.** (1996). Improving the performance of anodes for zinc electrowinning. In G.W. Warren, editor, EPD Congress. Pages 161–180, Anaheim CA, U.S.A., 1996. TMS Annual Meeting.
- Rudnik E.** (2019). Recovery of zinc from zinc ash by leaching in sulphuric acid and electrowinning. Elsevier. Hydrometallurgy 188 (2019) 256–263
- Rowe, D. J.** (1983). *Lead Manufacturing in Britain: A History*. Routledge.
- Saba A.E. & Elsherief A.E.** (2000). Continuous electrowinning of zinc. Elsevier. Hydrometallurgy 54 _2000. 91–106
- Sadıklar MB** (1978) Schwerspat-und Bleiglanz-Vorkommen und ihre geologisch petrogr. Lage im Gebiet der Dörfer Kıcık, E. Güney und Seyfe (Zeytinada) bei Gazipaşa-Antalya (Turkei). Dipl. Arb. Univ, Heidelberg, p 111
- Sadıklar M.B. ve Amstutz G.C.** (1981). Kıcık, Endişegüney ve Seyfe (Gazipaşa/Antalya-Türkiye) yöresindeki tabakaya bağlı barit-galen zuhurları [Stratabound galena-barite occurrences in Kıcık, Endişegüney and Seyfe (Gazipaşa/Antalya-Turkey) region]. Bull Min Res Exp 95–96:113–123 (in Turkish)

- Safizadeh F., Su C., Ghali E. ve Houlachi G.** (2017). The effect of lead and some operating parameters on cathode contamination during zinc electrowinning. Elsevier. *Hydrometallurgy* 171 (2017) 69–76
- Sağiroğlu A.** (1988). Cafana (Görgü) Malatya karbonatlı Pb – Zn yatakları. C.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi, Seri A – Yerbilimleri 5(1), 3-13.
- Salehfard M., Noaparast M., Shafaei S.Z. ve Abdollahi H.** (2018). A comparative study of two-stage flotation of Zn and Pb oxide minerals using anionic, cationic, and mixed (cationic/anionic) collectors. *Journal of Mining Environment*. Vol.9, No. 4, 2018, 1019-1033. DOI:10.22044/jme.2018.6760.1498
- Sato, T.** (1984). Manto type copper deposits in Chile: a review. *Bull. Geol. Surv. Jpn.* 35 (11), 565–582.
- Schönnenbeck, M., ve Neumann, F.** (nd). *History of Zinc, its production and usage*. Rheinznk.
- Scott A. C.** (1988). The development and application of a mathematical model for the zinc electrowinning process. PhD thesis, University of Sydney.
- Scott A. C., Pitblado R. M., Barton G. W., ve Ault A. R.** (1988). Experimental determination of the factors affecting zinc electrowinning efficiency. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18(1):120–127.
- Seyed Ghasemi S.M. ve Azizi A.** (2016). Investigation of leaching kinetics of zinc from a low-grade ore in organic and inorganic acids. *Journal of Mining & Environment*. Vol.8, No.4, 2017, 579-591. DOI:10.22044/jme.2016.767
- Shen H. ve Forssberg E.** (2003). An overview of recovery of metals from slags. *WasteManag.* 23 (10), 933–949.
- Sillitoe, R.H., Steele, G.B., Thompson, J.F.H. ve Lang, J.R.** (1998). Advanced argillic lithocaps in the Bolivian tin-silver belt. *Mineral. Deposita* 33, 539–546.
- Sillitoe, R.H.** (2003). Iron oxide-copper-gold deposits: an Andean view. *Mineral. Deposita* 38 (7), 787–812
- Sillitoe, R.H.** (2010). Porphyry copper systems. *Econ. Geol.* 105 (1), 3–41.
- Simmons, S.F., White, N.C. ve John, D.A.** (2005). Geologic characteristics of epithermal precious and base metal deposits. In: Hedenquist, J.W., Thompson, J.F.H., Goldfarb, R.J., Richards, J.P. (Eds.), *Economic Geology 100th Anniversary Volume*. Society of Economic Geologists, Littleton, Colorado, USA, pp. 485–522.
- Sinclair R.J.** (2005). *The Extractive Metallurgy of Zinc*. The Australian Institute of Mining and Metallurgy, Carlton, Australia.
- Sinclair, W.D.** (2007). Porphyry deposits. In: Goodfellow, W.D. (Ed.), *Mineral Deposits of Canada*. Mineral Deposits Division, Geological Association of Canada, pp. 223–243.
- Sis H, Chander S** (2003) Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Miner Eng* 16:577–585. [https:// doi.org/ 10. 1016/ S0892- 6875\(03\) 00131-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00131-6)

- Sis, H., Birinci, M., Coşkun, M., Tenekeçigil, E.,** (2014). XIV. International Mineral Processing Symposium, Kuşadası, Turkey.
- Song K., Yuan J., Shen P., Yan Sh., Li F., Liu D.,** (2015). Leaching performance of low grade zinc oxide ore in the system of $\text{NH}_3\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$, 4th International Conference on Sustainable Energy and Environmental Engineering (ICSEEE 2015) 398–403 Published by Atlantis Press.
- Sorour N., Zhang W., Ghali E. ve Houlachi G.** (2017). A review of organic additives in zinc electrodeposition process (performance and evaluation). *Hydrometallurgy* 171 (2017) 320–332. Elsevier.
- Sun M., Liu S., Zhang Y., Liu M. ve Hu J..** (2019). Insights into the saponification process of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid extractant: Thermodynamics and structural aspects. *Journal of Molecular Liquids* 280 (2019) 252–258
- Sun, M., Liu, S., Zhang, Y., Liu, M., Yi, X. ve Hu, J.** (2019) Insights into the saponification process of di (2-ethylhexyl) phosphoric acid extractant: Thermodynamics and structural aspects. *Journal of Molecular Liquids* 280, 252-258.
- Sun, W., Lin, H., Zhai, Y., Cao, L., Leng, K. And Xing, L.** (2015) Separation, Purification, and identification of (3S, 3' S)-trans-Astaxanthin from *Haematococcus pluvialis*. *Separation Science and Technology* 50 (9), 1377-1383.
- Sundell, O.** (2017). Solvent extraction of antimony and tin from speiss leachate. Thesis (p. 14-16).
- Tahmasebizadeh P. ve Javanshir S.** (2021). Solvent Extraction of Zinc from a Bioleaching Solution by Modification of D2EHPA: Optimization and Thermodynamic Studies. *Journal of Mining and Environment (JME)*, Vol. 12, No. 1, 2021, 253-269
- Temur S.** (1986). Genetic study of pyrite-bearing zinc-lead deposits in the Horzum (Kozan-Adana) district. *Bull Earth Sci* 13:31–48
- Tosdal, R.M., Dilles, J.H. ve Cooke, D.R.** (2009). From source to sinks in auriferous magmatic-hydrothermal porphyry and epithermal deposits. *Elements* 5, 289–295.
- Sillitoe, R.H., Steele, G.B., Thompson, J.F.H. ve Lang, J.R.** (1998). Advanced argillic lithocaps in the Bolivian tin-silver belt. *Mineral. Deposita* 33, 539–546.
- Tunnicliffe M., Mohammadi F. ve Alfantazi A.** (2012). Polarization Behavior of Lead-Silver Anodes in Zinc Electrowinning Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 159(4):C170, 2012.
- Turan M.D., Altundoğan H.S., ve Tümen F.** (2004). Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. Elsevier. *Hydrometallurgy* 75 (2004) 169–176
- Vahidi E., Rashchi F. ve Moradkhani D.** (2009). Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA. *Minerals Engineering* 22 (2009) 204–206
- Venkatachalam, S.** (1998). *Hydrometallurgy*, Narosa Publishing House.

- Vidyadhar A. ve Singh R.** (2007). Froth Flotation and Its Application to Concentration of Low Grade Iron Ores. Processing of Iron Ore (pp. 103-114). Perth: Australasian Institute of Mining and Metallurgy Publication.
- Vechpanich, J. ve Shotipruk, A.** (2010) Recovery of free lutein from *Tagetes erecta*: determination of suitable saponification and crystallization conditions. Separation Science and Technology 46 (2), 265-271
- Wen, C. Y.** (1968). "Noncatalytic Heterogeneous Solid-Fluid Reaction Models" Ind. Eng. Chem.; 60(9), pp: 34-54.
- Wiert R., Cachet C., Bozhkov C. ve Rashkov S.** (1990). On the nature of the 'induction period' during the electrowinning of zinc from nickel containing sulphate electrolytes. Journal of Applied Electrochemistry, 20:381–389.
- Williams P.J., Barton M.D., Johnson D.A., Fontboté L., de Haller A., Mark G., Oliver N.H.S. ve Marschik, R.** (2005). Iron oxide copper-gold deposits: geology, space-time distribution, and possible modes of origin. In: Hedenquist, J.W., Thompson, J.F.H., Goldfarb, R.J., Richards, J.P. (Eds.), Economic Geology 100th Anniversary Volume. Society of Economic Geologists, Littleton, Colorado, USA, pp. 371–405.
- Wills B. A.** (2016). Wills' Mineral processing Technology. Montreal: Elsevier.
- Wilson, N.S.F., Zentilli, M., Spiro, B.** (2003). A sulfur, carbon, oxygen, and strontium isotope study of the volcanic-hosted El Soldado manto-type copper deposit, Chile: the essential role of bacteria and petroleum. Econ. Geol. 98 (1), 163–174.
- Wolf, F.B., Fontboté, L., Amstutz, G.C.** (1990). The Susana copper (-Silver) deposit in Northern Chile: hydrothermal mineralization associated with a Jurassic volcanic arc. In: Fontbote, L., Amstutz, G.C., Cardozo, M., Frutos, J. (Eds.), Stratabound Ore Deposits in the Andes. Springer, Berlin Heidelberg, pp. 319–338
- Xu H., Wei C., Li C., Fan G., Deng Z., Li M., Li X.,** 2010, Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure. Hydrometallurgy, 105, 186–190
- Xu X., Li D., Chen L., Liu M, Liu C. ve Jia J.** (2020). Improve the energy efficiency: Effects of additives on longtime zinc Electrowinning. Elsevier. Hydrometallurgy 193 (2020) 105326
- Yang C., Deng S., Li Y., Zhu H., Li F.** (2017). Optimal Control for Zinc Electrowinning Process With Current Switching. Special Section On Data-Driven Monitoring, Fault Diagnosis And Control Of Cyber-Physical Systems. Volume 5, 2017. Digital Object Identifier 10.1109/ACCESS.2017.2768068
- Yang J., Ma S., Liu P., Wang G., Su X. ve Mo W.** (2010). Hydrometallurgical Treatment of Low Grade Zinc Oxide Ore. Advanced Materials Research. ISSN: 1662-8985, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.158.140. Vol. 158, pp 140-144.
- Yarluğkal Altınışik C., Cebeci Y., Sis H., Kalender L.** (2022). A Process Mineralogy Approach to the Flotation of Complex Lead–Zinc Ores from Görgü

- Yıldırım S.** (2008). History of lead-zinc mining in the Anatolia. In: Öztürk H, Haniççi N, Kahriman A, Özkan S (eds) The geology, mining, and existing problems of Turkish Pb-Zn deposits. Istanbul University, Istanbul, pp 5–32 (in Turkish with English abstract)
- Yu P. & O’Keefe T.J.** (2002). Evaluation of Lead Anode Reactions in Acid Sulfate Electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(5):A558.
- Yuan W., Li J., Zhang Q. Saito F.** (2012). Mechanochemical sulfidization of lead oxides by grinding with sulfur. Elsevier. *Powder Technology* 230 (2012) 63–66
- Yüce, A.** (1998). Türkiye Kurşun Envanteri. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul, 28s.
- Zhang H., Li Y., Wang J. ve Hong X.** (2009). The influence of nickel ions on the long period electrowinning of zinc from sulfate electrolytes. *Hydrometallurgy*, 99(1-2):127–130.
- Zhuo-yue L., Yue-hua H., Liu Jian-she L. ve Jun W.** (2005). Solvent extraction of copper and zinc from bioleaching solution with LIX984 and D2EHPA. Article ID: 1005-9784(2005)01-0045-05

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Tufan KIYAK

ÖĞRENİM DURUMU :

- **Lisans : 1999, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü**
- **Yüksek Lisans : 2013, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

