# DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# ÇİNKO TESİSİ LİÇ ARTIKLARINDAN METAL KAZANIM YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Erkan GÜLER

Şubat, 2008

# ÇİNKO TESİSİ LİÇ ARTIKLARINDAN METAL KAZANIM YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı

Erkan GÜLER

Şubat, 2008

ii

#### DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ERKAN GÜLER tarafından PROF. DR. İLKNUR CÖCEN yönetiminde hazırlanan "ÇİNKUR TESİSİ LİÇ ARTIKLARINDAN METAL KAZANIM YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI" başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İlknur CÖCEN

Danışman

Prof. Dr. A.Üner İPEKOĞLU

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Ümit CÖCEN

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Ahmet AYDIN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Turan BATAR

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Cahit HELVACI Müdür Fen Bilimleri Enstitüsü

Sayın Hocam Prof. Dr. Hasan MORDOĞAN'ın anısına...

#### TEŞEKKÜR

Bu doktora çalışmasına birlikte başladığım, gerek proje konusunun seçiminde gerekse çalışmalarımı yönlendirmede çok büyük katkısı olan, mesleki yaşamı ve kişiliğiyle her zaman örnek aldığım merhum hocam Prof. Dr. Hasan MORDOĞAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerini paylaşarak her zaman destek olan danışmanım Prof. Dr. İlknur CÖCEN'e teşekkür ederim.

Konu ile ilgili bilgilerini benimle paylaşan ve tüm çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen hocam Yard. Doç. Dr. Abdullah SEYRANKAYA'ya sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Doktora çalışmalarım süresince, çalışmalarımı yönlendiren ve katkıda bulunan doktora tez izleme komitesi üyeleri Prof. Dr. Üner İPEKOĞLU ve Prof. Dr. Ümit CÖCEN'e teşekkür ederim.

Ayrıca doktora çalışmamı, Dokuz Eylül Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi kapsamında (2005.KB.FEN.048) maddi olarak destekleyen Dokuz Eylül Üniversitesi Rektörlüğüne ve birimlerine teşekkür ederim.

Sevgi ve ilgileriyle beni bugünlere getiren, bütün hayatım boyunca sürekli yanımda olan, eğitim ve yaşamım için hiçbir maddi ve manevi desteği esirgemeyen annem Hidayet GÜLER, babam Kemal GÜLER ve kardeşim Gülhan GÜLER'e teşekkür ederim.

Ayrıca doktora çalışmalarımın, numune alma ve saha incelemeleri bölümünde yapmış olduğu değerli yardım ve katkılarından dolayı Araş. Gör. Dr. Doğan KARAKUŞ, mineralojik çalışmalardaki katkılarından ve yardımlarından dolayı Uzm. Dr. Hatice YILMAZ ve Müh. Deniz DAĞAŞAN, çevirilerdeki katkılarından dolayı Doç. Dr. Erol KAYA ve Öğr. Gör. Dr. Çağatay PAMUKÇU, reaktif temini

konusunda yardımlarından dolayı Araş. Gör. Alper GÖNEN, kimyasal analizler konusunda yardımlarını esirgemeyen ve tüm laboratuvar imkanlarından yararlanmamı sağlayan Kimyager M. Emin SOLAK, Kimyager Necmettin AYÇELİK ve Kim. Tek. Fatih TURAN başta olmak üzere, değerli bilgilerini benimle paylaşan, idari görevlerde yardımcı olan, sabır ve anlayış gösteren tüm hocalarıma, mesai arkadaşlarıma ve bölümümüz çalışanlarına teşekkürü bir borç bilirim.

Erkan GÜLER

## ÇİNKO TESİSİ LİÇ ARTIKLARINDAN METAL KAZANIM YÖNTEMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

#### ÖΖ

Günümüzde yüksek tenörlü cevherlerin azalması ve gelişen teknolojiyle birlikte ikincil kaynakların değerlendirilme olanaklarının artması, pek çok artık madde içerisindeki değerli metallerin yeniden kazanılmasını zorunlu kılmaktadır.

Bu çalışmada Çinkur tesisi liç artıklarından çinko, kurşun ve gümüşün hidrometalurjik yöntemlerle yeniden kazanılmasıyla ilgili araştırmalar yapılmıştır. Tesis artığının değerlendirilmesiyle ilgili olarak, başlangıçta metal tuzu oluşturmak ve artık bünyesinde bulunan çinko ferrit yapısını bozmak amacıyla sülfatlama kavurması, su liçi testleri için etken parametreler araştırılmıştır. Liç işlemi sonrasında, elde edilen çözeltiden demirin uzaklaştırılması için jarosit ve goethit prosesleri uygulanmıştır. Ancak jarosit olarak demirin istenilen oranda uzaklaştırılması mümkün olmamış, goethit prosesiyle ise demirin %99,99'unun çözeltiden uzaklaştırılması sağlanmıştır. Goethit prosesinde amonyum peroxodisülfat kullanımıyla, demirle birlikte mangan ve kobaltın yüksek oranda çöktürülmesi mümkün olmaştır. Demir çöktürme işleminden sonra çözelti içerisinde yer alan empürite metal iyonlarını uzaklaştırımak için modifiye edilmiş sementasyon işlemi uygulanmıştır. Sementasyon süresi ve karıştırma hızı gibi parametreler optimize edilerek sementasyon kinetiği ve mekanizması ortaya konmuştur.

Ayrıca kurşun ve gümüşün kazanım çalışmalarında ise kurşun kekine NaCl liçi uygulanarak, en uygun koşullar belirlenmiştir.

Liç artığından hidrometalurjik olarak, çinko, kurşun ve gümüşün kazanılmasının mümkün olduğu saptanmış ve elde edilen sonuçlar ışığında bir tesis akım şeması önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çinko, Kurşun, Gümüş, Kavurma, Liç, Sementasyon

## INVESTIGATION OF METAL RECOVERY METHODS FROM ZINC PLANT RESIDUE

#### ABSTRACT

At present, with the decrease in high grade ores and the possibility of processing secondary deposits with new developed technology necessiate the need of recovering valuable minerals from mineral processing and metalurgical tailings.

In this study, recovery of zinc, lead and silver from the Çinkur zinc plant residues by hidrometallurgical methods was investigated. To investigate the recovery methods of the residues, the structure of zinc ferrite contained in the residues was altered by sulfate roasting first, and followed by water leach tests. Empirical variables affecting the process were investigated in this study. To remove the iron from the leach solution (leachate), goethite and jarosite proseses were applied, however, iron was not able to be removed successfully by jarosite process. However, 99.99% of iron was removed from the leachate by goethite prosess. In addition to iron, manganese and cobalt can also be precipitated by geothite prosess using amonium peroxodisulfate. After the iron removing process, a modified cementation process was used to remove the metal ion impurities from the solution. Empirical variables affecting the cementation process, such as, zinc dust size and amount, temperature, duration, and mixing speed, were investigated and optimized in this study to determine cementation kinetics and mechanism.

In addition, the most feasible method for the recovery of lead and zinc was shown to be treating the lead cake by NaCl.

Recovery of zinc, lead and silver from leach tailings by hydrometallurgical metods was accomplished and based on the results of this investigation a flowsheet showing the recovery steps was developed.

Keywords: Zinc, Lead, Silver, Roasting, Leaching, Cementation

# İÇİNDEKİLER

DOKTORA TEZ SINAV SONUÇ FORMU ii
TEŞEKKÜRiv
ÖZ vi
ABSTRACT vii
BÖLÜM BİR GİRİŞ1
BOLUM IKI GENEL BILGILER2
2.1 Çinko2
2.1.1 Fiziksel Özellikleri5
2.1.2 Kimyasal Özellikleri5
2.1.3 Bileşikleri7
2.1.4 Mineralleri10
2.1.5 Çinko-Kurşun Yatakları14
2.1.6 Çinko Minerallerinin Zenginleştirilmesi14
2.1.7 Kullanım Alanları15
2.2. Kurşun16
2.2.1 Fiziksel Özellikleri17
2.2.3 Kimyasal Özellikleri17
2.2.4 Mineralleri
2.2.5 Kurşun-Çinko Yatakları20
2.2.5.1 Magma veya Magma Etkinliğine Bağlı Yataklar21
2.2.5.2 Cu-Pb-Zn-Ag-Fe Sülfür Filonları
2.2.5.3 Katmansı Volkanik Buğu Denizel veya Denizel Volkano
Tortul veya Karasal Volkanik Cu-Pb-Zn-Ba-Fe Yatakları23
2.2.5.4 Katman Denetimli Zn-Pb-Cu Yatakları23

2.2.5.5 Başkalaşımla İlintili Cu-Pb-Zn-Fe Yatakları	24
2.2.5.6 Okyanus Sırtlarında Oluşan Cu-Pb-Zn Yatakları	25
2.2.6 Kurşun Cevherlerinin Zenginleştirilmesi	25
2.2.6.1 Gravite Yöntemleri	25
2.2.6.2 Flotasyon	26
2.2.6.2.1 Sülfürlü Pb-Zn Minerallerinin Flotasyonu	27
2.2.6.2.2 Oksitli Pb-Zn Minerallerinin Flotasyonu	27
2.2.7 Kullanım Alanları	28
BÖLÜM ÜÇ ÇİNKO-KURŞUN KAZANIM TEKNOLOJİSİ	33
3.1 Çinko Kazanım Teknolojisi	33
3.1.1 Ön Hazırlık İşlemleri	33
3.1.1.1 Akışkan Yatakta Kavurma	34
3.1.1.2 Çinko Kurşun Sülfürlü Konsantrelerin Imperial Smelting	
Prosesi İçin Sinterleyici Kavurması	35
3.1.2 Pirometalurjik Zenginleştirme Yöntemleri	36
3.1.2.1 Waelz Prosesi	36
3.1.2.2 Curuf Gazlaştırma Prosesi	37
3.1.2.3 Oksit Kalsinasyon Prosesi	37
3.1.3 Hidrometalurjik Yöntemler	38
3.1.3.1 Liç ve Demir Çöktürme	39
3.1.3.1.1 Nötr Liç	40
3.1.3.1.2 Sıcak Asidik Liç	42
3.1.3.1.3 Demir Çöktürme	42
3.1.3.2 Çözelti Temizleme	46
3.1.3.1.1 Kimyasal Çöktürme	47
3.1.3.1.2 Elektrokimyasal Ayırma ve İyon Değişimi	47
3.1.3.1.3 Çinko Tozu ile Sementasyon	47
3.1.3.3 Elektroliz	56
3.2 Kurşun Kazanım Teknolojisi	59
2.2.1 II duometalumiile Duogoalan	59

3.2.2 Pirometalurjik Üretim Prosesleri	59
3.2.2.1 Imperial Smelting Prosesi (ISP)	59
3.2.2.1.1 Pb-Zn Sülfürlü Konsantrelerin ISP için Sinterleyici	
Kavrulması	60
3.2.2.1.2 Reverber Fırın	62
3.2.2.1.3 Yüksek Fırın	63
3.2.2.1.4 Düşey Fırın Ergitmesi	63
3.2.2.2 Kivcet Prosesi	65
3.2.2.3 QSL Prosesi	66
3.2.2.4 Isasmelt Prosesi	67
3.2.2.5 Boliden Kaldo Prosesi	68
3.3 İkincil Kaynaklardan Kurşun-Çinko Kazanımı	68
3.3.1 Çinkur Tesisi Liç Artıklarının Değerlendirilmesi Üzerine	
Yapılmış Çalışmalar	70

# BÖLÜM DÖRT ÇİNKUR TESİSİNDE METAL ÜRETİMİ......74

4.1 Kırma-Eleme Ünitesi	74
4.2 Waelz Ünitesi	74
4.3 Teksif Ünitesi	75
4.4 Öğütme Ünitesi	76
4.5 Liç Ünitesi	76
4.6 Arıtma Ünitesi	77
4.7 Kadmiyum Ünitesi	78
4.8 Elektroliz Ünitesi	79
4.8 Eritme-Döküm Ünitesi	80

## BÖLÜM BEŞ DENEYSEL ÇALIŞMALAR ......83

5.1 Tesisin ve l	Liç Artık Sahasının Yeri	83
5.1.1 Saha İ	İncelemesi	85
5.1.2 Numu	ıne Alma	85

5.2 Malzeme ve Yöntem	87
5.2.1 Malzeme	87
5.2.1.1 Kimyasal Bileşim	87
5.2.1.2 Yoğunluk ve Nem	88
5.2.1.3 Tane Boyutu ve Fraksiyonel Metal Dağılımı	89
5.2.1.4 Mineralojik Yapı	91
5.2.2 Yöntem	94
5.2.2.1 Kimyasal Analiz Yöntemi	94
5.2.2.2 Ön Zenginleştirme ve Numune Hazırlama Yöntemi	95
5.2.2.3 Mineralojik Analiz Yöntemleri	95
5.2.2.3.1 X-Işını Difraksiyon Analiz Yöntemi	95
5.2.2.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS Analiz	
Yöntemi.	95
5.2.2.4 Metal Kazanma Yöntemleri	96
5.2.2.4.1 Sülfatlama Kavurması Yöntemi	96
5.2.2.4.2 Liç Yöntemleri	96
5.2.2.4.3 Demir Çöktürme Yöntemleri	97
5.2.2.4.4 Sementasyon Yöntemi	98
BOLUM ALTI BULGULAR VE İRDELEME	100
6.1 Çinko Kazanma Çalışmaları	100
6.1.1 Su Liçi ve Asit Liçi Testleri	100

6.1.1 Su Liçi ve Asit Liçi Testleri	100
6.1.2 Sülfatlama Kavurması Testleri	
6.1.3 Sülfatlama Kavurması Öncesi Nemlendirme Testleri	113
6.1.4 Su Liçi Testleri	116
6.1.5 Demir Çöktürme Testleri	119
6.1.5.1 Jarosit Olarak Demir Çöktürme Testleri	119
6.1.5.1.1 Çöktürme Süresinin Etkisi	120
6.1.5.1.2 Aşı Miktarının Etkisi	121
6.1.5.2 Goethit Olarak Demir Çöktürme Testleri	
6.1.5.2.1 pH Etkisi	124

6.1.5.2.2 Çöktürme Süresinin Etkisi	126
6.1.6.2.3 Oksitleyici Miktarının Etkisi	128
6.1.6 Sementasyon Testleri	131
6.1.6.1 Çinko Tozu Miktarının ve Boyutunun Etkisi	132
6.1.6.2 Kobalt ve Nikel Sementasyonunda Bakır ve Anti	muan
İlavesinin Etkisi	144
6.1.6.3 Sıcaklığın Etkisi	150
6.1.6.4 Karıştırma Hızının Etkisi	152
6.2 Kurşun ve Gümüş Kazanma Çalışmaları	156
6.2.1 NaCl Miktarının Etkisi	158
6.2.2 Katı Oranının Etkisi	159
6.2.3 Liç Sıcaklığının Etkisi	160
6.2.3 Liç Süresinin Etkisi	161
BÖLÜM YEDİ SONUÇLAR	163
KAYNAKLAR	173
EKLER	186

## BÖLÜM BİR GİRİŞ

Dünyada birincil kaynaklardan çinko metal üretiminin gün geçtikçe azalması, çinko külü, çinko curufu, elektrik ark ocaklarının uçucu tozları ve liç artıkları gibi ikincil kaynaklardan çinko metal üretimini zorunlu hale getirmiştir. Özellikle liç artıklarının içindeki, bazıları toksik özellik de gösteren kurşun, gümüş, kadmiyum vb. değerli metallerin de geri kazanılması da mümkün olacaktır. Bu nedenle gelişen teknoloji, araştırmacıları mevcut ikincil kaynakları değerlendirmek için ekonomik ve çevre dostu yöntemler aramaya zorlamıştır.

Artıkların içerdikleri değerli metallerin uygun bir yöntemle değerlendirilmesi, hem atıl durumda bulunan bu metallerin ekonomiye geri kazandırılmasını sağlayacak, hem de toksik özellik taşıyan metallerin muhtemel çevresel risklerini ortadan kaldıracaktır.

Ülkemizde 1976 yılında Kayseri'de, oksitli-karbonatlı çinko cevherlerinden, yılda 35.000 ton Zn ve 125 ton Cd üretim kapasitesine sahip Çinkur tesisi kurulmuştur. Ancak tesis ekonomik nedenlerle 1999 yılında faaliyetlerini durdurmuştur. 6.000 ton/yıl Pb ve 4,5 ton/yıl Ag üretiminin planlandığı kurşun ve gümüş üretim ünitesi, teknolojik ve ekonomik sebeplerle işletilemediği için, yaklaşık 1,2 milyon tonu bulan, kurşunca zengin nötr liç artıkları (çevresel açıdan riskler taşıyan bazı çözünebilir ağır metalleri içeren), atmosfere açık artık sahasında depolanmak zorunda kalınmıştır (Altundoğan ve diğer., 1998).

Bu çalışmada Çinkur tesisi liç artıklarının değerlendirilerek, içerdiği kıymetli metallerin uygun yöntemlerle kazanılması ve bu sayede oluşabilecek çevresel risklerin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır. Çalışmalarda, daha az enerji gereksinimi ve daha çevre dostu olması nedeniyle hidrometalurjik yöntemler tercih edilmiştir. Ayrıca seçilen yöntemlerden elde edilen sonuçlar ışığında bir tesis akım şeması geliştirilmiştir.

## BÖLÜM İKİ GENEL BİLGİLER

#### 2.1 Çinko

Çinko, antik çağlardan beri bilinen bir metaldir. Ancak üretimi ve kullanımının tam olarak anlaşılamaması sebebiyle diğer metallerle karıştırılmıştır. Metalin ilk tarifi, Strabos'un yazdığı Mysia adlı eserin Andriera adlı bölümünde "Sahte gümüş" (False silver, Yunanca: Pseudargyros) olarak yapılmıştır (Addemir ve diğer., 1995).

Bilinen en eski çinko parçası Dacia medeniyetine ait Transilvanya'daki Dortaş harabelerinde bulunmuştur. Bu parça %87,52 Zn + %11,41 Pb + %1,07 Fe içermektedir (Goodwin, 1994; İMİB, 1998a). M.Ö. 500 yıllarına ait Comeros harabelerinde çinkodan yapılmış iki bilezik ve M.S. 79 yılında yıkılan Pompei harabelerinde ise çinkoyla kaplanmış bir musluk bulunmuştur (Addemir ve diğer., 1995).

Pirinç, M.Ö. 200 yıllarında özellikle Romalılar tarafından iyi bilinen bir alaşımdı (Goodwin, 1994; İMİB, 1998a). Yapım tekniği ZnO içerikli hammaddenin redüksiyonu, çinko buharlarının metal bakır üzerinde kondense edilmesi ve ergitme kademelerinden oluşmaktadır. Özellikle simyacılar pirinç yapımını çok iyi biliyorlardı ve amaçları bu alaşımı bakıra, bakırı da altına dönüştürmekti (Addemir ve diğer., 1995; İMİB, 1998a).

Avrupa'da ilk kez Basilius Valentinius tarafından "Zinck" terimi kullanılmıştır. "Zinck" isminin bir metal olduğu ve bu metalin fiziksel özellikleri Paracelsus (1490-1541) tarafından yazılmıştır. "Doğunun Plinius'u" (Romalı tabiatçı ve yazar Goius Plinius Secundus'a (M.S. 23-M.S. 79) benzetme) olarak tanınan Kazwiui (ölümü M.S. 630) Çinlilerin çinkodan sikke ve aynalar ürettiklerini söylemiştir. Hintliler 1000-1300 yılları arasında çinkoyu ticari boyutta üretmişlerdir. Mewar eyaletinin derebeylerinden olan Ranu Laksh Singh'in Zawar madenlerini işlettiği (1382) bilinmektedir. Ancak bu cevher çıkarma ve izabe işlemleri feodal savaşlar nedeniyle ara sıra durmuş ve en sonunda Moğollarla yapılan Maratha savaşlarından sonra 1830'dan 1940 yılına kadar tamamen kapanmıştır (Addemir ve diğer., 1995; İMİB, 1998a).

Çinkonun metalurjik özellikleri, uzak doğu ile ticaret anlaşması yapıldıktan sonra Hindistan ve Çin'den çinkonun gelmesiyle kesin bir şekilde ilk kez Avrupa'da tanımlanmıştır (Graf, 1996).

17. ve 18. yüzyılda önemli miktarlarda külçe çinko doğudan Portekiz gemileri ile getirilmekte ve Hollandalılar tarafından dağıtılmaktaydı. Ürün; "Spelter", "Hint Kalayı", "Caloaem" ve "Tutaney" gibi değişik isimler altında pazarlanmıştır. 1745 yılında, doğudan gelen ve İsveç açıklarında batan bir gemiden çıkarılan külçeler %98,99 Zn, %0,765 Fe ve %0,245 Sb içermekteydi (Addemir ve diğer., 1995).

1730 yılında çinko izabe bilgisi Çin'den İngiltere'ye geldi ve 1739'da aşağıya doğru distilasyon tekniği ile ilgili ilk patent John Champion tarafından alınmıştır. 1740-1743 yıllarında Bristol'de üretime başlanmıştır. Üretim ise yılda 200 ton civarındaydı (Graf, 1996; İMİB, 1998a). Proseste, cevher + odun kömürü karışımı sızdırmaz kil potalarda işlenmekteydi. Potanın dibi bir boru ile aşağıdaki toplama kabına bağlanmakta ve gazdan yoğuşan metal, bu kaba damlamaktaydı. 1758'de yine John Champion tarafından alınan bir patentten sonra sülfürlü cevherlerden izabe yöntemiyle çinko üretimine başlanmıştır (Graf, 1996).

1798'de Silesia - Wessola'da demir yüksek fırınında elde edilen çinkolu artıklar (Zincky Crust = Skafold) odun ısıtmalı bir cam fırında İngiliz yöntemi ile işlenmiştir. Yine 18. yüzyılın sonlarına doğru kurulan Corinthia çinko izabe fırınında ilk dikey retort uygulamasına başlanmıştır. 19. yüzyılın başlarında geliştirilen "Belçika prosesi" ise reverber fırında izabe ve potada yoğuşmayı kapsamaktaydı. 1836'da Stolberg'te Belçika ve Silesia fırınlarının kombinasyonu olan "Renisch" fırını yapılmıştır. Fırın dikey retortlar, tek kondansatör ve dışarıdan ısıtma ile çalışmaktaydı (Addemir ve diğer., 1995). Sheffield'da 1805 yılında 100-150°C'ye tavlanan çinkonun saç haline geleceği keşfedilmiştir. İlk sac haddesi 1812'de Belçika-Liege'de, ilk çinko levha ise 1857'de Philadelphia'da yapılmıştır. Endüstriyel üretime 1866 yılında La Salle-Illinois'de Matthiessen ve Hegeler tarafından başlanmıştır (Addemir ve diğer., 1995).

A.B.D.'de ilk üretim 1835 yılında Arsenal-Washington D.C.'de yapılmıştır. Amerikan hükümeti bu tesiste Belçikalı uzmanlarca eleman yetiştirilmesini ve çinko metal ve alaşımlarının standartlaşmasını sağlamıştır. İlk ticari üretim ise Belçika prosesine göre 1860'ta New Jersey'de başlamıştır (Goodwin, 1994; İMİB, 1998a). Bununla beraber 1856'da Friedensville-Pennsylvania'da Silesian prosesi ve 1860'ta La Salle-Illinois'deki Belçika prosesi ile yapılan üretimler de önemli boyutlara ulaşmıştır. 1850-1860 yıllarında, kondensasyonun fırın üstünde pik plakalar üzerinde yapılmasını kapsayan Wetherill-American prosesi geliştirilmiştir. 1860-1880 arasında Avrupa'da sekonder hava ısıtmalı ve gaz yakmalı fırınlar yapılmış ve ilk ısı değiştiriciler kullanılmıştır. Dikey muffle fırınlarındaki ilk uygulamalar 1878'de Fransa'da ve A.B.D.'de gerçekleştirilmiştir (Addemir ve diğer., 1995).

Alman çinko endüstrisi Johann Ruberg tarafından kurulmuştur. İlk çinko ergitme çalışmaları 1798 yılında Ruberg'in geliştirdiği yatay retort prosesi kullanılarak Wessola-Upper Silesia bölgesinde yapılmıştır. Proseste başlangıçta kurşun-gümüş üretiminin yan ürünü olan karbonatlı çinko cevheri kullanılmıştır. Sonra simitsonitten direk çinko üretimi mümkün olmuştur. Bu gelişimi, kısa bir süre sonra çinko blendin (ZnS) kavurmayla oksit forma dönüştürülmesi izlemiştir (Graf, 1996).

A.B.D.'de yatay retort işlemi ise ilk kez 1872'de, La Salle-Illinois'de denenmiştir. Gaz ısıtmalı bir tünel fırında toplam 408 retort bulunmaktaydı. 1880'lerde sülfürlü cevherleri kavurmak ve  $H_2SO_4$  üretimi için mekanik karıştırmalı muffle fırın (Hegeler) geliştirilmiştir. 1881'de asidik ZnSO<sub>4</sub> çözeltisinden katodik çinko üretimi denenmiş ve başarısız olmuştur. Kavurma-Liç-Elektrolizle çinko üretimini amaçlayan ilk tesis 1914'ten sonra gerçekleştirilmiştir. 1895'te çinko izabesinde ilk defa doğal gaz kullanıldı. 20. yüzyılın başlangıcında flotasyon devreye girmiş ve 1920'lerde sfaleritin (ZnS) selektif flotasyonu gerçekleştirilmiştir. Birinci Dünya Savaşı çok sayıda fabrika kurulmasını teşvik etmiştir. 1917'de sinterleyici kavurma uygulaması çinko üretimini arttırmıştır. 1920'den itibaren Japonya, İtalya ve Fransa'da küçük; Norveç'te (Odda), Kanada (Manitoba) (Flin Flon) ve Almanya'da (Magdeburg) büyük kapasiteli elektrolitik çinko tesisleri kurulmuştur. Dikey retort + sürekli distilasyon işlemi 1925'ten sonra Almanya ve İngiltere'de uygulanmıştır. Ancak en başarılısı A.B.D.'deki New Jersey prosesidir. (Addemir ve diğer., 1995).

İkinci Dünya Savaşından sonra çinko izabesinde en büyük gelişmeler kavurmada akışkan yatak ve üretimde ISP (Imperial Smelting Process 1950-1960) uygulamalarının başlamasıydı. 1960-1980 yılları arasında ise nötr liç artıklarının değerlendirilmesi konusunda bazı çalışmalar yapılmıştır (Addemir ve diğer., 1995).

#### 2.1.1 Fiziksel Özellikleri

Çinko, periyodik tablonun geçiş elementleri grubunda yer alan, atom ağırlığı 65,409 g/mol ve atom numarası 30 olan parlak, mavimsi açık gri renkte, sert ve kırılgan bir metaldir. Çinkonun önemli fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmektedir. Düşük kaynama sıcaklığı dikkat çekici olup, pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir özelliktir. 120°C'de şekillendirilebilmektedir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirden daha negatif değerdedir. Bu özelliği sayesinde çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım bulmakta olup, galvanizleme bu özelliğin en iyi örneğidir (Addemir ve diğer., 1995; Vikipedi, 2007).

#### 2.1.2 Kimyasal Özellikleri

Çinko, bileşiklerinde +2 değerlikli olarak bulunmakta olup, oluşturduğu bileşiklerde kovalent bağ yaparak amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile kompleks bileşikler meydana getirmektedir. Mineral asitlerinde H<sub>2</sub> çıkışıyla çözünme göstermektedir. Ancak nitrik asitte NO<sub>x</sub> çıkışı meydana gelmektedir. Dolayısıyla çinko, özellikle toz halde çok etkili bir redükleyici olmaktadır. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluştuğundan bu sıcaklıkta

halojenlere bile dayanıklıdır. HCl gazı çinkoyu çok çabuk koroze emektedir. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti oldukça fazladır, fakat yanıcı değildir, yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle şiddetle reaksiyona girebilmektedir. Civa ile sert bir amalgam meydana getirmektedir (Graf, 1996; Addemir ve diğer., 1995).

Yoğunluk (katı)	7,14 g/cm <sup>3</sup>
Yoğunluk (sıvı)	6,57 g/cm <sup>3</sup>
Ergime Noktası	419,53°C
Kaynama Noktası	907°C
Ergime Isısı	7,32 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	123,6 kJ/mol
Isı Kapasitesi	25,390 (25 °C) J/(mol·K)
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Kafes Parametreleri	a = 2,66 A, b = 4,936 A, c/a = 1,856
Sıkıştırılabilirlik Katsayısı (30°C)	$\beta = 1,69 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{kg}$
Elastisite Modülü (20°C)	$E = 10000 \text{ kg/mm}^2$
Burulma Modülü (20°C)	$F = 3935 \text{ kg/mm}^2$
Poisson Katsayısı	m = 0,27
Ortalama Spesifik Isı (0-419,4°C)	0,400 J g <sup>-1</sup> k <sup>-1</sup>
Isı iletkenliği	116 W/(m·K)
Spesifik Elektrik İletkenliği	0°C'de 18,1, 25°C'de 16,82, 100°C'de 12,17 m/( $\Omega \cdot mm^2$ )
Süper İletkenliğe Geçiş Sıcaklığı	0,905 K
Normal Potansiyeli (20°C)	-0,763 V
Elektrokimyasal Ekivalansı	1,226 g/(A·h)
Viskozite	420°C'de 0,039, 500°C'de 0,030 m Pa < S
Yüzey Gerilimi	420°C'de 750, 500°C'de 790 mN/m
Ses Hızı (25°C'de)	3850 m/s
Mohs Sertliği	2,5

Tablo 2.1 Saf çinkonun fiziksel özellikleri (Addemir ve diğer., 1995; Graf, 1996; Goodwin, 1994; Vikipedi, 2007)

Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünürken, çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmemekte ya da çok yavaş

çözünmektedir. Bileşikleri arasında çinko oksidin teknik ve ekonomik değeri vardır. Organik bileşikleri arasında çinko sabunu en önemli kullanma sahiptir (Graf, 1996).

#### 2.1.3 Bileşikleri

*Çinko Sülfat (ZnSO<sub>4</sub>):* Mol ağırlığı 161,44 g, yoğunluğu 4,33 g/cm<sup>3</sup> olup rombik kristaller halinde bulunmakta, 650°C'de bozunmaya başlamaktadır. 700-800°C sıcaklıkları arasında bazik sülfatlara, 800°C'den daha yüksek sıcaklıklarda ZnO ve SO<sub>3</sub>'e dönmektedir. Hidratları, 7, 6, 4, 2 ve 1 mol su içermektedir. Hepta ve monohidrat formları teknik çapta üretilmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O üretimi, çinko oksit kalsineleri, çinko içerikli curuflar, küller, uçucu tozlar, pirinç artıkları ve çinko metalin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liçinden çıkan çözeltilerden gerçekleştirilmektedir. Ham solüsyondan Fe ve As, hidroksit olarak çöktürülerek, Cu ve Cd ise çinko tozu ile semente edilerek giderilmektedir. Kullanılmış ZnSO<sub>4</sub> elektrolitlerinde ise As ve Sb'un ZnS ile sülfürlenerek çöktürülmesi ve de toprak alkali iyonların florür ilavesi ile uzaklaştırılması gerekmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

Temiz çözelti 1,251 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğuna kadar buharlaştırılarak soğutulursa, hepta hidrat kristalleri ayrışmaktadır. Bu kristaller santrifüjle ayrılarak ve 30-35°C'de havasız ortamda kurutularak çinko vitriol elde edilebilmektedir. Teknik kalitede ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O minimum %54 ZnSO<sub>4</sub> içermektedir. Kuru sülfat bazında içerdiği empüritelerin maksimum:

Pb%0,003	Mn %0,01	Cl%0,3	As %0,0005
Cu %0,001	Fe %0,01	Mg %0,05	Cd %0,0005
Al%0,005	Cu %0,01	Ni %0,0025	Sb%0,0005

civarında olması gerekmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

Susuz ZnSO<sub>4</sub>'ın, çinko amalgamının  $H_2SO_4$ 'te parçalanmasıyla %99,99 saflıkta üretilmesi mümkündür. Aynı kalitedeki ürün doymuş çözeltiden etanol ve asetonla çöktürme ile de elde edilebilmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

ZnSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O, hepta hidratın termik parçalanmasıyla ya da kristal suyunun %95'lik etil alkolle giderilmesi yoluyla üretilmektedir. Ana çözeltideki su miktarının %34-44 mertebesine konsantre edilmesi ve uygun kurutma işlemi ile (döner fırında) çinko sülfat çözeltisinden mono hidrat üretimi mümkün olabilmektedir. Çinko sülfat, çöktürme banyolarına viskozite arttırıcı olarak ilave edilen bir maddedir. Asidik galvanizleme çözeltilerinin ana bileşenidir. Gübre ve yemlere çinko verici olarak ilave edilmekte, Litopone ve ZnS pigmentlerinin üretiminde başlangıç hammaddesi niteliğindedir. Tıpta anti-oksidan olarak kullanım alanı bulmaktadır (Addemir ve diğer., 1995; Vikipedi, 2007).

*Çinko Sülfür (ZnS):* Mol ağırlığı 97,44 g olup, 1020°C'de kübik yapıdaki sfalerit formu (yoğunluk 4,102 g/cm<sup>3</sup>) hegzagonal wurtzit'e (yoğunluk 4,087 g/cm<sup>3</sup>) dönüşmektedir. Çinko çözeltilerinden (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S ile çöktürülerek ve stabil olan sfalerit modifikasyonuna dönüştürülerek üretilmektedir. Yüksek bir ışık kırma indeksine (n=2,37) sahip olduğundan wurtzit formu pigment olarak kullanılmaktadır. Floresans özelliği nedeniyle ışık verici madde ve uygun kristalin yapıda (nodüler) çeşitli optik cihazlarda filtre olarak da uygulama alanı bulmaktadır (Addemir ve diğer., 1995).

*Çinko Oksit (ZnO):* Mol ağırlığı 81,38 g olan beyaz, gevşek yapılı bir tozdur. 52 bar basınç altında 1975°C'de ergimektedir. Teknik ZnO, 300°C'ye ısıtılınca limon sarısı rengine dönmekte, ancak soğutulunca eski rengini almaktadır. Saf ZnO 5,65 g/cm<sup>3</sup> yoğunluğa sahiptir. 1000°C'de buharlaşmaya başlamaktadır. ZnO güneş ışığından ultraviyole ışınları absorbe edebilmekte ve bunları uzun dalgalı ışığa çevirebilmektedir. Pb ve Fe gibi empüriteler bu maddenin kristal yapısına girerek, renk verme, yarı iletkenlik, foto iletkenlik ve katalizör özelliklerini etkilemektedir (Addemir ve diğer., 1995).

Çinko oksit üretiminde ana hammadde, ham ve saf çinko metalidir. İzabe ara ürünleri, galvaniz külleri, geri dönüşüm işlemlerinden kazanılan çinko hidroksit ve çinko karbonat hammadde olarak kullanılmaktadır (Addemir ve diğer., 1995).

Bu hammaddelerden ZnO üretimi, Fransız veya Amerikan yöntemlerine göre pirometalurjik ya da hidrometalurjik yollarla olmaktadır. Saflaştırma gerektirmesine rağmen sülfürlü veya oksitli cevherler de kullanılabilmektedir. Hidrometalurjik üretimde her türlü çinkolu çözeltiden yararlanılabilmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

*Çinko Karbonat (ZnCO<sub>3</sub>):* Mol ağırlığı 125,39 g, yoğunluğu ise 4,35 g/cm<sup>3</sup>'tür. Doğada simitsonit mineralleri olarak romboedrik kristaller halinde bulunmaktadır. 150°C'de parçalanmaya başlayan bileşik tam ayrışmayı atmosferde 450-490°C'de, vakumda 350-450°C'de tamamlamaktadır. Sentetik olarak taze çöktürülmüş Zn(OH)<sub>2</sub>'ten oluşan süspansiyondan basınçlı CO<sub>2</sub> geçirilmesi veya soğuk çinko çözeltisine yine soğuk bikarbonat çözeltisi ilavesiyle elde edilebilmektedir. Tekstil boyalarında, farmakolojide, derin sondajların temizlenmesinde çıkacak H<sub>2</sub>S'in absorpsiyonunda kullanılmaktadır (Addemir ve diğer., 1995).

*Çinko Metaferrit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>):* Mol ağırlığı 241,08 g, ergime sıcaklığı 1590°C ve yoğunluğu 5,33 g/cm<sup>3</sup> olan bir bileşiktir. Saf ZnO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün katı halde sinterlenmesi ile üretilmektedir. Manyetik malzeme olarak kullanım alanı bulmaktadır (Addemir ve diğer., 1995).

*Çinko Silikat (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>):* Mol ağırlığı 222,82 g, ergime sıcaklığı 1510°C, yoğunluğu 3,9 g/cm<sup>3</sup> olan rombik kristalli suda çözünmeyen bir bileşiktir. Doğada; sertliği 5,5, yoğunluğu 4,0-4,2 g/cm<sup>3</sup> olan renksiz, camsı kristaller halinde Willemite adıyla mineralleşmiştir. Sentetik olarak ZnO ve SiO<sub>2</sub>'nin birlikte ergitilmesi ile elde edilmektedir. Elektronik ekranlarda ışık verici madde ve ince kesit kromatografisinde ultraviyole ışığı floranse eden sorpsiyon tabakalarının imalinde kullanım alanı bulmaktadır (Addemir ve diğer., 1995).

Bu bileşiklerin dışındaki diğer çinko bileşikleri, çinko florür ( $ZnF_2$ ), çinko klorür ( $ZnCl_2$ ), çinko bromür ( $ZnBr_2$ ), çinko iyodür ( $ZnI_2$ ), çinko asetat ( $Zn(CH_3COO)_2$ ), çinko amonyum klorür ( $ZnCl_2 \times 2NH_4Cl$ ) ve çinko borat ( $3ZnO \times 2B_2O_3$ )'tır.

#### 2.1.4 Mineralleri

Çinko yer kabuğunda ortalama 65 g/ton konsantrasyonuyla en yaygın 24. Elementtir (Graf, 1996). Doğada rastlanan önemli çinko mineralleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

*Çinko blend (Sfalerit, zinkblend):* Formülü ZnS'tir ve teorik olarak %67,09 çinko, %32,91 kükürt içermektedir. Mohs sertliği 3-4, yoğunluğu 3,9-4,1 g/cm<sup>3</sup>'tür. Genellikle FeS ile izomorfdur. Rengi demir oranına bağlı olarak açık sarıdan siyaha kadar değişmektedir. Demir oranı bazen %20'ye kadar yükselebilmektedir. Siyah renkli olan bu minerale Marmatit denmektedir. Ayrıca Pb, Cd, Mn ve Cu sülfürleri de sıklıkla içermektedir. Bünyesinde sıklıkla düşük miktarda As, Sn, Bi, Co, Hg, In, Tl, Ga, Ge, Ag ve Au da bulunabilmektedir (Graf, 1996).

Çinko blend kübik sistemde kristalleşmekte ve kompakt, yaprağımsı ve ince taneli agrega halinde de bulunmaktadır. Çizgi rengi sarımsı veya sarı kahverengidir. Kendine özgü blend cilalıdır. Genellikle yarı saydam, safken saydamdır. Dilinimi mükemmeldir (DPT, 2001).

Çinko blend üfleç alevinde çıtırdamakta, kömür üzerinde soda ile ısıtıldığında ise sarı, soğuduktan sonra beyaz bir iz bırakmaktadır. Nitrik asitte kükürt çökeltisi oluşturarak çözünmektedir (DPT, 2001).

Çinko blend başlıca, hidrotermal olarak ve kalker ile dolomitlerin ornatılması ile oluşmaktadır. Ayrıca magmatojen, sedimanter pnömotojen ve hatta metamorf olarak da oluşabilmektedir (DPT, 2001).

Çinko blendin bozuşmasından limonit ve çinko sülfatlar, daha sonra ise çinko karbonat (simitsonit) meydana gelmektedir. Çinko karbonat 1020°C'nin üzerinde wurtzite dönüşmektedir. Genellikle galen, kalkopirit, pirit, kuvars, kalsit, flüorit ve barit ile birlikte bulunmaktadır. En büyük sfalerit yatakları Kuzey Amerika, Almanya, Meksika, Avustralya, Kanada, Macaristan ve Türkiye'de bulunmaktadır (DPT, 2001).

*Wurtzit (Strahlbland):* Formülü ZnS olup, konkoidal kristal yapı göstermektedir. Genellikle kabuklar ve saçaklar halinde, ince telsel yapıda bulunmaktadır. Sertliği 3,5-4, özgül ağırlığı 3,98 g/cm<sup>3</sup>'tür. Reçinemsi camsı görünümündedir. Genelde açık veya koyu siyah renklidir, çizgi rengi ise açık siyahtır. Önemli cevherleşmeler, Silezya, Aachen ve Bolivya'da bulunmaktadır (DPT, 2001; Graf, 1996).

*Simitsonit (Galmay, Zinkspat):* ZnCO<sub>3</sub> kimyasal formülünde olup, hegzagonal skalenohedral sistemde kristalleşmektedir. Genellikle yumrulu, böbreğimsi veya damlataşları andıran agregalar şeklinde bulunmaktadır. Önemli çinko minerali olan simitsonit, kalamin, hidrozinkit, kalsit, dolomit gibi minerallerle birlikte bulunmaktadır. Renksiz, beyaz sarımsı kahverengi, yeşilimsi, mavimsi renklerde bulunmakta olup, sertliği 5, özgül ağırlığı ise 4,45 g/cm<sup>3</sup>, tür. Dilinimli, gevrek cam cilalı ve yarı saydam görünüştedir (DPT, 2001; Graf, 1996).

Bileşiminde %52,14 Zn ile önemli miktarda Fe ve Mn bulunmaktadır. Üfleçle ergimemekte, sıcak asitte çözünmekte, kömür üzerinde ısıtıldığında beyaz bir iz bırakmaktadır. Simitsonit, sfaleritin bozuşmasında ileri gelen çinko sülfat eriyiğinin, kalker veya dolomiti ornatması yolu ile oluşmaktadır. Kuzey İspanya, İngiltere, Almanya, ABD ve Türkiye'de önemli simitsonit yataklarına rastlanmaktadır (DPT, 2001; Graf, 1996).

*Hemimorfit (Kieselzinkerz, Kalamin):* Formülü H<sub>2</sub>Zn<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub> veya (ZnOH)<sub>2</sub>.SiO<sub>2</sub> olup, rombik piramidal sistemde kristalleşmektedir. Genellikle yuvarlağımsı, böbreğimsi yapıda cam cilalı, saydam veya yarı saydamdır. Rengi sarıdan kahverengiye kadar değişmekte, nadiren renksiz, yeşil veya mavi olabilmektedir.

Bileşiminde %54,3 Zn içermekte ve simitsonit ile birlikte bulunmaktadır. Mohs sertliği 4-5, yoğunluğu 3,4-3,5 g/cm<sup>3</sup>,tür (DPT, 2001; Graf, 1996).

Mineral Grubu0	Mineral Adı	Kimyasal Formülü
	Sfalerit (Çinko blend, zinkblend)	ZnS
Sülfürler	Wurtzit (Strahlblend)	ZnS
Sulfurier	Voltzin	4ZnS+ZnO Zn <sub>5</sub> S <sub>4</sub> O-4ZnS.ZnO
	Zink-Teallite	(Pb, Zn)SnS <sub>2</sub>
	Goslarit (Zincvitriol)	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
Sülfatlar	Zinc-Melanterit	(Fe, Zn)SO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
	Zinc-Copper Melanterit	(Fe, Zn)SO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
Karbonatlar	Simitsonit (Galmay, Zinkspat)	ZnCO <sub>3</sub>
	Hidrozinkit (Zincblute)	ZnCO <sub>3</sub> .3Zn(OH) <sub>2</sub>
	Zinkokalsit	(Ca, Zn)CO <sub>3</sub> (Bir kalsit çeşididir)
	Nicholsonite	(Ca, Zn)CO <sub>3</sub> (Bir aragonit çeşidi)
	Aurichalcite	2(Zn, Cu)CO <sub>3</sub> .3(Zn, Cu) OH <sub>2</sub>
	Hemimorfit (Kalamin, Kieselzinkers)	$H_2Zn_2SiO_5(ZnOH)_2SiO_3$
Silization	Vilemit (Troostite)	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .2ZnO.SiO <sub>2</sub>
Silikatiai	Hardystonite	$Ca_2ZnSi_2O_7.2CaO.ZnO.2SiO_2$
	Danalite	3(Fe,Zn,Mn) Be SiO <sub>4</sub> ZnS
	Zinkit (Rotzinkerz, Çinko Beyazı)	ZnO
	Zinkspinel (Gahnit, Automolit)	ZnO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Oksitler	Zincdibraunite	ZnO.2MnO <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O
OKSILIEI	Hetaerolite (Zinc, Hausmanite)	ZnO.Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Kreittonite (Zinc, Irongahnit)	(Zn, Fe, Mg)O.(Al, Fe) <sub>2</sub>
	Dysluite (Zinc, Manganes-Irongahnit)	(Zn,Fe,Mg)O.(Al, Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Franklinit (Zincoferrit)	(Zn,Fe,Mn).(Fe,Mn <sub>2</sub> )O <sub>4</sub>
	Colusit	(Cu,Fe,Mo,Sn,Zn).4(S,As,Te,Sb)
Dižer Mineraller	Zincaluminit	$2ZnSO_4.4Zn(OH)_26Al(OH)_3.5H_2O$
Diger willieraner	Hopeite	$Zn_3P_2O_8.4H_2O$
	Tarbuttite	$Zn_3(PO_4)_2.Zn(OH)_2$
	Descloizite	Pb(Zn,Cu)(OH/VO <sub>4</sub> )

Tablo 2.2 Önemli çinko mineralleri (DPT, 2001)

*Vilemit:* Formülü Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> veya 2ZnO.SiO<sub>2</sub> olup, hegzagonal sistemde kristalleşmiştir. Kristalleri küçük, agregaları tanelidir. Yağlımsı cilalı, saydam veya

yarı saydamdır. Genellikle renksiz bazen yeşilimsi sarı renklidir. Mohs sertliği 5-6, özgül ağırlığı 4,0-4,2 g/cm<sup>3</sup>'tür. Ultraviyole ışık altında floresans özellik göstermektedir. Önemli cevherleşmeleri Cezayir ve Rodezya'da bulunmaktadır (DPT, 2001; Graf, 1996).

*Franklinit (Zincoferrit):* Formülü (Zn, Mn)O, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya (Fe, Zn, Mn)O, (Fe, Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> şeklinde olup, kübik sistemde kristalleşmiştir. Genellikle yuvarlağımsı taneler halinde bulunmaktadır. Mohs sertliği 6-6,5, özgül ağırlığı ise, 5-5,1 g/cm<sup>3</sup>, tür. Metalik pırıltılı ve demir siyahı renktedir. Çizgi rengi kırmızımsı kahverengi veya siyahtır. Bileşimdeki ZnO miktarı %15-25, MnO ise %10-16 arasında değişmektedir. Franklinit vilemit ve zinkitle beraber metamorfik kalkerler içinde bulunmaktadır (DPT, 2001; Graf, 1996).

*Zinkit (Rotzinker, Çinko Beyazı):* Formülü ZnO olup, dihekzagonal pramidaldir. Genellikle toprağımsı ve yaprağımsı görünüştedir. Rengi bileşiminde bulunan Mn nedeniyle koyu kırmızıdır. Çizgi rengi portakal sarısıdır. Metamorfik kalkerler içerisinde franklinit, vilemit ve kalsit ile birlikte bulunmaktadır (DPT, 2001).

*Voltzin (Voltzit):* Formülü 4ZnS. ZnO veya Zn<sub>5</sub>S<sub>4</sub>O şeklinde olup, yuvarlağımsı, böbreğimsi agregalar halinde bulunmaktadır. Sertliği 4,5, özgül ağırlığı 3,6 g/cm<sup>3</sup>, tür. Tuğla kırmızısı veya sarımsı renklidir. Yağlımsı pırıltısı bulunmaktadır. Sekonder kökenli olup, çeşitli çinko mineralleri ile birlikte bulunmaktadır (DPT, 2001).

*Hidrozinkit (Zincblute):* Formülü 2ZnCO<sub>3</sub>.3Zn(OH)<sub>2</sub> veya ZnCO<sub>3</sub>.2Zn(OH)<sub>2</sub> olup genellikle amorf halde bulunmaktadır. Toprağımsı ve taneli olabilmekte ve sertliği 2, özgül ağırlığı ise 3,2-3,8 g/cm<sup>3</sup> civarında bulunmaktadır. Rengi beyaz, grimsi veya sarımsıdır. Bileşiminde %60 oranında Zn bulunmaktadır. Genellikle çinko cevherlerinin bir alterasyon ürünü olarak oluşmaktadır (DPT, 2001).

#### 2.1.5 Çinko-Kurşun Yatakları

Çinko ve kurşun doğada tek başına bulunabileceği gibi değişik oranlarda bakır, kurşun ve çinkonun birlikte bulunduğu yataklara da sıklıkla rastlanmaktadır. Çinkoca zengin yataklarda kadmiyum, kurşunca zengin yataklarda gümüş metalleri de yüksek oranlardadır (JMO, 2006).

Türkiye'de 600'den fazla çinko-kurşun-bakır cevherleşmesi olduğu halde, bulunan maden yatakları dünyadaki diğer yataklara göre orta veya küçük rezervli yataklardır. Cumhuriyetin kurulmasından sonra Etibank ve özel kuruluşlarca bir çok yerde çinko-kurşun madenleri daha modern yöntemlerle işletilmiştir. Kayseri yakınlarındaki Çinkur'a ait karbonatlı çinko izabe tesisi 1999 yılında hammadde yetersizliği nedeni ile kapatılmıştır. Metal fiyatlarındaki yükselmeyle birlikte bu tesis özelleştirilmiş ve 2005 yılında tekrar faaliyete alınmıştır. Sülfürlü çinko-kurşun madeninin izabesi Türkiye'de yapılmamakta, konsantre edilmiş maden geçici veya kesin ihracatla yurtdışına gönderilmektedir (JMO, 2006).

Kurşun-çinko yatakları ve oluşum mekanizmaları Bölüm 2.2.5'te ayrıntılı olarak incelenmiştir.

#### 2.1.6 Çinko Minerallerinin Zenginleştirilmesi

Kompleks ve kompleks olmayan yapıdaki sülfürlü cevherlerden zenginleştirme işlemi flotasyonla yapılmaktadır. Bu işlemde genellikle ksantat türü toplayıcılar kullanılmaktadır. Ancak çinko ksantatın yüksek çözünürlüğe sahip olması nedeniyle sfaleritin ksantatlarla yüzebilme yeteneği oldukça zayıftır. Bu nedenle ya uzun zincirli ksantatlar kullanılmakta ya da CuSO<sub>4</sub> gibi kimyasallarla canlandırma yapılmaktadır. Ksantatlarla sfaleritin yüzdürülmesi sırasında, Cu dışında çözeltide bulunabilecek Pb, Hg, Pt, Au, Ag, Bi, Cd, As, Sb gibi sülfürler, çinko sülfüre göre suda daha az çözünen metal iyonları da canlandırma işlevini yerine getirirler (Addemir ve diğer., 1995).

Sfalerit flotasyonunda diğer önemli bir faktör de mineralin serbestleşme derecesidir. Serbestleşme derecesinin sfalerit flotasyonunda %75'ten büyük olması istenir (Addemir ve diğer., 1995).

Sfalerit flotasyonunda pülpün pH'ı da oldukça önemlidir. Uzun karbon zincirli Na-diethyldithiocarbomate ve K-iso-amylxanthate ile ZnS, pH 5-6 arasında yüzerken, K-ethylxanthate kullanıldığı durumda canlandırma işlemi sonrası pH 13,3'te yüzebilmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

#### 2.1.7 Kullanım Alanları

Çinko, dünyada yıllık kullanım miktarı açısından demir dışı metalleri içinde, alüminyum ve bakırdan sonra gelen en önemli üç metalden biridir (DPT, 2001; Vikipedi, 2007). Çinko:

- Korozyondan korunma amacıyla, çelik gibi diğer metallerin galvanize edilmesinde,
- Pirinç, nikelli gümüş, değişik lehimler, alman gümüşü gibi alaşımların yapımında,
- Genellikle otomotiv endüstrisinde döküm kalıplarında,
- Pillerin gövdelerinin yapımında,
- Çinko oksit, sulu boyalarda beyaz pigment olarak ve lastik sanayiinde aktivatör olarak, reçetesiz satılabilen bazı merhemlerin bileşiminde bulunmakta ve ince bir tabaka halinde uygulandığında cildin su kaybetmesini önlemekte, yazın güneş, kışın da soğuk yanıklarına karşı koruyucu görevi yapmakta, bebeklerin bez bağlanan bölgelerinde çok az miktarda kullanılarak ciltte meydana gelebilecek kızarıklıkları önlemekte, yaşa bağlı göz hastalıklarının tedavisinde,
- Çinko klorür, deodorantlarda ve ahşap koruyucu olarak,
- Çinko sülfür, karanlıkta parlayan pigment olarak saatlerin akrep ve yelkovanlarında,
- Çinko metil, (Zn(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) pek çok organik maddenin sentezinde,

 Çinko, pek çok günlük vitamin ve mineral ilaçlarının bileşeni olduğundan ve anti-oksidan özellik taşıdığından cildin ve kasların erken yaşlanmasını önlemekte kullanılmaktadır (Vikipedi, 2007).

#### 2.2. Kurşun

Kurşun, doğada yaygın şekilde bulunması, elde edilmesi ve işlenmesi kolay olması nedeniyle binlerce yıldır yaygın şekilde kullanılmakta olan en eski metallerden biridir. Kursun kolay sekillendirilebilen, yumusak ve kolay ergitilebilen bir metaldir. Bronz çağın başlarında antimuan ve arsenikle birlikte kullanılmıştır. Simyacılar kurşunu, en eski metal olarak düşünüp Satürn gezegeniyle özdeşleştirmişler ve onun simgesiyle göstermişlerdir. Roma imparatorlarının izini taşıyan kurşun borular hala kullanımdadır ve kurşun figürlerden yapılan Romalı domuzlar Derbyshire'daki gibi İngiltere'nin bir çok sanayi kentinde madencilik tarihçesini yönlendirmektedir. Kurşunun sembolü olan Pb, Latincede yumuşak metallere verilen plumbum sözcüğünden gelmektedir. İngilizcedeki plumbing kelimesi de latin kökeninden gelmektedir. Canakkale yöresindeki tarihi "Abydos" şehrinde bulunan bir figür M.Ö. 3000 yılına aittir. İlk üretim yapılan kurşun madenlerinden en iyi bilineni Balıkesir'de Balya-Karaaydın madenidir. Mısır'da eski Mısır medeniyetine ait kurşun borular bulunmuş ve kurşun lehimlerin çeşitli alanlarda kullanıldığı saptanmıştır. Finikeliler, Kıbrıs, Sardunya ve İspanya'da kurşun madenleri işletmişlerdir (DPT, 2001).

Aynı zamanda çok toksik bir metaldir. Eski uygarlıklarda bile kurşun zehirlenmeleri fark edilmiştir. Benzer şekilde, özellikle çocuklarda kurşun zehirlenmesi tehlikesi nedeniyle 20. yüzyılda kurşunun boya pigmentlerinde kullanımı keskin bir şekilde düşüş göstermiştir (DPT, 2001).

Nabit olarak bulunabilen metaller arasında yer almaktadır. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO<sub>3</sub>) ve anglezitdir (PbSO<sub>4</sub>). Bu mineraller arasında en önemli olanı galendir. Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS<sub>2</sub>) ile birleşik halde bulunur.

Kullanımdaki kurşunun yarısından fazlası geri dönüştürülmüş ürünlerden gelmektedir (DPT, 2001).

#### 2.2.1 Fiziksel Özellikleri

Kurşunun atom numarası 82, atom ağırlığı 207,21'dir. Doğada özgün kristal yapısına ender rastlanan kurşun kübik sistemde kristalleşmektedir. Gri renkli olup, metalik parlaklığa sahiptir. Ergime noktası düşük (327,4°C), kaynama noktası (1 atmosferde) 1749°C dır. Adi metaller arasında korozyona karşı dayanıklı, yumuşak, ağır, kolayca şekillendirilebilen ancak tel haline getirilemeyen bir metal olan kurşun; yüksek özgül ağırlığı (11,34 g/cm<sup>3</sup>) ile değişik alaşımlar olarak kullanılabilme özelliklerine sahiptir. Çekme mukavemetinin düşük olması nedeniyle kullanım sahası sınırlıdır. Kurşunun önemli fiziksel özellikleri Tablo 2.3'te verilmektedir (DPT, 2001).

Yoğunluk (katı)	11,34 g/cm <sup>3</sup>
Yoğunluk (sıvı)	10,66 g/cm <sup>3</sup>
Ergime Noktası	327,4°C
Kaynama Noktası	1749°C
Ergime Isisi	4,77 kJ/mol
Buharlaşma Isısı	179,5 kJ/mol
Isı Kapasitesi	26,650 (25 °C) J/(mol·K)
Kristal Yapısı	Yüzey merkezli kübik
Isı iletkenliği	35,3 W/(m·K)
Elektrik Direnci	20°C' de 208 nΩ· m
Ses Hızı (20°C'de)	1190 m/s
Mohs Sertliği	1,5
Brinell Sertliği	38,3 MPa

Tablo 2.3 Kurşunun fiziksel özellikleri (DPT, 2001; Graf, 1996)

#### 2.2.3 Kimyasal Özellikleri

Taze kesik veya dökme kurşun yüzeyleri, çözünmez koruyucu kurşun tabakası oluşturmak için oksidasyon geçirmektedir. Hava, su ve toprak yoluyla aşınmaya

karşı metalin direncini artıran kurşunun boru tesisatı amaçlı tarihsel kullanımı tüm dünyada yaygındır. Oldukça yüksek konsantrasyondaki sülfürik aside, hidroflorik aside ve hidroklorik aside karşı dirençlidir (DPT, 2001).

#### 2.2.4 Mineralleri

Kurşun yer kabuğunda ortalama 12,5 g/t civarında bulunmaktadır. Önemli kurşun mineralleri, galen (PbS); serüzit (PbCO<sub>3</sub>); anglezit (PbSO<sub>4</sub>); jamesonit (Pb<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>5</sub>); jordanit (Pb<sub>4</sub>As<sub>2</sub>S<sub>7</sub>); bulanjerit (Pb<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>S<sub>6</sub>); piromorfit (Pb<sub>5</sub>Cl(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>); mimemit (Pb<sub>10</sub>C<sub>12</sub>(AsO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>) ve vulfenit (PbMoO<sub>4</sub>)'tir. Ekonomik olarak işletilmekte olan yataklarda en çok bulunan kurşun minerali galen olup, genellikle çinko, bakır, gümüş, altın ve demir mineralleriyle birlikte bulunmaktadır. Dünyada çok az sayıda cevher yatağında (Güneydoğu Missouri-A.B.D.) kurşun yalnız başına cevher mineralizasyonunu oluşturmaktadır. Doğada izlenen başlıca kurşun minerallerine ait genel özellikler aşağıda özetlenmektedir (DPT, 2001);

*Galen (PbS):* %86,6 Pb ve %13,4 S içerir. Az miktarda demir, çinko, antimuan, selenyum, gümüş ve altın içerebilmektedir. Gümüş içeriği genellikle %0,01-2,0 arasında değişmektedir. Bu nedenle simli kurşun adını almıştır. Sertliği 2,3; özgül ağırlığı 7,4-7,6 g/cm<sup>3</sup>, gümüş grisi rengindedir. Kübik sistemde kristalleşen galen, üfleç alevinde kolayca erimektedir (DPT, 2001).

*Serüzit (PbCO<sub>3</sub>):* %77,5 Pb içeren serüzit, galen filonlarının üzerinde bazen kristaller, bazen de yoğun ve stalaktit şekilli kütleler halinde bulunmaktadır. Tek veya gruplar halinde kristalleri izlenen serüzit, rombik kristal yapısındadır. Gevrek yapılı, sertliği 3-3,5, özgül ağırlığı 6,5 g/cm<sup>3</sup>, tür. Sarı, gri esmer ve beyaz renklerde olan mineralin saf olanı beyaz renklidir (DPT, 2001).

*Anglezit (PbSO<sub>4</sub>):* %68,3 Pb içermektedir. Yapısı gevrek, sertliği 3, özgül ağırlığı 6,3 g/cm<sup>3</sup>, tür. Rombik sistemde kristalleşen anglezit, renksiz olmasına karşın çeşitli renklerde görülebilmektedir (DPT, 2001).

*Jamesonit (Pb*<sub>5</sub>*FeSb*<sub>6</sub>*S*<sub>14</sub>): %50,8 Pb içeren mineral telsi yapılı türleri ile asbesti andırmaktadır. Rombik sistemde kristalleşen mineralin sertliği 2-2,5, özgül ağırlığı 5,5-6 g/cm<sup>3</sup>, tür. Rengi ve çizgisi gri renklidir (DPT, 2001).

*Vulfenit (PbMoO<sub>4</sub>):* %56,4 oranında Pb içermektedir. Tetragonal sistemde kristalleşen mineralin sertliği 3, özgül ağırlığı 6,7-6,9 g/cm<sup>3</sup>, tür. Rengi beyazımsı, balmumu sarısıdır (DPT, 2001).

*Piromorfit (Pb*<sub>5</sub>*Cl(PO*<sub>4</sub>)<sub>3</sub>): Galen yataklarında sıklıkla izlenen mineral %75-79 Pb içermektedir. Fosforik asit etkisiyle oluşan mineralin tipik kristalleri Keban yataklarında bulunmaktadır. Apatit'le izomorftur. Hegzagonal sistemde kristalleşmektedir. Sertliği 3,5-4, özgül ağırlığı 6,5-7 g/cm<sup>3</sup>'tür. Elmas parlaklığında, esmer sarı ve beyaz renklerde bulunmaktadır (DPT, 2001).

*Vanadinit* ( $Pb_5Cl(VO_4)_3$ ): %73,1 Pb içermektedir. Kristalleri piromorfite benzeyen mineral hegzagonal sistemde kristalleşmektedir. Sertliği 3, özgül ağırlığı 6,8-7,1 g/cm<sup>3</sup>, tür. Camsı parlaklıkta olup, sarı, turuncu ve koyu kırmızı renklerde gözlenmektedir (DPT, 2001).

*Mimetit (Pb<sub>5</sub>Cl(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>):* %69,6 oranında Pb içeren mimetit, piromorfitle izomorfdur. Sertliği 3,5, özgül ağırlığı 6,9-7,3 g/cm<sup>3</sup>, tür. Reçinemsi parlaklığa sahip mineral açık sarı, turuncu renklerde gözlenmektedir (DPT, 2001).

*Burnoit (Pb<sub>3</sub>Cu<sub>6</sub>SbS<sub>6</sub>):* %42,6 Pb, %13 Cu, %24,6 antimuan ve %19,8 S içeren kurşun, bakır, antimuan bileşiminde bir sülfür mineralidir. Sertliği 2,5-3, özgül ağırlığı 5,7-5,9 g/cm<sup>3</sup> olup rombik sistemde kristalleşmektedir. Metalik parlaklığa sahip ve çelik grisi renkte gözlenmektedir (DPT, 2001).

*Altait (PbTe):* %61,8 Pb ve %38,2 Te bileşimindedir. Sertliği 2,5, özgül ağırlığı 8,1 g/cm<sup>3</sup>, tür. Parlaklığı metalik olup, sarımsı veya kalay beyazı renklerde gözlenmektedir (DPT, 2001).

*Krokoyit (PbCrO<sub>4</sub>):* %64,1 oranında Pb içeren bu mineral, kırmızı kurşun veya kromlu kurşun olarak da adlandırılmaktadır. Genellikle kuvars filonları ve granitler içinde bulunmaktadır. Monoklinik sistemde kristalleşen mineralin sertliği 2,5, özgül ağırlığı 5,9-6,1 g/cm<sup>3</sup>'tür. Rengi turuncu sarı ve toz rengi olup, saydam ve gevrektir (DPT, 2001).

*Lanarkit (Pb*<sub>2</sub>*SO*<sub>5</sub>*):* %84,8 PbO içermektedir. Sertliği 2,5, özgül ağırlığı 6,4-7 g/cm<sup>3</sup>, tür. Monoklinik sistemde kristalleşmekte olup, kristalleri uzun ve iğne şeklindedir. Gri sarımsı, yeşilimsi ve beyaz renklerde gözlenmektedir (DPT, 2001).

*Jordanit (Pb*<sub>4</sub>*As*<sub>2</sub>*S*<sub>7</sub>*):* %68,9 oranında Pb içermekte olup, sertliği 4, özgül ağırlığı 6,4 g/cm<sup>3</sup>'tür. Monoklinik sistemde kristalleşmektedir. Koyu gri renkli ve siyah çizgi rengine sahiptir (DPT, 2001).

*Zinkenit (PbSb*<sub>2</sub>*S*<sub>6</sub>): %32,2 Pb içeren bu mineral, genellikle antimuan ile birlikte bulunur. Rombik sistemde kristalleşmektedir. Sertliği 3, özgül ağırlığı 5,3 g/cm<sup>3</sup>, tür. Koyu ve mavi renkli olup mavi lekeler göstermektedir. Çizgi rengi ise siyahtır (DPT, 2001).

*Bulanjerit (Pb*<sub>3</sub>*Sb*<sub>2</sub>*S*<sub>6</sub>): %55-58 Pb içermektedir. Çok ender bulunan bir mineral olan bulanjerit, rombik sistemde kristalleşmekte olup, antimuana benzemektedir. Sertliği 2,5, özgül ağırlığı 5,8-6,2 g/cm<sup>3</sup> olup, gri renklidir (DPT, 2001).

*Geokronit (Pb\_5Sb\_2S\_8):* %67,5 Pb içeren, sertliği 2,3, özgül ağırlığı 6,4 g/cm<sup>3</sup> olan mineral, rombik sistemde kristalleşmektedir. Gri renklidir. Balya kurşun madeninde bazı galen minerallerinin gekoronitler tarafından sarıldığı izlenmektedir (DPT, 2001).

#### 2.2.5 Kurşun-Çinko Yatakları

Kurşun-Çinko-Bakır yataklarını çeşitli açılardan sınıflandırmak mümkündür. Polimetalik sülfür yataklarını kökenlerine göre ayırırken aynı zamanda bağlı oldukları kayacın bileşimi, mineral birliklerini ve bazı değişiklikleri göz önüne alarak aşağıdaki şekilde gruplandırılmaktadır (DPT, 2001).



Şekil 2.1 Türkiye çinko-kurşun yatakları haritası (MTA, 2007)

#### 2.2.5.1 Magma veya Magma Etkinliğine Bağlı Yataklar

Karbonatitlere Bağlı Fe-Cu-Zn-Pb Sülfür ve Fe-Ti Oksit Yatakları Bulunduğu Yerler: Loolekop Phalaborwa Güney Afrika

Karbonatitler %50-90 oranlarında kalsit ve dolomitten oluşan, bazik özellikli kayaçlardır. Kalsit ve dolomit yanında, olivin, ortoz, nefelin, biyotit, apatit bulunabilmektedir. Florit, barit, bastnasit, ankerit, siderit, magnetit, çok nadiren sülfürler içermektedir. Ekonomik bakır yatakları içeren tek örnek G. Afrika'daki Loolekop yatağıdır.

- Karbonatitler karbonat magmasının katılaşım ürünüdür.
- Karbonatitler hidrotermal kökenlidir ve hidrotermal ornatım (metasomatik) kayaç1ardır.
- Silikat ergiyiğinin sürüklendiği kireçtaşı ksenolitleridir.
- Silikat ergiyiğine enjekte olan CO<sub>2</sub>, P, nadir toprakların gaz transferi ürünü şeklinde, oluşumlarıyla ilgili birçok görüş vardır (İMİB, 1998a; İMİB 1998b).

#### 2.2.5.2 Cu-Pb-Zn-Ag-Fe Sülfür Filonları

*Bulunduğu Yerler:* İskandinav Ülkeleri, İngiltere-Pennin-Cornwall, Almanya-Harz; Kanada; Kuzey ve Güney Amerika; Avustralya; Cananea-Meksika; Braden Şili, Mons Cupri Avustralya; Noranda Kanada, Bute Montano-ABD, Toquepala; Cerro de Pasco-Peru; Walker Mine Kaliforniya, ABD; Sardinia İtalya; Riotinto, İspanya; Aljustrel Portekiz; Türkiye'de Çanakkale-Yenice-Arap-Uçurandere, Giresun-Şebinkarahisar-Asarcık.

Cu-Pb-Zn-Ag-Fe'li aralıklarının mineralojileri, yüzeyden derinlere doğru değişebilmektedir. Genelde aralık üst kesimlerde Pb-Zn ile başlamakta ve derine doğru bakıra geçmektedir. Pirit-galen-sfalerit-az kalkopirit birliği, derine doğru, kalkopirit-pirit-az sfalerit birliğine ve bazı durumlarda daha derinlerde tetraedrit ve enarjit aralıklarında geçmekte veya bu aralıklar ayrı konumlarda, ayrı mineral birlikleri de gösterebilmektedir. Dolgu mineralleri olarak kuvars, kalsit, dolomit, ankerit, siderit, sık sık barit eşlik edebilmektedir.

Bu tür yataklarda, iklim topoğrafik koşullar ve yeraltı su seviyesinin uygun olduğu ortamlarda, belirgin ayrışma kuşaklanmaları gelişmekte ve cevher dereceleri son derece yükselebilmektedir. Malakit, azurit, kuprit, bakır, krizokol oksidasyon kuşağının, bornit, kalkozin, kovelin sementasyon kuşağın belirleyici mineralleridir (İMİB, 1998a; İMİB 1998b).

Kuzeybatı Anadolu bölgesinde bu tip birçok kurşun-çinko yatakları Balya'da olduğu gibi uzun yıllar işletilmiştir. Bölgede son yıllarda yapılan aramalarda Çanakkale Koru'da olduğu gibi yeni yataklar bulunabilmektedir. Bu tip yataklara ayrıca Doğu Karadeniz Bölgesinin iç kısımlarında, Gümüşhane, Şebinkarahisar ve Koyulhisar yakınlarında da rastlanılmaktadır (JMO, 2006).

2.2.5.3 Katmansı Volkanik Buğu Denizel veya Denizel Volkano Tortul veya Karasal Volkanik Cu-Pb-Zn-Ba-Fe Yatakları

*Bulunduğu Yerler:* G. Urallar; K.Kafkaslar, Koroko-Japonya; Lake Superior ve White Pine ABD; Miousinks Havzası, Korbalikha Rusya; Rosebery Tasmania, Mansfeld Almanya; Buchans- Newfoundland, Noranda-Metagami Quebec Kanada; Captains Flat Avustralya; Lahaonos Kıbrıs; Türkiye'de Kuzey Anadolu Bakır Kuşağı, Çakmakkaya-Anayatak Murgul, Madenköy-Çayeli, Kutlular-Trabzon, Ergani-Maden, Siirt-Maden

Bu tür yataklar çoğunlukla denizel ortamda gelişen volkanizma ürünleri ile alternatif denizel tortullar içinde izlenmektedir. Çoğunluğunda, volkano-tortul ortam belirleyen, belirtiler vardır. Bu tür oluşumlar geniş süre ve ortama yayılmış ve dağılmışlardır. En sık ve yaygın gözlenen cevher dağılımlarıdır (İMİB, 1998a; İMİB 1998b).

Bu yataklarda bakır, kurşun, çinko değişik oranlarda ve genellikle 0,5- 1 milyon metal rezerv içeren düzenli masif kütleler halinde bulunmaktadır (JMO, 2006).

Doğu Karadeniz Bölgesinde sahile yakın bir çok masif bakır kurşun çinko yatağı vardır. Türkiye toplam çinko rezervinin üçte birinden fazlası tek başına MTA Genel Müdürlüğü tarafından 1970'li yılların başında bulunan Rize-Çayeli yatağında yer almaktadır (874 bin ton görünür metal çinko). Güneydoğu'da, Siirt-Madenköy'de bakırla birlikte yaklaşık 140 bin ton metal çinko tespit edilmiştir (JMO, 2006).

#### 2.2.5.4 Katman Denetimli Zn-Pb-Cu Yatakları

Bulunduğu Yerler: GD Missouri, D Tennessee, Tri State Field, KB Illinois, GB Wisconsin, Üst Missisippi Vadisi, KD Iowa ABD; Pine Point Kanada; Norveç-İsveç sınırı; Sardinia, Silezya, İtalya; İngiltere Peninleri; İrlanda; Kazakistan,-Karatau; Sibirya Platformu Rusya, Reolin İspanya; Deglen, Mesleoula Cezayir; Bou Jaber,
Sıdıamour Tunus; Doğu Alpler; Brezilya; Türkiye'de Isparta, Konya-Ermenek, Anamur, Yahyalı-Aladağ, Pozantı-Tarsus, Kozan-Tufanbeyli.

Orta Toroslar'da Yahyalı, Kozan, Alanya, Hadımı, Yeşilyurt yakınlarında bulunan karbonatlı çinko yatakları da genellikle Paleozoik veya daha genç karbonatlı kayaçlar içinde yer almaktadır. Ancak Türkiye'deki bu tip cevherleşmeler küçük ve çok küçük damar ve düzensiz kütleler halindedir. Karstik boşluklarda ikincil zenginleşmelerle çinko tenörü %30'a kadar ulaşmaktadır. Fakat en büyük yatak olan Aladağ'da bile toplam metal çinko rezervi 50 bin tonu geçmemektedir. Benzer tip oluşumlara Kuzey Anadolu'da Adapazarı ve Gümüşhacıköy yakınlarında karbonatlı kayaçlar içindeki kurşun ve gümüşçe zengin yataklar halinde de rastlanmaktadır (JMO, 2006).

#### 2.2.5.5 Başkalaşımla İlintili Cu-Pb-Zn-Fe Yatakları

Kontakt Metamorfik ve Metazomatik Pb-Zn-Cu Yatakları

*Bulunduğu Yerler*: Olekmo-Vitim de Krasnoe, Burpalinsk; Quebec-Norandoda Horn Madeni Kanada; Türkiye'de Çanakkale-Yenice-Hamdibey, Balya, Keban.

Magmatik sokulumların yan kayaçla kontaklarında ve yan kayaç içinde kontağa yakın çevrede, özellikle sokulumdan türeyen sıcak sulu çözelti ve gazların, sokulumun sıcaklığının etkisiyle, hidrotermal metazomatik Pb-Zn ve Cu yatakları oluşmaktadır. Bu tür oluşan Zn-Pb yatakları, Cu yataklarına göre çok daha önemlidir.

Sokulumun büyüklüğü, sıcaklığı, bileşimi, derinliği, yan kayaç bileşimi, yapısal özellikleri, ısı iletkenliği, bu tür oluşumları denetleyen faktörlerdir. Bu tür yataklar, genellikle orta veya orta-asit derinlik kayaçlarına bağlıdır.

Bakır yataklarında kalkopirit, pirotin, kübanit, bornit, az altın; Pb-Zn yataklarında, demirli sfalerit, galen (gümüşlü) tipik başkalaşım silikatları epidot, tremolit, klorit, kalsit vb. gözlenmektedir (İMİB, 1998a; İMİB 1998b). Orta Anadolu Bölgesi'nde Akdağmadeni, Keban, Keskin yakınlarında ve muhtemelen Bolkar Dağı'nda birçok orta ve küçük boyutlu kurşun-çinko yatakları bulunmaktadır (JMO, 2006).

#### 2.2.5.6 Okyanus Sırtlarında Oluşan Cu-Pb-Zn Yatakları

Bulunduğu Yerler: Orta Atlantik Sırtı, Doğu Pasifik Yükseltisi, Batı Pasifik'te Woodlark, Manus, Kuzey Fiji Havzaları, Mariana-Okinava Çukurları, Kızıl Deniz açılımı.

Son 30-35 yıldır yapılan okyanus tabanlarındaki jeotermal alanlara ilişkin çalışmalar ve gözlemler, jeolojik devirlerde oluşmuş Cu-Pb-Zn-Fe birliklerinin oluşum modellemelerinde yeni yorumlar getirmiş ve yeni ufuklar açmıştır.

İlk gözlemler Kızıldeniz açılımı ile ilişkindir. Tabanda 3 sıcak tuzlu su kaynağı bulunmuştur. Bu bölge, halen önemli yatakların oluştuğu bir alandır. Ana öğeler Si, Al, Fe, Ca'dur. %17'ye varan Zn, %3,5'e varan Cu, %0,75 Pb içeren yataklar yataklanmaktadır. Başlıca mineraller pirit, sfalerit. kalkopirittir. S ve Pb izotop dağılımları jeolojik devirlerde oluşmuş katmansı volkanik buğu Cu-Pb-Zn yataklarına benzemektedir. Denizin 2000 m. derinliğinde aşırı tuzlu çukurlukta çökelen 25 m kalınlığında cevher çamuru, emme veya taraklama yöntemleriyle işletilebilecektir (İMİB, 1998a; İMİB 1998b).

### 2.2.6 Kurşun Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Üretilen kurşun-çinko cevherlerinin doğrudan izabe edilmeleri ekonomik olmadığından, bunların önce çeşitli cevher zenginleştirme yöntemleriyle konsantre edilmeleri gerekmektedir. Kurşun zenginleştirilmesinde başlıca 2 yöntem uygulanmaktadır.

## 2.2.6.1 Gravite Yöntemleri

Minerallerin serbestleşme tane boyutunun büyüklüğüne bağlı olarak jig, ağır ortam ayırıcıları, spiral ve sallantılı masalar, tek başına veya kombinasyon şeklinde kullanılmaktadır. Gravite yöntemleri diğer zenginleştirme yöntemlerine göre gerek işletme, gerekse yatırım maliyetleri açısından daha ucuz olmasına karşılık, metal kazanma verimlerinin düşüklüğü, kaçakların önlenememesi ve selektif ayırmaya tam olarak uyum sağlayamaması dezavantaj oluşturmaktadır. Bu yöntem daha çok ön zenginleştirme amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca son yıllarda gravite ayırmasında küçük taneli cevherlerin (-0,5 mm) zenginleştirilmesinde geliştirilmiş Multi Gravite Ayırıcısı da (Multi-Gravity Separator-MGS) sarsıntılı masalara bir alternatif olarak yer almaktadır (DPT, 2001).

#### 2.2.6.2 Flotasyon

Günümüzde, sülfürlü kurşun-çinko cevherlerinde zenginleştirme hemen hemen tümüyle flotasyon yöntemi ile yapılmaktadır. Diğer yöntemlere oranla daha pahalı ve fazla enerji gerektiren bir yöntem olmasına rağmen, düşük tenörlü cevherlerde bile yüksek metal kazanma verimleriyle, yüksek tenörlü konsantreler elde edilebilmesi flotasyonu en yaygın zenginleştirme yöntemi haline getirmiştir (Atak, 1982; Çilingir, 1996; DPT, 2001).

Flotasyon makinalarındaki gelişmeler daha basit yapı, daha düşük fiyat, esneklik, az tamir bakım gereksinimi yönünde olmuş, daha büyük makinalara gidilerek tankmekanizma bileşimi basitleştirilmiştir. Ayrıca transmisyon kayıplarından dolayı hacim başına güç tüketiminin küçük makinalarda daha fazla olması da birleştirilmiş hacimli flotasyon ünitelerinin (Unit-cell) kullanımına yol açmıştır. Diğer taraftan hücre içinde mekanik karışmadan doğan enerji kayıpları, düzensiz (türbülanslı) akış rejimi ve pülp içinde üretilen hava kabarcığı çaplarıyla ilgili yeniliklerin araştırılması sonucu, yatay düzlemde daha az yer kaplayan "kolon flotasyonu" sistemi geliştirilmiştir. Kapasite sorunları yüzünden kolon flotasyonu, uygulamada daha çok temizleme kademelerinde kullanılmaktadır (DPT, 2001).

Flotasyon maliyetlerinde, cevherin tenörü ve mineralojik özellikleri en etkili faktördür. Bu özelliklere bağlı olarak maliyet girdileri ve metal kazanma verimleri %60-95 arasında değişmektedir. Aynı nedenle, bugün dünyada üretilen kurşun konsantrelerinin tenörü %50-78 Pb; çinko konsantrelerinin %48-60 Zn, ve bulk (toplu) konsantrelerinin ise %15-35 Pb ve %20-40 Zn olabilmektedir (DPT, 2001).

2.2.6.2.1 Sülfürlü Pb-Zn Minerallerinin Flotasyonu. Sülfür halinde bulunan kurşun-çinko cevherleri için en uygun zenginleştirme yöntemi flotasyondur. Cevherde bulunan kurşun ve çinkonun selektif olarak birbirlerinden ayrılması ve altın, gümüş, bakır gibi yan elementlerin kurşun konsantresi içinde toplanması maksimum gelir sağlamaktadır (DPT, 2001).

Pirit içeren sülfürlü kurşun-çinko cevherlerinin flotasyonunda genellikle önce kurşun yüzdürülmekte, sonra çinko, gerekli ise üçüncü kademede pirit alınmaktadır. Galeni yüzdürmek için önce çinko ve demir minerallerinin bastırılması gerekmektedir. Demir mineralleri (özellikle pirit), flotasyon pülpü alkali hale getirilerek (pH=8-10) bastırılmaktadır. Burada pH ayarlayıcısı olarak kireç kullanılmaktadır (Atak, 1982; Çilingir, 1996; DPT, 2001).

Çinko minerali genel olarak ksantat tipi bir kollektörle yüzmez (çinko ksantatın çözünürlüğü oldukça yüksektir), fakat pülpte bulunan Pb<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup> iyonları çinkoyu aktifleştirerek yüzmesini sağlayabilmektedir. Bunu önlemek için çinko mineralini bastırmak amacıyla alkali siyanürler (NaCN veya KCN) ve ZnSO<sub>4</sub> kullanılmaktadır. Diğer yandan, cevherde mevcut olabilecek bakır minerallerinin kurşun konsantresi ile birlikte alınması istendiğinden alkali siyanür miktarının bakırı bastırmayacak şekilde çok dikkatli olarak ayarlanması gerekmektedir. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> veya SO<sub>2</sub> gazı da çinko minerallerini bastırmada kullanılmaktadır (Atak, 1982; Çilingir, 1996).

Pülp pH'ını ayarlayarak sfalerit ve piritin bastırılmasından sonra, galenin yüzdürülmesi için zayıf fakat selektif bir kollektör (etil ksantat veya dithiofosfatlar) kullanılır. Köpürtücü olarak ise çamyağı, alkol veya suda çözünme özelliğine sahip eter cinsinden köpürtücüler kullanılmaktadır (Atak, 1982; Çilingir, 1996; DPT, 2001).

2.2.6.2.2 Oksitli Pb-Zn Minerallerinin Flotasyonu. Bu tip cevherlerde oksitli mineraller ya sülfürlerle birlikte veya sülfür flotasyonunundan sonra oksit flotasyonu yapılarak ayrı bir konsantre halinde elde edilmektedir. Burada önce Na<sub>2</sub>S kullanılarak serüzit, anglezit ve simitsonit gibi oksitli minerallerin yüzeyinde metal-

sülfür tabakası oluşturulmaktadır. Daha sonra ksantat tipi bir kollektörle kurşun yüzdürülmektedir (Önal ve diğer., 2005; Rashchi ve diğer., 2005). Ayrıca smitsonitin, eğer gang mineralleri karbonat içermiyorsa Na<sub>2</sub>S kullanılarak aktifleştirildikten sonra da yağ asitleriyle (fatty acids) flotasyonu mümkün olabilmektedir (Çilingir, 1996; DPT, 2001).

#### 2.2.7 Kullanım Alanları

*Akü İmalatı:* Kurşun aküleri yalnız otomobillerde değil, ışıklandırma, haberleşme sistemleri ve elektrik enerjisi depo edilecek bir çok endüstriyel ve askeri sistemlerde kullanılmaktadır. Kurşun-asit akülerinin plakaları kurşun alaşımından dökülmüş levhalardır. Bu alaşım; %6-12 antimuan, ve az miktarda arsenik, kalay ve diğer elementleri içermektedir. Antimuan levhaya sertlik vererek aşınmaya karşı direnci arttırmakta ve kalay eriyiğin düzgün kalıp haline gelmesini sağlamaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

*Tetraetil Kurşun (Pb(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>):* Hidrokarbon yakıtları hava ile karıştırıldığı zaman elektrik kıvılcımı olmaksızın uygun ısı ve basınçta tutuşmakta, bu olay dizel motorların çalışma esasını oluşturmaktadır. Hava-benzin karışımında istenen yanma, otomobil silindiri içinde karışımın tutuşmasıyla başlamaktadır. Bununla beraber, eğer yakıtın yanması buna bağlı diğer faktörlere göre düzenlenmemişse meydana gelen ısı ve basınç şiddetli patlamaya neden olabilmektedir. Bu olaya knock (vurma), bunu azaltmak için kullanılan bileşimlere ise antiknock (antinok) denir. Tetraetil (tetrametil) kurşun bu bileşimin aktif maddesini oluşturmaktadır. Süper benzin, bir galonda (3,6 litre) 2-4 ml; normal benzin ise 0,5-1,5 ml tetraetil kurşun içermektedir (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

*Litarj (Kurşun Oksit):* Akülerin pozitif ve negatif levhalarının yapımından başka, seramik, kurşun kromat, vernik, böcek ilacı, lastik imalatı ve petrol rafinerisinde, altın'ın ateş analizi "Fire Assay" yönteminde eritiş için kullanılmaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Kablo Kaplaması:* Nem ve tahrip edici diğer etkenlere karşı dayanıklı olması nedeniyle telefon ve telgraf haberleşmelerinde, elektrik iletici ve dağıtıcı kablolarda kurşun kaplaması olarak kullanılmaktadır. Bu özelliği nedeniyle yeraltı kablolarının yapımında kullanılabilmektedir. Bazı hallerde sertlik kazandırılmak için antimuan (%1), kalsiyum (%0,04) ve arsenik (%0,1-0,2) ilave edilmektedir (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

*Kalafat Kurşunu:* Aşındırıcı etkenlere karşı direnci, esnekliği, düşük erime noktası ile kurşun su borularının eklem yerlerinde kullanılan kalafat kurşunu, %99,73 saf kurşun ile %0,08 den az olmak üzere arsenik, antimuan, kalay, bakır, çinko, demir, gümüş ve maksimum %0,25 oranında bizmut olmalıdır. Genel bir koşul olarak boru kalafatlanmasında boru çapının her bir inçi için yaklaşık 1 pound (0,454 kg) kurşun gerekmektedir (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Kurşun Yünü:* Erimiş kurşunun elekten geçirilmesiyle elde edilen kurşun iplikleri, petrol kuyularının musluklarında sızıntıyı önlemek için kullanılır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Lehim:* Erime noktası 183°C olan lehim, %30-40 Pb, %60-70 Sn içermektedir. Plastik derece istenen lehimlerde kalay %40'ın altında, kurşun %60'ın üzerindedir (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Mil Yatağı Alaşımları:* Makinenin hareketli ve sabit bölümleri arasında bağlantı sağlayan ve hareketli bölüme destek olarak kullanılan bu malzemeler kurşun, kalay ve bakır esaslı alaşımlardır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Ergiyen Alaşımlar:* Çapa kalıbı, mıknatıs, zımba, gaz silindirlerini kompreslemek için tıpa, ve ateşe dayanıklı kapı yapımı ve benzeri alanlarda kullanılmaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Kurşun Yaprak:* Kalınlığı 0,01 mm kadardır. Bazı tip elektrik kondansatörlerde, neme ve radyasyona karşı direnci nedeniyle tıpta paketlemede ve fotofilmde,

dişçilikte ve radyografi endüstrisinde, askeri alanda ordonat malzemesinin ışık ve nemden korunmasında, iyi kaliteli çayların paketlenmesinde kullanılmaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

**Balast:** Yüksek özgül ağırlığı, döküm kolaylığı ve düşük maliyeti ile balast malzemesi olarak kullanımı yaygındır. Bir buhar lokomotifinin tekerleklerinin her bir çifti için bir ton kadar kurşun kullanılmaktadır. Makine balansları, otomobil tekerlekleri balansları, uçaksavar topları, gemi omurgası, ve uçak pervanelerinde kullanılmaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Radyasyon Kalkanı:* Kurşunun tehlikeli radyasyonu, özellikle de gama ışınsamasını azaltma özelliği vardır. Gama ve nötron ışınları iyonize özellikleri nedeniyle canlı dokuları bozmaktadır. Kurşun bu ışınları absorbe etmektedir. Kirlenmeden ve radyoaktif hale gelmeden devamlı kullanılabilmektedir. Kaplamada kullanılan kurşun yüksek enerji radyasyonu karşısında radyoaktif hale gelebilecek maddeleri içermesi gerekmektedir. Kadmiyum veya parafin, su gibi hidrojenli maddeler nötronlara karşı koruyucu olarak kullanılmaktadır. Fakat nötronlar absorbe edildiği zaman gama ışınları yaydığından bu ışınların kurşun kalkan ile durdurulması gerekmektedir (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Titreşim Önleyici:* Tren yolları gibi titreşim kaynakları yakınındaki yapılarda sütun kaideleri altında kurşun ve asbest bloklar yer almaktadır. Çeşitli duyarlı aletler kurşun bloklar üzerinde monte edilmekte veya kurşun kılıflarla kaplanarak titreşimlerden korunmaktadır. Gemilerde boru sistemi yerleştirilirken makine titreşimini önlemek için borular kurşun kayışlarla yalıtılmaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Cam, Sır ve Cila:* Kırmızı kurşun, beyaz kurşun, litarj ve kurşun silikatlar cam, sır ve cilada kullanılmaktadır. Kurşunlu cam yüksek bir kırılma indisine sahip olup, ısı iletkenliği ve kimyasal stabilitesi kurşunsuz cama göre daha azdır. Cama parlaklık, rezonans vermekte ve iyi kalite kristal %30 litarj içerebilmektedir. Cam ve cilada

kullanılan kurşun, rengin bozulmaması için yüksek saflıkta olmalıdır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

**İşlenebilir Pirinç:** Pirinç ortalama %61,5 Cu, %3 Pb ve %35,5 Zn içermektedir. Pirinçlerin işleme özelliğini arttırmak için genellikle %0,25-6 arasında kurşun ilave edilmektedir. Kesici aletlerde kurşunlu malzemelerden yapılmaktadır. Alüminyum ve çeliğin işlenebilme özelliğini arttırmak için de kurşun ilave edilmektedir. Kurşunlu kalay bronzu (%88 Cu, %6 Sn, %1,5 Pb, %4,5 Zn) sübap, destek parçaları, dirsek yapımında; kurşunlu nikel pirinç (%57 Cu, %2 Sn, %9 Pb, %20 Zn, %12 Ni-alman gümüşü) döküm alaşımında kullanılmaktadır. Kurşun bronzlar mil yataklarında kullanılmakta olup, Pb oranı %30'un üzerindedir. Kurşunlu kırmızı ve sarı pirinçler boru takımları, madeni eşyalar, karbüratörlerde kullanılmaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

*Yarı İletken Kurşun:* Termoelektrik kurşun tellürid nükleer reaksiyon ısısından doğrudan doğruya elektrik elde etmekte kullanılmaktadır. ABD'de Nike-Cojun roketlerinin uçuşunda atmosfer içindeki su hakkında bilgi toplamak için kurşun sülfit kullanılmıştır. Kurşun sülfitin elektrik çıktısı atmosferlerin su buharına uygun olarak değişmektedir (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

#### Kurşun Boyalar:

*Beyaz kurşun (Üstübeç):* Bazik kurşun karbonat veya beyaz kurşun (2PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>), uzun yıllardır kullanılan beyaz bir boyadır. Ayrıca çömlek sırrı, cila ve camcı macunu yapımında kullanılmaktadır.

*Kırmızı kurşun (Sülüğen):* Boya filminin direncini arttırarak esneklik kazandıran kırmızı kurşun, demir köprüler, çelik yapılar, gemi tekneleri, su ve yakıt tanklarında aşınma ve pasa engel olmak üzere kullanılan standart bir boya cinsidir.

*Oranj mineral:* Kimyasal bileşimi ve yapımı kırmızı kurşuna benzeyen oranj mineral, parlak kırmızı bir kayaç olup renk vermede ve baskı mürekkebi yapımında kullanılmaktadır.

*Kurşun kromat (PbCrO<sub>4</sub>):* Parlak sarı bir kayaç olup kurşun asetat (veya nitrat) çözeltisine potasyum veya sodyum bikromat ilavesiyle çökelek oluşturulmaktadır. Eğer çözelti bikromat ilave edilmeden önce sodyum hidroksitle tamponlanırsa sarı-portakal çökelek oluşmaktadır.

*Bazik kurşun kromat:* Krom yeşili, sarı kurşun kromat ve Prusya veya Çin mavisinin karışımı olan ve beyaz kurşundan yapılmış olan bazik kurşun kromat, Amerikan kırmızısı, Çin kızılı, veya krom kırmızısı gibi isimler almaktadır.

*Bazik kurşun silikat:* Kurşun oksit ve silisin kompleks bir tuzunu oluşturan boya litarj, silis ve sülfürik asitle yapılmaktadır.

*Bazik kurşun sülfat:* Bazik kurşun karbonatla aynı özelliklere sahip beyaz, opak bir boyadır. Galen konsantrelerinin yakılması veya püskürtülen kurşunun sıcak havada sülfür dioksitle muamelesi ile elde edilmektedir. Bazı plastikleri stabilize edici olarak kullanılmaktadır.

*Mavi kurşun:* Bazik kurşun sülfatla, az miktarlarda kurşun sülfit, çinko oksit ve karbon içeren mavimsi gri renkteki mavi kurşun, Pas önleyici olarak kullanılmaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

# BÖLÜM ÜÇ ÇİNKO-KURŞUN KAZANIM TEKNOLOJİSİ

#### 3.1 Çinko Kazanım Teknolojisi

## 3.1.1 Ön Hazırlık İşlemleri

Sülfürlü çinko konsantreleri, hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik proseslerle metal kazanım için önce kavurma işlemine tabi tutulmaktadır. Kavurma işleminde kükürt SO<sub>2</sub> halinde ortamdan uzaklaştırılırken ZnS, ZnO haline dönüştürülmektedir.

Düşük tenörlü oksitli çinko cevherlerinin, curufların ve baca tozlarının flotasyon ve mekanik cevher hazırlama yöntemleriyle zenginleştirilmesi mümkün olmadığından bunlar "curuf gazlaştırma" veya "Waelz" prosesleri gibi termik zenginleştirme yöntemleri ile zenginleştirilmektedir. İşlem sonunda kazanılan oksit, yüksek sıcaklıkta uygulanan klinkerleştirme işleminden geçirilmekte, zararlı elementler uzaklaştırılmakta ve malzemenin yoğunluğu artırılmaktadır. Bu yöntemlerde çinko oksit, kok ve CO ile redüklenmekte ve oluşan çinko buharı aynı anda hava ile yeniden oksitlenmektedir.

Hidrometalurjik metal çinko kazanımı, uygun oksitli hammaddelerin  $H_2SO_4$  çözeltisinde çözünmesi ve ZnSO<sub>4</sub> çözeltisinden elektrolitik redüksiyonla katot Zn üretimi şeklindedir. Distilasyon işlemi sadece pirometalurjik yöntemle kazanılmış ham çinkoya uygulanmaktadır.

Çinko metalurjisinde kavurma proseslerinin büyük çoğunluğu akışkan yatakta ve sinter bantlarında yapılmaktadır. Gerek hidrometalurjik gerekse pirometalurjik proseslerle çinko kazanımında çinkonun oksit formunda olması gerektiğinden, sülfürlü konsantreler, liçten veya redüksiyondan önce oksit forma dönüştürülmelidir (Addemir ve diğer., 1995).

#### 3.1.1.1 Akışkan Yatakta Kavurma

Çinkonun yüksek verimle çözeltiye alınabilineceği uygun kalsine ürün üretebilmek için, sülfürlü konsantrenin yapısına ve tane boyutuna göre yatak yüksekliği, gaz hızı, reaktörde kalış süresi, soğutma elemanları ve yatak sıcaklığı ayarlanmalıdır. Bu işlem sırasında çözünmeyerek liç verimini olumsuz etkileyen çinko ferrit oluşumunu engellemek için proses şartlarının uygun şekilde ayarlanması gerekmektedir. Asit dengesini olumsuz etkilemesi nedeniyle sülfat oluşumu istenmemektedir. Bu bileşiklerin oluşum şartları Şekil 3.1'de Zn-Fe-S-O sisteminin termodinamik denge diyagramı üzerinde gösterilmektedir.



Şekil 3.1 Zn-Fe-S-O sisteminin termodinamik denge diyagramı (Graf, 1996)

Şekil 3.1'de görülen taralı alan, endüstriyel bir kavurucunun çalışma koşullarını vermektedir. Bu şartlarda kararlı bileşikler ZnO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür. Aşağıdaki reaksiyon gereği teorik olarak demirin tamamının ferrite dönüşmesi beklenir ancak bu reaksiyon zamanın bir fonksiyonudur.

$$ZnO + Fe_2O_3 \longrightarrow ZnFe_2O_3$$
(3.1)

Ayrıca diyagramdan görüldüğü gibi sıcaklığın düşmesi ZnSO<sub>4</sub> oluşumuna neden olmaktadır.

Akışkan yataklı kavurucularda, sülfürlü konsantre kavurucuya yan taraftan beslenmektedir. Aşağıdan beslenen basınçlı hava malzemeyi akışkan hale getirilmektedir. Kavurucu içinde yüksek sıcaklıkta sülfürlü konsantre havanın oksijeniyle oksitlenerek diğer taraftan dışarı alınmaktadır. Reaksiyon sonucu oluşan SO<sub>2</sub> gazı kavurucunun üst kısmından dışarı alınarak genellikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> üretiminde kullanılmaktadır. Aşağıdaki reaksiyon ekzotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle açığa çıkan ısı, kavurucu içine yerleştirilen borularla kızgın buhar üretiminde kullanılmaktadır. Elde edilen kızgın buhar da mekanik veya elektrik enerjisine dönüştürülerek değerlendirilmektedir.

$$2 \operatorname{ZnS} + 3O_2 \longrightarrow 2 \operatorname{ZnO} + 2 \operatorname{SO}_2 \qquad \Delta H = -943 \text{ kJ/mol}$$
(3.2)

# 3.1.1.2 Çinko-Kurşun Sülfürlü Konsantrelerin Imperial Smelting Prosesi İçin Sinterleyici Kavurması

Imperial Smelting prosesi, sülfürlü çinko kurşun konsantrelerinin kükürdünü gidermek ve sinterlemek amacıyla uygulanmaktadır. Bu prosesle ilgili ayrıntılı bilgi Bölüm 3.2.2.1.1'de verilmiştir.

#### 3.1.2 Pirometalurjik Zenginleştirme Yöntemleri

Bu yöntemlerde, çinko içeren hammaddelerden karbon yardımıyla çinkonun buharlaştırılarak gaz fazına geçirilmesi ve fırın dışında tekrar oksitlenerek ZnO haline dönüştürülmesi amaçlanmaktadır.

#### 3.1.2.1 Waelz Prosesi

Özellikle düşük tenörlü cevherlerdeki çinko bu yöntemle redüklenmektedir. Bu sistemde içi refrakter tuğlalarla kaplı, %3 eğimli döner fırın kullanılmaktadır. Aşağı kısımda brülör ve boşaltma ağzı, yukarı kısımda ise besleme ağzı ve gaz çıkışı vardır.

Bu yöntemde malzeme 2 mm'lik elekten geçecek şekilde kırılıp, %15-25 oranında kokla karıştırılmaktadır. Şarj malzemesi fırına üst kısımdan beslenmektedir. Fırının dönüş hızı 1 devir/dk olacak şekilde ayarlanmaktadır. Bu sayede şarj ve oluşan gazlar ters yönde hareket etmektedir. Fırının üst kısmında şarj malzemesi kurumakta ve ısınmaktadır. Daha aşağı bölümlere doğru çinko buharlaşmaya başlamaktadır. Şarjdaki kok, çinko oksidi metalik çinko ve CO gazı oluşacak şekilde redüklemektedir. 1200°C'de yapılan işlem sırasında oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.

$$ZnO_{(k)} + C \longrightarrow Zn_{buhar} + CO$$
(3.3)

$$ZnSiO_{2(k)} + C \longrightarrow Zn_{buhar} + SiO_2 + CO$$
(3.4)

$$\operatorname{ZnCO}_{3(k)} + 2 \operatorname{C} \longrightarrow \operatorname{Zn}_{\text{buhar}} + 3 \operatorname{CO}$$
 {(şarj içinde) (3.5)

$$ZnS_{(k)} + 3/2 O_2 + C \longrightarrow Zn_{buhar} + SO_2 + CO$$
(3.6)

$$ZnSO_{4(k)} + 2C \longrightarrow Zn_{buhar} + SO_2 + 2CO$$
(3.7)

$$Zn_{buhar} + CO + O_2 \longrightarrow ZnO_{(k)} + CO_2$$
 (firin atmosferinde) (3.8)

Waelz fırınının iç sıcaklığı 1300°C civarındadır. Şarj malzemesinin ergimesi redükleme işlemini durduracağından, fırın içindeki sıcaklığın, şarj malzemesinin erime sıcaklığından düşük tutulması gerekmektedir. Fırına verilen hava miktarı,

ısının artarak şarjın ergimesini önleyecek şekilde ayarlanmalıdır. Artık malzeme ise sinterlenerek ve dönme hareketinden dolayı yuvarlak parçalar haline dönüşmektedir. Fırın içinde sadece karbonun CO<sub>2</sub>'ye yanması meydana gelirken, şarj içerisinde çinko bileşiği çinkoya redüklenmekte ve şarjın hemen üzerinde gaz fazındaki bu çinko oksitlenmektedir. Fırın atmosferinde ZnO haline geçen çinko, toz toplama sisteminde zenginleştirilmiş olarak Waelz oksit adı verilen üründe toplanmaktadır. Proseste kullanılan şarj malzemesindeki kurşun da Waelz oksitte toplanır. Waelz oksit, pirometalurjik çinko kazanma yöntemlerinde kullanılabildiği gibi hidrometalurjik çinko kazanma proseslerinde de kullanılmaktadır. Pirometalurjik prosesler için briketlendikten sonra fırına verilebilmektedir (Addemir ve diğer., 1995; Graf, 1996).

#### 3.1.2.2 Curuf Gazlaştırma Prosesi

Bu proses daha çok Cu-Zn içerikli malzemelerin izabesi sonucu ortaya çıkan curuflardan çinko kazanmak için kullanılmaktadır. Bu tür kompleks cevherler reverber fırınında izabe edildiğinde çinkonun %85'e yakını curufa geçmektedir (Addemir ve diğer., 1995; Graf, 1996).

%8'den fazla çinko içeren bu curuflar, dikdörtgen kesitli bir fırında, tüyerlerden verilen hava-kok karışımı ile redüklenmektedir. Redüklenen çinko, sıcaklığın etkisiyle buharlaşmakta ve baca gazlarından oksit halinde çöktürülmektedir. Üretilen çinko oksit daha sonra metale dönüştürülmektedir. Kanada, İsveç ve Almanya'da bu prosesin uygulandığı tesisler bulunmaktadır (Addemir ve diğer., 1995; Graf, 1996).

#### 3.1.2.3 Oksit Kalsinasyon Prosesi

Waelz prosesi veya curuf gazlaştırma prosesinden elde edilen oksitler, herhangi bir ön işlem yapılmaksızın sinterleme veya briketleme ile daha kompakt hale getirilebilmektedir. Ancak elektrolitik çinko üretimi için Pb, Cl, F gibi zararlı elementlerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem 1100-1150°C'de döner firin yardımıyla kalsinasyonla sağlanabilmektedir. Kalsinasyonla bir taraftan zararlı empüriteler uzaklaştırılırken diğer taraftan yoğunluk da artırılmaktadır (Graf, 1996).

#### 3.1.3 Hidrometalurjik Yöntemler

Dünya çinko üretiminin %80'e yakını, oksit bileşikli cevher veya konsantrelerdeki çinkonun sulu sülfürik asitli çözeltilere alındıktan sonra elektroliz yöntemiyle kazanılması şeklindedir. Çinko tozlarının elektrolitik üretimi, amalgam elektrolizi ve sülfat-klorür elektrolizi gibi halihazırda mevcut olan diğer prosesler endüstride önemli uygulama alanı bulamamıştır (Graf, 1996). Kullanılan hammadde sülfürlü çinko konsantresi ise "Ön Hazırlık İşlemleri" başlığı altında ayrıntılı olarak anlatılan kavurma yöntemlerinden biri ile oksit haline getirilmektedir. Kavrulmuş kalsinedeki çinkonun hızlı ve yüksek verimle çözünebilmesi için öğütülmesi gerekmektedir. Kavurma işlemi sırasında kısmi sinterleşme gerçekleşmesi nedeniyle kalsinenin tane boyutu artmaktadır. Çözünmeyi kolaylaştırmak ve liç süresini azaltmak için öğütme işlemiyle tane iriliğinin -75 µm'nin altında olması sağlanır (Addemir ve diğer., 1995; Graf, 1996).

Karbonatlı cevher kullanılması durumunda, Waelz prosesi ve bunu takiben klinkerleştirme işlemi sonucu kalsine üretilmektedir. Her iki yöntemle elde edilen kalsine aynı hidrometalurjik çinko kazanım aşamalarından geçirilmektedir. Kalsineden hidrometalurjik yöntemle çinko kazanımı çözeltme (liç), çözelti temizleme (çöktürme+sementasyon), elektroliz ve ergitme-döküm aşamaları sonucunda gerçekleştirilmektedir. Şekil 3.2'de elektrolitik çinko üretimin prensip akım şeması görülmektedir (Addemir ve diğer., 1995).



Şekil 3.2 Elektrolitik çinko üretimi prensip akım şeması (Addemir ve diğer., 1995)

### 3.1.3.1 Liç ve Demir Çöktürme

Kavurma ve klinkerleştirme işlemleri sonucu üretilen kalsinedeki çinkonun bir kısmı çinko oksit (ZnO), bir kısmı ise çinko ferrit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) halindedir. Çinko oksit sülfürik asitli çözeltilerde kolaylıkla çözünürken, çinko ferritin çözünebilmesi için yüksek sıcaklık (90-95°C) ve yüksek sülfürik asit konsantrasyonu (50-150 g/L) gerekmektedir (Graf, 1996). Kalsine içindeki kurşun ise işlem sonucunda kurşun sülfata (PbSO<sub>4</sub>) dönüşmektedir. Kurşun sülfatın suda çözünürlüğü çok düşük olduğundan (20°C'de 0,0041 g/100 ml) katı artıkta kalmaktadır (Baykut ve Tarlan, 1974). Liç işlemleri sırasında oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$
(3.9)

 $ZnFe_2O_4 + 4 H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4 H_2O$ (3.10)

$$PbO + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$$
(3.11)

Çinko oksidin düşük sıcaklıkta ve düşük H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda, çinko ferritin ise yüksek sıcaklık ve yüksek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda çözünmesi nedeniyle kalsinenin liç işlemi iki kademeli olarak yapılmaktadır. Bu kademeler nötr liç ve sıcak asidik liç olarak adlandırılmaktadır. Kalsinede bulunan demir de sülfürik asitli çözeltide kolaylıkla çözünmektedir. Demir iyonları, çinkonun elektrolizi sırasında zararlı etkiye sahip olduğu için çinko sülfat çözeltisinden uzaklaştırılması gerekmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

3.1.3.1.1 Nötr Liç. Elektroliz devresinden gelen ve yaklaşık 150 – 200 g/L sülfürik asit içeren artık elektrolit kalsine ile karıştırılır. Sülfürik asit, ZnO ve PbO tarafından yukarıdaki reaksiyonlar gereği tüketildiği için çinko ferrit ile reaksiyona girecek asit kalmamaktadır. Bu nedenle kalsine içindeki çinko ferrit, PbSO<sub>4</sub> ile birlikte nötr liç artığında kalmaktadır. Asit tüketimi nedeniyle pH, 4'e yaklaştığı için bu işleme uygulamada "nötr liç" adı verilmektedir. Bu koşullarda çözeltiye geçebilecek demir hidrolize edilerek çöktürülmektedir. Çözeltide bulunabilecek iki değerlikli demir pH=7'de çöktüğünden, iki değerlikli demiri üç değerlikli demire yükseltgemek için çözeltiye MnO<sub>2</sub> ve KMnO<sub>4</sub> gibi oksitleyici maddeler ilave edilmekte veya hava verilmektedir.

$$2Fe^{2+} + Mn^{4+} \longrightarrow 2 Fe^{3+} + Mn^{2+}$$
(3.12)

$$5Fe^{2+} + Mn^{7+} \longrightarrow 5 Fe^{3+} + Mn^{2+}$$
(3.13)



Şekil 3.3 Liç işlemi sırasında pH değerine bağlı olarak As, Sb, Ge, Cu metallerin çözünme özellikleri (Addemir ve diğer.,1995)



Şekil 3.4 Bazı metallerin pH'a bağlı hidroksit bileşiği halinde çözünürlük özellikleri (Hoffland Environmental Inc., bt)

Ayrıca nötr liç sırasında çözeltiye geçen bazı empüritelerin liç çözeltisinden ayrılması sağlanmaktadır. Şekil 3.3 ve Şekil 3.4'ten de görülebileceği gibi, pH değerinin artması ile Fe, Ge, As ve Sb konsantrasyonları azalmaktadır. Co, Cu, Ni,

Cd ise daha yüksek pH'larda çökelmektedir. Dolayısıyla bu metallerin iyonları çinko ile birlikte çözeltide kalmaktadır. Elektroliz işlemine zararlı etkilerinden dolayı bu metal iyonları daha sonraki aşamada Sementasyon ile elektrolit çözeltisinden uzaklaştırılmaktadır. Uygulamada nötr liç işleminin pH=4,5-5'e kadar sürdürüldüğü görülmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

*3.1.3.1.2 Sıcak Asidik Liç.* Çinko kalsinelerinin nötr liç işlemi sonucunda oluşan liç artığında %22'ye kadar çinko bulunabilmektedir. Tesisin çinko kazanma veriminin artırılması ve kurşun ve gümüşün kazanılabilmesi için bu artıklardan öncelikle çinkonun kazanılması gerekmektedir. Bunun için nötr liç artıkları, 150–160 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren artık elektrolitle 90-95°C'de asidik liç işlemine tabi tutulmaktadır.

Sıcak asidik liç sırasında nötr liç işleminde çözünmeyen bir miktar ZnO ile nötr liç artığında kalan çinko ferritin yanı sıra yüksek oranda demir de çözeltiye geçmektedir. Asidik liç çözeltisi liç devresine verilmeden önce çözünen demirin kolay süzülebilir bir ürün halinde çözeltiden ayrılması gerekmektedir. Demirin çözeltiden ayrılması, hidroksit yöntemi, jarosit yöntemi, goethite yöntemi veya hematit yönteminden biriyle gerçekleştirilebilmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

*3.1.3.1.3 Demir Çöktürme*. Oksitli-karbonatlı çinko cevherlerinin Waelz fırınında redükleyici uçurulması ve çinkonun buhar fazında oksidasyonuyla elde edilen Waelz oksitte teorik olarak demirin bulunmaması gerekmektedir. Ancak Waelz fırınındaki mekanik taşınmalar ve aspirasyon aksaklıkları nedeniyle %5'e varan miktarlarda demir Waelz oksit bünyesinde yer alabilmektedir (Açma, 1984).

Çinko oksit bazlı kalsinelerin bünyesinde yer alan demirin, genellikle  $H_2SO_4$  ile yapılan liç işleminde çinko sülfat çözeltisine geçmemesi gerekmektedir. Çünkü demir, elektroliz sırasında hidrojen fazla voltajını azaltmakta ve akım verimini düşürmektedir. Bu nedenle çinko elektroliz çözeltisinde demir iyonu konsantrasyonu 50 mg/L'yi geçmemelidir (Addemir ve diğer., 1995). Demirin çinko sülfat çözeltisine geçmesini önlemek için alınan ilk önlem, liç işleminin nötr şartlar olarak adlandırılan pH 4-5 arasında yapılmasıdır. Bu şartlarda +3 değerlikli demir çökerek artığa karışmaktadır. Ancak kalsinede yer alan çinko ferritler de bu ortam şartlarında düşük asit konsantrasyonu nedeniyle çözünmeyerek "nötr liç artığı" olarak adlandırılan artıkta toplanmaktadır (Addemir ve diğer., 1995).

Nötr liç sonucu elde edilen çinko çözünme verimi uygulamada genellikle %70-80 civarında kalmaktadır. Çinko ve diğer metallerin verimini yükseltmek için nötr liç artığında kalan çinko ferritin kazanılması gerekmektedir. Bunun için bu artığın sıcak asidik çözeltilerle liç edilmesi gerekmektedir. Sıcak asidik liç işlemi sırasında önemli miktarda demir de çözünmektedir. Bu nedenle çözeltinin çinko devresine verilmeden önce demirden arıtılması gerekmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

Hidroksit Yöntemi: Kullanılan ilk demir çöktürme yöntemidir. Bu yöntemde çözeltideki demirin tamamının +3 değerlikli olması gerekmektedir. Bu nedenle önce bütün demir MnO<sub>2</sub> veya KMnO<sub>4</sub> ile +3 değerlikli hale oksitlenmekte ve kalsine ilavesiyle pH 5,0 civarına getirilerek demir hidroksit halinde çöktürülmektedir. Çökelme işlemi pH 2,6'da başlamakta ve pH 5,0'e kadar sürmektedir. İşlemden sonra elde edilen çözeltide 10-20 mg/L oranında demir kalmaktadır. Çökelen demir, arsenik, germanyum ve çinkoyu da absorplayarak bunların da çökelmesine neden olmaktadır. İstenmeyen çinko kayıplarına neden olduğu için sıcak asit liçinin nötralizasyonunda kalsine kullanımı önerilmemektedir. Yüksek çinko kazanımı, ancak lic artıklarının hızlı bir şekilde süzülmesi mümkün olduğunda sağlanabilmektedir. Bu yöntemle çinko verimi %85-88 civarındadır (Açma, 1984; Graf, 1996).

$$2\operatorname{FeSO}_{4(\varsigma)} + 2\operatorname{H}_2\operatorname{SO}_4 + \operatorname{MnO}_{2(k)} \longrightarrow \operatorname{Fe}_2(\operatorname{SO}_4)_{3(\varsigma)} + \operatorname{MnSO}_{4(\varsigma)} + 2\operatorname{H}_2O \quad (3.14)$$
  
$$\operatorname{Fe}_2(\operatorname{SO}_4)_{3(\varsigma)} + 3\operatorname{ZnO}_{(k)} + 2\operatorname{H}_2O \longrightarrow 2\operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_{3(k)} + 3\operatorname{ZnSO}_{4(\varsigma)} \quad (3.15)$$

Çöken demir hidroksitin filtrasyonda zorluk çıkarması ve nötrleştirme işlemlerinde fazla miktarda kalsine kullanılması yöntemin dezavantajlarıdır (Addemir ve diğer., 1995; Graf, 1996).

*Jarosit Yöntemi:* Jarosit çöktürme yönteminde demirin başlangıçta +3 değerlikli olması gerekmektedir. Bu şart sıcak asidik liç sırasında MnO<sub>2</sub> veya KMnO<sub>4</sub> yardımıyla yapılan oksidasyonla sağlanmaktadır. Çöktürme işlemi için pH'ın 1,5, sıcaklığın 90-95°C olması ve alkali iyonlarıyla (K, Na, NH<sub>4</sub>), nötralleştirici olarak çinko oksit veya kalsine ilavesi gereklidir. Çökme işleminin hızlanması için de işlem sırasında ortama aşı ilave edilebilmektedir (Açma, 1984; Addemir ve diğer., 1995; Dutrizac, 1980).

$$3Fe_2(SO_4)_{3(\varsigma)} + 2XOH + 10H_2O \longrightarrow 2XFe_3(SO_4)_2(OH)_{6(k)} + 5H_2SO_4$$
 (3.16)  
X: H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, HN4<sup>+</sup>

Bu yöntemle çözelti içindeki demirin elektroliz devresine verilmesi için gerekli miktarlara düşmesi uzun süreler aldığından, 4-5 g/L demir değerine kadar inilir ve katı-sıvı ayrımı yapılarak çözelti nötr liç devresine geri beslenir (Açma, 1984; Addemir ve diğer., 1995).

Basit işlemler gerektirmesi, yeni veya mevcut tesise kolay bir şekilde entegre edilebilmesi, çökeleğin kolay bir şekilde filtre edilebilmesi, düşük çinko kayıpları, 35 g/L Fe içeren çözeltiden %90-95 verimle demirin çöktürülebilmesi, düşük oranda alkali ve nötrleyici gereksinimi, demir için selektif olması ve Pb-Ag kekinde düşük demir içeriğine imkan tanıması, yöntemin avantajlarını oluşturmaktadır (Dutrizac, 1980).

Alkali giderleri, çökeleğin düşük demir içermesi nedeniyle görece büyük hacimli olması ve bu nedenle daha büyük atık sahasına gereksinim duyulması, +2 değerlikli demirin asidik ortamda hava ile çok yavaş şekilde oksitlenmesi nedeniyle +3 değerlikli demire oksitlenmesi için ek bir oksitleyiciye ihtiyaç duyulması, bazik sülfat deşarjı nedeniyle çevresel sorunlara yol açması ve çok iyi proses kontrolüne ihtiyaç duyulması (özellikle pH) yöntemin dezavantajları olarak sıralanabilmektedir (Dutrizac, 1980).

Goethit Yöntemi: Bu yöntemde çözeltideki demirin goethit halinde çöktürülebilmesi için başlangıç şartı tüm demirin +2 değerlikli olmasıdır. Bunun nedeni çöktürme koşulları sağlanana kadar demirin hidroksit halinde çökmesini engellemektir. Bu şart çözeltiye ZnS ilavesiyle +3 değerlikli demirin +2 değerlikli hale redüklenmesiyle sağlanır. Çöktürme işlemi sırasında pH'ın 2-4,5, sıcaklığın da 90-95°C arasında olması gerekmektedir. İstenilen pH değerine, fazla asidin kalsine ile nötralizasyonuyla ulaşılabilmektedir. Çöktürme işlemi sırasında çözeltiye üflenen hava veya oksijen yardımıyla  $Fe^{2+}$  iyonları,  $Fe^{3+}$  iyonlarına oksitlenmekte ve demir goethit halinde çöktürülmektedir. Çöktürme işlemi sırasında aşağıdaki reaksiyonlar gereği oluşan sülfat asidi kalsine ilavesiyle nötralleştirilerek istenilen pH değeri sabit tutulmaktadır. Bu yöntemle çinko verimi %98'e kadar çıkabilmektedir (Açma, 1984; Addemir ve diğer., 1995; Dutrizac, 1980).

$$\operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3_{(\varsigma)}} + \operatorname{ZnS}_{(k)} \longrightarrow 2\operatorname{FeSO}_{4_{(\varsigma)}} + \operatorname{ZnSO}_{4_{(\varsigma)}} + S_{(k)}$$
(3.17)

$$2\text{FeSO}_{4(\varsigma)} + \frac{1}{2}O_2 + 3\text{H}_2O \longrightarrow 2\text{FeOOH}_{(k)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$$
(3.18)

$$ZnO_{(k)} + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_{4(c)} + H_2O$$
(3.19)

Çöken goethit, kristalin yapıdadır ve iyi filtre edilebilir özelliğe sahiptir. Çöktürme işlemi sırasında alkaliye ihtiyaç duyulmamakla birlikte çözeltideki floritler de uzaklaştırılmaktadır. Ancak demirin +2 değerlikli hale indirgenmesi sırasında oluşan kükürt artığının güç ayrılması, goethitin pH 1 civarında çözünmesi, yüksek miktarda nötrleyiciye ihtiyaç duyulması ve çöktürme şartlarının zor kontrol edilmesi bu yöntemin dezavantajlarıdır (Açma, 1984; Addemir ve diğer., 1995; Dutrizac, 1980).

*Hematit Yöntemi:* En son geliştirilen demir çöktürme yöntemidir. Goethit yönteminde olduğu gibi bu yöntemde de başlangıçta demirin +2 değerlikli olması gerekmektedir. Çöktürme işlemi 180-200°C sıcaklıkta, 15-18 atm basınçta oksijen atmosferine sahip otoklavlarda yapılmaktadır. Ancak çöken ürün hidrate bir bileşik olmadığından, diğer demir bileşikleri gibi absorplama yeteneği yoktur. Bu nedenle çözelti, çöktürme işleminden önce As, Sb, Ge, In, Cu gibi safsızlıklarından

temizlenmelidir. Bu yöntemle çinko verimi %98'e kadar yükseltilebilmektedir (Açma, 1984; Addemir ve diğer., 1995; Dutrizac, 1980).

$$2\text{FeSO}_{4(c)} + \frac{1}{2}O_2 + 2\text{H}_2O \longrightarrow \text{Fe}_2O_{3(k)} + 2\text{H}_2SO_4$$
 (3.20)

Çöktürme işlemi sonucunda elde edilen hematit çökeleğinin satılabilir özellikte olması, depolanmasında herhangi bir çevresel sorun teşkil etmemesi, kolay bir şekilde filtre edilebilmesi, çökeleğin görece küçük hacme sahip olması, artığın Ga ve In kazanmaya uygun olması yöntemin sunduğu avantajlardır. Ancak yüksek maliyet ve işlem başlangıcında demir indirgenmeye gereksinim duyulması yöntemin en büyük dezavantajlarıdır (Dutrizac, 1980).

Demirin jarosit, goethit ve hematit halinde çöktürülmesi ile ilgili çok sayıda deneysel çalışma ve alınmış patent bulunmaktadır (Açma, 1984; Arslan ve Arslan, 2003; Blagev ve Endres, 1997; Claassen ve diğer., 2002; Davey ve Scott, 1976; Fugleberg, 2006; Gordon ve Pickering, 1975; Ismael ve Carvalho, 2003; Lahtinen ve diğer., 2003; Steintveit, 1969; Wang ve Zhou, 2002).

#### 3.1.3.2 Çözelti Temizleme

Nötr liç ünitesinden gelen çözelti, orijinal çinko cevherinin bileşimine bağlı olarak değişik konsantrasyonlarda elektroliz işlemine zarar veren safsızlıklar içerebilmektedir. Bu safsızlıklar elektroliz işlemi sırasında katodik çinkonun kalitesini bozmakta, akım verimini düşürmekte ve anot ve katotta istenmeyen olaylara neden olmaktadır.

Bu safsızlıklardan arsenik, antimuan, kalay ve germanyum, demirin çöktürme aşamasında çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Kobalt, nikel, bakır, kadmiyum, flor ve klor gibi elementlerin çözeltiden uzaklaştırılabilmesi için kimyasal çöktürme, elektrokimyasal ayırma, iyon değişimi ve çinko tozu ile sementasyon gibi yöntemler uygulanmaktadır (Addemir ve diğer., 1995).

3.1.3.1.1 Kimyasal Çöktürme. Kobalt ve nikelin liç çözeltisinden katı halde çökerek uzaklaştırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde organik reaktifler kullanılmaktadır. Örneğin nikel için dimetilgloksim, kobalt için  $\alpha$ -nitrosol- $\beta$ -naftol kullanılmaktadır. Bu bileşikler yüksek maliyetli oldukları için ancak liç çözeltilerinin yeteri kadar temizlenemediği durumlarda kullanılmaktadır (Addemir ve diğer., 1995).

3.1.3.1.2 Elektrokimyasal Ayırma ve İyon Değişimi. Safsızlıklardan, çinkodan daha asal olan elementlerin elektrokimyasal olarak temizlenmesi ve katı veya sıvı organik reaktifler kullanılarak iyon değiştirme yoluyla safsızlıkların organik faza alınarak ayrılmaları teknolojik olarak uygulama alanı bulamamış iki alternatif prosestir (Addemir ve diğer., 1995).

3.1.3.1.3 Çinko Tozu ile Sementasyon. Çinko elektrolitinden elektropozitif safsızlıkların elektrokimyasal olarak çöktürülmesi, çinko tozu kullanılarak yapılan sementasyon prosesi ile gerçekleştirilmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

$$Me^{2+} + Zn^0 \longrightarrow Zn^{2+} + Me^0$$
 Me: Cd, Cu, Co, Ni vb. (3.21)

Çinkoya göre daha elektropozitif olan metal iyonları, çözeltiden elektron alarak çökerlerken, çinko da elektron vererek çözeltiye geçmektedir. Metal çöktürmenin yanı sıra oluşan diğer bir reaksiyon da  $H^+$  iyonlarının  $H_2$  gazı oluşturmasıdır. Bu reaksiyonun oluşumunu en aza indirmek amacıyla sementasyon işlemi pH 4,5-5 gibi düşük asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

Sementasyon reaksiyonları, elektrolite ilave edilen -150 µm boyutundaki çinko partikülleri üzerinde meydana gelmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

Çinko, partiküllerinden elektron vererek çözündükçe, serbestleşen elektronlar empürite iyonlarıyla birleşerek, çinko partikülünü bir kabuk gibi saran metal halinde çökmelerine neden olmaktadır. Zn partikülü ile empürite metal kabuk arasındaki elektriksel kontak sürekli olmalıdır. Elektriksel kontağın kesilmesi durumunda, bu kabuk oksitleyici ortamda asit etkisiyle tekrar çözünecektir (Addemir ve diğer., 1995).

Sementasyon reaksiyonunun hızı, empürite iyonlarının Zn partikülüne difüzyon hızına ve çözünmemiş Zn iyonlarının partikülden dışarıya difüzyon hızına bağlıdır. Empürite iyonları Zn partikülü üzerinde geçirgen olmayan bir kabuk oluşturursa, Zn iyonları kabuk dışına difüze olamayacak ve reaksiyon duracaktır. Aynı şekilde, reaksiyon sırasında pH'ı 5,4'ün üzerine çıkaracak kadar H<sup>+</sup> iyonları tükenirse bazik çinko sülfat çökerek iyon difüzyonu duracaktır (Addemir ve diğer., 1995).

Sementasyon işlemindeki teknolojik parametreler, sementasyonu hızlandırıcı farklı reaktifler, sıcaklık ve reaksiyon süresidir. Çinko tozu tüketimi, liç çözeltisinin içerdiği safsızlıkların konsantrasyonuna, elektroliz hücrelerinin işletme koşullarına ve temizlenen nötr çözeltinin kalitesine bağlı olarak katodik çinko üretiminin %3-8'i kadardır. Bilindiği üzere elektroliz işlemleri için çözeltinin içerisindeki empüritelerin belli bir konsantrasyonun altında olması gerekmektedir. Bu konsantrasyonların yüksek olması durumunda bu empürite iyonlar (Pb, Cd, Fe, Co, Ni, Cu, Sn, Sb, Te vb.), elektroliz işlemlerinde akım verimi üzerine olumsuz etki yapmaktadır. Empürite iyonların konsantrasyon değişimine bağlı olarak akım verimine etkileri Şekil 3.5'te verilmektedir.



Şekil 3.5 Bazı empürite iyonların çinko elektrolizi akım verimine etkileri (Nelson, 1998)

Cinko çinko sülfat çözeltilerinin temizlenmesi iki tozu ile grupta sınıflandırılabilir. Bunlardan ilki, kobaltın ksantat gibi özel reaktiflerle çöktürülmesi, diğeri arsenik veya antimuan gibi aktivatörler yardımıyla çinko tozu kullanılarak semente edilmesidir (Xu ve diğer., 2006). Kobalt varlığına ve kobaltın çöktürülme şekline bağlı olarak tesis uygulamalarında sıcak-soğuk veya soğuk sıcak sementasyon işlemi uygulanmaktadır. Eğer kobalt ve nikel, çinko tozu ile CoAs veya NiAs intermetalik formunda ve As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'in kimyasal etkisi ile çöktürülecekse, ilave edilen As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ten oluşan HAsO<sub>2</sub>, 90°C civarında aktivatör etkisi yaptığından, önce sıcak sementasyon işleminin yapılması şarttır. Eğer kobalt metali As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> veya Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi aktivatörler ilave edilmeksizin bir Zn-Co cökeleği halinde cöktürülecekse soğuksıcak sementasyon işlemi uygulanmalıdır (Addemir ve diğer., 1995).

Çinko sülfat çözeltilerinden elektroliz için zararlı empürite iyonların çinko ile temizlenmesi üzerine pek çok araştırma yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda çeşitli modifikasyonlar denenmiş, sementasyon kinetiği ve bazı aktive edici metal iyonlarının sementasyon işlemi üzerine etkileri belirlenmeye çalışılmıştır.

Boyanov ve diğer. (2004a) ve Boyanov ve diğer. (2004b), çinko çözeltilerinden aktifleştirilmiş sementasyon yöntemi ile nikel ve kobaltın uzaklaştırılması üzerine yaptıkları çalışmalarda, endüstriyel çapta bakır sementasyonu yapıldıktan sonra elde edilen, değişik miktarlarda empürite içeren çinko sülfat çözeltisi kullanmışlardır. Aktifleştirici metal iyonları olarak bakır ve antimuandan yararlanmışlardır. Kobalt için optimum sementasyon süresini 75 dk, sementasyon sıcaklığını ise 80°C olarak belirlemişler, bu süreden sonra kobaltın tekrar çözündüğünü gözlemlemişlerdir. Kobalt ve nikelin aktivasyonu için optimum Cu konsantrasyonunun 150-200 mg/L olduğunu, kobaltın aktivasyonunda önemli etkiye sahip olan antimuanın ise Co konsantrasyonuna bağlı olarak 1:1 oranında kullanılmasının yeterli olduğunu rapor etmişlerdir. Belirledikleri optimum şartlarda, toplam empürite miktarının %1500-%1800'ü oranında Zn tozu kullanarak yaptıkları deneyler sonucunda Co ve Ni konsantrasyonunu 0,1 mg/L'nin altına düşürüldüğünü belirtmişlerdir.

Xu ve diğer. (2006) yaptıkları çalışmada, çinko sülfat çözeltisinden kobaltın uzaklaştırılması sırasında Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün aktivasyon mekanizmasını incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda elde ettikleri verilere göre, Co-Sb-H<sub>2</sub>O sisteminin Eh-pH diyagramı, kobaltın çinko tozu ile sementasyonunda antimuan ve kobaltın içmetalik bir bileşik oluşturduğunu göstermektedir. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün aktivasyon mekanizmasını şu şekilde açıklamışlardır: SbO<sub>2</sub><sup>-</sup> veya HSbO<sub>2</sub> Zn tarafından indirgenir ve Sb, Co ile CoSb içmetalik bileşiğini oluşturur. CoSb içmetalik bileşiğinin stabilite alanı geniş ve standart indirgenme potansiyeli kobalttan yüksek olduğu için kobaltın çinko tozu sementasyonu ile termodinamik uzaklaştırılması önemli ölçüde artmaktadır. CoSb bileşiğinin çinko sülfat çözeltisinden uzaklaştırılması sırasında, bakır ve kadmiyum da elimine edilir. Bu sırada Zn<sup>2+</sup>'nin çözeltide bazik çinko sülfat oluşturması ve çinko tozunun yüzeyinde depolanması nedeniyle çinko tozunun yüzeyinin çevresinde pH artar. Bu durum kobaltın tekrar çözünmesine neden olur.

Raghavan ve diğer. (1999), çinko elektroliz prosesi için düşük kobalt içeren çinko sülfat çözeltisi elde edebilmek amacıyla geliştirilmiş temizleme tekniği üzerinde çalışmışlardır. Çalışma sonunda tek kademede, pH 4,5-4,6 arasında, 80-85°C sıcaklıkta, 1 mg/L antimuan (potasyum antimuan tartarat olarak) ve en az 25 mg/L bakır kullanarak, 3-3,5 saat sementasyon süresinde ve uygulanan ikinci temizleme aşamasından sonra kobaltın ve diğer zararlı empüritelerin kabul edilebilir sınırların altına indirildiğini rapor etmişlerdir.

Zeng ve diğer. (2006) ve Yang ve diğer. (2006), çinko sülfat çözeltilerinden kobaltın uzaklaştırılmasında kadmiyum iyonunun etkisini araştırdıkları çalışmada aşağıdaki sonuçları bulmuşlardır:

 Kobalt sementasyonunun oranını ve miktarını artırdığı için, sonuç kobalt konsantresi açısından kadmiyum yararlıdır. Diğer dikkat çeken bir durum da sementasyon sırasında kadmiyumun kobalttan önce tamamen uzaklaştırılmasıdır. Çünkü kadmiyum bazik çinko sülfatın çinko tanelerinin yüzeyinde çökmesine engel olmaktadır.

- Herhangi bir aktive edici iyon kullanılmadığı durumda ise bazik çinko sülfat oluşmakta ve çinko tanelerinin etrafını kaplamaktadır. Bazik çinko tuzu oluştuğunda bu sementasyon reaksiyonlarını engellemekte ve kobaltın uzaklaştırılma verimini düşürmektedir.
- Zn-Co ve Zn-Cd alaşımlarının kobaltın uzaklaştırılmasını artırdığı, Zn-Cu ve Cu-Cd alaşımlarının ise yararlı olmadığı belirtilmektedir.

Bockman ve Ostvold (2000a), çinko sülfat çözeltisinden döner çinko disk ile kobaltın sementasyonunda tartaratın etkisini araştırdıkları çalışmanın sonucunda, fazla miktarda tartarat kullanımının kobaltın sementasyon oranını düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Fazla tartarat kullanımının, kobalt kadar olmasa da Cu<sup>2+</sup>, Sb<sup>3+</sup> ve Cd<sup>2+</sup>, un da sementasyon oranını düşürdüğünü rapor etmişlerdir.

Dreher ve diğer. (2001), Cu, Cd, Pb, Sb ve Sn iyonlarının varlığında endüstriyel çinko elektrolit çözeltisinden kobaltın sementasyon kinetiğini araştırmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşmışlardır:

- Endüstriyel çinko sülfat çözeltisinden kobaltın uzaklaştırılması için optimum koşullar, 85°C'de, 15 mg/L Cu, 10 mg/L Cd ve 2 mg/L Sb eklenmesi ile sağlanmıştır. Bu koşullarda çinko tozu çözünmesi %10'un altında kalmaktadır. Aynı şartlar altında antimuan yerine kalay da kullanılabilmekte, ancak benzer oranda kobaltın uzaklaştırılabilmesi için bir kat daha fazla kalaya ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum da prosesin ekonomikliğini ortadan kaldırmaktadır.
- Çinko tozu çözünmesi 95°C'de, 90°C ve 85°C'de olduğundan çok daha fazladır. Düşük sıcaklıklarda %10'un altında kalan çözünme oranı yüksek sıcaklıklarda %80'e kadar çıkmaktadır. Eklenen farklı metal iyonu kombinasyonlarının çinko tozu çözünmesi üzerinde etkisi yoktur.

Bakır, kadmiyum 30 mg/L, antimuan 2 mg/L, çinko tozu 3,5 g/L başlangıç şartlarında ve 85°C'de kobaltın uzaklaştırılmasının hız sabiti 1,6±0,2×10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> olarak bulunmuş ve bu hız sabiti de kobaltın başlangıç konsantrasyonundan (8-30 mg/L arasında ise) bağımsızdır. Bu sistem için aktivasyon enerjisi 51 kJ/mol olarak hesap edilmiş olup, kobalt uzaklaştırılma işleminin kimyasal kontrollü olduğu görülmektedir.

Nasi (2004), çinko sülfat çözeltisinden kobalt uzaklaştırmasında aktivatör olarak arsenik kullanımı ile ilgili yaptığı istatistiksel çalışmada, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün semente olan kobaltın çözünmesini baskı altında tuttuğunu ve bunun sonucu olarak çinko yüzeyine toplanma oranını arttırdığını ifade etmektedir.

Casaroli ve diğer. (2005), sementasyon işlemi için gerekli optimum çinko miktarını belirlemek ve semente olan metallerin selektif kazanımına yönelik yaptıkları çalışmada, az miktarda ve tek aşamada çinko tozu kullanımının (toplam empürite miktarının %115'i) etkili olmadığını ifade etmişlerdir. Ancak sementasyon işleminin tamamlanması için minimum %260 stokiyometrik oranda çinko tozu miktarının gerekli olduğunu ve bu miktarın 20 dk aralıklarla 3 aşamalı olarak (%105-%50-%105) çözeltiye ilave edilmesi gerektiğini vurgulamışlardır. İlk aşamada bakır ve gümüşün tamamının nikelin ise %80-90 oranında semente olduğunu, kadmiyum, kobalt ve kurşunun yeniden çözündüğünü, ikinci aşamadaki çinko tozu ilavesiyle nikelin tamamının, kurşunun %95, kadmiyumun %60, kobaltın ise %20'sinin semente edildiğini, üçüncü aşamadaki çinko tozu ilavesiyle geri kalan kurşun, kadmiyum ve kobaltın semente edildiğini tespit etmişlerdir.

Dib ve Makhloufi (2007a) ve Dib ve Makhloufi (2007b), çinko sülfat çözeltisinden döner çinko disk üzerine kobalt ve nikelin sementasyonu üzerine yaptıkları çalışmada, nikelin sementasyonunun birinci dereceden reaksiyon ve difüzyon kontrollü olduğunu ve başlangıç nikel konsantrasyonunun artmasıyla kütle transferinin arttığını ifade etmişlerdir. Kobaltın sementasyon reaksiyonunun kimyasal kontrollü ve aktivasyon enerjinin 60 kJ/mol olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla birlikte sementasyon prosesisin 75. dakikasından sonra çinko elektrot üzerine toplanan kobaltın yeniden çözündüğünü belirtmişlerdir. Dib ve Makhloufi (2006), yukarıdaki çalışmaları çinko tozu kullanarak da yapmışlar ve benzer sonuçlar elde etmişlerdir.

Bockman ve Ostvold (2000b) ve Bockman ve Ostvold (2000c) kobalt sementasyonu sırasında çinko etrafında oluşan ürünleri inceledikleri çalışmalarında, kobaltın uzaklaştırılmasıyla ilgili olarak iki reaksiyon oluştuğunu tespit etmişlerdir. Bunlardan biri, çinko yüzeyinde bazik kobalt tuzlarının oluşması, diğeri ise katı eriyik içinde kobalt veya kobalt alaşımlarının oluşması şeklindedir. Kobalt tuzlarının oluşması, çinko yüzeyindeki nispeten yüksek bölgesel pH'ın bir fonksiyonudur. Bu yüksek bölgesel pH, hidrojenin açığa çıkması sonucunda meydana gelmektedir. Semente olan partiküller metalik çinkonun çekirdeğini tükettiği zaman, hidrojenin açığa çıkması durur ve bunun sonucu olarak partiküllerdeki bazik yapıdaki kobaltın yeniden çözünebildiğini ifade etmişlerdir. Katı eriyik şeklindeki kobaltın veya kobalt alaşımlarının, kobalt tuzlarıyla karşılaştırıldıklarında daha yavaş bir şekilde yeniden çözüneceğini belirtmişlerdir.

Ku ve diğer. (2002) ve Taha ve Abd El-Ghani (2004), kadmiyumun çinko üzerine sementasyonu çalışmasında, sıcaklık, pH, çinko tozu miktarı, kadmiyum konsantrasyon, sementasyon süresinin yanı sıra bazı organik bileşiklerin sementasyon işlemine etkilerini araştırmışlardır. Kadmiyumun toplanması ve çinko tüketiminin yüksek oranda pH'a bağlı olduğunu, işlemin pratik olarak zayıf asidik ortamda (pH 4-5) gerçekleştiğini, reaksiyon hızının birinci dereceden olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca bu çalışmalarında, sodyum dodesil sülfanat (SDS, anyonik), n-cetyl-n,n-trimethyl-amonyum bromür (CTAB, katyonik), octylphenol decaethylen glycol ether (Triton-X100, non-iyonik) gibi yüzey aktif maddelerin yanı sıra ethylen-diaminete-traacetic acid (EDTA) gibi şelatlayıcı reaktif kullanmışlar ve bunların sementasyon kinetiği ve kadmiyumun çinko üzerine toplanma özelliklerine etkisini araştırmışlardır.

Safarzadeh ve diğer. (2007) sentetik çinko sülfat çözeltilerinden kadmiyumun sementasyonu üzerine çalışma yapmışlar ve bu çalışmada optimum şartların

belirlenmesinde Taguchi metodunu kullanmışlardır. Aurousseau ve diğer. (2004), kadmiyumun çinko tozuyla sementasyonu çalışmalarında ultrasonik dalgaların (20 kHz) etkisiyle birlikte sıcaklık ve metalik iyon konsantrasyonlarının (Cd ve Zn) etkisini araştırmışlardır.

Younesi ve diğer. (2006), kadmiyumun sementasyonu ile ilgili deneysel çalışmalarında sementasyon parametrelerini incelemişler ve hız sabitinin birinci dereceden olduğunu vurgulayarak kadmiyumun tekrar çözünmediğini ifade etmişlerdir. Kadmiyumun 500 ppm'den daha düşük başlangıç konsantrasyonlarında, reaksiyonun birinci dereceden ve difüzyon kontrollü olduğunu belirterek bu sistem için aktivasyon enerjisinin 7,2 kJ/mol olduğunu hesaplamışlardır. 1000 ppm'den daha büyük başlangıç konsantrasyonlarında reaksiyon hızının, kül difüzyon kontrollü ve sistemin aktivasyon enerjisinin 9,6 kJ/mol olduğunu belirtmişlerdir. 500-1000 ppm arasındaki konsantrasyonlarda, kinetik modelin yukarıda bahsedilen iki modelin kombinasyonu olduğunu ifade etmişlerdir.

Amin ve diğer. (2007), atık sulardan kadmiyumun çinko ile sementasyonu çalışmasında, kadmiyumun sementasyonunun difüzyon kontrollü olduğunu ifade ederek, 25-50°C arasında aktivasyon enerjisinin 3,99 kcal/mol olduğunu hesaplamışlar, sementasyon hızının, sıcaklık ve karıştırma hızının arttırılmasıyla arttığını, ancak başlangıç Cd iyon konsantrasyonunun artmasıyla hızın düştüğünü ifade etmişlerdir.

Karavasteva (1997) ve Karavasteva (1998), kadmiyumun çinko tozuyla sementasyonuna ve sementasyon ürününün morfolojik özelliklerine, bakırla birlikte bazı yüzey aktif maddelerin (nonyl phenol polyethylene glycol, dinaphthyl-methane-4,4'-disulphonic acid, polyethylene glycol) etkisini araştırmışlardır. Bakırın tek başına ve yüzey aktif maddelerle birlikte kullanılmasında reaksiyonun birinci dereceden olduğunu ifade etmişler ve maksimum hız sabiti  $4,2\times10^{-3}$  cm/s olarak bulmuşlardır.

Demirkıran ve diğer. (2007), bakırın çinko ile sementasyonu çalışmasında, bakırın ve çinkonun konsantrasyonlarının, karıştırma hızı, pH, sıcaklık gibi parametrelerin etkisini araştırmışlardır. Sementasyon hızının, karıştırma hızı, sıcaklık ve başlangıç bakır konsantrasyonunun artmasıyla arttığını ifade ederek, sementasyon reaksiyonunun birinci dereceden olduğunu ayrıca sırasıyla yüzey reaksiyonu ve difüzyon kontrollü olduğunu belirtmişlerdir. 303-318 K'de aktivasyon enerjisini 12,7 kcal/mol, hız sabitini  $3,75 \times 10^4$  dk<sup>-1</sup>, ikinci bölgede ise (318-328 K) aktivasyon enerjisini 5,4 kcal/mol ve hız sabitini 0,37 dk<sup>-1</sup> olarak hesaplamışlardır.

Kayın (2003), kobaltın çinko sülfat solüsyonundan sementasyonuyla ilgili olarak yaptığı yüksek lisans çalışmasında, kobaltın sementasyonuna As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ün ve bakırın etkilerinin yanı sıra %4 Sn-Zn alaşımı ve %10 Sn-Zn alaşımı içeren çinko tozlarının etkisini, sıcaklığa bağlı olarak araştırmıştır. Kalay içeren alaşımların kullanılmasıyla, sadece çinko tozu kullanılarak yapılan kobaltın sementasyonundan daha iyi sonuç elde edildiğini belirtmiştir. 4 g/L %4 Sn-Zn alaşımı tozu, 1,2 g/L bakır sülfat, 0,12 g/L As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kullanarak, 85-90°C'de ve 2 saatlik sementasyon süresinde kobaltın maksimum oranında uzaklaştırıldığını vurgulamıştır.

*Sıcak-Soğuk Sementasyon:* Bu işlem, birbirini takip eden iki çöktürme kademesi şeklinde uygulanmaktadır. Birinci çöktürme kademesinde sıcaklık 90°C'ye ayarlanmakta, çinko tozuyla birlikte aktivatör olarak çözeltiye 50-60 mg/L As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (veya Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) verilerek Cu, Co ve Ni çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. pH artık elektrolit çözeltisi kullanılarak 4-4,5 civarında tutulmaktadır. Bu ilk kademe sonunda bakırlı çökelek pres filtre yardımıyla süzülerek çözeltiden ayrılmaktadır. Birinci kademeden elde edilen çözelti, kadmiyumu çöktürmek amacıyla ikinci çöktürme kademesine verilmektedir. Çözelti sıcaklığı öncelikle 75-80°C'ye düşürülerek, çözelti içine çinko tozu ve aktivatör olarak bakır ilave edilmekte, çöktürme işlemi sırasında pH değeri 3,5-4 arasında tutulmaktadır. İşlem sonunda kadmiyumlu çökelek pres filtrede ayrıldıktan sonra artık elektrolitle liç edilmekte ve kadmiyum ünitesine gönderilmektedir.

Sıcak-soğuk sementasyon işlemi sırasında, çözeltiye bakır sülfat ilavesi gerekliliği, arsenik asidin oluşma ihtimali, bakır çökeleğinin arsenik ve antimuanla kirletilmesi, çökeleğin temizlenmiş çözeltiden yeterli çabuklukta ayrılmaması durumunda geri çözünmesi yöntemin dezavantajlarını oluşturmaktadır (Addemir ve diğer., 1995).

*Soğuk-Sıcak Sementasyon:* Bu yöntemde birinci çöktürme kademesinde liç çözeltisine 50°C sıcaklıkta 1,5 g/L miktarında çinko tozu ilave edilmektedir. Bu kademede Cu ve Cd tamamen, Ni ise kısmen çökmektedir. Birinci kademede elde edilen Cu-Cd artığı pres filtre yardımıyla çözeltiden ayrılmakta ve artık elektrolit yardımıyla Cd çözülerek kadmiyum ünitesine gönderilmektedir.

Birinci çöktürme kademesinden elde edilen çözelti, bünyesinde bulunan kobaltın ve birinci kademede tamamı çöktürülemeyen nikelin çöktürülmesi amacıyla ikinci çöktürme kademesine gönderilerek, çözelti bu kademede 90-95°C'ye ısıtılmaktadır. Çözeltiye çinko tozunun yanı sıra aktivatör olarak Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ilave edilmekte ve işlem sonunda Co içeren artık pres filtrede süzülmektedir. Çökelek, fazla çinkonun geri kazanılması ve temiz artık elde edebilmek amacıyla birinci kademede olduğu gibi artık elektrolit ile kontrollü bir şekilde liç edilmektedir. Filtrasyon işleminden sonra çözelti birinci çöktürme kademesine geri beslenmektedir. İkinci çöktürme kademesinden elde edilen temiz nötr çözelti ise elektroliz ünitesine gönderilmektedir (Addemir ve diğer., 1995).

#### 3.1.3.3 Elektroliz

Temiz nötr çözeltideki çinko, elektrolitik redüksiyonla alüminyum katotlar üzerinde toplanmaktadır. Elektroliz işlemi kısmen çinkosu alınmış elektrolitin temiz nötr çözelti ile karıştırılmasıyla elde edilen çözeltiden yapılmaktadır. Bu karışım çözeltinin çinko konsantrasyonu 60-70 g/L arasında değişmektedir. Aşırı konsantrasyon düşüşü enerji tüketimini arttırdığı için işlem sonunda elde edilen elektrolitte 6-7 g/L kadar çinko bulunmaktadır. Anodun çözünmeyen özellikte olması

istendiğinden uygulamada kurşun anotlar kullanılmaktadır. Çinkonun redüksiyon elektrolizi sırasında oluşan reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir.

Anotta:  

$$(SO_4)^{2-} + H^+ + (OH)^- \longrightarrow H_2SO_4 + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- -1,229 V$$
 (3.22)

Katotta:

$$Zn^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Zn^{0} \qquad -0,763 V \qquad (3.23)$$

Hücre reaksiyonu:

$$\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{Zn}^0$$
 -1,992 V (3.24)

Bu reaksiyonlarda da görülebileceği gibi çinkodan daha elektropozitif olan hidrojenin katotta deşarj olacağı gerekçesiyle teorikte çinkonun sulu çözeltilerinden kazanılamaz. Ancak bu reaksiyonlarda verilen denge potansiyelleri, katodun Pt olması durumunda ölçülmüş değerlerdir. Katodun Al olması durumunda, çözeltinin Zn ve asit konsantrasyonuna, çözelti sıcaklığına ve çözeltinin sirkülasyon hızına bağlı olarak denge potansiyelleri değişmektedir. Katodun üzeri Zn ile kaplandığında H potansiyeli çok yüksek olduğu için hidrojen deşarjı teorik olarak gerçekleşmemektedir.

Çözeltide çinkodan daha elektropozitif metal iyonları bulunması durumunda, bu metal iyonları da çinko gibi katotta toplanmaktadır. Bu safsızlıklar bir taraftan katodik çinkonun kalitesini bozarken diğer yandan katotta çinkoyla birlikte galvanik hücreler oluşturmaktadır. Galvanik hücrelerde çinko geri çözüneceği için bu durum elektrot yüzeyinin delikli olmasına ve akım veriminin düşmesine neden olmaktadır. Elektroliz sonucunda 1 mol Zn başına 1 mol asit üretilmektedir. Yüksek konsantrasyonda asit içeren artık elektrolit, liç işlemlerinde kullanılmaktadır.

Elektroliz işleminde, nötr çözeltide bulunabilecek safsızlıkların işlem üzerinde değişik etkileri vardır. Çinkodan daha elektronegatif olan elementler (K, Na, Ca, Mg, Al, Mn vb.) elektroliz işlemini etkilememektedir. Ancak Mn, zamanla anot üzerinde

oksitlenerek MnO<sub>2</sub> haline dönüşerek, kısmen elektroliz tankının dibine çökmektedir. Anot yüzeyinde biriken MnO<sub>2</sub> hücre potansiyelinin artmasına neden olacağından, anot yüzeyinin belirli aralıklarla yıkanması gerekmektedir. Ancak anot yüzeyinde biriken MnO<sub>2</sub>, anot yüzeyinin Cl ve F tarafından korozyonunu önlemektedir.

Hidrojen fazla voltajı çinkonun tekrar çözünmesine neden olacak potansiyelin üzerinde, fakat deşarj voltajları çinkonun deşarj voltajından az olan metaller Pb ve Cd'dur. Bu metallerin toplanma verimi üzerinde etkileri yoktur. Sadece katotta toplanan çinkonun saflığını bozmaktadır. Hidrojen fazla voltajı çinkonunkinden düşük, deşarj potansiyelleri sülfürik asitten fazla olan metaller Fe, Co ve Ni'dir. Bu metaller hem katotta toplanıp geri çözünerek katodun yüzey kalitesini bozmakta hem de akım verimini düşürmektedir. Geriye çözündükleri için katot çinkonun saflığını bozmamaktadır. Hidrojen fazla voltajı çinkonun tekrar çözünmesine neden olacak kadar düşük olan metaller Cu, As, Ge ve Sb'dir. Bu metaller çinko ile beraber toplanıp hidrojenin deşarj olduğu bölgeler oluşturmaktadır. Bu nedenle hem akım verimini düşürmekte hem de katot çinkonun kalitesini bozmaktadırlar.

Nötr çözelti içinde bulunan florür ve klorürler anodun korozyona uğramasına ve çinkonun Al katoda yapışmasına neden olmaktadır. Florür iyonu konsantrasyonunun yüksek olduğu çözeltilerde çinkonun katot yüzeyinden sıyrılarak plakalar halinde alınması imkansızlaşmaktadır. Çözeltiye tiyoüre ve tutkal gibi organik maddeler ilave edilmesi ile katodun düzgün yüzeyli ve sert bir yapıda toplanması sağlanmaktadır. Aynı zamanda uzun sürede akım veriminin de düşmesi önlenmektedir.

Elektroliz sıcaklığının artmasının; katotta hidrojen fazla voltajının azalması nedeniyle akım veriminin düşmesi, katotta toplanan çinkonun kristal yapısındaki değişmeler nedeniyle katot yüzeyine yapışması ve aşırı miktarda kurşunun katotta toplanması gibi bazı olumsuz etkileri vardır. Bu olumsuz etkileri önlemek amacıyla çözelti sıcaklığı en fazla 40°C olmalıdır (Addemir ve diğer., 1995).

#### 3.2 Kurşun Kazanım Teknolojisi

Birincil kaynaklardan kurşun metali üretimi hidrometalurjik ve pirometalurjik prosesler olarak 2 bölümde incelenmektedir (DPT, 2001).

#### 3.2.1 Hidrometalurjik Prosesler

Metal kurşun üretiminde, literatürde bazı laboratuvar ve pilot ölçekli denemelere rastlanmakta ise de henüz endüstriyel boyutta bir hidrometalurji tesisi kurulmamıştır. Minemet Recherche'nin tuzlu su liç prosesi, kurşunun yüksek saflıkta ve verimle hidrometalurjik kazanımını mümkün kılmaktadır. USBM (United States Bureau of Mines)'ın ferrik klorür liçi prosesi de PbCl<sub>2</sub>'nin ergimiş tuz elektrolizi yolu ile saf kurşun kazanımını sağlamaktadır.

Bu prosesler kavurma esaslı olmadıkları için kükürt içerikli gazlar oluşmamakta ve çevre dostu birer prosestirler. Ancak, muhtemelen ekonomik ve malzeme korozyonu gibi nedenlerden ötürü, henüz endüstriyel boyutta önemli bir gelişme gösterememişlerdir (DPT, 2001; Sutherland ve Milner, 1996).

## 3.2.2 Pirometalurjik Üretim Prosesleri

Kurşun konsantrelerinin pirometalurjik işleminde geleneksel olarak endüstriyel ölçekte kullanılan en eski yöntem Imperial Smelting Prosesidir (DPT, 2001).

#### 3.2.2.1 Imperial Smelting Prosesi (ISP)

Kurşun ergime açısından bakıldığında, ISP, klasik-düşey sinter fırını proseslerinden biri olup yüksek oranda çinko yan ürünü ortaya çıkarmaktadır. Kurşun üretim prosesleri arasında ISP, dünya birincil Pb külçesi üretiminin %10'una sahiptir. Aynı prosesle, dünya çapında faaliyette bulunan 13 tesiste ise, dünya rafine çinko üretiminin %12'si gerçekleştirilmektedir.
Klasik sinter ve döner fırın teknolojisinin benimsenmesi nedeniyle, ISP'de çevresel problemler yaşanmakta ve pahalı metalurjik kok kullanılmaktadır. Ancak, kurşundan daha pahalı olan çinko üretimi sayesinde elde edilen gelirler, yüksek üretim maliyetlerini karşılamaktadır. Özellikle, petrol krizi sırasında artan elektrik fiyatları, ISP'nin elektrolitik proseslere göre öne çıkmasına neden olmuştur (DPT, 2001; İMİB 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

3.2.2.1.1 Pb-Zn Sülfürlü Konsantrelerin ISP için Sinterleyici Kavrulması. Imperial Smelting Döner Fırınında (IS-fırını), çinko-kurşun bulk konsantreleri veya çinko-kurşun konsantrelerinin karışımı redüklenmeden önce kükürdün giderilmesi ve sinterlenmesi gerekmektedir. Kurşun ve çinko içeren sülfürlü konsantrelerin yanında sinter tesisinden geri dönen sinter ve sinter tozları (mavi toz) karışımı da kullanılmaktadır. IS-fırını sinteri, basınçlı sinterleme tekniğini kullanılarak aşağıdaki özellikleri sağlamalıdır:

Optimal sinter özellikleri, sinter harmanının ve sinterleme koşullarının çok hassas kontrolü ile sağlanmaktadır. 1350-1450°C'de uygulanan sinterleyici kavurmada, kavurma reaksiyonlarının ekzotermik ısısı nedeni ile açığa çıkan ısıyı kontrol etmek için kükürdü giderilmiş sinterin yaklaşık %50'si kurşun-çinko konsantresi ile karıştırılarak sinterleme cihazına beslenmekte ve sinter miktarında azalma olmaktadır.

Sinterde kireçtaşı %4-8 arasında tutulmaktadır. Çünkü sinterin sertliği, artan CaO miktarı ile artmakta, CaO ilavesi ile sinter yatağının ergime sıcaklığı düşürülmektedir. Ancak sinterde sülfat halinde bağlı kükürtte, oluşan CaSO<sub>4</sub> nedeni ile bir artış olmaktadır.

Ayrıca, uygulamada, artan  $SiO_2$  içeriği, yatağın ergime sıcaklığının düşmesine ve yatakta sülfür ve sülfat halinde bağlı kükürt miktarının artmasına neden olmaktadır.

Demir içeriği, sinterde %16-18 arasında değişmektedir, %7,5'ten fazla demir içeren sinter karışımlarının sertliği demirli flokun bileşimsel şekli ile belirlenmektedir. Örneğin pirit külü ilavesi sülfürlü ilavelere göre daha sert sinter üretimine olanak sağlamaktadır. Böylece sülfürlü konsantrede %30 civarında olan kükürt içeriği sinterlemeden sonra sinter harmanında %5-6,5 düzeyine indirilmektedir. Geri dönen sinterin boyutu 1-5 mm arasında tutulmakta ve yüksek porozite sağlamak için sinter harmanında %4-7 oranında nem bırakılmaktadır.

Çinko gibi kurşun içeriği de sinterde önemli bir parametredir. Kurşun miktarının artması daha büyük bir sinterleme yüzeyini gerektirmekte, sinterde sülfat halinde bağlı kükürt artmaktadır.

Sinterleme işlemi 3 kademede uygulanmaktadır:

- Ateşleme ve sinter harmanının beslenmesi,
- Sinter bandı üzerinde sinterleme ve sinter üretimi,
- Kırma ve elemeyi takiben 1-5 mm'lik parçaların sinter harmanına gönderilmesi.

25 mm'den büyük parçalar 600°C'de sıcak IS-fırınına gönderilmektedir. Sıcak sinter kullanımı IS-fırınında ısı dengesi açısından son derece önemlidir ve vazgeçilmez bir uygulamadır.

Sinterleme işlemi sırasında üretilen ve  $SO_2$  içeren gazlar, toplama sistemi aracılığıyla toplanıp, tozlarından arındırıldıktan sonra asit üretim tesisine gönderilmektedir.

Kurşun konsantrelerinin sinterleme işleminde ISP dışında, klasik yöntemler olarak, reverber fırın, yüksek fırın ve düşey fırın (şaft fırını) ergitmesi olmak üzere üç sinterleme uygulaması bulunmaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

3.2.2.1.2 Reverber Fırın. Kurşun izabesinde reverber fırını yönteminin uygulanması 1800'lü yılların sonuna kadar hakimiyetini sürdürmüştür. Genellikle bu işlem redükleyici bir kavurma (cevherin kavrulması sırasında oluşan oksit ve sülfatlar reaksiyona girmemiş PbS tarafından redüklenirler) olup %40'a varan Pb içerikli curufların oluşumu, yöntemin doğal bir sonucudur. Bu curuflar şekli değiştirilmiş küçük bir yüksek fırını andıran curuf haznesinde işleme tabi tutuluyordu.

Bugün dünya kurşun üretiminin büyük bir kısmında kullanılan yüksek fırın, endüstride kullanılmaya başlamadan önce Avrupa'da bu yöntem hakimdi. Bu arada, kaynağı İskoçya olan cevher haznesi "ore hearth" yönteminin, 1940 yılına kadar yüksek metal içerikli flotasyon konsantrelerinin izabesinde yüksek fırına tercih edildiği de bilinmektedir.

Uygulanmakta olan şekliyle reverber fırın ile sinterleyici kavurmada kükürt uzaklaştırma sınırlıdır. Bu nedenle, %20 S üzerinde kükürt ve %1 As üzerinde arsenik içeren cevherlerin oksitleyici bir kısmi kavurmadan geçirilmeleri gerekmektedir.

Modern sinter tesisleri günde 500 tonun üzerinde malzeme işleyebilmektedir. Sinterleme işlemi emmeli ve basınçlı tip dairesel veya bant şeklindeki cihazlarda yapılabilirse de basınçlı tip bant üniteleri tercih edilmektedir. Bu cihazlarda %5-8 S içeren karışım (konsantre+geri dönen sinter) bir geçişte %1 S (toplam kükürt) seviyesine indirilebilmektedir.

Şarjdaki en büyük parça boyutu 5 mm civarındadır. Baca tozlarının sinter karışımıyla peletlenmesi uygulaması da yapılmaktadır. Nem oranı %8-10 civarında ayarlanarak poroz bir sinter oluşumu sağlanabilmektedir (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

*3.2.2.1.3 Yüksek Fırın.* Kurşun yüksek fırını, uzun deneyimler sonucu gelişmiş olup, son 70 yıl içinde hem şekil hem de yapı bakımından pek çok değişikliklere uğramıştır. İlk fırınların kesitleri dairesel veya sekiz köşeli olup tüyerler hizasındaki çapları 130-165 cm (4-5 ft) civarında yapılmıştır. Bu boyut ve dolayısıyla kapasite sınırlanmıştır. Çünkü, basınçlı havanın gerçek nüfuz etme derinliği yaklaşık 75 cm (30 inç)'dir. Daha fazla nüfuz derinliği istendiğinde sisteme verilen havanın basıncını arttırmak gerekir. Ancak bu da kurşunun hızla uçmasına yol açacağından şaft yüksekliğinin arttırılması gerekmektedir (360 cm-12 ft-den, 600 cm ye -20 ft- veya daha fazla).

Daha sonraları fırınlar dikdörtgen kesitli olarak inşa edilmiş ve tüyerler bu dikdörtgenin uzun kenarları boyunca dizayn edilmiştir. Bu değişiklik kapasitenin geniş ölçüde artmasına neden olmuştur. Fırının gerekenden daha fazla ısınmaması için potanın üstünden şarj tabanına kadar su ile soğutmalı (water-jacket) hale getirilmiştir (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

*3.2.2.1.4 Düşey Fırın Ergitmesi.* Sinter kalitesinin fiziksel açıdan mükemmel olması istenir, çünkü sinter, düşey fırında hem üzerindeki şarjı taşıyacak kadar dayanıklı hem de redükleyici gazların etken olması için yeterince geçirgen olmak zorundadır. Gaz geçirgenliğinin sağlanması, her karışım için ampirik olarak bulunacak miktarda su ilavesi ile mümkündür.

Genellikle %4-8 oranında bir nem gereklidir. Sinterleyici bir oksidasyona tabi tutulan kurşun cevherleri düşey fırınlarında kok ile işleme sokulmaktadır. Düşey fırın ergitmesinin amacı, sinter içerisindeki kurşun bileşiklerini metalik hale redüklemek ve özellikle asal metaller ve antimuanın redüklenerek sıvı metal fazı içinde konsantrasyonunu sağlamaktır. Sinterde mevcut gang ve katkı maddeleri silikat curufu içinde toplanmaktadır. Curuflar kurşun cevherlerinde mevcut ikinci temel metal olan çinkoyu da çinko oksit halinde çözmektedir. Eğer şarjda bakır da mevcutsa sinterde bir miktar kükürt bırakılarak (veya kükürtleyici maddeler ilavesiyle) düşey fırında üçüncü bir sıvı faz olarak mat oluşumu sağlanabilmektedir. Fırından sıvı metal (ham kurşun, yoğunluğu yaklaşık 10,5), mat (yoğunluğu yaklaşık

4,5-5,0) ve curuf (yoğunluğu yaklaşık 3,5-3,8 g/cm<sup>3</sup>) alınmaktadır. Yoğunlukları arasındaki farkın büyük olması ve birbirleri içinde çözünürlüklerinin az olması bu ürünlerin mekanik ayırımını mümkün kılmaktadır.

Düşey fırında gerçekleşen işlemler ana hatlarıyla demir yüksek fırınındaki olaylara benzemektedir. Demir oksitlerin FeO haline dönüştürülmesi ve curufa geçirilmesi, fakat asla metalik hale redüklenmemesi temeline dayanmaktadır. Fırın içindeki üst bölümlerde (200°C'ye kadar) şarj ısıtılmaktadır. Redüksiyon bölgesi sıcaklıkları 200-900°C arasındadır. Kurşun oksit, CO tarafından düşük sıcaklıklarda kolayca redüklenmekte, demir (III) oksitler manyetit haline dönüşmektedir. Bundan sonraki kademede, metalik demirin oluşmaması için fırın şartlarının ayarlanması gerekmektedir.

Sistemdeki kurşun silikat; demir oksit ve kalsiyum oksit gibi basit oksitlerin varlığında CO vasıtasıyla metale parçalanmakta, kurşun sülfür, sadece kısmen PbSO<sub>4</sub> ve PbO ile reaksiyona girerek parçalanmaktadır. Bir kısmı buharlaşmakta ve fırın üst tabaka tuğlaları üzerinde yoğunlaşarak tabakalar oluşturmakta ve fırının çalışmasını güçleştirmektedir. Kurşun sülfatın varlığı PbS kadar zararlı değildir. Parçalanması ve PbO ile redüksiyonu kolaydır. Çinko oksit curufa geçmekte, curuftaki çözünürlük yüksek CaO oranları ile yükselmekte ve tüyerler bölgesinde bir miktar çinko metalik hale dönüşebilmektedir. Gaz halindeki Zn fırın içinde yükselirken CO<sub>2</sub> vasıtasıyla derhal ZnO haline oksitlenerek katılaşmaktadır. Sinterdeki bakır, eğer mat üretimi öngörülmüşse (kükürt varlığı) mata geçmekte, aksi takdirde redüklenerek metalik Pb içinde çözünmektedir. Normal düşey fırın ergitmesinin en zararlı bileşenidir. Curufta az çözünmekte ve curufun viskozitesini arttırmaktadır.

Antimuan bileşikleri tamamen redüklenerek sıvı kurşuna geçmektedir. Arsenatlar, bakır, demir ve nikel redüklenerek "speiss" denilen sıvı alaşımların fırındaki dördüncü sıvı faz şeklindeki oluşumuna neden olmaktadır. Önemli bir diğer konu da Pb randımanıdır. Pb randımanını etkileyen faktör kurşun oksidin curuftan redüksiyonudur. Curuftaki PbO aktivitesinin azalması ile redüksiyon için daha yüksek CO/CO<sub>2</sub> oranına gerek duyulduğunu belirlemektedir. Fakat bu oranın hiçbir

zaman metalik Fe oluşumu için yeterli seviyeye çıkmamasına dikkat etmek gerekmektedir.

Kurşun pirometalurjisinde, son 10-15 yıl içerisinde, prototip işletme sonuçları yeterince tatmin edici görünen bazı yeni kurşun üretim prosesleri geliştirilmiş olup halen, ya tesis modernizasyonu ya da ticari operasyona geçme aşamasındadırlar. Bahsedilen teknikler; QSL (Queneau-Schuhmann-Lurgi), Kivcet, ISASMELT, Outokumpu'nun Flaş Ergitmesi ve Boliden'in KALDO'sudur (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

### 3.2.2.2 Kivcet Prosesi

Kivcet adı, Rusçada siklon-oksijen-elektrik ergitmesi kelimelerinin baş harflerinden türetilmiştir. İlk önce Vniitsvetmet Enstitüsü'nde (Sovyetler Birliği) Cu-Zn ergitmesi için geliştirilen Kivcet prosesi, Ocak 1986'dan beri Pb-Zn ergitmesi için Rusya'nın Ust-Kamenegorsk bölgesinde 450 t/gün kapasite ile çalışan tesiste uygulanmaktadır. İtalyan Snamprogetti şirketi, Sardunya'nın Porto Vesme kentinde 600 t/gün kapasiteli bir tesis kurmak üzere lisans almış ve işletme Şubat 1987'de hizmete girmiştir (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

Elektrik fırını oksidasyon bölümü, su soğutmalı, hava geçirmeyen ve fırın curuf banyosunun içine doğru daldırılan duvar tarafından indirgenme bölümünden ayrılır. Kurşun konsantresi içeren kurutulmuş ve harmanlanmış şarj bileşenleri ve diğer kurşun içeren malzemeler, gerekli flaks yapıcı malzemeler, uçucu tozlar ve oksijen, burner içinden geçerek oksidasyon zonunun üstüne beslenir. Şarj bileşenlerinin 3-5 m yüksekliğinde bir şaft içinde, 1400°C'ye kadar bir sıcaklıkta yanması sonucunda desülfürizasyon işlemi neredeyse tam olarak gerçekleşir. Bu işlemden sonra reaksiyon ürünleri curuf banyosunda toplanır. Şarjın yakılması sırasında PbO'nun indirgenmesi, temel olarak, yanma şaftının altında curuf banyosu üzerinde yüzen kok tabakasının kullanımıyla yapılır. Kok partikülleri aynı zamanda besleme ürününün bir bileşenidir. İndirgenmiş curuf ve kurşun külçeleri, curuf banyosuna daldırılmış duvarın altından elektrik fırınının indirgeme bölümüne akar ve burada %2-3 Pb içeren bir curuf üretmek için kurşun oksidin indirgenmesi tamamlanır. Eğer istenirse elektrik enerjisi ve kok ilavesiyle çinko buharı üretilebilir. İşlemin bu aşamasında %3-4 Zn ve %1-2 Pb içeren bir curuf elde edilebilir. Fırın içindeki Zn buharından, kursun püskürtmeli bir yoğuşturucu kullanılarak çinko metali kazanılabilir. Fakat Zn buharının fırın bacasında oksitlenmesi ve oksitlenen bu baca tozlarının daha sonra çinko kazanım proseslerinde kullanılması daha basit bir yöntemdir. Kurşun külçeleri bir sifon tarafından fırından uzaklaştırılırken, curuf sürekli olarak üst akımdan çekilir. Fırın şaftındaki SO<sub>2</sub> gazı, düşey kazan kanalının içinden geçmeden önce, su soğutmalı duvar bölmesinin altından geçer. SO<sub>2</sub> gazının ve baca tozlarının 450°C'ye soğutulması, düşey bacalarda yapılır. Daha sonra bu gazlar, kurşun sülfat tozlarının ayrımı için bir elektrostatik ayırıcıya gönderilir. Baca tozları oluşumu orta seviyede olup, yaklaşık olarak şarj ağırlığının %10-20'si kadardır. Kivcet prosesi, çinko liçi artıkları gibi oksidik malzemelerden metal kazanmak için kullanılabilir. Gerekli desülfürizasyon oranını elde etmek amacıyla uygun yakma sıcaklığı için ekstra yardımcı yakıt ve uygun reaksiyon zamanı için yeterli şaft yüksekliği sağlanmak zorundadır (Sutherland ve Milner, 1996).

### 3.2.2.3 QSL Prosesi

Queneau-Schuhmann-Lurgi adlarındaki bilim adamlarının isimlerinin baş harflerinden dolayı bu adı almıştır. Queneau ve Schuhmann'ın 1973'deki patent başvurularının ardından gelişmeler başlamış, Lurgi tarafından 1974'te laboratuvar denemeleri olumlu sonuç vermiş, 1975'te kısa döner fırın yapılmış ve 1976'dan 1979'a kadar da Frankfurt'ta yarı-sürekli pilot tesis denemeleri gerçekleşmiştir. 1981'den 1984'e kadar %91 kapasite kullanımına erişerek çalışan ilk büyük boyuttaki Duisburg'daki Stolberger çinko tesisi, Ocak 1986'ya kadar, çok geniş aralıktaki konsantreler kadar, ikincil malzemelerden ve atıklardan da üretim yapabilen bir tesis olmuştur (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

Kurşun konsantresi, curuf yapıcı malzemeler, yardımcı kömür yakıtı, geri dönüşüm uçucu tozları ve diğer şarj bileşenleri, QSL reaktörüne tek bir besleme şarjı formuna getirmek için nemli şartlarda harmanlanır. Reaksiyonun meydana geldiği gövde, içi refrakter tuğla kaplı, silindirik yatay bir yapıdadır ve bu gövde bir duvarla oksidasyon ve redüksiyon bölümü olmak üzere 2 bölüme ayrılmıştır. Saatte 10 ton kurşun konsantresi işleyebilen bir reaktör 2,5 m çapında ve 22 m uzunluğundadır. Bu uzunluğun 7 m'si oksidasyon zonunu oluşturmaktadır. Reaktörün alt tarafından oksidasyon bölümüne oksijen, redüksiyon zonuna ise oksijen-doğal gaz karışımı verilir. Harmanlanmış besleme, oksidasyon bölümünün üstündeki kanallardan, enjeksiyon karıştırmalı kurşun ve curuf banyosunun içine doğru şarj edilir. QSL prosesindeki oksidasyon ürünleri, yüksek kurşun curufu, SO<sub>2</sub> gazı, uçucu toz ve kurşun külçesidir. Oksidasyon zonunda üretilen kurşunun miktarı, kurşun konsantresinin tenörüne ve şarj içeriklerine bağlıdır. Curuf, oksidasyon zonundan, gövdeyi ikiye bölen duvarda bulunan alt akım kanalından, indirgenme zonunun içine akar. Kurşun külçeleri, gövdenin yanındaki bir sifon tarafından alınır. Enjeksiyon kanal sistemini curuf seviyesinin üstüne getirebilmek için, durdurma işlemi sı sırasında ergitme gövdesi, 90°C döndürülür. Refrakter tuğlaların ve kanalların bakımı reaktör bu pozisyondayken yapılır (Sutherland ve Milner, 1996).

### 3.2.2.4 Isasmelt Prosesi

Isasmelt kurşun prosesi, konsantreden ham kurşun üretimi için geliştirilmiş iki adımlı ve sürekli bir prosestir. Fırın içine üstten daldırılmış Sirosmelt lansları ile hava üfleme esasına dayanan ve böylece yüksek karıştırma etkisi oluşturulan banyo içinde ergitme ve redüksiyon olayları gerçekleşmektedir. İlk adımda konsantre oksitlenmekte ve yüksek Pb içerikli curuf üretilmektedir. Bu curuf sürekli olarak fırından alınıp, ikinci fırında kömür ile redüklenmektedir. Ham Pb ve atılabilir curuf birlikte dışarı alınmakta ve daha sonra bir tutma fırınında ayrılmaktadır.

İlk Isasmelt testleri 1980'lerin başlarında, 120 kg/h kapasiteli bir pilot tesiste yapılmıştır. Curuf uçurma işlemlerinin de gerçekleştirildiği bu tesiste curufun Pb içeriği %5'in altına düştüğünde Zn buharlarının daha da arttığı gözlenmiştir. Curufun Pb içeriği ikinci adımda (curuf redüksiyonu) %2'nin altına düşürülürken çinkonun %20-30 kadarı buharlaşmıştır. Şarjla giren çinkonun %95 kadarı buhar fazından geri kazanılabilmiştir. Oksidasyon kademesinde %125 stokiyometrik hava, ton konsantre başına 50 kg kok incesi, ve flaks olarak da %5 kireç taşı ve %10 silis kullanılmıştır. Bu adımdan alınan curuf %52,7 Pb, %7 Zn, %11,4 Fe, %11,7 SiO<sub>2</sub>, %3,5 CaO ve %0,3 S içerir. 20 t/h konsantre işleyerek, 60.000 t/y ham Pb üretimini hedefleyen bir tesis 1995'te Avustralya'da faaliyete geçmiştir (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

### 3.2.2.5 Boliden Kaldo Prosesi

TBRC (üstten üflemeli döner konverter) olarak çalışan bu proses yüksek tonajda malzeme için uygun olmamakla birlikte, konsantre kullanımının yanı sıra hurda aküler ve diğer ikincil kurşun malzemelerin kullanılabildiği çok esnek bir yapıya sahiptir. Rönnskar işletmelerinde (İsveç), Pb, Cu ve Zn içeren geri döndürülmüş toz ve diğer atıklardan sorunsuz bir ergitme sonucu külçe kurşun, mat, spays ve curuf üretilmektedir (DPT, 2001; İMİB, 1998b; Sutherland ve Milner, 1996).

### 3.3 İkincil Kaynaklardan Kurşun-Çinko Kazanımı

Her metalin üretimi ve kullanımında olduğu gibi, çinko üretimi ve kullanımında da değişik oranlarda çinko içeren ara ürünler oluşmaktadır. Liç artıkları, sementatlar veya elektrik ark ocaklarının baca tozları gibi birincil kaynaklardan çinko üretimi sırasında oluşan ara ürünler, tesiste uygulanan proses içinde değerlendirilebilmektedir. Ancak endüstriyel kullanım (galvanizleme) veya hurda işleme sırasında (galvanizli sacların ergitilmesi) oluşan çinkolu ara ürünler ise, üretim içinde oluşanlardan fiziksel ve kimyasal açıdan farklılık gösterdiğinden dolayı bağımsız bir tesiste değerlendirilmektedir (İMİB, 1998a). 2003 yılı verilerine göre aynı yıl için dünya çinko üretimin yaklaşık %30'ü ikincil kaynaklardan karşılanmıştır (USGS, 2003).

2003 yılında ABD'de üretilen kurşunun yaklaşık %82'si hurdalardan ve boş akülerden karşılanmıştır. Hurda aküler ise ikincil kaynakların yaklaşık %92'sini teşkil etmektedir (USGS, 2003). Bu nedenle, akü hurdaları, kurşun cevherlerinden sonra en büyük ve önemli kurşun kaynağını oluşturmaktadır. Akü hurdalarının döner

veya düşey fırınlarda klasik yolla işlenmesi sonucunda ulaşılan Pb geri kazanımı henüz tatmin edici olmaktan uzaktır. Akülerden kurşunun geri kazanımına ilişkin çalışma aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır (DPT, 2001; İMİB, 1998b);

- Akü gövdesinin kırılması ve asidin uzaklaştırılması
- Akünün bir öğütücüde öğütülmesi,
- Eleme,
- Çamurun ayrılması,
- Metal ve organik malzemelerin ayrılması,
- Kurşun içerikli ürünlerin (grit metal, antimuanlı grit metal ve çamurun) sırasıyla rafinasyon küveti, şaft fırını ve sinter bandında işlenmesi (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

Blei und Silberhütte Braubach (BSB) 1963'te birincil üretimi durdurmuş ve 1977'den beri hurdadan üretim yapmakta ve yılda 60.000 ton akü hurdasını, hemen hemen hiç atık üretmeyen bir yöntemle işlemektedir. Kırma ve öğütme sistemlerinden; metalik kurşun, kurşun pastası, ebonit, polipropilen ve PVC türevleri gibi malzemeler ortaya çıkmaktadır. Kurşun pastası (Pb-sülfat ve Pb-oksitlerin bir karışımı), kükürt giderme işleminden sonra NaCO<sub>3</sub> ile reaksiyona sokulmakta ve reaksiyon sonucu Pb-karbonat ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortaya çıkmaktadır. Oluşan Pb-karbonat, kükürtlü gaz oluşturmaksızın kısa bir döner fırında ergitilebilmekte veya floroborik asitle liç edilerek elektrolize hazırlanabilmektedir. Ebonit, polipropilen, PVC ve susuz Na-sülfat satılabilir duruma gelmektedir (DPT, 2001; İMİB, 1998b).

Liç artıklarının ve diğer metalurjik artıkların (hurda, elektrik ark ocakları baca tozları, hurda aküler vb.) yeniden değerlendirilmesi ve içerdiği metallerin (Pb, Zn, Ag, Cd vb.) kazanımına yönelik olarak gerek pek çok araştırma yapılmıştır. Bu araştırmalarda, yukarıda adı geçen metalleri kazanabilmek için artıkların mineralojik kompozisyonuna bağlı olarak flotasyonla birlikte farklı liç teknikleri uygulanmıştır (Abdel Basir ve Rabah, 1999; Andrews ve diğer., 2000; Barakat, 1999; Bellefroid, 1985; Berezowsky ve diğer., 1990; Chaube ve diğer., 1983; Dutrizac, 1985; . Dutrizac ve Chen, 1988a; Dutrizac ve Chen, 1988b; Dutrizac ve Chen, 1990; Ek,

1989; Ek, 1990; Espiari ve diğer., 2006; Haigh ve Pickering, 1970; Huang, 1990; Ildefonse ve diğer., 1985; Leclerc ve diğer., 2003; Moriyama ve Yamamoto 1970;, Nagib ve Inoue, 2000; Nakamura ve diğer., 1995; Onozaki ve diğer., 1990; Rabah ve El-Sayed, 1995; Raghavan ve diğer., 1998; Raghavan ve diğer., 2000; Rastas ve diğer., 1990; Rodier, 1990; Rosato ve diğer., 1990; Schwarz ve Etsell, 1998; Scott ve Dienstbach, 1990; Sinadinovic ve diğer., 1997; Steintveit, 1970a; Turan ve diğer., 2004; Wood, 1973; Xia ve Pickles, 1999a; Xia ve Pickles, 1999b; Xia ve Pickles, 2000; Yamamoto, 1977; Youcai ve Stanforth, 2000a; Youcai ve Stanforth, 2000b; Youse, 1983; Zeydabadi ve diğer; 1997).

# 3.3.1 Çinkur Tesisi Liç Artıklarının Değerlendirilmesi Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Mountain States Research and Development Co. (1979), hem liç artıklarının hem de oksitli kurşun-çinko cevherlerinin flotasyonla zenginleştirme potansiyelini araştırmıştır. Farkı cevherler ve liç artıkları üzerine yapılan araştırmalar, çinko ve kurşun tenörlerinin flotasyon, ağır ortam ayırması ve manyetik zenginleştirme ile artırılmasının pratikte mümkün olmadığını göstermektedir. Bu sonuca neden olarak, cevher numunelerinin ve artığın mineralojik özellikleri gösterilmektedir.

Doğan ve diğer. (1981)tarafından, Cinkur tesisi liç artıklarının zenginleştirilmesine yönelik yapılan çalışmada, farklı fiziksel zenginleştirme yöntemlerine tabi tutulmuştur. Ana bileşenleri tanımlayabilmek için liç artıkları burada sıcak su ve amonyum nitrat gibi değişik çözgenler içinde çözünmüştür. Bu işlem için seçilen reaktifler PbSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ve CaSO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O'yu selektif olarak çözmüş, SiO<sub>2</sub> ise çözünmeden kalmıştır. Ana bileşikler tanımlandıktan sonra, gravite zenginleştirme yöntemiyle (şlam masası) liç artığındaki Pb içeriği artırılmaya çalışılmıştır. %12,19 Zn ve %21,21 Pb içeren liç artığından, zenginleştirme sonrasında %47,0'lik verimle %27,21'lik Pb konsantresi elde edilmiştir. Ancak Çinkur'daki döner fırında işleme tabi tutulmak için %40'lık Pb tenörüne gereksinim duyulmasından dolayı, zenginleştirme sonrası elde edilen bu Pb tenörü yetersizdir. Şlam masadan ayrı olarak liç artığı, seri olarak bağlı 3 hidrosiklon tarafından zenginleştirmeye tabi tutulmuştur. Bu işlem sonucunda %36 verimle %30,43 Pb tenörlü konsantre elde edilmiştir. Aynı zamanda siklon ile ön zenginleştirmeye tabi tutulan konsantre ve artıkta bulunan kurşun tenörünün artırılması için flotasyon testleri de düşünülmüştür. Ön konsantreye uygulanan bir temel bir temizleme flotasyonu sonrası %40 verimle %31,4 Pb içeren bir kurşun konsantresi kazanılmıştır. %9,15 Pb içeren artığın tenörü ise %31,76 verimle %24,11 Pb'ye çıkarılabilmiştir.

Kahraman (1980), liç artıklarının ferrik klorür çözünmesinden önce sülfürik asit ile liç edilmesini incelemiştir. Bu çalışmada artıklar, öncelikle 1/10 katı sıvı oranında, 500 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren çözeltiyle 60°C'de 4 saat süreyle çözeltme işlemine tabi tutulmuş ve sonuçtaki çinko verimi %45 olarak belirlenmiştir. İkincil liç artığı daha sonra FeCl<sub>3</sub>, NaCl, ve HCl kompleks çözeltisine tabi tutulmuş ve Pb çözünerek PbCl<sub>2</sub> şeklinde elde edilmiştir. Ferrik klorür liçi için optimum şartlar; çözücü 200 g/L NaCl, 10 g/L HCl, 160 g/L FeCl<sub>3</sub>, sıcaklık 100°C, liç süresi 2 saat ve katı-sıvı oranı 1/10 olarak belirlenmiştir. Bu optimal şartlar altında, kurşun verimi %88 olarak bulunmuştur.

Açma ve diğer., (1981), Çinkur nötr liç artıklarının metalurjik değerlendirilmesi üzerine yaptıkları çalışmada, liç artıklarının ZnSO<sub>4</sub>, PbSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2ZnO.SiO<sub>2</sub>, 2FeO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>'ten ve tespit edilmesi güç metal oksitler, silikatlar veya ferritlerden oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada, %14,73 Zn, %12,00 Pb, %0,06 Cd içeren Çinkur nötr liç artığına, flotasyon ve hidrometalurjik ekstraksiyon ile zenginleştirme işlemlerini takiben, çözeltiden jarosit çökelmesiyle demirin uzaklaştırılması işlemleri uygulanmıştır.

Su liçi ile, liç artığında suda çözünebilen ZnSO<sub>4</sub> ve CdSO<sub>4</sub> bileşikleri olduğu tespit edilmiş, ayrıca bu bileşiklerin önemli bir miktarın atmosferik şartlarda ve stok sahasında kaybolacağı savunulmuştur.

Diğer yandan, artık elektrolit kullanılarak (160-180 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40-50 g/L Zn) optimum şartlarda (90°C'de, %20 katı oranında, 2 saat liç süresinde) asit ile liç

edilmesi sonucunda önemli metallerin liç verimleri %70 Zn, %60 Fe, %76 Cd şeklinde bulunmuştur. Bu şartlar altında çok fazla miktarda demir çözünmesinden dolayı demir, asidik çözeltiden jarosit halinde çökeltilmiştir.

Jarosit çöktürme işlemi sırasında %2-3 oranında Zn kaybı gerçekleşmiştir. Optimal çökelme 95°C'de ve 90 dk çöktürme süresinde gerçekleşmiş ve burada alkali iyonu ve nötrleştirici olarak sırasıyla NaOH ve klinker eklenmiştir. Önerilen prosesin sonunda, kurşun içeren kekin Pb tenörü %17'nin üzerine çıkarılamamıştır. Kurşun içeren kekten veya orijinal liç artığından PbSO<sub>4</sub> konsantresi elde etmek için yapılan flotasyon çalışmaları da başarılı olmamıştır.

Addemir (1982), artıkların iki adımda sülfürik asit ile kavrulmasını incelemiş ve bu yolla çözünmeyen oksitlerin, silikatların ve ferritlerin çözülebilir metal sülfatlara dönüşmesi ve aynı zamanda problem yaratan demir sülfatın normal liç devresinde çözünemeyen demir okside dönüşmesini sağlanmıştır. İlk proses adımında liç artığı, derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 250°C'de 1,25 asit-artık oranında kavrulduğunda çinko, demir ve kadmiyum, sülfatlarına dönüşmektedir. Kavrulan bu artık %10 katı oranı içeren su ile liç edildiğinde, %82,7 oranında Zn, %64,4 oranında Cd ve %74,4 oranında Fe çözeltiye geçmektedir.

İkinci adımda ise, daha önceden kavrulmuş karışım 4,5 saat boyunca ve 650°C'de muffle fırınında kavrulmuştur. Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>'ün Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e dönüşmesinden sonra ürün, su ile liç edilmiş ve çözünme verimleri çinko için %90,8, Cd için %80,2 ve demir için %7,6 olarak gerçekleşmiştir. Çözeltinin filtre edilmesinden sonra, ikincil liç artığı analiz tabi tutulmuş ve analiz sonuçlarına göre %27,13 Pb, %1,55 Zn, %13,67 Fe ve %0,025 Cd içerdiği belirlenmiştir.

Turan ve diğer. (2004), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sülfatlama kavurmasını takip eden su liçi ve ikincil artıklara uygulanan NaCl liçini içeren iki aşamalı bir proses ile çinko tesis artığından önemli miktarda çinko ve kurşun elde ettiklerini belirtmişlerdir. Doygun liç çözeltisinden ilk aşamada metalik çinko üretimi düzgün saflaştırma ve zenginleştirmeden sonra olası gözükmektedir. İlk aşama için geçerli olan optimal

şartlar H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Liç artığı ağırlık oranı 1:1, kavurma sıcaklığı 200°C, kavurma süresi 30 dk, liç sıcaklığı 25°C, liç süresi 60 dk, pülp yoğunluğu 200 g/L olup, bu şartlarda %50 Fe ve %85 Zn çözünme verimi elde edilmiştir.

İkinci aşamadaki tuz liçi prosesinde kurşun, NaCl çözeltisi ile çözüldükten sonra Na<sub>2</sub>S ile çöktürülerek zengin kurşun sülfür konsantresi olarak elde edilebilmektedir. Bu durum pirometalurjik uygulama için uygundur. Tuz liçi işlemi için optimal şartlar 10 dk liç süresi, 25°C sıcaklık, 200 g/L NaCl çözeltisi ve 20 g/L pülp yoğunluğu şeklinde bulunmuştur. Bu şartlarda, %90 Pb verimi elde etmenin mümkün olduğu ifade edilmiştir.

# BÖLÜM DÖRT ÇİNKUR TESİSİNDE METAL ÜRETİMİ

## 4.1 Kırma-Eleme Ünitesi

Maden işletmelerinden gelen %20-24 Zn tenörlü cevher, 40×40 cm açıklıklı ızgaradan geçirilerek paletli besleyici silolarına alınmakta, buradan bant konveyörler yardımıyla 10 cm çıkış açıklığına sahip 150 t/h kapasiteli çeneli kırıcıya beslenmektedir. Kırılan cevher, 150 t/h kapasiteli, 20 mm ve 12 mm açıklığa sahip 2 kademeli titreşimli elek ünitesine gönderilmektedir. -12 mm boyutundaki cevher kapalı stok sahasına alınırken, +12 mm boyutundaki cevher çıkış açıklığı 20 mm olan standart konik kırıcıya verilmekte ve kırılan ürün 2. titreşimli eleğe beslenmektedir. Elek üstü kısa kafalı konik kırıcıya gönderilmektedir.

Kapalı stok sahası her biri 7000 ton kırılmış cevher stoklama kapasiteli 2 bölümden oluşmaktadır. Bir bölmeye stoklama yapılırken, diğer bölmeden Waelz silolarına yükleme yapılmaktadır.

## 4.2 Waelz Ünitesi

Kırma-eleme ünitesinde kırılıp stoklanan cevher, bant konveyör yardımıyla Waelz besleme silolarına doldurulmaktadır. Waelz ünitesinde her biri 170 m<sup>3</sup> hacminde bir hat için, üçü cevher, ikisi kok, ikisi de kalker olmak üzere 7 adet silo bulunmaktadır. Waelz fırınları 70 m boyunda 4,34 m iç çapında birbirine paralel iki hat halinde üç rulo üzerinde %3,125 eğimle monte edilmiş, hızı dakikada 1 devir'e kadar ayarlanabilen döner fırınlardır. Beslemeye başlanmadan önce brülör ateşlenerek fırın ısıtılmakta ve fırına kok beslenerek toz odalarının istenen sıcaklığa gelmesi sağlanmaktadır. Toz odası ve torbalar ısındıktan sonra fırına cevher+kok+kalker beslenmektedir. Fırın cidarı üzerinde dönerek ilerleyen karışımın içindeki nem, kristal suyu, karbondioksit ve uçucu gazlar ayrışmaktadır. Bu bölge fırının ilk girişten itibaren 23. metreye kadar olan, 750-950°C arasında sıcaklığa sahip ön ısıtma bölgesidir. Fırının ikinci bölgesi, ikinci 23 m'yi teşkil eden redüksiyon bölgesidir. Bu bölgede 1200-1300°C'de ZnO redüklenerek Zn buharı haline gelmekte, fırın boşluğuna yayılmakta ve egzoz gazları ile fırını terk ederek soğutuculara, oradan da torbalı filtrelere gelmektedir. Pb ve Cd gibi düşük ısıda buharlaşan metaller de egzoz gazları ile fırını terk etmektedir.

Fırının son 23 metresi (üçüncü bölge) curuf teşekkül bölgesidir. Cevherle giren kokun büyük kısmı burada yanarak redüksiyon bölgesinde buharlaşmayan çinkonun bir kısmını da burada redüklenmektedir. Bu bölgede kısmen redüklenmiş demir ve demir oksitleri, CaO ve SiO<sub>2</sub> ile birleşerek ergime derecesi çok yüksek demir kalsiyum silikatlar haline gelerek ve fırını terk etmektedir. Waelz fırınlarında redüklenerek buhar haline geçen metaller tekrar oksitlenerek fırını terk ettikten sonra radyasyon soğutucular ve torbalı filtrelerde tutulmaktadır.

# 4.3 Teksif Ünitesi

Yoğunlaştırma fırınları olan teksif fırınları (2 adet), 36 m boyunda, 2,6 m çapında döner fırındır. Bu fırınlara Waelz oksidin yanı sıra eritme-döküm ünitesinden gelen ZnS, mangan ve ayrıca dışarıdan getirilen çeşitli konsantreler beslenmektedir.

Teksif fırınlarına besleme yapılmadan önce brülör yakılarak fırın düşük devirde işletmeye alınmaktadır. Girişteki gaz odası 400-500°C arasında bir sıcaklığa getirildikten sonra torbalı filtre sistemi ısıtılmasına geçilmektedir. Bu sırada fırın içi sıcaklığı da yaklaşık 950°C olur. Bundan sonra fırınlara besleme yapılmaktadır.

Sıcak fırın cidarında dönerek ilerleyen malzeme içinden elektroliz için zararlı F ve Cl gazları ayrıştırılır ve egzoz gaz fanı ile fırından çekilmektedir. F ve Cl gazlarının uçmasında en büyük etken, fırın içi sıcaklığıdır. Ayrıca ortamda bulunan SO<sub>2</sub> gazı da Cl gazının uzaklaştırılmasında yararlıdır.

Fırın içindeki malzemeden Pb-Cd tozu da ayrıştırılarak torbalı süzücülere çekilmektedir. Otomatik olarak çalışan torbalı filtrelerden F ve Cl gazları atılırken

Pb-Cd tozu ise tutulmaktadır. Boşaltma işleminden sonra torbaların altında toplanan bu toz kadmiyum ünitesine gönderilmektedir.

Teksif fırınlarında yoğunlaşma çok önemlidir. Liç ünitesinin problemsiz çalışması için elde edilen klinkerin istenilen yoğunlukta olması gerekir. Ayrıca elektroliz ünitesi için büyük sorun olan demirin de bu fırınlarda +3 değerliğe yükseltilmesi gerekmektedir.

Teksif fırınından alınan klinker, istihsal soğutucularda soğutulduktan sonra bant konveyör yardımıyla bilyalı değirmen silosunda stoklanmaktadır.

# 4.4 Öğütme Ünitesi

Öğütme ünitesinde 6 t/h ve 14 t/h kapasiteli olmak üzere 2 adet bilyalı değirmen bulunmaktadır. Teksif fırınlarında çıkan klinker, ara silolardan değirmenlere gelmekte ve burada -75 µm tane boyutuna kadar öğütülmektedir. Öğütülen klinker sirkülasyon fanı ile toz ayırıcıya gelmekte ve burada iri taneler değirmene geri giderken, diğer malzeme siklonlara, oradan da pnömatik silosuna basılmaktadır.

# 4.5 Liç Ünitesi

-75 μm boyutuna öğütülen kalsine, liç tanklarına beslenmektedir. Liç ünitesinde betondan yapılmış, aside dayanıklı, kurşun korumalı, üstten taşma ile bağlantılı 90 m<sup>3</sup> hacimli 4 adet liç tankı bulunmaktadır. Her tankta güçlü karıştırma ve otomatik pH metreler vardır. Tanklara gerekli olan 85-90°C'lik sıcaklığı temin edebilmek için buhar verilmektedir. Her tanktaki reaksiyon süresinin 2 saat olarak ayarlanması için birinci tanka 45 m<sup>3</sup>/h debi ile 160 g/L kullanılmış asit içeren çözelti pompalanmaktadır. 2 nolu liç tankında pH ayarlanabilmesi için kalsine ve kullanılmış asit ilave edilebilen besleme sistemi bulunmaktadır.

Asit konsantrasyonları 1 nolu tankta 30-40 g/L, 2 nolu tankta 10-20 g/L'dir. 3 nolu tanktaki pH değeri 3,2-3,5 ve 4 nolu tanktaki pH değeri ise 4,0-4,5 olmaktadır.

Liç işlemi yapılırken çözünen +2 değerlikli demiri oksitlemek amacıyla MnO<sub>2</sub> kullanılmaktadır. Liç işlemi sonuna kadar tüm demirin +3 değerliğe oksitlenmesi gerekmektedir. Çözeltide +2 değerlikli demir bulunması durumunda 4 nolu tanka KMnO<sub>4</sub> ilavesiyle yükseltgenme tamamlanmaktadır. Nötr liçin amacı, +3 değerlikli demirin pH 4,0-4,5 arasında hidroksit bileşiği halinde çökme özelliğinden yararlanmaktır.

Katı-sıvı ayrımını gerçekleştirmek amacıyla ters akım prensibiyle çalışan betondan imal edilmiş, 535 m<sup>3</sup>'lük 3 adet tikiner kullanılmaktadır. Tikinerlerde yoğunluğu 1,48 g/cm<sup>3</sup>'e ulaşan katı artık, vakumlu döner süzücülerden diyafram pompalarla alınmaktadır. Liç sonrası kalan katı kısma liç artığı veya kurşunca zengin olduğundan "kurşun keki" denilmektedir. Döner filtrelerde ayrılan kekin, döner kurutucuda nemi belirli oranda alındıktan sonra prosese göre kurşun tesisine alınması gerekmektedir. Ancak ekonomik nedenler öne sürülerek tesiste mevcut bulunan kurşun ünitesi çalıştırılmamış, liç keki artık sahasında depolanmıştır.

Döner filtrede süzülen pülp iyice yıkanmakta ve suda çözünen çinkonun önemli bir kısmı alınmaktadır. Bu çözelti, 3 nolu tikinere, 3 nolu tikinerin üst akıntısı 2 nolu tikinere, 2 nolu tikinerin üst akıntısı ise 1 nolu tikinere beslenmektedir. 1 nolu tikinerde tamamen durulmuş çinko çözeltisi, içindeki elektroliz işleminde zararlı metal iyonlarının temizlenebilmesi amacıyla arıtma tesisine pompalanmaktadır.

## 4.6 Arıtma Ünitesi

Tesiste arıtma işlemi cold-hot prensibi ile 2 kademede yapılmaktadır. Her kademede 150 m<sup>3</sup> solüsyon alma kapasitesine sahip ikişer tane tank bulunmaktadır. Artıma işleminde kesikli çalışma yöntemi uygulanmaktadır. Buna göre arıtma tankları liç solüsyonu ile doldurulmakta, reaksiyon sonunda temiz çözelti pompalarla boşaltılarak tekrar liç çözeltisi ile doldurulmaktadır. İşlem için gerekli ısı buhar yardımıyla sağlanmaktadır.

Birinci kademe arıtma tanklarında, kadmiyumun düşük sıcaklıkta semente olma özelliğinden yararlanılmaktadır. 60°C sıcaklıkta pH 3,5 değerinde 90 dakika süreyle çinko tozu ilavesiyle Cd ve Cu semente edilmektedir. Reaksiyonlar aşağıdaki denklemlerde görüldüğü şekilde gerçekleşmektedir.

$$Zn^{0} + CuSO_{4} \longrightarrow ZnSO_{4} + Cu^{0}$$
(4.1)

$$Zn^{0} + CdSO_{4} \longrightarrow ZnSO_{4} + Cd^{0}$$

$$(4.2)$$

Sementasyon işlemi tamamlandıktan sonra çözelti pres filtrelerden süzülerek ikinci kademe arıtma tanklarına alınmakta ve elektroliz için zararlı empüriteler semente edilmektedir. 90-95°C sıcaklıkta, pH 3,5 değerinde, homojen bir karıştırma sağlanarak Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O ve çinko tozu ilaveleri ile 210 dakika reaksiyon süresince As, Sb, Co, Ni, Ti, Ge, Te, Ta, Sn, Cu ve Cd gibi metal iyonları 1 ppm'den daha düşük seviyeye inecek şekilde semente edilmektedir. Arıtılmış solüsyon (elektrolit) ikinci kademe pres filtrelerde süzülerek elektroliz ünitesine pompalanmak üzere depolama tanklarına alınmaktadır.

### 4.7 Kadmiyum Ünitesi

Arıtma ünitesi 1. ve 2. kademe pres filtrelerinden elde edilen kekler, kadmiyum ünitesinde 160 g/L kullanılmış asit ihtiva eden 50 m<sup>3</sup> kapasiteli 2 liç tankında 80-85°C sıcaklıkta liç edilerek, pH 5 civarında Ni ve Cu çöktürülmektedir. Liç çözeltisi pres filtreden geçirilerek 3. kadmiyum tankına alınmaktadır. Preslerde tutulan ve artık sahasına gönderilen kek Cu kekidir.

Elde edilen liç çözeltisi CdSO<sub>4</sub> çözeltisidir. Bu çözeltiye saf çinko tozu ilave edilerek, kadmiyum süngeri halinde çöktürülmektedir. Karışım süzüldükten sonra geri kalan ZnSO<sub>4</sub> çözeltisi tekrar değerlendirilmek üzere liç ünitesine gönderilmektedir. Kadmiyum süngeri briketlenerek, oksitlenmemesi için su içinde muhafaza edilir. Briketler pota fırında eritildikten sonra Pb ve Zn'den arıtılması için granüle sud-kostik ilavesiyle empüritelerin curuf olarak üstte toplanması sağlanmaktadır. Alt kısımda erimiş kadmiyum metali, çubuk veya levha halinde kalıplara dökülerek satışa sunulmaktadır.

Teksif fırınlarından filtre oksit olarak elde edilen, flor ve klor bakımından zengin Pb-Cd tozlarının klinkerle karıştırılması elektroliz için sakıncalı olduğundan ayrı olarak liç edilmektedir. Pb-Cd tozları kovalı elevatörle liç tankına verilmekte ve 160 g/L asit ilavesiyle yoğunluğu 1,5 g/cm<sup>3</sup> olana kadar homojen bir karıştırma ile liç edilmektedir. Zn, Cd, F ve Cl çözünürken, Pb çözünmeyerek kekte kalmaktadır. Karışım döner filtre yardımıyla süzülmekte ve Pb keki ayrılıp ve kurutulmakta, süzülen çözelti kadmiyum liç tanklarına alınarak saf çinko ilavesiyle kadmiyum süngeri halinde çöktürülmektedir. Kadmiyum süngeri pres filtrelerden süzülüp, arıtma kekleri ile karıştırılarak liç edilmekte ve kadmiyum metali üretilmektedir. Geri kalan çözelti ise nötralizasyon tankına alınıp, Ca(OH)<sub>2</sub> ilavesiyle pH 8,5 olana kadar aşağıdaki denklem gereğince nötralize edilmektedir.

$$ZnSO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Zn(OH)_2 + CaSO_4$$
(4.3)

# 4.8 Elektroliz Ünitesi

Elektroliz ünitesinde her biri 14 hücreden oluşan 10 dizi mevcuttur. Toplam olarak her biri 9,6 m<sup>3</sup> elektrolit alabilen 140 elektroliz hücresi vardır. Elektroliz ünitesindeki 10 dizi birbirine seri olarak bağlanmıştır. Hücreler 40 katot alabilecek kapasitededir. Katotlar ve anotlar yalıtkan izolatör tuğlalar üzerine oturtulmuştur. Anotlar %99,95'lik kurşundan yapılmış ve katotlardan 1 adet fazladır. Anotlar (+), katotlar (–) elektrik yükü taşmaktadır. İletkenliği artırmak için %0,050 Ag ilavesi ile alaşım yapılmaktadır. Katotlar %3 Si içeren alüminyum başlık, bakır konik ve <sup>1</sup>/<sub>2</sub> sertlikte alüminyum levhadan ibarettir. Anotlar akımı (+) borudan alarak elektrolite vermektedir. Elektrolitteki akımı katot alıp, diğer hücredeki anoda vermekte ve akımın iletilmesi hücreden hücreye bu şekilde devam emektedir.

Elektroliz işleminde elektrolit beslemek için bir ana besleme havuzu ve her diziyi beslemek için 10 adet tali besleme kanalı vardır. Hücreler belirli bir taşma

seviyesinde sabit tutulmakta ve elektrolit sürekli sirküle edilmektedir. Her hücreden taşan elektrolit için tali dönüş kanalları mevcut olup, bu kanallar ana dönüş havuzuna açılmaktadır. Sıcak artık elektrolit, asit bakımından zengin olduğu için kullanılmış asit olarak gereken miktarda liç ünitesine pompalanmaktadır.

$$ZnSO_4 \longrightarrow Zn^{2+} + SO_4^{2-}$$
(4.4)

$$H_2 0 \longrightarrow H^+ + 0H^-$$
(4.5)

$$\operatorname{Zn}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \operatorname{Zn}^{0}$$
 katot üzerinde toplanır. (4.6)

$$2\mathrm{H}^{+} + 2\mathrm{e}^{-} \longrightarrow \mathrm{H_{2}}^{0} \tag{4.7}$$

Elektrolit doğru akımla elektroliz edilmekte, Zn alüminyum katotlar üzerinde toplanmaktadır. Katot üzerinde toplanan Zn, her seferinde bir hücreden 20 katot olmak üzere 24 saatte bir hücreden çıkarılarak insan gücü ile sıyrılmakta ve katot çinkolar eritme-döküm ünitesinde işlenmek üzere stoklanmaktadır.

Elektroliz işlemi sırasında hücrelerde, 29-39°C sıcaklıkta 65-70 g/L Zn ve 150-155 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren elektrolit bulunmaktadır. Arıtma ünitesinden 80 L/dk debi ile gelen elektrolit ile takviye edilerek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Zn oranı 2,2 olacak şekilde sabit tutulmaktadır. İşlem sırasında hücrelere 22.000 A'lik bir akım verilmekte, yaklaşık 630 A/m<sup>2</sup>, ye kadar akım yoğunluğuna ulaşılmaktadır. Akım verimi %85, anot ve katot arasındaki gerilim farkı 3,03-3,3 volttur. Günde yaklaşık 75 ton katot çinko sıyrılmaktadır.

## 4.8 Eritme-Döküm Ünitesi

Elektroliz ünitesinde üretilen katot çinkolar eritme-döküm stok sahasına yaklaşık 1 tonluk paletler halinde forkliftle yükleme yapılabilecek şekilde stoklanmaktadır.

Ünitede 2 adet 800 KW'lık, 1 adet 200 KW'lık, 1 adet 125 KW'lık çekirdekli tip endüksiyon fırını, 2 adet LPG ile çalışan 2 ton çinko kapasiteli pota fırını bulunmaktadır. Ergitilen çinkoları külçe halinde dökebilmek içim 1 adet döner döküm makinası ve arıtma ünitesinde kullanılan çinko tozlarını üretmek için çinko tozu üretim ünitesi vardır.

Stok sahasına istiflenen çinko paletleri forkliftle 800 KW'lık endüksiyon fırınının yaklaşık 6 ton çinko alabilen şutundan bırakılmaktadır. Şuta bırakılan katot çinkolar endüksiyon fırını içindeki eriyik metal ile temas ettirilerek ergitilmektedir. Ergime sırasında yüzeyde meydana gelen curuf tabakası, amonyum klorür kullanılarak ayrılmakta ve metalik çinko ihtiva eden parçalar fırına tekrar şarj edilmekte, toz kısmı ise teksif fırınlarına curuf olarak gönderilmektedir. 800 KW'lık endüksiyon fırınlarında ergitilen metal, hava ile çalışan metal transfer pompaları ile çekilip döner döküm makinasında yaklaşık 25'er kg'lık külçe çinko halinde dökülmektedir.

Döner döküm makinasından bozuk çıkan külçeler çinko tozu üretim ünitesine gönderilerek arıtma ünitesi için gerekli olan çinko tozu üretmek amacıyla 125 KW'lık endüksiyon fırınında yeniden ergitilmek suretiyle tabanında 3 mm'lik delik bulunan grafit potaya gönderilmekte ve çinko bu delikten çıkarken aynı anda 7 kg/cm<sup>2</sup>'lik basınçlı hava ile pulvarize edilerek toz haline getirilmektedir.

Ayrıca tesiste piyasa ihtiyacına göre çeşitli çinko alaşımları da üretilebilmektedir.

Çinkur tesisinin genel akım şeması Şekil 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.1 Çinkur tesisi genel akım şeması

# BÖLÜM BEŞ DENEYSEL ÇALIŞMALAR

## 5.1 Tesisin ve Liç Artık Sahasının Yeri

Çinkur tesisi, Kayseri-Adana karayolu üzerinde, Kayseri'ye 22 km mesafede Örenşehir mevkiinde 1800 dekarlık bir arazi üzerine kurulmuştur. Liç artık sahası, tesisin güney-batısında bulunmaktadır. Tesisin Kayseri'de kurulu olduğu bölge Şekil 5.1'de verilen uydu fotoğrafında görülmektedir. Şekil 5.2'de Çinkur tesisinin, Şekil 5.3'te ise tesisin liç artık sahasının uydu görüntüleri verilmiştir.



Şekil 5.1 Çinkur Tesisinin Yeri (Google Earth, 2007)



Şekil 5.2 Çinkur tesisinin uydu görüntüsü (Google Earth, 2007)



Şekil 5.3 Liç artık sahasının uydu görüntüsü (Google Earth, 2007)



Şekil 5.4 Liç artık döküm sahasının görünümü

## 5.1.1 Saha İncelemesi

Yapılan incelemelerde, liç artıklarının döküm sahasına boşaltılmasından sonra üzerinin yaklaşık 15-20 cm kalınlığında curuf malzemesiyle kaplandığı gözlenmiştir. Artık malzemenin kalınlığı, arazinin topoğrafik özelliklerine bağlı olarak 5-10 m arasında değişmektedir. İncelemelerden sonra GPS cihazı kullanılarak sahanın koordinatları belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda artık döküm sahasının yaklaşık 30 dekarlık bir alanı kapladığı ve sahada 300.000 m<sup>3</sup> artık bulunduğu hesaplanmıştır.

# 5.1.2 Numune Alma

Çinkur tesisi liç artıkları döküm sahasından yöntemine uygun olarak numune alınmıştır. Numune alma işlemi için döküm sahasının ön tarafında 3 ayrı noktada yarmalar açılarak yarma numuneleri alınmıştır. Sahanın üst kısmında ise artığı tam olarak temsil edecek şekilde 15 ayrı nokta belirlenmiş ve bu noktalarda iş makinası yardımıyla kuyular açılmıştır. Açılan kuyuların 2. ve 4. m'lerinden numuneler alınmıştır. Alınan bu numuneler yerinde dörtleme yöntemiyle azaltılarak yaklaşık 50'şer kg olacak şekilde torbalara konulmuş, etiketlenmiş ve daha sonra D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Maden Müh. Bölümü laboratuvarına getirilmiştir.



Şekil 5.5 Çinkur tesisi liç artık döküm sahası krokisi



Şekil 5.6 Liç artık döküm sahasında açılan 1 nolu yarma



Şekil 5.7 Liç artık döküm sahasında açılan 1 nolu kuyu



Şekil 5.8 Liç artık döküm sahasında açılan 3 nolu kuyu

Şekil 5.9 Liç artık döküm sahasından alınan 3 nolu yarma numunesi

Numuneler üzerinde yapılan ilk gözlemlerde farklı lokasyonlardan alınan numunelerin birbirinden farklı görünümde olduğu belirlenmiştir.

# 5.2 Malzeme ve Yöntem

Bu bölümde, çalışma kapsamında kullanılan numune ve uygulanan yöntemler hakkında detaylı bilgi verilecektir. Çalışmanın genel akım şeması Şekil 5.10'da sunulmuştur.

# 5.2.1 Malzeme

Yerinden yöntemine uygun olarak alınan numuneler, fiziksel, kimyasal ve mineralojik özelliklerini belirlemek amacıyla çeşitli testlere tabi tutulmuştur. Yapılan karakterizasyon çalışmaları ve sonuçları aşağıda detaylı olarak sunulmaktadır.

### 5.2.1.1 Kimyasal Bileşim

Liç artığı döküm sahasından alınan yarma ve kuyu numuneleri eşit oranda harmanlanmış ve kimyasal analiz için alınan numune, bileşimindeki element miktarlarının belirlenmesi için, kimyasal analize tabi tutulmuştur. Numuneye uygulanan kimyasal analiz yöntemi Bölüm 5.2.2.1'de detaylı olarak açıklanmıştır. Analiz sonuçları Tablo 5.1'de görülmektedir.



Şekil 5.10 Deneysel çalışmaların genel akım şeması

Element	Miktar	Element	Miktar	Element	Miktar
Pb	%12,92	Al	%2,643	Ni	290 mg/kg
Zn	%9,24	Mn	%0,48	Cd	244 mg/kg
Fe	%6,97	Mg	%0,408	Со	115 mg/kg
Si	%11,77	Na	%0,390	Cr	350 mg/kg
Ca	%8,78	Cu	800 mg/kg	Ag	224 mg/kg

Tablo 5.1 Çinkur tesisi liç artığının kimyasal bileşimi

## 5.2.1.2 Yoğunluk ve Nem

Tesis liç artığının yığın yoğunluğunu belirlemek için 1000 ml hacimli mezür, gerçek yoğunluğu belirlemek için ise piknometre kullanılmış ve test sonucunda

malzemenin yığın yoğunluğu 0,81 g/cm<sup>3</sup> ve gerçek yoğunluğu 4,02 g/cm<sup>3</sup> olarak bulunmuştur.

Malzemenin içerdiği nemi tespit etmek için 1000 g'lık 2 ayrı numune tartılarak 105°C'de tartım sabitlenene kadar kurutulmuştur. Buna göre ortalama nem %22,7 olarak belirlenmiştir.

### 5.2.1.3 Tane Boyutu ve Fraksiyonel Metal Dağılımı

Harmanlanmış malzemeye %20 oranında katı içerecek şekilde su ilave edilmiş ve IKA marka mekanik karıştırıcı yardımıyla 3 saat süreyle karıştırılmıştır. Bu şekilde topakları dağıtılan malzeme yaş elek analizine tabi tutulmuştur (Tablo 5.2). Elek analizinden elde edilen fraksiyonların ağırlıkları tespit edildikten sonra her bir tane fraksiyonunu, metal dağılımını belirlemek üzere kimyasal analize tabi tutulmuştur. Elek altı eğrisi Şekil 5.11'de, kümülatif elek altı tenör ve dağılım eğrileri Şekil 5.12'de verilmiştir. Buna göre malzemenin nominal elek altı değeri 2,3 mm'dir.

Tane İriliği (mm)	Ağırlık (%)	ΣΕ.Α. (%)	Pb (%)	ΣΕΑ (%Pb)	ΣEA- %Dağılım (Pb)	Zn (%)	ΣEA (%Zn)	ΣEA- %Dağılım (Zn)
+2,00	4,07	100,00	0,53	12,92	100,00	6,37	9,24	100,00
2,00 - 1,00	4,61	95,93	1,01	13,44	99,83	6,13	9,36	97,20
1,00 - 0,500	7,17	91,33	1,13	14,07	99,47	3,58	9,52	94,14
0,500 - 0,300	7,23	84,16	0,19	15,17	98,85	1,95	10,03	91,37
0,300 - 0,150	9,29	76,93	0,69	16,58	98,74	1,97	10,79	89,84
0,150 - 0,106	3,40	67,64	1,26	18,76	98,24	3,26	12,00	87,86
0,106 - 0,075	2,19	64,24	2,96	19,69	97,91	4,89	12,46	86,66
0,075 - 0,000	62,05	62,05	20,28	20,28	97,41	12,73	12,73	85,50
TOPLAM	100,00	52,74						

Tablo 5.2 Harmanlanmış malzemenin yaş elek analizi ve metal dağılım tablosu



Şekil 5.11 Malzemenin Elek Altı Eğrisi, Pnominal: 2,3 mm



Şekil 5.12 Malzemenin Metal Tenör ve Dağılım Grafiği

Tablo 5.2 ve Şekil 5.12'den, malzemenin %62'sinin 75 μm boyutunun altında olduğu ve malzemedeki Pb'nin %97,41 ve Zn'nin %85,50'sinin bu fraksiyonda toplandığı görülmektedir. Bu sonuçlar ışığında, malzemeden yıkama dağıtma yoluyla +75 μm boyutunun ayrılması ile ön zenginleştirme yapılabileceği görülmüştür.

Bundan sonra yapılacak metal kazanma çalışmalarında -75 µm boyutundaki malzemenin kullanılmasına karar verilmiştir.

### 5.2.1.4 Mineralojik Yapı

Deneylerde kullanılan malzemeden mineralojik analiz için alınan numune, bileşimindeki mineralleri belirlemek üzere, Bölüm 5.2.2.3.1'de ayrıntıları verilen difraksiyon analizlerine tabi tutulmuştur. Difraksiyon analizi sonucunda elde edilen sonuçlar Şekil 5.13'te gösterilen difraksiyon grafiğinde verilmektedir. Buna göre numunede bulunan ana mineraller, bassanite (CaSO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O), kurşun oksit (Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), jips (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), anglezit (PbSO<sub>4</sub>), kalsiyum oksit (CaO<sub>2</sub>) ve kuvars (SiO<sub>2</sub>) olarak belirlenmiştir. Çinko mineralinin miktarının x-ışını difraksiyon limitlerinin altında olduğu için bu çinko minerallerinin pikleri bu grafiklerde tespit edilememiştir. Ancak taramalı mikroskobik analizlerde çinkonun oksit (ZnO), silikat (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), ferritik (ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve çok az bir kısmının da sülfat (ZnSO<sub>4</sub>.*x*H<sub>2</sub>O) formunda olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.13 Deneylerde kullanılan liç artığının XRD analiz diyagramı

Çalışmalarda kullanılan tesis liç artığına mineralojik yapılarını belirlemek üzere SEM ve EDS analizi yapılmıştır. Elde edilen SEM görüntüleri ve EDS analiz sonuçları Şekil 5.14-5.19'da sunulmuştur.



Şekil 5.14 Tesis liç artığının taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüsü



Şekil 5.15 Tesis liç artığının ×200 büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 5.16 Tesis liç artığının ×200 büyütülmüş SEM map analiz görüntüsü



Şekil 5.17 Tesis liç artığının ×4.000 büyütülmüş SEM BEC görüntüsü



Şekil 5.18 Tesis liç artığının ×4.000 büyütülmüş SEM map analiz görüntüsü



Şekil 5.19 Tesis liç artığının ×3.500 büyütülmüş SEM görüntüsü ve EDS analiz sonucu

Liç artığının mineralojik karakterinin tam olarak belirlenmesine yardımcı olması amacıyla, malzeme yüksek alan şiddetli manyetik seperatörden geçirilmiş ve elde edilen ürünlerden numune alınarak XRD analizleri yapılmıştır. Liç artığının XRD analizlerinde görünmeyen bazı pikler bu sayede ortaya çıkmış olup, bu pikler değerlendirildiğinde artık içerisinde maghemite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) minerallerinin de olduğu tespit edilmiştir (Şekil 5.20).



Şekil 5.20 Liç artığı manyetik ürününün XRD analiz diyagramı

### 5.2.2 Yöntem

### 5.2.2.1 Kimyasal Analiz Yöntemi

Malzemenin kimyasal analizi için numune öncelikle halkalı değirmende –0,1 mm boyutuna öğütülmüştür. Daha sonra platin kroze içerisine yaklaşık 0,25 g örnek tartılarak üzerine 3 g lityum tetraborat ilave edilmiş ve 1100°C'de, 1,5 saat fırında bırakılmıştır. Fırından çıkarılan krozeler desikatörde soğutulduktan sonra cam beher içerisinde, üzerine %10'luk 100 ml HNO<sub>3</sub> ilave edilerek, manyetik karıştırıcı yardımıyla çözündürülmüştür. Çözelti balon jöjeye aktarılarak saf su ile 250 ml'ye tamamlanmış ve Analytik Jena marka NovAA 300 model atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) kullanılarak element miktarları tespit edilmiştir.

### 5.2.2.2 Ön Zenginleştirme ve Numune Hazırlama Yöntemi

Fraksiyonel metal dağılım analizi verilerinden yola çıkılarak, harmanlanmış malzeme %20 oranında katı içerecek şekilde su ile karıştırılıp, mekanik karıştırıcı yardımıyla mevcut topak taneler dağıtılmıştır. Ardından 75 μm açıklıklı elek kullanılarak iri taneler ayrılmıştır. Bu şekilde ön zenginleştirme işlemi uygulanmış malzeme Heraeus marka etüv yardımıyla 105°C'de kurutulmuştur. Daha sonra Retsch marka otomatik numune bölücü yardımıyla metal kazanma deneylerinde kullanılacak homojen ana malzemeler elde edilmiştir.

### 5.2.2.3 Mineralojik Analiz Yöntemleri

5.2.2.3.1 X-Işını Difraksiyon Analiz Yöntemi. Deneylerde kullanılan liç artığı ile deneyler sırasında elde edilen ürünlerin mineral tayinini yapabilmek amacıyla temsili örnekler alınmıştır. Alınan örnekler D.E.Ü. Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü laboratuarlarında bulunan Rigaku marka D/Max-2200 model x-ışını difraktometre cihazında analize tabi tutulmuştur. Cihazda bakır hedefli bir x-ışını tüpü kullanılmıştır. Tarama işlemi 3-90° arasında, 2 dk/derece hızında yapılmıştır. Sonuçlar, cihaza ait Jade 7 bilgisayar yazımı ile değerlendirilmiştir.

5.2.2.3.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve EDS Analiz Yöntemi. Deneylerde kullanılan liç artığı ile deneyler sırasında elde edilen ürünler, yüzeylerinin mikro incelenmesi ve element dağılımı tayinini yapabilmek amacıyla taramalı elektron mikroskobu ve EDS analizlerine tabi tutulmuştur. Analizlerde, D.E.Ü. Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü laboratuarlarında bulunan Jeol marka JSM-6060 model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır. Cihaz 8x-300.000x arasında büyütme kapasitesine sahiptir.
### 5.2.2.4 Metal Kazanma Yöntemleri

5.2.2.4.1 Sülfatlama Kavurması Yöntemi. Önceki bölümlerde de anlatıldığı gibi çinko cevheri, redüksiyon, oksidasyon, yoğunlaştırma ve liç işlemleri gibi pek çok işlemden geçirildiği için liç sonrası elde edilen artık malzeme çok kompleks bir yapıya sahiptir. İçerisinde elementlerin sülfat, oksit, metal, silikat ve ferritik bileşiklerine rastlamak mümkündür (Addemir ve diğer., 1995). Bu yapıların bozulup çözünebilir formlar elde edilebilmesi için artıklara bir dizi kavurma testleri uygulanmıştır.

Sülfatlama kavurması testlerinde, 10 g liç artığı belirlenen miktarlarda derişik  $H_2SO_4$  ile karıştırılmış ve işlem, farklı sıcaklık aralıklarında (100-700°C) ve sürelerde (30-120 dk) porselen kroze içinde Vecstar marka atmosfere kapalı muffle fırında gerçekleştirilmiştir. Bazı testlerde hidratlı yapı oluşturmak amacıyla liç artığı asit ile karıştırılmadan önce değişik oranlarda (%0-%200) su kullanılarak nemlendirilmiştir.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> miktarı, kavurma sıcaklığı, kavurma süresi ve nem oranı gibi parametrelerin metal çözünme verimleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla elde edilen kavrulmuş ürün, distile su kullanılarak, manyetik karıştırıcıda 1000 D/d karıştırma hızında, %20 katı oranında, 25°C sıcaklık şartlarında 1 saat süreyle liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç sonrası pülp, Advantec marka süzme aparatı yardımıyla mavi bant süzgeç kağıdı kullanılarak vakum altında süzülmüştür. Katı kısım yıkanarak elde edilen çözelti ana çözeltiye ilave edilmiş, ve nihai katı ise kurutularak daha sonra kurşun-gümüş kazanım proseslerinde kullanılmıştır. Çözeltideki elementlerin analizi AAS ile gerçekleştirilmiştir.

# 5.2.2.4.2 Liç Yöntemleri

Su ve Asit Liçi Yöntemi: Çinko tesisi liç artığı içerisinde bulunan değerli metallerin herhangi bir ön hazırlama işlemi yapılmaksızın su ve  $H_2SO_4$  ile çözünme oranlarının belirlenmesi amacıyla liç işlemleri uygulanmıştır. Su liçi testlerinde 10 g

malzeme kullanılmış, işlem cam beher içerisinde, manyetik karıştırıcıda 1000 D/d karıştırma hızında, %20 katı oranında, 25°C sıcaklık şartlarında 1 saat süreyle uygulanmıştır. Asit liçi de su liçiyle aynı şartlarda yapılmıştır. Asit liçi testlerde, değişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonları (0, 12,5, 25, 37,5, 50 ve 100 g/L) kullanılarak bunların metal çözünmeleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

*Su Liçi Yöntemi:* Kavurma işlemlerinden sonra oluşturulan sülfatlı yapıyı çözmek için su liçi işlemleri uygulanmıştır. Kavrulan 10 g malzeme, distile su ile cam beher içerisinde Heidolph marka MR Hei-Tech model kontak termometre monte edilmiş dijital manyetik karıştırıcılar kullanılarak değişik sıcaklık (25-90°C), katı oranı (%10-%50) ve sürelerde (0-8 saat) çözme işlemlerine tabi tutulmuştur. Karıştırıcının hızı 1000 D/d olarak seçilmiştir.

*Tuz Liçi Yöntemi:* Yüksek oranda kurşun içeren su liçi artığı malzemeye kurşun ve gümüşü kazanabilmek amacıyla tuz liçi uygulanmıştır. Tuz liçi işlemleri, değişik konsantrasyonlarda Riedel-de Haen marka analiz kalite NaCl ile hazırlanan çözeltiyle, cam beher içerisinde, Heidolph marka MR Hei-Tech model kontak termometre monte edilmiş dijital manyetik karıştırıcılar kullanılarak değişik sıcaklık, katı oranı ve liç sürelerinde yapılmıştır. Karışım liç sonrasında filtre edilmiş ve sıvıdan AAS yardımıyla element analizi yapılmıştır. İşlemlerde tuz konsantrasyonu, liç sıcaklığı, katı oranı ve liç süresi gibi parametrelerin Pb ve Ag çözünme verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır.

5.2.2.4.3 Demir Çöktürme Yöntemleri. Kavurma ve su liçi işlemleri sonucunda elde edilen çinko sülfat çözeltisi içinde aynı zamanda yüksek oranda çözünmüş Fe bulunmaktadır. Demirin, elektroliz işlemlerine zararlı etkisi olduğu için çözeltiden kolay süzülebilir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için araştırmada jarosit ve goethit olarak demir çöktürme yöntemleri uygulanmıştır.

*Jarosit Yöntemi:* Bu işlem için öncelikle çözeltide bulunan demirin +3 forma dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu nedenle çözeltiye KMnO<sub>4</sub> ilave edildikten sonra manyetik karıştırıcının ısıtma ünitesinden yararlanılarak 95°C sıcaklığa kadar

ısıtılmıştır. Çökmeyi hızlandırmak için aşılayıcı olarak 50-400 g/L arasında değişik miktarlarda daha önceden hazırlanmış jarosit ilave edilmiştir. pH'ı 1,5'e ayarlamak için Merck marka analiz kalite Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmıştır. Karıştırma işlemi Heidolph marka RZR 2102 model elektronik karıştırıcı yardımıyla yapılmıştır. pH ayarlamak için kullanılan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, reaksiyonun gerçekleşmesi için gerekli sodyumu karşıladığı için, ilave sodyum bileşiği kullanılmamıştır. Çöktürme işlemi 0-360 dakika aralığında farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra karışım süzülmüş, çözeltide kalan Fe ve çökelme sonundaki Zn kayıpları tespit edilmiştir. Zn kaybını tespit edebilmek için çökelek tartılmıştır. Daha sonra içerisinden 1 g örnek alınmış, cam beher içerisinde üzerine 10 ml Merck marka analiz kalite derişik HCl ilave edilmiştir. Karışım hot plate üzerinde kaynatıldıktan sonra üzerine distile su ilave edilmiştir. Karışım tekrar kaynatıldıktan sonra soğutulmuş ve 100 ml'lik balon jöjeye alınmıştır. Daha sonra AAS yardımıyla içerisindeki Zn miktarı tespit edilmiştir.

*Goethit Yöntemi:* Bu yöntemde liç çözeltisindeki tüm demirin öncelikle +2 değerlikli hale indirgenmesi gerekmektedir. Bunun için çözeltiye ZnS ilave edilmiştir. İndirgeme işlemi sırasında oluşan kükürt süzüldükten sonra çözelti 95°C'ye ısıtılmış, 0,5 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile pH etkisini belirlemek için pH 3-4-4,5 değerlerine ayarlanmıştır. pH'1 ayarlanan çözeltiye %6-%36 arasında değişen oranlarda %10'luk amonyum peroxodisülfat çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Bunun nedeni oluşan reaksiyon sonucu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> açığa çıkması ve pH'1n sürekli düşme eğiliminde olmasıdır. Karıştırma işlemi Heidolph marka RZR 2102 model elektronik karıştırıcı yardımıyla yapılmıştır. 15, 30, 45 ve 60 dakika süreyle yapılan çökeltme işleminden sonra karışım süzülmüş ve çözeltide kalan Fe, Mn, Co ve çökelekteki Zn miktarları tespit edilmiştir. Zn kaybı, jarosit yönteminde detaylı şekilde anlatıldığı gibi çökelek üzerinden belirlenmiştir.

5.2.2.4.4 Sementasyon Yöntemi. Sementasyon testleri, çinko sülfat çözeltisinde bulunan ve elektroliz işlemlerine zarar veren Cu, Co, Cd, Ni, Sb gibi iyonların çözeltiden uzaklaştırılması amacıyla yapılmıştır. Çalışmalarda sementasyon şartlarını ve kinetiğini belirlemek için ilk önce sentetik numuneler hazırlanarak sementasyon işlemi yapılmıştır.

Element	mg/L	Reaktif
Zn	20.000	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
Co	5	CoSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O
Ni	20	NiSO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O
Cd	15	CdCl <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O
Cu	0-200	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O
Sb	0-40	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Tablo 5.3 Sentetik olarak hazırlanan çözeltinin bileşimi

Sementasyon işlemlerinde çinko tozu miktarı ve boyutunun etkisi, sıcaklık, bakır konsantrasyonun etkisi, antimuan konsantrasyonun etkisi kinetik olarak araştırılmıştır. Belirlenen optimal şartlar, demiri çöktürülmüş ana liç çözeltisine uyarlanmış ve benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Testlerde Merck marka analiz saflıkta -25  $\mu$ m, 25-75  $\mu$ m, ve 75-150  $\mu$ m boyutunda çinko tozu kullanılmıştır. Sentetik çözeltinin hazırlanmasında kullanılan reaktif ve özellikleri Tablo 5.3'te verilmektedir.

Testlerde Şekil 5.21'de görülen deney seti kullanılarak, çözelti daha önceden belirlenen sıcaklıklara ısıtılmış, bazı durumlarda Ni ve Co iyonlarını aktive etmek için içerisine farklı konsantrasyonlarda Cu ve Sb iyonları ilave edildikten sonra Zn tozu ile değişik sürelerde sementasyon işlemi uygulanmıştır.



Şekil 5.21 Sementasyon testleri deney seti

# BÖLÜM ALTI BULGULAR VE İRDELEME

### 6.1 Çinko Kazanma Çalışmaları

Ön zenginleştirme testleri sonrasında elde edilen ürün üzerinde çinko, kurşun ve gümüş kazanma çalışmaları kapsamında 5. bölümde yöntemleri detaylı olarak açıklanan doğrudan su ve asit liçi, sülfatlama kavurması, kavrulmuş ürüne su liçi, demir çöktürme, sementasyon ve tuz liçi testleri yapılmıştır. Elde edilen bulgular takip eden bölümlerde detaylı olarak sunulmaktadır. Su ve asit liçi ile kavurma testlerinde kullanılan malzemenin kimyasal analizi Tablo 6.1'de verilmiştir.

Tablo 6.1 Liç testlerinde kullanılan malzemenin kimyasal analizi

Element	Miktar	Element	Miktar	Element	Miktar
Pb	%20,28	Mn	%0,37	Cd	340 ppm
Zn	%12,73	Sb	%0,19	Cr	332 ppm
Fe	%8,43	Cu	981 ppm	Ag	265 ppm
Al	%1,96	Ni	391 ppm	Со	148 ppm

# 6.1.1 Su Liçi ve Asit Liçi Testleri

Yıkama-dağıtma ve sınıflandırma ile ön zenginleştirme işleminden geçirilmiş -75 µm boyutundaki çinko tesisi liç artığı içerisinde bulunan değerli metallerin herhangi bir kimyasal ön hazırlama işlemi yapılmaksızın su ve  $H_2SO_4$  ile çözünme oranlarının belirlenmesi amacıyla liç işlemleri uygulanmıştır. Test yöntemi Bölüm 5.2.2.4.2'de detaylı olarak anlatılmıştır. Testlerde, 0, 12,5, 25, 37,5, 50 ve 100 g/L miktarında  $H_2SO_4$  konsantrasyonları denenmiştir. Su ve asit liçlerinde elde edilen sonuçlar Şekil 6.1'de sunulmuştur.

Bu sonuçlara göre 0 g/L asit konsantrasyonunda (su liçi) Cd'un çözünme verimi %6,5 olurken diğer metallerin çözünme verimleri %1'in altında kalmıştır. Bakırın çözünme verimi 25 g/L asit konsantrasyonunda %60'a çıkmış, asit konsantrasyonunun artırılmasının bakırın çözünme verimi üzerine etkisi olmamıştır. Benzer şekilde 12,5 g/L asit konsantrasyonunda Zn ve Cd'un çözünme verimleri

%40 civarına yükselmiş, yine bu konsantrasyondan sonra çinkonun çözünmesi sabit kalmakla birlikte kadmiyumun çözünürlüğü 100 g/L asit konsantrasyonunda çok az bir artışla %43'e yükselmiştir. Ancak artan asit konsantrasyonuyla manganın çözünürlüğü dereceli olarak artarak, 100 g/L asit konsantrasyonunda %27'ye ulaşmıştır. Diğer metallerin çözünme verimlerine bakıldığında (Fe, Ni, Co, Al, Cr ve Ag) benzer çözünme eğilimi göstermiş olup, 12,5 g/L asit konsantrasyonunda, 1 saatlik çözündürme işlemi sonucunda Cr %2,3, Ag %3,3, Ni %6,7, Fe ve Co %10, Al %13,5 oranlarında çözeltiye alınmış olup, asit konsantrasyonunun arttırılmasının bu metallerin çözünme verimleri üzerinde çok önemli bir etkisinin olmadığı Şekil 6.1'de görülmektedir.



Şekil 6.1 Su ve asit liçi metal çözünme verimleri

Asit liçinde çinkonun %40 oranında çözünmesi, artıktaki çinkonun en az %40'ının oksit veya metalik formda olduğunu göstermektedir.

### 6.1.2 Sülfatlama Kavurması Testleri

Liç artığındaki metaller daha önce ısıl ve kimyasal işlem görmeleri nedeniyle sülfat, oksit, silikat, ferrit gibi değişik formlarda bulunduğu, yapılan detaylı XRD ve SEM analizleri sonucunda tespit edilmiştir. Bu nedenle bir çok metali çözünebilir sülfat tuzu haline getirebilmek için sülfatlama kavurması işlemi uygulanmıştır. Bu testlerde  $H_2SO_4$  miktarı, kavurma sıcaklığı ve kavurma süresinin metal çözünme verimlerine etkisi araştırılmıştır.

Asit miktarını belirlemek üzere yapılan testlerde kullanılan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:katı oranları 0,5:1, 1:1, 1,5:1, 2:1 ve 4:1, kavurma sıcaklığı 200°C ve kavurma süresi 1 saat olarak seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.2'de gösterilmektedir.



Şekil 6.2 Farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:katı oranları ile kavurmada metal çözünme verimleri

Sülfatlama kavurmasında asit miktarını belirlemek için yapılan testler sonucunda Şekil 6.2'den H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/katı oranının 1:1'den yüksek olduğu şartlarda metal çözünme veriminin sabit kaldığı görülmektedir. Daha düşük asit konsantrasyonunda ise (0,5:1) metal çözünme verimleri nispeten düşük olmuştur. Bu nedenle sonraki kavurma testleri için Zn veriminin %86 olduğu 1:1 asit/katı oranının kullanılması optimal olarak seçilmiştir.

Kavurma sıcaklığı ve süresini belirlemek için yapılan testlerde ise asit/katı oranı 1:1 oranında sabit tutulmuş, kavurma sıcaklıkları 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650 ve 700°C, kavurma süreleri ise 30, 60, 120 ve 240 dakika olarak seçilmiştir. Her bir metal için kavurma sıcaklığı ve kavurma süresine bağlı çözünme verimi eğrileri aşağıda sunulmuştur (Şekil 6.3-6.16).



Şekil 6.3 Kavurma sıcaklığına bağlı Zn çözünme verimleri



Şekil 6.4 Kavurma süresine bağlı Zn çözünme verimleri

Çinko sülfatın termal parçalanması aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır (Straszko ve diğer., 1997):

$$\operatorname{ZnSO}_4.7\operatorname{H}_20 \longrightarrow \operatorname{ZnSO}_4.6\operatorname{H}_20 + \operatorname{H}_20 \tag{6.1}$$

$$ZnSO_4. 6H_2O \longrightarrow ZnSO_4. H_2O + 5H_2O$$
(6.2)

$$\operatorname{ZnSO}_4$$
.  $\operatorname{H}_2 0 \longrightarrow \operatorname{ZnSO}_4$ .  $x \operatorname{H}_2 0 + (1 - x) \operatorname{H}_2 0$  (x = 0,8-0,9) (6.3)

$$ZnSO_4. xH_2O \longrightarrow ZnSO_4 + xH_2O$$
(6.4)

$$3ZnSO_4 \longrightarrow ZnO. 2ZnSO_4 + SO_3 \tag{6.5}$$

$$ZnO. 2ZnSO_4 \longrightarrow 3ZnO + 2SO_3 \tag{6.6}$$

Bu termal parçalanma adımlarının ilk 4'ü 277°C'nin altında gerçekleşmekte ve parçalanma sonucunda susuz ZnSO<sub>4</sub> oluşmaktadır. Susuz çinko sülfatın parçalanması da iki adımda gerçekleşmektedir. İlk adımda bazik çinko sülfat tuzu (ZnO.2Zn SO<sub>4</sub>) oluşmakta, ikinci adımda ise bazik tuz parçalanarak çinko oksit oluşmaktadır. Susuz çinko sülfatın bozunarak bazik çinko sülfat tuzunu oluşturma reaksiyonu 590°C'de başlayıp 712°C'de tamamlanmakta, çinko oksidin oluşumu ise 837°C'de tamamlanmaktadır (Mu ve Perimutter, 1981; Siriwardane ve diğer., 1999).

Şekil 6.3 ve 6.4'ten de görüldüğü üzere, çinkonun çözünme verimi 550°C'ye kadar %80'in üzerinde olup, 600°C'den sonra hızlı bir şekilde düşmektedir. Bu duruma neden olarak, yüksek kavurma sıcaklığında (590-600°C) bazik çinko sülfat tuzunun oluşması gösterilebilir.

Ayrıca sülfatlama kavurmasının diğer bir amacı da metal oksitlerden çözünebilir metal tuzlarının oluşturulmasının yanı sıra çinko ferrit yapısını bozarak çinko sülfat ve demir sülfat elde etmektir. Hidrometalurjik işlemlerde çinko ferritler 90-95°C'de, yüksek sülfürik asit konsantrasyonunda çözünebilmektedir. Sülfatlama kavurmasında çinko ferritin bozunma reaksiyonu aşağıdaki şekilde yazılabilir:

$$ZnO. Fe_2O_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$$
(6.7)

Sülfatlama kavurması ve ferrit bozundurma işlemi 150-500°C aralığında mümkün olmakla birlikte, çinkonun maksimum çözeltiye alma verimi (%86) 200°C'de ve 1 saatlik kavurma süresinde gerçekleşmiştir. Bu durum da kavurma işlemi sonucunda çinko ferritin büyük bir oranda bozunarak sülfat yapıya dönüştüğünü göstermektedir. Demirin sülfat yapıya dönüşmesi ve yüksek oranda çözünmesi, bu proses için dezavantaj teşkil etse de goethit çöktürme prosesinde bu sorunun üstesinden gelinmiştir. Ayrıca çözeltme işleminden sonra uygulanan demir çöktürme prosesinin detaylı araştırması yapılmış olup, bu koşullarda daha temiz kurşun kekinin elde edilebilmesi avantaj teşkil etmektedir.



Şekil 6.5 Kavurma sıcaklığına bağlı Fe çözünme verimleri



Şekil 6.6 Kavurma süresine bağlı Fe çözünme verimleri

Literatürden incelendiğinde FeSO<sub>4</sub> ve Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 200°C'ye kadar kristal suyunu kaybetmekte ve anhidrit türdeki demir sülfat oluşmaktadır. 200-500°C arasında demirin sülfat yapısı korunurken, 500°C'den sonra sülfat parçalanmakta ve 600°C'ye kadar demir, oksit yapıya dönüşmektedir (Mu ve Perimutter, 1981; Siriwardane ve diğer., 1999). Yapılan kavurma testlerini takiben liç işlemleri de bunu doğrulamaktadır. Şekil 6.5 ve 6.6 incelendiğinde, demirin çözünme verimi 150°C'den sonra 500°C'ye kadar yavaş bir şekilde düşmekte ve 500°C'den sonra bu düşüş çok hızlı olmaktadır. Bu nedenle yüksek kavurma sıcaklıklarında demirin bozunarak Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısına dönüştüğü açıkça görülebilmektedir. Anhidrit türündeki demir(III) sülfatın düşük sıcaklıktaki suda çözünürlüğünün çok yavaş olması da 150-500°C arasında demir çözünme verimindeki düşüşü açıklamaktadır. Elde edilen bu sonuçlar literatürle de uyumludur (CRC, 1982).



Şekil 6.7 Kavurma sıcaklığına bağlı Cu çözünme verimleri



Şekil 6.8 Kavurma süresine bağlı Cu çözünme verimleri

Bakır sülfatın dehidratasyonu da demirde olduğu gibi 100-200°C arasında gerçekleşmektedir. 600°C'ye kadar sülfat halinde kalan bakır, bu sıcaklıktan sonra bozunarak, çinkoda olduğu gibi bazik bakır sülfat tuzu (CuO.CuSO<sub>4</sub>) oluşmaktadır. 700°C'den sonra ise bakır, oksit haline dönüşmektedir (Mu ve Perimutter, 1981).

Ortamda demir oksidin (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) bulunması durumunda sülfatlar parçalanarak ferritlerin oluşmasına neden olmakta, örneğin bakır ferritin oluşumu (CuO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 600°C'de başlamaktadır. CuO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısı 1100°C'ye kadar stabil kalmaktadır. Bu nedenle sülfatlama kavurmasında ferrit oluşumu istenmemektedir.

$$CuSO_4 + Fe_2O_3 \longrightarrow CuO.Fe_2O_3 + SO_3$$
(6.8)

Şekil 6.7 ve 6.8'den de görüldüğü üzere, 30 dakikalık kavurma süresinde bakır 600°C'ye kadar %85 oranında çözeltiye geçmiştir. 600°C'den sonra ise çözünme verimleri keskin bir şekilde düşüş göstermektedir. Bu durum, literatürden bakır sülfatın bozunmasıyla ilgili elde edilen bilgileri doğrulamaktadır (Mu ve Perimutter, 1981).



Şekil 6.9 Kavurma süresine bağlı Ni çözünme verimleri



Şekil 6.10 Kavurma sıcaklığına bağlı Ni çözünme verimleri

Benzer şekilde nikelin çözünme verimi 400°C'ye kadar yavaş bir şekilde artmakta ve 450°C'den sonra hızlı bir şekilde düşmektedir (Şekil 6.9-6.10).

Kobalt sülfat 265°C'ye kadar kristal suyunu kaybetmekte, 800°C'ye kadar ise sülfat yapısı tamamen bozunarak oksit hale dönüşmektedir (Mu ve Perimutter, 1981). Şekil 6.11 ve 6.12 incelendiğinde, 30 dakikalık kavurma süresinde, 650°C'ye kadar kobaltın çözünme verimi %25'e kadar çıkmış, 700°C'de ise %22,5'e düşmüştür.



Şekil 6.11 Kavurma sıcaklığına bağlı Co çözünme verimleri



Şekil 6.12 Kavurma süresine bağlı Co çözünme verimleri



Şekil 6.13 Kavurma sıcaklığına bağlı Al çözünme verimleri



Şekil 6.14 Kavurma süresine bağlı Al çözünme verimleri



Şekil 6.15 Kavurma sıcaklığına bağlı Mn çözünme verimleri



Şekil 6.16 Kavurma süresine bağlı Mn çözünme verimleri

Alüminyum sülfat kristal suyunu 25-350°C arasında kaybetmekte anhidrit Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> formuna dönüşmekte, 580-805°C arasında ise bu sülfatik yapı parçalanarak Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oluşmaktadır (Mu ve Perimutter, 1981). Şekil 6.13-6.14 incelendiğinde, alüminyumun çözünme verimi tüm kavurma sürelerinde 300°C'ye kadar artarak %96'ya ulaşmakta, bu sıcaklıktan sonra 30 ve 60 dakika kavurma sürelerinde dereceli olarak, 120 ve 240 dakika kavurma sürelerinde ise 500°C'den sonra keskin bir şekilde düşmektedir.

Mangan sülfatın dehidratasyonu ise 115-238°C arasında gerçekleşmekte ve anhidrit MnSO<sub>4</sub> şekline dönüşmektedir. 828°C'ye kadar ise bozunarak Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oluşmaktadır (Mu ve Perimutter, 1981). Yapılan sülfatlama kavurması testlerinin sonuçlarına göre, 30 dakikaya kadar kavurma süresinde, 300°C sıcaklığa kadar manganın çözünme verimi %95'e kadar çıkmış, bu sıcaklıktan sonra 700°C'ye kadar dereceli olarak %80 verime kadar düşmüştür. Kavurma süresi arttığında, 120 dakikalık kavurma süresi için 650°C'den sonra, 240 dakikalık kavurma süresinde ise 600°C'den sonra çözünme verimleri keskin şekilde düşüş göstermiştir (Şekil 6.15-6.16).

# 6.1.3 Sülfatlama Kavurması Öncesi Nemlendirme Testleri

Sülfatlı bileşiklerin hidrat yapılarının suda çözünme miktarlarının fazla olmasından dolayı, kavurma sırasında numunenin su ile nemlendirilmesinin metal çözünme verimlerine etkilerini araştırmak üzere, aşağıdaki koşullarda sülfatlama kavurması testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.17'de gösterilmiştir.

Kavurma Sıcaklığı	: 200°C
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı Oranı	: 1:1
Kavurma Süresi	: 1 saat
Nem Oranı (su/katı)	: %10-%200



Şekil 6.17 Nemlendirme miktarının metal çözünme verimleri üzerine etkileri

Kar ve Swamy, 2000, ferrokrom pasalarından sülfatlama kavurmasıyla nikel kazanımı üzerine yapmış oldukları çalışmada, %20 oranında nemlendirme yapılan kavurma şartlarında, nemlendirme yapılmayan duruma göre nikel çözünme verimlerinde %6-16 arasında artış olduğunu ifade etmişlerdir.

Şekil 6.17'den de görüleceği gibi numunenin %10 oranında su ile nemlendirilmesi, nemlendirilmeyen numuneye göre az da olsa hemen hemen tüm metallerin çözünme verimlerini artırmıştır. Bu durum literatürdeki verilerle örtüşmektedir (Kar ve Swamy, 2000). Ancak su miktarının artması Cd dışında diğer metallerin çözünme verimlerinde önemli miktarda azalmaya neden olmuştur. Bu nedenle çinko çözünme veriminin %88 olduğu %10 nem miktarı optimum olarak alınmıştır.

Çalışmalarda kullanılan Çinkur tesisi liç artığı ile optimum koşullarda sülfatlama kavurması yapılan ürüne ait XRD grafiği Şekil 6.18'de sunulmuştur.



Şekil 6.18 Sülfatlama kavurması uygulanan ürüne ait XRD analiz grafiği

Elde edilen sonuçlara göre sülfatlama kavurması uygulanan ürünün, ana mineraller olarak Anglezit [PbSO<sub>4</sub>], Gunningite [ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O], Anhidrit [CaSO<sub>4</sub>], Rhomboclase [FeH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O], Voltaite [K<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>], Alüminyum Hidrojen Sülfat Hidrat [Al<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O] içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre sülfatlama kavurması uygulanan üründe oksit yapıya rastlanmamıştır. Bununla birlikte jips, bünyesindeki suyu kaybederek anhidrite dönüşmüştür. Şekil 6.19-6.20'de sülfatlama kavurması yapılan ürünün SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.19 200°C'de sülfatlama kavurması yapılan malzemenin ×3.000 büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 6.20 Sülfatlama kavurması yapılan malzemenin ×4.000 büyütülmüş SEM map analiz görüntüsü (Asit/katı oranı: 1:1; Sıcaklık: 200°C; Süre: 1 saat; Nem oranı: %10)

# 6.1.4 Su Liçi Testleri

Bu bölümde, daha önce kavurma şartları belirlenen numuneden Zn kazanımına yönelik olarak su liçi şartlarının belirlenmesine çalışılmıştır. Testlerde liç sıcaklığının, katı-sıvı oranının ve liç süresinin metal çözünme verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.21, 6.22 ve 6.23'te sunulmuştur.



Şekil 6.21 Liç sıcaklığının metal çözünme verimlerine etkileri

Şekil 6.21'den de görülebildiği gibi Zn için sıcaklık 25°C'den 90°C'ye kadar artırıldığında çözünme verimi %86'dan %90'a çıkmıştır. Liç sıcaklığının verim

üzerinde önemli bir etkisinin olmaması ve yüksek liç sıcaklığının maliyeti artıracağı düşüncesiyle optimum liç sıcaklığı 30°C olarak seçilmiştir. Bu sıcaklıkta Zn çözünme verimi %88 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 6.22 Liç süresinin metal çözünme verimlerine etkileri



Şekil 6.23 Katı oranının metal çözünme verimlerine etkileri

Şekil 6.22'den de görüldüğü gibi, kavurma sonrasında oluşan metal tuzları su liçi ile çok kısa sürede çözeltiye geçmektedir. Zn için ilk 15 dakikada çözünme verimi %83'e ulaşmakta, 1 saatten sonra ise %88 civarında sabit kalmaktadır.

Katı oranının artmasının metallerin çözünme verimleri üzerinde olumsuz etkisinin olduğu Şekil 6.23'ten görülmektedir. Zn için %10 katı oranında çözünme verimi %90 civarındayken %50 katı oranında çalışıldığında verim %55'lere düşmektedir. Daha sonraki çalışmalarda, Zn için çözünme veriminin %90 olduğu %10'luk katı oranı optimum alınmıştır.



Şekil 6.24 Kurşun kekinin XRD analiz grafiği



Şekil 6.25 Kurşun kekinin ×3.000 büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 6.26 Kurşun kekinin ×3.000 büyütülmüş SEM map analiz görüntüsü

Elde edilen SEM görüntülerinden, EDS ve map analizleri ile, daha önce XRD analizleri sonucunda örneklerdeki tespit edilen mineraller doğrulanmıştır. Ayrıca su liçi sonrasında elde edilen kurşun kekinin bünyesinde bir miktar çinko ferrit kaldığı yapılan EDS ve map analizleri sonucu tespit edilmiştir (Şekil 6.25-6.26).

### 6.1.5 Demir Çöktürme Testleri

### 6.1.5.1 Jarosit Olarak Demir Çöktürme Testleri

Jarosit çöktürme yönteminde demirin başlangıçta +3 değerlikli olması gerektiğinden, çözeltide +2 değerlikte bulunan demir KMnO<sub>4</sub> ilavesiyle +3 değerliğe yükseltgenmiştir. Termodinamik veriler ve literatürdeki bilgilere göre bu proses pH 1,5'a kadar stabil olmaktadır. Bu verilerin ışığında çöktürme prosesi süreye bağlı olarak pH 1,5'ta ve 95°C'de yapılmıştır. Liç çözeltisine alkali iyon eklemek ve çözeltiyi nötralize etmek için NaOH kullanılmıştır. Jarosit çöktürmeyle ilgili adımlar demirin hidrolizinden yola çıkılarak açıklanmaya çalışılmıştır. NaOH ile yapılan çöktürme testlerinde tepkime denklemleri şu şekilde özetlenebilir (Açma, 1984; Steintveit, 1970b):

$$3Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O \longrightarrow 6Fe(OH)(SO_4) + 3H_2SO_4$$
(6.9)

$$4Fe(OH)(SO_4) + 4H_2O \longrightarrow 2Fe_2(OH)_4(SO_4) + 2H_2SO_4$$
(6.10)

$$2Fe(OH)(SO_4) + 2Fe_2(OH)_4(SO_4) + 2NaOH \longrightarrow Na_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$$
(6.11)

Bu reaksiyonların sonucunda,

 $3Fe_2(SO_4)_{3(s)} + 2NaOH + 10H_2O \longrightarrow Na_2Fe_6(SO_4)_4(OH)_{12(k)} + 5H_2SO_4$ (6.12) elde edilir.

Yapılan testlerin XRD analizleri elde edilen ürünün Na-Jarosit olduğu görülmektedir (Şekil 6.27)



Şekil 6.27 Na-jarosit çökeleğinin XRD analiz grafiği

Jarosit çöktürmeyle ilgili olarak prosese etki eden bazı faktörler (çöktürme süresi ve aşı miktarları) araştırılmıştır.

*6.1.5.1.1 Çöktürme Süresinin Etkisi.* Jarosit olarak demir çöktürme işleminde çöktürme süresinin etkisini belirleyebilmek amacıyla 95°C'de, pH 1,5'te, 400 devir/dakika karıştırma hızında, 0, 30, 60, 120, 180, 240, 300 ve 480 dakika süreyle çöktürme işlemi uygulanmıştır. Önceden yapılan testlerin ışığında aşı yapılmaması durumunda demirin çökme kinetiği çok düşük olduğundan (8 saat sonunda ancak %32'si çökelmiştir) testlerde aşılayıcı olarak 100 g/L sentetik Na-jarosit kullanılmasına karar verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.28'de verilmektedir.

Şekil 6.28'den de görüldüğü üzere 5 saatlik çöktürme süresine kadar demirin ancak yaklaşık %85'i çökmüş, bu süreden sonra demirin çökelmesinde etkili bir artış olmamıştır. 8 saatlik çökelme sonunda demirin %85,99'u çökelmiş ve çökelekte absorplanan çinko kaybı ise %0,42'ye yükselmiştir.



Şekil 6.28 Çöktürme süresinin Fe çöktürme verimi ve Zn kaybı üzerine etkileri (Başlangıç Fe derişimi: 11,78 g/L, Zn derişimi: 16,63 g/L, aşı miktarı: 100 g/L, pH: 1,5)

*6.1.5.1.2 Aşı Miktarının Etkisi.* Jarosit olarak demir çöktürme işleminde aşı miktarının etkisini belirleyebilmek amacıyla daha önceden hazırlanmış sentetik Najarosit numuneleri kullanılmıştır. Testler 95°C'de, pH 1,5'te, 400 devir/dakika karıştırma hızında, 120 dakika süreyle, 50, 100, 200, 300 ve 400 g/L aşı miktarları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.29'da sunulmaktadır.

Şekil 6.29 incelendiğinde; aşı kullanılmadığında demirin 2 saatlik çökelme süresinde çöktürme verimi %18 civarında olmaktadır. Jarositin katı bir bileşik olduğu göz önünde tutulursa çözelti içinde oluşabilmesi için önce bir çekirdeğin meydana gelmiş olması gerekmektedir. Bu çekirdeğin çözeltiden kendiliğinden oluşması beklendiğinde çökme hızının düşmesiyle birlikte demirin belli bir konsantrasyona kadar çökelmesi için gerekli süre de uzamaktadır. Bundan dolayı sisteme aşı ilave ederek çökeltme kinetiği hızlandırılmıştır. Şekil 6.29'dan görüldüğü üzere aşı miktarı arttıkça demirin çökelme verimi de artmaktadır. 6.12 eşitliğine göre; çözeltideki demirin tamamının çökelmesi durumunda yaklaşık 34 g/L Na-jarosit oluşmaktadır. Kullanılan aşı miktarlarına bağlı olarak çözeltinin katı içeriği de doğal olarak artmaktadır. 400 g/L aşı miktarında 2 saatlik çökeltme işlemi sonunda demirin %95'i



filtrasyon problemlerini de beraberinde getirmektedir.

Şekil 6.29 Aşı miktarının Fe çöktürme verimi ve Zn kaybı üzerine etkileri

Literatürden ve tesis uygulamalarından elde edilen bilgiler ışığında, aşılama miktarı 100-200 g/L'ye kadar olmaktadır. Şekil 6.30'dan görüldüğü üzere ortamda bulunan sentetik jarosit demir çöktürme hızını önemli ölçüde arttırmıştır. 100 g/L ve 200 g/L aşı miktarı kullanıldığında 3 saate kadar demir çöktürme hızlı olarak gerçekleşmekle birlikte bu süreden sonra yavaşlamıştır. Yüksek oranda (400 g/L) kullanıldığında bile çöktürme hızı 2 saate kadar yüksek olmakla birlikte, bu süreden sonra yine yavaşlamaktadır. 400 g/L aşı miktarı kullanıldığında 8 saatlik süre sonunda bile çözelti içerisinde yaklaşık 600 mg/L demir iyonları bulunduğu tespit edilmiştir. Çözeltinin temizleme işleminden sonra bu çözelti elektroliz ünitesine verileceğinden dolayı demir konsantrasyonunun genel olarak 50 mg/L'den düşük olması istenmektedir. Yapılan testler, demirin çöktürülmesiyle ilgili olarak uygulanan jarosit yönteminin, bir sonraki prosese çözelti hazırlamak için uygun olmadığını göstermektedir. Bu nedenle çözeltiden demirin uzaklaştırılmasıyla ilgili olarak goethit prosesi denenmiştir.



Şekil 6.30 Aşı miktarının kinetik olarak Fe konsantrasyonu üzerine etkisi

### 6.1.5.2 Goethit Olarak Demir Çöktürme Testleri

Bu yöntemde çözeltideki demirin goethit halinde çöktürülebilmesi için başlangıç şartı, tüm demirin +2 değerlikli olmasından dolayı çözeltiye ZnS ilave edilerek +3 değerlikli demirin +2 değerlikli hale redüklenmesi sağlanmıştır. Çöktürme işlemi sırasında çözeltiyi nötralize etmek için Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılmıştır. İşlem sıcaklığı 95°C olarak seçilmiştir. Çöktürme işlemi sırasında Fe<sup>2+</sup> iyonlarının Fe<sup>3+</sup> iyonlarına oksitlenmesi için ortama hava verilmiştir. İşlem süresince aşağıdaki reaksiyonlar gereği oluşan sülfat asidi Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilavesiyle nötralleştirilerek istenilen pH değeri sabit tutulmuştur.

$$\operatorname{Fe}_{2}(\operatorname{SO}_{4})_{3(s)} + \operatorname{ZnS}_{(k)} \longrightarrow 2\operatorname{FeSO}_{4(s)} + \operatorname{ZnSO}_{4(s)} + \operatorname{S}_{(k)}$$
(6.13)

$$2\text{FeSO}_{4(s)} + \frac{1}{2}O_2 + 3\text{H}_2O \longrightarrow 2\text{FeOOH}_{(k)} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \tag{6.14}$$

İşlemlerde öncelikle ZnS ilavesiyle liç çözeltisindeki tüm demirin +2 değerlikli hale indirgenmesi sağlanmıştır. Çözelti süzüldükten sonra 95°C'ye ısıtılmış ve Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilave edilerek pH istenilen değere ayarlanmıştır. Daha sonra çözeltiye %10'luk amonyum peroxodisülfat çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Karıştırma işlemi elektronik karıştırıcıyla 400 devir/dakika karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

*6.1.5.2.1 pH Etkisi.* Goethit olarak demir çöktürme işleminde pH etkisini belirleyebilmek amacıyla 95°C'de, 400 devir/dakika karıştırma hızında, 60 dakika süreyle, pH 3,0, 3,5 ve 4,5 değerlerinde çöktürme testleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 6.2'de verilmektedir.

pH % Çöken	3,0	3,5	4,5
Fe (%)	94,52	96,16	99,98
Mn (%)	0,93	1,12	1,31
Co (%)	0,45	0,48	0,58
Ni (%)	32,25	35,76	43,30
Cu (%)	9,81	11,32	17,09

Tablo 6.2 pH'a bağlı çöken element miktarları

Tablo 6.2'den de görüldüğü üzere demirin pH 4,5'te neredeyse tamamı (%99,98) çöktürülmüştür. Mn ve Co'ın yüksek pH değerlerinde bile çok az bir kısmı çökmüştür. Standart goethit çöktürme prosesinden farklı olarak bu çalışmada demir, mangan ve kobaltı yükseltgemek amacıyla kuvvetli bir oksitleyici olan amonyum peroxodisülfat, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, denenmiştir. Yapılan ilk testlerde özellikle manganın çöktürülmesinde olumlu sonuçlar alındığından çalışmanın ileri safhalarında amonyum peroxodisülfatın (APS) etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. APS ile +2 değerlikteki demirin oksitlenerek goethit halinde çöktürülmesiyle ilgili olarak reaksiyon denklemi şu şekilde yazılabilir:

$$2Fe^{2+} + (NH_4)_2S_2O_8 + 4H_2O \longrightarrow 2FeO.OH + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 4H^+$$
(6.15)

Benzer şekilde Mn<sup>2+</sup>, nin APS ile oksidasyon denklemi;

 $3Mn^{2+} + (NH_4)_2S_2O_8 + 4H_2O \longrightarrow Mn_3O_4 + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 6H^+$  (6.16) şeklinde yazılabilir.

Kobaltın durumu incelendiğinde, elde edilen XRD sonuçlarına göre (Şekil 6.38) Co iyonlarının CoO.OH şeklinde çöktüğü tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak Co<sup>2+</sup>'nin APS ile oksidasyon ve çökelme denklemi aşağıdaki şekilde yazılabilir.



 $2\text{Co}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Co}\text{O}.\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}^+ \quad (6.17)$ 

Şekil 6.31 pH'ın Fe çöktürme verimi ve Zn kaybı üzerine etkileri

APS ile pH'a bağlı olarak yapılan goethit çöktürme deneylerinde, çözeltinin %12'si oranında %10'luk APS kullanılmış ve pH 3'te bile demirin %99,70'i çözeltiden uzaklaştırılmıştır. pH 4'te ise bu oran %99,98'lere çıkmıştır. pH 4,5'te ise bu oran hemen hemen aynı kalmıştır. Ancak pH'ın artmasıyla birlikte çökeleğin goethit kristallerinin çinkoyu da bir miktar absorpladığı Şekil 6.31'den görülmektedir. pH 4'e kadar absorplanan çinko miktarı (%2,5) yavaş bir şekilde artarken, pH 4'ten 4,5'e çıkarıldığında bu artış daha hızlı olmaktadır (%4). Benzer şekilde pH 4'e kadar manganın neredeyse tamamı (%98,9) çökeltilmiştir. Şekil 6.32'den görüldüğü üzere pH 3,0-4,5 arasında kobaltın çökme hızı doğrusal olarak artmaktadır. pH 3'te kobaltın %1,5'i çökelirken, pH 4'te bu oran %48'lere, pH 4,5'te ise %64'lere çıkmıştır. Böylelikle çözelti içerisinde bulunan kobalt değerinin 1 ppm'den daha düsük seviyelere indirilmesi mümkün olmustur. Genellikle cinko sülfat çözeltilerinin demir ayrımından sonra yapılan sementasyon işlemleri tesisten tesise bazı farklılıklar göstermektedir. Kobaltın 5 ppm'den fazla olan değerlerinde 2 kademe sementasyon yapılması gerekmektedir (Meisel, 1997). Literatürde goethit prosesinde çinko kaybı %5-9 arasında verilmektedir. Yapılan testlerde pH 4,5'te bile çinko kaybı %5'in altında kalmıştır. Çözelti içerisindeki safsızlıkların büyük oranda giderilmesi nedeniyle bu proseste pH değeri 4,5 olarak seçilmiştir.



Şekil 6.32 pH'ın Mn ve Co çöktürme verimleri üzerine etkileri

*6.1.5.2.2 Çöktürme Süresinin Etkisi.* Çöktürme süresinin Fe ve Mn çöktürme verimi ve Zn kaybı üzerine etkilerini belirleyebilmek amacıyla 95°C'de, çözelti miktarının %12'si oranında %10'luk APS çözeltisi ilave edilerek, 400 devir/dakika karıştırma hızında, pH 4,5'ta, 15, 30, 45 ve 60 dakika süreyle çöktürme testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.33 ve 6.34'te verilmektedir.



Şekil 6.33 Çöktürme süresinin Fe çöktürme verimi ve Zn kaybı üzerine etkileri



Şekil 6.34 Çöktürme süresinin Mn ve Co çöktürme verimleri üzerine etkileri

Şekil 6.33'ten de görüldüğü gibi ilk 30 dakikalık çöktürme süresinde demir çöktürme veriminde büyük bir değişiklik olmamakla birlikte, 15 dakikada bile demirin %99,9'dan fazlası goethit halinde çökeltilmektedir. 30 dakikadan sonra doğrusal olarak artış gösteren demir çöktürme verimi 60 dakika sonunda %99,99 değerine ulaşmaktadır. İşlem sırasında absorplanan çinko miktarı ise süreye bağlı olarak doğrusal olarak artış göstermektedir. Buna göre 15 dakikalık çöktürme süresi sonunda %0,65 olan çinko kaybı 60 dakikada %4'lere yükselmektedir.

Şekil 6.34 incelendiğinde mangan çökelme verimlerinin de çinkoya benzer bir şekilde süreye bağlı olarak doğrusal bir şekilde artış gösterdiği görülmektedir. 15 dakikada manganın yaklaşık %93'ü çöktürülürken, 60 dakikada %98,5'lik çökelme verimine ulaşılmaktadır. Kobalt için ise ilk 45 dakika en yüksek çöktürme verimine ulaşılmış (%62), işlem sonuna kadar bu değer hemen hemen hiç değişmemiştir. Daha iri boyutlu goethit kristallerinin oluşması için yüksek sıcaklık ve uzun süre gerektiği bilinmektedir. 45 dakikadan daha düşük çökeltme sürelerinde elde edilen çökeleğin filtrasyon özelliklerinin, daha uzun sürede elde edilen çökeleklere göre daha kötü olduğu görülmüştür. Bu nedenle çinko kaybı da göz önünde bulundurularak çökeltme süresi 45 dakika olarak seçilmiştir. *6.1.6.2.3 Oksitleyici Miktarının Etkisi.* Testlerde oksitleyici olarak kullanılan APS miktarının proses üzerindeki etkilerini belirlemek için 95°C'de, pH 4,5'ta, 400 devir/dakika karıştırma hızında, çözelti miktarının %0, %6, %12, %24, %30 ve %36'sı oranlarında %10'luk APS çözeltisi ilave edilerek, 45 dakika süreyle çöktürme testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.35 ve 6.36'da gösterilmektedir.



Şekil 6.35 Oksitleyici miktarının Fe çöktürme verimi ve Zn kaybı üzerine etkileri

Şekil 6.35'ten görüldüğü üzere normal goethit çöktürme prosesinde (hava ile) demirin %99,98'i çökmekle birlikte çinko kaybı yaklaşık %3,3 civarında olmuştur. Çözelti hacminin değişik oranlarında APS çözeltisi kullanıldığında %12'ye kadar çinko kaybı %2'lerde kalmakta iken APS'nin artan miktarlarında (>%24) çinko kaybında artış olmaktadır. Bununla birlikte APS miktarının artmasıyla çökelen demir miktarında da nispeten bir artış söz konusudur.

Bu testlerin sonucunda çözelti hacminin %12'sinden fazla oranda APS kullanımı, kobaltın ve manganın çöktürülmesinde etkili olmazken, standart goethit çöktürme prosesine göre çözeltiden demir, mangan ve kobaltın uzaklaştırılmasında çok etkili olduğu açıkça görülmektedir. Bu sebepten dolayı gerek kobaltın, gerek demir ve manganın çöktürülmesi ve çinko kaybının minimum düzeyde tutulması bakımından %12 oranında APS kullanımı uygun olmaktadır.



Şekil 6.36 Oksitleyici miktarının Mn ve Co çöktürme verimleri üzerine etkileri

APS'nin kobalt çöktürme üzerine etkisini anlamak amacıyla sentetik olarak hazırlanmış CoSO<sub>4</sub> çözeltisinden Co'ın başlangıç derişimlerine bağlı olarak bir seri çöktürme testleri yapılmıştır. Bu testlerde 1, 5, 25 ve 125 mg/L konsantrasyonunda Co içeren çözeltinin başlangıç pH'ı 2 olarak hazırlanmış ve daha sonra çözelti hacminin %12'si oranında APS ilave edilerek, pH 4,5'e kadar 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> cözeltisiyle titrasyon islemine tabi tutulmustur. pH 4,5'e ayarlandıktan sonra 1 saat boyunca çözeltiden Co çöktürülmüş, elde edilen ürünlerin XRD analizleri yapılmıştır. Şekil 6.37'den görüldüğü üzere APS ile +3 forma yükseltgenen kobaltın çöktürülmesi mümkün olmaktadır. Ancak düşük konsantrasyonlarda (<5 mg/L) kobaltın çökme kinetiği oldukça yavaş olduğu tespit edilmiştir. Bunun da nedenin, yapılan bu testlerde çözeltinin çekirdek oluşumunu kendisinin üretmesini beklemekten olduğu söylenebilir. Oluşan az miktardaki çekirdek, çökelme hızını artırmada pek etkili olmamıştır. Ancak yüksek konsantrasyonlarda (>25 mg/L) ilk 10 dakika içerisinde kobaltın büyük bir oranının çöktüğü Şekil 6.37'den görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L olan kobalt çözeltisinden bu prosesle 10. yaklaşık %84 oranında Co çöktürülürken, dakikanın sonunda başlangıç konsantrasyonu 125 mg/L olan kobalt çözeltisinden bu oran yaklaşık %95'e yükselmektedir. 10 dakikadan sonra her iki başlangıç konsantrasyonu için kobaltın çökelmesi yavaş bir şekilde seyretmiş, 25 mg/L'lik kobalt çözeltinin 60 dakika



sonundaki kobalt içeriği 1,94 mg/L, 125 mg/L'lik kobalt çözeltinin aynı sürede sonundaki kobalt içeriği ise 2,8 mg/L olarak belirlenmiştir.

Şekil 6.37 Başlangıç Co derişiminin süreye bağlı olarak değişimi (pH: 4,5; APS miktarı: %12; Sıcaklık: 95°C; Karıştırma Hızı: 400 devir/dakika)



Şekil 6.38 Sentetik CoSO<sub>4</sub> çözeltisinin APS ile çöktürülmesi sonucu elde edilen çökeleğin XRD analizi

Çökeltme işleminden sonra elde edilen nötr çözeltinin metal konsantrasyonları Tablo 6.3'te verilmektedir.

Element	Konsantrasyon	Element	Konsantrasyon
Zn	16,25 g/L	Cu	18,00 mg/L
Fe	1,77 mg/L	Cd	17,2 mg/L
Mn	12,83 mg/L	Sb	3,67 mg/L
Ni	20,30 mg/L	Со	0,84 mg/L

Tablo 6.3 Demir çöktürme prosesi sonrası elde edilen çözeltinin metal içeriği

# 6.1.6 Sementasyon Testleri

Bilindiği üzere sementasyon, bir metalin diğer bir metali redükleyerek çöktürmesi işlemidir. Aşağıda bazı metal katyonlarının standart elektrot potansiyelleri verilmektedir.

$$Cu^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu^{0} \qquad E^{0} = 0,337 V$$
 (6.18)

$$Ni^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Ni^{0} \qquad E^{0} = -0.25 V \qquad (6.19)$$

- $\operatorname{Co}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \operatorname{Co}^{0} \qquad E^{0} = -0,28 \, V \tag{6.20}$
- $Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd^0 \qquad E^0 = -0,402 V$  (6.21)
- $\operatorname{Zn}^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow \operatorname{Zn}^{0} \qquad E^{0} = -0,763 V \qquad (6.22)$

Yukarıdaki denklemlerden de görüldüğü üzere Zn en fazla negatif potansiyele sahiptir ve anodik olarak çözünürken, diğer metal iyonlarının indirgenmesi katodik reaksiyondur. Buna göre Cu, Ni, Co ve Cd'un Zn ile sementasyonuna ait anodik ve katodik reaksiyonlar şu şekilde yazılabilir:

Anodik Reaksiyon:  

$$\operatorname{Zn}^{0} \longrightarrow \operatorname{Zn}^{2+} + 2e^{-}$$
(6.23)

Katodik Reaksiyon:  

$$Cu^{2+}/Ni^{2+}/Co^{2+}/Cd^{2+} + 2e^{-} \longrightarrow Cu^{0}/Ni^{0}/Co^{0}/Cd^{0}$$
(6.24)

Toplam Reaksiyon:

$$Zn^{0} + Cu^{2+}/Ni^{2+}/Co^{2+}/Cd^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu^{0}/Ni^{0}/Co^{0}/Cd^{0}$$
 (6.25)

Bu reaksiyonlardan standart hücre potansiyelleri;

$$E_{Cu^{2+}/Zn}^{0} = 0,337 - (-0,763) = 1,10 V$$
  

$$E_{Ni^{2+}/Zn}^{0} = -0,25 - (-0,763) = 0,513 V$$
  

$$E_{Co^{2+}/Zn}^{0} = -0,28 - (-0,763) = 0,483 V$$
  

$$E_{Cd^{2+}/Zn}^{0} = -0,402 - (-0,763) = 0,361 V \text{ olarak bulunur.}$$
Standart serbest enerji değişimleri ise  $\Delta G^0 = -n \times F \times E^0$  eşitliğine göre;

$\Delta G^0 = -212,27 \ kJ/mol$	$ Zn^0 Zn^{2+}$ : $Cu^{2+} Cu^0 $
$\Delta G^0 = -98,99 \ kJ/mol$	$ Zn^0 Zn^{2+}$ : $Ni^{2+} Ni^0 $
$\Delta G^0 = -93,20 \ kJ/mol$	$ Zn^{0} Zn^{2+}$ : $Co^{2+} Co^{0} $
$\Delta G^0 = -69,66  kJ/mol$	$ Zn^0 Zn^{2+}$ : $Cd^{2+} Cd^0 $

Bu yüksek negatif değerler sementasyon işleminin termodinamik olarak mümkün olduğunu işaret etmektedir. Tablo 6.2'den de görüleceği gibi demir çöktürme aşamasından sonra elde edilen nötr çözeltinin metal içeriği, çözeltinin direk olarak elektroliz işlemine verilmesi için uygun değildir.

Bu çalışmadaki amaç, çinkonun elektrolizi için kaliteli bir çözelti hazırlamak maksadıyla çözelti içerisinde nikel, kobalt vb. empüriteleri 1 mg/L'den daha düşük seviyelere indirmektir. Birçok metal iyonu için kabul edilebilir konsantrasyon değerleri 0,1 mg/L ile 1 mg/L arasında değişmektedir.

Teorik olarak metaller, elektrot potansiyellerine bağlı olarak uzaklaştırılabilmektedir (Ag>Cu>Pb>Ni>Co>Cd). Solüsyonun kompleks olması, meydana gelen yarı reaksiyonları potansiyellerini değiştirebilmektedir. Kompleks oluşturma ve çöktürme gibi reaksiyonlar, yapılan işlemlerde sementasyonun tamamlanmasını önleyebilmektedir.

Bu çalışmalarda çinko tozu miktarı ve boyutunun, Cu ve Sb ilavesinin, sementasyon sıcaklığının ve karıştırma hızının empüritelerin çöktürülmesi üzerine etkileri kinetik olarak araştırılmıştır. Bu amaçla orijinal çözeltiyi temsil edecek şekilde sentetik çözelti hazırlanmış, sementasyon testleri bu çözelti kullanılarak yapılmıştır.

#### 6.1.6.1 Çinko Tozu Miktarının ve Boyutunun Etkisi

Çinko tozu miktarının ve boyutunun sementasyon işlemi üzerine etkisini araştırmak üzere aşağıdaki koşullarda kinetik sementasyon testleri uygulanmıştır.

Çözelti Hacmi	: 400 ml	Sb	: 5 mg/L
Sıcaklık	: 85°C	Cu	: 50 mg/L
Zn Tozu Miktarı	: 1-4 g/L	Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk
Zn Tozu Boyutu	: (-25), (75-25), (150-75) µm		

Sementasyon testlerinde -25 µm boyutunda 2 g/L çinko tozu kullanıldığında ilk 30 dakikaya kadar Ni sementasyon işlemi gerçekleşmekte, bu süreden sonra Ni tekrardan çözünerek çözeltiye geçmektedir (Şekil 6.39). Benzer şekilde daha yüksek çinko tozu miktarında (3 ve 4 g/L) ise 75. dakikadan sonra nikelin tekrar çözündüğü tespit edilmiştir. Bu durum, bu boyuttaki çinko tozunun yüzey alanının yüksek olmasından kaynaklanmakta, çünkü yüzey alanı arttıkça reaksiyon hızı da artacağından, yukarıda belirtilen sürelere kadar reaksiyon hızlı bir şekilde gerçekleşmekte, bu sürelerden sonra çinkonun çözünmesi tamamlandığından iyon alışverişi durmaktadır. Sementasyonun doğal gereği olarak çinko tozu yüzeyinde galvanik korozyon bölgelerinin oluşması gerekmektedir.



Şekil 6.39 Çinko tozu (-25 µm) miktarının Ni konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.40 Çinko tozu (-25 µm) miktarının Co konsantrasyonuna etkisi

Aynı boyutta kullanılan çinko tozunun Co konsantrasyonuna etkisi de nikele olan etkisine benzemektedir. Çinko tüketiminin 2 g/L olması durumunda prosesin 30. dakikasından, 3 g/L olması durumunda 60. dakikasından ve 4 g/L olması durumunda da 75. dakikasından sonra semente olan kobalt tekrar çözünmektedir (Şekil 6.40).



Şekil 6.41 Çinko tozu (75-25 µm) miktarının Ni konsantrasyonuna etkisi

75-25 μm boyutunda 2 g/L çinko tozu kullanıldığında nikel, kobalt ve kadmiyum 60. dakikadan sonra, bakır ise 75. dakikadan sonra tekrar çözünmektedir. Kullanılan çinko tozu miktarı 3 g/L olduğunda kobalt 60. dakikadan sonra, nikel ve kadmiyum 90. dakikadan sonra tekrardan çözünmekte, bakır ise işlem sonuna kadar çözünmeden kalmaktadır. Bu boyutta 4 g/L çinko tozu kullanımı durumunda ise hiçbir metalde çözünme gerçekleşmemiştir (Şekil 6.41-6.44).



Şekil 6.42 Çinko tozu (75-25 µm) miktarının Co konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.43 Çinko tozu (75-25 µm) miktarının Cu konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.44 Çinko tozu (75-25 µm) miktarının Cd konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.45 Çinko tozu (150-75 µm) miktarının Ni konsantrasyonuna etkisi

150-75 μm boyutunda çinko tozunun kullanıldığı sementasyon testi sonuçları Şekil 6.45-6.48'de verilmiştir. Buna göre 1 g/L oranında çinko tozu kullanımında nikel, kobalt ve kadmiyum 30. dakikadan sonra, bakır ise 75. dakikadan sonra çözünmeye başlamıştır. Çinko tozu miktarı 2 g/L'ye çıkarıldığında, nikel, kobalt ve kadmiyum 75. dakikadan sonra çözünmeye başlamış, bakır ise işlem sonuna kadar çözünmemiştir. 3 g/L çinko tozu tüketiminde ise sadece kobalt ve kadmiyum için 90. dakikadan sonra çözünme başlarken, çinko tozu miktarı 4 g/L olması durumunda ise hiçbir metalde çözünme olmamıştır.



Şekil 6.46 Çinko tozu (150-75 µm) miktarının Co konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.47 Çinko tozu (150-75 µm) miktarının Cu konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.48 Çinko tozu (150-75 µm) miktarının Cd konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.49 Çinko tozu (2 g/L) boyutunun Ni konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.50 Çinko tozu (2 g/L) boyutunun Co konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.51 Çinko tozu (2 g/L) boyutunun Cu konsantrasyonuna etkisi

2 g/L çinko tozu ile yapılan sementasyon testlerinde -25 μm boyutunda tüm metaller hızlı bir şekilde semente olmakta ancak 30 dakika gibi kısa bir süre sonra tekrar çözünmeye başlamaktadır. Daha iri çinko tozu boyutlarında da bir süre sonra metaller tekrar çözünmektedir. Ancak 2 g/L oranında çinko tozu ile yapılan sementasyon işlemlerinde kullanılan çinko tozu boyutu arttıkça sementasyon hızı düşmekte, semente olan metallerin tekrar çözünme süresi artmaktadır. 150-75 μm

boyutunda 2 g/L çinko tozu kullanılarak yapılan testler sonucunda, çözeltideki Ni konsantrasyonu 45. dakikadan sonra 0,13 mg/L değerine, Co konsantrasyonu, 20. dakikadan sonra 0,11 mg/L değerine, Cu konsantrasyonu 20. dakikadan sonra 0,02 mg/L değerine, Cd konsantrasyonu ise 10. dakikadan sonra 0,04 mg/L değerine kadar düşürülmüştür (Şekil 6.49-6.52).



Şekil 6.52 Çinko tozu (2 g/L) boyutunun Cd konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.53 Çinko tozu (3 g/L) boyutunun Ni konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.54 Çinko tozu (3 g/L) boyutunun Co konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.55 Çinko tozu (3 g/L) boyutunun Cu konsantrasyonuna etkisi

Testlerde kullanılan çinko tozu miktarı 3 g/L'ye çıkarıldığında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Ancak -25 µm ve 75-25 µm boyutundaki çinko tozuyla yapılan testlerde, semente olan metallerin tekrar çözünme süreleri uzamaktadır. 150-75 µm boyutunda çinko tozu kullanılan testlerde ise önemli ölçüde bir çözünme gözlenmekle birlikte, çözeltideki Ni konsantrasyonu 60. dakikadan sonra 0,1 mg/L, Co konsantrasyonu, 45. dakikadan sonra 0,1 mg/L, Cu konsantrasyonu 10. dakikadan



sonra 0,02 mg/L, Cd konsantrasyonu ise 10. dakikadan sonra 0,04 mg/L değerinin altına düşürülmüştür (Şekil 6.53-6.56).

Şekil 6.56 Çinko tozu (3 g/L) boyutunun Cd konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.57 Çinko tozu (4 g/L) boyutunun Ni konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.58 Çinko tozu (4 g/L) boyutunun Co konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.59 Çinko tozu (4 g/L) boyutunun Cu konsantrasyonuna etkisi

Şekil 6.57-6.60 incelendiğinde, sadece -25 µm boyutundaki çinko tozuyla yapılan testlerde semente olan Ni ve Co'ın 75. dakikadan sonra tekrar çözündüğü gözlenmektedir. 150-75 µm boyutunda çinko tozu kullanılan testlerde ise tekrar çözünme gerçekleşmemiş ve çözeltideki nikel ve kobalt konsantrasyonları sırasıyla 60. ve 45. dakikadan sonra 0,1 mg/L, bakır konsantrasyonu 10. dakikadan sonra 0,02 mg/L, kadmiyum konsantrasyonu ise 10. dakikadan sonra 0,04 mg/L değerinin altına

düşürülmüştür. 75-25 µm boyutunda çinko tozu kullanıldığında ise yine tekrar çözünme gözlenmemesine rağmen, metal konsantrasyonları istenilen oranlara düşürülememiştir.



Şekil 6.60 Çinko tozu (4 g/L) boyutunun Cd konsantrasyonuna etkisi

Sonuç olarak prosesin stabilitesi göz önünde tutulduğunda iri boyutta çinko tozunun kullanılması daha yararlı olacağı anlaşılmıştır. Çinko tozu miktarının etkisine baktığımızda ise; kobaltın ve nikelin 0,1 mg/L'ye indirilmesi 3 ve 4 g/L çinko tozu kullanılmasıyla mümkün olmuştur. Maliyetler de göz önünde tutulduğunda, bu proses için 3 g/L çinko tozu kullanımı optimum seçilmiştir.

#### 6.1.6.2 Kobalt ve Nikel Sementasyonunda Bakır ve Antimuan İlavesinin Etkisi

Çinkonun elektronegatifliği kobalttan daha fazla olduğu için teorikte kobaltın çinko tozuyla sementasyonunda herhangi bir sorun görünmemektedir. Pratikte ise düşük reaksiyon hızı ve düşük veriminden dolayı kobaltın düşük sıcaklıkta çinkoyla sementasyonu zordur (Raghavan ve diğer., 1998). Aiterkenhead (1960), bakır ile antimuan veya arsenik gibi aktivatörlerin kullanılmadığı durumlarda kobaltın çinko tozu ile sementasyonunun çok yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Ancak ortamda bakır+antimuan veya bakır+arsenik bulunması durumunda ve yüksek sıcaklıklarda

(75-90°C) kobaltın sementasyonu mümkün olmaktadır (Fountoulakis, 1983). Kobalt sementasyonunun güçlüğünün nedeni şimdiye kadar tam olarak anlaşılamamakla birlikte önemli ölçüde kabul gören hipotezlerden biri; çinko yüzeyinde metal hidroksitler oluşması ve bu oluşan hidroksitlerin indirgeme işlemini engellediği şeklindedir (Dahms ve Croll, 1963). Bu maksatla kobaltın çöktürülmesi aşamasında bakır ve antimuan iyonlarının etkileri kinetik olarak araştırılmıştır.

Optimum bakır miktarını belirlemek için, aşağıdaki koşullarda kinetik sementasyon testleri yapılmıştır.

Çözelti Hacmi	: 400 ml	Zn Tozu	: 3 g/L (150-75 μm)
Sıcaklık	: 85°C	Cu	: 0-200 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk	Sb	: 5 mg/L



Şekil 6.61 Bakır ilavesinin Ni konsantrasyonuna etkisi

Elde edilen sonuçlara göre çözeltide Cu iyonları bulunmaması durumunda Ni ve Co için sementasyon prosesi oldukça yavaş bir şekilde ilerlemektedir. Bu şartlarda 45 dakika süre sonunda her iki iyon konsantrasyonu da ancak 0,17 mg/L civarına düşürülebilmektedir. Çözeltiye ilave edilen Cu miktarı arttıkça, nikel ve kobalt için çökelme daha hızlı gerçekleşmekte ve bakır konsantrasyonunun 50 ve 100 mg/L olduğu şartlarda 45 dakikadan sonra çözeltideki Ni konsantrasyonu 0,1 mg/L'den aşağı düşürülmektedir. 200 mg/L Cu kullanılması durumunda ise Ni konsantrasyonu 0,12 mg/L civarında kalmaktadır (Şekil 6.61). Başlangıçtaki Cu konsantrasyonunun 50 mg/L'den fazla olması durumunda çözeltideki kobalt derişiminin ise 20 dakikada 0,1 mg/L'den daha düşük seviyelere indirildiği belirlenmiştir (Şekil 6.62).

Şekil 6.61 ve 6.62 incelendiğinde; 100 mg/L'ye kadar başlangıç Cu konsantrasyonunun Ni ve Co sementasyonunda etkili olduğu, konsantrasyonun daha fazla arttırılmasının önemli etkiler yapmadığı görülmektedir. Proses sonunda elde edilen çözeltideki Ni ve Co konsantrasyonları göz önüne alındığında başlangıç Cu konsantrasyonunun 100 mg/L olmasına karar verilmiştir.



Şekil 6.62 Bakır ilavesinin Co konsantrasyonuna etkisi

Başlangıç Cu konsantrasyonundaki değişimin, bakır ve kobaltın sementasyon süresini ve sonuç bakır konsantrasyonunu etkilemediği Şekil 6.63 ve 6.64'te açıkça görülmektedir.



Şekil 6.63 Bakır ilavesinin Cu konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.64 Bakır ilavesinin Cd konsantrasyonuna etkisi

Antimuan ilavesinin sementasyon prosesine etkisini belirlemek amacıyla yapılan testlerde aşağıdaki deney koşulları uygulanmıştır.

Çözelti Hacmi	: 400 ml	Zn Tozu	: 3 g/L (150-75 μm)
Sıcaklık	: 85°C	Cu	: 100 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk	Sb	: 0-40 mg/L



Şekil 6.65 Antimuan ilavesinin Ni konsantrasyonuna etkisi

Antimuan ilavesinin Ni iyonlarının sementasyonu üzerinde az da olsa bir etkisinin olduğu Şekil 6.65'ten görülmektedir. Buna göre antimuan kullanılmaması durumunda Ni sementasyon hızı bir miktar düşmektedir. Sb başlangıç konsantrasyonu 10 ve 20 mg/L olduğu durumlarda, 90. dakikadan sonra semente olan nikelin bir kısmı tekrar çözünmektedir.



Şekil 6.66 Antimuan ilavesinin Co konsantrasyonuna etkisi

Şekil 6.66 incelendiğinde ise antimuan kullanımının kobaltın sementasyonu üzerinde önemli etkisinin olduğu görülmektedir. Sb kullanılmayan testlerde kobaltın sementasyonu 60 dk'da tamamlanırken, 5 mg/L başlangıç Sb konsantrasyonunda ilk 10 dakikada kobalt konsantrasyonu 0,1 mg/L'nin altına düşmektedir. Yüksek konsantrasyonda Sb kullanımının da sementasyon üzerinde olumsuz etkileri vardır. Sb konsantrasyonu arttıkça kobaltın sementasyon hızı düşmekte, sonuç çözeltinin Co konsantrasyonu artmaktadır. Sb başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan testlerde 75. dakikadan sonra, 20 mg/L olan testlerde ise 90. dakikadan sonra semente olan kobaltın bir kısmının tekrar çözündüğü gözlenmektedir.



Şekil 6.67 Antimuan ilavesinin Cu konsantrasyonuna etkisi

Sb kullanımının Cu sementasyonu üzerine olumsuz etkisinin olduğu Şekil 6.67'den görülmektedir. Sb kullanılmadığı durumda çözeltinin Cu konsantrasyonu yaklaşık 0,01 mg/L'ye düşerken 40 mg/L Sb kullanılması durumunda konsantrasyon 0,07 mg/L'de kalmaktadır. Şekil 6.68'de antimuan ilavesinin Cd konsantrasyonuna etkisi görülmektedir. Buna göre antimuan ilavesi sonuç çözeltinin Cd konsantrasyonunu bir miktar düşürmekte ancak başlangıç kullanılan Sb miktarının önemli bir etkisi gözlenmemektedir.



Şekil 6.68 Antimuan ilavesinin Cd konsantrasyonuna etkisi

#### 6.1.6.3 Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın, metallerin sementasyonu üzerine etkilerini belirleyebilmek amacıyla aşağıdaki koşullarda sementasyon testleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.69-6.72'de verilmiştir.

Çözelti Hacmi	: 400 ml	Zn Tozu	: 3 g/L (150-75 μm)
Sıcaklık	: 40-85°C	Cu	: 100 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 devir/dk	Sb	: 5 mg/L

Şekil 6.69 ve 6.70'ten görüldüğü gibi; sementasyon sıcaklığının artması Ni ve Co açısından sonuç çözeltinin konsantrasyonunu önemli ölçüde etkilemese de sementasyon hızı üzerinde oldukça etkilidir. 80°C'ye kadar proses sıcaklığı arttıkça sementasyon hızı da artmakta, 80°C'den yüksek sıcaklıkların konsantrasyon ve hız üzerinde önemli bir etkisi görülmemektedir.



Şekil 6.69 Sementasyon sıcaklığının Ni konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.70 Sementasyon sıcaklığının Co konsantrasyonuna etkisi

Cu ve Cd açısından bakıldığında ise sıcaklık artışı, nikel ve kobaltın aksine sementasyon hızı üzerinde önemli bir etki yapmazken, özellikle Cu için sonuç çözeltinin konsantrasyonları üzerinde önemli etkisi olmuştur. 40°C'de yapılan testlerde çözeltinin Cu konsantrasyonu 0,07 mg/L iken, 85°C'ye yükseltildiğinde Cu konsantrasyonu 0,02 mg/L'ye düşmektedir (Şekil 6.71-6.72).



Şekil 6.71 Sementasyon sıcaklığının Cu konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.72 Sementasyon sıcaklığının Cd konsantrasyonuna etkisi

# 6.1.6.4 Karıştırma Hızının Etkisi

Karıştırma hızının proses üzerine etkisini belirlemek amacıyla aşağıda belirtilen şartlarda kinetik sementasyon testleri yapılmıştır.

Çözelti Hacmi	: 400 ml	Zn Tozu	: 3 g/L (150-75 μm)
Sıcaklık	: 80°C	Cu	: 100 mg/L
Karıştırma Hızı	:100-500 devir/dk	Sb	: 5 mg/L



Şekil 6.73 Karıştırma hızının Ni konsantrasyonuna etkisi

Karıştırma hızının genel olarak tüm metallerin sementasyonu üzerine etkisinin olduğu Şekil 6.73-6.76'dan görülmektedir. 100 ve 200 devir/dakikalık karıştırma hızında sementasyon hızı düşmektedir. 300 devir/dakikadan daha yüksek karıştırma hızlarında ise sementasyon ilk 30 dakikada tamamlanmaktadır. 400 ve 500 devir/dakika karıştırma hızında, semente olan nikelin bir kısmı 90. dakikadan sonra tekrar çözünmektedir. Bu sonuçlara göre, 30. dakikada 0,13 mg/L Ni, 0,10 mg/L Co, 0,04 mg/L Cu ve Cd içeren temiz elektrolit çözeltisinin elde edildiği 300 devir/dakika karıştırma hızı optimum olarak alınmıştır.



Şekil 6.74 Karıştırma hızının Co konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.75 Karıştırma hızının Cu konsantrasyonuna etkisi



Şekil 6.76 Karıştırma hızının Cd konsantrasyonuna etkisi

Sentetik çözeltiler üzerinde yapılan sementasyon testlerinden elde edilen optimum şartlar, demiri çöktürülmüş orijinal liç çözeltisine uygulanmıştır. Şekil 6.77'den görüldüğü üzere, 45. dakikadan sonra çözeltideki Ni, Co, Cu ve Cd konsantrasyonları sırasıyla 0,094 mg/L, 0,084 mg/L, 0,045 mg/L ve 0,041 mg/L'ye düşürülmüştür. Bu çözelti özellikleri, çinko elektroliz kademesi için istenen en yüksek konsantrasyon değerlerinin oldukça altındadır.



Şekil 6.77 Orijinal liç çözeltisi ile optimum şartlarda yapılan sementasyon sonuçları (Zn: 3 g/L; Cu: 100 mg/L; Sb: 1 mg/L; Sıcaklık: 80°C; K. Hızı: 300 D/d: pH: 4,5)

### 6.2 Kurşun ve Gümüş Kazanma Çalışmaları

Genelde çinko cevherlerinin bünyesinde yan metal olarak bir miktar kurşun ve gümüş bulunmaktadır. Çinko cevherinin yapısına bağlı olarak yapılan kavurma işlemi sonucunda bu metaller oksit hale dönüşürler. Sülfürik asitle yapılan nötr liç aşamasında kurşun ve gümüş çözünmeyerek, sülfür veya sülfat formunda nötr liç artığında kalmaktadır. Liç işlemi sırasında oluşan reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir (Raghavan, ve diğer., 2000):

$$PbO + H_2SO_4 \longrightarrow PbSO_4 + H_2O$$
(6.26)

$$Ag_20 + H_2SO_4 \longrightarrow Ag_2SO_4 + H_2O$$
(6.27)

$$Ag_2SO_4 \longrightarrow 2Ag^+ + SO_4^{2-} \tag{6.28}$$

 $2Ag^{+} + ZnS \longrightarrow 2Ag_2S + Zn^{2+}$ (6.29)

Özellikle batarya çamurlarından kurşunun liç-elektroliz yöntemiyle geri kazanılması için; amonyum karbonat liçi, sodyum karbonat-sodyum hidroksit liçi, amonyaklı amonyum sülfat liçi ve HCl-NaCl liçi gibi geliştirilmiş çeşitli prosesler vardır. Bunlar. Ancak bu prosesler cazip olmalarına rağmen, yüksek enerji gerektirirler ve pek çok işlem kademesi içerirler. Bu proseslerin dışında kurşun sülfat, sodyum hidroksit liçi ile kurşun hidroksite veya sodyum karbonatla kurşun karbonata dönüştürülebilmektedir. Her iki yöntemin ürünleri de sinterleme işlemi sırasında oluşan ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle sinterleme makinasına beslenmeye uygun değildir. Ayrıca sodyum hidroksit ve sodyum karbonatın yüksek maliyetli oluşu bu yöntemleri uygulanabilir olmaktan uzak tutmaktadır (Raghavan, ve diğer., 2000).

Amonyum asetat liçi kurşunun %70-75'inin çözeltiye alınmasını olanaklı kılmakta, gümüş ise liç artığında kalmaktadır. Liç çözeltisi alüminyum kırıntısı veya çinko katot ile semente edilerek iyi kalitede kurşun sünger, bu işlemi takiben yapılan ergitme işlemiyle de kurşun metali kazanılmaktadır. Ancak amonyum asetatın yüksek maliyetli olması ve liç artığındaki gümüşün kompleks yapıda kalması bu yöntemin de uygulanabilirliğini sınırlamaktadır.

Çalışmanın bu bölümünde sülfatlama kavurması ve su liçi sonrası elde edilen ve yüksek oranda Pb ve Ag içeren kurşun kekinden tuz liçi yöntemiyle kurşun ve gümüşün kazanılmasına çalışılmıştır. Bu yöntemde yüksek oranda sodyum klorür içeren çözelti ile kurşun ve gümüş sülfat bileşikleri, çözünebilir klorür bileşikleri haline dönüştürülmektedir. Sodyum klorür, kurşun sülfat ve gümüş sülfat için iyi bir çözücüdür. Elde edilen liç çözeltisi süzüldükten sonra çözeltiye sodyum sülfür ilave edilerek kurşun ve gümüş sülfür halinde çöktürülmektedir. Yapılan bu çöktürme işlemi ile aynı zamanda NaCl geri kazanılmış olur. Liç ve çöktürme işlemleri sırasında oluşan reaksiyonlar şu şekilde özetlenebilir (Raghavan, ve diğer., 1998).

Liç kademesi:

$$PbSO_{4(k)} + 2NaCl_{(s)} \longrightarrow PbCl_{2(s)} + Na_2SO_{4(s)}$$
(6.30)

$$Ag_2SO_{4(k)} + 4NaCl_{(s)} \longrightarrow 2NaAgCl_{2(s)} + Na_2SO_{4(s)}$$
(6.31)

Çöktürme kademesi:

$$PbCl_{2(s)} + Na_2S_{(s)} \longrightarrow PbS_{(k)} + 2NaCl_{(s)}$$
 (6.32)

$$2\text{NaAgCl}_{2(s)} + \text{Na}_2\text{S}_{(s)} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S}_{(k)} + 4\text{NaCl}_{(s)}$$
(6.33)

Kurşun kekinden kurşun ve gümüş kazanmak için yapılan çalışmalarda NaCl miktarı, katı oranı, liç sıcaklığı ve liç süresi gibi parametrelerin metal çözünme verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Bu testlerde kullanılan kurşun kekinin kimyasal analizi Tablo 6.4'te verilmektedir.

Tablo 6.4 Kurşun kekinin kimyasal analizi

Element	Miktar	Element	Miktar	Element	Miktar
Pb	%32,22	Mn	%0,04	Ni	170 ppm
Zn	%1,29	Ag	322 ppm	Со	143 ppm
Fe	%1,58	Cd	268 ppm	Cr	78 ppm
Sb	%0,40	Cu	198 ppm		

## 6.2.1 NaCl Miktarının Etkisi

Çözücü hazırlamasında kullanılan NaCl miktarının Pb ve Ag çözünme verimlerine etkisini belirlemek amacıyla, aşağıdaki koşullarda testler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.78'de verilmiştir.

Liç Sıcaklığı	: 30°C
Katı Oranı	: %3
Liç Süresi	: 45 dakika
NaCl Miktarı	: 60–315 g/I



Şekil 6.77 NaCl miktarının Pb ve Ag çözünme verimlerine etkisi

Sonuçlar incelendiğinde, kullanılan NaCl miktarı 60-120 g/L arasında olduğunda, Pb çözünme verimi %17 civarında sabit kalmakta, 300 g/L'ye kadar dereceli olarak artarak %92'ye yükselmekte ve bu miktardan sonra çözünme veriminde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Gümüş açısından bakıldığında ise, kullanılan NaCl miktarı 60 g/L'den 120 g/L'ye çıkarıldığında, Ag çözünme verimi %55'ten %63'e yükselmiştir. Bu miktardan sonra doygun NaCl çözeltisine (315 g/L) kadar Ag çözünme verimleri dereceli olarak artmış, doygun çözeltide %66 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 6.78). bu sonuçlara göre Pb çözünme veriminin %93, Ag

çözünme veriminin %66 olduğu 315 g/L (doygun NaCl çözeltisi) NaCl miktarı optimum alınmıştır.

#### 6.2.2 Katı Oranının Etkisi

Katı oranının Pb ve Ag çözünme verimlerine etkisini belirlemek amacıyla, aşağıdaki koşullarda testler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.79'da verilmiştir.

Liç Sıcaklığı	: 30°C
Liç Süresi	: 45 dakika
NaCl Miktarı	: 315 g/L
Katı Oranı	: %0,5-15



Şekil 6.78 Katı oranının Pb ve Ag çözünme verimlerine etkisi

Liç işleminde katı oranının Pb ve Ag çözünme verimleri üzerinde %3'e kadar önemli bir etkisinin olmadığı, ancak %3'ten sonra katı oranının artmasıyla Pb ve Ag verimlerinin önemli ölçüde azaldığı, Şekil 6.79'dan görülmektedir. Katı oranının %0,5-3 arasında olduğu testlerde Pb ve Ag çözünme verimleri sırasıyla %92 ve %65 civarındayken, %15 katı oranında çözünme verimleri Pb için %15, Ag için %10'da kalmıştır. Düşük katı oranı seçimi, büyük boyutlu ekipman gerektirmekte ve tesis kapasitesinin düşük olmasına neden olmaktadır. Ancak sonuçlardan görüldüğü gibi katı oranının artması hem kurşun hem de gümüş çözünme verimlerini keskin bir şekilde düşürmektedir. Bu nedenle çözünme verimlerinin Pb için %92, Ag için %65 olduğu %3 katı oranı optimum olarak seçilmiştir.

## 6.2.3 Liç Sıcaklığının Etkisi

Liç sıcaklığının Pb ve Ag çözünme verimlerine etkisini belirlemek için, aşağıdaki koşullarda bazı testler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 6.80'de verilmiştir.

Liç Süresi	: 45 dakika
NaCl Miktarı	: 315 g/L
Katı Oranı	: %3
Liç Sıcaklığı	: 25-80°C



Şekil 6.80 Liç sıcaklığının Pb ve Ag çözünme verimlerine etkisi

Şekil 6.80 incelendiğinde, liç sıcaklığındaki değişimin Pb çözünme verimi üzerine hiçbir etkisinin olmadığı görülmektedir. Buna göre tüm sıcaklıklarda Pb çözünme verimi %91-92 arasında gerçekleşmiştir. Ag çözünme verimleri ise sıcaklık arttıkça bir miktar azalmıştır. 25°C'de %64,3 olan Ag verimi, 80°C'de %61,5'e düşmüştür. Bu sonuçlar göz önünde tutulduğunda, Pb ve Ag çözünme verimlerinin sırasıyla %91,3 ve %64,3 olduğu 30°C'lik liç sıcaklığı optimal alınmıştır.

#### 6.2.3 Liç Süresinin Etkisi

Liç süresinin Pb ve Ag çözünme verimlerine etkisini belirlemek amacıyla, aşağıdaki koşullarda testler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.81'de verilmiştir.

NaCl Miktarı	: 315 g/L
Katı Oranı	: %3
Liç Sıcaklığı	: 30°C
Liç Süresi	: 15-120 dakika



Şekil 6.79 Liç süresinin Pb ve Ag çözünme verimlerine etkisi

Optimum liç süresini belirlemek için yapılan testlerin sonuçlarına bakıldığında, kurşunun 15 dakikalık bir liç süresinde yaklaşık %92 oranında çözeltiye geçtiği ve sürenin artmasının Pb çözünme verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Ag ise 15 dk'da %61 oranında çözeltiye geçerken, bu oran 30

dakikaya kadar bir miktar artarak %63,4'e çıkmaktadır. Liç süresinin arttırılması yine gümüşün çözünme verimi üzerinde önemli bir etkisi olmamıştır. En yüksek Ag verimi, 120 dakikalık liç süresinde %1,1'lik bir artışla %64,5 olarak elde edilmiştir (Şekil 6.81). Bu veriler göz önünde bulundurulduğunda, Pb ve Ag verimlerinin sırasıyla %92 ve %63,4 olduğu 30 dakikalık liç süresi optimum seçilmiştir.

Çinkur tesisi liç artıklarından çinko, kurşun ve gümüşün kazanımına yönelik olarak yapılan bu çalışmadan elde edilen sonuçlar ışığında aşağıdaki akım şeması Şekil 6.82'de önerilmektedir.



Şekil 6.80 Çinkur tesisi artıklarından Zn, Pb ve Ag kazanımına yönelik önerilen akım şeması

# BÖLÜM YEDİ SONUÇLAR

Kayseri'de bulunan 1,2 milyon ton Çinkur tesisi Waelz oksit liç artıklarından, hidrometalurjik yöntemlerle çinko, kurşun ve gümüşün kazanılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

- Liç artık sahasının 18 ayrı noktasından, yöntemine uygun olarak yarma ve kuyu numuneleri alınmış ve harmanlanmıştır. Yaklaşık olarak 450 kg'a azaltılan orijinal numune, %12,92 Pb, %9,24 Zn, %6,97 Fe, %11,77 Si, %8,78 Ca, %2,64 Al, %0,48 Mn, %0,41 Mg, %0,39 Na, 800 ppm Cu, 290 ppm Ni, 244 ppm Cd, 115 ppm Co, 350 ppm Cr ve 224 ppm Ag içermektedir. Yığın yoğunluğu 0,81 g/cm<sup>3</sup>, gerçek yoğunluğu ise 4,02 g/cm<sup>3</sup> olarak tespit edilmiştir.
- Elek analizi sonuçlarına göre malzemenin %62'sinin 75 μm boyutunun altında olduğu ve malzemedeki Pb'nin %97,41 ve Zn'nin %85,50'sinin bu fraksiyonda toplandığı belirlenmiştir.
- Malzemenin mineralojik yapısını XRD, SEM ve EDS analizleri yardımıyla tanımlanmıştır. Buna göre numunedeki ana mineraller; bassanite (CaSO<sub>4</sub>.0,5H<sub>2</sub>O), kurşun oksit (Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), jips (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), anglezit (PbSO<sub>4</sub>), kalsiyum oksit (CaO<sub>2</sub>), maghemite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnetit (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ve kuvars (SiO<sub>2</sub>) olarak belirlenmiştir. Miktarı, XRD limitlerinin altında olduğu için çinko minerallerinin pikleri bu grafiklerde tespit edilememiştir. Ancak taramalı mikroskobik analizlerde çinkonun oksit (ZnO), silikat (Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>), ferritik (ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve çok az bir kısmının da sülfat (ZnSO<sub>4</sub>.xH<sub>2</sub>O) formunda olduğu belirlenmiştir.
- Su ve asit liçi testlerinde, -75 μm boyutunda, %20,28 Pb, %12,73 Zn, %8,43 Fe, %1,96 Al, %0,37 Mn, %0,19 Sb, 981 ppm Cu, 391 ppm Ni, 340 ppm Cd, 332 ppm Cr, 265 ppm Ag, 148 ppm Co içeren malzemeyle

çalışılmıştır. Testlerde sülfürik asit miktarı 12,5-100 g/L arasında değiştirilmiştir. Su liçi testlerinde Cd'un çözünme verimi %6,5 olurken diğer metallerin çözünme verimleri %1'in altında kalmıştır. 12,5 g/L asit kullanılması durumunda çinko ve kadmiyumun çözünme verimleri %40, bakırın çözünme verimi %57 civarına yükselirken, bu miktarın üzerinde asit kullanılması durumunda metallerin çözünme verimlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır. Diğer metallerin çözünme verimlerine bakıldığında (Fe, Ni, Co, Al, Cr ve Ag), benzer çözünme eğilimi göstermiş olup, 12,5 g/L asit konsantrasyonunda, 1 saatlik çözündürme işlemi sonucunda Cr %2,3, Ag %3,3, Ni %6,7, Fe ve Co %10, Al %13,5 oranlarında çözeltiye alınmıştır. Ancak asit konsantrasyonunun arttırılmasının bu metallerin çözünme verimleri üzerinde de çok önemli bir etkisinin olmadığı gözlenmiştir. Asit liçinde çinkonun %40 oranında çözünmesi, artıktaki çinkonun en az %40'ının oksit veya metalik formda olduğunu göstermektedir.

Malzeme içerisindeki metalleri, metal tuzları şekline dönüştürmek ve ferritik yapıyı bozmak amacıyla değişik sülfürik asit konsantrasyonları kullanılarak, farklı sıcaklık ve sürelerde sülfatlama kavurması yapılmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/katı oranının 1:1'den yüksek olduğu şartlarda metal çözünme veriminin sabit kaldığı belirlenmiştir. Daha düşük asit konsantrasyonunda ise (0,5:1) metal çözünme verimleri nispeten düşük olmuştur. En iyi sonuç, 1:1 asit/katı oranı, 200°C sıcaklık ve 1 saat kavurma süresi şartlarında alınmış ve bu şartlarda Zn verimi %86 olarak gerçekleşmiştir. Hidratlı bileşikler oluşturmak amacıyla, kavurma işlemi öncesi numunenin %10 oranında su ile nemlendirilmesi, kuru numuneye göre hemen hemen tüm metallerin çözünme verimlerini az da olsa artırmıştır. Ancak su miktarının artması, Cd dışında diğer metallerin çözünme verimlerinde önemli miktarda azalmaya neden olmuştur. Bu nedenle çinko çözünme veriminin %88 olduğu %10 nem miktarı optimum olarak alınmıştır. 200°C'de, 1:1 asit/katı oranında, 1 saatlik kavurma süresinde ve ağırlık olarak %10 nemlendirme şartlarında elde edilen kavurma ürününün XRD ve SEM analizleri yapılmış olup, bunun sonucunda, kavurma ürününün, Anglezit [PbSO<sub>4</sub>], Gunningite [ZnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O], Anhidrit [CaSO<sub>4</sub>], Rhomboclase [FeH(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O], Voltaite [K<sub>2</sub>Fe<sub>5</sub>Fe<sub>3</sub>Al(SO<sub>4</sub>)<sub>12</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>18</sub>] ve Alüminyum Hidrojen Sülfat Hidrat [Al<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O] içerdiği tespit edilmiştir. Sülfatlama kavurması ve ferrit bozundurma işlemi 150-500°C aralığında mümkün olmaktadır. Çinko ferritin bozunmasına ilişkin reaksiyon denklemi;

$$ZnO. Fe_2O_3 + 4H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O_4$$

şeklinde ifade edilebilir. Optimum şartlarda yapılan kavurma+liç testlerinden çinkonun %88'inin çözeltiye alınması, çinko ferritin büyük oranda bozunduğunu göstermektedir.

- Çözeltme işlemine etki eden faktörlerden sıcaklığın etkisi de araştırılmış olup, 25°C'den 90°C'ye kadar sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Çinkonun çözünme verimi, 25°C'de %86 ve 30°C'de %88 olurken, sıcaklık 90°C'ye çıkarıldığında verim ancak %90 olmuştur. Liç sıcaklığının verim üzerinde önemli bir etkisi olmamış ve diğer liç parametrelerinin optimizasyonunda liç sıcaklığı 30°C'de sabit tutulmuştur.
- Liç süresinin etkisi incelendiğinde, 1 saate kadar çinko çözünme verimi %88'e çıkmakta, bu süreden sonra ise sabit kalmaktadır.
- Katı oranının etkisini belirlemek amacıyla yapılan liç testlerinde, katı oranı arttıkça iyonik konsantrasyonun artması nedeniyle çinko çözünme veriminin düştüğü görülmüştür. %10'luk katı oranında çinko çözünme verimi %90 civarındayken, %50 katı oranında verim %55'e düşmüştür. Aşağıda belirtilen optimum şartlarda yapılan kavurma ve liç testleri sonucunda çinkonun %90'ı, demirin ise %85'i çözeltiye alınmıştır.

Kavurma Şartları		 Liç Şartları	
Asit/Katı Oranı	: 1:1	Sıcaklık	: 30°C
Sıcaklık	: 200°C	Süre	: 1 saat
Süre	: 1 saat	Katı/Sıvı Oranı	: %10
Nem Oranı	: %10		

Çözeltme işleminden sonra, 16,6 g/L Zn, 11,78 g/L Fe, 428 mg/L Mn, 129 mg/L Cu, 34 mg/L Ni ve 2,7 mg/L Co içeren çözeltiden, demiri uzaklaştırmak amacıyla jarosit ve goethit prosesleri uygulanarak, etki eden faktörler araştırılmıştır.

Jarosit olarak demir çöktürme işleminde, alkali iyon eklemek ve çözeltiyi nötralize etmek için NaOH kullanılmıştır. Bu testler, ilk önce aşılayıcı kullanmadan 95°C'de, pH 1,5'ta, 400 devir/dk karıştırma hızında kinetik olarak yapılmıştır. 8 saatlik süre sonunda, demirin ancak %32'si çökelmiştir. Çökelme kinetiğini arttırmak amacıyla, bu proseste aşı (sentetik Na-jarosit) miktarının etkisi de araştırılmış olup, aşı miktarı arttıkça demirin çökme hızı artmakla birlikte, absorplanan çinko miktarı da artmıştır.

400 g/L aşı miktarı kullanıldığında bile 8 saatlik süre sonunda çözelti içerisinde yaklaşık 600 mg/L demir iyonları bulunduğu tespit edilmiştir. Bu değer, elektroliz işlemi için istenen en yüksek Fe konsantrasyonunun (50 mg/L) çok üzerinde olmasından dolayı, jarosit yöntemi bir sonraki prosese çözelti hazırlamak için uygun değildir.

 Goethit olarak demirin çöktürülmesi işlemi, 95°C'de, 2 saat süreyle, değişik pH'larda yapılmış olup, çözeltiyi nötralize etmek için Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılmıştır. pH 3,5'te demirin %96'sı, manganın %1,12'si, kobaltın %0,48'i, nikelin %35,76'sı, bakırın %11,32'si çökerken, pH 4,5'te bu oranlar sırasıyla, %99,98, %1,31, %0,58, %43,30, %17,09 olarak gerçekleşmiştir. Bu proseste, pH 4,5'te demirin neredeyse tamamı çöktürülmüştür.

Standart goethit çöktürme prosesinden farklı olarak bu çalışmada, demirle birlikte mangan ve kobaltın yüksek oranda çöktürülebilmesi için modifiye edilmiş yeni bir proses geliştirilmiştir. Bu proseste, demiri, manganı ve kobaltı yükseltgemek amacıyla amonyum peroxodisülfat  $[(NH_4)_2S_2O_8]$  kullanılmıştır. Bu prosesle ilgili olarak demir ve mangan için yazılmış olan kimyasal reaksiyonlar göz önüne alınarak, kobalt için de aşağıdaki reaksiyonun oluştuğu belirlenmiştir.

$$2\text{Co}^{2+} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{Co}0.0\text{H} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}^+$$

APS ile pH'a bağlı olarak yapılan goethit çöktürme deneylerinde, çözeltinin %12'si oranında, %10'luk APS kullanılmış ve pH 3'te bile demirin %99,70'i çözeltiden uzaklaştırılmıştır. pH 4'te ise bu oran %99,98'lere çıkmıştır. pH 4,5'te ise bu demir çöktürme verimi hemen hemen aynı kalmıştır. Ancak pH'ın artmasıyla birlikte, goethit kristalleri çinkoyu da bir miktar absorplamaktadır. pH 4'e kadar absorplanan çinko miktarı (%2,5) yavaş bir şekilde artarken, pH 4'ten 4,5'e çıkarıldığında bu artış daha hızlı olmuştur (%4). Benzer şekilde pH 4'e kadar manganın neredeyse tamamı (%99) çökeltilmiştir. pH 3,0-4,5 arasında kobaltın çökme hızı doğrusal olarak artmıştır. pH 3'te kobaltın %1,5'i çökelirken, pH 4'te bu oran %48'lere, pH 4,5'te ise %64'lere çıkmıştır. Böylelikle çözelti içerisinde bulunan kobalt değerinin 1 ppm'den daha düşük seviyelere indirilmesi mümkün olmuştur.

APS'nin, çözelti hacminin %12'sinden fazla oranda kullanımı, kobaltın ve manganın çöktürme verimi üzerinde etkili olmazken, standart goethit çöktürme prosesine göre çözeltiden demir, mangan ve kobaltın uzaklaştırılmasında çok etkili olduğu tespit edilmiştir. Bu sebepten dolayı gerek kobaltın, gerek demir ve manganın çöktürülmesi ve çinko kaybının
minimum düzeyde tutulması bakımından %12 oranında APS kullanımı uygundur.

Çözelti hacminin %12'si oranında APS kullanılarak yapılan çöktürme testlerinde, süre arttıkça absorplanan çinko miktarı da artmıştır. 1 saatlik çöktürme sonucunda demirin %99,99'u, manganın %98,5'i, kobaltın ise %62'si çöktürülmüştür. 30 dakikaya kadar yapılan testlerde filtrasyon problemleri meydana gelmiştir. Daha iri boyutlu goethit kristallerinin oluşması için yüksek sıcaklık ve uzun süre gerekmektedir. Bu nedenle, 45-60 dakika arası çöktürme süresinin, bu proses için uygun olduğu tespit edilmiştir.

APS'nin, kobaltın çökeltilmesi üzerine etkisini belirlemek amacıyla, sentetik kobalt sülfat çözeltisi hazırlanmıştır. Kobaltın farklı başlangıç derişimlerine bağlı olarak, yine çözelti hacminin %12'si oranında APS kullanılarak, pH 2'den 4,5'e kadar 2 M'lık Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi ile titrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bütün testlerde, kobaltın etkili olarak çökeltilmesi başarılmıştır. Çökelek üzerinde yapılan XRD analizleri sonucunda, elde edilen ürünün CoO.OH olduğunu belirlenmiştir. Başlangıç konsantrasyonu arttıkça, kobaltın çökme kinetiği de artmaktadır. Başlangıç konsantrasyonu 25 mg/L olan kobalt çözeltisinden bu prosesle 10. dakikanın sonunda yaklaşık %84 oranında Co çöktürülürken, başlangıç konsantrasyonu 125 mg/L olan kobalt çözeltisinden bu oran yaklaşık %95'e yükselmektedir. 10 dakikadan sonra her iki başlangıç konsantrasyonu için kobaltın çökelmesi yavaş bir şekilde seyretmiş, 25 mg/L'lik kobalt çözeltinin 60 dakika sonundaki kobalt içeriği 1,94 mg/L, 125 mg/L'lik kobalt çözeltinin aynı sürede sonundaki kobalt içeriği ise 2,8 mg/L olarak belirlenmiştir. APS kullanılarak optimal şartlarda yapılan demir çöktürme prosesi sonrasında elde edilen çözeltinin metal konsantrasyonları, 16,25 g/L Zn, 1,77 mg/L Fe, 12,83 mg/L Mn, 20,30 mg/L Ni, 18 mg/L Cu, 17,2 mg/L Cd, 3,67 mg/L Sb ve 0,84 mg/L Co şeklinde olup, bu çözelti sementasyon testlerinde kullanılmıştır.

Sementasyon testleri sentetik çözelti ve orijinal çözelti üzerinde gerçekleştirilmiş olup, sentetik çözelti üzerinde sementasyon parametreleri (çinko tozu boyutu ve miktarı, sementasyon süresi, sıcaklık, bazı metal iyonlarının etkisi, karıştırma hızı) kinetik olarak araştırılarak, elde edilen optimum sonuçlar orijinal çözeltiye uyarlanmıştır. Çinko sülfat çözeltilerinin sementasyon işlemi genel olarak soğuk-sıcak sementasyon ve sıcak-soğuk sementasyon teknikleriyle yapılmaktadır. Bu çalışmada alternatif olarak modifiye edilmiş sementasyon şartları optimize edilmiş olup, çözeltinin safsızlaştırılmasında önerilen bu proses başarıyla uygulanmıştır.

Değişik miktarlarda (2, 3, 4 g/L), -25 µm boyutunda çinko tozu kullanıldığında, Ni ve Co başlangıçta hızlı bir şekilde semente olmuş, ancak sementasyon süresi ilerledikçe semente olan bu metaller tekrar çözünmüştür. 75-25 µm boyutunda 2 ve 3 g/L çinko tozu kullanımında benzer sonuçlar elde edilmiş olup, 4 g/L çinko tozu kullanıldığında metal cözünmesi gerçekleşmemiştir. 150-75 µm boyutunda ise, 1 g/L çinko tozu kullanıldığında, Ni, Co ve Cd 30 dakikalık sementasyon işlemi sonunda, Cu ise 75. dakikadan sonra çözünmeye başlamıştır. Çinko tozu miktarı 2 g/L'ye çıkarıldığında, Ni, Co ve Cd 75. dakikadan sonra çözünmeye başlamış, bakır ise işlem sonuna kadar çözünme olmamıştır. 3 g/L çinko tozu tüketiminde ise sadece Co ve Cd 90. dakikadan sonra çözünme başlarken, çinko tozu miktarı 4 g/L olması durumunda ise semente olan hiçbir metalde çözünme gerçekleşmemiştir. En iyi şartlar, çinko tozunun minimum 3 g/L kullanımıyla elde edilmiştir. İnce tane boyutunda (-25 ve 75-25 µm) çinko tozu kullanımı, genel olarak sementasyon hızını artırmaktadır. Ancak ilerleyen sürelerde semente olan metallerin yeniden çözünmesi olayı, bu boyutlarda çinko tozunun yüzey alanının çok büyük olması, dolayısıyla çinko yüzeyinin semente olan metallerle tamamen kaplanması ve çinkonun çok hızlı bir şekilde ortam içerisinde çözünmesi ile açıklanabilir.

- Çözeltide Cu iyonları bulunmaması durumunda Ni ve Co için sementasyon prosesi oldukça yavaş bir şekilde ilerlemiştir. Bu şartlarda 45 dakika süre sonunda her iki iyon konsantrasyonu da ancak 0,17 mg/L civarına düşürülmüştür. Çözeltiye ilave edilen Cu miktarı arttıkça, nikel ve kobalt için çökelme daha hızlı gerçekleşmiş ve bakır konsantrasyonunun 50 ve 100 mg/L olduğu şartlarda 45 dakikadan sonra çözeltideki Ni konsantrasyonu 0,1 mg/L'den aşağı düşürülmüştür. 200 mg/L Cu kullanılması durumunda ise Ni konsantrasyonu 0,12 mg/L civarında kalmıştır. Başlangıçtaki Cu konsantrasyonunun 50 mg/L'den fazla olması durumunda çözeltideki kobalt derişiminin ise 20 dakikada 0,1 mg/L'den daha düşük seviyelere indirildiği belirlenmiştir. Çözeltide, başlangıçta 50-100 mg/L Cu iyonlarının bulunması nikel ve kobaltın sementasyonu için olumludur.
- Antimuan ilavesinin, Ni iyonlarının sementasyonu üzerinde çok fazla bir etkisi olmamakla birlikte, kobaltın sementasyonu üzerinde önemli etkileri saptanmıştır. Sb kullanılmayan testlerde kobaltın sementasyonu 60 dk'da tamamlanırken, 5 mg/L başlangıç Sb konsantrasyonunda ilk 10 dakikada kobalt konsantrasyonu 0,1 mg/L'nin altına düşmektedir. Yüksek konsantrasyonda Sb kullanımının da sementasyon üzerinde olumsuz etkileri vardır. Sb konsantrasyonu arttıkça kobaltın sementasyon hızı düşmekte, sonuç çözeltinin Co konsantrasyonu artmaktadır. Sb başlangıç konsantrasyonu 10 mg/L olan testlerde 75. dakikadan sonra, 20 mg/L olan testlerde ise 90. dakikadan sonra semente olan kobaltın bir kısmının tekrar çözündüğü gözlenmiştir. En iyi sonuç, Sb/Co oranının 1:1 olduğu durumda elde edilmiştir.
- Sementasyon sıcaklığının etkisi, düşük sıcaklıktan başlayarak 95°C'ye kadar araştırılmıştır. Tesis bazında yapılan soğuk-sıcak ve sıcak-soğuk sementasyon işlemlerinde kobaltın etkin olarak sementasyonu için gerekli sıcaklık oldukça yüksektir (90-95°C). Modifiye edilmiş sementasyon

işleminde optimum sıcaklık 70-80°C olarak tespit edilmiş olup, daha yüksek sıcaklıklar kobaltın sementasyon kinetiğini değiştirmemiştir.

- Sementasyon işlemleri, genellikle difüzyon kontrollü bir proses olup, karıştırma hızı arttıkça sementasyon hızı da artmaktadır. Karıştırma hızının optimizasyonu için 100-500 devir/dakika hız aralığında sementasyon testleri yapılmış, empürite konsantrasyonları göz önünde tutulduğunda, en uygun sonuçlar 300 devir/dakika karıştırma hızında elde edilmiştir.
- Sentetik numune üzerinde yapılan modifiye sementasyon prosesi için belirlenen optimal şartlar aşağıda özetlenmiştir.

Zn Tozu Boyutu	: 150-75 μm	Zn Tozu Miktarı	: 3 g/L
Sıcaklık	: 70-80°C	Cu Kons.	: 50-100 mg/L
Karıştırma Hızı	: 300 devir/dk	Sb Kons.	: 5 mg/L
Sementasyon Süresi	: 45-60 dakika		

- Yukarıdaki şartlar, orijinal çözelti üzerinde de denenmiş olup, sentetik çözelti kullanımıyla elde edilen sonuçlara benzerlik göstermektedir. Bu şartlarda yapılan sementasyon testlerinden sonra elde edilen safsızlaştırılmış çinko sülfat çözetisi 18,65 g/L Zn, 0,094 mg/L Ni, 0,084 mg/L Co, 0,045 mg/L Cu ve 0,041 mg/L Cd içermektedir. Empürite iyon konsantrasyonları açısından elde edilen bu elektrolitik çözelti, çinko elektroliz kademesi için istenen en yüksek konsantrasyon değerlerinin oldukça altında empürite iyonlar içermektedir.
- Ayrıca bu çalışma kapsamında çinkonun yanı sıra, sülfatlama kavurması ve su liçi sonrası elde edilen ve yüksek oranda Pb ve Ag içeren kurşun kekinden, tuz liçi yöntemiyle kurşun ve gümüşün kazanılmasına çalışılmıştır. Testlerde kullanılan kurşun keki, %32,22 Pb, %1,29 Zn, %1,58 Fe, %0,40 Sb, %0,04 Mn, 322 ppm Ag, 268 ppm Cd, 198 ppm Cu,

170 ppm Ni, 143 ppm Co ve 78 ppm Cr içermektedir. Bu testlerde tuz konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi optimize edilmiş olup, en uygun şartlar aşağıda verilmiştir. Bu şartlarda Pb ve Ag verimleri sırasıyla %92 ve %63,4 olarak gerçekleşmiştir.

NaCl Miktarı : 315 g/L Katı Oranı : %3 Liç Sıcaklığı : 30°C Liç Süresi : 30 dakika

Artık sahasında bulunan, yaklaşık olarak 1,2 milyon ton, çeşitli metal içeren bu artıklardan metal kazanımı (Zn, Pb, Ag), uygulanan bu proses teknik olarak mümkün olup, elde edilecek katma değerlerle Türkiye ekonomisine katkı sağlayacağı kuşkusuzdur.

- Abdel Basir, S. M. & Rabah, M. A. (1999). Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag. *Hydrometallurgy*, (53), 31–44.
- Açma, E., (1984). Çinko sülfat çözeltilerinden demirin jarosit halinde çöktürülmesi. İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Açma, E., Bor, F. Y., Addemir, O., Duman, İ., (1981). *Çinkur nötr çözümlendirme artığının metalurjik değerlendirilmesi*. Proje Çalışması, İTÜ Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Addemir, O. (1982). Çinko Kurşun Metal Sanayi A.Ş. nötr çözümlendirme artığının konsantre sülfürik asitte politermik pişirme yöntemi ile metalurjik değerlendirilmesi. Doçentlik Tezi, İTÜ Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- Addemir, O., Açma, E. & Arslan, C. (1995). *Çinko*. Sistem Yayıncılık, İstanbul.
- Aiterkenhead, W.C. (1960). Injurious impurities in zinc electrolysis solutions and their removal. Metallurgical Sections of Northwest Mining Association, WA, USA.
- Altundoğan, H. S., Erdem, M., Orhan, R., Özer, A. & Tümen, F. (1998). Heavy Metal Pollution Potential of Zinc Leach Residues Discarded in Çinkur Plant. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Science*, (22), 167-177.
- Amin, N. K., El-Ashtoukhy, E-S. Z. & Abdelwahab, O. (2007). Rate of cadmium ions removal from dilute solutions by cementation on zinc using a rotating fixed bed reactor. *Hydrometallurgy*, (89), 224-232.

- Andrews, D., Raychaudhuri, A. & Frias, C. (2000). Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. *Journal of Power Sources*, (88), 124– 129.
- Arslan, C. & Arslan, F. (2003). Thermochemical Review of Jarosite and Goethite Stability Regions at 25 and 95°C. *Turkish Journal of Engineering & Environmental Sciences*, (27), 45-52.
- Atak, S. (1982). Flotasyon ilkeleri ve uygulaması. İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.
- Aurousseau, M., Pham, N. T. & Ozil, P. (2004). Effects of ultrasound on the electrochemical cementation of cadmium by zinc powder. *Ultrasonics Sonochemistry*, (11), 23-26.
- Barakat, M. A. (1999). Recovery of metal values from zinc solder dross. Waste Management, (19), 503–507.
- Baykut, F. & Tarlan, B. (1974). *Kimya hesap cetvelleri*. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Bellefroid, Y. (1985). Ten years development of zinc metallurgy at the Balen Plant Vieille-Montagne-Belgium, Toazawa, K. (Ed), *Zinc*'85 içinde, The Mining and Materials Processing Institute of Japan, s.383–398, Tokyo, Japan.
- Berezowsky, R. M. G. S., Stiksma, J., Kerfoot, D. G. E. & Krysa, B. D. (1990). Silver and gold recovery from zinc pressure leach residue. Mackey, T. S. & Prengaman, R. D. (Ed), *Lead–Zinc'90* içinde, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, s.135–150
- Blagev, A. & Endres, G. G. (1997). *Process for making goethite*. US Patent 5,641,470, Jun. 24, 1997.

- Bockman, O. & Ostvold, T. (2000a). The influence of tartrate on cobalt cementation on a rotating zinc disc in zinc sulphate. *Hydrometallurgy*, (55), 107-112.
- Bockman, O. & Ostvold, T. (2000b). Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolytes. *Hydrometallurgy*, (54), 65-78.
- Bockman, O. & Ostvold, T. (2000c). Raman spectroscopy of cemented cobalt on zinc substrates. *Hydrometallurgy*, (55), 93-105.
- Boyanov, B. S., Konareva, V. & Kolev, N. K. (2004a). Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. *Hydrometallurgy*, (73), 163-168.
- Boyanov, B., Konareva, V. & Kolev, N. (2004b). Removal of cobalt and nickel from zinc sulphate solutions using activated cementation. *Journal of Mining and Metallurgy*, (40B/1), 41-55.
- Casaroli, S. J. G., Cohen, B., Tong, A. R., Linkson, P. & Petrie, J. G. (2005). Cementation for metal removal in zinc electrowinnig circuits. *Minerals Engineering*, (18), 1282-1288.
- Chaube, Ph., Minet, Ph. & Sheridan, R. (1983). Selective roasting of complex sulphide material, Sohn, H. Y., George, R. B. & Zunkel, A. D. (Ed), Advances in Sulphide Roasting, vol.2 içinde, Metallurgical Society of AIME, s.427–449.
- Claassen, J. O., Meyer, E. H. O., Rennie, J. & Sandenbergh, R. F. (2002). Iron precipitation from zinc-rich solutions: defining the Zincor Process. *Hydrometallurgy*, (67), 87-108.
- CRC. (1982). *CRC handbook of chemistry and physics*. Weast, R. C. (Ed.), CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, USA.

- Çilingir, Y. (1996). *Metalik cevherler ve zenginleştirme yöntemleri*. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Dahms, H. & Croll I. M. (1965). The anomalous codeposition of iron-nickel alloys. Journal of The Electrochemical Society, (112/8), 771-775.
- Davey, P. T. & Scott, T. R. (1976). Removal of iron from leach liquors by the goethite process, *Hydrometallurgy*, (2), 25-33.
- Demirkıran, N., Ekmekyapar, A., Künkül, A. & Baysar, A. (2007). A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions. *International Journal of Mineral Processing*, (82), 80-85.
- Dib, A & Makhloufi, L. (2006). Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper, Part II: Onto zinc powder. *Chemical Engineering Journal*, (123), 53-58.
- Dib, A & Makhloufi, L. (2007a). Mass transfer correlation of removal of nickel by cementation onto rotating zinc disc in industrial zinc sulfate solutions. *Minerals Engineering*, (20), 146-151.
- Dib, A & Makhloufi, L. (2007b). Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper, Part I: Onto rotating zinc electrode disc. *Chemical Engineering Journal*, (130), 39-44.
- Doğan, M. Z., Özbayoğlu, G. & Atalay, Ü. (1981). Çinkur tesislerinde elde edilen liç artıklarının zenginleştirilmesi. *Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 7. Kongresi*, s.231-238, Ankara.

- DPT. (2001). Metal Madenler (Kurşun, Çinko, Kadmiyum). 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, DPT: 2628- ÖİK 639, Ankara.
- Dreher, T. M., Nelson, A., Demopoulos, G. P. & Filippou, D. (2001). The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives. *Hydrometallurgy*, (60), 105-116.
- Dutrizac, J. E. & Chen, T. T. (1988a). Mineralogical characterization of silver flotation concentrates produced by Vieille-Montagne, Balen, Belgium. *Trans. Inst. Mining and Metallurgy Sec. C Mineral Process. Extr. Metal*, (97), C179– C180.
- Dutrizac, J. E. & Chen, T. T. (1988b). Mineralogical characterization of silver flotation concentrates made from zinc leach residues. *Metallurgical and Materials Transactions B*, (19), 803–817.
- Dutrizac, J. E. & Chen, T. T. (1990). A chemical and mineralogical study of silver, lead and cadmium in Kidd Creek zinc concentrates and roaster products, Mackey, T. S. & Prengaman, R. D. (Ed), *Lead–Zinc'90* içinde, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, s.160–191.
- Dutrizac, J. E. (1980). The physical chemistry of iron precipitation in the zinc industry, Cigan, J. M., Mackey, T. S. and OKeefe, T. J., (Ed.) *Lead-Zinc-Tin'80*, içinde (532-565), Warrendale, Pa. : Metallurgical Society of AIME.
- Dutrizac, J. E., (1985). Silver behaviour in hydrometallurgical zinc circuits. *Zinc*'85 içinde, Proceedings of International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc, s.707–727. Japan.
- Ek, C.S. (1989). Silver recovery from zinc hydrometallurgical residues, Jha, M. C. & Hill, S. D. (Ed), *Precious Metals* içinde, s.391–401.

- Ek, C.S. (1990). Recovery of silver from residues of the zinc jarosite process. Mackey, T. S. & Prengaman, R. D. (Ed), *Lead–Zinc'90* içinde, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, s.227–238.
- Espiari, S., Rashchi, F. & Sadnezhaad, S. K. (2006). Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. *Hydrometallurgy*, (82), 54–62.
- Fountoulakis, S. G. (1983). Studies on the cementation of cobalt with zinc in the presence of copper and antimony additives. Doktora Tezi, Columbia University, New York.
- Fugleberg, S. (2006). *Method fort he hydrolytic precipitation of iron*. US Patent US 7,118,719 B2, Oct. 10, 2006.
- Goodwin, F.E. (1994). Zinc and zinc alloys. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (25) içinde (789-839), John Wiley & Sons, New York.
- Google Earth. (2007). *May 24, 2007 ver.4.1.7087.5048 (beta).* 23 Ekim 2007, server: kh.google.com.
- Gordon, A. R. & Pickering, R. W. (1975). Improved leaching technologies in the electrolytic zinc industry, *Metallurgical Transactions*, (6B/2), 45-53.
- Graf, G.G. (1996). Zinc. B. Elvers, S. Hawkins, (Ed.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (A28) içinde (509-530), VCH: Weinheim, Germany.
- Haigh, C.J. & Pickering, R.W. (1970) The treatment of zinc plant residue at the Risdon Works of the Electrolytic Zinc Company of Australasia Ltd. Cotterill, C. H. & Cigan J. M. (Ed), AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc: Vol. II. Extractive Metallurgy of Lead and Zinc içinde, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, s.423–448.

- Hoffland Environmental Inc. (bt), *Hydroxide precipitation*. 21 Ekim 2007, http://www.hoffland.net/print.php?src=./templates/content/tks/3.html.
- Huang, Z. (1990). The recovery of silver and scarce elements at Zhuhou Smelters. Mackey, T. S. & Prengaman, R. D. (Ed), *Lead–Zinc'90* içinde, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, s.239–250.
- Ildefonse, J. P., Perrotel, V., Darry, M. & Gabis, V. (1985). Process mineralogy and silver behaviour in zinc hydrometallurgy. Park, S. C., Hausen, D. M., Hagni, R. D. (Ed), *Applied Mineralogy*, s.547–560, TMS-AIME, Warrendale.
- Ismael, M. R. C. & Carvalho, J. M. R. (2003). Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy. *Minerals Engineering*, (16), 31-39.
- İMİB. (1998a). *Türkiye Çinko Envanteri*. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul.
- İMİB. (1998b). Türkiye Kurşun Envanteri. İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul.
- JMO. (2006) Metalik Madenler Kurşun. 27 Eylül 2007, (http://www.jmo.org.tr/resimler/ekler/e6b1cf3fb0a3aa1\_ek.doc?tipi=25&turu=X& sube=0)
- Kahraman, F. (1980), *Çinkur filtre kekinin değerlendirilmesi*, E.Ü. Makina Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, İzmir.
- Kar, B. B. & Swamy, Y. V. (2000). Some Aspects of nickel extraction from chromitiferous overburden by sulphatization roasting. *Minerals Engineering*, (13), 1635-1640.

- Karavasteva, M. (1997). The effect of certain surfectants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*, (47), 91-98.
- Karavasteva, M. (1998). The influence of copper on the effect of certain surfectants during the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*, (48), 361-366.
- Kayın, P. B. (2003). Removal of cobalt from zinc sulfate solution by cementation prior to zinc electrowinning. Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Ku, Y., Wu, M. H. & Shen Y. S. (2002). A study on the cadmium removal from aqueous solutions by zinc cementation. *Seperation Science and Technology*, (37/3) 571-590.
- Lahtinen, M., Lahtinen, L. & Takala, H. (2003). A method for precipitating iron from a zinc sulphate solution as hematite. Patent Cooperation Treaty WO 03/056042 A1, Jul. 10, 2003.
- Leclerc, N., Meux, E. & Lecuire, J-M. (2003). Hydrometallurgical extraction of zinc from zinc ferrites. *Hydrometallurgy*, (70), 175–183.
- Meisel, G. M. (1997). New generation zinc plants, design, features and effects on cost. *Journal of Metals*, August, 25-32.
- Moriyama, E. & Yamamoto, Y. (1970). Akita Electrolytic zinc plant and residue treatment of Mitsubishi Metal Mining Company Ltd. Rausch, D. O. (Ed), AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of lead and zinc, vol. II içinde, s.198–222.
- Mountain States Research and Development Co. (1979). *Report on the treatment of lead-zinc ore and leached residue*. Tuscon, Arizona, USA.

- MTA. (2007) Kurşun-Çinko Yatakları Haritası. 1 Ekim 2007, (http://www.mta.gov.tr/v1.0/images/turkiye\_maden/maden\_yataklari/b\_h/kur\_cin. jpg)
- Mu, J. & Perimutter, D. D. (1981). Thermal decomposition of inorganic sulfates and their hydrates. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, (20), 640-646.
- Nagib, S. & Inoue, K. (2000). Recovery of lead and zinc from fly ash generated from municipal incineration plants by means of acid and/or alkaline leaching. *Hydrometallurgy*, (56), 269–292.
- Nakamura, T., Itou, H. & Takasu, T. (1995). Fundamentals of the pyrometallurgical treatment of zinc leach residue. *Proceedings of 2nd International Symposium of Quality in Non-Ferrous Pyrometallurgy* içinde, s.341–355, CIM, Montreal.
- Nasi, J. (2004). Statistical analysis of cobalt removal from zinc electrolyte using the arsenic-activated process. *Hydrometallurgy*, (73), 123-132.
- Nelson, A. (1998). Novel activators in cobalt removal from zinc electrolyte by cementation. Yüksek Lisans Tezi, McGill University, Montreal, Canada.
- Onozaki, A., Naganta, H. & Ishimori, N. (1990). Recovery and subsequent of gold and silver processing at the Iijima Refinery. Mackey, T. S. & Prengaman, R. D. (Ed), *Lead–Zinc'90* içinde, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, s.211–226.
- Önal, G., Bulut, G., Gül, A., Kangal, O., Perek, K. T. & Arslan, F. (2005). Flotation of Aladag<sup>\*</sup> oxide lead–zinc ores. *Minerals Engineering*, (18), 279–282.
- Rabah, M. A. & El-Sayed, A. S. (1995). Recovery of zinc and some of its valuable salts from secondary resources and wastes. *Hydrometallurgy*, (37), 23–32.

- Raghavan, R., Mohanan, P. K. & Verma, S. K. (1999). Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low level of cobalt fort he zinc electrowinning process. *Hydrometallurgy*, (51), 187-206.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K. & Patnaik, S.C. (1998). Innovative processing technique to produce zinc concentrate from zinc leach residue with simultaneous recovery of lead and silver. *Hydrometallurgy*, (48), 225-237.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K. & Swarnkar, S.R. (2000). Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal. *Hydrometallurgy*, (58), 103-116.
- Rashchi, F., Dashti, A., Arabpour-Yazdi, M. & Abdizadeh, H. (2005). Anglesite flotation: a study for lead recovery from zinc leach residue. *Minerals Engineering*, (18), 205–212.
- Rastas, J., Leppinene, J., Hintikka, V. & Fugleberg, S. (1990). Recovery of lead, silver and gold from zinc process residues by a sulfidization–flotation method. Mackey, T. S. & Prengaman, R. D. (Ed), *Lead–Zinc'90* içinde, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, s.193–209.
- Rodier, D. D. (1990). An overview of silver and trace metal recovery strategies in the zinc industry. Mackey, T. S. & Prengaman, R. D. (Ed), *Lead–Zinc'90* içinde, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, s.57–85.
- Rosato, L. I., Stanley, R. W., Berube, M., Blais, M., Leroux, G. & Shink, D. (1990).
  Precious metal recovery from zinc plant residue by thiourea leaching. Mackey, T.
  S. & Prengaman, R. D. (Ed), *Lead–Zinc'90* içinde, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, s.109–120.

- Safarzadeh, M. S., Moradkhani, D. & Ilkhchi, M. O. (2007). Determination of the optimum conditions fort he cementation of cadmium with zinc powder in sulfate medium. *Cehmical Engineering and Processing*, (46), 1332-1340.
- Schwartz, L. D. & Etsell, T. H. (1998). The cementation of lead from ammoniacal ammonium sulphate solution. *Hydrometallurgy*, (47), 273–279.
- Scott, J. D. & Dienstbach, U. (1990). Circuit optimization, with silver recovery options and deportment, in the Kidd Creek Zinc Plant. Mackey, T. S. & Prengaman, R. D. (Ed), *Lead–Zinc'90* içinde, A Publication of TMS, The Minerals, Metals and Material Society, s.121–134.
- Sinadinovic, D., Kamberovic, Z. & Sutic, A. (1997). Leaching kinetics of lead from lead(II) sulphate in aqueous calcium chloride and magnesium chloride solutions. *Hydrometallurgy*, (47), 137–147.
- Siriwardane, R. V., Poston Jr., J. A., Fisher, E. P., Shen, M-S. & Miltz, A. M. (1999).
  Decomposition of the sulfates of copper, iron (II), iron (III), nickel and zinc: XPS, SEM, DRIFTS, XRD, and TGA study. *Applied Surface Science*, (152), 219-236.
- Steintveit, G. (1969). Process for the seperation of iron from metal sulphate solutions and a hydrometallurgic process fort he production of zinc. US Patent 3,434,947, Mar. 25, 1969.
- Steintveit, G. (1970a). Electrolytic Zinc Plant and residue recovery, Det Norske Zink Kompani ArS. Cotterill, C. H. & Cigan J. M. (Ed), AIME World Symposium on Mining and Metallurgy of Lead and Zinc: Vol. II. Extractive Metallurgy of Lead and Zinc içinde, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York, s.223–246.
- Steintveit, G. (1970b). Die eisenfallung als jarosit und ihre anwendung in der nassmetallurgie des zinks. *Erzmetall*, (23), 532-539.

- Straszko, J., Olszak-Humienik, M. & Mozejko, J. (1997). Kinetics of thermal decomposition of ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. *Thermochimica Acta*, (292), 145-150.
- Sutherland, C. A. & Milner, E.F. (1996). Lead. B. Elvers, S. Hawkins, (Ed.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (A15) içinde (193-230), VCH: Weinheim, Germany.
- Taha, A. A. Ve Abd El-Ghani, S. A. H. (2004). Effect of surfactant on the cementation of cadmium. *Journal of Colloid and Interface Science*, (280), 9-17.
- Turan, M. D., Altundoğan, H. S. & Tümen, F. (2004). Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, (75), 169-176.

USGS. (2003). Recycling-Metals. Minerals Yearbook-2003.

Vikipedi. (2007) Çinko. 3 Ekim 2007, (http://tr.wikipedia.org/wiki/%C3%87inko)

- Wang, Y. & Zhou, C. (2002). Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, (63), 225-234.
- Wood, J. T. (1973). Treatment of electrolytic zinc plant residues by the Jarosite process, *Australian Mining*, (65), 23–27.
- Xia, D. K. & Pickles, C. A. (1999a). Kinetics of zinc ferrite leaching in caustic media in the deceleratory period. *Minerals Engineering*, (12), 693–700.
- Xia, D. K. & Pickles, C. A. (1999b). Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust. *Canadian Metallurgical Quarterly*, (38), 175–186.
- Xia, D. K. & Pickles, C. A. (2000). Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust. Minerals Engineering, (13), 79–94.

- Xu, R., Ma, K. & Guo, Z. (2006). Activation mechanism of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during removal of cobalt from zinc sulphate solution. *Hydrometallurgy*, (82), 150-153.
- Yamamoto, Y. (1977). Silver recovery from zinc residue, TMS-AIME Paper 50 Selection içinde, A77-18.
- Yang, D., Xie, G., Zeng, G., Wang, J. & Li, R. (2006). Mechanism of cobalt removal from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium. *Hydrometallurgy*, (81), 62-66.
- Youcai, Z. & Stanforth, R. (2000a). Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda. *Minerals Engineering*, (13), 1417–1421.
- Youcai, Z. & Stanforth, R. (2000b). Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*; (B80), 223–240.
- Younesi, S. R., Alimadadi, H., Keshavarz Alamdari, E. Ve Marashi, S. P. H. (2006). Kinetic mechanisms of cementation of cadmium ions by zinc powder from sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, (84), 155-164.
- Youse, J. S. (1983). Zhuzhou smelter silver recovery from leaching residues in the zinc hydrometallurgical process by direct flotation without tailing water discharge, *Inst. Science and Technology*, (35), 73–79.
- Zeng, G., Xie, G., Yang, D., Wang, J., Li, X. & Li, R. (2006). The effect of cadmium ion on cobalt removal from zinc sulfate solution. *Mineral Engineering*, (19), 197-200.
- Zeydabadi, B. A., Mowla, D., Shariat, M. H. & Kalajahi, J. F. (1997). Zinc recovery from blast furnace flue dust. *Hydrometallurgy*, (47), 113–125.

**EK 1** 

# KAVURMA ÖNCESİ SU VE ASİT LİÇİ DENEY SONUÇLARINI GÖSTEREN TABLOLAR

### Ek 1.1 Su ve Asit Liçi Deney Şartları

Kullanılan Malzeme Miktarı	: 10 g
Karıştırma Hızı	: 1000 D/d
Katı Oranı	: %20
Sıcaklık	: 25°C
Süre	: 1 saat

### Ek 1.2 Su ve Asit Liçi Deney Sonuçları

$H_2SO_4$	Pb					Zn				
Miktarı	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
g/L	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0	2,126	1	250	0,53	0,03	0,259	100	250	6,48	0,51
12,5	3,023	1	250	0,76	0,04	0,409	5000	250	511,25	40,16
25	3,193	1	250	0,80	0,04	0,408	5000	250	510,00	40,06
37,5	3,156	1	250	0,79	0,04	0,41	5000	250	512,50	40,26
50	2,872	1	250	0,72	0,04	0,408	5000	250	510,00	40,06
100	3,313	1	250	0,83	0,04	0,411	5000	250	513,75	40,36

## Ek 1.2 (Devam) Su ve Asit Liçi Deney Sonuçları

$H_2SO_4$	Fe					Cu				
Miktarı	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
g/L	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0	0,029	1	250	0,01	0,00	0,05	1	250	0,01	0,13
12,5	3,263	100	250	81,58	9,68	2,243	10	250	5,61	57,16
25	3,93	100	250	98,25	11,65	2,364	10	250	5,91	60,24
37,5	4,101	100	250	102,53	12,16	2,365	10	250	5,91	60,27
50	4,328	100	250	108,20	12,84	2,368	10	250	5,92	60,35
100	0,972	500	250	121,50	14,41	2,372	10	250	5,93	60,45

### Ek 1.2 (Devam) Su ve Asit Liçi Deney Sonuçları

$H_2SO_4$	Ni					Со				
Miktarı	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
g/L	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0	0,01	1	250	0,00	0,06	0,03	1	250	0,01	0,51
12,5	1,056	1	250	0,26	6,75	0,59	1	250	0,15	9,97
25	1,157	1	250	0,29	7,39	0,66	1	250	0,16	11,08
37,5	1,287	1	250	0,32	8,22	0,72	1	250	0,18	12,23
50	1,416	1	250	0,35	9,05	0,78	1	250	0,19	13,14
100	1,525	1	250	0,38	9,74	0,92	1	250	0,23	15,51

### Ek 1.2 (Devam) Su ve Asit Liçi Deney Sonuçları

$H_2SO_4$	Al					Cd				
Miktarı	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Cd	Verim
g/L	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0	0	1	250	0,00	0,00	0,91	1	250	0,23	6,72
12,5	11,95	10	250	29,88	13,45	0,55	10	250	1,39	40,72
25	11,77	10	250	30,45	13,71	0,57	10	250	1,42	41,61
37,5	12,13	10	250	30,33	13,65	0,57	10	250	1,43	41,90
50	12,18	10	250	29,43	13,25	0,58	10	250	1,44	42,41
100	12,37	10	250	30,93	13,92	0,58	10	250	1,46	42,86

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Miktarı g/L	Mn Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Mn (mg)	Verim (%)	Cr Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Cr (mg)	Verim (%)
0	1,46	1	250	0,36	0,98	0	1	250	0,00	0,00
12,5	2,12	10	250	5,30	14,32	0,307	1	250	0,08	2,31
25	2,52	10	250	6,30	17,02	0,322	1	250	0,08	2,42
37,5	2,85	10	250	7,13	19,26	0,335	1	250	0,08	2,52
50	0,71	50	250	8,88	23,99	0,349	1	250	0,09	2,62
100	0,81	50	250	10,09	27,26	0,353	1	250	0,09	2,65

Ek 1.2 (Devam) Su ve Asit Liçi Deney Sonuçları

Ek 1.2 (Devam) Su ve Asit Liçi Deney Sonuçları

$H_2SO_4$	Ag				
Miktarı	Okuma		Hacim	Ag	Verim
g/L	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0	0,016	1	250	0,00	0,28
12,5	0,191	1	250	0,05	3,31
25	0,198	1	250	0,05	3,43
37,5	0,218	1	250	0,05	3,78
50	0,265	1	250	0,07	4,59
100	0,363	1	250	0,09	6,29

**EK 2** 

SÜLFATLAMA KAVURMASI SONUÇLARINI GÖSTEREN TABLOLAR

### Ek 2.1 Sülfatlama Kavurması Asit/Katı Oranı Deney Şartları

Kullanılan Malzeme Miktarı	: 10 g	Süre	: 1 saat
Sıcaklık	: 200°C	Nem oranı	: %0

Ek 2.1 Sülfatlama Kavurması Asit/Katı Oranı Testleri 1. Set Deney Sonuçları

	Pb					Zn				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	2,35	1	250	0,59	0,03	0,73	5000	250	912,50	71,68
1:1	1,76	1	250	0,44	0,02	0,864	5000	250	1080,00	84,84
1,5:1	2,14	1	250	0,54	0,03	0,797	5000	250	996,25	78,26
2:1	1,31	1	450	0,59	0,03	0,479	5000	450	1078,70	84,74
4:1	0,88	1	250	0,22	0,01	0,837	5000	250	1046,25	82,19

Ek 2.1 (Devam) Sülfatlama Kavurması Asit/Katı Oranı Testleri 1. Set Deney Sonuçları

	Fe					Cu				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	2,31	1000	250	577,50	68,51	1,59	20	250	7,95	81,04
1:1	2,98	1000	250	745,00	88,37	1,59	20	250	7,95	81,04
1,5:1	2,71	1000	250	677,50	80,37	1,45	20	250	7,25	73,90
2:1	1,69	1000	450	759,30	90,07	0,82	20	450	7,41	75,56
4:1	2,98	1000	250	745,00	88,37	1,50	20	250	7,50	76,45

Ek 2.1 (Devam) Sülfatlama Kavurması Asit/Katı Oranı Testleri 1. Set Deney Sonuçları

	Ni					Со				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	0,50	20	250	2,50	63,89	1,07	1	250	0,27	18,07
1:1	0,61	20	250	3,05	77,95	1,23	1	250	0,31	20,78
1,5:1	0,59	20	250	2,95	75,39	1,12	1	250	0,28	18,92
2:1	0,34	20	450	3,05	78,00	0,73	1	450	0,33	22,36
4:1	0,62	20	250	3,10	79,22	1,65	1	250	0,41	27,87

Ek 2.1 (Devam) Sülfatlama Kavurması Asit/Katı Oranı Testleri 1. Set Deney Sonuçları

	Al					Mn				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	27,04	20	250	135,20	60,87	2,19	50	250	27,38	73,99
1:1	31,51	20	250	157,55	70,94	2,40	50	250	30,00	81,08
1,5:1	31,02	20	250	155,10	69,83	2,28	50	250	28,50	77,03
2:1	19,79	20	450	178,09	80,18	1,35	50	450	30,42	82,20
4:1	31,34	20	250	156,70	70,55	2,49	50	250	31,13	84,12

	Cr					Ag				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Cr	Verim	Okuma		Hacim	Ag	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	1,461	1	250	0,37	10,98	1,271	1	250	0,32	22,04
1:1	2,205	1	250	0,55	16,58	1,846	1	250	0,46	32,00
1,5:1	2,223	1	250	0,56	16,71	1,151	1	250	0,29	19,95
2:1	1,206	1	450	0,54	16,33	0,756	1	450	0,34	23,32
4:1	2,208	1	250	0,55	16,60	0,572	1	250	0,14	9,92

Ek 2.1 (Devam) Sülfatlama Kavurması Asit/Katı Oram Testleri 1. Set Deney Sonuçları

Ek 2.2 Sülfatlama Kavurması Asit/Katı Oranı Testleri 2. Set Deney Sonuçları

	Pb					Zn				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	2,893	1	250	0,72	0,04	0,712	5000	250	890,00	69,91
1:1	2,866	1	250	0,72	0,04	0,825	5000	250	1031,25	81,01
1,5:1	2,915	1	250	0,73	0,04	0,849	5000	250	1061,25	83,37
2:1	2,994	1	250	0,75	0,04	0,812	5000	250	1015,00	79,73
4:1	2,722	1	250	0,68	0,03	0,806	5000	250	1007,50	79,14

Ek 2.2	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Asit/Katı	Oranı	<b>Testleri</b> 2	2. Set I	Deney	Sonuçla	rı
	· /							•		

	Fe					Cu				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	2,165	1000	250	541,25	64,21	3,689	10	250	9,22	94,01
1:1	2,774	1000	250	693,50	82,27	3,662	10	250	9,16	93,32
1,5:1	2,810	1000	250	702,50	83,33	3,898	10	250	10,00	99,34
2:1	2,848	1000	250	712,00	84,46	3,797	10	250	9,49	96,76
4:1	2,748	1000	250	687,00	81,49	3,736	10	250	9,34	95,21

Ek 2.2	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Asit/Katı Oranı	Testleri 2. Set	Denev	Sonucları
	(					,	3

	Ni					Со				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	0,881	10	250	2,20	56,29	1,054	1	250	0,26	17,80
1:1	1,062	10	250	2,66	67,85	1,111	1	250	0,28	18,77
1,5:1	1,118	10	250	2,80	71,43	1,098	1	250	0,27	18,55
2:1	1,014	10	250	2,54	64,78	1,201	1	250	0,30	20,29
4:1	1,063	10	250	2,66	67,91	1,495	1	250	0,37	25,25

	Ek	2.2	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Asit/Katı	Oranı	Testleri	2. Se	t Deney	Sonuçlar
--	----	-----	---------	------------	-----------	-----------	-------	----------	-------	---------	----------

	Al					Mn				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	11,20	50	250	140,00	63,03	2,165	50	250	27,06	73,14
1:1	15,19	50	250	189,88	85,49	2,377	50	250	29,71	80,30
1,5:1	15,84	50	250	198,00	89,15	2,418	50	250	30,23	81,69
2:1	15,55	50	250	194,38	87,52	2,541	50	250	31,76	85,84
4:1	14,25	50	250	178,13	80,20	2,641	50	250	33,01	89,22

	Cr					Ag				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Cr	Verim	Okuma		Hacim	Ag	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	1,580	1	250	0,40	11,88	1,085	1	250	0,27	18,81
1:1	2,487	1	250	0,62	18,70	0,981	1	250	0,25	17,01
1,5:1	2,524	1	250	0,63	18,98	1,093	1	250	0,27	18,95
2:1	2,433	1	250	0,61	18,29	0,449	1	250	0,11	7,78
4:1	2,457	1	250	0,61	18,47	0,298	1	250	0,07	5,17

Ek 2.2 (Devam) Sülfatlama Kavurması Asit/Katı Oram Testleri 2. Set Deney Sonuçları

Ek	2.3	Sülfatlama	Kavurması	Asit/Katı	Oranı	Testleri 3.	Set	Deney S	Sonuçları
----	-----	------------	-----------	-----------	-------	-------------	-----	---------	-----------

	Pb					Zn				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	2,753	1	250	0,69	0,03	0,787	5000	250	983,75	77,28
1:1	2,970	1	250	0,74	0,04	0,921	5000	250	1151,25	90,44
1,5:1	3,389	1	250	0,85	0,04	0,949	5000	250	1186,25	93,19
2:1	3,621	1	250	0,91	0,04	0,924	5000	250	1155,00	90,73
4:1	3,613	1	250	0,90	0,04	0,892	5000	250	1115,00	87,59

En lie (Devum) Sumunumu Kuvurmusi Asia Kuu Srum Tesherrer Ser Deney Somuçiun	Ek 2.3	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Asit/Katı Oranı	Testleri 3.	Set Deney	Sonuçlar
--	--------	---------	------------	-----------	-----------------	-------------	-----------	----------

	Fe					Cu				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	2,038	1000	250	509,50	60,44	3,128	10	250	7,82	79,71
1:1	2,434	1000	250	608,50	72,18	3,257	10	250	8,14	83,00
1,5:1	2,481	1000	250	620,25	73,58	3,270	10	250	8,18	83,33
2:1	2,424	1000	250	606,00	71,89	3,167	10	250	7,92	80,71
4:1	2,380	1000	250	595,00	70,58	3,140	10	250	7,85	80,02

	Ek 2.3	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Asit/Katı Oranı	Testleri 3.	Set Deney	Sonuçları
--	--------	---------	------------	-----------	-----------------	-------------	-----------	-----------

	Ni					Со				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	0,812	10	250	2,03	51,88	1,05	1	250	0,26	17,77
1:1	1,013	10	250	2,53	64,72	1,22	1	250	0,31	20,61
1,5:1	1,054	10	250	2,64	67,34	1,17	1	250	0,29	19,78
2:1	1,014	10	250	2,54	64,78	1,23	1	250	0,31	20,84
4:1	0,968	10	250	2,42	61,85	1,56	1	250	0,39	26,35

Ek 2.3 (Devam) Sülfatlama Kavurması	Asit/Katı Oranı	ı Testleri 3. Set D	eney Sonuçları
-------------------------------------	-----------------	---------------------	----------------

	Al					Mn				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	13,76	50	250	172,00	77,44	2,593	50	250	32,41	87,60
1:1	15,99	50	250	199,88	89,99	2,828	50	250	35,35	95,54
1,5:1	16,06	50	250	200,75	90,39	2,833	50	250	35,41	95,71
2:1	16,73	50	250	209,13	94,16	2,817	50	250	35,21	95,17
4:1	16,51	50	250	206,38	92,92	2,785	50	250	34,81	94,09

	Cr					Ag				
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı	Okuma		Hacim	Cr	Verim	Okuma		Hacim	Ag	Verim
Oranı	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,5:1	1,342	1	250	0,34	10,09	0,894	1	250	0,22	15,49
1:1	1,923	1	250	0,48	14,46	1,099	1	250	0,27	19,05
1,5:1	1,921	1	250	0,48	14,44	1,097	1	250	0,27	19,02
2:1	1,910	1	250	0,48	14,36	0,676	1	250	0,17	11,73
4:1	1,958	1	250	0,49	14,72	0,548	1	250	0,14	9,50

Ek 2.3 (Devam) Sülfatlama Kavurması Asit/Katı Oranı Testleri 3. Set Deney Sonuçları

### Ek 2.4 Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (100°C) Deney Şartları

Kullanılan Malzeme Miktarı	: 10 g	Süre	: 30-240 dk
Sıcaklık	: 100-700°C	Nem oranı	: %0

Ek 2.5 Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (100°C) 1. Set Deney Sonuçları

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,637	1	250	0,91	0,04	7,657	500	250	957,13	75,19
60	3,566	1	275	0,98	0,05	7,133	500	275	980,79	77,05
120	3,611	1	250	0,90	0,04	8,607	500	250	1075,88	84,51
240	3,344	1	250	0,84	0,04	8,676	500	250	1084,50	85,19

Ek 2.5 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (100°C) 1. Set Deney Sonuçları

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,900	500	250	487,50	57,83	3,335	10	250	8,34	84,99
60	4,003	500	275	550,41	65,29	2,954	10	275	8,12	82,81
120	4,617	500	250	577,13	68,46	3,257	10	250	8,14	83,00
240	4,749	500	250	593,63	70,42	3,348	10	250	8,37	85,32

Ek 2.5 (Devam)	) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(100°	C) 1.	. Set	Deney	Sonuçları
----------------	--------------	-----------	----------	----------	-------	-------	-------	-------	-----------

	Ni					Со				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,771	10	250	1,93	49,26	1,062	1	250	0,27	17,94
60	0,805	10	275	2,21	56,57	1,015	1	275	0,28	18,86
120	0,935	10	250	2,34	59,74	1,141	1	250	0,29	19,27
240	1,007	10	250	2,52	64,34	1,116	1	250	0,28	18,85

Ek 2.5 (Devam	) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(100°	C) 1	. Set	Deney	Sonuçları
---------------	--------------	-----------	----------	----------	-------	------	-------	-------	-----------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	8,94	50	250	111,75	50,32	2,43	50	250	30,31	81,93
60	9,13	50	275	125,54	56,52	2,21	50	275	30,35	82,02
120	11,51	50	250	143,88	64,78	2,53	50	250	31,60	85,41
240	13,10	50	250	163,75	73,73	2,73	50	250	34,18	92,36

	Pb Okuma		Hacim	Pb	Verim	Zn Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,507	1	250	0,88	0,04	7,664	500	250	958,00	75,26
60	3,304	1	250	0,83	0,04	7,786	500	250	973,25	76,45
120	3,311	1	254	0,84	0,04	8,598	500	254	1091,95	85,78
240	3,279	1	250	0,82	0,04	8,672	500	250	1084,00	85,15

Ek 2.6 Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (100°C) 2. Set Deney Sonuçları

Ek 2.6 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (100°C) 2. Set Deney Sonu
---

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,924	500	250	490,50	58,19	3,335	10	250	8,34	84,99
60	4,419	500	250	552,38	65,52	3,530	10	250	8,83	89,96
120	4,580	500	254	581,66	69,00	3,225	10	254	8,19	83,50
240	4,683	500	250	585,38	69,44	3,320	10	250	8,30	84,61

Ek 2.6 (Devam) Sülfa	tlama Kavurması Sıcal	klık Testleri (100°C)	2. Set Deney Sonuçları
----------------------	-----------------------	-----------------------	------------------------

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,788	10	250	1,97	50,35	1,071	1	250	0,27	18,09
60	0,889	10	250	2,22	56,80	1,075	1	250	0,27	18,16
120	0,926	10	254	2,35	60,11	1,043	1	254	0,26	17,90
240	0,985	10	250	2,46	62,93	1,114	1	250	0,28	18,82

Ek 2.6 (Deva	am) Sülfatlama	a Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(100°C)	) 2. Set	Deney	Sonuçları
--------------	----------------	-------------	----------	----------	---------	----------	-------	-----------

Süre (dk)	Al Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Al (mg)	Verim	Mn Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Mn (mg)	Verim
30	9,75	50	250	121,88	54,87	2,38	50	250	29,70	80,27
60	10,76	50	250	134,50	60,56	2,48	50	250	30,98	83,72
120	11,86	50	254	150,62	67,82	2,50	50	254	31,71	85,71
240	12,80	50	250	160,00	72,04	2,68	50	250	33,45	90,41

Ek 2.7 Sülfatlama Kavurması Sıcaklık	Testleri (150°C)	1. Set Dene	y Sonuçları
--------------------------------------	------------------	-------------	-------------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,49	1	250	0,87	0,04	400,4	10	250	1001,00	78,63
60	3,42	1	250	0,86	0,04	425,1	10	250	1062,75	83,48
120	2,64	2	250	1,32	0,07	437,6	10	250	1094,00	85,94
240	3,33	1	250	0,83	0,04	434,2	10	250	1085,50	85,27

Süre (dk)	Fe Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Fe (mg)	Verim (%)	Cu Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Cu (mg)	Verim (%)
30	42,17	50	250	527,13	62,53	3,419	10	250	8,55	87,13
60	47,19	50	250	589,88	69,97	3,469	10	250	8,67	88,40
120	47,03	50	250	587,88	69,74	3,460	10	250	8,65	88,18
240	47,01	50	250	587,63	69,71	3,451	10	250	8,63	87,95

Ek 2.7 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (150°C) 1. Set Deney Sonuçları

EK 2.7 (Devain) Sunatiania Kavurinasi Sicakiik Testieri (150°C) 1. Set Deney Sonuç	Ek 2.7	7 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(150°C)	1. Set ]	Deney	Sonuçl	arı
--	--------	-----------	------------	-----------	----------	----------	---------	----------	-------	--------	-----

	Ni					Со				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,921	10	250	2,30	58,84	1,083	1	250	0,27	18,29
60	1,034	10	250	2,59	66,06	1,103	1	250	0,28	18,63
120	1,085	10	250	2,71	69,32	0,558	2	250	0,28	18,85
240	1,052	10	250	2,63	67,21	1,118	1	250	0,28	18,89

Ek 2.7 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(150°C)	1. Set	Deney	Sonuçları
----------------	------------	-----------	----------	----------	---------	--------	-------	-----------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	11,55	50	250	144,38	65,00	2,45	50	250	30,66	82,87
60	13,78	50	250	172,25	77,56	2,49	50	250	31,06	83,95
120	14,31	50	250	178,88	80,54	2,55	50	250	31,88	86,15
240	14,60	50	250	182,50	82,17	2,70	50	250	33,76	91,25

Ek 2	2.8	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(150°	C) 2	. Set	Deney	Sonuç	ları
------	-----	------------	-----------	----------	----------	-------	------	-------	-------	-------	------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,500	1	250	0,88	0,04	399,3	10	250	998,25	78,42
60	3,430	1	250	0,86	0,04	429,0	10	250	1072,50	84,25
120	2,960	1	250	0,74	0,04	434,4	10	250	1086,00	85,31
240	2,646	1	250	0,66	0,03	438,7	10	250	1096,75	86,15

Ek 2.8 (Devam)	) Sülfatlama Kavurmas	a Sıcaklık Testleri	(150°C) 2.	Set Deney	Sonuçları
----------------	-----------------------	---------------------	------------	-----------	-----------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	42,28	50	250	528,50	62,69	3,415	10	250	8,54	87,03
60	47,50	50	250	593,75	70,43	3,421	10	250	8,55	87,18
120	47,09	50	250	588,63	69,83	3,454	10	250	8,64	88,02
240	47,33	50	250	591,63	70,18	3,447	10	250	8,62	87,84

Süre (dk)	Ni Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Ni (mg)	Verim (%)	Co Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Co (mg)	Verim (%)
30	0,914	10	250	2,29	58,40	1,091	1	250	0,27	18,43
60	1,173	10	250	2,93	74,94	1,094	1	250	0,27	18,48
120	1,027	10	250	2,57	65,61	1,115	1	250	0,28	18,83
240	1,096	10	250	2,74	70,02	1,116	1	250	0,28	18,85

Ek 2.8 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (150°C) 2. Set Deney Sonuçları

Ek 2.8 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (150	°C) 2. Set	Deney Sonuçları
--	------------	-----------------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	11,91	50	250	148,88	67,03	2,46	50	250	30,80	83,24
60	14,10	50	250	176,25	79,36	2,50	50	250	31,28	84,53
120	14,42	50	250	180,25	81,16	2,58	50	250	32,23	87,09
240	15,61	50	250	195,13	87,85	2,69	50	250	33,68	91,01

Ek 2.9 Sülfatlama K	avurması Sıcaklık	Testleri (200°C) 1	. Set Deney Sonuçları
---------------------	-------------------	--------------------	-----------------------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,797	1	250	0,95	0,05	8,422	500	250	1052,75	82,70
60	3,034	1	250	0,76	0,04	8,726	500	250	1090,75	85,68
120	2,878	1	250	0,72	0,04	8,747	500	250	1093,38	85,89
240	2,768	1	250	0,69	0,03	8,745	500	250	1093,13	85,87

Ek 2.9 (Devam) Sül	fatlama Kavurması	Sıcaklık Testleri	(200°C) 1.	Set Deney	Sonuçları
--------------------	-------------------	-------------------	------------	-----------	-----------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	4,520	500	250	565,00	67,02	3,233	10	250	8,08	82,39
60	4,818	500	250	602,25	71,44	3,254	10	250	8,14	82,93
120	4,751	500	250	593,88	70,45	3,296	10	250	8,24	84,00
240	4,734	500	250	591,75	70,20	3,301	10	250	8,25	84,12

Ek 2.9 (Devam)	Sülfatlama Kavurı	nası Sıcaklık Testle	eri (200°C) 1.	Set Deney S	onuçları
----------------	-------------------	----------------------	----------------	-------------	----------

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,966	10	250	2,42	61,72	1,099	1	250	0,27	18,56
60	0,976	10	250	2,44	62,36	1,101	1	250	0,28	18,60
120	0,982	10	250	2,46	62,74	1,114	1	250	0,28	18,82
240	0,991	10	250	2,48	63,31	1,151	1	250	0,29	19,44

Süre (dk)	Al Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Al (mg)	Verim (%)	Mn Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Mn (mg)	Verim (%)
30	14,56	50	250	182,00	81,95	2,662	50	250	33,28	89,93
60	16,00	50	250	200,00	90,05	2,728	50	250	34,10	92,16
120	16,36	50	250	204,50	92,08	2,812	50	250	35,15	95,00
240	16,81	50	250	210,13	94,61	2,826	50	250	35,33	95,47

Ek 2.9 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (200°C) 1. Set Deney Sonuçları

Lin 2010 Sumulumu Ind annusi Steamin I content (200 C) 20 See Deney Somaquari	Ek 2.10	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(200°C)	2.	Set Den	ey Sonu	çları
---	---------	------------	-----------	----------	----------	---------	----	---------	---------	-------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,598	1	250	0,90	0,04	8,415	500	250	1051,88	82,63
60	3,024	1	250	0,76	0,04	8,758	500	250	1094,75	86,00
120	2,723	1	250	0,68	0,03	8,755	500	250	1094,38	85,97
240	2,635	1	250	0,66	0,03	8,757	500	250	1094,63	85,99

Lik 2010 (Devani) Sunatiania ikavarinasi Steakink resteri (200 C) 20 Set Deney Sonaçıar	Ek 2.10 (Devam	) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(200°C)	) 2. Set ]	Deney	Sonuçları
---	----------------	--------------	-----------	----------	----------	---------	------------	-------	-----------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	4,590	500	250	573,75	68,06	3,301	10	250	8,25	84,12
60	4,684	500	250	585,50	69,45	3,276	10	250	8,19	83,49
120	4,747	500	250	593,38	70,39	3,298	10	250	8,25	84,05
240	4,744	500	250	593,00	70,34	3,310	10	250	8,28	84,35

Ek 2.10 (Devam) Sül	fatlama Kavurması	Sıcaklık Testleri	(200°C) 2.	Set Deney	Sonuçları
---------------------	-------------------	-------------------	------------	-----------	-----------

	Ni Okuma		Hacim	Ni	Verim	Co Okuma		Hacim	Со	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,989	10	250	2,47	63,19	1,096	1	250	0,27	18,51
60	0,982	10	250	2,46	62,74	1,119	1	250	0,28	18,90
120	0,993	10	250	2,48	63,44	1,113	1	250	0,28	18,80
240	0,999	10	250	2,50	63,83	1,161	1	250	0,29	19,61

	Ek 2.10 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	$(200^{\circ}C)$	) 2. Set	Deney	Sonuçları
--	-----------------	------------	-----------	----------	----------	------------------	----------	-------	-----------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	15,44	50	250	193,00	86,90	2,599	50	250	32,49	87,80
60	16,03	50	250	200,38	90,22	2,730	50	250	34,13	92,23
120	16,32	50	250	204,00	91,85	2,816	50	250	35,20	95,14
240	16,86	50	250	210,75	94,89	2,813	50	250	35,16	95,03

Süre (dk)	Pb Okuma (mg/L)	SE	Hacim	Pb (mg)	Verim	Zn Okuma	SE	Hacim	Zn (mg)	Verim
30	(IIIg/L)	<u>эг</u>	250	(IIIg) 0.83	(%)	(IIIg/L) 8 779	500	(111)	(IIIg) 1007 38	(%) 86.20
60	2,877	1	250	0,83	0,04	8,784	500	250	1097,50	86,25
120	2,614	1	250	0,65	0,03	8,709	500	250	1088,63	85,52
240	2,763	1	250	0,69	0,03	8,748	500	250	1093,50	85,90

Ek 2.11 Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (250°C) 1. Set Deney Sonuçları

Ek 2.11 (	Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(250°C)	1. Set	Denev	Sonuc	ları
				~~~~		(		20103	~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	4,749	500	250	593,63	70,42	3,399	10	250	8,50	86,62
60	4,680	500	250	585,00	69,40	3,327	10	250	8,32	84,79
120	4,659	500	250	582,38	69,08	3,261	10	250	8,15	83,10
240	4,746	500	250	593,25	70,37	3,331	10	250	8,33	84,89

Ek 2.11 (Devam) Si	ülfatlama Kavurması	Sıcaklık Testleri (	(250°C) 1. Set Der	ney Sonuçları
--------------------	---------------------	---------------------	--------------------	---------------

	Ni					Со				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	1,007	10	250	2,52	64,34	1,103	1	250	0,28	18,63
60	0,984	10	250	2,46	62,87	1,109	1	250	0,28	18,73
120	0,983	10	250	2,46	62,80	1,129	1	250	0,28	19,07
240	0,996	10	250	2,49	63,63	1,167	1	250	0,29	19,71

Ek 2.11 (	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(250°C)	) 1.	Set D	eney	Sonuçlar	1
-----------	---------	------------	-----------	----------	----------	---------	------	-------	------	----------	---

Süre (dk)	Al Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Al (mg)	Verim	Mn Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Mn (mg)	Verim
30	16,30	50	250	203,75	91,74	2,77	50	250	34,56	93,41
60	16,33	50	250	204,13	91,91	2,79	50	250	34,86	94,22
120	16,61	50	250	207,63	93,48	2,80	50	250	35,01	94,63
240	16,78	50	250	209,75	94,44	2,80	50	250	35,05	94,73

Ek 2.12 Sülfatlama Kavurması Sıcaklı	Testleri (250°C)	2. Set Deney Sonuçla	arı
--------------------------------------	------------------	----------------------	-----

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,974	1	250	0,74	0,04	8,786	500	250	1098,25	86,27
60	2,862	1	250	0,72	0,04	8,788	500	250	1098,50	86,29
120	2,693	1	250	0,67	0,03	8,778	500	250	1097,25	86,19
240	2,728	1	250	0,68	0,03	8,785	500	250	1098,13	86,26

	Fe Okuma		Hacim	Fe	Verim	Cu Okuma	~~~	Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	4,700	500	250	587,50	69,69	3,295	10	250	8,24	83,97
60	4,708	500	250	588,50	69,81	3,388	10	250	8,47	86,34
120	4,638	500	250	579,75	68,77	3,271	10	250	8,18	83,36
240	4,694	500	250	586,75	69,60	3,331	10	250	8,33	84,89

Ek 2.12 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (250°C) 2. Set Deney Sonuçları

Ek 2.12	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(250°C)	2. Set	Deney	Sonuçları

	Ni					Со				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,987	10	250	2,47	63,06	1,109	1	250	0,28	18,73
60	1,008	10	250	2,52	64,40	1,114	1	250	0,28	18,82
120	0,996	10	250	2,49	63,63	1,125	1	250	0,28	19,00
240	0,997	10	250	2,49	63,70	1,170	1	250	0,29	19,76

EK 2.12 (Devam) Sunatiama Kavurmasi Sicaklik Testieri (250°C) 2. Set Deney Sonuçi	Ek 2.12 (Deva	m) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(250°C	) 2. Set	Deney	Sonuçlaı
-----------------------------------------------------------------------------------	---------------	---------------	-----------	----------	----------	--------	----------	-------	----------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	16,34	50	250	204,25	91,96	2,76	50	250	34,51	93,28
60	16,41	50	250	205,13	92,36	2,78	50	250	34,71	93,82
120	16,59	50	250	207,38	93,37	2,79	50	250	34,88	94,26
240	16,97	50	250	212,13	95,51	2,81	50	250	35,10	94,86

Ek 2	2.13	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(300°C)	1. Set	Deney	Sonuçla	rı
------	------	------------	-----------	----------	----------	---------	--------	-------	---------	----

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,816	1	250	0,70	0,03	8,749	500	250	1093,63	85,91
60	2,478	1	250	0,62	0,03	8,764	500	250	1095,50	86,06
120	2,629	1	250	0,66	0,03	8,774	500	250	1096,75	86,15
240	2,776	1	250	0,69	0,03	8,761	500	250	1095,13	86,03

Ek 2.13 (Devam)	) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(300°C)	1. Set Dene	y Sonuçları
-----------------	--------------	-----------	----------	----------	---------	-------------	-------------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	4,734	500	250	591,75	70,20	3,398	10	250	8,50	86,60
60	4,782	500	250	597,75	70,91	3,275	10	250	8,19	83,46
120	4,698	500	250	587,25	69,66	3,279	10	250	8,20	83,56
240	4,621	500	250	577,63	68,52	3,308	10	250	8,27	84,30

	Ni Okuma		Hacim	Ni	Verim	Co Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,985	10	250	2,46	62,93	1,120	1	250	0,28	18,92
60	0,997	10	250	2,49	63,70	1,156	1	250	0,29	19,53
120	0,983	10	250	2,46	62,80	1,163	1	250	0,29	19,65
240	0,997	10	250	2,49	63,70	1,155	1	250	0,29	19,51

Ek 2.13 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (300°C) 1. Set Deney Sonuçları

EK 2.13 (Devain) Sunatiania Kavui masi Sicakiik Testieti (SVV C) 1. Set Deney Sunuçã	Ek 2.13 (	Devam) S	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(300°C	) 1. Set I	Deney	Sonuç	ları
--------------------------------------------------------------------------------------	-----------	----------	------------	-----------	----------	----------	--------	------------	-------	-------	------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	16,34	50	250	204,25	91,96	2,72	50	250	33,99	91,86
60	16,44	50	250	205,50	92,53	2,64	50	250	33,00	89,19
120	16,86	50	250	210,75	94,89	2,69	50	250	33,60	90,81
240	16,93	50	250	211,63	95,28	2,69	50	250	33,63	90,88

Ek 2.14 Sülfatlama	Kavurması Sıcaklık	Testleri (300°C)	2. Set Deney	Sonuçları
--------------------	--------------------	------------------	--------------	-----------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,698	1	250	0,67	0,03	8,734	500	250	1091,75	85,76
60	2,571	1	250	0,64	0,03	8,817	500	250	1102,13	86,58
120	2,481	1	250	0,62	0,03	8,729	500	250	1091,13	85,71
240	2,967	1	250	0,74	0,04	8,728	500	250	1091,00	85,70

Ek 2.14 (Devam)	Sülfatlama Kavur	ması Sıcaklık Tes	stleri (300°C) 2	. Set Deney Sonuçları
-----------------	------------------	-------------------	------------------	-----------------------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	4,759	500	250	594,88	70,57	3,423	10	250	8,56	87,23
60	4,598	500	250	574,75	68,18	3,308	10	250	8,27	84,30
120	4,595	500	250	574,38	68,13	3,255	10	250	8,14	82,95
240	4,641	500	250	580,13	68,82	3,304	10	250	8,26	84,20

DK 2.14 (Devall) Sullahama IXavai masi Steakink Tesheli (Svv C) 2. Set Delley Svilaçia	Ek 2.14 (Deva	ım) Sülfatlama	Kavurması S	Sicaklik T	Festleri (	(300°C)	2. Set Deney	y Sonuçlar
----------------------------------------------------------------------------------------	---------------	----------------	-------------	------------	------------	---------	--------------	------------

	Ni					Со				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,995	10	250	2,49	63,57	1,134	1	250	0,28	19,16
60	0,992	10	250	2,48	63,38	1,155	1	250	0,29	19,51
120	0,981	10	250	2,45	62,68	1,164	1	250	0,29	19,66
240	0,999	10	250	2,50	63,83	1,170	1	250	0,29	19,76

Süre (dk)	Al Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Al (mg)	Verim	Mn Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Mn (mg)	Verim
30	16,38	50	250	204,75	92,19	2,81	50	250	35,14	94,97
60	16,48	50	250	206,00	92,75	2,69	50	250	33,58	90,74
120	16,92	50	250	211,50	95,23	2,59	50	250	32,41	87,60
240	17,03	50	250	212,88	95,85	2,78	50	250	34,71	93,82

Ek 2.14 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (300°C) 2. Set Deney Sonuçları

En alle Sunutunia Ravarinasi Steamin Testieri (eeo e) it set Deney Sonaquir	Ek 2.15 Sülfatlama	a Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(350°C)	1. Set ]	Deney S	Sonuçları
-----------------------------------------------------------------------------	--------------------	-------------	----------	----------	---------	----------	---------	-----------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,79	1	250	0,70	0,03	424,4	10	250	1061,00	83,35
60	2,90	1	250	0,73	0,04	425,5	10	250	1063,75	83,56
120	2,80	1	250	0,70	0,03	422,6	10	250	1056,50	82,99
240	2,87	1	250	0,72	0,04	423,7	10	250	1059,25	83,21

Ek 2.15 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(350°C)	1. Set	Deney S	Sonuçları
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	45,47	50	250	568,38	67,42	3,273	10	250	8,18	83,41
60	45,26	50	250	565,75	67,11	3,315	10	250	8,29	84,48
120	45,82	50	250	572,75	67,94	3,327	10	250	8,32	84,79
240	44,82	50	250	560,25	66,46	3,316	10	250	8,29	84,51

Ek 2.15 (Devam) S	Sülfatlama Kavurması	Sıcaklık Testleri	(350°C) 1.	Set Deney	Sonuçları
-------------------	----------------------	-------------------	------------	-----------	-----------

	Ni Okuma		Hacim	Ni	Verim	Co Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,984	10	250	2,46	62,87	1,155	1	250	0,29	19,51
60	1,005	10	250	2,51	64,21	1,164	1	250	0,29	19,66
120	0,992	10	250	2,48	63,38	1,167	1	250	0,29	19,71
240	0,995	10	250	2,49	63,57	1,177	1	250	0,29	19,88

12K 2.13 (Devalit) Sunatiania Kavut masi Sicakiik Testieri (330 C) 1. Set Deney Sonuçia	Ek 2.15 (Deva	m) Sülfatlama	Kavurmasi	Sicaklik	Testleri	(350°C	) 1. Set Deney	/ Sonuçlar
-----------------------------------------------------------------------------------------	---------------	---------------	-----------	----------	----------	--------	----------------	------------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	16,08	50	250	201,00	90,50	2,588	50	250	32,35	87,43
60	16,05	50	250	200,63	90,33	2,576	50	250	32,20	87,03
120	16,10	50	250	201,25	90,61	2,607	50	250	32,59	88,07
240	15,70	50	250	196,25	88,36	2,569	50	250	32,11	86,79

	Pb Okuma		Hacim	Pb	Verim	Zn Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,78	1	250	0,70	0,03	422,1	10	250	1055,25	82,89
60	2,99	1	250	0,75	0,04	425,5	10	250	1063,75	83,56
120	2,76	1	250	0,69	0,03	423,4	10	250	1058,50	83,15
240	2,90	1	250	0,73	0,04	423,8	10	250	1059,50	83,23

Ek 2.16 Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (350°C) 2. Set Deney Sonuçları

Ek 2.16 (Devam) Sül	lfatlama Kavurması	Sıcaklık Testleri	(350°C) 2. Set Dene	y Sonuçları
---------------------	--------------------	-------------------	---------------------	-------------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	45,73	50	250	571,63	67,81	3,347	10	250	8,37	85,30
60	44,96	50	250	562,00	66,67	3,326	10	250	8,32	84,76
120	44,45	50	250	555,63	65,91	3,306	10	250	8,27	84,25
240	45,10	50	250	563,75	66,87	3,378	10	250	8,45	86,09

Ex 2.10 (Devall) Sulladalla Ixavai llasi Steaklik Testeri (550 C) 2. See Delley Sollagian	Ek 2.16 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(350°C)	2. Set Dene	y Sonuçları
-------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------	------------	-----------	----------	----------	---------	-------------	-------------

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,991	10	250	2,48	63,31	1,119	1	250	0,28	18,90
60	1,002	10	250	2,51	64,02	1,156	1	250	0,29	19,53
120	0,993	10	250	2,48	63,44	1,178	1	250	0,29	19,90
240	0,991	10	250	2,48	63,31	1,181	1	250	0,30	19,95

Ek 2.16 (Devam) §	Sülfatlama Kavurması	Sıcaklık Testleri	(350°C) 2.	Set Deney Sonuçları
-------------------	----------------------	-------------------	------------	---------------------

Süre (dk)	Al Okuma (mg/L)	SF	Hacim	Al (mg)	Verim	Mn Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Mn (mg)	Verim
30	16,11	50	250	201,38	90,67	2,601	50	250	32,51	87,87
60	16,03	50	250	200,38	90,22	2,594	50	250	32,43	87,64
120	15,86	50	250	198,25	89,26	2,560	50	250	32,00	86,49
240	15,79	50	250	197,38	88,87	2,571	50	250	32,14	86,86

Ek 2.17 Sülfatlama Kavurması Sıcaklı	Testleri (400°C)	1. Set Deney Sonuçlaı
--------------------------------------	------------------	-----------------------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,42	1	250	0,86	0,04	419,4	10	250	1048,50	82,36
60	3,99	1	250	1,00	0,05	422,8	10	250	1057,00	83,03
120	4,48	1	250	1,12	0,06	417,4	10	250	1043,50	81,97
240	4,33	1	250	1,08	0,05	416,5	10	250	1041,25	81,79

	Fe Okuma		Hacim	Fe	Verim	Cu Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	44,32	50	250	554,00	65,72	3,325	10	250	8,31	84,73
60	43,08	50	250	538,50	63,88	3,272	10	250	8,18	83,38
120	42,37	50	250	529,63	62,83	3,347	10	250	8,37	85,30
240	43,05	50	250	538,13	63,83	3,292	10	250	8,23	83,89

Ek 2.17 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (400°C) 1. Set Deney Sonuçları

EK 2.17 (Devaiii) Sunatiania Kavui masi Sicakiik Testieli (400 C) 1. Set Deney Sunuçia	Ek 2.17	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(400°C)	1. Set	Deney	Sonuçla
----------------------------------------------------------------------------------------	---------	---------	------------	-----------	----------	----------	---------	--------	-------	---------

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,991	10	250	2,48	63,31	1,191	1	250	0,30	20,12
60	0,979	10	250	2,45	62,55	1,207	1	250	0,30	20,39
120	1,000	10	250	2,50	63,89	1,212	1	250	0,30	20,47
240	1,005	10	250	2,51	64,21	1,225	1	250	0,31	20,69

Ek 2.17 (	Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(400°C)	) 1. Set	Deney	Sonuçları
	· · · · · ·					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			3

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	15,62	50	250	195,25	87,91	2,57	50	250	32,08	86,69
60	15,57	50	250	194,63	87,63	2,55	50	250	31,84	86,05
120	15,25	50	250	190,63	85,83	2,52	50	250	31,53	85,20
240	15,14	50	250	189,25	85,21	2,57	50	250	32,08	86,69

Ek 2	2.1	18	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(400°C)	2. Set	t Deney	Sonuçları
------	-----	----	------------	-----------	----------	----------	---------	--------	---------	-----------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,32	1	250	0,83	0,04	424,1	10	250	1060,25	83,29
60	4,14	1	250	1,04	0,05	421,0	10	250	1052,50	82,68
120	4,72	1	250	1,18	0,06	415,2	10	250	1038,00	81,54
240	4,21	1	265	1,12	0,06	391,7	10	265	1038,01	81,54

Ek 2.18 (Devam	) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(400°C)	) 2. Set Dene	y Sonuçları
----------------	--------------	-----------	----------	----------	---------	---------------	-------------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	44,27	50	250	553,38	65,64	3,319	10	250	8,30	84,58
60	41,77	50	250	522,13	61,94	3,204	10	250	8,01	81,65
120	41,96	50	250	524,50	62,22	3,297	10	250	8,24	84,02
240	40,61	50	265	538,08	63,83	3,165	10	265	8,39	85,50
Süre (dk)	Ni Okuma (mg/L)	SE	Hacim	Ni (mg)	Verim	Co Okuma (mg/L)	SE	Hacim	Co (mg)	Verim
-----------	-----------------------	----	-------	------------	-------	-----------------------	----	-------	------------	-------
30	(iiig/L) 0,995	10	250	2,49	63,57	1,200	1	250	0,30	20,27
60	0,981	10	250	2,45	62,68	1,202	1	250	0,30	20,30
120	0,992	10	250	2,48	63,38	1,215	1	250	0,30	20,52
240	0,932	10	265	2,47	63,12	1,227	1	265	0,33	21,97

Ek 2.18 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (400°C) 2. Set Deney Sonuçları

Ek 2.18 (Devam	) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(400°	C) 2.	. Set De	eney So	onuçları
----------------	--------------	-----------	----------	----------	-------	-------	----------	---------	----------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	15,27	50	250	190,88	85,94	2,57	50	250	32,09	86,72
60	15,11	50	250	188,88	85,04	2,55	50	250	31,89	86,18
120	15,05	50	250	188,13	84,70	2,52	50	250	31,46	85,03
240	14,15	50	265	187,49	84,42	2,41	50	265	31,95	86,34

Ek 2.19 Sülfatlama Kavurm	ası Sıcaklık Testleri (4	450°C) 1. Set Der	ney Sonuçları
---------------------------	--------------------------	-------------------	---------------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,562	1	250	0,89	0,04	8,318	500	250	1039,75	81,68
60	3,251	1	250	0,81	0,04	8,414	500	250	1051,75	82,62
120	3,023	1	250	0,76	0,04	8,130	500	250	1016,25	79,83
240	2,799	1	250	0,70	0,03	8,262	500	250	1032,75	81,13

Ek 2.19 (Devam)	) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(450°C	C) 1.	. Set Dei	ney So	nuçları
-----------------	--------------	-----------	----------	----------	--------	-------	-----------	--------	---------

	Fe		Hacim	Fe	Verim	Cu		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	4,225	500	250	528,13	62,65	3,344	10	250	8,36	85,22
60	3,892	500	250	486,50	57,71	3,241	10	250	8,10	82,59
120	3,872	500	250	484,00	57,41	3,238	10	250	8,10	82,52
240	3,904	500	250	488,00	57,89	3,339	10	250	8,35	85,09

EK 2.17 (Devaiii) Sunatiania Kavui masi Sicakiik Testieri (450 C) 1. Set Deney Sonuçia	Ek 2.19 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(450°C	() 1. Set	Deney	Sonuçlar
----------------------------------------------------------------------------------------	-----------------	------------	-----------	----------	----------	--------	-----------	-------	----------

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,891	10	250	2,23	56,93	1,251	1	250	0,31	21,13
60	0,860	10	250	2,15	54,95	1,243	1	250	0,31	21,00
120	0,861	10	250	2,15	55,01	1,253	1	250	0,31	21,17
240	0,866	10	250	2,17	55,33	1,312	1	250	0,33	22,16

Süre (dk)	Al Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Al (mg)	Verim (%)	Mn Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Mn (mg)	Verim (%)
30	15,49	50	250	193,63	87,18	2,59	50	250	32,38	87,50
60	14,31	50	250	178,88	80,54	2,55	50	250	31,84	86,05
120	14,18	50	250	177,25	79,81	2,54	50	250	31,78	85,88
240	14,06	50	250	175,75	79,13	2,48	50	250	30,95	83,65

Ek 2.19 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (450°C) 1. Set Deney Sonuçları

EK 2.20 Sunatiania Kavurinasi Sicakiik Testieri (450°C) 2. Set Deney Sonuçia	Ek 2.20	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(450°C)	2.	Set Dene	y Sonuç	ları
------------------------------------------------------------------------------	---------	------------	-----------	----------	----------	---------	----	----------	---------	------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,340	1	250	0,84	0,04	8,304	500	250	1038,00	81,54
60	2,905	1	250	0,73	0,04	8,419	500	250	1052,38	82,67
120	3,114	1	250	0,78	0,04	8,296	500	250	1037,00	81,46
240	3,206	1	250	0,80	0,04	8,333	500	250	1041,63	81,82

EK 2.20 (Devaiii) Sunatiania Kavui masi Sicakiik Testieli (450 C) 2. Set Deney Sunuçiai	Ek 2.20	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(450°C)	) 2. Set	Deney	Sonuçları
-----------------------------------------------------------------------------------------	---------	---------	------------	-----------	----------	----------	---------	----------	-------	-----------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	4,229	500	250	528,63	62,71	3,215	10	250	8,04	81,93
60	3,880	500	250	485,00	57,53	3,220	10	250	8,05	82,06
120	3,756	500	250	469,50	55,69	3,319	10	250	8,30	84,58
240	3,878	500	250	484,75	57,50	3,329	10	250	8,32	84,84

Ek 2.20 (Devam) Sül	fatlama Kavurması	Sıcaklık Testleri	(450°C) 2.	Set Deney	Sonuçları
---------------------	-------------------	-------------------	------------	-----------	-----------

	Ni Okuma		Hacim	Ni	Verim	Co Okuma		Hacim	Со	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,890	10	250	2,23	56,86	1,215	1	250	0,30	20,52
60	0,867	10	250	2,17	55,39	1,228	1	250	0,31	20,74
120	0,863	10	250	2,16	55,14	1,264	1	250	0,32	21,35
240	0,865	10	250	2,16	55,26	1,322	1	250	0,33	22,33

Ek 2.20 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(450°C	<sup>()</sup> 2.	Set Deney	<sup>v</sup> Sonuçları
					· · · ·			

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	14,74	50	250	184,25	82,96	2,56	50	250	31,98	86,42
60	14,10	50	250	176,25	79,36	2,53	50	250	31,66	85,57
120	14,12	50	250	176,50	79,47	2,49	50	250	31,16	84,22
240	14,07	50	250	175,88	79,19	2,49	50	250	31,08	83,99

	Pb Okuma		Hacim	Pb	Verim	Zn Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,712	1	250	0,68	0,03	8,481	500	250	1060,13	83,28
60	2,668	1	250	0,67	0,03	8,509	500	250	1063,63	83,55
120	2,990	1	250	0,75	0,04	8,288	500	250	1036,00	81,38
240	2,614	1	250	0,65	0,03	8,186	500	250	1023,25	80,38

Ek 2.21 Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (500°C) 1. Set Deney Sonuçları

Lik <b>Mai</b> (Devall) Sullating iku a musi Steakink i esteri (500 C) i Set Deney Sollaçıar
----------------------------------------------------------------------------------------------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,706	500	250	463,25	54,95	3,395	10	250	8,49	86,52
60	3,488	500	250	436,00	51,72	3,297	10	250	8,24	84,02
120	2,265	500	250	283,13	33,59	3,332	10	250	8,33	84,91
240	1,856	500	250	232,00	27,52	3,313	10	250	8,28	84,43

Ek 2.21 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (500°C) 1. Set D	Deney Sonuçları
-------------------------------------------------------------------------	-----------------

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,869	10	250	2,17	55,52	1,356	1	250	0,34	22,91
60	0,873	10	250	2,18	55,78	1,381	1	250	0,35	23,33
120	0,850	10	250	2,13	54,31	1,454	1	250	0,36	24,56
240	0,854	10	250	2,14	54,56	1,461	1	250	0,37	24,68

Ek 2.21 (D	evam) Sülfatlama	Kavurması Sıcaklık	Testleri (500	°C) 1. Set	t Deney Sonuçları
------------	------------------	--------------------	---------------	------------	-------------------

	Al Okuma		Hacim	Al	Verim	Mn Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	13,11	50	250	163,88	73,78	2,53	50	250	31,68	85,61
60	13,10	50	250	163,75	73,73	2,50	50	250	31,26	84,49
120	13,05	50	250	163,13	73,45	2,49	50	250	31,14	84,16
240	11,91	50	250	148,88	67,03	2,42	50	250	30,23	81,69

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,664	1	250	0,67	0,03	8,406	500	250	1050,75	82,54
60	2,755	1	250	0,69	0,03	8,515	500	250	1064,38	83,61
120	2,743	1	250	0,69	0,03	8,281	500	250	1035,13	81,31
240	2,808	1	250	0,70	0,03	8,185	500	250	1023,13	80,37

	Fe Okuma		Hacim	Fe	Verim	Cu Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,867	500	250	483,38	57,34	3,299	10	250	8,25	84,07
60	3,325	500	250	415,63	49,30	3,288	10	250	8,22	83,79
120	2,191	500	250	273,88	32,49	3,312	10	250	8,28	84,40
240	1,962	500	250	245,25	29,09	3,267	10	250	8,17	83,26

Ek 2.22 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (500°C) 2. Set Deney Sonuçları

Ek 2.22 (	Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(500°C	C) 2.	Set I	Deney	Sonuçla	rı
-----------	--------	------------	-----------	----------	----------	--------	-------	-------	-------	---------	----

	Ni					Со				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,863	10	250	2,16	55,14	1,315	1	250	0,33	22,21
60	0,865	10	250	2,16	55,26	1,369	1	250	0,34	23,13
120	0,855	10	250	2,14	54,63	1,452	1	250	0,36	24,53
240	0,838	10	250	2,10	53,54	1,464	1	250	0,37	24,73

Ek 2.22 (D	Devam) Sülfatlama	Kavurması Sıcaklık	Testleri (500°C	C) 2. Set Dene	y Sonuçları
------------	-------------------	--------------------	-----------------	----------------	-------------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	13,27	50	250	165,88	74,68	2,55	50	250	31,91	86,25
60	13,17	50	250	164,63	74,12	2,50	50	250	31,26	84,49
120	12,74	50	250	159,25	71,70	2,50	50	250	31,20	84,32
240	11,82	50	250	147,75	66,52	2,40	50	250	30,05	81,22

	Ek 2.23	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(550°C)	1. Set	Deney	Sonuç	ları
--	---------	------------	-----------	----------	----------	---------	--------	-------	-------	------

	Pb					Zn			_	
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,967	1	250	0,74	0,04	8,429	500	250	1053,63	82,77
60	3,154	1	250	0,79	0,04	8,313	500	250	1039,13	81,63
120	2,479	1	250	0,62	0,03	8,243	500	250	1030,38	80,94
240	2,473	1	250	0,62	0,03	8,015	500	250	1001,88	78,70

Ek 2.23 (Devam)	) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(550°C)	1. Set Deney	<b>Sonuçları</b>
-----------------	--------------	-----------	----------	----------	---------	--------------	------------------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,263	500	250	407,88	48,38	3,330	10	250	8,33	84,86
60	1,395	500	250	174,38	20,69	3,214	10	250	8,04	81,91
120	0,305	500	250	38,13	4,52	2,996	10	250	7,49	76,35
240	0,257	500	250	32,13	3,81	2,416	10	250	6,04	61,57

Süre (dk)	Ni Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Ni (mg)	Verim	Co Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Co (mg)	Verim
30	0,878	10	250	2,20	56,10	1,363	1	250	0,34	23,02
60	0,820	10	250	2,05	52,39	1,459	1	250	0,36	24,65
120	0,776	10	250	1,94	49,58	1,328	1	250	0,33	22,43
240	0,741	10	250	1,85	47,34	1,231	1	250	0,31	20,79

Ek 2.23 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (550°C) 1. Set Deney Sonuçları

Ek 2.23 (	Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(550°C	) 1. Set	Deney	y Sonuç	ları
				~~~~		(000 0)				

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	11,84	50	250	148,00	66,64	2,49	50	250	31,08	83,99
60	33,88	10	250	84,70	38,14	2,38	50	250	29,74	80,37
120	7,47	10	250	18,68	8,41	2,35	50	250	29,35	79,32
240	29,84	1	250	7,46	3,36	2,33	50	250	29,15	78,78

Ek 2.24 Sülfatlama Kavurması Sıcaklı	Testleri (550°C)	2. Set Deney Sonuçları
--------------------------------------	------------------	------------------------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,545	1	250	0,64	0,03	8,437	500	250	1054,63	82,85
60	3,058	1	250	0,76	0,04	8,303	500	250	1037,88	81,53
120	2,472	1	250	0,62	0,03	8,316	500	250	1039,50	81,66
240	2,450	1	250	0,61	0,03	7,864	500	250	983,00	77,22

Ek 2.24 (Devam) Sülfa	itlama Kavurması S	licaklık Testleri (5	50°C) 2. Set	Deney Sonuçları
-----------------------	--------------------	----------------------	--------------	-----------------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,213	500	250	401,63	47,64	3,294	10	250	8,24	83,94
60	1,235	500	250	154,38	18,31	3,206	10	250	8,02	81,70
120	0,338	500	250	42,25	5,01	3,011	10	250	7,53	76,73
240	0,201	500	250	25,13	2,98	2,402	10	250	6,01	61,21

Ek 2.24 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(550°C	) 2. Se	t Deney	Sonuçları
( )						/	•	

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,872	10	250	2,18	55,71	1,358	1	250	0,34	22,94
60	0,825	10	250	2,06	52,71	1,452	1	250	0,36	24,53
120	0,770	10	250	1,93	49,19	1,329	1	250	0,33	22,45
240	0,709	10	250	1,77	45,30	1,155	1	250	0,29	19,51

	Al Okuma		Hacim	Al	Verim	Mn Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	11,74	50	250	146,75	66,07	2,53	50	250	31,58	85,34
60	33,24	10	250	83,10	37,42	2,38	50	250	29,69	80,24
120	7,26	10	250	18,15	8,17	2,35	50	250	29,31	79,22
240	8,04	1	250	2,01	0,90	2,32	50	250	29,01	78,41

Ek 2.24 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (550°C) 2. Set Deney Sonuçları

Ek 2.25 Sülfatlama Kavurması Sıcaklık	Testleri (600°C) 1. Set Deney Sonuçları
---------------------------------------	---

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,773	1	250	0,69	0,03	8,450	500	250	1056,25	82,97
60	2,502	1	250	0,63	0,03	8,062	500	250	1007,75	79,16
120	2,489	1	250	0,62	0,03	5,892	500	250	736,50	57,86
240	3,159	1	250	0,79	0,04	3,593	500	250	449,13	35,28

Ek 2.25 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(600°C)	) 1. Set	Deney	Sonuçları
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,594	500	250	324,25	38,46	3,304	10	250	8,26	84,20
60	0,354	500	250	44,25	5,25	2,881	10	250	7,20	73,42
120	0,142	500	250	17,75	2,11	1,152	10	250	2,88	29,36
240	0,089	500	250	11,13	1,32	2,705	1	250	0,68	6,89

Ek 2.25 (Devam)	) Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(600°	C) 1	l. Set	Deney	Sonuçları
-----------------	--------------	-----------	----------	----------	-------	------	--------	-------	-----------

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,883	10	250	2,21	56,41	1,387	1	250	0,35	23,43
60	0,767	10	250	1,92	49,00	1,332	1	250	0,33	22,50
120	0,411	10	250	1,03	26,26	1,018	1	250	0,25	17,20
240	0,141	10	250	0,35	9,01	0,780	1	250	0,20	13,18

Ek 2.25 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (600°C) 1. Set Deney Son	uçları
---	--------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	50,59	10	250	126,48	56,95	2,38	50	250	29,70	80,27
60	9,51	10	250	23,78	10,70	2,37	50	250	29,60	80,00
120	1,40	1	250	0,35	0,16	2,30	50	250	28,80	77,84
240	0	1	250	0,00	0,00	2,29	50	250	28,61	77,33

	Pb Okuma		Hacim	Pb	Verim	Zn Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,860	1	250	0,72	0,04	8,432	500	250	1054,00	82,80
60	2,264	1	250	0,57	0,03	8,031	500	250	1003,88	78,86
120	2,465	1	250	0,62	0,03	5,745	500	250	718,13	56,41
240	2,982	1	250	0,75	0,04	3,805	500	250	475,63	37,36

Ek 2.26 Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (600°C) 2. Set Deney Sonuçları

EK 2.20 (Devain) Sunatiania Kavui masi Sicakiik Testien (000 C) 2. Set Deney Sunuçã	Ek 2.26 (Deva	am) Sülfatlama	Kavurması	Sicaklik	Testleri	(600°C	) 2. Set Dene	y Sonuçla
---	---------------	----------------	-----------	----------	----------	--------	---------------	-----------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,240	500	250	280,00	33,21	3,278	10	250	8,20	83,54
60	0,381	500	250	47,63	5,65	2,811	10	250	7,03	71,64
120	0,195	500	250	24,38	2,89	1,051	10	250	2,63	26,78
240	0,074	500	250	9,25	1,10	3,339	1	250	0,83	8,51

Ek 2.26 (Devam) Sülfa	tlama Kavurması Sıcaklıl	x Testleri (600°C) 2	2. Set Deney Sonuçları
-----------------------	--------------------------	----------------------	------------------------

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,868	10	250	2,17	55,46	1,405	1	250	0,35	23,73
60	0,755	10	250	1,89	48,24	1,296	1	250	0,32	21,89
120	0,385	10	250	0,96	24,60	0,993	1	250	0,25	16,77
240	0,158	10	250	0,40	10,09	0,782	1	250	0,20	13,21

Ek 2.26 (Devam) Sülfa	itlama Kavurması Sıcakl	ık Testleri (600°C	) 2. Set Deney Son	uçları
-----------------------	-------------------------	--------------------	--------------------	--------

	Al Okuma		Hacim	Al	Verim	Mn Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	45,99	10	250	114,98	51,77	2,37	50	250	29,68	80,20
60	7,95	10	250	19,88	8,95	2,36	50	250	29,55	79,86
120	1,63	1	250	0,41	0,18	2,31	50	250	28,83	77,91
240	0	1	250	0,00	0,00	2,31	50	250	28,84	77,94

Ek 2.27 Sülfatlama	ı Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(650°C)	1. Set	t Deney	Sonuç	ları
--------------------	-------------	----------	----------	---------	--------	---------	-------	------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,279	1	250	0,82	0,04	8,301	500	250	1037,63	81,51
60	2,449	1	250	0,61	0,03	7,452	500	250	931,50	73,17
120	2,380	1	250	0,60	0,03	2,174	500	250	271,75	21,35
240	2,646	1	250	0,66	0,03	0,331	500	250	41,38	3,25

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	1,193	500	250	149,13	17,69	3,138	10	250	7,85	79,97
60	0,306	500	250	38,25	4,54	1,789	10	250	4,47	45,59
120	0,083	500	250	10,38	1,23	0,651	1	250	0,16	1,66
240	0,074	500	250	9,25	1,10	0,165	1	250	0,04	0,42

Ek 2.27 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (650°C) 1. Set Deney Sonuçları

Ek 2.27 (	Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(650°C)	1. Set Den	ey Sonuçları
,						()		

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,792	10	250	1,98	50,60	1,429	1	250	0,36	24,14
60	0,591	10	250	1,48	37,76	1,151	1	250	0,29	19,44
120	0,034	10	250	0,09	2,17	0,549	1	250	0,14	9,27
240	0,012	10	250	0,03	0,77	0,110	1	250	0,03	1,86

Ek 2.27 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (650°C) 1. Set Deney	y Sonuçları
---	-------------

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	32,99	10	250	82,48	37,13	2,26	50	250	28,21	76,25
60	2,42	1	250	0,61	0,27	2,39	50	250	29,89	80,78
120	0	1	250	0,00	0,00	2,25	50	250	28,06	75,84
240	0	1	250	0,00	0,00	1,55	50	250	19,34	52,26

Ek 2.28 Sülfatlama	ı Kavurması	Sıcaklık	Testleri (	(650°C)	) 2. Set	t Deney	Sonuç	ları
				\ /		•/		

	Pb			D		Zn			-	
	Okuma		Hac1m	Pb	Verim	Okuma		Hacım	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	2,765	1	250	0,69	0,03	8,496	500	250	1062,00	83,42
60	2,265	1	250	0,57	0,03	7,445	500	250	930,63	73,10
120	2,441	1	250	0,61	0,03	2,035	500	250	254,38	19,98
240	2,253	1	250	0,56	0,03	0,313	500	250	39,13	3,07

Ek 2.28 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(650°C	) 2. Set De	ney Sonuçları
-----------------	------------	-----------	----------	----------	--------	-------------	---------------

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	1,270	500	250	158,75	18,83	3,127	10	250	7,82	79,69
60	0,296	500	250	37,00	4,39	1,515	10	250	3,79	38,61
120	0,218	500	250	27,25	3,23	0,585	1	250	0,15	1,49
240	0,065	500	250	8,13	0,96	0,159	1	250	0,04	0,41

Siire (dk)	Ni Okuma (mg/L)	SF	Hacim (ml)	Ni (mg)	Verim	Co Okuma (mg/L)	SF	Hacim	Co (mg)	Verim
30	0,807	10	250	2,02	51,56	(ing/L) 1,447	1	250	0,36	24,44
60	0,592	10	250	1,48	37,82	1,110	1	250	0,28	18,75
120	0,016	10	250	0,04	1,02	0,524	1	250	0,13	8,85
240	0,010	10	250	0,03	0,64	0,110	1	250	0,03	1,86

Ek 2.28 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (650°C) 2. Set Deney Sonuçları

Ek 2.28 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıc	caklık Testleri (650°C) 2. Set Deney Sonuçları
--	--

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	35,18	10	250	87,95	39,60	2,33	50	250	29,08	78,58
60	2,33	1	250	0,58	0,26	2,42	50	250	30,20	81,62
120	0	1	250	0,00	0,00	2,21	50	250	27,66	74,76
240	0	1	250	0,00	0,00	1,50	50	250	18,76	50,71

Ek 2.29	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(700°C)	1. Set	Deney	Sonuçları
---------	------------	-----------	----------	----------	---------	--------	-------	-----------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,197	1	250	0,80	0,04	8,151	500	250	1018,88	80,04
60	3,320	1	250	0,83	0,04	2,527	500	250	315,88	24,81
120	2,402	1	250	0,60	0,03	0,165	500	250	20,63	1,62
240	3,572	1	250	0,89	0,04	0,061	500	250	7,63	0,60

Ek 2.29 (De	evam) Sülfatlama	Kavurması	Sicaklik [	Testleri (	(700°C) 1	l. Set Deney	Sonuçları
-------------	------------------	-----------	------------	------------	-----------	--------------	-----------

	Fe Okuma		Hacim	Fe	Verim	Cu Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,564	500	250	70,50	8,36	2,698	10	250	6,75	68,76
60	0,099	500	250	12,38	1,47	0,708	1	250	0,18	1,80
120	0,081	500	250	10,13	1,20	0,072	1	250	0,02	0,18
240	0,068	500	250	8,50	1,01	0,037	1	250	0,01	0,09

Ek 2.29 (	Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(700°C	) 1. Se	et Denev	Sonuc	ları
(						(	, ~ .		~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,746	10	250	1,87	47,66	1,296	1	250	0,32	21,89
60	0,039	10	250	0,10	2,49	0,561	1	250	0,14	9,48
120	0,005	10	250	0,01	0,32	0,045	1	250	0,01	0,76
240	0,005	10	250	0,01	0,32	0,024	1	250	0,01	0,41

	Al Okuma		Hacim	Al	Verim	Mn Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	40,09	1	250	10,02	4,51	2,32	50	250	29,04	78,48
60	0	1	250	0,00	0,00	2,33	50	250	29,13	78,72
120	0	1	250	0,00	0,00	1,14	50	250	14,20	38,38
240	0	1	250	0,00	0,00	1,02	10	250	2,55	6,89

Ek 2.29 (Devam) Sülfatlama Kavurması Sıcaklık Testleri (700°C) 1. Set Deney Sonuçları

Ek 2.30 Sülfatlama	a Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(700°C)	2.	. Set Dene	y Sonuç	ları
--------------------	-------------	----------	----------	---------	----	------------	---------	------

	Pb					Zn				
	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	3,282	1	250	0,82	0,04	8,341	500	250	1042,63	81,90
60	3,310	1	250	0,83	0,04	2,509	500	250	313,63	24,64
120	2,327	1	250	0,58	0,03	0,176	500	250	22,00	1,73
240	3,046	1	250	0,76	0,04	0,061	500	250	7,63	0,60

Ek 2.3	30 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(700°C	C) 2.	Set Deney	v Sonuclar
						· · · ·			

	Fe					Cu				
	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,464	500	250	58,00	6,88	2,779	10	250	6,95	70,82
60	0,082	500	250	10,25	1,22	0,544	1	250	0,14	1,39
120	0,089	500	250	11,13	1,32	0,087	1	250	0,02	0,22
240	0,067	500	250	8,38	0,99	0,037	1	250	0,01	0,09

Ek 2.30 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sıcaklık	Testleri	(700°	C) 2.	. Set l	Deney	Sonuçları
-----------------	------------	-----------	----------	----------	-------	-------	---------	-------	-----------

	Ni					Co				
	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Со	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	0,754	10	250	1,89	48,17	1,360	1	250	0,34	22,97
60	0,028	10	250	0,07	1,79	0,500	1	250	0,13	8,45
120	0,005	10	250	0,01	0,32	0,049	1	250	0,01	0,83
240	0,009	10	250	0,02	0,58	0,018	1	250	0,00	0,30

Ek 2.30 (Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Sicaklik	Testleri	(700°	C) 2	. Set D	eney	Sonuç	ları
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·										

	Al					Mn				
	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
Süre (dk)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
30	52,09	1	250	13,02	5,86	2,36	50	250	29,44	79,56
60	0	1	250	0,00	0,00	2,34	50	250	29,19	78,89
120	0	1	250	0,00	0,00	1,14	50	250	14,25	38,51
240	0	1	250	0,00	0,00	1,02	10	250	2,56	6,92

### Ek 2.31 Sülfatlama Kavurması Nemlendirme Testleri Deney Şartları

Kullanılan Malzeme Miktarı	: 10 g
Sülfatlama Kav. Sıcaklığı	: 200°C
Sülfatlama Kav. Süresi	: 1 saat
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Katı Oranı	: 1:1
Nem Oranı	: %0-200

### Ek 2.32 Sülfatlama Kavurması Nemlendirme Testleri Deney Sonuçları

	Pb					Zn				
Nem Oranı	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
(%Katı)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0%	3,232	1	250	0,81	0,04	0,869	5000	250	1086,75	85,37
10%	3,234	1	250	0,81	0,04	0,896	5000	250	1120,38	88,01
25%	3,478	1	280	0,97	0,05	0,756	5000	280	1058,26	83,13
50%	3,477	1	250	0,87	0,04	0,836	5000	250	1045,50	82,13
100%	3,591	1	250	0,90	0,04	0,760	5000	250	949,50	74,59
200%	3,606	1	260	0,94	0,05	0,570	5000	260	741,26	58,23

Ek 2.32 (Devam) Sülfatlama Kavurması Nemlendirme Testleri Deney Sonuçları

	Fe					Cu				
Nem Oranı	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
(%Katı)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0%	2,515	1000	250	628,75	74,58	3,364	10	250	8,41	85,73
10%	2,699	1000	250	674,75	80,04	3,399	10	250	8,50	86,62
25%	2,405	1000	280	673,40	79,88	2,998	10	280	8,39	85,57
50%	2,680	1000	250	670,00	79,48	3,341	10	250	8,35	85,14
100%	2,307	1000	250	576,75	68,42	3,313	10	250	8,28	84,43
200%	1,366	1000	260	355,16	42,13	2,961	10	260	7,70	78,48

Ek 2.32 (	(Devam)	Sülfatlama	Kavurması	Nemlendirme	Testleri	Deney	Sonuçla	arı
-----------	---------	------------	-----------	-------------	----------	-------	---------	-----

	Ni					Со				
Nem Oranı	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
(%Katı)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0%	0,992	10	250	2,48	63,35	1,138	1	250	0,28	19,22
10%	1,005	10	250	2,51	64,21	1,145	1	250	0,29	19,34
25%	0,870	10	280	2,44	62,24	1,041	1	280	0,29	19,69
50%	0,981	10	250	2,45	62,70	1,139	1	250	0,28	19,24
100%	0,830	10	250	2,08	53,04	1,067	1	250	0,27	18,02
200%	0,537	10	260	1,40	35,67	1,017	1	260	0,26	17,87

**EK 3** 

# SÜLFATLAMA KAVURMASI SONRASI SU LİÇİ DENEY SONUÇLARINI GÖSTEREN TABLOLAR

## Ek 3.1 Su Liçi Sıcaklık Testleri Deney Şartları

Kullanılan Malzeme Miktarı	: 10 g
Katı Oranı	: %20
Karıştırma Hızı	: 1000 D/d
Liç Süresi	: 1 saat
Liç Sıcaklığı	: 25-90°C

Ek	3.2	2 Su	Lici	Sıcaklık	Testleri	1. Set	Denev	Sonucları

	Pb					Zn				
Sıcaklık	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
(°C)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
25	3,763	1	250	0,94	0,05	0,874	5000	250	1092,00	85,78
30	4,800	1	250	1,20	0,06	0,892	5000	250	1115,38	87,62
40	2,859	1	250	0,71	0,04	0,887	5000	250	1108,50	87,08
50	3,001	1	250	0,75	0,04	0,883	5000	250	1103,88	86,71
60	3,049	1	250	0,76	0,04	0,899	5000	250	1123,13	88,23
70	2,857	1	250	0,71	0,04	0,898	5000	250	1122,88	88,21
80	2,857	1	250	0,71	0,04	0,919	5000	250	1148,75	90,24
90	2,844	1	250	0,71	0,04	0,891	5000	250	1113,25	87,45

Ek 3.2 (Devam) Su Liçi Sıcaklık Testleri 1. Set Deney Sonuçları

	Fe					Cu				
Sıcaklık	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
(°C)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
25	2,779	1000	250	694,75	82,41	3,379	10	250	8,45	86,11
30	2,851	1000	250	712,75	84,55	3,387	10	250	8,47	86,31
40	2,801	1000	250	700,25	83,07	3,377	10	250	8,44	86,06
50	2,847	1000	250	711,75	84,43	3,375	10	250	8,44	86,01
60	2,840	1000	250	710,00	84,22	3,280	10	250	8,20	83,59
70	2,854	1000	250	713,50	84,64	3,340	10	250	8,35	85,12
80	2,892	1000	250	723,00	85,77	3,345	10	250	8,36	85,24
90	2,826	1000	250	706,50	83,81	3,328	10	250	8,32	84,81

Ek 3.2 (Devam)	Su Liçi	Sıcaklık	Testleri	1. Set	Deney	Sonuçları
----------------	---------	----------	----------	--------	-------	-----------

	Ni					Co				
Sıcaklık	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
(°C)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
25	1,043	10	250	2,61	66,64	1,176	1	250	0,29	19,86
30	1,058	10	250	2,65	67,60	1,180	1	250	0,30	19,93
40	1,059	10	250	2,65	67,66	1,190	1	250	0,30	20,10
50	1,068	10	250	2,67	68,23	1,162	1	250	0,29	19,63
60	1,065	10	250	2,66	68,04	1,156	1	250	0,29	19,53
70	1,068	10	250	2,67	68,23	1,195	1	250	0,30	20,19
80	1,053	10	250	2,63	67,28	1,197	1	250	0,30	20,22
90	1,042	10	250	2,61	66,57	1,218	1	250	0,30	20,57

	Al					Mn				
Sıcaklık	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
(°C)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
25	16,23	50	250	202,88	91,34	2,35	50	250	29,38	79,39
30	16,42	50	250	205,25	92,41	2,37	50	250	29,66	80,17
40	16,24	50	250	203,00	91,40	2,30	50	250	28,74	77,67
50	16,15	50	250	201,88	90,89	2,30	50	250	28,75	77,70
60	16,12	50	250	201,50	90,72	2,31	50	250	28,84	77,94
70	16,09	50	250	201,13	90,56	2,32	50	250	28,96	78,28
80	16,28	50	250	203,50	91,63	2,33	50	250	29,08	78,58
90	16,30	50	250	203,75	91,74	2,30	50	250	28,80	77,84

Ek 3.2 (Devam) Su Liçi Sıcaklık Testleri 1. Set Deney Sonuçları

Ek 3.3 Su Liçi Sıcaklık Testleri 2. Set Deney Sonuçları

	Pb					Zn				
Sıcaklık	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
(°C)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
25	4,169	1	250	1,04	0,05	0,880	5000	250	1100,25	86,43
30	4,134	1	250	1,03	0,05	0,905	5000	250	1131,00	88,85
40	3,065	1	250	0,77	0,04	0,923	5000	250	1154,00	90,65
50	3,165	1	250	0,79	0,04	0,908	5000	250	1134,63	89,13
60	3,764	1	250	0,94	0,05	0,910	5000	250	1137,63	89,37
70	2,824	1	250	0,71	0,03	0,914	5000	250	1142,50	89,75
80	4,313	1	250	1,08	0,05	0,904	5000	250	1129,88	88,76
90	2,817	1	250	0,70	0,03	0,940	5000	250	1175,38	92,33

Ek 3.3 (Devam) 8	bu Liçi Sıcaklık	Testleri 2. Set	Deney Sonuçlar
------------------	------------------	-----------------	----------------

	Fe					Cu				
Sıcaklık	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
(°C)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
25	2,831	1000	250	707,75	83,96	3,386	10	250	8,47	86,29
30	2,896	1000	250	724,00	85,88	3,343	10	250	8,36	85,19
40	2,863	1000	250	715,75	84,91	3,358	10	250	8,40	85,58
50	2,876	1000	250	719,00	85,29	3,377	10	250	8,44	86,06
60	2,860	1000	250	715,00	84,82	3,363	10	250	8,41	85,70
70	2,870	1000	250	717,50	85,11	3,314	10	250	8,29	84,45
80	2,907	1000	250	726,75	86,21	3,338	10	250	8,35	85,07
90	2,857	1000	250	714,25	84,73	3,333	10	250	8,33	84,94

	Ni					Co				
Sıcaklık	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
(°C)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
25	1,047	10	250	2,62	66,89	1,178	1	250	0,29	19,90
30	1,075	10	250	2,69	68,68	1,156	1	250	0,29	19,53
40	1,049	10	250	2,62	67,02	1,163	1	250	0,29	19,65
50	1,064	10	250	2,66	67,98	1,189	1	250	0,30	20,08
60	1,060	10	250	2,65	67,72	1,160	1	250	0,29	19,59
70	1,049	10	250	2,62	67,02	1,176	1	250	0,29	19,86
80	1,045	10	250	2,61	66,76	1,195	1	250	0,30	20,19
90	1,052	10	250	2,63	67,21	1,188	1	250	0,30	20,07

	Al					Mn				
Sıcaklık	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
(°C)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
25	16,28	50	250	203,50	91,63	2,37	50	250	29,68	80,20
30	16,34	50	250	204,25	91,96	2,39	50	250	29,86	80,71
40	16,64	50	250	208,00	93,65	2,36	50	250	29,48	79,66
50	16,51	50	250	206,38	92,92	2,36	50	250	29,51	79,76
60	16,27	50	250	203,38	91,57	2,33	50	250	29,14	78,75
70	16,34	50	250	204,25	91,96	2,33	50	250	29,08	78,58
80	16,28	50	250	203,50	91,63	2,36	50	250	29,44	79,56
90	16,44	50	250	205,50	92,53	2,36	50	250	29,45	79,59

Ek 3.3 (Devam) Su Liçi Sıcaklık Testleri 2. Set Deney Sonuçları

## Ek 3.4 Su Liçi Liç Süresi Testleri Deney Şartları

Kullanılan Malzeme Miktarı	: 10 g
Liç Sıcaklığı	: 30°C
Katı Oranı	: %10-50
Karıştırma Hızı	: 1000 D/d
Liç Süresi	: 0,25-24 saat

## Ek 3.5 Su Liçi Liç Süresi Testleri 1. Set Deney Sonuçları

Katı-Sıvı	Pb					Zn				
Oranı	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,25	4,201	2	41,60	0,35	0,02	0,634	40000	41,60	1055,64	82,93
0,5	3,902	2	41,60	0,32	0,02	0,650	40000	41,60	1082,10	85,00
0,75	4,240	2	41,60	0,35	0,02	0,668	40000	41,60	1110,72	87,25
1	2,949	2	41,60	0,25	0,01	0,678	40000	41,60	1128,19	88,62
2	4,667	2	41,60	0,39	0,02	0,674	40000	41,60	1121,54	88,10
4	3,242	2	41,60	0,27	0,01	0,676	40000	41,60	1124,03	88,30
8	3,081	2	41,60	0,26	0,01	0,677	40000	41,60	1126,69	88,51
16	2,686	2	41,60	0,22	0,01	0,675	40000	41,60	1122,87	88,21
24	2,625	2	41,60	0,22	0,01	0,662	40000	41,60	1101,57	86,53

Ek 3.5 (Devam)	) Su Liçi L	iç Süresi	Testleri 1.	Set Deney	Sonuçları
----------------	-------------	-----------	-------------	-----------	-----------

Katı-Sıvı	Fe					Cu				
Oranı	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,25	1,453	10000	41,60	604,45	71,70	3,855	50	41,60	8,02	81,74
0,5	1,512	10000	41,60	628,99	74,61	3,874	50	41,60	8,06	82,14
0,75	1,617	10000	41,60	672,67	79,80	3,849	50	41,60	8,01	81,61
1	1,713	10000	41,60	712,61	84,53	3,921	50	41,60	8,16	83,14
2	1,711	10000	41,60	711,78	84,43	3,900	50	41,60	8,11	82,69
4	1,685	10000	41,60	700,96	83,15	3,954	50	41,60	8,22	83,84
8	1,695	10000	41,60	705,12	83,64	3,967	50	41,60	8,25	84,11
16	1,684	10000	41,60	700,54	83,10	3,794	50	41,60	7,89	80,44
24	1,643	10000	41,60	683,49	81,08	3,776	50	41,60	7,85	80,06

Katı-Sıvı	Ni					Со				
Oranı	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,25	2,885	20	41,60	2,40	61,34	2,878	2	41,60	0,24	16,18
0,5	2,950	20	41,60	2,45	62,72	2,882	2	41,60	0,24	16,20
0,75	2,922	20	41,60	2,43	62,13	3,005	2	41,60	0,25	16,89
1	3,086	20	41,60	2,57	65,62	3,054	2	41,60	0,25	17,17
2	3,033	20	41,60	2,52	64,49	3,047	2	41,60	0,25	17,13
4	3,086	20	41,60	2,57	65,62	3,063	2	41,60	0,25	17,22
8	3,054	20	41,60	2,54	64,94	3,051	2	41,60	0,25	17,15
16	3,004	20	41,60	2,50	63,87	3,022	2	41,60	0,25	16,99
24	3,081	20	41,60	2,56	65,51	3,026	2	41,60	0,25	17,01

Ek 3.5 (Devam) Su Liçi Liç Süresi Testleri 1. Set Deney Sonuçları

Ek 3.5 (Devam) Su Liçi Liç Süresi Testleri 1. Set Deney Sonuçları

Katı-Sıvı	Al					Mn				
Oranı	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,25	22,43	200	41,60	186,62	84,02	3,34	200	41,60	27,81	75,15
0,5	23,40	200	41,60	194,69	87,66	3,42	200	41,60	28,45	76,90
0,75	23,32	200	41,60	194,02	87,36	3,42	200	41,60	28,48	76,97
1	23,90	200	41,60	198,85	89,53	3,57	200	41,60	29,71	80,30
2	24,13	200	41,60	200,76	90,39	3,51	200	41,60	29,22	78,97
4	24,04	200	41,60	200,01	90,06	3,58	200	41,60	29,75	80,41
8	24,01	200	41,60	199,76	89,94	3,53	200	41,60	29,36	79,35
16	24,06	200	41,60	200,18	90,13	3,50	200	41,60	29,13	78,73
24	24,37	200	41,60	202,76	91,29	3,49	200	41,60	29,07	78,57

Ek 3.6 Su Liçi Liç Süresi Testleri 2. Set Deney Sonuçları

Katı-Sıvı	Pb					Zn				
Oranı	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,25	4,332	2	41,60	0,36	0,02	0,639	40000	41,60	1063,80	83,57
0,5	4,116	2	41,60	0,34	0,02	0,656	40000	41,60	1091,25	85,72
0,75	4,181	2	41,60	0,35	0,02	0,668	40000	41,60	1112,05	87,36
1	2,965	2	41,60	0,25	0,01	0,676	40000	41,60	1124,53	88,34
2	4,278	2	41,60	0,36	0,02	0,679	40000	41,60	1129,86	88,76
4	3,095	2	41,60	0,26	0,01	0,673	40000	41,60	1119,37	87,93
8	3,145	2	41,60	0,26	0,01	0,672	40000	41,60	1117,71	87,80
16	2,578	2	41,60	0,21	0,01	0,675	40000	41,60	1123,70	88,27
24	2,796	2	41,60	0,23	0,01	0,666	40000	41,60	1108,89	87,11

Katı-Sıvı	Fe					Cu				
Oranı	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,25	1,412	10000	41,60	587,39	69,68	3,901	50	41,60	8,11	82,71
0,5	1,512	10000	41,60	628,99	74,61	3,861	50	41,60	8,03	81,86
0,75	1,658	10000	41,60	689,73	81,82	3,833	50	41,60	7,97	81,27
1	1,702	10000	41,60	708,03	83,99	3,858	50	41,60	8,02	81,80
2	1,725	10000	41,60	717,60	85,12	3,895	50	41,60	8,10	82,59
4	1,713	10000	41,60	712,61	84,53	3,846	50	41,60	8,00	81,55
8	1,713	10000	41,60	712,61	84,53	3,859	50	41,60	8,03	81,82
16	1,667	10000	41,60	693,47	82,26	3,860	50	41,60	8,03	81,84
24	1,668	10000	41,60	693,89	82,31	3,769	50	41,60	7,84	79,91

Ek 3.6 (Devam) Su Liçi Liç Süresi Testleri 2. Set Deney Sonuçları

Ek 3.6 (Devam) Su Liçi Liç Süresi Testleri 2. Set Deney Sonuçları

Katı-Sıvı	Ni					Co				
Oranı	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,25	2,828	20	41,60	2,35	60,13	2,875	2	41,60	0,24	16,16
0,5	2,962	20	41,60	2,46	62,98	2,991	2	41,60	0,25	16,81
0,75	2,929	20	41,60	2,44	62,28	3,012	2	41,60	0,25	16,93
1	3,042	20	41,60	2,53	64,68	3,042	2	41,60	0,25	17,10
2	3,065	20	41,60	2,55	65,17	3,028	2	41,60	0,25	17,02
4	3,020	20	41,60	2,51	64,21	3,034	2	41,60	0,25	17,06
8	3,035	20	41,60	2,53	64,53	3,047	2	41,60	0,25	17,13
16	3,051	20	41,60	2,54	64,87	3,041	2	41,60	0,25	17,10
24	3,053	20	41,60	2,54	64,91	3,044	2	41,60	0,25	17,11

Ek 3.6 (Devam) Su Liçi Liç Süresi Testleri 2. Set Deney Sonuçları

Katı-Sıvı	Al					Mn				
Oranı	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
0,25	22,20	200	41,60	184,70	83,16	3,35	200	41,60	27,86	75,31
0,5	23,53	200	41,60	195,77	88,14	3,42	200	41,60	28,49	76,99
0,75	23,57	200	41,60	196,10	88,29	3,46	200	41,60	28,75	77,71
1	24,22	200	41,60	201,51	90,73	3,55	200	41,60	29,49	79,71
2	24,09	200	41,60	200,43	90,24	3,54	200	41,60	29,46	79,62
4	24,53	200	41,60	204,09	91,89	3,53	200	41,60	29,39	79,42
8	24,09	200	41,60	200,43	90,24	3,51	200	41,60	29,20	78,93
16	24,81	200	41,60	206,42	92,94	3,50	200	41,60	29,14	78,75
24	24,34	200	41,60	202,51	91,18	3,51	200	41,60	29,23	79,00

## Ek 3.7 Su Liçi Katı Oranı Testleri Deney Şartları

Kullanılan Malzeme Miktarı	: 10 g
Liç Sıcaklığı	: 30°C
Karıştırma Hızı	: 1000 D/d
Liç Süresi	: 1 saat
Katı Oranı	: %10-50

Katı-Sıvı	Pb					Zn				
Oranı	Okuma		Hacim	Pb	Verim	Okuma		Hacim	Zn	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
10%	5,050	1	93,60	0,47	0,02	0,610	20000	93,60	1141,17	89,64
20%	3,933	2	41,60	0,33	0,02	0,677	40000	41,60	1126,69	88,51
30%	1,937	4	24,27	0,19	0,01	0,534	80000	24,27	1037,59	81,51
40%	1,504	5	15,60	0,12	0,01	0,564	100000	15,60	879,84	69,12
50%	1,758	10	10,40	0,18	0,01	0,349	200000	10,40	725,71	57,01

Ek 3.8 Su Liçi Katı Oranı Testleri Deney Sonuçları

Ek 3	<b>5.8</b>	(Devam)	Su	Liçi	Katı	Oranı	Testleri	Deney	Sonuç	ları
		( )								s

Katı-Sıvı	Fe					Cu				
Oranı	Okuma		Hacim	Fe	Verim	Okuma		Hacim	Cu	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
10%	1,527	5000	93,60	714,64	84,77	1,785	50	93,60	8,35	85,16
20%	1,714	10000	41,60	713,02	84,58	1,972	100	41,60	8,20	83,62
30%	1,381	20000	24,27	670,34	79,52	1,546	200	24,27	7,50	76,50
40%	1,440	25000	15,60	561,60	66,62	1,685	250	15,60	6,57	66,99
50%	0,887	50000	10,40	461,34	54,73	1,109	500	10,40	5,77	58,78

## Ek 3.8 (Devam) Su Liçi Katı Oranı Testleri Deney Sonuçları

Katı-Sıvı	Ni					Со				
Oranı	Okuma		Hacim	Ni	Verim	Okuma		Hacim	Co	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
10%	0,540	50	93,60	2,53	64,56	3,104	1	93,60	0,29	19,63
20%	0,591	100	41,60	2,46	62,85	3,091	2	41,60	0,26	17,38
30%	0,435	200	24,27	2,11	53,94	2,185	4	24,27	0,21	14,33
40%	0,469	250	15,60	1,83	46,78	2,384	5	15,60	0,19	12,56
50%	0,316	500	10,40	1,65	42,05	1,842	10	10,40	0,19	12,94

Ek 3.8	(Devam)	Su Lici	Katı	Oranı	Testleri	Denev	Sonucları
	(	~ ~ ~				,	

Katı-Sıvı	Al					Mn				
Oranı	Okuma		Hacim	Al	Verim	Okuma		Hacim	Mn	Verim
(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)	(mg/L)	SF	(ml)	(mg)	(%)
10%	21,96	100	93,60	205,55	92,55	3,20	100	93,60	29,93	80,90
20%	24,20	200	41,60	201,34	90,65	3,51	200	41,60	29,18	78,86
30%	18,04	400	24,27	175,13	78,85	2,96	400	24,27	28,73	77,64
40%	18,25	500	15,60	142,35	64,09	3,09	500	15,60	24,11	65,16
50%	10,55	1000	10,40	109,74	49,41	2,18	1000	10,40	22,67	61,28

**EK 4** 

# SEMENTASYON DENEY SONUÇLARINI GÖSTEREN TABLOLAR

Ek 4.1 Sementasyon Çinko Tozu Mikt	arı ve Boyutu (-25 μm	) Testleri Deney Şartları
------------------------------------	-----------------------	---------------------------

Çözelti Hacmi	: 400 ml (Sentetik)
Sıcaklık	: 85°C
Başlangıç Sb Kons.	: 5 mg/L
Başlangıç Cu Kons.	: 50 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 D/d
Zn Tozu Miktarı	: 2-4 g/L
Zn Tozu Boyutu	: -25 µm

	~	3 513			<b>n</b> a 1
Fk 4 7 Sementasvon	Cinko Tozi	ı Miktarı ve	Rovintin (_25	um) Testleri	Denev Sonuclari
EK 4.2 Schenasyon	ÇIIIKU TUZU		Doyutu (-23	µm) resuch	Dency Sonuçian

Çinko Miktarı	2 g	g/L	3 g	g/L	4 g/L		
Sure	Ni	Со	Ni	Со	Ni	Со	
(dk)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	
0	20	5	20	5	20	5	
5	0,3122	0,2534	0,2628	0,2173	0,2398	0,1954	
10	0,1973	0,1707	0,1733	0,1583	0,1618	0,1395	
20	0,1896	0,1670	0,1747	0,1536	0,1445	0,1416	
30	0,1969	0,1792	0,1750	0,1583	0,1524	0,1421	
45	0,4872	0,6544	0,1706	0,1560	0,1575	0,1516	
60	1,871	1,273	0,1756	0,1559	0,1578	0,1505	
75	5,865	1,877	0,2184	1,683	0,1790	0,1562	
90	8,158	2,579	1,767	2,324	0,2470	0,3839	
120	9,968	4,078	6,641	2,823	3,242	1,309	

## Ek 4.3 Sementasyon Çinko Tozu Miktarı ve Boyutu (25-75 $\mu m)$ Testleri Deney Şartları

Çözelti Hacmi	: 400 ml (Sentetik)
Sıcaklık	: 85°C
Başlangıç Sb Kons.	: 5 mg/L
Başlangıç Cu Kons.	: 50 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 D/d
Zn Tozu Miktarı	: 2-4 g/L
Zn Tozu Boyutu	: 25-75 μm

## Ek 4.4 Sementasyon Çinko Tozu Miktarı ve Boyutu (25-75 µm) Testleri Deney Sonuçları

Çinko Miktarı	2 و	g/L	3 ક	g/L	4 g/L		
Súre	Ni	Со	Ni	Со	Ni	Со	
(dK)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	
0	20	5	20	5	20	5	
5	0,8887	0,3786	0,6380	0,3786	0,2405	0,1747	
10	0,1967	0,1389	0,1820	0,1489	0,1663	0,1200	
20	0,1585	0,1381	0,1510	0,1381	0,1452	0,1286	
30	0,1515	0,1346	0,1503	0,1346	0,1404	0,1279	
45	0,1578	0,1436	0,1508	0,1436	0,1324	0,1276	
60	0,1612	0,1507	0,1534	0,1507	0,1364	0,1314	
75	0,5266	1,683	0,1594	0,4614	0,1342	0,1352	
90	4,087	2,579	0,1887	1,016	0,1353	0,1423	
120	9,891	4,078	1,241	1,702	0,1394	0,1439	

Çinko Miktarı	2 g/L		3 g	g/L	4 g/L		
Süre (dk)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	
0	50	15	50	15	50	15	
5	0,0599	0,0709	0,0330	0,0691	0,0357	0,0632	
10	0,0325	0,0514	0,0314	0,0471	0,0290	0,0439	
20	0,0284	0,0464	0,0279	0,0442	0,0268	0,0436	
30	0,0282	0,0471	0,0274	0,0437	0,0257	0,0425	
45	0,0273	0,0477	0,0269	0,0487	0,0255	0,0472	
60	0,0287	0,0590	0,0275	0,0518	0,0253	0,0485	
75	0,0349	3,919	0,0258	0,0528	0,0247	0,0498	
90	0,1173	5,268	0,0268	0,0530	0,0253	0,0513	
120	0,2813	5,411	0,0262	5,233	0,0247	0,0524	

Ek 4.4 (Devam) Sementasyon Çinko Tozu Miktarı ve Boyutu (25-75 μm) Testleri Deney Sonuçları

Ek 4.5 Sementasyon Çinko Tozu Miktarı ve Boyutu (75-150 µm) Testleri Deney Şartları

Çözelti Hacmi	: 400 ml (Sentetik)
Sıcaklık	: 85°C
Başlangıç Sb Kons.	: 5 mg/L
Başlangıç Cu Kons.	: 50 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 D/d
Zn Tozu Miktarı	: 1-4 g/L
Zn Tozu Boyutu	: 75-150 μm

Ek 4.6 Sementasyor	<b>Cinko</b>	Tozu Miktarı	ve Boyutu	(75-150 µi	m) Testleri Dene	y Sonuçları
•			•	1 1	/	v 5

Çinko Miktarı	1 g/L		2 g/L		3 g	g/L	4 g/L	
Süre (dk)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)
0	20	5	20	5	20	5	20	5
5	3,827	1,006	1,625	0,6557	1,292	0,4600	0,6654	0,2839
10	0,9603	0,3592	0,2507	0,1346	0,2168	0,1350	0,1481	0,1181
20	0,1656	0,1151	0,1504	0,1072	0,1356	0,1067	0,1253	0,1060
30	0,1463	0,1146	0,1454	0,1089	0,1274	0,1067	0,1209	0,1054
45	0,3071	0,9634	0,1356	0,1098	0,1148	0,1043	0,1116	0,1016
60	1,632	1,571	0,1450	0,1143	0,1042	0,1027	0,1048	0,1019
75	5,008	2,001	0,1500	0,1147	0,0998	0,0995	0,0987	0,1016
90	9,005	2,658	0,8074	1,290	0,0951	0,1006	0,0969	0,1012
120	11,02	3,429	3,720	1,966	0,0942	0,2084	0,0946	0,1172

Çinko Miktarı	1 g/L		2 g/L		3 ક	g/L	4 g/L	
Süre (dk)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)
0	50	15	50	15	50	15	50	15
5	2,392	0,9715	0,1730	0,4622	0,1466	0,2173	0,0364	0,0491
10	0,0852	0,0739	0,0326	0,0477	0,0211	0,0371	0,0192	0,0367
20	0,0262	0,0474	0,0233	0,0469	0,0183	0,0372	0,0193	0,0352
30	0,0255	0,0486	0,0226	0,0453	0,0189	0,0380	0,0193	0,0350
45	0,0252	2,345	0,0216	0,0476	0,0181	0,0396	0,0180	0,0355
60	0,0243	4,651	0,0204	0,0497	0,0186	0,0387	0,0180	0,0368
75	0,0280	5,101	0,0198	0,0520	0,0181	0,0383	0,0180	0,0369
90	0,0811	5,158	0,0251	3,281	0,0209	0,0412	0,0181	0,0387
120	3,669	5,208	0,0274	5,168	0,0252	0,1019	0,0184	0,0396

Ek 4.6 (Devam) Sementasyon Çinko Tozu Miktarı ve Boyutu (75-150 μm) Testleri Deney Sonuçları

## Ek 4.7 Sementasyon Bakır Miktarı Testleri Deney Şartları

Çözelti Hacmi	: 400 ml (Sentetik)
Sıcaklık	: 85°C
Başlangıç Sb Kons.	: 5 mg/L
Başlangıç Cu Kons.	: 0-200 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 D/d
Zn Tozu Miktarı	: 3 g/L
Zn Tozu Boyutu	: 75-150 μm

### Ek 4.8 Sementasyon Bakır Miktarı Testleri Deney Sonuçları

Bakır Miktarı	0 m	ıg/L	20 mg/L		50 mg/L		100 mg/L		200 mg/L	
Sure (dk)	Ni	Co	Ni	Со	Ni	Co	Ni	Co	Ni	Co
(un)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	20	5	20	5	20	5	20	5	20	5
5	5,669	1,268	2,114	0,7444	1,292	0,4600	0,5214	0,2304	0,3157	0,1815
10	3,647	1,009	0,3967	0,2340	0,2168	0,1350	0,1374	0,1031	0,1314	0,0993
20	1,010	0,4467	0,1440	0,1153	0,1356	0,1067	0,1230	0,0992	0,1417	0,0965
30	0,3134	0,2216	0,1384	0,1150	0,1274	0,1067	0,1212	0,0989	0,1474	0,0970
45	0,1767	0,1521	0,1378	0,1163	0,1148	0,1043	0,1223	0,0976	0,1451	0,0960
60	0,1521	0,1462	0,1448	0,1183	0,1042	0,1027	0,1230	0,0995	0,1547	0,0955
75	0,1508	0,1335	0,1510	0,1215	0,0998	0,0995	0,1278	0,0982	0,1533	0,0943
90	0,1552	0,1321	0,1528	0,1184	0,0951	0,1006	0,1471	0,0966	0,1616	0,0944
120	0,1596	0,1314	0,1549	0,1181	0,0942	0,1084	0,0916	0,0951	0,1622	0,0921

Bakır Miktarı	0 m	ng/L	20 mg/L		50 mg/L		100 mg/L		200 mg/L	
Sure (dk)	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd	Cu	Cd
(uk)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	0	15	20	15	50	15	100	15	200	15
5	0	0,226	0,0847	0,2194	0,1466	0,2173	0,172	0,081	0,178	0,053
10	0	0,042	0,022	0,047	0,0211	0,0371	0,019	0,038	0,025	0,038
20	0	0,046	0,024	0,047	0,0183	0,0372	0,021	0,039	0,026	0,042
30	0	0,042	0,027	0,048	0,0189	0,0380	0,019	0,043	0,023	0,039
45	0	0,044	0,023	0,052	0,0181	0,0396	0,019	0,045	0,022	0,041
60	0	0,043	0,021	0,049	0,0186	0,0387	0,019	0,044	0,025	0,040
75	0	0,046	0,020	0,052	0,0181	0,0383	0,020	0,045	0,022	0,040
90	0	0,044	0,022	0,052	0,0209	0,0412	0,022	0,050	0,023	0,041
120	0	0,046	0,028	0,050	0,0252	0,0419	0,021	0,047	0,025	0,042

Ek 4.8 (Devam) Sementasyon Bakır Miktarı Testleri Deney Sonuçları

## Ek 4.9 Sementasyon Antimuan Miktarı Testleri Deney Şartları

Çözelti Hacmi	: 400 ml (Sentetik)
Sıcaklık	: 85°C
Başlangıç Sb Kons.	: 0-40 mg/L
Başlangıç Cu Kons.	: 100 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 D/d
Zn Tozu Miktarı	: 3 g/L
Zn Tozu Boyutu	: 75-150 μm

Ek 4.10 Sementasyon	Antimuan Miktarı	ı Testleri Deney Sonuçları
---------------------	------------------	----------------------------

Sb Miktarı	0 m	ng/L	5 mg/L		10 mg/L		20 mg/L		40 mg/L	
Sure (dk)	Ni	Со	Ni	Со	Ni	Со	Ni	Со	Ni	Со
(uk)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	20	5	20	5	20	5	20	5	20	5
5	1,467	0,7489	0,5214	0,2304	0,2181	0,1492	0,4521	0,2252	1,3020	0,4336
10	0,5110	0,4222	0,1374	0,1031	0,1424	0,1151	0,1399	0,1228	0,2378	0,1607
20	0,1707	0,1959	0,1230	0,0992	0,1182	0,1066	0,1197	0,1204	0,1393	0,1326
30	0,1473	0,1500	0,1212	0,0989	0,1244	0,1006	0,1218	0,1233	0,1300	0,1367
45	0,1402	0,1249	0,1223	0,0976	0,1302	0,1092	0,1364	0,1235	0,1534	0,1367
60	0,1384	0,1218	0,1230	0,0995	0,1248	0,1203			0,1442	0,1341
75	0,1501	0,1250	0,1278	0,0982	0,1317	0,1265	0,1393	0,1247	0,1415	0,1460
90	0,1459	0,1256	0,1471	0,0966	0,1739	0,5422	0,1479	0,1284	0,1478	0,1355
120	0,1523	0,1320	0,0916	0,0951	0,9611	1,2070	0,5587	1,0120	0,1442	0,1386

Sb Miktarı	0 m	0 mg/L		5 mg/L		10 mg/L		20 mg/L		40 mg/L	
Süre (dk)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	
0	100	15	100	15	100	15	100	15	100	15	
5	0,1467	0,092	0,172	0,081	0,031	0,046	0,061	0,045	0,2188	0,097	
10	0,013	0,067	0,019	0,038	0,030	0,045	0,039	0,045	0,070	0,049	
20	0,013	0,064	0,021	0,039	0,026	0,044	0,033	0,045	0,060	0,049	
30	0,013	0,063	0,019	0,043	0,028	0,052	0,031	0,048	0,057	0,043	
45	0,013	0,062	0,019	0,045	0,029	0,057	0,034	0,051	0,056	0,045	
60	0,013	0,061	0,019	0,044	0,030	0,059			0,051	0,048	
75	0,013	0,060	0,020	0,045	0,033	0,065	0,042	0,054	0,058	0,049	
90	0,013	0,060	0,022	0,050	0,028	1,755	0,056	0,064	0,054	0,061	
120	0,023	0,060	0,021	0,047	0,035	5,328	0,040	5,445	0,072	0,056	

Ek 4.10 (Devam) Sementasyon Antimuan Miktarı Testleri Deney Sonuçları

### Ek 4.11 Sementasyon Katkı Maddesiz Testler Deney Şartları

Çözelti Hacmi	: 400 ml (Sentetik)
Sıcaklık	: 85°C
Başlangıç Sb Kons.	: 0 mg/L
Başlangıç Cu Kons.	: 0 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 D/d
Zn Tozu Miktarı	: 3 g/L
Zn Tozu Boyutu	: 75-150 μm

### Ek 4.12 Sementasyon Katkı Maddesiz Testler Deney Sonuçları

Süre	Ni	Co	Cd
(dk)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	20	5	15
5	6,93	1,565	0,220
10	6,61	1,586	0,039
20	5,567	1,469	0,041
30	4,092	1,302	0,041
45	3,304	1,115	0,041
60	2,428	1,025	0,041
75	1,617	0,8512	0,042
90	1,346	0,8367	0,051
120	0,7423	0,6775	0,048

## Ek 4.13 Sementasyon Sıcaklık Testleri Deney Şartları

Çözelti Hacmi	: 400 ml (Sentetik)
Sıcaklık	: 40-85°C
Başlangıç Sb Kons.	: 5 mg/L
Başlangıç Cu Kons.	: 100 mg/L
Karıştırma Hızı	: 500 D/d
Zn Tozu Miktarı	: 3 g/L
Zn Tozu Boyutu	: 75-150 μm

Ek	4.14	Sementasy	on Sıcaklık	Testleri	Deney	Sonuçları
----	------	-----------	-------------	----------	-------	-----------

Sıcaklık	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	85°C
Sure	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni	Ni
(uk)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	20	20	20	20	20	20
5	5,470	5,016	2,816	1,291	0,4051	0,5214
10	4,078	2,779	0,9216	0,2582	0,1313	0,1374
20	2,353	0,8811	0,1799	0,1307	0,1119	0,1230
30	1,402	0,3396	0,1323	0,1179	0,1216	0,1212
45	0,6915	0,1430	0,1347	0,1247	0,1308	0,1223
60	0,3656	0,1312	0,1257	0,1300	0,1240	0,1230
75	0,2273	0,1297	0,1194	0,1270	0,1401	0,1278
90	0,1726	0,1280	0,1300	0,1231	0,1317	0,1471
120	0,1426	0,1246	0,1212	0,1292	3,519	0,9169

Ek 4.14 (Devam) Seme	entasyon Sicaklik	<b>Testleri Deney</b>	<sup>7</sup> Sonuçları
----------------------	-------------------	-----------------------	------------------------

Sıcaklık	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	85°C
Süre	Со	Со	Со	Со	Со	Со
(dk)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	5	5	5	5	5	5
5	1,178	1,115	0,8721	0,486	0,1906	0,2304
10	1,001	0,7654	0,4051	0,1576	0,1101	0,1031
20	0,7071	0,3679	0,1436	0,0999	0,1007	0,0992
30	0,5164	0,2094	0,1034	0,0894	0,0934	0,0989
45	0,3325	0,1212	0,0955	0,0925	0,0924	0,0976
60	0,2409	0,1092	0,1040	0,0970	0,0914	0,0995
75	0,1810	0,1038	0,0924	0,0870	0,0925	0,0982
90	0,1269	0,0986	0,1034	0,0961	0,0995	0,0966
120	0,1028	0,1026	0,0973	0,0951	0,0973	0,0951

Sıcaklık	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	85°C
Süre	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu	Cu
(dk)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	100	100	100	100	100	100
5	1,693	1,589	0,4693	0,1897	0,078	0,172
10	0,083	0,054	0,030	0,041	0,058	0,019
20	0,058	0,052	0,034	0,055	0,049	0,021
30	0,066	0,046	0,040	0,039	0,049	0,019
45	0,050	0,039	0,048	0,045	0,055	0,019
60	0,039	0,048	0,044	0,037	0,044	0,019
75	0,047	0,039	0,044	0,054	0,047	0,020
90	0,049	0,036	0,045	0,047	0,048	0,022
120	0,041	0,029	0,043	0,049	0,041	0,021

Ek 4.14 (Devam) Sementasyon Sıcaklık Testleri Deney Sonuçları

Ex 4.14 (Devain) Sementasyon Sicakiik Testieri Deney Sonuçia	Ek 4.14	(Devam)	Sementasyon	Sıcaklık	Testleri	Deney	Sonuçları
--	---------	---------	-------------	----------	----------	-------	-----------

Sıcaklık	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C	85°C
Süre	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd	Cd
(dk)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	15	15	15	15	15	15
5	0,5259	0,5001	0,1886	0,097	0,067	0,081
10	0,073	0,057	0,044	0,046	0,044	0,038
20	0,063	0,056	0,045	0,057	0,045	0,039
30	0,060	0,055	0,044	0,045	0,049	0,043
45	0,057	0,051	0,046	0,058	0,045	0,045
60	0,057	0,051	0,053	0,060	0,045	0,044
75	0,057	0,052	0,048	0,057	0,045	0,045
90	0,061	0,049	0,051	0,055	0,050	0,050
120	0,053	0,053	0,048	0,052	0,060	0,047

## Ek 4.15 Sementasyon Karıştırma Hızı Testleri Deney Şartları

Çözelti Hacmi	: 400 ml (Sentetik)
Sıcaklık	: 80°C
Başlangıç Sb Kons.	: 5 mg/L
Başlangıç Cu Kons.	: 100 mg/L
Karıştırma Hızı	: 100-500 D/d
Zn Tozu Miktarı	: 3 g/L
Zn Tozu Boyutu	: 75-150 μm

## Ek 4.16 Sementasyon Karıştırma Hızı Testleri Deney Sonuçları

Devir (D/d)	100 (	(D/d)	200 (	(D/d)	300 (	(D/d)	400 (	(D/d)	500 (	(D/d)
Süre (dk)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Co (mg/L)
0	20	5	20	5	20	5	20	5	20	5
5	6,542	1,217	6,544	1,295	4,211	0,9816	0,9875	0,3587	0,4051	0,1906
10	4,823	0,9315	4,519	0,9304	0,5748	0,2348	0,2139	0,1288	0,1313	0,1101
20	2,509	0,5220	1,330	0,3450	0,1711	0,1213	0,1420	0,0959	0,1119	0,1007
30	1,297	0,3199	0,5372	0,1936	0,1275	0,1042	0,1406	0,0996	0,1216	0,0934
45	0,5911	0,1927	0,2250	0,1208	0,1265	0,1017	0,1344	0,1040	0,1308	0,0924
60	0,3681	0,1571	0,1691	0,1126	0,1221	0,1057	0,1278	0,0975	0,1240	0,0914
75	0,2781	0,1289	0,1594	0,1088	0,1315	0,0980	0,1405	0,1087	0,1401	0,0925
90	0,2125	0,1273	0,1471	0,0988	0,1231	0,1026	0,1498	0,1144	0,1317	0,0995
120	0,2071	0,1200	0,1345	0,0977	0,1455	0,1034	0,3836	0,1191	3,519	0,0973

Ek 4.16 (Devam) Semen	tasyon Karıştırma	Hızı Testleri Deney	Sonuçları
-----------------------	-------------------	---------------------	-----------

Devir (D/d)	100 (D/d)		200 (D/d)		300 (D/d)		400 (D/d)		500 (D/d)	
Süre (dk)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Cd (mg/L)
0	100	15	100	15	100	15	100	15	100	15
5	8,766	4,8	8,795	4,855	8,075	2,617	0,3125	0,1275	0,078	0,067
10	8,695	3,932	8,594	3,624	0,154	0,073	0,039	0,049	0,058	0,044
20	6,688	1,981	1,845	0,5417	0,047	0,04	0,038	0,047	0,049	0,045
30	2,411	0,7071	0,2359	0,1121	0,045	0,042	0,043	0,046	0,049	0,049
45	0,5039	0,2435	0,084	0,064	0,041	0,045	0,042	0,047	0,055	0,045
60	0,2077	0,1596	0,067	0,064	0,049	0,046	0,044	0,050	0,044	0,045
75	0,1894	0,1412	0,067	0,066	0,043	0,046	0,042	0,051	0,047	0,045
90	0,2008	0,1370	0,061	0,059	0,046	0,044	0,039	0,050	0,048	0,050
120	0,2796	0,1565	0,058	0,058	0,058	0,045	0,1181	0,048	0,041	0,060

## Ek 4.17 Orijinal Liç Çözeltisi Optimum Koşullarda Sementasyon Testleri Deney Şartları

Çözelti Hacmi	: 400 ml (Orijinal)
Sıcaklık	: 80°C
Başlangıç Sb Kons.	: 5 mg/L
Başlangıç Cu Kons.	: 100 mg/L
Karıştırma Hızı	: 300 D/d
Zn Tozu Miktarı	: 3 g/L
Zn Tozu Boyutu	: 75-150 μm

## Ek 4.18 Orijinal Liç Çözeltisi Optimum Koşullarda Sementasyon Testleri Deney Sonuçları

Süre	Ni	Co	Cd	Cu
(dk)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
0	20,3	0,84	17,2	100
5	2,631	0,284	2,617	5,425
10	1,224	0,147	0,151	0,66
20	0,268	0,092	0,074	0,159
30	0,109	0,087	0,059	0,08
45	0,094	0,084	0,045	0,041
60	0,095	0,083	0,046	0,039
90	0,085	0,1125	0,046	0,047
120	0,1	0,14	0,044	0,052