KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTRİK ARK OCAĞI BACA TOZUNDAN ÇİNKO METALİNİN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE KAZANILMASI

ESRA ERDOĞAN NAKİPOĞLU

KOCAELİ 2024

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELEKTRİK ARK OCAĞI BACA TOZUNDAN ÇİNKO METALİNİN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE KAZANILMASI

ESRA ERDOĞAN NAKİPOĞLU

Doç. Dr. Meltem YILDIZ
Danışman, Kocaeli Üniversitesi ……

Doç. Dr. Murat Efgan KİBAR
Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi ……

Doç. Dr. Filiz UĞUR NİGİZ
Jüri Üyesi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi ……

Tezin Savunulduğu Tarih: 24.09.2024

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ

Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez/proje çalışmasında,

- Bu tezin/projenin bana ait özgün bir çalışma olduğunu,
- Çalışmanın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı,
- Bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi,
- Fen Bilimleri Enstitüsü'nün belirlemiş olduğu ölçülere uygun olduğunu,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Tezin/Projenin herhangi bir bölümünü bir üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez/proje çalışması olarak sunmadığımı,

Beyan ederim.

☒ Bu tez/proje çalışmasının herhangi bir aşaması hiçbir kurum / kuruluş tarafından maddi/alt yapı desteği ile desteklenmemiştir.

Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun ispatlanması durumunda ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Esra ERDOĞAN NAKİPOĞLU

YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI

Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından onaylanan lisansüstü tezimin/projemin tamamının veya herhangi bir kısmını, basılı ve elektronik formatta arşivleme ve aşağıda belirtilen koşullarla kullanıma açma izninin Kocaeli Üniversitesi'ne verdiğimi beyan ederim. Bu izinle Üniversiteye verilen kullanım hakları dışındaki tüm fikri mülkiyet haklarım bende kalacak, tezimin/projemin tamamının ya da bir bölümünün gelecekteki çalışmalarda (makale, kitap, lisans ve patent vb.) kullanımı bana ait olacaktır.

Tezin /Projenin kendi özgün çalışmam olduğunu, başkalarının haklarını ihlal etmediğimi ve tezin/projenin tek yetkili sahibi olduğumu beyan ve taahhüt ederim. Tezimde yer alan telif hakkı bulunan ve sahiplerinden yazılı izni alınarak kullanılması zorunlu metinlerin yazılı izin alarak kullandığımı ve istenildiğinde suretlerini Üniversiteye teslim etmeyi taahhüt ederim.

Yüksek Öğretim Kurulu tarafından yayınlanan *"*Lisansüstü Tezlerin Elektronik Ortamda Toplanması, Düzenlenmesi ve Erişime Açılmasına İlişkin Yönerge" kapsamında tezim aşağıda belirtilen koşullar haricinde YÖK Ulusal Tez Merkezi/ Kocaeli Üniversitesi Kütüphaneleri Açık Erişim Sistemi'nde erişime açılır.

☐ Enstitü yönetim kurulu kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 2 yıl ertelenmiştir.

☒ Enstitü yönetim kurulu gerekçeli kararı ile tezimin/projemin erişime açılması mezuniyet tarihinden itibaren 6 ay ertelenmiştir.

☐ Tezim/projem ile ilgili gizlilik kararı verilmemiştir.

Esra ERDOĞAN NAKİPOĞLU

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Küresel gelişimle birlikte üretimin artması ham madde ihtiyacını arttırmakta buna karşın doğal kaynakların hızlı bir şekilde tükeniyor olması geri dönüşüm alanında araştırmaları yoğunlaştırmaktadır. Doğal kaynakların yüksek verimle kullanılması ve atıkların geri kazanılabilmesi ülkelere sürdürülebilir bir kalkınma sağlar.

Çinko endüstride ve insan yaşamının birçok alanında önemli ölçüde yer tutmaktadır. Kullanım alanının geniş olmasından dolayı çinko üretimiyle ilgili çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır.Bu çalışmada çelik üretim prosesinden çıkan elektrik ark ocağı baca tozundan çinko metalinin hidrometalurjik yöntemlerle kazanılması ele alınmıştır.

Bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde, değerli bilgilerini ve zamanını benimle paylaşan, her kelimesiyle hayatıma büyük değerler katan ve dört yıl boyunca her konuda desteklerini benden esirgemeyen saygıdeğer ve çok kıymetli danışman hocam Doç. Dr. Meltem YILDIZ'a, çalışmam boyunca çelik üretim süreci ile ilgili beni bilgilendiren kardeşim Muhammet Oğuzhan ERDOĞAN'a ve her konuda yanımda olan değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Eylül-2024 Esra ERDOĞAN NAKİPOĞLU

İÇİNDEKİLER

ETİK BEYAN VE ARAŞTIRMA FONU DESTEĞİ i
YAYIMLAMA VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI ii
ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR iii
İÇİNDEKİLER iv
ŞEKİLLER DİZİNİ vi
TABLOLAR DİZİNİ vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ viii
ÖZET ix
ABSTRACT x
1. GİRİŞ 1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 4
2.1. Elektrik Ark Ocağı Baca Tozu 4
2.2. Çinko 5
2.3. Çinko Rezervleri 6
2.4. Çinko Üretimi 6
2.4.1. Pirometalurjik Yöntemlerle Çinko Üretimi 6
2.4.1.1. Saft Fırın Prosesi 7
2.4.1.2. Retort Prosesi 7
2.4.1.3. Ham Çinko'nun Saflastırılması 8
2.4.2. Hidrometalurjik Yöntemler 9
2.4.2.1. Elektro-Kazanım Prosesi 9
2.4.2.2. Çinko Basınç Liçi Prosesi 9
2.4.2.3. İki Aşamalı Çinko Basınç Liçi Prosesi 10
2.4.3. Geri Kazanımın Önemi 11
2.4.4. Çinkolu Atıklar 11
2.4.4.1. Endüstri Atıkları 11
2.4.4.2. Nötr Çözünme Artıkları 12
2.4.4.3. Çinko Kaplama Tesislerinin Atıkları 13
2.4.5. Çinkolu Atıkların Geri Kazanılması 13
2.4.5.1. Pirometalurjik Yöntemler 14
2.4.5.2. Hidrometalurjik Yöntemler 15
2.4.5.3. Flotasyon Prosesi 17
2.4.5.4. Konsantre Sülfürik Asitte Pisirme + Hidrometalurjik Demir Çöktürme Yöntemi 17
2.4.5.5. Politermal Pişirme 18
2.4.5.6. Liç Çözeltisinden Demirin Uzaklaştırılması 18
2.4.5.7. Çinko Elektrolizi 19
2.5. Çinkonun Geri Kazanılması ile İlgili Bazı Çalışmalar 19
2.5.1. Liç 20
3. MALZEME VE YÖNTEM 28
3.1. Kullanılan Kimyasallar 28
3.2. Deneylerde ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar 28
3.3. Liç Düzeneği 31
3.4. Liç Deneyinin Başlatılması ve Sonlandırılması 31
3.5. Liç Çözeltilerinin Analizleri 32

3.5.1. EAO Baca Tozunun Karekterizasyonu/ X-ışını floresans spektrometresi-XRF 32
3.5.2. Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi ICP-OES 32
3.5.3. Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi ICP-MS 32
3.5.4. X-Işını Kırınım Yöntemi XRD 33
3.6. Gerçekleştirilen Çalışmalar 33
4. BULGULAR VE TARTIŞMA 35
4.1. Liç Reaktifinin Belirlenmesi 35
4.2. Çözücü Derişiminin Çinko Liç Verimine Etkisi 37
4.3. Karıştırma Hızının Çinko Liç Verimine Etkisi 39
4.4. L/S Oranının Çinko Liç Verimine Etkisi 41
4.5. Reaksiyon sıcaklığının Çinko Liç Verimine Etkisi 43
4.6. Sürenin Çinko Liç Verimine Etkisi 45
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 48
KAYNAKLAR 50
EKLER 53
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER 70
ÖZGEÇMİŞ 71

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Partikül boyutunun çinkonun liç verimine etkisi. 24
Şekil 2.2. Konsantrasyonun liç verimine etkisi. 25
Şekil 2.3. Liç süresinin çinkonun liç verimine etkisi. 25
Şekil 2.4. Çinkonun liç veriminin sıcaklıkla değişimi. 26
Şekil 2.5. Reaksiyon sıcaklığının çinkonun liç verimine etkisi. 26
Şekil 2.6. Sıvı-katı oranının çinkonun liç verimine 27
Şekil 3.1. Liç deney düzeneği. 29
Şekil 3.2. ICP-OES cihazı. 30
Şekil 3.3. Hassas terazi 30
Şekil 3.4. Su arıtma cihazı 31
Şekil 4.1. Farklı liç reaktiflerinin liç verimi üzerine etkisi. 35
Şekil 4.2. Farklı Çözücülerle yapılan liç kalıntılarının XRD analizi. 36
Şekil 4.3. Liç verimi üzerine amonyum sülfat derişiminin etkisi. 38
Şekil 4.4. Çözücü derişimlerine göre XRD analizi. 38
Şekil 4.5. Liç verimi üzerine karıştırma hızının etkisi. 40
Şekil 4.6. Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneylerin XRD grafiği. 40
Şekil 4.7. Liç verimi üzerine L/S oranının etkisi. 42
Şekil.4.8. Farklı L/S oranında yapılan deneylerin XRD grafiği. 42
Şekil 4.9. Liç verimi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi. 44
Şekil 4.10. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin XRD grafiği. 45
Şekil 4.11. Liç veriminin zamanla değişimi. 46
Şekil 4.12. Farklı liç sürelerinde yapılan deneylerin XRD grafiği. 46

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Ham çelik üretiminde dünya ülkeleri 4
Tablo 2.2. Çinkonun genel özellikleri 5
Tablo 2.3. Türkiye'de çinko üretimi ve dış ticareti. 6
Tablo 2.4. EAO baca tozunun liç işlemlerinde reaksiyon koşulları ve çinko kazançları 21
Tablo 2.5. EAO baca tozunun liç işlemlerinde reaksiyon koşulları ve çinko kazançları..... 23
Tablo 3.1. Liç reaktiflerinin özellikleri 28
Tablo 3.2. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar 29
Tablo 3.3. EAO baca tozunun kimyasal analizi 33
Tablo 3.4. Liç deney parametreleri 34
Tablo 3.5. Liç reaktiflerinin konsantrasyonu 34
Tablo 4.1. Liç çözeltilerindeki çinko miktarı 35
Tablo 4.2. Farklı amonyum sülfat konsantrasyonlarında çinko çözünürlüğü 37
Tablo 4.3. Karıştırma hızının çinkonun çözünürlüğüne etkisi. 39
Tablo 4.4. L/S oranının çinko çözünürlüğüne etkisi 41
Tablo 4.5. Reaksiyon sıcaklığının çinko çözünürlüğüne etkisi..... 44
Tablo 4.6. Liç süresinin çinko çözünürlüğüne etkisi. 45

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Fe_2O_3	: Demir(III) oksit
H_2SO_4	: Sülfürik asit
NH_4Cl	: Amonyum Klorür
ZnO	: Çinko Oksit
Zn	: Çinko
$(NH_4)_2SO_4$	: Amonyum Sülfat
$(NH_4)_2CO_3$	: Amonyum Karbonat
cm^3	: Santimetreküp
gr	: Gram
H_2O	: Su
HCI	: Hidroklorik asit
kg	: Kilogram
L	: Litre
NH_3	: Amonyak
ºC	: Santigrat derece
rpm	: Bir dakikada dönüş hızı
dk	: Dakika
atm	: Atmosfer
mL	: Mililitre
sa	: Saat
s	: Saniye

Kısaltmalar

EAO	: Elektrik Ark Ocağı
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectrometer (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi)
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer (Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi)
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma Optical Emission spectroscopy (Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi)
XRD	: X-Ray Diffraction (X-Işını Kırınımı)
XRF	: X-ray fluorescence (X-ışını floresans spektrometresi)

ELEKTRİK ARK OCAĞI BACA TOZUNDAN ÇİNKO METALİNİN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE KAZANILMASI

ÖZET

Günümüzde sanayileşmenin hızla artması, endüstriyel atıkların çevreye olumsuz etkileri ve ekonomik zararlar bu atıkların geri dönüşüm ile değerlendirilmesini gerekli kılmaktadır.
Demir çelik sektöründe elektrikli ark ocaklarının atıklarından olan baca tozunda demir, kurşun, çinko, kadmiyum, arsenik vb. yüksek ekonomik değere sahip geçiş metalleri bulunmaktadır. Baca tozunun içeriğinde bulunan bu ağır ve toprak kirletici metallerin çevreye olan zararları, birçok endüstri tesisinde hammadde olarak kullanılması ve ekonomik değerleri bu metallerin geri kazanılması konusunda çalışmaların artmasını sağlamıştır.
Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler metallerin geri dönüşümünde sıklıkla kullanılmaktadır. Çalışmamızda hidrometalurjik yöntemlerle elektrik ark ocağı baca tozundan çinkonun metal olarak kazanılması amaçlanmıştır. EAO baca tozunda bulunan çinkoyu geri kazanmak için yapılan liç işleminde uygun çözücüyü belirlemek amacıyla amonyum klorür, sulu amonyum klorür ve amonyak çözeltisi, amonyum karbonat, amonyum sülfat çözeltileriyle literatürde belirlenen optimum koşullarda (65 ºC sıcaklık, 1:6 baca tozu/çözelti, 1 atm basınç, 600 rpm karıştırma hızı ve 100 dakika) liç işlemi gerçekleştirilmiştir. 24 saat boyunca süzme işleminden sonra liç çözeltilerinin ICP cihazında spektrometrik analizleri yapılmıştır. Sonuçlara göre en yüksek liç verimi amonyum sülfat ile yapılan liç işleminde sağlanmıştır. Amonyum sülfat ile uygulanan sistematik liç deneyleriyle en yüksek liç verimini sağlayan konsantrasyon, sıcaklık, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve liç süresi gibi optimum parametreler belirlenmiştir. EAO baca tozunda bulunan çinkonun geri kazanımında %90,1'lik liç verimi 100 ºC sıcaklıkta 600 rpm karıştırma hızında 1/6 katı-sıvı oranıyla 90 dk. boyunca uygunan liç işleminde sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Çelik, Çinko, Elektrik Ark Ocağı, Geri Dönüşüm, Liç.

RECOVERY OF ZINC METAL FROM ELECTRIC ARC FURNA FLUE DUST USING HYDROMETALLURGICAL METHODS

ABSTRACT

Today, the rapid increase in industrialization, the negative effects of industrial wastes on the environment and economic losses make it necessary to recycle these wastes. Iron, lead, zinc, cadmium, arsenic, etc. are contained in flue dust, which is the waste of electric arc furnaces in the iron and steel industry. There are transition metals with high economic value. The environmental damage of these heavy and soil polluting metals contained in chimney dust, their use as raw materials in many industrial facilities, and their economic value have led to increased studies on the recovery of these metals. Pyrometallurgical and hydrometallurgical methods are frequently used in the recycling of metals. In our study, it was aimed to recover zinc as metal from electric arc furnace flue dust by hydrometallurgical methods. In order to determine the appropriate solvent in the leaching process to recover the zinc contained in EAF flue dust, ammonium chloride, aqueous ammonium chloride and ammonia solution, ammonium carbonate, ammonium sulfate solutions were used under optimum conditions determined in the literature (65 º C temperature, 1:6 flue dust/solution, 1 atm pressure, 600 rpm stirring speed and 100 minutes) leaching process was carried out. After filtration for 24 hours, spectrometric analysis of the leach solutions was performed on the ICP device. According to the results, the highest leaching efficiency was achieved in the leaching process with ammonium sulfate. Through systematic leaching experiments performed with ammonium sulfate, optimum parameters such as concentration, temperature, mixing speed, solid-liquid ratio and leaching time that provide the highest leaching efficiency were determined. The leaching efficiency of 90.1% in the recovery of zinc contained in EAF flue dust was achieved in 90 minutes at 100 ºC temperature, 600 rpm stirring speed, with a 1/6 solid-liquid ratio. It was provided in the appropriate leaching process throughout.

Keywords: Steel, Zinc, Electric Arc Furnace, Recycling, Leaching.

1.GİRİŞ

Çinkonun kimyasal aktivitesinin yüksek olması ve diğer metallerle kolaylıkla alaşım oluşturması endüstride birçok alanda kullanılmasını sağlamaktadır. Kimyasal yönden aktif olması ve diğer metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle çinko, endüstride birçok alaşımın ve bileşiğin üretiminde kullanılmaktadır. Ayrıca canlı yaşamı için önemli olan birçok enzim yüksek aktivite gösterebilmeleri için çinko metaline ihtiyaç duymaktadır. Kullanım alanının geniş olmasından dolayı çinko üretimiyle ilgili çalışmalar son yıllarda hız kazanmıştır. Çinko metali cevherden üretilebildiği gibi ikincil çinko kaynaklarından olan çinko oksit, çelik hurdaları, alaşım kırıntıları, galvaniz atıkları, pres döküm atıkları ve hurda çinko malzeme atıklarından da üretilmektedir. Türkiye'de kurşun-çinko rezervleri mevcuttur fakat bu cevheri işleyebilecek yeterli teknolojiye sahip tesis olmamakla beraber cevherin işlenmesinin maliyeti de yüksektir. İhtiyacımız olan çinko metali ithal edilip çinko cevherleri ihraç edilmektedir. 2022 yılı dış ticaret verilerine göre 863 bin ton çinko cevherleri 546 milyon USD ihraç edilirken,44.826 ton çinko metali 9.984.685 milyon USD karşılığında ithal edilmektedir. Çinko metalinin atıklardan geri kazanılması üzerine entegre tesislerin inşası çelik sektörü açısından alternatif bir üretim alanı oluşturduğu gibi dışa bağımlılığın önüne geçerek ülke ekonomisine katkı sağlar.

Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler çinko geri kazanımında yaygın olarak kullanılmaktadır. Pirometalurjik prosesler yüksek maliyetli olmasıyla beraber insan ve çevre sağlığı için ciddi tehlike arz etmektedir. Hidrometalurjik prosesler ise düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden çok daha az enerji harcayarak daha ucuz maliyetle insan ve çevre sağlığına saygılı bir üretim olanağı sunarlar.

Ülkemizde gelişmiş sektörlerden olan çelik endüstrisi, ülke ekonomisine katkı sağlayan en büyük beşinci sektördür. Dünyada üretilen çeliğin %71.8'i entegre demir-çelik tesislerinde %28.1'i elektrik ark fırınlarında geriye kalan %0.4'ü ise alternatif üretim yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Türkiye'de ise 33.7 milyon ton çelik üretiminin %71.5'i elektrikli ark ocaklarında kalan kısım entegre demir-çelik tesislerinde gerçekleştirilmiştir. EAO' da ham çelik üretiminde ana hammadde kaynağı olarak demir cevheri kullanılırken ikincil hammadde kaynağı olarak çelik kullanıcılarının (otomotiv sanayi vb.) üretim artıkları kullanılmaktadır. Elektrik ark ocağında çelik üretiminde 1 ton çelik başına 10-25 kg, yılda yaklaşık 500.000 ton EAO baca tozu oluşmaktadır. Sıvı çelik

üretiminde üretim artığı olan baca tozlarında en büyük metalik değere sahip olan çinkonun oranı işlenen hurdanın yapısına bağlı olarak %25-52 arasında değişmektedir. Türkiye dünyanın en büyük çelik üretici ve ihracatçı ülkelerinden biridir. Çelik üretim atıklarından olan, tehlikeli sınıfta gruplandırılan, depolanmasının ve taşınmasının hem ülke ekonomisine hem insan ve çevre sağlığına zararları olan baca tozlarının geri kazanılması ekonomiye, insan ve çevre sağlığına, çelik ve çinko sektörüne büyük ölçüde katkı sağlayacaktır.Bu çalışmada EAO baca tozunda yüksek oranda bulunan çinkonun laboratuvar koşullarında hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanılması için uygulanabilir bir proses geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Ucuz maliyetli, düşük enerji sarfiyatlı, EAO baca tozundaki çinko metalini yüksek verimle kazanabilme özelliklerine sahip, insan ve çevre sağlığı için zararsız bir proses geliştirilmesi hedeflenerek çalışılmıştır. Bu amaçla liç prosesi aşamasında çinko seçiciliği yüksek daha temiz çözünme sağlayan, maliyeti daha düşük, insan ve çevre sağlığı açısından daha az zararlı amonyum tuzları tercih edilmiştir.

EAO baca tozu Kocaeli' nde çelikhanesi bulunan Çolakoğlu Metalurji A.Ş.' den temin edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında EAO baca tozunun fiziksel ve kimyasal yapısının belirlenmesi amacıyla boyut analizi ve XRF analizi gerçekleştirilmiştir. EAO baca tozunun analizi sonucunda nem miktarı ve tane boyutunun literatürde geçen değerlele yakın olmasından dolayı baca tozuna herhangi bir ön işlem uygulanmamıştır. EAO baca tozunun liç aşamasında tozda bulunan çinkoyu yüksek verimle çözeltiye alabilecek liç ajanını belirlemek amacıyla literatürde geçen uygun koşullarda (100 dk , 65 ºC sıcaklık, 600 rpm manyetik karıştırma hızı, 1/6 katı-sıvı oranı ve 12 M konsatrasyon) amonyum tuzları ve sulu amonyak çözeltisiyle liç deneyleri gerçekleştirilip ICP-MS ve ICP-OES cihazları ile liç çözeltilerinin spektrometrik analizleri yapılarak en yüksek liç verimini sağlayan çözeltinin amonyum sülfat çözeltisi olduğu belirlenmiştir. Yüksek liç verimi sağlayan amonyum sülfat konsantrasyonunu belirmek için ise farklı konsantrasyonlarda amonyum sülfat ile sistematik liç deneyleri 100 dk süreyle 65 ºC sıcaklıkta ve 600 rpm manyetik karıştırma hızında 1/6 katı-sıvı oranıyla gerçekleştirilmiştir. Uygun konsantrayonun belirlenmesinden sonra liç işleminde yüksek verimlilik sağlayacak sıcaklık, zaman, karıştırma hızı ve katı sıvı oranı gibi en uygun parametrelerin saptanması amacıyla belirlenen konsantrasyondaki sulu amonyum sülfat çözeltisiyle liç deneylerine sistematik olarak devam edilmiştir.

Bu çalışmanın birinci bölümünde çinko metalinin kazanımı ve proses sisteminin kurulumu öncesinde gerçekleştirilen literatür araştırması hakkında bilgi verilmiştir. EAO baca tozundan çinko metalinin kazanılması amacıyla literatür verilerinden yola çıkarak hidrometalurjik yöntemlerle optimum koşulların belirlenmesi için yapılan deneyler ve kurulan proses sistemi hakkında detaylı bilgi ikinci bölümde verilmiştir. Yapılan bu çalışmada elde edilen bulgular üçüncü bölümde paylaşılmıştır. Dördüncü bölümde ise elde edilen sonuçlara dayanarak önerilerde bulunulmuştur.

2.LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1.Elektrik Ark Ocağı Baca Tozu

Çelik üretimini elektrik ark ocağıyla yapan üretim tesisleri haddehane ve çelikhane olmak üzere iki kısımdan oluşur. Elektrik ark ocaklarında hurda çelik ergitilerek yüksek kaliteli ham çelik üretilir. Bu sıvı çelik haddehanelerde karıştırma işleminden geçirilerek kütük çelik elde edilir. Fırın kapasiteleri 50-150 ton arasında üretim süresi ise 45 dk ile 2 sa arasında değişir. Katı hammaddeyi kısa sürede sıvı ham çeliğe dönüştürebilmeleri elektrik ark ocaklarının en önemli avantajlarındandır. Bir diğer avantajı katkı maddesine ihtiyaç duymadan uygun ısıtma sağlamalarıdır. Üç adet grafit elektrot sistemi bulunan fırın kapağı kapatılır. Hurda, elektrotlara verilen akımla geçen elektriğin bir ark oluşturmasıyla açığa çıkan ısı ile ergitilir. Ergime tam olarak gerçekleştiğinde fırın sıcaklığı 1600 ºC' nin üzerindedir. Sıvı metali saflaştırmak amacıyla bazik oksijen fırınlarındaki gibi oksijen gazı verilir.Ülkemizde gelişmiş sektörlerden olan çelik endüstrisi,ülke ekonomisine katkı sağlayan en büyük beşinci sektördür. Dünyada üretilen çeliğin %71.8'i entegre demir-çelik tesislerinde %28.1'i elektrik ark fırınlarında geriye kalan %0.4'ü ise alternatif üretim yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. Türkiye'de ise 33.7 milyon ton çelik üretiminin %71.5'i elektrikli ark ocaklarında kalan kısım entegre demir-çelik tesislerinde gerçekleştirilmiştir (URL-1).Ülkelere göre ham çelik üretim miktarı (milyon ton) Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1.Ham çelik üretiminde dünya ülkeleri(milyon ton) (URL-1)

Sıra	Ülke	2022	2023	% Değişim
1	Çin	1,019.1	1,019.1	0.0
2	Hindistan	125.4	140.2	11.8
3	Japonya	89.2	87.0	-2.5
4	ABD	80.5	80.7	0.2
5	Rusya	71.7	75.8	5.6
6	Güney Kore	65.8	66.7	1.3
7	Almanya	36.9	35.4	-3.9
8	Türkiye	35.1	33.7	-4.0
9	Brezilya	34.1	31.9	-6.5
10	İran	30.6	31.1	1.8

EAO çelik üretiminde her 1 ton ham çelik üretiminde 25-52 kg gibi önemli miktarda baca tozu oluşmaktadır. Bu toz Zn, Fe, Pb, Cd ve Cu gibi yüksek ekonomik değere sahip ağır metaller içermektedir. Baca tozu bileşiminde en yüksek metalik oran çinkoya aittir. Bu

oran işlenen hurdanın kalitesine bağlı olarak %25-52 arasında değişmektedir. Baca tozunun içeriğinde bulunan ağır metallerin insan ve çevre sağlığına olan zararları, birçok endüstri tesisinde hammadde olarak kullanılmaları ve ekonomik değerlerinin yüksekliği bu metallerin geri kazanılması üzerine çalışmaları gerekli kılmaktadır. Son yıllarda EAO baca tozundaki çinkonun kazanılmasına ilişkin hidrometalurjik uygulamalar yoğunluk kazanmıştır. Bu yöntemde amaç, uygun çözücüler yardımıyla çinkoyu çözeltiye almak sonrasında bu çözeltiden solvent ekstraksiyon veya elektroliz ile çinkoyu kazanmaktır. Baca tozları içeriğindeki ağır metallerden dolayı tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. Çelik üretiminde atık olarak çıkan baca tozlarının bileşenleri işlenmiş hurda çeliğin kalitesine, proses teknolojisine, proses koşullarına, prosese geri döndürülen EAO tozu oranına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir.

2.2.Çinko

Çinkoyu keşfeden ülke British Columbia'dır. Çinko alaşım malzemesi olarak M.Ö. 2000 yıllarında Çinliler ve Romalılar tarafından pirinç üretiminde, metal olarak M.S. 1000-1300 yılları arasında Hindistan'da kullanılmıştır. Çinko metali ile ilgili bilimsel araştırma ilk olarak Paracelsus tarafından 1940-1541 yılları arasında gerçekleşmiştir. Çinko Avrupa pazarına 17. ve 18. yüzyıllarda girmiştir (URL-2). Çinkoyla ilgili genel bilgiler Tablo.2.2'de verilmiştir.

Tablo.2.2.Çinkonun genel özellikleri (URL-3)

Özellik	**Değerler**
Simgesi	Zn
Atom numarası	30
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	12, 4, d
Görünüş	Mavimsi açık gri
Elektron dizilimi	Ar $3d^{10}$ $4s^2$
Enerji seviyesi	2, 8, 18, 2
Madde	Katı
Yoğunluk	7,14 g/cm³
Sıvı hâldeki yoğunluğu	6,57 g/cm³
Erime noktası	692,68 °C
Kaynama noktası	907 °C
Erime ısısı	7,32 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	123,60 kJ/mol
Isı kapasitesi	25,39 J/(mol·K)

Dünyada bakır, çelik ve alüminyumdan sonra yıllık tüketim miktarı en fazla metal olan çinkonun %60'ı galveniz çelik üretiminde, %13'ü baskı döküm alaşımlarında, %11'i bakırlı alaşımlarda, %9'u çinko oksit üretiminde, %5'i yarı ürünlerde ve %2'si diğer üretimde kullanılmaktadır (URL-2). Çinko endüstride olduğu kadar insan yaşamının birçok alanında da önemli ölçüde yer tutmaktadır. Türkiye' de yıllara göre çinko üretimi ve dış ticareti Tablo 2.3'te verilmiştir.

Tablo 2.3.Türkiye'de çinko üretimi ve dış ticareti (URL-2)

Türkiye	2022	2023	% Değişim
Üretim	35.134	33.714	%-4
Tüketim	32.522	38.084	%17,1
İhracat	19.581	14.522	%-25,8
İthalat	18.044	20.298	%12.5

Sfalerit, simitsonit, zinkit, franklinit en önemli çinko minarelleridir. Sfalerit yatakları en fazla işletilenlerdendir. Çinko genellikle altın, bakır, gümüş ve demir mineralleriyle bulunur. Pazar paylarına göre sırasıyla başlıca ticari çinko kimyasalları; çinko oksit (pazarın % 62'si), çinko sülfat (% 33'ü) ve çinko klorür (% 5'i)'dür. Önemli pazar segmentleri seramik, kauçuk ve tarımdır.

2.3.Çinko Rezervleri

Dünyada 66 milyon ton ile en fazla çinko rezervine sahip ülke Avustralya'dır. Bunu sırasıyla Çin ve Rusya izlemektedir. Bu üç ülkenin çinko rezerv miktarı toplam dünya rezervinin %57 sini oluşturmaktadır. Ülkemiz ise yaklaşık 6 milyon ton çinko rezervi ile 9.sırada yer almaktadır (URL-2).

2.4.Çinko Üretimi

2.4.1.Pirometalurjik Yöntemlerle Çinko Üretimi

Cevherin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmek amacıyla yüksek sıcaklıklar kullanılarak uygulanan ekstraktif metalurji yöntemlerindendir.

2.4.1.1.Saft Fırın Prosesi

Şaft fırınında indirgeme için gereken ısı, C'nun CO_2 ve CO' ya oksitlenmesiyle elde edilir. Şaft fırınındaki reaksiyon koşullarından kaynaklanan çinko buharı, çinko oksit fırınında CO_2 ile yeniden oksitlenebilir. Reaksiyon dengeye geldikten sonra başka oksidasyon oluşmaz. Normal şaft fırını işletiminde ısının en iyi kullanımı, ters akım kullanarak ham maddeyi ısıtmaktır. Fırın uzundur ve egzoz gazı sıcaklığı yaklaşık 200 °C'dir. Boudouard dengesi nedeniyle fırın gazı yüksek düzeyde CO_2 içerir. Çinko şaftlı fırınlar 1000 °C gaz sıcaklığına ihtiyaç duyar. Düşük sıcaklıktaki hammaddeler kullanıldığında, kok 800°C'nin üzerine ısıtılır ve fırın gazı çıkış sıcaklığının düşmesini önlemek için yüksek sıcaklıkta sinterlenmiş ürün olarak kalsinatöre beslenir. Şaft fırınları, reaksiyon bölgesinde kokun yanmasıyla ısı alır. Çinko okside oksidasyonu önlemek için havaya az miktarda oksijen eklenerek sıcaklık düşüşü önlenebilir. Bu işlem adımının çok dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekir. Çinko yoğunlaştırıcılarda toplanır. Yatay imbik işleminin tersine, yoğunlaştırıcı sıvı olarak kurşun-çinko kullanılır. Çinko kurşun içinde çözündüğünde aktivitesi önemli ölçüde azalır. Çinkonun kurşundaki çözünürlüğü büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır, bu nedenle çinko soğuma sırasında çökebilir. Pratikte sprey yoğunlaştırıcıların sıcaklığı yaklaşık 550 °C'ye ulaşır. Kondenserden çıkan metal 440 °C'ye soğutulur ve çinko kurşundan ayrılarak yüzeye çıkar (Habashi, 1997). Çinko ve kurşunun yanı sıra birçok cevher bakır da içerir. Cu içeriği %4'ün altında olduğunda çeşitli sorunlar ortaya çıkar.

2.4.1.2.Retort Prosesi

Çinko oksit kavurmayla üretilerek karbonla indirgenir. Bu reaksiyonlar yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve endotermiktir. Çinkonun ergime sıcaklığı 920 °C olduğundan çinko buhar halinde üretilir. Retort prosesiyle çinko üretirken, sadece oksidi azaltmak değil aynı zamanda çinko buharını sıvılaştırmak da gereklidir. Bu prosesin kullanımında yeniden oksidasyon ve çinko buharının yanma gazlarıyla karşılaşması önlenmelidir. Bu nedenle indirgeme, dışarıdan ısıtılan bir potada veya elektrotermal bir işlem kullanılarak gerçekleştirilmelidir. Yatay bölümleri dairesel veya oval şekillerde kullanılabilir ve sürekli dikey bölümleri dikdörtgen şekillerde kullanılabilir (Habashi, 1997).

Dikey Retortta Redüksiyon:

Yatay retort proseslerinin aşağı yükleme ve yukarıya doğru yükselen çinko buharı ile uyumsuzluğu nedeniyle dikey retort prosesleri tercih edilmektedir. Bu nedenle belirli problemler çözüldükten sonra dikey retort çinko indirgeme fırınları üretilmektedir. Bu sisteme New Jersey Süreci adı verilmektedir. Retort, 1,5 metre yükseklikten 1250 ila 1300 °C arasında değişen harici bir ısıtma sistemi ile donatılmıştır. Ürün gazı ısıtma odasına üstten beslenir ve egzoz gazı alttan çıkarılır. Reaksiyon havası fırının yan tarafından üflenir. Fırının ısıtılan bölümünün üstünde 4 metre uzunluğunda ısıtılmayan alan bulunmaktadır. Ortaya çıkan kurşun burada toplanır ve konsantre edilir. Erimiş metale batırılmış bir grafit disk, yaklaşık 400 rpm'de dönerek metali atomize eder. Potadan çıkan egzoz gazı metal bir buhardan geçer. Metal, 500°C sıcaklıktaki harici bir soğutucuda toplanır [9]. Çinko briketlerden çıkarıldıktan sonra potanın tabanından çıkarılır. Çinko içeren gaz potanın üst kısmından çıkarılır, bir yoğunlaştırıcıda 500 °C'ye soğutulur ve çinko toplanır (Habashi, 1997; Rosenqvist, 1983).

Yatay Retortta Redüksiyon:

Şekillerine, fırına yerleştirilmesine ve içinde çinko buharının sıvı olarak yoğunlaştığı bir toplama kabının kurulumuna bağlı olarak farklı retort türleri vardır. Atık çinkoyu toz halinde toplamak için çıkarılabilir bir metal levha cihazı kullanılır. Potalı fırınlarda, sıcak egzoz gazı, yanma havası ve bazen yanıcı gaz ve rejeneratörler kullanılarak önceden ısıtılır. Bu süreci makineleştirmek için ne kadar girişimde bulunulduysa da, yüklenme ve boşaltım yavaşlığı ve verimsizliği gibi sorunların üstesinden gelinemediğinden tercih edilmemektirler (Doğan ve diğ., 2022).

2.4.1.3.Ham Çinko'nun Saflastırılması

Hidrometalurjik yöntemlerle üretilen Zn'nin başka bir işlemle saflaştırılması gerekmemektedir. Ancak üretim yöntemine ve cevher kompozisyonuna bağlı olarak pirometalurji ile üretilen ham çinko %0,7-3 oranında Pb, %0,2'ye kadar Fe, %0,3'e kadar Cd ve bazen de az miktarda içerebilmektedir (Cengiç, 2007). Ticari olarak saf çinko , yeniden eritme, sıvılaştırma veya eritme yoluyla üretilemez. Bu yöntemler yalnızca çinkoyu saflaştırmak veya damıtma yoluyla toz çinko üretmek amacıyla kullanılır.

Pirometalurjik işlemlerle üretilen ticari çinkonun saflaştırılması, yüksek sıcaklıklarda seramik bağlı SiC elementlerinin yüksek sıcaklıkta damıtma kolonlarında gerçekleştirilir (Habashi, 1997). Temizleme işlemi iki adımda gerçekleştirilmelidir. Kolon 950 °C'ye ısıtılır ve burada Cd ve yüksek Zn içeriğine sahip bir toz halinde toplanır (Habashi, 1997).

2.4.2. Hidrometalurjik Yöntemler

Hidrometalurjik çinko üretim yönteminde çinko oksit bu yöntemlerde karbon kullanılarak indirgenmez, sülfürik asitle ekstrakte edilir. Elde edilen çinko sülfat saflaştırılır ve daha sonra elektro kazanımla tek adımda oldukça saf metali elde edilir (Habashi, 1986). Hidrometalurji, birçok önemli alanda pirometalurjiden daha avantajlıdır. Hidrometalurjik yöntemler kullanılarak elde edilen ürünler, pirometalurjik yöntemler kullanılarak elde edilenlerden daha temizdir. Bazı durumlarda hidrometalurji, kırma, kırma veya yüzdürme gibi cevher konsantrasyon işlemlerine gerek kalmadan metallerin kazanılmasının tek alternatifidir. Bu sebeple oldukça ekonomiktir. Klasik pirometalurji yöntemlerinin neden olduğu çevre kirliliğine çözüm olarak hidrometalurji önerilmektedir. Ayrıca pirometalurji ile karşılaştırıldığında, daha düşük sıcaklıklarda çalışıldığından daha az enerji tüketir ve dolayısıyla daha düşük tenörlü cevherleri işleme potansiyeline sahiptir (Habashi, 1986).

2.4.2.1. Elektro-Kazanım Prosesi

Elektrolitik çinko üretim aşaması çok saf metalik çinko üretebilir, bu da onu diğer işlemlere göre cazip hale getirir. İlk olarak çinko sülfit flotasyon konsantresi kavrularak çinko oksitle kalsine edilmiş bir ürün elde edilir. Sülfürik asit, kavurma sırasında oluşan kükürt dioksitten yapılır. Kavurma ile elde edilen kalsine liç prosesine gönderilir. Burada yaklaşık 50 g/L Zn ve 150-200 g/L H_2SO_4 içeren kalsine iki aşamalı liç işlemine sokulur. Ortaya çıkan süzüntüdeki kirleticiler çinko tozu ile çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılır. Çinko, elektro-kazanım tesislerinde yıkanarak elde edilen temiz çinko sülfat çözeltilerinden metalik olarak elde edilir (Güresin ve Topkaya, 1994).

2.4.2.2.Çinko Basınç Liçi Prosesi

Çinko oksit basınçlı liç işlemi, 1957 yılından bu yana Kanadalı Sherritt-Gordon şirketi tarafından, kavurma, liç ve elektrik geri kazanım aşamaları gibi geleneksel pirometalurji

ve yarı-hidrometalurjik işlemlere alternatif olarak geliştirilmekte olup, deneysel ve pilot tesislerde geliştirilmiş endüstriyel olarak kullanılmıştır. Oksidasyon basınçlı liç tamamen hidrometalurjiktir ve çinko sülfitin veya çinkolu konsantrelerin oksijen basıncıyla kükürt içeren asidik bir çözelti içinde bir otoklavda liç edilmesi ve çinko sülfat üretilmesi prensibine dayanır. İlk doğrudan basınçlı liç çalışmasında, parçacık boyutları 0 ila 44 μm arasında değişen düşük kaliteli konsantre kullanılarak 2 ila 4 saatlik işlem süreleriyle ±99 çinko verimi elde edildi. Bu çalışmalarda oksijen kısmi basıncı 7 kPa ile 420 kPa arasında tutuldu ve sıcaklık, kükürtün (119 °C) erime sıcaklığının altında tutulur. Yüksek sıcaklıkta erimiş kükürtün reaksiyona girmemiş kükürt parçacıklarını kapladığı, liç reaksiyonunu engellediği ve liç verimini azalttığı sonucuna varılmıştır (Cengiç, 2007). İşlem düşük sıcaklıklarda (yaklaşık 110 °C) gerçekleştirilir ve Trail'de kurulmuş bir şirket olan Cominco tarafından 1962-1963'te bir pilot tesiste test edilmiştir. Bu testlerde 6 saat boyunca sürekli liç işlemi sonucunda çinko liç verimi elde edilmiştir. Pilot tesisten geri kazanılan liç çözeltisi üzerinde gerçekleştirilen deneysel çalışmalar, geleneksel safsızlık saflaştırma ve elektro-kazanım işlemlerinin bu çözeltilerden çinko metal geri kazanımı için uygun olduğunu göstermiştir. 1970'lerin başında araştırmacılar, liç işlemi sırasında büyük miktarlarda konsantre kullanılarak, erimiş kükürt nedeniyle reaksiyona giremeyen konsantreden kükürtün çıkarılması ve tekrar erimiş kükürte dönüştürülmesiyle kükürtün erime sıcaklığında çalışılabileceğini belirlediler. Ancak prosesi, reaksiyona girmemiş konsantrenin liç prosesine geri döndürülmesi için arıtma gerektirir ve bu da prosesinin genel esnekliği üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir (Aldı, 2004). En önemli gelişmelerden biri, reaksiyona girmemiş kükürt parçacıklarının erimiş elementel kükürt ile kaplanmasını önlemek amacıyla yapılan araştırmalar sonucunda elde edilmiştir. Ağaçlardan veya kabuklardan elde edilen suda çözünebilen çeşitli yüzey aktif maddelerin kullanımının yararlı olduğu ve çinkonun hem düşük hem de yüksek kaliteli konsantrelerinden 150 °C' de 1 saat içinde geri kazanılabileceği sonucuna varılmıştır. Süzme verimliliği minimum düzeydedir (Aldı, 2004).

2.4.2.3.İki Aşamalı Çinko Basınç Liçi Prosesi

Proseste asit nötralizasyonu için reaktiflerin tüketimi önemli ölçüde azaltılmıştır. İkinci aşamadan sonra elde edilen yeniden öğütülmüş konsantre ve liç çözeltisi, birinci aşamanın otoklavına beslenir. Elektro-kazanım aşamasından gelen harcanan elektrolit

bölünür ve birinci ve ikinci aşama otoklavlarına beslenir. Asitlerin nötralizasyonu, klorlanmamış cüruf, çinko oksit, kalsine çinko sülfat veya kireç kullanılarak gerçekleştirilir. Ortaya çıkan çinko sülfat çözeltisi , geleneksel yöntemler kullanılarak saflaştırılır ve daha sonra elektro-kazanım yoluyla metalik çinko olarak geri kazanılır (Güresin ve Topkaya, 1994).

2.4.3. Geri Kazanımın Önemi

Her ne kadar dünya çinko üretiminin ana bileşeni çinko cevheri olsa da hurda çinkonun kullanımı da oldukça önemlidir. Günümüzde kolay işlenen cevherin miktarı azaldıkça çinkolu atıkların değerlendirilmesinin önemi artmaktadır. Geri kazanımda döküm atıkları ve galvanizli atıklar önemli bir yer tutmaktadır. Çinko cevherinin azalması ve tüketimin yıllık olarak artması nedeniyle günümüzde geri dönüşüm mutlak bir zorunluluk haline gelmiştir. Ülkemizde üretimi yetersiz olduğundan İran'dan cevher ithal edilmektedir. Bunu en aza indirebilmek için ülkemizin geri dönüşüm konusunda gerekli yatırım ve araştırmaları yapması gerekmektedir. .

2.4.4.Çinkolu Atıklar

Tüm çinko üretim, kaplama ve analiz tesislerinde çinko atığı oluşmaktadır. Aşağıda bu atıklara ilişkin bilgiler yer almaktadır.

2.4.4.1.Endüstri Atıkları

Çinko külü: Kuru galvanizleme sırasında erimiş çinkonun oksidasyonu ile üretilir (Çinko oksit olup metalik formdadır.).

Flux sıyırma: Yaş galvanizleme prosesinde kullanılan flux tabakasıdır. (Çinko, oksitler ve kloritler metal formlardır).

Galvaniz atıkları: Çöken Zn-Fe alaşımıdır.

Üfleme atığı: Boruların galvanizlenmesi sırasında yüzey temizliği sırasında oluşur (Zn, oksit ve metal formundadır.).

Elektrikli fırın tozu: Zn oksit ve ferritin birleşimidir.

Pirinç ve bakır izabe fırını tozu

Yüksek fırın tozu

Süzüntü kalıntıları: Kavrulmuş ZnS konsantresi seyreltik sülfürik asit ile süzüldüğünde oluşur (Zn sülfat ve ferrit formundadır.).

Yıkama kalıntısı: Sızıntı suyu Zn tozu ile yıkandığında üretilir

Beta keki: Belirli aşamalardaki çinko proseslerinin kalıntıları

Anot tortusu: Birincil çinko üretiminde meydana gelir.

Pota Çıkarma: Galvanik biriktirme, çinko metalinin pota içinde eritilmesiyle meydana gelir.

Atık piller

Otomotiv atıkları

Galvanizleme atıkları

2.4.4.2.Nötr Çözünme Artıkları

Hidrometalurjik yollarla çinko üretiminin ilk aşamasını çinko cevherinin analize hazırlanması oluşturur. Bu, sülfür cevherlerinin oksidatif kavrulması ve oksit cevherlerinin Waelz işlemiyle yapılır. Üretim sülfit cevheri (sülfürit) kullanılarak gerçekleştirildiğinden, oksidatif kavurma sırasında kalsine edilmiş çinko ferrit ($ZnO.Fe_2O_3$) oluşur. Ayrıca çinko silikat ($2ZnO.SiO_2$) ve alüminatın ($ZnO.Al_2O_3$) oluşumu da gözlenebilmektedir (Açma, 1980). Bu tür bileşikler, oksitlenmiş cevherlere uygulanan Waelz proseslerindeki Waelz oksitlerde mevcut olmamalıdır. Ancak işlenen cevherin doğasına bağlı olarak haddeleme fırınında çinko ferrit, silikatlar ve alüminatların oluşması beklenebilir. Bu bileşikler aynı zamanda mekanik olarak da taşınabilir ve oksitlere dahil edilebilir (Cengiç, 2007). Çinko ferritler, silikatlar ve alüminatlar, nötr çözünme sırasında kullanılan seyreltik sülfürik asitte çözünmez ve çözünmeyen kurşun sülfat, çökmüş demir hidroksit ve yabancı madde, gang bileşikleri vb. ile çökerek nötr bir çözelti kalıntısı oluşturur (Acma, 1980).

2.4.4.3.Çinko Kaplama Tesislerinin Atıkları

Tüm galvanizleme işlemleri, sektörde atık olarak adlandırılan çinko içeren malzemeler veya yan ürünler üretir. Cüruf, çinko ile galvanizli çeliğin reaksiyonu sonucu oluşur. Daha sonra galvanizleme işlemi, köpük veya kül olarak bilinen çinkonun oksidasyonundan kaynaklanan atık ürünleri açığa çıkarır. Bu yan ürünlerin özellikleri iyi bilinmektedir ve içeriğindeki çinkonun tamamen geri dönüştürülmesi için uygun teknikler geliştirilmiştir. Ancak bunlar yüksek çinko içeriğine sahip ürünlerdir ve tüm galvanizleme firmaları cüruf miktarını azaltmak için çalışmaktadır (Özdemir ve Çalıskan, 2003). Tipik bir galvanizleme prosesinde cürufun tabanında görünen çinko miktarı, prosese beslenen çinkonun %9-13'ü kadardır. Pürüzsüz çelik ürünlerin kaplanmasında kullanılan çeşitli teknolojilerinin sürekli galvanizleme prosesinde, cürufun üzerinde çinko bulunur ve miktarı, işleme beslenen çinko miktarının yaklaşık %7-9'u kadardır. Yan ürünler değerli hammaddelerdir (işlenmemiş) ve bu nedenle ömürleri kısadır. Galvanizleme endüstrisi, çinko içeriğini geri kazanmak ve yeniden kullanmak için güçlü ekonomik teşviklere sahiptir (Özdemir ve Çalışkan, 2003).

2.4.5.Çinkolu Atıkların Geri Kazanılması

Çoğu metalurjik proses atık ürünler üretir. Yakın zamana kadar bu verileri değerlendirmek ne ekonomik ne de mümkündür. Bu maddeler çevresel açıdan tehlikelidir. Kurşun ve çinko fabrikası atığı, çözünmemiş sülfat formunda çinko ve çinko ferrit içerir. Bu nedenle bu atıkların en aza indirilmesi ve içindeki metallerin geri kazanılması son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Bu atıkların geri dönüştürülmesinin çevreye büyük faydaları olmasının yanı sıra, günümüzde doğal kaynakların tükenmesi de geri dönüşüme olan ilginin artmasına etki etmiştir. Ayrıca bu atıkların geri dönüştürülmesi ekonomik açıdan da önemli bir katkı sağlayabilir. Bir örnekle açıklayayım. 2000 yılında dünyanın elektrikten elde edilen yıllık ham çelik üretimi 286 milyon tondu. Ton başına salınan EAF tozu, ton başına 25-52 kg olup, bu da toz değerinin yılda 4,3 milyon ila 5,7 milyon ton arasında olmasına neden olur. Bu tozların ortalama % 50 Zn içerdiği göz önüne alındığında bu, yılda 0,86 ila 1,14 milyon ton Zn'nin geri kazanılabileceği anlamına geliyor. Mineral olarak parçalandıkları için yüksek çinko içeren atıklar önem arz eder (Leclerc ve diğ., 2002).

2.4.5.1.Pirometalurjik Yöntemler

Çinko atıklarının pirometalurjik işlemlerle değerlendirilmesine ilişkin işlemlerden bazıları uzun yıllardan beri ticari olarak uygulanmaktadır. Bazıları da üretim ölçeğinde kurulmuştur. Bu süreçlerin tümü çok sayıda işlem gerektirir.

Waelz Fırın Prosesi:

1925'ten beri ticari olarak haddeleme fırını kullanılarak uygulanan bir zenginleştirme prosesidir. Geri Kazanımı Endüstridsinde Waelz prosesi kullanılarak EAO baca tozundan çinkonun geri kazanılması büyük önem taşımaktadır. EAO baca tozları, tozu düşük saflıktaki çinko okside dönüştüren Waelz prosesiyle geri kazanılabilir. Bu oksitler Wälzoxydes olarak adlandırılmaktadır ve metalurji tesislerinde yeni işlemlere tabi tutulmakta olup, cüruf olarak da üretilmektedir (Cengiç, 2007). Avrupa Birliği'ndeki tüm elektrikli fırın tozlarının toplanması, yılda 500.000 ton haddeleme cürufu üretecektir. Bu cüruf esas olarak demir içeren bir cüruftur ve örneğin inşaat mühendisliğinde katkı maddesi veya dolgu maddesi olarak yeniden kullanılabilir (Radu ve diğerleri, 1999).

Inmetco Doğrudan İndirgeme Prosesi:

Inmetco prosesi, demir ve çelik fabrikalarında üretilen oksitlenmiş toz ve yağlı birikintiler gibi tüm atık ürünleri yeniden değerlendirir. Arıtılan atık toz, önce karbon içeren ıslak peletler halinde işlenir ve daha sonra yaklaşık 1200 °C sıcaklıkta fırında indirgenir. İndirgeme gerçekleşirken neredeyse tüm çinko, kurşun ve kadmiyum, büyük miktarlarda ağır metaller içeren konsantre bir toz olarak fırından çıkar.

Bu ağır metaller uygun metalurjik işlemlerle ekstrakte edilebilecek kadar bol miktarda bulunmaktadır (Baytekin, 2000).

ZTT Ferrolime Prosesi:

Proseste EAO baca tozu önce peletlenir ve daha sonra içerdiği çinkoyu azaltmak için yatay fırında kömürle reaksiyona sokulur. Fırından çıkan duman ZnO, PbO ve CdO içermektedir ve brülörün önünde kalmaktadır. Bu tozlar ZnO 'i konsantre etmek için yıkanır (Baytekin, 2000).

Laclede Çelik İşlemi:

Bu işlemde, EAO tozu ve indirgeyici madde, mühürlenecek şekilde elektrikli fırına doğrudan beslenir. Oksit indirgeme fırında gerçekleşir ve gaz fazında bulunan Zn, Pb, çinko gaz kabında metalik olarak elde edilir. Bu prosesin bir diğer ürünü olan demir açısından zengin cüruf tehlikesiz bir atık formudur (Baytekin, 2000).

Alev Reaktörü:

Bu işlemde, toz haline getirilmiş kömür, oksijenle zenginleştirilmiş hava ile bir brülör aracılığıyla bir siklon reaktörüne püskürtülür. Bu sıcak indirgeyici aleve kuru metal oksit atık tozu enjekte edilir. Gazlaşan metal toz ayırıcıda tekrar oksitlenerek burada geri kazanılır. Bu proseste cüruftaki demir indirgenmeden geri kazanılır. EPA'nın öngördüğü gibi, ortaya çıkan cüruf düşük düzeyde kirletici madde içerir ve çimento endüstrisinde kullanılabilir (Baytekin, 2000).

2.4.5.2.Hidrometalurjik Yöntemler

Yüksek kaliteli cevherlerin tükenmesiyle birlikte, metalurji endüstrisinde atık ve cüruftan hidrometalurjik yöntemlerle metal geri kazanımı giderek daha önemli hale gelmektedir. Çeşitli sıvı solventlerin kullanıldığı hidrometalurjik prosesler başarıyla metal geri kazanımında kullanılmaktadır. Süzme işlemi, yüksek sıcaklıktaki bir ortamda hem asit hem de amonyak çözeltilerinde geri kazanıma olanak sağlar (Jha ve diğ., 2000).

1995 yılında yapılan bir çalışma, çözünmüş oksijen içeren sülfürik asitteki bakır sülfatın varlığının en iyi geri kazanım sonuçlarını verdiğini gösterdi. Asitler ile uygulanan liç proseslerinde, oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta çinko ve demir tamamen çözündürülebilir. Ancak sodyum hidroksit ve amonyum tuzları seçici çözeltilerdir. Kostik sodanın ise çinkonun ticari olarak çözülmesi için en etkili çözücü olduğu bilinmektedir (Jha ve diğerleri, 2000).

EAF tozundan metallerin geri kazanılması için denenen çevreye zararı olmayan bazı yöntemler; kostik soda liçi ve elektroliz, amonyak liçi ve çinko çöktürme, asetik liçi ve Pb, $Zn(OH)_2$ ve hidroklorik asit çöktürme, sülfürik asitle ultrasonik liç yöntemleridir.

Sülfürik Asit Liç İşlemi:

Sülfürik asit çeşitli atıklardan çinkonun geri kazanılmasında kullanılır. Çeşitli türlerini içeren EAF baca tozlarının geri kazanılmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Klorür iyonu içeren çinko külü atığı, liç işleminden önce kalsine edilebilir veya yıkanabilir (Jha ve diğerleri, 2000). Burada meydana gelen sorun, yüksek demir konsantrasyonlarından kaynaklanan süzüntü sorunudur. Hidrometalurjik yöntemlerde, istenmeyen metaller de ana metalle birlikte çözünebilir. Bu kirletici metaller uygulanacak farklı işlemlerle giderilebilir ve çözelti temizlenebilir.

Klor Bazlı İşlemler:

Hidroklorik asit aynı zamanda çinko içeren atıklara yönelik hidrometalurjik işlemlerde de kullanılır. Erimiş çinko, klorlu su veya klor gazı yerine klorlama maddesi olarak kullanılabilir.

Amonyaklı Çözeltilerle Liç Prosesi:

Bu proseste amonyak, amonyum karbonat ve amonyum klorür ayırıcı olarak kullanılır. Diğer çözünmüş istenmeyen elementler ve ardından çökmüş demir, EAO baca tozunun liç çözeltisinden çinkonun geri kazanılmasında zorluklar yaratır. Çözeltiden nikel, kadmiyum ve bakır gibi metalleri geri kazanmak için SX ve çöktürme yöntemleri kullanılır. EAO tozunun geri kazanılması için üç ayrı amonyak liçi prosesi geliştirildi. CHAPARRAL işlemi, elektrikli fırının tozundaki Cl iyonlarını temizler. Bu toz asetik asitte çözündüğünde serbest kireç ve kalsiyum asetat halinde çözünür. Sülfürik asit kullanılarak kalsiyum asetat çözeltisi çökeltilir. Asetik asit çözeltisinden kalan kalıntı, amonyak-amonyum karbonat çözeltisiyle süzülür. Amaç çinko oksiti çözündürmektir. Çinko sementasyonuyla az miktarda kadmiyum ve kurşun bile uzaklaştırılabilir. Çinko, buharla sıyırma yoluyla çözeltideki hidroksit ve karbonatın bir karışımı olarak elde edilir. Bu işlem çinkoyu ferritinden geri kazanamasa da atık güvenli bir şekilde geri dönüştürülebilir. CEN M-LNET işlemi, çinko oksidin suyla yıkanmasının ardından EAO baca tozunun amonyum klorür ile liçlenmesini içerir. Kalıntıda çinko ferrit kalır ve çözeltiyi temizlerken bakır, kadmiyum, kurşun çinko tozu ile çöktürülür ve kalsiyum, kalsiyum sülfat formunda sülfürik asit ile yıkanır. EZINEX işleminde EAO baca tozu,

çinko, kurşun ve kadmiyum oksitleri çözmek için amonyum klorür çözeltisiyle süzülür. Katı-sıvı ayrımından sonra kurşun ve kadmiyum, çinko tozu sementasyon işlemi ile çözeltiden ayrılır. Temiz çözelti daha sonra elektrolizde veya yüksek saflıkta çinko metali olarak sıcak daldırma galvanizlenebilecek saflıkta çinko metali üretmek için kullanılır. Sonuç olarak atık olarak hiçbir yan ürün oluşmaz (Jha ve diğ., 2000).

Kostik Soda Liç Prosesi:

Sodyum hidroksitte çinko ve kurşun eritilir, Fe atık içerisinde kalır, çinko tozu ile saflaştırma işleminden sonra çözelti elektrolize tabi tutulur. Bu işlem çeşitli çinko oksit cevherini veya atık malzemelerini çözmek için kullanılır. Çözünmeyen ferrit formundaki çinkonun geri kazanılması için EAO baca tozu, liç işleminden önce indirgeyici kavurmaya tabi tutulmalıdır. Proses kostik sodanın maliyetinden dolayı dezavantajlıdır (Jha ve diğerleri, 2000).

2.4.5.3.Flotasyon Prosesi

Çinko liçi esas olarak $PbSO_4$ olarak Pb içerir. Bununla birlikte, kurşunla beraber büyük miktarlarda çinkonun varlığı, bu kalıntı içerisinde pirometalurjik yollarla kurşun üretilmesini imkansız hale getirir. Bu, flotasyon yöntemleri kullanılarak kurşun seviyelerinin arttırılmasını ve çinkonun geri kazanılmasını mümkün kılmıştır. Çinko çözeltisi kalıntısının yüzdürülmesi, kalıntı bileşimindeki silikatları ve ferritleri bastırır ve $PbS0_4$ ve Ag'yi yüzdürür. Bu sayede kurşun içeriği yüksek ve kurşun üretimine uygun karışım elde edilir (Açma, 1980).

2.4.5.4. Konsantre Sülfürik Asitte Pisirme + Hidrometalurjik Demir Çöktürme Yöntemi

Endüstriyel ölçekte henüz kullanılmayan bu yöntemde, kurşun keki konsantre sülfürik asit içerisinde yüksek sıcaklıklarda (150-200 °C) kuruyana kadar kaynatılır. Oluşan madde suda çözülerek bir çözelti haline getirilebilir. Elde edilen kuru kaynatılmış kalıntı suda çözündürülerek sülfat çözeltisi toplanır. Daha sonra yüksek konsantrasyonda Fe içeren bu çözeltiye $Fe_2(SO_4)_3$ çözülerek Fe çözeltisinin saflaştırılmasıyla hidrometalurjik Fe çökeltme yöntemi uygulanır ve bu çözelti normal çinko sızıntı suyu devresine eklenir.

Suda çözülmesinden sonra elde edilen kalıntı, yaklaşık %27 Pb ve %1-2 Zn içeren bir $PbSO_4$ kalıntısıdır ve bu formu doğrudan Pb üretimine uygundur (Açma, 1980).

2.4.5.5.Politermal Pişirme

Çözelti artığı sülfürik asit ile karıştırılarak iki ısıtma aşamasında pişirilir. Isıtma aşamasında kullanılan çalışma koşulları, konsantre asit sülfürik asitte kuruyana kadar pişirme işlemine benzer. Bu koşullar altında tuz formunda $ZnSO_4$ ve $Fe_2(SO_4)_3$ oluşur. Bu yöntem, konsantre sülfürik asit içerisinde kuruyana kadar kaynatılıp, su içerisinde çözülmesini içermektedir (Açma, 1980).

İkinci ısıtma aşamasında $Fe_2(SO_4)_3$ suda çözünmeyen Fe_2O_3 ürünü haline gelir. Bu sayede demir çöktürme prosesinde ortaya çıkan zaman alıcı ve maliyetli proseslerin önüne geçilmiş olur (Açma, 1980).

2.4.5.6.Liç Çözeltisinden Demirin Uzaklaştırılması

Zn kazanım sırasında çinko verimini arttırmak için artıklara yüksek sıcaklıkta ve derişik sülfürik asitle işlem uygulanır. Uygulama sonrası Zn ile birlikte demirde çözeltiye geçer. Geothit, jarosit, hematit gibi hidrometalurjik proseslerle demir çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılır.

Hidroksit Yöntemi: Bu proseste ilk aşamada çözeltideki demir metalik demir eklenerek iki değerlikli durumuna indirgenir, ikinci aşamada ise iki değerlikli demir MnO_2 eklenerek üç değerlikli durumuna indirgenir. $KMnO_4$ durumu oksitlenir ve sonrasında ortam ZnO ile nötralize edilir ve demir çökeltilir. Çöken demir hidroksiti filtrelenmesi kolay bir formda tutmak için ortamın pH'ının yaklaşık 5,4 ila 6 arasında tutulması gerekir.

Götit Yöntemi: Sıcak asit çözeltisinden elde edilen çözeltide öncelikle demir ZnS ilave edilerek indirgenir ve böylece iki değerlikli olur.

Hematit Yöntemi: Demirin hematitte çökeltilmesi için sıcaklığın yüksek olması gerekir. İlk çözeltideki iki değerlikli haldeki demirin varlığı, hematit ve goetit işlemleri için bir ön koşuldur. Sıcak asit çözeltisinden elde edilen çözeltideki demir, önce ZnS eklenerek iki değerlikli durumuna indirgenir. İndirgemenin ardından kükürt kalıntıları As, Sb, Ge, Gai In ve Cu çözeltiden çıkarılır. Bunun nedeni, çökelmiş hematitin diğer hidratlı demir

bileşikleri gibi absorbe etme kabiliyetine sahip olmamasıdır. İndirgenmiş ve saflaştırılmış çözelti daha sonra O_2 atmosferi altında 200°C'de bir otoklava yüklenir. Liç Çözeltilerinin Saflaştırılması: Liç işlemi sırasında çözeltiye geçen istenmeyen metallerin farklı işlemlerle uzaklaştırılmasını içerir.

Kimyasal Çöktürme: Elementleri çökelterek elementel kobalt ve nikeli liç çözeltisinden ayırmak için organik reaktifler kullanılır. Bu reaktiflerin maliyetleri yüksektir. Nötr liç çözeltisinin yeterince saflaştırılmadığı durumlarda kullanılabilirler (Addemir ve diğ., 1995).

Elektrokimyasal Çöktürme ve Yönlendirme: Organik reaktifler kullanılarak iyon değişimi yoluyla organik faza girilerek safsızlıkların uzaklaştırılmasını amaçlayan elektrokimyasal saflaştırma işlemidir (Addemir ve diğ., 1995).

Sementasyon İşlemi: Çinko elektrolizi, elektrolitteki safsızlıklara karşı çok hassas olan bir işlemdir. Sb, Ge, Co, Ni, Cu gibi katyonların varlığında katotta toplanan çinko hızla tekrar çözünür ve zamanla akım verimi düşer. Çinko safsızlıkların elektrolitten elektrokimyasal olarak çökeltilmesi, çinko tozu yardımıyla sementasyon adı verilen bir işlem yoluyla gerçekleşir. Çinkodan daha elektropozitif olan iyonu, katodik reaksiyonla çözeltiden çökelirken, temas halindeki çinko anodik reaksiyonla çözeltiye doğru hareket eder. Metalin çökelmesiyle beraber H^+ iyonlarının H_2 gazına indirgenmesi de gerçekleşir. Bu oluşumunu azaltmak için sementasyon işlemi pH = 5 gibi düşük asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilir. Reaksiyon sırasında yeterli miktarda H^+ iyonu tüketilirse ve pH ± 5,4' ün üzerine çıkarsa bazik çinko sülfat da çökerek iyonun difüzyonunu durdurur (Addemir ve diğ., 1995).

2.4.5.7.Çinko Elektrolizi

Temiz bir çözelti içindeki Zn, bir alüminyum katot 'te elektrolitik indirgeme yoluyla toplanır. Elektroliz işlemi, çinkodan arındırılmış bir elektrolitin (artık elektrolit) temiz bir nötr çözeltisi ile karıştırılmasıyla oluşturulan bir çözeltiden gerçekleştirilir.

2.5.Çinkonun Geri Kazanılması ile İlgili Bazı Çalışmalar

Hidrometalurjik yöntemlerle metal üretiminde; cevher su, asit, baz veya tuz çözeltisi gibi uygun bir çözeltiyle liç işlemi uygulanarak ana metal çözeltiye alınır. Liç çözeltisi filtre

edilerek katı fazdaki çözünmeyen minarellerden temizlenir. Hidrometalurjik yöntemlerle düşük sıcaklıklarda metal üretimi sağlanabildiğinden pirometalurjik yöntemlere kıyasla enerji tüketimi daha azdır. Dolayısıyla düsük tenörlü cevherlerle de üretim olasıdır. Hidrometalurjik yöntemle elde edilen ürünler pirometalurjik yöntemle elde edilenlere göre daha temiz olmaktadır. Hidrometalurjik yöntemler, pirometalurjik yöntemlerden kaynaklanan çevre kirlenmesine çözüm olarak önerilir. Hidrometalurjik işlemler cevher zenginleştirme işlemleri uygulanmadan da metallerin elde edildiği tek yöntem olma özelliğiyle daha düşük maliyetlidir.

Liç çözeltisindeki çok az miktarlarda bulunan empüriteler metalin elektrodepozisyonuna olumsuz etki eder ve ileri düzey saflaştırma prosesleri gerekir. Bu prosesler genelde daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştiğinden dolayı pirometalurjik proseslere kıyasla daha yavaştır.

2.5.1.Liç

Cevher veya metalürjik ürün içindeki metal bileşiğin uygun bir çözücü içinde atomsal iyonlar halinde çözünme işlemi olan liç yöntemindeki amaç, kıymetli metal ya da elementlerin çözeltiye geçirilmesi, istenmeyen bileşenlerin ise çözeltiden uzaklaştırılmasıdır.

Çözücü seçiminde; işleme tabi tutulacak maddenin kimyasal ve fiziksel özellikleri, liç ajanının maliyeti, korozif hareketi, seçicilik, kolaylıkla temin edilebilmesi önemlidir. Liç verimi denklem (2.1)'de gösterilmiştir.

$$\text{Zn Liç Verim} = \frac{\text{Çözeltideki Zn miktarı (g)}}{\text{Baca Tozundaki Zn miktarı (g)}} x100 \qquad (2.1)$$

EAF baca tozundaki çinkonun kazanılmasını amaçlayan çalışmada hidrometalurjik metotlarla laboratuvar koşullarında çalışılmıştır. pH 4-4.5, 1 mol/L H_2SO_4, L:S =5:1, laboratuvar sıcaklığında yalnızca %81,7 Zn ekstraksiyon verimi sağlanmıştır. Sıcaklık 40 ve 60°C olduğunda verim %100'e yükselmiştir. Optimum liç koşulları 1 mol/L H_2SO_4, L:S = 5:1, sıcaklık 40°C veya 1 mol/L H_2SO_4, L:S = 10:1, laboratuvar sıcaklığı olarak belirlenmiştir (Dvorak ve diğ., 2009).

Çinko için seçici olan NaOH ile EAF baca tozuna 6M NaOH, L/S=40 ve 80 ºC sıcaklıkta liç işlemi uygulanmış çinkonun %88'i çözünmüştür. Çinkonun ferrit ($ZnFe_2O_4$) formunda bulunması nedeniyle, test edilen koşullar altında EAO baca tozundan çinkonun tamamen sıyrılması mümkün olmamıştır. Çinko ferriti ayrıştırmak için liç işleminden önce EAO baca tozunun Na_2CO_3 ile sinterlenmesi veya demir tozuyla öğütülmesi önerilmiştir (Pietrzyk ve diğ., 2018).

Deney sonuçlarına göre liç ajanının en uygun konsantrasyonunun %10 hidroklorik asit olduğu belirlendi. Maksimum verime 20-30 dakika sonra ulaşılmıştır (Takacova ve diğ., 2010). EAO baca tozunun liç işlemlerinde reaksiyon koşulları ve çinko kazançları Tablo 2.4'te gösterilmiştir.

Tablo 2.4.EAO baca tozunun liç işlemlerinde reaksiyon koşulları ve çinko kazançları.

EAO,%Zn	Kazanç	Liç Ajanı	Deney Koşulları	Referans
%77.7	%96	HCl	T=20 ºC t=20 dk S/L=1/10 (g/mL) HCl=%10 (mL/mL)	Takacova ve diğ. (2010)
%17.8	%100	H_2SO_4	T=40 °C veya 60 °C t=1 sa S/L=1/5 (g/mL) H_2SO_4= 1 M	Dvarok ve diğ. (2009)
%33	%88	NaOH	T=80 °C 400 rpm karıştırma t=2 sa S/L=1/40 (g/mL) NaOH= 6 M	Pietrzyk ve diğ. (2018)

Çinkonun kazanılması işlemlerinde sıklıkla kullanılan H_2SO_4 denklem (2.2)'de gösterildiği gibi çinko ferritin çözünmesi için uygun bir asittir.

$$H_2SO_4 + ZnO \rightarrow ZnSO_4 + H_2O \quad (2.2)$$

$$2HCl + ZnFe_2O_4 \rightarrow Fe_2O_3 + ZnCl_2 + H_2O \quad (2.3)$$

Klorür liçi uygulanan çalışmalarda çoğu metal klor çözeltilerinde, önemli ölçüde çözünmüştür. Çinko denklem (2.3)' te gösterildiği gibi $ZnCl_2$ olarak kazanılmış demir ise F_2O_3 olarak kalmıştır.

Denklem (2.4'te görüldüğü gibi organik asit olan $C_6H_80_7$ (sitrik asit) hem seçici olması hem de Fe açısından zengin bir tortu oluşturabilmesi açısından liç işlemlerinde tercih edilir.

$$3\,ZnO(s) + 2C_6H_80_7\,(aq) \rightarrow 3Zn^{2+} + 2C_6H_50_7{}^{3-}(aq) + 3H_2O(l) \quad (2.4)$$

Denklem (2.5)' te ve denklem (2.6)' da gösteirildiği gibi NaOH, H_2SO_4' e göre daha düşük liç vermi sağlar ve bu işlemlerin maliyetleri daha yüksektir.

$$ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2O \quad (2.5)$$

$$2Na_2ZnO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Zn + 4NaOH + O_2 \quad (2.6)$$

Denklem (2.7)'de görüldüğü gibi amonyak, amonyum karbonat ve amonyum klorür ayırıcı olarak kullanılırlar.

$$NH_3 + H^+ \leftrightarrow NH_4{}^+ \quad (2.7)$$

Hidrometalürjik yöntemlerin kullanıldığı bir diğer çalışmada; Waelz prosesinden çıkan EAF baca tozuna (%61 Zn, %10 Cl, %6 Pb, %1 Fe, %1 K) 3 mol NH_4Cl ve 3 mol $NH_3.H_2O$ çözeltisi kullanılarak 15 L/S oranıyla liç işlemi uygulanarak baca tozundaki çinkonun %95.5'i çözünmüştür (Toporkova ve diğ., 2019).

$[NH_3]/[NH_3]T$ mol oranı 0.5 ve 7.5 M $[NH_3]T$; 0 2 M $Na_3C_6H_5O_7$ ile 5 L/S oranıyla 303 K sıcaklıkta 300 devir/dakika karıştırma hızında 1 sa süreyle liç işlemi uygulanmış çinkonun % 93.4 'ü baca tozundan çözeltiye alınabilmiştir. Sodyum sitratın düşük dereceli çinko oksit cevherlerinin liç oranını arttırdığı gözlenmiştir.(Yang ve diğ., 2015).

Tablo 2.5'te EAO baca tozunun liç işlemlerinde reaksiyon koşulları ve çinko kazançları gösterilmiştir.

Tablo 2.5. EAO baca tozunun liç işlemlerinde reaksiyon koşulları ve çinko kazançları.

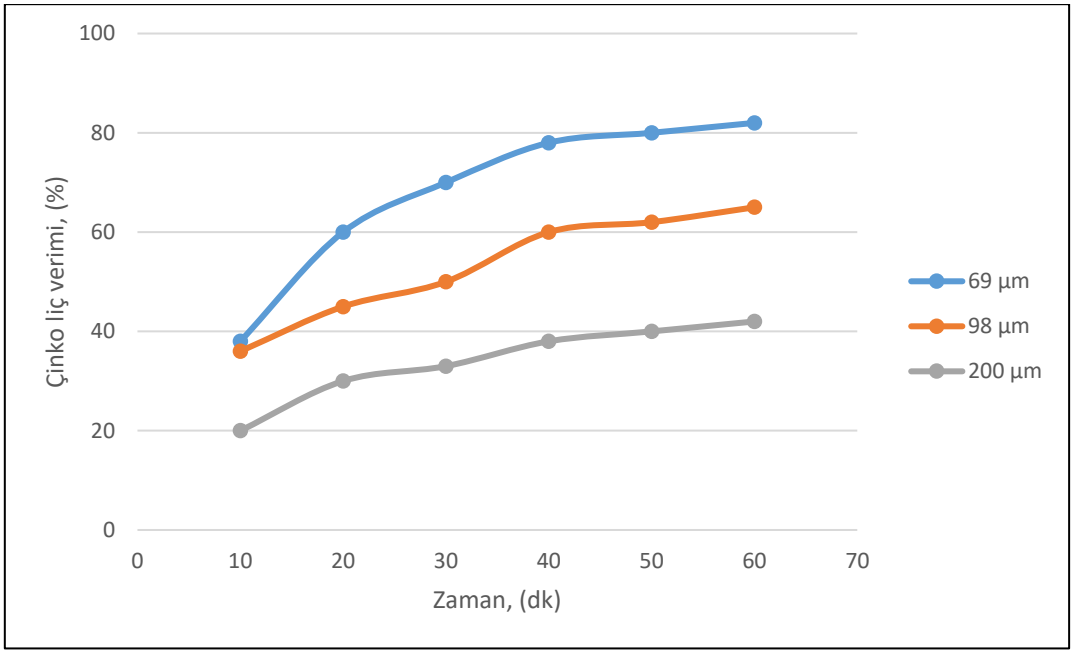
EAO % Zn	Kazanç	Liç Reaktifi	Deney Koşulları	Referans
%1.81	%91.76	$(NH_4)_2SO_4$-NH_3-H_2O	T= 40 ºC t= 3 sa 300 rpm S/L=1/4 (g/mL) $(NH_4)_2SO_4$=2 M NH_3-H_2O=4 M	Song ve diğ. (2015)
%61	%95.5	NH_4Cl -NH_3-H_2O	T=Ortam sıcaklığı t=40 dk S/L=1/15 (g/mL) NH_4Cl =3 mol NH_3-H_2O=3 mol	Toporkova ve diğ. (2019)
%6.01	%93.4	$(NH_4)_2SO_4$-NH_3- H_2O	2 aşamalı liç T=30 °C t=1 sa 300 rpm S/L=1/5 (g/mL) $(NH_4)_2SO_4$= 3.75 M [NH_3]=7.5 M [$Na_3C_6H_5O_7$]=0.2 M	Yang ve diğ. (2015)
%42.69	%85.29	$(NH_4)_2CO_3$	T=60 °C t=1.5 sa 300 rpm pH=7 S/L=1/6 (g/mL) $(NH_4)_2CO_3$= 300 g/L	Bui ve diğ. (2022)
%18.53	%65	$(NH_4)_2CO_3$	T=60 °C t=1.5 sa 300 rpm S/L=1/5 (g/mL) $(NH_4)_2CO_3$= 200 g/L	Havlik ve diğ. (2018)
%8	%86.12	NH_4Cl-NH_3-H_2O	T=40 °C t=2 sa 300 rpm S/L=1/10 (g/mL) NH_4Cl=6 M [NH_3]T=6 M	Xie ve diğ. (2023)

EAO baca tozunda çinko oksit (ZnO), franklinit ($ZnFe_2O_4$) ve simonkolleit ($Zn_5(OH)_8Cl_2H_2O$) formlarında bulunan toplam Zn kimyasal olarak ağırlıkça yaklaşık %42,69 oranında analiz edilmiş amonyum karbonat konsantrasyonunun 300 g/l, çözelti L/S 'nin 6:1, liç süresinin 90 dk ve sıcaklığın 60 ºC olduğu liç koşullarının uygun olduğu ve en yüksek verimi %85,29 sağladığı görülmüştür (Bui ve diğ., 2022).

Amonyum karbonat konsantrasyonunun 200g/L ve sıvı/katı oranının 5 olduğu % 65'lik çinko liç verimi, demir ekstraksiyonun %0,099'a eşit olduğu 60°C'de elde edilmiştir (Havlik ve diğ., 2018).

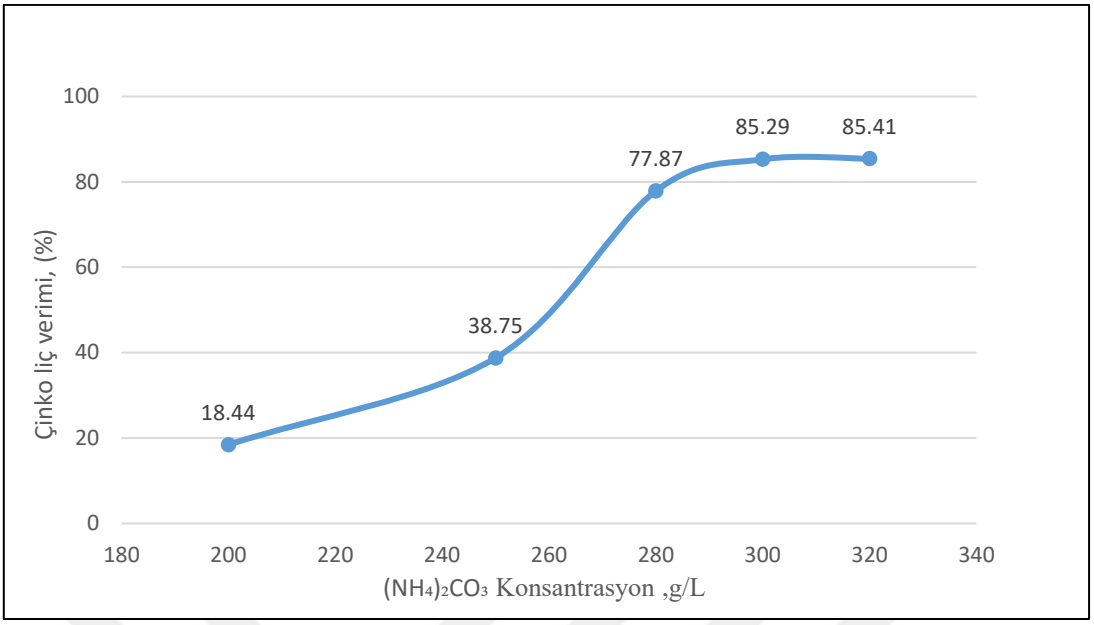
Kalsiyum kavurma-amonyak-liç prosesi incelenmiştir.Tozdaki çinko ferrit 1250 °C'de %60 oksit oranı ile ayrıştırılmıştır. Kalsine edilmiş kavrulmuş ürün öğütülerek çinko amonyak ile süzülmüştür. %86.12'lik çinko-demir dönüşüm oranı elde edilmiştir (Xie ve diğ., 2023).

Wang ve diğ. farklı partikül boyutlarında yaptıkları liç deneylerinde partikül boyutu küçüldükçe liç veriminin arttığını gözlemlemişlerdir. Partikül boyutunun çinkonun liç verimine etkisi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



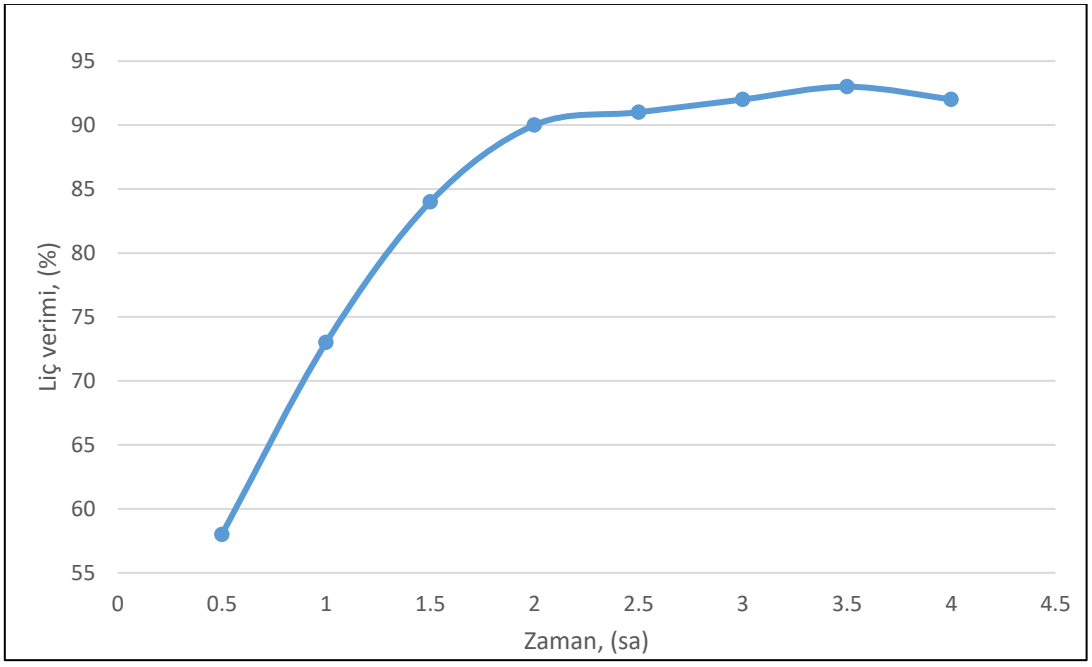
Şekil 2.1.Partikül boyutunun çinkonun liç verimine etkisi(Yang ve diğ., 2015).

Liç veriminin konsantrasyonla değişimi Şekil 2.2' de verilmiştir.



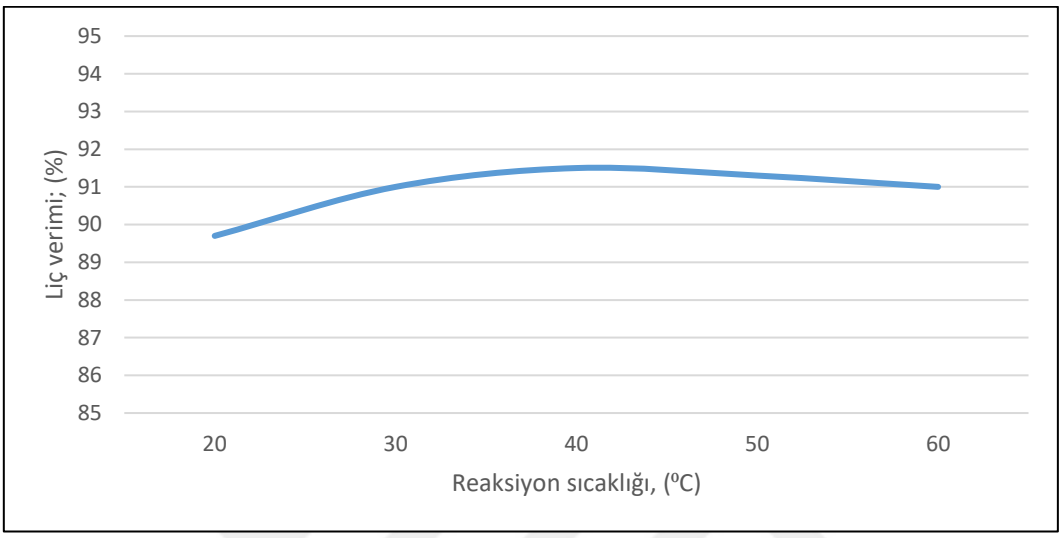
Şekil 2.2.Konsantrasyonun liç verimine etkisi (Bui ve diğ., 2022).

Şekil 2.3'te 2-3 saat zaman aralığında liç veriminin arttığı gözlemlenmiştir. Süzme oranı süzme süresinin uzatılmasıyla birlikte toplam amonyak konsantrasyonunun neredeyse sabit tutulmasından dolayı dalgalı bir dağılım göstermiştir. Bu nedenle optimum liç süresi olarak 3 saat önerilmiştir (Song ve diğ., 2015).



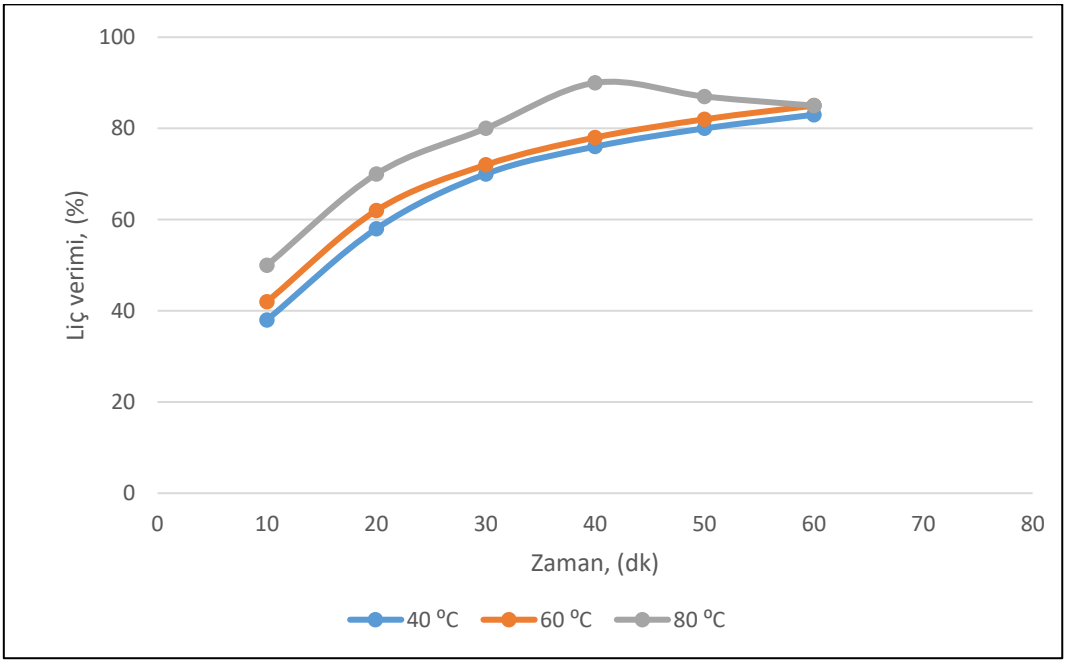
Şekil 2.3. Liç süresinin çinkonun liç verimine etkisi (Song ve diğ., 2015).

Şekil 2.4'te 40˚C reaksiyon sıcaklığında liç verimi maksimum değer olan %91,60 olmuştur. Reaksiyon sıcaklığı 40˚C'nin üzerine çıktığında amonyağın uçuculuğunun artmasından dolayı liç verimi azalmıştır . Liç işlemi için uygun sıcaklık 40 ºC olarak belirlenmiştir.



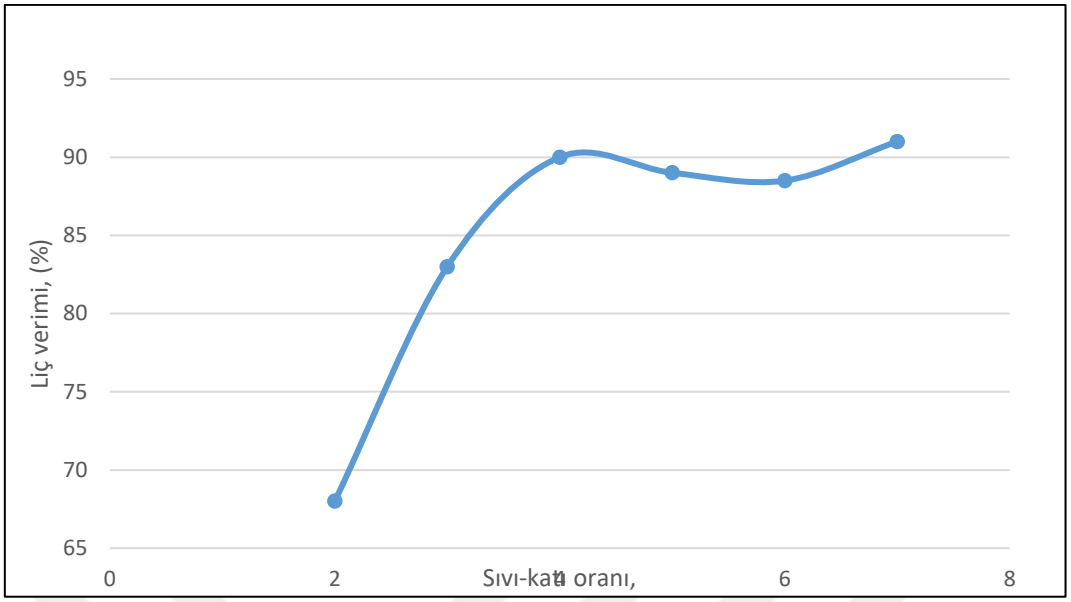
Şekil 2.4.Çinkonun liç veriminin sıcaklıkla değişimi (Song ve diğ., 2015).

Reaksiyon sıcaklığının çinkonun liç verimine etkisi Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2.5.Reaksiyon sıcaklığının çinkonun liç verimine etkisi (Xie ve diğ., 2023).

Sıvı-katı oranının çinkonun liç verimine etkisi Şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6.Sıvı-katı oranının çinkonun liç verimine (Song ve diğ., 2015).

Metal kazanımı ana metal iyonunu katı bir faz olarak çözeltiden ayırma işlemidir. Katotda biriken çinko verimine etki eden parametreler; sıcaklık, süre, akım yoğunluğu ve anot katot arası mesafedir. Liç çözeltisindeki çinko metali elektrolizle katotta toplanarak çözeltiden alınabilir. İşlem verimini arttırmak için liç çözeltisi prosese alınmadan önce kirletici bileşenlerinden temizlenmelidir.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1.Kullanılan Kimyasallar

Çalışmada kullanılan EAO baca tozu Çolakoğlu Metalurji A.Ş.'den temin edildi. EAO baca tozunun liç deneylerinde NH_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ ve $(NH_4)CO_3$ kimyasalları kullanıldı.

Liç deneylerinde termometreli ısıtıcı, manyetik karıştırıcı ve üç boyunlu cam liç reaktörü; ısınma sırasında buharlaşmadan kaynaklanan kayıpları önlemek amacıyla spiral yoğunlaştırıcı kullanıldı.

Kullanılan tüm kimyasalllar Edukim firmasının ürünü olup tüm deneylerde saf su kullanılmıştır. Tablo 3.1. Liç reaktiflerinin özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmiştir.

Tablo 3.1. Liç reaktiflerinin özellikleri

Kimyasal Adı	Kimyasal Simge	Üretici Firma	Ürün Kodu	Yoğunluk	Mol Ağırlığı
Amonyum klorür	NH_4Cl	Edukim	F0025	1.53 g/cm³	53.491 g/mol
Amonyum sülfat	$(NH_4)_2SO_4$	Edukim	F0027	1.77 g/cm³	132.14 g/mol
Amonyum karbonat	$(NH_4)_2CO_3$	Edukim	F0024	1.50 g/cm³	96.09 g/mol
Amonyak	%25 NH_3	Edukim	F0022	91.20 g/mL	35.05 g/mol

3.2.Deneylerde ve Analizlerde Kullanılan Cihazlar

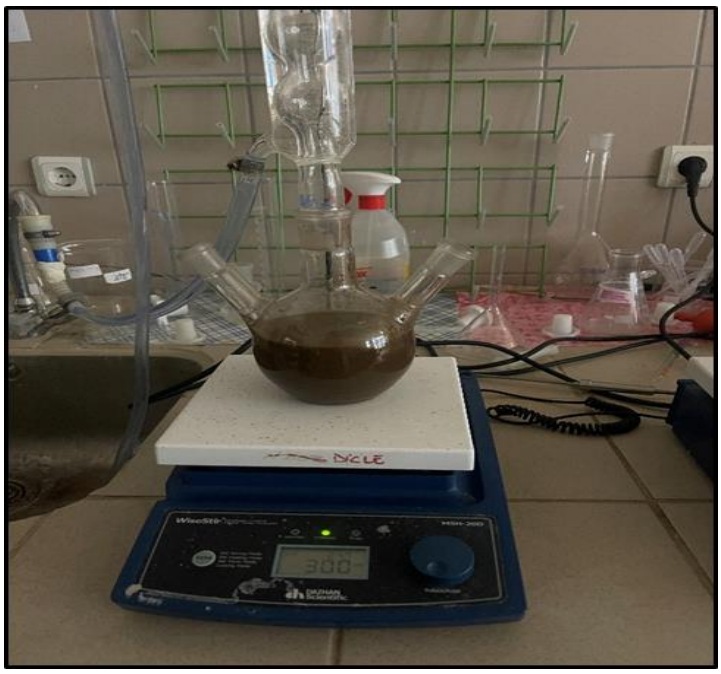
Uygulanacak yöntemleri ve kullanılacak kimyasalları belirlemek amacıyla EAO baca tozunun karekterizasyonu XRF ve XRD cihazları kullanılarak, liç çözeltilerinin kimyasal analizi ise ICP-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar Tablo 3.2'de gösterilmiştir.

Tablo 3.2.Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar

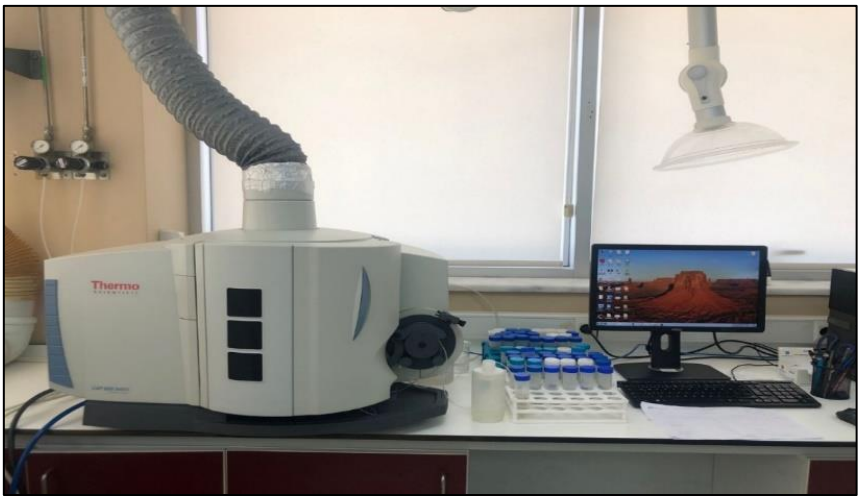
Elek	Fritsch Analysette 3 Spartan	Kocaeli Üniversitesi
Manyetik karıştırıcı	WiseStir MSH-20D	Kocaeli Üniversitesi
Deiyonize su üreteci	MP Minipure Dest	Kocaeli Üniversitesi
Isıtıcılımanyetik karıştırıcı	Heidolph MR HeiTech	Kocaeli Üniversitesi
pH metre	Mettler Toledo Seven Compact	Kocaeli Üniversitesi
XRD	Rigaku Miniflex II	Kocaeli Üniversitesi
ICP-OES	Perkin Elmer Optima 4300DV	Arıtsan
ICP-MS	Agilent 7500 CX	İzaydaş
XRF	Rigaku ZSX Primus ll	ODTÜ

Deneyler Şekil 3.1'de gösterilen 250 ve 500 mL'lik yuvarlak dipli üç boyunlu bir cam balon jojede gerçekleştirildi. Reaksiyon sıcaklığı, sabit sıcaklıktaki bir manyetik karıştırıcı tarafından kontrol edilen ±1 °C'lik sıcaklık hatasıyla sabit tutuldu. Liç ajanının homojen hale getirilmesi için karıştırma hızı 600 rpm olarak seçilmiştir.



Şekil 3.1.Liç deney düzeneği.

Analizlerde kullanılan cihazlar Şekil 3.2'de, Şekil 3.3'te ve Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.2.ICP-OES cihazı.



Şekil 3.3.Hassas terazi.



Şekil 3.4.Su arıtma cihazı.

3.3.Liç Düzeneği

Hidrometalurjik yöntemlerden olan liç işlemi ile laboratuvar koşullarında düşük maliyetli yüksek çinko kazancını sağlayacak deney koşullarını belirlemek amacıyla öncelikle liç düzeneği hazırlanmıştır. Liç çözücüsü olarak düşük maliyetli, yüksek çinko seçiciliğine sahip, çevre ve insan sağlığı açısından en az zararlı olan amonyum çözeltileri tercih edilmiştir. Deney sıcaklığını sabit tutmak için ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Liç deneyi 3 boyunlu balon jojede hazırlanmış olup, boyunlardan birinden soğutucu ile buharlaşma önlenmeye çalışılmıştır, diğer boyundan termokupl ile sıcaklık ölçümü gerçekleştirilmiştir, üçüncü boyun ise atmosfere açık bırakılmıştır. Liç düzeneği Şekil 3.1'de verilmiştir.

3.4.Liç Deneyinin Başlatılması ve Sonlandırılması

Liç deneylerine yüksek çinko kazanımı sağlayacak liç çözücüsünün belirlenmesi aşamasıyla başlanmıştır. Bu amaçla NH_3, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ ve $(NH_4)CO_3$ çöeltileriyle eşit koşullarda liç deneyleri yapılmıştır. Liç çözeltileri EK-A' da belirtildiği gibi hazırlanmıştır. 12 M ve 300 mL çözeltiler balon jojeye alındıktan sonra 600 rpm karıştırma hızı ayarlanarak manyetik karıştırmalı ısıtıcıda deney başlatılmıştır. Çözeltinin sıcaklığı termometreyle ölçülerek 65 º C' ulaştığında 1:6 baca tozu/çözelti (g/mL) oranı

sağlanarak yani 300 mL çözelti için 50 g EAO baca tozu da tartılarak liç çözeltisine eklenmiştir. 65 º C sıcaklık, 1:6 baca tozu/çözelti, 12 M çözücü derişimi, 1 atm basınç, 600 rpm karıştırma hızı ile 100 dakika boyunca liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları Tablo 3.1 ve Şekil 3.1'de verilmiştir. Optimum deney koşullarını saptamak amacıyla bu şekilde herbir parametre için sistematik liç deneyleri yapılmıştır. 100 dakikalık deney süreleri sonunda önce soğutucunun bağlı olduğu musluk kapatılmış sonrasında ısıtıcı kapatılmıştır ve balon joje süzme işlemine alınmıştır. Süzme işlemi 24 sa devam ettirilmiş berrak bir liç çözeltisi sağlandıktan sonra filtre kağıdında kalan liç kalıntısı laboratuvar sıcaklığında kurutulmak üzere alınmış; liç çözeltisi ise cam numune kabına alınarak ICP-OES ve ICP- MS cihazlarında spektrometrik analize tabi tutulmutur. Analiz sonuçları EK-C'de gösterilmiştir.

3.5.Liç Çözeltilerinin Analizleri

3.5.1.EAO Baca Tozunun Karekterizasyonu/ X-ışını floresans spektrometresi-XRF

Deneylere başlamadan önce uygulayacağımı yöntemlere karar vermek için EAO baca tozunun kimyasal yapısı X-ışını floresans spektrometresi tekniği ile ODTÜ Merlab' da XRF cihazı ile belirlenmiştir. Analiz sonuçları Tablo 3.3 ve EK-B' de verilmiştir.

3.5.2.Endüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi ICP-OES

Sistematik liç deneyleri ile elde ettiğimiz çözeltilerdeki metallerin belirlenmesi ve kimyasal analizi için ICP-OES tekniği kullanılmıştır. Bu amaçla örneğin uyarılması elektromanyetik indiksüyon sayesinde sıcaklığın 10 K'e çıkarılması ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerdeki elementler yaydıkları dalga boylarına göre standart değerler ile karşılaştırılarak tespit edilmiştir.

3.5.3.Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi ICP-MS

Sistematik liç deneyleri ile elde ettiğimiz çözeltilerdeki metallerin belirlenmesi ve kimyasal analizi için ICP-OES tekniğinde elde ettiğimiz sonuçlardan daha hassas sonuçlar elde etmek istediğimiz liç çözeltilerinin metal içeriğinin belirlenmesinde ICP-MS tekniğiyle analizlerimize devam ettik. Bu teknik kullanılarak kimyasal türler iyonize edilerek oluşan iyonlar kütle iyon olarak sıralanarak liç çözeltilerinin kimyasal içeriği belirlenmiştir.

3.5.4.X-Işını Kırınım Yöntemi XRD

Liç deneyleri sonunda elde ettiğimiz liç kalıntılarının kurutulma işlemlerinden sonra kimyasal içeriğinin belirlenmesi için X-Işını kırınım tekniği kullanılmıştır. Kocaeli Üniversitesinde bulunan XRD cihazında gerçekleştirdiğimiz analizde X ışınları toz numunelere gönderilerek numuneyi terk eden bu X ışınlarının saçılma açıları ve yoğunlukları ölçülerek liç kalıntı tozlarının kimyasal bileşimi ve kristal yapısı belirlenmiştir.

3.6.Gerçekleştirilen Çalışmalar

EAO baca tozunun nem seviyesi uygun olduğundan liç işleminden önce kurutma işlemi uygulanmadı. Yapılan elek analizi ile EAO baca tozlarının 90 μm altında tanecik boyutuna sahip olmasından dolayı öğütme işlemi uygulanmadı. Çalışılması planlanan EAO baca tozlarının kimyasal yapısının belirlenmesi için XRF (X-ışını Floresans Spektrometresi) analizi yapıldı. Bu sonuçlar EK-B' de sunulmuştur. EAO baca tozunun kimyasal analizi Tablo 3.3'te gösterilmiştir.

Tablo 3.3.EAO baca tozunun kimyasal analizi

Element	Zn	Fe	Cl	Ca	Pb	K	Mn	Si	Mg	S
Ağırlıkça %	51.4	22.0	7.31	4.49	3.45	3.22	2.30	1.66	1.28	1.03
Bileşen	ZnO	Fe_2O_3	CaO	K_2O	SiO_2	PbO	MnO	SO_3	MgO	Cl
Ağırlıkça %	47.9	24.3	4.94	3.07	2.89	2.73	2.29	2.07	1.75	5.84

Liç işlemlerinde kullanılacak çözücüye karar vermek için EAO baca tozu NH_4Cl-NH_3-H_2O, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ ve $(NH_4)CO_3$ çözeltileriyle literatüre göre belirlenen optimum koşullarda (1/6 katı sıvı oranı, 100 dk, 65 ºC, 12 M $(NH_4)_2SO_4$ ve $(NH_4)CO_3$, 24 M NH_4Cl-NH_3-H_2O ve 600 rpm karıştırma hızı) liç işlemlerine tabi tutulmuştur.

Liç deney paremetreleri Tablo 3.4.Liç deney parametreleri Tablo 3.5'te deneylerde kullanılan liç çözücülerinin konsantrasyon değerleri gösterilmiştir.

Tablo 3.4.Liç deney parametreleri

Parametre	**Parametre değeri**
Liç ajanları	NH_4Cl-NH_3-H_2O, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)CO_3$
Liç ajanı derişimi, mol/L	2,5, 5, 7,5, 10, 12-24
Sıcaklık,ºC	25, 40, 60, 65, 100
Katı/sıvı oranı, g/mL	1/6, 1/5, 1/4, 1/3
Karıştırma hızı, devir/dk	300, 500, 600, 700
Zaman, dk	30, 45, 60, 75, 90, 100

Tablo 3.5.Liç reaktiflerinin konsantrasyonu

Çözelti	**NH_4Cl-NH_3-H_2O**	**NH_4Cl**	**$(NH_4)_2SO_4$**	**$(NH_4)CO_3$**
Konsantrasyon	24 M;12 M $NH_3.H_2O$, 12 M NH_4Cl	24 M	12 M	12 M

Liç deneyleri eşit koşullarda katı/sıvı =1/6 g/mL, $V_{Çözelti}$=300 mL, $m_{baca\ tozu}$=50 g 100 dk boyunca 600 rpm karıştırma hızıyla 65 ºC sıcaklıkta gerçekleştirildi. Elde edilen liç çözeltilerinin 24 sa süzme işleminden geçirilerek kimyasal analizi ICP-OES ve ICP-MS cihazlarıyla gerçekleştirilerek çözeltilerdeki çinko miktarı tayin edilmiştir. Analiz sonuçları EK-C' de sunulmuştur. Süzüntü kalıntılarının kimyasal içeriğinin belirlenmesi XRD cihazıyla gerçekleştirilmiştir.

4.BULGULAR VE TARTIŞMA

Çinko oksitin amonyaklı çözeltilerle reaksiyonları denklem (4.1), (4.2), (4.3) ve (4.4)' te gösterilmiştir;

$$ZnO + 2NH_4Cl \rightarrow Zn(NH_3)_2Cl_2 + H_2O \quad (4.1)$$

$$ZnO + 2(NH_4)_2SO_4 \rightarrow Zn(NH_3)_2 SO_4 + H_2O \quad (4.2)$$

$$ZnO + 2(NH_4)_2CO_3 \rightarrow Zn(NH_3)_2 CO_3 + H_2O \quad (4.3)$$

$$ZnO + NH_3.H_2O \rightarrow Zn(NH_3) + 2OH \quad (4.4)$$

4.1.Liç Reaktifinin Belirlenmesi

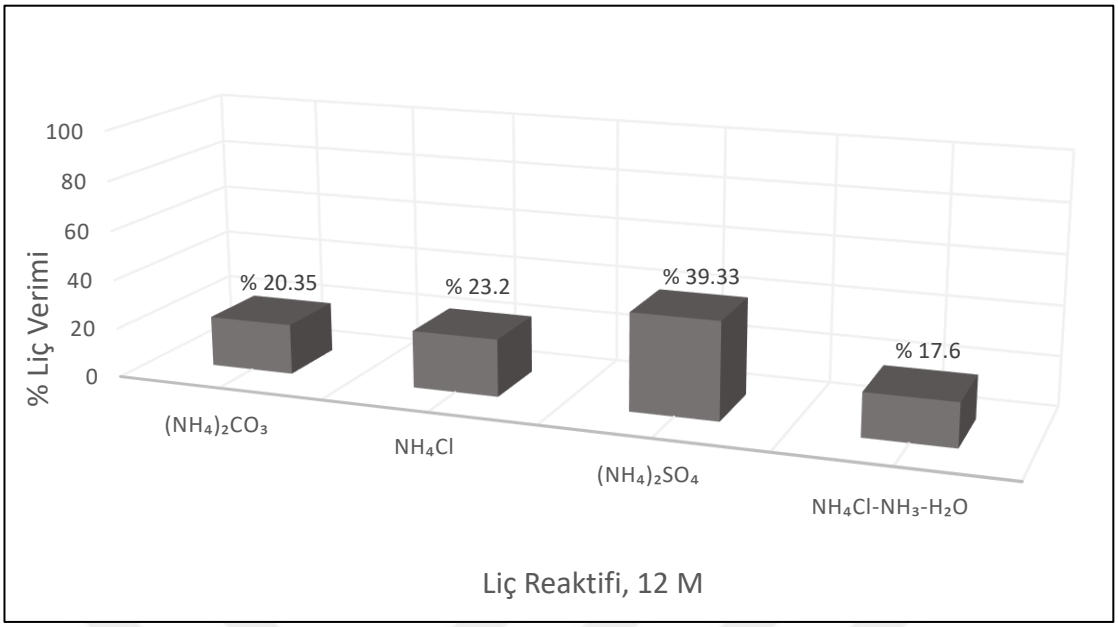
Liç işlemlerinde kullanılacak çözücüye yani liç ajanına karar vermek için EAO baca tozu NH_4Cl-NH_3-H_2O, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ ve $(NH_4)CO_3$ çözeltileriyle aynı koşullarda (1/6 katı sıvı oranı, 100 dk, 65 ºC, 12 M $(NH_4)_2SO_4$ ve $(NH_4)CO_3$, 24 M NH_4Cl-NH_3-H_2O ve NH_4Cl, 600 rpm karıştırma hızı) liç işlemlerine tabi tutulmuştur.

Tablo 4.1'de görüldüğü gibi çinkonun en fazla $(NH_4)_2SO_4$ ile yapılan liç işleminde çözündüğü saptanmıştır. Sonraki liç işlemleri $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisinin konsantrasyonunu belirlemek için yine aynı koşullarda 2.5 M, 5 M, 7.5 M, 10 M ve 12 M $(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak uygulandı. Liç çözeltileri süzme işleminden sonra ICP-MS cihazı ile analiz edilerek çözünen çinko miktarları belirlendi. Sonuçlar Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

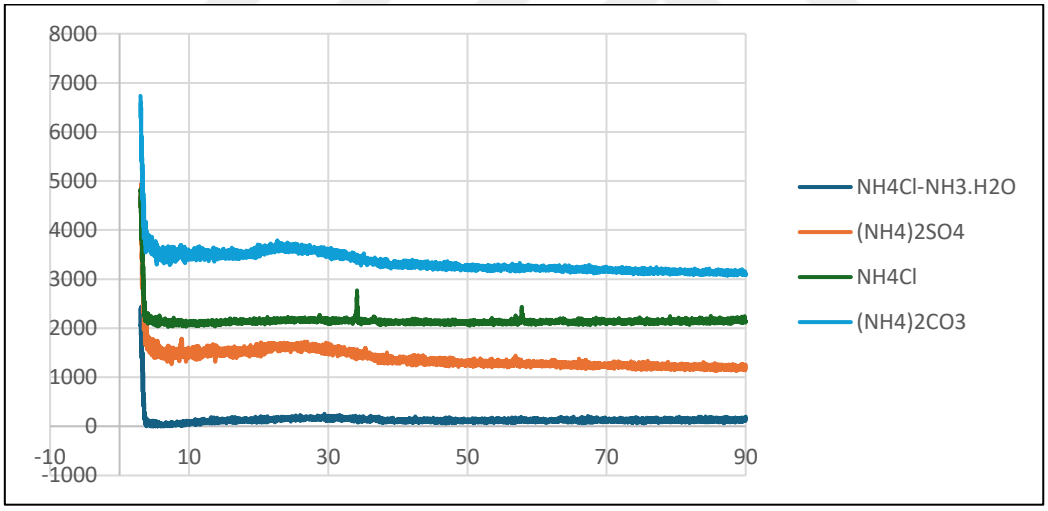
Tablo 4.1.Liç çözeltilerindeki çinko miktarı (mg/L)

Liç Çözeltisi	**NH_4Cl-NH_3-H_2O**	**NH_4Cl**	**$(NH_4)_2SO_4$**	**$(NH_4)_2CO_3$**
Zn Miktarı (mg/L)	15070	19880	**33700**	17440

Şekil 4.1'de görüldüğü gibi $(NH_4)_2SO_4$ ile yapılan liç işleminde % 39,33 ile en fazla liç veriminin elde edildiği ve % 17,6 liç verimini sağlayan NH_4Cl-$NH_3.H_2O$ çözücüsü ile en az liç veriminin elde edildiği sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.1.Farklı liç reaktiflerinin liç verimi üzerine etkisi(50 g/300 mL katı-sıvı oranı,100 dk, 65 ºC, 12 M-24 M ve 600 rpm).



Şekil 4.2.Farklı Çözücülerle yapılan liç kalıntılarının XRD analizi.

Ding ve ark. (2010), amonyum anyonlarının çinko silikatın (hemimorfit) çözünme kinetiği üzerindeki etkisini karşılaştırmış ve amonyum tuzlarının reaktivite sırasının NH_4HCO_3>NH_4NO_3>$(NH_4)_2SO_4$> $(NH_4)_2CO_3$>NH_4Cl olduğu sonucuna varmıştır. Oysa ki karbonat iyonu (CO_3^{-2}), elektronik yapıları ve bağ düzeni ve elektronik yapısından dolayı sülfat iyonundan (SO_4^{-2}) daha kararlıdır. Buna bağlı olarak elektron ilgisi daha düşüktür. Cl^{-1} iyonu da yüksek kararlılığa sahiptir ve elektron ilgisi düşüktür. Bundan

dolayıdır ki Amonyum sülfat çözücüsü kullanılarak gerçekleştirilen liç işlemlerinde diğer çözücülerin kullanıldığı liç işlemlerinden daha yüksek verim sağlanmıştır.Şekil 4.2'de liç kalıntısının XRD grafiğine göre X-ışını kırınım pikleri 2θ=56,73 ZnO, 2θ=35,38 Fe_2O_3 yeşil seri hariç hepsinde mevcuttur bu da düşük çinko liç verimli NH_4Cl çözücüsüyle gerçekleştirilen liç işleminde liç çözeltisinde istenmeyen Fe_2O_3 bulunduğunun göstergesidir. Şekil E.8' deki standart JCPDS verileri (96-900-8878) karşılaştırıldığında liç kalıntı tozunun altıgen (hekzagonal) çinko oksit yapısı gösterdiği tespit edildi. Genel olarak altıgen Wurtzite yapısına ait piklerden $(NH_4)_2SO_4$'e ait olan turuncu seride ZnO piklerinin ait olduğu liç kalıntısının pik şiddetinden diğerlerine göre daha düşük oranda ZnO içerdiği tespit edilmiştir. XRD verileriyle tespit edilen düşük oranda bu sonuçlara göre kalıntıların $(NH_4)_2SO_4$ çözücüsüyle gerçekleştirilen liç işleminin daha yüksek verim sağladığı ve EAO baca tozundaki ZnO'yu daha fazla liç çözeltisine alabildiği saptanmıştır. Şekil 4.2 XRD analiz sonuçları Şekil 4.1'de gösterilen ICP-OES analiz sonuçlarını desteklemektedir.

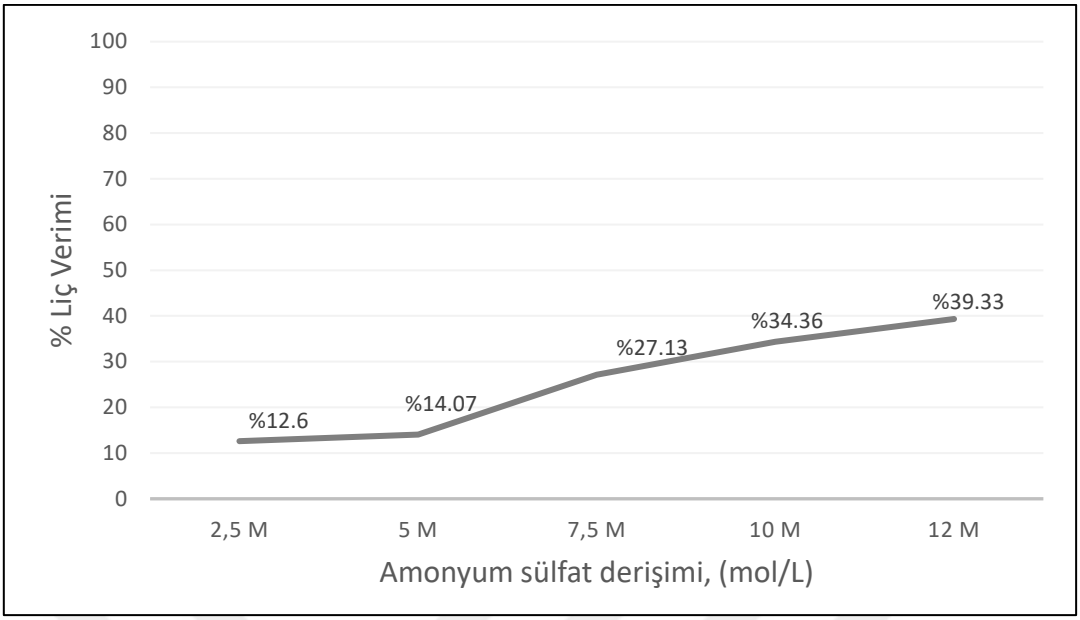
4.1.Çözücü Derişiminin Çinko Liç Verimine Etkisi

Liç deneylerinde çözücü olarak kullanmaya karar verdiğimiz $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisinin derişiminin etkisini incelemek amacıyla $(NH_4)_2SO_4$' ün farlı derişimleriyle (2.5 M, 5 M, 7.5 M, 10 M ve 12M) liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Liç çözeltileri süzme işleminden sonra ICP-MS cihazı ile analiz edilerek çözeltiye alınan çinko miktarları belirlenmiştir.

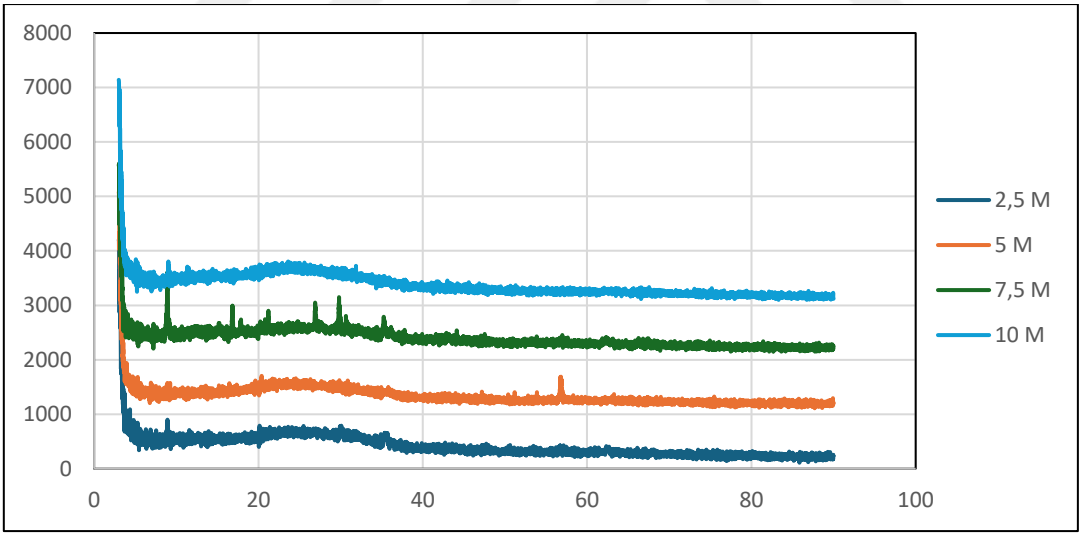
En yüksek verimi sağlayacak konsantrasyon değerini belirlemek için yapılan deneyler, 65 ºC sıcaklıkta ve 100 dakika boyunca sırasıyla 2.5, 5, 7.5, 10 M ve 12 M'lık $(NH_4)_2SO_4$ çözeltiler kullanılarak yapılmış ve elde edilen liç çözeltilerinin kimyasal analizleri yapılmıştır. Amonyum sülfatın farklı derişimlerine göre çinko çözünürlüğü Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2.Farklı amonyum sülfat konsantrasyonlarında çinko çözünürlüğü

$(NH_4)_2SO_4$ (mol/L)	**2.5 M**	**5 M**	**7.5 M**	**10 M**	**12 M**
Zn Miktarı (mg/L)	10790,66	12061,1560	23240,3539	29438,2821	**33700**



Şekil 4.3.Liç verimi üzerine amonyum sülfat derişiminin etkisi (50 g/300 mL katı-sıvı oranı, 100 dk, 65 ºC ve 600 rpm).



Şekil 4.4.Çözücü derişimlerine göre XRD analizi.

Şekil 4.3'te liç verimi üzerine amonyum sülfat derişiminin etkisi gösterilmiştir. Analiz sonunçları Şekil 4.4'te verilmistir. Sekildeki gibi liç verimi molarite 2.5 M'dan 12 M'a dogru yükseldikçe artmaktadır. 12 M konsantrasyonda en yüksek liç verimine ulaşıldığı gözlemlenmiştir. Toplam amonyak konsantrasyonu arttıkça kompleks oluşturduğu çinko

miktarı artmıştır yani daha fazla miktarda çinko çözeltiye alınmıştır böylece çinkonun liç verimi artan çözücü konsantrasyonuyla artmıştır.

Yüksek verimi sağlayan derişim değeri belirlenmesiyle sonraki deneyler 12 M'lık $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Amonyum sülfatın farklı derişimlerine göre çinko çözünürlüğü Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Şekil 4.3'te liç kalıntısının XRD grafiğine göre X-ışını kırınım pikleri 2θ=34,40-56,73-62,83-72,57-81,46 ZnO pikleri görülmüştür. En yüksek yoğunluk, kalıntıda 2θ=29 Fe_3O_4 ve 2θ=8,8 Fe_2O_3 fazlalığını göstermiştir.

Şekil E.8'deki standart JCPDS verileri (96-900-8878) karşılaştırıldığında liç kalıntı tozunun altıgen (hekzagonal) çinko oksit yapısı gösterdiği tespit edildi. Genel olarak yoğunluk değerlerinden liç kalıntılarının düşük oranda ZnO içerdiği görülmüştür artan derişimle kalıntıların ZnO yoğunluk şiddeti daha da azalmaktadır. Şekil 4.4'te gösterilen XRD analizi Şekil 4.3'deki ICP-OES analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir.

4.2.Karıştırma Hızının Çinko Liç Verimine Etkisi

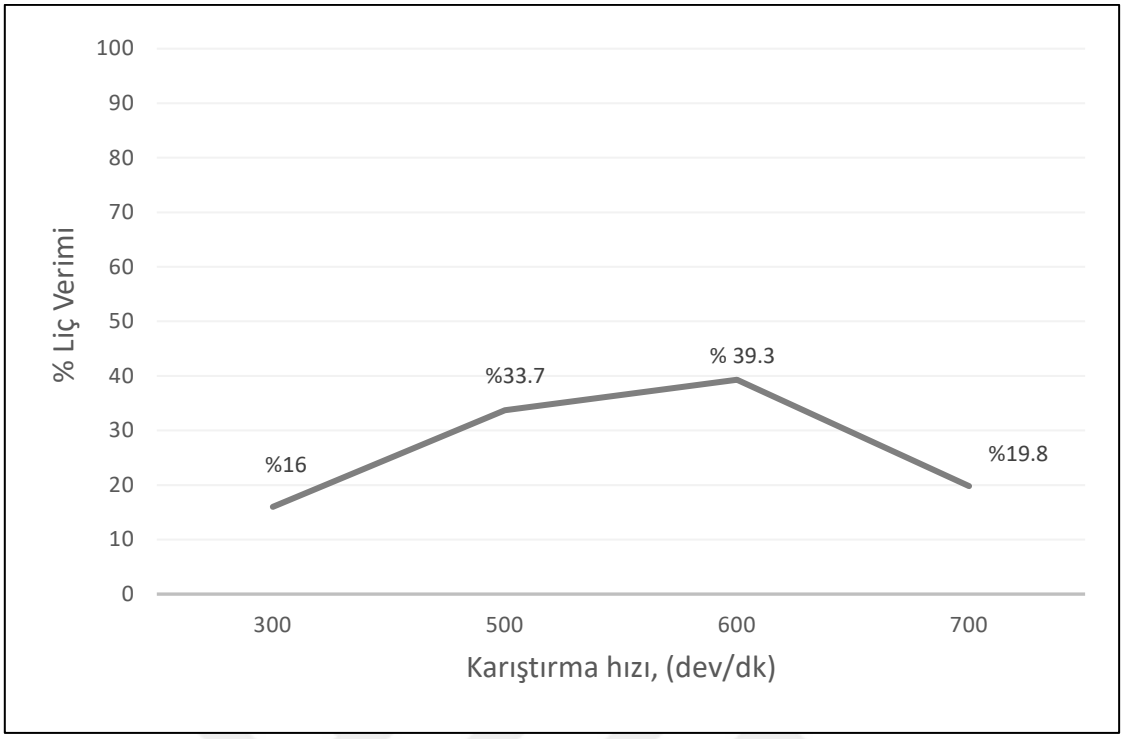
Tablo 4.5'te görüldüğü gibi karıştırma hızının 300 rpm'den 600 rpm'ye kadar artmasıyla küçük boyuttaki toz parçacıkları ile liç çözücüsü daha çok temas imkânı bulmuştur ve liç verimi artmıştır.

600 rpm'den 700 rpm'ye artış ise liç verimini düşürmüştür. Bu artış çinkonun çözünme hızı sabit olduğundan baca tozu parçacıkları ve liç çözeltisi arasındaki bağıl hareketi arttırıp liç işlemini engellemiştir ve liç veriminin azalmasına neden olmuştur.

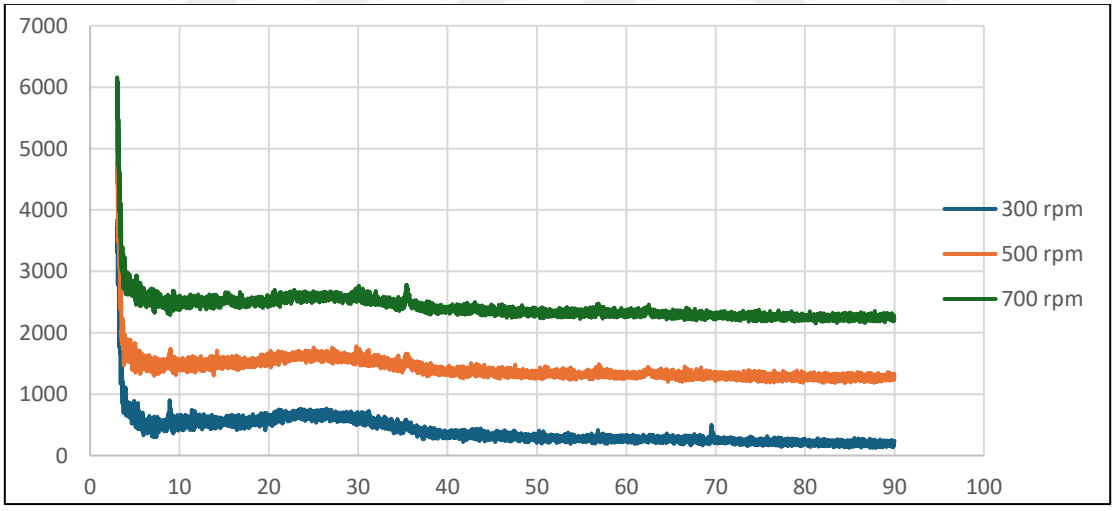
600 rpm'lik karıştırma hızı en yüksek liç verimini sağladığından dolayı en uygun değer olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.3.Karıştırma hızının çinkonun çözünürlüğüne etkisi.

Karıştırma Hızı (rpm)	300	500	600	700
Zn Miktarı (mg/L)	13410	28920	**33700**	16940



Şekil 4.5.Liç verimi üzerine karıştırma hızının etkisi (50 g/300 mL katı-sıvı oranı, 100 dk, 65 ºC, 12 M).



Şekil 4.6.Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneylerin XRD grafiği

Şekil 4.6'da liç kalıntısının XRD grafiğine göre X-ışını kırınım pikleri 2θ=35,38-56,73-62,83-72,57-81,46 ZnO pikleri görülmüştür. En yüksek yoğunluk, kalıntıda 2θ=29 Fe_3O_4 ve 2θ=35,38 Fe_2O_3 fazlalığını göstermiştir.

Şekil D.1' deki standart JCPDS verileri (96-900-8878) karşılaştırıldığında liç kalıntı tozunun altıgen (hekzagonal) çinko oksit yapısı gösterdiği tespit edilmiştir. Yine bu

grafikte de yoğunluk değerlerinden liç kalıntılarının düşük oranda ZnO içerdiği görülmüştür yeşil serili grafikte ZnO yoğunluk mavi serili grafiktekine göre daha fazladır. Şekil 4.6'da gösterilen XRD analizi Şekil 4.5'te gösterilen ICP-OES analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir.

4.3.L/S Oranının Çinko Liç Verimine Etkisi

Liç islemlerinde kullanılacak L/S oranını belirlemek amaçlı bir seri deneyler yapılmıştır.. Bu amaçla 12 M $(NH_4)_2SO_4$ oda sıcaklığında 100 dakika boyunca liç islemleri sırasıyla 1/3, 1/4, 1/5 ve 1/6 katı-sıvı oranları ile uygulanmıştır. Her deney numunesinin liç islemi bitiminde atomik absorbsiyon spektrometresi ile analizleri yapılmıstır.

Tablo 4.4 te L/S oranının çinko çözünürlüğüne etkisi gösterilmiştir. Bununla ilgili sonuçlar EK-C' de verilmistir. Katı-sıvı oranı çözelti olarak kullanılan $(NH_4)_2SO_4$' ın reaksiyona girebilecegi en fazla katı miktarını belirtmektedir.

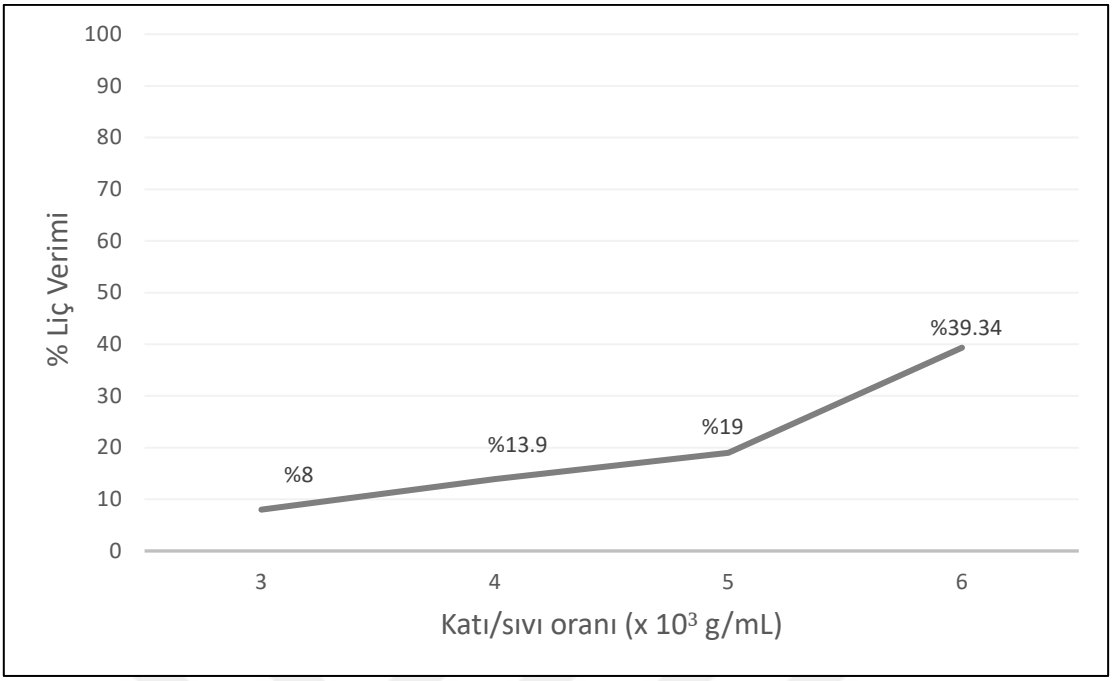
Tablo 4.4.L/S oranının çinko çözünürlüğüne etkisi

L/S (mg/L)	3	4	5	6
Zn Miktarı (mg/L)	6852	11960	16110	33700

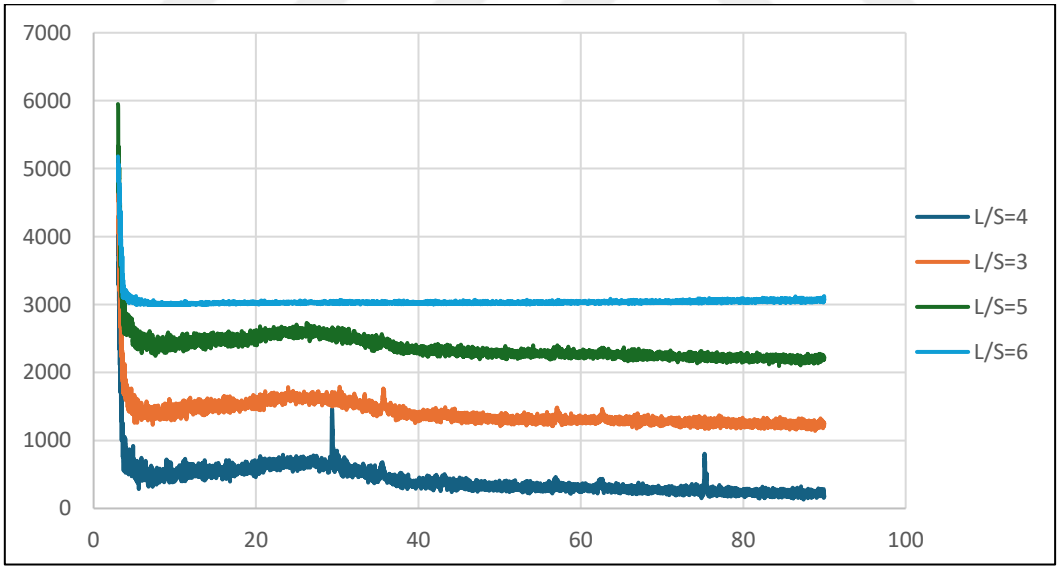
Şekil 4.7'de gösterildiği gibi 1/6'nın üzerindeki katı-sıvı oranlarında (1/3, 1/4 ve 1/5) çözeltinin reaksiyona girebilecegi katı miktarı gerekenin çok üstünde olmakta ve çözünmede bir düşüş gözlemlenmiştir.

Bu da verimde düşüşe sebep olmuştur. Öte yandan katı/sıvı oranındaki artışla çözeltinin viskozitesi azalmış yani akmaya karşı direnç artmıştır, kayma gerilmesi artmış ve şekil değişme hızı azalmış bu da liç veriminin az da olsa düşmesine sebep olmuştur.

En yüksek verim 1/6 L/S oranında %39,34 olarak hesaplanmıstır. Analiz sonuçları dikkate alınarak 1/6 katı-sıvı oranı optimum değer olarak saptanmıştır.



Şekil 4.7.Liç verimi üzerine L/S oranının etkisi(100 dk, 65 ºC, 12 M ve 600 rpm).



Şekil 4.8.Farklı L/S oranında yapılan deneylerin XRD grafiği.

Şekil 4.8'de liç kalıntısının XRD grafiğine göre X-ışını kırınım pikleri mavi seride 2θ=29 ve 75 civarı şiddetlidir.Bu kalıntıda yüksek oranda Fe_3O_4 ve 2θ=35,38 Fe_2O_3 varlığını göstermiştir. En yüksek yoğunluk, kalıntıda 2θ=29 Fe_3O_4 ve 2θ=35,38 Fe_2O_3 fazlalığını göstermiştir. Tüm serilerde yine 2θ=56,73-62,83-72,57-81,46 ZnO pikleri görülmüştür Şekil D.1' deki standart JCPDS verileri (96-900-8878) karşılaştırıldığında liç kalıntı

tozunun altıgen (hekzagonal) çinko oksit yapısı gösterdiği tespit edilmiştir. Yine bu grafikte de yoğunluk değerlerinden liç kalıntılarının düşük oranda ZnO içerdiği görülmüştür koyu mavi serili grafikte ZnO yoğunluk mavi serili grafiktekine göre daha fazladır. Şekil 4.8'de gösterilen XRD analiz sonuçları Şekil 4.7'deki ICP-OES analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir.

4.4.Reaksiyon sıcaklığının Çinko Liç Verimine Etkisi

Sıcaklığın etkisini incelemek için 25, 40, 60,80 ve 100 ºC sıcaklıklarda 100 dakika boyunca 12 M'lık $(NH_4)_2SO_4$ çözeltileri ile liç işlemi uygulanmıştır.

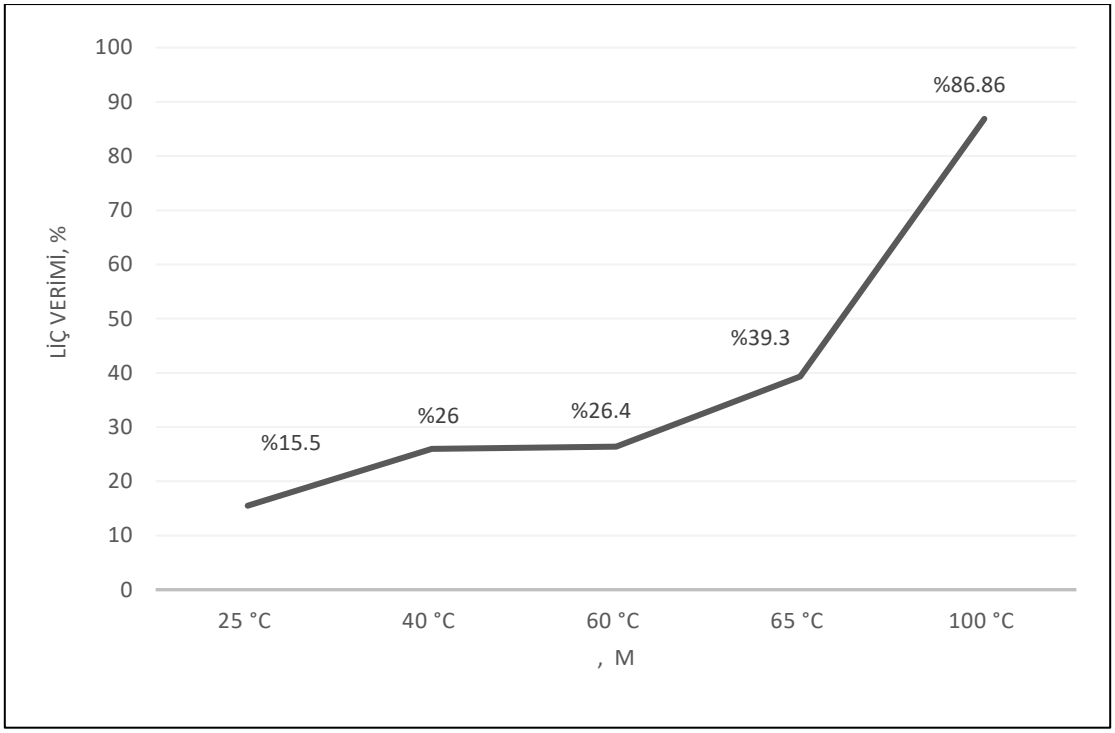
'da reaksiyon sıcaklığının çinko çözünürlüğüne etkisi gösterilmiştir. Bu liç deneylerinin kimyasal analiz sonuçları ise Şekil 4.9'da görüldüğü gibi sıcaklıkla beraber liç veriminin de arttığı gözlenmiştir.

100 ºC'ın üzerindeki çalısmalar ekonomik olmayacağından dolayı 100 ºC optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber reaksiyon hızlarının da artması çinkonun liç veriminin (% geri kazanım) artmasını sağlamıştır. Bunun nedeni sıcaklık artışıyla moleküllerin çözelti içindeki yayılımı hızlanmış kinetik enerjisi aktivasyon enerjisine eşit veya daha fazla olan moleküllerin sayısı artmıştır. Sıcaklık belli bir noktayı aştığında amonyağın uçuculuğundan dolayı ve diğer metallerin çözeltiye geçmesinden dolayı çinkonun liç verimi azalacaktır. Daha fazla sıcaklık artışında ise sıcaklık arttıkça buharlaşma miktarının artmasına ve metalin çözeltiye alınmasının azalmasına yol açacaktır. Çözelti doygunluğa ulaştıktan sonra verim sabit bir değerde kalmaktadır.

Deneyler sırasında sıcaklık arttıkça çinko veriminin (% geri kazanım) arttıgı gözlenmistir. Çünkü sıcaklık arttıkça reaksiyon hızları da artmıştır. Reaksiyonların hızları arttıkça çözünen madde miktarı da buna paralel olarak artmıştır. Katı maddelerin sıvı içindeki çözünme reaksiyonları ısı alan reaksiyonlar oldukları için, sisteme ısı girisi yapıldıgında, bu durum ısının çözünme enerjisi olarak kullanılmasını sağlamış ve artan sıcaklıkla çözünme artmıştır. Sıcaklık artısı, çinko çözünme reaksiyonuna olumlu yönde etki etmiştir. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça reaksiyon egiliminin ve hızlarının artması olarak açıklanabilir.

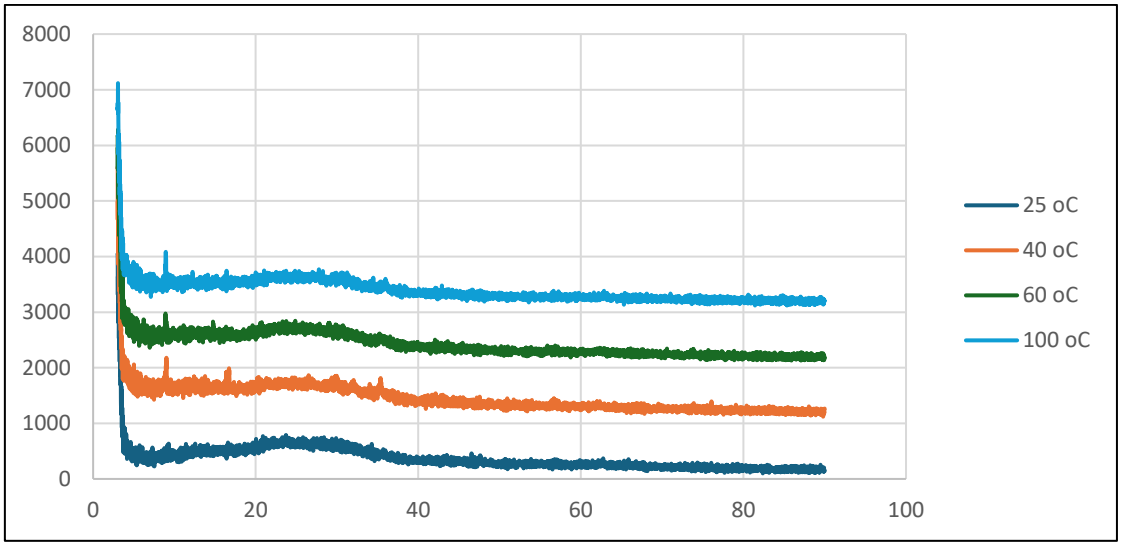
Tablo 4.5.Reaksiyon sıcaklığının çinko çözünürlüğüne etkisi

Sıcaklık (°C)	25 °C	40 °C	60 °C	65 °C	100 °C
Zn Miktarı (mg/L) $(NH_4)_2SO_4$ 12 (mol/L)	13.250,8340	22.308,5076	22.635,97	33.700	**74.417,6784**



Şekil 4.9.Liç verimi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi (50 g/300 mL katı-sıvı oranı, 100 dk, 12 M ve 600 rpm).

Şekil 4.10'da liç kalıntılarının XRD grafiğine göre X-ışını kırınım pikleri 25 ºC, 40 ºC 60 ºC' lerde aynı açılarda, benzer kimyasal içeriğe ve yakın ZnO oranına sahiptir. 2θ=8,8 ve 2θ=18,82 2θ=35,38' de şiddetlidir, bu Fe_2O_3 Fe_3O_4 ve CuO varlığını gösterir. Serilerde sıcaklık artışıyla ZnO oranı azalarak diğer metal bileşiklerinin oranının arttığı görülmüştür. 100 ºC'lik serideki kalıntının yüksek oranda Fe_3O_4 ve 2θ=35,38 Fe_2O_3 içerdiği görülmüştür. Tüm serilerde yine 2θ=56,73-62,83-72,57-81,46 ZnO pikleri görülmüştür fakat yoğunluk şiddetleri düşüktür. Şekil D.1' deki standart JCPDS verileri (96-900-8878) karşılaştırıldığında liç kalıntı tozunun altıgen (hekzagonal) çinko oksit yapısı gösterdiği tespit edilmiştir. Şekil 4.10'da gösterilen XRD analiz sonuçları Şekil 4.9'daki ICP-OES analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir.



Şekil 4.10..Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin XRD grafiği

4.5.Sürenin Çinko Liç Verimine Etkisi

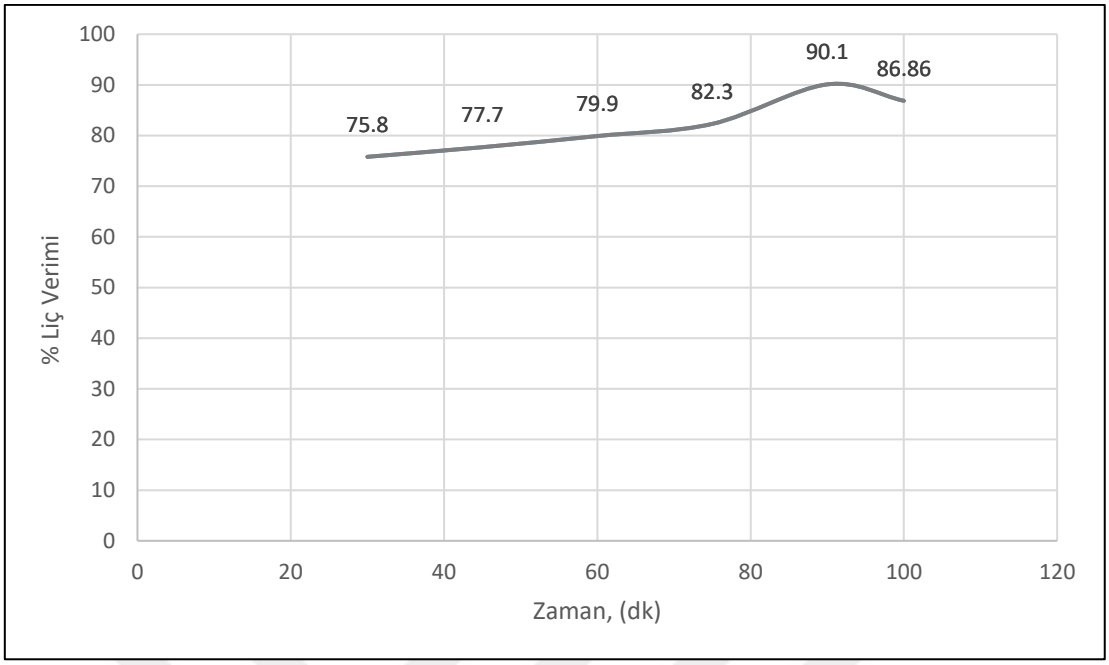
30, 45, 60, 75, 90 ve 100 dakikalık deneylerle verimin en yüksek elde edildiği liç süresi saptanmıştır.

Şekil 4.6'da liç süresinin çinko çözünürlüğüne etkisi gösterilmiştir. Bu deneylerin kimyasal analiz sonuçları ise EK-C'de gösterilmiştir. Liç işleminin uygulama şeklinin ve parçacık boyutunun sürenin liç verimine etkisini değiştirdiği düşünülebilir.

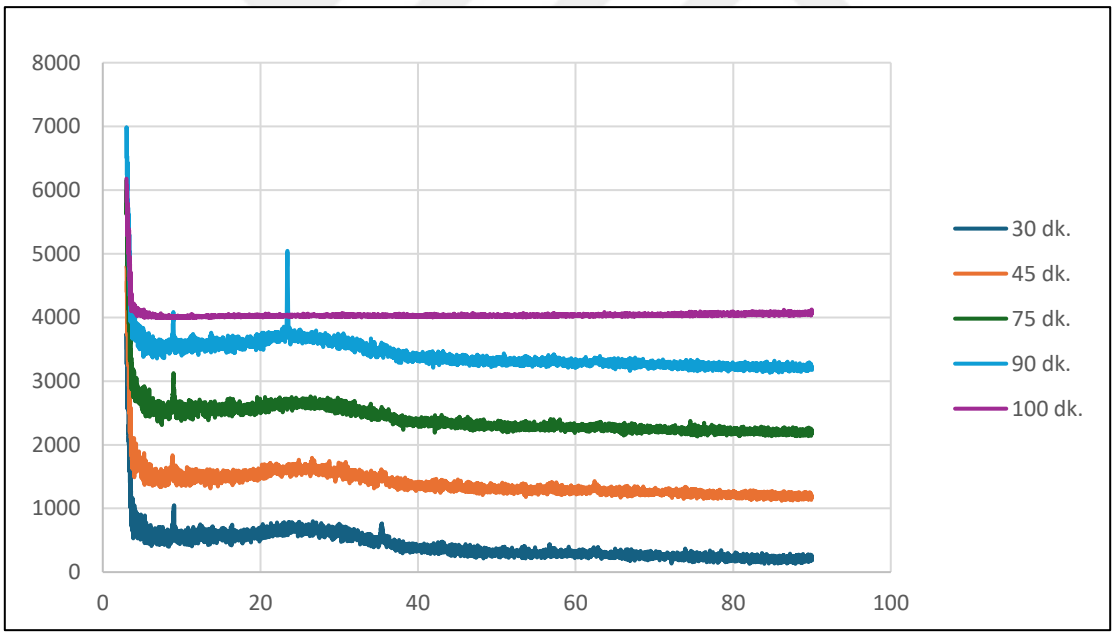
Tablo 4.6.Liç süresinin çinko çözünürlüğüne etkisi

Liç Süresi, dk	30	45	60	75	90	100
Zn Miktarı (mg/L)	64931,6261	66595,0815	68504,5734	70536,4387	**77179,4511**	74417,6784

Şekil 4.11'de gösterilen sonuçlara göre 90 dakikada maksimum verim elde edilmiştir. Bu sonuca göre $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisi ile 90 dakika süreyle liç uygun bulunmuştur. 90 dk boyunca zamanla liç verimi artmıştır ve 90 dk dan sonra dalgalanmalar gerçekleşmiştir. Bunun nedeni amonyak derişiminin sabit olmasıdır.



Şekil 4.11.Liç veriminin zamanla değişimi (50 g/300 mL katı-sıvı oranı, 100 ºC, 12 M ve 600 rpm).



Şekil 4.12.Farklı liç sürelerinde yapılan deneylerin XRD grafiği.

Şekil 4.12'de liç kalıntısının XRD grafiğine göre X-ışını kırınım pikleri tüm serilerde yine 2θ=56,73-62,83-72,57-81,46 ZnO pikleri görülmüştür fakat bunların yoğunluk şiddetleri düşüktür. Özellikle 90 dk. olan seride ZnO pikleri düşük yoğunluğu göstermiştir. Şekil D.1' deki standart JCP MS verileri (96-900-8878) karşılaştırıldığında liç kalıntı tozunun altıgen (hekzagonal) çinko oksit yapısı gösterdiği tespit edilmiştir.

Yine bu grafikte de yoğunluk değerlerinden liç kalıntılarının düşük oranda ZnO içerdiği görülmüştür. Şekil 4.12 de gösterilen XRD analiz sonuçları Şekil Şekil 4.11'deki ICP-OES analiz sonuçlarıyla örtüşmektedir.

Çinko geri kazanımında en yüksek verime ulaşılacak parametreler belirlendikten sonra liç süresine bağlı olarak pH değerleri ölçülerek sürenin artmasıyla çözeltinin pH değerinin de arttığı belirlenmiştir. Liç deneylerinde H_2O arttıkça H^+ iyonları azalarak pH arttırdığı gözlemlenmiştir.

5.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

EAO baca tozundan hidrometalurjik yöntemlerle çinko metalinin kazanılması için yapılan deneylerde yüksek çinko verimi sağlayacak, düşük maliyetli, insan ve çevre sağlığına en az zararlı yöntemler ve kimyasallar kullanılarak optimum koşullar belirlendi.

En yüksek liç verimini sağlayacak amonyak tuzunu belirlemek amacıyla EAO baca tozu NH_4Cl-NH_3-H_2O, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$ ve $(NH_4)CO_3$ çözeltileriyle literatüre göre belirlenen koşullarda (50 g/300 mL katı-sıvı oranı, 100 dk, 65 ºC, 12 M ve 600 rpm karıştırma hızı) liç işlemlerine tabi tutulmuştur. Liç deneylerinin sonucunda eşit şartlarda yapılan liç deneylerinde Amonyum sülfat çözücüsünün en yüksek liç verimini sağladığı görülmüştür. Amonyum sülfat az zararlı ve ucuz maliyetli bir kimyasal olduğundan EAO baca tozundan çinko metalinin kazanılmasında önerilebilir. Ayrıca SO_4^{-2} iyonunun elektron ilgisinin yüksek olmasından dolayı Zn ile hızlı ve kolay kompleks oluşturması da Amonyum sülfat çözücüsünü tercih edilir kılmaktadır.

Amonyum sülfatın farklı derişimleriyle yapılan liç deneylerinde en yüksek liç verimi 12 M' lık Amonyum sülfat çözücüsü ile sağlanmıştır. Toplam amonyak konsantrasyonu arttıkça kompleks oluşturduğu çinko miktarı artmıştır yani daha fazla miktarda çinko çözeltiye alınmıştır böylece çinkonun liç verimi artan çözücü konsantrasyonuyla artmıştır.

karıştırma hızınının 300 rpm' den 600 rpm' ye kadar artmasıyla küçük boyuttaki toz parçacıkları ile liç çözücüsü daha çok temas imkânı bulmuştur ve liç verimi artmıştır. 600 rpm'den 700 rpm'ye artış ise liç verimini düşürmüştür. Bu artış çinkonun çözünme hızı sabit olduğundan EAO baca tozu parçacıkları ve liç çözeltisi arasındaki bağıl hareketi arttırıp liç işlemini engellemiştir ve liç veriminin azalmasına neden olmuştur. 600 rpm karıştırma hızında çinko çözünürlüğü en fazla elde edilmiştir. 600 rpm'lik karıştırma hızı en yüksek liç verimini sağladığından dolayı en uygun değer olarak belirlenmiştir.

Katı-sıvı oranı çözelti olarak kullanılan $(NH_4)_2SO_4$ ' ın reaksiyona girebilecegi en fazla katı miktarını belirtmektedir. 1/6'nın üzerindeki katı-sıvı oranlarında (1/3, 1/4 ve 1/5) çözeltinin reaksiyona girebilecegi katı miktarı gerekenin çok üstünde olmakta ve çözünmede bir düşüş gözlemlenmiştir. Bu da verimde düşüşe sebep olmuştur. Öte yandan katı/sıvı oranındaki artışla çözeltinin viskozitesi azalmış yani akmaya karşı direnç

artmıştır, kayma gerilmesi artmış ve şekil değişme hızı azalmış bu da liç veriminin az da olsa düşmesine sebep olmuştur. En yüksek verim 50 g EAO baca tozu/ 300 mL çözelti (1/6) katı-sıvı oranında sağlanmıştır. Analiz sonuçları dikkate alınarak 1/6 katı-sıvı oranı optimum değer olarak belirlenmiştir.

Katı maddelerin sıvı içindeki çözünme reaksiyonları ısı alan reaksiyonlar oldukları için, sisteme ısı girisi yapıldıgında, bu durum ısının çözünme enerjisi olarak kullanılmasını sağlamış ve artan sıcaklıkla çözünme artmıştır. Sıcaklık artısı, çinko çözünme reaksiyonuna olumlu yönde etki etmiştir. Bunun nedeni sıcaklık arttıkça reaksiyon egiliminin ve hızlarının artması olarak açıklanabilir. 100 ºC'ın üzerindeki çalısmalar ekonomik olmayacağından dolayı 100 ºC optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışıyla beraber reaksiyon hızlarının da artması çinkonun liç veriminin (% geri kazanım) artmasını sağlamıştır. Daha fazla sıcaklık artışında ise sıcaklık arttıkça buharlaşma miktarının artmasına ve metalin çözeltiye alınmasının azalmasına yol açacaktır. Çözelti doygunluğa ulaştıktan sonra verim sabit bir değerde kalmaktadır.

Liç işleminin uygulama şeklinin ve parçacık boyutunun sürenin liç verimine etkisini değiştirdiği düşünülebilir. Deney sonuçlarına göre 90 dakikada %90,1 maksimum liç verimi elde edilmiştir. Bu sonuca göre $(NH_4)_2SO_4$ çözeltisi ile 90 dakika süreyle liç uygun bulunmuştur. 90 dk boyunca zamanla liç verimi artmıştır ve 90 dk dan sonra dalgalanmalar gerçekleşmiştir. Bunun nedeni amonyak derişiminin sabit olmasıdır.

Elektrik ark ocağı baca tozundan çinko metalinin hidrometalurjik yöntemlerle kazanılması üzerine olan çalışmamızda %90,1'lik çinko liç verimi EAO baca tozunun 50 g EAO baca tozu / 300 mL çözelti (1/6) katı-sıvı oranı,100 ºC sıcaklık, 90 dk. süre, 600 rpm karıştırma hızı deney koşullarında 12 M'lık Amonyum sülfat çözeltisiyle liç edilmesiyle elde edilmiştir.

KAYNAKLAR

Açma, E. (1980), *Çinkolu Nötr Çözümlendirme Artıklarının Metalurjik Olarak Degerlendirilmesi*., İ.T.Ü. Metalurji Fakültesi Bitirme Ödevi.

Addemir, O., Açma, E., Arslan C. (1995) *Çinko*., Sistem Yayıncılık, Mart 1995.

Aldı T., (2004) . *Uçucu Küllerin Hidrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi*., Y.T.Ü. Metalurji Fakültesi Bitirme Tezi.

Baytekin Ö., (2000). *Çinko İçeren Atıkların Değerlendirilmesi*., İ.T.Ü. Metalurji Fakültesi, Bitirme Ödevi.

Bui, A.H., Le, D.C., Nguyen, T.-T., (2021). *Synthesıs Of ZNO Nanopartıcles From Electrıc Arc Furnace Dust*., Hanoi University of Science and Technology, School of Materials Science and Engineering, Hanoi, Vietnam.

CENGİÇ, S. (2007). *Çinkolu Atikların Hidrometalurjik Yöntemlerle Kazanılması*.ö YuksekLisans Tezi, Y.T.Ü.

David R., (2006), *CRC Handbook of Chemistry and Physics.*, (87th ed.), Boca Raton, FL: CRC Press. ISBN 0-8493-0487-3.

Ding, Z., Yin, Z., Hu, H., Chen, Q., (2010). *Dissolution Kinetics Of Zinc Silicate (Hemimorphite) İn Ammoniacal Solution. Hydrometallurgy.*, 104 (2), 201-206.

Doğan Ç., D., Algül F., Algül H., Alp A. (2022). *Çinko Konsantrelerinden Çinko Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyon ve Elektro Oksidasyonun Etkisi..*, 2022.

Dvorak P., Jandova J., (2005). *Hydrometallurgical Recovery of Zinc From Hot Dip Galvanizing Ash*. Hydrometallurgy v.77, p.29-33, 08.10.2004.

Güresin N., Topkaya Y., (1994) *Çinko Üretim Yöntemleri*, Metalurji Dergisi, Sayı 93, Sayfa 25 – 40, Aralık 1994.

Habashi F, (1986). *Hydrometallurgy*., v.25, sayı 1, Mart 1986.

Habashi F. (1997) *Handbook of Extractive Metallurgy,* Volume 1: The Metal ndustry Ferrous Metals.

Habashi F. (2005) *A Short History of Hydrometallurgy*., v.79, p.15-22.

Havlik T., Souza B., V., Bernardes A M, Schneider H. A., Miskufova A. (2005). *Hydrometallurgical Processing Of Carbon Steel EAF Dust.,* 9500, 91501-970 Porto Alegre, RS Brasil.

Jha M. K., Kumar V, Singh R. J., (2000)., *Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc From ndustrial Wastes.*, Resources Conservation and Recycling v.33, p.1-22, 29.11.2000.

Kania, H. and Saternus, M., (2023), *Evaluation and Current State of Primary and Secondary Zinc Production*—A Review.

Kurama, H., (2023), A brief overview to solid waste treatment & recent practice of turkey, Eskişehir Osmangazi University, Mining Engineering Department, Eskişehir/Turkey.

Leclerc N., Meux E., Lecuire J. M.., (2002)., *Hydrometallurgical Recovery of Zinc and Lead From Electric Arc Furnace Dust Using Mononitrilotriacetate Anion and Hexahydrated Ferric*.

Murugappan, R., M., Karthikeyan, M., (2021), *İn environmental management of waste electrical and electronic equipment*.

Nicholas P., Cheremisinoff, D., Anton R., (2008), *P2 and Best Management Practices in Different Industries*., Davletshin, in Responsible Care.

Özdemir N., Çalıskan M., 2003., *Çinko Kaplama Tesisindeki Atıklar ve Çevre Mevzuatı*.

Radu B., Haw-Ryong B., Jacques M., Hans Sl., Pierre M., Christian D. (1999). *Assessment of Chemical Sensitivity of Waelz Slag*.

Rocchetti, L., Veglio, F., Kopacek B., Wien T., Beolchini F., (2013), *Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from weee residues using a portable prototype plant.*, Environmental Science & Technology 47.

Song K., Yuan J., Shen, P., Yan, S., Li, F., Dianwen Liu., D. (2015)., *Leaching performance of low grade zinc oxide ore in the system of NH3- (NH4)2SO4-H2O.*, Faculty of Land Resource Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, Yunnan, China., 2015.

Takacova, Z., Hluchanova, B., Trpcevska, J., 2015. *Leaching., of zinc from zinc ash originating from hot –dip galvanizing. Metal*.

Trpcevska, J., Rudnik, E., Holkova, B., Laubertova, M. (2018)., *Leaching of zinc ash with hydrochloric acid solutions*., Pol. J. Environ. Study.

(URL-1): (https://worldsteel.org/data/world-steel-in-figures-2023/), (Ziyaret Tarihi: 20 Mart 2024).

(URL-2): (https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/cinko), (Ziyaret tarihi: 20 Mart 2024).

(URL-3): https://www.rsc.org/periodic-table/element/30/zinc), (Ziyaret Tarihi: 20 Mart 2024).

Wang, R., Tang M., Yang S., Zhagn W., Tang C., He J., Yang J., (2008), *Leaching kinetics of low grade zinc oxide ore in NH3-NH4Cl-H2O system*., School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China.

Xia, D.K., Pickles, C.A., (2000)., *Microwave caustic leaching of electric arc furnace dust*., Minerals Eng.

Xia, D.K., Pickles, C.A., (1999b). *Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust.*, Can. Metal. Quart.

Xie, Z., Li, G., Guo, Y., Wang, S., Chen, F., Yang, L., Fu, G., Jiang T. (2023). *Mineral Phase Reconstruction and Separation Behavior of Zinc and Iron from Zinc-Containing Dust*., School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China.

Youcai, Z., Stanforth, R., (2000)., *Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from EAF dust in alkaline medium*, Jour.

Youcai, Z., Stanforth, R., (2000a)., Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn -Pb ores, Hydrometallurgy.

Yang, K., Zhang, L., Lv, C., Peng, J., Li, S., Ma, A., (2015)., *Role of sodium citrate in leaching of low-grade and multiphase zinc oxide ore in ammonia-ammonium sulfate solution, Hydrometallurgy*.

Zeydabadi B.A., a, Mowla, D., Shariat M.H., Kalajahi F., (1997)., *Zinc recovery from blast furnace flue dust*, Shira Unirersity, Shira, İran.

EKLER

EK-A

Liç Çözeltilerin Hazırlanması:

Tablo A.1.Liç ajanlarının konsantrasyonları

Çözelti	NH_4Cl-NH_3-H_2O	NH_4Cl	$(NH_4)_2SO_4$	$(NH_4)_2CO_3$
Konsantrasyon(mol/L)	24 M;12 M $NH_3.H_2O$, 12 M NH_4Cl	24 M	12 M	12 M

NH_4Cl-NH_3-H_2O çözeltisinin hazırlanması için 12 M NH_4Cl ve NH_3 kullanılarak 12 M'lık ve 0.3 L' lik çözelti hazırlandı.

12 M NH_4Cl ve 12 M NH_3-H_2O için

NH_4Cl çözünürlüğü 65 ºC' de 597,6 g/L

597,6 g . 0,3 L=179,28 g NH_4Cl

$12 \frac{mol}{L}$ .17,01 $\frac{g}{mol}$. 0,3 L=61,24 g 'lık NH_3

NH_4Cl

$24 \frac{mol}{L}$ NH_4Cl kullanılarak 65 ºC için çözünürlük $597,6 \frac{g}{L}$. 0,3 L= 641,88 g NH_4Cl

$(NH_4)_2SO_4$

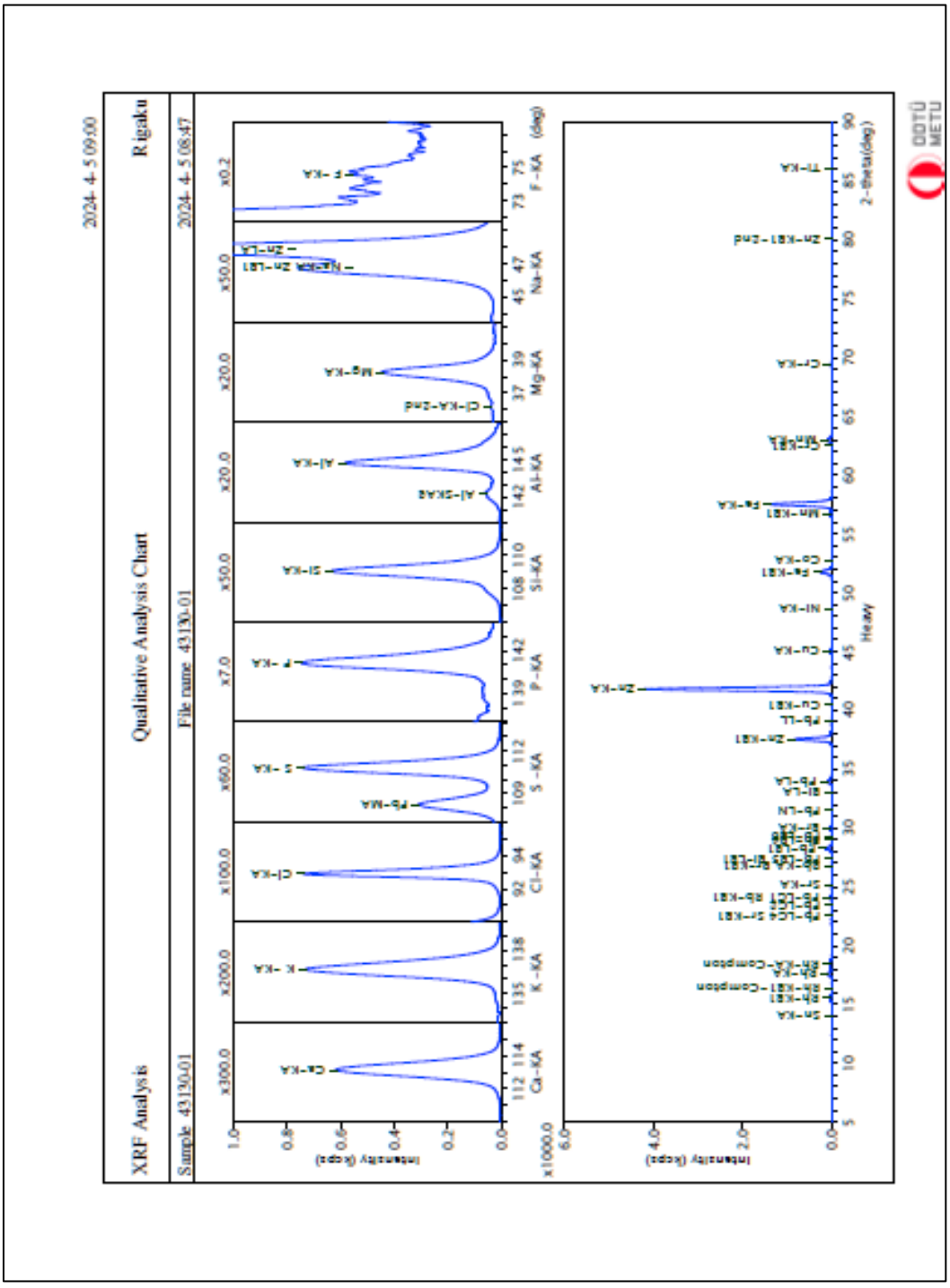
$12 \frac{mol}{L}$ $(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak çözünürlük $891 \frac{g}{L}$. 0,3 L=475,7 g $(NH_4)_2SO_4$ çözünür.

$(NH_4)_2CO_3$

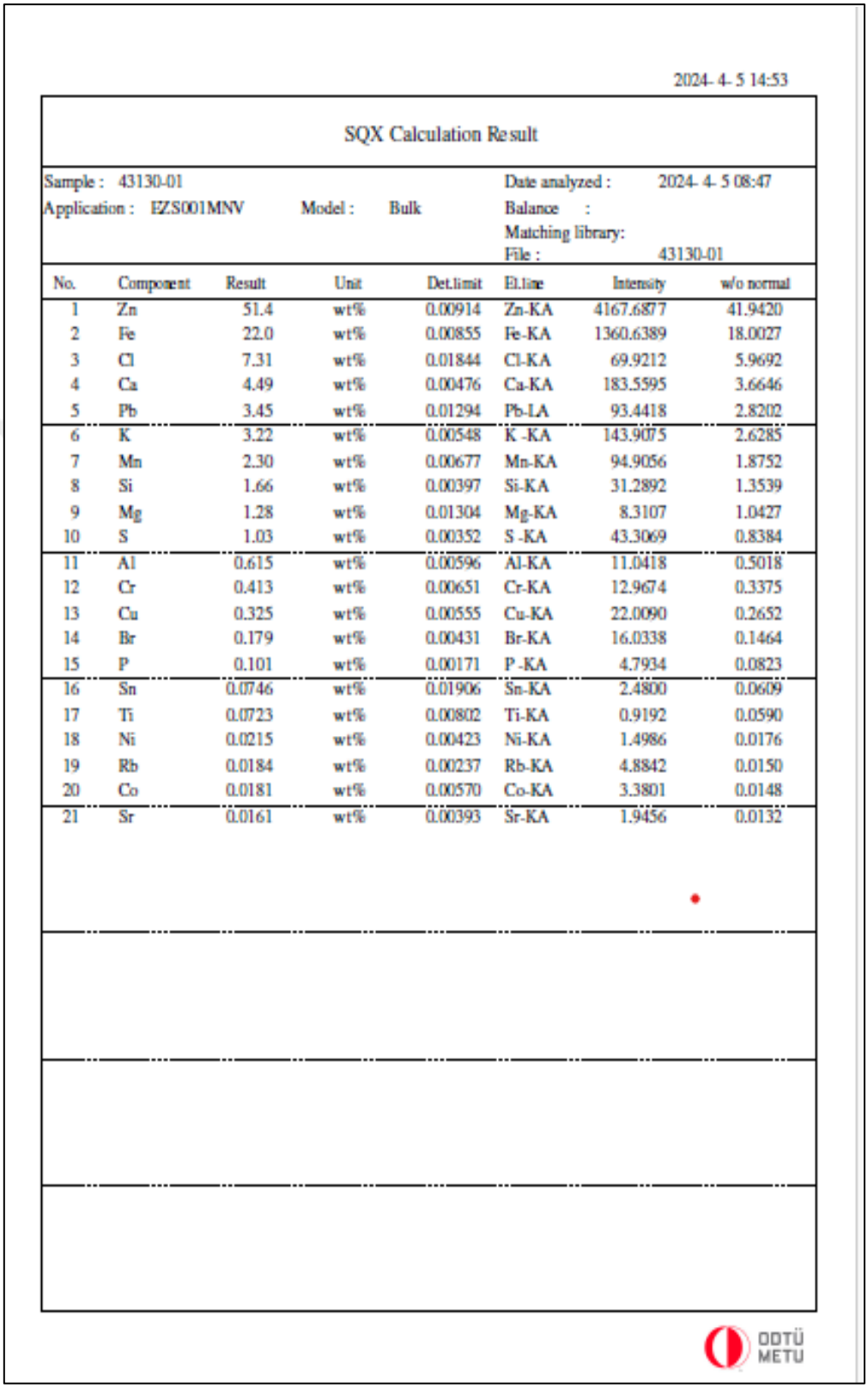
$12 \frac{mol}{L}$ $(NH_4)_2CO_3$ kullanılarak çözünürlük $1000 \frac{g}{L}$. 0,3 L=300 g $(NH_4)_2CO_3$ çözünür.

EK-B

XRF Analiz Sonuçları



Şekil B.1.EAO Baca Tozunun XRF Analizi Sonuçları



2024- 4- 5 14:53

SQX Calculation Result

Sample : 43130-01
Application : EZS001MNV Model : Bulk
Date analyzed : 2024- 4- 5 08:47
Balance :
Matching library:
File : 43130-01

No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	Zn	51.4	wt%	0.00914	Zn-KA	4167.6877	41.9420
2	Fe	22.0	wt%	0.00855	Fe-KA	1360.6389	18.0027
3	Cl	7.31	wt%	0.01844	Cl-KA	69.9212	5.9692
4	Ca	4.49	wt%	0.00476	Ca-KA	183.5595	3.6646
5	Pb	3.45	wt%	0.01294	Pb-LA	93.4418	2.8202
6	K	3.22	wt%	0.00548	K -KA	143.9075	2.6285
7	Mn	2.30	wt%	0.00677	Mn-KA	94.9056	1.8752
8	Si	1.66	wt%	0.00397	Si-KA	31.2892	1.3539
9	Mg	1.28	wt%	0.01304	Mg-KA	8.3107	1.0427
10	S	1.03	wt%	0.00352	S -KA	43.3069	0.8384
11	Al	0.615	wt%	0.00596	Al-KA	11.0418	0.5018
12	Cr	0.413	wt%	0.00651	Cr-KA	12.9674	0.3375
13	Cu	0.325	wt%	0.00555	Cu-KA	22.0090	0.2652
14	Br	0.179	wt%	0.00431	Br-KA	16.0338	0.1464
15	P	0.101	wt%	0.00171	P -KA	4.7934	0.0823
16	Sn	0.0746	wt%	0.01906	Sn-KA	2.4800	0.0609
17	Ti	0.0723	wt%	0.00802	Ti-KA	0.9192	0.0590
18	Ni	0.0215	wt%	0.00423	Ni-KA	1.4986	0.0176
19	Rb	0.0184	wt%	0.00237	Rb-KA	4.8842	0.0150
20	Co	0.0181	wt%	0.00570	Co-KA	3.3801	0.0148
21	Sr	0.0161	wt%	0.00393	Sr-KA	1.9456	0.0132

ODTÜ METU

Şekil B.2.EAO baca tozunun kimyasal içeriği

2024- 4- 5 14:59

SQX Calculation Result

Sample : 43130-01
Application : EZS001MNV Model : Bulk
Date analyzed : 2024- 4- 5 08:47
Balance :
Matching library:
File : 43130-01

No.	Component	Result	Unit	Det.limit	El.line	Intensity	w/o normal
1	ZnO	47.9	wt%	0.00852	Zn-KA	4167.6877	40.6457
2	Fe2O3	24.3	wt%	0.00941	Fe-KA	1360.6389	20.6127
3	Cl	5.84	wt%	0.01473	Cl-KA	69.9212	4.9591
4	CaO	4.94	wt%	0.00524	Ca-KA	183.5595	4.1944
5	K2O	3.07	wt%	0.00522	K -KA	143.9075	2.6038
6	SiO2	2.89	wt%	0.00693	Si-KA	31.2892	2.4566
7	PbO	2.73	wt%	0.01023	Pb-LA	93.4418	2.3176
8	MnO	2.29	wt%	0.00675	Mn-KA	94.9056	1.9460
9	SO3	2.07	wt%	0.00710	S -KA	43.3069	1.7578
10	MgO	1.75	wt%	0.01785	Mg-KA	8.3107	1.4844
11	Al2O3	0.955	wt%	0.00909	Al-KA	11.0418	0.8112
12	Cr2O3	0.470	wt%	0.00740	Cr-KA	12.9674	0.3988
13	CuO	0.306	wt%	0.00523	Cu-KA	22.0090	0.2596
14	P2O5	0.187	wt%	0.00317	P -KA	4.7934	0.1590
15	Br	0.131	wt%	0.00316	Br-KA	16.0338	0.1117
16	TiO2	0.0941	wt%	0.01045	Ti-KA	0.9192	0.0799
17	SnO2	0.0693	wt%	0.01772	Sn-KA	2.4800	0.0589
18	NiO	0.0208	wt%	0.00409	Ni-KA	1.4986	0.0177
19	Co2O3	0.0204	wt%	0.00612	Co-KA	3.3801	0.0174
20	Rb2O	0.0150	wt%	0.00191	Rb-KA	4.8842	0.0128
21	SrO	0.0140	wt%	0.00340	Sr-KA	1.9456	0.0119

ODTÜ METU

Şekil B.3.EAO baca tozunun kimyasal içeriği

EK-C

Liç Çözeltilerinin ICP-MS/ ICP-OES Analiz Sonuçları



İZAYDAŞ
İZMİT ATIK VE ARTIKLARI
ARITMA YAKMA VE DEĞERLENDİRME A.Ş.

Alikahya Atatürk Mahallesi Çarşıbaşı Caddesi No:350
İzmit / KOCAELİ

AB-0478-T
Lab.24.09.000774 71
09-24

Analiz Raporu

Parametre	Deney Metodu	Birimi	Ölçülen Değer
Zn (Çinko) 1B	TS EN ISO 17294-2	mg/L	13250,8340
Zn (Çinko) 2B	TS EN ISO 17294-2	mg/L	22639,9737
Zn (Çinko) 3B	TS EN ISO 17294-2	mg/L	22308,5076
Zn (Çinko) 4B	TS EN ISO 17294-2	mg/L	74417,8784

Raporda yer alan sonuçlar sadece incelenen numunelere aittir.

İZAYDAŞ
İZMİT ATIK VE ARTIKLARI
ARITMA YAKMA VE DEĞERLENDİRME A.Ş.

Alikahya Atatürk Mahallesi Çarşıbaşı Caddesi No:350
İzmit / KOCAELİ

AB-0478-T
09-24

Analiz Raporu

Parametre	Deney Metodu	Birimi	Ölçülen Değer
Zn (Çinko) 1A	TS EN ISO 17294-2	mg/L	10790,6554
Zn (Çinko) 2A	TS EN ISO 17294-2	mg/L	23240,3539
Zn (Çinko) 3A	TS EN ISO 17294-2	mg/L	12061,1560
Zn (Çinko) 4A	TS EN ISO 17294-2	mg/L	29038,2921

Raporda yer alan sonuçlar sadece incelenen numunelere aittir.

İZAYDAŞ
İZMİT ATIK VE ARTIKLARI
ARITMA YAKMA VE DEĞERLENDİRME A.Ş.

Alikahya Atatürk Mahallesi Çarşıbaşı Caddesi No:350
İzmit / KOCAELİ

AB-0478-T
09-24

Analiz Raporu

Parametre	Deney Metodu	Birimi	Ölçülen Değer
Zn (Çinko) 1C	TS EN ISO 17294-2	mg/L	68504,5734
Zn (Çinko) 2C	TS EN ISO 17294-2	mg/L	77179,4511
Zn (Çinko) 3C	TS EN ISO 17294-2	mg/L	66595,0815
Zn (Çinko) 4C	TS EN ISO 17294-2	mg/L	64931,6261
Zn (Çinko) 5C	TS EN ISO 17294-2	mg/L	70536,4387

Raporda yer alan sonuçlar sadece incelenen numunelere aittir.

Şekil C.1.Liç deneylerinin ICP-MS analiz sonuçları

Tablo C.1. Liç ajanlarının konsantrasyonları

Parametre	Deney Metodu
Zn (Çinko) 1A (2,5 M)	TS EN ISO 17294-2
Zn (Çinko) 2A (5 M)	TS EN ISO 17294-2
Zn (Çinko) 3A (7,5 M)	TS EN ISO 17294-2
Zn (Çinko) 4A (10 M)	TS EN ISO 17294-2

Tablo C.2. Liç deneylerinin sıcaklıkları

Parametre	Deney Metodu
Zn (Çinko) 1B (25 ºC)	TS EN ISO 17294-2
Zn (Çinko) 2B (40 ºC)	TS EN ISO 17294-2
Zn (Çinko) 3B (60 ºC)	TS EN ISO 17294-2
Zn (Çinko) 4B (100 ºC)	TS EN ISO 17294-2

Raporda yer alan sonuçlar sadece incelenen numunelere aittir.

Tablo C.3. Liç deney süreleri

Parametre	Deney Metodu
Zn (Çinko) 1C (30 dk.)	TS EN ISO 17294-2
Zn (Çinko) 2C (45 dk.)	TS EN ISO 17294-2
Th (Çinko) 3C (60 dk.)	TS EN ISO 17294-2
Zn (Çinko) 4C (75 dk.)	TS EN ISO 17294-2
Th (Çinko) 5C (90 dk.)	TS EN ISO 17294-2

Raporda yer alan sonuçlar sadece incelenen numunelere aittir.

Tablo C.4.katı/sıvı oranlarına göre ICP-OES analizleri

Analiz	**Katı/sıvı Oranı**
1.ANALİZ	1/4
2.ANALİZ	1/3
3.ANALİZ	1/5

Tablo C.5. Liç çözeltilerinin diğer metal içerikleri

	Cd	**Ni**	**Fe**	**Cu**	**Birim**
1A	16,777	0,626	< 0,005	31,1362	mg / L
2A	26,2706	0,5524	< 0,005	57,3148	mg / L
3A	20,5963	0,6861	< 0,005	28,3061	mg / L
4A	23,4833	1,1306	0,0103	25,1667	mg / L
1B	8,47030	0,5006	< 0,005	7,30980	mg / L
2B	13,9755	0,8015	< 0,005	12,7714	mg / L
3B	23,4482	0,5934	< 0,005	24,1880	mg / L
4B	17,2397	0,2691	< 0,005	7,1382	mg / L
1C	18,4840	0,3050	< 0,005	107,2512	mg / L
2C	18,7870	0,3541	< 0,005	28,4152	mg / L
3C	13,5326	0,2065	< 0,005	22,4321	mg / L
4C	27,2236	0,5015	< 0,005	53,0614	mg / L
5C	15,7008	0,4622	< 0,005	59,9523	mg / L

ARITSAN
ÇEVRE LABORATUVARI

5. 700 RPM ANALİZ SONUÇLARI

Parametreler	Analiz Sonucu	Birim	Analiz Metodu
Çinko	16940	mg/L	EPA 200.7

6. 300 RPM ANALİZ SONUÇLARI

Parametreler	Analiz Sonucu	Birim	Analiz Metodu
Çinko	13410	mg/L	EPA 200.7

7. 500 RPM ANALİZ SONUÇLARI

Parametreler	Analiz Sonucu	Birim	Analiz Metodu
Çinko	28920	mg/L	EPA 200.7

ARITSAN
ÇEVRE LABORATUVARI

Firma Adı	KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ MÜHENDİSLİK FAKÜLTESİ
Firma Adresi	-
Numune Alma Tarihi	27.05.2024
Analiz Tarih aralığı	31.05.2024

1. 1. NUMUNE ANALİZ SONUÇLARI

Parametreler	Analiz Sonucu	Birim	Analiz Metodu
Çinko	11960	mg/L	EPA 200.7

2. 2. NUMUNE ANALİZ SONUÇLARI

Parametreler	Analiz Sonucu	Birim	Analiz Metodu
Çinko	6852	mg/L	EPA 200.7

3. 3. NUMUNE ANALİZ SONUÇLARI

Parametreler	Analiz Sonucu	Birim	Analiz Metodu
Çinko	16110	mg/L	EPA 200.7

Şekil C.2.Liç deneylerinin ICP-OES analiz sonuçları

EK-D

HESAPLAMALAR:

Liç Çözücülerinin Liç Verimi

ICP-OES analiz sonuçlarına göre liç verimleri hesaplanmıştır.

$(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak yapılan liç deneyinde % Zn verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{33{,}7\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)\ Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%39{,}34$$

$(NH_4)_2CO_3$ kullanılarak yapılan liç deneyinde % Zn verimi ;

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{17{,}44\ \ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)\ Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ 100 = \%20{,}35$$

NH_4Cl kullanılarak yapılan liç deneyinde;

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{19{,}88\ \ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)\ \ Zn\ x\ L\ çözelti} x\ 0{,}3\ L\ x\ 100 = \%23{,}2$$

NH_4Cl-NH_3-H_2O kullanılarak yapılan liç deneyinde;

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{15{,}07\ \ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)\ \ Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ x\ 100 = \%17{,}6$$

Amonyum sülfat Derişiminin Liç Verimine Etkisi

2,5 M $(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak yapılan liç deneyinde % Zn verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{10{,}79\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%12{,}6$$

5 M ($(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak yapılan liç deneyinde % Zn verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{12{,}06\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%14{,}07$$

7,5 M $(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak yapılan liç deneyinde % Zn verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{23{,}24\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%27{,}13$$

10 M $(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak yapılan liç deneyinde % Zn verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{29{,}43\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%34{,}36$$

12 M $(NH_4)_2SO_4$ kullanılarak yapılan liç deneyinde % Zn verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{33{,}7\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%39{,}33$$

Karıştırma hızının Liç Verimine Etkisi

$(NH_4)_2SO_4$ **300 rpm** karıştırma hızında Liç Verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{13{,}41\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%15{,}65$$

$(NH_4)_2SO_4$ **500 rpm** karıştırma hızında Liç Verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{28{,}92(g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%33{,}76$$

$(NH_4)_2SO_4$ **600 rpm** karıştırma hızında Liç Verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{33{,}7\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%39{,}34$$

$(NH_4)_2SO_4$ **700 rpm** karıştırma hızında Liç Verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{16{,}94\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%19{,}77$$

Katı/sıvı Oranının Liç Verimine Etkisi:

1/ 6 için Liç Verimi

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{33{,}7\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%39{,}34$$

1/5 için Liç Verimi

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{16{,}11\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%19$$

1/4 için Liç Verimi

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{11{,}96\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%14$$

1/3 için Liç Verimi

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ \text{çözelti}} x300\ (mL)\text{çözelti}\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{6{,}9\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%8{,}1$$

Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi:

$(NH_4)_2SO_4$ **25 °C** reaksiyon sıcaklığında Liç Verimi:

$$\frac{1(g) EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL) çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{13{,}25\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%15{,}47$$

$(NH_4)_2SO_4$ **40 °C** reaksiyon sıcaklığında Liç Verimi:

$$\frac{1(g) EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL) çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{22{,}31\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%26{,}04$$

$(NH_4)_2SO_4$ **60 °C** reaksiyon sıcaklığında Liç Verimi:

$$\frac{1(g) EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL) çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{29{,}43\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%26{,}42$$

$(NH_4)_2SO_4$ **65 °C** reaksiyon sıcaklığında Liç Verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{33{,}7\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%39{,}34$$

$(NH_4)_2SO_4$ **100 °C** reaksiyon sıcaklığında Liç Verimi:

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{74{,}418\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%86{,}87$$

Liç Veriminin Zamanla Değişimi:

$(NH_4)_2SO_4$ 30 dk reaksiyon süresinde Liç Verimi

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{64{,}93(g)\ Zn}{25{,}7\ (g)Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%75{,}8$$

$(NH_4)_2SO_4$ 45 dk reaksiyon süresinde Liç Verimi

$$\frac{1(g)EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL)çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{66{,}6\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%77{,}74$$

$(NH_4)_2SO_4$ 60 dk reaksiyon süresinde Liç Verimi

$$\frac{1(g) EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL) çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{68{,}5\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%79{,}97$$

($(NH_4)_2SO_4$ 75 dk reaksiyon süresinde Liç Verimi

$$\frac{1(g) EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL) çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{70{,}54\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%82{,}34$$

$(NH_4)_2SO_4$ 90 dk reaksiyon süresinde Liç Verimi

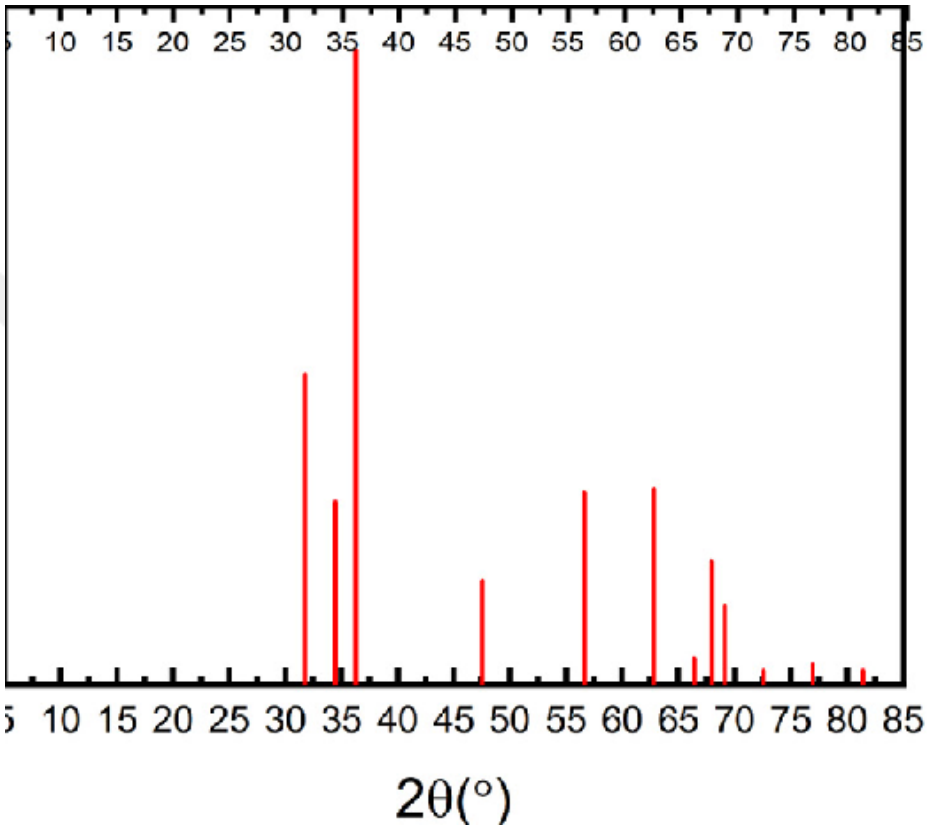
$$\frac{1(g) EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL) çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{77{,}2\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ çözelti}\ x\ 0{,}3\ L\ çözelti\ x\ \ 100 = \%90{,}1$$

$(NH_4)_2SO_4$ 100 dk reaksiyon süresinde Liç Verimi

$$\frac{1(g) EAO\ baca\ tozu}{6\ mL\ çözelti} x300\ (mL) çözelti\ x\ \frac{51{,}4\ (g)\ Zn}{100\ g\ EAO\ baca\ tozu} = 25{,}7\ (g)\ Zn$$

$$\%Zn\ Verim = \frac{74{,}42\ (g)\ Zn}{25{,}7\ (g) Zn\ x\ L\ \text{çözelti}}\ x\ 0{,}3\ L\ \text{çözelti}\ x\ \ 100 = \%86{,}87$$



Şekil D.1. XRD analizi standart ZnO JCPDS (96-900-8878) (Doğan ve diğ., 2022)

KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

Erdoğan, Nakipoğlu, E., Yıldız, M. (2024). Recovery Of Zinc Metal From Electric Arc Furnace Flue Dust By Hydrometallurgical Methods. *1st International Canadian Scientific Research Congress* **(**Sayfa:182-186), Toronto, Canada, 1-3 Mayıs 2024.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Kocaeli'de tamamladı. Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden 2018 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun oldu. 2020-2024 yılları arasında, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.