



**Cu-Zn-Pb Maden Atıklarından Değerli ve Baz  
Metallerin Seçimli Eko-Teknolojik Entegre Kazanımı  
(MINTECO)**

**Program Kodu: ERA-MIN2**

**Proje No: 217M959**

Proje Yürütücüsü:

**Prof. Dr. Muammer KAYA**

Araştırmacı:

Doç. Dr. Sait KURŞUNOĞLU

Bursiyer(ler):

Shokrullah HUSSAİNİ (Ph.D)

Erkan GÜL (M.Sc.)

EYLÜL 2021

ESKİŞEHİR

**AB/EU-MINTECO PROJESİ**



## ÖNSÖZ

**Cu-Zn-Pb Maden Atıklarından Değerli ve Baz Metallerin Seçimli Eko-Teknolojik Entegre Kazanımı (MINTECO)** isimli proje Avrupa Birliği'nin **ERA-MIN2'nin** 2017 dönem çağrısında 2018-2021 yılları arasında Tübitak tarafından **217M959** kodla desteklenmiştir. Bu çalışmada bir Doktora öğrencisi ve iki Y. Lisans öğrencisi çalışıp tezleri için veriler toplamışlardır. Projeden dört adet Q1 ve bir adet Q2 makale SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanmıştır. Ayrıca dört adet uluslararası kongrede proje ile ilgili sunum ve proceedingler de dört makale basılmıştır. Bir makale abstract'ı Avustralya'da 2022'de yapılacak XXXI. International Mineral Processing Congress'e gönderilmiştir.

**TÜBİTAK'a finansal desteklerinden dolayı teşekkür ederim.**

**Prof.Dr. Muammer KAYA**

**Eskişehir Osmangazi Üniversitesi (ESOGÜ)**

**Müh. Mim. Fak. Dekanı**

|                                                                                                                                                         |                  |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| <b>Önsöz</b>                                                                                                                                            | <b>i</b>         |
| <b>İçindekiler</b>                                                                                                                                      | <b>ii-v</b>      |
| <b>Şekil Dizini</b>                                                                                                                                     | <b>vi-xvi</b>    |
| <b>Tablo Dizini</b>                                                                                                                                     | <b>xvi-xviii</b> |
| <b>Sunuş</b>                                                                                                                                            | <b>1-2</b>       |
| <b>Özet</b>                                                                                                                                             | <b>3</b>         |
| <b>Abstract</b>                                                                                                                                         | <b>4</b>         |
| <br>                                                                                                                                                    |                  |
| <b>1 GİRİŞ</b>                                                                                                                                          | <b>5</b>         |
| <br>                                                                                                                                                    |                  |
| <b>2 LİTERATÜR ÖZETİ</b>                                                                                                                                | <b>6</b>         |
| 2.1 Organik Asit Liçi                                                                                                                                   | 7-11             |
| 2.2 İnorganik Asit Liçi                                                                                                                                 | 12-15            |
| 2.3 Şelat Yapıcı Ligantlar                                                                                                                              | 15-16            |
| 2.4 Alkali Çözeltiler                                                                                                                                   | 16-19            |
| 2.5 İkinci Aşama Liçi                                                                                                                                   | 19-21            |
| 2.6 Çöktürme ile Saflaştırma                                                                                                                            | 21-24            |
| 2.7 Solvent Ekstraksiyonu                                                                                                                               | 24-26            |
| 2.8 Gümüş Liçi                                                                                                                                          | 26               |
| 2.9 Elektroliz                                                                                                                                          | 26-27            |
| <br>                                                                                                                                                    |                  |
| <b>3 GEREÇ ve YÖNTEM</b>                                                                                                                                | <b>27</b>        |
| 3.1 Numune Alma ve Hazırlama                                                                                                                            | 27-30            |
| 3.2 Malzeme Karakterizasyonu                                                                                                                            | 30               |
| 3.3 Termogravimetrik Analiz                                                                                                                             | 30               |
| 3.4 SEM ve EDX Analizi                                                                                                                                  | 31               |
| 3.5 Spesifik Yoğunluk Belirleme                                                                                                                         | 31               |
| 3.6 Yüzey Alanı Belirleme                                                                                                                               | 31               |
| 3.7 Liç Düzeneci                                                                                                                                        | 31-35            |
| 3.8 Magnetik Ön-Zenginleştirme                                                                                                                          | 35-37            |
| 3.9 Asit+Tuz Birleşik Liçi                                                                                                                              | 38               |
| 3.10 İkinci Aşama Pb Liçi                                                                                                                               | 38               |
| 3.11 Saflaştırma                                                                                                                                        | 38               |
| 3.12 Solvent Ekstraksiyon (SX) Testleri                                                                                                                 | 38-40            |
| 3.13 Üçüncü Aşama Ag Liçi                                                                                                                               | 40               |
| 3.14 Elektroliz Testleri                                                                                                                                | 40               |
| <br>                                                                                                                                                    |                  |
| <b>4 BULGULAR VE TARTIŞMA</b>                                                                                                                           | <b>40</b>        |
| 4.1 Numune Karakterizasyonu                                                                                                                             | 40               |
| 4.1.1 Rutubet/Nem içeriği                                                                                                                               | 40               |
| 4.1.2 Parça boyut dağılımı                                                                                                                              | 40-41            |
| 4.1.3 XRD ve XRF kimyasal ve mineralojik analizleri                                                                                                     | 41-45            |
| 4.1.4 Termogravimetrik (TGA) analizi                                                                                                                    | 46-47            |
| 4.1.5 SEM-EDX analizleri                                                                                                                                | 47-50            |
| 4.1.6 Spesifik yoğunluk                                                                                                                                 | 50               |
| 4.1.7 Yüzey alanı                                                                                                                                       | 50               |
| 4.2 Deneysel Liç Yöntemi                                                                                                                                | 51               |
| 4.3 Magnetik Ön-Zenginleştirme                                                                                                                          | 51-55            |
| 4.4 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Liç                                                                                                                  | 55-63            |
| 4.4.1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Liçinde katı/sıvı (K/S) oranının etkisi                                                                            | 64-68            |
| 4.4.2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Liçinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> oksidant ilavesinin etkisi                                                   | 69-70            |
| 4.4.3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> asit + KMnO <sub>4</sub> ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> liçleri | 70               |
| 4.4.4 MnO <sub>2</sub> oksidan ilavesinde H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi                                                                           | 70-74            |
| 4.4.5 Kalsinasyon sonrası H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçi                                                                                           | 74-80            |

|        |                                                                                                                                                                  |         |
|--------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.4.6  | Sabit ve değişken pH'larda $H_2SO_4$ liçi                                                                                                                        | 80-81   |
| 4.4.7  | $H_2SO_4$ tüketim miktarı                                                                                                                                        | 81      |
| 4.5    | <b><math>HNO_3</math> Liçi</b>                                                                                                                                   | 81-82   |
| 4.6    | <b>HCl Liçi</b>                                                                                                                                                  | 82-83   |
| 4.7    | <b>Perklorik Asit (<math>HClO_4</math>) Liçi</b>                                                                                                                 | 83-84   |
| 4.8    | <b>NaCl Bulunan ve Bulunmayan Ortamda Sitrik Asit (<math>C_6H_8O_7</math>) Liçi</b>                                                                              | 84-94   |
| 4.8.1  | NaCl ilavesinde sitrik asit liçi                                                                                                                                 | 94-96   |
| 4.8.2  | Sitrik asit Zn liçinde asit tüketimi                                                                                                                             | 96-99   |
| 4.9    | <b>Okzalik Asit (<math>C_2H_2O_4</math>) Liçi</b>                                                                                                                | 100-106 |
| 4.10   | <b>Askorbik Asit (<math>C_6H_8O_6</math>) Liçi</b>                                                                                                               | 106-108 |
| 4.11   | <b>Malik (<math>C_4H_6O_5</math>) Asit Liçi</b>                                                                                                                  | 108-110 |
| 4.12   | <b>EDTA (<math>C_{10}H_{16}N_2O_8</math>) Liçi</b>                                                                                                               | 110-116 |
| 4.13   | <b>Formik Asit (<math>CH_2O_2</math>) Liçi</b>                                                                                                                   | 116-118 |
| 4.14   | <b>Amonyum Klorür (<math>NH_4Cl</math>) Liçi</b>                                                                                                                 | 118-122 |
| 4.15   | <b>Alkali NaOH Liçi</b>                                                                                                                                          | 123-126 |
| 4.16   | <b>Amonyak (<math>NH_3</math>)/Amonyum Hidroksit (<math>NH_4</math>)OH Liçi</b>                                                                                  | 126-127 |
| 4.17   | <b>Birinci Aşama Sıralı Zn Liç Sonuçları</b>                                                                                                                     | 127-132 |
| 4.18   | <b>Tek Aşamalı Birleşik/Entegre Liç</b>                                                                                                                          | 132     |
| 4.18.1 | $H_2SO_4$ +NaCl karışımının tek aşamalı liçi                                                                                                                     | 132-135 |
| 4.18.2 | $H_2SO_4$ + $CaCl_2$ karışımının tek aşamalı liçi                                                                                                                | 135-136 |
| 4.18.3 | $H_2SO_4$ + $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ karışım tek aşamalı liçi                                                                                                        | 136-137 |
| 4.19   | <b>Birinci Aşama Liç Deney Sonuçlarının Literatürde Başka Benzer Çalışmalarla Karşılaştırılması</b>                                                              | 137-145 |
| 4.20   | <b>İkinci Aşama Pb Liçi</b>                                                                                                                                      | 145     |
| 4.20.1 | $H_2SO_4$ atığının su liçi                                                                                                                                       | 145     |
| 4.20.2 | $H_2SO_4$ atığının NaCl liçi                                                                                                                                     | 145-146 |
| 4.20.3 | $H_2SO_4$ atığının $CaCl_2$ liçi                                                                                                                                 | 146     |
| 4.21   | <b>Kostik Soda ve Karışımlarıyla <math>H_2SO_4</math> Atıklarının Liçi</b>                                                                                       | 147-148 |
| 4.21.1 | Sadece NaOH ile $H_2SO_4$ atığı liçi                                                                                                                             | 148     |
| 4.21.2 | NaOH ve NaCl (Ultra saf) karışımı ile $H_2SO_4$ atığı liçi                                                                                                       | 149     |
| 4.21.3 | NaOH ve NaCl (Teknik Safılıkta) karışımı ile $H_2SO_4$ atığı liçi                                                                                                | 149-151 |
| 4.21.4 | NaOH ve Gliserin Karışımı ile $H_2SO_4$ Atığı Liçi                                                                                                               | 151     |
| 4.21.5 | NaOH, gliserin ve askorbik asit karışımı ile $H_2SO_4$ atığı liçi                                                                                                | 152-153 |
| 4.21.6 | NaOH ve potasyum-sodyum tartrat ile $H_2SO_4$ atığının liçi                                                                                                      | 153-156 |
| 4.22   | <b>Okzalik Asit ile <math>H_2SO_4</math> Atığının Liçi</b>                                                                                                       | 156-157 |
| 4.23   | <b>Asetik Asit ile <math>H_2SO_4</math> Atığının Liçi</b>                                                                                                        | 157-158 |
| 4.24   | <b>Sitrik Asit Liç Atığının İkinci Aşama Liçi</b>                                                                                                                | 158     |
| 4.24.1 | Sitrik asit liç atığının NaOH ile liçi                                                                                                                           | 158-159 |
| 4.24.2 | Sitrik asit liç atığının NaCl ile liçi                                                                                                                           | 159-160 |
| 4.24.3 | Sitrik asit liç atığının asetik asit ile liçi                                                                                                                    | 160-161 |
| 4.24.4 | Sitrik asit liç atığının üre ile liçi                                                                                                                            | 161     |
| 4.24.5 | Sitrik asit liç atığının okzalik asit ile liçi                                                                                                                   | 161-162 |
| 4.25   | <b>İkinci Aşama Seçimli Pb Liçi Sonuçlarının Değerlendirilmesi</b>                                                                                               | 162-174 |
| 4.26   | <b>Birinci Aşama <math>H_2SO_4</math> Liç YLÇ Çözeltilsinin Elektroliz Öncesi NaOH/ NaOH+<math>H_2O_2</math> ve Zn Tozu ile Çöktürülmesi ile Saflaştırılması</b> | 174-184 |
| 4.26.1 | Birinci aşama saflaştırma çökteltilerin XRD spektraları                                                                                                          | 184-186 |
| 4.26.2 | Zn tozu ile birinci aşama çöktürme çözeltisinden ikinci aşama safsızlık uzaklaştırması                                                                           | 187-191 |
| 4.27   | <b>Birleşik Birincil ve İkincil Çöktürme Testleri / Tek Aşama Saflaştırma</b>                                                                                    | 192-196 |
| 4.28   | <b>Saflaştırma Sonrası Solvent Ekstraksiyonu Testleri</b>                                                                                                        | 197-201 |



|        |                                                                                                                                                                   |         |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 4.28.1 | Birinci aşama Zn'ce zengin liç çözeltilerinin saflaştırılması                                                                                                     | 202     |
| 4.28.2 | Birinci aşama Zn'ce zengin sitrik asit yüklü çözeltilisinden çöktürülme yapmadan %20 D2EHPA ile direk solvent ekstraksiyonu                                       | 202-205 |
| 4.28.3 | Solvent ekstraksiyonu öncesi birinci aşama Zn'ce zengin sitrik asit yüklü çözeltilisinden Pb'nin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile çöktürülmesi/ saflaştırılması | 205-208 |
| 4.28.4 | Çöktürme sonrası sitrik asit yüklü çözeltilisinin farklı Cyanex-272 konsantrasyonlarında solvent ekstraksiyonu                                                    | 208-211 |
| 4.28.5 | Sitrik asit yüklü çözeltilerinin çöktürme sonrası farklı D2EHPA konsantrasyonlarında solvent ekstraksiyonu                                                        | 211-214 |
| 4.28.6 | Birinci aşama sitrik asit liç yüklü çözeltilisinin %20 D2EHPA ile solvent ekstraksiyon çözeltilisinin sıyırma testleri                                            | 214-215 |
| 4.29   | <b>Birinci Aşama Zn'ce Zengin Malik Asit Yüklü Çözeltilisinden Pb'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Çöktürülmesi/Saflaştırılması</b>                            | 216-217 |
| 4.29.1 | Malik asit yüklü çözeltilisinin çöktürmesiz %5 D2EHPA ile direk solvent ekstaksiyonu                                                                              | 217-218 |
| 4.29.2 | %10 D2EHPA ile malik asit yüklü çözeltilisinin direk solvent ekstraksiyonu                                                                                        | 218-219 |
| 4.29.3 | %15 D2EHPA ile malik asit yüklü çözeltilisinin direk solvent ekstraksiyonu                                                                                        | 219-220 |
| 4.29.4 | %20 D2EHPA ile malik asit YLÇ'inin direk solvent ekstraksiyonu                                                                                                    | 220-221 |
| 4.30   | <b>%10 D2EHPA Konsantrasyonunda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çöktürme Sonrası Solvent Ekstraksiyon Sıcaklığının Metal Ekstraksiyonuna Etkisi</b>                   | 221-222 |
| 4.31   | <b>%10 D2EHPA Konsantrasyonunda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çöktürme Sonrası Solvent Ekstraksiyonu Süresinin Metal Ekstraksiyonuna Etkisi</b>                     | 223     |
| 4.32   | <b>Çöktürme Sonrası Farklı A/O Oranlarında Malik Asit Yüklü Çözeltilisinin Solvent Ekstraksiyonu</b>                                                              | 224     |
| 4.33   | <b>Malik Asit Yüklü Çözeltilisinin Solvent Ekstraksiyonu Sonrası Sıyırma Testleri</b>                                                                             | 224-225 |
| 4.33.1 | Farklı O/A oranında malik asit yüklü çözeltilisinin solvent ekstraksiyonu sonrası sıyırma testleri                                                                | 225-226 |
| 4.34   | <b>Malik Asit Sonuçlarının Özeti</b>                                                                                                                              | 227     |
| 4.35   | <b>Solvent Ekstraksiyon ve Sıyırma Test Sonuçlarının Özeti</b>                                                                                                    | 227-229 |
| 4.36   | <b>Üçüncü Aşama Amonyum Tiyosülfat ile Ag Liçi</b>                                                                                                                | 230     |
| 4.36.1 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atığı                                                                                                                          | 230-232 |
| 4.36.2 | Sitrik asit liç atığının Ag liçi                                                                                                                                  | 232-233 |
| 4.36.3 | Malik asit liç atığının Ag liçi                                                                                                                                   | 233-234 |
| 4.36.4 | CuSO <sub>4</sub> miktarının Ag liçindeki etkisi                                                                                                                  | 234     |
| 4.36.5 | Liç Sıcaklığının Ag Çözünümüne Etkisi                                                                                                                             | 235-236 |
| 4.37   | <b>Zn Elektrolizi</b>                                                                                                                                             | 236     |
| 4.37.1 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> YLÇ'inin elektrolizi                                                                                                               | 236-238 |
| 4.37.2 | Sıyrılmış malik asit YLÇ'inin elektrolizi                                                                                                                         | 238     |
| 4.37.3 | Sıyrılmış sitrik asit YLÇ'inin elektrolizi                                                                                                                        | 239     |
| 5      | <b>SONUÇLAR ve ÖNERİLER</b>                                                                                                                                       |         |
| 5.1    | <b>Atık Numune Karakterizasyonu ve Ön-Zenginleştirme Olanakları</b>                                                                                               | 240-242 |

|     |                                             |                |
|-----|---------------------------------------------|----------------|
| 5.2 | Birinci Aşama Zn Liçi                       | 243-245        |
| 5.3 | İkinci Aşama Pb Liçi                        | 245-246        |
| 5.4 | Üçüncü Aşama Ag Liçi                        | 246-247        |
| 5.5 | Birinci ve İkinci Aşama Optimum YLÇ'lerinin | 248            |
| 5.6 | Saflaştırılması                             | 249            |
| 5.7 | Solvent Ekstraksiyonu (SX) ve Sıyırma       | 249-250        |
| 5.8 | Elektroliz (EW)                             | 250-252        |
| 5.9 | Geliştirilen Nihai Akım Şeması              | 253-255        |
|     | Ekonomik Değerlendirme                      |                |
|     | <b>YARARLANILAN KAYNAKLAR</b>               | <b>256-262</b> |

## ŞEKİL DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                 |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Şekil 1. Sülfürik asitin kovalent bağ yapısı ve formülü.                                                                                                                                        | 7     |
| Şekil 2. $H_2SO_4$ konsantrasyonu karşı $HSO_4^-$ ve $SO_4^{2-}$ konsantrasyonların değişimi.                                                                                                   | 8     |
| Şekil 3. $KMnO_4$ kimyasal yapısı.                                                                                                                                                              | 10    |
| Şekil 4. Sodyum metabisulfitin moleküler yapısı.                                                                                                                                                | 10    |
| Şekil 5. Sitrik asitin kimyasal ve moleküler yapısı ve fotoğrafı.                                                                                                                               | 12    |
| Şekil 6. Okzalik asitin moleküler yapısı.                                                                                                                                                       | 13    |
| Şekil 7. Askorbik asitin moleküler yapısı.                                                                                                                                                      | 14    |
| Şekil 8. Formik asit yapısı ve hidrojen bağlı formik asit dimeri.                                                                                                                               | 15    |
| Şekil 9. EDTA'nın moleküler yapısı ve metal iyonlarıyla kilet oluşturması. [Cosmetic Ingredients].                                                                                              | 16    |
| Şekil 10. Amonyum klorürün bağ yapısı.                                                                                                                                                          | 16    |
| Şekil 11. NaOH molekül yapısı.                                                                                                                                                                  | 17    |
| Şekil 12. Amonyak ve amonyum hidroksit yapısı.                                                                                                                                                  | 18    |
| Şekil 13. Potasyum sodyum tartratın moleküler yapısı.                                                                                                                                           | 20    |
| Şekil 14a ve 1b. Oreks konsantratör atık sahasından numune alma.                                                                                                                                | 27    |
| Şekil 15a ve 2b. Oreks flotasyon atık sahası ve yüzeyi.                                                                                                                                         | 28    |
| Şekil 16. Oreks tesisi atık sahasından alınan numunelerin ESOGÜ'ye taşınması.                                                                                                                   | 28    |
| Şekil 17. Analiz ve testler için numune hazırlama akım şeması.                                                                                                                                  | 29    |
| Şekil 18. Merdaneli kırıcı sonrası kurutulan numune.                                                                                                                                            | 30    |
| Şekil 19. Dijital üçlü deneysel liç düzeneği.                                                                                                                                                   | 32    |
| Şekil 20. Tekli liç düzeneği.                                                                                                                                                                   | 32    |
| Şekil 21. Yaş magnetik ayırma fotoğrafları. Besleme, ayırma, filtrasyon ve elde edilen ürünler.                                                                                                 | 36-37 |
| Şekil 22. İki aşamalı iki farklı yaş magnetik ayırma akım şeması (200 V and 30 A).                                                                                                              | 37    |
| Şekil 23. Solvent ekstraksiyon deneysel sistemini ve oluşan fazlar.                                                                                                                             | 39    |
| Şekil 24. SX'de ikinci faz ve köpük oluşumu.                                                                                                                                                    | 39    |
| Şekil 25. Oreks numunesinin parka boyut dağılımı.                                                                                                                                               | 42    |
| Şekil 26. Oreks numunesinin XRD paterni.                                                                                                                                                        | 45    |
| Şekil 27. Oreks numunesinin DTA ve TG analizleri.                                                                                                                                               | 46-47 |
| Şekil 28a, b, c, d. Oreks numunesinin SEM görüntüsü (ESOGÜ).                                                                                                                                    | 48    |
| Şekil 28e, f. Oreks numunesinin SEM-EDX analizi (ESOGÜ).                                                                                                                                        | 49    |
| Şekil 29. Parlatılmış kesitlerin SEM-EDS görüntüleri (BRGM).                                                                                                                                    | 49    |
| Şekil 30. Elemental SEM-EDS haritalaması (BRGM).                                                                                                                                                | 50    |
| Şekil 31a. 1,0 M $H_2SO_4$ ile magnetik ön-zenginleştirilmiş magnetik-olmayan fraksiyonun 40 °C ve 1/10 K/S oranında liçinde % metal çözünmesine (extraction) karşı zaman (dak) grafikleri.     | 53    |
| Şekil 31b. 1,0 M $H_2SO_4$ ile magnetik ön-zenginleştirilmiş magnetik fraksiyonun 40 °C ve 1/10 K/S oranında liçi % metal çözünmesine karşı zaman (dak.) grafikleri.                            | 53    |
| Şekil 31c. 1,0 M $H_2SO_4$ ile magnetik ön-zenginleştirilmiş scavenger magnetik fraksiyonun 40 °C ve 1/10 K/S oranında liçi % metal çözünmesine karşı zaman (dak.) grafikleri.                  | 54    |
| Şekil 32. 40 °C ve 1/10 K/S oranında $H_2SO_4$ ile magnetik-olmayan (non-mag), temiz magnetik (clean mag.) ve süpürme magnetik (scavenger mag.) fraksiyonların zamana karşı (dak.) pH değişimi. | 55    |
| Şekil 33. 0,5 M $H_2SO_4$ konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında zamana (time) karşı metal çözünme (dissolution) yüzdeleri (ALS).                                                             | 58    |
| Şekil 34. 0,5 M $H_2SO_4$ konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünme yüzdeleri (ALS).                                                                                  | 58    |

|                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 35. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu ve 60 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünme yüzdeleri (ALS).                                                                              | 59 |
| Şekil 36. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünme yüzdeleri.                                                                                    | 59 |
| Şekil 37. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında metal çözümlerini zamanın fonksiyonu olarak göstermektedir (ALS).                                        | 61 |
| Şekil 38. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunda, 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 ve 3/10 K/S (S/L) oranlarında Zn çözünümünün karşılaştırılması (ESOGÜ).                                         | 62 |
| Şekil 39a ve 39b. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunda, 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 ve 3/10 K/S (S/L) oranlarında Fe ve As çözünümünün karşılaştırılması.                                   | 63 |
| Şekil 40a. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2/10 K/S oranı ve 40 °C liç sıcaklığında metal çözünümü (pH: 0.64) (ALS).                                                                                      | 64 |
| Şekil 40b. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 3/10 K/S oranı ve 40 °C liç sıcaklığında metal çözünümü (ALS).                                                                                                 | 65 |
| Şekil 41. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında yapılan iki testin Zn, Fe ve As çözünürlüğü açısından tekrarlanabilirliğinin karşılaştırılması (ALS).    | 66 |
| Şekil 42. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunda 40 °C sıcaklıkta farklı K/S oranlarında ortam pH değişimi.                                                                                      | 67 |
| Şekil 43. Liç öncesi besleme (üste) ve liç sonrası atığın (altta) XRD'si (AGÜ).                                                                                                                                  | 68 |
| Şekil 44. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunda ve 25 °C'ta 5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesinin zamana karşı metal çözünümüne etkisi.                                                 | 69 |
| Şekil 45. 40 °C liç sıcaklığında, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1 g/L MnO <sub>2</sub> oksidan ilavesinde metal çözümlerinin zamana karşı değişimi.                                                           | 71 |
| Şekil 46. 40 °C liç sıcaklığında, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 2 g/L MnO <sub>2</sub> oksidan ilavesinde metal çözümlerinin zamana karşı değişimi.                                                           | 72 |
| Şekil 47. 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçinde MnO <sub>2</sub> ilavesinin Zn çözünümüne etkisinin karşılaştırılması (1 g/L = 0,25 g ve 2 g/L = 0,5 g).            | 73 |
| Şekil 48a. 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçinde MnO <sub>2</sub> ilavesinin Fe safsızlık çözünümüne etkisinin karşılaştırılması (1 g/L = 0,25 g ve 2 g/L = 0,5 g). | 73 |
| Şekil 48b. 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liçinde MnO <sub>2</sub> ilavesinin As safsızlık çözünümüne etkisinin karşılaştırılması (1 g/L = 0,25 g ve 2 g/L = 0,5 g). | 74 |
| Şekil 49a. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında kalsinasyonun zamana karşı metal çözünümüne etkisi (ALS).                                                               | 75 |
| Şekil 49b. 0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında kalsinasyonun zamana karşı metal çözünümüne etkisi.                                                                     | 75 |
| Şekil 50a. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında kalsinasyonun zamana karşı metal çözünümüne etkisi.                                                                     | 76 |
| Şekil 50b. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında kalsinasyonun zamana karşı metal çözünümüne etkisi.                                                                     | 77 |
| Şekil 51a. Kalsinasyon ön-işlemi yapılan ve yapılmayan numunenin 0,5 M ve 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonlarda ve 25 °C liç sıcaklığında metal çözümlerinin karşılaştırılması.                | 78 |
| Şekil 51b. Kalsinasyon ön-işlemi yapılan ve yapılmayan numunenin 0,5 M ve 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonlarda ve 25 °C liç sıcaklığında metal çözümlerinin karşılaştırılması.                | 79 |

|                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 52. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 25°C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünme değerleri.                               | 85  |
| Şekil 53. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.                                       | 85  |
| Şekil 54. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.                                       | 86  |
| Şekil 55. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.                                       | 87  |
| Şekil 56. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 2/10 K/S oranında metal çözünme yüzdeleri.                                           | 88  |
| Şekil 57. 1/10 ve 2/10 K/S oranlarında, 0,5 M sitrik asit konsantrasyonunda ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözünümünün karşılaştırılması.              | 89  |
| Şekil 58. 1,0 M sitrik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                    | 90  |
| Şekil 59. 1,0 M sitrik asit konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                    | 91  |
| Şekil 60. 1,0 M sitrik asit, 80 °C liç sıcaklığı ve 2/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                                   | 91  |
| Şekil 61. 1,0 M sitrik asit, 80 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                                   | 92  |
| Şekil 62. 1,0 M sitrik asit konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında K/S oranının zamana karşı pH'ya etkisi.                                            | 92  |
| Şekil 63. 0,5 M and 1,0 M sitrik asit konsantrasyonunda, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında, Zn ve Pb metallerinin çözünümünün karşılaştırılması. | 93  |
| Şekil 64. 0,5 M and 1,0 M sitrik asit konsantrasyonunda, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında, As ve Fe metallerinin çözünümünün karşılaştırılması. | 94  |
| Şekil 65. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında, sitrik asit ve sitrik asit + NaCl liç sonuçları karşılaştırması.                  | 97  |
| Şekil 66. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında, sitrik asit ve sitrik asit + NaCl liç sonuçları karşılaştırması.                  | 98  |
| Şekil 67. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu ve 60 °C liç sıcaklığında, sitrik asit ve sitrik asit + NaCl liç sonuçları karşılaştırması.                  | 99  |
| Şekil 68a. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 25 °C liç sıcaklığı ve 1/10 S/L oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                  | 100 |
| Şekil 68b. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve 1/10 S/L oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                  | 101 |
| Şekil 68c. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 S/L oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                  | 101 |
| Şekil 69. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 1/10 K/S oranı, 25 °C, 40 °C ve 60 °C'ta metal çözünümünün zamana karşı mukayesesi.                        | 103 |
| Şekil 70. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 1/10 K/S oranı ve farklı liç sıcaklıklarında zamana karşı pH değişiminin karşılaştırılması.                | 104 |
| Şekil 71. 1,0 M okzalik asit, 60 °C liç sıcaklığı ve 2/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                                  | 104 |
| Şekil 72. 1,0 M okzalik asit, 60 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                                  | 105 |
| Şekil 73. Pb-okzalatın kimyasal yapısı.                                                                                                                 | 105 |
| Şekil 74. 1,0 M askorbik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                  | 107 |

|                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 75. 1,0 M askorbik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında yapılan liçlerde pH değişimi.                           | 107 |
| Şekil 76. 1,0 M askorbik asit konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında K/S oranının zamana karşı metal çözünümüne etkisinin karşılaştırılması. | 108 |
| Şekil 77. 1,0 M malik asit ile 1/10 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözünümleri (çekme testi).                                       | 109 |
| Şekil 78. 1,0 M malik asit ile 1/10 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözünümleri (tam filtrasyon testi).                              | 110 |
| Şekil 79a. 0,25 M EDTA konsantrasyonunda, 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                          | 111 |
| Şekil 79b. 0,25 M EDTA konsantrasyonunda, 60 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                          | 111 |
| Şekil 79c. 0,25 M EDTA konsantrasyonunda, 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                          | 112 |
| Şekil 80. 0,25 M EDTA konsantrasyonunda zamana karşı farklı liç sıcaklıklarında pH değişimi.                                                   | 112 |
| Şekil 81a. 0,375 M EDTA konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünümleri.                                               | 113 |
| Şekil 81b. 0,375 M EDTA konsantrasyonu ve 60 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünümleri.                                               | 114 |
| Şekil 81c. 0,375 M EDTA konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünümleri.                                               | 114 |
| Şekil 82a. 0,375 M EDTA konsantrasyonunda farklı liç sıcaklıklarında Zn çözünümü.                                                              | 115 |
| Şekil 82b. 0,375 M EDTA konsantrasyonunda farklı liç sıcaklıklarında Fe çözünümü.                                                              | 115 |
| Şekil 82c. 0,375 M EDTA konsantrasyonunda farklı liç sıcaklıklarında Pb çözünümü.                                                              | 116 |
| Şekil 83. 0,375 M EDTA konsantrasyonunda farklı liç sıcaklıklarında pH değişiminin karşılaştırılması.                                          | 116 |
| Şekil 84a. 1,0 M formik asit konsantrasyonunda, 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                    | 117 |
| Şekil 84b. 1,0 M formik asit konsantrasyonunda, 60 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                    | 117 |
| Şekil 84c. 1,0 M formik asit konsantrasyonunda, 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                    | 118 |
| Şekil 85a. 5,0 M NH <sub>4</sub> Cl, 25 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                  | 119 |
| Şekil 85b. 5,0 M NH <sub>4</sub> Cl, 40 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                  | 119 |
| Şekil 85c. 5,0 M NH <sub>4</sub> Cl, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                  | 120 |
| Şekil 85d. 5,0 M NH <sub>4</sub> Cl, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.                                  | 120 |
| Şekil 86. 5,0 M NH <sub>4</sub> Cl konsantrasyonu ve farklı liç sıcaklıklarında Zn ve Ag çözünümü.                                             | 122 |
| Şekil 87. Farklı sıcaklıklarda NH <sub>4</sub> Cl liçinde pH değişim.                                                                          | 122 |
| Şekil 88a. 1,0 M NaOH konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.                                    | 123 |
| Şekil 88b. 3,0 M NaOH konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.                                    | 124 |



|                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 88c: 5,0 M NaOH konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.                                                                                                         | 124 |
| Şekil 88d. 7,0 M NaOH konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.                                                                                                         | 125 |
| Şekil 89. 20%, 30% and 50% amonyak liçlerinde, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı Zn çözünümünün karşılaştırılması.                                                                              | 127 |
| Şekil 90. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5,13 M NaCl konsantrasyonunda 1/10 K/S oranı, 80 °C sıcaklık ve 400 d/dak. karıştırma hızında tek aşamalı liç.                                                      | 133 |
| Şekil 91. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 2 g/L CaCl <sub>2</sub> karışımı ilavesinde 2/10 K/S ve 40 °C sıcaklıkta tek aşamalı liçinde metal çözünümünün zamanla değişimi.                                  | 136 |
| Şekil 92. Birinci aşama H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atığından 5,13 M NaCl konsantrasyonu, 1/40 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözünümünün zamana karşı değişimi.                                  | 146 |
| Şekil 93. Birinci aşama H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atığından 3,6 M CaCl <sub>2</sub> konsantrasyonu, 1/7 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözünümünün zamana karşı değişimi.                       | 147 |
| Şekil 94. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atığının 5,0 M NaOH konsantrasyonunda, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında liçi sonrası metal çözünümünün zamana göre değişimi.                                   | 148 |
| Şekil 95. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atığının 5,0 M NaOH + 2,0 M NaCl (Merck tenöründe) konsantrasyonunda, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında liçi sonrası metal çözünümünün zamana göre değişimi.    | 149 |
| Şekil 96. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atıklarının 3,0 M NaOH ve 2,0 M teknik tenör NaCl karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.              | 150 |
| Şekil 97. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atıklarının 5,0 M NaOH ve 2,0 M iki farklı teknik tenör NaCl karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.   | 151 |
| Şekil 98. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atıklarının 3,0 M NaOH ve 1,0 M gliserin karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.                       | 152 |
| Şekil 99. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atıklarının 3,0 M NaOH, 1,0 M gliserin ve 10 g/L askorbik asit karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi. | 153 |
| Şekil 100. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atıklarının 3,75 M NaOH ve 1,88 M potasyum sodyum tartrat karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.     | 154 |
| Şekil 101. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atıklarının 3,75 M NaOH ve 1,88 M potasyum sodyum tartrat karışımı ilavesiyle 25 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.     | 155 |
| Şekil 102. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atıklarının 1,0 M okzalik asit ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.                                         | 157 |
| Şekil 103. 6,0 M asetik asit ile H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> atığının 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.                                                           | 157 |
| Şekil 104. 3,0 M NaOH ile sitrik asit liç atığının 25 °C sıcaklık ve 1/10 K/S oranında 120 dak. liçinde metal çözünümünün zamana göre değişimi.                                                                     | 159 |
| Şekil 105. Sitrik asit atığının 250 g/L NaCl ile 40 °C sıcaklık ve 1/10 K/S oranında liçinde metal çözünümünün zamana göre değişimi.                                                                                | 160 |
| Şekil 106. Sitrik asit atığının 6,0 M asetik asit ile 80 °C sıcaklık ve 1/10 K/S oranında liçinde metal çözünümünün zamana göre değişimi.                                                                           | 161 |

|                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 107. Sitrik asit atığının 1,0 M okzalik asit ile 80 °C sıcaklık ve 1/10 K/S oranında liçinde metal çözünümünün zamana göre değişimi.                                                                                                                | 162 |
| Şekil 108. İkinci aşama seçimli Pb liçi için test edilen reaktifler, değişken aralıkları ve optimum koşullardaki çözünüm yüzdeleri.                                                                                                                       | 164 |
| Şekil 109. Birinci aşama H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç artığının uygulanan ikinci aşama NaOH+KNa-Tartrat liçinden elde edilen ikinci aşama liç artığının XRD spektrası.                                                                              | 170 |
| Şekil 110. Birinci aşama H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç artığının uygulanan ikinci aşama okzalik asit liçinden elde edilen ikinci aşama liç artığının XRD spektrası.                                                                                  | 171 |
| Şekil 111. Birinci aşama sitrik asit liç artığının uygulanan ikinci aşama NaOH+KNa-Tartrat liçinden elde edilen artığının XRD spektrası.                                                                                                                  | 171 |
| Şekil 112. Birinci aşama sitrik asit liç artığının uygulanan ikinci aşama okzalik asit liçinden elde edilen artığının XRD spektrası.                                                                                                                      | 172 |
| Şekil 113. Birinci aşama malik asit liç artığının uygulanan ikinci aşama NaOH+NaK-Tartrat liçinden elde edilen artığının XRD spektrası.                                                                                                                   | 173 |
| Şekil 114. Birinci aşama malik asit liç artığının uygulanan ikinci aşama okzalik asit liçinden elde edilen artığının XRD spektrası.                                                                                                                       | 174 |
| Şekil 115a ve b. Fe safsızlığının NaOH ile 0,2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bulunmayan (a) ve bulunan (b) ortamda çöktürülmesi (50 °C, 60 dak., 200 d/dak., 5,0 M NaOH ve %30-35 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).                                     | 175 |
| Şekil 116. Fe safsızlığının NaOH ile H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bulunan ve bulunmayan ortamda 50 °C sıcaklıkta 60 dak.'da uzaklaştırılması ve Zn kaybının mukayesesi (5,0 M NaOH ve %30-35 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonu kullanılarak). | 176 |
| Şekil 117. pH: 3,0'te çökelen Fe safsızlık XRD'si.                                                                                                                                                                                                        | 177 |
| Şekil 118. pH: 3,5'ta çökelen Fe safsızlık XRD'si.                                                                                                                                                                                                        | 177 |
| Şekil 119. pH: 4,0'da çökelen Fe safsızlık XRD'si.                                                                                                                                                                                                        | 178 |
| Şekil 120. pH: 4,5'ta çökelen Fe safsızlık XRD'si.                                                                                                                                                                                                        | 178 |
| Şekil 121. NaOH ile H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> YLÇ'inden safsızlık uzaklaştırma/çöktürme test sonuçları (5,0 M NaOH).                                                                                                                                 | 180 |
| Şekil 122. NaOH+0,2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> YLÇ'inden safsızlık uzaklaştırma/çöktürme test sonuçları (5,0 M NaOH ve %30-35 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> konsantrasyonunda).                                  | 181 |
| Şekil 123. NH <sub>4</sub> (OH)+0,2 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ilavesinde H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> YLÇ'inden safsızlık uzaklaştırma/ çöktürme test sonuçları (%28-30 NH <sub>4</sub> (OH)).                                                   | 181 |
| Şekil 124. NaOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile birinci aşama Fe ve As hidrolitik ve oksidatif çöktürme akım şeması.                                                                                                                                    | 183 |
| Şekil 125a. pH'ya karşı % metal uzaklaştırma (85°C), b: Ferrous Fe bulunan ortamda pH'ya karşı % metal uzaklaştırma (85 °C) (Mbedzi vd., 2017).                                                                                                           | 183 |
| Şekil 126. pH: 3,5'teki çökeltinin XRD spektrası.                                                                                                                                                                                                         | 185 |
| Şekil 127. pH: 4,0'teki çökeltinin XRD spektrası.                                                                                                                                                                                                         | 185 |
| Şekil 128. pH: 4,5'teki çökeltinin XRD spektrası.                                                                                                                                                                                                         | 186 |
| Şekil 129. pH: 5,0'teki çökeltinin XRD spektrası.                                                                                                                                                                                                         | 186 |
| Şekil 130. İkinci çöktürmede/sementasyon testlerinde kullanılan Zn tozunun parça boyut analizi (d <sub>80</sub> : 35 µm).                                                                                                                                 | 187 |
| Şekil 131. Zn tozunun XDR spektrası.                                                                                                                                                                                                                      | 187 |
| Şekil 132. Zn tozu ilave edilmeden ikinci aşama seimentasyon ile metal uzaklaştırma.                                                                                                                                                                      | 188 |
| Şekil 133. İkinci aşama Zn tozu ile seimentasyon test sonuçları.                                                                                                                                                                                          | 189 |
| Şekil 134. pH: 4,0'te Zn tozu ile 50 °C ve 60 dak. süreyle ikinci aşama seimentasyon çökeltisinin XRD spektrası.                                                                                                                                          | 190 |



|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 135. pH: 4,5'ta Zn tozu ile 50 °C ve 60 dak. süre ile ikinci aşama sementasyon çökeltisinin XRD spektrası.                                                                | 190 |
| Şekil 136. pH: 5,0'te Zn tozu ile 50 °C ve 60 dak. süre ile ikinci aşama sementasyon çökeltisinin XRD spektrası.                                                                | 191 |
| Şekil 137. İkinci aşama Zn tozu ile sementasyon saflaştırma akım şeması.                                                                                                        | 191 |
| Şekil 138. Birinci aşama H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç YLÇ'inin iki/üç aşamalı saflaştırma akım şeması.                                                                    | 195 |
| Şekil 139. Saflaştırma aşamasının besleme, şartlar, tüketim ve ürünlerin özetini.                                                                                               | 196 |
| Şekil 140. Türk Pb-Zn oksitli flotasyon atıkları için geliştirilmiş basitleştirilmiş liç, saflaştırma, solvent ekstraksiyonu ve elektroliz akım şeması.                         | 199 |
| Şekil 141. Üç aşamalı sıralı liçin birinci aşama Zn liçinin optimum şartları ve metalürjik performans özeti.                                                                    | 200 |
| Şekil 142. Üç aşamalı sıralı liçin ikinci aşama Pb liçinin optimum şartları ve metalürjik performans özeti.                                                                     | 201 |
| Şekil 143. Bu çalışmada çöktürme, solvent ekstraksiyonu, sıyırma ve elektroliz testlerinin akım şeması ve elde edilen optimum şartlar (Kırmızı rakamlar optimum değerler).      | 204 |
| Şekil 144. pH'nın sitrik asit YLÇ'inden %20 D2EHPA ile metal ekstraksiyonuna etkisi (40 °C, 10 dak. SX, ALS analizi).                                                           | 205 |
| Şekil 145. pH'nın metal ekstraksiyonun konsantrasyonuna etkisi (%20 D2EHPA, 40 °C, 10 dak.).                                                                                    | 205 |
| Şekil 146. Birinci aşama sitrik asit yüklü çözeltisinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çöktürmesi ile Pb ve Ca'dan saflaştırılması (25 °C, 30 dak.) a) ESOGU b) AGU analizleri. | 207 |
| Şekil 147. Birinci aşama sitrik asit yüklü çözeltisinin H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile çöktürmesi sonucu elde edilen katının XRD spektrası.                                 | 208 |
| Şekil 148. Sitrik asit yüklü çözeltisinin çöktürme sonrası %10 Cyanex-272 ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.                                  | 208 |
| Şekil 149. Sitrik asit çözeltisinin çöktürme sonrası %15 Cyanex-272 ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.                                        | 210 |
| Şekil 150. Sitrik asit yüklü çözeltisinin çöktürme sonrası %20 Cyanex-272 ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.                                  | 211 |
| Şekil 151. Sitrik asit çözeltisinin çöktürme sonrası farklı Cyanex-272 konsantrasyonlarında farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonda karşılaştırılması. | 211 |
| Şekil 152. Sitrik asit yüklü çözeltisinin çöktürme sonrası %10 D2EHPA ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.                                      | 212 |
| Şekil 153. Sitrik asit çözeltisinin çöktürme sonrası %20 D2EHPA ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.                                            | 213 |
| Şekil 154. Sitrik asit yüklü çözeltisinin çöktürme sonrası %20 D2EHPA ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.                                      | 213 |
| Şekil 155. Farklı D2EHPA konsantrasyonlarında solvent ekstraksiyonu pH'sının Zn ve Fe ekstraksiyonuna etkisini karşılaştırması (25 °C, 10 dak.).                                | 214 |
| Şekil 156. Sitrik asit yüklü çözeltisinin %20 D2EHPA ile SX'inden metal sıyırmaya pH'nın etkisi (40 °C, 10 dak.).                                                               | 215 |
| Şekil 157. Sitrik asit yüklü çözeltisinin %20 D2EHPA ile SX'inden metal sıyırma konsantrasyonuna pH'nın etkisi (40 °C, 10 dak.).                                                | 215 |

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 158. Birinci aşama malik asit yüklü çözeltisinin $H_2SO_4$ çöktürmesi ile Pb ve Ca'dan saflaştırılması (25 °C ve 30 dak.) a) ESOGU b) AGU analizi.                   | 217 |
| Şekil 159. Malik asit yüklü çözeltisinin %5 D2EHPA ile direk solvent ekstraksiyonu (25 °C, 10 dak.) (ALS).                                                                 | 218 |
| Şekil 160. Malik asit yüklü çözeltisinin %10 D2EHPA ile direk solvent ekstraksiyonu (25 °C, 10 dak.) (ALS).                                                                | 219 |
| Şekil 161. Malik asit yüklü çözeltisinin %15 D2EHPA ile direk solvent ekstraksiyonu (25 °C, 10 dak.) (ALS).                                                                | 220 |
| Şekil 162. Malik asit yüklü çözeltisinin %10 D2EHPA ile SX sıcaklığının etkisi (pH: 4,2 ve 10 min.) (ESOGÜ).                                                               | 222 |
| Şekil 163. Malik asit yüklü çözeltisinin %10 D2EHPA ile SX sıcaklığının etkisi (pH: 4,2 ve 10 min.) (ALS).                                                                 | 222 |
| Şekil 164. Malik asit yüklü çözeltisinin %10 D2EHPA ile SX süresinin etkisi (pH: 4,2 ve 10 min.). a) ESOGU b) ALS.                                                         | 223 |
| Şekil 165. Malik asit yüklü çözeltisinin solvent ekstraksiyonu. A/O: 1 A/O: 2 A/O: 3 A/O.                                                                                  | 224 |
| Şekil 166. Malik asit yüklü çözeltisinin solvent ekstraksiyonu sonrası farklı pH'larda Zn sıyrılması (25 °C, 10 dak.). a) ESOGÜ b) ALS analizi.                            | 225 |
| Şekil 167. Farklı A/O oranlarında malik asit yüklü çözeltilerinin pH: 0,5'de sıyrılma testleri.                                                                            | 226 |
| Şekil 168. Optimum solvent ekstraksiyon şartları ve metalürjik performans.                                                                                                 | 228 |
| Şekil 169. Optimum sıyırma şartları ve metalürjik performans.                                                                                                              | 229 |
| Şekil 170. Üçüncü aşama amonyum tiyosülfat Ag liğine liç süresinin etkisi (20 g/L amonyum tiyosülfat + 0,5 g/L $CuSO_4$ , 20 °C).                                          | 230 |
| Şekil 171. 20 - 50 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda Ag çözünümünün pH: 9,5 ve oda sıcaklığında zamana karşı değişimi.                                              | 231 |
| Şekil 172. Farklı pH ve liç sürelerinin oda sıcaklığında Ag ve Pb çözünümüne etkisi.                                                                                       | 231 |
| Şekil 173. pH'nın ve liç süresinin sodyum tiyosülfat liğinde Ag ve Pb çözünümüne etkisi.                                                                                   | 232 |
| Şekil 174. Sitrik asit atığının 20 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda pH ve liç süresine bağlı Ag çözünmesi.                                                         | 233 |
| Şekil 175. Malik asit atığının 20 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda pH ve liç süresine bağlı Ag çözünmesi.                                                          | 234 |
| Şekil 176. $H_2SO_4$ liç atığının 30 g/L amonyum tiyosülfat ile pH: 10,5'ta 4 saat liğine $CuSO_4$ konsantrasyonunun etkisi.                                               | 234 |
| Şekil 177. $H_2SO_4$ liç atıklarına 30 g/L amonyum tiyosülfat ve 0,25 g/L $CuSO_4$ ilavesinde pH: 10,5'ta 4 saat liçte sıcaklığın Ag çözünümüne etkisi.                    | 235 |
| Şekil 178. $H_2SO_4$ liç atıklarına 30 g/L amonyum tiyosülfat ve 0,25-0,75 g/L $CuSO_4$ ilavesinde pH: 10,5'ta 4 saat liçte sıcaklığın Ag çözünümüne etkisinin mukayesesi. | 236 |
| Şekil 179. $H_2SO_4$ YLÇ'inden Zn kazanım randımanına akım şiddeti ve sürenin 120 dakikaya kadar etkileri.                                                                 | 237 |
| Şekil 180. Elektroliz akım şiddetinin ve sürenin $H_2SO_4$ YLÇ'inin elektrolizinde etkisi.                                                                                 | 237 |
| Şekil 181. Malik asit YLÇ'inde Zn kazanımına akım şiddeti ve sürenin etkisi.                                                                                               | 238 |
| Şekil 182. Sitrik asit YLÇ'inde Zn kazanımına akım şiddeti ve sürenin etkisi.                                                                                              | 239 |

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Şekil 183. Sülfür ve oksitli Pb-Zn cevherleri için Türkiye'deki Oreks Madencilik'in olağan zenginleştirme akım şeması ve numune alma yeri. | 240 |
| Şekil 184. Seçimli üç-aşamalı liç + çöktürme + solvent ekstraksiyonu + elektroliz aşamalarında test edilen reaktifler.                     | 242 |
| Şekil 185. Üçüncü aşama Ag liç koşulları ve metalürjik performans özeti.                                                                   | 247 |
| Şekil 186. Birinci ve ikinci aşama YLÇ'lerinin çöktürme ile saflaştırmasının optimum şartları ve metalürjik performans özeti.              | 248 |
| Şekil 187. Optimum SX, sıyırma ve EW şartları ve sonuçları.                                                                                | 250 |
| Şekil 188. Oreks flotasyon atıkları için geliştirilen Zn metal, PbS konsantresi ve çözeltide Ag üretimi akım şeması.                       | 252 |

### TABLO DİZİNİ

|                                                                                                                                                                                                                         |       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| Tablo 1. Oreks numunesinin XRF analiz sonuçları (ESOGÜ).                                                                                                                                                                | 43    |
| Tablo 2. Oreks numunesinin ICP analiz sonuçları (ALS).                                                                                                                                                                  | 43-44 |
| Tablo 3. Karışık magnetik ürünlü iki aşamalı magnetik ayırma test sonuçları.                                                                                                                                            | 51    |
| Tablo 4. İkinci magnetik ayırma testinin kütle balansı.                                                                                                                                                                 | 52    |
| Tablo 5. Farklı H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonu, sıcaklık ve sürelerde yapılan liç sonuçlarına göre metal çözünümleri (1/10 K/S, 400 dev.dak., analizler ALS ve ESOĞÜ'de ICP ve AAS ile yapılmıştır).     | 57    |
| Tablo 6. 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunda 1/10, 2/10 ve 3/10 K/S oranında ve 40 °C liç süresinde zamana karşı metal çözünümlerinin karşılaştırılması (ALS).                                       | 65    |
| Table 7. Liç öncesi besleme ve liç sonrası atığın XRD'lerinin birleşimi (AGÜ).                                                                                                                                          | 67    |
| Tablo 8. 25 °C liç sıcaklığında, 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> bulunan ve bulunmayan ortamda metal çözünümlerinin mukayesesi.                                                   | 70    |
| Tablo 9. Kalsinasyon sonrası H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ile liç edilen numunelerin farklı konsantrasyon, sıcaklık ve liç sürelerinde pH değişimleri.                                                                | 80    |
| Table 10. Metal çözünümüne sabit pH ve sabit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi.                                                                                                                   | 81    |
| Tablo 11. HNO <sub>3</sub> ile liçte metal çözünümleri sonuçları (ESOGÜ).                                                                                                                                               | 82    |
| Tablo 12. HCl ile liçte metal çözünümleri sonuçları (ESOGÜ).                                                                                                                                                            | 83    |
| Tablo 12. Bazı metallerin okzalat iyonu ile 25 °C'ta denge sabitler (log K) (Martell ve Smith, 1977) ve suda komplekslerinin çözünümü (Lottering, 2016).                                                                | 106   |
| Tablo 13. Bazı metallerin okzalat iyonu ile 25 °C'ta denge sabitler (log K) (Martell ve Smith, 1977) ve suda komplekslerinin çözünümü (Lottering, 2016).                                                                | 128   |
| Tablo 14. Çalışmada kullanılan liç çözücü ve reaktifleri.                                                                                                                                                               | 129   |
| Tablo 15. Optimum liç sonuçlarını özeti ve karşılaştırılması.                                                                                                                                                           | 133   |
| Tablo 16. 1/10 K/S oranı ve 80 °C sıcaklık ve 400 d/dak. karıştırma hızında 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 5.13 M NaCl karışımı ile liç sonuçlarının karşılaştırılması. | 134   |
| Tablo 17. Sadece 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +300 g/L NaCl karışımı ilavesinde 80 °C sıcaklıkta 2/10 ve 3/10 K/S oranlarında tek aşamalı liç sonuçları mukayesesi.     | 135   |
| Tablo 18. Sadece H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ve H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +NaCl karışımının tek aşama liç sonuçlarını farklı liç süresi ve K/S oranı için karşılaştırılması.                                    |       |

|                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tablo 19. $H_2SO_4+FeCl_3.6H_2O$ ilavesinde 1/10 K/S oranı, 40 °C ve 80 °C sıcaklıkta, 400 d/dak. karıştırma hızında ve 60 dak. liç süresinde tek aşamalı liçte metal çözünmesinin zamanla değişiminin mukayesesi. | 137 |
| Tablo 20. Oksitli Pb-Zn cevher, flotasyon atıkları ve EAF tozlarının $H_2SO_4$ liç sonuçlarının karşılaştırılması.                                                                                                 | 140 |
| Tablo 21. Türkiye ve Namibiya/G. Afrika birincil ve ikincil Zn kaynaklarının $H_2SO_4$ liç sonuçları karşılaştırması (F: besleme tenörü, D: Çözünme).                                                              | 142 |
| Tablo 22. Finlandiya EAF tozu ve Türk flotasyon atıklarının sitrik asit ve $H_2SO_4$ ile liç sonuçlarının karşılaştırılması (Halli vd., 2018).                                                                     | 143 |
| Tablo 23. 3,75 M NaOH ve 1,88 M sodyum potasyum tartrat ile farklı sıcaklık ve liç sürelerinde metal çözümlerinin tam filtrasyon yöntemi ile karşılaştırılması.                                                    | 156 |
| Tablo 24. Birinci aşama $H_2SO_4$ , sitrik ve malik asit liç atıklarının çeşitli reaktiflerle ikinci aşama seçimli Pb liç test sonuçları ve test edilen şartlar.                                                   | 165 |
| Tablo 25. $H_2SO_4$ , sitrik asit ve malik asit atıklarına NaOH-KNa-tartrat ve okzalik asit ile uygulanan ikinci aşama liç test sonuçları.                                                                         | 168 |
| Tablo 26. İkinci aşama optimum liç sonuçlarının mukayesesi.                                                                                                                                                        | 169 |
| Tablo 27. Farklı pH'larda 50 °C sıcaklıkta ve 60 dak. sürede çökelen Fe bileşiğinin bileşimi.                                                                                                                      | 179 |
| Tablo 28. Farklı hidrolük çöktürücü reaktiflerle pH: 3,5, 50 °C sıcaklıkta, 200 d/dak. karıştırma hızında ve 60 dak. sürede saflaştırılmış çözeltinin metal konsantrasyonları (mg/L).                              | 182 |
| Tablo 29. 100 mL YLÇ için tüketilen 5,0 M NaOH veya %28-30 $HN_4OH$ miktarlarının (mL) sıcaklık ve pH ile değişimi.                                                                                                | 184 |
| Tablo 30. Çift ve tek aşama (birleşik) çöktürme test sonuçlarının karşılaştırılması.                                                                                                                               | 194 |
| Tablo 31. Birinci aşama malik asit yüklü çözeltisinin $H_2SO_4$ çöktürmesiz D2EHPA ile direk solvent ekstraksiyonu.                                                                                                | 221 |
| Tablo 32. O/A oranının sıyırma yüzdelerine etkisi.                                                                                                                                                                 | 226 |
| Tablo 33. Saflaştırılmayan $H_2SO_4$ YLÇ'inin farklı sürelerde elektrolizi                                                                                                                                         | 236 |
| Table 34. Proses reaktiflerinin FOB Çin fiyatları.                                                                                                                                                                 | 254 |
| Tablo 35. Ürün/Metal LME fiyatları.                                                                                                                                                                                | 254 |
| Tablo 36. Birinci aşama $H_2SO_4$ liçinin ekonomisi.                                                                                                                                                               | 255 |

## SUNUŞ

### **Integrated eco-technology for a selective recovery of base and precious metals in Cu-Zn-Pb mining by-products- MINTECO)**

#### **Türk Pb-Zn Oksitli/Sülfür-dışı Flotasyon Atıklarından Baz ve Kıymetli Metallerin Hidrometalürjik Kazanımı**

MINTECO ERA-MIN2 Avrupa Birliği Projesi 2017 çağrısında kabul edilip 2018-2021 tarihleri arasında 36 + 6 ay (Covid nedeniyle uzatmalı) sürede 4 ülke ve 7 ortak arasında yapılmıştır. Ortakların 3'ü KOBİ, 3'ü Devlet Araştırma/Madencilik Enstitü/Kurumu ve 1'i Üniversitedir. ESOGÜ projenin tek Üniversite ortağıdır. Projenin toplam bütçesi yaklaşık 974 bin Eurodur. Projede altı iş paketi, iki durum/vaka çalışması (case study) (Türkiye-Oreks Madencilik ve Romanya-Baia Mare) ve bir envanter çalışması (Polonya) vardır. Proje koordinatörlüğü Fransa'dan BRGM tarafından yapılmıştır. Projenin ana amacı kaynak verimliliğini atık geri dönüşümü ve tekrar üretimle artırmaktır. Projedeki 2 nolu iş paketi (WP2) ESOGÜ'ye verilmiştir. Bu iş paketi laboratuvar ölçeğinde Türkiye'den seçilecek bir Pb-Zn zenginleştiren tesisin atıklarının liçi, reaktif seçimi, optimizasyonu ve baz/kıymetli metal kazanımını içermekte idi.

Bu proje çalışması için ESOGÜ tarafından Kayseri-Yahyalı'da bulunan sülfür-oksitli karışık cevherleri üreten ve flotasyonla zenginleştiren Oreks Madencilik'in Kayseri-Niğde arasındaki tesisinin atıkları seçilmiştir. Bu tesis boyut küçültmeden sonra PbS, ZnS, Pb-oksit ve son olarak Zn-oksit flotasyonu yapmaktadır. Flotasyonda potasyum amil ksantat (KAX), çinko sülfat ( $ZnSO_4$ ), bakır sülfat ( $CuSO_4$ ), sodyum sülfür ( $Na_2S$ ), sodyum karbonat ( $Na_2CO_3$ ) ve köpürtücü (MIBC) kullanılmaktadır. Son aşama olan Zn-oksit flotasyon atıkları beton bir havuzda susuzlaştırılıp, çökelekler atık barajına kepçelerle taşınmaktadır. Proje için temsili numuneler Oreks madencilik'in atık barajından alınmıştır. Atıklar çok ince, oksitli ve disemine haldedirler. Atıklar gravite ön-zenginleştirmesine uygun değildirler. Bölgede benzer tip karbonatlı Pb-Zn cevherini flotasyon yöntemi ile işleyen üç firma bulunmaktadır. Bu firmalar galen, Pb-oksit ve sfalerit konsantrelerini ülkemizde Pb-Zn izabe tesisi olmadığından yurt dışına ihraç etmektedirler. Bölgede yaklaşık 1 milyon ton civarında Pb-Zn oksit/karbonat içeren bir atık stoğu olduğu ifade edilmektedir (Çinkur eski atıkları dâhil). Oksitli Pb-Zn cevher ve atıkları eskiden kamu kurumu olan Çinkur tarafından Waelz prosesi ile değerlendirilmekte idi. Özleştirme ile İpek Grubu tarafından alınan Çinkur, Çinkom adını alarak bugün yüksek tenörlü cevherleri ve daha çok yüksek Zn içeren (%20-30 Zn) elektrik ark fırın tozlarını (EAFD) değerlendirmektedir. Bölgedeki Pb-Zn oksitli/karbonatlı cevher üreticileri flotasyon atıklarını zaman zaman İran ve Çin'e gemilerle tonu 30-50 \$'dan sattıkları ifade edilmektedir. Bu atıkların çoğu %10'dan fazla Pb+Zn içerdiğinden tehlikeli atık kategorisindedir. Atıklarda arsenikte (As) oldukça fazla bulunmaktadır. Kıymetli metallerden altın bulunmasa da bölge atıklarında 100 ppm'den fazla gümüş bulunmaktadır.

Maden atıklarının yönetimi dünya çapında önemli bir meydan okumadır. Yetersiz atık stoklama, geri dönüşüm veya işlenmesi ve atık alanlarında kontrolsüz atık imha etme önemli tehlikelere yol açar. Bu durum özellikle, uygun işleme, geri dönüşüm ve

yok etme teknolojilerinin nadir ve katı atık yönetiminin yetersiz olduğu, gelişmekte olan ülkelerde ciddi bir sorundur.

Birincil sülfür-dışı (oksitli/karbonatlı) Pb-Zn cevherleri ve ikincil atık kaynaklarının işleme yöntemlerinden olan flotasyon teknolojisi endüstriyel alanda en popüleridir (Song vd., 2018). Ancak, özellikle çinkoyu düşük tenörlü Zn-Pb oksit cevher/atıklarından kazanmak oldukça zor, maliyet çok yüksek ve randımanı çok düşüktür. Bu yüzden, daha önce birçok araştırmacı tarafından bulunduğu gibi, hidrometalürjik liç yöntemi Zn-oksit/karbonat cevher/atıkları için en iyi teknoloji kabul edilmektedir (Kaya vd. 2020).



## Ö Z E T

Bu AB ERA-MIN2 projesi için Yahyalı-Kayseri'deki Oreks Madencilik Şirketinin oksitli Pb-Zn flotasyon tesis atıklarından temsili 100 kg numune alınmıştır. Numune özellikleri (nem içeriği, parça boyut dağılımı, kimyasal ve mineralojik analizler, termal analiz, yüzey morfolojisi ve alanı) belirlenmiştir. Oreks flotasyon atıklarının çok ince (%50'si – 13  $\mu\text{m}$ ) boyuttadır. Serüzit, smithsonit, götit, korkit ve bodantit ana mineraller iken, kalsit, kuvars ise tali gang mineraller olduğu bulunmuştur. Oreks flotasyon atıkları başlıca %5,77 Zn, %7,5 Pb, %21,3 Fe, %5,6 As ve 101 ppm Ag içermektedir. Atıklar çok ince dağılımlı, poroz, karmaşık ve dissemine yapıdadır.

Bu projede laboratuvar ölçeğinde üç kademeli, seçimli ve kesikli liç deneyleri yapılmıştır. Liç testlerinde en az 25 g temsili numune ile 1/10 katı/sıvı oranında 500 mL cam balon ısıtmalı ve spiral yoğunlaştıruculu reaktörde yapılmıştır. 1. aşama Zn liçinde 18 farklı liç reaktifi ve 4 oksileyci reaktif, 2. aşama Pb liçinde 16 farklı liç reaktifi ve üçüncü aşama Ag liçinde 2 farklı liç reaktifi test edilerek optimizasyon sağlanmıştır. 1. aşama liç için  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sitrik asit ve malik asit %90'dan fazla Zn çözünmesini, yüksek Zn-Pb ve Zn-Fe çözünürlük seçimlilik farkı sağladığından liç reaktifi olarak seçilmişlerdir. İkinci aşamaya  $\text{NaOH}+\text{KNa-tartart}$  %85'den fazla Pb çözünümü sağladığı için optimum seçilmiştir. Solvent ekstraksiyonu öncesi, 1. aşama liç yüklü çözeltileri hidrolitik ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çöktürme saflaştırmalarına Fe ve As safsızlıklarını gidermek için tabi tutulmuştur. Hidrolitik çöktürme sonunda oluşan Fe'ce zengin atıklar ve jips atık barajına gönderilebilir. Saflaştırma sonrası D2EHPA+hekzan ile pH: 2,6'da solvent ekstraksiyonu (SX) %98 Zn'i organik faza almıştır. Sitrik ve malik asit Yüklü Liç Çözeltileri (YLÇ)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ile çöktürme saflaştırmasına tabi tutulmuş ve %98,9 Pb ile %96,7 Pb,  $\text{PbSO}_4$  olarak uzaklaştırılmıştır. Saflaştırılan sitrik ve malik asit YLÇ'leri sırasıyla %20 D2EHPA ile pH: 3,59'da %98,3 Zn ekstraksiyonu ve %10 D2EHPA ile pH: 4,2'de %98 Zn ekstraksiyonu vermiştir. Organiğe aktarılan Zn daha sonra pH: 0,25'te  $\text{H}_2\text{SO}_4$  YLÇ'inden %100, sitrik asit YLÇ'inden pH: 0,25'te %100 ve malik asit YLÇ'inden pH: 0,5'te %98,7 Zn olarak sıyrılmıştır. Asidik pH'larda yapılan elektroliz ile %99'dan fazla Zn metal kazanımı  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ve sitrik asit YLÇ'lerinden ve %97 Zn metal kazanımı malik asit YLÇ'inden %99 saflıkta kazanılmıştır.

2. aşama Pb yüklü liç çözeltisi  $\text{Na}_2\text{S}$  ile çöktürme işlemine tabi tutulup PbS konsantresi üretilmiştir. Bu aşamada, PbS konsantresi ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  yan-ürünü üretilmiştir. PbS kurşun izabe tesisine gönderilip Pb metal üretimi yapılabilir. Bu projede geliştirilen akım şemasıyla işlenen 1 ton atık başına 42-51 kg Zn, 63-70 kg Pb ve 67-85 g Ag üretilebilir. Proses esnasında kullanılan asitler ve SX reaktifleri proste tekrar kullanılabilir. Bu projesinde iş planına uygun olarak iş paketlerinden (WP2) kapsamında "Pb-Zn Oksitli/Sülfür-Dışı Flotasyon Atıklarının Laboratuvar Ölçeğinde Liç Testleri" çalışmaları yapılmıştır. Baz ve kıymetli metallerin kazanımı için uygun reaktifler ve optimum şartlar araştırılmış ve bir akım şeması geliştirilerek önerilmiştir.



## ABSTRACT

For this EU ERA-MIN2 project, 100 kg representative samples were taken from Oreks Mining flotation plant tailing dam. Sample characteristics (moisture content, particle size distribution, chemical and mineralogical analyses, thermal analysis, surface morphology, and area) were determined. Oreks tailings were very fine ( $D_{50}$  is  $-13\ \mu\text{m}$ ). Cerussite, smithsonite, goethite, corkite, and beudantite are major mineral phases, while calcite and quartz are gangue phases. Oreks tailings mainly contain 5,77% Zn, 7,5% Pb, 21,3% Fe, 5,6% As, and 101 ppm Ag. Tails are disseminated and porous, and have complex structures.

In this project, three-stage selective and batch laboratory leach tests were performed. A minimum 25 g sample with 1/10 Solid/Liquid (S/L) ratio was used. 500 mL balloon flask reactors with glass spiral reflux condensers were employed in leaching. In the first-stage Zn leaching, 18 different reagents with and without 4 oxidants; in the second-stage Pb leaching, 16 different reagents, and in the third-stage Ag leaching 2 different reagents were tested and optimized. In the first-stage leaching,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , citric acid, and malic acid achieved more than 90% Zn dissolution with high Zn-Pb and Zn-Fe dissolution selectivity differences. In the second-stage leach,  $\text{NaOH}+\text{KNa-tartrate}$  provided more than 85% Pb dissolution and was selected as the optimum reagent. Prior to solvent extraction (SX), the first-stage  $\text{H}_2\text{SO}_4$  leach PLS was purified by hydrolytic precipitation using  $\text{NaOH}+\text{H}_2\text{O}_2$ . After hydrolytic precipitation, Fe-rich waste and gypsum were produced. After purification of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  PLS, SX with 20% D2EHPA+hexane at pH: 2.6 achieved 98% Zn extraction to the organic phase. Citric and malic acid PLSs were subjected to the  $\text{PbSO}_4$  precipitation with 98.9% Pb and 96,7% Pb, respectively using  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Purified citric and malic acid PLSs were subjected to SX using 20% D2EHPA+Hexane at pH of 3,59 and 10% D2EHPA+Hexane at pH of 4,2 to obtain more than 98% extraction. 100% Zn was stripped from the organic phase to the aqueous phase at pH of 0,25 from  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and citric acid PLSs. 98,7% Zn was stripped at pH of 0,5 from malic acid YLÇ. Electrowinning (EW) at acidic pHs, achieved 99% Zn metal recovery from  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and citric acid PLSs and 97% Zn metal from malic acid PLS with 99% Zn purity.

From the second-stage Pb PLS,  $\text{PbS}$  was precipitated by  $\text{Na}_2\text{S}$  along with  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  by-product.  $\text{PbS}$  concentrate can be sent to the Pb smelter to produce Pb metal. From the developed flowsheet, 42-51 kg Zn, 63-70 kg Pb and 67-85 g Ag can be produced from 1 ton of treated Oreks tailing. Used acids and organic lixiviants can be recycled in the proposed flowsheet. In this project work package 2 (WP2) was performed which was related to the laboratory leaching of oxidized Pb-Zn flotation tailings from Turkey. A suitable flowsheet was suggested for the recovery of base and precious metals.

## 1. Giriş

Pb-Zn karbonatlı flotasyon atıkları çok ince dağılımlı ve karmaşık yapıda tehlikeli ikincil kaynaklardır. Bu atıkların fiziksel yöntemlerle (gravite ayırması, manyetik, ayırma, flotasyon vs. gibi) verimli zenginleştirilmesi mümkün olmamaktadır. Bu tür atıklar için en uygun kazanım yöntemi ya pirometalürjik (Waelz yöntemi) ya da hidrometalürjik (liç) yöntemler kabul edilmektedir.

Bu tür ikincil kaynaklar inorganik/organik asitler, alkali bileşikler, tuzlar (brine) ve/veya şelat yapıcı reaktiflerle seçimli liç yapılabilirler. Önce Zn, sonra Pb ve son aşamada Ag kazanımı mümkün olduğunca yüksek randımanla ve seçimlilikle kazanılmalıdır. Ancak cevher karmaşıklığından dolayı kazanım randımanları düşük olmakta ve Zn-Pb, Zn-Fe ve Zn-As seçimlilikleri istenilen düzeylerde olamamaktadır. Buyüzden bu tür atıklardaki kıymetli metallerin seçimli kazanımları oldukça zor olmakta ve karmaşık akım şemaları gerekmektedir.

Kademeli ve seçimli liç sonrası elde edilen yüklü liç çözeltileri (YLÇ) daha sonra saflaştırılıp, solvent ekstraksiyonuna (SX) hazır hale getirilmesi gerekmektedir. Özellikle Zn YLÇ'de oldukça yüksek dozajda olan Fe ve As safsızlıkları alkali çöktürme ile hidrolitik uzaklaştırılması gerekmektedir. Fe ve As'si giderilen Zn'ce zengin çözeltiler solvent ekstraksiyonu ve sıyırma sonrası elektro kazanıma tabi tutulabilmektedir. Organik asitlerden elde edilen Zn YLÇ'sinde bulunan düşük dozajdaki Pb, Fe ve As safsızlıkları alkali ile çökmediğinden asidik çöktürmeye tabi tutulur.  $PbSO_4$ 'ü uzaklaştırılan çözelti daha sonra solvent ekstraksiyonu ve elektro kazanıma uygundur.

İkinci aşama liçten elde edilen Pb YLÇ'si içindeki Pb,  $Na_2S$  ile anglezit ( $PbSO_4$ ) olarak çöktürülüp kazanılarak, pirometalürjik kazanıma gönderilir. Üçüncü aşama liçte ikinci aşama liç atığında kalan Ag siyanür veya daha çevreci olan tiyosülfat bileşikleriyle liç edilerek çözeltiye alınabilir.

Bu çalışmada üç kademeli seçimli liç akım şeması geliştirebilmek için birinci aşama Zn liçi için on sekiz farklı reaktif, ikinci aşama Pb liçi için on altı farklı reaktif ve üçüncü aşama Ag liçi için iki farklı reaktif test edilmiştir. Saflaştırma aşamasında iki ve solvent ekstraksiyonu aşamasında iki farklı reaktif test edilmiştir. Reaktif türü, reaktif konsantrasyonu, sıcaklık, süre, pH vs. gibi operasyon şartları optimizasyonu yapıp, uygun bir akım şeması geliştirilmiştir. Çalışmada bulunan sonuçlar konuyla ilgili daha önce yapılan çalışmalarda rapor içinde detaylı bir şekilde mukayese edilmiştir.

## 2. Literatür Özeti

Literatürdeki önceki Zn ve Pb içeren oksitli/karbonatlı cevher/atıklar flotasyon ve/veya liç prosesleri ile kazanılmaktadır. Her ne kadar liç prosesi çok etkin olsa da, fazla miktar kimyasal reaktif tüketiminden dolayı, liç öncesi flotasyon kullanımı tercih edilir. Yüksek ergitme maliyetleri ve katı atık yok etme ve çevre kuralları nedeniyle hidrometalürji, pirometalürjiye tercih edilir (Ma vd., 2011; Moradi ve Monhemius, 2011; Abkhoshk vd., 2014). Hidrometalürjik Zn kazanımı üç adımda yapılmaktadır: liç, saflaştırma ve elektroliz. Liç prosesinde en yaygın reaktif  $H_2SO_4$ 'tür. Ancak düşük tenörlü Fe, Ca ve Si'ce zengin Zn oksitli cevher/atıkları çok fazla asit tüketir, karmaşık saflaştırma prosesleri gerektirir (Xu vd., 2010). Hidrometalürjide değerli metallerin seçimlilik ve etkinliği daima çok önemlidir. Liç prosesi hızlı, esnek, çevre-dostu ve daha verimlidir. Ancak çıkan atık sular ve atık gazlar ( $H_2$ ,  $Cl_2$  vs.) prosesin problemidir. Liç prosesi korezyondan etkilenmeyen tanklar ve karmaşık akım şemaları gerektirir. Liç esnasındaki difüzyon hızı ve kimyasal reaksiyon hızı sıcaklık ve liç süresiyle artırılabilir (Kaya vd., 2020a).

Zn-Pb cevher/atıkları liçi ya tek aşamalı mineral asiti ve tuz karışımları ile ya da sıralı/kademeli seçimli liç yapılabilir. Tek aşamalı birleşik/entegre liçte  $H_2SO_4$  ile birlikte  $NaCl/CaCl_2/FeCl_2.6H_2O$  karışımları kullanılır. Sıralı seçimli liçte önce baz metaller Zn ve Pb ve son kademedede kıymetli metal (Ag) liç edilerek kazanılır.

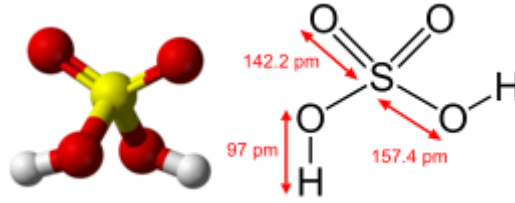
Çok düşük tenörlerde bile ikincil kaynakların/atıkların hidrometalürjik kazanımı metal kazanımında ekonomik ve çevreci bir seçenektir (Agarwal vd., 1974; Conrad, 1992; Kim ve Lee, 2016). Liç işlemleri oldukça düşük sıcaklıklarda ( $100\text{ }^{\circ}C$  altında) ve genellikle toksik olmayan ucuz kimyasallarla yapılır. Liç prosesi küçük-ölçek üretimler için daha ekonomik olmaktadır.

Pb-Zn içeren cevher ve atıklardan baz metalleri kazanmada inorganik asitler, organik asitler, alkali çözeltiler ve şelat yapıcı ligantlar kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan asit  $H_2SO_4$  olup, liç performansı oksidanlarla artırılabilir (Frenay, 1985; Espiari vd., 2006; Kukurugya vd., 2015; Abd El Aal vd., 2013; Kim ve Lee, 2016; Ghasemi ve Azizi, 2017; Rudnic, 2019). Birçok Zn bileşiği hem asit hem de alkali/amonyaklı çözeltilerde amfoterik karakterinden dolayı kolaylıkla çözünmektedir. Jha vd. (2001) endüstriyel Zn atıklarının kazanımı ile ilgili kapsamlı bir derleme yapmıştır. Hem asit hem de amonyaklı çözeltilerde, liç yüksek sıcaklıklarda daha etkin bulunmuştur. Asidik çözeltilerde  $>98\%$  metal çözünümü bulunmuştur (Jha vd., 2001).

## 2.1 İnorganik Asit Liçi

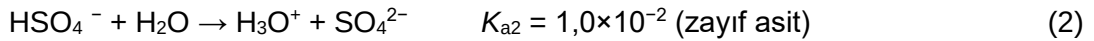
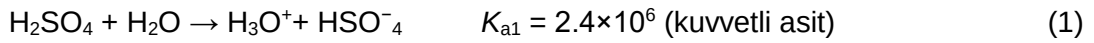
Pb ve Zn içeren cevher ve atıkların liçinde literatürde inorganik asit olarak  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  vs. kullanılmaktadır. Zn ve Pb çözünümünü artırmak ve hızlandırmak için oksidanlar, sıcaklık, liç süresi, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı vs. değişken olarak kullanılabilir (Kaya vd., 2019; 2020a). Liç öncesi, kalsinasyon ve magnetik ayırma ön-işlemleri poroziteyi artırma ve demir uzaklaştırma nedeniyle liç işlemine olumlu etki yaptığı bilinmektedir (Kaya vd., 2020a).

Sülfürik asit/vitriol sülfür, oksijen ve hidrojen içeren,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , formüllü inorganik bir asittir. Renksiz, kokusuz, şurup gibi suda çözünür ve oldukça fazla ekzotermik reaksiyon veren bir sıvıdır. Sülfürik asit suyla karışır, çok aşındırıcı ve higroskopik bir asittir. Molar kütlesi 98,079 g ve yoğunluğu  $1,83 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Şekil 1  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'nın kovalent bağ yapısını gösterir.

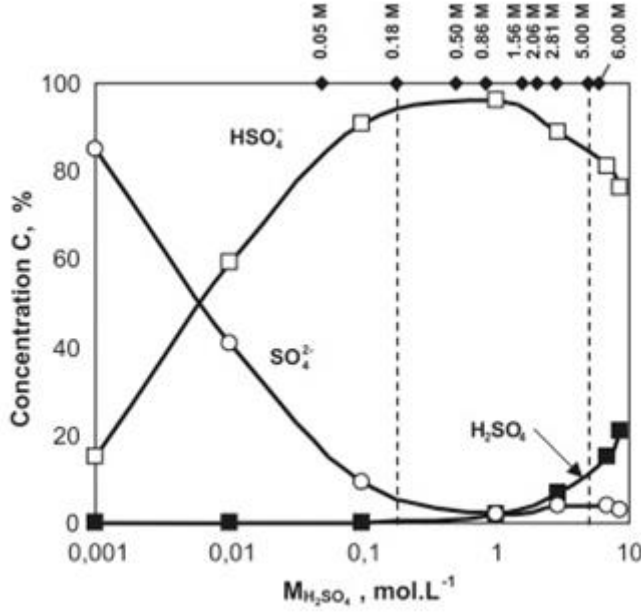


Şekil 1. Sülfürik asitin kovalent bağ yapısı ve formülü.

Hidrasyon reaksiyonu nedeniyle, sülfürik asit oldukça ekzotermiktir ve seyreltme daima suya asit katılarak sağlanır. Ters yapılmaz. Hidronyum iyonları aşağıdaki reaksiyonlarla oluşur:



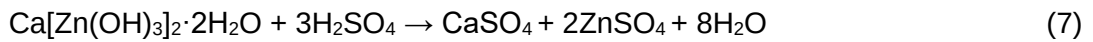
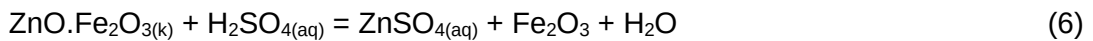
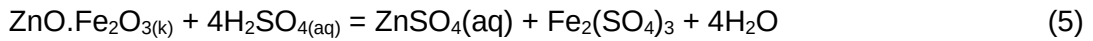
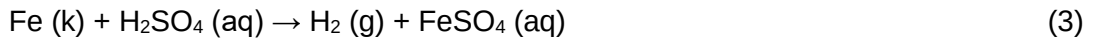
$\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonu karşı  $\text{HSO}_4^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  konsantrasyonların değişimi Şekil 2'de verilmiştir.



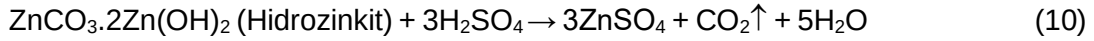
Şekil 2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konsantrasyonu karşı  $\text{HSO}_4^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  konsantrasyonlarının değişimi.

$\text{HSO}_4^-$  bisülfat ve  $\text{SO}_4^{2-}$  sülfat anyonudur.  $K_{a1}$  ve  $K_{a2}$  asit çözünme sabitleridir. Her ne kadar yaklaşık %100 sülfürik asit üretilebilse de, kaynama noktasında  $\text{SO}_3$  kaybı konsantrasyonu %98,3'e getirir. Muafaza için %98'lik sülfürik asit daha dengelidir ve konsantre asit kabul edilir. Ağırlıkça %10  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,0 M konsantrasyonda olup seyreltik sülfürik asit kabul edilir.

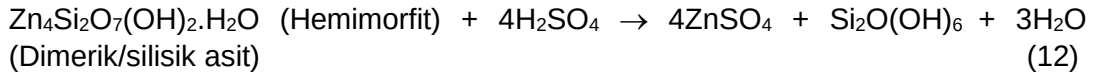
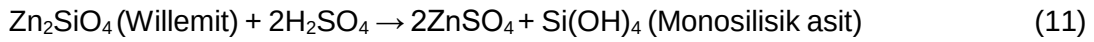
Seyreltik sülfürik asit metallerle tek yerdeğiştirme reaksiyonu ile diğer asitler gibi hidrojen gazı ve metal sülfat tuzu vererek reaksiyona girer. Bu asit metallere (Reaktivite serisindeki Cu'nun üzerindeki metallerle) (örneğin Fe, Al, Zn, Mn, Mg ve Ni) atak eder (Trung vd., 2011; Kukurugya vd., 2015):



Zn oksit mineralleri iki gruba ayrılır: silikatlı ve silikatsız Zn mineralleri. Silikatsız Zn mineralleri smithsonit, zinkit ve hidrozinkit seyreltik sülfürik asitte aşağıdaki reaksiyona göre kolaylıkla çözünür (Moradi and Monhemius, 2011):

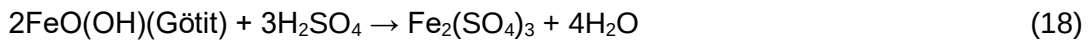
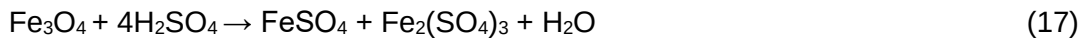
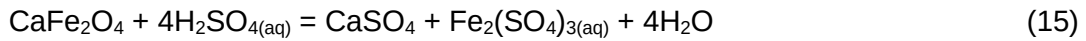
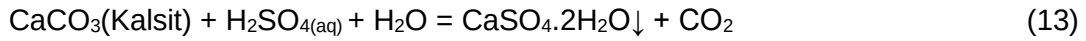


Karbonatlı bileşikler sülfürik asitle liç edildiğinde  $\text{CO}_2$  gazı üretir. Liç pülpünde gaz kabarcıkları üretimi köpüklere neden olur ve hacimsel liç oranı azalır. Bu durum uygun köpük kırıcılarla engellenebilir. (Moradi and Monhemius, 2011). Williminit ve hemimorfit gibi silikatlı Zn mineralleri sülfürik asitle aşağıdaki reaksiyonları verir:



Çinko silikatın sülfürik asitle liçindeki problem eğer gerekli tedbirler alınıp oluşumu engellenmezse silika jel oluşumudur.

Fe'in çoğu atıkta  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  olarak kalır. Reaksiyon (5) oda sıcaklığında yavaşça oluşur ve yüksek sıcaklıklarda yüksek hızda oluşur. Oluşan hem  $\text{PbSO}_4$  hem de  $\text{CaSO}_4$  sınırlı çözünürlüğe sahiptir ve atıkta kalır (Kaya vd., 2020):



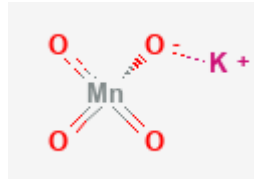
Oksitli Pb mineralleri genellikle Zn-oksitlerle beraber bulunur ve liç esnasında sülfürik asitle reaksiyon verir. Ancak Pb sülfat sülfürik asitte çözünmez ve atıkta  $\text{PbSO}_4$  olarak çöker:





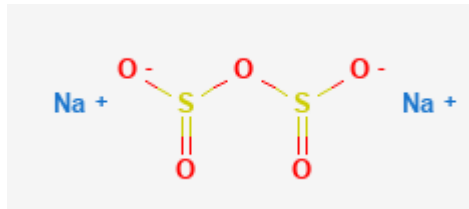


Literatürde sülfürik asit liçinde, oksidan hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), mangan dioksit ( $\text{MnO}_2$ ), potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) ve sodyum metabisulphide ( $\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$ ) ilavesiyle safsızlıkların çözünmesi azaltılmaya çalışılmıştır. Hidrojen peroksitin molar kütlesi 34 g ve yoğunluğu  $1.11 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Mangan dioksitin molar kütlesi 86,94 g ve yoğunluk  $5,03 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Potasyum permanganate inorganik bir bileşik olup molar kütlesi 158,034 g ve yoğunluğu  $2,7 \text{ g/cm}^3$ 'tür.  $\text{K}^+$  ve  $\text{MnO}_4^-$  iyonlarını içeren bir tuzdur. Kuvvetli bir oksidandır. Suda yoğun pembe veya mor renkli çözelti vererek çözünür. Bu bileşikte Mn +7 oksidasyon durumundadır.  $\text{KMnO}_4$  kokusuz ve mor-kahverengi-gri iğnemi şekildedir.  $20^\circ\text{C}$  sıcaklıkta, 100 mL suda 6,4 g ve  $65^\circ\text{C}$ 'ta 25 g çözünür. Şekil 3  $\text{KMnO}_4$ 'ün kimyasal yapısını göstermektedir.



Şekil 3.  $\text{KMnO}_4$  kimyasal yapısı.

Sodyum metabisulphide ( $\text{Na}_2\text{O}_5\text{S}_2$ ) aynı zamanda disulfurous asit veya disodium tuzu olarak adlandırılır. İnorganik bir tuzdur. Molar kütlesi 190,107 g.'dır. Sodyum metabisulfit beyaz bir toz olup, suda çözünür ve pH'sı 4,0-4.6 arasındadır. Şekil 4 sodyum metabisulfitin moleküler yapısını göstermektedir. Na-metabisulfit  $\text{AuCl}$ 'yi çözer.

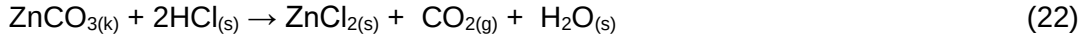


Şekil 4. Sodyum metabisulfitin moleküler yapısı.

Kalsinasyon karbonatları parçalayıp gözenekli oksit formuna dönüştürdüğü bilinmektedir. Artan poroziteninde metal liçini artıracak düşünebilir (Kaya vd,

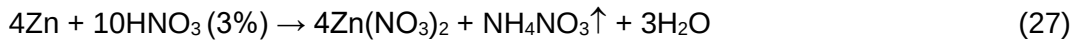
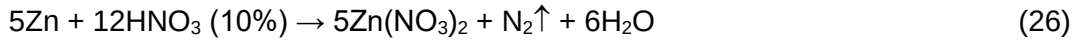
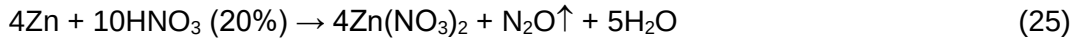
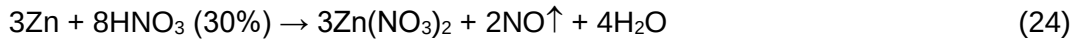
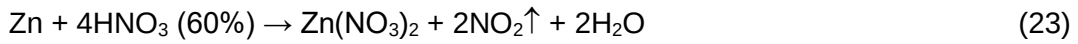
2020a). Liç edilecek malzeme içindeki asit tüketici Fe uzaklaştırma magnetik ayırma ile yapılabilir.

Smitsonit cevheri ve HCl arasındaki reaksiyon HCl (Nunez ve Vinals, 1984; Langová vd., 2009):



Takacova vd. (2010), Dhawan vd. (2011), Ghasemi ve Azizi (2017), Halli vd. (2017), Trpcevska vd. (2018), ve Kaya vd. (2020; 2020a) HCl ile %90-%100 arasında Zn çözünümünü smitsonit cevheri, EAF tozu, Zn külü, sentetik Zn ferrit için başarmıştır. HCl ile 0.5-5.0 M konsantrasyonlarda kimyasal aktivite  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'teki gibi azalmaz. Pb ve Cd çözünebilir klorürler verir. Jarosit formasyonu önlenir. Katı/sıvı ayrımı  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'lü sistemden daha kolay olur. Klorürlü çözeltiler daha iletken olduğundan elektrolizde daha az hücre voltajı gerektirir. Düşük sıcaklık (45 °C) ve 1.5 M HCl konsantrasyonda %90'dan fazla Zn çözünümü elde edilebilir. Klorürlü bileşiklerin solvent ekstraksiyon ve elektrolizi pahalı ve karışık olduğundan küçük tesislere uygun değildir (Kaya vd, 2020; 2020a).

$\text{HNO}_3$  ile Zn ve Fe arasındaki reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Kaya vd., 2019):

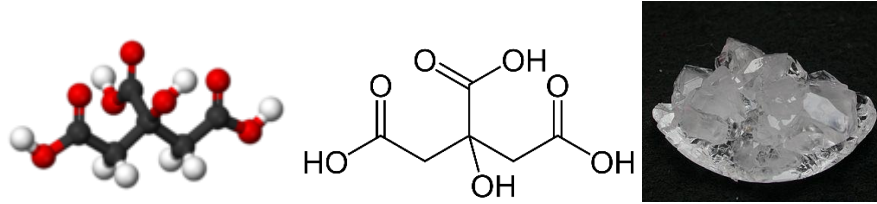


$\text{HNO}_3$  Zn ve Pb'yi birlikte seçimsiz çözer.  $\text{HNO}_3$  (Zárate-Gutiérrez vd., 2010; Jha vd., 2012; Ghasemi ve Azizi, 2017)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'e nazaran Pb-Zn cevher ve atıklarında daha az kullanılmış ve test edilmiştir.

## 2.2 Organik Asit Liçi

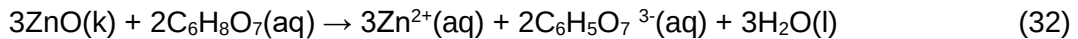
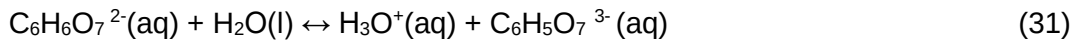
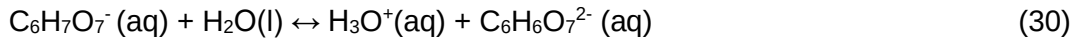
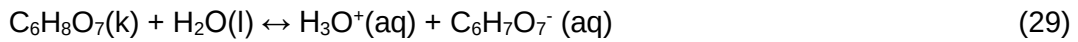
Zn ve Pb cevher ve atıklarının liçinde sitrik asit, okzalik asit, askorbik asit, malik asit, formik asit vs. kullanılabilir.

Sitrik asit ( $C_6H_8O_7$  veya  $CH_2COOH-C(OH)(COOH)-CH_2COOH$ ) düşük moleküler ağırlıklı (192,12 g/mol), doğal zayıf bir organik asittir. Renksiz, kokusuz ve kristal yapılıdır. Sitrik asitin sudaki çözünürlüğü sıcaklık artışıyla artar. Sitrik asitin pH'sı 3,5'tur. Sitrik asit çok iyi bir şelat reaktifi olup metallerle birleşir ve onları çözünebilir yapar. Sitrat ( $C_3H_5O(COO)_3^{3-}$ ) sitrik asit türevidir. 100 mL suda sitrik asit 20 °C'ta 147,76 g, 40 °C'ta 220 g ve 80 °C'ta 382,48 g çözünür. Sitrik asit dayanımlı olmayan biyolojik bozuşabilen ve topraktaki süspansiyonlarda yaklaşık 8 günlük yarılanma ömrüne sahiptir (Larba et al., 2013). Bu özellikler tek başına ve düşük konsantrasyonlarda bile kullanıldığında önemli avantajlardır. ZnO'yu etkin bir şekilde kirletme riski olmadan veya tekrar işlem gerektirmeden çözebilir. Buda sitrik asiti ekolojik Zn kazanmada etkin bir çözücü yapar. Şekil 5 sitrik asitin kimyasal ve moleküler yapısı ve fotoğrafını göstermektedir.



Şekil 5. Sitrik asitin kimyasal ve moleküler yapısı ve fotoğrafı.

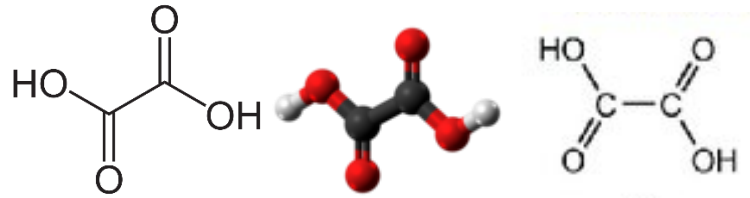
Çinko oksit ve sitrik asit arasındaki reaksiyon adımları aşağıdaki gibi yazılabilir (Larba vd. (2013); Kaya vd. (2020; 2020a):



Literatürdeki  $pK_a$  değerleri  $pK_1 = 3,128$ ;  $pK_2 = 4,761$ ; ve  $pK_3 = 6,396$ 'dır. Reaksiyon ortamının pH değeri 3'ten az olduğundan, temel denklem 26'daki reaksiyon oluşur. Pb-sitrat ( $Pb_3(C_6H_5O_7)_2$ ) hemen hemen çözünmez bir bileşiktir.

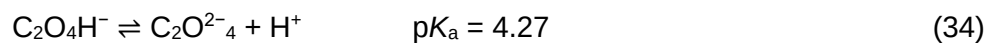
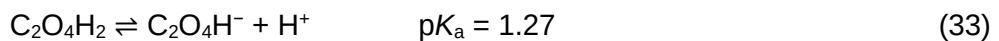
Organik sitrik asit Zn için oldukça seçimlidir (Halli vd., 2017). EAF için en çok %80 Zn kazanımı Zn-ferrit varlığından elde edilebilmektedir (Havlik vd., 2005; Halli vd., 2018). Alkali ile kavrulmuş numuneler 0.05M sitrik asit ile  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  varlığında liç yapıldığında %90.4 Zn kazanımı 1 saat ve 50 °C sıcaklıkta elde edilmiştir (Larba vd., 2013). Irannajad vd. (2013) %16.1Zn içeren smitsonit cevherini 0.5 M sitrik asit ile 80 °C sıcaklık, 60 dakika ve 1/10 K/S oranında %82 Zn kazanım oranında liç etmiştir. Hamuyumi vd. (2018) EAF tozlarını NaOH kavurmalı ve kavurmasız sitrik asit liçine tabi tutmuştur. Boukerche vd. (2018) metalik Zn'yi 0.5 M sitrik asit ve NaCl,  $\text{NaNO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ile %100 Zn varan veriminle 30 dakikada liç etmiştir.

Okzalik asit  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  formüllü organik bir bileşiktir. Renksiz, kristalli katı ve suda renksiz bir çözelti oluşturur. Diğer bir gösterim şekli olan  $\text{HOOC-COOH}$  onun en basit dikarboksilik asit olduğunu gösterir. Asiditesi asetik asitten çok büyüktür. Okzalik asit indirgeyici bir ajan olup onun konjugatları okzalat olarak bilinir ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) ve metal iyonları için şelat reaktifidir. Tipik olarak okzalik asit  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  formülünde dihidrat olarak oluşur. Okzalik asit birçok besinde doğal olarak oluşur. Fakat fazla okzalik asit sindirimi veya deri teması tehlikeli olabilir. Şekil 6 okzalik asitin moleküler yapısını göstermektedir.



Şekil 6. Okzalik asitin moleküler yapısı.

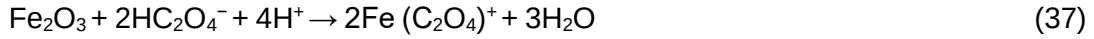
Okzalik asitin moleküler kütlesi 90,03 g/mol, yoğunluğu 1,90 g/cm<sup>3</sup> ve 20 °C'ta suda çözünürlüğü 90-100 g/L'dir. Okzalik asit oldukça kuvvetli asit olsa da, karboksilik asit gibidir;



Okzalik asit diğer karboksilik asitlerin karakteristik birçok reaksiyonunu verir. Dimetil okzalat gibi esterler oluşturur. Okzalik asit okzalit klorad olarak adlandırılan asit

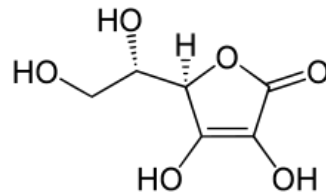
kloridler oluşturur. Okzalik asitin temel konjugatı olan okzalit metal iyonları için mükemmel bir liganttır (bağlanmak/kompleks oluşturan bileşik).

Fe komplekslerinin okzalik asit içinde çözünmeleri şu şekilde ifade edilebilir (Kaya vd. 2020; 2020a):



Okzalik asit en güçlü Fe ve As çözücüsüdür. Fe, As ve diğer iz metalleri okzalik asitle çözümünde; asitleştirme, kompleks yapma ve indirgeyici çözme kritik rol oynar. Altıdan düşük pH değerlerinde arsenat götit yüzeyine okzalattan daha fazla adsorb olma eğilimine sahiptir ve adsorp olduktan sonra yüzeyin negatif yükünü artırır. Böylece götitin daha fazla çözünümünü azaltabilir (Matthew vd. 1999). Zn, Cu ve Mn çözmede asidifikasyon-bazlı çözünme dominat olurken, Pb çözünümünde kompleks yapma daha dominat rol oynar. Çözünebilir Fe ve Pb okzalit komplekslerinin oluşumu efektif olarak katı Fe ve Pb arsenat veya arsenit oluşumunu engeller. As ve iz metallerinin çözünümü altı organik asitle (sitrik, asetik, formik, malaik, okzalik ve tartarik) belirlenmiş ve okzalik asitin metalleri çözüm sırası  $\text{Fe} > \text{As} > \text{Mn} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn}$  şeklinde bulunmuştur.

L-askorbik asit; askorbik asit; C Vitamini,  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  veya  $\text{HC}_6\text{H}_7\text{O}_6$  formülüne sahiptir. Moleküler ağırlığı 176,124 g/mol'dür. Yoğunluğu 1.65 g/cm<sup>3</sup> ve sudaki çözünürlüğü 330 g/L'dir. Askorbik asit potansiyel bir indirgeyici ve antioksidant reaktiftir. Şekil 7 askorbik asitin moleküler yapısını göstermektedir.

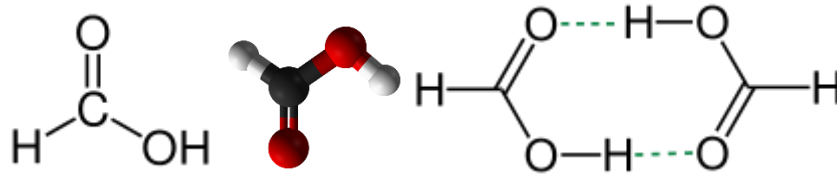


Şekil 7. Askorbik asitin moleküler yapısı.

Formik asit veya methanoik asit en basit karboksilik asittir. Kimyasal formülü  $\text{HCOOH}$  veya  $\text{HCO}_2\text{H}$ 'dir. Formik asit kimyasal sentezde önemli bir araürün olup,

doğal olarak bazı karıncalarda oluşur. Formik adı Latince karıncadan gelir. Formika karınca vücutlarının distilasyonu ile erken ayrıştırmasına verilen addır. Formik asitten çıkarılan esterler, tuzlar ve anyonlar format olarak adlandırılır. Endüstriyel formik asit metanolden elde edilir.

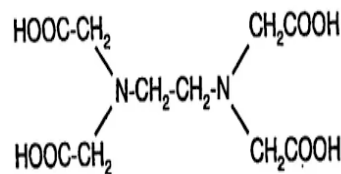
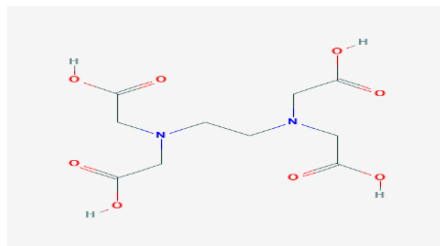
Molar kütlesi 46,03 g'dır. Yoğunluğu 1,22 g/cm<sup>3</sup> ve kaynama noktası 100,8 °C'dır. Asitlik pK<sub>a</sub> 3,77 ve flash noktası 69 °C'dır. Formik asit renksiz bir sıvı olup ilgili asetik asitten farklı olarak keskin mayhoş kokusu oda sıcaklığında yayılır. Suyla karışır ve en yaygın organik çözücüdür. HC'larda ve buhar fazında, tek tek molekül deriye koroziftir. Şekil 8 formik asit ve dimerinin yapısını göstermektedir.

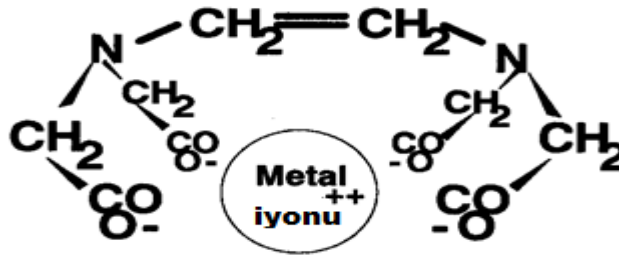


Şekil 8. Formik asit yapısı ve hidrojen bağlı formik asit dimeri.

### 2.3 Şelat Yapıcı Ligantlar

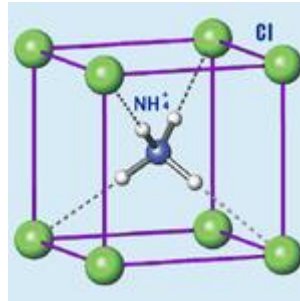
EDTA, amonyum asetat, sülfat, klorür ve okzalot ile gliserin şelat yapıcı olarak Zn-Pb oksitli cevher/atıkları için kullanılabilir. Metal iyonları ile ligant arasında koordinasyon reaksiyonları ile oldukça dengeli halka şeklinde şelat kompleks yapısı oluşur. EDTA, edetik asit/etilendiamintetraasetik asit, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> formülüne sahiptir ve moleküler kütlesi 292,24 g/mol'dür. Yoğunluğu 0,86 g/cm<sup>3</sup> ve suda çözünürlüğü (1g/L at 25 °C). EDTA organik çözücülerde çözünmez. Edetik asit Pb klatörü ve anti-koagulanttır. Genellikle, EDTA dengeli bir katı ve sıvı çözeltidir. EDTA-metal şelatların dengesi Na<sup>+</sup> < Ca<sup>2+</sup> < Fe<sup>2+</sup> < Co<sup>2+</sup> < Zn<sup>2+</sup> < Cu<sup>2+</sup> < Pb<sup>2+</sup> < Fe<sup>3+</sup> şeklinde artar. Şekil 9 EDTA'nın kimyasal yapısını, moleküler yapısını ve metal iyonunu şelat yapmasını göstermektedir.





Şekil 9. EDTA'nın moleküler yapısı ve metal iyonlarıyla kilet oluşturması. [Cosmetic Ingredients].

Amonyum klorür,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , inorganik bir bileşik ve beyaz kristalli, kokusuz katı tuzdur. Suda oldukça çözünür (37%). Moleküler ağırlığı 53.489 gr/mol ve yoğunluğu 1,519 g/cm<sup>3</sup>'tür. 25 °C suda çözünürlüğü 383 g/L ve 100 °C ise 741 g/L'dir. Amonyum klorür çözeltileri orta asitliktedir. Amonyum klorür ısıtılınca süblimleşir; fakat amonyak ve hidrojen klorür gazına bozuşur (Denklem 38). Şekil 10 amonyum klorürün yapısını göstermektedir.



Şekil 10. Amonyum klorürün bağ yapısı.

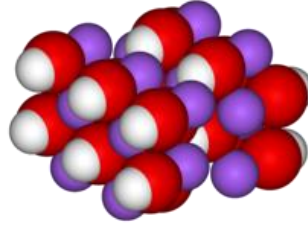
## 2.4 Alkali Çözeltiler

Hidrometalürjik proseslerde, ilk olarak cevher/atıklar çözücü ile liç edilir ve sonra saflaştırılarak elektrolize hazırlanır. Zn oksitli cevher/atıkların liçinde  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en iyi ve verimli çözücü kabul edilir. Bu yüzden endüstriyel ölçekte en fazla kullanılır. Eğer cevher/atıklar yüksek Fe, Ca ve Si içerirse, asit tüketimi artar ve karmaşık saflaştırma prosesleri kullanımı gerekir. Silika jel oluşumu  $\text{ZnSO}_4$ 'ün filtrasyonunu zorlaştırır. Bu yüzden, seçimli alkali liçi önceki çalışmalar için de düşünülmüştür. Alkali liçinin yüksek pH değeri,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$  vs. safsızlıkların bulunması ve



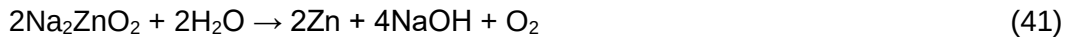
sonraki saflaştırma işlemlerinin kolaylığı alkali liçinin test edilmesini gerektirmiştir (Rao et al., 2015).

Sodyum hidroksit veya diğer adıyla kostik soda inorganik bir bileşik olup NaOH formülüne sahiptir. NaOH beyaz katı olup Na<sup>+</sup> katyon ve OH<sup>-</sup> anyonlarını içerir. Sodyum hidroksit oldukça bazik/alkali olup olağan oda sıcaklığında proteinlere bozuşur ve ciddi kimyasal yanmalara sebebiyet verebilir. Suda oldukça fazla çözünür, kolayca nem ve karbon dioksiti havadan absorbe eder. Molar kütlesi 39,99 g'dır. Kokusuz bir katıdır ve yoğunluğu 2,13 g/cm<sup>3</sup>tür. Ergime noktası 318 °C'dir. NaOH suda çok çözünür. Katı sodyum hidroksitin suda çözünümü oldukça ekzotermik reaksiyon verir ve fazla miktar ısı yayılır. Şekil 11 NaOH'ın moleküler yapısını göstermektedir.



Şekil 11. NaOH molekül yapısı.

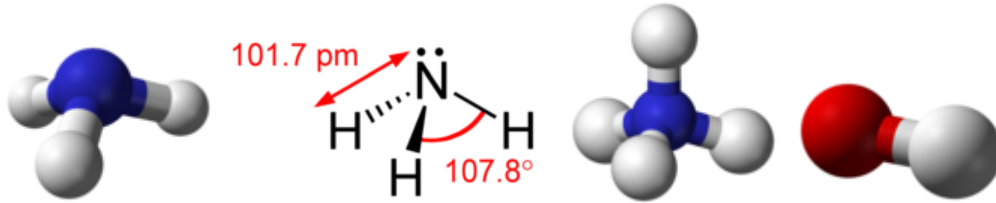
ZnO ve PbO ile NaOH arasındaki reaksiyonlar aşağıda verilmiştir



Jha vd. (2001) EAF tozu, bazik oksijen fırın tozu ve galvanize çelik atıklarını NaOH ile liç yapmıştır. Santos vd. (2010) ve Chen vd. (2009) Zn-oksitli cevherlerini NaOH ile liç yapmıştır. Smitsonit cevherleri için alkali liçi asit liç sistemlerinden daha seçimlidir. Ana gang mineralleri (kalsit ve/veya dolomit, ve götit ve/veya hematit) NaOH ile çözünmez ve daha temiz yüklü liç çözeltisi elde edilir (Zhao ve Stanforth, 2000; Qin vd., 2007; Liu vd., 2011; Rao vd., 2015). Elektroliz esnasında NaOH çözeltisinde enerji tüketimi asidik çözeltilerden daha azdır (Baroch vd., 1953; Brown vd., 1983; St-Pierre ve Piron, 1986; Zhao ve Stanforth, 2000; Ehsani vd., 2019). Dimanche vd. (1983)). Ju vd. (2005); Dutra vd. (2006); Dhawan vd. (2011); Liu vd. (2012); Abkhoshk vd. (2014); Ghasemi ve Azizi (2017)'de kostik sodayı Zn için test etmiştir.

İkincil Zn kaynakları için NaOH liçi yüksek konsantrasyon ve yüksek maliyet gerektirir. Fe, Al, Mg ve Ca alkali çözeltide çözünmez. Pb ve Zn NaOH'da seçimli çözünür. Düşük tenörlü oksitli Zn cevherleri NaOH ile liç edilebilir, fakat EAF tozları magnetik ayırma, NaOH kavurması veya mikrodalga ön-işlemlerini yüksek Zn ve Pb çözünmesi için gerektirir. Pb Na<sub>2</sub>S ile çöktürülür ve Zn elektrolizi, yüksek enerji tüketimi gerektirir (2.4–2.6 kWh/Kg Zn). Fakat NaOH H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten daha az etkilidir (Kaya vd, 2020a).

Amonyak azot ve hidrojen içeren NH<sub>3</sub> formüllü bir bileşiktir. Her ne kadar doğada yaygın ve çok kullanılıyor olsa da konsantre formlarda amonyak kostik ve zehirlidir. Endüstriyel amonyak sıvı amonyum hidroksit (genellikle %28-30%) veya tanklarda basınçlandırılmış veya susuz soğutulmuş sıvı formda satılır. Molar kütlesi 35,05 g. ve yoğunluğu 0,9 gr/cm<sup>3</sup>'tür. Amonyak kuvvetli keskin mayhoş kokuya sahiptir. 50 °C sıcaklıkta suda ağırlıkça %18 çözünürlüğe sahiptir. Amonyak suda çözünür ve alkali çözelti verir. Amonyum hidroksitin kaynama noktası 37,3 °C'dır. Kimyasal bağ yapısı Şekil 12'de verilmiştir. Sıcaklık artıka amonyağın buharlaşma hızı artar. Düşük sıcaklıklarda kullanımı reaktif maliyetini düşürür.



Şekil 12. Amonyak ve amonyum hidroksitin yapısı.

Sıvı çözeltilerde, amonyak sudan proton uzaklaştırarak amonyum ve hidroksil iyonlarını aşağıdaki şekilde verir:



1,0 M amonyak çözeltisinde, yaklaşık amonyağın %0,42 amonyuma çevrilir ve eşdeğer pH 11,63 olur. Baz iyonlaşma sabiti:

$$K_b = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_3] = 1.8 \times 10^{-5} \quad (43)$$

Düşük tenörlü Zn-oksit cevherleri için; özellikle, the amonyak liçi teknolojisi gelişimi önemlidir (Turan ve Saforzadeh, 2012; Ding vd., 2010; Abkhoshk vd., 2014; Galgul ve Boryczko, 2015).

NH<sub>3</sub> ile ZnO, ZnCO<sub>3</sub> ve ZnSO<sub>4</sub> arasındaki reaksiyonlar aşağıda verilmiştir: (Rui-xiang vd., 2008):



Burada i: 1, 2, 3, 4.

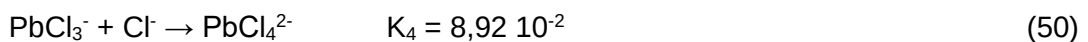
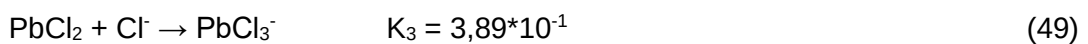
Ruiz vd. (2007) ve Havlik vd. (2018) amonyum karbonatı farklı Zn içeren numuneler için test etmişlerdir.

## 2.5 İkinci Aşama Liçi

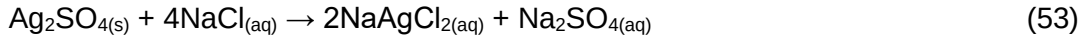
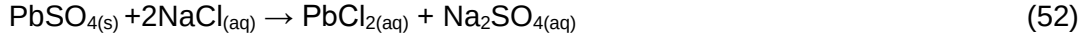
Birinci aşama seçimli liçte Zn kazanılır. Birinci aşama liç çöktürmesine/atığına Pb seçimli liçi uygulanır. İkinci aşama maksimum Pb liçi için NaOH, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, NaCl+NaOH, NaOH+Gliserin+askorbik asit, NaOH+KNa-tartrat, asetik asit, okzalik asit, üre vs. daha önceden test edilmiştir.

Literatürde Ag ve Fe içeren Zn liç atıklarından Pb kazanımı için birçok süreç denenmiştir. Tuz liçi Pb kazanımında en çok bilinen kazanım yöntemidir. Tuz liçinde genellikle NaCl, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> veya FeCl<sub>2</sub> kullanılmıştır (Benhajady vd., 2012; Wang vd., 2015; Xie vd., 2019; Ye vd., 2017; Guo vd., 2010; Farahmand vd., 2009; Aydın, 2007). Biz bu çalışmada atıkla çalıştığımız için daha ucuz olan NaCl ve CaCl<sub>2</sub> kullanmayı tercih ettik.

Suda PbSO<sub>4</sub> çok düşük bir çözünürlüğe sahip ( $K_{sp} = 10^{-8}$ , 25 °C) iken PbCl<sub>2</sub> suda 20 °C'da 9,9 g/L ve 100 °C'da 33,4 g/L çözünür. PbCl<sub>2</sub> çözünürlüğü klor konsantrasyonu artışıyla hızlanır:



H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi yapılan Pb ve Ag atıkları fazla SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> içeriğinden dolayı Pb ve Ag kazanımını olumsuz etkileyebilir. Birinci aşama liçten sonra, Pb-Ag atıklarının suyla yıkanması hem suda çözünen ZnSO<sub>4</sub>'ün kazanımını hem de sülfat iyonlarının eliminasyonunda etkili olduğu bilinmektedir. Cl<sup>-</sup> konsantrasyonunun artışı, Pb ve Ag çözünümünü artırmaktadır. Cl<sup>-</sup> aktivitesini artırmak, çözünebilir Pb/Ag kompleksleri oluşumuna neden olur (Behnajady vd., 2012; Raghavan vd., 1999; 2000):

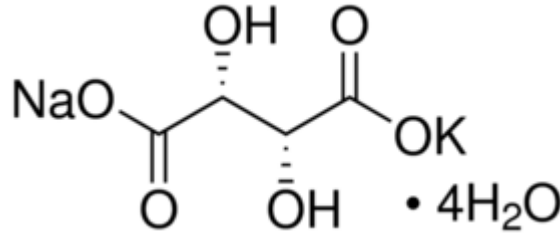


Pb ve Pb-atıkları H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile birinci aşama liçten sonra PbSO<sub>4</sub> formundadır. CaCl<sub>2</sub> sisteminde PbSO<sub>4</sub>, PbCl<sub>2</sub> ve CaSO<sub>4</sub> oluşturur. PbCl<sub>2</sub> iki mol Cl<sup>-</sup> ile raksiyona girerek PbCl<sub>4</sub><sup>-2</sup> oluşturur:



PbSO<sub>4</sub> çözünürlüğü sıcaklık artışı ve pH azalmasıyla artmaktadır.

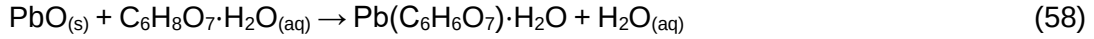
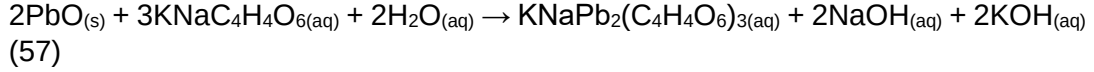
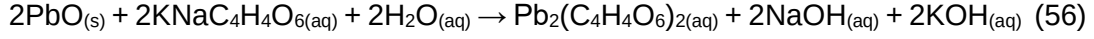
Potasyum sodyum tartrat (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>KNaO<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O) Rochelle tuzu diye de adlandırılır. Kokusuz bir katı olup molar kütlesi 282,22 g, yoğunluğu 1,79 g/cm<sup>3</sup>, kaynama noktası 75°C ve sudaki çözünürlüğü 26°C'ta 66 g/100 mL'dir. pH aralığı 6,0 ve 8,5'tur. Şekil 13 KNa-Tartratın moleküler bağ yapısını göstermektedir.



Şekil 13. Potasyum sodyum tartratın moleküler yapısı.

Pb ve KNa-okzalit arasında aşağıdaki reaksiyonlar oluşabilir (Denklem 56 ve 57). Çözünür kurşun okzalit/potasyum sodyum kurşun okzalit ile birlikte NaOH ve KOH

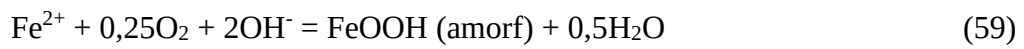
oluşur. Denklem 58 Pb ve sitrik asit arasındaki reaksiyonu göstermektedir (Li vd., 2019).



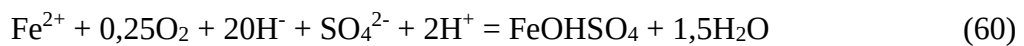
## 2.6 Çöktürme ile Saflaştırma

Birinci aşama  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yüklü liç çözeltisinin elektroliz öncesi  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  ve Zn tozu ile çöktürülerek saflaştırılması yapılır. Birinci aşamadaki  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liçi flotasyon atıklarından başlıca Zn, Fe ve Ca'un çoğunu liç ederek YLÇ'e taşır.  $\text{PbSO}_4$  ve  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  bileşiklerinin çözünürlüğü düşük olduğundan çökelirler.  $\text{ZnSO}_4$  çözeltisinin saflaştırılması hidrometalürjide Zn metal üretimi için çok kritiktir. Minimum safsızlık içeren  $\text{ZnSO}_4$  çözeltisi için çeşitli saflaştırma metodları geliştirilmiştir. Zn elektrolizinde Sb, Ge, Co, Ni ve Cu safsızlık iyonları çökelmiş Zn'nin tekrar çözünümüne ve akım veriminin düşmesine neden olur. Pb, Cd, Ta ve Cu iyonların katod Zn üzerine çökeliş ürün safsızlığını artırabilir. Co 80-100 °C'ta ve Cu, Cd ve Ni 50-60 °C'ta çökelişir. 10 mg/L'den fazla Fe elektrolizde önemli derecede kısa devre yaratıp sorun çıkarır. Zn akım verimi önemli derecede düşer. Bu yüzden en az iki aşamalı saflaştırma yapılması gerekebilir. Birinci aşamada Fe ve As uzaklaştırılıp, ikinci aşamada Zn tozuyla (Cu, Ni, Cd, Co ve Ge) uzaklaştırılır (Tsakiridis vd. 2010).

$\text{H}_2\text{SO}_4$  liçinden elde edilen YLÇ'te pH 0,5-1,0 arasında olduğundan  $\text{Fe}^{+3}$  çözeltiye daha baskın form olup var olan  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ e yavaşça oksitlenir. Demir bileşiklerinde  $\text{Fe}^{+2}$  çözünümü ve çökelişmesi aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:



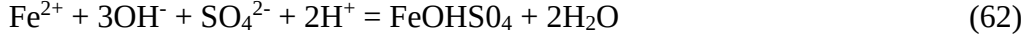
veya



$\text{Fe}^{3+}$  ise aşağıdaki şekilde çöker:

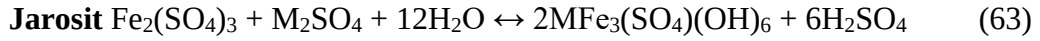


veya

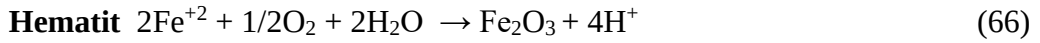


Ferrihidrit ( $\text{FeOOH}$  (amorf)),  $\text{FeOHSO}_4$ , gibsit ( $\text{Al(OH)}_3$ ),  $\text{AlOHSO}_4$ ,  $\text{Al}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$  çökebilir.

Zn endüstrisi için liç çözeltilerinden Fe safsızlık uzaklaştırmada üç ana hidrolitik çöktürme prosesi vardır. Bunlar jarosit, götit ve hematit çöktürme prosesleridir. Bu proseslerin kendine has avantaj ve dezavantajları vardır. Jarosit prosesi genellikle pH: 0,5 ila 2,5 arasında 95 ila 97 °C sıcaklıklarda, Na veya  $\text{NH}_4^+$  bulunan ortamlarda yapılır. Pb, Ag, In, Co ve Ge varsa bunlar atıkta kaybedilir. Bu yüzden çevresel sorun yaratabilir. Çıkan ürün yüksek S ve düşük Fe içerdiğinden yüksek fırına Fe kaynağı olarak beslenemeyebilir. Bunların hematit veya magnetite dönüştürülmesi gerekir.



(M:  $\text{Na}^+$ ;  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $1/2\text{Pb}^{+2}$ )



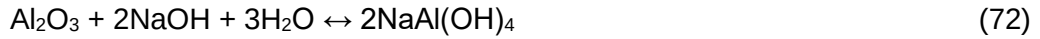
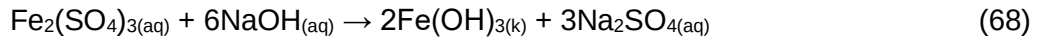
Bazı metal safsızlıkları (Zn, Cd, Ni ve Co), Fe'nin yerini kristal yapısında yer alabilir. Çöktürme reaksiyonu asit açığa çıkarır bunun nötralizasyonu bir miktar ekstra reaktif gerektirir. Na/K $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$  ortamda az miktar alkali Na/K bulunuşunda genellikle oluşur.

Hematit prosesi genellikle yüksek sıcaklık ve basınç gerektirir. Ancak klorlu ortamda atmosferik basınçta çöktürülmesi Dutrizac ve Riveros (1999) tarafından rapor edilmiştir. Bu ürün satılabilir bir yan üründür.

Götit prosesi (Davey ve Scott, 1975) atmosferik basınçta 80-90 °C, pH: 2-4'te elde edilmiştir. Vieille-Montagne tekniğinde  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ 'ye indirgenir ve sonra hava ile oksitlenip götit ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) olarak çöktürülür. Elektrolitik Zn tekniği ile çözeltilde kalan  $\text{Fe}^{+3}$  konsantrasyonu maksimum 1 g/L'den azdır ve daha yüksek konsantrasyonlu

çözümler ZnO ve MgO alkalileriyle aynı anda beslenip uygun pH sürdürülür. Götüt prosesinde farklı çökeltiler oluşur ( $\alpha$ -FeOOH-götüt,  $\beta$ -FeOOH-akagenit veya  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -hematit). Götüt prosesinin dezavantajı yüksek alkali tüketimi ve çökeltilerin anyon ve kanyonlarla kirlenebilmesidir (Zn: %1,  $\text{SO}_4^{2-}$ : %12,  $\text{Cl}^-$ : %6).  $\text{Fe}^{+3}$  pH: 4-5 arasında kolay çökelirken  $\text{Fe}^{+2}$  dengede kalır. Bu yüzden  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ 'e oksitlenmesi gerekir. Pahalı  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanımı veya hava çok etkin bir oksitleyicidir. Ancak  $\text{H}_2\text{O}_2$  ilavesi pH'yı azaltır çünkü  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  veya  $\text{FeOOH}$  oluşumu nedeniyle hidrojen iyonu oluşur.

Bu proseslerin uygulaması YLÇ içindeki iki formdaki Fe tipine dayanır:  $\text{Fe}^{+2}$  ve  $\text{Fe}^{+3}$ . YLÇ çözeltisinde bu iki formun bulunma oranları çözelti pH ve Eh değerlerine dayanır. Orta asidik bölgede ( $\text{pH} > 1,5$ ),  $\text{Fe}^{+3}$  kolaylıkla hidroliz olup ferik hidroksite dönüşür.  $\text{Fe}^{+2}$  oldukça dengelidir. 70-95 °C sıcaklık aralığında ve nötraliz edici reaktif ile hafif asidik şartlarda Fe fazları oluşur. Birçok araştırmacı çöktürme esnasında tek bir faz oluşmadığını aksine demir oksit fazlarının karışımı oluştuğunu göstermiştir. Örneğin özellikle götüt prosesinde sadece götüt oluşmaz, fakat amorf Fe-oksitler ve metastable ferrihidrit ve schwertmannit karışımı oluşur (Mbedzi vd., 2017).  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_{3(\text{aq})}$  bulunan YLÇ ortamına NaOH ilave edildiği zaman aşağıdaki reaksiyon ile  $\text{Fe}(\text{OH})_{3(\text{k})}$  ve  $\text{Na}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$  oluşur. YLÇ'te bulunan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  NaOH ile reaksiyona girdiğinde  $\text{NaAlO}_2$  ve su oluşturur.  $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{k})}$  ise  $\text{OH}^-$  ile  $\text{Al}(\text{OH})_{4-}(\text{aq})$  veya  $2\text{NaAl}(\text{OH})_4$  oluşturur.



Acharya vd. (1992)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Zn liç atıklarından jarosit çöktürme yöntemleriyle Fe uzaklaştırma çalışmasını iki aşamada yapmıştır. İlk aşamada, Zn ve Fe içeren  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liç YLÇ çözeltisi jarosit prosesinde sıcak asit liçi (90-95 °C) ve ikinci aşamada çökelmeyi hızlandırıcı çekirdek (seed) ilavesiyle Fe'nin jarosit olarak uzaklaştırma işlemleri vardır. İkinci aşamada nötralizasyon reaktifleri kullanılır. Ortama tek değerlikli  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  ve/veya  $\text{K}^+$  ilavesi/bulunması ve oluşan jarositin geri dönüşümü,  $\text{Fe}^{+3}$ 'ün jarosit olarak çökmesine neden olur. Ayrıca ortamda bulunan  $\text{H}_3\text{O}^+$ , Ag ve Pb jarositler, jarosit çökmesinde çekirdek görevi görürler. Jarositte eğer  $\text{Na} > \text{K}$



ise  $\text{NaFe}^{+3}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$  (natrojarosite) ve eğer  $\text{K} > \text{Na}$  ise  $\text{KFe}^{+3}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$  olur. Fe uzaklaştırmada sıralaması  $\text{Na}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+$  şeklindedir.

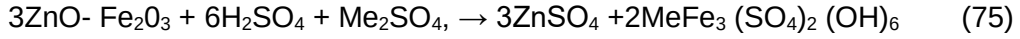
YLÇ'de  $\text{Na} > \text{K}$  olduğundan Na-jarosite oluşumu söz konusu olacaktır.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liçi esnasında oluşan  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  jarosite dönüşebilir:



Bazı Fe'ler demirhidroksilsülfat olarakta çökeler



Demir çökeli mi ile birlikte  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 'te oluşabilir. Toplam reaksiyon şu şekilde yazılabilir:



Burada  $\text{Me}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{H}_3\text{O}^+, \text{Ag}^+, 1/2\text{Pb}^{+2}$  olabilir.

Birinci aşamada organik asit (sitrik/malik asit) kullanıldığında NaOH ile Fe ve As hidrolitik çöktürülememektedir. Bu yüzden organik asit yüklü çözeltilerinde kurşun uzaklaştırma  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ilavesiyle  $\text{PbSO}_4$  olarak çöktürülebilmektedir.

İkinci aşama Pb yüklü çözeltisi  $\text{Na}_2\text{S}$  kullanılarak PbS olarak çöktürülebilir. Elde edilen  $\text{PbSO}_4$  ve galen konsantreleri Pb izabesi için pirometalürjik değerlendirilir.

## 2.7 Solvent Ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyon tekniği, analitik kimyanın bir parçası olup kolay uygulanabilirliği, sadeliği, hızı ve geniş kapsamı nedeniyle önemli bir ayırma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Literatürde sıvı membran ya da sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da bilinen bu teknik, birbirine karışmayan iki sıvı faz arasında kütle transferini temel almaktadır. Bu iki faz çoğunlukla birbirine karışmayan organik ve sulu fazdan oluşturulmaktadır. Söz konusu ekstraksiyon sistemlerinde birbirlerinden farklı özellikte çok sayıda solvent kullanılmaktadır. Bu bağlamda solventler, niteliklerine göre farklı sınıflara ayrılmaktadır. İlk sınıfta, su, poli-amino

alkoller ve hidroksi asitler gibi üç boyutlu güçlü hidrojen bağı ağları oluşturabilen sıvılar yer almaktadır. İkinci kategoride, hem aktif hidrojen atomlarına hem de oksijen, azot ve flor gibi donör atomlara sahip diğer sıvılar bulunmaktadır. Bu sıvılar, birincil alkoller, karboksilik asitler, birincil ve ikincil aminler,  $\alpha$ -konumlu hidrojen atomları içeren nitro bileşikler ve sıvılaştırılmış amonyak gibi zincirimsi oligomerler oluşturmaktadırlar. Genellikle protik veya proton veren maddeler olarak adlandırılmaktadırlar. Üçüncü sınıf, donör atomları içeren fakat aktif hidrojen atomu olmayan moleküllerden oluşmaktadır. Bunlar, eterler, ketonlar, aldehitler, esterler, üçüncül aminler,  $\alpha$ -hidrojeni olmayan azot bileşikleri ve çözücüler içeren fosforil gruplarıdır. Genellikle çift kutuplu aprotik yapılardır. Dördüncü sınıfta, aktif hidrojen atomları içeren ancak donör atomları olmayan, kloroform ve diğer bazı alifatik halojenürlerden oluşan sıvılar yer almaktadır. Son kategoride, hidrojen bağı oluşturma kabiliyeti ve donör atomu olmayan sıvılar bulunmaktadır. Örneğin hidrokarbonlar, karbon disülfür, karbon tetraklorür, süper kritik karbon dioksit gibi sıvılardır. Çözücü özelliklerindeki bu farklılıklar, ekstrakte edilen bileşenlerin dağılım oranlarında da büyük farklar yaratmaktadır. Üçüncü sınıftaki bazı solventler, inorganik bileşiklerle doğrudan (güçlü donör özelliklerinden dolayı) ve kolayca reaksiyona girmekte ve ilave herhangi bir ekstraktan maddeye ihtiyaç duymadan ekstraksiyon yapabilmektedirler. Ancak dört ve beşinci sınıftaki sıvılar, yardım almadan tuzları çözemezler. Bu sıvılar seyreltici olarak, ekstraktan maddelerin yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla veya katı ekstraktanları bir sıvı fazda çözebilmek için kullanılmaktadırlar. İlk sınıftaki solventler ise suda çok iyi çözündükleri için metallerin ekstraksiyonunda işe yaramazlar. Ancak biyokimyasal sistemlerdeki ayırma proseslerinde kullanılabilmektedirler. Bahsi geçen tüm solvent türlerinden oluşan bir çözeltide, çözünen moleküller ve iyonlar kendi aralarında ve solvent molekülleri ile etkileşime girmektedir. Bu etkileşimler, çözünen maddenin sıvı-sıvı dağılım sistemlerindeki iki sıvı tabakası arasındaki dağılımında ana rolü oynamaktadır. Sonuç olarak, bu sıvılar ve çözeltilerin fizikokimyası ve termodinamiğinin anlaşılması, solvent ekstraksiyonunda büyük önem arz etmektedir (Çelebi, 2019).

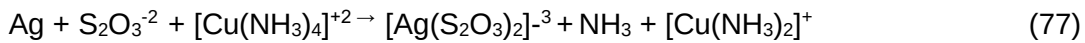
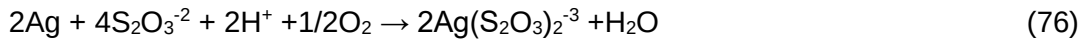
Genellikle solvent ekstraksiyon sistemlerinde, çözünen maddenin dağıldığı fazlardan biri, bir veya daha fazla elektrolit içeren sulu bir çözeltidir. Dolayısıyla, çözelti iyonlarının sulu fazlarda hidrasyon kompleksleri oluşturması ve diğer faz molekülleri ile de etkileşime girmeleri muhtemeldir. Yeterince yüksek konsantrasyonlarda, aynı yüklü iyonlar birbirlerini itmekte, ters işaretli iyonlar ise

birbirleriyle çekme yoluyla etkileşime girmektedirler. Elektrolit çözeltisinin temel bir diğer prensibi de yük bakımından dengede olmasıdır (Çelebi, 2019).

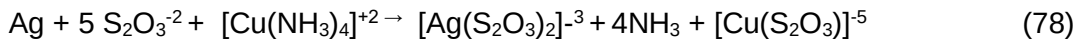
Zn ve ayrımı için literatürde asitik ekstraktanlar olan D2EHPA (alkil fosfonik asit) ve CYANEX 272 (alkil fosfinik asit) seçilmiştir. Seyreltici olarak kerosen ve hekzan kullanılmaktadır. Solvent ekstaksiyonunda pH, organik/asit (O/A) oranı, ekstraktant konsantrasyonu, süre ve sıcaklık önemli işletme parametrelerdir. Solvent ekstraksiyonu sonunda organik faza geçen Zn süpürme (scrubbing) ve/veya sıyırma (stripping) işlemine tabi tutulup tekrar sıvı faza alınır. Sıyırma testlerinde pH çok önemlidir. Farklı O/A oranlarındaki yapılan solvent ekstraksiyonu testleri ile çizilen McCabeThiele diagramlarından en iyi A/O oranı belirlenir.

## 2.8 Gümüş Liçi

Üçüncü aşamada kıymetli metal Ag siyanür veya tiyosülfat ile liç edilebilir. Alkali tiyosülfat liçi Ag ve Au içeren cevher ve atıklar için siyanüre nazaran daha çevre-dostu olan bir yöntemdir (Zipperian ve Raghavan, 1988; Bae vd. (2020).  $\text{CuSO}_4$  bulunan alkali ortamda amonyum tiyosülfat ve sodyum tiyosülfat Ag liçinde kullanılabilir. Zipperian ve Raghavan (1988) alkali tiyosülfat liçinde pH: 10'da en çok bulunan Ag türünün  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$  kompleksi olduğunu göstermiştir. pH: 10'da en dengeli Cu türü ise  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  ve  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{-5}$  tir.  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$ 'ün serbest enerjisinin -1063 kJ/mol,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$ 'ün serbest enerjisinin - 112.4 kJ/mol ve  $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{-5}$ 'in serbest enerjisinin -1623 kJ/mol olduğunu göstermiştir. Ag ve tiyosülfat arasındaki muhtemel reaksiyonlar şunlardır:



$$\Delta G^0 = -581.2 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta G^0 = -16.1 \text{ kJ/mol}$$

Aylmore ve Muir (2000) Cu iyonları içeren amonyum tiyosülfat çözeltisinin Ag'yi çözdüğünü ve Cu iyonlarının çözünmede prosesinde katalizör rolü oynadığını ifade etmiştir. Burada küprik tetramin  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  oksidant görevi görür. Tiyosülfat liç prosesinin kimyası oldukça karmaşıktır ve metal çözünme randımanı tiyosülfat ve Cu konsantrasyonuna hassastır.

## 2.9 Elektroliz

Saf Zn metal üretiminde elektroliz (electrowinning) kullanımı gerekmektedir. Elektrolizde mümkün olduğu kadar saflaştırılmış Zn yüklü çözeltiler kullanılmaktadır. Çoğunlukla Al katod ve Pb anod elektrotlar kullanılarak oda sıcaklığında doğru akımla elektroliz işlemi  $H_2SO_4$  ile ayarlanan asidik ortamda yapılmaktadır. Elektroliz akımı ve süresi önemli işletme parametreleridir.

## 3. GEREÇ ve YÖNTEM

### 3.1 Numune Alma ve Hazırlama

Yaklaşık 100 kg temsili Pb-Zn oksitli flotasyon atık numunesi Oreks Maden Şirketinin Yahyalı-Kayseri flotasyon tesisi yanındaki atık sahasından 5-6 Temmuz 2018 tarihinde alınmıştır. Oreks Maden Şirketinde flotasyon atıkları kademeli olarak beton havuzlarda çöktürülüp, susuzlandırılarak katı atıkların dibe çökmesi sağlanmaktadır. Su tesise geri çevrilirken, katı atıklar havuz tabanından kepçelerle toplanıp atık sahasında depolanmaktadır. Numuneler yaz mevsiminde alındığından atık sahası çok kuru ve yüzeyde çatlamlar ve kestelekler mevcut idi. Şekil 14a ve b Oreks firmasından numune alma atık sahasının genel görünümünü, Şekil 15a ve b atık sahasının yüzeyini ve Şekil 16 ise ESOGÜ Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilen numune çuvallarını göstermektedir.



Şekil 14a ve 1b. Oreks konsantratör atık sahasından numune alma.



Şekil 15a ve 2b. Oreks flotasyon atık sahası ve yüzeyi.

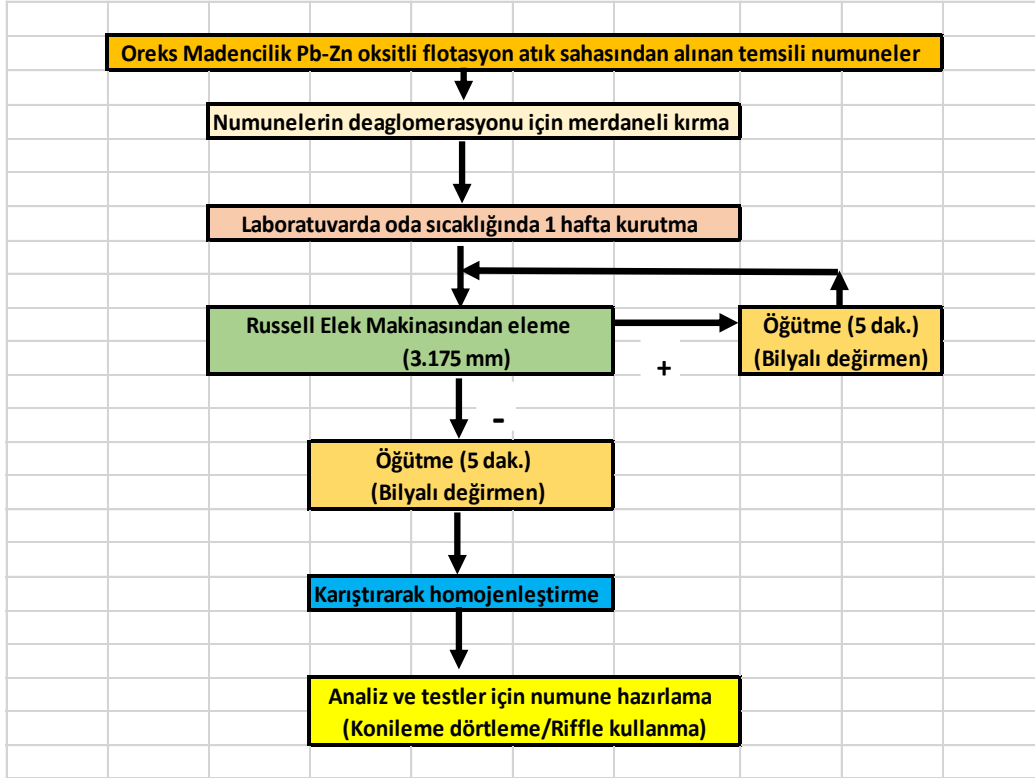


Şekil 16. Oreks tesisi atık sahasından alınan numunelerin ESOGÜ'ye taşınması.

Analiz ve liç testleri için numune hazırlama akım şeması Şekil 17'de verilmiştir. Numuneler önce deaglomerasyon ve yapışan ince taneleri dağıtımı için ESOGÜ cevher hazırlama laboratuvarında merdaneli kırıcıdan geçirilmiştir. Sonra laboratuvarıda oda sıcaklığında bir hafta kurutulmuştur. Şekil 18 merdaneli kırıcı sonrası kurutulan numuneyi göstermektedir. Hala iri parçalar olması nedeniyle Russell eleme makinasında 8 mesh (3,175 mm) elek ile elenmiştir. Malzemenin büyük bir kısmı elek altına geçmiş, geçmeyen kısım ise 5 dak. bilyalı değirmende öğütülüp tekrar Russell elekten geçirilmiştir. Böylece tüm malzeme 8 mesh'in altına



geçirilmiştir. Fakat hala bazı topakların bulunması nedeniyle elek altı malzeme laboratuvarındaki bilyalı değirmende (3 kg numune+6,7 kg bilya ile) 5 dak. öğütülmüş ve tüm topaklar giderilmiştir. Sonra tüm malzeme karıştırılarak homojenleştirilmiştir. Temsili analiz/test numuneleri konileme-dörtleme ve/veya riffle ile alınmış. Kalan numuneler kapaklı plastik kovalarda muafaza edilmiştir.



Şekil 17. Analiz ve testler için numune hazırlama akım şeması.



Şekil 18. Merdaneli kırıcı sonrası kurutulan numune.

### 3.2 Malzeme Karakterizasyonu

Oreks temsili numunesinin nem içeriği 105 °C fırında 3 saat kurutularak belirlenmiştir. Parça boyut dağılımı Malvern Inst. Master Sizer 2000 cihazı ile ESOGÜ laboratuvarında belirlenmiştir. Atık numunesinin kimyasal ve mineralojik kompozisyon analizleri ve fazları ESOGÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında Panalytical Zetium X-ışınları kırınımı WDXRF cihazıyla yapılmıştır.  $\text{CuK}_{\alpha 1}$  ile (dalga boyu 1,5406 Å) 45 kV and 40 mA'de belirlenmiştir. The XRD  $2\theta$  kırınım açısı  $2Q/d$ -spacing ile kalibre edilmiştir. High Score Plus programı referans pik kütüphanesi olarak kullanılmıştır.

Oreks başlangıç numunesi aynı zamanda konsorsiyum üyesi BRGM (Fransa), INMR (Romanya), ESOGU (Türkiye – ALS-İzmir ve ACME-Kanada) ve ICIA (Romanya) kurumlarında XRF, pXRF, ICP ve AAS ile ayrı ayrı analizler yapılmıştır.

### 3.3 Termogravimetrik Analiz

Termogravimetrik analiz Oreks numunesi için 30 °C'dan 600 °C'ye kadar yapılmıştır. 23 mg numune lineer 10°C/dak ısıtma hızıyla  $\text{N}_2$  atmosferde (20 ml/dak akış hızı ve



2.1 bar basınçta) ESOGU Merkezi Laboratuvarında Perkin Elmer Simultaneous Thermal Analyzer (STA) 8000 cihazı ile yapılmıştır.

### **3.4 SEM ve EDX Analizi**

Oreks numunesinin parça morfolojisi ve yüzey kompozisyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağıtıcı spektrometresi (EDX) ile hem ESOGU Merkezi laboratuvarında hem de Fransa BRGM'de belirlenmiştir. Numuneler karbon bir banda yapıştırılarak Hitachi-Regulus 8230 SEM ve Oxford instrument EDX ile 5-10 kV'de tarama yapılmıştır. Fransa BRGM'de ince parlatılmış kesit numuneleri yapılmış ve SEM-EDS ile incelenmiştir.

### **3.5 Spesifik Yoğunluk Belirleme**

Oreks numunesinin spesifik yoğunluğu ESOGÜ Cevher Hazırlama Laboratuvarında Helium Quantachrome Pycnometer kullanarak belirlenmiştir.

### **3.6 Yüzey Alanı Belirleme**

ESOGÜ Cevher Hazırlama Laboratuvarında As Tek Kimya Blain aleti ile Oreks numunesinin yüzey alanı belirlenmiştir.

### **3.7 Liç Düzeneği**

Mtop marka dijital magnetik karıştırıcılı ekstraksiyon mantolu (EAMDS 9603-03) ısıtıcıda liç testleri yapılmıştır (Şekil 19 ve 20). Kullanılan ısıtıcı sisteminin karıştırma hızı 100 ve 1500 devir/dak arasında değişebilmektedir. Sıcaklık dijital olarak ( $\pm 1^\circ\text{C}$ ) arasında  $450^\circ\text{C}$  kadar  $3*260\text{W}$  ısıtıcılarla ayarlanabilmektedir. Liç sıcaklığı istenilen derecede sabit tutularak deneyler yapılmıştır. 500 ml üç-boyunlu yuvarlak tabanlı balon flasklarda liç deneyleri yapılmıştır. 40 cm uzunluğunda NS 29/32 borasilikatlı cam yoğunlaşma geri akım spirali balonun ortadaki boynuna liç reaktifinin buharlaşmasını engellemek için kullanılmıştır. Sıcaklık algılayıcı termometre bir diğer boyuna ve numune alma sistemi üçüncü boyna yerleştirilmiştir. Liç sistemi 2.5 cm boyutunda oval şekilli magnetik balıklarla karıştırılmıştır.



Şekil 19. Dijital üçlü deneysel liç düzeneği.



Şekil 20. Tekli liç düzeneği.

Liç işlemlerinde analitik (Merck/Sigma)/teknik tenörde asit, alkali, tuz, şelat reaktifleri ve indirgeyiciler firmalarından temin edilerek kullanılmıştır. Deionize/çift-distile su tüm deneylerde kullanılmıştır.

Her liç testi, aksi söylenmediği sürece, en az 25 g numune ve 1/10 K/S (ağırlık/hacim) (g/mL) oranında yapılmıştır. Karıştırma hızı benzer cevher/atıkların liçinde en uygun değer bulunan 400 rpm (d/dak) sabit değer olarak alınarak kullanılmıştır. Song vd. (2018) 300-400 rpm üzerindeki karıştırma hızlarının mineral parçaları ve liç solusyonu arasındaki relatif hareketi artırdığı ve liç prosesini negatif

etkilediğini bulmuştur. Liç çözeltisi istenilen sıcaklık değerine ulaştığı zaman, liç katısı 250 ml liç çözeltisine ilave edilmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında liç çözeltisinden 5 ml numune analiz için alınmıştır. Alınan numuneler hemen vakum filtrasyona tabi tutulmuş, seyreltilip ya ICP ile 5 element analizi için ALS-İzmir'e (Zn, Pb, Fe, As, Ag) ya da AAS ile üç element (Zn, Pb ve Fe) analizi için ESOGÜ/Abdullah Gül Üniversitesi (AGÜ) Laboratuvarına gönderilmiştir. Alınan numunelerin pH değerleri de Hach pH metre ile ölçülmüştür. Bazı deneylerde test sonrasında kalan çözeltiden yüklü liç çözeltisi (YLÇ) numunesi alınmış ve ESOGÜ'de Zn, Pb ve Fe analizine tabi tutulmuştur.

Zn, Pb, As, Ag ve Fe metal çözünümleri K/S oranı (1/10-3/10), mineral asit konsantrasyonu (0,25-1,0 M), liç süresi (30-240 min.) ve liç sıcaklığı (25-80 °C) arasında belirlenmiştir. Bazı testlerde nihai çözelti YLÇ olarak toplanıp AAS ile ESOGÜ'de Zn, Pb ve As analizine tabi tutulmuştur. Numune alma esnasında ortam pH'ları birçok testte ölçülmüştür.

Bu çalışmada magnetik balık karıştırılmalı, süreksiz (batch) atmosferik liç yöntemi kullanılmıştır. Çalışmada ilk önce baz/temel metallerden olan Zn, daha sonra Pb ve en son olarak Ag kazanımı yapılması hedeflenmektedir. İki farklı liç yöntemi takip edilmiştir. Birinci yöntem sıralı çok aşamalı seçimli liç (sequential multistage leach) ve ikincisi ise tek aşamalı kombine/entegre liç (single-stage combined/integrated leach). Liç testerinde belli periyotlarda numune çekme (5 mL) ve sıvı analizi (withdrawal tests), ve belirli süre kesikli liç yapıp tüm malzemeyi filter edip (tam filtrasyon) sıvı analizi yapma (full filtration tests) yöntemleri uygulanmıştır. Bu iki farklı liç yönteminin sonuçları arasında farklılıklar olabilmektedir. Çekme yöntemi az malzeme ve reaktif gerektirir ve kısa sürede tamamlanır. Tam filtrasyon testleri fazla malzeme ve reaktif gerektirir, uzun zaman alır fakat endüstriyel ölçeğe daha yakın sonuçlar verir. Çekme yöntemi çoğunlukla daha fazla metal çözünme yüzdeleri vermiştir.

Liç testlerinde yüksek sıcaklıklarda buharlaşmayı önlemek için spiral yoğuşuruculu 500 mL cam balon reaktörde yapılmıştır. Cam reaktörler istenilen sıcaklığa ısıtıldı ve pulp istenilen sıcaklıkta tutularak liç testleri yapılmıştır. Her test için genellikle 25 g numune reaktöre konulup, önceden belirlenmiş miktar inorganik/organik asit/baz, tuz veya şelat reaktifi kullanılarak liç edilmiştir.

Belirli zaman aralıklarında liç esnasında pülpten 5 mL numune çekilerek alınmış, 5000 rpm'de santrifüj edilip, elde edilen sıvı seyreltilip Zn, Pb, Fe, As ve Ag metalleri için ICP (ALS'de) veya Zn, Pb ve Fe için AAS ile (ESOGÜ'de) analiz edilmiştir. Birçok

liç testinde aksi belirtilmediği sürece K/S oranı 1/10 olarak alınmıştır. Liç testleri en az ikişer kez bazıları üç kez tekrarlı yapılmıştır. Böylece elde edilen sonuçların emniyet sınırı  $\pm\%95$  aralığındadır.

Metallerin liç hızı aşağıdaki formülle sıvıdan hesaplanmıştır:

$$R = \frac{C_m \cdot V}{C_o \cdot M} * 100 \quad (79)$$

Burada R, Pb, Zn, Fe, As veya Ag metallerinin liç kazanım yüzdesidir;  $C_m$  (g/L) liç sıvısındaki metal iyon konsantrasyonu; V (L) liç sıvı hacmi;  $C_o$  beslemedeki metal içeriği ve M (g) beslemedeki metal kütlesi.

Metal çözünüm yüzdesi liç çözeltisindeki metal içeriğinden denklem 80'e göre hesaplanmıştır:

$$\text{Çözünme (\%)} = \frac{\text{Liç çözeltisindeki metal (\%)}}{\text{Beslemedeki metal (\%)}} * 100 \quad (80)$$

Liç testi sonunda, filtre edilen çözeltiden filtre kâğıdı üzerinde kalan katı 105 °C sıcaklıkta fırında 2 saat kurutuldu. Bazı testler için bu katı kalıntının SEM-EDX analizi yapıyı belirlemek için yapıldı.

Liç çalışmamızda parça boyutu ve karıştırma hızı sabit alınmıştır. Flotasyon atıklarında şlam boyunun yarıdan fazla olması nedeniyle daha fazla öğütmenin gereksizliği düşünülmüştür. Liç pülpünün karıştırılması katı ve sıvının etkin karışmasını ve süspansiyon halinde tutulmasını sağlar ve liç çözeltisi ve katı faz arasındaki contağı sağlar. Difüzyon tabaka kalınlığı liç sisteminin karıştırma hızı tarafından etkilenir ve genellikle karıştırma hızı artışıyla azalır. Difüzyon tabaka kalınlığının azalması nedeniyle, difüzyon kontrollü liç sistemlerinde liç kinetiği karıştırma hızıyla artışıyla artacaktır. Ancak, kimyasal kontrollü liç sistemlerinde liç verimine karıştırma hızının etkisi yoktur. (Web book in Hydrometallurgy, 2012). Bu yüzden, biz çalışmamızda karıştırma hızını literatürdeki benzer çalışmaların optimum değerinden alıp, tüm testlerde sabit bir değer olarak kullandık.

Metallerin liçte çözünümü çözeltinin asitliği/alkaliliğine, çözücü reaktifin yapısı, fonksiyonel grubu, parça ile oluşturacağı yüzey komplekslerine bağlıdır. Çözünme prosesi ligant değişim prosesi ve yüzeylere bağlı ligand konsantrasyonu ile açıklanabilir. Mineral oksitlerde, ligantlar yüzeydeki metal-oksijen bağlarını zayıflatır ve metal iyonlarının yüzeyden çözeltiye geçişini artırır (Nowack, 2003; Stumm, 1997). Metalin çözücü reaktif/ligand kompleksinin yapısı önemlidir. Çünkü bu

çözünme prosesini ya artırır ya da bastırır. Literatüre göre, fonksiyonel grubunda iki veya daha fazla oksijen verici içerdiğinde daha etkin bir liganttır.

Genellikle, bir sistemin pH'sı liç çözücüsünün konsantrasyonunun bir fonksiyonudur. Bu yüzden, pH normal olarak hem liç kinetiğini hem de ekstraksiyon yüzdesini etkiler. pH ve hidronyum konsantrasyonu arasındaki ilişki (asit konsantrasyonunu bağlı) denklem 3'ten görülebilir:

$$pH = -\log[H^+] \quad (81)$$

Düşük pH, çözeltideki  $H^+$  konsantrasyonun çokluğunu gösterir. Diğer taraftan, yüksek pH değerleri düşük  $H^+$  konsantrasyonu gösterir. Eğer çözeltide  $H^+$  iyon konsantrasyonu yüksek ise,  $OH^-$  konsantrasyonu düşüktür.

Genellikle, protonlaşma prosesi (proton-destekli) metal çözünmelerinin liçin ilk aşamasında olmasına neden olur. Gerçekte ilk birkaç dakikada pH'nın hızlı artışı  $H^+$  atağı nedeniyle fakat bu reaksiyon kısadır. Çözünme prosesi devam ederken, pH'nın dengelenmesi ligand-destekli mekanizma nedeniyle olur. Protonların katkısı az olduğu durumlarda, düşük pH'larda ligand adsorpsiyonu çözünme prosesini bloklayan en önemli olaydır.

Bu çalışmada kazanılması istenilen metaller Zn, Pb, Ag ve/veya Fe'dir. Safsızlıklar As ve/veya Fe'dir. Eğer Fe tenörü %50'nin üzerine çıkarılabilirse ve  $Fe_2O_3$  formunda çöktürülebilirse satılabilir bir ürün olabilir. Baz metallerden Zn ve/veya Pb'nin seçimli çözünümü istenilen/optimum durumdur. İlk aşama liçte Fe, As ve Pb içeriği minimum ve Zn çözünümü maksimum liç çözeltisi elde edilmeye çalışılacaktır. İkinci aşamada, maksimum Pb'nin minimum Fe ve As çözünümünde olması dikkate alınacaktır. Kıymetli metal olan Ag proses sonunda üçüncü aşama liçte mümkün olduğu kadar çok kazanılmaya çalışılacaktır.

### 3.8 Magnetik Ön-Zenginleştirme

500 g Oreks numunesi ESOGÜ Cevher Hazırlama Laboratuvarında bulunan Master Magnet yaş magnetik ayırıcı ile maksimum magnetik duyarlılıkta (200 V, 30 A) iki-kademe yaş magnetik ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Pülp halindeki numuneler çelik yün matrisli yaş magnetik ayırıcıya elle beslenmiştir. İlk olarak, numune magnetik ayırıcıdan geçirilerek, bir magnetik bir de magnetik-olmayan ürün alınmıştır. Magnetik fraksiyon/bölüntü magnetik ürün olarak ayrılmış, magnetik-olmayan fraksiyon ise aynı magnetik ayırıcıdan tekrar geçirilerek bir magnetik-



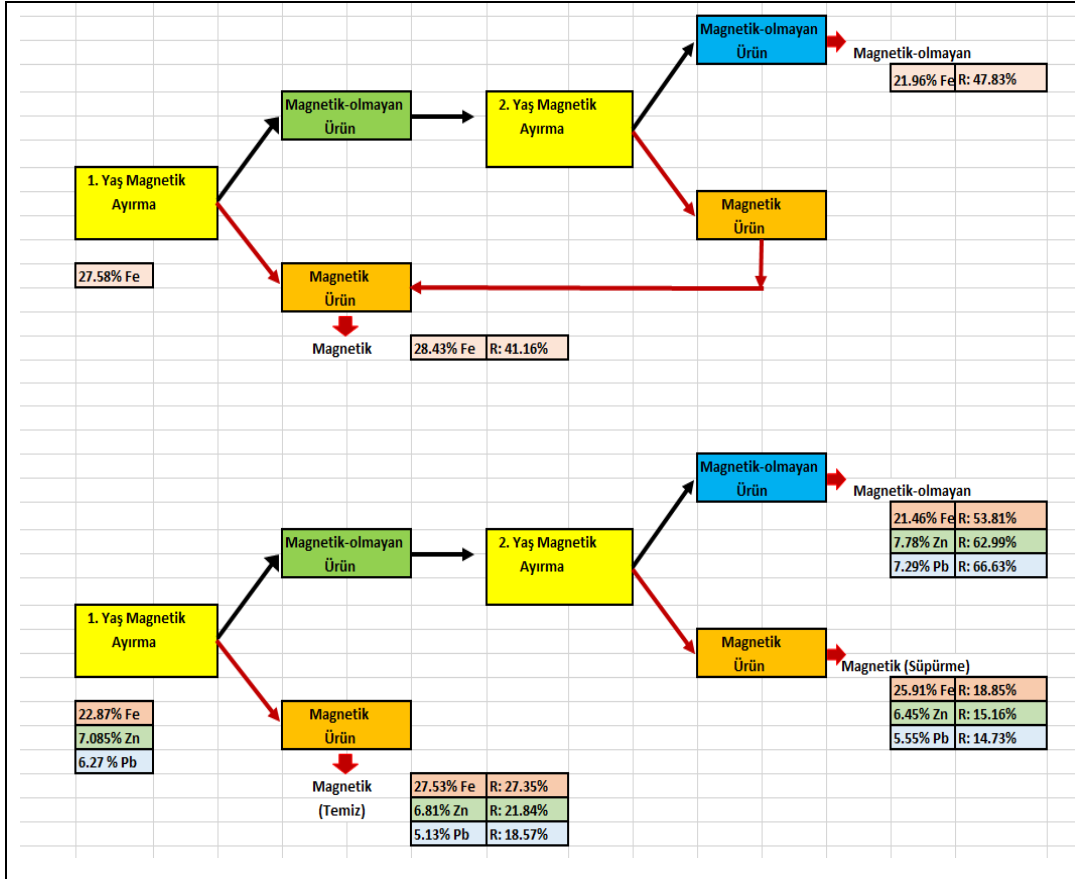
olmayan bir de süpürme magnetik fraksiyonu isimli ürün alınmıştır. Bu testen üç ürün elde edilmiştir (yani magnetik ürün, süpürme magnetik ürün ve magnetik-olmayan ürün).

Şekil 21 yaş magnetik ayırma testi esnasındaki fotoğrafları ve Şekil 22 bu çalışmada kullanılan magnetik ayırma testlerinin akım şemasını göstermektedir. Kovalara toplanan magnetik ve magnetik-olmayan fraksiyonlar bir gün çökmeleri için kovalarda bırakılmıştır. Sonra, kovalardaki su dekante edildikten sonra vakum filtrasyonuna tabi tutulmuştur. Filtre kekleri 105 °C fırında 1 gün kurutulmuştur. 4 g kurutulmuş temsili numune aqua-regia ile 200 °C'ta iki saat çözündürülmüştür. Fe, Zn and Pb metal analizleri AAS ile ESOGU Laboratuvarında yapılmıştır.





Şekil 21. Yaş magnetik ayırma fotoğrafları. Besleme, ayırma, filtrasyon ve elde edilen ürünler.



Şekil 22. İki aşamalı iki farklı yaş magnetik ayırma akım şeması (200 V and 30 A).



### 3.9 Asit+Tuz Birleşik Liçi

Literatürde bahsedilen ve önerilen mineral asiti ve tuz (brine) karışımları tek aşamalı liç için kullanılmıştır.  $H_2SO_4+NaCl$ ,  $H_2SO_4+CaCl_2$  ve  $H_2SO_4+FeCl_2.6H_2O$  karışımlarının metal çözünmelerine etkileri zamanın fonksiyonu olarak test edilmiştir.

### 3.10 İkinci Aşama Pb Liçi

Birinci aşama için optimum bulunan  $H_2SO_4$ , sitrik ve malik asit liç atıklarına ikinci aşama Pb seçimli liçine tabi tutulmuştur.  $H_2SO_4$  liç atığına iki tuz, altı alkali reaktif ve üç organik asit ( $NaCl$  ve  $CaCl_2$  tuzları;  $NaOH$ ;  $NaOH+NaCl$ ;  $NaOH+Gliserin$ ;  $NaOH+Gliserin+Askorbik\ Asit$ ;  $NaOH+KNa-Tartrat$  alkali çözeltileri); sitrik asit liç atığına bir tuz ( $NaCl$ ), iki alkali reaktif ( $NaOH$ ,  $NaOH+KNa-tartrat$ ), iki organik asit (asetik asit, okzalik asit) ve bir üre reaktifi ve malik asit liç atığına ise bir alkali reaktif ( $NaOH$ ) ve bir organik asit ( $KNa-Tartrat$ ) reaktifi atmosferik şartlarda, sabit 400 d/dak. karıştırma hızında 1/10 ila 3/10 K/S oranında ve 3 saate kadar liç edilmiştir.

### 3.11 Saflaştırma

$H_2SO_4$  birinci aşama liçinden elde edilen 100 mL YLÇ'teki ( $0,43 < pH < 0,6$ ) Fe ve As safsızlığı  $NaOH/NH_4(OH)$  ile  $H_2O_2$  (%30-35) oksidan bulunan ve bulunmayan ortamda pH 1,5 ve 4.5 aralığında 200 d/dak. karıştırma hızında 50 °C sıcaklıkta 60 dak. hidrolitik oksidatif çöktürme işlemine tabi tutulmuştur. Çökeleğin mineralojik bileşimi XRD spektralleri ile belirlenmiştir. Birinci aşama çökeleği ikinci aşamada Zn tozu ile pH 5'te Al, Cu ve Cd sementasyonuna tabi tutulmuştur. Bu iki saflaştırma aşaması tek kademede de denenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

### 3.12 Solvent Ekstraksiyon (SX) Testleri

Solvent ekstraksiyon testleri 25-50 mL yüklü liç çözeltilerin pH'ları 5.0 M  $NaOH$  ile ayarlanarak, 25-40 °C sıcaklık, 3-20 dak. sürede, 400 rpm karıştırma hızında, organik/sıvı (O/A) oranı 1/1 (aksi belirtilmedikçe)'de 500 mL beher içinde yapılmıştır. SX süresi sonrasında malzeme ayırma hunisine alınarak faz ayrımı için 3-5 dak. süre verilmiş ve sıvı faz alttan vana açılıp alınarak ESOGÜ, Abdullah Gül Üniversitesinde (AGÜ) AAS veya ALS'de ICP analizine tabi tutulmuştur. Şekil 23 SX deneysel sistemini ve fazları göstermektedir.



Şekil 23. Solvent ekstraksiyon deneysel sistemini ve oluşan fazlar.

SX'den elde edilen organik faz ise sıyırma metal testleri için biriktirilmiştir. Hekzan ile seyreltilen %5-%20 D2EHPA ve Cyanex 272 konsantrasyonlarında tek kez temasla yapılan SX testlerinden D2EHPA'nın Cyanex 272'den daha iyi sonuç verdiği bulunmuştur. Cyanex 272'nin bazı durumlarda istenmeyen üçüncü faz oluşumuna sebep olması nedeniyle sıvı ve organik faz ayrımının oldukça zor olduğu görülmüştür (Şekil 24). Sitrik ve malik asit yüklü çözeltileri  $H_2SO_4$  çöktürmesiz (direk) ve çöktürmeli yapılmıştır. Organığe yüklenen Zn daha sonra  $H_2SO_4$  ile farklı pH'larda sıyırılmıştır. Sıyırma sonucunda sıva faza geçen Zn elektrolize (EW) tabi tutulmuştur.



Şekil 24. SX'de ikinci faz ve köpük oluşumu.

Organik fazdan Zn sıyırması farklı pH ve O/A oranlarında incelenmiştir. 25 mL solvent ekstraksiyonu organik çözeltisiyle 25 °C'ta 10 dak. 200 dev/dak. karıştırma hızında sıyırma testleri yapılmıştır.

### 3.13 Üçüncü Aşama Ag Liçi

Birinci aşama  $H_2SO_4$ , sitrik ve malik asit liç atıklarının ikinci aşama Ag'ce zengin NaOH+KNa-tartrat liç katı atıklarından dört katı numune kral suyu ile çözüldükten sonra ALS'de ICP-OES ile Ag analizine tabi tutulduğunda ortalama 160,80 ppm (%0,016080) Ag ve 16669 ppm (%1,669) Pb içerdiği bulunmuştur. 20-50 gr amonyum tiyosülfat  $((NH_4)_2S_2O_3)$  ve sodyum tiyosülfat ile 0,25-1.0 gr  $CuSO_4$ 'tan 1000 mL liç reaktif çözeltisi hazırlandı, 20-60 °C sıcaklıkta, pH 9.5-11.5 aralığında, K/S oranı 1/10'da liç edilmiştir. 5 gr katı numune 50 mL çözeltide 1, 2, 4 ve 6 saat süreyle liç işlemine tabi tutulmuştur.

### 3.14 Elektroliz Testleri

Birinci aşama  $H_2SO_4$ /sitrik asit ve malik asit YLÇ'sinin laboratuvar ölçeği bir beher içinde Pb-Pb metal ve/veya Pb-Al metal elektrotlarla (dikdörtgen kesitli levha ve 13,2 cm<sup>2</sup>) 0.25-1.0 A, 6V, 25 °C'ta ve 30-240 dak. sürede elektroliz yapılmıştır. Biriken Zn katottan sıyırılarak toplanmış ve XRD ve XRF'i çekilmiştir. Al katod elektrotlar eski araba plakalarının boyalarının uzaklaştırılmasıyla üretilmiştir. Pb anod elektrotlar saf Pb metal levhadan üretilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Numune Karakterizasyonu

#### 4.1.1 Rutubet/Nem içeriği

Oreks temsili numunesinin nem içeriği 105 °C sıcaklıkta kurutularak %5,29 olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.2 Parça boyut dağılımı

Şekil 25 Pb-Zn oksitli flotasyon atığının parça boyut dağılımını göstermektedir. Oreks numunesinin  $d_{10}$ 'u 1 µm,  $d_{50}$ 'si 13 µm,  $d_{80}$ 'i 57 µm ve  $d_{90}$ 'ı 100 µm'dir. Grafikten görüldüğü üzere numunenin neredeyse yarısı 10 µm'den incedir. Genellikle, parça

boyutu incelidikçe, parçaların yüzey alanı ve liç verimi artmaktadır. Ancak ince parçalar liç esnasında aggregasyon ve düşük dağılma problem gösterebilirler. Yarıslı şlam boyutunda olan malzememizin gravite ön-zenginleştirilmesi ve/veya mekanik flotasyon ile zenginleştirilmesi zor görülmektedir.

Pb ve Zn metallerine olan talebin artması düşük tenörlü Pb-Zn cevherleri/atıkları ve ikincil kaynaklarından (özellikle elektrik ark fırını tozları (EAFD), galveniz curufları ve baca tozlarından) hidrometalürjik liç prosesleriyle üretimlerine ilgiyi artırmıştır. Yüzey kompozisyonu, oksidasyon derecesi, mineralojik alterasyon ve çözünmüş iyonlar parçaların flotasyondaki yüzebilirliğini ciddi olarak etkilemektedir. Flokülasyon ile ince tanelerin kazanımı artırılabilse de bu tür ince atıklar için en iyi kazanım yönteminin hidrometalürjik liç olduğu düşünülmektedir.

#### 4.1.3 XRD ve XRF kimyasal ve mineralojik analizleri

Tablo 1 Oreks atık numunesinin ESOGÜ Merkezi Araştırma Laboratuvarında Panalytical Zetium WDXRF cihazıyla yapılan ana oksit analiz bileşenlerini göstermektedir. XRF analiz sonuçlarına göre numune yaklaşık %7,12 Zn, %6,77 Pb, %6,12 As, %24,39 Fe ve %12,16 SiO<sub>2</sub> içerir. Az miktar Ce (%0,31) ve Co (%0,049)'da bulunmuştur. Smithsonit ve serüzit önemli Pb ve Zn baz metalleridir. Ana safsızlıklar Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'tür. Gang mineralleri götit, kuvars, kalsit ve kaolinittir. Isıtma kaybı yaklaşık %12,6'dır.

Oreks başlangıç numunesi konsorsiyum üyesi BRGM (Fransa), INMR (Romanya), ESOGU (Türkiye – ALS-İzmir ve ACME-Kanada) ve ICIA (Romanya) kurumlarında XRF, pXRF, ICP ve AAS analizleri Pb tenörünü %5,6 ile %8,5, Zn tenörünü %5,2 ile %7,1, Fe tenörünü %20,8 ile %24,4 ve As tenörünü %4,2 ile %5,1 arasında olduğunu göstermiştir. Numune flotasyon atığı olduğu için bir miktar dalgalanma olmaktadır. Çalışmamızda liç çözelti analizleri ALS-İzmir'e yaptırılacağından ALS'nin analizleri (Zn %5,77, Pb %7,5, Fe %21,3, As %5,6 ve Ag 101 ppm) bundan sonraki testlerde baz alınmıştır.

Tablo 2 Oreks numunesinin ICP-AES analiz sonuçlarını göstermektedir. Oreks numunesi %7,50 Pb; %5,77 Zn; %21,3 Fe; %3,91 Ca; %1,92 Al; %1,85 S; %0,66 K; %0,45 Mg; %0,10 Ti; 101 ppm Ag; >10000 ppm As; 420 ppm Ba; 376 ppm St; 306 ppm Cu; 279 ppm Sb; 245 ppm Cd; 63 ppm Cr; 43 ppm V; 20 ppm Tl, U and W; <20 ppm Th; 10 ppm Ga, La ve Ni; 9 ppm Mo; <2 ppm Bi; <1 ppm Co ve 0,6 ppm Be. Oreks flotasyon atık numunesinin baz metalleri Pb, Zn, Fe ve As'dir. Cu miktarı düşüktür. Ag kıymetli metali ise 101 ppm'dir. XRF ve ICP analiz sonuçlarında biraz farklılıklar görülmüştür.

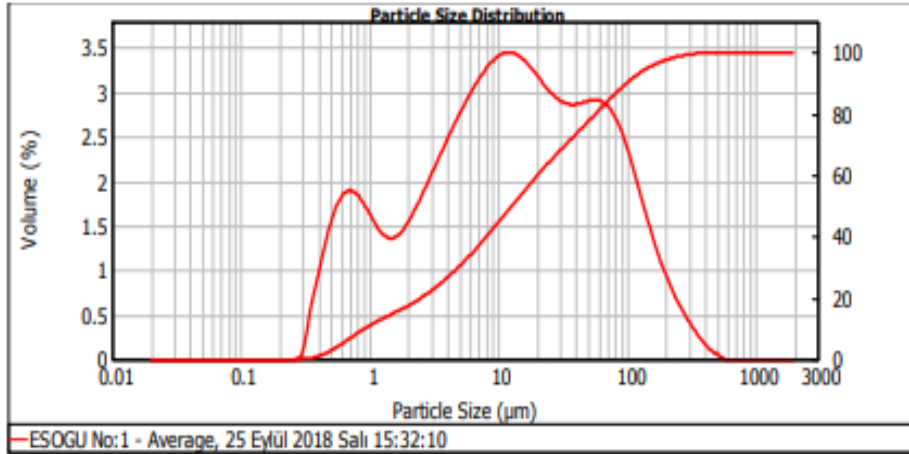
## Result Analysis Report

|                                      |                                 |                                                             |
|--------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Sample Name:<br>ESOGU No:1 - Average | SOP Name:                       | Measured:<br>Measurement date and time : 25 Eylül 2018 Salı |
| Sample Source & type:                | Measured by:<br>MasterSizer2000 | Analysed:<br>25 Eylül 2018 Salı 15:32:11                    |
| Sample bulk lot ref:                 | Result Source:<br>Edited        |                                                             |

|                           |                                     |                                          |                          |
|---------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------|--------------------------|
| Particle Name:<br>Default | Accessory Name:<br>Hydro 2000MU (A) | Analysis model:<br>General purpose       | Sensitivity:<br>Enhanced |
| Particle RI:<br>1.520     | Absorption:<br>0.1                  | Size range:<br>0.020 to 2000.000 $\mu$ m | Obscuration:<br>8.16 %   |
| Dispersant Name:<br>Water | Dispersant RI:<br>1.330             | Weighted Residual:<br>1.258 %            | Result Emulation:<br>Off |

|                                       |                                                |                                              |                         |
|---------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------|-------------------------|
| Concentration:<br>0.0050 %Vol         | Span :<br>7.756                                | Uniformity:<br>2.45                          | Result units:<br>Volume |
| Specific Surface Area:<br>1.9 $m^2/g$ | Surface Weighted Mean D[3,2]:<br>3.159 $\mu$ m | Vol. Weighted Mean D[4,3]:<br>35.567 $\mu$ m |                         |

d(0.1): 0.905  $\mu$ m      d(0.5): 12.664  $\mu$ m      D(0.80): 56.79  $\mu$ m      d(0.9): 99.123  $\mu$ m



| Size (μm) | Vol Under % | Size (μm) | Vol Under % | Size (μm) | Vol Under % | Size (μm) | Vol Under % | Size (μm) | Vol Under % | Size (μm) | Vol Under % |
|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| 0.020     | 0.00        | 0.142     | 0.00        | 1.002     | 11.11       | 7.095     | 37.30       | 53.000    | 79.69       | 300.000   | 99.25       |
| 0.022     | 0.00        | 0.159     | 0.00        | 1.125     | 12.28       | 7.962     | 39.71       | 63.000    | 81.97       | 355.000   | 99.64       |
| 0.025     | 0.00        | 0.178     | 0.00        | 1.262     | 13.37       | 8.924     | 42.20       | 83.246    | 82.00       | 425.000   | 99.88       |
| 0.028     | 0.00        | 0.200     | 0.00        | 1.416     | 14.40       | 10.000    | 44.69       | 10.000    | 84.21       | 502.377   | 99.98       |
| 0.032     | 0.00        | 0.224     | 0.00        | 1.589     | 15.42       | 11.247    | 47.33       | 75.000    | 85.23       | 583.677   | 100.00      |
| 0.036     | 0.00        | 0.252     | 0.00        | 1.783     | 16.48       | 12.619    | 49.92       | 90.000    | 86.44       | 632.496   | 100.00      |
| 0.040     | 0.00        | 0.283     | 0.00        | 2.000     | 17.61       | 14.159    | 52.50       | 100.237   | 88.17       | 709.627   | 100.00      |
| 0.045     | 0.00        | 0.317     | 0.00        | 2.244     | 18.83       | 15.000    | 53.79       | 100.000   | 91.02       | 796.214   | 100.00      |
| 0.050     | 0.00        | 0.356     | 0.43        | 2.518     | 20.15       | 17.825    | 57.54       | 125.000   | 93.25       | 893.367   | 100.00      |
| 0.056     | 0.00        | 0.399     | 1.06        | 2.825     | 21.59       | 20.000    | 59.97       | 126.191   | 93.37       | 1002.374  | 100.00      |
| 0.063     | 0.00        | 0.448     | 1.92        | 3.170     | 23.16       | 22.440    | 62.33       | 141.589   | 94.68       | 1124.683  | 100.00      |
| 0.071     | 0.00        | 0.502     | 3.02        | 3.557     | 24.84       | 25.179    | 64.62       | 150.000   | 95.26       | 1261.915  | 100.00      |
| 0.080     | 0.00        | 0.564     | 4.28        | 3.991     | 26.64       | 28.000    | 66.67       | 158.886   | 95.79       | 1415.882  | 100.00      |
| 0.089     | 0.00        | 0.632     | 5.66        | 4.477     | 28.56       | 31.698    | 69.03       | 180.000   | 96.79       | 1588.656  | 100.00      |
| 0.100     | 0.00        | 0.710     | 7.08        | 5.024     | 30.59       | 36.000    | 72.42       | 212.000   | 97.84       | 1782.502  | 100.00      |
| 0.112     | 0.00        | 0.796     | 8.49        | 5.637     | 32.73       | 45.000    | 75.59       | 250.000   | 98.63       | 2000.000  | 100.00      |
| 0.126     | 0.00        | 0.893     | 9.85        | 6.325     | 34.97       | 50.236    | 77.67       | 282.506   | 99.06       |           |             |

Şekil 25. Oreks numunesinin parka boyut dağılımı.

Tablo 1. Oreks numunesinin XRF analiz sonuçları (ESOGÜ).

| Bileşik                        | Sonuç (%) | Dönüşüm faktörü | % Metal |
|--------------------------------|-----------|-----------------|---------|
| Kızdırma kaybı                 | 12,595    |                 |         |
| CuO                            | 0,057     | 1,2518          | 0,046   |
| ZnO                            | 8,859     | 1,2448          | 7,12    |
| PbO                            | 7,297     | 1,0772          | 6,77    |
| NiO                            | 0,064     | 1,2725          | 0,05    |
| As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,074     | 1,3203          | 6,12    |
| CeO <sub>2</sub>               | 0,380     | 1,2284          | 0,31    |
| MnO                            | 0,035     | 1,2912          | 0,026   |
| SrO                            | 0,036     | 1,1826          | 0,03    |
| BaO                            | 0,572     | 1,1165          | 0,51    |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 34,866    | 1,4297          | 24,39   |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,055     | 2,2916          | 0,024   |
| SO <sub>3</sub>                | 4,531     | 2,4972          | 1,81    |
| Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> | 0,066     | 1,3469          | 0,049   |
| SiO <sub>2</sub>               | 12,155    | 2,1392          | 5,68    |
| Cl                             | 0,126     |                 | 0,126   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,246     | 1,6681          | 0,15    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3,873     | 1,8895          | 2,05    |
| K <sub>2</sub> O               | 0,657     | 1,2046          | 0,55    |
| CaO                            | 5,455     | 1,3992          | 3,9     |

Tablo 2. Oreks numunesinin ICP analiz sonuçları (ALS).

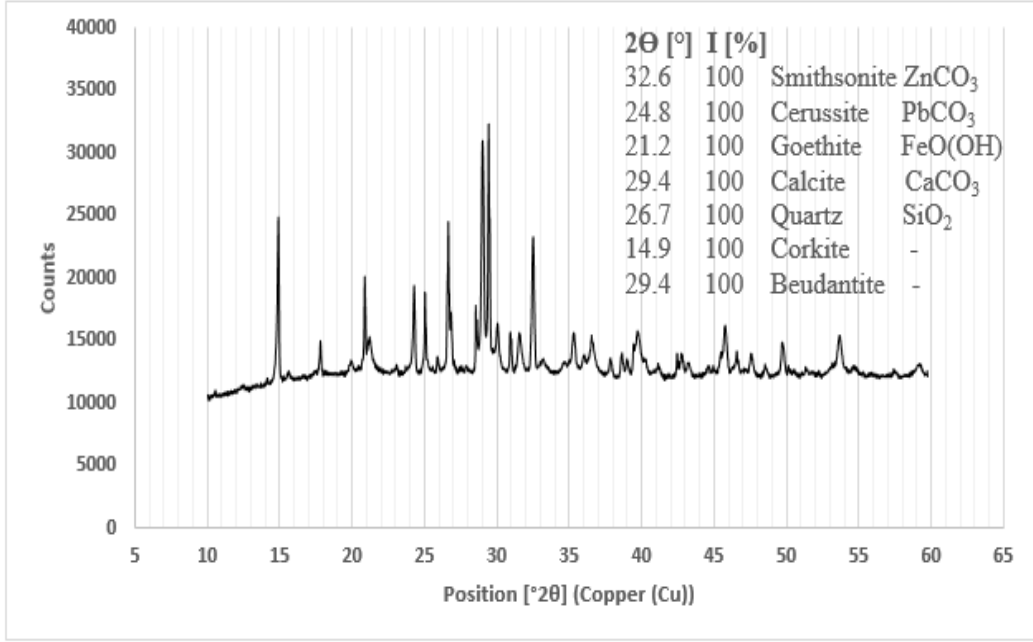
| Metot      | Element/Metal | Birim | LOD  | Sonuç            |
|------------|---------------|-------|------|------------------|
| WEI-21     | Recvd Wt.     | Kg    | 0,02 | <0,02            |
| ME - ICP61 | <b>Ag</b>     | Ppm   | 0,5  | <b>&gt;100</b>   |
| ME - ICP61 | <b>Al</b>     | %     | 0,01 | <b>1,92</b>      |
| ME - ICP61 | <b>As</b>     | Ppm   | 5    | <b>&gt;10000</b> |
| ME - ICP61 | <b>Ba</b>     | Ppm   | 10   | <b>420</b>       |
| ME - ICP61 | <b>Be</b>     | Ppm   | 0,5  | <b>0,6</b>       |
| ME - ICP61 | <b>Bi</b>     | Ppm   | 2    | <b>&lt;2</b>     |
| ME - ICP61 | <b>Ca</b>     | %     | 0,01 | <b>3,91</b>      |

|            |           |     |       |                  |
|------------|-----------|-----|-------|------------------|
| ME - ICP61 | <b>Cd</b> | Ppm | 0,5   | <b>245</b>       |
| ME - ICP61 | <b>Co</b> | Ppm | 1     | <b>&lt;1</b>     |
| ME - ICP61 | <b>Cr</b> | Ppm | 1     | <b>63</b>        |
| ME - ICP61 | <b>Cu</b> | Ppm | 1     | <b>306</b>       |
| ME - ICP61 | <b>Fe</b> | %   | 0,01  | <b>21,3</b>      |
| ME - ICP61 | <b>Ga</b> | Ppm | 10    | <b>10</b>        |
| ME - ICP61 | <b>K</b>  | %   | 0,01  | <b>0,66</b>      |
| ME - ICP61 | <b>La</b> | Ppm | 10    | <b>10</b>        |
| ME - ICP61 | <b>Mg</b> | %   | 0,01  | <b>0,45</b>      |
| ME - ICP61 | <b>Mn</b> | Ppm | 5     | <b>763</b>       |
| ME - ICP61 | <b>Mo</b> | Ppm | 1     | <b>9</b>         |
| ME - ICP61 | <b>Na</b> | %   | 0,01  | <b>0,49</b>      |
| ME - ICP61 | <b>Ni</b> | Ppm | 1     | <b>79</b>        |
| ME - ICP61 | <b>P</b>  | Ppm | 10    | <b>280</b>       |
| ME - ICP61 | <b>Pb</b> | Ppm | 2     | <b>&gt;10000</b> |
| ME - ICP61 | <b>S</b>  | %   | 0,01  | <b>1,85</b>      |
| ME - ICP61 | <b>Sb</b> | Ppm | 5     | <b>279</b>       |
| ME - ICP61 | <b>Sc</b> | Ppm | 1     | <b>4</b>         |
| ME - ICP61 | <b>Sr</b> | Ppm | 1     | <b>367</b>       |
| ME - ICP61 | <b>Th</b> | Ppm | 20    | <b>&lt;20</b>    |
| ME - ICP61 | <b>Ti</b> | %   | 0,01  | <b>0,10</b>      |
| ME - ICP61 | <b>Tl</b> | Ppm | 10    | <b>20</b>        |
| ME - ICP61 | <b>U</b>  | Ppm | 10    | <b>20</b>        |
| ME - ICP61 | <b>V</b>  | Ppm | 1     | <b>43</b>        |
| ME - ICP61 | <b>W</b>  | Ppm | 10    | <b>20</b>        |
| ME - ICP61 | <b>Zn</b> | Ppm | 2     | <b>&gt;10000</b> |
| Ag – AA46  | <b>Ag</b> | Ppm | 1     | <b>101</b>       |
| Pb – AA46  | <b>Pb</b> | %   | 0,001 | <b>7,50</b>      |
| Zn – AA46  | <b>Zn</b> | %   | 0,001 | <b>5,77</b>      |

Şekil 26 Oreks flotasyon atık numunesinin XRD paternini göstermektedir. 2 $\theta$  açısı 5 ile 65° arasında 2,64°/dak arasında değiştirilmiştir. Ana mineral pikleri smithsonit (ZnCO<sub>3</sub>), serüzit (PbSO<sub>4</sub>), götit (FeO(OH)), kalsit (CaCO<sub>3</sub>), kuvars (SiO<sub>2</sub>), korkit [PbFe<sub>3</sub>[(OH)<sub>6</sub>:SO<sub>4</sub>:PO<sub>4</sub>] and bodantit (PbFe<sub>3</sub>(OH)<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>AsO<sub>4</sub>) olduğu görülmüştür.



Korkit alunit grubunun bodantit alt grubunda fosfatlı bir mineraldir. Korkit bodantitin fosfatlı benzeridir ve onunla tam katı solüsyon aralığı mevcuttur. Bodantit ise çok-metalli yatakların oksidasyon zonunda oluşan ikincil bir mineraldir. Pb, Fe, arsenat ve sülfat içerir. Bodantit fosfatlı korkitin arsenatlı benzeridir. Korkit ve bodantit kolaylıkla ılık HCl'de çözünebilir.

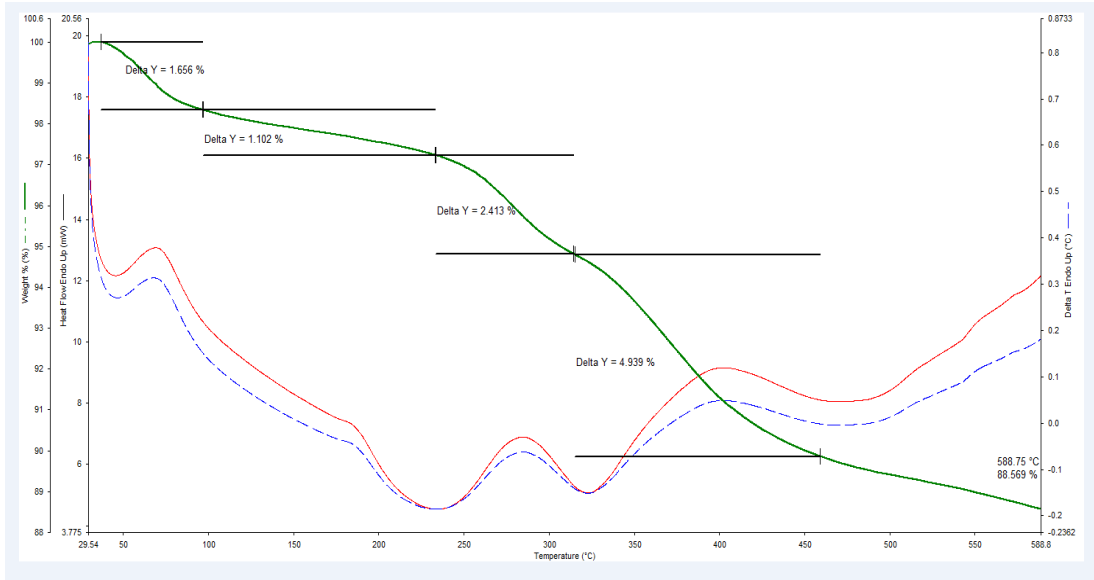


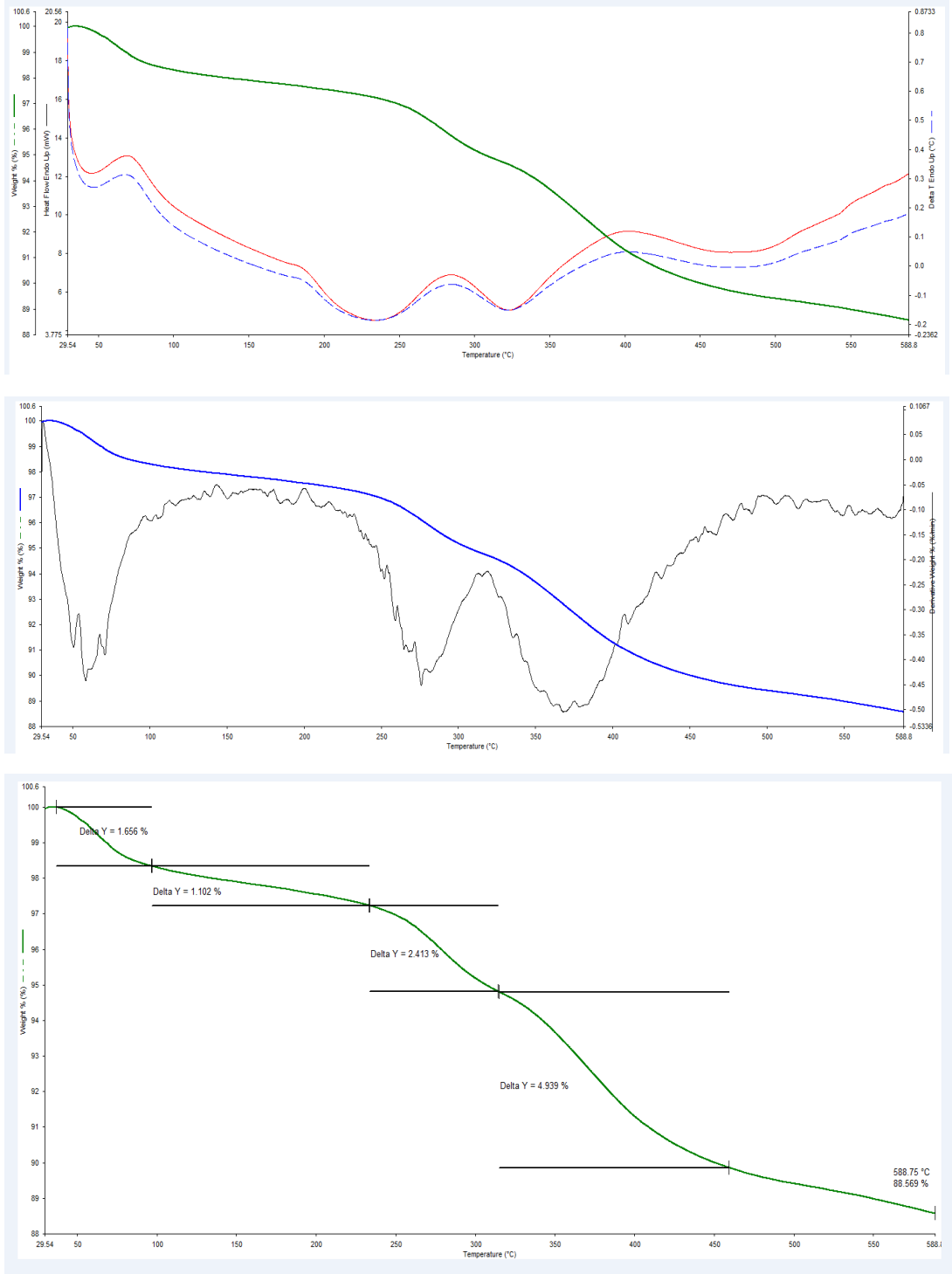
Şekil 26. Oreks numunesinin XRD paterni.

Liç edilen katıların kompozisyonu liç prosesi ve kinetiği üzerine önemli etkilere sahiptir. Düşük tenörlü Zn ve Pb oksit cevher/atıkları eğer fazla oranda CaO ve MgO gangı içerirse liç esnasında fazla miktarda asit tüketir. Aynı zamanda Fe, As ve Si safsızlıklarıda istenmeden liç edilir ve takip eden işlemlerde olumsuz etkiler yaratabilir. Oreks flotasyon atıklarında, CaO oranı %5.5 ve MgO oranı ise çok düşüktür. Sadece CaO bir miktar asit tüketir. Fe, SiO<sub>2</sub>, As ve Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> içerikleri sırasıyla %20, %12, % ve %3,9'dur. Bu safsızlıklarda bir miktar asit tüketebilir. Buyüzden, Zn ve Pb oksit atıkları sadece asitlerle değil aynı zamanda alkali ve kilet (şelat) reaktiflerle de liç edilecektir. Çünkü alkali solüsyonlar ve şelatlar Fe, Ca ve As'yi liç etmezler.

#### 4.1.4 Termogravimetrik (TGA) analizi

Termogravimetrik DTA ve TG analiz sonuçları Şekil 27'de verilmiştir. Termogravimetrik analiz esnasındaki kütle kaybı nemin ve kimyasal bağlı kristal suyun buharlaşması ve karbonatların bozulmasından oluşur. Numune hem rutubet hem de kristal suyu içerir. TGA grafiklerinde üç tane endotermik pike rastlanmıştır. İlk endotermik pik 50-100 °C arasında oluşmuştur. 100 °C'a kadar, nem içeriği buharlaşmıştır. Yaklaşık %1,656 kütle kaybı 100 °C'a kadar oluşmuştur. İkinci pik 233 °C ve 315 °C arasında, %2,413 kütle kaybı ve 315 °C ve 460 °C arasında %4,939 kütle kaybı oluşmuştur. 600 °C'ta nihai kütle kaybı %11,431 olmuştur. 100 °C ve 315 °C arasında kristal suyu buharlaşır ve dehidratasyon oluşur. Bileşiklerden su kaybından sonra, üçüncü endotermik pik 400 °C'tan sonra Zn/Pb karbonattın bozulmasıyla oluşur. Karbonatlar bozulur, CO<sub>2</sub> buharlaşır ve metal oksitler oluşur. Zn ve Pb metallerinin düşük ergime noktaları nedeniyle 328 °C'tan sonra Pb ve 427 °C'tan sonra Zn buharlaşması başlayabilir. Tüm üç pik ve kütle kayıpları TG eğrisinde görülmektedir. Benzer TGA grafikleri Çinkur liç atıkları için Ruşen vd. (2008) tarafından da bulunmuştur.



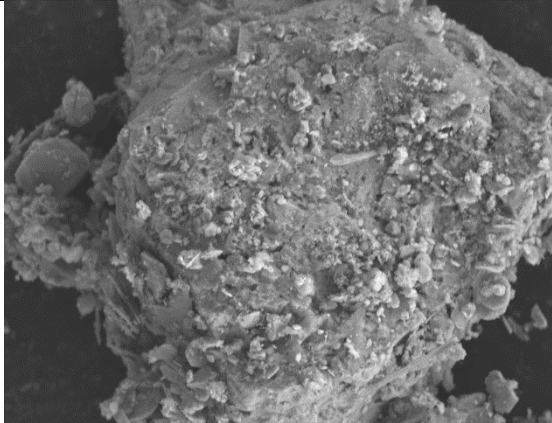
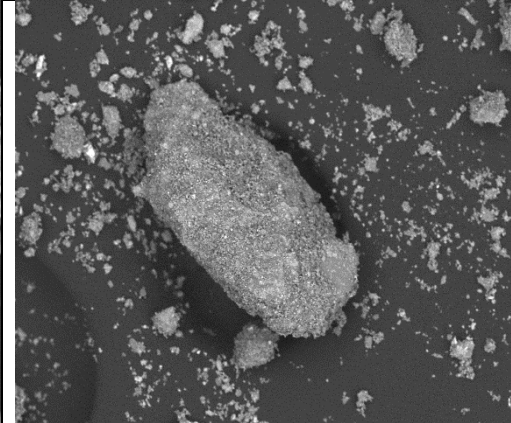
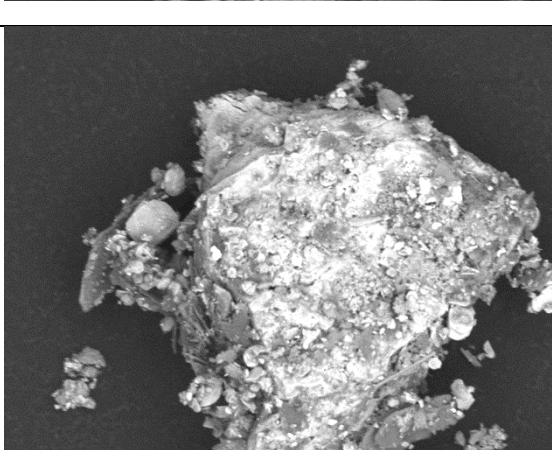
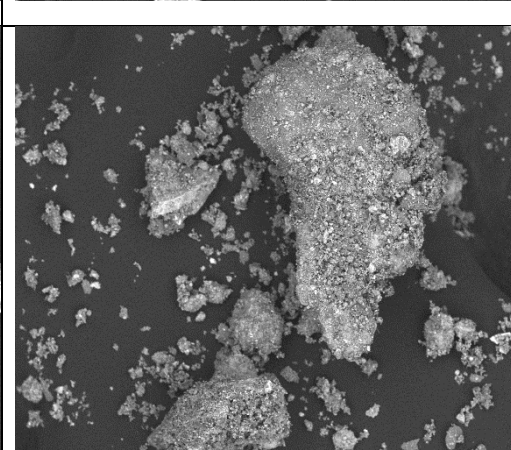
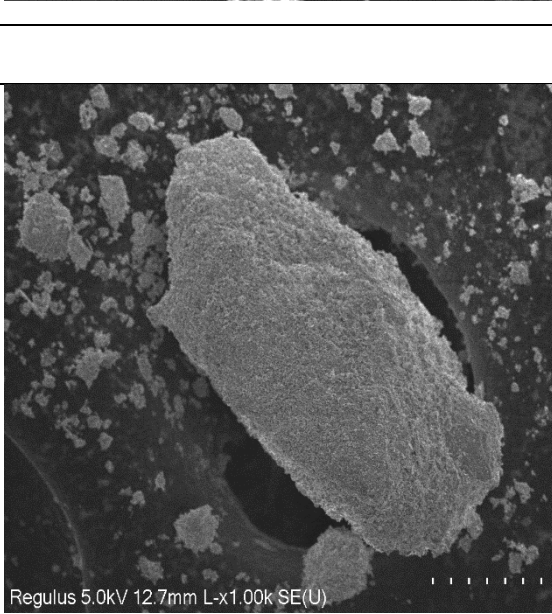


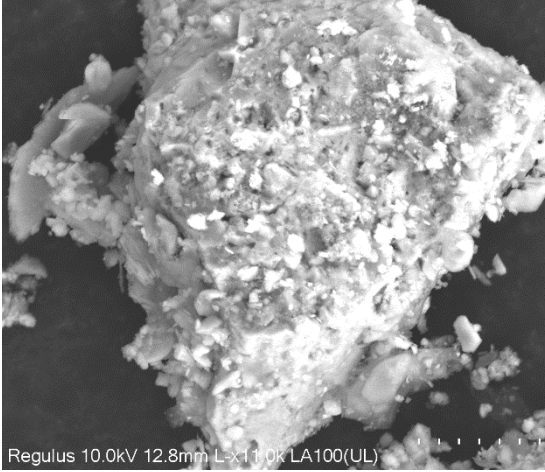
Şekil 27. Oreks numunesinin DTA ve TG analizleri.

#### 4.1.5 SEM-EDX analizleri

SEM görüntü/mikro grafikleri ve bazı parçaların yüzey morfolojisi Şekil 28a, b, c ve d'de görülmektedir. Parçaların yüzey morfolojisi çok kaba, poroz ve karmaşık/komplekstir. Farklı şekiller ve boyutlar gözlenmiştir. Şekil 28 e ve f EDX alan kimyasal analizlerini göstermektedir. Üç farklı faz vardır. Parlak parçalar yüksek Pb

ve O ile serüzi, gri parçalar yüksek Zn ve O içeriği ile smithsoniti ve koyu parçalar yüksek O, Ca ve Si içeriği ile kalsit ve kuvarsi temsil etmektedir. Bazı parçalar çok ince ve bazıları da aglomera olmuştur.

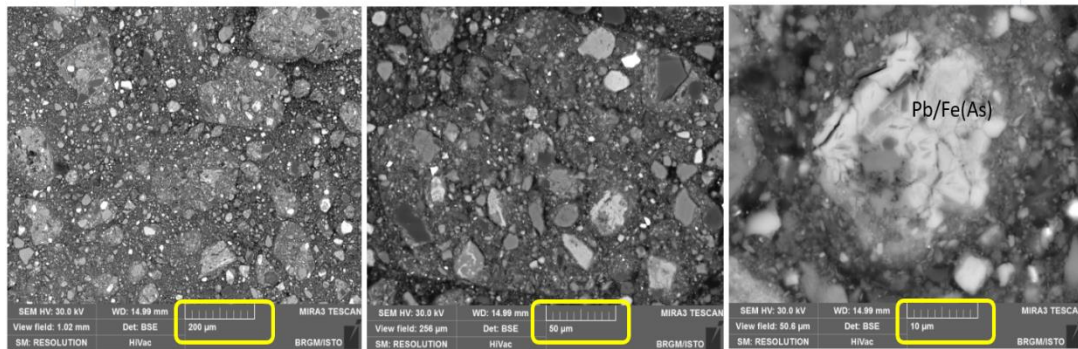
|  <p>Regulus 5.0kV 12.8mm L-x13.0k LA100(UL)</p>  |  <p>Regulus 5.0kV 12.8mm L-x700 PDBSE(3D)</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------|---|------|---|-------|----|------|----|------|---|------|---|------|----|------|-----------|--------------|
|  <p>Regulus 5.0kV 12.9mm L-x9.00k PDBSE(3D)</p> |  <p>Regulus 5.0kV 12.8mm L-x1.00k PDBSE(3D)</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
|  <p>Regulus 5.0kV 12.7mm L-x1.00k SE(U)</p>    | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Spektrum etiket</th><th>Spektrum 6</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>C</td><td>8,01</td></tr> <tr> <td>O</td><td>39,22</td></tr> <tr> <td>Al</td><td>4,08</td></tr> <tr> <td>Si</td><td>5,10</td></tr> <tr> <td>S</td><td>1,66</td></tr> <tr> <td>K</td><td>0,90</td></tr> <tr> <td>Ca</td><td>2,01</td></tr> <tr> <td><b>Fe</b></td><td><b>20,56</b></td></tr> </tbody> </table> | Spektrum etiket | Spektrum 6 | C | 8,01 | O | 39,22 | Al | 4,08 | Si | 5,10 | S | 1,66 | K | 0,90 | Ca | 2,01 | <b>Fe</b> | <b>20,56</b> |
| Spektrum etiket                                                                                                                   | Spektrum 6                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
| C                                                                                                                                 | 8,01                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
| O                                                                                                                                 | 39,22                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
| Al                                                                                                                                | 4,08                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
| Si                                                                                                                                | 5,10                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
| S                                                                                                                                 | 1,66                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
| K                                                                                                                                 | 0,90                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
| Ca                                                                                                                                | 2,01                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |
| <b>Fe</b>                                                                                                                         | <b>20,56</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                 |            |   |      |   |       |    |      |    |      |   |      |   |      |    |      |           |              |

|                                                                                                                              |                 |             |  |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|-------------|--|
|                                                                                                                              | Zn              | 6,14        |  |
|                                                                                                                              | As              | 3,68        |  |
|                                                                                                                              | Pb              | 8,65        |  |
|                                                                                                                              | Total           | 100,00      |  |
| <br>Regulus 10.0kV 12.8mm Lx11.0k LA100(UL) | Spektrum etiket | Spektrum 10 |  |
|                                                                                                                              | C               | 5,69        |  |
|                                                                                                                              | O               | 36,08       |  |
|                                                                                                                              | Al              | 1,56        |  |
|                                                                                                                              | Si              | 1,26        |  |
|                                                                                                                              | S               | 3,70        |  |
|                                                                                                                              | Fe              | 22,75       |  |
|                                                                                                                              | As              | 7,56        |  |
|                                                                                                                              | Pb              | 21,40       |  |
|                                                                                                                              | Total           | 100,00      |  |

Şekil 28a, b, c, d. Oreks numunesinin SEM görüntüsü (ESOGÜ).

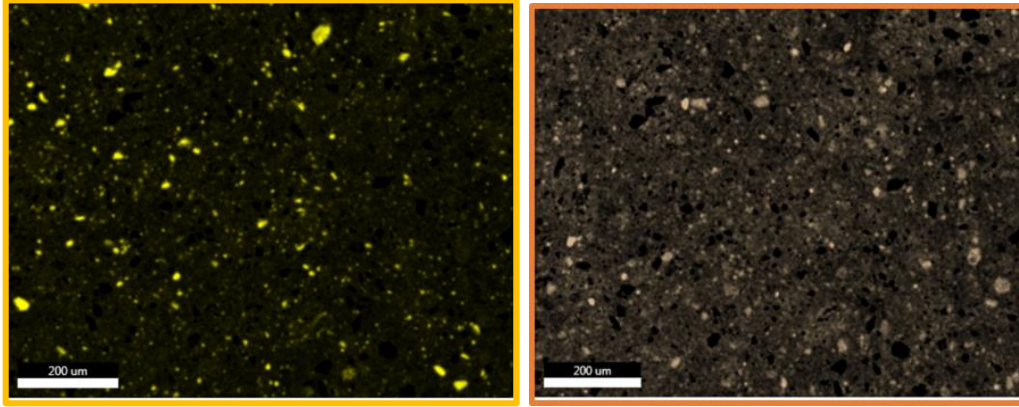
Şekil 28e, f. Oreks numunesinin SEM-EDX analizi (ESOGÜ).

Fransa BRGM'de yapılan ince parlatılmış kesit numuneleri SEM-EDS ile incelendiğinde atıkların çok ince dağılımlı ve dissemine yapıda olduğu görülmüştür (Şekil 29). Pb/Fe(As) yapısı ince boyutta görülmektedir. Şekil 30 BRGM'de yapılan elementel Zn, Pb ve tüm SEM-EDS haritalamasını göstermektedir.



Şekil 29. Parlatılmış kesitlerin SEM-EDS görüntüleri (BRGM).

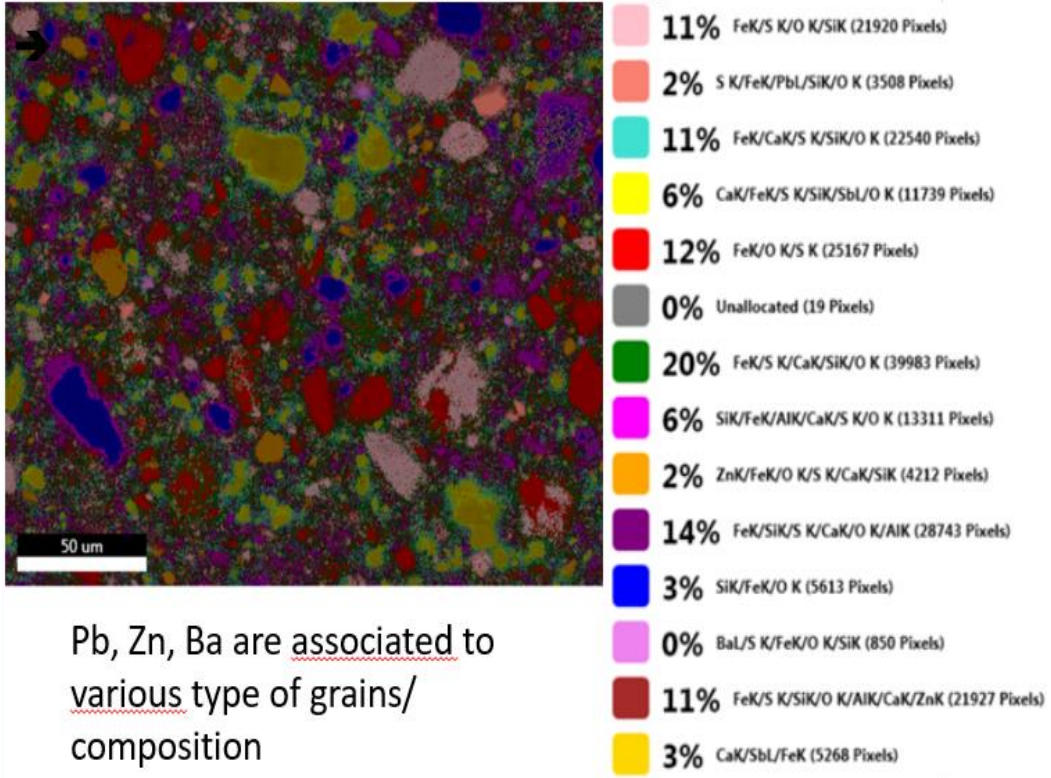




Zn

Pb

#### • Elemental mapping analysis (SEM/EDS)



Şekil 30. Elemental SEM-EDS haritalaması (BRGM).

#### 4.1.6 Spesifik yoğunluk

Oreks numunesinin spesifik yoğunluğu Helium Quantachrome Pycnometer kullanarak  $3,456 \text{ g/cm}^3$  olarak belirlenmiştir.

#### 4.1.7 Yüzey alanı

As Tek Kimya Blain aleti ile Oreks numunesinin yüzey alanı  $3678 \text{ cm}^2/\text{g}$  olarak belirlenmiştir.

## 4.2 Deneysel Liç Yöntemi

Hidrometalürjik süreçlerde liç anahtar adımdır ve liç kinetiği ekonomik metal kazanımı için çok önemlidir. Kayseri'deki Oreks Madenciliğin Pb-Zn oksitli cevher zenginleştirme tesisleri atık sahasından alınan flotasyon atıkları yukarıda açıklandığı gibi numune hazırlama işlemlerine tabi olmuştur. Parça boyutunun yarısı 10  $\mu\text{m}$ 'nin altında olması nedeniyle boyut küçültme işlemi yapmadan direk liç işlemine tabi tutulmuştur. Laboratuvar ölçeğinde kesikli liç testleri yapılmıştır. Liç testlerinin çoğu numune çekme yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Numunelerin liç öncesi Fe ve As safsızlığı uzaklaştırma için iki-kademe yaş magnetik ayırma ve 400 °C'ta kalsinasyon ile karbonatların parçalanması ön-zenginleştirme işlemleri de test edilmiştir.

## 4.3 Magnetik Ön-Zenginleştirme

Tablo 3 ilk magnetik ayırma testinin sonuçlarını göstermektedir. Bu magnetik test ve filtrasyon esnasında yaklaşık %3,3 kütle kaybı olmuştur. İlk magnetik ayırma testinde sadece fraksiyonların Fe analizi yapılmıştır. Beslenen Fe tenörü % 27,58 civarındadır. %28,43 Fe içerikli bir magnetik fraksiyon %41 verimle kazanılmıştır. %21,96 Fe tenörlü magnetik-olmayan kısım ise %48 verimle elde edilmiştir. Magnetik ayırma esnasındaki kayıptan, ilk testte %11 Fe randımanı hesaba katılamamıştır. Bu kayıp ilk testte ürünlere dağıtılmamıştır. Magnetik-olmayan ürünün Fe içeriği %27,58'den %21,96'ya düşmüştür. Ancak Fe içeriğinin yaklaşık yarısı magnetik-olmayan üründe kalmıştır.

Tablo 3. Karışık magnetik ürünlü iki aşamalı magnetik ayırma test sonuçları.

|                       | M (g)  | Fe (%)        | Wt. Fe (g) | Fe Dağılım (%) |
|-----------------------|--------|---------------|------------|----------------|
| Besleme               | 483,62 | 27,580        | 133,382    | 100,00         |
| Magnetik-olmayan ürün | 290,51 | <b>21,960</b> | 63,795     | <b>47,83</b>   |
| Magnetik ürün         | 193,11 | 28,432        | 54,905     | 41,16          |
| Kayıp                 | 16,38  | 0,896         | 14,682     | 11,01          |

İkinci testteki Fe, Zn ve Pb kütle balansı Tablo 4'te verilmiştir. 286,71 g magnetik-olmayan ürün, 113,61 g temiz ve 83,21 g süpürme magnetik ürünleri elde edilmiştir. Magnetik ayırma sonrası kovalardaki malzeme çökeldikten sonra, kovalar



üzerindeki su dökülerek dekante edildi. Sonra, malzeme vakum filtre edildi, 105 °C'ta bir gün kurutuldu ve tartıldı. 16,47 g kütle kaybı magnetik ayırma esnasında oldu. Yaklaşık %3,3'lük bu kütle kaybı yaş magnetik ayırmada kabul edilebilir bir miktardır. Bu testlerde, metal kütle kayıp sıralaması Fe > Pb > Zn şeklindedir. Yüksek Fe kaybı, çelik yün/matris içinde kuvvetli yıkamaya rağmen demirin kalmasından dolayıdır. Bu testte kütle kaybı ürünlere kütle oranlarına göre dağıtılmıştır. 4 g katı numune aqua-regia ile 2 saat 200 °C sıcaklıkta eritilmiştir. Sıvı numuneler 250 ml distile suya seyreltilip AAS ile ESOGÜ'de Zn, Pb ve Fe analizine tabi tutulmuştur. Bu testlerde besleme %22,87 Fe, %7,09 Zn ve %6,27 Pb içermektedir.

İkinci magnetik ayırma testinde, temiz magnetik ürün %27,53 ve süpürme magnetik ürün %25,91 Fe içermektedir. Toplam magnetik ürün randımanı %46,2 olmuştur. Yaklaşık %54 Fe magnetik-olmayan üründe kalmıştır. Magnetik-olmayan ürünün Zn ve Pb içerikleri sırasıyla %7,09 ve %6,27'den %7,78 ve %7,29'a yükselmiştir. Zn ve Pb randımanları ise sırasıyla %63 ve %67 olmuştur. Magnetik ürünlerde %37 Zn ve %33,3 Pb kaybının olması nedeniyle, magnetik ön-zenginleştirmenin liç öncesi yararlı olmayacağı kararına varılmıştır.

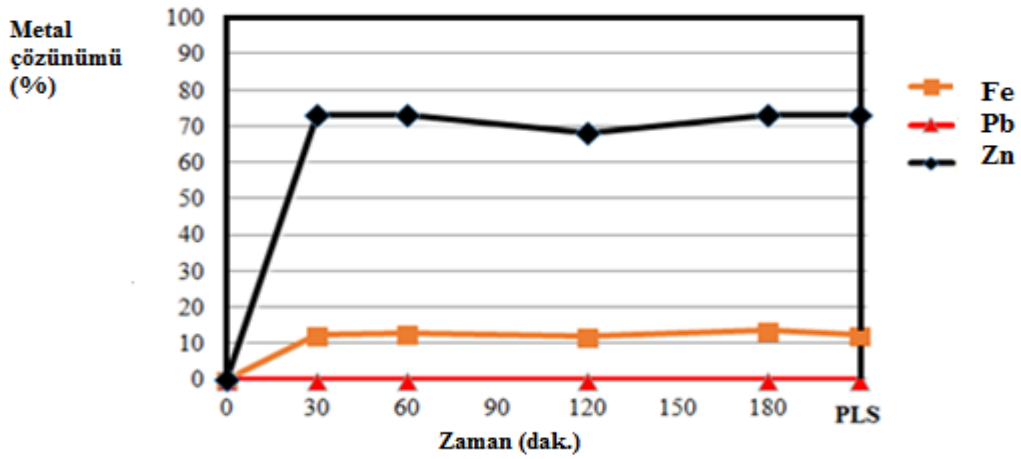
Tablo 4. İkinci magnetik ayırma testinin kütle balansı.

|              | Metal Tenörü |       |       |      | Metal Dağılımı |       |       | Metal Randımanı |       |       |
|--------------|--------------|-------|-------|------|----------------|-------|-------|-----------------|-------|-------|
|              | M (gr)       | % Fe  | % Zn  | % Pb | Fe             | Zn    | Pb    | % Fe            | % Zn  | % Pb  |
| Mag. olmayan | 286,1        | 21,46 | 7,78  | 7,29 | 61,53          | 22,32 | 20,89 | 53,81           | 62,99 | 66,63 |
| Temiz mag.   | 113,61       | 27,53 | 6,81  | 5,13 | 31,27          | 7,74  | 5,82  | 27,35           | 21,84 | 18,57 |
| Süpürme mag. | 83,21        | 25,91 | 6,45  | 5,55 | 21,56          | 5,37  | 4,62  | 18,85           | 15,16 | 14,73 |
| Besleme      | 500,00       | 22,87 | 7,085 | 6,27 | 114,4          | 35,43 | 31,35 | 100,0           | 99,98 | 99,94 |

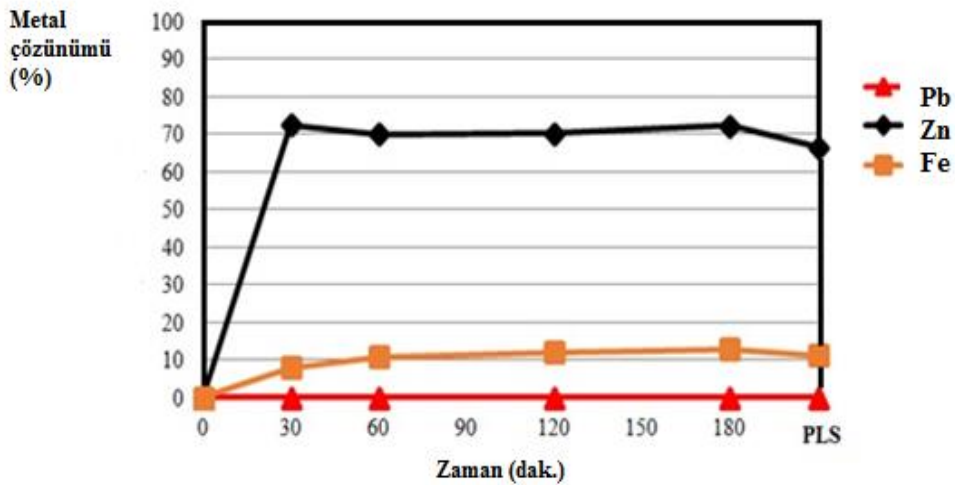
#### 4.3.1 Magnetik ön-zenginleştirilen fraksiyonun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi

Magnetik ön-zenginleştirilmiş fraksiyonun, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile metal çözümleri incelenmiştir. Magnetik olmayan fraksiyonun 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda 40 °C liç sıcaklığında Zn, Pb ve Fe metal çözünümü Şekil 31a'da verilmektedir. Metal çözünüm sırası Zn>Fe>Pb'dir. Zn ve Fe kazanımı ilk 30 dak.'da arttı ve sonra metal çözümleri Zn için %73 ve Fe için %12'de hemen hemen sabit kalmıştır. Pb üç saat boyunca hemen hemen hiç çözünmemiştir. Liçten üç saat sonunda elde edilen YLÇ'te analiz edilmiştir.

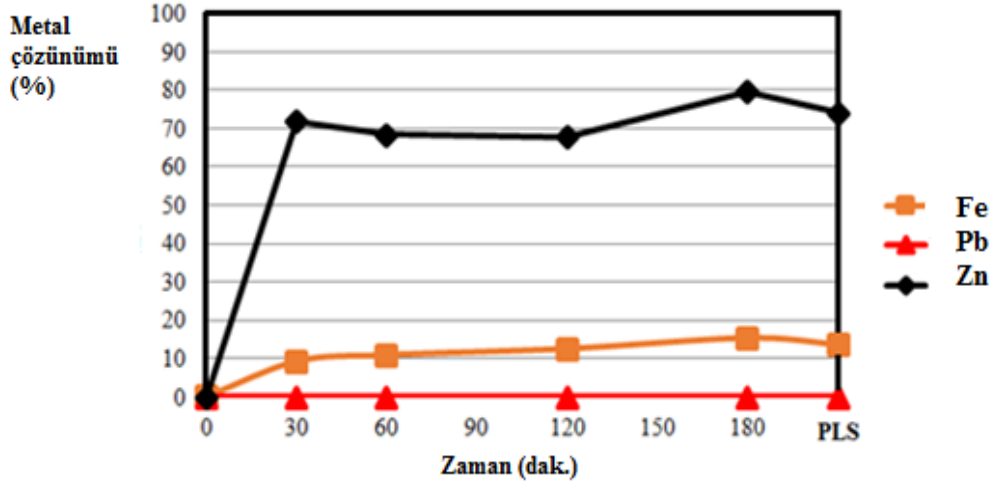
Şekil 31b magnetik ön-zenginleştirilmiş temiz magnetik fraksiyonun liç sonuçlarını göstermektedir. 30 dak.'da Zn çözünümü %70'e çıkmış ve artan sürelerde hemen hemen sabit kalmıştır. Benzer şekilde Fe çözünümü 30 dak.'da %10 olmuş ve üç saat sonunda %10-12 arasında kalmıştır. Pb ise  $H_2SO_4$  ile çözünmemiştir. Şekil 31c magnetik ön-zenginleştirilmiş süpürme magnetik fraksiyonun liç sonuçlarını göstermektedir. Zn çözünümü %68 ve %80 arasında değişmiştir. Fe çözünümü %9 ile %15 arasında değişmiştir. Pb ise  $H_2SO_4$  ile çözünmemiştir. Magnetik ön-zenginleştirilmiş ve ön-zenginleştirilmemiş numunelerin  $H_2SO_4$  liçlerinin karşılaştırılması magnetik ön-zenginleştirmenin Zn çözünümü üzerine pozitif bir etkisinin olmadığı bulunmuştur. Zn çözünümü magnetik ön-zenginleştirme ile %70-73 arasında iken magnetik ön-zenginleştirmesiz %90-95 arasındadır.



Şekil 31a. 1,0 M  $H_2SO_4$  ile magnetik ön-zenginleştirilmiş magnetik olmayan fraksiyonun 40 °C ve 1/10 K/S oranında liçinde % metal çözünmesine (extraction) karşı zaman (dak.) grafikleri.

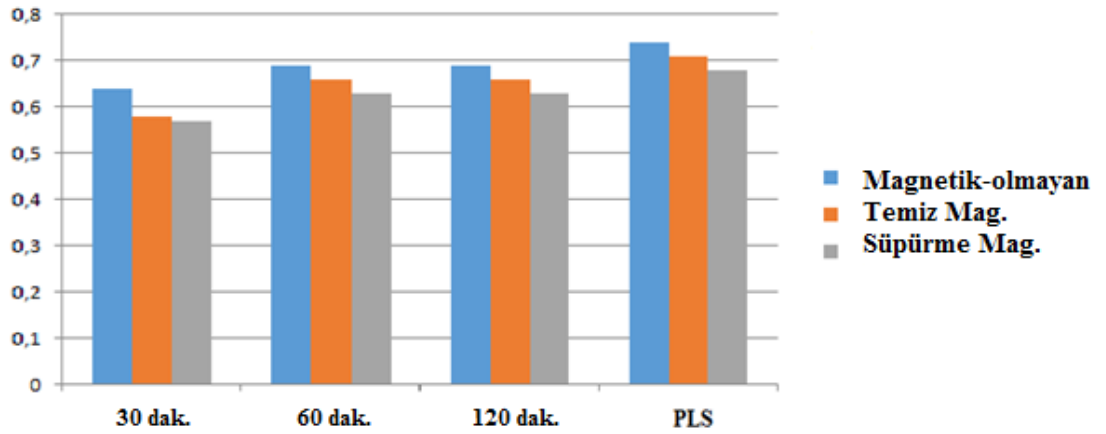


Şekil 31b. 1,0 M  $H_2SO_4$  ile magnetik ön-zenginleştirilmiş magnetik fraksiyonun 40 °C ve 1/10 K/S oranında liçi % metal çözünmesine karşı zaman (dak.) grafikleri.



Şekil 31c. 1,0 M  $H_2SO_4$  ile magnetik ön-zenginleştirilmiş scavenger magnetik fraksiyonun 40 °C ve 1/10 K/S oranında liçi % metal çözünmesine karşı zaman (dak.) grafikleri.

Magnetik ve magnetik olmayan fraksiyonların liç çözeltisinde pH değerleri liç süresi artıkça artmıştır (Şekil 32). Liç süresi artıkça, ortamdaki  $H^+$  iyon konsantrasyonu azalmakta ve metal çözünümü artmaktadır. Magnetik-olmayan fraksiyon en yüksek pH değerine sahiptir. Temiz magnetik fraksiyon magnetik-olmayan fraksiyondan düşük; fakat, süpürme magnetik-olmayan fraksiyondan daha yüksektir. YLÇ tüm fraksiyonlarda en yüksek pH değerine sahiptir. Liç çözeltisi pH değerleri 0.57 ve 0.74 arasında değişmiştir. İlk 30 dakikadan sonra 60 ve 120 dak,'larda pH değişimi hemen hemen yoktur. Tüm ürünler için, ortam pH'sı sabit kalıp Zn metal çözünümü 60 ve 120 dak. liç süresinde %70 ve Fe çözünümü %10-15 olmuştur.



Şekil 32. 40 °C ve 1/10 K/S oranında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile magnetik-olmayan (non-mag), temiz magnetik (clean mag.)ve süpürme magnetik (scavenger mag.) fraksiyonların zamana karşı (dak.) pH değişimi.

#### 4.4 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liç

Oreks flotasyon atıklarının liçi 0,25; 0,5 ve 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 25, 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda, 30, 60, 120 ve 180 dak. sürelerde 1/10 K/S oranında 400 dev./dak. karıştırma hızında ikişer kez yapılmıştır. Belirli zaman aralıklarında 5 mL pulp çekilerek filtre edilip numuneler 5 element için (Zn, Pb, Fe, As ve Ag) ICP ile ALS'de ve 3 element için (Zn, Pb ve Fe) AAS ile ESOGÜ'de analiz edilmiştir. ALS ve ESOGÜ sonuçları arasında az fark olsa da genel eğilimler benzer olmuştur. Genelde, liç süresi ve sıcaklığındaki artış metal çözünümü artırır.

Tablo 5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç sonuçlarını farklı sıcaklık, liç süresi ve asit konsantrasyonunda göstermektedir. İlk 30 dakikada önemli metal çözünümü ve daha sonra daha az çözünüm olmuştur. Tüm liç sıcaklıkları için metal çözünme sırası Zn>As>Fe>Pb=Ag=%0 şeklindedir. Birçok durumda en fazla çözünme 180 dak.'da elde edilmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liçte hem Pb hem de Ag çözünümü hemen hemen hiç olmamıştır.

Genellikle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve liç sıcaklığı arttıkça Zn çözünümü 30 dak.'da %72'den 180 dak.'da %100'e kadar artmaktadır. Sıcaklık arttıkça hem Fe hem de As çözünümü 0.5 M'dan sonra artmaktadır. Arsenik Fe kadar veya ondan daha çok çözünmektedir. %90 Zn çözünümü 0,5 M konsantrasyonda 80 °C ve en az 120 ve 180 dak. liç süresinde ulaşabilmektedir. 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Zn'yi 30 dak.'da ve 40 °C sıcaklıkta %90 ve 180 dak. ve 80 °C sıcaklıkta %100 çözmüştür. 40 °C sıcaklık, 30 dak. liç süresi ve 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda %10,2 Fe ve %19,5 As çözünümünde olmuştur. Bu şartlarda Pb ve Ag hiç çözünmemiştir. 80 °C sıcaklık,

180 dak. liç süresi ve 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonunda %20 Fe ve %31,9 As çözünümü olmuştur. İncelenen şartlar altında, Oreks atıklarından Zn kazanımı için düşük sıcaklık, kısa süre ve düşük asit konsantrasyonu şartları göz önüne alındığında en iyi koşulun 1,0 M konsantrasyon, 30 dak. ve 40 °C olduğu kabul edilmiştir.

0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve 1/10 S/L oranı şartlarında yapılan testlerin detayları aşağıda özetlenmiştir. 0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonunda 25 °C'da 30 dak.'da %79,4 Zn ve 180 dak. %84,9 Zn çözünmüştür. 180 dak.'da bile Pb çözünümü ihmal edilebilir düzeydedir. As, Fe'den daha fazla çözünmüştür. 30 dak.'da %13,7 ve 180 dak.'da %14,5 As çözünmüştür. Fe çözünümü 30 dak.'da %3,6 ve 180 dak.'da %5,2 olmuştur. As 180 dak.'da Fe'den 2,8 kat fazla çözünmüştür (Şekil 33).

0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonda ve 40 °C liç sıcaklığında, 30 dak.'da %85,3 Zn ve 180 dak.'da %87,3 Zn çözünümü başarılmıştır. Pb çözünümü 180 dak.'da bile ihmal edilebilir düzeydedir. As, Fe'den çok daha fazla çözünmektedir. İlk 30 dak.'da %14 ve 180 dak.'da %15 As çözünür. Fe ise ilk 30 dak.'da %5,1 ve 180 dak.'da %6,8 çözünür (Şekil 34).

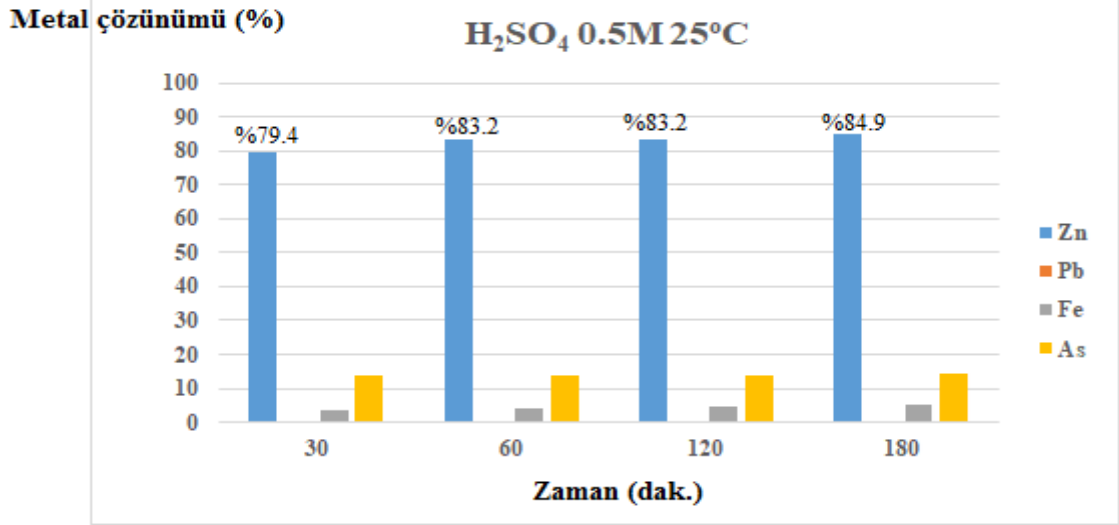
0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonunda 60 °C'da 30 dak.'da %85,4 Zn ve 180 dak. %88,7 Zn çözünmüştür. 180 dak.'da bile Pb çözünümü ihmal edilebilir düzeydedir. As, Fe'den daha fazla çözünmüştür. 30 dak.'da %14,2 ve 180 dak.'da %15,7 As çözünmüştür. Fe çözünümü 30 dak.'da %6,6 ve 180 dak.'da %10 olmuştur. As 180 dak.'da Fe'den 1,6 kat fazla çözünmüştür (Şekil 35).

0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonunda 80 °C'da 30 dak.'da %88,2 Zn ve 180 dak. %90,3 Zn çözünmüştür. 180 dak.'da bile Pb çözünümü ihmal edilebilir düzeydedir. As, Fe'den daha fazla çözünmüştür. 30 dak.'da %7,6 ve 180 dak.'da %10,7 As çözünmüştür. Fe çözünümü 30 dak.'da %7 ve 180 dak.'da %10 olmuştur (Şekil 36).

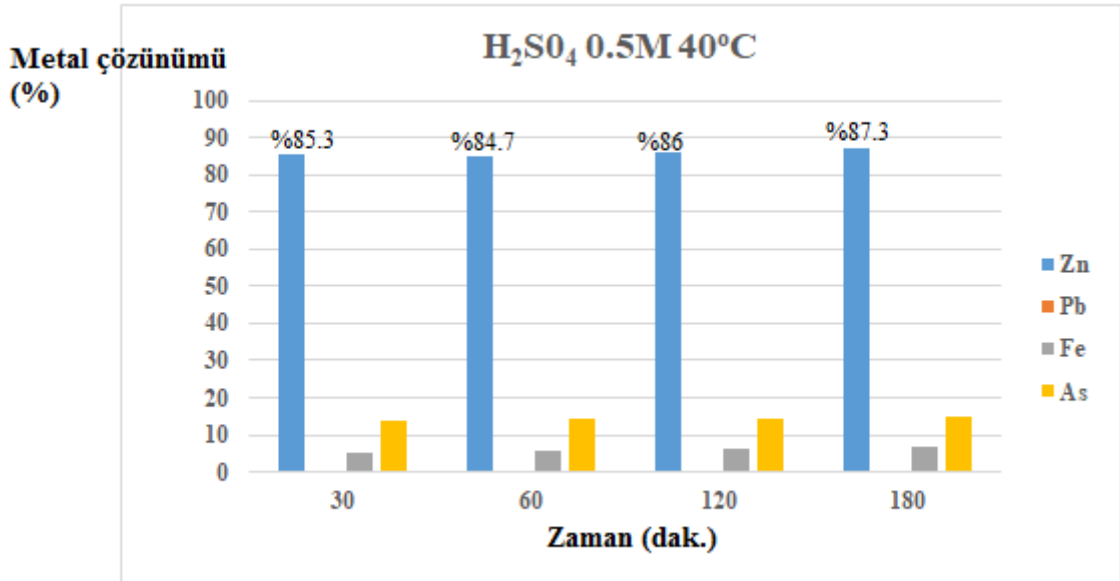
Tablo 5. Farklı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, sıcaklık ve sürelerde yapılan liç sonuçlarına göre metal çözünümleri (1/10 K/S, 400 dev.dak., analizler ALS ve ESOĞÜ’de ICP ve AAS ile yapılmıştır).

| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | % Zn  |      |       |      |       |      |       |      | % Pb/Ag   |       |       |       | % Fe  |     |       |      |       |     |       |     | % As  |       |       |       |
|--------------------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-----------|-------|-------|-------|-------|-----|-------|------|-------|-----|-------|-----|-------|-------|-------|-------|
| 0.25 M                         | 25 °C |      | 40 °C |      | 60 °C |      | 80 °C |      | 25 °C     | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 25 °C |     | 40 °C |      | 60 °C |     | 80 °C |     | 25 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
|                                | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS  | ESOGU/ALS |       |       |       | ESOGÜ | ALS | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS | ESOGÜ | ALS | ALS   |       |       |       |
| 30 dak.                        |       |      | 75    |      | 78    |      | 72    |      |           | 0     | 0     | 0     |       | 0   |       | 0    |       | 0   |       | 0   |       |       |       |       |
| 60 dak.                        |       |      | 82    |      | 81    |      | 79    |      |           | 0     | 0     | 0     |       | 0   |       | 0    |       | 0   |       | 0   |       |       |       |       |
| 120 dak.                       |       |      | 83    |      | 85    |      | 80    |      |           | 0     | 0     | 0     |       | 0   |       | 0    |       | 0   |       | 0   |       |       |       |       |
| 180 dak.                       |       |      | 84    |      | 86    |      | 82    |      |           | 0     | 0     | 0     |       | 0   |       | 0    |       | 0   |       | 0   |       |       |       |       |
| 0.5 M                          | 25 °C |      | 40 °C |      | 60 °C |      | 80 °C |      | 40 °C     | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 25 °C |     | 40 °C |      | 60 °C |     | 80 °C |     |       | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
|                                | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS  | ESOGU/ALS |       |       |       | ESOGÜ | ALS | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS | ESOGÜ | ALS |       | ALS   |       |       |
| 30 dak.                        |       | 79,4 | 86    | 85,3 | 78    | 85,4 | 89    | 88,2 |           | 0     | 0     | 0     |       | 3,6 | 3     | 5,1  | 4     | 6,6 | 5     | 7   | 13,7  | 14    | 14,2  | 7,6   |
| 60 dak.                        |       | 83,2 | 87    | 84,7 | 82    | 81,6 | 90    | 88,2 |           | 0     | 0     | 0     |       | 3,7 | 4     | 5,3  | 6     | 7   | 8     | 8   | 13,9  | 14,2  | 14,8  | 8     |
| 120 dak.                       |       | 83,2 | 91    | 86   | 84    | 88,2 | 90    | 91   |           | 0     | 0     | 0     |       | 4,1 | 5     | 6    | 7     | 9   | 9     | 9   | 14,1  | 14,7  | 15,2  | 9     |
| 180 dak.                       |       | 84,9 | 91    | 87,3 | 86    | 88,7 | 91    | 90,3 |           | 0     | 0     | 0     |       | 5,2 | 5     | 6,8  | 8     | 10  | 9     | 10  | 14,5  | 15    | 15,7  | 10,7  |
| 1.0 M                          | 25 °C |      | 40 °C |      | 60 °C |      | 80 °C |      | 40 °C     | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 25 °C |     | 40 °C |      | 60 °C |     | 80 °C |     |       | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
|                                | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS  | ESOGU/ALS |       |       |       | ESOGÜ | ALS | ESOGÜ | ALS  | ESOGÜ | ALS | ESOGÜ | ALS |       | ALS   |       |       |
| 30 dak.                        | 84,9  |      | 90    | 91   | 85    |      | 96    |      |           | 0     | 0     | 0     | 8,3   |     | 10,20 | 12,4 | 12    |     | 19    |     | 19,5  | 22,7  | 26,3  | 27,9  |
| 60 dak.                        | 86,1  |      | 92    | 92   | 95    |      | 97    |      |           | 0     | 0     | 0     | 9,5   |     | 12    | 14,6 | 15    |     | 26    |     | 20,3  | 24,6  | 27,2  | 28,4  |
| 120 dak.                       | 88,2  |      | 92    | 93   | 96    |      | 99    |      |           | 0     | 0     | 0     | 11,8  |     | 13,2  | 16,4 | 17    |     | 35    |     | 22,4  | 25,5  | 28,5  | 30,3  |
| 180 dak.                       | 92,4  |      | 92    | 94,6 | 99    |      | 100   |      |           | 0     | 0     | 0     | 13,5  |     | 14,1  | 18,1 | 20    |     | 36    |     | 24,4  | 27,2  | 30    | 31,9  |

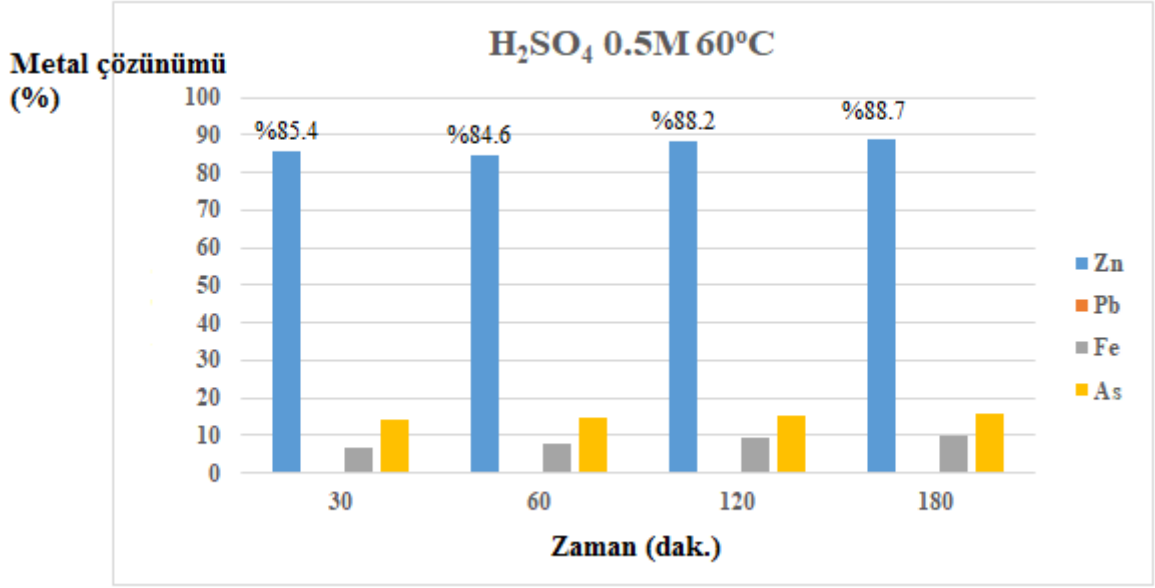




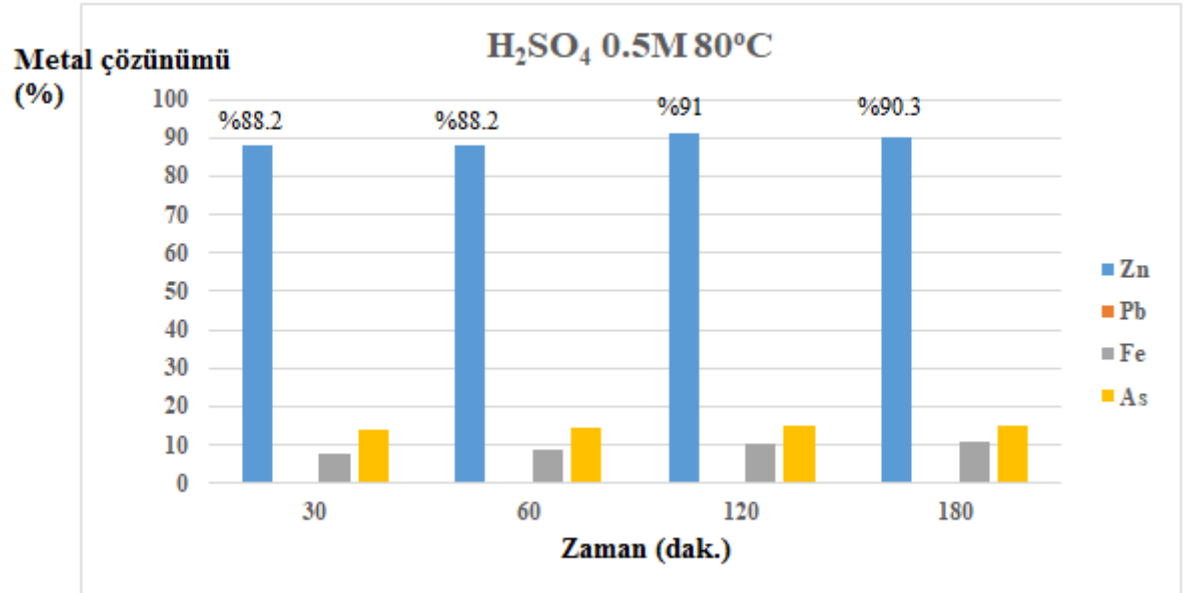
Şekil 33. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında zamana (time) karşı metal çözünme (dissolution) yüzdeleri (ALS).



Şekil 34. 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünme yüzdeleri (ALS).



Şekil 35. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 60 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünme yüzdeleri (ALS).



Şekil 36. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünme yüzdeleri.

1/10 K/S oranında, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda, 80 °C liç sıcaklığında ve 120 dak. liç süresinde %91 Zn çözünümü %14,7 As ve %7 Fe safsızlık çözünümünde elde edilmiştir. Liç sıcaklığındaki artış As çözünümünü önemli derecede artırmasa da, Fe çözünümünü hemen hemen ikiye katlamıştır. Liç sıcaklığını 25 °C'dan 80 °C'a artırmak Zn çözünümünü yaklaşık %7.8 artırmıştır. Fe çözünümünü %4,1'den %5'e

ve As çözünümü %14,1'den %14,7'ye çıkmıştır. Genellikle liç sisteminde sıcaklığı artırmak daha hızlı liç kinetiğine sebep olur. Bu hız sabiti ile sıcaklık arasındaki kimyasal reaksiyon hız kontrollü sistemler için Arrhenius denkleminde tanımlanan ilişki nedeniyledir (Lottering, 2016). Difüzyon kontrollü liçte, difüzyon katsayısının sıcaklığa dayanımı bu eğilime yol açar (Web book in Hydrometallurgy, 2012). Endüstriyel liç operasyonlarında, liç süresi/kalış süresi tüm tanklarda pülpün kalış zamanını ifade eder. Genellikle, katı parçaların liç çözeltisiyle temas süresi arttıkça, liç edilen metal miktarı dengeye ulaşılana kadar artar (Leaching and absorption resource book, 2012). Ancak bu birçok faktöre bağlıdır. Bazen belli bir zamandan sonra çökeltme oluşabilir. Uzayan kalış sürelerinde, çözünen iyonlar arasındaki kimyasal reaksiyon oluşma potansiyeli vardır. Bu yüzden liçin kimyasını ve liç mekanizmasını anlamakta yarar vardır.

0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda 40 °C liç sıcaklığında 120 dak. liç süresinde ve 1/10 K/S oranında %91 Zn çözünümü başarılabılır. Eğer Zn ve As ile Zn ve Fe çözünme farkı ( $\Delta D$ ) seçimlilik kabul edilirse:

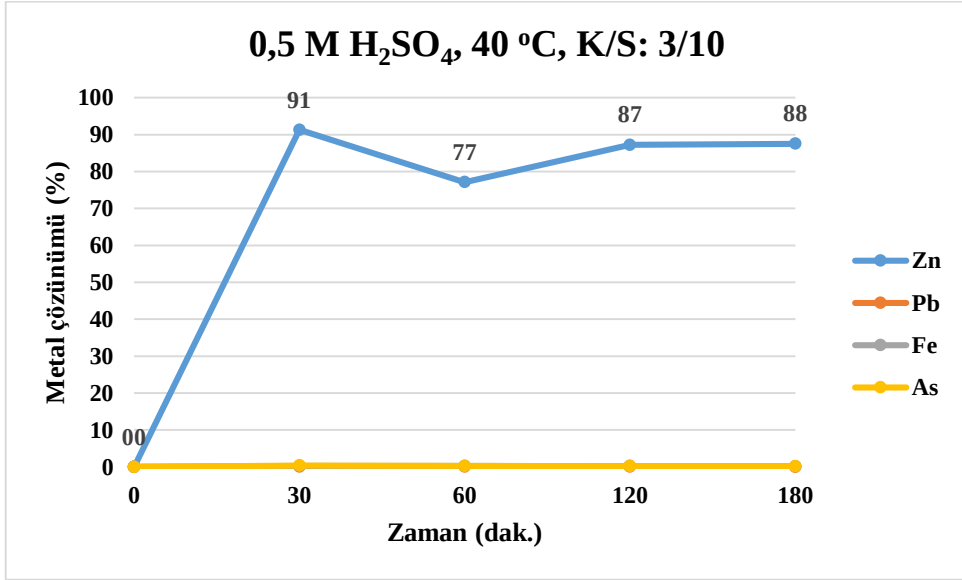
$$(\Delta D_{Zn-As}: Zn \text{ çözünümü} - As \text{ çözünümü}): \%91 - \%14,7 = \%76,3$$

$$(\Delta D_{Zn-Fe}: Zn \text{ çözünümü} - Fe \text{ çözünümü}): \%91 - \%5,0 = \%86,0 \text{ olur.}$$

Liç sıcaklığının yükseltilmesi ile çözücü moleküllerinin daha iyi dağılımı sağlanarak Zn çözünümü üzerine önemli olumlu etki sağlamaktadır. Bu yüzden, metal çözünümü atomik ve moleküler çarpışmalar için daha fazla enerji nedeni ile artmıştır. Ayrıca, kütle transfer katsayısı, reaksiyon sabiti ve difüzyon hızı sıcaklıkla gelişmiştir. Liç süresi ve sıcaklığını artırma, birçok durumda, metal çözünümü üzerine pozitif artırıcı etkiye sahiptir. Liç çözeltisi konsantrasyonu liç kinetiğini genellikle etkiler. Ancak, konsantrasyonun artışı, liç kinetiğini sadece bir noktaya kadar artırır. Ayrıca liç reaktifi konsantrasyonu liç mekanizmasını da değiştirip liç hız-kontrol adımını değiştirebilir (Web book in Hydrometallurgy, 2012). Çözücü konsantrasyon artışıyla liç hızının artışı, aynı zamanda safsızlıkların çözünümü ve reaktif tüketiminin artışına da sebep olabilir. Reaksiyonun gelişmesinde liç süresinin önemli etkisi vardır. Ancak, Zn çözünümü, numunedeki Fe ve As'ye safsızlıklarına bağlıdır. Safsızlıkların (Fe ve As) içeriği arttıkça, zayıf asitlerle Zn çözünümü azalır. Bu smithsonit tane yüzeylerinin Fe/As hidroksitlerle kaplanmasıyla olabilir (Frenay, 1985).

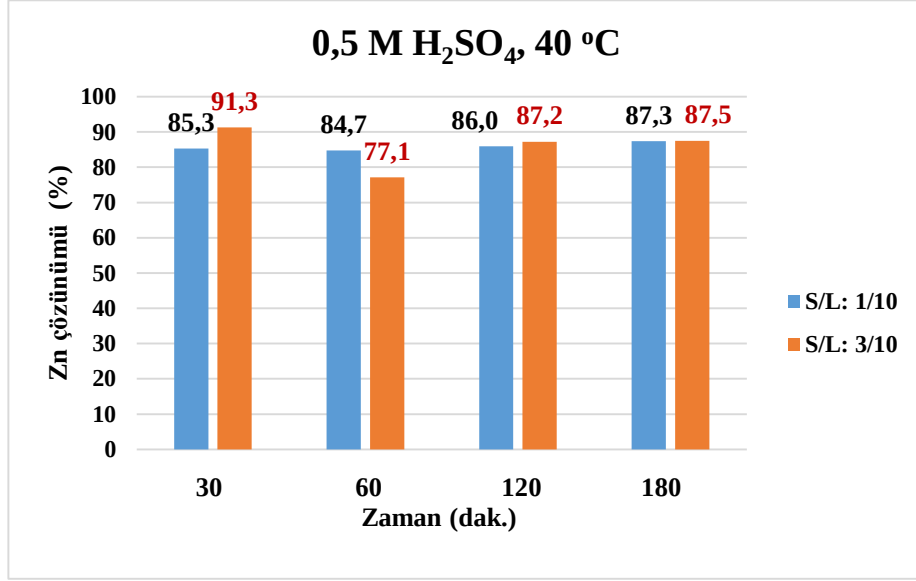
Şekil 37, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonda, 40 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında Fe ve As safsızlıkları çözünümü olmadan %91,3 Zn çözünümünün ilk 30 dakikada

sağlandığını ve daha sonra Zn çözünümünün 180 dak.'da %87,5'lara düştüğünü göstermektedir. Aynı şartlarda yapılan testlerde 6 saat liç süresinde Zn çözünümü %64,4, 12 saatte %63,3 ve 24 saatte 55,2'ye düşmüştür. Bu sürede Pb, Fe ve As çözünümü olmamıştır. Düşük asit konsantrasyonunda  $H_2SO_4$  öncelikle Zn'yi çözmeye çalıştığı ve safsızlıklar As ve Fe'yi çözmeye yeterli asit kalmadığı düşünülebilir.



Şekil 37. 0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında metal çözünümünü zamanın fonksiyonu olarak göstermektedir (ALS).

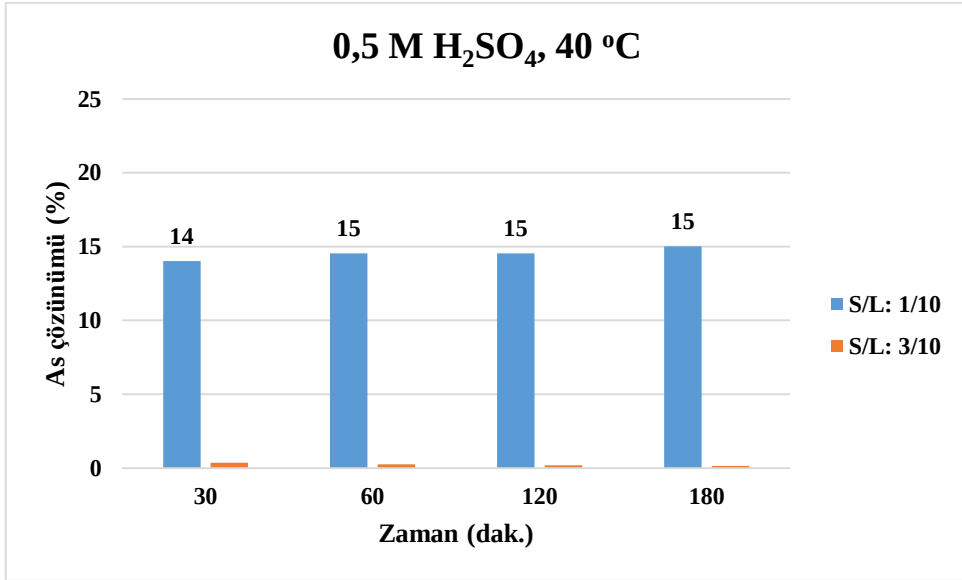
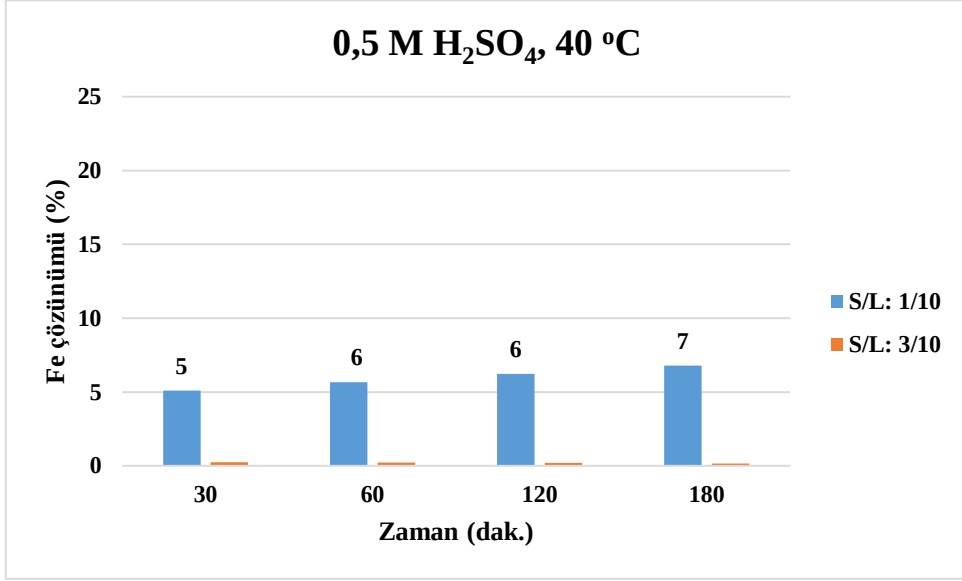
Şekil 38, 0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonda, 40 °C liç sıcaklığında 1/10 ve 3/10 K/S oranlarında Zn çözünüm oranlarını mukayese etmektedir. Maksimum Zn çözünümü 3/10 K/S oranında ve 30 dak. liç süresinde %91 ile elde edilmiştir. 60 dak. liç süresi hariç, Zn çözünümü 3/10 K/S'da 1/10 K/S'ye nazaran daha yüksektir. 3/10 K/S, 1/10 K/S oranından daha iyidir. Laboratuvar ölçeğinde 1/10 K/S oranında çalışılabilirken endüstriyel ölçekte 3/10 K/S oranı daha uygundur. Bizim deneysel sistemimizde 3/10 K/S oranında çalışmak çok zor olduğundan 1/10 K/S oranında çoğunlukla çalışılmıştır. 0,5 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonunda projenin hedef Zn çözünüm değerinin >%90 olması belirlenmiştir.



Şekil 38. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda, 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 ve 3/10 K/S (S/L) oranlarında Zn çözünümünün karşılaştırılması (ESOGÜ).

Şekil 39a ve 39b'den görüleceği üzere; 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonda ve 40 °C liç sıcaklığında, As ve Fe safsızlık çözünümleri 3/10 K/S oranında 1/10 K/S oranına nazaran çok daha düşüktür. Bu şartlarda ortam pH'sı 30 dak. liç'te yaklaşık 2,44'tür.

Espiari vd. (2006) 2,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dozajında 60 °C liç sıcaklığında 1/4 K/S oranı, 480 rpm karıştırma hızı ve 120 dak. liç süresinde yüksek tenörlü Zn atıklarından liç yöntemiyle %98 Zn çözünümü başarmıştır. Bizim çalışmamızla mukayese edildiğinde, %97 Zn çözünümü 1,0 M konsantrasyon, 60 dak. süre, 1/10 K/S oranı ve 80 °C'ta elde edilmiştir.



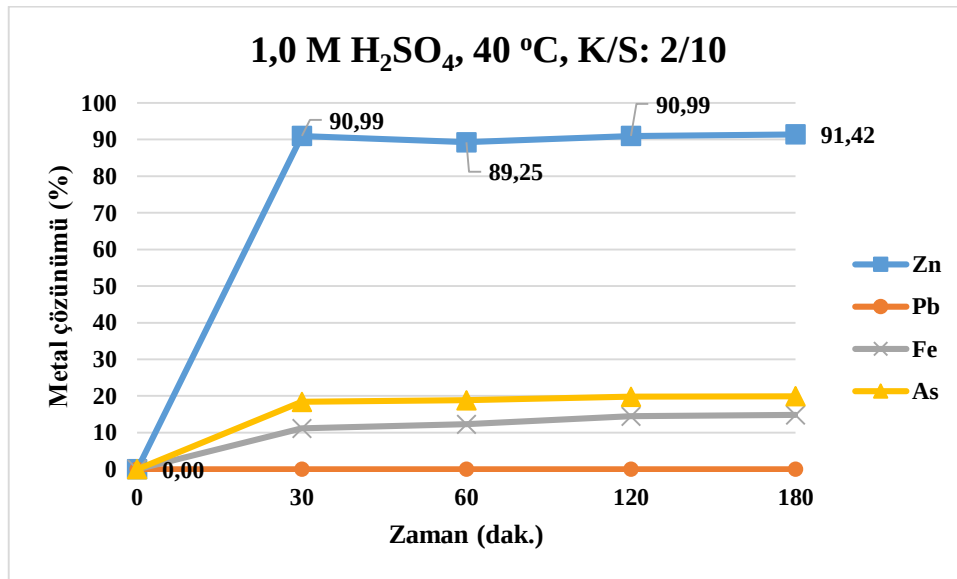
Şekil 39a ve 39b. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda, 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 ve 3/10 K/S (S/L) oranlarında Fe ve As çözünümünün karşılaştırılması.



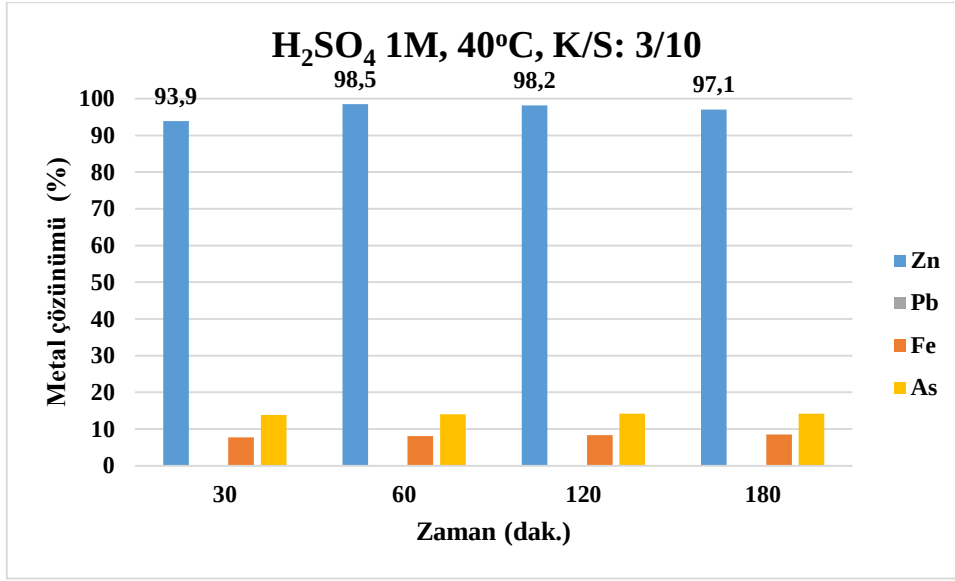
#### 4.4.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçinde katı/sıvı (K/S) oranının etkisi

Pülp yoğunluğu veya K/S oranı optimizasyonu ile liç çözeltisi tüketimi minimize edilebilir. Gereksiz liç reaktifi liç tanklarında kullanılmaz (Leaching and absorption resource book, 2012). Liç işlemlerinin en önemli giderlerinden biri tüketilen liç reaktifidir; bu yüzden optimize edilmesi önemlidir. Genelde, K/S oranını artırma, her bir birim katı için çözücü miktarını azaltmak anlamına gelir. Buda bazı parçaların liç reaktifi ile temas haline gelmeme ihtimalini artırıp, seçimli ve uygun liç işleminin olmamasına yol açabilir. Diğer taraftan ise, pülp yoğunluğu azaltıldığı zaman tüm değerli ve değersiz parçalar (safsızlıklar) aynı zamanda liç olabilir; liç hızı artabilir ve daha fazla liç çözücüsü kullanımı liç maliyetini artırır. Pülp sıvı oranını artırmak çözücüyü seyreltir.

1/10, 1/20 ve 1/30 katı/sıvı oranlarının 40 °C liç sıcaklığında 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda metal çözümlerine etkisi Şekil 27a ve b'de gösterilmektedir. Tablo 6 zamana karşı metal çözünme oranlarını farklı K/S oranlarında mukayese etmektedir. 1/10 K/S oranında, %95 Zn çözünümü %18 Fe ve %27 As çözünümünde elde edilmiştir. Aynı miktar asit için katı miktarı ikiye çıkarıldığında, Zn çözünümü %91,4'e, %15 Fe ve %20 As çözünümüyle kazanılmıştır. 3/10 K/S oranında ise 30 dak. liç süresinde %94 ve 60 dak.'da %98.5 Zn çözünümü %8 Fe ve %14 As safsızlık çözünümünde elde edilmiştir (Şekil 40a ve b). 3/10 K/S oranında, maksimum Zn çözünümü daha düşük Fe ve As çözünümü ile elde edilmiştir. 3/10 K/S oranı 1/10 ve 2/10 K/S oranından endüstriyel tesis uygulaması için daha iyidir.



Şekil 40a. 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2/10 K/S oranı ve 40 °C liç sıcaklığında metal çözünümü (pH: 0,64) (ALS).



Şekil 40b. 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3/10 K/S oranı ve 40 °C liç sıcaklığında metal çözünümü (ALS).

Tablo 6. 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda 1/10, 2/10 ve 3/10 K/S oranında ve 40 °C liç süresinde zamana karşı metal çözünümünün karşılaştırılması (ALS).

|              | 1/10 K/S-1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |      |      | 2/10 K/S-1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |      |      | 3/10 K/S-1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |     |      |
|--------------|-----------------------------------------------|------|------|-----------------------------------------------|------|------|-----------------------------------------------|-----|------|
| Zaman (dak.) | Zn                                            | Fe   | As   | Zn                                            | Fe   | As   | Zn                                            | Fe  | As   |
| 30           | 91,0                                          | 12,4 | 22,7 | 91,0                                          | 11,2 | 18,4 | 93,9                                          | 7,8 | 13,9 |
| 60           | 92,0                                          | 14,6 | 24,6 | 89,3                                          | 12,3 | 18,8 | 98,5                                          | 8,0 | 14,0 |
| 120          | 93,0                                          | 16,4 | 25,5 | 91,0                                          | 14,5 | 19,8 | 98,2                                          | 8,3 | 14,2 |
| 180          | 94,6                                          | 18,1 | 27,2 | 91,4                                          | 14,8 | 19,9 | 97,1                                          | 8,5 | 14,2 |

1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda 3/10 K/S oranında 60 dak. liç süresinde seçimlilik mukayesesi:

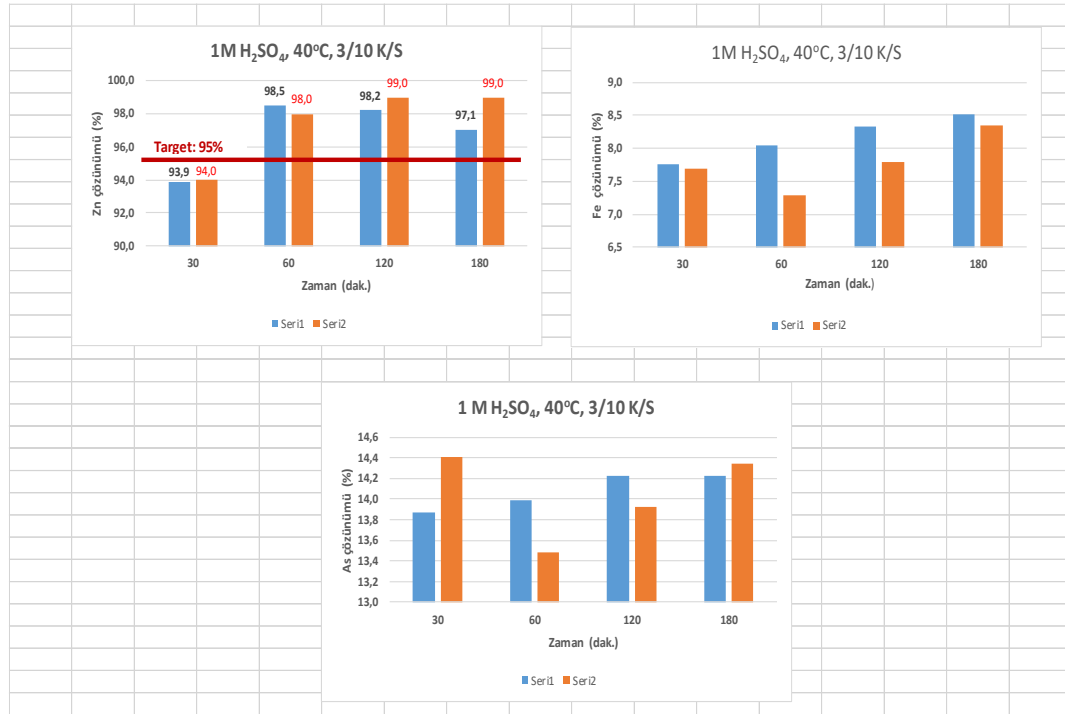
$$(\Delta D_{Zn-As}: Zn \text{ çözünümü} - As \text{ çözünümü}): \%98,5 - \%14,0 = \%84,5$$

$$(\Delta D_{Zn-Fe}: Zn \text{ çözünümü} - Fe \text{ çözünümü}): \%98,5 - \%8,0 = \%90,5$$

Seçimlilik farkı liç süresi artışıyla azalmaktadır. Pülp yoğunluğu Zn, Fe ve As çözünürlüğüne önemli etkiye sahiptir. K/S oranı artışıyla, pülp viskozitesi artar ve liç reaktifi tüketimi azalır. Bu yüzden, yüksek K/S oranını liç işlemlerinde kullanmak daha iyi ve daha ekonomiktir. Yüksek K/S oranında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> öncelikle Zn'ye, Fe ve As'ye nazaran saldırıp çözer. Fakat düşük K/S oranında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün bir kısmı Fe ve

As'yi de çözer, çünkü toplam Zn miktarı daha düşüktür. Pülp yoğunluğu iyonik kuvveti etkiler ve çözeltinin pülp viskozitesini artırır. Yüksek S/K oranları, daha seyreltik çözelti ve daha yüksek liç reaktifi tüketimine yol açar. Liç süresi arttıkça tüm K/S oranlarında Fe ve As çözünümleri artmaktadır. K/S oranı arttıkça Fe ve As çözünümleri azalmaktadır.

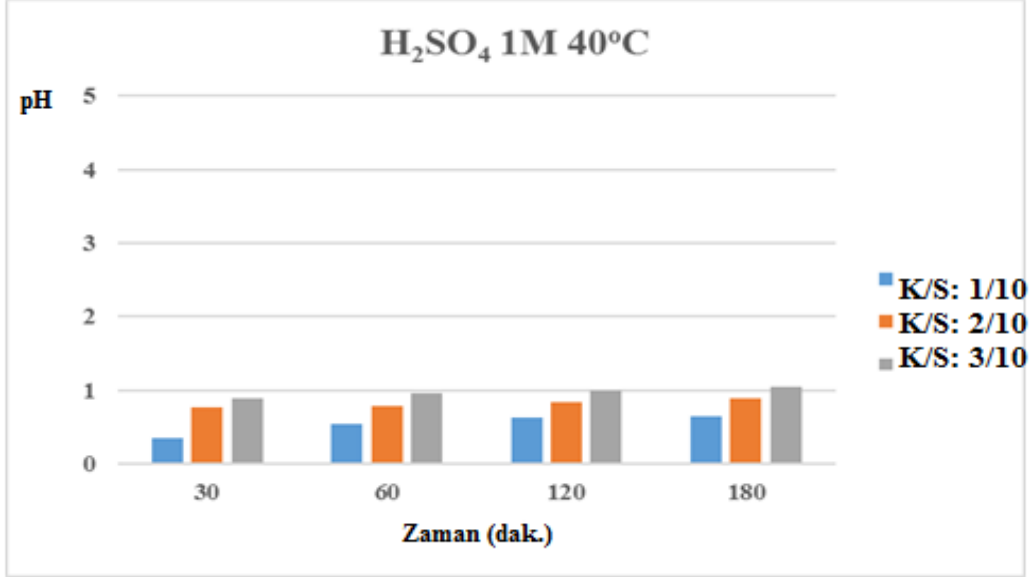
Şekil 41, 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonunda ve 40 °C'ta tekrarlanan iki tane 3/10 K/S oranındaki liç testinin Zn, Fe ve As metal çözünüm mukayesesini göstermektedir. Zn çözünümü kısa sürede birbirine çok yakın iken süre artışıyla biraz farklılaşmaktadır. Fe ve As çözünümünde farklılıklar biraz daha belirgindir.



Şekil 41. 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında yapılan iki testin Zn, Fe ve As çözünürlüğü açısından tekrarlanabilirliğinin karşılaştırılması (ALS).

1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında farklı K/S oranlarında zamana karşı pH değişimini Şekil 42'de gösterilmektedir. Tüm testlerde ortam pH'sı 0,4 ile 1,0 arasında değişmektedir. Ortam oldukça kuvvetli asidiktir. K/S oranı ve liç süresi arttıkça, liç pülpünün pH'sı artar yani bazikleşir. Ortamın alkalileşmesi hem hidrojen iyonunu azaltır hem de Fe ve As çözünümünü azaltır, Fe ve As'nin çökmesine yol açar. En yüksek pH 3/10 K/S oranında oluşmuştur.

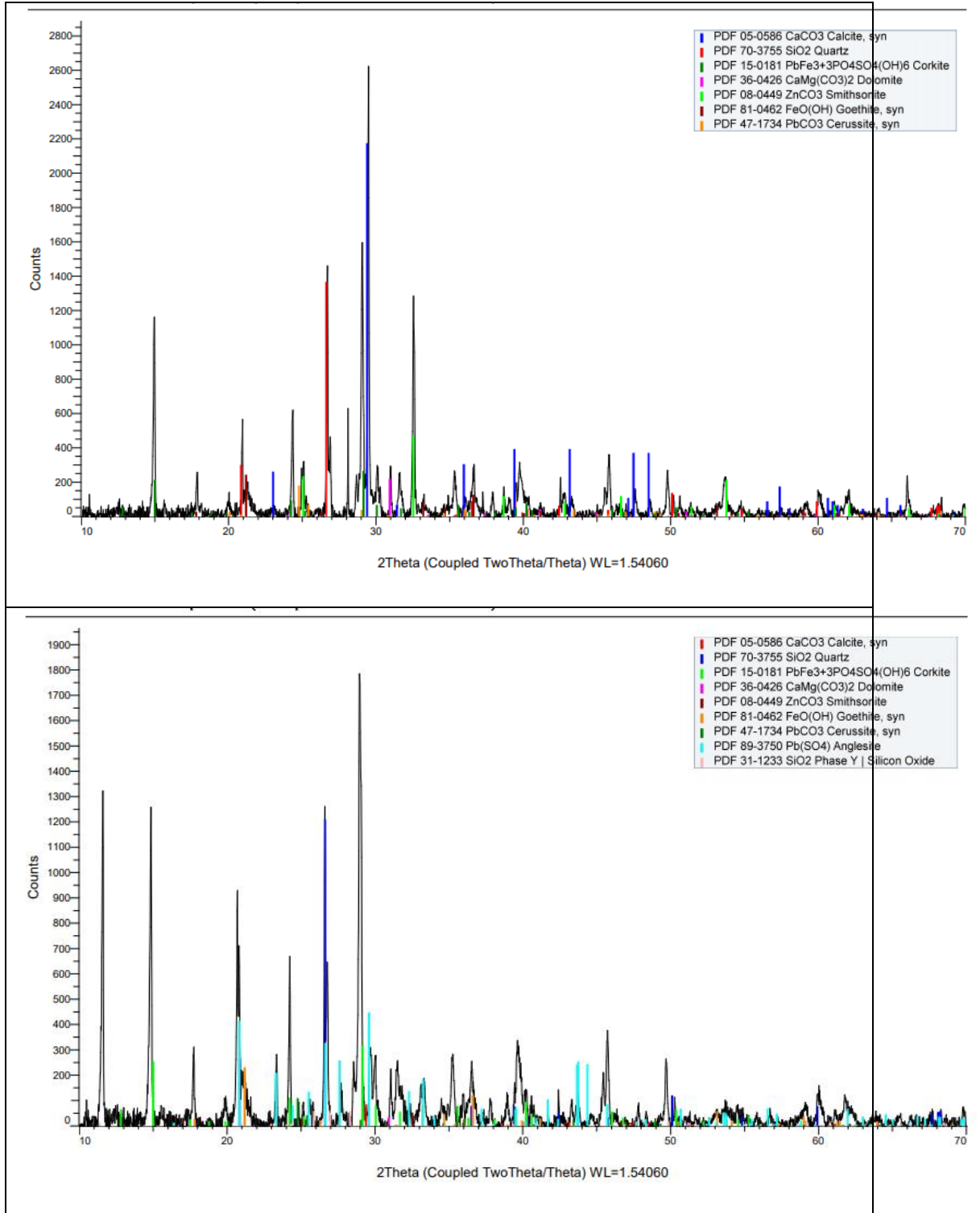
Şekil 43 Oreks numunesinin liç öncesi besleme ve liç sonrası (1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranı) atığının AGÜ çekilen XRD'lerini göstermektedir. Liç öncesi besleme numunesinde smithsonit, serüzit, götit, kalsit, kuvars, korkit ve dolomit varlığı görülmüştür. Liç sonrasında çözünmeyen anglezit ( $PbSO_4$ ) çökmesi oluşumu doğrulanmıştır (Tablo 7).



Şekil 42. 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonunda 40 °C sıcaklıkta farklı K/S oranlarında ortam pH değişimi.

Table 7. Liç öncesi besleme ve liç sonrası atığın XRD'lerinin birleşimi (AGÜ).

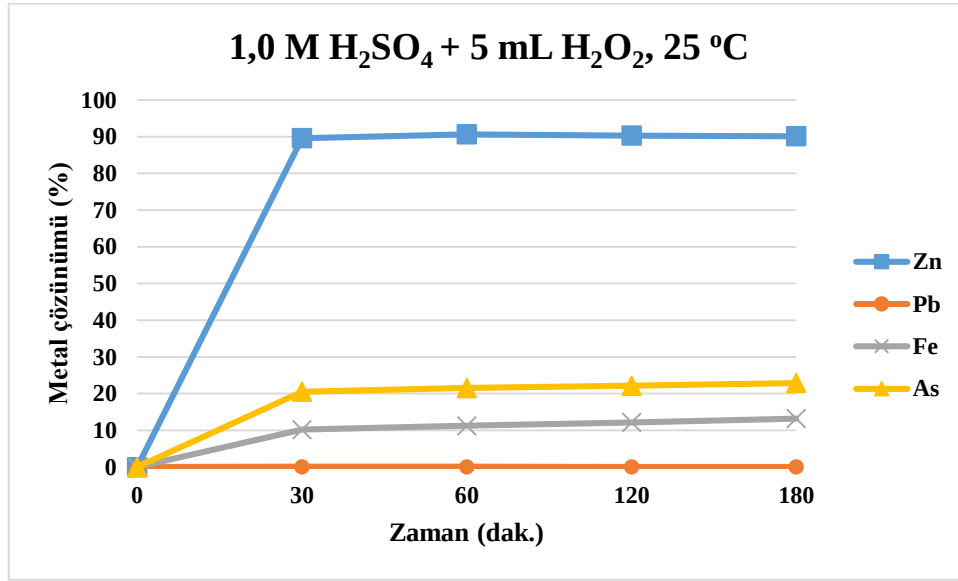
| Mineral    | Oreks Flotasyon Atığı (%) | $H_2SO_4$ Liç Atığı (%) |
|------------|---------------------------|-------------------------|
| Kalsit     | <b>47,7 Major</b>         | 4,0 Minor               |
| Kuvars     | <b>20,5 Major</b>         | 6,1 Major               |
| Dolomit    | <b>9,6 Major</b>          | 3,1 Minor               |
| Smithsonit | <b>5,9 Major</b>          | 1,4 Minor               |
| Götit      | 3,6 Minor                 | 7,3 Minor               |
| Serüzit    | 1,2 Minor                 | 1,5 Minor               |
| Korkit     |                           | <b>29,5 Major</b>       |
| Anglezit   |                           | <b>8,7 Major</b>        |



Şekil 43. Liç öncesi besleme (üste) ve liç sonrası atığın (altta) XRD'si (AGÜ).

#### 4.4.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liçinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidant ilavesinin etkisi

Projemizin hedefi olan en az %90 Zn çözünümüne oda sıcaklığında veya daha kısa liç süresinde ulaşmak için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liçte H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidan ilavesi test edilmiştir. 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda ve 25 °C liç sıcaklığında, oksidan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin etkisi Şekil 44'de verilmiştir. Tablo 8 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesiz ve ilaveli liç sonuçlarını karşılaştırmaktadır. 25 °C liç sıcaklığında ve 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda, %92,4 Zn çözünümü 3 saatte elde edilmiştir. 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidan ilavesi 3 saatte maksimum %90,6 Zn çözünümü başarmıştır. İlk 30 dak.'da yaklaşık %90 Zn çözünümüne ulaşılmış olsa da daha sonra Zn çözünümü hemen hemen sabit kalmıştır. Şekil 44 ve Tablo 8'den anlaşılacağı üzere oksidan H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ve oksidansız 1 saat daha uzun liç (240 dak.) süresi Zn çözünümü üzerine olumlu bir artış sağlamamıştır. Fe ve As çözümleri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunan liç ortamında önemli derecede değişmemiştir.



Şekil 44. 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda ve 25 °C'ta 5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinin zamana karşı metal çözünümüne etkisi.

Tablo 8. 25 °C liç sıcaklığında, 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunan ve bulunmayan ortamda metal çözümlerinin mukayesesi.

| 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25 °C |      |      |      | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 25 °C |      |      |
|-------------------------------------------|------|------|------|-------------------------------------------------------------------------------|------|------|
| Zaman (dak.)                              | Zn   | Fe   | As   | Zn                                                                            | Fe   | As   |
| 30                                        | 84,9 | 8,3  | 19,5 | 89,6                                                                          | 10,2 | 20,5 |
| 60                                        | 86,1 | 9,5  | 20,3 | 90,6                                                                          | 11,2 | 21,5 |
| 120                                       | 88,2 | 11,8 | 22,4 | 90,3                                                                          | 13,2 | 22,1 |
| 180                                       | 92,4 | 13,5 | 24,4 | 90,1                                                                          | 13,2 | 22,9 |
| 240                                       | 91,9 | 15,8 | 24,5 |                                                                               |      |      |

#### 4.4.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit + KMnO<sub>4</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> liçleri

Sülfürik asit liçinde, oksidan potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) ve sodyum metabisulphide (Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>) ilavesiyle safsızlıkların çözünmesi azaltılmaya çalışılmıştır. 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda ve 40 °C liç sıcaklığında, 1 g/L ve 2 g/L KMnO<sub>4</sub> ilavesinin 1/10 ve 2/10 K/S oranında 30 dak.'dan 180 dak.'ya kadar liç edilmiştir. 180 dak.'da, 1 g/L KMnO<sub>4</sub> dozajında, Zn %87, Fe %12,4 ve Pb %2 çözünümü 1/10 K/S oranında elde edilmiştir. KMnO<sub>4</sub> miktarını 2 g/L'ye artırmak ve K/S oranını 2/10'a yükseltmek Zn çözünümünü ile Fe ve Pb safsızlıkları çözünümünü önemli derecede azaltmıştır. Tüm bu testler için liç zamanı artıkça ortam pH'sı yükselmektedir. Liç solüsyon pH'sı testler esnasında 0,63 ile 0,75 arasında değişmiştir.

1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda 1 ve 2 g/L sodyum metabisulfide ilavesi 40 °C liç sıcaklığı ve 1/10 ile 2/10 K/S oranlarında belirlenmiştir. 1 g/L Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> ilavesi 40 °C sıcaklıkta, 60 dak. liç süresinde ve K/S oranı 1/10'da %81 Zn, %9 Fe ve %1 Pb çözünümü başarmıştır. Metal çözünme sırası Zn>Fe>Pb şeklindedir. Fe çözünümü %9 ile %14 ve Pb çözünümü çok düşüktür. Na<sub>2</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub> ile Fe safsızlık çözünümü KMnO<sub>4</sub>'den daha iyi değildir.

#### 4.4.4 MnO<sub>2</sub> oksidan ilavesinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi

1/10 K/S oranında, 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda 40 °C liç sıcaklığında 1 ve 2 g/L MnO<sub>2</sub> oksidan ilavesinin etkisi incelenmiştir (Şekil 45 ve 46). İlk 30 dak. liç süresinde Zn çözünümü önemli derecede artmış ve sonra platoya erişmiştir. Maksimum %95,1 Zn çözünümü 120 dak. liç süresinde elde edilmiştir. Benzer

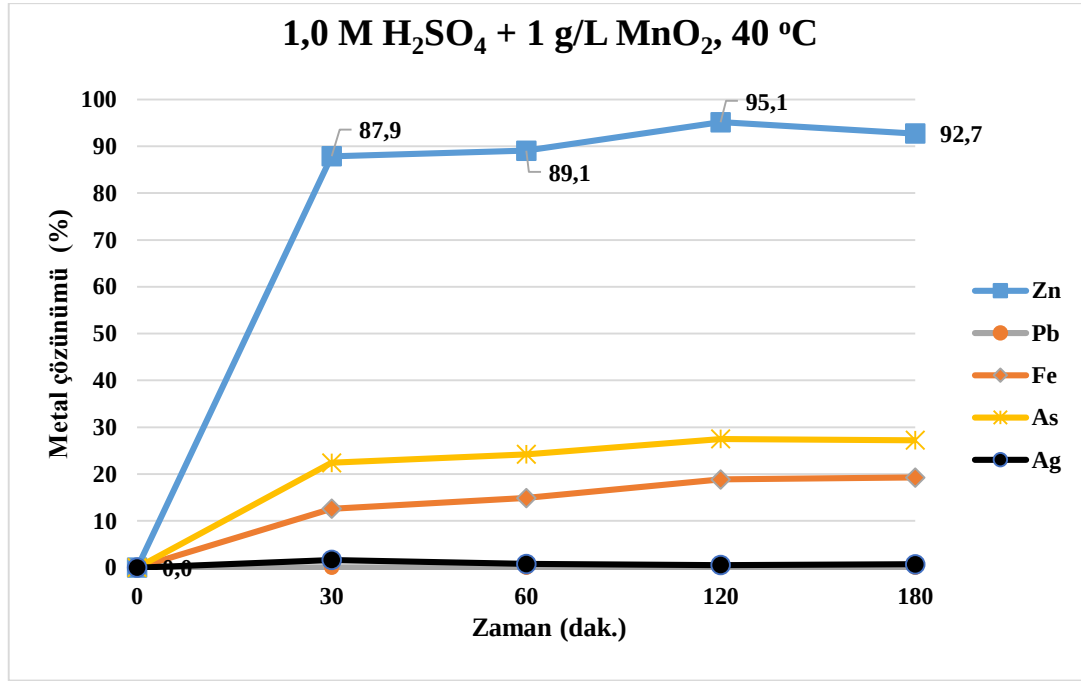


şekilde As ve Fe safsızlık çözümlerinde ilk 30 dak.'da yüksek ve sonra tedrici artmıştır. 180 dak. liç süresinde As %27 ve Fe %19 çözülmüştür.

1/10 K/S oranında, 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve 1 g/L MnO<sub>2</sub> ilavesinde 120 dak. liç süresinde seçimlilik:

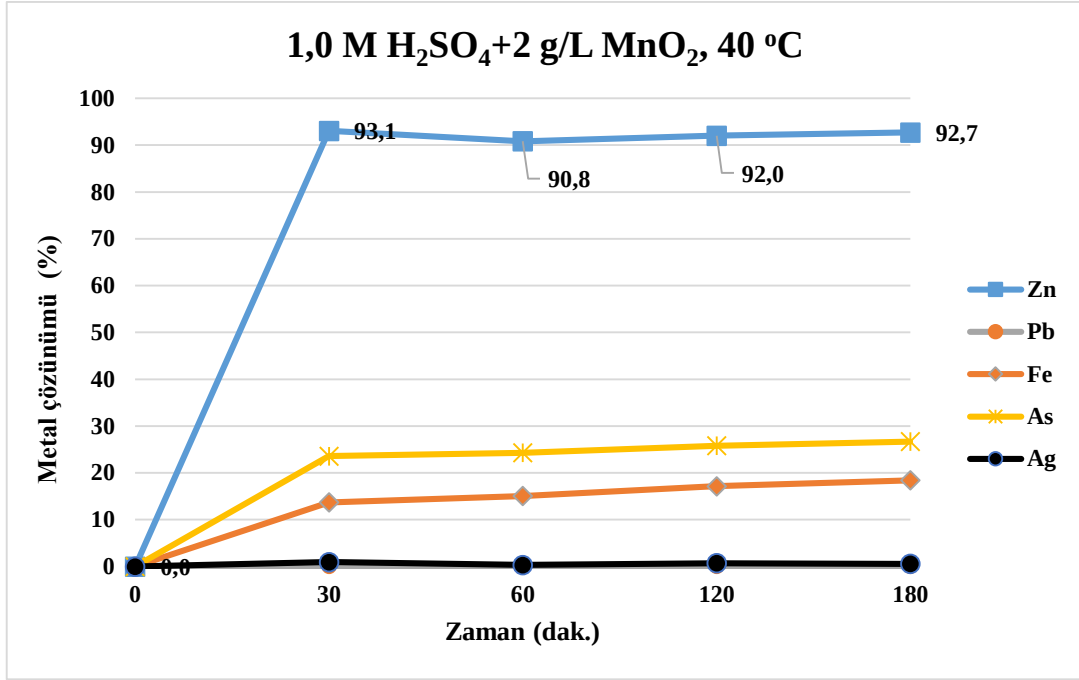
( $\Delta D_{Zn-As}$ : Zn çözünümü – As çözünümü): %95,0-%27,0 = %68,0

( $\Delta D_{Zn-Fe}$ : Zn çözünümü – Fe çözünümü): %95,0-%19,0 = %76,0



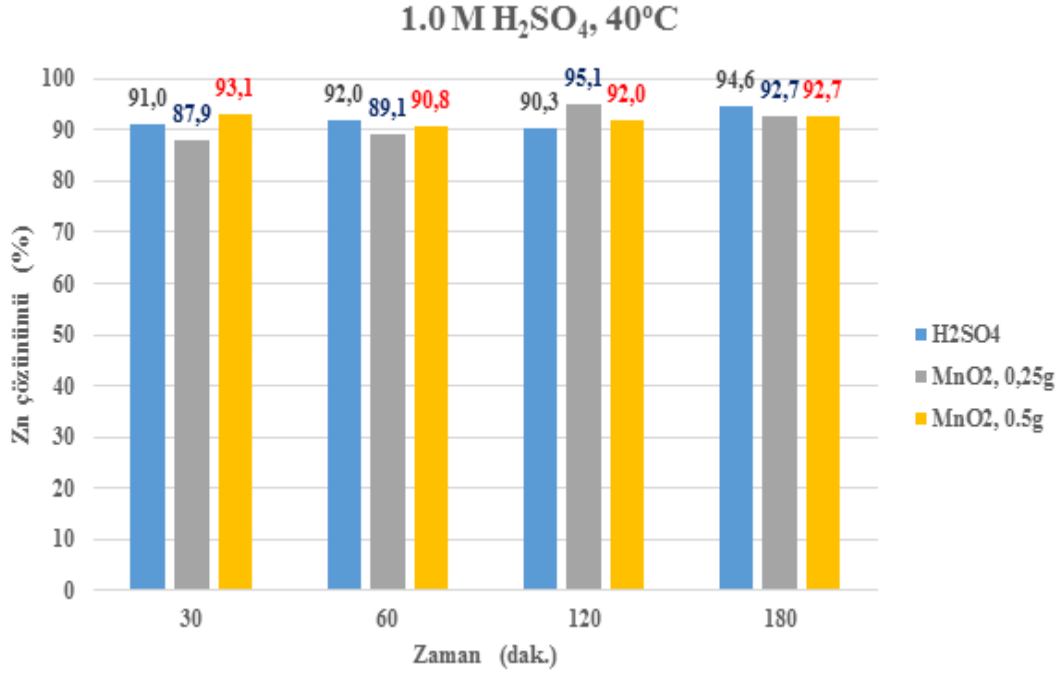
Şekil 45. 40 °C liç sıcaklığında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1 g/L MnO<sub>2</sub> oksidan ilavesinde metal çözümlerinin zamana karşı değişimi.

Benzer sonuçlar 2 g/L MnO<sub>2</sub> ilavesinde de elde edilmiştir (Şekil 46). %93 Zn çözünümü başarılmıştır. 0,25 g. MnO<sub>2</sub> oksidan ilavesi 0,5 g.'dan daha iyi sonuçlar vermiştir.



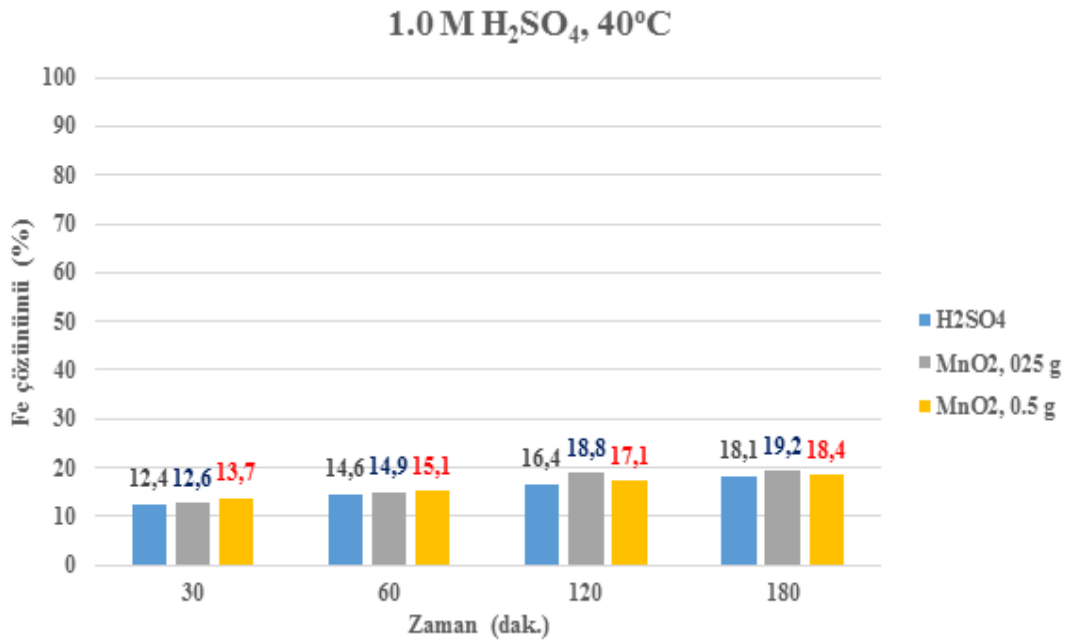
Şekil 46. 40 °C liç sıcaklığında, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2 g/L MnO<sub>2</sub> oksidan ilavesinde metal çözümlerinin zamana karşı değişimi.

Şekil 47, 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile oksidan MnO<sub>2</sub> bulunan ve bulunmayan ortamda 40 °C liç sıcaklığında Zn çözünümünü zamana karşı mukayese etmektedir. %95 Zn çözünümü 1 g/L MnO<sub>2</sub> ilavesiyle 120 dak.'da ve 180 dak. liç süresinde sadece H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile başarılmıştır. MnO<sub>2</sub> ilavesi maksimum Zn çözünümünü 60 dak. daha erken başarmıştır.

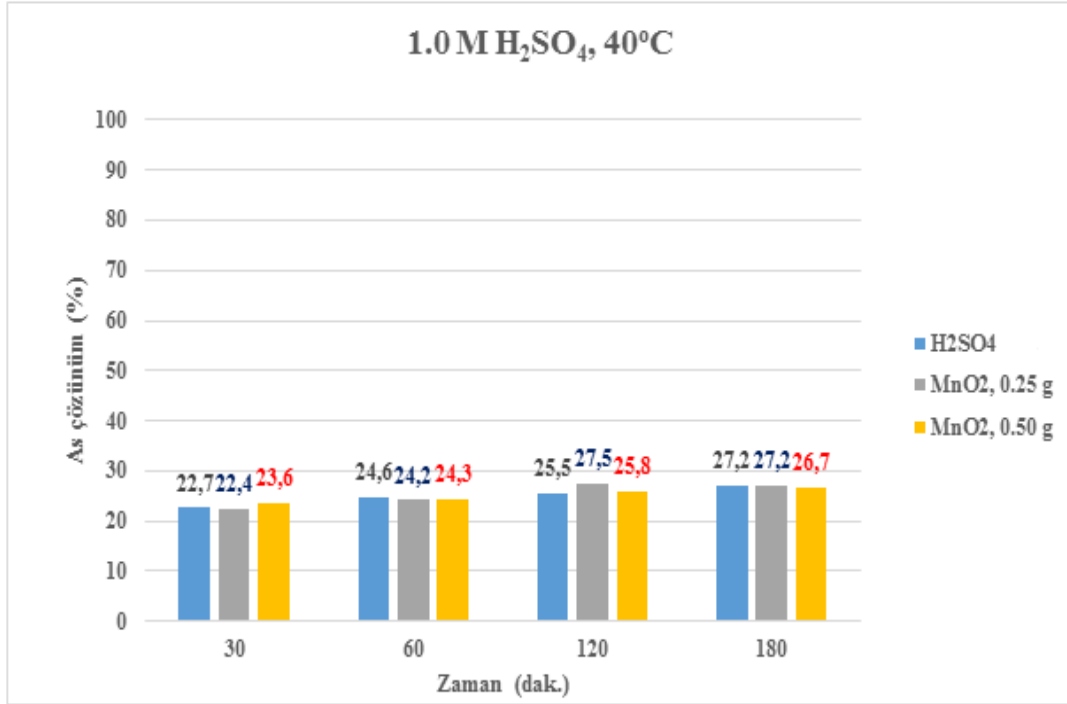


Şekil 47. 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde MnO<sub>2</sub> ilavesinin Zn çözünümüne etkisinin karşılaştırılması (1 g/L = 0,25 g ve 2 g/L = 0,5 g).

Şekil 48a ve 48b Fe ve As çözünümünü MnO<sub>2</sub> bulunan ve bulunmayan ortamda karşılaştırmaktadır. Fe safsızlık çözünümü %16,4'den %18,8'e ve As çözünümü %25,5'tan %27,5'a 0,25 g MnO<sub>2</sub> ilavesinde artmıştır.



Şekil 48a. 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde MnO<sub>2</sub> ilavesinin Fe safsızlık çözünümüne etkisinin karşılaştırılması (1 g/L = 0,25 g ve 2 g/L = 0,5 g).

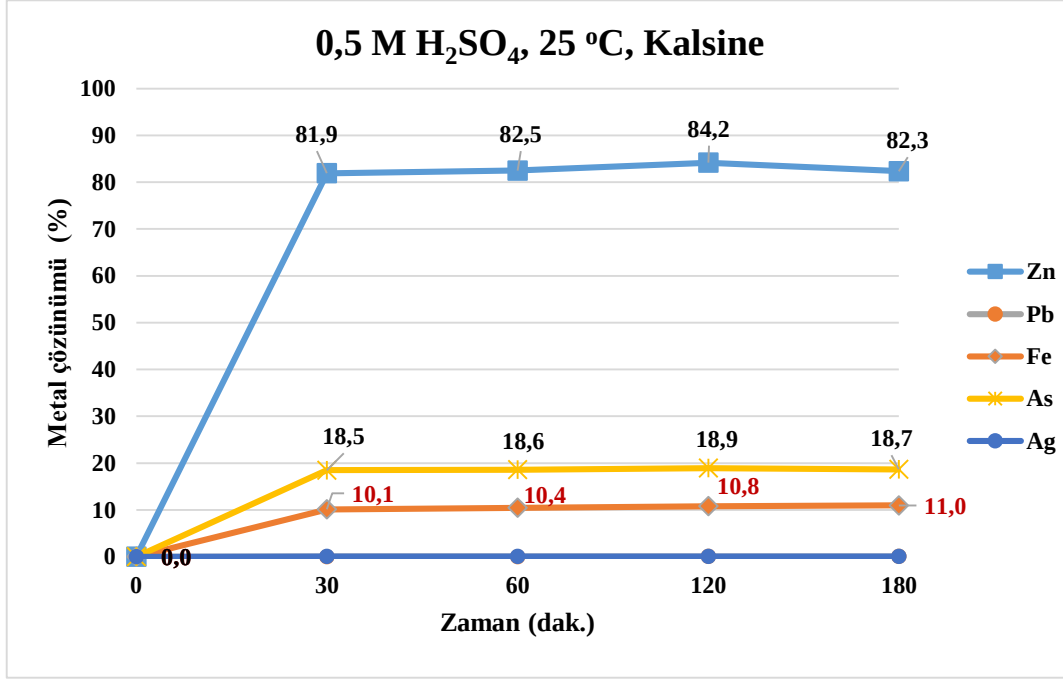


Şekil 48b. 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde MnO<sub>2</sub> ilavesinin As safsızlık çözünümüne etkisinin karşılaştırılması (1 g/L = 0,25 g ve 2 g/L = 0,5 g).

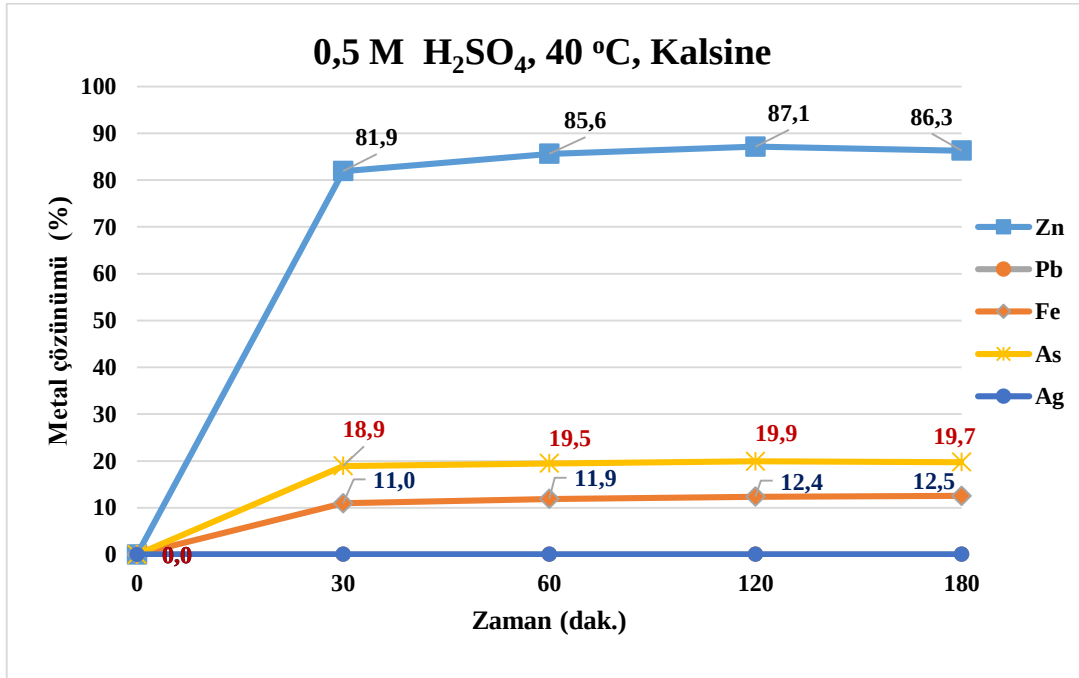
#### 4.4.5 Kalsinasyon sonrası H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi

Termal işlem karbonatları parçalar ve oksit formuna dönüştürür. Ayrıca gözenekliliği artırarak liç verimini iyileştirir. Oreks numuneleri 400 °C'ta 2 saat atmosferik basınçta kalsine edildi. Daha sonra 1/10 K/S oranında, 0,5 M ve 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda 25 °C ve 40 °C liç edildi. 30 dak. liç süresinde Zn çözünümü %82'ye çıktı. Sonra 120 dak. liç süresinde maksimum değer olan %84,2 Zn değerine ulaştı. 30 dak. liçten sonra, Zn çözünümünün değişimi çok yavaş olmuştur. Benzer eğilimler As ve Fe çözünümleri içinde elde edilmiştir. Pb ve Ag hiç çözünmedi. Kalsinasyon sonrası %84,2 Zn çözünümü %19 As ve %11 Fe safsızlık çözünümünde elde edildi. (Şekil 49a).

40 °C liç sıcaklığında ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda, 30 dak. liç süresinde %82 Zn, 60 dak.'da %86 Zn, 120 dak.'da %87 Zn ve 180 dak.'da 86% Zn çözünümü elde edilmiştir (Şekil 49b). 25 and 40 °C'ta metal çözünüm sırası Zn>As>Fe'dir. Pb ve Ag çözünmemiştir. As çözünümü 30 dak.'da %18,9 ve daha sonra %19,7'de platoya ulaşmıştır. Fe çözünümü 30 dak.'da %11% ve 180 dak.'da biraz artarak %12,5 ulaşmıştır. Liç sıcaklığını 25 °C'dan 40 °C'a yükseltmek, Zn çözünümünü %2,9 artırmış; fakat, Fe ve As çözünümlerini sırasıyla %1,6 ve %1 artırmıştır.



Şekil 49a. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında kalsinasyonun zamana karşı metal çözünümüne etkisi (ALS).



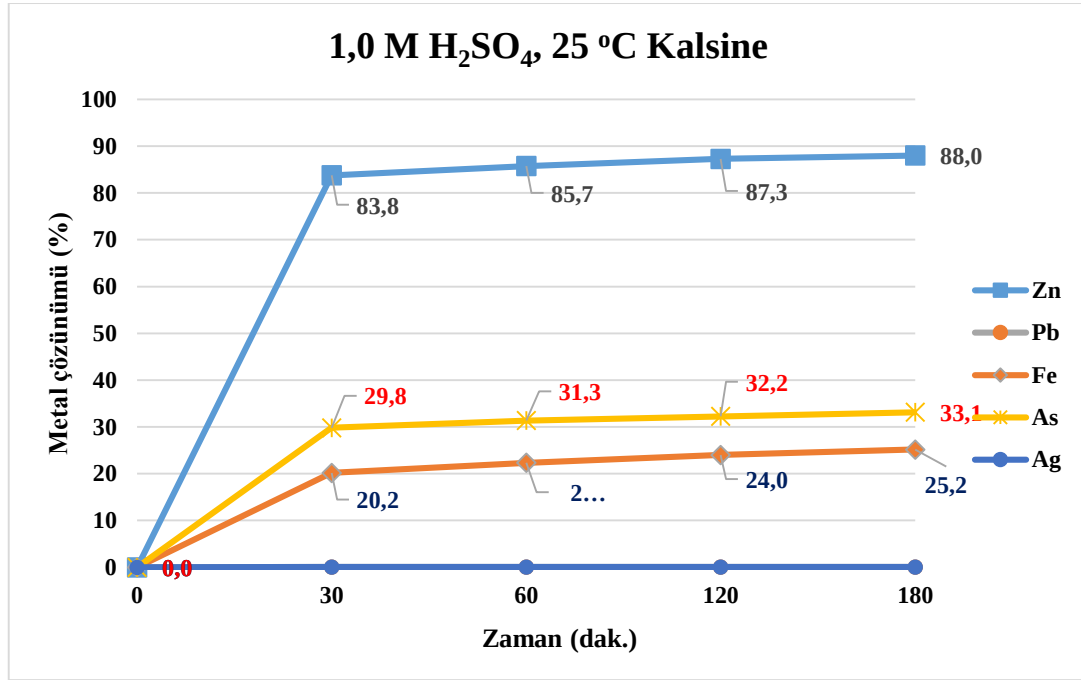
Şekil 49b. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında kalsinasyonun zamana karşı metal çözünümüne etkisi.

1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında liç süresi arttıkça metal çözünürlükleri artar. İlk 30 dak.'da %84 Zn çözünümü %30 As ve %20 Fe safsızlık çözünümünde elde edilmiştir. Maksimum %88 Zn çözünümü %33 As ve %25 Fe

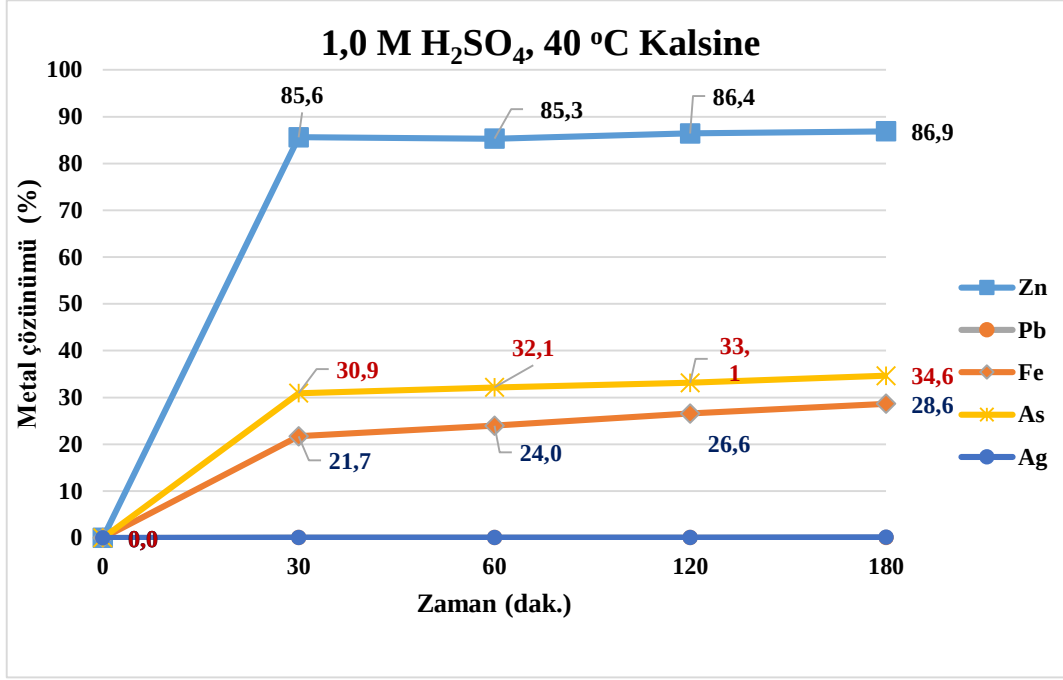
safsızlık çözünümü ile elde edilmiştir. Metal kazanma sırası  $Zn > As > Fe$  şeklindedir. Pb ve Ag çözünmemiştir. (Şekil 50a).

1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında, 1/10 K/S oranında 3 saatte, kalsine ürün liç edilmiş. Liç süresi artıktıkça, Zn, As ve Fe çözünürlükler artar. İlk 30 dak.'da %86 Zn çözünümü %31 As ve %22 Fe safsızlık çözünümünde elde edilmiştir. Maksimum %87 Zn çözünümü %35 As ve %29 Fe safsızlık çözünümü ile elde edilmiştir. Metal kazanma sırası  $Zn > As > Fe$  şeklindedir. Pb ve Ag çözünmemiştir. (Şekil 50b).

$H_2SO_4$  konsantrasyonunu 0,5 M'dan 1,0 M'a artırmak Zn çözünümünü ilk 30 dak.'da artırmış ve sonra azaltmıştır. As ve Fe safsızlık çözünümlerini tüm zamanlarda artırmıştır.



Şekil 50a. 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında kalsinasyonun zamana karşı metal çözünümüne etkisi.

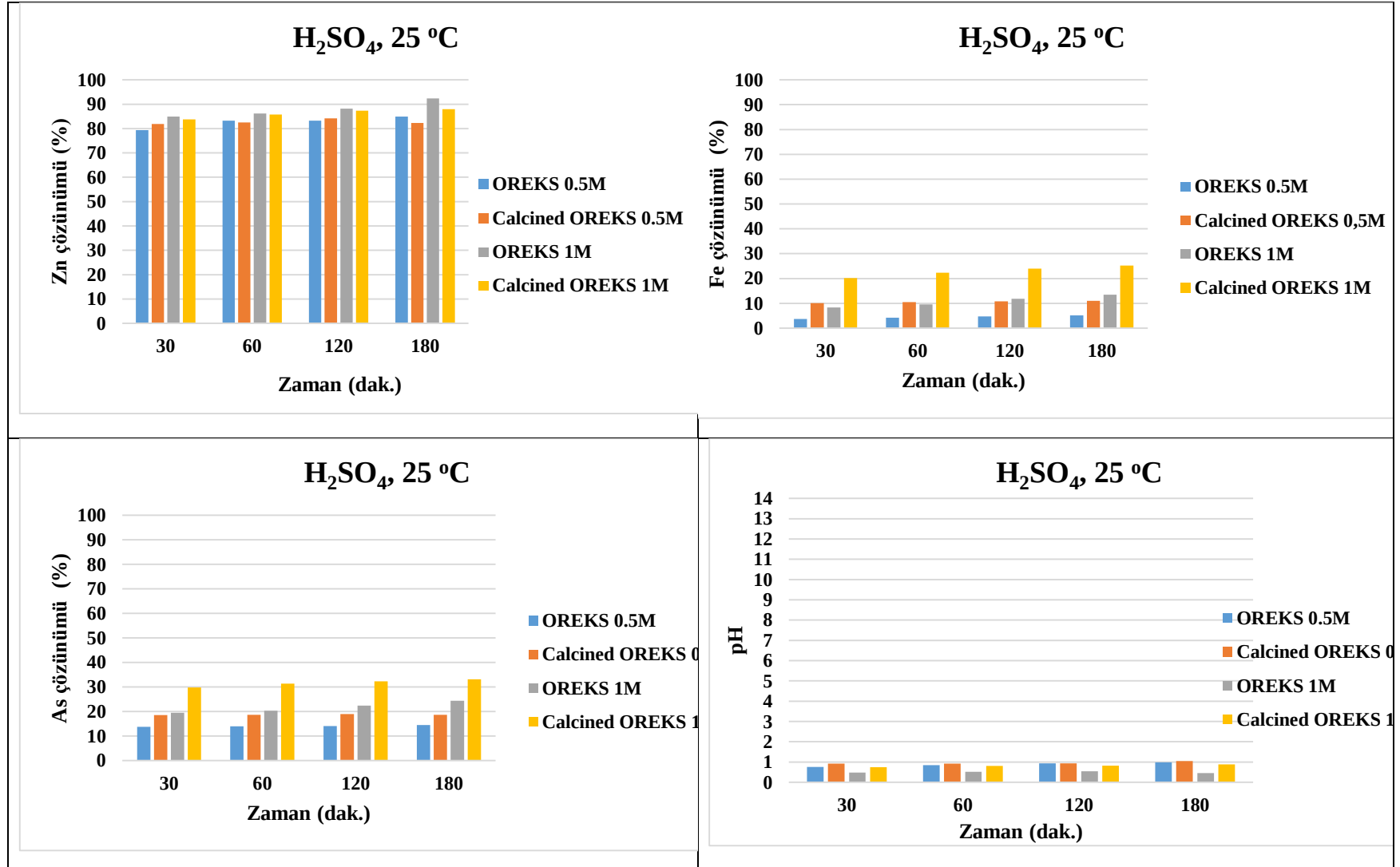


Şekil 50b. 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında kalsinasyonun zamana karşı metal çözünümüne etkisi.

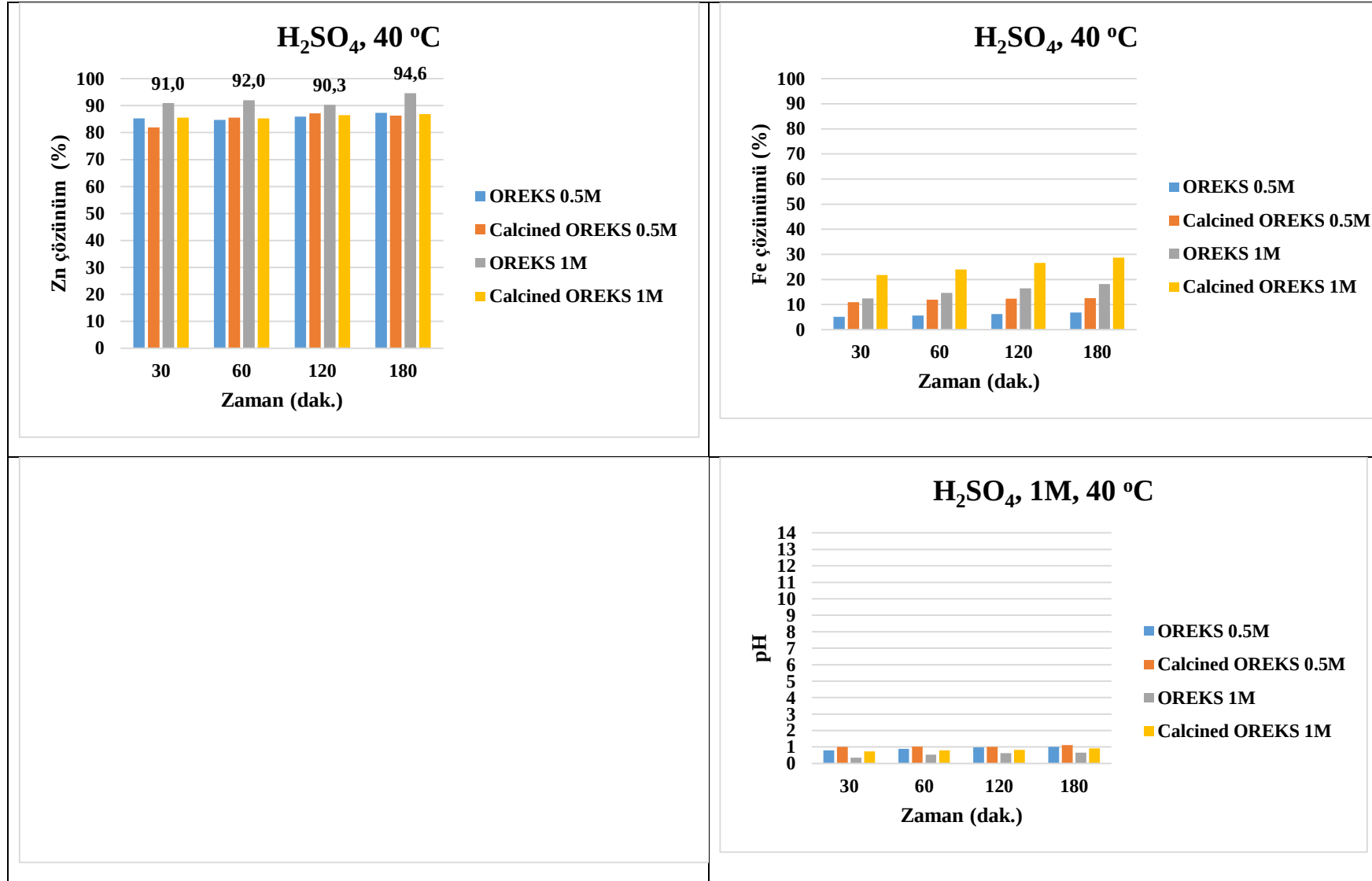
Şekil 51a 0,5 M ve 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlarında kalsinasyon olan ve olmayan ortamlarda 25 °C liç sıcaklığında Zn, Fe ve As çözünümünü göstermektedir. Her iki asit konsantrasyonunda da kalsinasyon yapılan ve yapılmayan ortamlarda Zn çözünümünde pek fazla fark yoktur. Kalsinasyon Zn çözünümünü artırmamıştır. Fakat Fe ve As çözünümünü önemli derecede artırmıştır. Pb ve Ag kalsinasyon olan ve olmayan ortamlarda çözünmemiştir. Kalsinasyon olan ortamda çözelti pH'sı artan gözeneklilik nedeniyle daima daha yüksektir. Kalsinasyon testleri, ne Zn çözünümünde artış ne de safsızlık çözünümünde azalma sağlamadığından, liç öncesi ön işlem olarak kullanımına gerek olmadığı anlaşılmıştır. Hatta safsızlık çözünümü kalsinasyon ile ikiye katlanmıştır.

Şekil 51b 0,5 M ve 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlarda kalsinasyon ön-işlemi olan ve olmayan ortamda ve 40 °C liç sıcaklığında Zn ve Fe çözünümünü karşılaştırmaktadır. Birçok zaman Zn çözünümü kalsinasyonla düşmüş ve Fe ile As safsızlık çözünümleri önemli oranda artmıştır. Pb ve As kalsinasyon yapılan ve yapılmayan ortamlarda çözünmemiştir. Kalsinasyon yapılan ortamlarda ortam pH'sı bir çok durumda yapılmayan ortamlardan daha yüksektir. Genellikle, kalsinasyon Zn çözünümünü azaltıp ve Fe safsızlık çözünümünü artırmıştır. Kalsinasyon ortam pH'sını da artırmaktadır.





Şekil 51a. Kalsinasyon ön-işlemi yapılan ve yapılmayan numunenin 0,5 M ve 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonlarda ve 25 °C liç sıcaklığında metal çözünümlerinin karşılaştırılması.



Şekil 51b. Kalsinasyon ön-işlemi yapılan ve yapılmayan numunenin 0,5 M ve 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonlarda ve 40 °C liç sıcaklığında metal çözünümlerinin karşılaştırılması.

Table 9, 25 °C ve 40 °C'ta H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kalsinasyon sonrası liç edilen çözeltilerin pH değişimlerini mukayese etmektedir. Genellikle, liç süresinin artışı çözelti pH'sını artırmıştır. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda, liç sıcaklığının artışı, ortam pH'sını artırır. Fakat, 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında, ilk 60 dak.'da pH, 25 °C'a nazaran daha az sonra liç sıcaklığının 25 °C'tan 40 °C çıkmasıyla artmıştır. pH artışı, ortamdaki daha fazla metal çözünümü anlamına gelmektedir. Protonlar metal çözünme reaksiyonlarında önemli role sahiptir. Etkin metal çözünümü kuvvetli asidik şartlarda oluşur.

Tablo 9. Kalsinasyon sonrası H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç edilen numunelerin farklı konsantrasyon, sıcaklık ve liç sürelerinde pH değişimleri.

| pH                             | 25 °C | 40 °C | 25 °C | 40 °C |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,5 M | 0,5 M | 1,0 M | 1,0 M |
| 30 dak.                        | 0,92  | 1,01  | 0,74  | 0,73  |
| 60 dak.                        | 0,92  | 1,02  | 0,81  | 0,79  |
| 120 dak.                       | 0,94  | 1,01  | 0,82  | 0,83  |
| 180 dak.                       | 1,05  | 1,11  | 0,89  | 0,91  |

#### 4.4.6 Sabit ve değişken pH'larda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 40 °C liç sıcaklığında, 30 dak. liç süresinde ve 2/10 ile 3/10 K/S oranlarında dört test yapılmıştır. İki test pH 2,0'de 5,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilavesiyle, bir test 0,5 M ve bir diğer test 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sabit konsantrasyonunda 2/10 K/S oranında 30 dak. liç süresinde yapılmıştır. Tablo 10 sonuçları göstermektedir. Sabit pH 2,0'de, %76 Zn çözünümü %1'den daha az Pb çözünümü ile 40 °C liç sıcaklığı ve 30 dak. liç süresinde elde edilmiştir. Flotasyon atıklarının doğal pH'sı K/S oranına göre %8-9'dır. K/S oranının 3/10'a çıkması Zn çözünümünü %57'ye, biraz daha yüksek Pb çözünümünde, düşmüştür. Fe pH 2,0'de çözünmemiştir. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanımı ortam pH'sını 2,44 yaparak yaklaşık %65 Zn çözünümünü Pb ve Fe'siz başarmıştır.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun 1,0 M artırılması Zn çözünümünü %91'e 30 dak. liç süresinde 2/10 K/S oranında ve 40 °C liç süresinde çıkarmıştır. 30 dak. liç süresinde, ortam pH'sı yaklaşık 0,64, Pb çözünümü maksimum %1,2 ve Fe çözünümü %11,2 olmuştur. Bu çalışma, sabit 2,0 pH ve 2/10'dan yüksek K/S oranı yüksek Zn çözünümü için uygun bulunmamıştır. K/S oranının artışı ortam pH'sı artırır ve Zn çözünümünü azaltır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun sabit sıcaklık ve liç

süresinde artışı önemli derecede pH yı azaltır ve Zn çözünümünü kısmen daha yüksek safsızlık çözünümünde artırır.

Table 10. Metal çözünümüne sabit pH ve sabit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi.

| Sabit pH                                                           | Zn çözünümü | Pb çözünümü | Fe çözünümü  | pH doğal/ başlangıç |
|--------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|---------------------|
| <b>pH: 2,0</b> , 40 °C, 30 dak., 2/10 K/S                          | 75,8%       | 0,6%        | 0%           | 8,81                |
| <b>pH: 2,0</b> , 40 °C, 30 dak., 3/10 K/S                          | 57,1%       | 0,9%        | 0%           | 8,99                |
| Sabit Kons.                                                        | Zn çözünümü | Pb çözünümü | Fe çözünümü  | pH Son              |
| 40 °C, 2/10 K/S, 30 dak., <b>0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | 64,8%       | 0%          | 0%           | 2,44                |
| 40 °C, 2/10 K/S, 30 dak., <b>1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b> | <b>91%</b>  | <b>1,2%</b> | <b>11,2%</b> | <b>0,64</b>         |

#### 4.4.7 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tüketim miktarı

Optimum şartlardan 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, 2/10 K/S oranı, 40 °C liç sıcaklığı, 30 dak. liç süresi ve 400 d/dak. karıştırma hızında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tüketim miktarı NaOH+Fenolflatin ve NaOH+Potasyum okzalat monahidrat titrasyonu ile 446 kg/t olarak belirlenmiştir. Halli vd. (2018) elektrik ark fırın tozları (EAFD) için 450 kg/t H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tüketimi bulmuştur. Loterring (2016) farklı G. Afrika Zn ikincil kaynaklarını (EAFD, Zn-curuf, Zn-buharı) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç yapmıştır. EAFD için 709 kg/t, Zn-curuf için 1369 kg/t ve Zn buharı için 1099 kg/t. Toplam asit tüketimi EAFD, Zn-curuf ve Zn-buharı için sırasıyla 1,34; 4,24 ve 0,59 t/t Zn bulunmuştur. Asit tüketimi (ton H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/çözünen ton Zn) liç süresiyle artmaktadır. Kaya ve Cakır (2019) Türk Zn-oksit cevherinden (75 g/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 °C, -250 µm, 1/10 K/S oranında) %93 Zn çözünümünü 60 dak.'da 1.58 ton H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/çözünen ton Zn kullanarak başarmıştır.

#### 4.5 HNO<sub>3</sub> Liçi

Oreks flotasyon atıkları 0,25; 0,50 ve 1,0M HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunda, 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda, 30, 60 ve 120 dak. süre ile 1/10 K/S oranında, 400 dev. dak. karıştırma hızında liç edilmiştir. Liç sonuçları Tablo 11'de özet şeklinde verilmiştir. Metal çözünümleri düşük olmuştur. Sıcaklık artışı genelde liçte Zn çözünmesini azaltmıştır. HNO<sub>3</sub> konsantrasyon artışı ise metal çözünümünü artırmıştır.

Maksimum %70 Zn çözünümü %23 Pb çözünümünde Fe'siz elde edilmiştir. İncelenen şartlarda Fe çözünmemiştir.

HNO<sub>3</sub> ile liçe metal çözünme sırası Zn>Pb>Fe=0 şeklinde gerçekleşmiştir. Zn ve Pb arasındaki maksimum seçimlilik %47 olmuştur. Zn çözünümü %21 ile %70 ve Pb çözünümü %7 ile %23 arasında olmuştur. HNO<sub>3</sub> liçinin Oreks atıkları için düşük Zn çözünümü ve düşük Zn ve Pb seçimliliğinden dolayı iyi bir reaktif olmadığına karar verilmiştir.

Tablo 11. HNO<sub>3</sub> ile liçe metal çözünümleri sonuçları (ESOGÜ).

| HNO <sub>3</sub> | % Zn  |       |       | % Pb  |       |       | % Fe  |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,25 M           | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
| 30 dak.          | 38    | 31    | 24    | 11    | 12    | 12    | 0     | 0     | 0     |
| 60 dak.          | 37    | 27    | 22    | 8     | 14    | 12    | 0     | 0     | 0     |
| 120 dak.         | 34    | 25    | 21    | 7     | 14    | 13    | 0     | 0     | 0     |
| 0,5 M            | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
| 30 dak.          | 61    | 57    | 49    | 22    | 21    | 13    | 0     | 0     | 0     |
| 60 dak.          | 55    | 49    | 48    | 19    | 20    | 14    | 0     | 0     | 0     |
| 120 dak.         | 54    | 47    | 39    | 21    | 18    | 13    | 0     | 0     | 0     |
| 1,0 M            | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
| 30 dak.          | 70    | 55    | 42    | 23    | 22    | 22    | 0     | 0     | 0     |
| 60 dak.          | 69    | 52    | 40    | 21    | 19    | 19    | 0     | 0     | 0     |
| 120 dak.         | 60    | 48    | 37    | 20    | 20    | 20    | 0     | 0     | 0     |

#### 4.6 HCl Liçi

Oreks flotasyon atıkları 0,25; 0,50 ve 1,0 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyonunda, 40, 60 ve 80 °C sıcaklıklarda, 30, 60 ve 120 dak. süreyle 1/10 K/S oranında, 400 dev. dak. karıştırma hızında liç edilmiştir. Liç sonuçları Tablo 12'de özet şeklinde verilmiştir. Metal çözünme sırası Zn>Pb>Fe şeklinde olmuştur. Metal çözünümleri 0,25 M düşük olmuştur ve süre ve sıcaklıkla dalgalanmıştır. 0,5 M konsantrasyonda %78 ile

%90'lar arasında ve 1,0 M konsantrasyonda %80 ile %92 arasında değişmiştir. Sıcaklık artışıyla çoğunlukla Zn çözünümü artmaktadır. Pb çözünümü 0,25 M'da %0-%2; 0,50 M'da %9-%14 ve 1,0 M'da %8 ile %22 arasında olmuştur. Fe 0,5 M'a kadar hiç çözünmezken 1,0 M'da %2 ile %10 arasında değişmiştir. HCl liçinde bir eğilim gözlenmemiştir. Zn-Pb arasındaki seçicilik %80-82 civarında olmuştur. En yüksek Zn çözünümü 80 °C sıcaklık, 30 dak. liç süresi ve 1/10 K/S oranında %92 olarak gerçekleşmiştir. HCl kullanımı  $\text{HNO}_3$ 'ten daha yüksek Zn çözünümü sağlamıştır.

Tablo 12. HCl ile liçte metal çözünümleri sonuçları (ESOGÜ).

| HCl      | % Zn  |       |       | % Pb  |       |       | % Fe  |       |       |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,25 M   | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
| 30 dak.  | 38    | 40    | 41    | 0     | 0     | 2     | 0     | 0     | 0     |
| 60 dak.  | 39    | 39    | 40    | 0     | 1     | 1     | 0     | 0     | 0     |
| 120 dak. | 37    | 38    | 39    | 0     | 2     | 1     | 0     | 0     | 0     |
| 0,5 M    | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
| 30 dak.  | 78    | 82    | 90    | 10    | 10    | 13    | 0     | 0     | 0     |
| 60 dak.  | 75    | 83    | 88    | 9     | 10    | 14    | 0     | 0     | 0     |
| 120 dak. | 76    | 88    | 90    | 10    | 10    | 13    | 0     | 0     | 0     |
| 1,0 M    | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
| 30 dak.  | 86    | 90    | 92    | 8     | 10    | 22    | 2     | 5     | 10    |
| 60 dak.  | 91    | 90    | 83    | 9     | 11    | 19    | 3     | 8     | 8     |
| 120 dak. | 80    | 91    | 91    | 10    | 13    | 20    | 4     | 10    | 10    |

#### 4.7 Perklorik Asit ( $\text{HClO}_4$ ) Liçi

En kuvvetli asitlerden biri olan perklorik asit ile Oreks atıklarına yapılan liç testlerinde 1,0 M konsantrasyon, 80 °C, 1/10 K/S oranı ve 60 dakikada maksimum %89,5 Zn, %10 Fe ve %7.4 Pb çözünümünde elde edilmiştir. Zn ve Pb arası maksimum

seçimlilik %73,6 ve Zn ve Fe arasındaki seçimlilik %70 olmuştur. Bu  $H_2SO_4$ 'ten düşük olduğundan bu asitle testlere devam edilmemiştir.

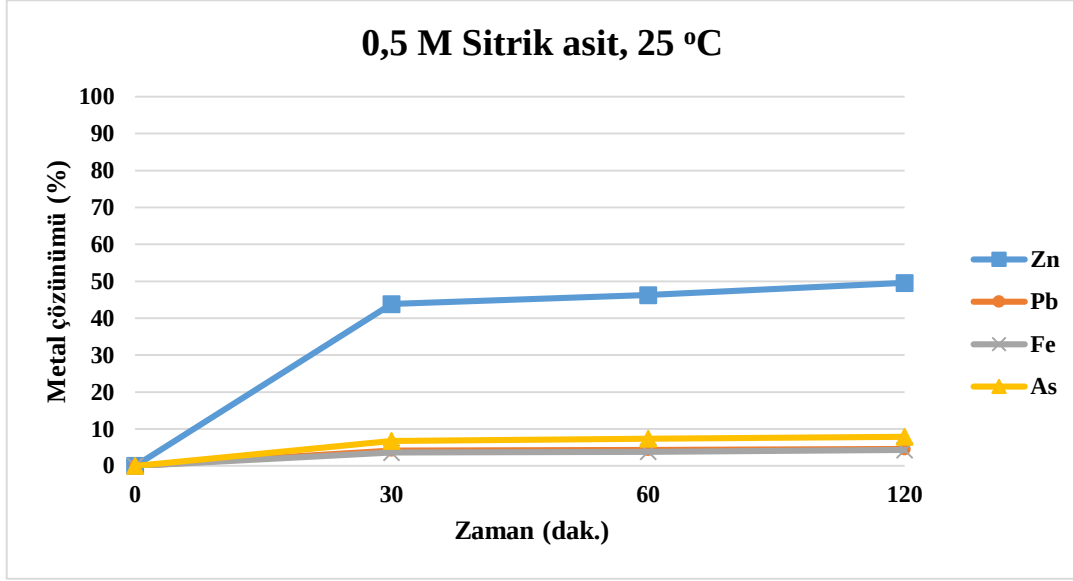
#### 4.8 NaCl Bulunan ve Bulunmayan Ortamda Sitrik Asit ( $C_6H_8O_7$ ) Liçi

İlk grup sitrik asit testleri 25 g Oreks numunesi, 1/10 K/S oranı ve 0,5 M sitrik asit konsantrasyonunda yapılmıştır. İkinci grup testlerde 0,5 M sitrik asit yanında 0,05 M NaCl ilavesi yapılmıştır. Üçüncü grup testler, ilk iki grubun optimum değerinde 1,0 M sitrik asit konsantrasyonunda Zn çözünümünü daha da artırmak için yapılmıştır. Pülp sıcaklığı 25, 40 and 60 °C'da ve liç süresi 30, 60 ve 120 dak.'da yapılmıştır. Liç sonunda YLÇ çözeltisi alınmıştır. Liç esnasında alınan çözelti numunelerinin Zn, Pb, Fe, As ve Ag analizleri ICP ile ALS'de ve YLÇ Zn, Pb ve Fe analizleri ESOGU'de AAS ile yapılmıştır.

Liç süresi ve sıcaklığı artıkça, Zn çözünümü önemli derecede ve Fe ile Pb çözünümü kısmen artmıştır. Zn çözünüm artımı ilk 30 dak.'da en yüksek olmuş ve daha sonra tedrici artış olmuştur. Ortamın pH'sı ilk 30 dak.'da artmıştır. Bu da  $H^+$  iyonlarının tüketildiğini göstermiştir. 30 dak. sonrasında, ortam pH'sı platoya erişmiş ve  $H^+$  iyonlarının çözünmedeki etkisini azaltmıştır. 30 dak. sonrasında çözeltideki anyonlar katı yüzeyinin çözünümünde rol oynamaktadır.

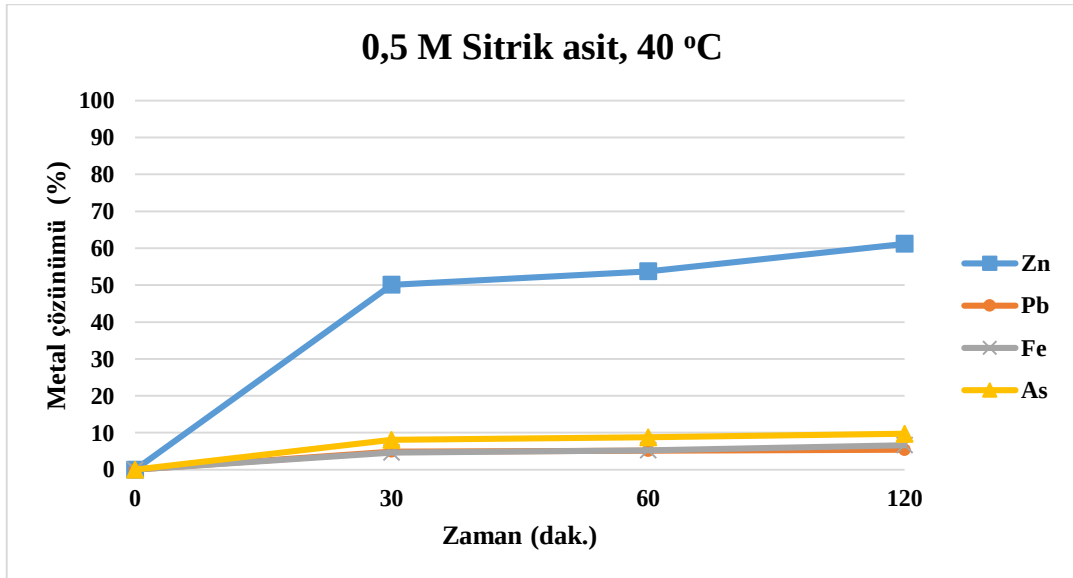
0,5 M sitrik asit konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında, 30 dak.'da Zn çözünümü %44 ve 120 dak.'da %50'dir. 30 dak.'da Pb çözünümü %4,2 ve 120 dak.'da %4,6'dır. Fe çözünümü 30 dak.'da %3,6 ve 120 dak.'da %4,3 olmuştur. As çözünümü 30 dak.'da %6,8 ve 120 dak.'da %7,9 olmuştur (Figure 52). Sitrik asit liçinde, Test edilen şartlarda, sitrik asit ile metal çözünme sırası  $Zn>As>Pb>Fe$ 'dir. Maksimum %50 Zn çözünümünde %7,9 As, %4.6 Pb ve %4,3 Fe safsızlık çözünümü elde edilmiştir.





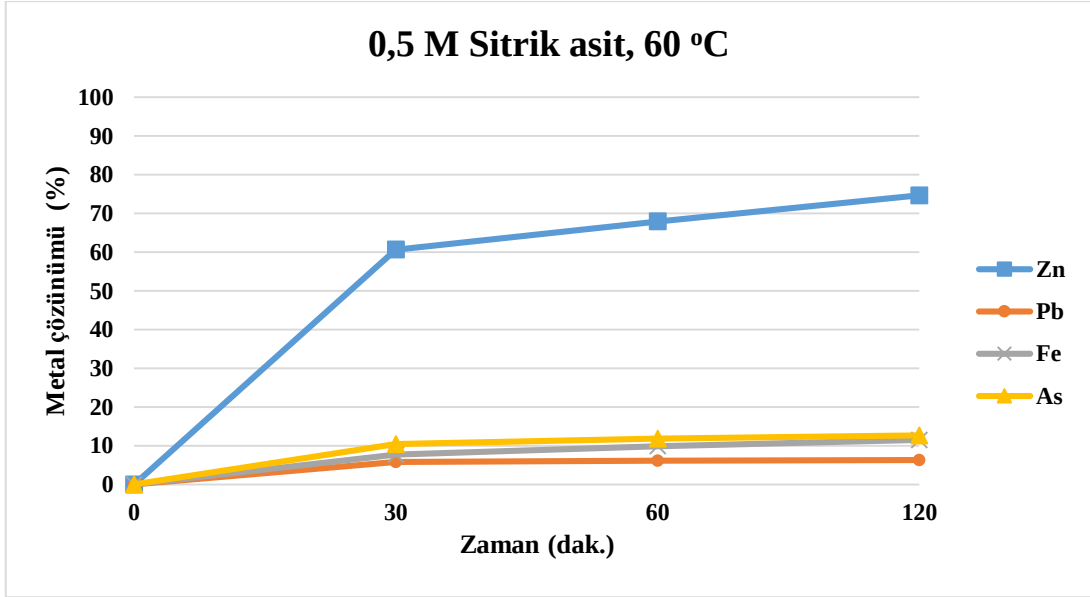
Şekil 52. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 25 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünme değerleri.

0,5 M sitrik asit konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında, 30 dak. liç süresinde Zn çözünümü %50,1 ve 120 dak. liç süresinde %61,2% olmuştur. Pb çözünümü 30 dak.'da %4,9 ve 120 dak.'da %5,4 olmuştur. Fe çözünümü 30 dak.'da %4,7 ve 120 dak.'da %6,6 olmuştur. As çözünümü ise 30 dak.'da %8,1 ve 120 dak.'da %9,7 olmuştur (Şekil 53). İncelenen şartlar altında, metal çözünüm sırası  $Zn > As > Fe > Pb$ 'dır. Maksimum %61 Zn çözünümünde %9. As, %6,6 Fe and %5,4 Pb safsızlık çözünümü olmuştur.



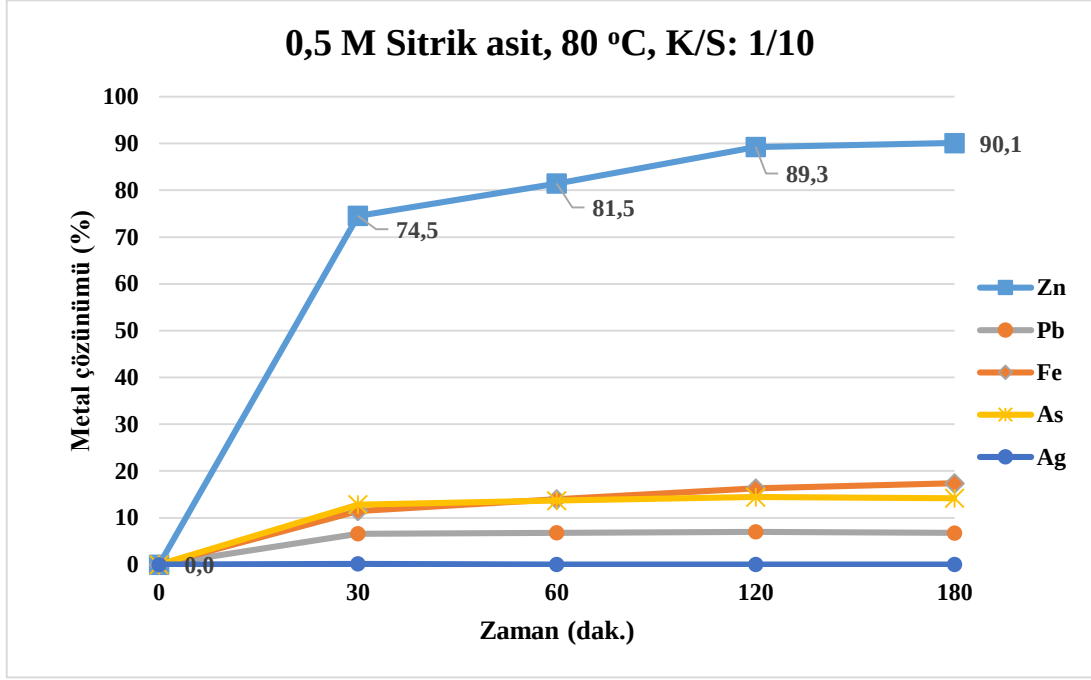
Şekil 53. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.

0,5 M sitrik asit konsantrasyonu ve 60 °C liç sıcaklığında, 30 dak. liç sıcaklığında Zn çözünümü %60,7 ve 120 dak.'da %74,7 olmuştur. Pb çözünümü 30 dak.'da %5,8 ve 120 dak.'da %6,3 olmuştur. Fe çözünümü 30 dak.'da %7,7 ve 120 dak.'da %11,5 olmuştur. As çözünümü ise 30 dak.'da %10,4 ve 120 dak.'da %12,7 olmuştur (Şekil 54). Test edilen şartlar altında, metal çözünme sırası  $Zn > As > Fe > Pb$ 'dır. Maksimum %74,7 Zn çözünümü %12,7 As, %11,5 Fe ve %6,3 Pb safsızlık çözünümünde elde edilmiştir.



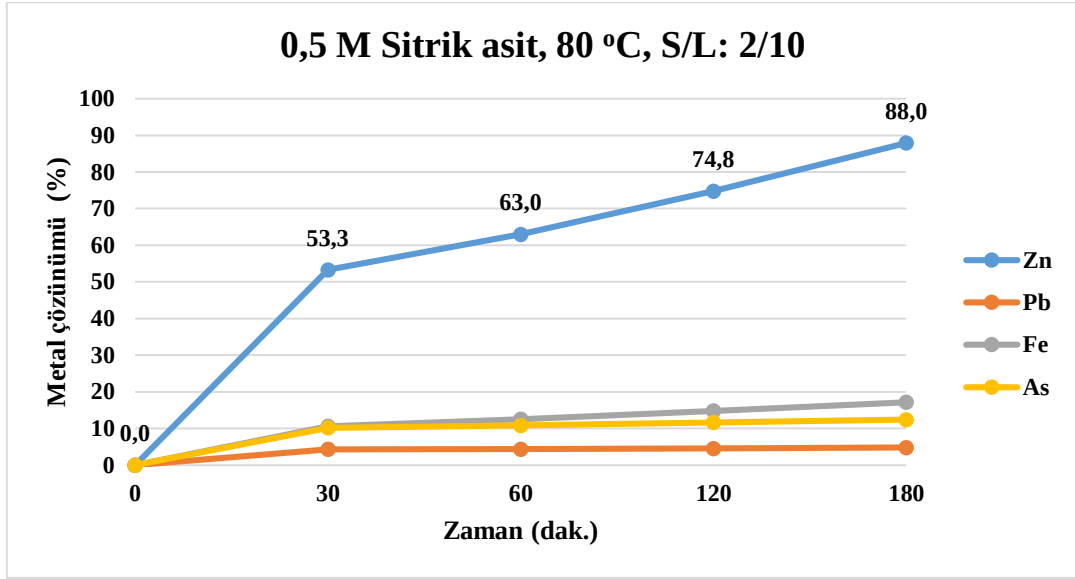
Şekil 54. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.

Şekil 55, 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında, zamana karşı metal çözünümünü göstermektedir. Zn çözünümü 30 dak. liç sıcaklığında %75 ve 180 dak. liç sıcaklığında %90 olmuştur. 80 °C liç sıcaklığında, 60 dak. liç süresinden sonra metal çözünme sırası  $Zn > Fe > As > Pb > Ag$ 'dır. Maksimum %90 Zn çözünümü %17 Fe ve %14 As safsızlık çözünümünde elde edilmiştir. Pb çözünümü maksimum %7'dir. 120 dak. liç süresinden sonra Zn çözünümü hemen hemen bir platoya erişir.



Şekil 55. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.

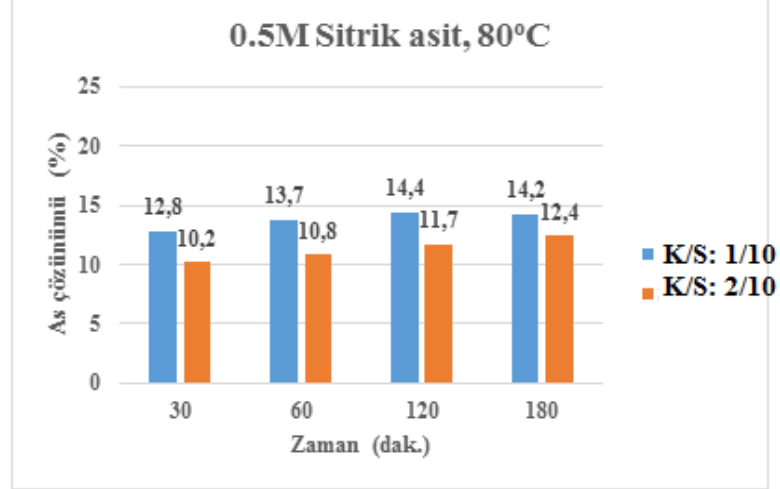
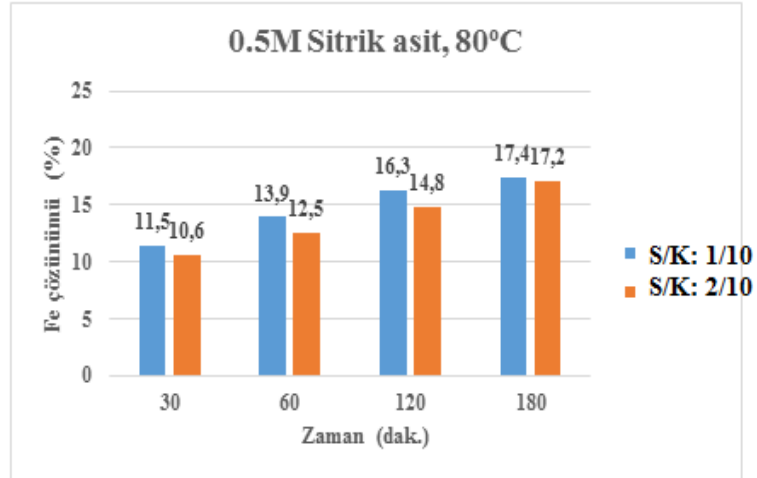
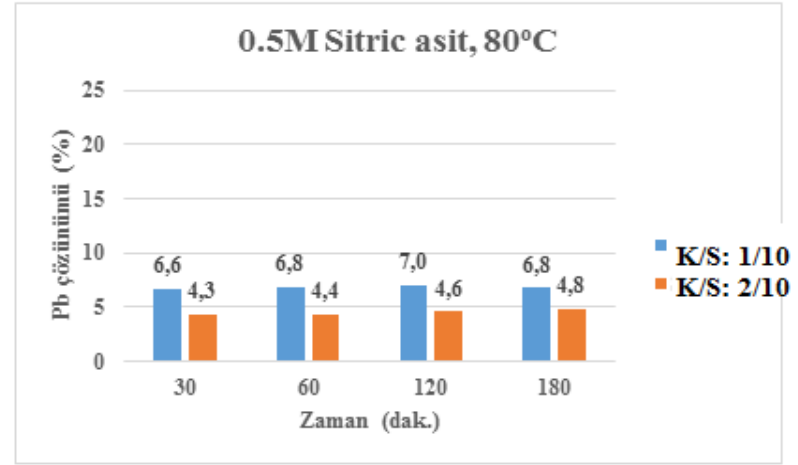
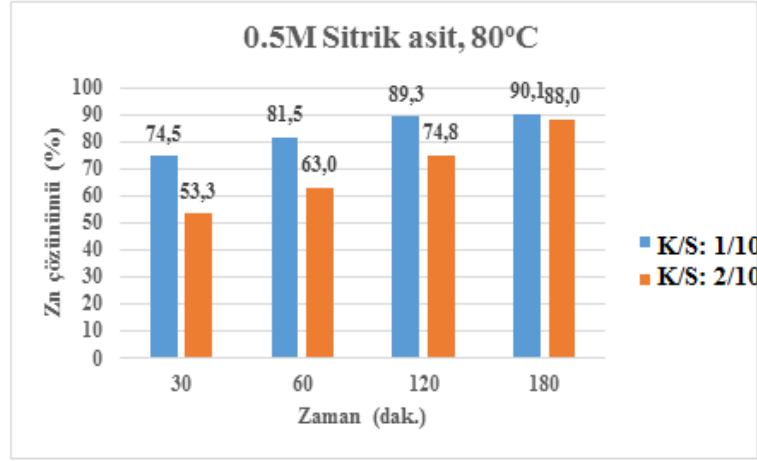
Şekil 56, 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 2/10 K/S oranında metal çözünme yüzdelerini göstermektedir. Zn çözünümü 30 dak. liç süresinde %53 ve 180 dak. liç süresinde %88 olmuştur. 80 °C liç sıcaklığında metal çözünme sırası 60 dak. liç sonrasında  $Zn > Fe > As > Pb > Ag$ 'dır. Maksimum %88 Zn çözünümü %17 Fe ve %12 As safsızlık çözünümünde elde edilmiştir. Pb çözünümü maksimum %5'dir. 180 dak. liç sonrasında bile Zn çözünümü platoya erişememektedir. Şekil 57 metal çözünümlerini 1/10 ve 2/10 K/S oranlarında karşılaştırmaktadır.



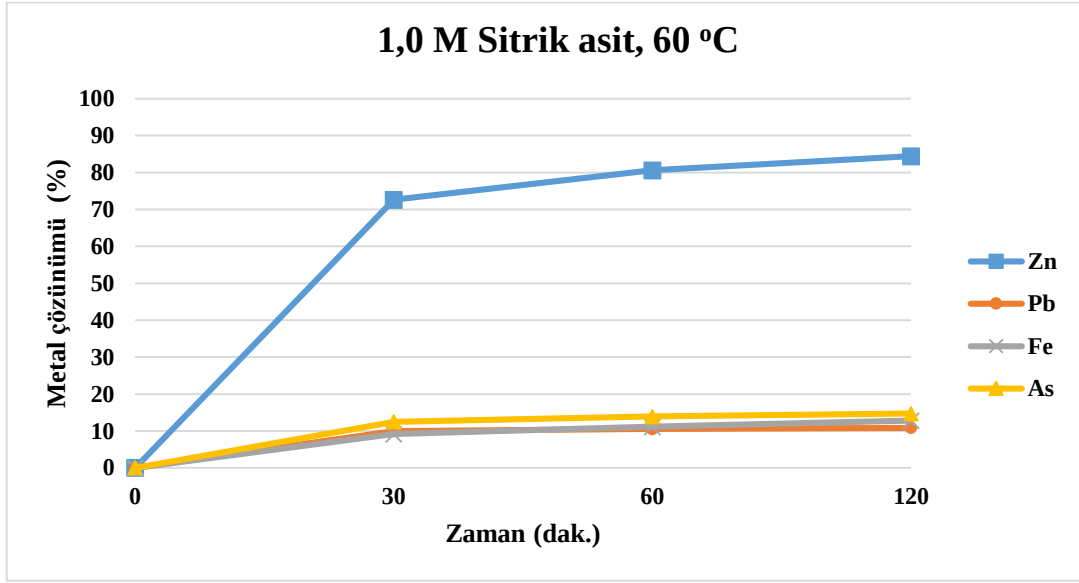
Şekil 56. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 2/10 K/S oranında metal çözünme yüzdeleri.

2/10 K/S oranında, Zn, Pb, Fe ve As çözünümleri 1/10 K/S oranından daha düşüktür. 2/10 K/S oranında; Maksimum Zn çözünme süresinde, Zn çözünümü %2,3 azaldı; Pb, As ve Fe safsızlık çözünümleri ise sırasıyla %29,4; %12,4 ve %1,1 artmıştır. Bu nedenle, 1/10 K/S oranı sitrik asit ile liçte en iyi K/S oranı seçilmiştir.

Şekil 58, 1,0 M sitrik asit konsantrasyonu ve 60 °C liç sıcaklığında metal çözünümlerini göstermektedir. Liç süresi 30 dak.'dan 120 dak.'ya artığı zaman Zn çözünümü önemli derecede ve Pb, As ve Fe çözünümleri ise tedrici artar. 1,0 M sitrik asit konsantrasyonu ve 60 °C liç sıcaklığında, 30 dak. liç süresinde Zn çözünümü %72,6 ve 120 dak.'da %84,4 olmuştur. Pb çözünümü 30 dak.'da %9,9 ve 120 dak.'da %10,9 olmuştur. Fe çözünümü 30 dak.'da %9,2 ve 120 dak.'da %12,8 olmuştur. As çözünümü ise 30 dak.'da %12,5 ve 120 dak.'da %4,7'dir. As çözünümü yine hem Fe hem de Pb çözünümünden 1,0 M sitrik asit liçinde de fazladır. İncelenen şartlar altında, metal çözünme sırası Zn>As>Fe>Pb şeklindedir. Maksimum %84,4 Zn çözünümü; %4,7 As; %12,8 Fe ve %10,9 Pb safsızlık çözünümünde elde edilmiştir.



Şekil 57. 1/10 ve 2/10 K/S oranlarında, 0,5 M sitrik asit konsantrasyonunda ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözümlerinin karşılaştırılması.



Şekil 58. 1,0 M sitrik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.

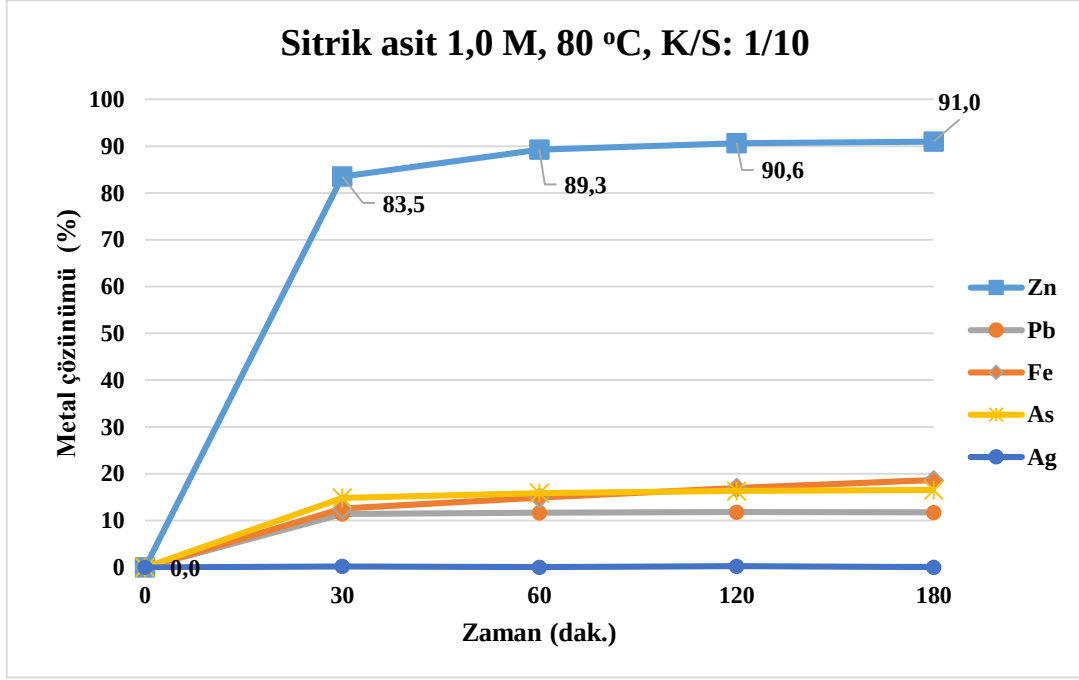
1,0 M sitrik asit konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında metal çözünümleri Şekil 59'da görülmektedir. 30 dak. liç süresinde %84 Zn ve 180 dak. liç süresinde %91 Zn çözünümleri %19 Fe, %17 As ve %12 Pb safsızlık çözünümünde elde edilmiştir.

1,0 M sitrik asit konsantrasyonu, 1/10 K/S oranı ve 180 dak. liç süresinde seçimlilik:

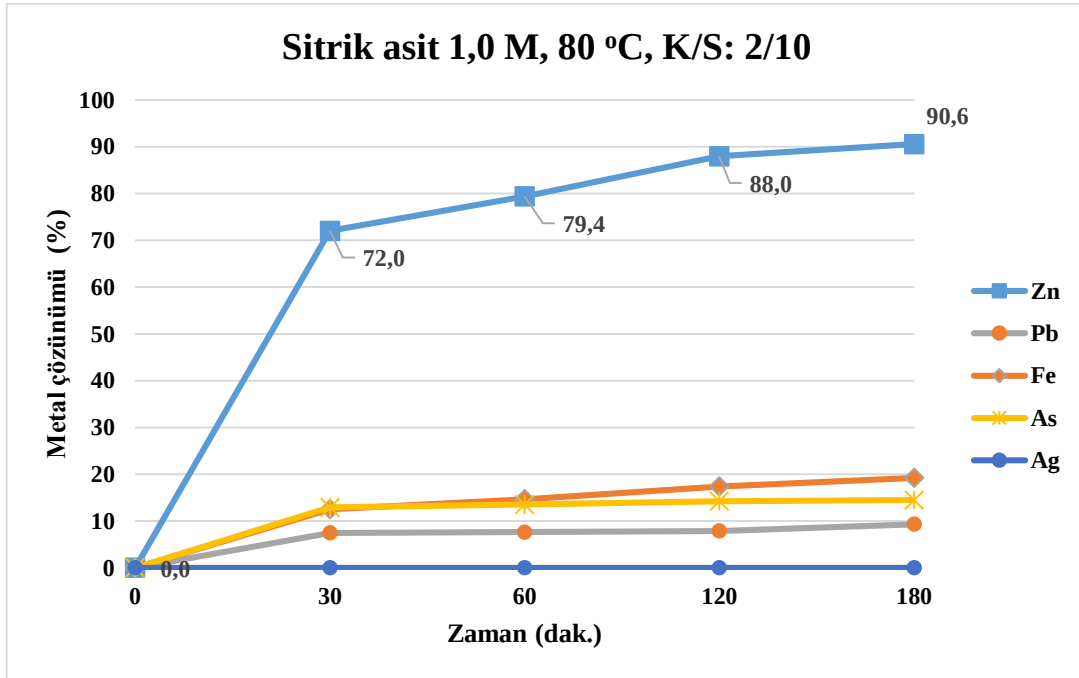
$$(\Delta D_{Zn-As}: Zn \text{ çözünümleri} - As \text{ çözünümleri}): \%91,0 - \%17,0 = \%74,0$$

$$(\Delta D_{Zn-Fe}: Zn \text{ çözünümleri} - Fe \text{ çözünümleri}): \%91,0 - \%19,0 = \%72,0 \text{ olur.}$$

2/10 K/S oranında, maksimum Zn çözünümleri %91 (Şekil 60) ve 3/10 K/S oranında, maksimum Zn çözünümleri %83% (Şekil 61) olmuştur. K/S oranı arttıkça, Zn çözünümleri zamanla azalır. Fe ve As safsızlık çözünümleri %12 ile %20 arasındadır. Pb çözünümleri 180 dak. liç süresinde yaklaşık %10'dur. Metal çözünüm sırası  $Zn > As > Fe > Pb$ 'dir. K/S oranını sitrik asit liçinde 1/10'dan 3/10'e artırmak daha yüksek Zn çözünümleri elde etmek için yararlı olmamıştır.

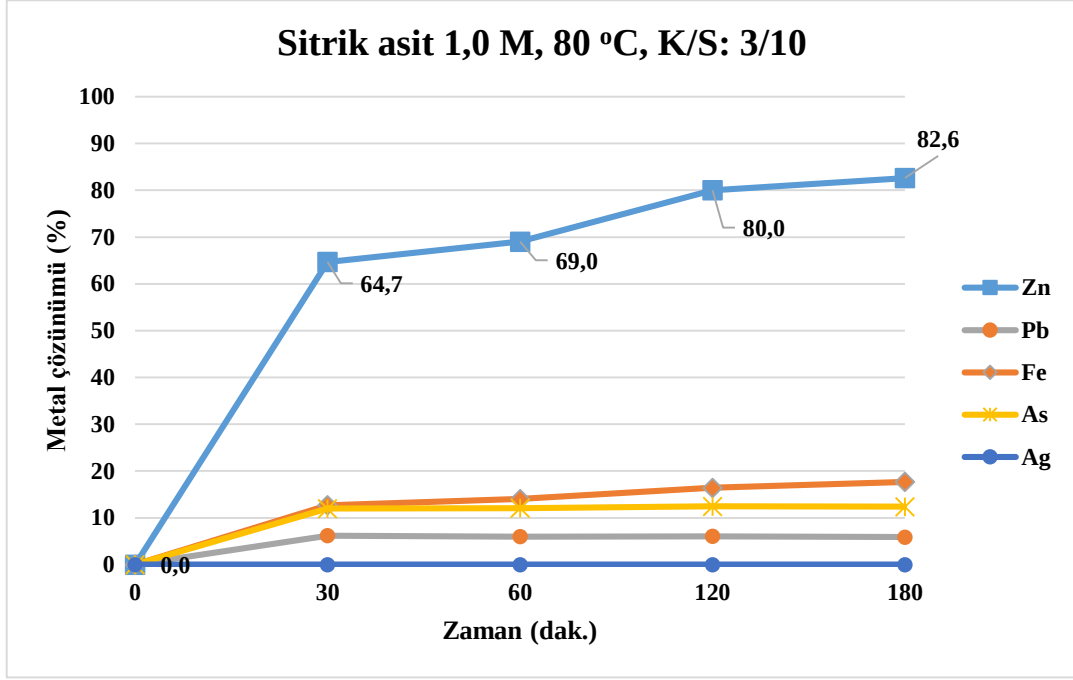


Şekil 59. 1,0 M sitrik asit konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.



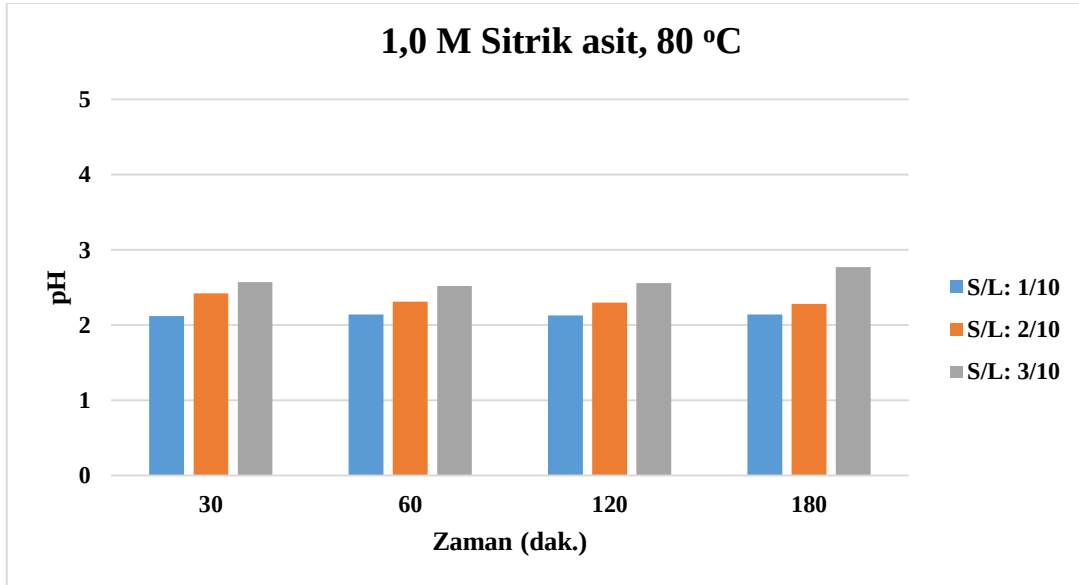
Şekil 60. 1,0 M sitrik asit, 80 °C liç sıcaklığı ve 2/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.





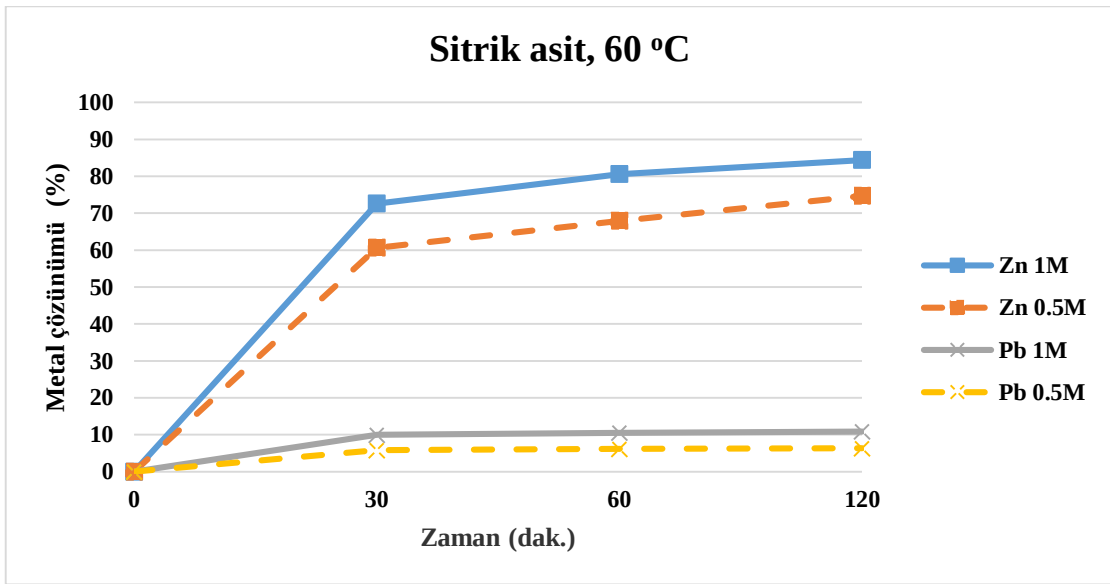
Şekil 61. 1,0 M sitrik asit, 80 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında zamana karşı metal çözümleri.

Şekil 62, 80 °C liç sıcaklığında 1,0 M sitrik asit konsantrasyonunda farklı K/S oranlarında zamana karşı pH değişimini göstermektedir. Ortam pH'sı 2 ve 3 arasında değişmektedir. K/S oranı arttıkça, ortam pH'sı artar; fakat Zn çözünümü azalır. Sitrik asit liçinde ortam pH'sı  $H_2SO_4$  liçinden daha az asidiktir ve daha az koraziftir.

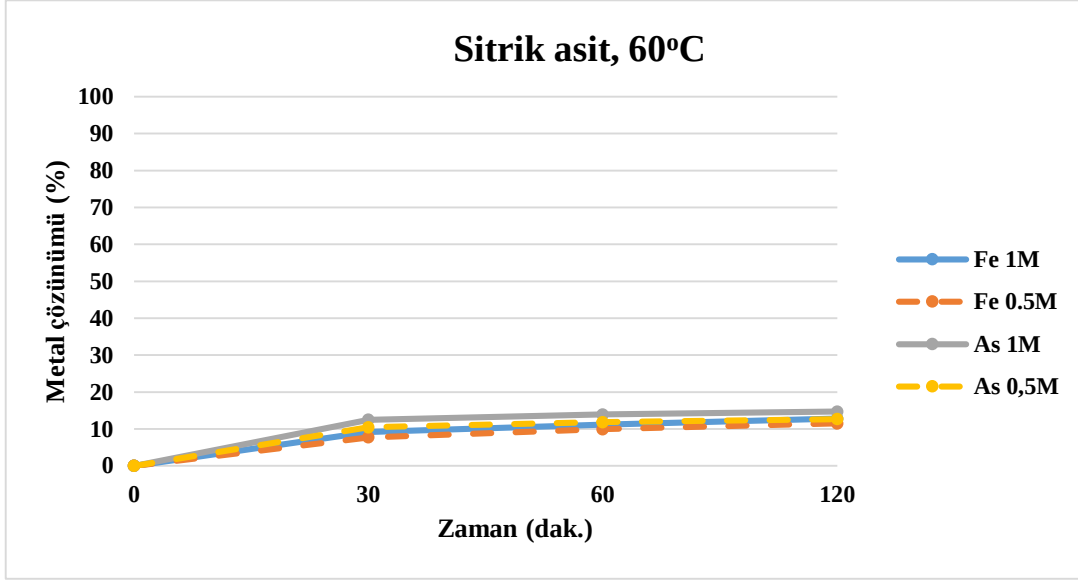


Şekil 62. 1,0 M sitrik asit konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında K/S oranının zamana karşı pH'ya etkisi.

Zn ve Pb'nin 0.5 M ve 1,0 M sitrik asit konsantrasyonunda, 60 °C liç sıcaklığında çözümlerinin karşılaştırılması Şekil 63'de verilmiştir. Sitrik asit konsantrasyonunun artırılması ile Zn çözünümünde yaklaşık %10-13 artış olmaktadır. Sitrik asit konsantrasyonu 0,5 M'dan 1,0 M'a artırmak, Zn çözünümünü yaklaşık %13 artırır. Sitrik asit konsantrasyonunu 1,0 M'a artırmak, 120 dak. liç süresinde Pb çözünümünü %73, Fe çözünümünü %11 ve As çözünümünü %16 artırır (Şekil 64). Sitrik asit konsantrasyonun artışı Zn çözünümüne pozitif etkiyi Pb, As ve Fe'yi de daha fazla çözerek yapar.



Şekil 63. 0,5 M and 1,0 M sitrik asit konsantrasyonunda, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında, Zn ve Pb metallerinin çözümlerinin karşılaştırılması.



Şekil 64. 0,5 M and 1,0 M sitrik asit konsantrasyonunda, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında, As ve Fe metallerinin çözünümlerinin karşılaştırılması.

#### 4.8.1 NaCl ilavesinde sitrik asit liçi

0,5 M sitrik asit ve 0,05 M NaCl konsantrasyonlarında ve 25 °C liç sıcaklığında, 30 dak.'da Zn çözünümü %41,6 ve 120 dak.'da %48,6 olmuştur. Pb çözünümü 30 dak.'da %4,3 ve 120 dak.'da %5,3 olmuştur. Fe çözünümü 30 dak.'da %6,4 ve 120 dak.'da %7,9 olmuştur. As çözünümü 30 dak.'da %9,5 ve 120 dak.'da %11,3 olmuştur (Şekil 65). Sitrik asit + NaCl ile, As çözünümü yine hem Fe hem de Pb çözünümünden fazladır. İncelenen şartlar altında, metal çözünme sırası  $Zn > As > Fe > Pb$  şeklindedir. Maksimum Zn çözünmesi olan %48,6'da, %11,3 As, %7,9 Fe ve %5,3 Pb safsızlık çözünümü olmuştur. NaCl katkısı Zn çözünümünü %49,6'dan %48,6'ya düşürmüştü ve As çözünümünü %7,9'dan %11,3'e çıkarmış, Fe çözünümünü %4,3%'den %7,9'a çıkarmış ve Pb çözünümünü %4,6'dan %5,3'e çıkarmıştır.

0,5 M sitrik asit ve 0,05 M NaCl konsantrasyonlarında ve 40 °C liç sıcaklığında, 30 dak.'da Zn çözünümü %49,1 ve 120 dak.'da %58,4 olmuştur. Pb çözünümü 30 dak.'da %5,6 ve 120 dak.'da %6,5 olmuştur. Fe çözünümü 30 dak.'da %8,3 ve 120 dak.'da %11,3 olmuştur. As çözünümü 30 dak.'da %11,5 ve 120 dak.'da %14,2 olmuştur (Şekil 66). Sitrik asit + NaCl ile, As çözünümü yine hem Fe hem de Pb çözünümünden fazladır. İncelenen şartlar altında, metal çözünme sırası  $Zn > As > Fe > Pb$  şeklindedir. Maksimum Zn çözünmesi olan %58,4'de, %14,2 As, %11,3 Fe ve %6,5 Pb safsızlık çözünümü olmuştur. NaCl katkısı Zn çözünümünü %61,26'dan %58,4'e düşürmüştü ve As çözünümünü %9,7'den %14,2'ye çıkarmış,

Fe çözünümünü %6,6%'dan %11,3'e çıkarmış ve Pb çözünümünü %5,4'den %6,5'a çıkarmıştır.

0,5 M sitrik asit ve 0,05 M NaCl konsantrasyonlarında ve 60 °C liç sıcaklığında, 30 dak.'da Zn çözünümü %58,1 ve 120 dak.'da %74 olmuştur. Pb çözünümü 30 dak.'da %7,2 ve 120 dak.'da %7,5 olmuştur. Fe çözünümü 30 dak.'da %11,9 ve 120 dak.'da %16,5 olmuştur. As çözünümü 30 dak.'da %14,5 ve 120 dak.'da %15,9 olmuştur (Şekil 67). Sitrik asit + NaCl ile, Fe çözünümü yine hem As hem de Pb çözünümünden fazladır. İncelenen şartlar altında, metal çözünme sırası  $Zn > Fe > As > Pb$  şeklindedir. Maksimum Zn çözünmesi olan %74'de, %16,5 Fe, %15,9 As ve %7,5 Pb safsızlık çözünümü olmuştur. NaCl katkısı Zn çözünümünü %74,7'den %74'e düşürmüş ve As çözünümünü %12,7'den %15,9'a çıkarmış, Fe çözünümünü %11,5%'dan %16,5'a çıkarmış ve Pb çözünümünü %6,3'den %7,5'a çıkarmıştır.

Larba vd. (2013) çinko oksitin sitrik asit liçinde NaCl'yi alternative reaktif olarak kullanmıştır. Onlar %70 Zn çözünümünü, 25 °C liç sıcaklığı, 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu, 350 d/dk pervane hızı, 60 dak. liç süresi ve 50 mL/g S/K oranında elde etmişlerdir. 50 °C liç sıcaklığında, %90,4 Zn çözünümü 60 dak. liç süresinde 0,05 M sitrik asit konsantrasyonunda elde etmişlerdir. Biz 0,5 M sitrik asit dozajında, Zn çözünümümüz 25 °C'ta %46 ve 60 °C'ta %68 olmuştur.

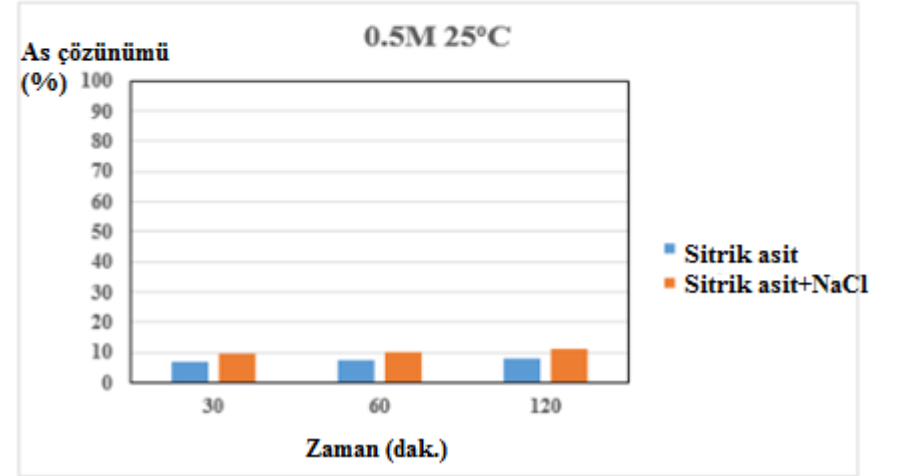
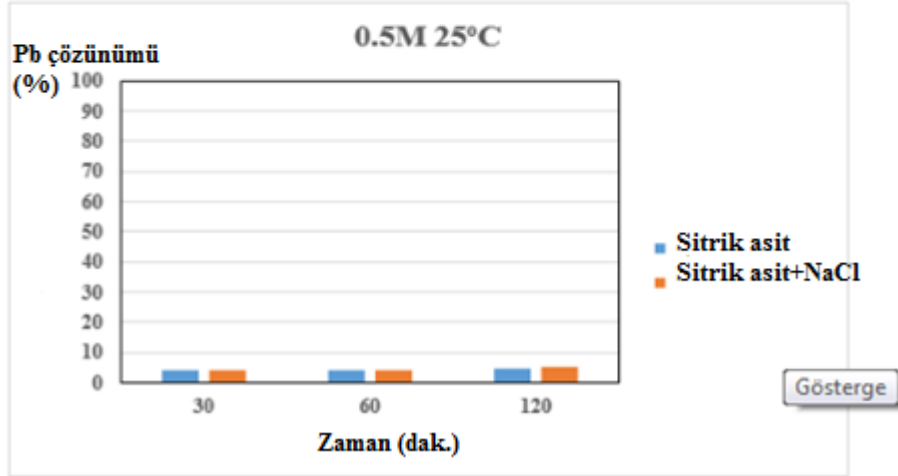
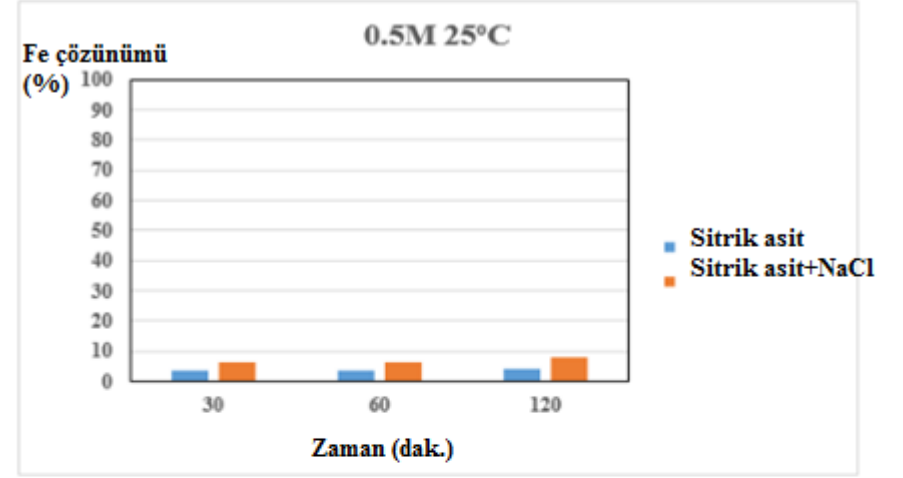
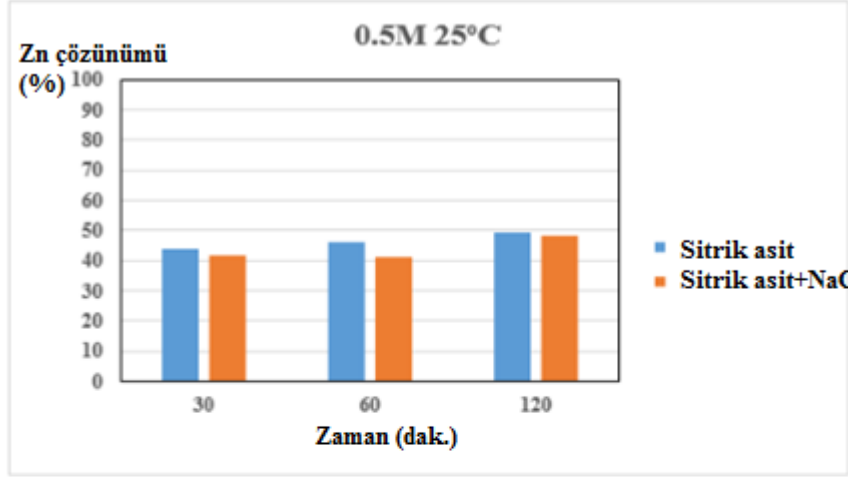
Larba vd. (2013) aynı zamanda 0,05 M sitrik asit ve 0,05 M klor iyon karışımı ile Zn çözünümünü 40 °C liç sıcaklığında ve 10 dak. liç süresinde %98'e çıkarmıştır. Ancak, Larba vd. (2013) çalışmasında saf kimyasal maddeler (5%ZnO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kullandığından, sadece Zn'yi seyreltik asitle 60 dak. içinde çözmüştür. Bizim çalışmamızda, atıklar karbonat, oksit ve hidroksitli Pb, Zn, Fe, As vs. mineralleri içerdiğinden Zn çözünümü düşük olmuştur. Larba vd. (2013) çalışmasında NaCl veya klorid iyonları hem Zn çözünümünü %8.6 artırmış hem de liç süresini 60 dak.'dan 10 dak.'ya azaltmıştır. Klorid iyonları varlığı asitten gelen H<sup>+</sup> iyonlarıyla birlikte Zn çözünümünü katalize eder ve reaksiyon hız kontrol adımı olur.

Larba vd. (2013) ZnO-sitrik asit liç aktivasyon enerjisini 45,7 kJ/mol ve ZnO-sitrik asit-klorid liç aktivasyon enerjisini ise 96.9 kJ/mol olarak hesaplamıştır. Bizim liç sistemimize sitrik asit ile birlikte NaCl ilavesi hem Zn çözünümünü azalttı hem de safsızlıklar olan Fe ve As çözünümelerini önemli ölçüde artırmıştır. Bu yüzden, NaCl ilavesi, 0,5 M sitrik asit, 2 saat liç süresi ve 60 °C liç sıcaklığında bizim projemiz için uygun bulunmamıştır.

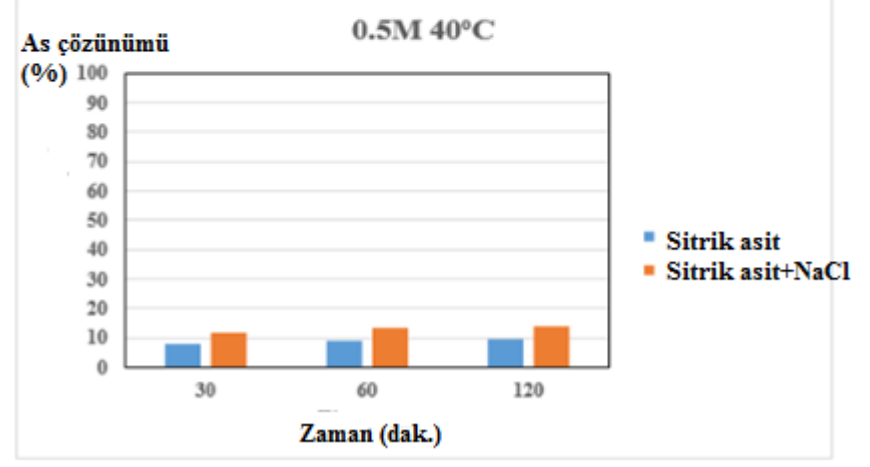
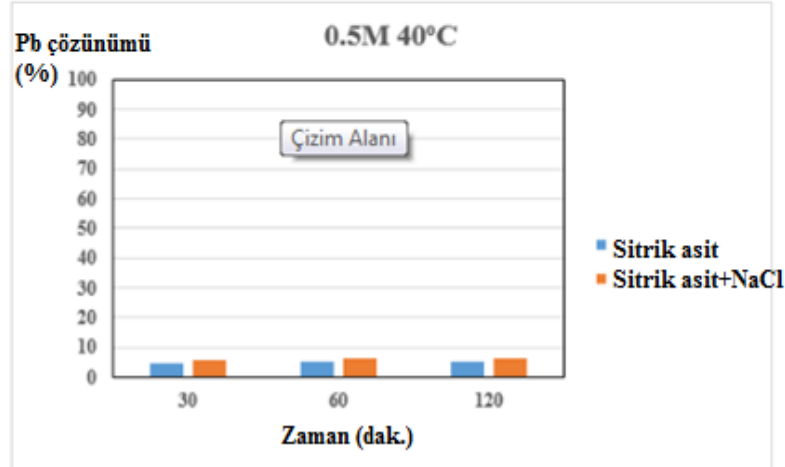
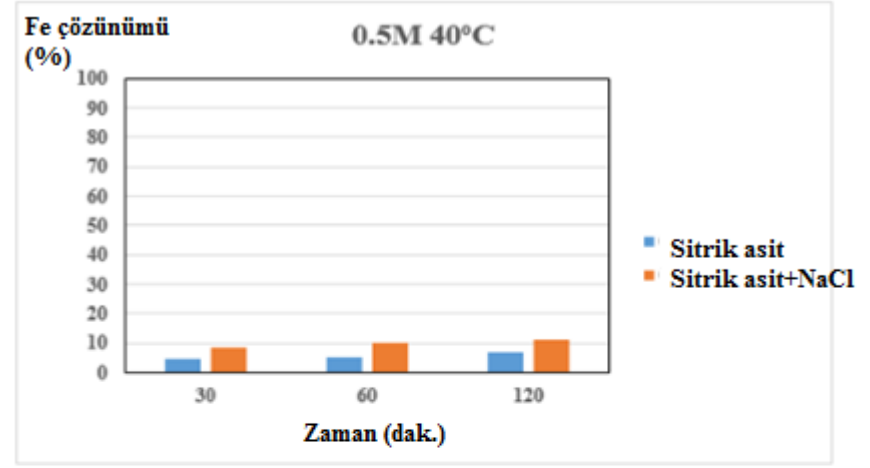
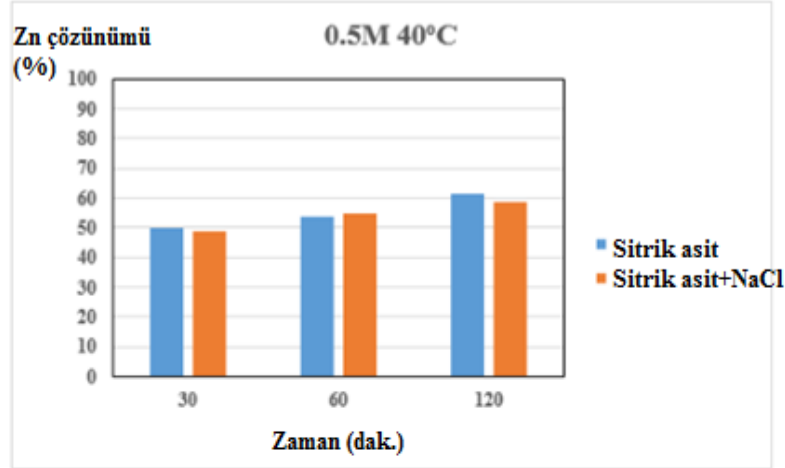
Bendebane vd. (2017) üç farklı organik asitin (propionik, malik and sitrik asit) ve hidrodinamik şartların Pb çözünümü (99% Pb) etkilerini incelemiştir. 35 dak.'da %47.6 Pb çözünümüne 5 mM asit konsantrasyonunda ve 25 °C'ta erişmiştir. Sodyum sitratın ( $C_6H_5Na_2O_7 \cdot 1.5H_2O$ ) Pb çözünümünde sitrik asitten daha iyi olduğunu söylemiştir. Ortam pH'sı sitrik asitle 3-3,5 arasında iken Na-sitrat ile 5,5-6,0 arasındadır.

#### 4.8.2 Sitrik asit Zn liçinde asit tüketimi

Optimum 1,0 M sitrik asit konsantrasyonu, 2/10 K/S oranı, 80 °C liç sıcaklığı, 180 dak. liç süresi ve 400 d/dak. karıştırma hızında %91 Zn çözünümü, %15 As, %19 Fe, %19 Pb and %0 Ag çözünümünde elde edilmiştir. Optimum sitrik asit koşullarında sitrik asit tüketimi NaOH+Fenolflatein ve NaOH+Potasyum okzalat monahidrat titrasyonu ile 964 kg/t atık olarak belirlenmiştir.

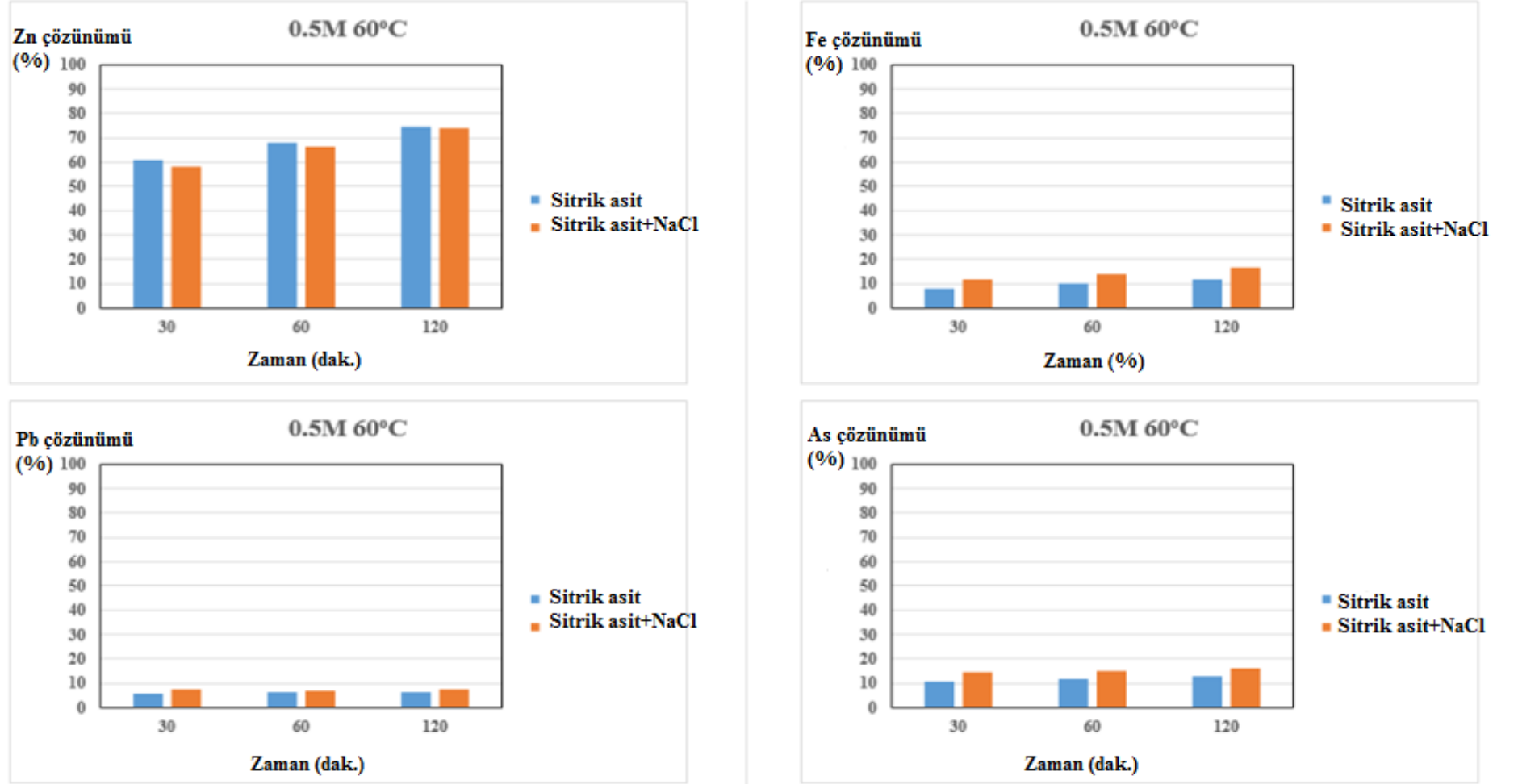


Şekil 65. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu ve 25 °C liç sıcaklığında, sitrik asit ve sitrik asit + NaCl liç sonuçları karşılaştırması.



Şekil 66. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında, sitrik asit ve sitrik asit + NaCl liç sonuçları karşılaştırması.

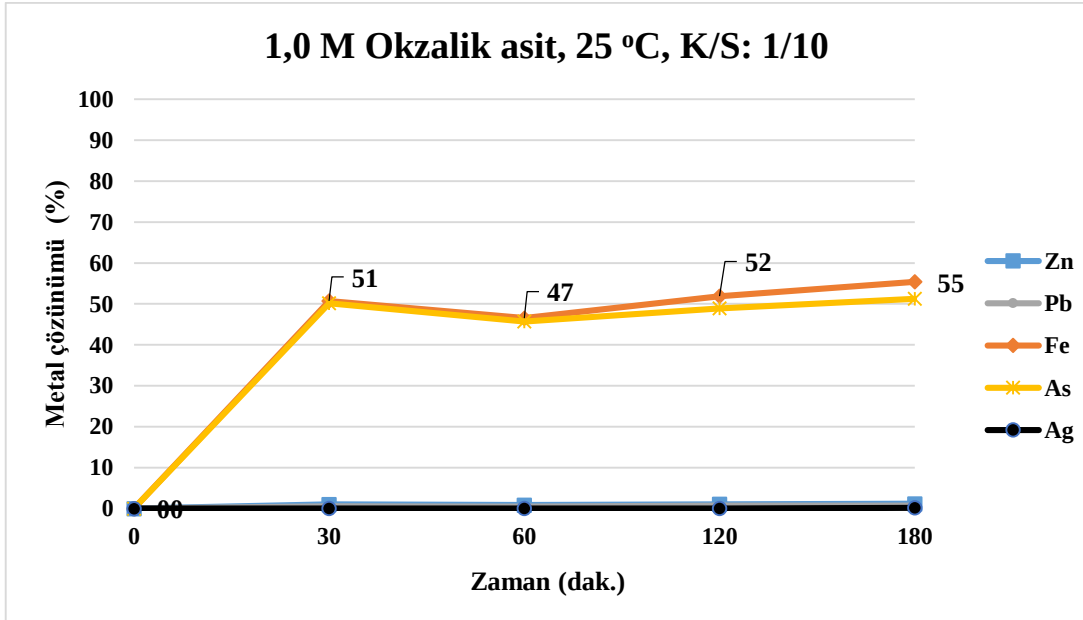




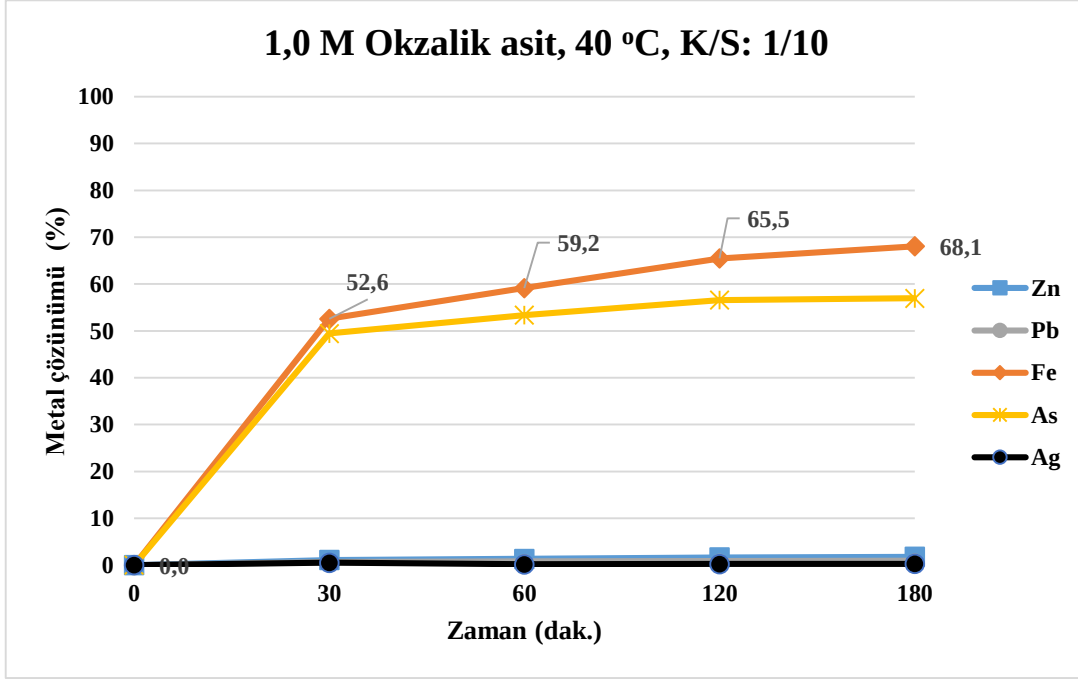
Şekil 67. 0,5 M sitrik asit konsantrasyonu ve 60 °C liç sıcaklığında, sitrik asit ve sitrik asit + NaCl liç sonuçları karşılaştırması.

#### 4.9 Okzalik Asit ( $C_2H_2O_4$ ) Liçi

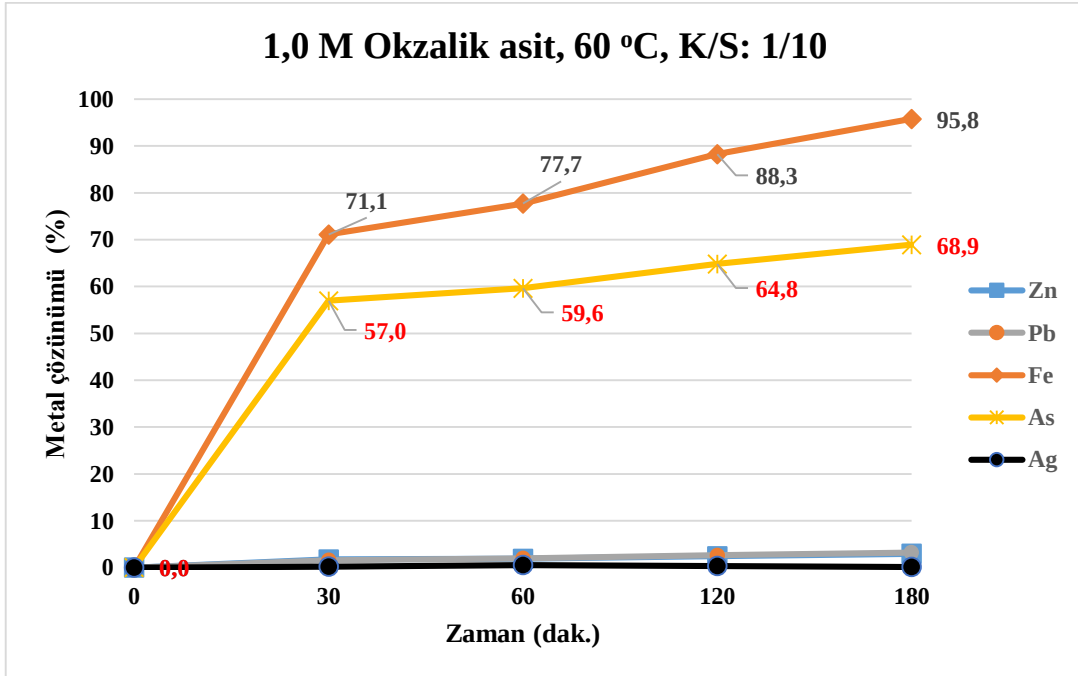
1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 25, 40 ve 60 °C liç sıcaklıklarında, 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri belirlenmiştir. Şekil 68a, b ve c metal çözünümlerini liç süresinin fonksiyonu olarak göstermektedir. 25 °C liç sıcaklığında, Fe ve As okzalik asit ile çözünürken Zn, Pb ve Ag çözünmez. Fe ve As ilk 30 dak.'da yaklaşık %50 çözünür sonra 180 dak.'ya kadar hemen hemen sabit kalır. Liç sıcaklığı 40 °C'a yükseldiğinde Fe ve As çözünümleri kısmen %50 ve %70 arasında kısmen artar. 60 °C liç sıcaklığında ve 180 dak. liç süresinde, Fe %96 ve As %69 çözünmüştür. Bu durumda Zn %2,9 ve Pb %3,2 çözünmüştür.



Şekil 68a. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 25 °C liç sıcaklığı ve 1/10 S/L oranında zamana karşı metal çözünümleri.



Şekil 68b. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı ve 1/10 S/L oranında zamana karşı metal çözünümleri.

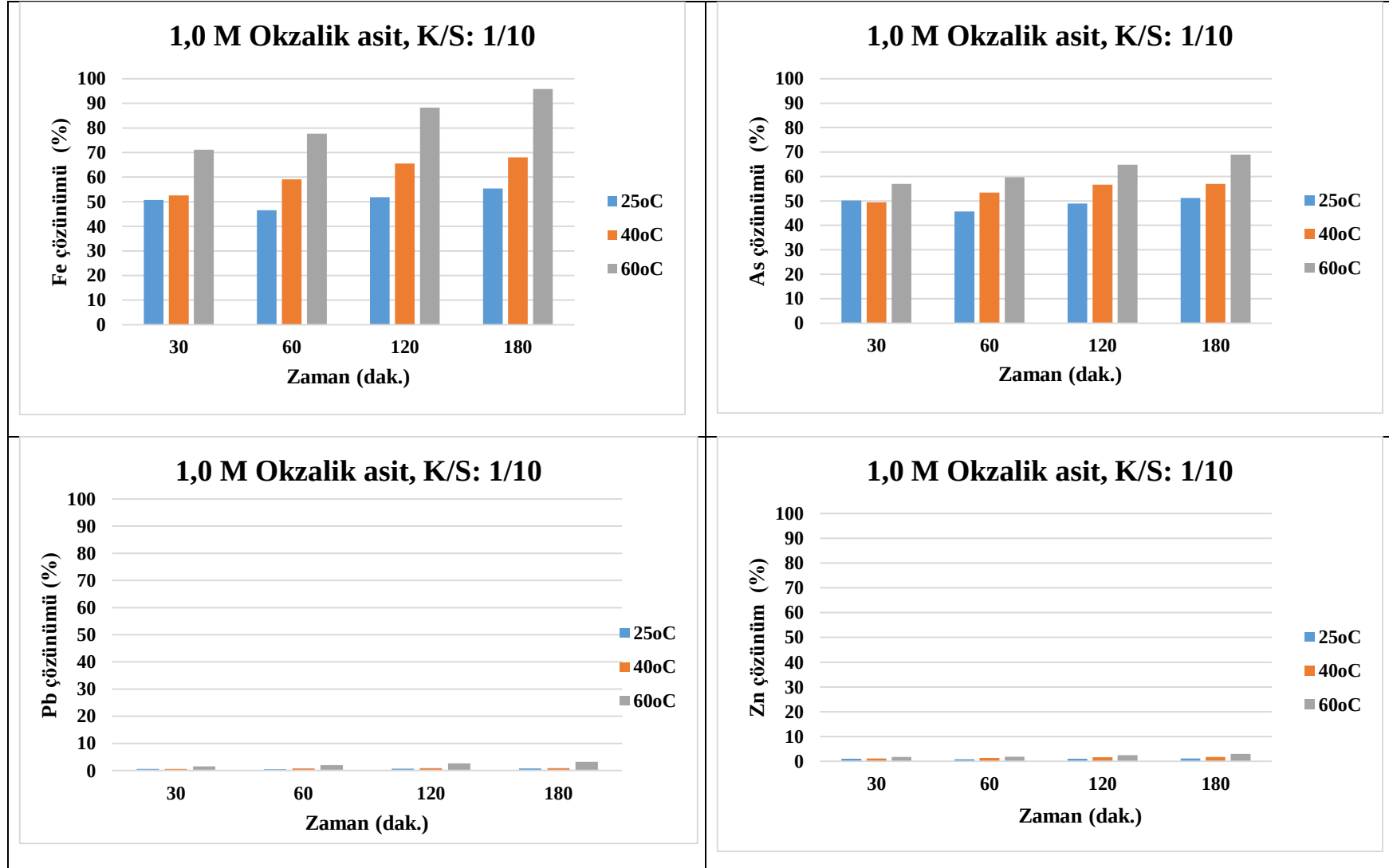


Şekil 68c. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 S/L oranında zamana karşı metal çözünümleri.

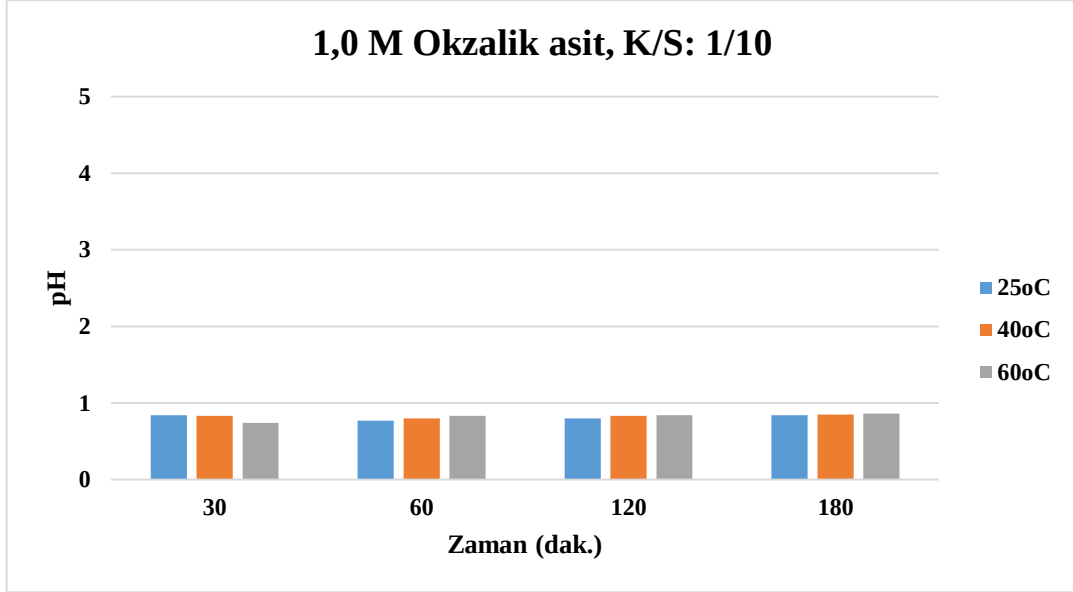
Şekil 69, 1,0 M okzalik asit konsantrasyonunda, 1/10 K/S oranında, 25 ila 60 °C liç sıcaklığı arasında metal çözünümlerini mukayese etmektedir. Fe çözünümü liç

sıcaklığı ve liç süresi ile önemli derecede artmaktadır. Benzer şekilde As çözünümünde liç sıcaklığı ile artmaktadır. Pb ve Zn çözünümü oldukça düşük olup liç sıcaklığı ve süresiyle artmaktadır. Farklı liç sıcaklıklarında ortam pH'sında önemli bir değişim yoktur (Şekil 70). pH 0,7 ile 0,9 arasında değişmiştir.

Bizim projemiz için, okzalik asit Fe ve As çözücüsü olarak kullanılabilir. Bu esnada Zn, Pb ve Ag çözünmez. Okzalik asitle optimum sonuç 1,0 M konsantrasyon, 60 °C liç sıcaklığı, 180 dak. liç süresi ve 1/10 K/S oranında bulunmuştur.

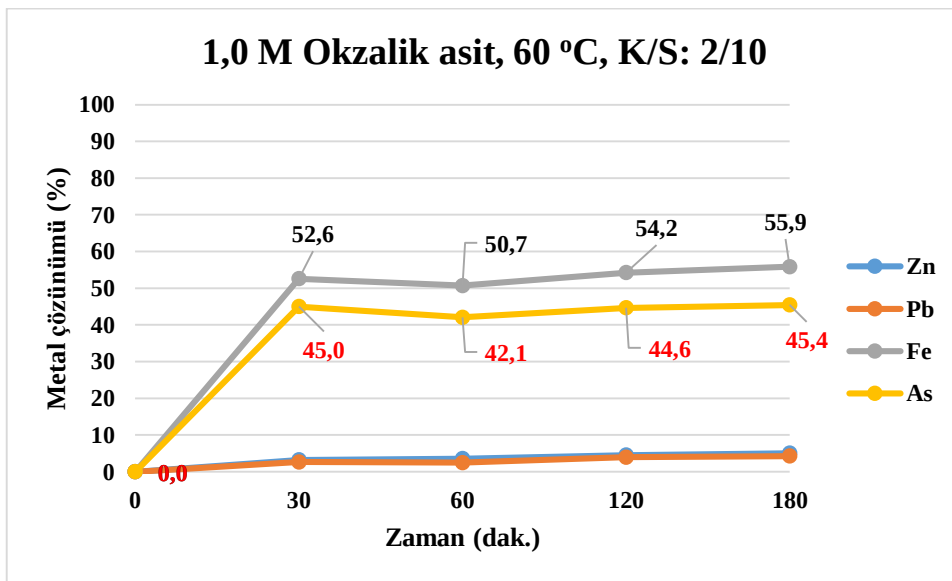


Şekil 69. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 1/10 K/S oranı, 25 °C, 40 °C ve 60 °C'ta metal çözünümlerinin zamana karşı mukayesesi.



Şekil 70. 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 1/10 K/S oranı ve farklı liç sıcaklıklarında zamana karşı pH değişiminin karşılaştırılması.

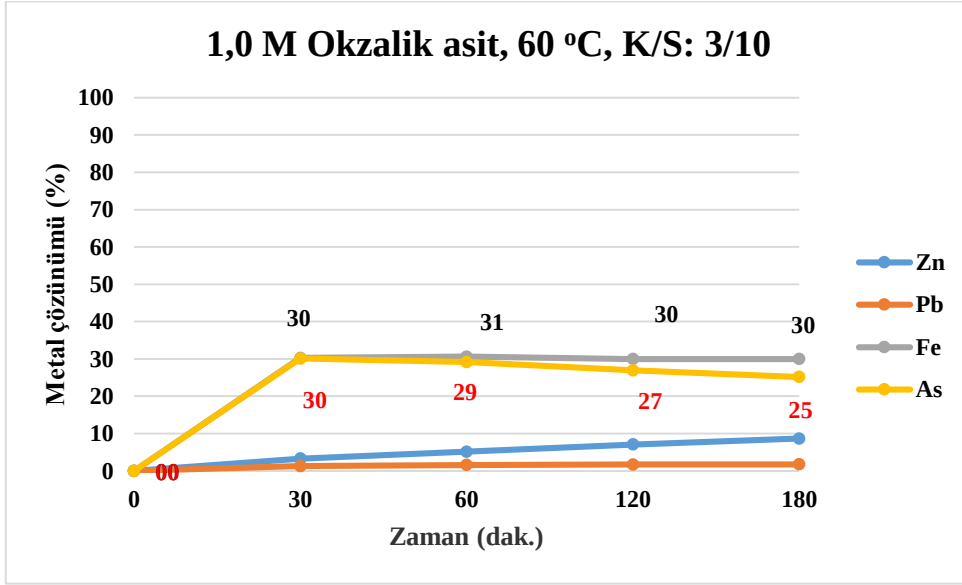
Şekil 71, 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu ve 2/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana karşı değişimini göstermektedir. 30 dak. liç süresinde %53 Fe ve %45 As ve 180 dak. liç süresinde %56 Fe ve %45 As çözünümü elde edilmiştir. Fe ve As çözümleri 30 dak.'ya kadar hızlı artmış ve daha sonra bir platoya erişmiştir. Metal çözünüm sırası Fe>As>Zn>Pb>Ag şeklindedir. Zn, Pb ve Ag okzalik asitle fazla çözünmemiştir.



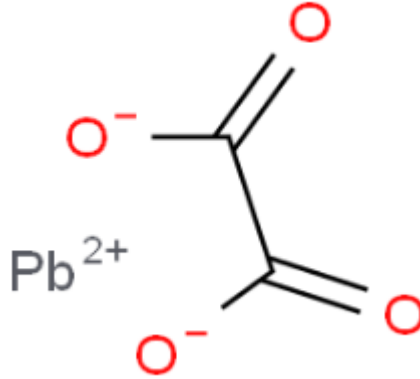
Şekil 71. 1,0 M okzalik asit, 60 °C liç sıcaklığı ve 2/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.

Şekil 72, 1,0 M okzalik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında metal çözünümlerini göstermektedir. 30 dak. liç süresinde %30 Fe çözünümü elde edilmiş ve daha sonra 180 dak. liç süresine kadar sabit kalmıştır. As çözünümü 30 dak.'da %30 ve daha sonra 180 dak. liç süresinde %25'lere kadar azalmıştır. Zn çözünümü 180 dak. liç süresinde yaklaşık %9 olmuştur.

Bu çalışmada test edilen K/S oranlarından 1/10 K/S oranında, maksimum %96 Fe ve %69 As çözünümü, 60 °C liç sıcaklığında ve 180 dak. liç süresinde ihmal edilebilir Zn ve Pb çözünümünde elde edilmiştir. Okzalik asit ve Pb arasında oluşan Pb-okzalat ( $\text{PbC}_2\text{O}_4$ ) (Şekil 73) hemen hemen hiç çözünmeyen bir bileşiktir.



Şekil 72. 1,0 M okzalik asit, 60 °C liç sıcaklığı ve 3/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.



Şekil 73. Pb-okzalatın kimyasal yapısı.

Genellikle çok değerlikli metal iyonları okzalit iyonu ile dengeli kompleksler yaparlar. Tablo 13 bazı metal iyonlarının 25 °C'ta denge sabitlerini (log K) ve suda komplekslerin çözünürlüklerini göstermektedir. Denge sabiti sıralaması  $Cu > Pb > Zn$  ve çözünürlük sıralaması  $Cu > Zn > Pb$  şeklindedir. Buradan da görüldüğü üzere Pb ve Zn'nin okzalit ile yaptığı bileşikler dengelidir ve kolay çözünmezler.

Tablo 13. Bazı metallerin okzalit iyonu ile 25 °C'ta denge sabitler (log K) (Martell ve Smith, 1977) ve suda komplekslerinin çözünümü (Lottering, 2016).

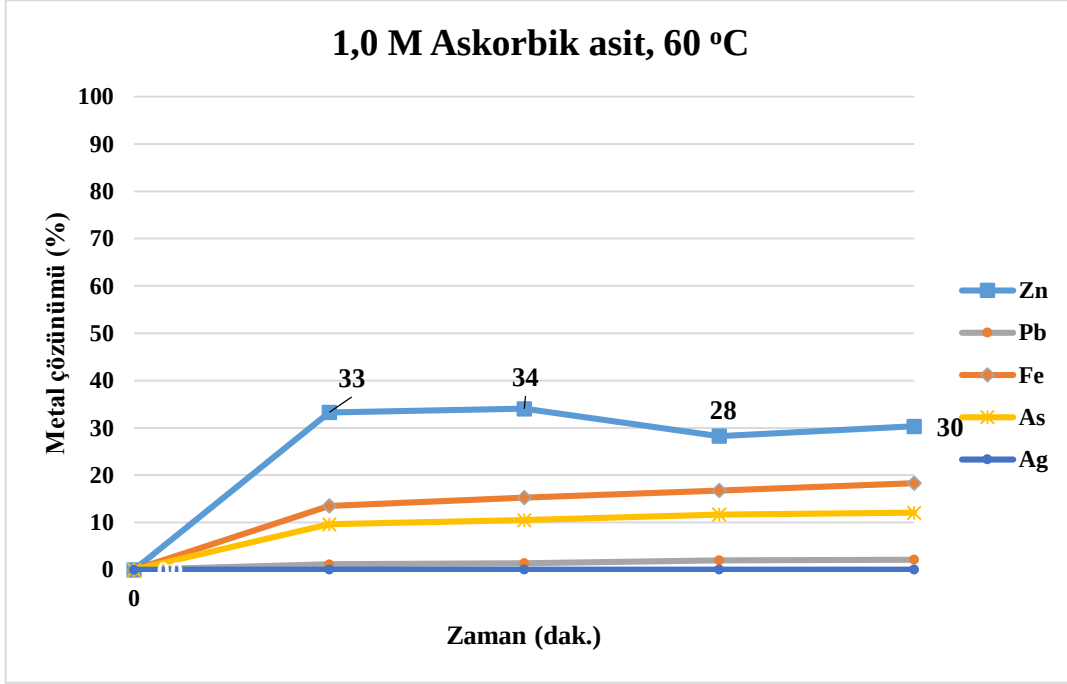
|                  | Denge sabiti (25 °C) |         | Çözünürlük            |
|------------------|----------------------|---------|-----------------------|
|                  | I = 0.10 M           | I = 0 M | mg 100g <sup>-1</sup> |
| K <sup>+</sup>   | n.d.                 | -0.80   | 33000*                |
| Na <sup>+</sup>  | n.d.                 | n.d.    | 6300                  |
| Mg <sup>+2</sup> | 2.76                 | 3.43    | 70                    |
| Ca <sup>+2</sup> | n.d.                 | 3.00    | 0.67                  |
| Cu <sup>+2</sup> | 4.84                 | 6.23    | 2.53                  |
| Zn <sup>+2</sup> | 3.88                 | 4.87    | 0.79                  |
| Pb <sup>+2</sup> | 4.00                 | 4.91    | 0.16                  |

I: iyonik kuvvet, n.d.: yok, \* sıcak suda

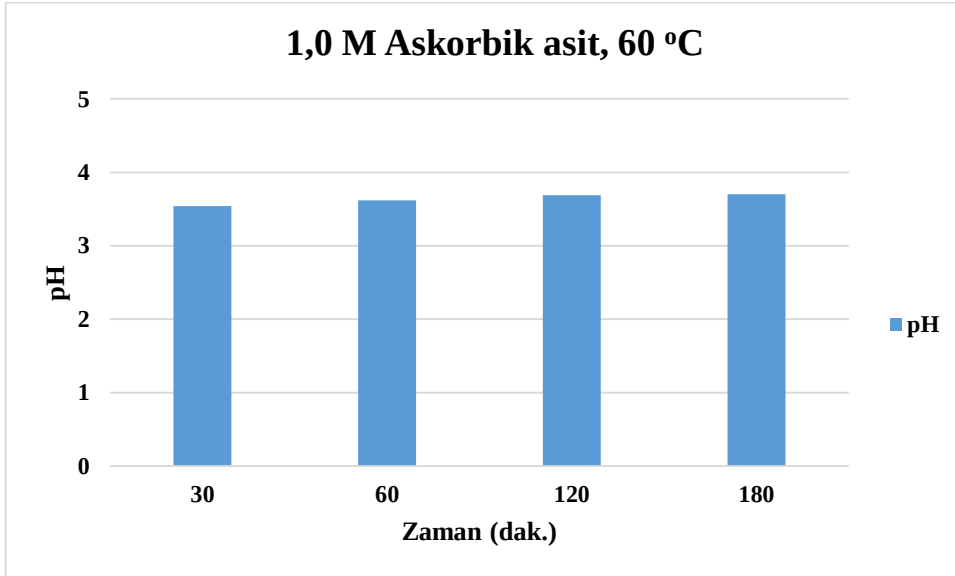
#### 4.10 Askorbik Asit (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>) Liçi

1,0 M askorbik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözümleri Şekil 74'de verilmektedir. Metal çözünüm sırası  $Zn > Fe > As > Pb > Ag$  şeklindedir. Liç süresi artarken, 60 dak. liç süresine kadar Zn çözünümü artmış ve daha sonra yaklaşık %30'lara düşmüştür. Liç süresi artışıyla, Fe, As ve Pb çözümlerinde kısmi artış olmuştur. Ortam pH'sı 3,5 ile 3,7 arasında liç süresinde değişmiştir (Şekil 75). 1,0 M askorbik asit konsantrasyonunda Zn çözünümü ve baz metallerle safsızlıklar arasındaki seçicilik çok düşük olmuştur. Bu da bizim amaçlarımızı karşılamamaktadır.





Şekil 74. 1,0 M askorbik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.

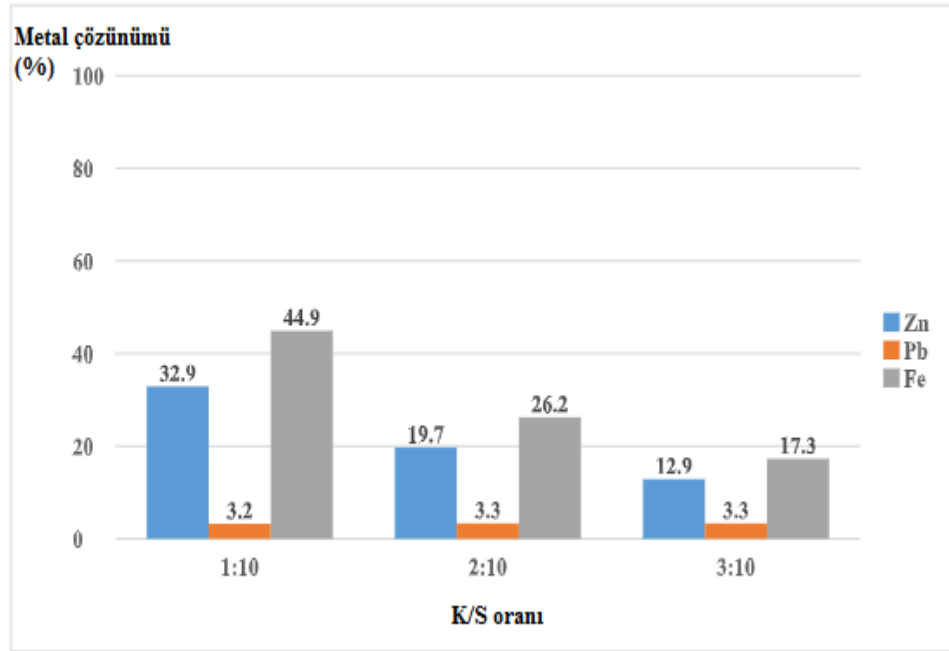


Şekil 75. 1,0 M askorbik asit konsantrasyonu, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında yapılan liçlerde pH değişimi.

1,0 M askorbik asit konsantrasyonu, 1/10, 1/20 ve 1/30 K/S oranlarında, 80 °C liç sıcaklığında ve 60 dak. liç süresinde metal çözünümlerinin karşılaştırılması Şekil 76 verilmiştir. Metal çözünümleri AAS ile ESOGÜ'de belirlenmiştir. Metal çözünme sıralaması Fe>Zn>Pb şeklindedir. K/S oranı arttıkça hem Fe hem de Zn çözünümleri hemen hemen sabit Pb çözünümünde azalmaktadır. Askorbik asitin bizim

numunelerimizdeki Zn, Fe ve Pb çözünümüne uygun olmadığı tespit edilmiştir. Bu yüzden daha sonraki çalışmalarda kullanılmamıştır.

1/10 K/S oranında %44,9 Fe ve %32,9 Zn çözünümü %3,2 Pb çözünümünde elde edilmiştir. 2/10 K/S oranında %26,2 Fe, %19,7 Zn ve %3,3 Pb çözünmüştür. 3/10 K/S oranında %17,3 Fe, %12,9 Zn ve %3,3 Pb çözünümü elde edilmiştir. Maksimum %34 Zn çözünümü %15 Fe ve %11 As çözünümünde elde edilmiştir.

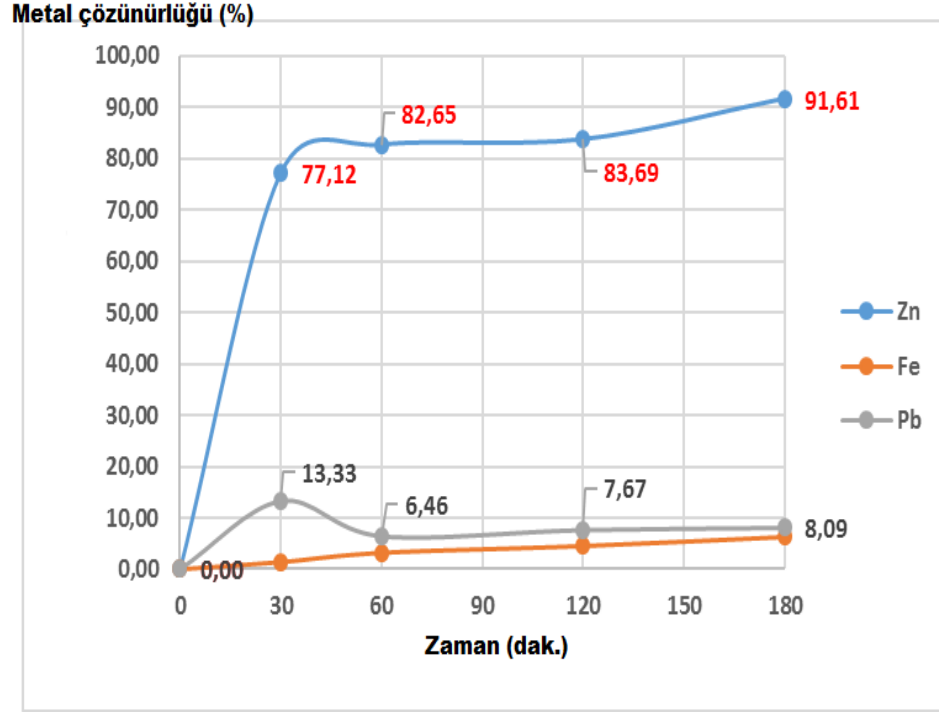


Şekil 76. 1,0 M askorbik asit konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında K/S oranının zamana karşı metal çözünümüne etkisinin karşılaştırılması.

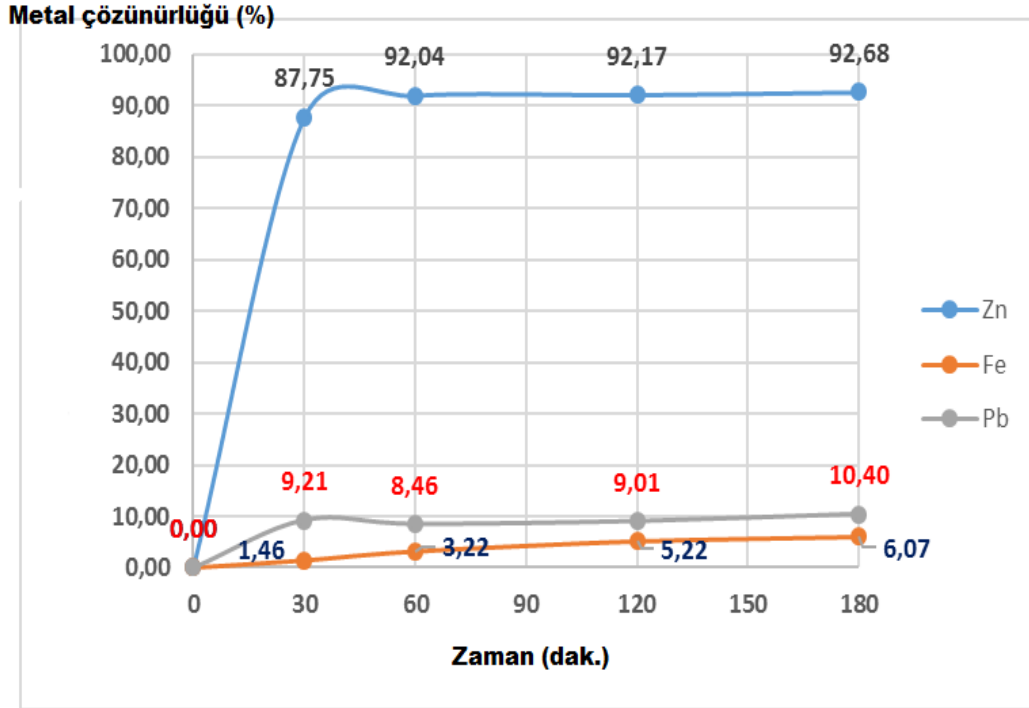
#### 4.11 Malik (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>) Asit Liçi

Şekil 77 1,0 M malik asit konsantrasyonu, 1/10 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında çekme ve tam filtrasyon testi ile liç süresinin metal çözünümüne etkisi incelenmiştir. Her iki test yönteminde Zn çözünümü ilk 30 dak. şiddetli artmış ve daha sonra tedrici yükselmiştir. Her iki test yönteminde 30 dak. Pb çözünümü daha sonraki liç sürelerinden daha çok gerçekleşmiştir. Çekme testinde 30 dak.'da %77,12 ve 180 dak.'da %91,61 Zn çözünümü gerçekleşmiştir. Tam filtrasyon testinde 30 dak.'da %87,75 ve 180 dak.'da %92,68 Zn çözünümü olmuştur. Pb çözünümü çekme testlerinde %6,5 ile %13,3 ve tam filtrasyon testlerinde %9 ile %10,4 arasında olmuştur. Fe çözünümü ise zamanla sürekli artsa da %7'nin altında kalmıştır. 1,0 M malik asit konsantrasyonu, 1/10 K/S oranı, 80 °C liç sıcaklığı, 180 dak. liç süresi ve

400 d/dak. karıştırma hızında yaklaşık %92 Zn çözünümü, %8,5 As, %6,4 Fe, %8,1 Pb and %0 Ag çözünümünde elde edilmiştir (Şekil 78).



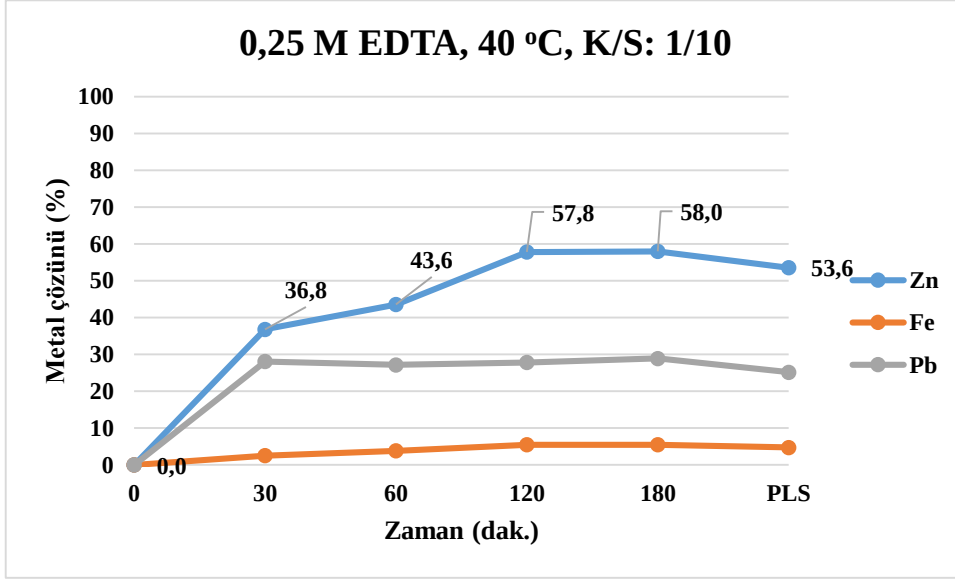
Şekil 77. 1,0 M malik asit ile 1/10 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözünümleri (çekme testi).



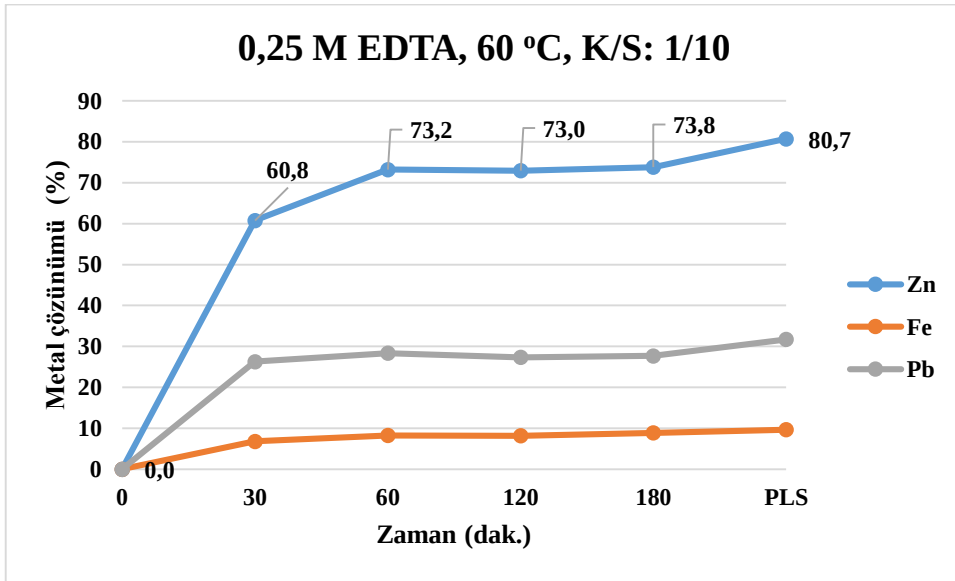
Şekil 78. 1,0 M malik asit ile 1/10 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözünümleri (tam filtrasyon testi).

#### 4.12 EDTA ( $C_{10}H_{16}N_2O_8$ ) Liçi

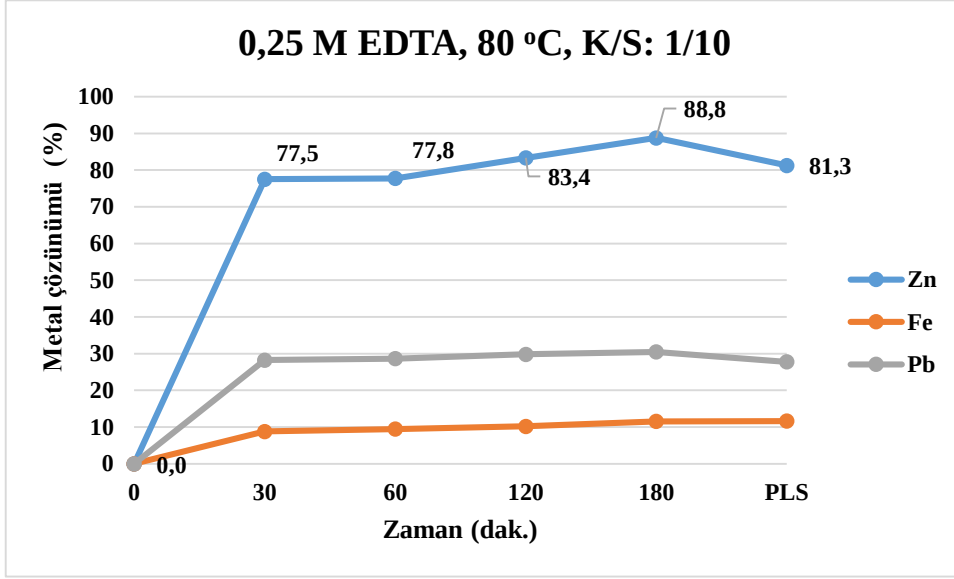
40, 60 and 80 °C liç sıcaklıklarında, 0,25 M EDTA konsantrasyonunda 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözümleri belirlenmiştir (Şekil 79a, b ve c). 40 °C liç sıcaklığında; Zn, Pb ve Fe çözünümü liç süresi artışıyla artar. Metal çözünüm sırası  $Zn > Pb > Fe$  şeklindedir. 30 dak. liç süresinde %37 Zn, %28 Pb ve %9 Fe çözünür. 180 dak. liç süresinde, maksimum %58 Zn, %31 Pb ve %12 Fe safsızlık çözünümünde elde edilmiştir. 60 °C liç sıcaklığında, liç süresinin 30 dak.'dan 180 dak.'ya çıkmasıyla, Zn çözünümü %61'den %74'e, Pb çözünümü %26'dan %28'e ve Fe safsızlık çözünümü %7'den %9'a çıkmıştır. 80 °C liç sıcaklığında, liç süresinin 30 dak.'dan 180 dak.'ya çıkmasıyla, Zn çözünümü %78'den %89'a, Pb çözünümü %28'den %31'e ve Fe safsızlık çözünümü %9'dan %12'ye çıkmıştır.



Şekil 79a. 0,25 M EDTA konsantrasyonunda, 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.

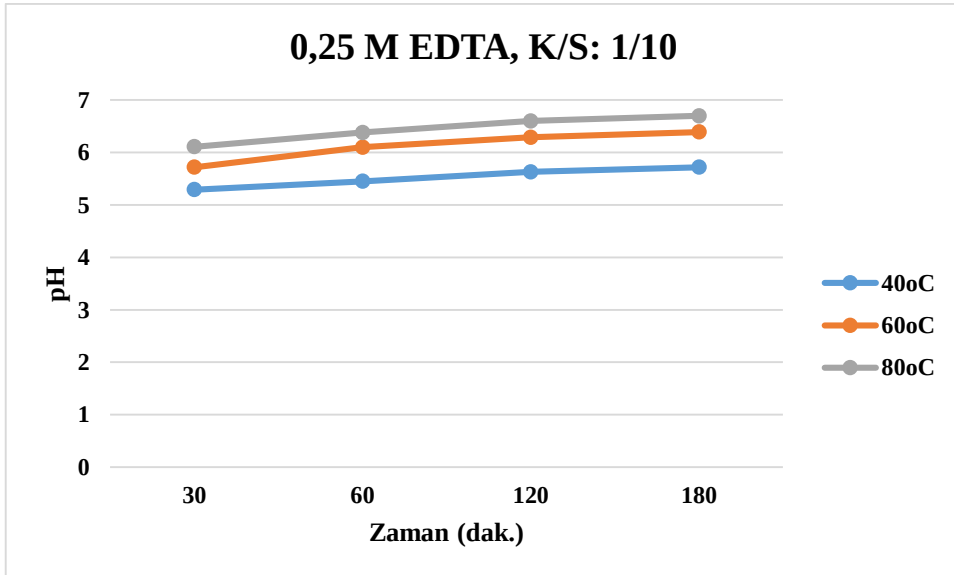


Şekil 79b. 0,25 M EDTA konsantrasyonunda, 60 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.



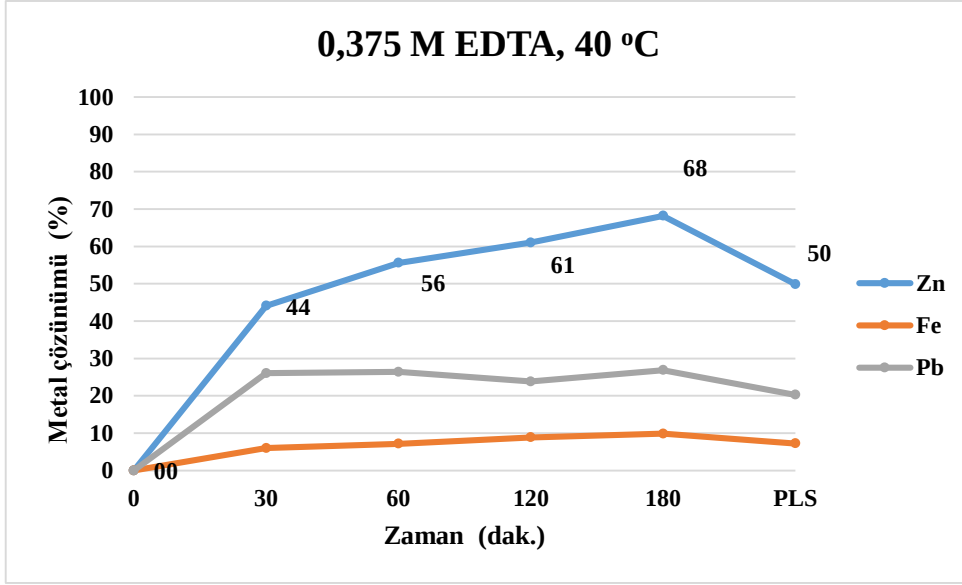
Şekil 79c. 0,25 M EDTA konsantrasyonunda, 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.

0,25 M EDTA konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranında zaman ve sıcaklığa karşı pH mukayesesi Şekil 80’de gösterilmiştir. Liç sıcaklık ve süresi arttıkça, çözelti pH’sı kısmen artmaktadır. 40 °C liç sıcaklığında, pH 5,2 ile 5,7; 60 °C liç sıcaklığında, 5,7 ile 6,4 ve 80 °C liç sıcaklığında 6,4 ile 6,7 arasında değişmiştir. EDTA kullanımı korozif olmayan nötral pH’ya yakın liç ortam pH’sı vermektedir.



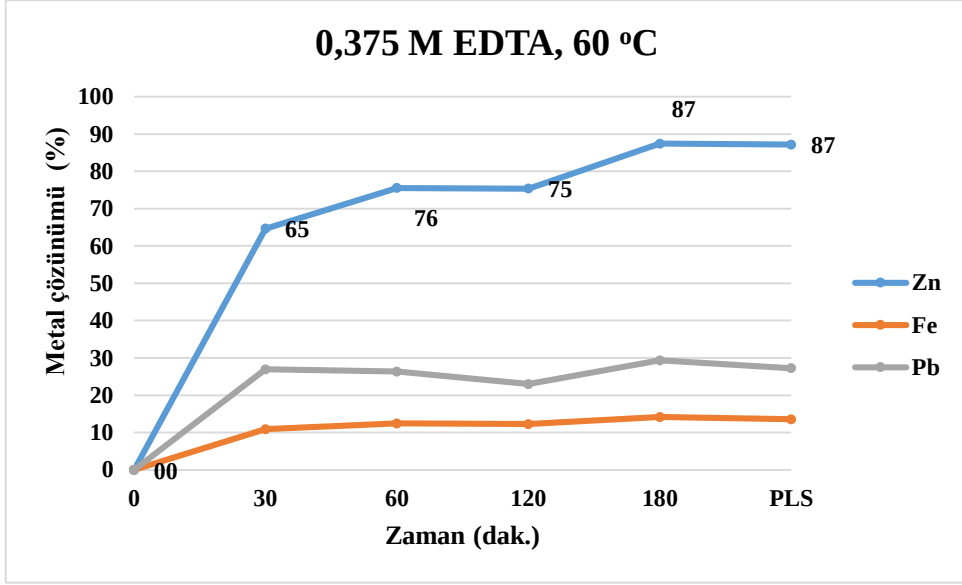
Şekil 80. 0,25 M EDTA konsantrasyonunda zamana karşı farklı liç sıcaklıklarında pH değişimi.

0,375 M EDTA konsantrasyonunda, 1/10 K/S oranında Zn, Pb ve Fe çözünümüne 40, 60 ve 80 °C liç sıcaklığında etkileri incelenmiştir (Şekil 81a, b and c). 40 °C liç sıcaklığında, %68 Zn, %27 Pb ve %10 Fe çözünümünde elde edilmiştir. Çözünme seçiciliği liç süresi ile artmıştır. 40 °C liç sıcaklığında Pb çözünümü %20 ile %30 arasında ve Fe çözünümü ise %10'dan az olmuştur.

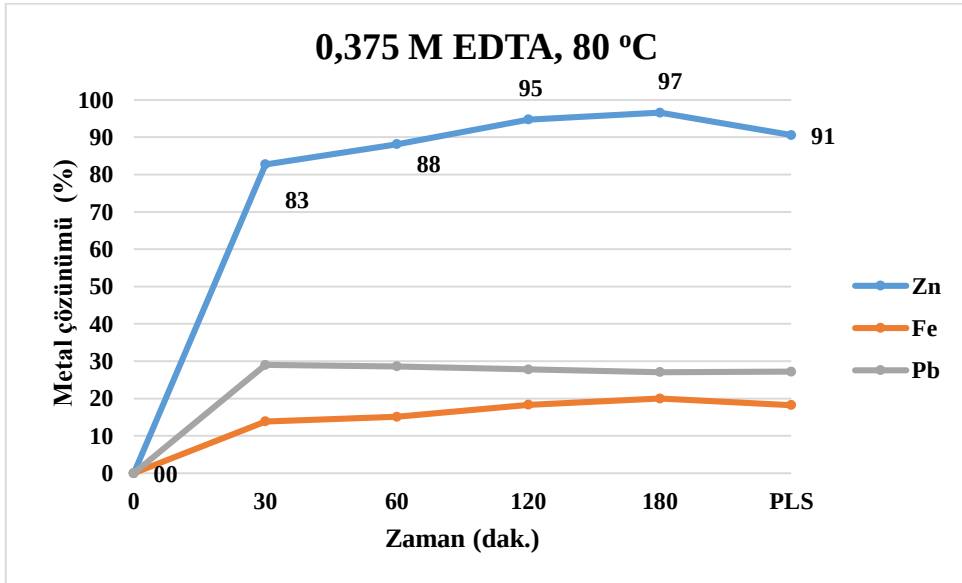


Şekil 81a. 0,375 M EDTA konsantrasyonu ve 40 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözümleri.

60 °C liç sıcaklığında, Pb ve Fe çözümleri 30 dak. liç süresinden sonra sabit kalırken, Zn çözünümü artan liç süresiyle artmıştır (Şekil 81b). Maksimum %87,4 Zn çözünümü, %30 Pb ve %14 Fe safsızlık çözünümünde elde edilmiştir. 80 °C liç sıcaklığında, yaklaşık %83 Zn çözünümü 30 dak. liç süresinde ve %97 Zn çözünümü 180 dak. liç süresinde %27 Pb ve %20 Fe safsızlık çözünümünde elde edilmiştir (Şekil 81c). Hedef %95 Zn çözünümü; 0,375 M EDTA konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 120 dak. liç süresinde elde edilmiştir.



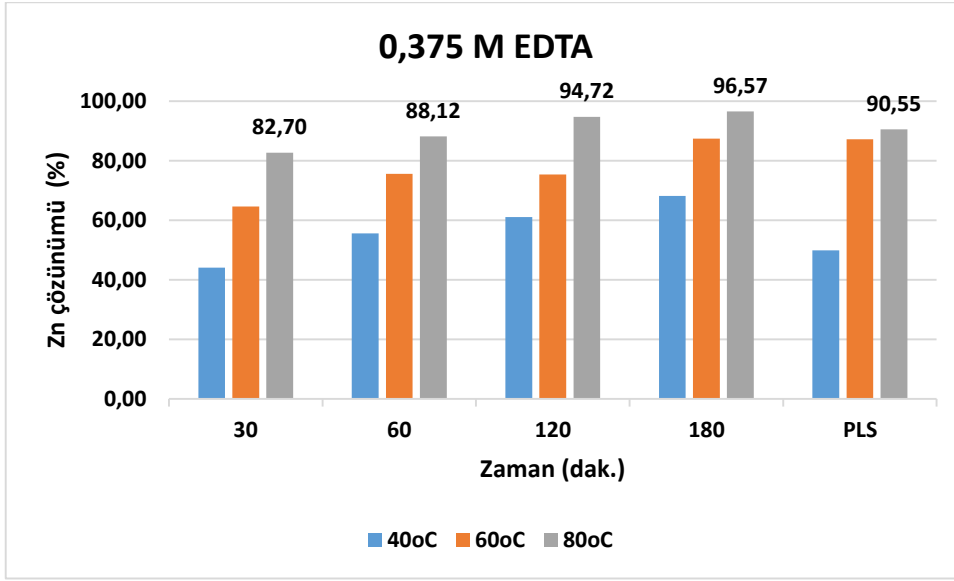
Şekil 81b. 0,375 M EDTA konsantrasyonu ve 60 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünümleri.



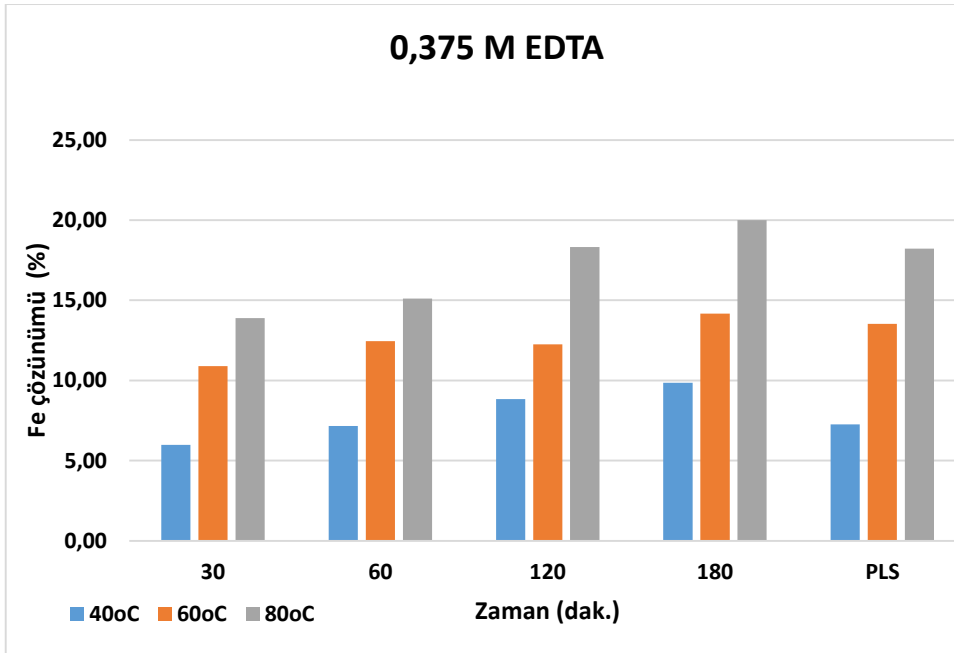
Şekil 81c. 0,375 M EDTA konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında zamana karşı metal çözünümleri.

Şekil 82a, b ve c liç sıcaklığının liç süresine karşı metal çözünümlerini karşılaştırmaktadır. Liç süresi arttıkça, Zn ve Fe çözünümü önemli derecede artar. Pb çözünümü ise liç süresi ve sıcaklığı ile değişir. Pb, EDTA ile Fe'den daha fazla çözünür. Şekil 83 EDTA ile liçte pH değişimini göstermektedir. pH nötral pH'ya yakın ve daha az korozyif 5 ile 6 arasında değişir. 0,375 M EDTA Zn, Pb ve Fe'yi birlikte seçimsiz çözer. Eğer Zn ve Pb birbirinden daha sonraki proseslerde kolay ayrılırsa, bu proje için uygun olabilir.

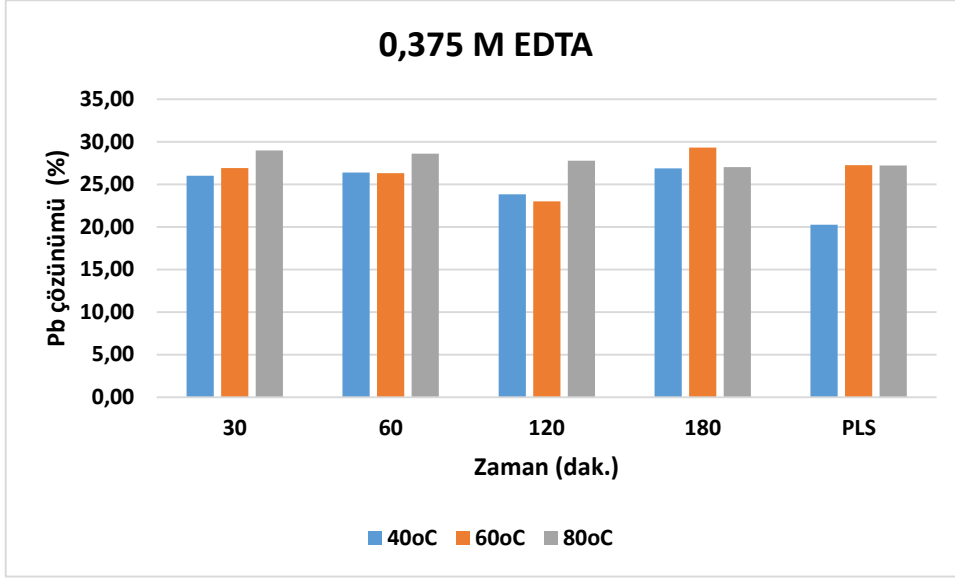




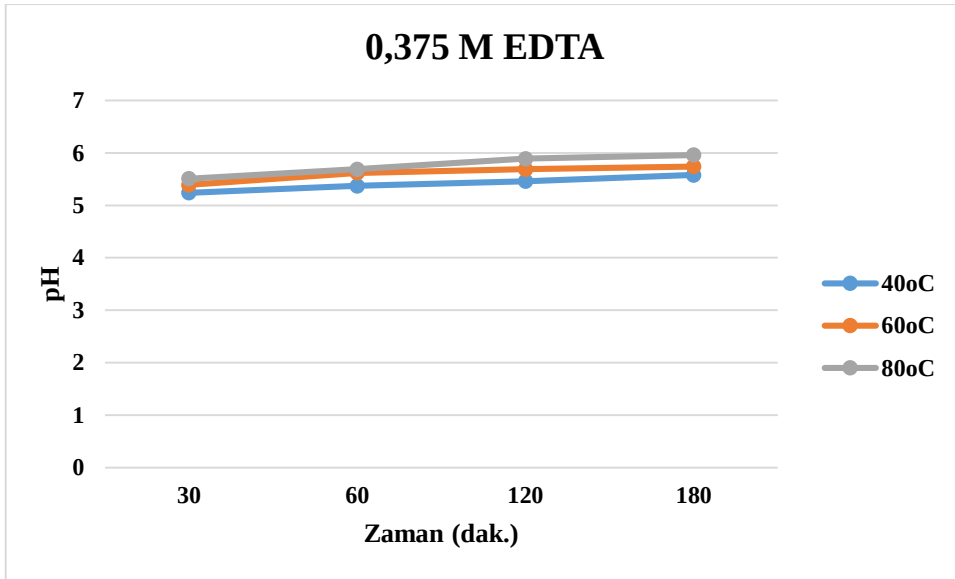
Şekil 82a. 0,375 M EDTA konsantrasyonunda farklı liç sıcaklıklarında Zn çözünümü.



Şekil 82b. 0,375 M EDTA konsantrasyonunda farklı liç sıcaklıklarında Fe çözünümü.



Şekil 82c. 0,375 M EDTA konsantrasyonunda farklı liç sıcaklıklarında Pb çözünümü.



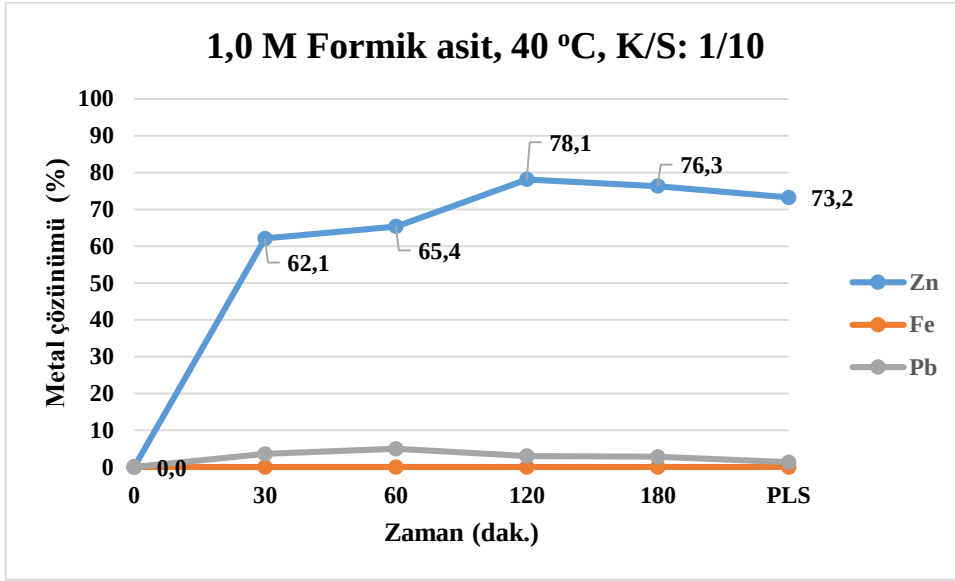
Şekil 83. 0,375 M EDTA konsantrasyonunda farklı liç sıcaklıklarında pH değişiminin karşılaştırılması.

#### 4.13 Formik Asit ( $\text{CH}_2\text{O}_2$ ) Liçi

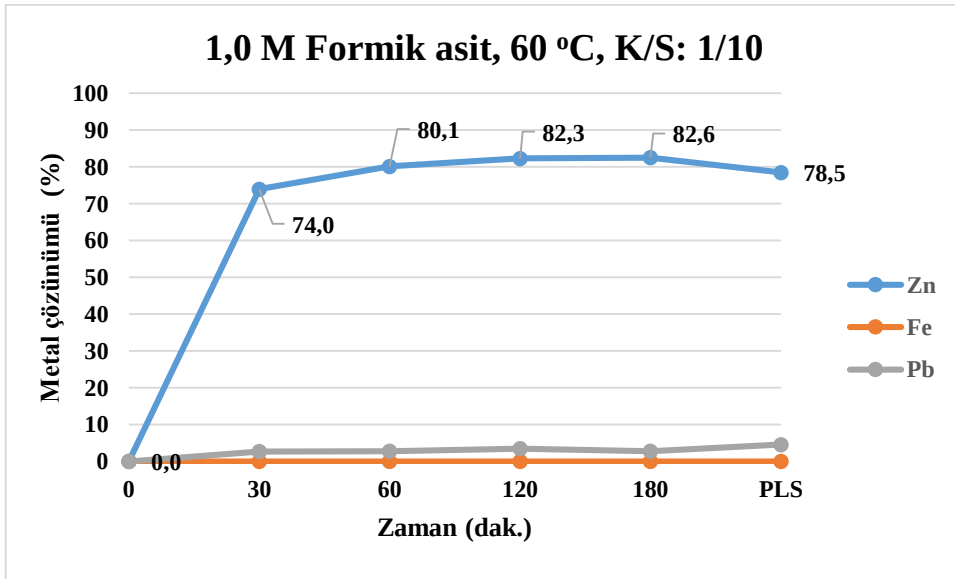
1,0 M formik asit konsantrasyonu; 40, 60 ve 80 °C liç sıcaklığı; ve 1/10 K/S oranında metal çözümleri Şekil 78a, b ve c’de gösterilmiştir. 40 °C liç sıcaklığında, 30 dak. liç süresinde %62 ve 120 dak. liç süresinde %78 Zn çözünmüştür. 180 dak. liç süresinde, Zn çözünümü %76 olmuştur. Metal çözünüm sırası  $\text{Zn} > \text{Pb} > \text{Fe}$  şeklindedir (Şekil 84a). Ortam pH’sı 2,8 ve 3,0 arasında formik asitle değişmiştir. 60

°C liç sıcaklığında, Zn çözünümü liç süresi artışıyla %74'den %83'e %2,8 Pb çözünümünde çıkmıştır. Ortam pH'sı yaklaşık 3,0 (Şekil 84b).

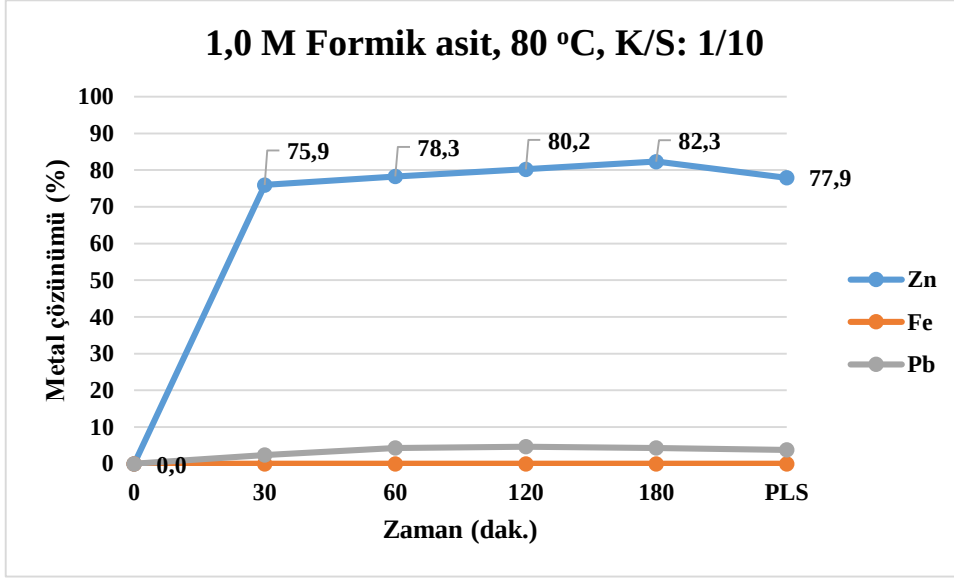
80 °C liç sıcaklığında, Zn çözünümü 30 dak.'dan 180 dak.'ya çıktığında %76'dan %82'ye %4.3 Pb çözünümünde çıkmıştır. Çözelti pH'sı 3,0 civarındadır (Şekil 84c). Formik asit ile maksimum %82 Zn çözünümü %4 Pb ve Fe'siz elde edilmiştir. Formik asit seçimli olarak Zn'yi düşük Fe ve Pb içeriğinde çözmemektedir.



Şekil 84a. 1,0 M formik asit konsantrasyonunda, 40 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.



Şekil 84b. 1,0 M formik asit konsantrasyonunda, 60 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.

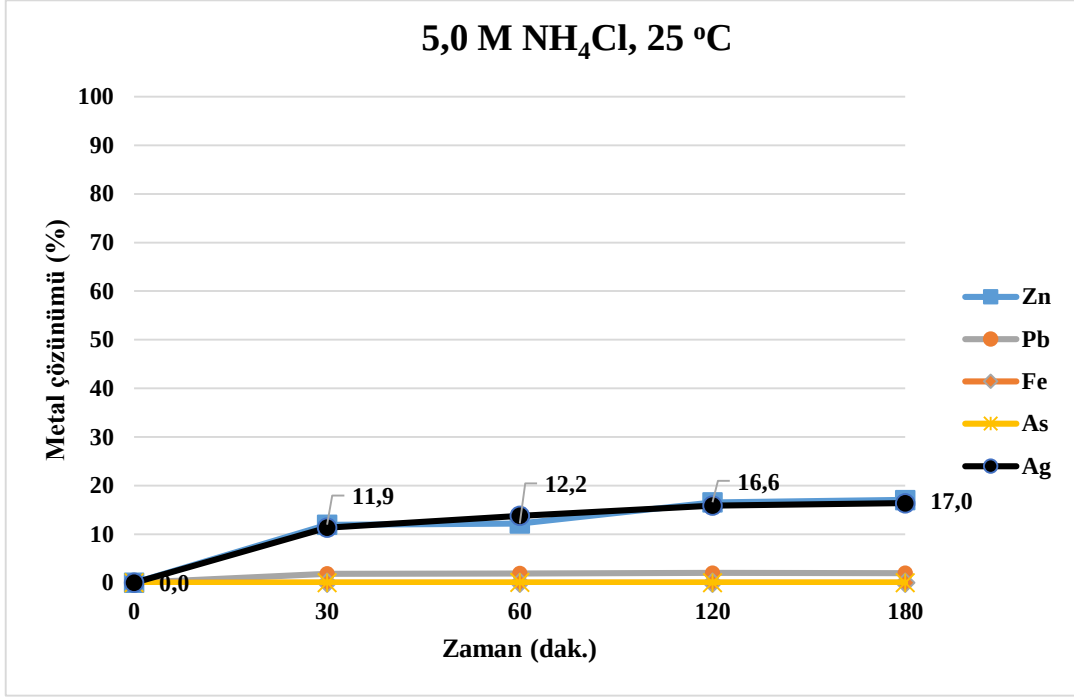


Şekil 84c. 1,0 M formik asit konsantrasyonunda, 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.

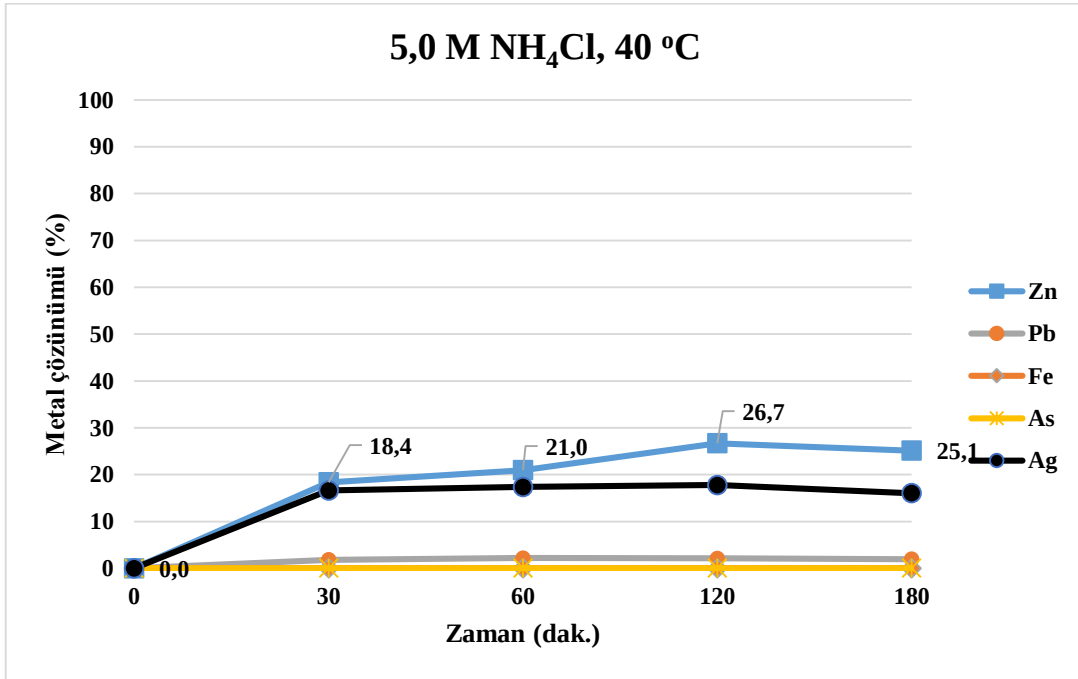
#### 4.14 Amonyum Klorür (NH<sub>4</sub>Cl) Liçi

5.0 M NH<sub>4</sub>Cl konsantrasyonu; 25, 40, 60 ve 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri Şekil 85a, b, c ve d'de verilmiştir. Sadece Zn ve Ag metalleri NH<sub>4</sub>Cl ile çözünürken Fe ve As çözünmez. 25 °C liç sıcaklığında, Zn ve Ag çözünümleri liç zamanı artışıyla kısmen artar. 180 dak. liç süresinde, maksimum Zn çözünü %17 ve Ag çözünümlü %16,4 olmuştur. Liç sıcaklığı 40 °C'a çıktığında, Zn çözünümlü %27 ve Ag çözünümlü %18'e çıkmıştır. 60 °C liç sıcaklığında, Zn çözünümlü %60 ve Ag çözünümlü %22'ye çıkmıştır. 25 °C liç sıcaklığında aynı miktar Zn ve Ag çözünmüştür. Liç sıcaklığı artarken, Zn ve Ag arasındaki çözünme farkı artar. 80 °C liç sıcaklığı ve 120 dak. liç süresinde, maksimum Zn çözünümlü %73 ve Ag çözünümlü %35 olmuştur.

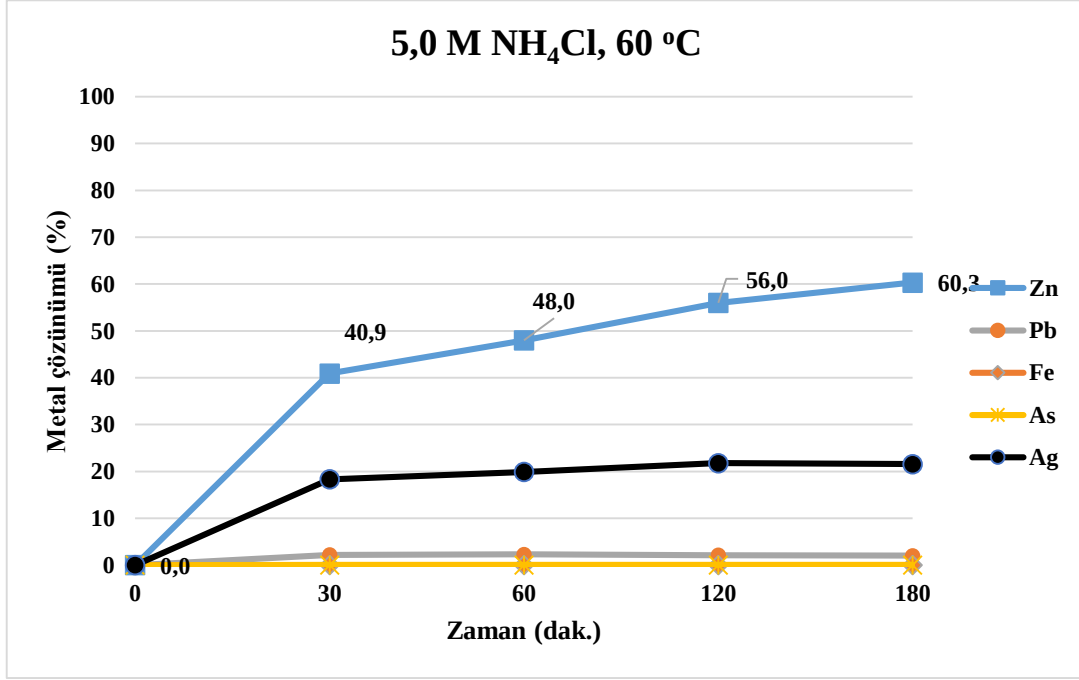
Şekil 86 Zn ve Ag çözünümlerini 25 ve 60 °C liç sıcaklık aralığında göstermektedir. Metal çözünümlü hem liç sıcaklığı hem de liç süresi artışıyla artmaktadır. Ortam pH'sı liç sıcaklığı artışı ile azalır (Şekil 87). pH nötral pH'ya yakın olan 6,4 ile 6,9 arasında değişir. Liç sıcaklığı artışıyla, muhtemel atomik ve moleküler çarpışma enerjileri artar. Ayrıca, kütle transfer katsayısı, reaksiyon sabiti ve yayılma gücü sıcaklık artışıyla gelişir. Böylece, yeterli yüksek sıcaklık reaktif aktivasyonunu ve klorür/amonyak iyonları ile Pb ve Zn oksitlerin alkali liçinde gereklidir (Ghasemi ve Azizi, 2018).



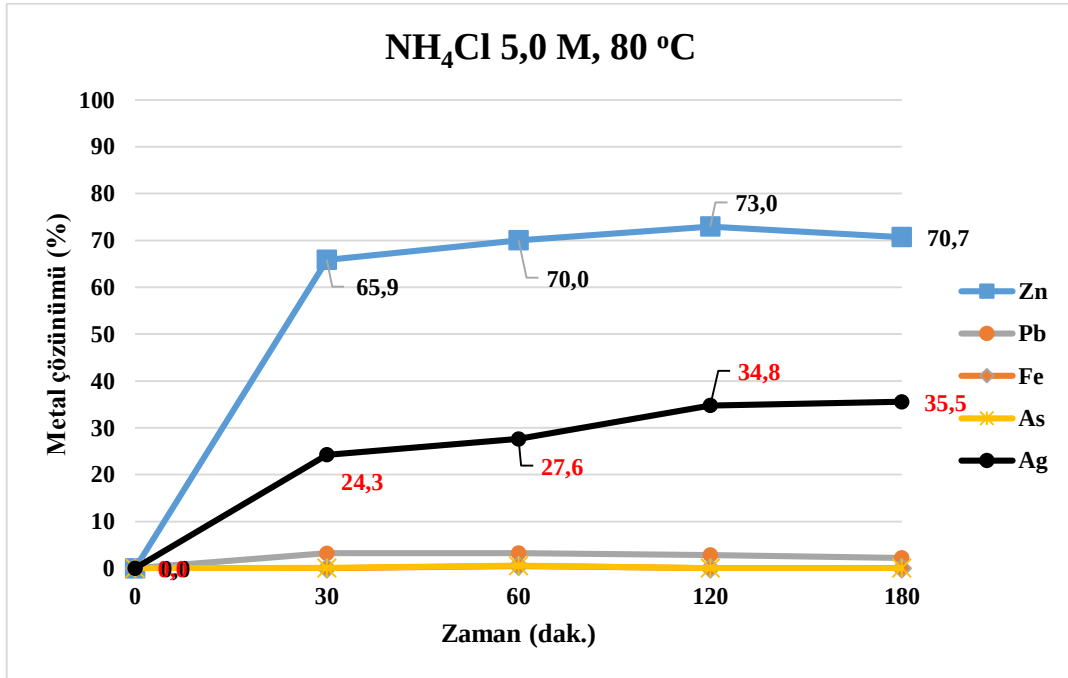
Şekil 85a. 5,0 M NH<sub>4</sub>Cl, 25 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.



Şekil 85b. 5,0 M NH<sub>4</sub>Cl, 40 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümleri.



Şekil 85c. 5.0 M NH<sub>4</sub>Cl, 60 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözümleri.

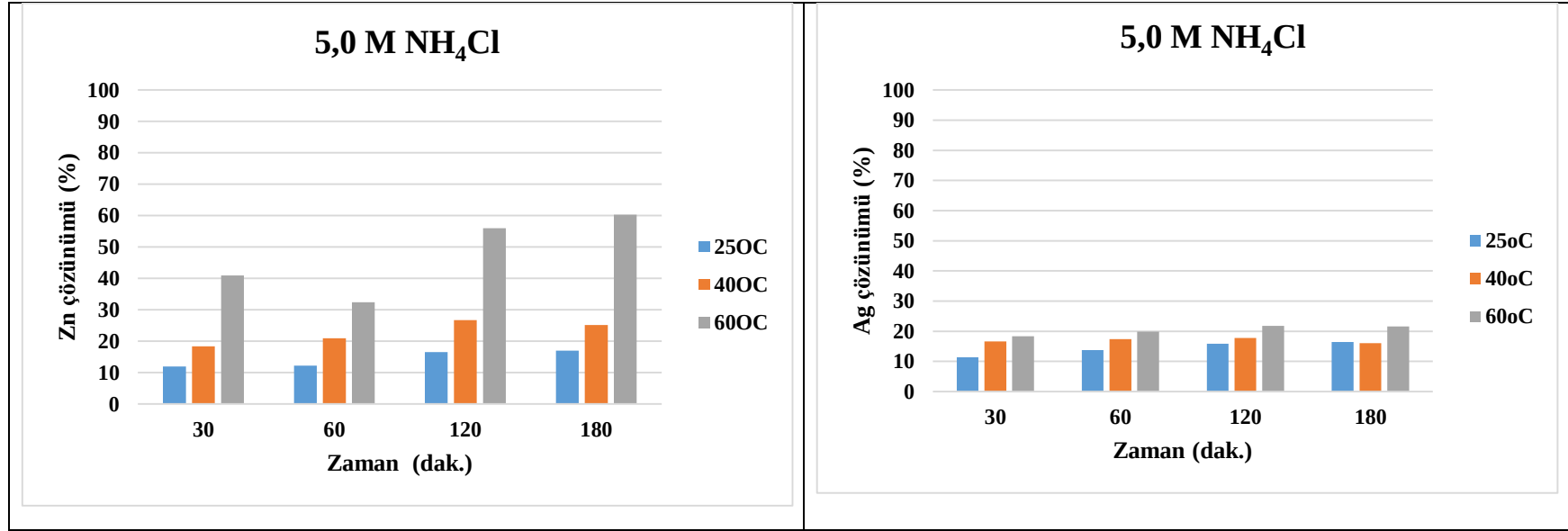


Şekil 85d. 5,0 M NH<sub>4</sub>Cl, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözümleri.

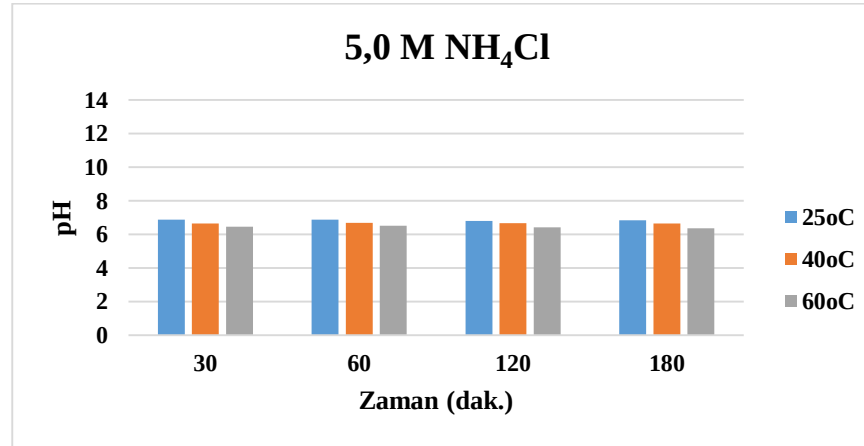
Ju vd. (2005) smithsonit cevheri liç kinetiğini belirlemiş ve 4,0-6,0 M amonyum klorür konsantrasyonu, 90 °C liç sıcaklığı, 1/10 K/S oranı ve 90 dak. liç süresinde %91 Zn ekstraksiyonu elde etmiştir. Klorür ve amonyumun çift metalürjik etkisi yüksek pH ve düşük safsızlık çözümlerinde elde edilmiştir. Fakat Zn ve amonya kompleksi arasındaki reaksiyon hızı yavaştır.  $\text{NH}_3$  ve  $\text{NH}_4\text{Cl}$  birlikte de kullanılabilir.

Rui-xiang vd. (2008) düşük tenörlü Zn oksitin liç kinetiğini  $\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$  sisteminde belirlemiştir. %92.1 Zn 69  $\mu\text{m}$  parça boyutu, 80 °C liç sıcaklığı, 60 dak. liç süresi, 7,5 mol/L toplam amonya konsantrasyonu, 2:1 molar amonyum/amonya oranı, 1/10 (g/mL) K/S oranında elde edilmiştir. Liç prosesi difüzyon adımıyla katı kalan tabakası etrafında büzülen reaksiyona girmemiş çekirdek ile kontrol edilmektedir. Liç hızı büzülen çekirdek modeli ile ifade edilir. Hesaplanan aktivasyon enerjisi yaklaşık 7,057 kJ/mol'dür. Onlar Zn liç verimini liç reaktifi konsantrasyonunu, reaksiyon sıcaklığını artırarak ve parça boyutunu küçülterek artırmışlardır.  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3$  çözeltisinde, en yaygın Zn türü  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{+2}$  kompleksidir.

Rao vd. (2015) düşük tenörlü Zn oksit cevherlerini  $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{HN}_3$  çözeltisinde nitriloasetik asitin (NTA) kompleks yapıcı olarak katıldığı ortamda liç yapmıştır. Onlar 0,1 M NTA konsantrasyonu Zn ekstraksiyonunu hızlandırmıştır. %90,3 Zn ekstraksiyonu 1/10 K/S oranı, 40 °C liç sıcaklığı ve 400 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. Aktivasyon enerjisi 22,3 kJ/mol bulunmuştur. NTA Zn ile daha dengeli kilet kompleksleri  $([\text{Zn}(\text{NTA})(\text{NH}_3)_4]^-)$  kurar. Şelat komplekslerinin ve ligant komplekslerinin oluşumu çözünmeyen Zn minerallerinin çözünmesini daha da geliştirir. Bu çalışmada, liç prosesi arayüzey transferi ve ürün tabakasından difüzyon yoluyla kontrol edilir. Hemimorfit  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisinde kimyasal aktivasyon enerjisi 56,7 kJ/mol'dir (Ding vd. 2010). Aktivasyon enerjisinin düşüklüğü NTA ilavesinin liç prosesinde pozitif rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 86. 5,0 M NH<sub>4</sub>Cl konsantrasyonu ve farklı liç sıcaklıklarında Zn ve Ag çözünümü.

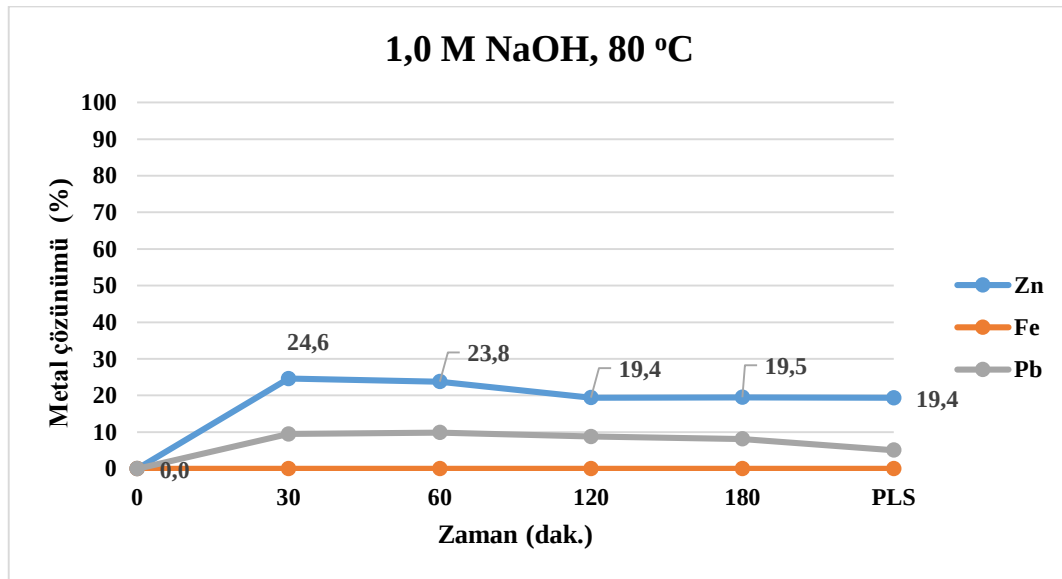


Şekil 87. Farklı sıcaklıklarda NH<sub>4</sub>Cl liçinde pH değişim.

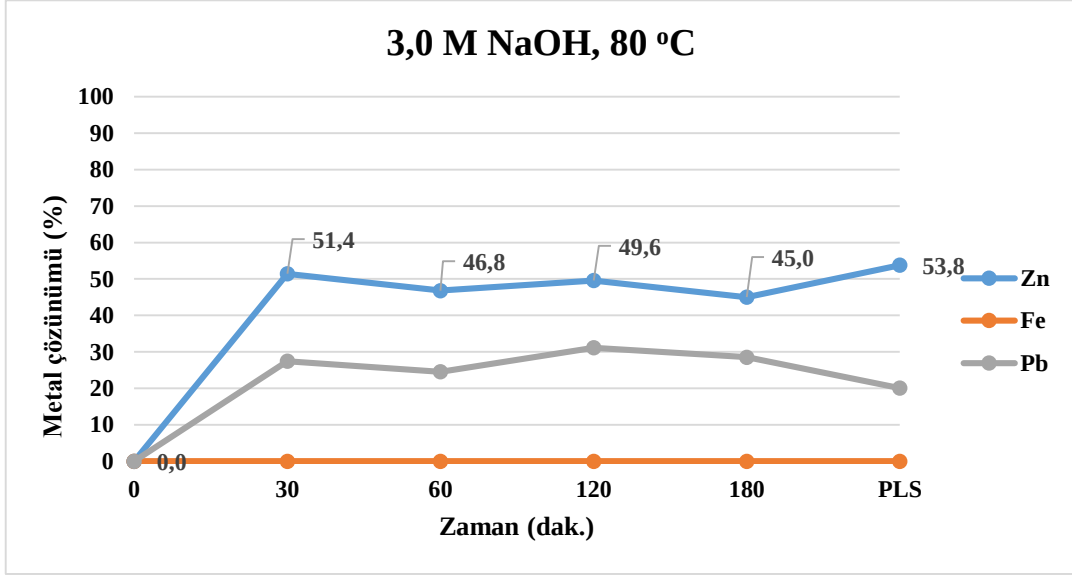


#### 4.15 Alkali NaOH Liçi

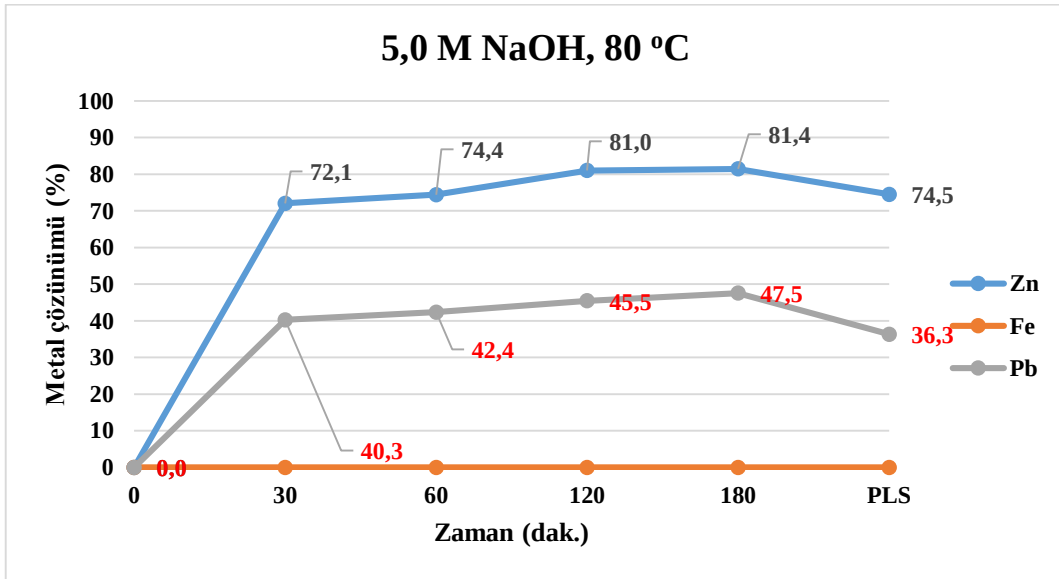
Alkali konsantrasyonu, metal liçinde çok önemli rol oynar. NaOH konsantrasyonun Zn ve Pb çözünümündeki etkisi 1,0; 3,0; 5,0 ve 7,0 M dozajlarında, 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında belirlenmiştir. (Şekil 88a, b, c ve d). 1,0 M NaOH konsantrasyonu, 30 dak. ve 180 dak. liç sürelerinde Zn çözünümü %25 ve %20 olmuştur. Pb safsızlık çözünümü %10'dan az olurken Fe çözünümü sıfır olmuştur. Liç çözelti pH'sı 9,0 ile 10,4 arasında değişmiştir. 3,0 M NaOH konsantrasyonunda, 30 dak. ve 180 dak. liç sürelerinde Zn çözünümü %51,4 ve %45 olmuştur. Pb safsızlık çözünümü %10'dan az olurken Fe çözünümü sıfır olmuştur. Liç çözelti pH'sı 9,5 ile 9,9 arasında değişmiştir. 5,0 M NaOH konsantrasyonda 30 dak. ve 180 dak. liç sürelerinde Zn çözünümü %72 ve %81% olmuştur. Pb safsızlık çözünümü %40'dan %48'e yükselmiş. Liç çözelti pH'sı 9,0 ile 9,5 arasında değişmiştir. Maksimum %81,4 Zn ve %47,5 Pb çözünümü 5,0 M NaOH konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında elde edilmiştir. 7,0 M NaOH konsantrasyonunda, Zn çözünümü 30 dak.'dan 180 dak.'ya %69'den %81'e ve Pb çözünümü %48'den %60'a Fe'siz çıkmıştır. Liç çözelti pH'sı 9.1'den 8.8 zamanla değişmiştir. YLÇ (PLS) sonuçları 180 dak. sonuçlarından yüksek NaOH konsantrasyonlarında muhtemelen çökme nedeniyle sapma göstermektedir.



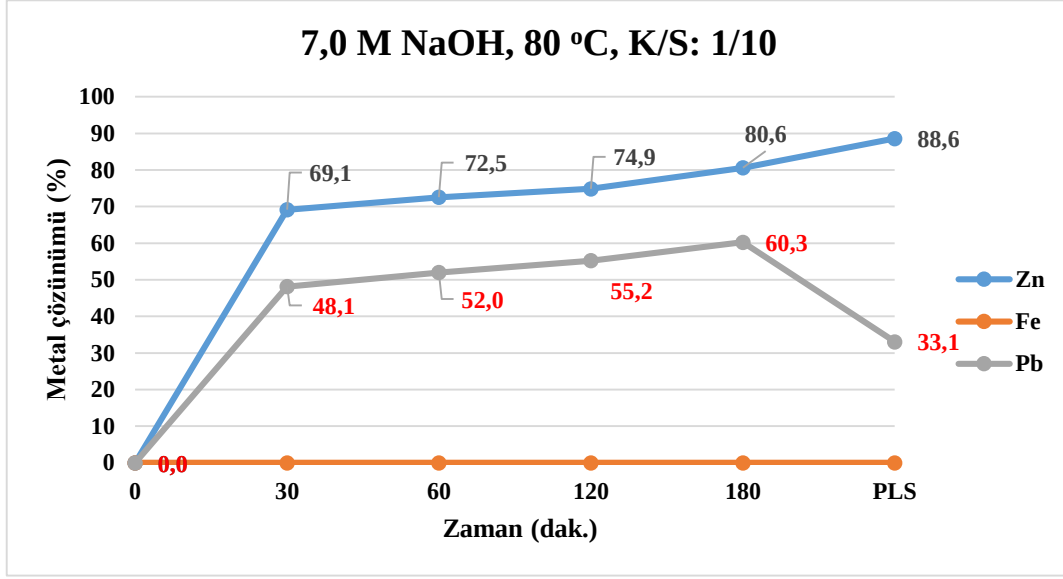
Şekil 88a. 1,0 M NaOH konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.



Şekil 88b. 3,0 M NaOH konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.



Şekil 88c: 5,0 M NaOH konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.



Şekil 88d. 7,0 M NaOH konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı metal çözünümü.

5,0 M NaOH konsantrasyonunda %81 Zn ve %48 Pb ve 7.0 M NaOH konsantrasyonunda %81 Zn ve %60 Pb çözünmüştür. Zn ve Pb arasındaki seçicilik 5,0 M NaOH konsantrasyonunda daha fazladır. NaOH hem Zn hemde Pb'yi demirsiz birlikte çözülmüştür. Eğer Zn ve Pb ayrımı kolay olursa, NaOH liç reaktifi olarak kullanılabilir.

Zhao ve Stanforth (2000) smithsonit (dp: 250-500 µm) cevherini alkali 5,0 M NaOH çözeltisi ile 95 °C liç sıcaklığında çözmüştür. Bu çalışmada %85 Zn çözünümü elde edilmiştir. Smithsonit cevherindeki oksit ve karbonatlar etkin olarak liç edilmiş ve sülfatlar liç atığında kalmıştır. Ghasemi ve Azizi (2018) alkali liçi Pb ve Zn için NaOH ile İran düşük tenörlü oksitli maden atıklarına uygulamıştır. 0.5 M ile 4,0 M NaOH konsantrasyonu 70 °C liç sıcaklığında ve 500 rpm karıştırma hızında test edilmiştir. K/S oranı 20 mL/g'dir. Zn çözünümü önemli ölçüde %24'ten %81'e ve Pb ise %24'ten %64'e yükselmiştir. Bizim atıklarımız için maksimum %81 Zn ve %60 Pb çözünmüştür. Metal çözünme sonuçları düşük S/K (10 mL/g) oranlarında bile yakındır. Pb ve Zn kazanımları S/K oranı arttıkça gelişir. Yüksek S/K oranı pulp viskozitesini azaltır böylece daha iyi karışma sağlanır ve difüzyonel kütle transfer direnci azalmasına yardımcı olunur. Bu olay ZnO ve PbO arasındaki kütle transfer dengesi ve liç çözeltisinde  $Zn(OH)_4^{2-}$  and  $Pb(OH)_4^{2-}$  iyon koordinasyonundan anlaşılabilir.

Gerçekten, NaOH çözeltisi 4.0 M konsantrasyonuna eriştiğinde, hidroksil iyonları  $\text{Zn(OH)}_4^{-2}$  ve  $\text{Pb(OH)}_4^{-2}$  (Denklem 82 ve 83) oluşumu için yeterlidir ve buyüzden liç hızı Zn için %81 ve Pb için %60'ın üzerinde olabilir (Ghasemi and Azizi, 2018).



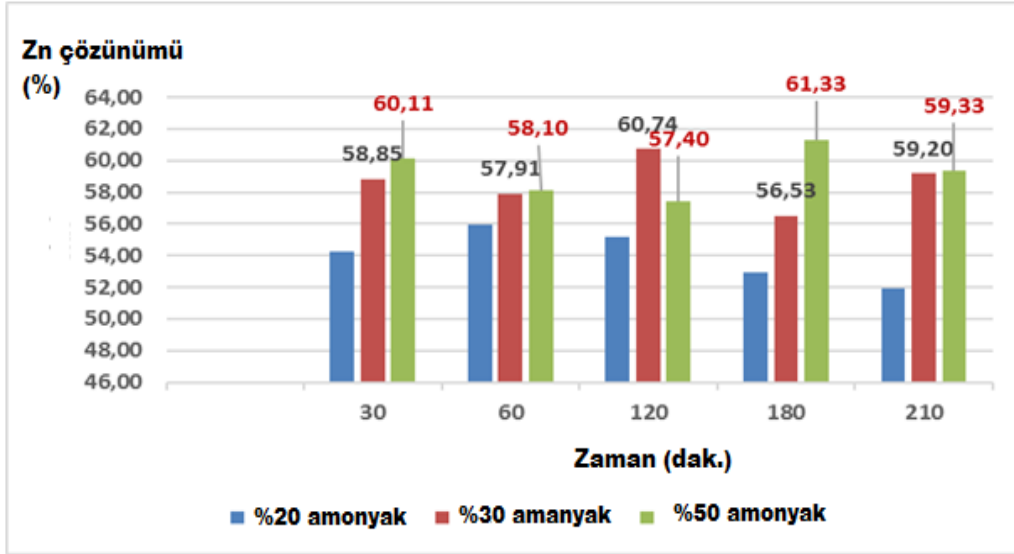
%34,1 Zn, %11,1 Fe ve %22,9  $\text{SiO}_2$  içeren Zn-silikat cevherinin liç kinetiği NaOH çözeltisi ile Santos vd. (2010) tarafından çalışılmıştır. Tür diagramları Zn çözünümünün  $[\text{Zn(OH)}_4]^{-2}$  içerdiği ve SEM analizinin parça boyutunun küçülen çekirdek modeli ile sürekli azaldığı gösterilmiştir. Proses kimyasal kontrollu ve aktivasyon enerjisi  $67,8 \pm 9,0$  kJ/mol ve reaksiyon sırası NaOH'a göre  $1,44 \pm 0,46$  olarak belirlenmiştir.

Chen vd. (2009) refrakter hemimorfitin liçini NaOH ile çalışmıştır. Parça boyutu 65–76  $\mu\text{m}$ , liç süresi 2 saat, liç sıcaklığı 85 °C, 5 M NaOH konsantrasyonunda ve K/S oranı 1/10 g/mL olduğunda, Zn, Al, Pb ve Cd çözünümleri sırasıyla yaklaşık %73, %45, %11 ve %5 olmuştur. Hemimorfit ve willemittin  $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$  ve  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3$  sisteminde çözünme mekanizması çalışması göstermiştir ki Zn ve Si aynı anda çözünmektedir ve silika çözeltiden amorf faz olarak çökmektedir. (Ding vd., 2010; Liu vd., 2012a; Liu vd., 2012b; Yin vd., 2010). Ancak yüksek Zn kazanımı yüksek S/K şartında veya yüksek liç reaktifi konsantrasyonunda elde edilebilir. Düşük liç oranı liç çözeltisinden çözünebilir Si çökmesinin çok yavaş olmasına atfedilebilir.

#### 4.16 Amonyak ( $\text{NH}_3$ )/Amonyum Hidroksit ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) Liçi

%20, %30 ve %50 amonyak konsantrasyonunun, 80 °C liç sıcaklığında ve K/S oranı 1/10'da metal çözünümüne etkisi incelenmiştir. Şekil 89 zamana karşı Zn çözünüm sonuçlarını karşılaştırılmaktadır. Pb ve Fe safsızlık çözünümleri hemen hemen sıfırdır. %20 ve %30 amonyak konsantrasyonunda, Zn çözünümü liç süresi artışıyla artmıştır. %50 amonyak konsantrasyonunda, Zn çözünümü, 120 dak. liç süresi hariç, amonyak konsantrasyonu artışıyla artmıştır. Maksimum Zn çözünümü %61,3 ile %50 amonyak konsantrasyonu ve 80 °C liç sıcaklığında elde edilmiştir. %20 amonyak çözeltisinde pH 10.1 ve 10,6 arasında; %30 amonyak çözeltisinde 10 ila 10,2 arasında ve %50 amonyak çözeltisinde 9,8 ile 10 arasında değişmiştir. Bizim

çalışmamız için Zn çözünümü düşük olduğundan liç reaktifi olarak kullanımından vaz geçilmiştir.



Şekil 89. %20, %30 and %50 amonyak liçlerinde, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında zamana karşı Zn çözünümünün karşılaştırılması.

#### 4.17 Birinci Aşama Sıralı Zn Liç Sonuçları

Bu çalışmada kullanılan liç çözücü reaktifleri Tablo 14’de özetlenmiştir. Dört inorganik ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  ve  $HClO_4$ ) ve beş organik asit (sitrik, okzalik, askorbik, tartarik, malik ve formik); iki alkali ( $NaOH$  ve  $NH_4Cl$ ) ve altı ligant (EDTA; amonyum asetat, sülfat, klorür ve okzalat, ve gliserin) reaktifleri bu çalışmada test edilmiştir. Metal iyonları ile ligant arasında koordinasyon reaksiyonları ile oldukça dengeli halka şeklinde şelat kompleks yapısı oluşabilir. Sülfürik asitle liç testlerinde oksidan ( $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$  ve  $Na_2O_5S_2$ ), sitrik asit liç testlerinde  $NaCl$  katalizör kullanımı ve yaş magnetik ayırma ve kalsinasyon ön-zenginleştirmesinde yapılmıştır.

Tablo 15 farklı liç reaktifleriyle elde edilen en iyi metal çözünüm yüzdeleri, çözünüm şartları, seçimlilik ve pH değerlerini özetlemektedir. Bir miktar Fe ve As ile birlikte sadece Zn’yi çözmek için en uygun çözücü liç reaktifi  $H_2SO_4$ ’tür. %90 ve %97 Zn çözünümü, %71 ile %80 Zn-Fe seçimlilik farkıyla hiç Pb ve Ag çözmeden elde edilebilmiştir. 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu 40 °C sıcaklık ve 30 dak. liç süresinde 2/10 K/S oranında %90 Zn çözünümü sağlamaktadır. Liç süresini 60 dak. çıkarmak, Zn çözünümünü %92, sıcaklığıda 60 °C’a çıkarmak %95’e, sıcaklığı 80 °C’a çıkarmak %97’ye kadar çıkarabilmektedir.

Tablo 14. Çalışmada kullanılan liç çözücü ve reaktifleri.

| ASİTLER                                                                                                                                              |                                                                                                   | BAZLAR                  | LİGANTLAR                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
| İnorganik Asitler                                                                                                                                    | Organik Asitler                                                                                   | Alkali Reaktifler       | Şelat Reaktifleri                                                                         |
| <b>Kuvvetli asitler</b><br><b>Geri kazanılabilir</b><br><b>Korozif</b>                                                                               | <b>Zayıf asitler</b><br><b>-COOH içerir</b><br><b>Biyolojik bozuşur</b><br><b>Yeşil teknoloji</b> | <b>Kuvvetli bazlar</b>  | <b>Şelatlar</b>                                                                           |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>HCl<br>HNO <sub>3</sub><br>HClO <sub>4</sub>                                                                       | Sitrik asit (± NaCl)<br>Okzalik asit<br>Ascorbik asit<br>Tartarik asit<br>Formik asit             | NaOH<br>NH <sub>3</sub> | EDTA<br>Amonyum asetat<br>Amonyum sülfat<br>Amonyum klorür<br>Amonyum okzalat<br>Gliserin |
| <b>Ön-zenginleştirme</b><br><b>Yaş mag. ayırma</b><br><b>Kalsinasyon</b>                                                                             |                                                                                                   |                         |                                                                                           |
| <b>Oksidant kullanımı</b><br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>KMnO <sub>4</sub><br>MnO <sub>2</sub><br>Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub> |                                                                                                   |                         |                                                                                           |

1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda, 1/10 K/S oranında, 40 °C liç sıcaklığında 1 g/L KMnO<sub>4</sub> oksidan ilavesiyle 180 dak. liç süresinde %87 Zn ve %12,4 Fe çözümünde 1 g/L MnO<sub>2</sub> oksidan ilavesi %95.1 Zn çözümünde elde edilmiştir. Zn-Fe seçimlilik farkı %76.3'e düşmüştür. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Pb ve Ag çözeltiliye geçmeyip, bileşik olarak liç atığında kalır. Metal çözünüm sırası Zn>Fe>As'dir. Ortam pH'sı 0,5-1,0 arasında olmaktadır.

Tablo 15. Optimum liç sonuçlarını özeti ve karşılaştırılması.

| <u>Reaktif Metal</u><br><u>çözme Sırası</u>                                              | pH      | Mak.<br>Çözme        | Zn | Pb/Ag<br>Çözme | Seçimlilik<br>AD <sub>(Zn-Fe)</sub> | Seçimlilik<br>AD <sub>(Zn-As)</sub> | Şartlar<br>(Kons., K/S, T, t) |
|------------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------|----|----------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| <b><u>Inorganik Asit</u></b>                                                             |         |                      |    |                |                                     |                                     |                               |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> *<br>Zn>Fe>As>Pb                                          | 0,5-1,0 | %97                  |    |                | %71                                 |                                     | 1M, 2/10, 80 °C,<br>60 dak.   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                           |         | %95                  |    | 0%Pb           | %80                                 |                                     | 1M, 2/10, 60 °C,<br>60 dak.   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                           |         | %92                  |    | 0%Ag           | %80                                 |                                     | 1M, 2/10, 40 °C,<br>60 dak.   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                           |         | %90<br>(13100 g/L)   |    |                | %79                                 | %71.6                               | 1M, 2/10, 40 °C,<br>30 dak.   |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +KMnO <sub>4</sub><br>(1 g/L)                             | 0,6-0,8 | %87                  |    | %2 Pb<br>%0 Ag | %74.6                               |                                     | 1M, 1/10, 40 °C,<br>180 dak.  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +MnO <sub>2</sub><br>(1 g/L)                              |         | %95.1                |    | %0Pb<br>%0 Ag  | %76.3                               | %67.6                               | 1M, 1/10, 40 °C,<br>120 dak.  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub><br>(1 g/L) |         | %81.4                |    | %1 Pb          | %72.4                               |                                     | 1M, 1/10, 40 °C,<br>60 dak.   |
| HCl                                                                                      |         | %91                  |    | %10 Pb         | %72                                 |                                     | 1M, 1/10, 80 °C,<br>30 dak.   |
| HNO <sub>3</sub>                                                                         |         | %70                  |    | %23 Pb         | %60                                 |                                     | 1M, 1/10, 40 °C,<br>30 dak.   |
| HClO <sub>4</sub>                                                                        |         | %89.3                |    | %7.4 Pb        | %79.3                               |                                     | 1M, 1/10, 80 °C,<br>60 dak.   |
| <b><u>Organik Asitler</u></b>                                                            |         |                      |    |                |                                     |                                     |                               |
| Okzalik**<br>Fe>As>Pb>Zn                                                                 | 0,7-0,9 | %2,9                 |    | %3,2           | %96 Fe                              | %69 As                              | 1M, 1/10, 60 °C,<br>180 dak.  |
| Tartarik<br>Zn>Pb>Fe                                                                     | 2.0     | %34,4                |    | %10            | %30,2                               |                                     | 1M, 1/10, 80 °C,<br>30 dak.   |
| Sitrik<br>Zn>Fe>As>Pb                                                                    | 2,0-3,0 | %91,0<br>(12100 g/L) |    | %19            | %72                                 | %76                                 | 1M, 1/10, 80 °C,<br>180 dak.  |
| Malik<br>Zn>Pb>Fe                                                                        | 2,0-3,0 | %92<br>(10100 g/L)   |    | %8,1 Pb        | %85,6                               | %83,5                               | 1M, 2/10, 80 °C,<br>180 dak.  |
| Formik***                                                                                | 3,0     | %82,6                |    | %2,8           | %82                                 |                                     | 1M, 1/10, 60 °C,<br>180 dak.  |

|                                  |          |       |             |       |     |                                         |
|----------------------------------|----------|-------|-------------|-------|-----|-----------------------------------------|
| Zn>Pb>Fe                         |          |       |             |       |     |                                         |
| Askorbik<br>Zn>Fe>As>Pb          | 3,5-3.7  | %32   | %3          | %19   | %23 | 1M, 1/10, 60 °C,<br>60 dak.             |
| <b>Şelat Reaktifleri</b>         |          |       |             |       |     |                                         |
| EDTA□<br>Zn>Pb>Fe                | 5,2-6.7  | %94,7 | %25         | %82.2 |     | 0.375M, 1/10,<br>80 °C, 120 dak.        |
| Amonyum<br>asetat□□<br>Zn>Pb>Fe  |          | %51,4 | %4          | %49   |     | 3M, 1/10, 80 °C,<br>180 dak.            |
| Amonyum<br>sulfat<br>Zn>Fe>Pb    |          | %30,3 | %1,1        | %28   |     | 3M, 1/10, 80 °C,<br>180 dak.            |
| Amonyum<br>klorür□□□<br>Zn>Ag>Pb | 6,4-6,9  | %73   | %34,5<br>Ag |       |     | 5M, 1/10, 80 °C,<br>120 dak.            |
| Gliserin□□□□                     | 6,5-7,3  | no    | no          | no    | no  | 0.5-1.5M, 1/10,<br>80 °C, 180 dak.      |
| Amonyum<br>okzalāt□□□□□<br>Zn    | 7,4-7,7  | %41   | %0          | %41   |     | 0.5M, 1/10,<br>80 °C, 30 dak.           |
| <b>Alkali</b>                    |          |       |             |       |     |                                         |
| NaOH▼<br>Zn>Pb                   | 9,0-10,0 | %81,4 | %47,5       | %81,4 |     | 5M, 1/10, 80 °C,<br>180 dak.            |
| NH <sub>4</sub> OH▼▼             | 9,8-10.6 | %61,3 | %0          | %61,3 |     | 50% amonyak<br>1/10, 80 °C,<br>180 dak. |

\* Sadece Zn, Fe ve As çözer, Pb ve Ag'yi çözmez

\*\*Fe ve As'yi çözer, Zn ve Pb çözmez

\*\*\*Zn çözer ve Fe ve Pb çözmez

□ Zn ve Pb birlikte çözer

□□Zn az Pb ve Fe ile çözer'siz çözer

□□□Hiç bir metali çözmez

□□□□Sadece Zn'yi kısmen çözer

▼ Zn ve Pb'yi birlikte Fe'siz çözer

▼▼ sadece Zn'yi çözer



Organik asitlerden en iyisi 1,0 M konsantrasyonunda, sitrik ve malik asittir. 2/10 K/S oranında, 80 °C liç sıcaklığında ve 180 dak. liç süresinde Zn'yi %91, Fe'yi %19, As'yi %15 ve Pb'yi %19 çözen sitrik asittir. Zn-As seçimliliği %76 ve Zn-Fe seçimliliği %72 olmaktadır. Metal çözünüm sırası  $Zn > Fe = Pb > As$  şeklindedir. Ortam pH'sı 2,0-3,0 arasında olmaktadır

Okzalik asit Zn ve Pb'yi çözmemektedir. Fakat, ana safsızlıklar olan Fe'yi %96 ve As'yi %69; 1,0 M konsantrasyon, 1/10 K/S oranı, 80 °C liç sıcaklığı ve 120 dak. liç süresinde çözmektedir. Zn ve Pb çözümü %3'ler civarındadır. Sadece safsızlıklar Fe ve As çözüp, baz metaller Zn ve Pb artıkta kalması istenirse okzalik asit kullanılabilir. Ortam pH'sı yine asidik ve 0,9'un altındadır.

5,0 M NaOH alkali liçinde 1/10 K/S oranı, 80 °C liç sıcaklığı ve 180 dak. liç süresinde %81,4 Zn and %47 Pb ve %50  $NH_4OH$  alkali liçinde 1/10 K/S oranında, 80 °C liç sıcaklığı ve 180 dak. Liç süresinde %61,3 Zn çözünümü elde edilmiştir.

1,0 M formik asit, 1/10 K/S oranı, 60 °C liç sıcaklığı ve 180 dak. liç süresinde Zn'yi yaklaşık %83, Pb ve Fe'siz çözmektedir. Formik asit sadece Zn çözümüne uygun olup ortam pH'sıda 3,0 civarında daha az asidiktir.

Şelat reaktiflerden EDTA 0,375 M konsantrasyon, 1/10 K/S oranı, 80 °C ve 120 dak. liç süresinde yaklaşık %95 Zn'yi %25 Pb ile birlikte çözebilmektedir. Zn-Fe seçimliliği %82 olmaktadır. Metal çözünüm sırası  $Zn > Pb > Fe$  şeklindedir. Zn ve Pb birlikte çözülmek istenirse EDTA kullanılabilir. Ortam pH'sı 5,2-6,7 arasındadır.

Amonyum asetat ve amonyum sülfat Zn'yi %51 ve %30 oranında oldukça az çözmektedir. Amonyum klorür ise 5,0 M konsantrasyon, 1/10 K/S oranı, 80 °C liç sıcaklığı ve 120 dak. liç süresinde Zn'yi %73 ve Ag'yi %35 çözmektedir. Ortam pH'sı nötral pH'ya oldukça yakın olup 6,4 ve 6,9 arasında değişir.

Alkali NaOH, Zn ve Pb'yi aynı anda Fe'siz çözmektedir. 1/10 K/S oranı, 80 °C liç sıcaklığı ve 180 dak. liç süresinde %81 Zn ve %48 Pb beraber çözünmektedir. Metal çözünme sırası  $Zn > Pb$  şeklindedir.  $NH_4OH$  sadece %61 Zn'yi %50 amonyak konsantrasyonun, 1/10 K/S oranı, 80 °C liç sıcaklığı ve 180 dak. liç süresinde çözmüştür. Ortam pH'sı 10 civarındadır.

Zn ve Pb'nin birlikte çözünümünde  $EDTA > NaOH > HNO_3 > Sitrik$  asit sıralaması, Fe ve As uzaklaştırmada okzalik asit ve hem Zn hem de Ag'nin birlikte liçinde amonyum klorür daha etkili gözükmemektedir.

Birinci aşama Zn liğinde çevre dostu organik sitrik ve malik asit kullanımı mümkün olmaktadır. Bunlar daha zayıf asit olduklarından genelde daha yüksek sıcaklık ve liç süresi gerektirmektedirler. Her iki organik asitte 80 °C liç sıcaklığında en yüksek Zn çözünümünü vermektedir. Organik asitlerin ikisi de Pb'yi de bir miktar çözmemektedir. Oysa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Pb'yi hiç çözmemekte ve Zn-Pb arasında daha yüksek bir çözünürlük farkı yani seçicilik ( $\Delta D_{Zn-Pb}$ ) yaratmaktadır. Organik asitlerin yüksek sıcaklık gereksinimi onların benzer şartlarda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e nazaran daha fazla Fe ve As safsızlık çözmesine neden olmamaktadır.

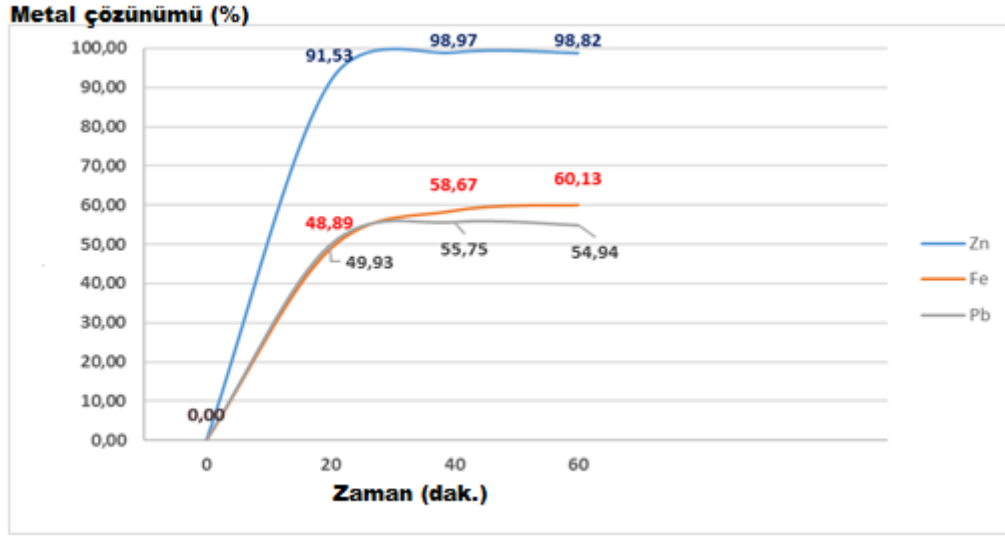
Sonuç olarak bu çalışma için 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sitrik ve malik asit reaktifleri birinci aşama Zn liçi için optimum seçilmiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> için 40 °C sıcaklık, 30 dak. liç süresi ve 2/10 K/S oranı; sitrik asit için 80 °C sıcaklık, 180 dak. liç süresi ve 2/10 K/S oranı ve malik asit için 80 °C sıcaklık, 180 dak. liç süresi ve 1/10 K/S oranı belirlenmiştir. Bu şartlarda 13,1 g/L Zn H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile, 12,2 g/L Zn sitrik asit ile ve 10,1 g/L Zn malik asit ile çözünabilmektedir.

#### 4.18 Tek Aşamalı Birleşik/Entegre Liç

Literatürde bahsedilen ve önerilen mineral asiti ve tuz (brine) karışımları tek aşamalı liç için kullanılmıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+CaCl<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+FeCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O karışımlarının metal çözünmelerine etkileri zamanın fonksiyonu olarak test edilmiştir.

##### 4.18.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+NaCl karışımının tek aşamalı liçi

İlk olarak 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+300 g/L (5,13 M) NaCl karışımı 1/10, 2/10 ve 3/10 K/S oranlarında 80 °C liç sıcaklığında, 400 d/dak. karıştırma hızında 60 dak. liç süresinde çekmeli yöntem ile test edilmiştir. Metal çözünmeleri ilk 10 dak. içinde şiddetli artmış, daha sonra ise hemen hemen yataylaşmıştır. Metal çözünme sırası Zn > Fe > Pb şeklinde olmuştur (Şekil 90). Her üç metalde 60 dak. liç süresinde yüksek oranda asit+tuz karışımıyla tek aşamada seçimsiz çözünmüştür. Zn %99'lar, Fe %60'lar ve Pb %55'ler mertebesinde 40 dak. liç süresinde çözünabilmektedir.



Şekil 90. 1,0 M  $H_2SO_4$ +5,13 M NaCl konsantrasyonunda 1/10 K/S oranı, 80 °C sıcaklık ve 400 d/dak. karıştırma hızında tek aşamalı liç.

Çizelge 16 sadece 1,0 M  $H_2SO_4$  ve 1,0 M  $H_2SO_4$  + 5,13 M NaCl karışımı liç sonuçlarını (1/10 K/S oranı ve 80 °C sıcaklık ve 400 d/dak. karıştırma hızında çekme yöntemi) mukayese etmektedir.

Tablo 16. 1/10 K/S oranı ve 80 °C sıcaklık ve 400 d/dak. karıştırma hızında 1,0 M  $H_2SO_4$  ve 1,0 M  $H_2SO_4$  + 5,13 M NaCl karışımı ile liç sonuçlarının karşılaştırılması.

| $H_2SO_4$ +NaCl<br>karışımı | Zn<br>(%) | Fe<br>(%) | Pb<br>(%) | Sadece<br>$H_2SO_4$ | Zn<br>(%) | Fe<br>(%) | Pb<br>(%) |
|-----------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| 20 dak.                     | 91,5      | 48,9      | 49,9      | 20 dak.             |           |           |           |
| 30 dak.                     |           |           |           | 30 dak.             | 91,9      | 24        | 0         |
| 40 dak.                     | 99,0      | 55,8      | 55,8      | 40 dak.             |           |           |           |
| 60 dak.                     | 98,8      | 60,1      | 54,9      | 60 dak.             | 94,8      | 31        | 0         |

Sadece  $H_2SO_4$  ile tek aşama liç yapıldığında 60 dak. sürede maksimum %94,8 Zn çözünümü %31 Fe ve %0 Pb ile elde edilebilirken,  $H_2SO_4$ +NaCl karışımı ile 40 dak. sürede tek aşama liç ile %99 Zn çözünümü %56 Fe ve %56 Pb çözünümünde elde edilebilmektedir. 60 dak. liç süresinde,  $H_2SO_4$ 'e NaCl ilavesi Zn çözünümünü %4 artırırken Fe çözünümünü %29,1 ve Pb çözünümünü yaklaşık %55 artırmaktadır.

Çizelge 17 sadece 1,0 M  $H_2SO_4$  ve 1,0 M  $H_2SO_4+300$  g/L NaCl karışımı ilavesinde 80 °C sıcaklıkta 2/10 ve 3/10 K/S oranlarında ilk 60 dak. tek aşama liç süresinde metal çözünümlerini mukayese etmektedir. K/S oranı 2/10 çıktığında Zn çözünümü  $H_2SO_4+NaCl$  karışımı için artmaktadır. İlk 20 dak. liç süresinde %96 Zn çözünümü %21 Fe ve %38 Pb çözünümünde elde edilmiştir. Bu şartlarda NaCl ilavesi Fe çözünümünü iki katına ve Pb çözünümünü %38'lere çıkararak Zn-Pb ve Zn-Fe seçimliliğini azaltmaktadır. 3/10 K/S oranında sadece  $H_2SO_4$  ile tek aşamalı liçte 60 dak. liç süresinde %98,5 Zn çözünümü %8 Fe ve %0 Pb çözünürlüğünde elde edilirken  $H_2SO_4+NaCl$  karışımı tek aşamalı liçinde 40 dak. liç süresinde %97,1 Zn, %11,4 Fe ve %38,3 Pb çözünürlüğünde elde edilmiştir.  $H_2SO_4$ 'e tek aşamalı liçte NaCl ilavesi hem Zn çözünümünü artırır hem de liç süresini azaltır iken, safsızlıklar Fe ve Pb çözünümlerini önemli derecede artırdığından projemiz için uygun bulunmamıştır.

Tablo 17. Sadece 1,0 M  $H_2SO_4$  ve 1,0 M  $H_2SO_4+300$  g/L NaCl karışımı ilavesinde 80 °C sıcaklıkta 2/10 ve 3/10 K/S oranlarında tek aşamalı liç sonuçları mukayesesi.

| $H_2SO_4+NaCl$<br>karışımı | K/S:2/10 |       |       | K/S:3/10 |       |       |
|----------------------------|----------|-------|-------|----------|-------|-------|
| Süre (dak.)                | Zn(%)    | Fe(%) | Pb(%) | Zn(%)    | Fe(%) | Pb(%) |
| 20                         | 96,03    | 21,19 | 37,92 | 93,11    | 11,06 | 29,63 |
| 40                         | 100      | 24,43 | 40,66 | 97,14    | 11,41 | 38,25 |
| 60                         | 100      | 27,11 | 39,80 | 98,33    | 12,02 | 35,34 |
| Sadece $H_2SO_4$           | K/S:2/10 |       |       | K/S:3/10 |       |       |
| Süre (dak.)                | Zn       | Fe    | Pb    | Zn       | Fe    | Pb    |
| 30                         | 91       | 11,2  | 0     | 93,9     | 7,8   | 0     |
| 60                         | 89,3     | 12,3  | 0     | 98,5     | 8,0   | 0     |

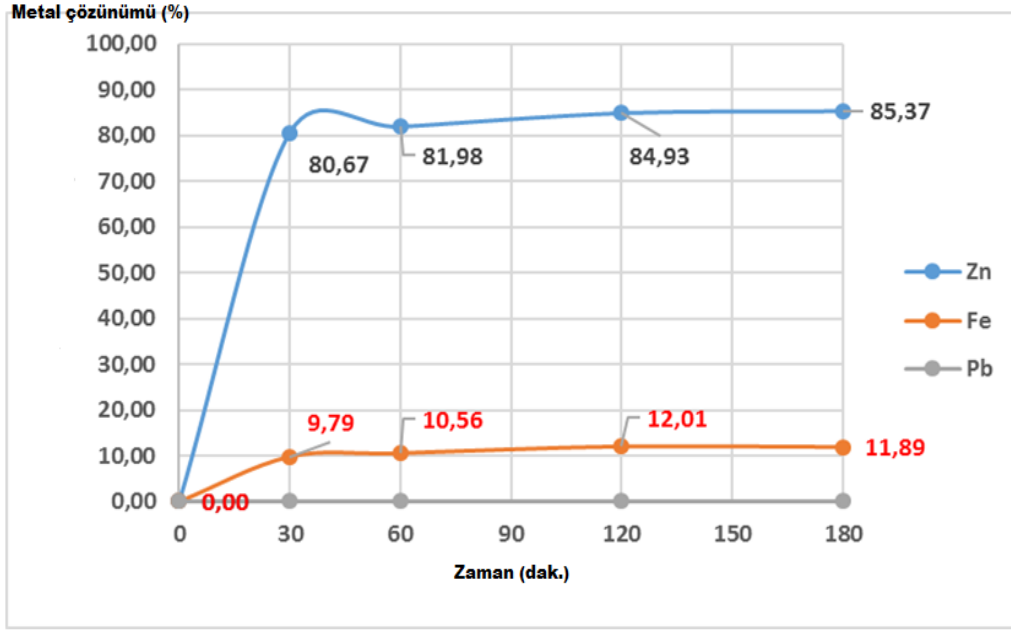
Çizelge 18 sadece  $H_2SO_4$  ve  $H_2SO_4+NaCl$  karışımının tek aşama liç sonuçlarını farklı liç süresi ve K/S oranı için karşılaştırmaktadır. Hem sadece  $H_2SO_4$  hem de  $H_2SO_4+NaCl$  karışımı tek aşama liçinde, liç süresi artıkça Zn ve Fe çözünümleri artmaktadır. Ancak Zn-Fe metal çözünüm farkı (seçimlilik) sadece  $H_2SO_4$  liçinde artarken  $H_2SO_4+NaCl$  karışım tek aşama liçinde azalmıştır. Aynı liç süresinde, tek aşamalı  $H_2SO_4+NaCl$  karışım liçinde K/S oranı artışı ile maksimum Zn çözünümü 2/10 K/S oranında %96 oranında elde edilmiştir. K/S oranı artışı Pb ve Fe safsızlık çözünümünün azalmasına sebep olmaktadır.

Tablo 18. Sadece  $H_2SO_4$  ve  $H_2SO_4+NaCl$  karışımının tek aşama liç sonuçlarını farklı liç süresi ve K/S oranı için karşılaştırılması.

| Reaktifler<br>Metal çözünme<br>sırası                                   | Mak. Zn<br>çözünümü    | Pb/Ag<br>çözünümü | Seçimlilik<br>$\Delta D_{(Zn-Fe)}$ | Şartlar<br>(C, K/S, T, t, d/dak.)                                   |
|-------------------------------------------------------------------------|------------------------|-------------------|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| <b>Sadece <math>H_2SO_4</math><br/>liçi</b><br><b>Zn&gt;Fe&gt;Pb=%0</b> | %91 Zn<br>(%11,2 Fe)   | %0 Pb<br>%0 Ag    | %79,8                              | 1,0 M $H_2SO_4$ , 2/10, 40 °C,<br>30 dak. 400 d/dak.                |
|                                                                         | %92,2 Zn<br>(%13,3 Fe) | %0 Pb<br>%0 Ag    | %78,9                              | 1,0 M $H_2SO_4$ , 2/10, 40 °C,<br>180 dak. 400 d/dak.               |
| <b><math>H_2SO_4+NaCl</math><br/>karışımı liçi</b>                      | %91,5 Zn<br>(%48,9 Fe) | %49,9 Pb          | %42,6                              | 1,0 M $H_2SO_4+300$ g/L<br>NaCl, 1/10, 80 °C, 20 dak.<br>400 d/dak. |
| <b>Zn&gt;Pb&gt;Fe</b>                                                   | %98,8 Zn<br>(%60,1 Fe) | %54,9 Pb          | %38,7                              | 1,0 M $H_2SO_4+300$ g/L<br>NaCl, 1/10, 80 °C, 60 dak.<br>400 d/dak. |
|                                                                         | %96 Zn<br>(%21,2 Fe)   | %37,9 Pb<br>%0 Ag | %74,8                              | 1,0 M $H_2SO_4+300$ g/L<br>NaCl, 2/10, 80 °C, 20 dak.<br>400 d/dak. |
|                                                                         | %93 Zn<br>(%11 Fe)     | %29,6 Pb<br>%0 Ag | %82                                | 1,0 M $H_2SO_4+300$ g/L<br>NaCl, 3/10, 80 °C, 20 dak.<br>400 d/dak. |

#### 4.18.2 $H_2SO_4+CaCl_2$ karışımının tek aşamalı liçi

1,0 M  $H_2SO_4$  + 2g/L  $CaCl_2$  2/10 K/S oranında 40 °C liç sıcaklığında, 400 d/dak. karıştırma hızında 180 dak. süre ile çekme metodu ile liç edilmiştir. Metal çözünme sırası Zn>Fe>Pb=%0 şeklindedir. İlk 30 dak.'da %80,7 Zn ve %9,8 Fe çözünmüştür. 180 dak.'da ise %85,4 Zn ve %11,9 Fe çözünmüştür (Şekil 91). 30 dak. liçten sonra Zn ve Fe çözünümü tedrici artmıştır.  $CaCl_2$  ilavesiz sadece  $H_2SO_4$  liçinde Zn çözünümü %89,3 ile %91,4 ve Fe çözünümü %11,2 ve %14,8 arasında kalmıştır. Pb çözünümü sıfırdır. Görüldüğü üzere  $H_2SO_4$ 'e  $CaCl_2$  ilavesi hem Zn hem de Fe çözünümünü azaltmıştır. Bu yüzden tek aşama  $H_2SO_4$  +  $CaCl_2$  karışım liçi bundan sonra dikkate alınmayacaktır.



Şekil 91. 1,0 M  $H_2SO_4$  ve 2 g/L  $CaCl_2$  karışımı ilavesinde 2/10 K/S ve 40 °C sıcaklıkta tek aşamalı liçinde metal çözünümünün zamanla değişimi.

#### 4.18.3 $H_2SO_4+FeCl_3 \cdot 6H_2O$ karışım tek aşamalı liçi

$H_2SO_4+FeCl_3 \cdot 6H_2O$  ilavesinde 1/10 K/S oranı, 40 °C ve 80 °C sıcaklıkta, 400 d/dak. karıştırma hızında ve 60 dak. liç süresinde tek aşamalı liçte metal çözünme yüzdeleri Çizelge 19'da karşılaştırılmaktadır. 0,5 ve 1,0 M  $H_2SO_4$  ve 0,5 M  $FeCl_3$  konsantrasyonunda tek aşama  $H_2SO_4$  ve  $H_2SO_4+FeCl_3$  karışım liçleri 40 ve 80 °C sıcaklıkta yapılmıştır.  $FeCl_3$  ilavesiyle  $H_2SO_4$  konsantrasyonun azaltılması düşünülmüştür. 40 °C liç sıcaklığında, sadece 0,5 M  $H_2SO_4$  liçi %85 Zn çözünümünü %4 Fe ile 30 dak. liç süresinde verirken 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M  $FeCl_3$  tek aşama karışım liçi %93,3 Zn çözünümünü %56 Fe ve %5,4 Pb ile 40 dak. liç süresinde vermiştir. Sıcaklığın 80 °C çıkarılması ile hem sadece  $H_2SO_4$  liçinde hem de 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0,5 M  $FeCl_3$  tek aşama karışım liçinde Zn ve Fe çözünümünü artırmıştır. 20 dak. liç süresinde %95,1 Zn çözünümü %58 Fe ve %4,6 Pb çözünümünde elde edilmiştir. 20 dak. liç süresinde,  $H_2SO_4$  konsantrasyonun 1,0 M çıkarılması, karışım liçinde %98'lik Zn çözünümü %65,2 Fe çözünümünde vermiştir. Liç çözeltisine ekstra  $FeCl_3$  ilavesi Fe konsantrasyonumuzu önemli ölçüde artırdığından tek aşamalı  $H_2SO_4$  +  $FeCl_3$  karışım liçi bundan sonra dikkate alınmamıştır.

Tablo 19.  $H_2SO_4+FeCl_3.6H_2O$  ilavesinde 1/10 K/S oranı, 40 °C ve 80 °C sıcaklıkta, 400 d/dak. karıştırma hızında ve 60 dak. liç süresinde tek aşamalı liçte metal çözünmesinin zamanla değişiminin mukayesesi.

| Süre<br>dak.        | 0.5M $H_2SO_4+0.5M FeCl_3$<br>40°C, 1s, 1/10 K/S |      |     |      | 0.5M $H_2SO_4$<br>40°C, 1s, 1/10 K/S |      |     | 0.5M $H_2SO_4+0.5M FeCl_3$<br>80°C, 1s, 1/10 K/S |      |     |      | 0.5M $H_2SO_4$<br>80°C, 1s, 1/10 K/S |      |     |
|---------------------|--------------------------------------------------|------|-----|------|--------------------------------------|------|-----|--------------------------------------------------|------|-----|------|--------------------------------------|------|-----|
| (%)                 | Zn                                               | Fe   | Pb  | pH   | Zn                                   | Fe   | Pb  | Zn                                               | Fe   | Pb  | pH   | Zn                                   | Fe   | Pb  |
| 20                  | 90.7                                             | 54.7 | 4.2 | 0.32 |                                      |      |     | 95.1                                             | 57.7 | 4.6 | 0.27 |                                      |      |     |
| 30                  |                                                  |      |     |      | 85.3                                 | 4.0  | 0.0 |                                                  |      |     |      | 88.2                                 | 7.6  | 0.0 |
| 40                  | 93.3                                             | 55.9 | 5.4 | 0.36 |                                      |      |     | 96.3                                             | 59.0 | 5.1 | 0.35 |                                      |      |     |
| 60                  | 92.6                                             | 55.9 | 5.4 | 0.43 | 84.7                                 | 5.1  | 0.0 | 100                                              | 76.8 | 5.1 | 0.52 | 88.2                                 | 9.0  | 0.0 |
| Örnek (g)           | 250,0000                                         |      |     |      |                                      |      |     | 250,0000                                         |      |     |      |                                      |      |     |
| Atık (g)            | 20,9037                                          |      |     |      |                                      |      |     | 19,4002                                          |      |     |      |                                      |      |     |
| Liç olan miktar (g) | 4,0963                                           |      |     |      |                                      |      |     | 5,5998                                           |      |     |      |                                      |      |     |
| Süre<br>dak.        | 1.0M $H_2SO_4+0.5M FeCl_3$<br>40°C, 1s, 1/10 K/S |      |     |      | 1.0M $H_2SO_4$<br>40°C, 1s, 1/10 K/S |      |     | 1.0M $H_2SO_4+0.5M FeCl_3$<br>80°C, 1s, 1/10 K/S |      |     |      | 1.0M $H_2SO_4$<br>80°C, 1s, 1/10 K/S |      |     |
| (%)                 | Zn                                               | Fe   | Pb  | pH   | Zn                                   | Fe   | Pb  | Zn                                               | Fe   | Pb  | pH   | Zn                                   | Fe   | Pb  |
| 20                  | 89.7                                             | 53.5 | 3.2 | 0.20 |                                      |      |     | 98.0                                             | 65.2 | 0.0 | 0.0  |                                      |      |     |
| 30                  |                                                  |      |     |      | 91.0                                 | 11.0 | 0.0 |                                                  |      |     |      | 91.9                                 | 24.0 | 0.0 |
| 40                  | 96.0                                             | 58.2 | 3.1 | 0.23 |                                      |      |     | 99.0                                             | 63.1 | 0.0 | 0.0  |                                      |      |     |
| 60                  | 90.2                                             | 54.8 | 3.8 | 0.32 | 92.0                                 | 13.5 | 0.0 | 100                                              | 67.1 | 0.0 | 0.0  | 94.8                                 | 31.0 | 0.0 |
| Örnek (g)           | 250,0000                                         |      |     |      |                                      |      |     | 250,0000                                         |      |     |      |                                      |      |     |
| Atık (g)            | 21,2553                                          |      |     |      |                                      |      |     |                                                  |      |     |      |                                      |      |     |
| Liç olan miktar (g) | 3,7447                                           |      |     |      |                                      |      |     |                                                  |      |     |      |                                      |      |     |

#### 4.19 Birinci Aşama Liç Deney Sonuçlarının Literatürde Başka Benzer Çalışmalarla Karşılaştırılması

Elde edilen  $H_2SO_4$  ve sitrik asit sonuçları dünyadan farklı birincil ve ikincil Zn kaynaklarının liç sonuçlarıyla karşılaştırmak istenmiştir. Bugüne kadar flotasyon atıklarının liçi ile ilgili bir ve oksitli Pb-Zn cevher liçi ile ilgili dört çalışmaya rastlanmıştır. Mineralojik, kimyasal ve diğer bazı özellikleri farklı olsa da, oksitli Pb-Zn flotasyon atıklarını gibi ikincil Zn kaynak kazanımına en yakın olabilecek ve endüstriyel ölçekte yaygın kullanılan elektrik ark fırını (EAF) tozlarının (%20-30 Zn) kazanımı ile karşılaştırma da uygun görülmüştür. Ancak çok daha yüksek oranda Zn içeren (%40-90 Zn) galvanizleme ve bronz proses ikincil atıklarının (dip cürufu, Zn külü, Zn köpüğü) bizim çalışmamızla karşılaştırılması pek uygun olmayabilir. Bu yüzden önce oksitli Pb-Zn cevherlerinin atık ve cevherlerinin  $H_2SO_4$  liç sonuçları karşılaştırılmıştır. Tablo 20 oksitli Pb-Zn cevher, flotasyon atıkları ve EAF tozları  $H_2SO_4$  liç sonuçlarının karşılaştırılmasını göstermektedir.

Asadi vd. (2017) İran sülfür-oksit Zn-Pb flotasyon atığını (Türk flotasyon atığından yüksek Zn ve düşük Pb ve Fe içerir) 1,14 M  $H_2SO_4$  ve 2,49 Asit/ $Fe_2(SO_4)_3$  (oksidan) oranında 80 °C liç sıcaklığında, 10,10 mL/g S/K oranında liç etmiştir. Zn çözünümü %94,3 olmuştur. Bu çalışmanın optimum değeri 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 1/5

K/S oranı, 40 °C liç sıcaklığı ve 30 dak. liç süresinde elde edilmiştir. Bu şartlarda maksimum %92 Zn çözünümü elde edilmiştir. İran flotasyon atıklarından daha fazla Zn çözünümü elde edilmesinin sebepleri beslenen atıktaki daha yüksek Zn içeriği, daha yüksek sıcaklık kullanımı, daha yüksek asit konsantrasyonu ve daha seyreltik pülp kullanımıdır. Bu tür atıklarda Fe çözünümü önemli bir sorundur. Oksidan ilavesi Zn çözünümünü bazı çalışmalarda artırsa da bizim çalışmamızda demir sülfat kullanmayı düşünmedik çünkü bu YLÇ içinde Fe oranını önemli derecede artıracaktır. Daha önceki kısımlarda belirttiğimiz gibi  $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$  ve  $Na_2O_5S_2$  oksidan ilavelerinin  $H_2SO_4$  liçinde olumlu etkileri bulunmamıştı. Ayrıca İran atıkları yaklaşık %13,2 Fe içerirken bizim atıklarımızda bu oran % 21,3'tür. Bizim durumumuzda asitin önemli bir kısmı istenmeyen Fe çözünümüne gitmektedir.

Espiari vd. (2006) İran-Angouran %37 ZnO, %23,7  $SiO_2$ , %6,2  $Al_2O_3$ , %3,85  $Fe_2O_3$  ve %3,75 PbO içeren smithsonit, hemimorfit ve serüzit içeren cevheri atmosferik  $H_2SO_4$  liçi yapmıştır. Maksimum %98 Zn çözünümünü 2,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 2 saat liç süresi, 1/4 K/S oranı, 480 dev./dak. karıştırma hızı ve 53-74  $\mu m$  parça boyutunda elde etmiştir. Bu cevherin Zn içeriği %29'dan fazla ve Fe ve Pb içerikleri bizim numunemize nazaran çok düşüktür. İki kat yüksek asit konsantrasyonu, dört kat fazla liç süresi, 20 °C daha yüksek liç sıcaklığı ve 80 d/dak. fazla karıştırma hızı araştırmacıların bizden daha yüksek Zn çözmesinin sebepleri olabilir.

Zhang vd. (2016) düşük-tenörlü ve yüksek silisli Yunnan-Çin cevherini ilk olarak 3 saat, 50 °C sıcaklıkta, %55,2  $H_2SO_4$  (tüketim 1288 kg/t cevher), 400 d/dak. karıştırma hızı ve -200 $\mu m$  parça boyutunda kür edildi ve sonra 3 sa, 50 °C sıcaklıkta %1 K/S oranında su liçi yapıldı. Bu şartlar altında %99'dan fazla Zn ve %0,56 Si çözünümü elde edildi. Bu cevherde bizim cevherden farklı olarak Fe ve Pb azdır. Asit tüketimi oldukça yüksek ve toplam liç süresi 6 saat olduğundan Zn çözünümü bizim atıklardan daha yüksektir.

Yanbo ve Xin (2016) %6,5 Zn, %0,9 Pb, %6,72 Fe, %27,3 CaO içeren düşük tenörlü refrakter Zn oksit cevheri  $H_2SO_4$  atmosferik liçi, solvent ekstraksiyon/çözelti özütleme (SX) ve elektroliz (EW) ile kazanılmıştır. Nötral liç pH: 5,2-5,4; 30-40 °C'ta ve asit liçi pH 1,0-1,5'ta 80-85 °C sıcaklıkta yapılmıştır. SX'e beslenen YLÇ 25-30 g/L Zn ve EW'ye beslenen YLÇ 50 g/L Zn içermektedir. Bu çalışmada toplam Zn kazanımı yaklaşık %81 olmuştur. Bu cevherin Zn içeriği Türk atıklarından yüksek Pb ve Fe içerikleri oldukça düşüktür.

Lottering (2016) %9 Zn, %2 Fe ve %4 Ca içeren Namibya/G.Afrika Zn cevherini 50 °C sıcaklıkta, pH 1,8 ve 1,85 arasında  $H_2SO_4$  ile 2 saat 1/20 K/S oranında



laboratuvar ölçeğinde liç işlemlerine tabi tutmuştur. %89 Zn ve %36 Fe çözünümü elde edilmiştir.

Namibya ve G. Afrika (Skorpion Zn cevheri, EAF tozu, Zn cürufu (dross) ve Zn dumani/tozu (fume)) ve Türkiye'den (Pb-Zn oksit flotasyon atığı) birincil ve ikincil Zn kaynakları  $H_2SO_4$  ile liç edilmiştir (Tablo 21). Namibya Zn cevheri ve G. Afrika ikincil proses atıkları 50 °C sıcaklıkta, pH 1.8 ve 1.85 arasında  $H_2SO_4$  ile 2 saat 1/20 K/S oranında laboratuvar ölçeğinde liç işlemlerine tabi tutulmuştur. Türk flotasyon atıkları ise 40 °C'ta, 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonunda, 2/10 K/S oranında 30 dak.; 40 °C'ta pH 2'de  $H_2SO_4$  ile K/S oranı 2/10'da 30 dak. 40 °C ve pH: 2'de  $H_2SO_4$  ile K/S oranı 3/10'da 30 dak. liç edilmiştir ve sonuçlar Tablo 21'de karşılaştırılmıştır.

Tablo 20. Oksitli Pb-Zn cevher, flotasyon atıkları ve EAF tozlarının H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç sonuçlarının karşılaştırılması.

| Kullanılan Malzeme                                                                                                                                                               | Kullanılan Yöntem                                                                               | Pb Çözünümü | Zn Çözünümü                   | Optimum Reaktif/Dozaj                                                                                                                                                                                                                                                             | Parça boyutu             | Referans               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|------------------------|
| Sülfür-oksit Pb-Zn Flot, artığı<br>Bama-İsfahan-İran<br>%8,26 Zn, %4,18 PbO, %18,97 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %21,75 SiO <sub>2</sub> , %16,77 CaO                        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> atmosferik liçi |             | %94,3 Zn                      | 1,14 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 320 d/dak., 80 °C<br>2,49 Asit/ Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> oranı,<br>10,10 mL/g S/K oranı,                                                                                                                           | -150 µm                  | Asadi vd. (2017)       |
| Oksitli Pb-Zn Flotasyon atığı, Türkiye<br>Zn: %5,8 Zn, %7,5 Pb, %21,3 Fe                                                                                                         | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> atmosferik liç                                                   | %0 Pb       | %92 Zn<br>%12 Fe              | 0,5-1,0M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 30-180 min., S/L: 1/10-3/10, 25-80 °C, 400 rpm<br>Optimum: 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1/5 S/L ratio, 40 °C, 30 min.                                                                                                         | D <sub>50</sub> : -13 µm | Kaya vd. (2020; 2020a) |
| Angouran Madeni, İran simithsonit, hemimorfit, serüzit, %37 ZnO, %23,7 SiO <sub>2</sub> , %6,2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %3,85 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %3,75 PbO | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> atmosferik liç                                                   |             | %98 Zn                        | 0,125-3,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 75-180 dak., S/K: 2-5, 0-750 d/dak.<br>Optimum: 2,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2 sa., 60 °C, S/K: 4, 480 d/dak., E <sub>a</sub> : 23.5 kJ/mol                                                                                | - 300 µm<br>53-75 µm     | Espiari vd. (2006)     |
| Düşük-tenörlü ve yüksek Si içeren Zn cevheri, Yunnan, Çin                                                                                                                        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kürü ve su liçi                                                  |             | %99,22 Zn<br>%0,56 Si         | 30-100% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 500-2100 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t cevher<br>Optimum: 3sa., %55,17 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1288 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t cevher, 50 °C, S/K: 5/1 mL/g, 400 d/dak.                                        | -200 µm                  | Zhang vd. (2016)       |
| Düşük-tenörlü refrakter Zn oksit cevheri<br>%6,5 Zn, %0,92 Pb, %6,72 Fe, %27,2 CaO, %0,81 MgO                                                                                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> atmosferik liç + SX + EW                                         |             | Zn <sub>toplam</sub> : %80,95 | Nötral liç: 30-40°C, S/K: 3-4: 1, pH 5,2-5,4<br>Asit liçi: 80-85 °C, 1 sa., S/K: 2-3:1, pH: 1-1,5<br>SX <sub>best</sub> : 25-30 g/L Zn, 30-50% P <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + kerosen<br>EW <sub>besl</sub> : 50g/L, 300-500 A/m <sup>2</sup> , 3V, 35-40 °C, 2500-3000 KWh/t Zn |                          | Yanbo ve Xin (2016)    |
| Skorpion Zn cevher, Namibya<br>%9 Zn, %2 Fe, %4 Ca                                                                                                                               | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> atmosferik liçi                                                  |             | 89% Zn, 36% Fe                | pH: 1,8-1,85, 50 °C, 2 sa., S/K:20/1                                                                                                                                                                                                                                              | -180 µm                  | Lotterning (2016)      |

Birincil Namibiya cevherinin tenörü %9 Zn ve %2 Fe, EAF tozları %30 Zn ve %13 Fe, Zn cürufu %60 Zn ve %2,5 Fe, Zn dumanı %78 Zn ve %0,7 Fe içermektedir. Türk flotasyon atıkları ise %5,8 Zn, %7.5 Pb ve %21,3 Fe içermektedir. Namibiya Zn cevherinden Zn çözünümü %89 olmuştur. Yüksek tenörlü G. Afrika metalürjik Zn atıklarından %93 ila %99 oranında Zn çözünümü sağlanmıştır. Türk flotasyon atıkları 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonda % 91-92.2 Zn hiç Pb'siz ve %11,2-13.1 Fe ve %18,4-19,4 As çözünümünde elde edilmiştir. Sabit pH: 2'de liç yapıldığında Zn çözünümü %75,8'e düşmüştür. K/S oranını 3/10'a çıkarmak Zn çözünümünü %57,1'e düşürmüştür. Bu karşılaştırmadan görüleceği üzere Türk atıkları 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile dört kat kısa liç süresi, 10 °C daha düşük liç sıcaklığı ve dört kat daha düşük K/S oranında Namibiya Zn cevherinden 3,2% daha yüksek Zn çözünümü daha düşük Fe safsızlığında elde edilmiştir.

Yukarıdaki karşılaştırmada metal çözünüm sıraları şöyle olmuştur:

Türk flotasyon atıkları için: **Pb**=Ag<Si<Mn<Al<Fe<As<Ca<Ni<Cu<Mg<**Zn**

Scorpion Zn cevheri için: Si<Fe<Cu=Ni=Al<Mn=Mg<**Zn**<Ca

EAF tozu için: Fe<Ni<Al<Cu<Mn<Si<Ca<Mg<**Zn**

Zn cürufu için: Cu<Si<Ni<Ca<Al<Mg<Mn<Fe<**Zn**

Zn dumanı için: Ni<Si<Fe<Mn<Al=Ca=Mg<Ca<**Zn**

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liğinde Türk atıklarında en çok çözünen Zn olurken Scorpion cevheri için Ca ve daha sonra Zn olmuştur.

Çizelge 21. Türkiye ve Namibiya/G. Afrika birincil ve ikincil Zn kaynaklarının H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonuçları karşılaştırması (F: besleme tenörü, D: Çözünme)

| Kaynak  | Skorpion Zn<br>Cevheri*                                                            | İkincil<br>EAFD*                                                                   | Çinko<br>Zn-Cürufu*                                                                | Kaynakları<br>Zn buharı*                                                           | Türk Flot.<br>Artıkları                                                | Türk Flot.<br>Artıkları                                                | Türk Flot.<br>Artıkları                                             |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Şartlar | 50 °C, pH: 1,8-1,85, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>t: 2s, K/S: 1/20, -180 µm | 50 °C, pH: 1,8-1,85, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>t: 2s, K/S: 1/20, -180 µm | 50 °C, pH: 1,8-1,85, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>t: 2s, K/S: 1/20, -180 µm | 50 °C, pH: 1,8-1,85, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>t: 2s, K/S: 1/20, -180 µm | 40 °C, 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>K/S: 2/10, t: 30 dak. | 40 °C, pH: 2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,<br>K/S: 2/10, t: 30 dak. | 40 °C, pH: 2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , K/S: 3/10, t: 30 dak. |
| Metal   |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                    |                                                                        |                                                                        |                                                                     |
| Zn      | F:%9; D:%89                                                                        | F:%30; D:%93                                                                       | F: 60%; D:97%                                                                      | F: %78; D: %99                                                                     | F:%5,77↓; D:%91-92,2↑                                                  | F: %5,77; D: %75,8                                                     | F: %5,77; D: %57,1                                                  |
| Pb      |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                    | F:%7,5; D: %0                                                          | F: %7,5; D: %0,6                                                       | F: %7,5; D: %0,9                                                    |
| Fe      | F:%2; D:%36                                                                        | F:%13; D:%20                                                                       | F:%2,5; D:%84                                                                      | F:%0,7; D:%60                                                                      | F:%21,3↑; D:%11,2-13,1↓                                                | F: %21,3; D: %0                                                        | F: %21,3; D: %0                                                     |
| Al      | F:%5,5; D:%60                                                                      | F:%1,5; D:%45                                                                      | F: %6,6; D:%65                                                                     | F: %0,1; D:%83                                                                     | F:%1,92↓; D:%10,6↓                                                     |                                                                        |                                                                     |
| Ca      | F:%4; D:%90                                                                        | F:%2,5; D:%63                                                                      | F:%1; D: %58                                                                       | F:%0,15; D:%83                                                                     | F: %3,91↓; D:%30,3↓                                                    |                                                                        |                                                                     |
| Cu      | F:%0,05; D:%60                                                                     | F: %0,2; D:%75                                                                     | F:%0,1; D:%0,9                                                                     | F:%0,15; D:%94                                                                     | F: 306ppm↓; D:%40,3↓                                                   |                                                                        |                                                                     |
| Ni      | F:%0,01; D: %60                                                                    | F:%0,02; D:%21                                                                     | F:%0,15; D:%55                                                                     | F:%0; D:%18                                                                        | F: 79 ppm↓; D:%31,4↓                                                   |                                                                        |                                                                     |
| Si      | F:%26; D: %34                                                                      | F:%1,8; D:%54                                                                      | F:%0,9; D:%29                                                                      | F:%1,7; D:%40                                                                      | F: %5,66↓; D:%5,7↓                                                     |                                                                        |                                                                     |
| Mn      | F:%0,32; D:%80                                                                     | F:%1; D:%50                                                                        | F:%0,1; D:%77                                                                      | F:%0,06; D:%62                                                                     | F: 736 ppm↓; D:%9,3↓                                                   |                                                                        |                                                                     |
| Mg      | F:%0,61; D:%80                                                                     | F:%1,3; D:%70                                                                      | F:%0,17; D:%73                                                                     | F:%0,01; D:%83                                                                     | F:% 0,45↓; D:%58,3↓                                                    |                                                                        |                                                                     |
| As      |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                    | F: %5,6; D: %18,4-19,4                                                 |                                                                        |                                                                     |
| Ag      |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                    |                                                                                    | F: 101 ppm; D: %0                                                      |                                                                        |                                                                     |

\*(Lottering 2016).

İrannejad vd. (2013) %12,5 Zn içeren İran smithsonit cevherini 0,5 M sitrik asit ile NaCl bulunan ve bulunmayan ortamda 80 °C sıcaklıkta, 60 dak., S/L oranı 1/10'da liç etmiştir. Maksimum Zn çözünümü %82 olmuştur. Türk flotasyon atıklarının 1,0 M sitrik asitle, 80 °C'ta, 1/10 K/S oranında, 180 dak. liçi %91 Zn ve %12 Pb çözünümü sağlamıştır. Bizim atıklarımızın tenörü İran cevherinin yarısından daha az olmasına rağmen iki kat asit dozajında İran cevherinden %9 daha fazla Zn çözünümü sağlamıştır.

Finlandiya Ovaka Imatra Oy Ab çelik tesisi kavrulmuş EAF tozu 0,8 M sitrik asit ile liç sonuçları 1,0 M sitrik asit ve 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Türk flotasyon atıkları liç sonuçları mukayesesi Tablo 22'de verilmiştir. Finlandiya EAF tozu liçinden 20080 mg/L Zn, 632 mg/L Fe, 2152 mg/L Ca, 1029 mg/L Pb çözünümleri elde edilmiştir. 1,0 M sitrik asit ile Türk flotasyon atıkları 12100 mg/L Zn, 8410 mg/L Fe, 7790 mg/L Ca, 1200 mg/L Pb ve 1670 mg/L As çözünmüştür. 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 13100 mg/L Zn, 3320 mg/L Fe, 7,1% mg/L Pb, 786 mg/L Ca, 28100 mg/L As çözünmüştür. Türk flotasyon atıkları çok daha yüksek tenörlü ikincil Zn kaynağı olan EAF tozları liçiyle karşılaştırılabilir sonuçlar göstermiştir. Fe çözünümü Türk flotasyon atıklarında EAF tozlarından daha fazla olmuştur. Bunun sebebi bilindiği üzere, EAF tozları kayda değer miktarda çinko içeriğine (%20-30 Zn) sahip olmakla birlikte geri kazanım ve çözünürlüğünün üzerindeki en büyük engelin yüksek sıcaklık ve oksijen varlığında oluşan liç edilmesi zor ferit (Franklinit: ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) yapısından kaynaklanmaktadır (Jha vd., 2001; Trpcevska vd., 2018).

Tablo 22. Finlandiya EAF tozu ve Türk flotasyon atıklarının sitrik asit ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç sonuçlarının karşılaştırılması (Halli vd., 2018).

| Metal içeriği | Kavrulmuş EAFD (Ovaka Imatra Oy Ab Çelik Tesisi, Finlandiya) | Oksitli Türk Pb-Zn flotasyon atıkları | Oksitli Türk Pb-Zn flotasyon atıkları     |
|---------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------------|
| mg/L          | 0,8 M Sitrik Asit Liçi                                       | 1,0 M Sitrik Asit Liçi                | 1,0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Liçi |
| Zn            | 20080                                                        | 12100↓                                | 13100                                     |
| Fe            | 632                                                          | 8410↑                                 | 3320                                      |
| Ca            | 2152                                                         | 7790↑                                 | 786                                       |
| Mg            | 197                                                          | 457↑                                  | 533                                       |
| Al            | 183                                                          | 266↑                                  | 216                                       |
| Cr            | 18                                                           | 0,99↓                                 | 1,2                                       |
| Mn            | 504                                                          | 53,4↓                                 | 54,3                                      |
| Pb            | 1029                                                         | 1200↑                                 | 7,1                                       |
| Ti            | < LOD                                                        |                                       |                                           |

|    |       |       |       |
|----|-------|-------|-------|
| V  | < LOD |       |       |
| Cu | 102   | 7,82↓ | 15,1  |
| P  | < LOD | 4,8   | 17,1  |
| As | < LOD | 1670  | 1915  |
| S  | 669   | 448↓  | 28100 |
| Ba | 2.5   | 10,7↑ | 0,16  |
| Ni | <LOD  | 11,3  | 10,9  |
| Sn | <LOD  | 180,5 | 136   |
| Co | <LOD  | 1,42  | 1,1   |
| Zr | <LOD  | 0,7   | 0,4   |
| Mo | <LOD  | 0,462 | 0,141 |
| Bi | <LOD  | <0,2  | <0,2  |
| Sb | <LOD  | 6,26  | 0,12  |
| Li | <LOD  | 0,18  | 0,09  |
| Ag | <LOD  | 0,028 | 0,056 |
| Cd | <LOD  | 40,4  | 49,5  |
| K  | 1453  | 55↓   | 43,2  |
| Na | 16288 | 791↓  | 747   |
| Si | 530   |       |       |
| Se |       | 1,49  | 3,3   |
| Sr |       | 19,3  | 0,8   |
| Tl |       | 0,06  | 0,83  |
| B  |       | 0,92  | 0,98  |

LOD: loss of detection limit/tespit edilme sınırı altı

Halli vd. (2018) EAF tozlarının sitrik asit liçi için uygun bir akım şeması geliştirmiştir. Bu proste EAF tozları 450 °C'ta 60 dak. NaOH (2/1 EAF/NaOH ağırlıkça) alkali kavrulmasına tabi tutulmaktadır. Daha sonra 1/10 K/S oranında 500 d/dak. karıştırma hızında ve 40 °C sıcaklıkta 0,05-0,8 M sitrik asit liçini 2 L/dak. oksijen gazı enjekte ederek 120 dak. yapmıştır. Bu çalışmanın amacı EAF tozlarından Fe'ce zengin fakat Zn ve Pb'ce fakir ikincil EAF'ye beslenebilecek malzeme üretmektir. Bu akım şemasıyla %100 Zn ve %80 Pb uzaklaştırmayı %8 Fe kaybıyla, 0,8 M sitrik asit konsantrasyonu, 40 °C sıcaklık ve 60 dak. liç süresinde başarmıştır. Bizim atıklarımıza göre çok daha yüksek Zn tenörlü EAF tozları için 0,8 M sitrik asit optimum bulunması, bizim çok düşük Zn tenörlü atıklarımız için 1,0 M sitrik asit

optimum olması makul görülmüştür. Bizim atıklarımız daha fazla süre ve sıcaklık gerektirmektedir.

#### 4.20 İkinci Aşama Pb Liçi

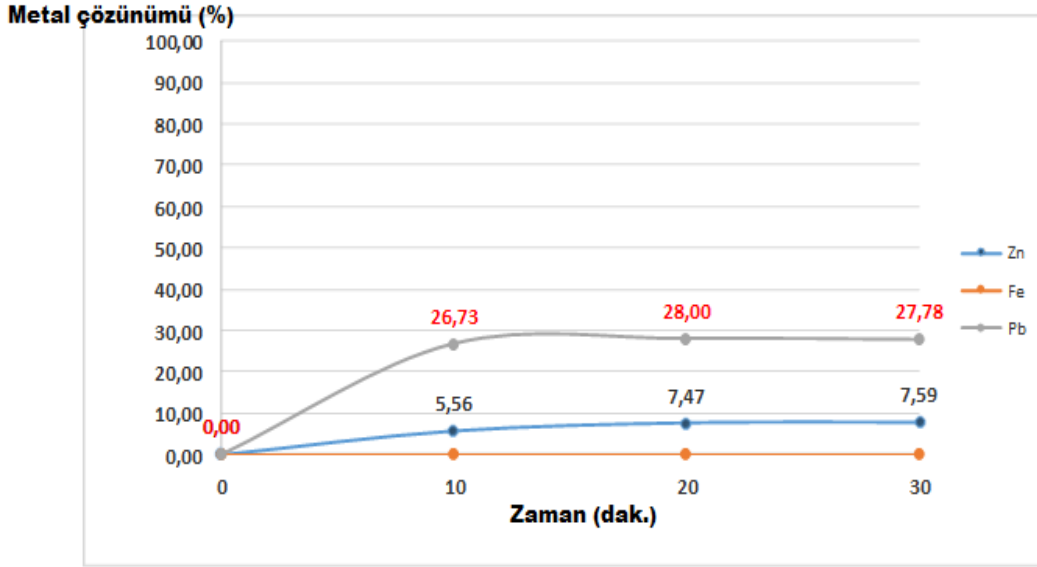
Optimum koşullarda birinci aşama liç atığı ikinci aşama liçe maksimum Pb çözünümü için tabi tutulmuştur.  $H_2SO_4$  liç artıkları (residue) NaCl ve  $CaCl_2$  tuzları; NaOH; NaOH+NaCl; NaOH+Gliserin; NaOH+Gliserin+Askorbik Asit; NaOH+KNa-Tartrat alkali çözeltileri ve malik ve okzalik organik asitleri ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Bu testler için optimum koşullar Ferracin, vd., (2002)'den alınmıştır. Sitrik asit liç çökeltileri ise NaCl tuzu, NaOH alkali çözeltisi, asetik asit, okzalik asit ve üre ile liç edilmiştir. Malik asit liç atığı için okzalik asit ve KNa-tartrat test edilmiştir.

##### 4.20.1 $H_2SO_4$ atığının su liçi

İlk aşama liç artığı (1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 3/10 K/S, 40 °C liç sıcaklığı, 60 dak. liç süresi ve 400 d/dak. karıştırma hızında) suyla 70 °C sıcaklık ve 1/5 K/S oranında 240 dak. liç edildi. Beslenen atığın Zn içeriği %1,31, Fe içeriği %23,90 ve Pb içeriği %9,63 idi. 30 dak. sonunda sadece %1,3 Zn çözünümü olurken, 4 saat sonunda hiç Pb ve Fe çözünümü olmamıştır. Bu yüzden bizim çalışmamız için  $H_2SO_4$  liç atığının su liçi yapılmadan direk ikinci aşama liçe tabi tutulmasına karar verilmiştir.

##### 4.20.2 $H_2SO_4$ atığının NaCl liçi

NaCl'nin molar kütlesi 58,44 g, yoğunluğu 2,17 g/cm<sup>3</sup> ve sudaki çözünürlüğü 360 g/L'dir. İlk NaCl liçi 6,25 g birinci aşama  $H_2SO_4$  liç atığı kullanarak, 5,13 M NaCl konsantrasyonu, 1/40 K/S oranı ve 80 °C'ta 30 dak. süre için numune çekme yöntemiyle yapılmıştır. Metal çözünme sırası Pb>Zn>Fe=%0 şeklindedir. İlk 10 dak. kadar Pb ve Zn çözünümü artarken, daha sonra 30 dak.'ya kadar hemen hemen sabit kalmaktadır. Fe ise hiç çözünmemektedir. 10 dak. liç süresinde %5,6 Zn ve %26,7 Pb çözünmüştür. 30 dak. liç süresinde ise %7.7 Zn ve maksimum %28 Pb çözünmüştür (Şekil 92). Bu liç esnasında ortam pH'sı 4 ve 5 arasında olmuştur. Bu Pb çözünme oranları bizim proje amaçlarımız için çok düşük kalmaktadır.

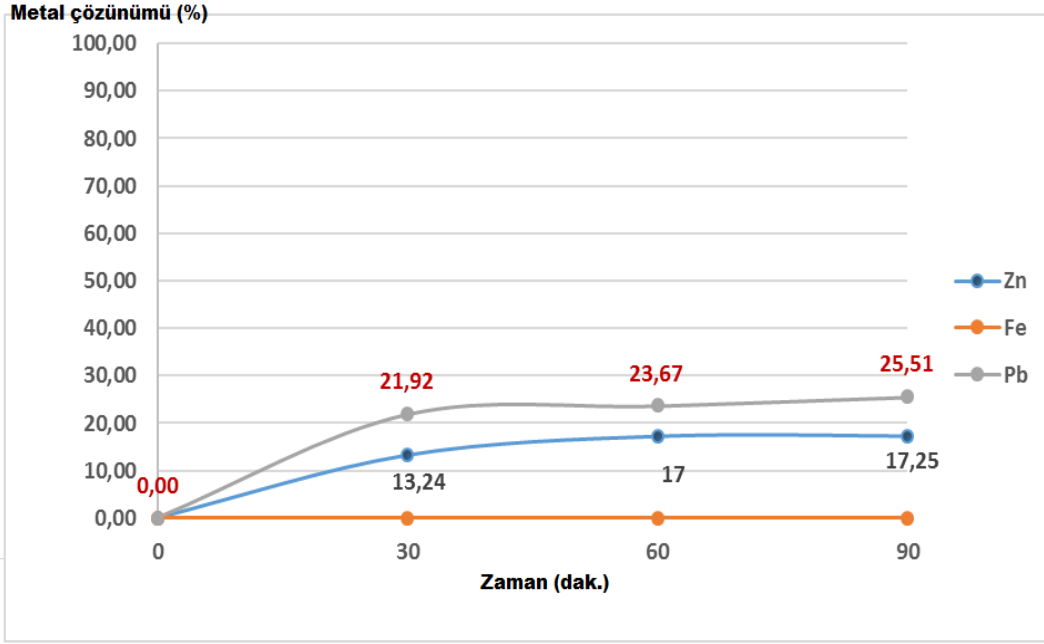


Şekil 92. Birinci aşama  $H_2SO_4$  liç atığından 5,13 M NaCl konsantrasyonu, 1/40 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözünümünün zamana karşı değişimi.

#### 4.20.3 $H_2SO_4$ atığının $CaCl_2$ liçi

$CaCl_2$ 'ün molar kütlesi 110,98 gr. ve susuzunun yoğunluğu 2,15g/cm<sup>3</sup>. Susuz  $CaCl_2$ 'ün suda 20 °C çözünürlüğü 74,5 g/100 mL'dir.  $CaCl_2$  higroskopik özelliktedir. İkinci tuz testinde 400 g/L  $CaCl_2$  konsantrasyonu 1/7 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında 90 dak. liç edilmiştir. Metal çözünme sırası  $Pb > Zn > Fe = \%0$  şeklindedir. İlk 30 dak. Pb ve Zn çözünümü zamanla artar iken daha sonra tedrici olarak 90 dak. kadar artmıştır. Fe tüm liç süresi boyunca hiç çözünmemiştir. 30 dak. sonunda %13,2 Zn ve %21,9 Pb çözünürken, 90 dak. sonunda ise %17,3 Zn ve %25,5 Pb çözünmüştür (Şekil 93). 30 dak. sonunda Pb ve Zn çözünümü sabit kaldığı söylenebilir. Seçilen tuz konsantrasyonları, K/S oranları ve liç sıcaklıkları literatürden alınan optimum değerlerdir. Bu liç esnasında ortam pH'ları 4 ve 5 arasında olmuştur. Bu Pb çözünme oranları bizim proje amaçlarımız için çok düşük kalmaktadır.

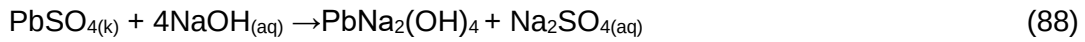
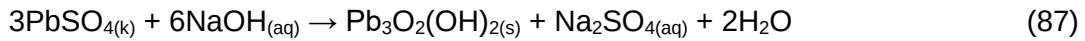
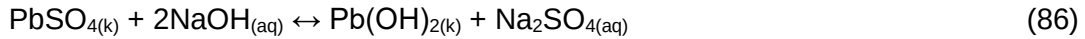
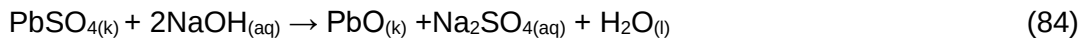




Şekil 93. Birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atığından 3,6 M CaCl<sub>2</sub> konsantrasyonu, 1/7 K/S oranı ve 80 °C liç sıcaklığında metal çözünümlerinin zamana karşı değişimi.

#### 4.21 Kostik Soda ve Karışımlarıyla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Atıklarının Liçi

NaOH, Zn ve Pb çözmede en ucuz reaktiftir. Oksitli (ZnO/PbO), karbonatlı (PbCO<sub>3</sub>/2.PbCO<sub>3</sub>.Pb(OH)<sub>2</sub>) ve hidroksitli (Zn(OH)<sub>2</sub>) bileşiklerini hızla çözer. Zn and Pb silikatlar (PbSiO<sub>3</sub>) ve sülfürler (PbS/ZnS) kostik soda ile çok fazla çözünmezler.



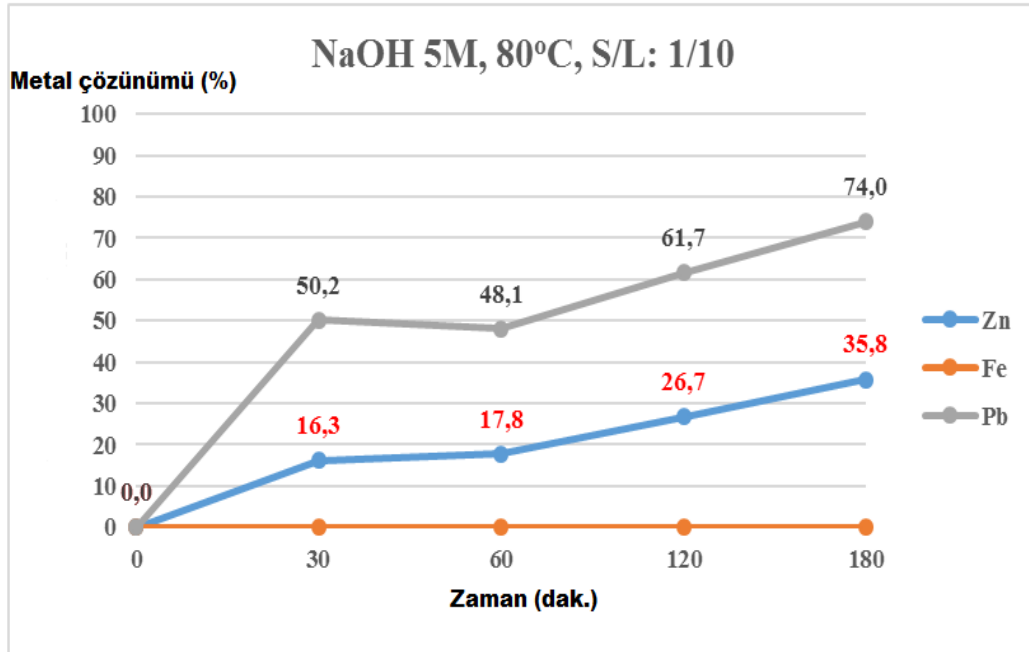
Metalik Ag NaOH ile reaksiyona girmez. Ag çözeltide iyonik formda NaOH ile aşağıdaki reaksiyonu vererek katı gümüş oksit halinde çöker. Ag<sub>2</sub>O fazla NaOH ile çözünmez.



Frenay (1985); Liu vd. (2011); Ghasemi ve Azizi (2018) ve Liu vd. (2018) NaOH liçini benzer malzemelere uygulamışlardır.

#### 4.21.1 Sadece NaOH ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atığı liçi

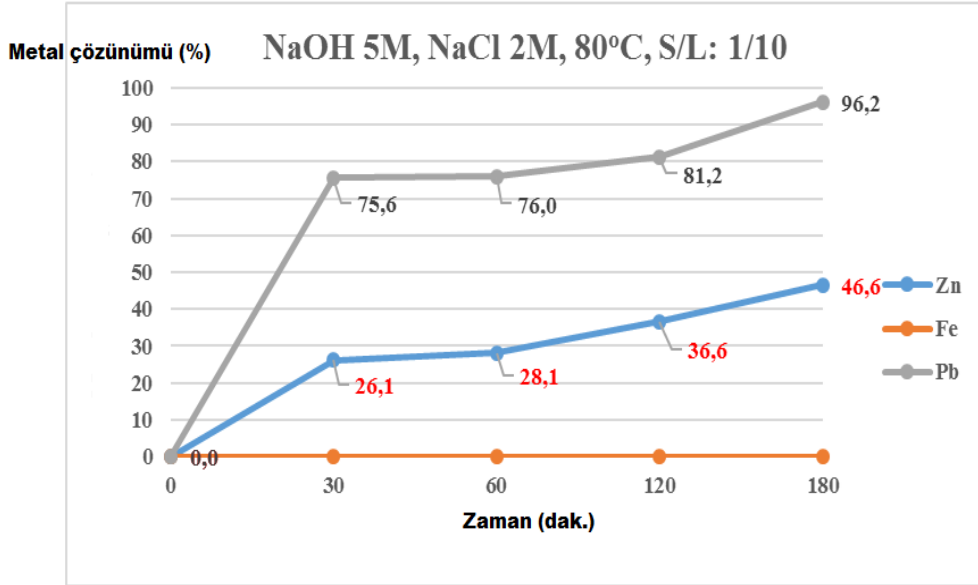
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atığı ikinci aşama için 5,0 M NaOH konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında liç edilmiştir. Numune çekmeli liç testi uygulanmıştır. Metal çözünme sırası Pb>Zn>Fe=%0 şeklinde olmuştur. 30 dak. liç süresinde %50,2 Pb ve %16,3 Zn ile 180 dak. liç süresinde %74 Pb ve %35,8 Zn çözünümü sağlanmıştır (Şekil 94). Sadece NaOH kullanımı yeterli Pb çözünümünü 180 dak. sonunda bile sağlayamamıştır. Ayrıca %36 Zn çözünümü olması Pb ve Zn arasındaki seçimliliği azaltmıştır. 180 dak. boyunca hiç Fe çözünümü olmamıştır. Bu liç esnasında beslenen malzemenin yaklaşık %27,6'sı çözünmüş ve ortam pH'sı 9,0 ile 9,1 arasında kalmıştır. Sadece NaOH ilavesi yeterli Pb çözünümü sağlamadığı için literatürde önerilen NaOH+NaCl karışımlarının Pb çözünümü üzerine etkisi iki farklı konsantrasyonda test edilmiştir.



Şekil 94. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atığının 5,0 M NaOH konsantrasyonunda, 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında liç sonrası metal çözünümünün zamana göre değişimi.

#### 4.21.2 NaOH ve NaCl (Ultra saf) karışımı ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atığı liçi

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi atığı 5,0 M NaOH ve 2,0 M NaCl (Merck tenörde) karışımı ile 80 °C liçi sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında 180 dak. liçi edilmiştir. Numune çekmeli liçi testi uygulanmıştır. Metal çözünme sırası Pb>Zn>Fe=%0 şeklinde olmuştur. 30 dak. sonunda %75,6 Pb ve %26,1 Zn çözünürken 180 dak. sonunda 96,2% Pb ve %46,8 Zn çözünmüştür (Şekil 95). İlk 30 dak. Pb ve Zn hızlı çözünürken 30 dak.'dan sonra daha yavaş çözünmeye devam etmiş ve 180 dak. sonunda %96 Pb ve %47 Zn çözünümüne ulaşmıştır. 180 dak. esnasında Fe çözünümü hiç olmamıştır. Beslenen malzemenin yaklaşık %31,7'si çözünmüş ve ortam pH'sı 8,6 ile 9,0 arasında kalmıştır. Kostik sodaya Merck tenöründe NaCl ilavesi hem Pb hem de Zn çözünümünü önemli derecede artırmıştır. Fakat bu saflıkta tuzun pahalı olması nedeniyle teknik tenörde tuzlarla da testler yapılmıştır.

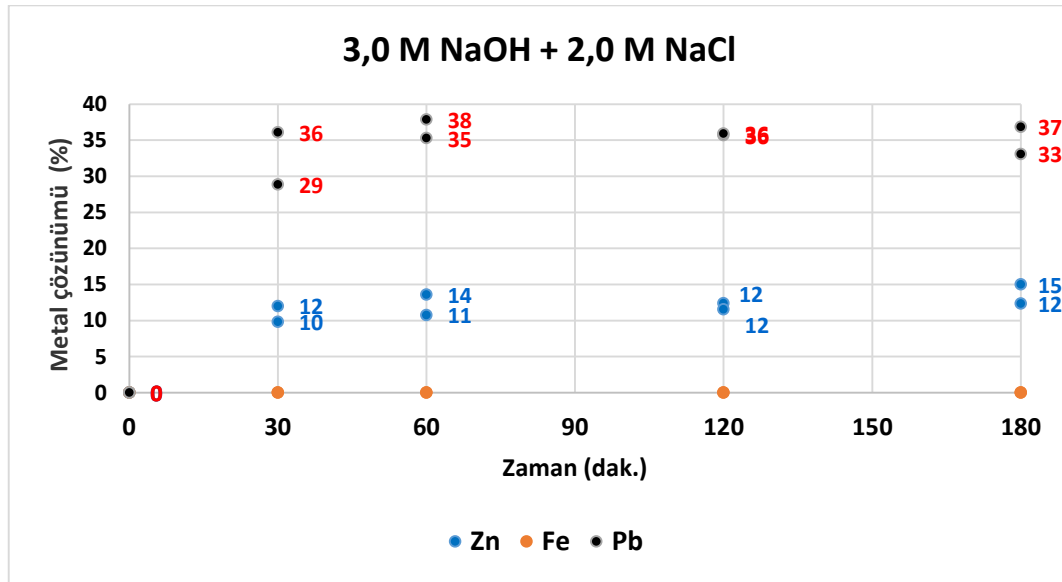


Şekil 95. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi atığının 5,0 M NaOH + 2,0 M NaCl (Merck tenöründe) konsantrasyonunda, 80 °C liçi sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında liçi sonrası metal çözünümlerinin zamana göre değişimi.

#### 4.21.3 NaOH ve NaCl (Teknik Saflıkta) karışımı ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atığı liçi

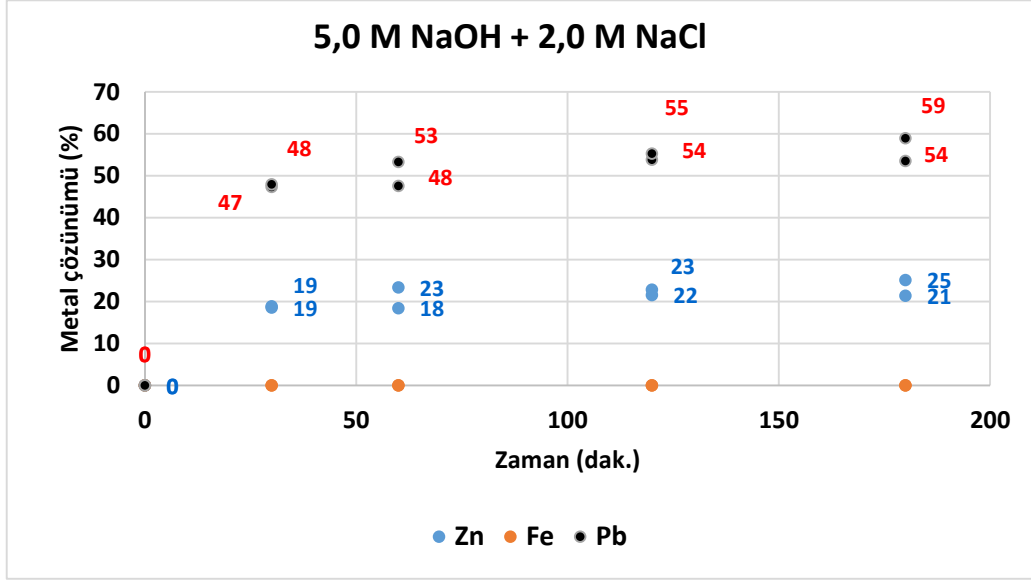
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi atığı 3,0 M NaOH ve 2,0 M NaCl (İki farklı teknik tenörde: granül Billur tuz ve Detsan Kimya bulaşık makinası tuzu) karışımı ile 80 °C liçi sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında 180 dak. liçi edilmiştir. Numune çekmeli liçi testi uygulanmıştır. Metal çözünme sırası Pb>Zn>Fe=%0 şeklinde olmuştur. Proje malzememiz atık olduğundan iki farklı teknik tenör tuz kullanımının daha uygun olacağı düşünülmüştür. İlk 30 dak. sonunda yaklaşık % 32,5 Pb ve %11 Zn demirsiz

çözünmüştür (Şekil 96). 30 dak.'dan sonra hem Pb hem de Zn çözünümü her iki teknik tenör tuz için aşağı yukarı sabit kalmıştır. Kostik soda ve teknik tenör tuzlar %40'ın altında bir Pb çözünümü sağladığından proje amaçlarımızı uygun sonuç vermemiştir. Zn çözünümü ise %10 ile %15 arasında olmuştur. Ancak birinci aşama  $H_2SO_4$  liçinde Zn'nin %90'dan fazlası çözündüğü için buradaki Zn çözünümü kalan %10'un yüzde 10 veya yüzde 15'lik kısmıdır. Bu testler esnasında besleme tenörleri %9,91 Pb, %1,38 Zn ve %23,3 Fe olarak alınmıştır. Liç başlangıcında 9,79 olan ortam pH'sı 60 dak. sonunda 9,51 ve 180 dak. sonunda ise 9,55 olmuştur. İkinci bir seri test NaOH dozajını 5,0 M'a çıkarılarak 2,0 M NaCl karışımıyla birlikte yapılmıştır.



Şekil 96.  $H_2SO_4$  liç atıklarının 3,0 M NaOH ve 2,0 M teknik tenör NaCl karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.

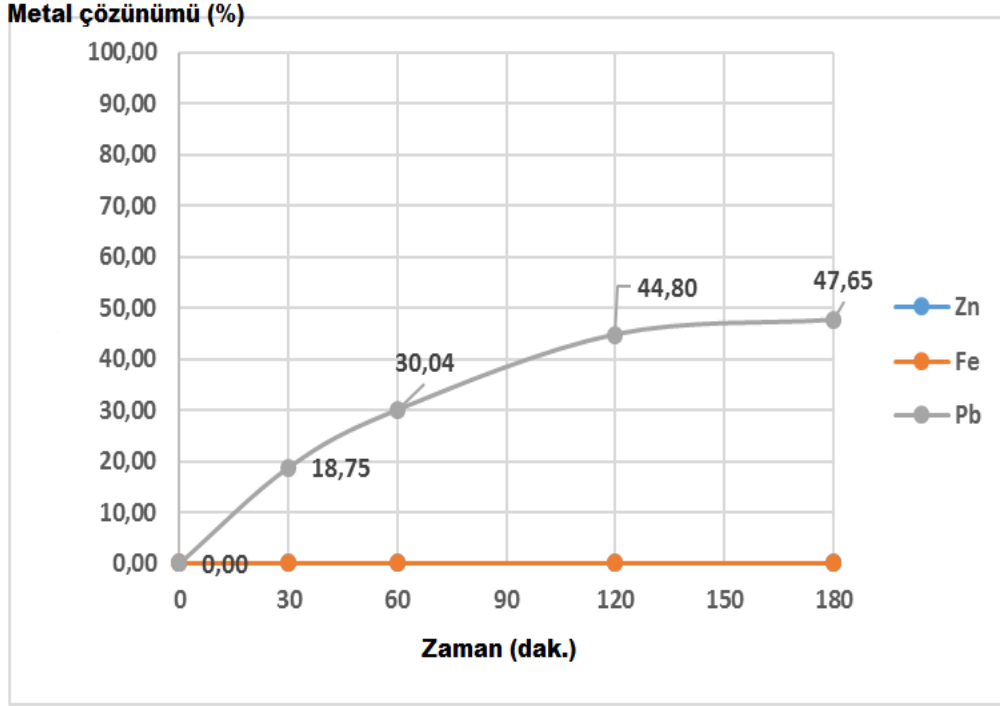
$H_2SO_4$  liç atığı 5,0 M NaOH ve 2,0 M NaCl (iki farklı teknik tenörde: granül Billur tuz ve Detsan Kimya toz bulaşık makinası tuzu) karışımı ile 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında 180 dak. liç edilmiştir. Numune çekmeli liç testi uygulanmıştır. Metal çözünme sırası  $Pb > Zn > Fe = \%0$  şeklinde olmuştur. Her iki tuzda birbirine yakın metal çözünme sonuçları vermiştir. İlk 30 dak. sonunda yaklaşık % 47,5 Pb ve %19 Zn demirsiz çözünmüştür (Şekil 97). 30 dak.'dan sonra hem Pb hem de Zn çözünümü her iki teknik tenör tuz için çok az artmıştır. Kostik soda ve teknik tenör tuzlar %60'ın altında bir Pb çözünümü sağladığından proje amaçlarımızı uygun sonuç vermemiştir. Zn çözünümü ise %19 ile %25 arasında olmuştur. Kostik soda miktarını 2 mol artırmak Pb'yi yaklaşık %20 ve Zn'yi %10 artırmıştır.



Şekil 97.  $H_2SO_4$  liç atıklarının 5,0 M NaOH ve 2,0 M iki farklı teknik tenör NaCl karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.

#### 4.21.4 NaOH ve Gliserin Karışımı ile $H_2SO_4$ Atığı Liçi

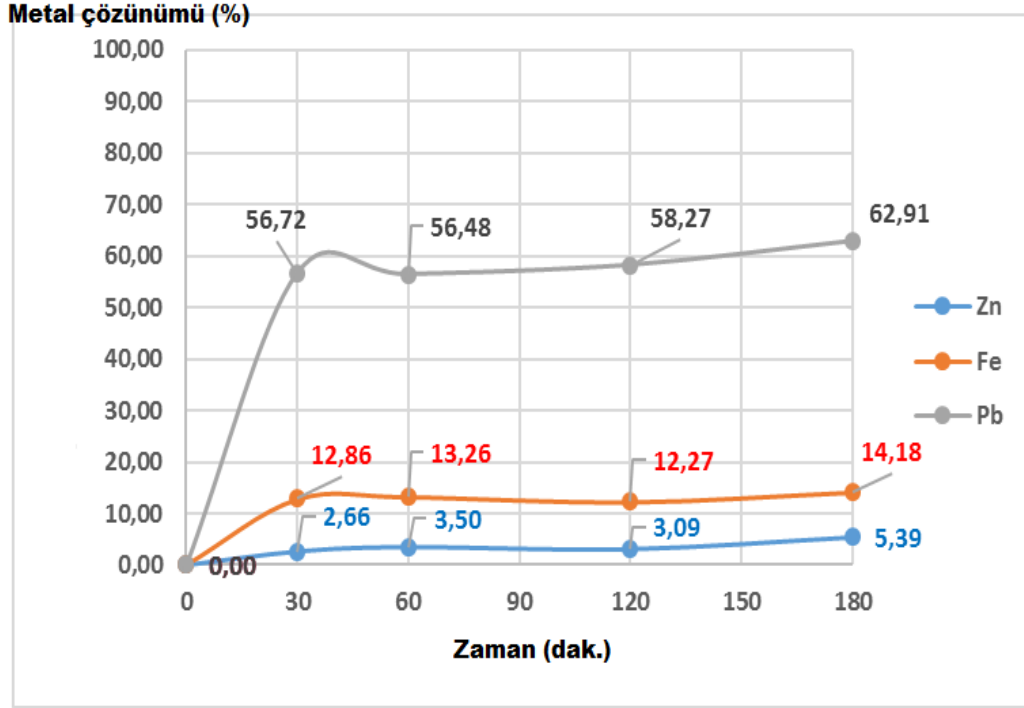
$H_2SO_4$  liç atığı 3,0 M NaOH ve 1,0 M gliserin karışımı ile 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında 180 dak. süreyle liç 400 rpm'de edilmiştir. Bu şartlarda sadece Pb çözünmüş ve Zn ile Fe hiç çözünmemiştir. Pb çözünümü 30 dak. liç süresinde %18,8 ve 180 dak. liç süresinde ise maksimum %47,7 olmuştur (Şekil 98). Ortam pH'sı 9,68 ve 9,78 arasında değişmiştir. 3,0 M NaOH ve 2,0 M NaCl karışımı liçine göre 3,0 M NaOH ve 1,0 M gliserin daha fazla Pb'yi (%48 Pb) Zn ve Fe'yi hiç çözmeden çözmüştür.



Şekil 98.  $H_2SO_4$  liç atıklarının 3,0 M NaOH ve 1.0 M gliserin karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.

#### 4.21.5 NaOH, gliserin ve askorbik asit karışımı ile $H_2SO_4$ atığı liçi

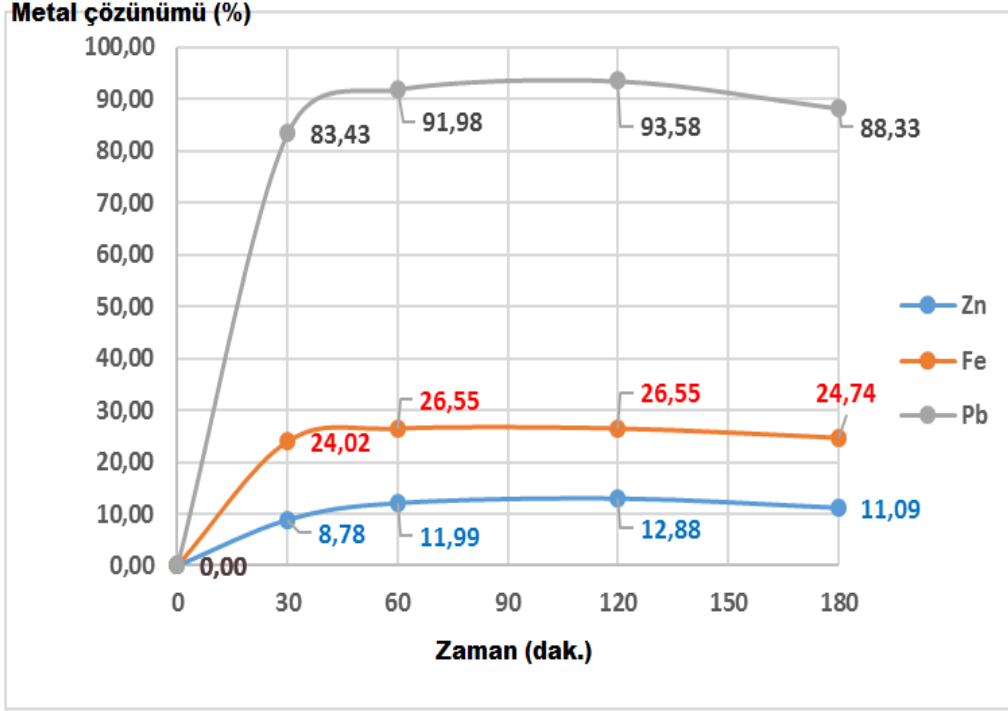
$H_2SO_4$  liç atığı 3,0 M NaOH, 1,0 M gliserin ve 10 g/L askorbik asit konsantrasyonunda 80 °C liç sıcaklığında, 1/10 K/S oranında 180 dak. süreyle 400 d/dak.'da numune çekme yöntemiyle liç edilmiştir. Metal çözünme sırası  $Pb > Fe > Zn$  şeklinde olmuştur. Askorbik asit ilavesi Fe ve Zn çözünümünü kostik soda+gliserin liç testlerine göre artırmıştır. 30 dak. liç süresi sonunda %62,9 Pb çözünümü %14,2 Fe ve %5,4 Zn çözünümünde başarılmıştır (Şekil 99). Liç esnasında ortam pH'sı 9,63 ve 9,96 arasında kalmıştır. İlk 30 dak.'da Pb hızlı çözünmüş daha sonra tedrici artmıştır. 30 dak.'dan sonra Zn ve Fe çözünümü hemen hemen sabit kalmıştır. Askorbik asit ilavesi Pb çözünümünü %15 artırmıştır fakat Zn ve Fe çözünümleride kısmen artmıştır.



Şekil 99.  $H_2SO_4$  liç atıklarının 3,0 M NaOH, 1,0 M gliserin ve 10 g/L askorbik asit karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.

#### 4.21.6 NaOH ve potasyum-sodyum tartrat ile $H_2SO_4$ atığının liçi

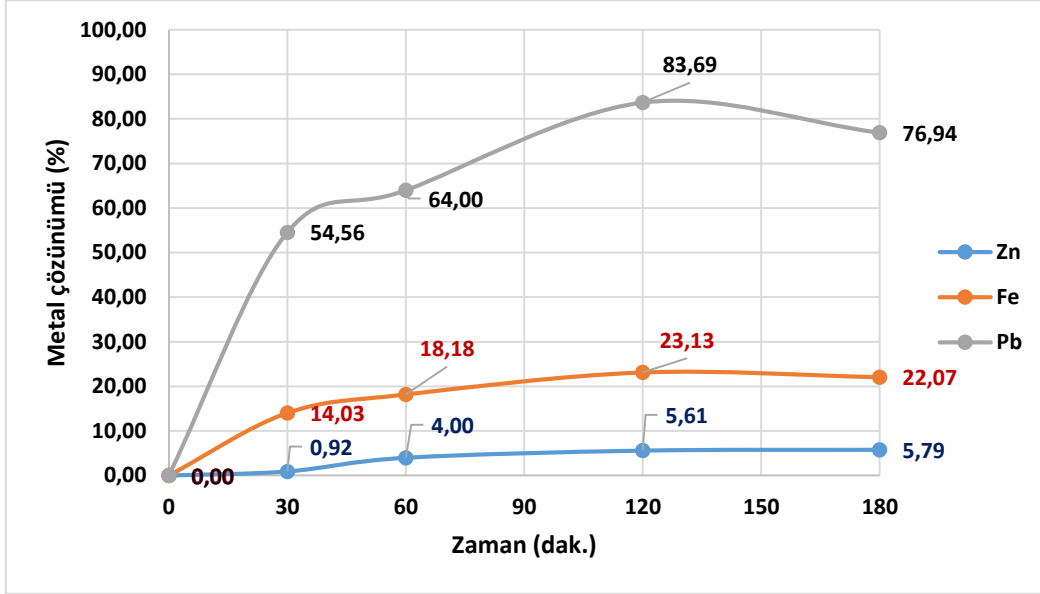
$H_2SO_4$  liç atıkları, 150 g/L NaOH (3,75M) ve 150 g/L sodyum-potasyum tartrat (1,88 M) 80 °C ve 25 °C liç sıcaklıklarında, 1/10 K/S oranında ve 400 rpm karıştırma hızında 180 dak. çekme yöntemiyle liç işlemine tabi tutulmuştur. Metal çözünme sırası  $Pb > Fe > Zn$  şeklindedir. Metal çözünmeleri ilk 30 dak.'da hızlı artmış ve daha sonra tedrici değişmiştir. 30 dak. liç sonrasında %83,4 Pb, %24 Fe ve %8,8 Zn çözünümü olmuştur. Maksimum Pb çözünümü 120 dak.'da gerçekleşmiş olup %93,6 Pb çözünümü %26,6 Fe ve %12,9 Zn çözünümünde olmuştur (Şekil 100). Ortam pH'sı 9,9 ve 10,1 arasında değişmiştir. Kostik sodaya potasyum sodyum tartrat ilavesi Pb çözünümü önemli ölçüde artırırken Fe ve Pb'yi de bir miktar çözmüştür. Kostik soda ve potasyum sodyum tartrat karışımının Pb'yi %94 oranında çözmesi projemiz için yeterli bir değer kabul edilebilir.



Şekil 100.  $H_2SO_4$  liç atıklarının 3,75 M NaOH ve 1,88 M potasyum sodyum tartrat karışımı ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.

Şekil 101  $H_2SO_4$  liç atıklarının 3,75 M NaOH ve 1,88 M potasyum sodyum tartrat karışımı ilavesiyle 25 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi göstermektedir. Metal çözünme sırası yine  $Pb > Fe > Zn$  şeklindedir. Metal çözünmeleri ilk 30 dak.'da hızlı artmış ve daha sonra tedrici değişmiştir. 30 dak. liç sonrasında %54,6 Pb, %14 Fe ve %0,92 Zn çözünümü olmuştur. Maksimum Pb çözünümü 120 dak.'da gerçekleşmiş olup %83,7 Pb çözünümü %23,1 Fe ve %5,6 Zn çözünümünde olmuştur. KNa-tartrat kostik soda ile birlikte oda sıcaklığında bile Pb'yi önemli ölçüde çözebilmektedir.





Şekil 101.  $H_2SO_4$  liç atıklarının 3,75 M NaOH ve 1,88 M potasyum sodyum tartrat karışımı ilavesiyle 25 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.

3,75 M NaOH ve 1.88 M sodyum potasyum tartrat ile  $H_2SO_4$  liç atıklarının 25, 40, 60 and 80 °C liç sıcaklıklarında 30 dak.'dan 180 dak.'ya kadar metal çözünümünün mukayesesi Tablo 23'de gösterilmektedir. Maksimum %95 Pb çözünümü %10 Zn ve %27,4% Fe çözünümü ile 40 °C liç sıcaklığı ve 60 dak. liç süresinde elde edilmiştir. 25 °C liç sıcaklığında ise 120 dak. liç süresinde %90,4 Pb çözünümü %8,6 Zn ve %26,4 Fe çözünümünde elde edilmiştir. Yüksek sıcaklığın Pb çözünümünde çok fazla etkisi bulunmamaktadır. Bu yüzden 40 °C veya 25 °C liç sıcaklığının yeterli olacağı düşünülmektedir. Çünkü NaOH+KNa-Tartrat karışımı ara sıcaklıklarda maksimum vermektedir. 40 °C için 60 dak. ve 25 °C için 120 dak. liç süresi yeterli olacaktır.

Tablo 23. 3,75 M NaOH ve 1,88 M sodyum potasyum tartrat ile farklı sıcaklık ve liç sürelerinde metal çözümlerinin tam filtrasyon yöntemi ile karşılaştırılması.

#### Pb çözünümü

| Süre (dak.) | 25 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 30          | 79,12 | 87,52 | 82,84 | 79,8  |
| 60          | 85,92 | 95,03 | 85,80 | 83,6  |
| 120         | 90,36 | 89,72 | 85,63 | 86,36 |
| 180         | 84,40 | 89,28 | 82,57 | 85,22 |

#### Zn çözünümü

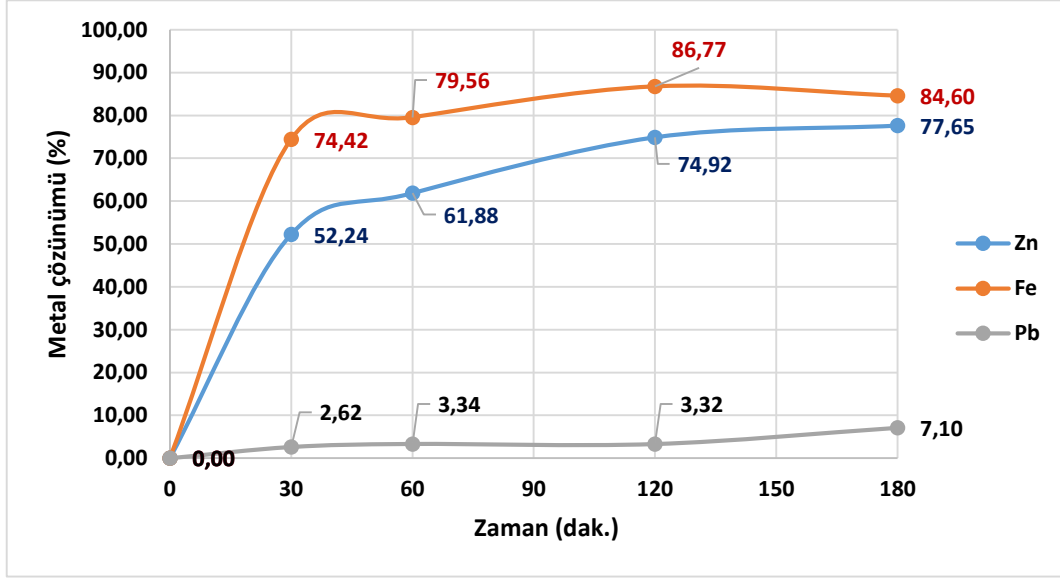
| Süre (dak.) | 25 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 30          | 4,95  | 8,41  | 8,36  | 8,50  |
| 60          | 7,38  | 10,03 | 9,64  | 9,38  |
| 120         | 8,59  | 10,07 | 9,93  | 11,58 |
| 180         | 7,82  | 9,30  | 9,75  | 10,97 |

#### Fe çözünümü

| Süre (dak.) | 25 °C | 40 °C | 60 °C | 80 °C |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 30          | 22,50 | 25,79 | 24,72 | 22,37 |
| 60          | 25,17 | 27,44 | 24,86 | 22,41 |
| 120         | 26,42 | 26,09 | 24,86 | 23,33 |
| 180         | 25,22 | 24,45 | 24,94 | 21,32 |

#### 4.22 Okzalik Asit ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Atığının Liçi

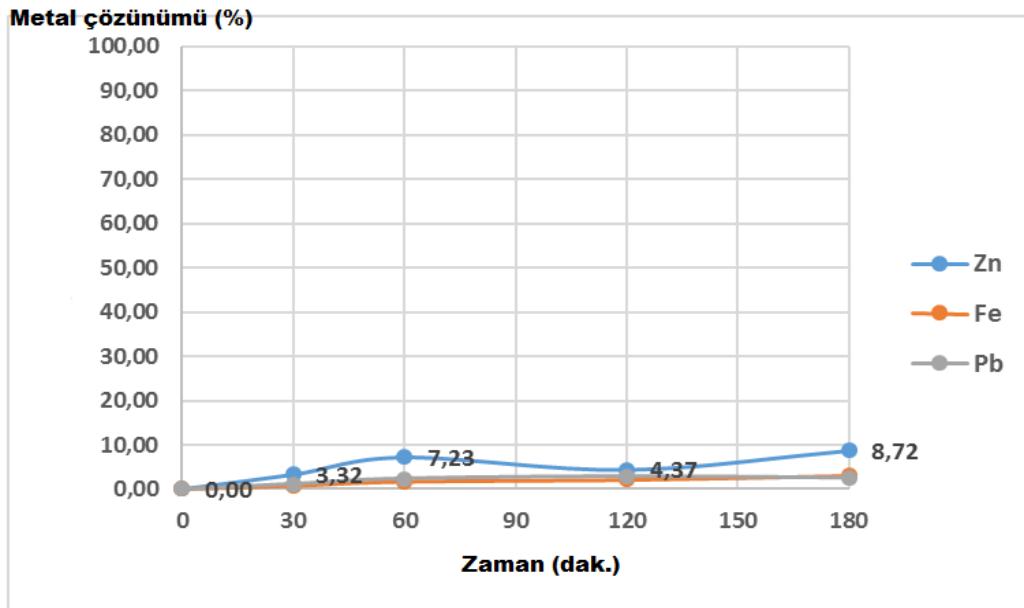
1,0 M okzalik asit 1/10 K/S oranında ve 80 °C liç sıcaklığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atığı 400 rpm'de 180 dak. çekme metodu kullanılarak liç edilmiştir. Metal çözünüm sırası Fe > Zn > Pb şeklinde olmuştur. İlk 30 dak. metal çözünümü hızlı olmuş daha sonra Zn ve Pb çözünümü yavaş artmış, Fe ise 120 dak. liç süresinde maksimum göstermiştir. Fe ve Zn maksimum %87 ve %78 oranında sırasıyla çözülmüştür (Şekil 102). Okzalik asit Pb'yi 180 dak. sonunda maksimum %7 çözmüştür. Burada okzalik asit ilk aşamada atıkta kalan Fe ve Zn'yi iyi çözmektedir. Pb'ye fazla etki etmemektedir.



Şekil 102.  $H_2SO_4$  liç atıklarının 1,0 M okzalik asit ilavesiyle 80 °C liç sıcaklığında ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.

#### 4.23 Asetik Asit ile $H_2SO_4$ Atığının Liçi

$H_2SO_4$  liç atığı 6,0 M asetik asit ile 80 °C liç sıcaklığında, 1/10 K/S oranında, 400 d/dak karıştırma hızında 180 dak. süreyle çekme usulü ile liç edilmiştir. Şekil 103'de görüldüğü üzere metal çözünümleri çok az düzeyde olmuştur. Metal çözünüm sırası  $Zn > Fe = Pb$  şeklindedir. Ortam pH'sı 1.8 ile 2.2 arasında değişmiştir.



Şekil 103. 6,0 M asetik asit ile  $H_2SO_4$  atığının 80 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında metal çözünümünün zamana göre değişimi.

İkinci aşama liç için test edilen reaktifler içinde Pb çözünümünü en fazla veren NaOH+KNa-Tartrat karışımı olmuştur. Sıralama yapılacak olursa NaOH+KNa-Tartrat > NaOH > NaOH + Glycerol + Askorbik Asit > NaOH + Teknik NaCl > NaOH+Gliserin > NaCl > CaCl<sub>2</sub> > Asetik Asit şeklinde olur.

#### 4.24 Sitrik Asit Liç Atığının İkinci Aşama Liçi

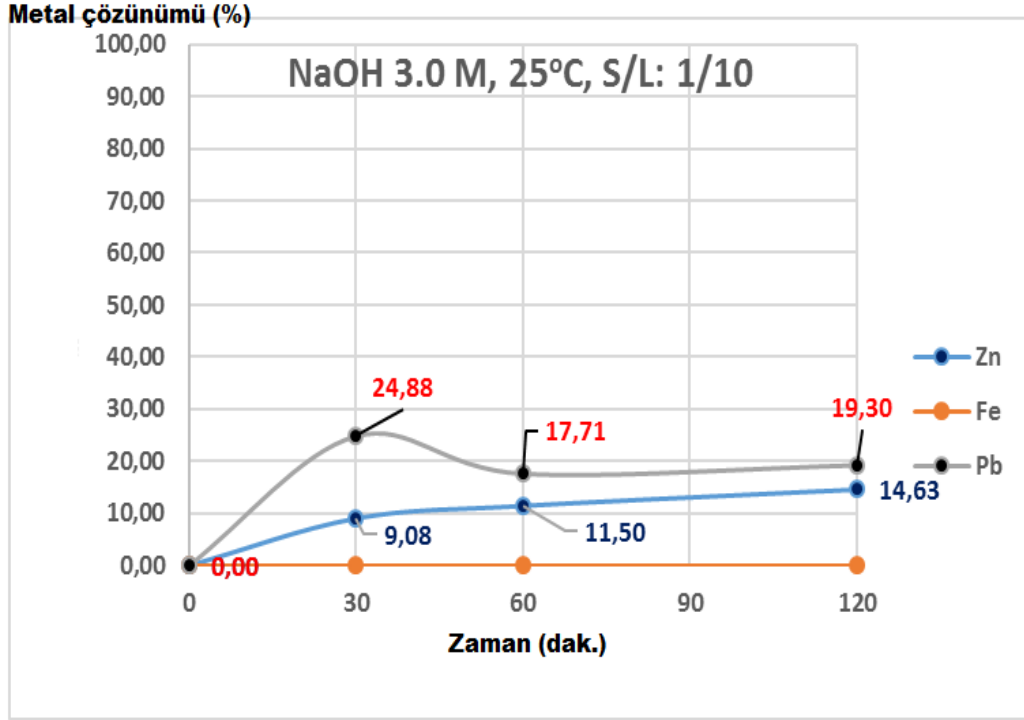
Bu aşamada seçimli Pb çözünümü hedeflenmektedir. Maksimum Pb çözünümü için literatürde önerilen bir tuz (NaCl), bir alkali (NaOH), bir organik asit (asetik asit) ve üre reaktifleri önerilen optimum koşullarda test edilmiştir. PbSO<sub>4</sub> tuz ile suda liç edildiğinde çözünen PbCl<sub>2</sub> ve Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oluşturur:



Optimum koşullarda üretilen sitrik asit liç atığı %1.81 Zn, %11.3 Pb, %24.8Fe, 10000 ppm'den fazla As ve 171 ppm Ag içermektedir. Ayrıca %2.4 Al, %0.47 Ca, %0.77 K, %0,31 Mg, %0,1 Na, %2,16 S, %0,1 Ti, 120 ppm Ba, 0,6 ppm Be, <2 ppm Bi, 95,2 ppm Cd, <1 ppm Co, 63 ppm Cr, 301 ppm Cu, 10 ppm Ga, 10 ppm La, 96 ppm Mn, 12 ppm Mo, 32 ppm Ni, 10 ppm P, 331 ppm Sb, 4 ppm Sc, 361 ppm Sr, <20 ppm Th, <10 ppm tl, <10 ppm U, 50 ppm V ve 10 ppm W içerir.

##### 4.24.1 Sitrik asit liç atığının NaOH ile liçi

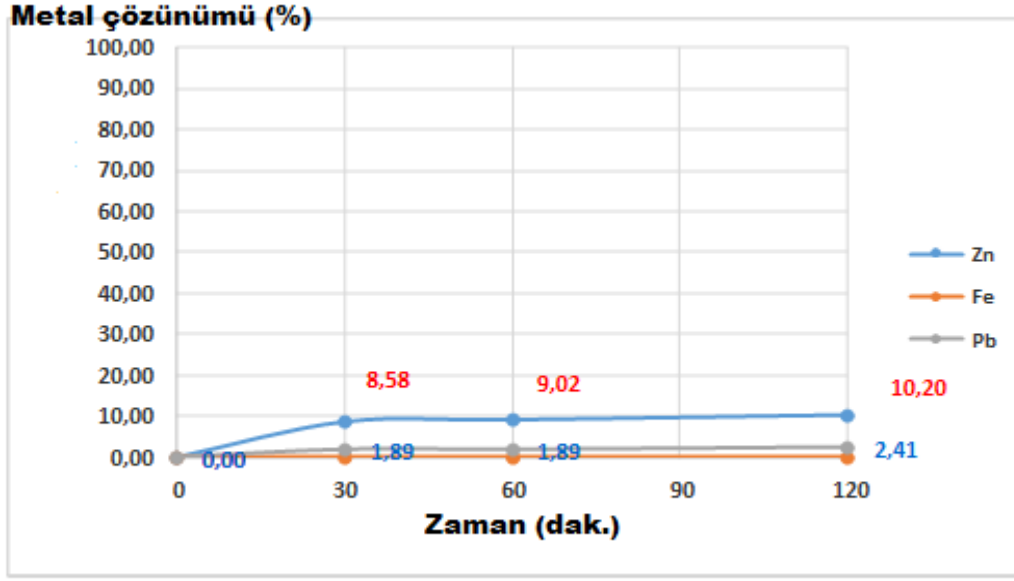
Sitrik asit liç atığı ikinci aşamada önce sadece 3,0 M NaOH ile 25 °C liç sıcaklığı ve 1/10 K/S oranında 120 dak. çekmeli yöntem ile liç edilmiştir. Metal çözünüm sırası Pb>Zn>Fe=%0 şeklindedir. 30 dak. liç süresinde %24,9 Pb ve %9,1 Zn ile 120 dak. liç süresinde ise %19,3Pb ve %14,6 Zn Fe'siz çözülmüştür (Şekil 104). Maksimum %25 Pb çözünümü bizim proje amaçlarımız için oldukça düşük değerdir. Bu liçler esnasında pH 11,5 ile 11,7 arasında değişmiştir.



Şekil 104. 3,0 M NaOH ile sitrik asit liç atığının 25 °C sıcaklık ve 1/10 K/S oranında 120 dak. liçinde metal çözünümünün zamana göre değişimi.

#### 4.24.2 Sitrik asit liç atığının NaCl ile liçi

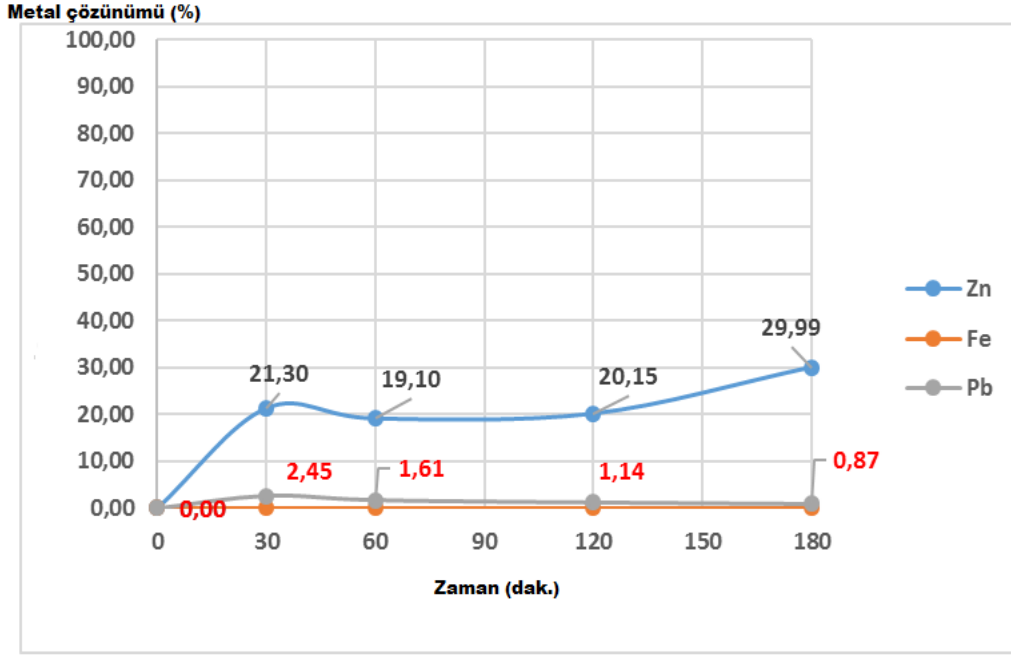
Sitrik asit liç atığı 250 g/L NaCl tuzuyla 40 °C liç sıcaklığında 1/10 ve 1/40 K/S oranlarında 120 dak. süreyle 400 rpm'de çekmeli metod ile liç edilmiştir. Ortam pH'sı 30 dak. sonunda 4,57, 60 dak. sonunda 4,67 ve 120 dak. sonunda 4,85 olmuştur. Ancak metal çözünme sırası  $Zn > Pb > Fe = \%0$  şeklinde olmuştur. Bu şartta Zn bizim hedefimiz olan Pb'den daha fazla çözünmüştür. 30 dak. sonunda Zn %8,6 ve Pb %1,9 çözünmüştür. 120 dak sonunda ise Zn %10,2 ve Pb %2,4 çözünmüştür (Şekil 105). Aynı NaCl konsantrasyonunda 1/40 K/S oranında 120 dak. sonunda bile %8,7 Zn ve %4,3 Pb çözünebilmiştir. Sadece tuz liçi iki farklı K/S oranında bile yüksek pH'dan dolayı ne Pb ne de Zn'yi yeterince çözmemiştir.



Şekil 105. Sitrik asit atığının 250 g/L NaCl ile 40 °C sıcaklık ve 1/10 K/S oranında liçinde metal çözünümlerinin zamana göre değişimi.

#### 4.24.3 Sitrik asit liç atığının asetik asit ile liçi

Sitrik asit liç atığı 6,0 M asetik asit ile 80 °C liç sıcaklığında 1/10 K/S oranında 180 dak. süreyle 400 rpm'de çekmeli metod ile liç edilmiştir. Metal çözünme sırası  $Zn > Pb > Fe = \%0$  şeklindedir. Zn çözünümü 120 dak. liç süresinde %20 civarında ve 180 dak.'da %30 civarında olmuştur. Pb çözünümü %0,9 ve %2,5 arasında olmuştur (Şekil 106). Ortam pH'sı 2,0 ile 2,4 arasında değişmiştir. Bu testten asetik asitin Pb çözmede yeterli olmadığına karar verilmiştir.



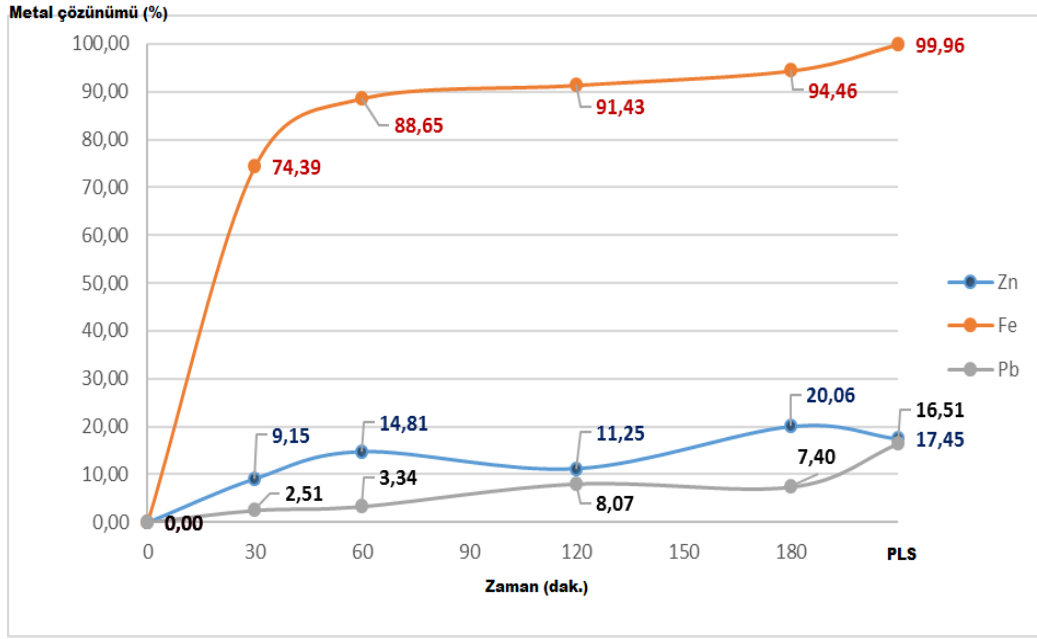
Şekil 106. Sitrik asit atığının 6,0 M asetik asit ile 80 °C sıcaklık ve 1/10 K/S oranında liçinde metal çözümlerinin zamana göre değişimi.

#### 4.24.4 Sitrik asit liç atığının üre ile liçi

Sitrik asit liç atığı 3,0 M üre 80 °C sıcaklıkta, 1/10 K/S oranı, 400 rpm karıştırma hızı ile çekmeli method ile 180 dak. liç edilmiştir. Bu şartlarda hiç Pb, Zn ve Fe çözünümü olmamıştır. Bu yüzden üre kullanımından vaz geçilmiştir.

#### 4.24.5 Sitrik asit liç atığının okzalik asit ile liçi

Sitrik asit liç atığı 1,0 M okzalik asit konsantrasyonunda 80 °C sıcaklık ve 1/10 K/S oranı ve 400 d/dak. karıştırma hızında 180 dak. süreyle çekmeli metod ile liç edilmiştir. Metal çözünüm sırası Fe > Zn > Pb şeklinde olmuştur. 30 dak. liç süresinde %74,4 Fe, %9,2 Zn ve %2,5 Pb çözünümü sağlanmıştır. Artan liç süresiyle 180 dak. sonunda %94,5 Fe, %20 Zn ve %74,4 Pb çözünümüne çıkılabilmektedir (Şekil 107). Fe çözünümü ilk 30 dak. hızlı artmış daha sonra daha yavaş yükselmektedir. Sitrik asit atığından Fe ve Zn uzaklaştırmada okzalik asit kullanılabilir. Okzalik asit Pb'yi çok az çözmektedir. Ancak ikinci aşama liç atığında çoğunlukla Pb ve Ag kalmaktadır. Böylece ikinci aşama liçte amacı Fe ve Zn uzaklaştırma kabul edip, Pb'yi atıkta bırakma kabul edilirse, sitrik asit atığına okzalik asit kullanımı yararlı olabilir.



Şekil 107. Sitrik asit atığının 1,0 M okzalik asit ile 80 °C sıcaklık ve 1/10 K/S oranında liçinde metal çözünümünün zamana göre değişimi.

#### 4.25 İkinci Aşama Seçimli Pb Liçi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

İkinci aşama seçimli Pb liğine beslenen  $H_2SO_4$  liç atığı %1,38 Zn, %9,91 Pb, %23,3 Fe, 142 ppm Ag ve >10000 ppm As; sitrik asit liç atığı %1,81 Zn, %11,3 Pb, %24,8 Fe, 171 ppm Ag ve >10000 ppm As ve malik asit liç atığı %1,97 Zn, %10,10 Pb, %27,2 Fe, %4,52 As ve > 100 ppm Ag içermektedir. Birinci aşama seçimli Zn liğinde atıkta en çok Zn, malik asit liçinde ve en az  $H_2SO_4$  liçinde kalmıştır. Birinci aşama seçimli Zn liçinde en çok Pb sitrik asit liçinde kalmıştır. Birinci aşama seçimli Zn liçinde en çok Fe safsızlık çözünümü  $H_2SO_4$  liçinde olmuştur. İkinci aşama liçte Pb çözünümü %85 ve %95 arasında değişmektedir.

Şekil 108 ikinci aşama seçimli Pb liçi için test edilen reaktifler, değişken aralıkları ve optimum koşullardaki çözünüm yüzdelerini göstermektedir. Tablo 24  $H_2SO_4$ , sitrik ve malik asit liç atıklarına ikinci aşama Pb seçimli liçi şartları ve sonuçlarının özetlemektedir. En yüksek Pb çözünümü NaOH+KNa-tartrat.4 $H_2O$  reaktifi ile elde edilmiştir.  $H_2SO_4$  ile %95 Pb, %10 Zn ve %27,4 Fe çözünümü 1,0 M NaOH+KNa-tartrat.4 $H_2O$  40 °C, 120 dak. ve 1/10 K/S oranında elde edilmiştir. Sitrik asit ile %86,6 Pb, %29,9 Zn ve %30,9 Fe çözünümü, 1,0 M NaOH+KNa-tartrat.4 $H_2O$ , 25 °C, 120 dak., 1/10 K/S oranında elde edilmiştir. Malik asit ile %85 Pb, %19 Zn ve %28,3 Fe çözünümü 1,0 M KNa-tartrat.4 $H_2O$ , 25 °C, 120 dak. ve 1/10 K/S oranında elde

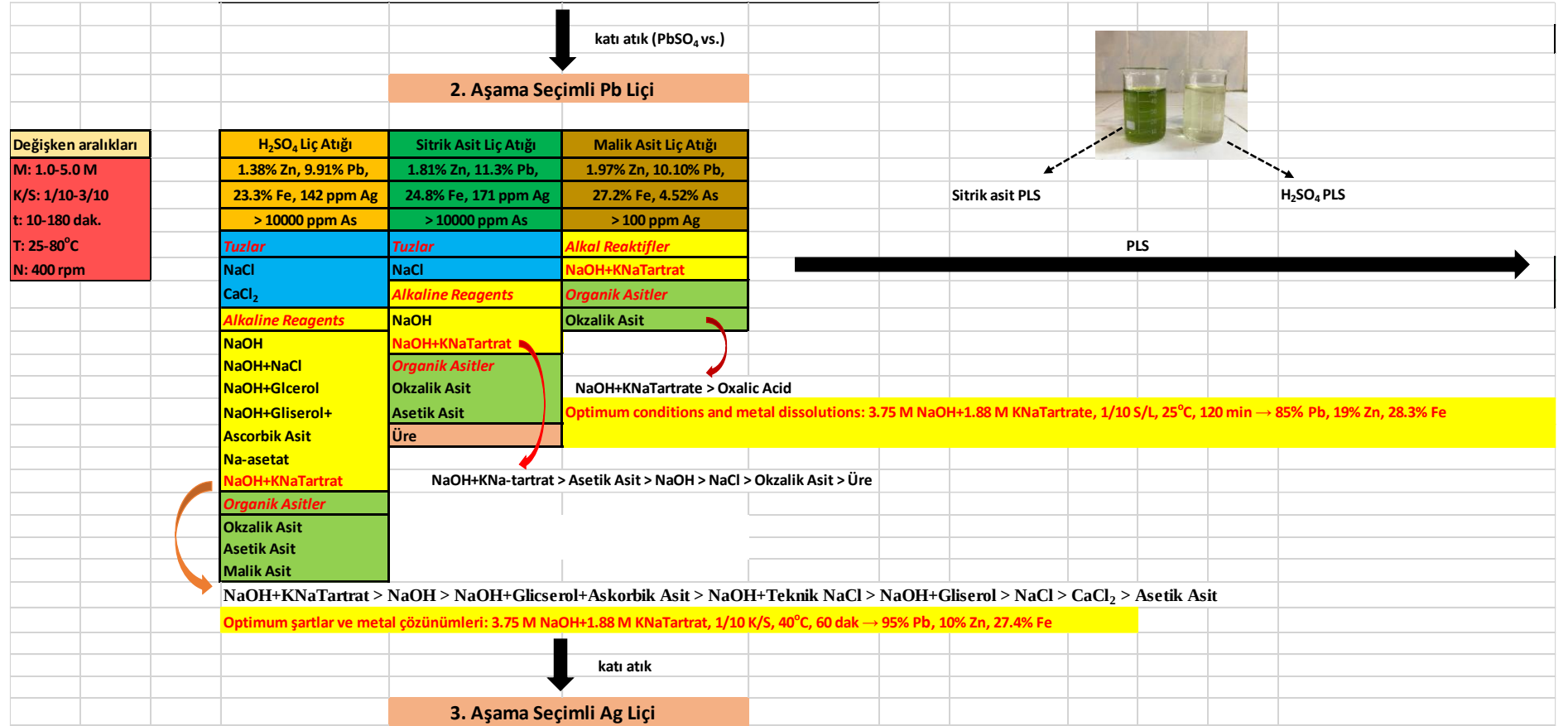


edilmiştir. Buradan da görüleceği üzere ikinci aşama NaOH-KNa-tartrat.4H<sub>2</sub>O liçinde en yüksek Pb çözünümü, en düşük Zn ve Fe çözünümleri H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atıklarından elde edilmiştir. Sitrik asit atıklarının NaOH+KNa-tartrat.4H<sub>2</sub>O ile liçinde %8,4 daha az Pb ve %19,9 daha fazla Zn çözünümünde olmuştur. Malik asit atıklarının NaOH+KNa-tartrat.4H<sub>2</sub>O liçinde Pb çözünümü H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atık liçinden %10 daha düşük, Zn çözünümü ise %9 daha fazla olmuştur.

Birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atığı için test edilen ikinci aşama Pb liç reaktiflerinin etkinlik sıralaması: (NaOH+KNa-Tartrat.4H<sub>2</sub>O) > NaOH > (NaOH+Gliserol+ Askorbik Asit) > (NaOH+ Teknik NaCl) > (NaOH +Gliserol) > NaCl > CaCl<sub>2</sub> > Asetik Asit şeklinde bulunmuştur. Maksimum %95 Pb çözünümü, %10 Zn ve %27,4 Fe safsızlık çözünümü 3,75 M NaOH + 1,88 M NaK-tartrate.4H<sub>2</sub>O konsantrasyonunda 40 ° C liç sıcaklığında, 120 dak. liç süresinde ve 1/10 K/S oranı oranında elde edilmiştir.

Birinci aşama sitrik asit liç atığı için test edilen ikinci aşama seçimli Pb liç reaktiflerinin etkinlik sıralaması: (NaOH+KNa-Tartrat.4H<sub>2</sub>O) > NaOH > Okzalik Asit > NaCl > Asetik Asit > Üre şeklinde bulunmuştur. Maksimum %86.6 Pb çözünümü, %30,9 Fe ve %29,9 Zn safsızlık çözünümü 3,75 M NaOH+1,88 M NaK-tartrate.4H<sub>2</sub>O konsantrasyonunda, 25 ° C liç sıcaklığında, 120 dak. liç süresinde ve 1/10 K/S oranı oranında elde edilmiştir.

Birinci aşama malik asit liç atığı için test edilen ikinci aşama seçimli Pb liç reaktiflerinin etkinlik sıralaması: (NaOH+KNa-Tartrat.4H<sub>2</sub>O) > Okzalik Asit şeklinde bulunmuştur. Maksimum %85 Pb çözünümü, %19 Zn ve %28,3 Fe safsızlık çözünümü 3,75 M NaOH + 1,88 M NaK-tartrate.4H<sub>2</sub>O konsantrasyonunda 25 ° C liç sıcaklığında, 120 dak. liç süresinde ve 1/10 K/S oranı oranında elde edilmiştir.



Şekil 108. İkinci aşama seçimli Pb liçi için test edilen reaktifler, değişken aralıkları ve optimum koşullardaki çözünüm yüzdeleri.

Tablo 24. Birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sitrik ve malik asit liç atıklarının çeşitli reaktiflerle ikinci aşama seçimli Pb liç test sonuçları ve test edilen şartlar.

| <u>Reaktif</u><br><u>Metal çözünme sırası</u>                        | pH           | Mak.<br>Çözünümü Pb                                | Zn/Ag<br>Çözünümü      | Seçimlilik<br>$\Delta D_{(Pb-Zn)}$ | Seçimlilik<br>$\Delta D_{(Pb-Fe)}$ | Şartlar<br>(Kons., K/S, T, t)                                                                                               |
|----------------------------------------------------------------------|--------------|----------------------------------------------------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Liç Atığı</b>                         |              |                                                    |                        |                                    |                                    |                                                                                                                             |
| NaCl<br><i>Pb&gt;Zn</i>                                              |              | %28 Pb<br>(%0 Fe)                                  | %7,6Zn                 | %20,4                              | %28                                | 5,13M NaCl, 1/40,<br>80 °C, 30 dak.                                                                                         |
| NaOH                                                                 |              | %74 Pb<br>(0% Fe)                                  | %35,6 Zn               | %38,4                              | %74                                | 5M NaOH, 80 °C,<br>1/10, 180 dak.                                                                                           |
| NaOH+NaCl<br>(teknik tenör)<br><i>Zn&gt;Fe</i>                       |              | %59 Pb<br>(%0 Fe)                                  | %25 Zn                 | %34                                | %59                                | 5M NaOH+2M<br>NaCl, 1/10, 80°C,<br>180 dak.                                                                                 |
| NaOH+NaCl<br>(teknik tenör)<br><i>Zn&gt;Fe</i>                       |              | %47,7 Pb<br>(0% Fe)                                | %0 Zn                  | %47,7                              | %47,7                              | 5M NaOH+1M<br>NaCl, 1/10, 80°C,<br>180 dak.                                                                                 |
| NaOH+gliserol<br>(teknik tenör)<br><i>Zn&gt;Fe</i>                   |              | %47,7 Pb<br>(%0 Fe)                                | %0 Zn                  | %47,7                              | %47,7                              | 5M NaOH+1M<br>gliserol, 1/10,<br>80°C, 180 dak.                                                                             |
| NaOH+gliserol+<br>askorbik asit<br>(teknik tenör)<br><i>Zn&gt;Fe</i> |              | %62,9 Pb<br>(%14,2 Fe)                             | %5,4% Zn               | %57,5                              | %48,7                              | 3M NaOH+1M<br>gliserol+10 g/L<br>askorbik asit,<br>1/10, 80 °C, 180<br>dak.                                                 |
| NaOH+Pot. Sod.<br>Tartrat<br><i>Pb&gt;Fe&gt;Zn</i>                   | 9,8-<br>10,1 | %93,6 Pb<br>(%26,6 Fe)<br><br>%95 Pb<br>(%27,4 Fe) | %12,9 Zn<br><br>%10 Zn | %80,7<br><br>%85                   | %67<br><br>%67,6                   | 3,75 M NaOH+<br>1.88 M Pot. Sod.<br>Tartrat, 80 °C,<br>1/10, 120 dak.<br><br>(çekme testi)<br><br>(tam filtrasyon<br>testi) |
| <b>Sitrik Asit Liç Atığı</b>                                         |              |                                                    |                        |                                    |                                    |                                                                                                                             |
| NaOH<br><i>Pb&gt;Zn</i>                                              |              | %24,9 Pb<br>(0% Fe)                                | %9,0 Zn                | %15,9                              | %24,9                              | 3M NaOH, 25 °C,<br>1/10, 120 dak.                                                                                           |

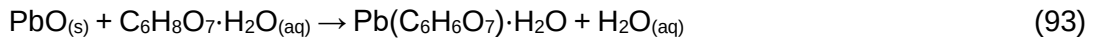
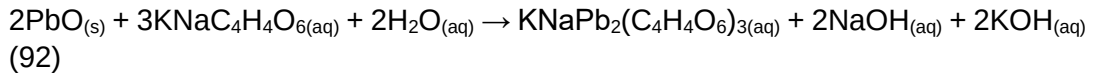
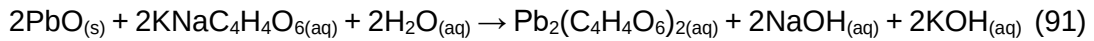
|                                        |         |                                |           |               |               |                                                                       |
|----------------------------------------|---------|--------------------------------|-----------|---------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------|
| NaCl<br>Zn>Pb                          | 4,5-4,9 | %2,4 Pb<br>(%0 Fe)             | %10,2 Zn  | %-7,8         | %2,4          | 250 g/L NaCl,<br>40 °C, 1/10,<br>120 dak.                             |
| Asetik Asit<br>(Teknik tenör)<br>Zn>Pb | 2,0-2,4 | %0,87 Pb<br>(%0 Fe)            | %30 Zn    | %-29,1        | %0,87         | 6M asetik asit,<br>1/10, 80 °C,<br>180 dak.                           |
| Üre<br>(Teknik tenör)                  |         | Çözünmedi                      | Çözünmedi | -             | -             | 3M üre, 1/10,<br>80 °C, 180 dak.                                      |
| Okzalik Asit<br>Fe>Zn>Pb               |         | %7,98 Pb<br>(%85,5 Fe)         | %36,6 Zn  | %-28,62       | %-77,52       | 1M okzalik asit,<br>1/10, 80 °C,<br>180 dak.                          |
| NaOH+Pot. Sod.<br>Tartrat<br>Pb>Fe>Zn  |         | <b>%86,64 Pb</b><br>(%30,86)   | %29,86 Zn | <b>%56,78</b> | <b>%55,78</b> | 3,75 M NaOH+<br>1,88 M Pot. Sod.<br>Tartrat, 25 °C,<br>1/10, 120 dak. |
| <b>Malik Asit Liç Atığı</b>            |         |                                |           |               |               |                                                                       |
| Okzalik Asit<br>Fe>Zn>Pb               |         | %8,25 Pb<br>(%80,3 Fe)         | %3036 Zn  | -%22,11       | -%72,05       | 1M okzalik asit,<br>1/10, 80 °C,<br>180 dak.                          |
| NaOH+Pot. Sod.<br>Tartrat<br>Pb>Fe>Zn  |         | <b>%85,1 Pb</b><br>(%28,32 Fe) | %20,34 Zn | <b>%67,76</b> | <b>%56,78</b> | 3,75 M NaOH+<br>1,88 M Pot. Sod.<br>Tartrat, 25 °C,<br>1/10, 120 dak. |

Tablo 25 ikinci aşamada NaOH+KNa-Tartrat ve okzalik asit liç YLÇ ve artık (residue) ICP analizlerini sonuçlarını göstermektedir. Buradan şu sonuçlar çıkarılabilir:

- İkinci aşama liçte, NaOH+NaK-tartrat.4H<sub>2</sub>O Pb'yi YLÇ'e çözer ve safsızlıklar Fe+As çökelen katı atıkta kalır (düz liç). Hedeflenen maksimum Pb kazanımı için NaOH+NaK-tartrat.4H<sub>2</sub>O liçi 8420 mg/L Pb çözünümü, sitrik asit atıklarından 8270 mg/L Pb çözünümü ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atıklarından ve 8100 mg/L Pb çözünümü malik asit liç atıklarından elde edilmiştir. NaOH+NaK-Tartrat ile YLÇ'te maksimum Pb çözünüm sırası: Sitrik asit atığı > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atığı > Malik asit atığı sırasındadır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atığının NaOH+KNa-tartrat liçinde atıkta Zn kaybı 17950 ppm, sitrik asit atığının NaOH+ KNa-tartrat liçinde Zn kaybı 17250 ppm ve malik asit liç atığının NaOH+KNa-tartrat liçinde Zn kaybı 20600 ppm'dir (Tablo 26).

- Okzalik asit safsızlıklar olan Fe + As'yi çözer YLÇ'e geçirir ve Pb atıkta kalır (ters liç). Okzalik asit ile safsızlık olan maksimum Fe çözünüm sırası: Malik asit atığı > Sitrik asit atığı > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atığı şeklindedir. Okzalik asit liçinde, atığa giden maksimum Pb tenörleri şu sırada olmaktadır: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (%19,35 Pb) atığı > Malik asit (%18,95 Pb) atığı > Sitrik asit (%18,35 Pb) atığı. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atığının okzalik asit liçinde Zn kaybı 3800 ppm, sitrik asit atığının okzalik asit liçinde Zn kaybı 5400 ppm ve malik asit liç atığının okzalik asit liçinde Zn kaybı 5110 ppm'dir.
- İkinci aşama NaOH+KNa-okzalat liçinde en çok Pb çözünümü (8420 mg/L) sitrik asit atığından en az Zn kaybında elde edilmiştir. İkinci aşama okzalik asit liçinde en çok Pb (%19,60) ve en az Zn kaybı H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atığına uygulanan liçte kalmıştır. NaOH+NaK-tartrat liçinde atığa değerli Zn kaybı okzalik asitten çok daha fazladır (Tablo 26).
- İkinci aşama NaOH-KNa-tartrat liçinde Pb-Zn seçimliliği H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atıklarından %85, sitrik asit atıklarından %56,8 ve malik asit atıklarından %67,8 olurken, Pb-Fe seçimliliği H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atıklarından %67,6, sitrik asit atıklarından %55,8 ve malik asit atıklarından %56,8 olmuştur. Hem Pb-Zn hem de Pb-Fe seçimliliği açısından sıralama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> atığı > Malik Asit atığı > Sitrik Asit atığı şeklinde olmuştur.

Pb ve KNa-okzalat arasında aşağıdaki reaksiyonlar oluşabilir (Denklem 91 ve 92). Çözünür kurşun okzalat/potasyum sodyum kurşun okzalat ile birlikte NaOH ve KOH oluşur. Denklem 93 Pb ve sitrik asit arasındaki reaksiyonu göstermektedir (Li vd., 2019).



Tablo 25. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sitrik asit ve malik asit atıklarına NaOH-KNa-tartrat ve okzalik asit ile uygulanan ikinci aşama liç test sonuçları.

|                                                                            |       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> atıkları                               |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                |                                                                                                                                                                          | I Sitrik Asit Atıkları                                                 |                                                                                                                                                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                         | I Malik Asit Atıkları                                                  |                                                                                                                                                                                                                             |                                                |                                                                                                                                                                           |
|----------------------------------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| İ<br>K<br>İ<br>N<br>C<br>İ<br><br>A<br>Ş<br>A<br>M<br>A<br><br>L<br>İ<br>Ç | PLS   | NaOH 150g/L<br>NaK Tartrat 150g/L<br>1/10, 40°C, 120 dak<br>PLS       | Na: 80100<br>K: 17450<br>S: 4600<br>Sn: 261<br>Zn: 248 mg/L<br>Ca: 3130<br>Pb: 8270 mg/L<br>Sb: 14.25<br>Fe: 5630 mg/L<br>Mg: 6.83<br>As: 2540 mg/L<br>Mn: 1.48<br>Ag: 0.04 mg/L<br>Cd: 0.13<br>Al: 66.6 mg/L<br>Co: 0.24            | Okzalik Asit<br>1M, 1/10, 30 dak.<br>PLS       | Zn: 231 mg/L<br>Ca: 2230<br>Pb: 395 mg/L<br>Mg: 54.9<br>Fe: 23500 mg/L<br>Mn: 4.01<br>As: 3540 mg/L<br>Sb: 24.8<br>Ag: 0.004 mg/L<br>Cd: 3.02<br>Al: 286 mg/L<br>K: 74.7 | NaOH 150g/L<br>NaK Tartrat 150g/L<br>1/10, 40°C, 120 dak<br>PLS        | Na: 87400<br>K: 24100<br>S: 2060<br>Sn: 236<br>Zn: 457 mg/L<br>Ca: 70.3<br>Pb: 8420 mg/L<br>Sb: 13.65<br>Fe: 6570 mg/L<br>Mg: 6.97<br>As: 2160 mg/L<br>Mn: 1.4<br>Ag: 0.025 mg/L<br>Cd: 0.56<br>Al: 50.6 mg/L<br>Co: 0.156 | Okzalik Asit<br>1M, 1/10, 30 dak.<br>PLS           | Zn: 335 mg/L<br>Ca: 271<br>Pb: 965 mg/L<br>Mg: 88.6<br>Fe: 24600 mg/L<br>Mn: 5.14<br>As: 4310 mg/L<br>Sb: 27.1<br>Ag: 0.024 mg/L<br>Cd: 8.37<br>Al: 314 mg/L<br>K: 82.1 | NaOH 150g/L<br>NaK Tartrat 150g/L<br>1/10, 40°C, 120 dak.<br>PLS       | Na: 92900<br>K: 25500<br>S: 1905<br>Sn: 246<br>Zn: 466 mg/L<br>Ca: 87.8<br>Pb: 8100 mg/L<br>Sb: 13.70<br>Fe: 6480 mg/L<br>Mg: 7.89<br>As: 3300 mg/L<br>Mn: 1.6<br>Ag: 0.019 mg/L<br>Cd: 0.529<br>Al: 62.9 mg/L<br>Co: 0.185 | Okzalik Asit<br>1M, 1/10, 30 dak.<br>PLS       | Zn: 451 mg/L<br>Ca: 300<br>Pb: 1115 mg/L<br>Mg: 110.5<br>Fe: 26100 mg/L<br>Mn: 5.92<br>As: 4380 mg/L<br>Sb: 25.6<br>Ag: 0.019 mg/L<br>Cd: 9.63<br>Al: 340 mg/L<br>K: 76.6 |
|                                                                            |       |                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                |                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                         |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                             |                                                |                                                                                                                                                                           |
|                                                                            |       |                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                |                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                         |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                             |                                                |                                                                                                                                                                           |
|                                                                            |       |                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                |                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                         |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                             |                                                |                                                                                                                                                                           |
|                                                                            |       |                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                |                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                         |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                             |                                                |                                                                                                                                                                           |
|                                                                            |       |                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                |                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                         |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                             |                                                |                                                                                                                                                                           |
|                                                                            | ARTIK | NaOH 150g/L<br>NaK Tartrat 150g/L<br>1/10, 40°C, 120 dak<br>Liç atığı | Na: 0.98%<br>K: 17450<br>S: 0.4%<br>Sn: 261<br>Zn: 17950 ppm<br>Ca: 1.05%<br>Pb: 18900 ppm<br>Sb: 290<br>Fe: 29.2 %<br>Mg: 6.83<br>As: 14900 ppm<br>Mn: 0.41%<br>Ag: 194 ppm<br>Cd: 60<br>Al: 3.11 %<br>Co <10<br>Cr: 100<br>Cu: 270 | Okzalik Asit<br>1M, 1/10, 30 dak.<br>Liç atığı | Ba: 260<br>Ca: 1.84%<br>Cd: 16.4<br>Co <1<br>Cr: 135<br>Cu: 48<br>K: 1.34%<br>Mg: 0.43<br>Mn: 132<br>Ni: 21<br>S: 3.20%<br>Sb: 162<br>Sr: 751                            | NaOH 150g/L<br>NaK Tartrat 150g/L<br>1/10, 40°C, 120 dak.<br>Liç atığı | Na: 0.65%<br>Sr: 600 ppm<br>Cu: 400 ppm<br>Sb: 300 ppm<br>Mn: 160 ppm<br>Cd: 140 ppm<br>Cr: 100 ppm<br>Ni: 60 ppm                                                                                                          | Okzalik Asit<br>1M, 1/10, 30 dak.<br>Leach residue | Ba: 320<br>Ca: 0.4%<br>Cd: 15.8<br>Co <1<br>Cr: 125<br>Cu: 71<br>K: 1.42%<br>Mg: 0.43<br>Mn: 109<br>Ni: 24<br>S: 1.92%<br>Sb: 210<br>Sr: 514                            | NaOH 150g/L<br>NaK Tartrat 150g/L<br>1/10, 40°C, 120 dak.<br>Liç atığı | Na: 0.71%<br>Sr: 540 ppm<br>Cu: 320 ppm<br>Sb: 300 ppm<br>Mn: 160 ppm<br>Cd: 140 ppm<br>Cr: 80 ppm<br>Ni: 60 ppm                                                                                                            | Okzalik Asit<br>1M, 1/10, 30 dak.<br>Liç atığı | Ba: 400<br>Ca: 0.37%<br>Cd: 15.6<br>Co <1<br>Cr: 137<br>Cu: 64<br>K: 1.41%<br>Mg: 0.45<br>Mn: 125<br>Ni: 32<br>S: 1.83%<br>Sb: 182<br>Sr: 536                             |
|                                                                            |       |                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                |                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                         |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                             |                                                |                                                                                                                                                                           |
|                                                                            |       |                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                |                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                         |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                             |                                                |                                                                                                                                                                           |
|                                                                            |       |                                                                       |                                                                                                                                                                                                                                      |                                                |                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                            |                                                    |                                                                                                                                                                         |                                                                        |                                                                                                                                                                                                                             |                                                |                                                                                                                                                                           |

Tablo 26. İkinci aşama optimum liç sonuçlarının mukayesesi.

| İkinci aşama Pb liçi                       | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> atığı | Sitrik asit atığı | Malik asit atığı |
|--------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|------------------|
| Pb için NaOH <sup>+</sup> KNa-tartrat liçi | 8270 mg/L                            | 8420 mg/L         | 8100 mg/L        |
| Atığa Zn kaybı                             | 17900 ppm                            | 17250 ppm         | 20600 ppm        |
| Fe için okzalik asit liçi. Pb atıkta       | 19,60% Pb                            | 18,35% Pb         | 18,95% Pb        |
| Atığa Zn kaybı                             | 3800 ppm                             | 5400 ppm          | 5100 ppm         |

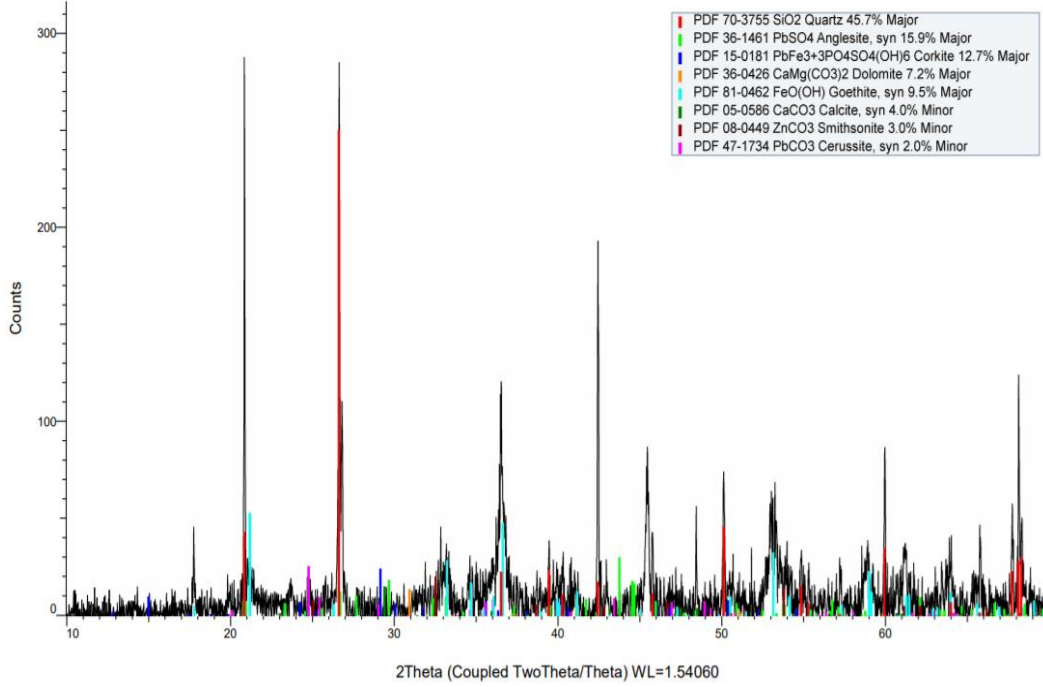
Şekil 109 birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç artığının ikinci aşama NaOH+KNa-Tartrat liçinin artığının XRD spektrasını göstermektedir. İkinci aşama liç atığında %45,7 kuvars, %15,9 anglezit, %12,7 korkit, %9,5 götit ve %7,2 dolomit majör miktarda bulunmaktadır. %4 kalsit, %3 smithsonit ve %2 serüzit minör oranda bulunmaktadır. İkinci aşama liç sonrasında numunemizin karmaşık ve disemine yapısından dolayı Pb'nin bir kısmı PbSO<sub>4</sub> ve bir kısmıda korkit ve az bir kısmı serüzit (PbCO<sub>3</sub>) olarak çözünmeden liç atığında kalmaktadır. İkinci aşama atığına kaçan smithsonit (ZnCO<sub>3</sub>) miktarı oldukça azdır.

Birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinde uygulanan şartlarımız altında kompleks ve disemine yapıdaki flotasyon atıklarımızdan kalsiyum/magnezyum/çinko/kurşun karbonatlı bileşiklerinin bir kısmı ya kısmen çözünmekte ya da SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> anyonlarıyla bileşik yapmadan jips çökeleği oluşturamadığı söylenebilir. Birinci aşamada kullanıldığımız seyreltik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, düşük liç sıcaklığı ve düşük K/S oranı Ca/Mg ekstraksiyonunu fazla etkilememektedir. Birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atığı %3,2 Ca ve %0,22 Mg içerirken ikinci aşama KNa-Tartrat liç atığında %1,05 Ca ve 6,83 ppm Mg'ye inmiştir. Buna karşın ilk aşama atıkta %2,01 Al ve 56 ppm Cr varken, ikinci aşama liç atığında %3,11 Al ve 100 ppm Cr vardır. İkinci aşamada Ca ve Mg oranı azalmış ve Al ve Cr oranı artmıştır. İkinci aşama liç atıklarında %29,2 Fe, 14900 ppm As ve 10200 ppm Ba'da bulunmaktadır.

Kukurugya vd. (2015) EAF tozlarından Zn, Fe ve Ca'un H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç davranışını araştırmıştır. Bu çalışmada bizim çalışmamıza en yakın şartlarda K/S: 1/10, 60 dak. liç süresi ve 40 °C liç sıcaklığında 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda EAF tozlarından %20'nin altında Ca çözebilmişlerdir. Ca'nın %80'i çözünmemiştir. Ayrıca Ca çözünmesinde liç sıcaklığı, liç süresi ve 0,1-1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisinin olmadığını bulmuştur. Maksimum %80 Ca çözünümüne K/S: 1/2, 80 °C ve 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te ulaşabilmiştir. Çözünen Ca katyonları, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> anyonlarıyla

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiği oluşturmaktadır. Oluşan yapının kristalli ve/veya amorf yapıda olup olmadığı SEM fotoğraflarıyla belirlenmiştir.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

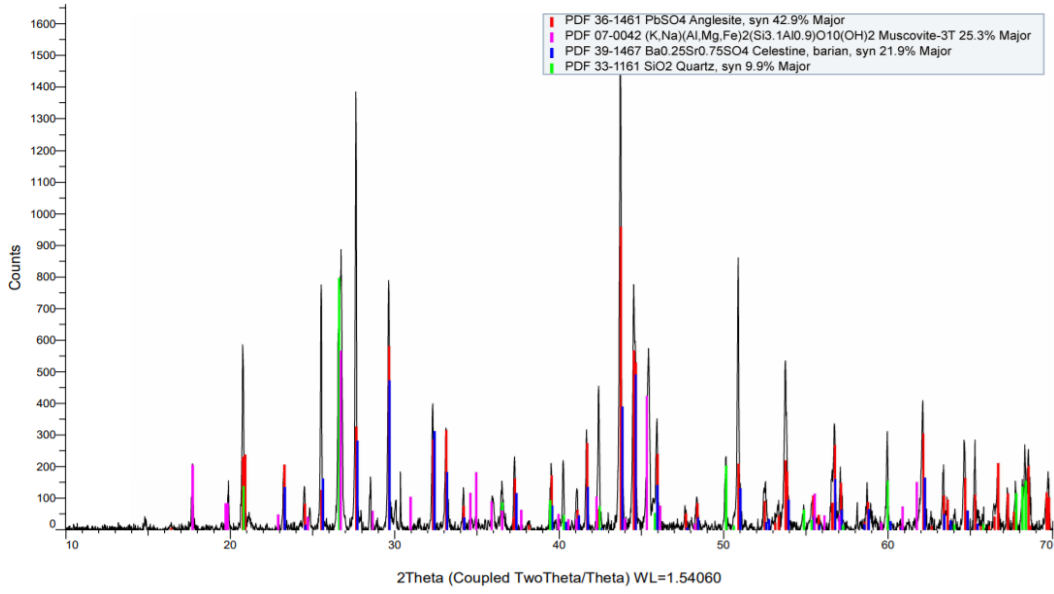


Şekil 109. Birinci aşama  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liç artığına uygulanan ikinci aşama  $\text{NaOH}+\text{KNa-Tartrat}$  liçinden elde edilen ikinci aşama liç artığının XRD spektrası.

Şekil 110 birinci aşama  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liç artığının ikinci aşama okzalik asit liç artığının XRD spektrasını göstermektedir. İkinci aşama liç atığında %42,9 anglezit ( $\text{PbSO}_4$ ), %37,25 muskovit, %21,9 selestin, %9 kuvars majör oranda bulunmaktadır. Buradan görüleceği üzere ikinci aşama okzalik asit liçinde başlıca Fe çözünürken  $\text{PbSO}_4$  atıkta kalmaktadır. Birinci aşama  $\text{H}_2\text{SO}_4$  liç atığı %3,2 Ca ve %0,22 Mg içerirken ikinci aşama okzalik asit liç atığında %1,84 Ca ve 0,43 ppm Mg vardır. Buna karşın ilk aşama atıkta %2,01 Al ve 56 ppm Cr varken, ikinci aşama liç atığında 3,86 ppm Al ve 135 ppm Cr vardır. İkinci aşamada Ca oranı azalmış ve Al, Mg ve Cr oranı artmıştır. İkinci liç atığı %19,6 Pb, %7,89 Fe ve 3800 ppm Zn içermektedir. Atıkta Fe oranı oldukça düşüktür, büyük bir kısmı çözünerek YLÇ'e geçmiştir.

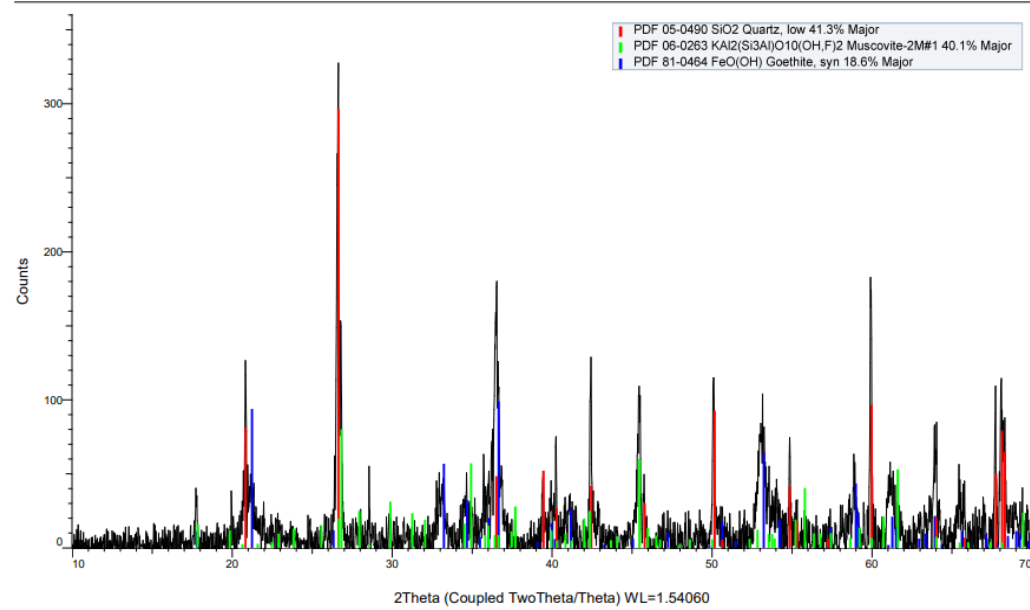


Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Şekil 110. Birinci aşama  $H_2SO_4$  liç artığına uygulanan ikinci aşama okzalik asit liçinden elde edilen ikinci aşama liç artığının XRD spektrası.

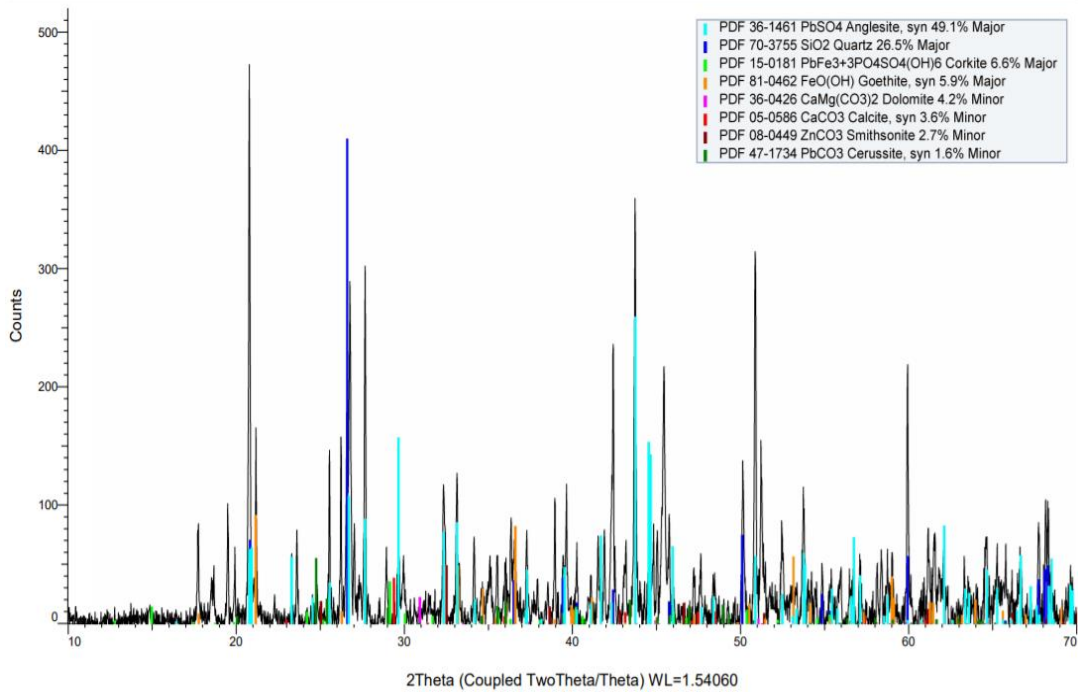
Şekil 111 birinci aşama sitrik asit liç artığının ikinci aşama NaOH+KNa-Tartrat liç artığının XRD spektrasını göstermektedir. İkinci aşama liç atığında major olarak %41,3 kuvars, %40,1 muskovit ve %18,6 götit bulunmuştur. Bunların hepsi bizim numunemizde gang statüsündedir. Fe %26,1; Al %4,29; Ca 0,5%; As 13350 ppm ve Ba 9950 ppm bulunmuştur. Birinci aşama sitrik asit liç atığında %0,47 olan Ca %0,5'e ve %2,4 olan Al (muskovitten gelen) %4,29'a çıkmıştır. İkinci liç atığında 17250 ppm Zn ve 25400 ppm Pb kalmıştır.



Şekil 111. Birinci aşama sitrik asit liç artığına uygulanan ikinci aşama NaOH+KNa-Tartrat liçinden elde edilen artığının XRD spektrası.

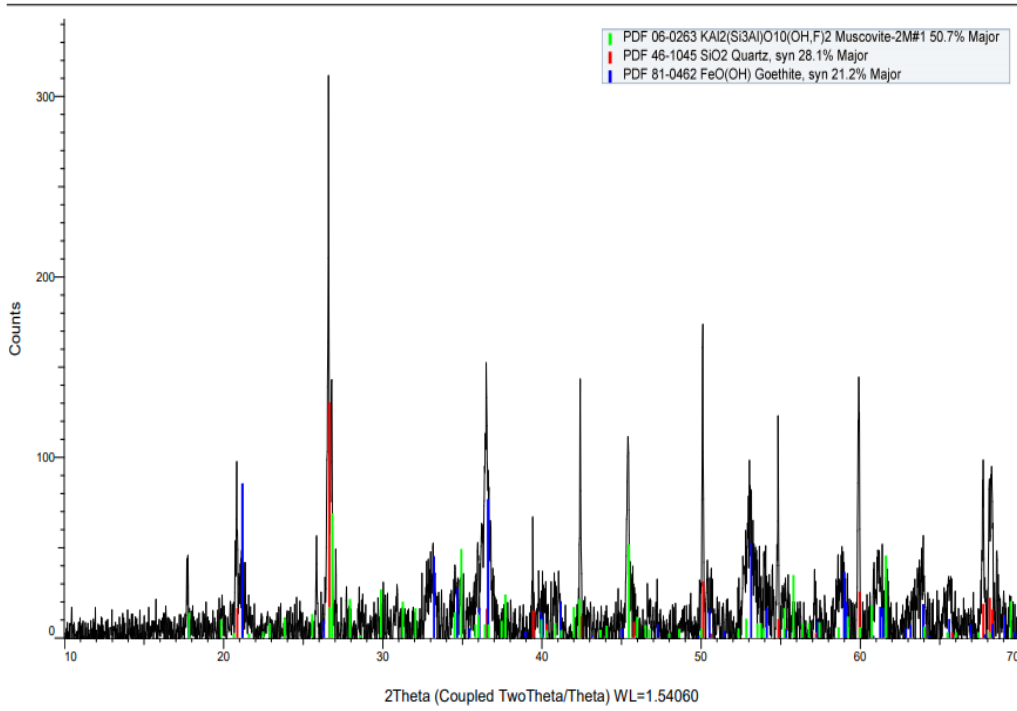
Şekil 112 birinci aşama sitrik asit liç artığının ikinci aşama okzalik asit liç artığının XRD spektrasını göstermektedir. İkinci aşama liç atığında %49,1 anglezit, %26,5 kuvars, %6,6 korkit, %5,9 götit major olarak ve %4,2 dolomit, %3,6 kalsit, %2,7 simitsonit ve %1,6 serüzit minor olarak bulunmuştur. Pb atıkta  $\text{PbSO}_4$ , korkit ve  $\text{PbCO}_3$  olarak kalmıştır. Atığa kaçan Zn az miktar  $\text{ZnCO}_3$  formundadır. Karbonatlı Ca/Zn ve Pb bileşikleri minor olarak atıkta kalmıştır. Birinci aşama sitrik asit liç atığında %0,47 olan Ca %0,4'e ve %2,4 olan Al (muskovitten gelen) 4,13 ppm düşmüştür. İkinci liç atığında 5450 ppm Zn kalmıştır.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Şekil 112. Birinci aşama sitrik asit liç artığına uygulanan ikinci aşama okzalik asit liçinden elde edilen artığının XRD spektrası.

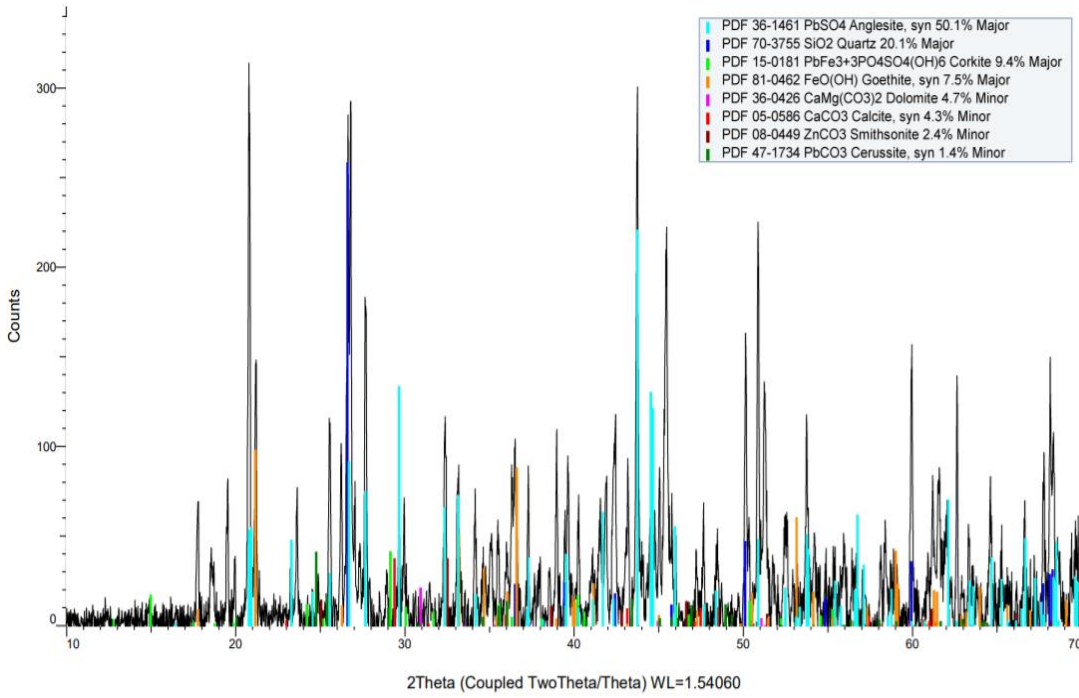
Şekil 113 birinci aşama malik asit liç artığının ikinci aşama NaOH+NaK-Tartrat liç artığının XRD spektrasını göstermektedir. İkinci aşama liç atığında %50,7 muskovit, %28,1 kuvars ve %21,2 götit majör olarak bulunmuştur. Pb ve Zn'ye pek rastlanmamıştır. Birinci aşama liç atığında %1,89 Zn, %10,70 Pb, %26,4 Fe, %4,52 As, %0,46 Ca, %2,32 Al, %0,31 Mg ve 72 ppm Cr içermektedir. İkinci aşama liç atığı ise 20600 ppm Zn, 23800 ppm Pb, %3,26 Al, 10750 ppm Ba, %0,62 Ca ve 80 ppm Cr içermektedir. Al, Ca ve Cr içeriği ikinci aşama liç atığında yükselmiştir. Fe, Zn, Pb ve As içerikleri azalmıştır.



Şekil 113. Birinci aşama malik asit liç artığının uygulanan ikinci aşama NaOH+NaK-Tartrat liçinden elde edilen artığının XRD spektrası.

Şekil 114 birinci aşama malik asit liç artığının ikinci aşama okzalik asit liç artığının XRD spektrasını göstermektedir. İkinci aşama liç atığında %50,1 anglezit, %20,1 kuvars, %9.4 korkit, %4.7 dolomit major olarak, %4.3 kalsit, %2.4 simitsonit ve %1.4 serüzit minor olarak kalmıştır. Pb atıkta  $PbSO_4$ , korkit ve az miktar  $PbCO_3$  formunda kalmıştır. Birinci aşama liç atığında %1,89 Zn, %10,70 Pb, %26,4 Fe, %4,52 As, %0,46 Ca, %2,32 Al, %0,31 Mg ve 72 ppm Cr içermektedir. İkinci aşama liç atığı ise 5110 ppm Zn, %18,95 Pb, %10,10 Fe, 9,09 ppm Al, 5010 ppm As, %0,37 Ca ve 137 ppm Cr içermektedir. Zn, Fe, Al, Ca ve As içeriği ikinci aşama liç atığında düşmüştür. Pb ve Cr içerikleri artmıştır.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

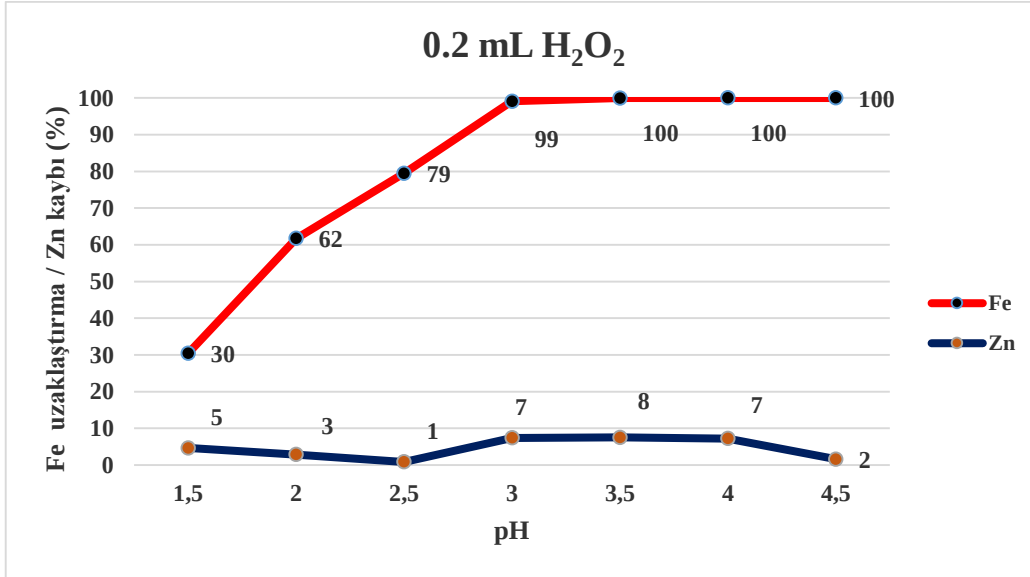
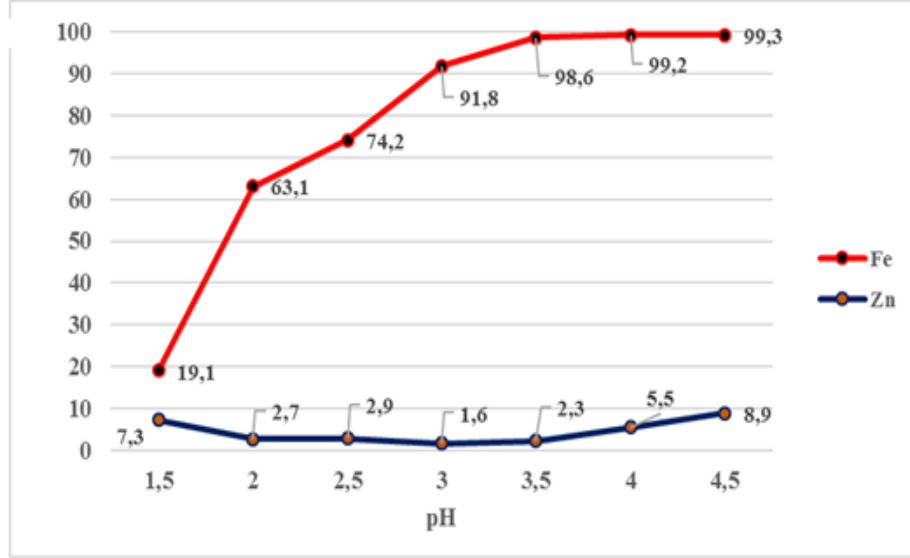


Şekil 114. Birinci aşama malik asit liç artığına uygulanan ikinci aşama okzalik asit liçinden elde edilen artığının XRD spektrası.

#### 4.26 Birinci Aşama $H_2SO_4$ Liç YLÇ Çözeltisinin Elektroliz Öncesi NaOH/NaOH+ $H_2O_2$ ve Zn Tozu ile Çöktürülmesi ile Saflaştırılması

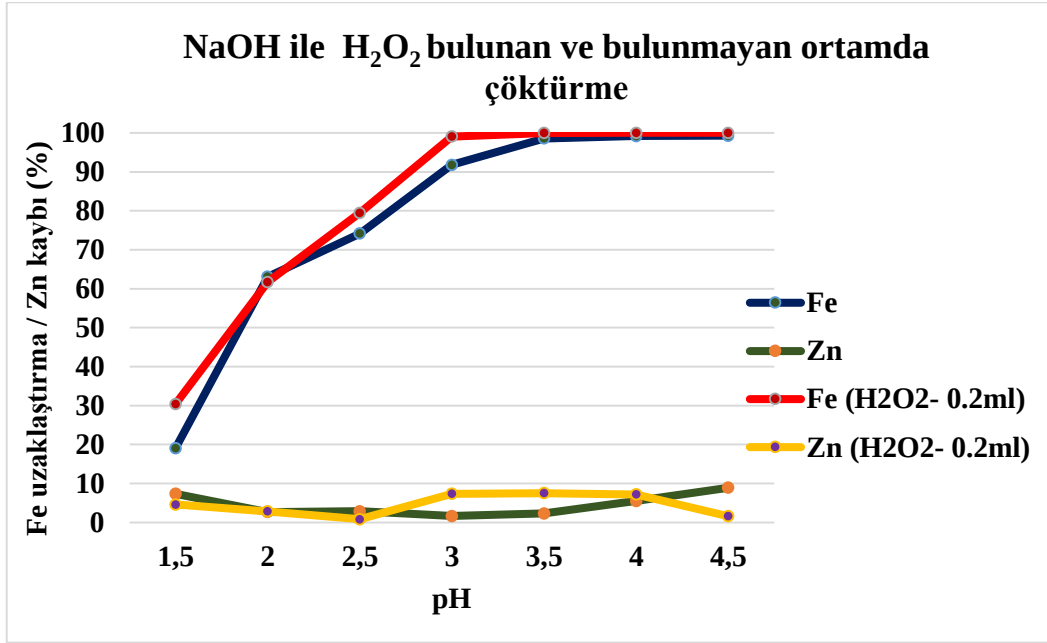
$H_2O_2$  ilavesi ortamdaki bulunan  $Fe^{+2}$ 'yi okside edip çöktürme için ilave edilmektedir.  $H_2O_2$  ilavesi olmayan ortamda pH: 1,5'ta %19, pH: 2,0'de %63, pH: 3,0'te %92, pH: 4,0 ve 4,5'ta %99'dan fazla Fe safsızlığı YLÇ'ten çöktürülmüştür. Zn kaybı %1,6 ile %8,9 arasında olmuştur. Zn kaybı pH 3,0 ve 3,5'ta minimum olmuştur (Şekil 115a).  $H_2O_2$  ilavesi ile  $H_2SO_4$  YLÇ'inden pH: 1,5'ta %30, pH: 2,0'de %62, pH: 3,0'te %99 ve pH: 4,0 ve 4,5'ta %100 Fe safsızlık çöktürmesi sağlanmıştır. Zn kaybı %0,8 ile %7,5 arasında gerçekleşmiştir (Şekil 115b). Bu çalışmadan pH: 3,0'dan sonra tam Fe safsızlık çökmesi %7,5 Zn kaybıyla NaOH+ $H_2O_2$  ilavesiyle başarılmıştır.  $H_2O_2$  ilavesiyle Fe çöktürme ile Zn kaybı arasında %91,7 ve  $H_2O_2$  ilavesiz Fe çöktürme ile Zn kaybı arasında %89,5 seçicilik farkı elde edilmiştir. Şekil 116 NaOH ile  $H_2O_2$  bulunan ve bulunmayan ortamda Fe safsızlık çöktürme sonuçlarının mukayesesini göstermektedir. Görüldüğü üzere en iyi ve tam Fe safsızlık çöktürmesi pH: 3,0'te %7,4 Zn kaybıyla olmuştur. Burada Zn çökelen amorf Fe hidroksit içinde sürüklendiği (entrapment) düşünülmektedir.

Fe uzaklaştırma/Zn kaybı (%)



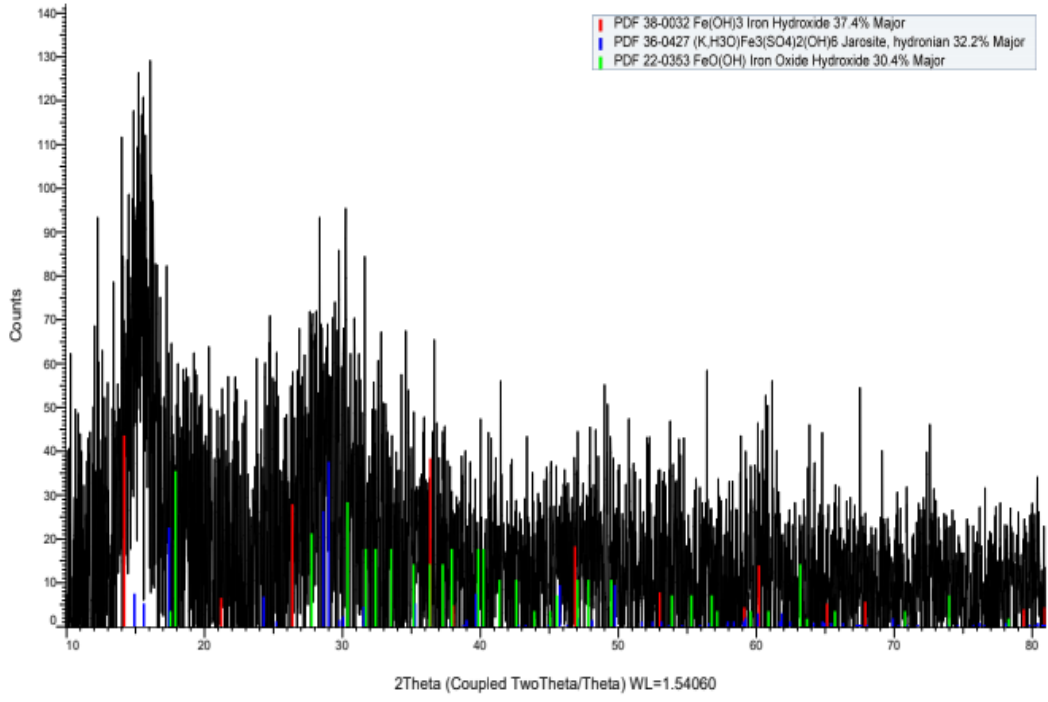
Şekil 115a ve b. Fe safsızlığının NaOH ile 0,2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunmayan (a) ve bulunan (b) ortamda çöktürülmesi (50 °C, 60 dak., 200 d/dak., 5,0 M NaOH ve %30-35 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Şekil 116 her iki test sonuçlarını NaOH ilavesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunan ve bulunmayan ortamda karşılaştırmaktadır. %99 oranında Fe safsızlık uzaklaştırması pH: 3,5'ta ve 50 °C sıcaklıkta minimum Zn kaybında standart kısmi nötralizasyon ile yapılabilir.

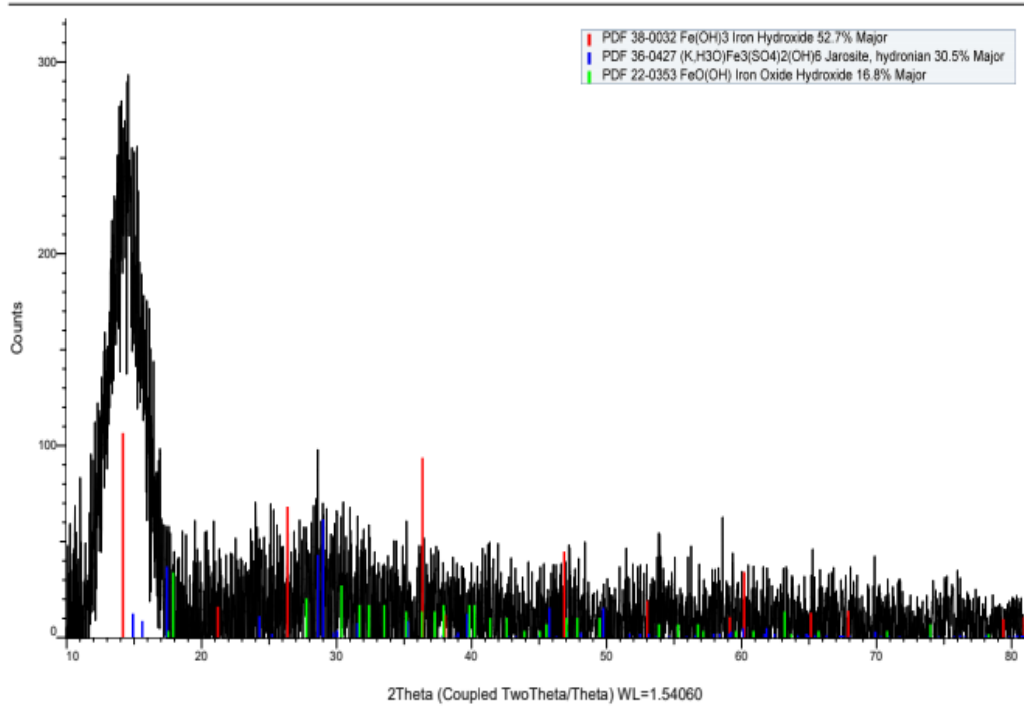


Şekil 116. Fe safsızlığının NaOH ile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunan ve bulunmayan ortamda 50 °C sıcaklıkta 60 dak.'da uzaklaştırılması ve Zn kaybının mukayesesi (5,0 M NaOH ve %30-35 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu kullanılarak).

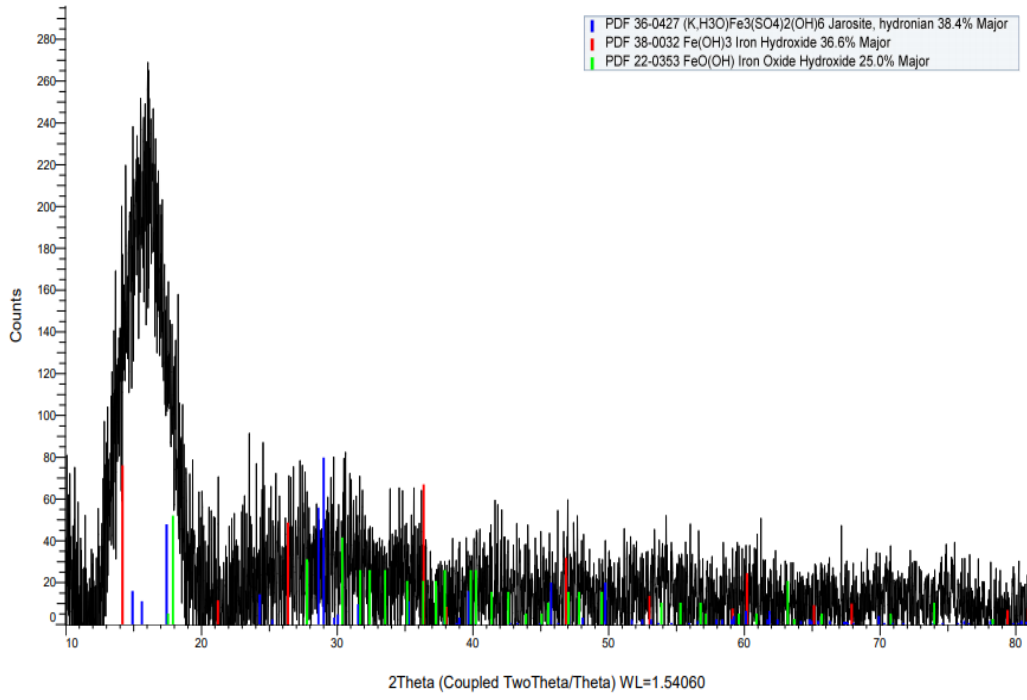
pH 3,0-4,5 arasında NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile çöktürülen malzemenin XRD paternleri Şekiller 117-120'de verilmektedir. Çökelen malzemenin çoğunlukla hidroksit formunda olması ve Fe içermesinden count değerleri besleme değerlerimize nazaran düşük ve dalgalı olmuştur. Buda çökelmenin amorf yapıda olduğunun belirtisidir. Fe safsızlığı başlıca demir hidroksit (Fe(OH)<sub>3</sub>), jarosit-hidronian ((K, H<sub>3</sub>O)Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) ve demir oksit hidroksit (götit) ((FeO(OH))) şeklinde olmuştur. Jarosit oluşumunda XRD'nin tespiti K veya H<sub>3</sub>O olarak gösterilmektedir. Jarosit formülündeki tek değerlikli anyon K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, 1/2Pb<sup>2+</sup> olabilmektedir. Bu katyonların hepsi belirli konsantrasyonda YLÇ çözeltimizde mevcuttur. SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> anyonu ise H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ten gelebilir. pH 3,0'te çökelen safsızlığın %37,4'ü demir hidroksit, %32,2'si jarosit ve %30,4'ü ise demir oksit hidroksittir. Tablo 27 çökeltilen Fe safsızlığının bileşimini farklı pH'larda göstermektedir. pH 3,0, 3,5 ve 4,5'ta Fe(OH)<sub>3</sub> ana çökelti bileşeni olmuştur.



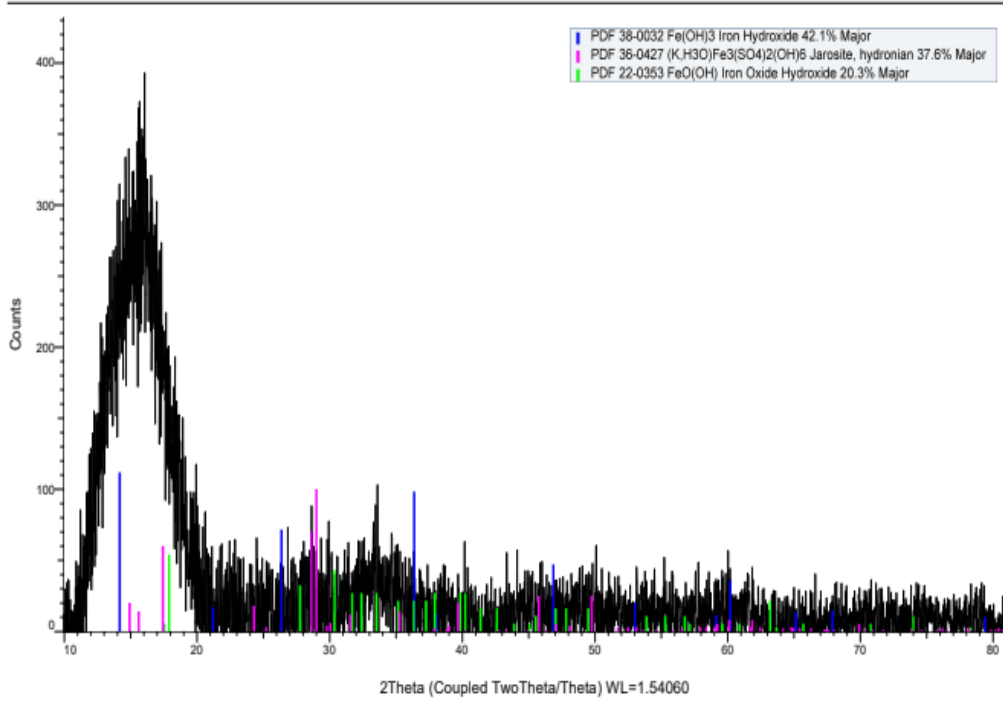
Şekil 117. pH: 3,0'te çökelen Fe safsızlık XRD'si.



Şekil 118. pH: 3,5'ta çökelen Fe safsızlık XRD'si.



Şekil 119. pH: 4,0'da çökelen Fe safsızlık XRD'si.



Şekil 120. pH: 4,5'ta çökelen Fe safsızlık XRD'si.



Tablo 27. Farklı pH'larda 50 °C sıcaklıkta ve 60 dak. sürede çökelen Fe bileşiğinin bileşimi.

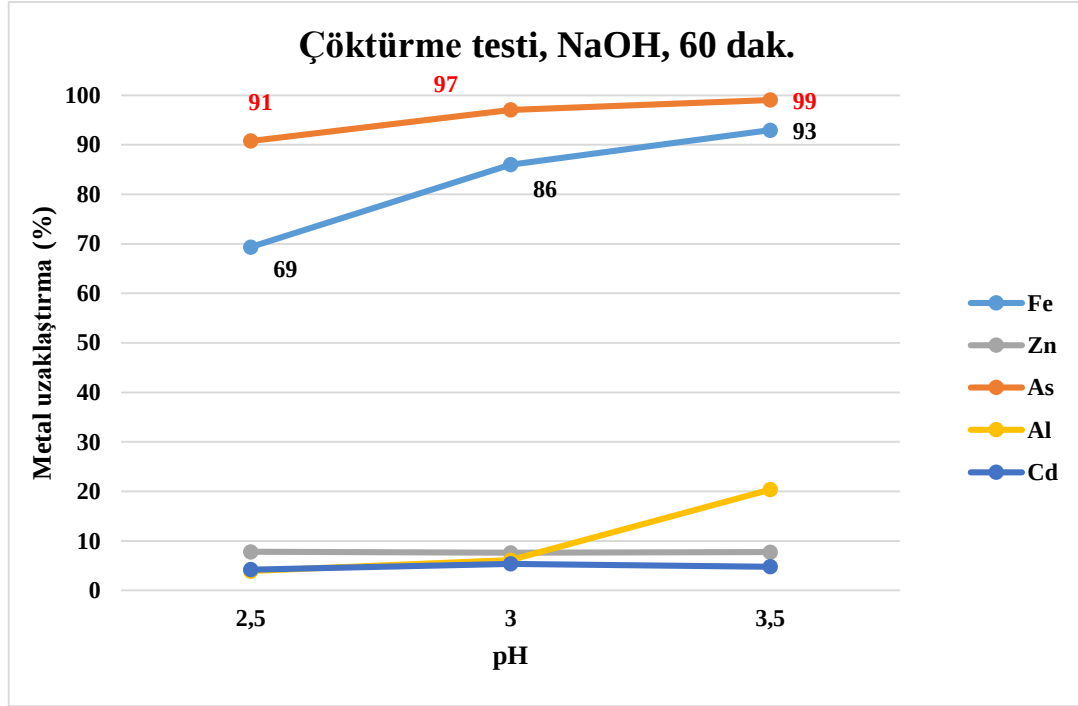
| pH<br>Çöken bileşik                                                                                 | 3,0   | 3,5   | 4,0   | 4,5   |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Fe(OH) <sub>3</sub><br>(ferrik oksihidroksit)                                                       | 37,4% | 52,7% | 36,6% | 42,1% |
| (K, H <sub>3</sub> O)Fe <sub>3</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub><br>(jarosit) | 32,2% | 30,5% | 38,4% | 37,6% |
| FeO(OH) (götit)<br>(Fe oksit hidroksit)                                                             | 30,4% | 16,8% | 25,0% | 20,3% |

Mbedzi vd. (2017) Zn ve Ni üretiminde %99 Fe<sup>+3</sup> uzaklaştırmasını standart kısmi nötralizasyon ile pH: 2,5'ta ve 55 ve 90 °C sıcaklık aralığında çalışmıştır. Sıcaklık artışı Al uzaklaştırmayı ve filtre edilebilmeyi kolaylaştırmıştır. Oksidan ilavesiz pH: 3,75'e kadar Fe<sup>+2</sup> uzaklaştırması yapılamazken, oksidan ilavesiyle pH: 3,75'te %98 Fe<sup>+2</sup> uzaklaştırılması başarılmıştır. Çöktürme sıcaklığı oksidatif çöktürmede Fe<sup>+2</sup> uzaklaştırmada çok önemlidir. Bu yüzden hem Fe<sup>+2</sup> hem de Fe<sup>+3</sup> uzaklaştırma için en az 85 °C sıcaklık önerilmiştir.

Bizim çalışmamızda ikinci aşama çöktürme/sementasyon testleri pH 2,5 ve 3,5 arasında 50 °C ve 200 d/dak karıştırma hızında 100 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ'i kullanarak 1 saat süreyle yapılmıştır. NaOH, NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve HN<sub>4</sub>(OH)+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çöktürücü olarak kullanılmıştır. 5,0 M NaOH, %28-30% HN<sub>4</sub>(OH) ve %30-35% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmıştır. 0,2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı önceki çalışmalardan alınmıştır. 100 mL YLÇ için pH 2,5'ta 22,2 mL; pH 3,0'te, 23,3 mL ve pH 3,5'ta 23,8 mL NaOH tüketimi olmuştur. 1 saat çöktürme sonunda nihai pH değerleri 2,5; 3,0 ve 3,64 olmuştur. Çöktürme safsızlıkları (Fe, As, Cd ve Al) Zn ile birlikte analiz edilmişlerdir. 1 saat çöktürme sonunda, YLÇ yukarıdaki beş metal için ICP-OES ile analiz edilmiştir. Çökelti deiyonize suyla yıkanmış ve yıkama suyundaki metallerde hesaba alınmıştır. Çöktürmeye besleme tenörleri 2,98 g/L Fe; 1,85 g/L As; 11,65 g/L Zn; 0,206 g/L Al ve 0,0462 g/L Cd değerindedir.

Hidrolitik çöktürme ortam pH'sının NaOH kullanıldığında safsızlıklar Fe, As, Cd ve Al ile değerli kısım Zn konsantrasyonu etkisi Şekil 121'de görülmektedir. pH artarken üç metalin (As, Fe ve Al) çökmesi yani çözeltiden uzaklaştırılması artmaktadır. Zn ve Cd uzaklaştırma %10'un altında sabit kalmaktadır. Fakat As ve Fe çökmesi Al, Zn ve Cd'den çok fazladır. pH 2,5'ta %69 Fe ve %91 As ve pH 3,5'ta %93 Fe ve %99 As çökmektedir. Metal çökme sırası As > Fe > Al > Zn > Cd şeklindedir. Zn ve Cd çökmesi %10'dan azdır. Bu büyük bir ihtimalle Zn'nin çökelen Fe/As içinde sıkışması/sürüklenmesi (entrapment) şeklinde olabilir. NaOH ile en iyi As ve Fe uzaklaştırması pH: 3,5'da olmaktadır. pH 2,5'ta 22,2; pH 3,0'te 23,3 ve pH 3,5'ta

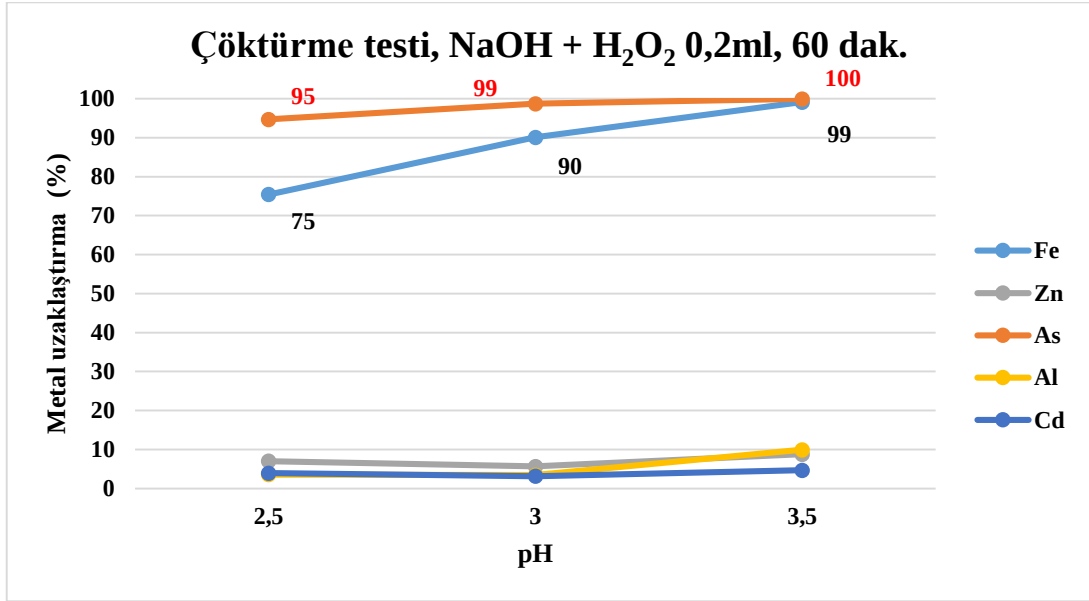
23,8 mL/100 mL YLÇ için NaOH tüketilmektedir. pH yükseldikçe NaOH tüketimi kısmen artmaktadır.



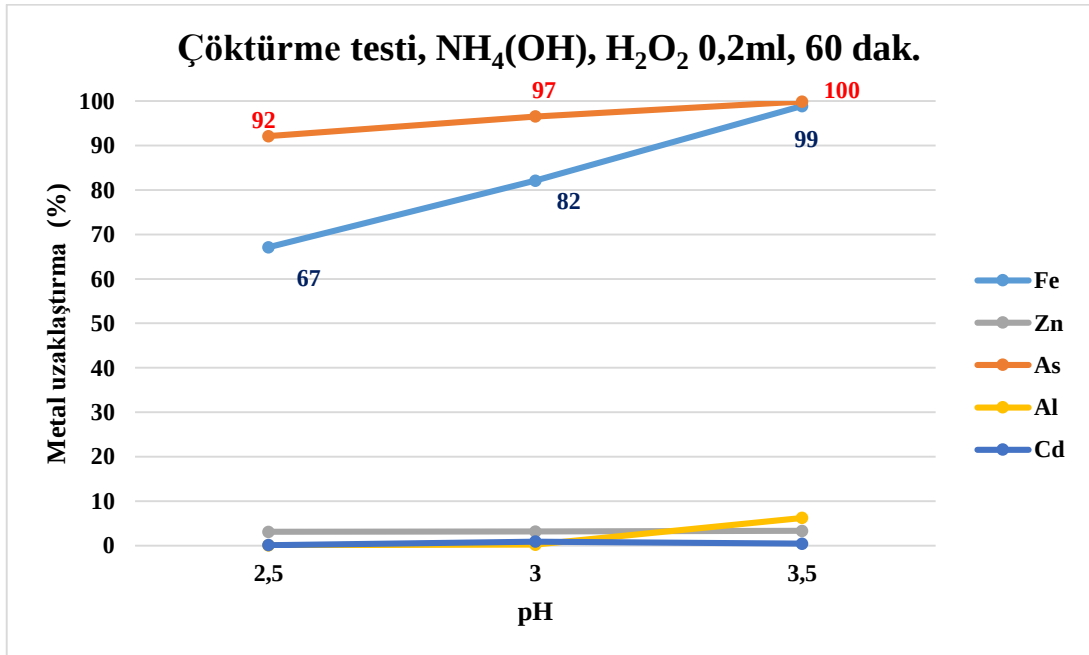
Şekil 121. NaOH ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ'inden safsızlık uzaklaştırma/çöktürme test sonuçları (5,0 M NaOH).

Şekil 122 NaOH ile 0,2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde metal uzaklaştırma yüzdelerini göstermektedir. Az miktar H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi pH: 2,5 ve 3,0'te hem As hem de Fe'yi önemli derecede çöktürmektedir. pH: 3,5'ta As ve Fe %99'dan fazla ve Zn, Al ve Cd ise %10'dan daha az çökmektedir. İncelenen pH aralığında Fe, As'den daha hızlı çöker. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bulunuşu hem Fe hem de As uzaklaştırmasını artırmıştır. pH 2,5'ta 22,7, pH 3,0'te 23 ve pH 3,5'ta ise 23,5 mL/100 mL YLÇ için NaOH tüketilmiştir. pH 3,0 ve 3,5'ta H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi NaOH tüketimini biraz düşürmüştür.

NaOH yerine, NH<sub>4</sub>(OH)+0,2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak As ve Fe çöktürme testleri de yapılmıştır. pH: 2,5'ta %92,1 As ve %67,1 Fe; pH: 3,0'te %96,6 As ve %82,1 Fe; ve pH: 3,5'ta %99,9 As ve %98,9 Fe çöktürülmüştür (Şekil 123). NH<sub>4</sub>(OH) tüketimi 8,8 ve 9,4 mL/100 mL YLÇ arasında olmuştur. pH artıka NH<sub>4</sub>(OH) tüketimi artmaktadır. Hem NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> hem de NH<sub>4</sub>(OH)+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> As ve Fe çöktürmede benzer sonuçlar vermiştir. pH 3,5'ta tam (%100) As ve Fe çöktürmesi NaOH veya NH<sub>4</sub>(OH) ilavesinde H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> olmuştur. Metal çöktürme sırası As > Fe > Al > Zn > Cd şeklinde olmuştur.



Şekil 122. NaOH+0,2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ'inden safsızlık uzaklaştırma/çöktürme test sonuçları (5,0 M NaOH ve %30-35 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonunda).



Şekil 123. NH<sub>4</sub>(OH)+0,2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinde H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ'inden safsızlık uzaklaştırma/çöktürme test sonuçları (%28-30 NH<sub>4</sub>(OH)).

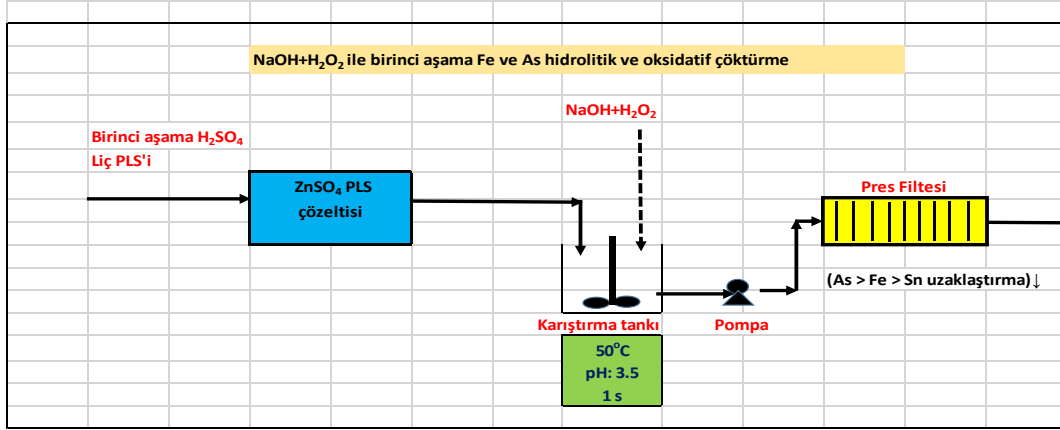
Tablo 28 farklı hidrolitik çöktürücü reaktiflerle (NaOH, NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NH<sub>4</sub>(OH)+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pH: 3,5, 50°C sıcaklıkta, 200 d/dak. karıştırma hızında ve 60 dak. sürede birincil çöktürme sonrası saflaştırılan çözeltinin metal konsantrasyonunu göstermektedir. Çöktürme sonrası filtre çözeltisinin, çökelti yıkama suyunun ve toplam çözeltinin (çözelti+yıkama) Fe, As, Zn, Al ve Cd metal konsantrasyonları incelendiğinde en iyi Fe çöktürmesi NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile elde edilmiştir. Çünkü en düşük

toplam Fe ve As, NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çöktürmesinde elde edilmiştir. As 1.815 g/L'den 0,84 mg/L'ye, Fe 2,98 g/L'den 24,67 mg/L'ye düşmüştür. NaOH çöktürmesi en düşük Al ve Cd konsantrasyonu vermiştir. Ancak en yüksek Zn konsantrasyonu NH<sub>4</sub>(OH)+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çöktürmesi ile elde edilmiştir. NaOH ve NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çöktürmesi bir miktar Zn kaybına sebep olmaktadır.

Tablo 28. Farklı hidrolik çöktürücü reaktiflerle pH: 3,5, 50 °C sıcaklıkta, 200 d/dak. karıştırma hızında ve 60 dak. sürede saflaştırılmış çözeltinin metal konsantrasyonları (mg/L).

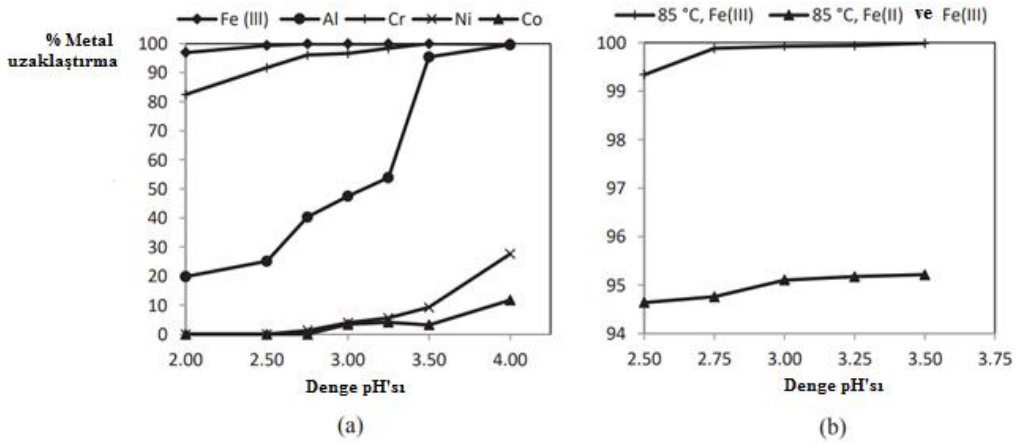
| Besleme<br>(g/L) | NaOH   |        |        | NaOH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |        |        | NH <sub>4</sub> (OH) + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |        |        |
|------------------|--------|--------|--------|--------------------------------------|--------|--------|------------------------------------------------------|--------|--------|
|                  | Filtre | Yıkama | Toplam | Filtre                               | Yıkama | Toplam | Filtre                                               | Yıkama | Toplam |
| Fe: 2.98         | 174,5  | 11,95  | 185,95 | 24                                   | 0,67   | 24,67  | 32,6                                                 | 1,48   | 37,68  |
| As: 1.815        | 11,5   | 2,16   | 13,66  | 0,73                                 | 0,11   | 0,84   | 2,36                                                 | 0,02   | 2,38   |
| Zn: 11.65        | 9030   | 561    | 9591   | 9160                                 | 550    | 9710   | 11250                                                | 478    | 11728  |
| Al: 0.206        | 129,5  | 12     | 141,5  | 152                                  | 12,8   | 164,8  | 185                                                  | 11,6   | 196,6  |

Birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ saflaştırması bir, iki veya üç aşamada yapılabilir. Üçüncü aşama eğer organik madde varsa uygulanabilir. Yoksa uygulamaya gerek olmayabilir. Birinci aşama saflaştırmada hidrolik çöktürme ile Fe ve As pH: 3.5'ta ve 50 °C sıcaklıkta 1 saatte As > Fe (> Sn) (Sn analizi yapılmadı fakat bir kısmının bu aşamada çöktüğü başka analizlerden gözlenmiştir) şeklinde yapılmıştır (Şekil 124). İkinci aşama saflaştırma Zn tozu ile Cu, Ni, Cd ve Co semente ederek uzaklaştırılması 50 °C sıcaklıkta pH: 5,0'te 60 dak. süre ile yapılmıştır. YLÇ içindeki katodik safsızlıklar olan Fe, Ni ve Co elektroliz esnasında Zn yüzeyine çökerek fazla güç tüketmeye sebep olduğu gibi asit elektrolit içinde tekrar çözünmektedir. Pb ve Cd, Zn ile birlikte çökeliş katodik Zn'nin safsızlığını artırabilir. Genellikle Cu 50-55 °C, Co 80-85 °C ve Cd 60-95 °C'ta semente edilebilir.



Şekil 124. NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birinci aşama Fe ve As hidrolitik ve oksidatif çöktürme akım şeması.

Mbedzi vd. (2017) tüm Fe<sup>+3</sup>ü hidrolik olarak pH: 2,5'ta çöktürmüştür. pH 3,25'ten sonra Fe<sup>3+</sup>, Cr ve Al 85 °C sıcaklıkta tamamen çöker (Şekil 125a). Ni ve Co çökmesi azdır. pH'daki artış hafifçe Fe çözülümünü artırır. Fe<sup>+2</sup> (5%) ve Fe<sup>+3</sup> (95%) bulunuşu Fe çökmesini pH 2,5 tan 3,5'a hafifçe azaltır (Şekil 125b). Mbedzi vd. (2017)'ye göre Fe<sup>+3</sup> uzaklaştırmada sıcaklığın minimal etkisi vardır. Fakat Cr ve Al üzerinde önemli etkisi vardır. Yüksek sıcaklık (85 °C) maksimum metal çöktürmesi ve kolay filtrasyon daha az viskoz pülplerde başarılmaktadır. Fe<sup>+2</sup> uzaklaştırmada oksidatif çöktürme gereklidir. Demir uzaklaştırma çözelti pH'sı ve sıcaklık artışı ile artmaktadır. Bizim atıklarımızda bulunan Fe'nin büyük kısmının Fe<sup>+3</sup>'dür. Fe<sup>+2</sup> miktarının az olduğuna inanılmaktadır. Birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ çözeltisinin pH'sı 0,5-1,0 civarındadır. Bu yüzden pH: 3,5'ta tama yakın Fe uzaklaştırılmasına ulaşılmıştır.



Şekil 125a. pH'ya karşı % metal uzaklaştırma (85 °C), b: Ferrous Fe bulunan ortamda pH'ya karşı % metal uzaklaştırma (85 °C) (Mbedzi vd., 2017).

Birinci aşama saflaştırmada, en iyi çöktürme pH'sı %99 Fe ve As uzaklaştırmasıyla 50 °C sıcaklık ve 60 dak. seçilmiştir. Daha sonra saflaştırma sıcaklığının etkisi 25 °C ve 75 °C sıcaklıklarında pH 2,5 ile 3,5 arasında 60 dak. süre ile test edilmiştir. 50 °C sıcaklık ve pH 3,5 hemen hemen tam Fe ve As çöktürmesi verdiği için optimum seçilmiştir. Tablo 29 farklı pH değerlerinde 100 mL YLÇ'i çöktürmek için gerekli NaOH ve NH<sub>4</sub>(OH) tüketim miktarlarını karşılaştırmaktadır. pH 3,0 ve 3,5'ta sıcaklık arttıkça NaOH tüketimi artmaktadır.

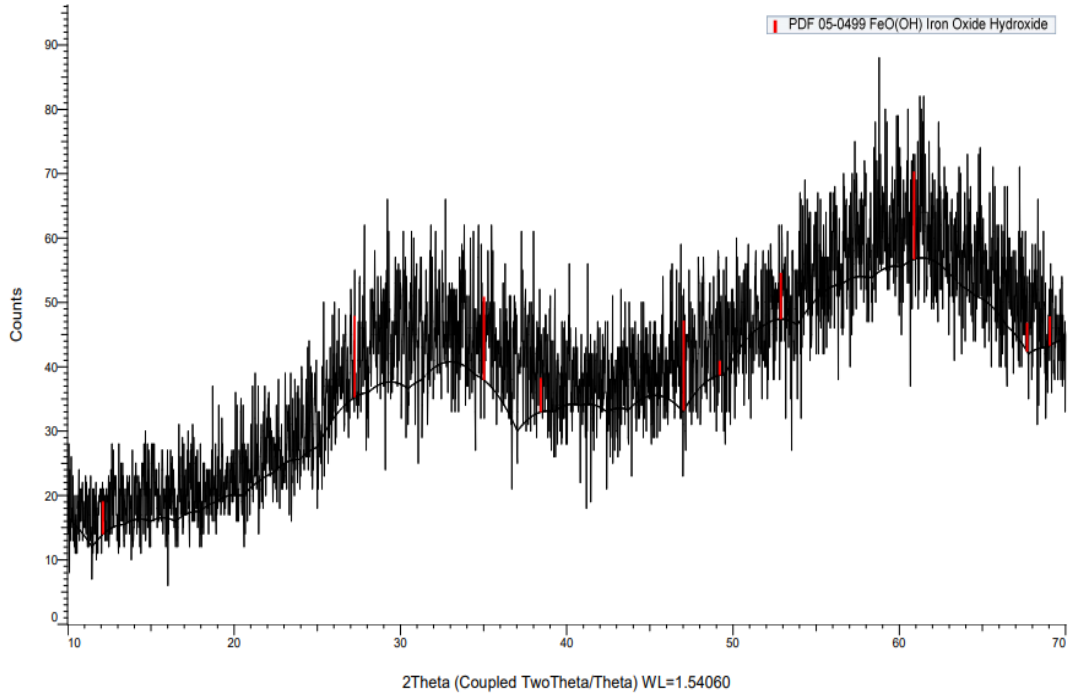
Tablo 29. 100 mL YLÇ için tüketilen 5,0 M NaOH veya %28-30 HN<sub>4</sub>OH miktarlarının (mL) sıcaklık ve pH ile değişimi.

| pH       | NaOH  | NaOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | NaOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | NaOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | NH <sub>4</sub> (OH)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
|----------|-------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------|
| Sıcaklık | 50 °C | 50 °C                              | 25 °C                              | 75 °C                              | 50 °C                                              |
| 2,5      | 22,2  | 22,7                               | 22,4                               | 22,2                               | 8,8                                                |
| 3,0      | 23,3  | 23,0                               | 22,8                               | 23,3                               | 9,0                                                |
| 3,5      | 23,8  | 23,5                               | 23,2                               | 23,8                               | 9,4                                                |

#### 4.26.1 Birinci aşama saflaştırma çökeltilerin XRD spektraları

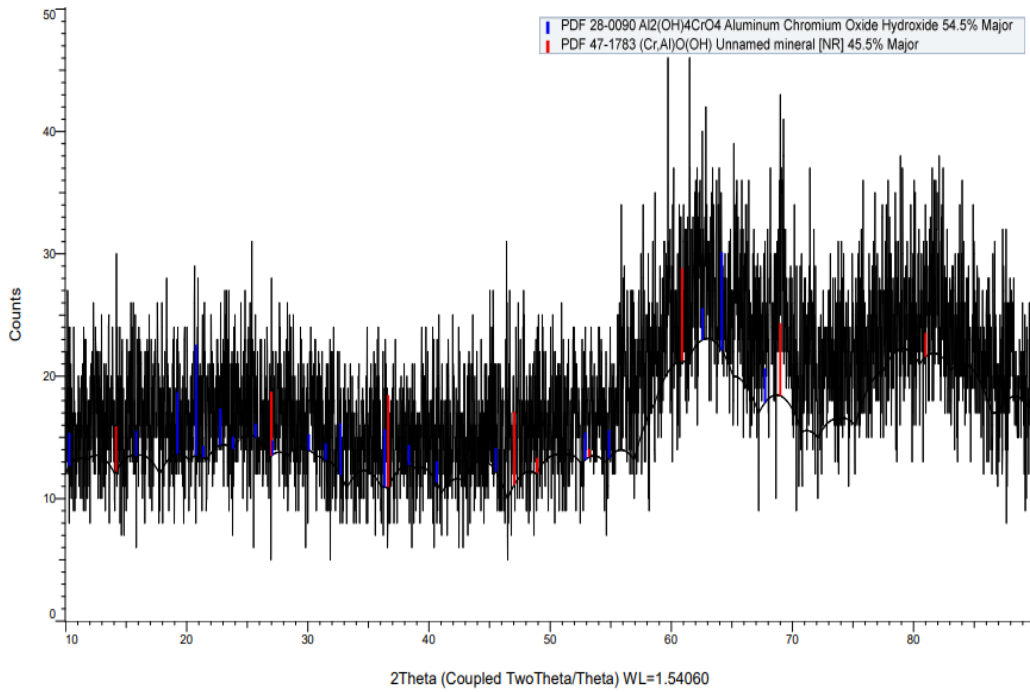
Al, Cd, Cu, Mn ve Sn gibi diğer safsızlıkların pH 3,5 ve 5,0 arasındaki davranışları da belirlenmiştir. Şekil 126, pH: 3,5'teki çökeleğin XRD paternini ve tüm çökeltinin amorf demir oksit hidroksit (götit) olduğunu göstermektedir. pH: 4,0'teki çökeltinin amorf %54,5 Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>CrO<sub>4</sub> ve %45,5 (Cr, Al)O(OH) bileşiğidir (Şekil 127). pH: 4,5'teki çökelti %58,7 Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>CrO<sub>4</sub> ve %41,3% (Cr, Al)O(OH) bileşiği (Şekil 128) ve pH: 5,0'te %41 Al<sub>2</sub>(OH)<sub>4</sub>CrO<sub>4</sub> ve %59 (Cr, Al)O(OH) bileşiği (Şekil 129) içermektedir. Yine bu XRD paternleri yine düşük count değerinde olmuştur. Bu testler göstermiştir ki Fe çöktürmesi için en iyi pH 3.5'dir. Bu pH değeri daha önceki literatür çalışmalarıyla uyumludur. Al ve Cr çökmesi pH: 4,0'ten sonra başlıyor ve pH: 5,0 en iyi değerdir. Al ve Cr birlikte oksit ve hidroksitli bileşik yaparak çökmektedir.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



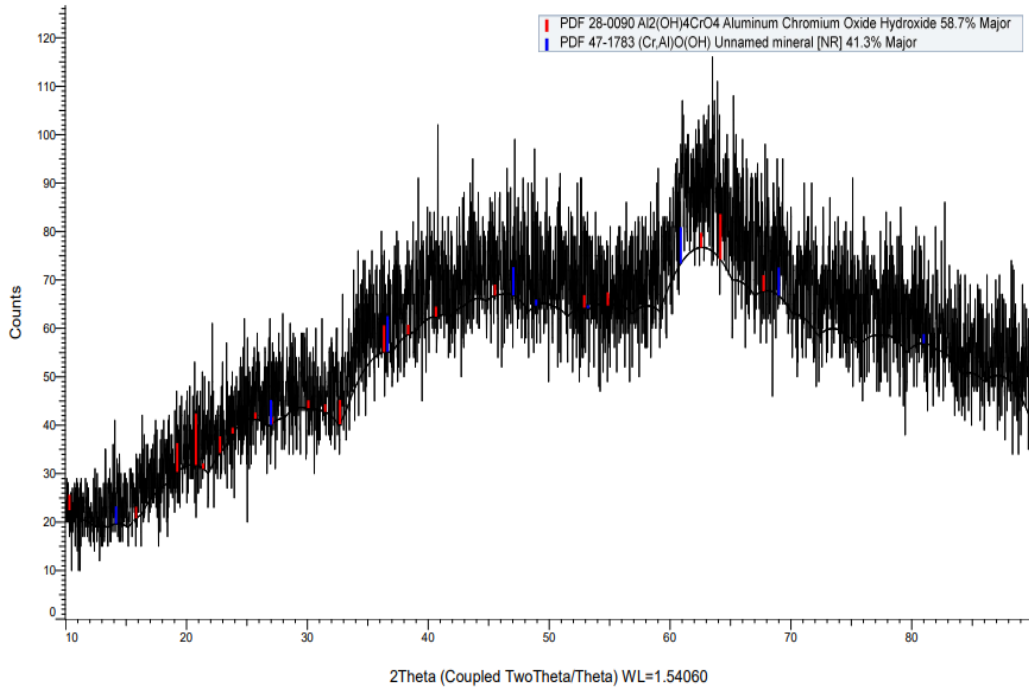
Şekil 126. pH: 3,5'teki çökeltinin XRD spektrası.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



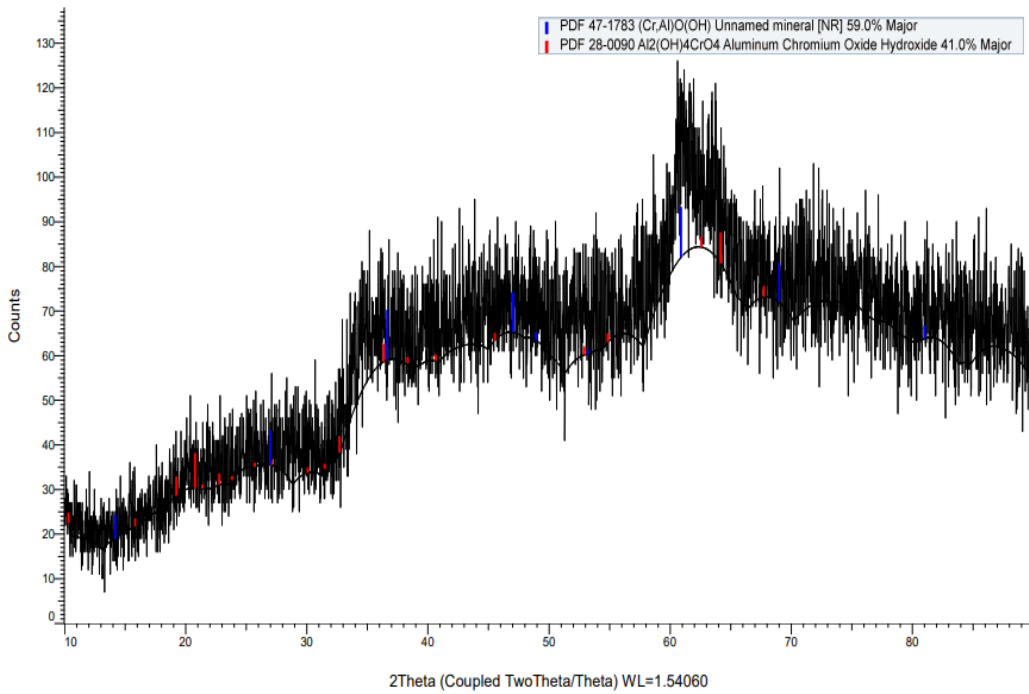
Şekil 127. pH: 4,0'teki çökeltinin XRD spektrası.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Şekil 128. pH: 4,5'teki çökeltinin XRD spektrası.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

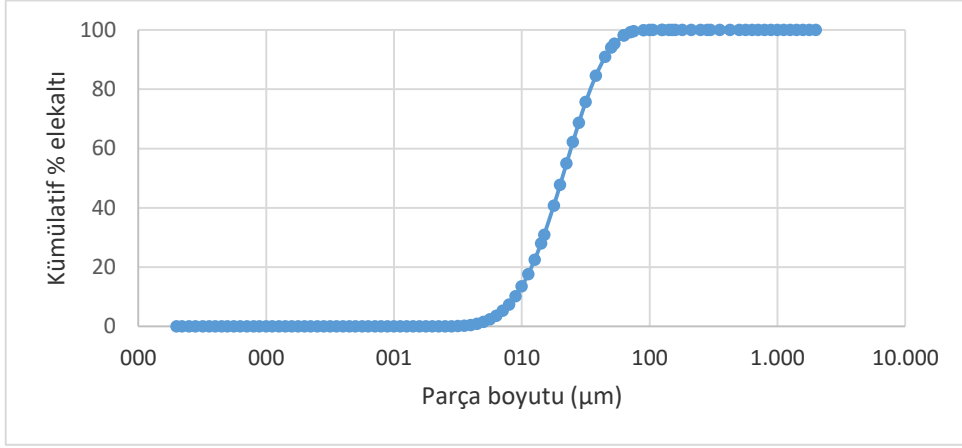


Şekil 129. pH: 5,0'teki çökeltinin XRD spektrası.

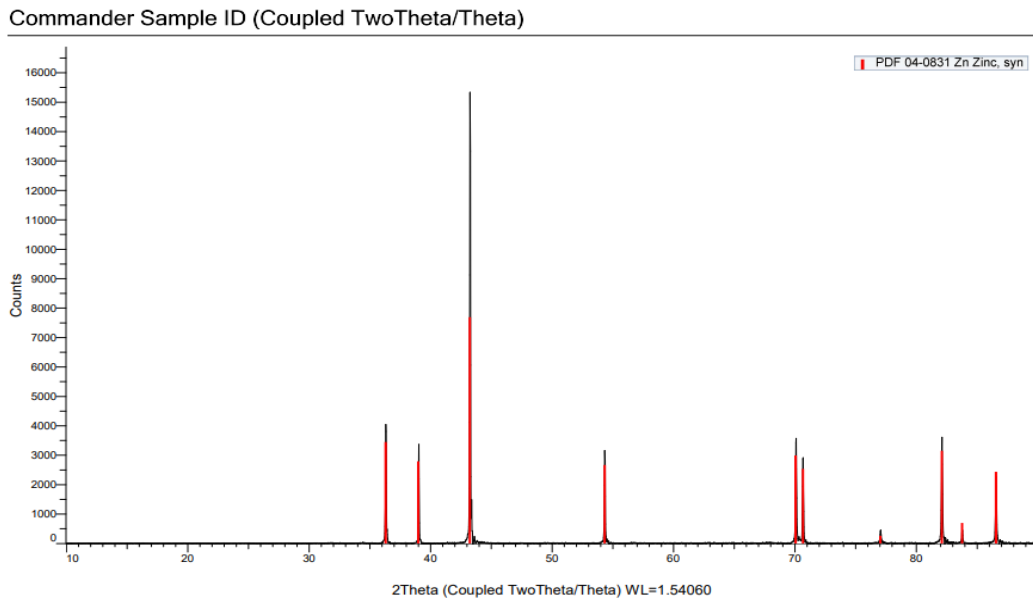


#### 4.26.2 Zn tozu ile birinci aşama çöktürme çözeltisinden ikinci aşama safsızlık uzaklaştırması

Türkiye'deki bir altın madeninden temin edilen Zn tozu 2 g/L konsantrasyonda birinci aşama çöktürmeyle Fe ve As safsızlıkları giderilmiş Zn'ce zengin YLÇ çözeltisinden 200 d/dak. karıştırma hızında 50 °C sıcaklıkta 60 dak. süre ile diğer safsızlıkları sementa etmek için ikinci saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Ortam pH'sı NaOH ile istenilen değere ayarlanmıştır. Şekil 130 kullanılan Zn tozunun parça boyut analizini göstermektedir. Zn tozunun  $d_{50}$  boyutu 48  $\mu\text{m}$  ve  $d_{80}$  boyutu 35  $\mu\text{m}$ 'dir. Kullanılan Zn tozunun XRD spektrası Şekil 131 görüldüğü üzere tamamen Zn olup iz miktarda Pb, Cu, Mg ve Si içermektedir.

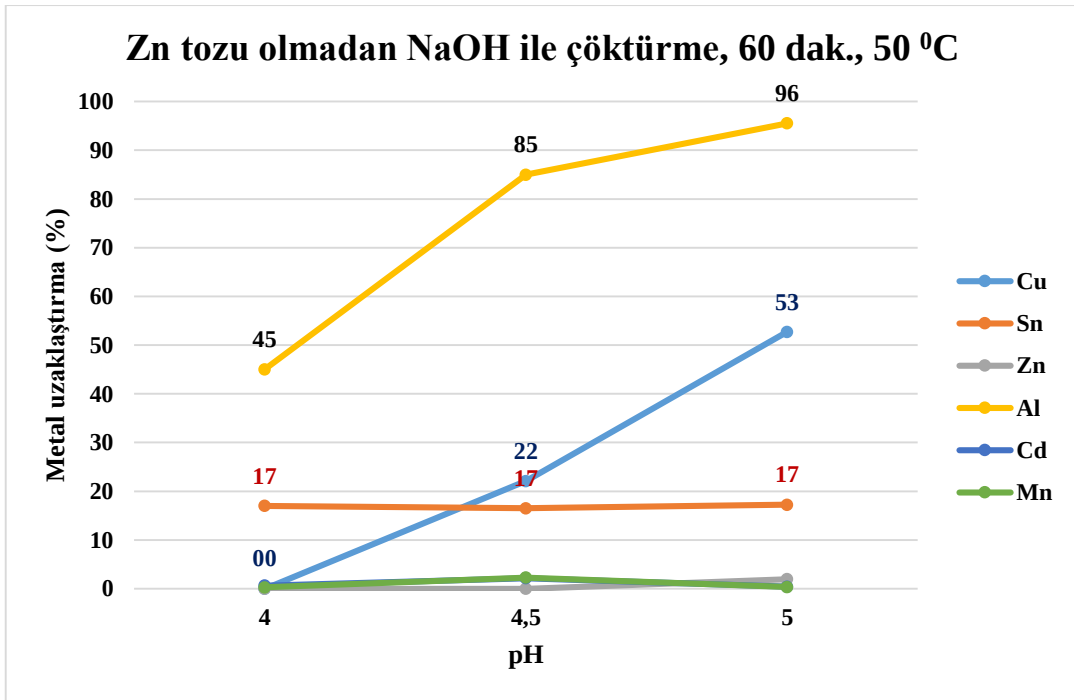


Şekil 130. İkinci çöktürme/sementasyon testlerinde kullanılan Zn tozunun parça boyut analizi ( $d_{80}$ : 35  $\mu\text{m}$ ).



Şekil 131. Zn tozunun XDR spektrası.

İkinci aşama saflaştırma beslemesi 8080-9060 mg/L Zn, 101,5-152 mg/L Al, 33,3-35,2 mg/L Mn, 32,9-37,4 mg/L Cd, 8,82 mg/L Cu ve 0,4 mg/L Sn içermiştir. Şekil 132 birinci aşama çöktürme sonrası çözeltisinin Zn tozu ile 50 °C sıcaklık, 200 d/dak. karıştırma hızı ve 1 saat süreyle pH 4,0 ve 5,0 arasında yapılan saflaştırma işlemi sonrası ikinci aşama sementasyon çözeltisinde kalan metal konsantrasyonlarını göstermektedir. Zn tozu ilave edilmeden, yüksek pH'larda Al ve Cu çökmesi önemli derecede artmıştır. Al uzaklaştırma pH: 4,0'te %45 iken pH: 5,0'te %96'ya çıkmıştır. Cu çökmesi pH: 4,0'te %0 iken pH: 5,0'te %53 olmuştur. Sn uzaklaştırma pH: 4,0 ve 5,0 arasında %17'de sabit kalmıştır. İkinci aşama sementasyonda, en iyi pH: 5,0 olup, %96 Al ve %53 Cu uzaklaştırılmıştır. Sn uzaklaştırma %17 olmuştur. Mn uzaklaştırma olmamış ve Zn kaybı ise çok az olmuştur.

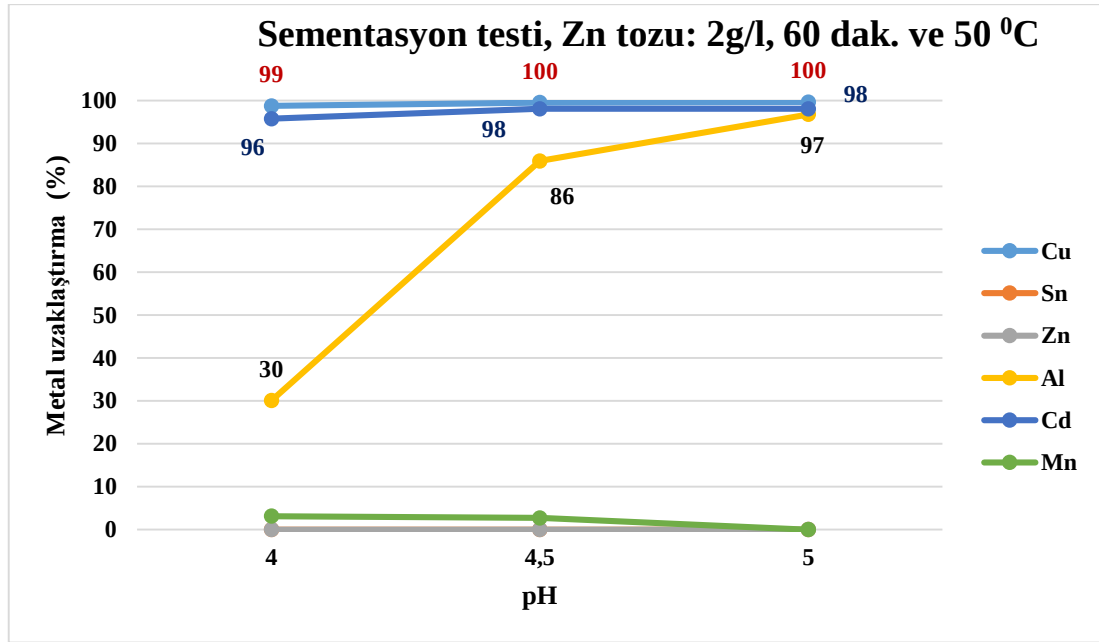


Şekil 132. Zn tozu ilave edilmeden ikinci aşama sementasyon ile metal uzaklaştırma.

Şekil 133, 50 °C sıcaklık, 200 d/dak. karıştırma hızı, 1 saat sürede pH 4,0 ve 5,0'te Zn tozu ile ikinci aşama çöktürme test sonuçlarını göstermektedir. Zn tozu ve yüksek pH Cu ve Cd'nin önemli derecede ve Al'nin artan hızla çöktüğünü göstermektedir. pH: 4,0'te %99 Cu ve %96 Cd çökmektedir. pH'nın 5,0'e çıkması hem Cu hem de Cd çökelmesini kısmen artırmıştır. Ancak Al çöktürülmesi pH 4,0'ten 5,0'a

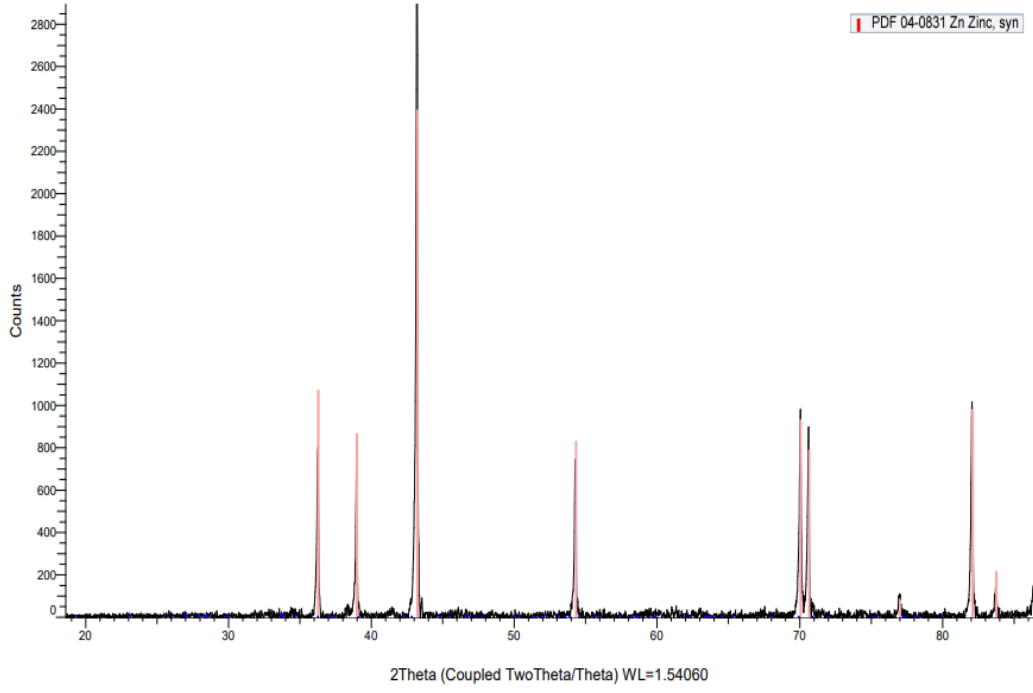
çıkmasıyla %30'dan %97'ye yükselmiştir. Mn uzaklaştırma ve Zn kaybı çok az olmuştur.

İkinci aşama Zn tozu ile 50 °C sıcaklık ve 60 dak. süre ile yapılan sementasyon testi atıklarının pH 4,0; 4,5 ve 5,0 değerlerindeki XRD spektraları Şekil 134-136'de sırasıyla verilmiştir. Zn tozuyla çöken bileşik tüm pH'larda ağırlıklı olarak Zn olarak görülmüştür. Şekil 137 ikinci aşama Zn tozu ile sementasyon saflaştırma akım şeması göstermektedir.



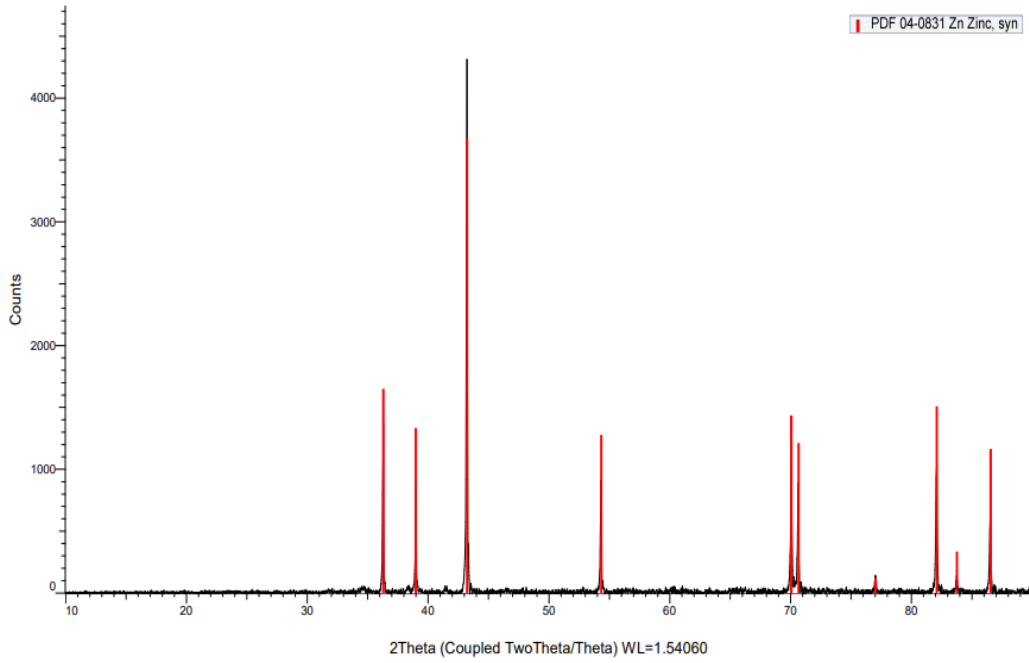
Şekil 133. İkinci aşama Zn tozu ile sementasyon test sonuçları.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



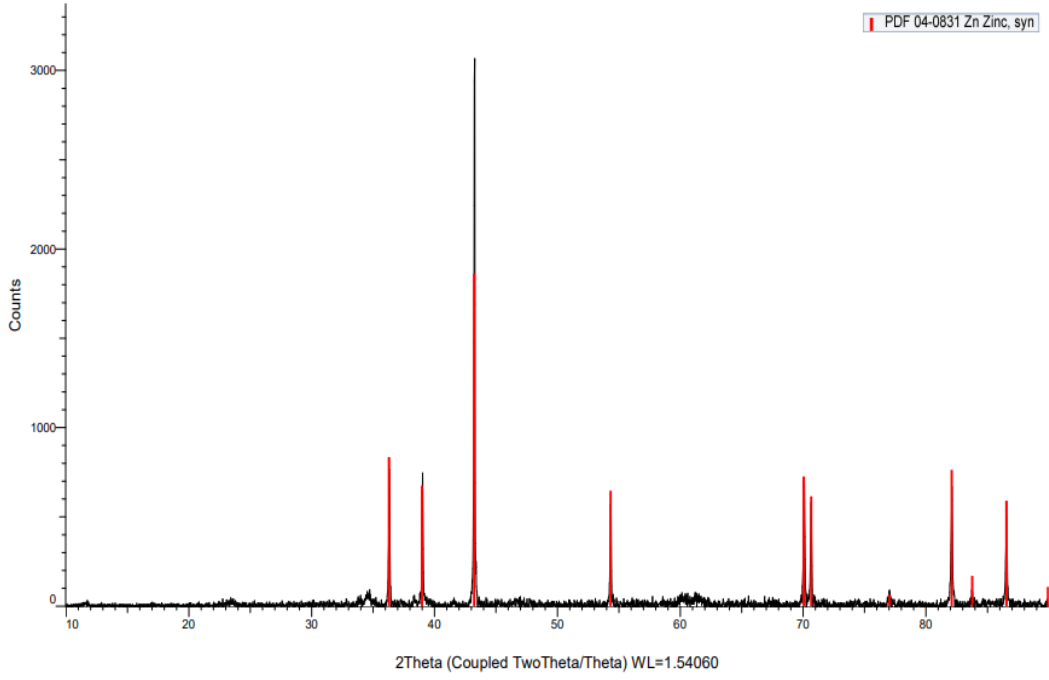
Şekil 134. pH: 4,0'te Zn tozu ile 50 °C ve 60 dak. süre ile ikinci aşama sementasyon çökeltisinin XRD spektrasi.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

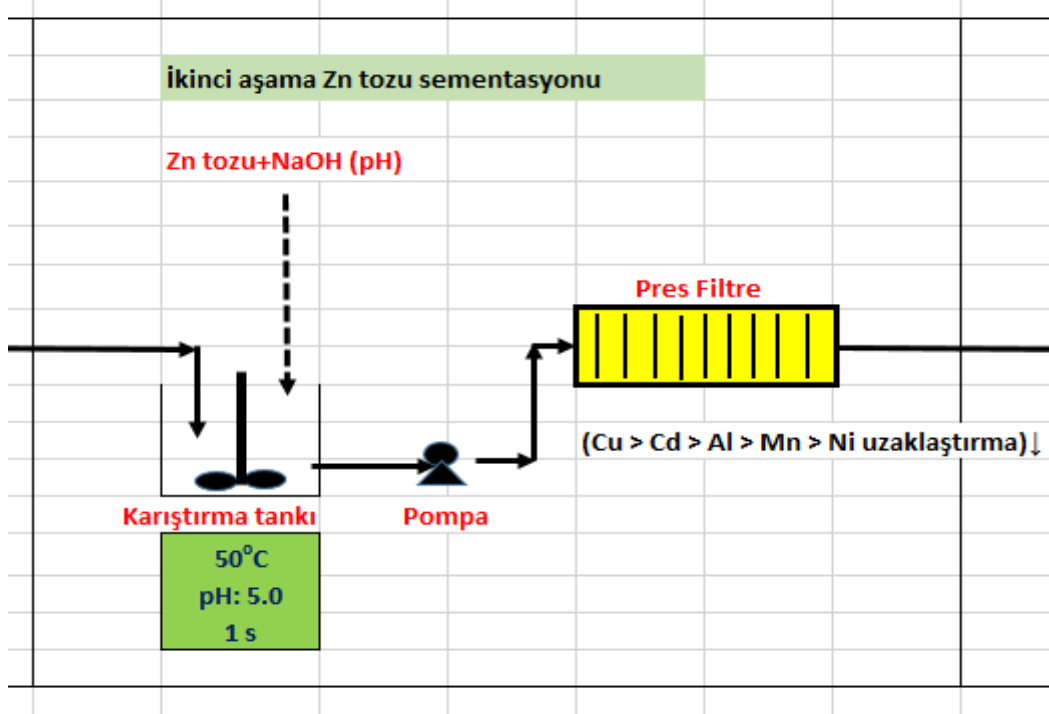


Şekil 135. pH: 4,5'ta Zn tozu ile 50 °C ve 60 dak. süre ile ikinci aşama sementasyon çökeltisinin XRD spektrasi.

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)



Şekil 136. pH: 5,0'te Zn tozu ile 50 °C ve 60 dak. süre ile ikinci aşama sementasyon çökeltisinin XRD spektrası.



Şekil 137. İkinci aşama Zn tozu ile sementasyon saflaştırma akım şeması.

#### 4.27 Birleşik Birincil ve İkincil Çöktürme Testleri / Tek Aşama Safılaştırma

Arka arkaya farklı iki pH'da iki kademe çöktürme işlemi yapmak yerine çöktürme reaktifleri tek kademede ilave edip gerekli safsızlık uzaklaştırılıp uzaklaştırılmayacağı birleşik testler ile araştırılmıştır.  $H_2SO_4$  liçi YLÇ çözeltisinden safsızlık uzaklaştırma hem NaOH +  $H_2O_2$  (0,2 mL) hem de Zn tozunun (2 g/L) aynı anda ilavesiyle 50 °C sıcaklık ve 60 dak. süre ile ortam pH'sı 3.5 ve 5.0 arasında test edilmiştir. pH: 3,5'ta Zn tozu ortamda hızla çözündüğünden, bu pH testleri iptal edilmiştir. Zn toz ilavesinin amacı bir kısım safsızlık olan metallerini sementa etmektir. pH 4,0 ve 5,0'te Fe, As, Cd ve Cu safsızlıkların uzaklaştırılması hedef Zn metali ile birlikte araştırılmıştır. Zn tozu safsızlıkların çöktürülmesi için ilave edildiğinde başlangıçta rengi gri olup çökme sonunda siyaha dönüşmektedir.

NaOH tüketimi pH: 4,0'te 23,6 mL, pH: 4,5'ta 23,8 mL ve pH: 5,0'te 25,2 mL olmuştur. pH: 4,0 için başlangıç pH'sı 0,53 ve son pH 4,04; pH: 4,5 için başlangıç pH'sı 0,5 ve son pH: 4,5 ve pH: 5,0 için başlangıç pH'sı 0,4 ve son pH 5,5 olmuştur. Çöktürme testinden sonra, çözelti filtre edilmiş ve çöktürme atığı 250 mL deiyonize suyla çözünmüş tüm metalleri uzaklaştırmak için yıkanmıştır. Yıkama suları da metal analizine tabi tutulmuştur. Hesaplamalarda yıkama suyundaki metaller çözeltiye ilave edilmiştir. İki aşamalı çöktürme ve birleşik tek aşamalı çöktürme testleri beslemesi için Zn 10975, Fe 3005, As 1690, Al 207 ve Cd 45,1 mg/L konsantrasyona sahiptir. Tablo 30 besleme, filtre çözeltisi safsızlık konsantrasyonlarını ve yüzde çöktürme oranlarını hem iki aşamalı hem de birleşik tek aşamalı testler için göstermektedir.

İlk aşama NaOH+ $H_2O_2$  çöktürmesi pH: 3,5'ta Fe ve As safsızlıklarını %99'dan fazla uzaklaştırmaktadır. İkinci aşama Zn tozu sementasyonu ise pH: 5,0'te Al, Cd ve Cu'yu %98'den fazla uzaklaştırmıştır. Birleşik tek aşamalı NaOH+ $H_2O_2$  ve Zn tozu ilavesi pH: 5,0'te %98 Fe, As, Cd, Cu ve Sn ile %86 Al uzaklaştırmasını başarmıştır. Sadece Al uzaklaştırması birleşik çöktürmede düşük kalmıştır. Diğer safsızlıkların çöktürmesi iki aşamalı çöktürmeye yakın olmuştur. Birleşik çöktürmede %24 Zn kaybı olmuştur. İlk aşama çöktürmede %11,5 Zn pH: 3,5'ta çökmüştür. İkinci aşamada ve birleşik çöktürmede ortama Zn tozu ilavesi ortamın Zn içeriğini artırmıştır. pH: 5,0'te Zn tozunun bir kısmı çözünür ve YLÇ'nin Zn içeriğini artırır. Zn tozunun pH: 4,0'te çözünümü 4,5 ve 5,0'e nazaran daha fazladır. pH 5,0'e doğru artıkça, YLÇ'teki ve Zn tozundaki Zn'nin bir kısmı diğer safsızlık metalleriyle birlikte çökelmeye başlar. Buda Zn kaybına neden olur. Endüstriyel olarak birleşik çöktürme yöntemi çok daha kolay ve ucuz olmasına rağmen, iki kademeli çöktürme daha fazla

safsızlık uzaklaştırdığından iki aşamalı çöktürme tercih edilmelidir. Ancak iki aşamalı çöktürmede Zn kaybıda tek kademeliden daha fazla olmaktadır.

Filtre çözeltide birinci aşama çöktürmede kalan Fe miktarı 0,02467 gr/L iken birleşik çöktürmede 0,03935 gr/L olmuştur. As ilk aşama çöktürmede 0,00047 gr/L iken birleşik çöktürmede 0,01038 gr/L kalmıştır. Al ilk aşama çöktürmede 0,1648 gr/L, ikinci aşamada 0,00255 gr/L iken birleşik çöktürmede 0,01595 gr/L kalmıştır. Cd ilk aşama çöktürmede 0,00399 gr/L, ikinci aşamada 0,000355 gr/L ve birleşik çöktürmede 0,000617 gr/L kalmıştır. Cu ikinci aşamada 0,000009 gr/L, birleşik çöktürmede 0,000006 gr/L kalmıştır. Sn ikinci aşamada 0,0004 gr/L ve birleşik çöktürmede 0,0002 gr/L kalmıştır. Mn ve Sn ikinci aşamada çökmemiştir. İkinci aşama YLÇ çözeltisinde pH: 5,0'te Zn içeriği 8,08 gr/L'dir. 2,0 g/L Zn tozu ilavesi 1 saat sementasyon sonunda Zn içeriğini 9,31 g/L değerine çıkarmıştır. Zn tozu sementasyonunda 96,7% Al, %98.1 Cd ve %99,6 Cu atıkta uzaklaştırılmıştır. Birleşik çöktürmede elektrolize gidecek final Zn YLÇ çözeltisinin Zn içeriği 7,99 gr/L olmuştur.

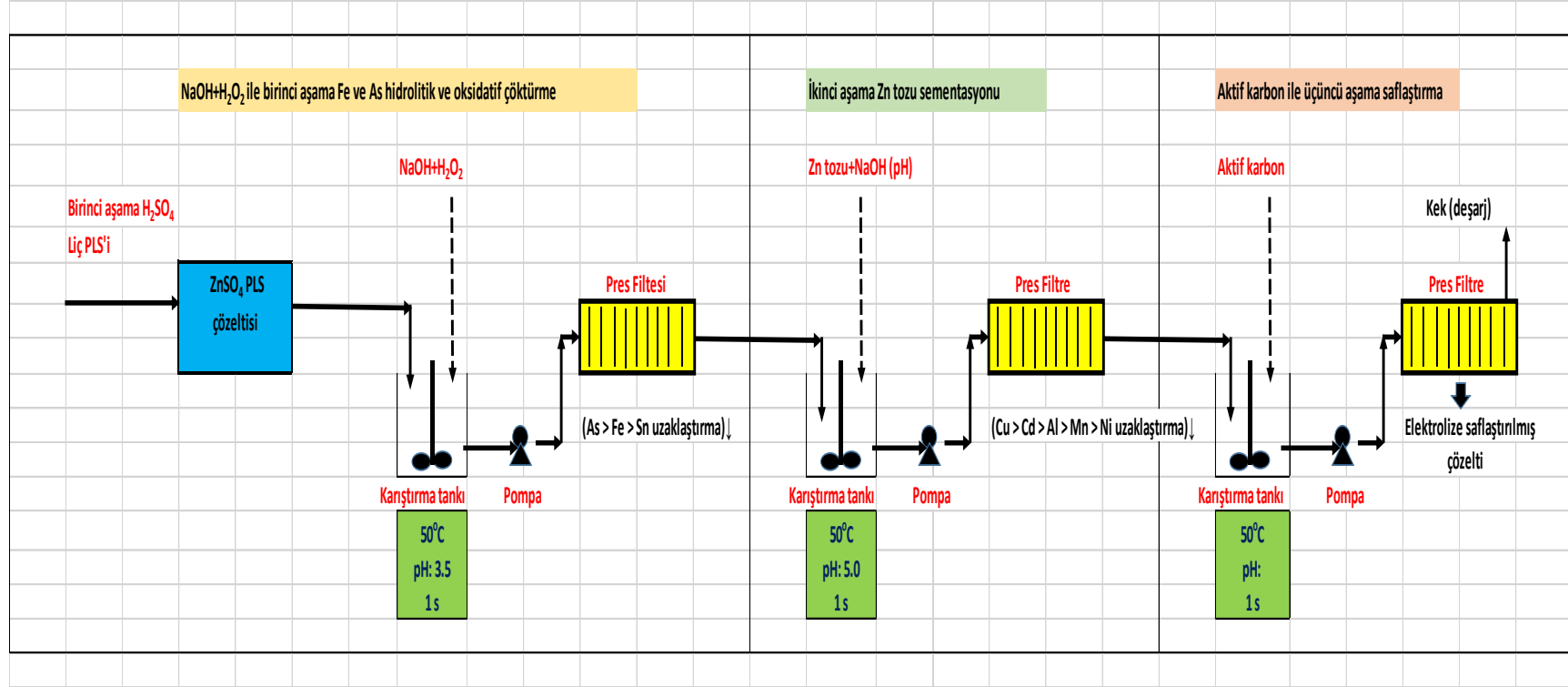
İki aşamalı çöktürme toplam 0,028454 gr/L safsızlık içerirken birleşik çöktürme aşaması toplam 0,066557 gr/L safsızlık içermiştir. İki aşamalı çöktürmede toplam safsızlık 2,34 kat daha düşük gerçekleşmiştir. Zn kaybı da iki aşama çöktürmede birleşik çöktürmeye nazaran 2,05 kat daha azdır. Bu yüzden, iki aşama çöktürme, tek aşama birleşik çöktürmeden daha iyi sonuçlar vermektedir. İlk aşama çöktürmede pH: 3,5'ta Fe ve As, NaOH + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile ve daha sonra pH: 5,0'te Zn tozuyla Al, Cd ve Cu çöktürülerek uzaklaştırılabilir.

Şekil 138 birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç YLÇ'inin iki/üç aşamalı saflaştırma akım şemasının tamamını göstermektedir. Üçüncü aşama saflaştırma aktif karbon ilavesiyle yapılması planlanabilir. Üçüncü aşama gerekirse yapılacaktır. Şekil 139 birinci ve ikinci aşama Zn-yüklü ve Pb-yüklü liç çözeltilerinin NaOH hidrolitik, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve Na<sub>2</sub>S ile çöktürme saflaştırma aşamalarının besleme, şartlar, tüketim ve metalürjik performansları özetlenmektedir. NaOH Zn-yüklü H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ çözeltisinden Fe ve As'yi verimli çöktürdü fakat malik ve sitrik asit YLÇ çözeltilerinden hiç bir safsızlığı çöktüremedi. Malik ve sitrik asit Zn-yüklü çözeltilerinden Pb, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile PbSO<sub>4</sub> (anglezit) olarak çöktürüldü. Pb-yüklü ikinci aşama YLÇ liç çözeltisinden Pb, Na<sub>2</sub>S ile PbS (galen) olarak çöktürüldü.

Tablo 30. Çift ve tek aşama (birleşik) çöktürme test sonuçlarının karşılaştırılması.

| Birinci aşama çöktürme<br>NaOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                    |     |                   |                 |              | İkinci aşama çöktürme<br>Zn tozu |     |                   |                  |              | Birleşik çöktürme<br>NaOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +Zn tozu |     |                   |                  |              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-------------------|-----------------|--------------|----------------------------------|-----|-------------------|------------------|--------------|------------------------------------------------------------------|-----|-------------------|------------------|--------------|
| Metal                                                                                           | pH  | Besleme<br>(gr/L) | Fitre<br>(gr/L) | Çökme<br>(%) | Metal                            | pH  | Besleme<br>(gr/L) | Filtre<br>(gr/L) | Çökme<br>(%) | Metal                                                            | pH  | Besleme<br>(gr/L) | Filtre<br>(gr/L) | Çökme<br>(%) |
| Fe                                                                                              | 3,5 | 3,005             | 0,02467         | 99,20        |                                  |     |                   |                  |              | Fe                                                               | 4   | 3,005             | 0                | 0,00         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | Fe                                                               | 4,5 | 3,005             | 0,09281          | 0,20         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              | Fe                               | 5,0 |                   |                  |              | Fe                                                               | 5,0 | 3,005             | 0,09001          | 0,28         |
| As                                                                                              | 3,5 | 1,753             | 0,00047         | 99,95        |                                  |     |                   |                  |              |                                                                  |     |                   |                  |              |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | As                                                               | 4,0 | 1,753             | 0                | 0,00         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              | As                               | 5,0 |                   |                  |              | As                                                               | 4,5 | 1,753             | 0,09767          | 0,04         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | As                                                               | 5,0 | 1,753             | 0,09896          | 0,01         |
| Zn                                                                                              | 3,5 | 10,975            | 1(-0.55)*       | 11,50        |                                  |     |                   |                  |              | Zn                                                               | 4,0 | 10,975(+2)        | 0                |              |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              | Zn                               | 5,0 | 9,16(+2,0         | 9,31             |              | Zn                                                               | 4,5 | 10,975(+2)        | 0                | 10,40        |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | Zn                                                               | 5,0 | 10,975(+2)        | 7,99             | 10,17        |
| Al                                                                                              | 3,5 | 0,207             | 0,0128)*        | 20,39        |                                  |     |                   |                  |              | Al                                                               | 4,0 | 0,207             | 0                |              |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              | Al                               | 5,0 | 0,152             | 0,00255          | 98,30        | Al                                                               | 4,5 | 0,207             | 0,07761          | 0,04         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | Al                                                               | 5,0 | 0,207             | 0,08752          | 0,02         |
| Cd                                                                                              | 3,5 | 0,0451            | 0,00251)*       | 11,51        |                                  |     |                   |                  |              | Cd                                                               | 4,0 | 0,0451            | 0                |              |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              | Cd                               | 5,0 | 0,0374            | 0,00036          | 99,05        | Cd                                                               | 4,5 | 0,0451            | 0,09589          | 0,00         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | Cd                                                               | 5,0 | 0,0451            | 0,093            | 0,00         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | Cu                                                               | 4,0 | 0,014             | 0                |              |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              | Cu                               | 5,0 | 0,00882           | 9E-06            | 99,60        | Cu                                                               | 4,5 | 0,014             | 0,09672          | 0,00         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | Cu                                                               | 5,0 | 0,014             | 0,09787          | 0,00         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | Sn                                                               | 4,0 | 0,027             | 0                |              |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              | Sn                               | 5,0 | 0,0004            | 0,0004           | 0            | Sn                                                               | 4,5 | 0,027             | 0,0872           | 0,00         |
|                                                                                                 |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | Sn                                                               | 5,0 | 0,027             | 0,09323          | 0,00         |
| Mn                                                                                              |     |                   |                 |              | Mn                               | 5,0 | 0,0377            | 0,0377           | 0            | Mn                                                               |     |                   |                  |              |
| Toplam safsızlık                                                                                |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | 0,02845                                                          |     |                   |                  |              |
| Toplam Zn in elektroliz çözeltisi                                                               |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | 9,31                                                             |     |                   |                  |              |
| Toplam safsızlık                                                                                |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | 0,56059                                                          |     |                   |                  |              |
| Toplam Zn in elektroliz çözeltisi                                                               |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | 7,99                                                             |     |                   |                  |              |
| * Liç artığı 250 mL deionize su ile atıktaki çözünmüş metalleri uzaklaştırmak için yıkanmıştır. |     |                   |                 |              |                                  |     |                   |                  |              | ** 2.0 g Zn tozu sementasyonda ilave edilmiştir.                 |     |                   |                  |              |





Şekil 138. Birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç YLÇ'inin iki/üç aşamalı saflaştırma akım şeması.

| PLS | Besleme                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | ÇÖKTÜREK SAFLAŞTIRMA        | Şartlar/Tüketim                                                                                                                                                                                                  | Ürün                                                                                                                                                                                                 |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| →   | Hidrolik Fe ve As çöktürmesi (5M NaOH (23.8 mL)+30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2 mL))/100 mL PLS<br>3.00 g/L Fe, 1.753 g/L As, 10.98 g/L Zn, 0.207 g/L Al, 0.0451 g/L Cd<br>3780 L (Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (aq) + 6NaOH(aq) → 2Fe(OH) <sub>3</sub> (s) + 3Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq))                        |                             | 50 °C, pH: 3.5, 1h<br>47.6 g NaOH/L PLC<br>0.68 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /L PLC<br>180 kg NaOH/t atık<br>2.57 kg H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /t atık<br>320 kg/t Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> oluşur | Fe(OH) <sub>3</sub> , Jarosit ↓; 99% Fe & As uzaklaştırma<br>25 mg/L Fe, 0.47 mg/L As, 9710 mg/L Zn<br>164.8 mg/L Al, 39.91 mg/L Cd<br>45.96 Kg/t Zn i çözeltide<br>23.61 kg/t Fe ↓, 10.20 kg/t As ↓ |
| →   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Hidrolik çöktürme çalışmadı | çöktürmesiz                                                                                                                                                                                                      | direk solvent ekstraksiyonu                                                                                                                                                                          |
| →   |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Hidrolik çöktürme çalışmadı | çöktürmesiz                                                                                                                                                                                                      | direk solvent ekstraksiyonu                                                                                                                                                                          |
| →   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kullanarak Pb'nin PbSO <sub>4</sub> olarak uzaklaştırılması, (Pb <sup>2+</sup> (aq) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq) = PbSO <sub>4</sub> (k) ↓ + 2H <sup>+</sup> (aq))<br>1.33 g/L Pb, 5.46 g/L Fe, 9.5 g/L Zn, 0.64 g/L As, 0.21 g/L Al, 0.86 g/L Ca<br>3940 L 82 mL 5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L PLS |                             | 25 °C, pH: 1.0, 30 min<br>40.18 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L PLS<br>7.42 kg/t Pb (PbSO <sub>4</sub> ) ↓<br>158.3 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t tailing                                             | 98.9% Pb (PbSO <sub>4</sub> ↓), 73.2% CaSO <sub>4</sub> ↓, 12% MgSO <sub>4</sub> ↓<br>Kalan: Pb: 1.09 mg/L, 378.6 mg/L Ca<br>52.51 kg/t Zn, 40.47 kg/t Fe, 8.40 kg/t As                              |
| →   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kullanarak Pb'nin PbSO <sub>4</sub> olarak uzaklaştırılması (Pb <sup>2+</sup> (aq) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq) = PbSO <sub>4</sub> (k) ↓ + 2H <sup>+</sup> (aq))<br>1.33 g/L Pb, 5.46 g/L Fe, 9.5 g/L Zn, 0.64 g/L As, 0.21 g/L Al, 0.86 g/L Ca<br>3940 L 82 mL 5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L PLS  |                             | 25 °C, pH: 1.0, 30 min<br>40.18 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L PLS<br>7.42 kg/t Pb (PbSO <sub>4</sub> ) ↓<br>158.3 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t tailing                                             | 98.9% Pb (PbSO <sub>4</sub> ↓), 73.2% CaSO <sub>4</sub> ↓, 12% MgSO <sub>4</sub> ↓<br>Remaining: Pb: 1.09 mg/L, 378.6 mg/L Ca<br>52.51 kg/t Zn, 40.47 kg/t Fe, 8.40 kg/t As                          |
| →   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kullanarak Pb'nin PbSO <sub>4</sub> olarak uzaklaştırılması (Pb <sup>2+</sup> (aq) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq) = PbSO <sub>4</sub> (k) ↓ + 2H <sup>+</sup> (aq))<br>0.43 g/L Pb, 5.50 g/L Zn, 1.22 g/L Fe, 0.52 g/L As, 0.19 g/L Al, 0.55 g/L Ca, 0.40 g/L Mg<br>8760 L                                    |                             | 25°C, pH: 0.5, 30 min.<br>22.54 g H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /L PLS<br>6.17 kg/t Pb (PbSO <sub>4</sub> ) ↓<br>197.5 kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /t tailing                                             | 96.7% Pb (PbSO <sub>4</sub> ↓), 73% Al                                                                                                                                                               |
|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                             | PbSO <sub>4</sub> burada üründür<br>PbSO <sub>4</sub> PbS ile birleştirilir                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                                      |

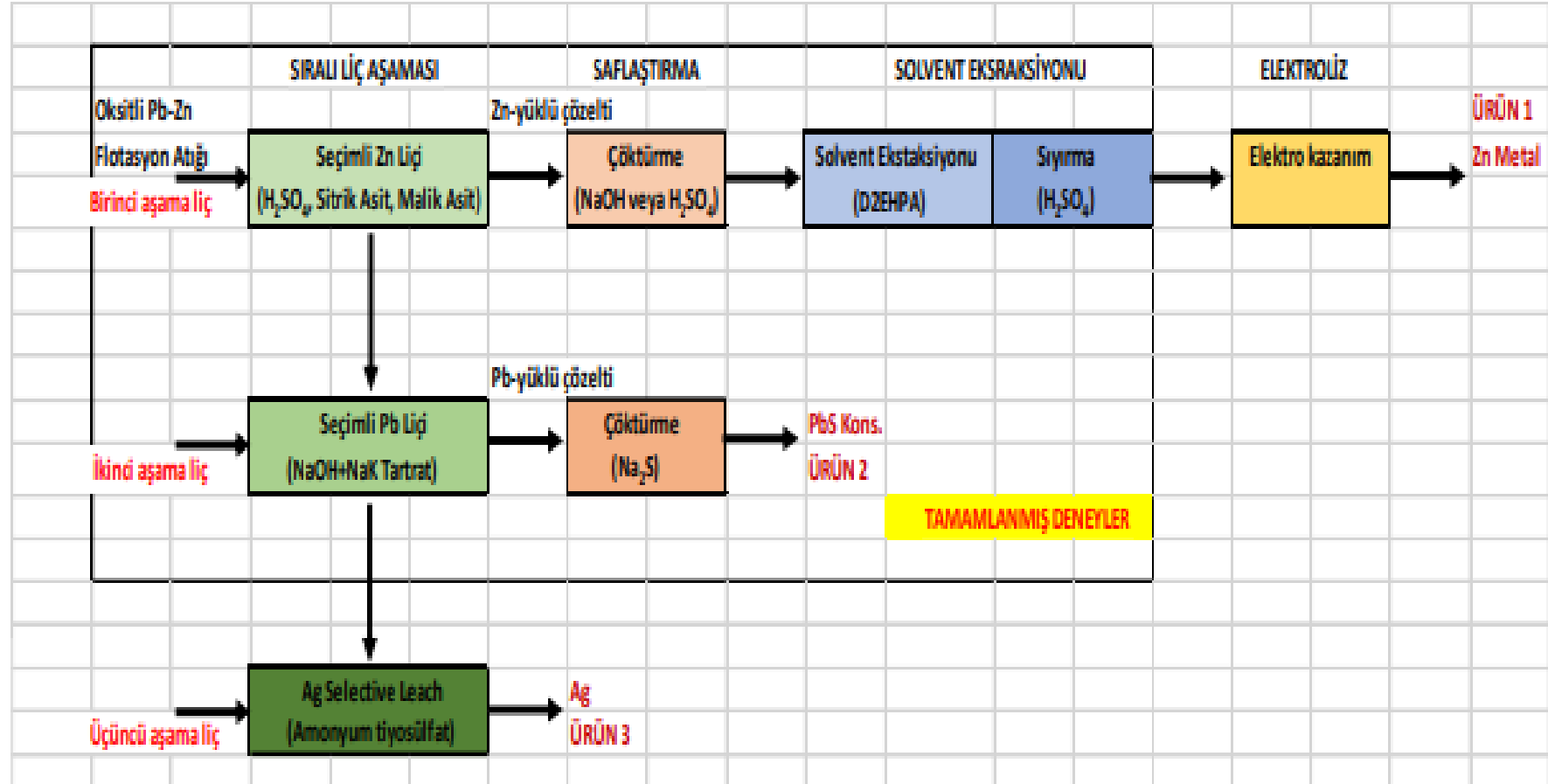
Şekil 139. Saflaştırma aşamasının besleme, şartlar, tüketim ve ürünlerin özeti.

#### 4.28 Saflaştırma Sonrası Solvent Ekstraksiyonu Testleri

Oreks Pb-Zn oksitli flotasyon atıkları üç aşama sıralı asit liç işlemine tabi tutulmuştur. İlk aşamada seçimli Zn liçi yapılmıştır. Birinci aşama liç atıkları ikinci aşamada seçimli Pb liçine tabi tutulmuştur. İkinci aşama liç atıkları üçüncü aşamada amonyum/sodyum tiyosülfat ile Ag liçine tabi tutulacaktır. Birinci aşama için  $H_2SO_4$ , sitrik asit ve malik asit Zn çözünümü için en iyi reaktifler olarak seçilmiştir. İkinci aşama için ise NaOH+KNa-Tartrat daha önce en iyi reaktif bulunmuştu. Üçüncü aşama için daha önce Romanya'lı ortağımız amonyum tiyosülfat ile Ag liçi yapmıştır. Üçüncü aşama Ag liçi için bazı ilave testler ESOGÜ'de de yapılmıştır. Birinci aşama Zn-yüklü  $H_2SO_4$  liç çözeltisi NaOH+ $H_2O_2$  ile hidrolitik çöktürmeye tabi tutulduğunda Fe ve As çökmüştür. Malik ve sitrik asit Zn-yüklü çözeltileri NaOH ve/veya  $H_2O_2$  ile çöktürmeye tabi tutulduğunda Pb, Fe ve As safsızlıklarının hiç biri çökmemiştir. Malik ve sitrik asit yüklü çözeltilerinden NaOH hidrolitik çöktürmesi yerine  $H_2SO_4$  ile Pb, anglezit ( $PbSO_4$ ) olarak çöktürmesi yapılmıştır. Birinci aşama Zn-yüklü sitrik ve malik asit liç çözeltilerine çöktürme/saflaştırma yapmadan veya yaparak solvent ekstraksiyon (SX) testleri yapılmıştır. Organiğe yüklenen Zn daha sonra  $H_2SO_4$  ile farklı pH'larda sıyrılmıştır. Sıyırma sonucunda sıva faza geçen Zn elektrolize (EW) tabi tutulmuştur (Şekil 140). Şekil 141 daha önce yaptığımız üç aşamalı liçin birinci aşamasının optimum şartları ve metalürjik performansını özetlemektedir.

$H_2SO_4$  için optimum liç şartları 1,0 M, 2/10 K/S, 40 °C sıcaklık ve 30 dak. liç sıcaklığı olarak belirlenmiş olup, %90 Zn randımanı %18,4 As, %11,2 Fe kazanımı ile elde edilmiştir. Bu aşamada Pb ve Ag'nin tamamı liç atığında kalmıştır. Yüklü çözeltideki liç konsantrasyonu 13100 mg/L Zn olmuştur. Bu aşamada 1 ton Zn flotasyon atığından 51,93 kg Zn kazanımı yapılmıştır. Sitrik asit için optimum liç şartları 1,0 M, 2/10 K/S, 80 °C sıcaklık ve 180 dak. liç sıcaklığı olarak belirlenmiş olup, %91 Zn randımanı %15 As, %19 Fe kazanımı ile elde edilmiştir. Yüklü çözeltideki liç konsantrasyonu 12100 mg/L Zn olmuştur. Bu aşamada 1 ton Zn flotasyon atığından 52,51 kg Zn kazanımı yapılmıştır. Malik asit için optimum liç şartları 1,0 M, 1/10 K/S, 80 °C sıcaklık ve 60 dak. liç sıcaklığı olarak belirlenmiş olup, %92 Zn randımanı %8,5 As, %3,2 Fe kazanımı ile elde edilmiştir. Yüklü çözeltideki liç konsantrasyonu 5050 mg/L Zn olmuştur. Bu aşamada 1 ton Zn flotasyon atığından 53,08 kg Zn kazanımı yapılmıştır.

İkinci aşama Pb liçi birinci aşama  $H_2SO_4$ , sitrik ve asik asit liç atıklarına uygulanmıştır. Bu üç liç atığı için 3,75 M NaOH + 1,88 M KNa-Tartrat konsantrasyonu ve 1/10 K/S oranı ikinci aşama liç için optimum şartlar olarak bulunmuştur.  $H_2SO_4$  liç atığını için 40 °C sıcaklık ve 60 dak liç süresi maksimum %95 Zn çözünümü vermiştir. Bu durumda 1 t atıktan 71,25 kg/t Pb elde edilmesi mümkündür. Sitrik liç atığını için 25 °C sıcaklık ve 60 dak liç süresi maksimum %86,6 Zn çözünümü vermiştir. Bu durumda 1 t atıktan 56,12 kg/t Pb elde edilmesi mümkündür. Malik liç atığını için 25 °C sıcaklık ve 120 dak liç süresi maksimum %85 Zn çözünümü vermiştir. Bu durumda 1 t atıktan 58,33 kg/t Pb elde edilmesi mümkündür (Şekil 142).



Şekil 140. Türk Pb-Zn oksitli flotasyon atıkları için geliştirilmiş basitleştirilmiş liç, saflaştırma, solvent ekstraksiyonu ve elektroliz akım şeması.

| Oksitli Pb-Zn Flotasyon Atıkları (Besleme: 5.77% Zn; 7.5% Pb; 21.3% Fe; 5.6% As ve 101 ppm Ag; D <sub>50</sub> : 12.7 and d <sub>90</sub> : 57 µm; 3678 cm <sup>2</sup> /g) |                                                                                              |                                |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                    |  |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-------------|
| 57.7 kg/t Zn; 75 kg Pb, 213 kg/t Fe; 56 kg/t As                                                                                                                             |                                                                                              |                                |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                    |  |             |
| 1 ton FLOTASYON ATIĞI                                                                                                                                                       |                                                                                              |                                |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                    |  |             |
| Test Kurumu                                                                                                                                                                 | 1. Aşama Zn Liçi (En az %90 Zn randımanı, bir inorganik ve iki organik asit optimum bulundu) |                                |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                    |  |             |
|                                                                                                                                                                             |                                                                                              | SIRALI LİÇ                     |                                                                                                                               | Besleme tonajına göre                                                                                                                                                              |  | PLS         |
|                                                                                                                                                                             | Reaktif                                                                                      | Optimum şartlar                | Metalurjik performans (Randıman, analiz)                                                                                      |                                                                                                                                                                                    |  |             |
| 1. Aşama Zn Liçi                                                                                                                                                            | E                                                                                            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 2/10 K/S oranı, 40 °C, 30 dak.<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Tüketimi*: 446 kg/t atık | Randıman: 90% Zn, 18.4% As, 11.2% Fe, 0% Pb, 0% Ag<br>51.93 kg/t Zn, 23.85 kg/t Fe, 10.30 kg/t As, 0 kg/t Pb, 0 kg/t Ag<br>13100 mg/L Zn, 7.09 mg/L Pb, 3320 mg/L Fe, 1915 mg/L As |  | →<br>3780 L |
|                                                                                                                                                                             | S                                                                                            | Sitrik Asit                    | 1M Sitrik Asit, 2/10 K/S oranı, 80 °C, 180 dak.<br>Sitrik Asit Tüketimi*: 964 kg/t atık                                       | Recovery: 91% Zn, 19% Fe, 15% As, 10% Pb<br>52.51 kg/t Zn, 40.47 kg/t Fe, 8.40 kg/t As, 7.5 Kg/t Pb<br>12100 mg/L Zn, 1220 mg/L Pb, 8410 mg/L Fe, 1670 mg/L As                     |  | →<br>3940 L |
|                                                                                                                                                                             | O                                                                                            | Malik Asit                     | 1M Malik Asit, 1/10 K/S oranı, 80 °C, 60 dak.<br>Malik Asit Tüketimi*: 1336 kg/t atık                                         | Recovery: 92% Zn, 8.5% Pb, 3.2 Fe, 8.5% As<br>53.08 kg/t Zn, 6.38 k Pb, 6.82 g/t Fe, 4.76 g/t As<br>5050 mg/L Zn, 387 mg/L Pb, 1200 mg/L Fe, 470 mg/L As                           |  | →<br>8760 L |
|                                                                                                                                                                             | G                                                                                            | Sitrik Asit                    | 1M Sitrik Asit, 2/10 K/S oranı, 80 °C, 180 dak.<br>Sitrik Asit Tüketimi*: 964 kg/t atık                                       | Recovery: 91% Zn, 19% Fe, 15% As, 10% Pb<br>52.51 kg/t Zn, 40.47 kg/t Fe, 8.40 kg/t As, 7.5 Kg/t Pb<br>12100 mg/L Zn, 1220 mg/L Pb, 8410 mg/L Fe, 1670 mg/L As                     |  | →<br>3940 L |
|                                                                                                                                                                             | U                                                                                            | Sitrik Asit                    | 1M Sitrik Asit, 2/10 K/S oranı, 80 °C, 180 dak.<br>Sitrik Asit Tüketimi*: 964 kg/t atık                                       | Recovery: 91% Zn, 19% Fe, 15% As, 10% Pb<br>52.51 kg/t Zn, 40.47 kg/t Fe, 8.40 kg/t As, 7.5 Kg/t Pb<br>12100 mg/L Zn, 1220 mg/L Pb, 8410 mg/L Fe, 1670 mg/L As                     |  | →<br>3940 L |
|                                                                                                                                                                             |                                                                                              | Malik Asit                     | 1M Malik Asit, 1/10 K/S oranı, 80 °C, 60 dak.<br>Malik Asit Tüketimi*: 1336 kg/t atık                                         | Recovery: 92% Zn, 8.5% Pb, 3.2 Fe, 8.5% As<br>53.08 kg/t Zn, 6.38 k Pb, 6.82 g/t Fe, 4.76 g/t As<br>5050 mg/L Zn, 387 mg/L Pb, 1200 mg/L Fe, 470 mg/L As                           |  | →<br>8760 L |
|                                                                                                                                                                             |                                                                                              |                                |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                    |  |             |
|                                                                                                                                                                             |                                                                                              |                                |                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                    |  |             |

Şekil 141. Üç aşamalı sıralı liçin birinci aşama Zn liçinin optimum şartları ve metalürjik performans özeti.

|          |   |                                           |        | (1. Aşama Liç Atığı (PbSO <sub>4</sub> vs.))                 | diğer reaktifler analitik tenör                                   |                                           |
|----------|---|-------------------------------------------|--------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|          |   |                                           |        | 2. Aşama Pb Liçi                                             | (NaOH + NaKTartrat optimum bulundu)                               | 1. aşama liç atığı tonajına göre          |
|          |   |                                           |        |                                                              |                                                                   | Based on 1 st stage leach residue tonnage |
|          |   |                                           |        |                                                              |                                                                   | PLS                                       |
| 2. AŞAMA | E | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç atığı  | 879 kg | 3.75M NaOH+1.88M NaKTartrat, 1/10 K/S oranı, 40 °C, 60 dak.  | 95% Pb, 10% Zn, 27.4% Fe                                          | →                                         |
|          |   | Besleme: 1.38% Zn, 9.91% Pb, 23.3% Fe     |        | (Tüketim: 37.5 gr NaOH /L PLS+37.5 g NaK Tartrat*/L PLS )    | Besleme tenörüne göre: 71.25 kg/t Pb, 0.577kg/t Zn, 51.83 kg/t Fe | 8790 L                                    |
|          |   |                                           |        |                                                              | Atık tenörüne göre: 82.75 kg/t Pb, 1.21kg/t Zn, 56.12 kg/t Fe     |                                           |
|          | S | 142 ppm Ag                                |        | (Tüketim: 297 kg NaOH/t atık, 297 kg NaK tartrat/t atık)     | 248 mg/L Zn, 8270 mg/L Pb, 5630 mg/L Fe, 2540 mg/L As             |                                           |
|          |   | Sitrik Asit atığı                         | 699 kg | 3.75M NaOH+1.88M NaKTartrate, 1/10 S/L ratio, 25 °C, 60 min  | 86.6% Pb, 28.8% Zn, 30.9% Fe                                      | →                                         |
|          |   | Besleme: 1.805% Zn, 11.25% Pb, 24.8% Fe   |        | (Tüketim: 37.5 gr NaOH /L PLS+37.5 g NaK Tartrat*/L PLS )    | Besleme tenörüne göre: 56.12 kg/t Pb, 1.49 kg/t Zn, 49.69 kg/t Fe | 6990 L                                    |
|          | O |                                           |        |                                                              | Atık tenörüne göre: 68.10 kg/t Pb, 2.18 kg/t Zn, 53.57 kg/t Fe    |                                           |
|          |   | 171 ppm Ag                                |        | (Tüketim: 236 kg NaOH/t atık, 236 kg NaK tartrat/t atık)     | 457 mg/L Zn, 8420 mg/L Pb, 6570 mg/L Fe, 2160 mg/L As             |                                           |
|          |   | Malik Asit atığı                          | 776 kg | 3.75M NaOH+1.88M NaKTartrate, 1/10 S/L ratio, 25 °C, 120 min | 85% Pb, 19% Zn, 28.3% Fe                                          | →                                         |
|          |   | Besleme: 1.89% Zn, 10.7 Pb, 26.4 Fe, 4.52 |        | (Tüketim: 37.5 gr NaOH /L PLS+37.5 g NaK Tartrat*/L PLS )    | Besleme tenörüne göre: 58.33 kg/t Pb, 0.88 kg/t Zn, 58.91 kg/t Fe |                                           |
|          | U |                                           |        |                                                              | Atık tenörüne göre: 70.58 kg/t Pb, 2.79 kg/t Zn, 57.98 kg/t Fe    |                                           |
|          |   | 151 ppm Ag                                |        | (Tüketim: 261 kg NaOH/t atık, 261 kg NaK tartrat/t atık)     | 4.66 mg/L Zn, 8100 mg/L Pb, 6480 mg/L Fe, 3300 mg/L As            | 7760 L                                    |

Şekil 142. Üç aşamalı sıralı liçin ikincii aşama Pb liçinin optimum şartları ve metalürjik performans özeti.

#### 4.28.1 Birinci aşama Zn'ce zengin liç çözeltilerinin saflaştırılması

Birinci aşama liç çalışmalarında optimum bulunan  $H_2SO_4$ , sitrik asit ve malik asit yüklü çözeltilerinde bulunan Fe, As ve Pb safsızlıklarını çöktürmek için önce  $NaOH+H_2O_2$  hidrolitik çöktürmesi denenmiştir.  $NaOH+H_2O_2$  sadece  $H_2SO_4$  yüklü çözeltilisinde Fe ve As'yi başarıyla çöktürmüş, fakat sitrik asit ve malik asit yüklü çözeltilerinden hiç Fe ve As çöktürmesi yapmamıştır.  $H_2SO_4$  yüklü çözeltilisinde Fe ve As safsızlıkları giderimi için 100 mL yüklü çözelti için pH: 3,5'da (23,8 mL 5,0 M  $NaOH$  + 2 mL 30-35%  $H_2O_2$  kullanarak) 50 °C sıcaklıkta, 1 saat çöktürme süresinde %99 Fe ve As çöktürmesi sağlanmıştır. Çöktürme sonrasında Zn konsantrasyonu 9710 mg/L olmuştur. Kalan Fe 25 mg/L ve As 0,47 mg/L olmuştur. Bu aşama sonunda 1 ton Zn flotasyon atığından 45,96 kg Zn kazanımı mümkündür. Fe ve As için hidrolitik  $NaOH$  çöktürmesi sitrik ve malik asit yüklü çözeltileri için çalışmamıştır. Hiç çöktürme başırlanamamıştır. Çöktürme yapmadan sitrik ve malik asit çözeltilerine direk solvent ekstraksiyonu uygulanmıştır. Sitrik ve malik asit yüklü çözeltilerinden Pb'nin  $PbSO_4$  (anglezit) olarak çöktürülmesi için  $H_2SO_4$  çöktürme testleri uygulanmıştır. Sitrik asit yüklü çözeltisi pH: 0,25'de (4,1 mL 5,0 M  $H_2SO_4$ /50 mL yüklü çözelti kullanarak), 25 °C sıcaklık, 30 dak. sürede, 200 rpm karıştırma hızında maksimum %98.9 Pb çökmesine neden olmuştur. Malik asit yüklü çözeltisi pH: 0,25'de (4,4 mL 5,0 M  $H_2SO_4$ /50 mL yüklü çözelti kullanarak), 25 °C sıcaklık, 30 dak. sürede, 200 rpm karıştırma hızında maksimum %97,8 Pb çökmesine neden olmuştur.  $H_2SO_4$  çöktürmesi sonrası elde edilen yüklü çözeltilerine solvent ekstraksiyonu testleri uygulanmıştır (Şekil 143). Bu çöktürme saflaştırma ve solvent ekstraksiyon testleri aşağıda açıklanacaktır. İkinci aşama Pb liç yüklü çözeltilerinden PbS'nin  $Na_2S$  çöktürülmesi her üç optimum asit yüklü çözeltilisinden 25 °C sıcaklık, 10 dak. süre, 200 rpm karıştırma hızında 1,0 M  $Na_2S$ /10 mL yüklü çözelti kullanarak %99 olarak elde edilmiştir.

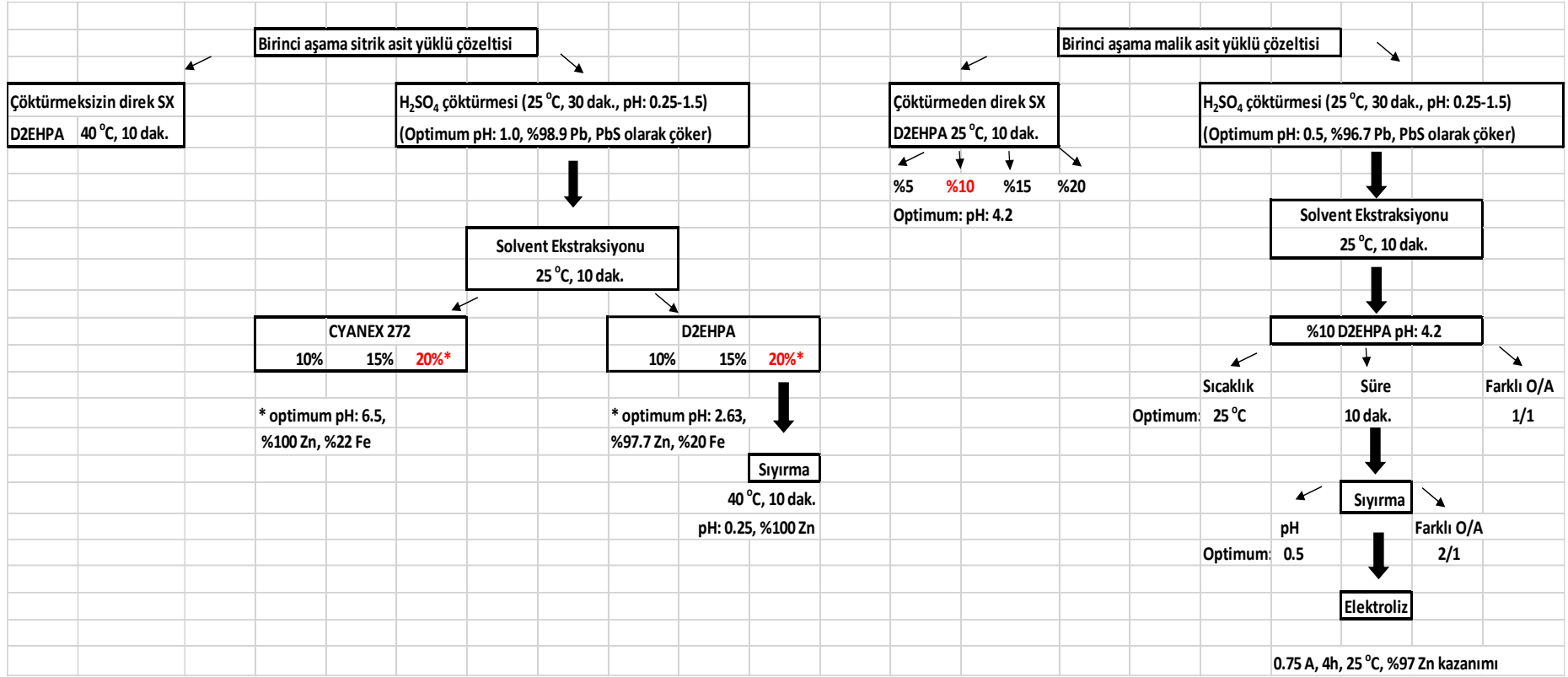
#### 4.28.2 Birinci aşama Zn'ce zengin sitrik asit yüklü çözeltilisinden çöktürülme yapmadan %20 D2EHPA ile direk solvent ekstraksiyonu

Şekil 143 bu çalışmada yapılan çöktürme, solvent ekstraksiyonu (SX), sıyırma ve elektroliz (EW) testlerinin akım şemasını elde edilen optimum şartlarla birlikte göstermektedir.

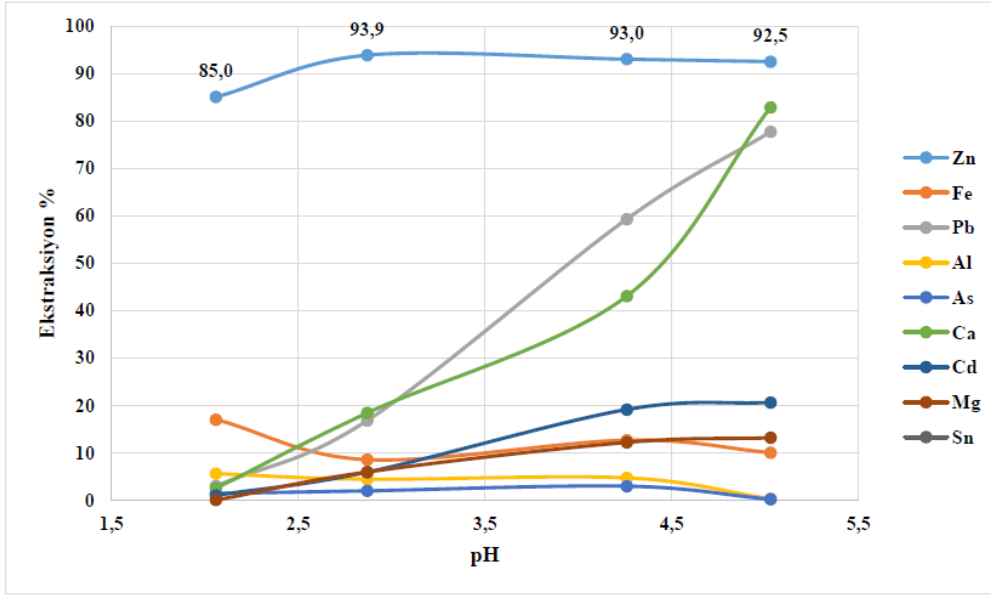
pH'nın Zn yüklü birinci aşama sitrik asit YLÇ'inin  $NaOH$  ve  $H_2SO_4$  ile Fe, As ve Pb safsızlığı çöktürülmeden direk metal ekstraksiyonuna etkisi %20 D2EHPA ile 40



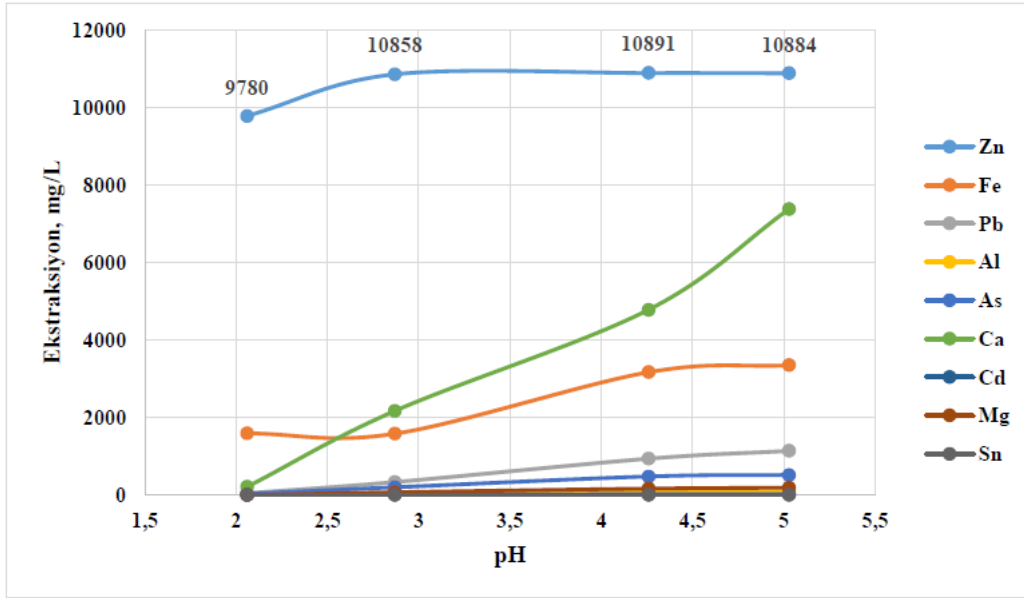
°C sıcaklıkta 10 dak. solvent ekstraksiyonunda belirlendi (Şekil 144). Sitrik asit yüklü çözeltisi normal pH'sı 2,06 idi. SX beslemesi 11500-12022 mg/L Zn, 1382-1355 mg/L Pb, 8410 mg/L Ca ve 1975 mg/L As içermekteydi. Solvent ekstraksiyonunda, 25-50 mL YLÇ, %20 D2EHPA, 40 °C sıcaklık, 400 rpm karıştırma hızı, O/A oranı 1/1 ve 10 dak. tek temaslı kontak zamanı kullanılmıştır. Bu testlerde pH'nın metal ekstraksiyonunun etkisi belirlenmiştir. 5,0 M NaOH ilavesiyle pH 2,06; 2,87; 4,26 ve 5,03'e ayarlanmıştır. Maksimum Zn ekstraksiyonu pH 2,87'de %93,9 olarak elde edilmiştir. Diğer safsızlıkların kazanımı %20'nin altında kalmıştır. pH'nın 2,87'den sonraki artışı Pb ve Ca ekstraksiyonunu hızla artırırken, diğer safsızlıkların ekstraksiyonunu tedrici artırmıştır. Optimum pH'da Zn konsantrasyonu 10858 mg/L olmuştur (Şekil 145).



Şekil 143. Bu çalışmada çöktürme, solvent ekstraksiyonu, sıyırma ve elektroliz testlerinin akım şeması ve elde edilen optimum şartlar (Kırmızı rakamlar optimum değerler).



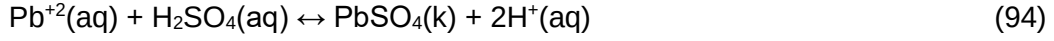
Şekil 144. pH'nın sitrik asit YLÇ'inden %20 D2EHPA ile metal ekstraksiyonuna etkisi (40 °C, 10 dak. SX, ALS analizi).



Şekil 145. pH'nın metal ekstraksiyonun konsantrasyonuna etkisi (%20 D2EHPA, 40 °C, 10 dak.).

4.28.3 Solvent ekstraksiyonu öncesi birinci aşama Zn'ce zengin sitrik asit yüklü çözeltisinden Pb'nin  $H_2SO_4$  ile çöktürülmesi/saflaştırılması

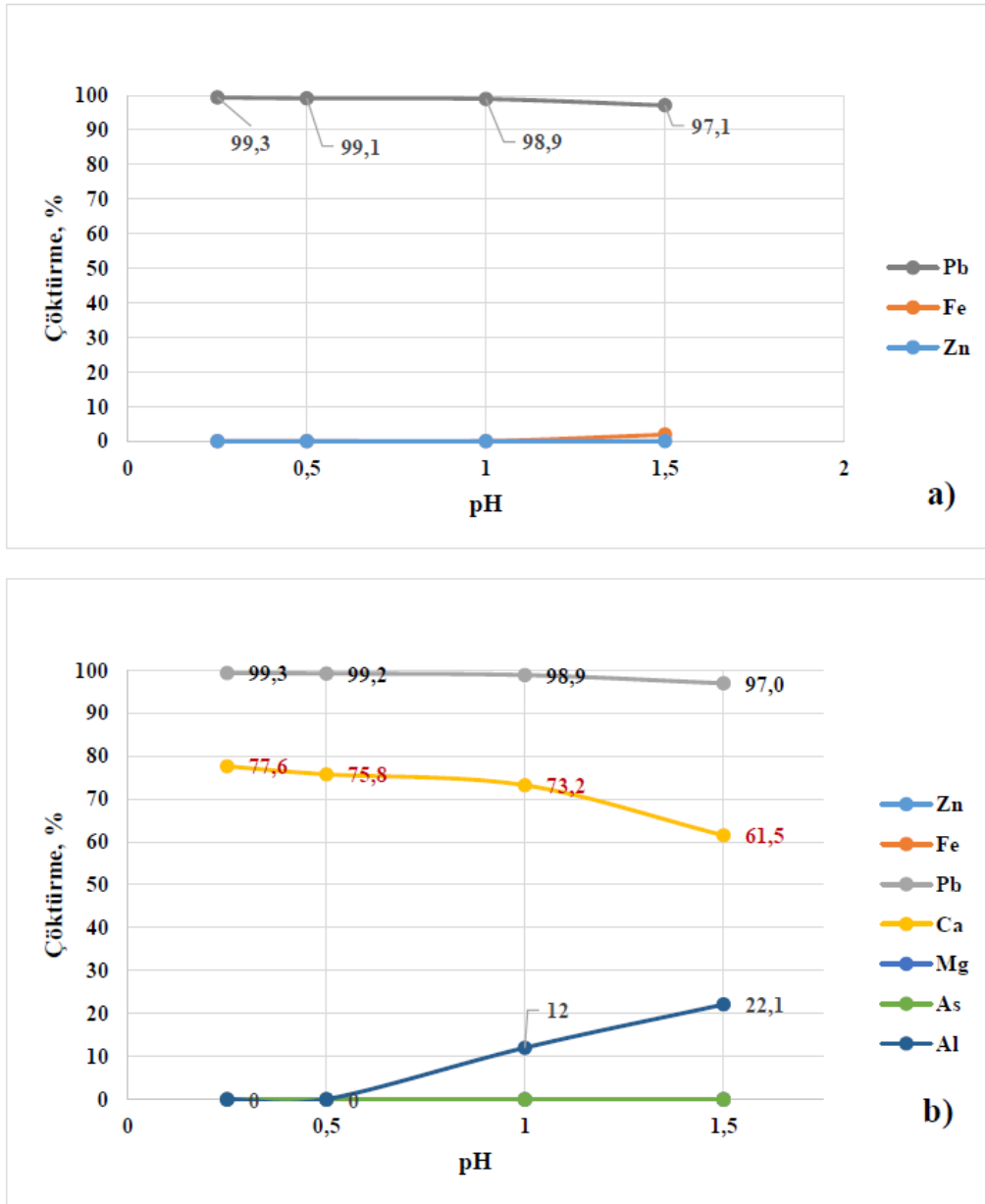
Zn'ce zengin sitrik asit yüklü çözeltisinden Pb uzaklaştırma aşağıdaki reaksiyon denklemindeki gibi oluşur (Hallı vd. (2019):



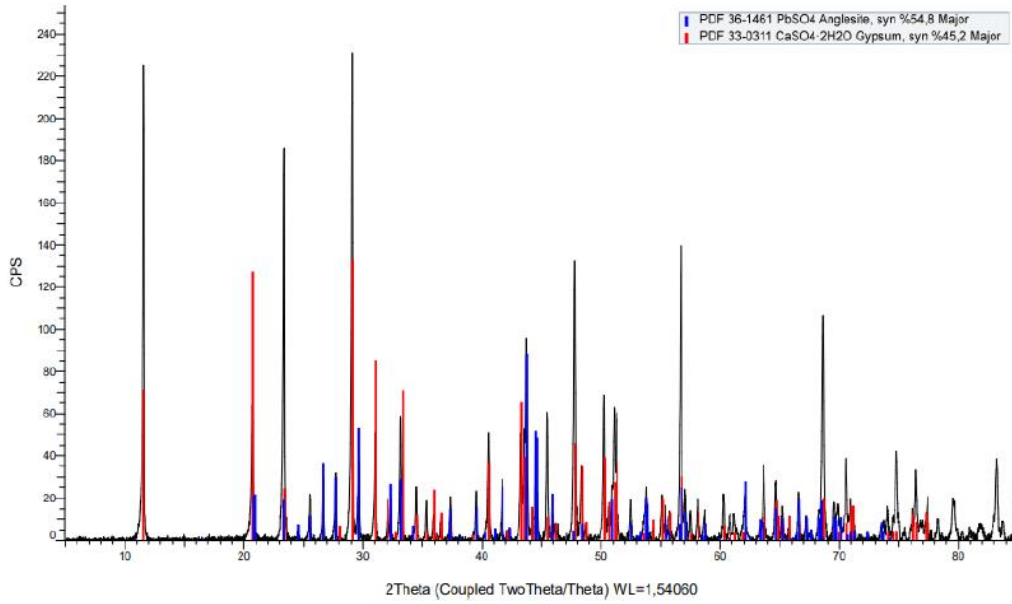
50 mL sitrik asit yüklü çözeltisi 5,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile dört farklı pH değerinde (0,25, 0,5, 1,0 ve 1,5) 25 °C sıcaklıkta 30 dak. süre ile çöktürme testlerine tabi tutulmuştur. İki set deney yapılmış numuneler ESOĞÜ (3 element) ve AGÜ'de (7 element) farklı AAS cihazlarıyla kontrol için analiz edilmiştir. Aynı numunelerin iki farklı cihazla yapılan analizleri birbirine yakın sonuçlar vermiş ve tekrarlanabilirliğin iyi olduğunu göstermiştir. Yüklü çözelti 1328 mg/L Pb, 5455 mg/L Fe, 9500 mg/L Zn, 640,4 mg/L As, 206 mg/L Al, ve 856 mg/L Ca içerir. pH 1,5'tan 0,25'e azaldıkça, Pb çöktürme %97,0'den %99,3'e ve Ca çöktürme %61,5'dan %77,6'ya hiç Fe, Zn, Mg, As ve Al çökmeden elde edilmiştir. pH 1,5'de Mg çöktürme %22,1 olmuştur. Çözeltide kalan Pb and Ca konsantrasyonları 1,09 ve 378,6 mg/L'dir. Optimum pH 1,0 kabul edilmiştir. Bu pH'da 98,9% Zn 4,1 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/50 mL YLÇ kullanılarak elde edilmiştir (Şekil 146). Bu şekilde eğrisi görülmeyen metaller sıfır çökme yüzdesi gösterdiğinden As ile çakışmıştır.

Halli vd. (2019) elektrik ark fırını tozlarını 0,8 M sitrik asit ile liç yapmış ve yüklü çözeltiden Pb safsızlığını oda sıcaklığında pH: 2'de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sülfat çöktürmesine (PbSO<sub>4</sub>) tabi tutmuştur. PbSO<sub>4</sub> çökeleğinin ikincil Pb üretimi için pirometalürji tesisine beslenmesi tavsiye edilmiştir.

Şekil 147 çöken katının XRD'sini göstermektedir. Çökeltinin %54,8'i PbSO<sub>4</sub> (anglezit) ve %45,2'si jips (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O)'dir. Çökelti %36,8 O, %37,4 Pb, %14,2 S, %10,5 Ca ve %1,1 H içerir. Zn'ce zengin yüklü çözeltinin içindeki Pb'nin tamamına yakını ve Ca safsızlığının %73'den fazlası H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile çöktürülerek uzaklaştırılmıştır. Çöken faz içinde başka metal bulunmamaktadır.



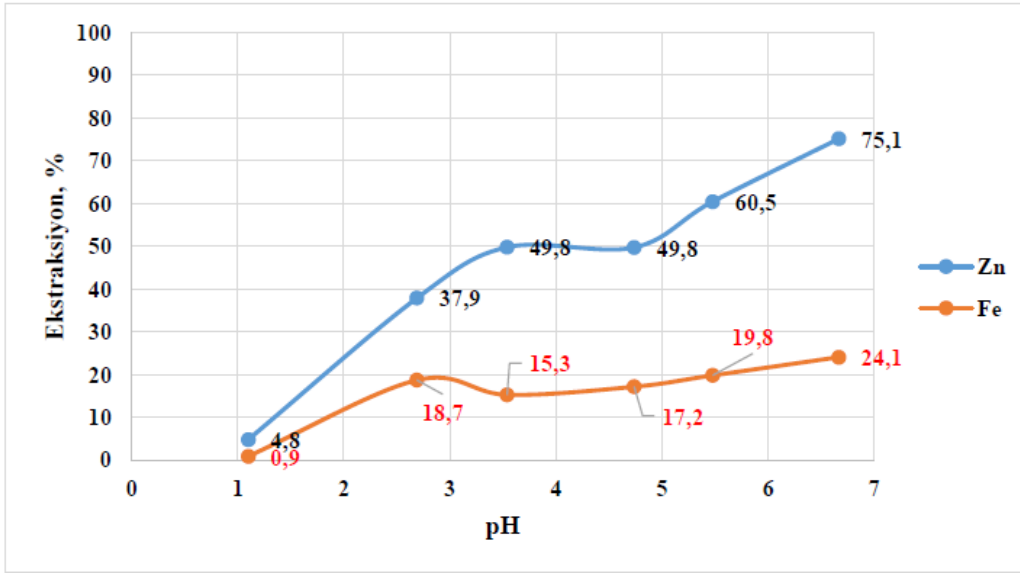
Şekil 146. Birinci aşama sitrik asit yüklü çözeltisinin  $H_2SO_4$  çöktürmesi ile Pb ve Ca'dan saflaştırılması (25 °C, 30 dak.) a) ESOGU b) AGU analizleri.



Şekil 147. Birinci aşama sitrik asit yüklü çözeltisinin  $H_2SO_4$  ile çöktürmesi sonucu elde edilen katının XRD spektrası.

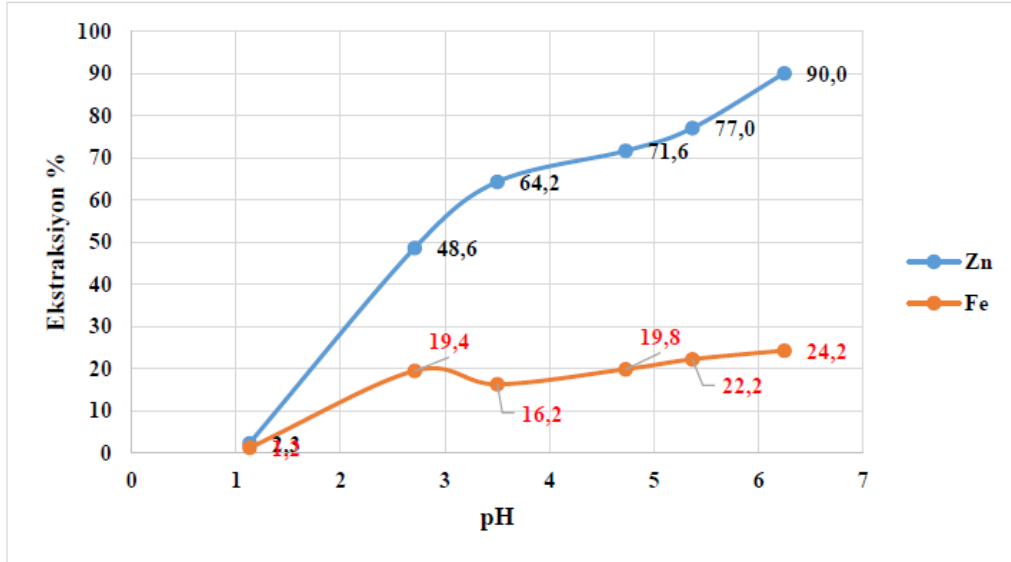
#### 4.28.4 Çöktürme sonrası sitrik asit yüklü çözeltisinin farklı Cyanex-272 konsantrasyonlarında solvent ekstraksiyonu

Kurşunu giderilen sitrik asit yüklü çözeltilerine %10, %15 ve %20 Cyanex 272 ve D2EHPA ile solvent ekstraksiyonu testleri oda sıcaklığında 10 dakika süreyle yapılmıştır. pH'nın metal ekstraksiyonuna etkisi belirlenmiştir. Sitrik asit yüklü çözeltisi  $H_2SO_4$  çöktürmesinden sonra %10 Cyanex-272 konsantrasyonunda 25 °C sıcaklıkta 10 dak. solvent ekstraksiyonuna pH 1,13'den 6,67'a kadar tabi tutulmuştur. Solvent ekstraksiyonu beslemesi 10886 mg/L Zn ve 8542 mg/L Fe içermektedir. Sitrik asit yüklü çözeltisinin pH'sı 1,1'tür. Daha sonra 5,0 M NaOH ilavesiyle pH 2,69; 3,54; 4,74; 5,48 ve 6,67'e kadar çıkarılarak SX testleri yapılmıştır. pH artışıyla, Zn ekstraksiyonu pH: 6,67'ye kadar artmaktadır. pH: 6,67'de %75,1 Zn ekstraksiyonu ve %24,1 Fe ekstraksiyonunda elde edilmiştir (Şekil 148). Optimum pH 6,67'de, Zn konsantrasyonu 8838 g/L ve Fe konsantrasyonu 3630 mg/L olmaktadır. Bu pH'ya ulaşmak için 50 mL yüklü çözelti için 16 mL 5,0 M NaOH tüketilmektedir.



Şekil 148. Sitrik asit yüklü çözeltisinin çöktürme sonrası %10 Cyanex-272 ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.

Sitrik asit yüklü çözeltisi  $H_2SO_4$  çöktürmesinden sonra %15 Cyanex-272 konsantrasyonunda 25 °C sıcaklıkta 10 dak. solvent ekstraksiyonuna pH 1,13'den 6,25'a kadar tabi tutulmuştur. Solvent ekstraksiyonu beslemesi 10718 mg/L Zn ve 8602 mg/L Fe içermektedir. Sitrik asit yüklü çözeltisinin pH'sı 1,13'tür. Daha sonra NaOH ilavesiyle pH 2,71; 3,5; 4,73; 5,37 ve 6,25'e kadar çıkarılarak SX testleri yapılmıştır. pH artışıyla, Zn ekstraksiyonu pH: 6,25'a kadar sürekli artmaktadır. pH: 6,25'de %90 Zn ekstraksiyonu %24,2 Fe ekstraksiyonunda elde edilmiştir (Şekil 149). Optimum pH 6,25'de Zn konsantrasyonu 9910 mg/L ve Fe konsantrasyonu 3665 mg/L olmaktadır. Bu pH'ya ulaşmak için 50 mL yüklü çözelti için 16 mL 5,0 M NaOH tüketilmektedir.

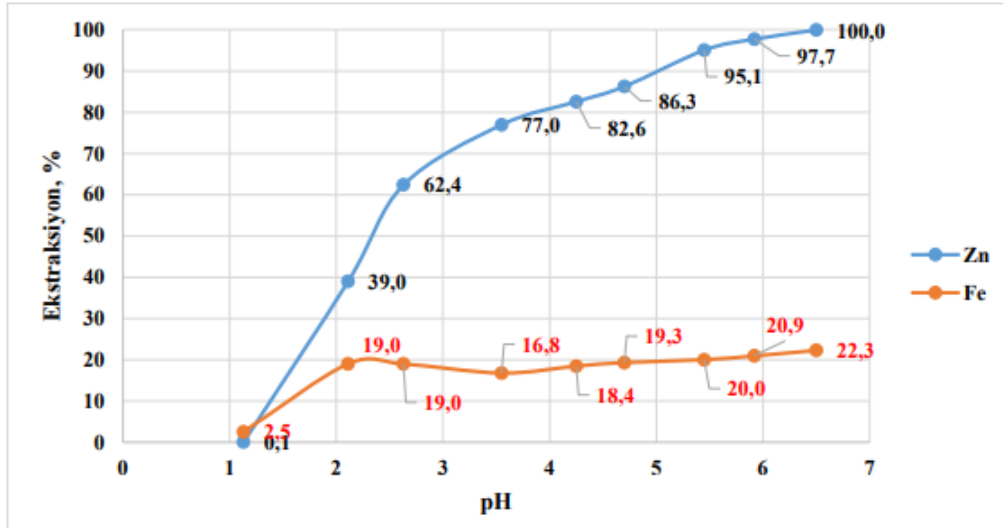


Şekil 149. Sitrik asit çözeltisinin çöktürme sonrası %15 Cyanex-272 ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.

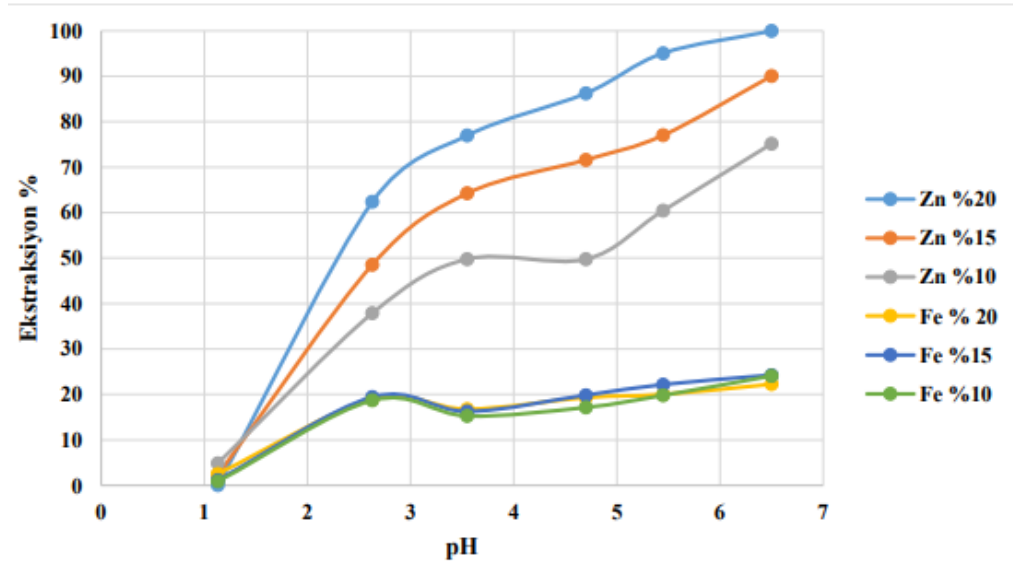
Sitrik asit yüklü çözeltisi  $H_2SO_4$  çöktürmesinden sonra %20 Cyanex-272 konsantrasyonunda 25 °C sıcaklıkta 10 dak. solvent ekstraksiyonuna pH 1,13'den 6,5'a kadar tabi tutulmuştur. Solvent ekstraksiyonu beslemesi 10833 mg/L Zn ve 8558 mg/L Fe içermektedir. Sitrik asit yüklü çözeltisinin pH'sı 1,13'tür. Daha sonra 5,0 M NaOH ilavesiyle pH 2,11; 2,63; 3,55; 4,25; 4,7; 5,45; 5,92 ve 6,5'a kadar çıkarılarak SX testleri yapılmıştır. pH artışıyla, Zn ekstraksiyonu pH: 6,5'a kadar artmaktadır. pH: 6,5'da tam Zn ekstraksiyonu %22,3 Fe ekstraksiyonunda elde edilmiştir (Şekil 150). Optimum pH 6,5'da Zn konsantrasyonu 10829 mg/L ve Fe konsantrasyonu 3519 mg/L olmaktadır. Bu pH'ya ulaşmak için 50 mL yüklü çözelti için 16 mL 5,0 M NaOH tüketilmektedir.

Şekil 151 farklı Cyanex-272 konsantrasyonlarında solvent ekstraksiyonu pH'sının Zn ve Fe ekstraksiyonuna etkisini karşılaştırmaktadır. Zn ekstraksiyonu pH artışı ile sürekli artmaktadır. Fe ekstraksiyonu pH 2,6'dan sonra %22'ler civarında sabit kalmaktadır. En iyi Cyanex-272 konsantrasyonu %20 olarak seçilmiştir.





Şekil 150. Sitrik asit yüklü çözeltisinin çöktürme sonrası %20 Cyanex-272 ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.

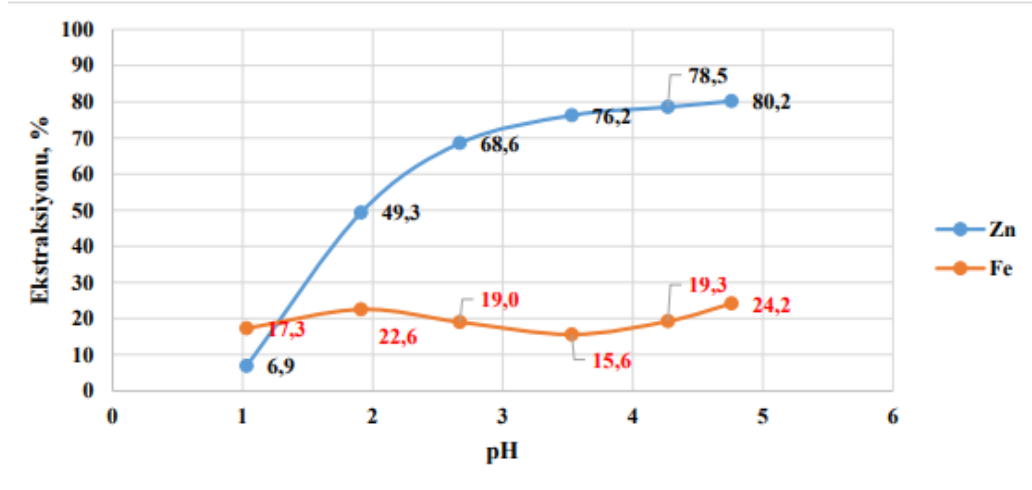


Şekil 151. Sitrik asit çözeltisinin çöktürme sonrası farklı Cyanex-272 konsantrasyonlarında farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonda karşılaştırılması.

#### 4.28.5 Sitrik asit yüklü çözeltilerinin çöktürme sonrası farklı D2EHPA konsantrasyonlarında solvent ekstraksiyonu

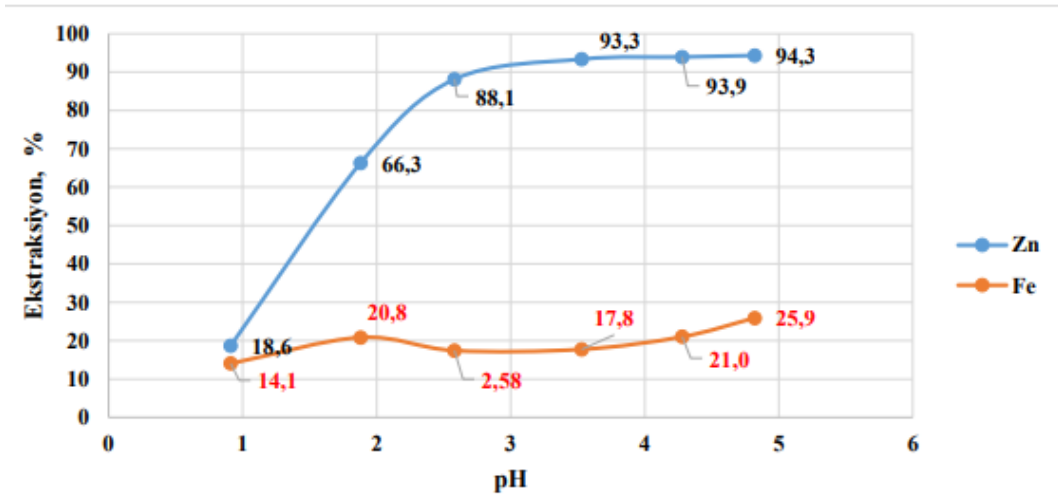
Sitrik asit yüklü çözeltilerinin  $H_2SO_4$  çöktürmesinden sonra %10 D2EHPA konsantrasyonunda 25 °C sıcaklıkta 10 dak. solvent ekstraksiyonuna pH 1,03'den 4,76'ya kadar tabi tutulmuştur. Solvent ekstraksiyonu beslemesi 11058 mg/L Zn ve 8493 mg/L Fe içermektedir. Sitrik asit yüklü çözeltisinin pH'sı 1,03'dir. Daha sonra 5,0 M NaOH ilavesiyle pH 1,91; 2,67; 3,53; 4,27 ve 4,76'ya kadar çıkarılarak SX

testleri yapılmıştır. pH artışıyla, Zn ekstraksiyonu pH: 4,76'ya kadar artmaktadır. pH: 4,76'da %80,2 Zn ekstraksiyonu %24,2 Fe ekstraksiyonunda elde edilmiştir (Şekil 152). Optimum pH 4,76'da Zn konsantrasyonu 9285 mg/L ve Fe konsantrasyonu 3284 mg/L olmaktadır. Bu pH'ya ulaşmak için 50 mL yüklü çözeltisi için 11,8 mL 5,0 M NaOH tüketilmektedir.



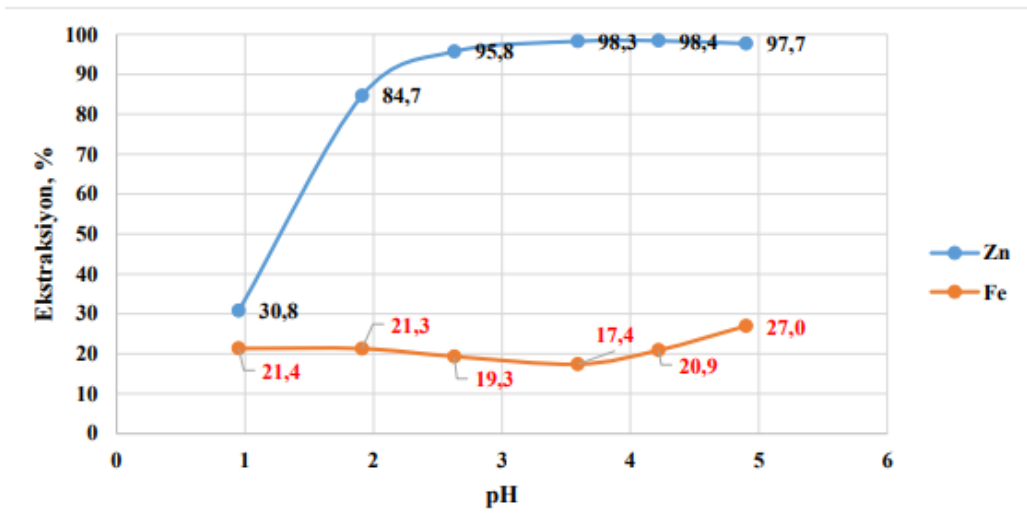
Şekil 152. Sitrik asit yüklü çözeltisinin çöktürme sonrası %10 D2EHPA ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.

Sitrik asit yüklü çözeltisi  $H_2SO_4$  çöktürmesinden sonra %15 D2EHPA konsantrasyonunda 25 °C sıcaklıkta 10 dak. solvent ekstraksiyonuna pH 0,91'den 4,82'ye kadar tabi tutulmuştur. Solvent ekstraksiyonu beslemesi 11058 mg/L Zn ve 8493 mg/L Fe içermektedir. Sitrik asit yüklü çözeltisinin pH'sı 0,91'dir. Daha sonra 5,0 M NaOH ilavesiyle pH 1,88; 2,58; 3,53; 4,28 ve 4,82'ye kadar çıkarılarak SX testleri yapılmıştır. pH artışıyla, Zn ekstraksiyonu pH: 4,82'ye kadar artmaktadır. pH: 3,53'de %93,9 Zn ekstraksiyonu %17,8 Fe ekstraksiyonunda elde edilmiştir (Şekil 153). Optimum pH 3,53'de Zn konsantrasyonu 10422 mg/L ve Fe konsantrasyonu 2471 mg/L olmaktadır. Bu pH'ya ulaşmak için 50 mL YLÇ için 12,2 mL 5,0 M NaOH tüketilmektedir.



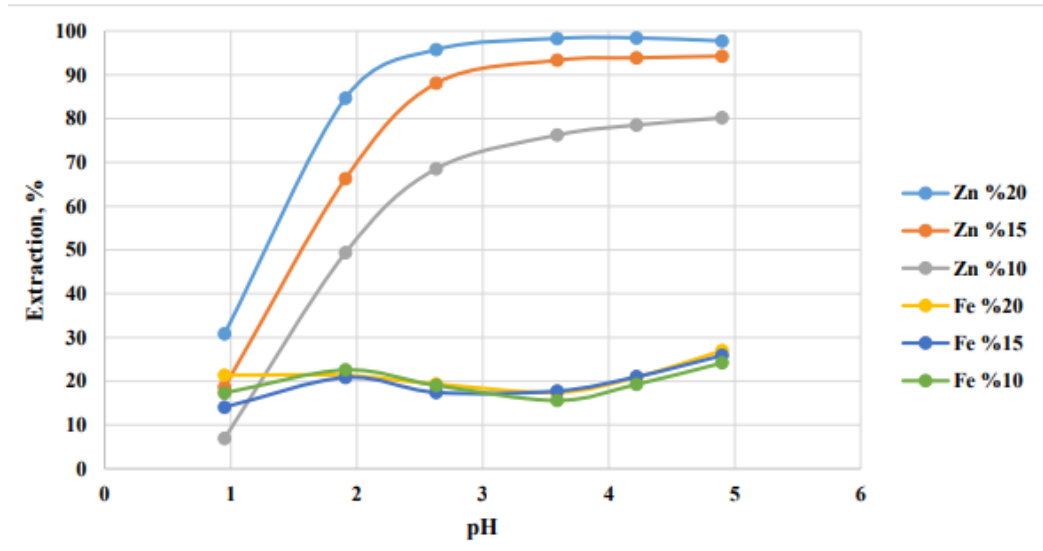
Şekil 153. Sitrik asit çözeltisinin çöktürme sonrası %20 D2EHPA ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.

Sitrik asit yüklü çözeltisi  $H_2SO_4$  çöktürmesinden sonra %20 D2EHPA konsantrasyonunda 25 °C sıcaklıkta 10 dak. solvent ekstraksiyonuna pH 0,95'den 4,9'a kadar tabi tutulmuştur. Solvent ekstraksiyonu beslemesi 11112 mg/L Zn ve 8687 mg/L Fe içermektedir. Sitrik asit çözeltisinin pH'sı 0,95'tir. Daha sonra NaOH ilavesiyle pH 1,91; 2,63; 3,59; 4,22 ve 4,9'a kadar çıkarılarak SX testleri yapılmıştır. pH artışıyla, Zn ekstraksiyonu pH: 4,22'a kadar artmaktadır. pH: 3,59'da %98,3 Zn ekstraksiyonu %17,4 Fe ekstraksiyonunda elde edilmiştir (Şekil 154). Optimum pH 3,59'da Zn konsantrasyonu 10909 mg/L ve Fe konsantrasyonu 3571 mg/L olmaktadır. Bu pH'ya ulaşmak için 50 mL yüklü çözeltisi için 12 mL 5,0 M NaOH tüketilmektedir.



Şekil 154: Sitrik asit yüklü çözeltisinin çöktürme sonrası %20 D2EHPA ile farklı pH'larda 25 °C sıcaklık ve 10 dak. solvent ekstraksiyonu.

Şekil 155 farklı D2EHPA konsantrasyonlarında solvent ekstraksiyonu pH'sının Zn ve Fe ekstraksiyonuna etkisini karşılaştırmaktadır. Zn ekstraksiyonu pH 2,63'e kadar hızlı ve sonra tedrici artmaktadır. Fe ekstraksiyonu %20'ler civarında sabit kalmaktadır. En iyi D2EHPA konsantrasyonu %20 olarak seçilmiştir. Halli vd. (2019) elektrik ark fırın tozları için Zn ekstraksiyonunda D2EHPA kullanımında, pH yükselişi ile artma ve Fe ekstraksiyonunda azalma bulmuştur. Bizim flotasyon atıklarında Zn ekstraksiyonu pH yükselişi ile artmış, Fe ekstraksiyonu ise %15-27 arasında dalgalanmıştır.

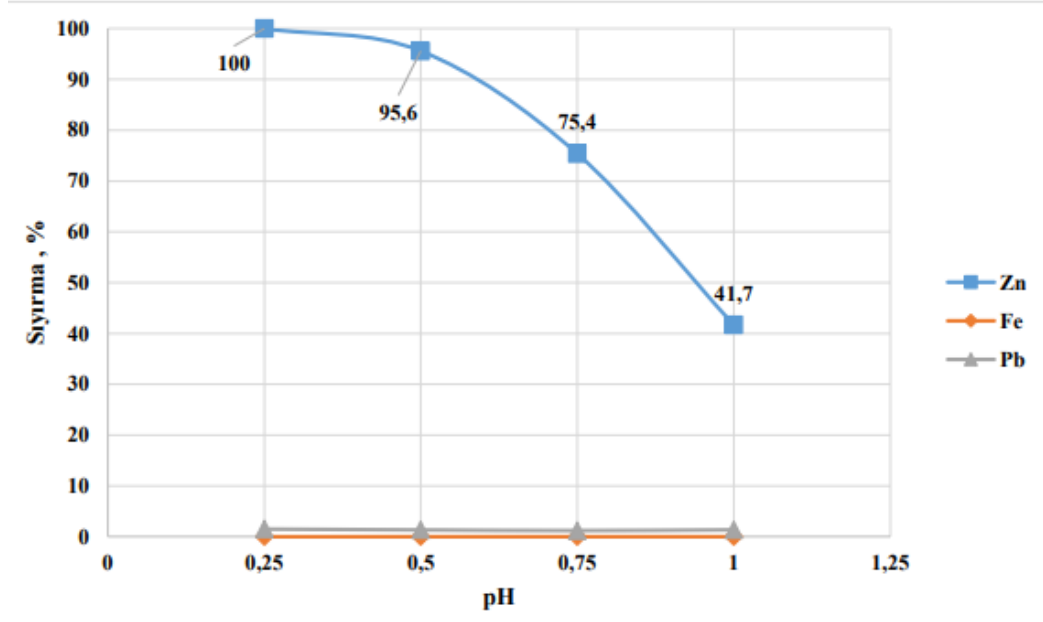


Şekil 155. Farklı D2EHPA konsantrasyonlarında solvent ekstraksiyonu pH'sının Zn ve Fe ekstraksiyonuna etkisini karşılaştırması (25 °C, 10 dak.).

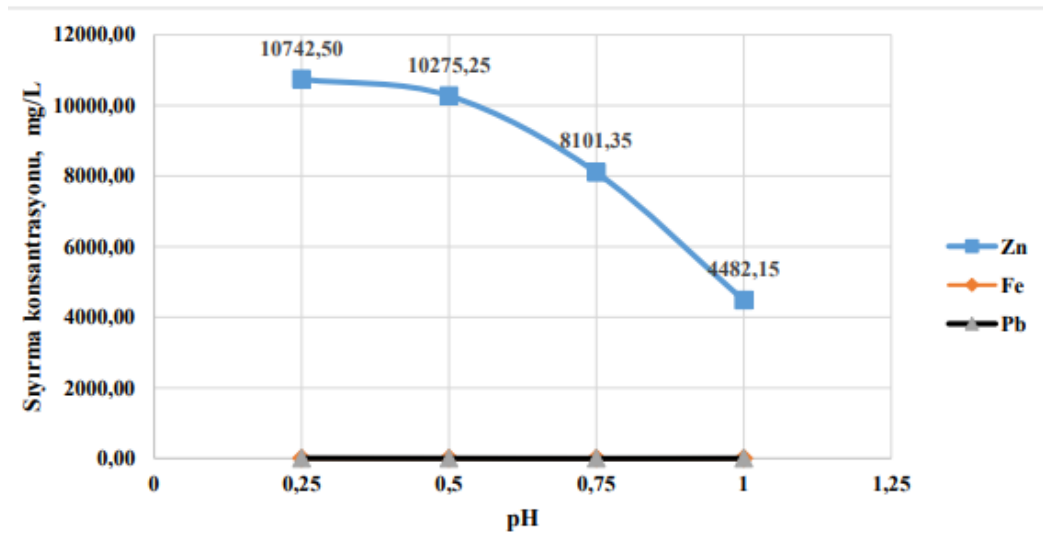
#### 4.28.6 Birinci aşama sitrik asit liç yüklü çözeltisinin %20 D2EHPA ile solvent ekstraksiyon çözeltisinin sıyırma testleri

%20 D2EHPA solvent ekstraksiyonu testine giren sitrik asit yüklü çözeltisi 11485 mg/L Zn ve 9628 mg/L Fe içermektedir. Liçten gelen yüklü çözelti başlangıç pH'sı 2,19'dan SX pH'sı 3,09'a 15 mL 5,0 M NaOH/150 mL yüklü çözelti ile sağlanmıştır. Solvent ekstraksiyonunda Zn ekstraksiyonu % 92,9 olarak gerçekleşmiştir. 40 °C sıcaklık ve 10 dak. sıyırma testlerinde pH'nın etkisi 0,25; 0,5; 0,75 ve 1,0'de test edilmiştir. Beslemede 10748 mg/L Zn ve 2021 mg/L Fe vardır. Sıyırma pH'sının Zn, Fe ve Pb sıyırma yüzdesine etkisi Şekil 156'da görülmektedir. Zn sıyırma pH'sı 0,25'den 1,0'a doğru arttıkça %100'den %41,7'ye düşmüştür. Fe ve Pb sıyırması incelenen pH'larda olmamıştır. pH 0,25'de 10742 olan Zn konsantrasyonu pH:

1,0'da 4482.2'ye düşmüştür (Şekil 157). Optimum sıyırma pH'sı 0,25 kabul edilmiştir.



Şekil 156. Sitrik asit yüklü çözeltisinin %20 D2EHPA ile SX'inden metal sıyırmaya pH'nın etkisi (40 °C, 10 dak.).

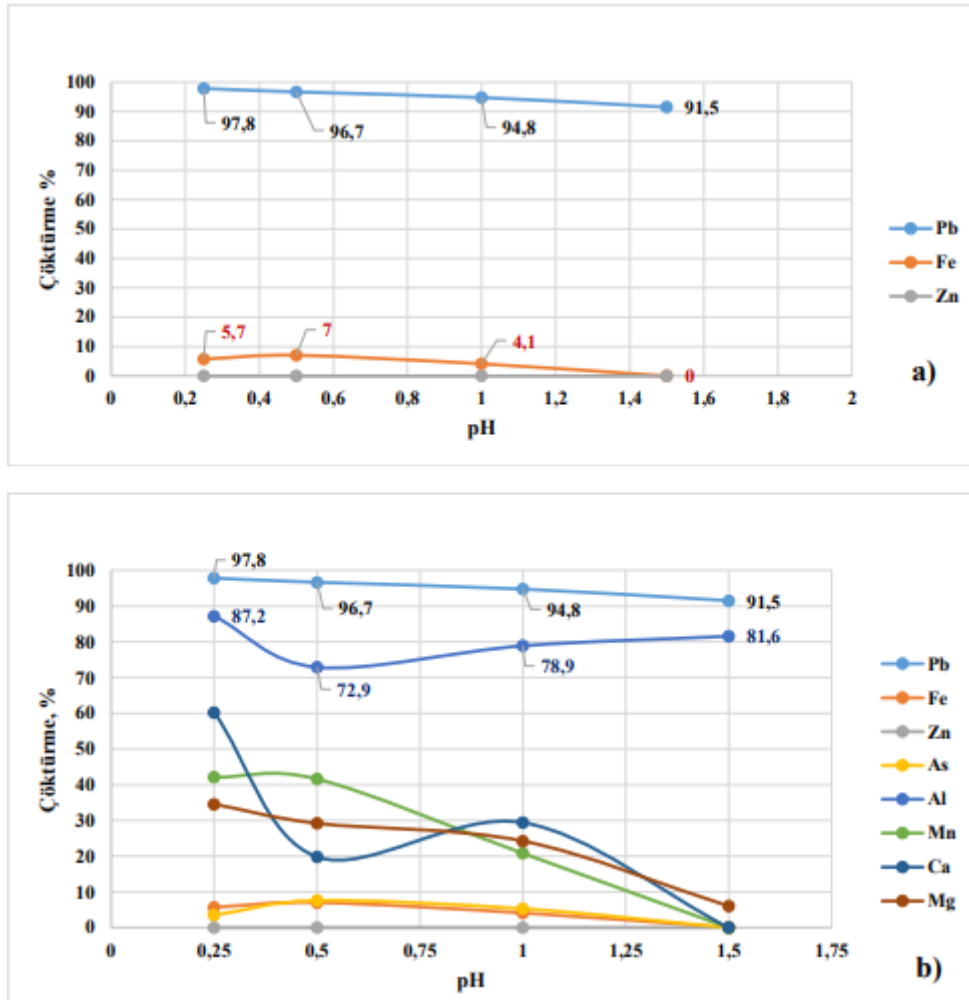


Şekil 157. Sitrik asit yüklü çözeltisinin %20 D2EHPA ile SX'inden metal sıyırma konsantrasyonuna pH'nın etkisi (40 °C, 10 dak.).

#### 4.29 Birinci Aşama Zn'ce Zengin Malik Asit Yüklü Çözeltilisinden Pb'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Çöktürülmesi/Saflaştırılması

50 mL malik asit yüklü çözeltisi 5,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile dört farklı pH değerinde (0,25; 0,5; 1,0 ve 1,5) 25 °C sıcaklıkta 30 dak. çöktürme testlerine tabi tutulmuştur. YLÇ 432,3 mg/L Pb, 1222 mg/L Fe, 5497,5 mg/L Zn, 524,5 mg/L As, 189,8 mg/L Al, 27,1 mg/L Mn, 554 mg/L Ca ve 397,9 mg/L Mg içerir. İki set deney yapılmış numuneler ESOĞÜ (3 element) ve AGÜ'de (7 element) farklı AAS cihazlarıyla analiz edilmiştir. İki farklı cihazla yapılan analizler birbirine yakın sonuçlar vermiş ve tekrarlanabilirliğin iyi olduğunu göstermiştir. pH azaldıkça Pb çökmesi artmıştır.

Pb çöktürme %91,5'dan 97,8%'e ve Al çöktürme %81,6'dan %87,2'ye hiç Zn, çökmeden ve çok az Fe ve As çökmesiyle elde edilmiştir. pH 1,5'dan sonra Mg, Mn ve Ca çökmesi artmıştır. Çözeltide kalan Pb and Ca konsantrasyonları 4,3 ve 12,6 mg/L'dir (Şekil 158). Optimum çöktürme pH'sı 0,5 kabul edilmiştir. Bu pH'da %96,7 Pb çöktürmesi 2,3 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/50 mL yüklü çözelti kullanılarak elde edilmiştir. Malik asit yüklü çözeltisinin pH: 0,25'teki çöktürülmesinin XRF analizi %95,18 PbO, %0,683 CaO, %0,375 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve %0,059 ZnO içerdiğini göstermiştir.

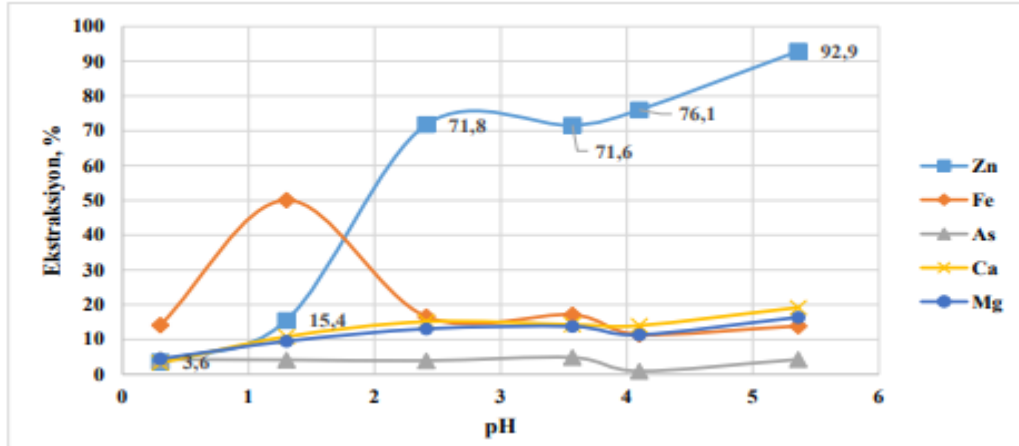


Şekil 158. Birinci aşama malik asit yüklü çözeltisinin  $H_2SO_4$  çöktürmesi ile Pb ve Ca'dan saflaştırılması (25 °C ve 30 dak.) a) ESOGU b) AGU analizi.

#### 4.29.1 Malik asit yüklü çözeltisinin çöktürmesiz %5 D2EHPA ile direk solvent ekstraksiyonu

Hekzanla seyreltilen %5 D2EHPA konsantrasyonunda 1/1 Organik/Aqua (O/A) oranında 25 mL malik asit yüklü çözeltisi, 25 °C sıcaklıkta 10 dak. pH 0,3'ten 5,36'ya kadar (5,0 M NaOH ile ayarlanan), 400 d/dak. karıştırma hızında solvent ekstraksiyonu testlerine tabi tutulmuştur. Zn, Fe, As, Ca ve Mg analizleri ALS'de ICP-AES ile yapılmıştır. Besleme Zn, Fe, As, Ca ve Mg konsantrasyonları sırasıyla 5020, 1155, 472, 427 and 227 mg/L'dir. Organik faza hiç NaOH ilave edilmeden Zn ekstraksiyonu (pH: 0,3) çok düşük (%3,6) olmuştur. pH 1,3'de organik faza Zn ekstraksiyonu %15,4 ve pH 5,35'da %92,9 yükselmiştir (Şekil 159). pH artıkça Zn ekstraksiyonu %93'e kadar çıkmıştır. Zn ile Fe, As, Ca ve Mg arasında seçicilik pH 5,36'da maksimum olduğundan bu pH optimum kabul edilmiştir. As ekstraksiyonu çok düşük olmuştur. Diğer metallerin ekstraksiyonunda %20'nin

altında kalmıştır. Sırasıyla 247, 698, 313, 239 ve 132 mg/L Zn, Fe, As, Ca ve Mg organik fazda kalmıştır.



Şekil 159. Malik asit yüklü çözeltisinin %5 D2EHPA ile direkt solvent ekstraksiyonu (25 °C, 10 dak.) (ALS).

4.29.2 %10 D2EHPA ile malik asit yüklü çözeltisinin direkt solvent ekstraksiyonu

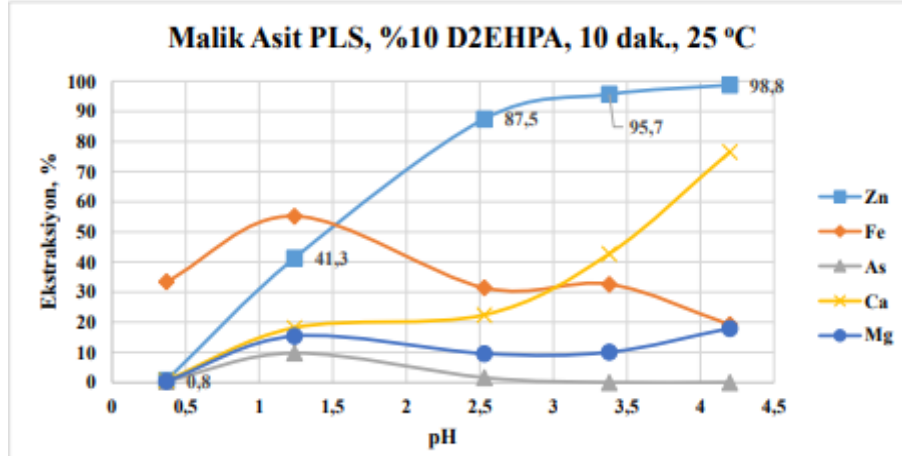
Hekzanla seyreltilen %10 D2EHPA konsantrasyonunda 1/1 O/A oranında 25 mL malik asit YLÇ çözeltisi, 25 °C sıcaklıkta 10 dak. pH 0,37'den 4,2'ye kadar (5,0 M NaOH ile ayarlanan), 400 d/dak. karıştırma hızında solvent ekstraksiyonu testlerine tabi tutulmuştur. Zn, Fe, As, Ca ve Mg analizleri ALS'de ICP-AES yapılmıştır. Besleme Zn, Fe, As, Ca ve Mg konsantrasyonları sırasıyla 5020, 1155, 472, 427 and 227 mg/L'dir. Organik faza hiç NaOH ilave edilmeden Zn ekstraksiyonu (pH: 0,37) çok düşük (%0,8) olmuştur. pH 1,24'de organik faza Zn ekstraksiyonu %41,3 ve pH 4,2'de %98,8'e yükselmiştir (Figure 160). pH arttıkça Zn ekstraksiyonu %99'a kadar çıkmıştır. Zn ile Fe, As, Ca ve Mg arasında seçicilik pH 4,2'de maksimum olduğundan bu pH optimum kabul edilmiştir. As ekstraksiyonu en düşük olmuştur. Diğer metallerin ekstraksiyonunda %20'nin altında kalmıştır. Sırasıyla 169, 608, 372, 191 and 160 mg/L Zn, Fe, As, Ca ve Mg organik fazda kalmıştır. pH arttıkça Ca ekstraksiyonu artmaktadır. Fe ekstraksiyonu ise azalmaktadır.

Şekil 158 ve 159'da Fe ekstraksiyonunda dalgalanma olmaktadır. pH arttıkça Zn ekstraksiyonu aşağıdaki denklem tarafından tahmin edileceği üzere katyon değişim mekanizması dolayısıyla artmaktadır:





Burada HR organik ekstraksiyon reaktifi ve  $MR_2$  ise metal-ekstraksiyon reaktif kompleksidir. Benzer sonuçlar Amer vd. (1995); Vahidi vd. (2008); Hossaini vd. (2010) tarafından da bulunmuştur.



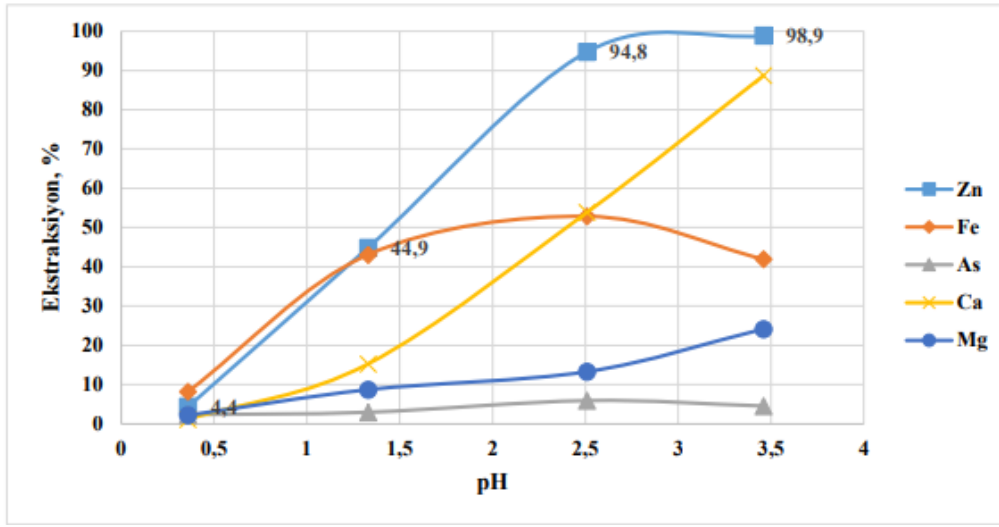
Şekil 160. Malik asit yüklü çözeltisinin %10 D2EHPA ile direkt solvent ekstraksiyonu (25 °C, 10 dak.) (ALS).

Zn ekstraksiyonuna zıt olarak, pH 1,3'den sonra Fe ekstraksiyonunda azalma eğilimi olmaktadır. Benzer eğilim Halli vd. (2019) tarafından elektrik ark fırın tozlarının organik asit olan sitrik asit liçinden sonra D2EHPA ve Cyanex 572 ekstraksiyon reaktifleri için pH 1'den 6'ya bulunmuştur. Bunun muhtemel sebebi Fe ile sitrat ve maleat iyonlarının kompleks yapması olarak açıklanmıştır. Malik asit yüzeyinde birçok karboksil ve hidroksil grubuna sahiptir ve metal iyonlarına kuvvetli bağlanma eğilimine sahiptir. Çözelti pH'sı metal adsorpsiyonunda önemlidir. Metal-organik kompleks formasyonu pH artışıyla artmaktadır.  $Fe_3O_4$  nanoparçaları üzerine malik asitin hidroksil ve karboksil gruplarının kuvvetli bağlandığı Ghanfoor ve Ata, (2017) tarafından gösterilmiştir. Rémache vd. (2017) hem malik hem de sitrik asitin  $Fe^{+2}$ 'yi çözmediğini göstermiştir.

4.29.3 %15 D2EHPA ile malik asit yüklü çözeltisinin direkt solvent ekstraksiyonu  
Hekzanla seyreltilen %10 D2EHPA konsantrasyonunda 1/1 O/A oranında 25 mL malik asit yüklü çözeltisi, 25 °C sıcaklıkta 10 dak. pH 0,36'dan 3,46'ya kadar (5,0 M NaOH ile ayarlanan), 400 d/dak. karıştırma hızında solvent ekstraksiyonu testlerine tabi tutulmuştur. Zn, Fe, As, Ca ve Mg analizleri ALS'de ICP-AES yapılmıştır. Besleme Zn, Fe, As, Ca ve Mg konsantrasyonları sırasıyla 5020, 1155,

472, 427 and 227 mg/L'dir. Organik faza NaOH ilave edilmeden Zn ekstraksiyonu (pH: 0,36) çok düşük (%4,4) olmuştur. pH 1,33'de organik faza Zn ekstraksiyonu %44,9 ve pH 3,46'da %98,9'e yükselmiştir (Şekil 161).

pH artıkça Zn ekstraksiyonu %99'a kadar çıkmıştır. Zn ile Fe, As, Ca ve Mg arasında seçicilik pH 2,51'de maksimumdur. As ekstraksiyonu en düşük olmuştur. Optimum pH 3,46'da, sırasıyla 218, 454, 370, 164 and 164 mg/L Zn, Fe, As, Ca ve Mg organik fazda kalmıştır. pH artıkça Ca ekstraksiyonu artmaktadır. Fe ekstraksiyonu ise azalmaktadır.



Şekil 161. Malik asit yüklü çözeltisinin %15 D2EHPA ile direk solvent ekstraksiyonu (25 °C, 10 dak.) (ALS).

#### 4.29.4 %20 D2EHPA ile malik asit YLÇ'inin direk solvent ekstraksiyonu

Hekzanla seyreltilen %20 D2EHPA konsantrasyonunda 1/1 O/A oranında 25 mL malik asit YLÇ çözeltisi, 25 °C sıcaklıkta 10 dak. pH 2,17'de (doğal pH, NaOH ilavesi yapılmadan), 400 d/dak. karıştırma hızında solvent ekstraksiyonu testlerine tabi tutulmuştur. Zn, Fe ve Pb analizleri ESOGÜ'de AAS ile yapılmıştır. Besleme Zn, Fe ve Pb konsantrasyonları sırasıyla 5309.83, 845,23 ve 268.30 mg/L'dir. pH 2,17'de %97,7 Zn, %100 Fe ve %58 Pb ekstraksiyonu olmuştur. Sıvı fazda 123 mg/L Zn, 0 mg/L Fe ve 113 mg/L Pb kalmıştır. Yukarıdaki testlerden %15 ve %20 D2EHPA ilavesinde Zn ekstraksiyonu tama yakın olurken istenmeyen Fe, Ca ve Pb ekstraksiyonu da artmaktadır. %5 D2EHPA kullanımında ise Zn ekstraksiyonu %93'lerde kalmıştır. En ideal D2EHPA konsantrasyonu %10 kabul edilmiştir. Fe ekstraksiyonu %19,5 ve Ca ekstraksiyonu %76,7 olmuştur. Optimum ekstraksiyon pH'sı 4,2 kabul edilmiştir.

#### 4.29.5 Malik asit yüklü çözeltisinin direk solvent ekstaksiyonu sonuçlarının karşılaştırılması

Optimum koşullardaki ilk aşama malik asit yüklü çözeltisi,  $H_2SO_4$  çöktürme saflaştırması yapmadan, direk solvent ekstraksiyonuna da tabi tutulmuştur. 25 mL YLÇ, 1/1 O/A, 10 dak., 25 ve 40 °C sıcaklıkta %5, %10, %15 ve %20 D2EHPA kullanarak farklı pH'larda solvent ekstraksiyonu testleri yapılmıştır. Malik asit yüklü çözeltisinin doğal pH'sı 2,17; 5,0 M NaOH ilavesiyle 0,36 ile 5,36 arasında değiştirilmiştir. Tablo 31 farklı D2EHPA konsantrasyonlarında metal ekstraksiyon yüzdeleri göstermektedir. %5 D2EHPA konsantrasyonunda %92,9 Zn ekstraksiyonu hiç Fe'siz elde edilmiştir. D2EHPA konsantrasyonunun %10'a çıkması Zn ekstraksiyonunu %100'e çıkarmıştır. Fe ekstraksiyonu %19,5 ile %23,5 arasında olmuştur. Aynı zamanda Ca ekstraksiyonu %77'lerde olmuştur. %10 D2EHPA ilavesinde sıcaklığın 25 °C'tan 40 °C'a çıkması ekstraksiyonu azaltmıştır. D2EHPA konsantrasyonunun %15 ve %20'ye çıkması Fe ve Pb ekstaksiyonlarını önemli ölçüde artırmıştır. Malik asit için optimum konsantrasyon %10 ve pH: 4,2 olarak belirlenmiştir.

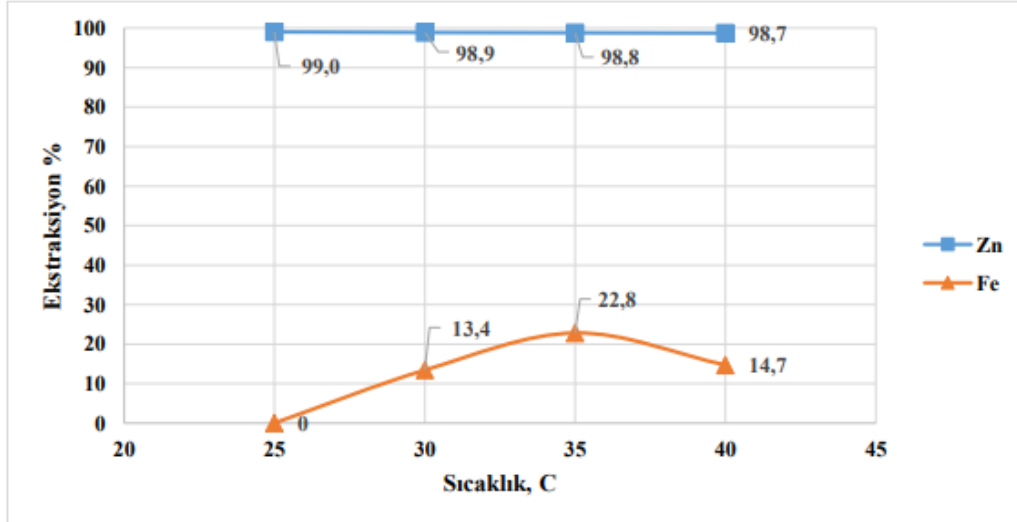
Tablo 31. Birinci aşama malik asit yüklü çözeltisinin  $H_2SO_4$  çöktürmesiz D2EHPA ile direk solvent ekstraksiyonu.

| D2EHPA     | O/A        | mL        | t (dak.)  | T (°C)    | N (rpm)    | pH aralığı       | Opt. pH     | Zn           | Fe           | Pb    | Ca           |
|------------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------------|-------------|--------------|--------------|-------|--------------|
| %5         | 1/1        | 25        | 10        | 25        | 400        | 0.30-5.36        | 5.36        | %92.9        | %0           |       |              |
| %10        | 1/1        | 25        | 10        | 25        | 400        | 0.37-5.30        | 3.82        | %100         | %23.5        |       |              |
| <b>%10</b> | <b>1/1</b> | <b>25</b> | <b>10</b> | <b>25</b> | <b>400</b> | <b>0.37-4.20</b> | <b>4.20</b> | <b>%98.8</b> | <b>%19.5</b> |       | <b>%76.7</b> |
| %10        | 1/1        | 25        | 10        | 40        | 400        | 2.36-5.26        | 3.82        | %96.7        | %19.6        | %13.1 |              |
| %15        | 1/1        | 25        | 10        | 25        | 400        | 0.36-3.46        | 3.46        | %98.8        | %41.9        |       | %88.7        |
| %20        | 1/1        | 25        | 10        | 40        | 400        | 2.17             | 2.17        | %97.7        | %100         | %58   |              |

#### 4.30 %10 D2EHPA Konsantrasyonunda $H_2SO_4$ Çöktürme Sonrası Solvent Ekstraksiyon Sıcaklığının Metal Ekstraksiyonuna Etkisi

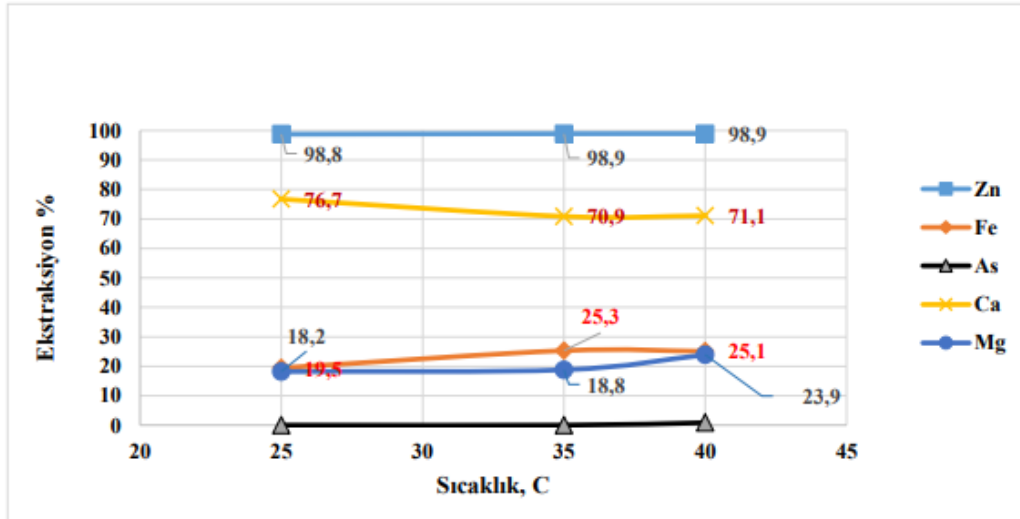
Optimum %10 D2EHPA konsantrasyonunda pH 4,2'de (9 mL NaOH/25 mL YLÇ), sıcaklığın (25, 30, 35 ve 40 °C) 10 dak. SX süresinde metal ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. 25 ve 40 °C sıcaklık aralığında Zn ekstraksiyonu yaklaşık %99'da sabit kalmıştır. Fe ekstraksiyonu ise 35 °C'a kadar artmış ve 40 °C'ta ise azalmıştır.

25 °C optimum sıcaklık kabul edilmiştir. Zn ve Fe ekstraksiyonları arasında maksimum seçimlilik 25 °C'ta elde edilmiştir (Şekil 162).



Şekil 162. Malik asit yüklü çözeltisinin %10 D2EHPA ile SX sıcaklığının etkisi (pH: 4,2 ve 10 min.) (ESOGÜ).

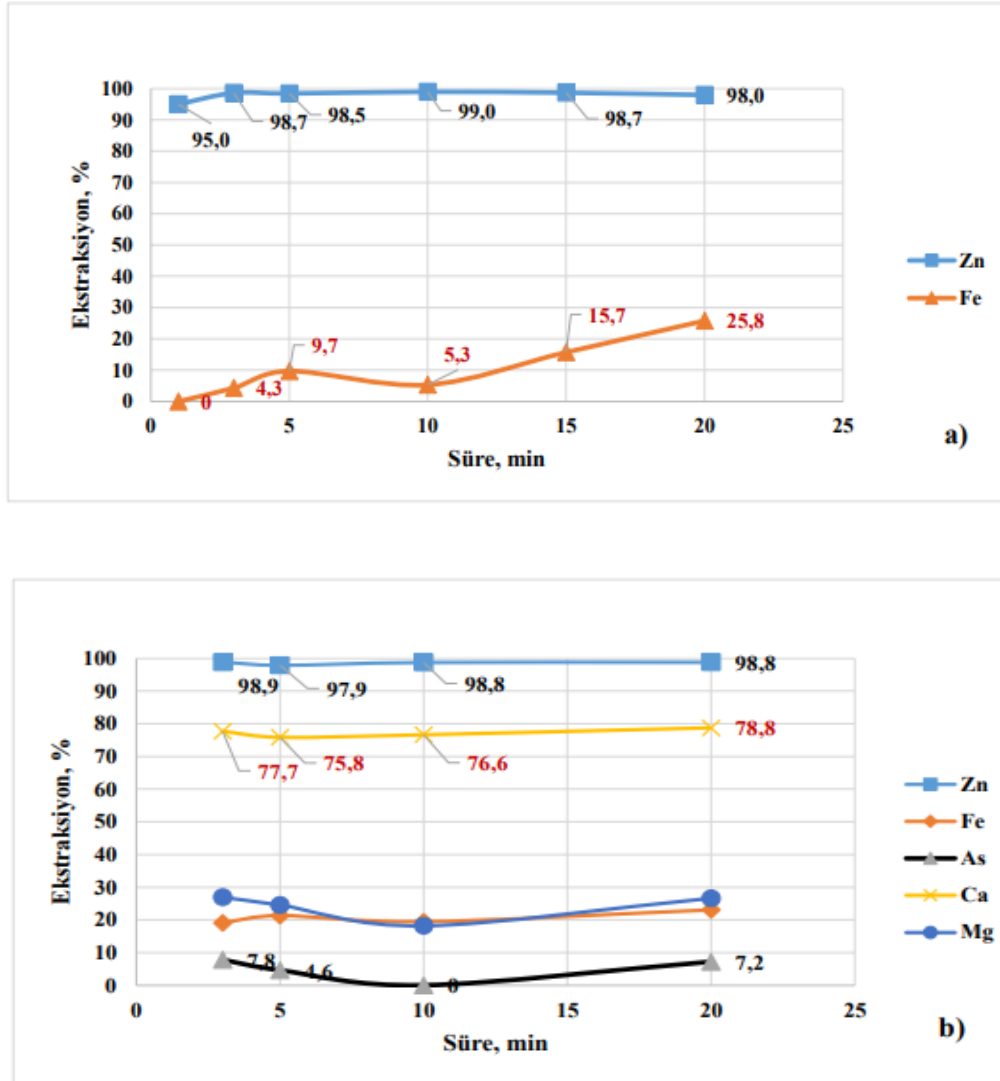
Solvent ekstraksiyonu sıcaklığının etkisi 25, 35 ve 40 °C'ta da test edilmiştir ve numune analizleri ALS'de yapılmıştır. Tüm incelenen sıcaklık aralığında, Zn ekstraksiyonu %98,8'de sabit kalmıştır. Ca ekstraksiyonu 25 °C'ta %76,7, Fe %19,5 ve Mg %18,2 olmuştur (Şekil 163).



Şekil 163. Malik asit yüklü çözeltisinin %10 D2EHPA ile SX sıcaklığının etkisi (pH: 4,2 ve 10 min.) (ALS).

#### 4.31 %10 D2EHPA Konsantrasyonunda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Çöktürme Sonrası Solvent Ekstraksiyonu Süresinin Metal Ekstraksiyonuna Etkisi

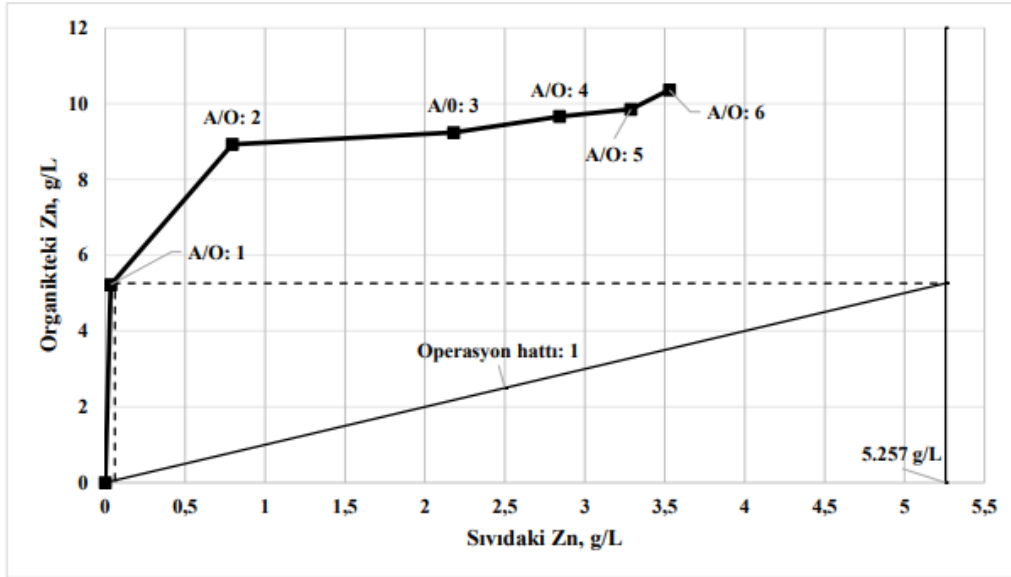
Optimum %10 D2EHPA konsantrasyonunda pH 4.2'de (9 mL NaOH/25 mL YLÇ), çöktürme sonrası SX süresinin (1, 3, 5, 15 ve 20) 25 °C sıcaklıkta metal ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. 3 ile 20 dak. aralığında Zn ekstraksiyonu %98 ile %99 arasında hemen hemen sabit kalmıştır (Şekil 164). Fe ekstraksiyonu ise 3 dak. ile 20 dak. arasında % 4,3 ile % 25,8 arasında değişmiştir. Fe ekstraksiyonu genelde süreyle artma eğilimi göstermiştir. 10 dak SX süresi optimum kabul edilmiştir. Bu sürede Zn ve Fe ekstraksiyon seçiciliği maksimumdur. Beş elementli testlerde SX süresinin Zn, Ca ve Fe ekstraksiyonuna etkisi yoktur. Zn ekstraksiyonu 10 dak.'da %99, Ca %76.6, Zn ve Fe %20 ve As %0 olmuştur.



Şekil 164. Malik asit yüklü çözeltisinin %10 D2EHPA ile SX süresinin etkisi (pH: 4,2 ve 10 min.). a) ESOGU b) ALS.

#### 4.32 Çöktürme Sonrası Farklı A/O Oranlarında Malik Asit Yüklü Çözeltisinin Solvent Ekstraksiyonu

A/O oranları 1, 2, 3, 4, 5 ve 6'da Zn ve Fe ekstraksiyonları tek kontakla optimum pH: 4,2'de (5,0 M NaOH ilavesiyle) 10 dak'da belirlenmiştir. 25 mL organik yüklü çözelti 25-150 mL sıvı/aqua ile temas ettirilmiştir. A/O = 1'de pH ayarlama için 11 mL NaOH ve pH = 6'da 60 mL NaOH ilavesi yapılmıştır. A/O = 1'de %99,3; A/O = 2'de %84,9; A/O = 3'de %58,6; A/O = 4'de %46, A/O = 5'de %37,5 ve A/O = 6'da %32,5 Zn ekstraksiyonu Fe'siz elde edilmiştir. Organik fazdaki Zn'nin sıvı fazdaki Zn'ye oranı Şekil 165'de verilmiştir. McCabe-Thiele diagramına göre A/O = 1 en iyi işletme şartı olduğu bulunmuştur. Bu şartta Zn ile birlikte %76,6 Ca; %19,2 Fe ve %18 Mg'de organik faza alınmıştır.

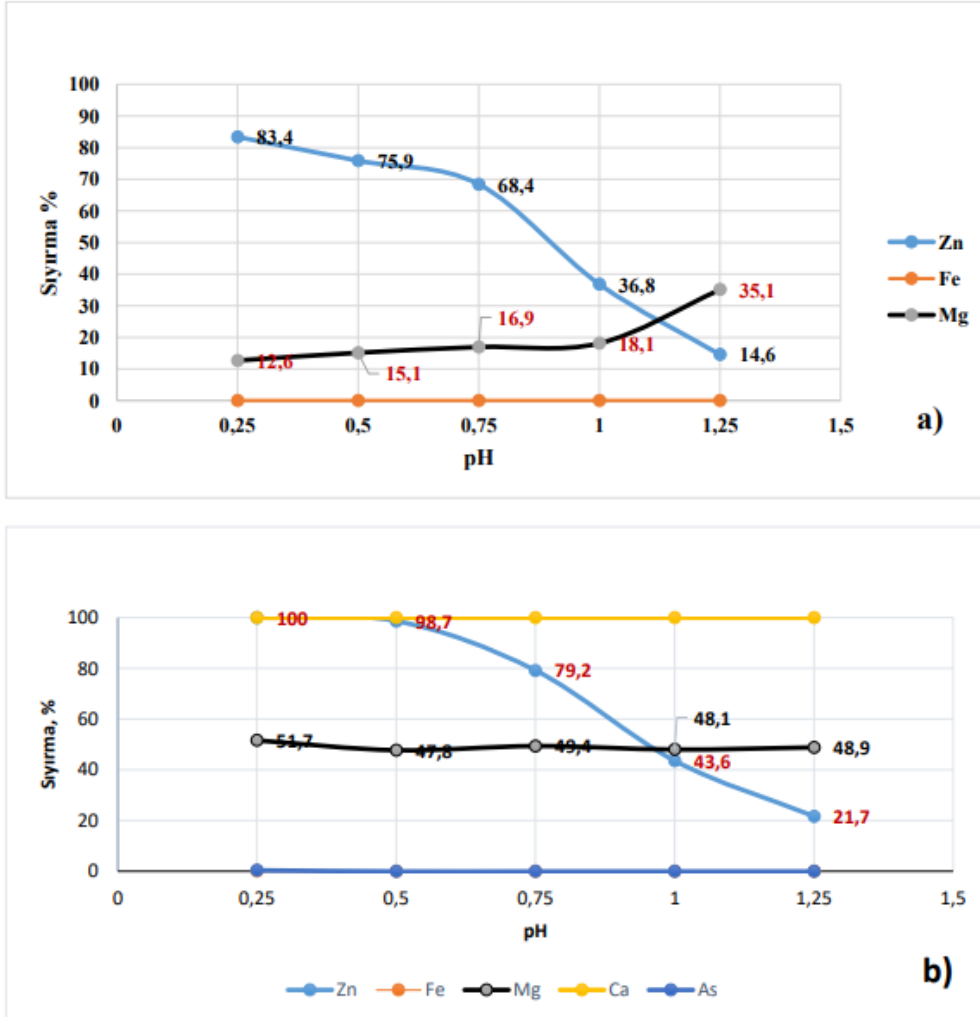


Şekil 165. Malik asit yüklü çözeltisinin farklı A/O'larda solvent ekstraksiyonu.

#### 4.33 Malik Asit Yüklü Çözeltisinin Solvent Ekstraksiyonu Sonrası Sıyırma Testleri

Bu aşamada organik fazdan Zn sıyrmasına pH ve farklı O/A oranlarının etkisi incelenmiştir. 25 mL malik asit solvent ekstraksiyonu organik çözeltisiyle 25 °C'ta 10 dak. 200 dev/dak. karıştırma hızında sıyırma testleri yapılmıştır. pH 0,25'den 1,25 aralığında (5,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile ayarlanmıştır) Zn, Fe ve Mg sıyırma yüzdeleri belirlenmiştir (Şekil 166a). Sıyırma pH'sı 0,25'den 1,25 artıkça Zn sıyrması %83,4'ten %14,6'ya düşmüştür. Mg sıyırma yüzdesi %12,6'dan %35,1'e artmıştır. Fe tüm pH aralığında hiç sıyrılmamıştır. Aynı test tekrarının ALS analiz sonuçları

Şekil 166b'de verilmiştir. Zn ve Mg analizlerinde biraz farklılık olmuş, fakat Fe analizi aynı kalmıştır. pH 0,5'de %98,7 Zn sıyırması, %100 Ca ve %47,8 Mg sıyırması elde edilmiştir. Bu pH optimum kabul edilmiştir.



Şekil 166. Malik asit yüklü çözeltisinin solvent ekstraksiyonu sonrası farklı pH'larda Zn sıyırması (25 °C, 10 dak.). a) ESOĞÜ b) ALS analizi.

#### 4.33.1 Farklı O/A oranında malik asit yüklü çözeltisinin solvent ekstraksiyonu sonrası sıyırma testleri

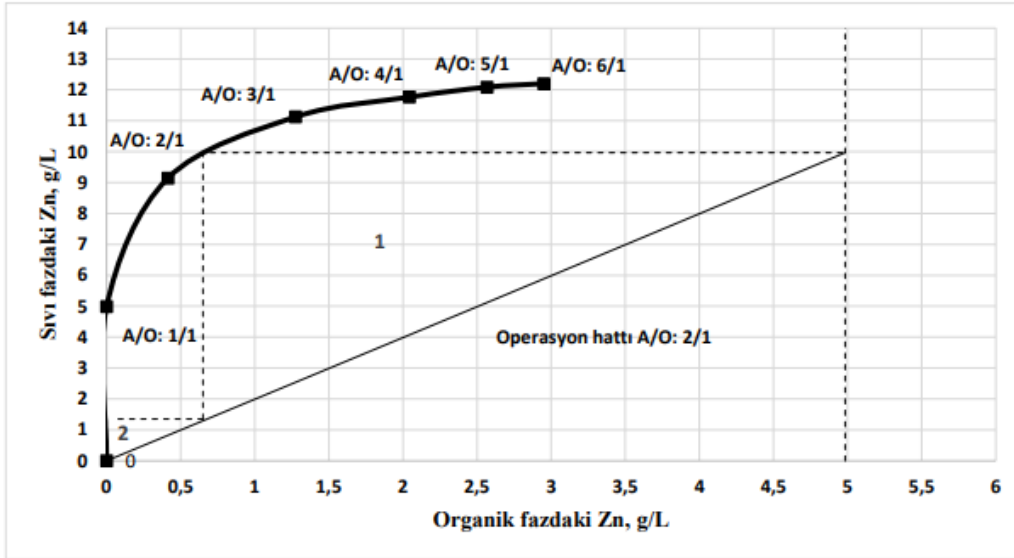
Bu testlere yüklü çözelti üretmek için optimum malik asit solvent ekstraksiyonu şartı olan pH: 4,2'de (100 mL NaOH/250 mL yüklü çözelti) yapılan solvent ekstraksiyonu testinde %98 Zn ve % 34 Fe ekstraksiyonu oluştu. Besleme konsantrasyonu Zn için 5305 mg/L Zn ve 1098 mg/L Fe içermekte idi. Solvent ekstraksiyonundan elde edilen organikten Zn sıyırması pH 0,5'te (5,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) O/A oranlarında yapılmıştır. 25 mL sıvı, 25, 50, 75, 100, 125 ve 150 mL organik ile bir kez temas ettirilmiştir. Tablo 32'den görüldüğü üzere O/A oranı 1/1'de %100 sıyırma olurken, O/A oranı

artıkça sıyırma yüzdesi azalmaktadır. O/A oranı 1/6 olduğunda sıyırma yüzdesi %40,8'e kadar azalmıştır.

Tablo 32. O/A oranının sıyırma yüzdelere etkisi.

| O/A Oranı | Sıyırma Yüzdesi |
|-----------|-----------------|
| 1/1       | 100             |
| 1/2       | 91,7            |
| 1/3       | 74,4            |
| 1/4       | 59              |
| 1/5       | 48,5            |
| 1/6       | 40,8            |

Şekil 167 sıvı ve organik fazdaki Zn konsantrasyonunu farklı A/O oranlarında (1/1 ile 6/1) göstermektedir. McCabe-Thiele diagramına göre operasyon hattı A/O: 2/1 tespit edilmiştir.



Şekil 167. Farklı A/O oranlarında malik asit yüklü çözeltilerinin pH: 0,5'de sıyırma testleri.



#### 4.34 Malik Asit Sonuçlarının Özeti

%7,5 Pb; %5,7 Zn; %21,3 Fe içeren oksitli Pb-Zn flotasyon atıkları 1,0 M malik asit ile, 80 °C sıcaklıkta 60 dakika ve K/S oranı 1/10'da liç edildiğinde elde edilen yüklü çözelti (%92 Zn, %8,5 Pb, %3,2 Fe ve % 8,5 As randımanı) 5050 mg/L Zn, 387 mg/L Pb, 1200 mg/L Fe ve 470 mg/L As içerir. Bu yüklü çözeltinin NaOH ile hidrolitik çöktürmesinde Pb, Fe ve As safsızlıklarının hiç biri çöktürülemediğinden. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Pb safsızlığı çöktürmesi yapılmış ve 25 °C'ta, pH: 0,25'te 30 dak. çöktürmede Pb'nin tamamı yakını PbSO<sub>4</sub> (anglezit) olarak çöktürmüştür. Çökeltinin XRD'si çökeleğin tamamının anglezit olduğunu göstermiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çöktürmesi sonrası malik asit YLÇ'i 5020 mg/L Zn, 1095 mg/L Fe, 441 mg/L As, 512 mg/L Ca ve 212 mg/L Mg içermektedir. Bu saflaştırılan yüklü çözelti %10 D2EHPA ile pH: 4,2'de, 25 °C sıcaklıkta 10 dak. solvent ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Bu şartlarda %98,8 Zn, %76,7 Ca ve %19,5 Fe ekstraksiyonu elde edilmiştir. Yüklü organik pH: 0.5'de, 25 °C sıcaklıkta 10 dak. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile sıyrıldığında %100 Zn, %47,8 Ca ve Fe, Mg ve As'siz sıyrılmıştır. Sıyırmadan elde edilen yüklü çözelti daha sonra elektroliz işlemine tabi tutulacaktır. Bu aşamada Fe organik D2EHPA fazında kaldığından bunun galvanik sıyırma ile uzaklaştırılabileceği daha önceki çalışmalarda önerilmiştir (Halli vd., 2019). Yüklü çözeltideki düşük Ca konsantrasyonu, Zn elektrolizde sorun yaratmamaktadır (Qin vd., 2003).

#### 4.35 Solvent Ekstraksiyon ve Sıyırma Test Sonuçlarının Özeti

Fe, As, Pb vs. safsızlığı uzaklaştırılan birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sitrik ve malik asit yüklü çözeltileri Cyanex 272 ve D2EHPA kullanılarak solvent ekstraksiyonunu optimum şartları ve metalürjik performans test sonuçları aşağıdaki Şekil 168'de özetlenmiştir. Şekil 169 solvent ekstraksiyonu ile elde edilen organik fazdan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Zn sıyırma optimum şartları ve metalürjik sonuçları göstermektedir.

|     |                       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                  |                                                                               |   |        |
|-----|-----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---|--------|
|     |                       | SOLVENT EKSTRAKSİYONU ve SIYIRMASIZ                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                  |                                                                               |   |        |
| PLS |                       | SOLVENT EKSTRAKSİYONU İLE                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                  |                                                                               |   |        |
| →   | Solvent Ekstraksiyonu | 20% D2EHPA + hekzan, O/A (25 mL): 1/1, pH: 2.6 (5 M NaOH: 3.5 mL), 40 °C, 10 dak., 400 rpm<br>9730 mg/L Zn → 232 mg/L Zn<br>Organik=1 birim D2EHPA+4 birim Hekzan)<br>O/A = 1/1 25 mL organik/25 mL PLC<br>SX: ZnSO <sub>4</sub> (aq) + 2HR(org) → H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (aq)+R <sub>2</sub> Zn(org) R: D2EHPA | 28 g NaOH/L PLS 113.4 kg NaOH/t atık<br>193 g D2EHPA/L PLS 156.3 kg D2EHPA/t atık<br>524 g Hekzan/L PLS 1.7 t Hekzan/t atık      | 98% Zn ekstraksiyon<br>45.04 kg/t Zn                                          |   | 3850 L |
| →   | Solvent Ekstraksiyonu | 20% D2EHPA, O/A (50 mL): 1/1, pH: 2.87 (NaOH: 5 mL), 40 °C, 10 dak., 400 rpm<br>11500 mg/L Zn, 9380 mg/L Fe, 1350 mg/L Pb<br>O/A = 1/1 50 mL organik/50 mL PLC                                                                                                                                                          | 20 g NaOH/L PLS 78.8 kg NaOH/t atık<br>193 g D2EHPA/L PLS 152 kg D2EHPA/t atık<br>524 g Hekzan/L PLS 1.67 t Hexane/t atık        | 94% Zn ekstraksiyon<br>16.8% Pb, 8% Fe<br>49.36 kg/t Zn                       | → |        |
| →   | Solvent Ekstraksiyonu | 10% D2EHPA, O/A: 1/1 (25 mL), pH: 4.20 ( NaOH: 3 mL), 40 °C, 10 dak., 400 rpm<br>5.31 g/L Zn, 0.85 g/L Fe, 286 mg/l Pb                                                                                                                                                                                                  | 24 g NaOH/L PLS 210 kg NaOH/t atık<br>96.4 g D2EHPA/L PLS 84.4 kg D2EHPA/t atık<br>589 g Hekzan/L PLS 4.64 t Hekzan/t atık       | 98.8% Zn ekstraksiyon<br>19.5% Fe, 76.7% Ca<br>52.18 kg/t Zn                  | → |        |
| →   | Solvent Ekstraksiyonu | 20% D2EHPA, O/A (50 mL): 1/1, pH: 3.59 (8 mL NaOH/25 mL PLS), 25 °C, 10 dak., 400 rpm<br>11.1 g/L Zn, 8.69 g/L Fe                                                                                                                                                                                                       | 64 g NaOH/L PLS 227 kg NaOH/t atık<br>193 g D2EHPA/L PLS 136.9 kg D2EHPA/t atık<br>524 g Hekzan/L PLS 1.49 t Hexane/t atık       | 98.3% Zn, 17.4% Fe<br>10.9 g/L Zn, 3.57 g/L Fe<br>51.62 kg/t Zn               | → |        |
| →   | Solvent Ekstraksiyonu | 20% D2EHPA, O/A (50 mL): 1/1, pH: 3.59 (8 mL NaOH/25 mL PLS), 25 °C, 10 dak., 400 rpm<br>11.1 g/L Zn, 8.69 g/L Fe                                                                                                                                                                                                       | 64 g NaOH/L PLS 227 kg NaOH/t atık<br>193 g D2EHPA/L PLS 136.9kg D2EHPA/t atık<br>524 g Hekzan/L PLS 1.49 t Hekzan/t atık        | 98.3% Zn, 17.4% Fe<br>10.9 g/L Zn, 3.57 g/L Fe<br>51.62 kg/t Zn               | → |        |
| →   | Solvent Ekstraksiyonu | 10% D2EHPA, O/A: 1/1 (25 mL), pH: 4.2 (9 mL NaOH), 25 °C, 10 dak., 400 rpm<br>5020 mg/L Zn, 1155 mg/L Fe, 472 mg/L As, 427 mg/L Ca, 227 mg/L Mg<br>5280 mg/L Zn<br>5310 mg/L Zn, 845 mg/L Fe, 268 mg/L Pb                                                                                                               | 47.2 g NaOH/L PLS 413.4 kg NaOH/t atık<br>96.4 g D2EHPA/L PLS 84.4 kg D2EHPA/t atık<br>589 g Hekzane/L PLS 4.64 t Hekzane/t atık | 98.8% Zn ekstraksiyon<br>19.2% Fe, 76.6% Ca, 18% Mg<br>0% As<br>52.44 kg/t Zn |   | 8760 L |

Şekil 168. Optimum solvent ekstraksiyon şartları ve metalürjik performans.

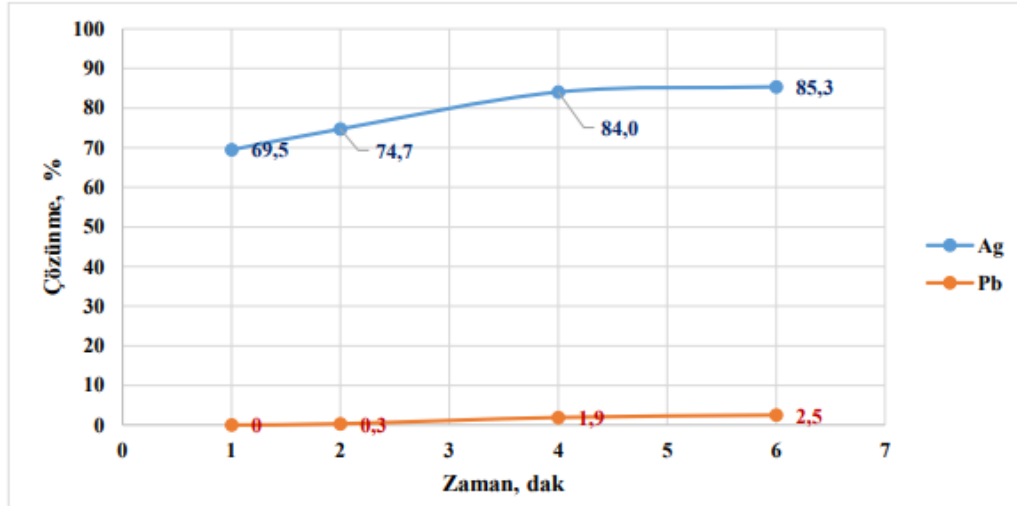
| SÜPÜRME (Scrubbing)                                                                                                                                                                      | SIYIRMA (Stripping)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |   |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| <p>Süpürme: pH: 4.5 <math>\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math>; 25 °C, 10 dak.<br/>Ca ve Mg uzaklaştırma (2.64 g/L Zn artışı <math>\text{ZnSO}_4</math> ilavesi nedeniyle)</p> | <p>Sıyırma: pH: 0.25 (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>), 40 °C, 10 dak. 100% Zn sıyırma<br/>8846 mg/L Zn 45.04 kg/t Zn</p> <p>D2EHPA + hekzan geri dönüştürülebilir<br/>42 g/L <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 162 kg <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> /t atık</p> <p><math>\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{ZnR}_2(\text{org}) \rightarrow 2\text{HR}(\text{org}) + \text{ZnSO}_4(\text{aq})</math></p> | → |
|                                                                                                                                                                                          | <p>Sıyırma: pH: 0.50 (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>), 40 °C, 10 dak. 95.6% Zn sıyırma<br/>10275 mg/L Zn</p> <p>20 g <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>/L PLS 78.8 kg <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>/t atık 47.19 kg/t Zn</p> <p>D2EHPA + hekzan geri dönüştürülebilir</p>                                                                                                                                      | → |
|                                                                                                                                                                                          | <p>Sıyırma: pH: 0.75 (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>), 40 °C, 10 dak. 98% Zn sıyırma<br/>5709 mg/L Zn, 925 mg/L Fe, 39 mg/L Pb</p> <p>D2EHPA + hekzan geri dönüştürülebilir 51.39 kg/t Zn</p>                                                                                                                                                                                                                       | → |
|                                                                                                                                                                                          | <p>1. aşama sıyırma pH: 0.25 (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>) 40 °C, 10 dak., 100% Zn sıyırma<br/>Fe'siz ve %1.5 Pb'li<br/>10.75 g/L Zn, 2.02 g/L Fe 51.62 kg/t Zn</p> <p>D2EHPA + hekzan geri dönüştürülebilir</p>                                                                                                                                                                                                 | → |
|                                                                                                                                                                                          | <p>2. aşama sıyırma: pH: 0.25 (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>) 25 °C, 10 dak., 100% Zn sıyırma<br/>Fe ve Pb'siz<br/>12.41 g/L Zn, 1.21 g/L Fe 51.62 kg/t Zn</p> <p>D2EHPA + hekzan geri dönüştürülebilir<br/>5 M HCl, 25 °C, 10 dak.</p>                                                                                                                                                                            | → |
|                                                                                                                                                                                          | <p>Sıyırma: pH: 0.5 (<math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>), 25 °C, 10 dak. 98.7% Zn sıyırma<br/>100% Ca, 47.8% Mg</p> <p>5269 mg/L Zn, 551.5 mg/L Fe</p> <p>D2EHPA + hekzan geri dönüştürülebilir 52.44 kg/t Zn</p> <p>7.8 g/L <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> 68 kg <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math>/t atık</p>                                                                                                     | → |
|                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |   |
|                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |   |
|                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |   |
|                                                                                                                                                                                          |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |   |

Şekil 169. Optimum sıyırma şartları ve metalürjik perform.

#### 4.36 Üçüncü Aşama Amonyum Tiyosülfat ile Ag Liçi

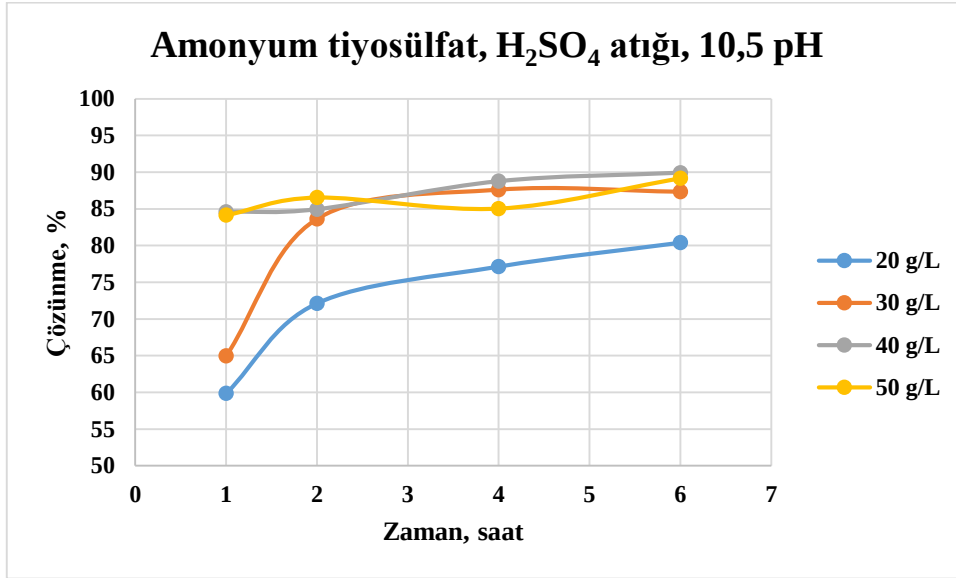
##### 4.36.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi atığı

İkinci aşama NaOH+KNa-tartrat liçi katı atıklarından dört katı numune kral suyu ile çözüldükten sonra ALS'de ICP-OES ile Ag analizine tabi tutulduğunda ortalama 160,80 ppm (%0,016080) Ag ve 16669 ppm (%1,669) Pb içerdiği bulunmuştur. 20 gr amonyum tiyosülfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ve 0,5 gr CuSO<sub>4</sub>'tan 1000 mL liçi reaktif çözeltisi hazırlandı, 20 °C sıcaklıkta (oda sıcaklığı), pH 9.5'da, K/S oranı 1/10'da liçi edildi. 5 gr katı numune 50 mL çözeltide 1, 2, 4 ve 6 saat süreyle liçi işlemine tabi tutuldu. 6 saat liçi sonrası atıklardaki Ag konsantrasyonu 23,56 ppm ve Pb %1,63 kalmıştır. Liçi süresi 1 saatten 6 saate artıkça Ag ekstaksiyonu %6,5'tan %85,3'e yükselmiştir. Bu esnada Pb çözünümü %0'dan %2,5 çıkmıştır. Ag ve Zn arasında iyi seçicilik vardır (Şekil 170).



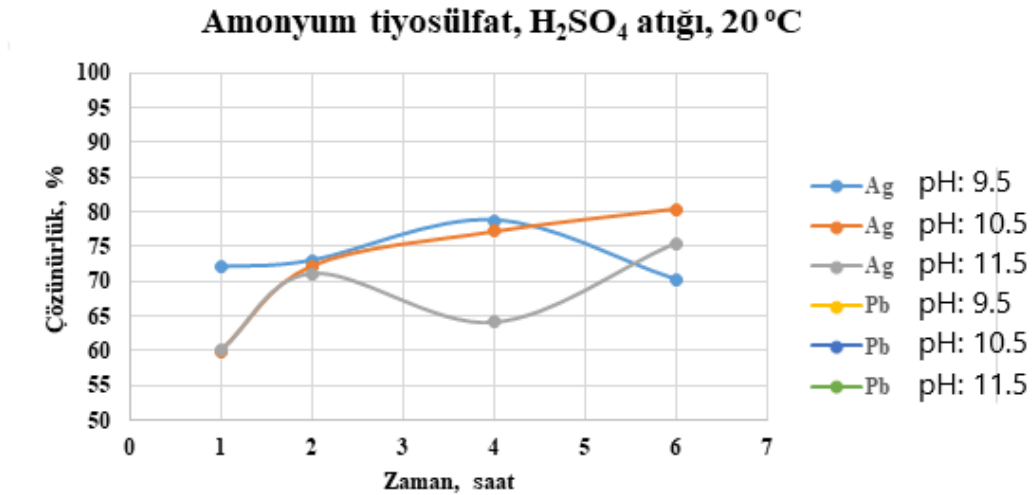
Şekil 170. Üçüncü aşama amonyum tiyosülfat Ag liçine liçi süresinin etkisi (20 g/L amonyum tiyosülfat + 0,5 g/L CuSO<sub>4</sub>, 20 °C).

Şekil 171 20, 30, 40 ve 50 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda Ag çözünümünü pH: 9,5'da oda sıcaklığında göstermektedir. 30, 40 ve 50 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda %85-90 Ag çözünümüne 4-6 saat liçten sonra ulaşılmaktadır. 20 g/L amonyum tiyosülfat 6 saatte %80 civarında Ag çözmektedir. Amonyum tiyosülfat oldukça pahalı bir reaktiftir. Bu yüzden az konsantrasyon kullanımı işletme maliyetlerini düşürme açısından önemlidir.



Şekil 171. 20 - 50 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda Ag çözünümünün pH: 9,5 ve oda sıcaklığında zamana karşı değişimi.

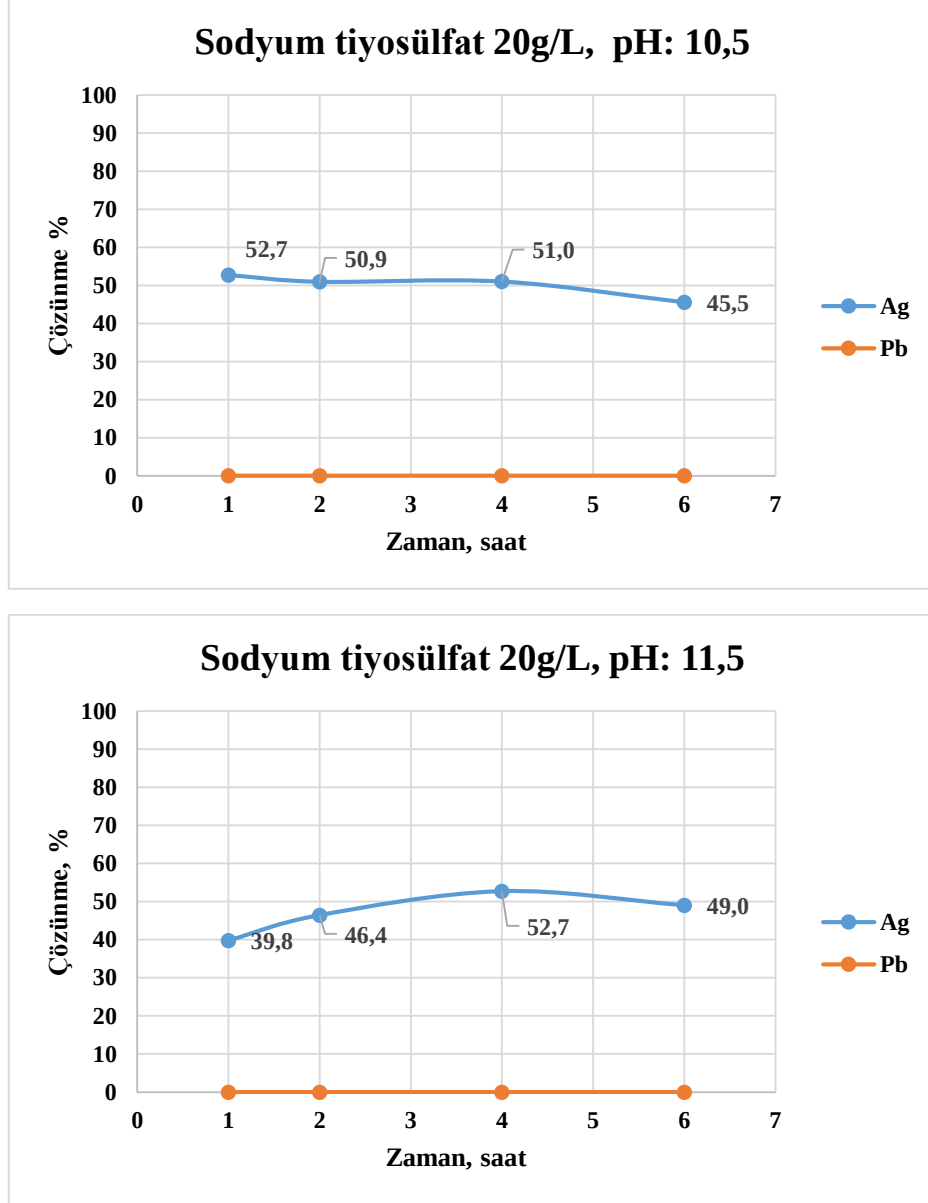
20 g/L amonyum tiyosülfat + 0,5 g/L  $CuSO_4$  ilavesinde pH'lar 9,5; 10,5 ve 11,5'ta ve oda sıcaklığında liç süresinin Ag ve Pb çözünümüne etkisi incelenmiştir. Şekil 172 görüleceği üzere pH 10,5 ve 6 saat liç süresi en yüksek Ag çözünümünü %0 Pb çözünümünde vermiştir.



Şekil 172. Farklı pH ve liç sürelerinin oda sıcaklığında Ag ve Pb çözünümüne etkisi.

$H_2SO_4$  liç atıklarından, 20 g/L sodyum tiyosülfat ve 0.5 g/l  $CuSO_4$  konsantrasyonunda pH: 10,5 ve 11,5'da oda sıcaklığında Ag ve Pb çözünümünde pH'nın etkisini göstermektedir. Her iki pH'da da Ag çözünümü %40 ve %50'ler

mertebesinde kalmıştır (Şekil 173). Pb hiç çözünmemiştir. Amonyum tiyosülfat sodyum tiyosülfattan daha yüksek Ag çözünümü sağladığından amonyum tiyosülfat kullanımı seçilmiştir.

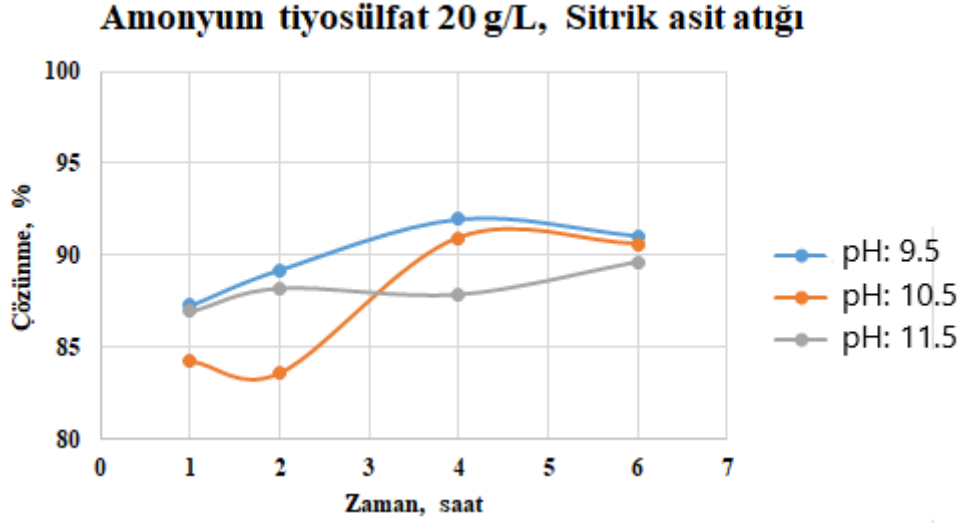


Şekil 173. pH'nın ve liç süresinin sodyum tiyosülfat liçinde Ag ve Pb çözünümüne etkisi.

#### 4.36.2 Sitrik asit liç atığının Ag liçi

Sitrik asit liç atığı üçüncü aşama Ag liçinde 20 g/L amonyum tiyosülfat + 0,5 g/L  $\text{CuSO}_4$  konsantrasyonunda pH 9,5 ve 10,5'ta farklı sürelerde liç işlemine tabi tutulmuştur. Besleme Ag içeriği 205,15 ppm ve Pb içeriği %1,837'dir. Şekil 174 sitrik asit atığının 20 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda pH ve liç süresine

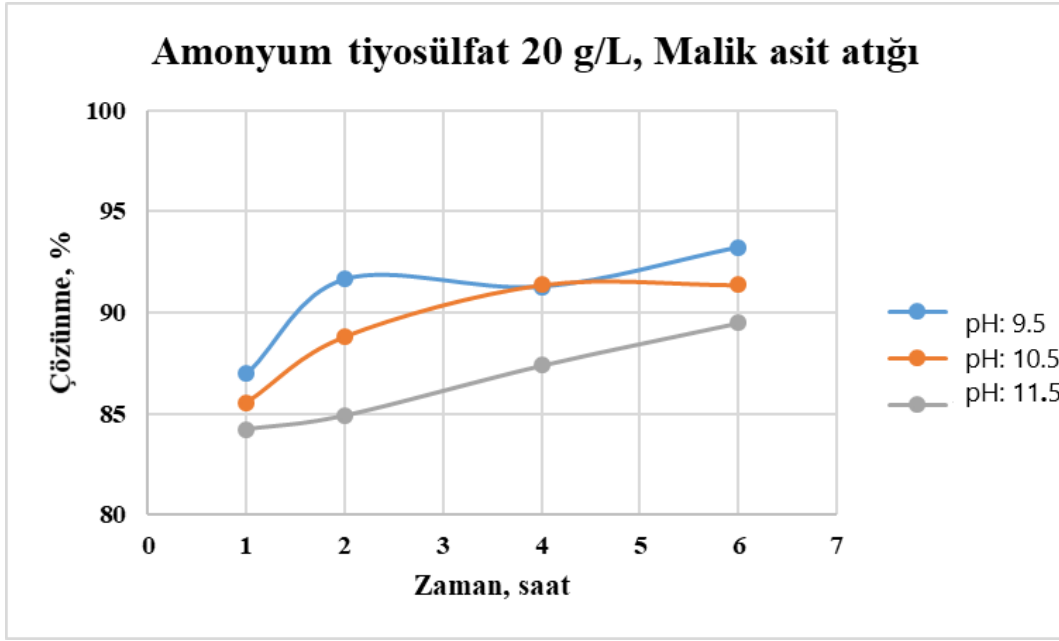
bağlı Ag çözünmesini göstermektedir. Ag çözünmesi %84 ile %92 arasında değişmiştir. Maksimum %92 Ag çözünmesine pH: 9,5'ta 4 saat liç sonrası ulaşılmıştır.



Şekil 174. Sitrik asit atığının 20 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda pH ve liç süresine bağlı Ag çözünmesi.

#### 4.36.3 Malik asit liç atığının Ag liçi

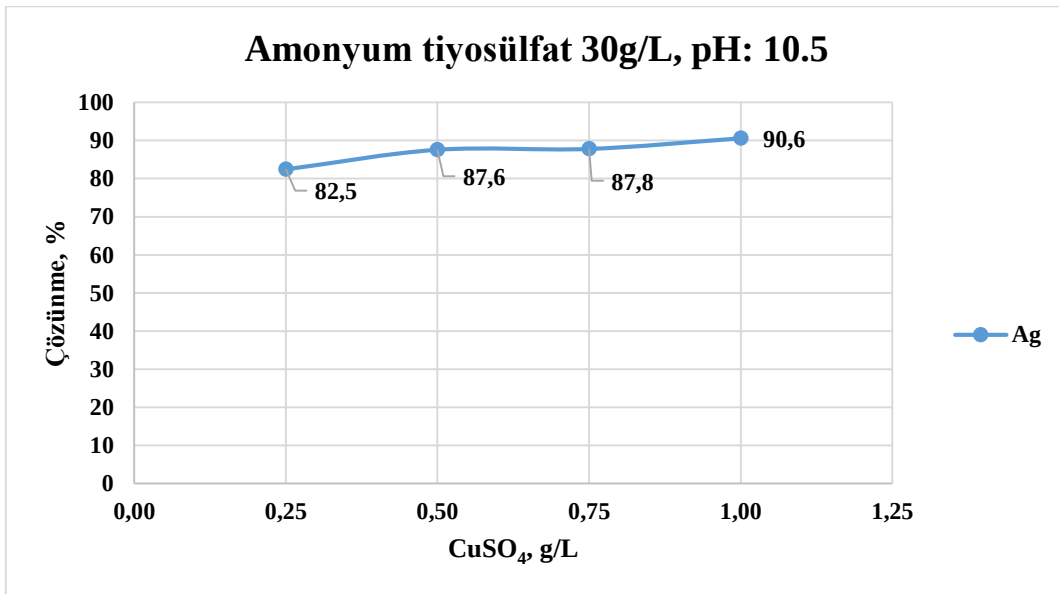
Malik asit liç atığı üçüncü aşama Ag liçinde 20 g/L amonyum tiyosülfat + 0,5 g/L  $\text{CuSO}_4$  konsantrasyonunda pH 9,5 ve 10,5'ta farklı sürelerde liç işlemine tabi tutulmuştur. Besleme Ag içeriği 191,60 ppm ve Pb içeriği %1,916'dır. Şekil 175 malik asit atığının 20 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda pH ve liç süresine bağlı Ag çözünmesini göstermektedir. Ag çözünmesi %84,2 ile %93,2 arasında değişmiştir. Maksimum %93,2 Ag çözünmesine pH: 9,5'ta 6 saat liç sonrası ulaşılmıştır.



Şekil 175. Malik asit atığının 20 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda pH ve liç süresine bağlı Ag çözünmesi.

#### 4.36.4 CuSO<sub>4</sub> miktarının Ag liçindeki etkisi

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atığı için 30 g/L amonyum tiyosülfatın pH: 10,5'ta ve 4 saat liç süresinde CuSO<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi 0,25-1,0 g/L aralığında incelenmiştir. Şekil 176'dan görüldüğü üzere Ag çözünümü 0,25 g/L'de %82,5 iken 1,0 g/L'de %90,6'ya çıkmaktadır. CuSO<sub>4</sub> miktarının artışı Ag çözünümünü önemli derecede artırmaktadır.

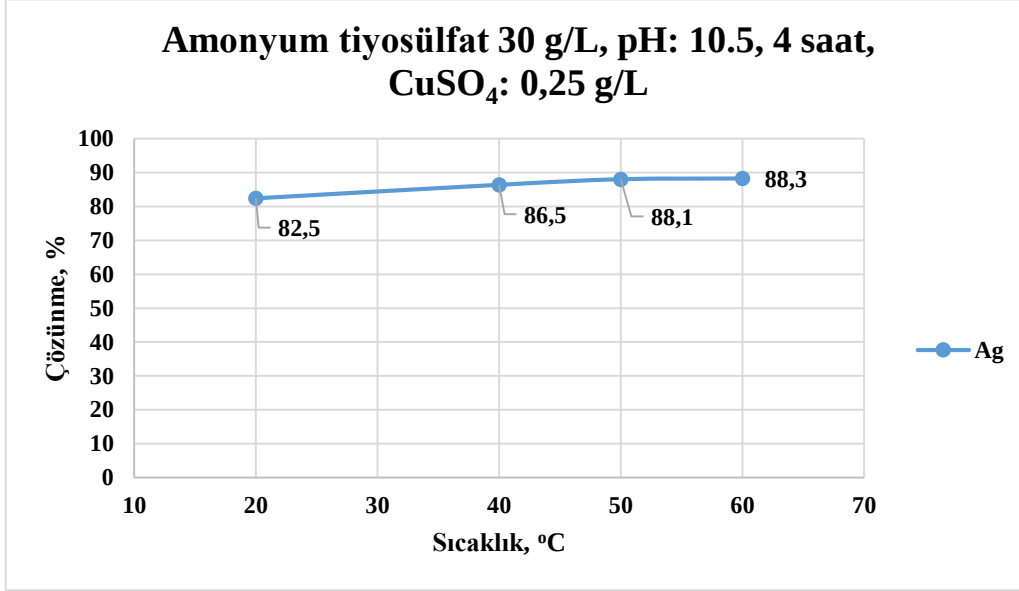


Şekil 176. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atığının 30 g/L amonyum tiyosülfat ile pH: 10,5'ta 4 saat liçine CuSO<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi.



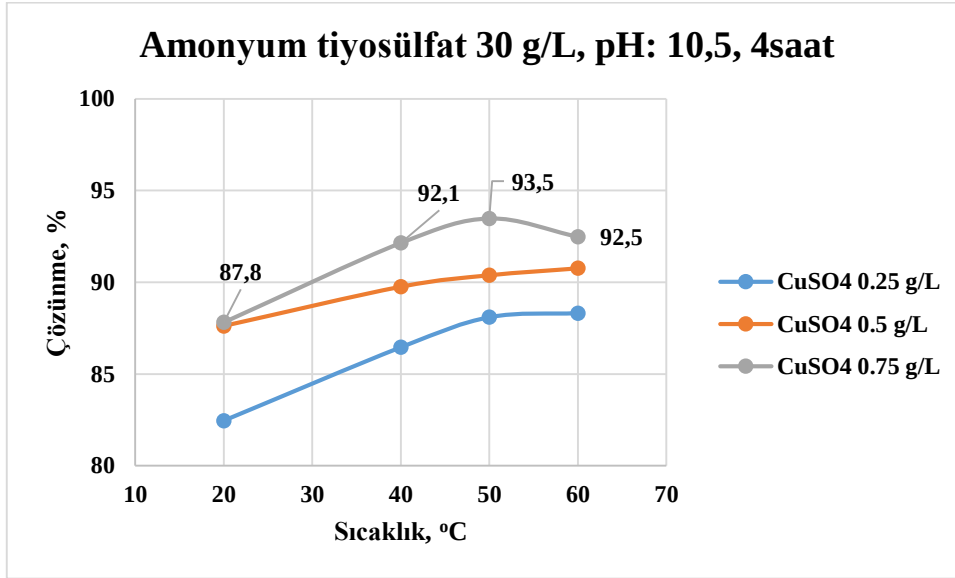
#### 4.36.5 Liç Sıcaklığının Ag Çözünümüne Etkisi

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atığının 30 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda pH: 10,5'ta, 0,25-0,75 g/L CuSO<sub>4</sub> ilavesinde 4 saat liçinde sıcaklığın etkisi 20 °C ve 60 °C arasında incelenmiştir. 0,25 g/L CuSO<sub>4</sub> ilavesinde, Ag çözünümü 20 °C'ta %82,5'tan 60 °C'ta %88,3 değerine çıkmıştır (Şekil 177). Sıcaklıktaki 40 °C artış Ag çözünümünü %5,8 artırmaktadır.



Şekil 177. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atıklarına 30 g/L amonyum tiyosülfat ve 0,25 g/L CuSO<sub>4</sub> ilavesinde pH: 10,5'ta 4 saat liçte sıcaklığın Ag çözünümüne etkisi.

Şekil 178 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç atıklarına 30 g/L amonyum tiyosülfat ve 0,25; 0,5 ve 0,75 g/L CuSO<sub>4</sub> ilavesinde pH: 10,5'ta 4 saat liçte sıcaklığın Ag çözünümüne etkisi karşılaştırmaktadır. Maksimum Ag çözünümü 0,75 g/L CuSO<sub>4</sub> ilavesinde başarılmıştır. 0,75 g/L CuSO<sub>4</sub> ilavesinde, 20 °C'ta %87,8 olan Ag çözünümü 50 °C'ta %93,5 çıkmış ve 60 °C'ta %92,5 düşmüştür.



Şekil 178.  $H_2SO_4$  liç atıklarına 30 g/L amonyum tiyosülfat ve 0,25-0,75 g/L  $CuSO_4$  ilavesinde pH: 10,5'ta 4 saat liçe sıcaklığın Ag çözünümüne etkisinin mukayesesi.

#### 4.37 Zn Elektrolizi

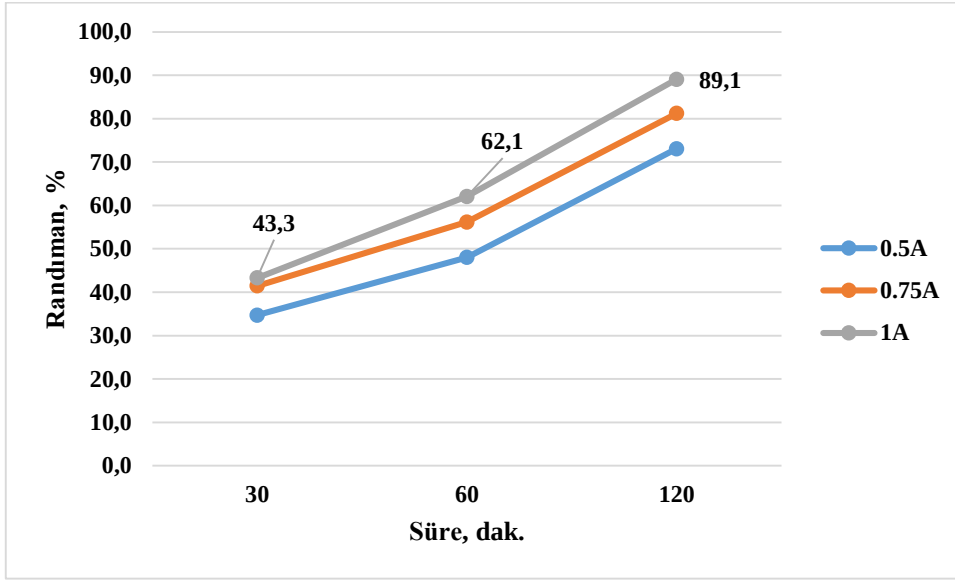
##### 4.37.1 $H_2SO_4$ YLÇ'inin elektrolizi

Saflaştırma ve solvent ekstraksiyonu yapmadan  $H_2SO_4$  YLÇ'sinin direk elektrolizinde Zn ekstraksiyonu süre ile %35'lerden 90 dakikada %78'lere kadar çıkmaktadır (Tablo 33).

Tablo 33. Saflaştırılmayan  $H_2SO_4$  YLÇ'inin farklı sürelerde elektrolizi

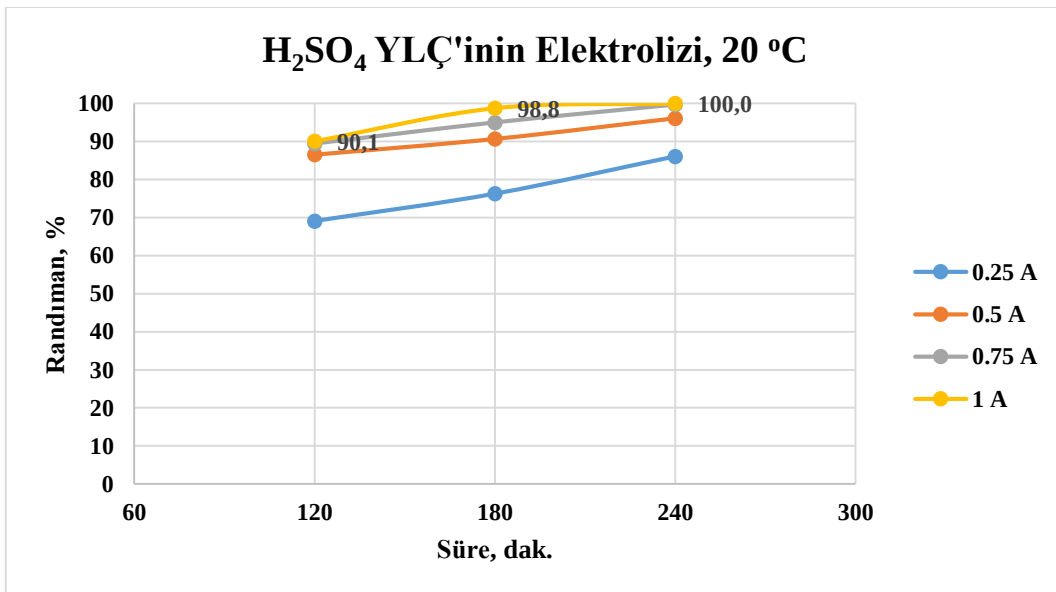
| Süre (dakika) | % Zn Ekstraksiyonu | % Zn Ekstraksiyonu |
|---------------|--------------------|--------------------|
| 30            | 35,6               | 35                 |
| 60            | 67,3               | 61,4               |
| 90            | 77,0               | 77,8               |

Birinci aşama  $H_2SO_4$  liç YLÇ'i (pH: 0,5 ve 11130 mg/L Zn)  $NaOH+H_2O_2$  (2 mL/L) hidrolitik Fe+As çöktürmesi (pH: 3,5 ve 8737,25 mg/L Zn) sonrası Zn tozu çöktürmesi (pH: 5,0 ve 9546 mg/L) sonrasında solvent ekstraksiyonu ve sıyırma işlemine tabi tutulup saflaştırıldıktan sonra anod ve katod olarak iki Pb elektrot ile 0,5-1,0 A akım şiddetinde elektroliz işlemine tabi tutulmuştur. Elektroliz süre artışı ve akım şiddeti artışı ile Zn kazanım randımanı yükselmiştir. 1A akım şiddetinde maksimum %89,1 Zn kazanımı elde edilmiştir (Şekil 179).



Şekil 179.  $H_2SO_4$  YLÇ'inden Zn kazanım randımanına akım şiddeti ve sürenin 120 dakikaya kadar etkileri.

Şekil 180  $H_2SO_4$  YLÇ'ine oda sıcaklığında farklı akım amperlerinde (0,25-1,0 A) Pb anod ve Al katod elektrot kullanımında elektroliz süresinin Zn kazanımına etkisini göstermektedir. Bu elektroliz esnasında voltaj 3,53 ile 5,4 V arasında değişmiştir. Amper artıkça voltaj yükselmiştir. Elektroliz süresi artıkça tüm akım şiddetlerinde Zn kazanımı artmaktadır. 1A akım şiddetinde en yüksek Zn kazanımı olan 100%'ü 240 dak. elektroliz süresinde vermiştir. Elektrolizde Al katod ve Pb anod kullanımı bundan sonraki tüm testlerde kullanılmıştır.

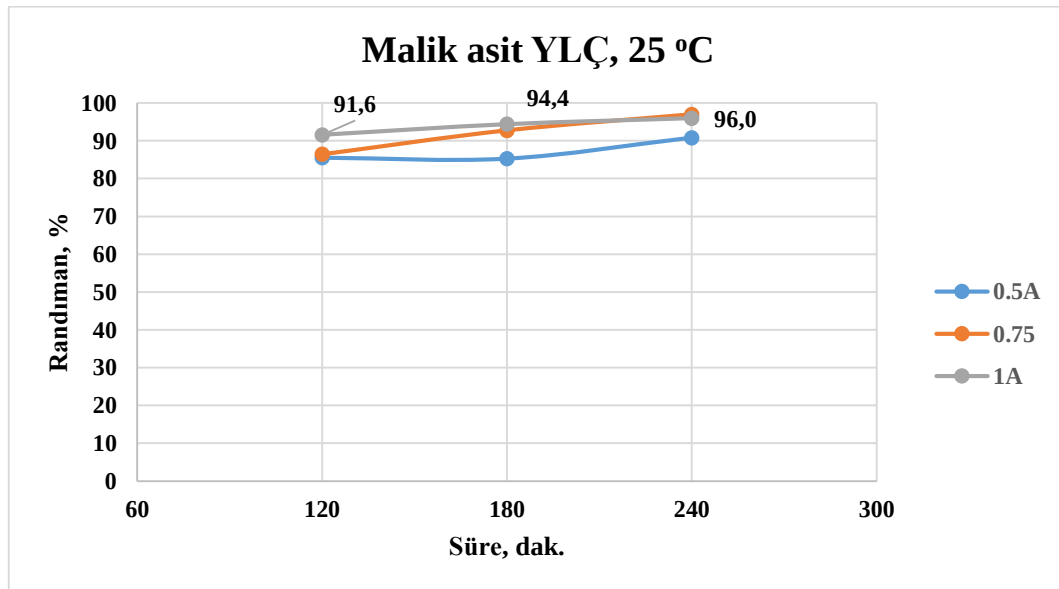


Şekil 180. Elektroliz akım şiddetinin ve sürenin  $H_2SO_4$  YLÇ'inin elektrolizinde etkisi.

Bizim saflaştırılmış çözeltilerden Zn elektrolizinde konsantrasyon düşük olması nedeniyle sentetik olarak 50 g/L Zn Çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden gerçek liç çözeltisine katkı yapılarak 26,45 g/L Zn içeren bir çözelti 1A akım şiddeti ve 4.1 V'ta 240 dak. elektroliz işlemine tabi tutulduğunda %97,4 Zn kazanımı elde edildi. Gerçek çözeltiden aynı şartlarda %100 Zn kazanımı elde edilmişti. Sentetik olarak çözeltiye tesiste daha önceden üretilmiş saf Zn tozu ilavesi Zn kazanımını biraz düşürmüştür. Genelde Zn izabe tesisleri sadece bir kaynaktan gelen düşük tenörlü çözeltilerin elektrolizini yapmamaktadır. Farklı kaynaklardan gelen birincil ve ikincil Zn içeren konsantreler birleştirilerek izabe tesisinde elektroliz işlemi yapılmaktadır. Karıştırılmış çözeltiler sayesinde düşük tenörlü çözeltiler yüksek tenörlüler ile harmanlanarak değerlendirilmiş olmaktadır.

#### 4.37.2 Sıyırılmış malik asit YLÇ'inin elektrolizi

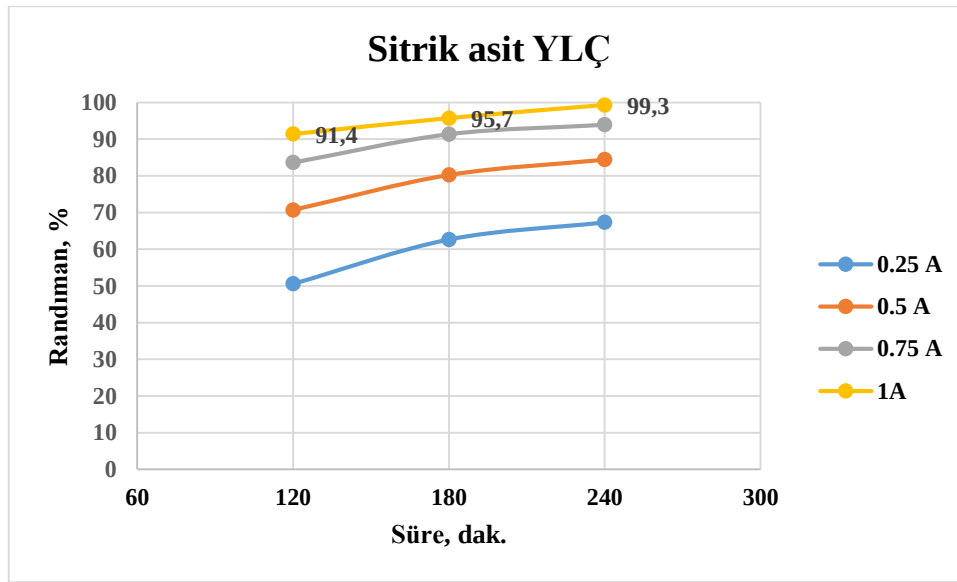
100 mL birinci aşama malik asit yüklü çözeltisi  $H_2SO_4$  çöktürmesi ve sıyırma sonrası 25 °C'ta 0.5 A (4,5 V), 0,75 A (5,5 V) ve 1,0 A (6,0 V) akımda, 120, 180 ve 240 dak. sürede pH: 0,7'de elektroliz testine tabi tutulmuştur. 11,2-13,6 cm<sup>2</sup> yüzey alanlarına sahip Pb anod ve Al katot elektrod olarak kullanılmıştır. Al katotlar eski araba plakalarından elde edilmiştir. Elektroliz beslemesi 5257 mg/L Zn içermektedir. Elektroliz süresinin 120 dak.'dan 240 dak. çıkışı Zn kazanımını 0,5 A'de %85,5'dan %90,8'e, 0,75 A'de %86,5'dan %97'ye ve 1,0 A'de %81,6'dan %96'ya çıkarmıştır (Şekil 181). En yüksek Zn metal kazanımı 0.75 A'de 240 dakika elektrolizde 595,2 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda elde edilmiştir.



Şekil 181. Malik asit YLÇ'inde Zn kazanımına akım şiddeti ve sürenin etkisi.

#### 4.37.3 Sıyırılmış sitrik asit YLÇ'inin elektrolizi

100 mL birinci aşama sitrik asit yüklü çözeltisi  $H_2SO_4$  çöktürmesi ve sıyırma sonrası 25 °C'ta 0.5 A (4,37 V); 0,75 A (4,6 V) ve 1,0 A (5,0 V) akımda, 120, 180 ve 240 dak. sürede pH: 0.45'de elektroliz testine tabi tutulmuştur. Elektroliz beslemesi 5213 mg/L Zn içermektedir. Elektroliz süresinin 120 dak.'dan 240 dak. çıkışı Zn kazanımını 0,5 A'de %70,4'den %84,4'e, 0,75 A'de 83,7'den %93,9'a ve 1,0 A'de %91,4'den %99,3'e çıkarmıştır (Şekil 182). En yüksek Zn metal kazanımı 1,0 A'de 240 dakika elektrolizde 781,3 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda elde edilmiştir.



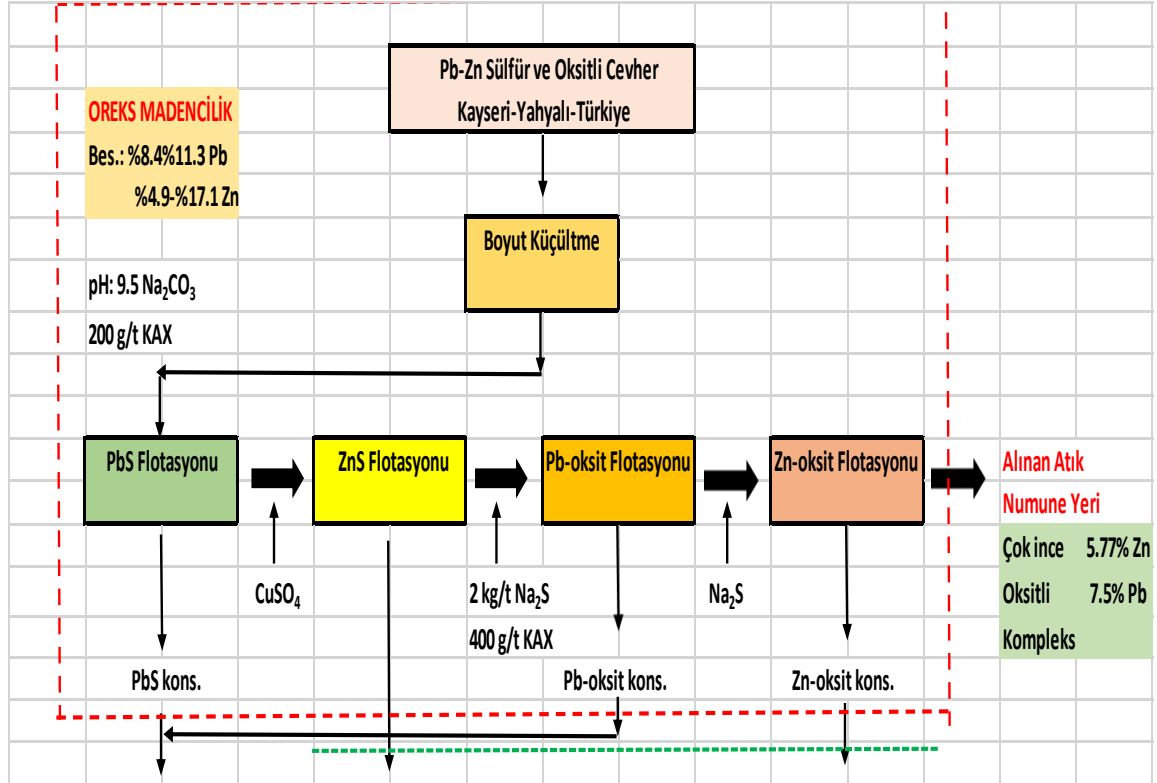
Şekil 182. Sitrik asit YLÇ'inde Zn kazanımına akım şiddeti ve sürenin etkisi.

Endüstriyel ölçekte elektroliz için mümkün olduğunca saflaştırılmış çinko içeriği yüksek (50-80 g/L) çözeltiler kullanılmalıdır. Ancak yüksek Zn içeriği genellikle düşük tenörlü cevherler veya elektrik ark fırın tozlarından elde edilebilmektedir. Bizim flotasyon atıklarından elde edilen 5-13 g/L Zn konsantrasyonu, prosesten elde edilen saf Zn tozunun elektroliz ünitesine ilavesiyle artırılabilir. Endüstriyel ölçekte düşük Zn konsantrasyonları için bu yöntem Skorpion Zinc (Namibia) ve Avustralya'daki Zn izabe tesislerinde uzun süredir kullanılmaktadır. Bu tesisler sadece bir kaynaktan değil, farklı ikincil (EAF tozu, Zn dross veya fırın tozları) ve/veya birincil kaynaklardan (cevher) gelen çözeltileri karıştırıp elektroliz yapmaktadırlar (Lottering, 2016).

## 5. Sonuçlar ve Öneriler

### 5.1 Atık Numune Karakterizasyonu ve Ön-Zenginleştirme Olanakları

Bu proje için Yahyalı-Kayseri'deki Oreks Madencilik Şirketinin oksitli Pb-Zn flotasyon tesis atıklarından temsili numune alınmıştır. Numune özellikleri (nem içeriği, parça boyut dağılımı, kimyasal ve mineralojik analizler, termal analiz, yüzey morfolojisi ve yüzey alanı) belirlenmiştir. Oreks flotasyon atıklarının çok ince (%50'si – 13  $\mu\text{m}$ ) boyuttadır. Serüzit, smithsonit, götit, korkit ve bodantit ana mineraller iken, kalsit, kuvars ise tali gang mineraller olduğu bulunmuştur. Oreks flotasyon atıkları başlıca %5,77 Zn, %7,5 Pb, %21,3 Fe, %5,6 As ve 101 ppm Ag içermektedir. Atıklar çok ince dağılımlı, gözenekli, karmaşık ve disemine yapıdadır. Spesifik yüzey alanı 1,9  $\text{m}^2/\text{g}$ 'dır. Şekil 183 sülfür ve oksitli Pb-Zn cevherleri için Türkiye'deki Oreks Madenciliğin olağan zenginleştirme akım şemasını ve numune alma yeri göstermektedir.

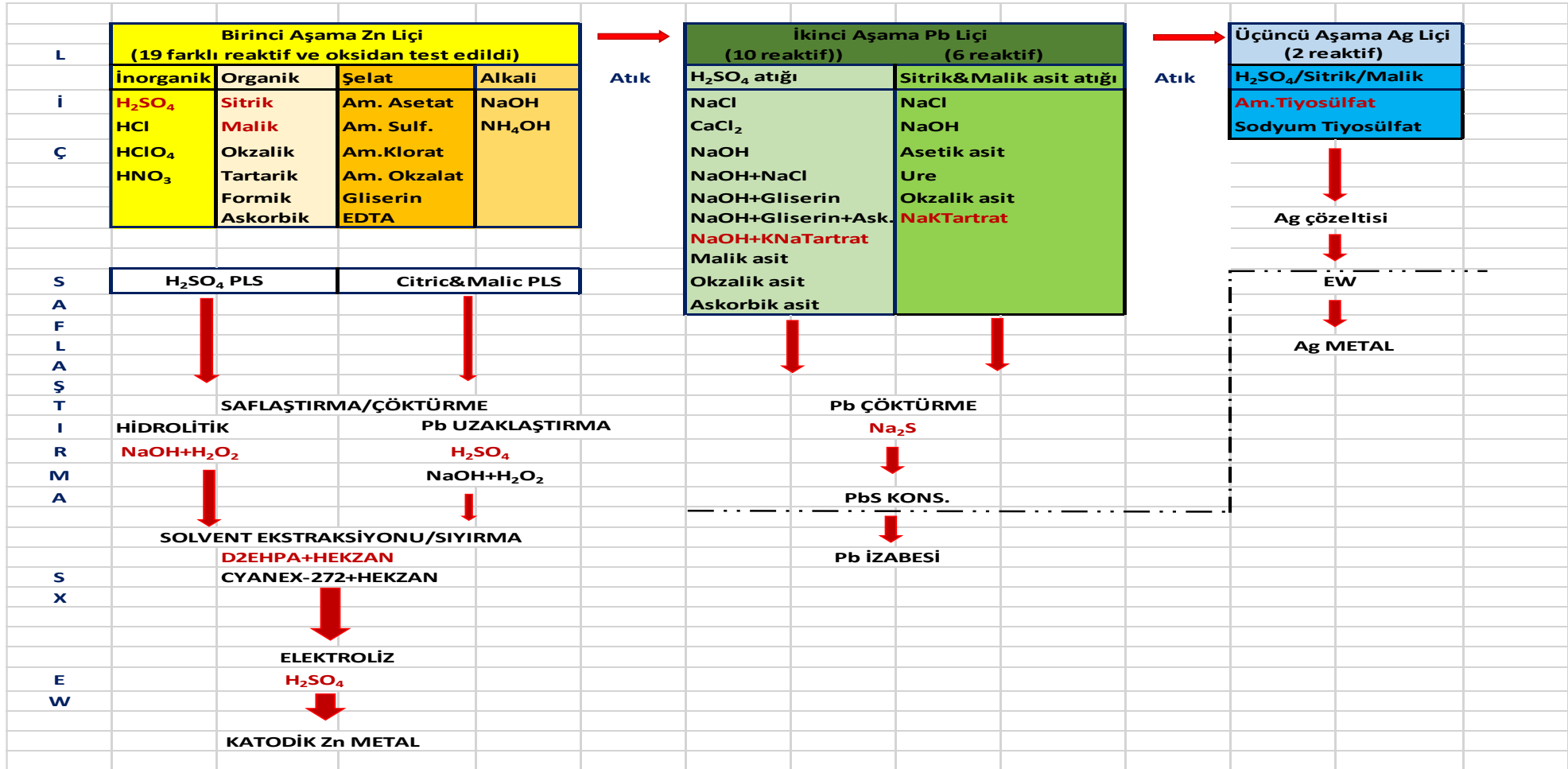


Şekil 183. Sülfür ve oksitli Pb-Zn cevherleri için Türkiye'deki Oreks Madenciliğin olağan zenginleştirme akım şeması ve numune alma yeri.

Bu projede laboratuvar ölçeğinde üç kademeli, seçimli ve kesikli liç deneyleri yapılmıştır. Liç testleri en az 25 g temsili numune ile 1/10 K/S oranında 500 mL cam balon reaktörde yapılmıştır. Liç esnasında belli zaman aralıklarında 5 mL sıvı numune çekilerek ICP ve/veya AAS ile analiz edilmiştir. Liç testlerinde parça boyutu ve karıştırma hızı 400 d/dak'da sabit tutularak reaktif türü, reaktif konsantrasyonu, liç sıcaklığı, liç süresi, K/S oranı gibi parametrelerin etkileri incelenip reaktif seçimi ve maksimum metal çözünümü için optimizasyonu yapılmıştır.

Liç öncesi yaş magnetik ayırma ve kalsinasyon (400 °C, 2 sa) ile ana safsızlıklar olan Fe ve As uzaklaştırma testleri yapılmıştır. Ön zenginleştirilen numunelerin en yaygın kullanılan liç reaktifi olan inorganik  $H_2SO_4$  liçi yapılmıştır. Ne magnetik ayırma ne de kalsinasyonun liç öncesi ön-zenginleştirmesinin Oreks atıkları için yararlı olmadığı bulunmuştur.

Şekil 184 seçimli üç-aşamalı liç + çöktürme + solvent ekstraksiyonu + elektroliz aşamalarında test edilen reaktifler ve bulunan en iyi reaktifleri (kırmızı renkli) özetlemektedir.



Şekil 184. Seçimli üç-aşamalı liç + çöktürme + solvent ekstraksiyonu + elektroliz aşamalarında test edilen reaktifler



## 5.2 Birinci Aşama Zn Liçi

Birinci aşama liçte amaç maksimum Zn çözünümünde ( $\geq$  %90), minimum Pb, Fe ve As çözünümü elde etmektir. Bu aşamada dört inorganik mineral asidi ( $H_2SO_4$ , HCl,  $HNO_3$  ve  $HClO_4$ ), beş organik asit (sitrik, okzalik, askorbik, tartarik, malik ve formik asitler), iki alkali çözelti (kostik soda ve amonyum klorür) ve altı şelat reaktifi (EDTA, amonyum asetat, sülfat, klorür ve okzalat ile gliserin) kullanılmıştır. Liç çalışmasına  $H_2SO_4$  ile başlanmıştır. Oksidan ( $H_2O_2$ ,  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$  ve  $Na_2O_5S_2$ ) ilaveli ve ilavesiz  $H_2SO_4$  liç testleri yapılmıştır. Çekici alternatif yeşil teknoloji olan organik asitlerle liç metalleri çözer, biyolojik bozuşur ve zehirliliği çok daha azdır. Organik asitler zayıf asit olup,  $-COOH$  içerir. Yeşil organik asitler ve alkali reaktiflerle liç sonuçları, NaCl'li ve NaCl'siz sitrik asit, okzalik asit, askorbik asit, tartarik asit, formik asit, EDTA, amonyum asetat, amonyum sülfat, amonyum klorür, amonyum okzalat, NaOH, gliserin ve amonyak/amonyum hidroksit ile liç testleri yapılmıştır. Yukarıda verilen liç çözeltilerinden test edilen reaktiflerden çoğu öncelikle Zn'yi, Pb ve Fe'den daha fazla çözmüştür. As ve/veya Fe bizim çalışmamızda safsızlık kabul edilmektedir. Eğer Fe tenörü %50'nin üzerine çıkarılabilirse ve  $Fe_2O_3$  formunda çöktürülebilirse Zn ve Pb gibi satılabilir bir ürün olabilir. En son üçüncü aşama liçte kıymetli metal olan Ag kazanılmaya çalışılmıştır.

Projede hedef olarak en az %90 Zn çözünümü 1,0 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, 40 °C liç sıcaklığı, 30 dak. liç süresi ve 2/10 K/S oranında elde edilmiştir. Liç süresini 60 dak.'ya çıkarmak Zn çözünümünü %92, sıcaklığı 60 °C'a çıkarmak %95'e, sıcaklığı 80 °C'a çıkarmak %97'ye kadar çıkarmaktadır.  $H_2SO_4$  ile liçte Pb ve Ag çözünmemekte ve bileşik olarak atıkta kalmaktadır. Zn-Fe arası seçimlilik %90'dan fazla olurken Zn-Fe arasındaki seçimlilik %71-%80 arasında olmaktadır. 1,0 M  $H_2SO_4$ 'e 1 g/L  $MnO_4$  ilavesi Zn çözünümünü %95,1'e çıkarmaktadır. Ancak Zn-Fe seçimlilik farkı %76,3'tür. Metal çözünüm sırası  $Zn > Fe > As$  şeklinde olmaktadır.  $H_2SO_4$  ile liçte ortam pH'sı 0,5-1,0 arasında değişmiştir.

Mineral asitlerinden HCl, Zn'yi %91 ve Pb'yi %10 oranında %72 Zn-Fe seçimlilik farkıyla 1,0 M konsantrasyon, 1/10 K/S oranı, 80 °C sıcaklık ve 30 dak. sürede çözmektedir. 1,0 M  $HNO_3$  ise Zn'yi sadece %70 oranında çözebilmektedir. 1,0 M  $HClO_4$  Zn'yi %89,3 ve Pb'yi %7,4 oranında çözmektedir. İnorganik mineral

asitlerden Zn çözmede ve en iyi Zn-Pb ve Zn-Fe seçimliliği elde etmede  $H_2SO_4$  en iyi reaktif seçilmiştir.

Optimum sitrik asit dozajı 91% Zn çözünümü için 1,0 M konsantrasyon, 80 °C liç sıcaklığı, 180 dak. liç süresinde ve 2/10 K/S oranında elde edilmiştir. Zn-Pb seçimliliği %72, Zn-As seçimliliği %76 ve Zn-Fe seçimliliği %72 olmaktadır. Ortam pH'sı 2,0-3,0 olmaktadır. Okzalik asit Zn ve Pb'yi çözmemektedir. %96 Fe ve %69 As safsızlıkları çözünümü, 1,0 M okzalik asit 60 °C liç sıcaklığı ve 180 dak. liç süresi ve 1/10 K/S oranında çok az Zn ve Pb çözünümünde elde edilmiştir. Ortam pH'sı 0,9 olmaktadır. 1,0 M formik asit seçimli olarak Zn'yi maksimum %82, Pb ve Fe'yi çözmeden elde edilmiştir. Ortam pH'sı yaklaşık 3,0 civarındadır.

0,375 M EDTA konsantrasyonu, 80 °C liç sıcaklığı, 120 dak. liç süresi ve 1/10 K/S oranında %95 Zn çözünümü %28 Pb çözünümü ile birlikte başarılmıştır. Zn-Fe seçimliliği %82 olmaktadır. Metal çözünüm sırası  $Zn > Pb > Fe$  şeklindedir. Ortam pH'sı 5,2 ve 6,7 arasındadır.

Test edilen şartlar altında askorbik asit, amonyum asetat, amonyum hidroksit, amonyum sülfat, amonyum okzalat, tartarik asit, gliserin istenilen baz metalleri hedef değerimizden düşük çözmemektedir. Amonyum klorür hem Zn hem de Ag'yi, ve alkali NaOH hem Zn hem de Pb'yi birlikte çözümüştür. Alkali NaOH, Zn ve Pb'yi aynı anda Fe'siz çözmemektedir. 5,0 M NaOH alkali liçinde 1/10 K/S oranı, 80 °C liç sıcaklığı ve 180 dak. liç süresinde %81,4 Zn ve %47 Pb ve %50  $NH_4OH$  alkali liçinde 1/10 K/S oranında, 80 °C liç sıcaklığı ve 180 dak. %61,3 Zn çözünümüştür. Ortam pH'sı 10,0 civarındadır. Metallerin çözünümü, pH azalması, metale dengeli bağlanan, halka şeklinde koordine kompleks yapan şelat reaktifi ilavesi ile önemli derecede artmıştır. Liç sıcaklığı ve süresindeki artışlar genelde metal çözünümüne beklendiği gibi pozitif etki yapmıştır.

Birinci aşama Zn liçinde 1,0 M  $H_2SO_4$  ile birlikte çevre dostu organik 1,0 M sitrik ve malik asitlerin kullanımı mümkündür. Organik asitler daha zayıf asit olduklarından genelde daha yüksek sıcaklık ve liç süresi gerektirirler. Her iki organik asitte 80 °C liç sıcaklığında ve 180 dak. liç süresinde en yüksek Zn çözünümünü yüksek Fe ve As çözünümünde vermektedir. Organik asitler Pb'yi bir miktar çözerken  $H_2SO_4$  çözmemektedir. Optimum  $H_2SO_4$  şartlarında 13,1 g/L, sitrik asit şartlarında 12,2 g/L ve malik asit şartlarında 10,1 g/L Zn çözünmektedir. 1 ton atık başına 446 kg  $H_2SO_4$ , 964 kg sitrik asit ve 1336 kg malik asit tüketimiyle  $H_2SO_4$  liçinden 1 ton atık

başına 51,93 kg Zn, sitrik asit liçinden 52,51 kg Zn ve malik asit liçinden 53,08 kg Zn üretililebilecektir.

Bİrinci aşama Zn liçi için  $H_2SO_4$ +tuz karışımlarının ( $NaCl/CaCl_2/FeCl_3$ ) birlikte ilave edildiği tek aşama liç testlerinde Zn, Pb ve Fe seçimsiz çözünmüştür.  $H_2SO_4$ 'e tuz ilavesi Zn çözünürlüğü ile birlikte safsızlık olan Pb ve Fe çözünümünü de artırmıştır.

Optimum bulunan reaktifler ve operasyon şartları literatürdeki elektrik ark fırın tozları, İran oksitli cevheri ve Skorpion cevheri için bulunan sonuçlarla mukayese edilebilir düzeydedir.

### 5.3 İkinci Aşama Pb Liçi

Optimum birinci aşama  $H_2SO_4$ , sitrik ve malik asit atıkları ikinci aşamada maksimum Pb çözünümü için ikinci aşama liçe tabi tutulmuştur.  $H_2SO_4$  liç atığı iki tuz ( $NaCl$  ve  $CaCl_2$ ), altı alkali reaktif ( $NaCl$ ,  $NaOH$ ,  $NaOH+NaCl$ ,  $NaOH+gliserin$ ,  $NaOH+gliserin+askorbik\ asit$ ,  $NaOH+KNa-tartrat$ ) ve üç organik asit (okzalik, asetik ve malik asit); sitrik asit için  $NaCl$ ,  $NaOH$ , okzalik asit, asetik asit,  $NaOH+KNa-tartrat$  ve üre; ve malik asit için  $NaOH+KNa-tartrat$  ve okzalik asit kullanılmıştır. İkinci aşama liçte Pb çözünümü %85 ile %95 arasında değişmiştir.

Maksimum %95 Pb çözünümü, %10 Zn ve %27,4 Fe safsızlık çözünümünde 3,75 M  $NaOH$  + 1,88 M  $KNa-tartrat$  konsantrasyonunda 40 °C liç sıcaklığında 60 dak. liç süresinde ve 1/10 K/S oranında  $H_2SO_4$  liç atığından elde edilmiştir. Bu aşamada 71,25 kg Pb/t atıktan kazanılınabilecektir.

Maksimum %86,6 Pb çözünümü, %30,9 Zn ve %29,9 Fe safsızlık çözünümünde 3,75 M  $NaOH$  + 1,88 M  $KNa-tartrat$  konsantrasyonunda 25 °C liç sıcaklığında 60 dak. liç süresinde ve 1/10 K/S oranında sitrik asit liç atığından elde edilmiştir. Bu aşamada 56,12 kg Pb/t atıktan kazanılınabilecektir.

Maksimum %85 Pb çözünümü, %19 Zn ve %28,3 Fe safsızlık çözünümünde 3,75 M  $NaOH$  + 1,88 M  $KNa-tartrat$  konsantrasyonunda 25 °C liç sıcaklığında 120 dak liç süresinde ve 1/10 K/S oranında malik asit liç atığından elde edilmiştir. Bu aşamada 53,33 kg Pb/t atıktan kazanılınabilecektir.

8420 mg/L Pb çözünümü sitrik asit, 8270 mg/L Pb çözünümü  $H_2SO_4$  ve 8100 mg/L Pb malik asit liç atıklarından elde edilmiştir. İkinci aşama Pb liçinde hem Pb-Zn

hem de Pb-Fe seçimliliği açısından sıralama  $H_2SO_4 > \text{malik asit} > \text{sitrik asit atığı}$  şeklindedir.

#### 5.4 Üçüncü Aşama Ag Liçi

Proje ortağımız Romanyalı INOE,  $H_2SO_4$  ve sitrik asit atıklarına yaptığı amonyum tiyosülfat liçinde %57,1 ve %59 Ag kazanmıştır. ESOGÜ'de, ikinci aşama Pb liç atıkları amonyum tiyosülfat/sodyum tiyosülfat +  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  ile oda sıcaklığında farklı pH ve sürelerde üçüncü aşama Ag liçine tabi tutulmuştur. 20 g/L  $(NH_4)_2S_2O_3$  konsantrasyonu en iyi reaktif dozajı olarak belirlenmiştir.  $H_2SO_4$  atığından 6 saatte pH: 10,5'ta %80,4 Ag, sitrik asit atığından 4 saatte pH: 9,5'da %92 Ag ve malik asit atığından 6 saatte pH: 9,5'da %93,3 Ag çözünümü elde edilmiştir. Üçüncü aşama Ag liçi sonrasında 1 ton Oreks atığındaki 101 g Ag'nin  $H_2SO_4$  ile 67,4 g, sitrik asit ile 87,3 g ve malik asitle 85,1 g'mı elde edilebilecektir (Şekil 185).

|  |   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
|  | I |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|

Şekil 185. Üçüncü aşama Ag liç koşulları ve metalürjik performans özeti.

## 5.5 Birinci ve İkinci Aşama Optimum YLÇ'lerinin Saflaştırılması

Hidrolitik Fe ve As safsızlıkları NaOH+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile pH: 3,5'ta 50 °C sıcaklık ve 1 saat sürede %99 çöktürülerek giderilmiştir. Fe(OH)<sub>3</sub>, jarosit ve götit şeklinde amorf yapıda bir çökme oluşmuştur. Sitrik ve malik asit YLÇ'leri hidrolitik çökmeye cevap vermemiştir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile Pb safsızlığı PbSO<sub>4</sub> şeklinde oda sıcaklığında ve 30 dak. sürede çöktürülebilmıştır. Sitrik asit YLÇ'inden pH: 1'de % 98,9 Pb ve malik asit YLÇ'inden pH: 0,5'te %96,7 Pb kurşun sülfat formunda çöktürülmüştür (Şekil 186).

İkinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sitrik asit ve malik asit YLÇ'leri 1,0 M Na<sub>2</sub>S ile oda sıcaklığında 30 dak.'da PbS ve ZnS olarak çöktürülmüşlerdir. Tüm YLÇ'lerden Zn %100 çöktürülürken, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ'inden Pb %98,6, sitrik asit YLÇ'inden %99 ve malik asit YLÇ'inden %98,8 çöktürülmüştür. Çökelti filtrasyonundan elde edilen sıvı ürün Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> yan-ürünü içerektedir. İkinci aşama çöktürme sonrasında 1 ton Oreks atığındaki 75 kg Pb'nin 63,8-70,3 kg Pb'si elde edilebilecektir.

| PLS'LERİN ÇÖKTÜRME İLE SAFLAŞTIRILMASI                             |                                                                  |                                                                    |                                      |                               |                                 |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 1. AŞAMA Zn LİÇ PLS                                                |                                                                  |                                                                    | 2. AŞAMA Pb LİÇ PLS                  |                               |                                 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> PLS                                 | Sitrik/Malik asit PLS                                            |                                                                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> PLS   | Sitrik PLS                    | Malik PLS                       |
|                                                                    |                                                                  |                                                                    | 1M Na <sub>2</sub> S, 30 dak., 25 °C |                               |                                 |
| NaOH+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>Hidrolitik Fe&As<br>Çöktürme | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>PbSO <sub>4</sub><br>Çöktürme  |                                                                    | 100% Zn<br>%98.6 Pb<br>%18.9 Fe      | 100% Zn<br>%99 Pb<br>%27.8 Fe | 100% Zn<br>%98.8 Pb<br>%25.1 Fe |
| 50 °C, pH: 3.5, 1 sa<br>%99 Fe&As<br>Çöktürme                      | Sitrik<br>25 °C, pH:1<br>30 dak<br>%98.9 Pb<br>PbSO <sub>4</sub> | Malik<br>25 °C, pH: 0.5<br>30 dak<br>%96.7 Pb<br>PbSO <sub>4</sub> |                                      |                               |                                 |
| Fe(OH) <sub>3</sub> amorf<br>Jarosit<br>Götit } Çökme              |                                                                  |                                                                    |                                      |                               |                                 |

Şekil 186. Birinci ve ikinci aşama YLÇ/PLS'lerinin çöktürme ile saflaştırmasının optimum şartları ve metalürjik performans özeti.

## 5.6 Solvent Ekstraksiyonu (SX) ve Sıyırma

Fe, As ve Pb'si giderilen YLÇ'ler D2EHPA/Cyanex-272+Hekzan ile organik/sıvı (O/A) oranı 1/1'de 10 dak., 400 dev.dak.'da 25 ve 40 °C'ta SX işlemine tabi tutulmuştur. Zn ekstraksiyonunda D2EHPA daha seçimli bulunduğundan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ'i pH: 2,6, sitrik asit YLÇ'i pH: 3,59 ve malik asit YLÇ'i 4,2'de optimum SX işlemine tabi tutulmuştur. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ'inden %98, sitrik asit YLÇ'inden %98,3 ve malik asit YLÇ'inden %98 Zn ekstraksiyonu elde edilmiştir. Organik faza geçen Zn daha sonra 25 ve/veya 40 °C'ta 10 dak.'da pH 0,25/0,5'te sıyırma işlemine tabi tutulmuştur. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve sitrik asit YLÇ'lerinden %100 ve malik asit YLÇ'inden %98,7 Zn sıyırması başarılmıştır (Şekil 187).

## 5.7 Elektroliz (EW)

Sıyırılmış YLÇ'lerin 4 saat Pb anod ve Al katod elektrot ile elektrolizi sonucunda H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> YLÇ'inden 0,75A akım şiddeti ve 4,8 V akımda pH: 0,5'te maksimum %99,7 Zn ekstrakte edilmiştir. Sitrik asit YLÇ'inden 1A akım şiddeti ve 4.9 V akımda pH: 0,45'de maksimum %99,3 Zn ve malik asit YLÇ'inden 0,75 A akım şiddeti ve 4,9 V akımda pH: 0,7'de maksimum %97 Zn ekstraksiyonu elde edilmiştir. Elektroliz aşamasında 1 ton işlenen Oreks atığındaki 57,7 kg Zn'nin 42,38-50,87 kg Zn metal %99 saflıkta elde edilmiştir (Şekil 187).

| SAFLAŞTIRILMIŞ PLS'in SOLVENT EKSTRAKSİYONU ve ELEKTROLİZİ                                                                                                                  |                                                                |                                                                |                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <div><div>LİÇ</div><div>↓</div><div>SAF OLMAYAN PLS</div><div>↓</div><div>SAFLAŞTIRMA</div><div>↓</div><div>SAF PLS</div><div>↓</div><div>SOLVENT EKSTRAKSİYONU</div></div> |                                                                |                                                                |  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                                                                                                                              | SİTRİK ASİT                                                    | MAUK ASİT                                                      |                                                                                     |
| %20 D2EHPA+hekzan, O/A: 1/1<br>pH: 2.6, 40 °C, 10 dak, 400 rpm                                                                                                              | %20 D2EHPA+hekzan, O/A: 1/1<br>pH: 2.6, 40 °C, 10 dak, 400 rpm | %10 D2EHPA+hekzan, O/A: 1/1<br>pH: 4.2, 25 °C, 10 dak, 400 rpm |                                                                                     |
| %98% Zn ekstraksiyon                                                                                                                                                        | %98.3 Zn ekstraksiyon                                          | %98 Zn ekstraksiyon                                            |                                                                                     |
| <div>↓</div> <div>SIYIRMA</div>                                                                                                                                             |                                                                |                                                                |                                                                                     |
| pH: 0.25, 40 °C, 10 dak                                                                                                                                                     | pH: 0.25, 25 °C, 10 dak                                        | pH: 0.5, 25 °C, 10 dak                                         |                                                                                     |
| %100 Zn                                                                                                                                                                     | %100 Zn                                                        | %98.7Zn                                                        |                                                                                     |
| <div>ELEKTROLİZ</div>                                                                                                                                                       |                                                                |                                                                |                                                                                     |
| 0.75A, 4.8 V, 240 dak, pH: 0.5                                                                                                                                              | 1A, 4.9V, 240 dak, pH: 0.45                                    | 0.75A, 4.9V, 240 dak, pH: 0.7                                  |                                                                                     |
| %99.7 Zn                                                                                                                                                                    | %99.3 Zn                                                       | %97 Zn                                                         |                                                                                     |

Şekil 187. Optimum SX, sıyırma ve EW şartları ve sonuçları.

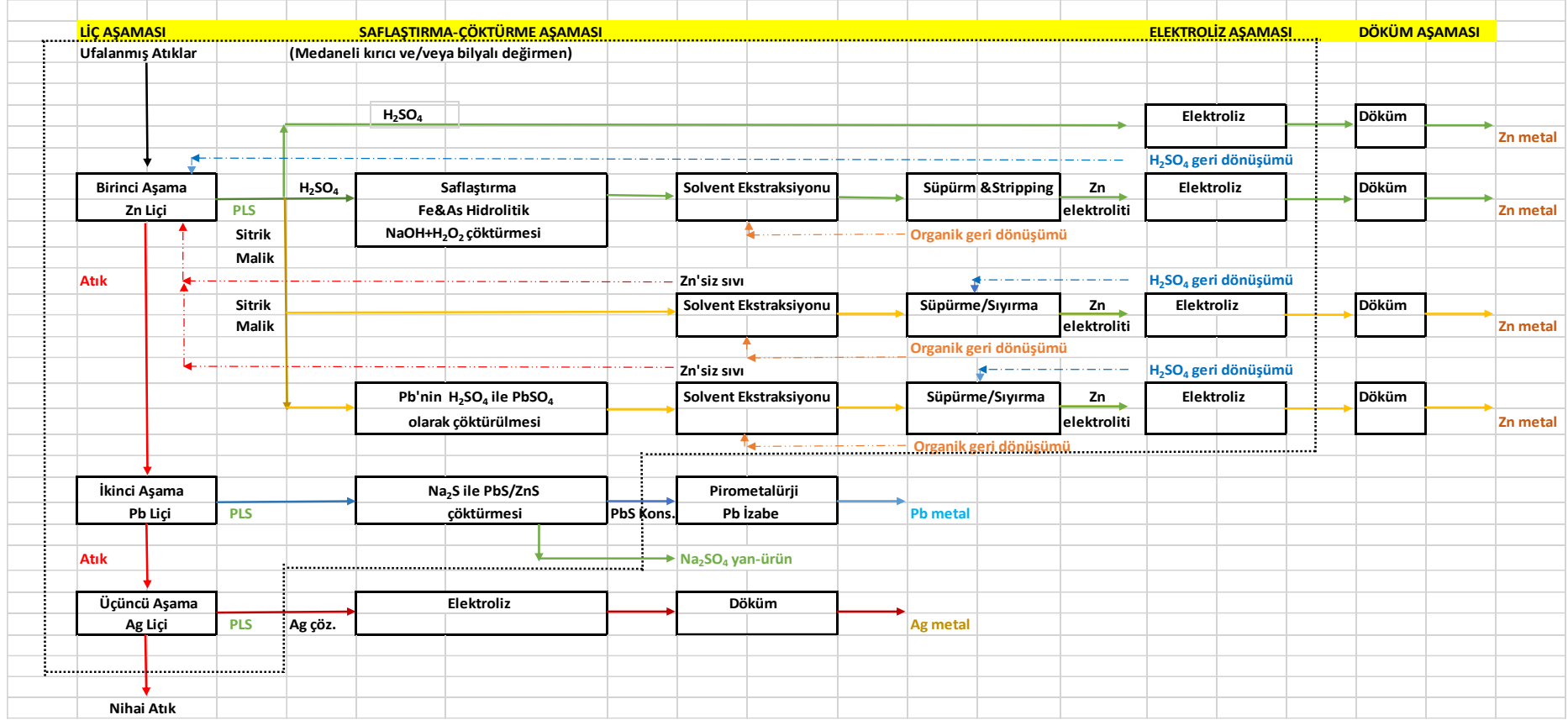
### 5.8 Geliştirilen Nihai Akım Şeması

Şekil 188 Oreks flotasyon atıkları için geliştirilen hidrometalürjik akım şemasını göstermektedir. Akım şemasında üç aşamalı Zn, Pb ve Ag seçimli liç, birinci ve ikinci aşama YLÇ saflaştırma çöktürmeleri, solvent ekstraksiyonu, sıyırma ve elektroliz ile Zn metal eldesi ile PbS konsantresi ve Ag'yi çözeltiye alma aşamaları bulunmaktadır.

Akım şemasında kullanılan mineral ve organik asitler ile solvent ekstraksiyonu reaktifleri geri dönüştürülerek kullanılabilir. Akım şemasında atmosferik seçimli liç, nötralizasyon, solvent ekstraksiyonu ve elektro kazanım aşamalarının olması istenmeyen safsızlıkların giderilmesi ve kurulacak tesisin başarısı için gereklidir. Elektro kazanım safsızlıklara çok hassastır. Safsızlıkların büyük kısmı çöktürme ve SX devrelerinde giderilebilir. Elektro kazanımda Zn konsantrasyonu YLÇ içine Zn tozu atılarak yükseltilebilir.



Önerilen akım şemasının endüstriyel tesis bazına aktarılmadan önce pilot-ölçekte testlerin yapılması tavsiye edilir. Laboratuvar ölçeğinde %katı oranları oldukça seyreltiktir. Temaslar genellikle tek kez (single contact) olmaktadır ve süreler daha kısadır. Endüstriyel ölçekte birden fazla kez temas, yüksek pülp yoğunlukları daha yüksek pH'lar, daha uzun kalış süreleri ve bazı akış kollarının geri dönümü yapılabilmektedir.



Şekil 188. Oreks flotasyon atıkları için geliştirilen Zn metal, PbS konsantresi ve çözeltide Ag üretimi akım şeması.

## 5.9 Ekonomik Değerlendirme

Oreks atıklarındaki baz ve kıymetli metallerin %100 verimle kazanılması durumunda 1 ton işlenen atıktan 57,7 kg Zn, 75 kg Pb ve 101 g Ag kazanılabilecektir. Bunların Londra Metal Borsası fiatlarıyla değerlendirildiğinde atıkların 1 tonunun değeri 437 \$ bulunmuştur. Kayseri'deki üç firma bu atıkları 30-50 \$/t'a Çin ve/veya İran'a satmaktadır. Oreks atıklarında Au olmaması bir dezavantajdır. Ancak bu tehlikeli atıkların hidrometalürjik geri dönüşümü çevre koruma, ikincil metal üretimi ve istihdam yaratmak açısından oldukça önemlidir. Geliştirilen akım şeması oldukça detaylı ve komplekstir. Oreks flotasyon atıklarının kompleks ve karbonatlı yapıda bir atık olması ve içinde hiç altın içermemesi nedeniyle liç işleminde karıştırmalı tank liçi yerine yığın liçi kullanımı işletme maliyetlerinde önemli avantaj sağlayabilir. Her ne kadar, testlerin tamamı karıştırmalı tank sistemde yapılmış olsa da yığın liçi için ana sorun olabilecek ince parça boyutu sorunu (tikanma ve kanallanma sorununu önlemek için) parçaların aglomerasyonu ile çözülebilir. Metal kazanım verimindeki azalma liç süresinin uzatılmasıyla kompanse edilebilir. Teknik tenörde reaktif kullanımı ve mümkün olduğu kadar reaktif ve proses suyun geri dönüşümün sağlanması prosesin ekonomikliğine yardımcı olabilir. Proseste kullanılacak reaktiflerin FOB fiatları Tablo 34 ve elde edilecek metal/ürünlerin LME fiatları Tablo 35'de özetlenmiştir. Liçte kullanılacak asitlerde pahalılık sıralaması Malik asit > Sitrik asit > H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'tir. NaK-tartrat ve amonyum sülfat oldukça pahalı reaktiflerdir. Solvent ekstraksiyonu organik reaktifleri prosesin en pahalı reaktiflerindendir. Bu yüzden asit ve organik reaktif geri dönüşümü ve proses suyunun geri dönüşümü proses için elzem olmaktadır. Elde edilen metallerin pahalılık sıralaması Ag > Zn > Pb şeklindedir.

Table 34. Proses reaktiflerinin FOB Çin fiyatları (10.10.2021).

| Reaktif Fiatları                                              | (www.alibaba.com /<br>FOB China) |
|---------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | 100-200 \$/t                     |
| NaOH                                                          | 233-400 \$/t                     |
| NaK-tartrat                                                   | 12-40 \$/kg                      |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                                 | 380-650 \$/t                     |
| Na <sub>2</sub> S                                             | 300-400 \$/t                     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13-15 \$/kg                      |
| CuSO <sub>4</sub> *5H <sub>2</sub> O                          | 1000-1900 \$/t                   |
| D2EHPA                                                        | 4700-5380 \$/t                   |
| Hekzan                                                        | 1000-1500 \$/t                   |
| Sitik asit                                                    | 450-550 \$/t                     |
| Malik asit                                                    | 470-575 \$/t                     |

Tablo 35. Ürün/Metal LME fiyatları (10.10. 2021).

| Metal Fiatları | www.lme.com  |
|----------------|--------------|
| Zn metal       | 2970 \$/t    |
| Pb metal       | 2435 \$/t    |
| Ag metal       | 25.54 \$/onz |
| Ag çözültide   |              |

Tablo 36 birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinin ekonomisini göstermektedir. 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> maliyeti 96 \$/t iken 1,0 M 196 \$/t'a çıkmaktadır. İlave edilen oksidanlar 1t atık için 150-240 \$ ek maliyet getirdiğinden pek cazip gözükmemektedir. Burada 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 °C, 30 dak, 2/10 K/S oranı baz kabul edilmiştir. Sadece Zn metali baz alınacak olursa 1,0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanımı ekonomik gözükmemektedir. 0,5 M kullanılması ekonomik olabilecektir. Fakat o dozajda daha yüksek sıcaklık ve süre gerektirmektedir.

Tablo 36. Birinci aşama H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçinin ekonomisi.

| Zn Çözünümlü (%) | Δ Zn-Fe (%) | Δ Zn-As (%) | Δ Zn-Pb (%)  | Şartlar                                                             | kg Zn kazanılan /t atık | Zn kazançı (\$/t atık) | Kazanç farkı (\$) | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> maliyeti (\$/t atık) |
|------------------|-------------|-------------|--------------|---------------------------------------------------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|-----------------------------------------------------|
| 90.5             | 81.5        | 81.5        | 90.5         | 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80 °C, 120 dak., K/S: 1/10    | 52.22                   | 161.88                 | -0,89             | 98                                                  |
| 90.5             | 79.2        | 71.0        | 90.5         | 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 40 °C, 30 dak., K/S: 1/10    | 52.22                   | 161.88                 | -0,89             | 196                                                 |
| 92.0             | 78.9        | 71.0        | 92.0         | 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 40 °C, 60 dak., K/S: 1/10    | 53.08                   | 165.55                 | 3,67              | 196                                                 |
| 96.0             | 84.0        | 68.1        | 96.0         | 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80 °C, 30 dak., K/S: 1/10    | 55.39                   | 171.71                 | 9,83              | 196                                                 |
| 100.0            | 74.0        | 68.1        | <b>100.0</b> | 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80 °C, 180 dak., K/S: 1/10   | 57.70                   | 178.87                 | 16,99             | 196                                                 |
| <b>91.0</b>      | <b>79.8</b> | <b>72.6</b> | <b>91.0</b>  | <b>1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 40 °C, 30 dak., K/S: 2/10</b> | <b>52.51</b>            | <b>162.77</b>          | <b>baz durum</b>  | <b>196</b>                                          |
| 93.0             | 78.2        | 73.4        | 93.1         | 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 40 °C, 180 dak, K/S: 2/10    | 53.66                   | 166.35                 | 3,58              | 196                                                 |
| 95.1             | 76.3        | 67.6        | 95.1         | 1.0M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 40 °C, 120 dak., K/S: 1/10    | 54.87                   | 170.11                 | 7,34              | 196+                                                |
|                  |             |             |              | 1 g/L MnO <sub>2</sub>                                              |                         |                        |                   | 150 (MnO <sub>2</sub> )                             |
| 90.0             | 80.0        | 70.0        | 90.0         | 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 25 °C, 30 dak., K/S: 1/10    | 51.93                   | 160,98                 | -1,79             | 196+                                                |
|                  |             |             |              | 20 mL/L H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                               |                         |                        |                   | 174 (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )                |
| 94.6             | 57.5        |             | 94.6         | 1.0 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 40 °C, 180 dak., K/S/: 1/10  | 54.58                   | 169,19                 | 6,42              | 196+                                                |
|                  |             |             |              | 2 g/L salisilik asit                                                |                         |                        |                   | 240 (salisilik asit)                                |

## YARARLANILAN KAYNAKLAR

- Abd El Aal, E.A., Abd El Wanees, S., Farouk, A., Abd El Haleem, S.M., 2013. "Factors affecting the corrosion behavior of aluminum in acid solutions", II. Inorganic additives as corrosion inhibitors for Al in HCl solutions. *Corros. Sci.* 68, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.021>.
- Abkhoshk, E., et al., 2014. "Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores." *Hydrometallurgy* 149: 153 - 167.
- Acharya, S., Anand, S., Das, R.P., 1992." Iron rejection through jarosite precipitation during acid leaching of zinc leach residue", *Hydrometallurgy*, Vol: 31, 1-2, 101-110.
- Agarwal, J.C., Flood, H.W., Sharma, S.W., 1974. "Preliminary economic analysis for hydrometallurgical processes", *JOM*, Volume 26, Issue 1, Pages 26 – 33.
- Alizadeh, R., Rashchi, F., Vahidi, E., 2011. "Recovery of zinc from leach residues with minimum iron dissolution using oxidative leaching", *Waste Management& Research*, 28, 2, 165-171.
- Amer, S., Figueiredo, M.J., Luis, A., 1995. "The recovery of zinc from the leach liquors of the CENIM-LNETI process by solvent extraction with di(-2-ethylhexyl)phosphoric acid", *Hydrometallurgy*, 37 (3), pp. 323-337, [10.1016/0304-386X\(94\)00040-A](https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)00040-A).
- Asadi, T., Azizi, A., Lee, J.C., Jahani, M., 2017. "Leaching of zinc from a lead-zinc flotation tailing sample using ferric sulphate and sulfuric acid media", *Jour. of Env. Chem. Eng.*, 5, 4769-4775. [doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.005](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.09.005).
- Aydın, R., 2007. "Recovery of Zn and Pb from Çinkur leach residue by using hydrometallurgical techniques", *METU*, Ph.D. thesis.
- Aylmore, M.G., Muir, D.M., 2000. "Thiosulphate leaching of gold-a review", *Miner. Eng.*14(2), 135–174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2).
- Bae, M., Kim, S., Sohn, J., Yang, D., Lee, H., 2020."Leaching behavior of gold and silver from concentrated sulfide ore using ammonium thiosulfate", *Metals*, 1029; <https://doi.org/10.3390/met10081029>.
- Baroch, C.T., Hillard R.W., Lang, R.S., 1953, "The Caustic Electrolytic-Zinc Process, *Journal of the Electrochemical Society*, Volume 100, Issue 4, Pages 165 – 172.
- Bendebane, S., Tifouti, L., Djerad, S., 2017. "The effect of the nature of organic acids and the hydrodynamic conditions on the dissolution of Pb particles", *RSC Advances*. 7, 77-86.
- Benhajady, B., Moghaddam, J., Behnajady, M.A., Raschi, R., 2012. "Determination of the optimum conditions for the leaching of lead from zinc plant residue in NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Ca(OH)<sub>2</sub> media by the Taguchi method", *I&EC Research*, 51, 3887-3894.
- Boukerche, I., Djerad, S., Larba, R., Benmansour, L., Tifouti, L., 2018, "Dissolution behavior of metallic zinc in organic acid", *Env Res Tech*, Volume 1, Issue 3, Pages 11 – 18.
- Brown, A.P., Meisenhelder, J.H., Yao, N.-P., 1983. The alkaline electrolytic process for zinc production: a critical evaluation. *Ind. Eng. Chem. Prod. R.D.* 22, 263–272. <https://doi.org/10.1021/i300010a020>.
- Celebi, E. E., 2019. "Lithium recovery from boron industry-induced wastewaters by solvent extraction", *GYTÜ PhD tezi*. 150 s.

Chen, A., Zhao, Z.W., Jia, X., Long, S., Huo, G., Chen, X., 2009. "Alkaline leaching Zn and its concomitant metals from refractory hemimorphite zinc oxide ore", *Hydrometallurgy*, 97 (3–4), 228–232.

Conrad, B.R., 1992. "The role of hydrometallurgy in achieving sustainable development", *Hydrometallurgy* 30 (1–3), 1–28. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(92\)90074-A](https://doi.org/10.1016/0304-386X(92)90074-A).

Cosmetic Ingredient Expert Review Panel; Final Report on the Safety Assessment of EDTA, Calcium, Disodium EDTA, Diammonium EDTA, Dipotassium EDTA, Disodium EDTA, TEA-EDTA, Tetrasodium EDTA, Tripotassium EDTA, Trisodium EDTA, HEDTA, and Trisodium HEDTA. *International Journal of Toxicology* 21 (S2): 95-142 (2002)

Davey, P.T., Scott, T.R., 1975. "Formation of  $\beta$ -FeOOH and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the Goethite process". *Trans. Inst. Min. Metall. Sec. C* 84, 83–86.

Dimanche, F., Ek, C., Frenay, J., 1983. "Processing of Belgian oxidised zinc ores: a good example of applied mineralogy", *Special Publication - Geological Society of South Africa, Issue 7, Pages 235 - 237* 1983 ICAM 81: Proceedings of the First International Congress on Applied Mineralogy. Code 6157.

Ding, Z., Yin, Z., Hu, H., Chen, Q., 2010. "Dissolution kinetics of zinc silicate (hemimorphite) in ammoniacal solution" *Hydrometallurgy* 104 (2), 201–206.

Dutra, A.J.B., Paiva, P.R.P., Tavares, L.M., 2006. "Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust", *Min. Eng.* 19, 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.08.013>.

Dutrizac, J.E., Riveros, P.A., 1999. "The precipitation of hematite from ferric chloride media at atmospheric pressure". *Metall. Mater. Trans.* 30B, 993–1001.

Ehsani, İ., Uçyıldız, A., Obut, A., 2019. "Leaching behavior of zinc from a smithsonite ore in sodium hydroxide solutions", *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 55 (2), 407–416. <https://doi.org/10.5277/ppmp18150>.

Erdem, M., Yurten, M., 2015. "Kinetics of Pb and Zn leaching from zinc plant residue by sodium hydroxide", *Journal of Mining and Metallurgy Section B Metallurgy* 51(1):89-95, DOI: [10.2298/JMMB140503012E](https://doi.org/10.2298/JMMB140503012E).

Espiari S, Rashchi F, Sadrnezhad S., 2006. "Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content". *Hydrometallurgy*, 82:54–62. [doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.01.005](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.01.005).

Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M.S., Rashchi, F., 2009. "Brine leaching of lead-bearing zinc plant residue: Process optimization using orthogonal array design methodology", *Hydrometallurgy*, 95, 316-324.

Ferracin, L.C., Chacon-Sanhueza, A.E., Davoglio, R.A., Rocha, L.O., Caffeu, D.J., Fontanetti, A.R., Rocha Filho, R.C., Biaggio, S.R., Bocchi, N., 2002. "Lead recovery from a typical Brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process", *Hydrometallurgy*, 65, 137-144.

Frenay, J., 1985. "Leaching of oxidized zinc ores in various media". *Hydrometallurgy* 15, 243–253.

Gargul, K. and B. Boryczko, 2015. "Removal of zinc from dusts and sludges from basic oxygen furnaces in the process of ammoniacal leaching". *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 15 (1): 179 - 187.

Ghasemi, S.M.S., Azizi, A., 2017. "Investigation of leaching kinetics of zinc from a low grade ore in organic and inorganic acids", *J. Min. Environ.* 8, 579–591. <https://doi.org/10.22044/JME.2016.767>.

Ghasemi S.M.S., Azizi, A., 2018. "Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: kinetics modelling", *Jour. of Materials Research and Technology*, 7, 2, 118-125.

Ghaffor, S., Ata, S., 2017. "Synthesis of carboxyl-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> nanoparticles and their utilization for the remediation of cadmium and nickel from aqueous solution", *J. Chil. Chem. Soc.* vol.62 no.3 Concepción set., <http://dx.doi.org/10.4067/s071797072017000303588>.

Guo Z.H., Pan F.K., Xiao, X.Y., Zhang, L., Jiang, K.G., 2010. "Optimization of brine leaching of metals from hydrometallurgical residue", *Trans. of Nonferrous Materials Soc. of China*, 20, 2000-2005.

Halli, P., Hamuyuni, J., Revitzer, H., Lundström, M., 2017. "Selection of leaching media for metal dissolution from electric arc furnace dust", *J. Clean. Prod.* 164, 265–276. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.212>.

Halli, P., Hamuyuni, J., Leikola, M., Lundstrom, M., 2018. "Developing a sustainable solution for recycling electric arc furnace dust via organic acid leaching", *Minerals Eng.*, 124, 1-9.

Halli, P., Agarwal, V., Partinen, J., & Lundström, M., 2019. "Recovery of Pb and Zn from a citrate leach liquor of a roasted EAF dust using precipitation and solvent extraction". *Separation and Purification Technology*, 116264. doi:10.1016/j.seppur.2019.116264.

Hamuyuni, J., Halli, P., Tasfaye, F., et al., 2018. "A Sustainable Methodology for Recycling Electric Arc Furnace Dust", In book: *Energy Technology 2018: Deriving Value from Challenging Waste Streams: Recycling and Sustainability Joint Session*, Chapter: 20, Publisher: Springer, Cham, DOI: [10.1007/978-3-319-72362-4\\_20](https://doi.org/10.1007/978-3-319-72362-4_20).

Havlik, T., Turzakova, M., Stopić, S., Friedrich, B., 2005. "Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid", *Hydrometallurgy* 77, 41–50. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2004.10.008>. DOI: 10.24425/122390.

Havlik, T., Masuskinova, G., Miskufova, A., 2018. Determination of zno amount in electric arc furnace dust and temperature dependence of leaching in ammonium carbonate by using of X-ray diffraction, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume 63, Issue 2, Pages 653 – 658.

Hosseini, T., Ras.hchi, F., Vahidi, E., Mostoufi, N., 2010." Investigating the synergistic effect of D2EHPA and Cyanex 302 on zinc and manganese separation", *Sep. Sci. Technol.*, 45 (8), pp. 1158-1164, 10.1080/01496391003727908.

Irannajad, M., Meshkini, M., Azadmehr, A.R., 2013. "Leaching of zinc from low-grade oxide ore using organic acid". *Physicochem. Probl. Min. Process.* 49 (2), 547–555. doi.org/10.5277/ppmp130215.

Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J., 2001. "Review of the hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes", *Resour. Conserv. Recycl.* 33 (1), 1–22.

Ju, S., Motang, T., Shenghai, Y., Yingnian, L., 2005. "Dissolution kinetics of smithsonite ore in ammonium chloride solution", *Hydrometallurgy*, 105, 1-2, 186-190.

Kaya, M., Gul, E., Kursunoglu, S., Hussaini, S., 2019. "Leaching of oxidized Turkish Pb-Zn flotation tails by inorganic acids", *IMPC-Eurasia-2019, 1st Regional Mineral Processing Conference*, Proceedings Ed. By Bulut, G., Yuce, A.E., Onal, G., 31 Oct.-2 Nov. Antalya-Turkey pp: 491-502.



Kaya, M., Kursunoglu, S., Hussaini, S., Gul, E., 2020." Leaching of Turkish Oxidized Pb–Zn Flotation Tailings by Inorganic and Organic Acids", TMS-2020, 9<sup>th</sup> Inter. Sym. On Lead and Zinc Processing, PbZn2020, San Diego, USA, Proceedings, pp: 447-468.

Kaya., M., Hussaiini, S., Kursunoglu, S., 2020a. Critical review on secondary zinc resources and their recycling Technologies, Hydrometallurgy, Volume 195, 105362, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105362>.

Kim, Y., Lee, J., 2016. "Leaching kinetics of zinc from metal oxide varistors (MOVs) with sulfuric acid", Metals 6, 192. <https://doi.org/10.3390/met6080192>.

Kukurugya, F., Vindt, T., Havlik, T., 2015. "Behaviour of Zn, Fe and Ca from EAF dust n hydrometallurgical processing in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions", Hydrometallurgy, 154, 20-32.

Langová, Š., Leško, J., Matýsek, D., 2009. "Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid", Hydrometallurgy 95 (3), 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.040>.

Larba, R., Boukerche, I., Alane, N., Djerad, S., Tifouti, L., 2013. "Citric acid as an alternative lixiviant for zinc oxide dissolution", Hydrometallurgy, 134-135, 117-123.

Leaching and adsorption resource book, 2012, [online], Available: <http://rsteyn.files.wordpress.com/2010/07/leaching-adsorption-basics-and-example.pdf>. (erişim tarihi: Mayıs, 2021).

Li, M., Yang, J., Liang, S., Hou, H., Hu, J., Liu, B., Kumar, R.V., 2019. "Review on cleac recovery of discarded/spent lead acid battery and trends of recycled products", Journal of Power Sources, 436, 22853.

Liu, Q., Zhao, Y., Zhao, G., 2011. "Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides", Hydrometallurgy, 110, 79-84.

Liu, Z., Liu, Z., Li, Q., Yang, T., Zhang, X., 2012. "Leaching of hemimorphite in NH<sub>3</sub>–(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system and its mechanism", Hydrometallurgy 125-126, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.06.004>.

Liu, S., Wang, W., Song, B., Zhang, M., 2012. "Present situation on beneficiation of lead zinc oxide ore", Adv. Mater. Res. 1017–1022.

Liu, et al., W.F., Deng, X.C., Zhang, D.C., Yang, T.Z., Chen, L., 2018. "A clean process of lead recovery from spent lead paste based on hydrothermal reduction", Trans., Nonferrous Met. Soc. China, 28, 2360-2367.

Lottering, C., 2016. "Leaching of secondary zinc oxides using sulphuric acid", M. Eng Thesis, University of Stellenbosch, S.A., 116p.

Ma, S., Yang, J., Wang, G., Mo, W., Su, X., 2011. "Alkaline Leaching, Low Grade, Zinc Oxide Ore", Advanced Materials Research, Vol. 158, 12-17. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.158.12>.

Martell, A.E., Smith, R.M., 1974, "Critical stability constants", N.Y., London, Plenum Press, 1989.

Matthew, J.E., Peak, J.D., Brady, W.D., 1999. "The effect of oxyanions on the oxalate-promoted dissolution of goethite", Soil Sci. Soc. Am. J., 63, 1133-1141.

- Mbedzi, N., Ibana, D., Dyer L., and Browner, R. 2017. "The effect of oxidant addition on ferrous iron removal from multi-element acidic sulphate solutions", 1805, 030002; doi: 10.1063/1.4974413.
- Moradi, S., Monhemius, 2011. "Mixed sulphide-oxide lead and zinc ore: Problems and solution", *Minerals Eng.*, 24, 1062-1076.
- Nowack, B., 2003. "Environmental chemistry of phosphonates". *Water Res.* 37 (11), 2533–2546.
- Nunez, C., Vinals, J., 1984. "Kinetics of leaching of zinc ferrite in aqueous hydrochloric acid solutions", *Metallurgical Transactions B*, Volume 15, Issue 2, Pages 221 – 228.
- Qin, W., Lan, Z., Li, W., 2003, "Recovery of zinc from, low-grade Zn oxide ores by solvent extraction", *J. Cent. South Uni. Tech.*, Vol: 10, no: 2, pp.98-102, doi: 10.1007/s11771-003-0047-1.
- Qin, W., Li, W., Lan, Z., Qiu, G., 2007. "Simulated small-scale pilot plant heap leaching of low-grade oxide zinc ore with integrated selective extraction of zinc", *Miner. Eng.* 20, 694–700. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.01.004>.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K. Verna, S.K., 1999. "Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process", *Hydrometallurgy*, 51, 187-206.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K., Swarnkar, R.S., 2000. "Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal", *Hydrometallurgy*, 58, 103-116.
- Rao S.H., Yang T, Zhang D, Liu WF, Chen L, Hao Z, et al. 2015. "Leaching of low grade zinc oxide ores in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{NH}_3$  solutions with nitrilotriacetic acid as complexing agents", *Hydrometallurgy*, 158:101–6.
- Rao, S., Wang, D., Liu, Z., Zhang, K., Tao, J., 2019. "Selective extraction of zinc, gallium, and germanium from zinc refinery residue using two stage acid and alkaline leaching", *Hydrometallurgy*, 183, 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.11.007>.
- Remache, W., Belaidi, S., Mammeri, L., Mechakra, H., Sehili\*, T., Djebbar, K., 2017. "Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol using natural iron oxide and carboxylic acids under UV and sunlight irradiation: intermediates and degradation pathways", *Desalination*, doi: 10.5004/dwt.2017.20524.
- Rudnic, E., 2019. "Recovery of zinc ash by leaching in sulphuric acid and electrowinning", *Hydrometallurgy* 188, 256–263. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.07.006>.
- Rui-xiang, W., Mo-tang, T., Shang-hai, Y., 2008. "Leaching kinetics of low grade zinc oxide ore in  $\text{NH}_3$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  system", *J. Cent. South, Univ. Technol*, 15, 679-783. Doi: 10.1007/s11771-008-0126-4.
- Ruiz, O., Clemente, C., Alonso, M., Alguacil, F.J., 2007. "Recycling of an electric arc furnace flue dust to obtain high-grade  $\text{ZnO}$ ", *J. Hazard. Mater.* 141 (1), 33–36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.079>.
- Ruşen, A., Sunkar, A.A., Topkaya, Y.A., 2008. "Zinc and lead extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method". *Hydrometallurgy* 93, 45–50.
- Santos, F.M.F., Peina, P.S., Porcaro, A., Oliviera, V.A., Silva, C.A., Leao, V.A., 2010. "The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide". *Hydrometallurgy* 102 (1–4), 43–49.

Song, K., Yuan, J., Shen, P., Li, J., Jianmin, L., 2018. "Research on leaching performance of low grade zinc oxide ore in the system of  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ ", 2<sup>nd</sup> Int. Sym. On Resources Exploration and Environmental Sciences, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 170, 022114, doi:10.1088/1755-1315/170/2/022114.

Stumm, W., 1997. "Reactivity at the mineral–water interface: dissolution and inhibition". Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 120 (1), 143–166.

Takacova, Z., Hluchanova, B., Trpcevska, J., 2010. "Leaching of zinc from zinc ash originating from hot-dip galvanizing", Metall 12, 517–519.

Turan, M. D. and M. S. Safarzadeh (2012). "Separation of zinc, cadmium and nickel from ZnO– CdO–NiO mixture through baking with ammonium chloride and leaching". Hydrometallurgy 119-120: 1 - 7.

Trung, Z.H., Kukurugya, F., Takacova, Z., Orac, D., Laubertova, M., 2011. "Acidic leaching both zinc and iron from basic oxygen furnace sludge", J. Hazard. Mater. 192, 1100–1107. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.016>.

Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P., Katsiapi, A., Agatzini-Leonardou, S., 2010. "Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: downstream processing and zinc recovery by electrowinning", J. of Hazard. Mater., 179 (1), pp. 8-14. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.04.004.

Trpcevska, J., Rudnik, E., Holkova, B., Laubertova, M., 2018. "Leaching of zinc ash with hydrochloric acid solutions". Pol. J. Environ. Stud. 27 (4), 1765–1771. DOI: <https://doi.org/10.15244/pjoes/78039>.

Web book in hydrometallurgy, 2012, [online], Available: [www.biomine.skelleftea.se/biomine/leaching/letheo\\_11.html](http://www.biomine.skelleftea.se/biomine/leaching/letheo_11.html). (erişim tarihi: Mayıs 2021).

Vahidi, E., Rashchi, F., Moradkhani, D., 2009. "Recovery of zinc from an industrial zinc leach residue by solvent extraction using D2EHPA", Miner. Eng., 22 (2), pp. 204- 206, 10.1016/j.mineng.2008.05.002.

Wang, L., Mu, W., Shen, H., Liu, S., Zhai, Y., 2015. "Leaching of lead from zinc leach residue in acidic calcium chloride aqueous solution", Int. Journal of Miner., Metal. and Materials, 22, 5, 460-465.

[www.alibaba.com](http://www.alibaba.com)

[www.lme.com](http://www.lme.com)

Xie, H., Zhang, L., Li, Haoyu, Koppala, S., Yin, S., Li, Shiwei, Yang, K., Zhu, F., 2019. "Efficient recycling of Pb from zinc leaching residues by using the hydrometallurgical methods", Mater. Res. Express, 6, 075505.

Xu, H., Wei, C., Li, C., Fan, G., Deng, Z., Li, M., Li, X., 2010. "Sulfuric acid leaching of zinc silicate ore under pressure", Hydrometallurgy 105 (1–2), 186–190. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.07.014>.

Yanbo, S., Xia, T., 2016. "Study of new process technology for low-grade refractory zinc oxide ore", Procedia, 31, 195-203. doi: 10.1016/j.proenv.2016.02.026.

Ye, M., Yan, P., Sun, S., Han, D., Xiao, X., Zheng, L., Huang, S., Chen, Y., Zhuang S., 2017. "Bioleaching combined with brine leaching of heavy metals from lead-zinc mine tailings: Transformation during the leaching process", Chemosphere, 168, 1115-1125.

Yin, Z., Ding, Z., Hu, H., Liu, K., Chen, Q., 2010. "Dissolution of zinc silicate (hemimorphite) with ammonia – ammonium chloride solution", *Hydrometallurgy* 103 (1–4), 215–220. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.03.006>.

Zhang, Y., Hua, Y., Gao, X., Xu, C., Li, J., Li, Y., Zhang, Q., Xiong, L., Su, Z., Wang, M., Ru, J., 2016. "Recovery of zinc from a low-grade zinc oxide ore with high silicon by sulphuric acid curing and water leaching", *Hydrometallurgy*, 166, 16-21. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.016>.

Zipperian, D., Raghavan, S., 1988. "Gold and Silver extraction by ammonical thiosulphate leaching from a rhyolite ore", *Hydrometallurgy*, 19, 361-375.

Zhao, Y., Stanforth, R., 2000, "Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores", *Hydrometallurgy*, 56, 2,237-249.

---