

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR SEMENTATLARININ TEMİZLENMESİ VE
ÇİNKO TOZU İLE KADMIYUM SEMENTASYONU**

**İ.T.Ü. YÜKSEK LİSANS TEZİ
DOKÜMANLAMA MERKEZİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Mahpare DEMİRKESEN
(506950020011)**

100 545

100545

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Ocak 1999

Tezin Savunulduğu Tarih : 16 Haziran 1999

Tez Danışmanı :

Prof. Dr. Ercan AÇMA

Diğer Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Okan ADDEMİR (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Nuran DEVECİ (İ.T.Ü.)

HAZİRAN 1999

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans tez çalışmamı yöneten, deneysel çalışmaları yakın ilgisi ile yönlendiren ve sonuçların değerlendirilmesinde büyük katkıları olan hocam Sayın Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek Lisans eğitimi yapmamı teşvik ederek destekleyen Sayın Prof. Dr. Okan ADDEMİR'e ve öğrenimim süresince sürekli yardımlarını aldığım Sayın Prof. Dr. Nuran DEVECİ'ye, Prof. Dr. Dursun Ali ŞAŞMAZ'a, Prof. Dr. Hasancan OKUTAN'a ve Prof. Dr. Tuncer ERCİYES'e teşekkür ederim.

Tezimin yazımında büyük emeği olan Sayın Metalurji Yük. Mühendisi M. Şeref SÖNMEZ'e teşekkürü borç bilirim.

Yüksek Lisans öğrenimim sırasındaki çalışmalarımda bana yardımcı olan Sayın Metalurji Dr. Necip ÜNLÜ, Sayın Metalurji Dr. Cem OKTAYBAŞ, Sayın Metalurji Yük. Mühendisi Gökhan ORHAN, Sayın Metalurji Yük. Mühendisi Engin MAYTALMAN ve Kimya Mühendisi Z. İnci KOL'a teşekkür ederim.

Haziran 1999

Kimya Mühendisi Mahpare Demirkese

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK BİLGİLER	3
2.1. Nötr Çözeltilerin Temizlenmesi	3
2.2. Çinko Tozu ile Sementasyon	4
2.3. Çinko Tozu ile Sementasyonun Teknolojisi	8
2.3.1. Sıcak-Soğuk Sementasyon	9
2.3.2. Soğuk-Sıcak Sementasyon	11
2.4. Çinko Sülfat Çözeltilerinin Çinko Tozu ile Sementasyon Yöntemine Göre Temizlenmesine İlişkin Teknolojik Uygulamalar	12
2.4.1. Cominco Ltd, Trail, Kanada	12
2.4.2. Kokkola Zinc Plant, Finlandiya	15
2.4.3. National Zinc, Bartlesville, Oklahoma	15
2.4.4. Balen Tesislerinde Nötral Solüsyonların Temizlenmesi	16
2.4.5. Canadian Electrolytic Zinc Ltd., Quebec, Kanada	17
2.4.6. Jersey Miniere Zinc Company Elektrolitik Zn Tesis	19
2.4.7. Mitsubishi-Akita Elektrolitik Zn Tesisinde Çözelti Temizleme İşlemi	20
2.4.8. Det Norske Zinkkompani' de Çözelti Temizleme İşlemi	21
2.5. Sementasyon Ürünlerinin İşlenmesi	22
2.6. Çinko-Kurşun Metal Sanayi A.Ş.- Çinkur	25
2.6.1. Genel Bilgiler	25
2.6.2. Fabrika ve Tesisler	25
2.6.3. Çinkur'da Uygulanan Üretim Yöntemi	29
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
3.1. Hammaddeler	36
3.2. Kullanılan Cihaz, Alet ve Malzemeler	37
3.3. Deneylerin Yapılışı	37
4. DENEY SONUÇLARI	38
4.1. Cu Sementatını Temizleme Deneyleri	38
4.1.1. Zamanın Etkisi	38
4.1.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi	38
4.1.3. Asit Konsantrasyonunun Etkisi	39

4.1.4. Sıcaklığın Etkisi	40
4.1.5. Liç Süresinin Kısaltılması	41
4.1.6. Karıştırma Hızının Etkisi	42
4.2. Kadmiyum Sementasyon Deneyleri	43
4.2.1. Sıcaklığın ve Sürenin Etkisi	43
4.2.2. Karıştırma Hızının Etkisi	44
4.2.3. Tane Boyutunun Etkisi	45
4.2.4. Zn Tozu Miktarının Etkisi	46
5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ	48
5.1. Bakır Sementatının Temizlenmesi	48
5.1.1. Temizleme Süresinin İrdelenmesi	48
5.1.2. K/S Oranının Etkisinin İrdelenmesi	49
5.1.3. Asit Konsantrasyonunun Etkisinin İrdelenmesi	49
5.1.4. Sıcaklığın Etkisinin İrdelenmesi	50
5.1.5. Karıştırma Hızının Etkisinin İrdelenmesi	51
5.1.6. Optimal Değerlerin Doğrulanması	52
5.2. Kadmiyum Sementasyonu	52
5.2.1. Sıcaklık ve Sürenin Etkisinin İrdelenmesi	52
5.2.2. Karıştırma Hızının Etkisinin İrdelenmesi	53
5.2.3. Zn Tozu Tane Boyutunun Etkisinin İrdelenmesi	54
5.2.4. Zn Tozu Miktarının Etkisinin İrdelenmesi	54
5.2.5. Zn Tozu ile Cd Sementasyonu Kinetiği	55
6. GENEL SONUÇLAR	58
7. ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	61
EKLER	63
ÖZGEÇMİŞ	67

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Sıcak-soğuk sementasyonda üretilen sementatların ortalama kimyasal bileşimleri.....	11
Tablo 2.2. Balen tesisindeki çözelti temizleme işleminin sonuçları, Solüsyon ve keklerin bileşimleri.....	17
Tablo 2.3. Jersey Miniere Zinc Company elektrolitik Zn tesisindeki sementasyon işlemlerinde kullanılan ve elde edilen çözeltilerin tipik analizleri.....	20
Tablo 2.4. Mitsubishi-Akita Elektrolitik Zn tesisinde çözelti temizleme işleminin operasyon dataları.....	21
Tablo 3.1. Deneylerde kullanılan Çinkur orijinli hammaddelerin özellikleri.....	36
Tablo A.1. Cu sementatını temizleme liğinde çözünme verimlerinin zamanla değişimi.....	63
Tablo A.2. Cu sementatını temizleme liğinde çözünme verimlerinin K/S oranıyla değişimi	63
Tablo A.3. Cu sementatını temizleme liğinde çözünme verimlerinin asit konsantrasyonu ile değişimi.....	63
Tablo A.4. Cu sementatını 10 g/l H ₂ SO ₄ çözeltisinde temizleme liğinde çözünme verimlerinin sıcaklıkla değişimi.....	63
Tablo A.5. Cu sementatını 15 g/l H ₂ SO ₄ çözeltisinde temizleme liğinde çözünme verimlerinin sıcaklıkla değişimi.....	63
Tablo A.6. Cu sementatını 20 g/l H ₂ SO ₄ çözeltisinde temizleme liğinde çözünme verimlerinin sıcaklıkla değişimi.....	64
Tablo A.7. 70°C sıcaklıkta Cu sementatını temizleme liğinde çözünme verimlerinin liç süresinin azaltılmasıyla değişimi.....	64
Tablo A.8. Cu sementatını temizleme liğinde çözünme verimlerinin karıştırma hızıyla değişimi.....	64
Tablo A.9. Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon veriminin sıcaklık ve sürenle değişimi.....	64
Tablo A.10. Yapay çinko Sülfat Çözeltisindeki Kadmiyumun Sementasyon Veriminin Karıştırma Hızıyla Değişim.....	65
Tablo A.11. Yapay Çinko Sülfat Çözeltisindeki Kadmiyumun Sementasyon Veriminin Zn Tozu Tane Boyutuyla Değişimi...	65

Tablo A.12. Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon veriminin Zn tozu ilave miktarıyla değişimi.....	65
Tablo A.13. Kadmiyum seimentatının kinetik incelemelerinde farklı sıcaklık ve süreler için hesaplanan $\ln (1-r)$ değerleri.....	66
Tablo A.14. Kadmiyum seimentatına ait $\ln k- 1000/T$ değişimi.....	66



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1 : Çinko redüksiyon elektrolizinde toplam akım verimi- elektroliz süresi değişimine safsızlıkların etkisi.....	4
Şekil 2.2 : Zn çözeltilerinden elektropozitif safsızlıkların Zn tozu ile sementasyonundaki E_h -pH ilişkisi.....	5
Şekil 2.3 : Çinko partikülleri etrafında empüritelerin seimentasyonunun şematik gösterimi.....	6
Şekil 2.4 : Çeşitli safsızlıkların Zn tozu ile seimentasyonunda Evans diyagramı.....	7
Şekil 2.5 : Sıcak- soğuk seimentasyonla çalışma şekli.....	10
Şekil 2.6 : Soğuk-sıcak seimentasyonla çalışma şekli.....	12
Şekil 2.7 : Cominco'da uygulanan çinko tozu seimentasyonuna ilişkin şematik akım şeması.....	13
Şekil 2.8 : Cominco çinko tozu seimentasyon prosesinde bazı empüritelerin konsantrasyon profilleri	14
Şekil 2.9 : Canadian Electrolytic Zinc seimentasyon prosesi akım şeması.....	18
Şekil 2.10 : Texasgulf Canada Şirket'inde yapılan seimentat değerlendirme yönteminin akım şeması.....	24
Şekil 2.11 : Mevcut tesislerde çinko üretimi akım şeması.....	28
Şekil 2.12 : Çinkur'daki çözömlendirme, çözelti temizleme ve elektroliz aşamalarının akım şeması.....	34
Şekil 2.13 : Çinkur'da artıkların değerlendirilmesi için kullanılan üretim yöntemleri.....	35
Şekil 4.1 : Cu seimentatını temizleme liçinde sürenin etkisi.....	38
Şekil 4.2 : Cu seimentatını temizleme liçinde K/S oranının etkisi.....	39
Şekil 4.3 : Cu seimentatını temizleme liçinde asit konsantrasyonunun etkisi.....	39
Şekil 4.4 : Cu seimentatını 10 g/l H_2SO_4 çözeltisinde temizleme liçinde sıcaklığın etkisi.....	40
Şekil 4.5 : Cu seimentatını 15 g/l H_2SO_4 çözeltisinde temizleme liçinde sıcaklığın etkisi	41

Şekil 4.6	: Cu sementatını 20 g/l H_2SO_4 çözeltisinde temizleme liçinde sıcaklığın etkisi.....	41
Şekil 4.7	: 70°C sıcaklıkta liç süresinin azaltılmasının Cu sementatının temizlenmesine etkisi	42
Şekil 4.8	: Karıştırma hızının Cu sementatının temizlenmesine etkisi.....	43
Şekil 4.9	: Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine sıcaklığın ve sürenin etkisi.....	44
Şekil 4.10	: Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine karıştırma hızının etkisi	45
Şekil 4.11	: Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine Zn tozu tane boyutunun etkisi	46
Şekil 4.12	: Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine Zn tozu ilave miktarının etkisi.....	47
Şekil 4.13	: Şekil 4.9 ve Tablo a.9'daki datalardan yararlanılarak çizilen Zaman - $\ln (1-r)$ değişimi.....	57
Şekil 4.14	: Şekil 4.13'deki Zaman - $\ln (1-r)$ diyagramından hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius değişimi.....	57

BAKIR SEMENTATLARININ TEMİZLENMESİ VE ÇİNKO TOZU İLE KADMIYUM SEMENTASYONU

ÖZET

Bu tez çalışmasında Yurdumuzda Kayseri yöresinde bulunan Çinkur tesislerinden temin edilen ve soğuk-sıcak sementasyon tekniğiyle yapılan çözelti temizleme aşamasından elde edilen, Cd'lu $ZnSO_4$ çözeltisi ve Cu sementatı metalurjik olarak değerlendirilmiştir. Bu hammaddelerden Cu sementatının H_2SO_4 ile liç edilerek temizlenmesi için gerekli optimal parametrelerin saptanması deneysel çalışmaların ilk bölümüdür. Cd'lu $ZnSO_4$ çözeltisine benzer olarak üretilecek yapay çözeltilerden Zn tozu ile Cd sementasyonu şartlarının optimize edilmesi ve mümkün olduğunca temiz ham bir Cd metal eldesi deneysel çalışmaların diğer hedefini oluşturmuştur.

Çinkur'dan temin edilen Cu sementatının kimyasal bileşiminde %39.54 Cu, %9.25 Zn, %2.54 Cd, %0.59 As, %0.33 Ni ve %0.08 Co bulunmaktadır. Bu Cu sementatının H_2SO_4 'le yeniden liçyle özellikle Ni, Co, Zn ve Cd safsızlıkları bakımından oldukça yüksek bir saflaştırma sağlanmıştır. Yapılan temizleme liçinde optimal şartlar 1/3 katı-sıvı oranı, 10 g/l H_2SO_4 konsantrasyonu, 70°C liç sıcaklığı, 0.5 saat liç süresi ve 200 dev/dak karıştırma hızı olarak tespit edilmiştir. Bu şartlarda yapılan bir temizleme liçinde Zn %93, Cd %92, Co ve Ni %100 oranında Cu kekinden giderilebilmektedir. Bu liç işlemi sırasında Cu kaybı ise sadece %0.25'tir. Optimal şartlarda temizlenmiş Cu kekinin grafit bir potada 1200°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ve %20 soda külü (Na_2CO_3) ilavesiyle ergitilmesi sonucunda %0.05 Si, %0.02 Na, %0.08 K, %0.06 Ca, %0.03 Mg, %0.01 Zn, % 0.02Cd, %0.07 Sb, %0.06 As, %0.01 Fe, %0.2 Al, %0.05 Pb, %0.03 Ni, %0.02 Co ve%99.20 Cu içeren ham bakır elde edilmiştir. Bu ergitmede metal kazanma verimi %99 mertebesinde ve ham Cu blister bakır kalitesindedir.

Yapay $ZnSO_4$ çözeltilerinden Cd'un Zn tozuyla sementasyonunda pH=4 için saptanan optimal deneysel sıcaklık 70°C ve deneysel karıştırma hızı 100 dev/dak'dır. Sementasyon süresi kullanılan Zn tozunun tane boyutuna bağlıdır. Zn tozunun ortalama tane boyutu 0.2 mm olduğunda 3 saatte, daha iri tane boyutlarında ise 4-6 saatte Cd'un %99'undan fazlası semente edilebilmektedir. Optimal şartlarda yapılacak Cd sementasyonunda %99'un üzerinde bir çökme verimine ulaşmak için stokiyometrik ihtiyacın 1.25 katı Zn tozu kullanmak gerekmektedir. Bu oranda Zn tozu kullanılarak Cd sementasyonu sağlandığında oluşan Cd sponçu %9.6 Zn içermektedir. Stokiyometrik oranda Zn tozu kullanıldığında %3.2 Zn, stokiyometrik oranın %75'i kadar Zn tozu ilavesinde ise %0.8 Zn içeren Cd sponçları üretilebilmiştir. Eksik Zn tozu kullanımı oldukça saf Cd metal eldesini mümkün kılmaktadır.

Yapay $ZnSO_4$ çözeltilerinden Cd sementasyonunda gelişen sementasyon reaksiyonun hızı $k.t = \ln(1-r)$ eşitliğiyle verilen 1. dereceden reaksiyon kinetik

modeliyle ölçülebilmektedir. Bu reaksiyon hızı kinetik modeli ve Arrhenius denklemi yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi 13.2 kJ/mol mertebesindedir. Bulunan bu aktivasyon enerjisi değerinin 21 kJ/mol'den küçük olması, Zn tozuyla Cd sementasyon sürecinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir.



PURIFICATION OF COPPER SEMENTATES AND CADMIUM SEMENTATION WITH ZINC POWDER

SUMMARY

In this study, ZnSO_4 solution with Cd content and Cu sementate, which are provided from Çinkur plant and obtained from solution purification step done by cold-hot sementation technique, are evaluated metallurgically. Determination of optimal parameters in purification of Cu sementate by leaching with H_2SO_4 is the first step of experimental study. Optimization of Cd sementation conditions with Zn powder by using synthetic solutions similar to ZnSO_4 solution with Cd content and quite pure Cd production is the other object of experimental studies.

Chemical composition of Cu sementate provided from Çinkur consists of %39.54 Cu, 9.25% Zn, 2.54% Cd, 0.59% As, 0.33%Ni and 0.08% Co. By leaching of Cu sementate with H_2SO_4 , especially Ni, Co, Zn and Cd were quite purified. Optimal conditions in purification leaching were established as 1/3 of S/L ratio, 10 g.l⁻¹ of H_2SO_4 concentration, 70°C of leaching temperature, 0.5 h of leaching time and 200 rpm stirring rate. 93% Zn, 92% Cd, 100% Co and Ni can be removed in those conditions by using purification leaching. During leaching process Cu lose is only 0.25%. As a result of Cu cake melting which was purified in optimal conditions by the addition of 20% of Na_2CO_3 in graphite crucible at 1200°C during 1 h, raw Cu was produced consisting of 0.05% Si, 0.02% Na, 0.08% K, 0.06% Ca, 0.03% Mg, 0.01% Zn, 0.02% Cd, 0.07% Sb, 0.06% As, 0.01% Fe, 0.2% Al, 0.05% Pb, 0.03% Ni, 0.02% Co, 99,20% Cu. Output of this process is approximately 99% and raw Cu is in blister Cu quality.

Optimal temperature and stirring rate of Cd sementation with Zn powder from synthetic ZnSO_4 solutions for pH=4 are 70°C and 100 rpm, respectively. Sementation time depends on Zn powder grain size used in experiments. When average grain size is 0.2 mm, sementation time is 3 h. However, in higher grain sizes, sementation goes on 4-6 h. Under these conditions 99% of Cd can be sementated. To reach over 99% of precipitation output in Cd sementation by using optimal conditions, 1.25 times of Zn powder of stoichiometric necessity must be used. After the Cd sementation by using appropriate Zn powder, formed Cd sponge consists of 9.6% of Zn. With the addition of stoichiometrical and 75% of stoichiometrical Zn, Cd sponge consist of 3.2% and 0.8% Zn, respectively. By using less Zn powder, it is possible to obtain quite raw Cd.

In Cd sementation from synthetic ZnSO_4 solutions sementation reaction rate clarified by $k.t = \ln (1-r)$ equation which is first degree reaction kinetic model. Calculated activation energy by using this kinetic model and Arrhenius equation is 13.2 kJ.mol⁻¹. Less than 21 kJ.mol⁻¹ of activation energy represents that Cd sementation process with Zn powder is diffusion controlled.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Çinko yer kabuğunda ortalama 83 g.t^{-1} mertebesinde bulunan ve dünyadaki birincil üretimi 7 milyon ton olan bir metaldir. Atom ağırlığı 65,39 g-atom ve atom numarası 30 dur. Gümüş renkli olan bu metal $419,5^\circ\text{C}$ sıcaklığında ergir. Kaynama sıcaklığı 906°C tır ve bu düşük kaynama sıcaklığı pirometalurjik metal üretiminde belirleyici bir role sahiptir. Elektrokimyasal standart potansiyeli -760 mV tur ve bu değer metalin oldukça aktif olduğunu göstermektedir. Bu aktif özelliğinden dolayı korozyondan korumada önemli bir kullanım kapasitesi vardır. Her türlü asidik ve alkali ortamda çözünebilmesi de bu aktif özelliği gereğidir [1].

Çinko doğada kompleks ya da kompleks olmayan yapılarda sülfürlü cevherlerde veya yine kompleks ya da kompleks olmayan yapıda oksitli cevherlerde bulunmaktadır. Bunlardan sfalerit (ZnS), marmatit ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$) önemli sülfür; Simitsonit (ZnCO_3) ve Willemite (Zn_2SiO_4) önemli oksitli minerallerdir. Bu cevherlerden kavurma-redüksiyon-kondensasyon-New Jersey veya sinterleyici kavurma-ISP-New Jersey prosesleriyle pirometalurjik; total oksitleyici kavurma veya Waelz Prosesi-nötr ve asidik çözümlendirme-redüksiyon elektrolizi prosesleriyle de hidrometalurjik-elektrometalurjik yolla çinko üretimi yapılabilmektedir. Dünyadaki primer çinko üretiminin % 80 ' inin yapıldığı hidrometalurjik-elektrometalurjik yol hakim üretim teknolojisidir [1].

Hidrometalurjik yolla çinko üretiminde ilk aşama oksitli cevherdeki veya sülfürlü konsantredeki çinkoyu Waelz Prosesi ile veya akışkan yatakta uygulanan total oksitleyici kavurma ile çözünür ZnO haline getirmektir. Elde edilen klinker veya kalsine daha sonra H_2SO_4 'li çözeltilerde nötr şartlarda ve liç artığı ise sıcak asidik şartlarda çözümlendirilerek çinko çözeltiye alınmaktadır. ZnSO_4 çözeltilerinden redüksiyon elektroliziyle çinko üretimi ancak bu elektroliz işleminde hidrojen fazla voltajının korunması ile mümkün olmaktadır. Bu nedenle liçten elde edilen çözeltilerde çinkonun elektrolitik kazanım karakterini bozan tüm safsızlıkların sementasyonla giderilmesini kapsayan çözelti temizleme bu üretim prosesinin 2.aşamasıdır. Son aşama ise temiz çinko sülfat çözeltisinin elektrolizidir [2].

Doğrudan elde edilmiş veya demiri temizlenmiş sıcak asidik liç çözeltileriyle birleştirilmiş kirli nötr çözelti kullanılan hammaddenin bileşimine bağlı olarak değişen konsantrasyonlarda çinko elektrolizine zarar veren safsızlıklar içerir. Bu safsızlıkların temizlenmemesi durumunda katodik çinkonun kalitesinin bozulması, akım randmanının düşmesi ve anot ile katodun zarar görmesi söz konusudur. Bu safsızlıklar çözelti temizleme aşamasında çinko tozu ilave edilerek sıcak-soğuk veya soğuk-sıcak sementasyon işlemiyle temizlenmektedir. Temizleme işlemi sonunda uygun bir elektroliz çözeltisi için Cu 0.2; Cd 1; Ni 0,05-1, Co 0,1-1; As, Sb ve Se 0.02-1; Te 0,001-0,005, Ge 0,002-1 ve diğer empüriteler maksimum 0,02 g.m⁻³ seviyelerine kadar temizlenmelidir [1,2].

Çinko tozu sementasyonuyla yapılan çözelti temizleme işlemi kirli nötr çözeltinin başlangıç Co ve Ni içeriğine bağlı olarak iki değişik teknikle uygulanmaktadır. Yüksek Co, Ni miktarlarında bu iki safsızlığın As₂O₃ veya Sb₂O₃ katkısıyla aktifleştirici sıcak-soğuk sementasyon tekniğiyle çalışılmaktadır. Ancak bu teknikte elde edilen sementatlar özellikle As ve Sb bakımından kirlenmiş ve bu nedenle de tekrar değerlendirilmeleri oldukça güç olan semente ürünlerdir.

Soğuk-sıcak sementasyon tekniğinde ise ilk aşamada Cu ve Cd beraber semente edilmektedir. Bu sementasyon işleminin artığı daha sonra tekrar H₂SO₄'le liç edilerek Zn ve Cd çözeltiye alınmakta ve oldukça temiz bir Cu sementatı elde edilebilmektedir. Bu işlemde elde edilen Cu sementatı temizlendikten sonra Cu metal üretiminde kullanılan bir ara üründür. Cd'lu ZnSO₄ çözeltisi ise Cd metal üretiminde kullanılan en önemli hammaddedir. Dolayısıyla hidrometalurjik çinko tesislerinde bu ara ürünlerden değişik metotlarla metal üretimi yapılagelen bir uygulamadır [3].

Yurdumuzda Kayseri yöresinde bulunan Çinkur tesislerinde Waelz Prosesiyle başlayan hidrometalurjik çinko üretimi yapılmaktadır. Bu proses sırasında uygulanan ve soğuk-sıcak sementasyon tekniğiyle yapılan çözelti temizleme aşamasında elde edilen Cd'lu ZnSO₄ çözeltisi ve Cu sementatı bu tez çalışmasında metalurjik olarak değerlendirilmesi amaçlanan hammaddelerdir. Bu hammaddelerden Cu sementatının H₂SO₄ ile liç edilerek temizlenmesi için gerekli optimal parametrelerin saptanması deneysel çalışmaların ilk bölümüdür. Cd' lu ZnSO₄ çözeltisine benzer olarak üretilecek yapay çözeltilerden Zn tozu ile Cd sementasyonu şartlarının optimize edilmesi ve mümkün olduğunca temiz ham bir Cd metal eldesi deneysel çalışmaların diğer amacını oluşturmaktadır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Nötr Çözeltilerin Temizlenmesi

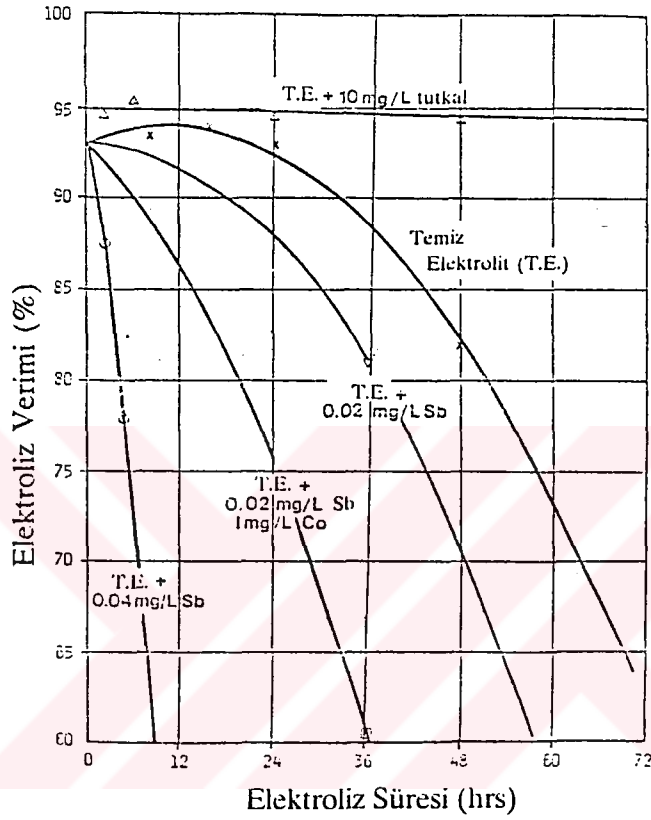
Hidro-elektrometalurjik metal üretiminde çözümlendirilen üründen Zn ile beraber birçok istenmeyen metal ve de ametaller çözeltiliye geçmektedir. Bu safsızlıklar redüksiyon elektrolizine olan etkilerinden dolayı 4 gruba ayrılır:

- a) Akım verimini azaltan elementler (Fe,Mn)
- b) Katodik redüksiyon neticesinde hidrojen fazla voltajını düşüren ve Zn ayrışımını azaltan elementler (As,Sb,Se, Te,Ge),
- c) Ayrışan Zn'un tekrar çözünmesine yol açan elementler (Se,Te,As,Sb,Ni,Cu,Co),
- d) Beraber ayrışarak elektrolitik Zn'un saflık derecesini düşüren elementlerdir (Cd,Pb) [4].

Bu safsızlıklardan As, Sb, Se ve Ge, Fe' in nötr liç sırasında demir hidroksit ya da sıcak asidik liç çözeltilerinden götit veya jarosit olarak çöktürülmesi esnasında çözeltiliden uzaklaştırılırlar. Diğer empüriteler ise demir çöktürme sırasında giderilemediklerinden $ZnSO_4$ çözeltisinde kalmaktadırlar. Bu safsızlıkların giderilmesinde kimyasal çöktürme veya elektrokimyasal ayırma ve iyon değişimi gibi metotlar da kullanılabilir. Örneğin liç çözeltisinde bulunan Co α -nitroso- β - naphtol ile, Ni ise dimetilglioksim ilavesiyle kimyasal olarak çöktürülebilmektedir. Ancak kullanılan bu organik reaktifler oldukça pahalı maddelerdir. Liç çözeltisinde bulunabilecek çinkodan daha asal metallerin elektrokimyasal yolla yada solvent ekstraksiyon (iyon değişimi) ile temizlenmesi mümkün, ama teknolojik uygulama alanı bulamamış iki alternatif prosestir. Dolayısıyla hidrolize olmamış safsızlıkların çözeltiliden temizlenmesinde Zn tozu ile yapılan sementasyon yegane uygulanabilir temizleme prosesidir [1].

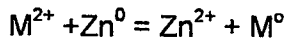
2.2. Çinko Tozu İle Sementasyon

Çinko redüksiyon elektrolizi elektrolitteki safsızlıklardan oldukça etkilenen bir prosestir. Sb, Ge, Co, Ni ve Cu gibi elektropozitif iyonların varlığı katodik çinkonun hızla geri çözünmesine ve zamanla akım veriminin düşmesine neden olmaktadır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Çinko redüksiyon elektrolizinde toplam akım verimi-elektroliz süresi değişimine safsızlıkların etkisi [1].

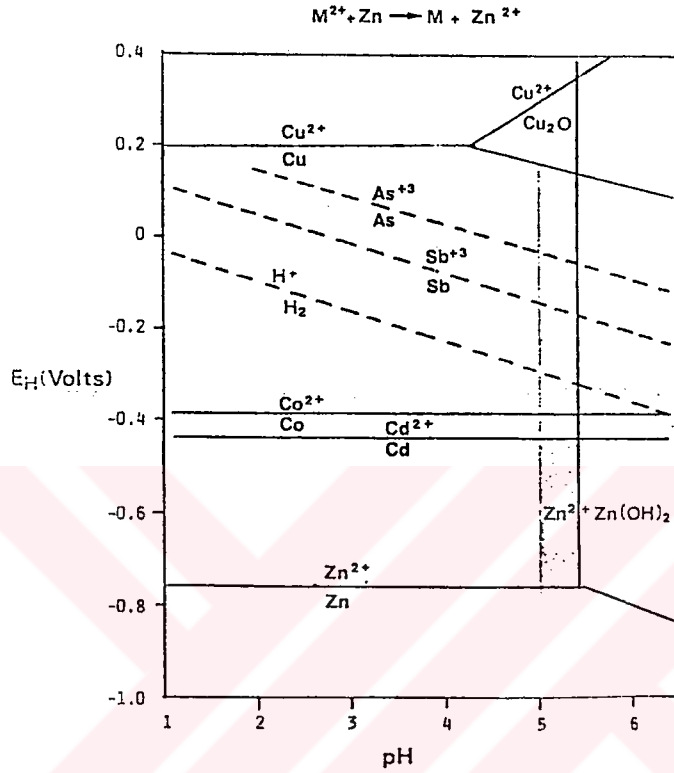
Çinko elektrolitinden elektropozitif safsızlıkların elektrokimyasal olarak çöktürülmesi sementasyon denilen ve Zn tozunun kullanıldığı bir prosesle gerçekleştirilmektedir.



Eşitliğiyle ifade edilebilen bu reaksiyonda M= Cd, Cu, Co ve Ni gibi safsızlıklardır.

Bu safsızlıkları içeren $ZnSO_4$ çözeltisine Zn tozu ilave edildiğinde bu safsızlık iyonlarıyla temas eden Zn anodik reaksiyon gereği elektron vererek çözeltiye geçerken safsızlıklar katodik reaksiyona göre elektron alarak çökeceklerdir. Bu

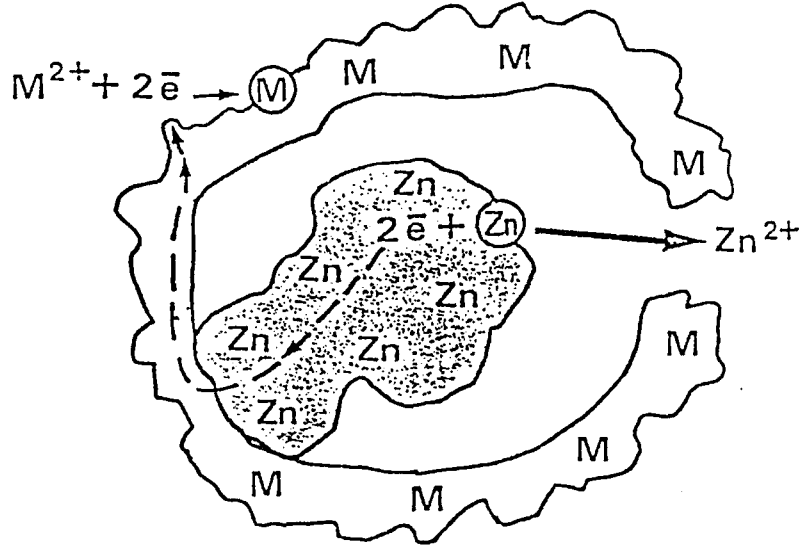
arada gelişen diğer bir reaksiyon da çözeltideki H^+ iyonlarının H_2 gazı haline gelmesidir. Bu istenmeyen yan reaksiyonun en aza indirilmesi için Zn tozu ile sementasyon işleminin pH=5 civarında yapılması (Şekil 2.2 deki taralı bölge) gerekmektedir.



Şekil 2.2: Zn çözeltilerinden elektropozitif safsızlıkların Zn tozu ile sementasyonundaki E_h -pH ilişkisi [1].

Sementasyon reaksiyonu elektrolite ilave edilen Zn partikülleri (150 mikrondan küçük) üzerinde meydana gelir. Oluşan reaksiyonlar şematik olarak Şekil 2.3'te gösterilmektedir.

M= Cd, Cu, Co, Ni



Şekil 2.3: Çinko partikülleri etrafında empüritelerin sementasyonunun şematik gösterimi [1].

Çinko çözüldükçe çöken metal Zn partikülünü kabuk gibi sarmaktadır. Sementasyon reaksiyonunun hızı empürite iyonlarının Zn partikülüne ve çözünmemiş Zn iyonlarının partikülden dışarıya difüzyon hızlarına bağlıdır. Metal çökelek Zn partikülü etrafında geçirgen olmayan bir kabuk oluştursa Zn iyonları dışarıya difüze olamadığından, reaksiyon durur. Zn partikülü ile empürite metal kabuk arasındaki elektriksel kontak sürekli olmazsa kabuk asit ortamda tekrar çözünür.

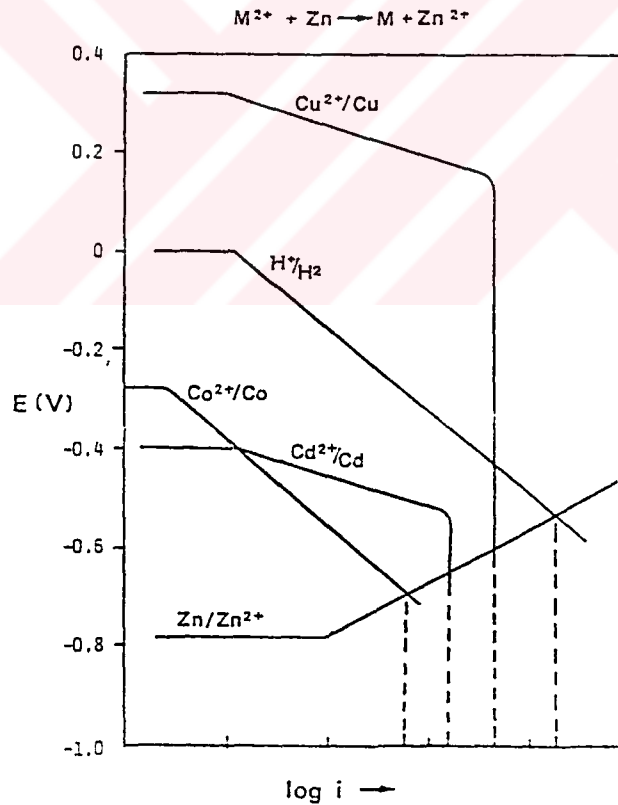
Sementasyon prosesi esnasında metal çökerken ayrıca H^+ iyonlarının H_2 gazı haline redüksiyonu da gerçekleşeceğinden H_2 gazı çıkışını azaltmak için düşük asit konsantrasyonlarında çalışılır (pH=5 gibi). pH'ı 5,4'ün üstüne çıkararak H^+ iyonları çözeltiden tüketilirse bazik çinko sülfat çökecek ve iyon difüzyonu duracaktır.

Çinko tozu ile meydana gelen sementasyon reaksiyonlarının hızlarının ölçülmesinde çözelti içindeki iyon konsantrasyonlarının zamana göre değişimi [5] veya oluşan elektrokimyasal reaksiyondan meydana gelen akımın (i) fonksiyonu olarak ölçülen katodik ve anodik polarizasyon voltajları kullanılmaktadır [6].

Şekil 2.4'te gösterilen Evans diyagramından görüldüğü gibi Zn ile sementasyon reaksiyonlarında anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinin kesiştiği noktalarda karışım potansiyelleri tespit edilebilmektedir. Bu karışım potansiyelleri orta şiddetteki akım yoğunluklarına karşıt geldiklerinde (Tafel bölgesi) sementasyon reaksiyonu yüzey-kimyasal kontrollü olmaktadır. Buna örnek olarak Co 'ın Zn ile

sementasyonu gösterilebilir. Bu nedenle Co'ı yüksek çözeltelerde aktivatör ilaveli sıcak-soğuk sementasyon uygulanmaktadır. Eğer karışım potansiyeli yüksek şiddetteki akım yoğunluklarına karşıt gelirse sementasyon reaksiyonu difüzyon kontrolludur. Bu nedenle düşük konsantrasyonda Co içeren çözeltelerde Cu ve Cd'un Zn ile sementasyonu soğuk-sıcak sementasyon yöntemiyle yapılabilmekte ve daha temiz sementatlar elde edilebilmektedir [1].

Sementasyon Zn hidrometalurjisinde çözeltilerin temizlenmesi için kullanılan elektrokimyasal bir prosestir. Sementatör metalin yüzeyinde biriken metal çökeleğin fiziksel yapısı sementasyon hızını etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Ayrıca sementasyon sırasında H₂ çıkışı ve çözeltide çözünmüş oksijenle semente olan metalin oksitlenmesi de sementasyon hızını azaltıcı faktörler arasındadır. Genel olarak Zn tozu ile sementasyon işlemlerinde hidrojen oluşumunu azaltmak için nötre yakın pH değerlerinde (4-5), çözünen oksijen miktarını azaltmak için ise sıcak çözeltiyle (70-90°C) çalışılarak bu olumsuz etkiler en aza indirilmektedir [9].



Şekil 2.4: Çeşitli safsızlıkların Zn tozu ile sementasyonunda Evans diyagramı

Örneğin Cd, Zn üzerinde semente edildiği zaman dentrit teşkil ederek birikmeye başlar ve bu dentritler belli bir dereceye kadar büyüdüğünde dentritlerle temasta olan Zn tanelerinin biri diğerine kolayca yapışarak aglomerasyon meydana gelir. Bunu önlemek için Cd, Zn taneleri üzerinde düz ve yoğun bir tabaka halinde çöktürülmelidir. Bu da yüzey alanının birim yüzeyindeki çökme hızının kafi derecede düşük tutulmasıyla sağlanmaktadır. Bu sınır şartlarında sementasyon hızı

$$dC/dt = k \cdot A_{zn} \cdot C$$

ifadesiyle ölçülebilmektedir. Bu formül yeniden düzenlenirse:

$$dC/dt / A_{zn} = k \cdot C$$

şeklini alır. Burada;

dC/dt : Cd un sementasyon hızı,

k : Hız sabiti,

A_{zn} : Zn tozunun yüzey alanı,

C: Solüsyondaki Cd konsantrasyonu dur.

Buradan düşük çökme yoğunluğunu ($dC/dt/A_{zn}$) sağlamak için solüsyondaki Cd konsantrasyonunun düşük tutulması gerektiği görülür [7].

$dC/dt = k \cdot A_{zn} \cdot C$ Genel eşitliğiyle verilen sementasyon hız formülü tarifli boyutta Zn tozu kullanıldığında

$dC/dt = k \cdot C$ şeklini alır. Bu ifade integre edildiğinde,

$\ln C_t / C = k \cdot t$ haline gelir. Burada C_t : t zamanında çözeltide kalan Cd miktarıdır.

2.3. Zn Tozu ile Sementasyonun Teknolojisi

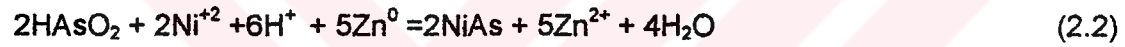
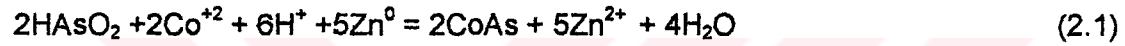
Empüritelerin çinko liç çözeltilerinden Zn tozu ile sementasyon yoluyla uzaklaştırılmasında parametreler, sementasyonu hızlandırmak amacıyla kullanılan reaktifler, sıcaklık ve süredir. Teorik olarak gereken Zn miktarı katodik Zn üretiminin %0,5-1,5'i kadardır. Pratikte ise bu miktar katodik Zn üretiminin %3-8'i kadardır. Bu değer nötr çözeltinin safsızlık konsantrasyonuna, elektroliz hücrelerinin işletme koşullarına bağlıdır. Ayrıca pratikte gerekli olan Zn miktarının böyle yüksek

olmasının diğer nedenleri: Çözeltideki Zn tanelerinin etrafının sementatla kaplanması ve sementasyon reaksiyonuna girememesi, kısmen de olsa taneciklerin etrafında çinko oksit tabakalarının teşekkülü ve bunların çözeltideki asitte çözünmeleridir [1,2].

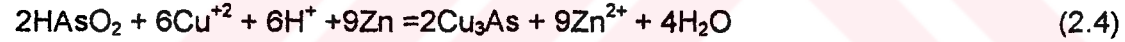
Çözeltide Co mevcudiyetine ve konsantrasyonuna bağlı olarak :

- 1) Sıcak-soğuk sementasyon
- 2) Soğuk-sıcak sementasyon yöntemleri uygulanır

Eğer Co ve Ni miktarı yüksek ise aktivatör olarak, örneğin As_2O_3 kullanılarak Zn tozu ile sementasyon reaksiyonu yapılmalıdır. İlave edilen As_2O_3 , $HAsO_2$ 'ye dönüşerek $90^{\circ}C$ sıcaklığında aktivatör etkisi göstereceğinden sıcak-soğuk sementasyon uygulanır. Meydana gelen reaksiyonlar,



şeklinde. Bu esnada Cu aşağıdaki reaksiyonlara göre çöker:



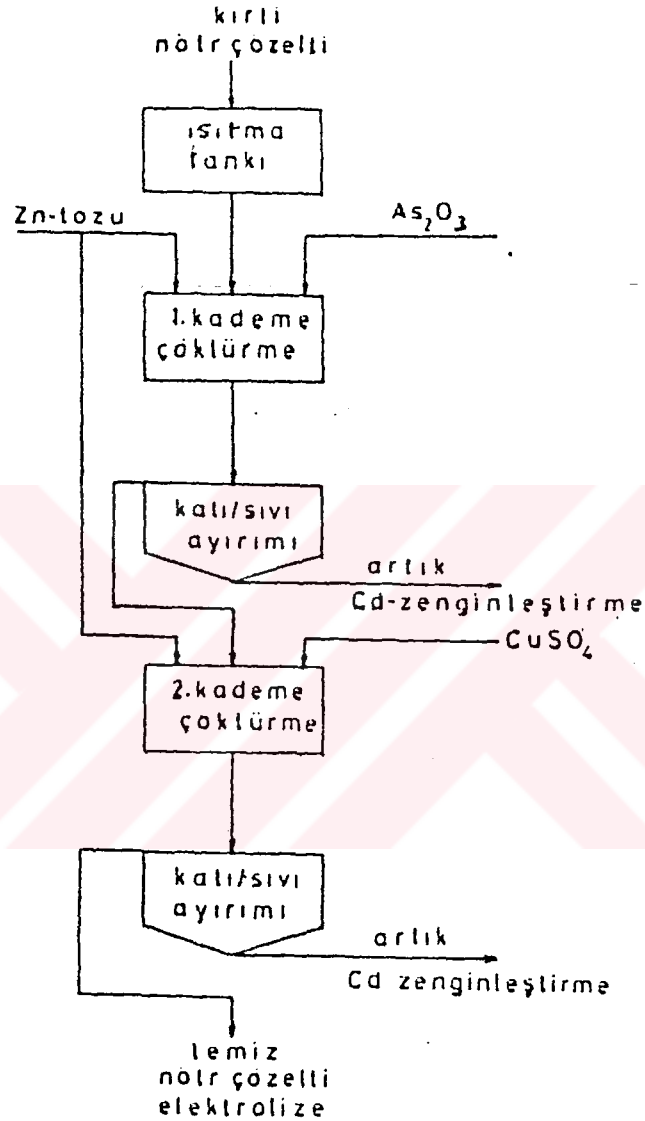
Bu tür sementasyonda aktivatör olarak As_2O_3 gibi Sb_2O_3 de kullanılabilir.

Eğer Co konsantrasyonu düşük ise aktivatörler ilave edilmeden soğuk-sıcak sementasyon uygulanır. Bu usulde öncelikle Cu ve Cd çöktürülmektedir[1].

2.3.1. Sıcak-Soğuk Sementasyon

Sıcak-soğuk sementasyon işlemi Şekil 2-5'ten görülebileceği gibi ardarda gelen 2 kademe halinde uygulanmaktadır. 1. kademede Zn tozu ve As_2O_3 bazen Sb_2O_3 (Aktivatör) ilave edilir. Böylelikle $90^{\circ}C$ 'ye ısıtılmış kirlili nör çözeltiden Cu, Co ve Ni uzaklaştırılır. Mekanik karıştırılmalı ve buhar ısıtmalı çöktürme tankına katılan aktivatör miktarı 50-60 mg/l'dir ve Co 0,1 mg/l seviyesine düşene kadar sürekli Zn beslemesi yapılır. Gerekli Zn' un %80' inin kullanıldığı bu kademede pH ,4-4,5

değerindedir. İşlem için sarf maddesi tüketimleri; ton katodik Zn başına 35-70 kg Zn tozu, 0-5 kg CuSO_4 ve 0-5 kg As_2O_3 ' tür.



Şekil 2.5: Sıcak-soğuk sementasyonla çalışma şekli [1].

1.kademede alınan çökelek pres filtrelerde süzildükten sonra çözelti sıcaklığı 75-80°C'ye düşürülür ve geri kalan Zn tozu beslenerek pH değeri 3,5-4 civarında tutulur. Aktivatör olarak Cu' ın kullanıldığı bu kademede çözeltideki Cd tamamiyle çöktürülür. Elde edilen sementatların Tablo 2.1'de verilen kimyasal analizlerinden

görülebileceği gibi bileşimlerinde Zn' nin bulunmasının nedeni, Zn tozunun sementatla kaplanması ve reaksiyona girmeden kalmasıdır.

Tablo 2.1: Sıcak-soğuk sementasyonda üretilen sementatların ortalama kimyasal bileşimleri [1].

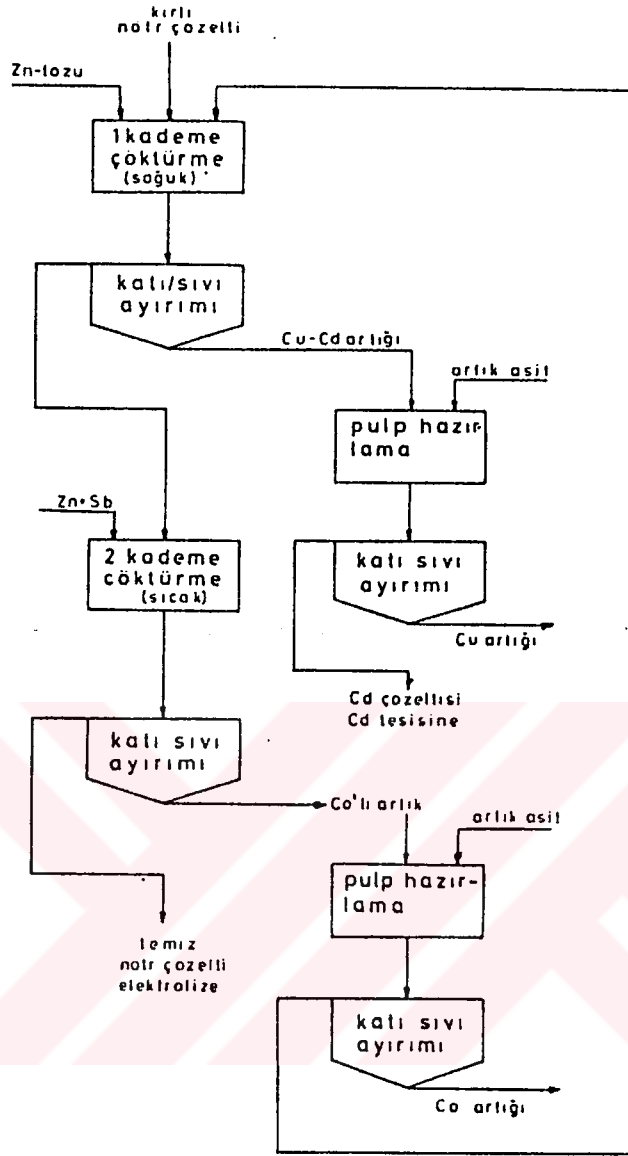
	Bakırlı Sementat (%)	Kadmiyumlu Sementat (%)
Zn	20	30
Cu	25	10
Cd	3	12
As	0.15	0.06
Sb	0.50	0.20
Co	0.75	0.30
Ni	0.05	0.02

Uygulanan sıcak-soğuk sementasyonun dezavantajları: --

- bakır sülfat ilavesinin gerekliliği,
- arsenik asidinin oluşabilmesi,
- bakır sementatının As ve Sb ile kirlenmesi,
- sementatın geri çözünbilmesi ve
- sementatın temizlenmiş çözeltiden yeterli çabuklukta ayrılamamasıdır.

2.3.2. Soğuk-Sıcak Sementasyon

Kirli nötr çözeltiye nötr liçi terkettiği sıcaklıkta (50°C) 1,5gr/l Zn tozu ilave edilerek ilk kademe temizlemeye başlanılmaktadır (Şekil 2.6). Bu kademe Cu ve Cd'un tamamı, Ni'in ise bir kısmı çözeltiden ayrılır. Katı-sıvı ayırımı yapıldıktan sonra 2. kademe sıcak çöktürme işlemi uygulanır. Burada çözeltiye Zn yanında Sb verilerek Ni' in kalanı ve varsa Co çöktürülür. Cu-Cd artığı artık asitle işlenir. Cu artığı ve Cd çözeltileri elde edilir. 1. kademedan ayrılan filtrata 2. çöktürme işlemini takiben katı-sıvı ayırımı yapılır. Temiz nötr çözelti elektrolize gönderilirken Co'lu artık kullanılmış elektrolitle işlenir. Katı-sıvı ayırımından sonra filtrat 1. çöktürme kademesine gönderilirken %5-10 Co içeren bir kek elde edilmektedir. Aktivatör olarak bakır kullanılmaması, dolayısıyla sıcak-soğuk sementasyona göre daha ekonomik olması ve oldukça temiz sementatlar üretilmesi soğuk-sıcak sementasyonun başlıca avantajlarıdır.

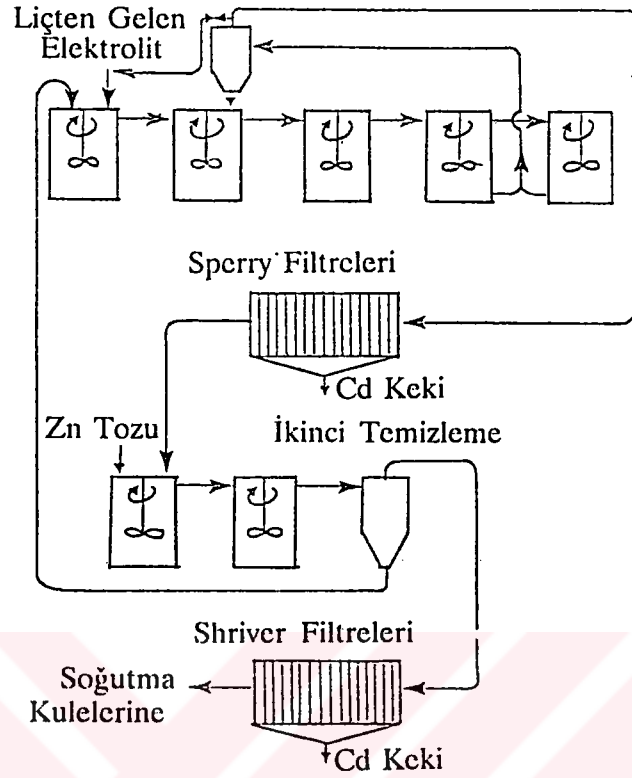


Şekil 2.6: Soğuk-sıcak sementasyonla çalışma şekli [1].

2.4. Çinko Sülfat Çözeltilerinin Çinko Tozu ile Sementasyon Yöntemine Göre Temizlenmesine İlişkin Teknolojik Uygulamalar

2.4.1. Cominco Ltd, Trail, Kanada

Cominco'da uygulanan Zn tozu sementasyonu Şekil 2.7'de şematik olarak görülmektedir.



Şekil 2.7: Cominco’da uygulanan çinko tozu sementasyonuna ilişkin şematik akım şeması [1].

İlk arındırma kademesi seri halde bağlanmış 5 karıştırmalı tanktan oluşur. Liç kademesinden gelen nötr kıvamlaştırıcı üst akımı, ilk tanka girmeden önce 75-80°C’ye ısıtılır.

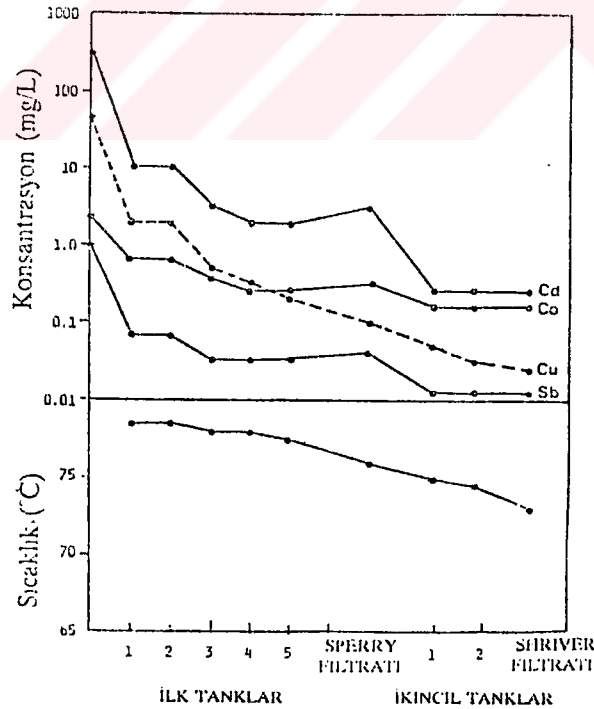
İkinci arındırma kademesinden siklon vasıtasıyla geri kazanılan kısmen reaksiyona girmiş Zn tozları da bu ilk tanka verilir. Elektrolit ve Zn tozu bir tanktan diğerine her birinde 10 dakika kalacak şekilde akarlar. Bu tanklarda empürite uzaklaştırma seviyeleri Şekil 2.8’de verilmektedir. İlk kademede empüritelerin yaklaşık %95’i uzaklaştırılmaktadır.

İlk arındırma kademesinin 4.ve 5. tanklarının içerdiği elektrolit ve çinko bir siklondan geçirilerek kaba partiküllerin ayrılması ve 2. tanka geri döndürülmesi sağlanır. Elektrolit ve geri kalan Zn, spray filtrelerinden geçirilerek Zn elektrolitten ayrılmaktadır.

Semente olmuş empürileri içeren filtre keki Cd tesisine gönderilir. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi bu aşamada ilave bakır da semente olduğu için Cd bir miktar geri çözünür.

Filtre edilmiş elektrolit, 2. arındırma kademesinin ilk tankına atomize Zn ile birlikte beslenir. Bu kademedeki de aynen ilk kademedeki gibi empüriler sementasyon yoluyla ayrıştırılır. Reaksiyona girmeden kalan kaba Zn partikülleri siklonla ayrıştırılarak 1. kademeye geri beslenir. Elektrolit ve içerdiği çökmüş empüriler Shriver filtrelerinden (pres filtre) geçirilerek filtre keki 1. kademeye yollanırken, temizlenmiş elektrolit elektrolizhaneye gitmeden önce kireç çöktürme için soğutma kulelerine yollanır.

Eğer çinko tozu sementasyonuna giren elektrolit 5mg/l'ten daha fazla Co içeriyorsa çok kademeli sementasyon prosesi gereklidir. Kobaltın semente olması için en iyi koşullar, yüksek sıcaklıklar (90-100°C), Zn tozu fazlası ve Sb,As,Cu iyonlarının varlığıdır. Oysa Cu ve Cd, 50-60°C gibi sıcaklıklarda ve daha az Zn tozu fazlası ile semente olurlar. Dolayısıyla Co sementasyonu ayrı bir kademedeki gerçekleştirilir ve çökelekler Co ve Cu geri kazanımı için işlenirler.



Şekil 2.8: Cominco çinko tozu sementasyon prosesinde bazı empürilerin konsantrasyon profilleri [1].

2.4.2. Kokkola Zinc Plant, Finlandiya

Bu tesis 90000 t/yıl kapasite ile 1969'da çalışmaya başlamıştır. 1974'te tesis genişletilerek yıllık kapasitesi 160000 ton'a çıkarılmıştır [7]. Başlangıçta Co'nun temizlenmesi için sıcak As ilaveli - Zn tozu saflaştırması ve Cd'un temizlenmesi için Zn tozu saflaştırması yapılmıştır. Yapılan araştırmaların sonucunda yeni saflaştırma yöntemlerine geçilmiştir. Solusyon saflaştırması 3 adımda gerçekleştirilir. Birinci kademede sürekli bir prosesle Zn tozu ile Cu giderilir. Cu'lu artık kıvamlaştırıcılarda ayrılır ve solusyon Co ve Ni temizlemesine verilir. Bu metaller Zn tozu ve As_2O_3 katkısıyla otomatik süreksiz bir prosesle uzaklaştırılırlar. Solusyon pres filtrelerde süzülür ve temiz solusyon akışkan yatak reaktörlerine gönderilir. Zn tozu yatak kullanılan bu reaktörlerde 3. kademe çalışması olarak Cd uzaklaştırılır. Hidrosiklonlarda çöken katı saflaştırılmış solusyondan uzaklaştırılır. Solusyon daha sonra elektrolizhaneye beslenir.

Bu temizleme proseslerinin sonucu olarak yüksek metal içerikli sementatlar üretilir. Cu'lu sementat %68 Cu, %0.2 Cd, %5 Zn; Cd sementatı ise %88 Cd ve %9 Zn içerir. 1.3 g/l Cu, 0.4 g/l Cd, 33 mg/l Co ve 30 mg/l içeren nötr çözeltiyi temizlemek için üretilen katot çinkonun %3.2'si kullanılmaktadır.

2.4.3. National Zinc, Bartlesville, Oklahoma

National Zinc' te uygulanan sementasyon işlemi üç kademedен oluşur. İlk aşama soğuk temizleme olup nötr liç üst akımındaki Cu ve Cd'un Zn tozu ile sementasyonunu takiben filtrasyon işleminden oluşur. İki tanktan ilkinе Zn tozu beslenir. Hedeflenen miktar 5 mg/l Cd'dur.

İkinci aşama sıcak temizleme olup kobaltın 0,5 mg/l' nin altına düşürülmesi hedeflenir. İlk kademedен gelen çözelti bir stok tankında Sb ilavesiyle karıştırılarak ısıtılır ve üç tanklı arındırma kademesine girer. Çinko tozu bu üç tanktan ilkinе ilave edilir.

Hem soğuk hem de sıcak arındırma kademelerinin filtre kekleri, pres filtrelerin altındaki vidalı konveyörlerle taşınırlar. Soğuk kek, iki adet Cd liç tankından ilkinе girerken, sıcak kek de, Zn fazlasını Co'dan ayırmak amacıyla geri dönen asit ile liç edilmek üzere seri bağlı iki pulp tankına girer.

Filtre edilmiş sıcak çözelti, 10.6 m çapında, ahşap duvarlı, beton tabanlı bir "beyaz çökelek" kıvamlaştırıcısına gider. Bu kıvamlaştırıcıya giren sıcak çözelti bir engele çarparak köpürür ki bu da çözeltinin oksidasyonunu sağlar. 3. kademede bu beyaz çökelek, bazı Fe^{+2} iyonlarının $Fe(OH)_3$ şeklinde çökmesini ve böylece de geride kalan As, Sb ve diğer elementlerin uzaklaşmasını sağlar.

Alt akım liç ünitesine geri giderken üst akım da 20 m³'lük ve kauçuk astarlı çelik asitlendirme tanklarına gider ve buraya otomatik olarak kullanılmış asit ilave edilerek asidite 5 g/l H_2SO_4 olacak şekilde ayarlanır. Bu reaksiyon, bazik çinko bileşiklerini çözerek tank çıkışında asit konsantrasyonunun 2-3 g/l olmasına neden olur. Arındırılmış çözelti, asitlendirme tankından soğutma kulesine gider. Soğutma kulelerinden çıkan temiz çözelti 4 adet 230 m³'lük depolama tanklarına giderek elektrolizhaneye sevk edilmeye hazır hale gelir.

2.4.4. Balen Tesislerinde Nötral Solüsyonların Temizlenmesi

Kalsine liç prosesinden gelen nötral solüsyonlar önemli ölçüde Cu ve Cd, ayrıca az miktarlarda As, Sb, Ge, Co, Ni içerdiklerinden temizleme işlemine tabi tutulurlar. Balen tesisinde uygulanan temizleme prosesi 3 aşamada gerçekleşir. Safılaştırmadan elde edilen kekler Zn, Cd ve Cu eldesi için işlenirler [8].

Birinci aşama Cu çöktürme kademesidir. Solüsyondaki Cu miktarı 400 mg/l'yi aşarsa silindir reaktörler de Zn tozu ilave edilerek Cu çöktürülür. Daha sonra katının ayrılması için kıvamlaştırıcıya gönderilir.

Prosesin ikinci aşaması mekanik karıştırmalı tanklarda gerçekleştirilir. Çözelti 75°C'ye ısıtılır ve yaklaşık 10 mg/l Sb ve 6g/l Zn tozu ilave edilir. Sürekli karıştırma yapılarak Co miktarı 0,25 mg/l'nin altına düşürülür. Yine katının ayrılması için solüsyon kıvamlaştırıcıya gönderilir.

Üçüncü aşamada çözeltideki Cd elimine edilir. Sürekli olan bu proses, 60°C sıcaklıkta, 2. aşamaya benzer şekilde yapılır. Çözeltiye sadece Zn tozu ilave edilerek solüsyonun Cd içeriği 5 mg/l'den 0.2 mg/l'nin altına düşürülür. Sonra filtre preslerde çözelti filtre edilir.

İkinci ve üçüncü aşamalarda sıcaklık 60°C ve 70°C'dir. Spent elektrolit kullanılmamaktadır. Ortam pH değeri 5 olduğundan temizleme kekleri hidrate olmuşlardır. Bu nedenle her iki kek 60°C'de spent elektrolitle pH=3'te liç edilir.

Amaç Cu, As ve Ni'i çözeltiye almadan Cd ve Zn'yu çözmektir. Daha sonra nötrleşen Cd çözeltisi (pH=4,5), Cd üretimi için Cd tesisine gönderilir. Böylelikle yılda 600 ton elektrolitik Cd üretilmektedir.

Cd tesisinden elde edilen $ZnSO_4$ solüsyonu Sb ve Zn tozu ilaveli Co ve Ni çöktürme kademesine geri gönderilmektedir. Elde edilen tüm Cu ve Co kekleri, geri kalan Cu, Zn ve Cd'u kazanmak için cüruf redüksiyon fırınında işlenmektedir. Tablo 2.2'de Balen tesisindeki çözelti temizleme işleminin sonuçları özetlenmektedir.

Tablo 2.2: Balen tesisindeki çözelti temizleme işleminin sonuçları, solüsyon ve keklerin bileşimleri [8].

	Kalsine içine giden $ZnSO_4$ solüsyonu	Cd tesisine giden Cd solüsyonu	Geri dönen $ZnSO_4$ solüsyonu	Saflaştırılmış solüsyon	Cd keki	Cu keki
pH	5	4.5	5.2	-	-	
Zn	150 g/l	100 g/l	120 g/l		% 30	% 20
Cd	300 mg/l		< 5 mg/l	5 mg/l	% 12	% 3
Cu	< 1 mg/l	25 mg/l	< 1 mg/l	< 0.2 mg/l	% 10	% 25
As		< 1 mg/l	-	< 0.01 mg/l	% 0.06	% 0.15
Sb	-	-	-	0.01 mg/l	% 0.20	% 0.50
Co	5 mg/l	600 mg/l	50 mg/l	0.25 mg/l	% 0.3	% 0.75
Ni	< 0.01 mg/l	20 mg/l	< 0.01 mg/l	< 0.01 mg/l	% 0.02	% 0.05
Pb					% 2.4	% 6
Si						% 3.5
Al				10 mg/l		% 1
Fe ⁺²				15 mg/l		
Hg				< 0.2 mg/l		
Sn				< 0.02 mg/l		
Ge				< 0.01 mg/l		
Te				< 0.001 mg/l		
Tl				0.5-5 mg/l		
Se				< 0.002 mg/l		
Re				< 0.005 mg/l		

2.4.5. Canadian Electrolytic Zinc Ltd., Quebec, Kanada

Bu işletmede arındırma prosesi genel olarak üç aşamadan oluşur:

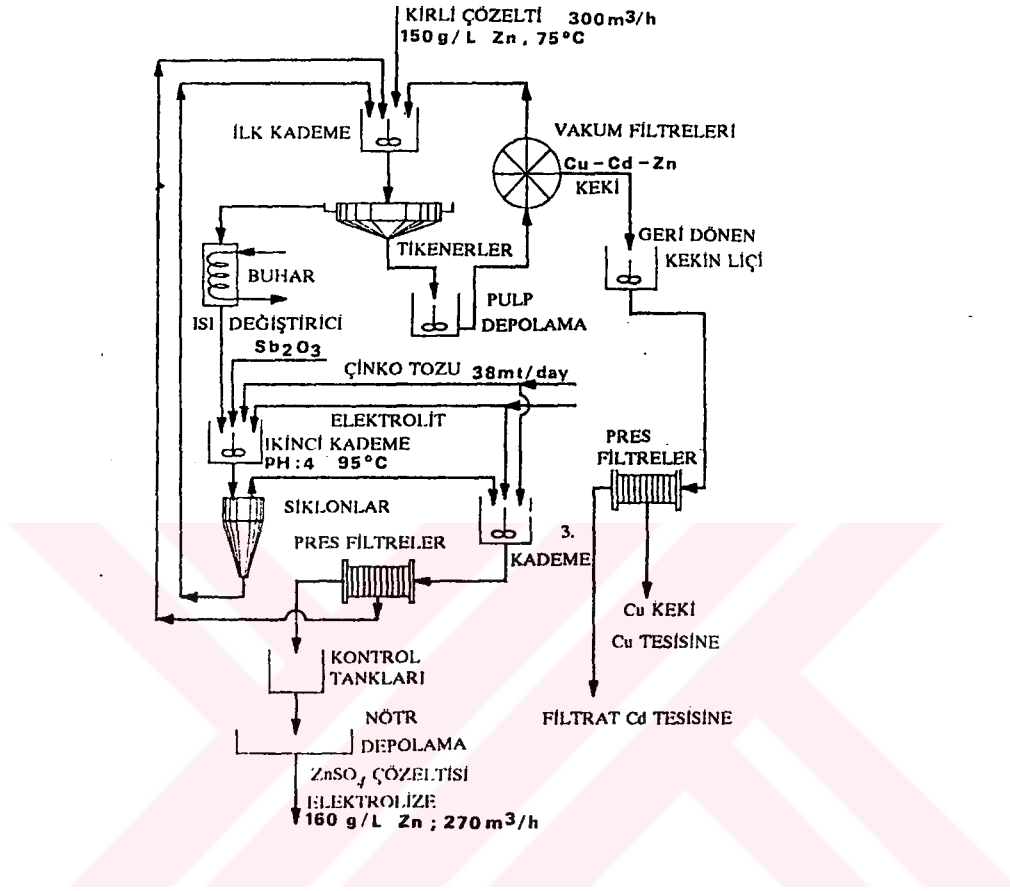
1. Aşama :

Bu aşamada 2. ve 3. aşamalardan gelen kullanılmış Zn tozu ile Cu ve Cd'un tümü ve Co'nun da önemli bir kısmı semente edilir [1]. Bu ana kadar 70-75°C'de seyreden çözelti sıcaklığı 2. aşamanın ilk tankına pompalanırken spiral ısı değiştiricileri ile 95°C'ye artırılır (Şekil 2.9).

2. Aşama:

Seri olarak bağlanmış dört tanktan oluşan bu aşamanın ilk tankına Sb_2O_3 ilavesi yapılır ve Co'nun geri kalan kısmı da çöktürülür. Atomize Zn tozu bu kademenin 1., 3.

ve 4. tanklarına ilave edilir. Çinko tozu ve katı Co içeren çözelti siklondan geçirilerek üst akımı 3. aşamaya ve katıca zengin alt akımı da 1. aşamaya geri döndürülür.



Şekil 2.9: Canadian Electrolytic Zinc sementasyon prosesi akım şeması [1].

3. Aşama :

Bu aşama ,aslında nihai bir çözelti temizleme aşaması olup son filtrasyon adımına pompalama istasyonu olarak kabul edilebilir. Co, Cd ve Cu'nın geri çözünmesini önlemek için az bir miktar Zn tozu ilave edilir. pH, 3,6-3,8 arasındadır. Filtrasyon, polypropylene levha ve çerçevelerden oluşan Shriver filtreleri kullanılarak yapılır. Filtrat, empüriteler açısından kontrol edilir ve nötr depolama tanklarına pompalanırken filtre keki de tekrar pulp haline getirilerek katısı ilk aşamaya geri gönderilir.

2.4.6. Jersey Miniere Zinc Company Elektrolitik Zn Tesisi

Bu tesiste çözelti saflaştırma bölümünün esas özellikleri aşağıdaki gibidir [7].

- 1) %1 Pb içrikli Zn tozunun suyla çamur edilerek kullanılması,
- 2) Zn tozu kullanılarak soğuk sementasyon ile Cu ve Cd çöktürülmesi, ardından Zn tozu ve Sb_2O_3 ilavesiyle sıcak sementasyon yapılarak çinko elektrolizi için zararlı elementlerin çöktürülmesi,
- 3) Otomatik basınçlı filtrelerin kullanımı,
- 4) Soğuk ve sıcak sementasyon ürünlerinden Zn ve Cd eldesi için liç ve filtrasyon,
- 5) Temiz çözeltinin elektroliz depolama tankına verilmeden önce son sementasyon tankında tam sedimantasyon için dinlendirilmesidir.

Nötral liç solusyonu sementasyon tanklarına beslenir. %1 Pb içeren çamur haldeki Zn tozu ilave edilir. Cu ve Cd çöktürülür. Basınç filtrelerinde ayrılan katı Cu-Cd kekidir. Döner filtrelerde kekin suyu giderilir. Buradan alınan kek buhar ısıtmalı tanklarda spent elektrolit ile yaklaşık 24 saat liç edilir. Burada Zn ve Cd' un çoğu çözünür. Filtre presten ayrılan filtrat Cd tesisine gönderilirken Cu keki kalan Cd'u da gidermek için yeniden 8 saatlik liç işlemine tabi tutulur. Bu çamur daha sonra döner filtrede süzülür ve elde edilen saf ve Cu'ca zengin kek satış için depo edilir.

Soğuk sementasyon kademesinden alınan filtrat sıcak sementasyon tanklarına gönderilir. Sıcaklık 90°C'dir. Burada çamur haldeki Zn tozu ve Sb_2O_3 ilave edilerek Ni, Co ve Ge çöktürülür. Katı-sıvı ayrımı yapılır. Kek spent elektrolitle pH=4'te liç işlemine tabi tutulur. Amaç semente olan empürileri çözmeden bünyedeki Zn'u çözeltiye almaktır. Süzme işleminden sonra kek satış için depolanırken, filtrat ise dinlendirme tankına gönderilir ve partiküllerin çökmesi sağlanır. Borulardaki kristalizasyonu önlemek için tanktan alınan üst akım ayrı bir tankta asitlendirilir ve buradan soğutma kulelerine yollanır. Bu sementasyon işlemlerinde kullanılan ve elde edilen çözeltilerin tipik analizleri Tablo 2.3'te verilmektedir.

Tablo 2.3: Jersey Miniere Zinc Company elektrolitik Zn tesisindeki sementasyon işlemlerinde kullanılan ve elde edilen çözeltilerin tipik analizleri [7].

Kimyasal	Nötr Liç Kıvamlaştırıcısının Üst Akımı	Soğuk Filtratı	Saflaştırma	Saflaştırılmış Çözelti
Zn (g/l)	150	150		150
Cd (mg/l)	500	10		0.2
Cu (mg/l)	0.20	0.5		0.2
Sb (mg/l)	0.15	0.01		0.01
Ni (mg/l)	0.5	-		0.01
Ge (mg/l)	0.3	0.1		0.2
Co (mg/l)	0.8	0.4		0.03

2.4.7. Mitsubishi-Akita Elektrolitik Zn Tesisinde Çözelti Temizleme İşlemi

Bu tesiste 4 aşamalı ve sürekli bir sementasyon prosesi uygulanmaktadır [8]. Bu işlemlerde Zn tozu ve az miktarda As_2O_3 kullanılır.

1. kademede Cu'ın yaklaşık olarak %70'i, Zn tozu ile çöktürülür. Nötral kıvamlaştırıcıdan alınan ve sementasyon işlemine sokulan nötral solüsyon 70°C sıcaklığında ve bileşimi; 10-115 g/l Zn, 0;2-1;2 g/l Cu, 0;25-0,40 g/l Cd, 8-10 mg/l Co ve 10-15 mg/l Fe şeklindedir.

Şayet nötral solüsyondaki Cu miktarı 300 mg/l'nin altındaysa bu kademe gerekli değildir.

Cu çöktürme silindirik 2 tank serisinde yapılır. Sonra çöken Cu'ın ayrılması için solüsyon kıvamlaştırıcıya ve buradan da pres filtrelele gönderilerek süzülür. Alınan kek Cu izabesine yollanır. 1.kademeden gelen solüsyon, 2. kademede Co, kalan Cu, Cd, Ni ve Sb gibi empuritelerin giderilmesi için Zn tozu ile muamele edilir.

2. kademe sementasyonunda 4 adet tank kullanılır. Proses 1,5-2 saat sürer. Şayet işlem süresi bundan uzun tutulursa Co' ın geri çözünmesi söz konusudur. Örneğin;

10 mg/l Co içeren bir giriş solüsyonu ile başlanarak

1. tankta 4 mg/l Co,
 2. tankta 5 mg/l Co,
 3. tankta 1.0 mg/l Co,
- Filtratta 0.8 mg/l Co

kalacak şekilde bir çalışma ile gerekli Co giderme yapılabilir.

Cd sementasyonu 3. ve 4. kademelerde gerçekleştirilir. 4. kademe sonunda solüsyon filtre preslerde filtre edilir. Filtrat elektroliz bölümüne gönderilirken kek, 2.

kademeye geri döndürülmektedir. Bu tesiste yapılan sementasyon işleminin operasyon dataları Tablo 2.4'te verilmektedir.

Tablo 2.4: Mitsubishi-Akita elektrolitik Zn tesisinde çözelti temizleme işleminin operasyon dataları [8].

Ekipman	1.	2.	3.	4.		
Tank	6.5 Øx 4.0H x 2					
Boyut (m)	4.0Øx6.2Hx2	5.0Øx4.0Hx1	5.0Øx4.0Hx1	4.0Øx3.8Hx2		
Kapasite (m3)	50	100.50	50	30		
Filtre Presi	1	7	-	7		
Boyut (m)	1.5Lx1.5H	0.9Lx0.9H	-	0.9Lx0.9H		
Yüzey Alanı (m2)	43	43	-	43		
Çalışma Verileri						
Sıcaklık (C°)	70	75	70	65		
Zaman (min)	40	100	20	20		
Reaktif	Zn tozu	Zn tozu, As ₂ O ₃	Zn tozu	Zn tozu		
Kullanılan Zn Tozu (kg./ton E. Zn)	3.7	22.7	4.5	4.5		
Kullanılan As ₂ O ₃ (kg./ton E. Zn)	-	0.70	-	-		
Saf Çözeltinin Analizi (mg/l)	Zn (g/l)	Cu	Cd	Fe	Co	Cl
1.	-	470	330		8-10	
2.	-	*	70		0.8	
3.	-	*	7		0.8	
4.	112	*	0.1	18	0.8	20

2.4.8. Det Norske Zinkkompani'de Çözelti Temizleme İşlemi

Nötr çözelti 70°C'ye ısıtılır ve Zn tozu ile saflaştırılır. Proses sürekli ve 3 adımda gerçekleşmektedir [8]. 1. kademede, 5 adet karıştırılmalı tank serisinde Cu, Co, Ni uzaklaştırılır ve Cd, As ve Sb'un büyük kısmı giderilir.

2. ve 3. kademelerde ise geri kalan Cd, As ve Sb uzaklaştırılır. Bu kademelerde Zn tozunu aktive etmek için CuSO₄ solüsyonu ilave edilmektedir. 1. kademede elde edilen sementat kıvamlaştırıcıda ayrılır. 2.kademede elde edilen sementat ise, önce filtre preste ayrılır ve daha sonradan kıvamlaştırıcıya gönderilir.

3.kademede elde edilen sementat filtre preste filtre edilir ve artık ilk saflaştırma kademesine geri döndürülür.

Ton Zn metal başına Zn tozu tüketimi 50-60 kg, CuSO₄ tüketimi ise 7 kg dır. Başlangıçta Nötr çözeltinin bileşimi: 180 g/l Zn, 0.5 g/l Cu, 0.3g/l Cd, 0.005 g/l Fe şeklinde ve pH değeri 5 iken, temizleme sonucu elde edilen çözeltinin bileşimi; 180 g/l Zn, 0.0001 g/lCu, 0.00001 g/l Cd, 0.010 g/l Fe şeklindedir ve pH ise yine 5'tir.

2.5. Sementasyon Ürünlerinin İşlenmesi

Elektrolitik Zn tesisleri genel olarak aynı akım şemasını uygularlar. Çinko ve empüritelerin çözeltiye alındığı liç kademesinden sonra bir saflaştırma kademesi vardır [7]. Bu kademedeki empüriteler temizlenir ve elektroliz için teorik olarak saf $ZnSO_4$ solüsyonu üretilir. Saflaştırma metotları genel olarak benzerdir. Empüriteler (çoğunlukla Cu, Cd, Co, Ni v.s) çözeltiden bir veya daha fazla kademedeki Zn tozu ve As veya Sb ilavesiyle semente edilirler. Bu yan ürünler, Cd metalini ve reaksiyona girmemiş Zn tozunu yeniden kazanmak üzere işlenirler. Aynı şekilde Cu sementatı da işleme tabi tutulur. Ancak bu saflaştırma ürününün değerlendirilmesinde sementatın içerdiği As ve Sb gibi empüriteler sorun yaratır.

Nötr Zn liç çözeltilerinin Zn tozu ile temizlenmesi sırasında oluşan sementasyon ürünlerinin yeniden değerlendirilmesinde yapılan temel işlemler;

Soğuk-sıcak sementasyonda:

- a) Elde edilen Cu-Cd kekinin liçi; Cd ve Zn'un çözeltiye alınması ve Cu keki eldesi,
- b) Cu kekinin Cu izabesine gönderilmesi,
- c) Çözeltiden Cd üretimi.

Sıcak-soğuk sementasyonda:

- a) Elde edilen Cu-Co-Ni-Cd çökeleğinin liçi,
- b) Cu keki eldesi,
- c) Çözeltiden Cd üretimi,
- d) Cu kekinden As ve Sb'un temizlenmesi,
- e) Temiz Cu keki ve Co keki üretimi,
- f) Bu keklerin metal izabehanelerine yollanması şeklindedir.

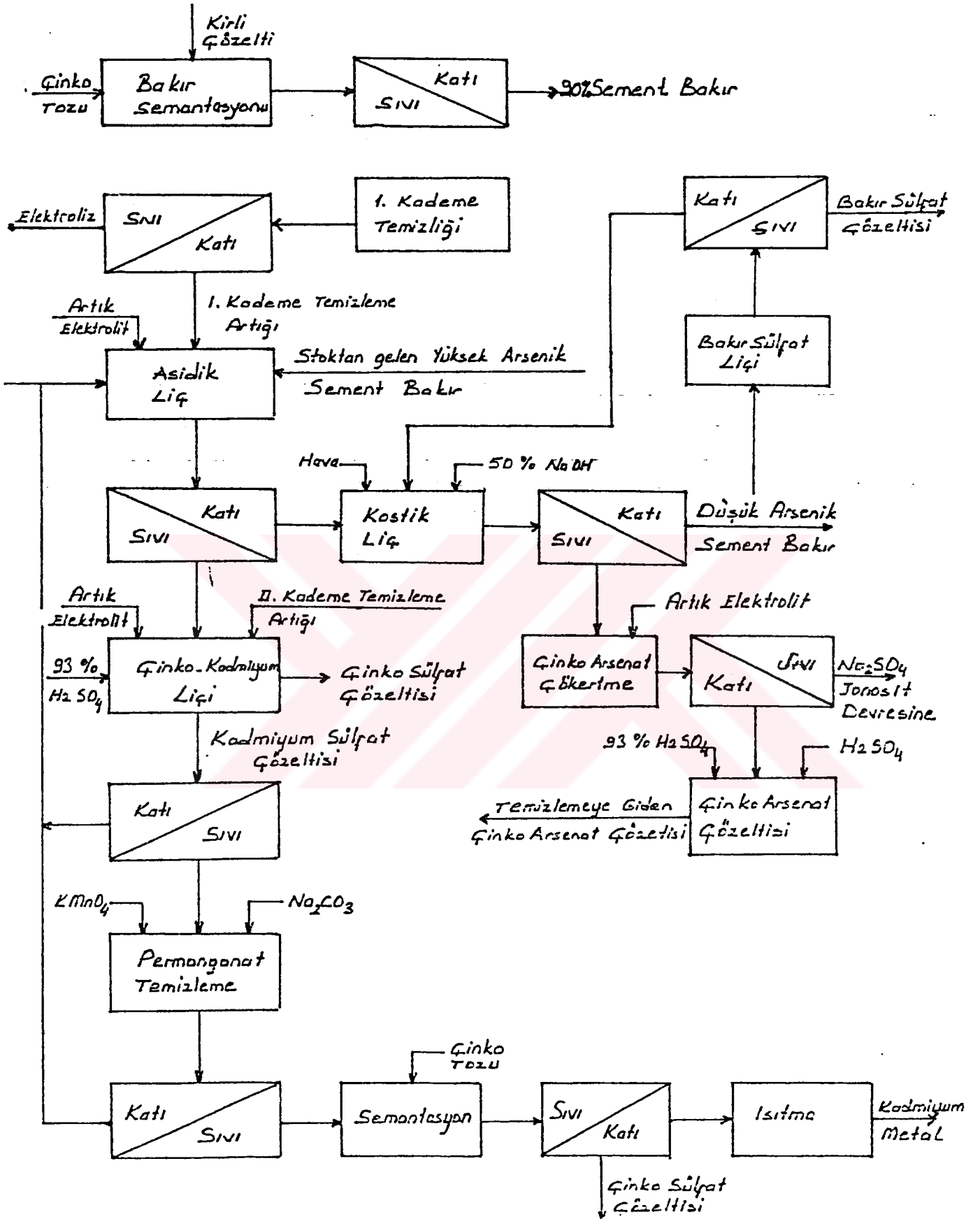
Bu genel değerlendirme şekline örnek olarak Texasgulf Canada Şirketi'nde yapılan işlemler verilebilir. Bu tesiste üretilen yüksek Co'lu nötr Zn çözeltisi sıcak-soğuk sementasyon metoduyla temizlenmektedir. 1. temizleme kademesinden alınan sementat spent elektrolitle liç edilir. Katı-sıvı ayırımından sonra çözelti ile 2. kademe temizleme sementatı liç edilirken elde edilen katı %50 Cu, %3.5 Zn, %1.5 Cd ve %6.5 As içerir. Bu katı Cu değerlendirme tesisine gönderilir.

2.kademedeki alınan sementasyon artığının liçinde spent elektrolit ve %93'lük H_2SO_4 ilavesi yapılır. Elde edilen zengin Cd'lu çözelti Na_2CO_3 ve $KMnO_4$ ilavesiyle temizlenir. Katı-sıvı ayırımından sonra çözelti 145 g/l Cd ve 55 g/l Zn içerir. Katı ise

%20 Cd, %15 Zn ve %2 Co içeriği ile Cu sementatının liç kademesine geri gönderilir. Cd'ca zengin   zeltiden Zn tozu ilavesi ile önce %99.5'luk Cd briketi, daha sonra bu briketlerin NaOH altında ergitilmesiyle %99.95'lik saf Cd üretilir. 0.5 g/l Co ve 135 g/l Zn içeren Cd sementasyon artık çözeltisi ise liç çevrimine geri gönderilir.

Elde edilen yüksek As'li Cu keki 50 g/l NaOH içeren çözelti ile %10-%20 pulp yoğunluğunda hava üflenerek liç edilir. Bu kostik liç işlemi 6-8 saat sürmektedir. As'in çözeltiye geçme verimi %95 oranındadır. Bu liç sonucunda elde edilen artık ise %65 Cu, %3 Zn, %1 Cd ve %0.5 As içeren Cu sementatıdır. Elde edilen çözelti 20-30 g/l Na ve 9-12 g/l As içerir. Bu çözeltiye spent elektrolit ilave edilerek çinko arsenat çöktürülür. Çinko arsenat çökeleği saflaştırmaya gönderilirken Na₂SO₄ içerikli çözelti jarosit çöktürme işleminde kullanılır. Bu sementat değerlendirme prosesinin akım şeması şekil 2.10'da gösterilmektedir.





Şekil 2.10: Texasgulf Canada Şirket'inde yapılan sementat değerlendirme yönteminin akım şeması [10].

2.6. Çinko-Kurşun Metal Sanayi A.Ş - Çinkur

2.6.1. Genel Bilgiler

Çinkur, mevcudiyeti çok eski zamanlardan beri bilinen Kayseri-Zamantı bölgesindeki zengin çinko ve kurşun yataklarından çıkarılıp ham ve konsantre cevher olarak ihraç edilen ve sonra saf çinko mamülleri olarak yurt ihtiyacı için çok yüksek bir fiyatla ithal etmek zorunda kaldığımız tüm saf çinko mamüllerini memleketimizde üretmek amacıyla kurulmuştur. Bu tesisin bina yapımına, makine ve teçhizatın sipariş ve imallerine 1972 yılında başlanmış ve 1976 yılında tamamlanarak çinko üretim tesisleri işletmeye açılmıştır. Memleketimizin, madencilik ve metalurji alanındaki en büyük kuruluşları arasında yer almaktadır.

Çinkur yılda 240000 ton ortalama % 21.8 çinko ihtiva eden ham cevheri işleme kapasitesine sahiptir. Bu kapasitedeki cevher işlenmesiyle tesiste 31000 ton'u külçe, 4000 ton'u pres döküm ve 5000 ton'u levha olmak üzere 40000 ton rafine çinko, 6000 ton rafine kurşun, 125 ton kadmiyum metal ve 4500 kg gümüş üretimi planlanmıştır.

2.6.2. Fabrika ve Tesisler

Cevher Kırma Tesisleri: Yerüstü ve yeraltı maden işletmelerinden üretilen maden cevheri Waelz fırınlarındaki prosese uygun hale getirilmek üzere üç kademeli cevher kırma tesislerinde 6 mm'ye kırılmaktadır.

Waelz Fabrikası ve Üniteleri: Çinko cevherlerinin zenginleştirme kısmını teşkil eden Waelz Fabrikası ve üniteleri toplam 50000 m²'lik kapalı ve açık bir alanı kapsamaktadır. Kapalı ve açık stok sahaları, Waelz döner fırınları, gaz soğutma ve tutma üniteleri, yoğunlaştırma fırınları, kuru öğütme ve pnömatik sevk üniteleri ile bunları birbirine bağlayan boru hatları ve konveyör galerilerinden oluşmaktadır.

Liç Fabrikası: Waelz fabrikasında üretilen zenginleştirilmiş ara ürünün (ZnO) asitle işleme tabi tutulduğu liç fabrikası ve üniteleri kapalı ve açık saha olarak 4400 m²'lik bir saha üzerine yerleşmiştir.

Bu sahada aside dayanıklı tuğlalarla kaplı ve içinde paslanmaz çelikten imal edilmiş karıştırıcıları olan 5 adet liç, 4 adet saflaştırma, 5 adet kontrol ve depolama tankları ile, 3 adet kıvamlaştırıcı, 3 adet tambur ve 4 adet pres filtreden oluşan filtrasyon

ünitesi, asit tankları ve asitli çözeltilerin üniteler arasında sevkinde kullanılan santrifüj, diyafram ve vakum pompaları ile çinko oksidin depolandığı 2 adet silo ve döner kurutucu bulunmaktadır. Bu bölümde yılda 400000 m³ asitli ve çinkolu solüsyon işlenmektedir. Fabrikada üretilen çinkolu solüsyon elektroliz edilmek ve elektrolitik çinko üretilmek için elektroliz fabrikasına sevk edilmektedir.

Elektroliz Fabrikası ve Üniteleri: Toplam 2500 m²'lik sahayı kaplayan elektroliz fabrikası, reaktifler ünitesi, 196 adet elektroliz hücresi, sıcak ve soğuk elektroliz depolama tankları, elektrolit soğutma kuleleri, asitli ve çinkolu solüsyon pompalarından oluşmaktadır. Fabrikanın ayrıca zamanla bozulan kurşun anodlarının yeniden yapımı için anod fabrikasyon ünitesi bulunmaktadır. Gümüşlü kurşundan imal edilmiş anodlarla saf alüminyumdan yapılmış katotların bulunduğu elektroliz hücrelerinde katot üzerinde toplanan saf çinko, katotlardan levhalar halinde sıyrıldıktan sonra eritilerek kalıplar haline getirilmek üzere tesisin dökümhane ünitesine sevk edilmektedir.

Dökümhane: 6300 m²'lik kapalı bir sahada toplanmış olan dökümhane, haddehane ve mamül madde depolama binasının bir bölümünü kapsamaktadır. Elektroliz ünitesinde parça levha halinde üretilen çinko, endüksiyon ocaklarında ergitilmektedir.

Piyananın ihtiyacına göre erimiş metal, pompalar ile otomatik olarak 2.5 kg'lık kalıplar halinde döküm yapan döküm makinasına sevk edilmektedir. Ayrıca bir kısım çinko, piyananın ihtiyacı olan galvaniz çinkosu ve pres döküm çinkosu üretilmesi ve kalıplanması için alaşımlama fırınlarına pompalanmaktadır. Teknolojinin icap ettirdiği özel alaşım maddelerinin ilavesinden sonra alaşım çinko özel kalıplara dökülmektedir.

Haddehane: Eritilmiş olan elektrolitik çinkonun bir kısmı piyananın ihtiyacı olan çatı levhası üretilmek ve gerekli alaşım maddesini ilave etmek üzere haddehanenin bekletme fırınına sevk edilmektedir.

Haddehane, özel levha döküm makinesi, tavlama fırınları, levha hadde ve levha kesme ünitelerinden oluşmaktadır.

Bekletme fırınındaki erimiş çinko özel levha döküm makinasında belli bir kalınlıkta levha halinde dökülerek takriben 1.3 m çapında ve 1.1 m genişliğinde rulo haline getirilmektedir.

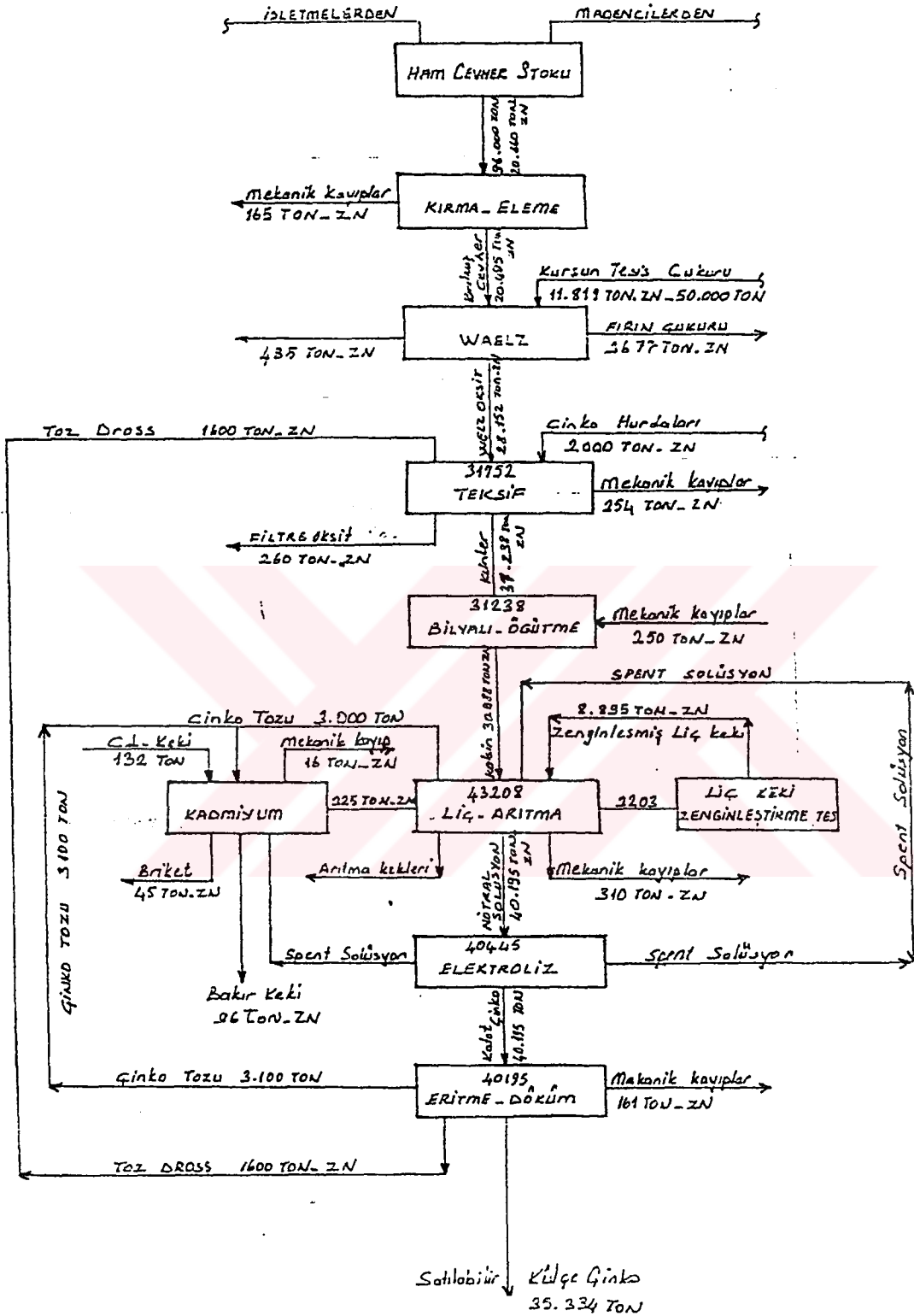
Rulolar tavlama fırınındaki ısısal işlemden sonra hadde ünitesinde soğuk olarak 0.4-1 mm kalınlığında haddelenmekte, 1-3 m uzunluğunda levhalar halinde kesilerek piyasaya arz edilmektedir. Haddehanenin yıllık kapasitesi 10000 ton levhadır.

Kurşun Fabrikası: Çinko fabrikasında işlenen çinko cevherinde yan metal olarak bulunan kurşunun ve gümüşün değerlendirilmesi için kurulmuş bir tesistir. Ancak şimdiye kadar bu tesiste kurşun üretimine başarılı olunamamıştır.

2.7 m.çapında ve 7 m uzunluğunda bir döner fırın ile gaz soğutucusu ve toz tutucusu olan, % 99.9 safiyette kurşun üretebilmek için bir seri rafinasyon potaları bulunan bir tesistir.

Bu tesiste işlenecek hammaddeler, çinko tesisi liç bakiyesi, yoğunlaştırma ürünü, kurşun - kadmiyum tozu liç bakiyesi ve piyasadan temin edilecek sülfürlü kurşun konsantresidir.

Kadmiyum Ünitesi: İşlenecek çinko cevheri içinde yan ürün olarak bulunan kadmiyumu değerlendirecek olan bu ünite liç fabrikası içinde kurulmuştur. Liç fabrikasının saflaştırma ünitesinde çöktürülen kadmiyum tozu ile, yine liç fabrikasında teksif fırınında elde edilen kurşun-kadmiyum tozu ara ürünündeki kadmiyumu değerlendiren ünite, aside dayanıklı karıştırma ve çöktürme tankları ile filtrasyon ünitesi ve kadmiyum eritme fırınından teşekkül etmektedir. Bu üniteye yılda 125 ton kadmiyum yan ürün olarak üretilerek dış piyasaya sunulmaktadır.



Şekil 2.11: Mevcut tesislerde çinko üretimi akım şeması [10].

2.6.3. Çinkur'da Uygulanan Üretim Yöntemi

Zamantı Yöresi Çinko-Kurşun Cevherleri: Çinkur'da Zamantı yöresi oksitli-karbonatlı çinko-kurşun cevherleri işlenmektedir. Cevher rezervi yaklaşık 20 milyon tondur. Cevherler ortalama %20-22 çinko ve %2-3 kurşun içermektedir.

Zamantı yöresi cevherlerinin ortalama bileşimleri; %21.8 Zn, %2.08 Pb, %0.12 Cd, %14.77 Fe, %7.25 SO₂, %4.3 Al₂O₃, %1.8 CaO, %0.35 MgO, %0.4 As, % 0.094 Cu, %20.15 kızdırma kaybı, eser miktarda F₂ ve Cl₂ şeklindedir.

Zamantı yöresi cevherlerinde yapılan minerolojik etütlerde çinkonun simitsonit minerali (ZnCO₃) halinde bulunduğu ve 10-25 mikron tane boyutunda olduğu saptanmıştır. Limonit (2Fe₂O₃.3H₂O) ve geothit (FeOOH) simitsoniti sarmışlardır. Cevherler biraz da sülfürlü ve silikatlı mineraller içermektedir.

Zamantı cevherlerine doğrudan asidik çözündürme uygulanması avantajlı olmamaktadır. Bunun nedeni cevherlerde asit harcayıcı bazik gang bileşiklerinin fazla bulunmasıdır. Son yıllarda kullanılan İran kökenli cevherlerde de kimyasal analiz ve minerolojik yapı Zamantı yöresine oldukça yakındır (özel bilgi).

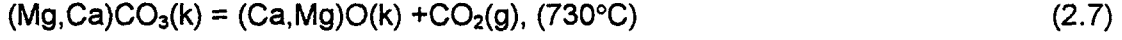
Fırın Şarjının Hazırlanması: Zamantı yöresinden gelen çinko-kurşun cevheri önce %15 civarında kireç taşı ile karıştırılarak çeneli ve konik kırıcılarda kırılmakta, kırılan bu ürün eleklerden geçirilmekte ve 1-10 mm tane boyutu üzerindeki malzeme üniteye geri yollanmaktadır.

Elek altından alınan cevher-kireç taşı karışımı %40 oranında kok tozu ile harmanlanarak ince cevher silolarına verilmekte ve böylece şarj hazırlanmaktadır.

Waelz Oksit Üretimi: Döner fırınlar genellikle şamot taşlarla örülmüştür. Ancak reaksiyon sonlarında magnezit tuğla kullanılmakta, şarj yukarıdan yapılmaktadır. Isıtma şarj akışına göre ters yönlü olarak, kömür tozu ile çalışan brülörlerle yapılmakta ve redükleyici alev kullanılmaktadır.

Şarjın fırına girmesiyle kurutma reaksiyonları başlamaktadır. Bu reaksiyonların 100-200°C sıcaklıkları arasında tamamlanmasından sonra karbonatların ve varsa hidroksitlerin parçalanışı meydana gelmektedir.

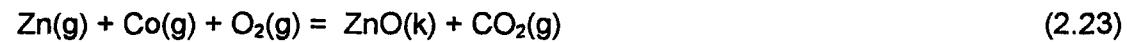
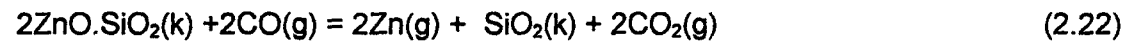
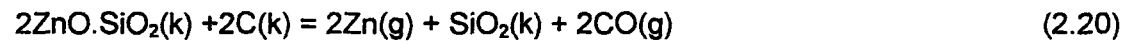
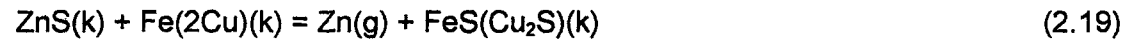
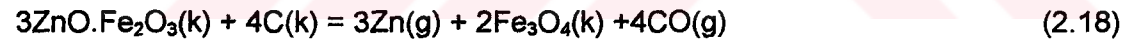
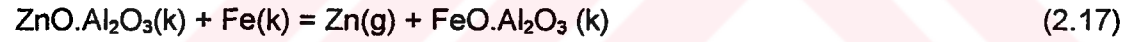
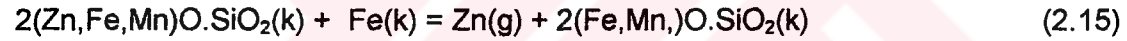
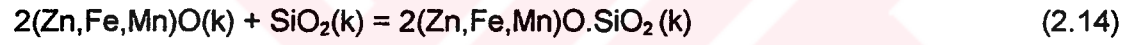
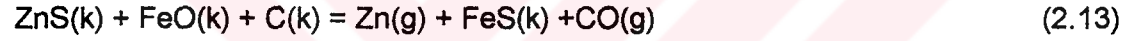
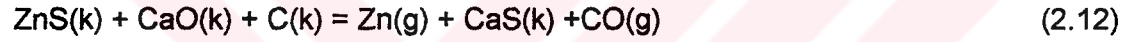




Redükleyici kömürden kazanç sağlamak, çinko ferrit ve silikatların oluşumunu engellemek açısından, karbonatların parçalandığı bölgelerde sıcaklığın düşük tutulması yararlı olmaktadır.

Karbonatların parçalanışını redüksiyon olayları izlemektedir. Redüksiyon 1100-1300°C arasında gerçekleşmekte ve reaksiyonlar fırının orta bölgesinde cereyan etmektedir.

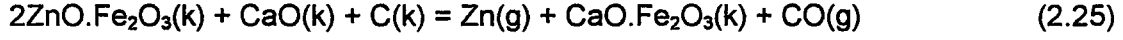
Redüksiyon sonundaki reaksiyonlar katı-katı veya katı-gaz reaksiyonları olmaktadır. Oluşan reaksiyonlar aşağıdaki sırayı izlemektedir:



Reaksiyonlar çoğunlukla ekzotermik olup, otojen ilerlemektedir. Cevherde bulunan sülfürlü kısımlar, kalsiyum oksit ve demir oksit yardımıyla kolayca çinkoya redüklenmektedir. Bu arada cevherlerde bulunan demir oksitlerde kısmen indirgenmektedirler.

Cevherin yapısında yer alan ya da fırın içinde oluşan çinko ferrit ve silikatların redüksiyonu da mümkün görülmektedir.

Ferritlerin bileşimindeki çinko oksidin karbonla redüklenmesi 1500°C'ye serbest çinko oksidin redüksiyonu kadar hızlı olmaktadır. Şarjdaki kalsiyum oksit reaksiyonu daha da hızlandırmaktadır. Demirin çinko oksidi redüklemesi karbona nazaran daha zor olmaktadır.



Çinko silikatların karbonla redüklenmesinde reaksiyon hızı oldukça düşük olmaktadır.

Gaz fazındaki metal buharları, fırının son bölümünden üflenen hava ile oksitlenmektedirler. Metal oksitleri baca gazları ile birlikte önce soğutma odalarından geçirilerek soğutulmakta, daha sonra da torbalı filtrelerde Waelz Oksit olarak tutulmaktadır.



Çinkur'da üretilen Waelz Oksit yaklaşık % 60-70 Zn, % 5-7 Pb, %0.5 F₂-Cl₂ içermektedir.

Klinker Oksit Üretimi: Waelz fırınında üretilen Waelz Oksit hafif, ince ve çok hacim kapsayan bir yapı halinde olup, yoğunluğu 0.7-0.9 kg/l arasında değişmektedir. Bu oksit tane büyümesini sağlamak, yoğunluğunu 2.0-2.5 kg/l'ye arttırmak ve elektroliz için zararlı maddeleri azaltmak amacıyla 1000-1100°C'ta klinkerleştirilmeye uğratılmaktadır.

2.7 m iç çapında, 35 m uzunluğunda döner fırında klinkerleştirme yapılmaktadır. Klinker oksit, daha sonra bilyalı değirmenlerde %85'i 200 meşin altına gelecek şekilde öğütülerek çözümlendirmeye hazırlanmaktadır.

Klinker Oksitin Çözümlendirilmesi: Çinkur'da klinker oksit 4 adet, beton ve asit tuğlası ile kaplı çözümlendirme tanklarında sürekli nötr çözümlendirmeye uğratılmaktadır.



pH = 5-5.5 civarında olan çamurun katı-sıvı ayırımı, 3 adet karşıt akım prensibine göre çalışan kıvamlaştırıcılarda yapılmaktadır.

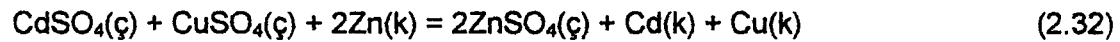
Kıvamlaştırıcı üstü saflaştırmaya giderken, altı da döner filtrelerle gönderilmektedir. Kıvamlaştırıcı üstünden alınan nötr çözelti 134-140g/l Zn, 250-500 mg/l Cd, 2-3 mg/l Pb, 1.5-3 mg/l Ni, 1-5 mg/l Co ve 0.5-0.7 mg/l Fe içermektedir.

Nötr Çözeltinin Temizlenmesi: Çözümlemlendirilen üründen çinko ile beraber birçok metalde çözeltiye geçmektedir. Bunlar çinkodan daha asal olup, elektrolizden önce çözeltiden uzaklaştırılmaları zorunlu olmaktadır. Bu safsızlıklar elektrolize olan etkilerinden dolayı 4 grupta toplanabilmektedirler:

- a. Metale katodik redüksiyonlarından dolayı hidrojen fazla voltajını düşüren ve çinko ayrışımını azaltan elementler (As,Sb,Se,Te,Ge),
- b. Akım verimini azaltan elementler (Fe,Mn),
- c. Ayrışmış çinkonun tekrar çözünmesine yol açan elementler (Se, Te, As, Sb, Ni, Cu, Co),
- d. Beraber ayrışarak elektrolitik çinkonun sağlık derecesini düşüren elementler (Cd, Pb).

Kıvamlaştırıcı üstünden alınan nötr çözelti iki aşamada temizlenmektedir:

1. Aşama: Nötr çözeltide bulunan bakır ve kadmiyum Zn tozu ilavesiyle aşağıdaki reaksiyona göre çöktürülür:



2. Aşama: Çözeltide kobalt ve nikel az miktarda bulunduğu için çinko tozu ile sementasyonları yeterli olmaktadır. Ancak çözelti bakırca fakir olduğundan, çözeltiye belirli miktarda bakır sülfat ilave edilmektedir. Oluşan reaksiyonlar

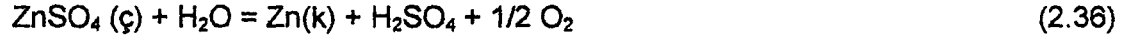


şeklindedir.

Sementasyon prosesinin soğuk işlem kademesinde kullanılan parametreler; pH değeri 4-5, sıcaklık 40-50°C şeklindedir. Sıcak sementasyon aşamasında ise çözelti sıcaklığı 60°C sıcaklığa yükseltilir. Temizlenmiş çözelti, 138-143 g/l Zn, 0.6-

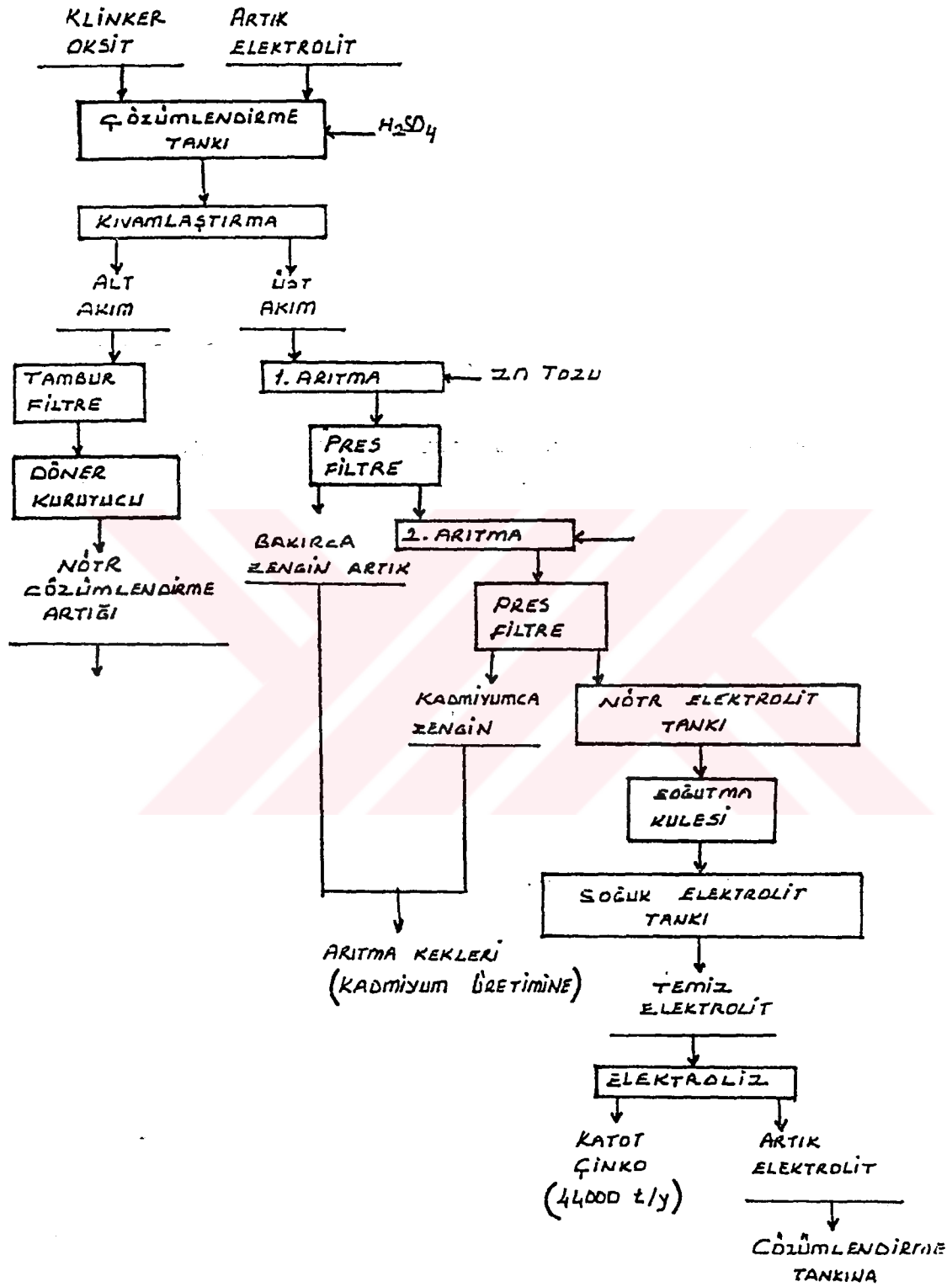
0.8 mg/l Cd, 0.4-0.8 mg/l Co, 0.7-0.8 mg/l Ni, 2-3 mg/l Pb ve 0.5-0.8 mg/l Cu içermektedir.

Nötr Çözeltinin Elektrolizi: Yapılan redüksiyon elektrolizidir. Aşağıdaki reaksiyona göre çinko elektrolitik olarak kazanılmaktadır.



Çinkur'da elektrolize gelen çözelti önce soğutma kulelerinde 35°C'a kadar soğutulmakta, daha sonra da elektrolizden çıkan elektrolitle belirli oranlarda karıştırılıp, 70-80 g/l Zn ve 165-175 g/l H₂SO₄ içeren bir çözelti haline getirilmektedir. Bu çözeltiden elektroliz yoluyla litrede yaklaşık 7-8 g çinko kazanılmaktadır.

Elektroliz alüminyum katotlar ve kurşun anotlarla yapılmaktadır. Banyo gerilimi yaklaşık 3.5 voltur. Akım yoğunluğu 300-320 A/m² arasında değişmektedir. Toplanan çinko 24 saatte bir katotlardan sıyrılarak, iki adet 800 kW'lık Ajax endüksiyon ocaklarında ergitilmektedir. Ergimiş çinko, 9 t/saat kapasiteli döner döküm makinesinde otomatik olarak dökülmektedir. Üretilen elektrolitik çinko; %0.03 Pb, % 0.00025 Cu, % 0.0007 Cd, %0.0001-0.0003 Fe ve eser miktarda Ni, Co içermektedir.

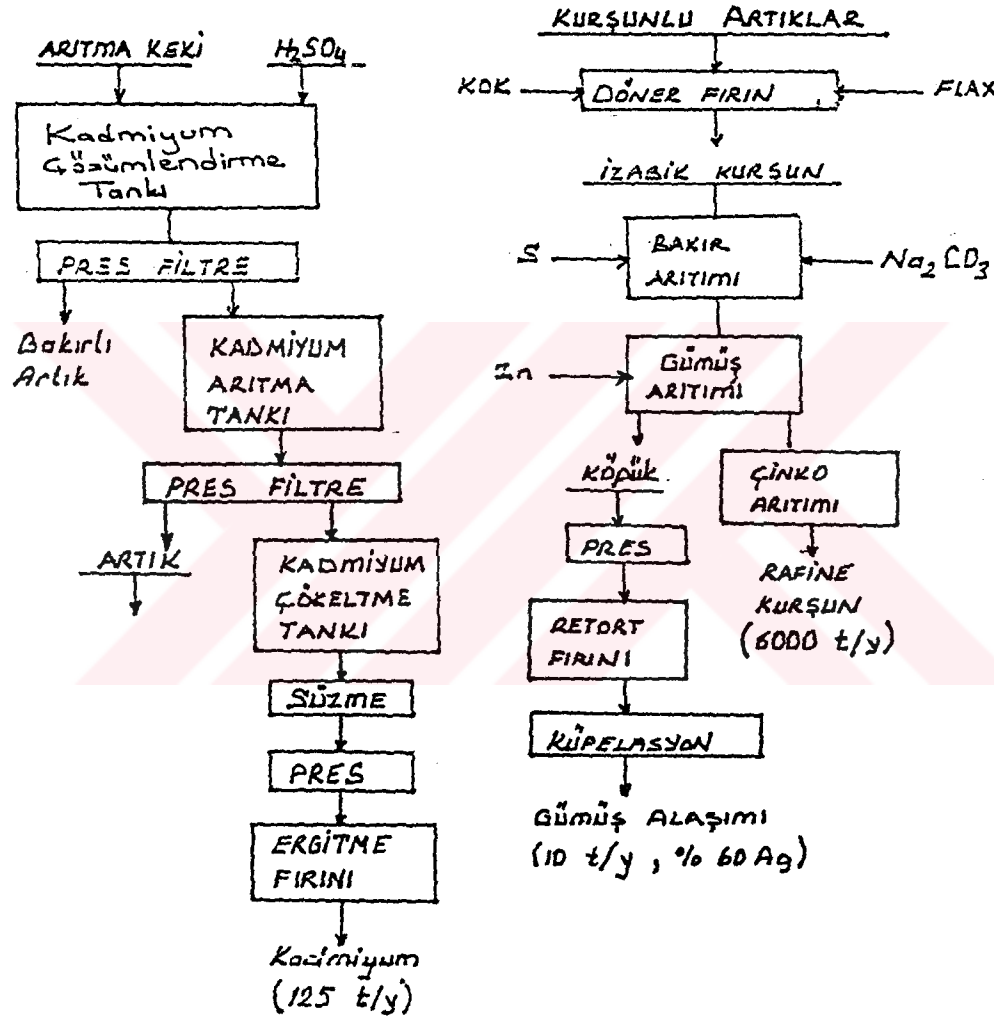


Şekil 2.12: Çinkur'daki çözömlendirme, çözelti temizleme ve elektroliz aşamalarının akım şeması [10].

Artıkların Geriye Kazanılması: Çinkur'da üç önemli artık oluşmaktadır.

- Teksif fırınından alınan kadmiyumca zengin artık,
- Nötr çözümlendirmeden çıkan kurşunca zengin artık,
- Çözelti temizleme sırasında oluşan bir kadmiyum artığı.

Bu artıkların değerlendirme yöntemi Şekil 2.13'te verilmektedir.



Şekil 2.13: Çinkur'da artıkların değerlendirilmesi için kullanılan üretim yöntemleri[10].

3.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneyler iki ana grubu içermektedir. 1. grup deneylerde Çinkur'dan temin edilen Cu sementatının temizlenmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 2. grup deneylerde ise kadmiyum içeren $ZnSO_4$ çözeltilerinden Cd'un Zn tozuyla sementasyon şartları araştırılmıştır.

3.1. Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda Çinkur'dan getirtilen Cd metali, Cu sementatı ve Zn tozu kullanılmıştır. Bu hammaddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir.

Tablo 3.1: Deneylerde kullanılan Çinkur orijinli hammaddelerin özellikleri.

	Cd metal	Cu sementatı	Zn tozu
Kimyasal analiz	Cd = % 97.71 Zn = % 2.11 Cu = % 0.0085 Cr = % 0.0205 Na = % 0.033 K = % 0.044 Pb = % 0.015 As = % 0.053 Sb = % 0.0081	Cu = %39.54 Zn = %9.254 Cd = %2.54 SiO ₂ = % 1.174 Na = % 0.157 K = % 0.746 Ca = % 0.756 Mg = % 0.387 Sb = % 0.06 Cr = % 0.0088 As = % 0.588 Fe = %0.0105 Al = % 1.242 Co = % 0.083 Pb = % 0.556 Ni = % 0.3315	Zn = % 99.9
Tane boyutu analizi			%Frak. Mikron 4.7 +500 10.3 -500+355 6.1 -355+315 14.1 -315+250 13 -250+212 30.6 -212+150 16.6 -150+100 2.5 -100+75 1.7 -75+53 0.2 -53+45 0.1 -45+38 0.1 -38

3.2. Kullanılan Cihaz, Alet ve Malzemeler:

Deneysel çalışmalarda tasarlanan deneylerin 2 grubunda da yer alan sementasyon ve liç deneyleri FRAMO-Geraetetechnik marka kontak termometre kontrollü ısıtıcı-manyetik karıştırıcı ve İKA Werk RW20 marka üstten karıştırıcı ile yapılmıştır. pH kontrolü için SCHOTT-CG840 marka pH metre kullanılmıştır. Kimyasal analizler PERKİN-ELMER 1100B marka Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. Tane boyutu analizlerinde ENDECOTTSS OCTAGON marka vibrasyonlu eleme cihazı ile aynı marka standart elekler kullanılmıştır. Kurutma işlemleri CARBOLITE marka etüvde gerçekleştirilmiştir. Standart laboratuvar cam eşyaları, değişik markalardaki saf kimyasallar ve asitler deneylerin yapılmasında kullanılan diğer alet ve malzemelerdir.

3.3. Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalarda gerçekleştirilen 2 grup deney serisinden birincisinde Çinkur'dan temin edilen Cu sementatının temizlenmesi amaçlanmıştır. Temizleme işleminde sülfürik asitli çözeltilerle liç yapılarak sementatta bulunan safsızlıkların giderilme verimleri ölçülmüştür. Bu işlemin optimizasyonu için seçilen parametreler sıcaklık, süre, katı/sıvı oranı, asit konsantrasyonu ve karıştırma hızıdır.

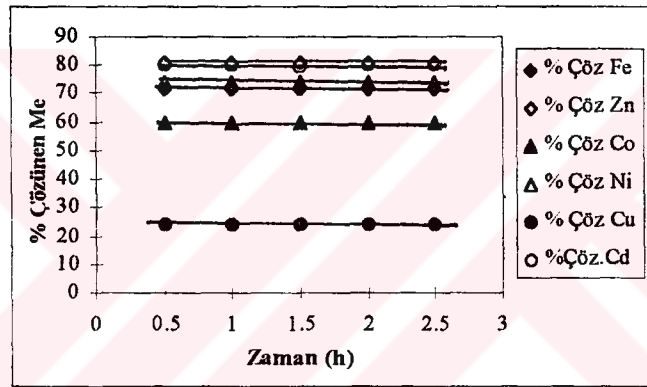
İkinci grup deneylerde ise sentetik olarak hazırlanan çinko sülfat çözeltilerinden Cd'un çinko tozu ile sementasyonu incelenmiştir. Bu deneylerde Cd'lu çinko sülfat çözeltilerine uygulanan sementasyon deneylerinde pH=4'te sabit tutularak Cd çökme verimi ölçülmüştür. Deneylerde sıcaklık, zaman, karıştırma hızı, çinko tozu miktarı ve çinko tozunun tane boyutu parametre olarak değiştirilerek Cd sementasyonu optimize edilmiştir.

4.DENEY SONUÇLARI

4.1. Cu Sementatını Temizleme Deneyleri

4.1.1. Zamanın Etkisi

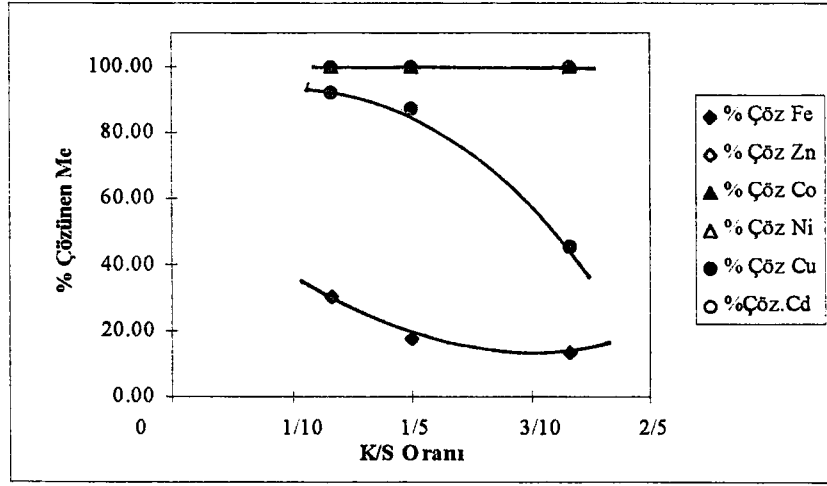
Bu grup deneylerde K/S oranı 1/10'a ayarlanarak 50 g/l H_2SO_4 çözeltisi ile Cu sementatı değişik sürelerde liç edilmiştir. Değişik empüritelerin çözünme verimlerinde liç süresinin 0.5 saatten sonra etkisi yoktur (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Cu sementatını temizleme liçinde sürenin etkisi (K/S=1/10 ,50 g/l H_2SO_4 , 25°C, 200 dev/dak).

4.1.2. K/S oranının Etkisi

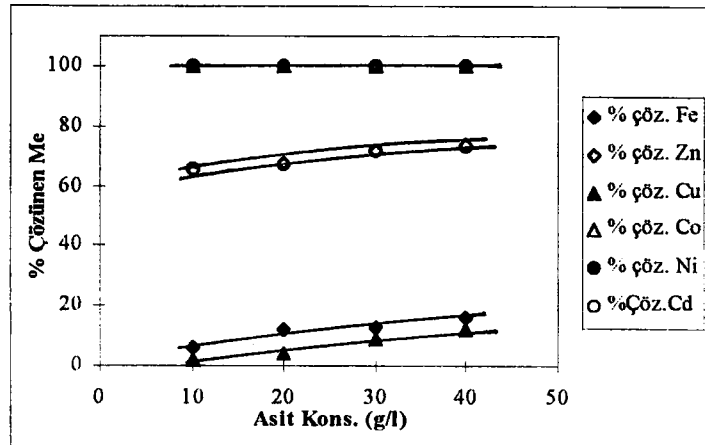
Bu deney serisinde 50 g/l H_2SO_4 çözeltisi ile Cu sementatı değişik K/S oranlarında 0.5 saat süre ile liç edilmiştir. Şekil 4.2'den görüldüğü gibi Cu sementatındaki Co, Ni, Cd ve Zn'nun çözünmesi K/S oranından etkilenmezken Fe ve Cu, K/S oranı küçüldükçe daha yüksek verimlerde çözeltiye geçmektedir. K/S oranının 1/3 olarak alınması optimal şarttır.



Şekil 4.2: Cu sementatını temizleme liğinde K/S oranının etkisi (Süre=0,5 saat, 50 g/l H_2SO_4 , 25°C, 200 dev/dak).

4.1.3. Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Cu sementatını temizleme liğinde yukarıdaki şartlar sabit tutularak değişik asit konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Çözeltiye ilave edilen H_2SO_4 konsantrasyonunun 10 g/l'den 40 g/l'ye çıkarılması durumunda Co ve Ni çözünme verimleri değişmezken Cd, Zn, Cu ve Fe'in çözünme verimlerinin asit konsantrasyonu artışıyla yükseldiği tespit edilmiştir. Şekil 4.3'ten görüleceği gibi Cu'nun en düşük, Zn, Cd ve Fe'in en yüksek oranda çözünebilmesi için asit konsantrasyonunun 10-20g/l H_2SO_4 olması yeterlidir. Optimal asit konsantrasyonu aşağıdaki deney serilerinde sıcaklığa bağlı olarak tespit edilmiştir.

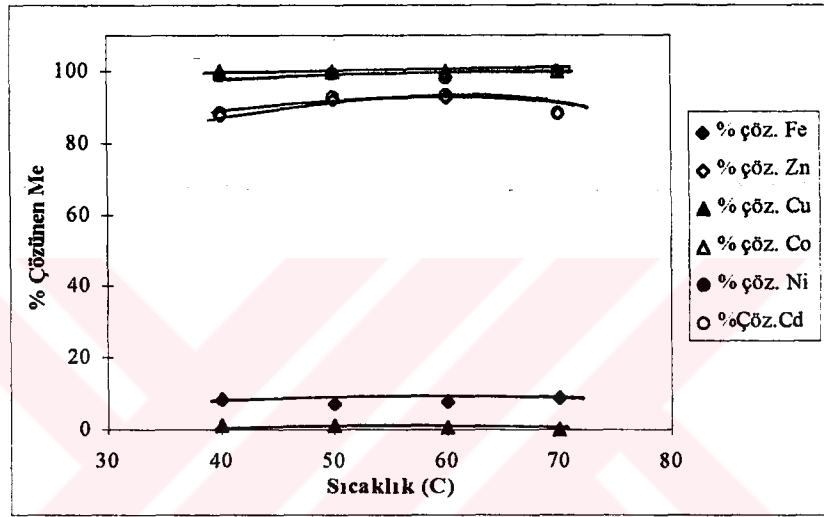


Şekil 4.3: Cu sementatını temizleme liğinde asit konsantrasyonunun etkisi (Süre=0,5 saat, 25°C, K/S=1/3 , 200 dev/dak).

4.1.4. Sıcaklığın Etkisi

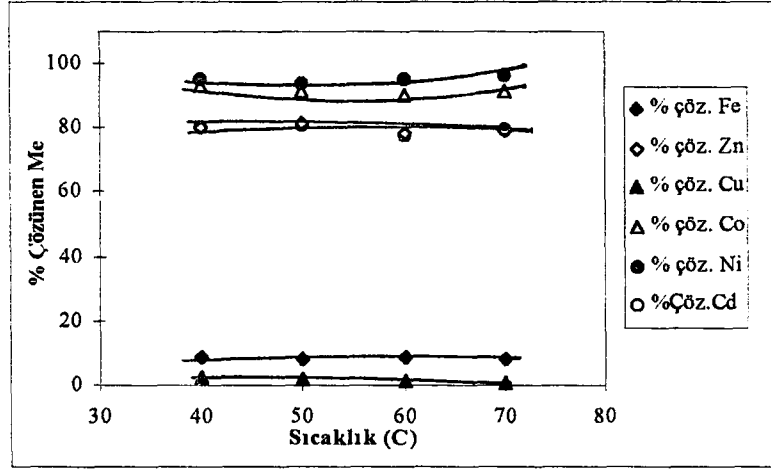
Bu deney serisinde Cu sementatı farklı asit konsantrasyonlarında 1/3 katı-sıvı oranında değişik sıcaklıklarda 0.5 saat süre ile liç edilmiştir.

10 g/l H_2SO_4 çözeltisinde sıcaklığın 40°C' tan 70°C a çıkarılması durumunda Fe, Zn, Ni, Cd, Co'nun çözünme verimleri değişmezken, sıcaklığın artışıyla Cu'nun çözünme veriminin azaldığı görülmüştür. Şekil 4.4'den görüleceği gibi Cu'nun en düşük, diğerlerinin ise en yüksek çözünme oranı için gerekli sıcaklık 70°C olarak tespit edilmiştir.



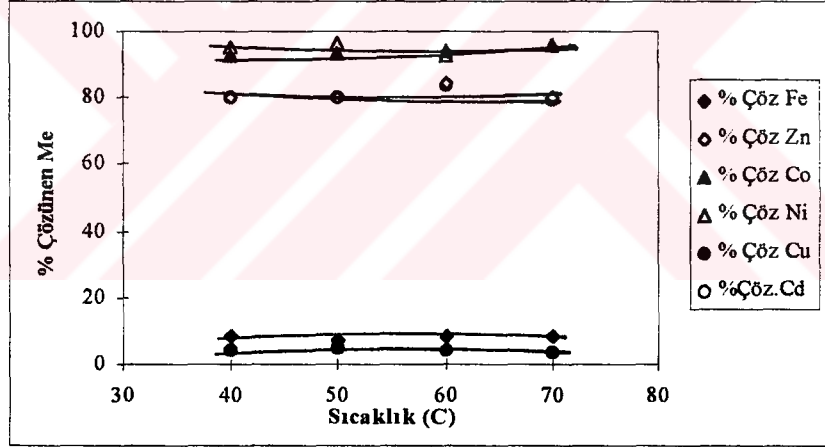
Şekil 4.4: Cu sementatını 10 g/l H_2SO_4 çözeltisinde temizleme liçinde sıcaklığın etkisi (Süre=0.5 saat, K/S=1/3, 200 dev/dak).

Cu sementatını 15 g/l H_2SO_4 çözeltisinde yukarıdaki şartlarda liç edilmesi durumunda sıcaklığın 40°C'tan 70°C'a çıkarılması ile Cu'nun çözünme veriminde yine azalma görülmektedir. Zn, Co, Fe, Cd ve Ni'nin çözünme verimleri ise değişmemektedir (Şekil 4.5).



Şekil 4.5: Cu sementatını 15 g/l H₂SO₄ çözeltisinde temizleme liçinde sıcaklığın etkisi (Süre=0.5 saat, K/S=1/3, 200 dev/dak).

20 g/l H₂SO₄ çözeltisiyle aynı şartlarda liç yapıldığında ise Şekil 4.6'dan da görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla yukarıdakilere benzer şekilde Cu'nun çözünme verimi azalırken Ni, Zn, Co, Cd ve Fe'in çözünme verimleri fazla değişmemektedir.



Şekil 4.6: Cu sementatını 20 g/l H₂SO₄ çözeltisinde temizleme liçinde sıcaklığın etkisi (Süre=0.5 saat, K/S=1/3, 200 dev/dak).

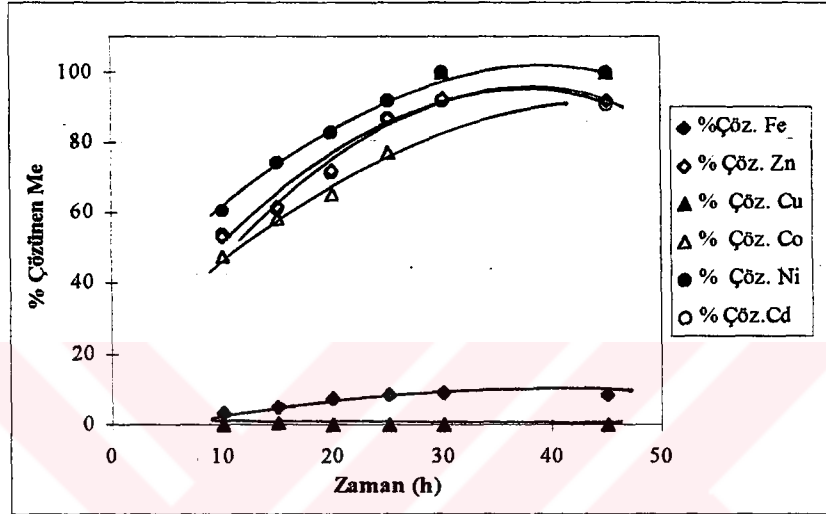
Değişik asit konsantrasyonlarında aynı şartlarda sıcaklığın etkisini görmek üzere yapılan bu üç grup deney sonucunda optimum asit konsantrasyonunun 10 g/l ve optimal sıcaklığın ise 70°C olduğu tespit edilmiştir.

4.1.5 Liç Süresinin Kısaltılması

Yukarıdaki deney serilerinde kullanılan 0.5 saatlik liç süresinde azami çözünürlüklerin elde edilmesi nedeniyle Cu sementatının temizlenmesinde daha kısa sürede liç yapılabileceği ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla bu grup deneylerde 10

g/l H_2SO_4 çözeltisi ile, 1/3 katı-sıvı oranında optimal sıcaklık olan $70^\circ C$ ' ta, 0.5 saatten daha kısa sürelerde liç deneyleri yapılmıştır.

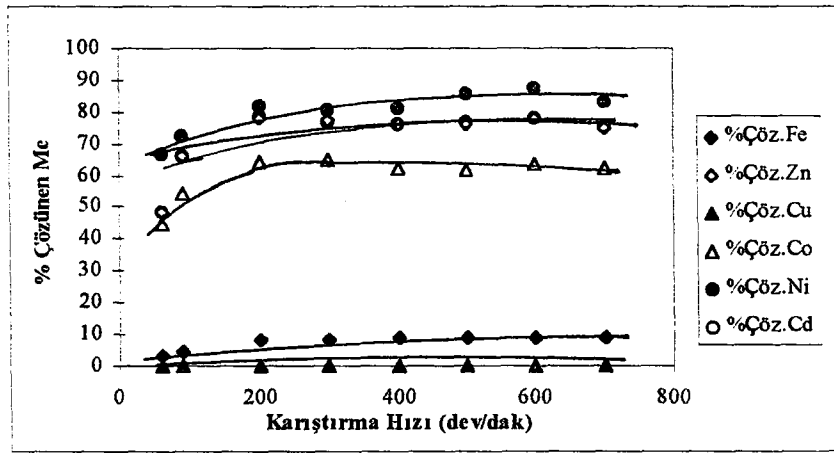
Şekil 4.7'den görüldüğü gibi Cu dışındaki diğer safsızlıkların çözünme verimleri zamanla artmakta ancak 30 dakikalık liç süresinde çözünme verimleri sabit değerlere ulaşmaktadır. $70^\circ C$ sıcaklıkta ve 0.5 saatte en düşük Cu ve en yüksek Fe, Zn, Cd, Co ve Ni çözünme verimlerinin eldesiyle bu sıcaklık ve liç süresinin optimal şartlar olduğu bir kez daha teyit edilmiştir.



Şekil 4.7: $70^\circ C$ sıcaklıkta liç süresinin azaltılmasının Cu sementatının temizlenmesine etkisi (10 g/l H_2SO_4 , K/S=1/3, 200 dev/dak).

4.1.6. Karıştırma Hızının Etkisi

Bu deney serisinde Cu sementatı 10 g/l H_2SO_4 çözeltisinde, $70^\circ C$ 'de 1/3 K/S oranında 20 dakika süre ile 60-700 dev/dak arasında değişen karıştırma hızlarında liç edilmiştir. Şekil 4.8'den de görüldüğü gibi, karıştırma hızının 200 dev/dak'dan sonra çözünme verimleri üzerinde fazla bir etkisi olmadığı saptanmıştır.



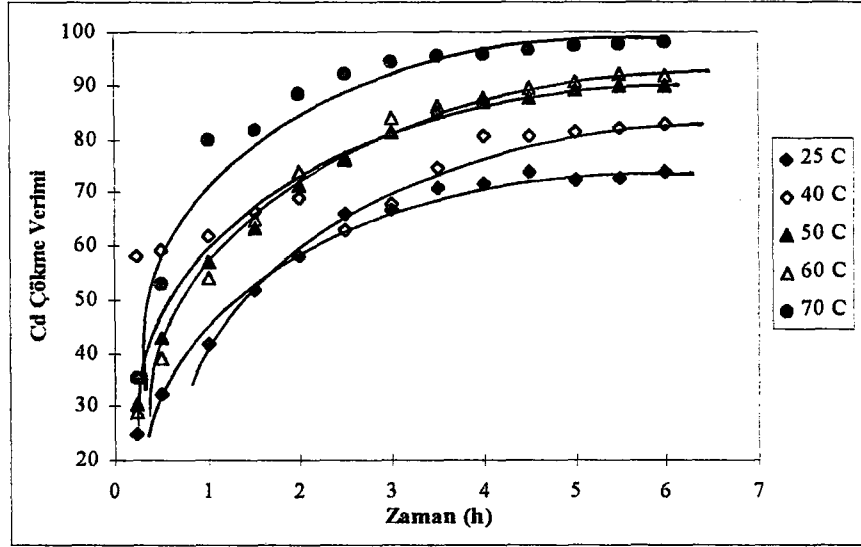
Şekil 4.8: Karıştırma hızının Cu sementatının temizlenmesine etkisi (10 g/l H_2SO_4 , 70°C, K/S=1/3, Süre=20 dakika).

4.2. Kadmiyum Sementasyon Deneyleri

DeneySEL çalışmaların 2. grubunu teşkil eden bu grup deneylerde 0.98 g/l Cd içeren yapay çinko sülfat çözeltisinden Cd, pH=4'te Zn tozu ile semente edilmiştir. Cd'un sementasyon verimine sıcaklığın, sürenin, karıştırma hızının, Zn tozu tane boyutunun ve Zn tozu miktarının etkisi deneylerde incelenen parametrelerdir.

4.2.1. Sıcaklığın ve Sürenin Etkisi

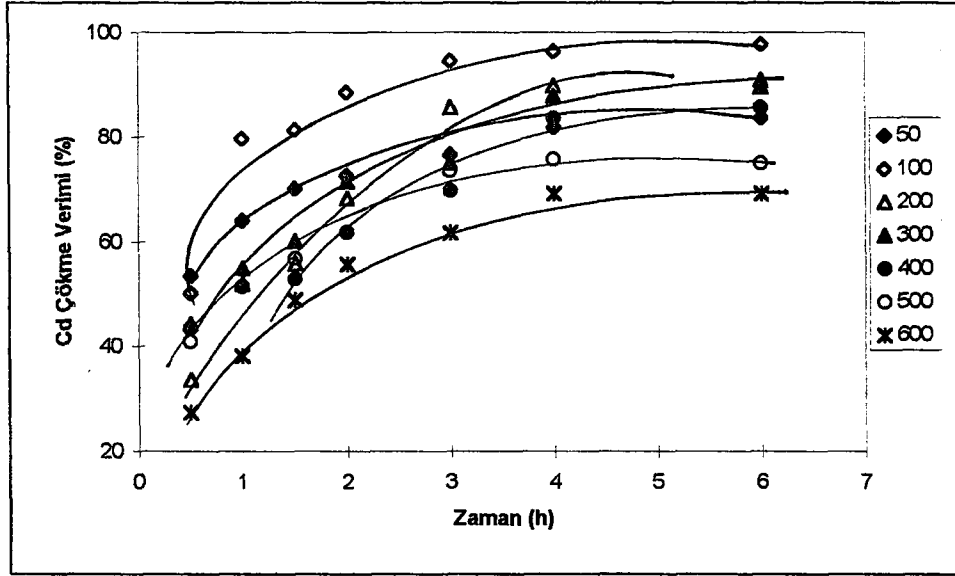
Bu seri deneylerde yukarıdaki sabit şartlarda yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine sıcaklığın ve sürenin etkisi incelenmiştir. Çözelti sıcaklığının 25-70°C, sementasyon süresinin ise 0.25-6 saat arasında değiştirilmesi ile elde edilen ölçüm sonuçları Şekil 4.9'da verilmektedir. Şekil 4.9'dan da görüldüğü gibi maksimum Cd sementasyon verimine 70°C sıcaklığında ulaşılmaktadır. Sürenin sementasyona etkisi ise 4 saatten sonra ihmal edilebilecek seviyelerdedir.



Şekil 4.9: Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine sıcaklığın ve sürenin etkisi (pH=4, 0.98 g/l Cd, 100 dev/dak., 0.71 g/l Zn tozu (1.25xstokiyometrik), 0.237 mm çinko tane boyutu).

4.2.2. Karıştırma Hızının Etkisi

Bu deneylerde yine yukarıdaki sabit şartlarda yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine karıştırma hızının etkisi 70°C sıcaklığında yapılan deneylerde incelenmiştir. Sementasyon süresinin 0.5 saatten 6 saate kadar değiştirilmesi ve karıştırma hızının 50 dev/dak'dan 600 dev/dak'ya kadar yükseltilmesiyle elde edilen ölçümlerde (Şekil 4.10) maksimum Cd sementasyon verimine 100 dev/dak karıştırma hızında ulaşılmaktadır. Karıştırma hızının artırılması sementasyon verimlerinde görünür bir azalmaya neden olmaktadır. Bir önceki deney serisinde de belirlendiği gibi sürenin 4 saatten sonra fazla etkisi görülmemektedir.

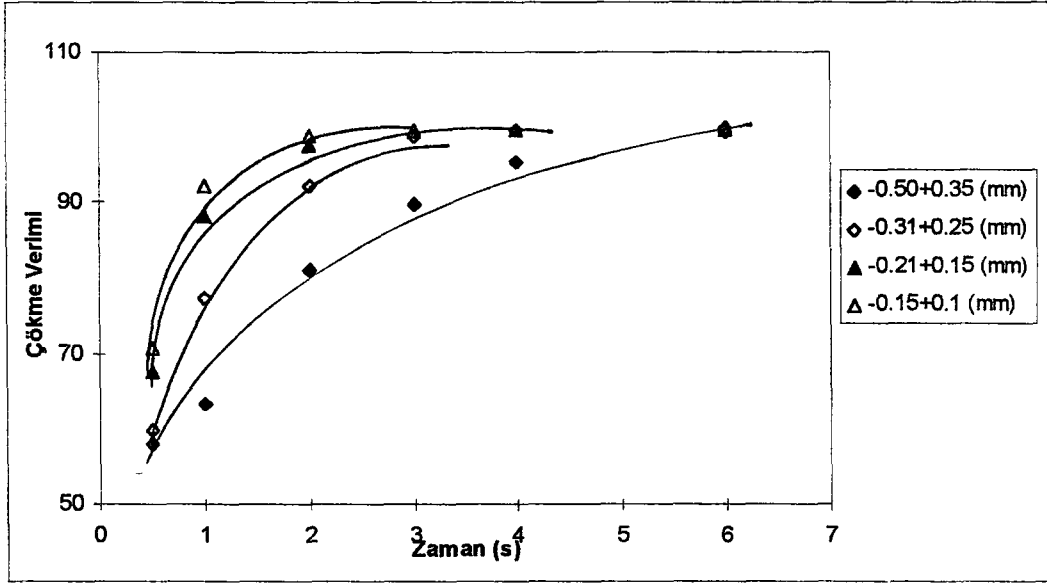


Şekil 4.10: Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine karıştırma hızının etkisi (pH=4, 0.98 g/l Cd, 70°C, 0.71 g/l Zn tozu (1.25xstokiyometrik), 0.237 mm çinko tane boyutu).

4.2.3. Tane Boyutunun Etkisi

Belirlenen sabit şartlarda yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine Zn tozu tane boyutunun etkisi 70°C sıcaklığında yapılan deneylerle incelenmiştir.

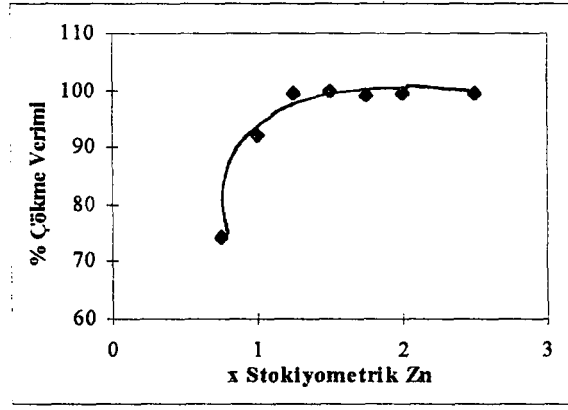
Dört değişik tane boyutu aralığında sementasyon süresinin 0.5 saatten 6 saate kadar değiştirilmesi durumunda elde edilen Cd sementasyon verimleri Şekil 4.11'de gösterilmektedir. Zn tozu tane boyutunun 0.50 ila 0.35 mm arasında tutulmasıyla Cd'un tamamı 6 saatte çökerken, 0.21 ila 0.10 mm arasındaki daha ince tane boyutunda sementasyon 3 saatte tamamlanmaktadır.



Şekil 4.11: Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine Zn tozu tane boyutunun etkisi (pH=4, 0,98 g/l Cd, 70°C, 0.71 g/l Zn tozu (1.25x stokiyometrik), 0.237 mm çinko tane boyutu).

4.2.4. Zn Tozu Miktarının Etkisi

Bu grup deneylerde tespit edilen sabit şartlarda değişik Zn tozu ilave miktarlarında elde edilen kadmiyum sementasyon veriminin nasıl etkilendiği ölçülmüştür. Şekil 4.12'den görüleceği gibi stokiyometrik miktarın % 75'i oranında Zn tozu kullanıldığında % 74.4, %100'ü oranında Zn tozu kullanıldığında % 92.2, % 125'i oranında Zn tozu kullanıldığında %99.5 ve %200'ü oranında Zn tozu kullanıldığında % 99.4 Cd sementasyon verimine ulaşılmaktadır. 3 saatlik sementasyon süresi için yapılan bu deneylerde optimal ilave miktarı stokiyometrik Zn miktarının 1.25 katı olarak görünmesine rağmen, %75 stokiyometrik Zn tozu kullanıldığında elde edilen Cd sementatı %0.8 Zn, %100 Stokiyometrik Zn tozu kullanıldığında % 3.2 Zn, %125 stokiyometrik Zn tozu kullanıldığında % 9.6 içerirken gerekli miktarın iki katı Zn tozu ilavesinde ise oluşan Cd sementatı % 37.7 Zn içermektedir.



Şekil 4.12: Yapay çinko sülfat çözeltisindeki kadmiyumun sementasyon verimine Zn tozu ilave miktarının etkisi (pH=4, 0,98 g/l Cd, 70°C, 3 saat, 0.10-0.15 mm çinko tane boyutu).

5. SONUÇLARIN İRDELENMESİ

5.1. Bakır Sementatının Temizlenmesi

5.1.1. Temizleme Süresinin İrdelenmesi

Çinkur'dan temin edilen bakır sementatındaki safsızlıkların mümkün mertebe giderilmesi amacıyla H_2SO_4 'li çözeltilerle yapılan temizleme işleminde liç süresinin safsızlık giderme üzerindeki etkisi Tablo A.1 ve Şekil 4.1'de gösterilen ölçüm ve değişimlerle tespit edilmiştir. Görüldüğü gibi Cu sementatında var olan tüm safsızlıkların giderilme verimleri 0.5 saatlik liç süresinden sonra önemli bir değişiklik göstermemektedir. $25^\circ C$ için yapılan bu deneylerde Fe %71, Zn %81, Co %60, Cd %80, Ni %74 oranında Cu sementatından giderilebilmektedir. Bu safsızlıklar için ulaşılan temizlenme oranları liç süresi 2.5 saate kadar uzatılsa bile değişiklik göstermemektedir.

Optimal olarak bulunan 0.5 saatlik temizleme liç süresinde en yüksek oranda temizlenen empürite Cd ve Zn' dur. Bu safsızlığı Ni, Fe ve Co izlemektedir. Safsızlıkların farklı oranlarda çözeltiliye geçmesi Cu sementatındaki konsantrasyon miktarlarına ve aktiflik dizilişlerine [11] bağlıdır. Standart potansiyeli -0.76 V olan ve sementatta en yüksek konsantrasyonda bulunan Zn en yüksek oranda giderilebilmektedir. Bunu standart potansiyeli -0.40 V olan Cd metali izlemektedir. Diğer üç empüritenin Cu sementatında bulunan konsantrasyonları Zn' ya göre daha düşük olduğundan çözünme sırası aktiflik dizilişiyle (standart potansiyeller; Fe için -0.44 V, Co için -0.27 V ve Ni için -0.25 V) açıklanabilir. Co'ın Ni' e nazaran daha düşük mertebede çözünmesi Ni'den daha düşük konsantrasyonda bulunmasıyla ilgilidir.

Temizleme liçinde Cu'da önemli ölçülerde çözeltiliye geçmektedir. Normal şartlarda Cu'ın standart potansiyeli 0.34 V olduğu için H_2SO_4 'li çözeltilerde çözünmemesi

gerekmektedir. Buna rağmen Cu'nun 0.5 saatte %24 oranında çözeltiye geçmesi Cu sementatının atmosferik etkiyle oksitlenmesinden kaynaklanmaktadır.

5.1.2. K/S Oranının Etkisinin İrdelenmesi

Cu sementatının temizleme liçinde K/S oranının etkisi Şekil 4.2 ve Tablo A.2' deki deney sonuçlarıyla incelenmiştir. K/S oranının 1/3'den 1/7.5'e kadar değiştirilmesi durumunda sementattaki Fe çözünme oranı %13'den %30'a, Cu çözünme verimi %45'den %92'ye yükselmektedir. Sementattaki Zn, Co ve Ni'nin çözünme verimi ise denenen tüm K/S oranlarında tamama yakındır.

K/S oranının küçülmesinin anlamı çözeltideki asit konsantrasyonunun artmasıdır. Buna bağlı olarak çözeltiye geçen Fe ve Cu miktarı yükselmektedir. Özellikle Cu'nun artan asit miktarıyla gittikçe yükselen verimlerle çözeltiye alınması Cu sementatının temizlenmesinde Cu kaybı yaratmaktadır. Bu nedenle 1/3 oranında K/S oranı kullanılması optimal görünmektedir. Fe'nin giderilmesi açısından K/S oranının küçültülmesi faydalı görünse de Cu'nun mümkün olduğunca düşük oranda çözeltiye geçmesi istendiğinden optimal K/S oranında liç yapılması gerekli olmaktadır. K/S oranının 1/3'ten daha yukarıya çekilmesi ise liç tekniği açısından güçlükler (karıştırma, buharlaşma kayıpları, kekin ıslanması v.b) yaratmaktadır.

5.1.3. Asit Konsantrasyonunun Etkisinin İrdelenmesi

Cu sementatının 50 g/l H_2SO_4 'li çözelti ile temizlenmesinde yüksek K/S oranında olumlu neticeler alınması çözeltideki asit konsantrasyonunun daha da aşağıya çekilebileceğini göstermiştir. Bu amaçla oda sıcaklığında, 0.5 saat süreyle ve 1/3 K/S oranı kullanılarak farklı asit miktarı içeren çözeltilerle temizleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Denenen asit konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen çözünme verimleri Şekil 4.3 ve Tablo A.3'de gösterilmektedir.

Çözeltideki H_2SO_4 konsantrasyonunun 10 g/l'den 40 g/l'ye kadar yükseltilmesiyle Cu kekindeki Co ve Ni asit miktarından bağımsız olarak %100 oranında çözeltiye geçmektedir. Asit konsantrasyonunun artmasıyla Fe, Zn, Cd ve Cu çözünürlüklerinde yükselmeler kaydedilmektedir. Örneğin Cu, Fe, Cd ve Zn'un çözünme verimleri 10 g/l H_2SO_4 konsantrasyonu için sırasıyla %1.8, %6, %65.5 ve %65 iken 40 g/l H_2SO_4 konsantrasyonu için ise %11.8, %16.3, % 73.3 ve %73.7 dir. Bu artışın nedeni Fe, Cd ve Zn için çözeltideki liç ajanı miktarı artışıyla ilgilidir.

Cu çözünürlüğünün artmasında ise bu etki yanında H_2SO_4 konsantrasyonunun yükselmesiyle birlikte çözeltideki çözünmüş oksijen miktarının artışı da [12] etkili olmaktadır. Dolayısıyla en düşük Cu çözünürlüğünün elde edildiği ve diğer safsızlıkların kabul edilebilir miktarda giderilebildiği 10 g/l H_2SO_4 konsantrasyonu optimal asit miktarıdır.

5.1.4. Sıcaklığın Etkisinin İrdelenmesi

Cu sementatını temizleme liçinde çözelti sıcaklığının yükseltilmesinin safsızlık giderme verimleri üzerindeki etkisinin ölçülmesi amacıyla üç farklı asit konsantrasyonunda ve sıcaklık 40-70°C arasında değiştirilerek deneyler yapılmıştır. Çözeltideki asit konsantrasyonunun 10 g/l H_2SO_4 olarak seçilmesi durumunda elde edilen sıcaklık-çözünme verimi ilişkisi (Şekil 4.4 ve Tablo A.4) incelendiğinde bu asit konsantrasyonu için sıcaklık artışının Ni, Co, Fe, Cd ve Zn'nun çözünürlüklerini etkilemediği, buna karşın Cu'nun çözünme veriminde sıcaklık artışıyla birlikte bir azalma (40°C için %1.0, 70°C için % 0.27) kaydedilmektedir. Çözeltideki H_2SO_4 konsantrasyonu 15 (Şekil 4.5, Tablo A.5) ve 20 g/l'ye (Şekil 4.6, Tablo A.6) çıkartıldığında da aynı sıcaklık artışı-çözünme verimi ilişkisi görülmektedir. Cu'nun çözünmesinde sıcaklık artışıyla düşme eğilimi 15 g/l H_2SO_4 konsantrasyonunda 40°C için %2.6, 70°C için % 0.75, 20 g/l H_2SO_4 konsantrasyonunda 40°C için %4.4, 70°C içinse %3.9 şeklindedir. Fe'in çözünme verimi gerek sıcaklık gerekse asit konsantrasyonunun artışından etkilenmemektedir (40-70°C için ortalama Fe çözünme verimi 10 g/l H_2SO_4 'de %8.1, 15 g/l H_2SO_4 'de %8.4, 20 g/l H_2SO_4 'de ise 8.2). Diğer safsızlıkların çözünme verimleri sıcaklıkla fazla değişmemekte ancak asit konsantrasyonunun artmasıyla birlikte çözünme verimlerinde azalmalar meydana gelmektedir. Örneğin, Zn için çözünme verimleri 10 g/l H_2SO_4 de ortalama %90.3, 15 g/l H_2SO_4 'te ortalama %79.8 , 20 g/l H_2SO_4 'te ise ortalama %81.1 dir. Co için ise bu değerler ; 10 g/l H_2SO_4 'de ortalama %100, 15 g/l H_2SO_4 'de ortalama %91.7, 20 g/l H_2SO_4 'de ise ortalama %93.9 mertebesindedir. Ni' in aynı şartlardaki çözünme verimleri ise 10 g/l H_2SO_4 de ortalama % 99.0, 15 g/l H_2SO_4 'de ortalama % 95.2 , 20 g/l H_2SO_4 'de ise ortalama % 95.0 şeklindedir. Cd için ise sözkonusu çözünme verimleri 10 g/l H_2SO_4 'de ortalama %90.6, 15 g/l H_2SO_4 'de ortalama %79.6, 20 g/l H_2SO_4 'de ise ortalama %80.78'dir.

Sonuç olarak asit konsantrasyonu artışıyla ortalama Zn, Co, Ni ve Cd' deki değişimler olumsuz yönde. Cu sementatı liç yoluyla temizlenirken asit miktarının

artmasıyla Cu çözünürlüğünün yükselmesi doğrudan Cu kaybı anlamında olduğundan en düşük Cu, en yüksek empürite çözünürlüğünün elde edildiği 10 g/l H₂SO₄ konsantrasyonunun optimal asit konsantrasyonu olduğu bir kere daha doğrulanmaktadır.

Yukarıdaki irdeleme bölümlerinde de belirtildiği gibi Cu sementatındaki Cu' ın çözeltiye geçmesi asit konsantrasyonunun ve çözeltide çözünen oksijen miktarının bir fonksiyonudur. Bu parametreler gözönüne alındığında sementattaki Cu'ın çözünmesi



reaksiyonona göre meydana gelmektedir. Çözeltideki asit konsantrasyonunun artışı ve düşük sıcaklıkta oksijen çözünürlüğünün yükselmesiyle birlikte Cu çözünürlüğü yükselmektedir. Bu nedenle temizleme liçinde asit konsantrasyonunun azaltılmasıyla birlikte çözelti sıcaklığının 70°C'a kadar çıkartılması düşük Cu çözünürlüğü için şarttır. Şekil 4.3'de belirlendiği gibi 25°C' ta 10 g/l H₂SO₄ için %1.8, 20 g/l H₂SO₄ için %3.9 Cu çözünme verimine ulaşılırken 70°C sıcaklıkta 10 g/l H₂SO₄ için %0.23 (Şekil 4.4), 20 g/l H₂SO₄ için ise % 3.9 Cu (Şekil 4.6) çözünme verimi elde edilmektedir. Bu karşılaştırmalar da Cu sementatından en az Cu kaybı ile temizleme yapabilmek için düşük asit konsantrasyonu ve yüksek çözelti sıcaklığı ile çalışma gereğini bir kez daha ispatlamaktadır.

5.1.5. Karıştırma Hızının Etkisinin İrdelenmesi

Cu sementatının H₂SO₄'lü çözeltilerle temizlenmesi amacıyla yapılan liç çalışmalarında karıştırma hızının etkisini gösteren deneylerin sonuçları Şekil 4.8 ve Tablo A.8'de görüldüğü gibidir. 70°C çözelti sıcaklığında 20 dakika süreyle ve 10 g/l H₂SO₄ içeren çözeltiyle yapılan bu deneylerde Cu dahil sementatta bulunan tüm safsızlıkların çözünme verimleri 200 dev/dak'lık karıştırma hızından sonra görünür bir sabitliğe gelmektedir. Bu sabit çözünme verimleri ortalama olarak Fe için %8.58, Zn için %76.80, Cd için %76.82, Cu için %0.27, Co için %63.11 ve Ni için ise %83.37 mertebesinde-dir.

Yukarıdaki bölümlerde gösterildiği gibi; temizleme liçinde zaman ve sıcaklığın etkilerinin ölçüldüğü deneylerden elde edilen diyagramlarda optimal koşullardan sonra sabitleşmeler meydana gelmektedir. Bunun anlamı temizleme liçinde

çözünme hızlarının yayınma kontrollü olarak kontrol altında bulunmasıdır. Çözünme verimlerinin 200 dev/dak'lık karıştırma hızlarından sonra değişmemesi bu saptamayı doğrulamaktadır.

5.1.6. Optimal Değerlerin Doğrulanması

Çinkur'dan temin edilen Cu sementatını temizleme liğinde tespit edilen optimal sonuçlar 200 dev/dak karıştırma hızı, 10 g/l H₂SO₄ konsantrasyonu, 1/3 katı-sıvı oranı ve 70°C çözelti sıcaklığıdır. Bu şartlarda yapılan bir temizleme liğinde 0.5 saat'lik liç sonunda Fe %9, Zn %93, Cu %0.25, Cd %91.8, Co ve Ni ise %100 oranında çözeltiye alınmaktadır (Şekil 4.7, Tablo A.7). Bu sonuçlar optimal sürenin 0.5 saat olduğunu bir kez daha doğrulamaktadır.

Optimal şartlarda temizlenmiş Cu kekinin grafit bir potada 1200°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ve %20 soda külü (Na₂CO₃) ilavesiyle ergitilmesi sonucunda %0.05 Si, %0.02 Na, %0.08 K, %0.06 Ca, %0.03 Mg, %0.01 Zn, %0.02 Cd, %0.07 Sb, %0.06 As, %0.01 Fe, %0.2 Al, %0.05 Pb, %0.03 Ni, %0.02 Co ve %99.20 Cu içeren ham bakır elde edilmiştir. Bu ergitmede metal kazanma verimi %99 mertebesinde dir. Bu sonuç optimal şartlarda yapılacak temizleme liçi sonrası Çinkur Cu sementatından blister bakır kalitesinde bir ham metalin elde edilebileceğini göstermektedir.

5.2. Kadmiyum Sementasyonu

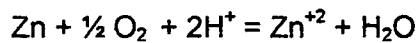
5.2.1. Sıcaklık ve Sürenin Etkisinin İrdelenmesi

0.98 g/l Cd içeren yapay ZnSO₄ çözeltisinden Cd'un Zn tozu ile sementasyonunda pH=4'de yapılan deneylerle zaman ve sıcaklığın Cd çökme verimine etkisi incelenmiştir. Bu deneylerden alınan sonuçlara göre (Şekil 4.9, Tablo A.9) ortalama tane boyutu 0.237 mm olan Zn tozu kullanıldığında sementasyon verimleri her sıcaklık için 4 saatten sonra sabitleşmektedir. Bu deneylerde sementasyon sıcaklığı 25°C' den 70°C' a kadar değiştirilmiş ve 4 ila 6 saatlik çöktürme süreleri için ortalama olarak 25°C için %72.82, 40°C için %81.43, 50°C için %88.66, 60°C için %90.38 ve 70°C için %97.09 olmak üzere en yüksek Cd çökme verimi 70°C sıcaklıkta elde edilmiştir.

Hidrometalurjik-Elektrometalurjik yöntemle Zn üretimi yapan değişik tesislerde [7,8,9] uygulanan çözelti temizleme, diğer bir deyişle Zn tozuyla sementasyon tekniklerinde Cd sementasyonu 60-70°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla deneylerde saptanan ve 70°C olarak bulunan optimal sıcaklık değeri pratik uygulamada aynı değerdedir. Yine Zn tozuyla Cd sementasyonu incelendiği çeşitli araştırmalarda [3,5,6] bu sementasyon tekniğinin difüzyon kontrollü olduğu belirtilmektedir. Bunun anlamı sementasyon hızının belirli bir zaman sonra sabite ulaşmasıdır. Deneylerde elde edilen sementasyon veriminin 4 saatten sonra değişmemesi bununla ilgilidir. Difüzyon kontrollü reaksiyonlarda belli bir sabit sürede difüzyon hızının sıcaklıkla artması [13] 70°C sıcaklıkta en yüksek sementasyon verimlerine ulaşmanın temel nedenidir.

5.2.2 Karıştırma Hızının Etkisinin İrdelenmesi

Yapay çinko sülfat çözeltilerinden Cd'un Zn tozu ile sementasyonunda karıştırma hızının etkisi süreye bağlı olarak (0.5-6 saat) değiştirilen farklı karıştırma hızlarındaki (50-600 dev/dak.) deneylerle (Şekil 4.10 ve Tablo A.10) ölçülmüştür. Bu seri deneylerde difüzyon kontrollü reaksiyonların genel karakteristiği olan sabit reaksiyon verimine sabit sürede ulaşma kuralı [13] Cd çökme verimlerinin 4 saatten sonra değişmemesi ile bir kez daha doğrulanmaktadır. 4 saatlik sementasyon süresinden sonra ulaşılan ortalama Cd çökme verimleri karıştırma hızlarına göre 50 dev/dak. için %82.69, 100 dev/dak. için %97.02, 200 dev/dak. için %90.26, 300 dev/dak. için %88.63, 400 dev/dak. için %84.54, 500 dev/dak. için %75,34 ve 600 dev/dak. için %69.08 dir. Bu Cd çökme verimleri optimal sementasyon şartları olan 70°C sıcaklık ve 4 saat sementasyon süresinde maximum çökme verimine 100 dev/dak'lık karıştırma hızında ulaşıldığını göstermektedir. Karıştırma hızının 50 dev/dak'dan 100 dev/dak'ya çıkarılmasıyla sementasyon verimindeki artış, karıştırma hızının maximum difüzyon hızını sağlamasıyla açıklanabilmektedir. 100 dev/dak'dan sonra Cd çökme veriminin karıştırma hızının yükselmesiyle birlikte azalması ise; artan karıştırma hızlarında Zn tozunun ve tozun üzerinde çöken Cd'un geri çözünme hızının artması ve yüksek karıştırma hızlarında artan oksijen çözünürlüğünün Zn tozunu,



[14]

reaksiyonuna göre çözeltiye almasıyla ilgilidir. Nitekim Zn tozuyla yapılan sementasyon işlemlerinden biri olan ve siyanürlü altın çözeltilerine uygulanan Merrill-Crow yönteminde [14] de oksijenin olumsuz etkisinden bahsedilmekte ve bu etkinin giderilmesi için düşük karıştırma hızlarında ve vakum altında çalışılmaktadır.

5.2.3. Zn tozu Tane Boyutunun Etkisinin İrdelenmesi

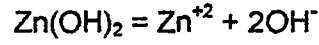
Bu grup deneylerde; diğer deneysel ölçümlerle saptanan optimal şartlarda (70°C, pH=4, 100 dev/dak) süreye bağlı olarak dört değişik tane boyut aralığındaki Zn tozuyla Cd sementasyonu yapılarak tane boyutunun Cd sementasyon verimine etkisi (Şekil 4.11, Tablo A 11) incelenmiştir. Önceki grup deneylerde ortalama tane boyutu 0.237 mm olan Zn tozuyla yapılan sementasyonlarda 4 saat olarak saptanan gerekli sementasyon süresi tane boyutu inceldikçe 3 saate kadar inmektedir. Alınan sonuçlara göre 0.5-0.35 mm tane boyutunda (ort. 0.42 mm) 6 saatte %99.35, 0.31-0.25 mm tane boyutunda (ort. 0.28 mm) 4 saatte %99.73, 0.21-0.15 mm tane boyutunda (ort.0.18 mm) 3 saatte %99.49 ve 0.15-0.10 mm tane boyutunda (ort.0.12 mm) ise yine 3 saatte %99.64 Cd çökme verimi elde edilmektedir. Bu veriler Zn tane boyutunun ortalama 0.2 mm'nin altına indirilmesiyle Cd sementasyonunun 3 saatte tamamlanabileceğini göstermektedir. 0.20 mm altı olarak saptanan ortalama Zn tane boyutlarında sementasyon reaksiyonuna katılan aktif Zn metal yüzeyi artmakta, bu da Zn' un tozdan difüzyon hızını yükseltmekte ve sonuç olarak daha kısa sürelerde sementasyon işlemi tamamlanmaktadır.

5.2.4. Zn Tozu Miktarının Etkisinin İrdelenmesi

Bu grup deneylerde daha önceden tespit edilen optimal şartlarda değişik Zn tozu ilave miktarlarında elde edilen kadmiyum sementasyon veriminin nasıl etkilendiği araştırılmıştır (Şekil 4.12 Tablo A.12). Elde edilen ölçümlere göre; stokiyometrik miktarın %75'i oranında Zn tozu kullanıldığında %74.4, %100'ü oranında Zn tozu kullanıldığında %92.2, %125'i oranında Zn tozu kullanıldığında %99.5, %200 ve %250'si oranında Zn tozu kullanıldığında ise %99.4 ve %99.5 Cd sementasyon verimine ulaşılmaktadır. 3 saatlik sementasyon süresi için yapılan bu deneylerde optimal ilave miktarı stokiyometrik Zn miktarının 1.25 katı olarak görülmektedir. Ancak sementasyon için katılan Zn tozu miktarı arttıkça elde edilen Cd sementatının safiyeti düşmektedir. Yapılan analizlerde %75 stokiyometrik Zn tozu kullanıldığında elde edilen Cd sementatının %0.8 Zn, %100 stokiyometrik Zn tozu

kullanıldığında % 3.2 Zn, %125 stokiyometrik Zn tozu kullanıldığında % 9.6 Zn içerdiği tespit edilmiştir. Gerekli miktarın iki katı Zn tozu ilavesinde oluşan Cd sementatının Zn içeriği ise % 37.7 dir.

Bu çalışma çerçevesinde yapılan Cd sementasyon deneylerinde çözelti pH' sı 4 civarında sabit tutulmuştur.



reaksiyonunun çözünme sabiti $K_c = 4.5 \times 10^{-17}$ dir[15]. Bu çözünme sabiti değerine göre pH=4' te çözeltide 4.5×10^{-3} mol/l veya 264165 g/l Zn bulunabilecektir. Bunun anlamı yapılan Cd sementasyonu sırasında çözeltinin Zn çözme kapasitesinin bulunmasıdır. Dolayısıyla ancak stokiyometrik Zn tozu ihtiyacının 1.25 katı kullanıldığında çözeltide bulunan mevcut Cd' un tamamıyla çökmesi için gerekli Zn metal miktarı çözeltide barınabilmektedir. Ancak çözelti tarafından çözülecek Zn' nun önceden takviye edilmesini amaçlayan aşırı Zn tozu kullanımının yarattığı dezavantaj, elde edilen Cd sementatının düşük safiyette olmasıdır. Nitekim yapılan sementasyon deneylerinde %0.8 Zn ve %99.1 Cd içeriğindeki en saf Cd sementatı stokiyometrik Zn tozu miktarının %75'i kullanıldığında elde edilmektedir.

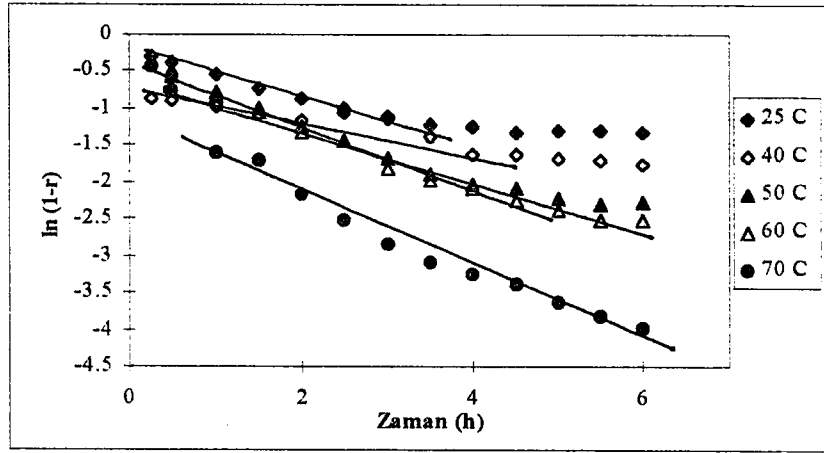
Dünya birincil Cd üretiminin büyük çoğunluğu çinko metal üretimine bağlı olarak Cd sementatlarından elde edilmektedir. Kirli ZnSO_4 çözeltilerinin Zn tozu ile sementasyonundan elde edilen Cd sementatları %20-40 Cd, %40-60 Zn genel bileşimindedir. Bu sementatlardan Cd metal üretimi sementatın tekrarlı H_2SO_4 'le çözme-eksik Zn tozuyla sementasyon tekniğiyle %99.5 safiyete kadar varabilen ham Cd metal eldesi ile gerçekleştirilmektedir [3]. Cd metal üretiminde kullanılan sementatların yüksek Zn içermesi hidro-elektrometalurjik Zn metal üretim pratiğindedir stokiyometrik üstü Zn tozu ilavesi kullanıldığını ve saf Cd sementatları için eksik Zn tozu ilavesi gerektiğini göstermektedir.

5.2.5 Zn Tozuyla Cd Sementasyonu Kinetiği

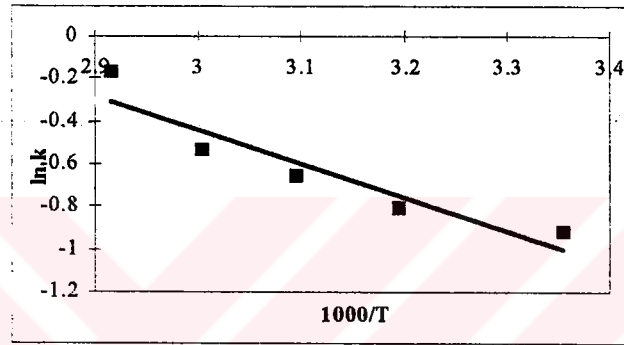
Hidro-Elektrometalurjik Zn üretim proseslerinde uygulanan çözelti temizleme işlemlerinde kirli ZnSO_4 çözeltilerinde Ni ve Co konsantrasyonunun 5 mg/l' den düşük olması durumunda doğrudan Cu ve Cd sementasyonunu amaçlayan soğuk-sıcak sementasyon tekniği uygulanmaktadır. Bunun anlamı Cd'un difüzyon kontrollü bir kinetik modele uygun olarak semente olmasıdır [1].

Kadmiyumun çinkolu çözeltilerden Zn tozuyla sementasyonunda kullanılacak kinetik model çeşitli literatürlerde [5,7] 1. dereceden reaksiyon kinetiği eşitliğiyle açıklanmaktadır. Bu kinetik model $k.t = \ln (1-r)$ eşitliğiyle verilmektedir. Bu eşitlikte k; Reaksiyon hız sabiti (1/saat), t; Zaman (saat) ve r; sementasyon verimi anlamındadır. Bu eşitlik yardımıyla değişik sıcaklıklar için bulunacak k değerlerinin $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ denkleminde verilen Arrhenius bağıntısında (A; Sabit, E_a ; Aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R; gaz sabiti (8.31 kJ/mol.K), T; Sıcaklık (°K)) yerine konulmasıyla sementasyon reaksiyonunun aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir [13]. Aktivasyon enerji seviyesinin 5 kcal/mol veya 21 kJ/mol'den düşük çıkması reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir [13].

Bu verilen bilgiler ışığında Şekil 4.9 ve Tablo A.9'da dataları verilen deneysel ölçümlerden yararlanılarak Cd sementasyonu için 1. dereceden reaksiyon kinetiği hız modeline göre hesaplanan zamana bağlı $\ln (1-r)$ değerleri Tablo A.13'de verilmiştir. Bu tablo yardımıyla çizilen Şekil 4.13'deki zaman- $\ln (1-r)$ değişiminden hesaplanan reaksiyon hız sabitleri 25°C'de $k_{25} = 0.40$, 40°C'de $k_{40} = 0.45$, 50°C'de $k_{50} = 0.52$, 60°C'de $k_{60} = 0.58$ ve 70°C'de $k_{70} = 0.84$ /saat değerindedir. Sıcaklığa bağlı bu reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius açılımı olan $\ln k = \ln A - E_a/RT$ eşitliğine göre $\ln k - 1000/T$ değişiminin (Şekil 4.14) çizilmesiyle hesaplanan aktivasyon enerjisinin değeri 13.2 kJ/mol seviyesindedir. Bu aktivasyon enerjisi değeri diğer çalışmalarda belirtildiği gibi [5,7,13] Zn tozuyla Cd sementasyonunun 1. dereceden reaksiyon hız modeline göre gelişen difüzyon kontrollü bir süreç olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13: Şekil 4.9 ve Tablo A.9'da ki datalardan yararlanılarak çizilen zaman- $\ln(1-r)$ değişimi.



Şekil 4.14: Şekil 4.13'te ki zaman- $\ln(1-r)$ diyagramından hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius değişimi.

6. GENEL SONUÇLAR

1. Çinkur'dan temin edilen Cu sementatının kimyasal bileşiminde %9.25 Zn, %2.54 Cd, %0.59 As, %0.33 Ni ve %0.08 Co bulunmaktadır. Cu kekinin düşük As, Ni ve Co içermesi bu kekin soğuk-sıcak sementasyon tekniğiyle elde edilen Cu-Cd sponçunun Cd'u tekrar çözeltiye almak için yapılan H_2SO_4 'lü liç artığı olduğunu göstermektedir. Kekteki kalıntı Cd ve Zn içerikleri diğer soğuk-sıcak sementasyon uygulamalarda elde edilen Cu keklerinin Zn ve Cd içeriklerine (ort. %10-15 Zn ve %2-5 Cd [7,8]) oldukça yakındır.
2. Çinkur'dan temin edilen Cu sementatının H_2SO_4 'le yeniden liçiyle özellikle Ni, Co, Zn ve Cd safsızlıkları bakımından oldukça yüksek bir saflaştırma sağlanabilmektedir.
3. Yapılan temizleme liçinde optimal şartlar 1/3 katı-sıvı oranı, 10 g/l H_2SO_4 konsantrasyonu, 70°C liç sıcaklığı, 0.5 saat liç süresi ve 200 dev/dak karıştırma hızıdır. Bu şartlarda yapılan bir temizleme liçinde Zn %93, Cd %92, Co ve Ni %100 oranında Cu kekinden giderilebilmektedir. Bu liç işlemi sırasında Cu kaybı ise sadece %0.25' tir.
4. Optimal şartlarda temizlenmiş Cu kekinin grafit bir potada 1200°C sıcaklıkta 1 saat süreyle ve %20 soda külü (Na_2CO_3) ilavesiyle ergitilmesi sonucunda %0.05 Si, %0.02 Na, %0.08 K, %0.06 Ca, %0.03 Mg, %0.01 Zn, %0.02 Cd, %0.07 Sb, %0.06 As, %0.01 Fe, %0.2 Al, %0.05 Pb, %0.03 Ni , %0.02 Co ve %99.20 Cu içeren ham bakır elde edilmiştir. Bu ergitmede metal kazanma verimi %99 mertebesinde ve optimal şartlarda yapılacak temizleme liçi sonrası Çinkur Cu sementatından blister bakır kalitesinde bir ham metal elde edilebilmektedir.
5. Yapay $ZnSO_4$ çözeltilerinden Cd'un Zn tozuyla sementasyonunda pH=4 için optimal sıcaklık 70°C ve karıştırma hızı 100 dev/dak'dır.
6. Yapay $ZnSO_4$ çözeltilerinden Cd'un Zn tozuyla sementasyonunda sementasyon süresi kullanılan tozun tane boyutuna bağlıdır. Zn tozunun

ortalama tane boyutu 0.2 mm olduğunda 3 saatte, daha iri tane boyutlarında ise 4-6 saatte Cd'un %99'undan fazlası sementte edilebilmektedir.

7. Yukarıda verilen optimal şartlarda yapılacak Cd sementasyonunda %99'un üzerinde bir çökme verimine ulaşmak için stokiyometrik ihtiyacın 1.25 katı Zn tozu kullanmak gerekmektedir.

8. % 99'un üzerinde Cd sementasyonu sağlandığında oluşan Cd sponçu %9.6 Zn içermektedir. Stokiyometrik oranda Zn tozu kullanıldığında %3.2 Zn, stokiyometrik oranın %75'i kadar Zn tozu ilavesinde ise %0.8 Zn içeren Cd sponçları elde edilmektedir. Eksik Zn tozu kullanımıyla oldukça saf Cd metal üretimi mümkündür.

9. Yapay $ZnSO_4$ çözeltilerinden Cd sementasyonunda gelişen reaksiyonun hızı

$$k.t = \ln (1-r)$$

eşitliğiyle verilen 1. dereceden reaksiyon kinetik modeliyle ölçülebilmektedir.

10. Bu reaksiyon kinetiği modeli ve Arrhenius denklemi yardımıyla hesaplanan aktivasyon enerjisi 13.2 kJ/mol mertebesindedir.

11. Hesaplanan bu aktivasyon enerjisi değeri 21 kJ/mol'den küçük olması, Zn tozuyla Cd sementasyon sürecinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir.

7. ÖNERİLER

1. Çinkur'da uygulanan çözelti temizleme prosesinde elde edilen Cu sementatının blister Cu kalitesinde bir metale dönüştürülebileceği bu tez çalışması sonucunda ortaya çıkmıştır. Ancak temizlenmiş Cu sementatının ergitilmesi konusunda daha detaylı çalışmalar yapılmalıdır.
2. Temizlenmiş Cu sementatının ergitilmesinden elde edilen ham Cu metali blister Cu'a göre biraz daha yüksek As ve Sb içermektedir. Bu empürilerin Cu'ın ateşte rafinasyonunda problem yaratacağı bilindiğinden elde edilen temiz Cu sementatının tersip Cu'da olduğu gibi basit bir boyut büyütme işleminden sonra Cu konvertisajına gönderilmesi alternatif bir değerlendirme yöntemi olabilir.
3. Bu tez çalışmasında yapay $ZnSO_4$ çözeltileri kullanılarak Zn tozuyla Cd sementasyonu incelenmiştir. Bu incelemelerden elde edilen sonuçların Çinkur'dan temin edilecek orijinal nötr $ZnSO_4$ çözeltisine uygulanması gerekli bir ek çalışma olacaktır.
4. Hidro-elektrometalurjik Zn üretim prosesinde yapılan çözelti temizleme işlemlerinde elde edilen Cd sponçları Cd metal üretiminde çok önemli bir hammadedir. Çinkur'da Cd sponçlarının yeniden çözümlendirilmesi ve eksik Zn tozuyla tekrar semente edilmesi yoluyla elde edilen ham Cd metal %96-97 safiyetindedir. Yapılan deneylerde %99'luk Cd ham metali elde edilebilmesi Çinkur'da yapılan ham Cd metal üretiminde etüt edilmesi gerektiğini göstermektedir.
5. Yapılan deneysel çalışmalarda Cd sementasyonu için kullanılan Zn tozunun zamanla pasifleştiği tespit edilmiştir. Özellikle atmosferdeki klor iyonlarının toz Zn'un aktif yüzeylerinde sulu $ZnCl_2$ oluşturmaktan meydana gelen bu pasifleşmenin önlenmesi yada ortadan kaldırılması konusunda çalışmalar yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Addemir, O., Açma, E., Arslan, C., 1995. Zn, 64-79, Sistem Yayıncılık, İstanbul.
- [2] Bor, F.Y., 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri 2, 505-524, İ.T.Ü Matbaası, İstanbul.
- [3] Pawlek, F., 1983. Metallhüttenkunde, pp. 692-696, Walter de Gruyter, Berlin-New York.
- [4] Açma, E., 1980. Çinkur Nötr Çözümleme Artıklarının Metalurjik Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, 10-40, İ.T.Ü. Metalurji Fakültesi, İstanbul.
- [5] Karavasteva, M., 1997. The effect of certain surfactants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles, Hydrometallurgy, 47, pp. 91-98.
- [6] Kerby, R.C., 1982. Impurity effects on zinc electrowinning, paper presented at International Conference on the Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition, the University of Victoria, British Columbia, Canada.
- [7] Cigan, J.M., Mackey, T.S., O'keefe, T.J., 1980. Lead-Zinc-Tin' 80, pp. 124-185.
- [8] Cigan, J.M., Cotterill, C.H., 1970. Lead & Zinc, volume 2, Ekstraktif Metallurgy of Lead and Zinc, pp. 178-247, New York.
- [9] Karavasteva, M., 1998. The influence of copper on the effect of certain surfactants during the cementation of cadmium by suspended zinc particles, Hydrometallurgy, 48, pp. 361-366.
- [10] Gültekin, E.S., 1989. Çinkur sement bakırının değerlendirilmesi, Bitirme Ödevi, İ.T.Ü., İstanbul.
- [11] Latimer, W.M. 1953. Oxidation Potentials, pp. 168-183, Prentice-Hall, Inc, New York.
- [12] Jackson, E., 1986. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, pp. 165-175, Ellis Horwood Limited, Chichester.
- [13] Habashi, F., 1969. Principles of Extractive Metallurgy, pp. 140-145, Gordon and Breach Science Publishers, Inc, New York.

- [14] **Yannopoulos, J.C.**, 1991. The Extractive Metallurgy of Gold, pp. 185-192, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [15] **Bor, F.Y., Addemir, O., Duman, İ., Fischer, J.U., Açma, E., Şeşen, K., Öz, İ., Yücel, O., Keskin, K.**, 1988.Üretim Metalurjisi Laboratuvarı El Kitabı, 111-117, İ.T.Ü Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.



EKLER

Tablo A.1. Cu sementatını Temizleme Liçinde Çözünme Verimlerinin Zamanla Değişimi (K/S =1/10 ,50 g/l H₂SO₄, 25°C, 200 dev/dak).

Zaman (h)	% Çöz Fe	% Çöz Zn	% Çöz Co	% Çöz Ni	% Çöz Cu	%Çöz.Cd
0.5	71.43	80.7	59.7	74.1	23.6	80
1	71.43	80.7	59.7	74.1	23.6	80.2
1.5	71.43	80.7	59.7	74.1	23.6	79.7
2	71.43	80.7	59.7	74.1	23.6	80.4
2.5	71.43	80.7	59.7	74.1	23.6	80.2

Tablo A.2. Cu sementatını Temizleme Liçinde Çözünme Verimlerinin K/S Oranıyla Değişimi (Süre=0,5 saat,50 g/l H₂SO₄, 25°C, 200 dev/dak).

K/S	% Çöz Fe	% Çöz Zn	% Çöz Co	% Çöz Ni	% Çöz Cu	%Çöz.Cd
1/7.5	30.00	100.00	100.00	100.00	91.74	99.8
1/5	17.23	100.00	100.00	100.00	87.22	100
1/3	13.25	100.00	100.00	100.00	45.47	99.7

Tablo A.3. Cu sementatını Temizleme Liçinde Çözünme Verimlerinin Asit Konsantrasyonu ile Değişimi (Süre=0,5 saat, 25°C, K/S=1/3, 200 dev/dak).

Asitt Kon. (g.l ⁻¹)	% çöz. Fe	% çöz. Zn	% çöz. Cu	% çöz. Co	% çöz. Ni	%Çöz.Cd
10	6.000	65.310	1.776	100.000	100.000	65.52
20	11.750	67.490	3.869	100.000	100.000	67
30	13.000	71.710	8.564	100.000	100.000	71.95
40	16.250	73.660	11.82	100.000	100.000	73.27

Tablo A.4. Cu Sementatını 10 g/l H₂SO₄ Çözeltisinde Temizleme Liçinde Çözünme Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi (Süre=0.5 saat, K/S=1/3, 200 dev/dak)

Sıcaklık (°C)	% çöz. Fe	% çöz. Zn	% çöz. Cu	% çöz. Co	% çöz. Ni	%Çöz.Cd
40	8.500	87.830	0.996	100.000	98.620	87.95
50	7.500	92.310	0.864	100.000	99.330	92.9
60	7.750	92.800	0.407	100.000	98.230	93.1
70	8.750	88.390	0.266	100.000	100.000	88.47

Tablo A.5. Cu Sementatını 15 g/l H₂SO₄ Çözeltisinde Temizleme Liçinde Çözünme Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi (Süre=0.5 saat, K/S=1/3, 200 dev/dak).

Sıcaklık (°C)	% çöz. Fe	% çöz. Zn	% çöz. Cu	% çöz. Co	% çöz. Ni	%Çöz.Cd
40	8.750	79.980	2.560	93.370	95.230	80.200
50	8.300	81.710	2.093	91.570	93.920	81.000
60	8.750	78.200	1.255	90.310	95.180	77.700
70	8.300	79.230	0.754	91.540	96.290	79.560

Tablo A.6. Cu Sementatını 20 g/l H₂SO₄ Çözeltisinde Temizleme Liçinde Çözünme Verimlerinin Sıcaklıkla Değişimi (Süre=0.5 saat, K/S=1/3, 200 dev/dak)

Sıcaklık (°C)	% Çöz Fe	% Çöz Zn	% Çöz Co	% Çöz Ni	% Çöz Cu	%Çöz.Cd
40	8.250	80.063	92.620	95.230	4.438	79.950
50	7.500	79.960	93.370	96.290	4.711	79.870
60	8.500	84.370	94.130	92.860	4.326	83.650
70	8.500	79.980	95.630	95.760	3.860	79.660

Tablo A.7. 70°C Sıcaklıkta Cu Sementatının Temizlenmesinin Liç Süresinin Azaltılmasıyla Değişimi (10 g/l H₂SO₄, K/S=1/3, 200 dev/dak).

Zaman (dak)	% Çöz. Fe	% Çöz. Zn	% Çöz. Cu	% Çöz. Co	% Çöz. Ni	% Çöz. Cd
10	3.2	53.57	0.23	47.65	60.45	53.87
15	5.1	61.63	0.296	58.23	74.33	61.31
20	7.4	72.03	0.283	65.29	82.98	71.6
25	8.4	86.86	0.256	77.059	91.7	86.98
30	8.8	92.5	0.26	100	100	91.8
45	8.7	92.1	0.25	100	100	91

Tablo A.8. Cu Sementatının Temizlenmesinin Karıştırma Hızıyla Değişimi (10 g/l H₂SO₄, 70°C, K/S=1/3, Süre=20 dakika).

Kar. Hızı (dev/dak)	%Çöz.Fe	%Çöz.Zn	%Çöz.Cu	%Çöz.Co	%Çöz.Ni	%Çöz.Cd
60	3.3	48.71	0.192	44.34	66.7	48.51
90	4.5	65.74	0.23	54.34	72.61	65.73
200	8.4	78.21	0.26	63.97	81.97	78.63
300	8.3	77.12	0.294	64.58	80.49	76.8
400	8.9	76.34	0.263	62.47	81.44	76
500	8.6	75.98	0.299	61.67	85.76	76.43
600	8.7	78.03	0.28	63.67	87.65	77.8
700	8.6	75.09	0.25	62.3	82.92	75.23

Tablo A.9. Yapay Çinko Sülfat Çözeltisindeki Kadmiyumun Sementasyon Veriminin Sıcaklık ve Süreyle Değişimi (pH=4, 0.98 g/l Cd, 100 dev/dak., 0.71 g/l Zn tozu (1.25xstokiyometrik), 0.237 mm çinko tane boyutu).

Zaman(h)	25°C	40°C	50°C	60°C	70°C
0.25	25	58.27	30.64	28.82	35.34
0.5	32.21	59.12	42.79	39.1	52.88
1	41.83	61.94	56.97	54.14	79.95
1.50	51.92	66.17	63.3	64.91	81.71
2	58.17	68.99	71.14	73.69	88.47
2.50	65.87	63.06	76.46	76.19	91.98
3	66.83	67.86	81.47	83.86	94.24
3.50	70.68	74.52	85.02	86.07	95.45
4	71.52	80.44	86.74	87.57	96.07
4.50	73.78	80.44	87.65	89.57	96.65
5	72.37	81.4	89.07	90.78	97.35
5.50	72.65	82.2	89.98	92.08	97.83
6	73.78	82.69	89.88	91.88	98.15

Tablo A.10. Yapay Çinko Sülfat Çözeltisindeki Kadmiyumun Sementasyon Verimine Karıştırma Hızının Etkisi (pH=4, 0.98 g/l Cd, 70°C., 0.71 g/l Zn tozu (1.25xstokiyometrik), 0.237 mm çinko tane boyutu).

Zaman (h)	50	100	200	300	400	500	600
0.5	53.45	50.15	33.5	44.25	43.43	40.94	27.37
1	63.94	79.57	51.86	54.99	51.37	51.37	38.11
1.5	70.03	81.33	55.83	60.1	52.85	56.82	48.85
2	72.69	88.53	68.24	71.36	61.79	61.79	55.64
3	76.57	94.51	85.61	74.94	69.73	73.45	61.64
4	81.75	96.35	89.7	87.75	83.47	75.68	69.1
6	83.63	97.68	90.82	89.52	85.61	75	69.05

Tablo A.11. Yapay Çinko Sülfat Çözeltisindeki Kadmiyumun Sementasyon Veriminin Zn Tozu Tane Boyutunuyla Değişimi (pH=4, 0.98 g/l Cd, 70°C, 0.71 g/l Zn tozu,(1.25x Stokiyometrik).

Zaman (h)	-0.50+0.35 (mm)	-0.31+0.25 (mm)	-0.21+0.15 (mm)	-0.15+0.10 (mm)
0.5	57.99	59.90	67.39	70.81
1	63.32	77.28	88.32	92.18
2	80.96	92.13	97.61	98.79
3	89.75	98.94	99.49	99.64
4	95.33	99.73	99.70	99.71
6	99.35	99.83	99.77	99.85

Tablo A.12. Yapay Çinko Sülfat Çözeltisindeki Kadmiyumun Sementasyon Veriminin Zn Tozu İlave Miktarıyla Değişimi (pH=4, 0.98 g/l Cd, 70°C, 3 saat, 0.10-0.15 mm çinko tane boyutu).

Sto.Zn x	% Cd Çökme Verimi
0.75	74.43
1	92.2
1.25	99.54
1.5	99.75
1.75	98.99
2	99.4
2.5	99.5

Tablo A.13. Kadmiyum sementatının kinetik incelemelerinde farklı sıcaklık ve süreler için hesaplanan $\ln (1-r)$ değerleri

Zaman(h)	25°C	40°C	50°C	60°C	70°C
0.25	-0.29	-0.88	-0.36	-0.34	-0.44
0.5	-0.39	-0.89	-0.56	-0.49	-0.75
1	-0.54	-0.97	-0.84	-0.78	-1.61
1.5	-0.732	-1.08	-1	-1.05	-1.7
2	-0.87	-1.17	-1.24	-1.33	-2.16
2.5	-1.07	-0.99	-1.45	-1.43	-2.52
3	-1.1	-1.13	-1.68	-1.82	-2.85
3.5	-1.23	-1.37	-1.9	-1.97	-3.09
4	-1.25	-1.63	-2.02	-2.08	-3.24
4.5	-1.34	-1.63	-2.09	-2.26	-3.4
5	-1.29	-1.68	-2.21	-2.38	-3.63
5.5	-1.3	-1.72	-2.3	-2.53	-3.83
6	-1.34	-1.75	-2.29	-2.51	-3.99

Tablo A.14. Kadmiyum sementatına ait $\ln k- 1000/T$ değişimi

1000/T	$\ln k$
3.355705	-0.92332
3.194888	-0.80744
3.095975	-0.65739
3.003003	-0.53649
2.915452	-0.17269

ÖZGEÇMİŞ

1952 yılında İstanbul’ da doğmuştur. Lise öğrenimini Kadıköy Çamlıca Kız Lisesinde tamamladıktan sonra 1970 yılında İ.T.Ü. Kimya Fakültesine girmiştir. 1974 yılında Kimya Mühendisi olarak mezun olmuştur. 1977 yılı içinde Venüs-Konveyör Bant Fabrikasında Kimya Mühendisi olarak görev yapmıştır. 1978 yılında İ.T.Ü. Kimya Fakültesinde göreve başlamıştır. 1995 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği A.B.D. Kimya Mühendisliği Program’ ında Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır. Halen İ.T.Ü. Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Üretim Metalurjisi A.B.D.’ da Kimya Mühendisi olarak çalışmaktadır.