

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ALADAĞ YÖRESİ Zn-Pb FLOTASYON ATIKLARINDAN
HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE ÇİNKO GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet ALAN

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

HAZİRAN 2024

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ALADAĞ YÖRESİ Zn-Pb FLOTASYON ATIKLARINDAN
HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE ÇİNKO GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet ALAN

(506211201)

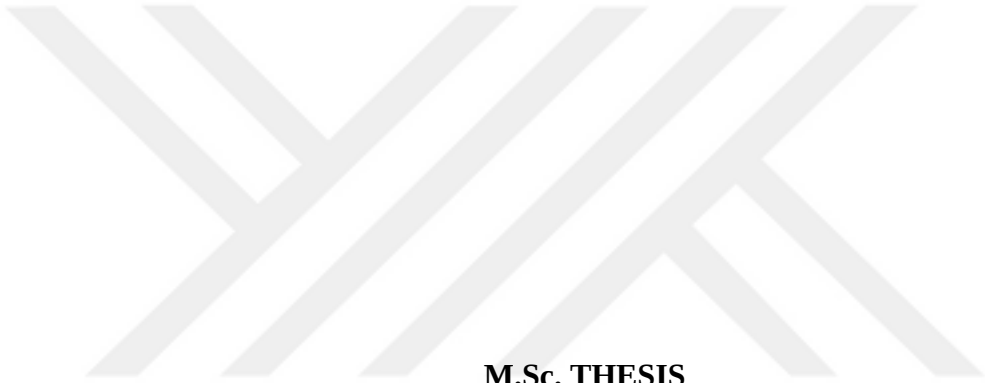
**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı
Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı**

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ

HAZİRAN 2024

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY ★ GRADUATE SCHOOL

**ZINC RECOVERY FROM Zn-Pb FLOTATION TAILINGS IN ALADAG
REGION USING HYDROMETALLURGICAL METHODS**



M.Sc. THESIS

Ahmet ALAN

(506211201)

**Department of Metallurgical and Materials Engineering
Production Metallurgy and Technologies Engineering Programme**

Thesis Advisor: Doc. Dr. M. Seref SONMEZ

JUNE 2024

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506211201 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Ahmet ALAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ALADAĞ YÖRESİ Zn-Pb FLOTASYON ATIKLARINDAN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE ÇİNKO GERİ KAZANIMI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doc. Dr. M. Şeref SÖNMEZ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doc. Dr. M. Şeref SÖNMEZ**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi C. Fahir ARISOY

İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mert ZORAĞA

İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa

Teslim Tarihi : **24 Mayıs 2024**

Savunma Tarihi : **26 Haziran 2024**





Babam Durali Alan'ın anısına,



ÖNSÖZ

Bu çalışmayı mümkün kılan değerli denetimi, tavsiyeleri, eleştirileri ve desteği için danışmanım Doc. Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e en içten şükranlarımı sunmak isterim.

Tez çalışmam boyunca imkanlarından ve alt yapısından istifade ettiğim İstanbul Teknik Üniversitesi ve Asos Proses Makine San. ve Tic. A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca yardım ve desteklerini esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Sercan Erbaş, Herkail Özen, Bahadır Kaya, Burak Erdemli ve Salim Hayrat'a özellikle teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında beni hiç yalnız bırakmayan ve üzüntümü, sevincimi, sıkıntılarımı benimle birlikte paylaşan arkadaşım Büşra BARDAKÇI'ya en özel teşekkürlerimi sunarım.

Başta annem Satı ALAN ve babam Durali ALAN olmak üzere eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi tüm ihtiyaçlarımı karşılayan ağabeylerim Salih ALAN ve Hakan ALAN'a sonsuz teşekkür ederim.

Mayıs 2024

Ahmet Alan
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Çinko	2
1.1.1 Küresel çinko kaynakları ve üretimi	2
1.1.2 Önemli çinko mineralleri	3
1.1.3 Türkiye’deki kurşun-çinko cevherleri.....	3
1.2 Kurşun-Çinko Cevherlerini Zenginleştirme Yöntemleri.....	4
1.2.1 Flotasyonla zenginleştirme	4
1.2.1.1 Flotasyon yöntemiyle birincil kaynaklardan çinko üretimi çalışmaları.....	5
1.2.2 Hidrometalurjik yöntemler.....	6
1.2.2.1 Hidrometalurjik yöntemlerle oksitli cevherlerden çinko üretimi.....	7
1.2.2.2 Hidrometalurjik yöntemlerle Pb-Zn flotasyon atıklarından çinko üretimi	8
1.2.2.3 Liç kalıntısındaki çinkonun hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı	10
1.2.2.4 Liç çözeltisindeki demirin çöktürülmesi çalışmaları	11
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	15
2.1 Kullanılan Hammaddeler	15
2.2 Kullanılan Cihazlar	15
2.3 Deneysel Tasarım.....	15
2.4 Liç Deneylerinin Modellemesi.....	16
2.5 Çözeltideki Demirin Çöktürme Modellemesi	18
3. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	19
3.1 Flotasyon Atığının Karakterizasyonu	19

3.1.1	Elek analizi sonuçları	19
3.1.2	Hammaddeye yapılan X-ışını difraksiyonu sonuçları	20
3.1.3	Hammaddeye yapılan kimyasal analiz sonuçları	20
3.2	Ön Çalışma Liç Çözeltilerinin Kimyasal Analiz ve XRD Analiz Sonuçları	22
3.3	Liç İşlemi Sonrası Elde Edilen Veriler	24
3.4	Liç İşlemi Sonrası Taguchi Modelleme Sonuçları	24
3.5	Optimum Koşullarda Hazırlanan Stok Çözeltisinin Element Analiz Sonuçları.....	26
3.6	Liç Çözeltisindeki Demirin Çöktürme Çalışması Kimyasal Analiz ve XRD Analiz Sonuçları	26
4.	SONUÇ VE DEĞERLENDİRME.....	29
	KAYNAKLAR.....	31
	EKLER.....	37
	ÖZGEÇMİŞ.....	39

KISALTMALAR

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ANOVA : Varyans Analizi

ICP-OES : İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektroskopisi

XRD : X-Işınları Difraktometresi





SEMBOLLER

µm	: Mikrometre
°C	: Santigrat derece
dk	: Dakika
sa	: Saat





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Çinko mineralleri (Onal, 1998).....	3
Çizelge 2.1: Liç deney koşulları.....	17
Çizelge 2.2: Demir çöktürme deney koşulları.....	18
Çizelge 3.1: Elek analizi sonuçları.....	19
Çizelge 3.2: Ön çalışma liç çözeltileri kimyasal analiz sonuçları.....	22
Çizelge 3.3: Liç deneyleri sonrası çinko ekstraksiyonu verileri.....	25
Çizelge 3.4: Çöktürme deneyleri sonrası çözeltideki Zn ve Fe element analizi verileri.....	27



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1: Zn-H ₂ O sisteminin Eh-pH diyagramı (25°C) (Gupta, 2003).....	7
Şekil 1.2: Demir sülfat konsantrasyonunun çinko liç geri kazanımı (%) üzerine etkisi (Asadi, 2017).....	9
Şekil 1.3: Oksitli çinko cevherinde pH'a bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi grafiği (Canbazoglu vd., 2008).	12
Şekil 3.1: Öğütme işlemi için kullanılan diskli değirmen.	19
Şekil 3.2: 106 µm üzerindeki tane boyutuna sahip flotasyon atığı XRD paterni.	21
Şekil 3.3: 36 - 106 µm tane boyutu aralığındaki flotasyon atığı XRD paterni.	21
Şekil 3.4: 36 µm altındaki tane boyutuna sahip flotasyon atığı XRD paterni.	21
Şekil 3.5: Demir sülfat – sülfürik asit liçi sonrası katının XRD paterni.	23
Şekil 3.6: Sakkaroz – sülfürik asit liçi sonrası katının XRD paterni.	23
Şekil 3.7: Hidrojen peroksit – sülfürik asit liçi sonrası katının XRD paterni.	23
Şekil 3.8: Liç parametrelerinin modelleme sonucu.	24
Şekil 3.9: pH 4, sıcaklık 60°C, 60 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.....	28
Şekil 3.10: pH 4, sıcaklık 90°C, 120 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.....	28
Şekil A. 1: pH 3, sıcaklık 25°C, 120 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.	37
Şekil A. 2: pH 3, sıcaklık 60°C, 180 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.....	37
Şekil A. 3: pH 3, sıcaklık 90°C, 60 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.....	38
Şekil A. 4: pH 4, sıcaklık 25°C, 180 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.....	38



ALADAĞ YÖRESİ Zn-Pb FLOTASYON ATIKLARINDAN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE ÇİNKO GERİ KAZANIMI

ÖZET

Bu çalışma, Kayseri bölgesinde bulunan Aladağ yöresine ait çinko-kurşun cevherine uygulanmış flotasyon sonucu oluşan atığa uygulanan mevcut hidrometalurjik yöntemlere alternatif sunma hedefiyle yapılmıştır. Mevcut yöntemlere göre daha çevreci ve ekonomik kimyasallar kullanarak flotasyon atığında bulunan çinkoyu optimum liç koşullarıyla geri kazanmaya çalışılmıştır. Selektif liç sonucunda çinko ile birlikte çözeltiye alınan demir iyonlarını temizlemek için çinko kaybı minimum olacak şekilde demir çöktürme işleminin optimizasyonu üzerine çalışmalar yapılmıştır.

Literatürde çinko-kurşun flotasyon atıklarından metal üretimi ve geri kazanımı üzerine çalışmalar uzun süredir ilgi görmektedir. Genellikle hidrometalurjik yöntemler uygulanmakta ve çözücü olarak organik ve inorganik asitler kullanılmaktadır. Çalışma verimlerini arttırmak için kullanılan ilave oksitleyici ajanlar da bulunmaktadır. Oksitleyici ajan olarak alternatifler de bu çalışma içerisine dahil edilmiştir. Bu sayede çevreci yöntemlerle atık-hammadde geri dönüşümüne katkı sağlanmıştır.

Dünya genelinde Avustralya, Çin, Meksika, Rusya ve Peru çinko üretiminde söz sahibi olan ülkelerdir. Çinko tüketiminde ise ilk sıralarda yer alan ülkeler Çin, A.B.D., Japonya, Güney Kore, ve Almanya'dır. Ülkemiz çinko rezervi olarak 9. sırada yer almaktadır. Türkiye'nin 2022 yılı çinko cevheri üretim miktarı 450.000 ton civarındadır.

Aladağ yöresine ait flotasyon atığına öğütme ve elek analizi işlemleri uygulanmıştır. Üç farklı elek aralığından alınan numunelere faz analizi ve kimyasal analiz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre flotasyon atığında %17,80 Zn ve %11,40 Fe bulunmaktadır. Faz analizi sonuçlarına göre en düşük elek aralığında çinkonun çinko karbonat dışında hemimorfite yapıda da bulunduğu tespit edilmiştir. Bu elek aralığındaki flotasyon atığında bulunan diğer fazlar ise kalsiyum karbonat, serüzit, götit, silika, manyetit ve kurşun oksittir. Çalışmaya bu elek aralığındaki numunelerle devam edilmiştir.

Literatürde flotasyon atığından çinkonun çözeltiye alınabilmesi için uygulanan sülfürik asit liç işleminde oksitleyici ajan olarak demir sülfat kullanılmaktadır. Çinkonun yüksek verimle çözeltiye alındığı görülmektedir fakat devam eden hidrometalurjik yöntemlerde çözeltideki demir büyük sorun teşkil etmektedir. Bu çalışma kapsamında oksitleyici ajan olarak demir sülfata alternatif olarak sakkaroz ve hidrojen peroksit kullanılmıştır. Yapılan ön çalışmalar sonucunda çinko ekstraksiyonu oksitleyici ajan olarak sakkaroz kullanıldığında %88, oksitleyici ajan olarak hidrojen peroksit kullanıldığında ise çinko ekstraksiyonu %64'tür. Hidrojen peroksit – sülfürik asit liçinde çinko ekstraksiyonu düşüş göstermesine karşın çözeltiye alınan demir miktarında da oldukça azalma görülmüştür.

Matematiksel ve istatistiksel bir yöntem olan Taguchi metodu kullanılarak flotasyon atığından çinkonun selektif olarak çözeltiye alınabilmesi için uygulanacak liç işleminin optimum değerlerini belirlemek amacıyla deney tasarımı oluşturulmuştur. Sıcaklık, süre, oksitleyici ajan, karıştırma hızı, ve asit konsantrasyonu parametreleri bu çalışma kapsamında araştırılmıştır. 16 farklı liç çalışması sonucunda hesaplanan

Çinko ekstraksiyon verilerine göre Taguchi metoduyla optimum liç parametreleri belirlenmiştir. Liç sıcaklığı 80°C, liç süresi 60 dakika, oksitleyici ajan olarak H₂O₂, karıştırma hızı 300 rpm, ve sülfürik asit konsantrasyonu 2 mol/litre olarak belirlenmiştir. Optimum li koşullarında flotasyon atığındaki çinkonun %92.93, demirin ise %81.71 verimle çözeltiye alındığı tespit edilmiştir.

Optimum li koşullarında hazırlanan stok çözeltiden çinkonun geri kazanımı öncesi demir çöktürme işlemi uygulanmıştır. Demir ktrme işlemi için derişik NaOH zeltisi hazırlanmıştır. Demir ktrme çalışmaları üç farklı sıcaklık, pH, ve sürede gerçekleştirilmiştir. Demirin götit veya jarosit olarak çökmesi beklenmektedir. Yapılan alışmalar sırasında çözelti pH'ı 2'ye getirildiğinde çökelek oluşumu gözlemlenmemiştir. Çözelti pH'ı 3 ve 4 olarak ayarlanan çalışmalarda ise çökelek oluşumu gözlenmiştir. Katı/sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözelti kimyasal analize, katılar ise faz analizine gönderilmiştir. Analiz sonuçlarında çinkonun %92.78 oranla çözeltide kaldığı, demirin ise %99.4 oranla ktğ tespit edilmiştir.

Flotasyon atığından çinko geri kazanımı amacıyla uygulanan liç işlemi için önerilen alternatif oksitleyici ajan olan hidrojen peroksit sayesinde ilk aşamada çözeltiye alınan demir miktarında düşüş görülmektedir. Devam eden hidrometalurjik yöntemler için de işlem kolaylığı sağlanmıştır.

ZINC RECOVERY FROM Zn-Pb FLOTATION TAILINGS IN ALADAG REGION USING HYDROMETALLURGICAL METHODS

SUMMARY

This study aims to optimize hydrometallurgical methods using alternative chemicals for zinc recovery from zinc-lead flotation waste from the Aladag region. Leaching process was applied to recover zinc from flotation waste by using more environmentally friendly and economical chemicals compared to existing methods. As a result of selective leaching, the iron in the flotation waste was dissolved along with the zinc taken into solution. Iron ions in solution pose a problem in hydrometallurgical methods for zinc recovery. Optimization processes were carried out to remove iron ions taken into solution by precipitation.

Zinc, whose history starts thousands of years ago and extends to the present day, was known as a brass alloy (a combination of copper and zinc) in early times, but its metallic form was discovered in the following centuries, and following this discovery, metallic zinc production became widespread in India and China.

Australia, China, Mexico, Russia, and Peru are the countries that have a say in zinc production worldwide. The top countries in zinc consumption are China, USA, Japan, South Korea, and Germany. Our country ranks 9th in the world in terms of zinc reserves. Turkey's zinc ore production amount in 2022 is around 450.000 tons. Turkey's zinc reserves correspond to 1.15% of the total world reserves. There are sulphide zinc deposits along with copper and lead around Çayeli-Madenköy in the Eastern Black Sea region. In Central Anatolia, Zamantı and Bolkarlar regions are very rich in lead carbonate and zinc carbonate.

The main application of zinc uses worldwide (>50%) is galvanization (zinc plating), which is the most effective and economical way to protect steel against corrosion. Because galvanized steel has many advantages over other materials, such as lightness, low cost, high corrosion resistance and strength, it is widely used in a variety of applications, from automobiles to commercial and industrial structures. Additionally, some of the zinc casting alloys are used in mechanical parts due to their high hardness and self-lubricating properties, and some zinc casting alloys are used for electrical components and heating equipment due to their thermal and electrical conductivity properties. Brass, obtained by alloying zinc and copper in certain proportions, is another material in the field of zinc applications and is used in decorative objects, door handles and interior design materials. In addition to all these, zinc produced in compound form is used as zinc oxide in the production of paint, medicine, soap, textile, electrical equipment and many other application products. Today, zinc, as a versatile and basic material, plays an important role in many fields, from transistors to lasers, from satellites to circuit boards, from photocopiers to fuel cells and battery production.

Studies on metal production and recovery from zinc-lead flotation wastes have attracted attention in the literature for a long time. Hydrometallurgical methods are quite suitable for metal recovery from waste. In these methods, organic and inorganic acids are used as solvents. There are also oxidizing agents used to increase operating efficiency. Alternative oxidizing agents were also examined within the scope of this

study. In this way, we contributed to waste-raw material recycling with environmentally friendly methods.

Grinding and sieve analysis processes were applied to the flotation waste from the Aladag region. Samples were taken from three different sieve gaps and chemical analysis was applied. Phase analysis was performed on samples taken from three different sieve gaps. According to the chemical analysis results, 17,80% Zn and 11,40% Fe are present in the flotation waste. According to the phase analysis results, it was determined that zinc was found in the hemimorphite structure in addition to zinc carbonate in the lowest sieve range. Other phases found in the flotation waste in this sieve range are calcium carbonate, cerussite, goethite, silica, magnetite, and lead oxide. The study continued with samples in this sieve range.

In the literature, iron sulphate is used as an oxidizing agent in the sulfuric acid leaching process to remove zinc from flotation waste into solution. It is seen that zinc is taken into solution with high efficiency. The amount of iron ions in the zinc-containing leach solution formed is also quite high. Iron ions pose a major problem in other hydrometallurgical processes for zinc production. Within the scope of this study, experiments were also conducted on the selection of alternative oxidizing agents. Sucrose and hydrogen peroxide have been used as alternatives to iron sulphate. The effects of sucrose and hydrogen peroxide as oxidizing agents in sulfuric acid leaching carried out within the scope of the preliminary study were examined. As a result of sulfuric acid leaching using sucrose, zinc extraction was 88%. When hydrogen peroxide was used as the oxidizing agent, zinc extraction was determined as 64%. A decrease in the amount of zinc taken into solution was observed in sulfuric acid leaching using hydrogen peroxide. In response to the decrease in the amount of zinc, there was also a significant decrease in the amount of iron ions taken into solution.

Modeling of leaching and iron precipitation studies was done using the Taguchi method, which is a mathematical and statistical method. The optimization of the leaching parameters to be applied to selectively take zinc from the flotation waste into solution was made by the Taguchi method. Five different leaching parameters were examined with 16 different leaching studies created by modeling. The leaching parameters examined were; temperature, time, oxidizing agent, mixing speed, and acid concentration. As a result of the leaching studies, the zinc extraction efficiency was calculated as a result of the chemical analysis applied to the leaching solution. In the light of these data, optimum leaching conditions were determined by the Taguchi method. Accordingly, the leaching temperature was determined as 80 °C, the leaching time was 60 minutes, hydrogen peroxide was determined as the oxidizing agent, the stirring speed was 300 rpm, and the sulfuric acid concentration was 2 mol/liter. It was determined that zinc in the flotation waste was taken into solution with 92.93% efficiency under optimum leaching conditions. It was observed that the iron in the flotation waste was taken into solution with 81.71% efficiency. Analysis of variance was used to ensure the accuracy of the data obtained as a result of the Taguchi method. As a result of the variance analysis, the R^2 value was found to be over 98% with an accuracy of 95%.

Iron precipitation was applied before the recovery of zinc from the stock solution prepared under optimum leaching conditions. Concentrated NaOH solution was prepared for the iron precipitation process. Iron precipitation studies were carried out at three different temperatures, pH, and time. The iron is expected to precipitate as goethite or jarosite. In the studies, parameters of 2-3-4 for pH, 25-60-90 °C for

temperature, and 60,120, and 180 minutes for time were studies. The stirring speed and concentration of NaOH were kept constant at 500 rpm and 5 mol/liter. During these studies, no precipitate formation was observed when the solution pH was brought to 2. In studies where pH was adjusted to 3 and 4 precipitate formation was observed. After solid/liquid separation, the precipitate was sent to phase analysis and the solution was sent to chemical analysis. In the analysis results, it was determined that 92.78% of zinc remained in the solution and 99.4% of iron precipitated.

Thanks to hydrogen peroxide, which is an alternative oxidizing agent recommended for the leaching process applied to recover zinc from flotation tailings, a decrease is observed in the amount of iron taken into solution in the first stage. Ease of operation has also been provided for ongoing hydrometallurgical methods for flotation tailings.

In the continuation of this study, it is recommended to conduct studies on the precipitation of iron as jarosite in a single phase. In this way, it can enable the use of iron as raw material in different processes. It is recommended to conduct studies on the precipitation of zinc taken into solution as zinc hydroxide.



1. GİRİŞ

Demir dışı metallerin cevherden rafinasyonu sırasında atıklar oluşmaktadır. Rafinasyon ve safsızlaştırma prosesleri sırasında oluşan atıklar çinko ve kurşun gibi değerli metaller içermektedir. Bu metaller farklı proseslerde hammadde olarak kullanılma potansiyeline sahiptirler. Yüksek tenörlü cevherlerden metal ekstraksiyonu için genel olarak kimyasal metalurjinin alt dalı olan pirometalurji kullanılmaktadır. Bu prosesler esnasında oluşan atıklar veya düşük tenörlü cevherler için kimyasal metalurji alanında alternatif olarak hidrometalurji yöntemi geliştirilmiştir. Hidrometalurji sayesinde düşük tenörlü cevherler ve atıklardan da verimli şekilde metallerin ekstraksiyonu mümkün hale gelmiştir.

Kurşun ve çinko mineralleri doğal olarak birbirleriyle ilişkilidir. Her kurşun ve çinko yatağı için temelde üç farklı cevherleşme söz konusudur. Esas olarak yeraltında oluşan birincil sülfür cevheri kütlelerinde bulunan ve cevherleşmenin birkaç ardışık aşamada meydana geldiği sülfid mineralleri vardır ve sfalerit (ZnS) ve galen (PbS) sırasıyla çinko ve kurşunun başlıca sülfid mineralleridir. Sülfür içermeyen oksitlenmiş çinko-kurşun cevherlerine ek olarak çoğunlukla geçiş bölgelerinde ve bazen de yatakların oksitlenmiş bölgelerinde bulunan, çok karmaşık mineralojiye sahip karışık sülfid oksit çinko-kurşun cevherleri mevcuttur. Geleneksel olarak bu cevherler ön konsantrasyon ve köpük flotasyonu ile arıtılır ve sonrasında kurşunun geri kazanılması için eritme, çinkonun geri kazanılması için kavurma/kalsine-liç-elektrowinning işlemi yapılır (Moradi, 2011).

Köpüklü yüzdürmede, su içerisinde yükselen hava kabarcıklarının yüzeyine ıslanmayan mineral parçacıkları bağlanır. Bu sayede ıslanan ve dolayısıyla dibe çöken mineral parçacıklarından ayrılırlar. Kabarcıkların oluşturduğu köpük flotasyon hücresinin tepesine doğru akar ve kırılır. Yüzen mineral parçacıkları filtreleme yoluyla geri kazanılabilir. Su hem silikayı hem de galeni ıslatmasına rağmen, az miktarda potasyum etil ksantat eklenen (25 g ton^{-1} cevher) flotasyon işleminde PbS üzerinde temas açısının 0° ile 60° arasında olmasından dolayı yüzmektedir. Silikada ise temas

açısı neredeyse sıfır olduğu için yüzmeden flotasyon hücresinde kalmaktadır (Shamsuddin, 2021).

Çinko-kurşun cevherlerinin ince taneli yapısından dolayı kademeli (diferansiyel) köpük flotasyonu çok zordur ve bu nedenle, bireysel konsantrelerin (individual concentrates) üretimi öncesinde fazların yeterli şekilde serbest bırakılması için ultra ince öğütme gereklidir. Çok fazla geri dönüşüm içeren karmaşık yüzdürme devreleri gerekmektedir. Büyük miktarlarda köpük flotasyon reaktiflerinin kullanılması nedeniyle üretim maliyeti yüksektir. Bireysel konsantrelerin üretiminin mümkün olduğu durumlarda, kurşun konsantrelerindeki çinko ve çinko konsantrelerindeki kurşun gibi bazı metal değerleri kaybolur. Genel olarak köpük flotasyonu ile kurşun ve çinko geri kazanımı yeterli değildir (Moradi, 2011). Bu çalışmada flotasyon atıklarında geri kazanımı yeterli olmayan çinkoyu hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanmaya çalışmaktır.

1.1 Çinko

Çinko, Roma döneminde yalnızca çinko-bakır alaşımı olan pirinç olarak kullanıldı. 13. Yüzyılın başlarında Hindistan'da üretilmeye başlanan çinko metali 16. Yüzyılda ise Çin'de büyük ölçekli üretimine başlanmıştır. Çinkoya zinckum adını veren ve ayrı bir metalik element olarak kabul eden ilk avrupalı 16. Yüzyılda Philippus Auerolus Paracelsus oldu. 18. Yüzyılda ise William Champion isimli İngiliz çinko karbonatı kokla indirgeyerek çinko üretti (Christie ve Brathwaite, 1995). Günümüzde ise alüminyum, demir ve bakırdan sonra en çok kullanılan metal çinkodur (Kropschot ve Doebrich, 2011) Dünya genelinde çinko üretiminin yaklaşık %70'lik kısmı birincil kaynaklardan sağlanırken geri kalan yüzdelik kısım ikincil kaynaklardan çinkonun geri kazanımı ile sağlanmaktadır (Lee, 2008).

1.1.1 Küresel çinko kaynakları ve üretimi

Dünya üzerinde 1.9 milyar ton çinko rezervi tespit edilmiştir. 2018 yılında dünya çinko maden üretimi 12.5 milyon tondur. 2019 yılında bu sayı 13 milyon tona yükselmiştir. Aynı yıl içerisinde tüketilen çinko miktarı ise 13.67 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Çinko üretiminde söz sahibi olan ülkeler Avustralya, Çin, Meksika, Rusya ve Peru'dur. Çinko tüketiminde ise Çin, A.B.D, Japonya, Güney Kore, ve Almanya ilk sıralarda yer alan ülkelerdir (Kaya, 2023).

1.1.2 Önemli çinko mineralleri

Kimyasal formülü ZnS olan sfalerit, çinko üretiminde kullanılan en önemli minerallerden biridir. Çinko mineralleri sülfürlü, sülfatlı, karbonatlı, silikatlı, oksitli ve diğerleri olarak genelde altı grupta sınıflandırılmaktadır. Çizelge 1.1’de altı sınıflandırmaya ait bazı önemli çinko mineralleri ve kimyasal formülleri verilmiştir.

Çizelge 1.1: Çinko mineralleri (Onal, 1998).

Mineral Grubu	Mineral	Kimyasal Formülü
Sülfürlü	Sfalerit	ZnS
Sülfatlı	Goslarit	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Karbonatlı	Simitsonit	ZnCO ₃
Silikatlı	Hemimorfit	H ₂ Zn ₂ SiO ₅ (ZnOH) ₂ SiO ₃
Oksitli	Zinkit	ZnO
Diğer	Fanklinit	(Zn,Fe,Mn).(Fe,Mn ₂)O ₄

1.1.3 Türkiye’deki kurşun-çinko cevherleri

Türkiye’de Aladağlar-Zamantı (Kayseri, Niğde), Horzum ve Pınargözü (Adana), Hadim-Bozkır (Konya), Göktepe (Karaman), Gazipaşa (Antalya), Ortakonuş (Anamur), Görgü (Malatya) olmak üzere başlıca yedi Pb-Zn yatağı bulunmaktadır. Kayseri ve Niğde il sınırları içerisinde ekonomik olarak en önemli karbonat mekan kayaçlı Pb-Zn yatakları Aladağlar ve Zamantı nehrinin çevresinde bulunmaktadır (Metag ve Stolberg, 1971; Ayhan, 1984; Çevrim, 1984; Hanilçi ve Öztürk, 2011).

Aladağ-Zamantı bölgesinde 50’den fazla Pb-Zn cevherleşmesi bulunmaktadır. Bu cevherleşmelerden sadece 37 tanesinde 1998’e kadar dönem dönem üretim yapılmıştır (Demir, 1998). Günümüzde ise Delikkaya, Suçatı Göynük ve Ayvan yatakları ve Havadan bölgesinde üretim devam etmektedir. Hanilçi ve Öztürk (2011) 2015 yılına kadar bu bölgede üretilen karbonatlı-oksitli Pb-Zn cevherinin toplamda 5,7Mt olduğunu tahmin etmektedir.

1.2 Kurşun-Çinko Cevherlerini Zenginleştirme Yöntemleri

Kurşun ve çinko birlikte bulundukları gang minerallerinden daha yüksek yoğunluğa sahiptir. Düşük tenörlü kurşun-çinko cevheri iri tanede serbestleşebilmektedir. Bu serbestleşme ise cevherden yüksek kurşun-çinko tenörlü konsantreler üretmeyi mümkün kılar. Sallantılı masalarla ve jiglerle ön zenginleştirme işlemi kurşun-çinko madenciliğinde uzun yıllar kullanılmıştır. Galen ve sfalerit bulunduran kurşun-çinko cevherlerinde diğer metal sülfürler de bulunmaktadır. Bu metal sülfürlerin gravimetrik yöntemlerle konsantrelerden uzaklaştırılamaması daha kaliteli konsantre üretimini zorlaştırmıştır (Çilingir, 1996).

Günümüzde karmaşık yapıdaki birçok cevherde zenginleştirme için flotasyon yöntemi kullanılmaktadır. Kurşun-çinko cevherlerinde konsantreler üretmek için flotasyon en yaygın zenginleştirme yöntemi olarak tercih edilmektedir.

1.2.1 Flotasyonla zenginleştirme

Flotasyon, minerallerin fizikokimyasal yüzey özelliklerinden faydalanan istenen değerli metallerin yüzdürülmesi istenmeyenlerin ise bastırılması ile meydana gelen ayırma ve zenginleştirme yöntemidir (Yıldız, 2007).

İnorganik katıların yüzeyleri suda tamamen ıslanır. Katı yüzeyindeki iyonlar sudaki hidrate iyonlarla bağ kurması sonucu ıslanma gerçekleşmiş olur. Flotasyonun ilk adımında yüzdürülecek mineralin yüzeyi su-katıdan, reaktifler kullanılarak su-havaya dönüştürülür (Atak, 1990). Mineral yüzeyindeki bu dönüşümün sağlanabilmesi için öncelikle zenginleştirilecek mineraller serbestleşme boyutuna öğütülmelidir. Tanecik boyutu flotasyon sırasında oluşan hava kabarcıklarının tanecikleri taşıyabileceği büyüklükte olması gerekmektedir. İri taneler serbestleşme boyutunun altında olsa dahi hava kabarcıklarının taşıyabileceği boyuta gelmedikleri durumlarda yüzeye taşınamayacaktır (Yıldız, 2007).

Öğütülen tanelerin boyutu küçüldükçe yüzey alanları artmaktadır. Yüzey alanındaki artış ise hava kabarcıklarının yüzey alanında artışa sebep olur. Hava kabarcıklarının yüzey alanını arttırmak için farklı yöntemler mevcuttur. Flotasyonda kullanılan köpürtücüyü arttırarak yüzey gerilimini düşürerek ya da karıştırma hızını arttırarak küçük boyutlu kabarcık üretimi sağlanır. Karıştırma hızı arttırıldığında hücre içine verilen havanın daha küçük boyutlarda dağılması mümkündür (Engelbrecht ve

Woodburn, 1975; Kaya ve Laplante, 1988; Kirjavainen ve Laapas, 1988; Kirjavainen, 1996; Smith ve Warren, 1989).

Flotasyon sistemlerinde yüzdürülmek istenen değerli metallerin gaz kabarcıklarına yapışması sırasında üç faz bir arada gerçekleşir. Yüzdürülen katı fazı, iyonları bulunduran sıvı fazı, ve kabarcıkları meydana getiren gaz fazı olacak şekilde üç faz bulunmaktadır. Bu üç fazın bir arada termodinamik olarak bir dengede bulunduğu durumu Young eşitliği ile açıklamak mümkündür (Kaytaz, 1990).

Temas açısı arttıkça tanecik ile hava kabarcığı arasındaki arayüz yapışması da o kadar büyük olur. Taneciklerin yüzme durumu da artan temas açısı ile doğru orantılı olarak artmaktadır (Drzymala, 2007).

1.2.1.1 Flotasyon yöntemiyle birincil kaynaklardan çinko üretimi çalışmaları

Kayseri Aladağ bölgesinde bulunan oksitli kurşun-çinko cevherine flotasyon deneyleri yapılmıştır. Flotasyon deneylerinde sülfürleştirici olarak 4500 g/t Na₂S ve toplayıcı olarak 350 g/t potasyum amil ksantat (KAX), 250 g/t Aero 407 kullanılmıştır. Altı aşamada gerçekleştirilen flotasyon deneyleri sonucunda %77 verim ile %65,42 Pb tenörlü kurşun konsantresi üretilmiştir. Çinkonun ise %98,7'si %12,23 Zn içeriği ile flotasyon atığından kalmıştır. Çinkonun flotasyon atığından geri kazanımı üzerine metalurjik prosesler önerilmiştir (Önal vd. 2005).

Serüzit flotasyonundan gelen simitsonite katyonik toplayıcı olarak Armac C ve Armac T, anyonik toplayıcı olarak da potasyum amil ksantat (KAX) karışımı kullanılarak flotasyon yapılmıştır. Optimum koşullar altında bastırıcı olarak sodyum heksametafosfat ve toplayıcı olarak Armac T kullanıldığında %89,6 verimle %42 Zn tenörlü simitsonit konsantresi elde edilmiştir. Bastırıcı olarak sodyum silikat kullanıldığında ise %92,5 verimle %40,8 Zn içeren simitsonit konsantresi üretilmiştir (Mehlido vd. 2012).

Simitsonit ve serüzit flotasyonuna etki eden faktörleri incelemek için %2,5 Pb ve %9,39 Zn içeren kurşun-çinko karbonat cevheri kullanılmıştır. Dağıtıcılar, bastırıcılar, sülfürleştiriciler, toplayıcılar ve şlam atımı incelenen flotasyon parametreleridir. Anyonik, katyonik ve karışık (katyonik±anyonik) toplayıcılar kullanarak simitsonit flotasyonu incelenmiştir. Flotasyon çalışması iki aşamalı yapılmıştır ve optimum koşullarda %60,06 verimle %49,82 Pb içeren serüzit konsantresi ile %68,56 verimle %35,47 Zn içeren simitsonit konsantresi elde edilmiştir (Salehfard vd. 2018).

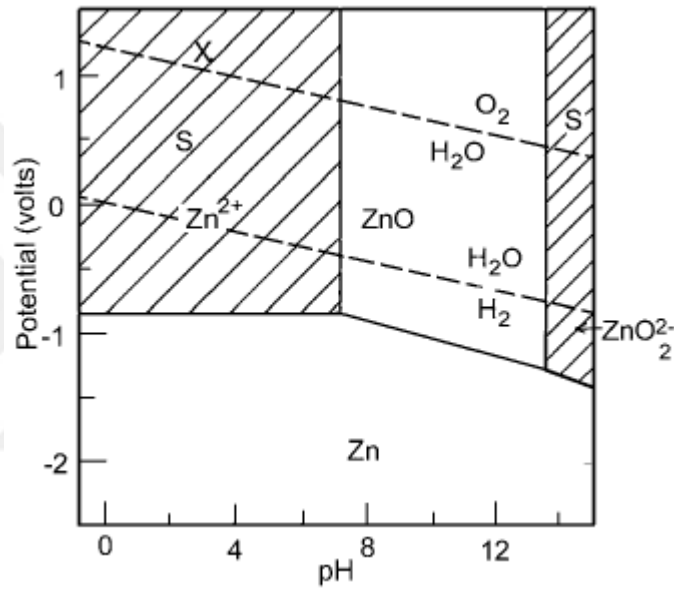
1.2.2 Hidrometalurjik yöntemler

Hidrometalurji, minerallerin sulu çözeltileri kullanılarak metallerin ekstraksiyonu ve inorganik maddelerin üretilmesi anlamına gelir. Demir, kurşun, kalay ve antimon gibi elementlerin tamamı ve bakır ile nikelin büyük kısmı pirometalurjik yoldan üretilmektedir. Hidrometalurji ise reaktif ve nadir metallerin yanında alüminyum, uranyum, toryum, çinko, bakır, nikel, tungsten, ve molibden gibi yaygın metallerin ekstraksiyonunda önemli rol oynamaktadır. Geçtiğimiz birkaç on yıl içerisinde maden sahalarında bakır cevherlerinin hidrometalurjik işlenmesinde artış olmuştur. Günümüzde dünyadaki çinko üretiminin ise %80'den fazlası hidrometalurjik yöntemlerle yapılmaktadır (Jha vd. 2001). Pirometalurji ve hidrometalurjinin birlikte kullanıldığı cevherler de mevcuttur. Örneğin sfalerit ve molibdenit konsantreleri oksitlere (ZnO ve MoO_3) kavrulur ve sırasıyla sülfürik asit ve amonyak içinde çözülür. Saflaştırmadan sonra elde edilen sıvı elektroliz edilir. Elektroliz sonucunda çinko ve molibden üretimi için çöktürmeye tabi tutulurlar (Shamsuddin, 2021).

Hidrometalurjide değerli metallerin elde edilmesinde iki önemli adım vardır. Liçleme veya sıvılaştırma olarak bilinen ilk adım, metalin sulu çözeltiliye geçirilmesi amacıyla gerçekleştirilir. İkinci aşamada metal, çalışma parametreleri kontrol edilerek sementasyon veya çöktürme yoluyla liç sıvısından geri kazanılır. Ayrıca metal geri kazanımından önce katı sıvı ayırma ve saflaştırma gibi adımların eklenmesiyle liç sıvısının çözünmeyen kalıntılardan ve askıda katı parçacıklardan arındırılması gerekir (Shamsuddin, 2021).

Çözünmeyi destekleyen genel koşullar, Pourbaix diyagramları biçiminde sunulan termodinamik verilerden elde edilebilir. Başlangıçta korozyon çalışmaları için geliştirilen bu diyagramlar, sulu sistemlerin termodinamiği ile ilgili çeşitli disiplinlerde, yaygın kullanım ve uygulamaların bol olduğu tabii ki jeoloji de dahil olmak üzere, yaygın kabul görmüştür. İki bağımsız değişken olan pH ve potansiyel, Pourbaix diyagramlarının oluşturulmasında büyük öneme sahiptir. Potansiyel - pH diyagramlarının oluşturulmasına ilişkin yöntem ve ayrıntılar birçok standart metinde mevcuttur; dolayısıyla, bu diyagramlar, liç reaksiyonlarının muhtemel ürünlerini belirlemek amacıyla, liç koşullarına ve ilkelerine dikkat çekmektedir (Gupta, 2003).

Potansiyel-pH diyagramında sınırların oluşturulması, her birinde belirli bir türün termodinamik olarak kararlı olduğu alanların oluşmasına dayanır. Örneğin Şekil 1.1’de çinko-su sistemleri Eh-pH diyagramı görülmektedir. Zn^{2+} iyonları termodinamik olarak diyagramdaki solda kalan taralı alandaki kararlı türlerdir. Bu, sistemdeki diğer herhangi bir çinko türünün bu alana karşılık gelen potansiyel ve pH koşullarına maruz kalması durumunda Zn^{2+} iyonik türlerine dönüşme eğiliminde olacağı anlamına gelir. Bu açık bir şekilde sistemde bulunan çinkonun metalik veya oksit halinde olduğu ve dolayısıyla çözeltiye geçme eğiliminde olduğu anlamına gelir (Gupta, 2003).



Şekil 1.1: Zn-H₂O sisteminin Eh-pH diyagramı (25°C) (Gupta, 2003).

1.2.2.1 Hidrometalurjik yöntemlerle oksitli cevherlerden çinko üretimi

Yanbo ve Xia (2016), düşük tenörlü refrakter Zn oksit cevheri için hem cevher işleme hem de hidrometalurjik yöntemler kullanmışlardır. Flotasyon, liç, çözelti ekstraksiyonu ve elektro-kazanım yöntemleriyle %81 Zn ekstraksiyonunu sağlamışlardır. H₂SO₄ liçini 80-85°C sıcaklıkta, 60 dakika süreyle, katı/sıvı oranını 1/2-1/3 arasında tutarak 1.0-1.5 pH aralığında gerçekleştirmişlerdir.

Rao ve diğ. (2015), nitrilotriasetik asit (NTA) içeren NH₄Cl-NH₃ çözeltisiyle düşük tenörlü çinko oksit cevherine liç işlemi uygulamışlardır. NTA konsantrasyonu, liç sıcaklığı, karıştırma hızı, partikül boyutu ve katı-sıvı oranı parametrelerinin çinko ekstraksiyonu üzerine etkilerini araştırmışlardır. NTA eklendiğinde çinko ekstraksiyonunun kolaylaştığını gözlemlemişlerdir. 64-71 µm partikül boyutunda,

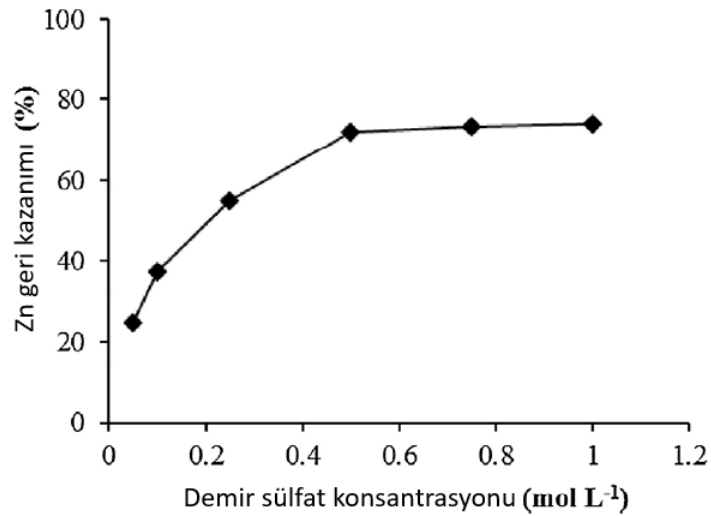
0.1M NTA, sıvı-katı oranı 20 mL/g, liç sıcaklığı 40°C ve karıştırma hızı 400 rpm koşulları altında çinko ekstraksiyonunun %90.3 olduğunu tespit etmişlerdir.

1.2.2.2 Hidrometalurjik yöntemlerle Pb-Zn flotasyon atıklarından çinko üretimi

Cevherlerin madenciligi ve metalurjik olarak işlenmesi, her yıl milyonlarca ton cevherin işlenmesine neden olur ve bu cevherlerde önemli miktarda demir dışı ve değerli metal kayıpları bulunur. Günümüzde madencilik atıkları metallerin teknolojik kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Metalurjik atıklara yönelik artan ilgi, ilk etapta en sanayileşmiş ülkelerdeki maden kaynaklarının tükenmesinden kaynaklanmaktadır (Lutandula ve Maloba, 2013).

Çinko ve kurşun genellikle Zn-Pb cevherleri ve atıklarında birlikte bulunur. Günümüzde çinko, demir dışı metallerin başlıcalarından biridir ve son yıllarda kullanımı hızla artmıştır. Sülfür ve oksit cevherleri çinko üretiminin birincil hammaddeleridir. Bu cevher yataklarının tükenmesiyle birlikte karışık sülfid oksit cevherlerinin, düşük tenörlü cevherlerin ve atıkların işletilmesi gelecekteki çinko taleplerini karşılamak için önemli ikincil metal kaynakları olarak kabul edilebilir. Kurşun-çinko cevherleri, öğütme ve ardından ilk aşamada kurşun minerallerinin ve sonrasında çinko minerallerinin yüzdürülerek konsantre edilir. Bu süreçte kurşun ve çinkonun bir kısmı da sülfid, oksit ve karışık mineraller olarak flotasyon atıklarına karışır. Asadi ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada İran'dan aldıkları %8.3 Zn içeren Pb-Zn flotasyon atığına $H_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3$ liçi uygulamışlardır. Çözeltiye alma işleminin optimizasyonu amacıyla 200-300-400-500-600 rpm karıştırma hızı, 0.5-1-1.5-2-2.5 molar sülfürik asit çözeltilerinde, 1-1.5-2-2.5-3 kütlece asit/demir sülfat oranı, 5-10-15-20-25 ml/g sıvı/katı oranı ve 50-60-70-80-90°C sıcaklık aralıklarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Oksitleyici ajan olarak kullanılan demir sülfatın konsantrasyonunu belirlemek amacıyla tüm parametreleri minimum oranda sabit tutarak sadece demir sülfat molaritesi üzerine liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda demir sülfat konsantrasyonunun çinko geri kazanımı üzerine etkisi Şekil 1.2'de görülmektedir. 0.5 molar demir sülfat konsantrasyonunun üzerine çıkıldığında çinko geri kazanımında değişiklik gözlenmemiştir. Yapılan liç çalışmaları sonucunda 1.14 molar sülfürik asit ve 2.49 asit/demir sülfat oranıyla 80°C sıcaklıkta, 320 rpm karıştırma hızıyla ve 10 ml/g sıvı/katı oranıyla, tane boyutu 150µm altındaki Pb-Zn flotasyon atığından %94.3 Zn geri kazanımı sağlamışlardır (Asadi, 2017).

Kaya ve diğ. (2020), Türkiye’de bulunan Pb-Zn flotasyon atıklarına inorganik ve organik asitlerle liç işlemi uygulamışlardır. Üç farklı inorganik asit (HNO_3 , HCl , ve H_2SO_4) ve altı farklı organik asit (sitrik, oksalik, formik, askorbik, malik, ve tartarik) kullanarak çinko metalinin ekstraksiyonu araştırılmıştır. Asit tipi ve konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve süresi ile katı/sıvı oranının etkileri, en düşük sıcaklık ve liç süresinde maksimum Zn çözünmesi ve minimum Pb, Fe, ve As birlikte çözünmesi için incelenmiştir. 1/10 katı/sıvı oranındaki inorganik asitler için 1,0 molar H_2SO_4 ve HCl konsantrasyonları, 40°C liç sıcaklığında ve 60 dakika liç süresinde %92 Zn + %0 Pb + %12 Fe ekstraksiyonu sağlanmıştır. Liç sıcaklığı 80°C’ye çıkarılıp liç süresi 30 dakikaya düşürüldüğünde ise sırasıyla %92 Zn + %10 Pb + %0 Fe ekstraksiyonu gözlenmiştir. Organik asitler için 1/10 katı/sıvı oranı ve 1.0 molar konsantrasyonda, 80°C liç sıcaklığında ve 180 dakika liç süresinde malik ait ile %92 Zn + %8.3 Pb ekstraksiyonuna ulaşılmıştır. Sitrik asit ile 60°C liç sıcaklığında ve 180 dakika liç süresinde %91 Zn + %12 Pb ekstraksiyonu yapılmıştır. %90’dan fazla Zn çözünmesi için 40°C liç sıcaklığında 30-60 dakika süreyle inorganik asitler ya da 60-80°C liç sıcaklığında 180 dakika süreyle organik asitler kullanılmasını belirtmişlerdir.



Şekil 1.2: Demir sülfat konsantrasyonunun çinko liç geri kazanımı (%) üzerine etkisi (Asadi, 2017).

Kurama ve Göktepe (2003), Balıkesir/Balya’da bulunan 300.000 ton kurşun-çinko cürufundan çinko geri-kazanımı ve amonyum jarosit çöktürme çalışması yapmışlardır. Cüruf içeriğinde %29 Fe, %13 Zn, %3 Pb ve %2 S bulundurmaktadır. Çinkonun verimli ve seçici olarak çözeltiye alınması için düşük sıcaklıklarda ve seyreltik H_2SO_4 çözeltisiyle yapılan liç çalışmalarının başarılı olmadığını gözlemlemişlerdir. Yüksek

sıcaklık ve derişik sülfürik asit çözeltisi ihtiyacını ise cüruf içerisinde bulunan çinkonun oksit ve ferrit ($ZnFe_2O_4$) yapıda olamsından kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Kursunoglu ve diğ (2020), potasyum sodyum tartrat bulunan sülfürlü olmayan flotasyon atığından sülfürik asit ve sodyum hidroksit liçi yaparak çinko ve kurşun geri kazanımı çalışması yapmışlardır. Asidik liç aşamasında pH, katı-sıvı oranı ve sıcaklığın çinko çözünürlüğüne etkileri incelenmiştir. Liç sıcaklığı 40°C katı-sıvı oranı %20 ve pH 2 olarak yapılan çalışmada %82.3 Zn çözünürlüğü sağlanmıştır. Liç süresi 2 saat olarak ayarlanmış ve demir ile kurşun çözünürlüğünün %0.5'ten az olduğu görülmüştür. Liç sıcaklığının ise çinko ekstraksiyonu üzerine etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Alkali liç aşamasında ise Pb ekstraksiyonunun potasyum sodyum tartrat varlığında arttığı gözlenmiştir. Liç sıcaklığını 40°C'den 80°C'ye yükselttiklerinde %60'tan fazla Pb çözeltiye alındığını gözlemlemişlerdir.

1.2.2.3 Liç kalıntısındaki çinkonun hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımı

Türkiye'de çinko rezervleri büyük çoğunluklar $ZnCO_3$ 'tan oluşmaktadır. Çinkur olarak adlandırılan Çinko-Kurşun Metal Sanayi A.Ş.'nin Türkiye'deki Waelz işleme fabrikasında Zn üretimi için birilcil kaynak olarak $ZnCO_3$ cevherleri kullanılmaktadır. Tesis, 1997 yılına kadar faaliyet gösterdiği sürede yeri cevherler tükendiği için 2000 yılına kadar İran'dan ithal edilen konsantreleri kullanmıştır. Bu yüzden tesiste iki farklı liç kalıntısı stoklanmış durumdadır. Ruşen ve arkadaşları bu çalışmada bertaraf edilen Çinkur liç kalıntılarında ağırlıkça %12,43 Zn, %15,51 Pb, ve %6,27 Fe içeren çinko ve kurşunun ekstraksiyonu için uygun ve uygulanabilir bir yöntem seçilmesi ve önerilmesini amaçlamışlardır. Kalıntının kimyasal analizinin belirlenmesinden sonra sırasıyla Zn ve Pb'nin geri kazanılması için asit liçi ve tuzlu su liçi (brine leaching) gerçekleştirildi. Asit konsantrasyonu, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranı parametrelerinin Zn ekstraksiyonu üzerine etkilerini incelemek için asit liç deneyleri yapılmıştır. Optimum koşullarda, 150 g/L H_2SO_4 , 95°C liç sıcaklığında 120 dakika boyunca 200 g/L katı/sıvı oranı ile başlangıç Zn içeriğinin %71,9'u ekstrakte edildi. Pb ekstraksiyonu için, birincil H_2SO_4 liçi sonrasında elde edilen ikincil liç kalıntısı üzerinde tuzlu su liçi deneyleri yapıldı. Tuzlu su liç denemelerinde parametre olarak NaCl konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, reaksiyon süresi, reaksiyon sıcaklığı ve HCl ilavesinin etkisi seçilmiştir. 300 g/L NaCl konsantrasyonunda, 95°C reaksiyon sıcaklığında, 50 g/L katı/sıvı oranında, 30 ml/L HCl ilavesiyle 10 dakikalık işlem

sonra laboratuvar ölçeğinde %98,9'a kadar Pb ekstraksiyonu elde edilmiştir (Ruşen vd., 2008).

Güler 2008 yılındaki çalışmasında, ÇİNKUR tesisi liç atığında bilinen çinko ferrit yapısını bozmak için sülfatlama kavurması yapmış ve ardından su liçi ile yüksek oranda Zn kazanımı elde edilebileceğini bildirmiştir. Ayrıca, çözeltiye jarosite yöntemi ile demir çöktürme işlemi uygulayıp demiri uzaklaştırdıktan sonra çözeltideki diğer safsızlıkları (diğer metal iyonlarını) bertaraf etmek için sementasyon işlemine başvurulmuştur. Sementasyon işlemi, 150-75 µm boyutunda toz Zn kullanarak, 80°C sıcaklıkta ve 60 dakika sürede 300 devir/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir (Güler, 2008).

Wang vd. (2014) yaptıkları çalışmada, %12,31 oranında çinko içeren liç artığından ultrason ile güçlendirilmiş sülfürik asit liçi yaparak çinko geri kazanımı gerçekleştirmişlerdir. Liç sıcaklığı, sülfürik asit konsantrasyonu, tane boyutu, katı/sıvı oranı ve ultrason gücü parametrelerini inceleyen yazarlar en yüksek çinko geri kazanımını %80 olarak 160 W ultrason gücünde, 65°C liç sıcaklığında, 1/4 mol/L sülfürik asit konsantrasyonu ve 74-89 mikron tane boyutu aralığında elde etmişlerdir.

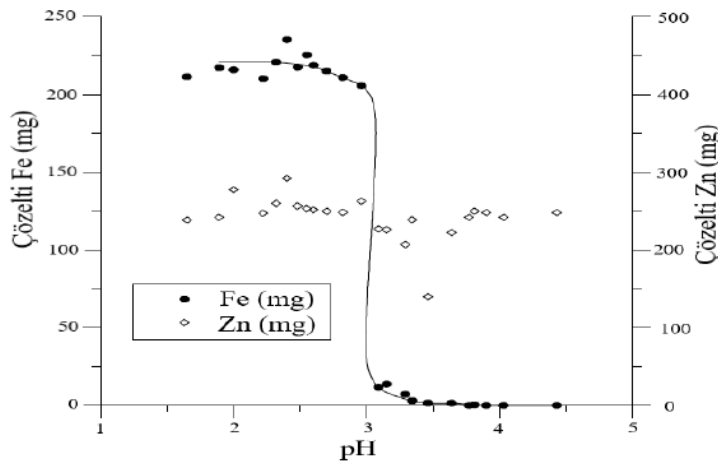
Çin-Kur liç artıkları üzerine yapılan diğer bir çalışmada ise (Rüşen ve Topçu, 2018) farklı kimyasal kompozisyona ve mineralojik yapıya sahip iki farklı atığın (Türk Liç Atığı ve İran Liç Atığı) farklı liç davranışları sergilediği ortaya konmuştur. Sülfürik asit konsantrasyonu ve liç süresinin çinko geri kazanımı üzerine etkisinin incelendiği bu çalışmada, İran atıklarından çinko geri kazanımı için düşük sülfürik asit konsantrasyonlarının ve kısa liç zamanlarının Türk atıklarına göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Sülfürik asit konsantrasyonu 50 g/L'den 250 g/L'ye çıkması ile birlikte Türk atıklarından çinko geri kazanımı %60,29'dan %79,03'e arttığı gözlemlenmiştir. İran atıklarında ise bu değer %87,34'ten %95,96 değerine çıkmıştır.

1.2.2.4 Liç çözeltisindeki demirin çöktürülmesi çalışmaları

Demir dünyada oksijen, silikon ve alüminyumdan sonra en çok bulunan dördüncü elementtir. Karakteristik olarak 600'den fazla kristal yapıya sahiptir. Aynı zamanda cevherlerinin dışında bakır, nikel, çinko, kurşun, alüminyum, manganez ve titanyum gibi birçok demir dışı metalin konsantrelerinde de bulunur. Bir safsızlık olarak demirin bulunduğu konsantrelerden demir giderme prosedürleri bu metallerin üretiminin

hidrometalurjik prosesinde kaçınılmaz olarak önemli bir rol oynar (Chen ve Cabri, 1986; Monhemius, 2016).

Çözeltiyi saflaştırmak için yapılan ilk işlem amonyak, kireç sütü Ca(OH)_2 veya NaOH ile demir çöktürme başlıca yöntemlerdir. Çözelti uygun pH'lara getirilerek demir iyonlarının hidroksitli bileşikler oluşturarak çöktürülmesi ve filtrasyon ile uzaklaştırılması sağlanır. Ortam pH'ı, sıcaklığı ve çöktürülecek demirin hangi bileşik oluşturacağı çöktürme işlemi için önemli parametrelerdir. Oda sıcaklığında pH 4 civarında iken demir iyonları hidroksitler (Fe(OH)_3), sıcaklık 60°C iken götit (FeOOH) olarak çökmektedir (Davey ve Scott, 1976; Claasen ve Sandenberg, 2007; Canbazoglu vd., 2008).



Şekil 1.3: Oksitli çinko cevherinde pH'a bağlı olarak Fe ve Zn iyonlarının çökmesi grafiği (Canbazoglu vd., 2008).

Literatürde yapılan çalışmalarda demir çöktürme işlemi sırasında çözeltideki çinkonun da çökme durumu araştırılmıştır. Fe ve Zn iyonlarının pH'a bağlı olarak çökme durumları Şekil 1.3'teki grafikte verilmiştir. pH kontrollü bir şekilde 3,5 -4 olarak ayarlandığında demir iyonlarının tamamen çöktüğü ve selektif çinko yükselmesinin mümkün olduğu görülmüştür (Canbazoglu vd., 2008).

Jarosit çöktürme işlemi, hidrometalurjik çinko ekstraksiyon işleminde demirin uzaklaştırılması için en sık kullanılan prosedürdür. Ancak, operasyonel parametreler ile endüstriyel ölçekte düşük kirletici maddeye sahip jarosit çöktürme işlemi arasındaki ilişki için literatürde eksiklik vardır. Asimi ve arkadaşları bu çalışmada nötrleştirme maddesi olarak çinko kalsinin davranışını araştırmışlardır. Bu araştırmada yaptıkları liç deneyleri yoluyla çözeltiye aldıkları çinko ve demirin jarosit sürecini

simüle etmişlerdir. Sonuçlar, çinko çözünme verimliliğinin 90°C sıcaklıkta %90.3 olduğunu ve kalsinde mevcut demirin %73'ünün çözünebildiğini göstermiştir. Ana sonuç, herhangi bir çökeltici madde eklemeyen çinko kalsinde bulunan alkalın iyonlar tarafından demirin yaklaşık %85 oranında uzaklaştırılmasıdır. İkinci hedef ise operasyonel parametrelerin jarosit çökmesi üzerindeki değerlendirilmesi olmuştur. Sıcaklığın 90°C'ye ve karıştırma hızının 500 rpm'e yükseltilmesinin yanı sıra jarosit çökmesi sırasında çinko kalsinin pH'ının ayarlanması demir giderimini önemli ölçüde iyileştirmiştir (Asimi vd., 2020).

Bir diğer çalışmada, sıcak daldırma galvanizleme işleminden kaynaklanan atık dekapaj çözeltisi ve çinko sıyırma çözeltilerinin arıtılması için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Atık dekapaj çözeltisi için demir, H₂O₂ ilavesiyle Fe³⁺ya oksitlenmiştir. Oksidasyondan sonra demir, NaOH nötralizasyonu ile götit halinde çökeltirilmiştir. Sarı renkli b-götit, 250°C'de dehidrasyon yoluyla a-Fe₂O₃'e dönüşmüştür. Demir tozu, 1000°C'de götitin hidrojen ile indirgenmesiyle üretilir. Çinko, Na₂CO₃ ilavesiyle tamamen çökeltirilmiştir. Çöken ürün ZnCO₃ olup, bu ürünün 300°C'de kalsinasyonu ZnO üretilmiştir. Galvaniz giderme çözeltisi için çinko, H₂SO₄ içinde bakır elektrotlu bir elektrokimyasal hücre oluşturularak galvanizli hurdalardan tamamen çıkarılmıştır. Demir içermeyen çinko sıyırma çözeltisinden etil alkol ilavesiyle neredeyse saf ZnSO₄.H₂O elde edilmiştir. Etil alkol ise damıtma işlemiyle geri kazanılmıştır (Sönmez vd., 2003).

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tez çalışması kapsamında, Aladağ yöresinden alınan çinko-kurşun flotasyon atığı içerisinde bulunan çinkonun hidroksit olarak kazanılmasına yönelik olarak sülfürik asit liçi ve demir çöktürme deneyleri tasarlanmıştır.

2.1 Kullanılan Hammaddeler

Çalışmalarda kullanılan Aladağ yöresine ait çinko-kurşun flotasyon atığı ASOS Proses Makine Sanayi A.Ş. tarafından temin edilmiştir. Hammaddenin kimyasal analizinin ilk aşamasında uygulanan eritiş işleminde Na_2CO_3 (Merck 106392 Supelco) ve H_3BO_3 (Merck 100165 Supelco) bileşikleri kullanılmıştır. Liç işlemi için H_2SO_4 (95-98%) (Sigma-Aldrich 258105), sakkaroz ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) (AFG Scientific 134421), ve H_2O_2 (Merck 108600 SAFC) kullanılmıştır. Demir çöktürme işlemi için NaOH (Merck 10649 Supelco) kullanılmıştır.

2.2 Kullanılan Cihazlar

Çinko-kurşun flotasyon atığının numune hazırlama aşamasında ASOS Proses Makine Sanayi A.Ş. firmasına ait yüksek hızlı karıştırıcı cihazı ve öğütme işlemi için diskli öğütücü kullanılmıştır. Hammadde karakterizasyonu aşamasında kurutma işlemleri için etüv (Nükleon), eritiş işleminde kül fırını (NUVE MF 306), liç ve demir çöktürme işleminde ısıtıcı (İKA C-MAG HS 7), ve karıştırıcı (İKA EUROSTAR 20 Digital) kullanılmıştır. Kimyasal analiz işlemlerinde Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile ICP-OES cihazları ve faz analizi için ise X-Işınları Difraktometresi (BrukerTM AXS D8 Advance) cihazları kullanılmıştır. XRD analizleri 10° - 90° aralığında, $1^\circ/\text{dk}$ hızında CuK α ışınması kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar faz tayini için X'pert High Score Plus yazılımı kullanılarak en güncel ICSD kartları ile eşleştirilmiştir.

2.3 Deneysel Tasarım

Deney tasarımında ilk olarak flotasyon atığının homojen karışımı için yüksek hızlı karıştırıcıda karıştırılan hammadde diskli öğütücüden geçirilmiştir. Elek analizi

yapılan öğütülmüş hammaddenin her elek analizinden alınan numunelere XRD analizi yapılmıştır. XRD analiz sonuçlarına göre 36 µm'den küçük elek aralığındaki malzemeye Na₂CO₃ ve H₃BO₃ ile eritiş işlemi uygulanmıştır. Eritiş yapılarak çözümlendirilen flotasyon atığı kimyasal analize tabi tutulmuştur.

Liç işlemi ve demir çöktürme adımlarının modellemesinde Taguchi methodu kullanılmıştır. Taguchi yöntemi, liç parametrelerinin optimum değerlerini belirlemek için uygun bir yöntemdir. Ortogonal dizi tablosu kullanılarak oldukça fazla deneysel çalışma yapılması gereken durumlarda minimum sayıda deneysel çalışma yaparak sonuca ulaşmayı mümkün kılmaktadır (Yıldırım, 2011; Taylan, 2009).

Varyans analizi (ANOVA) kullanarak liç ve demir çöktürme deneylerinin analizi yapılmıştır. ANOVA sayesinde regresyon modellerinin önemini ve güvenilirliğini test etmek mümkündür. %95 güven aralığında uygulanan modelin uygunluğu ve güvenilirlik katsayısı (R²) hesaplamaları yapılır. Yapılan çalışmalardaki parametrelerin matematiksel ve istatistiksel olarak açıklanabilir olması için R² değerinin 70'den büyük olması beklenir. 70'den küçük olan R² değerleri parametrelerin matematiksel modele uygun olmadığını belirtmektedir (Şenoğlu ve Acıtaş, 2018; Tasgetiren, 2014).

2.4 Liç Deneylerinin Modellemesi

Liç deneylerinin modelleme işleminde değişken olarak iki farklı katkı maddesi ve süre, dört farklı sıcaklık, karıştırma hızı ve asit molaritesi üzerine çalışılmıştır. İki farklı katkı maddesi üzerine çalışılmasının amacı, literatürde yapılan çalışmalarda çinko-kurşun flotasyon atıklarından çinko liçi için katkı maddesi olarak kullanılan demir(III) sülfata alternatif oluşturabilmektir.

Liç işlemi deney koşulları Çizelge 2.1'de yer almaktadır. Liç işlemlerinde 36µm altındaki tane boyutuna sahip flotasyon atıkları kullanılmıştır. Çizelge 2.1'deki liç deneylerinde katı-sıvı oranı 1/10 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Sıvı miktarı 100 mL (H₂SO₄+Saf su) ve asit derişimi 0,5M, 1M, 1,5M, ve 2M'dır. Karıştırma hızı 100-400 rpm arasında ayarlanmıştır ve karıştırma mekanik karıştırıcı ile yapılmıştır. Liç süresi 1 ve 2 saat olacak şekilde ayarlandı. Liç sıcaklığı için literatürdeki çalışmalarda 50°C ve üzerindeki sıcaklıklarda çalışılmıştır fakat H₂O₂'nin uçucu özelliğinden dolayı bu

çalışmada 25°C sıcaklıktaki çözündürme de verimli olacağı öngörülmüştür. Liç işlemleri sonucunda çözelti ve katı ayrımı vakumlu pompa kullanılarak yapılmıştır.

Çizelge 2.1: Liç deney koşulları.

Deney Numarası	Oksitleyici Ajan	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Asit Molaritesi	Karıştırma Hızı
1	Sakkaroz	60	25	0,5	100
2	Sakkaroz	60	25	1,0	200
3	H ₂ O ₂	120	25	1,5	300
4	H ₂ O ₂	120	25	2,0	400
5	H ₂ O ₂	120	50	1,0	100
6	H ₂ O ₂	120	50	0,5	200
7	Sakkaroz	60	50	2,0	300
8	Sakkaroz	60	50	1,5	400
9	Sakkaroz	120	80	1,5	100
10	Sakkaroz	120	80	2,0	200
11	H ₂ O ₂	60	80	0,5	300
12	H ₂ O ₂	60	80	1,0	400
13	H ₂ O ₂	60	90	2,0	100
14	H ₂ O ₂	60	90	1,5	200
15	Sakkaroz	120	90	1,0	300
16	Sakkaroz	120	90	0,5	400

2.5 Çözeltideki Demirin Çöktürme Modellemesi

Liç çözeltilerine uygulanan kimyasal analiz sonuçlarında H_2O_2 eklenerek yapılan liç işlemlerinde çözeltiye alınan demir miktarı çok düşüktür. Sakkaroz kullanılan liç işlemlerinde flotasyon atığındaki demirin de çözeltiye alındığı görülmüştür. Çözeltide bulunan Fe^{3+} iyonlarının organiklere yüklenme eğilimi Zn'dan daha fazla olduğundan safsızlaştırma işlemleri öncesi demir iyonlarının çöktürülerek uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu doğrultuda optimum liç değerleri belirlendikten sonra hazırlanan stok çözeltiye demir çöktürme işlemi uygulanmıştır. Parametre olarak sıcaklık, pH ve süre Taguchi yöntemi kullanılarak deney tasarımı hazırlanmıştır.

Çizelge 2.2: Demir çöktürme deney koşulları.

Deney Numarası	pH	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)
1	2	25	60
2	2	60	120
3	2	90	180
4	3	25	120
5	3	60	180
6	3	90	60
7	4	25	180
8	4	60	60
9	4	90	120

Çizelge 2.2'de demir çöktürme deney koşulları görülmektedir. pH için 2-3-4, sıcaklık için 25,60 ve 90°C, süre için 60, 120, ve 180 dakikalık çalışmalar yapılmıştır. Belirtilen değerler literatürde yapılan diğer çalışmalara ve Zn- H_2O ve Fe- H_2O için Eh-pH diyagramlarına göre karar verilmiştir. Çöktürme çalışmalarında karıştırma hızı 500 rpm, NaOH konsantrasyonu ise 5 molar olacak şekilde sabit tutulmuştur.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

3.1 Flotasyon Atığının Karakterizasyonu

3.1.1 Elek analizi sonuçları

5000 g flotasyon atığı Şekil 3.1'deki diskli değirmende öğütme sonrasında elek analizine tabii tutulmuştur. Çizelge 3.1'de elek analizi sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 3.1: Elek analizi sonuçları.

Elek Aralıkları	Miktar (g)
+250 μm	5
+106 μm - 250 μm	1729
+36 μm – 106 μm	1690
-36 μm	1576



Şekil 3.1: Öğütme işlemi için kullanılan diskli değirmen.

Sonuçlara göre, öğütme sonrası flotasyon atığının %0,1'i 250 µm üzerinde tane boyutuna sahip iken, %34,58'i 106 µm üzerinde, %31,52'si ise 36 µm altında tane boyutuna sahiptir.

Elek aralıklarından alınan herbir numune agat havan kullanılarak kimyasal analiz işlemi öncesinde öğütmeye tabi tutulmuştur. 250 µm tane boyutunun üzerindeki numunenin sadece %0,1'i bulunması sebebiyle XRD ve kimyasal analiz aşamalarında yer almamıştır.

3.1.2 Hammaddeye yapılan X-ışını difraksiyonu sonuçları

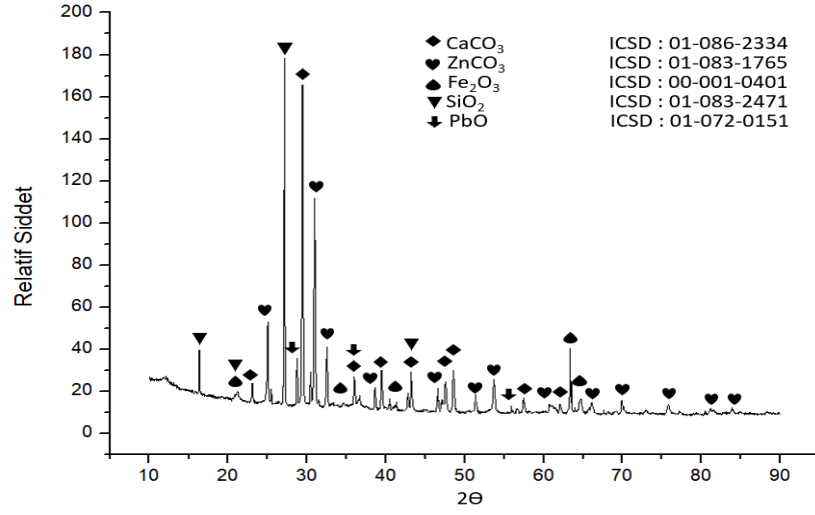
Yapılan XRD (X-Işını Difraksiyonu) analizleri sonucunda 106 µm tane boyutu üzerindeki flotasyon atığında bulunan fazlar kalsiyum karbonat, çinko karbonat, hematit, silika, ve kurşun oksit olarak saptanmıştır. Bu fazların XRD analizi Şekil 3.2'de yer almaktadır. 36 µm ile 106 µm arasındaki tane boyutuna sahip flotasyon atığında bulunan fazlar kalsiyum karbonat, çinko karbonat, silika, serüzit, kurşun oksit, ve fayalit olarak saptanmıştır. Bu fazların XRD analizi Şekil 3.3'de yer almaktadır. 36 µm tane boyutunun altındaki flotasyon atığında bulunan fazlar ise kalsiyum karbonat, çinko karbonat, serüzit, götit, silika, manyetit, kurşun oksit, ve hemimorfit olarak tespit edilmiştir. Bu fazların XRD analizleri Şekil 3.4'te yer almaktadır.

Üç elek aralığındaki flotasyon atıklarında kalsiyum karbonat ana faz iken, çinko karbonat ikinci faz olarak görülmektedir. Şekil 3.4'te görüldüğü gibi, 36 µm tane boyutu altındaki flotasyon atığında diğer tane boyutu aralıklarından farklı olarak çinko, çinko karbonat fazı dışında hemimorfit olarak da bulunmaktadır.

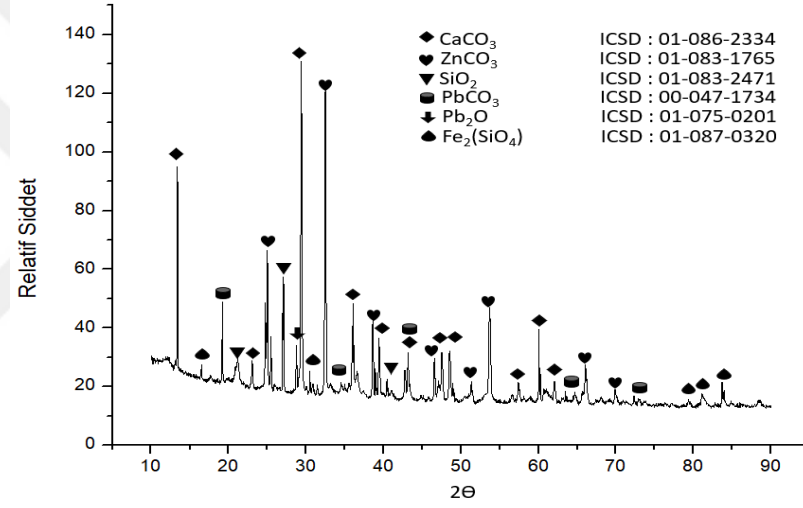
106 µm tane boyutu üzerinde diğer tane boyutlarına göre silika fazı oldukça güçlü pikler sergilemektedir. 106 µm tane boyutu altında ise en güçlü pikler kalsiyum karbonat ve sonrasında çinko karbonat fazlarına aittir.

3.1.3 Hammaddeye yapılan kimyasal analiz sonuçları

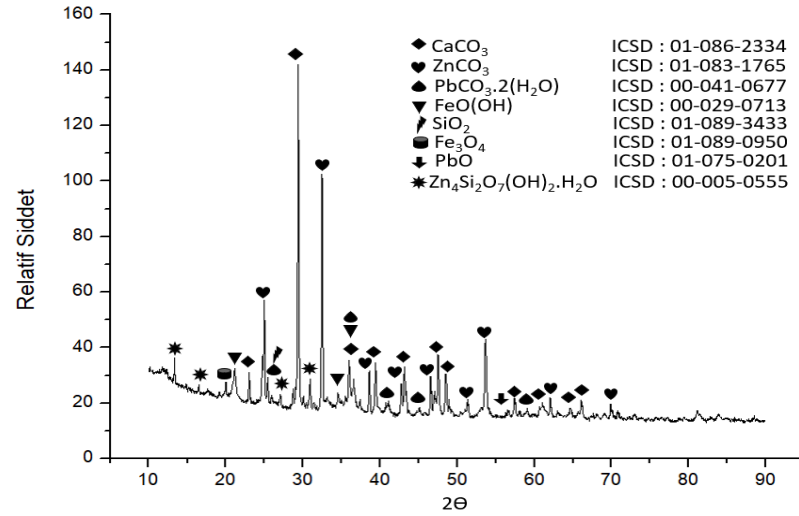
Yapılan XRD analiz sonuçlarına göre çalışmaya 36 µm altındaki tane boyutuna sahip flotasyon atıklarıyla devam edilmiştir. 36 µm altındaki tane boyutuna yaş analiz uygulamak için eritiş yapılmıştır. Eritiş sonucunda atomic absorpsiyon spektrometre cihazıyla yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre flotasyon atığı içerisinde %17,80 Zn ve %11,40 Fe olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.2: 106 µm üzerindeki tane boyutuna sahip flotasyon atığı XRD paterni.



Şekil 3.3: 36 - 106 µm tane boyutu aralığındaki flotasyon atığı XRD paterni.



Şekil 3.4: 36 µm altındaki tane boyutuna sahip flotasyon atığı XRD paterni.

3.2 Ön Çalışma Liç Çözeltilerinin Kimyasal Analiz ve XRD Analiz

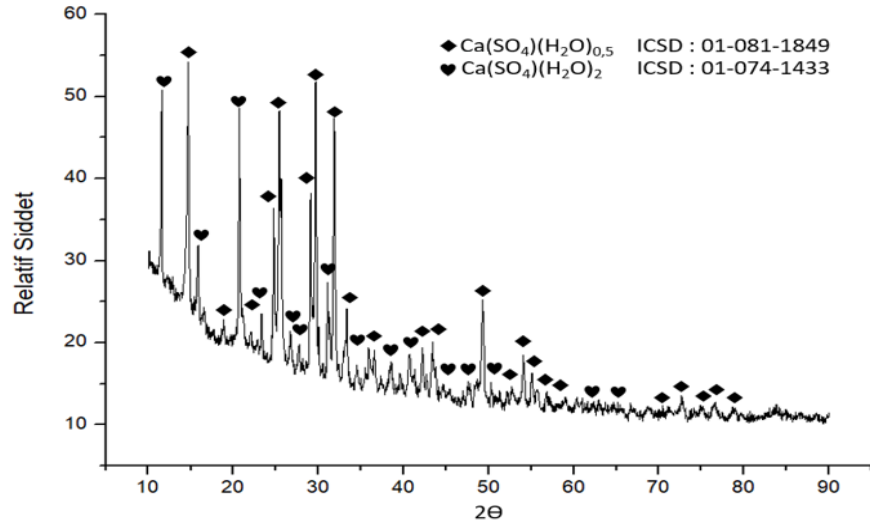
Sonuçları

Literatürde $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ kullanılarak flotasyon atığına yapılan liç optimum değerlerinde tekrarlanmıştır. Benzer şartlarda $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ yerine oksitleyici ajan olarak sakkaroz ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmıştır. Liç sonrası katı/sıvı ayrımı gerçekleştirilmiş ve liç çözeltisine kimyasal analiz, liç sonrası kalan katı artığa ise XRD analizleri uygulanmıştır. Çizelge 3.2’de üç liç çözeltisi için uygulanan kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.

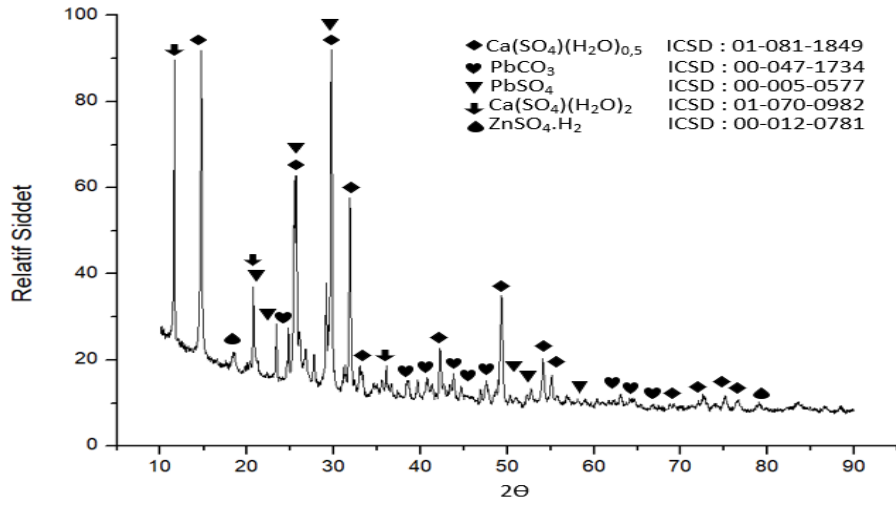
Çizelge 3.2: Ön çalışma liç çözeltileri kimyasal analiz sonuçları.

Element (ppm)	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ H_2SO_4	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ H_2SO_4	H_2O_2 H_2SO_4
Fe	51600	10390	938
Ca	74,72	54,16	53,56
Zn	16000	25850	16600

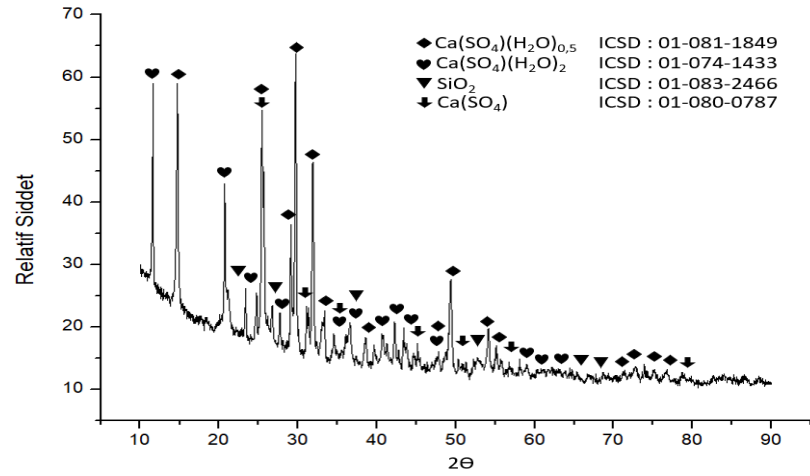
Ön çalışma amacıyla yapılan liç işlemleri kimyasal analiz sonuçlarına göre oksitleyici ajan olarak kullanılan demir sülfat yerine sakkaroz veya hidrojen peroksit kullanılabileceği görülmektedir. Sakkaroz ve sülfürik asit ile yapılan liç çalışması sonucunda çözeltiye alınan çinko miktarında artış gözlenmiştir. Hidrojen peroksit ve sülfürik asit kullanılarak yapılan liç çalışmasında ise demir sülfat kullanılarak yapılan çalışmaya göre çinko miktarında değişiklik olmamıştır. Çözeltiye alınan demir miktarında ise oldukça azalma gözlenmiştir ve çinko ekstraksiyonunu kolaylaştırmaktadır. Oksitleyici ajan olarak demir sülfat kullanılan liç katısına uygulanan XRD analiz sonucu Şekil 3.5’de verilmiştir. Bu analiz sonucuna göre kalsiyum dışındaki tüm elementlerin çözeltiye alındığı gözlenmiştir. Şekil 3.6’da oksitleyici ajan olarak sakkaroz kullanılarak yapılan liç katısı XRD analiz sonucu verilmiştir. Kalsiyumun sülfat formda katıda kaldığı saptanmıştır. Şekil 3.7’de oksitleyici ajan olarak hidrojen peroksit kullanılarak gerçekleştirilen liç katısı XRD analiz sonucu verilmiştir. Hidrojen peroksit ile yapılan liç çalışmasında ise kalsiyum ve silikanın katıda kaldığı görülmektedir. Oksitleyici ajan olarak sakkaroz ve hidrojen peroksitin demir sülfat için alternative olacağı görülmüştür.



Şekil 3.5: Demir sülfat – sülfürik asit liçi sonrası katının XRD paterni.



Şekil 3.6: Sakkaroz – sülfürik asit liçi sonrası katının XRD paterni.



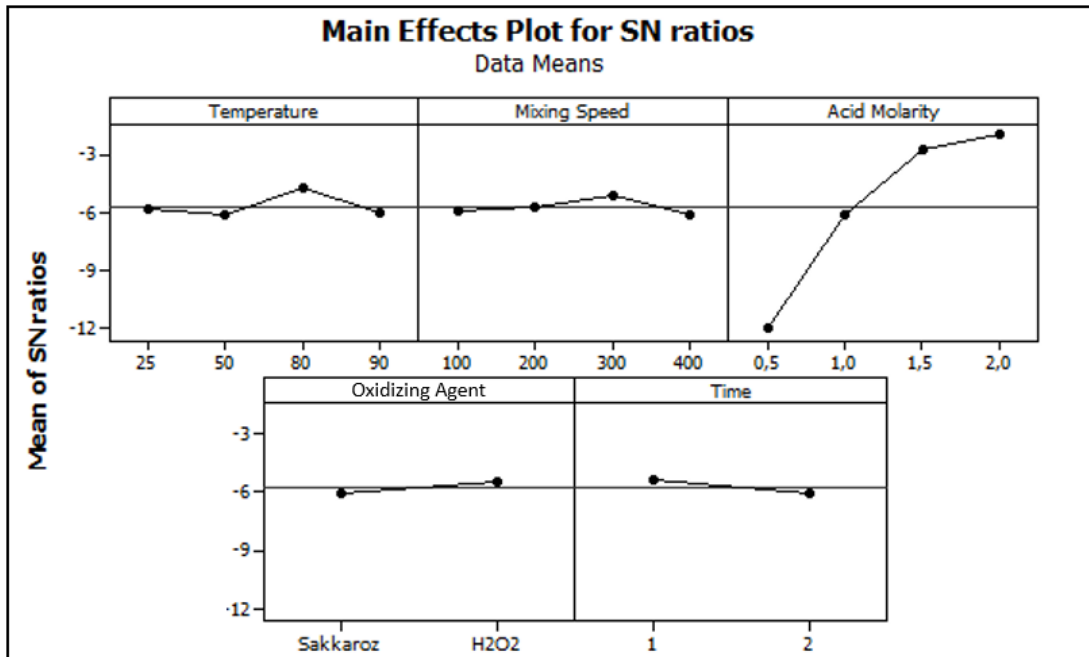
Şekil 3.7: Hidrojen peroksit – sülfürik asit liçi sonrası katının XRD paterni.

3.3 Liç İşlemi Sonrası Elde Edilen Veriler

Liç deneyleri sonrası elde edilen çinko ekstraksiyonu verileri Çizelge 3.3'te yer almaktadır. Buna göre en yüksek Zn ekstraksiyonu H_2O_2 ve H_2SO_4 ile 25°C sıcaklıkta 120 dakika süreyle 400 rpm karıştırma hızında elde edilmiştir. H_2SO_4 konsantrasyonu 1,5 ve 2 molar olan çalışmalarda Zn ekstraksiyonu artış göstermiştir. 0,5 ve 1 molar asit konsantrasyonu kullanılan çalışmalarda Zn ekstraksiyonu genel olarak %50'nin altında kalmıştır.

3.4 Liç İşlemi Sonrası Taguchi Modelleme Sonuçları

Taguchi ortogonal dizi tasarımı kullanılarak oluşturulan deney tasarımı sonuçları ile S/N oranı hesaplaması yapılmıştır. S/N oranı hesaplaması yapılırken “daha büyük daha iyi” olacak şekilde matematiksel formül ayarlanmıştır. Bu hesaplama göre liç parametresi olarak seçilen sıcaklık, karıştırma hızı, asit molaritesi, oksitleyici ajan ve sürenin optimum değerleri Şekil 3.8’de görülmektedir. Buna göre sıcaklık için 80°C, karıştırma hızı için 300 rpm, asit molaritesi için 2 M, oksitleyici ajan olarak 1 M H_2O_2 , süre olarak da 60 dakika optimum değerler olarak tespit edilmiştir. Liç işlemi için sabit tutulan parametreler ise 36 µm altındaki tane boyutu ve 1/10 katı/sıvı oranı olmuştur.



Şekil 3.8: Liç parametrelerinin modelleme sonucu.

Çizelge 3.3: Liç deneyleri sonrası çinko ekstraksiyonu verileri.

Deney Numarası	Oksitleyici Ajan	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)	Asit Molaritesi	Karıştırma Hızı	Zn Ekstraksiyonu (%)
1	Sakkaroz	60	25	0,5	100	23,70
2	Sakkaroz	60	25	1,0	200	49,87
3	H ₂ O ₂	120	25	1,5	300	67,99
4	H ₂ O ₂	120	25	2,0	400	81,64
5	H ₂ O ₂	120	50	1,0	100	44,86
6	H ₂ O ₂	120	50	0,5	200	24,00
7	Sakkaroz	60	50	2,0	300	75,94
8	Sakkaroz	60	50	1,5	400	70,54
9	Sakkaroz	120	80	1,5	100	76,59
10	Sakkaroz	120	80	2,0	200	79,51
11	H ₂ O ₂	60	80	0,5	300	34,87
12	H ₂ O ₂	60	80	1,0	400	52,08
13	H ₂ O ₂	60	90	2,0	100	80,22
14	H ₂ O ₂	60	90	1,5	200	74,64
15	Sakkaroz	120	90	1,0	300	51,25
16	Sakkaroz	120	90	0,5	400	19,53

S/N değerlerine göre sonuçların doğruluğunu test etmek amacıyla varyans analizi gerçekleştirilmiştir. Literatüre göre varyans analizi sonucunda elde edilen R² değerinin

70'in üzerinde olması beklenir. Bu çalışmada %95 güven aralığında, R^2 değeri %98.23 olarak hesaplanmıştır.

3.5 Optimum Koşullarda Hazırlanan Stok Çözeltilisinin Element Analiz

Sonuçları

Taguchi modelleme yöntemiyle belirlenen optimum liç parametreleri ile stok çözelti hazırlanmıştır. Stok çözeltilerden alınan numuneye ICP-OES cihazında element analizi yapılmıştır. Element analiz sonucuna göre 13946,65 ppm çinko, 7854,15 ppm demir çözeltiliye alınmıştır. Element analizi sonucunda çinko ekstraksiyonu %92.93 ve demir ekstraksiyonu %81.71 olduğu gözlenmiştir.

3.6 Liç Çözeltilisindeki Demirin Çöktürme Çalışması Kimyasal Analiz ve

XRD Analiz Sonuçları

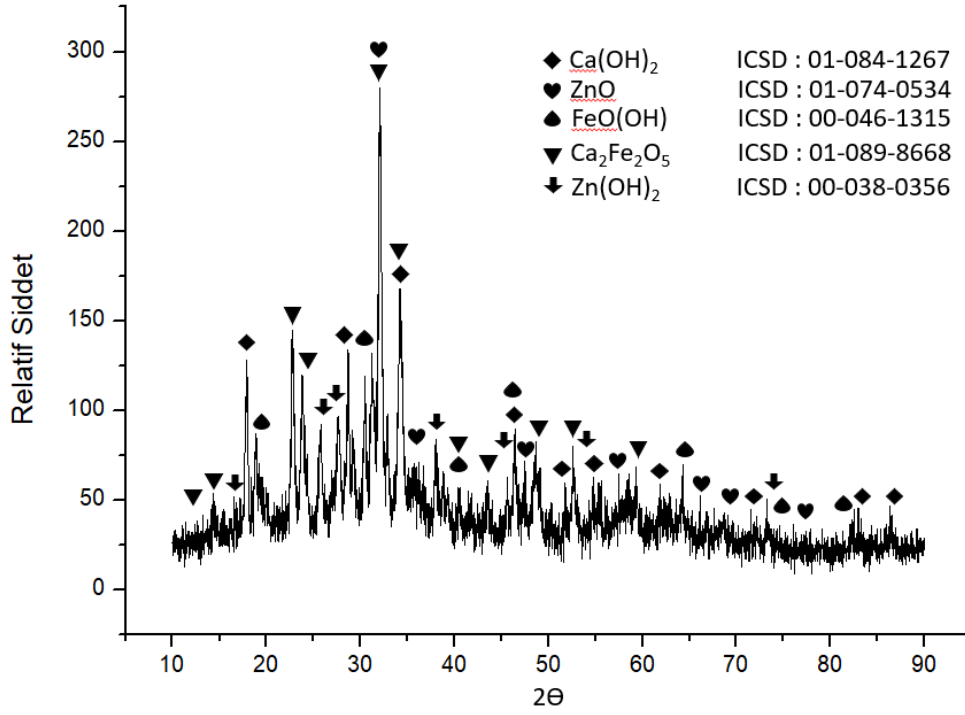
Demir çöktürme çalışmalarında çözelti pH'ı 2 olarak ayarlanan deneylerde herhangi bir çökelek oluşumu gözlenmemiştir. Elde edilen çözeltiler element analizi için ICP-OES analizine tabii tutulmuştur. Çözelti pH'ı 3 ve 4 olarak ayarlanan çalışmalarda çökeltili oluşumu gözlenmiştir ve katı/sıvı ayrımı sonrası çözeltiler element analizine, ayrılan katılar ise kurutulup öğütüldükten sonra XRD analizine gönderilmiştir. Element analiz sonuçları Çizelge 3.5'te verilmiştir. Element analiz sonuçlarına göre pH 2 ayarlanarak yapılan çalışmalarda çözeltilideki demir oranında belirgin bir azalma gözlenmemiştir. Çözelti pH'ı 3 olarak ayarlanan çalışmalarda demir miktarı 166,7 ppm seviyelerine kadar azalmıştır. Çinko miktarında da azalma olmuştur. Demirle birlikte çöken çinko da pH 4 olarak ayarlanan çalışmalara göre daha fazla olduğu görülmektedir. Çözelti pH'ı 4'e çıkartıldığında Fe miktarının 100 ppm'den az olduğu görülmüştür.

Çözelti pH'ı 2 olarak ayarlanan çöktürme çalışmalarında çökelek oluşumu gözlenmediği için XRD analizi uygulanamadı. pH 3 ve 4 olarak ayarlanan çözeltilerde oluşan çökeltili XRD analizine tabii tutulduğunda kompleks kristal yapıları gözlemlendi. Kompleks yapıdaki XRD analiz sonuçları EK A'da yer almaktadır.

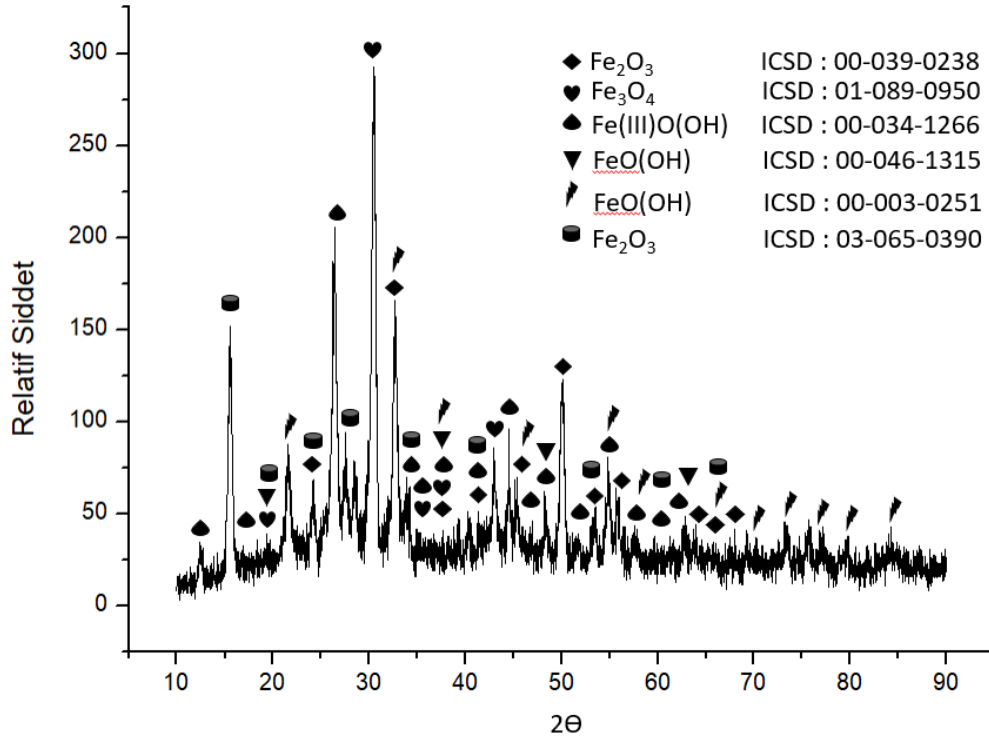
Çizelge 3.4: Çöktürme deneyleri sonrası çözeltideki Zn ve Fe element analizi verileri.

Deney Numarası	pH	Sıcaklık (°C)	Süre (dakika)	Karıştırma Hızı (rpm)	Çözeltide Kalan Zn Miktarı (%)	Çözeltide Kalan Fe Miktarı (%)
1	2	25	60	500	97.98	91.52
2	2	60	120	500	98.77	92.77
3	2	90	180	500	96.16	91.44
4	3	25	120	500	82.82	3.59
5	3	60	180	500	77.68	3.02
6	3	90	60	500	80.83	11.99
7	4	25	180	500	76.53	1.27
8	4	60	60	500	81.15	0.59
9	4	90	120	500	92.78	0.60

Sıcaklık 60°C ve 90°C, pH 4 olarak ayarlanan deneylerde oluşan katıların XRD analiz sonuçları Şekil 3.9 ve Şekil 3.10'da yer almaktadır. Şekil 3.9'a göre pH 4, sıcaklık 60°C, süre 60 dakika olacak şekilde yapılan demir çöktürme çalışması sonucunda çökeltideki kristal yapılar kalsiyum hidroksit, çinko oksit, ferrihidrit, kalsiyum demir oksit, ve sweetite'dir. En güçlü pikin çinko oksitte olduğu görülmektedir. Şekil 3.10'a göre pH 4, sıcaklık 90°C, süre 120 dakika olacak şekilde yapılan çöktürme çalışması sonucunda oluşan çökeltide ferrik oksit, magnetit, akagenit, ferrihidrit, götit kristal yapıları gözlenmiştir.



Şekil 3.9: pH 4, sıcaklık 60°C, 60 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.



Şekil 3.10: pH 4, sıcaklık 90°C, 120 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.

4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Yapılan tüm çalışmalar doğrultusunda, aşağıda listelenen sonuçlara ulaşılmıştır.

- Flotasyon atığına ait 3 farklı elek analizi sonuçları incelendiğinde, en küçük elek aralığına ait XRD analizlerinde diğer elek aralıklarından farklı olarak çinko hemimorfit yapıda da bulunduğu görülmüştür.
- Flotasyon atığının %Zn ve %Fe konsantrasyonları yapılan yaş analizler sonucunda 17,80 ve 11,40 olarak bulunmuştur.
- Çalışmada kullanılan elek aralığındaki flotasyon atığına uygulanan faz analizleri sonucunda tespit edilen fazlar kalsiyum karbonat, çinko karbonat, serüzit, götit, silika, manyetit, kurşun oksit, ve hemimorfitir. Yapıda ana faz kalsiyum karbonattır. İkinci en yüksek konsantrasyona ait faz ise çinko karbonattır. Serüzit, götit, silika, manyetit, kurşun oksit, ve hemimorfit fazları ise yapıda minör olarak yer almaktadır.
- Tüm elek aralıklarında çinko karbonat fazı görülürken 36 µm tane boyutu altındaki elek aralığında hemimorfit yapıda da çinko bulunduğu için çalışmaya 36 µm altındaki tane boyutuna sahip numunelerle devam edilmiştir.
- Optimum liç parametrelerini belirlemek için ön çalışma olarak 3 farklı oksitleyici ajan kullanarak sülfürik asit liçi gerçekleştirilmiştir. Oksitleyici ajan olarak kullanılan sakkaroz – sülfürik asit liçi sonucunda liç artığı faz analizinde çinko kaldığı gözlenmiştir. Çinko ekstraksiyonu ise %88 olarak tespit edilmiştir. Hidrojen peroksit – sülfürik asit liçi sonucunda ise daha selektif bir liç yapıldığı gözlenmiştir. Çinko ekstraksiyonu %64 olarak kalmıştır. Çözeltiye alınan demir miktarında ise radikal düşüş gözlenmiştir. Taguchi metodu kullanılarak yapılan liç çalışmaları sonucunda optimum liç sıcaklığı 80°C, karıştırma hızı 300 rpm, asit konsantrasyonu 2 mol/litre, oksitleyici ajan olarak H₂O₂, liç süresi olarak da 60 dakika olduğu tespit edilmiştir. Liç işleminde sabit tutulan parametreler ise 36 µm altındaki tane boyutu ve 1/10 katı/sıvı oranı olmuştur.
- Optimum liç koşullarında gerçekleştirilen liç işlemi sonucunda elde edilen çözeltiye element analizi yapılmıştır. Element analizi sonucunda Zn-Pb

flotasyon atığından bulunan çinko %92.93 oranda çözeltiye alınmıştır. Demir ise %81,71 oranla çözeltiye alındığı gözlenmiştir.

- Optimum liç koşulları uygulanarak hazırlanan stok çözeltiye NaOH kullanarak demir çöktürme işlemi uygulanmıştır. NaOH eklenerek kontrollü bir şekilde pH 2 yapılan çözeltelerde herhangi bir çökelti gözlenmemiştir. Çözelti pH'ı 3 ve 4 olarak ayarlanan çökeltme işlemlerinde çökelek oluşumu gözlemlenmiştir. pH 3 olarak ayarlanan çökeltme işlemlerinde oluşan çökeleğe XRD analizi uygulandığında kompleks bir yapı olduğu gözlenmiştir. pH 4, sıcaklık 60 °C, ve süre 60 dakika ayarlanarak 500 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen demir çöktürme işlemi sonucunda çökeltiye çinkonun da yüksek oranda geçtiği element analizi ve XRD analizleri sonucunda görülmüştür. pH 4, sıcaklık 90 °C, ve 120 dakika çöktürme süresi uygulandığında çözeltideki demir %99.4 oranla çöktü, çinko ise %92.78 oranla çözeltide kalmıştır.
- Bu çalışmanın devamında demirin Jarosit olarak tek fazda çöktürülmesi üzerine çalışmalar yapılması önerilmektedir. Bu sayede demirin farklı proseslerde hammadde olarak kullanılmasına olanak sağlayabilir. Çözeltiye alınan çinkonun ise çinko hidroksit olarak çöktürülmesi üzerine çalışmalar yapılması önerilir.

KAYNAKLAR

- Asadi, T., Azizi, A., Lee, J., & Jahani, M.** (2017). Leaching of zinc from a lead-zinc flotation tailing sample using ferric sulphate and sulfuric acid media. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(5), 4769-4775. doi:10.1016/j.jece.2017.09.005
- Asimi, A., Gharibi, K., Abkhoshk, E., Moosakazemi, F., & Chelgani, S. C.** (2020). Effects of Operational Parameters on the Low Contaminant Jarosite Precipitation Process-an Industrial Scale Study. *Materials*. 13(20), 4662. doi:10.3390/ma13204662
- Atak, S.** (1990). Flotasyon. İstanbul: *İstanbul Teknik Üniversitesi Vakfı*, Yayın No:34, Sayfa:222. İstanbul.
- Ayhan, A.** (1984). Genetic comparison of lead-zinc deposits of Central Taurus. In: Tekeli O, Göncüoğlu MC (eds) *International symposium on the Geology of the Taurus Belt*, September 1983, General Directorate of Mineral Research and Exploration Ankara, Ankara-Turkey, pp 335-342
- Canbazoglu, M., Kul, M., Kaya, Ö., & Kulaksız, İ.** (2008). TÜBİTAK Proje No: 106M285, 175, Sivas.
- Chen, T. T., & Cabri, L. J.** (1986). Mineralogical overview of iron control in hydrometallurgical processing. In: Dutirzac, J.E., Montemius, A.J. (Eds.), *Iron Control in Hydrometallurgy*. Ellis Horwood, England, pp. 19-55.
- Christie, T., & Brathwaite, B.** (1995). Mineral Commodity Report 6 Lead and Zinc, New Zealand: Institute of Geological and Nuclear Sciences Ltd.
- Claassen, J. O., & Sandenbergh, R. F.** (2007). Influence of Temperature and Ph on the Quality of Metastable Iron Phases Produced in Zinc-Rich Solutions, *Hydrometallurgy*, 86, 178-190.
- Çevrim, M.** (1984). Die Zink-Blei-vererzungen des Aladag-Gebietes/TÜRKEI mit betrachtungen zur palaokastentwicklung *PhD thesis Aachen*,

Rheinisch-Westfalischen Technischen Hochschule, pp. 184
(unpublished).

Çilingir, Y. (1996). Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri (Cilt 1) D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Baskı Ünitesi No:198, İzmir.

Davey, P. T., & Scott, T. R. (1976). Removal of Iron From Leach Liquours by the Goethite Process, *Hydrometallurgy* 2, pp. 25-33.

Demir, N. (1998). Niğde-Çamardı-Tekneli yöresindeki çinko-kurşun maden yataklarının bölgesel jeolojik evrimi ile ilişkileri [Relations with regional geological evolution of zinc-lead deposits in Niğde-Çamardı-Tekneli region]. *PhD thesis Çukurova University*, pp. 159 (in Turkish, unpublished).

Drzymala, J. (2007). Mineral Processing-Foundation of Theory and Practice of Minerallurgy. Wraclaw: Drzymala, Jan.

Engelbrecht, J. A., & Woodburn, E. T. (1975). The effects of froth height, aeration rate, and gas precipitation on flotation, *J. of South African Ins. of Mining and Metal*, Oct., 76, pp. 125-132.

Gupta, C. K. (2003). Chemical Metallurgy: Principles and Practive, *Wiley-VCH*; 1 edition.

Güler, E. (2008). Çinko Tesisi Liç Artıklarından Metal Geri Kazanım Yöntemlerinin Araştırılması. *Doktora Tezi*, Dokuz Eylül Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Hanilci, N., & Öztürk, H. (2011). Geochemical/isotopic Evolution of Pb-Zn Deposits in the Central and Eastern Taurides, Turkey. *Int Geol Rev* 53(13):1478-1507.

Jha, M., Kumar, V., & Singh, R. (2001). Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Industrial Wastes, *Resources, Conservation and Recycling*, 33(1), 1-22. doi:10.1016/s0921-3449(00)00095-1.

Kaya, M. (2023). Recycling Technologies for Secondary Zn-Pb Resources, First Edition. *The Minerals, Metals & Materials Series*, (pp. 6). https://doi.org/10.1007/978-3-031-14685-5_1.

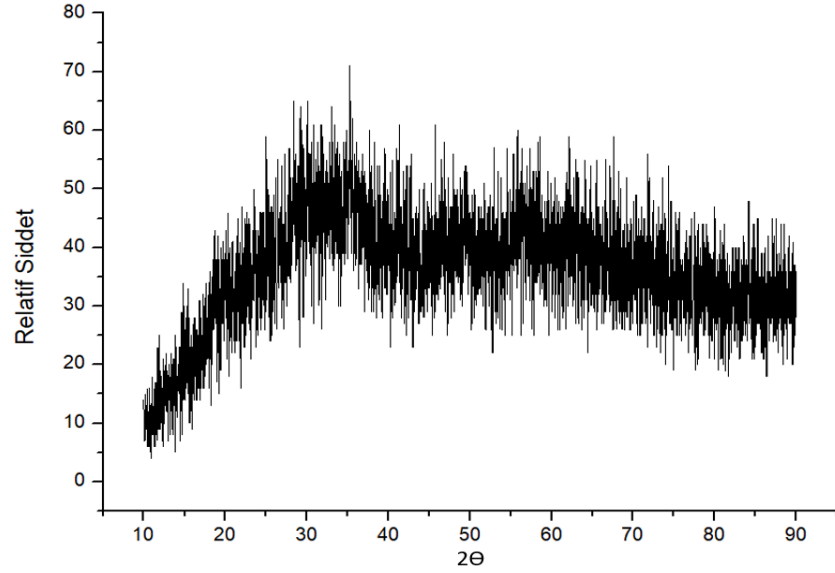
- Kaya, M., & Laplante, A.** (1988). Evolution of the Potential of Washwater Addition and Froth Vibration on Gangue Entrainment in Mechanical Flotation Cells, *II. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu Bildirileri* (Ed: Y. Aytekin), İzmir, pp. 175-184.
- Kaya, M., Kursunoglu, S., Hussaini, S., & Gul, E.** (2020). Leaching of Turkish Oxidized Pb-Zn Flotation Tailings by Inorganic and Organic Acids. In: TMS-2020, *9th Inter. Sym. On Lead and Zinc Processing*, PnZn2020, San Diego, USA, Proceedings, pp. 447-468.
- Kaytaz, Y.** (1990). Cevher Hazırlama. İ.T.Ü. Matbaası Gümüşköy, ISTANBUL.
- Kirjavainen, V. M.** (1996). Review and Analysis of Factors Controlling the Mechanical Flotation of Gangue Minerals, *Inter. J. Miner. Process*, 46(1-2), pp. 21-34.
- Kirjavainen, V. M., & Laapas, H. R.** (1988). A Study of Entrainment Mechanism in Flotation, *XVI Inter. Mineral Processing Congress* (Ed: K.S.E Forssberg), Elsevier, Amsterdam, pp:665-677.
- Kropschot, S. J., & Doebrich, J. L.** (2011). Uses of Zinc: The Metal that is Key to Preventing Corrosion, United States Geological Survey Fact Sheet.
- Kurama, H., & Göktepe, F.** (2003). Recovery of Zinc from Waste Materials Using Hydrometallurgical Processes, *Environmental Progress*, 22(3), pp:161-166. Doi:10.1002/ep.670220313.
- Kursunoglu, S., Top, S., & Kaya, M.** (2020). Recovery of Zinc and Lead from Yahyali Non-sulphide Flotation Tailing by Sequential Acidic and Sodium Hydroxide Leaching in the Presence of Potassium Sodium Tartrate, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30(12), 3367-3378. Doi:10.1016/s1003-6326(20)65468-1.
- Lee, J.** (2008). Zinc to Shine from 2-year Doldrums, <https://www.kitco.com/ind/Lee/oct202008.html> (accessed 6.3.22).
- Lutandula, M. S., & Maloba, B.** (2013). Recovery of Cobalt and Copper Through Reprocessing of Tailings from Flotation of Oxidised Ores, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1085-1090. Doi:10.1016/j.jece.2013.08.025.

- Mehdilo, A., Zarei, H., Irannajad, M., & Arjmandfar, H.** (2012). Flotation of Zinc Oxide Ores by Cationic and Mixed Collectors, Elsevier, Minerals Engineering, pp:36-38.
- Metag, & Stolberg.** (1971). Zamanti Kurşun-Çinko Projesi Nihai Raporu, Maden Sahalarının Jeolojisi ve Paleontolojisi; DPT Müsteşarlığı Rap., c.IV, 191 s., Ankara.
- Monhemius, A. J.** (2016). The Iron Elephant a Brief History of Hydrometallurgists Struggles with Element No. 26, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Moradi, S., & Monhemius, A. J.** (2011). Mixed Sulphide-oxide Lead and Zinc Ores: Problems and solutions, Minerals Engineering, 24(10), 1062-1076. Doi:10.1016/j.mineng.2011.05.014.
- Önal, G.** (1998). Turkey Lead Inventory, Istanbul Exporters Association, 16p.
- Önal, G., Bulut, G., Gül, A., Kangal, O., Perek, K. T., & Arslan, F.** (2005). Flotation of Aladag Oxide Lead-Zinc Ores, Minerals Engineering, 18, pp:279-282.
- Rao, S., Yang, T., Zhang, D., Liu, W., Chen, L., Hao, Z., Xiao, Q., & Wen, J.** (2015). Leaching of Low Grade Zinc Oxide Ores in NH_4Cl - NH_3 Solutions with Nitrilotriacetic Acid as Complexing Agents, Hydrometallurgy, pp:101-106. Doi:10.1016/j.hydromet.2015.10.013.
- Ruşen, A., Sunkar, A. S., & Topkaya, Y. A.** (2008). Zinc and Lead Extraction from Çinkur Leach Residues by Using Hydrometallurgical Method, Hydrometallurgy, 93(1-2), pp:45-50. doi:10.1016/j.hydromet.2008.02.018.
- Ruşen, A., & Topçu, M. A.** (2018). Investigation of zinc extraction from different leach residues by acid leaching, *International Journal of Environmental Science and Technology* 15, 69-80.
- Salehfard, M., Noaparast, M., Shafaei, S. Z., & Abdollahi, H.** (2018). A Comparative Study of Two-stage Flotation of Zn and Pb Oxide Minerals Using Anionic, Cationic, and Mixed (cationic/anionic)

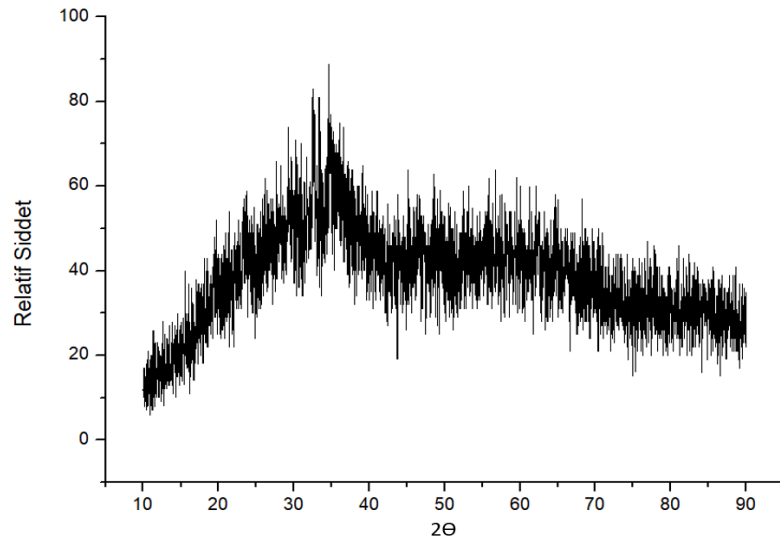
- Collectors, Journal of Mining Environment, Vol.9, No. 4, pp:1019-1033. Doi:10.22044/jme.2018.6760.1498.
- Shamsuddin, M.** (2021). Physical Chemistry of Metallurgical Processes, Second Edition, The Minerals, Metals & Materials Series, (pp.219-429) doi:10.1007/978-3-030-58069-8.
- Smith, P. G., & Warren, L. J.** (1989). Entrainment of Particles into Flotation Froths, Frothing in Flotation (Ed: J.S. Laskowski), Gordon and Breach Science, 123-145.
- Sönmez, S., Aktaş, S., & Açma, E.** (2003). A Study on the Treatment of Wastes in Hot Dip Galvanizing Plants, Canadian Metallurgical Quarterly, 42(3), 289-300. Doi:10.1179/cm.2003.42.3.289.
- Şenoğlu, B., & Acıtaş, Ş.** (2018). İstatistiksel Deney Tasarımı. 99.
- Tasgetiren, S.** (2014). Kalite İçin Deney Tasarımı. February.
- Taylan, D.** (2009). Taguchi Deney Tasarımı Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta. 73.
- Wang, X., Yang, D., Srinivasakannan, C., Peng, J., & Ju, S.** (2014). A comparison of the conventional and ultrasound augmented leaching of zinc residue using sulphuric acid. Arabian Journal for Science and Engineering, 39, 163-173.
- Yıldırım, S.** (2011). Ürün Tasarımı Geliştirilmesi: Taguchi Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara. 70.
- Yanbo, S., & Xin, T.** (2016). Study of New Process Technology for Low-Grade Refractory Zinc Oxide Ore, Procedia Environmental Sciences, 31, 195-203. Doi:10.1016/j.proenv.2016.02.026.
- Yıldız, N.** (2007). Cevher Hazırlama. Ankara: Ertem Basım Yayın Dağıtım Sanayi ve Ticaret Ltd. Şti. Sayfa:492. Ankara

EKLER

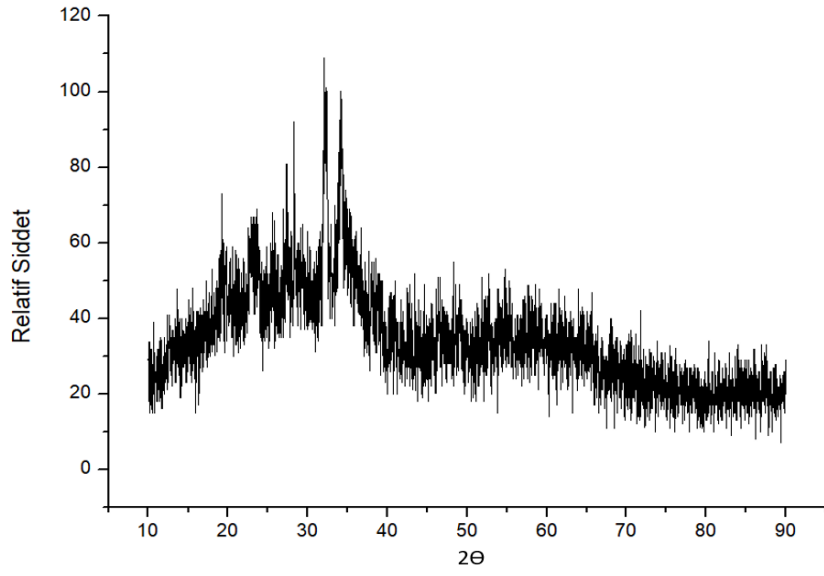
EK A: XRD Paternleri



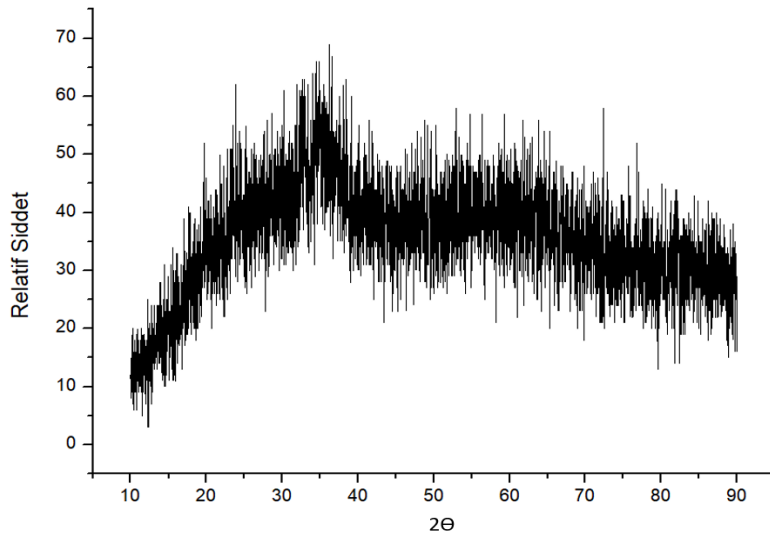
Şekil A. 1: pH 3, sıcaklık 25°C, 120 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.



Şekil A. 2: pH 3, sıcaklık 60°C, 180 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.



Şekil A. 3: pH 3, sıcaklık 90°C, 60 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.



Şekil A. 4: pH 4, sıcaklık 25°C, 180 dakika süreyle yapılan çöktürme çalışması XRD paterni.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ahmet ALAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2021, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya - Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2023 yılından itibaren Asos Proses Makine San. Ve Tic. A.Ş. işletmesinde Proses Geliştirme Mühendisi olarak çalışmaktadır.

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Alan A., Satılmış A. S., Sönmez, M. Ş.** 2024. Zinc Recovery from Zn-Pb Flotation Tailings. *International Graduate Research Symposium*, May 8-10, 2023 Istanbul, Turkey.