

Araştırma Makalesi -Research Article

Çanakkale Yenice Çinko Konsantrelerinden Çinko Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyon ve Elektro-Oksidasyonun Etkisi

The Effect of Mechanical Activation and Electro-Oxidation on Zinc Extraction from Çanakkale Yenice Zinc Concentrated

Doğan Çemrek¹, Figen Algül^{2*}, Hasan Algül³, Ahmet Alp⁴

Geliş / Received: 03/02/2022

Revize / Revised: 13/04/2022

Kabul / Accepted: 20/04/2022

ÖZ

Çinko üretimi için dünyada en çok kullanılan cevherler sfaleritlerdir. Halen konsantre halde yurt dışına satılan bu bölge konsantrelerinden alternatif bir proses ile çinko ekstraksiyon koşulları araştırılmıştır. Çanakkale-Yenice bölgesi çinko cevherleri önce kırılıp öğütülmüş ve sonrasında gezegensel değirmende mekanik olarak aktive edilmiştir. Mekanik aktivasyon işlemi için 1/30 katı/bilya oranı, 2 saat işlem süresi ve 600 devir/dk işlem parametreleri optimize edilmiştir. Ardından liç çalışmaları elektrooksidasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Liç çalışmaları ile en yüksek çinko ekstraksiyon verimi %90,78 olarak elde edilmiştir. Çalışmalarda analiz ve karakterizasyon için XRF, X-ray, AAS, SEM-EDS-Mapping çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler- Çinko konsantresi, Mekanik Aktivasyon, Elektro-Oksidasyon Liçi

ABSTRACT

The most commonly used ores in the world for zinc production are sphalerites. Zinc extraction conditions were investigated with an alternative process from the concentrates of this region, which are still sold abroad in concentrated form. Çanakkale-Yenice region zinc ores were first crushed and ground and mechanically activated in the planetary mill. For the mechanical activation process, 1/30 solid/ball ratio, 2 hours processing time, and 600 cycle/min process parameters was optimized. Then, leaching studies were carried out by electrooxidation method. The highest zinc extraction efficiency was obtained as 90.78% by leaching studies. In our study, XRF, X-ray, AAS, SEM-EDS-Mapping studies were carried out for analysis and characterization.

Keywords- Concentrated Zinc Ore, Mechanically Activation, Electro-Oxidation, Leaching

¹İletişim: tercelkermec@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-8881-5604>)

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye

^{2*} Sorumlu yazar iletişim: figenozboz@gmail.com (<https://orcid.org/0000-0002-0314-1613>)

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Doğal Kaynak ve Atık Değerlendirme Laboratuvarı, Sakarya, Türkiye

³İletişim: halgul@sakarya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-4348-8865>)

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Sakarya, Türkiye

⁴İletişim: alp@sakarya.edu.tr (<https://orcid.org/0000-0002-6164-4729>)

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Mühendislik Fakültesi, Sakarya Üniversitesi, Doğal Kaynak ve Atık Değerlendirme Laboratuvarı, Sakarya, Türkiye

I. GİRİŞ

Dünyada çinko üretimi cevherlerden ve hurda malzemelerden olmak üzere iki türdür [1]. Çinko cevherleri çoğunlukla kurşunlu mineralleri ihtiva ederken, gümüş ve bakır bileşikleri bulunan cevherlere de sahip olabilmektedir [2]. Dünyada pirometalürjik ve hidrometalürjik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilen çinko üretimi, hurda malzemelerin yanında ençok sfalerit (ZnS) mineralinden üretilmektedir. Sülfürlü çinko konsantreleri öncelikle yüksek sıcaklıkta hava atmosferinde kavrulurken çinkonun yaklaşık %90'ı çinko okside dönüşürken, %10'luk kısmı ise çinko ferriti ($ZnFe_2O_4$) oluşturmaktadır. Üretilen çinko oksit esaslı ürün (kalsine), daha sonra ya karbon/CO ile redüklenecek (pirometalürjik proses) ya da liç edildikten (hidrometalürjik proses) sonra elektroliz ile metalik çinko üretilmektedir [1].

Cevherden çinko üretiminde şimdiye kadar kullanılan pirometalürjik yöntemler çevreye zarar vermektedir. Prosesler verim açısından düşük kaldığı için hem temiz hem de daha uygulanabilir bir yöntem olması sebebiyle hidrometalürjik–elektrometalürjik işlemler daha fazla tercih edilmektedir. Dünyadaki çinko üretiminin %90 dan fazlası bu yöntemle üretilmektedir [3].

Cevher hazırlama proseslerinde uygulanabilen mekanik aktivasyon işlemi, ekstraktif metalürjide özel bir öneme sahiptir. Katı maddelerin mekanik aktivasyonu için Thiessen, Magma-Plazma Modeli'ni ortaya koymuş olup, buna göre birbirine çarpışan iki partikülün temas ettiği noktalarda büyük bir enerji oluşmaktadır. Bu enerji katı maddeyi bir üst enerji seviyesine çıkararak meydana gelen elektron ve foton yayını, plazmatik bir hal oluşturmaktadır. Mekanik aktivasyonla çözünme veriminin yükselmesi, artan spesifik yüzey alanı (alan/kütle oranı) ilave olarak yapıda meydana gelen düzensizlikler, minerallerin amorf bir karaktere bürünmesi, tercihli çözümler için gerekli olan uygun kristal alanlarının ortaya çıkması ve aktivasyon işlemi sırasında mineral partiküllerinin yüzeyinde meydana gelen oksidasyonlar sayesinde olmaktadır [4].

Elektrooksidasyon yöntemine anodikoksidasyon da denilmekte olup, Ti, Ru, Pt, ve paslanmaz çelik gibi elektrotlar kullanılarak anot yüzeyinde çıkan O_2 yardımıyla sülfürlü cevherlerin oksidasyonun elektrolit içinde yapılmasıdır. Elektrooksidasyonla birçok madde oksidasyona uğratılabilir. Anot, elektrooksidasyon işleminden maddenin oksidasyona uğramasında ana rol oynamaktadır. Anot malzemesinin yanı sıra elektroliz işleminin gerçekleştirildiği çözeltinin sıcaklığı, akım miktarı (voltaj) da oksidasyon işlemi için önemli parametrelerdir [5].

Literatürde atıklardan çinko üretimi hususunda birçok çalışma vardır. Bunlardan birinde elektrik ark fırın tozları için çalışılmıştır. Tozlar NaOH çözeltisinde liç edilmiştir. NaOH çözeltisinde en yüksek liç verimi 10 M çözeltide, 130 dakika sürede çinko için %35, kurşun için ise %65 olarak elde edilmiştir. Liç sonrası çözeltiden çinko ve kurşun, sodyum sülfür ilavesi ile çöktürülmüştür [6]. Bir başka çalışmada, kurşun-çinko flotasyon tesisinden düşük konsantrasyonlu sülfürlü konsantresi homojenize edilmiştir. Akabinde bakteriyel liç işlemi $45^\circ C$ 'de, 150 devir/dk karıştırma hızında, %15 katı içeren 0,4 g/L $(NH_4)_2SO_4$, 0,5 g/L $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, 0,4 g/L K_2HPO_4 , 45 g/L $FeSO_4$, 10 g/L kükürt ilavesiyle oluşturulmuş pH' ın 1,8 olduğu çözeltide 15 gün süresince uygulanmıştır. Demirin çözeltiden uzaklaştırılması sonrası %99,9 'luk verimle solventekstraksiyon uygulanmıştır [7]. Çin'in oksitli-sülfürlü çinko cevheri üzerine %0 ile %25 aralığında Na_2O_2 içeren çözümlerde 10-70 dakika sürelerde, $200-700^\circ C$ 'lere $10^\circ C/dk$ ısıtma rejimi uygulanarak ve mevcut sıcaklıkta 5 dakika bekletme koşullarında mikrodalga liçi uygulanmıştır. Çalışmada $200^\circ C$ 'den düşük ve yüksek sıcaklıklarda meydana gelen reaksiyonlar etraflıca irdelenmiştir. Mikrodalgasız liç verimi yaklaşık %30 düzeyinde iken, mikrodalga ile çinko liç verimi 0,75 dakikada %80 civarına ulaşmıştır [8].

Bu çalışmada, yurt dışına satılan Çanakkale bölgesi sülfürlü çinko konsantresinden çinkonun kazanımı için pirometalürji ya da hidrometalürji proseslerin kullanımı yerine alternatif bir yöntem olan elektrooksidasyon yöntemiyle liç işlemi araştırılmıştır. Elektrometalürjik bir uygulama olan ve halihazırda endüstriyel olarak çinko üretimi açısından kullanılmayan elektrooksidasyon yöntemi kullanılarak sülfürlü çinko cevherlerinin liç verimine etki eden parametreler incelenerek literatüre de önemli özgün bilgiler sunulmaktadır.

II. MALZEME VE YÖNTEM

A. Malzeme

Bu çalışmada kullanılan çinko sülfür konsantresi, Çanakkale-Yenice yöresinden OREKS MADENCİLİK LTD.ŞTİ 'den temin edilmiştir. Konsantre kırıldıktan sonra 24 saat Fritch marka bilyalı değirmende 200 devir/dk. da öğütülmüş ve numune homojen hale getirilmiştir. Neminden arındırılmak üzere 24 saat etüvde bekletilmiş ve akabinde 74 mesh elek altına elenmiştir. Sonraki çalışmalar bu numune kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

B. Yöntem

1) *Kimyasal Analiz:* Konsantrenin analizi XRF analizi BRUKER AXS 'in S8 Tiger Dalga boyu Dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmış olup, analiz sonucu aşağıdaki Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Numunenin kimyasal bileşimi.

Bileşenler	ZnO	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SiO ₂	PbO	Diğer	K.K	Nem
%	41,75	30,48	3,50	1,59	1,56	1,27	0,66	18,03	1,16
Element	Zn	S	Fe	Na	Si	Pb	-	-	-
%	33,5	12,19	2,45	1,18	0,73	1,18	-	-	-

Tablo 1 'de cevherin elementel oranda ağırlıkça çinko içeriği %33,5 olduğu görülmektedir.

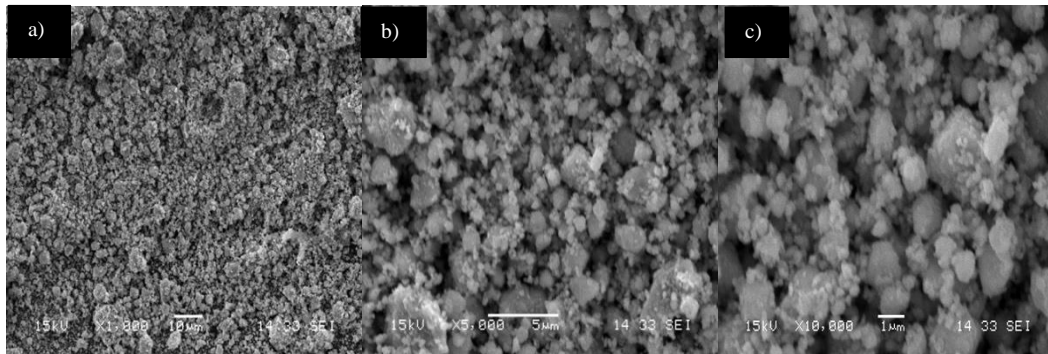
2) *Mekanik Aktivasyon Çalışmaları:* Numunelerin aktivasyon işlemi için Fritch marka gezegensel bilyalı değirmen kullanılmıştır. Aktivasyon için WC hazne kullanılmış olup, aktivasyonda 10 mm çaplı 45 adet WC bilyalar kullanılmıştır. Bilya/numune ağırlık oranı 30 olarak seçilmiştir. Aktivasyon işlemleri kuru ortamda gerçekleştirilmiştir. Mekanik aktivasyon için ilk önce devir çalışmaları yapılmış olup, 1 saat süre ile katı/bilye oranı 1/30 sabit parametrelerde en uygun devir tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışılan devirler 400, 500 ve 600 olup, en uygun verilerin 600 devirde elde edilmesi nedeniyle bu devir sabit alınarak süre çalışmaları için 2 ve 3 saatlik sürelerde çalışılmıştır. Süre için ise en optimum nokta 2 saat olarak bulunmuştur.

3) *Liç Çalışmaları:* İlk liç deneylerinde kullanılacak 3 M'lık sülfat asidi çözeltilerini hazırlamak için 1,84 g/cm³yoğunluğunda %98'lik sülfürik asit kullanılmıştır. Her bir deneyde 5 gram sfalerit cevher numunesi kullanılmıştır. Bu numunelerdeki çinko miktarı böylece 1,675 gram olmaktadır. Daha önceki literatür çalışmalarından elde edilen verilere bağlı olarak ilk çalışmalarda oda sıcaklığında 3 M 'lık sülfürik asit çözeltilisinde, 300 rpm karıştırma hızı, 1 saat süre ve 1/30 katı/sıvı oranı seçilerek voltaj çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra liç sıcaklığı, süre, derişim ve katı/sıvı oranı çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

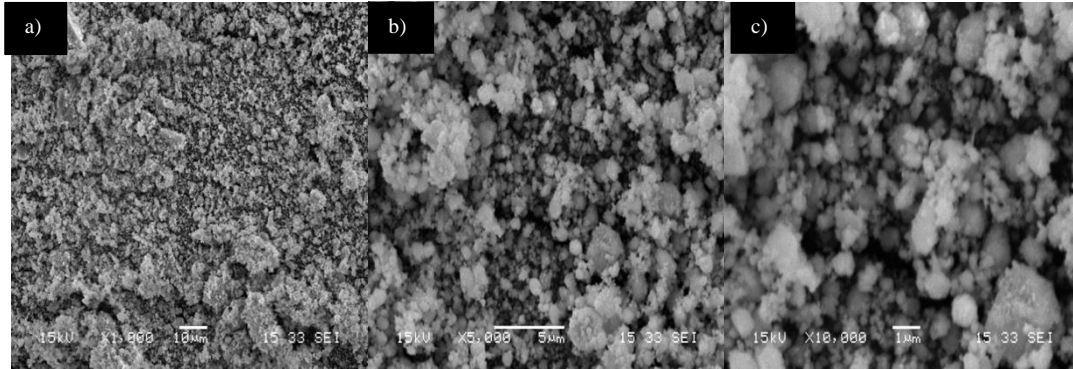
III. DENEYSEL BULGULAR

A. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

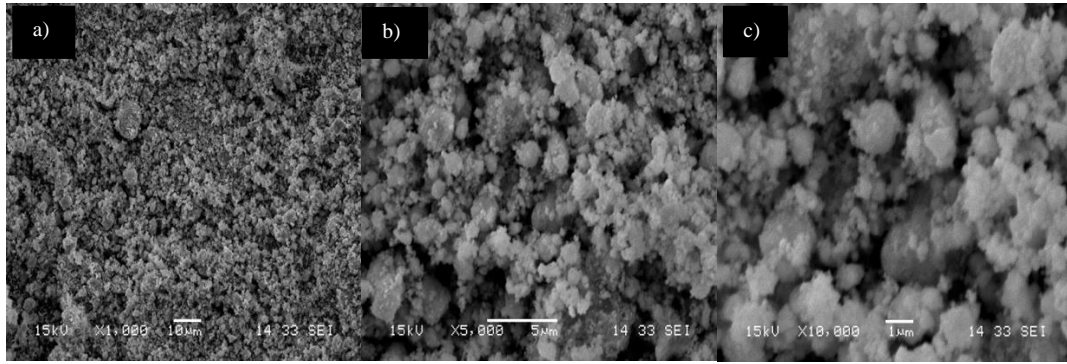
1) *Değirmen Devir Sayısı Çalışmaları:* Gezegensel bilyalı değirmende 400, 500 ve 600 devirde 1 saat süreyle çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen numunelerin SEM görüntüleri aşağıda Şekil 1, Şekil 2 ve Şekil 3'te verilmektedir.



Şekil 1. 400 devirde 1 saat mekanik aktive edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) x1000, b) x5000, c) x10000



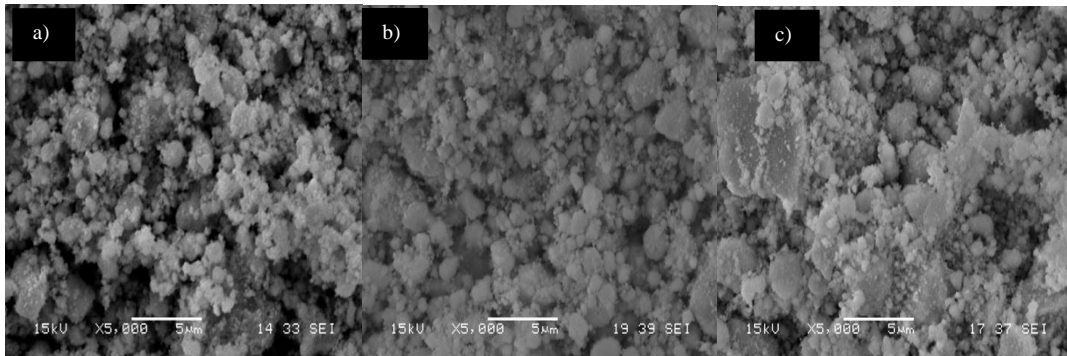
Şekil 2. 500 devirde 1 saat mekanik aktive edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) x1000, b) x5000, c) x10000



Şekil 3. 600 devirde 1 saat mekanik aktive edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) x1000, b) x5000, c) x10000

Devir çalışmalarında en iyi verimin 600 devirde elde edildiği SEM görüntülerinden görülmektedir. 400 devir/dk. ve 500 devir/dk. parametreleri ile aktivasyon sonrası elde edilen taneciklerin nispeten daha iri taneli olduğu, serbestleşmenin yeterince olamadığı görülmüştür. Zira çinkonun çözünmesi için serbestleşmesi gerektiği de açıktır. Serbestleşme için en küçük ve küresel taneciklerin açığa çıkması 600 devir/dk. olan en yüksek devirde yapılan aktivasyon işlemi sonrasında gerçekleşmiştir. Devir çalışmalarının tamamlanmasına müteakip süre çalışmasına geçilmiştir. Bu amaçla daha önce birer saat süre ile çalışılan numune için 600 devirde mekanik aktivasyon süresi araştırılmıştır.

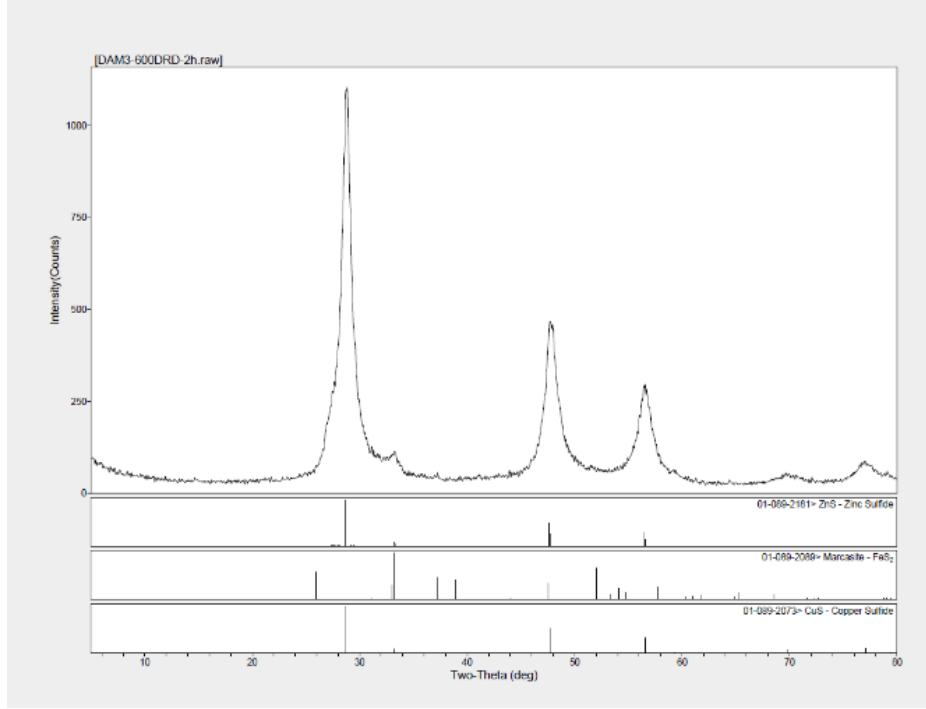
2) *Mekanik Aktivasyon İşleminde Süre Çalışmaları:* Gezegenel bilyalı değirmende 600 devirde 1, 2 ve 3 saat süreyle çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen numunelerin SEM görüntüleri aşağıda Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 4. 600 devirde farklı sürelerde mekanik aktive edilmiş numunelerin SEM görüntüleri; a) 1 saat, b) 2 saat ve c) 3 saat

Şekil 4a 'da görüldüğü gibi 1 saatlik sürede aktivasyon işlemine tabi tutulan numunenin nispeten iri taneli olduğu görülmektedir. Aktivasyon işlem süresinin 2 saat olduğu Şekil 4b görüntüsünden taneciklerin küçüldüğü ve homojen dağılımda olduğu görülmektedir. Aktivasyon işlem süresinin 3 saat olduğu numunenin görüntüsü olan Şekil 4c'de ise tanelerin aglomere olduğu irileştiği ve homojenitenin de bozulduğu anlaşılmaktadır. Böylece en uygun mekanik aktivasyon süresinin 2 saat olduğu anlaşılmaktadır.

Mekanik aktivasyon işlemi sonrası elde edilen numunelerin analizlerine göre liç tatbikatında küçülen çekirdek modeline ulaşmada birtakım güçlükler çıkarabilme ihtimali dolayısı ile 2 saatlik aktivasyon süresi fazlasıyla yeterlidir. Bu açıdan bundan sonraki çalışmalarda 2 saatlik süreyle mekanik aktive edilmiş numuneler kullanılmıştır. Elde edilen numunelerin faz bileşimlerini anlamak için XRD analizleri yapılmıştır. 2 saat süre ile mekanik aktivasyon işlemi uygulanarak elde edilen numunelerin XRD paternleri Şekil 5 'te görülmektedir.



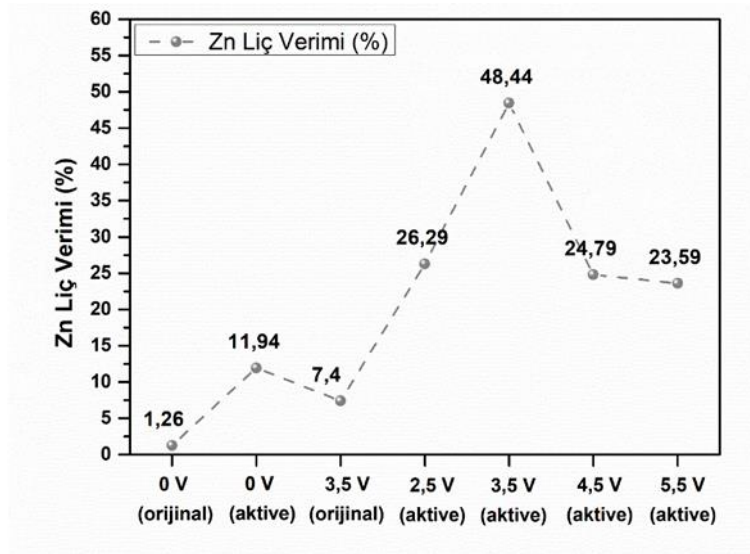
Şekil 5. 2 saat süre ile mekanik aktivasyon işlemi uygulanan numunelerin XRD paternleri

Şekil 5 'te görüldüğü gibi 2 saat aktive edilmiş cevherin 3 ana bileşeni mevcuttur. Bunların ZnS, FeS₂ ve CuS olduğu görülmektedir.

B. Liç Çalışmaları

Liç çalışmalarında 3M sülfürik asit çözeltisi, 1/30 katı/ sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı ve 25°C işlem sıcaklığı ve 60 dakika süre parametreleri kullanılmıştır.

1)Uygulanan Voltajın Liç Verimine Etkisi: Orijinal ve mekanik aktivasyon uygulanan numuneler kullanılarak farklı voltaj değerlerinde elektrooksidasyon destekli liç deneyleri yapılmıştır. Elektrooksidasyon liç işleminin direkt liç uygulamasına göre farkını inceleyebilmek için öncelikle direkt liç çalışmaları yapılmıştır. Böylece hem elektrooksidasyonun hem de mekanik aktivasyon işlemi uygulanarak hazırlanan numunelerin liç işlemindeki etkisi beraberince incelenmiştir. Elde edilen liç verimleri Şekil 6 'da görülmektedir.



Şekil 6. Uygulanan voltajın ve mekanik aktivasyon işleminin Zn liç verimine etkisi.

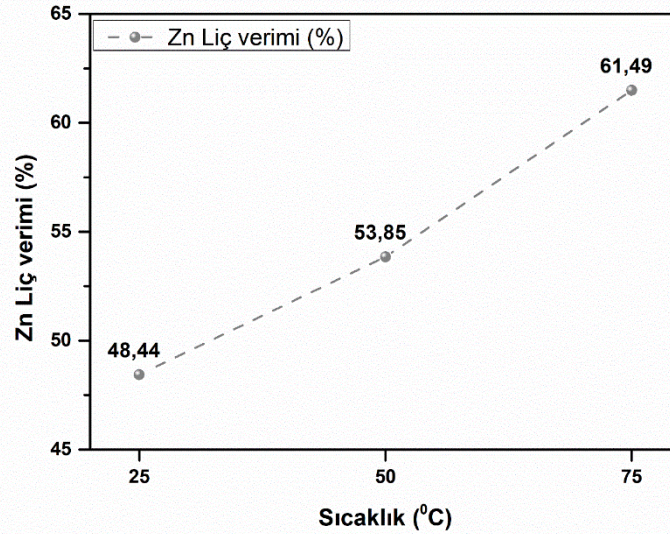
Şekilde 6 'da aktive edilmiş numunelerin 0, 2,5, 3,5, 4,5 ve 5,5 V uygulanarak elektrooksidasyon liçi ile elde edilen çinko ekstraksiyon veriminin 3,5 V'a kadar arttığı ve 3,5 V değerinden sonra uygulanan voltajın artırılması ile verimin azaldığı görülmektedir. Anodik oksidasyon ile yükseltgen ortam oluşturulmak istenen liç ortamında, 3,5 V değerinden sonra çözünme veriminin düşmesinin nedeni; partikül yüzeyinde oluşan elementel kükürdün pasivizasyon etkisi göstererek difüzyon hızını düşürmesi ve metallerin ekstraksiyonunu önemli ölçüde etkilemesi olabileceği gibi artan gerilim ile açığa çıkan daha fazla O₂'in anot yüzeyinde bir bariyer tabakası oluşturması ve sıvının (konsantrinin) anot yüzeyine gidişinin engellenmesi olabilir. Ayrıca çıkan O₂ 'in sülfürleri banyo yüzeyine taşınması ve bir köpük oluşturarak sıvı ile cevher partiküllerinin temasını azaltması da etkenler arasındadır [5-9]. Bu etkinin 3,5 V sonrası arttığı ve verimin yaklaşık %50 düştüğü görülmüştür. Aktive numunelerde en yüksek çinko veriminin 3,5 V 'ta elde edildiği görüldüğünden, aktive edilmemiş orijinal numunede de 0 ve 3,5 V'ta da elektrooksidasyon liçi yapılmıştır. Direkt liç işlemine göre 3,5 V 'ta elektrooksidasyonla liç işlemi yapılan numunenin çinko ekstraksiyonu 5,87 kat daha fazladır. Aktive edilmiş numunede ise 0 V'a göre 3,5 V'ta çinko ekstraksiyonu 4,1 kat artmıştır. Böylece hem elektrooksidasyon liç işleminin hem de mekanik aktivasyon işleminin liç verimini ciddi oranlarda artırdığı görülmektedir.

Liç sisteminde anot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ($ZnS + H_2SO_4 + 1/2O_2 \rightarrow ZnSO_4 + S^0 + H_2O$) sırasında açığa çıkan kükürdün aşağıdaki gibi yükseltgendığı literatürde ifade edilmiştir [5];



Elektrooksidasyon liç işlemi ile çözünmeyen elektrot anottur. Elektron üretimi ve yükseltgenme işlemi OH⁻ iyonları ile sağlanmaktadır. Böylece oluşan oksijen yükseltgeyici olarak sülfatların oluşumunu desteklemektedir. Elektrooksidasyon liç işleminde en iyi liç verimi 3,5 V uygulanan liç işleminde gerçekleşmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 3,5 V optimize edilmiştir.

2) *Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi*: Liç çalışmalarında mekanik aktivasyon uygulanan numuneler kullanılarak 3M sülfürik asit çözeltisi, 1/30 katı/ sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 60 dakika süre ve uygulanan voltajın 3,5 V olduğu parametreler sabit tutulmuştur. 25-50-75°C işlem sıcaklıkları sonrası liç verimleri Şekil 7'de incelenmiştir.



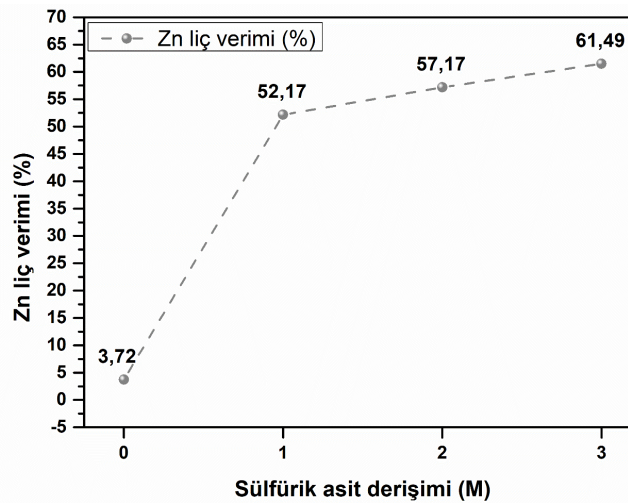
Şekil 7. Sıcaklığın Zn liç verimine etkisi.

Sıcaklık deneyleri göstermektedir ki artan sıcaklıkla birlikte çinkonun çözünme verimi artmaktadır. Sıcaklık çözünme reaksiyonları için gereken aktivasyon enerjisini sağlamakta olup, artan sıcaklıklar da çözünmeyi artırmaktadır. Ayrıca daha sıcak çözeltiler aşırı doymun çözeltiler olup, metal iyonlarının çökmeden bulunabileceği konsantrasyon daha fazladır. Yani sıcak çözeltiler daha fazla iyon bulundurma kapasitesine sahip olmaktadır. Dolayısı ile sıcak çözeltiler daha fazla çözme reaktivitesine sahiptir.

Artan liç sıcaklığı çinko verimini, asit konsantrasyonu ile paralel, tane boyutu ile ise ters orantılı etkiler. 30 ile 60°C arasında farklı sıcaklıklarda yapılan liç işlemlerinde en yüksek çinko verimine 60°C 'de ulaşıldığı raporlanmıştır [10].

Elektrooksidasyon liç işleminde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerde en iyi liç verimi 75°C 'de uygulanan liç işleminde gerçekleşmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 75°C optimize edilmiştir.

3)Çözelti Konsantrasyonunun Liç Verimine Etkisi: Saf su, 1M, 2M ve 3M sülfürik asit kullanarak çözücü ortamın etkisini incelemek için deneyler yapılmıştır. Deneylerde mekanik aktif numuneler kullanılarak, 1/30 katı/sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, uygulanan voltaj 3,5 V, 75°C işlem sıcaklığı ve 60 dakika süre parametreleri uygulanmıştır.



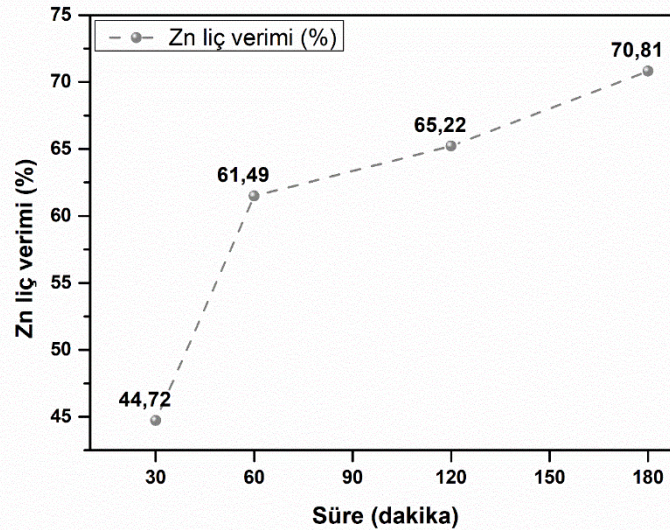
Şekil 8. Çözelti konsantrasyonunun Zn liç verimine etkisi

H₂SO₄ derişimi artışının çinko çözünme verimine etkisi Şekil 8 'de görülmektedir. Saf su ile başlanarak, yaklaşık 1'er molarlık artışlar şeklinde olduğunda çinko çözünme veriminde hızlı bir artış gözükmemektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda çözücü konsantrasyonunun artışıyla çinko çözünme oranının arttığı bulunmuştur. Çözücü reaktiviteleri açısından yapılan incelemede H₃PO₄ ve H₂SO₄'ün reaktivitelerinin HClO₄, HNO₃ ve HCl 'den daha yüksek olduğu, çözücüdeki proton ve anyon konsantrasyonundan kaynaklandığı ifade edilmiştir [10].

Liç işlemi sırasında (1), (2), (3) ve (4) numaralı reaksiyonların yanında meydana gelen diğer birkaç reaksiyon aşağıdaki gibidir;



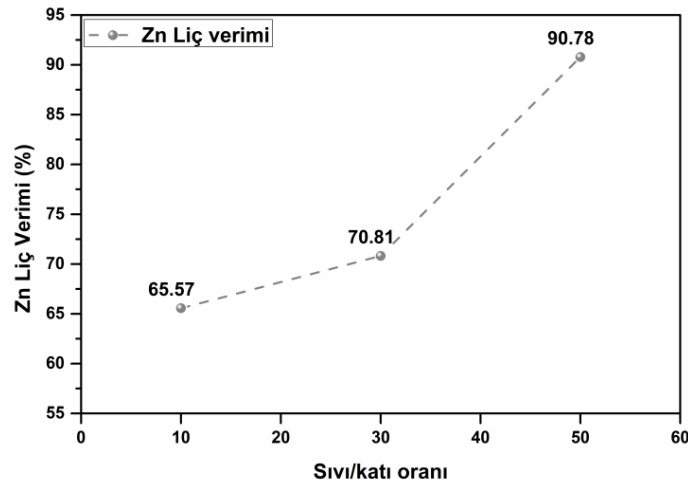
4)Sürenin Liç Verimine Etkisi: İşlem süresinin liç çalışmalarına etkisini incelemek için mekanik aktivasyon uygulanan numuneler kullanılarak 3M sülfürik asit çözeltisi, 1/30 katı/ sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, uygulanan voltajın 3,5 V olduğu ve sıcaklığın 75°C sabit tutulduğu deney parametreleri kullanılmıştır. 30dakika, 60 dakika, 120 dakika ve 180 dakika liç süresi sonunda çinko liç verimleri Şekil 9 'da incelenmiştir.



Şekil 9. Liç süresinin Zn liç verimine etkisi

Çözünme sırasında 1 saat deney süresinde ciddi bir çinko liç verimi gerçekleşmektedir. Daha uzun sürelerde 1 saatlik süreye göre artış daha sınırlı olmaktadır. Ancak artışın liç süresiyle devam ettiği de anlaşılmaktadır. Literatürde çinko liç atıklarından çinko kazanımında artan liç süresinin çinko verimini artırdığı gözlenmiştir [11]. Elektrooksidasyon liç işleminde sürenin çözünme verimine etkisinin incelendiği deneylerde en iyi liç verimi 180 dakika işlem süresinde gerçekleşmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda işlem süresi 180 dakika olarak optimize edilmiştir.

5)Sıvı/Katı Oranının Çinko Ekstraksiyon Verimine Etkisi: Sıvı/katı oranı, çözünme ortamında iyonların serbest kalıp çözeltilmeye geçmesi için önemli bir etkidir. Sıvı/katı oranı deneyi farklı oranlardaki katının çözünme verimliliğini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 10 'da verilmiştir. Deneylerde mekanik aktif numuneler kullanılarak, 3M sülfürik asit çözeltisi, 300 rpm karıştırma hızı, uygulanan voltaj 3,5 V, 75°C işlem sıcaklığı ve 180 dakika süre parametreleri uygulanmıştır.



Şekil 10. Sıvı/katı oranının Zn liç verimine etkisi

Sıvı/katı oranında Mekanik aktivasyon ile serbestleşen taneciklerin sülfürik asit ile çözünmesi daha da mümkün hale gelmektedir. Artan sıvı/katı oranı sayesinde çözeltiliye geçmek için ihtiyaç duyulan iyon miktarı ile verimde %38,5'luk bir artış gerçekleşmiştir.

Sıvı/katı oranının artışı ile çinko verimindeki ciddi artış, katının sıvı ile en ideal şartlarda reaksiyonuna imkân vermesinden dolayıdır. Ayrıca 50 sıvı/katı oranında liç verimi sonuçları en yüksek verimlere ulaşmasını, Nerst birim çözeltildeki iyon konsantrasyonunun yüksek olması durumunda iyonların ozmotik basıncının çözünmeyi zorlaştığı şeklinde ifade etmektedir. Dolayısı ile birim katı için 50 kat sıvının olduğu koşulda litre başına daha az iyon konsantrasyonu söz konusu olduğundan çözünme daha da kolaylaşmaktadır [12]. Belirli bir sıvı/katı oranından fazlası, reaktör hacminin yeterince kullanılamaması, fazla pulp ve çözelti ile uğraşılması, sonraki empürite giderimi ve metal kazanım aşamalarını da zorlaştıracığı nedenlerinden dolayı da endüstriyel açıdan istenmez. Literatürde yapılan bir çalışmada sıvıdaki ağırlıkça katı yüzdesinin artmasıyla çinko liç veriminin azaldığı tespit edilmiştir [11].

IV. SONUÇLAR

Çinko cevherlerinin elektrooksidasyonla çözünmesinde mekanik aktivasyonun önemli etkisi olduğu anlaşılmıştır. Voltaj deneylerinde çinko cevherindeki çinko en yüksek %48,44 'lük verimle 3,5V 'ta çözülmüştür. %61,49'lük yüksek çinko liç verimi 75 °C liç sıcaklığında elde edilmiştir. 3 M 'lık sülfat asidi konsantrasyonunda ve 180 dakika liç süresinde %70,81'lik liç verimlerine ulaşılmıştır. Sıvı/katı oranının 50 olduğu liç koşullarında en yüksek verime ulaşılmış olup, %90,78'dir. Bu verim deneylerde elde edilen en yüksek ekstraksiyon verimidir.

KAYNAKLAR

- [1] Demir, F. (2021). Mekanik aktivasyon yapılmış çinko konsantrelerinde kavurma sıcaklığının redüksiyonuna etkisinin termal analiz yöntemleri ile incelenmesi. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 9(2), 324-331.
- [2] *Applying geo science to Australia's most important challenges*. Zinc Geo science Australia, <https://www.ga.gov.au/education/classroom-resources/minerals-energy/australian-mineral-facts>, [Erişim tarihi: 01.02.2022].
- [3] Antuñano, N., Cambra, J. F., & Arias, P. L. (2016). Fluoride removal from Double Leached Waelz Oxide leach solutions as alternative feeds to Zinc Calcine leaching liquors in the electrolytic zinc production process. *Hydrometallurgy*, 161, 65-70.
- [4] Akyol, K. (2018). *Küre bölgesi kompleks sülfürlü bakır cevherlerinin anodik oksitleme yöntemi ile liçi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- [5] Özboz, F. (2017). *Rize bölgesi kompleks sülfürlü bakır cevherlerinin anodik oksitleme yöntemi ile liçi*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.

- [6] Youcai, Z., & Stanforth, R. (2000). Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3), 223-240.
- [7] Ahmadi, M., Hosseini, M. R., Ahmadi, A., & Foroutan, A. (2020). Continuous bio-hydrometallurgical extraction of zinc from a bulk lead-zinc flotation concentrate on a pilot scale. *Minerals Engineering*, 156, 106529.
- [8] Yang, K., Li, S., Zhang, L., Peng, J., Chen, W., Xie, F., & Ma, A. (2016). Microwave roasting and leaching of an oxide-sulphide zinc ore. *Hydrometallurgy*, 166, 243-251.
- [9] Sıtil, B., Keskin E., Turan M. D., & Altundoğan H. S. (2016). *Sülfürik Asit Varlığında Hava Oksijeni Kullanarak Küre Kalkopirit Konsantresinden Bakırın Ekstraksiyonu*. Fırat Üniversitesi, <https://silo.tips/download/slfrk-ast-varliinda-hava-oksijen-kullanarak-kre-kalkoprt-konsantresnden-bakirin-e>, [Erişim tarihi: 01.02.2022].
- [10] Souza, A. D. D., Pina, P. D. S., Lima, E. V. D. O., Da Silva, C. A., & Leão, V. A. (2007). Kinetics of sulphuric acid leaching of a zinc silicate calcine. *Hydrometallurgy*, 89(3-4), 337-345.
- [11] Sethurajan, M., Huguenot, D., Jain, R., Lens, P. N., Horn, H. A., Figueiredo, L. H., & van Hullebusch, E. D. (2017). Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues. *Journal of Hazardous Materials*, 324, 71-82.
- [12] Bor, F. Y. (1989). *Ekstraktif Metalurji Prensipleri Kısım II*. İTÜ Matbaası, İstanbul, 544.