

**SÜLFÜRLÜ OLMAYAN BİR ÇİNKO CEVHERİNİN
AMONYAK LIÇIYLA DEĞERLENDİRİLMESİ**

**EVALUATION OF A NON-SULFIDE ZINC ORE BY
AMMONIA LEACHING**

ARMAN EHSANİ

PROF. DR. ABDULLAH OBUT

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

Bu çalışmayı aileme ithaf ediyorum.

ÖZET

SÜLFÜRLÜ OLMAYAN BİR ÇİNKO CEVHERİNİN AMONYAK LIÇIYLA DEĞERLENDİRİLMESİ

Arman EHSANİ

Doktora, Maden Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdullah OBUT

Ağustos 2020, 78 sayfa

Bu çalışmada, tanımlanmasını takiben, Yahyalı (Kayseri) bölgesine ait sülfürlü olmayan bir çinko (simitsonit) cevherinin (DDM), sulu amonyak çözeltilerindeki çözünme davranımı (aynı bölgeye ait kimyasal ve mineralojik bileşimi farklı bir simitsonit cevheriyle (KM) birlikte) detaylı bir biçimde incelenmiş ve farklı deneysel koşullarda gerçekleştirilen çözme işlemleri sonrasında oluşan yüklü çözeltilerinden çeşitli çinko bileşiklerinin çöktürme (ve/veya kalsinasyon) yoluyla elde edilebilme koşulları ortaya çıkarılmıştır.

Yapılan kimyasal, X-ışını kırınımı (XRD) ve Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR) analizleri, deneysel çalışmalarda kullanılan DDM (%28,70 ZnO) ile KM (%23,73 ZnO) numunelerinin sülfürlü olmayan tipteki simitsonit ($ZnCO_3$) cevher numuneleri olduğunu ve bunların karbonatlı ana gang minerallerinin de sırasıyla kalsit ($CaCO_3$) ve dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) olduğunu göstermiştir.

Cevher numunelerinin oda sıcaklığındaki sulu amonyak çözeltilerinde farklı koşullarda (NH_3 derişimi: 1-13,3 M, karıştırma süresi: 15-120 dakika, katı/sıvı oranı: 0,075-0,50 g kuru katı/mL çözelti) $\text{ZnCO}_3 + \text{NH}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{+2} + \text{CO}_3^{-2}$ genel tepkimesi uyarınca çözeltiye alınmaları neticesinde, seçilen optimum koşulda (4 M NH_3 derişimi (başlangıç NH_3/Zn mol oranı: 7,52), 90 dakika karıştırma süresi ve 0,15 g/mL katı/sıvı oranı) DDM numunesindeki çinkonun %76,2'si (kadmiyumun %80,4'ü) ve KM numunesindeki çinkonun ise %50,8'i (kadmiyumun %45,4'ü) çözelti fazına alınabilmektedir. Çalışılabilecek en yüksek 13,3 M amonyak derişiminde (NH_3/Zn mol oranı: 25,08) ise DDM ve KM numuneleri için sırasıyla %79,7 Zn (%87,6 Cd) ve %65,3 Zn (%61,7 Cd) olan en yüksek çözünme oranı değerlerine ulaşılmıştır. Çözeltiye alma deneyleri sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katılar (liç artıkları) üzerinde gerçekleştirilen kimyasal, XRD ve FT-IR analizleri, sulu amonyak çözeltilerinin, karbonatlı ana gang minerallerine karşı, çinko cevher minerali olan simitsoniti seçimli olarak çözelti fazına alabildiğini göstermektedir. Amonyak derişimi yanında, bu tez çalışması kapsamında, karıştırma süresi ve katı/sıvı oranının etkileri de detaylı bir biçimde çalışılmıştır.

Çalışılan tüm deney koşullarında DDM numunesi için daha yüksek çinko (ve kadmiyum) çözünme oranı değerleri elde edilmesi nedeniyle, gerçekleştirilen çöktürme deneylerinde DDM numunesinin çözeltiye alınmasıyla oluşan yüklü çözeltiler kullanılmıştır. Çöktürme deneylerinde, sabit 7,52 NH_3/Zn mol oranında DDM numunesinin (daha fazla miktarda çinko içeren katı eldesi amacıyla) artan katı/sıvı oranı değerlerinde çözeltiye alınması sonrasında elde edilen ve "N60" (4 M NH_3 çözeltilerinde ve 0,15 g/mL katı/sıvı oranında çözme sonrası elde edilen yüklü çözelti), "N120" (8 M NH_3 çözeltilerinde ve 0,30 g/mL katı/sıvı oranında çözme sonrası elde edilen yüklü çözelti) ve "N200" (13,3 M NH_3 çözeltilerinde ve 0,50 g/mL katı/sıvı oranında çözme sonrası elde edilen yüklü çözelti) olarak isimlendirilen yüklü çözeltiler kullanılmıştır. Çöktürme işlemleri, her bir yüklü çözeltilerin, ayrı ayrı, 50°C-150°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda tümüyle kuruluğa kadar ısıtılmasıyla gerçekleştirilmiş olup her üç yüklü çözeltiden de 50°C'de tümüyle kurutma yoluyla çok düşük miktarlarda hidrozinkit içeren oldukça saf çinko amin karbonat ($\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{CO}_3)$) çökeltisi elde edilmiştir. 150°C'de tümüyle kurutma yoluyla ise N60 çözeltisinden saf, N120 çözeltisinden çok düşük

miktarlarda çinko amin karbonat içeren oldukça saf ve N200 çözeltisinden ise kayda değer miktarda çinko amin karbonat içeren hidrozinkit ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) katısı elde edilmiştir. Aynı koşullarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında farklı çinko çökeltilerinin eldesinin, kullanılan yüklü çözeltilerin farklı miktarlarda amonyak, karbonat ve çinko içermesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Diğer taraftan, 50°C’de tümüyle kurutma yoluyla N60, N120 ve N200 çözeltilerinden elde edilen çinko çökeltilerinin 450°C’de kalsinasyonuyla da kristal boyutları sırasıyla 27, 28 ve 34 nm olan tek faz çinko oksit katıları elde edilebilmiştir. Son olarak, bu çalışmada, elde edilen tüm deneysel bulgular ışığında, ölkemizde kayda değer miktarlarda rezervleri bulunan simitsonit cevherlerinden hidro(/piro)metalurjik yöntemlerle farklı çinko bileşiklerinin eldesine yönelik bir akım şeması önerisinde de bulunulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Amonyak lişi. Çinko amin karbonat. Çinko oksit. Hidrozinkit. Simitsonit. Sülfürlü olmayan çinko cevheri.

ABSTRACT

EVALUATION OF A NON-SULFIDE ZINC ORE BY AMMONIA LEACHING

Arman EHSANI

Doctor of Philosophy, Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Abdullah OBUT

August 2020, 78 pages

In this study, following characterization, the dissolution behaviour of a non-sulfide zinc (smithsonite) ore (DDM) from Yahyalı (Kayseri, Turkey) region in aqueous ammonia solutions was investigated in detail (together with another smithsonite ore (KM) with different chemical and mineralogical compositions from the same region) and the conditions for obtaining various zinc compounds by precipitation (and/or calcination) from the pregnant solutions formed after dissolution under different experimental conditions were revealed.

The chemical, X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) analyses showed that DDM (28.70% ZnO) and KM (23.73% ZnO) samples used in the experimental studies were non-sulfide type smithsonite (ZnCO_3) ore samples and their main carbonate gangue minerals were calcite (CaCO_3) and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), respectively.

Following leaching of the ore samples at room temperature in aqueous ammonia solutions under different conditions (NH_3 concentration: 1-13.3 M, stirring time: 15-120 minutes, solid/liquid ratio: 0.075-0.50 g dry solid/mL solution) according to $\text{ZnCO}_3 + 4\text{NH}_3 \rightarrow \text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ general reaction, 76.2% of Zn (80.4% of Cd) in DDM sample and 50.8% of Zn (45.4% of Cd) in KM sample could be dissolved under the selected optimum condition (4 M NH_3 concentration (initial NH_3/Zn mole ratio: 7.52), 90 minutes stirring time, and 0.15 g/mL solid/liquid ratio). The highest dissolution ratio values of 79.7% Zn (87.6% Cd) and 65.3% Zn (61.7% Cd) for DDM and KM samples, respectively, were reached at the maximum workable ammonia concentration of 13.3 M (NH_3/Zn mole ratio: 25.08). The chemical, XRD and FT-IR analyses performed on the undissolved solids (the leaching residues) obtained after leaching experiments showed that the aqueous ammonia solution could selectively dissolve zinc ore mineral, smithsonite, into the solution phase against the main carbonate gangue minerals. Within the scope of this thesis, beside the ammonia concentration, the effects of stirring time and solid/liquid ratio have also been studied in detail.

Because of the higher zinc (and cadmium) dissolution ratio values obtained for DDM sample under all of studied experimental conditions, the pregnant solutions formed after dissolution of DDM sample were used in the precipitation experiments. The precipitation experiments were performed on the pregnant solutions, named as “N60” (pregnant solution obtained after dissolution in 4 M NH_3 solution at 0.15 g/mL solid/liquid ratio), “N120” (pregnant solution obtained after dissolution in 8 M NH_3 solution at 0.30 g/mL solid/liquid ratio) and “N200” (pregnant solution obtained after dissolution in 13.3 M NH_3 solution at 0.50 g/mL solid/liquid ratio), obtained after dissolution of DDM sample at increasing solid/liquid ratio values (in order to obtain higher amounts of zinc-containing solids) under constant 7.52 NH_3/Zn mole ratio. Precipitation processes were performed by separate heating of each pregnant solution to complete dryness at different temperatures in the range of 50°C-150°C, and by complete drying of all three pregnant solutions at 50°C, quite pure zinc ammine carbonate ($\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{CO}_3)$) precipitate containing very low amounts of hydrozincite were obtained. By complete drying at 150°C, pure hydrozincite ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$), quite pure hydrozincite containing very low amounts of zinc ammine carbonate,

and hydrozincite containing considerable amounts of zinc ammine carbonate were obtained from N60, N120 and N200 solutions, respectively. Different zinc containing precipitates were obtained after precipitation under the same experimental conditions probably due to the differences in the amounts of ammonia, carbonate and zinc contents of the used pregnant solutions. On the other hand, single-phase zinc oxide solids having crystallite sizes of 27, 28 and 34 nm, respectively, could be obtained by calcination (at 450°C) of the zinc-containing precipitates obtained after complete drying of N60, N120 and N200 solutions at 50°C. Finally, in this study, considering all the obtained experimental findings, a flowsheet is proposed for the preparation of different zinc compounds by hydro(/pyro)metallurgical methods from smithsonite ores, which have considerable reserves in our country.

Keywords: Ammonia leaching. Zinc ammine carbonate. Zinc oxide. Hydrozincite. Smithsonite. Non-sulfide zinc ore.

TEŞEKKÜR

Bu alışmada, tez danışmanlığımı üstlenerek, alışma konusunun seimi ve yürütülmesi sırasında değerli katkıları ve yardımları ile beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof.Dr. Abdullah OBUT'a, desteği ve katkılarından faydalandığım kardeşim Arş.Gör. İlhan EHSANİ'ye sonsuz sevgi, saygı ve şukranlarımı sunarım. Ayrıca üniversite eğitim hayatımda önemli bir yeri olan değerli hocalarım Prof.Dr. Hacı DEVECİ, Doç.Dr. Ersin Yener YAZICI ve Doç.Dr. Oktay CELEP'e teşekkür ederim.

Tez alışması ve yazımı sürecinde sundukları olanaklar ve değerli katkı ve yardımlarından dolayı Prof.Dr. Tayfun Yusuf YÜNSEL, Prof.Dr. Osman SİVRİKAYA, Doç.Dr. Okay ALTUN, Doç.Dr. Elif VAROL MURATAY, Arş.Gör. Fatih ÇAVUŐLU, Arş.Gör. Cavit KUMAŞ, Arş.Gör. Burçin KAYMAKOĞLU ve Fizikçi Derya AKALAN'a teşekkür ederim. Ayrıca, tez numunelerinin temini için Koyuncu Madencilik San. ve Tic. Ltd. şti. ile Dedeman Madencilik A.ő. firmalarına teşekkür ederim.

Son olarak bu günlere gelmemde desteğini esirgemeyen annem Bedriye TÜMER, babam Ali Baba EHSANİ, eşim Fatma EHSANİ ve tezin yazımı sırasında beni manevi olarak motive ve mutlu eden ikiz oğullarım Ersan ve Behzat'a şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
2. ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1. Etimolojisi, Tarihçesi ve Teknolojik Gelişim Süreci	3
2.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	9
2.3. Bileşikleri ve Kullanım Alanları	10
2.4. Mineralleri, Rezervleri ve Üretim Miktarları	10
2.5. Hidrometalurjisi	11
3. LİTERATÜR ÖZETİ	14
3.1. Hidrometalurjik bir çözücü olarak sulu amonyak çözeltisi	14
3.2. Simitsonit cevherlerinin amonyak çözeltilerinde çözeltiye alınmalarına ilişkin çalışmalar	16
3.3. Amonyak, karbonat ve çinko içeren çözeltilerden alkali çinko karbonat bileşiklerinin elde edilmesine ilişkin çalışmalar	18
3.4. Amonyak, karbonat ve çinko içeren çözeltilerden çinko amin karbonat bileşiğinin elde edilmesine ilişkin çalışmalar	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
4.1. Cevher Numunesinin Temini ve Tanımlanması	22
4.2. Çözeltiye Alma Deneyleri	29
4.3. Çöktürme Deneyleri	31
5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	32
5.1. Çözeltiye Alma Deneyleri	32
5.2. Çöktürme Deneyleri	49
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR	66
TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU	77
ÖZGEÇMİŞ	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1. Cevher numunelerinin temin edildiği bölge.....	23
Şekil 4.2. Cevher numunelerinin fotoğrafları: DDM (sol) ve KM (sağ).	23
Şekil 4.3. Cevher numunelerinin tane boyu dağılımları.....	23
Şekil 4.4. Cevher numunelerinin XRD desenleri.	25
Şekil 4.5. Cevher numunelerinin FT-IR spektrumları.....	26
Şekil 4.6. DDM numunesinin SEM görüntüleri.	27
Şekil 4.7. DDM numunesinin çinko, demir ve kalsiyum bileşenlerine ait EDS haritaları.....	28
Şekil 4.8. İzlenen deneysel akım şeması.	29
Şekil 5.1. Amonyak derişimine bağılı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.....	32
Şekil 5.2. Amonyak derişimine bağılı olarak KM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.....	33
Şekil 5.3. DDM numunesi ve bu numunenin belirtilen derişimlerdeki amonyak çözeltilerinde çözeltiye alınması sonrasında oluşan çözünmeden kalan katıların XRD desenleri.	35
Şekil 5.4. DDM numunesi ve bu numunenin belirtilen derişimlerdeki amonyak çözeltilerinde çözeltiye alınması sonrasında oluşan çözünmeden kalan katıların FT-IR spektrumları.	36
Şekil 5.5. Amonyak derişimine bağılı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.....	39
Şekil 5.6. Amonyak derişimine bağılı olarak KM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.....	39
Şekil 5.7. 4 M NH ₃ derişiminde karıştırma süresine bağılı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.	41
Şekil 5.8. 4 M NH ₃ derişiminde karıştırma süresine bağılı olarak KM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.	41
Şekil 5.9. 4 M NH ₃ derişiminde karıştırma süresine bağılı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.	42
Şekil 5.10. 4 M NH ₃ derişiminde karıştırma süresine bağılı olarak KM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.	42
Şekil 5.11. Sabit 2 M NH ₃ derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (birinci durum) bağılı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.	44
Şekil 5.12. Sabit 2 M NH ₃ derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (birinci durum) bağılı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı. .	45
Şekil 5.13. Artan NH ₃ derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (ikinci durum) bağılı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı (sabit 3,76 NH ₃ /Zn mol oranı).	46

Şekil 5.14. Artan NH ₃ derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (ikinci durum) bağılı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünmeme davranımı (sabit 3,76 NH ₃ /Zn mol oranı).....	46
Şekil 5.15. Sabit 4 M NH ₃ derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (birinci durum) bağılı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünmeme davranımı.....	47
Şekil 5.16. Sabit 4 M NH ₃ derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (birinci durum) bağılı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünmeme davranımı... ..	47
Şekil 5.17. Artan NH ₃ derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (ikinci durum) bağılı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünmeme davranımı (sabit 7,52 NH ₃ /Zn mol oranı).....	48
Şekil 5.18. Artan NH ₃ derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (ikinci durum) bağılı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünmeme davranımı (sabit 7,52 NH ₃ /Zn mol oranı).....	48
Şekil 5.19. DDM numunesi ve bu numunenin belirtilen katı/sıvı oranlarında çözeltiye alınması sonrasında oluşan çözünmeme kalan katıların XRD desenleri.	50
Şekil 5.20. N60 çözeltisinin kurutulmasıyla elde edilen çökeltilerin XRD desenleri.	51
Şekil 5.21. N120 çözeltisinin kurutulmasıyla elde edilen çökeltilerin XRD desenleri.....	52
Şekil 5.22. N200 çözeltisinin kurutulmasıyla elde edilen çökeltilerin XRD desenleri.....	53
Şekil 5.23. 50°C'de kurutma yoluyla N60, N120 ve N200 çözeltilerinden elde edilen çökeltilerin XRD desenlerinin toplu görünümü.	54
Şekil 5.24. 150°C'de kurutma yoluyla N60, N120 ve N200 çözeltilerinden elde edilen çökeltilerin XRD desenlerinin toplu görünümü.	55
Şekil 5.25. N60-50°C, N120-50°C ve N200-50°C çökeltilerinin 450°C'de ısıtılması yoluyla elde edilen katıların (sırasıyla N60-50°C-H450, N120-50°C-H450 ve N200-50°C-H450) XRD desenleri.....	56
Şekil 5.26. 50°C'de ve 150°C'de kurutma yoluyla N120 çözeltisinden elde edilen çökeltilerin FT-IR spektrumları.....	57
Şekil 5.27. N120-50°C çökeltisi ve bu çökeltinin 200°C, 225°C, 250°C ve 450°C'de ısıtılması yoluyla elde edilen çökeltilerin XRD desenleri.	59
Şekil 5.28. N120-50°C ve N120-50°C-H450 katılarının SEM görüntüleri.....	61
Şekil 5.29. N120-150°C ve N120-150°C-H450 katılarının SEM görüntüleri.....	62
Şekil 6.1. Simitsonit cevherlerinden çinko amin karbonat, hidroçinkit veya çinko oksit eldesine ilişkin önerilen genel akım şeması.	64

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Çinko kullanım ve üretim teknolojisinin tarihsel gelişimi.	8
Çizelge 2.2. Çinko metalinin bazı önemli özellikleri.	9
Çizelge 2.3. Önemli çinko bileşiklerinin bazı kullanım alanları.	10
Çizelge 2.4. Doğada bulunan bazı çinko mineralleri.	11
Çizelge 4.1. Cevher numunelerinin kimyasal bileşimi.	24
Çizelge 5.1. N120-50°C, N120-150°C ve N120-50°C-H450 çökeltilerinin Zn, Cd ve Pb içerikleri (%)	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

DDM : Dedeman Madencilik

DTA : Diferansiyel Termal Analiz

FT-IR : Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi

KM : Koyuncu Madencilik

R.L.E. : Kavurma-çözeltili alma-elektrokazanım (Roast-Leach-Electrowinning)

SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu

TG : Termogravimetrik Analiz

XRD : X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Yerkabuğunda önemli miktarda bulunan çinko, antik çağlardan itibaren bilinen fakat saf halde kullanımı ve üretimi diğer metallere göre daha geç gerçekleşmiş bir metaldir. Birincil çinko kaynağı olan sülfürlü (özellikle sfalerit, ZnS) cevher rezervlerinin gün geçtikçe azalmasının yanı sıra işlenmeleri sırasında açığa çıkan çevresel sorunlar nedeniyle de günümüzde sülfürlü olmayan (örneğin simitsonit, ZnCO₃) çinko cevherlerine olan talep gitgide artmaktadır. Ancak, bu cevherlerin flotasyon yöntemi ile etkin bir biçimde zenginleştirmeleri mümkün olamamakta ve bu nedenle hidrometalurjik işlemlerle değerlendirilmeleri yoluna gidilmektedir (Zhao ve Stanforth, 2000; Hitzman ve ark., 2003; Mütevellioğlu, 2007; Güler, 2008; Hurşit, 2008; Schneider ve ark., 2008; Gümüş, 2010; Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019).

Sülfürlü olmayan çinko cevherlerinin hidrometalurjik yöntemler kullanılarak değerlendirilmesinde asidik çözücülerin kullanımı mümkün olmakla birlikte, çinko ile birlikte kalsiyum, magnezyum ve demir gibi bileşenleri de içeren bu cevherlere özgü gang minerallerinin (örneğin; kalsit, dolomit, götit) çözünmesi daha sonraki saflaştırma ve kazanım aşamalarını güçleştirmektedir. Ancak, çinko için seçici olan bazik özellikteki amonyak çözücüsünün kullanımıyla simitsonit içerisindeki çinko, kararlı amin kompleksleri oluşturarak kolaylıkla çözelti fazına alınabilecek ve kalsiyum, magnezyum ve demir gibi bileşenleri içeren ana safsızlıklar çözünmeden kalarak katı/sıvı ayırımı ile yüklü çözeltiden ayrılacaktır.

Türkiye’de Kayseri, Niğde, Adana, Konya, Malatya ve Hakkâri illerinde önemli miktarlarda sülfürlü olmayan çinko (özellikle simitsonit) cevher rezervleri bulunmaktadır. Yahyalı (Kayseri) bölgesi simitsonit cevherlerinin gang mineralleri çoğunlukla asitte çözünen kalsit, dolomit ve/veya götitten oluşmakta ve bu nedenle, asidik olmayan ve cevherdeki çinkoyu seçimli bir biçimde çözeltiye alabilecek sulu amonyak çözeltilerinin bu cevherler için çözücü reaktif olarak kullanımı uygun olabilecektir. Buna istinaden, bu tez çalışmasının ilk aşamasında, Kayseri Yahyalı bölgesinden temin edilen iki farklı simitsonit cevherinin, tanımlanmalarını takiben, farklı derişimlerdeki amonyak çözeltilerinde çözünme davranımları detaylı bir biçimde ortaya çıkarılmıştır. Tezin son

aşamasında ise seçilen bir simitsonit cevheri ile çalışmalar sürdürülmüş olup seçilen cevherin amonyak çözeltilerinde farklı koşullarda çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltilerden yine farklı koşullar altında yapılan çöktürme (ve/veya devamında kalsinasyon) işlemleriyle çinko içeren farklı bileşikler (çinko amin karbonat, hidrozinkit, çinko oksit) elde edilmiştir. Katkı içermeyen sulu amonyak çözeltilerinde çözeltiye alma aracılığıyla herhangi bir önışlemden geçirilmemiş simitsonit cevherlerinden farklı çinko bileşiklerinin elde edilmesine ilişkin bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır. Tezde, son olarak, ülkemizde de rezervleri bulunan simitsonit cevherlerinin amonyak çözeltilerinde çözeltiye alınması ve devamında oluşan yüklü çözeltilerden farklı çinko bileşiklerinin eldesi yoluyla değerlendirilmesine yönelik olası genel bir akım şeması önerisinde de bulunulmuştur.

2. ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Etimolojisi, Tarihçesi ve Teknolojik Gelişim Süreci

Çinko eski çağlardan beri bilinen, fakat saf halde kullanımı ve üretimi diğer metallere göre daha geç gerçekleşmiş bir elementtir. Çinko metalinin ilk tarifi Yunan filozof ve coğrafyacı Strabon'un (M.Ö. 64 - M.S. 24) yazdığı Mysia adlı eserinde sahte gümüş (false silver) olarak yapılmıştır. En eski çinko parçası Dakya (Dacia) medeniyetine ait Dortaş harabelerinde bulunan bir idoldür. Bu parça bir çinko alaşımı olup %87,52 Zn, %11,41 Pb ve %1,07 Fe içermektedir. M.Ö. 500 yıllarına ait Comeros harabelerinde çinkodan yapılmış iki bileziğe rastlanmıştır. M.S. 79 yılında Pompei antik kentinin harabelerinde çinko ile kaplanmış bir musluğa da rastlanılmıştır. Ayrıca, Romalılar M.S. 200 yıllarında bir çinko ile bakır alaşımı olan pirinci kullanıyorlardı (Addemir, Açma, ve Arslan, 1995; Sinclair, 2005; Ratliff, 2012).

Çinko metalini ticari olarak 1000-1300 yılları arasında ilk kez üreten Hintlilerdir. Hintliler ilk olarak pişmiş kilden üretilen retortlar (hazneli izabe potaları) kullanmıştır. M.S. 1500 yıllarında ise Çinliler (Ming Hanedanı, 1368-1644) çinkodan sikke ve aynalar üretmişlerdir. 17. ve 18. yüzyılda ise Avrupa'da önemli miktarlarda çinko, Portekiz gemileri ile getirilip Hollandalılar tarafından dağıtılmakta ve Hint kalayı olarak adlandırılmaktaydı (Craddock, 1987; Graf, 2005; Sinclair, 2005; Habashi, 2018).

Avrupa'da ilk kez Basilius Valentinus (Basil Valentine, 1394-1450, Alman simyacı) metalik çinkoyu tarif etmeden 'zinck' terimini kullanmıştır. 'Zinck' isminin bir metal olduğu ve bu metalin fiziksel özellikleri ilk kez Paracelsus (1493-1541, İsviçreli hekim, simyacı ve astrolog) tarafından yazılmıştır. Diğer bir olasılık ise bu kelimenin Farsça'da 'sang' (taş anlamında) kelimesinden türetilmiş olmasıdır. Bazı kaynaklarda ise çinkoyu ilk tarif eden kişinin 13. yüzyılda yaşamış olan Dominikli keşiş Albertus Magnus olduğu belirtilmektedir (Percy, 1861; Habashi, 2018). 1617 yılında ise Alman Georg Engelhardt von Löhneyss (1552-1622), Rammelsberg (Almanya) cevherinin üretim prosesini tanımlayarak çinko maddesi için 'zinc' ifadesini kullanmıştır (Percy, 1861; Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Graf, 2005; Sinclair, 2005).

1730 yılında çinko izabe teknolojisi Çin'den İngiltere'ye ithal edilerek ilk patent 1738 yılında Bristol kentinde William Champion (Patent no: 564) tarafından alınmıştır (Comyns, 2014). 1743 yılında da William Champion Bristol'da çinko metalinin üretimine başlamıştır. 1746 yılında Berlin'de Andreas Sigismund Marggraf (Alman kimyacı, 1709-1782) çinko metalini simitsonit mineralinin damıtılması ile üretmeyi başarmış ve bu tekniği detaylı bir şekilde açıklayarak çinko üretim teknolojisinin temellerini atmıştır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Sinclair, 2005; Habashi, 2018).

18. yüzyılın sonlarına doğru ise çinko izabe fırınında ilk dikey retort (hazneli izabe pota) uygulamasına başlanmıştır. 19. yüzyılın başlarında geliştirilen Belçika prosesi (yatay retort) ise ilk olarak 1805 yılında Belçika'da Jean Jacques Dorny (1759-1819) tarafından kurulan bir tesiste uygulanmıştır. 1805 yılında İngiltere'nin Sheffield kentinde 100-105°C'de tavlanan çinkonun sac haline getirilebileceği keşfedilmiştir. İlk çinko sac haddesi 1812'de Belçika'nın Liege kentinde, ilk çinko levha ise 1857'de Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Philadelphia'da yapılmıştır. ABD'de ilk endüstriyel üretim ise 1860 yılında La Salle-Illinois ve South Bethlehem'de Belçika prosesi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. 19. yüzyılın sonlarında ise yatay retort ile hava ısıtmalı ve gaz yakmalı fırınlar geliştirilerek kullanılmaya başlanmıştır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Sinclair, 2005; Habashi, 2018).

Başlangıçta çinko üretimi tamamen sülfürlü olmayan çinko cevherlerinden gerçekleştirilmekteydi. Ancak, bu maden yataklarının tükenmesi ile birlikte sülfürlü çinko cevherlerinin kullanımına yönelik teknolojiler geliştirilmiştir. Bu amaçla, sülfürün uzaklaştırılması için ilk olarak kavurma işlemine gerek duyulmuştur. Sülfürlü çinko cevherlerinin kavurma işlemini kapsayan ilk patent (Patent no: 726) 1758'de William Champion'un kardeşi John Champion tarafından alınmıştır (Sinclair, 2005; Comyns, 2014). Diğer taraftan, modern elektrolitik üretim teknolojisinin habercisi olan işlemin patenti 1881'de Fransa'da Leon Letrange tarafından alınmıştır (Patent no: 143519). Daha sonra söz konusu bu işlem ABD'de 1883 yılında patentlenmiştir (Patent no: 286208). O dönemde, her iki patentte de elde edilen çözeltinin safsızlıklarından arındırılma zorlukları fark edilmediğinden çözelti saflaştırma ile ilgili hiçbir ayrıntıya yer verilmemiş ve

bu nedenlerden dolayı, çinko sülfat çözeltisinden elektrolitik üretim sürecinin gelişimi yaklaşık olarak 30 yıl boyunca ciddi bir ilerleme gösterememiştir (Letrange, 1883; Cole, 1970; Weimer, Wever ve Lapee, 1970; Sinclair, 2005). Diğer taraftan 1907-1914 yılları arasında sülfatlı çözeltilerin saflaştırmaya olan ihtiyacı birçok bilim adamı tarafından fark edilmiştir. Bu dönemde, Almanya'da Siemens ve Halske firmaları çinko sülfatlı çözeltilerin saflaştırılması için çeşitli çalışmalar yaparak bu çalışmaların patentlerini (GB07235A, US1055158, US1059233, US1089412, US1110790) almışlardır. Percy Claude Cameron Isherwood, Uryln Clifton Tainton, John Norman Pring ve Andrew Gordon French tarafından yapılan çalışmalarda, safsızlık içeren çinko sülfat çözeltilerinin elektroliz işlemine uygun hale gelmesi için çeşitli tekniklerden bahsedilmektedir (French, 1913; Tainton ve Pring, 1913; Isherwood, 1914; Sinclair, 2005).

1880'li yılların ortalarında Avustralya'da (Cockle Creek-Tasmanya) Edgar Arthur Ashcroft (1864-1938, İngiliz elektrik mühendisi), Carl Schnabel (1843-1914, Alman Kimyacı) ile birlikte sülfürlü çinkolu atıklardan hidrometalurjik yöntemle çinko eldesi üzerine çalışmalar yapmış ve çalışmalarını 1894 yılında patent haline getirmiştir (GB13850A). Ayrıca, Ashcroft hidrometalurjik üretim teknolojilerine büyük yatırımlar yapmıştır (Matthew ve Elsner, 1972; Turner, 1979; Sinclair, 2005).

Birinci Dünya Savaşı yılları (1914-1918) sırasında, çinko metalinin elektrolitik üretimi için büyük yatırımlar ve teknolojik gelişmeler gerçekleştirilmiştir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Graf, 2005; Sinclair, 2005). Daha sonra 1920'li yıllara kadar Kuzey Amerika (ABD ve Kanada), Avrupa ve Japonya'da önemli sayıda deneysel veya küçük ticari çinko üretim tesisi inşa edilmiştir. Bu dönemdeki üç büyük firma (Great Falls, Montana (ABD), Trail, British Columbia (Kanada) ve Risdon, Tazmanya (Avustralya)) faaliyetlerini sürdürerek elektrolitik çinko üretim sürecinin teknolojik gelişimine (örneğin kurşun anot/alüminyum katot kullanımı, çözelti saflaştırma yöntemleri, çinko elektrokazanımının temel prensipleri üzerine çalışmalar vb.) öncülük etmişlerdir.

Her ne kadar elektrolitik çinko üretim proseslerinin temel prensipleri 1920'den beri değişmemiş olsa bile U.C. Tainton tarafından geliştirilen gümüş içeren kurşun

anot kullanımı (korozyonu azaltmak ve daha saf çinko katot eldesi, maksimum kurşun içeriği %0,01) ve kavurma işlemi sırasında oluşan çinko ferrit ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) fazının işlenmesi için geliştirilen yöntemler (Waelz prosesi, kurşun izabe fırınına besleme vb.) önemli teknolojik gelişmeler olarak göze çarpmaktadır (Sinclair, 2005; Graf, 2005). Fakat, Waelz prosesi ve kurşun izabe fırınına besleme gibi işlemlerle çinkonun geri kazanımı yüksek maliyetlidir. Bu nedenle, daha verimli ve ekonomik çinko ferrit artıklarından çinko eldesi için farklı teknikler araştırılmıştır. 1930'lerden itibaren çinko ferrit artıklarındaki çinko ve demirin sıcak sülfürik asit ($90^\circ C$ ve >120 g/L H_2SO_4) çözeltisinde çözünme işleminin gerçekleşebildiği bilinmektedir. Ancak, bu işlemlerde, demirin aşırı miktarda çinkoyu kaybetmeden çöktürülebilir, filtre edilebilir ve yıkanabilir bir forma dönüştürülmesi adımı problemlidir. 1960'lı yıllarda demirin Fe(III) sülfat halinde çöktürülmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiş olup bunlar sonucunda sodyumlu jarosit ($NaFe_3^{3+}(SO_4)_2(OH)_6$) fazının $90^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda oluşturulabildiği anlaşılmıştır. Bu keşif jarosit prosesinin (demirin jarosit olarak çöktürülmesi) gelişmesine yol açmıştır. Söz konusu bu proses, Electrolytic Zinc Company of Australasia (Avustralya), Det Norske Zink (Norveç) ve Asturiana de Zink SA (İspanya) firmaları tarafından aynı anda geliştirilerek 1960-70'li yıllarda geniş çaplı ve hızlı bir şekilde endüstride uygulanmıştır. Bu yeniliğin sonucunda, çinkonun kazanım oranı %85 gibi düşük bir seviyeden %95-97'ye varan oranlara yükselmiştir. Jarosit prosesinde birçok gelişme ve iyileştirme çalışmaları daha sonra da gerçekleştirilmiştir. Örneğin, Outokumpu (Finlandiya) tarafından geliştirilen dönüştürme prosesi, çinko ferritin çözeltiye alma işlemi ve jarositin çöktürülmesinin aynı anda gerçekleşmesini sağlamıştır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Sinclair, 2005).

Elektrotermik ZnO üretimi 1901 yılında İsveç'te başlamıştır. 1915 yılına kadar çinko metalinin üretimi tamamen pirometalurjik süreçlere dayanmaktaydı. Kavurma-çözeltiye alma-elektrokazanım (R.L.E.) proseslerini kullanarak çinko üretimi yapan ilk tesis 1914'te üretime başlamıştır. 1920'li yıllarda ise flotasyon tekniğinin gelişimi ile çinko üretimi farklı bir boyuta taşınmış olup sülfürlü olmayan çinko cevherlerinin azalması ile birlikte sülfürlü çinko cevherlerinden üretim önem kazanmıştır. 1930 yılında, Palmerton'daki (ABD) New Jersey şirketinde yatay retortlar düşey retortlar ile yer değiştirilerek çinko üretimi %99,5 saflıkta

gerçekleştirilmiştir. 1950'li yıllarda ise pirometalurjik çinko üretiminde önemli bir yöntem haline gelen Imperial ergitme prosesi (Imperial smelting process, ISP) geliştirilmiştir. Çinkonun doğrudan sülfürlü cevherlerden basınç altında çözeltiye alma işlemi ile kazanımı Sherritt Gordon firması tarafından geliştirilmiş ve 1982 yılında Cominco firmasına ait Trail tesisinde uygulanmıştır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Sinclair, 2005; Graf, 2005).

20. yüzyılın sonlarında ve 21. yüzyılın başlarında ise çinkonun normal ve kompleks cevherlerden hidrometalurjik yöntemler ile kazanımıyla ilgili yeni gelişmeler (örneğin: CENIM-LNETI®, Outokumpu Direct Leach Process, Zincex® vb.) ortaya çıkmıştır (Filippou, 2004). Özet olarak çinko üretim teknolojisinin tarihsel gelişimi ana hatları ile Çizelge 2.1.'de gösterilmektedir.

Çizelge 2.1. Çinko kullanım ve üretim teknolojisinin tarihsel gelişimi.

Yıl-Dönem	Açıklama
M.Ö.2000-500	En eski çinko parçası: Dakya (Dacia)-Dortaş harabelerinde bulunan bir idol. Comeros harabelerinde bulunan çinko bilezik.
M.Ö.79-M.S.200	Pompei harabelerinde çinko ile kaplanmış musluk. Çinko metalinin ilk tarifi: Yunan filozof ve coğrafyacı Strabon (M.Ö.64 - M.S.24) - sahte gümüş. Romalıların pirinç alaşım kullanımı.
1000-1500	Pişmiş kilden üretilen retortlarla ilk ticari çinko metali üretimi: 1000-1300 Hintliler, M.S.1500 yıllarında ise Çinliler çinkodan sikke ve ayna üretimi.
16.-17. yüzyıl	Hindistan'dan Portekizliler ve Hollandalılar tarafından Avrupa'ya getirilen çinko (Hint kalayı)
1400-1650	Basilius Valentinus (1394-1450, Alman simyacı) 'zinck' teriminin kullanımı. Çinkonun fiziksel özellikleri ilk kez Paracelsus (1493-1541, İsviçreli hekim, simyacı ve astrolog) tarafından yazılmıştır. 1617'de Alman Georg Engelhardt von Löhneyss (1552-1622) Rammelsberg cevherinin üretim sürecini tanımlamış ve çinko maddesi için 'zinc' ifadesini kullanmıştır.
1700-1750	1730'da çinko izabe teknolojisinin Çin'den İngiltere'ye ithal edilmesi. İlk patent 1738'de Bristol kentinde William Champion (Patent no: 564) tarafından alınması ve 1743'te çinko metal üretimi. 1746'da Berlin'de Andreas Sigismund Marggraf (Alman kimyacı, 1709-1782) tarafından çinko metalinin simitsonitin damıtılması ile üretimi.
1750-1800	Sülfürlü çinko cevherlerinin kavurma işlemini kapsayan ilk patentin (Patent no: 726) 1758'de John Champion tarafından alınması. 18. yüzyılın sonlarına doğru çinko izabe fırınında ilk dikey retort uygulaması.
1800-1850	Belçika prosesi (yatay retort) ilk olarak 1805'te Belçika'da Jean Jacques Dornay (1759-1819) tarafından kurulan bir tesiste uygulanması. 1812'de Belçika'nın Liege kentinde ilk çinko sac hadde üretimi.
1850-1900	1857'de Amerika Birleşik Devletleri (ABD) Philadelphia'da ilk çinko levha üretimi. 19. yüzyılın sonlarında yatay retort ile hava ısıtmalı ve gaz yakmalı fırınların geliştirilerek kullanımı. Modern elektrolitik üretim teknolojisi ile ilgili ilk patent, 1881'de Fransa'da Leon Letrange tarafından alınırken (Patent no: 143519) ABD'de ilk patent (Patent no: 286208) 1883'te alınmıştır.
1900-1920	1901'de İsveç'te elektrotermik ZnO üretimi. 1907-1914 R.L.E. yöntemi ile ilgili ön çalışma ve patentler. 1914'te ilk R.L.E. ile çinko üretimi.
1920-1940	Flotasyon tekniğinin gelişimi, sfaleritin seçimli flotasyonu, 1930'da ABD'de düşey retortlarla %99,5 saflıkta Zn üretimi.
1940-1960	Imperial ergitme prosesinin geliştirilmesi. Jarosit prosesinin gelişimi.
1960-günümüz	Jarosit prosesinin gelişimi. Çinkonun doğrudan sülfürlü cevherlerden basınç altında çözeltiye alma işlemi ile kazanımı prosesinin Sherritt Gordon firması tarafından geliştirilmesi ve 1982 yılında Cominco firmasına ait Trail tesisinde uygulanması. Çinko hidrometalurjisi ile ilgili diğer gelişmeler (Zincex® vb.).

2.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko, periyodik çizelgenin geçiş elementlerinde IIB grubunda yer alan, atom kütlesi 65,409 g/mol, atom numarası 30, parlak, açık gri renkte mavimsi (gümüşe benzer), kırılğan ve sert bir metaldir. Düşük kaynama sıcaklığı (907°C) dikkat çekici olup pirometalurjik çinko metal üretiminde çok belirleyici bir özelliktir. Ayrıca, çinko metali 120°C'de şekillendirilebilmektedir. Elektrokimyasal potansiyel serisinde demirden (Fe(II): -0,417 V; Fe(III): -0,037 V) daha negatif bir (-0,7618 V) değerdedir. Bu özelliği sayesinde çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım bulmakta olup galvanizleme bu özelliğin en iyi örneğidir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Goodwin, 1998; Ruben, 1998; Graf, 2005). Çinko metalinin bazı önemli özellikleri Çizelge 2.2.'de verilmektedir.

Çizelge 2.2. Çinko metalinin bazı önemli özellikleri.

Özellik	Değeri
Ergime Sıcaklığı (°C)	419,53
Kaynama Sıcaklığı (°C)	907
Kristal Yapısı	Hegzagonal
Yoğunluk (20°C'de, g/cm ³)	7,134
Elastik Modülü (kg/mm ²)	10000
Poisson Oranı	0,27
Öz Isı (20°C'de J/g.K)	0,385
Isı İletkenliği (0°C'de W/mK)	116
Elektrik İletkenliği (0°C'de m/ohm·mm ²)	18,1
Standart Potansiyel (E°, V)	-0,7618

Çinko bütün bileşiklerinde +2 değerlikte bulunmakta olup çoğu element (S ve O gibi) iyonuyla kovalent bağ ve elektropozitif elementlerle (Cl gibi) de iyonik karakterli bağlar oluşturmaktadır. Ayrıca, amonyak, siyanür ve halojen iyonları ile kararlı kompleks bileşikler meydana da getirebilmektedir. Çinko, inorganik asitlerde çözünerek H₂ gazının çıkışına sebep olmaktadır. Fakat, nitrik asit ile tepkimesinde NO_x gazı meydana gelmektedir. Çinko toz veya granül halinde kimya sanayisinde güçlü bir indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Çinko, oda sıcaklığında atmosfere karşı dayanıklı olup yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşmaktadır. Dolayısıyla, normal sıcaklıklarda halojenlere dayanıklıdır.

Çinkonun klorür ve sülfat tuzları su içerisinde çözünmekte ancak, oksit, fosfat ve organik kompleksleri ise su içinde çözünmez ya da çok yavaş bir şekilde çözünmektedir. Çinko oksit, çinko bileşikleri arasında en fazla teknik ve ekonomik değere sahip olan bileşiktir. Organik bileşikleri arasında ise çinko sabunu önemli kullanım alanlarına sahiptir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Goodwin, 1998; Graf, 2005).

2.3. Bileşikleri ve Kullanım Alanları

Çinko, teknolojik, ticari ve kullanım alanı bakımından önemli bileşiklere sahiptir. Söz konusu bu bileşiklerin özellikleri ve kullanım alanları Çizelge 2.3.'te özetlenmektedir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Goodwin, 1998; Graf, 2005).

Çizelge 2.3. Önemli çinko bileşiklerinin bazı kullanım alanları.

Bileşik	Yaygın Kullanım Alanları
Çinko asetat	Ahşap malzemelerin korunması. İlaç sanayi.
Çinko amonyum klorür	Galvanizleme ve lehimcilikte flaks maddesi.
Çinko borat	Seramik sanayisinde flaks maddesi. Alev geciktirici. Tıpta antiseptik.
Çinko bromür	Katalizör. Aktif karbon üretimi. Fotoğrafçılıkta ultraviyole hassasiyet kazandırma.
Çinko klorür	Aktif karbon üretimi. Katalizör. Galvanizlemede flaks maddesi. Nem alıcı. Tıpta antiseptik. Ağır ortam olarak laboratuvarlarda kullanım.
Çinko karbonat	Tekstil boyaları. İlaç sanayi. Sondaj.
Çinko ferrit	Manyetik malzeme.
Çinko sülfür	Floresans malzeme. Optik cihazlarda filtre.
Çinko sülfat	Viskozite arttırıcı. Tıpta antiseptik. Galvanizleme. Gübre ve yem sanayi.
Çinko silikat	Elektronik sanayi. Floresans malzeme. İnce kesit kromatografisinde kullanım.
Çinko oksit	Kauçuk üretiminde. Pigment maddesi. İlaç sanayi. Floresans malzeme.

2.4. Mineralleri, Rezervleri ve Üretim Miktarları

Çinko, yer kabuğunda 79-83 g/ton (ppm) miktarlarında bulunan ve bakır ile alüminyumdan sonra en fazla üretilen demir dışı metaldir. Çinko cevherlerinin

ortalama tenörü %1-25 Zn arasında değişiklik gösterebilmektedir. Mineralleri genellikle oksitli veya sülfürlü formdadır. Doğada bulunan bazı çinko mineralleri Çizelge 2.4.'te özetlenmektedir (IMA, 2018).

Çizelge 2.4. Doğada bulunan bazı çinko mineralleri.

Mineral Adı	Formülü	Zn İçeriği (%)
Sfalerit	ZnS	67,10
Simitsonit	ZnCO ₃	52,15
Hemimorfit	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·(H ₂ O)	54,30
Willemmit	Zn ₂ SiO ₄	58,69
Franklinit	(Zn,Mn ⁺² ,Fe ⁺²)(Fe ⁺³ ,Mn ⁺³) ₂ O ₄	Değişken
Minrekordit	CaZn(CO ₃) ₂	29,01
Zinkit	ZnO	80,35
Hidrozinikit	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	59,56

Dünyadaki toplam çinko metali rezervi Amerikan Jeolojik Araştırma Kurumu'nun (U.S. Geological Survey) 2018 raporuna göre yaklaşık 1,9 milyar ton seviyesindedir. 2017 yılındaki toplam Zn metali üretimi ise yaklaşık 13,2 milyon ton civarındadır. Dünyanın en büyük çinko üreticileri Çin, Peru, ABD, Avustralya, Bolivya, Kanada, Hindistan, Kazakistan, Meksika ve İsveç'tir (U.S. Geological Survey, 2018). Londra Metal Borsası verilerine göre Zn metalinin fiyatı Mayıs 2020 tarihi itibari ile 2021 U.S. \$/ton civarındadır (Anonim, 2020c). Çinko fiyatları, 1960-2018 yılları arasındaki dönemde, 2006 yılının Kasım ayında 4603 U.S. \$/ton ile rekor kırmıştır. Söz konusu dönem arasında en düşük fiyat ise 1962 Eylül ayında 176,37 U.S. \$/ton olarak göze çarpmaktadır (Anonim, 2018a).

2.5. Hidrometalurjisi

Çinko metalinin %80'den fazlası, sülfürlü çinko cevherlerinden kavurma-çözeltiye alma-elektrokazanım yöntemiyle üretilmektedir. Bu yöntemle çinko üretimi cevherin kalsine eldesini takiben üç aşamada gerçekleştirilmektedir. Bu aşamalar, çözeltiye alma, çözelti saflaştırma ve elektrokazanımdır. Üretilen kalsine üründe çinkonun bir bölümü ZnO, bir bölümü ise çinko ferrit olarak bulunmaktadır. Çinkonun yaklaşık olarak %20'lik kısmı çinko ferrit oluşumu sebebiyle çözeltiye alma işleminde çözünmeden katı artığa gitmektedir. ZnO,

sülfürik asit ile tepkimeye girerek kolaylıkla çözeltilmeye geçer. Fakat, çinko ferrit, sıcak ve derişimi yüksek (80-90°C ve 120-160 g/L H₂SO₄) sülfürik asitte çözünebilmektedir. Dolayısıyla, çinko kalsininin çözeltilmeye alma işlemleri, birincil (nötr seyreltik asit ile çözeltilmeye alma işlemleri) ve ikincil (sıcak kuvvetli asit ile çözeltilmeye alma işlemleri) olacak biçimde iki kademe gerçekleştirilmektedir. İlk olarak birincil çözeltilmeye alma kademesinde, elektrolizden gelen sülfürik asit (120-140 g/L H₂SO₄, pH:4-5,5, 60°C) ile çözeltilmeye alma işleminden gelen seyreltik asit (5-10 g/L H₂SO₄, pH:4, 60°C), ZnO ve PbO ile tepkimeye girerek bu yapıları çözmektedir. Daha sonra ikincil çözeltilmeye alma kademesinde ise daha sıcak sülfürik asit (30-80 g/L H₂SO₄, 90°C) ile birlikte derişik sülfürik asitte (120-160 g/L H₂SO₄, 90°C) çözeltilmeye alma işlemleri, çinko ferritin çözünmesi için uygulanmaktadır. Çinko ferritin çözeltilmeye alınması sırasında çinko ile birlikte önemli ölçüde demir de çözeltilmeye geçmektedir. Bu demirin çözeltilmeden ayrılması gerekmekte olup bu amaca yönelik olarak jarosit, götit ve hematit prosesleri kullanılabilir. Ayrıca, söz konusu çöktürme aşamasında, Sb ve As gibi bazı safsızlıklar da uzaklaşmaktadır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Sinclair, 2005; Rüşen, 2007).

Jarosit prosesi en yaygın olarak kullanılan demir çöktürme tekniğidir. Jarosit prosesinde sıcak yüklü çözeltildeki demir, XFe₃(SO₄)₂(OH)₆ şeklinde çöktürülerek ayrılır. X; NH₄⁺, Na⁺ veya K⁺ iyonları olabilir. Demir, genellikle amonyum jarosit olarak yüklü çözeltilde kalsine (pH'ı 1,5 değerinde sabit tutmak için) ve amonyak ilavesi yapılarak jarosit formunda çöktürülür. Daha sonra elde edilen çözeltilde nötr çözeltilmeye alma devresine beslenmektedir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Sinclair, 2005).

Çözeltilmeye alma devresinde üretilen yüklü çözeltilde, farklı derişimlerde çinko elektrokazanım prosesine zarar veren safsızlıklar (As, Sb, Sn, Ge, Ga, Se, Te vb.) içermektedir. Bu nedenden dolayı, çözeltilde mutlaka saflaştırılmalı ve temizlenmelidir. Sb, As, Sn gibi bazı safsızlıklar demir çöktürme prosesinde (jarosit prosesi) çözeltilden uzaklaşmaktadır. Co, Cd, Cu gibi safsızlıklar ise işlem sırasında çözeltilde kalmakta ve çöktürme veya iyon değişimi yöntemleriyle çözeltilden ayrılabilirler. Ayrıca, bu kademe elde edilebilecek Cd bakımından zengin çökeltilde, Cd eldesi için de kullanılabilir. Ni, Co ve Cu

içeren ve çöktürme ile elde edilen filtre keki ergitme tesislerine satılmaktadır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Sinclair, 2005).

Hidrometalurjik yöntemin son kademesi olan elektrokazanım prosesinde ise çinko yüklü temiz çözelti (60-70 g/L Zn) elektroliz hücresine girmektedir. Bu işlemde, çinko Al katotlar üzerinde $ZnSO_4 + H_2O \rightarrow Zn^0_{(katot)} + H_2SO_4 + 0,5O_2$ tepkimesi uyarınca birikmektedir. Elektroliz sonrası elde edilen boş çözelti 6-7 g/L çinko içermektedir. Bu çözelti, çözeltili alma devresine döndürülmektedir. Elektroliz hücresinde çözünmeyen kurşun anotlar kullanılmaktadır. Çözeltide bulunabilecek ve çinkodan daha elektropozitif olan bazı metaller (Cu, Ni, Co, Ge vb.) katotta indirgenerek katot kalitesini azaltmakta ve akım verimini düşürmektedirler. Dolayısıyla, bunların önceki saflaştırma kademesinde yüklü çözeltiliden ayrılmaları gerekmektedir. Son olarak, elektrokazanım işleminde katotta toplanan 1 ton çinko için toplam enerji tüketimi 3400 kWh civarındadır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Sinclair, 2005).

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Bu bölümde, sulu amonyak çözeltisinin çözeltiliye alma (liç) işlemlerinde kullanımına ilişkin kısa bir bilgi sunulmasını takiben, (baskın faz olarak) simitsonit içeren sülfürlü olmayan çinko cevherlerinin sulu amonyak ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) çözeltilerindeki çözünme davranımlarının incelendiği literatür çalışmaları özetlenmektedir. Ayrıca, tez konusunu da ilgilendiren, amonyak, karbonat ve çinko içeren çözeltilerden alkali çinko karbonat bileşikleri ve çinko amin karbonat bileşiğinin eldesine ilişkin literatür çalışmalarının özetlerine de yine bu bölümde yer verilmektedir.

3.1. Hidrometalurjik bir çözücü olarak sulu amonyak çözeltisi

Amonyak, demir dışı metallerin eldesine yönelik kullanılan etkin bir çözücü reaktif olup uygulama teknolojisi, geleneksel bakır eldesinden çinko, kadmiyum, gümüş ve altın eldesine kadar içeren bir gelişme sürecini içermektedir (Meng ve Han, 1996).

Amonyak (NH_3); üç hidrojen ve bir azot atomundan oluşan renksiz, keskin kokulu ve oda sıcaklığında gaz halinde bulunan bir bileşiktir. Molekül kütlesi yaklaşık olarak 17 g/mol, atmosfer basıncındaki donma ve kaynama noktaları ise sırasıyla $-77,7^\circ\text{C}$ ve $-33,34^\circ\text{C}$ 'dir. Molekülleri üçgen piramit (bağlar arası yaklaşık açı değeri: 107°) olup polar özellik göstermekte ve su içinde yüksek oranda çözünmektedir. Sulu çözeltilerde proton alarak amonyum iyonunu (NH_4^+) oluşturmaktadır (Appl, 2006).

Hidrometalurjik işlemlerde çözücü olarak, asidik çözücülerle kıyaslandığında, amonyak kullanımının avantaj ve dezavantajları aşağıda özetlenmektedir.

Avantajları:

- Alkali bir çözücü olarak asit tüketen karbonatlı cevherlerde kullanım imkanı,
- Seçici olduğundan dolayı düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesine imkan sağlaması,
- Kimyasal proseslerde tekrar kullanılabilme imkanı sunması,
- İlk yatırım maliyetinin alternatif asidik çözücülere kıyasla daha düşük olması,

- Çevre ve canlılar için alternatif asidik çözücülere kıyasla daha düşük zehirliliğe sahip olması,
- Alkali özelliğinden dolayı alternatif asidik çözücülere kıyasla ekipman korozyon probleminin daha az olması,
- Demir dışı metaller (Cu, Zn, Cd, Ni, Co, Pt vs.) amonyak ile metal amin kompleksi oluşturma yeteneğine sahipken, Fe, Pb, Ca, Mg içeren ve cevherlerde fazlaca bulunduğu bilinen gang mineralleri amonyak ile zayıf kompleksleşme yeteneğine sahip olması nedeniyle seçimli bir biçimde gang minerallerinin değerli minerallerden ayırımına imkan sağlaması,
- Çoğu silikatlar (alüminyum ve/veya demir silikatlar) ile tepkimeye girmemesi ve dolayısıyla asit ile çözme işlemlerindeki gibi silika jel oluşumlarına sebep olmaması,
- Özellikle yığın çözeltiye alma işlemi sonrasında yığını nötralize etme ve toprağa sızma problemlerini en aza indirmek ile birlikte toprağa karışan amonyağın gübre olarak kullanılabilmesi olarak ifade edilebilmektedir (Matthew ve Elsner, 1977; Meng ve Han, 1996; Blanco, Zapata ve Garcia, 1999; Shin ve ark., 2008; Wang ve ark., 2008; Li ve ark., 2010; Liu ve ark., 2012; Radmehr ve ark., 2012; Tang ve ark., 2016)

Dezavantajları:

- Genel olarak asidik çözücülere nazaran daha düşük bir çözme oranı değerlerine sahip olması,
- Düşük buhar basıncından dolayı oda sıcaklığında buharlaşma probleminin olması ve bu nedenden dolayı genel olarak kapalı sistemlere gereksinim göstermesi,
- Sülfürlü çinko cevher ve konsantrelerinin amonyak ve/veya amonyum karbonat çözeltilerinde çözünürlüklerinin ihmal edilecek kadar düşük olması sebebiyle kavurma işlemine gereksinimi olarak sıralanabilmektedir (Radmehr ve ark., 2012).

Willemit ve frankinit gibi çinko minerallerinin amonyak ve/veya amonyum karbonat çözeltilerindeki çözünürlükleri düşüktür. Bundan dolayı, adı geçen mineralleri baskın olarak içeren sülfürlü olmayan çinko cevherlerinin çözünmesi

için amonyak ve/veya amonyum karbonat çözeltileri tercih edilmemektedir (Harvey, 2006; Moradi ve Monhemius, 2011). Tez kapsamında da kullanılan ve sülfürlü olmayan tipteki simitsonit cevher numunelerindeki en önemli safsızlıklar olan kalsit, dolomit ve/veya götit gibi minerallere karşı amonyak çözeltilerinin inert özellik göstermesinin yanında, amonyağın çinko ile kompleks oluşturma yoluyla simitsoniti çok hızlı ve seçimli bir biçimde çözeltiye alabilmesi nedenleriyle, bu tez çalışmasında sulu amonyak çözeltilisinin kullanılması yoluna gidilmiştir. Ayrıca, tez konusunu oluşturan ve karbonat içeren katı çinko amin karbonat bileşiğinin elde edilebilmesi için de yine daha uygun bir çözücü olmaktadır.

3.2. Simitsonit cevherlerinin amonyak çözeltilerinde çözeltiye alınmalarına ilişkin çalışmalar

Literatürde, baskın faz olarak simitsonit içeren sülfürlü olmayan çinko cevherlerinin sodyum hidroksit çözeltilerinde (Baroch, Hilliard ve Lang, 1953; Mujahed, 1966; Frenay, 1985; Zhao ve Stanforth, 2000; Ghasemi ve Azizi, 2018; Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019; Kumaş, Ehsani ve Obut, 2020) ya da asit (inorganik/organik) çözeltilerinde (Frenay, 1985; Espiari, Rashchi ve Sadrnezhaad, 2006; Hurşit, Laçin ve Saraç, 2009; Dhawan, Safarzadeh ve Birinci, 2011; Irannajad, Meshkini ve Azadmehr, 2013; Wu ve ark., 2013; Deng ve ark., 2015; Feng ve ark., 2015; Wu ve ark. 2015; Abdel-Aal ve ark., 2016; Abalı, Bayca ve Gümüş, 2017; Ghasemi ve Azizi, 2017; Kaya ve Serin Çakır, 2019) çözüldürülmesiyle ilişkili çok sayıda çalışma bulunmakla birlikte, amonyak çözeltilerinde (tez konusunu oluşturan ve aşağıda özetlenen çalışmalar) çözüldürülmesine ilişkin literatür çalışmalarının sayısı sınırlıdır. Ayrıca, bu çalışmalarda, genellikle çözeltiye alma işlemlerini takiben çöktürme yöntemiyle çinko kazanımına yönelik aşamalar da yer almamaktadır.

Dimanche, Ek ve Frenay (1979) yaptıkları çalışmada Belçika, İtalya ve Cezayir kaynaklı beş farklı sülfürlü olmayan çinko cevherini (simitsonit, hidrozinkit ve/veya hemimorfite içeren; %9,17-22,16 Zn) sulu amonyak ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) çözeltilisinde belirli koşullarda (NH_3 derişimi: 24 g/L; karıştırma süresi: 120 dakika; oda sıcaklığı, tane boyu: -500 μm) çözme işlemine tabi tutmuş ve çinko için %21-%41 arasındaki çözünme oranı değerlerine ulaşmıştır.

Bir patent çalışmasında (Rinelli ve Abbruzzese, 1980), İtalya menşei (Sardinya) karbonatlı Zn-Pb cevherinden (simitsonit ve seruzit içeren; %6,56 Zn ve %1,57 Pb) amonyak çözeltisi kullanılarak belirli koşullarda (katı/sıvı oranı: 500 g/L; çözünme süresi: 4 saat; pH:11,5-12,5; NH₃ derişimi: 60-240 g/L; maksimum sıcaklık: 50°C) çinko çözünmesi incelenmiştir. Çalışmada en yüksek çinko ve en düşük kurşun çözünme oranlarının, optimum 240 g/L amonyak derişiminde, sırasıyla, yaklaşık %65 ve %5 olduğu bulunmuş ve bu yolla çinko ile kurşunun birbirinden seçimli olarak ayrılabilirdiği belirtilmiştir.

Frenay (1985), Belçika kaynaklı sülfürlü olmayan çinko cevherinin (baskın olarak simitsonit ve hidrozinkeit içeren; %12,5 Zn) amonyak çözeltisindeki çözünme davranımını incelemiş ve farklı koşullarda (tane boyu: -400 µm; katı/sıvı oranı: 0,088 g/mL; karıştırma süresi: 2 saat; NH₃ derişimi: 0,4-4,7 M; karıştırma hızı: 800 devir/dakika; sıcaklık: 25°C) uyguladığı çözme işlemleri sonrasında %18-%80 aralığındaki çinko çözünme oranı değerlerine ulaşmıştır. Düşük çözünme oranını elde ettiği deneylerde, amonyum karbonat ilavesi yoluna da gitmiş ve amonyum karbonat ilavesinin hemimorfitin çözünmesine olumlu, simitsonitin çözünmesine ise olumsuz bir etki yaptığını gözlemlemiştir.

Talan (2016) ile Talan, Atalay ve Altun (2017), Türkiye menşei (Kayseri-Develi) sülfürlü olmayan bir kurşun-çinko cevherinin (seruzit ve simitsonit içeren; %13,3 Pb ve %27,86 Zn) kurşun flotasyon artığına, amonyak çözeltilerinde belirli koşullarda (tane boyu: -75 µm; katı/sıvı oranı: 1/10 g/mL; karıştırma süresi: 720 dakika; NH₃ derişimi: 7 M; oda sıcaklığı) çözeltiliye alma işlemi uygulamış ve en yüksek %76,6 olan çinko çözünme oranı değerine ulaşmıştır. Çalışmada, karıştırma süresi ve çözücü reaktif sarfiyatını dikkate alarak seçilen en uygun çözeltiliye alma deney koşulunda (NH₃ derişimi: 5 M; karıştırma süresi: 360 dakika) ise yaklaşık %72,8'lik çinko çözünme oranı değerine ulaşılmıştır.

Li ve ark. (2018), Çin menşei (Yunnan eyaleti) düşük tenörlü sülfürlü olmayan bir çinko cevherinin (baskın olarak simitsonit ve hemimorfit; %15,3 Zn) sulu amonyak çözeltisindeki çözünme davranımını incelemişlerdir. Sabit koşullarda (karıştırma süresi: 60 dakika, sıcaklık: 25°C; 300 devir/dakika; katı/sıvı oranı: 0,33 g/mL) yapılan çözeltiliye alma deneylerinde en düşük ve en yüksek Zn çözünme

oranlarının 3 ve 8 M NH₃ derişiminde, sırasıyla %24,5 ve %58,9 olduğunu belirlemişlerdir.

3.3. Amonyak, karbonat ve çinko içeren çözeltilerden alkali çinko karbonat bileşiklerinin elde edilmesine ilişkin alışmalar

Amonyak, karbonat ve çinko içeren çözeltilerden alkali çinko karbonat bileşiklerinin eldesine yönelik literatürdeki çalışmaların büyük çoğunluğu detayları tam olarak bildirilmeyen patent çalışmalarıdır. Bu çalışmalarda, çinko içeren cevher, kalsine, artık vb. gibi malzemeler farklı koşullarda amonyaklı (gerekirse amonyum karbonat varlığında) özeltelerde özündürülmekte ve elde edilen yüklü çözeltilerden genel olarak (buharla) ısıtmayla (gerekirse vakum altında veya çözeltiye karbondioksit gazı da beslenerek) ZnCO₃·2Zn(OH)₂·H₂O (Schnabel, 1880; Waring ve Waring, 1932; Nip, 2003), ZnCO₃·xZnO (Bretherton ve Wilson, 1916), 2ZnCO₃·Zn(OH)₂ ile 5ZnCO₃·2ZnO (Ogden, 1932), ZnCO₃·ZnO (Colton, 1938), ZnO·ZnCO₃(NH₄)·2CO₃ (Van Hare ve Allen, 1957), ZnCO₃·Zn(OH)₂ (Montgomery, 1960; Nip, 2003), 2ZnCO₃·3Zn(OH)₂ (Spink ve Stein, 1986; Kasai ve ark., 1987; Naghashima ve ark., 1989; Spink ve Stein, 1989; Keegel Jr, 1997), ZnCO₃·3Zn(OH)₂ (Kasai ve ark., 1987), ZnCO₃·2Zn(OH)₂·xH₂O (Wu, 1988), xZnCO₃·yZn(OH)₂ (Dreisinger, Peters ve Morgan, 1990), 3ZnCO₃·8Zn(OH)₂·4H₂O (Freeman, Bryant ve Newman, 2005), 5ZnO·2CO₂·4H₂O ile ZnCO₃·3Zn(OH)₂·H₂O (Harvey, 2006) ve Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ (Moghaddam ve ark., 2014; López ve ark., 2017) formlarında çinko bileşiklerinin elde edilebildiğinden bahsedilmektedir. Bu çalışmalarda elde edilen bileşiklerin büyük çoğunluğu genel olarak alkali çinko karbonat adı verilen (inko oksit/hidroksit içerebilen) hidrozinkit formundaki fazlardır. Bu çalışmalarda, ayrıca, yüklü çözeltinin ısıtılması sırasında açığa çıkan amonyağın tekrar çözündürme işlemine gönderilebileceğinden (Gidden ve Ragg, 1925; Ogden, 1932; Chen ve Wang, 1992; Kim, 2002) ve bir adım daha ileriye gidilerek elde edilen çökeltinin ısıtılmasıyla (kalsinasyonu) inko oksitin elde edilmesinin (Gidden ve Ragg, 1925; Paull, 1958; Wu, 1988; Chen ve Wang, 1992; Li, Yang ve Dai, 1997; Kim, 2002; Vladimirovich ve ark., 2013; López ve ark., 2017) mümkün olduğundan da bahsedilmektedir.

3.4. Amonyak, karbonat ve çinko içeren çözeltilerden çinko amin karbonat bileşiminin elde edilmesine ilişkin çalışmalar

Olası çinko amin karbonat eldesinin gerçekleştiği literatürdeki ilk çalışmaların (Ehret ve Greenstone, 1943; Conn ve ark., 1956; Conn ve Humprey, 1959) (çinko amonyum karbonatın ısı olarak bozunması ile elde edilen) pembe renkteki çinko oksit eldesi ile ilişkili olduğu görülmektedir. Amonyak, karbonat ve çinko içeren çözeltilerden çinko amin karbonatın eldesi ve tanımlanması ile ilgili oldukça az sayıda çalışma literatürde yer almaktadır. Besançon ve Jaulmes (1985) çinko oksit, amonyak ve CO₂ gazı ile %45,9 Zn içeriğine sahip çinko amin karbonat fazını sentezlemişlerdir. Çalışmada, yapılan detaylı analizler neticesinde söz konusu bileşikte amonyak molekülünün doğrudan çinkoya bağlandığı belirlenmiş olup çinko amin karbonatın (diğer adıyla (mono)amin çinko karbonat) bir çinko amonyum tuzu olmadığı bildirilmiştir. Yamamoto ve ark. (1992) yaptıkları patent çalışmasında, karbondioksit gazı, amonyum karbonat çözeltisi ve saf çinko oksit kullanarak iğnemsiz yapıda çinko amin karbonat sentezlemişlerdir. Wen ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada, reaktif kalitede çinko asetat, üre ve etilen glikol kullanarak hazırladıkları çözeltiyi 160°C'de 108 saat süre ile otoklavda bekletmek suretiyle tek kristalli çinko amin karbonat katısını elde etmişlerdir. Çalışmada elde edilen nihai çinko amin karbonat ürününün fotoluminesans özellikte bir malzeme olduğu da belirtilmiştir. Khazeni (2016), Khazeni, Foudazi ve Ghassemi (2016) ile Khazeni ve Ghassemi (2019), reaktif kalitede çinko asetat, üre ve N,N-dimetilformamid kullanarak hazırladıkları çözeltiyi teflon astarlı bir reaktörde 150°C'de 4 gün boyunca bekletme yoluyla kristalin yapıda çinko amin karbonat elde etmişlerdir. López ve ark. (2017), Zn-C ile alkali pillerin geri dönüşümü sırasında oluşan ve %26,88 ZnO içeren malzemedan (Malzemedeki çinkonun yarısı ZnO ve diğer yarısı ZnMn₂O₄ formunda olup malzemenin içerdiği kristalin fazlar: ZnO, ZnMn₂O₄, grafit, KCl ve Ca₆Mn₈'dir.) amonyaklı amonyum karbonat (0,1, 0,5 ve 1 M NH₃ içeren 1,72 molarlık amonyum karbonat) çözeltilerinde çözme ve devamında da çözeltinin basınç altında (34 bar) buharlaştırılması yoluyla çinko amin karbonat ve hidrozinkit katılarını elde etmişlerdir. Bu katıların 800°C'de 5 saat ısıtılmasıyla (kalsinasyonuyla) da çinko oksit elde etmişlerdir.

Yukarıdaki paragraflarda yer alan açıklamalardan görüleceği üzere, literatür çalışmalarında, amonyak, karbonat ve çinko kaynakları olarak sulu amonyak çözeltisi, amonyum karbonat, amonyum bikarbonat, üre, karbondioksit gazı, çinko oksit, çinko içeren pillerin geri dönüştürülmesi sırasında oluşan çinko içerikli malzeme veya reaktif kalite çinko asetat bileşikleri kullanılmaktadır. Cevher hazırlama yöntemleriyle etkin bir biçimde zenginleştirilemeyen, doğal olarak oluşmuş ve hali hazırda çinko ve karbonat içeren simitsonit cevherinin, boyut küçültme dışında herhangi bir ön işlem (zenginleştirme ve/veya kalsinasyon) gerektirmeden, sulu amonyak çözeltisinde doğrudan seçimli bir biçimde çözündürülerek, herhangi bir katkı (amonyum karbonat, karbondioksit gazı gibi) ilavesi de olmadan, aşağıda kullanım alanları bildirilen çinko amin karbonat, hidrozinkit ve/veya çinko oksit bileşiklerinin (ya da sadece amonyak, karbonat ve çinko içeren çözeltilerin) eldesinde kullanımının uygun bir seçenek olacağı düşünülmüş ve buna ilişkin herhangi bir çalışmaya literatürde de rastlanılmamıştır. Bu yolla, ülkemizdeki simitsonit cevherlerinin farklı bir biçimde değerlendirilmelerine yönelik yeni bir seçenek de ortaya çıkarılmış olacaktır.

Çinko amin karbonatın kimya (katalizör), ilaç bilim sanayi (Conn ve Humprey, 1959; Besançon ve Jaulmes, 1985), ileri optik malzeme (Wen ve ark., 2004) ve enerji, petrol ile doğalgaz sanayinde (Khazeni, 2016; Khazeni, Foudazi ve Ghassemi, 2016; Khazeni ve Ghassemi, 2019) kullanılabileceğinden literatür çalışmalarında bahsedilmektedir. Hidrozinkit de nanoteknoloji ve çinko oksit gibi malzeme sentezlenmesinde (Micković ve ark., 2010) kullanılabilir. En fazla kullanım alanına sahip çinko bileşiği olan çinko oksit ise kauçuk sanayisinde dolgu malzemesi olarak, ilaç ile kozmetik endüstrilerinde ve elektronik sanayisinde geniş kullanım alanlarına sahiptir (Kołodziejczak-Radzimska ve Jesionowski, 2014).

Diğer taraftan, amonyak, karbonat ve çinko içeren çözeltilerin farklı malzemelerin çinko oksit ile kaplanmasında veya polimer sanayinde kullanılabilmesinden büyük ölçüde patent literatüründe bahsedilmektedir. Farklı malzemelerin çinko oksit veya çinko karbonat ile kaplanması, daha düşük yoğunlukta daha yüksek dayanım ve aşınma direnci sağlamaktadır. Söz konusu bu parçacıklar kozmetik, kauçuk ve polimer sanayisinde geniş kullanım alanı bulmaktadır (Nip, 2009).

Bunun yanında, %10-15 arasında ZnO içeren amonyum çinko karbonat çözeltileri (ticari isimleri Zinplex, ZAM, ZAC VLP, ZAC vs.) tekstil sanayinde karboksil fonksiyonel polimerlere çapraz bağlanma sağlayan (cross-linking agent) katkı maddesi olarak da kullanılabilir. Söz konusu amonyum çinko karbonat çözeltilerinin, polimerlerin ısıcağa ve çözeltilere karşı dayanımını ve film oluşum sıcaklığını arttırdığı bildirilmiştir (Anonim, 2018b; Anonim, 2019; Anonim, 2020a). Ayrıca, kimya ve polimer sanayilerinde, yüksek derecede dolgulu çapraz bağlanabilir emülsiyon polimerlerin bileşimlerinde çinko amonyum karbonat varlığı, su karşısında yapıştırıcı gücünü kaybetmeden polimerlerin raf ömrünün uzatılmasını da sağladığı belirtilmektedir. Söz konusu bu kullanım alanı için geliştirilen çinko amonyum karbonat çözeltisi, amonyum karbonat, amonyak ve çinko oksit eş molar miktarda tepkimeye girmesi ile hazırlanabilmektedir (Parker, 1981; Parker, 1982). Bu kullanım alanı ile ilgili kağıt sanayisinde de benzer bir patent çalışması bulunmaktadır (Ma ve ark., 1997). Tüm bunlara ilaveten, çinko amonyum karbonat gıda ile kimya sanayilerinde ve inşaatlarda yer/zemin bakımı için kullanılan ticari bir ürünün (JWP-VECTRA) bileşiminde de kullanılmaktadır (Anonim, 2020). Ayrıca, metanol sentezlenmesi için kullanılan Cu-Zn poliamin karbonat kompleks katalizörlerin üretilmesinde çinko amonyum karbonat çözeltisinin kullanımı hakkında da çeşitli patent çalışmaları bulunmaktadır (O'Brien, Dienes ve Hausberger, 1971; Casey, Creek ve Chapman, 1974; Dienes, Coleman ve Hausberger, 1981; Logsdon ve ark., 1989). Bunlarla birlikte, literatürde, çinko amonyum karbonat çözeltilerinin suya dayanıklı mürekkep üretiminde kullanılması ile ilgili bir patent çalışması da yer almaktadır (Williams ve Kale, 2013). Ek olarak, çinko amonyum çözeltilerinin çinko oksit yarı iletken ince film transistörlerinin üretiminde kullanıldığı da bildirilmektedir (Park ve ark., 2014).

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Simitsonit cevherindeki çinkonun, sulu amonyak çözeltisi kullanılarak, doğrudan, çözeltiye alınması ve çözme sonrasında oluşan amonyak ve karbonat içeren yüklü çözeltiden kurutma (ve devamında ısıtma (kalsinasyon)) yoluyla farklı bileşikler halinde eldesine ilişkin literatürde yapılmış detaylı herhangi bir çalışma olmadığı Bölüm 3.'te sunulan literatür özetlerinden anlaşılmaktadır. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında, Yahyalı (Kayseri) bölgesine ait bir simitsonit cevherinin (aynı bölgeye ait kimyasal ve mineralojik bileşimi farklı bir simitsonit cevheriyle birlikte), tanımlanmasını takiben, farklı derişimlerdeki amonyak çözeltilerinde çözünme davranımı incelenmiş ve çözme sonrasında oluşan farklı bileşimlerdeki yüklü çözeltilerden çinko içeren çeşitli katıların elde edilme olanaklarının belirlenmesine yönelik deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

4.1. Cevher Numunesinin Temini ve Tanımlanması

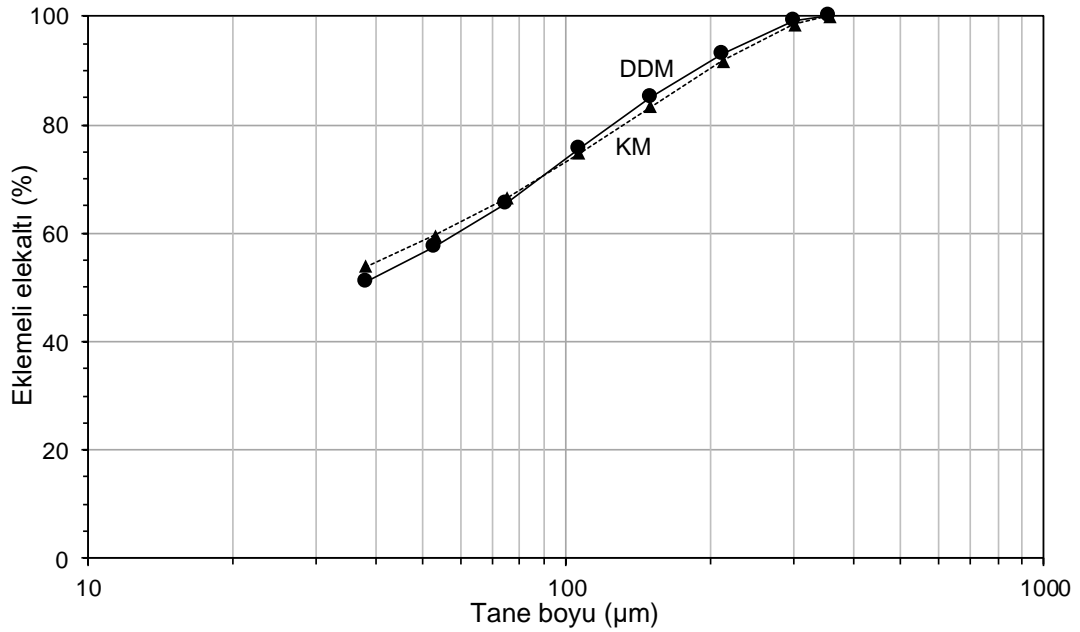
Deneysel çalışmalarda kullanılan simitsonit cevher numuneleri Yahyalı (Kayseri) bölgesinde (Şekil 4.1.) yeraltı madenciliği biçiminde çalışmalarını sürdüren Dedeman Madencilik A.Ş. (Numune kodu: DDM) ile Koyuncu Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şti. (Numune kodu: KM) firmalarından temin edilmiştir. Her iki firmaya ait farklı yataklardan alınan yaklaşık 150 kilogram ağırlığındaki numunelerin tümünün tane boyu laboratuvarlarımızda 355 µm'nin altına indirilmiştir. Daha sonra, öğütülmüş bu numuneler, nem değerlerinin sabitlenmesi amacıyla 10 gün süreyle oda koşullarında bekletilmiş ve deneysel çalışmalarda kullanılmak amacıyla paketlenmiştir (Şekil 4.2.). Hazırlanmış olan her iki numunenin yaş eleme yöntemiyle belirlenen tane boyu dağılımı grafikleri Şekil 4.3.'te verilmektedir. Şekil 4.3.'ten görüldüğü üzere her iki numunenin tane boyu dağılımları birbirlerine oldukça benzer olup DDM ve KM numunelerinin %80'nin geçtiği elek açıklıkları sırasıyla 124 ve 131 µm'dir. Ayrıca, DDM ve KM cevher numunelerinin sırasıyla %51 ve %54'ü de 38 µm'nin altındaki tane boylarına sahiptir.



Şekil 4.1. Cevher numunelerinin temin edildiği bölge.



Şekil 4.2. Cevher numunelerinin fotoğrafları: DDM (sol) ve KM (sağ).



Şekil 4.3. Cevher numunelerinin tane boyu dağılımları.

DDM ve KM numunelerinin AcmeLabs (Bureau Veritas, Canada) tarafından belirlenmiş olan kimyasal bileşimleri Çizelge 4.1.'de verilmektedir. Sahip oldukları işletilebilir miktarlardaki çinko (Gnoinski, 2007; Tan ve ark., 2012; Hanilçi, Öztürk ve Kasapçı, 2019) içeriklerinin yanında, yüksek karbon ile oldukça düşük sülfür içerikleri (Çizelge 4.1.) her iki numunenin de sülfürlü olmayan tipteki simitsonit içeren çinko cevher numuneleri olduğunu teyit etmektedir. Diğer taraftan, DDM numunesi KM numunesine kıyasla daha yüksek miktarlarda kurşun ve kadmiyum içermektedir. Bunların yanında, DDM ile KM numunelerinin nem (105°C'de 2 saat) ve kızdırma kaybı (1000°C'de 20 dakika) değerlerinin de sırasıyla %1,4 ile %1,1 ve %24,7 ile %28,2 olduğu laboratuvarlarımızda belirlenmiştir.

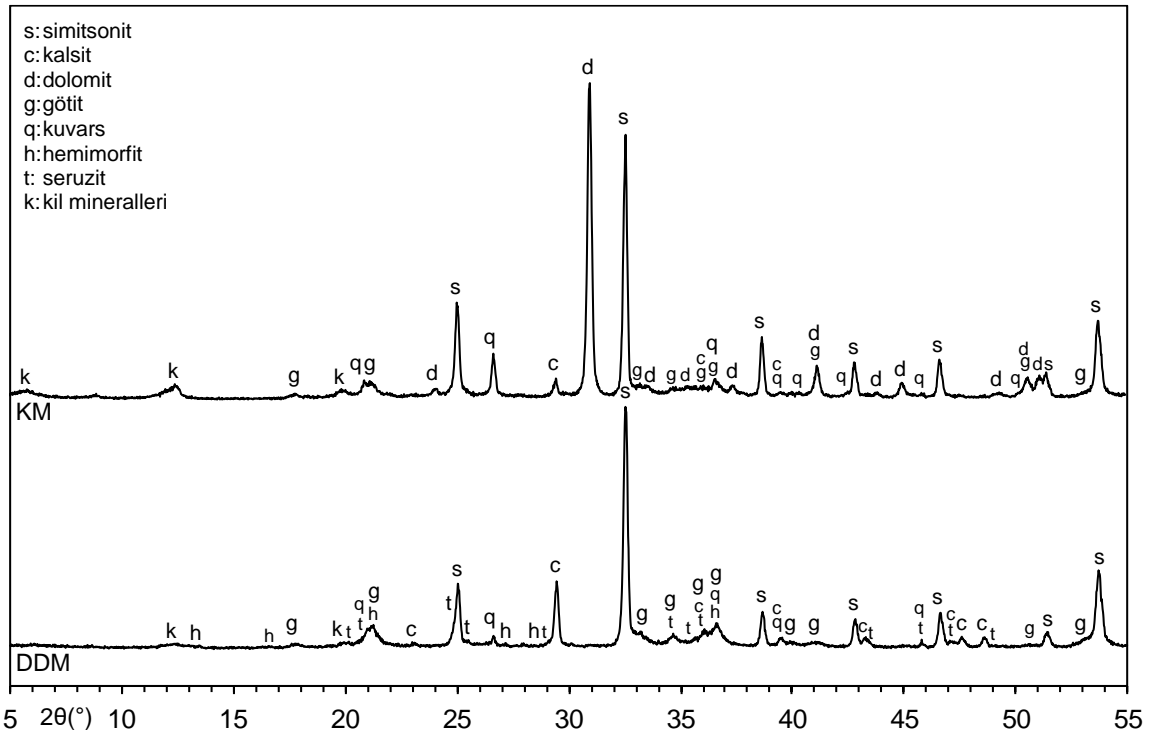
Çizelge 4.1. Cevher numunelerinin kimyasal bileşimi.

	DDM	KM		DDM	KM
ZnO	28,70	23,73	TiO ₂	0,11	0,20
Fe ₂ O ₃	26,21	10,69	MnO	0,08	0,09
CaO	7,16	10,09	P ₂ O ₅	0,05	0,05
SiO ₂	6,85	12,47	Cr ₂ O ₃	0,02	<0,01
Al ₂ O ₃	3,16	5,99	Cd	0,115	0,090
MgO	0,50	6,37	As	<0,02	0,12
PbO	2,06	0,67	C	5,34	7,24
K ₂ O	0,34	0,70	S	0,08	0,03
Na ₂ O	0,04	0,04	K.K.*	24,20	28,40

*K.K.: Kızdırma Kaybı

DDM ve KM numunelerinin X-ışınları kırınım (XRD, Rigaku Miniflex 600, CuKα radyasyonu) desenleri Şekil 4.4.'te verilmektedir. Buna göre, her iki numunedeki en önemli çinko içeren bileşenin karbonatlı bir çinko minerali olan simitsonit (ZnCO₃) olduğu 2θ(°)=25,04 (d=3,55 Å), 32,54 (d=2,75 Å), 38,68 (d=2,33 Å), 42,84 (d=2,11 Å), 46,64 (d=1,95 Å), 51,42 (d=1,78 Å) ve 53,72 (d=1,70 Å) (JCPDS kart no: 8-0449) açılı değerlerinde bulunan piklerden görülmektedir. Bunun yanında, DDM numunesi ana safsızlık mineralleri olarak götit (FeO(OH), JCPDS kart no: 29-0713) ve kalsit (CaCO₃, JCPDS kart no: 5-0586) içermekte, daha az miktarlarda ise kuvars (SiO₂, JCPDS kart no: 46-1045), seruzit (PbCO₃, JCPDS kart no: 47-1734), hemimorfit (Zn₄Si₂O₇(OH)₂·H₂O, JCPDS kart no: 5-0555) ve kil minerallerini içermektedir. KM numunesi ise ana safsızlık olarak

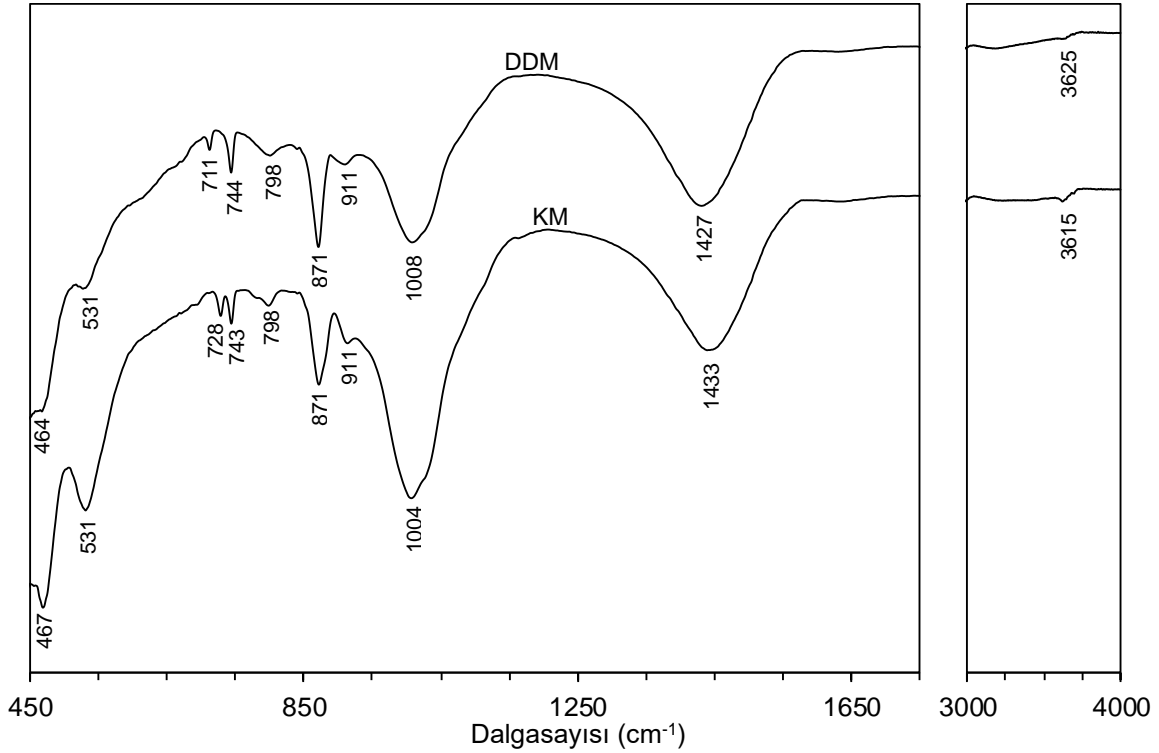
dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, JCPDS kart no: 36-0426) içermekte olup daha az miktarlarda ise kuvars, kalsit, götit ve kil minerallerini içermektedir. Her iki numunenin bileşiminde de baskın faz olarak yer almayan ve pik şiddetleri KM numunesinin deseninde DDM numunesinin desenine göre daha yüksek olan kil minerallerinin çeşidi bu tez kapsamında ayrıca belirlenmemiştir. Şekil 4.4.'te sunulan XRD analiz sonuçlarının Çizelge 4.1.'de verilen kimyasal bileşimler ile uyumlu olduğu da görülmektedir. Şöyle ki KM numunesindeki daha yüksek silisyum dioksit içeriği bu numunede daha fazla oranlarda bulunan kuvars ile kil minerallerinden ve DDM numunesindeki daha yüksek demir oksit içeriği ise bu numunede daha fazla oranda bulunan götitten kaynaklanmaktadır. Ayrıca, DDM numunesinden farklı olarak, KM numunesinin içeriğindeki oldukça yüksek Mg ile Ca oranları da bu numunedeki ana safsızlığın dolomit olduğunu teyit etmektedir. Bunun yanında, KM numunesindeki yüksek alüminyum oksit miktarının, bu numunenin DDM numunesine kıyasla daha fazla oranda kil minerallerini içermesinin bir göstergesi olduğu da düşünülmektedir.



Şekil 4.4. Cevher numunelerinin XRD desenleri.

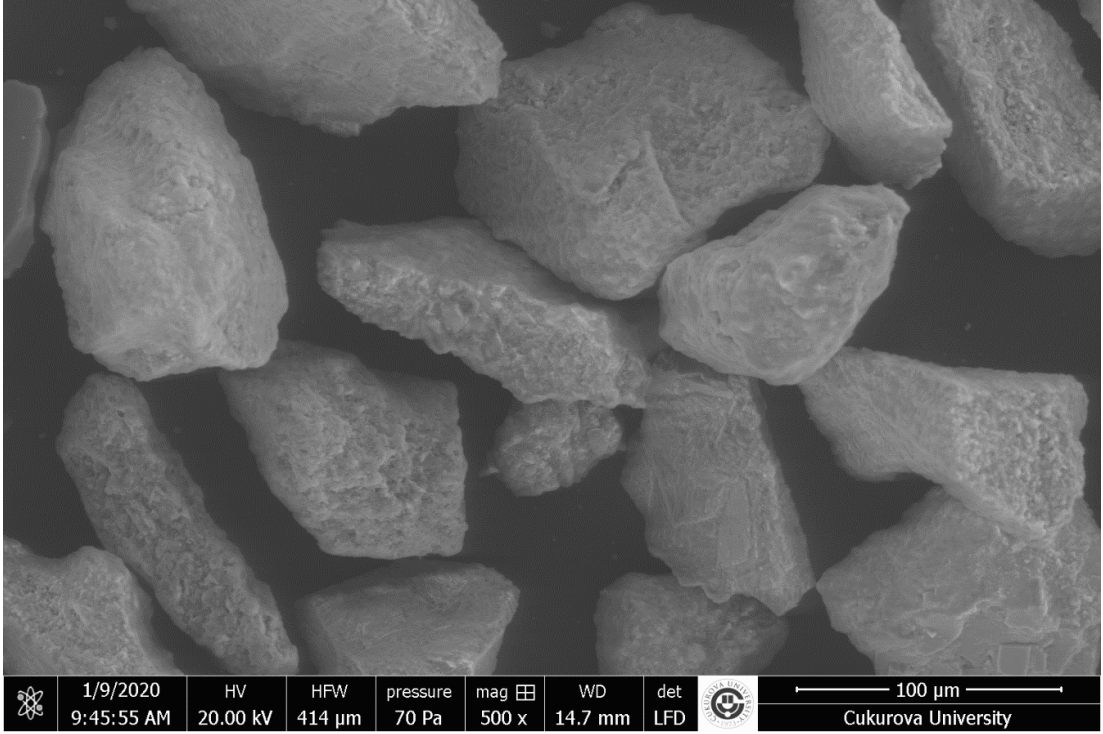
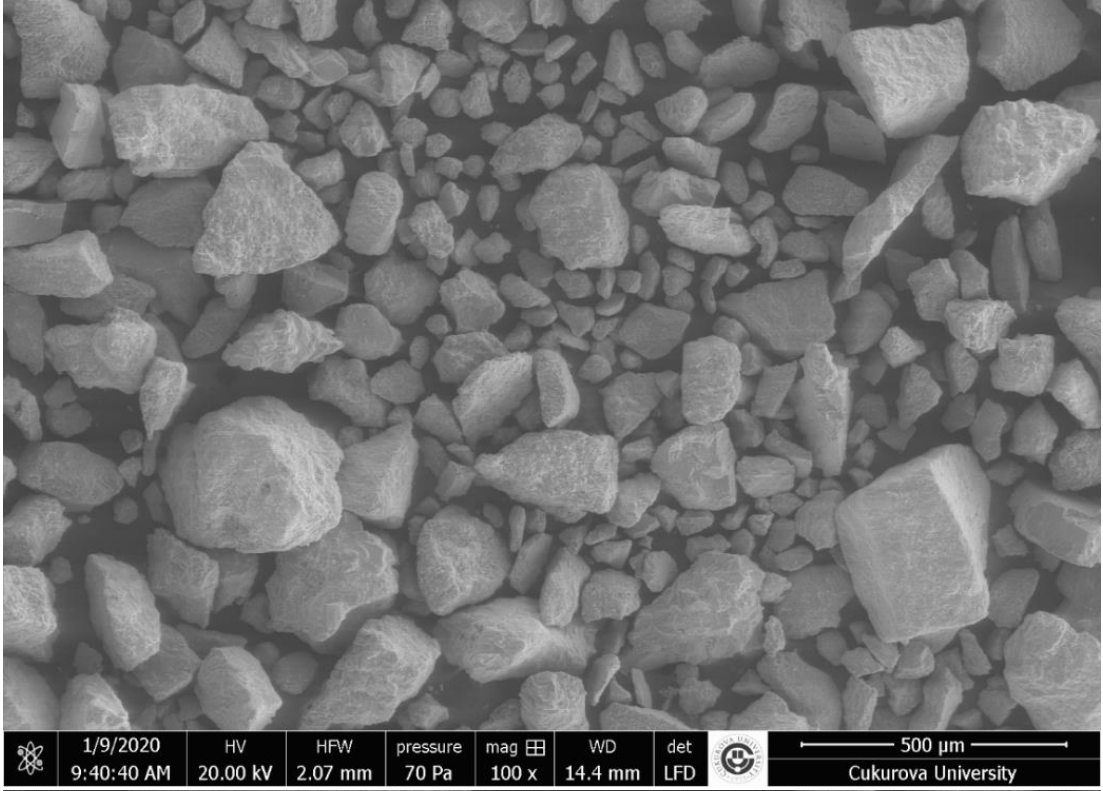
DDM ve KM numunelerinin Fourier dönüşümlü kızılötesi (FT-IR, Perkin Elmer-Spectrum 2) spektrumları ise Şekil 4.5.'te verilmektedir. Her iki numunenin bileşiminde olduğu XRD analizleriyle de belirlenen simonsonite ait olan ve

numuneler içindeki diğer bileşenlerin pikleri ile örtüşmeyen tek karakteristik absorpsiyon piki yaklaşık olarak 744 cm^{-1} değerinde gözlenmekte olup bu pik simitsonit içindeki karbonat bağlarından kaynaklanmaktadır (Huang ve Kerr, 1960; Adler ve Kerr, 1963). Bunun yanında, DDM numunesindeki ana karbonatlı safsızlık olan kalsite ait karakteristik pik 711 cm^{-1} 'de gözlenirken KM numunesindeki ana karbonatlı safsızlık dolomite ait karakteristik pik 728 cm^{-1} değerinde gözlenmektedir (Huang ve Kerr, 1960; Weir ve Lippincott, 1961).

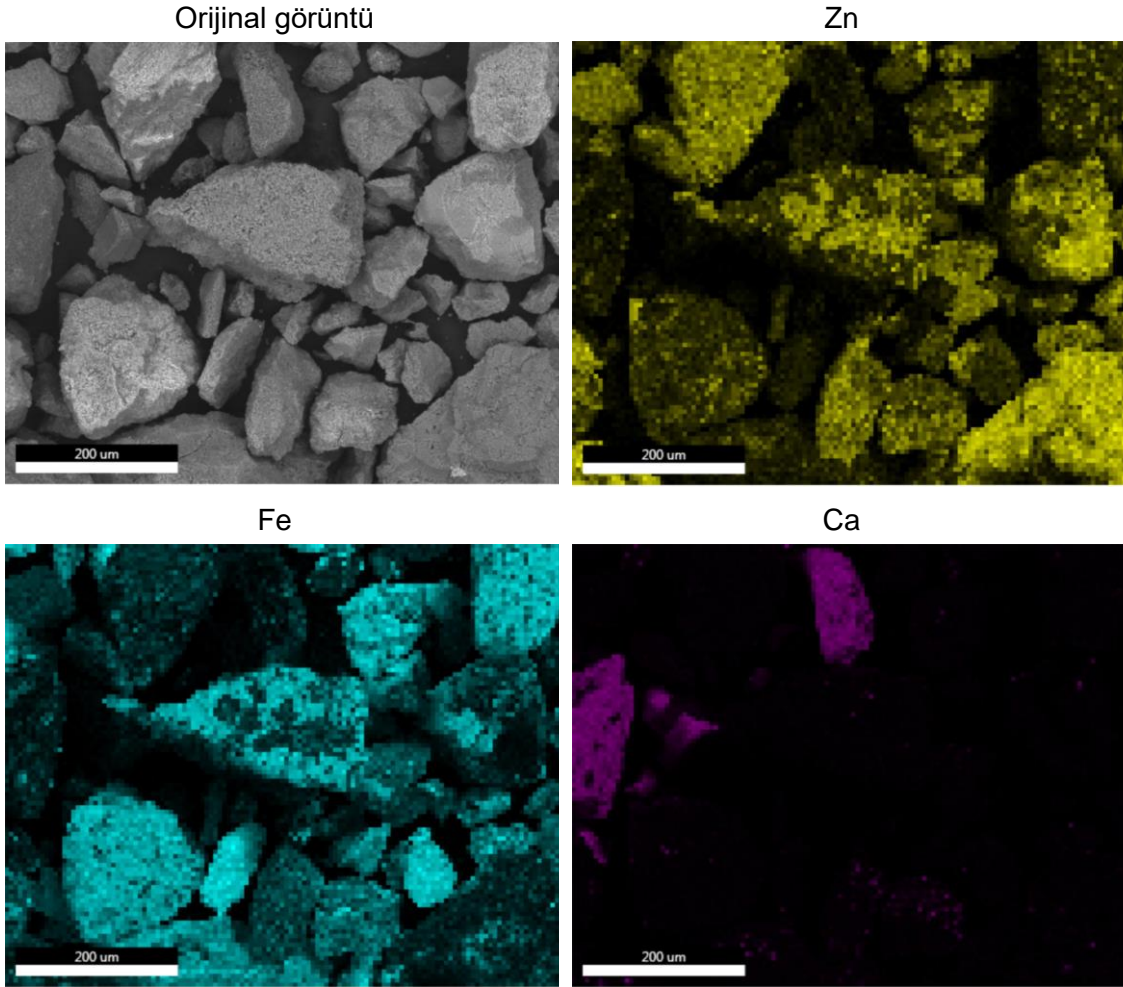


Şekil 4.5. Cevher numunelerinin FT-IR spektrumları.

İlerleyen bölümlerde sebepleri açıklanacağı üzere, tez çalışması kapsamında daha detaylı olarak çalışılan DDM numunesine ilişkin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri (Şekil 4.6.) ile bu numunenin kimyasal bileşiminde en fazla miktarlarda olmalarına istinaden çinko, demir ve kalsiyumun enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) haritaları (Şekil 4.7.) (FEI-Quanta 650 Field Emission SEM-EDS) da belirlenmiştir. Şekil 4.6.'dan görüldüğü üzere DDM numunesinin genellikle köşeli ve düzensiz şekilli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.7.'den ise görüldüğü üzere çinko ve demir bileşenleri büyük ölçüde aynı taneler içinde birlikte bulunmakta iken kalsiyum bileşeninin baskın olarak yer aldığı diğer tanelerde çok az çinko ve demirin var olduğu görülmektedir.



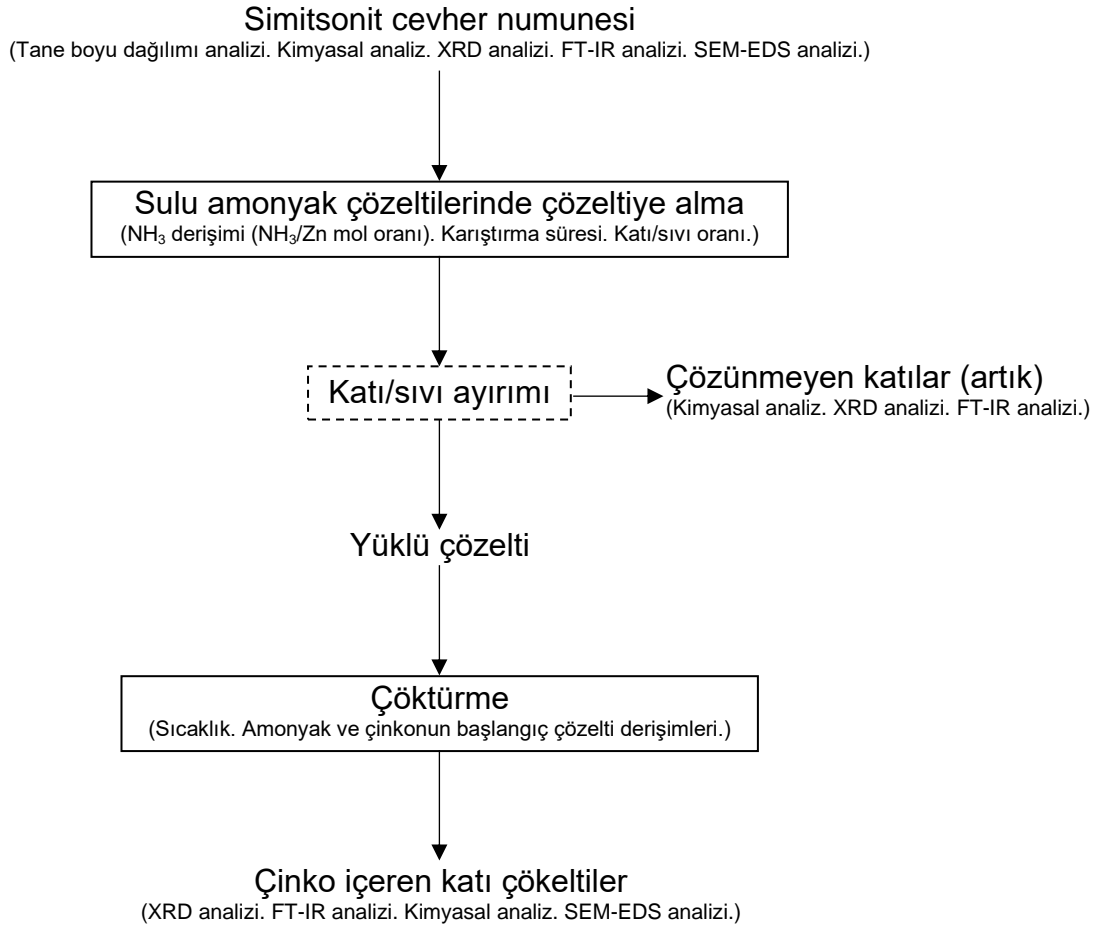
Şekil 4.6. DDM numunesinin SEM görüntüleri.



Şekil 4.7. DDM numunesinin çinko, demir ve kalsiyum bileşenlerine ait EDS haritaları.

Deneysel çalışmalarda kullanılan simitsonit cevher numunelerinin temini ve tanımlanmasını takiben bu numunelerden sulu amonyak çözeltilerinde çözme aracılığıyla farklı çinko bileşiklerinin elde edilmesine yönelik olarak izlenen deneysel akım şeması Şekil 4.8.'de verilmektedir. İlk adımda numunelerdeki çinko ile bazı diğer bileşenlerin çözünme özelliklerinin ortaya çıkarılması amacıyla farklı koşullarda çözeltilere alma deneyleri gerçekleştirilmiş, son adımda ise ilk adımdan elde edilen farklı bileşimlerdeki yüklü çözeltilerden çinko içeren katıların eldesinin yapılacağı çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Detayları ilerleyen paragraflarda verilen her iki adımdan sonra elde edilmiş katı numuneler üzerinde yapılan analizler yardımıyla da hem simitsonit cevher numunelerinin amonyak çözeltilerinde çözünme özellikleri belirlenmiş hem de farklı özelliklerdeki çinko bileşiklerinin farklı bileşimlerdeki yüklü çözeltilerden elde

edilme koşulları ortaya çıkarılmıştır. Son olarak da bu çinko bileşiklerinin eldesine yönelik olarak olası bir akım şeması önerisi yapılmıştır.



Şekil 4.8. İzlenen deneysel akım şeması.

4.2. Çözeltiye Alma DeneYleri

Çözeltiye alma deneylerinde, 600 ml hacimli borosilikat cam reaktör, ısıtıcı manyetik karıştırıcı, teflon kaplı manyetik karıştırıcı balık, Merck kalite kimyasallar, klasik cam ile porselen laboratuvar gereçleri ve deiyonize su kullanılmıştır.

Simitsonit cevher numunelerindeki çinko (ve bazı diğer) bileşenlerin çözünme özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan tipik bir çözeltiye alma deneyinde, önceden hesaplanmış miktarlarda deiyonize su ve derişik amonyak çözeltisi kullanılarak hazırlanan oda sıcaklığındaki sulu amonyak çözeltisi manyetik karıştırıcı üzerindeki cam reaktöre konulmuştur. Manyetik karıştırıcı balık

reaktöre konulmuş ve manyetik karıştırıcı tüm katı tanelerini askıda tutabilen sabit karıştırma hızına ayarlanmıştır (Tüm çözeltiler alma deneyleri amonyağın yüksek sıcaklıklardaki uçuculuğu ile çinko amin kompleksinin yüksek sıcaklıklardaki duraysızlığı nedenleriyle oda sıcaklığında (Young, 2003; Richardson ve Lange, 2009) gerçekleştirilmiştir.). Daha sonra hesaplanmış miktardaki simitsonit cevher numunesi de reaktöre eklenmiş, reaktör Parafilm® ile kapatılmış ve önceden belirlenen karıştırma süresi başlatılmıştır (Örneğin; 1 M NH₃ derişimi, 90 dakika karıştırma süresi ve 0,15 g/mL katı/sıvı oranında yapılan çözme işleminde 60 g kuru katıya denk gelecek miktarda cevher numunesi toplam hacmi 400 mL olan 1 M NH₃ çözeltilisinde 90 dakika süreyle sabit karıştırma hızı altında çözüldürülmüştür.). Karıştırma süresinin bitiminde manyetik karıştırıcı durdurulmuş ve reaktördeki süspansiyon santrifüj kaplarına alınarak katı/sıvı ayırımı amacıyla santrifüj edilmiştir. Santrifülemeyi takiben elde edilen katı içermeyen yüklü çözeltiler kapalı kaplara alınarak çöktürme deneylerinde kullanılmak amacıyla muhafaza edilmiştir. Santrifüleme sonrasında elde edilen çözünmemiş katılar su ile yıkamayı takiben 105°C'deki etüvde kurutulmuş, tartılmış ve kapalı kaplara alınarak muhafaza edilmiştir. Son olarak, çinko ve bazı diğer bileşenlerin çözünme davranımlarının açığa çıkarılması için çözünmeden kalan katılar üzerinde çeşitli analizler de gerçekleştirilmiştir.

Çözünmeden kalan katıların çinko içeriklerinin belirlenmesini takiben çinko çözünme oranı değerleri Eşitlik 4.1.'e göre hesaplanmıştır. Çözeltiler alma deneylerinden rastgele seçilmiş olan en az on tanesi iki tekrarlı yapılmış olup elde edilen sonuçlar arasındaki farkın her zaman $\pm 2\%$ 'den az olduğu görülmüştür.

$$\text{Çözünme oranı (\%)} = \frac{(\text{Numunedeki metal miktarı}) - (\text{Kalan katıdaki metal miktarı})}{(\text{Numunedeki metal miktarı})} \times 100 \quad (4.1.)$$

Çözeltiler alma deneylerinde üzerinde çalışılan amonyak derişimi, karıştırma süresi ve katı/sıvı oranı parametreleri sırasıyla 1-13,3 M NH₃, 15-120 dakika ve 0,075-0,50 g kuru katı/mL çözelti aralıklarında değiştirilmiş olup bu değerler oldukça az sayıdaki literatür çalışması ve yapılan çok sayıdaki ön deneme aracılığıyla belirlenmiştir.

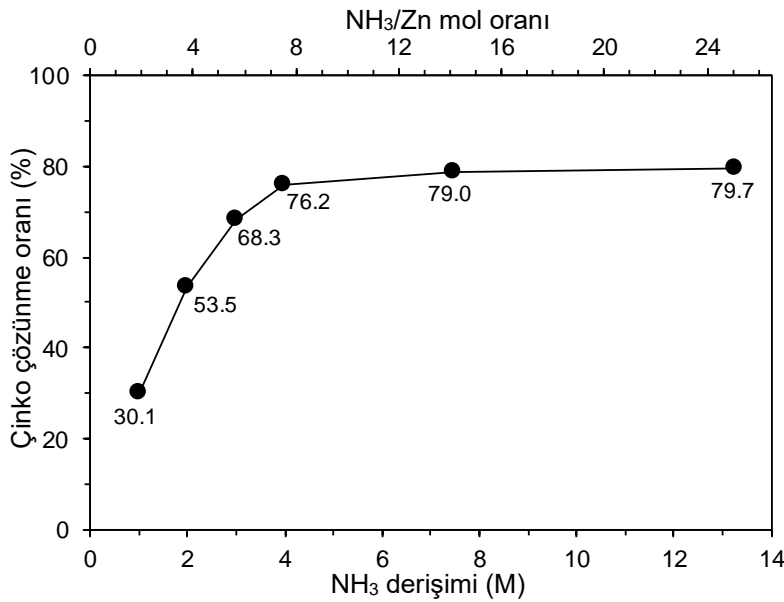
4.3. Çöktürme Deneyleri

Çöktürme deneylerinde, çözeltiye alma deneyleri sonrasında elde edilerek kapalı kaplara alınmış olan ve sebepleri ilerleyen bölümlerde açıklanacağı üzere yalnızca DDM numunesinden elde edilen yüklü çözeltiler kullanılmıştır. Yüklü çözeltilerden çinko içeren katı bileşiklerin eldesi için yapılan tipik bir çöktürme deneyinde, belirli hacimdeki (100 mL) yüklü çözelti petri kabına alınmış ve çözelti dolu petri kabı önceden belirlenen sıcaklığa (50-150°C) getirilmiş olan ısıtıcı plaka üzerine konularak çözeltinin tümüyle kuru katı haline dönüşmesine kadar bekletilmiştir. Her bir sıcaklık değeri için ısıtma (kurutma) süresi farklı olup yine ön deneylerle belirlenmiştir. Şöyle ki 50°C'de yapılan ısıtma 24 saat, 75°C'de yapılan ısıtma 180 dakika, 100°C'de yapılan ısıtma 135 dakika, 125°C'de yapılan ısıtma 60 dakika ve 150°C'de yapılan ısıtma işlemi ise 45 dakika sürdürülmüştür. Burada, ısıtıcı plaka belirtilen sıcaklıklara getirilmekle birlikte petri kabındaki çözelti sıcaklıkları daha düşük değerlerde kalmaktadır. Termometre (hem klasik civalı ve hem de metal elektrodlu termometre) kullanılarak 50, 75, 100, 125 ve 150°C'deki ısıtıcı plakalar üzerinde yapılan kurutma işlemleri için belirlenen çözelti sıcaklıklarının yaklaşık olarak sırasıyla 36, 46, 55, 65 ve 74°C olduğu görülmüştür. Deney örneklerinin isimlendirilmesinde ve deney sonuçlarının tartışılmasında ısıtıcı plakanın ayarlandığı 50-150°C aralığındaki sıcaklık değerleri kullanılmıştır. Daha sonra petri kabından alınan kuru çinko içeren katı çökelti tartılmış ve kapalı kaplara alınarak muhafaza edilmiştir. Elde edilen, bu çökeltiye seçilen bazıları ise 250°C'ye kadar olan sıcaklıklar için etüvde ve 450°C sıcaklık için fırında (1 saat süreyle) ısıtılmış (kalsine edilmiş) ve ısıtma ile oluşan değişimler de ortaya konulmaya çalışılmıştır. Son olarak, çöktürme ve çöktürme-kalsinasyon yoluyla elde edilen bazı seçilmiş katılar üzerinde kimyasal, XRD, FT-IR vb. gibi analizler de gerçekleştirilmiş ve oluşan farklılıklar ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

5.1. Çözeltiliye Alma Deneyleri

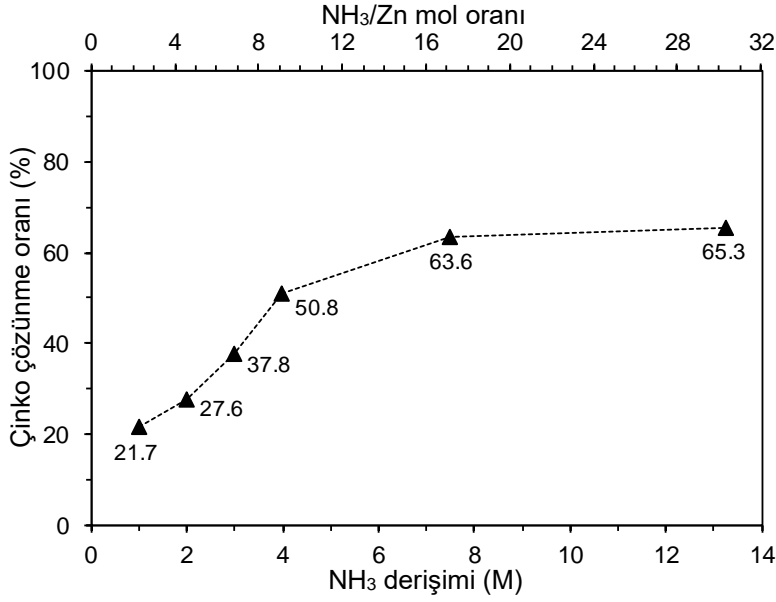
Deneysel çalışmalar bölümünde belirtildiği üzere, literatür çalışmaları ve yapılan ön denemeler sonrasında belirlenen 0,15 g/mL katı/sıvı oranında ve 90 dakika karıştırma süresi sonrasında, farklı derişimlere (1, 2, 3, 4, 7,5 ve 13,3 M) sahip sulu amonyak çözeltilerinde DDM ve KM numuneleri içindeki çinkonun çözünme oranı değerlerindeki değişimler sırasıyla Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'de verilmektedir.



Şekil 5.1. Amonyak derişimine bağılı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.

Şekil 5.1.'den görüldüğü üzere, DDM numunesi için 1 M NH₃ derişiminde çinko çözünme oranı değeri %30,1 iken amonyak derişiminin birer molar artırılmasıyla çinko çözünme oranı hızlı bir biçimde artış göstermekte ve 4 M NH₃ derişiminde çinko çözünme oranı %76,2 değerine ulaşmaktadır. 4 M NH₃ derişiminden daha yüksek derişimlerde çinko çözünme oranı eğrisi görünür bir biçimde yataylaşmakta, çözünme oranı değerindeki artış kayda değer oranda azalmakta ve en yüksek amonyak derişimi olan 13,3 M NH₃ derişiminde yapılan çözme deneyi sonrasında ulaşılan maksimum çözünme oranı değeri %79,7 olmaktadır. Bunlara göre, Şekil 5.1. uyarınca, DDM numunesindeki çinkonun çözeltiliye alınması açısından optimum amonyak derişiminin 4 M NH₃ olduğu ifade edilebilir.

KM numunesindeki çinkonun çözünme oranı değerlerinin (Şekil 5.2.) genel olarak DDM numunesi için ulaşılan değerlerden çok daha düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca, DDM numunesi için 4 M NH_3 derişiminde gözlenen çözünme eğrisindeki görece keskin bükülme durumu KM numunesi için gözlenmemektedir. KM numunesi için 4 ve 13,3 M NH_3 derişimlerinde elde edilen çinko çözünme oranları sırasıyla %50,8 ve %65,3'tür.

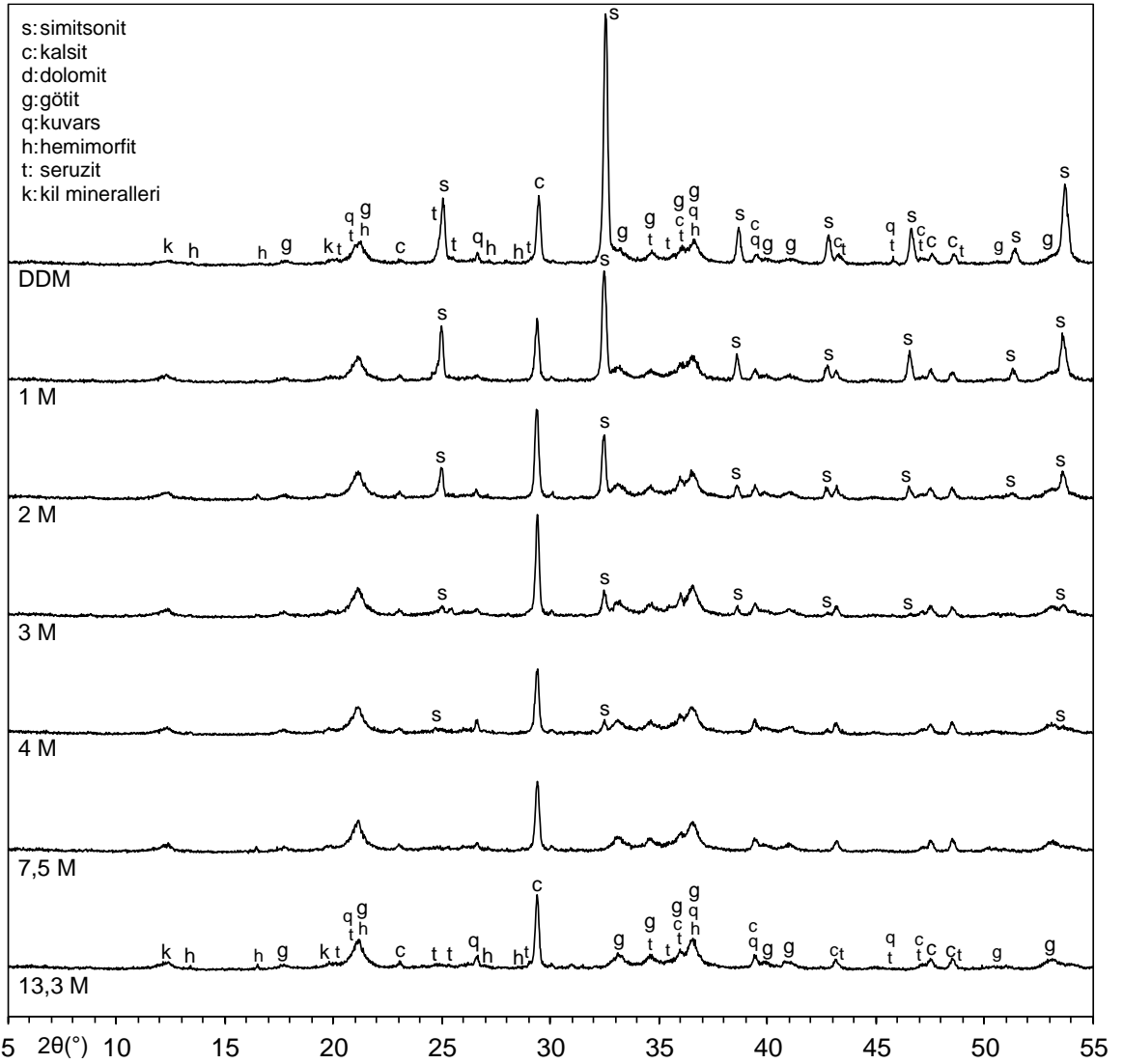


Şekil 5.2. Amonyak derişimine bağlı olarak KM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.

Literatürde baskın olarak simitsonit içeren cevherlerin doğrudan ya da kalsinasyon gibi bir önışlemeden geçirilmelerini takiben sodyum hidroksit çözeltileri (Morgan ve Gray, 1950; Baroch, Hilliard ve Lang, 1953; Mujahed, 1966; Frenay, 1985; Zhao ve Stanforth, 2000; Zhang ve ark., 2013; Ghasemi ve Azizi, 2018; Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019; Kumaş, Ehsani ve Obut, 2020), inorganik/organik asit çözeltileri (Frenay, 1985; Espiari, Rashchi ve Sadrnezhaad, 2006; Hurşit, Laçin ve Saraç, 2009; Dhawan, Safarzadeh, ve Birinci 2011; Irannajad, Meshkini ve Azadmehr, 2013; Wu ve ark., 2013; Deng ve ark., 2015; Feng ve ark., 2015; Wu ve ark., 2015; Abdel-Aal ve ark., 2016; Abalı, Bayca ve Gümüş, 2017; Ghasemi ve Azizi, 2017; Kaya ve Serin Çakır, 2019) veya iyonik çözücüler (Dou ve ark., 2011) kullanılarak yapılan oldukça fazla sayıdaki çözeltiye alma çalışmasının yanında klorür/sülfat/karbonat gibi bir amonyum tuzunu içeren amonyak çözeltileri kullanılarak da yapılan fazla sayıda çözeltiye alma çalışması

(Rigg, 1900; Ogden, 1932; Paull, 1958; Wu, 1988; Ni ve Tang, 1990; T. Chen ve Wang, 1992; Ju ve ark., 2005; Moghaddam ve ark., 2005; Feng ve ark., 2007a; Feng ve ark. 2007b; Wang ve ark., 2008; Ma ve ark., 2011; Xia, Tang ve Yang, 2015) bulunmaktayken, bu çalışmada olduğu gibi, baskın olarak simitsonit içeren çinko cevherlerinin, doğrudan, katkı içermeyen farklı derişimlerdeki amonyak çözeltilerinde çözündürülmesine ilişkin literatürde oldukça az sayıda çalışma (Dimanche, Ek ve Frenay, 1979; Rinelli ve Abbruzzese, 1980; Frenay, 1985; Talan, 2016; Talan, Atalay ve Altun, 2017; Li ve ark., 2018) bulunmaktadır. Bu literatür çalışmalarında elde edilen çinko çözünme oranı değerlerinin (%18-%80 aralığında), kullanılan numunelerin daha farklı kimyasal bileşimlere/mineralojilere sahip olmalarından ve uygulanan deneysel koşulların farklı olmalarından (uygulanan deneysel koşullar Bölüm 3.'te detaylı olarak verilmiştir.) dolayı, bu tez çalışmasında elde edilen çinko çözünme oranlarından farklı oldukları görülmüştür.

Çok daha yüksek çinko çözünme oranlarının elde edilmesinden dolayı, yalnızca DDM numunesinin farklı derişimlerdeki amonyak çözeltilerinde çözme işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri (Şekil 5.3.), bu numunenin çözünme davranımının daha detaylı aydınlatılabilmesi amacıyla belirlenmiştir. Şekil 5.3.'e bakıldığında, simitsonite ait tüm XRD pik (en yüksek şiddete sahip ilk üç pik $2\theta(^{\circ})=25,04, 32,54$ ve $53,72^{\circ}$ 'dedir.) şiddetlerinin amonyak derişiminin artışıyla azalması, DDM numunesi içindeki simitsonit ($ZnCO_3$) fazının sulu amonyak çözeltilerinde kademeli olarak çözündüğünü işaret etmektedir. 4 M NH_3 derişiminde çözme sonrası kalan çözünmemiş katının deseninde simitsonite ait yalnızca en şiddetli üç pik gözlenmekte olup bunlar da oldukça düşük şiddetlere sahiptir. Bu durum, numune içindeki simitsonitin 4 M NH_3 derişimindeki amonyak çözeltisinde hemen hemen tümüyle çözündüğünü göstermektedir. Çok daha yüksek olan 7,5 M ve maksimum 13,3 M amonyak derişimindeki çözeltilerde çözme sonrasında elde edilen çözünmeyen katıların XRD desenlerinde simitsonite ait hiçbir pikin olmaması ise numune içindeki simitsonitin bu derişimlerdeki çözeltilerde tamamıyla çözündüğünü ortaya koymaktadır.

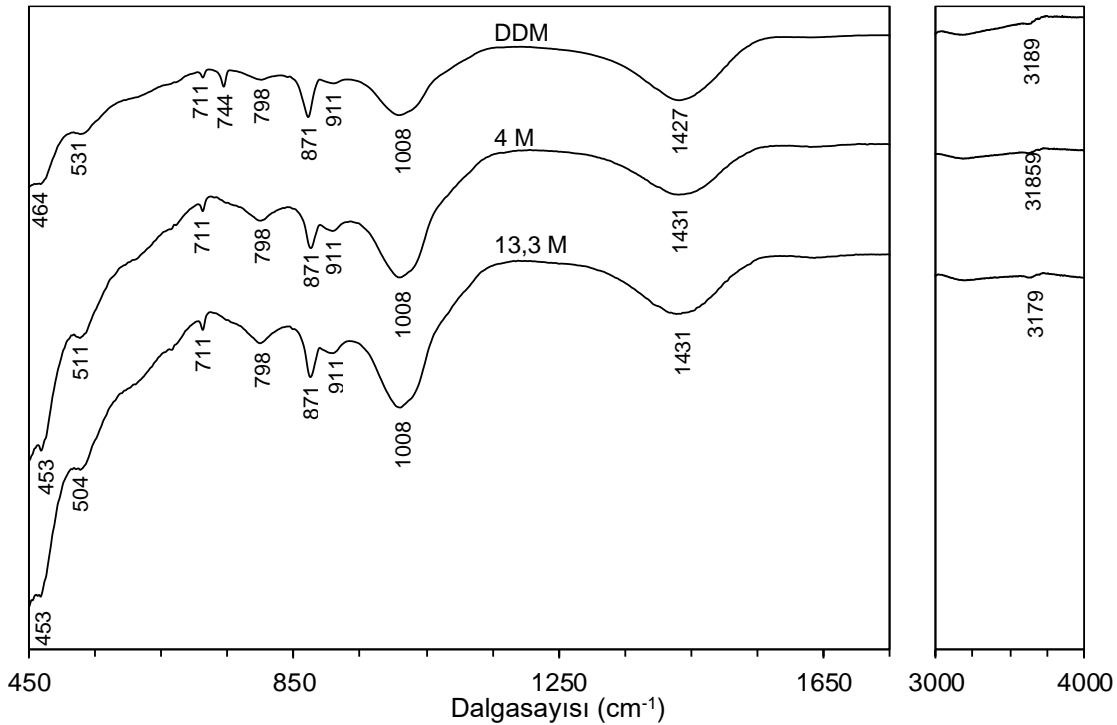


Şekil 5.3. DDM numunesi ve bu numunenin belirtilen derişimlerdeki amonyak çözeltilerinde çözeltiye alınması sonrasında oluşan çözünmeyen katıların XRD desenleri.

DDM numunesinin içindeki ana safsızlıklar olan götit ve kalsite ilişkin XRD piklerinin çözünmeyen kalan katıların desenlerinde büyük ölçüde değişmeden kalması amonyaklı çözeltilerde gerçekleştirilen çözme işleminin çinko çözünmesi anlamında asit çözeltilerinde yapılan çözme işlemi ile kıyaslandığında oldukça seçimli olduğunu işaret etmekte olup bu tip seçimlilikten ilgili literatürde de bahsedilmektedir (Wang ve ark., 2008; Li ve ark., 2010; Ma ve ark., 2011; Tang ve ark., 2016; Yang ve ark., 2016.). Aynı zamanda, düşük miktarlardaki diğer safsızlıklar olan kuvars ile kil minerallerinin de XRD pikleri çözme işlemleri sonrasında büyük ölçüde değişmeden kalmaktadır. Diğer taraftan, her iki numune içinde de seruzit formunda yer aldığı düşünülen kurşunun (Ayhan, 1983; Çopuroğlu, 1996; Tekin, 2009), optimum 4 M ile maksimum 13,3 M NH_3

çözeltilerinde çözme işlemleri sonrasında elde edilen çözünme oranı değerleri DDM numunesi için %5,5 ile %9,3 ve KM numunesi için ise %2,2 ile %6,2'dir. Bunların dışında, hemimorfite ait XRD piklerinin çözünmeyen katıların XRD desenlerinde yer alması, çinko içeren ve yalnızca DDM numunesinde gözlenen düşük miktarlardaki bu fazın da uygulanan çözme işlemlerinde yüksek miktarlarda çözünmediğini işaret etmektedir. Literatür çalışmalarında da hemimorfitin amonyaklı çözeltilerde simitsonite kıyasla daha düşük miktarlarda çözüldüğü bildirilmektedir (Frenay, 1985; Ju ve ark., 2005; Ding ve ark., 2010).

DDM numunesinin optimum 4 M ve en yüksek 13,3 M NH_3 derişimindeki çözeltilerde çözme işlemi sonrasında oluşan çözünmeden kalan katıların FT-IR spektrumları, orijinal DDM numunesinin FT-IR spektrumu ile birlikte yine simitsonitin seçimli olarak çözünme davranımının gösterilmesi amacıyla belirlenmiş olup Şekil 5.4.'te sunulmaktadır.



Şekil 5.4. DDM numunesi ve bu numunenin belirtilen derişimlerdeki amonyak çözeltilerinde çözeltilmeye alınması sonrasında oluşan çözünmeden kalan katıların FT-IR spektrumları.

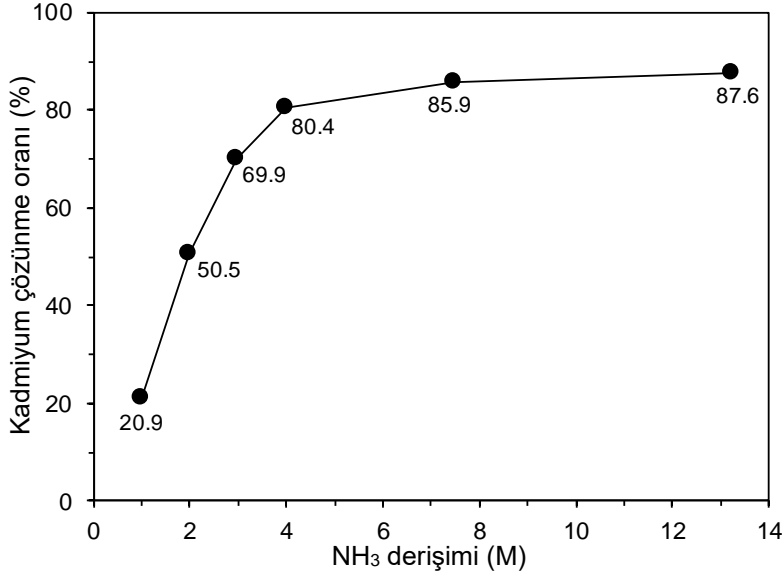
DDM numunesi içindeki simitsonite ait 744 cm^{-1} değerindeki karakteristik absorpsiyon piki 4 M NH_3 çözeltilisinde çözme sonrasında kalan katının

spektrumunda çok düşük şiddette gözlenirken, 13,3 M NH₃ çözeltisinde çözme sonrasında bu dalgasayısı değerinde herhangi bir pik spektrumda yer almamaktadır. Bu durum, XRD analizleriyle de uyum göstermektedir. Bunun yanında, DDM numunesindeki ana safsızlıklar olan götit (798 cm⁻¹) ile kalsite (711 cm⁻¹) ait pikler hemen hemen değişmeden, yani çözme işleminden büyük ölçüde etkilenmeden çözünmeden kalan katıların spektrumlarında görülmekte ve bu durum da yine amonyak çözeltisinin seçimli olarak simitsoniti çözdüğünü işaret etmektedir.

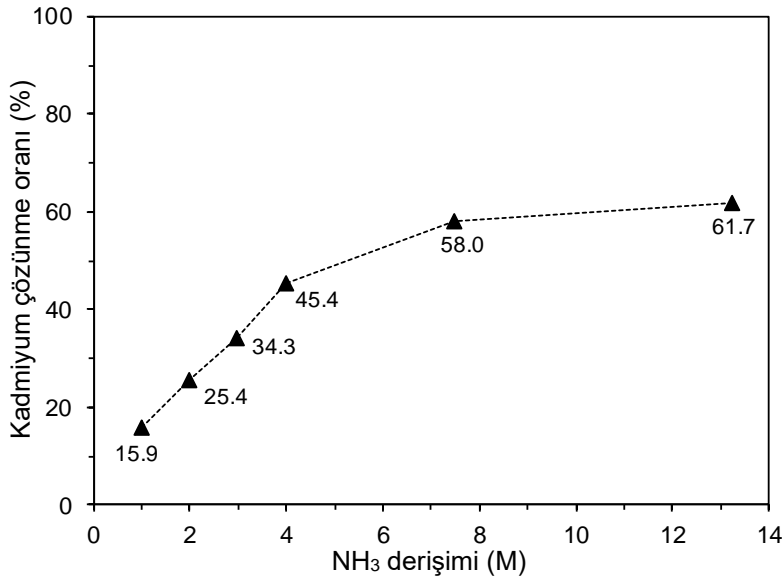
Literatürden bilindiği üzere çinko, çözelti fazındaki amonyak (Yatsimirskii ve Vasilev, 1960; Meng ve Han, 1996; Kitchen ve Allen, 1989), hidroksil (Dietrich ve Johnston 1927; Yatsimirskii ve Vasilev, 1960; Kitchen ve Allen, 1989), klorür, siyanür (Yatsimirskii ve Vasilev, 1960; Persson, 1971), tiyosulfat (Persson, 1970), hidrazin (Yatsimirskii ve Vasilev, 1960), nitriloasetat (Evans ve Lo, 1965), glisinat (Low, Hirshfeld ve Richards, 1959), etilendiamintetraasetat (Yatsimirskii ve Vasilev, 1960) vb. gibi bileşenlerle farklı kompleksler oluşturabilmektedir. Simitsonitin amonyak çözeltilerinde çözünmesine ilişkin $ZnCO_3 + n(NH_3 \cdot H_2O) \leftrightarrow Zn(NH_3)_n^{+2} + CO_3^{2-} + nH_2O$ (n=1, 2, 3, 4) genel tepkimesi yazılabilir (Bai ve ark., 2018). Yukarıda verilen tepkimeden de görüldüğü üzere simitsonit içindeki çinko çözelti fazındaki amonyak (ve/veya hidroksil iyonu) ile kompleks oluşturarak çözünmektedir. Simitsonit içindeki çinkonun çözünmesi ile birlikte çözelti fazına karbonat anyonunun (CO₃²⁻) da geçeceği genel çözünme tepkimesinden görülmektedir. Tez kapsamında çalışılan çözeltilerin amonyak derişimleri, çözeltilerdeki çinko derişimleri ve yüklü çözeltilerin pH değerleri dikkate alındığında, yüklü çözeltiler içerisinde kararlı biçimde ve yüksek oranda oluşan komplekslerin, amonyak içerikleri yüksek olan çinko tetraamin (Zn(NH₃)₄²⁺) ve çinko monohidroksiamin (Zn(NH₃)₃(OH)⁺) olacağı literatür çalışmalarından görülmektedir (Ding ve ark., 2013; Liu ve ark., 2018). Dolayısıyla, daha kararlı ve daha yüksek oranda çinko çözünmesini sağlamak amacıyla NH₃/Zn mol oranının yüksek değerlerde (teorik olarak kabul edilebilecek 4'ün üzerindeki değerlerde) tutulmasının uygun olacağı görünmekte olup çinko için deneysel olarak elde edilen çözünme oranı değerleri de bu durumu desteklemektedir. Şekil 5.1.'den görüleceği üzere DDM numunesinin kullanıldığı çözme deneylerinde 1, 2 ve 3 M NH₃ derişimleri için başlangıç NH₃ mol miktarlarının başlangıç Zn mol

miktarlarına oranları sırasıyla 1,88, 3,76 ve 5,64 olup bu değerlere ilişkin elde edilen çinko çözünme oranları (sırasıyla %30,1, %53,5 ve %68,3) görece düşük değerlerdedir. Optimum (%76,2 çinko çözünme oranı) olarak seçilen 4 M NH₃ derişiminin NH₃/Zn mol oranı değeri ise 7,52'dir. Oldukça yüksek olarak kabul edilebilecek 7,5 ve 13,3 M NH₃ derişimleri için ise hesaplanan NH₃/Zn mol oranı değerleri sırasıyla 14,17 ve 25,08'dir.

Çözünme özellikleri genel olarak çinkoya benzediği literatürden bilinen (Hiatt ve Huff, 1975; Meng ve Han, 1996; Safarzadeh ve ark., 2007; Copur, 2010; Moradkhani ve ark., 2012) ve yüklü çözeltilerden ayrı bir yan ürün olarak kazanılma potansiyeli olabilecek DDM ve KM numuneleri içindeki kadmiyumun farklı derişimlere sahip sulu amonyak çözeltilerinde çözme sonrası elde edilen çözünme oranı değerleri (oda sıcaklığı, 90 dakika karıştırma süresi, 0,15 g/mL katı/sıvı oranı, sabit karıştırma hızı koşullarında) Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'da verilmektedir. Her iki numunede de işletilebilir sınır tenörün (%0,2 Cd) (Habashi, 1997; Safarzadeh ve ark., 2007) altındaki miktarlarda bulunan kadmiyumun numuneler içinde hangi formda (ayrı bir kadmiyum minerali olarak ya da yer değıştirme ile farklı bir mineralin yapısında) yer aldığı bu tez çalışması kapsamında ayrıca belirlenmemiştir. DDM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı (Şekil 5.5.) çinkonun çözünme davranımıyla (Şekil 5.1.) büyük oranda benzerlik göstermekte olup optimum 4 M ve en yüksek 13,3 M NH₃ derişimlerinde elde edilen kadmiyum çözünme oranları sırasıyla %80,4 ve %87,6'dır. Çinko ile benzer biçimde, DDM numunesi için ulaşılan kadmiyum çözünme oranı değerleri KM numunesindeki değerlerden çok daha yüksektir. KM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı (Şekil 5.6.), aynı numunedeki çinkonun çözünme davranımı (Şekil 5.2.) ile oldukça benzer olup KM numunesi için tüm amonyak derişimlerinde elde edilen kadmiyum çözünme oranları çinko için elde edilen çözünme oranlarından biraz daha düşük değerlerdedir. KM numunesi için 4 M ve maksimum 13,3 M NH₃ derişimlerinde elde edilen kadmiyum çözünme oranı değerleri ise sırasıyla %45,4 ve %61,7'dir. Simitsonit cevherlerindeki kadmiyumun, doğrudan, sulu amonyak çözeltilisinde çözünmesine ilişkin literatürde herhangi bir veriye rastlanılmadığından, burada literatür ile herhangi bir kıyaslama yapılamamıştır.



Şekil 5.5. Amonyak derişimine bağlı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.

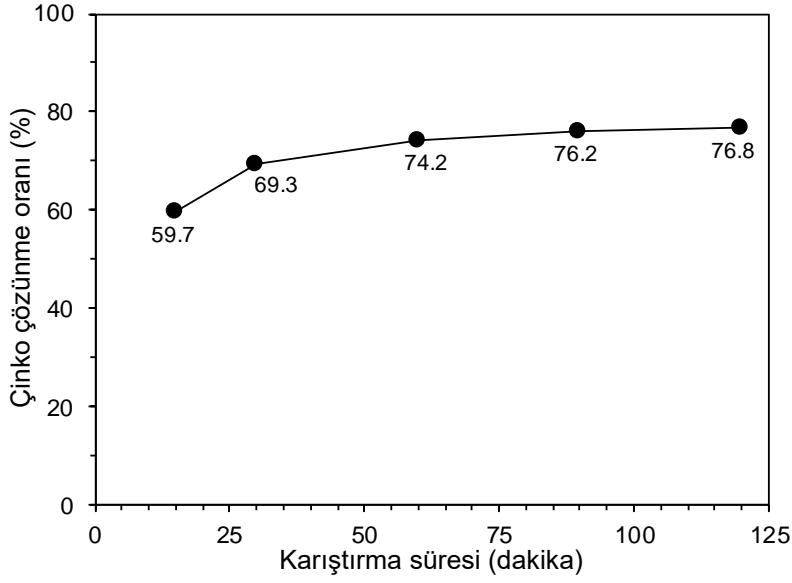


Şekil 5.6. Amonyak derişimine bağlı olarak KM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.

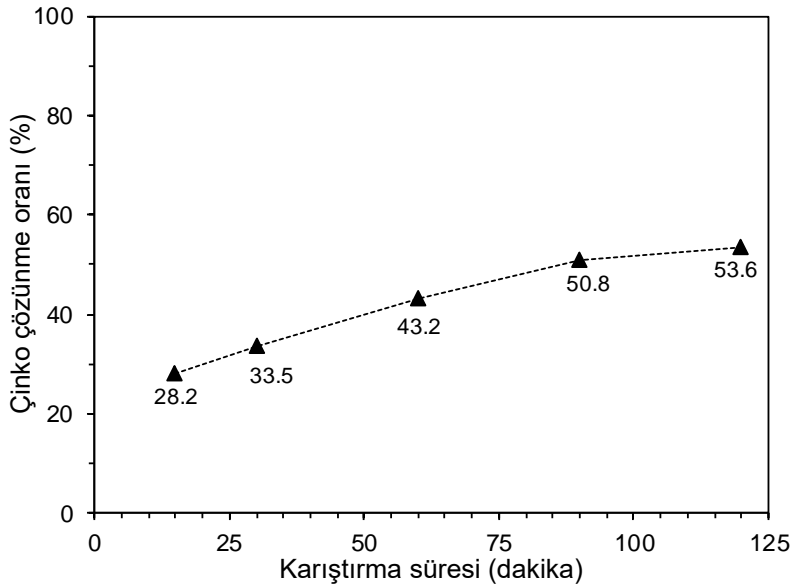
DDM ve KM numuneleri içindeki çinko ile kadmiyumun 0,15 g/mL katı/sıvı oranında ve optimum olarak seçilmiş 4 M NH₃ derişimindeki çözeltilerde karıştırma süresine (15, 30, 60, 90 ve 120 dakika) bağlı olarak çözünme oranlarında ortaya çıkan değişimler Şekil 5.7.-Şekil 5.10.'da verilmektedir. Şekil 5.7.'den görüleceği üzere 4 M NH₃ derişimindeki çözeltilerde DDM numunesi içindeki çinkonun çözünmesi oldukça hızlı (çinko çözünme oranı 15. dakikada yaklaşık %60) olup bu durum büyük ölçüde simitsonit mineralinin de amonyak çözeltilinde çok hızlı bir biçimde çözüldüğünü işaret etmektedir. Talan (2016) ile

Talan, Atalay ve Altun (2017) tarafından yapılan ve detayları Bölüm 3.'te verilen çalışmalarda, farklı karıştırma sürelerinin (30-720 dakika) çinko çözünme oranlarına etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen deneylerde, en yüksek çinko çözünme oranlarına (5 M ve 7 M NH₃ derişimleri için sırasıyla, %75,0 ve %76,6) en uzun karıştırma süresinde (720 dakika) ulaşılmasına rağmen, çinko çözünme oranlarının 360 dakika karıştırma süresinden sonra belirgin bir yükseliş göstermediği ve çinko çözünme oranlarının 5 ve 7 M NH₃ derişimleri için sırasıyla %72,8 ve %74,3 değerlerinde olduğu bildirilmiştir.

DDM numunesindeki çinkonun 30. dakikada %69,3'ü çözültü fazına alınabilmekte iken KM numunesindeki çinkonun 30. dakikada yaklaşık olarak sadece %33,5'i (Şekil 5.8.) çözültü fazına alınabilmekte, çözünme oranı değerlerindeki bu yüksek farklılığın da KM numunesinin farklı mineralojik ve dokusal özelliklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Simitsonit dışında sülfürlü olmayan çinko cevherleri içerisinde baskın olarak bulunduğu bilinen hemimorfite ($Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$) ve sausonit ($Na_{0.3}Zn_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$) fazlarının amonyak çözültülerinde oldukça yavaş hızda çözüldüğü literatür çalışmalarında görülmektedir (Frenay, 1985; Ju ve ark., 2005; Ding ve ark., 2010). Bu durum ise baskın olarak simitsonit içeren bu karbonatlı cevher numunesi için çinko çözme seçimliliğinin dışında çinko çözünme hızı açısından da amonyak çözültüsü kullanımının yine başka bir avantajını göstermektedir. Şekil 5.7.'den görüleceği üzere, çinkonun çözünme oranı 60. dakikadan sonra belirli bir seviyede artış göstermekte olup 90. dakikadan sonra ise oldukça durağan bir hale dönmekte ve hemen hemen sabit bir değere ulaşmaktadır. Buna istinaden, ileride yapılacak optimum koşullardaki çözültü alma deneylerinde karıştırma süresi 90 dakika olarak seçilmiştir.



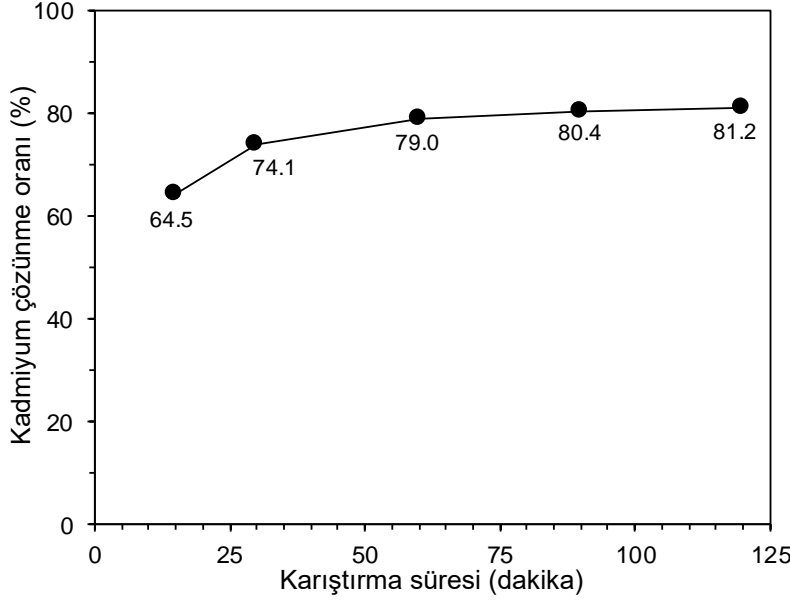
Şekil 5.7. 4 M NH_3 derişiminde karıştırma süresine bağılı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.



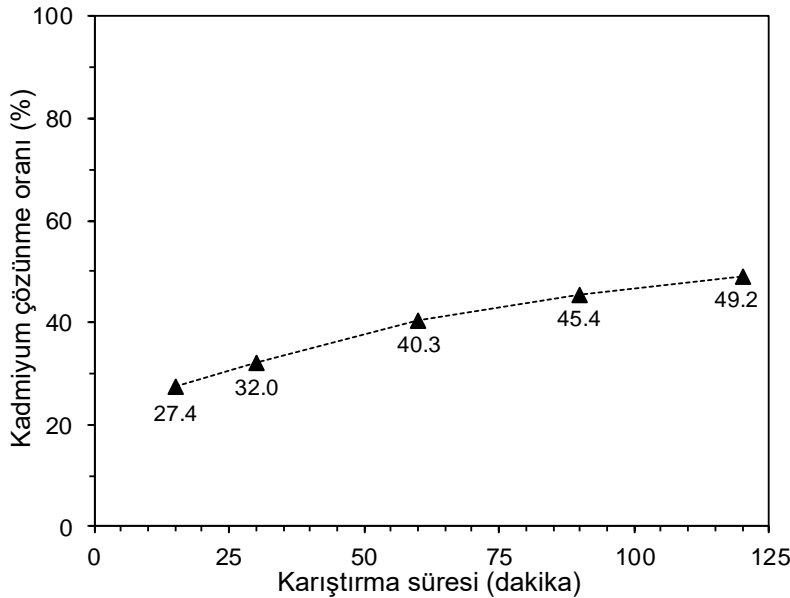
Şekil 5.8. 4 M NH_3 derişiminde karıştırma süresine bağılı olarak KM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.

Her iki numune için karıştırma süresine bağılı olarak çinko çözünme oranlarında gözlenen değişimlerin oldukça benzeri kadmiyum çözünmesi için de gözlenmektedir. Burada, DDM numunesi için her karıştırma süresinde elde edilen kadmiyum çözünme oranı değerlerinin (Şekil 5.9.) DDM numunesi için elde edilen çinko çözünme değerlerinden daha yüksek olduğu, KM numunesi için her karıştırma süresinde elde edilen kadmiyum çözünme oranı değerlerinin (Şekil 5.10.) de KM numunesi için elde edilen çinko çözünme değerlerinden daha düşük

olduğu görülmektedir. Sülfürlü olmayan çinko cevherlerinin içerdiği kadmiyumun, doğrudan, amonyaklı çözeltilerde karıştırma süresine bağımlı olarak çözündürülmesiyle ilişkili herhangi bir literatür çalışmasına rastlanılmamıştır.



Şekil 5.9. 4 M NH_3 derişiminde karıştırma süresine bağılı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.

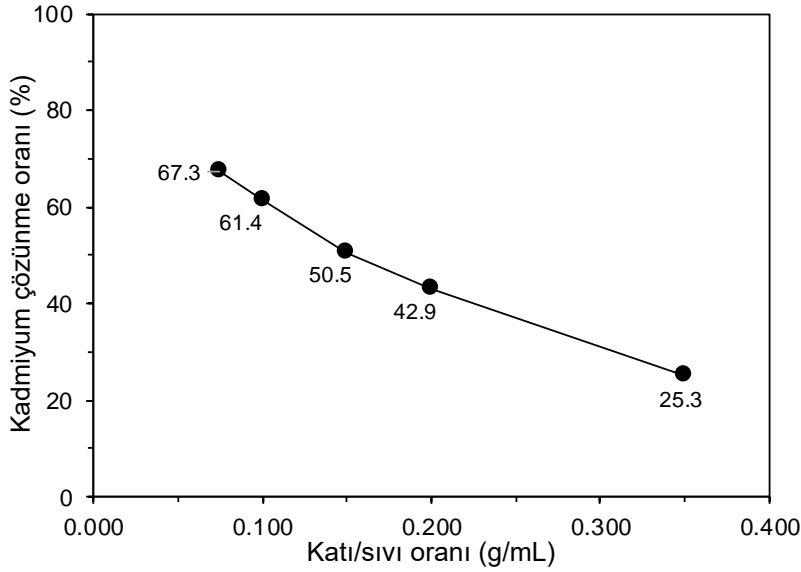


Şekil 5.10. 4 M NH_3 derişiminde karıştırma süresine bağılı olarak KM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.

Buraya kadar belirlenen çözünme oranı değerleri dikkate alındığında, çinko ve kadmiyum için çok daha yüksek çözünme oranlarına KM numunesine kıyasla daha düşük amonyak derişimlerinde DDM numunesi kullanıldığında ulaşılmış ve

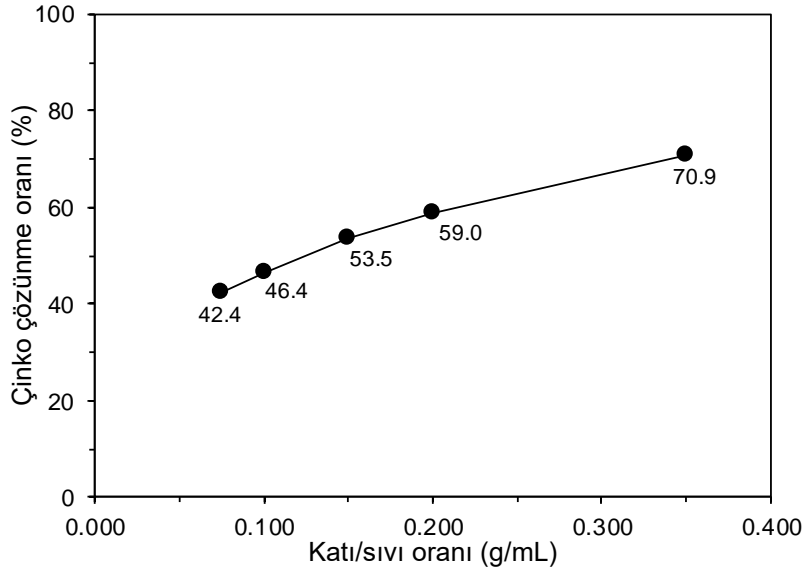
buradan sonra yapılacak çözüme ile çöktürme deneylerinde yalnızca DDM numunesinin kullanılması yoluna gidilmiştir. Her iki numune arasındaki çözünme oranlarındaki farklılıkların numune mineralojisi ile doku özelliklerinden kaynaklandığı öngörülmekte olup bu konunun detaylı olarak yapılacak ayrı bir jeolojik/mineralojik çalışma ile açığa çıkarılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, her iki numune için de oldukça yüksek derişimlerdeki (ve dolayısıyla oldukça yüksek NH_3/Zn mol oranlarındaki) amonyak çözeltilerinde bile maksimum yaklaşık %80'lik bir çinko çözünme oranı değerlerine ulaşılabilmekte, %100 çözünme oranı değerlerine ulaşamamaktadır. Bu duruma, yine aynı bölgeden alınan benzer özelliklerdeki simitsonit cevherlerinin çözücü olarak sodyum hidroksit çözeltilerinin kullanıldığı çözüme çalışmaları (Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019) da rastlanılmış olup oda sıcaklığındaki 8 M gibi oldukça yüksek NaOH derişimine sahip çözeltide dahi yaklaşık %80 çinko çözünme oranının üzerine çıkılamamıştır. Bu durumun, çeşitli literatür çalışmalarında (Whittaker ve Zabinski, 1981; Borg ve ark., 2003; Boni ve ark., 2009; Mondillo ve ark., 2011; Santoro ve ark., 2014; Mondillo, Nieto ve Balassone, 2015) bildirildiği üzere, çinkonun yalnızca simitsonit fazında değil, amonyak veya alkali çözeltilerde çözünmeye karşı dirençli olan götit, kalsit, dolomit ve kil mineralleri içerisinde de yer almasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi bu konunun da yine detaylı olarak yapılacak ayrı bir jeolojik/mineralojik çalışma ile aydınlatılabileceği öngörülmektedir.

Katı/sıvı oranının (0,075-0,35 g kuru katı/mL çözelti aralığında) DDM numunesindeki çinko ve kadmiyumun çözünme oranı üzerindeki etkileri (sabit oda sıcaklığı ile 90 dakika karıştırma süresinde) yaklaşık olarak %50 çinko çözünme oranının elde edildiği amonyak derişimi (2 M) veya NH_3/Zn mol oranında (3,76), çözünme oranı değerlerindeki değişimlerin daha belirgin bir biçimde görülmesi amacıyla incelenmiş ve iki farklı durum göz önüne alınmıştır. Katı/sıvı oranı artırılırken, birinci durumda, 2 M NH_3 derişimindeki sabit hacme sahip amonyak çözeltilerine eklenen katı miktarları artırılmıştır. Dolayısıyla, katı/sıvı oranının artışı ile çözünme oranı üzerinde etken parametrelerden biri olan NH_3/Zn mol oranı azalmaktadır. Katı/sıvı oranı artırılırken, ikinci durumda ise hacmi sabit ancak artan derişimlerdeki amonyak çözeltilerine eklenen katı miktarları artırılmıştır. Artan amonyak derişimleri, NH_3/Zn mol oranı sabit 3,76

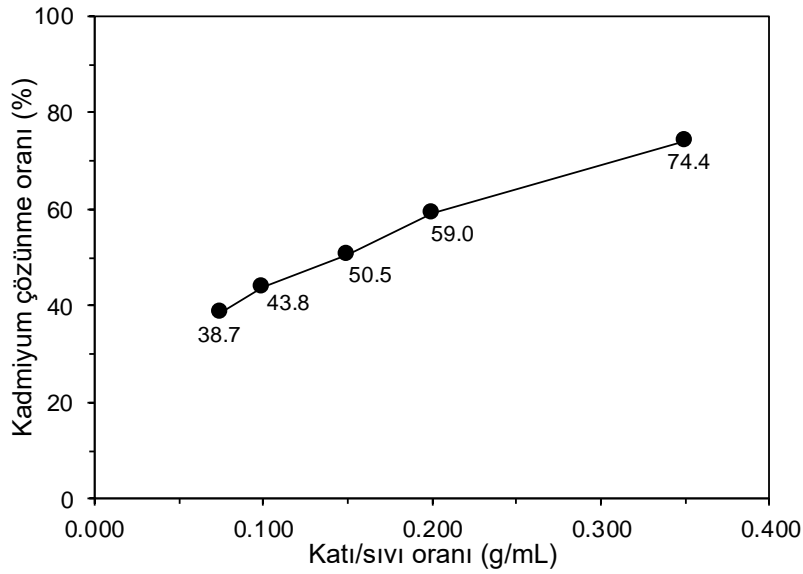


Şekil 5.12. Sabit 2 M NH_3 derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (birinci durum) bağılı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.

Hacmi sabit ancak artan amonyak derişimlerdeki çözeltilere daha fazla miktarda katı eklemek yoluyla (ikinci durum) katı/sıvı oranının artırılması durumunda çinko çözünme oranının sürekli bir biçimde arttığı görülmektedir (Şekil 5.13.). En düşük katı/sıvı oranı olan 0,075 g/mL değerinde çinko için bulunan çözünme oranı %42,4 iken en yüksek katı/sıvı oranı olan 0,35 g/mL için bulunan çözünme oranı değeri ise %70,9'dur. İkinci durumda çalışılan 0,075, 0,10, 0,15, 0,20 ve 0,35 g/mL katı/sıvı oranlarına karşılık gelen başlangıç çözeltilerinin NH_3 derişimleri sırasıyla 1,0, 1,3, 2,0, 2,7 ve 4,6'dır. İkinci durumda yani sabit 3,76 NH_3/Zn mol oranında katı/sıvı oranının artışıyla çinko çözünme oranlarında gerçekleşen artışın, başlangıç çözeltilerinin pH değerlerindeki artışın çözünme kinetiği üzerindeki pozitif etkisi ile birlikte $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ formundaki çözülmüş türün duraylılığının daha yüksek amonyak derişimlerinde artışından, dolayısıyla da adı geçen türün çözeltilerinde daha fazla miktarda oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Örneğin; 0,15 g/mL ve 0,35 g/mL katı/sıvı oranı değerlerinde yapılan deneylerinin başlangıç ile 90 dakika çözme sonrasındaki pH değerleri yaklaşık olarak sırasıyla 12,06 ile 11,15 ve 12,45 ile 11,46 olarak ölçülmüştür.). Diğer taraftan, Şekil 5.14.'ten görüldüğü üzere kadmiyum, ikinci durum izlenerek katı/sıvı etkisinin incelendiği deneylerde de yine çinko ile benzer davranım göstermektedir.



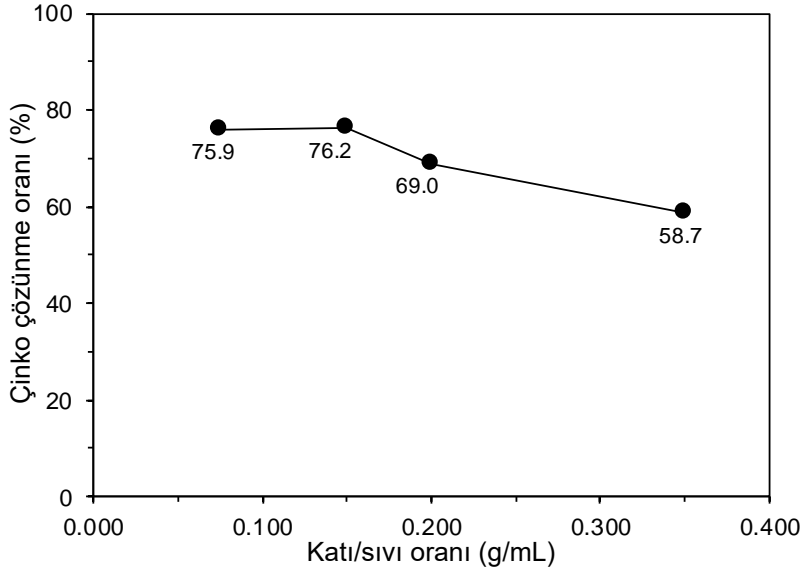
Şekil 5.13. Artan NH_3 derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (ikinci durum) bağlı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı (sabit 3,76 NH_3/Zn mol oranı).



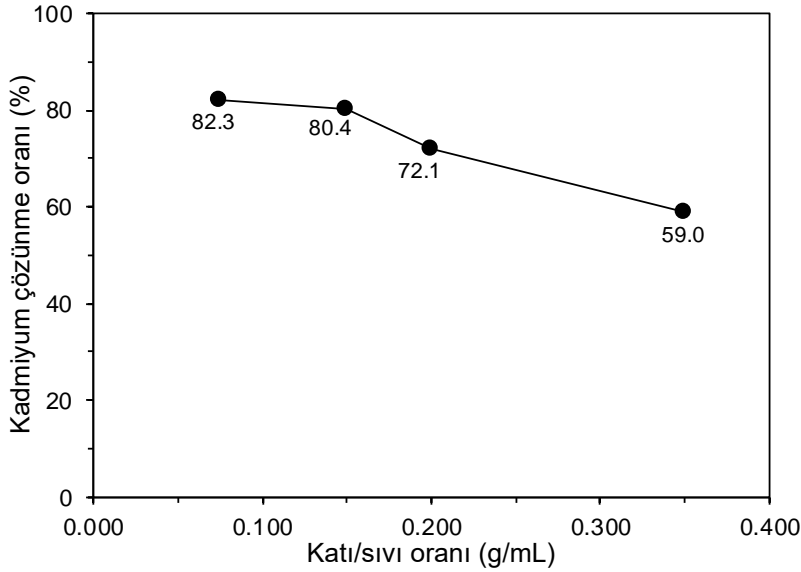
Şekil 5.14. Artan NH_3 derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (ikinci durum) bağlı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı (sabit 3,76 NH_3/Zn mol oranı).

Optimum amonyak derişimi olan 4 M NH_3 derişimindeki çözeltilerde de birinci durum izlenerek katı/sıvı oranının etkisi incelenmiş ve 2 M NH_3 derişimindeki çözeltilerde gözlenen çinko (Şekil 5.15.) ve kadmiyum (Şekil 5.16.) çözünme eğilimlerine benzeyen çözünme eğilimleri elde edilmiştir (Burada, çalışılan 0,075, 0,15, 0,20 ve 0,35 g/mL katı/sıvı oranları için hesaplanan NH_3/Zn mol oranları sırasıyla 15,04, 7,52, 5,64 ve 3,22'dir.). Çözelti derişimi optimum değerde olduğu

için en düşük ve en yüksek katı/sıvı oranı değerlerinde elde edilen çözünme oranları arasındaki fark beklendiği üzere daha düşük bulunmuştur.



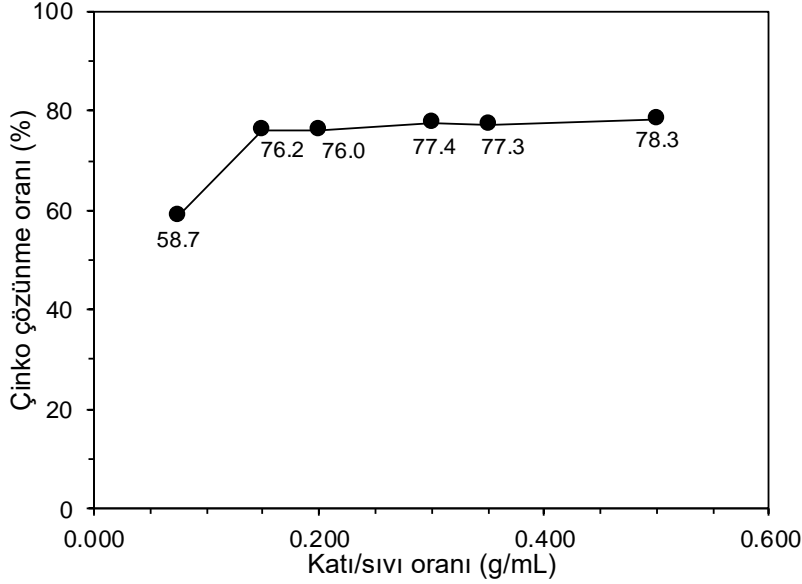
Şekil 5.15. Sabit 4 M NH_3 derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (birinci durum) bağlı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı.



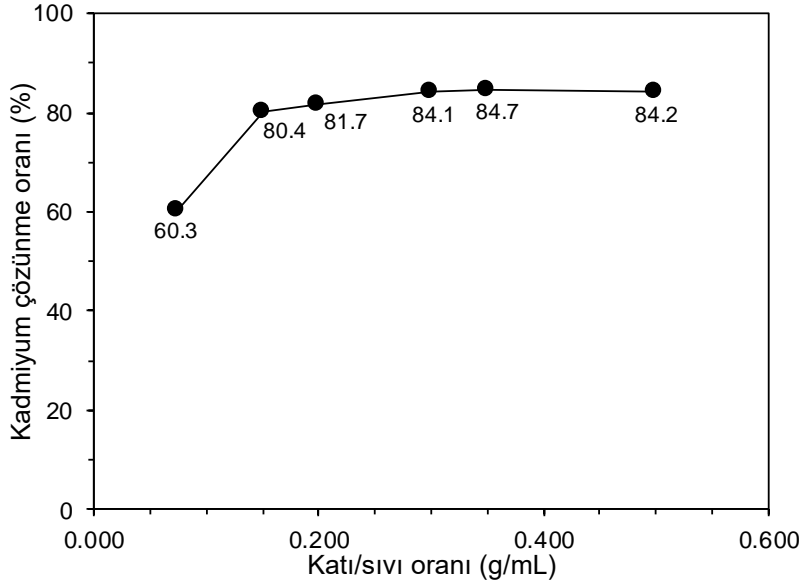
Şekil 5.16. Sabit 4 M NH_3 derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (birinci durum) bağlı olarak DDM numunesindeki kadmiyumun çözünme davranımı.

İkinci durum izlenerek ise katı/sıvı oranının etkisi sabit 7,52 NH_3/Zn mol oranında incelenmiş ve yine sabit 3,76 NH_3/Zn mol oranında elde edilen çözünme eğilimlerine benzer çinko (Şekil 5.17.) ve kadmiyum (Şekil 5.18.) çözünme eğilimlerine ulaşılmıştır. Burada, çalışılan 0,075, 0,15, 0,20, 0,30, 0,35 ve 0,50 g/mL (ilerleyen aşamalarda kullanıldığı için fazladan test edilen) katı/sıvı oranları

için hesaplanan çözelti NH_3 derişimleri sırasıyla 2,0, 4,0, 5,3, 8,0, 9,3 ve 13,3 M olup seçilen NH_3/Zn mol oranı yine optimum değerde olduğu için en düşük ve en yüksek katı/sıvı oranı değerlerinde elde edilen çözünme oranları değerleri arasındaki fark beklendiği üzere daha düşük bulunmuştur.



Şekil 5.17. Artan NH_3 derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (ikinci durum) bağlı olarak DDM numunesindeki çinkonun çözünme davranımı (sabit 7,52 NH_3/Zn mol oranı).



Şekil 5.18. Artan NH_3 derişimindeki çözeltilerde katı/sıvı oranına (ikinci durum) bağlı olarak DDM numunesindeki kadmilyumun çözünme davranımı (sabit 7,52 NH_3/Zn mol oranı).

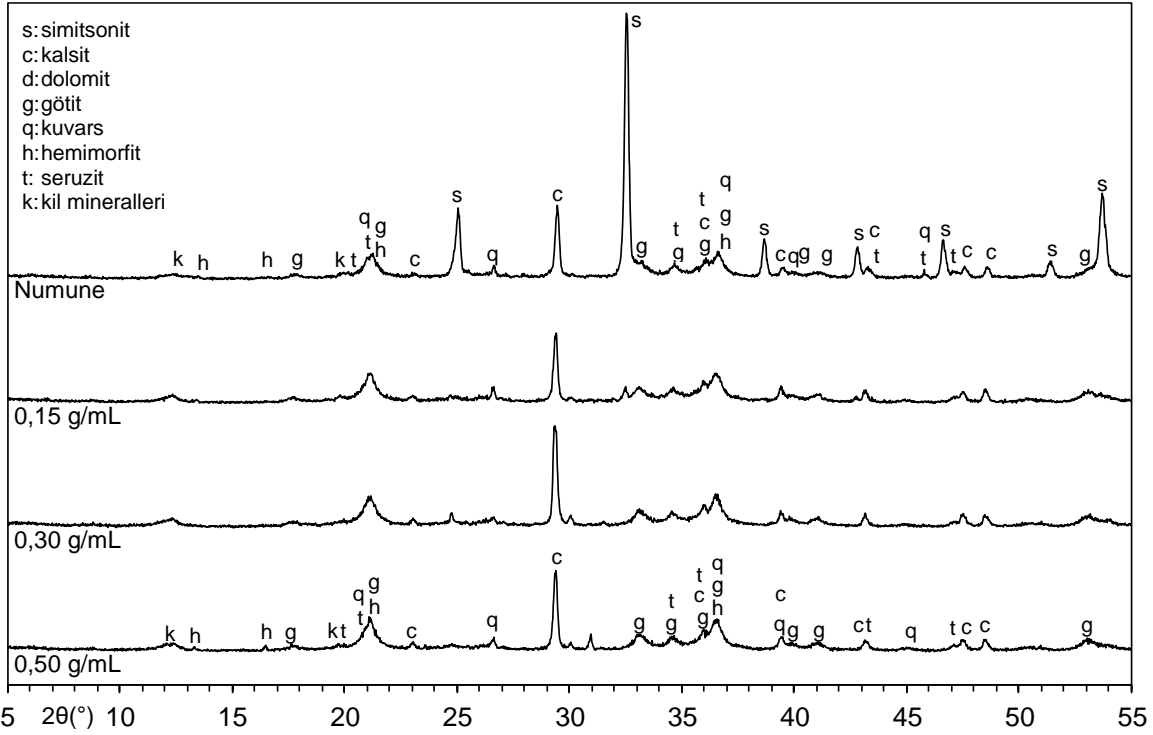
Simitsonit cevherlerinin doğrudan ve katkısız sulu amonyak çözeltileri kullanılarak çözeltiye alma işlemleri üzerine katı/sıvı oranının etkisinin bu detayda çalışıldığı başka bir çalışmaya literatürde rastlanılmamıştır.

5.2. Çöktürme Deneyleri

Çöktürme işlemi, daha yüksek çinko çözünme oranlarının elde edildiği DDM numunesinin çözündürülmesiyle oluşan amonyak ve karbonat içeren yüklü çinko çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda tümüyle kurutulması yoluyla gerçekleştirilmiş olup bu işlem sonunda farklı özelliklere sahip katı çinko içeren çöktürmeler elde edilmiştir.

Çöktürme deneylerinde, her çözme deneyi sonrasındaki yüklü çözeltiler yerine, optimum olarak belirlenen 7,52 NH₃/Zn mol oranında gerçekleştirilen bazı deneyler sonrasında elde edilen yüklü çözeltiler kullanılmıştır. Ayrıca, fazla miktarda çinko içeren katı eldesi amacıyla katı/sıvı oranı yüksek olan çözme deneyleri sonrasında elde edilen yüklü çözeltilerin kullanımı da göz önüne alınmıştır. Bu açıklamalar ışığında, DDM numunesi kullanılarak üç ayrı koşulda yapılan çözme deneyi sonrasında elde edilen yüklü çözeltiler çöktürme deneylerinde kullanılmıştır. Bunlar, optimum olarak seçilen 4 M NH₃ derişimindeki amonyak çözeltisinde (Kuru bazda yaklaşık 60 gram numune katı kullanılmıştır.) DDM numunesinin 0,15 g/mL katı/sıvı oranında 90 dakika karıştırma süresi koşullarında çözündürülmesi sonrasında elde edilen ve "N60" olarak isimlendirilen yüklü çözelti, 8 M NH₃ derişimindeki amonyak çözeltisinde (Kuru bazda yaklaşık 120 gram numune katı kullanılmıştır.) DDM numunesinin 0,30 g/mL katı/sıvı oranında 90 dakika karıştırma süresi koşullarında çözündürülmesi sonrasında elde edilen ve "N120" olarak isimlendirilen yüklü çözelti ile 13,3 M NH₃ derişimindeki amonyak çözeltisinde (Kuru bazda yaklaşık 200 gram numune kullanılmıştır.) DDM numunesinin 0,50 g/mL katı/sıvı oranında 90 dakika karıştırma süresi koşullarında çözündürülmesi sonrasında elde edilen ve "N200" olarak isimlendirilen yüklü çözeltidir. Her üç deney için hesaplanan NH₃/Zn mol oranı aynı olup değeri daha önce belirtildiği üzere 7,52'dir. Ayrıca, her üç çözme deneyi için (N60, N120 ve N200) ulaşılan çinko (sırasıyla %76,2, %76,6 ve %78,3) ile kadmiyum (sırasıyla %80,4, %82,9 ve %84,2) çözünme oranlarının

değerleri birbirlerine oldukça yakın olup bu koşullarda yapılan çözme işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeyen katıların XRD desenleri (Şekil 5.19.) de yine birbirlerine oldukça benzerdir. Diğer taraftan, her üç koşulda hazırlanarak elde edilen yüklü N60, N120 ve N200 çözeltilerinin pH değerleri (sırasıyla 11,60, 12,25 ve 12,88) ile (çinko çözünme oranlarının hemen hemen aynı olup çözme işleminde kullanılan katı miktarlarının aynı hacimdeki çözelti için artırılmasından dolayı) içerdikleri çinko miktarları (sırasıyla 26,3 g/L (~0,4 M), 53,0 g/L (~0,8 M) ve 90,3 g/L (~1,4 M) Zn) birbirinden farklılık göstermektedir.

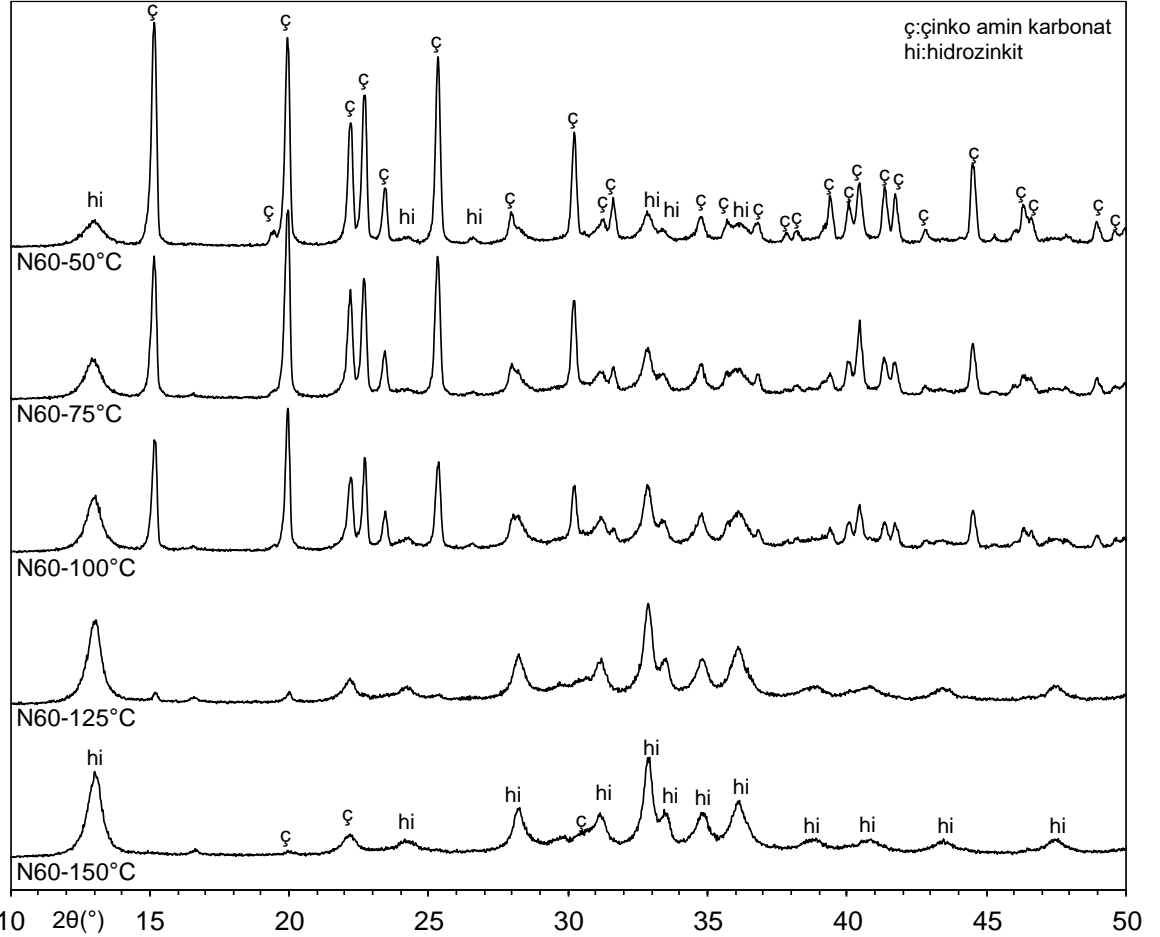


Şekil 5.19. DDM numunesi ve bu numunenin belirtilen katı/sıvı oranlarında çözeltiye alınması sonrasında oluşan çözünmeden kalan katıların XRD desenleri.

Yapılan tüm çöktürme çalışmaları sonrasında elde edilen çinko içerikli katı çökeltilerin baskın olarak iki farklı bileşenden (çinko amin karbonat ($Zn(NH_3)(CO_3)$) ve hidrozin kit ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) olduğu görülmüş olup bu bileşenlerin oluşumları XRD analizleri ile takip edilmiştir.

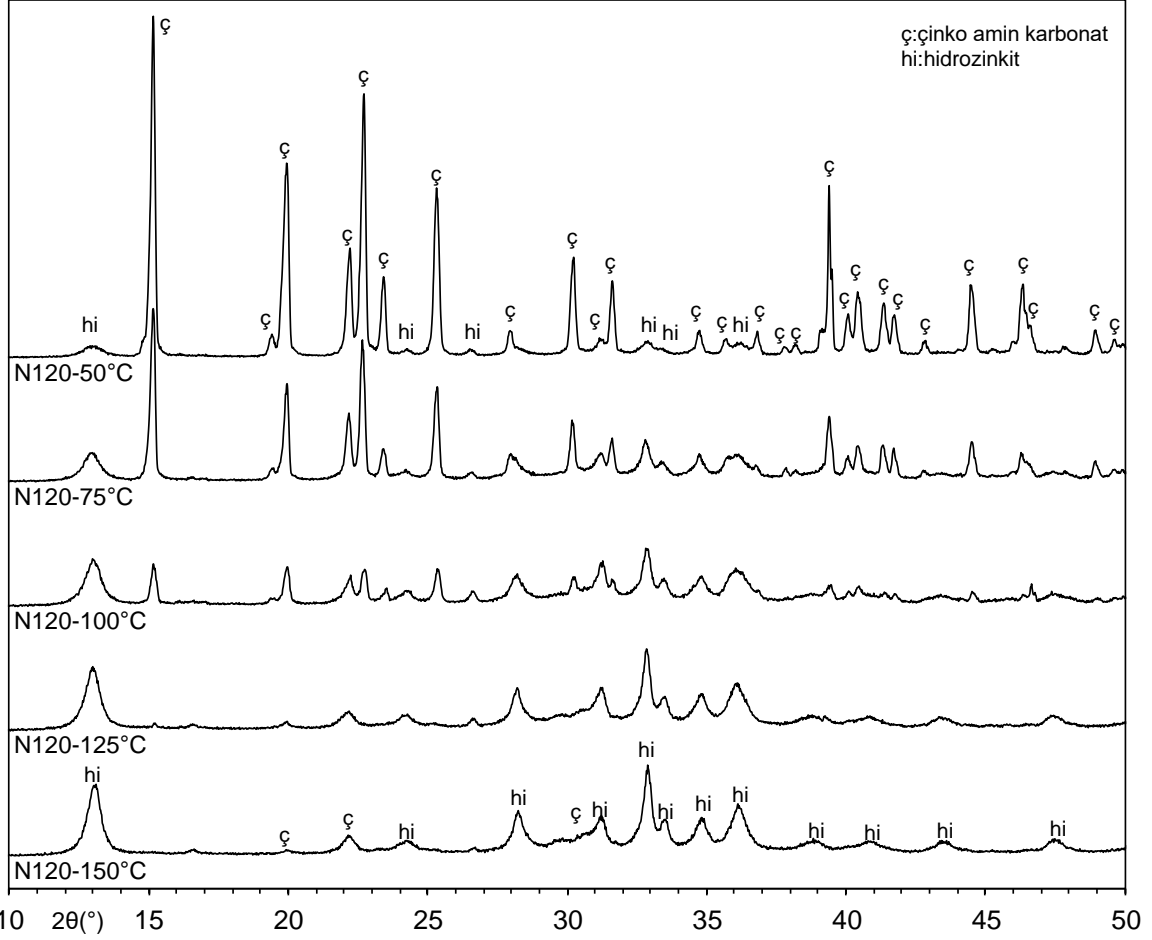
N60 yüklü çözeltisinin, ayrı ayrı, 50-150°C aralığındaki sıcaklıklarda farklı sürelerde (Kurutma süreleri deneysel çalışmalar bölümünde sunulmuştur.) kurutulması ile elde edilmiş olan katı çökeltilerin XRD desenleri Şekil 5.20.'de verilmektedir. Şekil 5.20.'den görüleceği üzere çinko amin karbonat (şiddetli XRD

pikleri yaklaşık olarak $2\theta(^{\circ})=15,2, 19,9, 22,7, 25,3$ ve $30,2'$ de) düşük sıcaklıklarda, örneğin 50°C 'de kurutma ile elde edilen çökeltide (N60- 50°C), oluşan baskın faz iken hidrozinkit (şiddetli XRD pikleri yaklaşık olarak $2\theta(^{\circ})=13,1, 28,2, 31,2, 32,8$ ve $36,1'$ de) yüksek sıcaklıklarda, örneğin 150°C 'de kurutma ile elde edilen çökeltide (N60- 150°C), oluşan baskın fazdır.



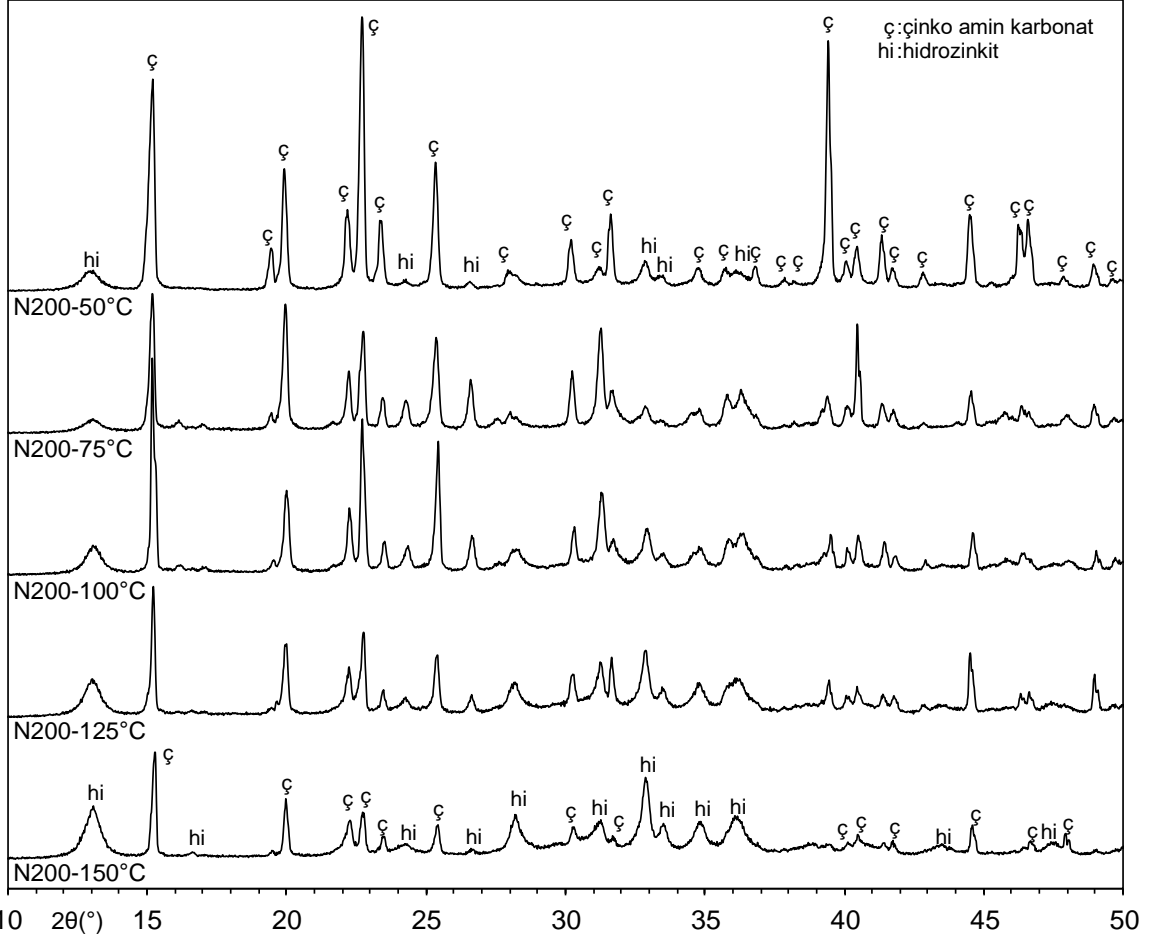
Şekil 5.20. N60 çözeltisinin kurutulmasıyla elde edilen çökeltilerin XRD desenleri.

N120 yüklü çözeltisinin yine ayrı ayrı $50-150^{\circ}\text{C}$ aralığındaki sıcaklıklarda farklı sürelerde kurutulmasıyla elde edilen çinko içerikli kuru haldeki katı çökeltilerin XRD desenleri Şekil 5.21.'de verilmektedir. Şekil 5.21.'den görüleceği üzere, N60 yüklü çözeltisinin davranımına benzer olarak, çinko amin karbonat yine düşük sıcaklıklarda, örneğin 50°C (N120- 50°C), oluşan baskın faz iken hidrozinkit yüksek sıcaklıklarda, örneğin 150°C 'de (N120- 150°C), kurutma sonrasında oluşan baskın fazdır.



Şekil 5.21. N120 çözeltisinin kurutulmasıyla elde edilen çökeltilerin XRD desenleri.

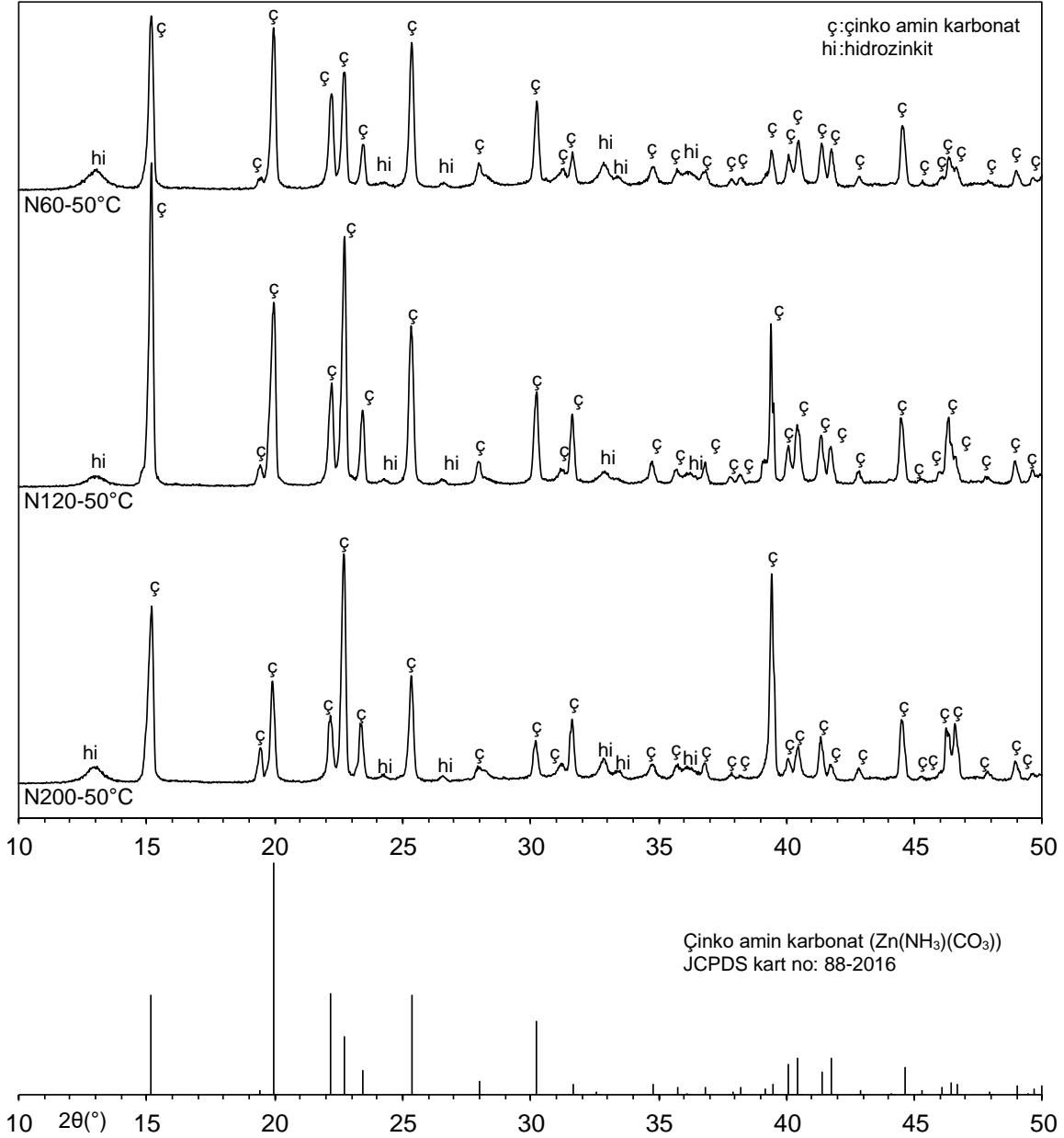
N200 yüklü çözeltisinin de ayrı ayrı 50-150°C aralığındaki sıcaklıklarda farklı sürelerde kurutulması yoluyla elde edilen çökeltilerin XRD desenleri ise Şekil 5.22.'de verilmektedir. N60 ve N120 yüklü çözeltilerinden çökeltme davranımlarına benzer olarak Şekil 5.22.'den de görüldüğü gibi çinko amin karbonat yine düşük sıcaklıklarda, örneğin 50°C (N200-50°C), kurutma ile oluşan baskın faz iken hidrozinkit yüksek sıcaklıklarda, örneğin 150°C'de (N200-150°C), kurutma sonrasında oluşan baskın fazdır. Burada, muhtemelen başlangıç çözelti amonyak derişiminin (13,3 M NH₃) (ve/veya aynı zamanda yüklü çözeltideki çinko derişiminin (~1,4 M Zn)) oldukça yüksek olmasından dolayı, 125°C (N200-125°C) ve 150°C'de (N200-150°C) kurutma ile elde edilen çökeltilerin, N60 ve N120 çözeltilerinden 125°C ve 150°C'de kurutmaya elde edilen çökeltilerden farklı olarak daha fazla miktarda çinko amin karbonat içerdiği gözlenmektedir.



Şekil 5.22. N200 çözeltilisinin kurutulmasıyla elde edilen çökeltilerin XRD desenleri.

Genel olarak, N60, N120 ve N200 yüklü çözeltilerinden 50°C'de kurutma ile elde edilen çökeltilerin (Şekil 5.23.) nispeten saf çinko amin karbonat oldukları söylenebilir. Şöyle ki en şiddetli çinko amin karbonat XRD piklerine sahip olan N120-50°C çökeltisinin azot içeriği (Leco CHN 621) %9,57 olarak belirlenmiş olup bu değer saf çinko amin karbonatta ($Zn(NH_3)(CO_3)$) bulunan teorik azot değeri olan %9,83'e oldukça yakındır. Diğer taraftan, Şekil 5.23.'ten de görüleceği üzere, muhtemelen yüklü çözeltilerin farklı bileşimlerde olması nedeniyle, her üç çözeltiliden elde edilen çinko amin karbonat fazlarına ait piklerin açısı değerleri çinko amin karbonata ait 88-2016 no'lu XRD kartı ile yaklaşık olarak bire bir uyuşmakta iken pik şiddetleri uyuşmamaktadır. Maden mühendisliği disiplininin dışında olduğu düşünülen bu durumun sebeplerini ortaya koymaya yönelik detaylı ve ayrı bir çalışmanın yürütülmesi gerektiği düşünülmektedir. Sonuç olarak, literatürde farklı kaynaklardan (örneğin; çinko oksit, çinko asetat, üre çözeltilisi vs.) gidilerek sentezlendiği bilinen çinko amin karbonat (Conn ve ark., 1956; Conn ve Humprey,

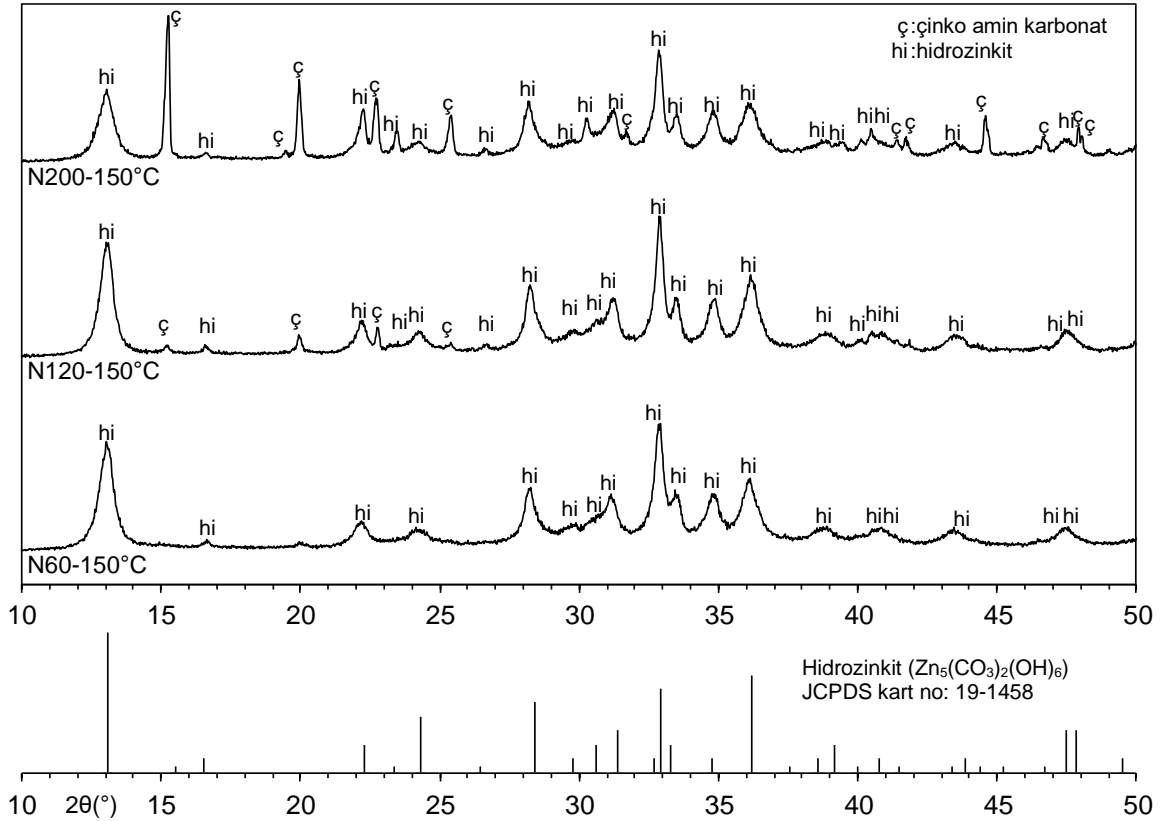
1959; Yamamoto ve ark., 1992; Wen ve ark., 2004; Khazeni, 2016; Khazeni, Foudazi ve Ghassemi, 2016; Khazeni ve Ghassemi, 2019), bu tez kapsamında, literatürde yer almayan bir biçimde, bir simitsonit cevherinin sulu amonyak çözeltilerinde çözeltilmeye alınması aracılığıyla elde edilmiştir.



Şekil 5.23. 50°C'de kurutma yoluyla N60, N120 ve N200 çözeltilerinden elde edilen çökeltilerin XRD desenlerinin toplu görünümü.

N60 ile N120 yüklü çözeltilerinden 150°C'de kurutma sonrasında elde edilen çökeltilerin (Şekil 5.24.) oldukça saf hidrozoinkit oldukları ve N200 çözeltisinden 150°C'de kurutmaya elde edilen çökeltilerin ise hidrozoinkitin yanında çinko amin karbonat içerdiği görülmektedir. Daha önceden de bahsedildiği üzere N200

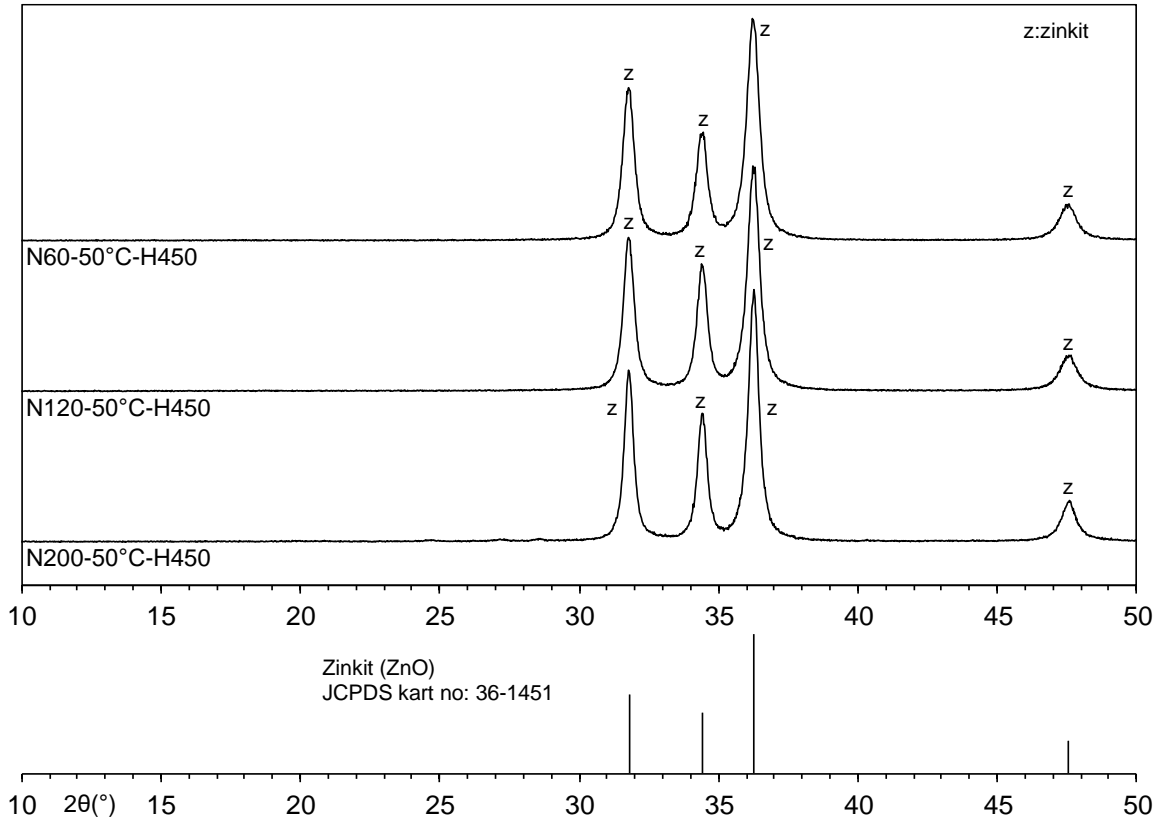
çözeltisi için gözlenen bu durumun muhtemelen başlangıç çözelti amonyak derişiminin (ve/veya çözelti çinko derişiminin) oldukça fazla olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir. Sonuç olarak literatürde reaktif kalite kimyasallardan gidilerek veya çeşitli çinko içeren kaynakların farklı çözeltilerde çözüdüürölmesiyle oluşan çözeltilerden çöktürme yoluyla elde edilen hidrozinkit (Nip, 2003; Wahab ve ark., 2008), bu tez çalışmasında bir simitsonit cevherinden sulu amonyak çözeltilerinde çözüdüürme aracılığıyla elde edilebilmiştir.



Şekil 5.24. 150°C'de kurutma yoluyla N60, N120 ve N200 çözeltilerinden elde edilen çökeltilerin XRD desenlerinin toplu görünümü.

Diğer taraftan, elde edilen çinko içerkli kuru katı çökeltiler üzerinde yapılan ısıl ön deneme çalışmaları, N60, N120 ile N200 yüklü çözeltilerinden 50°C'de kurutmayla çinko amin karbonat formunda veya 150°C'de kurutmayla hidrozinkit formunda elde edilen katı çökeltilerin ısıl olarak, benzer biçimde, 300-350°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda bozunduğunu ve 450°C'de ısıtma yoluyla da tümüyle çinko oksite dönüştüğünü göstermiştir. Buna göre, 50°C'de kurutuma yoluyla N60, N120 ile N200 yüklü çözeltilerinden elde edilen N60-50°C, N120-50°C ve N200-50°C çökeltilerinin 450°C'de ısıtılması (kalsinasyonu) sonrasında oluşan

katıların (isimlendirilmeleri sırasıyla N60-50°C-H450, N120-50°C-H450 ve N200-50°C-H450) belirlenmiş olan XRD desenleri Şekil 5.25.'te verilmektedir.

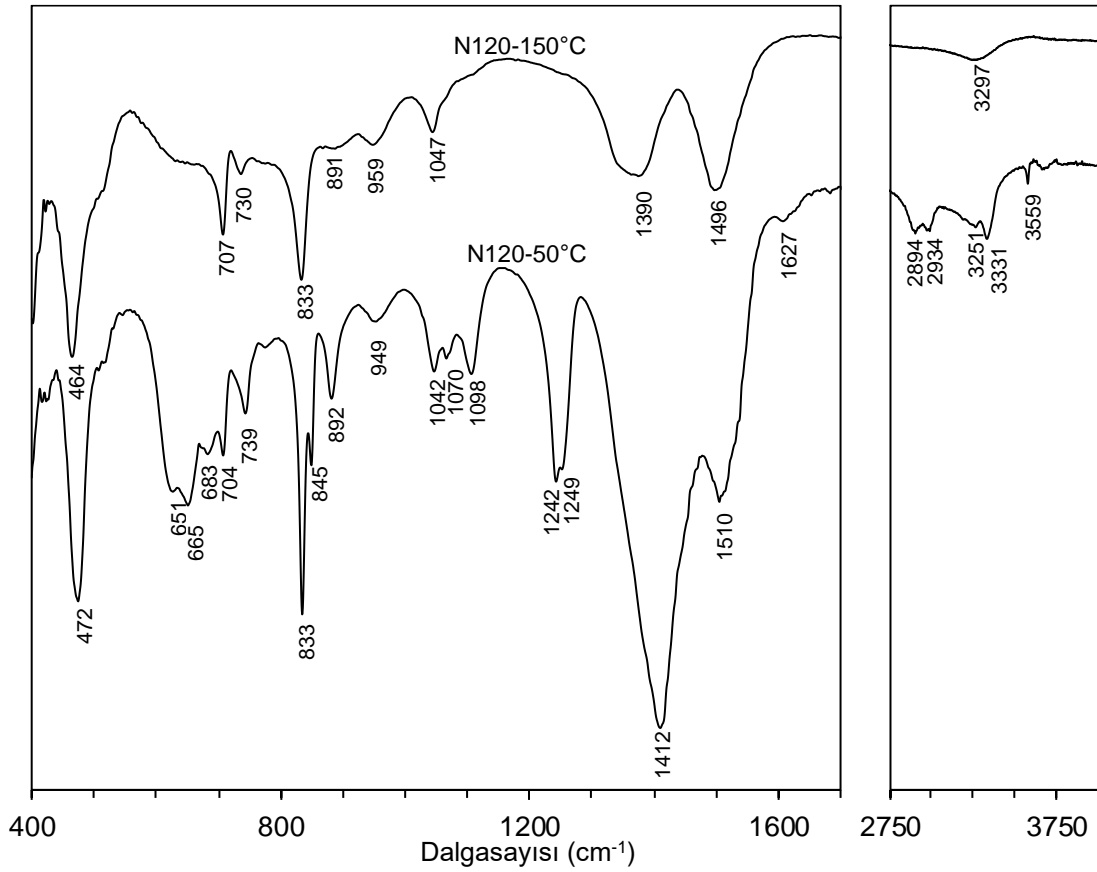


Şekil 5.25. N60-50°C, N120-50°C ve N200-50°C çökeltilerinin 450°C'de ısıtılması yoluyla elde edilen katıların (sırasıyla N60-50°C-H450, N120-50°C-H450 ve N200-50°C-H450) XRD desenleri.

Şekil 5.25.'ten görüldüğü üzere üç farklı yüklü çözeltiden 50°C'de kurutmaya elde edilen çökeltilerin ısıtılması sonrasında benzer XRD desenlerine sahip tek faz çinko oksit (JCPDS kart no: 36-1451) içeren katılar elde edilebilmektedir. Scherrer formülü (Cullity, 1956; Musić ve ark., 2002) kullanılarak N60-50°C-H450, N120-50°C-H450 ve N200-50°C-H450 katılarının yaklaşık kristal boyutları, $2\theta=36,28^\circ$ açısı değerindeki maksimum pik dikkate alındığında, sırasıyla 27, 28 ve 34 nm olarak hesaplanmıştır. Literatür çalışmalarında genel olarak çinko oksitin kimyasal yöntemler ile elde edilen farklı reaktif kalite çinko kaynakları (çinko asetat, klorür vb.), farklı yardımcı reaktifler (sodyum karbonat, sodyum hidroksit vb.) ve farklı işlemler (kurutma/çöktürme ve ısıtma işlemi) kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Dolayısıyla, farklı tane şekli (küresel, çubuksu vb.) ve kristal tane boyutunda (küresel yapı, tane çapı: 18-35 nm aralığında; çubuksu yapı, çap: 9-500 nm; boy:

60-800 nm aralığında) çinko oksit bileşiklerinin eldesi gerçekleştirilebilmektedir (Ao ve ark., 2006; Cao ve ark., 2009; Stankovic ve ark., 2011; Mohan Kumar ve ark., 2013; Kołodziejczak-Radzimska ve Jesionowski, 2014).

İlk defa bu tez çalışmasında literatür çalışmalarından daha farklı bir biçimde elde edilen çinko amin karbonat fazının görece en saf biçimde elde edildiği yüklü çözeltilerin N120 çözeltilisi olduğu görülmüştür. Bu çözeltiliden ayrıca, 150°C'de kurutma yoluyla nispeten saf hidrozinkit de elde edilebilmiştir. Buna istinaden, N120 çözeltilisinden 50°C'de ve 150°C'de kurutma yoluyla elde edilen çökeltilerin XRD desenlerinin yanı sıra FT-IR spektrumları (Şekil 5.26.) da belirlenmiştir.

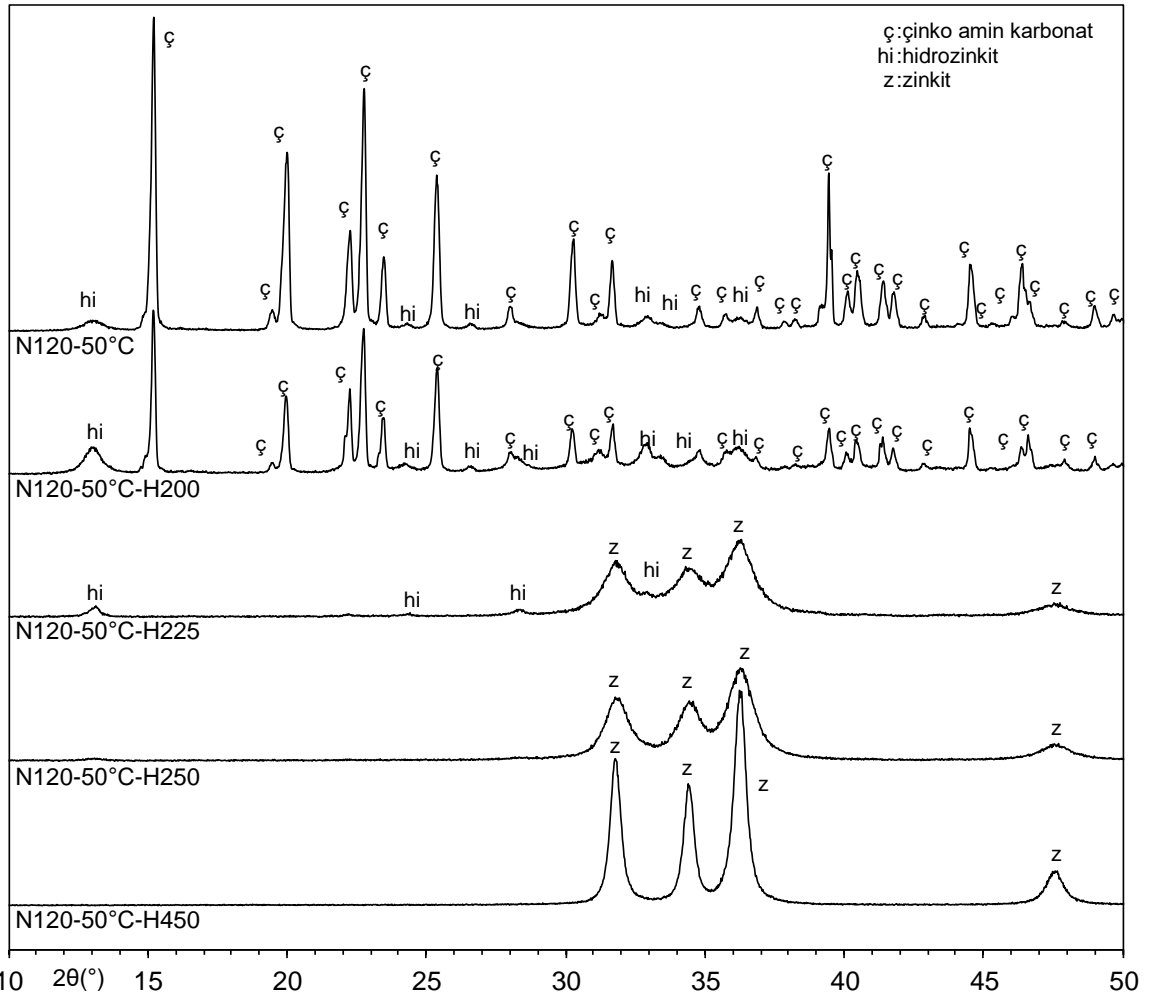


Şekil 5.26. 50°C'de ve 150°C'de kurutma yoluyla N120 çözeltilisinden elde edilen çökeltilerin FT-IR spektrumları.

N120 çözeltilisinden 50°C'de kurutma ile elde edilen ve nispeten saf çinko amin karbonat olan N120-50°C çökeltilisinin FT-IR spektrumunda (Şekil 5.26.) Zn-N ve N-H bağları ile CO₃²⁻ grubuna ait karakteristik ve yüksek şiddetteki piklerin sırasıyla 3559, 3331 ile 3251 (Zn-N bağları), 1412 ile 1242 (N-H bağları) ve 833

cm⁻¹ (CO₃²⁻ grubu) dalgasayısı değerlerinde yer aldığı görülmektedir (López ve ark., 2017). N120 çözeltisinden 150°C'de kurutma sonrasında elde edilen çökeltinin ise nispeten saf hidrozinkit olduğu XRD analiziyle de belirlenmiş olup bu çökeltinin FT-IR spektrumunda 707, 833, 1047, 1390, 1496 ve 3297 cm⁻¹ dalgasayısı değerlerinde yer alan absorpsiyonlar ise hidrozinkite aittir (Musić ve ark., 2002; Stoilova, Koleva ve Vassileva, 2002; Bitenc, Marinšek ve Orel, 2008; Sanna ve ark., 2013; Nassar, Moustafa ve Taha, 2016; López ve ark., 2017).

Diğer taraftan, N120 çözeltisinden 50°C'de kurutma yoluyla elde edilen N120-50°C çökeltisi ön çalışmalar ile belirlenen 200°C (Bu sıcaklıkta ısıtılmış katı numune N120-50°C-H200 olarak isimlendirilmiştir.), 225°C (N120-50°C-H225), 250°C (N120-50°C-H250) ve 450°C'de (N120-50°C-H450) bir saat süreyle ısıtılmış ve elde edilen ısıtılmış katıların XRD desenleri çekilerek (Şekil 5.27.) çinko amin karbonat fazının ısıl dönüşümü ilk kez ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Şekil 5.27.'den görüldüğü üzere çinko amin karbonat (ve oldukça düşük miktardaki hidrozinkit) fazı 200°C'de ısıtma sonrasında dahi ısıl olarak bozunmamakta olup ilgili literatürde bu konuda herhangi bir veri yer almamaktadır. Diğer taraftan, 225°C'de yapılan ısıtma sonrasında çinko amin karbonata ilişkin tüm pikler (oldukça düşük miktardaki hidrozinkit pikleri hariç) ısıtılmış katının deseninden tümüyle kaybolmakta ve muhtemel $Zn(NH_3)(CO_3) \rightarrow ZnO + NH_3 + CO_2$ tepkimesi uyarınca gerçekleşen ısıl bozunma neticesinde düşük şiddette çinko oksit pikleri açığa çıkmaktadır. Isıtma sıcaklığının 250°C'ye yükseltilmesiyle, çinko oksite ait pik şiddetleri göreceli olarak biraz daha artmakta iken numune içinde oldukça düşük miktarda bulunan hidrozinkit pikleri muhtemel $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 \rightarrow 5ZnO + 2CO_2 + 3H_2O$ tepkimesi uyarınca hemen hemen tümüyle desenden kaybolmaktadır. Sıcaklığın 450°C'ye çıkarılması hidrozinkit piklerinin tümüyle desenden kaybolmasına ve oldukça şiddetli çinko oksit piklerinin ortaya çıkmasını sağlamaktadır. Bunların dışında, kurutma ile elde edilen N120-50°C katı çökeltisinin beyaz rengi 225-450°C'de ısıtma ile açık kahverengimsi kırmızıya dönmekte olup benzer duruma bazı literatür çalışmalarında (Ehret ve Greenstone, 1943; Appel, Ohmart ve Sterner, 1956; Norman, 1975) da rastlanılmıştır.



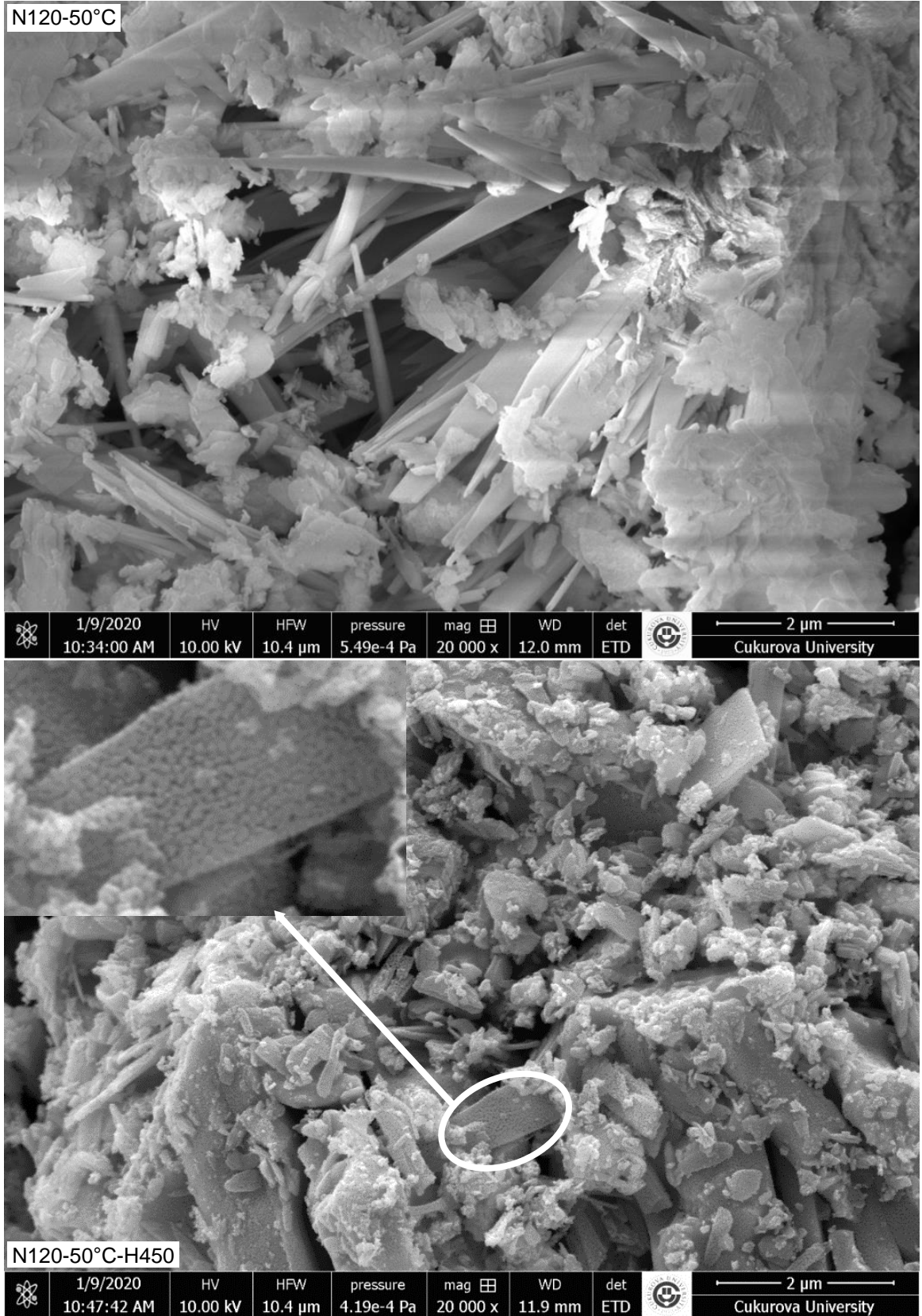
Şekil 5.27. N120-50°C çökeltisi ve bu çökeltinin 200°C, 225°C, 250°C ve 450°C'de ısıtılması yoluyla elde edilen çökeltilerin XRD desenleri.

Daha önceden de belirtildiği üzere, ilk defa bu tez çalışmasında literatür çalışmalarından daha farklı bir biçimde çinko amin karbonat ve hidrozinkit sırasıyla 50°C ve 150°C'de ısıtmayla N120 yüklü çözeltisinden sırasıyla N120-50°C ve N120-150°C çökeltileri halinde elde edilmiş olup bunların XRD desenleri ve FT-IR spektrumları sunulmuştur. Ek olarak, N120-50°C ve N120-150°C çökeltilerinin çinko, kadmiyum ve kurşun içerikleri de belirlenmiş ve ilgili değerler Çizelge 5.1.'de verilmiştir. Karbonatlı DDM cevher numunesi içerisinde yer alan götit, kalsit gibi önemli safsızlıkların amonyak çözeltilerinde büyük ölçüde çözünmediğinin bilinmesine rağmen örnek olarak seçilmiş N120-150°C çökeltisinin içindeki diğer safsızlıklar kimyasal analiz yoluyla belirlenmiş ve bunların çökelti içinde eser miktarlarda olduğu (%Fe <0,01, %Ca <0,01, %Al <0,01, %Mg <0,01, %Na <0,01, %K <0,02, %As <0,02, %Mn <0,01, %P <0,01, %Cr <0,001) kimyasal analiz yoluyla da gösterilmiştir.

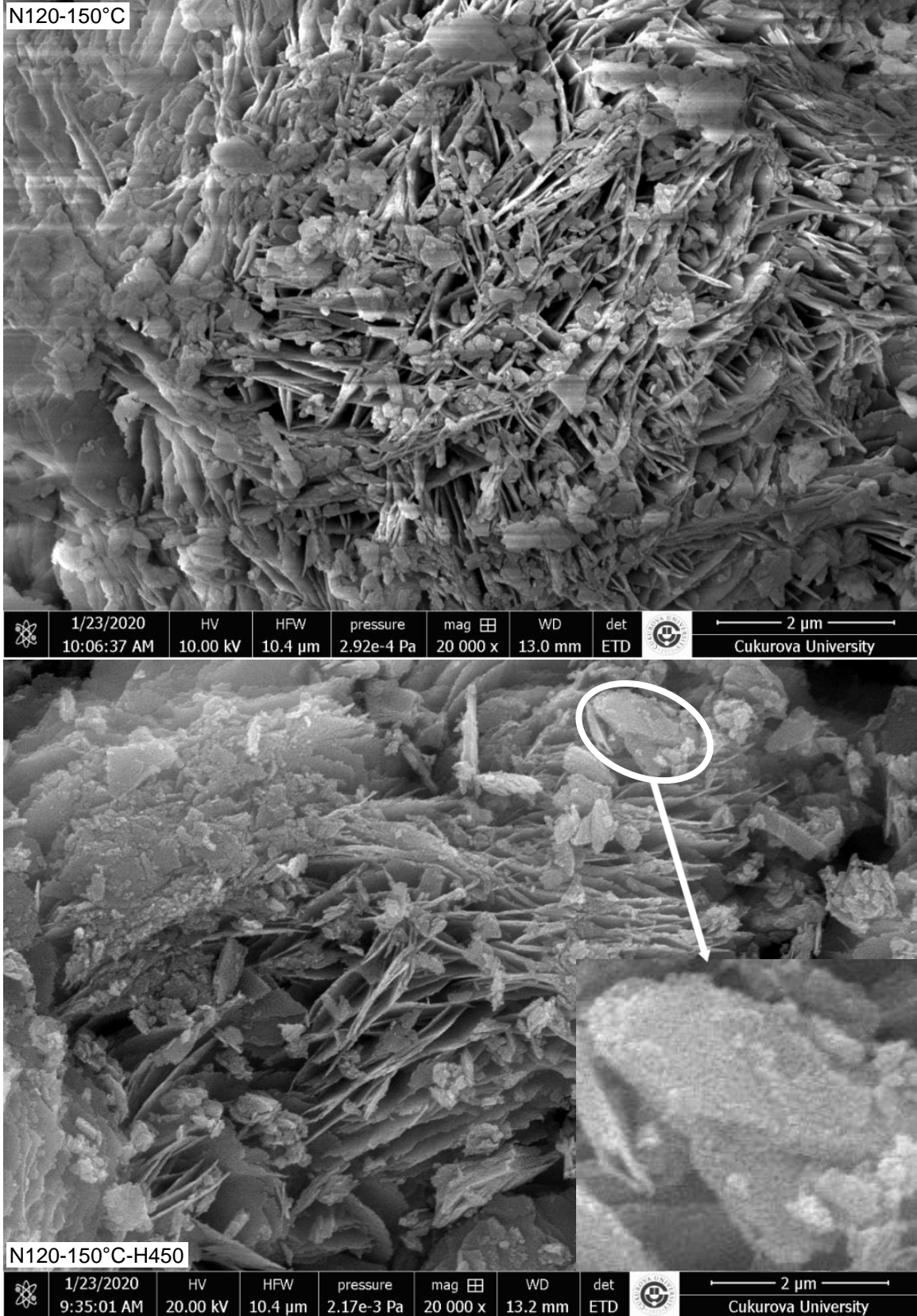
Çizelge 5.1. N120-50°C, N120-150°C ve N120-50°C-H450 çökeltilerinin Zn, Cd ve Pb içerikleri (%)

	N120-50°C	N120-150°C	N120-50°C-H450
Zn	49,78	57,97	78,34
Cd	0,304	0,353	0,494
Pb	0,28	0,33	0,46

Son olarak, N120-50°C ve N120-150°C çökeltileri ile bunların 450°C'de ısıtılmasıyla elde edilen N120-50°C-H450 ile N120-150°C-H450 katılarının SEM görüntüleri (Şekil 5.28. ve Şekil 5.29.) de belirlenmiş olup bu numunelerin tanımlanmalarına yönelik çalışmalar sonlandırılmıştır. Şekil 5.28.'deki SEM görüntüsünden anlaşılacağı üzere nispeten saf halde çinko amin karbonat içeren N120-50°C katısı iğnemsî bir yapı göstermektedir. N120-50°C katısının 450°C'de ısıtılması yoluyla uzaklaşan uçucu bileşenler nedeniyle iğnemsî yapılar üzerinde gözeneklerin oluştuğu gözlenmektedir. Şekil 5.29.'daki SEM görüntüsünden ise nispeten saf halde hidrozinkit içeren N120-150°C katısının plaka şekilli bir yapı sergilediği görülmektedir. N120-150°C katısının 450°C'de ısıtılmasıyla uzaklaşan uçucu bileşenlerin plaka şekilli yapılar üzerinde yine gözenekler oluşturduğu gözlenmektedir.



Şekil 5.28. N120-50°C ve N120-50°C-H450 katılarının SEM görüntüleri.



Şekil 5.29. N120-150°C ve N120-150°C-H450 katılarının SEM görüntüleri.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, ilk olarak, Yahyalı (Kayseri) bölgesine ait farklı çinko cevher numuneleri kimyasal analiz, XRD, FT-IR ve SEM yöntemleri ile tanımlanmış olup bunların simitsonit içeren sülfürlü olmayan çinko cevherleri olduğu (DDM: %28,70 ZnO; KM: %23,73 ZnO) belirlenmiştir. DDM cevher numunesinin gang mineralleri olarak kalsit, götit, kuvars, seruzit, hemimorfite ve kil minerallerini, KM cevher numunesinin de dolomit, kuvars, kalsit, götit ve kil minerallerini içerdiği görülmüştür.

Gerçekleştirilen çözeltilere alma deneyleri sonunda, (sabit koşullarda; oda sıcaklığı, 90 dakika karıştırma süresi, 0,15 g/mL katı/sıvı oranı), 4 M NH₃ (DDM numunesi için optimum derişim) ve 13,3 M NH₃ (çalışılabilecek en yüksek derişim) derişimindeki katkı içermeyen amonyak çözeltilerinde çinko ile kadmiyum için ulaşılan çözünme oranı değerleri, sırasıyla, DDM numunesi için %76,2 Zn ile %80,4 Cd ve %79,7 Zn ile %87,6 Cd olup KM numunesi için ise %50,8 Zn ile %45,4 Cd ve %65,3 Zn ile %61,7 Cd'dir. Bunun yanında, optimum karıştırma süresi olarak 90 dakika seçilmiş olup oldukça yüksek çinko ve kadmiyum çözünme oranı değerlerine, KM numunesine kıyasla (%28,2 Zn ve %27,4 Cd), DDM numunesinin (%59,7 Zn ve %64,5 Cd) 15 dakika süreyle çözeltilere alınması sonrasında bile ulaşılabilmektedir. Diğer taraftan, katı/sıvı oranının çözünme üzerindeki etkisi ise hem sabit amonyak derişimindeki (ayrı ayrı 2 M ve 4 M NH₃) hem de sabit NH₃/Zn mol oranına (ayrı ayrı 3,76 ve 7,52) sahip çözeltiler içerisinde test edilmiştir. Hacmi sabit olan ve sabit amonyak derişimindeki çözeltilere artan miktarlarda katı ilavesiyle katı/sıvı oranının artırılması durumunda çinko çözünme oranlarının sürekli bir biçimde azaldığı görülmekte iken hacmi sabit olan ve sabit NH₃/Zn mol oranındaki (artan amonyak derişimi) çözeltilere artan miktarlarda katı ilavesiyle katı/sıvı oranının artırılması durumunda ise çinko çözünme oranlarının sürekli bir biçimde arttığı gözlenmiştir.

Çöktürme deneylerinde, daha yüksek çinko ve kadmiyum çözünme oranlarına sahip DDM numunesinin sabit 7,52 NH₃/Zn mol oranındaki çözeltilerde ve farklı üç katı/sıvı oranında (N60: 4 M NH₃ derişimi - 0,15 g/mL katı/sıvı oranı. N120: 8 M NH₃ derişimi - 0,30 g/mL katı/sıvı oranı. N200: 13,3 M NH₃ derişimi - 0,50 g/mL

katı/sıvı oranı.) çözeltilere alınması sonrasında elde edilen yüklü çözeltiler kullanılmıştır. Farklı pH değerleri ile farklı amonyak, karbonat ve çinko içeriklerine sahip bu yüklü çözeltilerin, genel olarak, düşük sıcaklıkta, örneğin 50°C’de, tümüyle kurutulmasıyla çinko amin karbonat ($Zn(NH_3)(CO_3)$) çökeltisi elde edilirken yüksek sıcaklıkta, örneğin 150°C’de, tümüyle kurutulmasıyla da hidrozinkit ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) çökeltisi elde edilmektedir. Çinko amin karbonat veya hidrozinkit çökeltilerinin 450°C’de kalsinasyonu yoluyla da saf çinko oksit elde edilebilmektedir.

Sonuç olarak, yapılan deneysel çalışmalar ve elde edilen sonuçlar dikkate alınarak, cevher hazırlama yöntemleriyle yüksek verimlerle zenginleştirilemeyen simitsonit cevherlerinden Şekil 6.1.’de sunulan genel akım şemasıyla çinko amin karbonat, hidrozinkit veya çinko oksit bileşiklerinin eldesinin gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir.



Şekil 6.1. Simitsonit cevherlerinden çinko amin karbonat, hidrozinkit veya çinko oksit eldesine ilişkin önerilen genel akım şeması.

Simitsonit cevherlerinin, önışlemeden geçirilmeksizin doğrudan, katkı içermeyen sulu amonyak çözeltilerinde çözeltiye alınmasıyla elde edilen amonyak ile karbonat içerikli yüklü çinko çözeltilerinden tez kapsamında gösterildiği biçimde farklı alanlarda kullanılabilecek çinko amin karbonat, hidrozinkit ve/veya çinko oksit bileşiklerinin eldesi mümkün olup bu çözeltilerin direkt olarak (veya bir ön işlemeden geçirildikten sonra) Bölüm 3.'te belirtilen çeşitli alanlarda da kullanılabilirlikleri bulunmaktadır. Bu durumların, ülkemizdeki simitsonit cevherlerinin kullanım alanlarını genişletebileceği düşünülmektedir. Diğer taraftan, yine simitsonit cevherlerinden elde edilebilecek bu yüklü çözeltilerden, literatürde yer almadığı görülen, farklı çinko bileşiklerinin (tungstat, silikat, borat, fosfat vb. gibi) sentezlenmesi konularının da ileride çalışılabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abalı, Y., Bayca, S.U. ve Gümüş, R., Dissolution Kinetics of Smithsonite in Boric Acid Solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53 (1), **(2017)** 161-72.
- Abdel-Aal, E.A., Rashad, M.M., El-Shazly, A.N., Ibrahim, I.A. ve El-Shahat, M.F., Hydrometallurgical Treatment of Non-Sulfide Zinc Ore for Precipitation of Zinc Oxide Nanoparticles, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52 (2) **(2016)** 729-37.
- Addemir, O., Açma, E. ve Arslan, C., Çinko, İstanbul: Sistem Yayıncılık, **1995**.
- Adler, H. H. ve Kerr, P.F., Infrared Absorption Frequency Trends for Anhydrous Normal Carbonates, *American Mineralogist*, 48 (1-2), **(1963)** 124-37.
- Anonim, 2018a, Zinc: 1960-2018-Data-Chart, <https://tradingeconomics.com/commodity/zinc> (Erişim tarihi: **3 Mayıs 2018**).
- Anonim, 2018b, Zinplex 15. Münzing Chemie GmbH. 14 Mayıs 2018. <https://www.munzing.com/en/products.html> (Erişim tarihi: **21 Mayıs 2020**).
- Anonim, 2020a, Chemical & Ingredient Industries Served in the United States, Brenntag, <https://www.brenntag.com/en-us/industries/index.jsp> (Erişim tarihi: **3 Mayıs 2020**).
- Anonim, 2020b., Industrial Products Harrisburg, NC, Mineral Research and Development, 2020, <http://www.mrdc.com/industrial-products.html> (Erişim Tarihi: **21 Mayıs 2020**).
- Anonim, 2020c., London Metal Exchange: LME Zinc, <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Zinc#tabIndex=0>. (Erişim tarihi: **3 Mayıs 2020**).
- Anonim, BYK USA Inc. Additives & Instruments, BYK USA Inc. Additives & Instruments. 2019, www.byk.com/additives, (Erişim tarihi: **3 Mayıs 2020**).
- Ao, W., Li, J., Yang, H., Zeng, X. ve Ma. X., Mechanochemical Synthesis of Zinc Oxide Nanocrystalline, *Powder Technology*, 168 (3), **(2006)**, 148-51.
- Appel, B., Ohmart, L.M. ve Sterner, R.F., 1956. Zinc Oxide: A New, Pink, Refractive, Microform Crystal, *A.M.A. Archives of Dermatology*, 73 (4) **(1956)** 318-24.
- Appl, M., Ammonia, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 117 s, **2006**.
- Ayhan, A., Aladağ (Yahyalı-Çamardı) yöresi karbonatlı çinko-kurşun yatakları, *Türkiye Jeoloji Kurumu Bülteni*, 26 **(1983)** 107-16.
- Bai, S., Li, C. Fu, X., Liu, J. ve Wen, S., Characterization of Zinc Sulfide Species on Smithsonite Surfaces during Sulfidation Processing: Effect of Ammonia Liquor, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 61 **(2018)** 19-27.
- Baird, T., Campbell, K.C., Holliman, P.J., Hoyle, R.W., Stirling, D., Williams, B.P. ve Morris, M., Characterisation of cobalt-zinc hydroxycarbonates and their products of decomposition, *Journal of Materials Chemistry*, 7 (2) **(1997)** 319-30.

- Baroch, C.T., Hilliard, R. V. ve Lang, R.S., The Caustic Electrolytic Zinc Process. Journal of Electrochemical Society, 100 (4) **(1953)** 165-72.
- Besaçon, P. ve Jaulmes, S., Structure et propriétés du carbonate de monoammine zinc, Materials Research Bulletin, 20 (9) **(1985)** 1063-7.
- Bitenc, M., Marinšek, M. ve Orel, Z.C., Preparation and Characterization of Zinc Hydroxide Carbonate and Porous Zinc Oxide Particles, Journal of the European Ceramic Society, 28 (15) **(2008)** 2915-21.
- Bitenc, M., Podbršček, P., Dubček, P., Bernstorff, S., Dražić, G.B., Orel, B. ve Orel, Z.C., The Growth Mechanism of Zinc Oxide and Hydrozincite: A Study Using Electron Microscopies and in Situ SAXS, CrystEngComm, 14 (9) **(2012)** 3080-8.
- Blanco, L.J.L., Zapata, V.F.M. ve Garcia, D.D.J., Statistical analysis of laboratory results of Zn wastes leaching, Hydrometallurgy, 54 (1) **(1999)** 41-8.
- Boni, M., Balassone, G., Arseneau, V. ve Schmidt, P., The nonsulfide zinc deposit at Accha (Southern Peru): geological and mineralogical characterization, Economic Geology, 104 (2) **(2009)** 267-89.
- Borg, G., Kärner, K., Buxton, M., Armstrong, R. ve van der Merwe, S.W., Geology of the Skorpion supergene zinc deposit, southern Namibia, Economic Geology, 98 (4) **(2003)** 749-71.
- Bretherton, S.E. ve Wilson, F.L., Process of Extracting Metals from Their Ores, US1204843A, yayın tarihi **14 Kasım 1916**.
- Cao, Z., Zhang, Z., Wang, F. ve Wang, G., Synthesis and UV Shielding Properties of Zinc Oxide Ultrafine Particles Modified with Silica and Trimethyl Siloxane, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 340 (1-3) **(2009)** 161-67.
- Casey, T.D., Creek, F. ve Chapman, G.M., Low Temperature Methanol Synthesis Catalyst, US3790505, başvuru tarihi 04 Mayıs 1971, yayın tarihi **05 Şubat 1974**
- Chen, M., Y. Wang, Y., Song, L., Gunawan, P., Zhong, Z., She, X., ve Su, F., Urchin-like ZnO Microspheres Synthesized by Thermal Decomposition of Hydrozincite as a Copper Catalyst Promoter for the Rochow Reaction, RSC Advances, 2 (10) **(2012)** 4164-8.
- Chen, T. ve Wang, Y., Process for Producing Active Zinc Oxide, CN1065847A, yayın tarihi **1992**.
- Cole, E.R., Electrode Reactions in Zinc Electrolysis, PhD Thesis, Missouri-Rolla: University of Missouri, USA, **1970**.
- Colton, H.S., Making Zinc Compound from Galvanizer's Waste, US2131312A, başvuru tarihi 23 Temmuz 1936, ve yayın tarihi **27 Eylül 1938**.
- Comyns, A.E., Encyclopedic Dictionary of Named Processes in Chemical Technology. Boca Raton, FL: CRC press, **2014**.
- Conn, J.B. ve Humprey, W.K., Process for Preparing Zinc Oxide. US2898191, başvuru tarihi Ocak 1953, ve yayın tarihi **Ağustos 1959**.

- Conn, J.B., Humphrey, W.K., Magee, J.V. ve Wallace. W.J., Zinc Oxide Hyperfine: Preparation and Properties, Journal of the American Pharmaceutical Association (Scientific Ed.), 45 (5) **(1956)** 311-13.
- Copur, M., Optimization of dissolution of Zn and Cd metals from Waelz sintering waste by in aqueous $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution, Energy Education Science and Technology Part A, 25 **(2010)** 17-29.
- Craddock, P.T., The Early History of Zinc, Endeavour, 11 (4) **(1987)** 183-91.
- Cullity, B.D., Elements of X-Ray Diffraction, Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials. Reading, Massachusetts, **1956**.
- Çopuroğlu, İ., Yahyalı (Kayseri)-Demirkazık (Niğde)-Çamardı Yöresi Çinko-Kurşun Yataklarının mineralojisi Mineralojisi ve Jenezi, Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 118 **(1996)** 35-46.
- Deng, J., Sun, Q., Lin, P., Song, G., Wen, S., Deng, J. ve Wu, D., Dissolution Kinetics of Zinc Oxide Ore with an Organic Acid. International Journal of Metallurgical & Materials Engineering, 1 **(2015)** 1-7.
- Dhawan, N.M., Safarzadeh, S. ve Mustafa Birinci, M., Kinetics of Hydrochloric Acid Leaching of Smithsonite, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 52 (3), **(2011)** 209-16.
- Dienes, E.K., Coleman, R.L. ve A.L. Hausberger, A.L., Catalyst for the Synthesis of Methanol, US4279781, başvuru tarihi 09 Ekim 1979, yayın tarihi **21 Temmuz 1981**.
- Dimanche, F., Ek, K., ve Frenay, J., Mineralisations Plombo-Zinciferes Belges Mineralogie-Gitologie-Mineralurgie, Annales de la Société géologique de Belgique, 102 **(1979)** 417-29.
- Ding, Z., Chen, Q., Yin, Z. ve Liu, K., Predominance Diagrams for Zn(II)- NH_3 - Cl^- - H_2O System, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23 (3) **(2013)** 832-40.
- Ding, Z., Yin, Z., Hu, H. ve Chen, Q., Dissolution Kinetics of Zinc Silicate (Hemimorphite) in Ammoniacal Solution, Hydrometallurgy, 104 (2) **(2010)** 201-6.
- Dou, A., Yang, T., Yang, J., Wu, J. ve Wang, A., Leaching of Low Grade Zinc Oxide Ores in $\text{I}^2\text{-H}_2\text{O}$ System, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 21 (11) **(2011)** 2548-53.
- Dreisinger, D., Peters, E. ve Morgan, G., The Hydrometallurgical Treatment of Carbon Steel Electric Arc Furnace Dusts by the UBC-Chaparral Process, Hydrometallurgy, 25 **(1990)** 137-52.
- Ehret, W. ve Greenstone, A., Red Zinc Oxide, Journal of American Chemical Society, 65 **(1943)** 872-77.
- Ehsani, I., Ucyildiz, A. ve Obut, A., Leaching Behaviour of Zinc from a Smithsonite Ore in Sodium Hydroxide Solutions, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 55 (2) **(2019)** 407-16.
- Espiari, S., Rashchi, F. ve Sadrnezhad, S.K., Hydrometallurgical Treatment of Tailings with High Zinc Content, Hydrometallurgy, 82 (1-2) **(2006)** 54-62.

- Feng, L., Yang, X., Shen, Q., Xie, K. ve Jin, B., Alkaline leaching and kinetic study of low grade zinc oxide ores, GMSARN International Conference on Sustainable Development: Challenges and Opportunities for GMS, Phatum, Thailand, **2007a**.
- Feng, L., Yang, X., Shen, Q., Xu, M. ve Jin, B., Pelletizing and Alkaline Leaching of Powdery Low Grade Zinc Oxide Ores, Hydrometallurgy, 89 (3-4) (**2007b**) 305-10.
- Feng, Q., Wen, S., Zhao, W., Bai, X. ve Chen, Y., Dissolution Regularities of Smithsonite in Methane Sulfonic Acid, Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 56 (4) (**2015**) 365-71.
- Freeman, P. C., Bryant, S.E. ve Newman, O.M.G., A Process for Upgrading an Ore or Concentrate, WO2005007900, yayın tarihi **27 Ocak 2005**.
- Frenay, J., Leaching of oxidized zinc ores in various media, Hydrometallurgy, 15 (2) (**1985**) 243-53.
- French, A.G., Electrolytic Recovery of Zinc and Manganese, US1055158, yayın tarihi **04 Mart 1913**.
- Ghasemi, S.M.S. ve Azizi, A., Alkaline Leaching of Lead and Zinc by Sodium Hydroxide: Kinetics Modeling, Journal of Materials Research and Technology, 7 (2) (**2018**) 118-25.
- Ghasemi, S.M.S. ve Azizi, A., Investigation of Leaching Kinetics of Zinc from a Low-Grade Ore in Organic and Inorganic Acids, Journal of Mining and Environment, 8 (4) (**2017**) 579-91.
- Gnoinski, G.B., Grade Control Blending and Selectivity for Optimal Process Performance at the Skorpion Zinc Mine, Namibia, The Fourth Southern African Conference on Base Metals, Swakopmund, Namibia, July, (**2007**) 103-8.
- Goodwin, F.E., Zinc compounds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, 605-621, **1998**.
- Graf, G., Zinc, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 22. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- Güler, E., Çinko Tesisi Liç Artıklarından Metal Kazanım Yöntemlerinin Araştırılması, Doktora Tezi, İzmir, Türkiye: Dokuz Eylül Üniversitesi, **2008**.
- Gümüş, R., Simitsonit Cevherinin Borik Asit Çözeltisi İçerisinde Çözünme Kinetiği. Yüksek Lisans Tezi, Manisa, Celal Bayar Üniversitesi, **2010**.
- Habashi, F., Discovering the 8th Metal-A History of Zinc, International Zinc Association, **2018**.
- Habashi, F., Handbook of Extractive Metallurgy II-Primary Metals-Secondary Metals- Light Metals, Cilt 2, Weinheim, Germany: WILEY-VCH, **1997**.
- Haniççi, N., Öztürk, H. ve Kasapçı, C., Carbonate-Hosted Pb-Zn Deposits of Turkey, Mineral Resources of Turkey, Modern Approaches in Solid Earth Sciences, Cham: Springer International Publishing, 497-533, **2019**.
- Harvey, T. G., The Hydrometallurgical Extraction of Zinc by Ammonium Carbonate: A Review of the Schnabel Process, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 27 (4) (**2006**) 231-79.

- Hiatt, V. ve Huff, J.E., The Environmental Impact of Cadmium: An Overview, *International Journal of Environmental Studies*, 7 (4) **(1975)** 277-85.
- Hitzman, M.W., Reynolds, N.A., Sangster, D.F., Allen, C.R. ve Carman, C.E., Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits, *Economic Geology*, 98 (4) **(2003)** 685-714.
- Huang, C.K. ve Kerr, P.F., Infrared study of the carbonate minerals, *The American Mineralogist*, 4 (5) **(1960)** 311-24.
- Hurşit, M., Laçın, O. ve Saraç, H., Dissolution Kinetics of Smithsonite Ore as an Alternative Zinc Source with an Organic Leach Reagent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40 (1) **(2009)** 6-12.
- Hurşit, M., Simitsonit (Çinko Karbonat) Cevherinin Glukonik Asit Çözeltilerinde Çözünme Kinetiği ve Ultrases Enerjisinin Etkisi, Doktora Tezi, Erzurum, Türkiye: Atatürk Üniversitesi, **2008**.
- IMA, The New IMA List of Minerals - A Work in Progress - Updated: March 2018, Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification of the International Mineralogical Association, **2018**.
- Irannajad, M., Meshkini, M. ve Azadmehr, A.R., Leaching of zinc from low grade oxide ore using organic acid, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49 (2) **(2013)** 547-55.
- Isherwood, P.C.C., Treatment of Refractory Zinc Lead Ores, 1089412, yayın tarihi **10 Mart 1914**.
- Ju, S., Motang, T., Shenghai, Y. ve Yingnian, L., Dissolution Kinetics of Smithsonite Ore in Ammonium Chloride Solution, *Hydrometallurgy*, 80 (1-2) **(2005)** 67-74.
- Kasai, T., Niikura, T., Sato, M., Hashimoto, T. ve Yamashita, A., System for Dissolution Purification of Zn Containing Material, US4689146A, başvuru tarihi 24 Aralık 1984, ve yayın tarihi **25 Ağustos 1987**.
- Kaya, Ö. ve Serin Çakır, F., Recovery of Zinc from Zinc Oxide Ore by Sulfuric Acid Leaching, *Cumhuriyet Science Journal*, 40 (1) **(2019)** 179-85.
- Keegel Jr, J.F., Methods for Recycling Electric Arc Furnace Dust, US5667553, yayın tarihi **16 Eylül 1997**.
- Khazeni, N. ve Ghassemi, A., Synthesis of $Zn(NH_3)(CO_3)$ Inorganic Helical Framework and Its Use for Selective Separation of Carbon Dioxide, US10322398, yayın tarihi **18 Haziran 2019**.
- Khazeni, N., Foudazi, R. ve Ghassemi, A., $Zn(NH_3)(CO_3)$ Inorganic Helical Framework for Selective Separation of Carbon Dioxide, *Chemical Engineering Journal*, 304 **(2016)** 369-75.
- Khazeni, N., Synthesis, Characterization, and Application of $Zn(NH_3)(CO_3)$ for Selective Adsorptive Separation of CO_2 , PhD Thesis, U.S.A.: New Mexico State University, ABD, **2016**.
- Kim, S.T., Process for preparing zinc carbonate, 26632A, başvuru tarihi 02 Ekim 2000, yayın tarihi **2002**.

- Kołodziejczak-Radzimska, A. ve Jesionowski, T., Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review, *Materials*, 7 (4), **(2014)** 2833-81.
- Kumaş, C., Ehsani, İ. ve Obut, A., Dissolution Properties of a Dolomite Containing Zinc Ore in Sodium Hydroxide Solutions, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 59 (2) **(2020)** 93-100.
- Letrange, L., Process of and Apparatus for Reducing Zinc Ores, patent no: 286208, yayın tarihi **09 Ekim 1883**.
- Li, J., Chen, Q., Hu, H. ve Wang, W., Deep Purification of Zinc Ammoniacal Leaching Solution by Cementation with Zinc Dust, *The Chinese Journal of Process Engineering*, 10 (5) **(2010)** 879-85.
- Li, L., Yang, G. ve Dai, S., Technology for producing high-purity active zinc oxide by ammonia water circulation complexation method, CN1149552A, yayın tarihi **1997**.
- Li, S., Li, H., Chen, W., J. Peng, J., Ma, A., Yin, S., L. Zhang, L. ve Yang, K., Ammonia Leaching of Zinc from Low-grade Oxide Zinc Ores Using the Enhancement of the Microwave Irradiation, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16 (3) **(2018)** 1-9.
- Liu, Z., Liu, Z., Li, Q., Cao, Z. ve Yang, T., Dissolution Behavior of Willemite in the $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ System, *Hydrometallurgy*, 125-126 **(2012)** 50-54.
- Liu, Z., Zhang, J., Liu, Z. ve Li, Q., Thermodynamics of Metal Ion Complex Formation in the $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-NH}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ System (I): Analysis of the Zn(II) Complex Equilibrium, *Hydrometallurgy*, 178 **(2018)** 12-18.
- Logsdon, J.E., Loke, R.A., Merriam, J.S. ve Voight, R.W., Improved Aldehyde Hydrogenation Process, US4876402, başvuru tarihi 26 Nisan 1988, yayın tarihi **24 Ekim 1989**.
- López, F.A., Cebriano, T., García-Díaz, I., Fernández, P., Rodríguez, O. ve Fernández, A.L., Synthesis and Microstructural Properties of Zinc Oxide Nanoparticles Prepared by Selective Leaching of Zinc from Spent Alkaline Batteries Using Ammoniacal Ammonium Carbonate, *Journal of Cleaner Production*, 148 **(2017)** 795-803.
- Ma, S., Yang, J., Wang, G., Mo, W. ve Su, X., Alkaline Leaching of Low Grade Complex Zinc Oxide Ore, *Advanced Materials Research*, 158 **(2011)** 12-17.
- Ma, T.C., Berzins, A.L., Davis, C.J. ve Watson, B.T., Repulpable, Water Repellant Paperboard, US5635279, yayın tarihi **03 Haziran 1997**.
- Matthew, I.G. ve Elsner, D., Hydrometallurgical Treatment of Siliceous Zinc Ores. 3656941, başvuru tarihi 1969, ve yayın tarihi **1972**.
- Matthew, I.G. ve Elsner, D., The Processing of Zinc Silicate Ores A Review, *Metallurgical Transactions B*, 8 **(1977)** 85-91.
- Meng, X. ve Han, K.N., The Principles and Applications of Ammonia Leaching of Metals-A Review, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 16 (1) **(1996)** 23-61.
- Micković, Z., Alexander, D.T.L., Sienkiewicz, A., Mionić, M., Forró, L. ve Magrez, A., Synthesis of Nanosized Mn-Doped ZnO by Low Temperature

- Decomposition of Hydrozincite Precursors, *Crystal Growth & Design*, 10 (2010) 4437-41.
- Moghaddam, J., Ghaffari, S.B., Sarraf-Mamoory, R. ve Mollaesmail, S., The Study on the Crystallization Conditions of $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ and Its Effect on Precipitation of ZnO Nanoparticles from Purified Zinc Ammoniacal Solution, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44 (6) (2014) 895-901.
- Moghaddam, J., Sarraf-Mamoory, R., Yamini, Y. ve Abdollahy, M., Determination of the Optimum Conditions for the Leaching of Nonsulfide Zinc Ores (High- SiO_2) in Ammonium Carbonate Media, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44 (24) (2005) 8952-8.
- Mohan Kumar, K., Mandal, B.K., Appala Naidu, E., Sinha, M., Siva Kumar, K. ve Sreedhara Reddy, P., Synthesis and Characterisation of Flower Shaped Zinc Oxide Nanostructures and Its Antimicrobial Activity, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 104 (2013) 171-74.
- Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G. ve Grist, B., In Search of the Lost Zinc: A Lesson from the Jabali (Yemen) Nonsulfide Zinc Deposit, *Journal of Geochemical Exploration*, 108 (3) (2011) 209-19.
- Mondillo, N., Nieto, F. ve Balassone, G., Micro- and Nano-Characterization of Zn-Clays in Nonsulfide Supergene Ores of Southern Peru, *American Mineralogist*, 100 (11-12) (2015) 2484-96.
- Montgomery, R.B., Precipitation of Zinc Compounds, US2961295A, yayın tarihi **22 Kasım 1960**.
- Moradi, S., ve Monhemius, A.J., Mixed Sulphide-Oxide Lead and Zinc Ores: Problems and Solutions, *Minerals Engineering*, 24 (10) (2011) 1062-76.
- Moradkhani, D., Rasouli, M., Behnian, D., Arjmandfar, H. ve Ashtari, P., Selective Zinc Alkaline Leaching Optimization and Cadmium Sponge Recovery by Electrowinning from Cold Filter Cake (CFC) Residue, *Hydrometallurgy*, 115&116 (2012) 84-92.
- Morgan, H. J. ve Gray, J.D., Low-cost production of zinc dust from oxidized ores, *Engineering and Mining Journal*, 151 (1950) 72-75.
- Mujahed, S.B., Electrowinning in Alkaline Medium-Electrolytic Production of Lead and Zinc from an Oxidized Ore from Develi (Kayseri) via Caustic Leaching, MSc Thesis, Ankara, Middle East Technical University, **1966**.
- Musić, S., Dragčević, D. Maljković, M. ve Popović, S., Influence of chemical synthesis on the crystallization and properties of zinc oxide, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2) (2002) 521-530.
- Musić, S., Popović, S., M. Maljković, M. ve Dragčević. D., Influence of Synthesis Procedure on the Formation and Properties of Zinc Oxide, *Journal of Alloys and Compounds*, 347 (1-2) (2002) 324-32.
- Mütevellioglu, N.A., Oksitli Kurşun Çinko Cevherinin Değişik Reaktiflerde ve Koşullarda Flotasyon Yöntemi ile Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sivas, Cumhuriyet Üniversitesi, **2007**.

- Naghashima, N., Hashimoto, T., Tanabe, Y., Ogawa, T. ve Kasai, T., Development of a High Purity Zinc Carbonate Production Technology, Bulletin of the Japan Institute of Metals, 28 (5) **(1989)** 428-30.
- Nassar, M.Y., Moustafa, M.M. ve Taha, M.M., Hydrothermal Tuning of the Morphology and Particle Size of Hydrozincite Nanoparticles Using Different Counterions to Produce Nanosized ZnO as an Efficient Adsorbent for Textile Dye Removal, RSC Advances, 6 **(2016)** 42180-95.
- Ni, J. ve Tang, T., Method for Making Zinc Oxide, CN1047841A, **1990**.
- Nip, R.L., Method of Preparation of Zinc Carbonate, US031617A1, başvuru tarihi 23 Mayıs 2011, yayın tarihi **13 Şubat 2003**.
- Nip, R.L., Zinc Oxide Coated Particles, Compositions Containing the Same, and Methods for Making the Same, US7635729, yayın tarihi **22 Aralık 2009**.
- Norman, V.J., The Non-Stoichiometry of Pink Zinc Oxide, Australian Journal of Chemistry, 28 (2) **(1975)** 229-35.
- O'Brien, J.F., Dienes, E.K. ve Hausberger, A.L., Low Temperature Copper-Zinc shift Reaction Catalysts and Methods for Their Preparation, US3615217, başvuru tarihi 27 Haziran 1966, yayın tarihi **26 Ekim 1971**.
- Ogden, D.L., Method of Recovering Zinc Compounds from Ammoniacal Solutions, US1854664A, yayın tarihi **19 Nisan 1932**.
- Park, S.Y., Kim, S., Yoo, J., Lim, K.H., Lee, E., Kim, K., Kim, J. ve Kim, Y.S., Aqueous Zinc Ammine Complex for Solution-Processed ZnO Semiconductors in Thin Film Transistors, RSC Advances, 4 (22) **(2014)** 11295.
- Parker, R.G., Highly Filled Cross linkable Emulsion Polymer Composition, US4339370, başvuru tarihi 25 Şubat 1981, yayın tarihi **13 Temmuz 1982**.
- Parker, R.G., Highly Filled Crosslinkable Emulsion Polymer Compositions, EP0035353A, başvuru tarihi 23 Şubat 1981, yayın tarihi **09 Eylül 1981**.
- Paull, P.L., Process for Recovering Metal Values from Ore, US2847300A, başvuru tarihi 15 Kasım 1956, yayın tarihi **12 Ağustos 1958**.
- Percy, J., Metallurgy: The Art of Extracting Metals from Their Ores, London: W. Clowes and Their Sons, **1861**.
- Radmehr, V., Koleini, S.M., Khalesi, M.R. ve Tavakoli, M.R., Ammonia leaching in the copper industry: a review, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC) Proceedings, New Delhi, India, 24-28 September, 02512-02523, **2012**.
- Ratliff, M., Brass, The Encyclopedia of Ancient History, Roger S. Bagnall, Kai Brodersen, Craige B Champion, Andrew Erskine, ve Sabine R Huebner (ed.), Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc. **2012**.
- Richardson, J.J. ve Lange, F.F., Controlling Low Temperature Aqueous Synthesis of ZnO 1. Thermodynamic Analysis, Crystal Growth and Design, 9 (6) **(2009)** 2570-75.
- Rigg, G., Process of Obtaining Oxid and Carbonate of Zinc from Materials Containing Zinc, 654804A, başvuru tarihi 1899, yayın tarihi **31 Temmuz 1900**.

- Rinelli, G. ve Abbruzzese, C., Hydrometallurgical Process for Separating Lead and Zinc from Oxidized Ore, 4191729, başvuru tarihi 1978, yayın tarihi **1980**.
- Ruben, S., Handbook of Elements, Illinois, USA: Open Court Publishing, **1998**.
- Rüşen, A., Recovery of Zinc and Lead from Çinkur Leach Residues by Using Hydrometallurgical Techniques, Doktora Tezi, Middle East Technical University, Ankara, Middle East Technical University, **2007**.
- Safarzadeh, M.S., Bafghi, M.S., Moradkhani, D. ve Ojaghi Ilkhchi, M., A Review on Hydrometallurgical Extraction and Recovery of Cadmium from Various Resources, Minerals Engineering, 20 (3) (**2007**) 211-20.
- Sanna, R., De Giudici, G., Scorciapino, A.M., Floris, C. ve Casu, M., Investigation of the Hydrozincite Structure by Infrared and Solid-State NMR Spectroscopy, American Mineralogist, 98 (7) (**2013**) 1219-26.
- Santoro, L., Boni, M., Rollinson, G.K., Mondillo, N., Balassone, G. ve Clegg, A.M., Mineralogical Characterization of the Hakkari Nonsulfide Zn(Pb) Deposit (Turkey): The Benefits of QEMSCAN®, Minerals Engineering, 69 (**2014**) 29-39.
- Schnabel, C., Die entsilberung des werkbleies durch zink und die neuesten fortschritte dieses entsilberungsmethode auf den fiskalischen hüttenwerken des Oberharzes, Zeit. Ber. Hütt. Ernst and Korn, 28 (**1880**) 262-304.
- Schneider, J., Boni, M., Laukamp, C., Bechstädt, T. ve Petzel, V., Willemite (Zn_2SiO_4) as a Possible Rb-Sr Geochronometer for Dating Nonsulfide Zn-Pb Mineralization: Examples from the Otavi Mountainland (Namibia), Ore Geology Reviews, 33 (2) (**2008**) 152-67.
- Shin, S.M., Kang, J.G., Yang, D.H., Sohn, J.S. ve Kim, T.H., Selective leaching of zinc from spent zinc-carbon battery with ammoniacal ammonium carbonate, Materials transactions, 49 (9) (**2008**) 2124-8.
- Sinclair, J.R., The Extractive Metallurgy of Zinc, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy Spectrum Series, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, **2005**.
- Spink, D.R. ve Stein, J.Y., Recovery of Base Metal Values from Base Metal and Iron Bearing Sulfide Materials. EP 0192459 A1, başvuru tarihi 18 Şubat 1986, yayın tarihi **27 Ağustos 1986**.
- Spink, D.R. ve Stein, J.Y., Recovery of Zinc Values from Zinc and Iron-Bearing Sulfide Materials, US4889694, başvuru tarihi 16 Mayıs 1988, yayın tarihi **26 Aralık 1989**.
- Stankovic, A., Veselinovic, L.J., Skapin, S.D., Markovic, S. ve Uskokovic, D., Controlled Mechanochemically Assisted Synthesis of ZnO Nanopowders in the Presence of Oxalic Acid, Journal of Materials Science, 46 (**2011**) 3716-24.
- Stoilova, D., Koleva, V. ve Vassileva, V., Infrared study of some synthetic phases of malachite ($Cu_2(OH)_2CO_3$)-hydrozincite ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) series, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 58 (9) (**2002**) 2051-9.
- Tainton, U.C. ve Pring, J.N., Electrodeposition and Refining of Zinc. US1059233, yayın tarihi **15 Nisan 1913**.

- Talan, D., Atalay, M.Ü. ve Altun, N.E., Extraction of Zinc from Smithsonite by Ammonia Leaching, Proceedings of the third World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering. Rome, Italy, 1-6, **2017**.
- Talan, D., Beneficiation of Oxide Lead and Zinc Minerals by Selective Flotation and Ammonia Leaching, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, Middle East Technical University, **2016**.
- Tan, X., He, F., Wang, Y., Wu, W. ve Wang, H., Use of New Process Technology to Treat Low-Grade Refractory Zinc Oxide Ores, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC), New Delhi, India, 24-28 September, 5408-17, **2012**.
- Tang, F., Li, X., Wei, C., Fan, G., Zhu, R. ve Li, C., Synergistic Extraction of Zinc from Ammoniacal/Ammonia Sulfate Solution by a Mixture of β -Diketone and 2-Hydroxy-5-Nonylacetophenone Oxime, Hydrometallurgy, 162 (**2016**) 42-48.
- Tekin, E., Yahyalı (Kayseri) Çevresindeki Kurşun-Çinko Yataklarının Karşılaştırmalı Eser Element Jeokimyası, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi, Sivas, Cumhuriyet Üniversitesi, **2009**.
- Turner, J.W., Ashcroft, Edgar Arthur (1864-1938), Australian Dictionary of Biography, 7 (**1979**) 1.
- U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2018. U.S. Government Printing Office: U.S. Geological Survey, **2018**.
- Van Hare, G.F. ve Allen, N.L. Process of Separating Zinc from Ammoniacal Solutions of Copper and Zinc. US2805918A, başvuru tarihi 10 Kasım 1952, yayın tarihi **10 Eylül 1957**.
- Vladimirovich, S., Aleksandrovna, S.J., Jurevna, M.M. ve Vladimirovich, D.A., Method of Obtaining Basic Zinc Carbonates, RU2490209C1, başvuru tarihi 15 Mart 2012, yayın tarihi **28 Ağustos 2013**.
- Wahab, R., Ansari, S.G., Kim, Y.S., Dar, M.A. ve Shin, H.S., Synthesis and Characterization of Hydrozincite and Its Conversion into Zinc Oxide Nanoparticles, Journal of Alloys and Compounds, 461 (1-2) (**2008**) 66-71.
- Wang, R., M. Tang, M., Yang, S., Zhang, W., Tang, C., He, J. ve Yang, J., Leaching Kinetics of Low Grade Zinc Oxide Ore in $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ System, Journal of Central South University of Technology, 15 (5) (**2008**) 679-83.
- Waring, W.G. ve Waring, G.H., Process of Refining Zinciferous Material, US1879834A, başvuru tarihi 13 Ekim 1928, yayın tarihi **27 Eylül 1932**.
- Weimer, F.S., Wever, G.T. ve Lapee, R.J., Metallurgical Extraction-Electrolytic Zinc Processes, Zinc-The Science and Technology of the Metal, Its Alloys and Compounds, C. H. Mathewson (ed.Ed.), 174-306. U.S.A.: Hafner Publishing Company, **1979**.
- Weir, C.E. ve Lippincott, E.R., Infrared Studies of Aragonite, Calcite, and Vaterite Type Structures in Borates, Carbonates and Nitrates, Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry, 65A (3) (**1961**) 173-83.

- Wen, F., Chen, J., Kim, J.H., Kim, T. ve Li, W., Solvothermal Synthesis and Characterization of $Zn(NH_3)CO_3$ Single Crystal, MRS Proceedings, 817 **(2004)** L6.14.
- Whittaker, E.J.W. ve Zabinski, W., X-ray diffraction by zincian dolomite, Mineralogia Polonica, 12 **(1981)** 15-24.
- Williams, J.N. ve Kale, P.A., Water Resistant Polymer Composition for Ink Formulation, EP1275703A2, başvuru tarihi 10 Temmuz 2002, yayın tarihi **Ocak 2013**.
- Wu, B., Production technology of zinc oxide from smithsonite, CN 88102610A, başvuru tarihi 1988, yayın tarihi **30 Nisan 1988**.
- Wu, D.D., Wen, S.M., Yang, J. ve Deng, J.S., Investigation of Dissolution Kinetics of Zinc from Smithsonite in 5-Sulphosalicylic Acid Solution, Canadian Metallurgical Quarterly, 54 (1) **(2015)** 51-57.
- Wu, D.D., Wen, S.M., Yang, J., Deng, J.S. ve Jiang, L., Dissolution Kinetics of Smithsonite in Sulfamic Acid Solution, Asian Journal of Chemistry, 25 (18) **(2013)** 10556-60.
- Xia, Z.M., Tang, M.T. ve Yang, S.H., Materials Balance of Pilot-Scale Circulation Leaching of Low-Grade Zinc Oxide Ore to Produce Cathode Zinc, Canadian Metallurgical Quarterly, 54 (Mayıs) **(2015)** 439-45.
- Yamamoto, N., Nemoto, M., Noritake, F., Tomita, J. ve Noriyuki, B., Needle Shape Monoamine Complex of Zinc Carbonate and Process for Production It, US 5132104, yayın tarihi **1992**.
- Yang, S., Li, H., Sun, Y., Chen, Y., Tang, C. ve J. He J., Leaching Kinetics of Zinc Silicate in Ammonium Chloride Solution, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 26 (6) **(2016)** 1688-95.
- Young, J.A., Chemical Laboratory Information Profile-Ammonia, aqueous, 80 (1) **(2003)** 24.
- Zelenák, V., Györyová, K. ve Andogová, E., Thermoanalytical and Spectral Study of Zinc(II) Complexes Containing Theophylline, Thermochimica Acta, 354 (1-2) **(2002)** 81-88.
- Zhang, Y., Deng, J., Chen, J., Yu, R. ve Xing, X., Leaching of Zinc from Calcined Smithsonite Using Sodium Hydroxide, Hydrometallurgy, 131&132 **(2013)** 89-92.
- Zhao, Y. ve Stanforth, R., Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores, Hydrometallurgy, 56 (2) **(2000)** 237-49.