

**ISIL ÖNİŞLEMİN BİR ÇİNKO KARBONAT
CEVHERİNİN HİDROMETALURJİK OLARAK
İŞLENMESİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**EFFECTS OF THERMAL PRETREATMENT ON
HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF A
ZINC CARBONATE ORE**

CAVİT KUMAŞ

PROF. DR. ABDULLAH OBUT

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Maden Mühendisliğı Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

ISIL ÖNİŞLEMİN BİR ÇİNKO KARBONAT CEVHERİNİN HİDROMETALURJİK OLARAK İŞLENMESİ ÜZERİNE ETKİLERİ

Cavit KUMAŞ

Doktora, Maden Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdullah OBUT

Ağustos 2020, 115 sayfa

Bu çalışmanın birinci adımında, Yahyalı (Kayseri) bölgesine ait bir çinko karbonat (simitsonit, $ZnCO_3$) cevher numunesinin (%24,22 ZnO) sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme davranımı X-ışını kırınımı (XRD), Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (SEM-EDS), ısı (TG/DTA) ve kimyasal analiz yöntemleri kullanılarak farklı deneysel koşullar altında ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir. Sodyum hidroksit çözeltisi derişiminin 1 M'den 4 M'ye artırılmasıyla çinko çözünme oranı değerinin sürekli olarak yükseldiği gözlenmiş ve %70,7 ile %66,5'lik en yüksek çinko çözünme oranı değerlerine sırasıyla 25°C ile 90°C sıcaklıktaki 4 M NaOH çözeltilerinde 60 dakika süreyle yapılan çözme işlemleri sonrasında ulaşılmıştır. Diğer taraftan, çözeltiye alma süresinin 15 dakikadan 60 dakikaya yükseltilmesiyle çinko çözünme oranı sırasıyla %40,0'dan %67,2'ye yükselmekte, ancak sürenin 240 dakikaya uzatılmasıyla çinko çözünme oranı %63,0'a düşmektedir. Cevher numunesi ile çözme işlemleri sonrasında oluşan liç artıklarına uygulanan XRD, FT-IR, TG/DTA ve kimyasal analizler, numune içindeki simitsonit fazının gang minerallerine karşı seçimli bir biçimde

çözündüğünü ve daha yüksek sıcaklık (90°C) ile daha uzun çözeltiliye alma süresinde (240 dakika) çinko çözünme oranlarında gözlenen düşüşlerin liç çözeltileri içinde sırasıyla çinko oksit ile kalsiyum zinkat fazlarının oluşumundan kaynaklandığını göstermiştir.

Çalışmanın ikinci adımında, cevher numunesinin DTA eğrisi dikkate alınarak seçilen farklı sıcaklıklarda (250, 400, 450, 550, 650, 750 ve 900°C) yapılan ısıl önişlemleri takiben numunede meydana gelen yapısal değişimler XRD, FT-IR ve TG/DTA analizleri kullanılarak açığa çıkarılmıştır. Daha sonra, ısıl önişlem uygulanan cevher numunelerindeki çinkonun sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme oranları belirlenerek farklı sıcaklıklardaki ısıl önişlemlerin sodyum hidroksit liçi üzerindeki etkileri kıyaslamalı bir biçimde gösterilmiştir. 250°C'deki ısıl önişlem cevher numunesinde herhangi bir yapısal değişime sebep olmazken 450°C'de yapılan ısıl önişlem numunedeki simitsonitin tümünü çinko oksite dönüştürmektedir. Daha yüksek sıcaklıklardaki ısıl önişlemler ile sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünmeye karşı daha dirençli olan $ZnFe_2O_4$ ve Zn_2SiO_4 gibi fazlar oluşmakta ve bunun sonucunda da cevher numunesinin 4 M NaOH çözeltilisinde %70,7 olan çinko çözünme oranı, 450°C ve 900°C'de gerçekleştirilen ısıl önişlemler sonrasında sırasıyla %62,0 ve %31,3'e gerilemektedir. Çinkoya ek olarak ısıl önişlemlerin cevher numunesi içindeki kurşun ile kadmiyumun çözünme oranları üzerinde oluşturduğu değişimler de bu tez kapsamında sunulmuştur.

Son adımda ise hem orijinal numune hem de 450°C'de ısıl önişlem uygulanan numunenin 4 M NaOH çözeltilerinde çözeltiliye alınmaları sonrasında oluşan yüklü çözeltilerindeki çinkonun çöktürme yoluyla elde edilebilirliğine yönelik kıyaslamalı deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiş ve yüklü çözeltilerdeki çinkonun, derişik sülfürik asit ilavesiyle, sırasıyla %96,0 ve %84,1 verimle, farklı morfolojilere ve kristal boylarına sahip çinko oksit katıları olarak çöktürülebileceği bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Çinko karbonat. Çinko oksit. Isıl önişlem. Kalsiyum zinkat. Liç. Simitsonit.

ABSTRACT

EFFECTS OF THERMAL PRETREATMENT ON HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF A ZINC CARBONATE ORE

Cavit KUMAŞ

Doctor of Philosophy, Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Abdullah OBUT

August 2020, 115 pages

In the first step of this study, the leaching behaviour of a zinc carbonate (smithsonite, $ZnCO_3$) ore sample (24.22% ZnO) from Yahyalı (Kayseri, Turkey) region was investigated comprehensively in sodium hydroxide solutions under different experimental conditions using X-ray diffraction (XRD), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS), thermal (TG/DTA) and chemical analyses methods. It was observed that the leaching ratio value of zinc continuously increased with the increase of concentration of sodium hydroxide solution from 1 M to 4 M, and the highest zinc leaching ratio values of 70.7% and 66.5% were reached after leaching for 60 minutes in 4 M NaOH solutions at 25°C and 90°C, respectively. On the other hand, the leaching ratio value of zinc increased from 40.0% to 67.2% with the increase of leaching time from 15 minutes to 60 minutes, respectively, but the extension of the time to 240 minutes decreased the leaching ratio of zinc to 63.0%. The XRD, FT-IR, TG/DTA and chemical analyses of the ore sample and the residues obtained after leaching showed that the smithsonite phase in the ore sample dissolved selectively against gangue minerals and the

reductions in the zinc leaching ratio values observed at higher temperature (90°C) and longer leaching time (240 minutes) resulted from the formation of zinc oxide and calcium zincate phases, respectively, in the leaching solutions.

In the second step of the study, the structural changes occurred in the ore sample following thermal pretreatments applied at different temperatures (250, 400, 450, 550, 650, 750 and 900°C), which were selected according to the DTA curve of the ore sample, were revealed by using XRD, FT-IR and TG/DTA analyses. Then, the effects of thermal pretreatments applied at different temperatures on sodium hydroxide leaching of zinc were showed comparatively by determining the leaching ratio values of zinc in the thermally pretreated ore samples. While the thermal pretreatment at 250°C did not cause any structural change in the ore sample, the thermal pretreatment applied at 450°C completely converted the smithsonite in the ore sample to zinc oxide. The phases such as $ZnFe_2O_4$ and Zn_2SiO_4 , which have higher dissolution resistance in sodium hydroxide solutions, formed after thermal pretreatments at higher temperatures, and as a result of this, the leaching ratio value of zinc, 70.7%, in the ore sample in 4 M NaOH solution decreased to 62.0% and 31.3% following thermal pretreatments applied at 450°C and 900°C, respectively. In addition to zinc, the changes caused by thermal pretreatments on the leaching ratio values of lead and cadmium in the ore sample were also presented within the scope of this thesis.

In the last step, the comparative experimental studies were performed on the possibilities of obtainment of zinc by precipitation from the pregnant solutions formed after leaching of the original sample and the sample thermally pretreated at 450°C in 4 M NaOH solutions, and it was found that the zinc in the pregnant solutions could be precipitated by addition of concentrated sulfuric acid as zinc oxide solids, having different morphologies and crystallite sizes, at efficiencies of 96.0% and 84.1%, respectively.

Keywords: Zinc carbonate. Zinc oxide. Thermal pretreatment. Calcium zincate. Leaching. Smithsonite.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, tez danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında değerli katkıları ve yardımları ile beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof.Dr. Abdullah Obut'a sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım. Bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof.Dr. Zafir Ekmekçi'ye, numune temininde yardımcı olan Koyuncu Madencilik San. ve Tic. Şti.'ye, gerçekleştirilen analizler ile tez yazım sürecindeki katkı ve yardımlarından dolayı Prof.Dr. İsmail Girgin (Hacettepe Üniv., Maden Müh. Böl., Emekli), Prof.Dr. Ahmet Nedim Ay (Hacettepe Üniv., Kimya Böl.), Doç.Dr. Okay Altun (Hacettepe Üniv., Maden Müh. Böl.), Doç.Dr. Elif Varol Muratçay (Hacettepe Üniv., Jeoloji Müh. Böl.), Uzman Yasemin Öztürk (Hacettepe Üniv., Maden Müh. Böl.), Teknisyen Gülay Kılıç (Hacettepe Üniv., Jeoloji Müh. Böl.), Teknisyen Osman Küçükçurt (Hacettepe Üniv., Jeoloji Müh. Böl.), Dr. N. Alper Toprak (Hacettepe Üniv., Maden Müh. Böl.), Dr. Ebru Coşkun Kavukçu (M.T.A.), Fizikçi Ufuk Kibar (M.T.A.), Fizikçi Derya Akalan (Çukurova Üniv.), Dr. M. Suphi Ünal (Hacettepe Üniv., Maden Müh. Böl.), Arş.Gör. İlhan Ehsani (Hacettepe Üniv., Maden Müh. Böl.) ve Arş.Gör. Arman Ehsani (Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniv.)'ye teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı (ÖYP) kapsamında Yükseköğretim Kurulu tarafından desteklenmiştir.

Son olarak, bugünlere gelmemde desteğini esirgemeyen ve tezin yazımı sırasında beni manevi olarak motive ve mutlu eden annem Fatma KUMAŞ, babam Ahmet KUMAŞ, kardeşlerim Burak KUMAŞ ile Furkan Buğra KUMAŞ'a teşekkür ederim.

Cavit KUMAŞ,

Ağustos 2020, Ankara.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1. Tarihçesi	3
2.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.3. Önemli Çinko Mineralleri	6
2.4. Dünya ve Türkiye'deki Çinko Yatakları	8
2.5. Dünya ve Türkiye'deki Çinko Rezervleri ile Üretim Miktarları	10
2.6. Çinko ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları	11
3. LİTERATÜR ÖZETİ	15
3.1. Simitsonit Cevherlerinin Direkt Olarak Sodyum Hidroksit Çözeltilerinde Çözeltiye Alınması ile İlgili Çalışmalar	15
3.2. Isıl Önışlemin Simitsonit Cevherlerinin Yapısı ve Sodyum Hidroksit Çözeltilerinde Çözeltiye Alma İşlemi Üzerindeki Etkileri ile İlgili Çalışmalar	26
4. DENEY NUMUNESİNİN HAZIRLANMASI VE TANIMLANMASI	33
4.1. Simitsonit Cevherinin Tanımlanması	33
4.2. Çözeltiye Alma Deneyleri	41
4.3. Çöktürme Deneyleri	42
5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	45
5.1. Simitsonit Cevher Numunesi Üzerine Doğrudan Uygulanan Çözeltiye Alma Deneyleri	45
5.1.1. NaOH Derişiminin Etkisi	45

5.1.2. Sıcaklığın Etkisi.....	58
5.1.3. Sürenin Etkisi	59
5.1.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi	61
5.2. Isıl Önişlemin Simitsonit Cevher Numunesi Üzerindeki Etkileri.....	62
5.3. Farklı Sıcaklıklardaki Isıl Önişlemlerin Simitsonit Cevherinin Sodyum Hidroksit Çözeltilerinde Çözeltiye Alınması Üzerindeki Etkileri	66
5.4. Çöktürme İşlemleri	80
6. SONUÇLAR	99
KAYNAKLAR.....	102
EKLER	113
EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayın	113
EK 2 - Tez Çalışması Orjinallik Raporu.....	114
ÖZGEÇMİŞ	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Zn(II)-H ₂ O sisteminin Eh-pH diyagramı (Youcai ve Chenglong, 2017).	5
Şekil 2.2. Zn(II)-CO ₃ ⁻² -H ₂ O sisteminin Eh-pH diyagramı (Kannangara ve Conway, 1987).	6
Şekil 2.3. Türkiye çinko ihracatının miktar ve değeri (İMİB, 2020).	11
Şekil 3.1. Karbonatlı cevherlerin NaOH çözeltilerindeki çinko çözünme oranları.	16
Şekil 3.2. a) NaOH derişimi ve b) sıvı/katı oranının Zn ile Pb çözünme oranlarına etkileri.	19
Şekil 3.3. Sıcaklığın Zn ile Pb çözünme oranlarına etkisi.	20
Şekil 3.4. Çinko cevherini çözeltilmeye alma işlemine NaOH derişiminin etkisi.	21
Şekil 3.5. Çinko cevherini çözeltilmeye alma işlemine sıvı/katı oranının etkisi.	22
Şekil 3.6. Çinko cevherini çözeltilmeye alma işlemine sıcaklığın etkisi.	23
Şekil 3.7. Çinko cevherini çözeltilmeye alma işlemine karıştırma hızının etkisi.	23
Şekil 3.8. Orijinal ve çözeltilmeye alma işlemi sonrası çözünmeden kalan katıların XRD desenleri.	25
Şekil 3.9. Orijinal ve ısıtma işleminden geçirilmiş cevherlerin XRD desenleri.	27
Şekil 3.10. Zn çözünme oranına ısıtma sıcaklığının etkisi.	28
Şekil 3.11. Isıtma işleminden geçirilmiş cevherin Zn çözünme oranına NaOH derişiminin etkisi.	29
Şekil 3.12. Isıtma işleminden geçirilmiş cevherin Zn çözünme oranına katı/sıvı oranının etkisi.	30
Şekil 3.13. Isıtma işleminden geçirilmiş cevherin Zn çözünme oranına sıcaklığın etkisi.	30
Şekil 3.14. Isıtma işleminden geçirilmiş cevherin Zn çözünme oranına sürenin etkisi.	31
Şekil 4.1. Simitsonit cevher numunesinin tane boyu dağılımı.	33
Şekil 4.2. Simitsonit cevher numunesinin XRD deseni.	34
Şekil 4.3. Simitsonit cevher numunesinin FT-IR spektrumu.	35
Şekil 4.4. Simitsonit cevher numunesinin TG/DTA eğrileri.	36
Şekil 4.5. Simitsonit cevher numunesinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.	38
Şekil 4.6. Havada kuru (normal), etilen glikollü ve ısıtılmış kil fraksiyonlarının XRD desenleri.	39
Şekil 4.7. Havada kuru kil fraksiyonunun TG/DTA eğrileri.	40

Şekil 4.8. Havada kuru kil fraksiyonunun FT-IR spektrumu.....	41
Şekil 5.1. a) 25°C ve b) 90°C sıcaklıklarda NaOH derişiminin orijinal numunedeki çinkonun çözüme oranı değerleri üzerindeki etkisi.....	45
Şekil 5.2. 25°C'de ve farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözümeden kalan katıların XRD desenleri.	47
Şekil 5.3. 90°C'de ve farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözümeden kalan katıların XRD desenleri.	49
Şekil 5.4. 25°C'de farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözümeden kalan katıların a) DTA ve b) TG eğrileri.....	50
Şekil 5.5. 90°C'de farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözümeden kalan katıların a) DTA ve b) TG eğrileri.....	51
Şekil 5.6. 25°C'de farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözümeden kalan katıların FT-IR spektrumları.....	52
Şekil 5.7. 90°C'de farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözümeden kalan katıların FT-IR spektrumları.....	53
Şekil 5.8. 25°C sıcaklıkta 4 M NaOH derişiminde yapılan çözeltiliye alma işlemi sonrasında çözümeden kalan katının SEM görüntüsü ve EDS analizleri.	54
Şekil 5.9. 8 M NaOH derişiminde farklı sıcaklıklarda yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözümeden kalan katıların XRD desenleri. .	55
Şekil 5.10. 8 M NaOH derişiminde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözümeden kalan katıların FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 5.11. 8 M NaOH derişiminde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözümeden kalan katıların TG/DTA eğrileri.....	56
Şekil 5.12. 4,4 M HCl ve 8 M NaOH derişiminde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözümeden kalan katıların XRD desenleri.....	57
Şekil 5.13. Zn çözüme oranlarına sıcaklığın etkisi.	58
Şekil 5.14. Zn çözüme oranlarına çözeltiliye alma süresinin etkisi.....	60
Şekil 5.15. Farklı sürelerde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözümeden kalan katıların XRD desenleri.....	60
Şekil 5.16. Zn çözüme oranlarına katı/sıvı oranının etkisi.	62
Şekil 5.17. Farklı sıcaklıklarda ısıl önışlemden geçirilmiş numunelerin XRD desenleri.	63
Şekil 5.18. Farklı sıcaklıklarda ısıl önışlemden geçirilmiş numunelerin a) DTA ve b) TG eğrileri.	65
Şekil 5.19. Farklı sıcaklıklarda ısıl önışlemden geçirilmiş numunelerin FT-IR spektrumları.	66
Şekil 5.20. Isıl önışlemden geçirilmiş numunelerin a) 3 M, b) 4 M ve c) 8 M NaOH derişimindeki çözeltilerde çözüdürülmesi sonrasında elde edilen Zn çözüme oranları.....	69

Şekil 5.21. Isıl önişlemeden geçirilmiş numunelerin a) 3 M, b) 4 M ve c) 8 M NaOH derişimindeki çözeltilerde çözüdüürülmesi sonrasında elde edilen Pb ile Cd çözüñme oranları.	71
Şekil 5.22. Orijinal numune, 250°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numune ve 250°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözüñmeden kalan katıların XRD desenleri.	72
Şekil 5.23. Orijinal numune, 400°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numune ve 400°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözüñmeden kalan katıların XRD desenleri.	74
Şekil 5.24. Orijinal numune, 450°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numune ve 450°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözüñmeden kalan katıların XRD desenleri.	75
Şekil 5.25. Orijinal numune, 550°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numune ve 550°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözüñmeden kalan katıların XRD desenleri.	76
Şekil 5.26. Orijinal numune, 650°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numune ve 650°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözüñmeden kalan katıların XRD desenleri.	77
Şekil 5.27. Orijinal numune, 750°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numune ve 750°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözüñmeden kalan katıların XRD desenleri.	78
Şekil 5.28. Orijinal numune, 900°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numune ve 900°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözüñmeden kalan katıların XRD desenleri.	79
Şekil 5.29. Orijinal numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürülmesiyle oluşın yıklü çözeltiye 9 mL H ₂ SO ₄ ilavesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.	82
Şekil 5.30. Orijinal numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürülmesiyle oluşın yıklü çözeltiye 9 mL H ₂ SO ₄ ilavesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.	83
Şekil 5.31. 450°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürülmesiyle oluşın yıklü çözeltiye 9 mL H ₂ SO ₄ ilavesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.	84
Şekil 5.32. 450°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürülmesiyle oluşın yıklü çözeltiye 9 mL H ₂ SO ₄ ilavesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.	85

Şekil 5.33. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.....	86
Şekil 5.34. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.....	87
Şekil 5.35. 450°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.....	88
Şekil 5.36. 450°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.....	89
Şekil 5.37. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.	90
Şekil 5.38. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.	91
Şekil 5.39. 450°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.	92
Şekil 5.40. 450°C'de ısıı önişlemeden geçirilmiş numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.	93
Şekil 5.41. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltiye 6 mL H ₂ SO ₄ ilavesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.....	94
Şekil 5.42. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltiye 6 mL H ₂ SO ₄ ilavesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.....	95
Şekil 5.43. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 3 kat suyla seyreltilmesi sonucu elde edilen çözeltinin hidrotermal koşullarda 8 saat süre bekletilmesi sonrasında çöken katıya ait XRD deseni.	97
Şekil 5.44. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüdüürölmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 3 kat suyla seyreltilmesi sonucu elde edilen çözeltinin hidrotermal koşullarda 8 saat süre bekletilmesi sonrasında çöken katının SEM görüntüsü.	97

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Dünya çinko rezervleri (USGS, 2020).....	10
Çizelge 2.2. Dünya çinko üretimi (ILZSG, 2020).....	11
Çizelge 3.1. Belçika kaynaklı karbonatlı çinko cevherlerinin kimyasal bileşimleri (%).....	16
Çizelge 3.2. Belçika, Sardinya ve Cezayir kaynaklı karbonatlı çinko cevherlerinin kimyasal bileşimleri (%).	17
Çizelge 3.3. H ve I numunelerine sıcaklık ve NaOH derişiminin etkisi.	17
Çizelge 3.4. NaOH derişiminin Zn ve Pb çözünme oranlarına etkisi.....	24
Çizelge 3.5. Sürenin Zn ile Pb çözünme oranlarına etkisi.....	26
Çizelge 3.6. Katı/sıvı oranının Zn ile Pb çözünme oranlarına etkisi.....	26
Çizelge 4.1. Simitsonit cevher numunesinin kimyasal bileşimi.	33
Çizelge 5.1. 25°C ve 90°C sıcaklıklarda NaOH derişiminin orijinal numunedeki kurşunun çözünme oranı değerleri üzerindeki etkisi.....	46
Çizelge 5.2. Sıcaklığın Pb çözünme oranları üzerindeki etkisi.....	59
Çizelge 5.3. Pb çözünme oranlarına çözeltiyeye alma süresinin etkisi.....	61
Çizelge 5.4. Pb çözünme oranlarına katı/sıvı oranının etkisi.	62
Çizelge 5.5. Orijinal ve 450°C'de ısıtılmış numunelerin 4 M NaOH derişimindeki çözeltilerde çözüldürülmesiyle oluşan yüklü çözeltilerinden çöktürmeyle elde edilen çökeltilerin kimyasal bileşimleri ve ilgili bileşenlerin çöktürülme verimleri.	81

1. GİRİŞ

Eski çağlardan beri bilinen çinko, yerkabuğunda ortalama 65 g/t ila 83 g/t arasındaki derişimi ile en çok bulunan 24. elementtir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Graf, 2005). Günümüzde ise çinko yıllık kullanım miktarı açısından, alüminyum, bakır ve demirden sonra gelmektedir (Abkhoshk ve ark., 2014). Dünya çinko üretiminin %50'si çeliği korozyondan korumak için galvanizlemede, %34'ü çinko alaşımlarının, %6'sı çinko bileşiklerinin, %6'sı haddelenmiş çinko ürünlerinin, %4'ü ise çeşitli çinko ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır (ILZSG, 2019).

Çinko, pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemlerle üretilmektedir. Dünyadaki teknolojik gelişmelere paralel olarak çinko tüketiminin artması, pirometalurjik çinko üretimindeki çevresel kısıtlamalar ve en çok üretimi (toplam üretimin yaklaşık %85'i) yapılan sülfürlü çinko cevher rezervlerinin azalması son yıllarda sülfürlü olmayan (örneğin karbonatlı) tipteki çinko cevherlerine olan ilginin artmasına sebep olmuştur (Zhang ve ark., 2013; Abkhoshk ve ark., 2014).

Literatür bilgileri değerlendirildiğinde, karbonatlı çinko cevherleri organik ve inorganik asitler ile alkali çözeltilerde çözeltiye alınabilmektedir (Mujahed, 1966; Zhao ve Stanforth, 2000a; Ju ve ark., 2005; Eti, 2009; Hurşit, Laçın ve Saraç, 2009; Serin, 2011; Uysal, 2011; Zhang ve ark., 2013; Feng ve ark., 2015; Ghasemi ve Azizi, 2016; Abalı, Bayca ve Gümüş, 2017; Talan, Atalay ve Altun, 2017; Ghasemi ve Azizi, 2018). Asidik çözeltilerde gerçekleştirilen çözeltiye alma işlemlerinde cevherde bulunan karbonatlı gang minerallerinin çözünerek asit tüketimini artırması ve cevher bileşiminde bulunan Fe, Mg, Ca vb. gibi bileşenlerin çözünerek yüklü çözeltiyi kirletmesi gibi nedenlerle çinko kazanımı kötüleşmektedir. Alkali çözeltilerle yapılan çözeltiye alma işlemlerinde ise çinkonun seçimli olarak çözeltiye alınabilmesi ve yüklü çözeltiden elektrokazanım yöntemi ile metal kazanımının daha ekonomik olduğunun (Baroch, Hilliard ve Lang, 1953; Brown, Meisenhelder ve Yao, 1983; St-Pierre ve Piron, 1986; Zhao ve Stanforth, 2000a) bildirilmesi sebepleriyle asidik yerine alkali çözücülerle yapılan literatür çalışmalarının sayıları gitgide artmaktadır (Frenay, 1985; Zhao

ve Stanforth, 2000a; Ju ve ark., 2005; Moghaddam ve ark., 2005; Feng ve ark., 2007; Dou ve ark., 2011; Zhang ve ark., 2013; Abkhosk ve ark., 2014; Xia, Tang ve Yang, 2015; Talan, 2016; Talan, Atalay ve Altun, 2017; Ghasemi ve Azizi, 2018; Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019).

Ülkemizde çok sayıda bölgede karbonatlı (simitsonit, $ZnCO_3$) çinko cevher rezervleri bulunmakta olup bunların sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alınmasına ilişkin detaylı olarak yapılmış çalışma sayısı oldukça azdır. Dolayısıyla, bu tez çalışmasının ilk aşamasında, Yahyalı (Kayseri) bölgesinden temin edilen simitsonit cevher numunesinin, çinko için seçimli bir çözücü olan sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme davranımı farklı deneysel koşullar altında detaylı bir biçimde ortaya konulmuştur. Tezin ikinci aşamasında, seçilen farklı sıcaklıklarda uygulanan ısıtma işlemi kullanılan simitsonit cevherinin yapısal özellikleri üzerinde oluşturduğu değişimler literatürde olmayan detayda belirlenmiş ve devamında da farklı sıcaklıklarda ısıtma işleminden geçirilen numunelerdeki çinkonun çözünme oranlarındaki değişimler ortaya çıkarılmıştır. Tezin son aşamasında ise hem doğal haldeki hem de seçilmiş bir sıcaklıkta ısıtma işleminden geçirilmiş simitsonit cevherinin seçilen derişimlerdeki sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltilerinden çinkonun, farklı yöntemlerle çöktürme yoluyla eldesi üzerine kıyaslamalı deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu yolla, farklı sıcaklıklardaki ısıtma işlemlerin hem çinko çözünme davranımı hem de yüklü çözeltilerden çinko eldesi üzerindeki etkileri aynı cevher numunesi kullanılarak ilk kez detaylı ve kıyaslamalı bir biçimde belirlenmiştir.

2. ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1. Tarihçesi

Eski çağlardan beri bilinen çinko, yerkabuğunda ortalama 65 g/t ila 83 g/t arasındaki derişimi ile en çok bulunan 24. elementtir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Graf, 2005). Çinkonun ilk tarifi, Strabon'un (M.Ö. 64-M.S. 24) yazdığı Mysia adlı eserinde sahte gümüş olarak yapılmıştır. Çinko içeren en eski arkeolojik kalıntı Romanya'da bulunmuştur. Bu kalıntının %87,5 Zn, %11,5 Pb ve %1 Fe içerdiği tespit edilmiştir. Çinkonun ticari amaçla üretiminin Hintliler tarafından 14. yüzyılda yapıldığı bilinmektedir. Çinko metalinin fiziksel özellikleri hakkındaki ilk çalışmalar Paracelsus (1490-1541) tarafından yapılmıştır. 17. ve 18. yüzyılda Hindistan'dan Portekiz ticaret gemileriyle getirilmesiyle Avrupa pazarına giriş yapmıştır. İzabe teknolojisi 18. yüzyılın başlarında Çin'den İngiltere'ye getirilmiştir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; DPT, 2001; Güler, 2008). İlk çinko izabe tesisi de 1738 yılında William Champion tarafından alınan patentle (Patent No: 564) 200 ton/yıl kapasite ile İngiltere'de kurulmuştur. Sülfürlü cevherlerden izabe yöntemiyle çinko üretimine 1758'de John Champion tarafından alınan patentten (Patent No: 726) sonra başlanmıştır (White ve Dungworth, 2007; Güler, 2008; Pollard, Heron ve Armitage, 2017). A.B.D.'de ilk çinko üretimi 1835 yılında, ilk ticari üretim ise 1860 yılında gerçekleştirilmiştir. Dikey fırınların kullanımına yönelik ilk çalışmalar 19. yüzyılın sonlarında A.B.D. ve Fransa'da gerçekleştirilmiştir. Johann Ruberg tarafından geliştirilen yatay retort prosesi ile çinko ergitme çalışmaları ilk kez 1798 yılında Almanya'da yapılmıştır. 20. yüzyılın başlarında kavurma-liç-elektrokazanım yöntemi ile çinko üretimini amaçlayan ilk tesisin kurulması, sinterleyici kavurma uygulamasının başlaması ve sfaleritin (ZnS) seçimli flotasyon ile zenginleştirilmesi çinko üretimini arttırmıştır. 1950 yılından sonra çinko izabesinde en büyük gelişmeler kavurmada akışkan yatağın ve üretimde ise ISP (İmperial izabe prosesi) yönteminin kullanılmaya başlaması olmuştur. Nötr liç artıklarının değerlendirilmesi konusunda çalışmalar ise 1960-1980 yılları arasında yapılmıştır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Güler, 2008).

Anadoludaki kurşun çinko madenlerinden, Yunanlılar, Romalılar, Bizanslılar, Selçuklular ve Osmanlılar zaman zaman gümüş ile kurşun üretimi yapmışlardır.

Bu nedenle, cüruflarda çinko miktarı daha yüksek bulunmaktadır. Anamur (Mersin), Akdağmadeni (Yozgat), Balya (Balıkesir), Bolkardağ (Niğde) ve Gümüşköy (Kütahya)'de eski çağlara ait cüruflar bulunmaktadır. Bu yataklar zaman zaman işletilmiş ve en yüksek miktarda üretim 19. yüzyıl sonu ile 20. yüzyıl başlarında İtalyan, Yunan ve Fransız imtiyazı altında yapılmıştır. Bunun örneği Balya simli kurşun madeninde yapılan üretimdir. 1918-1933 yılları arasında bu işletmelerin çoğu kapanmıştır (DPT, 2001).

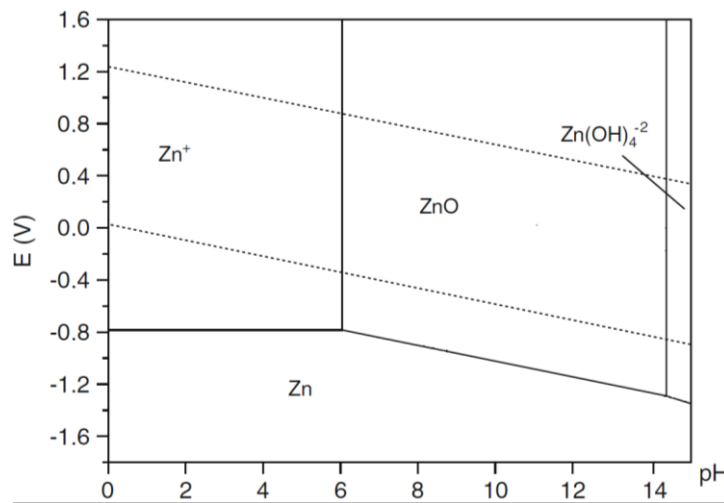
2.2. Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Çinko, periyodik tablonun geçiş elementleri grubunda (2B) yer alan, hegzagonal kristal sistemine sahip, atom numarası 30 ve atom kütlesi 65,409 g/mol olan mavimsi beyaz renkli, parlak bir metaldir. Çinkonun yoğunluğu katı halde $7,134^{(25^{\circ}\text{C'de})}$ g/cm³ olup sıvı halde 6,25-6,62 g/cm³ aralığında değişmektedir. Erime sıcaklığı 419,53°C ve kaynama sıcaklığı 907°C'dir. Ergime ve kaynama ısıları sırasıyla 7,39 ve 114,8 kJ/mol'dür. Mohs sertliği 2,5, Brinell sertliği 30 ve elastisite modülü 7×10^4 MN/m²'dir. Çinkonun standart elektrot potansiyeli -0,762 V ($\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}_{(k)}$), elektrik iletkenliği katı ve sıvı halde sırasıyla 5,9 ve 37,4 $\mu\Omega\text{m}$ 'dir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Enghag, 2004; Lide, 2005; Goodwin, 2018).

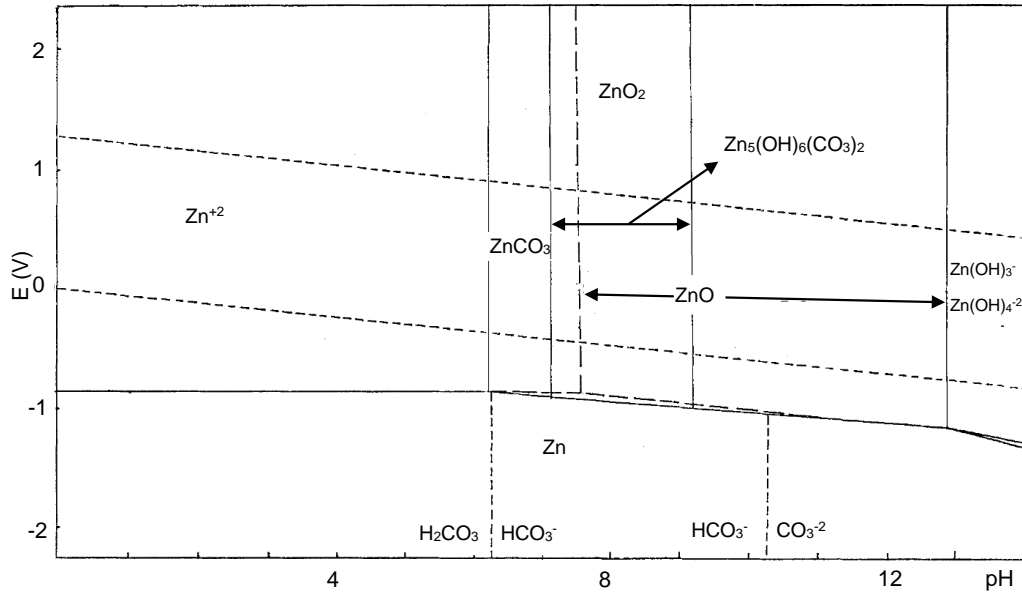
Çinko, +2 değerlikli olarak amonyak, aminler, siyanür ve halojenler ile kovalent bağ yaparak çok çeşitli bileşikler meydana getirebilmektedir. Nitrik asitte NO_x inorganik asitlerde H₂ çıkışıyla çözünmektedir. Hava ile temasında metalin yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşması sebebiyle, halojenlere bile dayanıklı iken HCl gazı çinkoyu korozyona uğratabilmektedir. Toz çinkonun tepkimeye girme kabiliyeti oldukça fazla olmasına karşın yanıcı değildir. Oksijen, kükürt ve klor gibi elementlerle yüksek sıcaklıklarda tepkimeye girebilmektedir. Civa ile amalgam adı verilen alaşımı meydana getirebilmektedir. Çinko sülfat ve çinko klorür suda kolayca çözünürken, çinko oksit, fosfat, karbonat, silikat ve organik kompleksleri suda ya hiç çözünmez ya da çok az miktarda çözünür (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; DPT, 2001; Graf, 2005).

Çinkonun oksijen içeren ve bileşiklerinin çoğu sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünebilmekte ve çözünme sonucu çözelti içerisinde oluşan türlere zinkat adı verilmektedir. Sülfürlü olmayan çinko minerallerinin asit ile çözündürme işlemlerinde stokiyometrik olarak hesaplanan miktar çözünme için yeterli olurken, alkali çözeltilerde stokiyometrik miktarın birkaç katı olması durumunda çözünme hızla gerçekleşebilmektedir. Çözeltide fazla hidroksil iyonu olmadığı koşullarda zinkat türleri çinko oksit (ZnO) veya çinko hidroksite (Zn(OH)₂) dönüşerek, hidrolize olarak, çökmektedir (Baroch, Hilliard ve Lang, 1953). Ayrıca, çözünme sonucu oluşan zinkatın duraylılığı hidroksil iyonu derişiminin yanı sıra sıcaklık ve zamana göre de farklılık göstermektedir (Dirkse, 1971).

Şekil 2.1. ve Şekil 2.2.'de sırasıyla Zn(II)-H₂O ve Zn(II)-CO₃²⁻-H₂O sistemlerine ait 25°C'deki Eh-pH diyagramları verilmektedir. Zn(II)-H₂O sistemine ait diyagramda çinkonun asidik çözeltilerde Zn²⁺ olarak çözüldüğü, yaklaşık pH 6-14 aralığında katı ZnO formunda bulunduğu ve yüksek alkali çözeltilerde ise Zn(OH)₄²⁻ olarak çözüldüğü görülmektedir (Youcai ve Chenglong, 2017). Zn(II)-CO₃²⁻-H₂O sistemine ait diyagram incelendiğinde çinkonun, pH değeri yaklaşık 6 ile 7 arasında ZnCO₃, yaklaşık 7 ile 9 arasında Zn₅(OH)₆(CO₃)₂ ve yaklaşık 8 ile 13 arasında ise katı ZnO halinde bulunduğu görülmektedir. pH>13 olduğunda da Zn(OH)₃⁻ ve Zn(OH)₄²⁻ türleri şeklinde çözeltide bulunmaktadır (Kannangara ve Conway, 1987). Dağılım eğrileri ve Eh-pH diyagramları, özetle, yüksek alkali çözeltilerde çinkonun zinkat türleri formunda çözüldüğünü göstermektedir.



Şekil 2.1. Zn(II)-H₂O sisteminin Eh-pH diyagramı (Youcai ve Chenglong, 2017).



Şekil 2.2. Zn(II)-CO₃²⁻-H₂O sisteminin Eh-pH diyagramı (Kannangara ve Conway, 1987).

Çinkonun en önemli kimyasal özelliklerinden bir tanesi de yüksek indirgeme potansiyeline sahip olmasıdır. Bu özellik sayesinde birçok metalin iyonlarını metalik hallerine indirgeyebilmektedir. Yüksek indirgeme potansiyeli, altın ve gümüşün siyanürlü liç çözeltilerinden çinko ile yer değiştirerek kazanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Ayrıca, platin grubu, kadmiyum, indiyum, talyum ve bakır gibi metallerin kazanımında da çinko kullanılabilir (Goodwin, 2012).

2.3. Önemli Çinko Mineralleri

IMA (International Mineralogy Association) tarafından kabul edilen 283 tane çinko minerali bulunmaktadır (Anonim1, 2019). Bazı önemli çinko minerallerinin çeşitli özellikleri hakkındaki bilgiler aşağıda verilmektedir.

Simitsonit: Kimyasal formülü ZnCO₃ olup bileşiminde %52,15 çinko bulunmaktadır. Simitsonit genel olarak beyaz, gri ve kahverengi renge sahipken nadir olarak kırmızının çeşitli tonları, pembe, sarı, yeşil ve mavi renklerde de bulunabilmektedir. Hegzagonal kristal sisteme sahip olan simitsonitin, Mohs sertliği 4-4,5, yoğunluğu 4,42-4,44 g/cm³'tür. Safsızlık olarak Ca, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mg ve Mn gibi elementler bulunabilir. Safsızlık miktarına göre ZnO içeriği %20'nin altına kadar düşebilmektedir (Graf, 2005; Anthony ve ark., 2005; Anonim2, 2019; Anonim3, 2019).

Franklinit: Kimyasal formülü $ZnFe^{+3}_2O_4$ olup kübik sistemde kristalleşmiştir. Mohs sertliği 5,5-6, yoğunluğu ise 5,07-5,22 g/cm³tür. Demir siyahı renkli ve metalik görünümlüdür. Çizgi rengi ise siyah veya kırmızımsı kahverengidir. Bileşimindeki çinko miktarı %27,13, demir miktarı ise %46,33'tür (Graf, 2005; Anthony ve ark., 2005; Anonim2, 2019; Anonim3, 2019).

Zinkit: Kimyasal formülü ZnO olup hegzagonal kristal sistemine sahiptir. Bileşiminde %80,35 oranında çinko bulunmaktadır. Mohs sertliği 4, yoğunluğu ise 5,64-5,68 g/cm³tür. Safsızlık olarak bileşiminde Fe bulunabilir. Rengi kırmızı, turuncu, sarı, beyaz ve nadiren de yeşildir. Çizgi rengi portakal sarısıdır (Anthony ve ark., 2005; Anonim2, 2019; Anonim3, 2019).

Hidrozinkit: Kimyasal formülü $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ olup monoklinik kristal sistemine sahiptir. Mohs sertliği 2-2,5, yoğunluğu ise 3,5-4 g/cm³tür. Rengi beyaz, gri, sarı, kahverengi, pembe veya yeşildir. Bileşiminde %59,56 oranında çinko bulunmaktadır. Safsızlık olarak Fe ve Cu içerebilir (Anthony ve ark., 2005; Anonim2, 2019; Anonim3, 2019).

Wülfingit: Kimyasal formülü $Zn(OH)_2$ olup ortorombik kristal sistemine sahiptir. Mohs sertliği 3, yoğunluğu ise 3,05 g/cm³tür. Rengi ve çizgi rengi beyaz, parlaklığı cilalıdır. Bileşiminde %65,79 oranında çinko bulunmaktadır (Anthony ve ark., 2005; Anonim2, 2019).

Sausonit: Kimyasal formülü $Na_{0,3}Zn_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ olup monoklinik kristal sistemine sahiptir. Mohs sertliği 1-2, yoğunluğu 2,45 g/cm³ olan, kırmızımsı kahverengi renge ve donuk parlaklığa sahip simektit grubu bir kil mineralidir. Bileşimindeki çinko miktarı değişkendir. Safsızlık olarak Ti, Fe, Mn, Cu, Mg, Ca ve K bulunabilir. Hemimorfit, simitsonit ve demir oksitlerle beraber bulunabilmektedir (Anthony ve ark., 2005; Anonim2, 2019; Anonim3, 2019).

Ayrıca, ashoverit ($Zn(OH)_2$), sweetit ($Zn(OH)_2$), parádsasvárit ($Zn_2(CO_3)(OH)_2$), brianyoungit ($Zn_3(CO_3)(OH)_4$), baileyklor ($(Zn,Fe^{+2},Al,Mg)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$), fraipontit ($(Zn,Al)_3(Si,Al)_2O_5(OH)_4$), qatranait ($CaZn_2(OH)_6(H_2O)_2$), sclarit ($Zn_7(CO_3)_2(OH)_{10}$) ve minrekordit ($CaZn(CO_3)_2$) gibi çinko mineralleri de vardır.

2.4. Dünya ve Türkiye'deki Çinko Yatakları

Çinko yatakları oluşumlarına göre beş ana başlık altında incelenebilir.

- Masif Sülfürlü Çinko (VMS veya VHMS) Yatakları
- Sedimanter-Eksalatif (SEDEX) Tipi Çinko Yatakları
- Mississippi-Vadi Tipi (MVT) Çinko Yatakları
- İntrüzyona Bağlı Çinko Yatakları
- Süperjen Tip Sülfürlü Olmayan Çinko (SNSZ) Yatakları

Masif sülfürlü yataklar volkanik bağlantılı veya volkanik yan kayaçlı olarak tanımlanır. VMS yataklarının başlıca mineralleri pirit, pirotin, kalkopirit, galen ve sfalerittir. En büyük VMS yataklarından biri, İspanya'daki Neves Corvo'dur (62,6 milyon ton Zn+Cu+Pb). Bunun dışında Kidd Creek (Kanada), Hellyer (Avusturalya), Brunswick (Kanada) maden yatakları da örnek olarak verilebilir. Sedimanter-eksalatif tipi çinko yatakları, tabakalı olarak cevherleşme gösteren Zn-Pb-Ag yatakları şeklinde meydana gelirler. Ana cevher mineralleri sfalerit ve galen iken gang mineralleri barit, kuvars ve piritir. SEDEX tipi çinko yatakları, ağırlıkça ortalama %3 Pb, %7 Zn ve 63 g/t Ag içermektedir. Bu tip yataklar dünya kurşun-çinko rezervlerinin %50'sini üretiminin ise yaklaşık olarak %25'ini oluşturmaktadır. Dünyada SEDEX tipi çinko yataklarına Century (Avusturalya), Mount Isa (Avusturalya), Red Dog (A.B.D.) maden yatakları örnek olarak verilebilir. Türkiye'de SEDEX tipi çinko yatağı henüz tespit edilememiştir. Mississippi-vadi tipi çinko yatakları çoğunlukla kumtaşı nadiren dolomit ve kireçtaşı ile birlikte bulunur. Sfalerit, galen, pirit, markazit, dolomit ve kalsit minerallerinden oluşmaktadır. MVT yatakları dünya kurşun-çinko rezervlerinin ve üretiminin yaklaşık %25'ini oluşturmaktadır. Bu tip yataklara örnek olarak Pine Point (Kanada), Polaris (Kanada) ve Tri State District (A.B.D.) maden yatakları verilebilir. İntrüzyona bağlı çinko yatakları (karbonat ornatımlı, skarn, manto, damar) magmatik-hidrotermal sistemlerle bağlantılı olarak karbonat kayaçları yakınında bulunmakta ve çinkodan daha fazla kurşun içermektedirler. Bu tür yataklara örnek olarak ise Peru'da bulunan Cerro de Pasco ve San Gregorio yatakları verilebilir. Süperjen tip sülfürlü olmayan çinko yatakları önceden var olmuş, çinko bakımından zengin volkanik ve tortul kayaçlar içindeki sülfürlü yatakların yeryüzüne yakın kısımlarının oksidasyonu ile oluşur. Genel olarak

%10-15 Zn içerirken, bazı maden yataklarında bu oran %25'i geçebilmektedir. Süperjen tip sülfürlü olmayan çinko yatakları başlıca simitsonit, hidrozinkit ve hemimorfit minerallerinden oluşmaktadır (Reuter, 2002; Yener, 2018).

Türkiye kurşun-çinko yatakları oluşum şekillerine ve buldukları bölgeye göre beş gruba ayrılmaktadır (Öztunalı, 1982; Sever, 2006).

- Biga Yarımadası Kurşun-Çinko Yatakları
- Doğu Karadeniz Kurşun-Çinko Yatakları
- Bolkardağı Kurşun-Çinko Yatakları
- Horzum (Kozan-Adana) Kurşun-Çinko Yatakları
- Aladağ (Yahyalı-Kayseri) Kurşun-Çinko Yatakları

Biga yarımadasındaki birçok yatak derinlik (plütonik) ve yüzey (volkanik) kayaçlarıyla ilişkilidir. Bu yataklara ait cevherleşmeler Balıkesir-Balya ile Çanakkale'nin Kalkım, Handeresi ve Yenice kesimlerinde yer almaktadır (Öztunalı, 1982; Sever, 2006). Doğu Karadeniz bölgesindeki kurşun-çinko cevherleşmeleri masif sülfürlü çinko yatakları şeklinde meydana gelmiştir. En önemli yatakları Tirebolu, Köprübaşı, Harköy, Lahanos, Bulancak (Giresun), Sisorta (Sivas) yörelerinde yer almaktadır. Cevher mineralleri azurit, bournonit, galen, götit, kalkopirit, kovelin, pirit, realgar, seruzit, sfalerit, tetradrit ve tennantit iken gang mineralleri ise barit ve kuvars şeklindedir (Öztunalı, 1982; Sever, 2006; Yener, 2018). Bolkardağı bölgesinde intrüzyona bağlı olarak oluşan kurşun-çinko yataklarının birincil sülfürlü cevherleşmelerinin ana mineralleri galen, sfalerit ve pirittir. Birincil cevherlerin en yaygın gang mineralleri de dolomit, kuvars ve kalsittir. İkincil karbonatlı cevherlerde ise simitsonit, azurit, hematit, anglezit, götit, seruzit, hemimorfit, amorf demir hidroksitler, malahit, lepidokrokite ve hidrozinkit gibi mineraller gözlenir (Temur, 1991; Yener, 2018). Horzum (Kozan-Adana) bölgesi, intrüzyona bağlı karbonat ornatımlı kurşun-çinko yataklarından oluşmaktadır. Birincil sülfürlü cevherleşmeleri ana mineralleri galen, sfalerit, kalsit, pirit, barit ve dolomittir. Cevher damarlarının yüzeye yakın olan kısımlarının oksidasyonu sonucunda yaygın olarak simitsonit, kalsit, götit, hidrozinkit, dolomit, aurikalsit, seruzit, anglezit, hemimorfit, azurit ve malahit içeren karbonatlı cevhere dönüşmüştür (Temur, 1986; Çürük, 2006; Yener, 2018).

Aladağ (Yahyalı-Kayseri) bölgesi karbonatlı kurşun-çinko yataklarının birincil kökeni hidrotermal yataklardır. Yöredeki esas yataklar, birincil sülfürlü cevher minerallerinin ya bulunduğu yerde ya da mekanik ve kimyasal taşınma ile karbonatlı kayaların karstik boşluklarında karbonatlı kurşun-çinko şeklinde çökmesiyle oluşmuştur. Esas cevher mineralleri götit, simitsonit ve seruzittir (Ayhan, 1983). Yöredeki tahmini ham cevher rezervinin yaklaşık 500 milyon ton, ortalama cevher tenörünün ise %7 Zn ve %2,5 Pb olduğu söylenebilmektedir (Temur, 2001; Sever, 2006).

2.5. Dünya ve Türkiye'deki Çinko Rezervleri ile Üretim Miktarları

Dünyada çinkonun tahmin edilen toplam rezervi 1,9 milyar ton civarındadır. Bu rezervin tespit edilen kısmı 250 milyon ton civarında olup ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.1.'de verilmektedir. Türkiye 2,3 milyon ton çinko rezervine sahiptir. Dünya çinko üretiminin yaklaşık 4,4 milyon tonluk kısmı Çin tarafından gerçekleştirilmektedir. Çin'i sırasıyla Peru, Avustralya, A.B.D., Hindistan ve diğer ülkeler takip etmektedir (Çizelge 2.2.). Çinko tüketimi ise yıllık yaklaşık 16 milyon ton civarındadır. Bu tüketimin yaklaşık 13 milyon tonu yeni cevher üretiminden, 3 milyon tonu ise izabe dışı geri dönüşümden karşılanmaktadır (Yener, 2018).

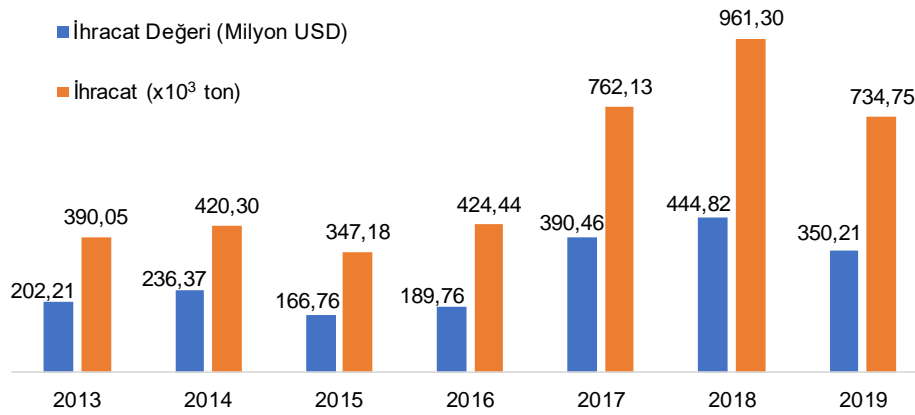
Çizelge 2.1. Dünya çinko rezervleri (USGS, 2020).

Ülke	Rezerv (x10 ³ ton cevher)
Avustralya	68 000
Çin	44 000
Meksika	22 000
Rusya	22 000
Peru	19 000
Kazakistan	12 000
Amerika	11 000
Hindistan	7 500
Türkiye	2 300
Diğer	42 200
Toplam	250 000

Çizelge 2.2. Dünya çinko üretimi (ILZSG, 2020).

Ülke	Üretim Miktarı (x10 ³ ton)
Çin	4 371
Peru	1 404
Avustralya	1 283
A.B.D.	795
Hindistan	712
Diğer	4 332
Toplam	12 897

Türkiye çinko cevherini konsantre olarak ihraç etmektedir. Şekil 2.3.'te son yıllarda çinko ihracatının hem miktar olarak hem de değer olarak ciddi oranda arttığı görülmektedir. Çinko cevheri ihracatı, 734 bin ton ve 350 milyon dolarla blok mermer ve işlenmiş mermerden sonra maden ihracatımız içinde üçüncü sırada yer almaktadır. Çinko cevheri ihracatında önemli ülkeler Belçika, İran, İspanya, Çin, Güney Kore, Japonya ve Namibya'dır (İMİB, 2018).



Şekil 2.3. Türkiye çinko ihracatının miktar ve değeri (İMİB, 2020).

2.6. Çinko ve Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Çinko yıllık kullanım miktarı açısından, alüminyum, bakır ve demirden sonra gelmektedir (Abkhoshk ve ark., 2014). Dünya çinko üretiminin %50'si çeliği korozyondan korumak için galvanizlemede, %34'ü çinko alaşımlarının, %12'si çinko bileşikleri ile haddelenmiş çinko ürünlerinin, %4'ü ise çeşitli çinko ürünlerinin üretiminde kullanılmaktadır (ILZSG, 2020).

Günümüzde çinko ürünlerinin %45'i inşaat sektöründe kullanılmaktadır. İnşaat sektörünü sırasıyla %21 ile ulaşım sektörü, %16 ile altyapı sektörü, %13 ile tüketim malları sektörü ve %7 ile endüstriyel makinelerin üretimi takip etmektedir (Yener, 2018).

Dünyada üretilen çinkonun %50'si çeliği paslanmaya karşı korumak için galvanizleme adı verilen yöntem ile yapılan kaplamada kullanılır. Korozyonun yol açtığı hasarın maliyeti dünya ekonomileri için tahmini yılda 2,2 trilyon dolar seviyesinde olup zaman alıcı onarımlara yol açmaktadır. Çelik kirişler, çatı ve cephe elemanları, direkler, teller, çiviler, ev aletleri ve araba gövdeleri galvanizleme uygulanan ürünler arasında sayılabilir. Ayrıca, deniz altındaki boru hatları, depolama tankları, çelik dalgakıranlar, köprüler, iskeleler gibi yapıların korozyondan korunmasında da galvanizleme uygulanan ürünler kullanılmaktadır (DPT, 2001; Yener, 2018).

Yüksek korozyon direncine sahip çinko meteline alüminyum, bakır ve magnezyum ilave edilerek yüksek mekanik özelliklere sahip olan 'zamak' alaşımları elde edilmektedir. İsmi alaşımı oluşturan çinko, alüminyum, magnezyum ve bakır metallerine Alman dilinde karşılık gelen sırasıyla zink, aluminium, magnesium ve kupfer kelimelerinin baş harflerinden almaktadır. Zamak alaşımları, uzun kalıp ömrü sayesinde yüksek kapasiteli üretime uygunluğu, boyutsal toleransının düşük ve kontrol edilebilir olması, yüksek korozyon direnci, düşük döküm sıcaklıklarında yüksek kaliteli ürün elde edilebilmesi, düşük enerji maliyeti, çeşitli metalik kaplamalarla parlak ve mat yüzeyler elde edilebilmesi gibi özellikleri nedeniyle başta otomotiv olmak üzere hırdavat, mobilya parçaları, sıhhi tesisat parçaları, denizcilik donanımları, ara bağlantı elemanları ve el aletleri gibi farklı amaçlı malzemelerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır (Graf, 2005; Polat 2011; Goodwin, 2012).

Pirinç, esas olarak bakır ve çinkodan yapılan bir alaşımdır. Standart pirinç %65 Cu ve %35 Zn içerirken çinko oranı alaşıma göre %5-45 arasında değişebilmektedir. Yüksek işlenebilirlik, korozyona karşı direnç ve akustik özellikleri sebebiyle bilgisayar ve televizyon parçalarının, kaynak çubuklarının, valf millerinin, kapı kollarının, perçin çivilerinin, vida bağlantılarının, kilitlerin,

dişlilerin, yayların, zincirlerin, rulmanların, mermi kovanlarının, vanaların, fermuarların, elektrik tellerinin, sıhhi tesisat ürünlerinin ve müzik aletlerinin üretiminde kullanılmaktadır (DPT, 2001; Yener, 2018).

Alman gümüşü, 'nikel gümüşü' veya 'alpaka' adlarıyla da anılır. Genellikle, %60 bakır, %20 nikel ve %20 çinko içeren bir alaşımdır. Kaplama yapılmadığı sürece elementer gümüş içermez (Yener, 2018).

Tunç (bronz) esas olarak bir bakır-kalay alaşımıdır. Ancak, alaşımın akıcılığını arttırmak amacıyla %2-4 çinko ilave edilebilmektedir. Bu tür alaşımlar madeni paralarda, gemi makine parçalarında ve silah namlusu üretiminde kullanılmaktadır (DPT, 2001; Yener, 2018).

Haddelenmiş çinko alaşımları, kullanım yerinin gereksinimlerine uygun olarak bükme, dövme, derin çekme, profil çekme, damgalama gibi teknikler kullanılarak, tabaka, şerit, levha, çubuk ve tel olarak üretilebilmektedir. Cephe kaplaması, çatı kiremiti, oluk, saçak, kavanoz kapakları, pil kutuları gibi uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Yener, 2018; Goodwin, 2012; Goodwin, 2018).

Çinko bileşikleri toplam çinko tüketiminin yaklaşık %6'sını oluşturmaktadır. Bazı çinko kimyasalları ve bunların kullanım alanları aşağıda verilmektedir.

Toplam çinko oksit üretiminin %56'sı lastiklerin ve diğer kauçuk eşyaların üretiminde kullanılmaktadır. Çinko oksit cam, emaye ve seramik endüstrilerinde, optik ve elastik özellikleri, ergime noktasını, renk ve sır parlaklığını etkilemesi sebebiyle kullanım alanı bulmaktadır. Boyaya korozyon koruması ve antibakteriyel özellik kazandırması sebebiyle pigment olarak kozmetik endüstrisinde, pudra, ruj ve kremlerin içerisinde katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Bunların dışında endüstriyel yağlarda, yapıştırıcılarda, kurutma ve matlaştırma kimyasallarında da kullanılmaktadır (Graf, 2005; Yener, 2018).

Çinko klorür, çinko siyanür gibi bazı bileşiklerin eldesinde, pillerde dolgu malzemesi olarak, petrokimyasal proseslerde, deodorantlarda, bazı tepkimelerde

katalizör olarak ve ahşap koruyucu olarak kullanılmaktadır (Graf, 2005; Yener, 2018).

Çinko sülfür, enerji verildikten sonra görünür ışığı yayma özelliğine sahiptir. Bu özelliği sayesinde saatlerde, TV ekranlarında, floresan lambalarda ve ışık yayan diyotlarda önemli bir kullanım alanı bulmaktadır. Wurtzit formu ise yüksek ışık kırma indeksi sebebiyle pigment olarak kullanılmaktadır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Yener, 2018).

Çinko borat, plastik, kauçuk, boya ve diğer ürünlerde yaygın olarak kullanılan oldukça etkili bir alev geciktiricidir. Ayrıca antiseptik madde olarak tıpta da kullanılmaktadır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Yener, 2018). Çinko sülfat, hayvan yemi ve gübrelere çinko kaynağı olarak eklenir. Litopon ve çinko sülfür pigmentlerinin üretiminde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır (Addemir, Açma ve Arslan, 1995). Çinko metil ise çeşitli organik maddelerin sentezinde kullanılmaktadır (Yener, 2018). Bunlar dışında, çeşitli çinko ve çinko bileşikleride birçok vitamin ve mineral ilaçlarının bileşeni olarak kullanılmaktadır.

3. LİTERATÜR ÖZETİ

Literatür bilgileri değerlendirildiğinde, bu çalışmada da kullanılan karbonatlı çinko (simitsonit) cevherlerinin organik/inorganik asitler ve alkali (amonyak, sodyum hidroksit) çözeltiler kullanılarak çözeltiye alınabileceği görülmektedir. Bu bölümde, tez konusu ile ilişkili olduğu üzere, direkt ve ısıtma işlemi takiben simitsonit cevherlerinin sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alınmasıyla ilişkili literatür çalışmalarının özetleri verilmektedir.

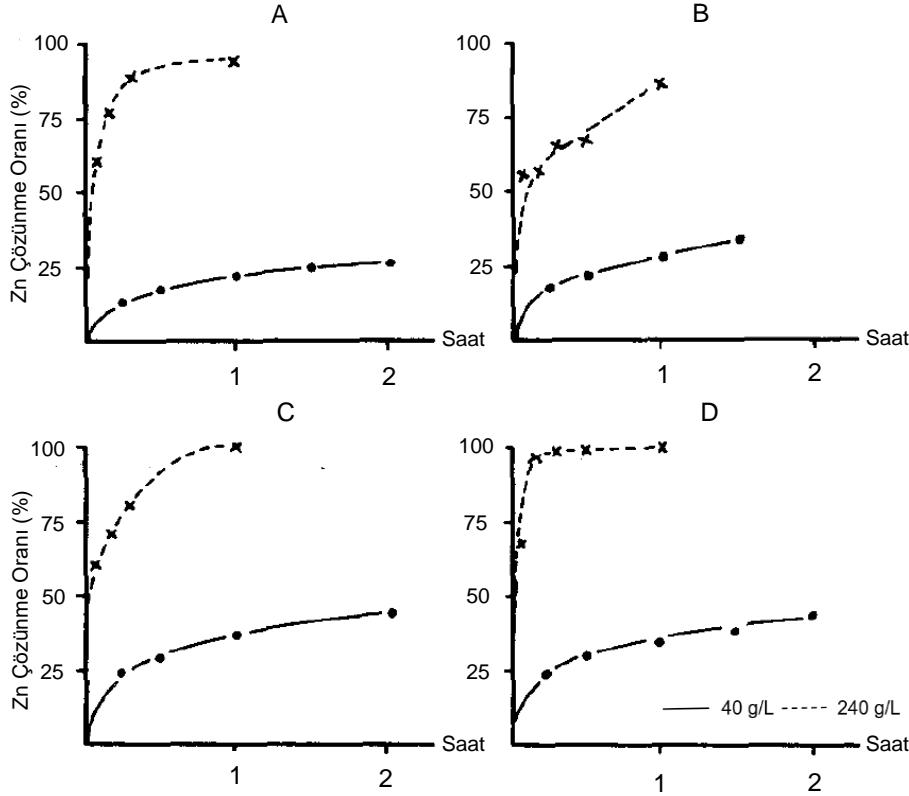
3.1. Simitsonit Cevherlerinin Direkt Olarak Sodyum Hidroksit Çözeltilerinde Çözeltiye Alınması ile İlgili Çalışmalar

Mujahed (1966) tarafından yapılan çalışmada %14,8 Zn ve %28,1 Pb içeren 300 g Develi (Kayseri) bölgesi karbonatlı kurşun-çinko numunesi (-700 µm), 90°C sıcaklıkta, 0,15 g/L katı/sıvı oranında, 4 saat sürede ve 5,25 M NaOH derişimindeki çözeltide çözeltiye alınmıştır. Çözeltiye alma sonrası süspansiyon bir gece bekletildikten sonra çözünmeden kalan katı filtre edilerek yıkanmış ve kurutulmuştur. Çözeltiye alma işlemi sonunda %2,5 Zn ve %12,5 Pb içeren 170 g katının çözünmeden kaldığı, Zn ve Pb çözünme oranlarının ise sırasıyla %74,8 ve %90,5 olduğu belirlenmiştir.

Frenay (1985) yaptığı çalışmada, Belçika'nın çeşitli bölgelerinden alınan ve kimyasal bileşimleri Çizelge 3.1.'de verilen karbonatlı çinko cevherlerinin NaOH çözeltilerindeki çözünme davranımlarını incelemek amacıyla sabit -0,4 mm tane boyu, 20°C sıcaklık, 50 g/L katı/sıvı oranı, 800 devir/dakika karıştırma hızı koşullarında, 40 g/L NaOH derişiminde 1 saat ve 240 g/L NaOH derişiminde ise 2 saat süreyle çözeltiye alma işlemleri gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmalar sonunda, yüksek demir içeriğine sahip B numunesi haricinde diğer numunelerin NaOH ile yapılan çözeltiye alma işlemlerinde yüksek çözünme oranları elde edilmiş ve çözünme kinetiğinin ise hızlı olduğu bildirilmiştir (Şekil 3.1.). B numunesinde daha düşük çözünme oranı elde edilmesinde, numunedeki simitsonit tanelerinin demir hidroksitlerle kaplı olması sebep olarak gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Belçika kaynaklı karbonatlı çinko cevherlerinin kimyasal bileşimleri (%).

Numune	Zn	Pb	Fe	S	SiO ₂	Ca	Mg	Al ₂ O ₃
A	44,4	0,70	4,64	0,14	3,44	0,80	0,21	1,72
B	15,6	0,24	26,69	0,42	4,27	0,95	0,65	5,94
C	27,6	4,12	6,88	0,07	19,21	1,11	0,91	3,41
D	17,6	1,24	6,19	0,06	5,12	21,3	3,08	1,65



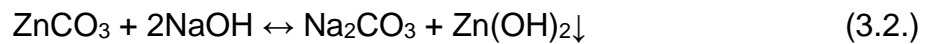
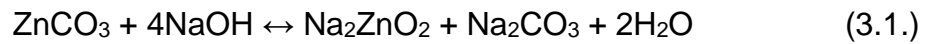
Şekil 3.1. Karbonatlı cevherlerin NaOH çözeltilerindeki çinko çözünme oranları.

Aynı çalışmada (Frenay, 1985), kimyasal bileşimleri Çizelge 3.2.'de verilen Belçika, Sardinya ve Cezayir'den alınan beş farklı karbonatlı çinko cevherinin, 25°C sıcaklık, -0,4 mm tane boyu, çinkonun tamamının çözünmesi durumunda 11 g/L çinko içeren çözelti elde edilebilecek katı/sıvı oranı, 800 devir/dakika karıştırma hızı, 2 saat süre ve 100 g/L NaOH derişimi koşullarında çözünme davranımları da incelenmiştir. Deney için kullanılan numunelerde simitsonit ve hidrozinkit minerallerinin bulunduğu, ancak H ve I numunelerinde bu minerallere ek olarak hemimorfite mineralinin de bulunduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.2. Belçika, Sardinya ve Cezayir kaynaklı karbonatlı çinko cevherlerinin kimyasal bileşimleri (%).

Numune	Zn	Pb	Fe	SiO ₂	CaO+MgO
E	12,5	0,64	5,7	10,7	11,0
F	9,2	6,5	2,3	19,8	23,3
G	10,7	0,7	15,3	2,5	-
H	25,9	0,3	20,9	7,6	7,6
I	22,2	3,4	5,3	12,8	13,6

NaOH çözeltilerinde çözünmenin Eşitlik 3.1.-3.3.'teki (Frenay, 1985) tepkimelerle açıklanabileceği ve eğer çözünme tepkimesi Eşitlik 3.1.'deki gibi gerçekleşirse, Eşitlik 3.2.'deki tepkimenin katı çinko karbonatın katı çinko hidroksite dönüşümünü ve Eşitlik 3.3.'teki tepkimenin ise çözünmüş zinkat iyonlarının çinko hidroksit olarak çökmesini temsil ettiği belirtilmiştir. NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işleminde Eşitlik 3.2. ve Eşitlik 3.3. tepkimelerinin gerçekleşmelerinin istenmediği, bu tepkimelerin çözeltide yeteri kadar NaOH olmaması durumunda gerçekleştiği bildirilmiştir. Yapılan çözeltiye alma işlemleri sonunda E, F, G, H ve I numunelerinin çinko çözünme oranları sırasıyla %73,5, %77, %78, %58 ve %35 olarak bulunmuştur. E, F ve G numunelerinde yüksek çözünme oranları elde edilirken H ve I numunelerinde daha düşük çözünme oranları elde edilmesine bu numunelerde bulunan hemimorfitin ($Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2 \cdot H_2O$) sebep olduğu belirtilmiştir. Bu numunelerde çinko kazanımını artırmak amacıyla farklı sıcaklık (25, 70 ve 85°C) ve NaOH (100 ve 175 g/L) derişimlerinde de deneyler gerçekleştirilmiş ve sıcaklık ile NaOH derişimindeki artışın hemimorfitin çözünmesine olumlu etkisi olduğu bildirilmiştir (Çizelge 3.3.).

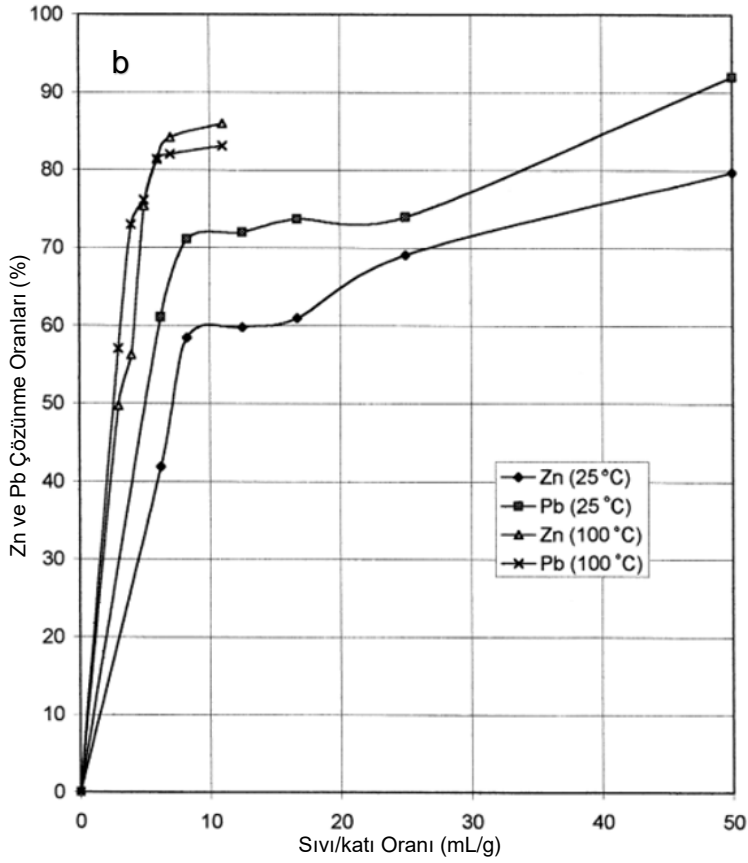
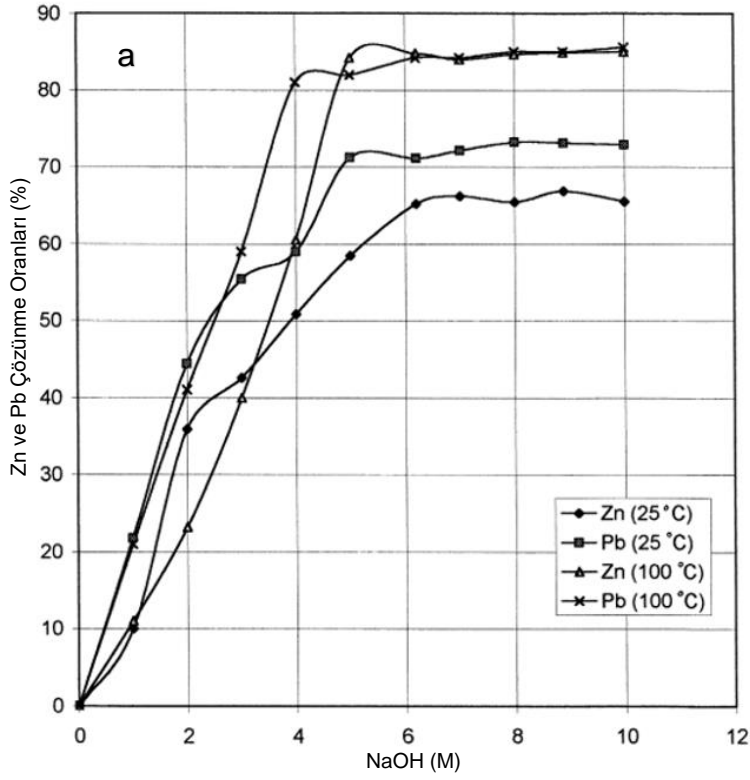


Çizelge 3.3. H ve I numunelerine sıcaklık ve NaOH derişiminin etkisi.

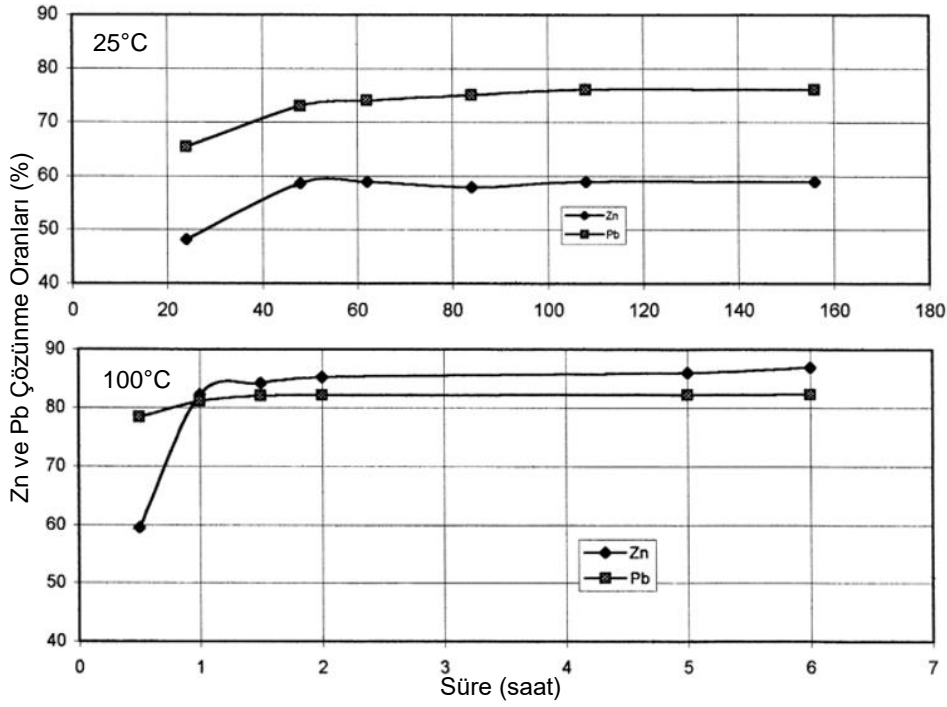
NaOH (g/L)	Zn Çözünme Oranı (%)		
	25°C	70°C	85°C
100	36	61	68
175	54	83	94

Zhao ve Stanforth (2000a) tarafından yapılan çalışmada, %20,66 Zn, %2,83 Pb, %0,013 Cd, %0,038 Cu, %2,46 Mg, %1,53 Al, %7,45 Fe bileşimine ve 0,2-0,5 mm tane boyuna sahip cevher numunesi, farklı NaOH derişimi (1-10 M), sıcaklık (25 ve 100°C), süre (25°C için 24-156 saat ve 100°C için 0,5-6 saat) ve sıvı/katı oranında (5-50 mL/g) çözeltiliye alınmaya çalışılmıştır. 25°C ve 100°C'de sırasıyla 3 ve 10 g numune ile belirlenen şartlarda gerçekleştirilen çözeltiliye alma işlemleri sonrası çözünmeyen kalan katılar analiz edilmiştir. 100°C'de çözeltiliye alma hacmini sabit tutmak amacıyla belirli aralıklarla su eklemesi yapılmıştır. Şekil 3.2a. irdelendiğinde, 5 M'ye kadar NaOH derişimi artışına bağlı olarak Zn ve Pb çözünmeye oranlarında artışın olduğu, sıcaklığın 25°C'den 100°C'ye çıkarılmasıyla da Zn ve Pb çözünmeye oranlarının %65-70'ten %80-90'lara yükseldiği görülmüştür. 5 M'den daha yüksek derişimlerde ise Zn ve Pb çözünmeye oranlarında ciddi bir değişim gerçekleşmemiştir. Ayrıca, yüksek derişimlerde viskozitenin artması sebebiyle filtrasyonda sıkıntı yaşandığı da belirtilmiştir. Sıvı/katı oranının etkisi (Şekil 3.2b.) incelendiğinde ise katı miktarının azalmasına bağlı olarak daha çok yüzeyin çözeltiliye temasının sağlanması sebebiyle çözünmeye pozitif etkisi olduğu, ancak NaOH miktarının artmasına karşın, katının azalmasıyla çözeltiliye daha az miktarda Zn ve Pb alınacağından 6-8 mL/g sıvı/katı oranının uygun olduğu belirtilmiştir.

Diğer taraftan, ilgili çözünmeye tepkimelerinin, 25°C'de yapılan deneylerde 24-50 saat arasında, 100°C'de yapılan deneylerde ise 2 saatte dengeye ulaştığı Zhao ve Stanforth (2000a) tarafından gözlenmiştir (Şekil 3.3.).



Şekil 3.2. a) NaOH derişimi ve b) sıvı/katı oranının Zn ile Pb çözünme oranlarına etkileri.



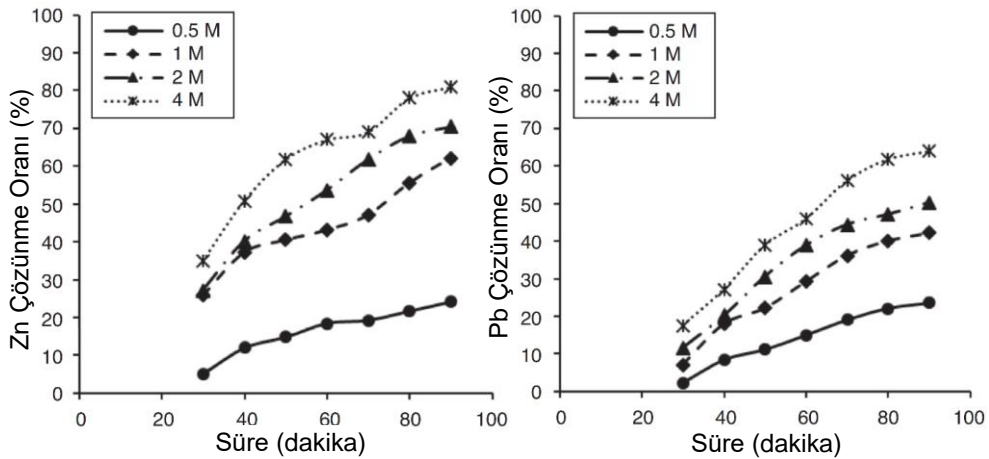
Şekil 3.3. Sıcaklığın Zn ile Pb çözünme oranlarına etkisi.

Zhao ve Stanforth (2000a), aynı çalışmada, 22-25 g/L Zn, 2,96-3,05 g/L Pb ve 0,5-0,7 g/L Al içeren yüklü çözeltilerden çinko metal tozu elde edebilmek için iki aşamalı deneyler de gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada yüklü çözeltilerden Pb'yi uzaklaştırmak amacıyla, yüklü çözeltilere ağırlıkça her bir birim Pb için farklı miktarlarda $\text{Na}_2\text{S} \cdot (7-9)\text{H}_2\text{O}$ eklenmiştir. İlk aşama çöktürme işlemleri sonrasında en iyi $\text{Na}_2\text{S} \cdot (7-9)\text{H}_2\text{O}/\text{Pb}$ oranının 1,8 olduğu ve bu oranının üzerine çıkılmasıyla yüklü çözeltideki Pb'nin tamamının çökmesine karşın Zn'ninde bir miktar (%2-4) çöktüğü belirlenmiştir. İkinci aşamada ise $\text{Na}_2\text{S} \cdot (7-9)\text{H}_2\text{O}$ ile çöktürme işlemi sonucu elde edilen Pb'si uzaklaştırılmış yüklü çözeltiden elektrokazanım yöntemi ile saflığı %99,0-99,9 arasında değişen çinko metal tozu elde edilmiştir.

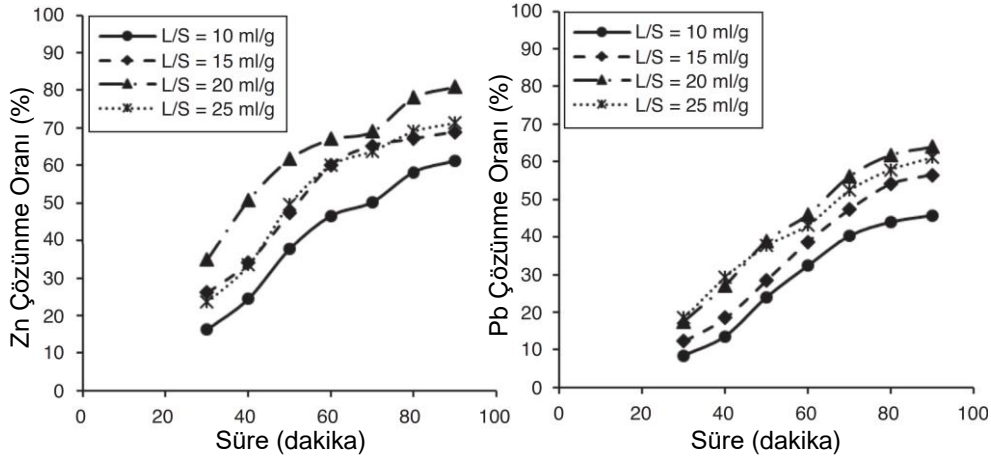
Liu, Zhao ve Zhao (2011) tarafından yapılan çalışmada, %17,3 Zn, %4,1 Pb, %3,71 Fe, %4,05 Ca, %1,28 Mg ve %0,77 Al bileşimine sahip -0,2 mm'lik Mengzi (Çin) karbonatlı çinko cevherine 5/1 sıvı/katı oranında, 240 g/L NaOH derişiminde, 90°C sıcaklıkta 120 dakika süreyle çözeltiye alma işlemi uygulanmıştır. Yapılan çözeltiye alma işlemi sonunda Zn ve Pb çözünme oranlarının sırasıyla %85 ve %88 olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, yüklü çözeltiden Zn ve Pb'yi ayrı ayrı kazanabilmek amacıyla Na_2S kullanarak iki aşamalı çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. İlk aşamada Pb'yi çöktürmek için yüklü

çözeltiye 90°C sıcaklıkta, ağırlıkça Na₂S/Pb oranı 1,8 olacak şekilde Na₂S eklenerek 30 dakika süreyle karıştırılmış ve %99,88 verim ile Pb çöktürülmüştür. İkinci aşamada ise 90°C sıcaklıkta Pb uzaklaştırılmış yüklü çözeltiye ağırlıkça Na₂S/Zn oranı 2,4 olacak şekilde Na₂S eklenerek 180 dakika süreyle karıştırılmış ve Zn çöktürülmüştür. Yapılan çözüldürme ve çöktürme işlemleri sonunda toplam Zn ve Pb eldesi verimlerinin sırasıyla %81 ve %83 olduğu bildirilmiştir.

Ghasemi ve Azizi (2018) tarafından yapılan çalışmada, İran'ın İrankuh bölgesinden elde edilen %5,91 ZnO ve %5,32 PbO içeren karbonatlı çinko cevheri -150 µm'ye öğütülmüş ve cevherin NaOH çözeltilerindeki çözünme davranımını belirlemek amacıyla farklı NaOH derişimi (0,5, 1, 2 ve 4 M), sıvı/katı oranı (10, 15, 20 ve 25 mL/g), karıştırma hızı (200, 300, 400 ve 500 devir/dakika ve sıcaklıkta (50, 60, 70 ve 80°C) deneyler yapılmıştır. NaOH derişiminin (Şekil 3.4.) 0,5 M'den 4 M'ye yükseltilmesiyle Zn çözünme oranı %24,12'den %80,92'ye, Pb çözünme oranı ise %23,55'ten %64,01'e yükselmiştir. Bu durum, Eşitlik 3.4. ve Eşitlik 3.5. uyarınca NaOH derişiminin 4 M'ye çıkmasıyla çözültide yeteri kadar hidroksil iyonu bulunmasının sonucu olarak Zn(OH)₄⁻² ve Pb(OH)₄⁻² türlerinin çözelti içerisinde oluşmasıyla açıklanmıştır. Sıvı/katı oranının (Şekil 3.5.) 10 mL/g'dan 20 mL/g'a yükseltilmesiyle Zn ve Pb çözünme oranları artarken, 25 mL/g değerinde çözünme oranlarının düştüğü gözlemlenmiş ve optimum koşul olarak 20 mL/g seçilmiştir. Sıvı/katı oranının artışıyla genel olarak çözünme oranının artması, sıvı/katı oranındaki artış ile viskozitenin azalması ve karıştırmanın kolaylaşması ile açıklanmıştır.

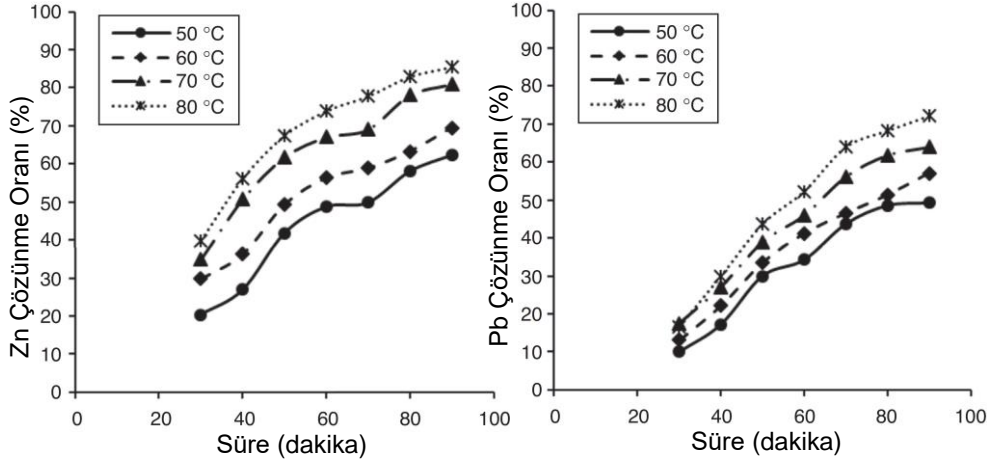


Şekil 3.4. Çinko cevherini çözeltiye alma işlemine NaOH derişiminin etkisi.

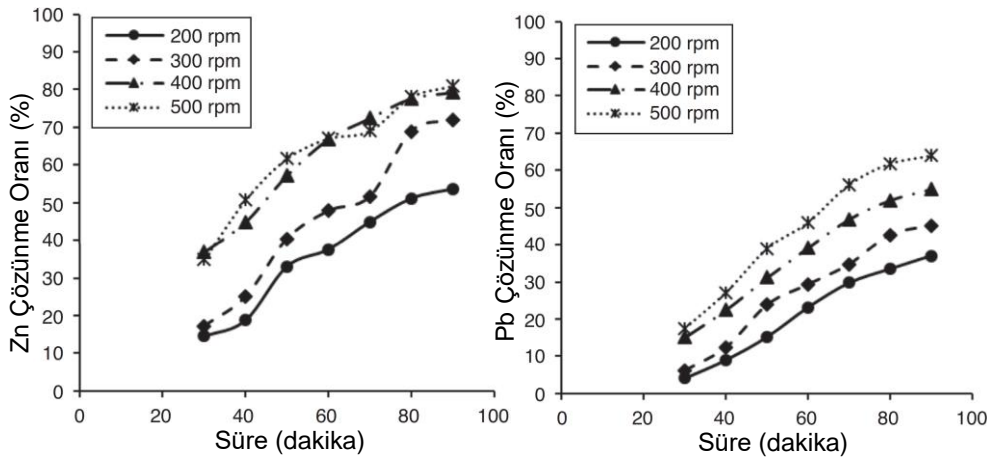


Şekil 3.5. Çinko cevherini çözeltiye alma işlemine sıvı/katı oranının etkisi.

Aynı çalışmada (Ghasemi ve Azizi, 2018), sıcaklığın (Şekil 3.6.) 50°C'den 80°C'ye yükseltilmesiyle Zn ve Pb çözünme oranları sırasıyla %49,32 ve %60,32'den, %72,15 ve %85,52'ye yükselmiştir. Bu artış, sıcaklığın artışıyla atomik ve moleküler çarpışma enerjisinin artışı, kütle transfer katsayısının artışı, tepkime sabiti ve yayılma gücünde meydana gelen değişimlerle açıklanmıştır. Zn ve Pb'nin çözeltiye alınmasında kimyasal aktifleştirmek ve hidroksil iyonu tepkimelerini hızlandırmak için yeterli ve yüksek sıcaklığın gerekli olduğu tespiti yapılmıştır. Karıştırma hızının (Şekil 3.7.) artışına bağlı olarak Zn ve Pb çözünme oranlarındaki artışın, reaktifin çözeltide daha iyi yayılmasıyla ve mineral yüzeyiyle daha çok temas etmesiyle açıklanmıştır. Ayrıca, çinko çözeltiye alma işleminde karıştırma hızının 200 devir/dakikadan 400 devir/dakikaya yükseltilmesiyle Zn çözünme oranlarında artış meydana gelirken 500 devir/dakikada karıştırma hızının etkisinin azaldığı ve çinko çözünme oranında ciddi bir değişim olmadığı görülmüştür.

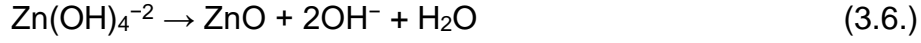


Şekil 3.6. Çinko cevherini çözeltiliye alma işlemine sıcaklığın etkisi.



Şekil 3.7. Çinko cevherini çözeltiliye alma işlemine karıştırma hızının etkisi.

Ehsani, Ucyildiz ve Obut (2019) tarafından yapılan çalışmada, %80'i -124,5 μm boyuna öğütülmüş, %23,43 Zn, %18,54 Pb, %7,37 CaO, %6,75 SiO₂, %3,16 Al₂O₃ ve %0,50 MgO bileşimine sahip gang mineralleri götit ve kalsit olan (dolomit içermeyen) Yahyalı (Kayseri) karbonatlı çinko cevherinin NaOH çözeltilisinde çözeltiliye alınmasına, NaOH derişimi (1, 2, 3 ve 4 mol/dm³), sıcaklık (298, 323, 343 ve 363 K), katı/sıvı oranı (0,075, 0,10 ve 0,15 kg/dm³) ve sürenin (1800, 3600, 7200 ve 14400 s) etkileri incelenmiştir. 3 mol/dm³ NaOH derişimi, 3600 s tepkime süresi, 0,15 kg/dm³ katı/sıvı oranı ve 298, 323, 343, 363 K sıcaklıklarında yapılan deneyler sonunda sıcaklığın artışıyla Zn çözünme oranları sırasıyla %70,1, %62,7, %52,5 ve %40,5 olarak bulunmuştur. Sıcaklık artışına bağlı olarak Zn çözünme oranlarında meydana gelen düşüşe çözeltilideki zinkat türlerinin duraylılığının düşmesiyle Eşitlik 3.6.'daki tepkime gereği katı çinko oksitinin oluşması sebep olarak gösterilmiştir.

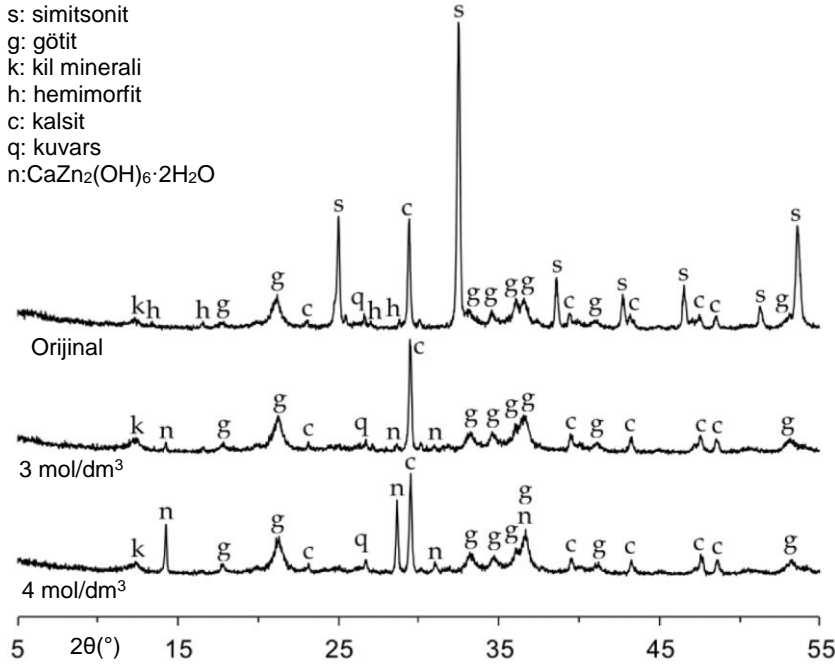


Ehsani, Ucyildiz ve Obut (2019) tarafından 298 K sıcaklık, 3600 s tepkime süresi, 0,15 kg/dm³ katı/sıvı oranı ve 1, 2, 3 ve 4 mol/dm³ NaOH derişimlerinde yapılan deneyler sonunda elde edilen Zn ve Pb çözünme oranları Çizelge 3.4.'te verilmektedir. NaOH derişiminin 1 mol/dm³'ten 3 mol/dm³'e çıkartılmasıyla Zn çözünme oranında 18 katlık bir artışın olduğu gözlemlenmiştir. NaOH derişiminin 3 mol/dm³'ün üzerine çıkartılmasıyla da %70,9'luk en yüksek Zn çözünme oranı elde edilmiştir.

Çizelge 3.4. NaOH derişiminin Zn ve Pb çözünme oranlarına etkisi.

NaOH Derişimi (mol/dm ³)	Çözünme Oranı (%)	
	Zn	Pb
1	3,8	18,1
2	46,0	37,5
3	70,1	43,8
4	70,9	47,2

Şekil 3.8.'de verilen XRD desenleri incelendiğinde ise orijinal numunede bulunan simitsonit piklerinin, 3 ve 4 mol/dm³ NaOH derişimlerinde kaybolduğu, ancak götit ve kalsit gibi diğer ana safsızlıklara ait piklerin XRD deseninde kaybolmadığı görülmüştür. Bu da simitsonitin çözünürken götit ve kalsitin çözünmeden kaldığını, yani çözünme işleminin seçiciliğini göstermiştir. Ayrıca, 3 ve 4 mol/dm³ NaOH derişimine ait XRD desenlerinde sulu kalsiyum zinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pikleri de gözlenmiştir. $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazının davranımını anlamak ve yüksek NaOH derişiminde simitsonitin çözünürlüğünü incelemek amacıyla 8 mol/dm³ NaOH derişiminde de deney yapılmıştır. Deney sonunda, Zn çözünme oranının %78,5'e yükseldiği ve liç artığının XRD deseninde $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pikinin bulunmadığı görülmüş, bu durum ise $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazının oluştuktan sonra bozunduğu veya hiç oluşmadığı biçiminde yorumlanmıştır.



Şekil 3.8. Orijinal ve çözeltiliye alma işlemi sonrası çözünmeden kalan katıların XRD desenleri.

Ehsani, Ucyildiz ve Obut (2019) tarafından 3 mol/dm³ NaOH derişimi, 298 K sıcaklık, 0,15 kg/dm³ katı/sıvı oranı ve 1800, 3600, 7200, 14400 s gibi farklı sürelerde yapılan deneyler sonunda Zn çözünme oranının süre artışına bağlı olarak düştüğü, Pb çözünme oranında ise önemli bir değişim olmadığı belirlenmiştir (Çizelge 3.5.). Zn çözünme oranındaki düşüşe, süreye bağlı olarak $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ fazı oluşumunun sebep olduğu bildirilmiştir. Çizelge 3.6.'da ise katı/sıvı oranının çözeltiliye alma işlemine etkisini tespit etmek amacıyla NaOH derişimini (NaOH derişimi 2 mol/dm³, OH/Zn oranı sırasıyla 7,44, 5,58 ve 3,72) sabit tutarak ve OH/Zn mol oranını (OH/Zn oranı 3,72, NaOH derişimi sırasıyla 1, 1,35 ve 2 mol/dm³) sabit tutarak 0,075, 0,10 ve 0,15 kg/dm³ katı/sıvı oranlarında yapılan deneyler sonucu elde edilen Zn ve Pb çözünme oranları verilmiştir. Katı/sıvı oranının artışıyla sabit NaOH derişiminde Zn çözünme oranında düşüş gözlemlenirken, sabit OH/Zn mol oranında tam tersine Zn çözünme oranlarında artış görülmektedir. Her iki durumda Pb çözünme oranlarında kayda değer bir değişim olmamıştır.

Çizelge 3.5. Sürenin Zn ile Pb çözünme oranlarına etkisi.

Süre (saniye)	Çözünme Oranı (%)	
	Zn	Pb
1800	70,8	44,7
3600	70,1	43,8
7200	70,7	43,6
14400	60,6	42,9

Çizelge 3.6. Katı/sıvı oranının Zn ile Pb çözünme oranlarına etkisi.

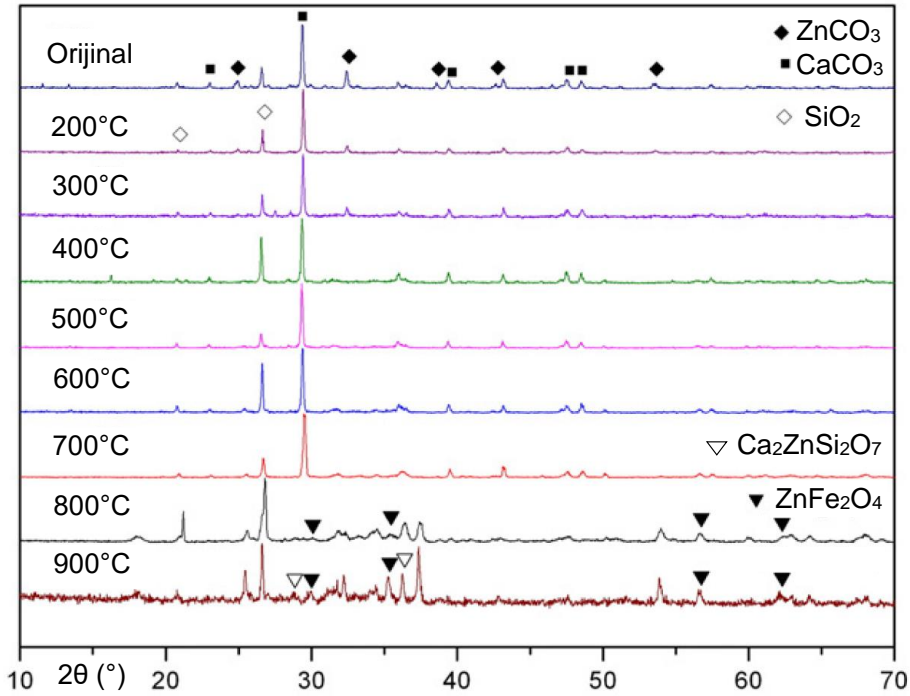
Katı/sıvı oranı (kg/dm ³)	Çözünme Oranı (%)			
	Sabit NaOH derişimi		Sabit OH/Zn oranı	
	Zn	Pb	Zn	Pb
0,075	71,7	48,7	31,0	41,1
0,100	68,4	44,8	40,1	40,2
0,150	46,0	37,5	46,0	37,5

3.2. Isıl Önışlemin Simitsonit Cevherlerinin Yapısı ve Sodyum Hidroksit Çözeltilerinde Çözeltiye Alma İşlemi Üzerindeki Etkileri ile İlgili Çalışmalar

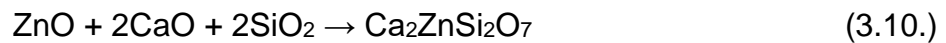
Ketchum (1897) yaptığı patent çalışmasında, kırma ve öğütme işlemleri ile tane boyu küçültülen sülfürlü çinko-kurşun cevherini ısı önışlem ile oksit formuna dönüşmesini sağlamıştır. Bu yolla elde edilen numune ~100°C sıcaklıkta %25 NaOH veya KOH derişimine sahip alkali çözeltilerde çözeltiye alınmaya çalışılmıştır. Çözeltiye alma işlemi sonunda Zn ve Pb çözeltiye geçerken Fe, Cu ve Ag gibi metaller çözünmeyen katılar içerisinde kalmıştır. Yüklü çözeltilerden Zn kazanmak amacıyla elektrokazanım yöntemi kullanılmıştır.

Morgan ve Gray (1950) yaptıkları çalışmada, karbonatlı çinko cevherini 250-400°C arasında değişen sıcaklıklarda 1 saat süreyle ısıtmış ve ısıtma sonucu elde ettikleri numuneyi 80°C sıcaklıkta %15-35 NaOH içeren çözeltilerde çözüdürmeye çalışmışlardır. Yapılan deneyler, NaOH derişiminin artışı ile Zn çözünme oranının arttığını göstermiştir. Ancak, yüksek NaOH derişimlerinde katı/sıvı ayırma işleminde yaşanan zorluklar nedeniyle %25 NaOH derişiminin en uygun derişim olacağını bildirmişlerdir. Ayrıca, yüklü çözeltilerden çinkoyu alabilmek için elektrokazanım yöntemi kullanılmış ve bu yolla %98,76 Zn, %0,18 Co ve %0,6 Mn içeren çinko tozu elde edilmiştir.

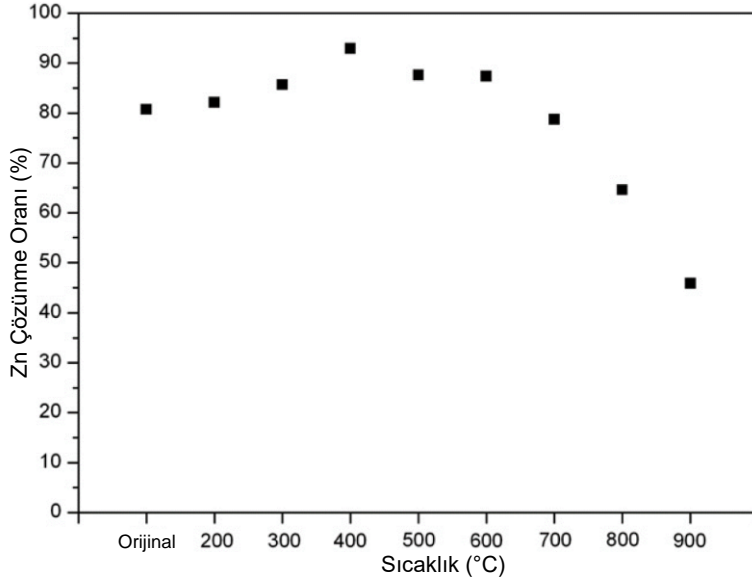
Zhang ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada, Çin'in Yunnan bölgesinden alınan %10,15 Zn, %2,37 Pb, %18,50 Ca, %7,37 Si içeren karbonatlı çinko cevheri -150 µm tane boyuna öğütülmüş ve ısıtma işlemi NaOH çözeltisinde çinkonun çözünmesi üzerine etkisi incelenmiştir. Karbonatlı çinko cevheri, sabit sürede (2 saat), farklı sıcaklıklarda (200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 ve 900°C) ısıtma işleminden geçirilmiş ve sıcaklığa bağlı olarak cevherde meydana gelen değişimler XRD analizleri (Şekil 3.9.) yardımıyla incelenmiştir. Cevherde bulunan simitsonitin ($ZnCO_3$) Eşitlik 3.7.'de verilen tepkimeye göre 400°C'de tamamen bozunduğu ve sıcaklık artışına bağlı olarak Eşitlik 3.8.'deki tepkimeye göre de çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) fazının oluştuğu tespiti yapılmıştır. Ayrıca, sıcaklığın 800°C'nin üzerine çıkarılmasıyla cevherde bulunan kalsitin ($CaCO_3$) bozunduğu (Eşitlik 3.9.) ve sıcaklığın 900°C'ye çıkarılmasıyla ise $Ca_2ZnSi_2O_7$ (hardistonit) (Eşitlik 3.10.) fazının oluştuğu gözlemlenmiştir.



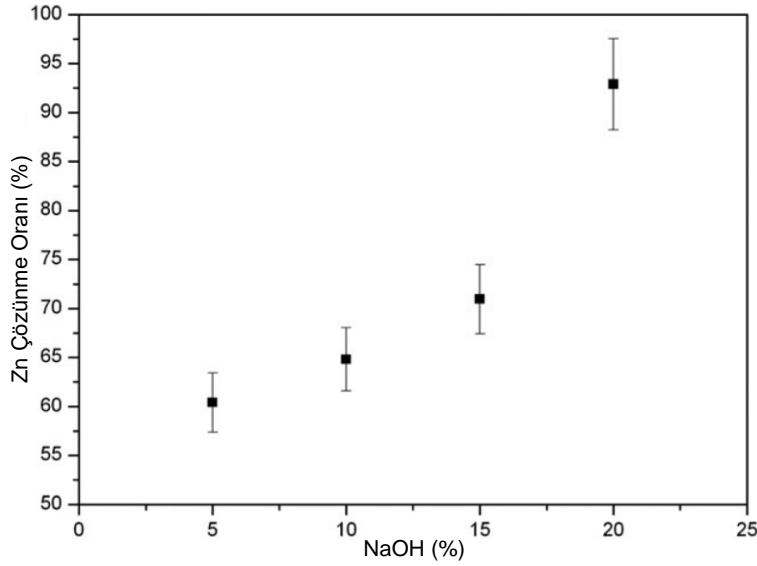
Şekil 3.9. Orijinal ve ısıtma işleminden geçirilmiş cevherlerin XRD desenleri.



Zhang ve ark. (2013), aynı çalışmada, NaOH derişimini %20, katı/sıvı oranını 1/0,08 g/L, süreyi 4 saat ve sıcaklığı 100°C'de sabit tutarak ısıtma sıcaklığının NaOH çözeltilisinde çinkonun çözünmeye etkisini de incelemiş ve orijinal cevherin Zn çözünmeye oranı %81 iken 400°C'de ısıtılan cevherin Zn çözünmeye oranı %93 olarak belirlenmiştir (Şekil 3.10.). Isıtma sıcaklığının 400°C üzerine çıkmasıyla Zn çözünmeye oranında düşüş gözlenmiş, buna neden olarak ise ısıtma sıcaklığının artışına bağlı olarak NaOH çözeltilerinde çözünlüğü daha az olan $ZnFe_2O_4$ ve $Ca_2ZnSi_2O_7$ fazlarının oluşumu gösterilmiştir. Ayrıca, NaOH derişimi (%5, %10, %15 ve %20), katı/sıvı oranı (1/0,08, 2/0,08, 4/0,08, 8/0,08 ve 16/0,08 g/L), sıcaklık (25, 50, 75 ve 100°C) ve sürenin (2, 2,5, 3, 3,5, 4, 5 ve 6 saat) etkisini tespit etmek amacıyla da çalışmalar yapılmış ve bu çalışmalarda en yüksek Zn çözünmeye oranı elde edilen 2 saat süreyle 400°C'de ısıtılan numune kullanılmıştır. NaOH derişiminin (Şekil 3.11.) artışına bağlı olarak Zn çözünmeye oranında artış olduğu, bunun uygulanan OH^-/Zn mol oranından kaynaklandığı tespiti yapılmıştır. Bu oran 67 iken düşük hidroksil iyonu derişimi sebebiyle tepkime dengeye ulaştığında $Zn(OH)_4^{2-}$ türünün geri ZnO 'ya dönüştüğü, ancak 320 olduğunda çözeltilde yeteri kadar aşırı hidroksil iyonu bulunduğundan $Zn(OH)_4^{2-}$ türünün çözeltilde ZnO 'ya dönüşmeden kalabilmesiyle açıklanmıştır.

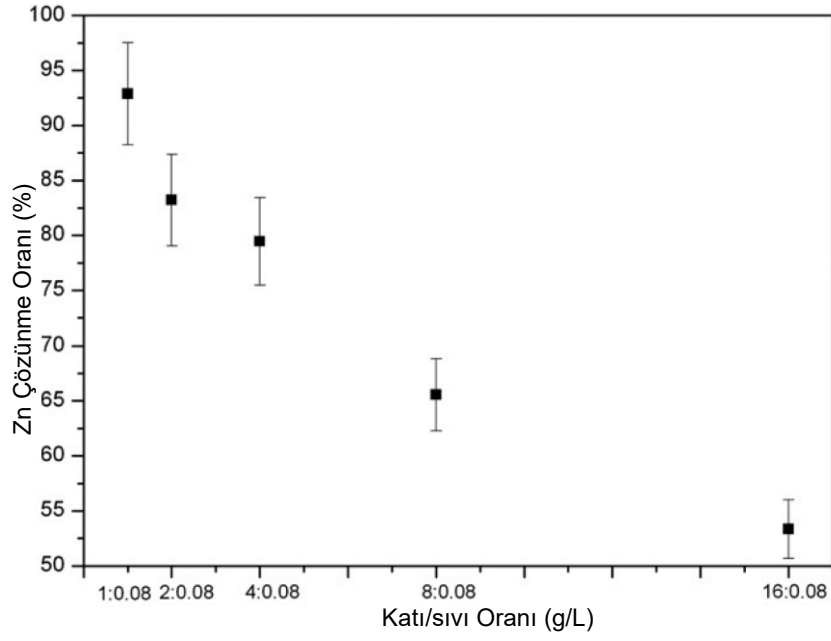


Şekil 3.10. Zn çözünmeye oranına ısıtma sıcaklığının etkisi.

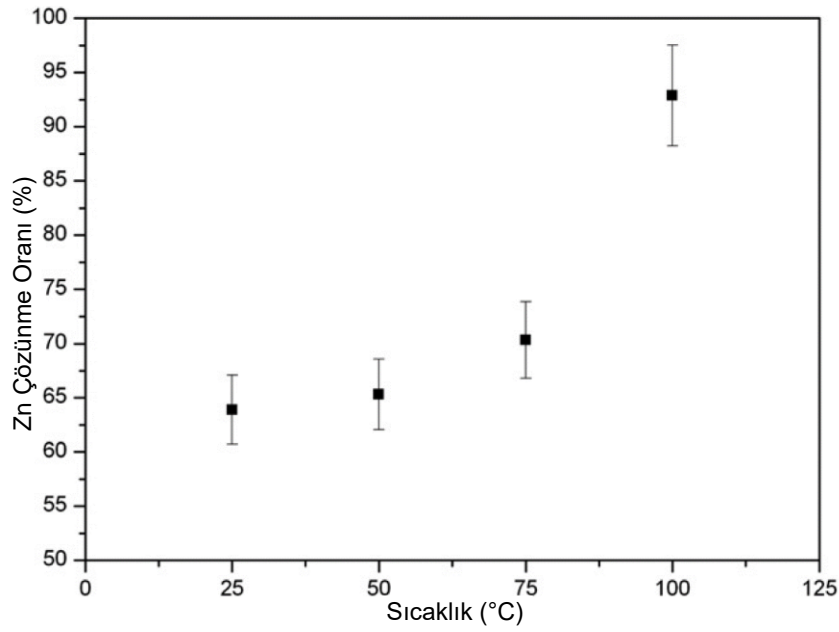


Şekil 3.11. Isıl önışlemeden geçirilmiş cevherin Zn çözüme oranına NaOH derişiminin etkisi.

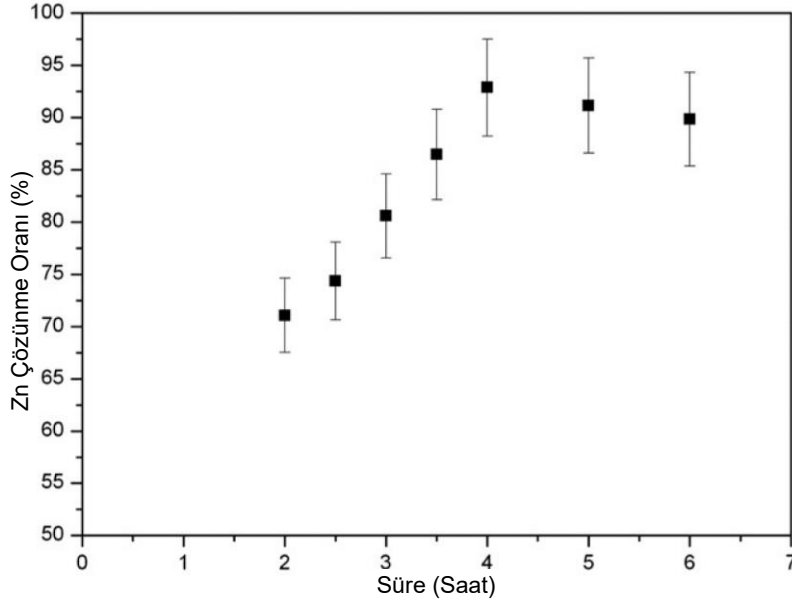
Zhang ve ark. (2013), katı oranının (Şekil 3.12.) etkisini incelediğinde, katı miktarının artışına bağılı olarak Zn çözüme oranlarında keskin bir düşüş gözlemlenmiş, buna sebep olarak ise katı miktarının artışına bağılı olarak OH^-/Zn mol oranının düşmesiyle birlikte çözeltilerde aşırı hidroksil iyonunun bulunmamasını göstermiştir. Ayrıca, sıcaklığın artışının hidroksil iyonu ile çinko oksit arasındaki tepkimeyi hızlandırmasından dolayı, Zn kazanımında sıcaklığa bağılı ciddi bir artış olduğu görülmektedir (Şekil 3.13.). Tepkime süresinin etkisi incelendiğinde de 4 saatlik süreye kadar gerçekleştirilen çözeltilere alma işlemlerinde Zn çözüme oranlarında sürekli bir artış gözlemlenirken, 5 ve 6 saatlik sürelerde gerçekleştirilen çözeltilere alma işlemlerinde elde edilen Zn çözüme oranlarında ciddi bir değışim gerçekleşmemiştir (Şekil 3.14.). Buna, hidroksil iyonu ile çinko oksit arasındaki tepkimenin 4 saatte dengeye ulaşması sebep olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Isıl önışlemden geçirilmiş cevherin Zn çözünme oranına katı/sıvı oranının etkisi.



Şekil 3.13. Isıl önışlemden geçirilmiş cevherin Zn çözünme oranına sıcaklığın etkisi.



Şekil 3.14. Isıl önışlemden geçirilmiş cevherin Zn çözünme oranına sürenin etkisi.

Zhang ve ark. (2014a) yaptıkları başka bir çalışmada, 400°C sıcaklıkta ısıl önışlemden geçirilmiş karbonatlı çinko cevherinin NaOH çözeltisinde çözeltiliye alınmasıyla elde ettikleri yüklü çözeltiliden nano ZnO elde etmek amacıyla çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. Bu amaçla, önce Na₂S kullanılarak yüklü çözeltiliden Pb uzaklaştırılmış, daha sonra Pb'siz yüklü çözeltilinin pH'sı 6'ya getirilerek çinkonun Zn(OH)₂ olarak çökmesi sağlanmıştır. Elde edilen katı kısım birkaç defa saf su ile yıkandıktan sonra, ilk olarak 80°C'de kurutulmuş daha sonra da 500°C sıcaklıkta ısıtılarak Zn(OH)₂'nin bozunması ile yaklaşık 50 nm tane boyuna sahip ZnO taneleri elde edilmiştir. Ayrıca, çalışmada, çeşitli oranlarda polietilen glikolün (%0-7) ZnO eldesine etkisi de tespit edilmeye çalışılmış, polietilen glikol miktarının değişimine bağlı olarak ZnO tanelerinin plaka, çubuk gibi çeşitli şekillerde oluşum gösterdiği gözlenmiştir.

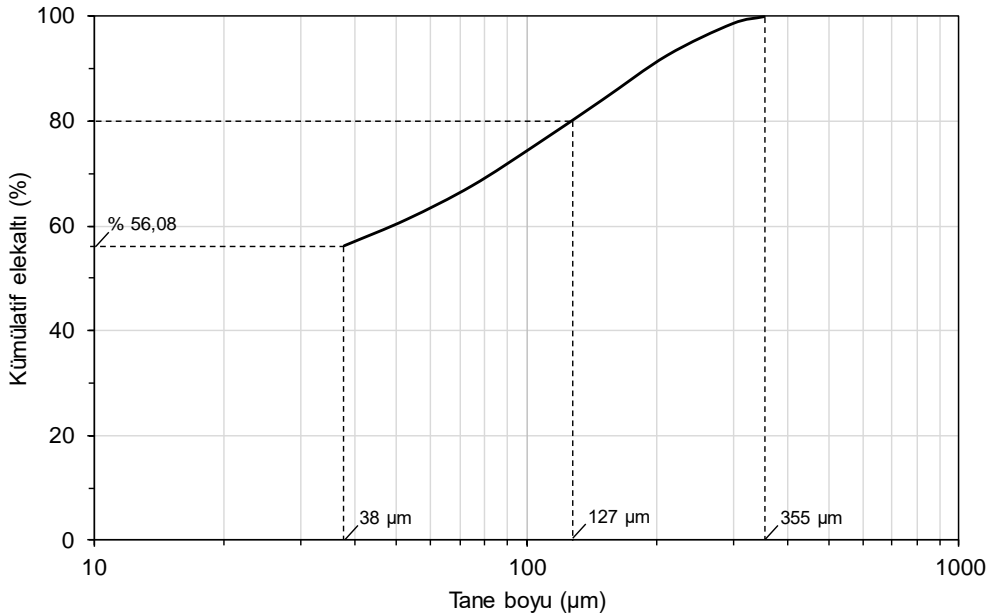
Bölüm 3.'te buraya kadar verilen literatür çalışmalarının detaylı özetleri incelendiğinde, simitsonit cevherlerinin seçici bir reaktif olan sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiliye alınması ile ilgili literatürde yeterli sayıda çalışma bulunduğu görülmekte iken farklı sıcaklıklarda yapılan ısıl önışlemlerin simitsonit cevherlerinin yapısı üzerindeki etkileri ve ısıl önışlemden geçirilmiş simitsonit cevherlerinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme davranımı ile ilgili detaylı çalışma sayısının oldukça sınırlı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında, ülkemizde bulunan ve ana karbonatlı gang minerali dolomit olan

bir simitsonit cevher numunesinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme davranımı detaylı bir biçimde ilk kez çalışılmış olup bu cevherin çözünme özellikleri ile ilgili literatüre yeni bilgiler ilave edilmiştir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıtma işlemlerinin bir simitsonit cevherinin yapısı üzerindeki etkilerini ortaya çıkarmaya yönelik en detaylı çalışma da yine bu tez kapsamında gerçekleştirilmiştir. Bunlara oldukça önemli bir ek olarak, doğrudan veya ısıtma işlemi uygulanmış bir simitsonit cevherinin sodyum hidroksit çözeltilerinde çözündürülmesi yoluyla elde edilen farklı özelliklerdeki yüklü çözeltilerden çinkonun asitlendirilerek çöktürme yoluyla eldesine yönelik kıyaslamalı çalışmalar da yine ilk kez bu tez kapsamında yapılmıştır. Diğer taraftan, tez kapsamında yapılan tüm deneylerde, çinko ile birlikte kurşunun ve bazen kadmiyumun davranımları da belirlenmiştir. Sonuç itibarıyla, bu çalışma ile elde edilen yeni, detaylı ve kıyaslamalı verilerin ülkemizde kayda değer miktarlarda rezervleri bulunan simitsonit cevherlerinin değerlendirilmesine yönelik farklı katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

4. DENEY NUMUNESİNİN HAZIRLANMASI VE TANIMLANMASI

4.1. Simitsonit Cevherinin Tanımlanması

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan numune, Yahyalı (Kayseri) bölgesinde bulunan ve Koyuncu Madencilik tarafından işletilen simitsonit cevher yatağından alınmıştır. Yataktan alınan yaklaşık 150 kg ağırlığındaki numune, tane boyu laboratuvarlarımızda kırma-öğütme-eleme işlemleri ile %80'i 127 µm'nin altına indirildikten (Şekil 4.1.) ve nem değeri laboratuvar atmosferinde 10 gün süreyle bekletilip sabit hale getirildikten sonra, çözeltiliye alma deneylerinde kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Simitsonit cevher numunesinin tane boyu dağılımı.

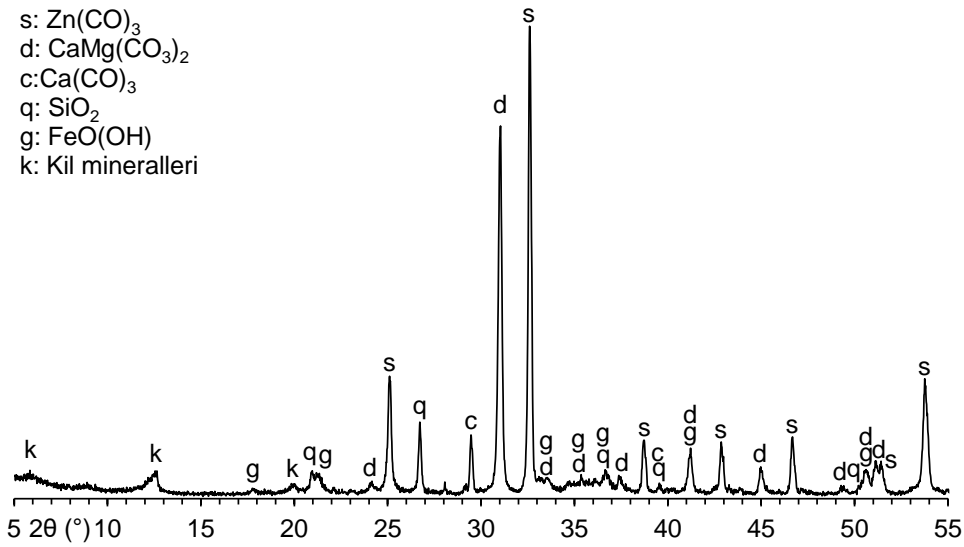
Hazırlanan numunenin 105°C'de 2 saat ısıtma sonrasında nem değerinin %1,08 ve piknometre ile belirlenen özgül ağırlığı değerinin de 3,26 olduğu belirlenmiştir. Kızdırma kaybı ise nemsiz numunenin 1000°C'de 20 dakika süreyle bekletilmesi sonucu %28,30 olarak bulunmuştur. Numunenin kimyasal bileşimi (AcmeLabs, Bureau Veritas) ise Çizelge 4.1.'de verilmektedir. Çizelge 4.1.'de verilenler dışında %0,65 K₂O, %0,62 Pb, %0,083 Cd ve %0,02 S kullanılan numunenin bileşiminde bulunmaktadır.

Çizelge 4.1. Simitsonit cevher numunesinin kimyasal bileşimi.

Bileşen	ZnO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
%	24,22	12,30	10,78	10,09	6,38	5,90

Çözeltiye alma deneylerinde kullanılan simitsonit cevher numunesinin tanımlanmasına yönelik olarak belirlenen X-ışını kırınım (XRD, Rigaku, CuK α) deseni Şekil 4.2.'de, kızılötesi spektrumu (FT-IR, Perkin-Elmer, KBr pelet yöntemi) Şekil 4.3.'te, ısıl analiz (TG/DTA, Setaram Labsys, durgun hava atmosferi, 10°C/dakika ısıtma hızı) eğrileri Şekil 4.4.'te, taramalı elektron mikroskobu-enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (SEM-EDS, FEI-Inspect F50) görüntüleri Şekil 4.5.'te verilmektedir.

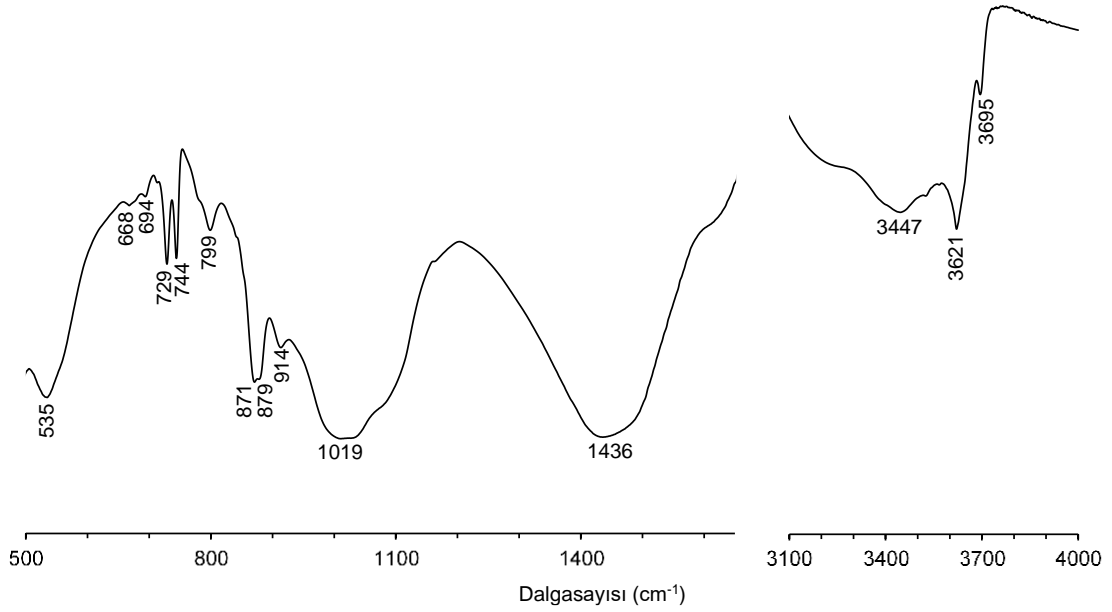
Şekil 4.2.'de verilen XRD deseni incelendiğinde numune içerisindeki ana fazların simitsonit ($ZnCO_3$, JCPDS kart no: 8-0449. En şiddetli üç pik: 25,10° (d=3,54 Å), 32,60° (d=2,74 Å), 53,76° (d=1,70 Å.) ve dolomit ($CaMg(CO_3)_2$, JCPDS kart no: 36-0426. En şiddetli üç pik: 31,06° (d=2,88 Å), 41,22° (d=2,19 Å), 51,16° (d=1,78 Å.) olduğu, bu ana fazların yanında daha az miktarlarda kuvars (SiO_2), kalsit ($CaCO_3$), kil mineralleri ve götitin ($FeO(OH)$) numune içinde bulunduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. Simitsonit cevher numunesinin XRD deseni.

Şekil 4.3.'te verilen FT-IR spektrumunda numunedeki farklı minerallere ait farklı absorpsiyon piklerine rastlanmaktadır. Numune içindeki çinko içeren faz olan simitsonite özgün en önemli absorpsiyon piki 744 cm^{-1} dalgasayısında gözlemlenmektedir. Ayrıca, FT-IR spektrumunda ana karbonatlı safsızlık olan dolomite ait karakteristik pik 729 cm^{-1} dalgasayısında gözlemlenirken, götite ait pikler 668 ve 799 cm^{-1} dalgasayılarında, kuvars ve kil minerallerindeki Si-O

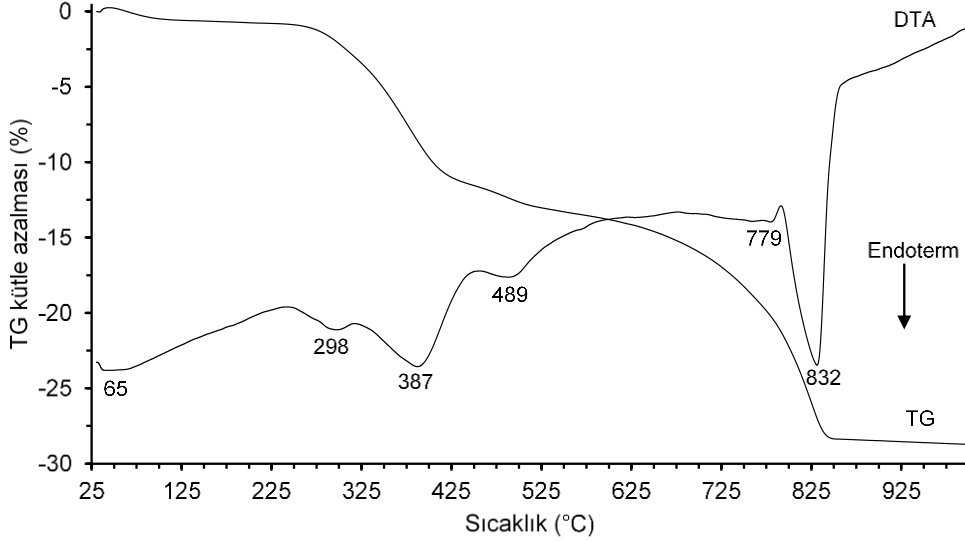
bağlarının deformasyonuna ait pikler 694 ve 1019 cm^{-1} dalgasayılarında, karbonatlı minerallerdeki karbonat bağlarının gerilmesine ait pikler 871, 879 ve 1436 cm^{-1} dalgasayılarında, Si-O-Al bağlarının deformasyonuna ait pik 535 cm^{-1} dalgasayısında ve O-H bağlarının deformasyonuna ait pikler ise 914, 3447, 3621 ile 3695 cm^{-1} dalgasayılarında görülmektedir (Huang ve Kerr 1960; Weir ve Lippicott, 1961; Adler ve Kerr, 1963; Kristof ve ark., 1997; Ojima ve ark., 2003; Ekosse, 2005; Prasad ve ark., 2006; Müller ve ark., 2014; Liu ve ark., 2015; Jacobson ve Fan, 2019).



Şekil 4.3. Simitsonit cevher numunesinin FT-IR spektrumu.

Numunenin TG/DTA eğrileri incelendiğinde (Şekil 4.4.) DTA eğrisinde yaklaşık 65°C'de gözlenen endotermik pikin numunedeki nemin uzaklaşmasına, 298°C'deki pikin götit mineraline (Derie, Ghodsi ve Calvo-Roche, 1976; Przepiera ve Przepiera, 2001; Frost, Ding ve Ruan, 2003; Gialanella ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2013), 387°C'deki pikin simitsonit mineraline (Cuthbert ve Rowland, 1947; Beck, 1950; Faust, 1951; Vagvölgyi ve ark., 2008; Garcia-Guinea ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2013), 489°C'deki pikin kil minerallerine (Grim ve Rowland, 1942a) ve 779 ile 832°C'deki piklerin ise dolomit, kalsit ve kil minerallerine (Cuthbert ve Rowland, 1947; Beck, 1950; Faust, 1951; Kök ve Smykatz-Kloss, 2001; Boris, 2002; Zhang ve ark., 2013) ait oldukları düşünülmektedir. Sıcaklık artışıyla nemin uzaklaşması ve götit, simitsonit, kil mineralleri, dolomit ile kalsitin bozunması, numunenin TG eğrisinde kütle azalmaları olarak kendilerini

göstermektedir. Numunenin oda sıcaklığından 500°C'ye kadar olan kütle azalması değeri %13,30 ve 500-1000°C aralığındaki kütle azalması değeri %15,50'dir.

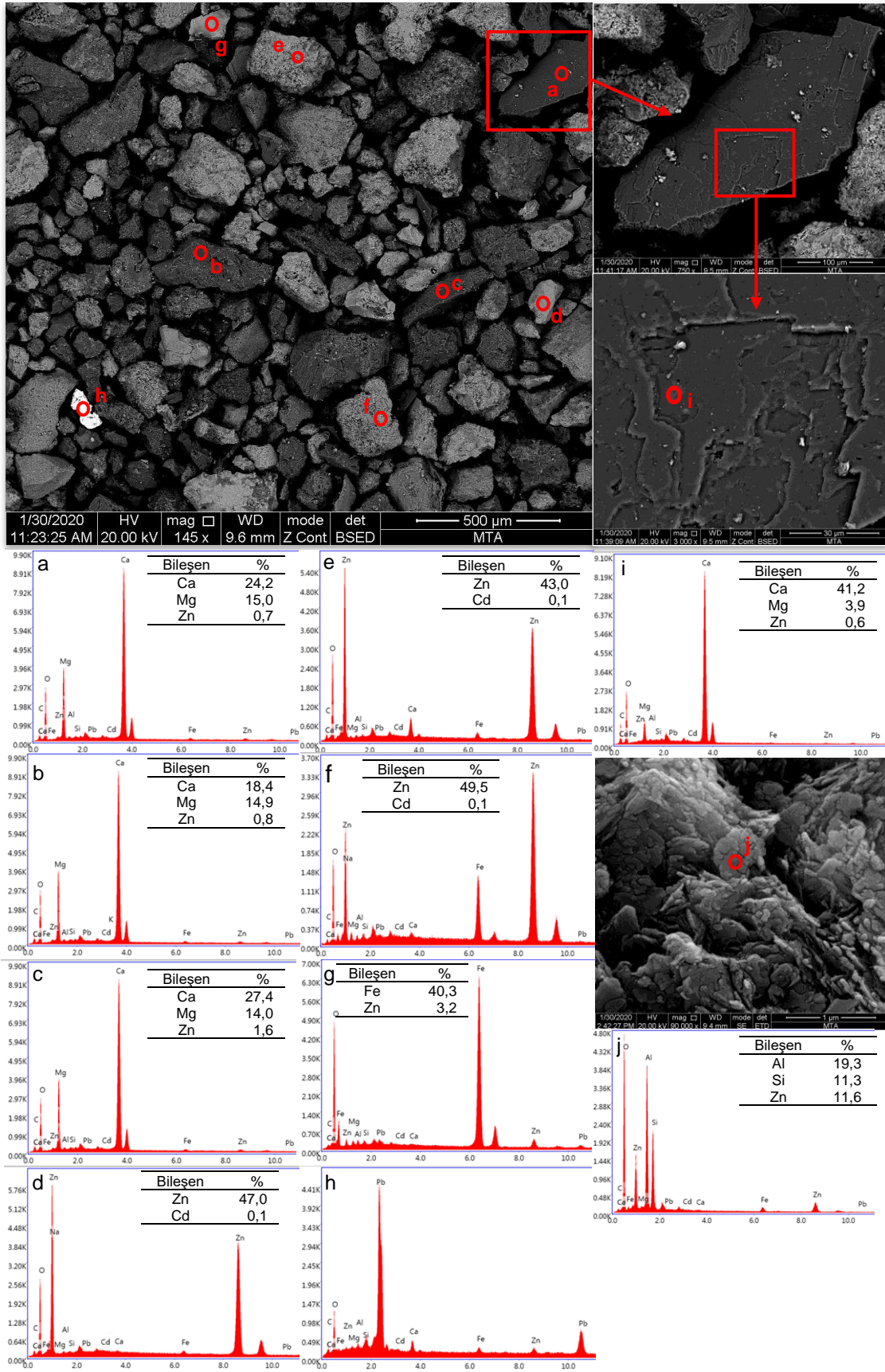


Şekil 4.4. Simitsonit cevher numunesinin TG/DTA eğrileri.

Şekil 4.5.'te sunulan SEM görüntülerinden cevher numunesinin belirsiz şekilli tanelerden oluştuğu görülmektedir. Cevher numunesindeki tanelerin bileşimini belirlemek amacıyla yapılan EDS analiz sonuçları incelendiğinde, siyah renkli tanelere karşılık gelen a, b ve c noktalarının yüksek Ca ve Mg içerikleri bu tanelerin büyük olasılıkla dolomitten (teorik bileşim: %13,2 Mg, %21,7 Ca) ve/veya kalsitten (teorik bileşim: %40,0 Ca) oluştuklarını düşündürmektedir. Bu tanelerin içindeki çinko miktarları ise %0,7-1,6 aralığında değişmektedir. Ancak, daha yüksek miktarlarda çinko içeren ve dolomit olarak değerlendirilebilecek çok fazla sayıda taneye de rastlanılmıştır. SEM görüntülerindeki gözenekli gri tanelere karşılık gelen d, e ve f noktalarında Zn içeriklerinin yüksek olduğu görülmekte ve bu tanelerin simitsonite (teorik bileşim: %52,15 Zn) ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca, bu tanelerin içerisinde %0,1 oranında kadmiyum da bulunmaktadır. Gözenekli olmayan gri taneye ait g noktasının EDS analizine bakıldığında ise Fe içeriğinin yüksek olduğu ve tanenin götit mineralinden (teorik olarak %62,9 Fe) oluştuğu düşünülmektedir. Bu tanenin Fe ile birlikte %3,2 Zn içerdiği de görülmektedir. SEM görüntüsünde parlak renkli olan taneye ait h noktasının EDS analizine bakıldığında ise Pb içeriğinin yüksek olduğu görülmektedir. Siyah renkli tanelerden birinin rastgele bir noktasına yaklaşılarak

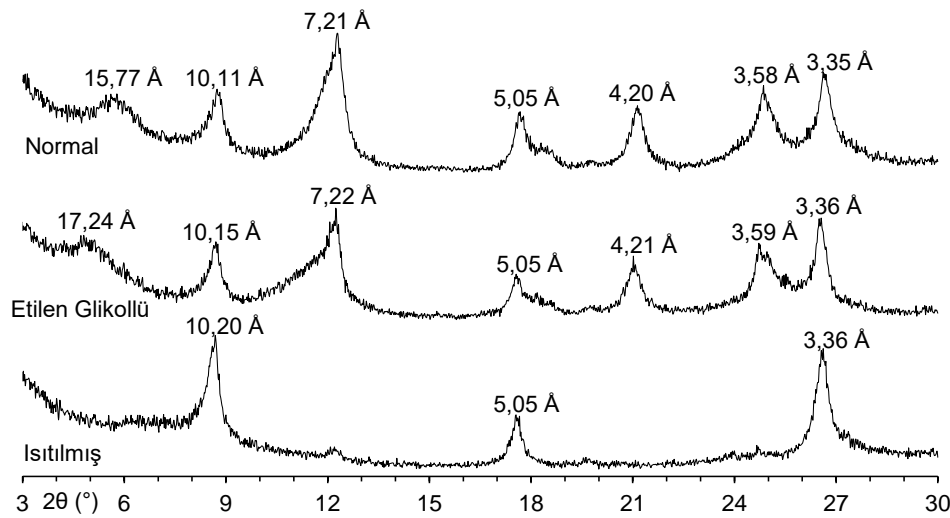
elde edilen i noktasına ait EDS analizine bakıldığında, i noktasının %41,2 Ca, %3,9 Mg ve %0,6 Zn içerdiği görülmektedir. SEM görüntüsünde gelişigüzel seçilen bir tanenin rastgele seçilen bir kısmına yaklaşılarak elde edilen j noktasının %19,3 Al, %11,3 Si ve %11,6 Zn içerdiği görülmekte olup bu tanenin kil mineral(ler)inden oluştuğu düşünülmektedir. Bu noktada, kil minerallerinin içindeki Zn'nin varlığı da yine dikkati çekmektedir.

Şekil 4.5.'teki EDS analizlerinden, cevher numunesinin kimyasal bileşimindeki çinkonun numune içindeki simitsonit minerali haricinde numune içindeki dolomit, kalsit, götit ve kil minerallerinin içerisinde de yer aldığı, çeşitli literatür çalışmalarında da bahsedildiği gibi görülmektedir (Whittaker ve Zabinski, 1981; Rosenberg ve Champness, 1989; Borg ve ark., 2003; Hitzman ve ark., 2003; Boni ve ark., 2009a,b; Coppala ve ark., 2009; Mondillo ve ark., 2011; Boni ve ark., 2013; Mondillo ve ark., 2014; Santoro ve ark., 2014; Mondillo, Nieto ve Balassone, 2015; Paradis ve ark., 2015; Choulet ve ark., 2016; Yang ve ark., 2016; Arfe ve ark., 2017; Balassone ve ark., 2017).



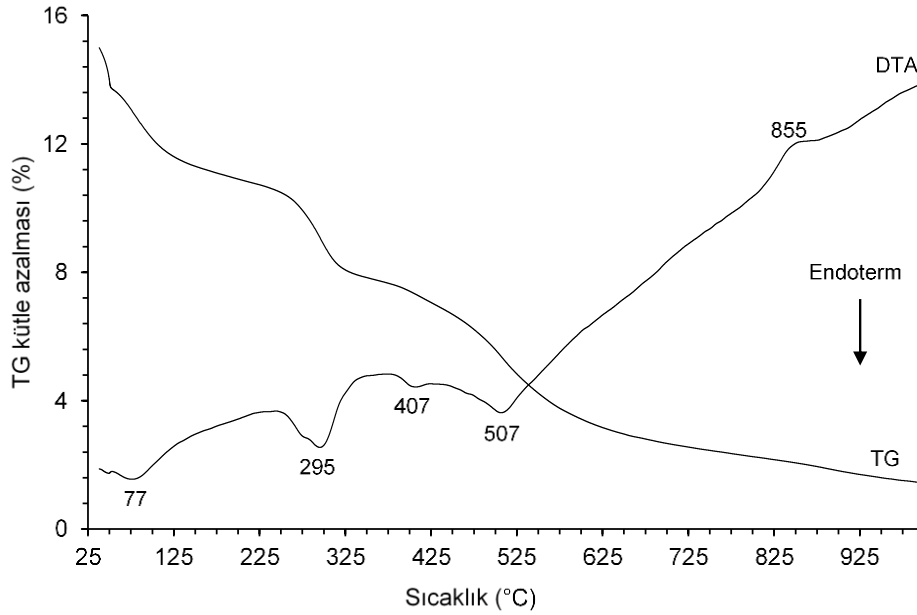
Şekil 4.5. Simitsonit cevher numunesinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri.

Simitsonit cevher numunesinin içindeki kil minerallerini tespit etmek amacıyla numune önce karbonatlı bileşenleri uzaklaştırmak için %10'luk HCl çözeltisi ile etkileştirilmiş daha sonra santrifüj kullanılarak 2 µm'den ince olan kısımları ayrılmış ve analiz için kil fraksiyonu hazırlanmıştır. Kil XRD analizi için elde edilen numunenin havada kuru (normal) halinin, etilen glikol olan desikatörde bir gün bekletildikten sonraki (etilen glikollü) halinin ve 500°C'de ısıtıldıktan sonraki (fırınlanmış) halinin (Gündoğdu, 1982) $2\theta(^{\circ})=5-30$ arasında XRD çekimleri gerçekleştirilmiştir. Bu analizler, Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında yapılmıştır. Elde edilen XRD desenleri (Şekil 4.6.) incelendiğinde etilen glikolde bekletme ve ısıtma işlemleri sonucunda 10,11 Å, 5,05 Å ve 3,35 Å'da görülen piklerde değişim olmadığı ve bu piklerin illite ait pikler olduğu düşünülmektedir (Molloy ve Kerr, 1961; Gaudette, Eades ve Grim, 1964; Moore ve Reynolds, 1997; Anonim 4, 2019). 7,21 Å ve 3,58 Å'da görülen piklerin etilen glikolde bekletme sonucu değişime uğramadığı ancak ısıtma işlemi sonucu piklerin kaybolduğu ve bu nedenlerle kaolin grubu mineral(ler)e ait pikler olduğu düşünülmektedir (Molloy ve Kerr, 1961; Moore ve Reynolds, 1997; Anonim 5, 2019). Ayrıca, ısıtılmış numunede yaklaşık 10 Å'da görülen pikin şiddetinin arttığı, bunun normal numune de 15,77 Å'da ve etilen glikollü numunede 17,24 Å'da görülen simektit grubu mineral(ler)e ait pikin illite ait pik ile çakışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Moore ve Reynolds, 1997). Diğer taraftan, normal ve etilen glikollü numunede 4,20 Å'da görülen ve fırınlanmış numunede kaybolan pikin götite ait olduğu düşünülmektedir (Liu ve ark., 2013).



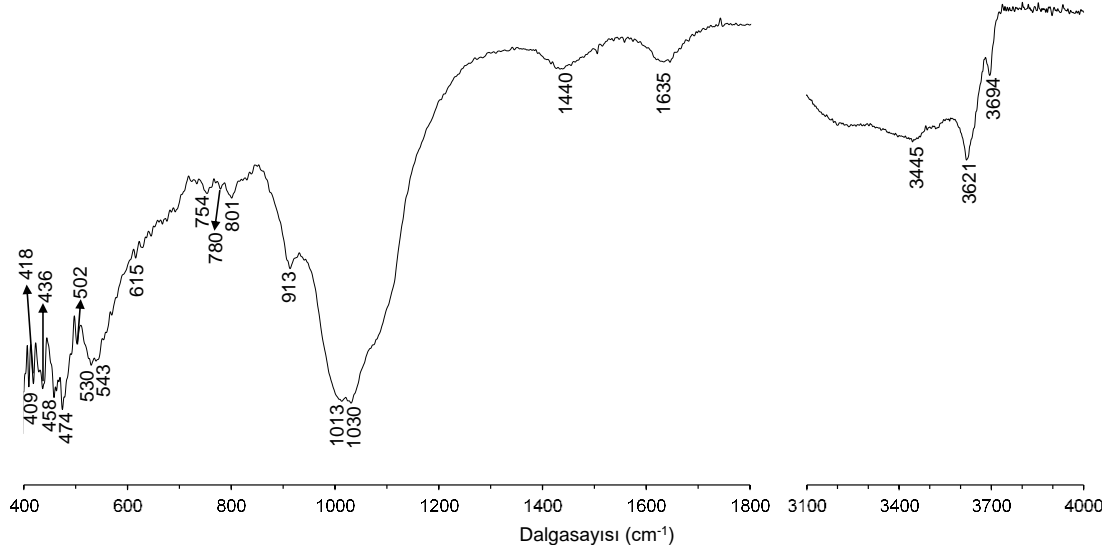
Şekil 4.6. Havada kuru (normal), etilen glikollü ve ısıtılmış kil fraksiyonlarının XRD desenleri.

Şekil 4.7. ve Şekil 4.8.'de hazırlanmış olan kil fraksiyonunun sırasıyla TG/DTA eğrileri ve FT-IR spektrumları verilmektedir. DTA eğrisine bakıldığında 77°C'deki pikin nemin uzaklaşmasına, 295°C, 407°C ve 507°C'deki piklerin numunede tespit edilen götit, kaolin grubu mineral(ler), simektit grubu mineral(ler) ile illitin bozunmasına ve 855°C'deki pikin ise egzotermik tepkime sonucu kil minerallerinde meydana gelen faz değişimine ait olduğu düşünülmektedir (Grim ve Rowland, 1942a,b; Gaudette, Eades ve Grim, 1964; Tironi ve ark., 2012; Elgamouz ve ark., 2019).



Şekil 4.7. Havada kuru kil fraksiyonunun TG/DTA eğrileri.

Havada kuru kil fraksiyonuna ait FT-IR spekturumunda (Şekil 4.8.) görülen piklerin XRD desenleri ve TG/DTA eğrilerindeki verilere benzer şekilde götit, kaolin grubu mineral(ler), simektit grubu mineral(ler) ve illite ait olduğu düşünülmektedir. Kil numunesine ait piklerden 418 cm^{-1} 'in Si-O-Mg bağlarına, 458 ve 474 cm^{-1} 'in Si-O-Fe bağlarına, 530 ile 543 cm^{-1} 'in Si-O-Al bağlarının deformasyonuna, 436, 502, 754, 1013 ile 1030 cm^{-1} 'in Si-O bağlarının gerilme deformasyonuna, 780, 801, 913, 3621 ile 3694 cm^{-1} 'in OH bağlarının gerilmesine, 1440, 1635 ile 3445 cm^{-1} 'in H-O-H bağlarının gerilmelerine ve 409 ile 615 cm^{-1} 'in ise götite ait olduğu düşünülmektedir (Bertaux, Fröhlich ve Ildefonse, 1998; Prasad ve ark., 2006; Davarcioğlu ve Kayalı, 2007; Saika ve Partharathy, 2010; Tironi ve ark., 2012; Diko, Ekosse ve Ogola, 2016).



Şekil 4.8. Havada kuru kil fraksiyonunun FT-IR spektrumu.

4.2. Çözeltiye Alma Deneyleri

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

Simitsonit cevher numunesindeki çinko ve bazı diğer bileşenlerin çözünme özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan tipik bir çözeltiye alma deneyinde, önceden hesaplanmış miktarlarda deiyonize su ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak hazırlanan oda sıcaklığındaki sulu NaOH çözeltisi manyetik karıştırıcı (IKA) üzerindeki cam reaktöre konulmuştur. Manyetik karıştırıcı balık reaktöre konulmuş ve manyetik karıştırıcı tüm katı tanelerini askıda tutabilen sabit karıştırma hızına ayarlanmıştır (Tüm çözeltiye alma deneyleri sabit karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.). Daha sonra hesaplanmış miktardaki simitsonit cevher numunesi de reaktöre eklenmiş ve önceden belirlenen karıştırma süresi başlatılmıştır (Örneğin; 3 M NaOH derişimi, 25°C sıcaklık, 60 dakika karıştırma süresi ve 0,15 g/mL katı/sıvı oranında yapılan çözme işleminde 60 g kuru katıya denk gelecek miktarda orijinal numune 25°C sıcaklıktaki toplam hacmi 400 mL olan 3 M NaOH çözeltisinde 60 dakika süresince sabit karıştırma altında çözündürülmüştür.). Karıştırma süresinin bitiminde manyetik karıştırıcı durdurulmuş ve reaktördeki süspansiyon santrifüj kaplarına alınarak katı/sıvı

ayırımı amacıyla santrifüj edilmiştir. Santrifüjlemeyi takiben elde edilen katı içermeyen yüklü çözeltiler kapalı kaplara alınarak çöktürme deneylerinde kullanılmak amacıyla muhafaza edilmiştir. Santrifüjleme sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katılar su ile yıkamayı takiben 105°C'deki etüvde kurutulmuş, tartılmış ve kapalı kaplara alınarak daha sonraki analizlerde kullanılmak üzere muhafaza edilmişlerdir. Çözünmeden kalan katıların kimyasal içeriklerinin belirlenmesini takiben çinko ve bazı diğer bileşenlerin çözünme oranı değerleri Eşitlik 4.1. kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Metal çözünme oranı (\%)} = 100 - \frac{\text{Çözünmeden kalan katının metal içeriği (\%)} \times \text{Çözünmeden kalan katı miktarı (g)}}{\text{Orijinal numenedeki metal içeriği (\%)} \times \text{Orijinal numune miktarı (g)}} \quad (4.1.)$$

Çözeltiye alma deneylerinde üzerinde çalışılan NaOH derişimi (1, 2, 3 ve 4 M), karıştırma süresi (15, 30, 60, 120 ve 240 dakika), sıcaklık (25, 50, 70 ve 90°C) ve katı/sıvı oranı (0,075, 0,10 ve 0,15 g/mL) parametreleri literatür çalışmaları ile birlikte yapılan çok sayıdaki ön deneme aracılığıyla belirlenmiştir.

Ayrıca, ısıl önışlemlerin NaOH çözeltisindeki çözeltiye alma işlemleri üzerine etkilerini tespit etmek amacıyla, orijinal numunenin DTA eğrisi (Şekil 4.4.) ile literatür çalışmalarından yararlanılarak belirlenen sabit sürede (1 saat) ve farklı sıcaklıklarda (250, 400, 450, 550, 650, 750 ve 900°C) ısıl önışlemler yüksek sıcaklık fırınında (Protherm) gerçekleştirilmiştir. Bunu takiben numuneler desikatörde soğutulmuş ve çözeltiye alma işlemlerinde kullanılmak üzere kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Isıl önışlemden geçirilmiş numunelere yapılan çözeltiye alma işlemleri, orijinal numuneye yapılan çözeltiye alma işlemlerinden elde edilen veriler sonucunda seçilen farklı NaOH derişimlerinde (3, 4 ve 8 M) ve sabit sıcaklık (25°C), sabit katı/sıvı oranı (0,15 g/mL) ile sabit sürede (60 dakika) gerçekleştirilmiştir. Isıl önışlemden geçirilmiş numunelere uygulanan çözeltiye alma deney yöntemi orijinal (ısıl önışlemden geçirilmemiş) numuneye uygulanan ile aynıdır.

4.3. Çöktürme Deneyleri

Hem orijinal hem de ısıl önışlemden geçirilmiş numunelere uygulanan çözeltiye alma deneyleri sonrasında elde edilen yüklü çözeltiler, bekletilmeden (Li ve ark.,

1999; Li ve ark., 2007a; Xie ve ark., 2009) çöktürme deneylerinde kullanılmıştır. Derişik sülfürik asit ilavesi yoluyla yüklü çözeltilerden çinko içeren çökeltilerin eldesi için yapılan tipik bir çöktürme deneyinde, sabit hacimdeki (120 mL) yüklü çözeltili behere alınmış ve manyetik karıştırıcı balık behere konulduktan sonra çözeltili dolu beher, önceden belirlenen sıcaklığa (100°C) getirilmiş olan ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine konulmuştur. Yüklü çözeltiliye hesaplanan miktarda Merck kalite derişik sülfürik asit (%95-97 H₂SO₄) eklenirken yüklü çözeltili 60 dakika süreyle karıştırılmış, sonrasında ise katı/sıvı ayırımını takiben elde edilen katı çökelti saf su ile yıkandıktan sonra 105°C'de kurutulmuş ve ileride yapılacak analizler için saklanmışlardır. Çöktürme deneylerinde, yüklü çözeltilinin elde edildiği başlangıç sodyum hidroksit derişiminde (4 M NaOH), çinko çözünme oranı üzerinden (çözünen 1 mol çinko için 4 mol NaOH gerekli) teorik olarak (orijinal numuneye göre) hesaplanmış harcanmadan kalan sodyum hidroksiti nötrleştirmek için gerekli olan miktarda (9 mL) derişik sülfürik asit çözeltilisi kullanılmıştır. Burada, orijinal ve seçilmiş sıcaklıkta (450°C) ısıl önışlemden geçirilmiş numunelerin ayrı ayrı 4 M NaOH çözeltilerinde çözüldürülmesiyle elde edilen yüklü çözeltilere derişik sülfürik asit çözeltilisinin çöktürücü olarak ilavesiyle yapılan kıyaslamalı çöktürme deneyleri sonrasında, detaylı olarak, hem çöken katıların XRD desenleri, SEM görüntüleri ve çinko ile kurşun içerikleri belirlenmiş hem de bu yüklü çözeltilerden çinko ile kurşun çöktürülme verimleri hesaplanmıştır.

Maden Mühendisliği alanında yapılan ve ısıl önışlemin bir çinko karbonat cevherinin hidrometalurjik olarak (çözeltiliye alma+çöktürme) değerlendirilmesi üzerine etkilerinin ortaya konulmaya çalışıldığı bu tez kapsamında, kıyaslamalı olarak çözeltiliye alma adımı daha önceden de belirtildiği gibi oldukça detaylı bir biçimde irdelenmiş ve çöktürme adımında ise çözeltiliye alma işlemleri sonrasında seçilen 4 M NaOH çözeltilisinde orijinal ve 450°C sıcaklıkta ısıl önışlemden geçirilmiş numunelerin çözeltiliye alınmasıyla oluşan yüklü çözeltilerin sülfürik asit çözeltilisi ile asitlendirilmesi yoluyla çöktürme çalışmaları detaylı olarak gerçekleştirilmiştir. Bunların dışında, çok geniş bir çalışma alanı olan ve birden fazla yayının/tezin konusu olabilecek yüklü çözeltiliden çöktürme konusu hakkında gelecekte yapılabilecek çalışmalara veri toplamak ve ayrıca bu konuda daha fazla bilgi toplamak adına, daha seyreltik olan 3 M NaOH çözeltilerinde orijinal ve

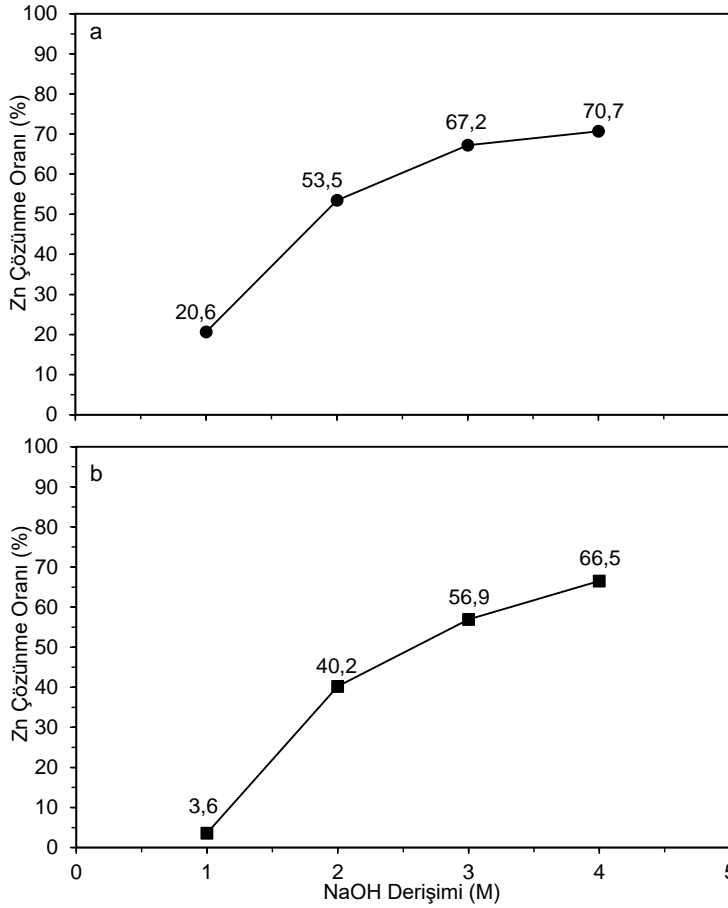
450°C'de ısıtılardan geçirilmiş numunelere yapılan çözüme deneyleri sonrasında elde edilen yüklü çözeltilerden çinko bileşiği çöktürmesi için derişik sülfürik asit çözeltilisinin yerine, çöktürücü olarak daha az asidik karakterde olan saf su ile belli derişimdeki borik asit çözeltilisinin kullanımına gidilerek kıyaslamalı çöktürme deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Bunlarla birlikte, orijinal numunenin 3 M NaOH çözeltilisinde çözüldürülmesiyle oluşan yüklü çözeltilerden yine derişik sülfürik asit (liç sonrası çözeltide kalan harcanmamış sodyum hidroksiti nötrleştirecek kadar (=6 mL derişik sülfürik asit)) çözeltilisi kullanılarak ve ayrıca saf su ile seyreltmeyi takiben hidrotermal koşullar altında birer adet çöktürme deneyleri de bilgi toplamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bilgi toplamak amacıyla gerçekleştirilen bu deneyler (Bu deneylere ait deneysel koşulları ilgili bölümlerde kısaca sunulmuştur.) sonrasında çöken çinko içerikli katıların XRD desenleri belirlenmiş, SEM görüntüleri alınmiş ve kristal boyları da hesaplanmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

5.1. Simitsonit Cevher Numunesi Üzerine Doğrudan Uygulanan Çözeltiye Alma Deneyleri

5.1.1. NaOH Derişiminin Etkisi

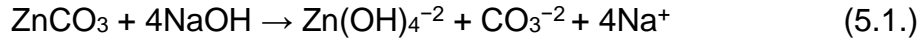
Literatür çalışmaları ve ön deneylere göre seçilen sabit koşullarda (süre: 60 dakika ve katı/sıvı oranı: 0,15 g/mL) farklı derişimlere sahip 25°C ve 90°C'deki sulu NaOH çözeltilerinde simitsonit cevher numunesindeki çinkonun çözünme oranında oluşan değişimler Şekil 5.1.'de verilmektedir.



Şekil 5.1. a) 25°C ve b) 90°C sıcaklıklarda NaOH derişiminin orijinal numunedeki çinkonun çözünme oranı değerleri üzerindeki etkisi.

Şekil 5.1.'den görüldüğü üzere NaOH derişiminin 1 M'den 4 M'ye yükseltilmesiyle Zn çözünme oranı değerlerinin 25°C ve 90°C'de sırasıyla %20,6'dan %70,7'ye ve %3,6'dan %66,5'e yükseldiği görülmektedir. Literatürde, Frenay (1985), Zhao

ve Stanforth (2000a), Ghasemi ve Azizi (2018), Ehsani, Ucyildiz ve Obut (2019) yaptıkları çalışmalarda yukarıdaki sonuçlara benzer şekilde NaOH derişimi artışına bağlı olarak Zn çözüme oranlarında artışların meydana geldiğini bildirmişlerdir. Eşitlik 5.1. uyarınca stokiyometrik olarak gerekli olan OH/Zn mol oranı 4 iken bu tez çalışmasında 1, 2, 3 ve 4 M NaOH derişimleri için OH/Zn mol oranları sırasıyla 2,24, 4,48, 6,72 ve 8,96 olarak hesaplanmış ve OH/Zn mol oranının artışına bağlı olarak Zn çözüme oranı değerlerinin arttığı belirlenmiştir.



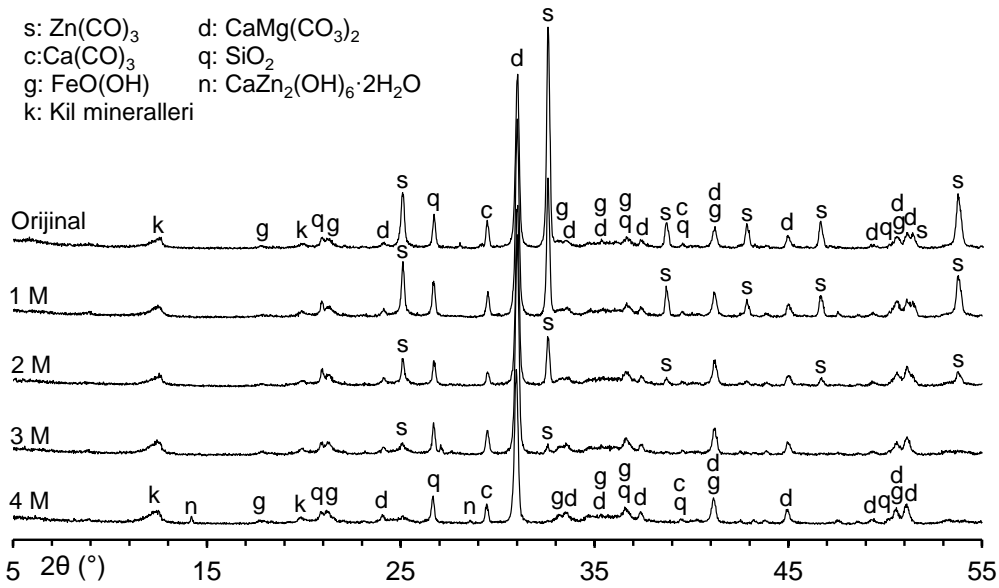
90°C'de yapılan tüm çözeltiliye alma işlemlerinde daha düşük çözüme oranları elde edilmiş ve sıcaklık artışının çözeltiliye alma işlemine olumsuz etki yaptığı gözlenmiştir. Sıcaklığın çözeltiliye almaya etkisi ile ilgili daha detaylı açıklama ilerleyen kısımlarda verilecektir.

Numunede bulunan Pb, Al ve Cd gibi diğer bileşenlerin çözüme oranları da incelenmiştir. Çizelge 5.1.'de verilen Pb çözüme oranı değerlerine bakıldığında, her iki sıcaklıkta da NaOH derişiminin artırılmasıyla Pb çözüme oranlarının arttığı ve 4 M NaOH derişiminde 25°C ve 90°C sıcaklıklarda sırasıyla %61,2 ve %69,7'lik en yüksek değerlerine ulaştıkları görülmektedir. Zhao ve Stanforth (2000a) ve Ghasemi ve Azizi (2018) yaptıkları çalışmalarda yukarıdaki sonuçlara benzer şekilde NaOH derişiminin artışı ve sıcaklığın artışına bağlı olarak Pb çözüme oranlarında artışların meydana geldiğini bildirmişlerdir. Ayrıca, 25°C ve 90°C sıcaklıklarda ve 4 M NaOH derişiminde çözüme oranları sırasıyla Al için %1,8 ve %10,8, Cd için %11,3 ve %11,1 olarak gerçekleşmiştir.

Çizelge 5.1. 25°C ve 90°C sıcaklıklarda NaOH derişiminin orijinal numunedeki kurşunun çözüme oranı değerleri üzerindeki etkisi.

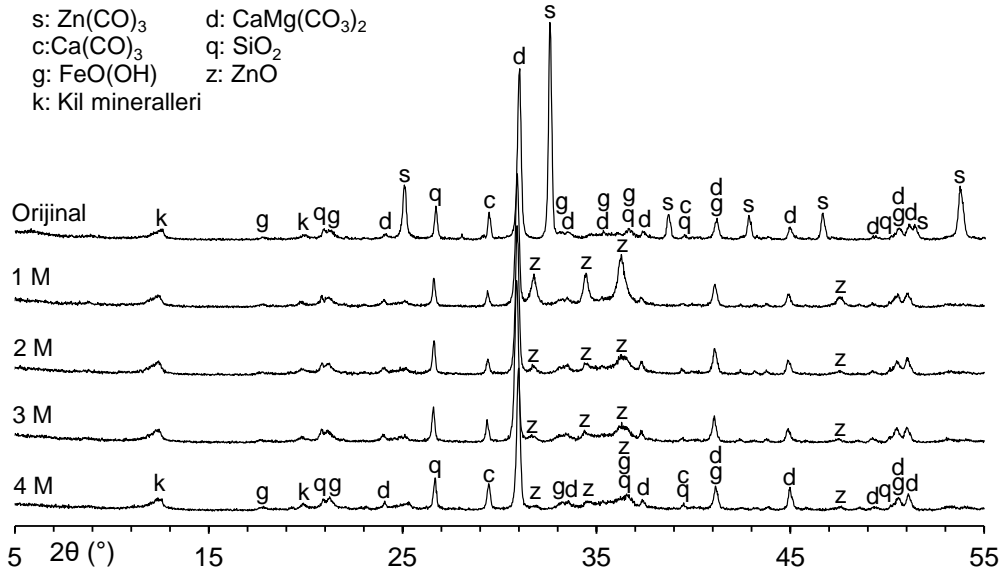
NaOH derişimi (M)	Pb Çözüme Oranları (%)	
	25°C	90°C
1	43,7	35,0
2	52,6	50,9
3	55,7	62,5
4	61,2	69,7

25°C ve 90°C sıcaklıklarda ve farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrası çözünmeyen kalan katıların belirlenen XRD desenleri sırasıyla Şekil 5.2. ve Şekil 5.3.'te verilmektedir. Şekil 5.2. incelendiğinde orijinal numunede simitsonite ait $2\theta(^{\circ})=25,10, 32,60, 38,72, 42,86, 46,68$ ve $53,76$ değerlerinde gözlenen pik şiddetlerinin NaOH derişiminin artmasıyla azaldığı görülmektedir. Simitsonite birlikte orijinal numunede bulunan dolomit ($2\theta=31,06^{\circ}$), kuvars ($2\theta=26,72^{\circ}$), kalsit ($2\theta=29,46^{\circ}$), kil mineralleri ve götite ($2\theta=21,18^{\circ}$) ait olan piklerin şiddetlerinde ise önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu durum, NaOH çözeltilisinde çözeltiliye alma işlemi içinde çinko içeren simitsonitin çözünmürken safsızlık olarak değerlendirilen diğer minerallerin çözünmeyen katı kısımda kaldığını, yani çinkonun seçimli olarak çözüldüğünü göstermektedir. Bununla birlikte, 4 M derişimde gerçekleştirilen deney sonucu çözünmeyen kalan katının XRD deseni incelendiğinde düşük şiddetli sulu kalsiyum zinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pikleri ($2\theta=14,20^{\circ}$ ve $28,58^{\circ}$) de desende görülmektedir. Literatür çalışmalarında çinko oksit içeren çeşitli ortamlarda kalsiyum zinkat bileşiminin oluştuğu bildirilmektedir (Gagnon, 1986; Wang, 1990; Gawlicki ve Czamarska, 1992; Yeomans, 1995; Corinaldesi, Nardinocchi ve Donnini, 2015; Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019). Oluşan katı kalsiyum zinkat bileşimi Zn çözüme oranını düşürecek yönde etki yapmaktadır.



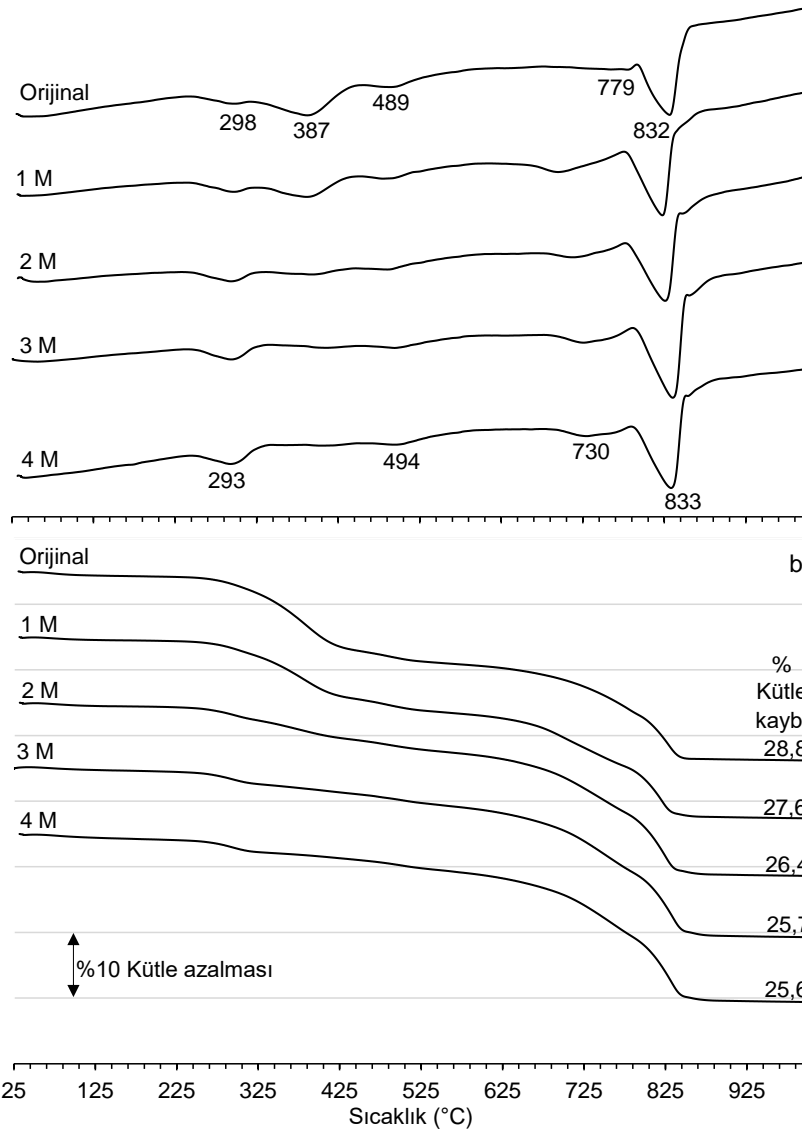
Şekil 5.2. 25°C'de ve farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katıların XRD desenleri.

Şekil 5.3. incelendiğinde ise orijinal numunenin XRD deseninde bulunan simitsonit piklerinin 1 M NaOH derişimi gibi düşük bir derişimde bile tümüyle kaybolup çinko oksit (ZnO) piklerinin ($2\theta=31,78^\circ$, $34,46^\circ$, $36,28^\circ$ ve $47,52^\circ$) oluştuğu görülmektedir. Bu durum, çözünmüş zinkat türlerinin duraylılığının sıcaklık artışına bağlı olarak azalması sonucu katı çinko oksitin çökmesinden kaynaklanmaktadır (Debiemme-Chouvy ve Vedel, 1991; Uekawa ve ark., 2004; Li ve ark., 2007b; Moezzi, Cortie ve Mcdonagh, 2011; Nicholas, Franks ve Duckers, 2012). Derişimin artmasıyla beraber 90°C 'de çözeltiliye alma sonrası elde edilen çözünmeyen kalan katıların XRD desenlerindeki ZnO'ya ait pik şiddetlerinin azaldığı, ancak 4 M NaOH derişiminde dahi yine ZnO pikleri düşük şiddette de olsa görülmektedir. Bu durum da 90°C 4 M NaOH derişiminde elde edilen Zn çözünmeye oranı (%66,5) değerinin, 25°C 4 M NaOH derişiminde elde edilen Zn çözünmeye oranı (%70,7) değerinden daha düşük olmasına sebep olmaktadır. 25°C 'de yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katıların XRD desenindeki (Şekil 5.2.) piklerle benzer şekilde numune içindeki diğer minerallere ait piklerin şiddetlerini korudukları görülmektedir. Diğer taraftan, Şekil 5.2.'de 25°C 'de 4 M NaOH derişiminde çözeltiliye alma sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katının XRD deseninde görülen düşük şiddetli sulu kalsiyum zinkat pikleri, Şekil 5.3.'te 90°C 'de 4 M NaOH derişiminde çözeltiliye alma sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katının XRD deseninde görülmemektedir. Bu durumun, sulu kalsiyum zinkatın sıcaklığın etkisiyle oluşmaması veya oluşuktan sonra bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Chen ve ark., 2013; Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019).



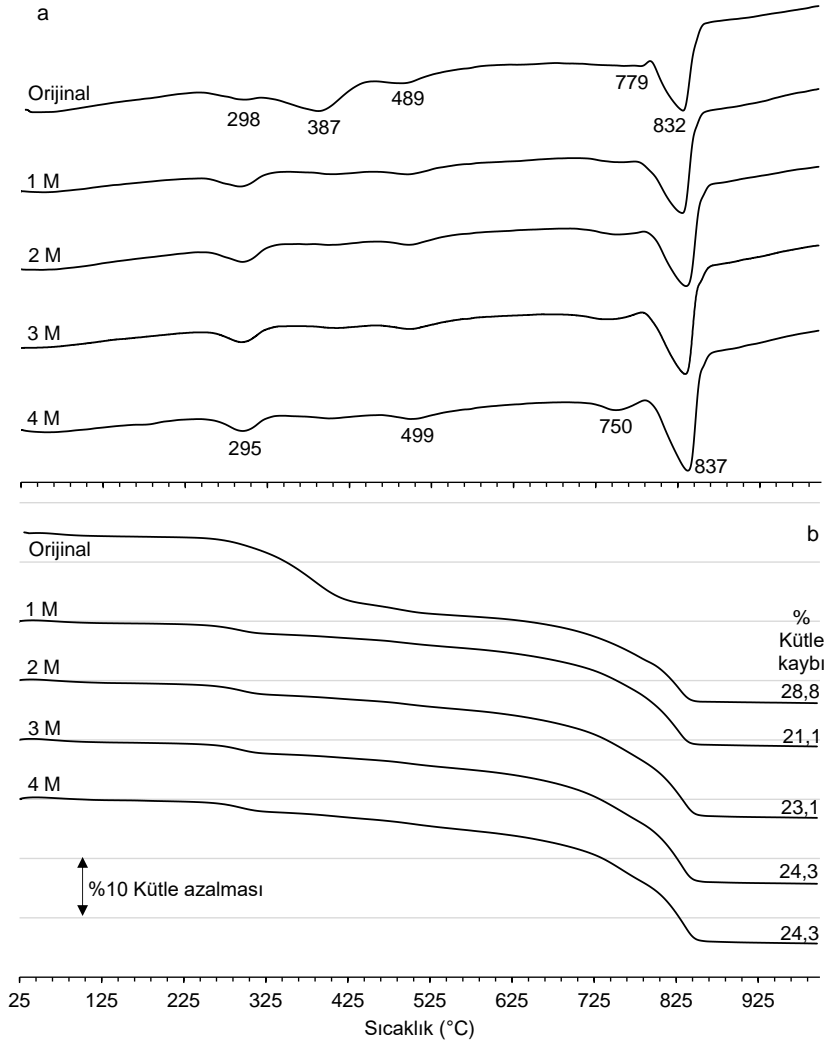
Şekil 5.3. 90°C'de ve farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünenmeden kalan katıların XRD desenleri.

Şekil 5.4. ve 5.5.'te sırasıyla 25°C ve 90°C sıcaklıklarda yapılan çözeltiliye alma deneyleri sonrasında elde edilen çözünenmeden kalan katıların TG/DTA eğrileri verilmektedir. Her iki çözeltiliye alma sıcaklığı için, DTA eğrilerinde (Şekil 5.4a. ve Şekil 5.5a.) XRD desenlerine benzer şekilde orijinal numunede bulunan simitsonite ait olan 387°C'deki endotermik pikin, NaOH derişiminin artışına bağlı olarak kademeli bir biçimde kaybolduğu gözlenirken, 298°C, 489°C, 779°C ve 832°C'de görülen ve safsızlıklara ait olan piklerin yüksek derişim ve sıcaklıklarda bile varlıklarını korudukları görülmektedir. 25°C'de yapılan çözeltiliye alma işlemi sonrasında çözünenmeden kalan katıların TG eğrileri (Şekil 5.4b.) incelendiğinde, Zn çözülenme oranlarında meydana gelen artışa paralel olarak kütle kayıplarında da azalış meydana gelirken 90°C için elde edilen TG eğrilerinde (Şekil 5.5b.) Zn çözülenme oranlarındaki artışa karşın kütle kayıplarında artış meydana gelmiştir. Çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünenmeden kalan katıların TG eğrilerinde 450°C'ye kadar götit ve simitsonitin bozunmasıyla meydana gelen kütle azalmaları incelendiğinde, 1, 2, 3 ve 4 M NaOH derişimlerinde 25°C'de sırasıyla %9,5, %5,8, %4,0 ve %4,0 olarak gerçekleşirken 90°C'de sırasıyla %3,1, %3,4, %3,3 ve %3,4 olarak gerçekleşmiştir.



Şekil 5.4. 25°C'de farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen kalan katıların a) DTA ve b) TG eğrileri.

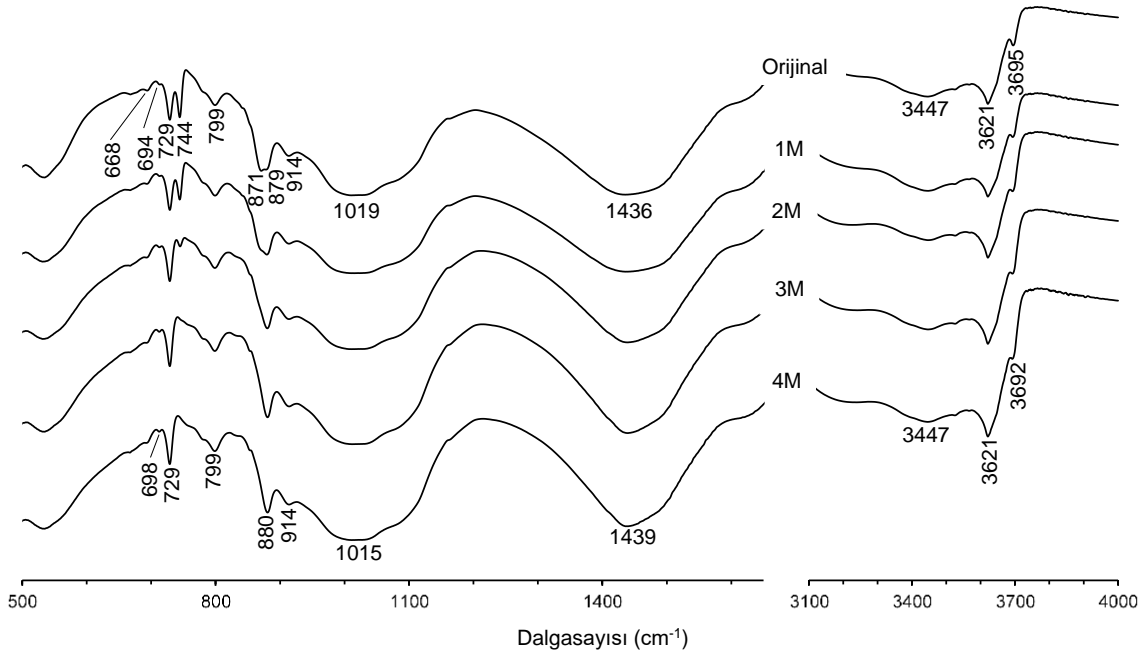
25°C ve 90°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen çözeltiliye alma işlemleri sonrasında oluşan çözünmeyen kalan katıların TG eğrilerinden elde edilen toplam kütle kayıpları (özellikle düşük derişimlerde, örneğin 1 M NaOH) arasındaki fark, 25°C'de çözeltiliye alma sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katıların XRD deseninde (Şekil 5.2.) görülen çözünmemiş simitsonitten kaynaklanmaktadır. Ayrıca, 1, 2, 3 ve 4 M NaOH derişimlerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen kalan katıların TG eğrilerinden hesaplanan 450°C ila 1000°C arasındaki kütle azalmaları (25°C'de sırasıyla %18,1, %20,6, %21,7 ve %21,6 ve 90°C'de sırasıyla %18,0, %19,7, %21,0 ve %20,9) numunede her iki sıcaklıkta da kayda değer miktarda kil mineralleri, dolomit ve kalsitin çözünmemesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.5. 90°C'de farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen kalan katıların a) DTA ve b) TG eğrileri.

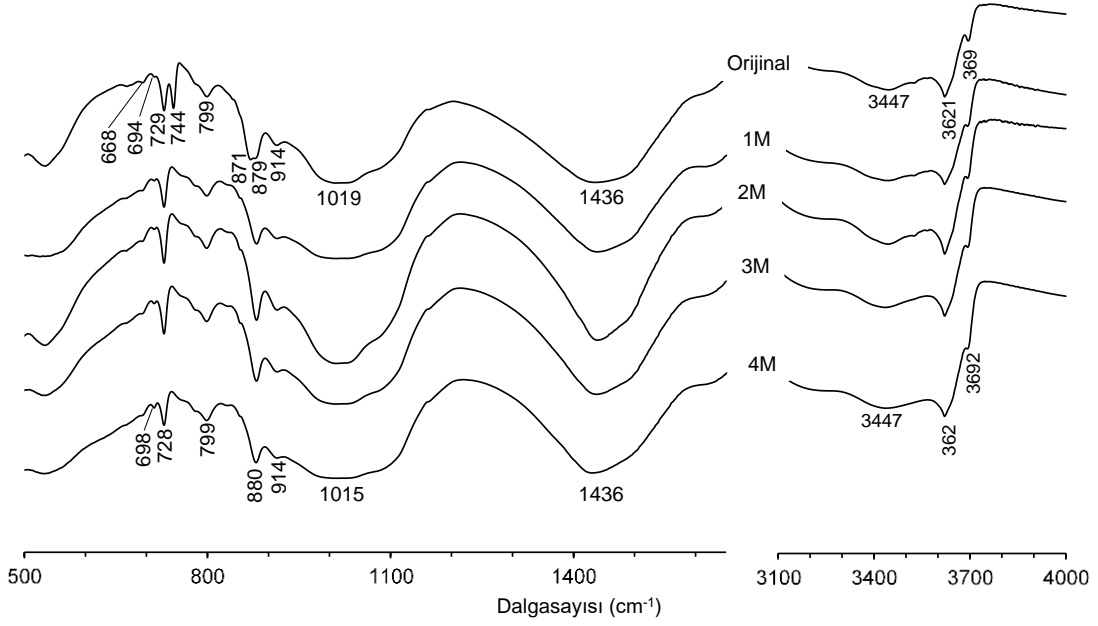
Şekil 5.6.'da verilen 25°C sıcaklıkta farklı NaOH derişimlerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen kalan katılara ait FT-IR spektrumları incelendiğinde, XRD desenleri ve TG/DTA eğrileriyle benzer şekilde orijinal numunede 744 cm^{-1} 'de bulunan simitsonite ait karakteristik absorpsiyon pikinin NaOH derişiminin artışına bağlı olarak kademeli bir biçimde kaybolduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 729 cm^{-1} dalgasayısında ana karbonatlı safsızlık minerali olan dolomite, 799 cm^{-1} dalgasayısında götite, 694 ve 1019 cm^{-1} dalgasayılarında kuvars ve kil minerallerindeki Si-O bağlarının deformasyonuna, 879 ve 1436 cm^{-1} dalgasayılarında numunedeki karbonatlı minerallere ait karbonat bağlarının gerilmesine ve 914, 3447, 3621 ile 3695 cm^{-1} dalgasayılarında ise O-H bağlarının deformasyonuna ait absorpsiyon piklerinin

şiddetlerinde önemli bir değişiklik olmadığı Şekil 5.6.'daki spektrumlarda görülmektedir.



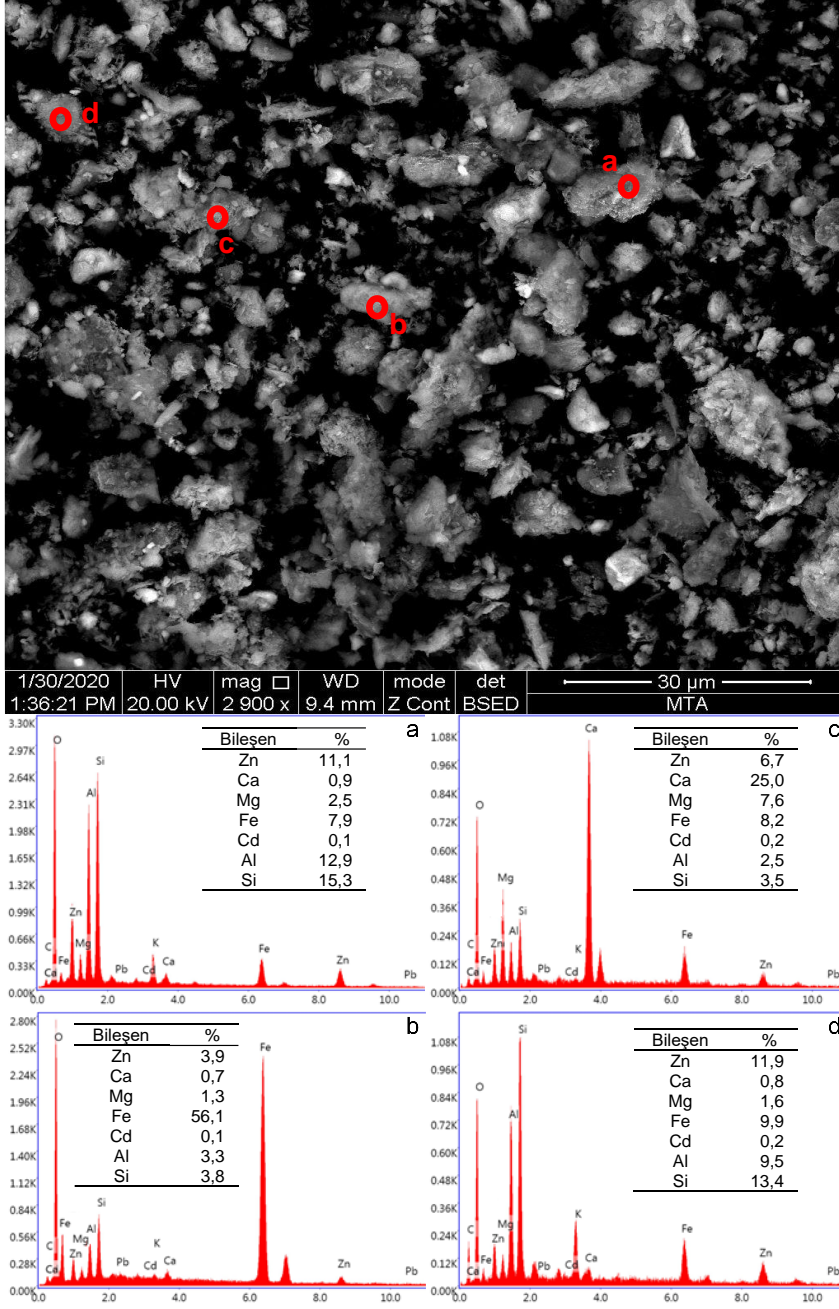
Şekil 5.6. 25°C'de farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen kalan katıların FT-IR spektrumları.

Şekil 5.7.'de verilen 90°C'de farklı NaOH derişimlerinde çözeltiye alma sonrasında çözünmeyen kalan katıların FT-IR spektrumları incelendiğinde, 25°C'de 1 M ve 2 M NaOH derişiminde çözeltiye alma sonrasında çözünmeyen kalan katıların spektrumlarında (Şekil 5.6.) 744 cm⁻¹ dalgasayısında görülen simitsonite ait karakteristik absorpsiyon pikinin 90°C'de 1 M NaOH derişiminde olmadığı görülürken, tüm NaOH derişimlerinde 25°C'de çözeltiye alma sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katıların FT-IR spektrumlarına benzer şekilde 729 cm⁻¹ dalgasayısında ana karbonatlı safsızlık minerali olan dolomite, 799 cm⁻¹ dalgasayısında götite, 694 ve 1019 cm⁻¹ dalgasayılarında kuvars ve kil minerallerindeki Si-O bağlarının deformasyonuna, 879 ve 1436 cm⁻¹ dalgasayılarında numunedeki karbonatlı minerallere ait karbonat bağlarının gerilmesine ve 914, 3447, 3621 ile 3695 cm⁻¹ dalgasayılarında O-H bağlarının deformasyonuna ait absorpsiyon piklerinin varlıklarını korudukları görülmektedir.



Şekil 5.7. 90°C'de farklı NaOH derişimlerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen kalan katıların FT-IR spektrumları.

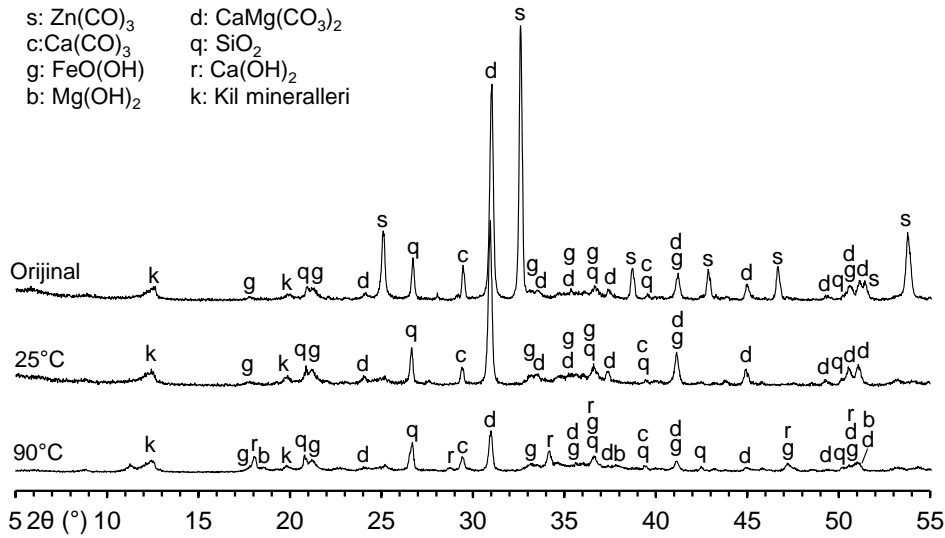
Şekil 5.8.'de 25°C sıcaklıkta ve 4 M NaOH derişiminde çözeltiliye alma sonrasında çözünmeyen kalan katının SEM görüntüsü ve EDS analizi verilmektedir. Çözeltiliye alma sonrasında çözünmeyen kalan katının SEM görüntülerine bakıldığında orijinal numunede (Şekil 4.5.) olduğu gibi tanelerin belirsiz şekillere sahip oldukları görülmektedir. Çözeltiliye alma sonrasında çözünmeyen kalan katının çeşitli noktalarında yapılan EDS analizlerine bakıldığında ise numunede dolomit, kuvars, kalsit, kil mineralleri ve götitin yapısında bulunan Mg, Si, Ca, Al ve Fe varlığı dikkati çekmekle birlikte Zn'nin de kalan katıda bulunduğu görülmektedir. Diğer analizlerle birlikte değerlendirildiğinde, Zn'nin simitsonit cevher numunesinden NaOH çözeltilerinde seçimli olarak çözeltiliye alındığı, ancak kalsit, dolomit, götit ve kil mineralleri içerisine dağılmış olan Zn'nin bir kısmının çözünmeyen kalan katıda kaldığı görülmektedir.



Şekil 5.8. 25°C sıcaklıkta 4 M NaOH derişiminde yapılan çözeltiliye alma işlemi sonrasında çözümlenen kalan katının SEM görüntüsü ve EDS analizleri.

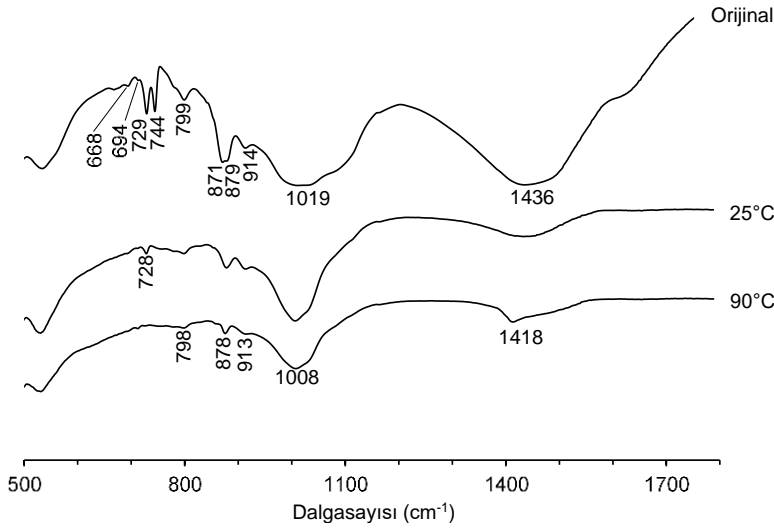
Simitsonit cevher numunesinin oldukça yüksek derişimdeki çözümlenme davranımını incelemek amacıyla 0,15 g/mL katı/sıvı oranında, 60 dakika sürede, 25°C ile 90°C sıcaklıklarda ve 8 M NaOH derişiminde de deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonucunda 25°C ve 90°C sıcaklıklarda sırasıyla %75,5 ve %80,2'lik Zn çözümlenme oranlarına ulaşılmıştır. Pb çözümlenme oranları ise 25°C ve 90°C sıcaklıklarda sırasıyla %69,6 ve %78,3 olarak belirlenmiştir. Şekil 5.9.'da bulunan çözeltiliye alma sonrasında elde edilen çözümlenen kalan katıların XRD deseni incelendiğinde, yüksek derişimin etkisiyle 25°C sıcaklıkta 4 M NaOH derişiminde

çözeltiyeye alma sonrasında çözünmeden kalan katının XRD deseninde (Şekil 5.2.) görülen sulu kalsiyum zinkat pikinin bulunmadığı görülmektedir (Wang, 1990; Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019). Ayrıca, kalsit ve dolomite ait piklerin şiddetlerinde kısmi azalmaların meydana geldiği görülmekte olup yüksek derişim nedeniyle bir miktar kalsit ve dolomitin çözündüğü düşünölmektedir. Sıcaklığın 90°C'ye çıkartılmasıyla çözeltiyeye alma sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katının XRD deseninde kalsit ve dolomite ait piklerin şiddetinde gözlemlenen düşüş daha belirgin hale gelmiştir. Ayrıca, 90°C sıcaklıkta 8 M NaOH derişiminde çözeltiyeye alma sonrasında çözünmeden kalan katının XRD deseninde (Şekil 5.9.) görülen Mg(OH)₂ ve Ca(OH)₂ fazlarına ait piklerin kalsit ve dolomitin çözünmesi sonucu oluştuğu öngörölmektedir.

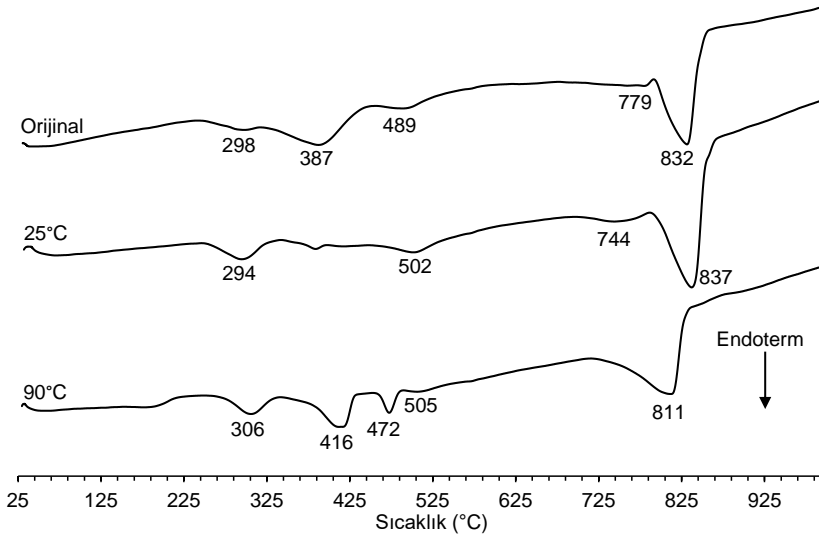


Şekil 5.9. 8 M NaOH derişiminde farklı sıcaklıklarda yapılan çözeltiyeye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katıların XRD desenleri.

25°C ve 90°C sıcaklıklarda 8 M NaOH derişiminde çözeltiyeye alma sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katılara ait Şekil 5.10.'da verilen FT-IR spektrumları ve Şekil 5.11.'de verilen DTA eğrileri incelendiğinde derişimin etkisiyle simitsonite ait karakteristik absorpsiyon piki (744 cm⁻¹) ve DTA pikinin kaybolduğu görölmektedir. Sıcaklığın artışıyla beraber DTA eğrisinde oluştuğları görülen 416°C ve 472°C'deki endotermik piklerin sırasıyla Mg(OH)₂ ve Ca(OH)₂'nin bozunmasına ait olduğu düşünölmektedir (Khachani ve ark., 2014; Li ve ark., 2014; Abdel-Gawwad ve Abo-El-Enein, 2016).

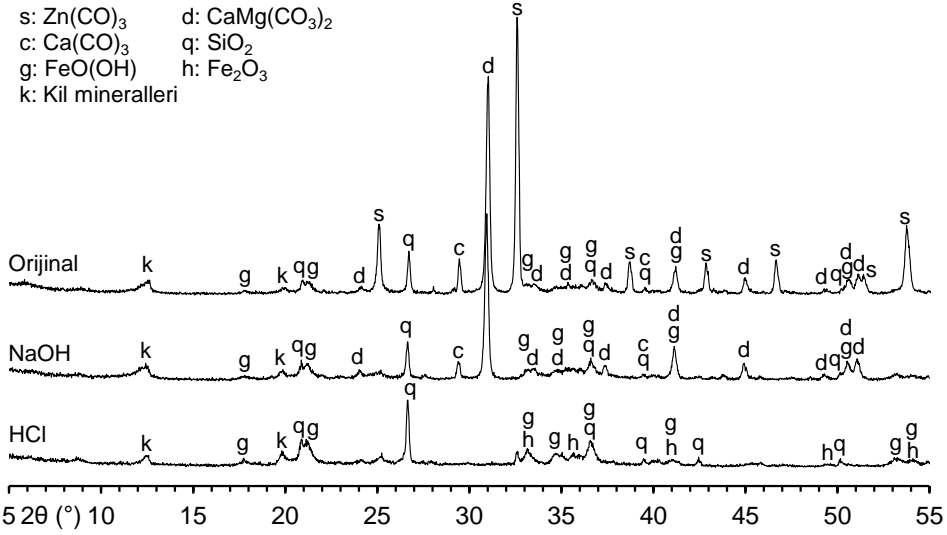


Şekil 5.10. 8 M NaOH derişiminde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen kalan katıların FT-IR spektrumları.



Şekil 5.11. 8 M NaOH derişiminde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen kalan katıların TG/DTA eğrileri.

Simitsonit cevher numunesinin asit ve alkali çözeltilerdeki çözünme davranımını karşılaştırmak amacıyla hidroklorik asit (HCl) kullanılarak çözeltiliye alma işlemi de gerçekleştirilmiştir. 25°C sıcaklık, 0,15 g/mL katı/sıvı oranı, 60 dakika süre ve $ZnCO_3 + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + CO_2 + H_2O$ tepkimesine göre gerekli HCl/Zn mol oranının yaklaşık 5 katı HCl/Zn mol oranına sahip 4,4 M HCl (HCl/Zn mol oranı: 9,81) derişiminde çözeltiliye alma sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katı ile aynı sıcaklık, katı/sıvı oranı ve sürede 8 M NaOH derişiminde $ZnCO_3 + 4NaOH \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + CO_3^{2-} + 4Na^+$ tepkimesine göre gerekli OH/Zn oranının yaklaşık 5 katı NaOH derişiminde çözeltiliye alma sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katının XRD desenleri Şekil 5.12.'de verilmektedir.

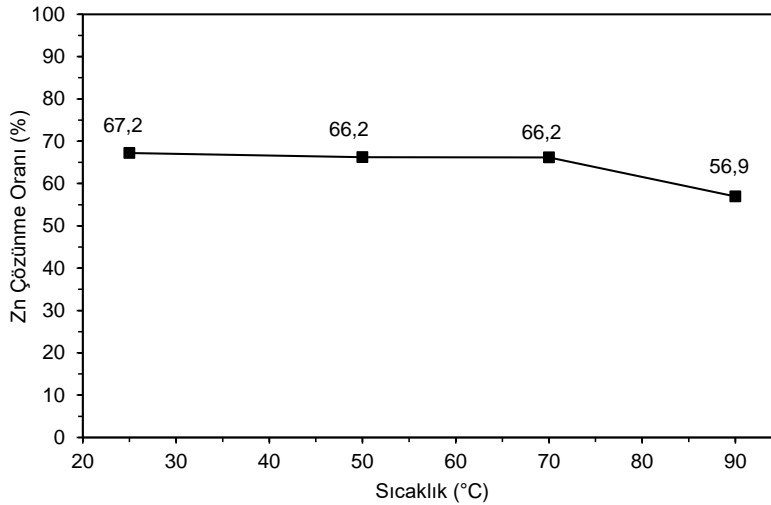
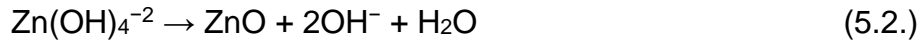


Şekil 5.12. 4,4 M HCl ve 8 M NaOH derişiminde yapılan çözültiye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen kalan katıların XRD desenleri.

Şekil 5.12.'de sunulan XRD deseni incelendiğinde, HCl ile çözültiye alma sonrasında simitsonit ile birlikte cevher numunesinde bulunan dolomit, kalsit gibi karbonatlı minerallere ait piklerin tümüyle kaybolduğu görülmektedir. Bu durum, çözüme oranlarına da yansımış ve kalsiyum %99,7 oranında, magnezyum ise %95,4 oranında çözülmüştür. Bununla beraber kuvars, götit ve kil mineralleri ise asit ile çözüldürme işleminden büyük oranda etkilenmeden XRD deseninde varlıklarını korumaktadırlar. Ayrıca, Pb, Al ve Cd çözüme oranları sırasıyla %83,0 %17,3 ve %99,6 olarak gerçekleşmiştir. 8 M NaOH derişiminde Zn çözüme oranı %75,5 iken, 4,4 M HCl derişiminde %94,9'dur. HCl ile yapılan deneylerde çinko çözüme oranlarında gözlenen farkın, çinko içerebilen hem karbonatlı bileşenlerin tümüyle çözünmelerinden hem de götit ve kil minerallerinin kısmen çözünmelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde, dolomitlerin %20'lere, kalsitlerin %1'lere, götitlerin %10'lara ve farklı kil minerallerinin ise %20 ve daha yüksek oranlara kadar ZnO içerebildiklerinden bahsedilmektedir (Whittaker ve Zabinski, 1981; Rosenberg ve Champness, 1989; Borg ve ark., 2003; Hitzman ve ark., 2003; Boni ve ark., 2009a,b; Coppala ve ark., 2009; Mondillo ve ark., 2011; Boni ve ark., 2013; Mondillo ve ark., 2014; Santoro ve ark., 2014; Mondillo Nieto ve Balassone, 2015; Paradis ve ark., 2015; Choulet ve ark., 2016; Yang ve ark., 2016; Arfe ve ark., 2017; Balassone ve ark., 2017).

5.1.2. Sıcaklığın Etkisi

Simitsonit cevher numunesinin NaOH çözeltilerinde çözünmesine sıcaklığın etkisini belirlemek amacıyla NaOH derişimini (3 M), süreyi (60 dakika) ve katı/sıvı oranını (0,15 g/mL) sabit tutarak farklı sıcaklıklarda (25°C, 50°C, 70°C ve 90°C) çözeltiliye alma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.13.'te verilen Zn çözünme oranları incelendiğinde, 25°C, 50°C ve 70°C sıcaklıklarda yapılan deneylerde Zn çözünme oranlarında oldukça düşük miktarlarda azalma gerçekleşirken, sıcaklığın 90°C'ye yükseltilmesiyle Zn çözünme oranındaki düşüş miktarı artmaktadır. Sıcaklık artışına bağlı olarak Zn çözünme oranlarındaki azalma, Eşitlik 5.2.'deki tepkime gereği çözülmüş zinkat tür(ler)ünün duraylılığının azalması sonucu katı çinko oksitin çökmesinden kaynaklanmaktadır (Debiemme-Chouvy ve Vedel, 1991; Uekawa ve ark., 2004; Li ve ark., 2007b; Ghoshal ve ark., 2008; Jacobs ve ark., 2010; Moezzi, Cortie ve McDonagh, 2011).



Şekil 5.13. Zn çözünme oranlarına sıcaklığın etkisi.

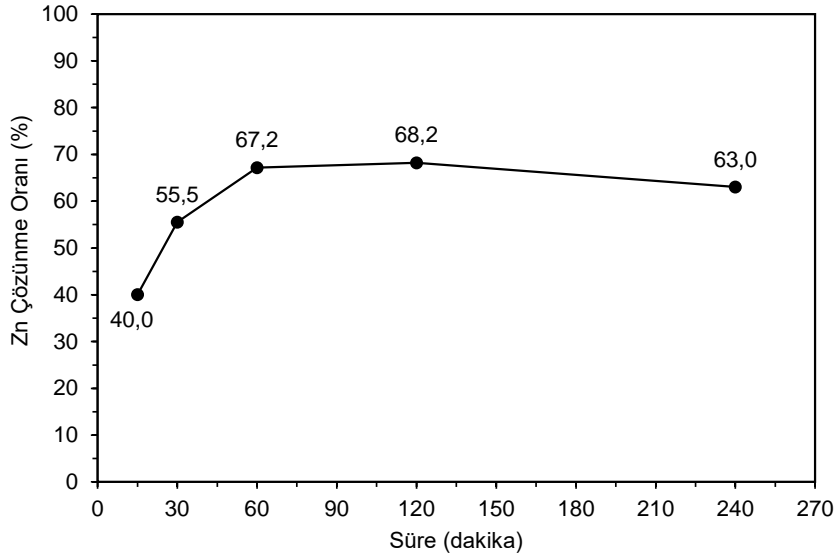
Çizelge 5.2.'de verilen Pb çözünme oranları incelendiğinde sıcaklık artışına bağlı olarak Pb çözünme oranlarının %55,7'den %62,5'e yükseldiği görülmektedir. Zn'nin aksine sıcaklık artışının Pb çözünme oranı bakımından olumlu etkisi olduğu görülmektedir. Literatürde, Zhao ve Stanforth (2000a) ve Ghasemi ve Azizi (2018) yaptıkları çalışmalarda bu tez çalışmasındakine benzer şekilde sıcaklık artışıyla Pb çözünme oranları değerlerinde artış meydana geldiğini bildirmişlerdir.

Çizelge 5.2. Sıcaklığın Pb çözünme oranları üzerindeki etkisi.

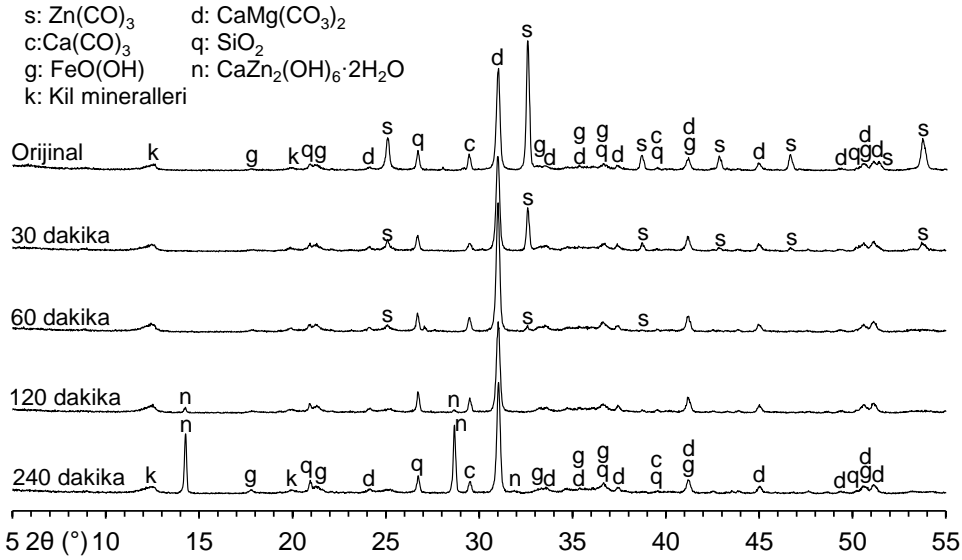
Sıcaklık (°C)	Pb Çözünme Oranı (%)
25	55,7
50	58,2
70	60,6
90	62,5

5.1.3. Sürenin Etkisi

Simitsonit cevher numunesinin NaOH çözeltilerinde çözünmesine sürenin etkisini ortaya çıkarmak amacıyla NaOH derişimini (3 M), sıcaklığı (25°C) ve katı/sıvı oranını (0,15 g/mL) sabit tutarak farklı sürelerde (15, 30, 60, 120 ve 240 dakika) çözeltiliye alma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.14.'te verilen çözeltiliye alma deneyleri sonucu elde edilen çözünme oranları incelendiğinde sürenin 15 dakikadan 60 dakikaya çıkartılmasıyla Zn çözünme oranlarının %40,0'dan %67,2'ye hızlı bir şekilde yükseldiği, ancak sürenin 240 dakikaya çıkartılmasıyla birlikte Zn çözünme oranının %63,0'e gerilediği belirlenmiştir. Şekil 5.15.'te verilen ve farklı sürelerde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri incelendiğinde ise 30 ve 60 dakika çözeltiliye alma sürelerinde simitsonite ait piklerin şiddetlerinin azaldığı, 120 ve 240 dakika çözeltiliye alma sürelerinde ise piklerin tümüyle kaybolduğu görülmektedir. Ancak, sürenin artışına bağlı olarak 120. dakikada oldukça düşük şiddette, 240. dakikada ise çok daha yüksek şiddetlerde sulu kalsiyum zinkat pikleri ($2\theta=14,28^\circ$ ve $28,68^\circ$) gözlenmektedir. Sürenin özellikle 240 dakikaya çıkartılmasıyla Zn çözünme oranında meydana gelen düşüşün katı sulu kalsiyum zinkat oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir (Wang, 1990; Ehsani, Ucyildiz ve Obut, 2019).



Şekil 5.14. Zn çözünme oranlarına çözeltiliye alma süresinin etkisi.



Şekil 5.15. Farklı sürelerde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri.

Çizelge 5.3.'te verilen Pb çözünme oranlarına bakıldığında ise 15. dakikada %57,5'lik Pb çözünme oranı elde edilmiş olup sürenin 240 dakikaya çıkartılması Pb çözünmesi bakımından kayda değer bir fark yaratmamıştır. Literatürde, Zhao ve Stanforth (2000a) ile Ehsani, Ucyildiz ve Obut (2019) yaptıkları çalışmalarda bu tez çalışmasındaki benzer şekilde sürenin artışıyla Pb çözünme oranları değerlerinde kayda değer bir değişimin meydana gelmediğini bildirmişlerdir.

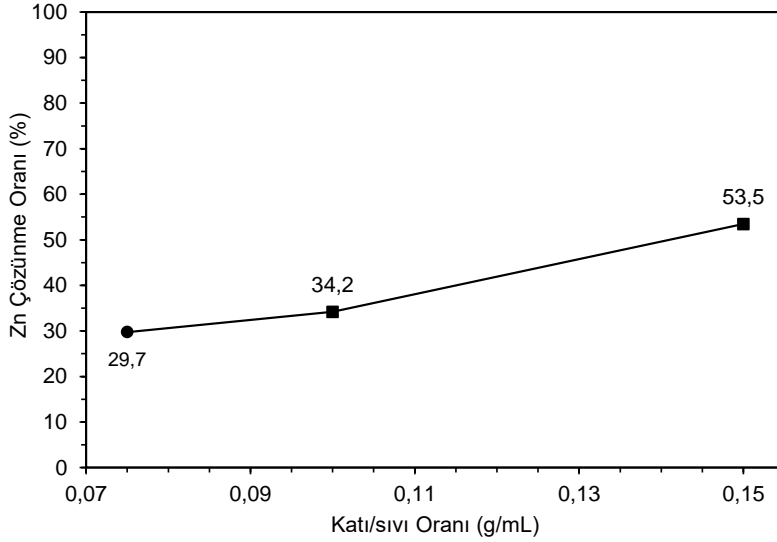
Çizelge 5.3. Pb çözünme oranlarına çözeltili alma süresinin etkisi.

Süre (dakika)	Pb Çözünme Oranı (%)
15	57,5
30	57,7
60	55,7
120	55,8
240	56,1

5.1.4. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Simitsonit cevher numunesinin NaOH çözeltilerinde çözünmesine katı/sıvı oranının etkisini belirlemek amacıyla sabit sıcaklıkta (25°C), çözünme üzerinde etkili en önemli parametre olan OH/Zn mol oranını (Sabit hacimdeki ve artan NaOH derişimindeki çözeltilere eklenen katı miktarı artırılmaktadır. Ancak, bu artışta başlangıç OH/Zn mol oranı 4,48'de sabit olacak biçimde NaOH derişimi artırılmıştır.) sabit tutarak farklı katı/sıvı oranlarında (0,075, 0,10 ve 0,15 g/mL) çözeltili alma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Sabit OH/Zn mol oranında deneyler, 0,075, 0,10 ve 0,15 g/mL katı/sıvı oranına göre sırasıyla 1, 1,35 ve 2 M NaOH derişimlerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.16.'da verilen sabit OH/Zn mol oranında gerçekleştirilen deneylere ait Zn çözünme oranları incelendiğinde, katı/sıvı oranının artırılmasıyla Zn çözünme oranlarının %29,7'den %53,5'e yükseldiği belirlenmiştir. Bu durumun katı/sıvı oranının artırılmasıyla çözeltilide çözülebilir Zn miktarının artmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ehsani, Ucyildiz ve Obut (2019) yaptıkları çalışmada OH/Zn mol oranını (OH/Zn oranı 3,72, NaOH derişimi sırasıyla 1, 1,35 ve 2 mol/dm³) sabit tutarak 0,075, 0,10 ve 0,15 kg/dm³ katı/sıvı oranlarında yaptıkları deneylerde yukarıdaki sonuçlara benzer şekilde katı/sıvı oranının artışıyla sabit OH/Zn mol oranında Zn çözünme oranlarında artış olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 5.4.'te verilen Pb çözünme oranları incelendiğinde sabit OH/Zn mol oranında gerçekleştirilen deneylerde katı/sıvı oranındaki değişimle birlikte Zn çözünme oranlarında meydana gelen artışın aksine Pb çözünme oranlarında önemli bir değişim olmadığı görülmektedir.



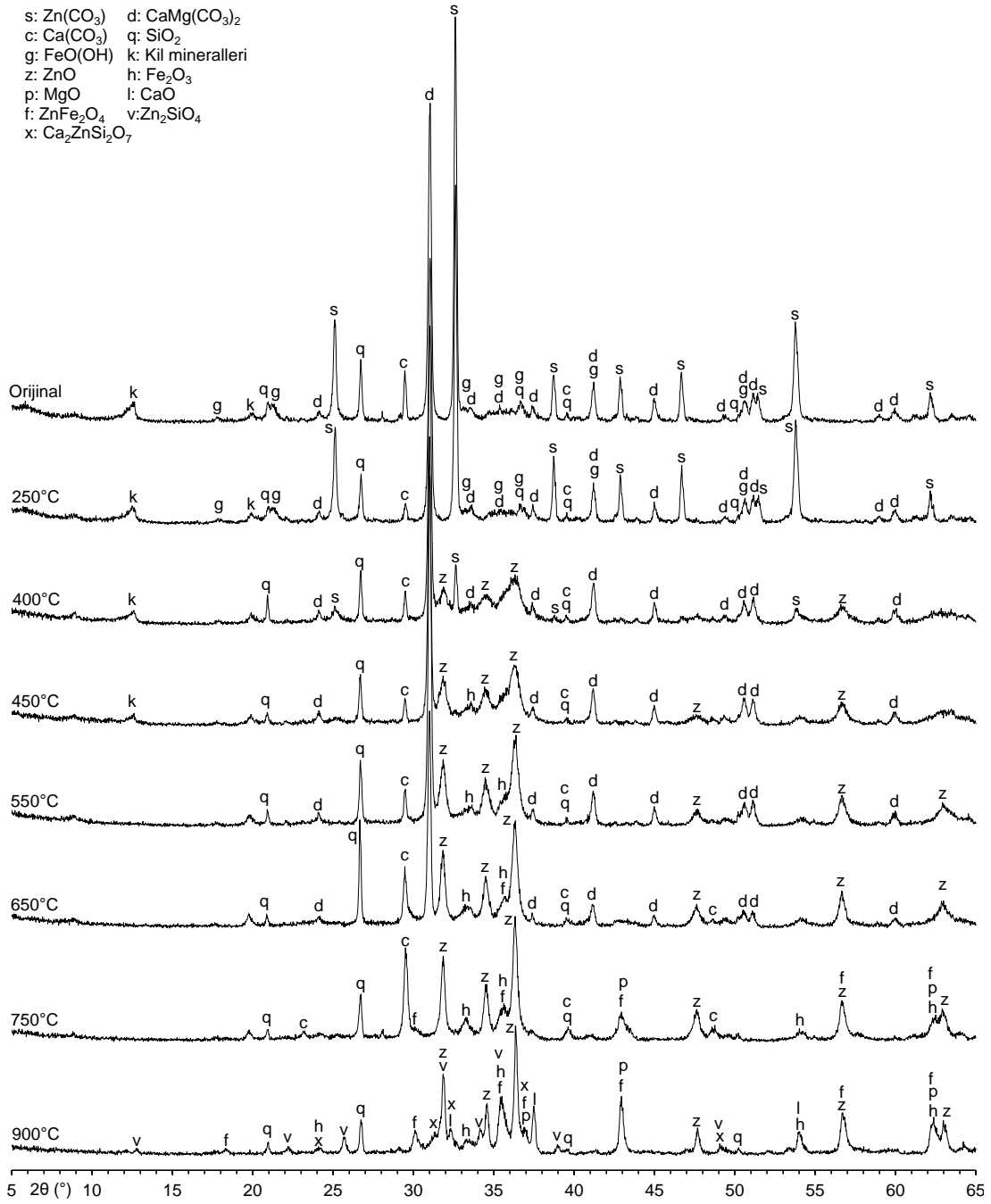
Şekil 5.16. Zn çözünme oranlarına katı/sıvı oranının etkisi.

Çizelge 5.4. Pb çözünme oranlarına katı/sıvı oranının etkisi.

Katı/sıvı Oranı (g/mL)	Pb Çözünme Oranı (%)
0,075	51,3
0,10	53,8
0,15	52,6

5.2. Isıl Önişlemin Simitsonit Cevher Numunesi Üzerindeki Etkileri

Bölüm 3.2.'de verilen literatür özetleri dikkate alındığında ısıl önişlemin simitsonit cevherlerinin yapısal özellikleri üzerindeki etkilerinin detaylı bir biçimde çalışılmadığı görülmüş olup farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısıl önişlemlerin kullanılan simitsonit cevher numunesinin üzerinde oluşturduğu değişimler XRD, TG/DTA ve FT-IR analizleri kullanılarak ilk kez detaylı bir biçimde ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. İlk olarak, Şekil 4.4.'te sunulan ve orijinal (doğal haldeki) simitsonit cevher numunesine ait DTA eğrisinden yola çıkılarak seçilen 250, 400, 450, 550, 650, 750 ve 900°C sıcaklıklarda orijinal numune sabit 1 saat süre boyunca ısıtılmış ve ısıtma işlemi sonrasında elde edilen numunelere ait XRD desenleri, orijinal numunenin deseni ile birlikte, Şekil 5.17.'de topluca verilmiştir.

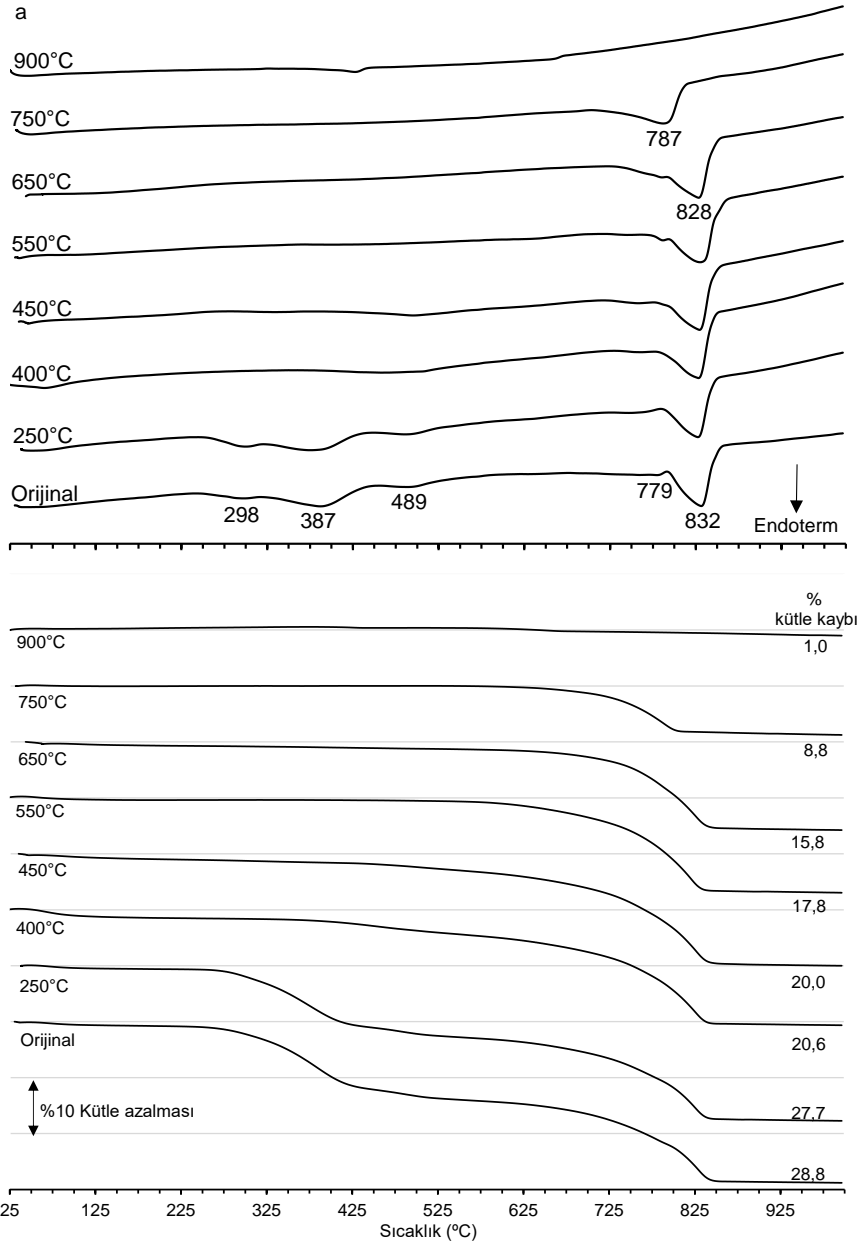


Şekil 5.17. Farklı sıcaklıklarda ısıl önışlemeden geçirilmiş numunelerin XRD desenleri.

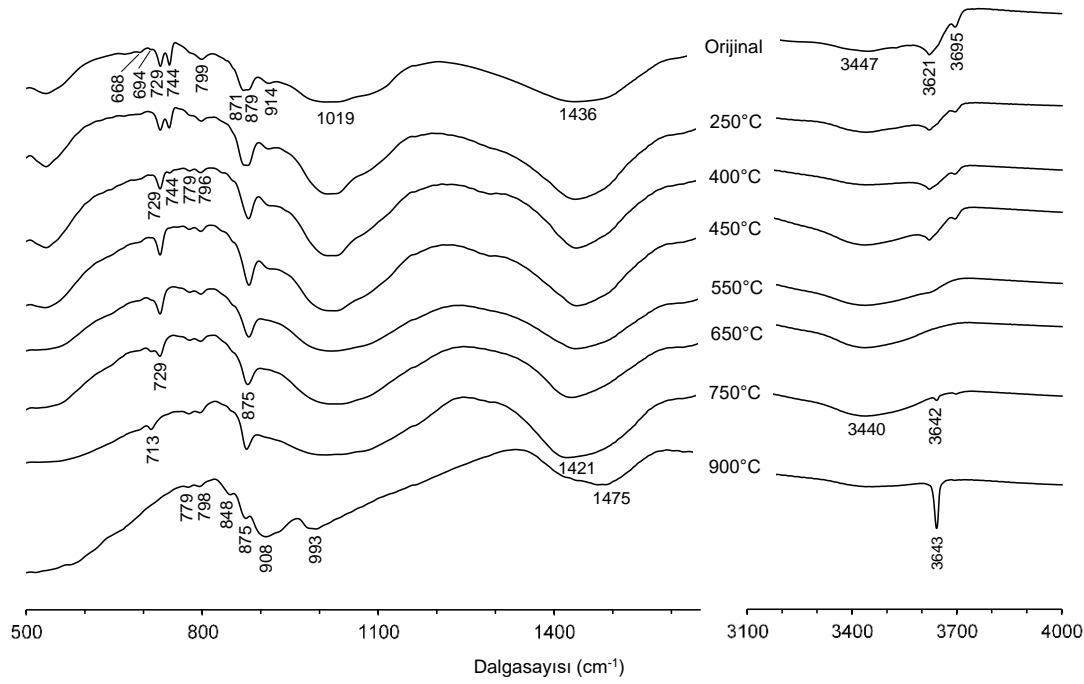
Şekil 5.17.'de verilen XRD desenleri incelendiğinde, 250°C sıcaklıkta ısıtma sonrasında numunede bulunan simitsonit ile gang minerallerine ait piklerde önemli bir değişim olmadığı gözlemlenmiştir. Sıcaklığın 400°C'ye yükseltilmesi sonrasında numunede bulunan simitsonite ait piklerin şiddetlerinin azaldığı, sıcaklığın 450°C'ye yükseltilmesi sonrasında ise bu piklerin hemen hemen tümüyle kaybolduğu ve ZnO piklerinin oluştuğu görülmektedir. Ayrıca, 400°C ve 450°C sıcaklıklarda götite ait pikler de desende kaybolmuş ve götitin bozunması

sonucu oluşan hematite ait yeni pik 450°C'de görülmeye başlanmıştır (Ucyildiz ve ark., 2017). 550°C'de gerçekleştirilen ısıtma işlemi sonrasında ZnO piklerinin şiddetleri artarken kaolin grubu mineral(ler)e ait olduğu düşünülen pik ($2\theta=12,54^\circ$), kil analizi için hazırlanan 500°C'de fırınlanmış numunenin XRD deseninde (Şekil 4.7.) olduğu gibi kaybolmuştur. Isıtma işlemi sıcaklığının 650°C'ye yükseltilmesiyle beraber XRD deseninde çinko ferrit ($ZnFe_2O_4$) fazına ait piklerin ortaya çıktığı görülmektedir. 750°C ve 900°C'de yapılan ısıtma işlemleri sonrasında da dolomit ile kalsit pikleri kaybolmakta ve MgO ile CaO fazlarına ait yeni pikler ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, 900°C sıcaklıkta ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin XRD deseninde $Ca_2ZnSi_2O_7$ (hardistonit) ve Zn_2SiO_4 (willemit) gibi yeni fazlara ait pikler de yer almaktadır.

XRD desenlerinde gözlenen değişimler Şekil 5.18.'de verilen TG/DTA eğrilerinden ve Şekil 5.19.'da verilen FT-IR spektrumlarından da görülebilmektedir. DTA eğrilerinde orijinal numunede 298, 387, 489, 779 ve 832°C'de götit, simitsonit, kil mineralleri, dolomit ve kalsit için gözlenen pikler sıcaklık artışına bağlı olarak sırayla kaybolmaktadır. TG eğrilerine de bu durum yansımış ve orijinal numunede %28,8 olan kütle azalması, numunede bulunan minerallerin artan sıcaklıkta gerçekleştirilen ısıtma işlemleri sonrasında bozunması sonucu 900°C sıcaklıkta %1,0 değerine düşmektedir. FT-IR spektrumları (Şekil 5.19.) incelendiğinde ise orijinal numunede 744 cm^{-1} dalgasayısı ile simitsonite ait karakteristik pikin ısıtma işlemi sıcaklığının 450°C'ye yükseltilmesiyle spektrumdan kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca, numunede bulunan götit, kil mineralleri, dolomit ve kalsite ait $668, 694, 729, 871, 914, 1019, 3621$ ve 3695 cm^{-1} dalgasayılarındaki pikler ısıtma işlemi sıcaklığının artırılmasıyla sırayla kaybolurken, 750°C sıcaklıktaki ısıtma işlemi sonrasında dolomitin bozunmasıyla ($CaMg(CO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + MgO + CO_2$) 713 cm^{-1} dalgasayısındaki kalsite ait karakteristik pikin daha belirgin hale geldiği görülmektedir. 900°C sıcaklıktaki ısıtma işlemi sonrasında ise kalsite ait 713 cm^{-1} dalgasayısındaki pik kaybolmakta, 848 ve 908 cm^{-1} dalgasayılarında oluşan CaO ve MgO fazlarına ait pikler ile 3642 cm^{-1} dalgasayısında numunede bulunan O-H bağlarının gerilmesinden kaynaklanan piklerin oluştuğu görülmektedir (Shahraki, Mehrabi ve Dabiri, 2009; Mohammed ve ark., 2013; Khachani ve ark., 2014; Khorshidi ve Azadmehr, 2017; Sutapa ve ark., 2018).



Şekil 5.18. Farklı sıcaklıklarda ısıl önışlemeden geçirilmiş numunelerin a) DTA ve b) TG eğrileri.



Şekil 5.19. Farklı sıcaklıklarda ısıl önişlemeden geçirilmiş numunelerin FT-IR spektrumları.

5.3. Farklı Sıcaklıklardaki Isıl Önişlemlerin Simitsonit Cevherinin Sodyum Hidroksit Çözeltilerinde Çözeltiye Alınması Üzerindeki Etkileri

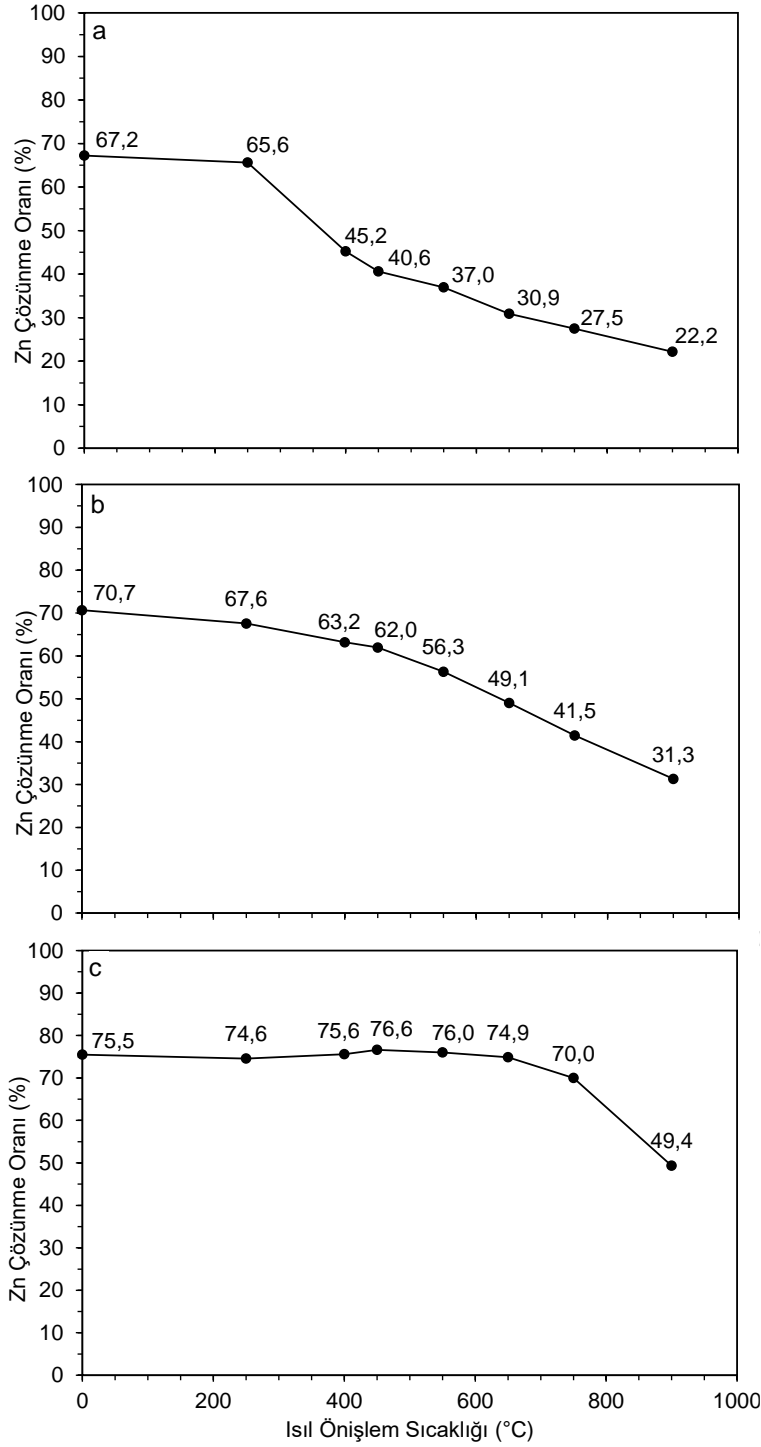
Simitsonitin çözeltiye alınması çalışmalarından olan Morgan ve Gray (1950) ile Zhang ve ark. (2013) simitsonitin çözeltiye alma işleminden önce ısıtılarak çinko oksit formuna dönüştürülmesinin sodyum hidroksit çözeltilerinde yapılan çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen çinko çözünme oranını artırdığını bildirirken, Baroch, Hilliard ve Lang (1953) ile Mujahed (1966) sodyum hidroksit çözeltilerinde çinko karbonatın, çinko oksit ile elde edilen benzer çözeltilere kıyasla daha yüksek miktarda çözünmüş çinko içeren çözeltiler oluşturabildiğini ve bundan dolayı da simitsonit cevherlerinin herhangi bir ısıl önişlem uygulanmadan doğrudan sodyum hidroksit çözeltileri içinde çözeltiye alınmasının daha avantajlı olacağını bildirmişlerdir. Diğer taraftan, Morgan ve Gray (1950), ısıl önişlem yoluyla liç sonrasında oluşan çinko yüklü çözelti içinde karbonat birikmesinin olmadığını ve dekantasyon ile filtrasyon işlemlerinin de görece kolaylaştığını belirtmişlerdir. Buna karşılık, Baroch, Hilliard ve Lang (1953), Youcai ve Chenglong (2017) ve Ehsani ve Obut (2019) çözeltideki karbonatın çeşitli metotlarla çözeltiden ayrılabilirliğini bildirmişlerdir. Ek olarak, Zhao ve Liu (2011) yüklü çözeltideki çözünmüş karbonatın çinkonun elektrolitik kazanımı üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığını bildirmişlerdir.

Yukarıdaki paragrafta bahsedilen ve farklı açılardan değerlendirilebilecek olan ısıtma işleminin etkisi, bu tez kapsamında, sodyum hidroksit çözeltilerinde çözme sırasında çinkonun çözünme oranlarında (ve ilerleyen aşamada yüklü çözülden çinko kazanımı üzerinde) oluşturduğu değişimler açısından değerlendirilmeye çalışılmıştır. Isıtma işleminin etkisine yönelik olarak yapılan ve çalışma koşullarına ilişkin rakamsal değerlerin verildiği tek çalışma olan Zhang ve ark. (2013)'nin çalışmasında, hem orijinal hem de 400°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numune, 100°C'deki %20'lik NaOH (~6 M) çözeltisinde 4 saat süre ile 0,0125 g/mL katı/sıvı oranında çözültüye alma işlemine tabi tutulmakta olup (çinko çözünme oranları: orijinal numune için %81 ve ısıtma işleminden geçirilmiş numune için %93) bildirilen rakamsal veriler dikkate alınarak yapılan hesaplama göre çalışılan OH/Zn mol oranı yaklaşık 320 olmaktadır. Simitsonit ($ZnCO_3 + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{-2} + CO_3^{-2}$) ve çinko oksit ($ZnO + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow Zn(OH)_4^{-2}$) sodyum hidroksit çözeltilerindeki genel çözünme tepkimelerine göre gerekli OH/Zn mol oranları sırasıyla 4 ve 2 olup 320 OH/Zn mol oranı değerinde (ve aynı zamanda ticari anlamda oldukça düşük olan 0,0125 g/mL katı/sıvı oranında) ısıtma işleminin çinko çözünmesi üzerindeki etkisinin anlamlı bir biçimde incelenemeyeceği düşünülmektedir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında, ilerleyen paragraflarda da bahsedileceği üzere teorik değerlere daha yakın OH/Zn mol oranlarında (ve ticari anlam ifade edebilecek daha yüksek katı/sıvı oranında) deneysel çalışmalar gerçekleştirilerek ısıtma işleminin etkileri gözlenmeye çalışılmıştır.

Isıtma işleminin NaOH çözeltilerinde çözültüye alma işlemine etkisini tespit etmek amacıyla farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemlerden geçirilmiş simitsonit cevher numuneleri, sabit sıcaklık (25°C), süre (60 dakika), katı/sıvı oranı (0,15 g/mL) ve seçilen farklı NaOH derişimlerinde (3, 4 ve 8 M) ayrı ayrı çözültüye alınmıştır. Burada tekrar belirtmek gerekir ki Şekil 5.17.'de görüldüğü gibi numunedeki simitsonit ($ZnCO_3$) fazı, 250°C'deki ısıtma işlem sonrasında bozunmazken 400°C'deki ısıtma işlem sonrasında büyük oranda çinko oksite dönüşmekte (simitsonit halen var olmakta) ve 450°C'deki ısıtma işlem sonrasında ise simitsonit tümüyle çinko oksite dönüşmektedir.

Şekil 5.20.'de ısıtma işleminden geçirilmiş simitsonit cevher numunesinin 3, 4 ve 8 M NaOH derişimlerindeki çözeltilerde çözültüye alınması sonrasında elde edilen

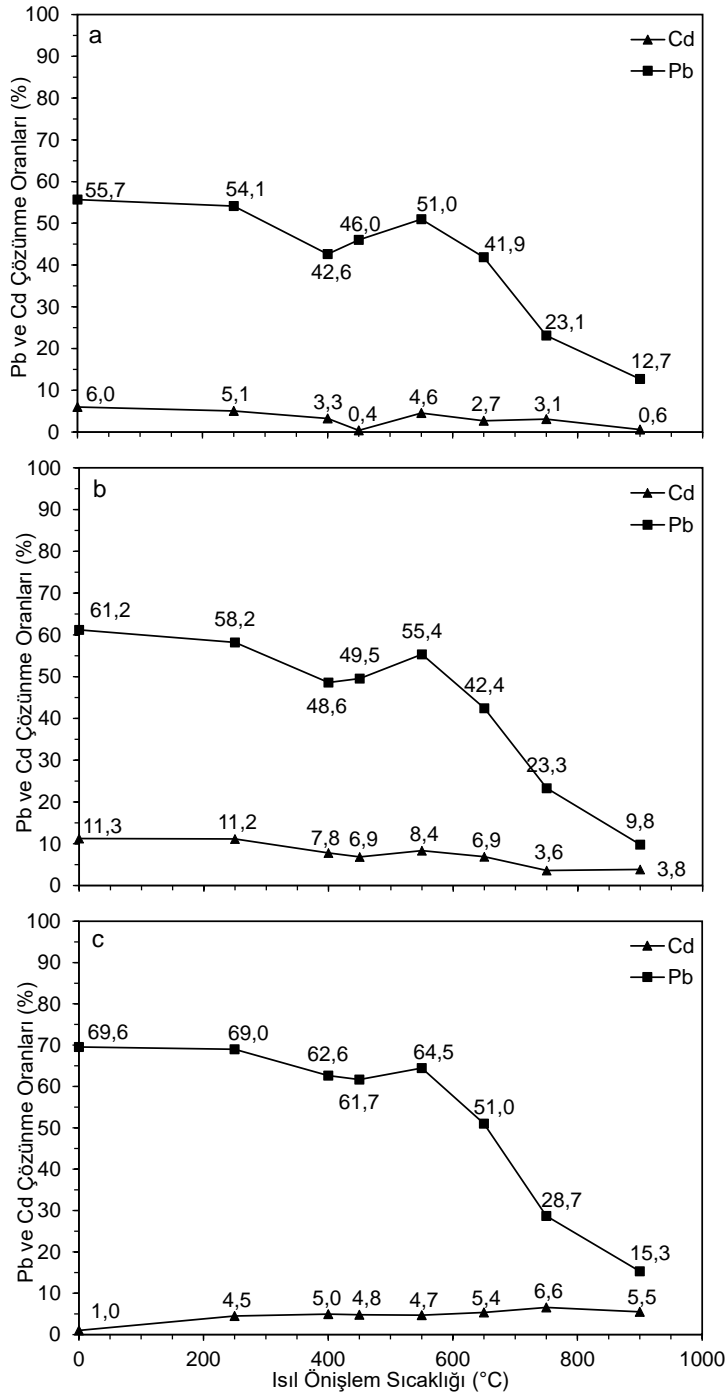
Çinko özünme oranları verilmektedir. 3 M NaOH derişiminde farklı sıcaklıklarda ısııl önişlemeden geçirilmiş simitsonit cevher numuneleri ile gerçekleştirilen çözeltiye alma deneyleri sonrasında elde edilen Zn özünme oranlarına bakıldığında (Şekil 5.20a.) 250°C'deki ısııl önişleme birlikte çinko çözünme oranı değerlerinin hızlı bir biçimde azalmaya başladığı görülürken, 4 M NaOH derişiminde yapılan çözeltiye alma işlemleriyle elde edilen çinko çözünme oranlarının daha düzenli bir düşüş sergilediği görülmektedir. 8 M NaOH derişiminde farklı sıcaklıklarda ısııl önişlemeden geçirilmiş numunelerin çözeltiye alınmaları sonrasında elde edilen Zn özünme oranlarına bakıldığında (Şekil 5.20c.) ise 750°C ısııl önişlem sıcaklığına kadar Zn özünme oranlarında yatay bir trend varken sıcaklığın 750°C'nin üzerine yükseltilmesiyle çinko çözünme oranlarında 3 M ve 4 M NaOH derişimlerine benzer biçimde düşüşler gerçekleşmektedir. Tüm NaOH derişimlerinde ısııl önişlem sıcaklığının artışına bağlı olarak çinko çözünme oranlarında meydana gelen azalmalara sodyum hidroksit çözeltisinde daha az çözündüğü bilinen $ZnFe_2O_4$ ve Zn_2SiO_4 gibi fazların oluşması sebep olmaktadır (Baroch, Hillard ve Lang, 1953; Muhajed, 1966; Xia ve Pickles, 1999; Zhao ve Stanforth, 2000b; Zhang ve ark., 2013; Stefanova, Aromaa ve Forsen, 2015; Youcai ve Chenglong, 2017; Kaya, Hussaini ve Kursunoglu, 2020). Burada, tekrar belirtmek gerekir ki $ZnCO_3$ 'ün genel çözünme tepkimesi için OH/Zn mol oranı 4 iken ZnO için OH/Zn mol oranı 2'dir. 3, 4 ve 8 M NaOH derişimi için orijinal numune dikkate alındığında uygulanan OH/Zn mol oranları 6,72, 8,96 ve 17,93 iken ZnO'ya dönüşümün tamamen olduğu 450°C sıcaklık için uygulanan OH/Zn mol oranları 6,06, 8,08 ve 16,16'dır. 450°C ve daha yüksek sıcaklıklardaki ısııl önişlemler sonrasında teorik OH/Zn mol oranına kıyasla çok daha yüksek OH/Zn mol oranlarında çalışılmasına rağmen yine de daha düşük Zn özünme oranı değerleri elde edilmektedir. Ayrıca, 0,15 g/mL katı/sıvı oranına göre hesaplanmış belli miktardaki numune, 450°C'de ısııl önişlemi takiben (ağırlığı azaldıktan sonra) sonra azalan katı/sıvı oranına bakılmaksızın, 3, 4 ve 8 M NaOH çözeltisinde çözeltiye alma işlemine de tabi tutulmuştur (Hesaplanan OH/Zn mol oranları yükselerek 6,99, 9,33 ve 18,64 olmaktadır.). Bu durumda, ulaşılan Zn özünme oranı değerleri ise beklendiği gibi yükselerek sırasıyla %48,3 (Pb: %47,3), %70,4 (Pb: %55,4) ve %77,1 (Pb: %62,8) olmaktadır.



Şekil 5.20. Isıl önışlemden geçırılmış numunelerin a) 3 M, b) 4 M ve c) 8 M NaOH derışimindeki çözeltilerde çözündürülmesi sonrasında elde edilen Zn çözüme oranları.

Şekil 5.21.'de farklı sıcaklıklarda ısıl önışlemden geçırılmış simitsonit cevher numunelerinin 3, 4 ve 8 M NaOH derışimlerinde ayrı ayrı çözeltiliye alınması sonrasında elde edilen Pb ve Cd çözüme oranları verilmektedir. Pb çözüme oranlarında ısıtma sıcaklığının artırılmasıyla önce bir azalma olduğu ve 450°C ile

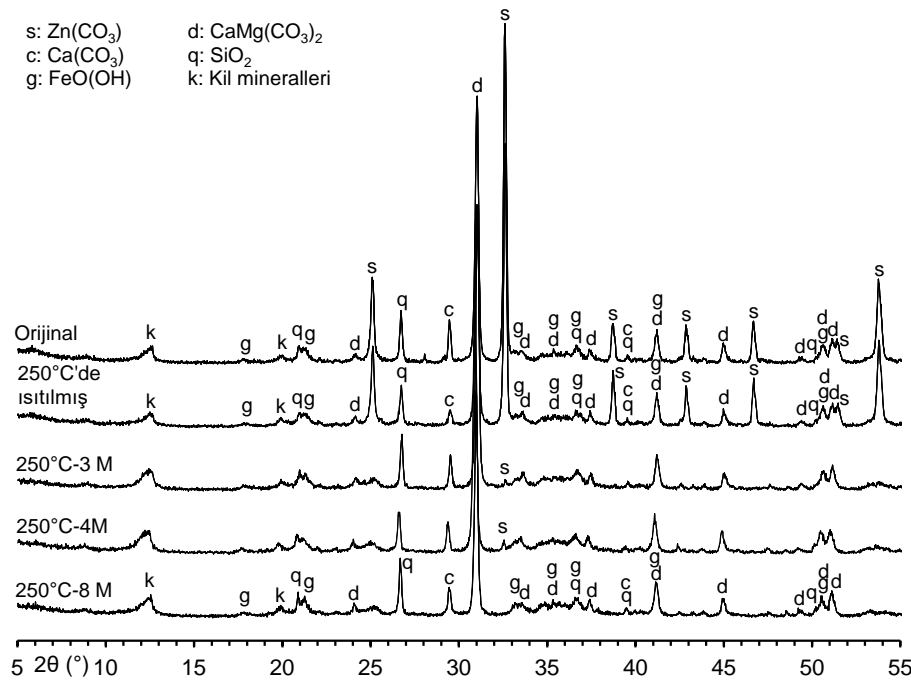
550°C'de ısıl önişlem sonrasında bir artış olduğu ve ısıl önişlem sıcaklığının daha da arttırılmasıyla Pb çözüme oranlarında ciddi azalmaların meydana geldiği görölmektedir. Özellikle 550°C'de kurşunun çözüme oranlarındaki artışın sebebine ilişkin, kurşunun numune içindeki düşük miktarları nedeniyle, XRD, FT-IR, TG/DTA analizlerinden faydalanılamamıştır. Bunu belirlemeye yönelik ileride daha ayrıntılı çalışmaların yapılması gerekmektedir. Isıtma işlemi yapılan tüm sıcaklıklarda ve NaOH derişimlerinde Pb çözüme oranlarının, orijinal numunenin tüm NaOH derişimindeki Pb çözüme oranlarından düşük olduğu gözlemlenmiştir. Kadmiyumun çözüme oranları incelendiğinde (Şekil 5.21.) ise 3, 4 ve 8 M NaOH derişimlerinde Cd çözüme oranlarının ısıl önişlem sıcaklığının arttırılmasıyla önemli bir değişim göstermediği ve Cd çözüme oranlarının tüm sıcaklık ve NaOH derişimlerinde genel olarak düşük bir seviye izlediği görölmektedir. Bu durumun, kadmiyumun NaOH çözeltilerinde çözünlüğünün düşük olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir (Dirkse, 1986; Moradkhani ve ark., 2012).



Şekil 5.21. Isıl önışlemeden geçirilmiş numunelerin a) 3 M, b) 4 M ve c) 8 M NaOH derişimindeki çözeltilerde çözüldürülmesi sonrasında elde edilen Pb ile Cd çözünmeye oranları.

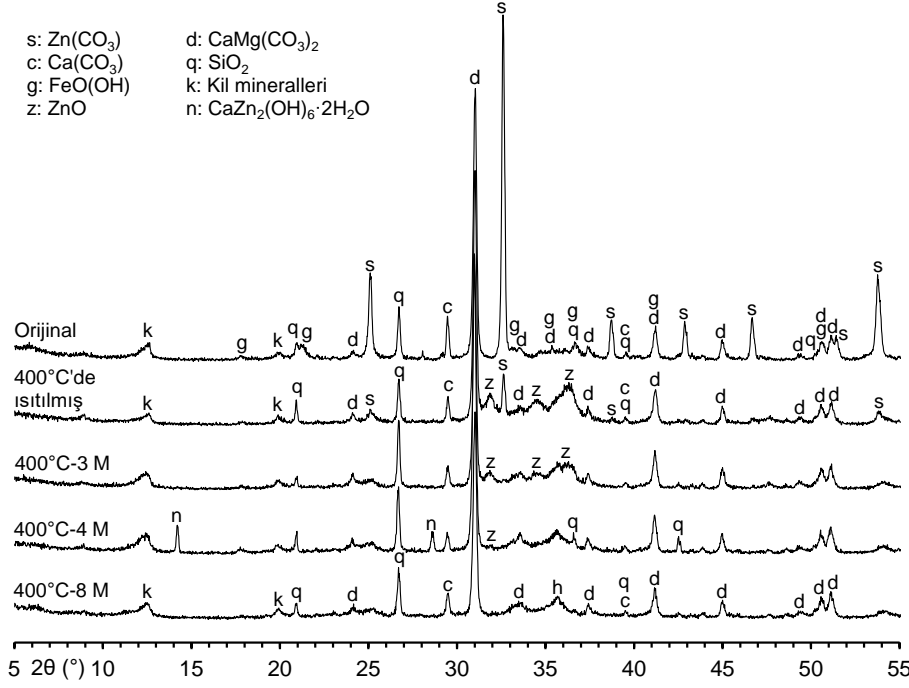
Şekil 5.22.'de orijinal numune, 250°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune ve 250°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin 3, 4 ve 8 M NaOH derişimlerinde çözeltilere alınması sonrasında oluşan çözünmeyen kalan katıların XRD desenleri verilmektedir. Orijinal numunede bulunan simitsonite ait pikler 250°C'deki ısıl önışlem sonrasında büyük ölçüde değişmezken, 250°C'de ısıl önışlemeden

geçirilmiş numunenin hem 3 M hem de 4 M NaOH derişimindeki çözeltilerde çözeltiliye alınması sonrasında elde edilen çözünenmeden kalan katıların XRD desenlerinde simitsonite ait pikler çok düşük şiddette gözlenmektedir. Bu nedenle, 250°C'de ısıtılmış numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişimindeki çözeltilerde çözündürülmesi sonrasında ulaşılan Zn çözünme oranları sırasıyla %65,6 ve %67,6 olurken orijinal numunenin Zn çözünme oranları sırasıyla daha yüksek değerler olan %67,2 ve %70,7'dir. 250°C'de ısıtılmış numunenin 8 M NaOH derişimindeki çözeltilerde çözeltiliye alınması sonrasında oluşan çözünenmeden kalan katısına ait XRD deseninde simitsonite ait piklerin, orijinal numunenin 8 M NaOH derişiminde çözeltiliye alınması sonrasında çözünenmeden kalan katısına ait XRD desenine (Şekil 5.9.) benzer şekilde tümüyle desenden kaybolduğu görülürken, Zn çözünme oranları, orijinal numunede %75,5, 250°C'de ısıtılmış numunede ise bir miktar düşerek %74,6 olarak gerçekleşmiştir. 250°C'de ısıtılmış numunenin tüm NaOH derişimlerinde çözeltiliye alınmaları sonrasında belirlenen XRD desenlerinde numunede simitsonit ile birlikte bulunan dolomit, kuvars, kalsit, kil mineralleri ve götitin varlıklarını korudukları görülmektedir.



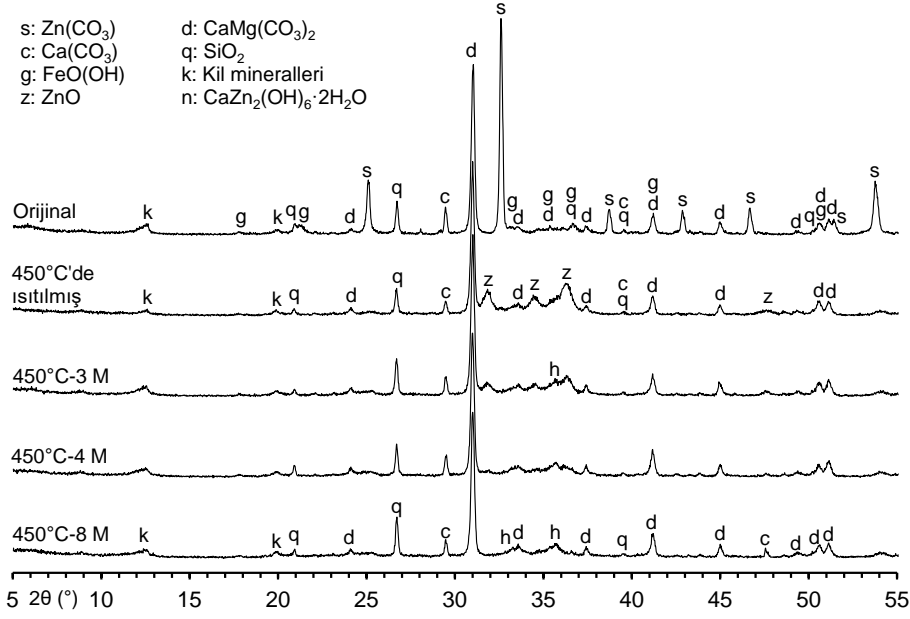
Şekil 5.22. Orijinal numune, 250°C'de ısıtılmış numune ve 250°C'de ısıtılmış numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünenmeden kalan katıların XRD desenleri.

Şekil 5.23.'te orijinal numune, 400°C'de ısıtılmış numune ve 400°C'de ısıtılmış numunenin 3, 4 ve 8 M NaOH derişimlerinde çözeltilmeye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünen kalın katılarının XRD desenleri verilmektedir. Şekil 5.23.'te verilen XRD desenleri incelendiğinde, 400°C'de ısıtılmış numunede hem simitsonit hem de simitsonitin kısmi bozunması nedeniyle gözlenen XRD piklerinden sadece simitsonit pikleri tümüyle kaybolmakta ve ZnO piklerinin şiddetlerinde kısmi düşüşler olmaktadır. Buna istinaden, 3 M NaOH derişimindeki çözümlerde çözümlendirme sonrasında orijinal numunenin Zn çözümlendirme oranı %67,2 iken 400°C'de ısıtılmış numunenin Zn çözümlendirme oranı azalarak %45,2 olmaktadır. 3 M NaOH derişimde yaşanan düşüşe benzer şekilde 4 M NaOH derişiminde de 400°C'de ısıtılmış numunenin Zn çözümlendirme oranı (%63,2) orijinal numuneye (%70,7) göre düşüş göstermiştir. Ancak, buradaki yüksek orandaki farkın esas olarak, 400°C'de ısıtılmış numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözümlerde çözümlenmesi sonrasında belirlenen XRD deseninde, orijinal numunenin XRD desenindeki (Şekil 5.2.) kıyasla, gözlenen daha şiddetli sulu kalsiyum zinkat piklerinin varlığı yani $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ katısının oluşarak çinkonun çözümlendirme kalın katılarla atılmasıdır. Orijinal ve 400°C'de ısıtılmış numunenin 8 M NaOH derişimindeki çözümlerde çözümlenmesi sonrasında elde edilen çözümlendirme kalın katılarının XRD desenlerinde yüksek NaOH derişimi nedeniyle hem simitsonite, hem ZnO'ya hem de sulu kalsiyum zinkata ait pikler görülmemektedir. Buna göre, orijinal ve 400°C'de ısıtılmış numunenin 8 M NaOH derişimindeki çözümlerde çözümlenmesi sonrasında elde edilen Zn çözümlendirme oranları birbirlerine çok yakın olan, sırasıyla, %75,5 ve %75,6 değerlerindedir.



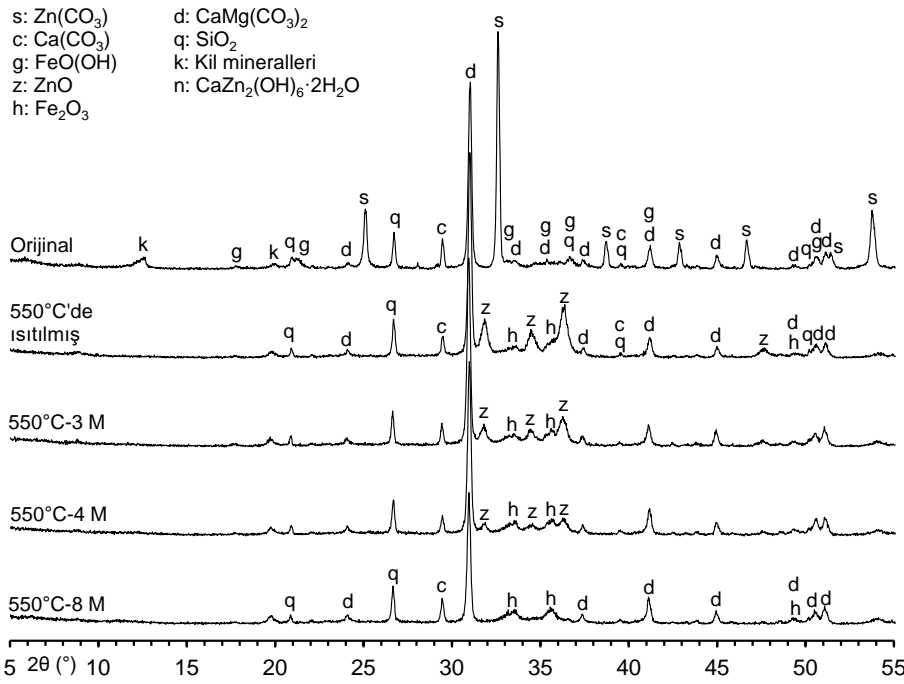
Şekil 5.23. Orijinal numune, 400°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune ve 400°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen katıların XRD desenleri.

Şekil 5.24.'te orijinal numune, 450°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune ve 450°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin 3, 4 ve 8 M NaOH derişimlerinde çözeltiye alınması sonrasında oluşan çözünmeyen katıların XRD desenleri verilmektedir. 400°C'de (Şekil 5.23.) ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin XRD deseninde görülen simitsonite ait piklerin 450°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin deseninden tümüyle kaybolduğu gözlenmektedir. 3 M ve 4 M NaOH derişimlerinde 400°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin Zn çözüme oranları sırasıyla %45,2 ve %63,2 iken 450°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin Zn çözüme oranları azalarak sırasıyla %40,6 ve %62,0 olmaktadır. 450°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunede simitsonitin tamamının ZnO formunda olmasına karşın 3 M ve 4 M NaOH derişimlerindeki çözeltilerde çözme sonrasında Zn çözüme oranlarının düşük kalmasının ZnO'nun NaOH çözeltilerinde çözünlüğünün simitsonite göre daha düşük olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir (Baroch, Hillard ve Lang, 1953; Muhajed, 1966). NaOH derişiminin 8 M'ye artırılmasıyla 450°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin çözeltiye alınması sonrasında çözünmeyen katıların XRD deseninde görülen ZnO'ya ait pikler tümüyle kaybolmuş olup %76,6 ile en yüksek Zn çözüme oranına ulaşılmıştır.



Şekil 5.24. Orijinal numune, 450°C'de ısıtılmış numune ve 450°C'de ısıtılmış numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri.

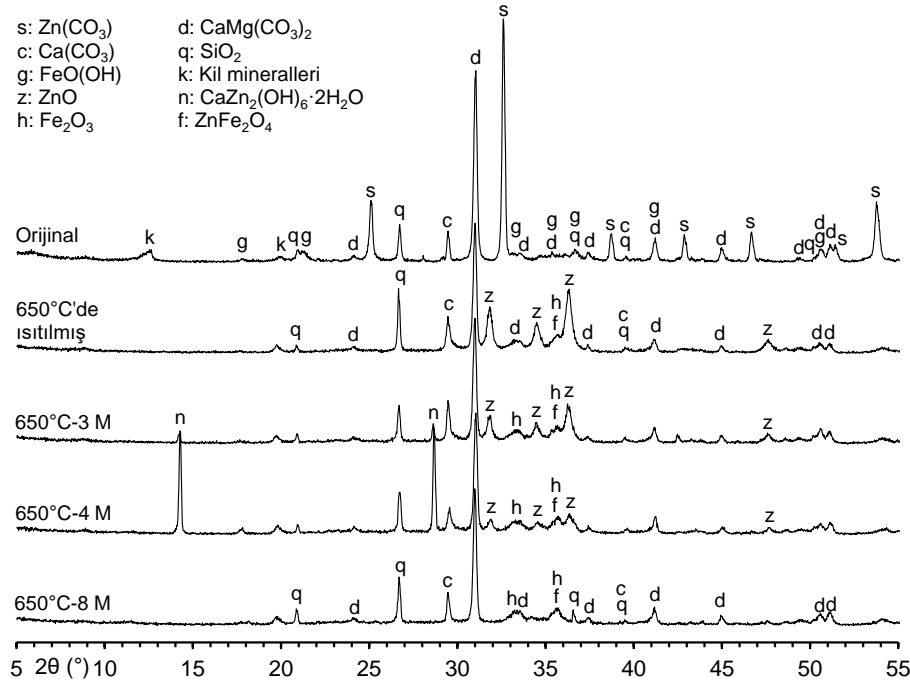
Şekil 5.25.'te orijinal numune, 550°C'de ısıtılmış numune ve 550°C'de ısıtılmış numunenin 3, 4 ve 8 M NaOH derişimlerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katıların XRD desenleri verilmektedir. 550°C'de ısıtılmış numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişimlerinde çözeltilerde çözündürülmesiyle elde edilen Zn çözünme oranları sırasıyla %37,0 ve %56,3'tür. 550°C'de ısıtılmış numunenin 8 M NaOH derişimindeki çözeltide çözeltiye alınması sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katının XRD deseninde ZnO'ya ait pikler yine görünmemekte ve yine yüksek olan %76,0'lık çinko çözünme değerine ulaşılmıştır. 400°C ve 450°C'de ısıtılmış numunelerin tüm NaOH derişimlerinde olduğu gibi 550°C ısıtılmış sıcaklığı için de yine dolomit, kuvars ve kalsite ait piklerin çözünmeden kalan katıların XRD desenlerinde varlıklarını korudukları görülmektedir.



Şekil 5.25. Orijinal numune, 550°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune ve 550°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeyen katıların XRD desenleri.

Şekil 5.26.'da orijinal numune, 650°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numune ve 650°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin 3, 4 ve 8 M NaOH derişimlerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katıların XRD desenleri verilmektedir. 650°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişimlerdeki çözeltilerde çözeltiye alınması sonrasında çözünmeyen kalan katıların XRD desenlerinde, bu sıcaklıkta oluşan, $ZnFe_2O_4$ (franklinit) fazına ait pikler ile ZnO 'ya ait piklerin gözlenmesinin yanı sıra; orijinal numunenin 4 M NaOH derişiminde çözüldürülmesi ile oluşan çözünmeyen kalan katısının XRD desenine (Şekil 5.2.) benzer şekilde, 3 M NaOH derişiminde düşük, 4 M NaOH derişiminde ise daha yüksek şiddette sulu kalsiyum zinkat piklerinin varlığı da dikkati çekmektedir. Bu nedenle, 650°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişimlerdeki çözeltilerde çözüldürülmesi sonucunda sırasıyla daha da düşük olan %30,9 ve %49,1'lik Zn çözüme oranı değerleri elde edilmektedir. 650°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin 8 M NaOH derişimindeki çözeltide çözeltiye alınması sonrasında elde edilen çözünmeyen kalan katısının XRD deseninde ise sulu kalsiyum zinkata ait pikler bulunmamakta, ancak $ZnFe_2O_4$ fazına ait pik halen varlığını korumaktadır. Dolayısıyla, 650°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin 8 M NaOH

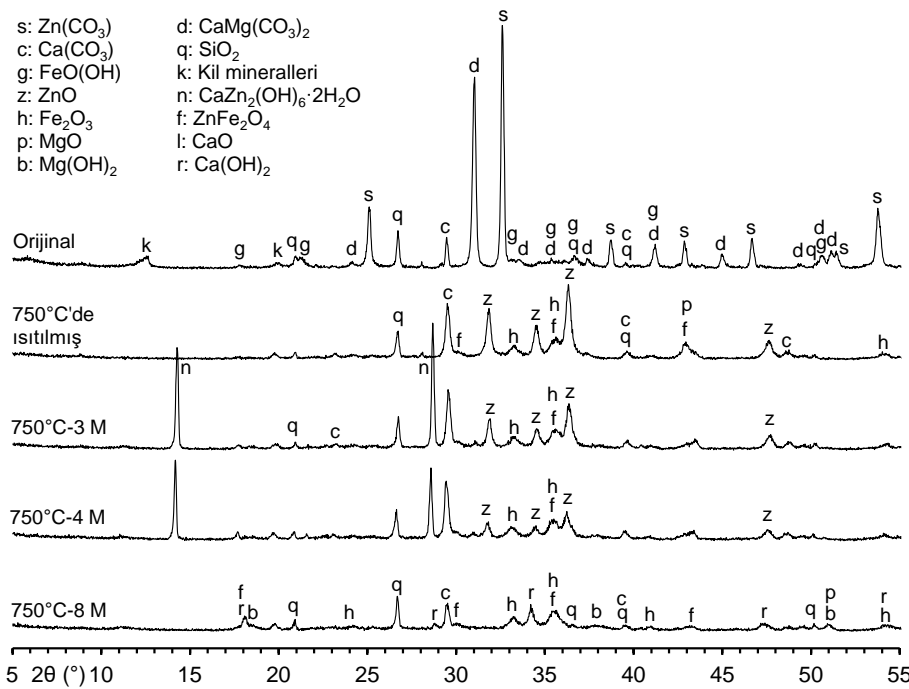
derişimindeki çözültide çözüldürülmesi sonrasında 550°C'deki ısıtma işlemi sıcaklığına kıyasla kısmen azalmış Zn çözünme oranı (%74,9) elde edilmiştir.



Şekil 5.26. Orijinal numune, 650°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numune ve 650°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözültülerinde çözültüye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri.

Şekil 5.27.'de orijinal numune, 750°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numune ve 750°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin 3, 4 ve 8 M NaOH derişimlerinde çözültüye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katıların XRD desenleri verilmektedir. 750°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişimlerinde çözültüye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenlerine bakıldığında, 650°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişimlerinde belirlenen XRD desenlerine benzer şekilde ZnO, ZnFe₂O₄ fazı ve sulu kalsiyum zinkata ait pikler görülmekte olup bunların şiddetleri daha yüksektir. Bunun bir sonucu olarak da elde edilen Zn çözünme oranı değerleri 3 M ve 4 M NaOH derişimleri için sırasıyla daha düşük olan %27,5 ve %41,5'tir. 750°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin 8 M NaOH derişiminde çözültüye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katısının XRD deseni incelendiğinde, derişimin artırılması sebebiyle 3 M ve 4 M NaOH derişimleri için görülen sulu kalsiyum zinkata ait piklerin desende olmadığı, bununla birlikte franklinite ait piklerin

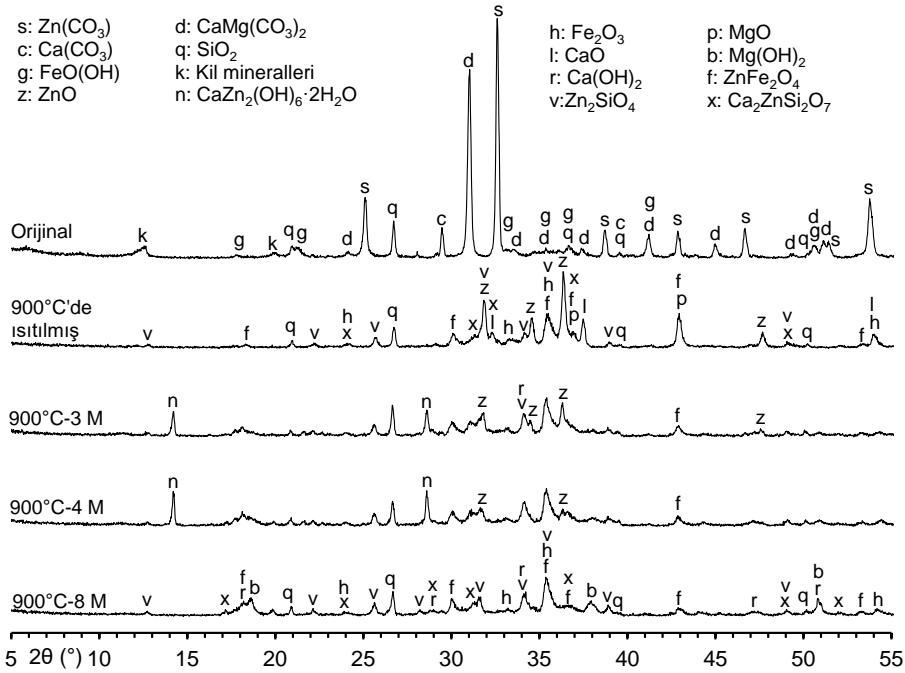
varlığını desende koruduğu görülmektedir. Ayrıca, 750°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş numunenin 8 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesi sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katısının XRD deseninde dolomitin bozunmasıyla oluşan MgO, MgO'nun çözünmesiyle oluşan Mg(OH)₂ ve kalsitin bir kısmının çözünüp daha sonra çökmesi sonucu oluşan Ca(OH)₂'ye ait pikler de görülmektedir. Mg(OH)₂ ile Ca(OH)₂ bileşiklerinin oluşumunun çözeltideki hidroksil iyonlarını tüketmesi ve çinko ferrit fazının halen çözünmeden katıda bulunması nedenlerinden ötürü 650°C için elde edilen Zn çözünme oranından (%74,9) daha düşük bir çözünme oranı (%70,0) elde edilmektedir.



Şekil 5.27. Orijinal numune, 750°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş numune ve 750°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltisinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katılarının XRD desenleri.

Şekil 5.28.'de orijinal numune, 900°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş numune ve 900°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş numunenin 3, 4 ve 8 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesi sonrasında oluşan çözünmeden kalan katılarının XRD desenleri verilmektedir. 900°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişiminde çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katılarının XRD desenleri incelendiğinde, 750°C'de ısıtılma işleminden geçirilmiş numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişimlerinde belirlenen XRD desenlerine göre daha düşük şiddette sulu kalsiyum zinkat pikleri

görülürken, franklinite ait pik şiddetlerinin yükseldiği görülmektedir. Bununla birlikte, orijinal ve orijinal numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişimlerinde çözeltiye alınması sonrasında oluşan çözünmeden kalan katıların XRD desenlerindeki (Şekil 5.2.) kalsit ve dolomite ait pikler, 900°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numuneye ait XRD desenlerinde ısıtma sonrasında bozunma nedeniyle gözlenmemektedir. Ayrıca, $ZnFe_2O_4$ fazı gibi NaOH çözeltilerinde çözünürlüğü düşük olan Zn_2SiO_4 ve $Ca_2ZnSi_2O_7$ fazlarına ait piklerin varlığı da dikkati çekmektedir (Baroch, Hillard ve Lang, 1953; Muhajed, 1966; Zhang ve ark., 2013; Vanaecker ve ark., 2014; Tsaimou, Tsakiridis ve Oustadakis, 2015; Kaya, Hussaini ve Kursunoglu, 2020). Bunlardan dolayı, 900°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin 3 M ve 4 M NaOH derişimlerinde çözeltilerde çözündürülmesiyle Zn çözünme oranları sırasıyla en düşük değerler olan %22,2 ve %31,3 değerlerine düşmektedir. Benzer biçimde, 900°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin 8 M NaOH derişiminde de Zn çözünme oranında düşüş meydana gelmiş ve %49,4'lük Zn çözünme oranı elde edilmiştir.



Şekil 5.28. Orijinal numune, 900°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numune ve 900°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin belirtilen derişimdeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri.

5.4. Çöktürme İşlemleri

Literatür çalışmaları incelendiğinde yüklü liç çözeltilerindeki çinkonun elektrokazanım veya Na_2S ile çöktürme gibi yöntemlerle elde edilebildiği görülmektedir (Naybour, 1968; Arouete, Blurton ve Oswin, 1969; Hewaidy, Sabra ve Nassif, 1979; St-Pierre ve Piron, 1986; St-Pierre ve Piron, 1990; Afifi ve ark., 1991; El-Shakre ve ark., 1994; Youcai ve Stanforth, 2001; Wang, Kirk ve Zhang, 2006; Sharifi ve ark., 2009; Zhang ve ark., 2014b; Abbar, Rushdi ve Al-Tameemi, 2017). Bunların dışında, bu çalışmada da uygulandığı gibi yüklü çözeltilerden çinkonun $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \leftrightarrow \text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ genel çökeltme tepkimesi uyarınca çinko oksit formunda çöktürülerek elde edilebilmesi de mümkündür (Li ve ark., 1999; Yamabi ve Imai, 2002; Zhang ve Mu, 2007; Moezzi, Cortie ve McDonagh, 2011). Çökeltme tepkimesinin, çözeltideki hidroksil iyonlarının çeşitli metotlarla çözeltiden uzaklaştırılmasıyla sağ tarafa doğru ilerleyerek ZnO katısını oluşturacağı görülmektedir (Chen ve ark., 2014).

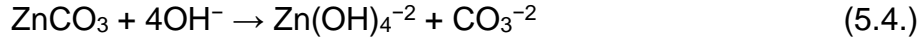
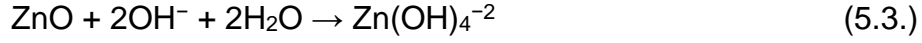
Bu çalışmada, seçilen NaOH derişimlerinde, hem orijinal hem de ısıt önışlemden geçirilmiş cevher numunelerine yapılan çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen yüklü çözeltilere derişik H_2SO_4 çözeltisi eklenerek çinkonun ZnO (teorik bileşimi: %80,35 Zn) formunda çöktürülmesine yönelik farklı koşullarda yapılan deneyler kıyaslamalı olarak gerçekleştirilmiş ve ısıt önışlemlerin çözeltiden çinko kazanımına etkileri ilk kez ortaya çıkarılmaya çalışılmıştır. Dolayısıyla, bu konuda çalışılacak çok sayıda deneysel parametre olması ve parametre aralıklarının da çok geniş olması sebepleriyle, yapılan ön denemelere istinaden belirlenen koşullarda kıyaslamalı çöktürme çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Orijinal numune ve 450°C 'de ısıt önışlemden geçirilmiş numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltilerde çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltilerine çözeltiye alma sonrasında yüklü çözeltide teorik olarak (orijinal numuneye göre) çinko çözünmelerinden sonra harcanmadan kalan NaOH'ı nötrleştirmek için hesaplanan miktarlarda derişik H_2SO_4 çözeltisi (9 mL) eklenmesiyle yapılan çöktürme işlemleri sonrasında elde edilen katıların çinko ve kurşun içerikleri ile ulaşılan çöktürme verimleri Çizelge 5.5.'te verilmektedir. Çöktürme verimleri incelendiğinde, 4 M NaOH derişimlerinde orijinal numunenin

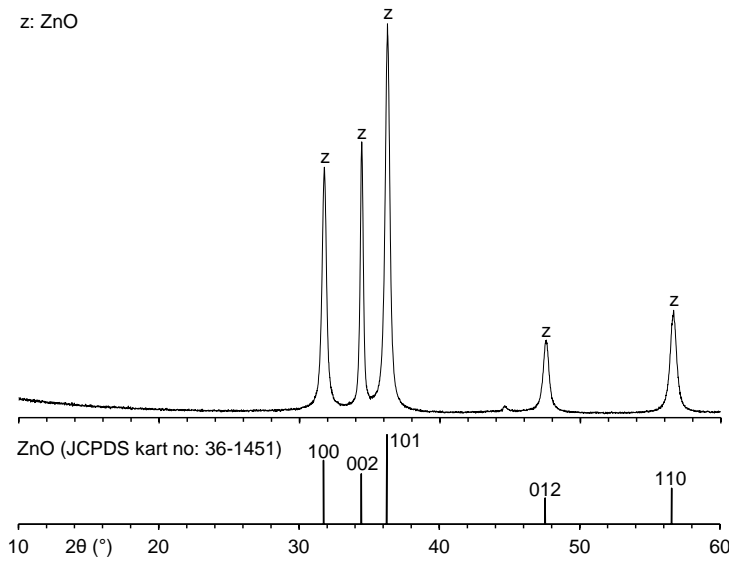
çözeltiye alınması sonrasında elde edilen yüklü çözülden gerçekleşen Zn çöktürme verimi %96,0 olmakta iken 450°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin 4 M NaOH derişiminde çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözelti ile gerçekleştirilen çöktürme işleminde %84,1'lik Zn çöktürme verimi elde edilmiştir. 450°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numune içinde oluşmuş çinko oksit fazının çözünme tepkimesi ile orijinal numune içindeki simitsonitin çözünme tepkimesi, sırasıyla, Eşitlik 5.3. ve Eşitlik 5.4.'te verilmektedir. 450°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözünmesinin Eşitlik 5.3.'teki tepkimeye göre gerektirdiği teorik OH/Zn mol oranı 2 iken çözeltiye alma deneyi bu oranın yaklaşık 4 katı olan 8,08 OH/Zn mol oranında gerçekleştirilmiştir. Bunun yanında, 4 M NaOH derişiminde orijinal numunenin çözünmesinin Eşitlik 5.4.'teki tepkimeye göre gerektirdiği teorik OH/Zn mol oranı ise 4 iken yapılan çözeltiye alma deneyi bu oranın yaklaşık 2,2 katı olan 8,96 OH/Zn mol oranında gerçekleştirilmiştir. Buradan anlaşılacağı gibi 450°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözeltiye alınma işlemi sonrasında oluşan yüklü çözeltide hidroksil iyonu miktarının, orijinal numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesi sonrasında oluşan yüklü çözeltideki hidroksil iyonu miktarına göre daha fazla olması daha yüksek hidroksil iyonu varlığında çözeltide daha fazla oranda çözünmeye istekli olan çinkonun çöktürme veriminin düşük olmasına sebep olmaktadır. Çöktürme sonucu elde edilen katılarda Zn ile beraber yüklü çözeltide bulunan Pb'nin de çöktüğü gözlenmektedir. Ayrıca, 450°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunenin kullanıldığı durumda hidroksil iyonu miktarının fazlalığına bağlı olarak çözünürlüğünün artması sebebiyle Pb çöktürme verimi %36,7 olan düşük bir değerde kalmaktadır (Escudero, Espinoza ve Tavera, 2013; Youcai ve Chenglong, 2017).

Çizelge 5.5. Orijinal ve 450°C'de ısıtma işleminden geçirilmiş numunelerin 4 M NaOH derişimindeki çözümlerinde çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözümlerinden çöktürmeyle elde edilen çökeltilerin kimyasal bileşimleri ve ilgili bileşenlerin çöktürülme verimleri.

NaOH Derişimi (M)	Zn içeriği (%)	Pb içeriği (%)	Zn çöktürme verimi (%)	Pb çöktürme verimi (%)
4	79,70	1,30	96,0	54,3
4 (450°C'de ısıtma işlemi)	78,36	0,97	84,1	36,7



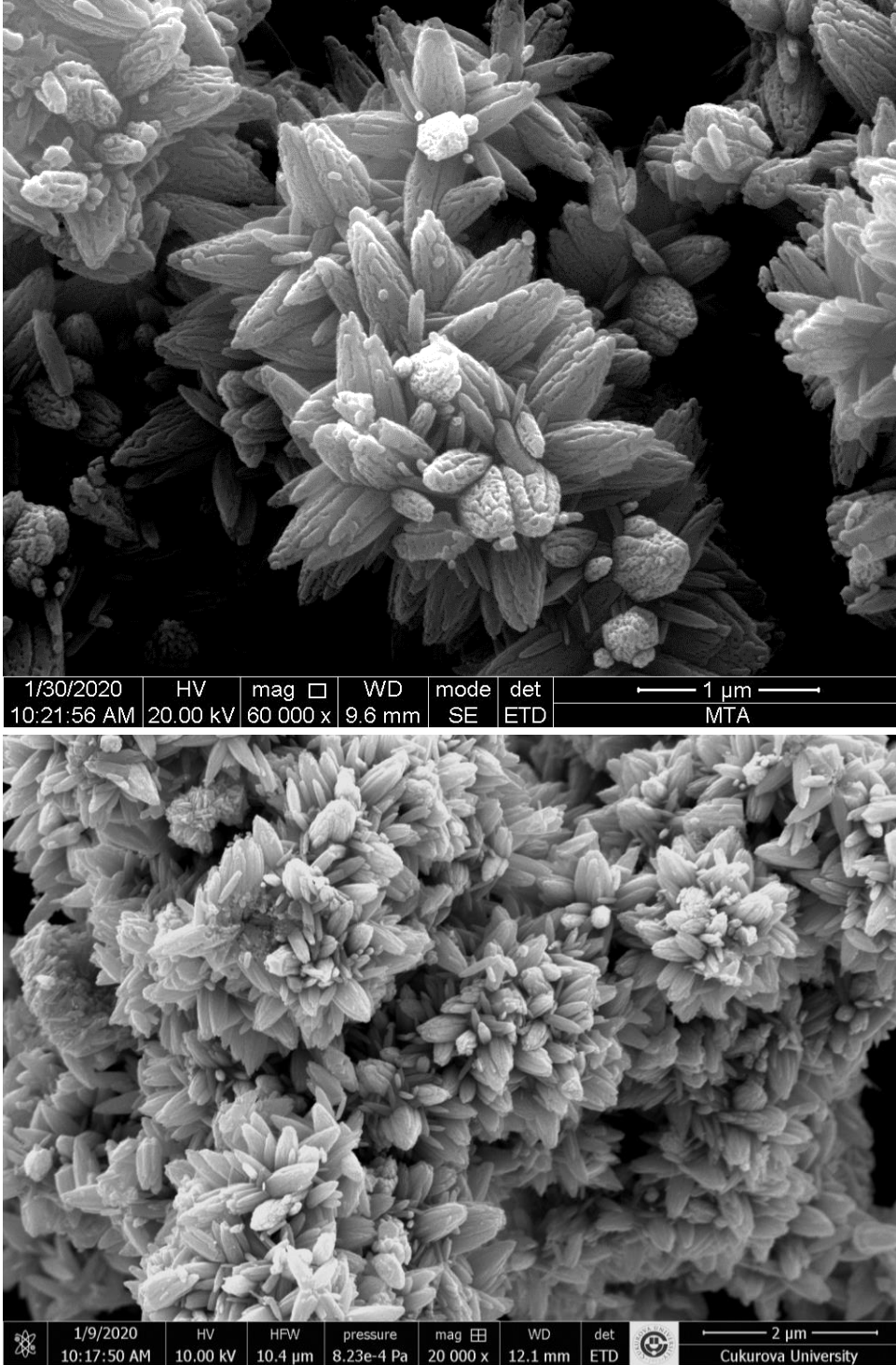
Şekil 5.29.'da, 4 M NaOH derişiminde orijinal numunenin çözeltiliye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltiliye 9 mL H₂SO₄ eklenmesiyle çöken katıya ait XRD deseni verilmektedir. Çöken katı ZnO'nun 100, 002, 101 ve 012 düzlemlerine ait Scherrer denkleminde (Oliveira ve ark., 2003) göre hesaplanan kristal boyları sırasıyla 31,2, 53,5, 29,5 ve 24,1 nm, ortalama kristal boyu ise 34,6 nm olarak hesaplanmıştır. 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözeltiliye alınma sonrasında oluşan yüklü çözeltiliye 9 mL H₂SO₄ eklenmesi sonrasında çöken ZnO'nun 002 düzlemine ilişkin kristal boyunun 100 düzlemindekinden yaklaşık 1,7 ve 101 düzlemindekenden ise yaklaşık 1,8 daha büyük olduğu görülmekte olup bu durum c ekseni tercihli büyümeyi işaret etmektedir (Oliveira ve ark., 2003; Wang ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2007; Zhang ve ark., 2008; Van Quy ve ark., 2011; Ridha ve ark., 2013; Kamble ve ark., 2014; Sanchez ve ark., 2019).



Şekil 5.29. Orijinal numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüldürülmesiyle oluşan yüklü çözeltiliye 9 mL H₂SO₄ ilavesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.

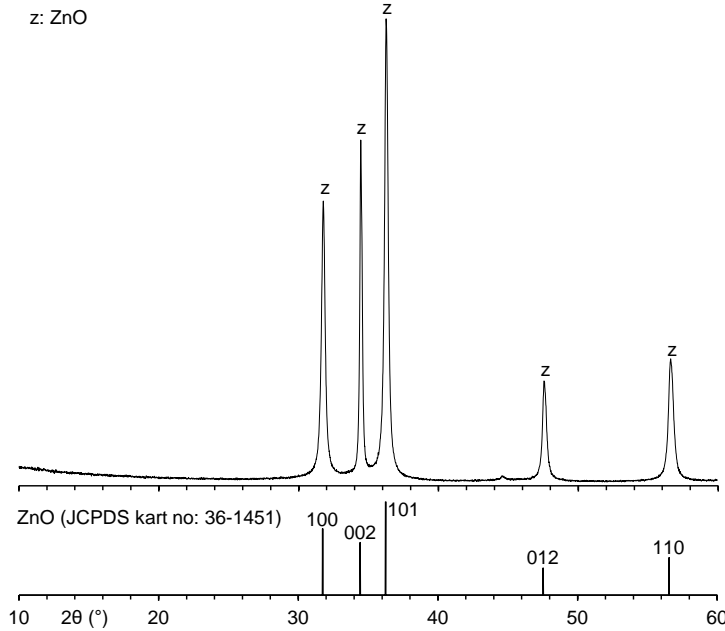
Orijinal numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözeltiliye alınması sonrasında elde edilen yüklü çözeltisine 9 mL H₂SO₄ eklenmesiyle çöken ZnO'ya ait SEM görüntüleri (Şekil 5.30.) incelendiğinde, çöken ZnO'nun farklı çap ve uzunluklardaki elipsoid şekilli tanelerin oluşturduğu çiçek benzeri bir yapıda

olduğu görülmektedir. Çiçek benzeri yapıya sahip olan bu tip katıların kirlı su içerisinde çeşitli kirleticilerin gideriminde veya fotokatalizör uygulamalarında kullanılabileceğinden literatür çalışmalarında bahsedilmektedir (Lai ve ark., 2011; Sun ve ark., 2016; Li, Ni ve Hong, 2009).

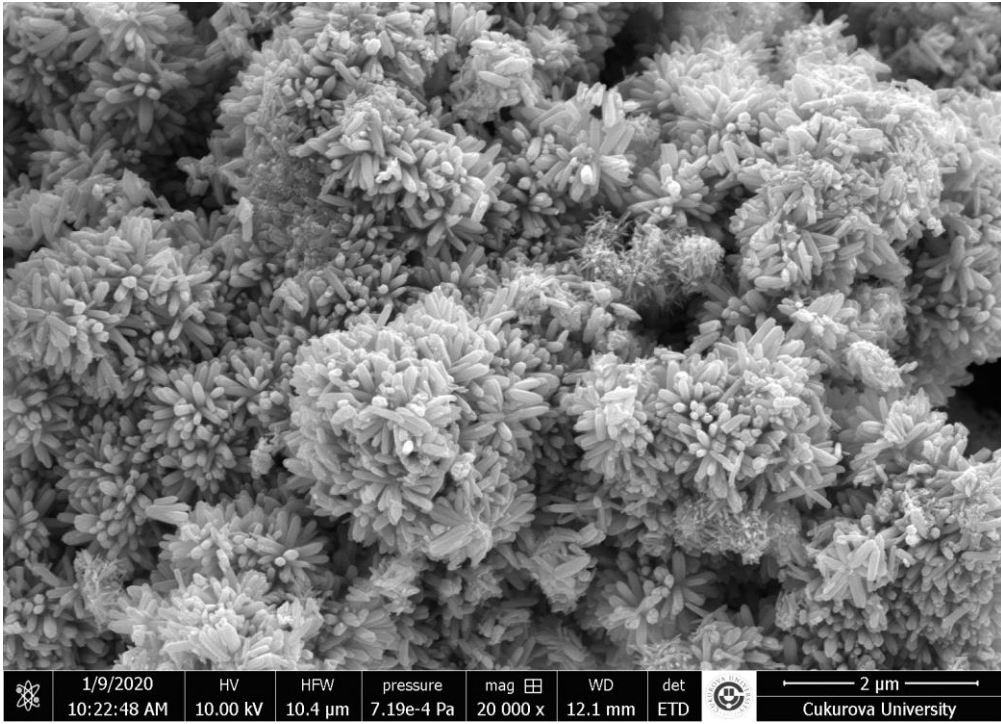
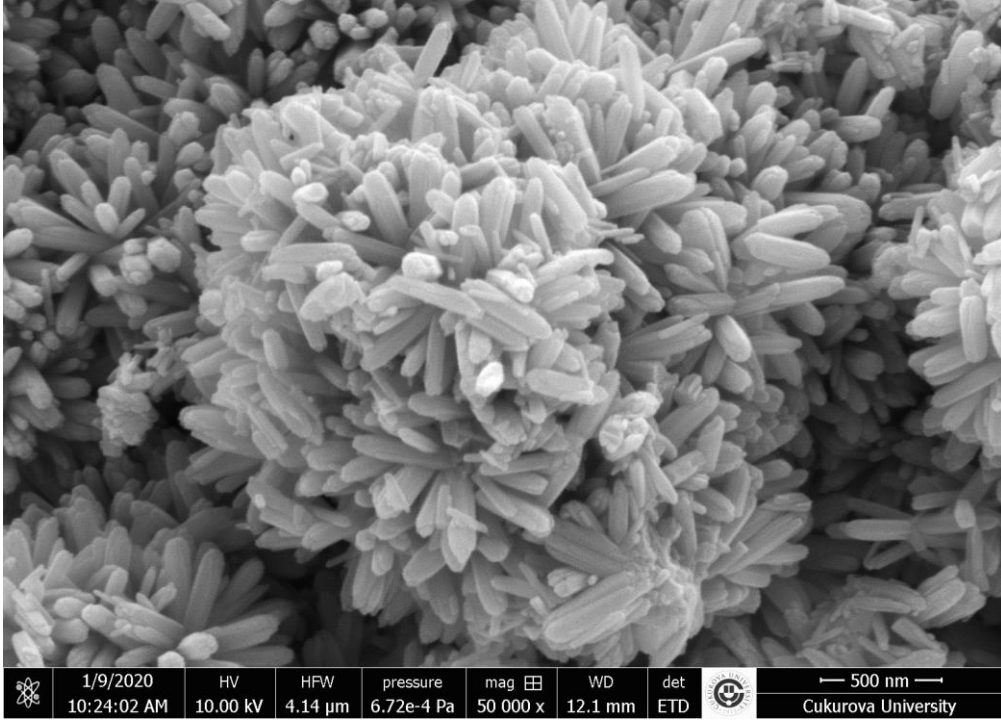


Şekil 5.30. Orijinal numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltiliye 9 mL H₂SO₄ ilavesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.

450°C'de ısıtılmış numunenin 4 M NaOH çözeltisinde çözeltiye alınmasıyla oluşan yüklü çözeltiye 9 mL derişik H₂SO₄ eklenmesiyle çöken katının XRD deseni Şekil 5.31.'de verilmektedir. Orijinal numuneden elde edilen ZnO katısının XRD deseninde (Şekil 5.29.) olduğu gibi 450°C'de ısıtılmış numuneden elde edilen ZnO katısının deseninde (Şekil 5.31.) de yaklaşık 2θ(°)=34,4'teki pik şiddetinin yine standart ZnO kartındaki pik şiddetine oranla daha yüksek şiddette olduğu görülmektedir. 450°C'de ısıtılmış numuneden elde edilen ZnO'nun 100, 002, 101 ile 012 düzlemlerine ait kristal boyları sırasıyla 36,6, 74,0, 40,5 ile 36,8 nm olup ortalama kristal boyu da 47,0 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, 002 düzlemindeki kristal boyunun 100 düzlemindekinden 2,0 ve 101 düzlemindekinden ise 1,8 kat daha büyük olduğu da belirlenmiştir. Dolayısıyla, ısıtılmış numuneden elde edilen ZnO'nun da orijinal numuneden elde edilen ZnO'da olduğu gibi yine c eksenini tercihli büyüme gösterdiği görülmektedir. Şekil 5.32.'de 450°C'de ısıtılmış numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltiye 9 mL H₂SO₄ eklenmesi sonrasında çöken katıya ait SEM görüntüleri incelendiğinde, çöken ZnO'nun benzer çap ve uzunluklara sahip çubuk şeklindeki tanelerin oluşturduğu çiçek benzeri bir yapıda olduğu görülmektedir.



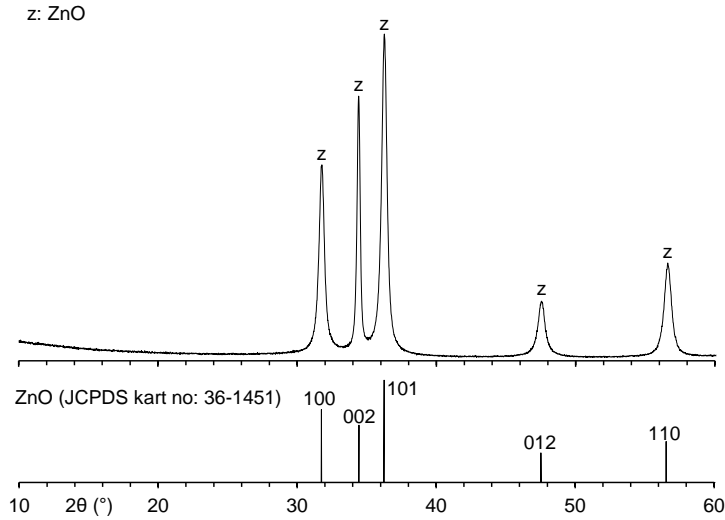
Şekil 5.31. 450°C'de ısıtılmış numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltiye 9 mL H₂SO₄ ilavesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.



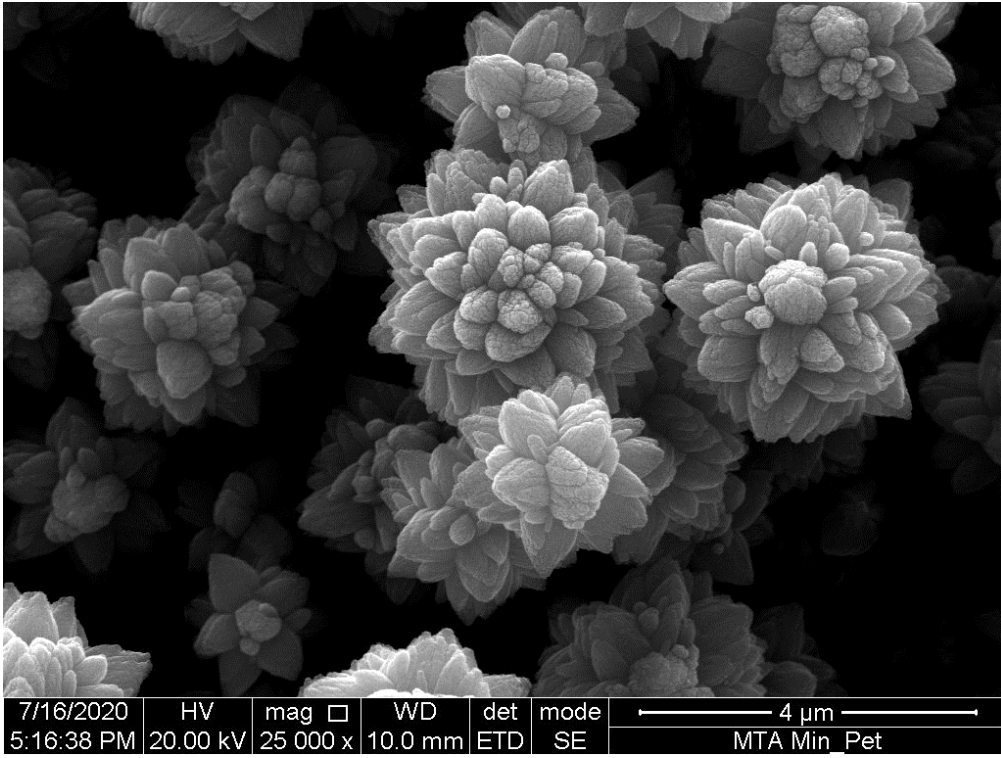
Şekil 5.32. 450°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin 4 M NaOH derişimindeki çözeltilde çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltiliye 9 mL H₂SO₄ ilavesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.

Bilgi edinmek amacıyla, yüklü çözeltilerden çinkoyu kazanmak amacıyla saf suyla seyreltme yoluyla çöktürmeye yönelik kıyaslamalı deneyler de gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, orijinal ve 450°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin daha düşük olan 3 M NaOH derişimindeki çözeltilde çözeltiliye alınmaları sonrasında oluşan

yüklü çözeltiler ayrı ayrı cam reaktörlere alınmış, üzerlerine hacimlerinin yaklaşık 12 katı oranında 95°C'deki deiyonize su karıştırma altında ilave edilmiş ve oluşan süspansiyon 95°C'de belli bir süre karıştırılmıştır. Süre bitiminde katı/sıvı ayırımını takiben çöken katılar su ile yıkanmış ve 105°C'deki etüvde kurutulmuşlardır. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltilerin hacimce 12 kat su ile seyreltilmesiyle çöken katıya ait XRD deseni (Şekil 5.33.) incelendiğinde, çöken katının XRD piklerinin 2θ değerlerinin referans ZnO (JCPDS kart no: 36-1451 olan) ile uyumlu olduğu ancak $2\theta(^{\circ})=34,41'$ deki pik şiddetinin orantısal olarak farklı olduğu görülmektedir. Hacimce 12 kat su ile seyreltme yoluyla çöken katı ZnO'nun 100, 002, 101 ve 012 düzlemlerine ait kristal boyları sırasıyla 24,2, 51,0, 24,5 ve 12,4 nm, ortalama kristal boyu ise 28,0 nm olarak hesaplanmıştır. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltilerin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait SEM görüntüleri (Şekil 5.34.) ZnO'nun yine farklı çap ve uzunluklara sahip elipsoid şekilli tanelerden oluşan düzgün şekilli çiçek benzeri bir yapıda olduğunu göstermektedir.



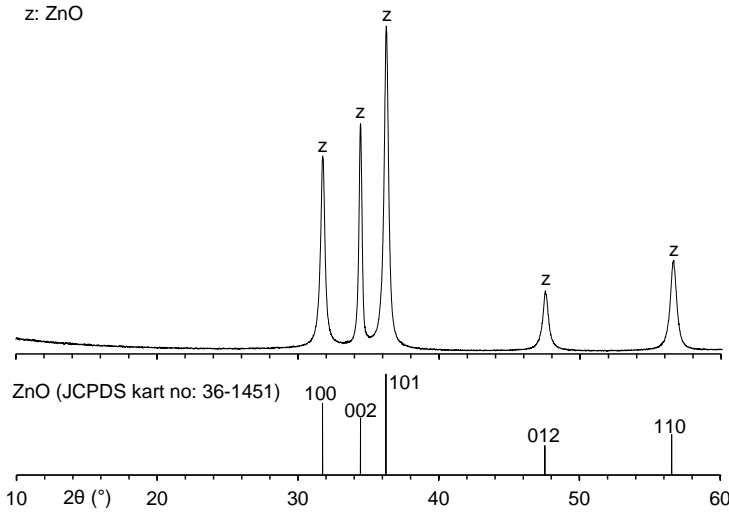
Şekil 5.33. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltilerin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.



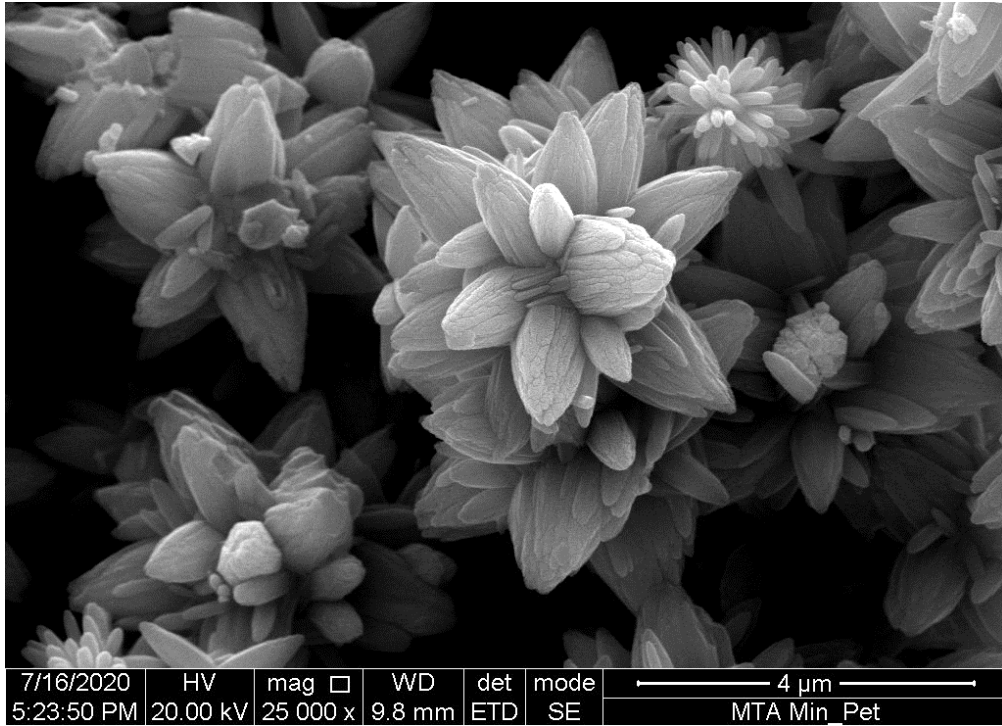
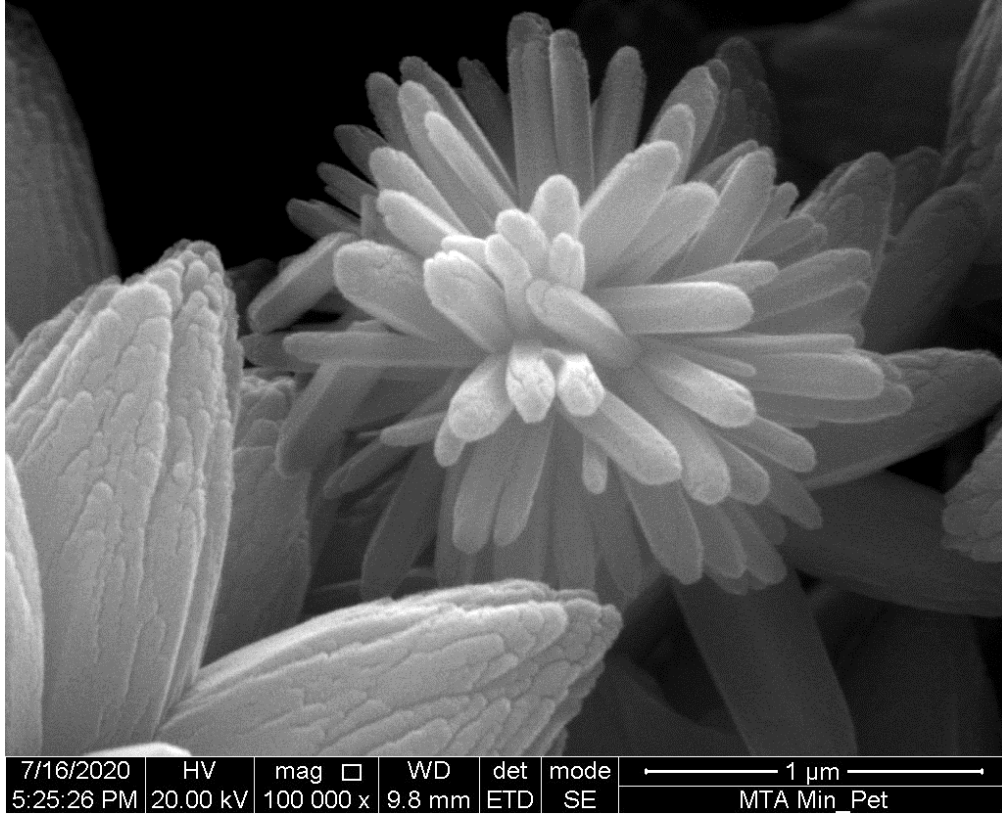
Şekil 5.34. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüldürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.

450°C’de ısıl önışlemden geçirilmiş numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat fazlası oranındaki suyla seyreltilmesi ile çöken katıya ait XRD deseni Şekil

5.35.'te verilmektedir. Şekil 5.35.'te verilen XRD deseni incelendiğinde, çöken katının pik açı değerlerinin yine referans ZnO (JCPDS kart no: 36-1451 olan) ile uyumlu olduğu, bununla birlikte $2\theta(^{\circ})=34,43$ 'teki pik şiddetinin orantısal olarak farklı olduğu görülmektedir. Çöken ZnO'nun 100, 002, 101 ve 012 düzlemlerine ait kristal boyları sırasıyla 32,2, 54,2, 31,4 ve 24,2 nm, ortalama kristal boyu ise 35,5 nm olarak hesaplanmıştır. 450°C'de ısıtılmış numune kullanılarak elde edilen çöktürülmüş ZnO'nun kristal boyu, orijinal numune kullanılarak elde edilen ZnO'ya kıyasla daha büyük olup bu durumun yüklü çözeltilerdeki hidroksil iyonu miktarının farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.36.'da verilen 450°C'de ısıtılmış numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltilinin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait SEM görüntüleri incelendiğinde çöken ZnO'nun farklı çap ve uzunluklara sahip elipsoid ve çubuk şekilli tanelerin oluşturduğu, bir arada da büyüdüğü, çiçek benzeri bir yapıda olduğu görülmektedir



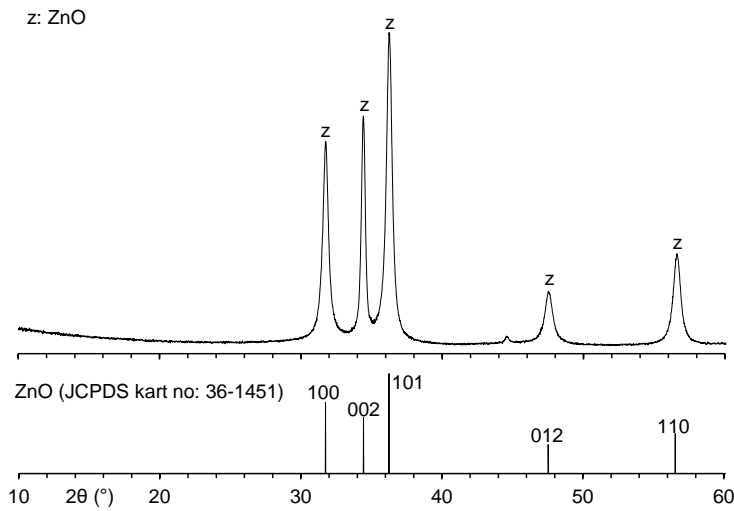
Şekil 5.35. 450°C'de ısıtılmış numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltilinin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.



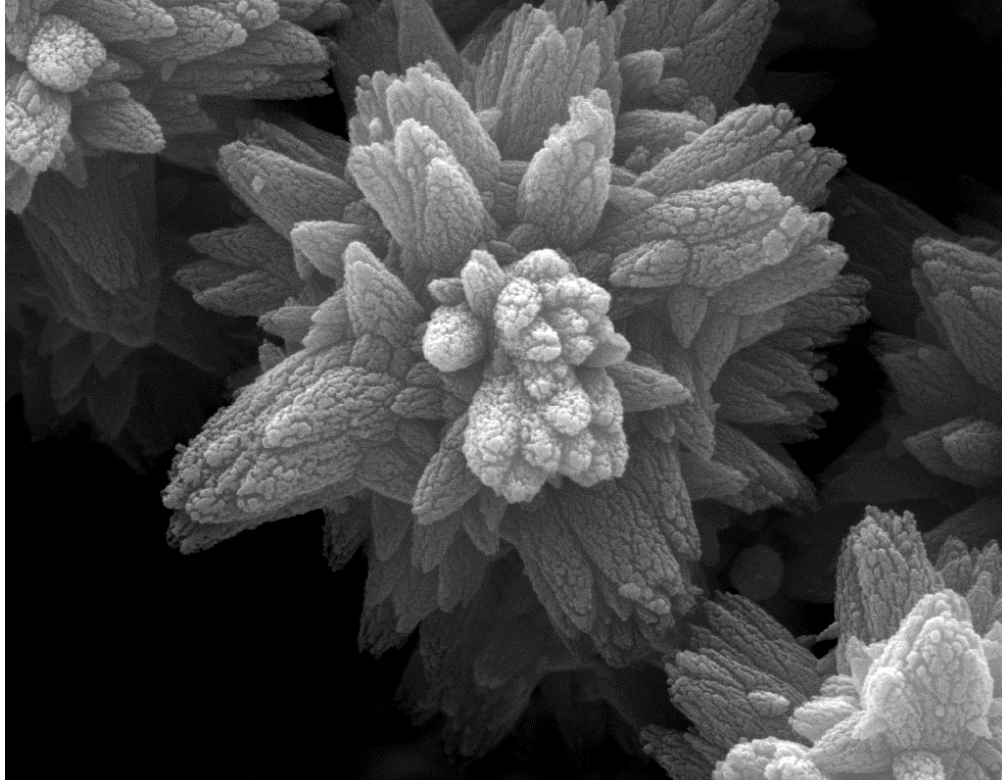
Şekil 5.36. 450°C'de ısıl önışlemeden geçirilmiş numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat suyla seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.

Diğer taraftan, yüklü çözeltilerden çinkoyu kazanmak amacıyla derişik sülfürik asitten daha az ancak saf sudan daha asidik karakterde olan borik asit çözeltisi kullanılarak seyreltme yoluyla çöktürmeye yönelik kıyaslamalı deneyler de yine

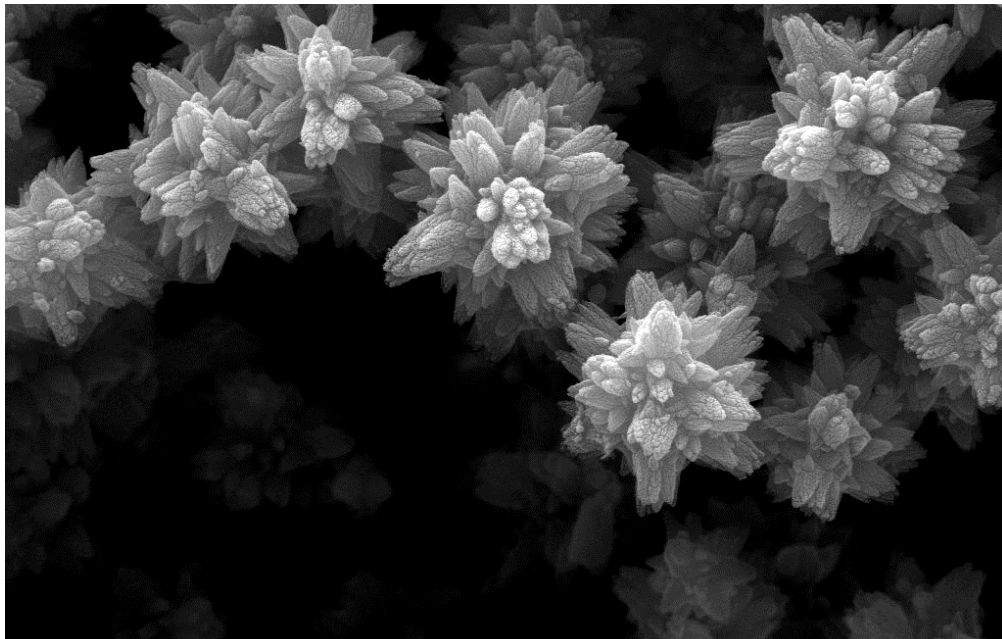
bilgi edinmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Buna göre, orijinal ve 450°C'de ısıtılıp önişlemeden geçirilmiş numunenin 3 M NaOH derişiminde çözeltiye alınmaları sonrasında oluşan yüklü çözeltiler ayrı ayrı cam reaktörlere alınmış, üzerlerine hacimlerinin yaklaşık 12 katı oranında 95°C'deki borik asit çözeltisi (~0,3 M) karıştırma varlığında ilave edilmiş ve oluşan süspansiyon 95°C'de belli bir süre karıştırılmıştır. Süre bitiminde katı/sıvı ayırımını takiben oluşan çökeltiler su ile yıkanmış ve 105°C'deki etüvde kurutulmuşlardır. Şekil 5.37.'de verilen orijinal numunenin 3 M NaOH derişiminde çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltinin borik asit çözeltisiyle hacimce 1/12 oranında seyreltilmesi ile çöken katıya ait XRD deseni incelendiğinde, çöken katının referans ZnO (JCPDS kart no: 36-1451 olan) ile uyumlu olduğu, ancak $2\theta(^{\circ})=34,42$ 'deki pik şiddetinin orantısal olarak farklı şiddette olduğu görülmektedir. Ayrıca, çöken katı ZnO'nun 100, 002, 101 ve 012 düzlemlerine ait kristal boyları hesaplanmış ve sırasıyla 23,2, 35,9, 23,5 ve 16,4 nm, ortalama kristal boyu ise 24,8 nm olarak belirlenmiştir. Saf su ile aynı oranda seyreltmeye göre borik asit çözeltisi ile seyreltmede çöken katı ZnO'nun kristal boyunun daha küçük olduğu görülmektedir. Şekil 5.38.'de verilen orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri incelendiğinde çöken ZnO'nun farklı çap ve uzunluklara sahip bozuk elipsoid şekilli tanelerin oluşturduğu çiçek benzeri bir yapıda olduğu görülmektedir



Şekil 5.37. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.



7/16/2020	HV	mag □	WD	det	mode	1 µm
5:44:02 PM	20.00 kV	70 000 x	9.6 mm	ETD	SE	MTA Min_Pet

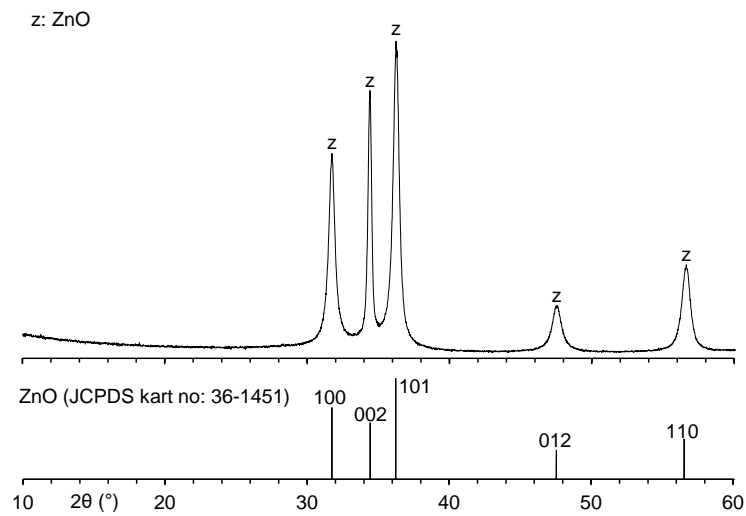


7/16/2020	HV	mag □	WD	det	mode	4 µm
5:45:07 PM	20.00 kV	25 227 x	9.6 mm	ETD	SE	MTA Min_Pet

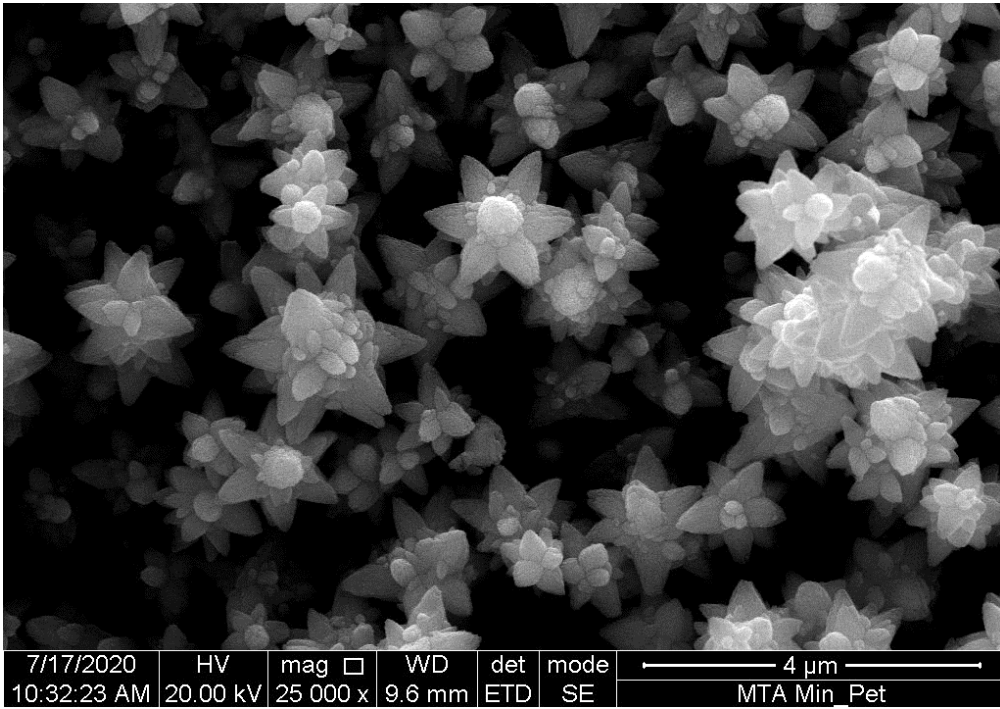
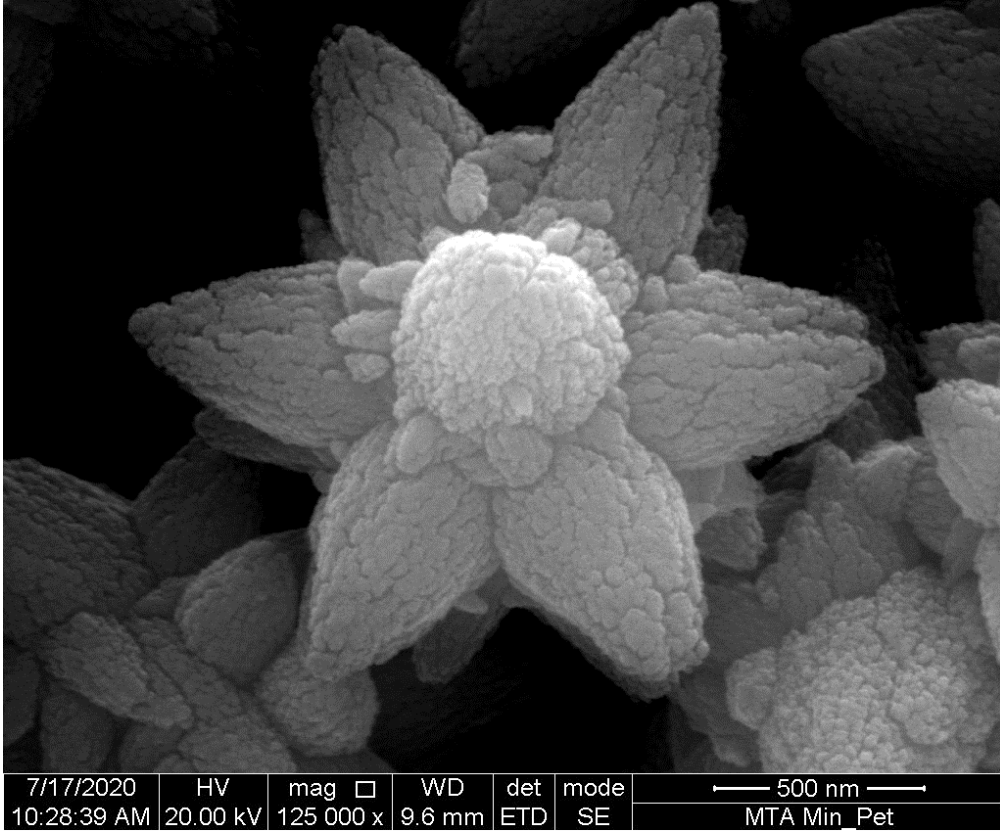
Şekil 5.38. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüldürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.

Şekil 5.39.'daki 450°C'de ısıtılmış numunenin 3 M NaOH derişiminde çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltinin borik asit çözeltisi ile hacimce 1/12 oranında seyreltilmesiyle çöken katıya ait XRD deseni incelendiğinde, çöken

katının referans ZnO (JCPDS kart no: 36-1451 olan) ile uyumlu olduğu ancak $2\theta(^{\circ})=34,42'$ deki pik şiddetinin farklı olduğu görülmektedir. $450^{\circ}\text{C}'$ de ısıtılmış numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltinin borik asit çözeltisi ile hacimce 1/12 oranında seyreltmesiyle çöken katı ZnO'nun 100, 002, 101 ve 012 düzlemlerine ait kristal boyları sırasıyla 20,6, 43,1, 21,6 ve 14,5 nm, ortalama kristal boyu ise 24,9 nm olarak hesaplanmıştır. Çöken ZnO'nun kristal boyları incelendiğinde 002 düzleminin 100 düzleminden 2,1 kat, 101 düzleminden ise 2,0 kat daha uzun olduğu görülmektedir. Orijinal numune ile gerçekleştirilen deneye benzer şekilde, $450^{\circ}\text{C}'$ de ısıtılmış numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin borik asit çözeltisi kullanılarak hacimce 1/12 oranında seyreltilmesiyle çöken katının ortalama kristal boyunun saf su ile gerçekleştirilen benzer oranda seyreltme sonrasında çöken katının ortalama kristal boyuna göre daha küçük olduğu belirlenmiştir. Bu durumun da yine muhtemelen saf su ile gerçekleştirilen seyreltmede çözeltide daha fazla hidroksil iyonu olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 5.40.'taki $450^{\circ}\text{C}'$ de ısıtılmış numunenin 3 M NaOH çözeltisinde çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri incelendiğinde çöken ZnO'nun farklı çap ve uzunluklara sahip daha köşeli elipsoid şekilli tanelerin oluşturduğu düzgün şekilli çiçek benzeri bir yapıda olduğu görülmektedir.



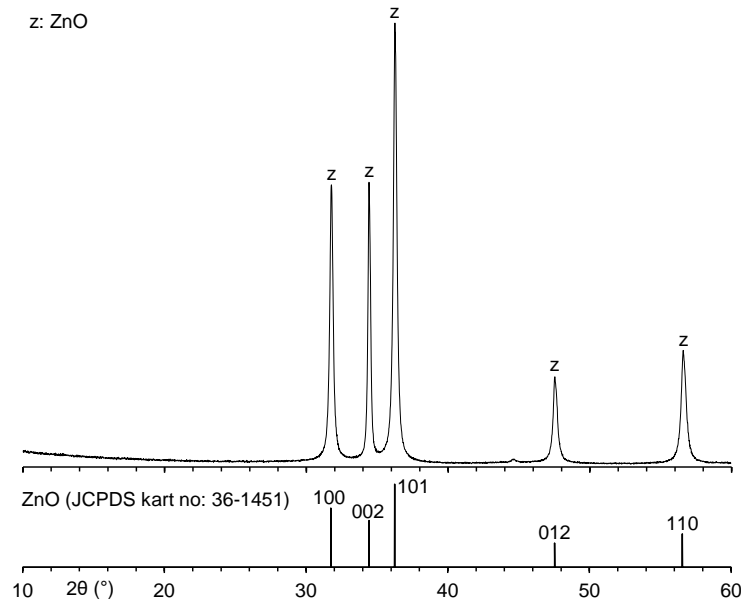
Şekil 5.39. $450^{\circ}\text{C}'$ de ısıtılmış numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.



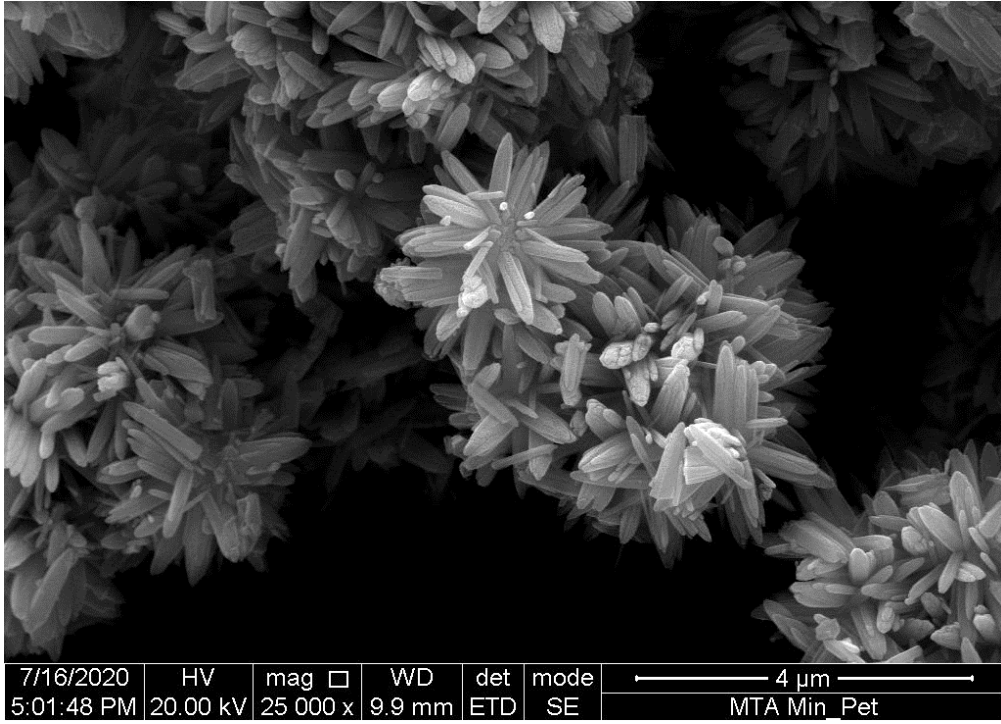
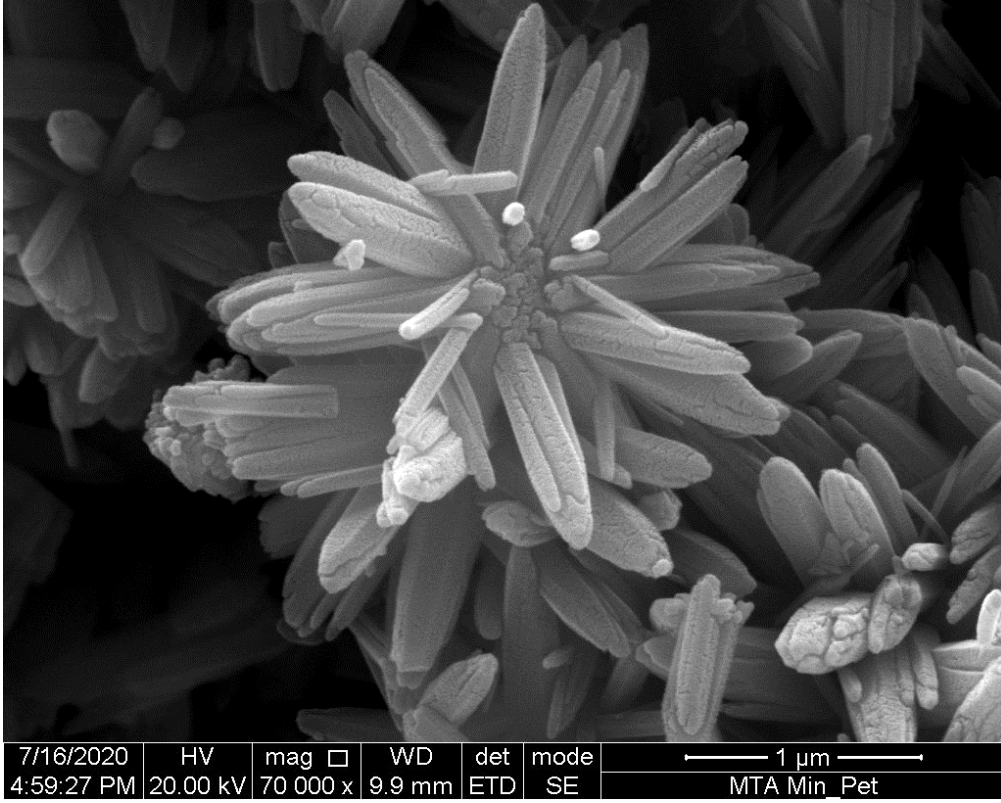
Şekil 5.40. 450°C'de ısıl önışlemden geçirilmiş numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüldürülmesiyle oluşan yüklü çözeltilinin hacimce 12 kat borik asit çözeltisiyle seyreltilmesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.

Bunlara ek olarak, Şekil 5.41.'de verilen ve 3 M NaOH derişiminde orijinal numunenin çözeltiye alınması sonrasında oluşan yüklü çözeltiye 6 mL H₂SO₄ eklenmesiyle çöken katının XRD deseninin referans ZnO (JCPDS kart no: 36-

1451) deseni ile yine uyumlu olduğu görülmektedir. Çöken katı çinko oksitin XRD desenindeki 100, 002, 101 ile 012 düzlemlerine ait pikler kullanılarak yine Scherrer denkleminde (Oliveira ve ark., 2003) göre hesaplanan kristal boyları sırasıyla 44,3, 64,0, 41,6 ile 39,1 nm ve ortalama kristal boyu ise 47,2 nm'dir. Yine, XRD deseninde yaklaşık $2\theta(^{\circ})=34,42'$ de gözlenen pik şiddetinin orantısız olarak farklı olması durumu, ZnO kristalinin c eksenine tercihli büyüdüğünü işaret etmektedir. Bu tip bir büyümeye, çözeltideki hidroksil iyonu miktarı, çözelti sıcaklığı ve çözeltideki diğer bileşenlerin tipi/miktarı gibi etkenlerin sebep olabileceği literatürde bildirilmektedir (Oliveira ve ark., 2003; Wang ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2007; Zhang ve ark., 2008; Van Quy ve ark., 2011; Ridha ve ark., 2013; Kamble ve ark., 2014; Sanchez ve ark., 2019). Şekil 5.42.'de verilen orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltiliye 6 mL H₂SO₄ ilavesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri incelendiğinde çöken ZnO'nun farklı çap ve uzunluklara sahip çubuk şekilli tanelerin oluşturduğu çiçek benzeri bir yapıda olduğu görülmektedir. Burada, fazlardan, çöken katının çinko ve kurşun içerikleri bilgi toplamak adına belirlenmiş ve çöken katının çinko içeriği %79,96 ve kurşun içeriği ise %1,39 bulunmuştur. Bunlara göre hesaplanan çinko ve kurşun çöktürme verimleri de %93,4 ve %56,0'dır.



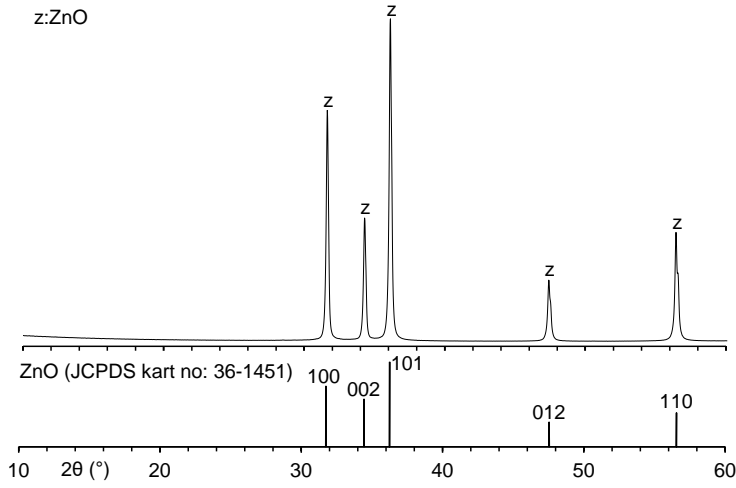
Şekil 5.41. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltiliye 6 mL H₂SO₄ ilavesi sonucu çöken katıya ait XRD deseni.



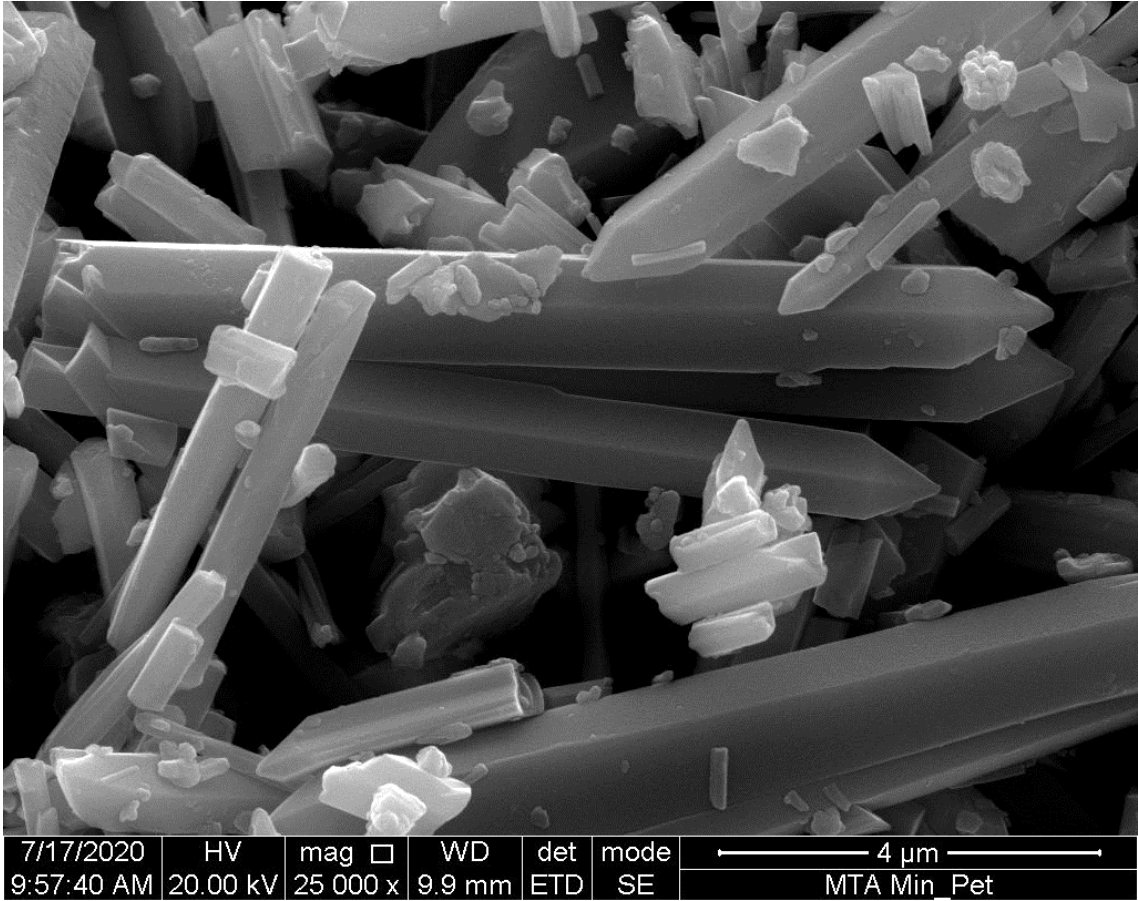
Şekil 5.42. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözüldürülmesiyle oluşan yüklü çözeltiliye 6 mL H₂SO₄ ilavesi sonucu çöken katının SEM görüntüleri.

Son olarak, yine bilgi edinmek amacıyla, hazırlanan bir yüklü çözeltideki çinkonun hidrotermal koşullarda çöktürmeyle elde edilebilirliği de test edilmiştir. Bu amaçla, 3 M NaOH derişimindeki çözeltide orijinal numunenin çözüldürülmesi sonrasında

elde edilen yüklü çözelti, doğrudan ve hacimce 1/3 oranında suyla seyreltilerek, farklı sürelerde (1, 2, 3, 4 ve 8 saat) kapalı, hava geçirmez teflon kaplarda 110°C sıcaklıkta etüvde bekletilmiştir. Doğrudan çöktürme işlemi gerçekleştirilen yüklü çözeltide 1, 2, 3 ve 4 saatte çökme meydana gelmezken 8 saatte çok az miktarda çökelti elde edilmiştir. Hacimce 1/3 oranında suyla seyreltmeyle gerçekleştirilen deneylerde yine 1 saatte çökme gerçekleşmezken 2, 3, 4 ve 8 saatte çökme gerçekleşmiştir. Çöken katı miktarı en yüksek olan ve seyreltik yüklü çözeltiden hidrotermal şartlar altında 8 saat çöktürme süresi sonrasında elde edilmiş çökeltiye ait XRD desenindeki (Şekil 5.43.) pik şiddetlerinin birbirlerine göre oranlarının referans ZnO'ya (JCPDS kart no: 36-1451 olan) ait piklere ilişkin oranlarla uyumlu oldukları görülmektedir. Hidrotermal koşullarda çöktürme sonrası elde edilen çöken katı ZnO'nun 100, 002, 101 ve 012 düzlemlerine ait kristal boyları sırasıyla 77,6, 73,6, 67,9 ve 51,6 nm, ortalama kristal boyu ise 67,7 nm olarak hesaplanmıştır. Çöken ZnO'nun kristal boyları incelendiğinde 002 düzleminin 100 düzleminden yaklaşık 0,9, 101 düzleminden ise yaklaşık 1,1 kat daha uzun olduğu görülmektedir. H₂SO₄ ile asitlendirme yoluyla çöktürme işleminden farklı olarak hidrotermal koşullar altında çöktürme işleminde kristalin birbirine eş boylu olarak büyüdüğü ve kristal boyunun yapılan tüm çöktürme işlemlerinden elde edilene göre en büyüğü olduğu görülmektedir. Şekil 5.44.'te verilen orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 3 kat suyla seyreltilmesi sonucu elde edilen çözeltinin hidrotermal koşullarda 8 saat süre bekletilmesi sonrasında çöken katıya ait SEM görüntüsü incelendiğinde çöken ZnO'nun farklı çap ve uzunluklara sahip tekli kristaller halindeki çubuk şekilli tanelerden oluştuğu ve kristal boylarının da oldukça büyük oldukları söylenebilmektedir. Oldukça benzer yapılar, De la Rosa ve ark. (2007) (100°C sıcaklık ve 6 saat çöktürme süresi), Zhang ve Mu (2007) (120°C sıcaklık ve 6 saat çöktürme süresi) ve Wang ve ark. (2011) (140°C sıcaklık ve 12 saat çöktürme süresi) tarafından daha farklı hidrotermal koşullar altında gerçekleştirilen çalışmalarda da elde edilmiştir.



Şekil 5.43. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 3 kat suyla seyreltilmesi sonucu elde edilen çözeltinin hidrotermal koşullarda 8 saat süre bekletilmesi sonrasında çöken katıya ait XRD deseni.



Şekil 5.44. Orijinal numunenin 3 M NaOH derişimindeki çözeltide çözündürülmesiyle oluşan yüklü çözeltinin hacimce 3 kat suyla seyreltilmesi sonucu elde edilen çözeltinin hidrotermal koşullarda 8 saat süre bekletilmesi sonrasında çöken katının SEM görüntüsü.

Literatür çalışmalarından, çinko oksitin çözelti fazından eldesine çok farklı ve fazla sayıda parametrenin etki ettiği görülmektedir (Wang, Shi ve Zhong, 1997; Demianets ve ark., 2002; Uekawa ve ark., 2004; Zhang ve ark., 2005; Kawano ve Imai, 2006; Jiang ve ark. 2007; Musić, Dragčević ve Popović, 2007; Wang ve ark., 2011; Yin ve ark., 2011; Edalati ve ark., 2016; Wang ve ark., 2016). Tek tipte çöktürücü bir ajanın kullanıldığı bir durumda bile (kullanılacak çöktürücü ajanın derişimi, yüklü çözeltinin çinko derişimi, farklı derişimlere sahip çöktürücü ajan ile yüklü çözeltinin birbirlerine eklenme sıraları ve eklenme hızları, sıcaklık, çöktürme (karıştırma) süresi, çöktürücü ajan içine eklenebilecek farklı anyon/katyon türleri ve diğer katkılar ile bunların herbirinin derişimleri gibi) çok sayıda parametrenin farklı aralıklarda çalışarak deneysel olarak test edilmesi gerekli olup bunların bu tez kapsamında olmayan ayrı tez/çalışma konuları olacağı açıktır. Sonuç olarak, derişik sülfürik asit kullanılarak yapılan çöktürme işlemlerinde su ile seyreltmeyle yapılan çöktürme işlemlerine kıyasla çok daha küçük hacimlerde çalışarak çinko oksit çökeltilebilir ve bu durum, ticari ölçekteki çalışmalar için önem taşıyabilir. Diğer taraftan, sıcaklık, süre, derişim ve karıştırma sırası/hızı gibi değişkenlerin yanında çözelti içerisinde bulunan diğer anyonlar ve katyonlar da çöken çinko oksitin hem kristal morfolojisi hem de çökeltme verimi üzerinde farklı etkilere sahiptirler. Bu etkiler reaktif kalite kimyasallar kullanılarak az sayıdaki parametrelili/bileşenli sistemler için çalışılmış olmakla birlikte karmaşık bileşimlere sahip cevherlerden elde edilecek yüklü liç çözeltileri çok çeşitli anyonlar ve katyonları farklı miktarlarda bulunduracağından, yüklü liç çözeltilerinden çöktürülecek çinko oksitin morfolojisinin ve çökme veriminin tahmini daha fazla ön deneysel çalışma gerektirebilir.

6. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasının birinci adımında, tanımlanmasını takiben, Yahyalı (Kayseri) bölgesinden temin edilen sülfürlü olmayan tipteki bir çinko karbonat (simitsonit, $ZnCO_3$) cevherinin farklı deneysel koşullarda, ısıtma işlemi uygulanmadan doğrudan, sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme davranımı ortaya konulmuştur. İkinci adımda, farklı sıcaklıklarda ısıtma işlemi takiben cevher numunesinin yapısında meydana gelen değişimler çeşitli analiz yöntemleri kullanılarak detaylı bir biçimde ortaya çıkarılmış ve ısıtma işleminden geçirilen cevher numunelerinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme özellikleri belirlenerek, kıyaslamalı bir biçimde, ısıtma işleminin bir simitsonit cevherinin sodyum hidroksit liçi üzerindeki etkileri açığa çıkarılmıştır. Son adımda ise hem direkt olarak hem de seçilen sıcaklıkta ısıtma işleminden geçirilen cevher numunelerinin sodyum hidroksit liçi sonrasında elde edilen yüklü çözeltilerindeki çinkonun kıyaslamalı olarak çöktürme yoluyla elde edilebilirliği üzerinde çalışılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar kapsamında elde edilen bulgular ve sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Yahyalı bölgesinden temin edilen karbonatlı çinko cevher numunesindeki ana çinko cevher mineralinin simitsonit ve ana karbonatlı gang mineralinin dolomit olduğu belirlenmiş olup numunedeki diğer minerallerin kuvars, kalsit, kil mineralleri ve götit olduğu görülmüştür.
- 25°C'deki sodyum hidroksit çözeltisi derişiminin 1 M'den 4 M'ye artırılması cevher numunesindeki çinkonun çözünme oranını %20,6'dan %70,7'ye yükseltmekte iken 90°C'deki çözeltinin derişiminin 1 M'den 4 M'ye artırılması çözünme oranını %3,6'dan %66,5'e yükseltmektedir. Çözeltiye alma işlemi sırasında oluşan çözünmüş zinkat türleri duraylılığının azalması ve buna bağlı olarak çözeltilerde katı çinko oksitinin oluşması nedeniyle 90°C'de yapılan liç işlemleri sonrasında daha düşük çinko çözünme oranları elde edilmektedir. Bununla birlikte, çözme süresinin 15 dakikadan 60 dakikaya çıkartılmasıyla çinko çözünme oranı %40,0'dan %67,2'ye yükselirken, sürenin 240 dakikaya uzatılması çözelti içinde sulu kalsiyum zinkat oluşumuna sebep olmakta ve çinko çözünme oranı %63,0'e gerilemektedir. Ayrıca, yapılan çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD, FT-IR ve TG/DTA

analizleri, kullanılan sodyum hidroksit derişiminin artışıyla simitsonitin kademeli olarak daha fazla artan oranlarda çözüldüğünü, buna karşın numunedeki dolomit, kuvars, kalsit, kil mineralleri ve götit minerallerine ilişkin herhangi bir değişim olmadığını göstermiştir. Bu durum, çinko çözünmesi dikkate alındığında kullanılan sodyum hidroksit çözeltilisinin seçiciliğini işaret etmektedir. Bunlara istinaden, çalışılan deneysel koşullar dikkate alındığında, belirlenecek optimum çözme süresinde ve oda sıcaklığında simitsonit cevherindeki çinkonun sodyum hidroksit çözeltilerinde seçimli bir biçimde çözeltiye alınması mümkündür.

- 450°C'de ısıt önışlem uygulanmış numune için 3 M ve 4 M sodyum hidroksit derişimlerindeki çözeltilerde ulaşılan çinko çözünme oranları, doğal haldeki cevher numunesine kıyasla azalmaktayken 8 M derişiminde ısıt önışlemeden geçirilmiş numunenin çinko çözünme oranı değerinde az oranda bir artış olmaktadır. Dolayısıyla ısıt önışlem, çalışılan derişimler dikkate alındığında, düşük derişimlerde çinko çözünmesi açısından olumsuz bir etki oluşturmaktayken yüksek derişimde bu etki ortadan kalkmaktadır. Diğer taraftan, daha yüksek sıcaklıklardaki (örneğin 900°C) ısıt önışlemler $ZnFe_2O_4$ ve Zn_2SiO_4 gibi sodyum hidroksit çözeltilerinde daha az çözünen fazların oluşumuna sebep olarak çinko çözünme oranını azaltmaktadır. Bu da ilerleyen aşamadaki yüklü çözeltiden elde edilecek çinko miktarının azalmasına sebep olacaktır.
- 450°C'de gerçekleştirilen ısıt önışlemlerle numunede bulunan çinko karbonat çinko oksite dönüşmekte ve böylece sodyum hidroksit liçi sonrasında yüklü çözeltideki çözünmüş karbonatın varlığı engellenebilmektedir. Farklı yöntemler kullanılarak çinko yüklü çözeltiler içinden uzaklaştırılabilir olan çözünmüş karbonat, hidrometalurjik olarak simitsonit cevherlerinin değerlendirilmesi dikkate alındığında, çözelti saflaştırmasında ve/veya çözeltilinin prosese sürekli olarak çevrim yapıldığında problem oluşturabilir. Diğer taraftan, yüklü çözeltiden çinkonun kazanımına ilişkin yöntemin seçiminde de çözünmüş karbonat etkili bir parametre olabilir. Bu çalışmada olduğu gibi çinkonun daha da farklı bileşik (fosfat, tungstat vb. gibi) formlarında çöktürülerek elde edileceği proseslerin kullanımında da yüklü çözeltide çözünmüş karbonat varlığı önemli etkiler oluşturabilir.

- Orijinal ve 450°C'de ısıt 6nişlemden geçirilmiş numunenin 4 M NaOH derişimdeki 6zeltelerde 6zeltiye alınmasıyla oluşan y6kl6 6zeltelerinden derişik s6lf6rik asit 6zeltisi ilavesiyle yapılan 6kt6rme işlemlerinde sırasıyla %96,0 ve %84,1'lik 6kt6rme verimlerine ulaşılarak çinko oksit 6kt6rmesi gerçekleştirilmiştir. Burada, 6zelti içindeki 6z6nm6ř karbonat ve hidroksil iyonu miktarları hem 6kt6rme verimi hem de 6ken katının tane morfolojisi 6zerinde etkiye sahiptirler. Bu nedenle, elde edilmesi istenilen 6r6n 6zelliklerine g6re ısıt 6nişlem yapılıp yapılmayacağı, çalışılacak derişimler ve diğer çalışma koşulları ayarlanmalıdır.

Elde edilen sonuçlar ve yapılan değerlendirmeler işığında, hidrometalurjik proseslerle değerlendirilmeleri sırasında simitsonit cevherlerine ısıt 6nişlem uygulanıp uygulanmamasına prosesin her adımı (6zme, 6kt6rme gibi) farklı açılardan değerlendirildikten sonra karar verilmelidir. Buna istinaden de prosesin her adımı için bu çalışma kapsamında olduğu gibi kıyaslamalı deneylerin yapılması gerekmektedir. Bu alışma kapsamında, bir simitsonit cevherinin sodyum hidroksit 6zeltelerinde 6z6nd6r6lmesi ve devamında çinkonun (bileşik halinde) 6kt6r6lmesi adımlarına ilişkin çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmadan elde edilen yeni, detaylı ve kıyaslamalı verilerin, 6lkemizde kayda değer miktarlarda rezervleri bulunan simitsonit cevherlerinin hidrometalurjik olarak değerlendirilmelerine y6nelik farklı katkılar sağlayacağı d6ř6n6lmektedir.

KAYNAKLAR

- Abalı, Y., Bayca, U.S., Gümüş, R., Dissolution kinetics of smithsonite in boric acid solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53 (2017) 161-172.
- Abbar, A.H., Rushdi, S.A., Al-Tameemi, H.M., Electrochemical preparation of ultrafine zinc powder, *International Journal of Electrochemical Science*, 12 (2017) 7075-7088.
- Abdel-Gawwad, H.A., Abo-El-Enein, S.A., A novel method to produce dry geopolymer cement powder, *Housing and Building National Research Center Journal*, 12 (2016) 13-24.
- Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harashseh, M.S., Rashchi, F., Naazeri, M., Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores, *Hydrometallurgy*, 149 (2014) 153-167.
- Addemir, O., Açma, E., Arslan, C., Çinko, Sistem Yayıncılık, İstanbul, 1995.
- Adler, H.H., Kerr, P.F., Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates, *American Mineralogist*, 48 (1963) 124-137.
- Afifi, S., Ebaid, A., Hegazy, M., Donya, K., On the electrowinning of zinc from alkaline zincate solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 138 (1991) 1929-1933.
- Anonim1, <http://rruff.info/ima/> (Erişim tarihi: 10 Mart 2019).
- Anonim2, <http://webmineral.com/> (Erişim tarihi: 10 Şubat 2019).
- Anonim3, www.mindat.org (Erişim tarihi: 10 Şubat 2019).
- Anonim4, <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/images/illpatt.jpg> (Erişim tarihi: 18 Eylül 2019).
- Anonim5, <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/images/kaopatt.jpg> (Erişim tarihi: 18 Eylül 2019).
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., Nichols, M.C., *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, (2005).
- Arfè, G., Mondillo, N., Balassone, G., Boni, M., Cappelletti, P., Di Palma, T., Identification of Zn-bearing micas and clays from the cristal and Mina Grande zinc deposits (Bongará Province, Amazonas Region, Northern Peru), *Minerals*, 7 (2017) 214-231.
- Arouete, S., Blurton, K.F., Oswin H.G., Controlled current deposition of zinc from alkaline solution, *Journal of The Electrochemical Society*, 116 (1969) 166-169.
- Ayhan, A., Aladağ (Yahyalı-Çamardı) yöresi karbonatlı çinko-kurşun yatakları, *Türkiye Jeoloji Bülteni*, 26 (1983) 107-116.
- Balassone, G., Nieto, F., Arfè, G., Boni, M., Mondillo, N., Zn-clay minerals in the Skorpion Zn nonsulfide deposit (Namibia): Identification and genetic clues revealed by HRTEM and AEM study, *Applied Clay Science*, 150 (2017) 309-322.
- Baroch, C.T., Hilliard, R.V., Lang, R.S., The caustic electrolytic zinc process, *Journal of the Electrochemical Society*, 10 (1953) 165-172.

- Beck, C.W., Differential thermal analysis curves of carbonate minerals, *American Mineralogist*, 35 (1950) 985-1013.
- Bertaux, J., Fröhlich, F., Ildefonse, P., Multicomponent analysis of FTIR spectra: quantification of amorphous and crystallized mineral phases in synthetic and natural sediments, *Journal of Sedimentary Research*, 68 (1998) 440-447.
- Boni, M., Balassone, G., Arseneau, V., Schmidt, P., The nonsulfide zinc deposit at Accha (Southern Peru): Geological and mineralogical characterization, *Economic Geology*, 104 (2009a) 267-289.
- Boni, M., Mondillo, N., Balassone, G., Joachimski, M., Coella, A., Zincian dolomite related to supergene alteration in the Iglesias mining district (SW Sardinia), *International Journal of Earth Sciences*, 102 (2013) 61-71.
- Boni, M., Schmidt, P.R., De Wet, J.R., Singleton, J.D., Balassone, G., Mondillo, N., Mineralogical signature of nonsulfide zinc ores at Accha (Peru): A key for recovery, *International Journal of Mineral Processing*, 93 (2009b) 267-277.
- Borg, G., Kärner, K., Buxton, M., Armstrong, R., Van Der Merwe, S.W., Geology of the Skorpion supergene zinc deposit, Southern Namibia, *Economic Geology*, 98 (2003) 749-771.
- Boris, V.L., Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates, *Thermochimica Acta*, 386 (2002) 1-16.
- Brown, A.P., Meisenhelder, J.H., Yao, N.P., The alkaline electrolytic process for zinc production: A critical evaluation, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22 (1983) 263-272.
- Chen, A., Zhu, W., Chen, X., Liu, X., Li, J., Li, L., Decomposition of sodium zincate in alkaline solution by dilution, *Hydrometallurgy*, 149 (2014) 82-86.
- Chen, A.L., Xu, D., Chen, X.Y., Liu, X.H., Zhu, W.X., Effect of calcium on the solubility of zinc oxide in the sodium hydroxide solution, *TMS Annual Meeting*, 2 (2013) 257-263.
- Choulet, F., Buatier, M., Barbanson, L., Guégan, R., Ennaciri, A., Zinc-rich clays in supergene non-sulfide zinc deposits, *Mineralium Deposita*, 51 (2016) 467-490.
- Coppola, V., Boni, M., Gilg, A.H., Strzelska-Smakowska, B., Nonsulfide zinc deposits in the Silesia-Cracow district, Southern Poland, *Mineralium Deposita*, 44 (2009) 559-580.
- Corinaldesi, V., Nardinocchi, A., Donnini, J., The influence of expansive agent on the performance of fibre reinforced cement-based composites, *Construction and Building Materials*, 91 (2015) 171-179.
- Çürük, A., Farklı Jeolojik Ortamlarda Oluşan Piritlerin Jeokimyasal İncelemesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006.
- Cuthbert, F.L., Rowland, R.A., Differential thermal analysis of some carbonate minerals, *Journal of Thermal Analysis*, 32 (1947) 111-116.
- Davarcioğlu, B., Refik, K., Orta Anadolu bölgesi Aksaray-Güzelyurt kaolinitik killerinin FT-IR spektroskopisi ile incelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 23 (2007) 49-58.
- De la Rosa, E., Sepúlveda-Guzman, S., Reeja-Jayan, B., Torres, A., Salas, P., Elizondo, R., Jose Yacaman, M., Controlling the growth and luminescence properties of well-faceted ZnO nanorods, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 8489-8495.

- Debiemme-Chouvy, C., Vedel, J., Supersaturated zincate solutions: a study of the decomposition kinetics, *Journals of The Electrochemical Society*, 138 (1991) 2538-2542.
- Demianets, L.N., Kostomarov, D.V., Kuz'mina, I.P., Pushko, S.V., Mechanism of growth of ZnO single crystals from hydrothermal alkali solutions, *Crystallography Reports*, 47 (2002) S86-S98.
- Derie, R., Ghodsi, M., Calvo-Roche, C., DTA study of the dehydration of synthetic goethite α -FeOOH, *Journal of Thermal Analysis*, 9 (1976) 435-440.
- Diko, M., Ekosse, G., Ogola, J., Fourier transform infrared spectroscopy and thermal analyses of kaolinitic clays from South africa and Cameroon, *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 13 (2016) 149-158.
- Dirkse T.P., Zinc-Silver Oxide Batteries, Fleischer A. and Lander J.L. (Eds.), Wiley and Sons, New York, Chapter 3, 1971.
- Dirkse, T.P., Solubility Data Series, Copper, Silver, Gold, and Zinc, Cadmium, Mercury Oxides and Hydroxides, Kertes A.S. (Eds.), Volume 23, Pergamon Press, New York, 1986.
- Dou, A.C., Yang, T.Z., Yang, J.X., Wu, J.H., Wang, A., Leaching of low grade zinc oxide ores in $\text{I}^{\text{Ia}^{2-}}$ - H_2O system, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21 (2011) 2548-2553.
- DPT, Metal Madenler Alt Komisyonu Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, DPT: 2628-ÖİK: 639, 2001.
- Edalati, K., Shakiba, A., Vahdati-Khaki, J., Zebarjad, S.M., Low-temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanorods: Effects of zinc salt concentration, various solvents and alkaline mineralizers, *Materials Research Bulletin*, 74 (2016) 374-379.
- Ehsani, İ., Obut, A., Conversion behaviours of Sr- and Ca- containing solids in dissolved carbonate containing alkaline pregnant zinc leaching solutions, *Minerals Engineering*, 135 (2019) 9-12.
- Ehsani, İ., Ucyildiz, A., Obut, A., Leaching behaviour of zinc from a smithsonite ore in sodium hydroxide solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 55 (2019) 407-416.
- El-Shakre, M.E., Saleh, M.M., El-Anadouli, B.E., Ateya, B.G., Applications of porous flow-through electrodes V. electrowinning of zinc from flowing alkaline zincates at packed-bed electrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 141 (1994) 441-447.
- Ekosse, G.I.E., Fourier transform infrared spectrophotometry and X-ray powder diffractometry as complementary techniques in characterizing clay size fraction of kaolin, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 9 (2005) 43-48.
- Elgamouz, A., Tijani, N., Shehadi, I., Hasan, K., Al-Farooq Kawam, M., Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support, *Heliyon*, 5 (2019) e02281.
- Enghag, P., *Encyclopedia of the Elements*, Wiley-VCH, İsveç, 2004.
- Escudero, R., Espinoza, E., Tavera, F.J., Precipitation of lead species in a $\text{Pb-H}_2\text{O}$ system, *Research Journal of Recent Sciences*, 2 (2013) 1-8.

- Eti, F.E., Seçici Bir Liç Reaktifi ile Smitsonit (Çinko Karbonat) Cevherinin Çözünme Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, **2009**.
- Faust, G.T., Thermal analysis and X-ray studies of sauconite and of some zinc minerals of the same paragenetic association, *American Mineralogist*, 36 (**1951**) 795-822.
- Feng, L., Yang, X., Shen, Q., Xu, M., Jin, B., Pelletizing and alkaline leaching of powdery low grade zinc oxide ores, *Hydrometallurgy*, 89 (**2007**) 305-310.
- Feng, Q., Wen, S., Zhao, W., Bai, X., Chen, Y., Dissolution regularities of smithsonite in methane sulfonic acid, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 56 (**2015**) 365-371.
- Frenay, J., Leaching of oxidized zinc ores in various media, *Hydrometallurgy*, 15 (**1985**) 243-253.
- Frost, R.L., Ding, Z., Ruan, H.D., Thermal analysis of goethite relevance to Australian indigenous art, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73 (**2003**) 783-797.
- Gagnon, E.G., Electrochemical science and technology: effects of KOH concentration on the shape change and cycle life of Zn/NiOOH cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 133 (**1986**) 1989-1995.
- Garcia-Guinea, J., Crespo-Feo, E., Correcher, V., Rubio, J., Roux, M.V., Townsend, P.D., Thermo-optical detection of defects and decarbonation in natural smithsonite, *Physics and Chemistry of Minerals*, 36 (**2009**) 431-438.
- Gaudette, H.E., Eades, J.L., Grim, R.E., The nature of illite, *Clays and Clay Minerals*, 13 (**1964**) 33-48.
- Gawlicki, M., Czamarska, D., Effect of ZnO on the hydration of portland cement, *Journal of Thermal Analysis*, 38 (**1992**) 2157-2161.
- Ghasemi, S.M.S., Azizi, A., Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: kinetics modeling, *Journal of Materials Research and Technology*, 7 (**2018**) 118-125.
- Ghasemi, S.M.S., Azizi, A., Investigation of leaching kinetics of zinc from a low-grade ore in organic and inorganic acids, *Journal of Mining and Environment*, 8 (**2016**) 579-591.
- Ghoshal, T., Kar, S., Ghatak, J., Chaudhuri, S., ZnO nanocones: Solvothermal synthesis and photoluminescence properties, *Materials Research Bulletin*, 43 (**2008**) 2228-2238.
- Gialanella, S., Girardi, F., Ischia, G., Lonardelli, I., Mattarelli, M., Montagna, M., On the goethite to hematite phase transformation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102 (**2010**) 867-873.
- Goodwin, F.E., *Handbook of Materials Data*, Warlimont H. and Werner Martienssen W. (Eds.), Springer, İsviçre, **2018**.
- Goodwin, F.E., Zinc and Zinc Alloys, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, **2012**.
- Graf, G.G., Zinc, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, **2005**.

- Grim, R.E., Rowland, R.A. Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials part 2, *American Mineralogist*, 27 (**1942b**) 801-818.
- Grim, R.E., Rowland, R.A., Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials part 1, *American Mineralogist*, 27 (**1942a**) 746-761.
- Güler, E., Çinko Tesisi Liç Artıklarından Metal Kazanım Yöntemlerinin Araştırılması, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, **2008**.
- Gündoğdu, M.N., Neojen Yaşlı Bigadiç Sedimanter Baseninin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **1982**.
- Hewaidy, I.F., Sabra, H.O., Nassif, E.H., Characteristics of electrolytic zinc powder produced from zinc dross, *Powder Technology*, 24 (**1979**) 245-250.
- Hitzman, M.W., Reynolds, N.A., Sangster, D.F., Allen, C.R., Carman, C.E., Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits, *Economic Geology*, 98 (**2003**) 685-714.
- Huang, C.K., Kerr, P.F., Infrared study of the carbonate minerals, *American Mineralogist*, 45 (**1960**) 311-324.
- Hurşit, M., Laçın, O., 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 (**2009**) 6-12.
- ILZSG, <http://www.ilzsg.org/> (Erişim tarihi: **24 Şubat 2020**).
- İMİB, 2017 yılı Maden Sektörü Görünümü Raporu, İstanbul Maden İhracatçıları Birliği, İstanbul, **2018**.
- İMİB, <https://www.imib.org.tr/tr/raporlar/ihracat-istatistikleri> (Erişim tarihi: **24 Temmuz 2020**).
- Jacobs, K., Balitsky, D., Armand, P., Papet, P., Low-temperature chemical bath deposition of crystalline ZnO, *Solid State Science*, 12 (**2010**) 333-338.
- Jacobson, A.T., Fan M., Evaluation of natural goethite on the removal of arsenate and selenite from water, *Journal of Environmental Sciences*, 76 (**2019**) 133-141.
- Jiang, L., Li, G., Ji, Q., Peng, H., Morphological control of flower-like ZnO nanostructures, *Materials Letters*, 61 (**2007**) 1964-1967.
- Ju, S., Motang, T., Shenghai, Y., Yingnian, L., Dissolution kinetics of smithsonite ore in ammonium chloride solution, *Hydrometallurgy*, 80 (**2005**) 67-74.
- Kamble, A.S., Sinha, B.B., Chung, K., Gil, M.G., Burungale, V., Park, C.J., Kim, J.H., Patil, P.S., Effect of hydroxide anion generating agents on growth and properties of ZnO nanorod arrays, *Electrochimica Acta*, 149 (**2014**) 386-393.
- Kannangara, D.C.W., Conway, B.E., Zinc oxidation and redeposition processes in aqueous alkali and carbonate solutions I. pH and carbonate ion effects in film formation and dissolution, *Journal of Electrochemical Society*, 134 (**1987**) 894-906.
- Kawano, T., Imai, H., Fabrication of ZnO nanoparticles with various aspect ratios through acidic and basic routes, *Crystal Growth and Design*, 6 (**2006**) 1054-1056.
- Kaya, M., Hussaini, S., Kursunoğlu, S., Critical review on secondary zinc resources and their recycling technologies, *Hydrometallurgy*, 195 (**2020**) 105362.
- Ketchum, E.C., Process of Treating Ores, US592055 (**1897**).

- Khachani, M., El Hamidi, A., Halim, M., Arsalane, S., Non-isothermal kinetic and thermodynamic studies of the dehydroxylation process of synthetic calcium hydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *Journal of Materials and Environmental Science*, 5 (2014) 615-624.
- Khorshidi, N., Azadmehr, A.R., Competitive adsorption of Cd (II) and Pb (II) ions from aqueous solution onto Iranian hematite (Sangan mine): Optimum condition and adsorption isotherm study, *Desalination and Water Treatment*, 58 (2017) 106-119.
- Kök, M.V., Smykatz-Kloss, W., Thermal characterization of dolomites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64 (2001) 1271-1275.
- Kristof, J., Frost, R.L., Felinger, A., Minka, J., FTIR spectroscopic study of intercalated kaolinite, *Journal of Molecular Structure*, 410&411 (1997) 119-122.
- Lai, Y., Meng, M., Yu, Y., Wang, X., Ding, T., Photoluminescence and photocatalysis of the flower-like nano-ZnO photocatalysts prepared by a facile hydrothermal method with or without ultrasonic assistance, *Applied. Catalysis B: Environmental*, 105 (2011) 335-345.
- Li, H., Ni, Y., Hong, J., Ultrasound-assisted preparation, characterization, and properties of flower-like ZnO microstructures, *Scripta Materialia*, 60 (2009) 524-527.
- Li, P., Liu, H., Zhang, Y.F., Wei, Y., Wang, X.K., Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (2007b) 63-69.
- Li, S., Zhou, S., Liu, H., Hang, Y., Xia, C., Xu, J., Gu, S., Zhang, R., Low-temperature hydrothermal growth of oriented [0001] ZnO film, *Materials Letters*, 61 (2007a) 30-33.
- Li, W.J., Shi, E.W., Zhong, W.Z., Yin, Z.W., Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *Journal of Crystal Growth*, 203 (1999) 186-196.
- Li, X., Shi, T., Chang, P., Hu, H., Xie, J., Liu, Y., Preparation of magnesium hydroxide flame retardant from light calcined powder by ammonia circulation method, *Powder Technology*, 260 (2014) 98-104.
- Lide D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 70th Ed., CRC Press, Boca Raton, 2005.
- Liu, H., Chen, T., Zou, X., Qing, C., Frost, R.L., Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties, *Thermochimica Acta*, 568 (2013) 115-121.
- Liu, Q., Zhao, Y., Zhao, G., Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides, *Hydrometallurgy*, 110 (2011) 79-84.
- Liu, W., Wang, X., Liu, W., Wei, D., Wang, B., Shen Y., Synergistic adsorption of n-dodecyl ethylenediamine along with polyethylene glycol (PEG) on quartz, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 9310-9323.
- Moezzi, A., Cortie, M., McDonagh, A., Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles, *Dalton Transactions*, 40 (2011) 4871-4878.
- Moghaddam, J., Sarraf-Mamoory, R., Yamini, Y., Abdollahy, M., Determination of the optimum conditions for the leaching of nonsulfide zinc ores (high- SiO_2) in

- ammonium carbonate media, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 44 (2005) 8952-8958.
- Mohammed, M.A.A., Salmiaton, A., Wan Azlina, W.A.K.G., Mohamad Amran, M.S., Taufiq-Yap, Y.H., Preparation and characterization of Malaysian dolomites as a tar cracking catalyst in biomass gasification process, *Journal of Energy*, 2013 (2013) 1-8.
- Molloy, N.W., Kerr, P.F., Diffractometer patterns of A.P.I. reference clay minerals, *American Mineralogist*, 46 (1961) 583-605.
- Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G., Grist, B., In search of the lost zinc: A lesson from the Jabali (Yemen) nonsulfide zinc deposit, *Journal of Geochemical Exploration*, 108 (2011) 209-219.
- Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G., Joachimski, M., Mormone, A., The Jabali nonsulfide Zn-Pb-Ag deposit, Western Yemen, *Ore Geology Reviews*, 61 (2014) 248-267.
- Mondillo, N., Nieto, F., Balassone, G., Micro- and nano-characterization of Zn-clays in nonsulfide supergene ores of Southern Peru, *American Mineralogist*, 100 (2015) 2484-2496.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C. *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*, Oxford University Press, Oxford, 1997.
- Moradkhani, D., Rasouli, M., Behnian, D., Arjmandfar, H., 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., 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*, Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1966.
- Müller, C.M., Pejcic, B., Esteban, L., Piane, C.D., Raven, M., Mizaikoff, B., Infrared attenuated total reflectance spectroscopy: an innovative strategy for analyzing mineral components in energy relevant systems, *Scientific Reports*, 4 (2014) 1-11.
- Musić, S., Dragčević, D., Popović, S., Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies, *Journal of Alloys and Compounds*, 429 (2007) 242-249.
- Naybour, R.D., Morphologies of zinc electrodeposited from zinc-saturated aqueous alkaline solution, *Electrochimica Acta*, 13 (1968) 763-769.
- Nicholas, N.J., Franks, G.V., Ducker, W.A., The mechanism for hydrothermal growth of zinc oxide, *CrystEngComm*, 14 (2012) 1232-1240.
- Ojima, J., Determining of crystalline silica in respirable dust samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences, *Journal of Occupational Health*, 45 (2003) 94-103.
- Oliveira, A.P.A., Hochepped, J.F., Grillon, F., Berger, M.H., Controlled precipitation of zinc oxide particles at room temperature, *Chemistry of Materials*, 15 (2003) 3202-3207.

- Öztunalı Ö., Yerbilimlerinde Panel: Türkiye Çinko-Kurşun Yatakları, Şafak Matbaası, **1982**.
- Paradis, S., Keevil, H., Simandl, G.J., Raudsepp, M., Carbonate-hosted nonsulphide Zn-Pb mineralization of southern British Columbia Canada, *Mineralium Deposita*, 50 (**2015**) 923-951.
- Polat, B.D., Zamak alaşımı nedir? Zamaktan nasıl para kazanılır?, *Metalurji*, 159 (**2011**) 34-45.
- Pollard, A.M., Heron, C., Armitage, R.A., *Archaeological Chemistry*, 3rd Ed., Royal Society of Chemistry, İngiltere, **2017**.
- Prasad, P.S.R., Prasad, K.S., Chaitanyab, V.K., Babua, E.V.S.S.K., Sreedharc, B., Murthy, S.R., In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite, *Journal of Asian Earth Sciences*, 27 (**2006**) 503-511.
- Przepiera, K., Przepiera A., Kinetics of thermal transformations of precipitated magnetite and goethite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65 (**2001**) 497-503.
- Reuter, M.A., Zinc College Course Notes, International Zinc Association, Belçika, **2002**.
- Ridha, N.J., Jumali, M.H.H., Umar, A.A., Alosfur, F., Defects-controlled ZnO nanorods with high aspect ratio for ethanol detection, *International Journal of Electrochemical Science*, 8 (**2013**) 4583-4594.
- Rosenberg, P.E., Champness, P.E., Zincian dolomites and associated carbonates from the Warynski mine, Poland: an AEM investigation, *American Mineralogist*, 74 (**1989**) 461-465.
- Saikia, B.J., Parthasarathy, G., Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, *Journal of Modern Physics*, 1 (**2010**) 206-210.
- Sanchez, L., Castillo, C., Cruz, W., Yauri, B., Sosa, M., Luyo, C., Candal, R., Ponce, S., Rodriguez, J.M., ZnO (Ag-N) Nanorods films optimized for photocatalytic water purification, *Coatings*, 9 (**2019**) 767-782.
- Santoro, L., Boni, M., Rollinson, G.K., Mondillo, N., Balassone, P., Clegg, A.M., Mineralogical characterization of the Hakkari nonsulfide Zn(Pb) deposit (Turkey): The benefits of QEMSCAN®, *Minerals Engineering*, 69 (**2014**) 29-39.
- Serin, F., Hakkari-Üzümlü Çinko Oksit Cevherinin Sülfürik Asit Liçi ve Solvent Ekstraksiyonla Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, **2011**.
- Sever, E., İskenderun Demir Çelik Fabrikası Atıklarına Biyoliç Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, **2006**.
- Shahraki, B.K., Mehrabi, B., Dabiri, R., Thermal behavior of Zefreh dolomite mine (Central Iran), *Journal of Mining Metallurgy Section B Metallurgy*, 45 (**2009**) 35-44.
- Sharifi, B., Mojtahedi, M., Goodarzi, M., Vahdati Khaki, J., Effect of alkaline electrolysis conditions on current efficiency and morphology of zinc powder, *Hydrometallurgy*, 99 (**2009**) 72-76.
- Stefanova, A., Aroma, J., Forsen, O., Alkaline leaching of zinc from stainless steel electric arc furnace dusts, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 51 (**2015**) 293-302.

- St-Pierre, J., Piron, D.L., Electrowinning of zinc from alkaline solutions at high current densities, *Journal of Applied Electrochemistry*, 20 (1990) 163-165.
- St-Pierre, J., Piron, D.L., Electrowinning of zinc from alkaline solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 16 (1986) 447-456.
- Sun, Y., Chen, L., Bao, Y., Zhang, Y., Wang, J., Fu, M., Wu, J., Ye, D., The applications of morphology controlled ZnO in catalysis, *Catalysts*, 6 (2016) 188-232.
- Sutapa, I.W., Wahab, A.W., Taba, P., La Nafie, N., Synthesis and structural profile analysis of the MgO nanoparticles produced through the sol-gel method followed by annealing process, *Oriental Journal of Chemistry*, 34 (2018) 1016-1025.
- Talan, D., Atalay, M.Ü.N., Altun, E., Extraction of zinc from smithsonite by ammonia leaching, *Proceedings of the 3rd World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM'17)*, 8-10 June, Rome, Italy, 2017 1301-1306.
- Talan, D., Beneficiation of Oxide Lead and Zinc Minerals by Selective Flotation and Ammonia Leaching, *Yüksek Lisans Tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2016.*
- Temur, S., Bolkardağı (Ulukışla-Niğde) yöresi çinko-kurşun yataklarının mineralojik incelemesi, *Maden Tetkik Arama Dergisi*, 112 (1991) 71-84.
- Temur, S., Horzum (Kozan-Adana) Yöresi Piritli Çinko-Kurşun Yataklarının Jeolojik, Petrografik ve Jenetik İncelemesi, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 1986.*
- Temur, S., *Metalik Maden Yatakları, Nobel Yayın Dağıtım, Ankara, 2001.*
- Tironi, A., Trezza, M.A., Irassar, E.F., Scian, A.N., Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity, *Procedia Materials Science*, 1 (2012) 343-350.
- Tsaimou, C., Tsakiridis, P.E., Oustadakis, P., Analytical and technological evaluation of ancient lead slags from Lavrion, Attika, Greece, *Mediterranean Archaeology and Archaeometry*, 15 (2015) 113-127.
- Ucyildiz, A., Unaldi, C.T., Obut, A., Girgin, I., Effect of sulphuric acid addition on thermal behaviour of a limonitic nickel laterite ore. *Proceedings of the 17. Balkan Mineral Processing Congress, Antalya-Turkey, 2017 477-486.*
- Uekawa, N., Yamashita, R., Jun Wu, Y., Kakegawa, K., Effect of alkali metal hydroxide on formation processes of zinc oxide crystallites from aqueous solutions containing $Zn(OH)_4^{2-}$ ions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (2004) 442-446.
- USGS, *Zinc, Mineral Commodity Summaries, 2020.*
- Uysal, G., Niğde Öküzgönü Tepe Düşük Tenörlü Çinko Oksit Cevherinin Sülfürik Asit Liçi ve Solvent Ekstraksiyonla Değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas, 2011.*
- Vagvölgyi, V., Hales, M., Martens, W., Kristóf, J., Horváth, E., Frost, R.L., Dynamic and controlled rate thermal analysis of hydrozincite and smithsonite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96 (2008) 911-916.
- Van Quy, N., Minh, V.A., Van Luan, N., Hung, V.N., Van Hieu, N., Gas sensing properties at room temperature of a quartz crystal microbalance coated with ZnO nanorods, *Sensors Actuators B: Chemical*, 153 (2011) 188-193.

- Vanaecker, M., Courtin-Nomade, A., Bril, H., Laureyns, J., Lenain, J.F., Behavior of Zn-bearing phases in base metal slag from France and Poland: A mineralogical approach for environmental purposes, *Journal of Geochemical Exploration*, 136 (2014) 1-13.
- Wang, B.G., Shi, E.W., Zhong, W.Z., Understanding and controlling the morphology of ZnO crystallites under hydrothermal conditions, *Crystal Research and Technology*, 32 (1997) 659-667.
- Wang, R.Y., Kirk, D.W., Zhang, G.X., Effects of deposition conditions on the morphology of zinc deposits from alkaline zincate solutions, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) C357-C364.
- Wang, X., Zhang, Q., Wan, Q., Dai, G., Zhou, C., Zou, B., Controllable ZnO architectures by ethanolamine-assisted hydrothermal reaction for enhanced photocatalytic activity, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 2769-2775.
- Wang, Y., Ma, Q., Jia, H., Wang, Z., One-step solution synthesis and formation mechanism of flower-like ZnO and its structural and optical characterization, *Ceramics International*, 42 (2016) 10751-10757.
- Wang, Y.M., Effect of KOH concentration on the formation and decomposition kinetics of calcium zincate, *Journal of Electrochemical Society*, 137 (1990) 2800-2803.
- Wang, Z., Qian, X.F., Yin, J., Zhu, Z.K., Large-scale fabrication of tower-like, flower-like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution route, *Langmuir*, 20 (2004) 3441-3448.
- Weir, C.E., Lippincott, E.R., Infrared studies of aragonite, calcite, and vaterite type structures in the borates, carbonates, and nitrates, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 65 (1961) 173-183.
- White, H., Dungworth, D., Warmley Brassworks, Siston, Bristol Analysis of some Eighteenth-Century Brassworking Debris, 2007.
- Whittaker, E.J.W., Zabinski, W., X-ray diffraction by zincian dolomite, *Mineralogia Polonica*, 12 (1981) 15-24.
- Xia, D.K., Pickles, C.A., Caustic roasting and leaching of electric arc furnace dust, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 38 (1999) 175-186.
- Xia, Z.M., Tang, M.T., Yang, S.H., Materials balance of pilot-scale circulation leaching of low-grade zinc oxide ore to produce cathode zinc, *Canadian Metallurgical Quarterly*, 54 (2015) 439-445.
- Xie, J., Li, P., Li, Y., Wang, Y., Wei, Y., Morphology control of ZnO particles via aqueous solution route at low temperature, *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2009) 943-947.
- Yamabi, S., Imai, H., Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 3773-3778.
- Yang, M., Xiao, W., Yang, X., Zhang, P., Processing mineralogy study on lead and zinc oxide ore in Sichuan, *Metals*, 6 (2016) 93 (7 pages).
- Yener, L., Çinko madenciliğimizi nasıl bir gelecek bekliyor? Türkiye Madenciler Derneği Sektörden Haberler Bülteni, 71 (2018) 42-73.

- Yeomans, S.R., Coated steel reinforcement for corrosion protection in concrete, *HKIE Transactions*, 2 (**1995**)17-28.
- Yin, Y.T., Wu, S.H., Chen, C.H., Chen, L.Y., Fabrication of ZnO nanorods in one pot via solvothermal method, *Journal of the Chinese Chemical Society*, 58 (**2011**) 749-755.
- Youcai, Z., Chenglong, Z., Pollution Control and Resource Reuse for Alkaline Hydrometallurgy of Amphoteric Metal Hazardous Wastes, *Pollution Control and Resource Reuse for Alkaline Hydrometallurgy of Amphoteric Metal Hazardous Wastes*, Volume 18, Springer Nature, İsviçre, **2017**.
- Youcai, Z., Stanforth, R., Selective separation of lead from alkaline zinc solution by sulfide precipitation, *Separation Science and Technology*, 36 (**2001**) 2561-2570.
- Zhang, H., Yang, D., Li, D., Ma, X., Li, S., Que, D., Controllable growth of ZnO microcrystals by a capping-molecule-assisted hydrothermal process, *Crystal Growth and Design*, 5 (**2005**) 547-550.
- Zhang, P., Lee, T., Xu, F., Navrotsky, A., Energetics of ZnO nanoneedles: surface enthalpy, stability, and growth, *Journal of Material Research*, 23 (**2008**) 1652-1657.
- Zhang, Y., Deng, J., Chen, J., Yu, R., Xing, X., A low-cost and large-scale synthesis of nano-zinc oxide from smithsonite, *Inorganic Chemistry Communications*, 43 (**2014a**) 138-141.
- Zhang, Y., Deng, J., Chen, J., Yu, R., Xing, X., Leaching of zinc from calcined smithsonite using sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 131&132 (**2013**) 89-92.
- Zhang, Y., Deng, J., Chen, J., Yu, R., Xing, X., The electrowinning of zinc from sodium hydroxide solutions, *Hydrometallurgy*, 146 (**2014b**) 59-63.
- Zhang, Y., Mu, J., Controllable synthesis of flower- and rod-like ZnO nanostructures by simply tuning the ratio of sodium hydroxide to zinc acetate, *Nanotechnology*, 18 (**2007**) 1-6.
- Zhang, Z., Lu, M., Xu, H., Chin, W.S., Shape-controlled synthesis of zinc oxide: A simple method for the preparation of metal oxide nanocrystals in non-aqueous medium, *Chemistry A European Journal*, 13 (**2007**) 632-638.
- Zhao, G., Liu, Q., Effects of impurities ions on zinc electrowinning process in alkaline leaching, *International Conference on Biology, Environment and Chemistry*, 28-30 December, Singapore, IACSIT Press, 1, 397-400, **2011**.
- Zhao, Y., Stanforth, R., Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda, *Minerals Engineering*, 13 (**2000b**) 1417-1421.
- Zhao, Y., Stanforth, R., Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores, *Hydrometallurgy*, 56 (**2000a**) 237-249.

EKLER

EK 1 - Tezden Türetilmiş Yayın

Kumaş, C., Ehsani, İ., Obut, A., Dissolution properties of a dolomite containing zinc ore in sodium hydroxide solutions, Scientific Mining Journal, 59(2) (2020) 93-100 (<https://doi.org/10.30797/madencilik.757995>).