

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ÇANAKKALE YÖRESİ ÇİNKO CEVHERLERİNİN
LİÇ KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doğan ÇEMREK

**Enstitü Anabilim Dalı : METALÜRJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ahmet ALP

Haziran 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇANAKKALE YÖRESİ ÇİNKO CEVHERLERİNİN LİÇ
KOŞULLARININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Doğan ÇEMREK

Enstitü Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ

Bu tez 20.06.2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof.Dr.Ahmet ALP
Jüri Başkanı

Doç.Dr.Mehmet UYSAL
Üye

Dr.Öğr.Üyesi.Harun GÜL
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Doğan ÇEMREK

20.06.2022

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca engin bilgi birikimi ve tecrübesinden yararlandığım, her konuda bilgi ve desteğini almaktan çekinmediğim, araştırmanın planlanmasından yazılmasına kadar tüm aşamalarında yardımlarını esirgemeyen, teşvik eden, aynı titizlikte beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet ALP'e teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmaları konusunda anlayış ve yardımlarını esirgemeyen Sakarya Üniversitesi Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na, değerli bölüm hocalarım Prof. Dr. Şaduman ŞEN, Prof. Dr. Kenan YILDIZ, Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN, Doç. Dr. Ayşe Şükran DEMİRKIRAN, Doç. Dr. Mehmet UYSAL, Dr. Öğretim Üyesi Hasan ALGÜL, Dr. Öğretim Üyesi Abdülkadir KIZILASLAN'a teşekkürlerimi sunarım. Analiz çalışmaları için yardımlarını esirgemeyen Kimya Bölümü Başkanlığı'na ve değerli hocam Prof. Dr. Mustafa GÜLFEN'e şükranlarımı sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını esirgemeyen Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlileri Mustafa DURMAZ, İbrahim ALTINSOY, Derya KIRSEVER ve Sezer TAN'a, SEM ve XRD analiz çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Uzman Fuat KAYIŞ, Uzman Murat KAZANCI ve Tekniker Erkut TAŞ'a teşekkürlerimi sunarım. Deneylerimde bana destek olan ve analiz çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen Yüksek Metalurji ve Malzeme Mühendisi Figen ALGÜL'e de sonsuz şükranlarımı sunarım.

En önemlisi yaşam ve enerji kaynağım beni bugünlere getiren annem Yasemin BAYDAR'a teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLOLAR LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
ÇİNKO	3
2.1. Çinkonun Özellikleri.....	3
2.2. Çinkonun Kaynakları	5
2.2.1. Çinko mineralleri	7
2.2.2. Türkiye ve dünya’da çinko kaynakları ve değerlendirilmesi.....	12
2.2.3. Çinko üretimi	17
2.2.3.1. Pirometalürjik çinko üretimi.....	18
2.2.3.2. Hidrometalürjik – elektrometalürjik çinko üretimi.....	19
BÖLÜM 3.	
MEKANİK AKTİVASYON.....	21
3.1. Mekanik Aktivasyon Özellikleri.....	21
3.2. Mekanik Aktivasyon ile İlgili Literatürde Yapılan Bazı Çalışmalar	25

BÖLÜM 4.	
ANODİK OKSİDASYON	28
4.1. Elektroliz.....	28
4.2. Anodik Oksidasyon (Elektrooksidasyon)	30
4.3. Elektrooksidasyon ile İlgili Literatürde Yapılmış Bazı Çalışmalar	32
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
5.1. Malzeme Temini ve Hazırlanması	34
5.2. Kimyasal Analiz.....	34
5.3. SEM-EDS Çalışmaları	35
5.4. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları	37
5.5. Liç Çalışmaları.....	37
5.6. Liç Çözeltilerinin Çinko Analizi.....	38
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
6.1. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları	39
6.1.1. Mekanik aktivasyon devir çalışmaları	39
6.1.2. Mekanik aktivasyon süre çalışmaları.....	41
6.2. Liç Çalışmaları.....	43
6.2.1. Uygulanan voltajın liç verimine etkisi	43
6.2.2. Sıcaklığın liç verimine etkisi	45
6.2.3. Çözelti konsantrasyonunun liç verimine etkisi	47
6.2.4. Sürenin liç verimine etkisi	48
6.2.5. Sıvı/katı oranının çinko ekstraksiyon verimine etkisi.....	49
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER	51
7.1. Sonuçlar	51
7.2. Öneriler	52

KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrad derece
cm	: Santimetre
cm ³	: Santimetreküp
d	: Devir
dk	: Dakika
EDS	: Enerji dağılım spektrometresi
gr	: Gram
ILZSG	: Uluslararası kurşun çinko çalışma grubu
J	: Joule
K	: Kelvin
M	: Molar
mm	: Milimetre
ppm	: Milyonda bir (mg/L)
SEM	: Taramalı elektron misroskobu
T	: Sıcaklık
USGS	: Birleşik devletler yerküre araştırma kurumu
V	: Voltaj – gerilim
Zn	: Çinko
ZnS	: Çinko sülfür

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Sfalerit cevheri [6]	5
Şekil 2.2. Sfalerit cevherinin normal ve sülfatlı hali [6]	6
Şekil 2.3. Farklı madenlerden çıkarılmış sfalerit cevheri [5]	8
Şekil 2.4. Vurtzit minerali [5]	9
Şekil 2.5. Simitsonit minerali [5]	9
Şekil 2.6. Villemit minerali [5]	10
Şekil 2.7. Hemimorfit minerali [5]	10
Şekil 2.8. Adamit minerali [5]	11
Şekil 2.9. Kalkofanit minerali [5]	11
Şekil 2.10. Şolzit minerali [5]	12
Şekil 2.11. MTA Türkiye maden haritası [7]	13
Şekil 2.12. Türkiye'deki çinko madenleri [7]	13
Şekil 2.13. Çanakkale vilayeti çinko maden haritası [7]	14
Şekil 2.14. Çinko ihracat verileri	16
Şekil 2.15. Hidrometalürjik çinko üretim akış şeması	20
Şekil 3.1. Mekanik Aktivasyon Hazne Çeşitleri a) Bilyalı, b) Gezegenel c) Titreşimli d) Karıştırmalı bilyalı (atritör) e) Haddeli değirmen	23
Şekil 3.2. Mekanik Aktivasyonda Oluşan Gerilim Türleri: R1 Sıkıştırma, R2 kesme, R3 çarpma, R4 çarpıştırma	23
Şekil 3.3. Mekanik Aktivasyonda Bilye Partikül etkileşimi ve basamak etkisi	24
Şekil 4.1. Elektroliz hücresi	29
Şekil 4.2. Anodik oksidasyon şematik gösterimi	31
Şekil 5.1. BRUKER AXS S8 tiger dalgaboyu dağılımlı XRF analiz cihazı	35
Şekil 5.2. Joel JSM 6060 LV SEM-EDS cihazı	36
Şekil 5.3. Gezegenel bilyalı değirmen, WC öğütme haznesi ve bilyalar	37

Şekil 6.1. 400 d/dk 1 saat süre ile aktive edilmiş numunenin SEM görüntüleri (sol üst x1000, sağ üst x5000, alt x10000 büyütme).....	40
Şekil 6.2. 500 d/dk 1 saat süre ile aktive edilmiş numunenin SEM görüntüleri (sol üst x1000, sağ üst x5000, alt x10000 büyütme).....	40
Şekil 6.3. 600 d/dk 1 saat süre ile aktive edilmiş numunenin SEM görüntüleri (sol üst x1000, sağ üst x5000, alt x10000 büyütme).....	41
Şekil 6.4. 600 d/dk farklı sürelerde aktive edilmiş numunenin SEM görüntüleri (sol üst 1 saat, sağ üst 2, alt 3 saat)	42
Şekil 6.5. 2 Saat süre ile aktive edilen numunelerin XRD paternleri	43
Şekil 6.6. Uygulanan voltajın ve mekanik aktivasyonun Zn çözünme verimine etkisi (3M H ₂ SO ₄ , 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 1s, 25°C) ...	44
Şekil 6.7. Sıcaklığın Zn çözünme verimine etkisi (3,5V, 3M H ₂ SO ₄ , 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 1s)	46
Şekil 6.8. Çözelti konsantrasyonunun Zn çözünme verimine etkisi (3,5 V, 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 1s, 75°C)	47
Şekil 6.9. Liç süresinin Zn çözünme verimine etkisi (3,5 V, 3M H ₂ SO ₄ , 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 75°C).....	48
Şekil 6.10. Sıvı/katı oranının Zn çözünme oranına etkisi (3,5 V, 3M H ₂ SO ₄ , 300 rpm karıştırma hızı, 3s, 75°C).....	49

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1. Çinko elementinin temel özellikleri.....	3
Tablo 2.2. Çinko elementinin fiziki, mekanik ve termal özellikleri [4].....	4
Tablo 2.3. Bazı çinko bileşikleri [5].....	5
Tablo 2.4. Çinko mineralleri [5]	7
Tablo 2.5. Dünya çinko maden üretimi ve rezerv tablosu (x1000 ton) [1].....	15
Tablo 2.6. ILZSG 5 yıllık çinko raporu [8].....	16
Tablo 5.1. Çinko cevheri kimyasal bileşim sonuçları	34

ÖZET

Anahtar kelimeler: Çinko, çinko cevheri, sfalerit, mekanik aktivasyon, anodik oksidasyon, liç.

En yaygın çinko minerali kaynağı olan sfalerit %45-50 tenörü ile çinko üretiminde başlıca kaynaktır. Hâlihazırdaki çinko üretim yöntemleri pirometalürjik veya hidrometalürji-elektrometalürjik yöntemler olmak üzere iki türdür. Tercih edilen yöntemlere göre çinko üretimi yapılmaktadır. Her iki yöntemin birbirlerine göre üstünlüğü bulunmasına rağmen pirometalürjik yöntem tercih edildiğinde ortaya çıkan kükürtoksit gazı çevreye zarar vermektedir. Hidrometalürjik yöntemlerde ise böyle bir sıkıntı bulunmamaktadır. Bunlara ek olarak maliyetin az olması ve işlem süresi kısalığı eklendiğinde hidrometalürji bilim dünyasının ve sanayiinin dikkatini çekmiştir.

Yapılan bu çalışmada Çanakkale Yenice bölgesinden elde edilen çinko cevherinin anodik oksidasyon yöntemi ile çinko ekstraksiyonu araştırılmıştır. Konsantre cevher analiz edildikten sonra gezegensel değirmende aktive edilmiştir. Daha sonra aktive edilmiş numuneler sülfürik asit çözeltisinde farklı parametrelerde anodik oksidasyon yöntemi ile liç edilmiştir. Anodik oksidasyon liç prosesinde voltaj, sıcaklık, süre, derişim, sıvı-katı oranı etkileri araştırılmıştır. Elde edilen çözeltiler ICP-OES analizi ile tahlil edilmiş ve çinko ekstraksiyon verimleri hesaplanmıştır.

DETERMINATION OF ÇANAKKALE REGION ZINC ORES LEACHING PARAMETERS

SUMMARY

Keywords: Zinc, zinc ore, sphalerite, mechanical activation, anodic oxidation, leaching.

Sphalerite is a zinc mineral with a zinc grade of 45-50% which is the most common source of zinc production. The current zinc production methods are divided into two main processes: pyrometallurgical or hydrometallurgical-electrometallurgical methods. Zinc production is carried out according to the preferred method. Although both methods have superiority over each other, harmful sulfur dioxide gases are produced when the pyrometallurgical method is preferred. However, in the hydrometallurgical process, the emission of hazardous gas is negligible compared to the pyrometallurgical process. In addition, hydrometallurgical processes have great attention from academia and industry due to environmental concerns and economic opportunities.

In this study, zinc extraction of zinc ores from Çanakkale Yenice region by anodic oxidation method was investigated. The mechanical activation process was utilized for the ores in the plenary mill after the chemical composition of the concentrates was analyzed. Then, the activated samples were extracted in sulfuric acid solution by anodic oxidation method at different parameters such as applied voltage, leaching temperature, leaching time, molarity, and solid-liquid ratios. Afterward, the zinc extraction yields of each leaching parameter were calculated from the ICP results.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Çinko olmazsa olmaz bir element olup, pillerden, yiyeceklere ve hatta bazı ilaçlara kadar çok geniş alanlarda kullanılmaktadır. Sanayi alanında çinko özellikle korozyonla mücadelede çok önemli bir elementtir. Zira demir esaslı malzemelerin korozyona karşı korunması için tatbik edilen galvanizleme işleminin ana maddesi çinkodur. Pirinç alaşımının iki hammaddesinden biri çinkodur. Çinkonun çok kullanıldığı alanlardan biri de altın üretimidir. Zira altın minerallerinin siyanür ile liçi sonrasında çinko katalitik reaksiyon sebebiyle ihtiyaç duyulan bir elementtir. Merrill-Crowe prosesi olarak bilinen sementasyon işleminde redoks tepkimelerini kontrol etmek için çinko tozu ve talaşı kullanılmaktadır.

Dünyada çinko üretimi cevherden ve hurdadan olmak üzere iki türdür. Cevherden üretim daha çok sfalerit adı verilen ZnS mineralinden yapılırken, hurdadan üretim ise galvanizleme tatbikatı artıkları veyahut geri dönüşüme verilen galvanizlenmiş ürünlerin ısıtılması esnasında geri kazanılmaktadır [1].

Dünya tarihinde çinkonun yeri en az bakır kadar eski olup, eski Roma İmparatorluğunda sikkelerin yapımında pirinç alaşımının kullanıldığı, Çinlilerin ve Hindistanlıların tarihi kayıtlarında bulunduğu, 14. yy 'da Hindistanlıların pirinç ergitme yaptıkları bilinmektedir [2, 3].

Dünya üzerinde çinko yatakları daha çok Amerika ve Avustralya kıtalarında bulunmaktadır. Yeni maden yataklarının keşfi ile Asya ve Afrika kıtalarında da çinko madeni yatırımları yapılmaktadır [1].

Cevherden çinko üretiminde tercih edilen pirometalürjik yöntemlerde ortaya çıkan kükürt gazı çevreye zarar vermekte ve yerini hidrometalürjik yöntemlere

bırakmaktadır. Ancak sülfürik asit üretiminde çinko cevherleri çok değerlidir. Zira pirometalürjik yöntemler ile çinko üretimi sırasında ortaya çıkan SO₂ gazının bir hava dolaşımı sistemi ile kazanılarak sülfürik asit için hammadde kaynağı olması pirometalürjik yöntemlerin daha verimli ve uzun ömürlü olmasına yol açmaktadır [4].

BÖLÜM 2. ÇİNKO

Alman kimyager Andreas Sigismund Marggraf'ın 1746'da ayrıştırarak saf metalik çinkoyu keşfetmesiyle periyodik tablodaki yerine yerleşene kadar çinko tarihte daha çok alaşım elementi olarak pirinç yapımında kullanılmaktaydı [3]. Türkçede çinko olarak bilinen element Almancada sivri uç, nokta manalarına gelen zink kelimesinden uyarlanarak zinc adını almıştır [5]. Dünyada metal üretiminde demir, alüminyum ve bakırdan sonra gelen dördüncü elementtir [3]. Ayrıca dünya kabuğunda en çok rastlanılan elementler arasındadır [6].

2.1. Çinkonun Özellikleri

Çinko periyodik sistem tablosunda dördüncü periyod, on ikinci grupta IIB geçiş elementleri sınıfında yer almaktadır. Çinko elementinin periyodik tablodaki temel özellikleri Tablo 2.1.'de gösterilmektedir.

Tablo 2.1. Çinko elementinin temel özellikleri

Özellik Türü	Gösterimi
Sembolü	Zn
Atom Numarası	30
Standart Atomik Ağırlığı	65,38 gr/mol
Nisbi Atomik Yapılandırması	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²
Nisbi Atomik Seviyesi	1S ₀
İyonlaşma Enerjisi	9,3942 eV

Çinko metalik bir element olup görünüşü itibariyle maviye çalan parlak gri renge sahiptir. Oda sıcaklığında gevrek fakat 100 °C'den itibaren sünektir ve şekillenebilir. Son yörüngesinde bulunan valans elektron sayısı +2 olduğundan birçok element ile bileşik oluşturabilir. Düşük ergime sıcaklığına sahip olması onu kurşun ve kalay gibi

düşük ergime sıcaklığına sahip elementler sınıfına dahil etmektedir [4]. Çinko elementinin fiziki, mekanik ve termal özellikleri Tablo 2.2.'de yer almaktadır.

Tablo 2.2. Çinko elementinin fiziki, mekanik ve termal özellikleri [4]

Özellik	Durum veya değer
Oda sıcaklığındaki hali	Katı
Bağ türü	Metalik
Tasnif	Demir dışı – geçiş metali
Yoğunluğu	7,14 g.cm ⁻³
Özgül ısı kapasitesi	390 J
Elektrik iletkenliği	16,6 -106 (m.ohm)
Isıl iletkenliği	116 W (m.k)
Atomik yarıçapı	14,2 Angstrom
İyonik yarıçapı (+2)	7,4 Angstrom
Molar hacmi	9,16 cm ³
Young modülü	108 GPa
Bulk modülü	70 GPa
Poisson oranı	0,25
Mohs sertlik ölççeği değeri	2,5
Brinel sertliği	412 MN m ⁻²
Ergime sıcaklığı	692,68 K
Buharlaşma sıcaklığı	1180,15 K
Ergime ısısı	7,32 kJ mol ⁻¹
Buharlaşma ısısı	123,6 kJ mol ⁻¹
İyonlaşma ısısı	131 kJ
Özgül ısı kapasitesi	390 J

Çinko birçok element ile bileşik oluşturabilir. Elektron değerliğinin +2 olması sebebiyle kovalent bağlı bileşikler oluşturur. Çinkonun iyot, klor ve sülfat tuzları yüksek çözünürlüğe sahip iken, oksitli, kükürtlü ve silikatlı bileşikleri düşük çözünürlüğe sahip olması sebebi ile ya hiç çözünmez veya az miktarda çözünür [4].

Aşağıda Tablo 2.3.'de çinkonun yapmış olduğu bileşiklerin bir listesi yer almaktadır.

Tablo 2.3. Bazı çinko bileşikleri [5]

Bileşikler	Kimyevi Formülü	Muadil Adlandırması
Nitritler	Zn_3N_2	
Hidroksitler	$Zn(OH)_2$	Ashoverite, Sweetite, Wülfingite
Sülfatlar	$ZnSO_4$ $ZnSO_4 \cdot H_2O$ $ZnSO_4 \cdot 4H_2O$	Zinkosit Guningite Boyleite
Fosfatlar	$Zn_3(PO)_4$	
Arsenatlar	$Zn_3(AsO_4)_2$	Reinerite

2.2. Çinkonun Kaynakları

Çinko cevherleri genelde iki tür tasnife tabiidir. Bunlar birinci(primer) cevherler ve ikincil (seconder) cevherler olarak ikiye ayrılmaktadır. Birincil cevherler daha çok kükürtlü ve oksitli halde bulunurken ikincil cevherler birincil cevherlerin yeraltı suları ve birlikte bulunduğu diğer elementler ile tepkimeye girmesi sonucunda kimyasal bileşiminde meydana gelen değişimle oluşmaktadır. Çinko cevherleri çoğunlukla kurşunlu mineralleri ihtiva ederken, buna ilaveten gümüş ve bakır bileşikleri bulunan cevherler de olabilmektedir. Bilinirlik açısından sfalerit en çok tanınan çinko cevheridir. Bunun yanında oksitli ve karbonatlı cevherlere de sahiptir [6]. Aşağıda Şekil 2.1.'de sfalerit cevheri görülmektedir.



Şekil 2.1. Sfalerit cevheri [6]

Çinko cevherleri sedimanter, misisipi vadi türü ve volkanik tip olmak üzere üç tip yataktan çıkarılmaktadır. Türkiye dâhil birçok ülkede en yaygın maden yatağı türü

sedimanterlerdir. Sedimanter yataklar çinko mineralleri için ana kaynak olarak değerlendirilmektedir. Misisipi yatakları ise yer altı deniz sularının sedimanter sınıfı yatakların içine akarak bazende asidik yağmur suları sebebiyle kayaçların mineral yapısının değişmesi ile oluşmaktadır. Bu kimyevi yükseltgenme kükürtlü mineralin sudaki oksijen ile tepkimeye girerek sülfata yükseltgenmesi, öbürlerinde ise sudaki kalsiyum ve magnezyum ile tepkimeye girerek karbonatlı bileşik oluşturmasına sebep olmaktadır. Volkanik yataklar ise daha çok okyanuslarda bulunmaktadır. Bu yataklar altın, gümüş, çinko ve kurşun açısından oldukça zengin olup yüksek sıcaklıklarda yatakların şekillenmesi ile oluşmaktadır [6].

Eğer çinko yatakları açık havaya maruz kalırsa, hava ile temas eden cevherin yüzeyinde asidik yağmur ile etkileşim sebebiyle kimyevi değişimler olmaktadır. Daha çok perkolasyon liçini andıran bu işlem neticesinde cevherdeki kükürdün yükseltgenerek sülfata dönüşmesi, oksitli minerallerin ise tenör oranlarındaki değişme ile diğer tasnif edilmiş türlere dönüşmesi ile karşılaşılması olasıdır. Aşağıda Şekil 2.2.'de kimyevi bileşimi değişmiş çinko cevheri görülmektedir.



Şekil 2.2. Sfalerit cevherinin normal ve sülfatlı halı [6]

2.2.1. Çinko mineralleri

Çinko mineralleri birden fazla çeşit olup tenör oranına göre iki tür tasnife sahiptir. Tenör oranı yüksek olanlar majör olarak tasnif edilirken, düşük olanlar ise minör olarak tasnif edilir. Aşağıda Tablo 2.4.' çinko minerallerinin bilgileri yer almaktadır.

Tablo 2.4. Çinko mineralleri [5]

Mineral	Kimyevi bileşimi	Tenör Oranı
Sfalerit (Zinc Blende)	ZnS	Majör
Simitsonit	ZnCO ₃	Majör
Zinkit	ZnO	Majör
Hemimorphite	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ .H ₂ O	Minör
Vurtzit	(Zn.Fe)S	Minör
Villemit	Zn ₂ SiO ₄	Minör
Adamit	Zn ₂ (AsO ₄)(OH)	Öbür
Kalkofanit	ZnMn ⁺⁴ ₃ O ₇ .3H ₂ O	Öbür
Şolzit	CaZn ₂ (PO ₄) ₂ .2H ₂ O	Öbür

Tenör oranı öbür olarak belirtilen cevherlerin kimyevi bileşiminde çinko mevcut olup miktarı belirtilmediği için majör, minör ayrımına tabii tutulmamıştır.

Sfalerit cevheri ya da diğer adı ile zinc blende oksitli karşılığı olan zinkit ile birlikte birçok madende ortak olarak çıkarılan ve üretimi yapılan cevherlerdir. Aşağıda Şekil 2.3.'te bu cevherin farklı madenlerden çıkarılmış numuneleri görülmektedir.



Şekil 2.3. Farklı madenlerden çıkarılmış sfalerit cevheri [5]

Cevherdeki renk farklılıklarının sebebi ortamda bulunan havanın içerisindeki oksijen ile mineralin bağlı bulunduğu damardaki kimyevi bileşimde bulunan kalsiyumun yükseltgeyici karakterde olmasıdır. Türkiye de dahil birçok ülkede çinko üretimi bu cevherden yapılmaktadır [7].

Tenör oranı olarak minör cevherler içinde yer alan çinko kıymetli olduğu diğer mineraller vurtzit, hemimorphite, simitsonit, villemite olup, bu cevherlerin kimyevi bileşimi buldukları ortamla alakalıdır [5].

Vurtzit cevheri muhtevasında yalancı altın barındıran bir çinko cevheridir. Bu cevherde pirit oranı arttıkça rengi altın sarısına yaklaşmakta böylece daha çok dikkat çekici hale gelmektedir. Kimyevi bileşimi $ZnS.FeS$ olan mineral hekzagonal yapıda kafes sistemine sahiptir. Daha çok pirit yataklarının çok olduğu yerlerde görülmektedir [5]. Aşağıda Şekil 2.4.'de vurtzit minerali görülmektedir.



Şekil 2.4. Vurtzit minerali [5]

Mineral yapısındaki kükürdün uzaklaşması ve iyon değişimi ile yeniden şekillenen çinko cevherine örnek olarak simitsonit verilebilir. Bir karbonat bileşimi olan simitsonit minerali trigonal kafes yapısına sahiptir. Bu cevher ile alakalı olarak öne sürülen iddialardan bir tanesi asidik yağmurların cevher ile teması neticesinde bu yapıya dönüştüğü veyahut ZnS yapısının ortamdaki kalsiyum tabanlı bir mineral ile etkileşime girerek kükürttten ayrışması ile şekillendiğidir. Mineralin bağlı bulunduğu damardaki kalsiyum, karbonatlı bileşime sahip iken yeraltı sularının içinde mevcut bulunan magnezyum karbonat ile etkileşime girerek dolomit minerali olarak şekillenirken, çinkodaki ayrışma ve kalsiyumdan ayrılan karbonatın çinko ile birleşmesi neticesinde oluştuğu görülmektedir. Aşağıda Şekil 2.5.'te bu mineralin görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 2.5. Simitsonit minerali [5]

Kükürtlü ve oksitli bileşenleri dışında silikatlı bileşenlere sahip olarak bulunan çinkonun villemite minerali dikkat çekmektedir. Daha çok silisyum mineralini andıran

bir görünüşe sahip olan mineral, trigonal kafes yapısına sahiptir. Aşağıda Şekil 2.6.'da villemite minerali yer almaktadır.



Şekil 2.6. Villemite minerali [5]

Bir diğer çinko silikat bileşiği olan mineral hemimorfite'dir. Ortorombik kafes yapısına sahip olan cevherin muhtevasında bulunan hidroksit bileşiğinin miktarının artması ile camsı görünüş daha da artmakta hatta saydam bir yapıda bile olabilmektedir. Aşağıda Şekil 2.7.'de hemimorfite minerali yer almaktadır.



Şekil 2.7. Hemimorfite minerali [5]

Çinkonun ana minerallerinden olmayıp ancak bileşiminde çinko ihtiva eden mineraller de bulunmakta, bunlar adamite, kalkofanite ve şolzite'tir. Bu minerallerin çinko tenör oranları düşük olup zaten ana mineral olarak adlandırılmamaktadır.

Bir arsenat bileşiği olan adamite minerali kimyevi bileşiminde çinko ihtiva ettiği için öbür minareller tasnifine sahiptir. Ortorombik kafes yapısına sahip olan mineral

saydam yeşil renge sahiptir. Aşağıda Şekil 2.8.'de adamit mineralinin görünümü yer almaktadır.



Şekil 2.8. Adamit minerali [5]

Bir permanganat minerali olan kalkofanit bünyesinde bir adet çinko ile 3 birim su barındırır. Trigonal kafes yapısına sahip olan mineralin Şekil 2.9.'da görüldüğü gibi görünümü daha çok mat gridir.



Şekil 2.9. Kalkofanit minerali [5]

Bunlardan başka scholzite minerali de vardır. Bir kalsiyum fosfat cevheri olan scholzite minerali aslında çinko mineralinin vadi türü veya volkanik yataklardan çıkan numunelerine örnek olarak verilebilir. Ortorombik yapıda kristalleşen mineral saydam bir görünüme sahiptir. Aşağıda Şekil 2.10.'da mineralin görünümü yer almaktadır.

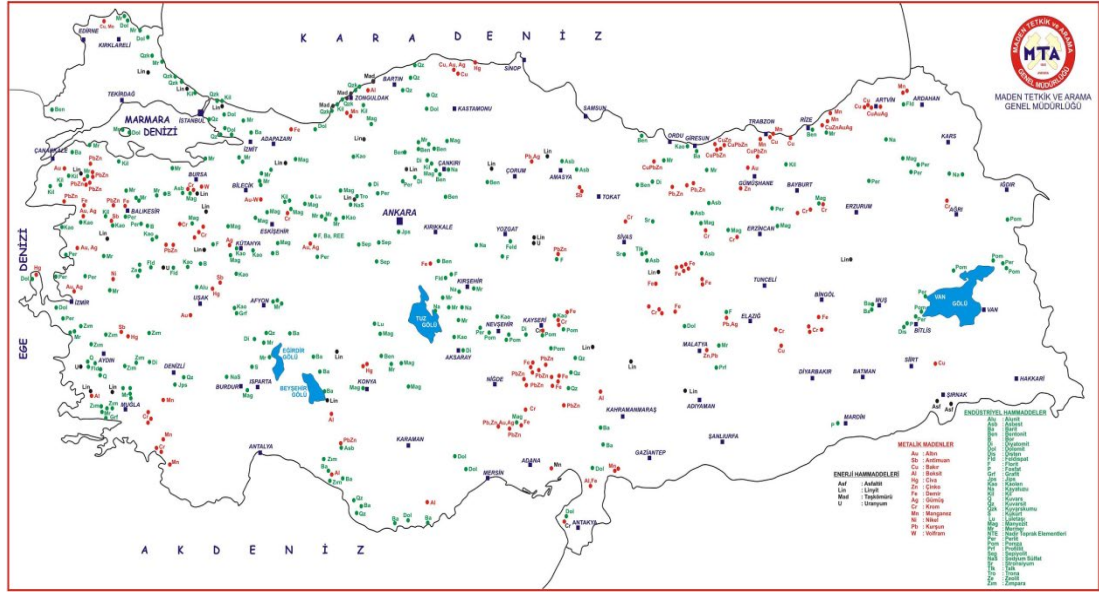


Şekil 2.10. Şolzit minerali [5]

2.2.2. Türkiye ve dünya’da çinko kaynakları ve değerlendirilmesi

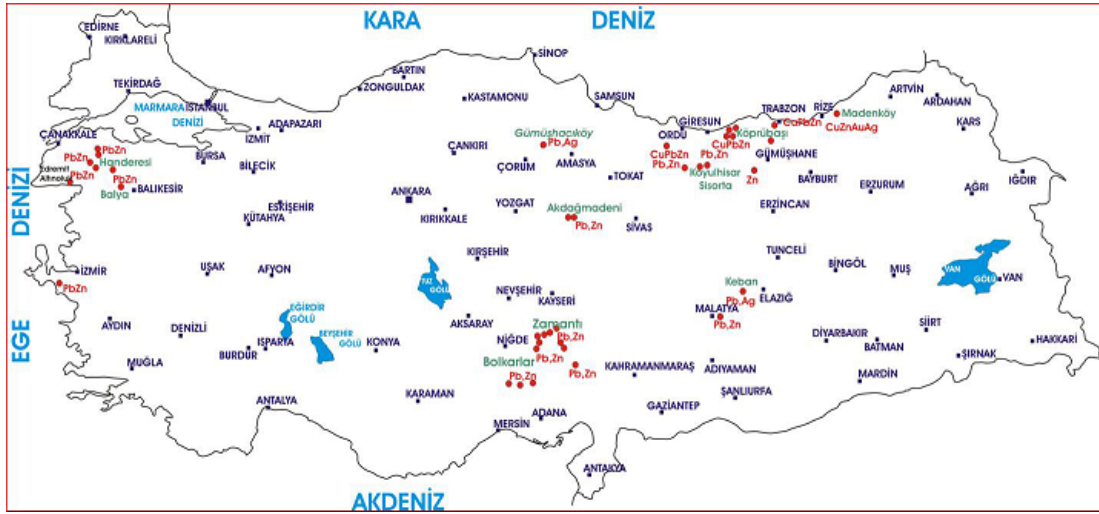
Türkiye cevher zenginliği açısından önemli topraklara sahiptir. İhracat yapılan ülkelerin bu alandaki çalışanlarının gerek tecrübeleri gerekse yaptıkları yerinde tahliller sonucunda yayımladıkları raporlar dikkat çekmektedir. Özellikle USGS’nin mineral hammadde inceleme anketleri, elde ettikleri değerler ve yorumları ile Türkiye’nin kaynakları hakkında oldukça açıklayıcı raporlar sunmuşlardır [1].

Yabancı ülkelerin resmi, gayri resmi kuruluşlarının çalışmalarına karşılık olarak Maden tetkik arama kurumu da çalışmalar yapmakta ve hazırladığı raporları sunmaktadır [7]. Aşağıda Şekil 2.11.’de MTA kurumunun hazırlamış olduğu Türkiye’deki madenlerin haritası yer almaktadır.



Şekil 2.11. MTA Türkiye maden haritası [7]

MTA kurumunun çinko için yapmış olduğu tetkikler neticesinde hazırlanmış olduğu maden haritası ise aşağıda Şekil 2.12.'de görülmektedir.



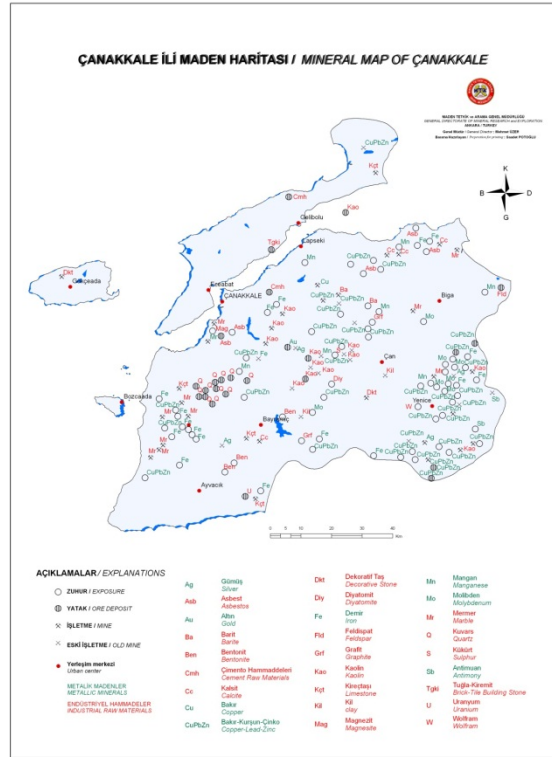
Şekil 2.12. Türkiye'deki çinko madenleri [7]

Yapılan tetkiklerde çinko yataklarının daha çok kuzey bölgelerdeki hat üzerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Çinko yatakları kuzey hatta belirgin bir şekilde Doğu Karadeniz'de Ordu, Giresun, Gümüşhane, Trabzon ile Rize vilayetlerinde yoğunlaşırken batıda Çanakkale güneyinde yoğunlaşmaktadır. Güneyde Niğde ve

çevresi ile bir miktar Malatya’da, Karaman ile Antalya vilayetlerinin kesiştiği sınır üzerinde ve az bir miktar İzmir’de bulunmaktadır.

Çinko, altın ve gümüş ile yalnızca Rize’deki yataklarda birlikte yer alırken, diğer bölgelerdeki çinko yatakları daha çok kurşun ile birlikte, doğu Karadeniz’in Rize dışındaki yataklarında bakır ile birlikte bulunmaktadır.

Tez çalışmasının konusunu oluşturan Çanakkale vilayetinin çinko madenlerini gösteren harita aşağıda Şekil 2.13.’te yer almaktadır.



Şekil 2.13. Çanakkale vilayeti çinko maden haritası [7]

Çanakkale haritasına bakıldığı zaman ilk görülen çinko minerallerinin kurşun mineralleri ile birlikte olduğudur. Tahmin edilen mineral bileşimi bir kurşun minerali olan galen ile çinko minerali olan sfalerit karışımıdır. Yatakların genel görünümü açısından kurşun muhtevası bakımından da zengin olduğu anlaşılmaktadır.

Dünyadaki madenlerin ve üretimi yapılan madenlerin rezerv durumu hakkında bu alanda daha önce de zikredildiği üzere USGS'in yayınladıkları raporlar oldukça donanımlıdır. Özellikle mineral hammadde özet raporları incelendiğinde çinko yataklarının dünyada belli başlı bölgelerde bulunduğu belirtilmiştir. Bu bölgeler Amerika kıtası, Avusturalya ve Güney Asya'dır. Ayrıca yeni yeni yatırımlar sayesinde Afrika kıtasında da yatak keşifleri yapılmakta ve böylece raporlanmaktadır. Aşağıda Tablo 2.5.'te bu ülkelerin adları ve verileri verilmiştir [1].

Tablo 2.5. Dünya çinko maden üretimi ve rezerv tablosu (x1000 ton) [1]

	Maden Üretimi		Rezervler
	2019	2020	
ABD	753	670	11000
Avusturalya	1330	1400	68000
Bolivya	520	330	4800
Kanada	336	280	2300
Çin	4210	4200	44000
Hindistan	720	720	10000
Kazakistan	304	300	12000
Meksika	677	600	22000
Peru	1400	1200	20000
Rusya	260	260	22000
İsveç	245	220	3600
Diğer ülkeler	1950	2000	34000
Dünya toplamı	12700	12000	250000

Tabloya bakıldığında rezerv bakımından Avusturalya birinci sırada gelirken onu Çin takip etmektedir. Amerika kıtasındaki rezerv oranları ile Asya toplamı karşılaştırıldığında üretimin asya ülkelerine kayması gelecekte beklenebilir. USGS'nin 2021 yılında yayınladığı Çinko raporuna göre dünyada tespit edilen çinko rezervi 1,9 milyar tondur [1].

ABD'nin yayınlamış olduğu üretim raporlarına ilaveten Türkiye'nin de üyesi olduğu uluslararası çinko kurşun araştırma birliği (ILZSG)'ninde yayınlamış olduğu raporlar vardır. Aşağıda Tablo 2.6.'da ILZSG sunmuş olduğu dünya çinko üretim-tüketim değerleri yer almaktadır.

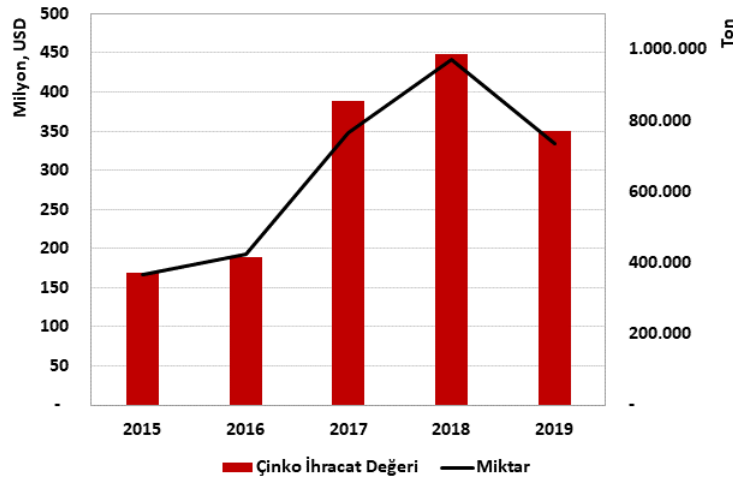
Tablo 2.6. ILZSG 5 yıllık çinko raporu [8]

Dünya Rafine Çinko Sağlama ve Tüketim Verileri 2016-2021 (x1000 Ton)							
	2016	2017	2018	2019	2020	2020-2021 Ocak-Temmuz	
Maden Üretimi	12678	12682	12744	12817	12266	6657	7325
Metal Üretimi	13611	13534	13151	13518	13772	7806	8151
Metal Tüketimi	13726	13998	13718	13791	13255	7386	8140

Raporda yayınlanan verilerden hazırlanan tabloya bakıldığında 2020 sonuna kadar geçen beş yıllık sürede çinko üretimi ve tüketimi çok az farklılıklar ile benzer seyretmiştir. Ancak 2020-2021 ilk altı ayda yapılan üretim tüketim değerlerine bakıldığında 2021 yılında önceki yıla göre artış gözlemlenmiştir.

Türkiye’de Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı’da gerek ithalat-ihracat verileri olsun, gerekse de MTA’dan aldığı verileri paylaşmaktadır. Bakanlığın paylaştığı verilere göre Türkiye’deki çinko rezervi 2,3 milyon ton seviyesindedir [9].

Ülkemizdeki çinko cevherinden tuvenan halde ve zenginleştirilerek yapılan ihracat değerleri ise aşağıda Şekil 2.14.’te görüldüğü gibi beş yıllık bir sürede artan oranda ilerlemiştir.



Şekil 2.14. Çinko ihracat verileri

Çinko ihracat verilerindeki artışın dünya tüketim pazarlarının artması olarak değerlendirilebilir. Ancak son 2019 yılındaki azalmanın ise çinin pazardaki en büyük

üretici güç olmasının rekabet koşullarını olumsuz etkilemesi neticesi ile gerçekleştiği düşünülebilir.

2.2.3. Çinko üretimi

Maden yataklarından çıkarılan cevherin kırma ve öğütme işleminden sonra yapılan iki temel yöntem şunlardır:

- Kavurma (kalsinasyon ve/veya kükürt giderme)
- Pirometalürji – Hidrometalürji/Elektrometalürji

Çinko üretiminde birinci aşama, cevherde var olan fazla kükürdün uzaklaştırılması amacıyla yapılan kavurma tatbikatıdır. Eğer cevher karbonatlı bileşiğe sahipse doğrudan sıcak fırınlarda kalsine edilir. Aşağıda verilen kimyevi tepkimeler neticesinde kalsine çinko cevheri elde edilir.

Sfalerit minerali için



Simitsonit minerali için



Eğer cevher kendiliğinden oksitli yapıya sahip ise waelz oksit prosesi kullanılarak cevher zenginleştirilir. Genelde düşük tenörlü oksitli cevherlere uygulanan waelz oksit prosesinin amacı cevherde bulunan klor ve flor gibi zehirli uçucu elementlerin uzaklaştırılarak cevherin yoğunluğunun artırılmasıdır. İşlem sonucunda yoğunluğu artan çinko kalsinesinin karbon ile redüklenmesi kolaylaşır [4].

Kalsine edilmiş çinkonun bir sonraki aşaması tercih edilen üretim yöntemine göre farklılık arz eder. Kavurma sonrası elde edilen oksitli mineral eğer hidrometalürjik

tatbikata tabi tutulacak ise kükürt oksit gazı ile sülfatlayıcı kavurma işlemi uygulanır. Zira çinkonun sülfatlı bileşiklerinin yüksek çözünürlüğe sahip olması bu aşamanın hedefidir. Aşağıda sülfatlayıcı kavurma reaksiyonu yer almaktadır:



2.2.3.1. Pirometalürjik çinko üretimi

Kavurmadan sonra sülfatlayıcı kavurma atlanarak oksitli cevherin doğrudan kapalı fırınlarda ısıtılmış ile karbon ya da CO gazı yollanarak redüklenmesi esasına dayalı sistem de metalik çinko üretiminde kullanılmaktadır. Hidrometalürjik yöntemlere göre maliyetli ve uzun süre gerektiren ve çevreye zarar veren bir yöntemdir [4].

Oksitli cevher önce sinterlenerek hem irileştirilir hemde uzaklaştırılmayan kükürt oksitlenerek uzaklaşır. Bunu müteakip kok kömürü ile karıştırılan cevher içindeki ZnO, C ile reaksiyona girerek gaz fazına geçirilen çinko fırının ayrı bir bölmesine yollanarak burada aşağıdan yukarıya çıkan çinko gazının üstüne ergiyik kurşun ters akımla yollanarak çinko soğutularak sıvı halde kondense edilir. İşlem sonunda saf olmayan kütlece %98,3 oranında çinko elde edilir. Nihai işlem aşamasında yüksek saflıkta çinko metali üretmek için gayri safi çinko iki kere buhar fazına çıkarılıp kondense edilerek yapısındaki kurşun, kadmiyum gibi empüritelerden uzaklaştırılır. Böylece kütlece %99,95 saflıkta metalik çinko elde edilir [10].

Pirometalürjik yöntemle çinko üretiminde dikkat edilmesi gereken husus cevherin kimyasal kompozisyonunda demir, silisyum gibi istenmeyen elementler bulunuyorsa, bu emrütelerin giderilmesi gerektiğinden dolayı ergitme işlemi sırasında cüruf yapıcı ilave edilmesi gereklidir. Ergitmede demir ve silisyum oksitleri için karışıma kalker eklenmesi gerekir. Zira SiO₂ ancak bazik CaO sayesinde uzaklaştırılabilir.

2.2.3.2. Hidrometalürjik – elektrometalürjik çinko üretimi

Pirometalürjik yöntemlere göre nisbeten daha az aşamaya sahip olan bu yöntem, elde edilen kalsineye kükürt oksit gazı ile muamele ederek sülfatlı yapı elde edilmesi veyahut doğrudan liç işlemi ile kazanımına dayanmaktadır.

Kavurma - liç - elektroliz ya da kısaca KLE olarak adlandırılabilen bu işlem yabancı yayınlarda roast-leech-electrolize kelimelerinin baş harflerini alarak RLE kısaltmasıyla adlandırılmaktadır.

Çinkonun oksitli ve sülfatlı bileşenleri yüksek oranda çözünürlüğe sahip olduğundan liç işlemi sırasında kolaylıkla çözeltilir:



Yapıda bulunan kurşun gibi safsızlıklar çözünmeden atıkta kalır. Demir liç işlemi sırasında çökme şartları oluşturularak çöker. Bakır, kadmiyum ise daha sonra çözeltilir. Çinko tozu ilave edilerek sementasyon ile çöktürülerek uzaklaştırılır. Ancak uygulamada farklılık arzeden aşamalar söz konusu olabilir. Üretim verimliliği yüksek olup hangi yöntemin seçileceği tercihe kalmıştır. Safiyeti yüksek liç çözeltilerinin söz konusu olması durumunda doğrudan elektroliz yöntemi ile yüksek saflıkta çinko kazanılacağı gibi, nötralizasyon liçi sonrası sementasyon tatbik edilerek nihayi aşamada elektrowinning ile yüksek saflıkta çinko elde edilebilir. Aşağıda Şekil 2.15.'de hidrometalürjik çinko üretim akış şeması yer almaktadır.



Şekil 2.15. Hidrometalürjik çinko üretim akış şeması

Çoğu kez çözeltiliye geçen yabancı iyonlar elektroliz aşamasında sorun çıkardığı için muadil olarak elektrowinning tatbikatı tercih edilmektedir. Elektrowinning tatbikatından önce empürite iyonlarının bertaraf edilmesi için sementasyon tatbik edilir. Nötralizasyon liçinde bir miktar demir ile antimuan ve kalay gibi iyonlar çözeltilinin pH'ı yükseltilerek bertaraf edilirken, bakır ve kadmiyum gibi iyonlar ise maalesef uzaklaştırılmamaktadır. Bu iyonların giderilmesi ancak sementasyon tatbiki ile gerçekleşmektedir. Çinko tozu ilavesi ile sementasyon sonucunda elektrowinning tatbik edilerek yüksek saflıkta çinko üretimi tamamlanır.

Bütün bu elektroliz işlemlerinde yüksek saflıkta çinko elde edildikten sonra katotta biriktirilen çinko sıyrılarak ergitme işlemine hazır hale getirilir. Ergitmeden sonra nihayi çinko üretim için hazırdır [4].

BÖLÜM 3. MEKANİK AKTİVASYON

Geçen yüzyılda teorik alanda yapılan fikir alışverişleri sonucunda ortaya çıkan muhteşem bir teknolojik yenilik olan mekanik aktivasyon, birçok alanda kendisini göstermiş ve içinde bulunduğumuz yüzyılda kullanım alanı yaygınlaşmıştır. Teknoloji alanındaki ilerlemeler sayesinde mekanokimya alanındaki ilerlemeler ve mekanik aktivasyon cihazlarının geliştirilmesi, yeni ve daha yetenekli cihazların üretimi ile mekanik aktivasyon yüksek ve hassas kimyasal işlemler için olmazsa olmaz aşamalardan biri haline gelmiştir.

Mekanokimya terimi ilk olarak 1887 yılında Ostwald tarafından kimya bilimine tanıtılmıştır [11]. Daha sonra Heinicke ise mekanokimyayı kimyanın bir alt dalı olarak mekanik enerjinin etkisiyle kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerin birer toplamıdır diyerek daha geniş kabul gören tanımı yapmıştır [12]. Mekanik aktivasyon terimini bilim dünyasında ilk kullanan kişi ise Smekal olmuştur. Smekal'e göre mekanik aktivasyon neticesinde malzemenin kimyasal bileşimi ve yapısında birtakım değişimler oluşmaktadır [13].

3.1. Mekanik Aktivasyon Özellikleri

Mekanik aktivasyonda aktivasyon adı, işlem boyunca malzemenin kimyasal reaksiyonlara girme kabiliyetinde artış olurken herhangi bir tepkime olmaması sebebiyle verilmiştir. Yükseltgenme indirgenme tepkimelerinin hiçbirinin vuku bulmaması sebebiyle kararlılığın da korunduğu mekanik aktivasyonda değişen malzemenin şekil yapısı ve kimyasal bileşimi olmaktadır. Kristal yapıların amorflaştırıldığı, yarı amorf ve/veya amorf yapıların da amorflaşma düzeylerinin değiştiği XRD analizi ile gözlemlenebilmektedir.

Mekanik aktivasyonda gözlemlenebilen dört temel etki söz konusudur:

- Kimyasal bileşimdeki değişiklik,
- Amorflaşma,
- Yüzey alanı artışı,
- Artan kimyasal tepkimelere girebilme duyarlılığındaki değişim.

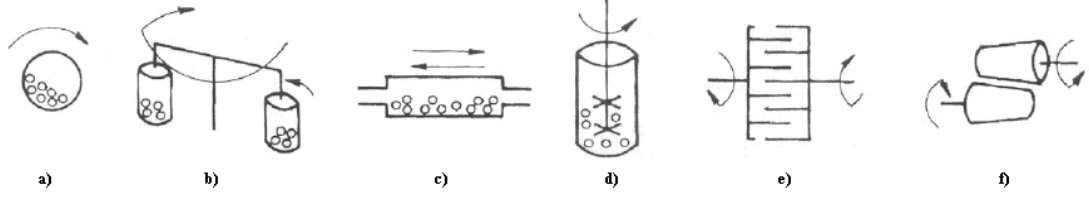
Bu belirtilen dört temel etki hidrometalürji tatbikatı için arzu edilen dönüşümler olup, malzemenin kimyasal bileşimindeki değişim ile yüzey alanı artışı, kimyasal tepkimelerin kimyasal kontrollü olmasını sağlamaktadır. Amorflaşma ile tane serbestleşmesinin mümkün hale gelmesi zaten en başından beri arzu edilen bir durumdur. Böylece kimyasal tepkime esnasında iyon ile reaktifin teması azami oranda olacağından, tepkime duyarlılığında ciddi oranda artış oluşacaktır.

Buna karşın mekanik aktivasyonun birtakım sıkıntıları da mevcut olup bunlar tanelerin aglomere olması ve yeniden kristalleşme oluşmasıdır. Tanelerin aglomere olması bazen kaçınılmaz bir sonuç olup mekanik aktivasyon parametrelerinin değiştirilerek üstesinden gelinebilir. Aglomere oluşması genellikle yüksek devirlerde ve uygun olmayan katı/bilya oranının seçilmesi ile oluşmaktadır.

Yeniden kristalleşme ise istenmeyen bir durum olup kaçınılması imkânsız gibidir. Tanelerin nasıl bir davranış göstereceği tahmin edilemeyeceğinden, tane serbestleşmesi beklenirken tanelerin birbirlerine yapışması, kristal yapılarının yeniden düzenlenmesi gözlemlenebilmektedir. Mekanik aktivasyonda çarpışan bilyalar ve arada kalan ve bilyara temas eden taneciklerin ısınması neticesinde mikro bölgelerde 10000°C üzerine çıkan sıcaklık ile yeniden kristalleşme görülebilmektedir [14]. Bunu önlemek için hazne içi atmosferi inert gaz ile beslemek çözüm olarak tercih edilir.

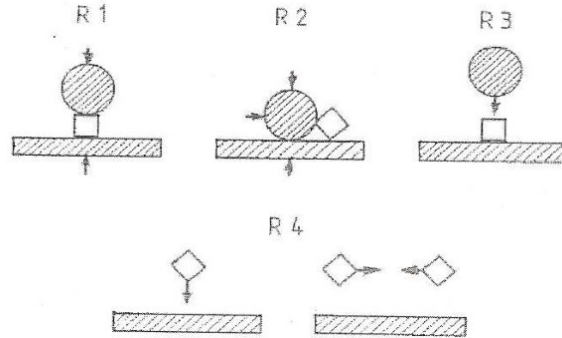
Mekanik aktivasyon cihazları birkaç çeşit olup bunlar üretici firmanın hangi istekler doğrultusunda üretim yapıldı ise ona göre ürettiği cihazlar ile birden fazla farklı aktivasyon haznelere ve parametrelerine sahip olarak ürettiği cihazlardır. Bu cihazlar bilyalı, gezegensel, tamburlu, dönen, merdaneli olabileceği gibi, bazen bu çeşitlerin

birleşimi şeklinde de olabilmektedir. Bahse konu edilen cihazların bir şematığı aşağıda Şekil 3.1.'de görülmektedir [15].



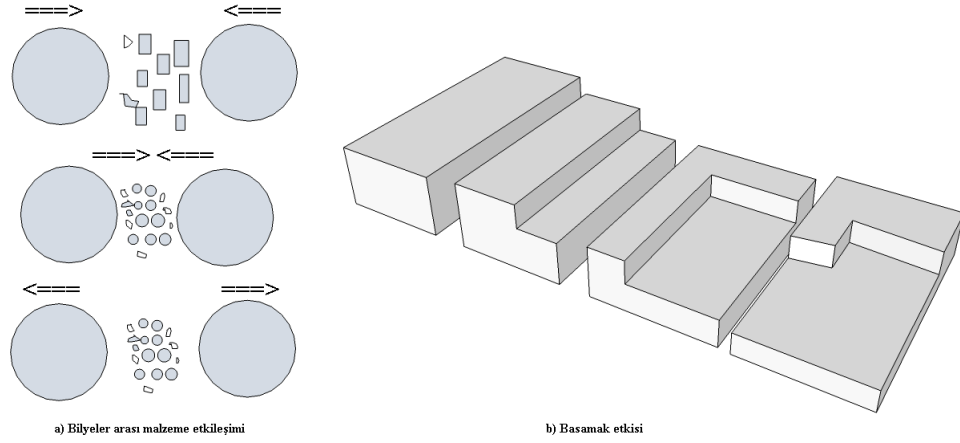
Şekil 3.1. Mekanik Aktivasyon Hazne Çeşitleri a) Bilyalı, b) Gezegenel c) Titreşimli d) Karıştırmalı bilyalı (atritör) e) Haddeli değirmen

Mekanik aktivasyon esnasında farklı gerilimler (sıkıştırma, kesme, çarpma, çarpışma) oluşturulmaktadır. Bu gerilimler sayesinde malzemenin yüzey şekli ve alanı değişmekte, bu değişiklikler ile farklı farklı şekilsel düzensizlikler ortaya çıkmaktadır. Gerilim türleri aşağıda Şekil 3.2.'de görülmektedir [15].



Şekil 3.2. Mekanik Aktivasyonda Oluşan Gerilim Türleri: R1 Sıkıştırma, R2 kesme, R3 çarpma, R4 çarpıştırma

Yüzeyde meydana gelen amorfleşma neticesinde basamak olarak nitelendirilebilecek şekile dönüşüm ile malzemenin çözünürlüğünde artış oluşmaktadır. Ancak bu basamak etkisi birkaç oluşumdan sonra azalmakta bu sefer aglomere oluşumuna yönelmektedir. Aşağıda şematik olarak Şekil 3.3.'de mekanik aktivasyonda bilyalar arası malzeme etkileşimiyle basamak etkisi görülmektedir.



Şekil 3.3. Mekanik Aktivasyonda Bilye Partikül etkileşimi ve basamak etkisi

Mekanik aktivasyonda bir kaçtane işlem parametresi mevcut olup. Bunlar:

- Cihaz seçimi
- Devir/dakika oranı
- Katı/bilya oranı
- Süre
- İsteğe veya işleme bağlı katkı maddesi ilavesi

Aktivasyon genellikle tek tip ve kuru atmosferde yapılırken, isteğe bağlı olarak üretilen haznelar ile sıvı ilaveli ve gaz atmosferinde de yapılabilir. Bazı cihazlar ise bu çalışma atmosferlerinin birden fazlasına sahip olabilmektedir. Metalik minerallerin çalışmaları, aktivasyon aşamasında oksitlenme olmaması için veyahut başka bileşen ile bileşik oluşturması olasılığı açısından kuru atmosferde ve/veya inert gaz ilavesi ile yapılırken, seramik çalışmalarında ise sıvı katkı ilavesi genellikle bağlayıcı ilavesidir.

Genel olarak cihaz ile uyumlu olarak ilave edilen katkılar ve amaçları şunlardır:

- Katı (toz, granül, pelet), yağ gibi pislikler ile toz ve nemi gidermek için (talk pudrası örnek olarak verilebilir.)
- Sıvı (su, alkol, benzin) aglomere olunmasını önlemek için
- Gaz (inert gaz ya da serin hava)

Mekanik aktivasyonun mekanik alaşımlama amacıyla tercihi de mümkün olduğundan ilaveler konusu mühim bir başlıktır. Sıvı ilaveler genellikle aglomerasyonu önlemek amacıyla veya seramik çalışmalarında bağlayıcı amacıyla kullanılmaktadır. Zira metalik nitelikli mineraller tane serbesleşmesi gerçekleştiğinden sonra tekrar aglomere olma eğilimindeyken seramik malzemeler ise mekanik alaşımlama yoluyla yeni yapıların oluşumu amaçlanmaktadır.

3.2. Mekanik Aktivasyon ile İlgili Literatürde Yapılan Bazı Çalışmalar

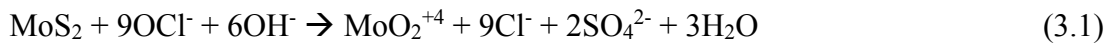
Alüminyum üretimi mevcut demirdışı üretimde birinci sırayı almaktadır. Fakat alüminyumun sahip olduğu mineral çeşitliliği ile kimyasal özellikleri farklılıklar göstermektedir. Bu farklılıklara örnek olarak tek sulu böhmit ve üç sulu gibsite verilebilir. Gibsite nazaran çözünürlüğü düşük olan böhmitik boksitler, çözülmek için ihtiyaç duyduğu yüksek sıcaklıklar ve çıkardığı üretim zorlukları sebebiyle alüminyum üretiminde dikkatleri üzerine çekmiş, araştırmaların ana konusu hale gelmiştir. Bu amaçla mekanik aktivasyonun böhmitik boksitlerin liçi üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Gezegenel değirmende yapılan aktivasyonun süresi yanında sıcaklığın etkisi ve tepkime kinetiği de ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlarda 400 devir/dk süre ile mekanik aktivasyona tabii tutulan böhmitin çözünürlüğünde, 240 dk aktivasyon süresi ve 90°C sıcaklıkta %90'ın üzerinde çözüldüğü, artan sıcaklıkla birlikte liç süresinin de kısaldığı belirtilmiştir. Mekanik aktivasyon uygulanmayan numunede ise çözünürlük %44 olduğu belirtilmiştir. Kinetik çalışmasının neticesinde reaksiyon hız sabitindeki artış ve reaksiyon eşik enerjisinde ise azalmanın mekanik aktivasyon sonucunda reaksiyona girme kabiliyetindeki artışa bağlanmıştır. Mekanik aktivasyonun çözünme etkisinin, liç sıcaklığı etkisine nazaran daha fazla olduğunu vurgulanmıştır [16].

Düşük nikel tenörüne sahip olması ve neredeyse dünya nikel rezervinin dörtte üçünü oluşturması bakımından değeri her geçen gün artan lateritik nikel cevherlerinin üzerinde yapılan bir başka çalışmada lateritik nikel cevherinin atmosferik basınç altında liçine mekanik aktivasyon etkisi araştırılmıştır. Süre olarak 1, 2, 3 saat belirlenerek yapılan aktivasyon çalışmalarında, 2 saat süre ile yapılan aktivasyon ile

yüzey alanında %34'lük artış, 3 saat süre ile yapılan aktivasyonda ise %3 azalma görüldüğü belirtilmiştir. Aktive edilen nikelin 2 saat sürede çözünmesinin tamamlandığı belirtilmiştir. Aktivasyon süresi olarak 1 saat sürede %93,1, 2 saat sürede %96,9, 3 saat sürede ise %93,8 nikel ekstrakte edildiği belirtilmiştir. Nihayetinde aktive edilmemiş lateritik nikel cevherinin 8 saatten fazla süre ile aynı değerlerde çözündüğünü, böylece mekanik aktivasyonun sadece süreyi dört kata kadar kısalttığı vurgulanmıştır [17].

Boya sanayisinde TiO_2 çok önemli bir yere sahiptir. Pigment TiO_2 üretimi için ilmenit mineralinin liçine mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır. Titanyumun oksitli liçi ekzotermik olduğu için çok tehlikeli ve eğer kontrol edilmez ise yanıcı hatta patlayıcı etkiye sahiptir. Bu amaçla klorinasyon liçi veya sülfatlayıcı liç tercih edilmektedir. Ancak klorinasyon liçi empürütelere karşı daha duyarlı olduğundan, üretim çoğunlukla sülfatlayıcı liç ile yapılmaktadır. Yapılan çalışmada titanyumun liçinin %95 gibi yüksek verime erişmek için çok aşamalı, %29-65 nisbetinde sülfürik asit ile toplu liç edilmesi gerektiği, benzer çalışmalarda asit konsantrasyonunu arttırarak ancak %65 gibi oranlara erişildiği, bunlara sebep olarak titanyumun düşük reaksiyon yeteneğine sahip olduğu belirtilmiştir. Mekanik aktivasyonun etkisini görmek için yapılan liçde %50 sülfürik asit konsantrasyonu $80^\circ C$ sıcaklıkta 600 dk süre ile aktive edilen mineralin 2 saat liç süresinde %76,2 oranında çözündüğü belirtilmiştir. Sıcaklığın aktive edilen mineralin liçindeki etkisini görmek için 60dk süre ile aktive edilen mineralin $100^\circ C$ sıcaklıkta 120 dk'da liçi ile %82,1 oranında çözündüğü belirtilerek sıcaklığa vurgu yapılmıştır. Mekanik aktivasyonun ciddi oranlarda çözünmeyi hızlandırdığı belirtmiştir [18].

Gittikçe nadir elementler sıralamasına doğru ilerleyen molibden için yapılan bir başka çalışmada mekanik aktivasyonun etkileri araştırılmıştır. Molibdenin hipoklorit asit liçi sanayide en yaygın kullanım alanına sahip, oluça hızlı tepki veren bir yöntemdir. Molibdenin hipoklorik asit liçi aşağıdaki denklemde olduğu gibidir:



Yukarıdaki denkleme göre hipoklorit konsantrasyonunun fazla miktarda olması molibdenin liçi için elzemdir.

Gezegensel değirmende 300 devir/dk süre ve 3 saat süre ile aktive edilen mineralin çözünürlük değerlerine bakıldığı zaman oda sıcaklığından 60°C sıcaklığa kadar çözünürlüğün %90 üzerinde verim elde edilirken, aynı deneyin aktive edilmemiş mineralde %80'lerde olduğu belirtilmiştir. Asit konsantrasyonu için yapılan liç testlerinde aktive edilen molibdenin, %30 hipoklorit konsantrasyonunda %90,5 oranında çözüldüğü, aktive edilmeyen molibden ile %10'luk bir fark bulunduğu tespit edilmiştir. Varılan sonuçlarda mekanik aktivasyonun liç deneylerinde sıcaklığın etkisini azalttığı, buna karşılık olarak sıcaklık etkisinin aktive edilmemiş molibdende hala geçerli olduğu, asit konsantrasyonunun asıl faktör olduğu vurgulanmıştır [19].

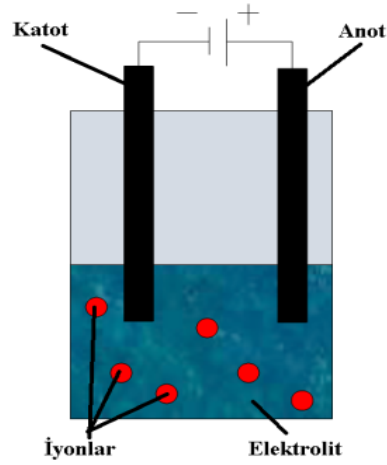
Alüminyum minerali olan alunit üzerinde yapılan bir çalışmada mekanik aktivasyonun etkisi araştırılmıştır. Alunitin çözünmesi kalsine edilmeden mümkün değildir. Çözünürlük verimi için yapılan deneylerde 200, 300, 400, 500, 600 ve 700°C sıcaklıklarda 60 dk süre ile hazırlanan kalsinelere 1M H₂SO₄ çözeltisinde 30 dk süre ile liç tatbik edilmiştir. En yüksek çözünme verimi 600°C sıcaklıkta 90 dk aktivasyon süresi ile %89 olarak tespit edilmiştir. Aktive edilmeyen numunenin çözünme oranı ise %50 olarak tespit edilmiştir. Aktive edilen alunitin kalsinasyon sıcaklığının düştüğü, böylece çözünürlükte artış gözlemlendiği, mekanik aktivasyonun kimyasal su giderme verimini arttırdığı belirtilmiştir [20].

BÖLÜM 4. ANODİK OKSİDASYON

Kimyanın bir alt dalı olarak elektrokimya; kimyasal yükseltgenme ve indirgenme yoluyla elektronların hareketlerini inceleyen bir bilim dalıdır. Bu ifadenin tam tersi olarak elektronların alışverişi sayesinde oluşan enerji ile kimyasal yükseltgenme indirgenme tepkimelerini takip eden, inceleyen bir bilim dalıdır denilebilir. Zira elektrokimya, elektronlar üzerinden üretilen enerji ile bütün kimyasal ve fiziksel reaksiyonların toplamıdır.

4.1. Elektroliz

Elektroliz bir elektrolitik çözelti içerisine daldırılmış elektrotlar vasıtasıyla, ceryan tatbiki ile oluşan elektro motor kuvveti farkı sayesinde çözeltideki iyonların seçimlik olarak elektrotların yüzeylerinde meydana gelen, çözünme, birikme gibi kimyasal tepkimeleridir. Bütün bu işlemlerin gerçekleştiği mekanizmaya ise elektroliz hücresi adı verilmektedir. Aşağıda Şekil 4.1.'de elektroliz hücresi yer almaktadır. Bir elektroliz hücresinde tepkimenin meydana gelmesi için mevcut olması gereken bileşenler vardır. Bu bileşenler çözeltiyi meydana getiren ve elektrik iletkenliğine sahip olması gereken elektrolit, akımı çözeltiye aktaran elektrotlar ve doğru akım kaynağıdır.



Şekil 4.1. Elektroliz hücresi

Elektrolitin esas özelliği içerisinde daldırılan elektrotlar vasıtasıyla verilen akımı geçirmektir. Dolayısıyla çözeltinin elektrik iletkenliği elektrolizde önemli etkindir. Bundan sonra elektrotlar gelir. Elektrotlar iki tür olup bunlar anot ve katotdur. Anot doğru akım kaynağının (+) kutbuna bağlı olup yükseltgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği birimdir. Katot ise doğru akım kaynağının (-) kutbuna bağlı olup indirgenme reaksiyonlarının gerçekleştiği birimdir. Elektrolizde kullanılan anotlar kullanılmaktadır.

Elektroliz hücresine akım verildiğinde kimyasal tepkimeler oluşur. Bu tepkimeler anodik ve katodik reaksiyon olarak ikiye ayrılırlar.

Anotta meydana gelen yükseltgenme reaksiyonları:



Katotta meydana gelen indirgenme reaksiyonları:



Bütün bu tepkimeler gerçekleşirken, anotta çözünme ile birlikte katotta kazanım oluşur. Katotta biriken maddenin miktarı hesaplanırken Faraday Kanunu kullanarak yapılır. Faraday kanununa göre elektroliz hücresinden 1 Faraday (96500 kulon) akım geçtiğinde anottan 1 eşdeğer gram madde çözünürken, kattota 1 eşdeğer eşdeğer gram madde birikir.

$$M_t = \frac{M.A.I.t}{n.F} \quad (4.3)$$

Bu formülde:

M_t : Anotta çözünen metal iyonu veya katotta biriken aktif madde miktarı (gr)

MA: Çözünen veya biriken maddenin atomik ağırlığı (gr/mol)

I: Akım (A)

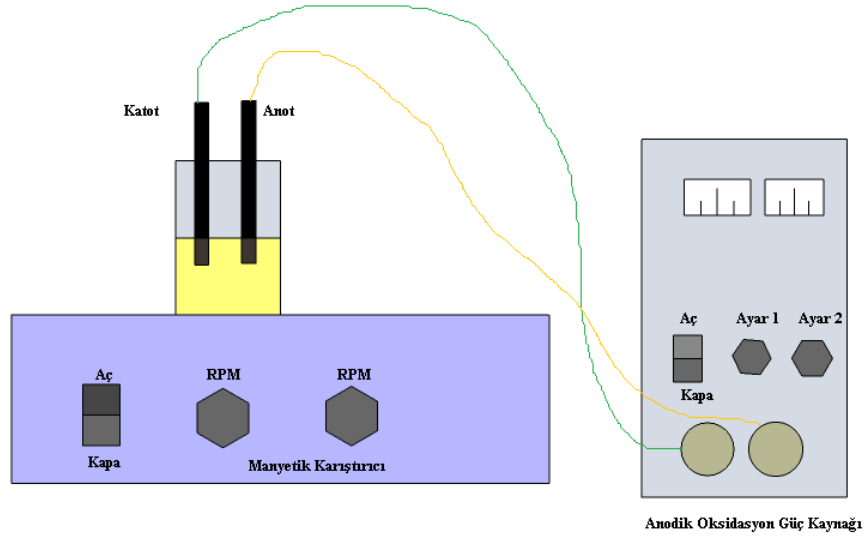
t: Süre (sn)

n: İyonik Yük,

F: Faraday sabiti (96500)

4.2. Anodik Oksidasyon (Elektrooksidasyon)

Anodik oksidasyonun temel mantığı çözünmeyen elektrotlar (altın, gümüş, platin, paladyum) kullanılarak çözeltideki ayışma neticesinde ortaya çıkan oksijen gazı vasıtasıyla arzu edilen oksitlenmeyi gerçekleştirmek için kullanılması esasına dayanmaktadır. Bu yöntemin sağladığı üstünlük birçok maddeyi oksitli hale getirebilmesindedir. Yöntemin adından da çıkartılacağı gibi ana bileşen anot olup, reaksiyon anotta gerçekleşmektedir. Bu sebeple anotun katalitik aktivitesi başlıca parametredir. Anodik oksidasyon elektrolizde olduğu gibi çözelti pH'ı, sıcaklık ve uygulanan akıma bağlıdır. Anodik oksidasyon aşağıda Şekil 4.2.'de görüldüğü gibi elektrolit hücresi, elektrotlar ve akım kaynağı ile bağlı aparatlardan oluşmaktadır.



Şekil 4.2. Anodik oksidasyon şematik gösterimi

Kükürtlü çinko cevherleri ve sülfürik asit çözeltisinde Anodik oksidasyon ile yükseltgen ortam oluşturulmak istenen liç işleminde meydana gelen kimyasal tepkimeler aşağıdaki gibi özetlenebilir:



Anodun çözünmeyen elektrot olması sebebiyle yükseltgenme ve elektron çıkışı çözeltideki OH^- iyonlarının yükseltgenme tepkimesi sayesinde sağlanmaktadır. Meydana gelen oksijen ise yükseltgeyici ajan olarak davranmakta ve kükürtlü çinkoların çözünmesinde baş rol oynamaktadır [21].

4.3. Elektrokoksasyon ile İlgili Literatürde Yapılmış Bazı Çalışmalar

Gittikçe artan elektronik atıkların geri dönüşümü için yapılan çalışmalar da her geçen gün artmaktadır. Bu amaçla elektronik atıkların baskı devre kartlarından elde edilen metal tozlarındaki bakırın liçinde elektrokoksasyon etkisi araştırılmıştır. Çalışmada elektrokoksasyon kullanmadan metal tozlarındaki bakırın Cu^{+2} ile oksitlenerek CuCl_2^- bileşiği oluşturulmuştur. Elde edilen bakır klorürün liçi için oda sıcaklığında seyreltik sülfürik asit tercih edilmiştir. Elektrot olarak anotta grafit ve katotta paslanmaz çelik kullanılmıştır. Elektrokoksasyon liçinde NaCl miktarı, akım yoğunluğu, süre ve sıvı/katı oranı parametreler araştırılmıştır. Çözeltiye katılan NaCl miktarı 9 gr ve 800 A/m^3 akım yoğunluğu ve 3,5 saat gibi bir sürede %100 verimle bakırın liçi gerçekleşmiştir. Geleneksel liç yönteminde ise bu sürenin 5 saat olduğunu ve bu kadar uzun sürmesinin sebebini havanın çözelti içerisindeki çözünürlüğünün düşük olması olarak belirtmiştir [22].

Bir kurşun-çinko minerali olan galenadan kurşunu seçimli ayırmak için elektrokoksasyon yöntemi geliştirilmesi araştırılmıştır. Kükürtlü mineraller için geleneksel yöntem pirometalürjidir. Ancak pirometalürji tenör oranına bağlı olduğundan düşük tenör oranında verim düşük kalmaktadır. Buna karşılık hidrometalürjik yöntemler ise özel gereklilik olmaksızın yaygın mineral bileşiklerine uygulanmaktadır. Yapılan çalışmada çözeltiye demir iyonu katılarak çözeltiye etkisi araştırılmış ve verim ölçülmüştür. Çözelti bileşenleri olarak NaCl, HCl, Na_2EDTA , CH_3COOH , CH_3COONa , NH_3OH , FeCl_2 , FeCl_3 , Xylenol Orange kullanılmıştır. Elektrotlar ise anot ve katot için tek DSA elektrot tercih edilmiştir. HCl çözeltisindeki FeCl_2 -NaCl elektroliti araştırılarak Fe konsantrasyonu, anodik akım yoğunluğu, sıcaklık, süre ölçülmüştür. Süre parametresinde 45 dk sürede azami %90 kurşun çözünürlüğüne ulaşılmıştır. Sıcaklık parametresinde 63°C 'de %90 kurşun çözülmüştür. Anodik akım yoğunluğunda 989 A/m^2 de en yüksek seviyesi olan %90 yakalanmıştır. Demir konsantrasyonu parametresinde ise $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ oranının çok küçük bir etkisi olduğu fakat Fe^{2+} oranının yüksek olmasının daha verimli olabileceği belirtilmiştir. Fe^{2+} iyonunun katılmadığı durumlarda verim %24,1 iken, katıldığı

durumlarda verimin %90,1 olduğu belirtilmiştir. Elde ettiği sonuçlara göre vardığı sonuç ise en efektif süreç olduğudur [23].

Bir yüksek lisans tezi çalışmasında sülfürlü bakır cevherlerinden bakırın eldesinde hidro-elektro metalurjik bir proses olan anodik oksidasyonla liç işleminin, çok kademeli yüksek sıcaklık (pirometalurjik) veya basınç şartlarında çözündürme (hidrometalurjik) yerine atmosferik koşullarda, düşük sıcaklıklarda, daha az enerji harcayarak, çok yüksek bir verimle çözümlenerek, sülfürlü cevherlerden kolaylıkla anodik oksidasyonla bakırın liç edilebileceği ile ilgili sonuç ortaya konmuştur. Çalışmada anodik oksidasyon yöntemi ile yapılan liç çalışmalarında en yüksek verim 3 M H₂SO₄ çözeltisi, 30 sıvı/katı oranı, 75°C sıcaklık, 3 cm elektrot arası mesafe, 3,5 V uygulama voltajı ve 240 dakika liç şartlarında %86,79 olarak bulunmuştur [24].

Anodik oksidasyon yöntemi ile yapılan diğer bir yüksek lisans tez çalışmalarında en yüksek verim 3M H₂SO₄ çözeltisinde, 30 sıvı/katı oranında, 75°C'lik deney sıcaklığında, elektrot arası mesafenin 3 cm olduğu, uygulanan voltajın 3V ve sürenin 3 saat olduğu liç şartlarında elde edilmiştir. Çalışmalar sonucunda en yüksek verimin %99,81 olarak bulunduğu raporlanmıştır [21].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE YÖNTEM

5.1. Malzeme Temini ve Hazırlanması

Yapılan tez çalışmasında konsantre çinko cevheri Çanakkale Yenice bölgesinde faaliyet gösteren OREKS MADENCİLİK LTD. ŞTİ.'den temin edilmiştir. Cevher hazırlama aşamasında konsantre kırıldıktan sonra 24 saat süre ile Fritch marka bilyalı değirmende 200 d/dk'de öğütülmüş ve homojenize edilmiştir. Nem gidermek üzere oda sıcaklığında 24 saat süre ile etüvde bekletildikten sonra 74 meş altına elenmiştir. Bundan sonraki bütün çalışmalar hazırlanan bu numune ile yapılmıştır.

5.2. Kimyasal Analiz

Hazırlanan numunenin kimyasal bileşim tespiti BRUKER AXS S8 tiger dalgaboyu dağılımlı XRF analiz cihazı ile yapılmış (Şekil 5.1.) olup elde edilen değerleri aşağıda Tablo 5.1.'de verilmiştir.

Tablo 5.1. Çinko cevheri kimyasal bileşim sonuçları

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

Tablodaki değerlere bakıldığında Zn tenörü %33,5 olduğu görülmektedir.



Şekil 5.1. BRUKER AXS S8 tiger dalgaboyu dağılımlı XRF analiz cihazı

X-ışınları floresans (XRF) spektrometresi hedef bir metalin yüksek enerjili elektron demeti ile bombardıman edilmesi neticesinde meydana gelen ışınım ve saçılan fotonların özgül ve miktar olarak tespitinde kullanılan en önemli yöntemlerden bir tanesidir. XRF analizinde meydana gelen ışınım yüksek enerjili elektronların yavaşlaması veya hedef metaldeki atomların yörüngelerindeki elektronların seviyelerinin değişmesiyle oluşur. Uyarılan elektronlar başlangıçtaki enerji seviyelerine döndüklerinde kazandıkları fazla enerjiyi $0,1 - 50 \text{ \AA}$ dalga boylu X ışınları şeklinde geri verirler. Bu ikincil X-ışınları yayılımına floresans ışınım adı verilir. Işınımın dalga boyu her bir element için farklı olup, elementlerin tespitinde önemli bir özelliktir. Işınımın dalga boyu elementin kendisini, yoğunluğu ise miktarını belirlemektedir [25,26].

5.3. SEM-EDS Çalışmaları

Konsantra cevherin orijinal ve aktive edilmiş numunelerinden tane boyutu analizleri, elementel analizi ve eds-mapping çalışmaları Jeol JSM 6060 LV SEM-EDS cihazı (Şekil 5.2.) ile yapılmıştır.



Şekil 5.2. Joel JSM 6060 LV SEM-EDS cihazı

Taramalı elektron mikroskopunda ışınım ısıtılan katot yardımı ile yayılarak elektromanyetik mercekler ile küçük çaplı olacak şekilde odaklanır. Cihazda uygulanan voltaj 10000 ile 50000 V arasındadır. Yüzeyden geçen birincil elektron akımı yaklaşık $10^{-7} - 10^{-8}$ A'dır. Lazım olan vakumu sağlamak için difüzyon pompası veya turbo moleküler pompa kullanılır. İhtiyaç duyulan elektron kaynağı ise numunenin yüzeyine bakan ince bir prob (vakumda) içerisinde ayarlanmaktadır.

Elektron ışını aynı tüplü ekranlardaki (CRT – cathode ray tube) gibi tarama sargıları ile numunenin yüzeyini tarar. Elektron bombardımanı ile temas eden numune yüzeyinden elektronlar veya fotonlar saçılmaya başlar. Saçılan elektronların bir dedektör vasıtası ile toplanır ancak toplanan elektronların akımı primer ışının akımından düşük olduğu için (10^{-12} A) sinyal yükseltici (amplifier) cihaz ile elektron değeri artırılır. Büyütülen sinyal katot ışını tüpünde oluşan parlaklığı etkileyerek bir görüntü meydana getirir. Numune yüzeyine çarpan her bir nokta ekran üzerindeki bu görüntüde ayrıntılı olarak gösterilir [26].

5.4. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

Hazırlanan numunelerin mekanik aktivasyon çalışmaları Fritch marka gezegensel bilyalı değirmende yapılmıştır. Aktivasyon için WC hazne kullanılmış olup, 10 mm çaplı 45 adet WC bilyalar kullanılmıştır. Aşağıda Şekil 5.3.'te gezegensel bilyalı değirmen ile WC öğütme haznesi ve bilyalar görülmektedir.



Şekil 5.3. Gezegensel bilyalı değirmen, WC öğütme haznesi ve bilyalar

Mekanik aktivasyon kuru ortamda yapılmıştır. Katı-bilya oranı 1/30 tercih edilmiştir. Mekanik aktivasyonun ilk adımında devir çalışmaları yapılmış olup 1 saat süre ile katı/bilya oranı 1/30 sabit parametrelerde en uygun devir tespit edilmeye çalışılmıştır. Çalışılan devirler 400, 500, 600 devirler olup, en uygun veriler 600 devirde elde edildikten sonra tercih edilen bu devire göre süre çalışmaları için 2 ve 3 saatlik süre ile aktivasyon çalışılmıştır. Mekanik aktivasyonda süre için en uygun değer 2 saat olarak tespit edilmiştir.

5.5. Liç Çalışmaları

Liç çalışmalarında 3M sülfat asidi çözeltilerini hazırlamak için 1,85 gr/cm³ yoğunlukta %98'lik sülfürik asit kullanılmıştır. Herbir liç deneyinde 5 gr sabit sfalerit cevher

numunesi kullanılmıştır. Numunelerdeki çinko miktarı 1,675 gr olmaktadır. Daha önceki literatür çalışmalarından elde edilen verilere bağlı olarak liç deneylerinin başlangıcında oda sıcaklığında 3M sülfürik asit çözeltisinde 300 rpm karıştırma hızında 1 saat süre ve 1/30 katı/sıvı ile voltaj tespit çalışmaları yapılmıştır. Daha sonra tespit edilen voltaja göre sıcaklık, süre, derişim ve katı/sıvı oranı çalışmaları tatbik edilmiştir.

5.6. Liç Çözeltilerinin Çinko Analizi

Elde edilen liç çözeltilerinin çinko analizi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümü Laboratuvarlarında bulunan indüktif bağlantılı plazma optik emisyon spektrokopisi ICP-OES cihazında yapılmıştır. Cihazdan ppm olarak ölçülen değerler aşağıdaki Denklem 5.1.'e göre hesaplanarak verimler tespit edilmiştir.

$$\text{Metal çözünme verimi } \% = \frac{K*T*L}{\frac{Z*M}{100}} * 100 \quad (5.1)$$

Burada;

K : ICP'de ölçülen çinko değeri (ppm veya mg/L)

T : Kullanılan çözelti hacmi (L)

L : Seyreltme faktörü

Z : Liç deneylerinde kullanılan çinko numunesi miktarı (mg)

M : Liç deneylerinde kullanılan çinko numunesindeki çinko tenörü (%)

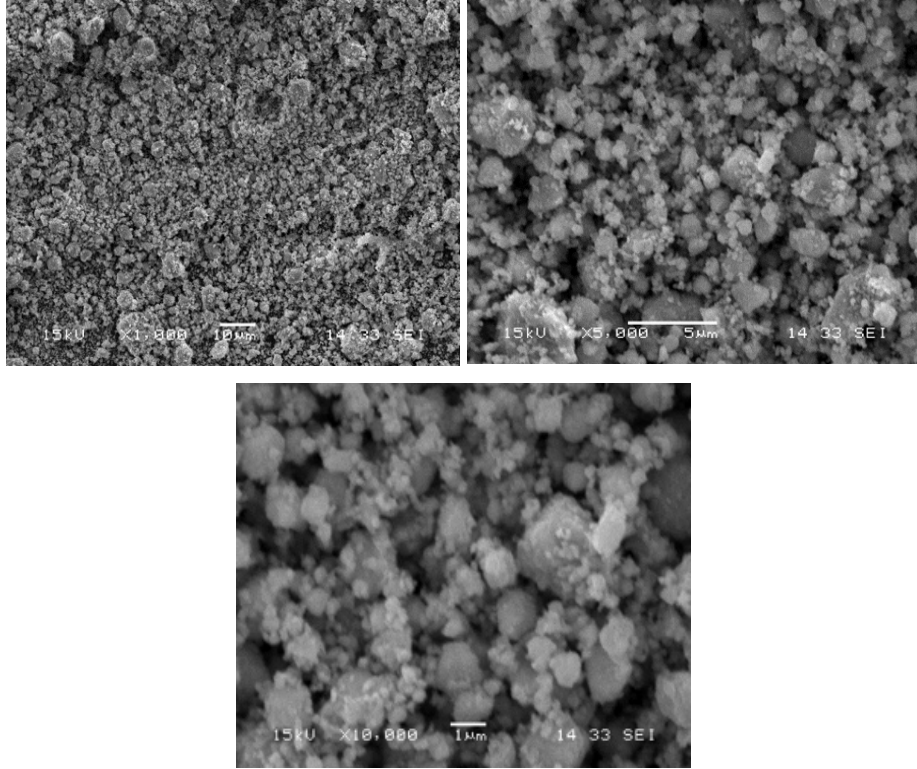
BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

6.1. Mekanik Aktivasyon Çalışmaları

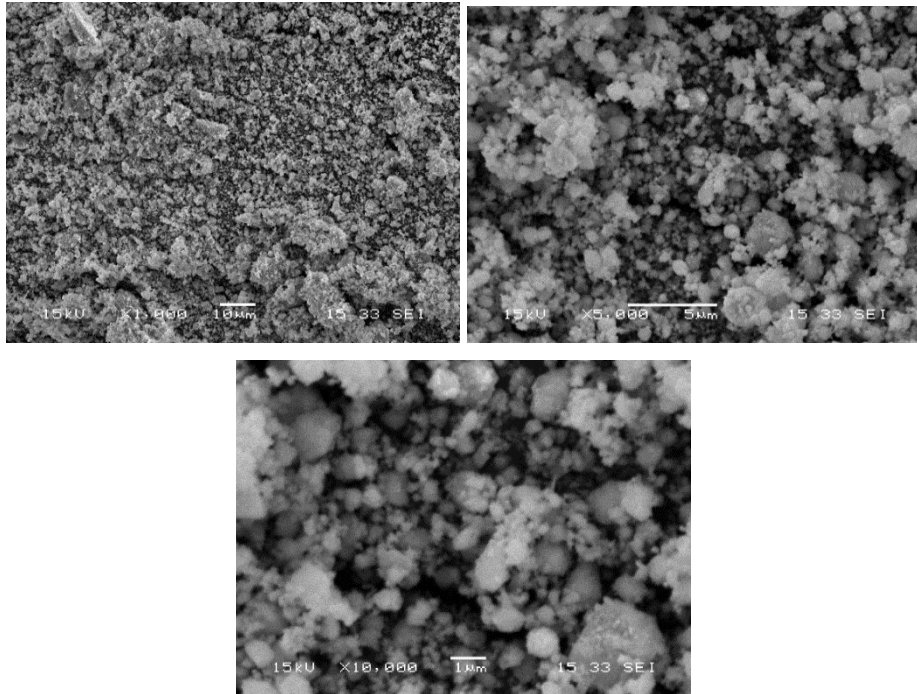
Mekanik aktivasyonda başlangıçta devir ve daha sonra tespit edilen en uygun devire göre süre çalışmaları yapılmıştır.

6.1.1. Mekanik aktivasyon devir çalışmaları

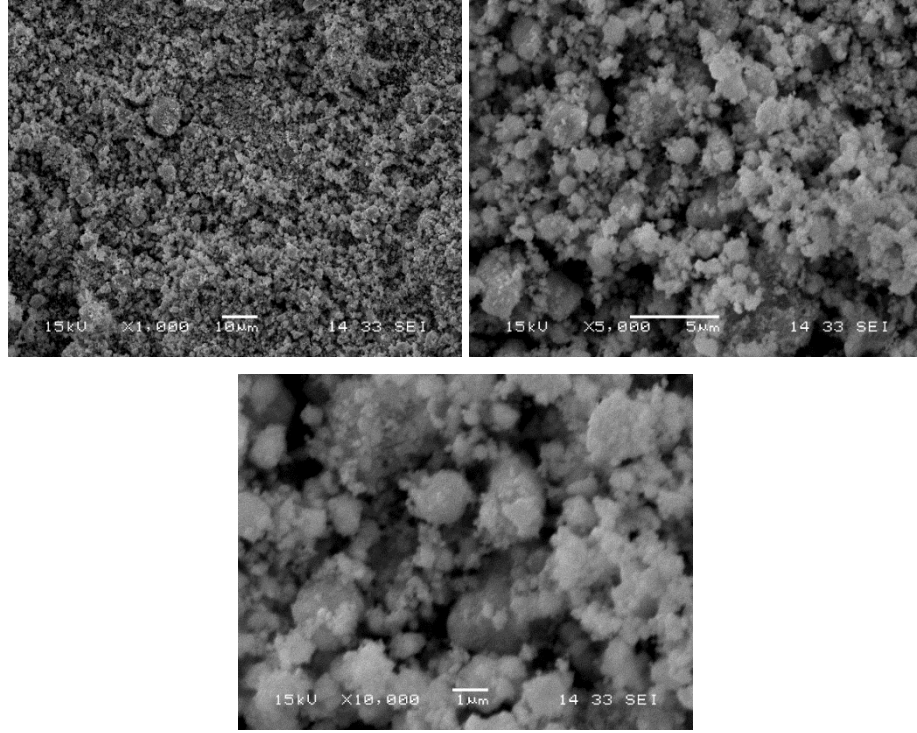
Gezegensel bilyalı değirmende 400, 500 ve 600 devirlerde 1 saat süre ile çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalardan elde edilen numunelerin SEM görüntüleri aşağıda Şekil 6.1., Şekil 6.2. ve Şekil 6.3.'te verilmektedir.



Şekil 6.1. 400 d/dk 1 saat süre ile aktive edilmiş numunenin SEM görüntüleri (sol üst x1000, sağ üst x5000, alt x10000 büyütme)



Şekil 6.2. 500 d/dk 1 saat süre ile aktive edilmiş numunenin SEM görüntüleri (sol üst x1000, sağ üst x5000, alt x10000 büyütme)

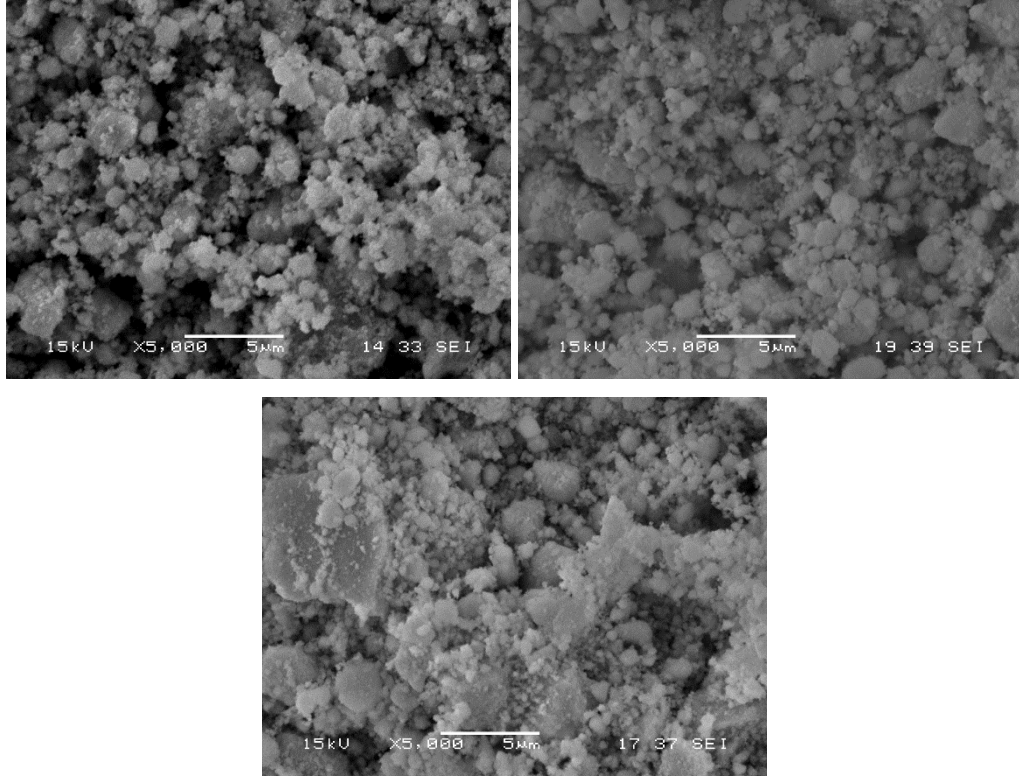


Şekil 6.3. 600 d/dk 1 saat süre ile aktive edilmiş numunenin SEM görüntüleri (sol üst x1000, sağ üst x5000, alt x10000 büyütme)

Devir çalışmalarının nihayi sonuçlarına bakıldığında en iyi verim 600 d/dk ile elde edildiği SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. 400 ve 500 d/dk parametreleri ile yapılan devir çalışmalarında aktivasyon sonrası tanelerin hala iri olduğu ve tane serbestleşmesinin yeterince olmadığı görülmüştür. Zira çinko çözünmesi için tane serbestleşmesi gerektiği de açıktır. Tanelerin daha küresel bir hal aldığı ve tane serbestleşmesinin başlaması 600 d/dk parametresinde yapılan aktivasyon işlemi sonrasında gerçekleşmiştir. Devir çalışmalarının tamamlanmasının hemen ardından süre çalışmasına geçilmiştir. Bu amaçla daha önce birer saat süre ile aktive edilen numune için 600 d/dk parametresinde süre araştırılmıştır.

6.1.2. Mekanik aktivasyon süre çalışmaları

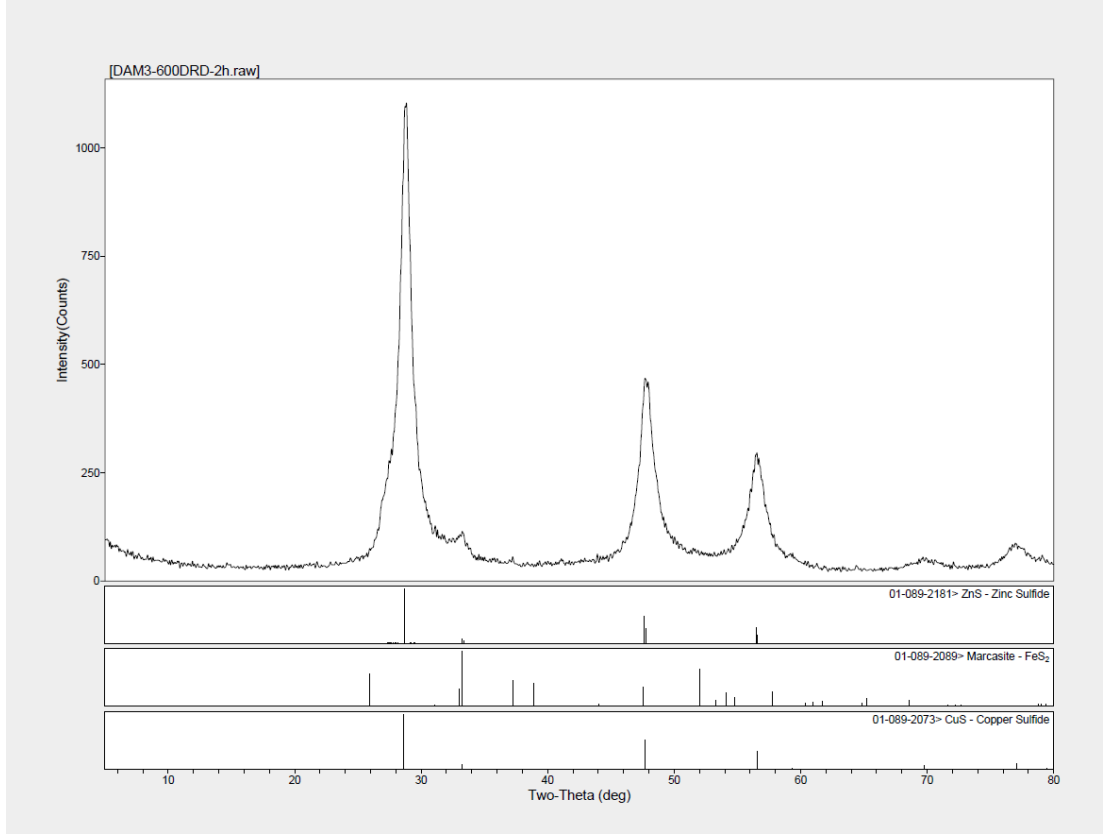
Mekanik aktivasyon aşamasında gezegensel bilyalı değirmende daha önce tespit edilen 600 d/dk parametresi sabit kılınarak 1, 2 ve 3 saat süreyle çalışmalar yapılmıştır. Elde edilen numunelerin SEM görüntüleri aşağıda Şekil 6.4.'te verilmiştir.



Şekil 6.4. 600 d/dk farklı sürelerde aktive edilmiş numunenin SEM görüntüleri (sol üst 1 saat, sağ üst 2, alt 3 saat)

Yukarıda Şekil 6.4.'te görüldüğü gibi 1 saat süre ile aktive edilen numunenin tanelerinin nisbeten iri olduğu görülmektedir. Aktivasyon süresinin 2 saat olduğu numunenin SEM görüntülerine bakıldığında istenen küresel şeklin elde edildiği, daha homojenize bir dağılımın olduğu görülmektedir. Buna karşın aktivasyon süresinin 3 saat olduğu numunenin tanelerde aglomere oluşması gözlemlenmektedir. Tanelerin irileşmesi ve homojen dağılımın bozulduğu anlaşılmaktadır. Süre tatbiği çalışmalarında tespit edilen en iyi değer 2 saat olduğu kanısında varılmıştır.

Mekanik aktivasyon işlemi sonrası elde edilen numunelerin analizlerine göre liç tatbikatında küçülen çekirdek modeline erişmede birtakım güçlükler çıkarması ihtimaline karşılık olarak 2 saat süre fazlasıyla yetecektir. Buradan hareketle bundan sonraki çalışmalarda 2 saat süre ile aktive edilmiş numuneler kullanılmıştır. Elde edilen numunelerin faz bileşimlerini tespit etmek için XRD analizleri yapılmıştır. 2 saat süre ile aktive edilen numunelerin XRD paternleri Şekil 6.5.'te verilmiştir.



Şekil 6.5. 2 Saat süre ile aktive edilen numunelerin XRD paternleri

Şekil 6.5.'te görüldüğü üzere 2 saat süre ile aktive edilen cevherin 3 bileşeni mevcuttur. Bunların ZnS, FeS₂ ve CuS olduğu görülmektedir.

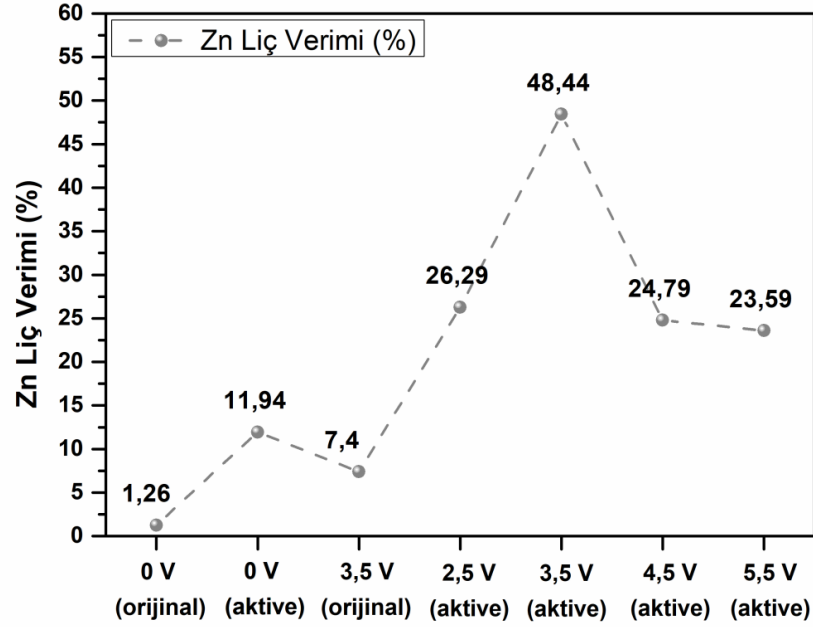
6.2. Liç Çalışmaları

Liç çalışmaları tatbikinde 3M sülfürik asit çözeltisi, 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 25°C işlem sıcaklığı ve 1 saat süre parametreleri kullanılmıştır.

6.2.1. Uygulanan voltajın liç verimine etkisi

Orijinal ve mekanik aktivasyon tatbik edilen numunelerin farklı voltaj değerlerinde elektrooksidasyon destekli liç deneyleri yapılmıştır. Elektrooksidasyon liç işleminin doğrudan liç uygulamasına göre farkını inceleyebilmek için önce doğrudan liç çalışmaları yapılmıştır. Böylece hem elektrooksidasyonun hem de mekanik aktivasyon

tatbik edilerek hazırlanan numunelerin liç işlemindeki etkisi birlikte incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 6.6.'da görülmektedir.

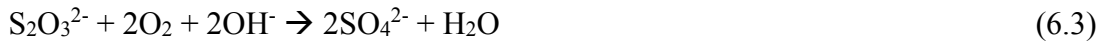


Şekil 6.6. Uygulanan voltajın ve mekanik aktivasyonun Zn çözünme verimine etkisi (3M H₂SO₄, 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 1s, 25°C)

Voltaj çalışmalarında aktive edilmiş numunelerin 0, 2,5, 3,5, 4,5 ve 5,5V parametrelerinde elektrooksidasyon liçi ile elde edilen çinko veriminin 3,5V'a kadar arttığı gözlemlenirken, bu voltajdan sonra verimin azaldığı görülmektedir. Anodik oksidasyon ile yükseltgen ortam oluşturulmak istenen liç ortamında, 3,5V değerinden sonra çözünme veriminin düşmesinin sebebi; partikül yüzeyinde oluşan elementel kükürdün pasifizasyon etkisi göstererek difüzyon hızını düşürmesi ve metallerin ekstraksiyonunu önemli ölçüde engellemesi olabileceği gibi artan gerilim ile açığa çıkan fazla O₂'in anot yüzeyinde bir sınır tabakası oluşturması ve sıvının (konsantrenin) anot yüzeyine gidişinin engellenmesi olabilir. Ayrıca açığa çıkan fazla O₂'in sülfürleri banyo yüzeyine taşınması ve bir köpük oluşturarak sıvı ile cevher taneciklerinin temasını azaltması da etkenler arasındadır [24, 27]. Bu etkinin 3,5V sonra arttığı ve verimin yaklaşık %50 oranında düştüğü görülmüştür. Aktive edilmiş numunede 3,5V'ta en yüksek verim elde edildiği görüldüğünden, aktive edilmemiş numunede de 0 ve 3,5V'ta da elektrooksidasyon liçi yapılmıştır. Doğrudan liç

tatbikatına göre 3,5V'ta elektrooksidasyon ile liç işlemi yapılan numunenin çinko ekstraksiyon veriminin 5,87 kat daha fazla olduğu görülmüştür. Aktive edilmiş numunede ise 0 V'a göre 3,5V'ta çinko ekstraksiyonu 4,1 kat artmıştır. Böylece hem elektrooksidasyon hemde mekanik aktivasyon tatbikatının liç verimini ciddi oranlarda arttırdığı gözlemlenmiştir.

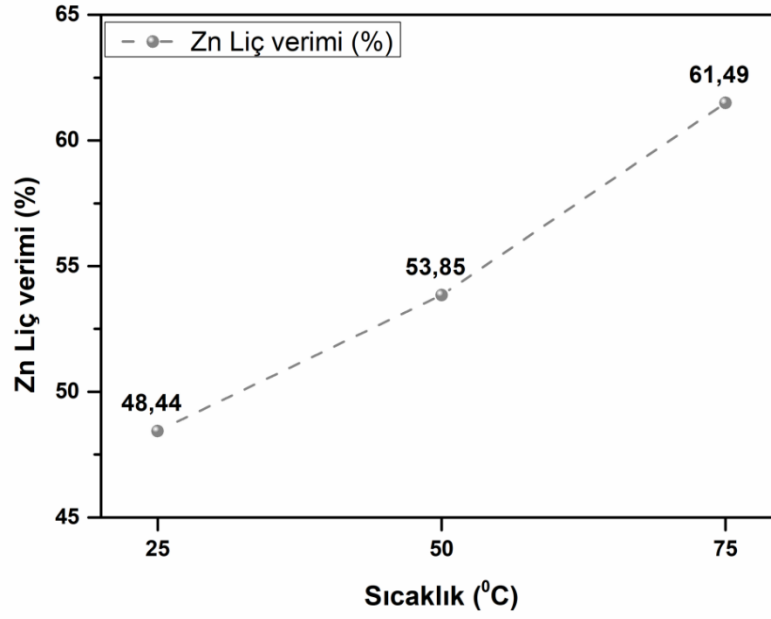
Liç işleminde anod yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon ($ZnS + H_2SO_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow ZnSO_4 + S^0 + H_2O$) esnasında açığa çıkan kükürdün aşağıdaki gibi yükseltgendiği literatürde ifade edilmiştir [24].



Elektrooksidasyon liç işlemi ile çözünmeyen elektrot anottur. Elektron üretimi ve yükseltgenme işlemi OH^- iyonlar ile sağlanmaktadır. Böylece oluşan oksijen yükseltgeyici olarak sülfatların oluşumunu desteklemektedir. Elektrooksidasyon liç işleminde en iyi liç verimi 3,5V tatbik edildiği liç işleminde elde edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 3,5V optimize edilmiştir.

6.2.2. Sıcaklığın liç verimine etkisi

Liç çalışmalarında mekanik aktivasyon tatbik edilen numunelere 3M sülfürik asit çözeltisi, 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 1 saat süre ve 3,5V gerilim sabit parametrelerinde sıcaklık verimi çalışılmıştır. Liç işleminde tatbik edilen 25, 50, 75°C sıcaklıklarından elde edilen veriler aşağıda Şekil 6.7.'te verilmiştir.



Şekil 6.7. Sıcaklığın Zn çözünme verimine etkisi (3,5V, 3M H₂SO₄, 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 1s)

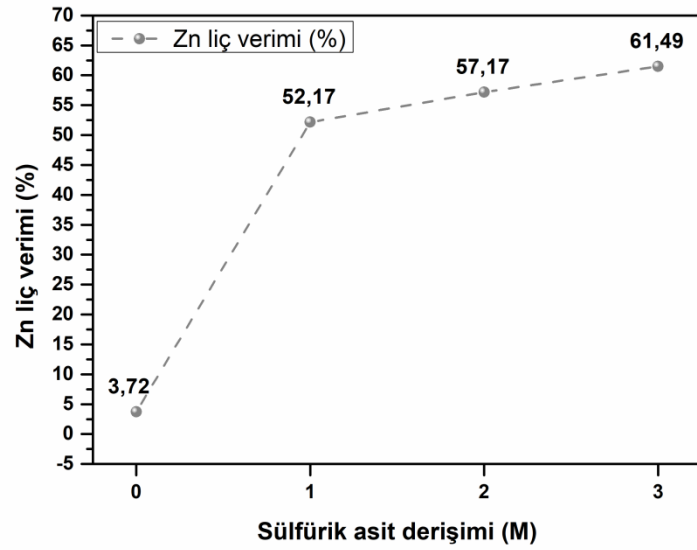
Sıcaklık deneylerinden görüldüğü gibi artan sıcaklık ile çinko çözünme verimide artmaktadır. Sıcaklık parametrelerinde 50°C’de oda sıcaklığına göre %11,16’lık bir artış olurken, 75°C’de oda sıcaklığına oranla %26,94, bir önceki sıcaklık 50°C’ye oranla %12,41 artış olmuştur. Artan çözünme oranlarına bakıldığında sıcaklık çözünme için gereken aktivasyon enerjisini sağlamakta olup, artan sıcaklıklar da çözünmeyi arttırmaktadır. İlaveten daha sıcak çözeltiler aşırı doymun çözeltiler olup, metal iyonlarının çökmeden bulunabileceği konsantrasyon daha fazladır. Çıkarılan manaya göre sıcak çözeltiler daha fazla iyon bulundurma kapasitesine sahip olmaktadır. Böylece sıcak çözeltiler daha fazla çözme reaktivitesine sahiptir.

Artan liç sıcaklığı çinko verimini, asit konsantrasyonu ile paralel, tane boyutu ile ters orantılı etkiler. 30 ile 60°C arasında farklı sıcaklıklarda yapılan liç işlemlerinde en yüksek çinko verimine 60°C ulaşıldığı raporlanmıştır [28].

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

6.2.3. Çözelti konsantrasyonunun liç verimine etkisi

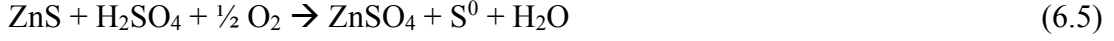
Çözelti konsantrasyonunun etkisini incelemek için Saf su, 1M, 2M ve 3M sülfürik asit kullanarak deneyler yapılmıştır. Deneylerde aktive edilmiş numune, 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 3,5V uygulanan gerilim, 75°C sıcaklık ve 1 saat süre parametreleri uygulanmıştır.



Şekil 6.8. Çözelti konsantrasyonunun Zn çözünme verimine etkisi (3,5 V, 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 1s, 75°C)

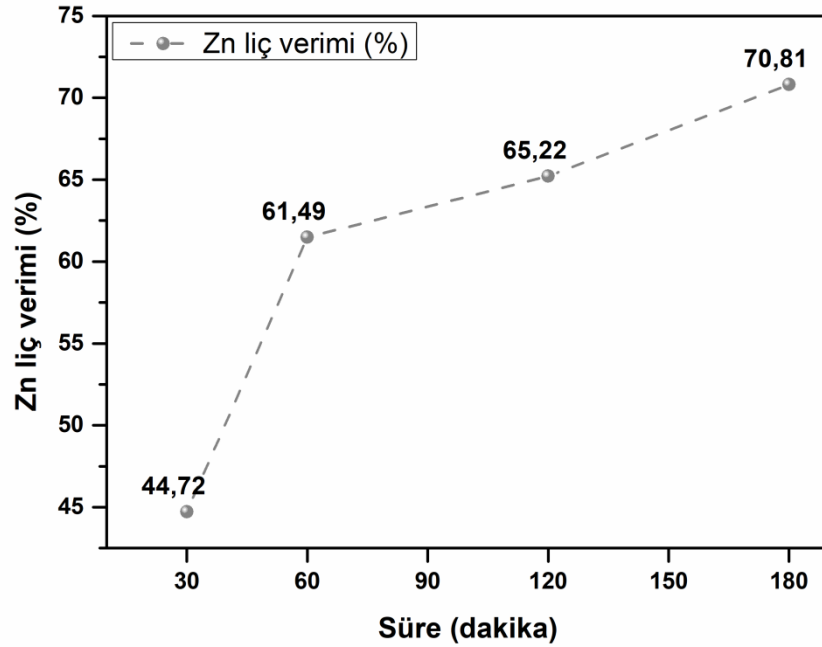
Derişim deneylerinde çinko çözünme verimi saf su ile başlanarak sülfürik asit derişimi arttırılarak tamamlanmıştır. Sülfürik asit derişiminin çinko çözünme verimine etkisi Şekil 6.8.'de görülmektedir. Sülfürik asit konsantrasyonunun 1'er molarlık artışı ile çinko çözünme veriminde hızlı bir artış gözlemlenmiştir. Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında çözücü konsantrasyonunun artması ile çinko çözünmesinin arttığı raporlanmıştır. Çözücü reaktiviteleri açısından yapılan incelemede fosforik asit (H_3PO_4) ve sülfürik asit (H_2SO_4) reaktivitelerinin $HClO_4$, HNO_3 ve HCl 'den daha yüksek olduğu, çözücüdeki proton ve anyon konsantrasyonundan kaynaklandığı ifade edilmiştir [28].

Liç işlemi sırasında (6.1), (6.2), (6.3) ve (6.4) numaralı reaksiyonların yanında meydana gelen diğer birkaç reaksiyon aşağıdaki gibidir.



6.2.4. Sürenin liç verimine etkisi

Liç çalışmalarında süre parametresi etkisini araştırmak için aktive edilen numunelere 3M sülfürik asit, 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 3,5 V uygulanan voltaj ve 75°C sıcaklık sabit parametrelerde çalışmalar yapılmıştır. Süre parametreleri olarak 30 dk, 60 dk, 120 dk, 180 dk liç deneylerinden elde edilen veriler Şekil 6.9.'da verilmiştir.

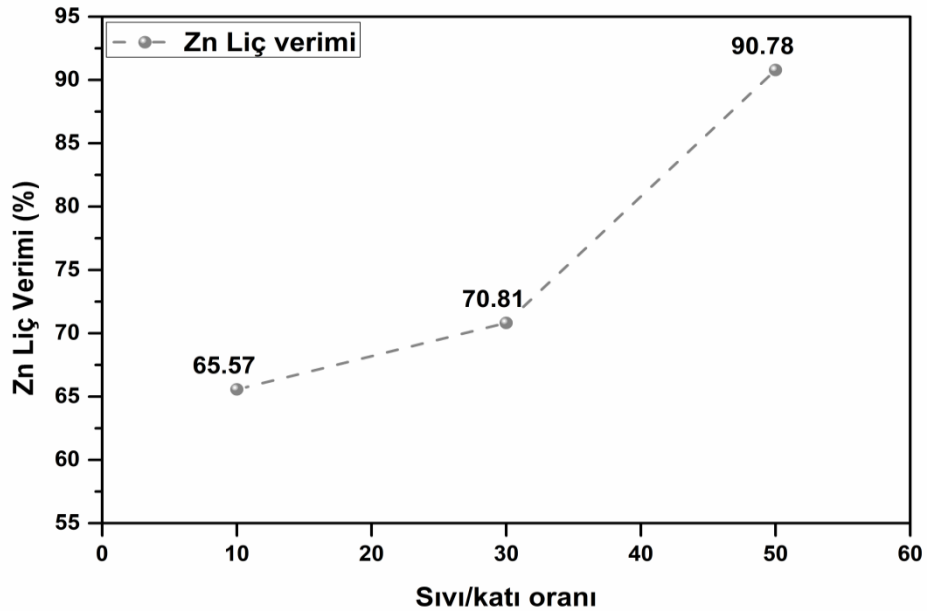


Şekil 6.9. Liç süresinin Zn çözünme verimine etkisi (3,5 V, 3M H₂SO₄, 1/30 katı-sıvı oranı, 300 rpm karıştırma hızı, 75°C)

Süre çalışmalarında 1 saatlik sürede çinko çözünmesi ciddi oranda artış göstermiştir. Artan sürelerde bu artış oranı sınırlı olmuştur. Ancak süre çalışmasında artan sürelerin çözünmeyeide arttırdığı anlaşılmaktadır. Literatürde çinko liç atıklarından çinko kazanımında artan liç süresinin çinko verimini arttırdığı raporlanmıştır [29]. Elektrokoksidasyon liç işleminde sürenin çözünme verimine etkisinin incelendiği deneylerde en iyi liç verimi 180 dk işlem süresinde tespit edilmiştir. Bundan sonraki çalışmalarda 180 dk olarak optimize edilmiştir.

6.2.5. Sıvı/katı oranının çinko ekstraksiyon verimine etkisi

Sıvı/katı oranı çözünme ortamında iyonların serbestleşerek çözeltiliye geçmesi için önemli bir parametredir. Sıvı/katı oranı deneyi farklı oranlardaki katının çözünme verimliliğini tespit etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 6.10.'da verilmiştir. Deneylerde aktive edilen numune, 3M sülfürik asit çözeltisi, 300 rpm karıştırma hızı, 3,5 V uygulanan gerilim, 75°C işlem sıcaklığı ve 180 dk süre sabit tutulmuştur.



Şekil 6.10. Sıvı/katı oranının Zn çözünme oranına etkisi (3,5 V, 3M H₂SO₄, 300 rpm karıştırma hızı, 3s, 75°C)

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

Sıvı-katı oranındaki artış ile çinko çözünme verimindeki ciddi artış, katının sıvı ile temasının azami seviyede olmasından hareketle en ideal şartlarda çözünme reaksiyonuna yol açması sebebiyledir. Ayrıca 50 sıvı-katı oranında liç verimi sonuçlarının en yüksek verimlere ulaşmasını, Nerst birim çözeltideki iyon konsantrasyonunun yüksek olması durumunda iyonların ozmotik basıncının çözünmeyi zorlaştırdığı şeklinde ifade etmektedir. Dolayısı ile birim katı için 50 kat sıvının olduğu koşulda litre başına daha az iyon konsantrasyonu söz konusu olduğundan çözünme daha da kolaylaşmaktadır [30]. Belirli bir sıvı-katı oranından fazlası, reaktör hacminin yeterince kullanılamaması, fazla pulp ve çözeltili ile uğraşılması, sonraki empürite giderimi ve metal kazanım aşamalarını da zorlaştıracığı nedenlerinden dolayı da endüstriyel açıdan istenmez. Literatürde yapılan bir çalışmada sıvıdaki ağırlıkça katı yüzdesinin artması ile çinko liç veriminin azaldığı rapor edilmiştir [29].

BÖLÜM 7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

7.1. Sonuçlar

- 1) Çinko cevherlerinin elektrooksidasyon ile liçinde mekanik aktivasyon ile çinko çözünme veriminde kayda değer artış gözlemlenmiştir. Bu artışın hiç şüphesiz aktivasyon neticesinde meydana gelen tane serbestleşmesi, yeni tane sınırları oluşumu gibi çözünmeye pozitif etkiler ile elde edildiği analizlerden anlaşılmaktadır.
- 2) Aktive edilen numune ile aktive edilmemiş numunenin çözünme verimi karşılaştırıldığında hiç voltaj uygulanmadığında 9,47 kat artış gözlemlenmiştir. Bu verilere bakıldığında mekanik aktivasyonun çinko çözünme verimindeki etkisi çok büyük olmaktadır.
- 3) Voltaj deneylerinde çinko cevherindeki çinko en yüksek %44,48'lük verimle 3,5V gerilimde elde edilmiştir.
- 4) Çinko çözünmesinin hiç şüphesiz en önemli iki parametresinde biri olan sıcaklık deneylerinde en yüksek verim %61,49 ile 75°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Buradan çıkarılan sonuca göre çinko çözünmesi sıcaklığa doğrudan doğruya bağlıdır. Artan sıcaklık ile çözünmenin hızlandığı ve artış gösterdiği görülmüştür.
- 5) Çinko konsantrasyonunun liç çözeltisi parametresinde artan derişim ile çözünmenin de arttığı gözlemlenmiştir.
- 6) Çinko çözünmesine liç süresinin etkisi incelendiğinde elde edilen sonuç itibarıyla 180 dk süre ile %70,81 verim elde edilmiştir. Artan süre ve sıcaklık ile reaksiyon eşik enerjisinin karşılanması ve çözeltiye geçecek olan iyonların

hareket serbestiliği sağlanması sebebiyle artan süre ile verim artışı gözlemlenmiştir.

- 7) Katı-sıvı oranı deneylerinde artan çözücü sayesinde katı ile çözücü temasının azami seviyede olması çözünmeyi çok ciddi oranda arttırdığı tespit edilmiştir. En yüksek çözünme verimi 3,5 V voltaj, 3M H₂SO₄ çözeltisi, 300 rpm karıştırma hızı, 3 saat süre, 75°C işlem sıcaklığı ve 50 sıvı-katı oranının olduğu deney parametreleri sonucu %90,78 olarak hesaplanmıştır.
- 8) Bu çalışmada kükürtlü çinko cevherlerinden çinko eldesinin pirometalürjik yöntemlere kıyasla anodik oksidasyon ile liçinde yüksek verimde mümkün olduğu ispatlanmıştır. Elektrooksidasyon ile liç işleminin pirometalürjik yöntemlere göre en önemli üstünlüğü atmosferik koşullarda tatbiki, uygun maliyetli çözücü kullanımı, daha az enerji kullanımı ve yüksek verim eldesi olduğu sonuç olarak ortaya konmuştur.

7.2. Öneriler

Çinko cevherleri genellikle kurşunlu mineralleride ihtiva ettiklerinden XRF analizi ile tespit edilen kurşun içinde çözünme verimi araştırılabilir. Buna ilaveten çinko cevherleri kurşunun yanında bakır nadirinde olsa altın ve gümüş, hatta ve hatta oldukça nadir telluryum, germanyum ihtiva ettiğinden bunlarında tespit edilmesi ve değerlendirilmesi yapılabilir.

Liç deneyleri sonucu kompleks çözeltiler elde edilebilmekte olup, çözeltilerden metallerin solvent ekstraksiyonu, reçineler veya adsorpsiyon ile ayrı ayrı kazanımı incelenebilir.

Farklı çözücülerde Fe₂(SO₄)₃, HCl, HNO₃, liç çalışmaları araştırılabilir.

Mekanokimyasal liç tatbikatı yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] USGS Birleşik Devletler Yerküre Araştırma Kurumu Araştırma Bölümü 2021, MCS2021-Zinc raporu www.usgs.gov, Erişim Tarihi: 20.01.2022
- [2] Hadiye Türkmen, Adnan Menderes Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü, Klasik Arkeoloji Bölümü, Yüksek Lisans Tezi 2004.
- [3] ILZSG International Lead & Zinc Study Group, Background Information sayfası, www.ilzsg.org, Erişim Tarihi: 20.01.2022
- [4] Alp, Ahmet, Demir Dışı Metal Üretimi, Çinko Üretimi, 2017-2018 Dönemi ders notu.
- [5] Mineralogy of Zinc, www.mindat.org, Erişim Tarihi, 20.01.2022
- [6] University of Waterloo, Earth Science Museum, Zinc sayfası, www.uwaterloo.ca/earth-sciences-museum/ Zinc sayfası, Erişim Tarihi: 20.01.2022
- [7] Maten Tetkik Arama Kurumu, Bilgi Merkezi, Çinko sayfası www.mta.gov.tr, Erişim Tarihi, 20.01.2022
- [8] ILZSG International Lead & Zinc Study Group, Statistics sayfası, www.ilzsg.org, Erişim Tarihi, 20.01.2022
- [9] T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı, Tabii kaynaklar, Çinko sayfası, www.enerji.gov.tr, Erişim Tarihi, 20.01,2022
- [10] Zinc Geoscience Australia www.ga.gov.au/scientific-topics/minerals/mineral-resources/zinc-lead-silver, Erişim Tarihi 12.10.2021
- [11] W. Ostwalt, Lerhbuch der Allgemeinen Chemie, 1. Auflage, 2. Band, Leipzig, 1887.
- [12] G. Heinicke, Tribochemistry, Akademic-Verlag, Berlin, 1984.
- [13] A. G. Smekal, Zum mechanischen und chemischen Verhalten von Calcitpalthflächen, Naturwissenschaften 39, 428 – 429, 1952.

- [14] E. Taşkın, Boksitten Alümina Ektstraksiyonuna Mekanik Aktivasyonun Etkisi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 2005.
- [15] P. Balaz, “Mechanical Activation in Hydrometallurgy”, *Int. J. Of Min. Proces.*, 72, 341-354,2003.
- [16] T.C. Alex, Rakesh Kumar, S.K. Roy, S.P. Mehrotra, Towards ambient pressure leaching of boehmite through mechanical activation, *Hydrometallurgy* 144 - 145, 99-106, 2019.
- [17] Hüseyin Basturkcu, Neset Acarkan, Eberhard Gock, The role of mechanical activation on atmospheric leaching of lateritic nickel ore, *Internation Journal of Mineral Processing* 163, 1-8, 2017.
- [18] Chun Li, Bin Liang, Ling-hong Guo, Zi-bin Wu, Effect of mechanical activation on the dissolution of Panzhihua ilmenite, *Minerals Engineering* 19, 1430-1418, 2006.
- [19] Reshan Hesami, Ali Ahmadi, Mohammed Raouf Hosseini, Masoumeh Torabi, Effech of mechanical activation on the hypochlorite leaching of Sarcheshmeh molibdenite concentrate, *Separation Science and Technology*, 2022.
- [20] G. Yarkadaş, K. Yıldız, Effects of mechanical activation alumina extraction from alunite ore and its thermal behaviour, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 117:3, 175 – 178, 2008.
- [21] F. Özboz, Rize Bölgesi Kompleks Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Anodik Oksitleme Yöntemi İle Liçi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Nisan 2017.
- [22] Zhu Ping, Fan ZeYun, Lin Jie, Liu Qiang, Qian GuangRen, Zhou Ming, Enhancement of leacing copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board, *Journal of Hazardous Materials* 166, 746-750, 2009.
- [23] Jinyong Tan, Zhan-fang Cao, Shuai Wang, Hong Zhong, Selective recovery of lead from galena-sphalerite by electro-oxidation, *Hydrometallurgy* 163, 218-225, 2019.
- [24] A. Akyol, Küre Bölgesi Kompleks Sülfürlü Bakır Cevherlerinin Anodik Oksitleme Yöntemi İle Liçi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2018.
- [25] İlkey Şişman, Yüzey Analiz Teknikleri, 2018-2019 Dönemi ders notu
- [26] <http://arum.ogu.edu.tr/x-isislari-analiz-xrd-ve-xrf-birimi/>, Erişim Tarihi 14.1.2022

- [27] B. Sital, E. Keskin, M. D. Turan, H. S. Altundođan, Sulfirik Asit Varlığında Hava Oksijeni Kullanarak Kure Kalopirit Konsantresinden Bakırın Ekstraksiyonu, Fırat Üniversitesi, 2016, <https://silo.tips/download/slfrk-ast-varliinda-hava-oksijen-kullanarak-kre-kalkoprt-konsantresnden-bakirin-e>, Erişim Tarihi 01.02.2022.
- [28] A. D. Souza, P. S. Pina, E. V. O. Lima, C. A. Silva da, V. A. Leao, Kinetics of sulphuric acid leaching of zinc silicate calcine, *Hydrometallurgy* 89(3-4), 337-345, 2007.
- [29] M. Sethurajan, D. Huguenot, R. Jain, P. N. L. Lens, H. A. Horn, L. H. A. Figueiredo, E. D. van Hullebusch, Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues, *Journal of Hazardous Materials*, 324(A), 71-82, 2017.
- [30] Fuat Yavuz Bor, Ekstraktif Metalürji Prensipleri Kısım II, İTÜ Matbaası, İstanbul, 544, 1989.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Doğan ÇEMREK

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eđitim Birimi	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Sakarya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	Devam ediyor
Lisans	Sakarya Üniversitesi / Mühendislik Fakültesi / Metalürji ve Malzeme Mühendisliği	2018
Lisans	Anadolu Üniversitesi / İşletme Fakültesi / İşletme Bölümü	2010

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
------------	------------	--------------

YABANCI DİL

İngilizce

ESERLER (makale)

1. F. Algül, D. Çemrek, H. Algül, A. Alp, Çanakkale Yenice Çinko Konsantrelerinden Çinko Ekstraksiyonuna Mekanik Aktivasyon ve Elektro-oksidasyonun Etkisi, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 2022.