

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇELİKHANE BACA TOZUNDAN ÇİNKO OKSİT VE ÇİNKONUN (ZnO/Zn) AYRIŞTIRILMASI

İsa ARDA

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇELİKHANE BACA TOZUNDAN ÇİNKO OKSİT VE ÇİNKONUN (ZnO/Zn) AYRIŞTIRILMASI

İsa ARDA
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih:**22/01/2018**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

İsa ARDA tarafından Prof. Dr. İsmet KAYAyönetiminde hazırlanan ve **22/01/2018** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan **"Çelikhane Baca Tozundan Çinko Oksit ve Çinkonun (ZnO/Zn) Ayrıştırılması"** başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr., İsmetKAYA ……

Başkan

Yrd. Doç. Dr., ÖzlemKARAKOÇ ……

Üye

Yrd. Doç. Dr.,Dilek ŞenolBAHÇECİ ……

Üye

Prof. Dr.,LeventGENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

İSA ARDA

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle her zaman yol gösteren, rahat bir çalışma ortamı ve zengin bir laboratuvar imkânı sunarak çalışmalarımda en büyük katkı ve desteğini gördüğüm danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA' ya, araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, laboratuvar çalışmalarında, cihaz ve malzeme temininde bana destek olan şirketim İÇDAŞ A.Ş.'nin çok kıymetli personeline ve Gn.Müd. Sn. Bülend ENGİN'e, çalışmalarım boyunca destek, yardım ve katkılarını esirgemeyen tüm değerli hocalarıma, hayatım boyunca beni maddi-manevi destekleyen, güçlerini daima arkamda hissettiğim çok değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İsa ARDA

Çanakkale, Ocak 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

EAO	Elektrik Ark Ocağı
ÇH	Çelikhane
Zn	Çinko
ZnO	Çinko Oksit
ZnS	Çinko Sülfür
H_2SO_4	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
NaOH	Sodyum Hidroksit
$PbSO_4$	Kurşun (II) Sülfat
MnO_2	Manganez Dioksit
$KMnO_4$	Potasyum Permanganat
CO	Karbonmonoksit
CO_2	Karbondioksit
NH_4Cl	Amonyum Klorür
%	Yüzde oranı
Cl	Klor
Fe	Demir
Pb	Kurşun
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Ni	Nikel
X-RF	X-Ray Flourescense
MTA	Maden Tetkik Arama
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AB	Avrupa Birliği
BDT	Bağımsız Devletler Topluluğu
DPT	Devlet Planlama Teşkilatı
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
USD	Amerikan Doları
TL	Türk Lirası

ÖZET

ÇELİKHANE BACA TOZUNDAN ÇİNKO OKSİT VE ÇİNKONUN (ZnO/Zn) AYRIŞTIRILMASI

İsa ARDA
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
22/01/2018, 42

Sanayi tesislerinin artması ile birlikte üretim sonrası atıkların çevresel etkileri ve ekonomik kayıplar, üreticileri atıkları değerlendirme ve geri kazanma konularında çalışmaya sevk etmiştir. Demir-çelik sektöründe ekonomik değeri yüksek baca tozu, cüruf gibi atıklar mevcuttur. Baca tozu analizleri incelendiğinde, tozların çevreye zararlı ağır metallerden olan kurşun, demir, kadmiyum, çinko vs. geçiş metallerini içerdiği görülmektedir. Öte yandan bu tür ağır metaller birçok sanayi tesisinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Dolayısı ile çelikhane baca tozundan bu metallerin geri kazanılması ekonomiye büyük katkı sağlayacaktır. Endüstriyel atıklardan metallerin geri kazanımı kimyasal işlemler, fiziksel ayrıştırmalar ve termal prosesler gibi temel teknikler ile yapılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan termal (pirometalurjik) ve kimyasal (hidrometalurjik) yöntemlerdir.Bu çalışmada hidrometalurjik yöntemlerden olan elektro-kazanım metodu ve pirometalurjik yöntemlerden olan kavurma metodu uygulanmıştır. Ezinex prosesi olarak da bilinen elektro-kazanım, çinko saf metal olarak kazanılırken, bileşikte kalan çinko oksit kavurma metodu ile ayrılmıştır. Demir ağırlıklı katı bileşik ise tekrar işlenmek üzere elektrik ark ocağına geri beslenip üretim sürecine dahil edilmektedir. Böylelikle doğaya zararlı hiçbir atık veya yan ürün oluşmamaktır. Liç (değerli metal veya metallerin uygun bir çözücü içinde çözündürülmesi) çözeltisinde çözücü olarak sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak baca tozundan çinkonun yüksek saflıkta elde edilmesi sağlandı.

Anahtar sözcükler: Elektrik Ark Ocağı, Baca Tozu, Çinko, Liç, Sülfürik Asit, Hidrometalurji.

ABSTRACT

SEPARATION OF ZINC OXIDE AND ZINC (ZnO/Zn) FROM FLUE FURNACE DUST

İsa ARDA

Canakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemistry, Thesis of Master

Advisor :Prof. Dr. Ismet KAYA

22/01/2018, 42

With the increase of industrial facilities, environmental effects and economic losses of post-production waste, manufacturers have been encouraged to work on the evaluation and recovery wastes. Steel production industry has economic valuable wastes such as, flue furnace dust and slag. By analysing furnace dust it can be seen that it is including heavy metals like lead, iron, cadmium, zinc etc. That are harmful to environment. On the other hand these heavy metals are used as feed for many industrial production plants. So recycling these valuable metals from arc furnace dust will contribute huge amount of money to national economy. Recycling of metals from industrial wastes including chemical processes known as “hydrometallurgical”, physical separations and thermal processes known as “pyrometallurgical”. In this study electro-winning methot was used as being hydrometallurgical process, roasting methot was used as being pyrometallurgical process. Ezinex is a hydrometallurgical process including electro-winning, by that method zinc is recycled as pure metal, and iron based solid compound feeded back to furnace, so there is not any harmful waste produced with that process.Sulphuric Acid(H_2SO_4) was used as solvent to get high purity zinc from dust flue by Leaching (valuable metal or metals dissolve in an apropriate solvent) technique.

Keywords: Electric Arc Furnace, Dust Flue, Zinc, Leaching, Sulphuric Acid, Hydrometallurgy.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vi
ABSTRACT vii
ŞEKİLLER DİZİNİ x
ÇİZELGELER DİZİNİ xi
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
1.1. Amaç 1
1.2. Gerekçe ve Hedefler 2
1.3. Çalışmanın Ekonomik Katkısı 4
1.3.1. Çelik Sektörüne Katkısı 4
1.3.2. Çinko Sektörüne Katkısı 4
1.4. Çinko 6
1.4.1. Tarihçe 6
1.4.2. Özellikleri 6
1.4.3. Çinko Üretim Yöntemleri ve Gelişimi 7
1.4.3.1. Ekstraktif Yöntemler 7
1.4.3.2. Pirometalurjik Yöntemler 8
1.4.3.3. Sülfürik Asitli Liç Prosesi 9
1.4.3.4. Klor Esaslı Prosesler 9
1.4.3.5. Amonyakla Liç Prosesleri 10
1.4.3.6. Çinko Tozu ile Çöktürme 10
1.4.3.7. Çözünmüş Çinko Elektrolizi 11
1.5. Çinko Oksit Üretimi 11
1.5.1. Waelz Fırını Prosesi 11
1.5.2. Fastmelt Prosesi 13
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 14
BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM 16
3.1. Materyaller 16

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 16
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri 16
3.2. Yöntem 17
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 19
4.1. Baca Tozu Yapı Analizi 19
4.2. Liç Deneyleri 24
4.2.1. Su Liçi 24
4.2.2. Sülfürik Asit Liçi 24
4.2.3. Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi 26
4.2.4. Konsantrasyonun Liç Verimine Etkisi 26
4.2.5. Katı-Sıvı Oranının Liç Verimine Etkisi 27
4.2.6. Karıştırma Hızının Liç Verimine Etkisi 28
4.3. Elektro-Kazanım Deneyleri 29
4.4. Toz Çinko Analizleri 31
4.5. Çinko Oksit Bileşiği Analizleri 35
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER 40
KAYNAKLAR 41
ÖZGEÇMİŞ I

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Elektrik rk ocağı üretim şeması (Karabük Metalurji)....1
Şekil 1.2. Dünya'da çinko kullanım oranları....5
Şekil 1.3. Waelz fırın prosesi akım şeması (Befesa Silvermet)....12
Şekil 1.4. Fastmelt prosesi akım şeması (Saahhmient)....13
Şekil 4.1. Baca tozu....19
Şekil 4.2. Baca tozu SEM (Taramalı Elektron Mikroskopu) görüntüsü....20
Şekil 4.3. Baca tozu SEM görüntüsü....20
Şekil 4.4. Baca tozu SEM EDX spektrumu....21
Şekil 4.5. Baca tozu FT-IR spektrumu....21
Şekil 4.6. Baca tozu TG, DTG ve DTA eğrileri....22
Şekil 4.7. Baca tozu DSC eğrisi....22
Şekil 4.8. Baca tozu XRD eğrisi....23
Şekil 4.9. Baca tozu partikül boyut eğrisi....23
Şekil 4.10. Liç işlemleri....25
Şekil 4.11. Baca tozunun optimum koşullarda sülfürik asit çözeltisinde çinko verimi....26
Şekil 4.12. Sıcaklığın liç verimine etkisi....27
Şekil 4.13. Konsantrasyonun liç verimine etkisi....27
Şekil 4.14. Katı-Sıvı Oranının liç verimine etkisi....27
Şekil 4.15. Karıştırma Hızının liç verimine etkisi....29
Şekil 4.16. Elektro kazanım deney şematik görüntüsü....30
Şekil 4.17. Elektro kazanım öncesi alüminyum katot optik mikroskop görüntüsü....31
Şekil 4.18. Elektro kazanım öncesi alüminyum katot....31
Şekil 4.19. Elektro kazanım sonrası alüminyum katot....31
Şekil 4.20. Elektro kazanım sonrası alüminyum katot optik mikroskop görüntüsü....31
Şekil 4.21. Toz çinko SEM (taramalı elektron mikroskop) görüntüsü....32
Şekil 4.22. Çinko SEM EDX görüntüsü....32
Şekil 4.23. Çinko SEM EDX spektrumu....32
Şekil 4.24. Çinko XRD eğrisi....33
Şekil 4.25. Elektro kazanım sonrası çinkonun FT-IR spektrumu....33
Şekil 4.26. Elektro kazanım sonrası elde edilen çinkonun TG, DTG ve DTA eğrileri....34
Şekil 4.27. Elektro kazanım sonrası elde edilen çinkonun DSC eğrisi....34
Şekil 4.28. Elektro kazanım sonrası elde edilen çinkonun boyut dağılım oranları....35
Şekil 4.29. Yayınlanmış bir çalışmanın çinkonun partikül boyutu eğrisi....35
Şekil 4.30. Çinko oksit bileşiğinin FT-IR spektrumu....36
Şekil 4.31. Çinko oksit bileşiğinin TG, DTG ve DTA eğrileri....37
Şekil 4.32. Çinko oksit bileşiğinin DSC eğrisi....37
Şekil 4.33. Çinko oksit bileşiğinin partikül boyutu....38
Şekil 4.34.Çinko oksit bileşiğinin partikül boyutu dağılımı....38
Şekil 4.35. Çinko oksit SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüsü....39
Şekil 4.36. Çinko oksit bileşiğinin 1 µm'lik SEM EDX görüntüsü....39
Şekil 4.37.Çinko oksit bileşiğinin SEM EDX spektrumu....39

ÇİZELGELER DİZİNİ

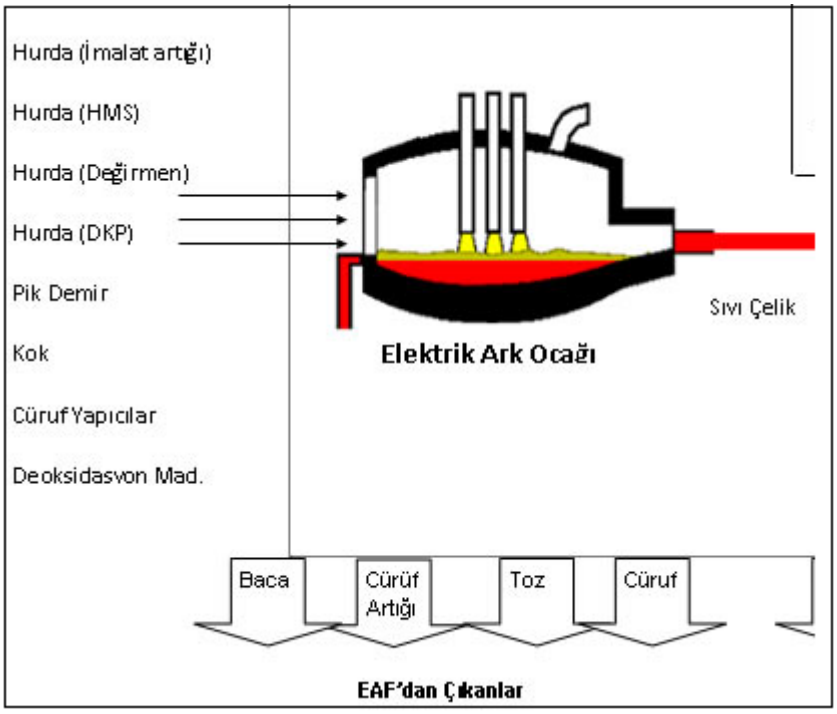
Sayfa No

Çizelge 1.1. İÇDAŞ Çelikhaneleri çinko-oksit ve çinko ölçüm sonuçları 2
Çizelge 1.2. 2015-2016 Dünya Ham Çelik Üretimi 3
Çizelge 1.3. 2016 Yılı Dünya Rafine Çinko Kaynakları ve Kullanım Miktarı 6
Çizelge 1.4. Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri 6
Çizelge 1.5. Mineral Çinko Bileşikleri 7
Çizelge3.1. Liç işlemi deney parametreleri 17
Çizelge4.1. İÇDAŞ Çelikhaneleri Baca Tozu Kimyasal Bileşimi 21
Çizelge4.2. Farklı Çözücülerdeki Çinko Çözünme Oranı 26
Çizelge4.3. Su Liçi Öncesi ve Sonrası Tozdaki Klorür Oranı 26
Çizelge4.4. Baca Tozu Liç İşlemi Deney Koşulları 27

BÖLÜM 1
GİRİŞ

1.1. Amaç

Ülkemiz dünyanın en büyük demir çelik üreticilerinden birisidir. Demir çelik hurdaları ile üretim yapan elektrikli ark ocakları (EAO), 2016 yılında 33 milyon tondan fazla çelik üretimi gerçekleştirmiştir. Bu üretim sonucu yaklaşık 470.000 ton baca tozunun açığa çıktığı tahmin edilmektedir. Bu baca tozlarının bir kısmı Kayseri'de bulunan Çinkom tesisinde, bir kısmı ise 2013 yılında Karabük'te faaliyete geçen Marzinc tesisinde işlenmektedir. Her iki tesiste de çinko oksit üretimi yapılmaktadır. Ancak her iki tesiste de baca tozlarında bulunan çinko oksit geri kazanılmakta, metal çinko üretimi yapılmamaktadır. Bu tez çalışmasının amacı, çelikhane prosesinde yer alan ve elektrikli ark ocağıatığı olan baca tozları bileşiminde bulunan yüksek orandaki çinko metali ve çinko oksit bileşiğinin geri kazanılmasını sağlamaktır. Şekil 1.1' den görüleceği üzere çelik üretimi sonucu ocağın üst kısmından baca gazları/tozları çıkmaktadır, çalışmalarımızın temelini buradan çıkan tozdaki değerli bileşenlerin geri dönüşümü oluşturmaktadır. Çalışma ile laboratuvar koşullarında baca tozundan hidrometalurjik yöntemle metal çinko üretimi gerçekleştirildi.



Şekil 1.1. Elektrik ark ocağı üretim şeması (Karabük Metalurji)

Çelikhane baca tozlarında, demir çelik hurdaları kaynaklı olan ortalama %20-35 oranında çinko bileşikleri bulunmaktadır. Bu çinkonun geri kazanılabilmesi amacıyla uygulanabilir bir proses geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Çizelge 1.1.de İÇDAŞ Çelikhanelerinin XRF cihazı ile yapılan EKİM 2017 ayına ait çinko ve çinko oksitin toz içerisindeki oranları verilmiştir. Ülkemizde baca tozu içeriğinde bulunan çinkoyu işleyebilecek bir atık değerlendirme/dönüştürme tesisi bulunmamaktadır. Baca tozundan üretilen çinko oksit ihraç edilmekte, çinko metal ihtiyacı ise ithalat yoluyla karşılanmaktadır. Demir çelik hurdalarının işlenmesi ile açığa çıkan çinko içerikli baca tozlarının hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanılması ile ülkemizin çinko metali ihtiyacının karşılanmasında önemli bir katkı sağlama potansiyeli bulunmaktadır. Baca tozundan metal çinko üretimi sırasında açığa çıkacak atıkların ekotoksik etkilerinin ortadan kaldırılması amacı ve proses sonucu açığa çıkan yüksek oranda demir içeren atıklar İÇDAŞ EAO'na geri gönderilerek bertaraf edilebilecektir. Bu çalışma ile baca tozlarının çelikhanelerin bulunduğu tesisler içerisinde geri kazanılarak, çevresel etkilerin ortadan kaldırılması amaçlanmaktadır.

Çizelge 1.1. İÇDAŞ Çelikhaneleri çinko-oksit ve çinko ölçüm sonuçları

Çelikhaneler Ortalama Değerleri	
% ZnO	% Zn
28,5	24,7

1.2. Gerekçe ve Hedefler

2016 yılında dünya genelinde çelik üretimleri "Dünya Çelik Derneği (Worldsteel) tarafından Çizelge 1.2'dekiveriler ile açıklanmıştır (matil.org). Çizelge 1.2'den görüleceği üzere ülkemiz Dünyanın en büyük 8. Çelik üreticisidir. Almanya'dan sonra ise Avrupa'nın da 2. Büyük çelik üreticisiyiz. 2016 yılında 33 milyon tonluk çelik üretimimizin yaklaşık %67'si olan 22 milyon tonu Elektrik Ark Ocaklı tesislerde üretilmiştir.

Çizelge1.2. 2015-2016 Dünya Ham Çelik Üretimi

2015-2016 Dünya Ham Çelik Üretimi (1000 Ton)				
		2016	2015	% değişim16/15
1.	Çin	808.370	798.785	1.2
2.	Japonya	104.772	105.134	-0.3
3.	Hindistan	95.618	89.027	7.4
4.	ABD	78.619	78.845	-0.3
5.	Rusya	70.800	70.900	-0.1
6.	Güney Kore	68.567	69.670	-1.6
7.	Almanya	42.082	42.676	-1.4
8.	Türkiye	33.163	31.517	5.2
9.	Brezilya	30.212	33.256	-9.2
10.	Ukrayna	24.221	22.968	5.5
11.	İtalya	23.341	22.018	6.0
12.	Tayvan	21.570	21.370	0.8
13.	Meksika	19.002	18.225	4.3
14.	İran	17.895	16.146	10.8
15.	Fransa	14.633	14.984	-2.3
16.	İspanya	13.654	14.845	-8.0
17.	Kanada	12.672	12.473	1.6
18.	Polonya	8.939	9.198	-2.8
19.	Belçika	7.686	7.257	5.9
20.	Birleşik Krallık	7.581	10.964	-30.5
	Toplam	1.628.5	1.615.4	0.8

Çelik üretimi sırasında açığa çıkan atıklardan bir tanesi de baca tozudur. Çelikhane baca tozları içeriğinde başta çinko olmak üzere çeşitli ağır metaller bulunmaktadır. İçeriğindeki bu ekotoksik metaller nedeni ile baca tozları tehlikeli atık sınıfında yer almaktadır. Bu gerekçeler nedeni ile baca tozlarının düzenli depolamalar yerine içeriğindeki değerli metallerin geri kazanılması hem çevresel hem de ekonomik olarak ülkemize önemli faydalar sağlayacaktır. Ülkemizin dünyanın en büyük hurda tedarikçilerinden olduğu göz önüne alındığında, demir çelik hurdaları baca tozundaki çinkonun geri kazanılmasının ülkemize çok yönlü faydası olduğu görülecektir.

Çalışmanın en önemli gerekçelerinden birisi; dünyanın en büyük çelik üreticilerinden biri olan ve dünyanın en büyük hurda tedarikçisi olan ülkemizde, çelik sektöründen kaynaklanan baca tozlarının geri kazanılması çevresel ve ekonomik olarak ülkemize büyük faydalar sağlayacak olmasıdır. Baca tozundan, ülkemizin metal çinkonun ihtiyacının tamamını ya da önemli bir kısmını üretilebilecek potansiyelde olduğu görülmektedir. Çalışmanın hedefleri arasında ülkemizin metal çinko ihtiyacının baca tozlarından karşılayabilecek bir proses geliştirilmesi de bulunmaktadır. Çalışmanın bir diğer hedefi, baca tozlarının çelik fabrikaları içinde geri kazanılmasını sağlamaktır. Bu sayede, geri kazanım işlemi sonrasında açığa çıkacak diğer çevresel risklerin bütünüyle ortadan kaldırılabileceği ön görülmektedi. Gerek ülkemizde gerekse dünyada, doğal kaynakların hızla tükenmesi geri dönüşüm tekniklerinin hızla gelişmesine neden olmuştur.

Sürdürülebilir bir kalkınmanın başarılabilmesi için doğal kaynakların en verimli şekilde kullanılması en önemli şartlardan biridir. Bu amaçla atıkların geri kazanılabilmesi, endüstrinin farklı alanlarından tekrar kullanılabilmesi için tüm dünyada çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. İÇDAŞ A.Ş. 2020 yılında sıfır atığa ulaşma hedefi planlamaktadır.

1.3. Çalışmanın Ekonomik Katkısı

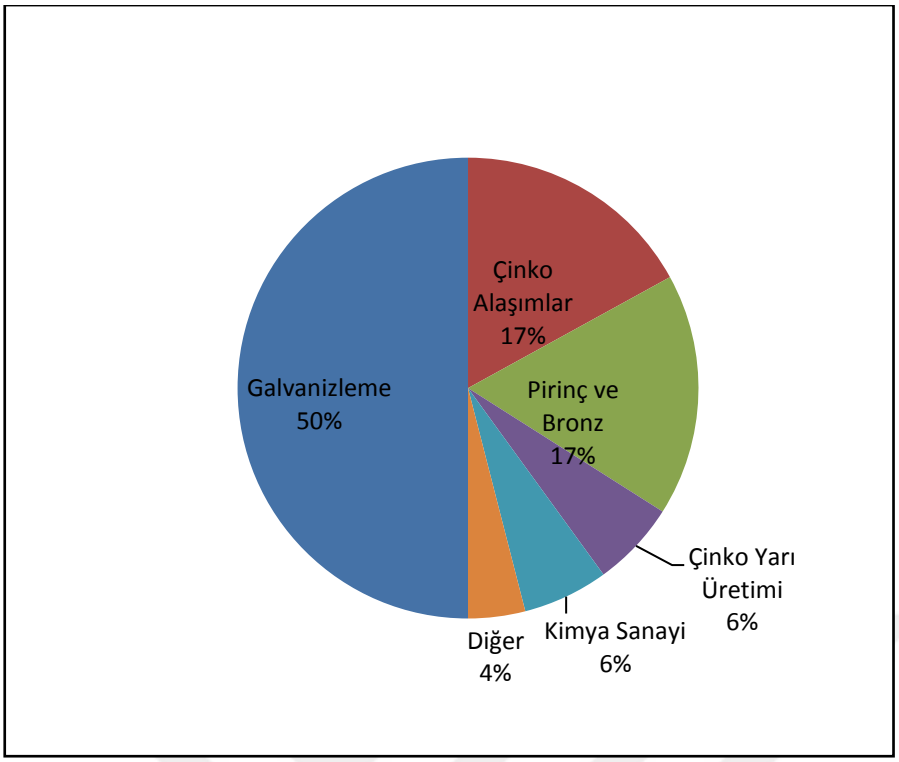
Bu çalışmanın ekonomik katkısı çok yönlüdür. Birincisi çelik sektörü açısından, atıkların geri kazanılarak alternatif bir üretim alanı yaratmaktır. İkincisi çinko sektörü açısından ülkemizin metal çinko ihtiyacının karşılanmasına katkı sağlamaktır.

1.3.1. Çelik Sektörüne Katkısı

Ülkemizde 2016 yılında üretilen 33 milyon ton çeliğin %67'si elektrik ark ocaklı fabrikalardan üretimi ile gerçekleştirilmiştir. Elektrik ark ocaklarında çelik üretimi sırasında önemli miktarlarda baca tozu açığa çıkmaktadır ve bu tozlar torba filtrelerde toplanmaktadır.1 ton ham çelik üretiminden ortalama 10-30 kg EAO baca tozu oluşmaktadır. EAO baca tozlarının kimyasal bileşimi genelde üretim esnasında fırına şarj edilen hurdanın kalitesine ve bileşimine bağlı olarak değişmektedir. Türkiye'de çelik sektöründe yılda yaklaşık 400.000 ton baca tozu açığa çıkmaktadır. EAO baca tozları bileşimlerinde önemli oranda Fe, Zn, Pb, Cd vb. elementleri içerir. Bu metallerin geri kazanılması çevre ve insan sağlığı hem de ekonomimiz için göz ardı edilmemesi gereken bir zorunluluktur.

1.3.2. Çinko Sektörüne Katkısı

Rezerv bakımından en çok bulunan elementlerden olan çinkonun oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Korozyon direncinin yüksek olması nedeni ile pek çok sanayi dalında koruyucu madde olarak kullanılır. Çinko tüketimin %50 civarındaki miktarı galvanize çelik üretiminde kullanılmaktadır. Çinko oksit de benzer şekilde başta lastik sanayii olmak üzere birçok kullanım alanı bulmaktadır. Dünya genelinde çinko kullanım oranları Şekil 1.2'de verilmiştir.



Şekil 1.2. Dünya'da çinko kullanım oranları

Türkiye'de sülfür içerikli kurşun-çinko cevherini çıkarıldığı yerler mevcuttur, ancak bu cevherleri işleyebilecek donanımlı, teknolojik tesis yoktur. Bu sebeple çinko içerikli cevherler ihraç edilip, ülkemizin ihtiyacı olan metal çinko ithal edilmektedir. Bu alandaki dışa bağımlılığı azaltmanın yolu entegre çinko tesislerinin kurulması ile sağlanabilir. Maden Tetkik Arama (MTA) verilerine göre ülkemizdeki çinkonun görünür ve muhtemel rezervinin toplamı 2.294.479 tondur. Türkiye'de bulunan madenler "Çok Zengin", "Zengin", "Normal-Fakir" ve "Yok" olarak 4 zenginlik sınıfına ayrılmıştır. Çinko bu gurupta "Normal-Fakir" gurubunda yer almaktadır. Türkiye'nin çinko metal tüketimi yılda 60 bin ton dolayındadır. Bunun 10 bin tonu geçici ihraç yoluyla yurtdışına gönderilen cevherlerden geri dönen metalle temin ediliyor, bir bölümü hurdadan kazanılmakta, geri kalan 20-30 bin tonu ithalatla karşılanıyor (Jeoloji Müh. Odası). Ülkemiz yurtdışına çinkoyu cevher olarak gönderip, sonra %100 metal olarak ithal ediyor. TÜİK istatistiklerine göre ülkemizin 2016 yılında "çinko ve çinkodan eşya" ithalatı 567.516.000 USD olarak gerçekleşmiştir(www.tuik.gov.tr). Uluslararası Kurşun ve Çinko Çalışma Gurubu (ILZSG) verilerine göre 2016 yılında dünyada üretilen çinko miktarı Çizelge 1.3'de verilmiştir.

Çizelge 1.3. 2016 Yılı Dünya rafine çinko kaynakları ve kullanım miktarı

kaynak	miktar (ton)
Maden Üretimi	12.769.000
Metal Üretimi	13.724.000
Kullanılan Metal	13.861.000

1.4. Çinko

1.4.1. Tarihçe

Çinkonun varlığı çok eski tarihlerden beri bilinmesine karşın nasıl kullanılacağı, üretimin nasıl gerçekleşeceği günümüze yakın dönemde net olarak anlaşılmıştır. Halen farklı üretim teknikleri üzerinde çalışılmaktadır. Strabos'un yazdığı Mysia adlı eserde "Sahte gümüş" ismi ile çinko metalinin ilk ismi olarak bilinir. Tarihte bilinen en eski çinko örneği Dortaş harabelerinde bulunan ve yaklaşık %87.52 çinko içeren bir parçadır. Comeros harabelerinde MÖ 500 yıllarına ait olduğu tahmin edilen çinkodan yapılmış iki bilezik bulundu. Basilius Valentinius Avrupa'da metalik çinkoyu "Zinck" adı ile kullandı. "Zinck" isminin bir metal olduğu ve bu metalin fiziksel özellikleri Paracelsus (1490-1541) tarafından yazıldı. Hintler 1000-1300 yılları arasında çinkoyu ticari boyutta üretmişlerdir (Morgan, 1985).

1.4.2. Özellikleri

Çinko elementinin ve minerallerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 1.4 ve 1.5'te verilmiştir.

Çizelge 1.4. Kimyasal ve fiziksel özellikleri

Simgesi	Zn	Yoğunluğu	7.13 g/cm^3
Atom numarası	30	Ergime noktası	420 °C
Atom ağırlığı	65.4	Kaynama noktası	908°C (1180K)
Değerliliği	+2	Ergime ısısı	7,33 kJ/mol
Grubu	2B Geçiş Metali	Buharlaşma ısısı	119 kJ mol-1
Periyot	4.	Elektrik direnci	59,0nΩ·m (20°C)
Kristal yapısı	HSP	Isıl genleşme	30,2µm/(m·K)(25°C)
Isı kapasitesi	25,390 J/(mol·K)	Isı iletkenliği	1.20 W/cmK
Spesifik özgül ısısı	0.390 J/gK	Rigitlik	48/GPa
Young modülü	130/GPa	Mineral Sertliği	2.5 Mohs
Çekme dayanımı	110(MPa)(saf çinko)	Çekme dayanımı	413(MPa)(Zn Alaşım)

Çizelge 1.5. Mineral çinko bileşikleri

Mineral	Kimyasal Formülü	Çinko içeriği, %
Sfalerit	ZnS	67.0
Marmatit	(Zn,Fe)S	45.0
Simitsnite	$ZnCO_3$	52.0
Hemimorfit	$Zn_4Si2O_7(OH)_2.H_2O$	54.2
Hidrozinkit	$Zn_5(OH)_6(CO3)_2$	56.0
Çinko oksit	ZnO	80.3

Sfalerit çinko metalinin en çok üretildiği doğal kaynaktır. Çinko içerikli mineraller altı ana grup altında tasnif edilir. Ülkemizde üretim çoğunlukla simitsnite dayalıdır.

1.4.3. Çinko Üretim Yöntemleri ve Gelişimi

Çinko üretimi için günümüz teknolojisinde kullanılan başlıca proses teknikleri; Ekstraktif, pirometalurjik ve hidrometalurjik olarak sınıflandırılır.

1.4.3.1. Ekstraktif Yöntemler

Çinko metali ekstraktif metalurji yöntemleri kullanılarak üretilir. Çinko sülfür mineral halinde flotasyon ile zenginleştirilir ve daha sonra pirometalurjik teknikler ile kavurma işlemini takiben çinko okside kavrulması gerçekleştirilir. Çinko oksit farklı çözeltiler ile liç işleminden sonra çinko çözelti içerisinde çözünür, çinko metal formda elektro-kazanım ile katot levhalar üzerinde alınır.

1739 yılında distillasyon yöntemi ile çinko üretim için ilk patent İngiltere'de alındı. Bu yöntem kullanılarak Bristol'de 1740-43 yıllarında üretim başladı. İlk proseste çinko cevheri odun ile kilden yapılmış sızdırmaz potalarda işlendi. Bu yöntem ile yıllık 200 ton civarında üretim yapıldı. Toplama kabı potaya boru ile bağlanıp yoğuşan gaz içeriğindeki metal bu kapta toplanırdı. Sülfürlü cevherden çinko üretimi izabe patenti 1758 yılında alındı. İlk dikey retort uygulaması 18. yüzyılın sonlarında Corinthia çinko fırınında başladı. 19. yüzyılın başlarında "Belçika prosesi" reverber fırınında potada yoğuşma ve çinko izabesi ile üretiliyordu. "Renisch" fırını 1836'da Belçika ve Silesia fırınlarının birleşimi ile Stolberg'te yapıldı .

İlk çinko sac haddesi 1812'de Belçika-Liege'de, çinko levha ise 1857'de Philadelphia'da üretildi. 1866 yılında Endüstriyel amaçlı üretim La Salle-Illinois'de Hegeler tarafından yapıldı.

ABD'de ise ilk üretim Washington'da 1835 yılında başlandı . Belçika'dan getirilen uzman mühendisler Amerikalı personeli yetiştirmiş dönemin hükümeti çinko ve

alaşımlarının standartlaşmasına katkıda bulunmuştur. New Jersey'de Belçika prosesin ile ilk ticari üretim 1850 yılında gerçekleştirilmiştir. 1850-60 yıllarında pik plakaları kapsayan Wetherill-Amerikan prosesi geliştirildi.

1860-1880 arasında Avrupa'da sekonder hava ısıtmalı ve gaz yakmalı fırınlar yapıldı ve ilk ısı değiştiriciler kullanıldı . Dikey mufla fırınlarındaki ilk uygulamalar 1878'de Fransa'da ve ABD'de gerçekleştirildi (Graf ve ark, 1996).

20. yüzyılın başlangıcında sfalerit'in (ZnS) selektif flotasyonu gerçekleştirildi. Sinterleyici kavurma uygulaması çinko üretimini arttırdı . 1920'lerden itibaren Kanada, İtalya, Japonya, Norveçve Almanya'da büyük kapasiteli elektrolitik çinko fabrikaları kuruldu . 1925'den sonra Almanya ve İngiltere'de dikey retort ile sürekli distilasyon üretimleri başlandı. 1950 yıllarından sonra çinko cevher işlemelerinde akışkan yatak teknolojisi ISP (Imperial Smelting Process, 1950-1960) öne çıkmaya başladı .

Peru, Kanada, Çin,ABD ve Avustralya günümüzde çinko cevher üretiminde ilk sıralarda yer almaktadırlar. Belçika, İrlanda ve İsveç ise Avrupa ülkeleri arasında en çok üretim yapanların başında gelir.

1.4.3.2. Pirometalurjik Yöntemler

Pirometalurjik yöntem ekstraktif metalürji yöntemlerinden biridir. Bu yöntemle cevher ısıl işlemler sonucunda fiziksel ve kimyasal değişime uğrar.

Eritme: Cevher, yüksek sıcaklıkta oluşan kimyasal reaksiyonlar sonucu erimeye uğrar. Sanayide eritme işlemleri yüksek fırın, su ceketli fırın veya reverber denilen yatay fırınlar vasıtası ile gerçekleşir. Kurşun, pik demir çoğunlukla düşey (yüksek fırın) fırınlar vasıtası ile üretilir.

Kurutma: Cevher ısıtılarak içerisindeki nem, veya istenmeyen miktardaki suyun uzaklaştırılmasıdır. Sanayide kurutma işlemleri flaş kurutucular, akışkan yataklı kurutucular ve döner kurutucular olarak isimlendirilen üç farklı ekipman ile yapılır.

Kalsinasyon: Karbonatların ısıtılması ile parçalanmasıdır. Kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) endüstride en yaygın bilinen örneğidir.

Kavurma: Cevherin ergitme gerçekleşmeden yüksek sıcaklıkta çeşitli kimyasal ve fiziksel değişime uğramasıdır.

Sinterleme: Maddenin ısıtılarak kütleler halinde gözenekli bir forma getirilmesidir. Sinterleme işlemleri genellikle düşey fırınlarda yapılır. Büyük kütle şeklindeki parçalar indirgenir ve gözenekli yapıları nedeni ile gazlar için yüzey alanı geniş olur.

1.4.3.3. Sülfürik Asitli Liç İşlemi

Çinkonun farklı maddelerden kazanılmasında kullanılan başlıca kimyasal sülfürik asittir.EAO baca tozları bu asit ile çalışmaya uygundur. Bu tozlar asit içerisinde (1.1) ile verilen reaksiyon ile çözünürler.

$$H_2SO_4+ZnO \rightarrow ZnSO_4 + H_2O \quad (1.1)$$

Arıtılmış çinko sülfat çözeltisinde Ni, Co, Fe, Cu gibi istenmeyen metaller olabilir, bunlar kurşun anotta korozyona sebep olup verimi düşürürler. Çöktürme ile büyük oranda temizlenen çözeltideki hedef metal kristallizasyon veya elektro-kazanım yöntemleri ile alınır.

1.4.3.4. Klor İçeren Liç Prosesi

Hidrometalurjik üretim proseslerinde çinko elde etmek için hidroklorik asit çözücü olarak kullanılabilir. Hidroklorik asit bazlı reaksiyonlar aşağıda sıralanmıştır (Jha ve ark, 2001).

$$2HCl+ZnFe_2O_4 \rightarrow Fe_2O_3 + ZnCl_2 + H_2O \quad (1.2)$$

$$2HCl+ZnO \rightarrow ZnCl_2 + H_2O \quad (1.3)$$

$$2HCl+Zn \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \quad (1.4)$$

Bileşiminde kadmiyum, kurşun ve çinko bulunan atıklar sodyum klorür ve hidroklorik asit çözeltilerinde liç edilerek çözdürülür. Kurşun ve kadmiyum çöktürülerek ayrışır ve kalan çinko ise elektro kazanım ile elde edilir (Jha ve ark, 2001).

1.4.3.5. Amonyakla Liç Prosesleri

Bu yöntemde amonyak, amonyum karbonat ve amonyum klorür ayırıcı olarak kullanılırlar. Amonyak kullanılan başlıca proses olan EZINEX Prosesinde, baca tozları amonyum klorür çözeltisinde liç edilerek çinko, kurşun, kadmiyum oksitler çözeltiye alınır ve katı-sıvı ayırımından sonra çinko tozu ile sementasyon yapılarak kursun ve kadmiyum çözeltiden ayrılır. Ardından temiz çözeltiden elektrolitik olarak sıcak daldırma yöntemiyle galvanizleme yapılabilecek saflıkta metalik çinko veya yüksek saflıkta metalik çinko

üretimi yapılır. Proseste atık olarak nitelendirilecek hiçbir yan ürün oluşmaz (Jha ve ark, 2001).

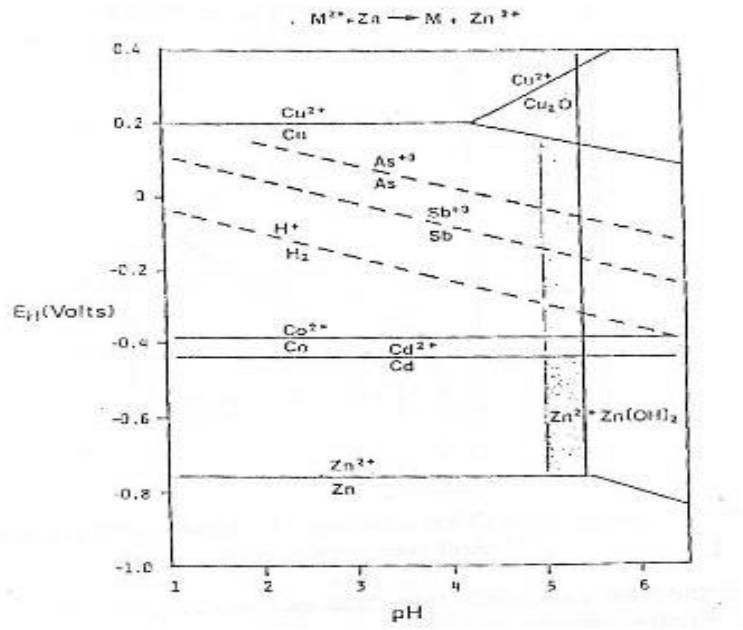
1.4.3.6. Çinko Tozu ile Çöktürme

Elektrolitteki çözünmüş çinkonun elektrolizi kirlilikten çok etkilenen bir prosestir. Cu, Ni, Co, Sb, Ge, gibi iyonlarelektropozitifliği arttırdığından katottaki çinkonun toplanma verimliliğini düşürür. Bu elementlerin bir miktar toz çinko ile çöktürülmesi prosesin daha verimli gerçekleştirilmesini sağlar. İlgili reaksiyon aşağıda şematize edilmiştir;

$$M^{2+} + Zn^{o} \rightarrow Zn^{2+} + M^{o} \qquad (1.5)$$

M Sembolü; Cu, Ni, Co, Sb, Ge vs

Toz çinko ile çöktürme reaksiyonlarının termodinamiği Şekil 1.2.' de verilmiştir.



Şekil 1.2. Toz çinko ile çöktürme reaksiyonları termodinamiği (Addemir ve ark, 1995).

1.4.3.7. Çözünmüş Çinko Elektrolizi

Temizlenmiş nötr çözelti içerisindeki çinko elektroliz işlemine hazırdır. Elektrolitik indirgeme ile çözünmüş olan çinko partikülleri alüminyum katot yüzeyinde birikir. Anotta kullanılacak olan metal çözelti içerisinde çözünmeyen özelliğe sahip olmalıdır. Dolayısı ile bu özelliğe uyan kurşun anot olarak kullanılabilir. Çinkonun indirgenme elektrolizi

aşamasında aşağıdaki reaksiyonlar oluşur.

Anotta:

$SO_4^{-2} + H^+ + OH^- \rightarrow H_2SO_4 + ½\ O_2 + 2e^-$ E= -1.299 V (1.6)

Katotta:

$Zn^{+2} + 2e^- \rightarrow Zn^o$ (1.7)

Ana hücrede:

$H_2O + ZnSO_4 \rightarrow H_2SO_4 + Zn + ½\ O_2$ (1.8)

Çinkonun standart elektrot potansiyeli – 0.763 V' tur. Aynı sulu çözelti içerisinde elektropozitifliği çinkodan daha yüksek olan hidrojen katotta birikir. Katodun alüminyum olması durumunda, çözelti sıcaklığı, çinko ve asit konsantrasyonu çözeltinin sirkülasyonuna, döngü hızına göre denge potansiyeli çinkoya doğru değişmektedir. Katodun üzeri çinko ile kaplandıktan sonra hidrojen potansiyeli o kadar yüksektir ki, hidrojen deşarjı teorik olarak meydana gelmemektedir (Addemir ve ark, 1995).

1.5. Çinko Oksit Üretimi

1.5.1. Waelz Fırını Prosesi

Cevherdeki tenör oranı düşük olan çinko içerikli hammaddeler Waelz prosesi denilen bir teknik ile indirgenerek çinko oksite dönüşür. Proses ekipmanı olarak döner fırın kullanılır ve ortalama fırın eğimi %3'tür. Fırın içiısı dayanımı çok yüksek olan refrakter tuğlalar ile kaplanmıştır. Hammadde beslemesi yukarı taraftan yapılır ve alt kısımda boşaltma ağzı ve brülör bulunur. Reaksiyon sonucu oluşan gaz üst kısımdan çekilir. Waelz fırın prosesi kapsamında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda özetlenmiştir. Waelz fırın prosesi akım şeması şekil 1.3.'te verilmiştir.

$ZnO + Kömür \rightarrow Zn\ (buhar) + CO$ (1.9)

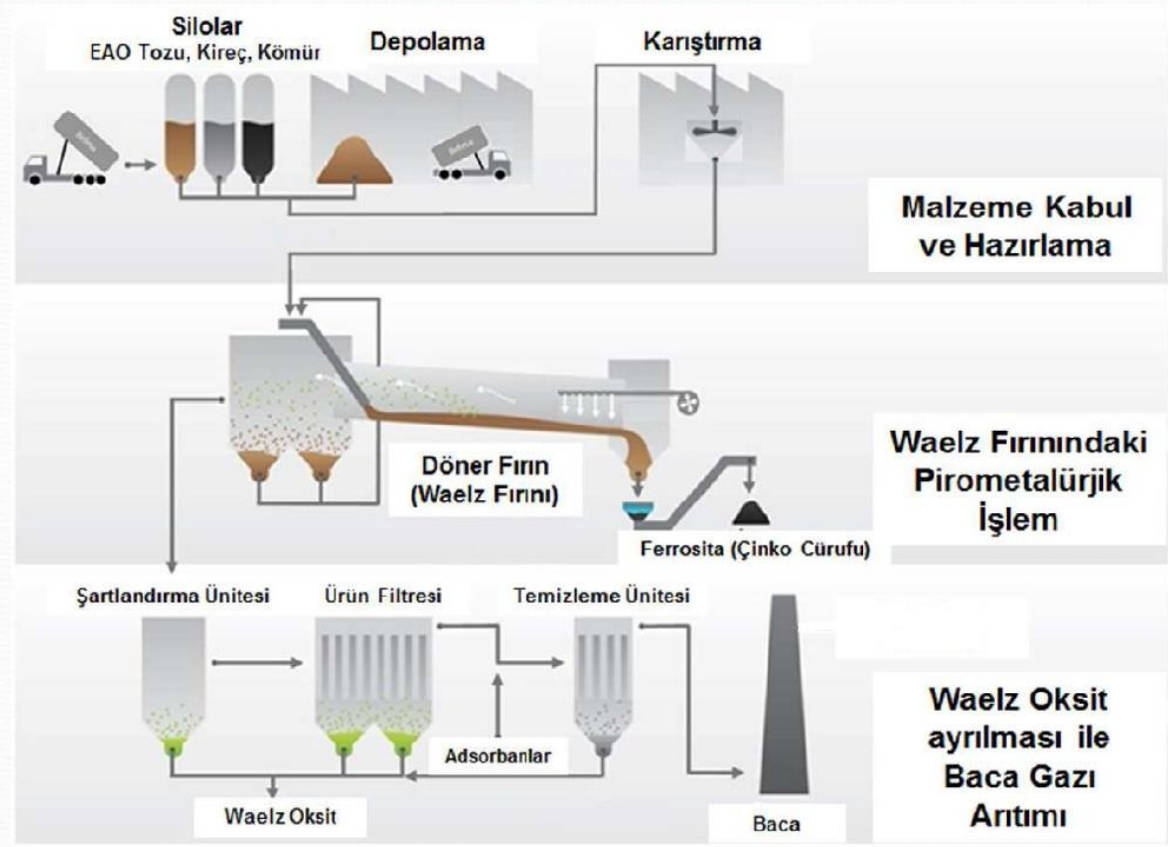
$ZnSiO_2 + Kömür \rightarrow Zn\ (buhar) + SiO_2 + CO$ (1.10)

$ZnCO_3 + Kömür \rightarrow Zn\ (buhar) + 3\ CO$ (1.11)

$$ZnS + 3/2\ O2 + Kömür \rightarrow Zn\ (buhar) + SO_2 + CO \quad (1.12)$$

$$ZnSO_4 + Kömür \rightarrow Zn\ (buhar) + SO_2 + 2\ CO \quad (1.13)$$

$$Zn\ (buhar) + CO + O_2 \rightarrow ZnO + CO_2 \quad (1.14)$$



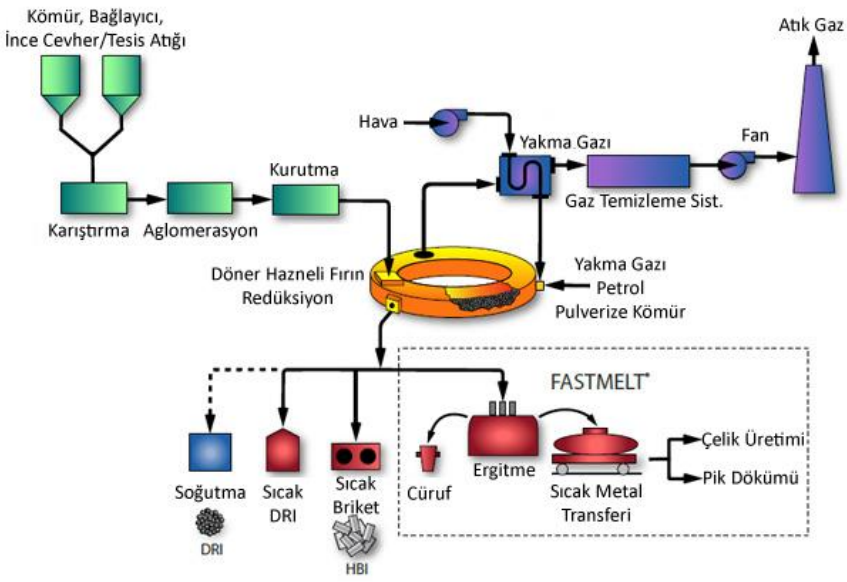
Şekil 1.3. Waelz fırın prosesi akım şeması (Befesa Silvermet)

Şekil 1.3'ten görüleceği üzere eğim yönünde besleme yapılıp kok kömürü ile ısıtılmaktadır. Fırın ortalama 1 dev/dk dönüş hızına sahiptir. Yavaş dönme sayesinde yanma tam olarak gerçekleşip temas yüzeyi arttırılmaktadır, şarj edilen hammadde ve reaksiyon sonucu çıkan gazlar ters yönlere doğru hareket etmektedir. Fırının aşağı bölümlerine doğru çinko buharlaşmaya başlar. Fırın içi sıcaklık 1300 °C'ye kadar çıkabilmektedir. Fırın içi sıcaklık hammaddenin erime ısısının üzerinde olursa redükleme işlemi durur, dolayısı ile iç sıcaklık erime sıcaklığının altında tutulmaya çalışılır. Beslenen toz sıcaklıkla sinterlenir ve fırın dönmesi sebebi ile toparlak parçalar haline dönüşür. Erime sırasında toz içerisindeki çinko gaz fazında oksitlenir. Döner fırında çinko oksit haline gelen çinko, toz toplama sisteminde Waelz oksit ürünü olarak toplanır. Proseste kullanılan şarj malzemesindeki kurşun da Waelz oksitte toplanır. Waelz oksit, hidrometalurjik çinko

kazanma proseslerinde de kullanılabilir (Addemir ve ark, 1995).

1.5.2. Fastmelt Prosesi

Fastmelt yöntemi esas olarak çelik fabrikalarından açığa çıkan atıkları değerlendirmek amacıyla Midrex tarafından geliştirilmiştir. Bu proses reaktör olarak döner hazneli fırın ve indirgeyici olarak katı yakıt kullanmaktadır. Şekil 1.4'te Fastmet prosesinin akım şeması verilmiştir. Fastmelt prosesinde kullanılan hammaddeler incelendiğinde demirli malzeme olarak yüksek fırın baca tozu, bazik oksijen fırını baca tozu, elektrik ark fırını baca tozu gibi demirli artıkların; indirgeyici olarak ise atıklarla beraber gelen karbon, kömür, odun kömürü ve kok kullanılabildiği görülmektedir. Fastmet prosesinde demirli atıklar, indirgeyici ve bağlayıcı malzeme ile karıştırıldıktan sonra peletlenir veya briketlenir. Peletleme işleminden geçen şarj malzemeleri 160 – 180 °C'de kurutulurken, briketleme işlemine tabi tutulan şarj malzemeleri kurutulmadan döner hazneli fırına şarj edilir. Şarj malzemesinin fırın içerisinde kalma süresi 6 – 12 dakika arasındadır. Bu süre zarfında 85 – 95 demir oksit, metalik demire indirgenir.



Şekil 1.4.Fastmelt Prosesi akım şeması (Saahhmient)

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Güler (2008) yaptığı çalışmada Çinkur tesisi liç artıklarından çinko, kurşun ve gümüşün hidrometalurjik yöntemlerle yeniden kazanılmasıyla ilgili araştırmalar yapılmıştır. Liç artığından hidrometalurjik olarak, çinko, kurşun ve gümüşün kazanılmasının mümkün olduğu saptanmış ve elde edilen sonuçlar ışığında bir tesis akım şeması önerilmiştir.

Barrnitt ve arkadaşları (1992), demir, bakır, kurşun, çinko ve kalsiyum içerikli elektrik ark ocaklarının tozunu arıtacak bir proses geliştirmişlerdir. Çözücü olarak asetik asit ve sülfitli metalleri çöktürmek için hidrojen sülfit ve sülfürik asit kullanmışlardır (Barrnitt ve ark., (1992).

Dvorakve arkadaşları(2005), tarafından yapılan laboratuvar deneylerinde, galvanizleme aşamasında meydana gelen çinko içerikli klorürden çinkonun geri dönüşümü işlemini gerçekleştirmişlerdir. Çinko içerikli kül H_2SO_4çözeltisi ile liç yapıldıktan sonra istenmeyen çözünmüş metaller, pH kontrol altında tutularak çöktürülür. Çinko çözelti içerisinde saflığa yakın yalnız bırakılır. Oda sıcaklığında yapılan çalışmalarda ekstraksiyon verimi %98 civarında gerçekleşmiştir.

Guy ve arkadaşları (1983) bakır, çinko ve kurşunun kuprik klorik liç işlemini incelemiştir. Çinko dökümhane curüflarından bakır, çinko ve kurşunun geri kazanımı için bir proses önermiştir. Kurşun liç içerisinde çözünmeyen bir tuz oluştururken çinko ve bakır ise ortamda çözünmüştür. Bu şekilde çözünmüş metaller liç çözeltileri içerisinden elektro kazanım ve ekstraksiyon teknikleri ile saf olarak alınmaları sağlanmıştır (Guy ve ark., 1983).

Rabah ve arkadaşları (1995), yaptığı araştırmada toz içerisindeki çinko ve bakır gibi metallerin hidrometalurjik liç işleminde hidrojen peroksidin kullanılabileceğini ispatlamıştır. Çalışmanın olumlu sonuçları asit ve amonyak liç proseslerinin yüksek sıcaklık koşullarında görülmüştür.

Konu hakkında diğer bir çalışma da 1996 yılında Nilsson tarafından yayınlanmıştır.Liç çözeltilerinden çinko ve diğer bazı metallerin ayrılması geri dönüşümü için yeni bir proses geliştirmeye çalışmışlardır. pH=3 olan liç sıvısına kireç taşı ile birlikte arsenik ve demir eklenir ve bir miktar safsızlıklar çöktürülür. Çözeltiden katı kısım ayrıldıktan sonra toz çinko eklenmesi ile kadmiyum ve bakır ayrışır ve ortamın pH değeri artar. Çinko yoğunluklu çözelti elde edilmiş olur. Çinko metal halinde elektrolitik üretim

ile beklenilen seviyede geri dönüşüm sağlanmıştır.

Jha ve arkadaşları İngiltere'de yaptıkları bir çalışmada, Warren Sprin laboratuarlarında sülfürik asit liçi ile EAO tozları içeriğindeki çinkoyu pH=2 ortalamasında tutarak %90'a yakın verimlilikle geri kazanmışlardır. pH'ın arttırılması ile demirin çözünmesi arttığından filtreleme sorunu ile karşılaşılmıştır (Jha ve ark.,2001).

Nesbitt ve Xue tarafından yapılan bir çalışmada (1995), pirinç fabrikası atıklarında bulunan çinko, bakır, kurşun ve diğer metallerin geri dönüşümü için birtakım çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalarda sülfürik asit, amonyak, hidroklorik asit, siyanür ve asetik asit çözücü olarak test edilmiştir. Deneyler sonucunda en verimli çözücü olarak sülfürik asit görülmüştür. Atık içerisindeki çinko ve bakırın %90 oranında, kurşunun ise çok azmiktarının çözündüğü ispatlanmıştır.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyaller

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Deneylere başlangıç aşamasında hangi kimyasalın ilerleyen proseslerde kullanılacağını belirlemek amacı ile laboratuvarımızda mevcut dört farklı kimyasal ile deneyler yapılmıştır. Merck firmasından temin edilen ve saflık dereceleri; %96 olan sülfürik asit (H_2SO_4), %46 olan sodyum hidroksit (NaOH), %98 olan amonyum klorür (NH_4Cl) ve %30 olan hidroklorik asit (HCl) baca tozunu çözücü olarak kullanılmıştır. Kimyasallar istenilen molariteye uygun şekilde seyreltilerek hazırlanmış ve kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri

Deneysel çalışmalarımızda baca tozu karakterizasyon işlemleri Thermo-ARL Advant'X Intellipower 3600-Universal Gonio XRF Spektrometre cihazı ile yapılmıştır.

Kimyasal ve toz madde tartımları için Radwagmarka elektronik terazi kullanıldı. Baca tozunun kimyasallar içerinde çözdürmes esnasında devirayarlı Wisestir Manyetik Karıştırıcı, kurutma işlemi için ise Memmert markalı etüv kullanılmıştır.

Tozun homojenliğini sağlama ve çözdürme verimliğini arttırmak amacı ile HERZOG HSM 100P öğütücüsü kullanılmıştır.

Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektrometresi (Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı) cihazı ile baca tozu, çinko ve çinko oksitin yapısal karakterizasyon tayinleri yapılmıştır.

Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA Perkin Elmer Diamond Thermal Analys System) analiz cihazı ile baca tozu, çinko ve çinko oksitin sıcaklık-kütle davranışları incelenmiştir.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ölçümleri ise alüminyum kapsüller içerisinde Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC cihazı kullanılarak 30-400°C arasında, dakikada 10˚C'lik artışla, N_2 atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

Baca tozu, çinko ve çinko oksitinyüzey görüntüleri JEOL JSM-7100F marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak alınmıştır.

Baca tozu, çinko ve çinko oksitinkristal yapı ve faz analizleriPananalytical Marka X-Pert Pro model XRD (X-Işınları kırınım) cihazı ile yapılmıştır.

Elde edilen tozların parçacık boyut analizleri Malvern Instruments MS3000 analiz

cihazı ile yapılmıştır.

Elektro-kazanım deney düzeneği kurşun anot, alüminyum katot ve doğru akım kaynağından oluşturulmuştur. Alüminyum katot üzerine biriken metal çinko Nikon Eclipse L150 optik mikroskop ile görüntülenmiştir.

3.2. Yöntem

Çinko metalini saf olarak elde etmek amacı ile birkaç aşamalı prosedür uygulanmıştır. Çözücü olarak hangi kimyasalın kullanılacağına karar vermek için 1M NaOH, 1M NH_4Cl, 1M HCl ve 1M H_2SO_4hazırlanıp 1/10 katı sıvı oranında baca tozu ile karıştırılıp 60 ºC sıcaklıkta 2 saat süre ile çözünmesi sağlanmıştır.

Çizelge 3.1. Liç işlemi deney parametreleri

Parametre	**Sıcaklık**	**Konsatrasyon**	**Katı / Sıvı Oranı**	**Karıştırma Hızı**
	[°C]	**[M]**	**[g/mL]**	**[dev/dk]**
Deney	**25**	**1**	**1/10**	**400**
	40	**2**	**1/20**	**600**
	60	**3**	**1/30**	**800**

1M, 2M, 3M konsantrasyonda, 25ºC, 40ºC, 60ºC,sıcaklıklarında,400dev/dk, 600dev/dk, 800 dev/dk, 1/10,1/20 ve 1/30 katı sıvı oranlarında, 3 saat karıştırma süresi çözeltiye geçen çinko miktarları analiz edilip değerlendirildi. Böylelikle sıcaklık, konsantrasyon, karıştırma hızı, süre ve katı/sıvı oranı gibi parametrelerin liç verimi üzerindeki etkileri deneysel olarak kanıtlanmıştır.

Çözelti içerinde çözünmüş olan çinkonun saf halde ayrıştırılması amacı ile elektro-kazanım aşamasına geçilmiştir. Elektro-kazanım düzeneği kurşun anot, alüminyum katot, doğru akım kaynağından oluşmuştur. Deney öncesi elektrotlar aseton ile yıkanıp safsızlıklardan arındırılıp kurutularak kullanılmıştır. Deney aşamasında katotta biriken saf çinko miktarı deney öncesi ve sonrasında hassas terazi ile tartılıp kütle farkından hesaplanmıştır.

Çözelti içerisinde çözünmüş olan Zn^{+2} iyonu katot reaksiyonunda indirgenerek, katot plaka yüzeyinde birikimi sağlanmıştır.

Katot yüzeyinde biriken çinko miktarı teorik olarak Faraday kanunu ile hesaplanıp, deney sonunda katot elektrotu hassas terazi ile tartılarak teorik sonuç ile karşılaştırıldı. Ayrıca proses verimini de elde edilen çinko miktarı ve harcanan enerji hesaplanarak

bulunmuştur. Liç çözeltisi içerisinden çinko alındıktan sonra kurutularak içeriğindeki çinko oksit ayrıştırma safhasına geçilmiştir. Ocakta 900 ºC'ye kadaryüksek sıcaklık altında kurutma ve termal parçalanma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözelti içerisindeki su buharlaştıktan sonra susuz çinko sülfat ($ZnSO_4$) oluşmaktadır. Çinko sülfatın çinko okside dönüşümü (3.1)-(3.6) reaksiyonları ile verilmiştir.

$$ZnSO_4.\ 7HO \rightarrow ZnSO_4.\ 6H_2O + H_2O \quad (3.1)$$

$$ZnSO_4.\ 6HO \rightarrow ZnSO_4.H_2O + 5H_2O \quad (3.2)$$

$$ZnSO_4.HO \rightarrow ZnSO_4.\ x\ H_2O + (1 - x)H_2O\ (x = 0{,}8\text{-}0{,}9) \quad (3.3)$$

$$ZnSO_4.\ x\ HO \rightarrow ZnSO_4 + x\ H_2O \quad (3.4)$$

$$3ZnSO_4 \rightarrow ZnO.\ 2ZnSO_4 + SO_3 \quad (3.5)$$

$$ZnO.\ 2ZnS \rightarrow 3ZnO + 2SO_3 \quad (3.6)$$

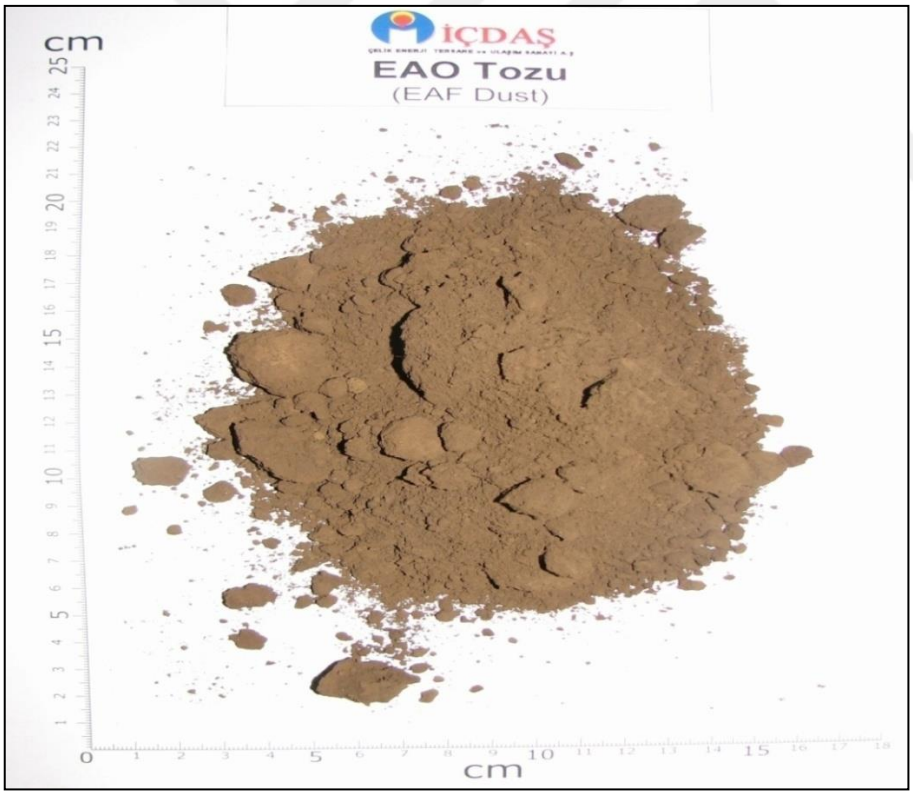
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Baca Tozu Yapı Analizi

Elektrik Ark Ocağı Baca Tozundan çinkonun geri kazanılması amacı ile yapılan deneyler öncelikle tozun karakterizasyon belirleme çalışmaları gerçekleştirildi. Şekil 4.1'de görüntüsü verilen baca tozunun Thermo-ARL XRF Spektrometre ile yapılan analiz sonucu Çizelge 4.1'de verilmiştir.

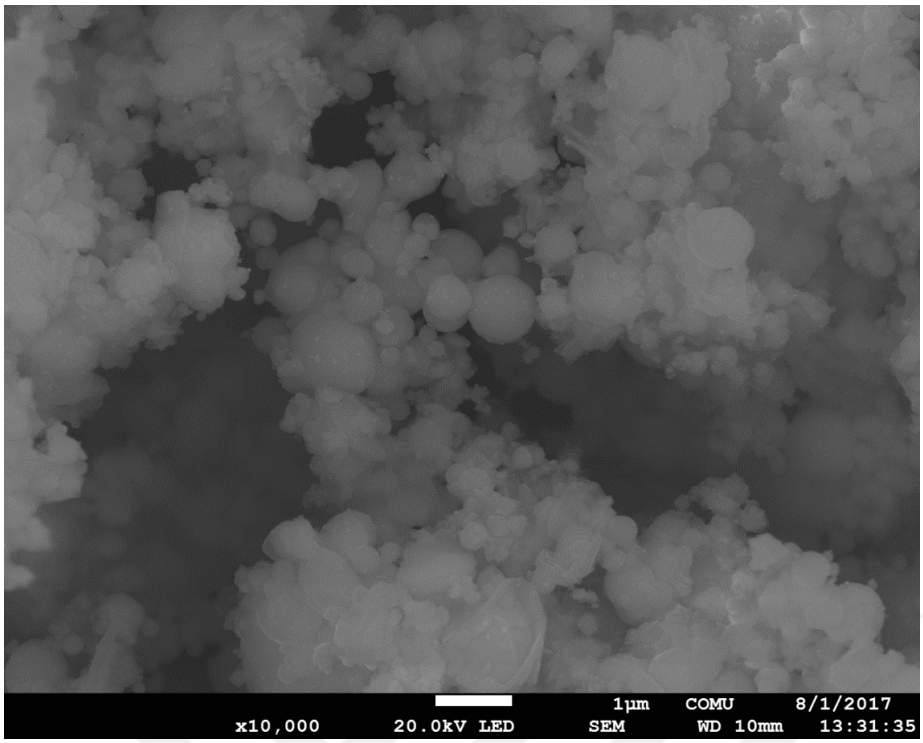
Çizelge 4.1. İÇDAŞ çelikhane baca tozu kimyasal bileşimi

Bileşik	**ZnO**	**Zn**	**Fe_2O_3**	**Cl^-**	**Na_2O**	**SiO_2**	**PbO**	**CaO**
%	25,14	23,58	20,14	6,94	11,51	4,34	3,33	5,02

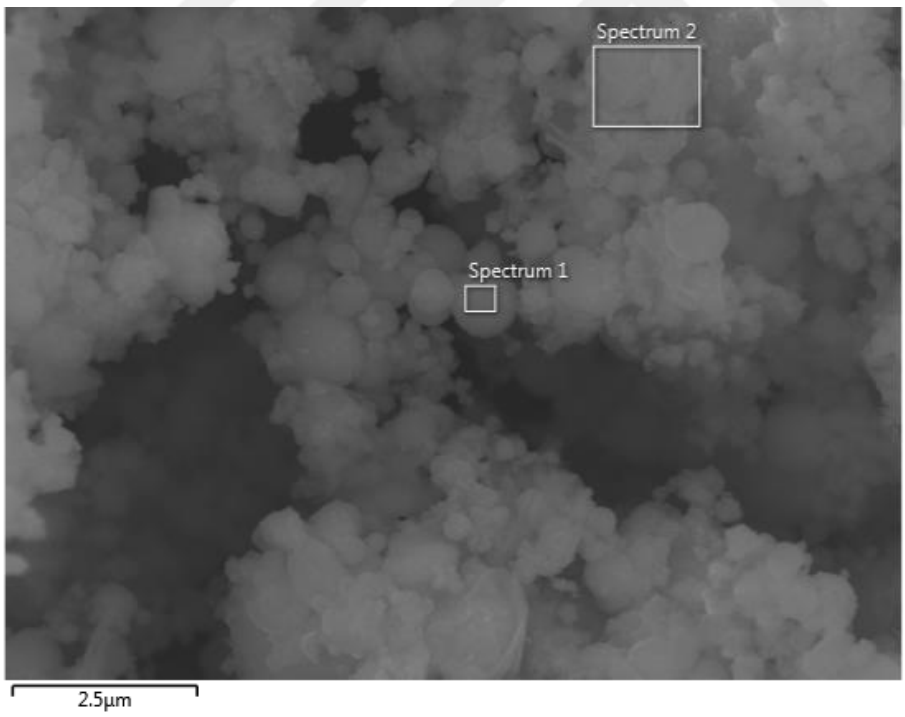


Şekil 4.1. Baca tozu

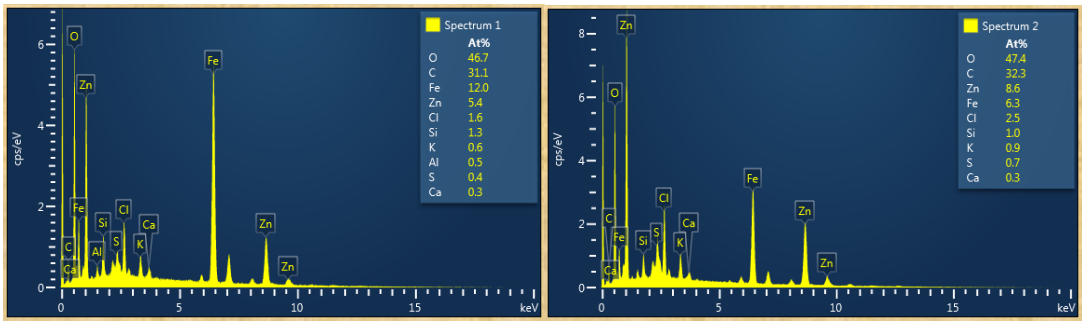
Baca tozunun SEM, SEM-EDX görüntüleri sırasıyla Şekil 4.2, 4.3. ve 4.4'de verilmiştir. Tozdan alınan örnek spektrumlarda çinko yoğunluğu gözlendi.



Şekil 4.2. Baca tozu SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüsü

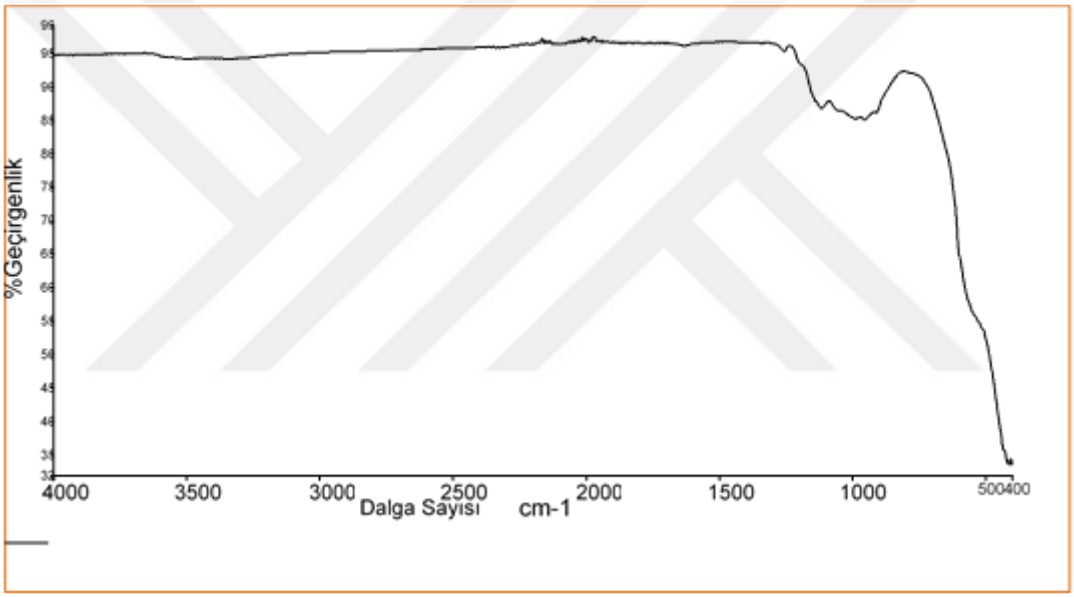


Şekil 4.3. Baca tozu SEM EDX görüntüsü



Şekil 4.4. Baca tozu SEM EDX spektrumu

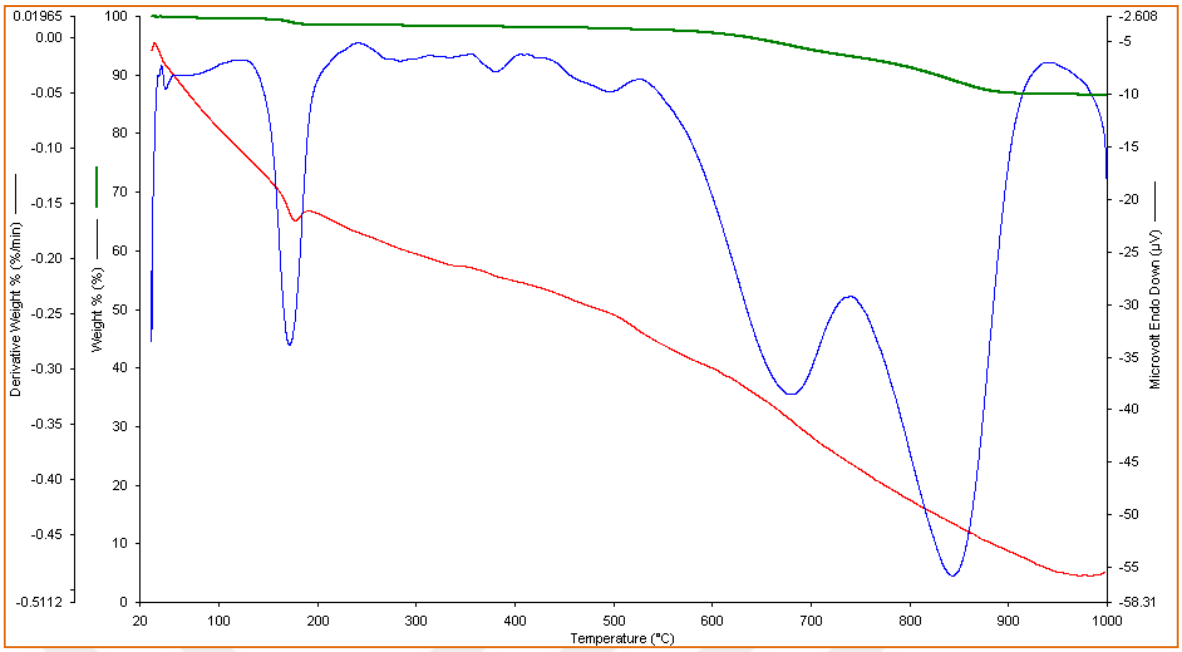
Şekil 4.5'te baca tozuna ait FT-IR spektrumu verilmiştir. 500-400 cm^{-1}aralığında toz bileşiminde çinkonun gerilme titreşimi gözlendi.



Şekil 4.5. Baca tozu FT-IR spektrumu

Baca tozu termal analizleri olan Şekil 4.6.' da TG eğrisine göre gözlenen ilk bozunma sıcaklığı (T_{on}) 168 ºC. 1000˚C'deki kalıntı miktarı % 86,46 olarak hesaplandı. Maksimum bozunma sıcaklıkları T_{max1}=170 ˚C, T_{max2}= 678 ˚C ve T_{max3}=844˚C olarak hesaplandı.

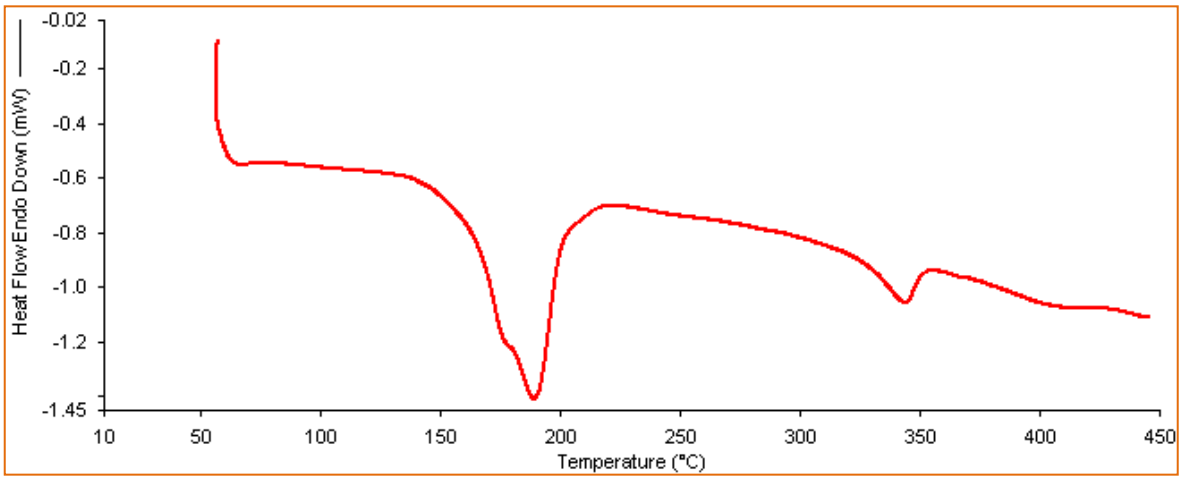
DTA eğrisinde 178˚C'de endotermik pikin varlığı gözlendi.



(TG; ——— DTG; ——— DTA; ———)

Şekil 4.6. Baca tozu TG, DTG ve DTA eğrileri

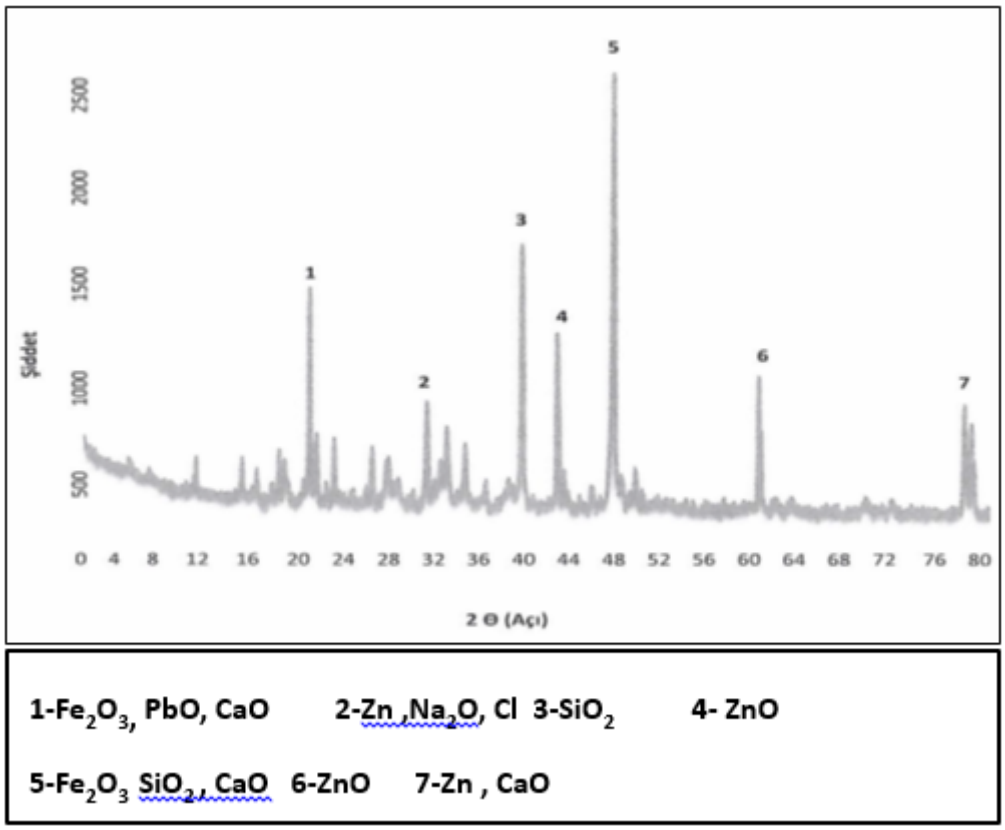
Baca tozu termal analizlerinden olan Şekil 4. 7.' de DSC eğrisini incelediğimizde 188°C'de endotermik bir değişim olduğunu, 7,533 J/g bir ısı farkı gerçekleştiği gözlenmiştir. Benzer şekilde 343°C'de endotermik bir değişim olduğunu, 0,726 J/g bir ısı farkı gerçekleştiği gözlenmiştir. Baca tozu bileşiminde çok farklı ısısal davranış gösteren elementlerin olduğu ifade edilebilir.



Şekil 4.7. Baca tozu DSC eğrisi

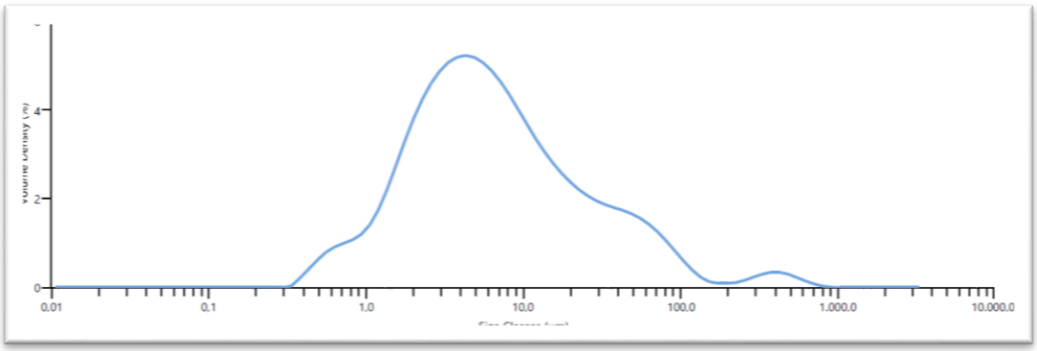
Şekil 4. 8.'de EAO baca tozu X-ışınları difraksiyonu (XRD) analiz cihazı ile yapılan analiz sonucu görülmektedir. Analiz sonucunda oluşan pik noktaları incelediğimizde

bileşikteki maddelerin (ZnO, Fe_2O_3,SiO_2, PbO, CaO…) literatür değerleri ile örtüştüğü görüldü (Machado ve ark. 2006).



Şekil4.8. Baca tozu XRD eğrisi

Baca tozunun tane boyut analizi Şekil 4. 9.'da verilmiştir. Toz içerisindeki maddelerin tane boyutları ortalama 8-10 µm büyüklüğünde oldukları belirlendi. Tane boyutunun küçük olması liç verimi için önemli bir ölçüttür.



Şekil 4.9. Baca tozu partikül boyut dağılım oranları

4.2. Liç Deneyleri

Hangi kimyasalın çözücü olarak kullanılacağını belirlemek amacı ile sülfürik asit (H_2SO_4), sodyum hidroksit (NaOH),amonyum klorür (NH_4Cl) ve hidroklorik asit (HCl) ile yapılan liç deneyi ile çözeltiye geçen çinko oranları Çizelge 4.2'de verildi.1/10 katı sıvı oranında baca tozu ile karıştırılıp 60 ºC sıcaklıkta 2 saat süre ile çözünmesi sağlandı. En yüksek çözünme oranı sülfürik asitte elde edildi.

Çizelge 4.2. Farklı çözücülerdeki çinko çözünme oranı

Zn	H_2SO_4	NaOH	NH_4Cl	HCl
%	36,41	24,08	21,57	26,95

4.2.1. Su Liçi

Çizelge 4.3'den görüleceği üzere baca tozunda % 6 civarında klorür (Cl) bulunmaktadır. Sülfürik asit liçi öncesinde karışımdan klorürü uzaklaştırmak amacı ile 60 ℃ sıcaklıkta 1/5 katı/sıvı oranında saf su liçine tabi tutuldu. Su liçi öncesinde oran % 6'ya yakın iken su liçi sonrası oran %0,42'ye kadar düşürüldü.

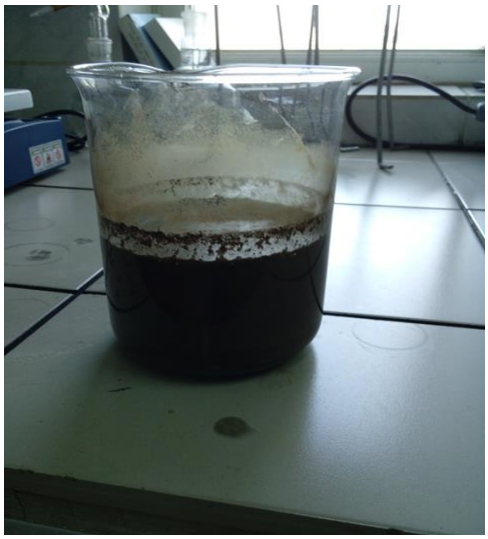
Çizelge 4.3. Su liçi öncesi ve sonrası tozdaki klorür oranı

Cl	Su liçi öncesi	Su liçi sonrası
%	5,94	0,42

4.2.2. Sülfürik Asit Liçi

Elektrik Ark Ocağı Baca tozu liçinde %96'lık sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi kullanıldı. Deney aşamasında farklı parametreleri kullanarak optimum koşullara ulaşılmaya çalışıldı.

1M, 2M, 3M konsantrasyonda, 25ºC, 40ºC, 60ºC, sıcaklıklarında, 400dev/dk, 600dev/dk, 800 dev/dk, 1/10, 1/20 ve 1/30 katı sıvı oranlarında, 3 saat karıştırma süresi çözeltiye geçen çinko miktarları analiz edilip değerlendirildi. Böylelikle sıcaklık, konsantrasyon, karıştırma hızı, süre ve katı/sıvı oranı gibi parametrelerin liç verimi üzerindeki etkileri deneysel olarak kanıtlandı. Deney sistematiği Çizelge 4.4'te özetlendi.

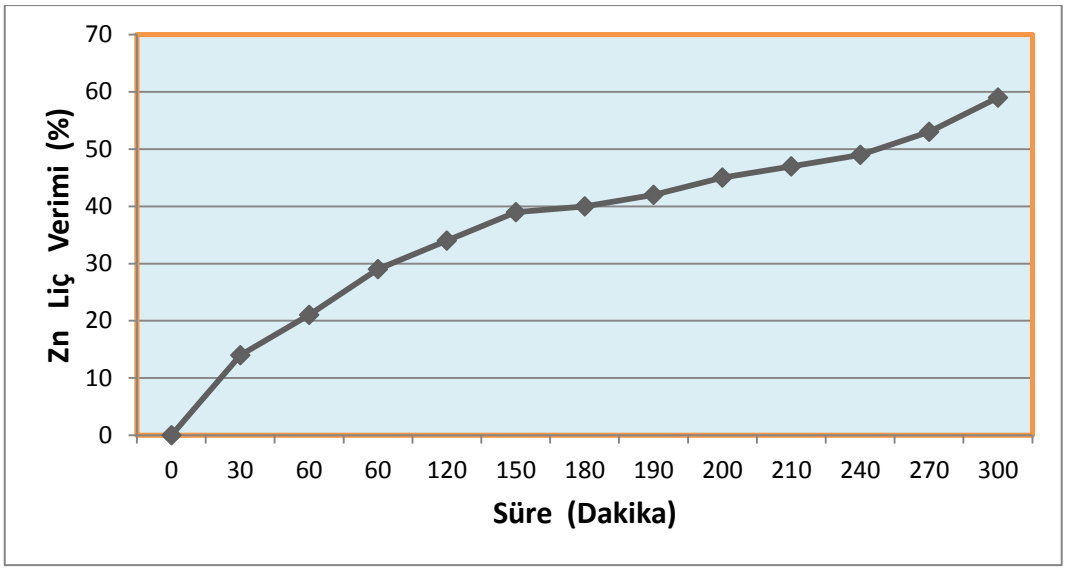



Şekil 4.10. Liç işlemleri

Çizelge 4.4. Baca Tozu Liç İşlemi Deney Koşulları

Parametre	**Sıcaklık**	**H_2SO_4 Konsatrasyonu**	**Katı / Sıvı Oranı**	**Karıştırma Hızı**
	[°C]	**[M]**	**[g/mL]**	**[dev/dk]**
Deney	**25**	**1**	**1/10**	**400**
	40	**2**	**1/20**	**600**
	60	**3**	**1/30**	**800**
Sabit	**60**	**3**	**1/30**	**800**

Çizelge 4.4'ten görüleceği üzere 60 ℃ sıcaklık, 3M konsantrasyonda, 1/30 katı/sıvı oranında ve 800 devir/dakika karıştırma hızında parametreler sabit olarak belirtilmiştir. Şekil 4.12.-15 verileri kapsamında en yüksek verime bu parametrelerde ulaştığı görüldü. Baca tozunun optimum şartlarda H_2SO_4çözeltisindeki çinko liç veriminin zamana bağlı grafiği Şekil 4.11'de verildi.



Şekil 4.11. Baca tozunun optimum koşullarda sülfürik asit çözeltisindeki çinko verimi

Basamaklardaki çinko çözünme verimliliği aşağıdaki eşitlik (4. 1) ile hesaplandı.

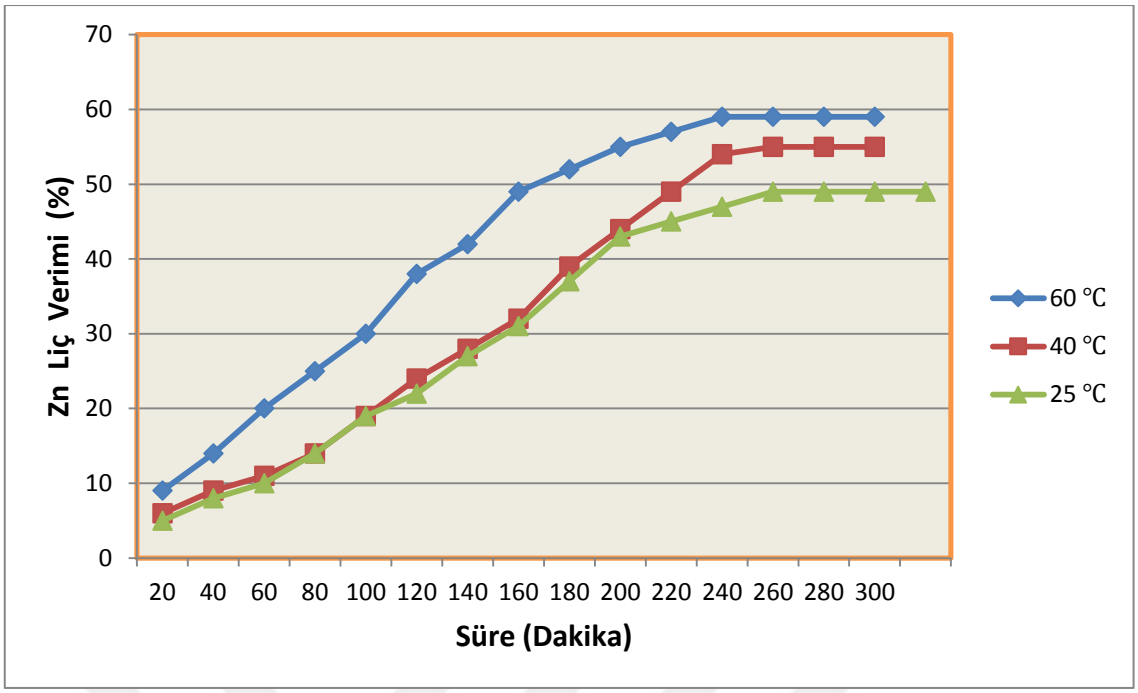
Liç Verimi (%) = [Çözeltideki Metal Miktarı (%) / Filtrasyon Sonrası Atıktaki MetalMiktarı(%)]x100 (4. 1)

4.2.3. Sıcaklığın Liç Verimine Etkisi

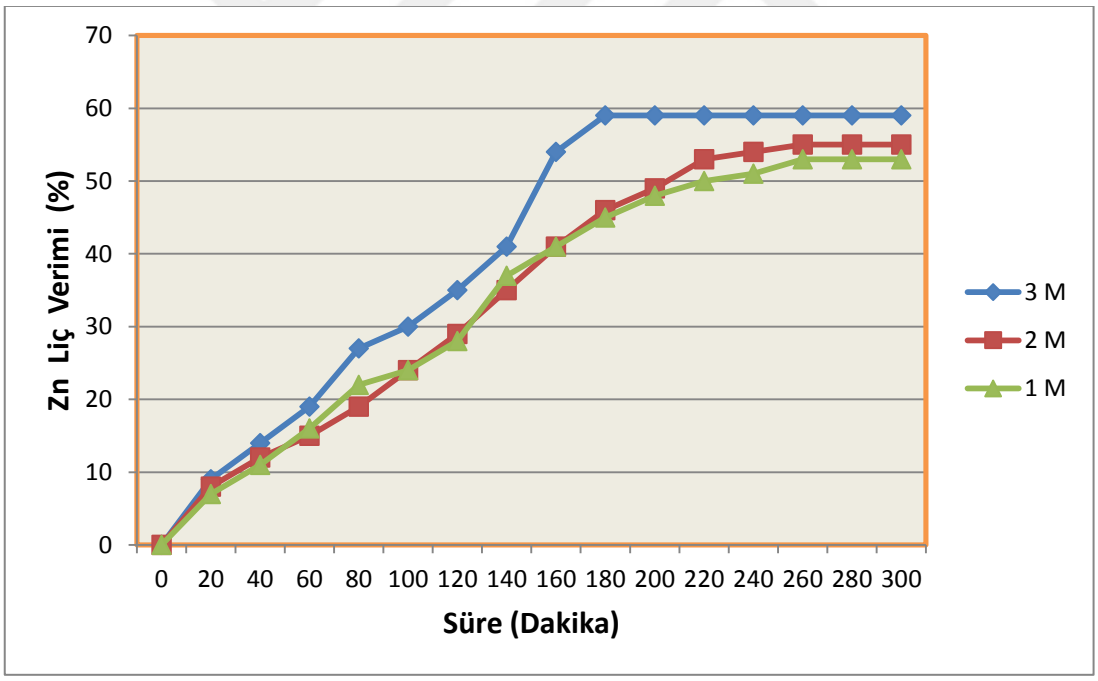
Çinko liç verimi çözelti sıcaklığına bağlı olarak yükselme göstermektedir.Şekil 4.12'de görüleceği gibi aynı süreler baz alındığında maksimum verim yüksek sıcaklıkta daha fazla elde edildi. Deney 3M, 600 dev/dak ve 1/10 K/S koşullarında yapıldı. İlk 20 dakika incelendiğinde verimde % 5 lik bir fark gözlendi. Çözelti doygunluğa ulaştıktan sonra verim sabit bir değerde kalmaktadır.

4.2.4. Konsatrasyonun Liç Verimine Etkisi

Şekil 4.13'ten net olarak görüldüğü üzere konsantrasyon etkisi Zn liç verimine doğrudan etki etmektedir. Maksimum verime ulaşma süresi önemli oranda azalmaktadır. Deney 60 ℃ sıcaklık, 600 dev/dak ve 1/10 K/S koşullarında yapıldı. %59 liç verimine 3M'lık çözelti ile 170 dakika civarında ulaşırken 1M'lık çözelti ile %50 liç verimine 230 dakikada ulaşılıp zaman kaybına neden olmaktadır.



Şekil 4.12. Sıcaklığın liç verimine etkisi

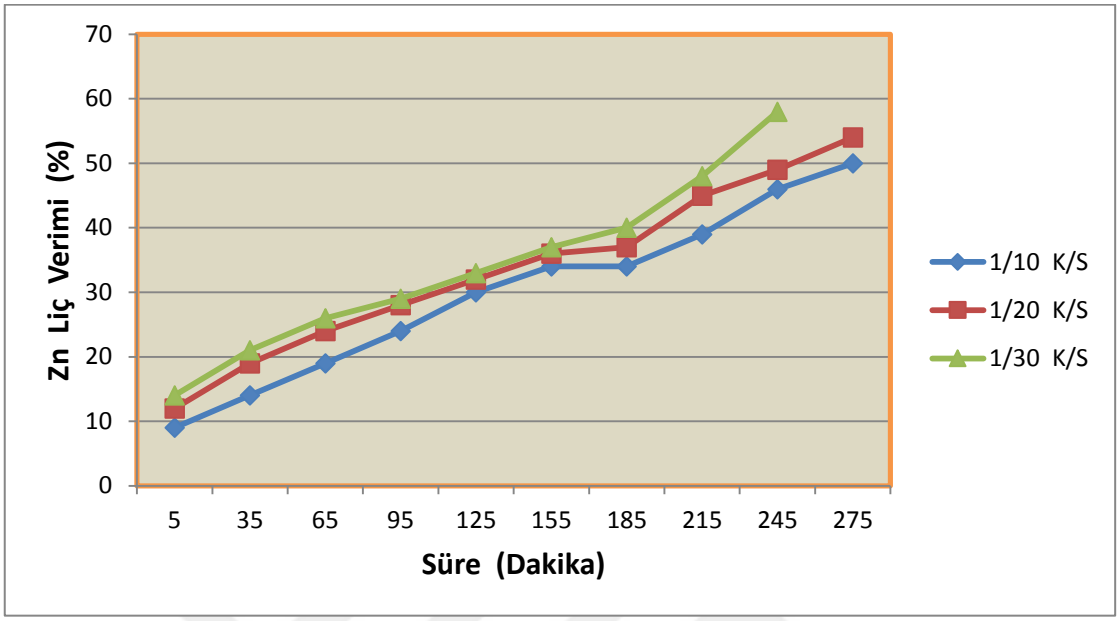


Şekil 4.13.Konsantrasyonun Liç Verimine Etkisi

4.2.5. Katı-Sıvı Oranının Liç Verimine Etkisi

K/S oranı liç verimine etkisi Şekil 4.14'te verildi. Oran düştükçe çözünme daha fazla olup çözeltiye geçen çinko miktarı artmaktadır. Deney 60 ℃ sıcaklık, 800 dev/dak ve 3M

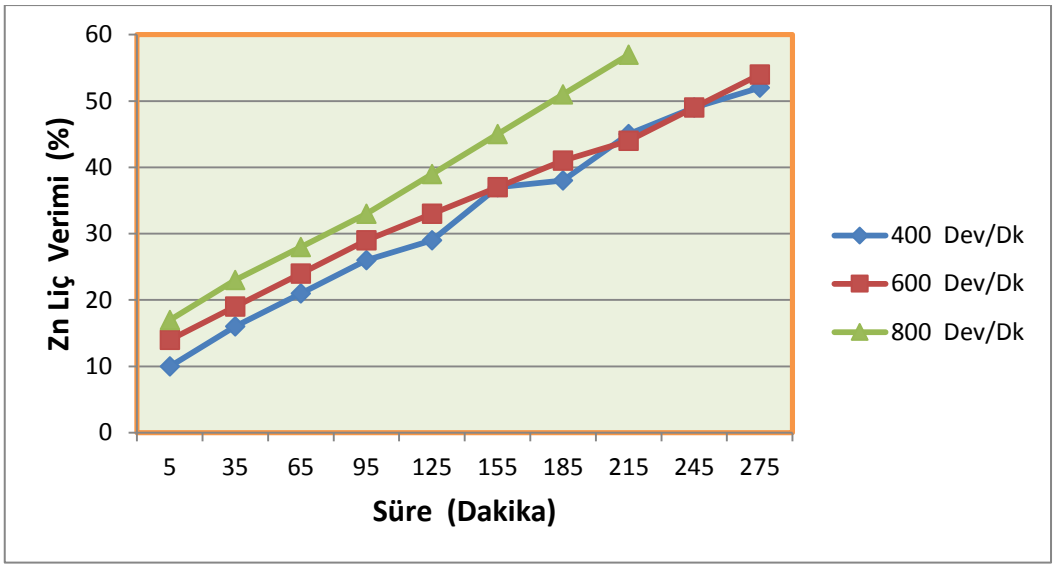
konsantrasyon koşullarında yapıldı. Daha fazla miktardaki asit daha az katı ile reaksiyona girip verimi arttırmaktadır.



Şekil 4.14. Katı-sıvı oranının liç verimine etkisi

4.2.6. Karıştırma Hızının Liç Verimine Etkisi

Karıştırma hızının liç verimine etkisi Şekil 4.15.'te verildi.Baca tozu parçacıkları ufak taneli olması nedeni ile karıştırma hızı çözünmeye önemli ölçüde etki etmektedir. Küçük boyuttaki parçacıklar fazla karıştırma ile asitle daha çok temas imkânı bulup çözünme artmaktadır. Şekil 4.15.'te karıştırma başlangıcındaki verimlere baktığımızda hıza bağlı liç % olarak fazla iken zaman ilerledikçe aradaki fark düşmeye başlamıştır. Deney 60 ℃ sıcaklık, 3M konsantrasyon ve 1/30 K/S koşullarında yapıldı. Bu da asit ve tozun temas yüzeyinin karıştırmaya bağlı olarak etkileşimlerinin değiştiğini göstermektedir.



Şekil 4.15. Karıştırma hızının liç verimine etkisi

4.3. Elektro-Kazanım Deneyleri

Sülfürik asit çözeltisinde çözünmüş olan çinkoyu almak için elektro-kazanım işlemi gerçekleştirildi. Deneylerde kurşun anot ve alüminyum katot kullanıldı. Deneye başlamadan önce katot yüzeyi temizlendikten sonra saf su ve aseton ile yıkanıp etüvde kurutuldu. Farklı çalışmalar baz alınarak çözelti sıcaklığı 40°C elektrot üzerinde biriktirme süresi 4 saat, verilecek olan doğru akım 1000 mA olarak belirlendi. Elektrotlar arası mesafe 4 cm olarak ayarlandı.

Deney öncesi ve sonrası katot kütleleri tartılıp aradaki fark biriken çinko miktarı (M') olarak hesaplandı. Ayrıca Faraday Kanunu eşitliğine göre, teorik olarak katotta biriken çinko miktarı (M) denklem (4. 2)'den hesaplanmıştır.

$$M=\frac{I.t.A}{n.F} \qquad (4.\ 2)$$

I = Akım şiddeti (Amper)

t = Zaman (saniye)

n= Ekivalent başına elektron sayısı

A = Atom kütlesi

F = Faraday sabiti (96500, Coulomb)

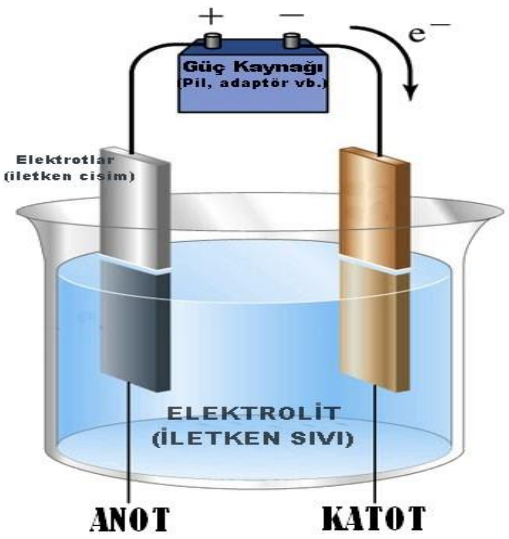
Teorik olarak hesaplanan çinko miktarı ve katotta biriken çinko miktarı arasındaki oran akım verimini vermektedir. Akım verimi (4. 3) eşitliğine göre hesaplandı.

$$V=\frac{M'}{M} X\ 100 \qquad (4.\ 3)$$

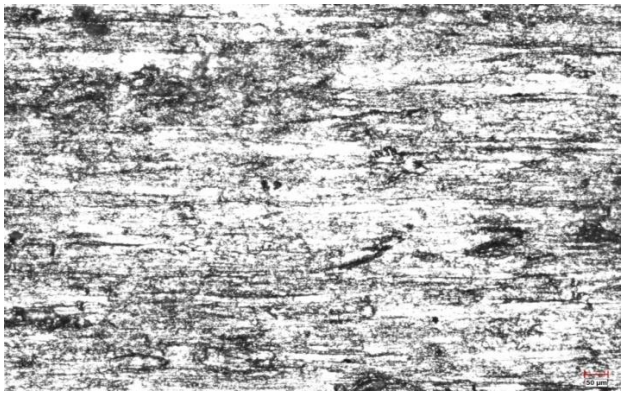
(4.3) denkleminde değerler yerine konduğunda akım verimi yaklaşık % 50 olarak bulundu.

Şekil 4. 17 - 20'de elektroliz işleminde kullanılan alüminyum katot fotoğrafları, optik mikroskop görüntüleri verildi. Elektro kazanım reaksiyon basamağı (4.4)'te, şematik görüntüsü ise Şekil 4.16'da verildi.

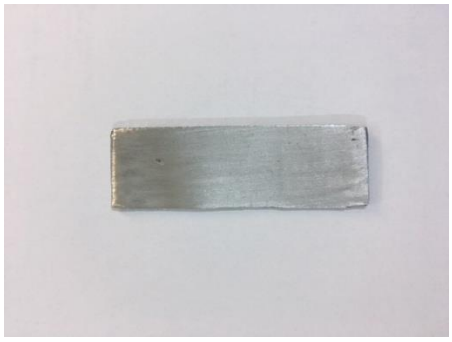
$$ZnSO_4 + H_2O + Enerji \leftrightarrow Zn + H_2\ SO_4 + 1/2\ O_2 \qquad (4.\ 4)$$



Şekil 4.16. Elektro kazanım deney şematik görüntüsü



Şekil 4.17.Elektro kazanım öncesi alüminyum katot optik mikroskop görüntüsü

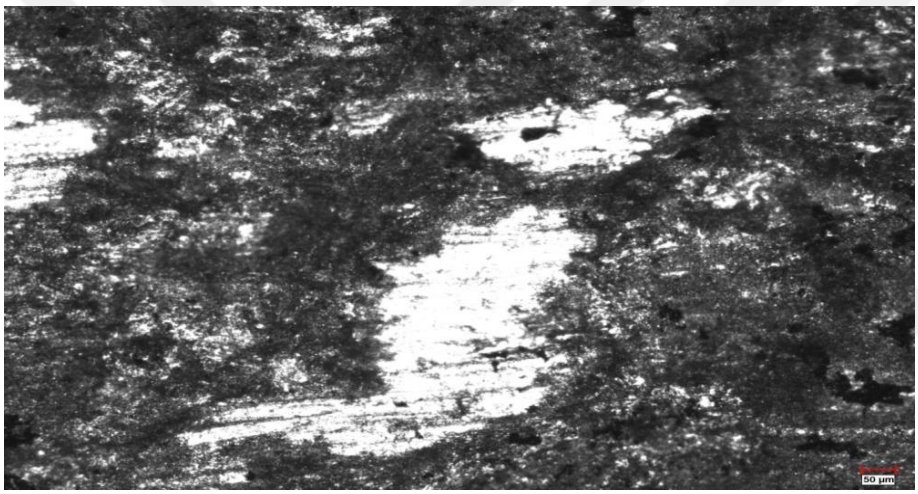


Şekil 4.18. Elektro kazanım öncesi alüminyum katot



Şekil 4.19. Elektro kazanım sonrası alüminyum katot

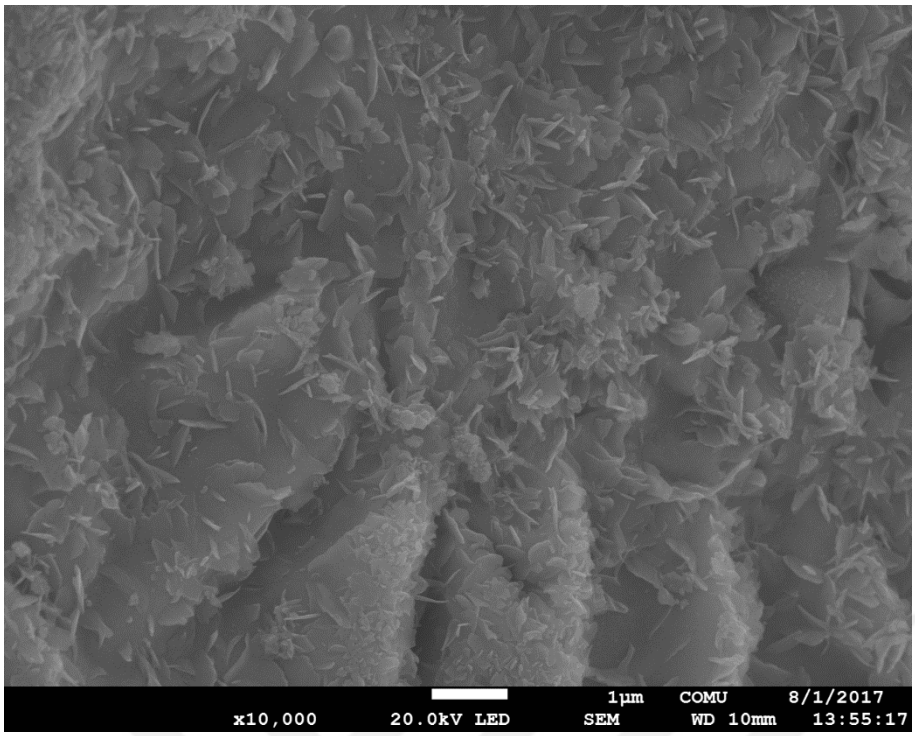
Alüminyum katot üzerinde biriken çinko partikülleri optik görüntü ile net olarak gözlendi.



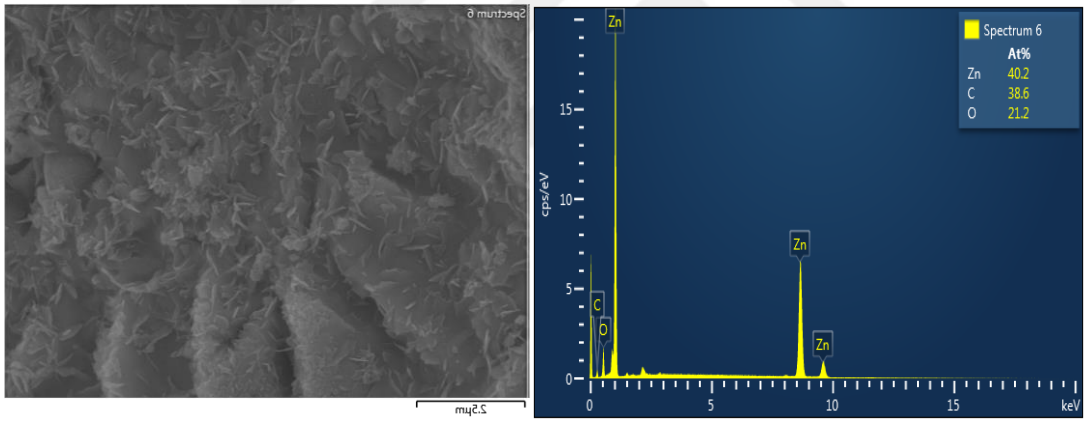
Şekil 4.20. Elektro kazanım sonrası alüminyum katot optik mikroskop görüntüsü

4.4. Toz Çinko Analizleri

Elektro kazanım sonrası alüminyum katot üzerinde biriken çinko partiküllerinin Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüsünü analiz ettiğimizde çözelti içerisinden yüksek miktarda çinkonun alındığı gözlendi. Toz halindeki çinkonun SEM görünümü Şekil 4.21'de verildi. Şekil 4.23'deki SEM EDX görüntüsüne ait spektrumda çinko metalinin yoğunluğu tespit edildi.



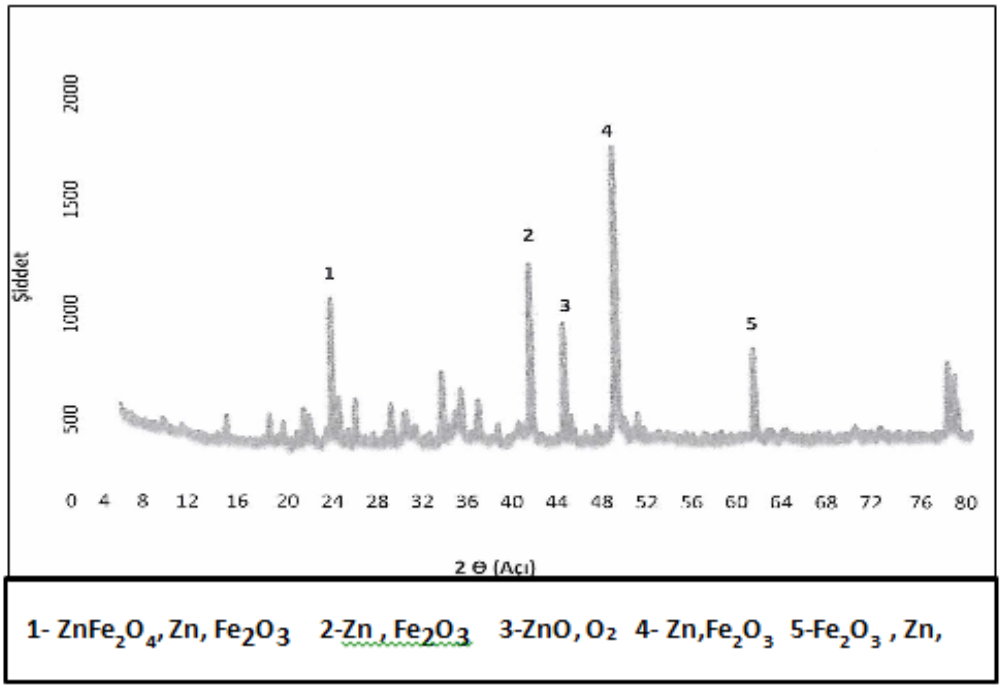
Şekil 4.21. Toz çinko SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüsü



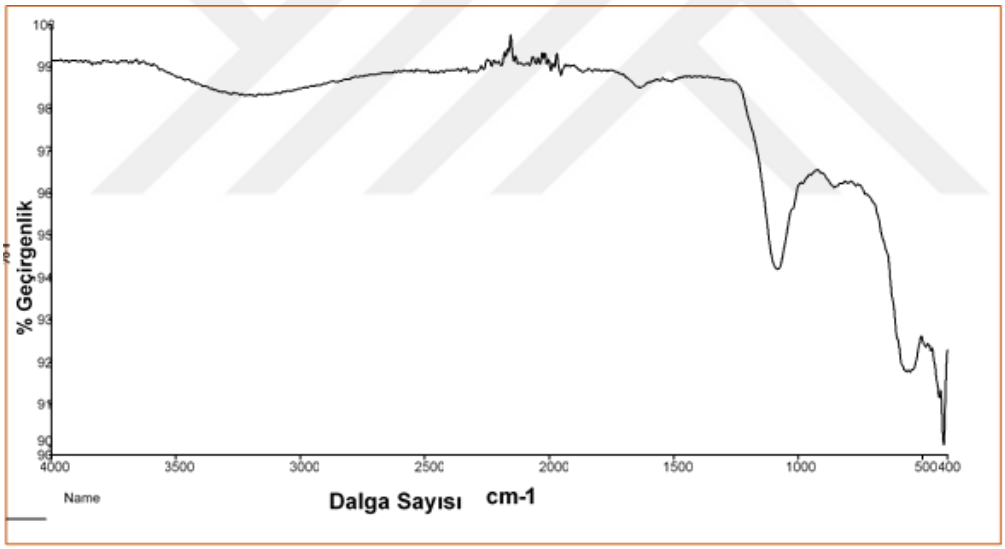
Şekil 4.22. Çinko SEM EDX görüntüsüŞekil 4.23. Çinko SEM EDX spektrumu

Elektro Kazanım sonrası elde edilen çinkonun X-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazı ile yapılan analiz sonucu Şekil 4.24'te verildi. Analiz sonucunda oluşan pik noktaları incelediğimizde çinkonun literatür değerleri ile örtüştüğü görüldü (Badshah ve ark, 2013).

Şekil 4.25'te çinkoya ait FT-IR spektrumu verildi. 500-400 cm^{-1}aralığında çinkonun eğilme titreşimi gözlendi. Liç sonrası elektro-kazanım ile elde edilen ürünün yüksek oranda çinko olduğu göstermiştir.



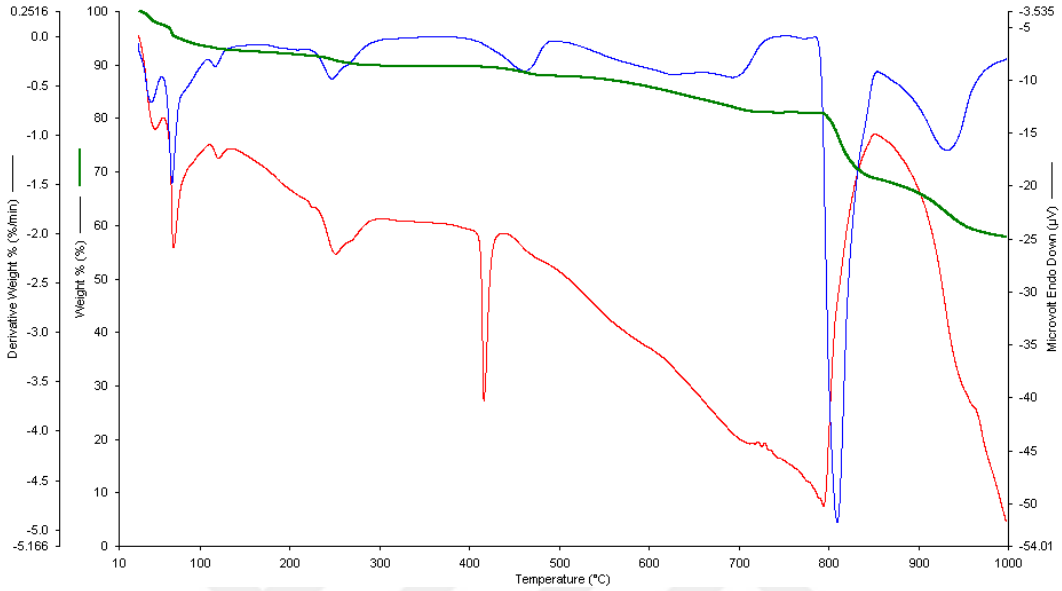
Şekil 4.24. Çinko XRD eğrisi



Şekil 4.25. Elektro kazanım sonrası elde edilen çinkonun FT-IR spektrumu

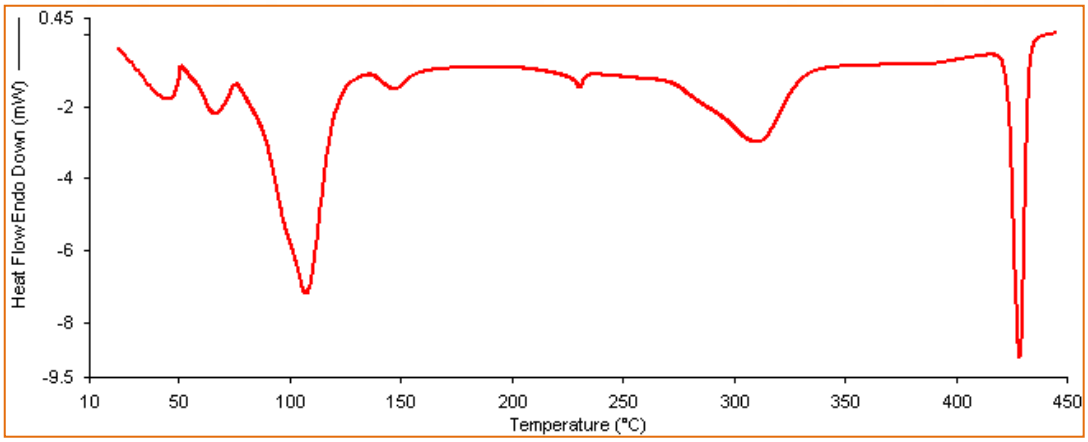
Elektro kazanım sonrası elde edilen çinkonun TG-DTA-DTG ve DSC eğrileri sırasıyla Şekil 4.26ve 4.27'de verildi. Elektro kazanım sonrası yapılan termal analizlerine göre gözlenen ilk bozunma sıcaklığı (T_{on}) 220 ºC ve1000˚C'deki kalıntı miktarı % 66,08 dir. 220 ºC'ye kadar kayıp ise %8,28 olarak bulundu. %20 kütle kaybı 822 ˚C'de gözlendi. Maksimum bozunma sıcaklıkları ise T_{max1}=247 ˚C, T_{max2}= 462 ˚C ve T_{max3}=809 ˚C T_{max4}=932˚C olarak DTG eğrisinden hesaplandı. DTA eğrisinde 240˚C ve 414˚C de endotermik pikler gözlenirken, 860 ˚C'de ekzotermik bir pik gözlendi. DSC eğrisi

incelendiğinde 108°C'de endotermik bir değişim olduğunu, 27,544 J/g bir ısı farkı gerçekleştiği gözlendi. Benzer şekilde 310°C ve 429°C'de iki endotermik pikler gözlendi ve sırası ile 12,91 J/g ve 10,548 J/g ısı farklarının gerçekleştiği gözlendi.



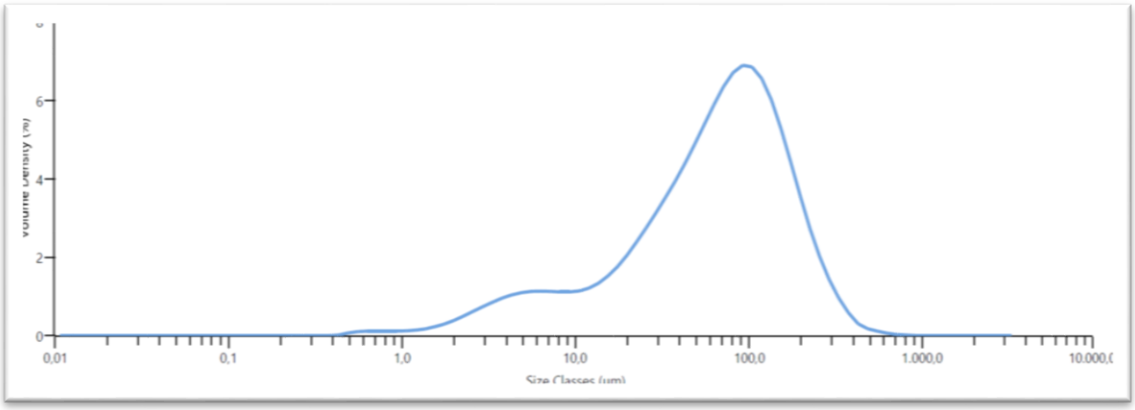
(TG; ——— DTG; ——— DTA; ———)

Şekil 4.26. Elektro kazanım sonrası elde edilen çinkonun TG, DTG ve DTA eğrileri

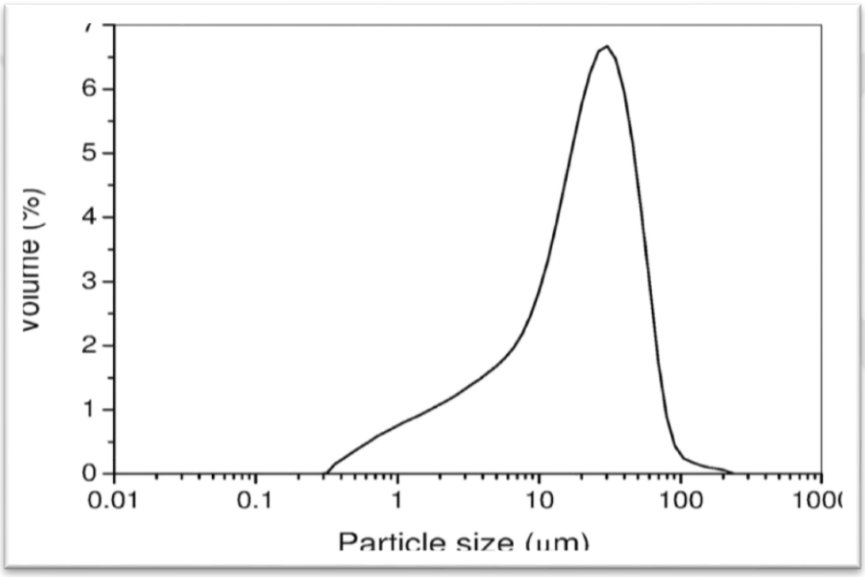


Şekil 4.27. Elektro kazanım sonrası elde edilen çinkonun DSC eğrisi

Toz halinde elde edilen çinkonun tane boyut analizi Şekil 4.28'de verildi. Ortalamanın 100 µm büyüklüğünde olduğu gözlendi. Yüksek yoğunlukta pik yapan tanecik sayısı, tozun büyük oranda çinko içerdiğini göstermektedir. Literatür değerlerine göre çinko parça boyutunun 150 µm altında olması deneysel olarak kanıtlanmıştır Şekil (4.29).



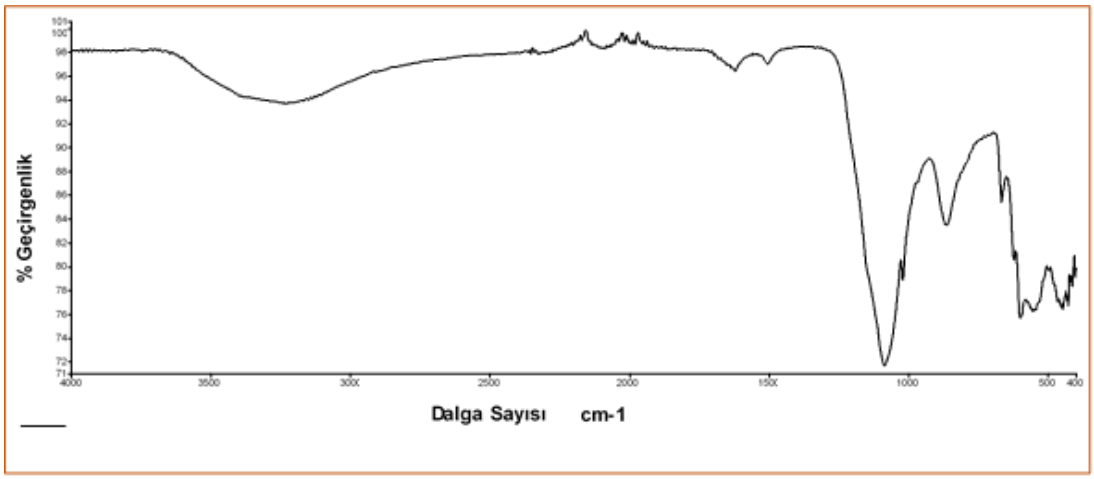
Şekil 4.28. Elektro kazanım sonrası elde edilen çinkonunboyut dağılım oranları



Şekil 4.29. Yayınlanmış bir çalışmanın çinkonun partikül boyutu eğrisi (Nanda, 2015)

4.5. Çinko Oksit Bileşiği Analizleri

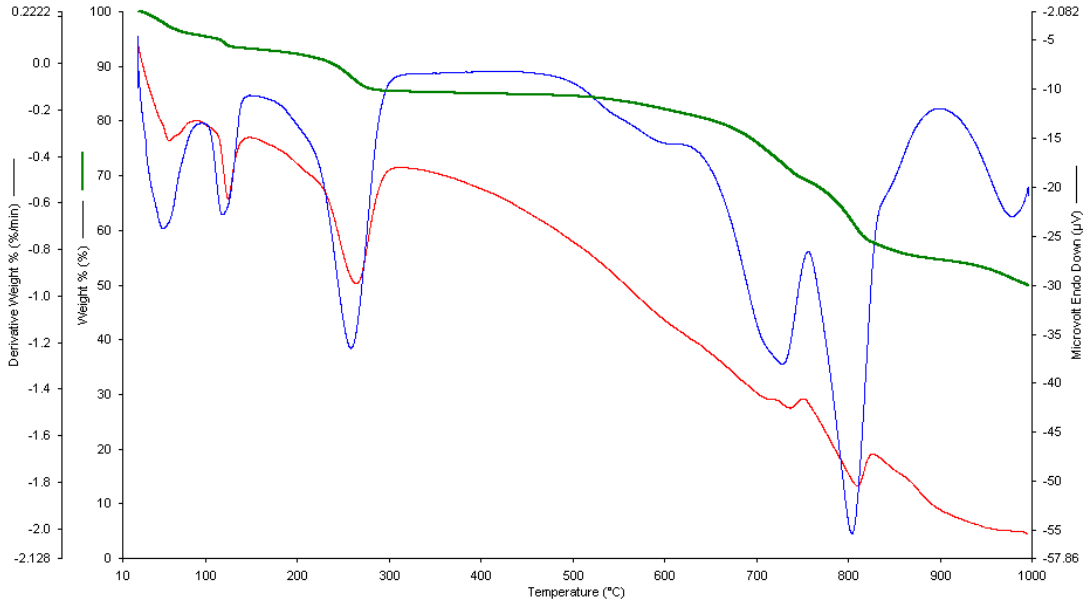
Liç çözeltisi içerisinden çinko alındıktan sonra kurutularak içeriğindeki çinko oksit ayrıştırma safhasına geçildi. Ocakta 900 ºC' ye kadar yüksek sıcaklık altında kurutma ve termal parçalanma işlemleri gerçekleştirildi. Gazlaşma sıcaklığına gelen çinko oksit soğutularak toz şeklinde elde edildi. Çinko oksit bileşiğine ait FT-IR spektrumu Şekil 4.30'daverildi. Farklı dalga sayısı aralıklarında gerilme ve eğilme titreşimleri gözlendi. FT-IR spektrumunun 400-500 cm^{-1} şiddetli bir bant gözlendi. Bu spektrumun literatür değeri ile uyumlu olduğu görüldü (Özbay, 2014). Spektrumda farklı şiddette bant aralıkları gözlendi, bu da bileşikteki bazı metallerin çinko oksit ile birlikte alındığı, çinko oksitin % yüz oranında saf olmadığı söylenebilir.



Şekil 4.30. Çinko oksit bileşiğinin FT-IR spektrumu

Elektro kazanım sonrası elde edilen çinko oksit bileşiğinin TG-DTA-DTG ve DSC eğrileri sırasıyla Şekil 4.3 ve 4.32'de verildi. Şekil 4.31'deki TG eğrisine göre, gözlenen ilk bozunma sıcaklığı (T_{on}) 232 ºC ve %20 kütle kayıp 720˚C de gözlendi. 1000˚C'deki kayıp miktarı ise % 43,20 olarak bulundu. 150 ºC' ye kadar kütle kaybı ise %7 olarak hesaplandı. 150˚C – 445˚C arasında I. basamakta %8,3 kütle kaybı gözlenirken, 445˚C – 895˚C arasında II. basamakta ise %30,16 kütle kaybı, 895˚C – 1000˚C arasında III. basamakta%4,76 kütle kaybı gerçekleşti. Maksimum bozunma sıcaklıkları ise T_{max1}=257 ˚C, T_{max2}= 725 ˚C ve T_{max3}=802 ˚C T_{max4}=975˚C olarak DTG eğrilerinden belirlendi.

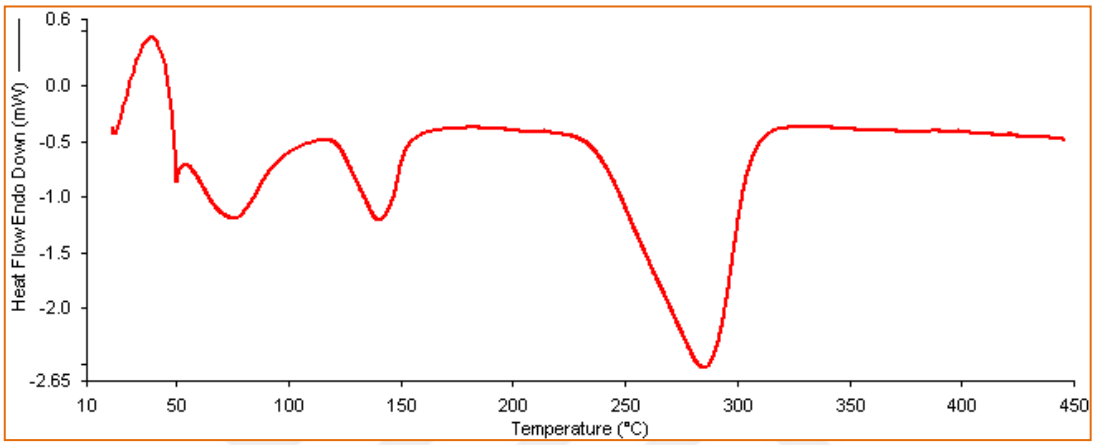
DTA eğrisinde ise 264˚C ve 810˚C de iki tane endotermik pik varlığı gözlendi.



(TG; ——— DTG; ——— DTA; ———)

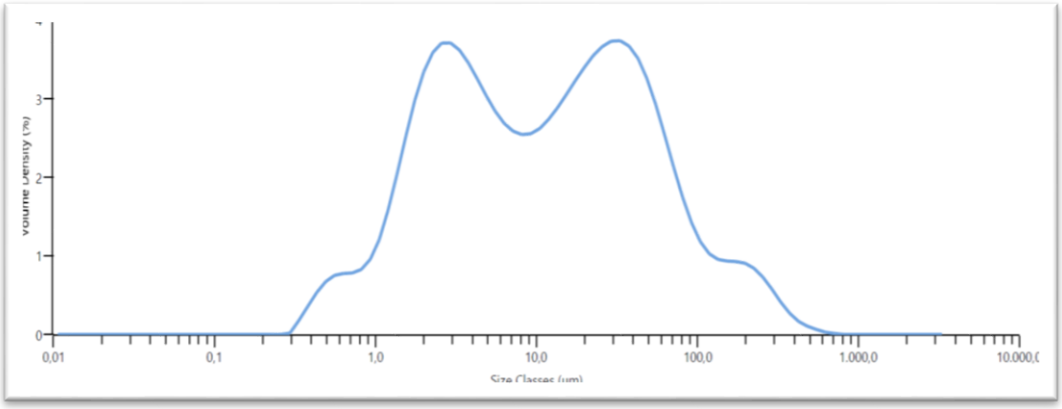
Şekil 4.31. Çinko oksit bileşiğinin TG, DTG ve DTA eğrileri

Çinko oksit bileşiği elde edildikten sonra yapılan DSC termal analiz sonucu Şekil 4.32'deki eğri ile verildi. 76°C'de endotermik bir değişim olduğunu, 3,2542 J/g bir ısı farkı gerçekleştiği gözlendi. Benzer şekilde 140°C ve 285°C'de iki tane endotermik pik gözlendi ve sırası ile 3,8354 J/g ve 22,0601 J/g ısı farkları gerçekleştiği hesaplandı. Farklı sıcaklık değerleri belli bir miktar adsorbe ve hidrate suyun yapıda olduğunu göstermektedir. Bu bileşiğin erime sıcaklığı 285°C olarak bulundu.

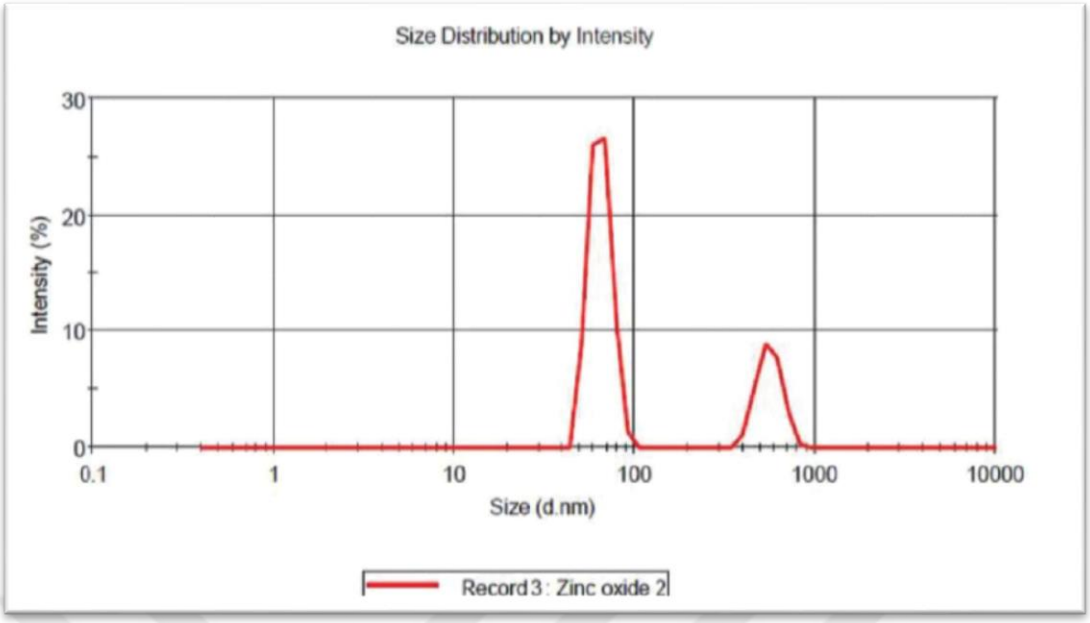


Şekil 4.32. Çinko oksit bileşiğinin DSC eğrisi

Çinko oksit bileşiğinin partikül boyutu değişimi Şekil 4.33'te verildi. Grafikte iki pik noktası gözlendi. Piklerin 5 µm ve 70 µm değerlerinde yoğunlaştığı ve toz içerisinde farklı partikül boyutlu ZnO bileşikleri olabilir. Şekil 4.34'te daha önceki bir çalışmanın partikül boyutu dağılımı verilmiştir. Her iki analizde de benzer piklerin yakın değerlerde örtüştüğü söylenebilir.

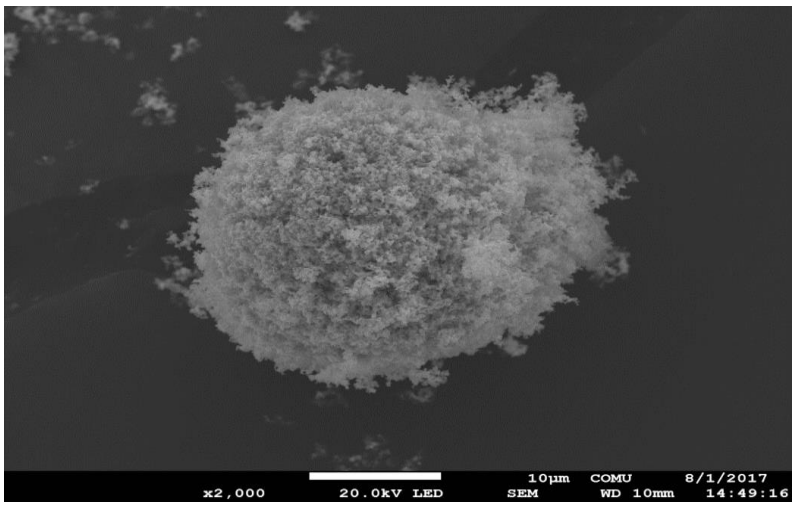


Şekil 4.33. Çinko oksit bileşiğinin partikül boyutu

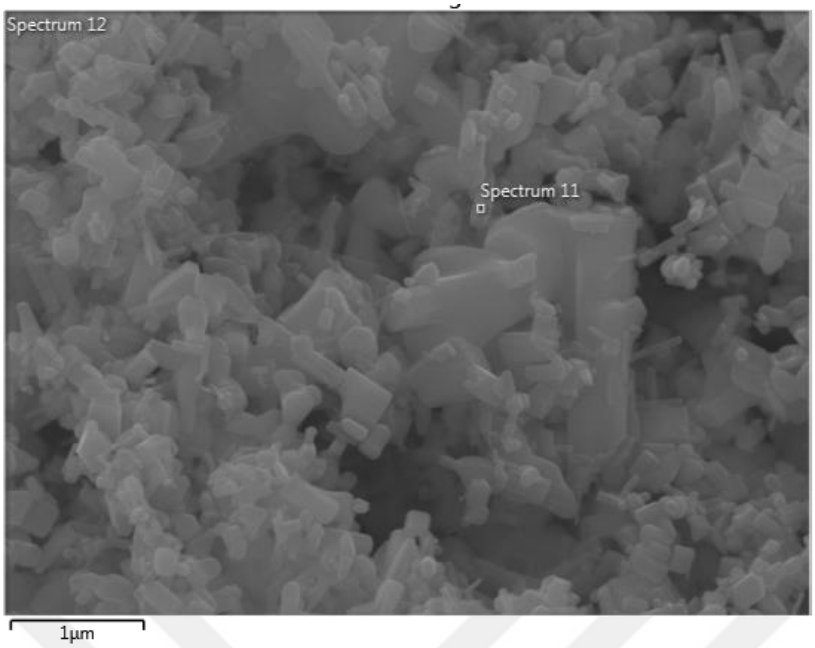


Şekil 4.34. Çinko oksit bileşiğinin partikül boyutu dağılımı (Nanda, 2015)

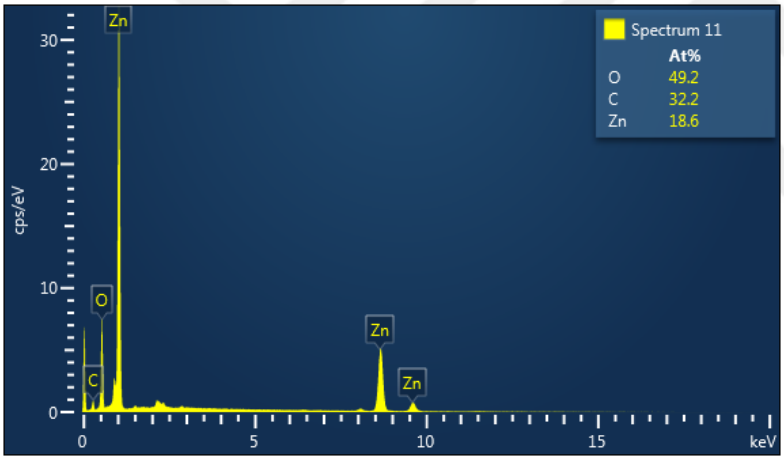
Liç çözeltisinden çinko alınması ile çözelti içerisinde kalan çinko oksit bileşiğinin kavurma sonrası farklı büyütmelerdeki Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) görüntüleri Şekil 4.35, Şekil 4.36'da ve EDX görüntüsüne ait spektrum Şekil 4.38'de verildi. Spektrumda çinko elementinin yoğunluğu tespit edildi. Bulunan bu değerlere göre baca tozundan ZnO bileşiğinin ayrıştırıldığı söylenebilir.



Şekil 4.35. Çinko oksit SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüsü



Şekil 4.36. Çinko oksit bileşiğinin 1µm'lik SEM görüntüsü



Şekil 4.37. Çinko oksit bileşiğinin SEM EDX spektrumu

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Elektrik Ark Ocağı baca tozunun geri dönüşümü için metal kazanım prosesi uygulandı. Toz bileşiminde yer alan çinkonun saf olarak elde edilmesi için bir takım deneysel çalışmalar laboratuar ortamında yapıldı. Çalışmalara başlamadan önce XRF cihazında atık karaterizasyonu belirlendi.Asit liçine başlamadan önce tozdaki kloru uzaklaştırmak için su liçi uygulandı. %96'lık sülfürik asit (H_2SO_4) çözücü olarak kullanıldı. En verimli asit konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızları belirlenerek liç prosesi gerçekleştirildi. Asit liçi işlemlerinde baca tozundaki çinkonun ortalama %60 civarı çözelti içerisinde çözündüğü XRF ile belirlendi. Baca tozu bileşiminde çok miktarda metal olması sebebi ile çözelti verimi çinko açısından daha yüksek oranlarda gözlenmedi.

Liç çözeltisi içerisinde çözünen çinkonun tozdan uzaklaştırılması ile çözünmeden çöken kısımda çinko oksit oranın arttığı gözlendi. Çözelti kurutulup yüksek sıcaklıkta kavurma işlemine tabi tutuldu ve daha sonra çinko oksit soğutulup toz halinde elde edildi.

Asit liç çözeltisi bir süre bekleme ve filtrasyon işleminden sonra elektro-kazanım için son aşamaya geçildi. Elektro-kazanımda çinko metalinin alüminyum katot yüzeyinde birikimi sağlandı. Deney öncesi ve sonrasında katot kütlesindeki değişim elde edilen çinko miktarı olarak belirlendi. Çözeltide çözünmüş olan çinko miktarının yaklaşık yarısı geri dönüşüm olarak elde edildi. Geri kalan miktar çözeltideki safsızlıklar ve diğer metallerin etkisi ile alınamadı. Elektro-kazanım verimini arttırmak için birkaç aşamalı saflaştırma işlemleri gerektiği sonucuna varıldı. Endüstriyel proses uygulamalarında liç ve elektro-kazanım verimleri sürekli bir döngü sistemi ile maksimuma ulaştırılabilir.

KAYNAKLAR

Addemir O., Açma E., Arslan C., "Çinko", 3/1995, ISBN: 975-7397-41-5, İstanbul: Sistem Yayıncılık.

Badshah A., Ahmed F., Altaf A., Ullah S., Raza R., Lal B., Hussain R., 2013, Solvothermal Preparation of ZnO Nanorods as Anode Material for Improved Cycle Life Zn/AgO Batteries, İslamabad Üviversitesi, Pakistan

Barrnitt E.C., Nenniger, E.H., Ziewinski, D., 1992. A Hydrometallurgical Process to Treat Carbon Steel Electric Arc Furnace Dust. Hydrometallurgy 30 (1–3), 59–68.

Dış Ticaret İstatistikleri, www.tuik.gov.tr.

Dvorak P., Jandová, J., 2005. Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Hot Dip Galvanizing Ash. Hydrometallurgy 77 (1–2), 29–33.

Graf G.G. (1996). Zinc. B. Elvers, S. Hawkins, (Ed.) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. (A28), sayfa (509-530), VCH: Weinheim, Almanya.

Guy S., Broadbent C.P., Lawson G.J., (1983) "Cupric Chloride Leaching of a Complex Copper / Zinc / Lead Ore" Hydrometallurgy v.10, p. 243-255,

Güler E.,(2008), Çinko Tesisi Liç Artıklarından Metal Kazanım Yöntemlerinin Araştırılması, Proje Çalışması, Dokuz Eylül Üniversitesi, TÜRKİYE.

Jha M.K., Kumar, V., Singh, R.J., (2001). Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Industrial Wastes, Resources Conservation and Recycling 33:1-22.

ILZSG, International Lead and Zinc StudyGroup,http://www.ilzsg.org/static/statistics.aspx?from=1.

Machado JG., Brehm A., Moraes C., Santos CA., Vilela A., Cunha B., 2006 Chemical, Physical, Structural and Morphological Characterization of the Electric Arc Furnace Dust, Federal Rio Grande Üniversitesi, Brezilya

Matil, (27 Ocak 2017). http://www.matil.org/tr/haberler/celik-sektoru/2016-yilinda-dunya-ham-celik-uretimi-08-oraninda-artti-793.html.

MTA, http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/maden-rezervleri

Morgan S.W.K.,(1985). Zinc and Its Alloys and Compounds, Chichester, İngiltere

Nanda A., 2015 Synthesis of Highly Dispersed Zinc Oxide Nanoparticles Through Ultrasonication Assisted by Hydrothermal Treatment: A Novel Approach, Maharshi Dayanand University, Rohtak, Hindistan.

Nesbitt C. ve Xue, S., 1995, Recycling of Base metals from Metal Wastes of Brass Foundries, Treatment and Minimization of Heavy Metal-Containing Wastes Conf., Las Vegas, Amerika, Sayfa: 43–56.

Özbay E., Gülce H., (2014), Çinko Oksit Nanopartikülleri Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tez Çalışması, Selçuk Üniversitesi, Türkiye.

Rabah M.A., El-Sayed, A.S., 1995. Recovery of Zinc and Some of Its Valuable Salts From Secondary Resources and Wastes. Hydrometallurgy 37 (1), 23–32.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: İsa ARDA

Doğum Yeri: Tutak

Doğum Tarihi: 09/05/1981

Askerlik Durumu: 31.07.2006-18.01.2007,K.K.Lojstk.Kom.Krgh NATO Standartlar Bürosu,NSA- NATO Tercümanı-İngilizce, ANKARA

Medeni Durum: Evli

EĞİTİM DURUMU

2000 - 2005 : ORTA DOĞU TEKNİK ÜNİVERSİTESİ, Kimya Mühendisliği

1993 - 2000 : Milli Piyango Anadolu Lisesi (Ortaokul+Lise)/Çanakkale

EĞİTİM ve SEMİNERLER

- Malzeme Güvenlik Bilgi Formu Hazırlama yetki sertifikası (MSDS)
- Mühendislik Ekonomisi ve İşletme Yönetimi Sertifikası, Avrasya Danışmanlık.
- SAP PM Modulü Bilgi Sistemleri
- İşçi Güvenliği ve Sağlığı & Mevzuatları
- Proses Yönetimi & Geliştirme
- Alternatif Enerji Kaynakları (Hidrojen pilleri)
- Personel Motivasyon Teknikleri
- İş Etiği & Ahlak
- Proses Verimliliği ve Sürdürülebilirliği
- Kömür Teknolojisi ve Termik Santral Verimlilik Faktörleri
- Proses Suyu Filtrasyon Teknolojileri & Sistem Tasarımı
- EN 16001 Enerji Yönetim Sistemleri Temel Eğitimi
- ISO 50001 Enerji Yönetimi
- ISO 9001-2015 Kalite Sistemleri
- ISO 14001-2015 Çevre Yönetim Sistemi

- OHSAS 18001 İşyeri İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği saha uygulamaları
- Emisyon Gaz Analiz Sistemleri
- Yatırım Planlama
- Makine & Ekipman Seçimi ve Montajı
- Kök-Neden Analizi
- ISO 9001-2015, ISO 14001-2015 İç Tetkik Eğitmeni
- Genel Metroloji ve Kalibrasyon Eğitimi
- QDMS (Quality Documentation Management System) Entegre Süreç Yönetimi
- Kurumsal Risk Yönetimi

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

İ. Arda, İ. Kaya, Elektrik Ark Ocağı Baca Tozundan Çinko Oksit ve Çinko' nun Ayrıştırılması, 15-16 Mayıs 2017, Trakya Üniversiteler Birliği İkinci Lisansüstü Öğrenci Kongresi, Edirne Türkiye.

İŞ DENEYİMİ

- İÇDAŞ Demir-Çelik Enerji Tersane A.Ş, 2009- , Çanakkale
- Hava Ayrıştırma Fabrikaları Sorumlusu
- Sınai Gaz Tüpleri Kontrol Takip Sorumlusu
- İÇDAŞ-Teknopark Sorumlusu
- Güvenlik Bilgi Formları (GBF) Sorumlusu

- Susurluk Şeker Fabrikası, 2007-2009, Balıkesir
- Baştaş Çimento Fabrikası, Staj, Ankara
- MKE Barutsan Fabrikası, Staj, Ankara
- 5 KW'lık hidrojen bazlı "Fuel Cell" yakıt hücresi teorik tasarım projesi, Ankara
- Part-time, Özel Ders Öğretmenliği (İlköğretim-Lise), Ankara
- Part-time, İlaçlama Firması kontrol görevlisi, Ankara

İLETİŞİM

E-posta Adresi :isa.arda@icdas.com.tr