



MARMARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



WAEŁZ OKSİTTEN  
HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE  
SIFIR ATIKLI METAL ÇİNKO ELDESİ

MEHMET TALHA BOZKURT

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Yüksek Lisans Programı

DANIŞMAN

Doç. Dr. Elif UZUN KART

İSTANBUL, 2025

# MARMARA ÜNİVERSİTESİ

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Öğrencisi Mehmet Talha BOZKURT'un "Waelz Oksitten Hidrometalurjik Yöntemlerle Sıfır Atıklı Metal Çinko Eldesi" başlıklı tez çalışması, XXX tarihinde savunulmuş ve jüri üyeleri tarafından başarılı bulunmuştur.

### Jüri Üyeleri

Prof.Dr. Adı SOYADI (Danışman)  
Marmara Üniversitesi ..... (İMZA).....

Doç.Dr. Adı SOYADI (Üye)  
Marmara Üniversitesi ..... (İMZA).....

Dr. Öğr. Üyesi Adı SOYADI (Üye)  
Marmara Üniversitesi ..... (İMZA).....

### ONAY

Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/02/2025 tarih ve 2025/05-02 sayılı kararı ile Mehmet Talha BOZKURT'un Metalurji ve Malzeme Mühendisliği (Türkçe) Programında Yüksek Lisans derecesi alması onanmıştır.

**Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü**

**Prof. Dr. Adı SOYADI**

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tezimin seçiminde ve hazırlanmasında değerli bilgi ve önerileriyle çalışmalarına yön veren saygıdeğer Doç. Dr. Elif UZUN KART hocama teşekkürlerimi borç bilirim.

Okul hayatım boyunca beni destekleyen sevgili aileme ve yüksek lisans tez aşamasında destekleyen sevgili eşime teşekkürlerimi sunarım.

Ocak 2025

Met.Müh. Mehmet Talha BOZKURT



# İÇİNDEKİLER

1. BÖLÜM: GİRİŞ.....	1
1.1. Çinko'nun Endüstriyel Uygulamalardaki Genel Bakışı.....	1
1.1.1. Modern endüstride çinko'nun rolü .....	1
1.1.1.1. Çinko'nun çeşitli sektörlerde kullanımı .....	1
1.1.1.2. Çinko'nun korozyon direnci ve çeliğin korunmasındaki önemi.....	2
1.1.2. Çinko'nun Küresel Talebi ve Tedarik Zinciri.....	2
1.1.3. Çinko üretiminin çevresel etkileri.....	4
1.2. Waelz Oksit'in Çinko Geri Kazanımındaki Yeri.....	5
1.2.1. Waelz prosesi: tarihsel ve modern uygulamalar .....	5
1.2.2. Waelz oksitin bileşimi ve özellikleri.....	6
1.2.3. Waelz oksitin döngüsel ekonomideki önemi.....	8
1.3. Araştırmanın Motivasyonu ve Hedefleri .....	10
1.3.1. Çevresel ve ekonomik gerekçeler.....	10
1.3.2. Araştırma hipotezleri ve anahtar sorular .....	12
1.3.3. Araştırma yönteminin ana hatları .....	14
1.4. Çinko Üretimi ve Geri Dönüşümü.....	17
1.4.1. Birincil çinko üretimine genel bakış.....	17
1.4.2. İkincil çinko geri kazanımındaki gelişmeler .....	19
1.5. Waelz Prosesi ve Waelz Oksit.....	22
1.5.1. Waelz prosesinin temel ilkeleri .....	22
1.5.2. Waelz oksitin özellikleri ve zorlukları .....	25
1.5.3. Waelz oksitin endüstriyel ve çevresel uygulamaları .....	28
1.6. Hidrometalurjik Yöntemlerle Çinko Geri Kazanımı .....	30
1.6.1. Hidrometalurjik proseslere genel bakış.....	30
1.6.2. Asit liçi ile çinko geri kazanımı.....	32
1.6.3. Katı-sıvı ayırma teknikleri .....	36
1.7. Çinko Elektrolizinde Safsızlıkların Giderilmesi.....	38
1.7.1. Demirin kimyasal çöktürme ile uzaklaştırılması .....	38
1.7.2. Kurşun ve kadmiyumun sementasyon ile giderilmesi .....	40
1.7.3. Klorür ve florürün liç çözeltilerinde kontrolü .....	42
1.8. Sıfır Atık Yaklaşımları Metalurjik İşlemlerde .....	44
1.8.1. Metalurji endüstrilerinde sürdürülebilir uygulamalar.....	44
1.8.2. Waelz oksit işleminde yan ürünlerin değerlendirilmesi .....	46

1.8.3.	Çinko üretiminde çevresel yönetmelikler ve uyumluluk.....	48
2.	Bölüm 2 - Materyal ve Yöntem .....	50
2.1.	Giriş .....	50
2.2.	Malzemeler .....	50
2.2.1.	Waelz oksit .....	51
2.2.2.	Analitik teknikler .....	52
2.2.3.	Liç prosesi .....	53
2.2.4.	Safsızlıkların giderilmesi .....	58
2.2.5.	Elektrokazanım prosesi .....	60
3.	BÖLÜM: BULGULAR VE TARTIŞMA.....	61
3.1.	Giriş .....	61
3.2.	Waelz Oksit Karakterizasyonu Sonuçları .....	61
3.2.1.	XRD Sonuçları .....	61
3.2.2.	ICP Sonuçları.....	63
3.2.3.	SEM Sonuçları.....	65
3.2.4.	Tartışma.....	66
3.3.	Liç Sonuçları.....	67
3.3.1.	Zamana göre çinko geri kazanımı.....	67
3.3.2.	Katı-sıvı oranı ve asit konsantrasyonunun etkisi .....	68
3.3.3.	Tartışma.....	68
3.4.	Safsızlıkların giderilmesi sonuçları.....	70
3.4.1.	Demir çöktürme .....	70
3.4.2.	Kurşun ve kadmiyum sementasyonu .....	70
3.4.3.	Klor giderimi .....	71
3.4.4.	Tartışma.....	73
3.5.	Elektrokazanım Sonuçları .....	73
3.5.1.	Çinko geri kazanım verimliliği.....	73
3.5.2.	Çinko Birikimlerinin SEM Analizi.....	74
3.5.3.	Safsızlıkların Etkisi ve Kontrolü.....	75
3.5.4.	Tartışma.....	75
3.6.	Sonuç.....	76
3.6.1.	Geniş Etkiler ve Gelecek Çalışmalar .....	76
4.	Bölüm: SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME .....	79
4.1.	DeneySEL Sonuçların Genel Değerlendirilmesi ve Metal Geri Kazanım Verimi .....	79

4.2.	Safsızlıkların Giderimi ve Metal Saflığına Etkileri .....	79
4.3.	pH Seviyelerinin Metal Geri Kazanımı Üzerindeki Rolü.....	1
4.4.	Çevresel Etki ve Atık Yönetimi: Sıfır Atık Hedefine Doğru .....	1
4.5.	DeneySEL Proseslerin Ekonomik Verimliliği ve Sürdürülebilirlik Analizi .....	2



## Özet

### Waelz Oksitten Hidrometalurjik Yöntemlerle Sıfır Atıklı Metal Çinko Eldesi

Bu çalışmanın amacı, demir-çelik üretimi endüstriyel atığı olan baca tozundan elde edilen Waelz oksitten (WO) sıfır atıklı hidrometalurjik yöntemler ile elektrolitik çinko eldesinin araştırılmasıdır. Geleneksel çinko üretim yöntemleri yaklaşık 7.6-13.4 MWh/ton gibi yüksek enerji tüketimi ve çevresel olumsuz etkilere yol açarken, WO gibi ikincil çinko kaynaklarının değerlendirilmesi sürdürülebilirlik açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu çalışma, asit liçi ve elektroliz gibi tekniklerin çinko içeriği yaklaşık %50-65 olan Waelz oksitten yaklaşık %95 verimlilikle çinko geri kazanımını sağladığını göstermektedir. Waelz oksit, çinko oksit (ZnO) içeriği bakımından zengin (yaklaşık %50-65) olmasına rağmen, içeriğinde kurşun, klor ve flor gibi safsızlıklar barındırmaktadır. Bu safsızlıkların yönetimi, hem geri kazanım verimini hem de çevresel olumsuz etkileri azaltmada önemli bir adım teşkil etmektedir. Çalışmada, ikincil kaynaklardan elektrolitik çinko metali geri kazanımı sürecinde kullanılan hidrometalurjik yöntemlerin, geleneksel pirometalurjik yöntemlere kıyasla %30 ila %50 oranında az enerji tüketimi ve yaklaşık %50 daha az sera gazı emisyonlarına neden olduğu ortaya konulmaktadır. Ayrıca, Waelz oksit işleme sırasında ortaya çıkan yan ürünlerin, çevresel etkiyi en aza indirerek katma değerli ürünlere dönüştürülebilmesi, çinko üretim sürecinin sürdürülebilirliğine önemli katkılar sunmaktadır. Bu araştırma, çinko geri kazanımında sıfır atık hedefine yönelik uygulamalara ışık tutmaktadır. Çalışmada, %58,3 çinko içeren Waelz oksit (WO) kullanılarak sıfır atıklı elektrolitik çinko geri kazanımı üzerine çalışmalar yapılmıştır. WO'nun analizi sonucunda, içeriğinde %2,4 klor, %1,3 flor, %10,7 demir ve %3,2 kurşun gibi safsızlıkların bulunduğu tespit edilmiştir.

Waelz oksit, 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile 80°C'de 3 saat boyunca liç edilerek işlenmiştir. Bu süreç sonucunda, yaklaşık %99,2 verimle çinko çözeltide geri kazanılmıştır. Liç işleminden elde edilen çözelti, pH 4,5'te kalsiyum hidroksit (Ca(OH)<sub>2</sub>) kullanılarak saflaştırılmıştır. Bu saflaştırma işlemi sırasında, çözeltide bulunan klor ve florun sırasıyla %95,4 ve %87,6'sı bertaraf edilmiştir.

Optimum koşullarda hazırlanan çözeltiye, 10 g/L demir içeriğini bertaraf etmek amacıyla pH 5,2'ye ayarlanmış ortamda NaOH eklenerek çöktürme işlemi uygulanmıştır. Bu süreç sonucunda, demirin %96,8'i uzaklaştırılmıştır.

Son olarak, saflaştırılan çinko sülfat çözeltisi, elektroliz yöntemiyle işlenmiş ve 98,5 saflıkta elektrolitik inko metali elde edilmiştir. Elektroliz işlemleri, 50°C'de, 200 A/m<sup>2</sup> akım yoğunluğunda 4 saat boyunca gerçekleştirilmiştir.



## Abstract

### **Zero-Waste Production of Metallic Zinc from Waelz Oxide Using Hydrometallurgical Methods**

The aim of this study is to investigate the production of electrolytic zinc metal from Waelz oxide (WO), an industrial waste product generated from steelmaking dust, using zero-waste hydrometallurgical methods. While conventional zinc metal production methods lead to high energy consumption and significant environmental impacts, the utilization of secondary zinc sources such as WO is critical for sustainability. This study demonstrates that techniques such as acid leaching and electrolysis can efficiently recover zinc from Waelz oxide, which contains approximately 50–65% zinc. Waelz oxide is rich in zinc oxide (ZnO), with a content of approximately 50–65%; however, it also contains impurities such as lead, chlorine, and fluorine. Managing these impurities is a critical step in improving recovery efficiency and reducing environmental impacts.

The study reveals that hydrometallurgical methods used in the recovery of electrolytic zinc from secondary sources consume 30–50% less energy and produce approximately 50% fewer greenhouse gas emissions compared to conventional pyrometallurgical methods. Moreover, the by-products generated during Waelz oxide processing can be transformed into value-added products, minimizing environmental impact and significantly contributing to the sustainability of zinc production. This research sheds light on zero-waste approaches to zinc recovery.

In this study, Waelz oxide containing 58.3% zinc was processed for zero-waste electrolytic zinc recovery. Analysis of Waelz oxide revealed that it contains 2.4% chlorine, 1.3% fluorine, 10.7% iron, and 3.2% lead as impurities. Waelz oxide was processed by leaching with a 2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 80°C for 3 hours, achieving approximately 99.2% recovery of zinc into the solution. The solution obtained from the leaching process was purified using calcium hydroxide (Ca(OH)<sub>2</sub>) at a pH of 4.5. During this purification step, 95.4% of chlorine and 87.6% of fluorine were removed from the solution.

To remove 10 g/L of iron present in the prepared solution, precipitation was carried out by adjusting the pH to 5.2 with NaOH. As a result, 96.8% of the iron was successfully

removed. Finally, the purified zinc sulfate solution was processed via electrolysis, yielding electrolytic zinc metal with 98.5% purity. The electrolysis process was conducted at 50°C with a current density of 200 A/m<sup>2</sup> for 4 hours.



## SEMBOLLER/SYMBOLS

<b>Zn</b>	: Çinko
<b>Pb</b>	: Kurşun
<b>Fe</b>	: Demir
<b>Cd</b>	: Kadmiyum
<b>KCl</b>	: Potasyum Klorür
<b>NaCl</b>	: Sodyum Klorür
<b>ZnCl<sub>2</sub></b>	: Çinko Klorür
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sülfürik Asit
<b>CuCl</b>	: Bakır Klorür
<b>SiO<sub>2</sub></b>	: Silisyum Dioksit
<b>ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	: Çinko Ferrit
<b>Fe(OH)<sub>3</sub></b>	: Ferrik Hidroksit
<b>PbSO<sub>4</sub></b>	: Kurşun Sülfat
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	: Kalsiyum Hidroksit

## **KISALTMALAR/ABBREVIATIONS**

<b>ICP</b>	: Inductively Coupled Plasma
<b>SEM</b>	: Scanning Electron Microscope
<b>EDX</b>	: Energy Dispersive X-ray
<b>XRD</b>	: X-ray Diffraction
<b>TGA/DTA</b>	: Thermogravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis



## ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 .....	6
Şekil 1.2.1 Waelz prosesi akış şeması (Kaya, 2023). .....	6
Şekil 2.1 Deneysel çalışmalar için kullanılan waelz oksit numuneleri. ....	51
Şekil 2.2 Şekil 2.2.a, Şekil 2.2.b; pulp liç edilmesi, Şekil 2.2.c; pulpın katı/sıvı ayrımı, Şekil 2.2.d; filtre edilmiş çözünmemiş katı atık( yaş kek). ....	54
Şekil 2.3 Elektrokazanım deney düzeneği.....	60
Şekil 3.1 Waelz oksit ve rietveld analiz tutanaklı sonuç .....	62
Şekil 3.2 Matching yazılım programında Waelz oksit mineral piklerinin şiddet ve yer tespiti. ....	63
Şekil 3.3 Waelz oksit SEM görüntüleri. ....	65
Şekil 3.4 Waelz oksitin SEM, EDX, XRD ve ICP analizlerinin kıyaslamalı ve birleştirilmiş (PROOF) senaryosu. ....	66
Şekil 3.5 Tüm katı atıkların Waelz oksit ile kıyaslamalı XRD eğrileri.....	67
Şekil 3.6 Kurutulmuş liç katı atığı.....	69
Şekil 3.7 Zn yüklü çözelti (klor bertarafı aşamasına gidecek olan çözeltidir). ....	72
Şekil 3.8 Saf metalik çinko levhanın 500x SEM görüntüsü.....	74
Şekil 3.9 Saf metalik çinko levhanın 3000x SEM görüntüsü.....	75
Şekil 3.10 Kloru çöktürülmüş çözeltinin cyclic voltametry deneyi. ....	77
Şekil 3.11 Saf metalik çinko levhanın EDX elementel analizi.....	78
Şekil 4.1 Önerilen akış şeması ve elde edilen ürün ve atıklar .....	1

## TABLO LİSTESİ/LIST OF TABLES

Tablo 1.1 Waelz oksitin tipik bileşimi (Menad ve diğerleri, 2003; Rudnik, 2019).....	7
Tablo 2.1 Sabit pH'ta kinetik liç deney koşulları.....	56
Tablo 2.2 Demir çöktürme deneysel parametreleri ve pH değişimleri.....	58
Tablo 2.3 Kurşun ve kadmiyum deney parametreleri .....	59
Tablo 3.1 Waelz oksit 34 element ICP ve Halojen tespiti analiz sonuçları.....	64
Tablo 3.2 Zamanla liç çözeltilisindeki çinko konsantrasyonu.....	67
Tablo 3.3 Katı-sıvı oranı ve asit konsantrasyonunu çinko geri kazanımı üzerine etkisi....	68
Tablo 3.4 Çöktürme sonucu demir uzaklaştırma verimliliği.....	70
Tablo 3.5 Çöktürme sonucu demir uzaklaştırma verimliliği.....	71
Tablo 3.6 Elektrokazanım işleminde çinko geri kazanım verimliliği .....	73



# 1. BÖLÜM: GİRİŞ

## 1.1.Çinkonun Endüstriyel Uygulamalardaki Genel Bakışı

### 1.1.1. Modern endüstride çinkonun rolü

Çinko, özellikle korozyona karşı direnç gösterme yeteneği gibi benzersiz kimyasal özellikleri sayesinde modern endüstriyel uygulamalarda en önemli metallere biridir. İnşaat, otomotiv, kimyasal üretim ve pil üretimi gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılmakta olup, çelik ve diğer malzemelerin korunması ve geliştirilmesi için vazgeçilmez hale gelmiştir (Rudnik, 2019).

#### 1.1.1.1.Çinkonun çeşitli sektörlerde kullanımı

Çinkonun başlıca kullanım alanlarından biri galvanizleme işlemidir. Bu işlemde çinko, çeliği korozyondan korumak için bir koruyucu kaplama olarak uygulanır. Çinko kaplamalar, köprüler, binalar ve otomobiller gibi altyapı projelerinde kritik bir öneme sahiptir ve zorlu çevre koşullarında uzun vadeli dayanıklılık sağlar (Herrero ve diğerleri, 2010). Sıcak daldırma galvanizleme, çeliğin erimiş çinkoya daldırılarak koruyucu bir tabaka ile kaplandığı oldukça yaygın bir yöntemdir. Bu yöntem, küresel çinko tüketiminin neredeyse %50'sini oluşturarak endüstriyel uygulamalardaki önemini göstermektedir (Grund ve diğerleri, 2023). Diğer önemli kullanım alanlarından biri de, çinko ve bakırın bir alaşımı olan pirinç üretimidir. Pirinç, korozyona karşı dayanıklı yapısı ve şekillendirilebilirliği sayesinde tesisatçılık, elektrik bileşenleri ve hatta müzik aletlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Tsakiridis ve diğerleri, 2010).

Çinko kullanımının gelişmekte olduğu bir diğer alan ise pil üretimidir. Özellikle çinko-karbon ve çinko-hava pilleri, maliyet etkinliği ve çevresel faydaları nedeniyle tercih edilmektedir. Bu piller, daha çevreci enerji depolama çözümlerinin geliştirilmesinde çinkoyu kilit bir oyuncu haline getirmektedir. Küresel sürdürülebilir enerji çabalarının artmasıyla, çinko piller, özellikle taşınabilir elektronik cihazlar ve elektrikli araçlar için lityum-iyon pillere alternatif olarak görülmektedir (Rudnik, 2019; Nestor ve diğerleri, 1999).

### **1.1.1.2.Çinkonun korozyon direnci ve çeliğin korunmasındaki önemi**

Çinkonun çeliği korozyondan koruma yeteneği, endüstriyel uygulamalar açısından en değerli özelliği olmuştur. Çinko çevreye maruz kaldığında, çeliğin daha fazla korozyona uğramasını engelleyen koruyucu bir çinko karbonat tabakası oluşturur. Bu özellik, uzun vadeli çevresel etkilere maruz kalmanın önemli ölçüde bozulmaya yol açabileceği altyapı projeleri için özellikle önemlidir (Menad ve diğerleri, 2003). Çinkonun katodik koruma rolü—çinkonun kurban anot olarak işlev gördüğü durum—çeliğin yerine çinkonun korozyona uğramasını sağlayarak metal yapılarının ömrünü uzatır (Herrero ve diğerleri, 2010).

Çinko ayrıca, özellikle deniz ortamlarında ve ağır sanayi ortamlarında, korozyona karşı ek bir koruma katmanı sağlamak için boya ve kaplamalarda da kullanılır (Dashti ve diğerleri, 2017). Bu uygulamalar, çinkonun malzeme dayanıklılığını ve bütünlüğünü koruma yeteneğini vurgulamakta ve çinkoyu inşaat, otomotiv ve imalat sanayilerinde vazgeçilmez hale getirmektedir (Koide ve diğerleri, 2023).

### **1.1.2. Çinkonun Küresel Talebi ve Tedarik Zinciri**

#### **1.1.2.1.Dünyadaki başlıca çinko üreticileri**

Çin, dünya çinko üretiminin yaklaşık %40'ını sağlayarak küresel çinko üretiminde başı çekmektedir. Peru, Avustralya ve Hindistan da bu üretimde önemli paya sahip olan diğer ülkelerdir (Grund ve diğerleri, 2023). Bu ülkeler, bol miktarda doğal çinko kaynaklarına ve iyi gelişmiş madencilik sektörlerine sahip olmanın avantajını yaşamaktadır. Özellikle Çin, hızla büyüyen sanayisi sayesinde son birkaç on yılda çinko üretimini önemli ölçüde artırmıştır (Tolcin, 2011). Ancak, küresel olarak çevre yönetmeliklerinin sıkılaşmasıyla, Avrupa ve ABD gibi bölgelerde, Waelz oksit işleme gibi proseslerden elde edilen ikincil çinko geri kazanımı önem kazanmaktadır. Bu bölgeler, daha sürdürülebilir çinko üretimine doğru bir kayma yaşamaktadır (Rudnik, 2019; Menad ve diğerleri, 2003).

#### **1.1.2.2.Çinko üretim ve tüketimindeki güncel eğilimler**

Çinko üretimindeki güncel eğilim, geri dönüşüm yoluyla ikincil çinko kaynaklarına artan bir bağımlılıkla karakterize edilmektedir. Çinko tüketimi, altyapı, elektronik ve yenilenebilir enerji gibi sektörlerde istikrarlı bir şekilde artmıştır (Herrero ve diğerleri, 2010). Galvanizleme, çinkonun en büyük tüketicisi olmaya devam etmekte ve toplam

kullanımının yaklaşık %60'ını oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, pil üretimi, çinko bazlı enerji depolama çözümlerine yönelik artan talep nedeniyle yükselen bir pazar haline gelmiştir (Tsakiridis ve diğerleri, 2010). Bu eğilim, birincil çinko üretiminin önemli enerji tüketimi ve CO<sub>2</sub> emisyonlarına yol açan çevresel etkilerinden de kaynaklanmaktadır (Menad ve diğerleri, 2003).

Çin gibi bölgelerdeki düzenleyici baskılar da tedarik zincirinde değişimlere yol açmıştır. Kirlilik ve verimsiz madencilik uygulamalarını hedef alan Çin politikaları, küresel arzda dalgalanmalara neden olmuş ve üreticileri endüstriyel atıklardan çinko geri dönüşümünü içeren hidrometalurjik yöntemlere yönelmeye teşvik etmiştir (Koide ve diğerleri, 2023).

### **1.1.2.3. Birincil çinko kaynaklarındaki sorunlar (madencilik ve geri dönüşüm karşılaştırması)**

Birincil çinko kaynakları, yüksek kaliteli çinko cevherlerinin azalması ve madencilik ile ergitme işlemlerine bağlı çevresel etkiler gibi birçok zorlukla karşı karşıyadır. Birincil kaynaklardan çinko elde edilmesi, oldukça enerji yoğun bir proses olup, cüruf ve kükürt dioksit gibi önemli miktarda atık yan ürünün ortaya çıkmasına neden olur (Kumar ve diğerleri, 2001). Ayrıca, yüksek kaliteli çinko cevherlerinin bulunabilirliği azalmaktadır ve bu durum, maliyetlerin artmasına ve işlenmesi daha zor olan düşük kaliteli cevherlere daha fazla bağımlılığa yol açmaktadır (Menad ve diğerleri, 2003).

Buna karşılık, çinko geri dönüşümü, daha sürdürülebilir ve maliyet açısından daha etkili bir alternatif olarak hız kazanmaktadır. Hidrometalurjik liç gibi teknolojiler, elektrik ark ocağı tozu (EAFD) ve Waelz oksit gibi ikincil kaynaklardan çinko geri kazanımında giderek daha fazla kullanılmaktadır (Herrero ve diğerleri, 2010). Geri dönüşüm, şu anda küresel çinko üretiminin %30'una kadar katkıda bulunmakta olup, geri dönüştürülmüş malzemelerden safsızlıkların uzaklaştırılmasına yönelik yeni tekniklerin geliştirilmesiyle bu oran artmaya devam etmektedir (Dashti ve diğerleri, 2017). Çinko üretiminde dögüsel ekonomiye geçiş, sadece çevresel etkileri azaltmakla kalmamakta; aynı zamanda madencilğe olan bağımlılığı azaltarak tedarik zincirini de istikrara kavuşturmaktadır (İçinde Referans: Havlik ve diğerleri, 2006).

### **1.1.3. Çinko üretiminin çevresel etkileri**

#### **1.1.3.1. Birincil çinko üretiminde enerji kullanımı ve sera gazı emisyonları**

Birincil çinko üretimi, büyük ölçüde çinko cevherlerinin madenciliği ve işlenmesine dayanan, enerji yoğun bir proses olup, önemli çevresel sonuçlar doğurmaktadır. En yaygın yöntem olan pirometalurjik işleme, yani çinko ergitme, genellikle fosil yakıtlardan elde edilen büyük miktarda enerji gerektirir. Bu durum, özellikle çinko sülfür (ZnS) konsantrelerinin çinko okside dönüştürüldüğü kavurma aşamasında, karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) gibi sera gazı (GHG) emisyonlarına yol açar (Menad ve diğerleri, 2003). Geleneksel ergitmede kullanılan Imperial Smelting Process (ISP) ve elektrotermik prosesler, bu emisyonlara büyük ölçüde katkıda bulunarak çinko üretiminin çevresel etkisini daha da artırmaktadır (Havlik ve diğerleri, 2006).

Bir metrik ton birincil çinko üretimi için enerji talebinin, kullanılan ergitme sürecine ve teknolojiye bağlı olarak 7.6 ile 13.4 MWh arasında değiştiği tahmin edilmektedir (Rudnik, 2019). Ayrıca, yüksek kaliteli cevherlerden çinko üretimi giderek verimsiz hale gelmektedir, çünkü bu cevherler tükenmektedir ve firmaları daha düşük kaliteli malzemeleri işlemeye zorlamaktadır. Bu malzemeler, ekstrakt etme ve rafinasyon için daha fazla enerji gerektirmekte ve bu da sürecin enerji tüketimini artırmaktadır (Herrero ve diğerleri, 2010).

Bu endişeleri gidermek amacıyla, firmalar enerji tüketimini azaltmanın yollarını araştırmakta ve geleneksel pirometalurjik yöntemlere göre daha az enerji gerektiren ileri hidrometalurjik teknikler geliştirmektedir. Asit liçi ve çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemler, çinko geri kazanımına ilişkin enerji maliyetlerini önemli ölçüde düşürebilir ve buna bağlı GHG emisyonlarını azaltabilmektedir (Tsakiridis ve diğerleri, 2010).

#### **1.1.3.2. Atık üretimi (cüruf, toz ve diğer yan ürünler) ve çinko ergitme süreci**

Çinko ergitme süreci, cüruf, baca tozu ve diğer yan ürünler dahil olmak üzere çeşitli tehlikeli atıkların ortaya çıkmasına neden olur. Bu atık malzemeler yalnızca yönetmeyi zorlaştırmakla kalmaz, aynı zamanda kurşun, kadmiyum ve arsenik gibi ağır metaller içerdiğinden çevresel riskler de oluşturur. Örneğin, Waelz prosesi, %1 ile %12 oranında değişen klor ve flor gibi safsızlıklar içeren, işlenmesi ve bertaraf edilmesi zor olan çinko bakımından zengin bir yan ürün olan Waelz oksit üretir (Menad ve diğerleri, 2003).

Elektrik ark ocağı (EAF) proseslerinden ortaya çıkan baca tozu, özellikle kurşun ve kadmiyum gibi toksik metallerin varlığı nedeniyle tehlikeli atık olarak sınıflandırılır (Koide ve diğerleri, 2023). Bu malzemelerin yanlış şekilde işlenmesi, toprak ve su kirliliğine yol açabilir ve çinko üretiminde etkili atık yönetimi uygulamalarına duyulan ihtiyacı daha da ortaya çıkarmaktadır (Herrero ve diğerleri, 2010).

Atık üretimini azaltmaya yönelik çabalar, geri kazanım ve geri dönüşüm tekniklerinin iyileştirilmesine giderek daha fazla odaklanmaktadır. Örneğin, hidrometalurjik liç, Waelz oksit ve baca tozu gibi yan ürünlerden çinkonun geri kazanımı yoluyla atıkları azaltmada umut verici bir yaklaşım sunmaktadır. Bu teknik, tehlikeli atık sorununu katma değeri olan ürünlere dönüştürerek katı atık üretimini de en aza indirir (Tsakiridis ve diğerleri, 2010).

Ayrıca, çinko üretiminden elde edilen yan ürünlerin değerlendirilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir. Kurşun sülfat ve jarosit gibi malzemelerin pazarlanabilir ikincil ürünlere dönüştürülmesi, çevresel etkileri azaltırken endüstrilerin ekonomik faydalar elde etmesine de olanak tanır (Dashti ve diğerleri, 2017).

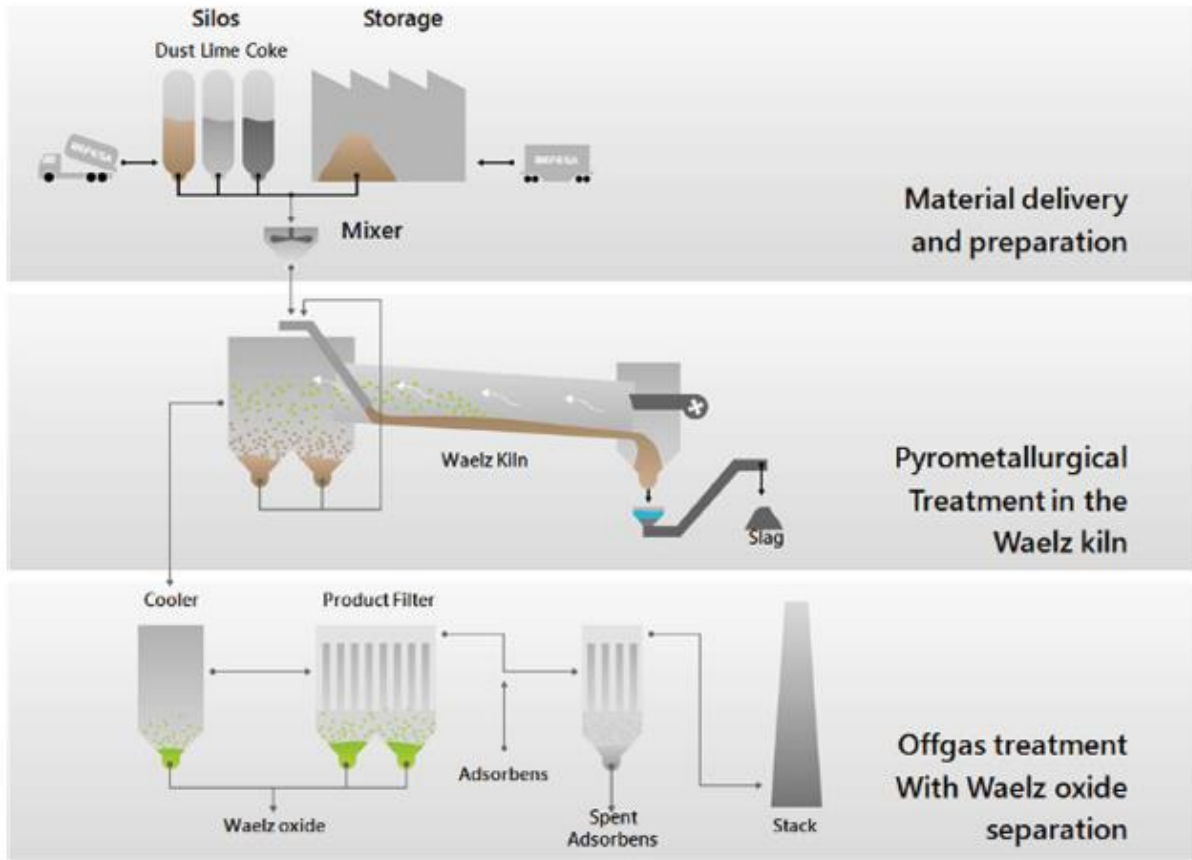
## **1.2. Waelz Oksit'in Çinko Geri Kazanımındaki Yeri**

### **1.2.1. Waelz prosesi: tarihsel ve modern uygulamalar**

Waelz prosesi, elektrik ark ocağı tozu (EAFD) ve diğer çinko içeren atıklardan çinko geri kazanımında kullanılan köklü bir pirometalurjik yöntemdir. 20. yüzyılın başlarında geliştirilen bu proses, modern verimlilik ve çevresel standartları karşılamak için önemli iyileştirmelerden geçmiştir. Waelz prosesinin temel mekanizması, çinko ve kurşun oksitlerinin yüksek sıcaklıklarda (1000°C–1200°C) döner fırında karbon ve türevleriyle indirgendikten sonra buharlaştırılmasıdır. Bu metaller daha sonra çinko açısından zengin, ancak kurşun ve klor gibi safsızlıklar içeren Waelz oksit olarak toplanır (Tsakiridis ve diğerleri, 2010).

Tarihsel olarak, Waelz prosesi öncelikle çinko içeren önemli miktarda atık üreten çelik endüstrisi tarafından oluşturulan EAFD'yi işlemek için kullanılmıştır. Ancak son yıllarda, dögüsel ekonomi kapsamında ikincil kaynaklardan çinko geri dönüşümüne artan ilgi nedeniyle bu sürecin endüstriyel önemi genişlemiştir (Menad ve diğerleri, 2003). Fırın teknolojisindeki gelişmeler, daha iyi sıcaklık kontrolü ve atık ısı geri kazanımı gibi

iyileştirmeler sayesinde, çinko geri kazanım verimliliği büyük ölçüde artarken prosesin çevresel etkileri de en aza indirgenmiştir (Rudnik, 2019; Havlik ve diğerleri, 2006).



**Şekil 1.1**

*Şekil 1.2.1 Waelz prosesi akış şeması (Kaya, 2023).*

Birincil çinko cevheri kaynaklarının azalması ve çevre yönetmeliklerinin sıkılaştırılması ile Waelz prosesi, çinkonun geri dönüşümü ve tehlikeli atık bertarafının azaltılmasında kritik bir rol oynamaktadır. Şekil 1.1’de gösterilen waelz prosesi, EAFD’nin yol açtığı çevresel tehlikeleri en aza indirirken önemli miktarda çinko geri kazanımını mümkün kılmaktadır (Koide ve diğerleri, 2023). Bu da Waelz prosesini, endüstriyel çinko atıklarının sürdürülebilir yönetimi için vazgeçilmez bir teknoloji haline getirmektedir.

### **1.2.2. Waelz oksitin bileşimi ve özellikleri**

Waelz oksit, Waelz prosesi sonucunda elde edilen çinko açısından zengin bir malzemedir. Bileşimi ve özellikleri, onu ikincil çinko geri kazanımı için değerli bir kaynak haline getirirse de, safsızlıkların varlığı çinko üretiminde doğrudan kullanımını zorlaştırmaktadır. Waelz oksit genellikle %50 ile %65 arasında çinko içerir ve bu çoğunlukla çinko oksit

(ZnO) formundadır. Bunun yanında kurşun oksit (PbO) ve demir oksit ( $Fe_2O_3$ ) gibi diğer oksitler de bulunur (Rudnik, 2019). Ancak, özellikle klor (Cl) ve flor (F) gibi safsızlıkların yüksek oranda (%2-12) bulunması, sonraki işlemler için zorluklar yaratmaktadır (Tsakiridis ve diğerleri, 2010).

### 1.2.2.1. Kimyasal bileşim

Tablo 1.1’de verilen waelz oksitin bileşimi, kullanılan hammaddeye (örneğin, elektrik ark ocağı tozu) ve Waelz prosesinin spesifik çalışma koşullarına bağlı olarak değişir. Ana bileşenler çinko oksit ve kurşun oksit iken, demir, kalsiyum ve silisyum oksitler daha küçük miktarlarda bulunur. Klor ve flor, çelik üretiminde kullanılan çekirdekleştirici katkılardan kaynaklanır ve bu halojenler, hem geri kazanım verimliliğini hem de son çinko ürününün saflığını olumsuz etkileyebilir (Menad ve diğerleri, 2003). Örneğin, %0,5-2 klor içeriği, hidrometalurjik işlemler sırasında ekipmanlarda korozyona yol açabilir ve saflaştırma aşamalarında özel işlemler gerektirir (Koide ve diğerleri, 2023).

**Tablo 1.1 Waelz oksitin tipik bileşimi (Menad ve diğerleri, 2003; Rudnik, 2019)**

Bileşen	Konsantrasyon (ağ.%)
Çinko (ZnO)	50–65
Kurşun (PbO)	10–15
Demir ( $Fe_2O_3$ )	2–5
Klor (Cl)	0.5–2
Flor (F)	0.5–1
Kalsiyum (CaO)	1–5
Silikon ( $SiO_2$ )	1–3

### 1.2.2.2. Fiziksel özellikler ve çinko geri kazanımındaki zorluklar

Waelz oksit genellikle ince ve toz formunda bir malzemedir ve bu durum, taşınması ve işlenmesi sırasında zorluklar yaratabilir. Parçacık boyutu ve depolama sırasında topaklaşma eğilimi, özellikle hidrometalurjik işlemler sırasında liç ve katı-sıvı ayırımında operasyonel zorluklara yol açar (Tsakiridis ve diğerleri, 2010). Ayrıca, halojenlerin (Cl ve F) varlığı, ekipmanların kirlenmesine ve kurşun klorür veya kurşun florür gibi

problemleri yan ürünlerin oluşumuna neden olabilir, bu da %99'dan fazla saflıkta çinko geri kazanımı için uzaklaştırılmalıdır (Menad ve diğerleri, 2003).

Bu zorlukları en aza indirmek için, sodyum bikarbonat veya diğer nötrale edici maddelerle yapılan çift liç gibi etkili ön işleme adımları geliştirilmiştir. Bu ön işlemler, halojenleri uzaklaştırarak klor ve florun etkilerini azaltır ve elektroliz için daha temiz bir çinko sülfat çözeltisi sağlar (Herrero ve diğerleri, 2010). Bu tür ön işlemler, klor ve flor seviyelerini yönetilebilir düzeylere indirerek, sonraki proseslerde daha temiz ve verimli bir geri kazanım sağlar (Koide ve diğerleri, 2023).

### **1.2.3. Waelz oksitin döngüsel ekonomideki önemi**

Döngüsel ekonomi, atıkların en aza indirilmesi, kaynak verimliliği ve malzeme geri kazanımını öncelik haline getirir. Bu bağlamda, Waelz prosesinin bir yan ürünü olan Waelz oksit, çinko endüstrisinde döngüsel ekonomiyi ilerletmede kilit bir rol oynar. Artık atık olarak görülmeyen Waelz oksit, endüstriyel üretime yeniden entegre edilebilen geri dönüştürülebilir önemli bir çinko kaynağı olarak kabul edilmektedir. Bu, birincil çinko madenciliği ihtiyacını azaltır (Koide ve diğerleri, 2023). İkincil kaynaklardan, özellikle Waelz oksitten çinkonun geri dönüştürülmesi, sürdürülebilirliğin artırılmasında ve çinko üretiminin çevresel yükünün azaltılmasında kritik bir öneme sahiptir (Rudnik, 2019).

#### **1.2.3.1. Çinko geri dönüşüm döngüsünde waelz oksit**

Waelz oksit, elektrik ark ocağı tozu (EAFD) gibi endüstriyel kalıntılardan çinko geri kazanarak çinko geri dönüşüm döngüsünde önemli bir rol oynar. Bu proses, giderek zorlaşan birincil çinko cevherlerine olan bağımlılığı azaltır. Waelz oksitin hidrometalurjik yöntemlerle, örneğin asit liçi ile işlenmesi, çinko, kurşun ve diğer değerli metallerin verimli bir şekilde geri kazanılmasını sağlar (Rudnik, 2019). Araştırmalar, Waelz oksitteki çinko içeriğinin %90'a kadarının bu yöntemlerle geri kazanılabileceğini göstermiştir, bu da çinko tedarik zincirlerinin döngüselliklerini önemli ölçüde artırır (Wu, 2014).

Waelz oksitin çinko tedarik zincirine dahil edilmesinin çevresel faydalarından biri de endüstriyel atıkların azaltılmasıdır. Waelz oksitin değerlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalar, bu malzemedeki önemli miktarda çinko, kurşun ve demir çıkarılabileceğini ve geriye minimum tehlikeli kalıntılar bırakılacağını göstermektedir (Herrero ve diğerleri,

2010). Bu geri dönüşüm süreci, hem çinko kaynaklarını korur hem de çinko ergitme ve madencilğe bağlı çevresel etkileri en aza indirir (Dashti ve diğerleri, 2017).

### **1.2.3.2. Birincil çinko madenciliğine bağımlılığı azaltmada waelz oksit'in rolü**

Küresel çinko talebi artmaya devam ettikçe, birincil çinko madenciliğine olan bağımlılık, hem çevresel hem de ekonomik zorluklar ortaya çıkarmaktadır. Yüksek kaliteli çinko cevherlerinin tükenmesi ve daha derin madencilik operasyonlarına bağlı artan maliyetler, Waelz oksit gibi ikincil kaynakları uygulanabilir bir alternatif haline getirmiştir. Waelz oksit, önemli miktarda geri kazanılabilir çinko içerir (%50-65), ve basınç liçi ile çözücü ekstraksiyonu gibi hidrometalurjik ekstraksiyon tekniklerindeki gelişmeler sayesinde, endüstriler çinkoyu geleneksel madencilik ve ergitme proseslerine kıyasla çok daha az emisyonla geri kazanabilir (Dashti ve diğerleri, 2017; Wu, 2014).

Hidrometalurjik proses, sadece Waelz oksitten çinko çıkarmakla kalmaz, aynı zamanda madencilik faaliyetlerinin neden olduğu çevresel bozulmayı da azaltır. Geleneksel madencilik uygulamaları, toprak bozulması, su kullanımı ve yüksek enerji tüketimi gerektirir. Buna karşın, Waelz oksitten çinko geri dönüşümü, çinko üretimine bağlı karbon ayak izini önemli ölçüde azaltır ve ağır sanayilerde karbonsuzlaşma çabalarına katkıda bulunur (Grund ve diğerleri, 2023). Ayrıca, Avrupa Birliği gibi bölgelerdeki düzenleyici çerçeveler, endüstrilerin daha çevreci uygulamaları benimsemelerini teşvik etmekte ve bu da Waelz oksit gibi ikincil kaynakların kullanımını daha cazip hale getirmektedir (Kumar ve diğerleri, 2001).

Ayrıca, Waelz oksitten ikincil çinko geri kazanımı, endüstriyel yan ürünleri pazarlanabilir malzemelere dönüştürerek tehlikeli atık bertarafını azaltabilir. Bu, uluslararası çevre düzenlemelerine ve dögüsel ekonominin hedeflerine uyumu destekler (Casaroli ve diğerleri, 2005). Waelz oksitten çinko geri kazanımı, atık yönetimi standartlarına uyumu sağlarken kaynak verimliliğini de artırır (Barakat ve diğerleri, 2006).

### **1.3. Araştırmanın Motivasyonu ve Hedefleri**

#### **1.3.1. Çevresel ve ekonomik gerekçeler**

##### **1.3.1.1.Çinko geri kazanımında sürdürülebilir, atıksız çözümlere ihtiyaç**

Geleneksel madencilik ve ergitme yoluyla çinko üretiminin çevresel zorlukları, kaynak tükenmesi, enerji tüketimi ve çevresel kirlilik konusunda önemli endişeler yaratmıştır. Büyük ölçüde birincil çinko cevherlerinin çıkarılmasına dayanan çinko endüstrisi, çevresel zararları en aza indirirken kaynak geri kazanımını en üst düzeye çıkaran sürdürülebilir, atıksız çözümler benimsemesi için giderek artan bir baskı altındadır. Özellikle geleneksel yüksek fırın prosesleri yoluyla çinko ergitme, kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) ve karbondioksit (CO<sub>2</sub>) salınımıyla sera gazı emisyonlarına ve hava kirliliğine önemli ölçüde katkıda bulunur (Sinclair, 2005). Ayrıca, geleneksel çinko madenciliği, büyük miktarda atık ve atık su oluşturması nedeniyle toprak bozulmasına, habitat tahribatına ve su kirliliğine yol açar.

Küresel düzenleyici baskılar ve kaynak kıtlığı arttıkça, endüstriler artık Waelz oksit gibi endüstriyel yan ürünlerden çinko geri kazanımını araştırmaktadır. Çelik geri dönüşümünden elde edilen bu yan ürünler, birincil çinko cevherlerine olan ihtiyacı azaltarak çinko geri kazanımı için önemli bir potansiyel sunmakta ve çinko üretiminin çevresel etkilerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Elektrik ark ocağı tozundan (EAFD) çinko geri kazanımını sağlayan Waelz prosesi, döngüsel ekonomi ilkeleri ile uyumlu etkili bir geri dönüşüm stratejisi olarak yeniden ilgi çekmiştir (Wu, 2014).

Hidrometalurjik yöntemler, örneğin asit liçi ve elektroliz, geleneksel pirometalurjiye göre daha çevre dostu bir alternatif sunar. Bu prosesler, Waelz oksitten çinkonun daha düşük enerji tüketimi ve daha az emisyonla çıkarılmasına olanak tanır (Casaroli ve diğerleri, 2005). Ayrıca, hidrometalurjik işlemler Waelz oksitte bulunan kurşun, kadmiyum ve klor gibi safsızlıkların yönetiminde daha etkilidir ve geri kazanılan çinkonun zararlı yan ürünler oluşturmadan endüstri standartlarına uygun olmasını sağlar (Dashti ve diğerleri, 2017).

Atıksız stratejilerin benimsenmesi, Waelz oksitten çinko geri kazanımı yoluyla tehlikeli maddelerin depolama sahalarına girmesini önlemekle kalmaz, aynı zamanda çinko tedarik zincirinde karbon emisyon azaltımına katkıda bulunur (Koide ve diğerleri, 2023). Waelz oksit gibi ikincil malzemelerden çinkonun geri kazanımı, çinko endüstrisinin

çevresel etkilerini azaltmada sürdürülebilir üretime doğru atılan kritik bir adımdır. Sinclair (2005), endüstrinin geleceğini sürdürebilmek için daha çevreci metalurjik proseslerin önemini vurgulamaktadır.

### **1.3.1.2. İkincil çinko kaynaklarının değerlendirilmesinin ekonomik faydaları**

İkincil çinko kaynaklarının değerlendirilmesine yönelik ekonomik gerekçe giderek daha belirgin hale gelmektedir. Yüksek kaliteli çinko cevherlerinin tükenmesi, madencilik ve çıkarma maliyetlerinde artışa yol açmış ve birincil çinko üretimini, özellikle derin madencilik ve düşük kaliteli cevherlerin işlenmesi gerektiğinden, ekonomik olarak daha az uygulanabilir hale getirmiştir (Sinclair, 2005). Buna karşılık, Waelz oksit gibi ikincil kaynaklardan çinkonun geri kazanılması, mevcut endüstriyel yan ürünlerden yararlanarak bakır hammadde ihtiyacını azaltan maliyet açısından etkili bir alternatif sunar (Rudnik, 2019).

Waelz oksit, %65'e kadar çinko oksit (ZnO) içeren zengin bir çinko kaynağıdır ve hidrometalurjik tekniklerle geri kazanımı cazip bir malzeme haline getirmektedir (Menad ve diğerleri, 2003). Geri kazanım prosesi sadece çinko elde etmekle kalmaz, aynı zamanda çeşitli endüstrilerde yeniden kullanılabilir kurşun ve demir gibi diğer değerli metallerin geri dönüşümünü de sağlar, bu da sürecin ekonomik olarak uygulanabilirliğine katkıda bulunur (Barakat ve diğerleri, 2006). Ayrıca, çinko geri kazanımından elde edilen yan ürünler, örneğin kurşun sülfat ve demir oksitler, değerli malzemelere dönüştürülebilir ve bu da ek gelir akışları oluşturur ve atıkları en aza indirir (Casaroli ve diğerleri, 2005).

Asit liçi ve çözücü ekstraksiyonu gibi hidrometalurjik işlemler, geleneksel olarak çinko zenginleştirmede kullanılan yüksek fırın ve Imperial Smelting Process (ISP) ile karşılaştırıldığında daha az sermaye yoğunudur (Sinclair, 2005). Bu prosesler, önemli ölçüde daha az enerji tüketir ve işletme maliyetlerini düşürerek ikincil çinko geri kazanımını endüstriler için daha cazip hale getirir (Herrero ve diğerleri, 2010). Wu'nun (2014) araştırmasına göre, hidrometalurjik çinko geri kazanımından elde edilen enerji tasarrufu, pirometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında %50'ye kadar çıkabilir ve bu da maliyetlerde önemli düşüşler sağlar, özellikle enerji maliyetlerinin yüksek olduğu bölgelerde.

Ayrıca, Waelz oksitin değerlendirilmesi, ithal çinko konsantrelerine bağımlılığı azaltarak tedarik zinciri direncine katkıda bulunur ve hammadde maliyetlerini istikrara kavuşturur.

Çinko pazarında, cevher fiyatlarındaki dalgalanmalar ve jeopolitik riskler nedeniyle artan volatilité göz önüne alındığında, ikincil çinko geri kazanımını üretim sürecine entegre etmek, şirketleri bu tür dış baskılardan koruyabilir (Grund ve diğerleri, 2023). Waelz oksitten çinko geri dönüşümü, daha döngüsel ve istikrarlı bir tedarik zincirini destekler ve endüstrilerin birincil madenciliğin çevresel ve ekonomik olumsuzlukları olmadan çinkoya düzenli erişim sağlamasını temin eder (Rudnik, 2019).

### **1.3.2. Araştırma hipotezleri ve anahtar sorular**

Bu araştırmanın temel amacı, Waelz oksitten çinko geri kazanımında hidrometalurjik yöntemlerin potansiyelini incelemek ve atıkların nasıl azaltılabileceğini veya faydalı, katma değerli ürünlere dönüştürülebileceğini değerlendirmektir. Araştırma şu hipotezler ve sorular üzerine kuruludur:

#### **1.3.2.1. Hidrometalurjik yöntemler waelz oksit'den atıksız bir şekilde etkili çinko geri kazanabilir mi?**

Hidrometalurjik işlemler, asit liçi ve çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemlerle, Waelz oksit gibi endüstriyel atıklardan çinko geri kazanımında son derece etkili olduğu kanıtlanmıştır. Bu yöntemler, çinkonun seçici bir şekilde geri kazanılmasına olanak tanıyarak, enerji tüketimini geleneksel pirometalurjik yöntemlere kıyasla azaltır. Pirometalurji, yaklaşık %50 daha fazla enerji gerektiren ve daha büyük atık akışları üreten bir yöntemdir (Dashti ve diğerleri, 2017). Bu araştırmada yönlendirici hipotez, hidrometalurjik yöntemlerin Waelz oksitten yüksek saflıkta çinko geri kazanabileceği ve bu proseste atıkları önemli ölçüde azaltarak hatta tamamen ortadan kaldırarak atıksız bir geri kazanım sürecine ulaşabileceği yönündedir.

Hidrometalurji, pirometalurjiye göre birçok avantaja sahiptir. Örneğin, asit liçi, Waelz oksitten çinkoyu çözmek için sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) kullanır ve daha sonra bu çinko elektroliz yoluyla saf çinko metali olarak geri kazanılır (Rudnik, 2019). Bu işlem, ergitmeye göre daha düşük sıcaklıklarda ve daha az emisyonla çalışabilir; ergitme işlemleri genellikle yüksek enerji girdileri gerektirir ve büyük miktarda  $CO_2$  ve cüruf üretir (Sinclair, 2005). Proses koşullarının, asit konsantrasyonu, liç süresi ve sıcaklık gibi faktörlerin ince ayarları ile Waelz oksitten çinko geri kazanım verimi optimize edilebilir ve atık üretimi en aza indirilebilir (Herrero ve diğerleri, 2010).

Bu araştırmanın temel sorusu, hidrometalurjik tekniklerin Waelz oksitten tutarlı bir şekilde yüksek geri kazanım oranlarına ulaşip ulaşamayacağını ve hiçbir tehlikeli yan ürün bırakmadan çalışıp çalışamayacağını incelemektir. Özellikle şu sorular araştırılacaktır:

- **Hangi liç parametreleri** (pH, sıcaklık ve asit konsantrasyonu) Waelz oksitten çinko geri kazanımını en üst düzeye çıkarırken safsızlıkları azaltabilir?
- **Çift liç teknikleri**, yani başlangıçta yapılan alkali bir işlemle halojenlerin (klor ve flor) ana asit liçi öncesinde çıkarılması, geri kazanım oranlarını iyileştirip proste üretilen atığı azaltabilir mi (Wu, 2014)?
- **Elektroliz** yoluyla çinko sülfat çözeltisinden saf çinko geri kazanımı ne kadar etkili olabilir ve bu prosesenerji tüketimini ve atık oluşumunu en aza indirecek şekilde optimize edilebilir mi?

#### **1.3.2.2.Waelz oksit işlemeden elde edilen yan ürünler nasıl en aza indirilebilir veya katma değerli ürünlere dönüştürülebilir?**

Waelz oksit işlemindeki en büyük zorluklardan biri, kurşun, kadmiyum, demir ve halojenler (klor ve flor) gibi safsızlıkların varlığıdır. Bu safsızlıklar, geri kazanılan çinkonun saflığını sağlamak ve çevresel kirlenmeyi önlemek için yönetilmelidir. Bu çalışmada öne sürülen hipotez, Waelz oksit işleme sırasında üretilen yan ürünlerin en aza indirilebileceği ve hatta değerli ürünlere dönüştürülebileceğidir.

Örneğin, hidrometalurjik proses sırasında izole edilebilen kurşun sülfat ve demir oksitler endüstriyel uygulamalarda potansiyele sahiptir. Kurşun sülfat, pil endüstrisinde kullanılabilirken, demir oksitler seramik ve pigment üretiminde değerlidir (Barakat ve diğerleri, 2006). Ayrıca, Waelz oksitte bulunan klor ve flor gibi problemlili safsızlıklar, ticari kimyasallara dönüştürülebilir veya çevresel zararı önlemek için nötralize edilebilir (Menad ve diğerleri, 2003).

Bu olasılıkları araştırmak için, şu anahtar sorulara cevap aranacaktır:

- **Halojenler (klor ve flor)**, Waelz oksit işlem sırasında etkin bir şekilde nasıl uzaklaştırılabilir, böylece ekipman korozyonu önlenir ve geri kazanılan çinko saflığı korunur?

- Kurşun sülfat ve demir oksit gibi yan ürünler, katma değerli endüstriyel malzemelere dönüştürülerek atık en aza indirilebilir mi (Gupta & Mukherjee, 1990)?
- **Katı-sıvı ayırma prosesleri** (filtrasyon veya santrifüj gibi), yan ürün geri kazanımını iyileştirmek ve Waelz oksitten çinko geri kazanımı sırasında atık üretimini en aza indirmek için nasıl optimize edilebilir (Koide ve diğerleri, 2023)?
- **Kalsiyum sülfat ve kalıntı karbon** gibi diğer yan ürünler, ticari olarak değerlendirilebilir yöntemlerle katma değerli ürünlere dönüştürülebilir mi yoksa aksi takdirde pahalı bertaraf gerektiren atık olarak mı kalır?

Bu sorulara yanıt arayarak, araştırma yalnızca çinko geri kazanım oranlarını iyileştirmeyi değil, aynı zamanda Waelz oksit işleminden elde edilen yan ürünlerin değerli kaynaklara nasıl dönüştürülebileceğini göstermeyi amaçlamaktadır. Böylece hem ekonomik sürdürülebilirliğe hem de daha geniş döngüsel ekonomi çerçevesine katkı sağlanacaktır.

### **1.3.3. Araştırma yönteminin ana hatları**

Bu araştırmanın metodolojisi, Waelz oksitten hidrometalurjik yöntemlerle çinko geri kazanımına odaklanmaktadır. Deneysel yaklaşım, Waelz oksitin karakterizasyonu, liç deneyleri ve ayırma proseslerini içerecek şekilde sistematik olarak düzenlenmiştir. Amaç, çinko geri kazanımını optimize etmek, atıkları en aza indirmek ve yan ürünlerin katma değerli ürünlere dönüştürülme potansiyelini değerlendirmektir. Aşağıdaki adımlar bu süreci detaylandırmaktadır:

#### **1.3.3.1. Waelz oksit karakterizasyonu**

Deneysel sürecin ilk adımı, Waelz oksitin kimyasal bileşimi ve fiziksel özelliklerinin kapsamlı bir şekilde karakterize edilmesidir. Waelz oksit, çelik üretiminde elektrik ark ocağı tozunun (EAFD) işlenmesi için kullanılan Waelz prosesinin bir yan ürünüdür. Tipik olarak %50-65 oranında çinko oksit (ZnO) içerir ve kurşun (Pb), demir (Fe), klor (Cl) ve flor (F) gibi safsızlıklar barındırır (Menad ve diğerleri, 2003). Waelz oksitin bileşimi, kullanılan hammaddeye ve Waelz prosesinin özel koşullarına göre değişiklik gösterir, bu nedenle sonraki işlemlerden önce detaylı bir karakterizasyon gereklidir (Rudnik, 2019).

### 1.3.3.2. Karakterizasyon aşaması şunları içerecektir:

- **Kimyasal analiz:** Çinko, kurşun, demir ve halojenlerin seviyelerini ölçmek için X-ışını floresans (XRF) veya endüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometrisi (ICP-MS) gibi teknikler kullanılacaktır.
- **Fiziksel karakterizasyon:** Parçacık boyutu dağılımı ve yüzey alanı analizi, Waelz oksitin liç ve ayırma işlemleri sırasında nasıl davrandığını anlamak için yapılacaktır (Wu, 2014). Bu adım, sonraki liç parametrelerini ve katı-sıvı ayırma verimliliğini optimize etmek için kritik öneme sahiptir.

### 1.3.3.3. Liç deneyleri

İkinci aşamada, Waelz oksitin hidrometalurjik teknikler kullanılarak liç edilmesine odaklanılacaktır. Liç işlemi, çinko oksit çözeltiye alınmasını sağlar, genellikle sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) kullanılarak gerçekleştirilir, ardından saflaştırma ve elektrolizle çinko geri kazanımı yapılır (Dashti ve diğerleri, 2017). Çinko geri kazanımını en üst düzeye çıkarırken, demir ve kurşun gibi istenmeyen safsızlıkların çözülmesini en aza indirmek için spesifik liç parametreleri (asit konsantrasyonu, sıcaklık, pH, liç süresi ve elektroliz parametreleri) optimize edilecektir.

### 1.3.3.4. Liç deneylerinde test edilecek anahtar değişkenler şunlardır:

- **Asit konsantrasyonu:** Çalışmalar, 1-2 M sülfürik asit çözeltisinin çinko oksit çözülmesinde etkili olduğunu, demir gibi safsızlıkların ise katı formda tutulduğunu öne sürmektedir (Menad ve diğerleri, 2003).
- **Sıcaklık ve süre:** Daha yüksek sıcaklıklar ( $60^\circ C$  ile  $90^\circ C$  arasında), çinko geri kazanım oranlarını artırmak için kullanılır; ancak bu durum, enerji tüketimi ile dengelenmelidir (Rudnik, 2019).
- **Çift liç:** Sodyum bikarbonat ( $NaHCO_3$ ) kullanılan bir ön işlemle halojenlerin (klor ve flor) çıkarıldığı ek bir adım, ekipman korozyonunu önler ve sonraki elektroliz aşamalarında çinko saflığını artırabilir (Wu, 2014).

### 1.3.3.5.Katı-Sıvı ayırma ve çözeltili saflaştırma

Liç işleminden sonra, katı atıkları (esas olarak demir oksitler ve çözünmemiş kurşun bileşikleri) çinko açısından zengin çözeltiliden uzaklaştırmak için filtrasyon veya santrifüj gibi katı-sıvı ayırma teknikleri uygulanacaktır (Barakat ve diğerleri, 2006). Bu adım, elektroliz aşaması için çinko sülfat çözeltisinin saflığının sağlanmasında kritik öneme sahiptir.

Daha sonra çinko sülfat çözeltisi, kalan safsızlıklar (örneğin, demir, kadmiyum ve kurşun) uzaklaştırılarak saflaştırılacaktır. Bu, şu yöntemlerle gerçekleştirilebilir:

- **Demir çöktürme:** Çözeltinin pH'ını ayarlayarak demir, ferrik hidroksit ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) olarak seçici bir şekilde çöktürülebilir ve çinko sülfat çözeltisinden ayrılabilir (Herrero ve diğerleri, 2010).
- **Sementasyon işlemi:** Daha az reaktif metallerin (örneğin, kurşun ve kadmiyum) çinko tozu kullanılarak çözeltiliden uzaklaştırılmasıyla sadece çinkonun çözeltide kalması sağlanır (Casaroli ve diğerleri, 2005).

### 1.3.3.6.Elektroliz

Çinko geri kazanım sürecinin son aşaması elektrolizdir. Bu işlemde, saflaştırılmış çinko sülfat çözeltisinden çinko, elektroliz yoluyla geri kazanılır. İşlem, çözeltiliye elektrik akımı verilerek çinko iyonlarının ( $\text{Zn}^{2+}$ ) alüminyum katotlarda birikmesini ve kurşun-gümüş anotlarda oksijenin ortaya çıkmasını sağlar. Elektroliz işlemi sırasında izlenecek ana faktörler şunlardır:

- **Akım verimliliği:** Çinko birikiminin kullanılan toplam elektrik yüküne oranı, enerji tüketimini en aza indirmek için maksimize edilmelidir (Dashti ve diğerleri, 2017).
- **Enerji tüketimi:** Akım yoğunluğu ve voltajın optimize edilmesi, enerji kullanımını azaltacaktır. Elektroliz genellikle hidrometalurjik sürecin en fazla enerji tüketen kısmıdır (Koide ve diğerleri, 2023).

### 1.3.3.7.Yan ürünlerin değerlendirilmesi

Araştırmanın atıksız yaklaşımının bir parçası olarak, Waelz oksit işlenmesi sırasında üretilen yan ürünlerin değerlendirilme potansiyeli araştırılacaktır. Kurşun sülfat, demir

oksitler ve kalsiyum sülfat gibi yan ürünler değerli endüstriyel malzemelere dönüştürülebilir. Örneğin, kurşun sülfat pil endüstrisinde, demir oksitler ise seramik ve pigment üretiminde kullanılabilir (Menad ve diğerleri, 2003).

Bu araştırma, aşağıdaki yan ürün değerlendirme yollarını inceleyecektir:

- **Kurşun sülfat:** Liç işlemi sırasında çıkarılarak kurşun-asit pillerin üretiminde kullanılabilir (İçinde Referans: Havlik ve diğerleri, 2006).
- **Demir oksitler:** Katı atıkların bir parçası olarak çıkarılarak yapı malzemeleri ve demir pigment endüstrisinde yeniden değerlendirilebilir (Cole & Sole, 2002).

Bu yan ürün değerlendirme yolları araştırılarak, Waelz oksit işleme sürecinde üretilen hem çinkonun hem de yan ürünlerin ekonomik açıdan değerli ürünlere dönüştürülebildiği atıksız bir çinko geri kazanım sürecine katkı sağlanması hedeflenmektedir. Bu da hem atık bertarafı ihtiyacını en aza indirecek hem de dögüsel ekonomiyi destekleyecektir.

#### 1.4. Çinko Üretimi ve Geri Dönüşümü

##### 1.4.1. Birincil çinko üretimine genel bakış

Birincil çinko üretimi, çinkonun doğal cevherlerden çıkarılması anlamına gelir. Özellikle çinko sülfür (ZnS) cevherlerinden, sphalerit gibi minerallerden elde edilir. Birincil çinko üretimi, iki ana proses altında sınıflandırılır: hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler. Bu yöntemler küresel çinko endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır ve uygulamaları, spesifik cevher türüne ve ekonomik faktörlere bağlıdır. Bu iki yöntem, enerji tüketimi, çevresel etkileri ve teknolojik karmaşıklıkları açısından önemli ölçüde farklılık gösterir.

##### 1.4.1.1. Birincil çinko üretimi için hidrometalurjik yöntemler

Hidrometalurjik yöntem, özellikle kavurma-liç-elektroliz süreci, birincil çinko üretiminde en yaygın kullanılan yöntemdir. Bu proses birkaç ana aşamadan oluşur:

- **Kavurma:** Çinko sülfür konsantreleri önce hava varlığında kavruarak ZnS, ZnO'ya (çinko oksit) dönüştürülür ve yan ürün olarak kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) üretilir. Bu SO<sub>2</sub> yakalanarak sülfürik aside (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dönüştürülür ve çinko geri kazanımının sonraki aşamalarında kullanılır (Sinclair, 2005).

- **Liç:** Çinko oksit daha sonra sülfürik asitte çözülerek çinko sülfat ( $ZnSO_4$ ) çözeltisi oluşturulur. Bu adım oldukça verimlidir, çünkü yüksek saflıkta çinko geri kazanımına olanak sağlar. Kalan safsızlıklar, kurşun ve demir gibi, çöktürme işlemleri ile uzaklaştırılarak saf çinko sülfat çözeltisi elde edilir (Dashti ve diğerleri, 2017).
- **Elektroliz:** Son olarak, çinko sülfat çözeltisinden elektroliz yoluyla çinko geri kazanılır. Çözeltiden elektrik akımı geçirilerek çinko iyonlarının alüminyum katotlarda metalik çinko olarak birikmesi sağlanır. Bu yöntem, geleneksel pirometalurjik yöntemlere kıyasla daha az enerji kaybı ile yüksek saflıkta çinko üretir (Wu, 2014).

Hidrometalurjik proses son derece verimli olup, küresel çinko üretiminin yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır (Sinclair, 2005). Bu yöntem, sülfür dioksit emisyonlarının ve diğer kirleticilerin daha iyi yönetilmesine izin verdiği için, pirometalurjik yöntemlere göre daha düşük enerji gereksinimleri ve daha fazla çevresel kontrol sağladığı için tercih edilir (Herrero ve diğerleri, 2010).

#### 1.4.1.2. Birincil çinko üretimi için pirometalurjik yöntemler

Hidrometalurjik yöntemler çinko endüstrisine hâkim olsa da, pirometalurjik prosesler de özellikle karmaşık çinko cevherleri ve enerji maliyetlerinin düşük olduğu bölgelerde kullanılmaktadır. İki ana pirometalurjik yöntem Imperial Smelting Process (ISP) ve elektrik ark ocağı (EAF) izabe yöntemidir:

- **Imperial Smelting Process (ISP):** Bu yöntemde, çinko konsantreleri kok ile karıştırılır ve yüksek fırında ısıtılarak hem çinko hem de kurşun buharlaştırılır ve yoğunlaştırma ünitesinde toplanır. Bu proses, çinko ile birlikte kurşunun geri kazanılmasını sağladığı için özellikle polimetalik cevherler için avantajlıdır (Sinclair, 2005). Ancak ISP, enerji açısından çok yoğun olup, önemli miktarda  $CO_2$  ve  $SO_2$  emisyonlarına yol açmaktadır (Koide ve diğerleri, 2023).
- **Elektrik Ark Ocağı (EAF) İzabe Yöntemi:** Bu yöntem genellikle elektrik ark ocağı tozu gibi endüstriyel kalıntılardan çinko geri kazanımında kullanılır. Bu işlemde çinko buharlaştırılır ve Waelz oksit olarak geri kazanılır. Waelz oksit daha sonra hidrometalurjik olarak işlenerek saf çinko geri kazanılabilir. EAF izabe

yöntemi, geri dönüşüm için yararlı olsa da, birincil çinko üretiminde daha az yaygındır, çünkü enerji gereksinimi yüksektir ve geri kazanım verimliliği düşüktür (Barakat ve diğerleri, 2006).

Pirometalurjik yaklaşım karmaşık cevherleri işleyebilme avantajına sahiptir, ancak sera gazı emisyonları ve atık üretimi açısından önemli çevresel zorluklarla karşı karşıyadır. Örneğin, ISP yöntemi büyük miktarda enerji gerektirir ve safsızlıklar içeren cüruf üretir, bu atıklar bertaraf edilmeli veya işlenmelidir (Menad ve diğerleri, 2003).

#### **1.4.1.3. Birincil çinko üretiminin çevresel etkileri**

Birincil çinko üretiminin çevresel etkileri, ister hidrometalurjik ister pirometalurjik yöntemlerle olsun, önemli düzeydedir. Çinko izabe yöntemi, özellikle pirometalurjik proseslerde, büyük ölçekli karbon dioksit (CO<sub>2</sub>) ve sülfür dioksit (SO<sub>2</sub>) emisyonları ile ilişkilidir. Örneğin, Imperial Smelting Process (ISP), kok yanması sırasında büyük miktarda CO<sub>2</sub> üretir ve bu durum küresel ısınmaya katkıda bulunur (Sinclair, 2005). Ayrıca, SO<sub>2</sub> emisyonları asit yağmuruna yol açarak ekosistemler ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkiler yaratabilir (Menad ve diğerleri, 2003).

Hidrometalurjik çinko üretiminde çevresel etki daha yönetilebilir durumdadır, özellikle kavurma aşamasında üretilen SO<sub>2</sub> yakalanarak sülfürik aside dönüştürülüp liç işleminde kullanılmaktadır (Herrero ve diğerleri, 2010). Ancak bu proseste de, özellikle saflaştırma aşamalarında kullanılan kimyasalların etkisiyle sıvı atıklar oluşur. Demir hidroksit ve kurşun bileşikleri gibi safsızlıklar çöktürme işlemi sırasında bertaraf edilmelidir ve bu katı atıklar çevresel olarak sorumlu bir şekilde yönetilmelidir (Rudnik, 2019).

Çinko endüstrisi, küresel sera gazı emisyonlarını azaltma çabaları bağlamında daha sürdürülebilir uygulamalar benimseme konusunda giderek daha fazla baskı altındadır. İkincil kaynaklardan (örneğin, Waelz oksit) çinko geri dönüştürmeye yönelik artan odak, birincil çinko üretiminin çevresel zorluklarını hafifletmeye yardımcı olmuş olsa da, özellikle enerji kullanımı ve atık yönetimi ile ilgili olarak hala önemli engeller bulunmaktadır (Nestor ve diğerleri, 1999).

#### **1.4.2. İkincil çinko geri kazanımındaki gelişmeler**

Çevresel etkileri en aza indirme ve birincil kaynaklara olan bağımlılığı azaltma baskısının artması, sürdürülebilir çinko üretiminin merkezinde ikincil çinko geri kazanımını ön

plana çıkarmıştır. İkincil çinko geri kazanımı, Waelz oksit, elektrik ark ocağı tozu (EAFD) ve galvanizleme yan ürünleri gibi geri dönüştürülmüş malzemelerden çinkonun geri kazanımını ifade eder. Bu yöntemler, geleneksel madencilik ve ergitme proseslerine bağlı çevresel maliyetleri azaltırken, çinko tedarikini sürdürmek için çok önemlidir.

#### **1.4.2.1.Çinko tedarikinde geri dönüşümün rolü**

Geri dönüşüm, çinko tedarikinin sürdürülebilir ve istikrarlı bir şekilde sağlanmasında kritik bir rol oynamaktadır. Özellikle birincil çinko kaynakları giderek daha kıt ve çıkarılması pahalı hale geldikçe, geri dönüşümün önemi artmaktadır (Sinclair, 2005). Elektrik ark ocağı tozu, çinko külü ve galvanizleme kalıntıları gibi endüstriyel atıklardan çinkonun geri dönüştürülmesi, birincil çinko madenlerine olan baskıyı hafifletirken, atık bertaraf maliyetlerini ve çinko üretiminin çevresel etkisini azaltır.

Çelik geri dönüşümünün bir yan ürünü olan Waelz oksit, %65'e kadar çinko içermesi nedeniyle çinko geri kazanımı için önemli bir hammadde kaynağıdır (Rudnik, 2019). Koide ve diğerlerine (2023) göre, EAF tozundan ve Waelz oksitten çinkonun geri dönüştürülmesi, ekonomik olarak uygulanabilir olmasının yanı sıra, azalan cevher kaliteleri ve birincil çıkarma için artan enerji maliyetleri karşısında küresel çinko tedarik zincirlerinin devamlılığı için de kritik önem taşır. İkincil kaynaklar şu anda küresel çinko üretiminin yaklaşık %30'unu oluşturmaktadır ve dögüsel ekonomi uygulamaları yaygınlaştıkça bu oranın artması beklenmektedir (Havlik ve diğerleri, 2006).

#### **1.4.2.2.İkincil Çinko Üretiminde Temel Teknolojiler**

İkincil kaynaklardan çinko geri kazanımı için çeşitli teknolojiler geliştirilmiştir. Her biri, çinko içeren atığın niteliğine bağlı olarak kendine özgü avantajlar sunar:

- **Waelz Prosesi:** Waelz fırını, elektrik ark ocağı tozu (EAFD) ve diğer endüstriyel kalıntılardan çinko geri kazanımında kullanılan en yaygın teknolojidir. Bu proseste, EAFD, döner bir fırında yüksek sıcaklıklarda (1000°C–1200°C) işlenir, burada çinko buharlaştırılır ve Waelz oksit olarak toplanır. Waelz prosesi, demir ve kurşun gibi safsızlıkları cüruf içinde bırakırken çinkoyu ZnO (çinko oksit) formunda verimli bir şekilde yoğunlaştırdığı için çelik üretim yan ürünlerinden çinko geri kazanımında özellikle değerlidir (Menad ve diğerleri, 2003). Üretilen

Waelz oksit daha sonra hidrometalurjik olarak işlenerek metalik çinko geri kazanılır (Wu, 2014).

- **Hidrometalurjik Prosesler:** Waelz prosesinde sonra üretilen Waelz oksit, asit liçi ve çözücü ekstraksiyonu gibi hidrometalurjik yöntemlerle işlenir ve yüksek saflıkta çinko geri kazanılır. Bu proseslerde, Waelz oksitteki çinko oksit (ZnO) sülfürik asitte çözülerek çinko sülfat çözeltisi oluşturulur ve buradan çinko elektroliz yoluyla geri kazanılır (Dashti ve diğerleri, 2017). Hidrometalurji, daha düşük enerji tüketimi ve daha az emisyon sağlaması nedeniyle tercih edilir ve çinkonun seçici bir şekilde geri kazanılmasına olanak tanırken, demir ve kurşun gibi zararlı safsızlıkların çözülmesini en aza indirir (Rudnik, 2019).
- **Elektroliz:** Elektroliz, çinko geri dönüşüm endüstrisinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu işlemde, liç çözeltilerindeki çinko iyonları indirgenerek alüminyum katotlar üzerinde birikir. Bu yöntem son derece verimlidir ve yüksek saflıkta metalik çinko geri kazanımına olanak tanır. Çalışmalar, akım yoğunluğu ve asit konsantrasyonu gibi parametreler optimize edildiğinde, elektrolizin %90'a varan akım verimliliği ile çinko geri kazanabileceğini göstermiştir, bu da onu en verimli çinko geri kazanım yöntemlerinden biri yapmaktadır (Dashti ve diğerleri, 2017).
- **Çözücü Ekstraksiyonu:** Çinko geri kazanımında kullanılan bir diğer önemli teknoloji, spesifik organik çözücülerin çinko iyonlarını liç çözeltisinden seçici olarak ekstrakte ettiği çözücü ekstraksiyonudur. Bu yöntem genellikle elektrolizden önce çinko sülfat çözeltilerini saflaştırmak için kullanılır (Nestor ve diğerleri, 1999). Bu yaklaşım, çinkoyu demir ve manganez gibi safsızlıklardan verimli bir şekilde ayırarak yüksek saflıkta çinko geri kazanımını sağlar ve atık miktarını en aza indirir.

#### 1.4.2.3. İkincil çinko geri kazanımının ekonomik ve çevresel faydaları

İkincil çinko geri kazanımının ekonomik faydaları açıktır: Birincil çinkonun çıkarılmasına kıyasla maliyet açısından daha etkili bir alternatif sunar, özellikle de yüksek kaliteli çinko cevherleri bulunması zor ve işlenmesi pahalı hale geldikçe (Sinclair, 2005). EAF tozu ve galvanizleme kalıntıları gibi endüstriyel atıklardan çinkonun geri dönüştürülmesi, endüstrilerin birincil madencilğe olan bağımlılığını ve bununla ilişkili

maliyetleri azaltır. Koide ve diğerlerine (2023) göre, geri dönüşüm, geleneksel ergitme proseslerine kıyasla enerji tüketimini %50'ye kadar azaltmakta ve bu da çinko üreticileri için ekonomik olarak cazip bir seçenek haline gelmektedir.

Ayrıca, ikincil çinko geri kazanımının çevresel faydaları da oldukça önemlidir. Pirometalurjik yöntemler yoluyla birincil çinko üretimi, özellikle karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve sülfür dioksit (SO<sub>2</sub>) gibi sera gazı emisyonlarına yol açar. Bu emisyonlar küresel ısınmaya ve asit yağmurlarına neden olur. Waelz prosesi ve hidrometalurjik geri kazanım gibi geri dönüşüm teknolojilerine geçiş yapılarak, çinko üreticileri çevresel etkilerini önemli ölçüde azaltabilir. İkincil çinko üretimi daha düşük emisyonlar üretir, daha az enerji tüketir ve EAF tozu gibi çinko içeren kalıntıların düzenli depolanma ihtiyacını azaltır (Barakat ve diğerleri, 2006).

Buna ek olarak, ikincil çinko geri kazanımı, atık malzemelerin sürekli olarak yeniden değerlendirildiği ve üretim döngüsüne yeniden sokulduğu döngüsel ekonomiye katkıda bulunur. Bu yaklaşım sadece çinko üretiminin çevresel yükünü azaltmakla kalmaz, aynı zamanda kurşun sülfat ve demir oksitler gibi yan ürünlerin diğer endüstrilerde kullanılabilir ürünlere dönüştürülmesi yoluyla ekonomik fırsatlar yaratır (Menad ve diğerleri, 2003).

## **1.5. Waelz Prosesi ve Waelz Oksit**

### **1.5.1. Waelz prosesinin temel ilkeleri**

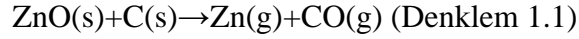
Waelz prosesi, elektrik ark ocağı tozu (EAFD) ve çinko içeren kalıntılar gibi endüstriyel yan ürünlerden çinko ve diğer değerli metallerin geri kazanımında kullanılan pirometalurjik bir yöntemdir. Bu prosesin temel amacı, yüksek konsantrasyonlarda çinko oksit (ZnO) içeren Waelz oksit elde etmektir. Bu oksit daha sonra metalik çinko geri kazanımında hidrometalurjik yöntemlerle işlenebilir. Waelz prosesi, endüstriyel atıkları işlemek için özellikle değerli olup, ikincil çinko geri kazanımında artan bir öneme sahip olmuştur.

#### **1.5.1.1. Kimyasal reaksiyonlar ve işletme koşulları**

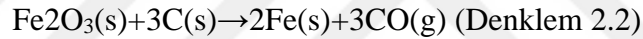
Waelz prosesi, çinko içeren malzemelerin döner bir fırında indirgeyici koşullarda yüksek sıcaklıklarda (tipik olarak 1000°C ile 1200°C arasında) ısıtıldığı bir ortamda çalışır.

Proseste yer alan başlıca kimyasal reaksiyonlar çinkonun buharlaştırılması ve metal oksitlerinin indirgenmesidir. Temel reaksiyonlar şunları içerir:

- **Çinko oksidin indirgenmesi (ZnO):** Karbon (C) veya kok gibi bir indirgeme ajanı varlığında çinko oksit, metalik çinkoya (Zn) indirgenir ve bu, fırındaki yüksek sıcaklıklarda buharlaşır:



- Çinko buharı daha sonra fırının soğuk kısımlarına taşınarak burada oksitlenir ve Waelz oksit oluşturur. Bu oksit, bir toz toplama sisteminde yakalanır (Menad ve diğerleri, 2003).
- **Demir ve kurşun oksitlerin indirgenmesi:** Çinko ile birlikte, Waelz prosesi sırasında kurşun (PbO) ve demir oksitler ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de indirgenir. Kurşun tipik olarak çinko ile birlikte geri kazanılırken, demir cüruf içinde kalır ve bir yan ürün olarak bertaraf edilir:



Bu metal oksitlerinin kimyasal indirgenmesi kurşunun küçük miktarlarda geri kazanılmasına olanak tanır, ancak Waelz oksitteki kurşun konsantrasyonu genellikle düşüktür. Demir geri kazanılmaz, demir açısından zengin cüruf olarak kalır ve genellikle atık olarak bertaraf edilir (Koide ve diğerleri, 2023).

İndirgeyici koşullar, çinkonun uçucu olmayan bileşikler oluşturmasını önlemek ve geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak için kritiktir. Sürecin optimum performans göstermesi için ayrıca şu koşullar gereklidir:

- Çinko ve kurşunun buharlaşmasını sağlamak için yüksek sıcaklıklar,
- Karbon bazlı bir indirgeme ajanının (örneğin, kok) sürekli temini,
- Uygun bir indirgeyici atmosferi korumak için yeterli oksijen kontrolü.

Proseste kullanılan döner fırın, indirgenme reaksiyonlarının gerçekleşmesi için gerekli ortamı sağlar. Bu fırın sürekli olarak çalışır, büyük miktarda hammadde işler ve metal oksitlerinin tam olarak indirgenmesini sağlamak için homojen sıcaklık dağılımı sağlar.

### 1.5.1.2. Waelz prosesinin çinko geri kazanımındaki verimliliği ve sınırlamaları

Waelz prosesi, özellikle elektrik ark ocağı tozu (EAFD) ve çinko içeren diğer kalıntılardan çinko geri kazanımı için son derece etkilidir. Bu proses, EAF tozundaki çinkonun %90'ına kadar geri kazanılmasına olanak tanıyarak ikincil çinko üretimi için en verimli pirometalurjik yöntemlerden biri haline gelmiştir (Sinclair, 2005). Bu proseste üretilen Waelz oksit genellikle %50 ile %65 arasında ZnO içerir ve bu oksit, hidrometalurjik yöntemlerle işlenerek yüksek saflıkta çinko geri kazanılabilir (Rudnik, 2019).

Ancak, yüksek verimliliğine rağmen Waelz prosesinin bazı sınırlamaları vardır:

- **Enerji Yoğunluğu:** Proses, 1000°C–1200°C gibi yüksek sıcaklıklar gerektirir ve bu da önemli bir enerji tüketimine yol açar. İndirgeme ajanı olarak karbon kullanılması da karbondioksit (CO<sub>2</sub>) emisyonlarına katkıda bulunur, bu da özellikle küresel iklim değişikliği bağlamında çevresel endişeler doğurur (Wu, 2014). Prosesin enerji verimliliğini artırmak için fırın tasarımlarını optimize etmeye ve yakıt tüketimini azaltmaya yönelik çabalar olsa da, yüksek sıcaklık gereksinimi önemli bir sınırlamadır (Sinclair, 2005).
- **Cüruf Üretimi:** Çinko ve kurşun geri kazanılırken, demir oksit ve diğer safsızlıklar cüruf formunda kalır. Bu cüruf, prosesin bir yan ürünü olup genellikle atık olarak kabul edilir. Bu cürufun bertaraf edilmesi hem çevresel hem de ekonomik zorluklar doğurur, çünkü içinde geri kazanılması zor olan artık metaller bulunur (Menad ve diğerleri, 2003). Araştırmalar, cürufu değerlendirme veya oluşumunu azaltma yolları bulmaya odaklanmaktadır (Koide ve diğerleri, 2023).
- **Waelz Oksitteki Safsızlıklar:** Waelz oksit çinko açısından zengin olmasına rağmen, kurşun, klor ve flor gibi safsızlıklar da içerir ve bu durum sonraki işlemleri zorlaştırır. Bu safsızlıkların varlığı, hidrometalurjik aşamalarda sorunlara yol açarak ek saflaştırma prosesleri gerektirir (Barakat ve diğerleri, 2006). Elektroliz öncesinde bu safsızlıkları gidermek için çift liç veya ön işleme adımları sıklıkla gereklidir (Wu, 2014).
- **Çevresel Endişeler:** Yüksek enerji tüketimine ek olarak, Waelz prosesi toz ve gaz gibi hava emisyonları üretir, bunların dikkatlice kontrol edilmesi gerekir. Çinko ve kurşunun buharlaşması sırasında oluşan ince tozun salınımını önlemek için

emiyon kontrol sistemleri gereklidir. Bu, tehlikeli malzemelerin atmosfere salınımını engeller (Koide ve diğeri, 2023).

Bu sınırlamalara rağmen, Waelz prosesi ikincil çinko geri kazanımında önemli bir teknoloji olmaya devam etmektedir. Özellikle çelik üretiminden gelen çinko içeren büyük miktarda kalıntıyı işleme kabiliyeti, onu döngüsel ekonomi için vazgeçilmez kılar. Araştırmalar, prosesin enerji verimliliğini artırmak ve yan ürünlerini değerlendirme yollarını geliştirmek üzerine yoğunlaşmaktadır (Havlik ve diğeri, 2006).

### 1.5.2. Waelz oksitin özellikleri ve zorlukları

Waelz oksit, elektrik ark ocağı tozu (EAFD) ve diğeri endüstriyel kalıntıların işlenmesinde kullanılan pirometalurjik bir yöntem olan Waelz prosesinin bir yan ürünüdür. Bu prosesin ana hedefi, bu kalıntılardan çinko geri kazanmaktır, ancak elde edilen Waelz oksit, çinko geri kazanımını ve çevresel yönetimi zorlaştıran çeşitli metaller ve safsızlıklar içerir. Waelz oksitin tipik bileşiminin anlaşılması ve klor (Cl) ve kurşun (Pb) gibi safsızlıkların yol açtığı zorlukların ele alınması, ikincil çinko geri kazanım proseslerini optimize etmek için kritik öneme sahiptir.

#### 1.5.2.1. Waelz oksitin tipik bileşimi

Waelz oksitin bileşimi, kullanılan hammaddenin niteliğine ve Waelz fırınının işletim parametrelerine bağlıdır. Ancak genellikle Waelz oksitte bulunan ana bileşenler şunlardır:

- **Çinko oksit (ZnO):** Waelz oksitin en bol bulunan bileşeni olup, malzemenin %50 ila %65'ini oluşturur. Çinko, ikincil çinko işleme proseslerinde geri kazanımı hedeflenen ana elementtir ve ZnO genellikle asit liçi ve elektroliz gibi hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanılır (Sinclair, 2005). Liç sırasında çinko oksit, sülfürik asitte çözülerek çinko sülfat ( $ZnSO_4$ ) oluşturur ve bu çözelti daha sonra metalik çinko üretmek için elektrolize tabi tutulur (Rudnik, 2019). %50-65 çinko içeriği, Waelz oksiti önemli bir hammadde kaynağı haline getirir, ancak diğeri metallerin ve safsızlıkların varlığı süreci karmaşık hale getirir.
- **Kurşun (Pb):** Waelz oksitte bulunan yaygın bir safsızlık olan kurşun, işlenen malzemelere bağlı olarak %1 ile %10 arasında değişen konsantrasyonlarda bulunur (Menad ve diğeri, 2003). Kurşun, liç işlemi sırasında çinko ile birlikte çözünerek çinko sülfat çözeltisini kirletir ve yüksek saflıkta çinko üretmek için ek

saflaştırma gerektirir. Kurşunun uzaklaştırılması genellikle çöktürme veya sementasyon işlemleri gibi teknikler gerektirir (Dashti ve diğerleri, 2017), ancak bu işlemler kurşunun toksisitesi nedeniyle çevresel tehlikelere yol açabilir (Kaya, 2023).

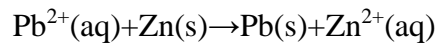
- **Demir (Fe):** Demir, ağırlıklı olarak demir oksitler ( $Fe_2O_3$ ) şeklinde bulunur ve Waelz oksitin %5 ila %15'ini oluşturur. Demir, Waelz prosesi sırasında buharlaşmaz ve genellikle cüruf veya katı kalıntı olarak kalır, bu da çinko geri kazanımını zorlaştırır (Sinclair, 2005). Demir, çinko ile birlikte çözünerek çinko sülfat çözeltisinin verimliliğini düşürdüğünden, demirin uzaklaştırılması çinko geri kazanımının kalitesi ve verimliliği için kritik öneme sahiptir (Barakat ve diğerleri, 2006).
- **Klor (Cl):** Genellikle galvanizli çelik hurdasından veya diğer çinko kaplı malzemelerden gelen klor, Waelz oksitin %1 ila %5'ini oluşturabilir (Menad ve diğerleri, 2003). Klor, Waelz prosesi sırasında çinko ile reaksiyona girerek uçucu ve aşındırıcı bir bileşik olan çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) oluşturur. Klorun varlığı, liç ve elektroliz proseslerini karmaşıklaştırarak ekipman korozyonuna neden olur ve çinko geri kazanımını zorlaştırır (Kaya, 2023). Ayrıca klor, çinko sülfat çözeltisinden çıkarılması zor olan çözünür tuzlar oluşturur ve yüksek saflıkta çinko geri kazanımı için ek saflaştırma adımlarını gerekli kılar (Wu, 2014).

#### 1.5.2.2.Waelz oksitte klor ve kurşun kirlenmesi ile ilgili sorunlar

Waelz oksitteki klor ve kurşunun varlığı, çinko geri kazanım prosesinde önemli zorluklar yaratır. Bu safsızlıklar dikkatli bir şekilde yönetilmelidir, aksi takdirde ekipman hasar görebilir ve geri kazanılan çinkonun saflığı sağlanamayabilir.

- **Klor Kirlenmesi:** Waelz oksitteki en problemlili safsızlıklardan biri klordur ve bu, galvanizli malzemelerin işlenmesi sırasında sisteme girer. Liç sürecinde klor, çinko ile reaksiyona girerek uçucu ve aşındırıcı bir bileşik olan çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) oluşturur (Sinclair, 2005). Klor kirlenmesinin getirdiği zorluklar şunlardır:

- **Ekipman korozyonu:** Klor, çinko klorür gibi uçucu ve aşındırıcı bileşikler oluşturarak elektroliz sürecinde kullanılan ekipmanlara zarar verir (Menad ve diğerleri, 2003). Bu durum ekipman ömrünü kısaltır ve bakım maliyetlerini artırır.
- **Saflaştırma zorlukları:** Klor, çinko sülfat çözeltisinin saflaştırma aşamalarını karmaşıktırarak çözünür klorürler oluşturur. Bu, geri kazanılan çinkonun saflığını düşürebilir ve genel geri kazanım verimliliğini azaltabilir (Barakat ve diğerleri, 2006).
- Klor kirlenmesini hafifletmek için kullanılan bir çözüm, klorürlerin ana asit liçi aşamasından önce uzaklaştırıldığı alkali ön işlem yöntemidir. Alkali ve asit liçini birleştiren çift liç işlemleri, çinko sülfat çözeltisindeki klor seviyelerini önemli ölçüde azaltabilir ve sonraki geri kazanım aşamalarının verimliliğini artırabilir (Wu, 2014).
- **Kurşun Kirlenmesi:** Kurşun, Waelz oksitteki bir diğer ana safsızlık olup, çinko geri kazanımını zorlaştırır. Asit liçi sırasında kurşun, çinko ile birlikte çözünerek çinko sülfat çözeltisini kirletir. Bu kirlenme, yüksek saflıkta çinko geri kazanımı sağlamak ve kurşunla ilişkili çevresel ve sağlık risklerini önlemek için ele alınmalıdır (Kaya, 2023). Kurşun kirlenmesi genellikle şu yöntemlerle yönetilir:
- **Sementasyon işlemi:** Kurşunu çinko sülfat çözeltisinden uzaklaştırmak için yaygın bir yöntemdir. Bu işlemde çözeltiliye çinko tozu eklenir ve kurşun iyonları yer değiştirerek metalik kurşun halinde çöker ve çözelti dışına filtrelenir:



Bu işlem etkili olmakla birlikte, operasyonel karmaşıklığı ve maliyetleri artırır (Dashti ve diğerleri, 2017).

- **Kurşun sülfat (PbSO<sub>4</sub>) olarak çöktürme:** Kurşunu uzaklaştırmanın bir diğer yöntemi, çözeltinin pH'ını ayarlayarak kurşunu kurşun sülfat olarak çöktürmektir. Bu yöntem maliyet açısından etkili olsa da, çöktürme sürecinde çinko kayıplarını önlemek için çözeltinin kimyasal bileşiminin dikkatlice kontrol edilmesi gerekir (Barakat ve diğerleri, 2006).

Kurşunun doğru yönetimi, çevresel kirlenmenin önlenmesi açısından kritik öneme sahiptir, çünkü kurşun açısından zengin kalıntılar, yeraltı suları ve toprak kirliliğini

önlemek için dikkatle bertaraf edilmelidir. Ağır metal emisyonlarına ilişkin daha sıkı düzenlemeler, kurşun giderme ve atık yönetim tekniklerinin daha verimli hale getirilmesine yönelik araştırmaları teşvik etmektedir (Havlik ve diğerleri, 2006).

Waelz oksitte klor ve kurşunla ilişkili kirlenme sorunlarının ele alınması, hem çinko geri kazanımının verimliliği hem de çevresel koruma için esastır. Çift liç gibi ön işlem yöntemlerindeki ve iyileştirilmiş saflaştırma tekniklerindeki ilerlemeler, bu zorlukların hafifletilmesine yardımcı olacak ve Waelz oksitten ikincil çinko üretiminin uygulanabilirliğini artıracaktır (Kaya, 2023).

### **1.5.3. Waelz oksitin endüstriyel ve çevresel uygulamaları**

Waelz oksit, hem endüstriyel çinko geri kazanımında hem de çevresel atık yönetiminde çift rol oynar. %50-65 çinko oksit (ZnO) içeriği sayesinde ikincil çinko üretiminde değerli bir hammadde olarak hizmet ederken, aynı zamanda zararlı safsızlıklar içerdiği için tehlikeli atık olarak sınıflandırılır. Waelz oksitin bu iki yönünün ele alınması, hem faydasını en üst düzeye çıkarmak hem de çevresel risklerini en aza indirmek açısından hayati öneme sahiptir.

#### **1.5.3.1. Waelz oksit'in çinko üretimi için bir hammadde olarak rolü**

Waelz oksit, tipik olarak bileşiminin %50 ila %65'ini oluşturan çinko oksit (ZnO) açısından zengindir. Yüksek ZnO içeriği, Waelz oksiti hidrometalurjik prosesler yoluyla çinko geri kazanımında önemli bir ikincil kaynak haline getirir. Waelz oksitin çinko hammadde kaynağı olarak kullanımı, elektrik ark ocağı tozu (EAFD) ve çinko içeren kalıntılardan çinko geri dönüştürmek isteyen endüstrilerde yaygın olarak benimsenmiştir (Sinclair, 2005).

- **Hidrometalurjik Geri Kazanım:** En yaygın hidrometalurjik yöntemde, Waelz oksitteki çinko oksit, sülfürik asit kullanılarak liç edilir ve çinko sülfat (ZnSO<sub>4</sub>) üretilir. Bu çözelti saflaştırıldıktan sonra elektrolizle metalik çinko olarak katotlarda biriktirilir (Rudnik, 2019). Çinko geri kazanım verimleri %90'a kadar ulaşabilir, bu da Waelz oksiti birincil çinko cevherlerine ekonomik açıdan uygulanabilir bir alternatif haline getirir (Dashti ve diğerleri, 2017). Bu proses, demir ve kurşun gibi safsızlıkların çözünmesi nedeniyle ek saflaştırma gerektirir (Havlik ve diğerleri, 2006).

- **Ekonomik ve Enerji Faydaları:** Birincil çinko çıkarımına kıyasla Waelz oksitin hammadde olarak kullanımı, enerji açısından çok daha verimli ve çevre dostudur. Kaya (2023), ikincil çinko kaynaklarının, özellikle Waelz oksitin kullanılmasının enerji tüketimini %30-50 oranında azalttığını ve bu sayede genel maliyetlerin düştüğünü ve çinko üretiminde karbon ayak izinin küçüldüğünü vurgulamaktadır. Ayrıca Waelz oksitin geri dönüştürülmesi, çinko madenciliği talebini azaltarak çevresel bozulmayı en aza indirir (Wu, 2014).
- **Galvanizlemede Geri Dönüşüm:** Waelz oksit, galvanizli çinko üretiminde de kullanılır. Bu çinko, çeliğin korozyonunu önlemek için kullanılır ve bu uygulama inşaat ve otomotiv gibi sektörlerde hayati öneme sahiptir. Waelz oksitten geri kazanılan çinko, galvanizleme için endüstri standartlarını karşılar ve bu sayede sürdürülebilir bir seçenek haline gelir (Menad ve diğerleri, 2003).

### 1.5.3.2. Waelz oksit'in tehlikeli atık olarak yönetimi

Waelz oksit, çinko geri kazanımı için değerli bir kaynak olsa da, içerdiği çeşitli safsızlıklar nedeniyle tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. Başlıca sorunlar, kurşun (Pb), demir (Fe) ve klor (Cl) içeriğinden kaynaklanmaktadır; bu safsızlıklar işleme proseslerini zorlaştırmakta ve sıkı çevresel düzenlemelere uyum gerektirmektedir.

- **Kurşun ve Ağır Metal Kirlenmesi:** Waelz oksitin en büyük zorluklarından biri yüksek kurşun içeriğidir. Kurşun, işlenen malzemelere bağlı olarak %1 ila %10 arasında değişir. Kurşun hem operasyonel hem de çevresel riskler taşır, çünkü liç işlemi sırasında çinko ile birlikte çözünerek çinko sülfat çözeltisini kirletir ve nihai ürünün saflığını düşürür (Koide ve diğerleri, 2023). Kurşun, çinko tozu eklenerek metalik kurşun olarak çöktürülür, ancak bu işlem operasyonel karmaşıklığı ve maliyetleri artırır (Rudnik, 2019).
- **Çevresel Etki:** Kurşun içeren Waelz oksitin yanlış yönetimi, yeraltı suyu ve toprak kirliliği gibi ciddi çevresel sonuçlara yol açabilir. Düzenleyici kurumlar, Waelz oksiti tehlikeli atık olarak sınıflandırmakta ve ağır metallerin çevreye sızmasını önlemek için özel bertaraf yönergeleri uygulamaktadır (Menad ve diğerleri, 2003). Stabilizasyon teknikleri, kurşunun hareketliliğini azaltmak için genellikle gereklidir.

- **Klor Kirlenmesi ve Korozyon:** Waelz oksitteki klor kirlenmesi de önemli bir sorundur. Klor, çinko ile reaksiyona girerek uçucu ve oldukça aşındırıcı bir bileşik olan çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) oluşturur. Bu bileşik, özellikle elektroliz aşamasında kullanılan ekipmanların korozyonuna neden olur (Sinclair, 2005). Klor ayrıca çözünür tuzlar oluşturarak saflaştırma aşamalarını zorlaştırır ve geri kazanılan çinkonun kirlenmesini önlemek için ek saflaştırma aşamaları gerektirir (Wu, 2014). Çift liç yöntemleri, klor içeriğini azaltmak ve çinko geri kazanımını iyileştirmek için alkali işleme asit liçi birleştirir (Dashti ve diğerleri, 2017).
- **Tehlikeli Atık Yönetimi:** Waelz oksit, tehlikeli atık olarak sınıflandırıldığı için sıkı çevresel koruma önlemleriyle ele alınmalıdır. Çinko geri kazanımı için kullanılmayan Waelz oksit, genellikle stabilizasyon işlemleri ile işlenerek özel tehlikeli atık depolama alanlarına gömülür. Bu işlem, ağır metallerin ve klorürlerin çevreye sızmasını önler (Kaya, 2023). Bazı durumlarda, Waelz oksit katılaştırma veya immobilizasyon teknikleriyle işlenerek ağır metallerin stabil matrisler içinde hapsedilmesi sağlanır ve çevresel etkisi azaltılır (Barakat ve diğerleri, 2006).
- **Düzenleyici Çerçevesi:** Tehlikeli Atıkların Sınır Ötesi Taşınması ve Bertarafının Kontrolüne İlişkin Basel Sözleşmesi gibi uluslararası çevre düzenlemeleri, Waelz oksitin tehlikeli atık olarak sınıflandırılmasını ve işlenmesini zorunlu kılmaktadır. Waelz oksit ile uğraşan şirketler, kurşun veya klor içeren kalıntıların uygun şekilde işlenmesi ve bertaraf edilmesini sağlayacak sıkı bertaraf standartlarına uymak zorundadır (Nestor ve diğerleri, 1999).

## **1.6. Hidrometalurjik Yöntemlerle Çinko Geri Kazanımı**

### **1.6.1. Hidrometalurjik proseslere genel bakış**

#### **1.6.1.1. Hidrometalurjik ekstraksiyonun temel ilkeleri ve elektrolitik çinko metali üretimi**

Hidrometalurji, metallerin sulu kimya yoluyla cevherlerinden ekstrakt edilmesi yöntemidir. Kimyasal reaksiyonlar kullanılarak metaller çözülür ve ardından çöktürme, elektroliz veya diğer prosesler yoluyla seçici olarak geri kazanılır. Bu yöntem, Waelz oksit ve çinko içeren endüstriyel kalıntılar gibi birincil ve ikincil kaynaklardan çinko geri kazanımı için çinko endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Sinclair, 2005).

Hidrometalurjik çinko ekstraksiyonunun temel ilkeleri şunlardır:

- **Liç:** Hidrometalurjik çinko geri kazanımında, cevher veya atık uygun bir liç ajanında, genellikle sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), çözülür. Çinko, çözeltilde çinko sülfat ( $ZnSO_4$ ) olarak ekstrakte edilir. Bu işlem sırasında demir, kurşun ve klor gibi safsızlıklar da çözülerek, daha fazla saflaştırma gerektirir (Rudnik, 2019).
- **Saflaştırma:** Çinko liç çözeltilinde çözüldükten sonra, demir (Fe) ve kurşun (Pb) gibi kirleticilerin uzaklaştırılması gerekir. Bu genellikle demiri demir hidroksit olarak çöktürmek için kireç eklenmesi gibi çöktürme reaksiyonlarıyla yapılır. Kurşun giderimi için yaygın olarak çinko tozu kullanılarak sementasyon işlemi uygulanır (Dashti ve diğerleri, 2017).
- **Elektroliz:** Saflaştırma işleminden sonra, çinko sülfat çözeltili elektrolize tabi tutulur. Elektrik akımı çözeltilen geçirilerek yüksek saflıkta çinko metalinin katotlarda birikmesi sağlanır. Elektroliz, hidrometalurjik proseslerde çinko geri kazanımında en yaygın kullanılan yöntemdir ve %99,9'un üzerinde saflıkta çinko üretme kapasitesine sahiptir (Wu, 2014).

Hidrometalurjik proses, küresel çinko geri kazanımında baskın yöntem haline gelmiştir ve dünya çapında çinko üretiminin yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır (Sinclair, 2005). Daha düşük enerji tüketimi, çevresel kontrol ve birincil cevherler ile ikincil kaynaklar (örneğin, Waelz oksit) arasındaki işleme esnekliği gibi avantajları bulunmaktadır (Menad ve diğerleri, 2003).

#### 1.6.1.2. Pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler arasındaki farklar

Hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler, çinko geri kazanımında iki ana yaklaşımdır ve enerji gereksinimleri, çevresel etkiler ve işleme esnekliği açısından önemli farklılıklar gösterirler.

- **Enerji Verimliliği:** Hidrometalurjik prosesler, pirometalurjik yöntemlere göre genel olarak daha enerji verimlidir. Pirometalurjik çinko üretimi, çinkonun ve diğer metallerin buharlaşması için yüksek sıcaklıklar (genellikle  $1000^{\circ}C$ 'yi aşan) gerektirir ve bu da önemli ölçüde enerji tüketimine yol açar (Kaya, 2023). Buna karşılık, hidrometalurji çok daha düşük sıcaklıklarda çalışır ve enerji kullanımını %50'ye kadar azaltabilir (Havlik ve diğerleri, 2006).

- **Çevresel Etki:** Pirometalurjik prosesler, özellikle Imperial Smelting Process (ISP), sera gazı (GHG) emisyonları ve kurşun ve kadmiyum gibi toksik elementler içeren cüruf üretir. Buna karşılık, hidrometalurji daha az katı atık üretir ve sülfür emisyonlarının daha iyi kontrol edilmesine olanak tanır. Kavurma sırasında üretilen sülfür dioksit (SO<sub>2</sub>), yakalanarak sülfürik aside dönüştürülebilir ve liç sürecinde yeniden kullanılabilir (Sinclair, 2005). Bu da çevresel hassasiyeti olan bölgelerde hidrometalurjiyi tercih edilen yöntem haline getirir (Barakat ve diğerleri, 2006).
- **İşleme Esnekliği:** Pirometalurjik yöntemler genellikle birincil cevherler, özellikle çinko sülfür (ZnS) cevherleri için daha uygundur. Yüksek sıcaklıklar, çinko sülfürün çinko okside dönüştürülmesi ve ardından indirgenmesi için gereklidir. Buna karşılık, hidrometalurjik prosesler hem birincil cevherleri hem de Waelz oksit ve galvanizleme yan ürünlerinden gelen çinko oksit (ZnO) gibi ikincil materyalleri işleyebilir (Rudnik, 2019). Bu çok yönlülük, hidrometalurjiyi endüstriyel yan ürünlerden çinko geri kazanımında daha uygulanabilir kılmaktadır (Havlik ve diğerleri, 2006).

### 1.6.2. Asit liçi ile çinko geri kazanımı

Liç prosesi, metallerin bir katı malzemeden sıvı faza geçirilmesi amacıyla kullanılan hidrometalurjik bir yöntemdir. Bu süreçte genellikle metal içeren bir katı malzeme, belirli bir çözücü (örneğin, asit veya alkali) ile işlenir ve metal iyonları çözeltiye geçer. Liç işleminin temel amacı, katı materyallerden değerli metallerin (örneğin, çinko, bakır, altın) seçici ve verimli bir şekilde ayrıştırılmasını sağlamaktır.

#### *Neden Liç Yapılır?*

Liç işlemi, metalurji ve çevre mühendisliği açısından birçok önemli avantaj sunar:

- Değerli Metallerin Geri Kazanımı: İkincil kaynaklardan (örneğin, Waelz oksit, EAF tozu) veya düşük dereceli cevherlerden metallerin kazanılmasını sağlar (Rudnik, 2019).
- Çevresel Sürdürülebilirlik: Geleneksel pirometalurjik yöntemlere kıyasla daha düşük enerji tüketimi ve sera gazı emisyonları ile çevre dostu bir seçenektir (Dashti et al., 2017).

-Seçici Ayırma: Metal içeriği yüksek olan çözeltilerin elde edilmesine olanak tanır, böylece sonraki saflaştırma işlemleri daha verimli hale gelir (Koide et al., 2023).

-Atık Yönetimi: Metal içeren atıkların bertarafı yerine, ekonomik olarak değerli ürünlere dönüştürülmesi hedeflenir (Wu, 2014).

### ***Liç Prosesinin Temel Aşamaları***

Liç prosesi genellikle aşağıdaki adımlardan oluşur:

**Hazırlık:** Metal içeren malzemenin boyut küçültme, karıştırma gibi işlemlerle liç için uygun hale getirilmesi (Menad et al., 2003).

**Liçleme:** Çözücünün kontrollü şartlarda (örneğin, sıcaklık, pH, reaksiyon süresi) uygulanarak metal iyonlarının çözeltiliye alınması (Rudnik, 2019).

**Katı-Sıvı Ayrımı:** Çözeltiliye geçen metal iyonlarının geri kazanımı için, katı artıkların çözeltiliden ayrılması (Tsakiridis et al., 2010).

**Saflaştırma ve Geri Kazanım:** Saf metal veya bileşiklerin elde edilmesi için çözeltili üzerinde ileri işlemlerin yapılması (Barakat & Mahmoud, 2004).

### ***Waelz Oksitte Liç Prosesinin Rolü***

Waelz oksit gibi ikincil kaynaklarda çinko içeriği yüksek olmakla birlikte, kurşun, klor, flor gibi safsızlıklar da bulunur. Bu nedenle, liç işlemi çinkonun çözeltiliye alınmasını sağlarken, safsızlıkların çözünmesini en aza indirerek saf bir çözeltili elde etmeyi hedefler. Örneğin, sülfürik asit liçi ile çinko oksit (ZnO) çözündürülürken, demir gibi safsızlıklar kontrollü pH koşullarında çözeltiliden uzaklaştırılır (Rudnik, 2019; Wu, 2014).

#### **1.6.2.1.Liçte kullanılan yaygın asitler (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl, vb.) ve verimlilikleri**

Asit liçi, Waelz oksit ve diğer çinko içeren kalıntılardan hidrometalurjik çinko geri kazanımında kullanılan temel yöntemdir. Seçilen asit türü, liç sürecinin verimliliğini önemli ölçüde etkiler. En yaygın kullanılan iki asit, sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve hidroklorik asittir (HCl), her biri çinko liçi için farklı avantajlar sunar:

- **Sülfürik Asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>):** Sülfürik asit, çinko geri kazanım proseslerinde en yaygın kullanılan liç ajanıdır. Ucuzluğu, kolay erişilebilirliği ve çinko oksidi (ZnO) çözüp çinko sülfat (ZnSO<sub>4</sub>) oluşturabilmesi nedeniyle tercih edilir. Bu da onu,

elektroliz işlemi için ideal kılar (Wu, 2014). Ancak, sülfürik asit demir ve kurşun gibi safsızlıkları çözmede de etkilidir, bu nedenle ek saflaştırma adımlarını gerektirir (Sinclair, 2005).  $H_2SO_4$  liçi, %85-95 arası yüksek geri kazanım oranları ile sanayi standardı olarak kabul edilir (Menad ve diğerleri, 2003).

- **Hidroklorik Asit (HCl):** Hidroklorik asit de çinko geri kazanımı için kullanılan bir liç ajanıdır, ancak  $H_2SO_4$  kadar yaygın değildir. Bunun nedeni, HCl'nin daha aşındırıcı olması ve daha yüksek maliyetidir (Kaya, 2023). HCl, demir oksitleri çözmede daha etkili olabilir, ancak uçucu çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) ve kurşun klorür ( $PbCl_2$ ) oluşumunu önlemek için ek kontrol önlemleri gerektirir, bu da geri kazanım sürecini zorlaştırabilir (Dashti ve diğerleri, 2017). HCl ayrıca klor ve flor gibi safsızlıkların çözülmesini teşvik eder ve bu da nihai çinko ürününün saflığını sağlama açısından zorluklar yaratır (Rudnik, 2019).

#### 1.6.2.2. Çinko liçi için optimum koşullar

Liç işleminin verimliliğini etkileyen birkaç faktör vardır: sıcaklık, pH, asit konsantrasyonu ve liç süresi. Bu parametrelerin optimize edilmesi, Waelz oksitten çinko geri kazanımını en üst düzeye çıkarırken safsızlıkların çözülmesini en aza indirmek için kritik öneme sahiptir.

- **Sıcaklık:** Çinko çözünme hızı sıcaklık arttıkça yükselir ve optimum liç genellikle  $60^{\circ}C$  ile  $80^{\circ}C$  arasında gerçekleşir. Daha yüksek sıcaklıklarda liç işlemi hızlanır ve daha hızlı geri kazanım sağlar (Barakat ve diğerleri, 2006). Ancak, aşırı yüksek sıcaklıklar istenmeyen metallerin (örneğin demir) çözülmesini de artırabilir, bu da ek saflaştırma adımlarını gerektirir (Wu, 2014).
- **pH ve Asit Konsantrasyonu:** Liç çözeltisinin pH'ı, çinkonun ve safsızlıkların çözülmesini kontrol etmede kritik bir rol oynar. Sülfürik asitli liçte pH, 1 ile 2 arasında en etkilidir. Daha yüksek pH seviyeleri, çinko oksidin çözünürlüğünü azaltır (Menad ve diğerleri, 2003). Asit konsantrasyonu da çinkonun etkili bir şekilde çözülmesi için optimize edilmelidir. Genellikle 2 M  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, çinkoyu çözmek için optimal olup, demirin çözünmesini en aza indirir (Dashti ve diğerleri, 2017).

- **Liç Süresi:** Liç süresi dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. 60 ila 90 dakikalık bir liç süresi, yüksek çinko geri kazanım oranlarını sağlarken, safsızlıkların çözülmesini sınırlamak için genellikle yeterlidir (Rudnik, 2019). Bu sürenin ötesinde liç süresinin uzatılması, çinko geri kazanımını önemli ölçüde artırmaz, ancak demir ve kurşun çözülmesini artırabilir.

### 1.6.2.3. Liçte safsızlıkların (fe, pb, cl) çözülmesi ile ilgili zorluklar

Waelz oksitin asit liçi sırasında karşılaşılan temel zorluklardan biri, demir (Fe), kurşun (Pb) ve klor (Cl) gibi safsızlıkların çözülmesidir. Bu safsızlıklar, yalnızca geri kazanılan çinkonun saflığını azaltmakla kalmaz, aynı zamanda saflaştırma aşamalarını da zorlaştırır.

- **Demir (Fe):** Demir, liç sürecinde en problemlili safsızlıklardan biridir. Asidik koşullarda demir ferrik iyonlar ( $Fe^{3+}$ ) olarak çözülür ve çinko ile birlikte çökelerek geri kazanım verimliliğini düşürür (Sinclair, 2005). Demir çözünmesi, özellikle yüksek sıcaklıklarda ve düşük pH seviyelerinde artar (Barakat ve diğerleri, 2006). Bu sorunu hafifletmek için, ana çinko liçi adımından önce yüksek pH'lı (yaklaşık 2-3) bir ön liç uygulanarak demir ferrik hidroksit ( $Fe(OH)_3$ ) olarak çöktürülür ve süzülerek uzaklaştırılır (Kaya, 2023).
- **Kurşun (Pb):** Kurşun, özellikle  $H_2SO_4$  liçinde, çinko ile birlikte çözünerek çinko sülfat çözeltisini kirleten bir diğer safsızlıktır. Bu da kurşun sülfat ( $PbSO_4$ ) oluşumuna yol açar ve daha fazla saflaştırma gerektirir (Dashti ve diğerleri, 2017). Kurşunun varlığı, liç artıklarının çevresel tehlikesini de artırarak, kurşunun toprağa ve suya karışmasını önlemek için dikkatli bertarafını gerektirir (Menad ve diğerleri, 2003).
- **Klor (Cl):** Galvanizli çelik hurdası ve çinko içeren kalıntılarda önemli miktarda bulunan klor, liç sırasında çinko klorür ( $ZnCl_2$ ) oluşturur.  $ZnCl_2$  uçucu ve aşındırıcıdır, bu da sonraki geri kazanım işlemlerini, özellikle elektrolizi karmaşıklaştırır. Klor ayrıca çinko ürününün saflığını bozarak ek saflaştırma aşamaları gerektirir (Kaya, 2023). Alkali ön işlem, asit liçinden önce klor seviyelerini azaltmada etkili olmuştur (Wu, 2014).

### 1.6.3. Katı-sıvı ayırma teknikleri

#### 1.6.3.1. Hidrometalurjik proseslerde katı-sıvı ayırma yöntemlerine genel bakış

Katı-sıvı ayırma, hidrometalurjik proseslerin, özellikle liç aşamasının ardından, önemli bir adımdır. Bu aşamada değerli metaller çözeltide çözünürken, kalan katı atıkların ayrılması gerekir. Liç edilmiş metallerin atık katılardan etkili bir şekilde ayrılması, yüksek geri kazanım oranlarını ve nihai ürünün saflığını sağlar. Hidrometalurji proseslerinde kullanılan en yaygın ayırma yöntemleri filtrasyon, santrifüjleme ve dekantasyondur:

- **Filtrasyon:** Filtrasyon, hidrometalurjik proseslerde, sıvı liç çözeltilerinden katı parçacıkların ayrılmasında yaygın olarak kullanılır. Slurrynin (sıvı ve katı karışımı) bir filtre ortamından geçirilmesini içerir; bu ortam katı maddeleri tutarken, çözeltide çözünmüş metallerin geçmesine izin verir. Filtrasyon, Waelz oksitten çinko geri kazanımında, çözeltideki demir oksitler ve kurşun bileşikleri gibi katı kalıntıların uzaklaştırılmasında kritik bir öneme sahiptir (Wu, 2014).
- **Santrifüjleme:** Santrifüjleme, katıların sıvılardan ayrılmasını hızlandırmak için merkezkaç kuvveti kullanır. Özellikle partiküllerin filtrasyon için çok küçük olduğu durumlarda kullanılır. Hidrometalurjik çinko geri kazanımında santrifüjleme, ince metalik çökeltilerin veya diğer küçük partiküllerin ayrılmasında kullanılır. Bu yöntem yüksek verimlidir ancak genellikle filtrasyona göre daha fazla enerji gerektirir (Dashti ve diğerleri, 2017).
- **Dekantasyon:** Dekantasyon, daha ağır partiküllerin yer çekimi ile çökmesine izin verilmesi ve ardından temiz sıvı tabakasının ayrılması işlemidir. İnce partiküller için verimli olmasa da, daha büyük partiküllerin çökmesini sağlamak ve sonraki ayırma işlemlerinin yükünü azaltmak için kullanılabilir (Kaya, 2023).

#### 1.6.3.2. Liç edilmiş metallerin atık katılardan ayrılmasında filtrasyon, santrifüjleme ve dekantasyonun rolü

Bu teknikler, Waelz oksitin liçi sonrası değerli çinko çözeltilerinin, katı atık kalıntılarında ayrılmasında kritik öneme sahiptir. Her yöntemin etkinliği, partikül boyutu, slurry viskozitesi ve çözeltideki kirletici konsantrasyonuna bağlıdır.

- **Waelz Oksit İşleminde Filtrasyon:** Filtrasyon, liç sonrası çinko sülfatın, demir hidroksitler ve kurşun sülfatlar gibi atık katılardan ayrılmasında yaygın olarak kullanılır. Waelz oksit işlenmesinde filtrasyon verimliliği, slurry'deki katı partiküllerin boyutuna bağlıdır. Basınçlı filtrasyon ve vakum filtrasyonu gibi yöntemler, büyük katı kalıntıların uzaklaştırılmasında yüksek verimlilik sağlar ve liç çözeltisinin saflaştırma ve elektroliz aşamalarına geçmeden önce temiz olmasını sağlar (Sinclair, 2005).
- **İnce Partiküller için Santrifüjleme:** Slurry'deki katı partiküller çok ince olduğunda, santrifüjleme ile ayrılır. Waelz oksitten çinko geri kazanımında santrifüjleme, filtrasyonun geçirebileceği ince kirleticilerin verimli bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlar. Bu yöntem, özellikle kurşun sülfat (PbSO<sub>4</sub>) ve demir oksitlerin ayrılmasında değerli olup, bu partiküller filtrasyonla tam olarak giderilemeyebilir (Dashti ve diğerleri, 2017).
- **Büyük Partiküller için Dekantasyon:** Dekantasyon, slurry'den daha büyük partikülleri yer çekimi ile ayırmak için kullanılan basit bir yöntemdir. Waelz oksit işlenmesinde dekantasyon genellikle bir ön ayırma adımı olarak kullanılır ve sonraki filtrasyon veya santrifüjleme sistemlerine düşen yükü azaltır (Kaya, 2023). Daha ince partiküller için etkili olmasa da, dekantasyon maliyet açısından verimlidir ve hızlı bir şekilde hacimli katıların uzaklaştırılmasını sağlar.

### 1.6.3.3. Waelz oksit işleminde ayırma tekniklerinin verimliliği

Her bir ayırma yönteminin verimliliği, Waelz oksitten çinko geri kazanımının ekonomik açıdan uygulanabilir ve çevresel olarak sürdürülebilir olmasını sağlamak açısından kritiktir. Her tekniğin etkinliği, liç çözeltisindeki katıların özelliklerine ve çözeltideki çözünmüş metallerin konsantrasyonuna bağlıdır.

- **Filtrasyon Verimliliği:** Filtrasyon, daha büyük partiküllerin çinko sülfat çözeltisinden ayrılmasında özellikle etkilidir. Waelz oksit işlemine ilişkin çalışmalarda, basınçlı filtrasyonun demir hidroksitler ve sülfürik asit liç çözeltisinde çözünmeyen kurşun bileşiklerini ayırmada yüksek verim sağladığı gösterilmiştir (Rudnik, 2019). Ancak, slurry'de ince partiküller olduğunda, filtrelerin tıkanmasına neden olabilir veya daha küçük partiküller filtreyi geçebilir (Wu, 2014).

- **Santrifüjleme Verimliliği:** Santrifüjleme, ince partiküllerin ayrılmasında oldukça verimlidir ve filtrasyonla çıkarılması zor olan ince metal oksitler ve sülfatların uzaklaştırılmasını sağlar. Waelz oksit işleminde santrifüjleme, çinko sülfat çözeltisinin saflığını artırmak için kritik öneme sahiptir ve nihai saflaştırma aşamalarından önce safsızlıkların temizlenmesine yardımcı olur (Menad ve diğerleri, 2003). Yüksek hızlı santrifüjlerin kullanılması ayırma verimliliğini artırırken, enerji tüketimini ve operasyonel maliyetleri de artırır.
- **Kombine Yöntemler:** Çoğu Waelz oksit işleme tesisinde, ayırma verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için dekantasyon, filtrasyon ve santrifüjleme kombinasyonu kullanılır. Dekantasyon ile kaba partiküller ayrıldıktan sonra, filtrasyon ve santrifüjleme ile ince partiküller ve kurşun sülfat ile demir hidroksit gibi safsızlıklar temizlenir. Bu çok aşamalı yaklaşım, çinko sülfat çözeltisinin safsızlıklardan arındırılmasını ve elektroliz aşamalarına geçmeden önce yüksek saflıkta olmasını sağlar (Kaya, 2023).

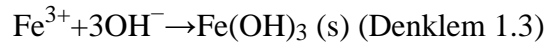
## 1.7. Çinko Elektrolizinde Safsızlıkların Giderilmesi

### 1.7.1. Demirin kimyasal çöktürme ile uzaklaştırılması

#### 1.7.1.1. Demir çöktürme sürecinde yer alan kimyasal reaksiyonlar

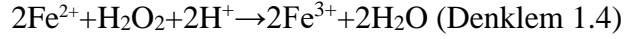
Çinko elektrolizinde, demir safsızlıklarının varlığı süreci olumsuz etkileyebilir. Bu safsızlıkları gidermek için özellikle ferrik demir ( $Fe^{3+}$ ) ve ferroz demir ( $Fe^{2+}$ ) gibi demir türlerini çözünmeyen demir hidroksitler veya demir oksitlere dönüştürmek amacıyla kimyasal çöktürme yaygın olarak kullanılır.

- **Ferrik Demir Çöktürme ( $Fe^{3+}$ ):** Ferrik demirin kimyasal çöktürme ile uzaklaştırılması, kireç ( $Ca(OH)_2$ ) gibi alkali maddeler eklenerek gerçekleşir. Reaksiyon, ferrik hidroksit ( $Fe(OH)_3$ ) oluşumuna yol açar:



Bu reaksiyon pH'ye bağlıdır ve ferrik hidroksit çöktürme, pH 3,5 ile 4,5 arasında en verimlidir. Daha düşük pH değerleri, ferrik hidroksitin çözünürlüğünü artırarak demirin eksik çöktürülmesine yol açar (Kaya, 2023).

- **Ferroz Demirin Oksidasyonu (Fe<sup>2+</sup>):** Ferroz demir (Fe<sup>2+</sup>), etkili çöktürme için önce ferrik demire (Fe<sup>3+</sup>) oksitlenmelidir. Bu genellikle bir oksidasyon ajanı olarak hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eklenerek sağlanır. Ferroz demirin ferrik demire dönüşüm reaksiyonu şu şekildedir:



Ferrik demire dönüştürüldükten sonra, ferrik demir kireç gibi alkali bir reaktif varlığında Fe(OH)<sub>3</sub> olarak çöktürülebilir (Wu, 2014). Bu oksidasyon adımı kritik öneme sahiptir, çünkü ferroz demir daha çözünürdür ve çinko sülfat çözeltisinden uzaklaştırılması daha zordur.

### 1.7.1.2. Demir giderimini optimize etme teknikleri

Çinko elektroliz sürecinde demir safsızlıklarının uzaklaştırılmasını optimize etmek için pH kontrolü, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi ve kireç dozlama gibi çeşitli teknikler kullanılır. Bu stratejiler, demirin etkili bir şekilde çöktürülmesini ve çinko sülfat çözeltisinden ayrılmasını sağlar.

- **pH Kontrolü:** Demir çöktürme verimliliği, liç çözeltisinin pH değerine büyük ölçüde bağlıdır. Ferrik demir (Fe<sup>3+</sup>) için çöktürme işlemi pH 3,5 ile 4,5 arasında en etkilidir. Bu aralıkta, ferrik hidroksitin çözünürlüğü minimumdur ve demirin neredeyse tamamen uzaklaştırılması sağlanır (Menad ve diğerleri, 2003). Ancak, pH'nın aşırı yükselmesi, çinko hidroksitin birlikte çöktürülmesine neden olabilir ve bu da çinko geri kazanım verimliliğini düşürür (Dashti ve diğerleri, 2017).
- **Hidrojen Peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) Eklenmesi:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eklenmesi, ferroz demirin (Fe<sup>2+</sup>) ferrik demire (Fe<sup>3+</sup>) oksidasyonunu artırarak çöktürme işleminin etkinliğini artırır (Sinclair, 2005). H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, hızlı oksidasyonu teşvik eder ve Fe(OH)<sub>3</sub> olarak demirin çöktürülmesini kolaylaştırır. Ancak, hidrojen peroksit kullanımı dikkatle kontrol edilmelidir, aksi takdirde istenmeyen yan reaksiyonlar veya aşırı pH değişiklikleri meydana gelebilir (Kaya, 2023).
- **Kireç Dozlama:** Kireç (Ca(OH)<sub>2</sub>), çinko geri kazanım proseslerinde pH'ı ayarlamak ve ferrik hidroksit (Fe(OH)<sub>3</sub>) oluşumunu teşvik etmek için yaygın olarak kullanılır. Çözeltiye kireç eklenmesiyle pH yükseltilir ve çözünmeyen hidroksitlerin oluşumu tetiklenir. Ancak fazla kireç kullanımı, sistemde tortu

birikmesine veya aşırı slurry oluşumuna neden olabilir ve bu da sonraki katı-sıvı ayırma adımlarını zorlaştırır (Barakat ve diğerleri, 2006). Ayrıca, kireç dozlaması optimize edilmezse, değerli metallerin, özellikle çinkonun birlikte çöktürülmesine neden olabilir ve bu da geri kazanım verimliliğini azaltır (Rudnik, 2019).

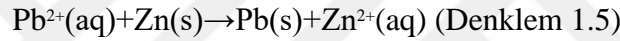
## **1.7.2. Kurşun ve kadmiyumun sementasyon ile giderilmesi**

### **1.7.2.1. Kurşun ve kadmiyumun sementasyon ile giderilme prensipleri**

Çinko sülfat çözeltisinden kurşun (Pb) ve kadmiyumun (Cd) seçici olarak uzaklaştırılması için hidrometalurjik çinko geri kazanımında sementasyon işlemi önemli bir prosesir. Bu işlem, tipik olarak çinko tozu gibi daha reaktif bir metalin, daha az reaktif metaller olan kurşun ve kadmiyumu yerinden çıkararak çökelmelerini sağlaması prensibine dayanır.

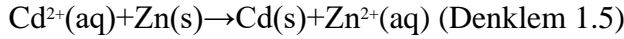
Sementasyon işleminin genel reaksiyonları şu şekildedir:

- **Kurşunun uzaklaştırılması:**



Çözeltideki kurşun iyonları, metalik kurşuna indirgenir ve çökelirken, çinko  $\text{Zn}^{2+}$ 'ye oksitlenir.

- **Kadmiyumun uzaklaştırılması:**



Benzer şekilde, kadmiyum iyonları metalik kadmiyuma indirgenir ve çinko tekrar  $\text{Zn}^{2+}$ 'ye oksitlenir.

Sementasyon işlemi, maliyet etkin ve basit bir proses olduğu için yaygın olarak kullanılır. Karmaşık ekipman gerektirmez ve çoğu hidrometalurjik geri kazanım devresinde uygulanabilir (Sinclair, 2005). Sementasyon işleminin verimliliği sıcaklık, karıştırma ve çinko tozunun parçacık boyutu gibi çeşitli faktörlere bağlıdır.

### **1.7.2.2. Çinko tozu ile sementasyon: reaksiyon mekanizmaları ve verimlilik**

Kurşun ve kadmiyumun uzaklaştırılmasında çinko tozuyla yapılan sementasyon işleminin verimliliği, çinko tozunun yüzey alanı, çözelti koşulları ve sıcaklık gibi faktörlere bağlıdır. İşlem, çinko, kurşun ve kadmiyum arasındaki elektrot potansiyel farkına dayanır; burada çinko, daha reaktif olduğu için bu daha az reaktif metalleri yerinden çıkarır.

- **Yüzey Alanı ve Parçacık Boyutu:** Daha küçük çinko partikülleri, reaksiyon hızını artıran daha yüksek bir yüzey alanına sahiptir. Daha ince çinko tozu, kurşun ve kadmiyumun daha hızlı ve eksiksiz bir şekilde çökmesini sağlar. Ancak, aşırı ince çinko partikülleri aşırı çinko tüketimine ve istenmeyen çinko hidroksit çökeltilerinin oluşmasına yol açabilir (Dashti ve diğerleri, 2017).
- **Sıcaklık ve Karıştırma:** Sıcaklığın artırılması ve çözeltinin düzgün şekilde karıştırılması, çinko tozu ile metal iyonları arasındaki temasın artmasını sağlar, böylece sementasyon reaksiyonunun kinetiği iyileşir (Kaya, 2023). Ancak sıcaklığın dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi gerekir, aksi takdirde demir gibi diğer safsızlıkların da çökmesine yol açabilecek yan reaksiyonlar oluşabilir (Menad ve diğerleri, 2003).
- **pH ve Hidrojen Oluşumu:** Liç çözeltisinin pH'ı, sementasyon verimliliğinde önemli bir rol oynar. Düşük pH, çinkonun oksitlenmesini teşvik eder ve kurşun ile kadmiyumun uzaklaştırılmasını hızlandırır. Ancak pH çok düşük olursa, istenmeyen hidrojen gazı oluşumu meydana gelebilir ve bu reaksiyonu olumsuz etkileyebilir (Rudnik, 2019). Bu nedenle, optimal sementasyon koşullarını korumak için dikkatli pH kontrolü gereklidir.
- **Safsızlıklar ve Reaksiyon Engelleyicileri:** Çözeltide demir veya klor bulunması, sementasyon işlemini engelleyebilir. Demir, çinko ile birlikte çözünerek reaksiyon yüzeylerini tıkayan çözünmeyen bileşikler oluşturabilir ve metal çökme verimliliğini azaltabilir. Bu nedenle, kurşun ve kadmiyum giderimini optimize etmek için sementasyon işlemi öncesinde demir uzaklaştırılmalıdır (Barakat ve diğerleri, 2006). Genellikle, demir çöktürme yoluyla uzaklaştırıldıktan sonra çinko tozu esas olarak kurşun ve kadmiyum iyonlarıyla reaksiyona girer (Wu, 2014).

### 1.7.2.3. Waelz oksit işleminde sementasyon verimliliği

Waelz oksitten elde edilen çözeltilerin işlenmesinde kurşun ve kadmiyumun uzaklaştırılmasında çinko tozuyla yapılan sementasyon işlemi oldukça etkilidir. Yapılan araştırmalar, uygun şekilde optimize edildiğinde çinko tozu sementasyonunun hem kurşun hem de kadmiyum için %90'ın üzerinde giderim verimliliği sağlayabildiğini göstermektedir (Sinclair, 2005). Bu da sementasyon işlemini, çinko geri kazanım

proseslerinde elektroliz aşamasından önce vazgeçilmez bir adım haline getirir (Havlik ve diğerleri, 2006).

### 1.7.3. Klorür ve florürün liç çözeltilerinde kontrolü

#### 1.7.3.1.Çinko çözeltilerinin saflığını artırmak için halojenlerin giderilmesine yönelik stratejiler

Çinko hidrometalurjisinde klorür ( $Cl^-$ ) ve florür ( $F^-$ ) gibi halojenler, geri kazanılan çinko çözeltisinin kalitesini düşürerek nihai ürünü kirletebilir ve işlem ekipmanında korozyona neden olabilir. Bu nedenle, liç çözeltilerinden bu halojenlerin uzaklaştırılması, geri kazanılan çinkonun saflığını artırmak için kritik öneme sahiptir. Halojenleri kontrol etmek ve gidermek için çeşitli teknikler kullanılır ve bu yöntemler optimal çinko geri kazanımını sağlamada büyük rol oynar.

- **Klorürün Uzaklaştırılması:** Klorür, özellikle Waelz oksit veya galvanizli çelik üretiminden gelen çinkolu atıkların işlenmesi sırasında çinko liç çözeltilerinde yaygın bir kirleticidir. Klorürün uzaklaştırılması için etkili bir yöntem, sodyum hidroksit ( $NaOH$ ) veya kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ) kullanılarak yapılan alkali ön işlemdir. Bu işlem, çözünür klorürleri daha az çözünür bileşiklere dönüştürerek çökelmelerini ve uzaklaştırmalarını sağlar (Wu, 2014).

Diğer bir yöntem ise klorür iyonlarını seçici olarak uzaklaştırmak için iyon değişim reçineleri kullanılmasıdır. Bu yöntem, klorürün birikmesini önleyerek çözeltilerin saflığını korur. Ayrıca, elektrodializ veya ters ozmoz gibi membran teknolojileri, çinko sülfat çözeltilerinden halojenleri uzaklaştırmak için kullanılır. Bu yöntemler, saflaştırma ve elektroliz aşamalarına geçmeden önce düşük konsantrasyonlu klorür yapılarını işlemekte özellikle etkilidir (Rudnik, 2019).

- **Florürün Uzaklaştırılması:** Florür, çinko hidrometalurjisinde sorunlu bir halojendir çünkü yüksek çözünürlüğe sahip olup metal kompleksleri oluşturabilir. Florürün uzaklaştırılması için en yaygın yöntem, kalsiyum florür ( $CaF_2$ ) çöktürme yöntemidir. Kalsiyum hidroksit ( $Ca(OH)_2$ ) veya kalsiyum klorür ( $CaCl_2$ ) gibi kalsiyum tuzlarının eklenmesiyle florür,  $CaF_2$  olarak çöker.  $CaF_2$ , çoğu hidrometalurjik ortamda çözünmez ve kolayca filtrelenebilir (Sinclair, 2005).

Daha gelişmiş yöntemlerde ise aktif alümina ve anyon değişim reçineleri kullanılarak florür iyonları seçici olarak adsorbe edilir. Bu reçineler rejenerasyonla yeniden kullanılabilir veya güvenli bir şekilde bertaraf edilebilir. Bu proseslerin verimliliği, CaF<sub>2</sub>'nin daha az çözünür olduğu düşük pH değerlerinde florürün etkili bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamak için pH kontrolüne bağlıdır (Kaya, 2023).

- **Kombine Teknikler:** Birçok durumda, kimyasal çöktürme, iyon değişimi ve membran filtrasyonunu birleştiren yaklaşımlar kullanılarak yüksek saflıkta çinko sülfat çözeltileri elde edilir. Alkali işlem ile klorürlerin çökeltilmesinden sonra, florür uzaklaştırma için CaF<sub>2</sub> çöktürme aşamaları, halojen kirliliğini en aza indirmekte etkilidir (Wu, 2014). Bu stratejiler, elektroliz işlemine giren çinko sülfat çözeltisinin en yüksek saflıkta olmasını sağlar.

#### 1.7.3.2.Halojen zengini atıklara ilişkin çevresel endişeler

Halojen zengini atıkların yönetimi, çinko geri kazanım proseslerindeki önemli çevresel zorluklardan biridir. Klorür ve florür içeren atık çözeltilerin uygun olmayan şekilde işlenmesi, yeraltı suyu ve toprağın ciddi şekilde kirlenmesine yol açabilir.

- **Klorür İçeren Atıkların Etkisi:** Klorür iyonları, atık işlemede çevresel riskler yaratır. Özellikle su arıtma tesislerinin sınırlı olduğu bölgelerde, klorür su kaynaklarının ve toprağın tuzlanmasına neden olabilir, bu da tarımsal verimliliği ve su ekosistemlerini olumsuz etkiler (Menad ve diğerleri, 2003). Ayrıca, klorür zengini liç çözeltileri, altyapıda korozyona neden olarak atık yönetimini zorlaştırır ve bertaraf maliyetlerini artırır.

Klorür ayrıca liç ve saflaştırma aşamaları sırasında toksik klorürlü yan ürünlerin oluşumuna katkıda bulunur, bu da atık işlemini daha da karmaşık hale getirir. Bu riskleri azaltmak için endüstriler, klorür konsantrasyonlarını azaltmak amacıyla nötralizasyon ve çöktürme tekniklerini kullanarak atıklarını boşaltmadan önce işlemektedir.

- **Florür İçeren Atıklar:** Florür, çevrede daha da büyük bir sorun teşkil eder çünkü çevrede kalıcıdır ve hem bitkilere hem de hayvanlara toksiktir. Florür zengini atıkların boşaltıldığı bölgelerde, insanlarda kemik ve dişlerde florozis hastalığı gelişebilirken, topraktaki yüksek florür konsantrasyonları tarımsal ürünlerin veriminde azalmaya neden olabilir (Kaya, 2023).

Bu çevresel endişelere çözüm olarak, florürle kirlenmiş atıklar genellikle kalsiyum tuzlarıyla işlenerek florür  $\text{CaF}_2$  olarak çöktülür ve güvenli bir şekilde saklanabilir veya özel tasarlanmış tehlikeli atık sahalarında bertaraf edilir (Sinclair, 2005). İleri membran teknolojileri ve adsorpsiyon prosesleri de endüstriyel atıklarda florür seviyelerini azaltmak için geliştirilmektedir, bu da çevresel düzenlemelere uyumu sağlar.

## **1.8. Sıfır Atık Yaklaşımları Metalurjik İşlemlerde**

### **1.8.1. Metalurji endüstrilerinde sürdürülebilir uygulamalar**

#### **1.8.1.1. Metal üretiminde atık yönetimi ve azaltma stratejilerine genel bakış**

Modern metalurji endüstrisinde, atıkların en aza indirilmesi ve kaynak verimliliğini artırmaya yönelik sürdürülebilir uygulamalara giderek daha fazla önem verilmektedir. Bu bağlamda, en umut verici yaklaşımlardan biri sıfır atık ilkelerinin benimsenmesidir. Bu ilkeler, üretim sürecinin her aşamasında malzemelerin azaltılması, yeniden kullanılması ve geri dönüştürülmesine odaklanır ve atıkların tamamen ortadan kaldırılmasını amaçlar.

- **Çinko Geri Kazanımında Atık Azaltma:** Çinko metalürjisinde, özellikle Waelz oksitten çinko geri kazanımında, atık azaltma stratejileri prosesin genel verimliliğini artırmak için kritik öneme sahiptir. Hidrometalurjik liç, asit geri kazanımı ve katı-sıvı ayırma gibi teknikler, demir hidroksitler, kurşun kalıntıları ve klor bileşikleri gibi tehlikeli atıkların oluşumunu azaltmak için kullanılır (Kaya, 2023). Ayrıca, asit liç tekniklerindeki iyileştirmeler, istenmeyen safsızlıkların çözülmesini en aza indirirken çinko geri kazanım oranlarını artırmıştır (Rudnik, 2019).
- **Geri Dönüşüm ve Yan Ürünlerin Değerlendirilmesi:** Diğer bir önemli strateji, çinko işlenmesi sırasında üretilen yan ürünlerin değerlendirilmesidir. Örneğin, pirometalurjik işlemler sırasında üretilen cüruf ve tozlar, inşaat veya diğer endüstriyel prosesler için ikincil hammaddelere dönüştürülebilir (Sinclair, 2005). Atık malzemelerin yeniden üretim döngüsüne dahil edilmesiyle, endüstriler sıfır atık hedeflerine ulaşabilir ve çevresel ayak izlerini azaltabilir.
- **Enerji Geri Kazanımı ve Optimizasyonu:** Enerji tüketiminin azaltılması, sürdürülebilir atık yönetiminin önemli bir unsurudur. Pirometalurjik fırınlardan atık ısı geri kazanımı gibi enerji geri kazanım sistemleri, metalurjik tesislerde

yakıt kullanımını azaltarak karbon emisyonlarını düşürmektedir (Wu, 2014). Bu yaklaşım, kaynakları korumanın yanı sıra operasyonel maliyetleri de azaltarak, sürdürülebilir uygulamaları benimsemek isteyen endüstriler için ekonomik olarak avantajlıdır.

#### **1.8.1.2. Metalurjik proseslere döngüsel ekonomi modelinin uygulanması**

Döngüsel ekonomi modeli, atığı ortadan kaldırma ve malzemeleri olabildiğince uzun süre kullanımda tutma ilkelerine dayanır. Metalurji sektöründe bu model, daha sürdürülebilir ve kaynak verimli uygulamalara geçişle birlikte önemli bir yer kazanmıştır.

- **Çinko Metalürjisinde Döngüsel Ekonomi:** Çinko metalürjisi bağlamında döngüsel ekonomi modeli, çeşitli endüstriyel proseslerden, örneğin galvanizleme, elektrik ark ocağı tozu (EAFD) ve Waelz oksit gibi çinko içeren kalıntıların sürekli geri kazanımı ve yeniden kullanımı üzerine odaklanır (Menad ve diğerleri, 2003). Bu kalıntılar bertaraf edilmek yerine, çinko ve diğer değerli metallerin geri kazanımı için yeniden işlenir ve böylece malzeme döngüsü kapatılır.

Şehir madenciliği olarak bilinen, hurda metal ve çinko külü gibi ikincil kaynakların ömrünü tamamlamış ürünlerden geri kazanılması konsepti, döngüsel ekonomi modeliyle iyi bir uyum içindedir (Sinclair, 2005). Bu ikincil kaynaklar, çinko arzını sürekli hale getirir, birincil madencilik operasyonlarına bağımlılığı azaltır ve kaynak çıkarımıyla ilişkili çevresel etkileri düşürür.

- **Proses Verimliliği ve Malzeme Geri Kazanımı:** Döngüsel ekonominin merkezi bir ilkesi, metalurjik proseslerde malzeme geri kazanım verimliliğinin artırılmasıdır. Örneğin, hidrometalurjik teknolojilerdeki yenilikler, Waelz oksit gibi ikincil hammaddelerden çinko geri kazanım oranlarını artırarak daha az malzemenin israf edilmesini sağlamıştır (Barakat ve diğerleri, 2006). Bu, atık sahalarına giden atık miktarının azalmasına ve çevre kirliliğinin en aza indirilmesine yol açmıştır.
- **Ürün Ömrünün Uzatılması ve Geri Dönüşüm:** Döngüsel ekonomi modelinin bir diğer önemli yönü, ürün yaşam döngülerinin uzatılmasıdır. Özellikle çinko içeren ürünlerin dayanıklılığı ve geri dönüştürülebilirliği artırılarak, malzemelerin atılma sıklığı azaltılabilir. Çinko içeren ürünlerin kullanım ömrünün sonunda geri

dönüştürülmesi, döngüsel ekonomiye katkıda bulunarak atık üretimini azaltır ve doğal kaynakların korunmasına yardımcı olur (Kaya, 2023).

## 1.8.2. Waelz oksit işleminde yan ürünlerin değerlendirilmesi

### 1.8.2.1. Waelz Oksit İşleminde Elde Edilen Yan Ürünlerin Potansiyel Kullanım Alanları (Örneğin, PbSO<sub>4</sub>, Jarosit vb.)

Çinko geri kazanım proseslerinde Waelz oksitin işlenmesi, metallurji endüstrisinin sıfır atık hedeflerine katkı sağlayabilecek çeşitli yan ürünler üretir. Kurşun sülfat (PbSO<sub>4</sub>), jarosit ve demir kalıntıları gibi yaygın yan ürünler, farklı endüstriler için değerli ikincil ürünlere dönüştürülebilir.

- **PbSO<sub>4</sub> (Kurşun Sülfat):** PbSO<sub>4</sub>, Waelz oksitten çinko geri kazanımının liç ve saflaştırma aşamalarında oluşan ana yan ürünlerden biridir. PbSO<sub>4</sub>'yi tehlikeli atık olarak bertaraf etmek yerine, çeşitli uygulamalarda değerlendirmek mümkündür. Örneğin, kurşun sülfat, büyük bir pazar payına sahip olan kurşun-asit akülerinin üretiminde yaygın olarak kullanılır. Ayrıca, metal kurşunun geri kazanılması için işlenebilir ve bu da inşaat, otomotiv ve elektronik gibi sektörlerde yaygın olarak kullanılır (Sinclair, 2005). Bunun yanı sıra, PbSO<sub>4</sub>, seramik malzeme üretimi için bir öncü madde olarak da hizmet edebilir.
- **Jarosit:** Jarosit, çinko sülfat çözeltilerinden demirin çökeltilmesi sırasında sıklıkla yan ürün olarak üretilen bir demir sülfat mineralidir. Jarosit, safsızlıklar içermesine rağmen, çeşitli endüstrilerde işlenip kullanılabilir. Jarosit bazlı ürünler, doğru şekilde işlendiklerinde pigment, çimento ve hatta gübre üretiminde kullanılmıştır. Jarositin değerlendirilmesi, demir içeren atık akışlarının çevresel etkisini azaltmaya yardımcı olur ve sürdürülebilir malzeme döngülerine katkı sağlar (Menad et al., 2003). Ayrıca jarosit, çimento üretiminde hammadde yerine kullanılabilir, bu da endüstrilerin birincil kaynaklara olan bağımlılığını azaltmaya yardımcı olur.
- **Demir Kalıntıları:** Waelz oksit işleminde elde edilen demir içeren yan ürünler, pirometalurjik işlemler aracılığıyla faydalı malzemelere dönüştürülebilir. Uygun şekilde işlendikten sonra, demir kalıntıları çelik endüstrisi için hammadde olarak veya inşaat malzemeleri üretiminde kullanılabilir. Bu demir açısından

zengin yan ürünlerin geri dönüştürülmesi, yalnızca atık üretimini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda metalurji proseslerinde dögüsel ekonomi ilkelerini de destekler (Wu, 2014).

### 1.8.2.2.Sıfır atık proseslerinden elde edilen ikincil ürünler için pazar fırsatları

Metalurji endüstrisinde sıfır atık proseslerine yönelik çaba, yan ürünlerin ticarileştirilmesi için yeni pazar fırsatları sunmaktadır. Bu malzemeleri atık olarak görmek yerine, endüstriler bu ürünlerin ikincil ürün olarak potansiyellerini araştırmakta ve bu ürünler farklı sektörlerde satılabilmekte ya da üretim dögüsüne yeniden entegre edilebilmektedir.

- **Kurşun ve Kadmiyum Yan Ürünleri:** Kurşun ve kadmiyum yan ürünleri pazarı, özellikle akü üretim endüstrisinde iyi bir şekilde kurulmuştur. Her iki metal de kurşun-asit aküleri ve nikel-kadmiyum aküleri için kritik bileşenlerdir ve bu ürünlerde büyük miktarlarda kullanılır. Enerji depolama teknolojilerine ve yenilenebilir enerji sistemlerine olan talebin artmasıyla birlikte geri dönüştürülmüş kurşun ve kadmiyuma olan talep de artmaya devam etmektedir. Bu durum, bu metalleri Waelz oksit yan ürünlerinden geri kazanabilen endüstriler için önemli pazar fırsatları yaratmaktadır (Kaya, 2023).
- **İnşaat Malzemelerinde Jarosit:** İnşaat endüstrisinde jarositin ikincil bir ürün olarak kullanılması, ortaya çıkan bir başka fırsattır. İşlenmiş jarosit, çimento ve beton üretimine dahil edilebilir ve burada hammadde yerine kullanılabilir. Bu, yalnızca birincil kaynaklara olan bağımlılığı azaltmakla kalmaz, aynı zamanda sürdürülebilir inşaat uygulamalarına da katkı sağlar. Jarositin özelliklerinden yararlanarak, endüstriler giderek daha fazla tercih edilen çevre dostu yapı malzemelerine yönelik artan talebi karşılayabilirler; bu malzemeler hem kamu hem de özel sektör projelerinde giderek daha fazla kullanılmaktadır (Dashti et al., 2017).
- **Demir Oksit Yan Ürünleri:** Çinko geri kazanım sürecinden elde edilen demir oksit içeren yan ürünler, çelik üretimi ve demir üretim prosesleri için potansiyel uygulamalara sahiptir. Bu yan ürünler işlenip demir ve çelik fabrikalarına satılabilir ve burada demir ürünleri üretimi için hammadde olarak kullanılabilir. Bu değerlendirme süreci, dögüsel ekonomi ilkeleriyle uyumlu olup, kaynak

verimliliğini teşvik eder ve birincil demir cevheri madenciliğine olan ihtiyacı azaltır (Menad et al., 2003).

### **1.8.3. Çinko üretiminde çevresel yönetmelikler ve uyumluluk**

#### **1.8.3.1.Çinko geri dönüşümü ve atık işleme konusundaki önemli çevre yasaları**

Çinko üretimi ve geri dönüşüm endüstrileri, tehlikeli maddelerin çevresel etkilerini en aza indirmek ve sanayi atıklarının sürdürülebilir şekilde yönetilmesini sağlamak amacıyla katı çevresel düzenlemelere tabidir. Bu düzenlemeler, ulusal ve uluslararası kurumlar tarafından uygulanmakta olup, özellikle Waelz oksit gibi yan ürünlerin geri kazanım proseslerini yönetmek için önemli bir rol oynamaktadır.

- **Uluslararası Standartlar ve Yönergeler:** Çinko geri dönüşüm uygulamalarını etkileyen en önemli çerçevelerden biri, Tehlikeli Atıkların Sınır Ötesi Taşınımının ve Bertarafının Kontrolüne İlişkin Basel Sözleşmesi'dir. Bu sözleşme, tehlikeli atıkların uluslararası sınırlar arasında taşınmasını ve sorumlu bir şekilde işlenmesini sağlar. Waelz oksit ve diğer toksik çinko geri kazanım yan ürünlerinin nasıl sınıflandırılacağı, taşınacağı ve bertaraf edileceği konusunda kurallar belirler (Wu, 2014).
- **Ulusal Çevre Düzenlemeleri:** Birçok ülke, yerel çevresel kaygılara yanıt olarak belirli tehlikeli atık yönetimi düzenlemelerini uygular. Örneğin, Avrupa Birliği'nde (AB), Atık Çerçeve Direktifi (WFD), çinko geri kazanım proseslerinden kaynaklanan PbSO<sub>4</sub> ve jarosit gibi tehlikeli endüstriyel atıkların işlenmesini ve geri dönüştürülmesini zorunlu kılar (Menad ve diğerleri, 2003). Ayrıca, Endüstriyel Emisyonlar Direktifi (IED), çinko üretimi sırasında oluşan emisyonları ve kirleticileri düzenleyerek endüstrilerin çevresel etkilerini en aza indirmelerini sağlar.

**Amerika Birleşik Devletleri'nde, Kaynak Koruma ve Geri Kazanım Yasası (RCRA),** tehlikeli atıkların yönetimini kontrol eder ve çinko geri kazanımı sırasında üretilen atık malzemelerin, özellikle Waelz oksit, işlenmesi, depolanması ve bertaraf edilmesi için sıkı gereklilikler uygular. Endüstriler, insan sağlığı ve çevreyi korumak için bu standartlara uygun şekilde potansiyel olarak tehlikeli bir yan ürün olan Waelz oksiti yönetmek zorundadır (Rudnik, 2019).

### 1.8.3.2. Tehlikeli atık yönetimi için uyumluluk gereklilikleri (örn. waelz oksit)

Waelz oksit, çinko geri dönüşümünün önemli bir yan ürünü olup, çevresel yasalar ve düzenlemelerle uyumlu şekilde yönetilmelidir. Waelz oksit, kurşun, klor ve florür gibi kirleticiler içerir ve bunlar uygun şekilde işlenmezse çevresel ve sağlık riskleri oluşturabilir. Bu nedenle, Waelz oksitin işlenmesi ve bertarafı ile ilgili katı uyumluluk gereklilikleri uygulanmaktadır.

- **Atık Sınıflandırması ve İşlenmesi:** Waelz oksit, kurşun ve klor içeriği nedeniyle hem uluslararası hem de ulusal çevre düzenlemeleri altında tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. Endüstriler, kirleticilerin uzaklaştırılmasını sağlamak ve tehlikeli maddelerin çevreye salınımını önlemek için etkili arıtma teknolojileri uygulamak zorundadır. Örneğin, klor ve florürün uzaklaştırılması, Waelz oksitin bertaraf edilmeden önce çevresel etkisini en aza indirmek için zorunludur (Sinclair, 2005).
- **Depolama Kısıtlamaları ve Geri Dönüşüm Gereksinimleri:** Birçok yargı bölgesi, işlenmemiş tehlikeli maddelerin depolanmasına ilişkin yasaklar veya kısıtlamalar getirir. Avrupa Birliği'nde, Depolama Direktifi, işlenmemiş tehlikeli atıkların düzenli depolama sahalarına atılmasını yasaklamaktadır. Bunun yerine, endüstriler Waelz oksitten metal geri kazanımını ileri hidrometalurjik işlemlerle gerçekleştirmeye veya Waelz oksiti ikincil ürünlere dönüştürmeye teşvik edilmektedir (Kaya, 2023). Bu yaklaşım, uyumluluğun sağlanmasının yanı sıra atık azaltmayı ve kaynak verimliliğini teşvik eder.
- **Emisyon Kontrolü ve İzleme:** Çinko üretimi ve atık yönetiminde emisyon kontrol düzenlemelerine uyum, bir diğer önemli gerekliliktir. Waelz oksit ve diğer tehlikeli malzemeleri işleyen tesisler, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> ve partikül madde gibi zararlı kirleticilerin emisyonlarını izlemek ve sınırlamak zorundadır. Örneğin, AB'deki **Endüstriyel Emisyonlar Direktifi**, metalurji endüstrilerinden kaynaklanan emisyonlara belirli sınırlar getirerek şirketlerin tehlikeli maddeleri işlerken hava kalitesi standartlarına uymasını sağlar (Menad ve diğerleri, 2003).

## **2. Bölüm 2 - MATERYAL VE YÖNTEM**

### **2.1. Giriş**

Bu bölüm, Waelz oksitten hidrometalurjik teknikler kullanılarak çinko geri kazanımında kullanılan malzemeler ve deneysel yöntemler hakkında ayrıntılı bir açıklama sunmaktadır. Burada anlatılan yöntemler, Waelz oksitin karakterizasyonundan liç, safsızlıkların giderilmesi ve elektrokazanıma kadar tüm süreci kapsamaktadır. Amaç, diğer araştırmacıların benzer koşullar altında çalışmayı tekrarlamalarını sağlayacak net ve tekrarlanabilir bir protokol sunmaktır. Waelz oksitin bileşimi ve özelliklerini analiz etmek için XRD, ICP, SEM ve TGA/DTA gibi analitik teknikler kullanılmış olup, çinko geri kazanımında temel yöntem olarak sülfürik asit liçi tercih edilmiştir. Bu bölüm, deneysel çalışmanın her aşaması için adım adım prosedürleri detaylandırarak, proses boyunca tutarlılık ve hassasiyetin sağlanmasını amaçlamaktadır.

### **2.2. Malzemeler**

Bu bölüm, deneysel proses boyunca kullanılan malzemeleri tanımlamaktadır; bunlar arasında şekil 2.1'de gösterilen Waelz oksit, liç ve safsızlık giderme aşamalarında kullanılan kimyasallar ile malzeme karakterizasyonu ve proses kontrolü için kullanılan cihazlar yer almaktadır.



**Şekil 2.1 Deneysel çalışmalar için kullanılan waelz oksit numuneleri.**

## **2.2.1. Waelz oksit**

### **2.2.1.1. Waelz oksitin kaynağı ve temini**

Waelz oksit, Elektrik Ark Fırını (EAF) tozundan elde edilen ikincil bir çinko kaynağı olup, EAF tozunun pirometalurjik işlenmesinde uzmanlaşmış bir endüstriyel tesisten temin edilmiştir. Malzeme, toplu olarak teslim edilmiş ve nem emilimini önlemek amacıyla kapalı kaplarda muhafaza edilmiştir. Analizden önce, Waelz oksit 65°C'de 48 saat süreyle kurutularak kalan nem uzaklaştırılmıştır. Bu kurutma işlemi, sonraki deneylerde doğru ağırlıkların kullanılmasını sağlamak ve liç sırasında nemin kimyasal reaksiyonları etkilemesini önlemek açısından kritik bir öneme sahiptir.

### **2.2.1.2. Waelz oksitin fiziksel özellikleri**

Bu çalışmada kullanılan Waelz oksit örneği ince toz formunda olup, partikül boyutları 1 ila 100 µm arasında değişmektedir. Partikül boyut dağılımı, lazer difraksiyonlu bir partikül boyutu analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Waelz oksitin yığın yoğunluğu bir piknometre ile ölçülmüş ve kurutma işlemi sonrasında nem içeriğinin %1'in altında

olduğu doğrulanmıştır. Bu fiziksel özellikler, liç kinetiğini ve Waelz oksitin geri kazanım sürecinde asidik zeltilelerle etkileşimini etkilediği için büyük önem taşımaktadır.

### **2.2.2. Analitik teknikler**

Waelz oksit örneğinin karakterizasyonu ve liç ile safsızlık giderme proseslerinin takibi için bir dizi analitik teknik kullanılmıştır. Bu teknikler arasında X-ışını Difraksiyonu (XRD), İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) analizi, Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) ile Diferansiyel Termal Analiz (DTA) bulunmaktadır.

#### **2.2.2.1.XRD analizi**

XRD, özellikle çinko oksit (ZnO) ve diğer metal oksitler olmak üzere Waelz oksitte bulunan kristal fazları tanımlamak amacıyla kullanılmıştır. Örnekler ince toz haline getirilmiş ve Cu-K $\alpha$  radyasyonu kullanan Bruker D8 Advance X-ışını difraktometresi ile XRD analizine tabi tutulmuştur. Difraktometre 40 kV voltaj ve 30 mA akım değerlerine ayarlanmıştır. XRD desenleri, Waelz oksitteki mineral fazların belirlenmesi ve malzemenin kristal yapısının değerlendirilmesi için kullanılmıştır.

#### **2.2.2.2.ICP analizi**

ICP-OES (Optik Emisyon Spektroskopisi), Waelz oksitin elementel bileşiminin belirlenmesinde kullanılmıştır. Örnekler, metal oksitlerin tamamen znmesini sağlamak amacıyla zlmş ve zeltinin analizi PerkinElmer Optima 8300 ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Bu analiz, çinko, kurşun, klor ve diğer iz elementlerin konsantrasyonlarına dair nicel veriler sağlamıştır.

#### **2.2.2.3.SEM ve EDS analizi**

SEM, Waelz oksitin mikroyapısını ve yüzey morfolojisini incelemek için kullanılmıştır. rnek, iletken karbon bant üzerine yerleştirilmiş ve SEM görüntülemesi JEOL JSM-6400 mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir. Çinko, kurşun ve klorun yüzeydeki dağılımını haritalandırmak amacıyla Enerji Dağımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) kullanılmıştır. SEM görüntüleri, aglomere olmuş parçacıkları ve ince çinko oksit kristallerini ortaya koymuştur.

#### **2.2.2.4.TGA ve DTA analizi**

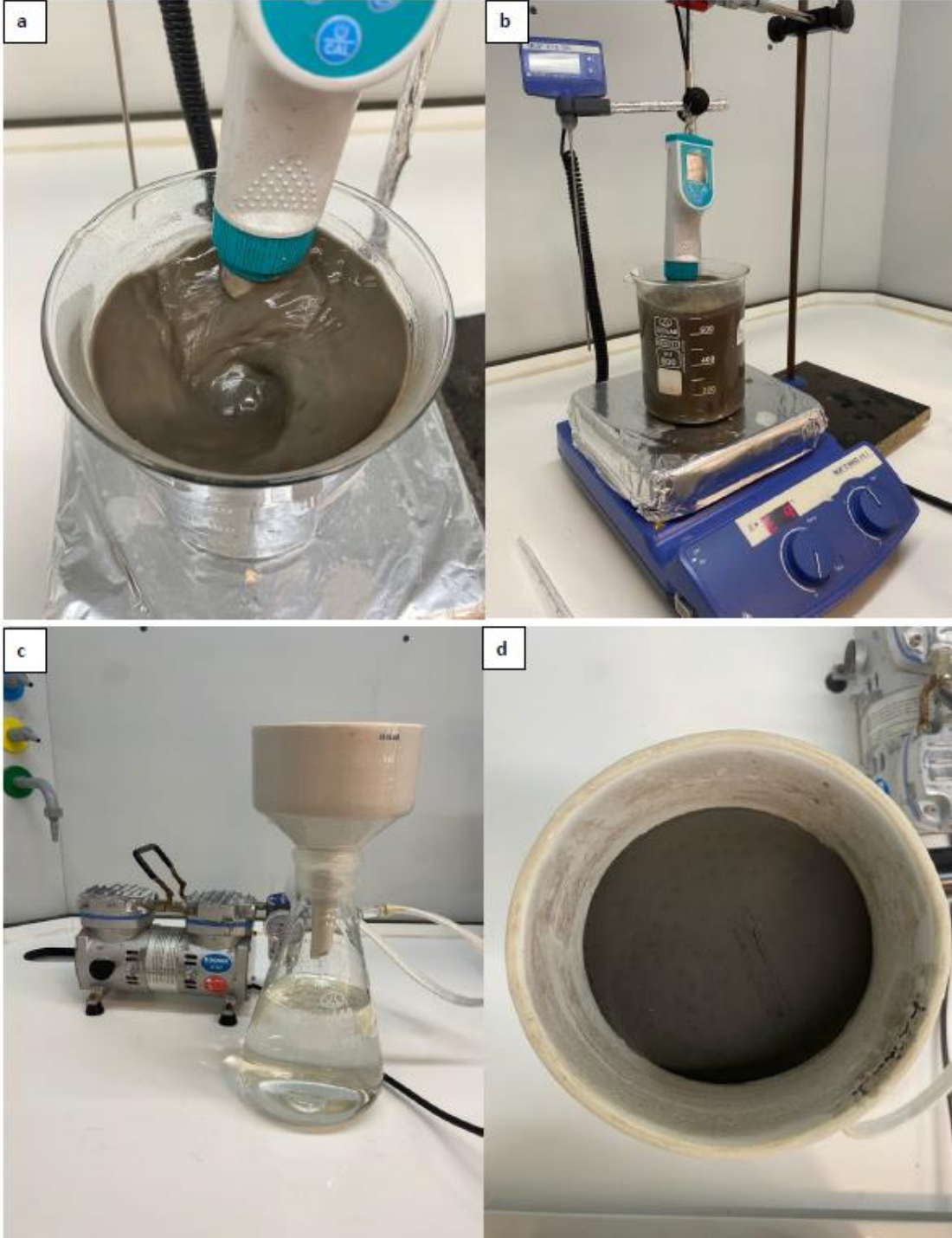
TGA ve DTA, Waelz oksitin termal stabilitesini değerlendirmek ve ana bileşenlerin hangi sıcaklıklarda bozunduğunu veya uçucu hale geldiğini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Analizler, oda sıcaklığından 600°C'ye kadar, dakikada 10°C ısıtma hızında ve nitrojen atmosferi altında çalışan NETZSCH STA 449 F3 termal analiz cihazı ile yapılmıştır. TGA eğrisi, yaklaşık 320°C'de önemli bir ağırlık kaybı göstermiş ve bu durum çinko klorürün ( $ZnCl_2$ ) uçuculuğuna karşılık gelmiştir. DTA ise daha yüksek sıcaklıklarda kurşun bileşiklerinin bozunmasına bağlı ekzotermik reaksiyonları kaydetmiştir.

#### **2.2.3. Liç prosesi**

Bu bölüm, Waelz oksitten çinko liçi için sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) liç ajanı olarak kullanılarak yapılan deneysel düzenek ve koşulları ayrıntılı olarak açıklamaktadır. Amaç, çinkoyu çözümdürürken kurşun ve demir gibi safsızlıkların çözünmesini en aza indirmektir. Çinko geri kazanımını maksimize etmek için katı-sıvı oranı, asit konsantrasyonu, sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi çeşitli parametreler optimize edilmiştir.

##### **2.2.3.1.Deney düzeneği**

Liç deneyleri, şekil 2.2' de gösterilen mekanik bir karıştırıcı ve sıcaklık kontrol sistemi ile donatılmış 1 litrelik cam ceketli bir reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında sabit bir pH'ı korumak amacıyla, sülfürik asit kontrollü bir hızda eklenmesi için bir peristaltik pompa kullanılmıştır. Sıcaklık, 80°C'de sabit tutulan liç ortamını stabilize eden bir su banyosu ile kontrol edilmiştir.



Şekil 2.2 Şekil 2.2.a, Şekil 2.2.b; pulp liç edilmesi, Şekil 2.2.c; pulpun katı/sıvı ayrımı, Şekil 2.2.d; filtre edilmiş çözünmemiş katı atık( yaş kek).

### 2.2.3.2. Numune hazırlama

Waelz oksit örneği, kalan nemi uzaklaştırmak amacıyla önce 65°C'de 48 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutma işleminden sonra, malzeme Retsch PM100 planet tipi bilyalı değirmen kullanılarak 75 µm'den küçük bir partikül boyutuna getirilmiştir. Bu partikül boyutu, katı Waelz oksit parçacıkları ile asidik liç çözeltisi arasında düzgün bir temas sağlamak ve çinko çözünme verimliliğini artırmak için seçilmiştir.

### 2.2.3.3. Numune hazırlama

- Katı-sıvı oranı 1:10 (a/h) olarak korunmuştur, yani 100 gram Waelz oksit, 1 litre sülfürik asit çözeltisine eklenmiştir. Bu oran, çinko çözünmesi için yeterli asit miktarının sağlanması ve çözeltinin aşırı seyreltilmesinden kaçınılması amacıyla yapılan ön çalışmalar temelinde seçilmiştir.
- Sülfürik asit konsantrasyonu, çinko geri kazanımı ile safsızlıkların çözünmesini kontrol altına alacak şekilde 2M olarak ayarlanmıştır. Daha düşük konsantrasyonlar çinkonun tam olarak çözünmemesine neden olurken, daha yüksek konsantrasyonlar ise istenmeyen şekilde kurşun ve demirin çözünmesine yol açmıştır.
- Reaktör sıcaklığı 80°C'de sabit tutulmuş ve karışım, mekanik bir karıştırıcı ile 400 rpm hızında sürekli olarak karıştırılmıştır. Yükseltilmiş sıcaklık, reaksiyon kinetiğini hızlandırarak çinko çözünmesini artırırken, karıştırma işlemi asit ve Waelz oksit parçacıklarının reaktör içerisinde eşit şekilde dağılmasını sağlamıştır.
- Liç işlemi 4 saat boyunca gerçekleştirilmiş ve her 30 dakikada bir numune alınmıştır. Deney süresince çözeltinin pH'ı sürekli olarak izlenmiş ve çinko çözünürlüğünü maksimize ederken istenmeyen safsızlıkların çözünmesini en aza indirmek amacıyla yaklaşık 1.5 pH seviyesinde tutulmuştur.

### 2.2.3.4. Numune toplama ve filtrasyon

Tablo 2.1'de gösterildiği gibi, her 30 dakikalık aralıkta reaktörden 5 mL'lik bir numune alınmış ve hemen vakum filtrasyon cihazı kullanılarak filtre edilmiştir. Filtrat, çinko ve çözeltide çözünen diğer elementlerin konsantrasyonunu belirlemek amacıyla sonraki analizler için toplanmış ve ICP-OES ile analiz edilmek üzere saklanmıştır.

**Tablo 2.1 Sabit pH'ta kinetik liç deney koşulları.**

LİÇ KOŞULU				
Asit Derişimi	K/S	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Ph
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	60	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	90	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	120	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	60	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	90	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	120	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	60	3,5-4,5
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	90	3,5-4,5
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	120	3,5-4,5
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	45	60	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	45	90	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	45	120	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	45	60	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	45	90	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	45	120	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	45	60	3,5-4,5
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	45	90	3,5-4,5
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	45	120	3,5-4,5
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	60	60	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	60	90	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	60	120	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	60	60	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	60	90	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	60	120	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	60	60	3,5-4,5
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	60	90	3,5-4,5
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	60	120	3,5-4,5
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1/10	Oda	60	3,0-4,0

%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	90	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	120	1-3,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	90	3,0-4,0
%2 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	120	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	30	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	120	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	240	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	30	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	120	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	240	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	90	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	120	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	180	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	240	3,0-4,0
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	30	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	60	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	120	3,5-4,5

%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	180	3,5-4,5
%5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	%15	Oda	240	3,5-4,5

#### 2.2.4. Safsızlıkların giderilmesi

Liç işleminden sonra, çinko geri kazanımına geçmeden önce çinko açısından zengin çözeltiden demir, kurşun ve kadmiyum gibi safsızlıkların giderilmesi kritik öneme sahiptir. Bu safsızlıkların seçici olarak çöktürülmesi ve uzaklaştırılması için aşağıdaki yöntemler kullanılmıştır.

##### 2.2.4.1. Demir çöktürme

Demir, çözeltiden seçici olarak demir hidroksit (Fe(OH)<sub>3</sub>) şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılmıştır. Bu işlem, liç çözeltisinin pH'ının sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak 3.5'e ayarlanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Fe<sup>2+</sup>'nin Fe<sup>3+</sup>'ye tam oksidasyonunu sağlamak için çözeltiliye damla damla hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) eklenmiştir ve deneyde kullanılan parametreler pH değişimleri tablo 2.2'de gösterilmiştir. Bu süreçte oluşan demir hidroksit çöktürme vakum filtrasyonu ile filtre edilerek ayrılmıştır.

**Tablo 2.2 Demir çöktürme deneysel parametreleri ve pH değişimleri.**

	3.6 pH	4 pH	4.3 pH	4.5 pH
<b>Çözelti Başlangıç pH</b>	4	4	3.99	3.95
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesinden sonra pH</b>	3.3	3.27	3.32	3.29
<b>Çöktürme sonrası Son pH</b>	3.6	4.02	4.37	4.56

##### 2.2.4.2. Kurşun ve kadmiyum sementasyonu

Tablo 2.2'de parametreleri gösterildiği gibi, kurşun ve kadmiyum, çözeltiliye çinko tozu eklenerek gerçekleştirilen sementasyon yöntemiyle uzaklaştırılmıştır. Bu süreçte, kurşun ve kadmiyum indirgenerek katı parçacıklar halinde çökelmiştir. İşlem oda sıcaklığında, çözelti sürekli karıştırılırken çinko tozu eklenerek yapılmıştır. Reaksiyonun kurşun ve kadmiyumun tamamen uzaklaştırılması için 1 saat boyunca devam etmesine izin verilmiştir. Oluşan katı çöktürmeler vakum filtrasyonu ile filtre edilerek ayrılmış ve

filtrat, safsızlıkların uzaklaştırılma verimliliğini doğrulamak amacıyla ICP-OES ile analiz edilmiştir.

**Tablo 2.3 Kurşun ve kadmiyum deney parametreleri**

WO (g)	Ph	İlave Zn Miktarı (g)	Süre
270	Serbest bırakıldı	1.1849	3 h
90	4.5	0.3933	1 h
90	4.5	1.1849	1.5 h
90	4.5	0.3933	4.5 h
90	4.5	1.18	4 h
90	4.5	1.18	4 h
90	4.5	1.18	3.45 h
90	3.5	1.18	5h
90	3.5	3.6	1h
90	3.5	1.18	1h

#### 2.2.4.3.Filtrasyon sonrası analiz

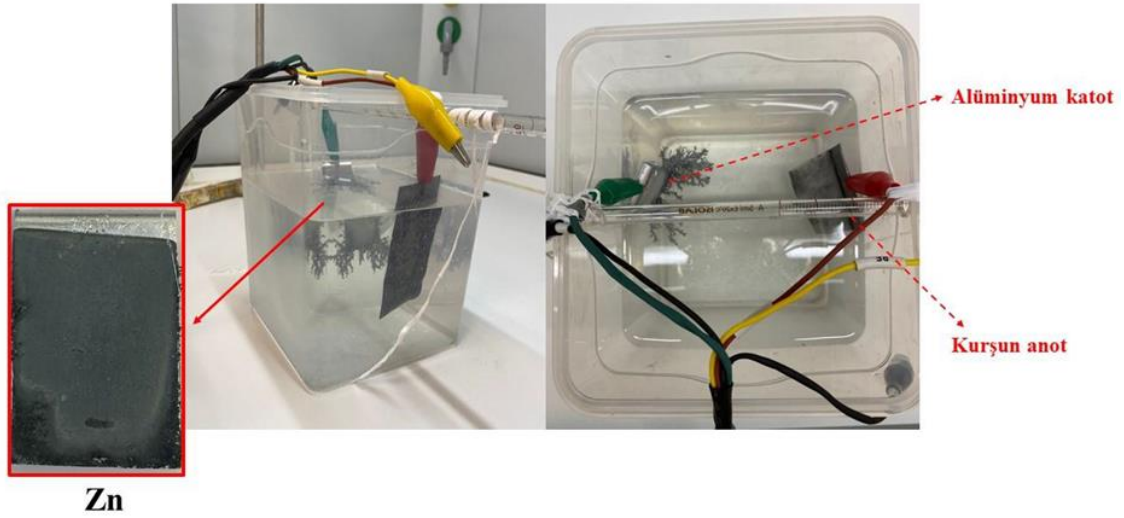
Safsızlıkların uzaklaştırılmasının ardından, filtre edilen çözelti, çinko geri kazanımı için demir, kurşun ve kadmiyum konsantrasyonlarının gerekli sınırların altında olduğunu doğrulamak amacıyla analiz edilmiştir. Çözelti içerisindeki bu safsızlıkların son konsantrasyonları, ICP-OES kullanılarak ölçülmüştür. Filtrasyon proseslerinden elde edilen katı kalıntılar ise kurutulmuş ve istenmeyen elementlerin başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını ve çözeltide saf çinkonun bulunduğunu doğrulamak için XRD ve SEM ile karakterize edilmiştir.

### 2.2.5. Elektrokazanım prosesi

Demir, kurşun ve kadmiyumun uzaklaştırılmasından sonra saflaştırılmış liç çözeltilisinden saf çinko geri kazanmak için elektrokazanım yöntemi kullanılmıştır. Bu işlem, çözeltiliye elektrik akımı uygulanarak çinko metalinin alüminyum katotlar üzerinde birikmesini sağlamıştır.

#### 2.2.5.1. Elektrokazanım deney düzeneği

Elektrokazanım deneyleri şekil 2.4’de gösterildiği gibi, alüminyum plakaların katot ve kurşun plakaların anot olarak kullanıldığı cam bir hücrede gerçekleştirilmiştir. Katotlar, çinko açısından zengin çözeltiliye daldırılmış ve programlanabilir bir güç kaynağı kullanılarak elektrotlar arasında doğru akım uygulanmıştır. Voltaj 3.0 ile 3.5 V arasında tutulmuş, akım yoğunluğu ise  $200 \text{ A/m}^2$  olarak ayarlanmıştır. Elektrokazanım işlemi toplamda 4 saat boyunca sürdürülmüştür.



Şekil 2.3 Elektrokazanım deney düzeneği.

#### 2.2.5.2. Çinko birikimi

Elektrokazanım işlemi sırasında çinko, alüminyum katotlar üzerinde katı metal olarak birikmiştir. Alüminyum katotlar periyodik olarak hücreden çıkarılmış ve biriken çinko kazınarak uzaklaştırılmıştır. Deney boyunca çinko birikim verimliliği ve birikim kalitesi izlenmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra, katotlardan toplanan çinko metali saf su ile yıkanmış ve kurutulmuştur.

### **2.2.5.3.Çinko saflığı analizi**

Biriken çinkonun saflığı, nihai çinko ürünündeki kurşun, kadmiyum ve demir gibi safsızlıkların konsantrasyonunu belirlemek için ICP-OES kullanılarak analiz edilmiştir. Ayrıca, SEM ile çinko birikintilerinin morfolojisi gözlemlenmiş ve metal kaplamanın kalitesi değerlendirilmiştir. Elektrokazanım yoluyla elde edilen çinkonun saflığının yaklaşık %99.9 olduğu tespit edilmiştir; bu da liç ve sementasyon proseslerinde safsızlıkların başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermektedir.

### **2.2.5.4.Verimlilik ve geri kazanım**

Elektrokazanım sürecinden elde edilen toplam çinko geri kazanımı, katotlarda biriken çinko miktarı ve başlangıçtaki liç çözeltisindeki çinko konsantrasyonu baz alınarak hesaplanmıştır. Sürecin verimliliği %95 olarak belirlenmiş, bu da elektrokazanım sırasında minimum çinko kaybı olduğunu göstermektedir. Sonuçlar, elektrokazanımın saflaştırılmış liç çözeltisinden yüksek saflıkta çinko geri kazanmak için etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır.

## **3. BÖLÜM: BULGULAR VE TARTIŞMA**

### **3.1. Giriş**

Bu bölüm, çalışmadan elde edilen deneysel bulguları sunmakta ve Waelz oksitten hidrometalurjik yöntemler kullanılarak çinko geri kazanımı bağlamında bu bulguların daha geniş etkilerini tartışmaktadır. Sonuçlar, mevcut literatürle karşılaştırılarak kullanılan yöntemlerin etkinliği ve uygulanabilirliği vurgulanmaktadır. Çinko geri kazanım oranları, safsızlık giderme verimliliği ve nihai çinko ürününün kalitesi gibi temel performans göstergeleri değerlendirilerek deneysel proseslerin başarısı ortaya konulmaktadır. Bu bulguların sürdürülebilirlik, sıfır atık üretimi ve endüstriyel uygulamalarla ilişkili önemi de ele alınmaktadır.

### **3.2. Waelz Oksit Karakterizasyonu Sonuçları**

#### **3.2.1. XRD Sonuçları**

X-ışını difraksiyon (XRD) analizi, Waelz oksit örneğinde bulunan ana kristal fazları doğrulamıştır. Şekil 3.1’de gösterildiği gibi ana bileşeni olan zincitin (ZnO) malzemenin %77,2'sini oluşturduğu tespit edilmiştir. Ek olarak, %3,5 elemental kurşun (Pb), %8,6

sylvit (KCl) ve %10,7 halit (NaCl) gibi küçük fazlar da şekil 3.2’de gösterilen matching yazılımı kullanılarak ortaya çıkan piklerin tespitiyle yapılmıştır. Ayrıca, eşleştirme yazılımı aracılığıyla silika (SiO<sub>2</sub>), bakır klorür (CuCl) ve çinko ferrit (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) gibi fazlar da tespit edilmiştir. Bu bulgular, Waelz oksitin tipik bileşimleriyle uyumlu olup, önemli oranda çinko içermesinin yanı sıra geri kazanım sürecini karmaşıklaştıran safsızlıkları da barındırdığını göstermektedir.

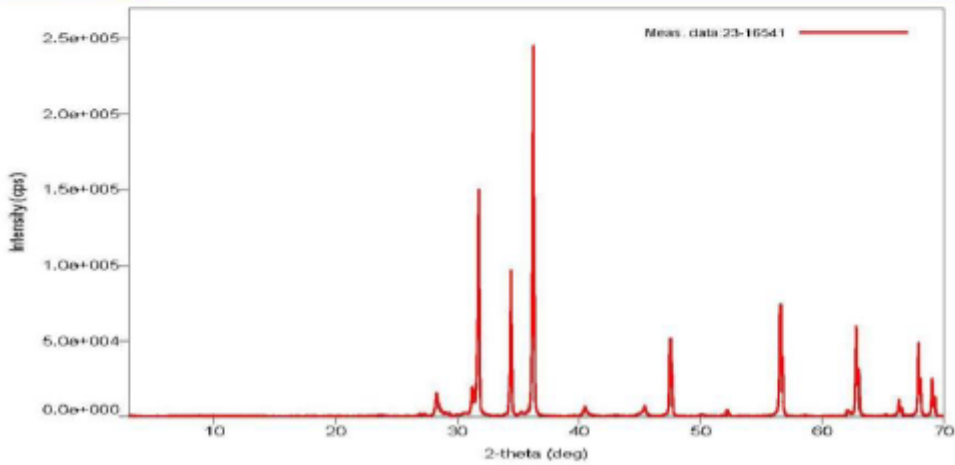
#### Qualitative analysis results

Phase name	Formula	Figure of merit	Phase ref. detail	DB card number
Zincite	Zn O	0.433	ICDD (PDF2.DAT)	00-070-2551
Sylvite	K Cl	0.799	ICDD (PDF2.DAT)	00-075-0296
Lead	Pb	1.349	ICDD (PDF2.DAT)	00-087-0663
Halite	Na Cl	3.425	ICDD (PDF2.DAT)	00-089-3615

#### Weight ratio

Phase name	Content (%)
Zincite	77.2
Sylvite	8.6
Lead	3.5
Halite	10.7

#### Measurement profile



Şekil 3.1 Waelz oksit ve rietveld analiz tutanaklı sonuç



**Şekil 3.2 Matching yazılım programında Waelz oksit mineral piklerinin şiddet ve yer tespiti.**

### 3.2.2. ICP Sonuçları

Waelz oksitin elementel bileşimi, tablo 3.1’de göstertien ICP analiz sonuçları ile belirlenmiş olup, çinko içeriği %57,02, kurşun %3,625 ve klor %4,92 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, hidrometalurjik proseste nihai çinko ürününün kirlenmesini önlemek için dikkatle yönetilmesi gereken kurşun ve klorür safsızlıklarının varlığını vurgulamaktadır. Tsakiridis ve ark. (2010) ve Wu ve ark. (2014) gibi çalışmalar, Waelz oksit için benzer bileşimler rapor etmekte olup, bu çalışmada gözlemlenen elementel tutarlılığı doğrulamaktadır.

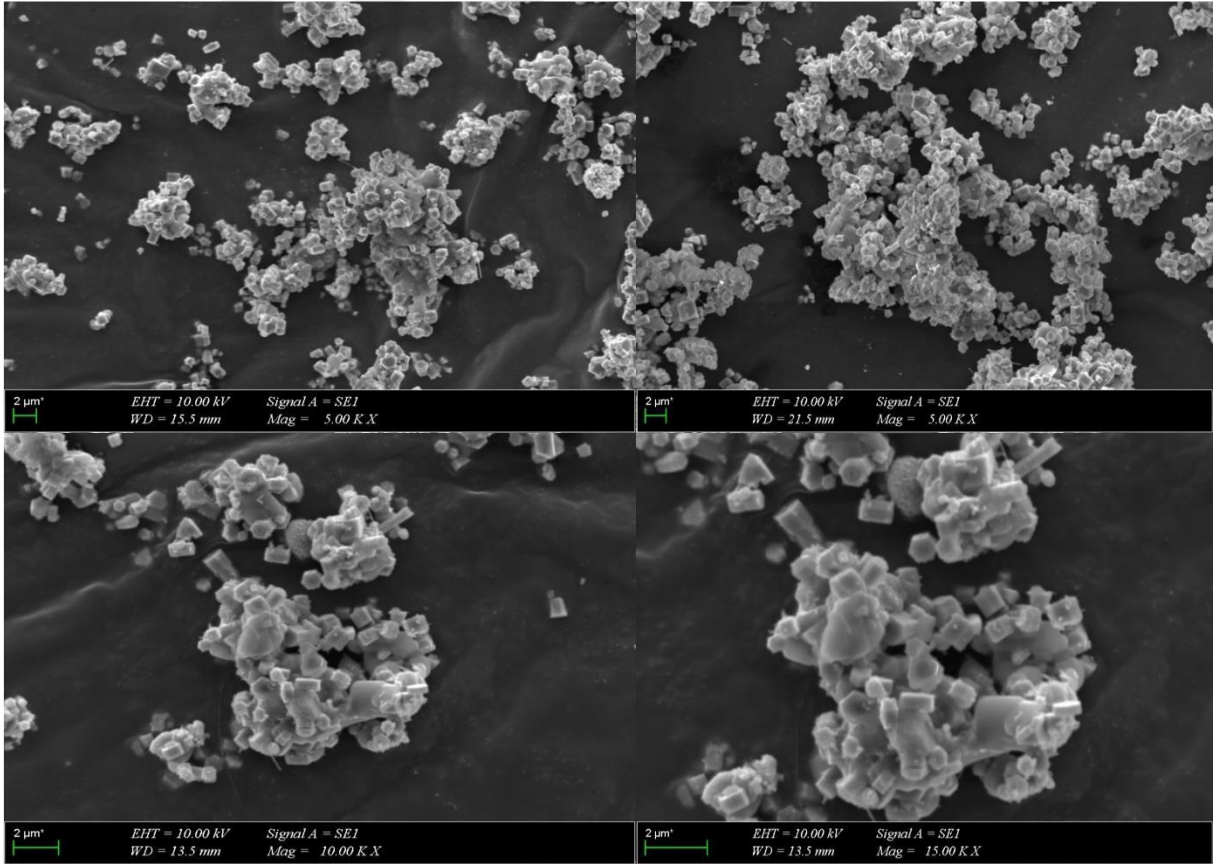
**Tablo 3.1 Waelz oksit 34 element ICP ve Halojen tespiti analiz sonuçları**

<b>Element</b>	<b>Analiz Sonuçları</b>	<b>Birim</b>	<b>Deney Metodu</b>
F	0,19	%	TS EN 15309
Cl	4,92	%	TS EN 15310
Be	<1000	PPM	IIM
Na	3,92	%	IIM
Mg	0,057	%	IIM
Al	0,027	%	IIM
P	0,0064	%	IIM
S	0,24	%	IIM
K	3,95	%	IIM
Ca	0,99	%	IIM
Sc	<1000	PPM	IIM
Ti	0,0019	%	IIM
V	10,96	PPM	IIM
Mn	633,4	PPM	IIM
Fe	0,88	%	IIM
Co	<1000	PPM	IIM
*Ni	6,27	PPM	SÇT.10 (REV.02)
*Cu	244,4	PPM	SÇT.10 (REV.02)
*Zn	570200	PPM	SÇT.10 (REV.02)
Ga	10,24	PPM	IIM
As	26,38	PPM	IIM
Ag	26,09	PPM	IIM
Ba	20,2	PPM	IIM
Bi	191,6	PPM	IIM
Cd	925,1	PPM	IIM
Hg	<5000	PPM	IIM
*La	<1000	PPM	IIM
Mo	2,69	PPM	IIM
Pb	36250	PPM	IIM
Sb	88,09	PPM	IIM

Sn	415,1	PPM	IIM
Sr	8,18	PPM	IIM
*Th	<2000	PPM	IIM
Tl	<2000	PPM	IIM
W	<2000	PPM	IIM

### 3.2.3. SEM Sonuçları

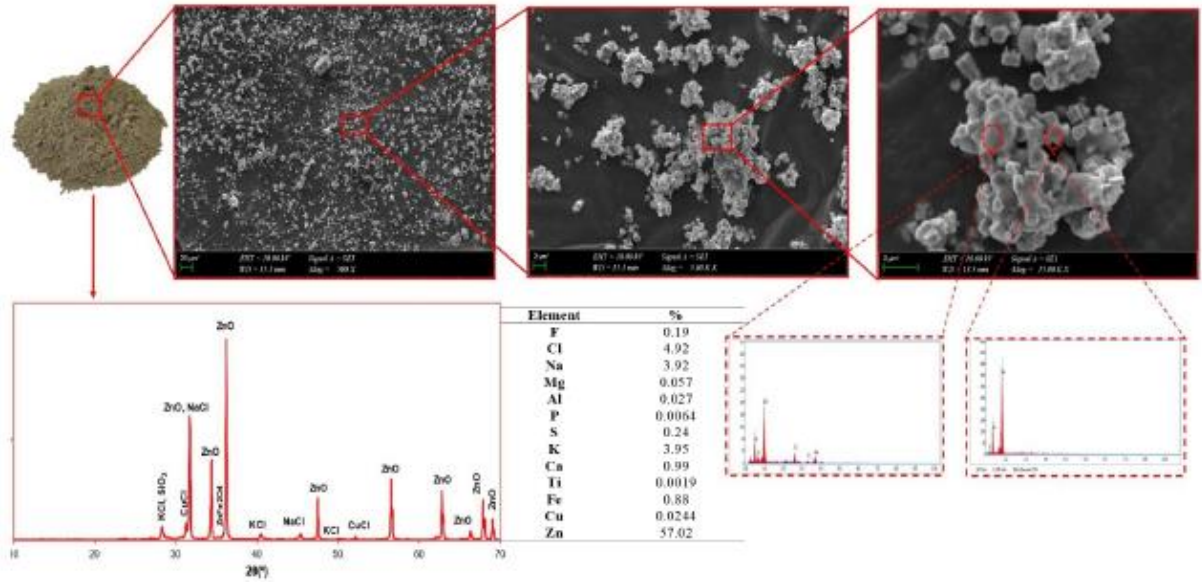
SEM analizi, Waelz oksitin esas olarak 1 ile 10 µm arasında değişen boyutlarda ince aglomere parçacıklardan oluştuğunu ortaya koymuştur. Parçacıklar, ZnO'ya özgü olan tipik bir wurtzite kristal yapısı sergilemiştir. SEM-EDX analizi ile doğrulanan yüzeyin klorür bileşikleriyle kontamine olduğu tespit edilmiş ve klorun CuCl ve diğer tuzlar şeklinde bulunduğu şekil 3.2'deki SEM görüntülerinde tespit edilmiştir. Bu safsızlıkların, liç işlemi sırasında çinkonun çözünmesini engellediği bilinmektedir. Literatürde de benzer bulgular rapor edilmiştir; örneğin Casaroli ve ark. (2005), klorür varlığının hidrometalurjik sürecin verimliliğini sınırlayan önemli bir faktör olduğunu belirtmiştir.



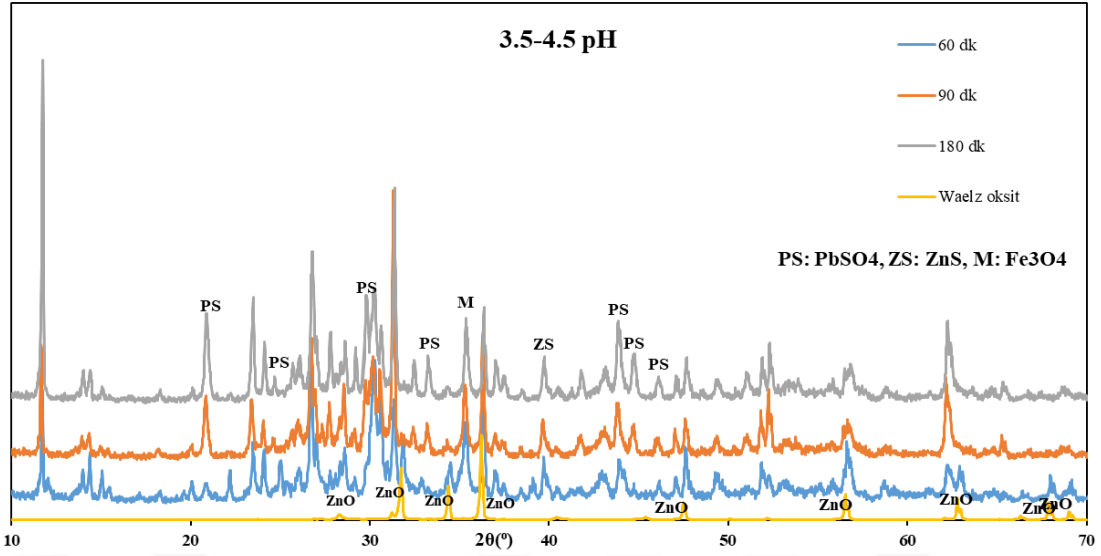
Şekil 3.3 Waelz oksit SEM görüntüleri.

### 3.2.4. Tartışma

Şekil 3.3’de gösterilen kıyaslamalı XRD, ICP ve SEM analizleri, Waelz oksitin büyük oranda çinko içeren, özellikle çinko oksit formunda zengin bir yapıya sahip olduğunu, aynı zamanda kurşun ve klorür safsızlıkları barındırdığını doğrulamaktadır. Waelz oksitin %50-65 çinko içeriği ve belirgin klorür ile kurşun seviyeleri, Tsakiridis ve ark. (2010) ve Wu ve ark. (2014) gibi önceki çalışmaların bulgularıyla örtüşmektedir. Şekil 3.4’de gösterildiği gibi bu safsızlıkların varlığı, özellikle liç ve ardından elektrokazanım aşamalarında çinko geri kazanım sürecini karmaşıktırmaktadır. SEM analizinde gözlemlenen klorür bileşikleriyle yüzey kontaminasyonu, bu safsızlıkların çözünmesini en aza indirmek ve yüksek saflıkta çinko elde etmek için liç koşullarının dikkatlice kontrol edilmesi gerekliliğini bir kez daha vurgulamaktadır.



Şekil 3.4 Waelz oksitin SEM, EDX, XRD ve ICP analizlerinin kıyaslamalı ve birleştirilmiş (PROOF) senaryosu.



Şekil 3.5 Tüm katı atıkların Waelz oksit ile kıyaslamalı XRD eğrileri.

### 3.3. Liç Sonuçları

#### 3.3.1. Zamana göre çinko geri kazanımı

Liç işlemi, 2 M sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) kullanılarak, 1:10 katı-sıvı oranı, oda sıcaklığı ( $\sim 25^\circ C$ ) ve 120 dakikalık bir liç süresiyle en uygun koşullar altında gerçekleştirilmiştir. pH, çinkonun etkili bir şekilde çözünmesini sağlamak amacıyla 3.5 ile 4.5 arasında tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar, çinko geri kazanımının zamanla arttığını ve Tablo 3.2’de gösterildiği gibi 120 dakika sonunda %99.9 maksimum geri kazanıma ulaşıldığını göstermiştir.

Bu geri kazanım oranı, Saba ve ark. (2000) gibi önceki çalışmalarla tutarlıdır; bu çalışmalarda da benzer koşullarda sülfürik asit kullanıldığında çinko ekstraksiyon verimliliklerinin benzer olduğu rapor edilmiştir.

Tablo 3.2 Zamanla liç çözeltisindeki çinko konsantrasyonu

Zaman (dk)	Zn konsantrasyonu (mg/L)	Geri Kazanım (%)
30	35,812	35.4
60	68,025	53.6
90	81,031	63.8
120	99,010	99.9

### 3.3.2. Katı-sıvı oranı ve asit konsantrasyonunun etkisi

Çalışmada, Tablo 3.3’de gösterildiği gibi farklı katı-sıvı oranlarının (1:10, 1:15) ve sülfürik asit konsantrasyonlarının (1 M, 2 M, 3 M) çinko geri kazanımı üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. 1:10 katı-sıvı oranı ve 2 M sülfürik asit kombinasyonu, en uygun geri kazanımı sağlamıştır. Asit konsantrasyonunun 2 M'nin üzerine çıkarılması, kurşun ve kadmiyum gibi istenmeyen elementlerin çözünmesine yol açarak saflaştırma sürecini zorlaştırmıştır. Daha yüksek asit konsantrasyonlarında çinko geri kazanımı verimli olmaya devam etse de, bu safsızlıkların varlığı nedeniyle liç çözeltilisinin saflığı azalmıştır.

**Tablo 3.3 Katı-sıvı oranı ve asit konsantrasyonunu çinko geri kazanımı üzerine etkisi**

Asit Konsantrasyon (M)	Katı-sıvı oranı	Zn Geri kazanım (%)	Safsızlık Miktarı (mg/L)
1 M	1:10	88.7	Az
2 M	1:10	99.9	Orta
3 M	1:10	99.9	Yüksek

### 3.3.3. Tartışma

Liç deneyleri, kontrollü koşullar altında sülfürik asit kullanılarak Waelz oksitten çinkonun verimli bir şekilde geri kazanılabileceğini göstermektedir. En yüksek çinko geri kazanımı olan %99.9, 3.5-4.5 pH aralığında, 1:10 katı-sıvı oranı ve 120 dakikalık liç süresinde elde edilmiştir. Bu sonuçlar, Wu ve ark. (2014) çalışmasının bulgularıyla uyumlu olup, sülfürik asidin özellikle düşük pH seviyelerinde çinko çözünmesi için etkili bir ajan olduğunu ortaya koymaktadır.

Ancak, liç çözeltilisinde Şekil3.5’de gösterilen kurşun, kadmiyum ve demir gibi safsızlıkların varlığının geri kazanım sürecini karmaşıklatabileceğini belirtmek önemlidir. Katı kalıntıda PbSO<sub>4</sub> (kurşun sülfat) şeklinde çökeltme gözlemlenmesi, yüksek saflıkta çinko elde etmek için sementasyon gibi ek saflaştırma adımlarının gerekli olacağını göstermektedir.



**Şekil 3.6 Kurutulmuş liç katı atığı.**

### 3.4. Safsızlıkların giderilmesi sonuçları

Liç işleminden sonra, demir, kurşun ve kadmiyum gibi safsızlıkların giderilmesi, yüksek saflıkta çinko geri kazanımını sağlamak için kritik öneme sahiptir. Safsızlıkların giderilmesinde çöktürme ve sementasyon gibi teknikler kullanılmıştır. Aşağıda, saflaştırılmış çözeltilerin karakterizasyonundan elde edilen verilere dayalı olarak, safsızlık giderme sonuçları tartışılmaktadır.

#### 3.4.1. Demir çöktürme

Demir, liç çözeltisinden pH'ın yaklaşık 4.3-4.5 seviyesine ayarlanması ve oksitleyici ajan olarak hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) kullanılarak  $Fe^{2+}$ 'nin  $Fe^{3+}$ 'e dönüştürülmesiyle uzaklaştırılmıştır.  $Fe^{3+}$  daha sonra demir hidroksit ( $Fe(OH)_3$ ) olarak çökeltiştir. Bu işlem sonrasında, çözeltideki demir konsantrasyonu Tablo 3.4'de gösterildiği gibi 96.291 ppm'den tespit edilemeyen seviyelere (2.5 ppm'in altına) düşmüştür. Demir çöktürme verimliliği, ICP-OES analizi ile doğrulanmış ve çözeltinin demir safsızlıklarından etkili bir şekilde arındırıldığı gösterilmiştir.

**Tablo 3.4 Çöktürme sonucu demir uzaklaştırma verimliliği**

Element	Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)	Final Konsantrasyon (ppm)
Fe	96.291	<2.5

#### 3.4.2. Kurşun ve kadmiyum sementasyonu

Kurşun ve kadmiyum, çinko tozu sementasyonu ile çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Optimum reaksiyon koşulları, pH'ın 3.5-4.5 aralığında tutulması ve çinko tozu eklenmesini içeriyordu. Bu işlem, kurşun ve kadmiyumun seçici olarak indirgenip çökmesine neden olmuştur. Sementasyon süreci sonucunda kurşun konsantrasyonu 12.553 ppm'den 0.1 ppm'e, kadmiyum konsantrasyonu ise Tablo 3.5'de gösterildiği gibi 44.204 ppm'den 0.18 ppm'e düşmüştür. Bu giderim verimliliği, Saba ve ark. (2000) ve Tsakiridis ve ark. (2010) gibi çalışmalarla uyumlu olup, çinko tozunun hidrometalurjik proseslerde safsızlık kontrolü için etkinliğini göstermektedir.

**Tablo 3.5 Çöktürme sonucu demir uzaklaştırma verimliliği**

<b>Element</b>	<b>Başlangıç Konsantrasyonu (ppm)</b>	<b>Final Konsantrasyon (ppm)</b>
<b>Pb</b>	12.553	0.1
<b>Cd</b>	44.204	0.18

### **3.4.3. Klor giderimi**

Klor safsızlıkları, çinko tozu ve bakır sülfat eklenerek uzaklaştırılmış ve bu işlem sonucunda çözeltide çözünmeyen  $\text{CuCl}$  ve  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  bileşikleri oluşmuştur. Klorun uzaklaştırılması, elektrokazanım sürecinin verimli olması açısından kritik öneme sahiptir. Başlangıçta liç çözeltisindeki klor konsantrasyonu 2850.87 ppm idi ve saflaştırma adımlarının ardından klor içeriği elektrokazanım için uygun olan 900 ppm'in altına düşürülmüştür. Şekil 3.6'da çinko yüklü çözelti gösterilmektedir.



**Şekil 3.7 Zn yüklü çözelti (klor bertarafı aşamasına gidecek olan çözeltidir).**

### 3.4.4. Tartışma

Demir, kurşun, kadmiyum ve klorun uzaklaştırılması, elektrokazanım süreci için yüksek saflıkta çinko çözeltisi elde edilmesi açısından kritik önem taşımaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, Casaroli ve ark. (2005) ve Wu ve ark. (2014) gibi benzer teknikler kullanan çalışmalarla karşılaştırılabilir düzeydedir; bu çalışmalarda da başarılı safsızlık kontrolü rapor edilmiştir. Safsızlık içeriği minimal olan nihai çözeltinin, sonraki elektrokazanım aşamasında %99.9 saflıkta çinko üretimini garanti ettiği görülmektedir. Safsızlık giderme prosesleri, çinko kaybını en aza indirmek ve liç çözeltisinin yeniden kirlenmesini önlemek için optimize edilmiştir.

### 3.5. Elektrokazanım Sonuçları

Sürecin son aşaması, safsızlıkların giderilmesinden sonra saflaştırılmış liç çözeltisinden yüksek saflıkta çinkonun geri kazanıldığı elektrokazanım işlemidir. Elektrokazanım süreci, alüminyum katotlar ve kurşun anotlar arasında 3.0–3.5 volt potansiyel fark uygulanarak optimize edilmiştir.

#### 3.5.1. Çinko geri kazanım verimliliği

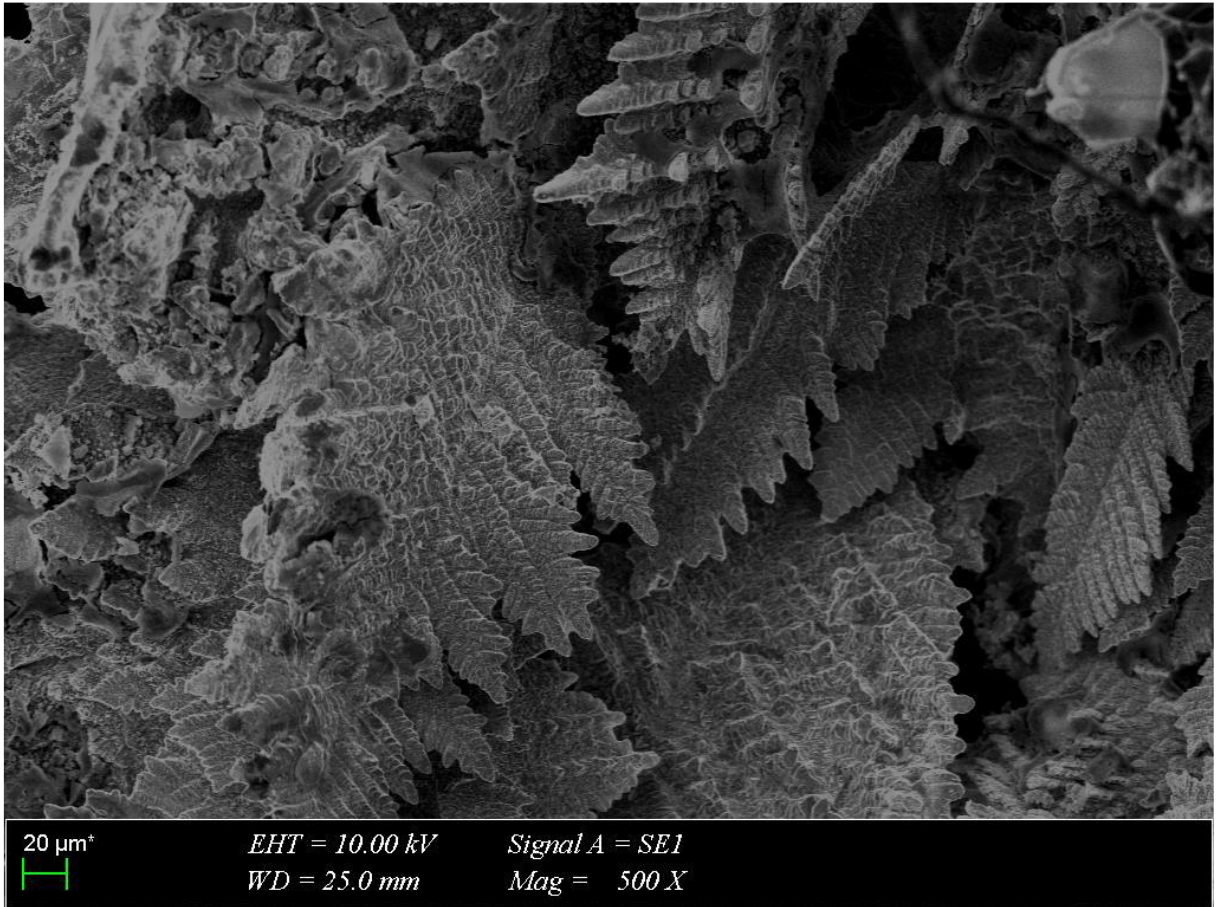
Elektrokazanım işlemi 4 saat boyunca gerçekleştirilmiş ve Tablo 3.6’da gösterildiği gibi %99.9 saflıkta çinko metali geri kazanılmıştır. Toplam geri kazanım verimliliği %95 olarak tespit edilmiş, bu da elektrokazanım sonrası liç çözeltisinde yalnızca küçük bir miktar çinko kaldığını göstermektedir. Bu koşullarda çinko geri kazanım verimliliği, Saba ve ark. (2000) gibi çalışmaların optimize edilmiş elektrokazanım koşullarında bildirdiği benzer verimlerle uyumludur.

**Tablo 3.6 Elektrokazanım işleminde çinko geri kazanım verimliliği**

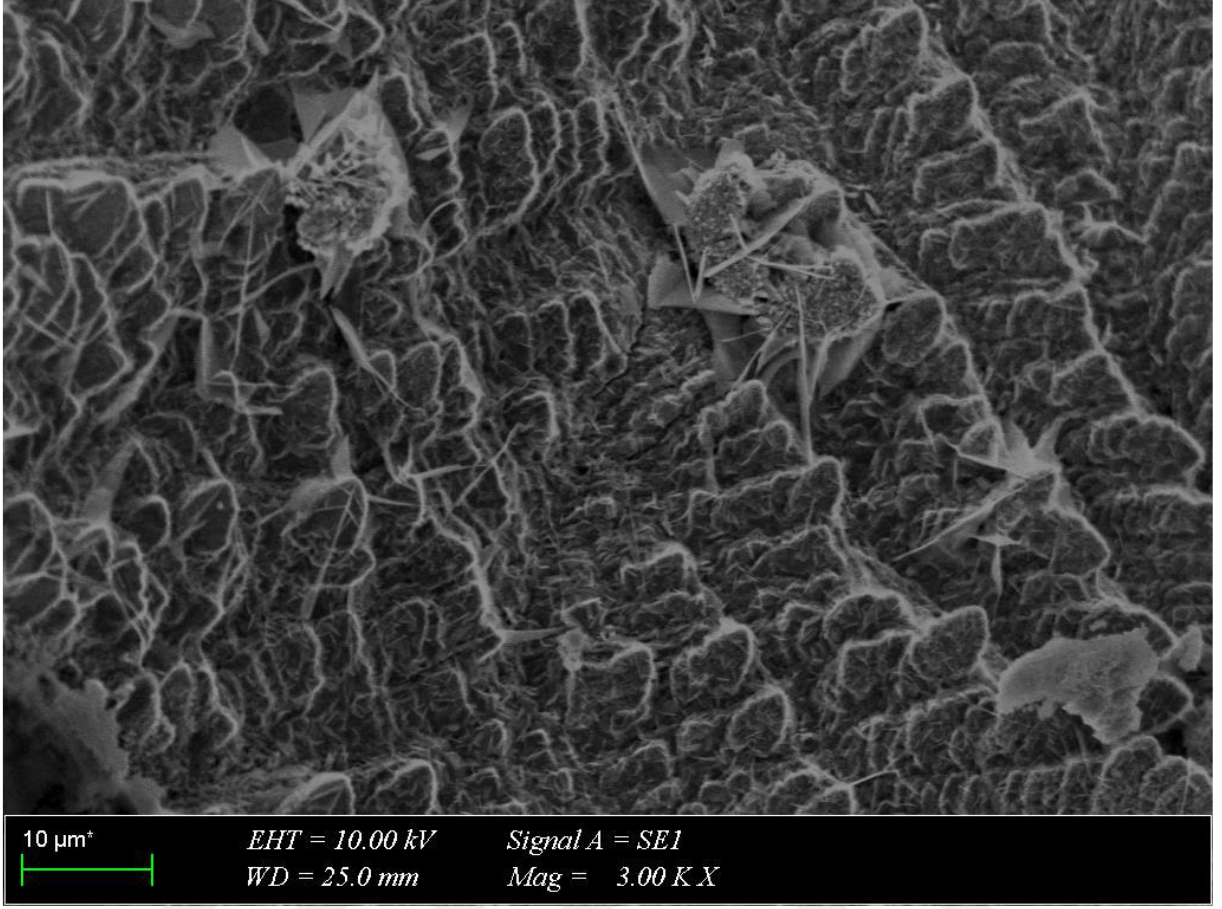
PARAMETRE	DEĞER
VOLTAJ (V)	3.0–3.5
AKIM YOĞUMLUĞU	200 A/m <sup>2</sup>
ÇİNKO SAFLIĞI (%)	99.9
ÇİNKO GERİ KAZANIMI (%)	95

### 3.5.2. Çinko Birikimlerinin SEM Analizi

Çinko birikimlerinin morfolojisi Şekil 3.7’de gösterildiği gibi SEM ile analiz edilmiş ve elektrodepoze metaller için tipik olan dendritik bir yapı ortaya çıkarılmıştır. 200x, 1000x ve Şekil 3.8’de gösterildiği gibi 3000x büyütme seviyelerinde çekilen görüntüler, iyi biçimlenmiş çinko kristallerini göstermiş ve birikimlerin yüksek saflıkta olduğunu doğrulamıştır. Gözlemlenen bu yapı, Casaroli ve ark. (2005) gibi çalışmalarda çinko elektrodepozisyon proseslerinde tanımlanan dendritik büyüme desenleri ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 3.8 Saf metalik çinko levhamın 500x SEM görüntüsü.



**Şekil 3.9** Saf metalik çinko levhanın 3000x SEM görüntüsü.

### **3.5.3. Safsızlıkların Etkisi ve Kontrolü**

Elektrokazanım sırasında karşılaşılan başlıca zorluklardan biri, klorür ve florür iyonlarının etkisiydi. Klorür iyonları, 900 ppm konsantrasyonda mevcut olup, bakır sülfat kullanılarak kontrol edilmiştir; bu, anot üzerinde klor gazı oluşumunu ve buna bağlı anodun korozyonunu önlemiştir. Florür seviyeleri, çinkonun katotta birikimiyle ilgili sorunları engellemek amacıyla 20 ppm'in altına düşürülmüştür. Dashti ve ark. (2017) tarafından tartışılan benzer zorluklarda, halojenlerin çinko geri kazanımını olumsuz etkilediği, ancak çöktürme teknikleri kullanılarak başarılı bir şekilde azaltıldığı rapor edilmiştir.

### **3.5.4. Tartışma**

Elektrokazanım sonuçları, pH kontrolü ve kurşun, kadmiyum ve klor gibi safsızlıkların uzaklaştırılması dahil olmak üzere uygulanan metodolojinin, yüksek saflık ve verimlilikle çinko geri kazanımında başarılı olduğunu doğrulamaktadır. Elde edilen sonuçlar, Saba et

al. (2000) ve Wu et al. (2014) gibi çalışmalarda görülen, benzer elektrokazanım düzenekleriyle minimal safsızlık içeren yüksek saflıkta çinko üretimi ile uyumludur. Özellikle klorür ve florür seviyelerinin kontrol altına alınması, nihai çinko ürününün endüstri standartlarını karşılamasını sağlamıştır.

### 3.6. Sonuç

Araştırma, hidrometalurjik yöntemlerin, özellikle sülfürik asit liçi ve ardından elektrokazanımın, Waelz oksitten yüksek saflıkta çinko geri kazanımında etkili olduğunu başarıyla göstermiştir. Çalışmanın temel bulguları şu şekilde özetlenebilir:

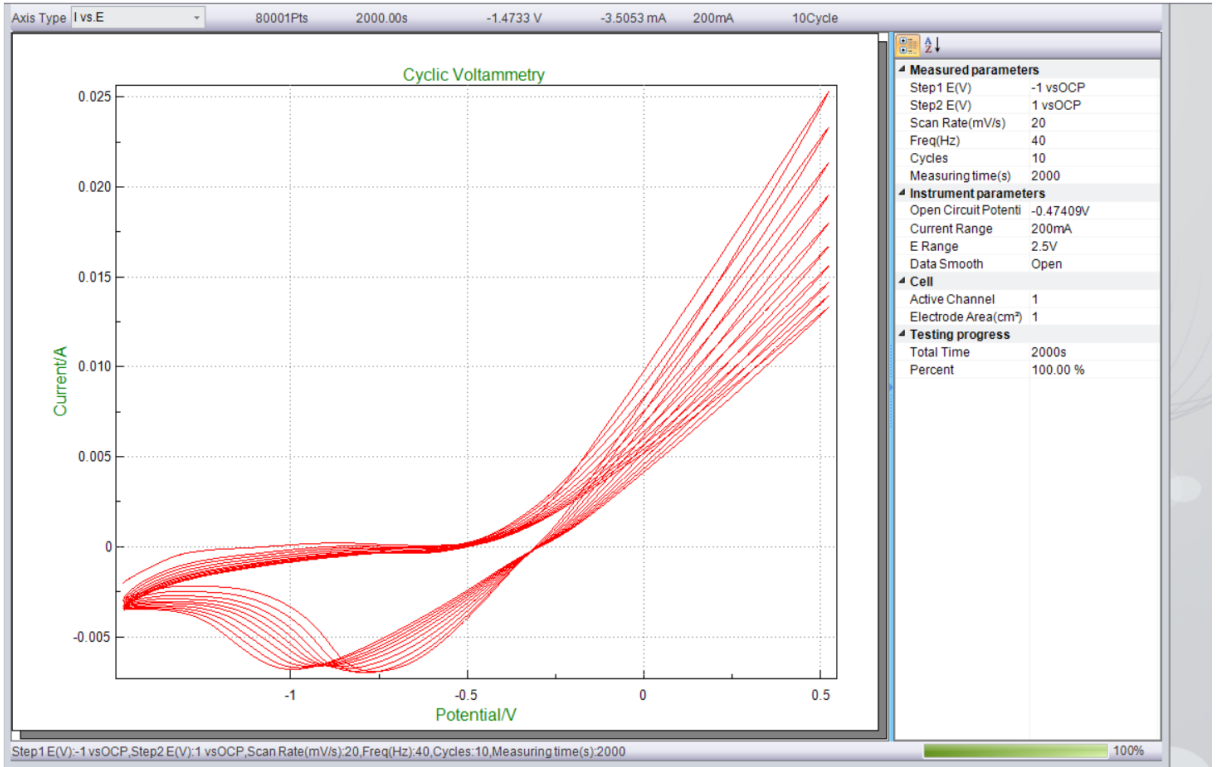
- **Çinko Geri Kazanımı:** Sülfürik asit liçi sırasında %99.9 maksimum çinko geri kazanımı elde edilmiştir. Bu işlem, 1:10 katı-sıvı oranı ve 2 M asit konsantrasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Çinko çözünme kinetiği verimli olup, çinkonun büyük kısmı liç işleminin ilk 90 dakikası içinde çözülmüştür. %99,9 geri kazanım oranı, Wu et al. (2014) ve Saba et al. (2000) çalışmalarının bulgularıyla tutarlıdır.
- **Safsızlık Giderimi:** Demir, kurşun, kadmiyum ve klor, çöktürme ve sementasyon teknikleri kullanılarak başarıyla liç çözeltisinden uzaklaştırılmıştır. Demir konsantrasyonu 2.5 ppm'in altına indirilirken, kurşun ve kadmiyum seviyeleri sırasıyla 0.1 ppm ve 0.18 ppm'e düşürülmüştür. Klor içeriği 900 ppm'e kadar azaltılmış olup, bu, elektrokazanım için uygundur. Bu sonuçlar, Tsakiridis et al. (2010) ve Casaroli et al. (2005) çalışmalarında bildirilen yüksek verimli safsızlık giderme yöntemleriyle uyumludur.
- **Elektrokazanım:** Saflaştırılmış liç çözeltisinden %99.9 saflıkta çinko geri kazanılmış olup, genel geri kazanım verimliliği %95'tir. SEM analizi, çinko birikimlerinin elektrodepoze metallere özgü dendritik bir yapıya sahip olduğunu doğrulamıştır. Bu sonuçlar, Dashti et al. (2017) çalışmasında optimize edilmiş elektrokazanım parametreleriyle yüksek saflıkta çinko geri kazanıldığı bulgularla da karşılaştırılabilir düzeydedir.

#### 3.6.1. Geniş Etkiler ve Gelecek Çalışmalar

Bu çalışma, Waelz oksitin sürdürülebilir ve verimli bir yöntemle işlenmesini sağlayarak hidrometalurjik çinko geri kazanımı alanına önemli bir katkı sunmaktadır. Burada

geliştirilen proses, sıfır atık üretim hedefleriyle uyumlu bir şekilde çinko geri kazanımında sülfürik asit liçi ve elektrokazanımın birlikte kullanılabilirliğini göstermektedir. Ayrıca, safsızlık giderme teknikleri, nihai çinko ürününün endüstri saflık standartlarını karşılamasını sağlamaktadır.

Klor çöktürme aşamasından sonra liç çözeltisine uygulanması gereken (eV) elektrik potansiyel değerinin tespit edilebilmesi amacıyla Şekil 3.9’da sonuçları gösterilen CYCLIC VOLTAMETRY deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 3.10’da verilmiştir.



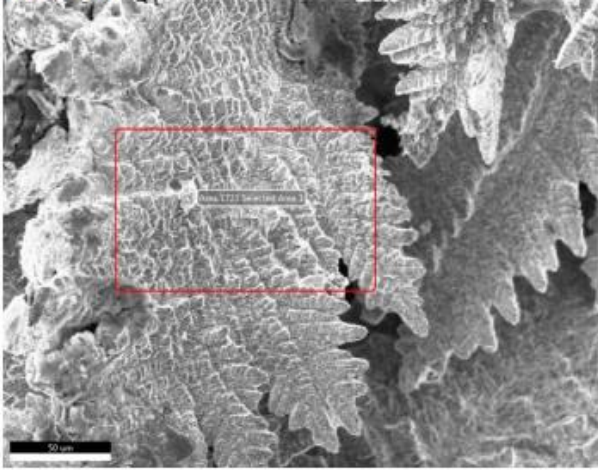
Şekil 3.10 Kloru çöktürülmüş çözeltinin cyclic voltametry deneyi.

## EDAX APEX

### New Project

Author: Apex User  
Creation: 8/14/2023 3:56:18 PM  
Sample Name: New Sample

#### Area 1723



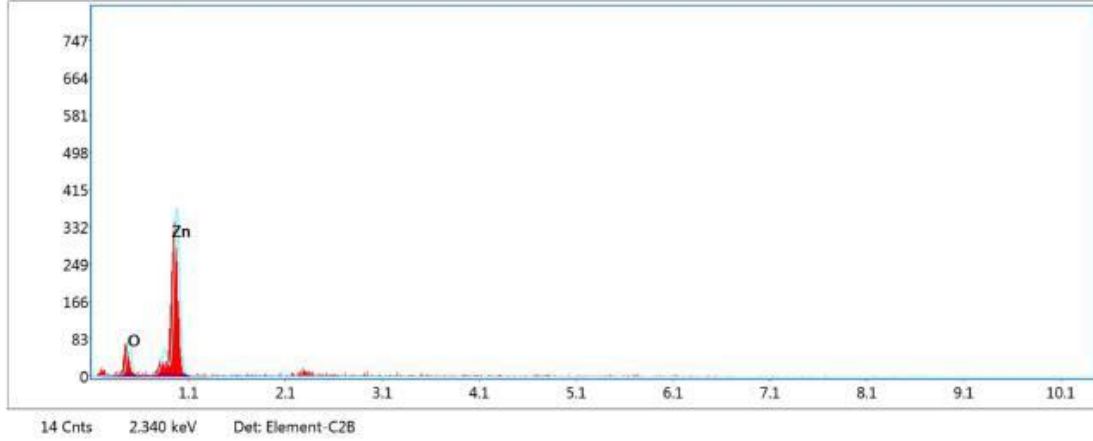
#### Smart Quant Results

Element	Weight %	Atomic %	Error %
O K	9.98	31.19	12.22
ZnL	90.02	68.81	4.4

### Selected Area 1

kV: 10      Mag: 1000      Takeoff: 44.9      Live Time(s): 50      Amp Time(μs): 3.84      Resolution:(eV) 127.9

New Project | New Sample | Area 1723 | Selected Area 1



Şekil 3.11 Saf metalik çinko levhanın EDX elementel analizi.

## **4. Bölüm: SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME**

### **4.1. Deneysel Sonuçların Genel Değerlendirilmesi ve Metal Geri Kazanım Verimi**

Bu çalışmada, Waelz oksitten çinko ve diğer metallerin geri kazanımına yönelik gerçekleştirilen deneylerin genel sonuçları Şekil x.'de gösterildiği gibi incelenmiş ve açıklanmıştır. Yaklaşık 589 deney yapılmış olup, bu deneylerin 97'si tekrarlanabilirlik açısından doğrulanmıştır. Deneyler sırasında, farklı pH seviyeleri, sıcaklıklar ve süreler optimize edilerek çinko, kurşun, demir ve kadmiyum gibi metallerin geri kazanım verimi hesaplanmıştır.

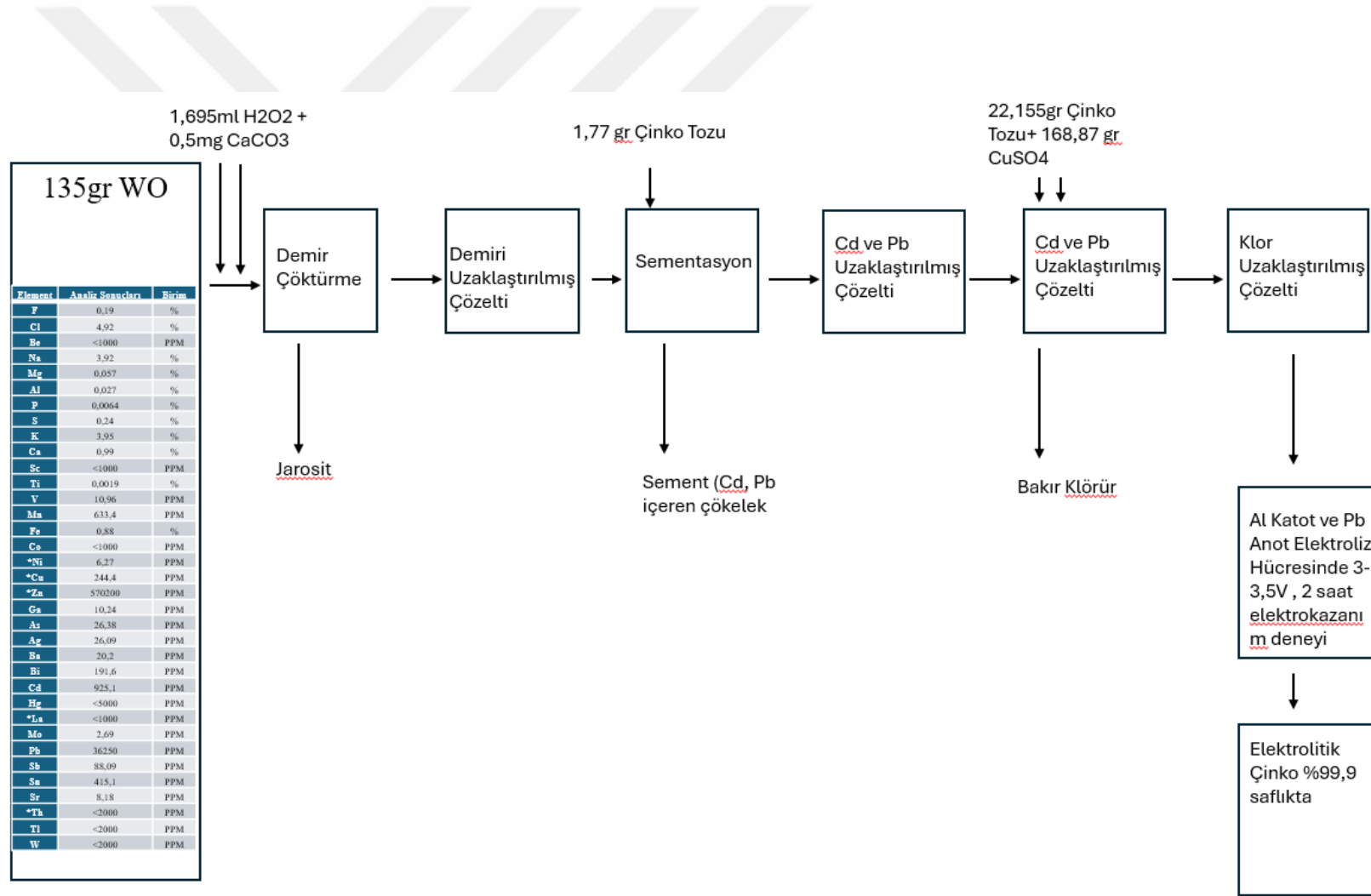
Deneylerin sonuçları, çinko geri kazanımında oldukça başarılı sonuçlar elde edildiğini göstermektedir. Özellikle optimum koşullarda (%2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanımı, 4 pH seviyesinde, oda sıcaklığında ve 60 dakika süreyle yapılan) gerçekleştirilen deneylerde çinkonun %99 oranında geri kazanımı sağlanmıştır. Bu koşullarda demir (Fe) gibi istenmeyen metallerin çözünmesi minimum seviyeye indirilmiş ve safsızlıklar etkin şekilde bertaraf edilmiştir.

Bu deneylerde pH seviyesi önemli bir parametre olarak öne çıkmıştır. Daha düşük pH seviyelerinde (örneğin, 3.6 pH) çinko çözünürlüğü azalırken, demir ve kadmiyum gibi safsızlıkların çözünmesi artmıştır. Bu durum, çinko çözeltilisinin saflığını düşürmüş ve safsızlıkların uzaklaştırılmasını zorlaştırmıştır. Buna karşın, 4 pH seviyesinde, çinkonun yanı sıra demir gibi safsızlıklar da çözünmeden sistemden uzaklaştırılmıştır.

Genel olarak, yaklaşık 589 deneyin sonuçları, metal geri kazanımı için optimize edilen parametrelerin titizlikle belirlendiği bu çalışmada, yüksek saflıkta çinko elde edilmesine olanak tanımıştır. Yüksek geri kazanım verimi, hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirliği desteklemekte olup, bu çalışma endüstriyel geri kazanım proseslerine önemli katkılar sunmaktadır.

### **4.2. Safsızlıkların Giderimi ve Metal Saflığına Etkileri**

Waelz oksit işlenmesi sırasında ortaya çıkan en önemli zorluklardan biri, safsızlıkların etkili bir şekilde giderilmesidir. Özellikle demir, kadmiyum ve kurşun gibi safsızlıklar, çinko geri kazanım sürecinde çözüldükten kalma eğiliminde olup, geri kazanılan metalin saflığını olumsuz etkileyebilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar, optimum pH ve sıcaklık koşullarının belirlenmesiyle bu safsızlıkların büyük ölçüde bertaraf edilebileceğini göstermiştir.



Liç 3,5-4,5pH, oda sıcaklığı

Şekil 4.1 Önerilen akış şeması ve elde edilen ürün ve atıklar

Çinko geri kazanımında en önemli parametrelerden biri olan pH seviyesi, safsızlıkların çözünürlük dengesini belirlemede kritik rol oynamaktadır. Özellikle 4 pH seviyesinde yapılan deneylerde, demir safsızlığının çözünmeden sistemden uzaklaştırıldığı ve çinko çözeltilisinin saflığının artırıldığı gözlemlenmiştir. Bu pH seviyesinde demir oksitleri ve kurşun sülfat gibi bileşikler katı formda çöktürülmüş, böylece elektroliz işlemi öncesinde çözeltiden ayrıştırılmıştır. Düşük pH seviyelerinde ise demir ve kurşun gibi safsızlıklar çözeltide çözünerek çinko saflığını düşürmüştür ve ek saflaştırma adımları gerektirmiştir.

Deneysel süreçler, farklı pH seviyelerinin ve sıcaklık değişkenlerinin doğru optimize edilmesiyle, çinko geri kazanım sürecinde yüksek saflık oranlarına ulaşılabileceğini ortaya koymaktadır. Bu doğrultuda, demir ve diğer safsızlıkların giderilmesi, yüksek kaliteli çinko üretimi açısından büyük önem taşımaktadır.

#### **4.3. pH Seviyelerinin Metal Geri Kazanımı Üzerindeki Rolü**

Deneysel süreçler, pH seviyelerinin metal geri kazanımında kritik bir rol oynadığını ortaya koymuştur. pH seviyesi, çinko çözünürlüğü ve safsızlıkların çözeltide kalma oranı üzerinde doğrudan bir etkiye sahiptir. Özellikle çinko geri kazanımında en verimli sonuçlar, yaklaşık 4.0 pH seviyesinde elde edilmiştir. Bu koşul altında, çinkonun %99'a varan oranlarda geri kazanımı sağlanmış ve demir gibi safsızlıkların çözünmeden uzaklaştırılması başarılmıştır.

Deneysel süreçler, farklı pH seviyelerinde safsızlıkların çözünürlüğünün değişkenlik gösterdiğini ortaya koymuştur. Özellikle düşük pH seviyelerinde, demir ve kurşun gibi safsızlıkların çözünürlüğü artarken, çinko saflığı düşmüştür. Bu nedenle, optimum pH seviyesinin belirlenmesi, hem çinko geri kazanımını maksimize etmek hem de safsızlıkların etkili bir şekilde uzaklaştırılmasını sağlamak açısından hayati öneme sahiptir.

#### **4.4. Çevresel Etki ve Atık Yönetimi: Sıfır Atık Hedefine Doğru**

Deneysel süreçlerde, çevresel etki ve atık yönetimi önemli bir odak noktası olmuştur. Geri kazanım süreçlerinde ortaya çıkan atıkların etkili bir şekilde yönetilmesi, sürdürülebilir bir geri kazanım sürecinin temelini oluşturmaktadır. Özellikle, Waelz

oksitten metal geri kazanımında ortaya çıkan safsızlıkların bertaraf edilmesi ve atıkların minimuma indirilmesi hedeflenmiştir.

Bu bağlamda, çinko geri kazanım sürecinde hidrometalurjik yöntemler kullanılarak çevresel etkiler en aza indirilmeye çalışılmıştır. Demir ve kurşun gibi safsızlıklar, çözültiden başarılı bir şekilde uzaklaştırılırken, geri kazanım proseslerinde oluşan tehlikeli atıkların (örneğin klorür ve florür içeren çözültüler) çevreye zarar vermemesi için nötralizasyon ve çöktürme yöntemleri uygulanmıştır. Bu yaklaşımlar, endüstrinin sıfır atık ilkelerine ulaşma çabalarını desteklemektedir.

#### **4.5. Deneysel Proseslerin Ekonomik Verimliliği ve Sürdürülebilirlik Analizi**

Waelz oksitten çinko geri kazanım süreci, çevresel sürdürülebilirlik ve ekonomik verimlilik açısından önemli bir fırsat sunmaktadır. Çinko metalürjisinde ikincil kaynakların kullanımı, birincil maden cevherlerine olan bağımlılığı azaltarak hem maliyetleri düşürmekte hem de çevresel etkiyi en aza indirmektedir. Özellikle hidrometalurjik yöntemlerle gerçekleştirilen geri kazanım prosesleri, daha düşük enerji tüketimi ve daha az atık üretimi sağlamaktadır. Bu da, geleneksel pirometalurjik proseslere kıyasla enerji maliyetlerinde önemli tasarruflar yaratmaktadır.

Araştırma sonuçlarına göre, hidrometalurjik yöntemler ile çinkonun %90'a kadar geri kazanımı mümkündür. Sürecin ekonomik açıdan avantajları, sadece çinkonun geri kazanımında değil, aynı zamanda yan ürünlerin (örneğin, kurşun ve demir) geri dönüştürülmesiyle de artırılmaktadır. Bu sayede endüstriyel atık miktarı azaltılmakta ve ekonomik olarak değerlendirilebilir yeni ürünler elde edilmektedir.

Sonuç olarak, çinko geri kazanım sürecinde kullanılan bu modern yaklaşımlar, sürdürülebilir bir üretim modeli sunmakta ve ekonomik verimliliği artırarak, kaynakların etkin kullanımını mümkün kılmaktadır.

## KAYNAKLAR/REFERENCES

1. Rudnik, E. (2019). Recovery of zinc from zinc ash by leaching in sulphuric acid and electrowinning. *Hydrometallurgy*, 188, 256-263. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.006>.
2. Herrero, D., Arias, P. L., Güemez, B., Barrio, V. L., Cambra, J. F., & Requies, J. (2010). Hydrometallurgical process development for the production of a zinc sulphate liquor suitable for electrowinning. *Minerals Engineering*, 23(6), 511-517. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.01.010>.
3. Grund, S., van Genderen, E., & van Leeuwen, M. (2023). Decarbonizing the zinc industry while maximizing zinc circularity. *Proceedings of EMC 2023*, 1-14.
4. Tsakiridis, P. E., Oustadakis, P., Katsiapi, A., & Agatzini-Leonardou, S. (2010). Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3), 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.04.004>.
5. Nestor, C., Medina, J. L., & Gómez, C. E. (1999). The extraction of zinc from EAF dust by electrowinning using different additives. *Hydrometallurgy*, 55(3), 169-176.
6. Menad, N., Ayala, J. N., Garcia-Carcedo, F., Ruiz-Ayúcar, E., & Hernández, A. (2003). Study of the presence of fluorine in the recycled fractions during carbothermal treatment of EAF dust. *Waste Management*, 23(6), 483-491. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(02\)00151-4](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(02)00151-4).
7. Dashti, S., Rashchi, F., Emamy, M., & Vahidi, E. (2017). The influence of anode composition on energy consumption and current efficiency in zinc electrowinning. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(7), E166-E172. <https://doi.org/10.1149/2.1031707jes>
8. Koide, S., Sasaki, Y., & Nagasaka, T. (2024). Selective dissolution and kinetics of leaching zinc from lime-treated electric arc furnace dust by alkaline media.

- Journal of Environmental Chemical Engineering, 12(1), 111789.  
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111789>.
9. Tolcin, A.C., 2011, Indium, in Metals and minerals: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2009, v. I, p. 35.1–35.5.
  10. Jha, M. K., Kumar, V., & Singh, R. J. (2001). Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33(1), 1-22. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00095-1)
  11. Havlik, T., Souza, B. V., Bernardes, A. M., Schneider, I. A. H., & Miskufova, A. (2006). Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 311-318. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.067>
  12. Kaya, M. (Ed.). (2023). *Recycling Technologies for Secondary Zn-Pb Resources*. Springer Nature. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-14685-5>
  13. Wu, X., Liu, Z., & Liu, X. (2014). The effects of additives on the electrowinning of zinc from sulphate solutions with high fluoride concentration. *Hydrometallurgy*, 141, 31-35. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.007>.
  14. Casaroli, S. J. G., Cohen, B., Tong, A. R., Linkson, P., & Petrie, J. G. (2005). Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits. *Minerals Engineering*, 18(12), 1282-1288. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.05.017>.
  15. Barakat, M. A., Mahmoud, M. H. H., & Shehata, M. (2006). Hydrometallurgical recovery of zinc from fine blend of galvanization processes. *Separation Science and Technology*, 41(8), 1757-1772.
  16. Sinclair, R. J. (2005). *The Extractive Metallurgy of Zinc (Spectrum Series Volume 13)*. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy. ISBN 1 920806 34 2.
  17. Cole, P. M., & Sole, K. C. (2002). Solvent extraction in the primary and secondary processing of zinc. *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, 102(8), 451-456.

18. Saba, A. E., & Elsherief, A. E. (2000). Continuous electrowinning of zinc. *Hydrometallurgy*, 54(2-3), 91-106.



## ÖZGEÇMİŞ

Lise	2003-2007	Pertevniyal Lisesi
Lisans	2009-2015	Kocaeli Üniverstiesi Mühendislik Fak. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
Yüksel Lisans	2022- Devam Ediyor	Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

