

**YEREL BİR ÇİNKO KARBONAT CEVHERİNİN
SODYUM HİDROKSİT LİÇİYLE DEĞERLENDİRİLMESİ**

**EVALUATION OF A LOCAL ZINC CARBONATE ORE
BY SODIUM HYDROXIDE LEACHING**

İLHAN EHSANİ

PROF. DR. ABDULLAH OBUT

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

YEREL BİR ÇİNKO KARBONAT CEVHERİNİN SODYUM HİDROKSİT LİÇİYLE DEĞERLENDİRİLMESİ

İlhan EHSANİ

Doktora, Maden Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdullah OBUT

Ocak 2021, 97 sayfa

Bu tez çalışmasının ilk adımında ana safsızlıkları götit ile kalsit olan Yahyalı/Kayseri bölgesine ait %29,16 ZnO, %26,51 Fe₂O₃ ve %7,37 CaO içerikli bir simitsonit (ZnCO₃) cevher numunesinin, tanımlanmasını takiben, farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit (NaOH) çözeltilerindeki çözünme davranımı, farklı analiz (kimyasal, XRD, TG/DTA, FT-IR ve SEM-EDS) yöntemleri kullanılarak detaylı bir biçimde incelenmiştir. Çözeltiye alma işleminde kullanılan NaOH çözelti derişiminin 1 M'den 4 M'ye yükseltilmesiyle çinko çözünme oranının, $ZnCO_3 + 4OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{-2} + CO_3^{-2}$ genel çözünme tepkimesi uyarınca, sürekli olarak arttığı gözlenmekte ve %70,9 ile %57,1'lik en yüksek çinko çözünme oranlarına sırasıyla 25°C ile 90°C sıcaklığa sahip 4 M NaOH çözeltilerinde 1 saat süreyle yapılan çözeltiye alma işlemleri sonrasında ulaşılmaktadır. Bununla birlikte, optimum olarak seçilen 3 M derişimindeki NaOH çözeltisi kullanılarak 1 saat süreyle yapılan çözme deneylerinde çözelti

sıcaklığının 25°C'den 90°C'ye yükseltilmesi, çözünmüş zinkat türlerinin duraylılığının azalarak $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ tepkimesi uyarınca katı çinko oksite (ZnO) dönüşmesi sebebiyle, çinko çözünme oranının %70,1'den %40,5'e düşmesine sebep olmaktadır. Diğer taraftan, 25°C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip NaOH çözeltisinde karıştırma süresinin 0,25 saatten 1 saate uzatılması çinko çözünme oranını %57,8'den %70,1'e yükseltmekte iken karıştırma süresinin 4 saate uzatılması, katı haldeki sulu kalsiyum zinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oluşumu sebebiyle, çinko çözünme oranını %60,6'ya düşürmektedir. Cevher numunesi ile çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmemiş katılara uygulanan kimyasal analizler ile XRD, TG/DTA, FT-IR ve SEM-EDS analizleri, numune içindeki simitsonit fazının numunedeki var olan safsızlıklara karşı seçimli olarak çözündüğünü göstermektedir. Bu tez çalışması kapsamında, NaOH derişimi ve karıştırma süresinin etkilerinin yanında, katı/sıvı oranının (0,075, 0,10 ve 0,15 g/mL) etkisi de farklı NaOH derişimlerinde (2 ve 3 M) incelenmiştir. Ayrıca, numunedeki kurşun bileşeninin (%2,07 PbO) çözünme davranımı da belirlenmiş ve kurşun için elde edilen çözünme oranları da tezde sunulmuştur.

Tez çalışmasının son adımında, cevher numunesinin sodyum hidroksit çözeltiğinde çözeltiye alınması sonrasında elde edilen ve çözünmüş halde hem çinko hem de karbonat içeren yüklü çözeltilerdeki çözünmüş karbonatın (CO_3^{2-}) toprak alkali elementleri (Mg, Ca, Sr ve Ba) içeren reaktif kalite (r-) ve doğal (n-) malzemeler kullanılarak uzaklaştırılmasına/kazanılmasına ilişkin 'doğrudan dönüşüm' deneyleri yürütülmüştür. İlk olarak, reaktif kalite stronsiyum sülfat (r-SrSO₄) ve sölestin konsantresinin (n-SrSO₄) çözünmüş karbonat içeren yüklü çözeltilerdeki davranımları $\text{SrSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SrCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$ doğrudan dönüşüm tepkimesi uyarınca incelenmiş olup NaOH derişimi 3 M olan çözeltide cevher numunesinin çözündürülmesiyle elde edilen yüklü çözeltiye 1:2 r-SrSO₄:CO₃²⁻ mol oranında katı r-SrSO₄ ilavesini takiben 2 saat karıştırma sonrasında oluşan dönüşmüş katının XRD deseni, kullanılan r-SrSO₄'ün hemen hemen tümüyle çözünmüş CO₃²⁻ ile etkileşerek SrCO₃'e dönüştüğünü işaret etmektedir. Aynı deneysel koşullar altında, katı n-SrSO₄ daha iri tane boyuna sahip olduğundan tümüyle SrCO₃'e dönüşmemektedir. Dönüşmüş katıların XRD desenleri, 3 M ve

4 M başlangıç NaOH çözelti derişimlerinde elde edilen yüklü çözeltilere 1:2 n-CaSO₄·2H₂O:CO₃⁻² veya 1:2 r-Ca(OH)₂:CO₃⁻² mol oranında jips veya reaktif kalite kalsiyum hidroksit ilavesinin ardından 1 saatlik karıştırma süresi sonunda, CaCO₃ yerine, Ca(OH)₂ + 2Zn(OH)₄⁻² + 2H₂O → CaZn₂(OH)₆·2H₂O + 4OH⁻ tepkimesi uyarınca baskın faz olarak CaZn₂(OH)₆·2H₂O oluşumunu işaret etmekte iken 8 M başlangıç NaOH derişimindeki çözelti kullanımı sonrasında baskın fazlar olarak CaCO₃ ve Ca(OH)₂'nin oluştuklarını göstermektedir. En saf CaZn₂(OH)₆·2H₂O oluşumu başlangıç NaOH derişimi 4 M olan yüklü çözelti kullanımında gözlenmiş olup çözünmüş çinko %85'in üzerindeki verimlerde çözelti fazından sulu kalsiyum zinkat olarak kazanılabilmektedir. Son olarak, reaktif kalite magnezyum hidroksit (r-Mg(OH)₂) ve reaktif kalite baryum sülfat (r-BaSO₄) kullanımlarında, beklenildiği üzere, yüklü çözeltideki karbonat iyonu ile herhangi bir etkileşim gözlenmemekte iken reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat (r-Ba(OH)₂·8H₂O) BaCO₃'e dönüşmektedir. Doğrudan dönüşüm deneyleri sonrasında elde edilen sonuçlar, simitsonit cevherlerinin sodyum hidroksit çözeltilerinde çözündürülmesi sonrasında oluşan yüklü çözeltilerin ilgili literatürde bulunmayan yeni ve farklı yöntemlerle değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Çinko karbonat. Doğrudan dönüşüm prosesi. Jips. Simitsonit. Sodyum hidroksit liçi. Sölestin. Stronsiyum sülfat. Sulu kalsiyum zinkat.

ABSTRACT

EVALUATION OF A LOCAL ZINC CARBONATE ORE BY SODIUM HYDROXIDE LEACHING

İlhan EHSANİ

Doctor of Philosophy, Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Abdullah OBUT

January 2021, 97 pages

In the first step of this thesis study, following characterization, the dissolution behaviour of a smithsonite (ZnCO_3) ore sample, including 29.16% ZnO, 26.51% Fe_2O_3 and 7.37% CaO, and having goethite and calcite as main gangue minerals, from Yahyalı/Kayseri (Turkey) region was investigated comprehensively in sodium hydroxide (NaOH) solutions at different concentrations using various analyses (chemical, XRD, TG/DTA, FT-IR and SEM-EDS) methods. It was observed that the leaching ratio of zinc increased continuously with the increase of NaOH concentration of the leaching solution from 1 to 4 M according to the general dissolution reaction of $\text{ZnCO}_3 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{CO}_3^{2-}$, and the highest zinc leaching ratios of 70.9% and 57.1% were reached after leaching for 1 hour in 4 M NaOH solutions at 25°C and 90°C, respectively. However, when the temperature of 3 M NaOH solution, which was selected as the optimum concentration, was increased from 25°C to 90°C, the leaching ratio of zinc

decreased from 70.1% to 40.5% due to the lowered stability of the dissolved zincate species and their conversion into solid zinc oxide (ZnO) according to the $\text{Zn(OH)}_4^{2-} \rightarrow \text{ZnO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$ reaction. On the other hand, the leaching ratio of zinc increased from 57.8% to 70.1% by leaching in 3 M NaOH solution at 25°C when the stirring time was extended from 0.25 to 1 hour, while extension of the stirring time to 4 hours lowered the leaching ratio of zinc to 60.6% because of the formation of solid hydrated calcium zincate ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The chemical, XRD, TG/DTA, FT-IR and SEM-EDS analyses applied to the ore sample and the undissolved residues obtained after leaching showed that the smithsonite phase in the ore sample is selectively dissolved against the impurities present in the ore sample. Within the scope of this thesis study, besides the effects of NaOH concentration and stirring time, the effect of solid/liquid ratio (0.075, 0.10 and 0.15 g/mL) at different NaOH concentrations (2 and 3 M) were also investigated. In addition, the leaching behaviour of lead component in the sample (2.07% PbO) was also determined and the leaching ratios obtained for lead were also presented in the thesis.

In the last step of the thesis study, 'direct conversion' experiments were performed for the removal/recovery of the dissolved carbonate (CO_3^{2-}) in the pregnant solutions, having both dissolved zinc and carbonate, obtained after leaching of the ore sample in sodium hydroxide solutions by using reagent grade (r-) and natural (n-) materials containing the alkaline earth elements (Mg, Ca, Sr and Ba). In the first place, the conversion behaviours of reagent grade strontium sulfate (r-SrSO₄) and celestine concentrate (n-SrSO₄) in pregnant solutions containing dissolved carbonate were investigated in accordance with the direct conversion reaction of $\text{SrSO}_4 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SrCO}_3 + \text{SO}_4^{2-}$, and the XRD pattern of the converted solid obtained by addition of solid r-SrSO₄ at r-SrSO₄:CO₃²⁻ mole ratio of 1:2 to the pregnant solution obtained after leaching of the ore sample in 3 M NaOH solution indicated a near-total conversion of r-SrSO₄ by the interaction of dissolved CO₃²⁻ to SrCO₃ following 2 hours of stirring. Under the same experimental conditions, solid n-SrSO₄ did not completely convert to SrCO₃ due to its coarser particle size. The XRD patterns of the converted solids obtained by addition of gypsum or reagent grade calcium hydroxide at n-CaSO₄·2H₂O:CO₃²⁻

or $r\text{-Ca(OH)}_2\text{:CO}_3^{2-}$ mole ratios of 1:2 to pregnant solutions obtained by using initial NaOH solution concentrations of 3 M and 4 M indicated the formation of dominant $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ phase, in place of CaCO_3 , following 1 hour of stirring according to $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{Zn(OH)}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$ reaction, while CaCO_3 and Ca(OH)_2 phases were formed predominantly by using initial NaOH solution concentration of 8 M. The purest $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formation was observed at the initial NaOH solution concentration of 4 M, and the dissolved zinc could be recovered from the solution phase as hydrated calcium zincate at recoveries over 85%. Finally, for reagent grade magnesium hydroxide ($r\text{-Mg(OH)}_2$) and for reagent grade barium sulfate ($r\text{-BaSO}_4$) used cases, as expected, no interaction with the carbonate ion in the pregnant solution was observed, while reagent grade barium hydroxide octahydrate ($r\text{-Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) converted to BaCO_3 . The results obtained after direct conversion experiments showed that the pregnant solutions obtained after leaching of smithsonite ores in sodium hydroxide solutions could be evaluated by new and different routes that are not found in the related literature.

Keywords: Zinc carbonate. Direct conversion process. Gypsum. Smithsonite. Sodium hydroxide leaching. Celestine. Strontium sulfate. Hydrated calcium zincate.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada, tez danışmanlığımı üstlenerek, çalışma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında katkıları ve yardımları ile beni yönlendiren değerli danışman hocam Prof.Dr. Abdullah OBUT'a, desteği ve katkılarından dolayı da abim Dr. Arman EHSANİ'ye sonsuz sevgi, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Bölüm imkanlarından yararlanmamı sağlayan Hacettepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof.Dr. Zafir EKMEKÇİ'ye, tez çalışması ve yazımı sürecinde sundukları olanaklar ve değerli katkı ve yardımlarından dolayı Prof.Dr. İsmail GİRGİN, Prof.Dr. Abidin TEMEL, Prof.Dr. Müşerref Önal, Prof.Dr. Ahmet Nedim AY, Prof.Dr. Tayfun Yusuf YÜNSEL, Doç.Dr. Elif VAROL MURATÇAY, Doç.Dr. Arzu Yakar, Doç.Dr. Hakan DÜNDAR, Doç.Dr. Okay ALTUN, Doç.Dr. İlkay Bengü CAN, Dr.Öğr.Üyesi Ayşe ÜÇYILDIZ, Dr. Nurettin Alper TOPRAK, Dr.Cavit KUMAŞ, Dr. Ebru Kavukçu, Müh. Ufuk Kibar, Uzman Yasemin ÖZTÜRK, Fizikçi Derya AKALAN, Teknisyen Gülay KILIÇ ve Teknisyen Osman KÜÇÜKKURT'a teşekkür ederim. Ayrıca, tez numunelerinin temini için Yük.Müh. Erdal TEKİN (Dedeman Madencilik A.Ş.) ve Müh. Ersin DİK (Madenisan Madencilik A.Ş.)'e de teşekkür ederim.

Hacettepe Üniversitesi'nde geçirdiğim sürede bana hep destek olan hocalarım ve çalışma arkadaşlarım Dr.Öğr.Üyesi Fırat ATALAY, Dr.Öğr.Üyesi Ergin GÜLCAN, Dr. Özgür ÖZCAN, Dr. Deniz ALTUN, Dr. Mehmet Suphi ÜNAL, Dr. Damla İZERDEM, Dr. Süleyman Yasin KILLIOĞLU ve Dr. Elif ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Son olarak bu günlere gelmemde desteğini esirgemeyen annem Bedriye TÜMER ve babam Ali Baba EHSANİ'ye, rahmetli olan sevgili aile büyüklerim Mevlüt Naci ve Zarif TÜMER ile Muhammet Taki ve Ümmü Ehsani'ye, son yıllarda mutluluk kaynağımız olan yeğenlerim Behzat ve Ersan'a şükranlarımı sunarım.

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

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
1.GİRİŞ.....	1
2.ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER.....	3
2.1.Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	3
2.2.Mineraleri.....	5
2.3.Sülfürlü Olmayan Çinko Cevher Yatakları	6
2.4.Rezervleri	7
2.5.Üretim-Tüketim Miktarları	9
2.6.Fiyatları.....	11
2.7.Kullanım Alanları	11
3.LİTERATÜR ÖZETİ	13
3.1.Simitsonit İçeren Sülfürlü Olmayan Tipteki Çinko Cevherlerinin Sodyum Hidroksit Çözeltilerinde Çözeltiye Alınmasına İlişkin Çalışmalar	13
3.2.Doğrudan Dönüşüm Prosesi ile Stronsiyum Sülfattan Stronsiyum Karbonat Eldesi.....	17
3.3.Tezin Konusu, Amaçları ve Hedefleri	18
4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	21
4.1.Cevher Numunesinin Tanımlanması	21
4.2.Çözeltiye Alma Deneyleri	31
4.3.Doğrudan Dönüşüm Deneyleri	31
5.DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA.....	34
5.1.Çözeltiye Alma Deneyleri	34
5.2.Doğrudan Dönüşüm Deneyleri	55
6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	80
KAYNAKLAR	83
TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR	95
TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU	96
ÖZGEÇMİŞ	97

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Zn(II)–H ₂ O sisteminin 25°C'deki pH-potansiyel diyagramı (Youcai ve Chenglong, 2017).....	4
Şekil 2.2. Zn(II)–CO ₃ ⁻² –H ₂ O sisteminin 25°C'deki pH-potansiyel diyagramı (Youcai ve Chenglong, 2017).....	5
Şekil 2.3. Dünyadaki önemli sülfürlü olmayan çinko(/kurşun) maden yatakları ve bu potansiyele sahip olan bölgeler (Nuspl, 2009).....	7
Şekil 2.4. Türkiye çinko(/kurşun) yatakları haritası (MTA Türkiye Kurşun Çinko Kaynak Haritası (2020), Yener (2018) ve 8.Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Anonim, 2001)'na göre güncellenmiştir.)	9
Şekil 2.5. Çinkonun kullanım alanları (ILZSG, 2020)	11
Şekil 3.1. 25°C sıcaklığa sahip sodyum karbonat çözeltisindeki farklı karbonat türlerinin pH'a bağlı olarak dağılımı (Carrillo-Pedroza, Uribe-Salas ve Castillejos-Escobar, 1995)	20
Şekil 4.1. Öğütülmüş cevher numunesinin tane boyu dağılımı eğrisi	21
Şekil 4.2. Öğütülmüş cevher numunesinin görünümü	21
Şekil 4.3. Öğütülmüş cevher numunesinin XRD deseni	23
Şekil 4.4. Öğütülmüş cevher numunesine ait (N) normal, (G) glikollü ve (F) fırınlanmış kil fraksiyonlarının XRD desenleri	24
Şekil 4.5. Öğütülmüş cevher numunesine ait kil fraksiyonunun TG/DTA eğrileri	25
Şekil 4.6. Öğütülmüş cevher numunesinin TG/DTA eğrileri	26
Şekil 4.7. Öğütülmüş cevher numunesinin FT-IR spektrumu	27
Şekil 4.8. Öğütülmüş cevher numunesine ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları.....	28
Şekil 4.8. Öğütülmüş cevher numunesine ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları (devam ediyor).....	30
Şekil 5.1. 25°C sıcaklıkta sodyum hidroksit derişiminin çinko çözünme oranı üzerine etkileri	34
Şekil 5.2. 90°C sıcaklıkta sodyum hidroksit derişiminin çinko çözünme oranı üzerine etkileri	35
Şekil 5.3. 25°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri	37
Şekil 5.4. 90°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri	38
Şekil 5.5. 25°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların TG/DTA eğrileri.....	40
Şekil 5.6. 90°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların TG/DTA eğrileri.....	41

Şekil 5.7. 25°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların FT-IR spektrumları	42
Şekil 5.8. 90°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların FT-IR spektrumları	43
Şekil 5.9. 25°C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip NaOH çözeltilisinde çözeltiliye alma sonrasında çözünmeden kalan katının SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları	44
Şekil 5.10. Belirtilen sıcaklıklardaki 8 M derişime sahip NaOH çözeltilerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında oluşan çözünmeden kalan katıların XRD desenleri	45
Şekil 5.11. Belirtilen sıcaklıklardaki 1 M derişime sahip NaOH çözeltilerinde yapılan çözeltiliye alma işlemleri sonrasında oluşan ve oda sıcaklığında kurutulan çözünmeden kalan katıların XRD desenleri	46
Şekil 5.12. 3 M derişime sahip farklı sıcaklıklardaki NaOH çözeltilerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında elde edilen çinko çözünme oranları	47
Şekil 5.13. 25°C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip NaOH çözeltilisinde farklı karıştırma süreleri sonrasında elde edilen çinko çözünme oranları	48
Şekil 5.14. 25°C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip sodyum hidroksit çözeltilisinde 1 ve 4 saat karıştırma süresi sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri	49
Şekil 5.15. Birinci durumda katı/sıvı oranının çinko çözünme oranı üzerine etkileri	50
Şekil 5.16. İkinci durumda katı/sıvı oranının çinko çözünme oranı üzerine etkileri	51
Şekil 5.17. 25°C sıcaklıktaki 4 M derişime sahip HCl ve NaOH çözeltilerinde yapılan çözme işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri	52
Şekil 5.18. Öğütülmüş (alt) ve tekrar öğütülmüş (üst) cevher numunelerinin tane boyu dağılımı eğrileri	53
Şekil 5.19. Cevher numunesinin 3 M derişime sahip sodyum hidroksit çözeltilisinde çözündürülmesiyle elde edilen yüklü çözeltiliye derişik sülfürik asit ilavesiyle oluşan katı çökeltinin XRD deseni	54
Şekil 5.20. Cevher numunesinin 3 M derişime sahip sodyum hidroksit çözeltilisinde çözündürülmesiyle elde edilen yüklü çözeltiliye derişik sülfürik asit ilavesiyle oluşan katı çökeltinin SEM görüntüsü	55
Şekil 5.21. Reaktif kalite stronsiyum sülfat (r-SrSO ₄)'ın XRD deseni	56
Şekil 5.22. Sölestin konsantresi (n-SrSO ₄)'nin XRD deseni	56
Şekil 5.23. r-SrSO ₄ ile n-SrSO ₄ 'ün tane boyu dağılımı eğrileri	57
Şekil 5.24. Reaktif kalite stronsiyum sülfat kullanılarak farklı başlangıç NaOH derişimleri, r-SrSO ₄ :CO ₃ ⁻² mol oranları ve süre koşullarında yüklü çözeltili ile karıştırma sonrası elde edilen katıların XRD desenleri	59
Şekil 5.25. Sölestin konsantresi kullanılarak 3 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 n-SrSO ₄ :CO ₃ ⁻² mol oranı ve 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katının XRD deseni	61

Şekil 5.26.r-SrSO ₄ (üst sıra) ile r-SrSO ₄ /3M/1:2/2saat koşulunda elde edilen katının (alt sıra) SEM görüntüleri.....	61
Şekil 5.27.Jips el örneği (n-CaSO ₄ ·2H ₂ O)'nin XRD deseni	63
Şekil 5.28.Reaktif kalite kalsiyum hidroksit (r-Ca(OH) ₂)'in XRD deseni	63
Şekil 5.29.n-CaSO ₄ ·2H ₂ O ile r-Ca(OH) ₂ 'nin tane boyu dağılımı eğrileri.....	64
Şekil 5.30.Jips el örneği ve reaktif kalite kalsiyum hidroksit kullanılarak 3 M başlangıç NaOH derişimi, farklı Ca-içeren katı:CO ₃ ⁻² mol oranları ve 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri	65
Şekil 5.31.Jips el örneği ve reaktif kalite kalsiyum hidroksit kullanılarak 4 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 Ca-içeren katı:CO ₃ ⁻² mol oranı ve 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri ...	66
Şekil 5.32.Jips el örneği ve reaktif kalite kalsiyum hidroksit kullanılarak 8 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 Ca-içeren katı:CO ₃ ⁻² mol oranı ve 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri ...	66
Şekil 5.33.Reaktif kalite kalsiyum hidroksit kullanılarak farklı başlangıç NaOH derişimleri, 1:2 r-Ca(OH) ₂ :CO ₃ ⁻² mol oranı ve 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katıların TG (üst) ve DTA (alt) eğrileri.....	68
Şekil 5.34.r-Ca(OH) ₂ (üst sıra) ile r-Ca(OH) ₂ /4M/1:2/1saat koşulunda elde edilen katının (alt sıra) SEM görüntüleri.....	69
Şekil 5.35.Reaktif kalite magnezyum hidroksit (r-Mg(OH) ₂)'in XRD deseni.....	72
Şekil 5.36.r-Mg(OH) ₂ 'nin tane boyu dağılımı eğrisi	72
Şekil 5.37.Reaktif kalite magnezyum hidroksit kullanılarak 3 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 r-Mg(OH) ₂ :CO ₃ ⁻² mol oranı ve 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katının XRD deseni	73
Şekil 5.38.Reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat (r-Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O)'ın XRD deseni.....	74
Şekil 5.39.Reaktif kalite baryum sülfat (r-BaSO ₄)'ın XRD deseni.....	75
Şekil 5.40.r-Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O ile r-BaSO ₄ 'ün tane boyu dağılımı eğrileri.....	75
Şekil 5.41.Reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat kullanılarak farklı başlangıç NaOH derişimleri, 1:2 r-Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O:CO ₃ ⁻² mol oranı ve 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri ...	76
Şekil 5.42.Reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat kullanılarak 8 M NaOH derişiminde, 1:2 r-Ba(OH) ₂ ·8H ₂ O:CO ₃ ⁻² mol oranı ve 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katının SEM görüntüleri	77
Şekil 5.43.Reaktif kalite baryum sülfat kullanılarak 8 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 r-BaSO ₄ :CO ₃ ⁻² mol oranı ve 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katının XRD deseni	78
Şekil 6.1. Simitsonit cevherlerinden SrCO ₃ ve/veya CaZn ₂ (OH) ₆ ·2H ₂ O eldesine ilişkin önerilen genel akım şeması.....	82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.2. Dünya çinko rezervlerinin dağılımı.....	8
Çizelge 2.3. Dünya çinko üretimi	10
Çizelge 2.4. Türkiye'nin yıllık çinko cevher üretimi	10
Çizelge 4.1. Öğütülmüş cevher numunesinin kimyasal bileşimi	22
Çizelge 5.1. Sodyum hidroksit derişiminin cevher numunesindeki kurşunun çözünme oranı üzerine etkisi.....	39
Çizelge 5.2. 3 M derişime sahip farklı sıcaklıklardaki sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında elde edilen kurşun çözünme oranları	47
Çizelge 5.3. 25°C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip sodyum hidroksit çözeltilisinde farklı karıştırma süreleri sonrasında elde edilen kurşun çözünme oranları	49
Çizelge 5.4. Katı/sıvı oranının kurşun çözünme oranı üzerine etkileri	51

1.GİRİŞ

Yerkabuğunda en çok bulunan 24. sıradaki (yerkabuğunda derişimi 65-83 g/t) element olan çinko, demir, alüminyum ve bakırdan sonra en fazla miktarda kullanılan metal olup birincil kaynaklarından üretim metalurjisi yöntemleri (piro-/hidro-/elektro-metalurjik yöntemler) ile elde edilmektedir (Addemir, Açma ve Arslan, 1995; Zhao ve Stanforth, 2000; Yurten, 2011; Abkhoshk ve ark., 2014). Dünyada çinko kaynağı olarak en fazla miktarda kullanılan sülfürlü cevherlerin (cevher minerali: sfalerit (ZnS)), flotasyonla zenginleştirilmelerini takiben, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen ve olumsuz çevresel etkilere sahip pirometalurjik proses gereksinimlerinin yanı sıra sülfürlü cevherlerin rezervlerinin azalması, dünyanın artan çinko metali gereksiniminin karşılanması için, oksitli (sülfürlü olmayan) çinko cevherlerine (cevher minerali: örneğin simitsonit ($ZnCO_3$)) olan ilginin artmasına sebep olmuştur (Filippou, 2004; Zhao ve Stanforth, 2000; Liu, Zhao ve Zhao, 2011; Irannajad, Meshkini ve Azadmehr, 2013; Zhang ve ark., 2013; Abkhoshk ve ark., 2014).

Oksitli çinko cevherleri flotasyon yöntemi kullanıldığında yüksek verimlerle zenginleştirilememekte ve bu sebeple oksitli çinko (örneğin simitsonit) cevherlerinin işlenmesinde hidrometalurjik proseslerin kullanımı tercih edilmektedir. Ancak, simitsonit cevherleri, çoğunlukla, safsızlık olarak, asidik çözeltilerde çözünen karbonatlı (örneğin kalsit ($CaCO_3$) ve dolomit ($CaMg(CO_3)_2$)) ve/veya demirli (örneğin götit ($FeOOH$)) mineralleri içermekte olup asit çözeltilerinde yapılacak çözme işlemi neticesinde safsızlıkların çözünmesi dolayısıyla hem asit tüketimi değerleri artmakta hem de daha kirli çinko yüklü çözeltileri elde edilmektedir (Frenay, 1985; Zhao ve Stanforth, 2000; Filippou, 2004; Liu, Zhao ve Zhao, 2011; Abkhoshk ve ark., 2014). Buna karşın, alkali çözeltilerde (örneğin sodyum hidroksit ve amonyaklı çözeltiler) yapılan çözme işlemlerinde simitsonitin karbonatlı ve demirli safsızlıklara kıyasla oldukça seçimli olarak çözelti fazına alınabilmesi mümkündür. Ayrıca, sodyum hidroksit kullanılarak elde edilen çinko içerikli yüklü çözeltilerden elektrolitik olarak çinko kazanımının asidik çözeltilerde yapılabileceğine kıyasla daha ekonomik olduğu da

literatürde bildirilmektedir (Mujahed, 1966; Brown, Meisenhelder ve Yao, 1983; St-Pierre ve Piron, 1986; Zhao ve Stanforth, 2000; Abkhoshk ve ark., 2014).

Ülkemizin, Kayseri, Adana, Niğde illerini kapsayan bölge başta olmak üzere çok sayıda farklı bölgesinde simitsonit cevher rezervleri bulunmakta (Öztunalı, 1982; Sever, 2006; Anonim, 2018; Yener, 2018) olup bu cevherlerin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme davranımlarının detaylı olarak belirlenmesine yönelik çalışma sayısı oldukça sınırlıdır. Buna istinaden, bu tez çalışmasının ilk bölümünde Yahyalı (Kayseri) bölgesinden alınan ve ana safsızlıkları kalsit ile götit olan simitsonit cevher numunesinin, çinko için seçimli bir çözücü olan sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme davranımı farklı deneysel koşullar altında detaylı bir biçimde ortaya konulmuştur.

Tezin ilk bölümünde sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak yapılan çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen yüklü çözeltiler, kazanılması istenen çözünmüş çinkonun yanı sıra çözünmüş karbonat da içermektedirler. Bu tez çalışmasının son bölümü ise bu yüklü çözeltilerdeki çözünmüş karbonatın çözelti fazından uzaklaştırılmasına/kazanılmasına yönelik farklı (Mg, Ca, Sr veya Ba içeren) malzemelerin test edildiği, literatürde yer almayan, deneysel çalışmaları kapsamaktadır.

2.ÇİNKO HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1.Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

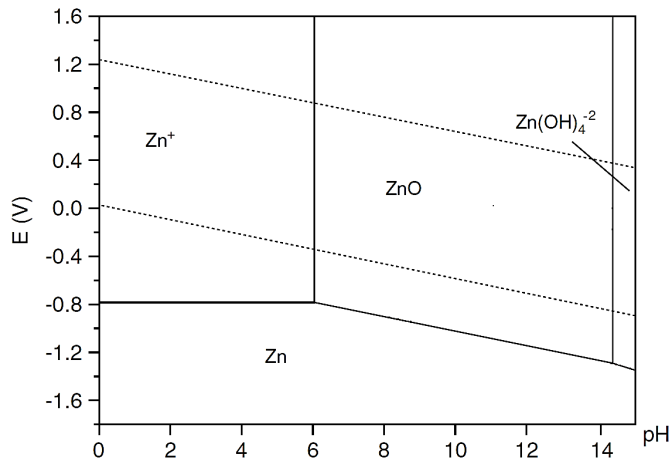
Çinko, periyodik tablonun IIB grubunda bulunan, atom numarası 30, atom kütlesi 65,409 g/mol olan ve tüm bileşiklerinde +2 değerliğe sahip olan bir elementtir. Parlak, mavimsi açık gri renkte, sert ve kırılğan bir metal olup düşük sıcaklıkta (120°C'de) kolayca şekillendirilebilir. Çinkonun yoğunluğu 7,134 g/cm³ olup erime sıcaklığı 419,53°C ve kaynama sıcaklığı 907°C'dir. Mohs sertliği 2,5, Brinell sertliği 30 ve elastisite modülü ise 7·10⁴ MN/m²'dir. Çinkonun standart indirgenme potansiyeli de -0,762 V'dir (Lide, 2010; Graf, 2005; Goodwin, 2018).

Elektrokimyasal seride demirden daha negatif değerde olan çinko korozyondan korumada (galvanizleme) çok önemli bir kullanıma sahiptir. Diğer taraftan, çinko (elektronegativite: 1,65), en önemli bileşiklerinden biri olan ZnS yapısında kovalent bağ oluşturma eğiliminde iken klor gibi daha elektronegatif bileşenlerle daha iyonik karakterde bağlar oluşturur. Ayrıca, amonyak (örneğin Zn(NH₃)₄⁺²), siyanür (örneğin Zn(CN)₄⁻²) ve hidroksil (örneğin Zn(OH)₄⁻²) ile kararlı kompleks iyonlar da oluşturma eğilimindedir. Çinko, mineral asitleri içinde H₂ gazı çıkışıyla çözünmekteyken nitrik asit içinde çözünme NO_x gazı çıkışıyla gerçekleşir. Çinko, toz halde çok etkili bir indirgeyici olup yanıcı değildir. Diğer taraftan, çinkonun klor (407,6 g ZnCl₂/100 g H₂O^{25°C'de}; Lide, 2010) ve sülfat (57,7 g ZnSO₄/100 g H₂O^{25°C'de}; Lide, 2010) tuzları su içinde yüksek miktarda çözünmekte iken silikat, oksit, fosfat ve çeşitli organik bileşikler su içinde hiç çözünmezler veya çok yavaş/az çözünürler. Bileşikler arasında, çinko oksit, en yüksek oranda teknik ve ekonomik öneme sahiptir. Organik bileşiklerinden de çinko sabunu en yaygın kullanıma sahiptir. Ayrıca, çinko, yüksek indirgeme potansiyeline sahip olduğundan hidrometalurjide altın ve gümüşün siyanür içeren yüklü çözeltilerinden kazanılması amacıyla da kullanılabilir. Bununla birlikte, platin grubu, kadmiyum, indiyum, talyum ve bakır gibi metallerin kazanımında da çinko kullanılabilir (Goodwin, 2005; Graf, 2005).

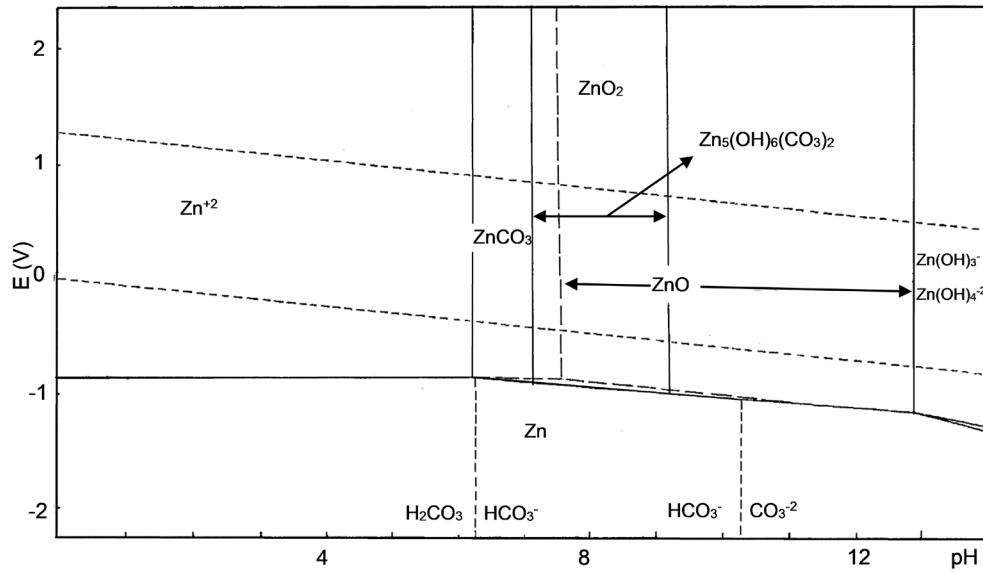
Sülfürlü olmayan çinko bileşikler sulu sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünerek çözeltide zinkat iyonları (örneğin, Zn(OH)₄⁻²) formunda bulunmaktadır. Sülfürlü

olmayan çinko bileşiklerinin asit ile çözündürme işlemlerinde stokiyometrik olarak hesaplanan miktar çözünme için yeterli olurken, alkali çözeltilerde stokiyometrik miktarın birkaç katı olması durumunda çözünme kinetiği yüksek olmaktadır. Çözeltide hidroksil iyonu fazlalığı olmadığı koşullarda zinkat türleri, çinko oksit veya çinko hidroksite dönüşerek çökmektedir (Baroch, Hilliard ve Lang, 1953). Ayrıca, çözünme sonucu oluşan zinkatın duraylılığı hidroksil iyonu derişiminin yanı sıra sıcaklık ve zamana göre de farklılık göstermektedir (Dirkse, 1971).

Şekil 2.1. ile Şekil 2.2.'de sırasıyla $\text{Zn(II)}-\text{H}_2\text{O}$ ile $\text{Zn(II)}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ sistemlerine ilişkin pH-potansiyel diyagramları verilmektedir. $\text{Zn(II)}-\text{H}_2\text{O}$ sistemine ait diyagramda, çinkonun, $\text{pH} < 6$ koşullarında Zn^{+2} formunda, $\text{pH}=6-14$ aralığında ZnO formunda ve daha bazik çözeltilerde ise Zn(OH)_4^{2-} formunda bulunduğu görülmektedir (Youcai ve Chenglong, 2017). $\text{Zn(II)}-\text{CO}_3^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ sistemine ait pH-potansiyel diyagramında ise çinkonun, pH değeri yaklaşık 6-7 aralığında ZnCO_3 , pH değeri yaklaşık 7-9 aralığında $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$ ve pH değeri yaklaşık 8-13 aralığında ise ZnO formunda bulunduğu görülmektedir. $\text{pH} > 13$ koşullarında ise çinko, zinkat (Zn(OH)_3^- ve Zn(OH)_4^{2-}) türleri halinde bulunmaktadır (Kannangara ve Conway, 1987). Özetle, Şekil 2.1. ile Şekil 2.2. çinkonun yüksek alkaliniteye sahip çözeltilerde zinkat türleri halinde çözündüğünü göstermektedir (Youcai ve Chenglong, 2017).



Şekil 2.1. $\text{Zn(II)}-\text{H}_2\text{O}$ sisteminin 25°C'deki pH-potansiyel diyagramı (Youcai ve Chenglong, 2017)



Şekil 2.2. Zn(II)-CO₃²⁻-H₂O sisteminin 25°C'deki pH-potansiyel diyagramı (Youcai ve Chenglong, 2017)

2.2.Mineralleri

Doğada, 293 farklı çinko minerali bulunmakta olup bunlardan sülfürlü olmayan çinko yataklarında da karşılaşılan bazıları Çizelge 2.1.'de verilmektedir (IMA, 2020). Sülfürlü olmayan çinko cevher yataklarında çinko silikatlar (örneğin hemimorfit ve willemmit) ve çinko karbonatların (örneğin hidrozoinkit ve simitsonit) yanında daha az rastlanan oksitli çinko mineralleri (örneğin zinkit ve franklinit), çinko fosfatlar (örneğin tarbuttite Zn₂(PO₄)(OH) ve şolzit CaZn₂(PO₄)₂·2H₂O) ve çinko bakımından zengin killeri (örneğin sausonit Na_{0.3}Zn₃(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂·4H₂O) bulunabilmektedir (Borg ve ark. 2003; Gilg, Boni ve Cook, 2008; Nuspl, 2009).

Çizelge 2.1. Sülfürlü olmayan çinko yataklarında bulunan bazı çinko mineralleri

Mineral Adı	Formülü	Zn İçeriği (%)
Zinkit	ZnO	80,35
Hidrozoinkit	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	59,56
Willemmit	Zn ₂ SiO ₄	58,69
Hemimorfit	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O	54,30
Simitsonit	ZnCO ₃	52,15
Franklinite	ZnFe ⁺³ ₂ O ₄	27,13

Kaynak: IMA (2020)

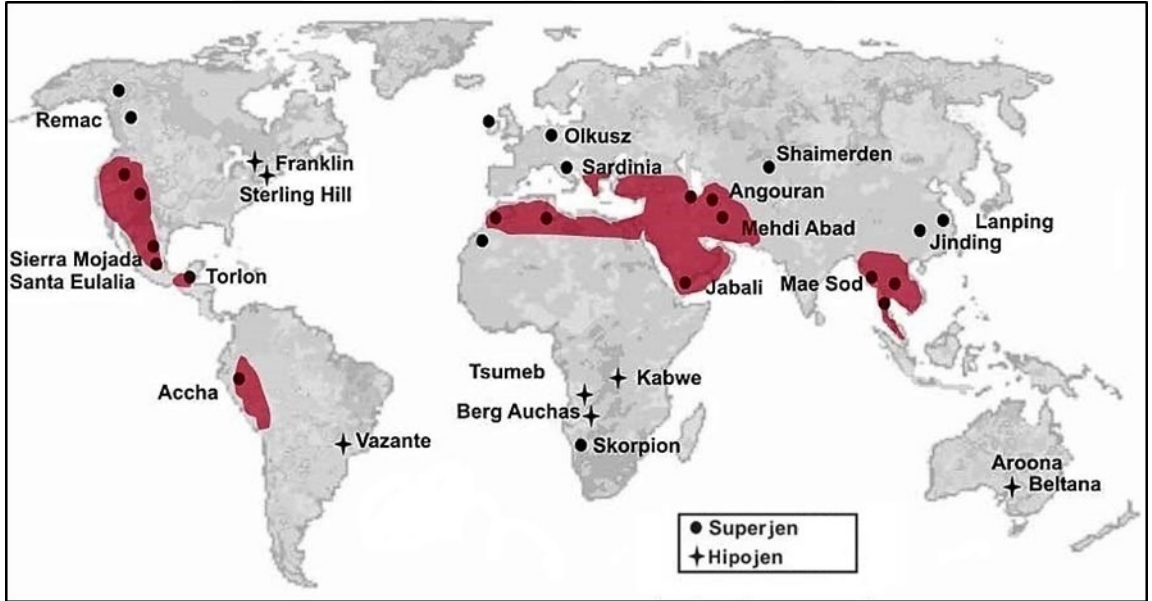
Deneysel çalışmalarda kullanılan sülfürlü olmayan çinko cevher numunesinin baskın çinko minerali simitsonittir. Simitsonitler genel olarak beyaz, gri ve kahverengi renge sahipken nadir olarak kırmızının çeşitli tonları, pembe, sarı, turuncu, yeşil ve mavi renklerde veya renksiz olarak bulunabilmektedirler. Rombohedral kristal sisteme sahip olan simitsonitin, Mohs sertliği 4-5, yoğunluğu 4,42-4,45 g/cm³'tür. Safsızlık olarak Fe, Mn, Cd; Pb, Co, Cu, Ca, Mg, Al, Si ve In gibi elementleri içerebilir (Anthony ve ark., 2005; Graf, 2005).

2.3.Sülfürlü Olmayan Çinko Cevher Yatakları

Heyl ve Bozion (1962) sülfür içermeyen çinko yataklarını süperjen ve hipojen yataklar olarak iki ana gruba ayırmaktadır (Hitzman ve ark., 2003; Nuspl, 2009). Daha yaygın olan süperjen çinko yatakları sülfürlü veya sülfürlü olmayan çinko yataklarının oksidasyonu ile oluşmakta olup dünya çapında genel bir dağılıma sahiptirler. Sülfürlü olmayan süperjen yatakların çoğu, sfalerit (ZnS) bakımından zengin kayalardan kaynaklanan asidik, oksitleyici ve çinko açısından zengin sıvıların karbonatlı ana kayaç mineralleri arasındaki etkileşimi sonucu oluşmaktadır. Oluşumları öncelikle iklim etkenleri (örneğin sıcaklık, nem, yeraltı sularının içeriği), asidite ve yan kayaçların yapısı tarafından kontrol edilir. Bu tip yataklarda görülen çinko içeren başlıca mineraller simitsonit, hemimorfit, hidrozinkit ve sausonittir. Tipik iklim koşullarında (25°C, nötr pH) simitsonit bu mineraller arasında en az çözünür olandır (Takahashi, 1960). Bu ise simitsonitin çoğu süperjen yatakta baskın mineral oluşunu açıklamaktadır (Hitzman ve ark., 2003; Reichert ve Borg, 2008; Nuspl, 2009). Leadville-Colorado ve Balmat-NewYork (A.B.D.), Mapimi ve Sierra Coahila (Meksika), Accha (Peru), Vazante (Brezilya), Touissit (Fas), San Giovanni-Sardinia (İtalya), Um Gheig (Mısır), Zamantı (Türkiye), Jabali (Yemen), Angouran, Mehdiabad, Kuh-e Sormeh ve Irankuh (İran), Padaeng (Tayland), Long Keng (Myanmar), La Calamine (Belçika), Tynagh ve Silvermines (İrlanda), Reocin (İspanya) ve Shaimerden (Kazakistan) yatakları sülfürlü olmayan süperjen çinko yataklarına ait çeşitli örneklerdir (Hitzman ve ark., 2003).

Hipojen sülfürlü olmayan çinko yatakları ise daha az sayıda bulunan ve doğrudan sülfürlü mineral içeren kaynaklardan oluşmayan yataklardır. Bu çeşit yataklar

düşük HS^- içeren oksitleyici koşullar altında ve $100-150^\circ C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tuzlu hidrotermal sıvılardan oluşmaktadırlar. Bu yataklar çoğunlukla willemite veya bir willemite-franklinite-zinkite kompleksini içermektedirler. Yüksek sıcaklıklar, düşük sülfür ve yüksek oksijen içeren koşullarda, sfalerit ve zinkite yerine hidrotermal çözeltilerden willemite çökeltme olasılığı daha fazladır. Simitsonit, hemimorfit, hidrozoinkite ve sausonit gibi ikincil mineraller ise daha az oranlarda oluşmaktadır (Brugger ve ark., 2003; Hitzman ve ark., 2003; Holland, 2005; Schneider ve ark., 2008; Nuspl, 2009). Vazante ve Ariense-Masa (Brezilya), Reliance, Beltana ve Aroona (Avustralya), Kabwe ve Star (Zambiya), Berg Aukas ve Abenab West (Namibya), Franklin, Desert View ve Sterling Hill (A.B.D.), Abu Samar (Sudan) yatakları ise hipojen sülfürlü olmayan çinko yataklarına örneklerdir (Hitzman ve ark., 2003). Şekil 2.3.'te dünyadaki önemli sülfürlü olmayan çinko(/kurşun) maden yatakları ve bu potansiyele sahip olan bölgeler gösterilmektedir (Nuspl, 2009).



Şekil 2.3. Dünyadaki önemli sülfürlü olmayan çinko(/kurşun) maden yatakları ve bu potansiyele sahip olan bölgeler (Nuspl, 2009)

2.4.Rezervleri

Dünya çinko kaynağı yaklaşık 1,9 milyar ton civarındadır. Bu kaynağın yaklaşık 250 milyon tonu rezerv olarak belirlenmiş olup ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.2.'de verilmektedir. Avusturalya, Çin, Meksika, Rusya, Peru, Kazakistan,

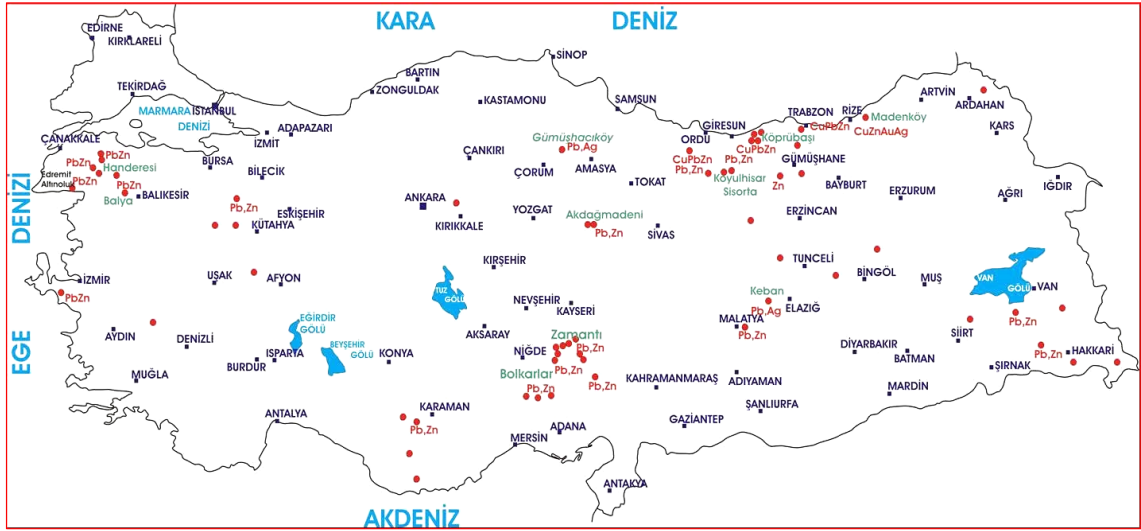
A.B.D., Hindistan, Bolivya, İsveç, Türkiye ve Kanada sırasıyla en çok rezerve sahip olan ülkelerdir. Uluslararası Kurşun ve Çinko Çalışma Grubu (ILZSG)'na göre 2019 yılında küresel çinko metal üretiminin 13,49 milyon tona, metal tüketiminin ise 13,67 milyon tona ulaşması öngörülmektedir (ILZSG, 2020). 2018 yılı verilerine göre ise en çok üretim yapan ülkeler Çin (4,17 milyon ton), Peru (1,47 milyon ton), Avusturalya (1,3 milyon ton) ve Hindistan'ı geride bırakan A.B.D. (824 000 ton)'dir (Thomas, 2018; Tolcin, 2020).

Çizelge 2.2. Dünya çinko rezervlerinin dağılımı

Ülke	Rezerv (x10 ³ ton cevher)
Avusturalya	68 000
Çin	44 000
Meksika	22 000
Rusya	22 000
Peru	19 000
Kazakistan	12 000
A.B.D.	11 000
Hindistan	7 500
Bolivya	4 800
İsveç	3 600
Türkiye	2 300
Kanada	2 200
Diğer	31 600
Toplam	250 000

Kaynaklar: Anonim (2018) ve Tolcin (2020)

Türkiye ise yaklaşık olarak 2,3 milyon ton çinko rezervine sahiptir. Doğu Karadeniz ve Ege bölgelerinde önemli sülfürlü çinko-kurşun kaynaklarına ek olarak Kayseri, Adana, Niğde, Sivas, Elâzığ ve Hakkâri illerinde (Toroslar-Zamantı kuşağında) önemli miktarlarda karbonatlı çinko cevher yatakları bulunmaktadır. Türkiye'nin çinko(/kurşun) yatakları haritası Şekil 2.4.'te verilmektedir.



Şekil 2.4. Türkiye çinko(/kurşun) yatakları haritası (MTA Türkiye Kurşun Çinko Kaynak Haritası (2020), Yener (2018) ve 8.Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu (Anonim, 2001)'na göre güncellenmiştir.)

Genel olarak karbonatlı çinko yatakları altı oluşum bölgesi olarak sınıflandırılabilir (Anonim, 2001; Yener, 2018):

1. Orta Toroslar'da; Hadım-Bozkır, Anamur, Ermenek,
2. Adana, Kayseri ile Niğde arasında; Bolkardağ, Çamardı, Develi, Feke, Kozan, Pozantı, Tomarza, Tufanbeyli, Yahyalı ve Zamantı,
3. Kuzeybatı Anadolu'da; Adapazarı, Altınoluk, Balya, Banaz, Bayındır, Dursunbey, Edremit, Emet, Gümöldür, Gümüşköy, İznik, Lapseki, Selendi, Tavşanlı, Yenice,
4. İç Anadolu bölgesinde; Akdağmadeni, Gümüşhacıköy, İmranlı, Keskin, Koyulhisar, Şebinkarahisar,
5. Karadeniz bölgesinde; Çayeli, Espiye, Fatsa, Gökçöy, Gümüşhane, Kelkit, Köprübaşı, Maçka, Ordu , Şavşat, Tirebolu, Torul ve Yusufeli,
6. Doğu ve Güneydoğu Anadolu bölgelerinde; Afşin, Beytüşşebap, Bitlis, Çukurca, Dicle, Darende, Genç, Hakkâri, Keban, Pütürge, Şırnak, Uludere, Van ve Yeşilyurt.

2.5.Üretim-Tüketim Miktarları

Dünya çinko üretiminin yaklaşık 4,4 milyon tonu Çin tarafından gerçekleştirilmektedir. Çin'i sırasıyla Peru, Avusturalya, A.B.D., Hindistan ve diğer ülkeler takip etmektedir (Çizelge 2.3.).

Çizelge 2.3. Dünya çinko üretimi

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

Kaynak: ILZSG (2020)

Türkiye’de Adana-Kayseri-Niğde bölgesinde 200 000 ton, Diyarbakır-Hakkâri bölgesinde 100 000 ton olmak üzere yılda %12-32 Zn tenörlü yaklaşık toplam 300 000 ton karbonatlı çinko cevheri üretimi yapılmaktadır. %50 Zn tenörlü sülfürlü çinko cevher üretimi ise yaklaşık toplam 200 000 ton olup tamamı yurtdışına gönderilmektedir (Çizelge 2.4.). Sülfürlü cevherlerin 120 000 tonu Batı ve İç Anadolu’da üretilmekte olup Doğu Karadeniz bölgesindeki yıllık üretim ise yaklaşık 80 000 ton mertebesinde (Yener, 2018).

Çizelge 2.4. Türkiye’nin yıllık çinko cevher üretimi

Yıl	2013	2014	2015	2016	2017
Cevher üretimi (ton)	400 046	423 728	368 585	425 052	674 019

Kaynak: TÜİK (2018)

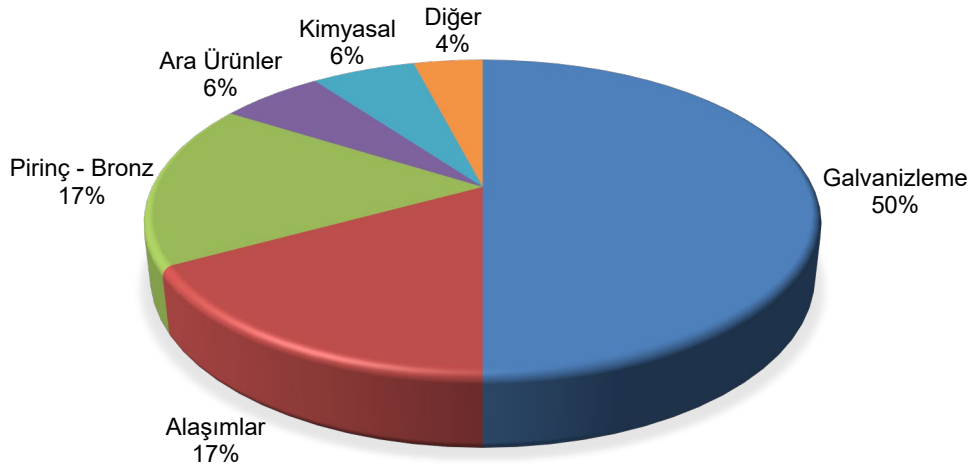
Küresel çinko tüketimi yıllık yaklaşık 16 milyon ton civarındadır. Bu tüketimin yaklaşık 13 milyon tonu cevher üretiminden, 3 milyon tonu da geri dönüşümden gelmektedir. Çinko piyasasında küresel tüketim ortalama her yıl %2,6 oranında artmaktadır. Özellikle, Çin’in artan çinko talebi dikkat çekmektedir. Örneğin, 2000 yılında çinko metal tüketiminde Çin’in payı %15,6 iken 2015 yılında bu pay %46,8’e çıkmıştır (Yener, 2018). Ülkemizin yıllık çinko tüketimi ise yaklaşık 50 000 ton (Anonim, 2001) olup bunun önemli bir kısmı ithalat yolu ile karşılanmaktadır. Öyle ki 2017 yılında 79,4 milyon A.B.D. doları karşılığı çinko metal ithalatı gerçekleştirmiştir (Yener, 2018).

2.6.Fiyatları

Londra metal borsası verilerine göre çinko metal fiyatı 2018 yılının Şubat ayındaki \$3600/ton seviyesinden 2020 yılının Mart ayına kadar azalma eğilimi sergilemiş ve en düşük \$1773/ton seviyesine inmiştir. Ancak, fiyatlar daha sonra toparlanarak 2020 yılı son çeyreğinde \$2400/ton seviyesine ulaşmıştır (Anonim, 2020).

2.7.Kullanım Alanları

Küresel ölçekte, çinko, kullanım miktarı açısından demir alüminyum ve bakırı takip etmektedir (Abkhoshk ve ark., 2014). Dünya çinko üretiminin yaklaşık %50'si çeliği korozyondan korumak için galvanizlemede, yaklaşık %17'si pirinç-bronz ve yaklaşık %17'si diğer çinko alaşımlarının eldesinde, yaklaşık %6'sı çeşitli ara ürünlerin eldesinde, yaklaşık %6'sı çinko kimyasallarının üretiminde ve yaklaşık %4'ü ise çeşitli çinko içeren ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır (ILZSG, 2020).



Şekil 2.5. Çinkonun kullanım alanları (ILZSG, 2020)

Çinko oksit en yaygın kullanıma sahip çinko bileşiği olup lastik ve kauçuk üretimi çinko oksitin en önemli kullanım alanlarıdır. Toplam çinko oksit üretiminin %56'sı lastiklerin ve diğer kauçuk eşyaların üretiminde kullanılmaktadır (Yener, 2018). Çinko oksit, ultraviyole ışığı tamamen absorbe edebilmesi ve yüksek ışık saçılım değerine sahip olması sebepleriyle beyaz pigment olarak da kullanılabilir.

Ayrıca, motor yağlarında katkı maddesi olarak kullanılan çinko dialkilditiyofosfat üretiminde de kullanılmaktadır (Goodwin, 2005). Bunlarla birlikte, antibakteriyel özelliği sebebiyle boya ve kozmetik endüstrilerinde de kullanıma sahiptir. Çinko oksit, diğer taraftan, cam, emaye ve seramik üretiminde sırn erime noktasını, optik ile elastik özelliklerini ve rengi ile parlaklığını etkileyen önemli bir bileşendir. Tarımda, çinko kaynağı olarak gübre katkı maddesi olarak kullanılır (Graf, 2005).

Çinko klorürün en önemli kullanım alanları ahşap ve tekstil koruyucusu, flaks ve pil üretimidir. Ayrıca, çinko siyanür gibi bazı bileşiklerin eldesinde, deodorantlarda, petrokimyasal proseslerde ve bazı proseslerde ise katalizör olarak da kullanılabilmektedir (Goodwin, 2005).

Yaygın olarak kullanılan bir diğer çinko bileşiği ise çinko sülfattır. Çinko sülfat, çinko oksit ile birlikte bitki ve hayvan sağlığı için önemli olup takviye besin olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda çeşitli çinko kimyasallarının (örneğin çinko sabunları, çinko siyanamid ve çinko fosfit) üretimi için başlangıç malzemesidir. Suni ipek topaklaştırıcısı, tutkal ve dezenfektan üretimi, tekstil sanayi, boyama/baskı uygulamaları, spreylere, elektrog galvanizasyon, kağıt ağartma, su arıtma ve flotasyonda da kullanıma sahiptir (Goodwin, 2005; Graf, 2005).

3.LİTERATÜR ÖZETİ

Literatür çalışmaları, sülfürlü olmayan simitsonit cevherlerinin farklı inorganik/organik asit çözeltileri ve farklı alkali çözeltiler kullanılarak çözeltiye alınabileceğini göstermektedir. Bu tez çalışmasının da konusunu oluşturan baskın olarak simitsonit içeren sülfürlü olmayan tipteki çinko cevherlerinin sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alınması konusuna ilişkin literatür çalışmalarının özetleri Bölüm 3.1.'de sunulmaktadır.

3.1.Simitsonit İçeren Sülfürlü Olmayan Tipteki Çinko Cevherlerinin Sodyum Hidroksit Çözeltilerinde Çözeltiye Alınmasına İlişkin Çalışmalar

Alkali ortamda çinko cevherlerinin çözeltiye alınmasına ilişkin literatürde rastlanılan ilk çalışma olması sebebiyle, çalışmada sülfürlü çinko cevheri kullanmasına rağmen, Ernest C. Ketchum'a ait patent çalışmasına bu bölümde yer verilmiştir (Ketchum, 1897). Çalışmada, kırma ve öğütme işlemlerini takiben kavurma işlemi ile sülfürlü çinko-kurşun cevherinin oksitli forma dönüşmesi sağlanmış ve daha sonra %25 NaOH veya KOH içeren yaklaşık 99°C sıcaklıktaki çözeltide çözeltiye alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra ise yüklü çözeltiden kurşun ve çinko sırasıyla elektroliz yöntemiyle kazanılmaktadır.

Mujahed (1966) yaptığı tez çalışmada, Kayseri-Develi bölgesindeki karbonatlı çinko cevherinin sodyum hidroksit çözeltisinde çözündürülmesi ve elde edilen yüklü çözeltiden elektrokazanım yöntemiyle çinko ve kurşun kazanımını incelemiştir. Kullanılan cevherin, baskın olarak seruzit ($PbSO_4$) ve simitsonit ($ZnCO_3$), daha az miktarlarda da hidrozinkit ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), anglezit ($PbSO_4$) ve piromorfit ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) içerdiği belirtilmiştir. Cevherdeki safsızlıkların kalsit ($CaCO_3$), kuvars (SiO_2) ve barit ($BaSO_4$) olduğu, ayrıca cevherin eser miktarlarda germanyum ve kadmiyum içerdiği de bildirilmiştir. Çalışmada, sodyum hidroksit çözeltisinin derişimi ile sıcaklığının cevherin çözünmesinde önemli bir etkiye sahip olduğu, ancak karıştırma hızının ve tane boyunun etkisinin önemsiz olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, ilk birkaç saat sonrası tepkime süresindeki artışın da çözünme işlemi üzerinde çok az bir etkisi olduğu görülmüştür. Tane boyu yaklaşık 600 μm 'nin altına indirilmiş 300 g cevher numunesi 2 litre hacmindeki 5,25 M

NaOH çözeltisinde, 90°C'de, 4 saat süreyle mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak çözündürülmüştür (Katı/sıvı oranı: 0,15 g katı/mL çözelti). Bu işlem sonrasında kurşun ve çinko için ulaşılan çözünme oranı değerleri sırasıyla %74,8 ve %90,5 olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{NaOH}$ ve $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{NaOH}$ tepkimeleri uyarınca, çözeltiye kireç eklenerek çözünmüş karbonat ile silikatların çözünmesinin kontrol edilebileceği ve sodyum hidroksitin kısmen geri kazanılabileceği belirtilmektedir.

Frenay (1985), Zn, Pb ve Fe içerikleri sırasıyla %15,6-44,4, %0,27-4,12 ve %6,19-26,69 aralığında olan dört farklı Belçika kaynaklı oksitli/karbonatlı çinko cevher numunesinin, 1 M ve 6 M NaOH derişimlerine sahip çözeltilerdeki (Deneysel koşullar: Tane boyu: -400 µm. Sıcaklık: oda sıcaklığı. Karıştırma süresi: 1 saat. Katı/sıvı oranı: 50 g/L) çözünme davranımlarını incelemiştir. Düşük NaOH derişiminde (1 M) numunelerin tamamında çözünme oranları %40'ın altında olmuş, yüksek NaOH derişiminde (6 M) ise numunelerin üçünde 1 saatin sonunda %100'e yakın çinko çözünmesi gerçekleşmiştir. Cevher numunelerinin birinde ise beklenenden daha düşük çözünme oranı (yaklaşık %90) elde edilmiş olup bu durum numunenin içindeki simitsonitin demir hidroksit ile kaplı olmasıyla açıklanmıştır.

Frenay (1985), çalışmasının diğer bir bölümünde Belçika, Sardinya ve Cezayir kaynaklı daha farklı beş adet çinko cevher numunesinin sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme davranımlarını da incelemiştir. Numunelerin tamamında baskın olarak simitsonit ve hidrozinkit bulunmakta olup iki numune hemimorfit ($\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) de içermektedir. Deney koşulları ise 2,5 M NaOH derişimi, 25°C tepkime sıcaklığı, 2 saat karıştırma süresi, -400 µm tane boyu ve çinkonun %100 çözünmesi durumunda 11 g/L Zn içeren yüklü çözelti elde edilecek katı/sıvı oranıdır. Gerçekleştirilen çözeltiye alma deneyleri sonrasında ulaşılan çinko çözünme oranlarının %36 ile %78 aralığında değiştiği gözlenmiştir. Burada, hemimorfit içeren numunelerin çinko çözünme oranlarının diğer numunelere göre daha düşük olduğu fark edilmiştir. Bu nedenle, çinko çözünme oranı %36 olan numunenin hem aynı derişime (2,5 M) sahip 85°C sıcaklıktaki NaOH çözeltisinde hem de 4,375 M derişime sahip 25°C ve 85°C sıcaklıklardaki NaOH çözeltilerinde

diğer deneysel koşullar aynı olacak biçimde çözündürme işlemi gerçekleşmiştir. Bu deneyler sonrasında elde edilen çinko çözünme oranları sırasıyla %68, %54 ve %94 olmuştur. Bu sonuçlar ise hemimorfitin NaOH derişimi ve sıcaklığın artırılması ile daha etkin bir biçimde çözündürülebileceğini işaret etmektedir.

Zhao ve Stanforth (2000), yaptıkları çalışmada, baskın olarak simitsonit içeren %20,66 Zn, %2,83 Pb, %0,013 Cd, %2,46 Mg, %1,53 Al ve %7,45 Fe bileşimindeki karbonatlı bir çinko cevherinin farklı koşullar altında sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme davranımını incelemişlerdir. Çalışılan deneysel koşullar ise şöyledir: Tane boyu: -500+200 μ m, NaOH derişimi: 1-10 M, sıcaklık: oda sıcaklığı ve 100°C, karıştırma süresi: oda sıcaklığı için 24-156 saat ve 100°C için 0,5-6 saat ve katı/sıvı oranı: 0,02-0,20 g/mL. Çalışmada farklı NaOH derişimlerinde yapılan deneyler sonunda, NaOH derişiminin artışıyla Zn ve Pb çözünme oranlarının arttığı, ancak bu artışın 5 M'den daha yüksek NaOH derişimlerinde çok düşük olduğu görülmüştür. Karıştırma süresi incelendiğinde, oda sıcaklığında yapılan deneylerde 24-50 saat ve 100°C'de yapılan deneylerde ise 2 saat karıştırma sürelerinin yeterli olduğu ve daha uzun karıştırma sürelerinin çözünme oranları üzerindeki etkisinin çok düşük olduğu bulunmuştur. Çalışmada, ayrıca, oda sıcaklığında yapılan deneylerde, yaklaşık olarak 6 M ve daha yüksek NaOH derişimlerinde en yüksek çinko çözünme oranına ($\approx$ %65) ulaşılırken kurşun için en yüksek çözünme oranına ($\approx$ %72) 5 M ve daha yüksek NaOH derişimlerinde ulaşılmaktadır. Çözelti sıcaklığının 100°C olduğu deneylerde ise 5 M ve daha yüksek NaOH derişimlerinde en yüksek çinko çözünme oranına ($\approx$ %85) ulaşılırken kurşun için en yüksek çözünme oranına ($\approx$ %82) 4 M ve daha yüksek NaOH derişimlerinde ulaşılmaktadır. Yüksek NaOH derişimlerinde, artan viskoziteyle filtrasyonun zorlaştığı ve NaOH kaybı yaşandığı da yazarlar tarafından bildirilmiştir. Zhao ve Stanforth (2000), diğer taraftan, çözme işleminin gerçekleştiği çözeltilere NaCl ilavesinin, kompleks oluşumu sebebiyle, kurşunun çözünme oranı değerlerini artırdığını da belirlemişlerdir.

Liu, Zhao ve Zhao (2011) tarafından yapılan çalışmada, Çin'in Mengazi şehrinden temin edilen ve öğütmeye tane boyu 200 μ m'nin altına indirilmiş

%17,3 Zn, %4,1 Pb, %3,71 Fe, %4,05 Ca, %1,28 Mg ve %0,77 Al içerikli karbonatlı bir çinko cevherindeki çinko ile kurşunun, 6 M derişime sahip 90°C sıcaklıktaki NaOH çözeltisinde 2 saat süre (katı/sıvı oranı: 0,2 g/mL) sonundaki çözünme oranları belirlenmiştir. Yapılan çözeltiye alma işlemi sonunda, Zn ile Pb çözünme oranlarının sırasıyla %85 ile %88 olduğu ve Cu, Fe, Cr, Ca, Mg ile Al gibi diğer bileşenlerin çözünme oranlarının da %3'ten daha az olduğu belirlenmiştir.

Ghasemi ve Azizi (2018) tarafından yapılan çalışmada İran'ın İsfahan ilinin güney batısında bulunan İrankuh bölgesine ait düşük tenörlü (%5,91 ZnO, %5,32 Pb) büyük ölçüde simitsonit ve seruzit içeren cevherin NaOH çözeltilerindeki çözünme davranımı (DeneySEL koşullar: Tane boyu: -150 µm, NaOH derişimi: 0,5-4 M, sıcaklık: 50-80°C, karıştırma süresi: 0,5-1,5 saat, katı/sıvı oranı: 0,04-0,1 g/mL.) incelenmiştir. Çalışmada, NaOH derişiminin çözünmeye olan etkisini incelemek için, 70°C sıcaklık, 0,05 g/mL katı/sıvı oranı ve farklı karıştırma süresi (0,5-1,5 saat) koşullarında, dört farklı NaOH derişiminde (0,5, 1, 2 ve 4 M) deneyler gerçekleştirilmiş olup NaOH derişiminin çözeltiye almada önemli etkiye sahip olduğu ve bu etkinin de karıştırma süresinin artışıyla arttığı gösterilmiştir. NaOH derişiminin 0,5 M'den 4 M'ye artırılması, Zn çözünme oranını %24,12'den %80,92'ye ve Pb çözünme oranını da %23,55'ten %60,01'e artırmıştır. Bununla birlikte, diğer deney koşulları (4 M NaOH derişimi, 1,5 saat karıştırma süresi, 0,05 g/mL katı/sıvı oranı) sabit tutulduğunda sıcaklığın 50°C'den 80°C'ye yükseltilmesi çinko çözünme oranının %49,28'den %72,15'e artmasını sağlamıştır. Ayrıca, katı/sıvı oranının etkisini belirlemek için diğer koşullar (4 M NaOH derişimi, 70°C sıcaklık, 1,5 saat karıştırma süresi) sabit tutulduğunda ve katı/sıvı oranı 0,1'den 0,05 g/mL'ye düşürüldüğünde, çinko çözünmesinin yaklaşık olarak %62'den %80,92'ye yükseldiği görülmüştür. Bunların yanında, 4 M NaOH derişimi, 70°C sıcaklık ve 0,05 g/mL katı/sıvı oranı sabit koşullarında, karıştırma süresinin 0,5 saatten 1,5 saate artırılması çinko çözünme oranını yaklaşık %35'ten %81'e yükseltmiştir.

Kumaş, Ehsani ve Obut (2020) tarafından yapılan çalışmada, Kayseri bölgesinden temin edilen dolomitli bir simitsonit cevherinin sodyum hidroksit

çözeltilerindeki çözünme davranımı incelenmiştir. Cevher %24,22 ZnO, %10,78 Fe₂O₃, %12,30 SiO₂, %10,09 CaO, %6,38 MgO ve %5,90 Al₂O₃ içermekte ve cevherin %80'i 127,1 µm'nin altındaki tane boyuna sahiptir. Çalışmada, NaOH derişimi (1-4 M), tepkime sıcaklığı (25-90°C) ve tepkime süresinin (0,25-4 saat) çinko ile kurşunun çözündürülmesi üzerindeki etkileri incelenmiş, sabit 1 saat tepkime süresi ve 25°C sıcaklıkta, NaOH derişiminin 1 M'den 4 M'ye artırılması Zn çözünme oranını %20,6'dan %70,7 değerine yükseltmiştir. Sıcaklığın 25°C'den 90°C'ye artırılması, çalışılan her NaOH derişiminde, daha düşük çinko çözünme oranlarının elde edilmesine sebep olmuş ve bu durum çözelti fazında oluşan zinkat türlerinin katı çinko oksite dönüşmesiyle açıklanmıştır. Ancak, çözünme oranlarındaki bu düşüş NaOH derişiminin 1 M'den (%3,6 Zn çözünme oranı) 4 M'ye (%66,5 Zn çözünme oranı) yükselmesiyle etkisini kaybetmektedir. En yüksek Pb çözünme oranları olan %61,2 ve %69,7 değerlerine, sabit 4 M NaOH derişimi ve 1 saat tepkime süresi koşullarında, sırasıyla, 25°C ve 90°C olan tepkime sıcaklıklarında ulaşılmaktadır. Tepkime süresinin etkisi 3 M NaOH derişimi ile 25°C sıcaklıkta incelenmiş ve 2. saate kadar Zn çözünme oranının sürekli artarak %68,2 değerine ulaştığı, 4. saate kadar da Zn çözünme oranının azaldığı ve %63,0 olduğu belirlenmiştir. Bu durum ise süre artışıyla çözelti içinde oluşan katı kalsiyum zinkat fazının oluşumuyla açıklanmıştır.

3.2.Doğrudan Dönüşüm Prosesi ile Stronsiyum Sülfattan Stronsiyum Karbonat Eldesi

Doğadaki en önemli iki stronsiyum minerali sölestin (SrSO₄) ve stronsiyanit (SrCO₃) olup bunlardan büyük ölçekte madenciliği yapılan cevherler ve ticari olarak en önemli stronsiyum bileşiği olan stronsiyum karbonatın üretiminin gerçekleştirildiği cevherler sölestin cevherleridir. Stronsiyum karbonat, renkli televizyon/bilgisayar ekranlarının üretiminde, manyetik özellikteki seramik ferrit bileşiklerinin (örneğin SrFe₁₂O₁₉) üretiminde, piroteknikte, tıpta, boyalarda ve metalik stronsiyum ile çeşitli stronsiyum bileşiklerinin (örneğin stronsiyum nitrat, stronsiyum klorür ve stronsiyum hidroksit) üretiminde kullanılmaktadır (Griffiths, 1985; Hong, 1993; Moore, 2001).

“Siyah kül” ve “doğrudan dönüşüm” (veya “çift bozundurma”) adı verilen iki proses kullanılarak sölestin konsantrelerinden stronsiyum karbonat bileşiği elde edilebilmektedir. Siyah kül prosesi piro-/hidro-metalurjik adımları içeren bir proses olup bu proste sölestin, kok kullanılarak yüksek sıcaklıklarda ($>900^{\circ}\text{C}$) su içerisinde çözünebilir stronsiyum sülfür (SrS) formuna dönüştürülür. Daha sonra su içinde çözündürme işlemini takiben elde edilen yüklü çözeltideki stronsiyum, sodyum karbonat çözeltisi ve/veya karbondioksit gazı kullanılarak çöktürme yoluyla katı SrCO_3 formunda elde edilmektedir. Hidrometalurjik karakterdeki doğrudan dönüşüm prosesinde ise ince öğütülmüş sölestin cevheri sıcak ($>90^{\circ}\text{C}$) sodyum karbonat çözeltisiyle etkileştirilmekte ve $\text{SrSO}_{4(k)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(suda)} \rightarrow \text{SrCO}_{3(k)} + \text{Na}_2\text{SO}_{4(suda)}$ tepkimesi uyarınca cevherden, doğrudan, stronsiyum karbonat bileşiği elde edilmektedir. Bu tepkimenin, yazıldığı yönde, stronsiyum karbonat oluşturacak biçimde ilerlemesi, SrSO_4 ($K_{çç}=3,44 \cdot 10^{-7}$) ile SrCO_3 ($K_{çç}=5,60 \cdot 10^{-10}$) bileşenlerinin çözünürlük çarpımları arasındaki yüksek farktan kaynaklanmaktadır (Kobe ve Deiglmeier, 1943; de Buda, 1987; Iwai ve Toguri, 1989; Carrillo-Pedroza, Uribe-Salas ve Castillejos-Escobar, 1995; Castillejos-Escobar, de la Cruz-Del Bosque ve Uribe-Salas, 1996; Chen ve Zhu, 2000; Lide, 2010). Bu yöntemler dışında, hidrotermal koşullar altında sodyum veya potasyum karbonat çözeltilerinde doğrudan dönüşüm (Suárez-Orduña ve ark., 2004) ya da mekanokimyasal dönüşüm (Obut, Baláž ve Girgin, 2006) gibi yöntemlerle de stronsiyum karbonat bileşiği elde edilebilmektedir.

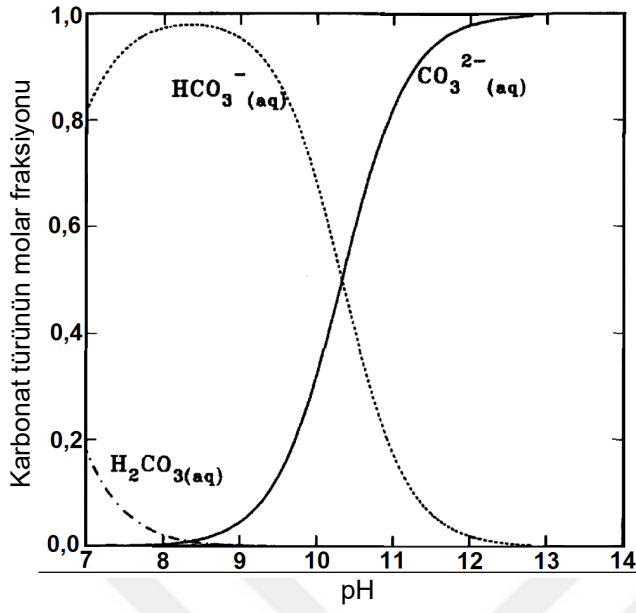
3.3.Tezin Konusu, Amaçları ve Hedefleri

Bu tez çalışmasında, ilk olarak, ana karbonatlı safsızlığı kalsit olan bir simitsonit cevherinin, tanımlanmasını takiben, farklı derişim ve sıcaklıklara sahip sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme özellikleri detaylı bir biçimde, ilk kez, eş zamanlı olarak kimyasal, XRD, TG/DTA, FT-IR ve SEM-EDS analiz yöntemleri kullanılarak belirlenmiştir.

Simitsonitin, $\text{ZnCO}_{3(k)} + 4\text{NaOH}_{(suda)} \rightarrow \text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_{4(suda)} + \text{Na}_2\text{CO}_{3(suda)}$ tepkimesi uyarınca sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünmesi sonrasında çözünmüş karbonat içeren çinko yüklü çözeltiler meydana gelmektedir. Simitsonitin sodyum

hidroksit çözeltilerinde çözeltiliye alınmasına ilişkin bazı çalışmalarda çözeltiliye alma işlemi sonrasında elde edilen yüklü çözeltide çözünmüş halde karbonat bulunmasının/birikmesinin istenmediği belirtilmekte iken bazı çalışmalarda ise çözünmüş haldeki karbonatın simitsonitin çözeltiliye alınması veya çinkonun çözeltiden kazanımı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı ve çözünmüş karbonatın yüklü çözeltiden ayrılmasının da mümkün olduğu belirtilmektedir (Allavena, 1938; Olsen ve Direnga, 1941; Morgan ve Gray, 1950; Baroch, Hilliard ve Lang, 1953; Wagner, 1959; Zhao ve Liu, 2011; Zhu ve ark., 2016; Youcai ve Chenglong 2017).

Bu tez çalışmasında, kullanılan simitsonit cevherinin farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiliye alınmasıyla çözünmüş halde çinko ile çözünmüş halde karbonat içeren yüklü çözeltiler elde edilmiştir. İlerleyen bölümlerde görüleceği gibi üzerinde çalışılan yüklü çözeltiler yüksek NaOH derişimine ve dolayısıyla yüksek pH (>13) değerine sahip olduğundan bu çözeltilerdeki karbonat, CO_3^{-2} formunda bulunmaktadır (Şekil 3.1.). Yüklü çözeltilerdeki çözünmüş karbonatın aşırı derecede birikmesinin, simitsonitin $\text{ZnCO}_3 + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{-2} + \text{CO}_3^{-2}$ biçimindeki çözünme tepkimesinin yazıldığı yönde ilerlemesini yavaşlatıcı etkide bulunacağı öngörülmektedir (ZnCO_3 çözünürlük: $0,000091^{20^\circ\text{C}}$ g/100 g su ve ZnSO_4 çözünürlük: $57,7^{25^\circ\text{C}}$ g/100 g su; Lide, 2010). Çözelti içindeki çözünmüş karbonat varlığı, en başta, simitsonit cevherini 400°C 'den daha yüksek sıcaklıklarda ısıtma işlemi tabi tutmayla engellenebilir olsa da bu durum hem fazladan ısıtma işlemi adımı gerektirecek hem de (eğer yakalanmazsa) atmosfere CO_2 salımına sebep olacaktır. Bunlara istinaden, “doğrudan dönüşüm” prosesi mantığıyla çözme işlemi sonrasında oluşan yüklü çözelti içine eklenecek doğal haldeki veya kimyasal reaktif formundaki stronsiyum sülfat ile hem çözünmüş karbonat çözelti fazından uzaklaştırılacak, hem ticari anlamda önem taşıyan stronsiyum karbonat bileşiği elde edilecek (%96 SrSO_4 tenörlü sölestin konsantresinin fiyatı 90-100 A.B.D.\$/ton ve %98 SrCO_3 içeren stronsiyum karbonatın fiyatı 670-750 A.B.D.\$/ton) hem de beslemedeki CO_2 'nin katı bir fazda tutulmuş/depolanmış olacaktır. Literatürde rastlanılmayan böyle bir çalışma ilk defa bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilecektir.



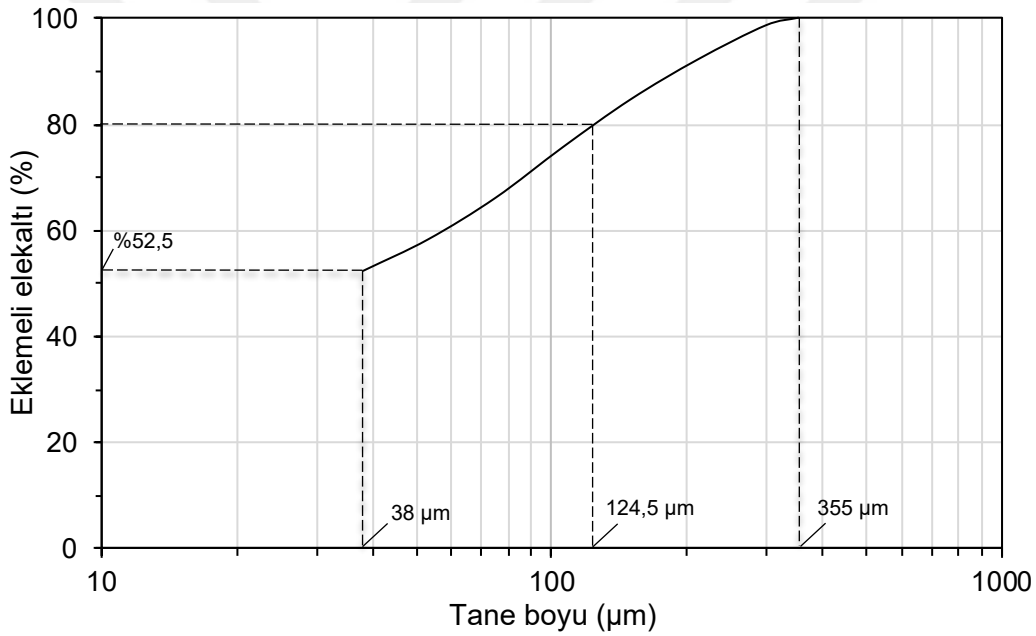
Şekil 3.1. 25°C sıcaklığa sahip sodyum karbonat çözeltisindeki farklı karbonat türlerinin pH'a bağlı olarak dağılımı (Carrillo-Pedroza, Uribe-Salas ve Castillejos-Escobar, 1995)

Ayrıca, stronsiyum dışındaki diğer bazı toprak alkali metallerinin (Mg, Ca ve Ba) doğal ve reaktif kalitedeki formlarının (reaktif kalite magnezyum hidroksit, reaktif kalite kalsiyum hidroksit, saf jips el örneği, reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat ve reaktif kalite baryum sülfat) kullanımıyla yüklü çözeltilerden çözünmüş karbonat uzaklaştırılması yine bu tez kapsamında ilk kez çalışılmış olacaktır.

4.DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1.Cevher Numunesinin Tanımlanması

Bu tez kapsamında kullanılan cevher numunesi Kayseri ili Yahyalı ilçesi Delikkaya (Dağ) bölgesinde yer alan ve Dedeman Madencilik firması tarafından işletilen cevher yatağından temin edilmiştir. Halen faaliyetine devam eden Dedeman Madencilik yeraltı maden ocağının rezervi yaklaşık 1,5 milyon ton'dur. Yataktan alınan yaklaşık 150 kg cevher numunesinin tane boyu kırma/öğütme/eleme işlemleriyle küçültülmüş (Şekil 4.1.) ve devamında laboratuvar atmosferinde 10 gün süreyle bekletmeyi takiben nem değeri (%1,42) sabitlenen bu öğütülmüş numune (Şekil 4.2.) çözeltiye alma deneylerinde kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Öğütülmüş cevher numunesinin tane boyu dağılımı eğrisi



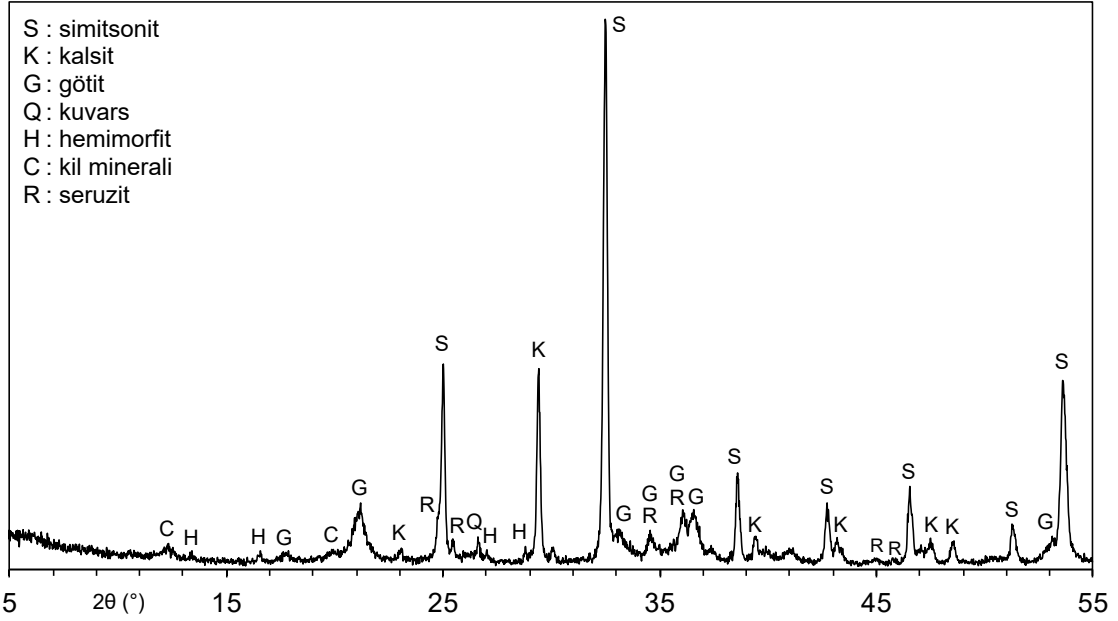
Şekil 4.2. Öğütülmüş cevher numunesinin görünümü

Hazırlanan cevher numunesinin kimyasal bileşimi (AcmeLabs/Bureau Veritas) Çizelge 4.1.'de sunulmaktadır. Cevher numunesi, Çizelge 4.1.'de sunulan bileşenler dışında ayrıca, %5,51 C, %0,09 S ve %0,01'den daha düşük miktarlarda As, Co, Cr, Cu ve Ni içermektedir. Bunların dışında, cevher numunesinin piknometre yöntemi kullanılarak belirlenen özgül ağırlığı 3,58'dir.

Çizelge 4.1. Öğütülmüş cevher numunesinin kimyasal bileşimi

Bileşen	Değer (%)
ZnO	29,16
Fe ₂ O ₃	26,51
CaO	7,37
SiO ₂	6,75
Al ₂ O ₃	3,16
PbO	2,07
MgO	0,50
K ₂ O	0,31
CdO	0,13
TiO ₂	0,11
MnO	0,07
P ₂ O ₅	0,05
Na ₂ O	0,03
Kızdırma kaybı	24,37

Yüksek ZnO, yüksek C ve oldukça düşük S içerikleri, kullanılan cevher numunesinin simitsonit (ZnCO₃) içeren sülfürlü olmayan tipteki bir çinko cevher numunesi olduğunu işaret etmektedir. Bunu desteklemek amacıyla cevher numunesi üzerinde X-ışını kırınımı (XRD) analizi (Rigaku, CuK α) gerçekleştirilmiş ve elde edilen XRD deseni Şekil 4.3.'te verilmiştir.

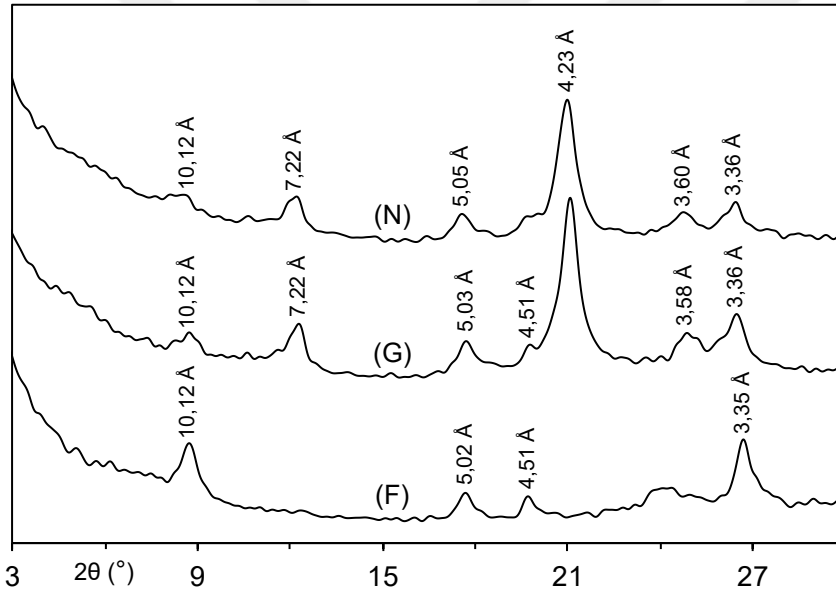


Şekil 4.3. Öğütölmüş cevher numunesinin XRD deseni

Şekil 4.3.'te gözlenen $2\theta(^{\circ})=25,01$ ($d=3,56$ Å), $32,49$ ($d=2,76$ Å), $38,61$ ($d=2,33$ Å), $42,75$ ($d=2,12$ Å), $46,57$ ($d=1,95$ Å), $51,29$ ($d=1,78$ Å) ve $53,63$ ($d=1,71$ Å)'teki XRD pikleri, cevher numunesi içinde çinko içeren ana faz olarak bulunan simitsonit mineraline (JCPDS Kart no: 8-0449) aittir. Cevher numunesi içindeki ana karbonatlı safsızlık olan kalsit (CaCO_3 , JCPDS Kart no: 5-0586) mineraline ait en şiddetli pik $2\theta(^{\circ})=29,43$ ($d=3,03$ Å)'te gözlenirken demir içeren ana safsızlık olan götüt (FeOOH , JCPDS Kart no: 29-0713) mineraline ait en şiddetli pik ise $2\theta(^{\circ})=21,19$ ($d=4,19$ Å)'da gözlenmektedir. Bunların yanında, numune içindeki kuvars (SiO_2 , JCPDS Kart no: 46-1045) mineraline ait $2\theta(^{\circ})=26,61$ ($d=3,35$ Å)'de, seruzit (PbCO_3 , JCPDS Kart no: 47-1734) mineraline ait $2\theta(^{\circ})=24,79$ ($d=3,59$ Å) ile $25,44$ ($d=3,50$ Å)'te, hemimorfit ($\text{Zn}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JCPDS Kart no: 5-0555) mineraline ait $2\theta(^{\circ})=13,39$ ($d=6,61$ Å) ile $28,81$ ($d=3,10$ Å)'de ve kil minerali için ise $2\theta(^{\circ})=12,31$ ($d=7,19$ Å)'de bulunan farklı şiddetlere sahip pikler de cevher numunesinin Şekil 4.3.'te sunulan XRD deseninde yer almaktadır.

Cevher numunesi içindeki fraksiyonu, kil mineralinin tipini belirlemek amacıyla Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında ayrılmış (Gündoğdu, 1982) ve bu fraksiyondan hazırlanan normal (havada kuru), glikollü (24 saat süreyle etilen glikol ile doyurulmuş) ve fırınlanmış (500°C 'de 4 süreyle saat ısıtılmış) numunelerin XRD desenleri belirlenmiştir (Şekil 4.4.). Bu XRD

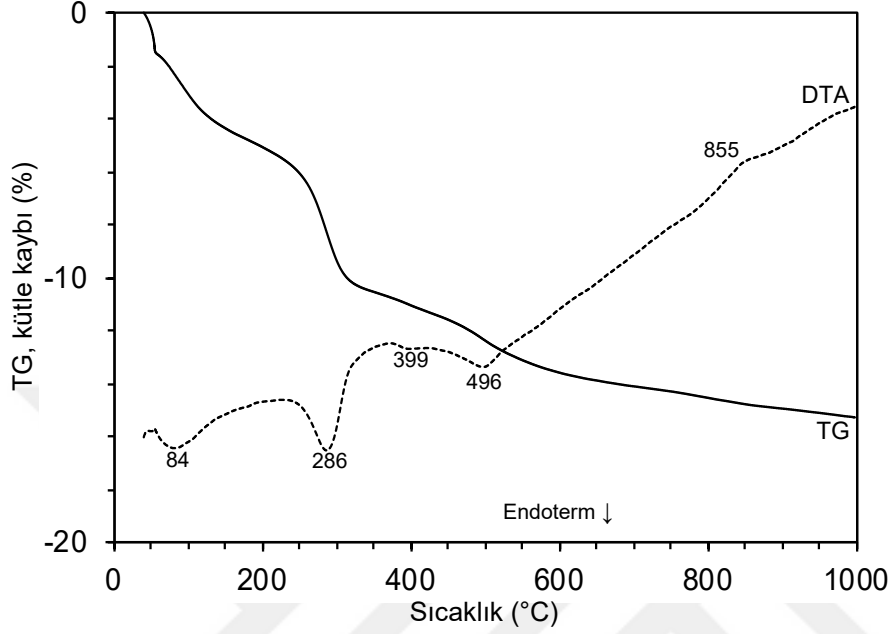
desenlerinde, $d=10,12$, $5,02-5,05$ ve $3,35-3,36$ Å değerlerinde yer alan piklerin, normal desenin yanı sıra glikollü ve fırınlanmış numunelerde gözlenmesi bu piklerin illit mineraline ait olduğunu işaret etmektedir (Molloy ve Kerr, 1961; Gaudette, Eades ve Grim, 1964; Gündoğdu, 1982; Moore ve Reynolds, 1997). Normal ve glikollü numunelerin desenlerinde, $d=7,22$ ve $3,58-3,60$ Å değerlerinde görülen XRD pikleri ise fırınlanmış numunenin deseninde yer almamakta ve bu durum da bu piklerin kaolinit grubu bir minerale ait olduğunu düşündürmektedir (Molloy ve Kerr, 1961; Moore ve Reynolds, 1997). Diğer taraftan, normal ve glikollü numunelerin desenlerinde $d=4,23$ Å'da gözlenen pikin fırınlanmış numunenin deseninde kaybolması da bu pikin götit mineraline ait olduğunu işaret etmektedir (Liu ve ark., 2013).



Şekil 4.4. Öğütülmüş cevher numunesine ait (N) normal, (G) glikollü ve (F) fırınlanmış kil fraksiyonlarının XRD desenleri

Cevher numunesinden elde edilen kil fraksiyonunun ısı davranım (TG/DTA) eğrileri (Setaram, 10°C/dakika ısıtma hızı, durgun hava atmosferi) de belirlenmiş ve Şekil 4.5.'te verilmiştir. Şekil 4.5.'teki DTA eğrisine bakıldığında, 84°C'deki endotermik pikin kil fraksiyonundaki nemin uzaklaşmasına, 286°C, 399°C ve 496°C'deki endotermik piklerin ise sırasıyla kil fraksiyonu içindeki götit, simitsonit ile kaolinit grubu mineral(ler)in bozunmasına ve 855°C'deki egzotermik pikin de yeni faz oluşumuna ait olduğu düşünülmektedir (Grim ve Rowland, 1942a,b; Gaudette, Eades ve Grim, 1964; Tironi ve ark., 2012; Elgamouz ve ark., 2019).

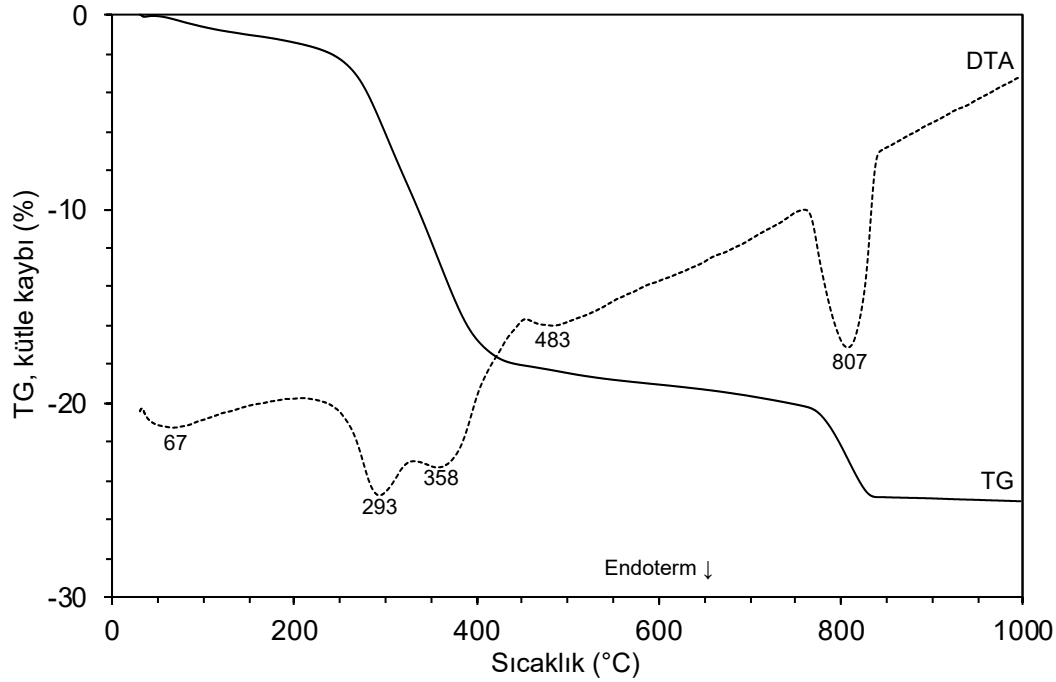
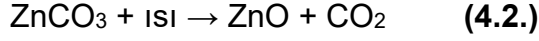
TG eğrisinden ise sıcaklığın artışıyla DTA eğrisinde gözlenen değişimlere ilişkin kütle kaybı değerleri görülmekte olup 1000°C'deki toplam kütle kaybının TG eğrisinden %15,26 olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Öğütülmüş cevher numunesine ait kil fraksiyonunun TG/DTA eğrileri

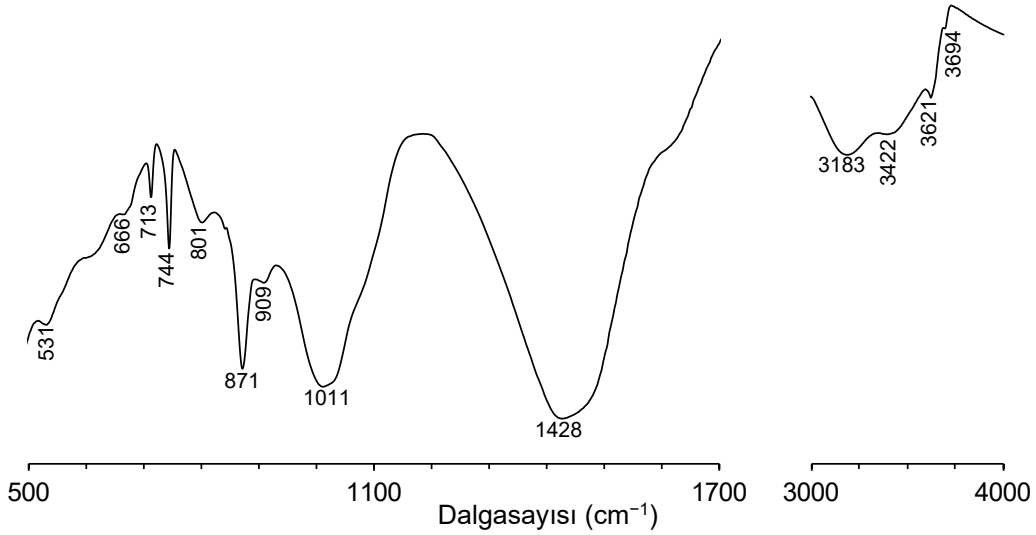
Cevher numunesini tanımlamaya yönelik olarak belirlenen TG/DTA eğrileri (Setaram, 10°C/dakika ısıtma hızı, durgun hava atmosferi) ve kızılötesi (FT-IR) spektrumu (Perkin-Elmer, KBr pelet metodu) sırasıyla Şekil 4.6. ve Şekil 4.7.'de verilmektedir. Şekil 4.6.'da DTA eğrisinde 67°C'de gözlenen endotermik pik ile TG eğrisindeki ilgili kütle kaybı, numunedeki nemin uzaklaşmasına ilişkindir. Bununla birlikte, 286°C'deki endotermik pikin götit (Eşitlik 4.1.) mineralinin (Derie, Ghodsi ve Calvo-Roche, 1976; Przepiera ve Przepiera, 2001; Frost, Ding ve Ruan, 2003; Gialanella ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2013), 358°C'deki endotermik pikin simitsonit (Eşitlik 4.2.) mineralinin (Cuthbert ve Rowland, 1947; Beck, 1950; Faust, 1951; Vágvölgyi ve ark., 2008; Zhang ve ark., 2013), 483°C'deki endotermik pikin kaolinit grubu mineral(ler)in (Grim ve Rowland, 1942a,b) ve 807°C'deki endotermik pikin ise kalsit (Eşitlik 4.3.) ile kil minerallerinin (Cuthbert ve Rowland, 1947; Beck, 1950; Faust, 1951; Kök ve Smykatz-Kloss, 2001; Boris, 2002; Zhang ve ark., 2013) bozunmalarına ait oldukları düşünülmektedir. Numunenin oda sıcaklığından 500°C'ye ve oda

sıcaklığından 1000°C'ye kadar olan kütle kayıpları sırasıyla %18,4 ve %25,0 olarak belirlenmiştir.



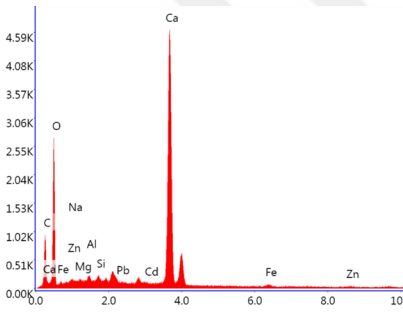
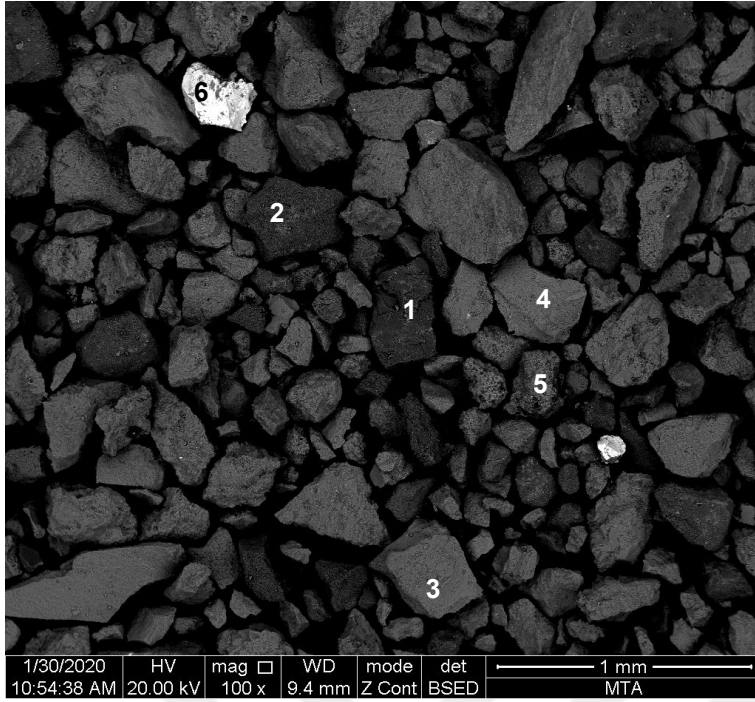
Şekil 4.6. Öğütülmüş cevher numunesinin TG/DTA eğrileri

Şekil 4.7.'de verilen FT-IR spektrumunda, numunedeki farklı minerallere ait farklı absorpsiyon piklerine rastlanılmaktadır. Numune içindeki baskın faz olan simitsonit için ayırt edici en önemli absorpsiyon piki 744 cm^{-1} dalgasayısında gözlenmektedir. Ayrıca, FT-IR spektrumunda görülen 531, 666, 713 (CaCO_3), 801 (CO_3^{-2}), 871 (CO_3^{-2}), 909, 1011, 1428 (CO_3^{-2}), 3183, 3422 (OH^-), 3621 ve 3695 cm^{-1} dalgasayılarındaki piklerin numunede simitsonit ile birlikte bulunan kalsit, dolomit, götit, kuvars ve kil minerallerine ait oldukları belirlenmiştir (Huang ve Kerr 1960; Weir ve Lippicont, 1961; Adler ve Kerr, 1963; Kristof ve ark., 1997; Ojima, 2003; Ekosse, 2005; Prasad ve ark., 2006; Müller ve ark., 2014; Liu ve ark., 2015; Jacobson ve Fan, 2019).

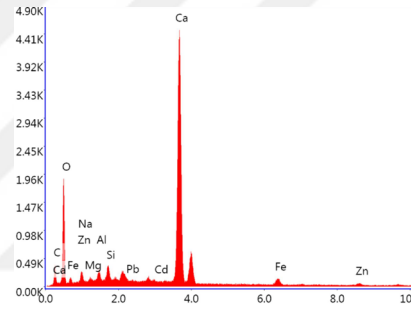


Şekil 4.7. Öğütülmüş cevher numunesinin FT-IR spektrumu

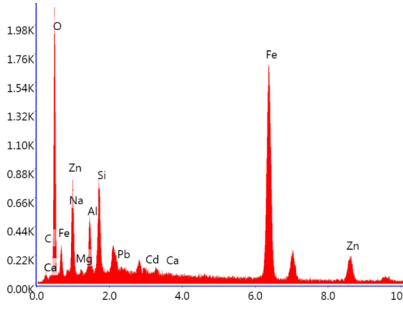
Şekil 4.8.'de verilen taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri ve enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi (EDS) analiz (FEI-Inspect F50) sonuçları cevher numunesi içindeki tanelerin genellikle köşeli ve belirsiz şekilli durumda olduklarını göstermektedir. Cevher numunesindeki tanelerin bileşimini belirlemek amacıyla yapılan EDS analiz sonuçları (Şekil 4.8.) incelendiğinde, 1 ile 2 numaralı noktalara karşılık gelen siyah renkli tanelerin yüksek Ca içerikleri, bu tanelerin kalsitten (teorik olarak %40,0 Ca) oluştuklarını düşündürmektedir. Bu tanelerin, sırasıyla, %0,8 ile %1,8 çinko ve %0,8 ile %2,4 demir içerdikleri de analiz sonuçlarında görülmektedir. Gözenekli olmayan gri renkli tanelere ait 3 ile 4 numaralı noktaların EDS analizine bakıldığında ise bu tanelerin demir içeriğinin yüksek olduğu görülmekte ve bu sebeple bu tanelerin de büyük oranda götit mineralinden (teorik olarak %62,9 Fe) oluştukları düşünülmektedir. Ayrıca, bu tanelerin, sırasıyla, %11,9 ile %6,5 çinko ve %1,0 ile %0,9 kurşun içerdikleri de görülmektedir. SEM görüntülerindeki gözenekli gri taneye karşılık gelen 5 numaralı noktada çinko içeriğinin (%38,7 Zn) yüksek olduğu görülmekte olup bu tanenin büyük oranda simitsonit (teorik olarak %52,2 Zn) içerdiği düşünülmektedir. Bununla birlikte, bu tanenin içerisinde %8,4 Fe, %0,4 Ca ve %0,9 Pb de bulunmakta olup yapılan analiz neticesinde bu tanenin ayrıca %0,4 Cd içerdiği de belirlenmiştir. SEM görüntüsünde beyaz renkte görünen taneye ait 6 noktasının EDS analizine bakıldığında Pb içeriğinin %73,9 olduğu görülmekte olup bu tanenin seruzit (teorik olarak %77,5 Pb) olduğu düşünülmektedir. Bu tane %1,7 Fe, %1,0 Zn ve %0,2 oranında da Ca içermektedir.



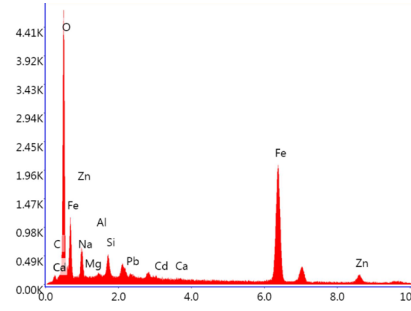
1	%
Zn	0,8
Fe	0,8
Ca	31,8
Pb	0,3



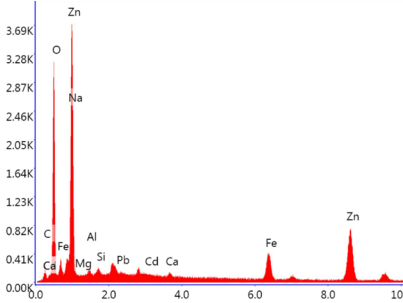
2	%
Zn	1,8
Fe	2,4
Ca	37,7
Pb	0,3



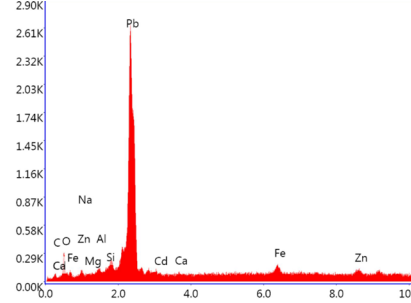
3	%
Zn	11,9
Fe	45,7
Ca	0,1
Pb	1,0



4	%
Zn	6,5
Fe	42,7
Ca	0,1
Pb	0,9



5	%
Zn	38,7
Fe	8,4
Ca	0,4
Pb	0,9

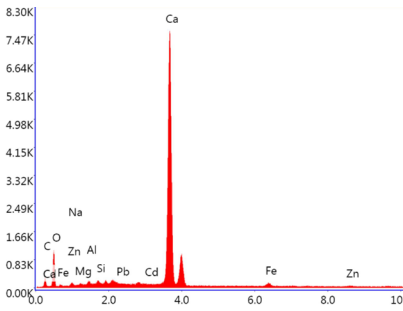
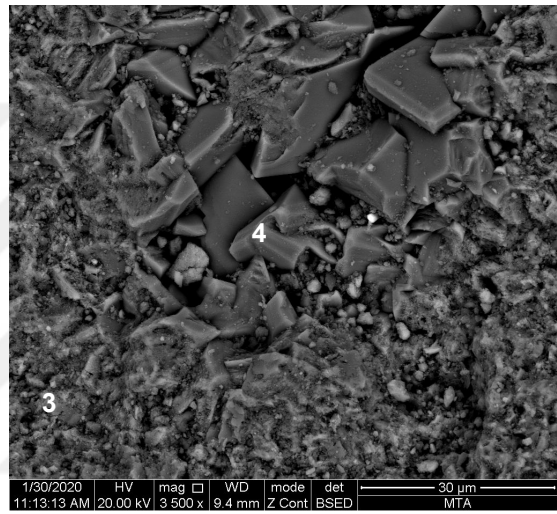
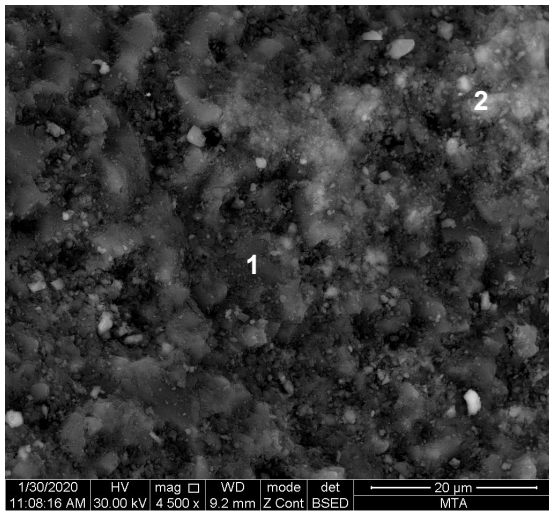
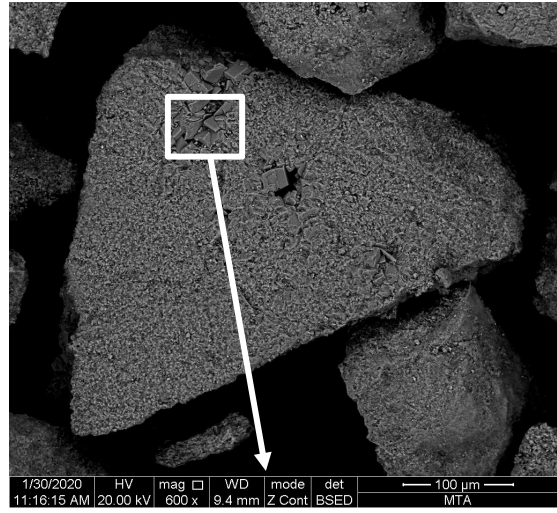
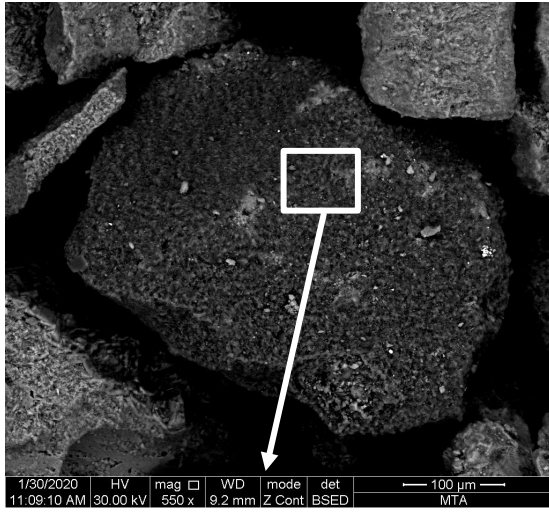


6	%
Zn	1,0
Fe	1,7
Ca	0,2
Pb	73,9

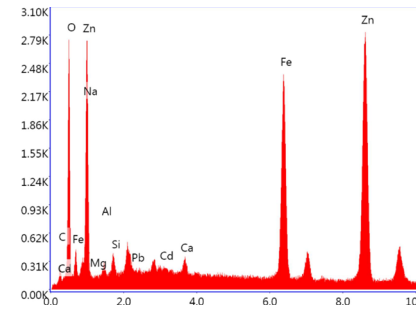
Şekil 4.8. Öğütülmüş cevher numunesine ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları

SEM görüntüsünde rastgele seçilen siyahımsı renkteki bir tanenin EDS analizleri 1 numaralı noktadaki bileşimin %39,3 Ca, %0,9 Fe, %0,7 Pb ve %0,3 Zn olduğunu ve 2 numaralı noktadaki bileşimin de %23,7 Fe, %10,0 Ca, %3,1 Zn ve %2,0 Pb olduğunu göstermektedir (Şekil 4.8., devam). Rastgele seçilen grimsi renkteki bir taneye yaklaşılarak bakıldığında ise 3 numaralı noktadaki bileşimin %34,9 Zn, %14,7 Fe, %0,6 Ca ve %0,5 Pb ve iri kristal şekilli görünüme sahip 4 numaralı noktadaki bileşimin de %40,6 Zn, %1,5 Fe, %0,5 Pb ve %0,4 Ca olduğu görülmektedir (Şekil 4.8., devam).

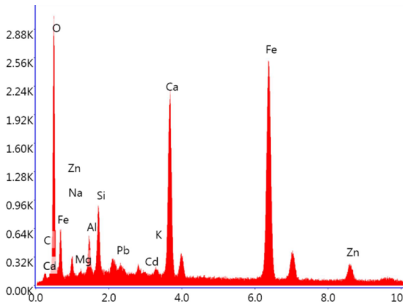
EDS analizlerinden, cevher numunesindeki çinkonun büyük oranda simitsonit minerali içinde bulunduğu belirlenmiş olmakla birlikte, numune içinde bulunan kalsit ile götit minerallerinin içerisinde de bir miktar çinkonun yer aldığı, çeşitli literatür çalışmalarında da bildirildiği üzere, belirlenmiştir (Whittaker ve Zabinski, 1981; Rosenberg ve Champness, 1989; Borg ve ark., 2003; Hitzman ve ark., 2003; Boni ve ark., 2009a,b; Coppola ve ark., 2009; Mondillo ve ark., 2011; Boni ve ark., 2013; Santoro ve ark., 2014; Paradis ve ark., 2015; Choulet ve ark., 2016; Arfè ve ark., 2017; Balassone ve ark., 2017).



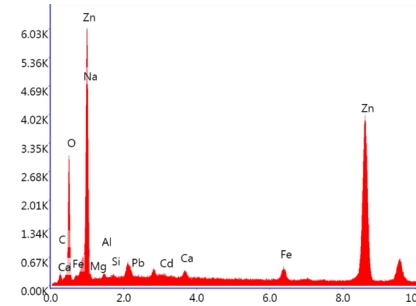
1	%
Zn	0,3
Fe	0,9
Ca	39,3
Pb	0,7



3	%
Zn	34,9
Fe	14,7
Ca	0,6
Pb	0,5



2	%
Zn	3,1
Fe	23,7
Ca	10,0
Pb	2,0



4	%
Zn	40,6
Fe	1,5
Ca	0,4
Pb	0,5

Şekil 4.8. Öğütülmüş cevher numunesine ait SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları (devam ediyor)

4.2.Çözeltiye Alma Deneyleri

Tez kapsamında gerçekleştirilmiş olan çözeltiye alma deneylerinde, 600 mL hacme sahip geri soğutuculu borosilikat cam reaktör, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, teflon kaplı manyetik karıştırıcı balık, reaktif kalite kimyasallar, klasik cam/porselen laboratuvar ekipmanları ve deiyonize su kullanılmıştır.

Tipik bir çözeltiye alma deneyinde, deiyonize su ve reaktif kalite sodyum hidroksit kullanılarak hazırlanmış ve belirlenen sıcaklığa getirilmiş cam reaktör içindeki çözeltiye, seçilen katı/sıvı oranlarına göre hesaplanmış miktardaki simitsonit cevher numunesi eklenmiş ve tüm katı taneleri askıda tutabilecek şekilde ayarlanan sabit karıştırma hızında çözeltiye alma deneyi başlatılmıştır (Örneğin; 25°C sıcaklığa sahip 4 M derişimdeki sodyum hidroksit çözeltisine, 0,15 g/mL katı/sıvı oranını sağlayan 60 g kuru katı miktarına eşdeğer miktardaki simitsonit cevher numunesi, toplam hacmi 400 mL olacak sodyum hidroksit çözeltisine ilave edilmiştir.). Çözme deneylerinde çalışılan NaOH derişimleri (1, 2, 3 ve 4 M), karıştırma süreleri (0,25, 1, 2 ve 4 saat), sıcaklık değerleri (25, 50, 70 ve 90°C) ve katı/sıvı oranları (0,075, 0,10 ve 0,15 g/mL) literatür çalışmaları ile yapılan çok sayıdaki ön deneme sonuçları kullanılarak belirlenmiştir. Önceden seçilmiş olan karıştırma süresinin bitiminde karıştırma durdurulmuş ve süspansiyon, katı/sıvı ayrımı amacıyla santrifüjlenmiştir. Santrifüjlemeden sonra oluşan çözünmeyen katılar su ile yıkandıktan sonra 105±10°C sıcaklıktaki etüvde kurutulmuş, tartılmış ve daha sonra ağzı kapalı kaplara alınarak çeşitli analizlerde kullanılmak üzere saklanmıştır. Çözünmeyen katıların kimyasal içeriklerinin belirlenmesini takiben çözünme oranı Eşitlik 4.4. yardımıyla belirlenmiştir.

$$\text{Çözünme oranı, \%} = 100 - \frac{\text{Çözünmeden kalan katı kütlesi (g)} \times \text{Çözünmeden kalan katı metal içeriği (\%)}}{\text{Başlangıçta kullanılan cevher numunesi kütlesi (g)} \times \text{Başlangıçta kullanılan cevher numunesi metal içeriği (\%)}} \quad (4.4.)$$

4.3.Doğrudan Dönüşüm Deneyleri

Cevher numunesine uygulanan çözeltiye alma deneyleri sonrasında elde edilen yüklü çözeltiler, bekletilmeden (Briggs, Hampson ve Marshall, 1974; Li ve ark., 1999; Yamabi ve Imai, 2002; Li ve ark., 2007; Xie ve ark., 2009), direkt olarak doğrudan dönüşüm deneylerinde kullanılmıştır. Tipik bir doğrudan dönüşüm

deneyinde hesaplanan hacimdeki (100 mL) yüklü çözelti behere alınmış, manyetik karıştırıcı balık behere konulmuş ve beher manyetik karıştırıcı üzerine alınmıştır. Sabit hızda karıştırılan yüklü çözeltiye hesaplanan miktarda reaktif kalite stronsiyum sülfat ($r\text{-SrSO}_4$) veya konsantre sölestin ($n\text{-SrSO}_4$) ilave edilmiştir. Oluşan süspansiyonlar ön denemelerle belirlenen süre boyunca karıştırıldıktan sonra katı/sıvı ayırımına tabi tutulmuş ve elde edilen katılar 105°C 'de kurutmayı takiben ileride yapılacak analizler için saklanmışlardır.

Dönüşüm deneyleri sonrasında elde edilen 'dönüşmüş' katıların isimlendirmesi her durumu kapsayan şu örnek isimlendirme yardımıyla yapılmıştır. Örneğin, " $r\text{-SrSO}_4/3\text{M}/1:2/2\text{saat}$ ". İsimlendirmedeki birinci bileşen olan " $r\text{-SrSO}_4$ ", dönüşüm deneyine beslenen numunenin çeşidini (bu örnekte, reaktif kalite stronsiyum sülfat) göstermektedir. Bazı durumlarda, örneğin şekil altyazılarında, deney sonuçlarının $r\text{-SrSO}_4$ kullanılarak elde edildiği belirtiliyorsa, tekrardan kurtulmak ve yerden kazanmak amacıyla, birinci bileşen her zaman kullanılmayabilir. İsimlendirmedeki ikinci bileşen olan " 3M ", simitsonit cevher numunesinin çözeltiye alınması işleminin yapıldığı sodyum hidroksit çözeltisinin başlangıç derişimini ifade etmekte olup bu çözelti kullanılarak yapılan çözeltiye alma işleminden elde edilen ve çözünmüş çinko ile karbonat içeren yüklü çözeltinin doğrudan dönüşüm deneyinde kullanıldığını ifade eder. İsimlendirmedeki üçüncü bileşen olan " $1:2$ ", 1 mol doğrudan dönüşüm deneyine beslenen katı malzeme başına yüklü çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunan karbonatın mol miktarını belirtir. Burada, doğrudan dönüşümün daha hızlı ve etkili olması amacıyla karbonat mol sayısının yüksek (örneğin, 2) olması istenmekle birlikte bazı deneysel çalışmalarda 1:1, 1:1,25 ve 1:2 katı: CO_3^{-2} mol oranları da test edilmiştir. İsimlendirmedeki dördüncü ve son bileşen olan " 2saat " doğrudan dönüşüm deneyinde süspansiyonun ne kadar süre karıştırıldığını (bu örnekte, 2 saat) ifade etmektedir. Dolayısıyla, isimlendirmede, "doğrudan dönüşüm deneyine beslenen katının çeşidi"/"yüklü çözeltinin elde edildiği çözeltiye alma deneyinde kullanılan başlangıç NaOH derişimi"/"doğrudan dönüşüm deneyine beslenen katı:yüklü çözeltideki CO_3^{-2} mol oranı"/"doğrudan dönüşüm deneyinin karıştırma süresi" parametreleri kullanılmıştır.

Bölüm 3.3.'te de bahsedildiği üzere doğrudan dönüşüm deneylerine beslenen katılar;

- reaktif kalite stronsiyum sülfat ($r\text{-SrSO}_4$),
- sölestin konsantresi ($n\text{-SrSO}_4$),
- saf jips el örneği ($n\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- reaktif kalite kalsiyum hidroksit ($r\text{-Ca(OH)}_2$),
- reaktif kalite magnezyum hidroksit ($r\text{-Mg(OH)}_2$),
- reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat ($r\text{-Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve
- reaktif kalite baryum sülfat ($r\text{-BaSO}_4$)'tır.

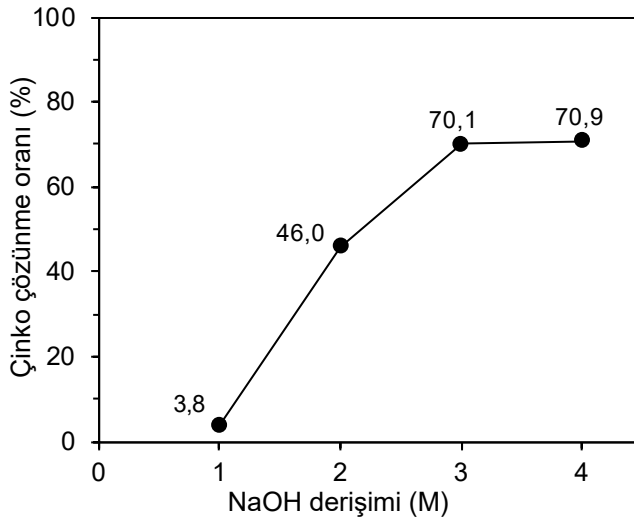
Yüklü çözeltinin elde edildiği çözeltiye alma deneyinde kullanılan başlangıç NaOH derişimleri 3 M, 4 M ve 8 M'dir. Doğrudan dönüşüm deneyine beslenen katı:yüklü çözeltideki CO_3^{-2} mol oranları da 1:1, 1:1,25 ve 1:2'dir. Son olarak, doğrudan dönüşüm deneyinin karıştırma süreleri ise 1 ve 2 saattir.

5.DENEY SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

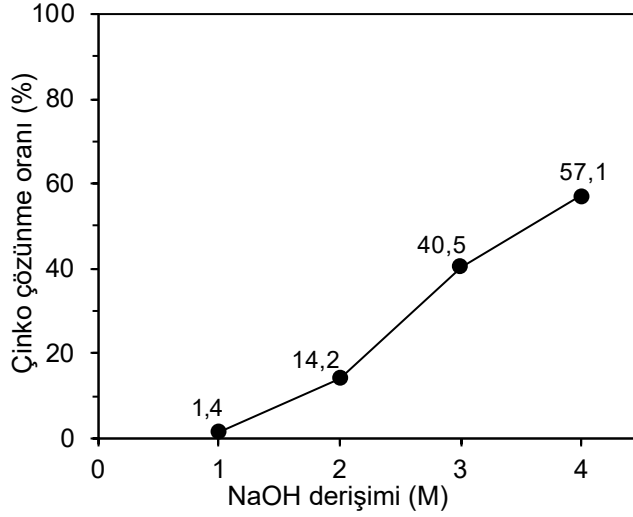
5.1.Çözeltiliye Alma Deneyleri

Gerçekleştirilen ön deneysel çalışmalar ve önceki literatür çalışmaları dikkate alınarak belirlenmiş olan sabit karıştırma süresi (1 saat) ve katı/sıvı oranında (0,15 g/mL), cevher numunesindeki çinkonun, 25°C ve 90°C sıcaklıklara sahip 1, 2, 3 ve 4 M sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünme oranı değerleri sırasıyla Şekil 5.1. ve Şekil 5.2.'de sunulmaktadır.

25°C sıcaklıktaki sodyum hidroksit çözeltilerinde çinko çözünme oranı 3 M NaOH derişimine kadar sürekli olarak artmakta iken bu derişimden sonra çözünme oranı eğrisi yataylaşmakta ve 4 M NaOH derişiminde en yüksek %70,9 olan çinko çözünme oranı değerine ulaşılmaktadır. 90°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneylerde ise 4 M NaOH derişimine kadar çinko çözünme oranının sürekli bir biçimde arttığı gözlenmekte olup en yüksek %57,1'lik çinko çözünme oranı değerine 4 M NaOH derişiminde yapılan çözeltiliye alma işlemi sonrasında ulaşılabilir.

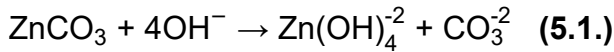


Şekil 5.1. 25°C sıcaklıkta sodyum hidroksit derişiminin çinko çözünme oranı üzerine etkileri



Şekil 5.2. 90°C sıcaklıkta sodyum hidroksit derişiminin çinko çözünme oranı üzerine etkileri

Simitsonitin sodyum hidroksit çözeltilerindeki genel çözünme tepkimesi Eşitlik 5.1.'de verilmektedir. Bu tepkimeye göre stokiyometrik olarak 1 mol ZnCO_3 'ün çözünmesi için 4 mol NaOH (teorik OH/Zn mol oranı=4) gerekmektedir. Çözeltiliye alma işlemlerinde kullanılan 1, 2, 3 ve 4 M NaOH derişimine sahip olan çözeltiler için hesaplanmış olan OH/Zn mol oranları sırasıyla 1,9, 3,7, 5,6 ve 7,4'tür. Dolayısıyla, her iki sıcaklık için de 1 ve 2 M NaOH derişimlerine sahip çözeltilerle yapılan deneylerde elde edilen düşük çinko çözünme oranları, bu çözeltilerin stokiyometrik orandan daha az hidroksil (OH^-) iyonu içermesinden kaynaklandığı şeklinde açıklanabilmektedir. Frenay (1985), Zhao ve Stanforth (2000) ve Ghasemi ve Azizi (2018)'nin yaptıkları çalışmalarda da benzer biçimde NaOH derişiminin artışına bağlı olarak çinko çözünme oranlarında artışlar gözlenmiştir.

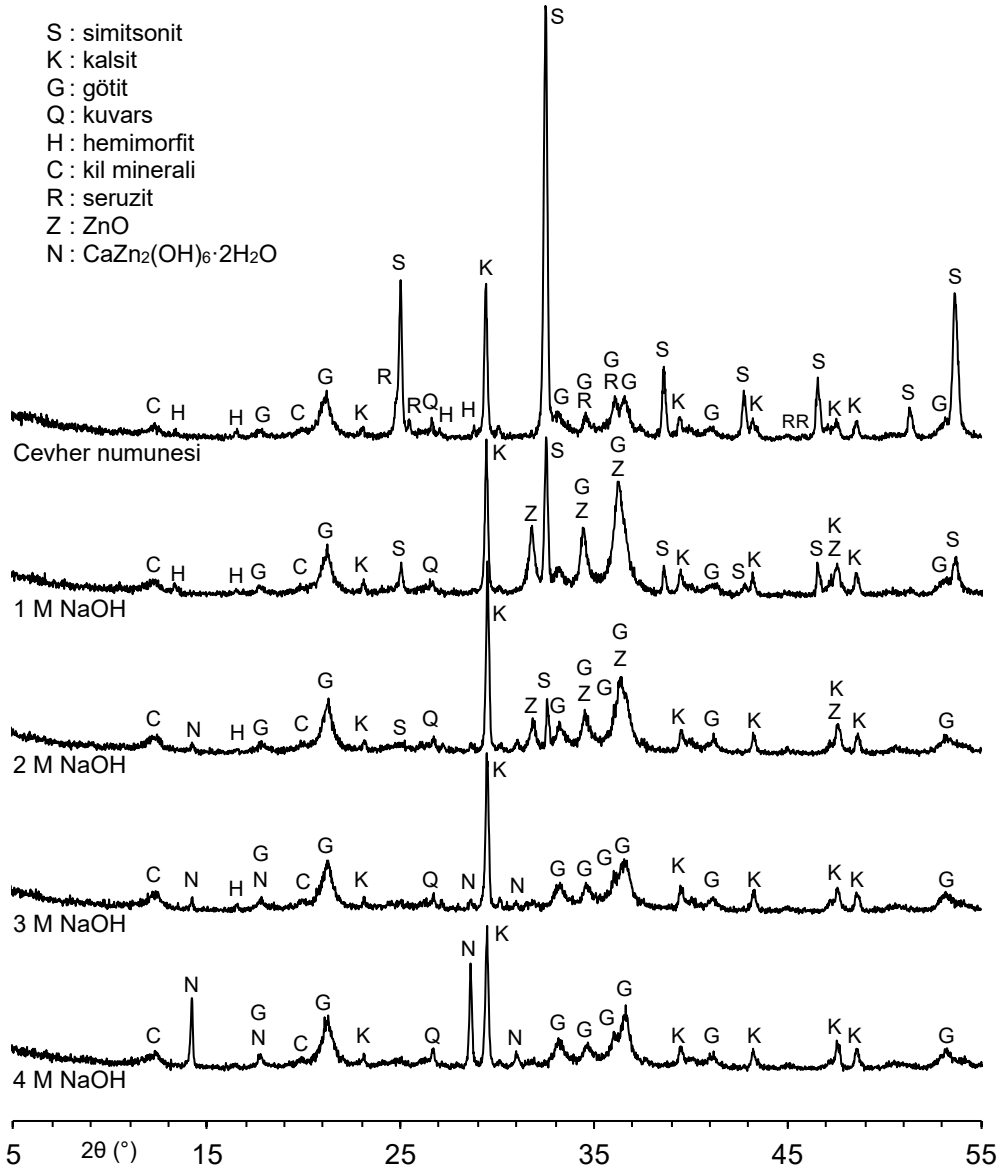
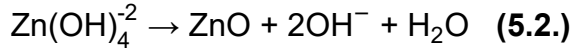


25°C ve 90°C sıcaklıklardaki farklı derişimlere sahip NaOH çözeltilerinde gerçekleştirilen çözeltiliye alma deneylerinden sonra çözünmeden kalan katıların XRD desenleri sırasıyla Şekil 5.3. ve Şekil 5.4.'te verilmektedir. Şekil 5.3. incelendiğinde, cevher numunesinin XRD deseninde simitsonit mineraline ait $2\theta(^{\circ})=25,01, 32,49, 38,61, 42,75, 46,57, 51,29$ ve $53,63$ 'te gözlenen pik şiddetlerinin, çözünmeden kalan katıların XRD desenlerinde NaOH derişiminin artışıyla azaldığı ve derişimin 3 M ile 4 M'ye yükseltilmesiyle bu piklerin tamamen

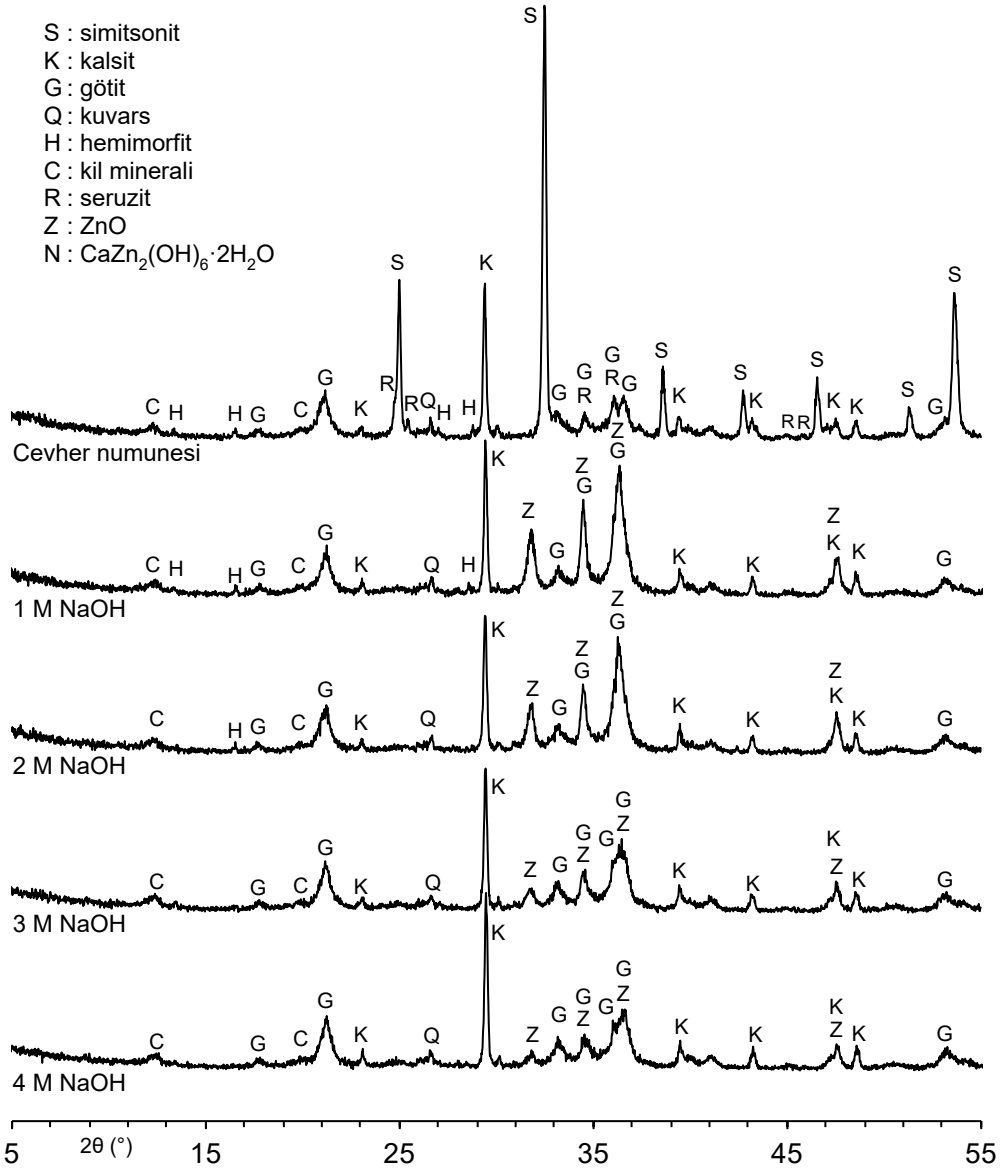
yok olduğu görülmektedir. Bu durum, elde edilen çinko çözünme oranı değerleriyle de uyum içerisinde. Diğer taraftan, cevher numunesinin içerdiği kalsit ($2\theta=29,43^\circ$), götit ($2\theta=21,19^\circ$), kuvars ($2\theta=26,61^\circ$) ve kil minerallerine ait olan piklerin şiddetlerinde ise önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Bu da simitsonitin sodyum hidroksit çözeltilerinde seçimli olarak çözündüğünü işaret etmektedir. Diğer taraftan, stokiyometrik OH/Zn mol oranından daha düşük OH/Zn mol oranlarına sahip 1 ve 2 M NaOH derişimlerinde elde edilen çözünmeden kalan katıların $2\theta(^{\circ})=31,78$ 'de çinko oksit (ZnO) için karakteristik olan piklerden birini (Diğer önemli ZnO pikleri, numune içindeki farklı fazların pikleri ile çakışmaktadır.) içerdiği de görülmektedir. Bu durumun nedeni ilerleyen kısımlarda açıklanmaktadır (Bakınız Şekil 5.11.). Stokiyometrik OH/Zn mol oranından daha yüksek OH/Zn mol oranlarına sahip olan 3 ile 4 M NaOH derişimlerinde elde edilen çözünmemiş katıların XRD desenlerinde ise beklendiği gibi ZnO pikleri yer almamaktadır. Bunların dışında, 3 ve 4 M NaOH derişiminde elde edilen çözünmemiş katıların XRD desenlerinde, 4 M için daha yüksek şiddette olmak üzere, sulu kalsiyum zinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, JCPDS Kart no: 24-0222) fazına ait pikler ($2\theta(^{\circ})=14,22$ ve $28,62$) de görülmektedir.

Cevher numunesinin XRD deseninde gözlenen simitsonit pikleri, dört farklı NaOH derişiminde ve 90°C sıcaklıkta yapılan çözeltiye alma işlemlerinden elde edilen çözünmeden kalan katıların XRD desenlerinde gözlenmemektedir (Şekil 5.4.). Bu durum, 90°C sıcaklıkta, 1 M NaOH derişiminde bile simitsonitin tamamen çözündüğünü/dönüştüğünü düşündürmektedir. Diğer taraftan, çözünmeden kalan katıların XRD desenlerinin her birinde ZnO piklerine rastlanmaktadır. Çinko oksite ait pik şiddetlerinin, çözme işleminde kullanılan NaOH çözeltisi derişiminin artmasıyla azalma eğiliminde olduğu görülmektedir. Bunların dışında, 90°C sıcaklıktaki deneylerden elde edilen çözünmeden kalan katıların XRD desenlerinde görülen ZnO pik şiddetlerinin, 25°C sıcaklıkta elde edilenlere kıyasla daha yüksek olması, çözelti fazındaki zinkat türlerinin duraylılığının 90°C sıcaklıkta azalması ve Eşitlik 5.2.'de verilen tepkimeye göre direkt çinko oksit olarak çökmelerinden kaynaklanmaktadır (Debiemme-Chouvy ve Vedel, 1991; Uekawa ve ark., 2004; Li ve ark., 2007; Ghoshal ve ark., 2008; Jacobs ve ark., 2010; Moezzi, Cortie ve McDonagh, 2011). Bu durum ise 90°C sıcaklıkta,

25°C'ye kıyasla, daha düşük çinko çözünme oranlarının elde edilmesine sebep olmaktadır. Çinko oksit, yaklaşık olarak 14 M NaOH gibi yüksek derişimlere kadar, 20°C sıcaklıkta 100°C sıcaklığa kıyasla sodyum hidroksit çözeltilerinde daha fazla miktarda çözüldüğü Scholder ve Hendrich (1939) tarafından da bildirilmiştir. 25°C sıcaklıkta yapılan deney sonuçlarına benzer biçimde, cevher numunesinin içerdüğü kalsit, götit, kuvars ve kil mineralleri gibi diğler bileşenlerin XRD piklerinin şiddetlerinde önemli değışiklikler gözlenmemiştir.



Şekil 5.3. 25°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri



Şekil 5.4. 90°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri

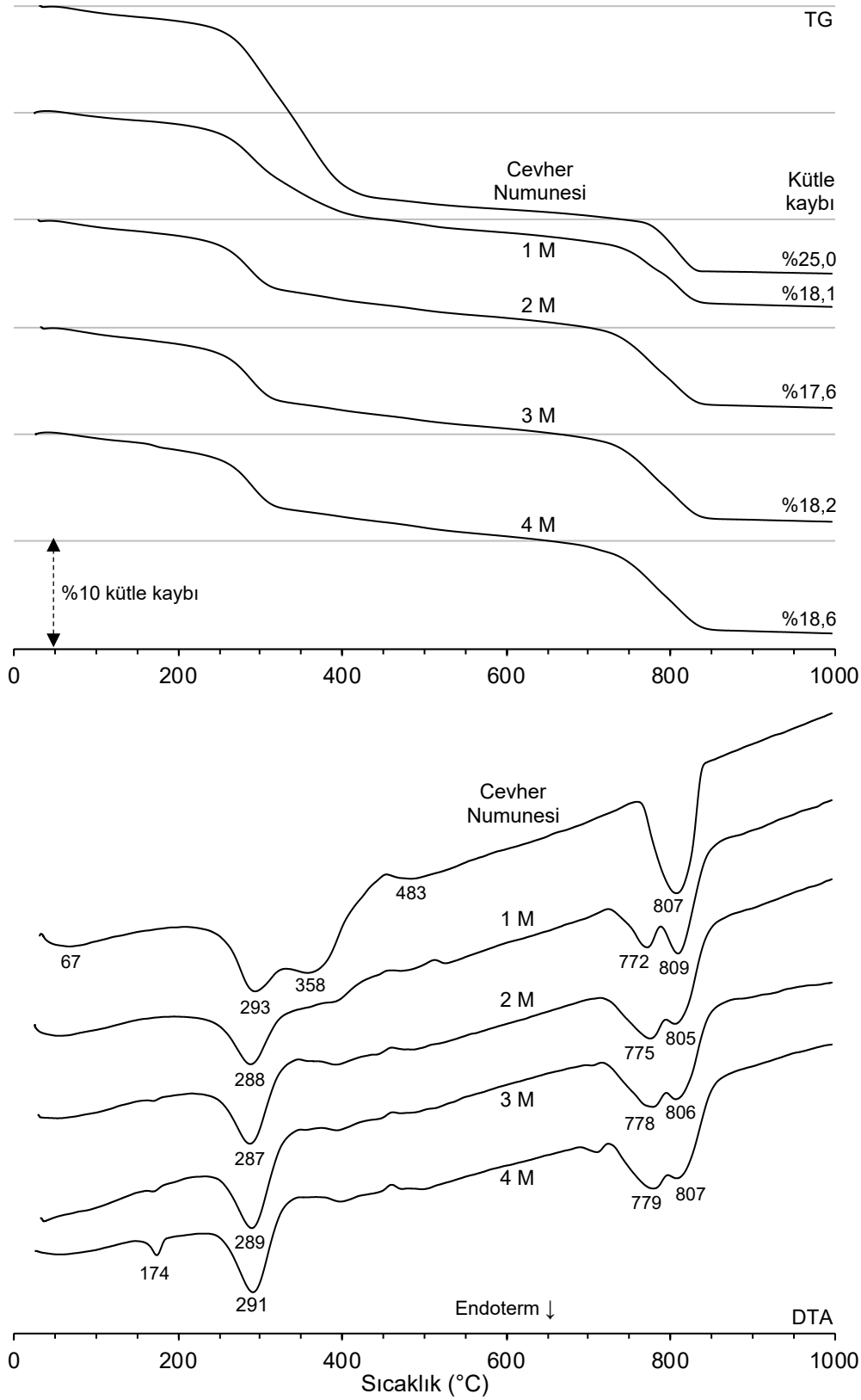
Farklı NaOH derişimleri ve çözeltili sıcaklıklarında yapılan deneyler sonrasında Pb için belirlenen çözünme oranları Çizelge 5.1.'de verilmektedir. Zhao ve Stanforth (2000) ile Ghasemi ve Azizi (2018), yaptıkları çalışmalarda, Çizelge 5.1.'deki sonuçlara benzer biçimde NaOH derişiminin artışı ve sıcaklığın artışına bağlı olarak kurşunun çözünme oranlarında artışların meydana geldiğini bildirmişlerdir. 25°C sıcaklıkta çinko için daha yüksek çözünme oranları elde edildiğinden, 25°C sıcaklıktaki 4 M NaOH çözeltilisinde çözeltiliye alma işlemi sonrasında kadmiyum (%6,9) ve alüminyumun (%0,7) da çözünme oranları belirlenmiş olup bu oranların çinko ve kurşunun çözünme oranlarına kıyasla düşük oldukları tespit edilmiştir.

Çizelge 5.1. Sodyum hidroksit derişiminin cevher numunesindeki kurşunun çözünme oranı üzerine etkisi

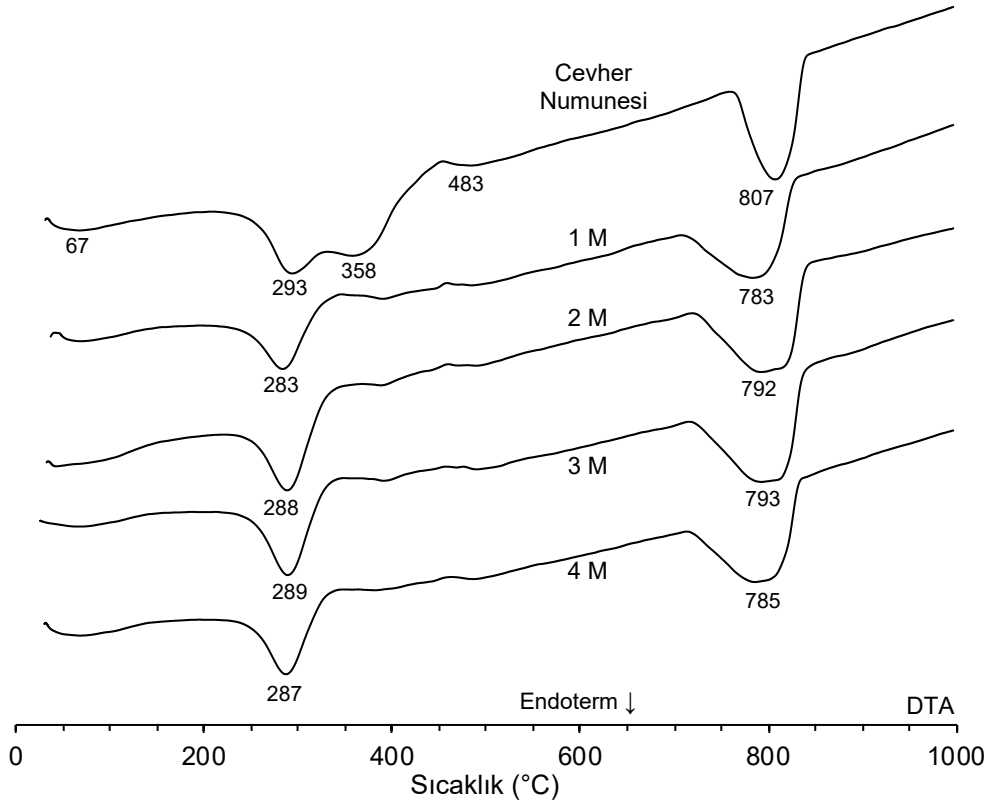
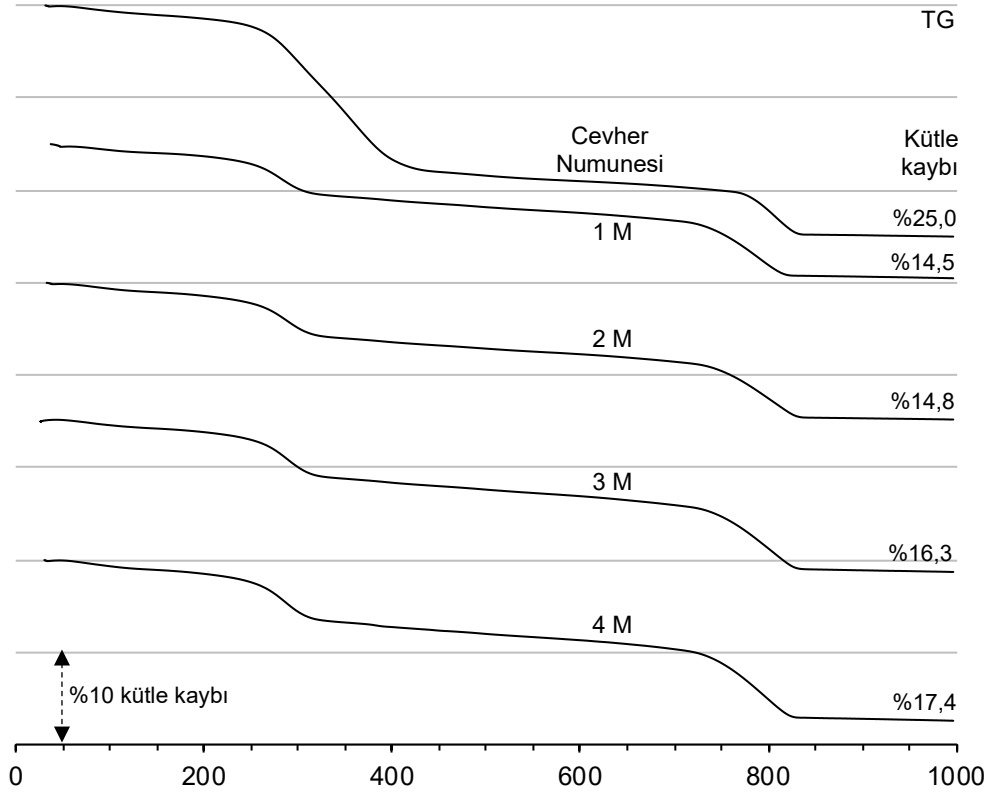
NaOH derişimi (M)	Pb çözünme oranı (%)	
	25°C	90°C
1	18,1	2,5
2	37,5	21,5
3	43,8	34,9
4	47,2	45,8

Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'da sırasıyla, 25°C ve 90°C sıcaklıklarda yapılan çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen çözünmeden kalan katıların TG/DTA eğrileri verilmektedir. Cevher numunesindeki simitsonite ait DTA eğrisinde 358°C'de gözlenen endotermik pik ile bununla ilişkili TG eğrilerinde gözlenen kütle kayıplarının davranımları ve yaklaşık olarak 290°C ile 800°C'deki, sırasıyla, götit ile kalsit fazlarına ait kalıcı endotermik bozunma pikleri, yine seçimli olarak çinko çözünmesiyle ilişkilendirilmiştir. Bununla birlikte, belirlenen XRD desenleri ile de uyumlu olarak (Şekil 5.3.), en şiddetli biçimde, 25°C sıcaklık ve 4 M NaOH koşulunda elde edilen çözünmeden kalan katının DTA eğrisinde 174°C'de görülen endotermik pik sulu kalsiyum zinkat fazı ile ilişkilidir (Zhu ve ark., 2003; Yang ve ark., 2004; Wang, Yang ve Zeng, 2008; Rubio-Caballero ve ark., 2009; Hao, Yang ve Zhao, 2014; Min ve ark., 2019). 25°C sıcaklıkta gerçekleştirilen çözme işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların desenlerinde yer alan yaklaşık 800°C'deki çift piklerin oluşumuna ilişkin sebeplerin gelecekte yapılacak daha detaylı çalışmalarıyla ortaya çıkarılması gerekmektedir.

Şekil 5.5. ve Şekil 5.6.'daki TG eğrileri incelendiğinde, 1000°C sıcaklıkta cevher numunesinde %25,0 olan kütle kaybının, 1, 2, 3 ve 4 M NaOH derişimlerinde 25°C için sırasıyla %18,1, %17,6, %18,2 ve %18,6 olduğu, 90°C için de sırasıyla %14,5, %14,8, %16,3 ve %17,4 olduğu tespit edilmiştir. Kütle kayıplarında gözlenen kaydadeğer oranlardaki azalmalar, büyük ölçüde, cevher numunesi içindeki simitsonitin çözünerek, çözme işlemi sonrasında elde edilen çözünmeyen katıların içinde bulunmamasından kaynaklanmaktadır.



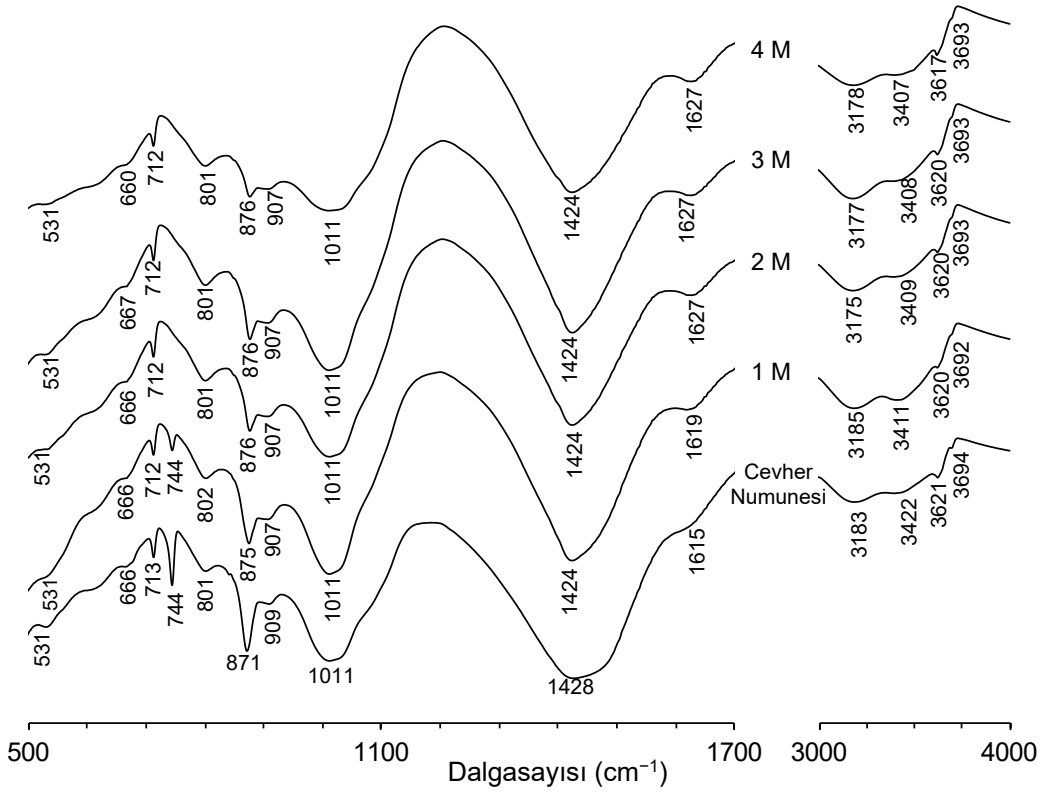
Şekil 5.5. 25°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların TG/DTA eğrileri



Şekil 5.6. 90°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların TG/DTA eğrileri

Şekil 5.7.'de yer alan 25°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemi sonrasında çözünmeden kalan katılara ilişkin

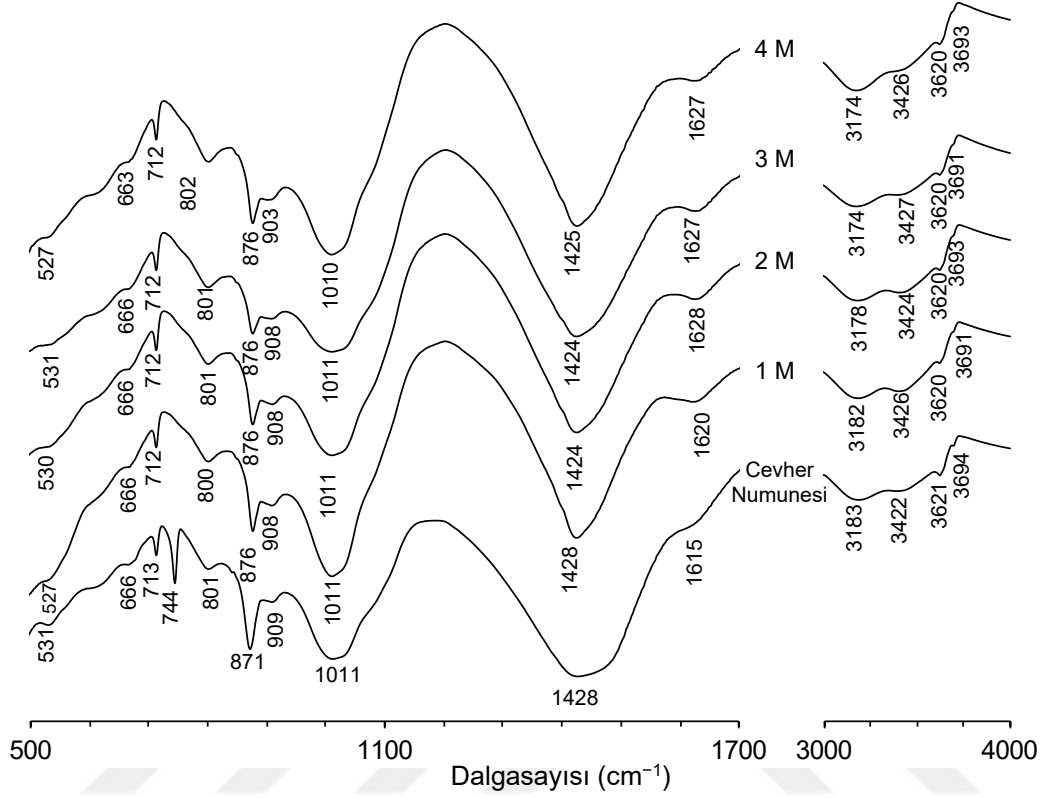
FT-IR spektrumları incelendiğinde, cevher numunesinde 744 cm^{-1} 'de görülen simitsonite ait karakteristik absorpsiyon pik şiddetinin 1 M NaOH derişiminde azaldığı, artan NaOH derişimlerinde ise neredeyse tamamen kaybolduğu gözlenmektedir. Bununla birlikte, 694, 713, 801, 871, 909, 1011, 1428, 3183, 3422, 3621 ve 3694 cm^{-1} dalgasayılarındaki dolomit, kuvars, kalsit, kil mineralleri ve götit safsızlıklarına ait absorpsiyon piklerinin şiddetlerinde önemli bir değişiklik olmadığı da görölmektedir (Şekil 5.7.).



Şekil 5.7. 25°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların FT-IR spektrumları

Şekil 5.8.'de verilen farklı derişimlere sahip 90°C sıcaklıktaki NaOH çözeltilerinde çözme işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katılara ait FT-IR spektrumları incelendiğinde 744 cm^{-1} dalgasayısındaki simitsonite ait absorpsiyon pikinin tüm NaOH derişimlerinde oluşan çözünmeyen katıların spektrumlarında yer almadığı görölmektedir. Ayrıca, 25°C 'de çözeltiliye alma sonrasında çözünmeyen katıların FT-IR spektrumlarındaki gibi 666, 801, 871, 909, 1011, 1428, 3183, 3422, 3621

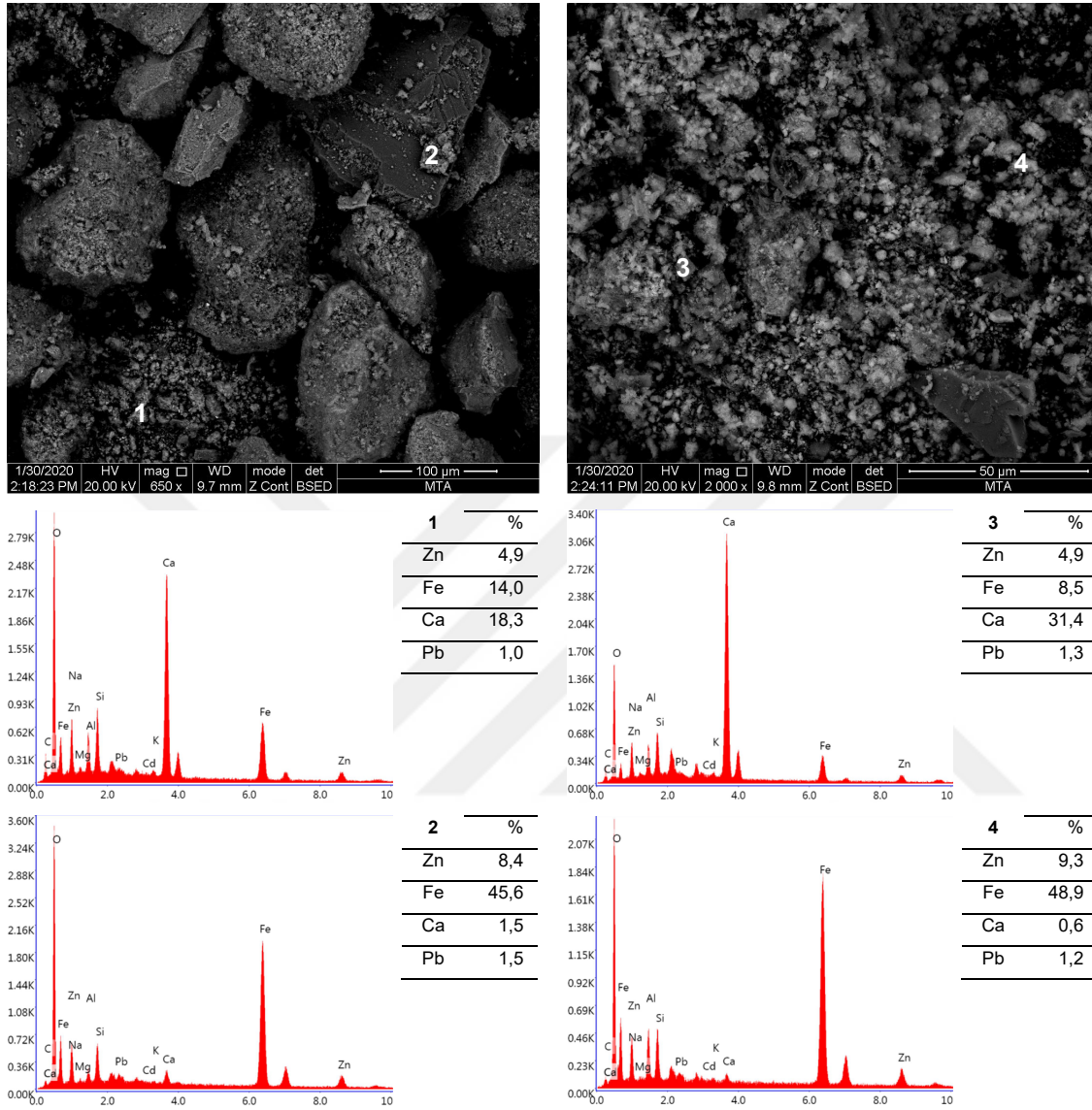
ve 3694 cm^{-1} dalga sayılarında cevher numunesi içindeki diğer minerallere ait absorpsiyon piklerinin yine büyük oranda varlıklarını korudukları görülmektedir.



Şekil 5.8. 90°C sıcaklıktaki farklı derişimlere sahip sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiliye alma işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların FT-IR spektrumları

Şekil 5.9.'da, çinko çözünmesi açısından optimum sıcaklık ve NaOH derişimi olarak kabul edilebilecek, 25°C sıcaklıktaki 3 M NaOH çözeltilisinde çözeltiliye alma sonrasında oluşan çözünmeden kalan katının SEM görüntüsü ile EDS analiz sonuçları verilmektedir. SEM görüntülerine bakıldığında, orijinal numunede olduğu gibi tanelerin köşeli ve belirsiz şekillere sahip oldukları görülmektedir. Çözeltiliye alma sonrasında çözünmeden kalan katının çeşitli noktalarında yapılan EDS analizlerine bakıldığında ise numunede götit, kalsit, kuvars ve kil minerallerinin içerdikleri Fe, Ca, Si ve Al bileşenleri dikkati çekmekle birlikte çinkonun da kalan katı içinde bulunduğu görülmektedir. XRD analizinde (Şekil 5.3.), bu numune içinde simitsonit veya çinko oksit bulunmadığı belirlenmiş olmakla birlikte, EDS analizlerinde çinko bulunması, cevher numunesi içindeki kalsit, götit ve kil minerallerinin çinko içerdiğini ve bu nedenle de cevher

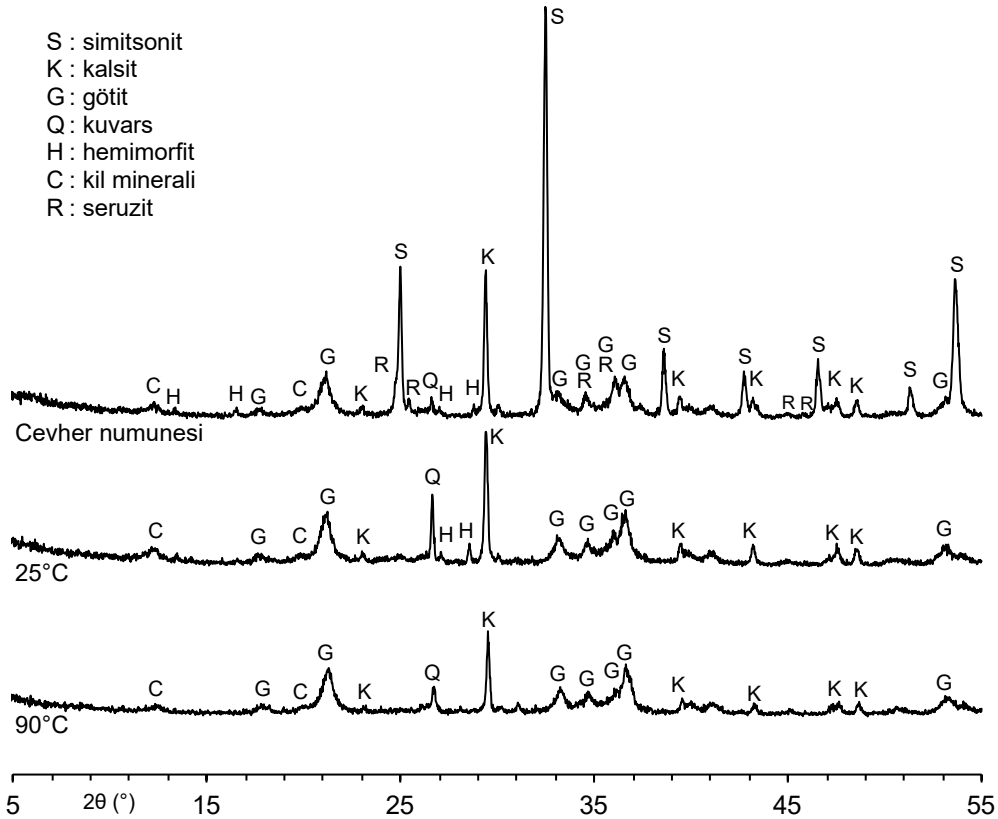
numunesindeki çinkonun tamamının sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak çözeltiliye alınmasının mümkün olmayacağını işaret etmektedir.



Şekil 5.9. 25°C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip NaOH çözeltilisinde çözeltiliye alma sonrasında çözünmeden kalan katının SEM görüntüsü ve EDS analiz sonuçları

Bu tez çalışmasında kullanılan simitsonit cevher numunesindeki çinkonun tümüyle çözeltili fazına alınıp alınamayacağını belirlenmesine yönelik bilgi edinmek amacıyla, sabit karıştırma süresi (1 saat) ve katı/sıvı oranında (0,15 g/mL), 25°C ve 90°C’de oldukça yüksek (8 M) sodyum hidroksit derişimindeki çözeltilerde de çözeltiliye alma deneyleri gerçekleştirilmiştir. 25°C sıcaklıkta yapılan deney sonrasında çinko ve kurşun için elde edilen çözünme oranı değerleri sırasıyla %78,5 ve %58,2 iken 90°C sıcaklıkta ulaşılan değerler

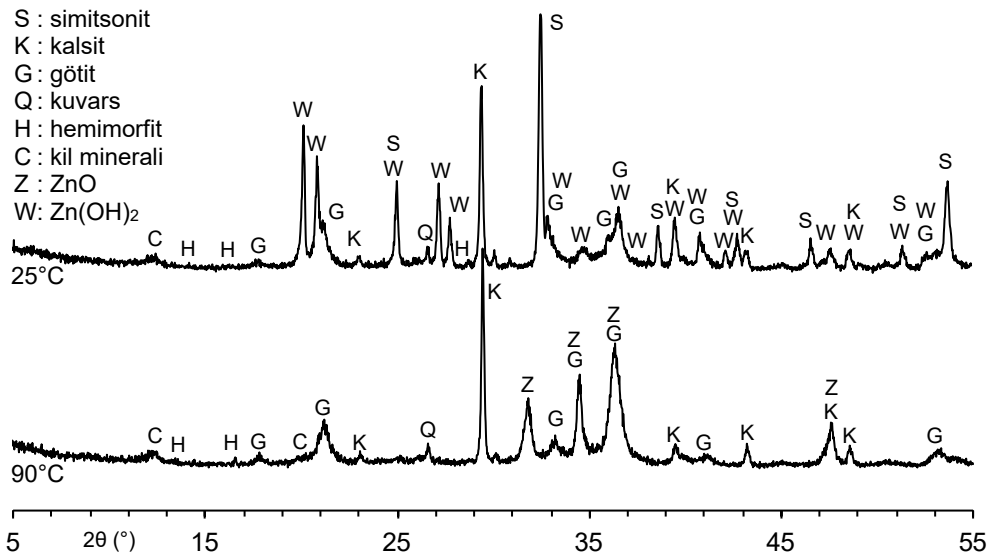
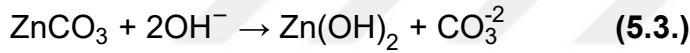
sırasıyla %87,4 ve %66,2 olmaktadır. Şekil 5.10.'da 25°C ile 90°C sıcaklıklardaki 8 M derişime sahip NaOH çözeltilerinde yapılan çözündürme işlemleri sonrasında kalan katıların XRD desenleri verilmektedir. Cevher numunesinin XRD deseninde yer alan simitsonit piklerinin her iki sıcaklıkta yapılan çözme işlemleri sonrasında kalan katıların desenlerinde yer almadığı görülmektedir. Kalsit, götit, kuvars ve kil mineralleri gibi diğer safsızlıkların pik şiddetlerinde ise ciddi değişimlerin olmadığı görülmüştür. 25°C sıcaklıktaki 4 M NaOH çözeltisinde çözündürme sonrası çözünmeden kalan katının XRD deseninde (Şekil 5.3.) gözlenen sulu kalsiyum zinkat fazına ait piklerin Şekil 5.10.'daki desenlerde gözlenmemesi, 8 M gibi oldukça yüksek NaOH derişimlerinde sulu kalsiyum zinkat fazının bozunmasından ve/veya oluşmamasından kaynaklanmaktadır (Wang, 1990).



Şekil 5.10. Belirtilen sıcaklıklardaki 8 M derişime sahip NaOH çözeltilerinde yapılan çözeltiye alma işlemleri sonrasında oluşan çözünmeden kalan katıların XRD desenleri

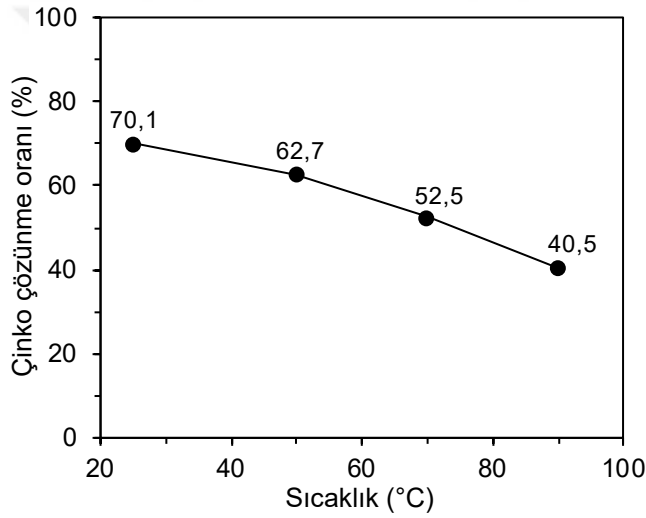
25°C sıcaklıktaki 1 M ve 2 M NaOH çözeltilerinde çözme sonrası çözünmeyen katıların XRD desenlerindeki (Şekil 5.3.) ZnO piklerinin kaynağını belirlemeye yönelik olarak 25°C ve 90°C sıcaklıktaki 1 M NaOH çözeltilerinde çözme işlemleri

gerçekleştirilmiş, ancak bu kez çözünmeyen katılar oluşması muhtemel Zn(OH)_2 fazının bozunarak $\text{Zn(OH)}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta G^0_{\text{tepkime}}: -1,7 \text{ kJ/mol}$; Moezzi, Cortie ve McDonagh, 2011) tepkimesi uyarınca ZnO 'ya dönüşmesini (Dirkse, 1971; Nicholas, Franks ve Ducker, 2012; Yang ve Xiang, 2013; Top ve Çetinkaya, 2015) önlemek amacıyla oda sıcaklığında kurutulmuş ve XRD analizleri (Şekil 5.11.) daha sonra yapılmıştır. Şekil 5.11.'de, 25°C sıcaklıktaki deney sonrası çözünmeyen katının deseninde yüksek şiddette Zn(OH)_2 (JCPDS Kart no: 38-0385) pikleri görülmektedir. Bu durum, cevherin içerdiği simitsonitin, farklı tepkimeler yoluyla (örneğin Eşitlik 5.3. ve/veya Eşitlik 5.4.) çinko hidroksite dönüştüğünü göstermekte ve 1 M NaOH derişiminde elde edilen çinko çözünme oranının düşük değerde olmasını açıklamaktadır (Usui, 2009; Giannakoudakis, Arcibar-Orozco ve Bandosz, 2015). 90°C sıcaklıkta yapılan deney sonrasında çözünmeyen XRD deseninde ise çinko hidroksit piklerine değil çinko oksit (ZnO , JCPDS Kart no: 36-1451) piklerine rastlanmakta, bu durum da önceki paragraflarda açıklandığı üzere çözelti fazındaki zinkatın çinko oksite dönüşmesinden (Eşitlik 5.2.) kaynaklanmaktadır.



Şekil 5.11. Belirtilen sıcaklıklardaki 1 M derişime sahip NaOH çözeltiğinde yapılan çözeltiye alma işlemleri sonrasında oluşan ve oda sıcaklığında kurutulmuş çözünmeden kalan katıların XRD desenleri

Çözelti sıcaklığının çinko çözünmesi üzerine etkileri önceki paragraflarda açıklanmış olmakla birlikte 25°C ve 90°C çözelti sıcaklıkları arasında yer alan 50°C ve 75°C için de aynı sabit koşullarda (karıştırma süresi: 1 saat, katı/sıvı oranı: 0,15 g/mL) ve optimum olarak seçilmiş 3 M derişimindeki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonrasında, beklendiği gibi, sıcaklık artışının çözünmüş zinkat türlerinin katı çinko oksite dönüşümlerini desteklemesi dolayısıyla, artan NaOH çözelti sıcaklıklarında azalan çinko çözünme oranı değerlerine ulaşılmıştır (Şekil 5.12.). Kurşun çözünme oranlarının ise sıcaklık artışıyla bir miktar azaldığı Çizelge 5.2.'den görülmektedir.



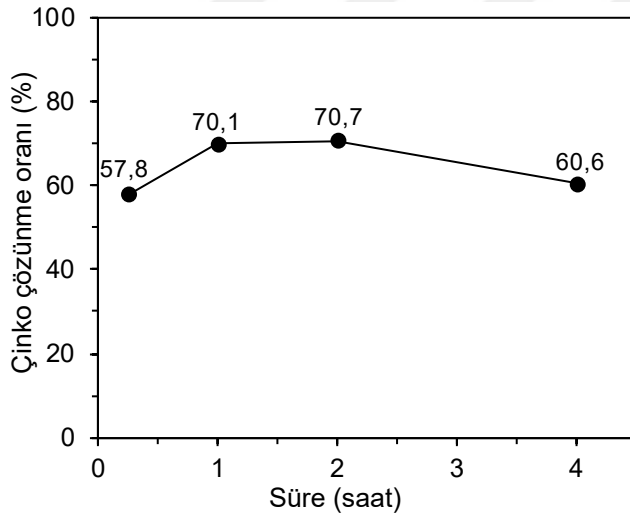
Şekil 5.12. 3 M derişime sahip farklı sıcaklıklardaki NaOH çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen çinko çözünme oranları

Çizelge 5.2. 3 M derişime sahip farklı sıcaklıklardaki sodyum hidroksit çözeltilerinde çözeltiye alma işlemleri sonrasında elde edilen kurşun çözünme oranları

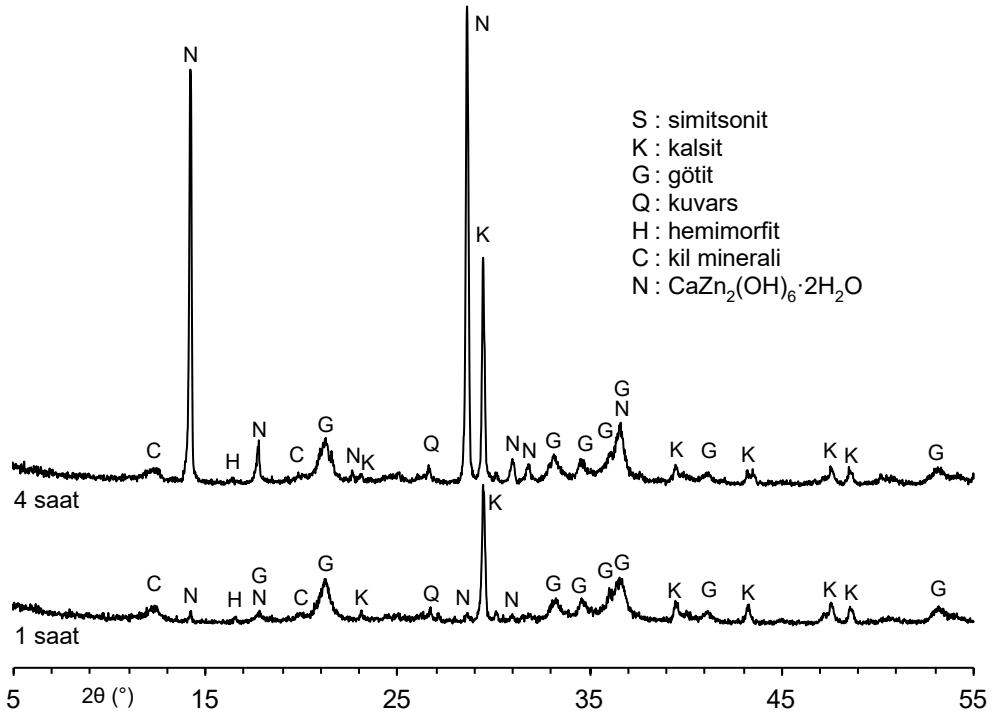
Sıcaklık (°C)	Pb çözünme oranı (%)
25	43,8
50	42,0
70	38,0
90	34,9

Karıştırma süresinin çinko çözünme oranına olan etkisini incelemek amacıyla, optimum olarak seçilen 25°C sıcaklığa sahip 3 M derişimindeki NaOH

  zeltisinde (katı/sıvı oranı: 0,15 g/mL) 0,25, 1, 2 ve 4 saat s relerde çözeltiye alma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.13.'te sunulan çinko çözünme oranlarına bakıldığında, 0,25 saatlik karıştırma süresi sonrasında %57,8 olan çinko çözünme oranı, s renin 1 saate çıkarılmasıyla %70,1'e ve 2 saate çıkarılmasıyla da çok az bir artışla %70,7'ye yükselmektedir. Karıştırma süresi 4 saate çıkarıldığında ise çinko çözünme oranı kayda değer bir oranda azalarak %60,6 olmakta, bu durum ise 4 saat karıştırma süresi sonrasında çözünmeden kalan katının içinde sulu kalsiyum zinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fazı oluşumundan kaynaklanmaktadır ( ekil 5.14.). Benzer bir sonuç Kumaş, Ehsani ve Obut (2020) tarafından yapılan ve ana safsızlığı dolomit olan ve az miktarda kalsit içeren bir simitsonit cevherinin (%24,22 ZnO, %10,09 CaO, %6,38 MgO) sodyum hidroksit çözeltisinde çözündürülmesi sırasında da elde edilmiş ve 25 C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip NaOH çözeltisinde yapılan çözme işleminde karıştırma süresi 2 saatten 4 saate çıkarıldığında çinko çözünme oranı sulu kalsiyum zinkat oluşumu sebebiyle %68,2'den %63,0'a gerilemiştir. Karıştırma süresine bağlı olarak elde edilen kurşun çözünme oranları ise  izelge 5.3.'te sunulmuştur.



Şekil 5.13. 25 C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip NaOH çözeltisinde farklı karıştırma süreleri sonrasında elde edilen çinko çözünme oranları



Şekil 5.14. 25°C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip sodyum hidroksit çözeltisinde 1 ve 4 saat karıştırma süresi sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri

Çizelge 5.3. 25°C sıcaklıktaki 3 M derişime sahip sodyum hidroksit çözeltisinde farklı karıştırma süreleri sonrasında elde edilen kurşun çözünme oranları

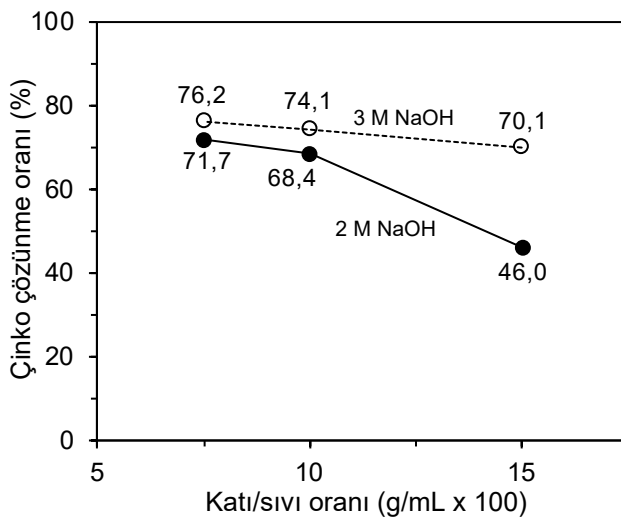
Süre (saat)	Pb çözünme oranı (%)
0,25	47,7
1	43,8
2	43,6
4	42,9

Katı/sıvı oranının (0,075, 0,10 ve 0,15 g kuru katı/mL çözelti) çinko çözünme oranı üzerindeki etkileri, sabit 25°C sıcaklık ve 1 saat karıştırma süresinde, incelenirken iki farklı durum göz önüne alınmıştır. Birinci durumda, katı/sıvı oranı artırılırken 2 ve 3 M derişimlere sahip sabit hacimdeki NaOH çözeltilerine eklenen numune miktarı artırılmıştır. Dolayısıyla, katı/sıvı oranının artışı ile çözünme oranı üzerinde etken parametrelerden biri olan OH/Zn mol oranı azalmaktadır. Bu durum için 0,075, 0,10 ve 0,15 g/mL katı/sıvı oranlarında gerçekleştirilen deneylerde, 2 M NaOH çözelti derişimi için OH/Zn mol oranları, sırasıyla, 7,4, 5,6 ve 3,7 olmakta iken 3 M NaOH çözelti derişimi için 11,2, 8,4 ve 5,6 olmaktadır. İkinci durumda ise katı/sıvı oranı artırılırken hacmi sabit ancak artan

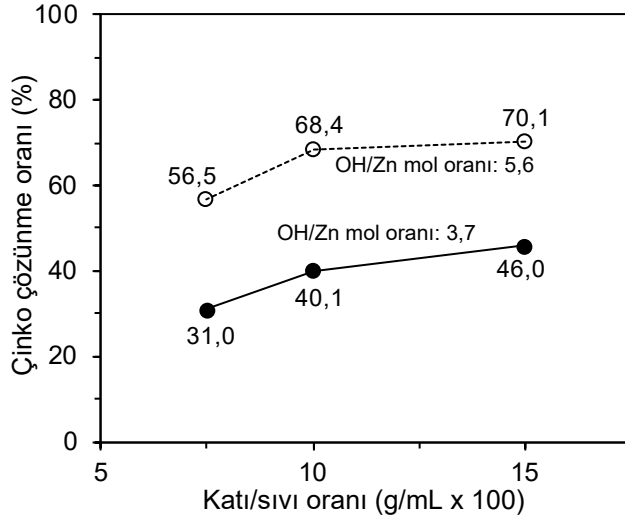
derişimlerdeki NaOH çözeltilerine yine eklenen numune miktarı artırılmıştır. Burada, artan NaOH derişimleri, OH/Zn mol oranı sabit kalacak (3,7 ve 5,6) biçimde seçilmiştir. Bu durum için ise 0,075, 0,10 ve 0,15 g/mL katı/sıvı oranlarında gerçekleştirilen deneylerde, 3,7 OH/Zn mol oranı için NaOH çözelti derişimleri, sırasıyla, 1,0, 1,35 ve 2,0 olmakta iken 5,6 OH/Zn mol oranı için 1,5, 2,0 ve 3,0 olmaktadır.

Birinci durumda gerçekleştirilen deneylerde çinko çözünme oranlarının, azalan OH/Zn mol oranları sebebiyle, sürekli bir biçimde azaldığı görülmektedir (Şekil 5.15.). 3 M NaOH derişiminde, çalışılan OH/Zn mol oranlarının daha yüksek olmasından dolayı, 2 M NaOH derişimine göre daha yüksek çinko çözünme oranı değerleri elde edilmektedir. İkinci durumda gerçekleştirilen deneyler sonucunda ise çinko çözünme oranlarının sürekli olarak arttığı görülmektedir (Şekil 5.16.). 5,6 OH/Zn mol oranında, daha yüksek NaOH derişimlerinde çalışıldığından, daha yüksek çinko çözünme oranı değerleri elde edilmektedir.

Çizelge 5.4.'teki farklı katı/sıvı oranlarında ulaşılan kurşun çözünme oranları incelendiğinde, katı/sıvı oranı artışı ile sabit NaOH derişimlerinde (birinci durum) kurşun çözünme oranı değerlerinin, çinkoda olduğu gibi, azaldığı görülmektedir. İkinci durum için, sabit 3,7 OH/Zn mol oranında katı/sıvı oranının artışı kurşun çözünme oranını bir miktar düşürmekte iken sabit 5,6 OH/Zn mol oranında kurşun çözünme oranındaki düşüş oldukça az olmaktadır.



Şekil 5.15. Birinci durumda katı/sıvı oranının çinko çözünme oranı üzerine etkileri

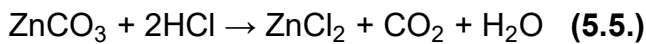


Şekil 5.16. İkinci durumda katı/sıvı oranının çinko çözünme oranı üzerine etkileri

Çizelge 5.4. Katı/sıvı oranının kurşun çözünme oranı üzerine etkileri

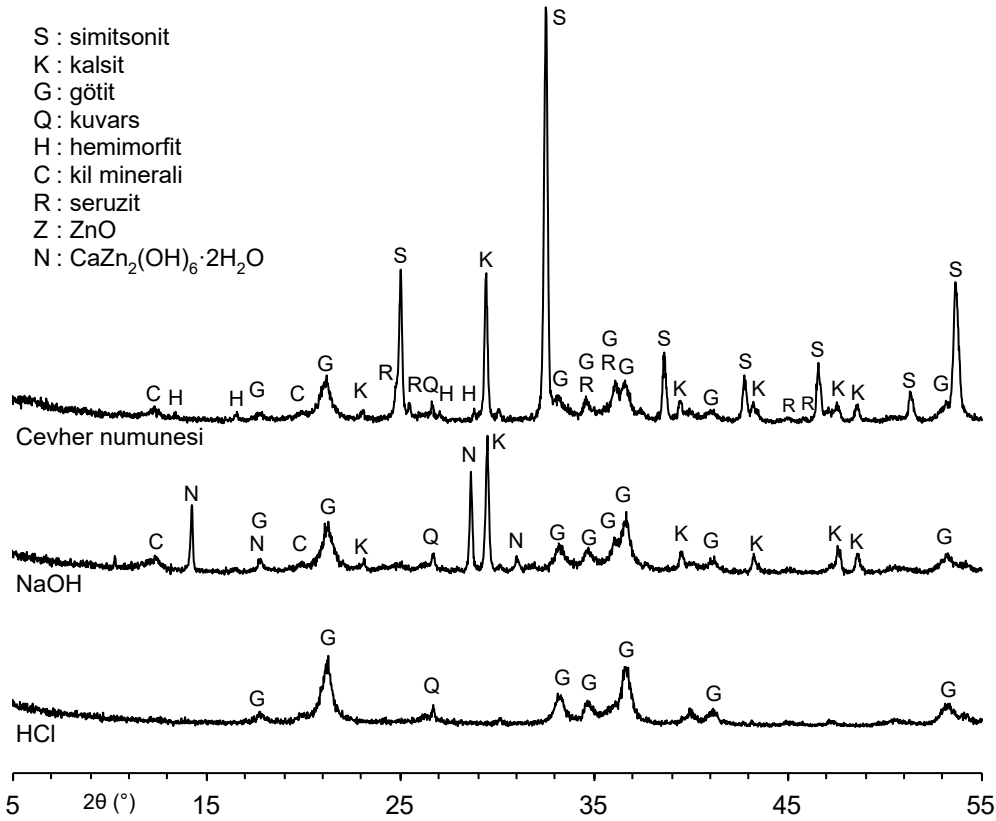
Katı/sıvı oranı (g/mL x 100)	Pb çözünme oranı (%)			
	Sabit NaOH derişiminde		Sabit OH/Zn oranında	
	2 M	3 M	3,7	5,6
7,5	48,7	52,5	41,1	44,6
10	44,8	47,6	40,2	44,8
15	37,5	43,8	37,5	43,8

Cevher numunesinin asidik bir çözeltideki davranımını gözlemlemek ve özellikle %100 çinko çözünme oranı değerine asidik koşullarda ulaşıp ulaşılamayacağını görmek amacıyla 25°C sıcaklığa sahip yaklaşık 4 M derişimindeki hidroklorik asit (HCl) çözeltisinde (HCl/Zn mol oranı: 9,1) bir çözeltiye alma deneyi (karıştırma süresi: 1 saat ve katı/sıvı oranı: 0,15 g/mL) gerçekleştirilmiş ve 4 M HCl ve 4 M NaOH kullanılarak 25°C'de gerçekleştirilen çözme deneyleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri de Şekil 5.17.'de topluca verilmiştir. HCl çözeltisinde simitsonitin çözünmesine ilişkin genel çözünme tepkimesi Eşitlik 5.5.'te verilmektedir.



Şekil 5.17.'deki çözünmeden kalan katıların XRD desenleri incelendiğinde HCl ile çözeltiye alma deneyi sonucunda numunedeki simitsonit ve kalsite ait piklerin

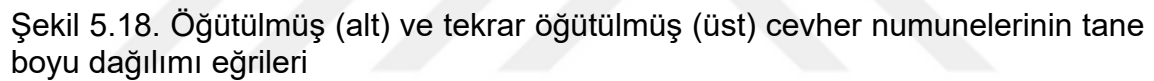
tamamen kaybolduğu, kil minerallerine ait pik şiddetlerinin gözlenemeyecek ölçüde azaldığı, ancak kuvars ve götit piklerinin varlıklarını önemli ölçüde korudukları görülmektedir. HCl ile çözeltiye alma işlemi sonrasında ulaşılan çinko ve kurşun çözünme oranı değerleri sırasıyla %93,3 ve %81,1'dir. %100 çinko çözünme oranı değerine asit liçi sonrasında yine ulaşılammış olup burada ise çözünmeden kalan çinkonun büyük ölçüde götit fazıyla ilişkili olduğu sonucu çıkarılabilmektedir. Simitsonit içeren çinko cevherlerindeki çinkonun, simitsonit dışında götit, dolomit, kalsit ve kil mineralleri ile ilişkili olduğuna dair çok sayıda literatür çalışmasının olduğu görülmektedir (Whittaker ve Zabinski, 1981; Rosenberg ve Champness, 1989; Borg ve ark., 2003; Hitzman ve ark., 2003; Boni ve ark., 2009a,b; Coppola ve ark., 2009; Mondillo ve ark., 2011; Boni ve ark., 2013; Santoro ve ark., 2014; Paradis ve ark., 2015; Choulet ve ark., 2016; Arfè ve ark., 2017; Balassone ve ark., 2017).



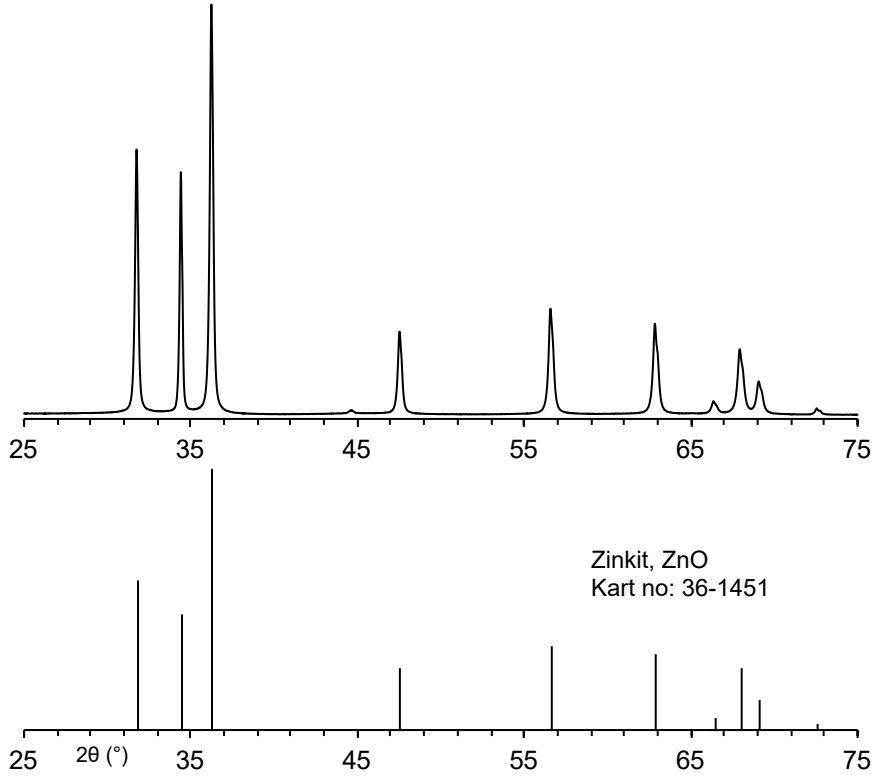
Şekil 5.17. 25°C sıcaklıktaki 4 M derişime sahip HCl ve NaOH çözeltilerinde yapılan çözme işlemleri sonrasında çözünmeden kalan katıların XRD desenleri

Tane boyunun, NaOH çözeltilisindeki çinko çözünme oranına olan etkisini belirlemek amacıyla, kullanılan öğütülmüş cevher numunesi tekrar öğütülerek

Şekil 5.18. Öğütülmüş (alt) ve tekrar öğütülmüş (üst) cevher numunelerinin tane boyu dağılımı eğrileri

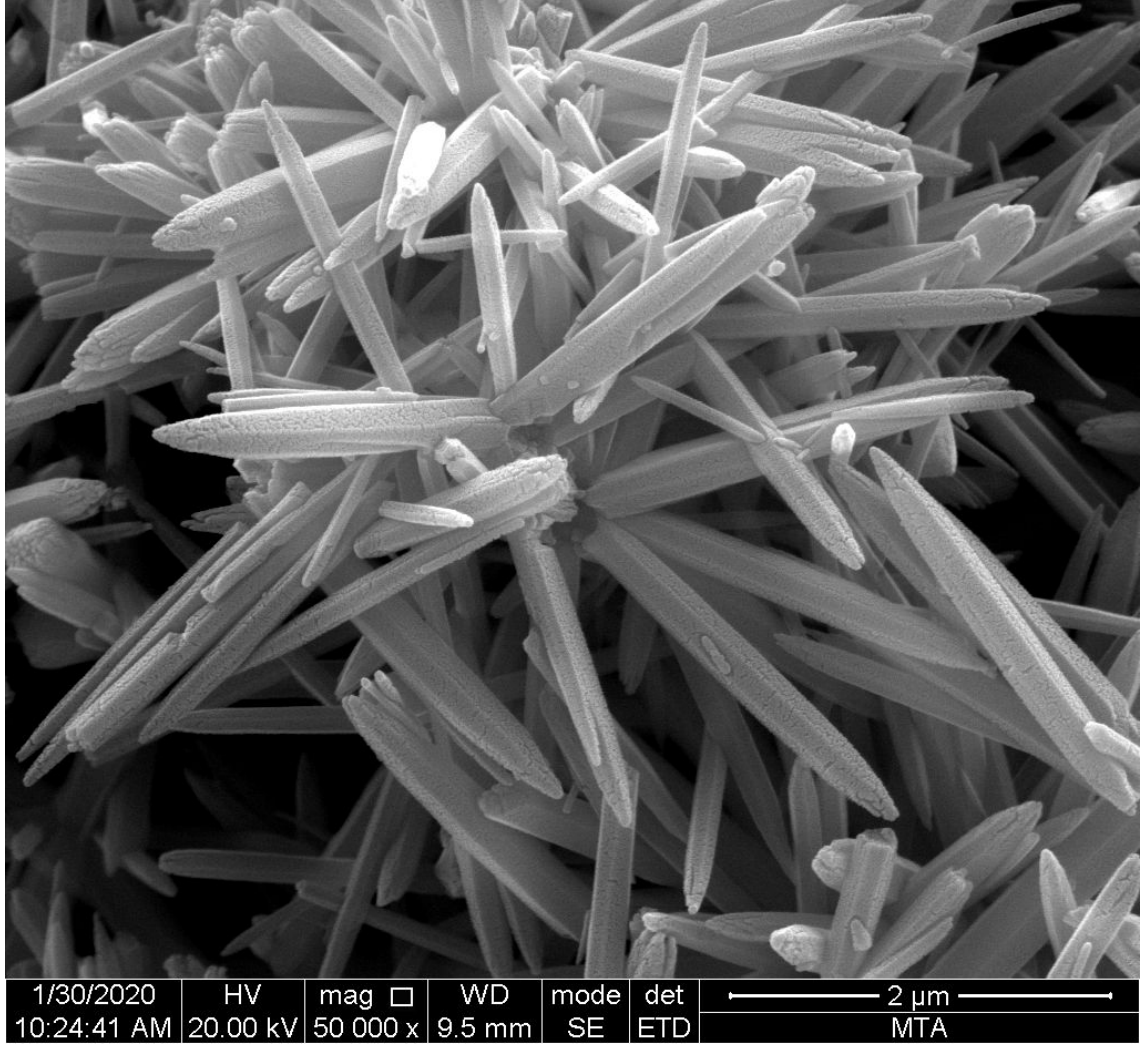


Burada, kıyaslama ve bilgi toplamak amacıyla, Kumaş (2020)'in çalışmasında yer alan derişik sülfürik asit çözeltisi kullanarak çinko çöktürme yöntemi, tek bir deneysel koşul için bu tez çalışması kapsamında da denenmiştir. Çöktürme deneyinde, 3 M NaOH çözeltisinde cevher numunesinin çözündürülmesiyle elde edilen yüklü çözeltiden alınan 120 mL çözeltiye, içindeki harcanmamış sodyum hidroksiti nötrleştirecek kadar (≈ 6 mL) derişik sülfürik asit çözeltisi karıştırma varlığında doğrudan ilave edilmiştir. 1 saat süreyle karıştırmayı takiben gerçekleştirilen katı/sıvı ayrımı, yıkama ve kurutma işlemleri sonrasında elde edilen katı çökeltiye kimyasal, XRD (Panalytical Empyrean, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu) ve SEM analizleri uygulanmıştır. Ana safsızlığı dolomit olan bir simitsonit cevherinin 3 M NaOH çözeltisinde çözündürülmesi yoluyla elde edilen yüklü çözeltiye derişik H_2SO_4 ekleyerek katı çinko oksit çökeltisi elde eden Kumaş (2020)'in çalışmasında olduğu gibi, bu çalışmada da elde edilen katı çökelti kristalin haldeki çinko oksittir (Şekil 5.19.).



Şekil 5.19. Cevher numunesinin 3 M derişime sahip sodyum hidroksit çözeltisinde çözündürülmesiyle elde edilen yüklü çözeltiye derişik sülfürik asit ilavesiyle oluşan katı çökeltinin XRD deseni

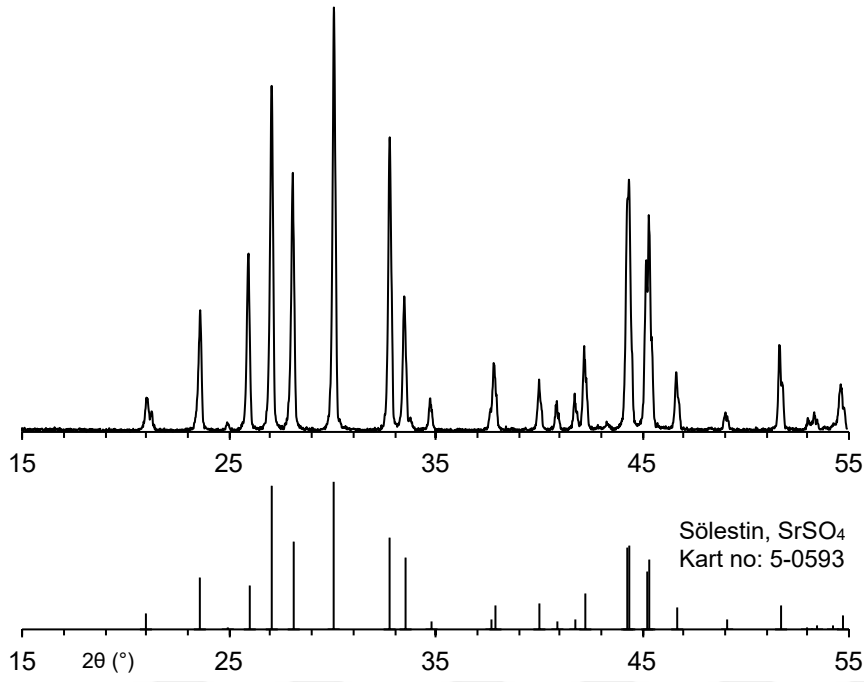
Şekil 5.20.'deki SEM görüntüsünde, çöken katı çinko oksitin, farklı uzunluk ve çap değerlerine sahip, çubuk şekilli ve serbest tanelerden oluştuğu görülmektedir. Çökeltinin çinko ile kurşun içerikleri sırasıyla %78,0 ve %2,8 olarak belirlenmiş olup bunlara göre hesaplanan çinko ile kurşun çöktürme verimleri ise %97,0 ve %66,2'dir. Kumaş (2020)'nin çalışmasında çinko çöktürme verimi biraz daha düşük (%93,4) olmakla birlikte çökelti çinko tenörü (%80,0) daha yüksektir. Çöktürme verimleri ve tenör değerleri arasındaki farklılıkların çözelti içerisinde bulunan çözünmüş türlerin tipi ve miktarları ile ilgili oldukları düşünülmekte olup bu durumun ayrı olarak yapılacak detaylı çöktürme çalışmalarıyla aydınlatılabileceği öngörülmektedir.



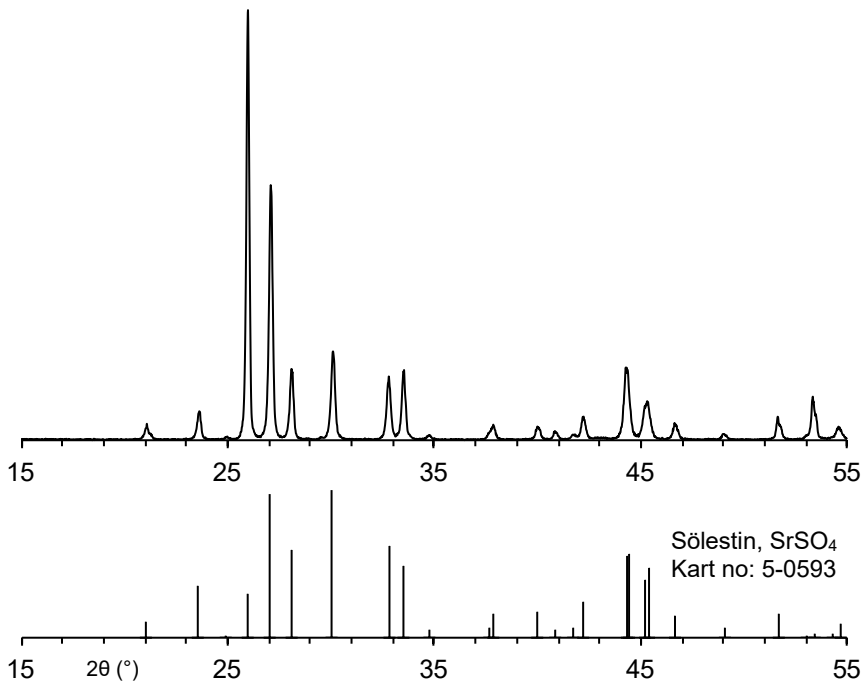
Şekil 5.20. Cevher numunesinin 3 M derişime sahip sodyum hidrokşit çözeltilisinde çözündürölmesiyle elde edilen yüklü çözeltiliye derişik sülfürik asit ilavesiyle oluşan katı çökeltinin SEM görüntüsü

5.2.Doğrudan Dönüşüm Deneyleri

Doğrudan dönüşüm deneylerinde detaylı olarak test edilen ilk malzeme olan reaktif kalite stronsiyum sülfat (Carlo Erba, minimum 99% SrSO_4)'ın XRD deseni (Şekil 5.21.) 5-0593 no'lu kartta yer alan desenle yüksek derecede uyumluluk göstermektedir. Doğrudan dönüşüm deneylerinde test edilen diğler stronsiyumlu malzeme $>96\%$ SrSO_4 tenöründeki doğal sölestin konsantresi olup bu malzemenin XRD deseninin (Şekil 5.22.) de pik şiddetlerindeki farklılıklar dışında 5-0593 no'lu standart kart ile uyumlu olduğı görölmektedir.

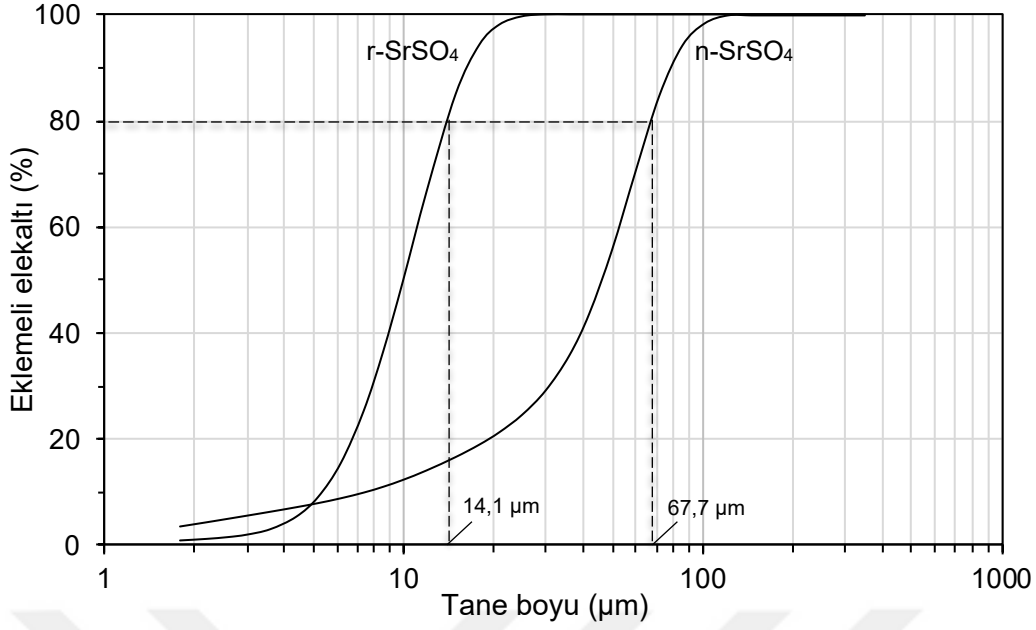


Şekil 5.21. Reaktif kalite stronsiyum sülfat (r-SrSO₄)'ın XRD deseni



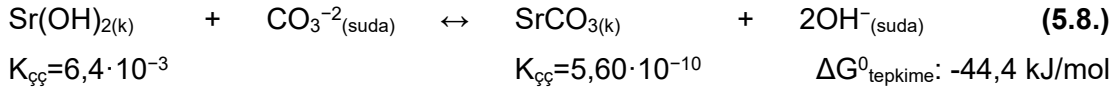
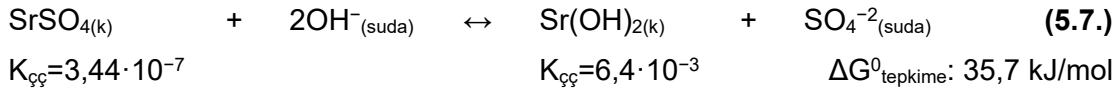
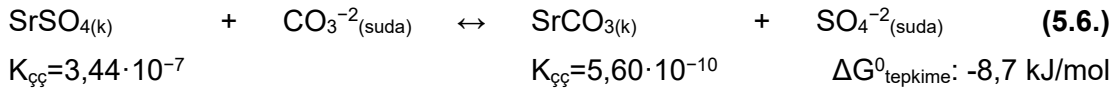
Şekil 5.22. Sölestin konsantresi (n-SrSO₄)'nin XRD deseni

Şekil 5.23.'te kullanılan reaktif kalite stronsiyum sülfat ve konsantre sölestinin tane boyu dağılımı eğrileri verilmektedir. Şekil 5.23.'e göre reaktif kalite stronsiyum sülfat ve konsantre sölestinin %80'nin geçtiği elek açıklıkları sırasıyla 14,1 ve 67,7 µm olup reaktif kalite stronsiyum sülfat, konsantre sölestine göre oldukça ince tane boyuna ve tane boyu dağılımına sahiptir.

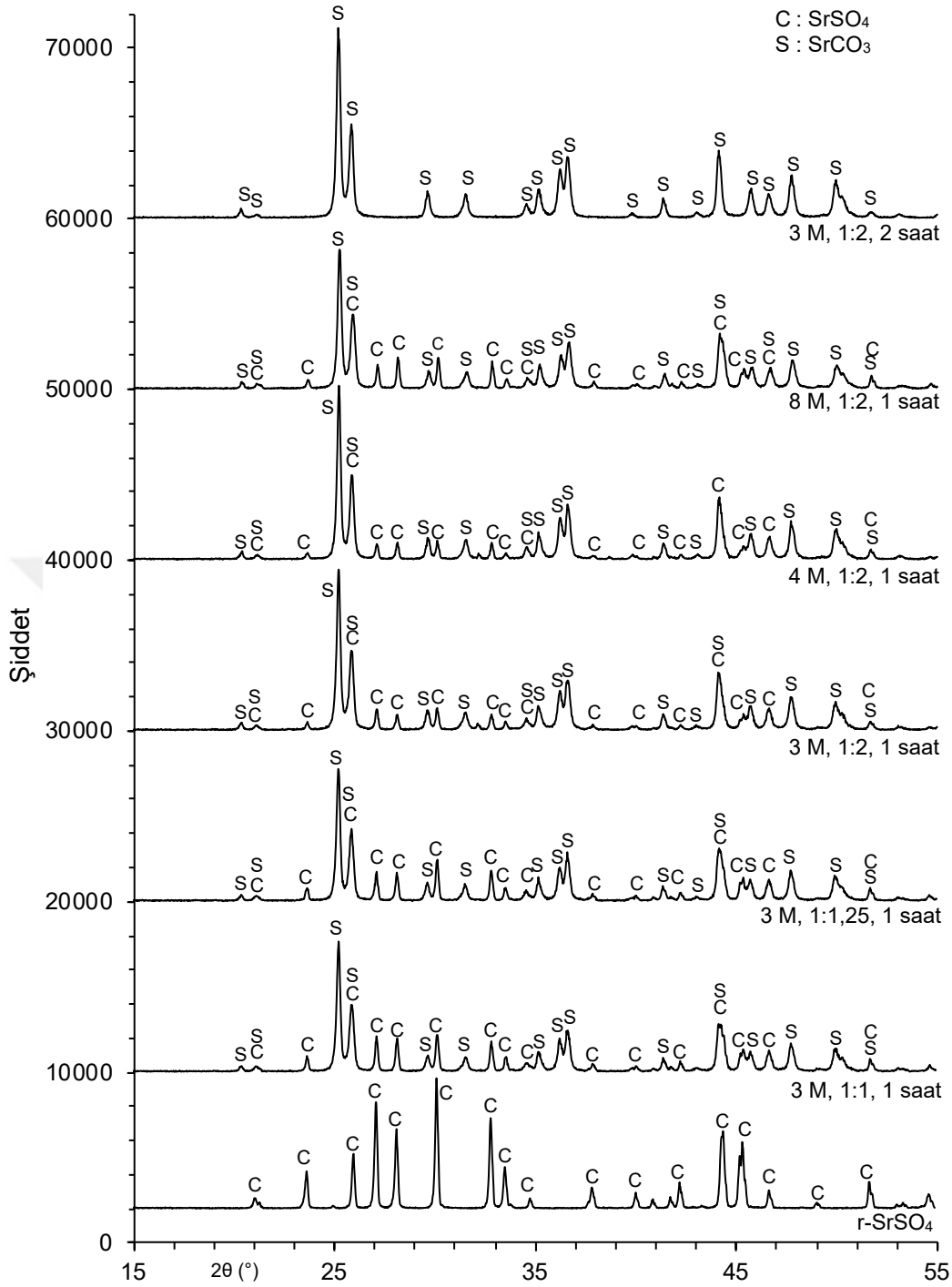


Şekil 5.23. r-SrSO₄ ile n-SrSO₄'ün tane boyu dağılımı eğrileri

Reaktif kalite stronsiyum sülfat kullanılarak farklı NaOH derişimleri, farklı r-SrSO₄:CO₃⁻² mol oranları ve karıştırma sürelerinde yapılan doğrudan dönüşüm deneyleri sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri Şekil 5.24.'te verilmektedir. Şekil 5.24. incelendiğinde tüm koşullarda gerçekleştirilen doğrudan dönüşüm deneyleri sonrasında oluşan dönüşmüş katıların XRD desenlerinde stronsiyum karbonat (stronsiyanit, SrCO₃, JCPDS Kart no: 5-0418) piklerine rastlanmaktadır. Dolayısıyla, çalışılan her koşulda yüklü çözeltiye beslenen katı SrSO₄ fazı, Bölüm 3.2.'de de bahsedildiği gibi Eşitlik 5.6.'da verilen tepkime uyarınca, beklenildiği üzere, katı SrCO₃ fazına dönüşmektedir. Dönüşüm işleminde stronsiyum sülfatın önce stronsiyum hidroksite daha sonra da stronsiyum karbonata dönüşebileceği öngörülse de stronsiyum hidroksitin büyük değerdeki çözünürlük çarpımı ile Eşitlik 5.7.'nin büyük değerdeki pozitif serbest enerji değişimi değeri, dönüşümün büyük olasılıkla direkt olarak stronsiyum sülfattan stronsiyum karbonata doğru gerçekleştiğini işaret etmektedir. Doğrudan dönüşüm işleminde reaktif kalite stronsiyum hidroksit kullanımı durumunda stronsiyum karbonata dönüşümün mümkün olduğu da Eşitlik 5.8.'den görülebilmektedir. Tez kapsamında yararlanılan tüm serbest enerji değişim ve çözünürlük çarpımı değerleri Barin (1995), Liu, Zhao ve Zhao (2010) ve Free (2013)'den alınmıştır.



Sodyum hidroksit derişimi 3 M olan çözeltide çözme sonrasında elde edilen yüklü çözeltiliye 1:1, 1:1,25 ve 1:2 r-SrSO₄:CO₃⁻² mol oranlarında katı r-SrSO₄ eklenip 1 saat karıştırma yapıldığında, oluşan dönüşmüş katıların XRD desenlerinde (Şekil 5.24.) r-SrSO₄:CO₃⁻² mol oranının 1:1'den 1:2'ye doğru gidişiyile, bir başka ifadeyle de yüklü çözeltideki CO₃⁻² miktarının çözeltiliye ilave edilen SrSO₄ miktarına göre artışıyla, beklendiği gibi, yaklaşık olarak 2θ(°)=23,6, 27,0, 28,0, 30,0, 32,8, 33,5, 37,8 ve 42,2'de bulunan SrSO₄'e ait pik şiddetlerinin azaldığı, buna karşın yaklaşık olarak 2θ(°)=20,3, 25,2, 29,6, 31,5, 35,1, 36,2, 36,6, 47,7 ve 50,0'da bulunan SrCO₃'e ait pik şiddetlerinin arttığı gözlenmektedir. Kullanılan başlangıç NaOH çözelti derişimi 4 M veya 8 M olduğu durumlarda elde edilen dönüşmüş katıların XRD desenlerinin, başlangıç derişimi 3 M olan çözelti kullanımı sonrasında elde edilen dönüşmüş katının XRD desenine benzer olduğu, ancak SrCO₃'e ait pik şiddetlerinin 4 M derişimi için 8 M derişime göre biraz daha yüksek olduğu görülmektedir. Başlangıç derişimi 3 M olan çözeltide, r-SrSO₄:CO₃⁻² mol oranı 1:2 ve karıştırma süresi 2 saat olduğunda ise elde edilen dönüşmüş katının XRD deseninde hiçbir stronsiyum sülfat pikine rastlanılmaması, yüklü çözeltiliye eklenen SrSO₄'ün hemen hemen tümünün SrCO₃'e dönüştüğünü işaret etmekte olup dönüşmüş katı miktarlarına bakıldığında da çözelti fazına önemli miktarlarda stronsiyum kaybı olmadığı görülmüştür.



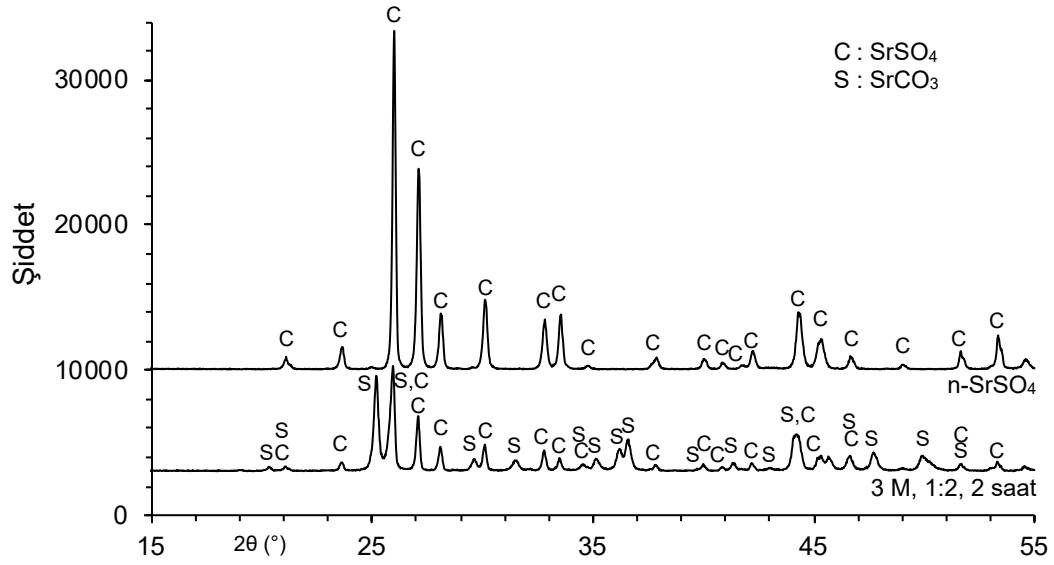
Şekil 5.24. Reaktif kalite stronsiyum sülfat kullanılarak farklı başlangıç NaOH derişimleri, r-SrSO₄:CO₃⁻² mol oranları ve süre koşullarında yüklü çözelti ile karıştırma sonrası elde edilen katıların XRD desenleri

SrCO₃'e en iyi dönüşümün gözlemlendiği r-SrSO₄/3M/1:2/2saat numunesinin çinko ve kurşun içerikleri, sırasıyla, %0,65 ve %0,79 olarak belirlenmiştir. Bu koşulda elde edilen dönüşmüş SrCO₃ katısı ile çözelti fazından uzaklaşan çinko ve kurşun oranları da sırasıyla %0,8 ve %18,6 olarak hesaplanmıştır. Bunlara göre, bu

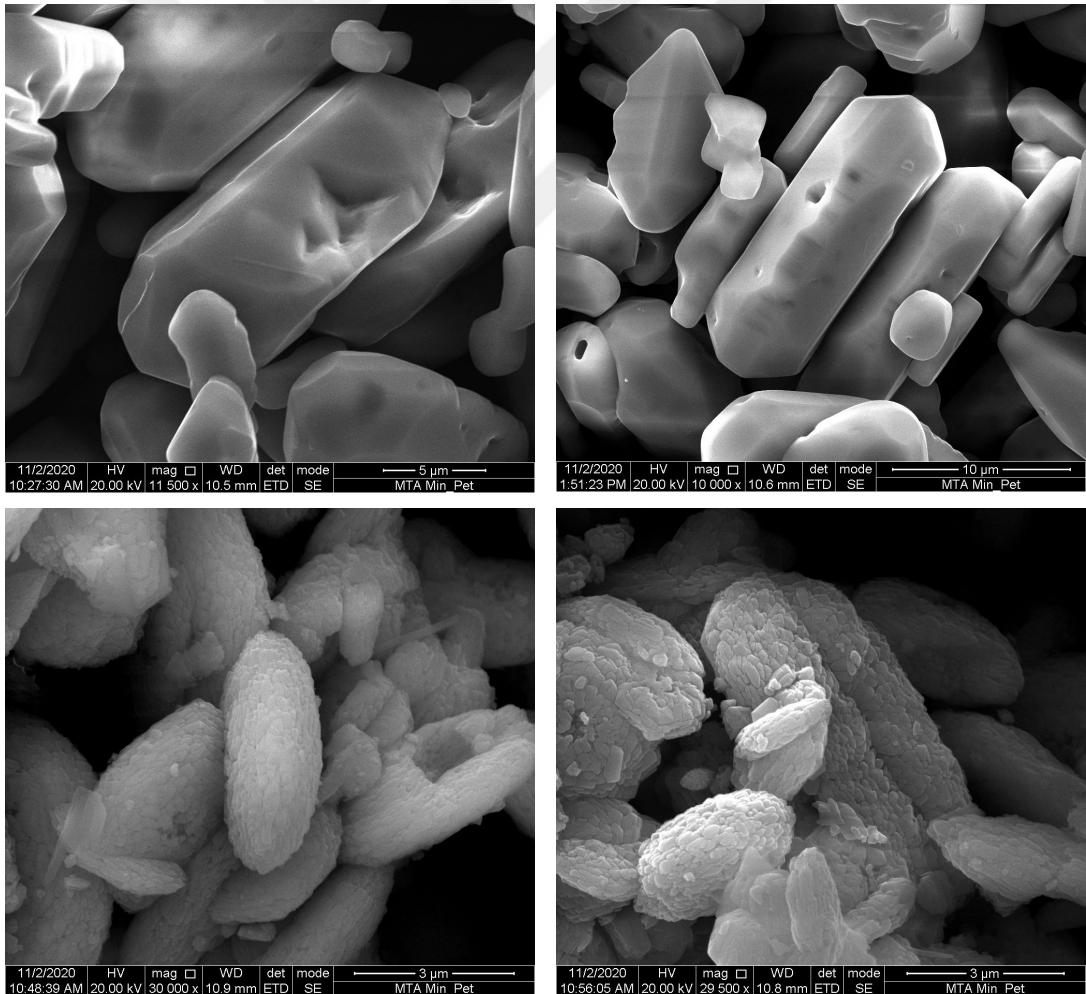
koşulda gerçekleştirilen dönüşüm prosesinde, istenildiği zaman, hem yüklü çözeltideki çözünmüş karbonat ticari değeri olan katı stronsiyum karbonat olarak kazanılabilecek hem de yüklü çözeltideki çözünmüş çinko büyük oranda kaybedilmeden daha sonraki kazanım proses(ler)ine gönderilebilecektir. $r\text{-SrSO}_4/4\text{M}/1:2/1\text{saat}$ ve $r\text{-SrSO}_4/8\text{M}/1:2/1\text{saat}$ koşullarında gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen kısmen dönüşmüş katılarla çözelti fazından uzaklaşan çinko ile kurşun oranları ise sırasıyla %1,0 ile %8,3 ve %0,4 ile %1,4'tür. Bunlara istinaden, doğrudan dönüşüm prosesi ile simitsonit cevherlerinin sodyum hidroksit çözeltilerinde çözündürülmesi sonrasında oluşan yüklü çözelti kullanılarak cevher zenginleştirme teknikleriyle elde edilen sölestin konsantreleri ticari öneme sahip stronsiyum karbonata dönüştürülebilecek olup bu durum hem simitsonit hem de sölestin cevherlerinin işlenmesine yönelik literatürde yer almayan yeni bir yol oluşturacaktır.

Sölestin konsantresi kullanılan deneyde ($n\text{-SrSO}_4/3\text{M}/1:2/2\text{saat}$), reaktif kalite stronsiyum sülfat ($r\text{-SrSO}_4/3\text{M}/1:2/2\text{saat}$) kullanılan deneye kıyasla SrCO_3 'e dönüşümün daha düşük oranlarda gerçekleşmesi (Şekil 5.24. ve Şekil 5.25.), $r\text{-SrSO}_4$ numunesinin tane boyunun (d_{80} : 14,1 μm) $n\text{-SrSO}_4$ numunesinin tane boyuna (d_{80} : 67,7 μm) göre daha ince olması ile ilişkilendirilmiştir. İnce tane boyundaki sölestinin, doğrudan dönüşüm yoluyla, sodyum karbonat çözeltilerinde stronsiyum karbonata dönüşümünün iri tane boyundaki sölestine kıyasla daha hızlı olduğu Iwai ve Toguri (1989), Carrillo-Pedroza, Uribe-Salas ve Castillejos-Escobar (1995) ile Bingol, Aydoğan ve Gültekin (2010) tarafından deneysel olarak da gösterilmiştir.

Şekil 5.26.'da kullanılan $r\text{-SrSO}_4$ ile $r\text{-SrSO}_4/3\text{M}/1:2/2\text{saat}$ koşulunda tümüyle dönüşüm sonrasında elde edilen SrCO_3 dönüşmüş katısının SEM görüntüleri verilmektedir. Ortorombik sistemde kristallenen reaktif kalite stronsiyum sülfat iri ve serbest tanelerden oluşan kristalin bir yapı sergilerken dönüşüm sonucu oluşan ve yine ortorombik sistemde kristallenen stronsiyum karbonatın, stronsiyum sülfattan çözünme-çökme yoluyla oluştuğu düşünüldüğü için (Castillejos-Escobar, de la Cruz-Del Bosque ve Uribe-Salas, 1996), stronsiyum sülfat tanelerinin şekillerine benzeyen tanelerden oluştuğu görülmektedir.



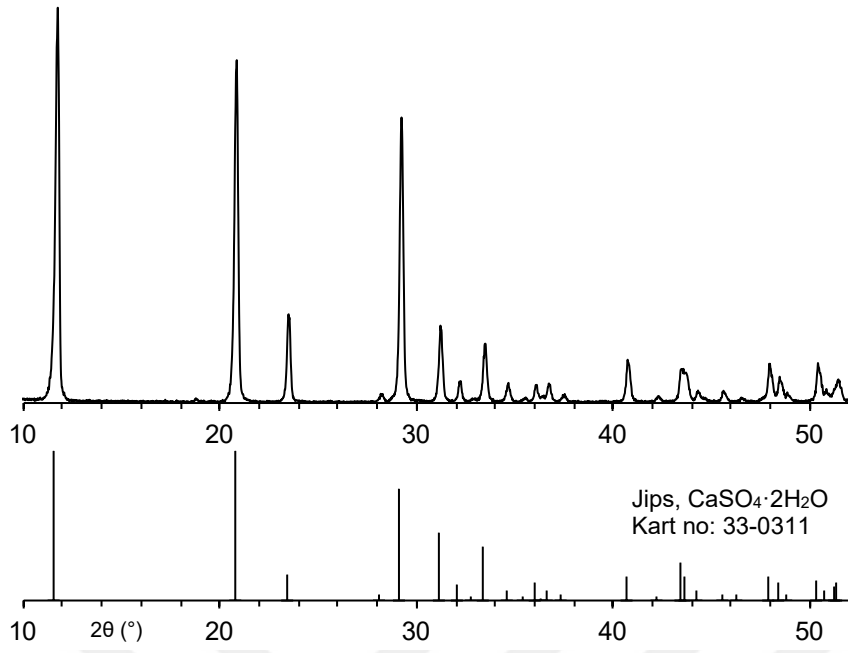
Şekil 5.25. Sölestin konsantresi kullanılarak 3 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 n-SrSO₄:CO₃²⁻ mol oranı ve 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katının XRD deseni



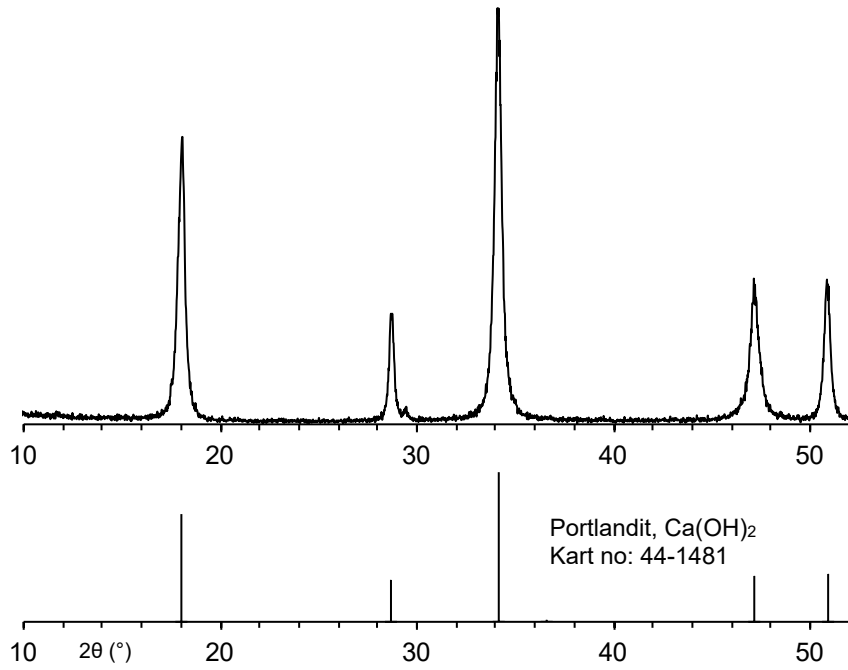
Şekil 5.26. r-SrSO₄ (üst sıra) ile r-SrSO₄/3M/1:2/2saat koşulunda elde edilen katının (alt sıra) SEM görüntüleri

Stronsiyum içeren sülfatlı katıların kullanıldığı dönüşüm deneylerinde, SrSO_4 ($K_{\text{çç}}=3,44 \cdot 10^{-7}$) katısı CO_3^{-2} içeren alkali ortamda SrCO_3 ($K_{\text{çç}}=5,60 \cdot 10^{-10}$) katısına, bu iki katının çözünürlük çarpımları arasındaki yüksek fark nedeniyle, Eşitlik 5.6. uyarınca dönüşmektedir (Kobe ve Deiglmeier, 1943; de Buda, 1987; Iwai ve Toguri, 1989; Carrillo-Pedroza, Uribe-Salas ve Castillejos-Escobar, 1995; Castillejos-Escobar, de la Cruz-Del Bosque ve Uribe-Salas, 1996; Chen ve Zhu, 2000; Lide, 2010). Burada, yüklü çözelti, çözünmüş karbonat (CO_3^{-2}) anyonunun yanında hem hidroksil (OH^-) hem de zinkat (örneğin $\text{Zn}(\text{OH})_4^{-2}$) anyonlarını da içermekte, ancak $\text{SrZn}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve/veya $\text{Sr}_2\text{Zn}(\text{OH})_6$ (Scholder ve Weber, 1933; Stahl ve Jacobs, 1997a; Stahl ve Jacobs, 1998a) gibi sulu ve/veya susuz stronsiyum zinkat katılarına dönüşüm gözlenmemektedir. Sulu ve/veya susuz stronsiyum zinkat katılarına ilişkin literatürde herhangi bir çözünürlük çarpımı değerine rastlanmadığından, muhtemel bu dönüşüm hakkında herhangi başka bir değerlendirme yapılamamaktadır. Amonyaklı çözücüler ve çinko içerikli beslemeler kullanılarak elde edilen yüklü çözeltilerden $\text{Sr}(\text{OH})_2$ kullanılarak stronsiyum zinkat ($\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eldesine ilişkin bir çalışma (Yue ve ark., 2018a) patent literatüründe yer almaktadır. Ancak, böyle bir stronsiyum zinkat bileşiğine ilişkin literatürde herhangi bir bilgiye rastlanılmamaktadır.

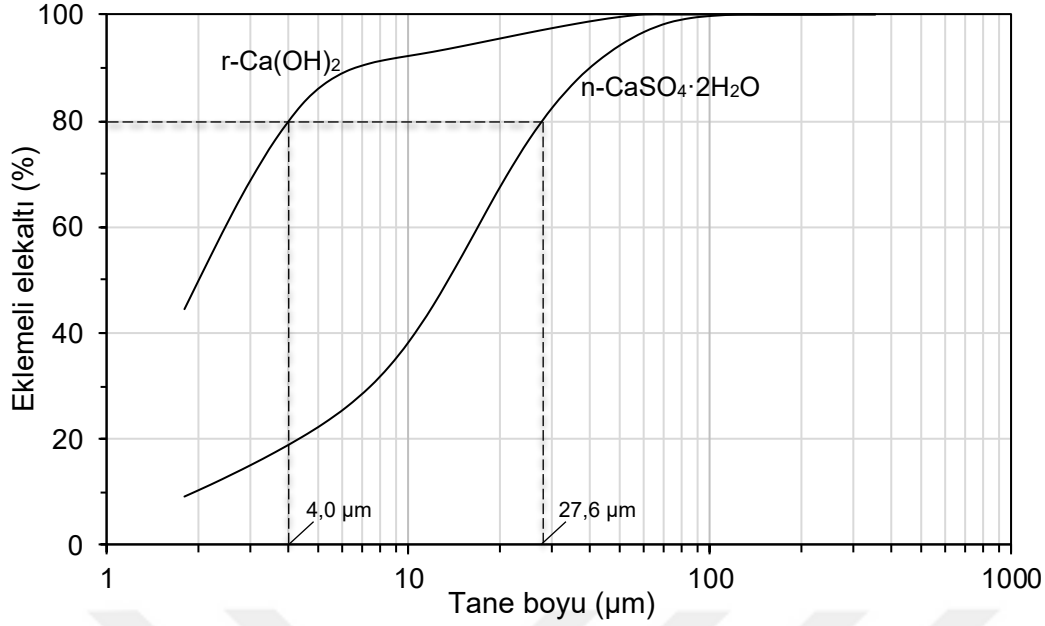
Doğrudan dönüşüm deneylerinde detaylı olarak ikinci sırada test edilen malzemeler ise kalsiyum içerikli saf jips el örneği ($>95\% \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve reaktif kalite kalsiyum hidroksit (Merck, minimum $96,0\% \text{Ca}(\text{OH})_2$)'tir. Şekil 5.27.'ye bakıldığında saf jips el örneği ($n\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) XRD deseninin 33-0311 no'lu kartta yer alan standart jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) deseniyle hemen hemen tümüyle uyumlu olduğu görülmektedir. Reaktif kalite kalsiyum hidroksit ($r\text{-Ca}(\text{OH})_2$) XRD deseninin (Şekil 5.28.) de hem pik şiddetleri hem de pik açı değerleriyle birlikte tümüyle 44-1481 no'lu kartta yer alan portlandit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) deseniyle uyduğu görülmektedir. Şekil 5.29.'da doğrudan dönüşüm deneylerinde kullanılan jips el örneği ve reaktif kalite kalsiyum hidroksitin tane boyu dağılımı eğrileri verilmekte olup bu malzemelerin 80 'nin geçtiği elek açıklıkları sırasıyla $27,6$ ve $4,0 \mu\text{m}$ 'dir.



Şekil 5.27. Jips el örneği (n-CaSO₄·2H₂O)'nin XRD deseni



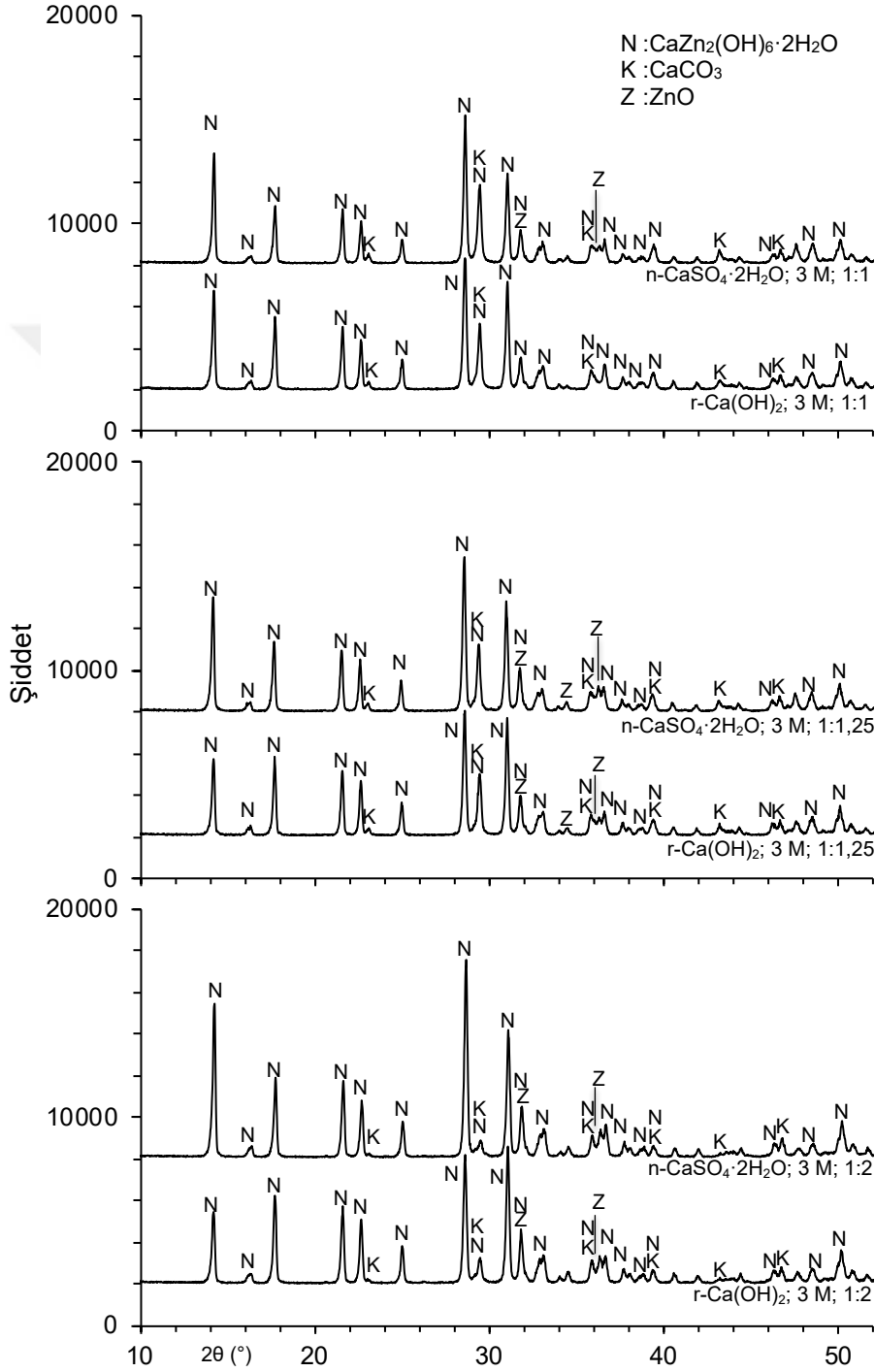
Şekil 5.28. Reaktif kalite kalsiyum hidroksit (r-Ca(OH)₂)'in XRD deseni



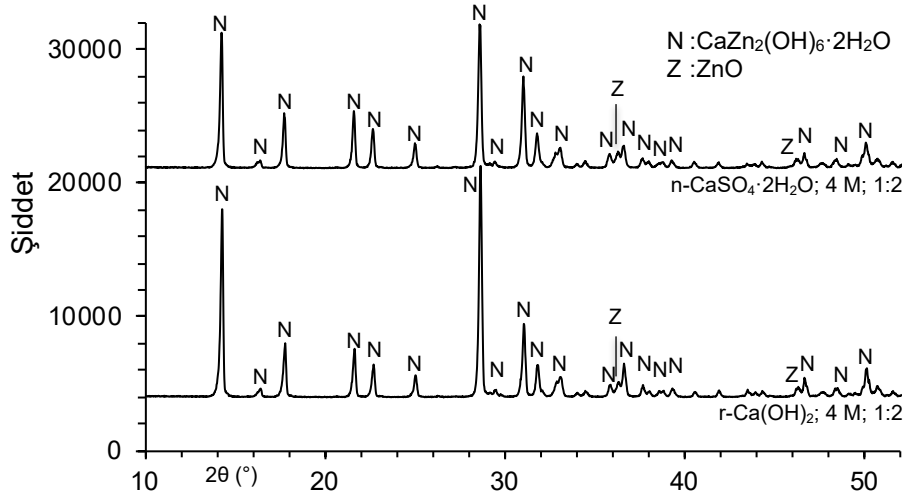
Şekil 5.29. n-CaSO₄·2H₂O ile r-Ca(OH)₂'nin tane boyu dağılımı eğrileri

Jips el örneği ve reaktif kalite kalsiyum hidroksit kullanılarak 3 M başlangıç NaOH derişimi, 1 saat karıştırma süresi ve 1:1, 1:1,25 ve 1:2 Ca-içeren katı:CO₃⁻² mol oranlarında yapılan doğrudan dönüşüm deneyleri sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri Şekil 5.30.'da verilmektedir. Elde edilen tüm desenlerde yaklaşık olarak 2θ(°)=14,22, 17,71, 21,57, 22,64, 24,98, 28,61, 31,00 ve 31,78'de bulunan şiddetli pikler, dönüşmüş katıların içindeki baskın fazın sulu kalsiyum zinkat (CaZn₂(OH)₆·2H₂O) olduğunu göstermektedir. Daha düşük şiddetlerdeki kalsite (örneğin 2θ=29,44°) ve çinko oksite (örneğin 2θ=36,28°) ait pikler de dönüşmüş katılar içinde düşük miktarlarda kalsit ve çinko oksit varlığını göstermektedir. Ca-içeren katı malzeme başına yüklü çözeltideki çözünmüş karbonat miktarının artışıyla, dönüşmüş katıların desenlerinde yer alan CaZn₂(OH)₆·2H₂O fazına ait pik şiddetlerinde artış olmakta iken CaCO₃ ve ZnO fazlarına ait pik şiddetlerinde azalma görülmektedir. Bu ise artan CO₃⁻² miktarıyla daha saf CaZn₂(OH)₆·2H₂O katısının elde edilebileceğini işaret etmektedir. Bununla birlikte, Şekil 5.30.'dan, n-CaSO₄·2H₂O kullanımıyla elde edilen dönüşmüş katıların desenlerinde yer alan CaZn₂(OH)₆·2H₂O'ya ait pik şiddetlerinin, r-Ca(OH)₂ kullanımındaki kıyasla, genel olarak daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu durum, başlangıç derişimi 4 M NaOH olan çözelti kullanıldığında tersine dönmekte ve r-Ca(OH)₂ kullanılan durumda elde edilen dönüşmüş katıların desenlerindeki CaZn₂(OH)₆·2H₂O'ya ait XRD pikleri daha şiddetli olmaktadır (Şekil 5.31.). Ayrıca, 4 M NaOH başlangıç

derişimine sahip yüklü çözelti kullanımıyla oluşan katılar CaCO_3 içermeyip, yalnızca az miktarlarda ZnO içermekte, dolayısıyla en yüksek oranda (en saf) sulu kalsiyum zinkat fazını içeren katılar oluşmakta ve dönüşmüş katı miktarlarına bakıldığında da çözelti fazına kalsiyum kaybı hemen hemen olmamaktadır.

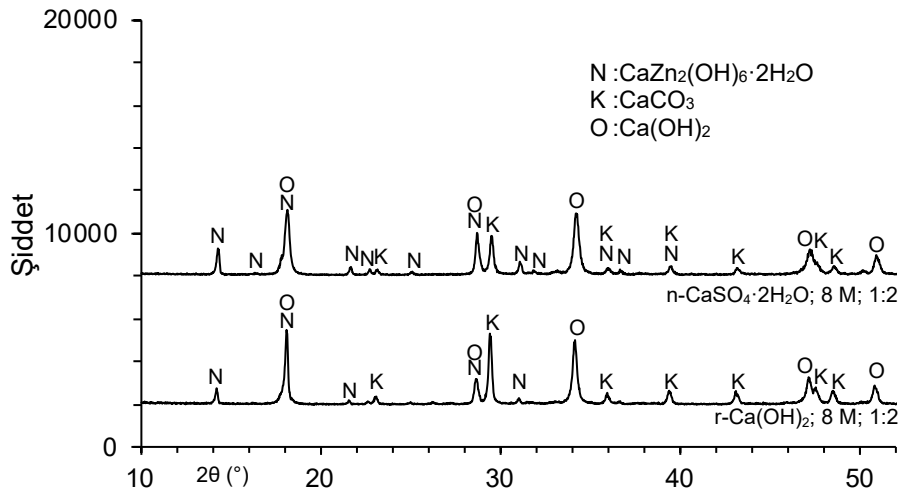


Şekil 5.30. Gips el örneği ve reaktif kalite kalsiyum hidroksit kullanılarak 3 M başlangıç NaOH derişimi, farklı Ca -içeren katı: CO_3^{2-} mol oranları ve 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri



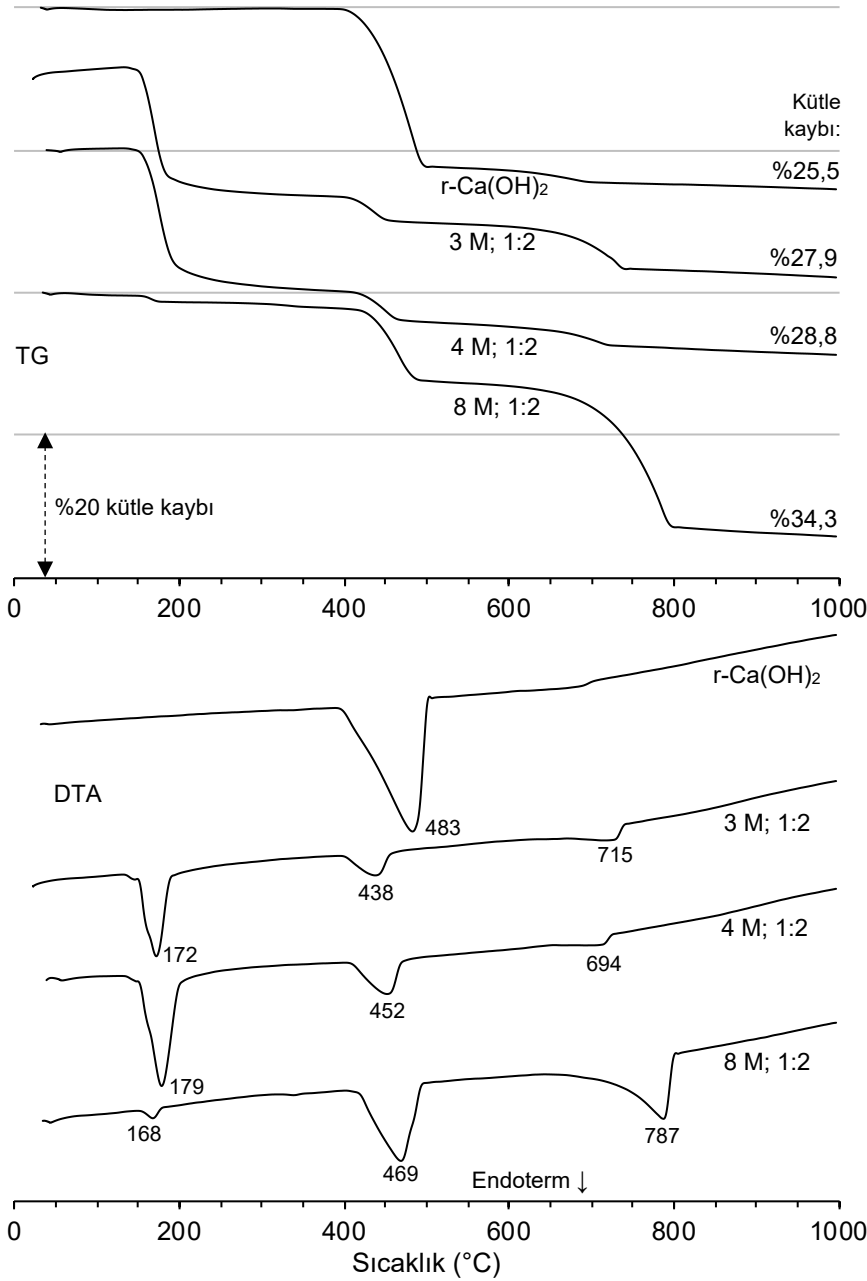
Şekil 5.31. Jips el örneği ve reaktif kalite kalsiyum hidroksit kullanılarak 4 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 Ca-içeren katı: CO_3^{2-} mol oranı ve 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri

Şekil 5.32.'den görüldüğü üzere başlangıç sodyum hidroksit çözelti derişimi 8 M yapıldığında ise sulu kalsiyum zinkat artık baskın faz olmamakta ve her iki Ca-içeren katı kullanımı sonrasında elde edilmiş olan katılar baskın olarak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaCO_3 içermektedirler. 8 M gibi oldukça yüksek NaOH derişimindeki çözeltide sulu kalsiyum zinkat fazının oluşmadığından ve/veya bozunduğundan hem literatürde (Gagnon, 1986; Wang, 1990) bahsedilmiş hem de bu çalışma kapsamında deneysel olarak (Bölüm 5.1.) gösterilmiştir.



Şekil 5.32. Jips el örneği ve reaktif kalite kalsiyum hidroksit kullanılarak 8 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 Ca-içeren katı: CO_3^{2-} mol oranı ve 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri

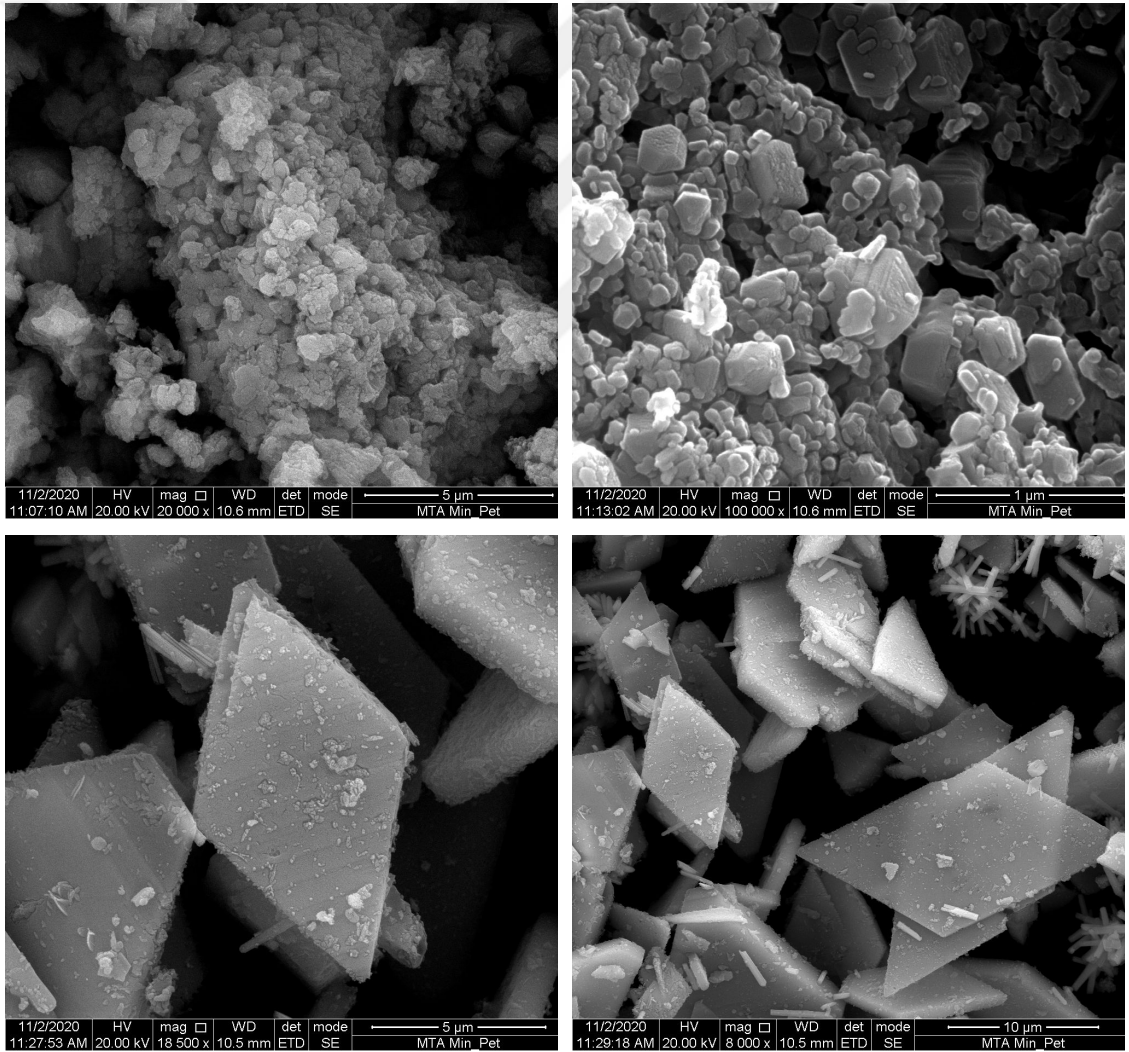
3, 4 ve 8 M başlangıç NaOH derişimlerinde elde edilen yüklü çözeltiler içine 1:2 r-Ca(OH)₂:CO₃⁻² mol oranında reaktif kalite kalsiyum hidroksit ilavesinin ardından 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen dönüşmüş katıların TG/DTA eğrileri Şekil 5.33.'te verilmektedir. TG/DTA eğrileri incelendiğinde r-Ca(OH)₂'ye ait DTA eğrisinde 483°C sıcaklıkta görünen endotermik bozunma piki ve buna ilişkin ilgili TG eğrisinde yaklaşık 400-500°C aralığında yaşanan kütle kaybı dönüşüm sonrası elde edilen katılarda çok daha düşük şiddette gözlenmektedir. Bununla birlikte, başlangıç derişimleri 3 ve 4 M NaOH olan çözeltiler kullanılarak elde edilen dönüşmüş katıların DTA eğrilerinde sırasıyla 172°C ve 179°C sıcaklıklarda gözlenen CaZn₂(OH)₆·2H₂O'nin bozunarak ZnO ve Ca(OH)₂'ye dönüşmesine (Inagaki ve Yamashita, 1987; Yang ve ark., 2004; Chen ve ark., 2007; Yang ve ark., 2009; Hao, Yang ve Zhao, 2014) ait endotermik piklerin başlangıç derişimi 8 M NaOH olan çözelti kullanılarak elde edilen dönüşmüş katının DTA eğrisinde 168°C'de oldukça düşük şiddetli olarak gözlenmesi yine XRD analiz sonuçlarında olduğu gibi 8 M NaOH derişiminde elde edilen dönüşmüş katının oldukça düşük miktarda CaZn₂(OH)₆·2H₂O içerdiğini göstermektedir. r-Ca(OH)₂/4M/1:2/1saat koşulunda elde edilen dönüşmüş katının XRD deseninde gözlenmemesine rağmen (Şekil 5.31.) DTA eğrisinde (Şekil 5.33.) 694°C'de gözlenen endotermik pik, literatürde (Yu ve ark., 2001) de işaret edildiği üzere, büyük olasılıkla sulu kalsiyum zinkatın havadaki karbondioksit ile etkileşimi sonucu oluşan kalsiyum karbonatın bozunmasını göstermektedir. 8 M NaOH derişiminde elde edilen dönüşmüş katının DTA eğrisinde gözlenen 469°C ve 787°C'deki endotermik pikler de yine dönüşmüş katı içinde fazla miktarlarda Ca(OH)₂ ve CaCO₃ bulunmasının göstergeleridir.



Şekil 5.33. Reaktif kalite kalsiyum hidroksit kullanılarak farklı başlangıç NaOH derişimleri, 1:2 r-Ca(OH)₂:CO₃²⁻ mol oranı ve 1 saat karıştırm süresi sonrasında elde edilen katıların TG (üst) ve DTA (alt) eğrileri

Şekil 5.34.'te kullanılan r-Ca(OH)₂ katısı ile r-Ca(OH)₂/4M/1:2/1saat koşulunda elde edilen ve baskın olarak sulu kalsiyum zinkat içeren dönüşmüş katının SEM görüntüleri verilmektedir. Şekil 5.34. incelendiğinde hegzagonal sistemde kristallenen reaktif kalite kalsiyum hidroksitin, literatürde (Vu ve ark, 2019) de gözleendiği üzere plaka formunda altıgen şekilli ve 1 µm'den oldukça küçük boyutlardaki serbest ya da birleşik tanelerden oluştuğu gözlenmektedir. Buna karşın, monoklinik sistemde kristallenen sulu kalsiyum zinkatın, farklı literatür

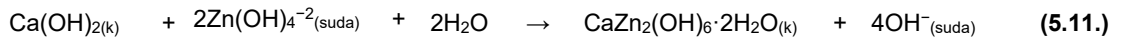
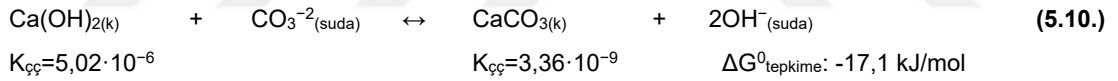
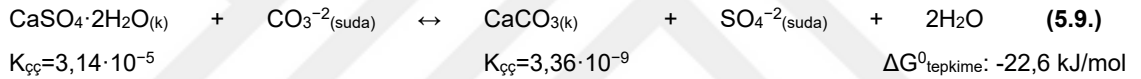
çalışmalarından (Lieber ve Gebauer, 1969; Gagnon, 1986; Sharma, 1986; Sharma, 1988; Jain ve ark., 1992; Lin ve ark., 1995; Yang ve ark., 2004; Wang, Yang ve Zeng, 2008; Xavier ve ark., 2009; Li ve Zhou, 2012; Hao, Yang ve Zhao, 2014; Caldeira ve ark., 2017; Lacoste ve Thiel, 2019; Min ve ark., 2019; Ouanji ve ark., 2019) da gözlendiği üzere, plaka formunda baklava şekilli (tetragonal veya paralel kenar dörtgen şeklinde), 5-10 μm boyundaki oldukça iri ve serbest tanelerden oluştuğu görülmektedir. Muhtemelen çöktürme işleminin 1 saat gibi kısa sürede gerçekleşmesi (ve ayrıca yaklaşık 0,37 M gibi çok düşük olmayan çözünmüş çinko derişimi) sebebiyle, çöken tane (kristal) şekli altıgen (hegzagonal) yerine tetragonal formda olmaktadır (Pigaga ve ark., 2003).



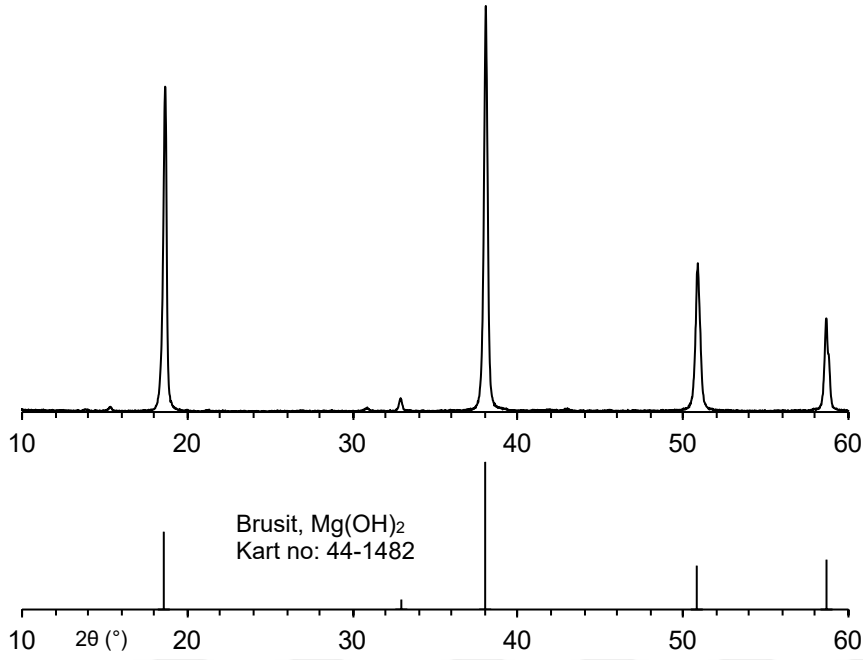
Şekil 5.34. $r\text{-Ca(OH)}_2$ (üst sıra) ile $r\text{-Ca(OH)}_2/4\text{M}/1:2/1$ saat koşulunda elde edilen katının (alt sıra) SEM görüntüleri

Yüklü çözelti fazından karbonat uzaklaştırılması amacıyla saf jips el örneği ($n\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve reaktif kalite kalsiyum hidroksit ($r\text{-Ca(OH)}_2$) kullanımı neticesinde beklenen CaCO_3 fazı oluşumu (Eşitlik 5.9. ve Eşitlik 5.10.) yerine, literatürde, 25°C 'de, ZnO 'dan ($K_{\text{çç}}: 1,58 \cdot 10^{-17}$; Zhang ve Muhammed, 2001; Hubert ve ark., 2007) daha da düşük çözünürlüğe sahip olduğu (Sharma, 1986; Wang, 1990; Cocke ve ark., 1997; Yu ve ark., 2001; Zhang ve ark., 2001; Ziegler ve Johnson, 2001; Zhu ve ark., 2003; Chen ve ark., 2013) bildirilen sulu kalsiyum zinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) fazı Eşitlik 5.11. (Wang ve Wainwright, 1986) uyarınca oluşmaktadır. Dolayısıyla, Ca-içeren katılar kullanıldığında, Sr-içeren katılar kullanımının tersine, yüklü çözeltideki çözünmüş karbonat yerine çözünmüş çinko uzaklaşmaktadır (kazanılmaktadır). Simitsonit cevherlerinin sodyum hidroksit çözeltilerinde çözündürülmesi sonrasında elde edilen yüklü çözeltilerden çinkonun sulu kalsiyum zinkat oluşumu ile çöktürülerek elde edilmesine yönelik olarak literatürde ilk kez bu tez kapsamında detaylı deneyler yapılmıştır. Yapılan hesaplamalara göre $n\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/3\text{M}/1:2/1\text{saat}$, $n\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/4\text{M}/1:2/1\text{saat}$ ve $n\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/8\text{M}/1:2/1\text{saat}$ koşullarındaki deneylerde çözelti fazındaki çinkonun sırasıyla %87,5, %86,7 ve %2,6'sı (sırasıyla kurşun kazanımı: %19,0, %17,3 ve %1,9) sulu kalsiyum zinkat fazı olarak kazanılabilmektedir. $n\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak %85'in üzerindeki kazanım oranlarıyla çözelti fazından çinkonun, çinko içeren alkali bataryaların (çinko-nikel, çinko-gümüş, çinko-hava, çinko-mangan dioksit) elektrotlarında, katalizör bileşimlerinde, camlarda, ahşap yapıştırıcı bileşimlerinde ve mantar önleyici malzeme olarak kullanılabilen (van der Grinten, 1970; Jain ve ark., 1992; Jindra, 1992; Charkey ve Coates, 1999; Renuka, Ramamurthy ve Srinivasan, 2000; Pigaga ve ark., 2003; Rubio-Caballero ve ark., 2009; Zhu, 2009; Kesić ve ark., 2012; Rubio-Caballero ve ark., 2013; Gómez-Ortíz ve ark., 2014; Hao, Yang ve Zhao, 2014; Wang ve ark., 2014; Zhu ve ark., 2015; Min ve ark., 2019; Ouanji ve ark., 2019; Zagada-Dominguez ve ark., 2020), sulu kalsiyum zinkat olarak eldesi simitsonit cevherlerinin değerlendirilmesine yönelik farklı bir yön çizmekte ve genellikle ZnO ile Ca(OH)_2 veya çinko ile kalsiyumlu diğer besleme malzemelerinden gidilerek oldukça değişik deneysel koşullarda (hidrotermal, mekanokimyasal, elektrokimyasal vb.) da sentezlenebilen (Lieber, 1965; Liebau ve Amel-Zadeh, 1972; Hamlen ve Wilfore, 1971; Stahl ve Jacobs, 1997b; Zhang ve ark., 2001;

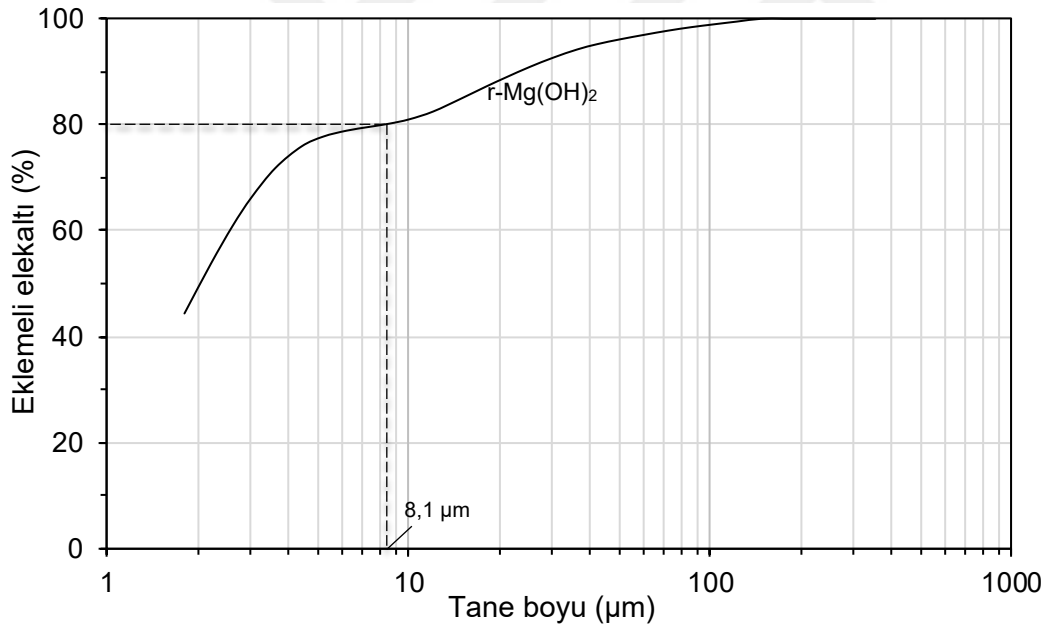
Zhu ve ark., 2003; Yang ve ark., 2004; Rubio-Caballero ve ark., 2009; Xavier ve ark., 2009; Yang ve ark., 2009; Zhu, 2009; Kesić ve ark., 2012; Wang ve ark., 2014; Lacoste ve Thiel, 2019; Min ve ark., 2019; Stevens ve Toussaint, 2020; Zagada-Dominguez ve ark., 2020) sulu kalsiyum zinkatın sodyum hidroksit çözeltileri ve simitsonit cevherlerinden gidilerek, oda sıcaklığında ve kısa tepkime sürelerinde çöktürme yöntemiyle, büyük miktarlarda üretilmesine imkan sağlayacağı düşünülmektedir. r-Ca(OH)₂/3M/1:2/1saat, r-Ca(OH)₂/4M/1:2/1saat ve r-Ca(OH)₂/8M/1:2/1saat koşullarındaki deneylerde ise çözelti fazındaki çinkonun sırasıyla %77,1, %79,6 ve %0,7'si (sırasıyla kurşun kazanımı: %18,4, %10,6 ve %0,2) sulu kalsiyum zinkat olarak kazanılabilmektedir. Diğer taraftan, amonyaklı çözücüler ve çinko içerikli beslemeler kullanılarak elde edilen yüklü çözeltilerden Ca(OH)₂ ve/veya CaO katıları kullanılarak kalsiyum zinkat eldesine ilişkin çeşitli çalışmalar (Yue ve ark., 2018b; Yue ve ark., 2020) da patent literatüründe yer almaktadır.



Doğrudan dönüşüm deneylerinde üçüncü sırada test edilen malzeme reaktif kalite magnezyum hidroksit (Sigma-Aldrich, %95,0 Mg(OH)₂)'tir. Kullanılan bu reaktifin XRD deseni 44-1482 no'lu kartta yer alan brusit (Mg(OH)₂)'in XRD deseniyle yüksek derecede uyumludur (Şekil 5.35.). Şekil 5.36.'da verilen tane boyu dağılımı eğrisinden reaktif kalite magnezyum hidroksitin tamamının 150 µm'nin altındaki tane boylarına sahip olduğu ve tanelerin %80'inin de 8,1 µm'den daha ince boylarda olduğu gözlenmektedir.



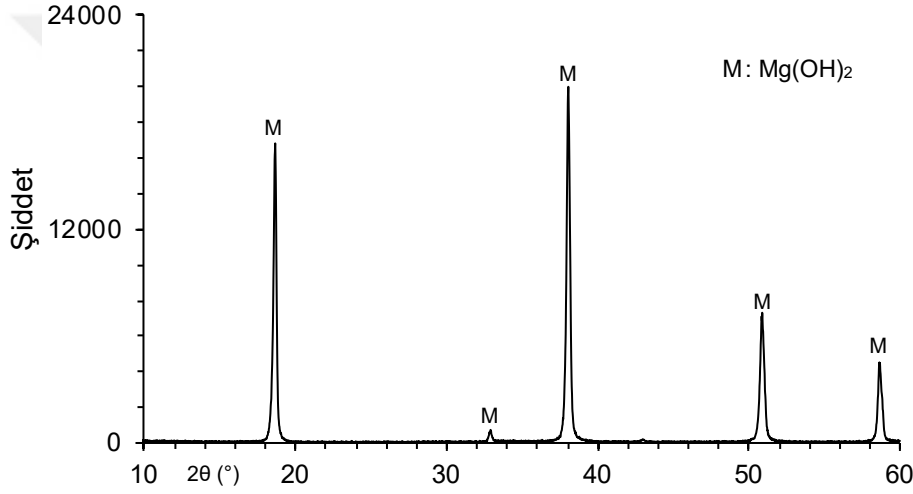
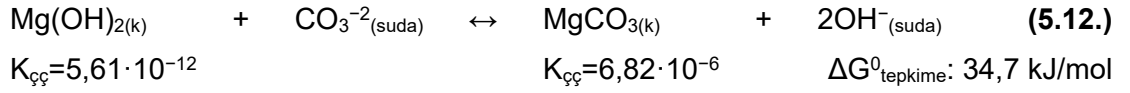
Şekil 5.35. Reaktif kalite magnezyum hidroksit ($\text{r-Mg}(\text{OH})_2$)'in XRD deseni



Şekil 5.36. $\text{r-Mg}(\text{OH})_2$ 'nin tane boyu dağılımı eğrisi

Reaktif kalite magnezyum hidroksit kullanılarak 3 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 $\text{r-Mg}(\text{OH})_2:\text{CO}_3^{-2}$ mol oranı ve 1 saat karıştırma süresinde yapılan doğrudan dönüşüm deneyi sonrasında elde edilen dönüşmüş katının XRD deseni Şekil 5.37.'de verilmektedir. Şekil 5.37.'de $2\theta(^{\circ})=18,62, 32,88, 38,04, 50,88$ ve $58,64$ 'te bulunan $\text{Mg}(\text{OH})_2$ fazına ait olan XRD pikleri herhangi bir dönüşüm olmadığını göstermekte olup dönüşüm deneyi sonrasında elde edilen katı miktarı da çözelti

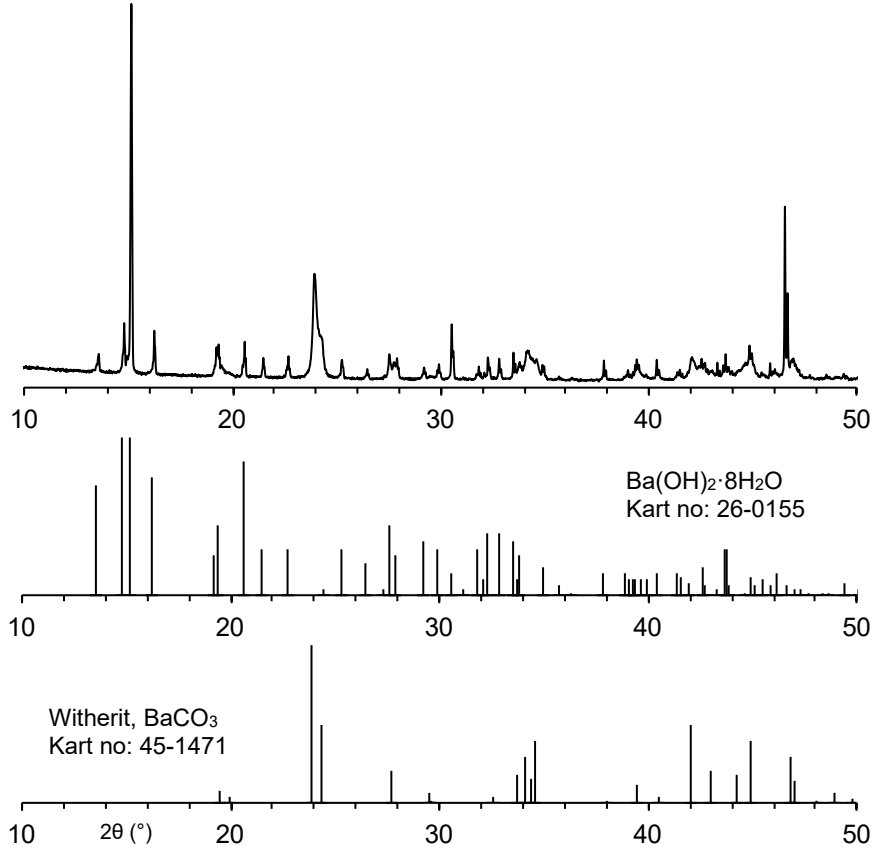
fazına büyük oranda magnezyum kaybının olmadığını göstermektedir. $Mg(OH)_2$ 'nin çözünürlük çarpımının $MgCO_3$ 'ün çözünürlük çarpımına göre daha düşük değerde olmasından dolayı Eşitlik 5.12. yazıldığı yönde ilerlememekte ve magnezyum karbonata dönüşüm gerçekleşmemektedir. Diğer taraftan, Şekil 5.37.'den görüldüğü üzere herhangi bir magnezyum zinkat bileşiğinin oluşumu da gözlenmemekte olup literatürde de bilinen herhangi bir magnezyum zinkat bileşiği bulunmamaktadır (Ropp, 2013).



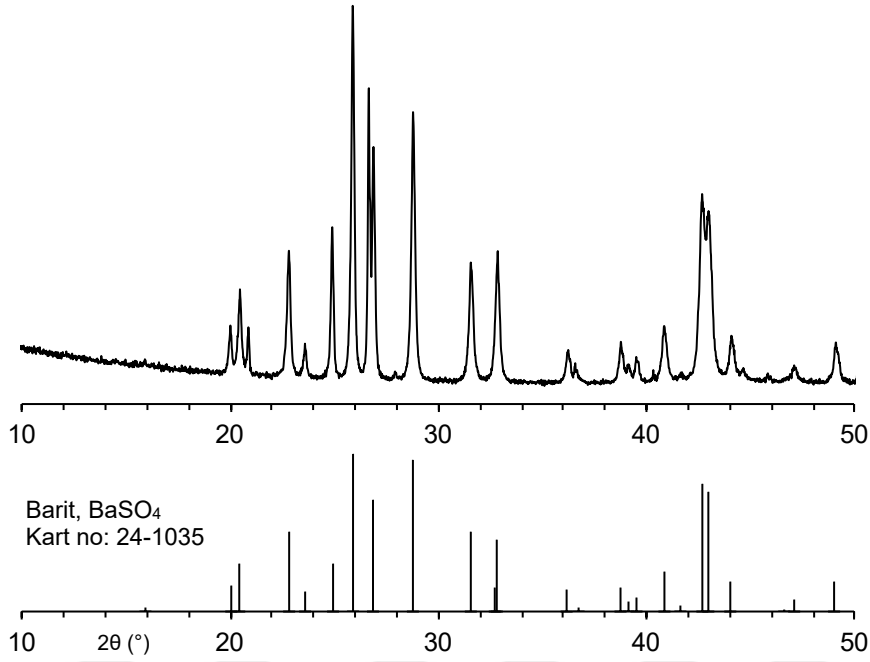
Şekil 5.37. Reaktif kalite magnezyum hidroksit kullanılarak 3 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 r- $Mg(OH)_2:CO_3^{-2}$ mol oranı ve 1 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katının XRD deseni

Doğrudan dönüşüm deneylerinde dördüncü sırada ve son olarak test edilen malzemeler Ba-içerikli reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat (ZAG Kimya, minimum %99,2 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) ile reaktif kalite baryum sülfat (ZAG Kimya, minimum %99,9 $BaSO_4$)'tır. Şekil 5.38.'e bakıldığında reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat (r- $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) XRD deseninin 26-0155 no'lu kartta yer alan standart $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ deseniyle uyduğu görülmekte olup muhtemelen havadan karbondioksit alma neticesinde içinde az miktarda $BaCO_3$ de bulunmaktadır. Su içinde yüksek çözünürlüğe (4,91 g $Ba(OH)_2/100 \text{ g su}^{25^\circ C'de}$) sahip olan baryum hidroksit oktahidrat katısının suda çözündürülmesi sonrasında çözünmeyen katı miktarının %1,83 olduğu belirlenmiştir. Reaktif kalite baryum

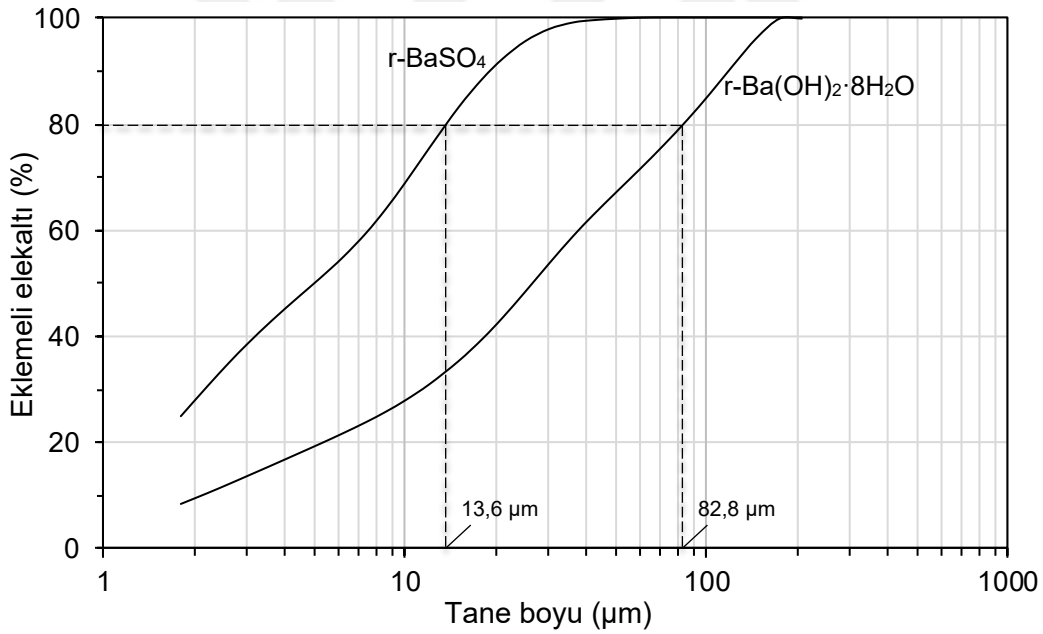
sülfat ($r\text{-BaSO}_4$) XRD deseninin (Şekil 5.39.) ise 24-1035 no'lu kartta yer alan barit (BaSO_4) deseniyle uyumlu olduğu görülmektedir. Şekil 5.40.'ta doğrudan dönüşüm deneylerinde kullanılan reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat ile reaktif kalite baryum sülfatın tane boyu dağılımı eğrileri verilmekte olup bu malzemelerin %80'lerinin geçtiği elek açıklıkları sırasıyla 82,8 ve 13,6 μm 'dir.



Şekil 5.38. Reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat ($r\text{-Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)'ın XRD deseni



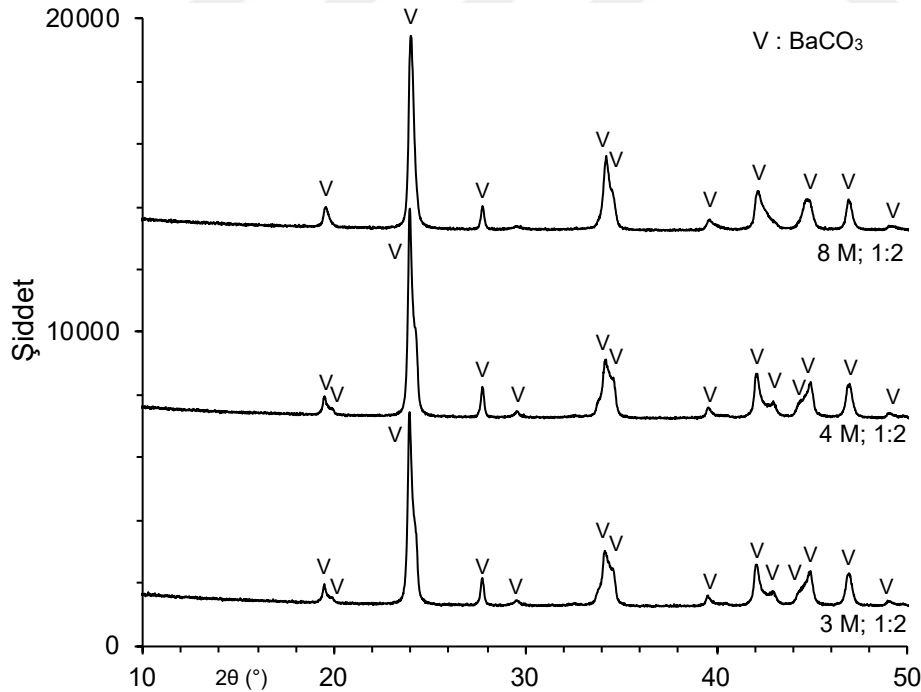
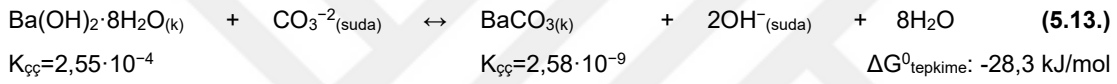
Şekil 5.39. Reaktif kalite baryum sülfat (r-BaSO₄)'ın XRD deseni



Şekil 5.40. r-Ba(OH)₂·8H₂O ile r-BaSO₄'ün tane boyu dağılımı eğrileri

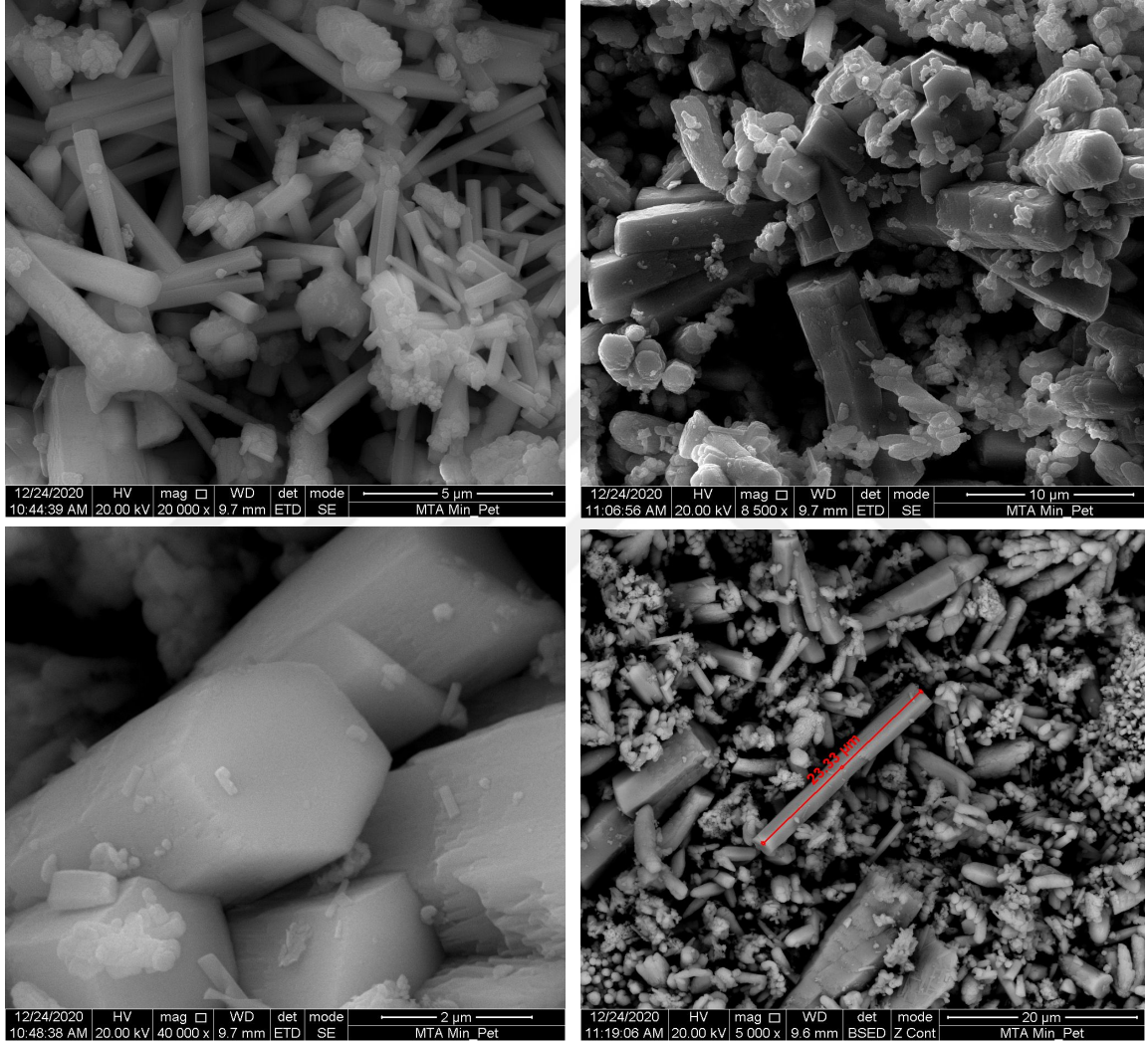
3, 4 ve 8 M başlangıç NaOH derişimlerinde elde edilen yüklü çözeltiler içine 1:2 r-Ba(OH)₂·8H₂O:CO₃²⁻ mol oranında reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat ilavesinin ardından 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen dönüşmüş katıların XRD desenleri Şekil 5.41.'de verilmektedir. Şekil 5.41. incelendiğinde çalışılan tüm NaOH derişimlerinde baryum hidroksit oktahidrata ait tüm pikler kaybolmakta ve baryum karbonata dönüşüm Eşitlik 5.13. (veya Eşitlik 5.14.)

uyarınca gerçekleşmektedir. Burada, dönüşüm sonrası elde edilen dönüşmüş katı miktarları kullanılarak bir hesaplama yapıldığında, 3 M ve 4 M için baryum hidroksit oktahidratın yaklaşık olarak %51'i baryum karbonat olarak kazanılırken (3 M ve 4 M derişimindeki çözeltilerde baryum çözelti fazına kaybedilmektedir.), 8 M için yüklü çözeltiye eklenen baryum hidroksit oktahidratın yaklaşık olarak %100'ü baryum karbonata dönüşmektedir. Elde edilen bu sonuçlar, klor-alkali prosesi ile bazı sulu sistemlerden sülfat uzaklaştırmasında, katı oksit yakıt hücresi yapımında, optik cam üretiminde, tuğla üretiminde, çeşitli cam ve seramik ürünlerinin üretimlerinde, ferrit tipi manyetik- ve titanat tipi elektro-seramiklerin üretiminde (Kresse ve ark., 2007; Carmona-Quiroga ve Blanco-Varela, 2015; Kahyaoğlu, 2016) kullanılabilen baryum karbonat eldesi için farklı bir üretim yönteminin de olabilirliğini işaret etmektedir.



Şekil 5.41. Reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat kullanılarak farklı başlangıç NaOH derişimleri, 1:2 r-Ba(OH)₂·8H₂O:CO₃²⁻ mol oranı ve 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katıların XRD desenleri

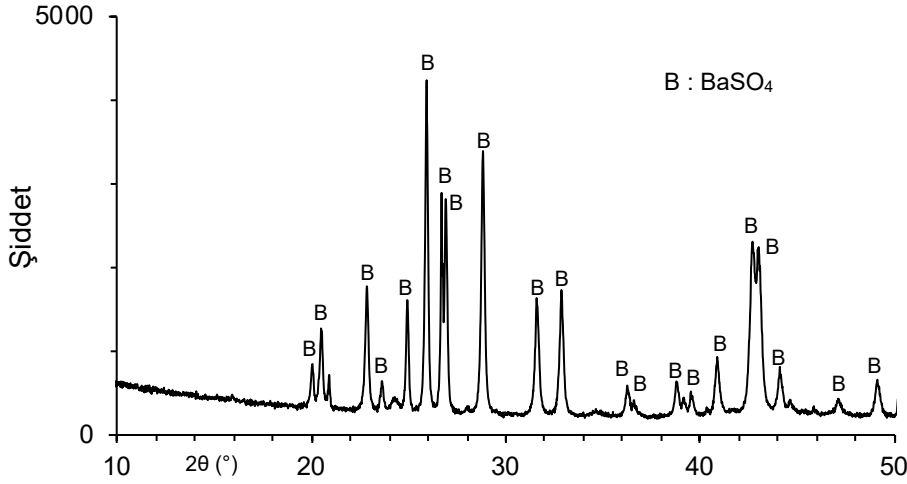
Şekil 5.42.'de $r\text{-Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak $r\text{-Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/8\text{M}/1:2/2\text{saat}$ koşulunda elde edilen baryum karbonat katısının SEM görüntüleri verilmektedir. Literatür çalışmalarında (Xu ve Xue, 2006; Sreedhar ve Ark., 2012; Kahyaoğlu, 2016) da karşılaşıldığı üzere oluşan baryum karbonatın (kristal sistemi: orthorombik) farklı boyutlara sahip altıgen kesitli çubuk şeklindeki tanelerden oluştuğu görülmektedir.



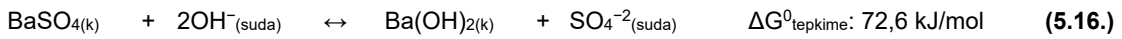
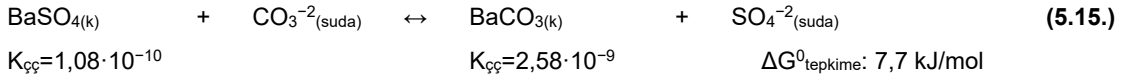
Şekil 5.42. Reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat kullanılarak 8 M NaOH derişiminde, 1:2 $r\text{-Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_3^{2-}$ mol oranı ve 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katının SEM görüntüleri

Son olarak, reaktif kalite baryum sülfat kullanılarak 8 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 $r\text{-BaSO}_4/\text{CO}_3^{2-}$ mol oranı ve 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen dönüşmüş katının XRD deseni Şekil 5.43.'te verilmiştir. Şekil 5.43.'ten görüleceği üzere, reaktif kalite magnezyum sülfat kullanımında olduğu gibi reaktif kalite

baryum sülfata ait XRD piklerinin de büyük ölçüde desende değişmeden kaldığı görülmektedir. Bu durum, beklendiği gibi, BaSO₄'ün çözünürlük çarpımının BaCO₃'ün çözünürlük çarpımına göre daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır (Eşitlik 5.15.). Burada, baryum sülfatın baryum hidroksite dönüşümü de gerçekleşmediğinden (Eşitlik 5.16.) olarak baryum sülfattan baryum karbonata dönüşüm gerçekleşmemektedir.



Şekil 5.43. Reaktif kalite baryum sülfat kullanılarak 8 M başlangıç NaOH derişimi, 1:2 r-BaSO₄:CO₃⁻² mol oranı ve 2 saat karıştırma süresi sonrasında elde edilen katının XRD deseni



Burada, yine, kullanılan yüklü çözeltiler çözünmüş karbonat dışında hem hidroksil hem de zinkat anyonlarını içermekte, ancak Ca-içeren malzemelerin kullanımının aksine, Sr-içeren malzemelerin kullanımında olduğu gibi sulu ve/veya susuz baryum zinkat katılarına (örneğin BaZn(OH)₄·xH₂O ve/veya Ba₂Zn(OH)₆; Scholder ve Weber, 1933; Monk ve Mortifee, 1960; Stahl ve Jacobs, 1997c; Stahl ve Jacobs, 1998a,b) dönüşüm gerçekleşmemektedir. Diğer taraftan, Zheng ve ark. (2004), çinko oksitçe doymuş potasyum hidroksit çözeltisinin hesaplanan miktardaki baryum hidroksitle 40°C'de hidrotermal koşulda toplamda 144 saat etkileştirilmesi sonrasında fazla miktarda Ba(OH)₂·xH₂O ve ZnO safsızlığını içeren BaZn(OH)₄·xH₂O katısını elde etmişlerdir. Alkali çözeltilerde, baryum ve

stronsiyum içeren katılar ile kalsiyum içeren katının farklı davranımlar gösterebileceğine ilişkin literatürde de bir çalışma (Renuka, Ramamurthy ve Srinivasan, 2000) bulunmaktadır. Bununla birlikte, sulu ve/veya susuz baryum zinkat katılarına ilişkin literatürde herhangi bir çözünürlük çarpımı değerine rastlanmamış olduğundan olası baryum zinkat oluşumu hakkında ayrıntılı bir değerlendirme yapılmamıştır. Amonyaklı çözücüler ve çinko içerikli beslemeler kullanılarak elde edilen yüklü çözeltilerden $\text{Ba}(\text{OH})_2$ kullanılarak baryum zinkat ($\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eldesine ilişkin bir çalışma (Yue ve ark., 2018c) patent literatüründe yer almaktadır. Ancak, böyle bir baryum zinkat bileşiğine ilişkin literatürde herhangi bir bilgiye rastlanılmamıştır.



6.SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Yahyalı/Kayseri bölgesinden temin edilen karbonatlı bir çinko cevher numunesi kullanılmış olup numunenin ana kimyasal bileşenleri %29,16 ZnO, %26,51 Fe₂O₃, %7,37 CaO, %6,75 SiO₂, %3,16 Al₂O₃, %2,07 PbO ve %24,37 kızdırma kaybı olarak belirlenmiştir. Numune üzerinde gerçekleştirilen XRD, TG/DTA ve FT-IR analizleri cevher numunesi içindeki çinko içeren baskın cevher mineralinin simitsonit (ZnCO₃) olduğunu göstermekte olup cevher numunesi düşük miktarlarda hemimorfit (Zn₄(Si₂O₇)(OH)₂·H₂O) de içermektedir. Bununla birlikte, numune bileşimindeki çinkonun belli bir miktarının, simitsonit ve hemimorfit dışında, numune içindeki diğer minerallerle ilişkili olduğu da hem SEM-EDS analizleriyle hem de kıyaslamalı (alkali/asit) çözeltiye alma deneyleriyle gösterilmiştir. Diğer taraftan, ana safsızlıkları götit (FeOOH) ve kalsit (CaCO₃) olan numunenin daha az miktarlarda kuvars (SiO₂), seruzit (PbCO₃) ve kil minerallerini (illit ve kaolinit grubu mineraller) içerdiği de belirlenmiştir.

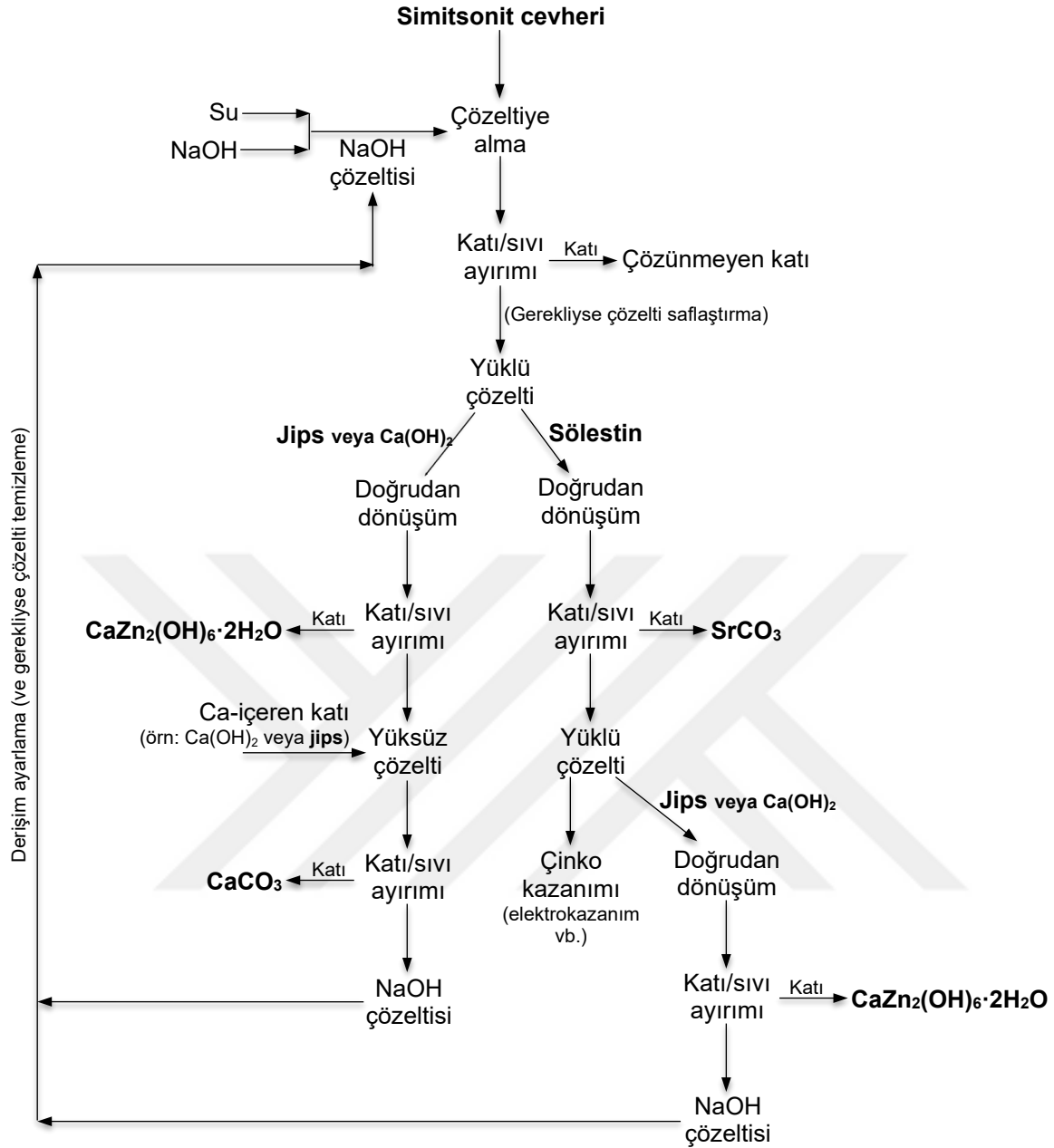
Tanımlama çalışmalarını takiben ana safsızlıkları götit ve kalsit olan bu cevher numunesindeki çinkonun (ve kurşunun) seçimli olarak çözelti fazına alınabilmesi için sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak farklı deneysel koşullar (NaOH çözelti derişimleri: 1, 2, 3 ve 4 M. NaOH çözelti sıcaklıkları: 25°, 50°, 75° ve 90°C. Karıştırma süreleri: 0,25, 1, 2 ve 4 saat. Katı/sıvı oranları: 0,075, 0,10 ve 0,15 g/mL.) altında gerçekleştirilen deneyler neticesinde optimum olarak seçilebilecek koşul 3 M NaOH derişimi, 25°C çözelti sıcaklığı, 1 saat karıştırma süresi ve 0,15 g/mL katı/sıvı oranı olup bu koşullarda gerçekleştirilen çözeltiye alma deneyi sonrasında cevher numunesi içindeki çinkonun %70,1'i (ve kurşunun %43,8'i) çözelti fazına alınabilmektedir. Düşük NaOH derişimlerinde çalışma neticesinde çinko hidroksit/oksit ve uzun karıştırma sürelerinde sulu kalsiyum zinkat oluşumlarına ilişkin gözlemler ve değerlendirmeler tez kapsamı içinde sunulmuş ve literatüre atıf yapılarak açıklanmıştır.

Çözeltiye alma çalışmaları sonrasında elde edilen yüklü çözeltiler içerisinde bulunan ve çözelti çevrimi yapıldığında çözme işlemini olumsuz etkileyebilecek çözünmüş haldeki karbonatın, genel olarak karbonatlı bileşiklerinin küçük çözünürlük çarpımlarına sahip olduğu bilinen toprak alkali elementleri içeren

doğal ve reaktif kalite malzemelerle çözelti fazından uzaklaştırılmasına/kazanılmasına yönelik deneysel çalışmalar (doğrudan dönüşüm deneyleri) bu tez kapsamında ilk kez gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneyler neticesinde doğal veya reaktif kalite olmak üzere stronsiyum sülfat (SrSO_4) bileşimindeki katılar kullanılarak hem yüklü çözeltiler içindeki çözünmüş karbonat uzaklaştırılabilmekte hem de ticari olarak satılabilir stronsiyum karbonat (SrCO_3) katısı üretilabilmektedir. Reaktif kalite baryum hidroksit oktahidrat ($\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) kullanımında da yine baryum karbonat eldesi gerçekleştirilebilmektedir. Doğal sulu kalsiyum sülfat ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) veya reaktif kalite kalsiyum hidroksit (Ca(OH)_2) olmak üzere Ca-içeren katı malzemeler kullanıldığı durumlarda, karbonat uzaklaştırması yerine, katı haldeki sulu kalsiyum zinkat ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bileşiği oluşumuyla, yüklü çözelti fazındaki çinko kazanılabilmektedir. Reaktif kalite magnezyum hidroksit (Mg(OH)_2) ve reaktif kalite baryum sülfat (BaSO_4) kullanımlarında yüklü çözeltideki hem karbonat hem de çinko uzaklaştırılamamakta/kazanılamamaktadır. Elde edilen sonuçlar, sodyum hidroksitin kullanıldığı simitsonit cevherlerinin alkali çözme prosesinde uygulamaya yönelik alternatif yollar ortaya çıkarmakta olup simitsonit cevherlerinin işlenmeleri sırasında sölestin veya jips konsantrelerinin de eş zamanlı olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir.

Yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar, cevher hazırlama teknikleriyle genellikle etkin bir biçimde zenginleştirilemeyen simitsonit cevherlerinin, Şekil 6.1.'deki alternatif genel akım şeması kullanılarak sölestin ve jips konsantreleriyle birlikte eş zamanlı olarak değerlendirilebileceği düşünülmektedir.

Sölestin konsantresi kullanımı durumunda çözelti fazına verilecek olan çözünmüş sülfatın yüklü çözeltiden çinkonun çöktürme yöntemleriyle eldesi prosesleri üzerine etkisinin ileride çalışılması önerilmektedir. Ayrıca, sodyum hidroksit gibi seçimli olarak çinkoyu çözelti fazına alabilen amonyaklı çözeltilerde yapılacak çözeltiliye alma işlemleri sonrasında elde edilen yüklü çözeltiler üzerinde de bu çalışmadaki gibi magnezyum, kalsiyum, stronsiyum ve baryum içeren katıların 'doğrudan dönüşüm' davranımlarının çalışılması da önerilmektedir.



Şekil 6.1. Simitsonit cevherlerinden SrCO_3 ve/veya $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eldesine ilişkin önerilen genel akım şeması.

KAYNAKLAR

- Abkhoshk, E., Jorjani, E., Al-Harashsheh, M.S., Rashchi, F., Naazeri, M., Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores, *Hydrometallurgy*, 149 (2014) 153-167.
- Addemir, O., Açma, E., Arslan, C., Çinko. Sistem Yayıncılık, İstanbul (1995).
- Adler, H.H., Kerr, P.F., Infrared absorption frequency trends for anhydrous normal carbonates, *American Mineralogist*, 48 (1963) 124-137.
- Allavena, R., Manufacture of Zinc Oxide, US Patent 2105394 (1938).
- Anonim, Devlet Planlama Teşkilatı, 8. Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu (2001).
- Anonim, Kalkınma Bakanlığı, 11. Kalkınma Planı - Madencilik Politikaları, Özel İhtisas Komisyon Raporu (2018).
- Anonim, Londra Metal Borsası (LME), <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/Zinc#tabIndex=0> (Erişim tarihi: 14.12.2020).
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W., Nichols, M.C., *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America (2005).
- Arfè, G., Mondillo, N., Balassone, G., Boni, M., Cappelletti, P., di Palma, T., Identification of Zn-bearing micas and clays from the cristal and Mina Grande zinc deposits (Bongará province, Amazonas region, Northern Peru), *Minerals*, 7 (2017) 214-231.
- Balassone, G., Nieto, F., Arfè, G., Boni, M., Mondillo, N., Zn-clay minerals in the Skorpion Zn nonsulfide deposit (Namibia): Identification and genetic clues revealed by HRTEM and AEM study, *Applied Clay Science*, 150 (2017) 309-322.
- Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3rd Edition, VCH, Weinheim. (1995).
- Baroch, C.T., Hilliard, R.V., Lang, R.S., The caustic electrolytic zinc process, *Journal of the Electrochemical Society*, 10 (1953) 165-172.
- Beck, C.W., Differential thermal analysis curves of carbonate minerals, *American Mineralogist*, 35 (1950) 985-1013.
- Bingol, S., Aydogan, S., Gultekin, S.S., Neural model for the leaching of celestite in sodium carbonate solution, *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 617-624.
- Boni, M., Balassone, G., Arseneau, V., Schmidt, P., The nonsulfide zinc deposit at Accha (Southern Peru): Geological and mineralogical characterization, *Economic Geology*, 104 (2009a) 267-289.
- Boni, M., Schmidt, P.R., de Wet, J.R., Singleton, J.D., Balassone, G., Mondillo, N., Mineralogical signature of nonsulfide zinc ores at Accha (Peru): A key for recovery, *International Journal of Mineral Processing*, 93 (2009b) 267-277.

- Boni, M., Mondillo, N., Balassone, G., Joachimski, M., Colella, A., Zincian dolomite related to supergene alteration in the Iglesias mining district (SW Sardinia), *International Journal Earth Sciences*, 102 (2013) 61-71.
- Borg, G., Kärner, K., Buxton, M., Armstrong, R., van der Merwe, S.W., Geology of the Skorpion supergene zinc deposit, Southern Namibia, *Economic Geology*, 98 (2003) 749-771.
- Boris, V.L., Mechanism and kinetics of thermal decomposition of carbonates, *Thermochimica Acta*, 386 (2002) 1-16.
- Briggs, A.G., Hampson, N.A., Marshall, A., Concentrated potassium zincate solutions studied using laser Raman spectroscopy and potentiometry, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 70 (1974) 1978-1990.
- Brown, A.P., Meisenhelder, J.H., Yao, N.-P., The alkaline electrolytic process for zinc production: A critical evaluation, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 22 (1983) 263-272.
- Brugger, J., McPhail, D.C., Wallace, M., Waters, J., Formation of willemite in hydrothermal environments. *Economic Geology*, 98 (2003) 819-835.
- Caldeira, V., Jouffret, L., Thiel, J., Lacoste, F.R., Obbade, S., Dubau, L., Chatenet, M., Ultrafast hydro-micromechanical synthesis of calcium zincate: Structural and morphological characterizations, *Journal of Nanomaterials*, 2017, ID: 7369397, 8 pages (2017) <https://doi.org/10.1155/2017/7369397>.
- Carmona-Quiroga, P.M., Blanco-Varela, M.T., Use of barium carbonate to inhibit sulfate attack in cements, *Cement and Concrete Research*, 69 (2015) 96-104.
- Carrillo-Pedroza, F.R., Uribe-Salas, A., Castillejos-Escobar, A.H., A laboratory study of the leaching of celestine in a pachuca tank, *Minerals Engineering*, 8 (1995) 495-509.
- Castillejos-Escobar, A.H., de la Cruz-Del Bosque, F.P., Uribe-Salas, A., The direct conversion of celestite to strontium carbonate in sodium carbonate aqueous media. *Hydrometallurgy*, 40 (1996) 207-222.
- Charkey, A., Coates, D.K., Calcium-Zincate Electrode for Alkaline Batteries and Method for Making Same, US Patent 5863676 (1999).
- Chen, A.-L., Xu, D., Chen, X.-Y., Liu, X.-H., Zhu, W.-X., Effect of calcium on the solubility of zinc oxide in the sodium hydroxide solution, in *Materials Processing Fundamentals*, TMS Annual Meeting, pp. 257-263 (2013).
- Chen, Q.Y., Hills, C.D., Tyrer, M., Slipper, I., Shen, H.G., Brough, A., Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals, *Journal of Hazardous Materials*, 147 (2007) 817-825.
- Chen, W., Zhu, Y., Preparation of strontium carbonate from celestite, *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy: Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 109 (2000) C1-C5.
- Choulet, F., Buatier, M., Barbanson, L., Guégan, R., Ennaciri, A., Zinc-rich clays in supergene non-sulfide zinc deposits, *Mineralium Deposita*, 51 (2016) 467-490.

- Cocke, D.L., Mollah, M.Y.A., Hess, T.R., Lin, T.-C., Aqueous and surface chemistry of calcium-metal hydroxides in high pH environments, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 432 (**1997**) 63-68.
- Coppola, V., Boni, M., Gilg, A.H., Strzelska-Smakowska, B., Nonsulfide zinc deposits in the Silesia-Cracow district, Southern Poland, *Mineralium Deposita*, 44 (**2009**) 559-580.
- Cuthbert, F.L., Rowland, R.A., Differential thermal analysis of some carbonate minerals, *Journal of Thermal Analysis*, 32 (**1947**) 111-116.
- de Buda, F., Method for recovery and conversion of strontium sulfate to strontium carbonate from low and medium grade celestite ores, US Patent 4666688 (**1987**).
- Debiemme-Chouvy, C., Vedel, J., Supersaturated zincate solutions: a study of the decomposition kinetics, *Journal of The Electrochemical Society*, 138 (**1991**) 2538-2542.
- Derie, R., Ghodsi, M., Calvo-Roche, C., DTA study of the dehydration of synthetic goethite α -FeOOH, *Journal of Thermal Analysis*, 9 (**1976**) 435-440.
- Dirkse, T.P., Chemistry of the zinc/zinc oxide electrode, in *Zinc-Silver Oxide Batteries*, A.Fleischer, J.J.Lander (Eds.), John Wiley & Sons, Inc., New York (**1971**).
- Ekosse, G.I.E., Fourier transform infrared spectrophotometry and X-ray powder diffractometry as complementary techniques in characterizing clay size fraction of kaolin, *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 9 (**2005**) 43-48.
- Elgamouz, A., Tijani, N., Shehadi, I., Hasan, K., Al-Farooq Kawam, M., Characterization of the firing behaviour of an illite-kaolinite clay mineral and its potential use as membrane support, *Heliyon*, 5 (**2019**) e02281.
- Faust, G.T., Thermal analysis and X-ray studies of sauconite and of some zinc minerals of the same paragenetic association, *American Mineralogist*, 36 (**1951**) 795-822.
- Filippou, D., Innovative hydrometallurgical processes for the primary processing of zinc, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 25 (**2004**) 205-252.
- Free, M.L., *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey (**2013**).
- Frenay, J., Leaching of oxidized zinc ores in various media, *Hydrometallurgy*, 15 (**1985**) 243-253.
- Frost, R.L., Ding, Z., Ruan, H.D., Thermal analysis of goethite relevance to Australian indigenous art, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 73 (**2003**) 783-797.
- Gagnon, E.G., Effects of KOH concentration on the shape change and cycle life of Zn/NiOOH cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 133 (**1986**) 1989-1995.

- Gaudette, H.E., Eades, J.L., Grim, R.E., The nature of illite, *Clays and Clay Minerals*, 13 (**1964**) 33-48.
- Ghasemi, S.M.S., Azizi, A., Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide: kinetics modeling, *Journal of Materials Research and Technology*, 7 (**2018**) 118-125.
- Ghoshal, T., Kar, S., Ghatak, J., Chaudhuri, S., ZnO nanocones: Solvothermal synthesis and photoluminescence properties, *Materials Research Bulletin*, 43 (**2008**) 2228-2238.
- Gialanella, S., Girardi, F., Ischia, G., Lonardelli, I., Mattarelli, M., Montagna, M., On the goethite to hematite phase transformation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 102 (**2010**) 867-873.
- Giannakoudakis, D.A., Arcibar-Orozco, J.A., Bandosz, T.J., Key role of terminal hydroxyl groups and visible light in the reactive adsorption/catalytic conversion of mustard gas surrogate on zinc (hydr)oxides, *Applied Catalysis B: Environmental*, 174-175 (**2015**) 96-104.
- Gilg, H.A., Boni, M., Cook, N.J., A Special issue devoted to nonsulfide Zn-Pb deposits, *Ore Geology Reviews*, 33 (**2008**) 115-116.
- Gómez-Ortíz, N.M., González-Gómez, W.S., de la Rosa-García, S.C., Oskam, G., Quintana, P., Soria-Castro, M., Gómez-Cornelio, S., Ortega-Morales, B.O., Antifungal activity of $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ coatings for the preservation of limestone monuments: An *in vitro* study, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 91 (**2014**) 1-8.
- Goodwin, F.E., *Handbook of Materials Data*, H. Warlimont, W.W. Martienssen (Eds.), Springer, İsviçre (**2018**).
- Goodwin, F.E., Zinc compounds, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (**2005**).
- Graf, G.G., Zinc, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (**2005**).
- Griffiths, J., Celestite, *Industrial Minerals*, November (**1985**) 21-35.
- Grim, R.E., Rowland, R.A., Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials part 1, *American Mineralogist*, 27 (**1942a**) 746-761.
- Grim, R.E., Rowland, R.A., Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials part 2, *American Mineralogist*, 27 (**1942b**) 801-818.
- Gündoğdu, M.N., Neojen Yaşlı Bigadiç Sedimanter Baseninin Jeolojik, Mineralojik ve Jeokimyasal İncelenmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi (**1982**).
- Hamlen, R.P., Wilfore, J.F., Method for Forming Calcium Zincate Powder and Electrode, US Patent 3607409 (**1971**).
- Hao, J., Yang, C., Zhao, F., A facile route for the preparation of calcium zincate and its application in Ni-Zn batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 161 (**2014**) A704-A707.
- Heyl, A.V., Bozion, C.N., Oxidized zinc deposits of the United States, Part 1: General geology, USGS (**1962**).

- Hitzman, M.W., Reynolds, N.A., Sangster, D.F., Allen, C.R., Carman, C.E., Classification, genesis, and exploration guides for nonsulfide zinc deposits, *Economic Geology*, 98 (**2003**) 685-714.
- Hong, W., Celestite & Strontianite, *Industrial Minerals*, June (**1993**) 55-59.
- Huang, C.K., Kerr, P.F., Infrared study of the carbonate minerals, *American Mineralogist*, 45 (**1960**) 311-324.
- Hubert, C., Naghavi, N., Canava, B., Etcheberry, A., Lincot, D., Thermodynamic and experimental study of chemical bath deposition of Zn(S,O,OH) buffer layers in basic aqueous ammonia solutions. Cell results with electrodeposited CuIn(S,Se)₂ absorbers, *Thin Solid Films*, 515 (**2007**) 6032-6035.
- ILZSG, <https://www.ilzsg.org/> (Erişim tarihi: **14.12.2020**).
- IMA, Mineral List with Database of Mineral Properties, <http://cnmnc.main.jp/> (Erişim tarihi: **25.12.2020**).
- Inagaki, M., Yamashita, Y., Synthesis of Ca[Zn(OH)₃]₂·2H₂O and its thermal decomposition, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 95 (**1987**) 363-364.
- Irannajad, M., Meshkini, M., Azadmehr, A.R., Leaching of zinc from low grade oxide ore using organic acid, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49 (**2013**) 547-555.
- Iwai, M., Toguri, J.M., The leaching of celestite in sodium carbonate solution. *Hydrometallurgy*, 22 (**1989**) 87-100.
- Jacobs, K., Balitsky, D., Armand, P., Papet, P., Low-temperature chemical bath deposition of crystalline ZnO, *Solid State Science*, 12 (**2010**) 333-338.
- Jacobson, A.T., Fan M., Evaluation of natural goethite on the removal of arsenate and selenite from water, *Journal of Environmental Sciences*, 76 (**2019**) 133-141.
- Jain, R., Adler, T.C., McLarnon, F.R., Cairns, E.J., Development of long-lived high-performance zinc-calcium/nickel oxide cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22 (**1992**) 1039-1048.
- Jindra, J., Sealed nickel-zinc cells, *Journal of Power Sources*, 37 (**1992**) 297-313.
- Kahyaoğlu, T.N., Synthesis of Needle-Like and Rod-Like Nano BaCO₃ Particles, MSc Thesis, İzmir Institute of Technology (**2016**).
- Kannangara, D.C.W., Conway, B.E., Zinc oxidation and redeposition processes in aqueous alkali and carbonate solutions I. pH and carbonate ion effects in film formation and dissolution, *Journal of the Electrochemical Society*, 134 (**1987**) 894-906.
- Kesić, Ź., Lukić, I., Brkić, D., Rogan, J., Zdujić, M., Liu, H., Skala, D., Mechanochemical preparation and characterization of CaO·ZnO used as catalyst for biodiesel synthesis, *Applied Catalysis A: General*, 427&428 (**2012**) 58-65.
- Ketchum, E.C., Process of Treating Ores, US Patent 592055 (**1897**).

- Kobe, K.A., Deiglmeier, N.J., Strontium carbonate - Conversion from strontium sulfate by metathesis with alkali carbonate solution, *Industrial and Engineering Chemistry*, 35 (**1943**) 323-325.
- Kök, M.V., Smykatz-Kloss, W., Thermal characterization of dolomites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64 (**2001**) 1271-1275.
- Kresse, R., Baudis, U., Jäger, P., Riechers, H.H., Wagner, H., Winkler, J., Wolf, H.U., Barium and barium compounds, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (**2007**).
- Kristof, J., Frost, R.L., Felinger, A., Minka, J., FTIR spectroscopic study of intercalated kaolinite, *Journal of Molecular Structure*, 410&411 (**1997**) 119-122.
- Kumaş, C., Ehsani, İ., Obut, A., Dissolution properties of a dolomite containing zinc ore in sodium hydroxide solutions, *Scientific Mining Journal*, 59 (**2020**) 93-100.
- Kumaş, C., Isıl Önişlemin Bir Çinko Karbonat Cevherinin Hidrometalurjik Olarak İşlenmesi Üzerine Etkileri, *Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi* (**2020**).
- Lacoste, F., Thiel, J., Method for Manufacturing Calcium Zincate crystals, and the uses Thereof, *US Patent 10472248B2* (**2019**).
- Li, P., Liu, H., Zhang, Y.F., Wei, Y., Wang, X.K., Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route, *Materials Chemistry and Physics*, 106 (**2007**) 63-69.
- Li, S., Zhou, Y., Preparation of tetragonal and hexagonal calcium zincate, *Applied Mechanics and Materials*, 130&134 (**2012**) 1454-1457.
- Li, W.J., Shi, E.W., Zhong, W.Z., Yin, Z.W., Growth mechanism and growth habit of oxide crystals, *Journal of Crystal Growth*, 203 (**1999**) 186-196.
- Lide, D.R. (Editor-in-Chief), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition (**2010**).
- Liebau, F., Amel-Zadeh, A., The crystal structure of $\text{Ca}[\text{Zn}_2(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - a retarder in the setting of Portland cement, *Kristall und Technik*, 7 (**1972**) 221-227.
- Lieber, W., Gebauer, J., Einbau von Zink in Calciumsilicathydrate, *Zement-Kalk-Gips*, 22 (**1969**) 161-164.
- Lieber, W., Verfahren zur Herstellung von Calcium-trihydroxoquo-zinkat $\text{Ca}[\text{Zn}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]$, *DE Patent 1196627B* (**1965**).
- Lin, T.-C., Mollah, M.Y.A., Vempati, R.K., Cocke, D.L., Synthesis and characterization of calcium hydroxyzincate using X-ray diffraction, FT-IR spectroscopy, and scanning force microscopy, *Chemistry of Materials*, 7 (**1995**) 1974-1978.
- Liu, H., Chen, T., Zou, X., Qing, C., Frost, R.L., Thermal treatment of natural goethite: Thermal transformation and physical properties, *Thermochimica Acta*, 568 (**2013**) 115-121.

- Liu, Q., Zhao, Y., Zhao, G., Production of zinc and lead concentrates from lean oxidized zinc ores by alkaline leaching followed by two-step precipitation using sulfides, *Hydrometallurgy*, 110 (2011) 79-84.
- Liu, Q., Zhao, Y.-c., Zhao, G.-d., Thermodynamics of Zn(II)-NaOH-H₂O system, *Journal of Shanghai University (English Edition)*, 14 (2010) 332-336.
- Liu, W., Wang, X., Liu, W., Wei, D., Wang, B., Shen Y., Synergistic adsorption of n-dodecyl ethylenediamine along with polyethylene glycol (PEG) on quartz, *International Journal of Electrochemical Science*, 10 (2015) 9310-9323.
- Min, Y.-J., Oh, S.-J., Kim, M.-S., Choi, J.-H., Eom, S., Calcium zincate as an efficient reversible negative electrode material for rechargeable zinc-air batteries, *Ionics*, 25, (2019) 1707-1713.
- Moezzi, A., Cortie, M., McDonagh, A., Aqueous pathways for the formation of zinc oxide nanoparticles, *Dalton Transactions*, 40 (2011) 4871-4878.
- Molloy, N.W., Kerr, P.F., Diffractometer patterns of A.P.I. reference clay minerals, *American Mineralogist*, 46 (1961) 583-605.
- Mondillo, N., Boni, M., Balassone, G., Grist, B., In search of the lost zinc: A lesson from the Jabali (Yemen) nonsulfide zinc deposit, *Journal of Geochemical Exploration*, 108 (2011) 209-219.
- Monk, H., Mortifee, A.V.W., The system barium oxide, zinc oxide and water at 90° and 70°C, *Journal of Applied Chemistry*, 10 (1960) 456-460.
- Moore, D.M., Reynolds, R.C., X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals, Oxford University Press (1997).
- Moore, P., What's on TV? The future for strontium carbonate, *Industrial Minerals*, August (2001) 61-65.
- Morgan, H.J., Gray, J.D., Low-cost production of zinc dust from oxidized ores, *Engineering and Mining Journal*, 151 (1950) 72-75.
- MTA, Türkiye Kurşun Çinko Kaynak Haritası, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/maden-yataklari> (Erişim tarihi: 14.12.2020).
- Mujahed, S.B., Electrowinning in Alkaline Medium-Electrolytic Production of Lead and Zinc from an Oxidized Ore from Develi (Kayseri) via Caustic Leaching, MSc Thesis, Middle East Technical University (1966).
- Müller, C.M., Pejčić, B., Esteban, L., Piane, C.D., Raven, M., Mizaikoff, B., Infrared attenuated total reflectance spectroscopy: an innovative strategy for analyzing mineral components in energy relevant systems, *Scientific Reports*, 4 (2014) 1-11.
- Nicholas, N.J., Franks, G.V., Ducker, W.A., The mechanism for hydrothermal growth of zinc oxide, *CrystEngComm*, 14 (2012) 1232-1240.
- Nuspl, A., Genesis of nonsulfide zinc deposits and their future utilization, TU Bergakademie Freiberg (2009).
- Obut, A., Baláž, P., Girgin, İ., Direct mechanochemical conversion of celestite to SrCO₃, *Minerals Engineering*, 19 (2006) 1185-1190.

- Ojima, J., Determining of crystalline silica in respirable dust samples by infrared spectrophotometry in the presence of interferences, *Journal of Occupational Health*, 45 (2003) 94-103.
- Olsen, J.C., Direnga, O.G., Settling rate of calcium carbonate in the causticizing of soda ash, *Industrial and Engineering Chemistry*, 33 (1941) 204-218.
- Ouanji, F., Ellouzi, I., Kacimi, M., Ziyad, M., Ca-hydroxyzincate: Synthesis and enhanced photocatalytic activity for the degradation of methylene blue under UV-light irradiation, *Chemistry Africa*, 2 (2019) 395-400.
- Öztunalı, Ö., *Yerbilimlerinde panel: Türkiye çinko-kurşun yatakları*, Şafak Matbaası (1982).
- Paradis, S., Keevil, H., Simandl, G.J., Raudsepp, M., Carbonate-hosted nonsulphide Zn-Pb mineralization of southern British Columbia Canada, *Mineralium Deposita*, 50 (2015) 923-951.
- Pigaga, A., Selskis, A., Klimantavičiute, M.-G., Sveikauskaite, A., Interaction of electrolyte for alkaline zinc plating with calcium compounds in the course of chemical washing, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 76 (2003) 80-84.
- Prasad, P.S.R., Prasad, K.S., Chaitanya, V.K., Babu, E.V.S.S.K., Sreedhar, B., Murthy, S.R., In situ FTIR study on the dehydration of natural goethite, *Journal of Asian Earth Sciences*, 27 (2006) 503-511.
- Przepiera, K., Przepiera A., Kinetics of thermal transformations of precipitated magnetite and goethite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 65 (2001) 497-503.
- Reichert, J., Borg, G., Numerical simulation and a geochemical model of supergene carbonate-hosted non-sulphide zinc deposits. *Ore Geology Reviews*, 33 (2008) 134-151.
- Renuka, R., Ramamurthy, S., Srinivasan, L., Interaction of zincate with additives turbidimetric, IR and Raman spectral analyses, *Journal of Power Sources*, 89 (2000) 70-79.
- Ropp, R.C., *Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds*, Elsevier (2013).
- Rosenberg, P.E., Champness, P.E., Zincian dolomites and associated carbonates from the Warynski mine, Poland: an AEM investigation, *American Mineralogist*, 74 (1989) 461-465.
- Rubio-Caballero, J.M., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P., Calcium zincate as precursor of active catalysts for biodiesel production under mild conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 91 (2009) 339-346.
- Rubio-Caballero, J.M., Santamaría-González, J., Mérida-Robles, J., Moreno-Tost, R., Alonso-Castillo, M.L., Vereda-Alonso, E., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P., Calcium zincate derived heterogeneous catalyst for biodiesel production by ethanolysis, *Fuel*, 105 (2013) 518-522.
- Santoro, L., Boni, M., Rollinson, G.K., Mondillo, N., Balassone, P., Clegg, A.M., Mineralogical characterization of the Hakkari nonsulfide Zn(Pb) deposit (Turkey): The benefits of QEMSCAN®, *Minerals Engineering*, 69 (2014) 29-39.

- Schneider, J., Boni, M., Laukamp, C., Bechstätt, T., Petzel, V., Willemite (Zn_2SiO_4) as a possible Rb-Sr geochronometer for dating nonsulfide Zn-Pb mineralization: Examples from the Otavi Mountainland (Namibia), *Ore Geology Reviews*, 33 (**2008**) 152-167.
- Scholder, von R., Hendrich, G., Das system $\text{ZnO-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 241 (**1939**) 76-92.
- Scholder, von R., Weber, H., Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden. II. Über Zinkate, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 215 (**1933**) 355-368.
- Sever, E., İskenderun Demir Çelik Fabrikası Atıklarına Biyoliç Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi (**2006**).
- Sharma, R.A., Kinetics of calcium zincate formation, *Journal of the Electrochemical Society*, 135 (**1988**) 1875-1882.
- Sharma, R.A., Physico-chemical properties of calcium zincate, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (**1986**) 2215-2219.
- Sreedhar, B., Satya Vani, Ch., Keerthi Devi, D., Sreeram, V., Basaveswara Rao, M.V., Biomimetic mineralization of BaCO_3 microstructures by simple CO_2 diffusion method, *American Journal of Materials Science*, 2 (**2012**) 105-109.
- Stahl, R., Jacobs, H., Synthese und Kristallstruktur von $\text{Sr}_2\text{Zn}(\text{OH})_6$ und $\text{Ba}_2\text{Zn}(\text{OH})_6$, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 624 (**1998a**) 17-20.
- Stahl, R., Jacobs, H., Synthese und Kristallstruktur von $\text{BaZn}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 624 (**1998b**) 21-24.
- Stahl, R., Jacobs, H., Zur kristallstruktur von $\text{SrZn}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 623 (**1997a**) 1273-1276.
- Stahl, R., Jacobs, H., Zur kristallstruktur von $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 623 (**1997b**) 1287-1289.
- Stahl, R., Jacobs, H., Synthese und kristallstruktur von $\text{BaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 623 (**1997c**) 423-428.
- Stevens, P., Toussaint, G., Method for Production by Aqueous Route of a Zinc Electrode, US Patent Application 2020/0203716A1 (**2020**).
- St-Pierre, J., Piron, D.L., Electrowinning of zinc from alkaline solutions, *Journal of Applied Electrochemistry*, 16 (**1986**) 447-456.
- Suárez-Orduña, R., Rendón-Angeles, J.C., López-Cuevas, J., Yanagisawa, K., The conversion of mineral celestite to strontianite under alkaline hydrothermal conditions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16 (**2004**) S1331-S1344.
- Takahashi, T., Supergene alteration of zinc and lead deposits in limestone, *Economic Geology*, 55 (**1960**) 1083-1115.
- Thomas, C.L., Zinc - Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/mcs/mcs2018.pdf> (**2018**).

- Tironi, A., Trezza, M.A., Irassar, E.F., Scian, A.N., Thermal treatment of kaolin: effect on the pozzolanic activity, *Procedia Materials Science*, 1 (**2012**) 343-350.
- Tolcin, A.C., Zinc - Mineral Commodity Summaries, U.S. Geological Survey, <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-zinc.pdf> (Erişim tarihi: **14.12.2020**).
- Top, A., Çetinkaya, H., Zinc oxide and zinc hydroxide formation via aqueous precipitation: Effect of the preparation route and lysozyme addition, *Materials Chemistry and Physics*, 167 (**2015**) 77-87.
- Uekawa, N., Yamashita, R., Wu, Y.J., Kakegawa, K., Effect of alkali metal hydroxide on formation processes of zinc oxide crystallites from aqueous solutions containing $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 6 (**2004**) 442-446.
- Usui, H., Surfactant concentration dependence of structure and photocatalytic properties of zinc oxide rods prepared using chemical synthesis in aqueous solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336 (**2009**) 667-674.
- Vágvölgyi, V., Frost, R.L., Hales, M., Locke, A., Kristóf, J., Horváth, E., Controlled rate thermal analysis of hydromagnesite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 92 (**2008**) 893-897.
- van der Grinten, W.J., Rechargeable Alkaline-Zinc Cell with Porous Matrix Containing Trapping Material to Eliminate Zinc Dendrites, US Patent 3516862 (**1970**).
- Wagner, E.R., Non-Ferrous Scrap Treatment, US Patent 2912305 (**1959**).
- Wang, R., Yang, Z., Yang, B., Fan, X., Wang, T., A novel alcohol-thermal synthesis method of calcium zincates negative electrode materials for Ni-Zn secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 246 (**2014**) 313-321.
- Wang, S., Yang, Z., Zeng, L., Study of calcium zincate synthesized by solid-phase synthesis method without strong alkali, *Materials Chemistry and Physics*, 112 (**2008**) 603-606.
- Wang, Y.M., Effect of KOH concentration on the formation and decomposition kinetics of calcium zincate, *Journal of the Electrochemical Society*, 137 (**1990**) 2800-2803.
- Wang, Y.-M., Wainwright, G., Formation and decomposition kinetic studies of calcium zincate in 20 w/o KOH, *Journal of the Electrochemical Society*, 133 (**1986**) 1869-1872.
- Weir, C.E., Lippincott, E.R., Infrared studies of aragonite, calcite, and vaterite type structures in the borates, carbonates, and nitrates, *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*, 65 (**1961**) 173-183.
- Whittaker, E.J.W., Zabinski, W., X-ray diffraction by zincian dolomite, *Mineralogica Polonica*, 12 (**1981**) 15-24.
- Xavier, C.S., Sczancoski, J.C., Cavalcante, L.S., Paiva-Santos, C.O., Varela, J.A., Longo, E., Li, M.S., A new processing method of $\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- powders: Photoluminescence and growth mechanism, *Solid State Sciences*, 11 (2009) 2173-2179.
- Xie, J., Li, P., Li, Y., Wang, Y., Wei, Y., Morphology control of ZnO particles via aqueous solution route at low temperature, *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2009) 943-947.
- Xu, J., Xue, D., Chemical synthesis of BaCO₃ with a hexagonal pencil-like morphology. *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, 67 (2006) 1427-1431.
- Yamabi, S., Imai, H., Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions, *Journal of Materials Chemistry*, 12 (2002) 3773-3778.
- Yang, C.-C., Chien, W.-C., Chen, P.-W., Wu, C.-Y., Synthesis and characterization of nano-sized calcium zincate powder and its application to Ni-Zn batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 39-44.
- Yang, H., Zhang, H., Wang, X., Wang, J., Meng, X., Zhou, Z., Calcium zincate synthesized by ballmilling as a negative material for secondary alkaline batteries, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) A2126-A2131.
- Yang, L., Xiang, L., Influence of the mixing ways of reactants on ZnO morphology, *Journal of Nanomaterials*, 2013, Article ID 289616, 6 pages (2013) <http://dx.doi.org/10.1155/2013/289616>.
- Yener, L., Çinko madenciliğimizi nasıl bir gelecek bekliyor? Türkiye Madenciler Derneği Sektörden Haberler Bülteni, 71 (2018) 42-73.
- Youcai, Z., Chenglong, Z., Pollution Control and Resource Reuse for Alkaline Hydrometallurgy of Amphoteric Metal Hazardous Wastes, *Pollution Control and Resource Reuse for Alkaline Hydrometallurgy of Amphoteric Metal Hazardous Wastes*, Volume 18, Springer Nature, İsviçre (2017).
- Yu, J., Yang, H., Ai, X., Zhu, X., A study of calcium zincate as negative electrode materials for secondary batteries, *Journal of Power Sources*, 103 (2001) 93-97.
- Yue, H., Li, S., Long, Z., Jiang, T., Liu, Q., Method for Preparing Nano Calcium Zincate from Zinc-Containing Raw Ores, CN Patent 108585026A (2018b).
- Yue, H., Li, S., Long, Z., Jiang, T., Liu, Q., Method for Producing Strontium Zincate from Zinc-Containing Crude Ore, CN Patent 108892166A (2018a).
- Yue, H., Li, S., Long, Z., Jiang, T., Liu, Q., Method for Producing Nanometer Barium Zincate by Using Zinc-Containing Raw Ore, CN Patent 108946792A (2018c).
- Yue, H., Li, S., Long, Z., Jiang, T., Liu, Q., Method for Producing Calcium Zincate, WO Patent 2020/019823A1 (2020).
- Yurten, M., Çinko Ekstraksiyon Atığı Döner Filtre Kekinden NaOH Liçi ile Çinko-Kurşun Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi (2011).
- Zagada-Dominguez, U., de la Rosa-García, S., Ruiz-Gómez, M., López-González, R., Soria-Castro, M., Quintana, P., Gómez-Cornelio, S., Photocatalytic and antifungal activity of CaZn₂(OH)₆·2H₂O mixed with Ca(OH)₂ for its application in cultural heritage, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 392 (2020) 112440.

- Zhang, C., Wang, J.M., Zhang, L., Zhang, J.Q., Cao, C.N., Study of the performance of secondary alkaline pasted zinc electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (**2001**) 1049-1054.
- Zhang, Y., Deng, J., Chen, J., Yu, R., Xing, X., Leaching of zinc from calcined smithsonite using sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 131&132 (**2013**) 89-92.
- Zhang, Y., Muhammed, M., Critical evaluation of thermodynamics of complex formation of metal ions in aqueous solutions VI. Hydrolysis and hydroxo-complexes of Zn^{2+} at 298.15 K, *Hydrometallurgy*, 60 (**2001**) 215-236.
- Zhao, G., Liu, Q., Effects of impurities ions on zinc electrowinning process in alkaline leaching, *International Conference on Biology, Environment and Chemistry*, Singapore, IACSIT Press, 397-400 (**2011**).
- Zhao, Y., Stanforth, R., Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores, *Hydrometallurgy*, 56 (**2000**) 237-249.
- Zheng, Y., Wang, J.M., Chen, H., Zhang, J.Q., Cao, C.N., Effects of barium on the performance of secondary alkaline zinc electrode, *Materials Chemistry and Physics*, 84 (**2004**) 99-106.
- Zhu, A.L., Duch, D., Roberts, G.A., Li, S.X.X., Wang, H., Duch, K., Bae, E., Jung, K.S., Wilkinson, D., Kulinich, S.A., Increasing the electrolyte capacity of alkaline Zn-air fuel cells by scavenging zincate with $\text{Ca}(\text{OH})_2$, *ChemElectroChem*, 2 (**2015**) 134-142.
- Zhu, G., Li, H., Lin, R., Li, S., Hou, X., Tang, Q., Synthesis of superfine calcium carbonate during causticization in highly alkaline system for utilization of high-alumina fly ash, *Hydrometallurgy*, 165 (**2016**) 282-289.
- Zhu, X.-M., Yang, H.-X., Ai, X.-P., Yu, J.-X., Cao, Y.-L., Structural and electrochemical characterization of mechanochemically synthesized calcium zincate as rechargeable anodic materials, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (**2003**) 607-612.
- Zhu, Z., Methods for Fabricating Calcium Zincate for Negative Electrodes, EP Patent 1794827B1 (**2009**).
- Ziegler, F., Johnson, C.A., The solubility of calcium zincate ($\text{CaZn}_2(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), *Cement and Concrete Research*, 31 (**2001**) 1327-1332.

TEZDEN TÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Ehsani, I., Ucyildiz, A., Obut, A., Leaching behaviour of zinc from a smithsonite ore in sodium hydroxide solutions, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 55 (2019) 407-416 (Research Article).

DOI: <https://doi.org/10.5277/ppmp18150>

(SCI-EXP kapsamında)

Ehsani, İ., Obut, A., Conversion behaviours of Sr- and Ca-containing solids in dissolved carbonate containing alkaline pregnant zinc leaching solutions, Minerals Engineering, 135 (2019) 9-12 (Short Communication).

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.031>

(SCI-EXP kapsamında)

