

ZAMANTI BÖLGESİ ÇİNKO KARBONAT CEVHERLERİNDEN DİREKT - LIÇING YÖNTEMİYLE METALİK ÇİNKO ÜRETME İMKANININ ARAŞTIRILMASI

Nazmi ŞENAKAY*

Özet

Zamantı bölgesi çinko karbonat cevherleri kimyasal yapıları nedeniyle Direkt-Liçing yöntemine uygun görülmesine rağmen, bu yöntemin uygulanmasında ne gibi sonuçların ortaya çıkabileceğini saptamak gayesiyle bir seri liçing" deneyleri yapılmış, elde edilen çözeltilerden elektrolize uygun çözeltiler hazırlanarak çözeltideki çinko elektroliz yolu ile çöktürülmek suretiyle Elektrolitik-Çinko üretilmesine gidilmiştir.

Abstract

Due to their chemical composition, the zinc carbonate ores from the Zamantı Region are not quite suitable for direct leaching. However, a series of direct leaching tests had been carried out in the laboratory for further investigation. The leaching solutions were prepared for electrolysis, and the zinc deposited.

1. Giriş

Çinko cevherlerinden metalik çinko üretimi için bugün uygulanan yöntemler oldukça çeşitli ve çok sayıdadır. Değerlendirilecek cevherin mineralojik ve kimyasal yapısına göre uygulanan metodlar genellikle;

- 1) Prometalurjik
- 2) Hidrometalurjik

(*) Metalürji Y. Müh, M.TA Enstitüsü - Ankara.

3) Elektrotermik yöntem
şeklinde 3 grupta toplamak mümkündür.

Prometalurjik yöntem genellikle yüksek tenörlü oksitli cevherlerde uygulanan bir yöntem olup, sülfürlü cevherlerin kalsine edilmesi zorunluluğu vardır. Prometalurjik yöntemde dahil olan Imperial-Smelting düşük tenörlü çinko-kurşun cevherlerine uygulanmasına rağmen, bugün için tam olarak geliştirilmiş ve yerleşmiş değildir. Bu yöntemde ısı enerjisi ve indirgeyici olarak kullanılan kok en önemli rolü oynamaktadır.

Hidrometalurjik yöntem, düşük tenörlü ve yan elemanları çözücü olarak kullanılan reaktifin az sarfiyatına sebep olan cevherlere uygulanmaktadır. Çözücü olarak kullanılan reaktif cevherin mineralojik yapışma göre bir asit, bir baz veya bir tuz çözeltisi olabilir. Bugün için pratikteki tatbikatında en çok kullanılan çözücü H_2SO_4 tir.

Hidrometalurjik yöntem genellikle düşük tenörlü cevherlere uygulanmasına rağmen, dünyadaki tatbik sahası oldukça genişlemiş, yüksek tenörlü cevherlerin de bu yöntemle değerlendirilmesine doğru gidilmiştir. Bu yöntemde çözeltiye alınan çinko genellikle elektroliz yolu ile çöktürüldüğünden; elektrik enerjisi fiyatlarının düşmesi ve direkt olarak yüksek safiyette (% 99,99-99,999) metalik çinko üretilmesi bu yöntemin diğer yöntemlere karşı en çok ağır basan yönü olmuştur .

Asit sarfedici yan elemanları yüksek olan düşük tenörlü cevherlere uygulanan, pro- ve hidrometalurjik yöntemlerin birbirini tamamlayıcısı olan diğer bir yöntemden söz etmek mümkündür. Bugün oldukça geniş uygulama sahası bulan bu yöntemde, oksitli cevherlerden Waelz yöntemi ile liçing için uygun, zenginleştirilmiş ara ürün elde etmek bu yöntemin ilk kademesidir. Oksitli cevher bir döner fırında kok veya antrasit ile metalik çinkoya indirgendikten sonra fırın üfleneni ikinci hava ile tekrar oksitlenerek toz tutucularda ZnO olarak tutulur. Bu sayede liçing için gayet uygun % 65-72 Zn ihtiva eden Waelz oksit elde etmek mümkündür. Cevher içinde bulunabilecek Pb, Cd gibi diğer uçucu metaller de ayrı şekilde Waelz oksit içinde konsantre olmaktadır.

2. Çinkonun Hidrometalürjisinde Uygulanan Liçing Yöntemleri

Çinko cevherlerine uygulanan liçing yöntemi Tek ve Çift liçing olmak üzere ikiye ayrılır.

Tek liçing yönteminde, cevher-asit karışımı liç işlemi sonuna doğru kavrulmuş veya kalsine cevher, veya kireçtaşı üe nörtürleştirilerek demir çökmesi ve dolayısıyla kısmî bir çözelti arıtılması temin edilmiş olur. Yatırım masraflarının düşük olması nedeniyle daha çok küçük kapasiteli tesislerde uygulanmaktadır.

Çift liçing yönteminde cevherdeki çinko iki kademedede çözeltilmeye alınmaktadır: a) Nörtür Liçing ve b) Asit liçing. Nörtür liçing safhasında devreye girecek olan yeni cevher veya kalsine, asit liçing safhasında asit konsantrasyonu kısmen yitirilmiş (pH = 2-2,3) çözelti üe liç edilir. Liç edilecek cevherdeki çinko miktarı çözeltideki eşdeğer asit miktarının çok üstünde olup, Üç işlemine karışımın PH sı 4,5-5 e yüksünceye kadar devam edilir. pH yükseldikçe cevherde bulunan ve çözeltilmeye benzeyen 3-değerlikli demir çökmeğe başlar ve mevcut oldukları zaman çözeltilmeye geçebilen As, Sb, Cu, Ni, Co, Ge gibi elektrolize zararlı elementlerin de çökmesini temin ederek, elektroliz için uygun bir çözelti elde edilmesini sağlar. İşlem sonunda elde edilen çözeltilinin pH sı 7 ye yakın olduğu için bu işleme Nörtür liç safhası denir. Buradan elde edilen çözelti gerekli diğeri arıtma işlemlerinden sonra elektrolizden gelen çözelti üe beürli oranda karıştıırılarak elektrolize verilir. Bu safhada çinko çözünürlüğü %30-40 mertebesindedir.

Asit üç safhasında bir Önceki nörtür liçte çinkosu kısmen alınmış bakiye elektrolizden gelen ve asit kayıpları karşılanmış olan elektrolit üe liç edilir. Kullanılan elektrolitin asit konsantrasyonu nörtür liçtekinden çok daha yüksektir ve çözünmesi gereken çinkonun eşdeğer miktarının üstündedir. Kuvvetti bir asitle çinkosu kısmen alınmış bir bakiye işleme tabi tutulduğundan çinko çözünürlüğü bu safhada daha yüksektir. Elde edilen ve pH sı 2-2,3 civarında olan çözelti nörtür liç safhasına giderken, bakiye atılır. Çift liçing sayesinde cevher iki kade-

mede lig edilmek suretiyle çinko çözünürlüğü Tek üç işlemine göre arttırılmış olur.

Gerek Tek Liç ve gerekse Çift Liç işlemlerinde görüleceği gibi, demir çökmesi ve bu sayede çözeltinin arıtılmasını temin etmek için liç işlemi sonunda nötr çözelti elde etmek zorunluluğu vardır. Demir çökmesi yüksek pH da (3-4,5) yapıldığından nötrleştirmede kullanılan cevher veya ZnO çözünürlükleride düşüktür. Bu nedenle adı geçen reaktiflerin sarfiyatı da yüksektir. Ayrıca yüksek pH ta çöken $Fe(OH)_3$ çözülmüş olan çinkonun bir kısmını da beraberinde sürüklüyerek çözünürlük randımanını düşürür.

Bu sakıncayı önlemek gayesiyle Jarosite yöntemi geliştirilmiştir. Karışımın pH sı 1,5 civarında iken, çözeltide bulunan demir çözeltiye NH^+ , K, Na gibi iyonların üvesiyle (Amonyak, $(NH_4)SO_4$, $NaSO_4$, NaOH olarak) Jarosite halinde çöktürülür. Bir bazik demir sülfat olan Jarosite'nin çökmesi esnasında asit açığa çıktığından, pH yi 1,5 ta sabit tutmak için nötrleştirici olarak kalsine veya ZnO üve edilir. Düşük pH da yaptfan çöktürmede üve edüen ZnO in çözünürlüğü çok daha yüksek olduğundan çinkonun çözünürlüğü de arttırılmış olur. Ayrıca çöken Jarosite'in filtre edilmesi $Fe(OH)_3$ göre daha kolaydır.

3. Direkt Liçing Deneylerinde Kullanılan Zamantı Çinko Cevheri

Birbirleriyle karşılaştırmak gayesiyle, yapılan deneylerde Zamantı bölgesindeki çeşitli yatakların rezerv oranlarında karıştırılması sonucu elde edilen iki ayrı karışım cevher teste tabi tutulmuştur. Her iki cevherin kimyasal analizleri Tablo 1 de verilmiştir. Bunlardan I nolu cevher Zamantı bölgesinin yüksek Zn tenörlü 4 yatağının, H nolu cevher ise Almanya'da Waelz testleri uygulanan ve bütün Zamantı bölgesini temsil eden yatakların karışımı olan cevherdir.

Yapılan mineralojik etüdlerde, çinko genellikle Smithsonite minerali halinde ve 10-25 μ m tane iriliğinde xenomorf formasyonu içinde bulunmaktadır. Mikroformasyon halindeki Li-

Tablo 1 — Tek Liçing Deneylerinde Kullanılan Cevherlerin Kimyasal Analizleri

Element (%)	I noln cevher	H noln cevher
Zn	29,7	23,5
Pb	2,08	2,1
Cd	0,12	0,06
Fe	14,77	20,1
SiO₂	7,25	10,2
Al ₂ O ₃	4,3	5,9
CaO	1,8	3,1
MgO	0,35	0,62
As	0,4	0,024
Cu	0,004	0,008
Cl	eser	yok
P	eser	0,01
CO	20,15	11,6

monite ve Goethite Smithsonite matriksini sarmıştır. Kimyasal analizlere göre cevherdeki çinkonun tamamının karbonat halinde bulunması pek mümkün değildir, aksi takdirde cevherdeki CO₂-miktarının, çok daha yüksek değerlerde olması icap etmektedir.

Cevherin yapısı ilk bakışta Direkt liçing yönteminin uygulanmasının müsait olmadığını göstermektedir. Cevher bünyesindeki asit sarf edici yan minerallerin yüksek oluşu asit sarfiyatını arttıracak ve liçing sonucu çöktürülecek demirin çok fazla oluşu süzme ve yıkama zorluklarını ortaya çıkaracaktır.

4. Zamantı Cevherine Uygulanan Liçing Yöntemi

Laboratuvar düzeyinde yürütülen bu çalışmalardaki ana gaye, Zamantı cevherine, herhangi bir ön işleme tabi tutmadan Direkt liçing uygulandığında sonuçların ne olabileceğini saptamak idi. Bu nedenle bu çalışma ilmî olmaktan çok teknolojik bir çalışma hüviyetinde görünmektedir.

Seçilen yöntem Tek Liç yöntemidir. Cevherin çinko tenorunun düşük ve demir miktarının çok yüksek oluşu bu yöntemi seçme zorunluluğunu doğurmuştur. Çift liçing uygulandığı tak-

dırde, nötür liçingte çöktürülen demir asit hçingte tekrar çözülecektir. Demirli olan bu asit liçing çözeltisi tekrar nötür liçingte kullanılacağından içindeki demir tekrar çöktürülecek ve nötür liçing bakiyesi olarak tekrar asit liçingte girecektir. Böylece iki liçing arasında bertaraf edilmeden sirküle edecektir. Sirküle eden bu demir miktarı nötür liçingte devreye giren yeni cevher ile çok kısa zamanda artacak, dolayısıyla liçing ve filtrasyon zorluklarını ortaya çıkarmış olacaktır.

Uygulanan tek Liçing deneylerinde; önceden hazırlanmış ve sabit sıcaklık su banyosunda istenilen sıcaklığa getirilmiş belli asit konsantrasyonundaki çözeltiye, gerekli miktarda yükseltgeyici üâve edildikten sonra belli miktarda cevher ük 1/2 saat içinde yavaş yavaş verilmiştir. Nötürleştirme genellikle son 45 dakika içinde devamlı pH kontrolü altında yapılmıştır.

5. Çinko Çözünürlüğünü Etkileyen Faktörler

Çinko cevherlerinde çinko çözünürlüğüne etki eden faktörler genellikle şunlardır:

- 1) Cevherin kimyasal ve fiziksel Özelliği (cevherin tane iriliği, porozitesi, bünyesinde bulunan empüritelerin miktarı),
- 2) Çözücü olarak kullanılan çözeltinin konsantrasyonu,
- 3) Çözücünün miktarı,
- 4) Karıştırma müddeti (Liçing müddeti),
- 5) Karıştırmanın şiddeti.

Yukarıda verilen faktörlerden, yapılan deneylerde detaylı bir şekilde araştırılanlar ise; çözeltinin konsantrasyonu, çözücünün miktarı ve karıştırma müddetidir. Bu faktörlerden başka nötürleştirmede kullanılan reaktiflerden CaO, CaCO₃ üe karışımın son pH sınırın çinko çözünürlüğüne etkisi araştırma konusu olmuştur.

Genel bir ayırım yapabilmek gayesiyle pratikteki uygulamalara dayanarak I nolu cevher 2 mm nin, n nolu cevher ise 1 mm nin altına kırılarak teste tabi tutulmuştur. Sıcaklığın çözünürlüğü arttırması ve demir çökmesini kolaylaştırması nedeniyle 70-80°C çalışma sıcaklığı olarak seçilmiştir.

5.1. I Nolu Cevher ile Elde Edilen Liçing Sonuçları

Detaylı olarak üzerinde çalışılan cevher I nolu cevher olup, buradan elde edilen bilgilere dayanarak II nolu cevher üzerinde çalışılmıştır.

İlk araştırılan faktör karışımın son pH sı olmuş, liçing sonunda karışımın pH sini, 3,5-3,6 ya kadar çıkarmakla yeterli bir demir çökmesi elde edilmiştir. Son pH sı 3,6 olan deneylerden elde edilen nötr çözeltilerde Fe miktarı 1-3 mg/lit olarak saptanmıştır. Bu değer mücadele edilebilen limit değer (20 mg/lit) çok altındadır. pH 4-4,5 a çıkarıldığında çinko çözünürlüğünde göze batır bir düşme görülmüştür.

İkinci faktör olarak karıştırma müddetinin etkisi araştırılmış, 2-7 saat arasında yapılan deneylerde çinko çözünürlüğünün 3,5 saate kadar büyük bir hızla arttığı, müddet 3,5 saatten iki katına çıkarıldığında çözünürlükte ancak %4,5 bir artma olduğu görülmüştür.

Çözücü olarak kullanılan çözeltilerin asit konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi araştırılırken, ton cevher için kullanılan asit miktarı sabit tutularak Cevher/Çözelti oranı değiştirilmiştir. Elde edilen sonuçlardan denenen asit konsantrasyonlarının çinko çözünürlüğüne büyük bir etkisi görülmemiştir. Düşük konsantrasyonlarda Cevher/Çözelti oranı büyüyeceğinden elde edecek çözeltilerin çinko konsantrasyonu da o nispete azalacaktır. Bu nedenle konsantrasyon çözeltilerle çalışmak sirküle ettirilecek çözeltiler miktarını azaltacağından daha uygun görülmektedir.

Asit miktarı değişmedikçe çinko çözünürlüğünde bir değişim olmadığı görüldükten sonra çinkonun çözeltilere geçmesi için lüzumlu olan teorik asit miktarından çeşitli oranlarda fazla asit ihtiva eden çözeltilerle deneyler yapılmıştır. Asit miktarı arttıkça çözünürlük artmış, fakat buna karşılık asit sarfiyatı teorik asit miktarının %11 fazlasıyla çalışıldığında minimuma düşmüştür.

Liçing işleminin sonuna doğru karışımda bulunan fazla asidin demir çökmesini temin etmek gayesiyle nötrleştirilmesi

lâzımdır. Bu işlem için kullanılan reaktifler zengin cevher, $ZnCO_3$, ZnO , CaO veya $CaCO_3$ olabilir. İlâve edilecek olan bu reaktiflerin miktarları çok önemlidir. Lüzumlu olan miktarın üzerindeki ilâve, ya çinkonun çözünmeden bakiyede kalmasına veya teşekkül eden $CaCO_3$ çinko çökmesine sebep olmaktadır. Nitekim son pH yükseltildiğinde çinko çözünürlüğünün düşmesi bunu izah etmektedir.

Çözelti içinde bulunan 3-değerlikli $Fe_2(SO_4)_3$ karışımın pH sı yükseldikçe $Fe(OH)_3$ olarak çökmeğe başlar ve bunun sonucu olarak da serbest açığa çıkar. Bu asit dışarıdan ilâve edilen reaktifle nötürleştirilir. Çalışılan pH değerlerinde (2,7-3,5) gerek $ZnCO_3$ veya CaO in çözünürlükleri düşük pH lara göre daha az olduğundan ilâve edilecek miktarlar teorik miktarların üstündedir. Bu nedenle bir miktar çinko çözünmeden bakiyede kalarak çinko çözünürlüğü randımanını düşürür. Aynı şekilde çözeltiliye geçen $CaSO_4$ ta zamanla çökerek bir miktar çinkoyuda beraberinde çöktürür. Diğer taraftan CaO in cevher içinde de olması çözeltiliyi zamanla $CaSO_4$ bakımından doymuş hale getirerek $CaSO_4$ çökmesine sebep olmaktadır. Nitekim CaO veya $ZnCO_3$ üe yapılan nötürleştirme deneylerinde filtrasyondan sonra zamanla $CaSO_4$ çöktüğü görülmüştür. Yapılan deneylerde en uygun nötürleştirici olarak $ZnCO_3$ tesbit edilmiştir. $CaCO_3$ ile yapılan nötürleştirmelerde elde edilen çinko çözünürlüğü $ZnCO_3$ üe elde edilene eşittir. Yalnız, üretilebilecek ton çinko için asit sarfiyatı, nötürleştirme $CaCO_3$ ile yapıldığında iki katma çıkmıştır. Her iki halde de çinko çözünürlüğünün eşit oluşu, sonradan üave edilen çinkonun bir kısmının çözünmeden bakiyede kaldığını göstermektedir.

Yukarıda izah edilen çeşitli faktörlerin detaylı araştırılmasından sonra % 29-30 Zn tenörlü I nolu cevher için şu optimum liçing şartları ortaya çıkarılmıştır:

- 1) İyi bir demir çökmesi için karışımın son pH'sını 3,6'ya kadar yükseltmek yeterlidir.
- 2) Yeterli bir çinko çözünürlüğü 3,5-4 saatlik liç müddeti ile temin edilmektedir. Müddeti iki katma çıkarmakla çinko çözünürlüğünde ancak %4,5 bir artış sağlanabilmiştir.

- 3) Elektrolizden gelen ve liçing safhasında kullanılacak olan elektrolit miktarını minimum değerde tutabilmek için en uygun katı/sıvı oranı 1 ton-cevher/2,5 m³-elektrolit'tir.
- 4) 205 gr-H₂SO⁴/lt asit konsantrasyonu üe yapılan liçingte elde edilen çinko çözünürlüğü %88'dir.
- 5) Liçing için 70°C'lik bir sıcaklık kâfi gelmektedir.
- 6) Verilen şartlarda yapılan liçingte üretilen 1 ton çinko için asit sarfiyatı 230-235 kg'dır.

Yukarıda verilen şartlarda en büyük güçlük karışımın filtrasyonunda karşılaşılmıştır. Nötürleştirmede çöken demir miktarı çok olduğu için liçing sonucunda karışım oldukça yoğunlaşmaktadır. Bunu önlemek için katı/sıvı oranını büyütme icabetmektedir ki, bu da sirküle ettirilecek elektrolit miktarının artması demektir.

5.2. II nolu Cevher ile Elde Edilen Liçing Sonuçları

I nolu cevherle elde edilen sonuçlara dayanarak, aynı karakterde cevher olması nedeniyle bazı faktörler değiştirilerek II nolu cevherle liçing deneyleri yapılmıştır. Deneylerde liçing müddeti 3,5 saat ve son pH 3,6 olarak sabit tutulmuş, asit konsantrasyonu ile asit miktarının çinko çözünürlüğüne etkisi araştırılmıştır.

Bu cevherde kullanılan lüzumlu teorik miktarın üzerindeki asit I nolu cevhere göre çok daha fazladır. Nötürleştirmede, cevherdeki demirin daha fazla olması nedeniyle, çöken demir miktarı çok daha fazla olduğu için, I nolu cevherdeki gibi 1/2,5 katı/sıvı oranı ile çahşılammış, ancak 1/3'e çıkarıldığında daha iyi sonuç alınmıştır. Buna göre II nolu cevherle alınan optimum liçing şartları şöyledir:

- 1) İyi bir çinko çözünürlüğü ve demir çökmesi için 3,5 saatlik liçing müddeti ile, karışımın son pH'sını 3,6'ya çıkarmak yeterlidir.
- 2) 150 gr-H₂SO₄/lt asit konsantrasyonu ve 1/3 katı/sıvı oranı ile % 90-91 çinko çözünürlüğü elde etmek mümkün olmuştur.
- 3) Yukarıda verilen şartlarda ve 70°C'de yapılan liçingte üretilen 1 ton çinko için asit sarfiyatı I nolu cevhere göre çok daha yüksek olup 640-650 kg'dır.

4) Nötürleştirici olarak uygun reaktifin $ZnCO_3$ olduğu bu cevherde de görülmüştür. $CaCO_3$ veya CaO ile yapılan demir çöktürmelerinde, fütrasyondan sonra zamanla çok miktarda $CaSO_4$ çöktüğü görülmüştür.

6. İaçing Sonucu Elde Edilen Nötür Çözeltilerin Arıtılması ve Kadmiyumun Çöktürülmek

Her iki cevherin yapısı incelendiği takdirde, çinkodan başka çözünebilecek ve elektrolizde zararlı yan tesirleri olabilecek Cu, As, Mg ve F gibi elementlerin de olduğu görülür.

Nötürleştirme esnasında çöken demir Cu, As, Sb gibi elementleri de beraberinde çöktürmektedir. Nitekim elde edilen nötür çözeltilerde yapılan analizlerde Cu ve Sb tesbit edilememiş, As litrede 0,25 mg olarak bulunmuştur. Yine nötür çözeltilerde yapılan analizlere göre Kadmiyumun; I nolu cevherde %92,5'inin, II nolu cevherde %89,6'sının çözeltiye geçtiği görülmüştür. Buna göre I nolu cevherden elde edilen nötür çözeltideki kadmiyum miktarı 446 mg/lt, II nolu cevherden elde edilen nötür çözeltide ise 199 mg/lt'dir. Elektrolize zararlı olan diğer elementlerden F litrede 6 mg, Mg I nolu cevherde 500 mg (MgO olarak), n nolu cevherde 950 mg (MgO olarak), Cl ise eser olarak bulunmuştur.

Verülen bu değerlere göre elektroliz için zararlı miktarlarda olan elementler Cd, Mg ve F'dur. Mg için müsaade edilen miktar 10-12 gr-MgO/lt, F için 2-3 mg/lt'dir. Her ne kadar elde edilen nötür çözeltüler elektrolize gitmeden önce 10-13 katı kadar elektrolizden gelen asitli elektrolit ile seyreltüceklerse de bir müddet sonra elektrolit içinde limit değerlerine ulaşacaklardır. Bu nedenle bu elementlerin liçingten önce bertaraf edilmesi lâzımdır. Bu durumda çözeltilerden bertaraf edilmesi zorunlu olan element kadmiyumdur.

Kadmiyumu kendisinden daha elektro-negatif bir metalle çöktürmek mümkündür. Bunun için de en uygun metal çinkodur. Kadmiyumun metalik çinko tozu ile çöktürülmesinde (sementasyon) ortamın hafif asidik ($pH = 3,2-3,3$) olması ve oksitleyici olmaması lâzımdır. Herhangi bir oksidasyon çöken kadmiyumun tekrar çözünmesine sebep olur.

Yapılan sementasyon deneylerinde, nötür çözeltilerin pH'sı asit ilâvesiyle 3,2'ye getirilmiş ve karıştırma, herhangi

bir oksidasyona sebep vermemek için oldukça yavaş yapılmıştır. 70°C'de yapılan deneylerde çözeltinin litresine 3 gr çinko tozu ilâvesiyle iki saatte kadmiyumun %99,7'sini çöktürmek mümkün olmuştur. Kadmiyumdan arınmış çözeltideki kadmiyum miktarı 0,37 mg/lt olarak saptanmıştır. Bu değer karıştırma müddetini 2,5 saate çıkarmakla eser miktarlara kadar düşmüştür. Çöktürmeden sonra elde edilen pastada kadmiyum miktarı ise %4,5 olarak bulunmuştur.

7. Çinkonun Elektroliz Yola Ue Çöktürülmesi

Arıtılmış nötür elektrolite gerekli miktarda H-SO₄ ve su ilâve edilerek elektroliz için giriş elektroliti hazırlanmış ve çinkonun elektroliz yolu ile çöktürülmesi deneyleri yapılarak optimum elektroliz şartları araştırılmıştır.

Çinko çözeltülerinden çinkonun elektroliz yolu ile katodik olarak ayrılmasında en büyük zorluğu hidrojenin aşırı gerilimi çıkarmaktadır. Katodta çinko ile beraber hidrojen de ayrılırsa hidrojen gazı çıkmağa başlar. Hidrojen gazının çıkması, çinkonun istenilenden daha az ayrılması, dolayısıyla akım randımanının düşmesi demektir. Hidrojenin aşırı gerilimine tesir eden faktörler çeşitlidir. Bunların başlıcaları;

- 1) Katod olarak kullanılan malzemenin cinsi,
- 2) Katod yüzeyinin strüktürü,
- 3) Elektrolitin sıcaklığı,
- 4) Akım yoğunluğu,
- 5) Elektrolitteki çinko ve hidrojen iyonlarının konsantrasyonu,
- 6) Banyonun gerilimi,
- 7) Elektrolite ilâve edilen kolloidler (jelatin, su camı, tutkal gibi) dir.

Hidrojenin aşırı gerilimini etkileyen bu faktörler, kendi aralarında birbirlerini de etkileyebilirler. Burada istenilen hidrojenin aşırı geriliminin mümkün olduğu kadar yüksek olmasıdır.

Litresinde 135 gr-H₂SO₄ ve 65 gr-Zn bulunduran giriş elektroliti, boyutları 20x15x12 cm ve içinde efektif yüzeyi 147 cm² olan 3 mm kalınlığında alüminyum katod üe 1 cm kalınlığında saf kurşundan dökülerek yapılan iki anod bulunduran PVC'den yapılmış banyoya tabana 2 cm yükseklikten bir

asit pompası üe verilmiş ve karşıt üst taraftan alınmıştır. Yapılan bütün deneylerde katod - anod aralığı 4 cm olarak sabit kalmıştır.

ilk deneyde, akım yoğunluğu 612 A/m^2 olarak sabit tutulmuş ve elektrolitin akış hızı litrede 10 gr çinko ayrılacak şekilde ayarlanmıştır. Deneyin ilk saati hariç banyo gerilimi 3,5 V olarak sabit kalmış, elde edilen %86,4 doğru akım randımanına göre üretilen 1 ton çinko için sarfedilen doğru akım enerjisi 3329 KWh olarak hesaplanmıştır. Bu deneyde akım yoğunluğu 680 A/m^2 'ye çıkarıldığında akım randımanını %87,2'ye yükselmişse de banyo geriliminin 3,55 Va çıkışı enerji sarfiyatını 3342 KWh'a yükseltmiştir.

Yapılan ikinci deneyde akım yoğunluğu 680 A/m^2 olarak sabit tutulmuş, fakat elektrolitin akış hızı litrede 5 gr çinko ayrılacak şekilde arttırılmıştır. 3,55 V olarak sabit kalan banyo geriliminde akım randımanını %88,5'e yükselerek enerji sarfiyatı 3289 KWh/ton-Zn'ya düşmüştür.

Deneylerde hidrojen aşırı gerilimini etkileyen jelatin, su camı gibi kolloidler kullanılmadığından, elde edilen akım randımanları daha da yükseltmek mümkündür.

8. Sonuç

Yurdumuzun çinko tenörü % 22-29 arasında değişen Zamanlı bölgesinin çinko karbonat cevherlerine direkt Tek Liçing uygulandığında, üretilen 1 ton çinko için 230-650 kg- H^2SO_4 sarfiyatı ile % 88-91 arasında çinko çözünürlük randımanını elde etmek mümkün olmuştur.

Elde edilen nötr çözeltiler kullanılan cevherin yapısı nedeniyle kadmiyum ve F hariç elektrolize uygun aralıktadır. Kadmiyum metalik çinko tozu ile semente edilerek elektrolitte eser miktarlara kadar düşürülebilmektedir. Yalnız bakiyeden filtre edilmiş çözeltilerde zamanda CaSO_4 çöktüğü görülmüştür.

Kadmiyumdan arıtılmış çözeltilerden çinko elektrolizle çöktürüldüğünde %88,5 akım randımanını ile 1 ton elektrolitik çinko için 3289 KWh enerji sarfiyatı hesaplanmıştır.

Elde edilen randımanlar yeterli olmasına rağmen, asit sarfiyatının yüksek oluşu ve diğer taraftan katı/sıvı ayırma güçlükleri ile çözeltilerde bertaraf edilemeyen F ve Mg miktarlarının kısa zamanda artması, uygulanan yöntemin en büyük problemleridir.