

PIRİNÇ DÖKÜMHANELERİNDEN ÇIKAN RAMATLARDAN ÇİNKO VE BAKIRIN GERİ KAZANILMASI

V

İstanbul Sanayi Odası - Yıldız Teknik Üniversitesi
Doktora / Yüksek Lisans Tezlerine Sanayi Desteği Projesi



"38. Grup Bakır, Bakır Alaşımları ve Diğer Demir Dışı Metaller
Sanayii Meslek Komitesi" adına desteklenmiştir.



İSTANBUL
SANAYİ ODASI

PIRINÇ DÖKÜMHANELERİNDEN ÇIKAN RAMATLARDAN ÇİNKO VE BAKIRIN GERİ KAZANILMASI



İstanbul Sanayi Odası - Yıldız Teknik Üniversitesi
Doktora / Yüksek Lisans Tezlerine Sanayi Desteği Projesi

Kısaltılmış Doktora Tezi

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Muhlis Nezih SARIDEDE

Yıldız Teknik Üniversitesi,

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programı

Hazırlayan

Ayfer KILIÇARSLAN

Yıldız Teknik Üniversitesi,

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Programı

ISBN: 978-605-137-280-8 (BASILI)
ISBN: 978-605-137-279-2 (ELEKTRONİK)
İSO Yayın No: 2013/6
Sertifika No:19176

Pirinç Dökümhanelerinden Çıkan Ramatlardan Çinko ve Bakırın Geri Kazanılması
Kısaltılmış Doktora Tezi,
İstanbul Sanayi Odası, İstanbul

Grafik Tasarım ve Uygulama:
Mürettebat Reklamcılık ve İletişim Hizmetleri Ltd. Şti.
Badem11, Villa16, Bahçeşehir 34538 İstanbul
Tel: (212) 608 06 08
www.murettebat.com.tr

Tüm Hakları Saklıdır. Bu yayındaki bilgiler ancak kaynak gösterilmek suretiyle kullanılabilir.

Bu alışma; İstanbul Sanayi Odası ile Yıldız Teknik Üniversitesi arasında, sanayi-üniversite işbirliğinin geliştirilmesi ve akademik çalışmaların ekonomik kalkınmaya katkısının artırılması amacıyla başlatılan "ISO-YTÜ Doktora / Yüksek Lisans Tezlerine Sanayi Desteği" projesi kapsamında yayınlanmıştır.

Üniversitede doktora ve yüksek lisans tezlerini yürüten araştırmacıların desteklendiği proje ile üniversite ve sanayinin gündemini buluşturarak, ticari ürüne dönüştürülen bilimsel araştırma ve patent sayısının artmasına, küresel rekabet gücümüzün gelişmesine katkıda bulunulması hedeflenmektedir.

Proje kapsamında, üniversitede hali hazırda yürütölen doktora/yüksek lisans tez/tezleri arasından uygun bulunanlar ile Meslek Komitelerimizin sektörel ihtiyaçları doğrultusunda belirlediği konulardaki akademik çalışmalara destek verilmektedir.

İstanbul Sanayi Odası 38. Grup Bakır, Bakır Alaşımları ve Diğer Demir Dışı Metaller Sanayii Meslek Komitesi adına desteklenen bu çalışmanın sanayinin ihtiyaçlarına yanıt verecek şekilde hayata geçirilmesine yönelik katkılarından dolayı Tez Değerlendirme Komitesi üyelerimiz olan;

Mustafa Özkazanç (Özer Metal)
Süren Sezer (İtimat Metal)
Gökhan Turhan'a (TURAŞ Gaz)
Andon Arakelyan (Sarbak Metal)
İbrahim Yücel'e (MES Metal)
teşekkür ediyoruz.

Başta araştırmacı olmak üzere, araştırmacıya danışmanlık yapan öğretim üyesi ve Değerlendirme Komitesi'nin katkılarıyla oluşturulan ve sanayi-üniversite işbirliğinin işlevsel ve somut bir çıktısı olan bu çalışmanın sektöre fayda sağlamasını ümit ediyoruz

Saygılarımızla,

İstanbul Sanayi Odası

ÖNSÖZ	9
SİMGE LİSTESİ	10
KISALTMA LİSTESİ	10
ŞEKİL LİSTESİ	11
ÇİZELGE LİSTESİ	13
ÖZET	15
ABSTRACT	17
BÖLÜM 1	19
GİRİŞ	19
BÖLÜM 2	21
PİRİNÇ ÜRETİMİ	21
2.1 Pirincin Tarihsel Gelişimi	21
2.2 Pirinç Üretim Yöntemleri	21
2.3 Pirinç Çeşitleri ve Genel Özellikleri	24
2.3.1 Alfa Pirinçleri	25
2.3.2 Alfa-Beta Pirinçleri	25
2.4 Pirinçlerin Mekanik Özellikleri	26
2.5 Pirinçlerin Kullanım Alanları	27
2.6 Sarbak Metal A.Ş	27
2.6.1 Kuruluşu ve Gelişimi	27
2.6.2 Üretim Teknolojisi	27
2.6.3 Ürünleri	28
2.7 Özer Metal A.Ş	28
2.7.1 Firma Üretim Prosesleri	28
2.7.1.1 Şerit Üretim Prosesi	29
2.7.1.2 Tel Üretim Prosesi	29
2.7.2 Ürünleri	30

BÖLÜM 3	31
PİRİNÇ ÜRETİMİNDE OLUŞAN ATIKLAR	31
3.1 Baca Tozları	31
3.2 Ramat Tozları	32
BÖLÜM 4	33
PİRİNÇ ATIKLARININ GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ	33
4.1 Pirometalurjik Geri Kazanım	33
4.2 Hidrometalurjik Geri Kazanım	35
BÖLÜM 5	37
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	37
5.1 Atık Karakterizasyon Çalışmaları	38
5.2 Liç Deneyleri	40
5.2.1 Su Liçi	40
5.2.2 Sülfürik Asit Liçi	41
5.3 Sementasyon Deneyleri	43
5.4 Elektrokazanım Deneyleri	43
5.5 Ergitme Deneyleri	44
BÖLÜM 6	45
SONUÇLAR	45
6.1 Baca Tozu Deney Sonuçları	45
6.1.1 Su Liçi Deney Sonuçları	45
6.1.2 Sülfürik Asit Liçi Deney Sonuçları	46
6.1.2.1 Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Etkisi	47
6.1.2.2 Sıcaklığın Etkisi	48
6.1.2.3 Katı Sıvı Oranının Etkisi	48
6.1.2.4 Karıştırma Hızının Etkisi	49
6.1.3 Sementasyon Deney Sonuçları	50
6.1.4 Elektrokazanım Deney Sonuçları	50
6.2 Ramat Tozu Deney Sonuçları	53
6.2.1 Liç Deney Sonuçları	53
6.2.1.1 Sıcaklığın Etkisi	54
6.2.1.2 H ₂ O ₂ İlavesinin Etkisi	55
6.2.2 Sementasyon Deney Sonuçları	57
6.2.3 Elektrokazanım Deney Sonuçları	58
6.2.4 Bakır Ergitme Deney Sonuçları	59

BÖLÜM 7	61
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	61
7.1 Yöntem Akış Diyagramı	61
7.2 Öneriler	62
7.2.1 Grillo Werke AG	62
7.2.2 Çinko Sülfat Üretimi	63
7.2.2.1 Çinko Sülfat	65
GENEL SONUÇLAR	67
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	71

Bu çalışmanın, fikir olarak ortaya çıktığı ilk gününden itibaren, tüm aşamalarında, yönlendirici önerileri ile çok önemli katkılarda bulunan ve her zaman desteğini yakından hissettiğim değerli Hocam Doç. Dr. Muhlis Nezih Sarıdede'ye sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

DeneySEL çalışmaların büyük bir kısmının gerçekleştirildiği RWTH Aachen Üniversitesi, Proses Metalurjisi ve Geri Dönüşüm Enstitüsü'ndeki değerli Hocalarım Prof. Bernd Friedrich ve Dr. Srecko Stopic'e; bilgi ve tecrübelerini paylaşarak yakından ilgilendikleri ve enstitünün her türlü laboratuvar olanaklarından faydalanma imkanı sağladıkları için çok teşekkür ederim.

Kimyasal analizlerin yapıldığı RWTH Aachen Üniversitesi, Proses Metalurjisi ve Geri Dönüşüm Enstitüsü Kimya laboratuvarı çalışanları ve deneySEL çalışmalar boyunca yardımını esirgemeyen teknisyen Sayın Friedrich Rosen'a ayrıca teşekkür ederim.

Çalışma kapsamında destek ve ilgisini esirgemeyen başta değerli Hocam Prof. Dr. Ahmet Ekerim olmak üzere Yıldız Teknik Üniversitesi, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, tüm öğretim üyeleri ve çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma kapsamında atıkların temin edildiği Özer Metal A.Ş. Genel Müdürü ve İSO Meclis Başkan Yardımcısı Sayın Mustafa Özkazanç'a ve Sarbak Metal A.Ş. Yönetim Kurulu Başkanı Sayın Andon Arakelyan'a çok teşekkür ederim.

Bu çalışmayı burs ile destekleyen ve yurtdışında araştırma imkanı sağlayan İstanbul Sanayi Odası'na (İSO) ve projenin her safhasında, ilgili Meslek Komitesi ile koordinasyonu titizlikle sağlayarak toplantıların düzenli olarak yürütülmesine öncülük eden İSO KOBİ Hizmetleri Şubesi Müdür Yardımcısı Sayın Hakan Çoban'a çok teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında kaynak ve fikir alışverişinde bulunduğum tüm arkadaşlarıma ve hayatımın her anında olduğu gibi bu çalışma sürecinde de desteklerini esirgemeyen aileme sonsuz teşekkür ederim.

Ayfer KILIÇARSLAN

Metalurji ve Malzeme Yük. Müh.

SİMGE LİSTESİ

α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
I	Akım şiddet
t	Zaman
n	Ekivalent başına elektron sayısı
A	Katotta toplanan metalin atom ağırlığı
Q	Elektroliz süresince katotta teorik olarak toplanan metal miktarı
Q'	Elektroliz süresince katotta toplanan metal miktarı
F	Faraday sabiti
E_c	Akım verimi

KISALTMA LİSTESİ

EW	Electro winning
İSO	İstanbul Sanayi Odası
AŞ	Anonim Şirketi
rpm	Revolutions Per Minute
XRD	X Işınları Difraksiyonu
K/S	Katı Sıvı Oranı
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi
dev/dk	Devir/dakika
DC	Doğru akım

Şekil 2.1	Pirinç üretiminin şematik gösterimi	22
Şekil 2.2	Bakır-çinko ikili denge diyagramı	24
Şekil 2.3	Sarbak A.Ş. ürünleri	28
Şekil 2.4	Şerit üretim bölümü proses akışı	29
Şekil 2.5	Tel üretim bölümü proses akışı	29
Şekil 2.6	Özer Metal A.Ş. ürünleri	30
Şekil 3.1	Ergitme kayıplarının şematik basit gösterimi	32
Şekil 4.1	Kül ve baca tozundan çinkonun pirometalurjik olarak geri kazanımı için Barakat vd. tarafından uygulanan işlem akım şeması	34
Şekil 4.2	Pirinç curuflarından bakır, çinko, demir ve alüminyumun kazanılmasına yönelik Ahmed vd. tarafından geliştirilen yöntem akım şeması	36
Şekil 5.1	Baca tozundan çinko geri kazanımına yönelik uygulanan prosesin akım şeması	37
Şekil 5.2	Ramat tozundan bakır ve çinko geri kazanımına yönelik uygulanan prosesin akım şeması	38
Şekil 5.3	Atıkları homojen hale getirmek için kullanılan cihaz	38
Şekil 5.4	Atıkların fotoğrafları	39
Şekil 5.5	Atıkların XRD spektrumları	40
Şekil 5.6	Liç deneylerinin yapıldığı düzeneç	42
Şekil 5.7	a) Filtrasyon işlemi, b) Numune çözeltiler	42
Şekil 5.8	Sementasyon deney düzeneği	43
Şekil 5.9	Elektrokazanım deney düzeneği	43
Şekil 5.10	Ergitme deneylerinde kullanılan kamara tipi fırın	44
Şekil 6.1	Sürenin klor (Cl) uzaklaştırma verimine etkisi	45
Şekil 6.2	Baca tozlarına uygulanan sülfürik asit liç prosesinin şematik gösterilişi	46
Şekil 6.3	Kloru uzaklaştırılmış ve uzaklaştırılmamış baca tozunun sülfürik asitteki çinko liç verimlerinin karşılaştırılması	46
Şekil 6.4	H ₂ SO ₄ konsantrasyonunun Zn liç verimine etkisi	47
Şekil 6.5	Sıcaklığın Zn liç verimine etkisi	48
Şekil 6.6	Katı Sıvı oranının Zn liç verimine etkisi	48
Şekil 6.7	Karıştırma hızının Zn liç verimine etkisi	49
Şekil 6.8	Baca tozu liç çözeltisi sementasyon deney prosedürü	50
Şekil 6.9	Elektrokazanım sonrası katot fotoğrafı	51
Şekil 6.10	Ön işlem görmemiş baca tozundan elektro kazanım sonucu katotta toplanan çinko fotoğrafı ve optik mikroskop görüntüleri	52
Şekil 6.11	Kloru uzaklaştırılmış baca tozundan elektro kazanım sonucu katotta toplanan çinkonun optik mikroskop görüntüleri	52
Şekil 6.12	Ramat tozunun sülfürik asit ve sülfürik asit+hidrojen peroksit liçi sonucu elde edilen çözelti ve artıklar	53
Şekil 6.13	Sülfürik asit liçinde Zn liç verimine sıcaklığın etkisi	54
Şekil 6.14	Sülfürik asit liçinde Cu liç verimine sıcaklığın etkisi	54

Şekil 6.15	Hidrojen peroksit ilavesinin bakır liç verimine etkisi	55
Şekil 6.16	Pirinç külü partiküllerinin şematik modeli	56
Şekil 6.17	Hidrojen peroksit ilavesinin çinko liç verimine etkisi	56
Şekil 6.18	Ramat tozu liç çözeltisi sementasyon deney prosesi	57
Şekil 6.19	Çözeltiden semente edilen bakır	58
Şekil 6.20	Ramat tozundan elektrokazanım sonucu kazanılan çinko a) Fotoğrafı, b) 6X, c) 18X ve d) 40X büyütmelede çekilmiş optik mikroskop görüntüleri	58
Şekil 6.21	a) Ergitme öncesi grafit kayıkçık içinde ramat tozu, b) Ergitme sonrası elde edilen ürün	59
Şekil 6.22	Ramat tozu liç artığının ergitilmesi sonucu elde edilen bakır master alaşımı fotoğrafları	59
Şekil 7.1	Çalışma kapsamında uygulanan yöntemin akış diyagramı	62
Şekil 7.2	Baca tozu ve ramat tozundan çinko sülfat üretimi akış diyagramı	64
Şekil 7.3	a) Baca tozu, b) Çinko sülfat	65

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Bakır-çinko faz dağılımı	24
Çizelge 2.2	Bazı alaşım elementlerinin pirinç özelliklerine etkileri	26
Çizelge 5.1	Baca tozu kimyasal bileşimi	39
Çizelge 5.2	Ramat tozu kimyasal bileşimi	39
Çizelge 5.3	Baca tozu liç deney koşulları	41
Çizelge 5.4	Ramat tozu liç deney Koşulları	41
Çizelge 5.5	Flaks karışım oranları	44
Çizelge 6.1	Sementasyon süresine bağlı olarak çözeltideki Cu, ve Zn miktarları	50
Çizelge 6.2	Sementasyon sonrası elektrokazanımda kullanılan çözeltinin kimyasal bileşimi	51
Çizelge 6.3	Başlangıçta klor giderimi yapılmış baca tozunun sementasyon sonrası elektrokazanım çözeltisi kimyasal bileşimi	51
Çizelge 6.4	Sementasyon zamanına bağlı olarak çözeltideki Cu ve Zn miktarları	57
Çizelge 7.1	Grillo Werke AG yıllık üretim değerleri	63
Çizelge 7.2	Grillo Werke AG'de baca bozundan elde çinko sülfat analiz değerleri	66

PIRİNÇ DÖKÜMHANELERİNDEN ÇIKAN RAMATLARDAN ÇİNKO VE BAKIRIN GERİ KAZANILMASI**Ayfer KILIÇARSLAN**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Muhlis Nezih SARIDEDE

Dünyada gün geçtikçe artan bakır ve çinko talebi ile birlikte, bu metallerin üretimi sırasında oluşan atık miktarları da artmaktadır. Özellikle döküm yöntemi ile pirinç üretiminde yüksek oranlarda bakır ve çinko içeren atıklar oluşmaktadır. Bakır ve çinkonun atıklardan geri kazanımı metal fiyatlarına ve çevre faktörlerine bağlı olarak önemini arttırmaktadır. Pirinç döküm atıkları baca kayıpları ve curuf kayıpları olmak üzere iki farklı kaynağa bağlı olarak meydana gelmektedirler. Baca kayıpları, baca tozları ve baca gazlarından oluşur. Baca tozları çok yüksek oranlarda çinko içeren katı partiküllerdir. Curuf kayıpları ise ergitme fırınında sıvı metal banyo yüzeyinde; kullanılan flaks ve oksitlenen sıvı pirincin oluşturduğu curuf tabakasından ibarettir. Camsı ve oksitlenmiş yapıdaki öğütülmüş curuf, ramat tozu olarak adlandırılan ve içerisinde yüksek oranlarda çinko (%30-65 Zn) ve bakır (%10-25 Cu) gibi metaller barındıran kısımdır. Günümüzde doğal hammadde kaynaklarının tükenmesi, bu tür endüstriyel atıklardan metal üretimini/kazanımını gereklilik haline getirmiştir. Atıkların barındırdığı metalik değerlerin kazanılması ile çinko ve bakır cevherlerinin hammadde olarak tüketimi azalacaktır. Aynı zamanda atıkların içerdikleri çinko ve bakır gibi ağır metallerin yeniden kazanılması bunların çevreye verdiği zararı da azaltacaktır.

Bu çalışmada endüstriyel pirinç alaşımının pirometalurjik üretimi sırasında oluşan baca tozu ve ramat tozu atıklarından çinko ve bakırın geri kazanımına yönelik endüstriyel uygulanabilir bir proses geliştirilmesi hedeflenmiştir. Atıklardan geri kazanılan bakır ve çinkonun ürün ve/veya ara ürün olarak kullanılabilirliğinin araştırılması amaçlanmıştır. Bu kapsamda ramat tozu ve baca tozu atıkları laboratuvar ortamında sülfürik asit kullanılarak farklı deney koşullarında çözündürülmüş ve asit konsantrasyonu, sıcaklık, süre, karıştırma hızı, katı sıvı oranı ve oksidan ilavesi gibi, bakır ve çinkonun ekstraksiyonuna etki eden faktörlerin etkisi incelenmiştir. Atıkların çözündürülmesinin (liçinin) ardından liç çözeltilerinin saflaştırılması amacı ile çözeltilere çinko tozu ile sementasyon işlemi uygulanmıştır. Son olarak sementasyon ile saflaştırılan çözeltilerden elektrokazanım metodu ile çinko üretimi gerçekleştirilmiştir. Ramat tozunda bakırın büyük ölçüde metalik halde bulunması çözeltiye alınmasını zorlaştırdığından, bakır yüksek oranda katı liç artığında kalmıştır. Bu artık, kalsiyum oksit (CaO), boraks (Na₂B₄O₇·10H₂O) ve tuz (NaCl) gibi farklı flaks ile karıştırılıp ergitilerek bakırın master alaşımı şeklinde geri kazanılması sağlanmıştır. Çinkonun, çinkosülfat bileşiği halinde üretiminin mümkün olduğu öneriler kısmında açıklanmıştır.

Deneyel çalışmalar sonucunda, baca tozundan çinko geri kazanımına, ramat tozundan da bakır ve çinko geri kazanımına yönelik proses başarılı bir şekilde geliştirilmiştir. Prosesin liç, saflaştırma ve elektro kazanım aşamalarında etkili olan parametreler büyük ölçüde optimize edilmiştir. Baca tozundan %99 Zn liç verimi elde edilen optimum koşullar; 1 M sülfürik asit, 60°C sıcaklık, 1/10 katı sıvı oranı, 600 dev/dk karıştırma hızı ve 120 dk olarak belirlenmiştir. Ramat tozundan %95 Zn liç verimi sağlayan optimum koşullar da aynı olup, karıştırma hızı 400 dev/dk'dır.

Anahtar Kelimeler: Pirinç, atık, bakır, çinko, hidrometalurji, , geri kazanım.

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

RECOVERY OF COPPER AND ZINC FROM BRASS FOUNDRY WASTES**Ayfer KILIÇARSLAN**

Department of Metallurgical and Materials Engineering

Adviser:

Assoc. Prof. Dr. Muhlis Nezihi SARIDEDE

Increasing demand for copper and zinc in the world has resulted in the increasing amounts of waste produced during the production of these metals. Particularly, during brass production by means of casting method, huge quantities of wastes occur which contain high level of copper and zinc. The importance of recovery of copper and zinc has increased day by day depending on the increasing prices of these metals and environmental factors involved. Brass foundry wastes are occurred as two different types which are known flue losses and slag losses. Flue losses are classified as flue dust and flue gasses. Flue dusts are solid particles which contain a significant amount of zinc. The slag losses originated from slag layer that consist of flux and oxidized liquid brass on the surface of liquid metal bath.

The granulated slag structured as glassy and oxidized form defined as brass ash consists of metals contain a significant amount of zinc (30-65% Zn) and copper (10-25% Cu). Recovery of these metals from industrial wastes has become crucial due to depletion of ore sources. Recovery of metallic values from these wastes will reduce the consumption of zinc and copper ores. Also recovery of wastes contain heavy metals such as zinc and copper will reduce the environmental impact of these metals

The aim of this study is to develop an industrial applicable process for the recovery of copper and zinc from industrial flue dust and brass ash which released during the pyrometallurgical brass alloy production. The usability of copper and zinc recovered from waste as product and/or to evaluate as a byproduct has also been investigated. In this scope, brass ash and flue dust have been leached using sulphuric acid solution at different experimental conditions in the laboratory. The factors affecting the leaching of copper and zinc such as acid concentration, temperature, time, stirring rate, solid-liquid ratio and the addition of oxidizing agent have been investigated. After that, cementation process has been carried out by adding zinc dust in order to purify solutions. Finally, zinc is produced by electro winning method from the purified solutions.

Since copper presents as metallic state highly in brass ash, it has been difficult to dissolve copper and therefore it mostly remained in solid leach residue. Copper in the residue has been recovered as master alloy via melting with various fluxes such as calcium oxide (CaO), borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) and sodium chloride (NaCl). Also, it is possible to recovery of zinc as zinc sulfate compounds as explained in the chapter of recommendations.

After experimental studies, a process for recovery of zinc from flue dust and recovery of zinc and copper from brass ash has been successfully developed. Parameters affecting leaching, purification and electro winning processes have been optimized in a great extent. The optimum leach conditions to obtain leaching efficiency of 99% Zn from flue dust were determined as 1 M sulphuric acid, temperature of 60°C, solid-liquid ratio of 1/10, 600 rpm stirring rate and leaching time of 120 minutes. Besides, leaching efficiency of %95 Zn obtained from brass ashes in the same conditions but with using 400 rpm stirring rate.

Keywords: Brass, waste, copper, zinc, hydrometallurgy, recovery.

YILDIZ TECHNICAL UNIVERSITY**GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Geri kazanım/dönüşüm sadece atıkların çevre üzerindeki olumsuz etkisini azaltmak için değil aynı zamanda tüketime dayalı ekonomiyi ayakta tutmak ve modern hayatı koruyabilmek için vazgeçilmezdir. Metal üretim proseslerinde curuf ve baca tozu olarak ortaya çıkan atıkların önemli miktarlarda metal içermesi, hem bu atıkların çevreye verdikleri büyük boyutlardaki zararı azaltmak hem de içerdikleri değerli metalleri geri kazanarak ikincil hammadde kaynağı haline getirmek için yeni teknolojiler geliştirmek araştırmacıların hedefi haline gelmiştir [1].

Farklı kimya ve metalurji endüstrilerinde çinko külü, dros, baca tozu ve curuf gibi çinko ve bakır içeren farklı atıklar oluşmaktadır. Oluşan bu atıkların içerdikleri metal miktarları da kaynağına göre değişiklik göstermektedir. Pirinç üretimi sırasında ergitme koşullarına bağlı olarak baca tozu ve ramat tozu olmak üzere temelde iki farklı atık türü oluşmaktadır. Atıkların içeriğinin büyük bir kısmını bakır ve çinko bileşikleri oluşturmaktadır [2].

Türkiye'de özellikle İstanbul ve çevresinde çok sayıda küçük ölçekli pirinç döküm tesisi yanında belirli sayıda da orta ölçekli pirinç döküm tesisleri bulunmaktadır. Bu tesislerin çoğunluğu, kısıtlı bütçeleri ve yetersiz çevre düzenlemeleri nedeni ile üretim sırasında oluşan atıklarını değerlendirecek geri dönüşüm ünitelerine sahip değildir. Çoğunluğu pirinç üretimi sırasında oluşan atıkları satmaktadırlar [2].

Döküm yöntemi ile pirinç üretiminde, baca kayıpları ve curuf kayıpları olmak üzere iki farklı kaynağa bağlı olarak atıklar oluşmaktadır. Baca kayıpları; baca tozları ve baca gazlarıdır. Baca tozları, yüksek oranlarda çinko ve farklı miktarlarda diğer metalik değerleri içeren katı partiküllerdir. Curuf kayıpları ise ergitme fırınında sıvı metal banyo yüzeyinde; kullanılan flaks ve oksitlenen sıvı pirincin oluşturduğu curuf tabakasıdır. Oluşan bu oksitli curuf tabakasının kaba fraksiyonlu metalik kısmı kırma ve öğütme işlemlerinden geçirilerek ayrıştırılır ve ergitme fırınına geri beslenir. Geriye kalan kısım ise ramat tozu olarak adlandırılır ve yüksek oranlarda ZnO, CuO ve metalik Cu-Zn fazlarını içerir. Ramat tozundaki Cu miktarı %10-25, Zn miktarı da %30-65 arasında değişir. Dolayısıyla bu atıkların yapısındaki Cu ve Zn'nin geri kazanılması ulusal ve uluslar arası düzeyde ekonomik ve ekolojik boyutlarda önem arz etmektedir. Bakır ve çinko cevherlerinden daha yüksek oranlarda metal içeren ramat tozundan, Cu ve Zn'nin geri kazanılması, cevher sarfiyatını azaltmak ve bu değerli atığın depolanarak boşa gitmesine neden olmamak adına hayati önem taşımaktadır [2,3].

Bu çalışmanın amacı baca tozu ve ramat tozundan bakır ve çinkonun hidrometalurjik yöntemlerle kazanımı için ekonomik ve endüstriyel ölçekte uygulanabilir bir prosesin geliştirilmesidir. Özellikle ramat tozu, çinko oksit ve bakır oksit bileşenlerinin yanı sıra önemli seviyede serbest bakır da içermektedir. Sözü edilen atıklardan geri kazanılması planlanan atıkların, hızlı ve kolayca okside olmaları, doğrudan ergitme yöntemleri ile geri kazanımı elverişsiz hale getirmektedir. Bu nedenle atık değerlendirme çalışmalarında metallerin selektif olarak yüksek verimde ve saflıkta ayrı ayrı kazanılmasına olanak sağlayan, hidrometalurji yöntemi akla gelmektedir. Hidrometalurji, aynı zamanda farklı seviyelerdeki empürütelerin kontrolüne imkan vermesi nedeni ile bu tür atıkların değerlendirilmesinde kullanılabilecek etkili ve kontrol edilebilir bir yöntemdir. Atıkların yapısına ve bileşimine bağlı olarak uygun bir çözücü ile istenen metaller çözeltiliye alınarak diğer bileşenlerin atıktaki kalması sağlanabilir.

Bu çalışmada, dünyada ve Türkiye'de gün geçtikçe miktarı artan pirinç atıklarından bakır ve çinkonun hidrometalurjik yöntemle geri kazanımı araştırılmıştır. Yöntem, baca tozları için öncelikle su liçi ile klor uzaklaştırılması ve baca ve ramat tozları için sülfürik asit liçi, liç çözeltilerinin sementasyon işlemi ile saflaştırılması ve elektrokazanım metodu ile çinko eldesini kapsamaktadır. Liç işlemi ile çözeltiliye geçmeyen metalik bakır ise liç artığından ergitme yöntemi ile geri kazanılmıştır.

BÖLÜM 2

PIRİNÇ ÜRETİMİ

Temel alaşım elementleri bakır ve çinko olan, bunun yanında eser miktarda diğer elementleri de içeren alaşımlar pirinç olarak adlandırılmaktadır. İçerdikleri elementlerin oranlarına bağlı çok çeşitli pirinç türleri mevcuttur. Pirinçler, elektrik ekipmanları ve hassasiyet gerektiren işlerin yapıldığı teçhizat parçalarının imalatında ilk akla gelen mühendislik alaşımlarıdır. Ayrıca, dekorasyon, otomotiv sanayi, talaşlı imalat, armatür sanayi, savunma sanayi, makina sanayi, medikal sanayi ve mühimmat sanayi pirinçlerin vazgeçilmez kullanım alanlarından bazılarıdır [4-6].

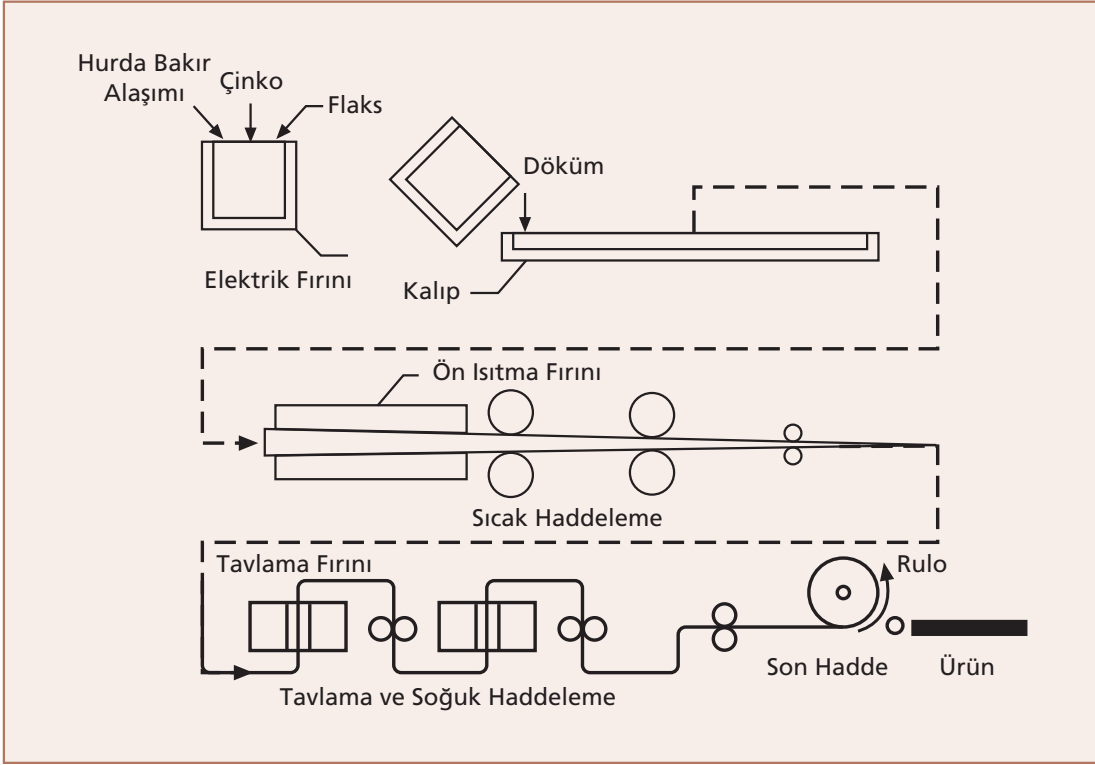
2.1. Pirincin Tarihsel Gelişimi

Bakırın bulunışundan bu yana bakırla birlikte kullanılmakta olan pirinç son bin yıldır ayrı bir mühendislik alaşımı olarak kullanılmaktadır. Antik çağlar incelendiğinde bakır çağını bronz çağı ve demir çağı takip etmiştir. Bu sıralamada pirinç çağının olmamasının nedeni çinko metalinin üretiminin yapılamaması ve yıllar boyunca pirinç üretiminde karşılaşılan zorluklardır. Saf çinko eksikliğinde pirinç, simitsonit cevherinin (kalamın) bakır ile bir potada ergitilmesi ile elde edilmeye çalışılmıştır. Bu yöntemde ergitme potasına verilen ısı sadece çinko cevherinden metalik çinkonun buharlaşması için yeterliydi. Fakat bakır bu sıcaklıkta ergimeydiğinden, alaşım sadece gaz halindeki çinkonun bakıra sızması ile üretilebiliyordu. Elde edilen bu alaşımın homojen hale gelmesi için tekrar ergitilmesi gerekiyordu. Ancak üretim koşulları buna elverişsizdi [4-5].

Endüstri devrimi ile birlikte pirinç alaşımının önemi arttı. 1738'de çinko, kalamın ve kömür ile distilasyona uğratılarak çinko üretiminde ilk patent alındı. Amerika'da yasal kısıtlamalara rağmen 18. yy'da pek çok pirinç fabrikası kuruldu. 1832'de %60 Cu ve %Zn'lu 40 Muntz pirincinin bulunması ile ucuz ve sıcak işlem görme kabiliyetine sahip pirinç levhalar üretilmeye başlandı. 1894'te yüksek kalitede pirinç boru üretimine olanak sağlayan ekstrüzyon presi icat edildi. Günümüzde pirinç üretim teknolojisinde gelişim ise müşteri istekleri doğrultusunda ve kalite standartları göz önünde bulundurularak devam etmektedir [6,7].

2.2. Pirinç Üretim Yöntemleri

Pirinç, saf bakır, hurda bakır, pirinç ve bakır talaşı ile çinkonun ergitilmesi sonucu elde edilmektedir. Pirincin ergime sıcaklığı çinko miktarına göre 850-1000°C arasında değişmektedir. Özgül ağırlığı ise 8,4-8,7 g/cm³ arasındadır. Pirinç, döküm yönteminin yanı sıra plastik şekil verme yöntemleri ile de şekillendirilebilmektedir. Pirinç üretimi potalı ocaklarda, döner fırınlarda, reverber fırınlarında, indüksiyon ocaklarında ve indirekt ark ocaklarında gerçekleştirilmektedir. Üretim esnasında bakır hurdası tel veya levha şeklinde, çinko ise külçeler halinde şarj edilmektedir. Bakır 1083°C'ta ergirken, çinko 419°C'de ergir ve 907°C'ta buharlaşır. Dolayısıyla pirinç alaşımlarının hazırlanmasında öncelikle bakır ergitilmekte, sonrasında ergimiş bakır bekletilmeden ocağa 200-300°C'ye kadar ön ısıtmaya tabi tutulmuş çinko külçeleri atılmaktadır. Curuf yapıcı olarak tuz ve/veya boraks gibi flaks maddeleri kullanılmaktadır [8]. Şekil 2.1'de pirinç üretim prosesi şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Pirinç üretiminin şematik gösterimi [9].

Pirinç üretimi sırası ile aşağıdaki kademeler takip edilerek gerçekleştirilir.

1. Alaşımı oluşturacak çinko ve bakır miktarı tartılır.
2. Fırına önce bakır şarj edilir ve ısıtılır.
3. Ergitme öncesi flaks ilavesi yapılır.
4. Bakır eridikçe, ısıtılmış ilave bakır yüklenir.
5. Ergitilecek çinko ön ısıtılır.
6. Isıtılmış çinko, ergimiş bakır içine kısa sürede daldırılır.
7. Ocak içindeki sıcak metal karıştırılarak homojen hale getirilir.
8. Döküm sıcaklığı kontrol edilir.
9. Sıvı metalin yüzeyindeki curuf temizlenir.
10. Fırının çalışması durdurularak sıcak alaşımın dökümü yapılır [10].

Pirincin üretimi sırasında dikkat edilmesi gereken önemli bir faktör de şarjın yeterince kuru, temiz ve ön ısıtılmış olmasıdır. Şarjdaki hurda oranı iyi ayarlanmalıdır. Ayrıca, ergitme süresi iyi ayarlanmalı, yüksek ısıda bekleme minimum olmalıdır. İndüksiyon fırın gücü kontrol altında tutulmalıdır. Sıvı metalin aşırı ısıtılmasından kaçınılmalıdır. Yüksek sıcaklıktaki sıvı metal, gaz ve dros kayıpları verir. Sıvı atmosferi orta şiddette oksitleyici olmalıdır. Ergitme sırasında uygun örtü veya flakslar kullanılmalıdır. Pirinç ergitmesinde kullanılan bazı flaksların görevleri aşağıdaki gibidir:

I. Oksitleyici Flaks: Cu-O veya silikat-borat karışımından oluşur. Hidrojeni alma veya aşağıda tutma görevini yerine getirerek dros oksit problemini önlerler.

II. Nötr Flaks: Cam veya kuru silika kumundan oluşurlar. Sıvı ile fırın atmosferi arasında yalıtımı sağlarlar. Hidrojen girişini önlerler. Dros ve buhar kaybını önlerler.

III. Redüktif Flaks: Odun kömürü, kömür veya grafit kullanılır. Oksidasyon kaybını önlerler. Aynı zamanda hidrojen kaynağıdır. Redüktif sıvı örtüsü deoksidasyon donra veya dökümden önce metalin az oksijenli olmasını sağlar [10-11].

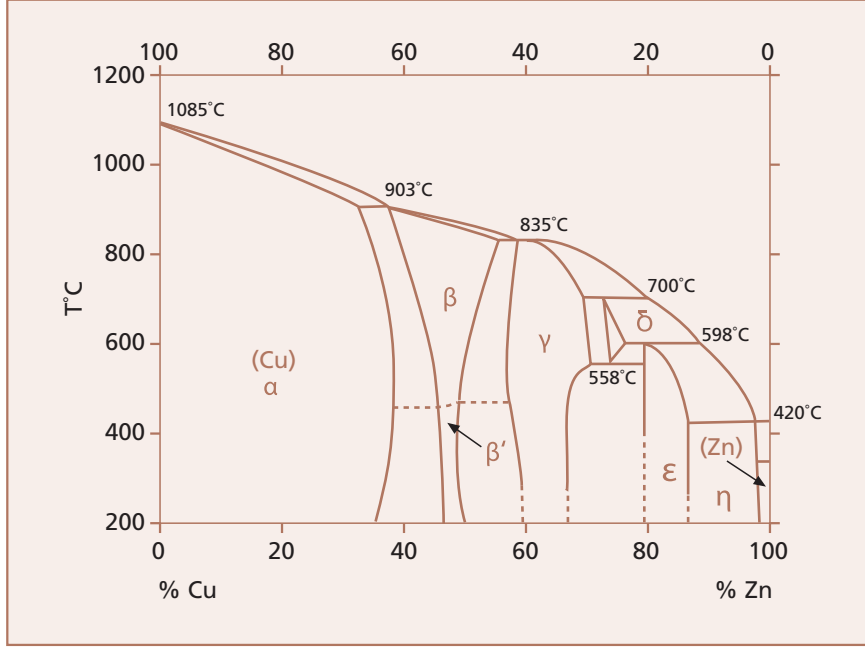
Pirinç üretimi aşağıda sıralanan sıvı yakıtlı veya elektrikli fırınlarda gerçekleştirilir.

- Potalı ocaklar
- Reverber fırınları
- İndüksiyon ocakları
- İndirekt ark ocakları

Özel pirinç alaşımlarının üretimi yapılırken öncelikle normal pirinç ergitmesi yapılır. Temizleyici olarak az miktarda önce alüminyum, sonra mangan, demir ve kalay elementleri ön alaşım halinde ilave edilir. Ön alaşımın bileşimi genellikle %62 Fe, %32 Sn, %6Mn şeklindedir. Karışık özel pirinçlerin üretiminde öncelikle %60 Cu, %40 Zn alaşımı kullanılır. Daha sonra istenilen bileşim ayarlanır [10].

2.3. Pirinç Çeşitleri ve Genel Özellikleri

Pirinç, temel alaşım elementleri bakır ve çinko olan, sarı renkteki alaşımların genel adıdır. İçerdikleri elementlerin oranlarına bağlı çok çeşitli pirinç türleri mevcuttur. Pirinçte bulunabilen diğer bazı elementler, kalay, kurşun, nikel, mangan, demir, alüminyum, arsenik, antimon ve fosfordur. Teknik açıdan %54'ten fazla bakır içeren pirinç alaşımları önem taşımaktadır. Çünkü yapıda daha az bakır bulunması halinde elde edilen alaşım oldukça gevrek ve kırılgan bir yapıya sahip olur [10,12]. Bakır içerisine belli oranlarda çinko ilavesi ile meydana gelen pirinç alaşımlarına ait temel faz diyagramı Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2. Bakır-çinko ikili denge diyagramı [13].

Bakıra çinko ilave edildiğinde katı ergiyik meydana getirirler ve bunun sonucu olarak yapıda α , β ve γ fazları oluşur. Oluşan bu fazların yapıdaki yüzde bileşimleri Çizelge 2.1'deki gibidir [12].

Çizelge 2.1. Bakır-çinko faz dağılımı [12].

Bileşim Oranı		Katılaşma Sonrası Fazlar	400°C'a Yavaş Soğutma Sonucu Fazlar
Bakır (%)	Çinko (%)		
100 - 67,5	0 - 32,5	α	α
67,5 - 63	32,5 - 37	$\alpha + \beta$	α
63 - 61	37 - 39	β	α
61 - 55,5	45,5 - 50	β	$\alpha + \beta'$
55,5 - 50	45,5 - 50	β	β'
50 - 43,5	50 - 56,5	β	$\beta' + \gamma$
43,5 - 41	56,5 - 59	$\beta + \gamma$	$\beta' + \gamma$

2.3.1. Alfa Pirinçleri

%61'den fazla bakır içeren ve yalnız α katı eriyik kristallerini içeren yumuşak alaşımlardır. Bileşiminde max %39 Zn vardır. Döküm veya plastik şekil verme sonucu oluşan artık gerilmelerden doğan mevsim kırılabilirliği, α pirinçlerinde sıkça görülür. Bu gruptaki pirinçlerde karşılaşılan diğer bir problem ise çinkosuzlaşma özelliğidir. Ancak %5 ile 20 arasında çinko içeren pirinçlerin korozyon direnci daha iyi olup, çinkosuzlaşma ve gerilmeli korozyona karşı daha dayanıklı alaşımlardır [14]. Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan düşük çinkolu pirinçler, ticari bronz (%95 Cu - %5 Zn), kızıl pirinç (%90 Cu - %10 Zn / %85 Cu - %15 Zn) ve düşük pirinç (%80 Cu - %20 Zn) tir. %95Cu - %5Zn (ticari bronz) alaşımı bakırdan daha yüksek dayanıma sahiptir. Jetonlar, madalyalar, madeni para, amblem, elektrik düğmeleri ve yüksek parlaklıkta altın kaplamaların yapımında kullanılmaktadır. Kızıl pirinç (%90 Cu - %10 Zn), iyi soğuk ve sıcak deformasyon özelliğine sahip olan bir alaşımdır. Kostüm, mücevherat, şekillendirme, dövme malzemesi ve vida yapımı gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Kızıl pirinç (%85 Cu - %15 Zn), elektrik iletim parçalarında, vida yuvalarında, soketlerde, pullarda, kondansatörlerde, ısı değiştirici tüplerde, radyatör peteklerinde ve benzeri birçok alanda kullanılmaktadır. Düşük pirinç (%80 Cu - %20 Zn), güzel görünümlü metal işleri, madalyalar, termostat kapları, enstrümanlar, şekillendirilebilir parçalar ve derin çekme parçalarında kullanılmaktadır. %70 Cu - %30 Zn içeren pirinç alaşımları üstün işleme özelliğinden dolayı kovan pirinci olarak da bilinmektedir. Bu bileşime sahip pirinç alaşımının üretiminde yüksek saflıkta bakır ve çinko kullanımına ihtiyaç duyulduğundan oldukça pahalı bir alaşımdır. Yüksek sıcaklıklarda tane büyümesi hızlı ve tavlama sıcaklıklarına karşı hassas olduğundan soğuk haddeleme sonrasında tane yapısının iyileştirilmesi ve mukavemetinin artırılması için 600°C civarında tavlama işlemi uygulanmalıdır. α pirinçlerine, az miktarlarda Sn, Pb, Al gibi elementler ilave edilerek alaşımın mekanik özellikleri ve korozyon direnci artırılabilir [15]. %63Cu- %37Zn içeren alaşımlar standart bir pirinç türü olup soğuk presleme uygulamalarında kullanılırlar. Soğuk işlemde sonra tavlama uygulandığında, 70/30 pirincine benzer kristal yapı gözlenmesine rağmen daha ekonomiktir [16].

2.3.2. Alfa-Beta Pirinçleri

%38-42 Zn içeren pirinçler alfa-beta pirinçleri, dubleks pirinçler ya da sıcak şekillendirme pirinçleri olarak adlandırılır. Alfa pirinçleri ile karşılaştırıldıklarında oda sıcaklığında şekil alabilirlikleri daha sınırlıdır. Alfa-beta pirinçlerinde beta fazının varlığı soğuk şekillendirme kabiliyetini düşürürken, ekstrüzyon, dövme ya da döküm yolu ile sıcak şekillendirme kabiliyetini artırır. Alfa-beta pirinçleri daha yüksek oranda Zn içerdiğinden dayanım değerleri daha yüksektir. Ayrıca alfa pirinçlerinden daha ucuzdur. Ancak bu pirinçler çinkosuzlaşma korozyonuna karşı daha hassas olduklarından bu tür korozif atakların meydana gelebileceği uygulamalar için uygun değildirler. Alfa-beta pirinçlerinin en çok kullanıldığı yerlere örnek olarak conta, boru bağlantıları, musluk, vana, yangın söndürücüler, mühimmat malzemesi, radyatör göbekleri, yaylar verilebilir [13,17].

2.4. Pirinçlerin Mekanik Özellikleri

Pirinç alaşımları, yapılarındaki bakır ve çinko oranlarına göre değişen elektriksel ve mekanik özellikler gösterirler. Pirinç alaşımlarının bazı mekanik özellikleri aşağıdaki gibidir:

- **Çekme dayanımı:** Çinko miktarının artmasıyla artar. Yapıda β fazının oluşmasıyla aniden artan çekme dayanımı, α ve β fazlarının yapıda eşit dağıldığı bileşime gelindiğinde en yüksek değere ulaşır. Yapıda γ fazının belirmesiyle çekme dayanımında ani bir düşüş görülür.
- **Uzama miktarı:** β fazı ortaya çıkana kadar çinko miktarının artmasıyla doğru orantılı olarak artar. Ancak β faz bölgesine gelmeden hemen önce düşüş gösterir. γ fazının oluştuğu bileşimlerde uzama miktarı çok düşüktür.
- **Sertlik:** Bileşimde β fazının oluşmasıyla önemli ölçüde artar ve γ fazı oluştuğunda da bu değerde herhangi bir düşüş yaşanmaz.
- **Talaşlı Şekillendirilebilirlik:** Tüm pirinç malzemeler iyi işlenebilmekle birlikte, çok az miktarda kurşun içeren pirinçlerde işlenebilirlik biraz daha fazladır.
- **Aşınma Dayanımı:** Pirinç içerisinde alaşım elementi olarak bulunan kurşun pirince yağlama etkisi kazandırır. Bu nedenle saat gibi çeşitli araçların dişli, plaka gibi parçaları düşük sürtünme katsayısı ve düşük aşınma özelliği sebebiyle pirinç malzemelerden seçilebilir [12].

Pirinçlerin bazı özelliklerini iyileştirmek için alaşım içerisine az miktarlarda farklı element ilaveleri yapılabilir. Çizelge 2.2'de farklı alaşım elementleri ve pirinçlerin etkilendiği bazı özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 2.2. Bazı alaşım elementlerinin pirinç özelliklerine etkileri [18].

Element	Miktar (%)	Etkilediği Özellik
Kurşun	1-3	İşlenebilirlik
Mangan (Mn) Alüminyum (Al) Silisyum (Si) Nikel (Ni) Demir (Fe)	0,75-2,5	Akma dayanımı 500 N/mm ² 'ye kadar
Alüminyum (Al), Arsenik(As) Kalay (Sn)	0,4-1,5	Korozyon dayanımı özellikle deniz suyuna karşı

Pirinç alaşımlarının çok yaygın kullanılmasının en önemli nedenleri aşağıda özetlenmiştir. Pirinçler;

- Mükemmel işlenebilirliğe sahiptirler.
- Isı ve elektrik iletkenlikleri yüksektir.
- Sünektir ve dövülebilirler.
- Korozyon dayanımları yüksektir.
- Mukavemetleri iyidir(bakırdan daha mukavemetlidirler).
- İyi bir darbe ve aşınma dayanımına sahiptirler.
- Zararlı bakterilerin çoğalmasını engellerler [18].

2.5. Pirinçlerin Kullanım Alanları

Pirinçler başta dekorasyon sektörü olmak üzere, otomotiv sanayi, talaşlı imalat, armatür sanayi, savunma sanayi, makina sanayi, medikal sanayi ve elektrik-elektronik sanayi gibi çok geniş kullanım alanına sahip mühendislik alaşımlarıdır [19-21]. Bazı pirinç alaşımlarının özel kullanım alanları aşağıdaki gibidir:

- %5-20 çinko içeren pirinçler renk özelliğinden ötürü süslü metal işlerinde, ucuz mücevherat ve mimari maksatlarda tercihen kullanılır.
- %70-30 çinko içeren pirinçler fazla uzama kabiliyeti istenen tel, çubuk, mermi kovani ve kondansatör boru yapımında kullanılır.
- %38-42 çinko içeren pirinçler ekstrüzyona, haddelemeye, sıcak dövmeye ve preslemeye uygun olduklarından conta, boru bağlantıları, musluk, vana, yangın söndürücüler, mühimmat malzemesi, radyatör göbekleri ve yaylarda kullanılır [14].

2.6. Sarbak Metal A.Ş

Bu çalışma kapsamında kullanılan pirinç atıkları Sarbak Metal A.Ş. ve Özer Metal A.Ş.'den temin edilmiştir.

2.6.1. Kuruluşu ve Gelişimi

Türkiye'nin öncü pirinç üretim tesislerinden Sarbak Metal A.Ş. 1976 yılında kurulmuştur. Tesiste başlangıçta potalı ocaklarda metal ergitilmesi ve kokil kalıplara döküm yapılmaktaydı. Bu şekilde elde edilen takozlar, fuel-oil ısıtım tav fırınlarında tavlansarak, fonksiyonları kısıtlı ve manuel kumandalı 750 ton kapasiteli ekstrüzyon preste basılarak, zincirli çekme makinasında kalibre edilmekteydi.

Gelişen teknolojiye paralel olarak, indüksiyon ergitme ve sürekli döküme, indüksiyon tavlamaya, 2200 ve 2250 ton kapasiteli preslerde ekstrüzyona ve kombine otomatik tezgahlarda kalibrasyona geçilmiştir. Günümüzde tesisin kapasitesi yaklaşık 5000 ton/aydır. Tesiste aynı zamanda yeni nesil kurşunsuz pirinç alaşımları üretimi yapılmaktadır.

Sarbak A.Ş. 12000 m² kapalı, 22000 m² açık alana sahiptir. Dünya normlarına uygun, her türlü kesitte içi dolu ve boş pres ve kalibre pirinç çubuk üretiminin yanı sıra, değişik ölçü ve şekillerde özel profiller ve 254 mm'ye kadar inebilen çapta takoz üretimi yapabilmektedir. Ayrıca firmada armatür sanayide kullanılan alçak basınç ve sürekli döküm külçe üretimi de gerçekleştirilmektedir [22].

2.6.2. Üretim Teknolojisi

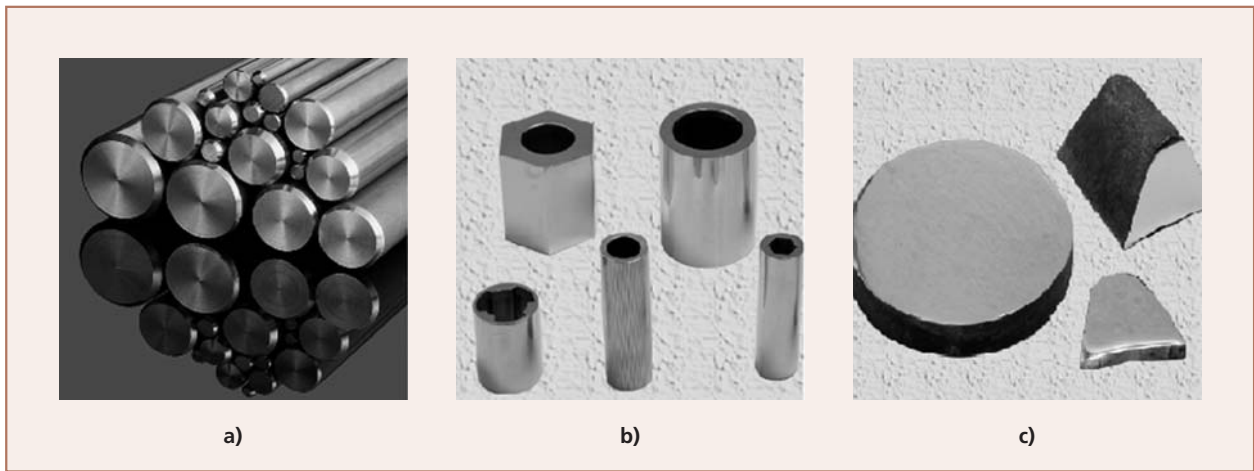
Tesiste 200 ton/gün kapasiteye sahip 4 adet yatay sürekli döküm hattı bulunmaktadır. Bu hattan çekilen homojen yapıya ve düzgün yüzeye sahip takozlar indüksiyonlu tavlama ocağında tavlandıktan sonra 3 adet ekstrüzyon presinde işlenmektedir. Bu ekstrüzyon presleri 2200 tonluk indirekt, 2200 tonluk direk ve 1250 tonluk içi boş çubuk ekstrüzyon presleridir. Tesiste ekstrüzyon presleri ile kombine olarak çalışan zincirli çubuk çekme makinesi bulunmaktadır. Ayrıca içi boş çubukların delik ölçülerinin hassas toleransta üretilmesi için zivana sistemi kullanılmaktadır.

Ergitme çeşitli kapasitelerdeki kanallı ve kanalsız indüksiyon ocaklarında yapılmaktadır. Alaşım hammadde olarak bakır, çinko, kurşun, yabancı maddelerden arındırılmış pirinç hurdası ve çeşitli alaşım elementlerinin ergitilmesi ile gerçekleştirilmektedir. Ergimiş alaşım daha sonra 14 ton kapasiteye sahip indüksiyonlu dinlendirme ocağında istenilen bileşime getirilmekte ve takoz üretimi gerçekleştirilmektedir.

Ayrıca tesiste külçe üretimi de bulunmaktadır. Külçe üretim kapasitesi ortalama 25 ton/gün'dür. Fabrikada proseslerin gerektirdiği incelemeler ve kontroller sürekli kalite kontrol anlayışı içinde yapılmaktadır. Kalite kontrol giren hammaddeden son ürüne kadar prosesin her aşamasında spektrometre cihazı, sertlik ölçme cihazı, bilgisayar adaptasyonlu optik mikroskop ve çekme-koparma test cihazı ile kimyasal ve fiziksel olarak gerçekleştirilmektedir [22].

2.6.3. Ürünleri

Uluslararası kalite standartlarına göre çalışan tesisin üretimini büyük bir kısmı ihracata yöneliktir. Bu anlayış içinde yuvarlak, altı köşe, kare, dikdörtgen, profil çubuk imalatı kalibreli ve pres ürünü olarak yapılmaktadır. Şekil 2.3'te Sarbak A.Ş'nin ürünlerinden örnekler görülmektedir.



Şekil 2.3. Sarbak A.Ş. ürünleri a) Çubuk, b) İçi boş çubuk, c) Külçe.

Üretim, kalibreli ürünler için 6-60mm, pres mamülü ürünler için ise 10-120 mm aralığında ölçülendirilmektedir. Genel olarak dış ölçü 30-70 mm arası, iç ölçü 15-40 mm arasındadır. Özel imalat ile üretilen alçak basınç pirinç külçeleri, uygun mikro yapıları ve iyi cilalanabilirlik özellikleri nedeni ile su armatürlerinin imalatında kullanılmaktadır [22].

2.7. Özer Metal A.Ş

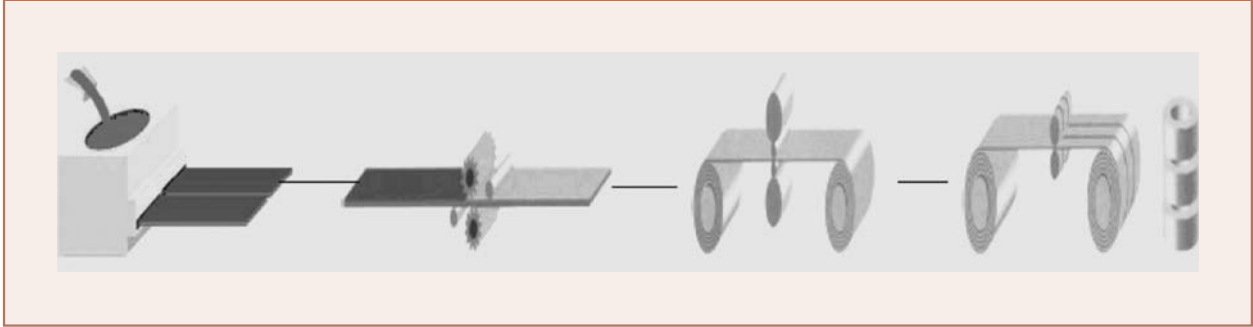
Özer Metal A.Ş 1960 yılında pirinç levha ve disk üretimiyle faaliyete başlamıştır. Bakır ve bakır alaşımlarından üretmekte olduğu şeritler ve yassı teller ile otomotiv, tekstil, sıhhi tesisat, elektrik ve elektronik sektörlerinde dünya geneline ürün sağlamaktadır.

2.7.1. Firma Üretim Prosesleri

Firmada, elektrik enerjisi ile ısıtma işlemini yapan ergitme ve sıcak metal dinlendirme ocakları kullanılarak şerit ve tel olmak üzere iki ana grupta mamul üretilmektedir.

2.7.1.1. Şerit Üretim Prosesi

Firmada üretilen şerit ürünleri, sırasıyla, döküm, freze, tavlama, yüzey temizleme, ince hadde, kesme ve ambalaj işlemlerinden geçerek üretilmektedir. Bu proses, şematik olarak Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



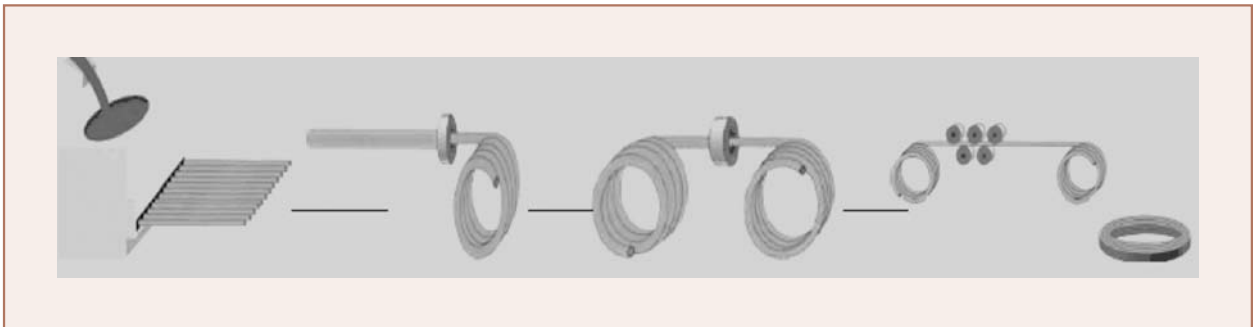
Şekil 2.4. Şerit üretim bölümü proses akışı.

Elektrolitik katot bakır, külçe çinko, külçe kalay, muhtelif bakır ve pirinç hurdaları gereken oranlarda beslenip metal ergitme ocaklarında ergitilerek pirinç ve bronz alaşımları imal edilmektedir. Ergitme ocağında sıvı metale dönüştürülen ve dinlendirme ocağına transfer edilen alaşımlar, dinlendirme ocağına bağlı kalıp sistemin içinden geçirilerek çekilir. Çekilen lamalar 18x470 ebadında ve rulo ağırlığı yaklaşık 6,5 tondur.

Haddeleme öncesi, dökümden kaynaklanan çinko oksitlerin temizlenmesi amacıyla freze işlemi yapılmaktadır. Freze ile yüzeyi temizlenen lamalar kaba hadde prosesinde belirlenen kalınlıklara haddelenmekte ve haddeleme sırasında sertleşen lamalar tav fırınlarına alınarak tavlanylmaktadır. Tavlanan şerit mamuller müşteri talepleri doğrultusunda, hassas haddeleme ve tekrar tavlama işlemlerine tabi tutulup istenen ebatlarda kesilerek sevkiyata hazır hale getirilmektedir.

2.7.1.2. Tel Üretim Prosesi

Firmada üretilen tel ürünler sırasıyla, filmaşın döküm, freze, kaba hadde, tavlama, ince tel çekme, tel ezme, tavlama, yüzey temizleme, hassas ezme ve ambalajlama işlemleriyle ürüne dönüştürülmektedir. Bu proses, şematik olarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



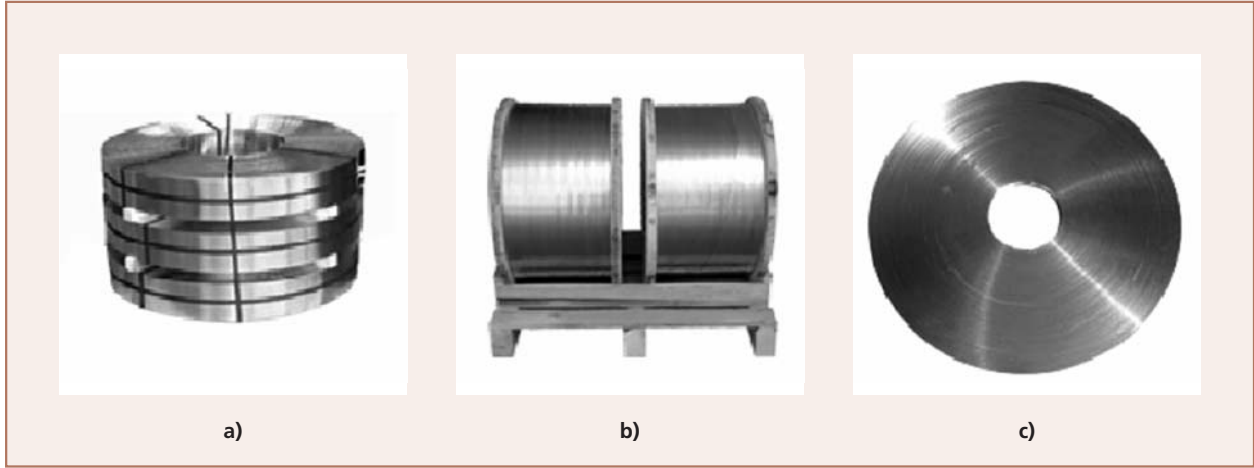
Şekil 2.5. Tel üretim bölümü proses akışı.

Elektrolitik katot bakır, külçe çinko, nikel, muhtelif bakır ve pirinç hurdaları gerekli miktarlarda hazırlanarak metal ergitme ocaklarında ergitilmekte ve pirinç ve alpaka alaşımları imal edilmektedir. Ergitme ocağından çıkan sıvı alaşım, dinlendirme ocağına transfer edilmekte ve ardından dinlendirme ocağına bağlı kalıp sistemi içinden geçirilerek çekilmektedir. Çekilen filmaşınler, 20 mm çapında ve kangal ağırlığı yaklaşık 4 tondur.

Dökümden kaynaklanan çinko oksitlerin temizlenmesi amacıyla freze işlemi yapılmaktadır. Freze ile yüzeyi temizlenen filmaşınler kaba hadde prosesinde 8 mm'ye ezilmektedir. Haddeleme sırasında sertleşen filmaşınler tav fırınlarına alınarak tavlanmaktadır.

2.7.2. Ürünleri

Tesis, modern sürekli döküm ve soğuk haddeleme teknolojilerini kullanarak, 8-460 mm genişlikler ve 0,05-3,00 mm kalınlıklarda fosfor bronz, pirinç ve bakır şeritler üretmektedir. Aynı zamanda 7 tonluk rulo ağırlığıyla, uluslararası normların yanı sıra müşterilerinin özel talepleri doğrultusunda da üretim yapmaktadır. Şekil 2.6'da Özer Metal A.Ş ürünlerinden bazı örnekler görülmektedir.



Şekil 2.6. Özer Metal A.Ş ürünleri a) Pirinç şerit, b) Yuvarlak tel, c) Bakır şerit.

Ayrıca yassı tel üretimi de yapan Özer Metal A.Ş'de yassı tellerde minimum genişlik 2,00 mm, maksimum genişlik 6,50 mm, minimum kalınlık 0,30 mm, maksimum kalınlık 1,50 mm, maksimum bobin ağırlığı 750 kg.'dır. Özer Metal, yuvarlak tel konusunda da modern tesisleri ile dünyanın önde gelen üretici kuruluşlarından biridir. 0,15-20 mm aralığında istenilen çaplarda üretilen yuvarlak teller 3000 kg.'lık kangallar halinde veya makaralara sarılı şekilde üretilmektedir [23].

BÖLÜM 3

PIRİNÇ ÜRETİMİNDE OLUŞAN ATIKLAR

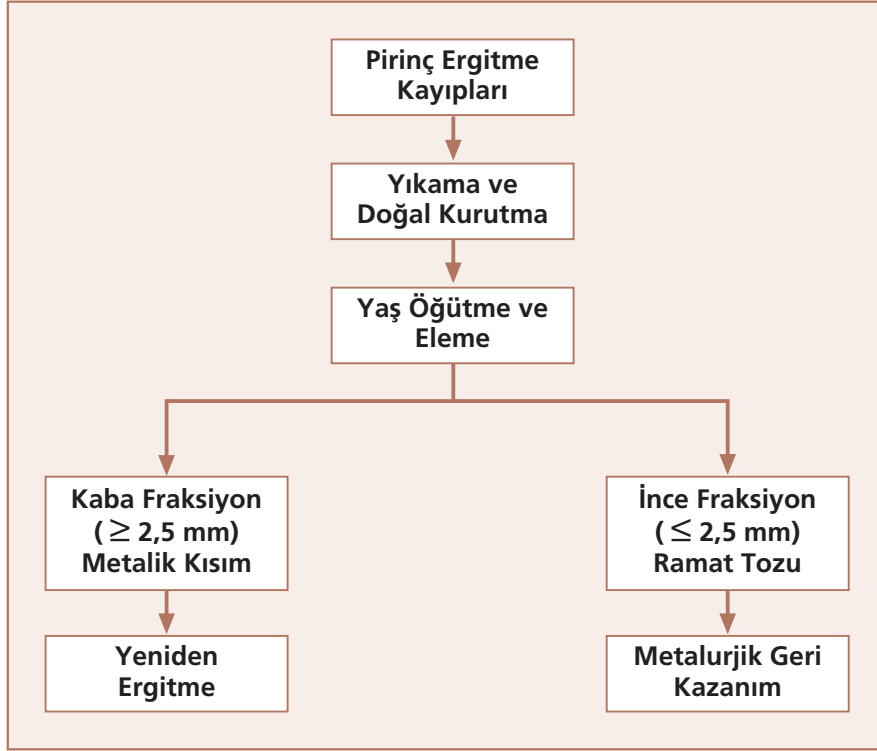
Pirinç üretiminde ergitme koşulları ve kullanılan hammaddelere bağlı olarak üretimin farklı aşamalarında farklı atıklar meydana gelmektedir. Pirinç üretiminde meydana gelen atıkları baca kayıpları ve ergitme kayıpları olarak iki sınıfa ayırmak mümkündür. Baca kayıpları; baca gazları ve baca tozlarından oluşmaktadır. Ergitme kayıpları ise üretim sırasında kullanılan flaksın etkisi ile ve/veya sıvı pirincin yüzeyinde oksijene ilgisi yüksek olan metallerin oluşturduğu oksitli curuf tabakasından meydana gelmektedir.

3.1. Baca Tozları

Her metal veya alaşımın üretim prosesinde olduğu gibi pirinç alaşımının üretiminde de baca tozlarını kapsayan farklı atıklar oluşmaktadır. Genel olarak endüstriyel tesislerdeki fırınlardan özel filtreli toz tutucularla toplanan tozlar "baca tozu" olarak adlandırılmaktadır. Pirinç üretimi sırasında açığa çıkan baca tozları, içeriğinde bulunan ağır metallerin önemli miktarlardaki sızma potansiyellerin dolayı birçok ülke tarafından tehlikeli atık kategorisinde listelenmektedir. Pirinç baca tozları ekonomik değeri olan Zn, Cu, Pb, Fe ve Cl gibi metalleri içeren mikron boyutlarındaki partiküllerdir. Pirinç baca tozlarının ana bileşeni çinko olup %55-80 aralığında Zn içeriğine sahiptirler. Bunun nedeni çinkonun oksijene olan afinitesinin yüksek olmasıdır. Redükleyici ergitme sırasında çinko gaz fazına geçer ve baca gazlarının sıcaklığının düşmesiyle oksit halinde fırın baca tozlarının bünyesinde yer alır [24]. Pirinç üretimi sırasında oluşan baca tozları içerdikleri elementler nedeni ile çevre ve insan sağlığı açısından tehlike oluşturduğundan bu kayıpların azaltılması ve/veya yeniden değerlendirilmesi gerekmektedir.

3.2. Ramat Tozları

Pirinç üretimi sırasında oluşan oksitli curuf tabakasının metalik kısmı kırma ve öğütme işlemlerinden geçirilerek ayrıştırılır ve ergitme fırınına geri beslenir. Geriye kalan kısım ramat tozu olarak adlandırılır. Ramat tozu yüksek oranlarda bakır ve çinkonun oksitli bileşikleriyle metalik bakır veya çinko fazlarını içerir. Şekil 3.1'de pirinç üretimi sırasında oluşan ramat tozlarının geri kazanım ve yeniden ergitme öncesi elde edildiği basit bir şekilde şematize edilmiştir.



Şekil 3.1. Ergitme kayıplarının şematik basit gösterimi [8].

Ramat tozundaki Cu miktarı %20-35, Zn miktarı da %45-55 arasında değişmektedir. Pirinç ergitmesinde buharlaşma sıcaklığının çok düşük olmasına bağlı olarak en fazla metal kaybı çinkoda meydana gelmektedir [2,8]. Bakır ve çinko cevherlerinden daha yüksek oranlarda metal içeren ramat tozundan, Cu ve Zn'nin geri kazanılması, cevher sarfiyatını azaltmak ve bu değerli atığın depolanarak boşaltılmasına neden olmamak açısından oldukça büyük önem taşımaktadır. Atıklardaki Zn ve Cu gibi ağır metallerin yeniden kazanılması çevresel zararların önlenmesi bakımından da ayrıca önemlidir [25].

BÖLÜM 4

PIRİNÇ ATIKLARININ GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ

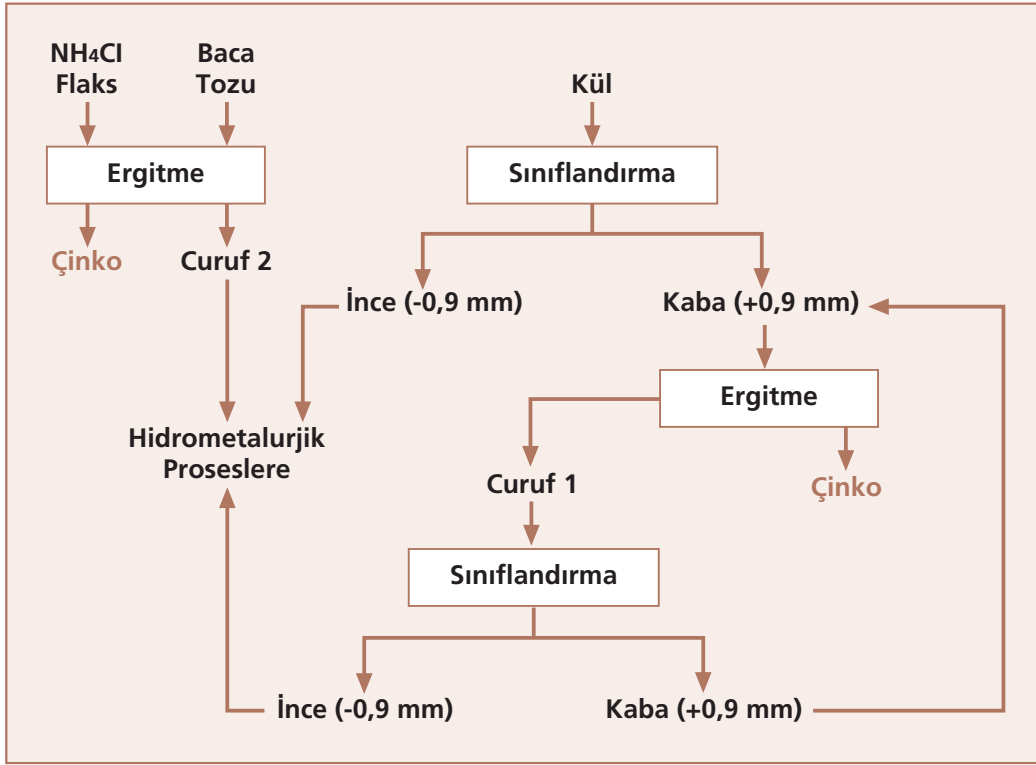
Endüstriyel atıklardan metal kazanımı fiziksel ayrıştırma, termal prosesler ve kimyasal işlemlerle yapılmaktadır. Fiziksel ayrıştırma, çevreye en zararsız yöntem olmasına karşın, çoğu metalurjik atıklardan metallerin kazanımında yetersizdir. Bunun en önemli nedeni, atıkların çok ince partiküller halinde olmaları ve fiziksel özellikleri arasında önemli farklılıkların bulunmamasıdır. Dolayısıyla bu tür atıklardan metal kazanımı, termal veya kimyasal işlem gerektirmektedir. Termal işlemlerle yapılan metal kazanımı pirometalurjik proses olarak adlandırılmaktadır. Kimyasal yöntemle metal kazanımı ise hidrometalurjik proses olarak bilinmektedir [26].

Literatürde özellikle son yirmi yılda demir dışı metal atıklarından (curuf, baca tozu) metallerin geri kazanımı üzerine çok sayıda araştırma yapılmıştır. Demir dışı metal atıkları demir-çelik endüstrisi atıklarının aksine içerdikleri ağır metaller ve toksik elementler nedeniyle önemli oranda çevreyi kirletici etki yapmaktadırlar. Araştırmalar, demir dışı metaller içerisinde özellikle bakır curuf ve baca tozlarından metal kazanımı üzerinde yoğunlaşmaktadır [26-28]. Bununla birlikte çeşitli atıklardan çinkonun geri kazanımı üzerinde de uzun yıllar çalışılmıştır [29-31]. Pirinç atıklarının geri dönüşümü üzerine yapılan çalışmalar pirometalurjik yöntemler üzerine yoğunlaşmaktadır [32-40]. Pirinç atıklarından bakır ve çinkonun geri kazanımına yönelik yapılan hidrometalurjik çalışmaların sayısı nispeten daha azdır [41-42].

4.1. Pirometalurjik Geri Kazanım

Pirinç külünden çinkonun karbotermal olarak geri kazanımı üzerine Kahvecioğlu vd. (2003)'nin yaptıkları çalışmada, çinko gaz fazında ZnO ve/veya Zn metali biçiminde toplanmıştır. % 59,67 Zn içeren pirinç külünü sıcaklık kontrollü tüp fırınında karbotermal redüksiyona tabi tutulmuştur. Sıcaklığı 950-1250°C, süreyi 15-180 dakika arasında değiştirerek pirinç külünden çinkonun geri kazanımı üzerine zaman ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır. Sonuçta, reaksiyon zamanı ve sıcaklığının artmasıyla beraber atıktaki çinko konsantrasyonunun azaldığını, sıcaklığın etkisinin özellikle 1000-1100°C arasında daha belirgin olduğunu gözlemlenmiştir. Dolayısı ile zaman ve sıcaklık arttıkça çinkonun geri kazanımının arttığını, 1100°C ve 120 dakikadaki prosesin çinkonun geri kazanımı için yeterli olduğunu saptamışlardır. Çinko kondense fazda metalik çinko ve çinko oksit olarak toplanmıştır. Bu çalışmaya göre atıkların sinterlenmesi metal-curuf ayrışmasını engellemiş ve çinkonun kazanım hızını düşürmüştür. Sinter oluşumunu azaltmak için flaks kullanılmasının gerekliliği ortaya konulmuştur. Sonuçların kinetik analizine göre başlangıçta reaksiyon kimyasal kontrollü iken, sinterlenmiş yapının gelişimi reaksiyon mekanizmasının difüzyon kontrolüne dönüşümüne neden olmuştur [8].

Barakat (2003), hem pirinç külü hem de baca tozu numunelerinden çinkonun pirometalurjik geri kazanımını gerçekleştirmiş ve geri kazanım prosesini etkileyen sıcaklık, süre ve % flaks gibi parametreleri incelemiştir. Ergitme deneyleri kaba kül ve baca tozu için amonyumklorür flaks ilaveli ve ilavesiz olarak ayrı ayrı gerçekleştirmiştir. Şekil 4.1'de kül ve baca tozundan çinkonun pirometalurjik geri kazanımı için geliştirilen proses akım şeması görülmektedir.



Şekil 4.1. Kül ve baca tozundan çinkonun pirometalurjik olarak geri kazanımı için Barakat vd. tarafından geliştirilen işlem akım şeması [34].

Geri kazanım çalışmasının sonucunda, maksimum geri kazanım %87,2 ve %87,5 değerleriyle sırasıyla flakslı ve flaksız olarak kaba kül ile gerçekleştirilmiştir. Flaksın, atığın bu kısmından çinkonun geri kazanımı üzerine etkisi olmadığı sonucuna varılmıştır. Diğer kısımlar için, kül kısmının partikül çapının düşmesiyle, çinko geri kazanımının düştüğü belirlenmiştir. Bu kısımdan maksimum geri kazanım değerleri flakssız ve flakslı sırasıyla, %27 ve %38 olarak bulunmuştur. Barakat, geri kazanım prosesini sıcaklık ve zamana bağlı olarak incelemiş ve maksimum geri kazanım değerine 600°C'de 15 dakikadan sonra ulaşmıştır. Bu noktadan sonra sıcaklığın artırılması ile geri kazanım değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Baca tozundan çinkonun geri kazanımı verimine amonyum klorür konsantrasyonunun etkisi de araştırılmış, flakssız geri kazanım veriminin oldukça düşük olduğu, flaks oranına bağlı olarak geri kazanım veriminin artmaya başladığını ve %20 amonyum klorür içeriğinde maksimum değerine (%70,6) ulaştığı gözlemlenmiştir. Daha fazla flaks ilavesinin ise, geri kazanım veriminin azalmasına neden olduğunu saptamıştır. %20 amonyum klorür flaks kullanılarak, maksimum geri kazanım verimine 600°C'de 30 dakikada ulaşılmıştır [34].

Bunun dışında Altuner ve Sarıdede (2007)'nin pirinç baca tozlarının pirometalurjik değerlendirilmesi ile ilgili yaptıkları çalışmada, pirinç baca tozu, redükleyici kok ile karıştırılarak peletlenmiş ve metalik çinko ve çinko oksitinin geri kazanımı sağlanmıştır. Optimum redüklenme koşulları 1100°C sıcaklıkta, 90 dk süre sonunda ve stokiometrik oranın iki katı kok ilavesinde elde edilmiştir [38].

4.2. Hidrometalurjik Geri Kazanım

Yüksek tenörlü cevherlerin giderek tükenmesine paralel olarak, metalurjik atıklardan metallerin hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanılması büyük önem kazanmaktadır. Metal iyonlarının cevherden veya metalurjik atıklardan etkili bir şekilde liç yapılması ardından liç çözeltisinden kazanılması hidrometalurjinin temelini oluşturmaktadır. Hidrometalurjik yöntemlerde, atıklara farklı asit veya alkali çözeltiler kullanılarak liç işlemi uygulanmaktadır. Atıklardaki metal miktarlarına bağlı olarak kuvvetli asitlerle yapılan kimyasal liç prosesi ile önemli sonuçlar elde edilmektedir. Liç işleminde en çok kullanılan kimyasallar, sülfirik asit, hidroklorik asit, nitrik asit, amonyak ve sodyum hidroksit solüsyonlarıdır.

Cevherlerin ve atıkların liç işlemlerinde en yaygın kullanılan asit kolay bulunması ve ucuz olması nedeni ile sülfirik asittir (H_2SO_4). Sülfirik asit liçi ile atıklardan Zn ve Cu kazanımında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [26].



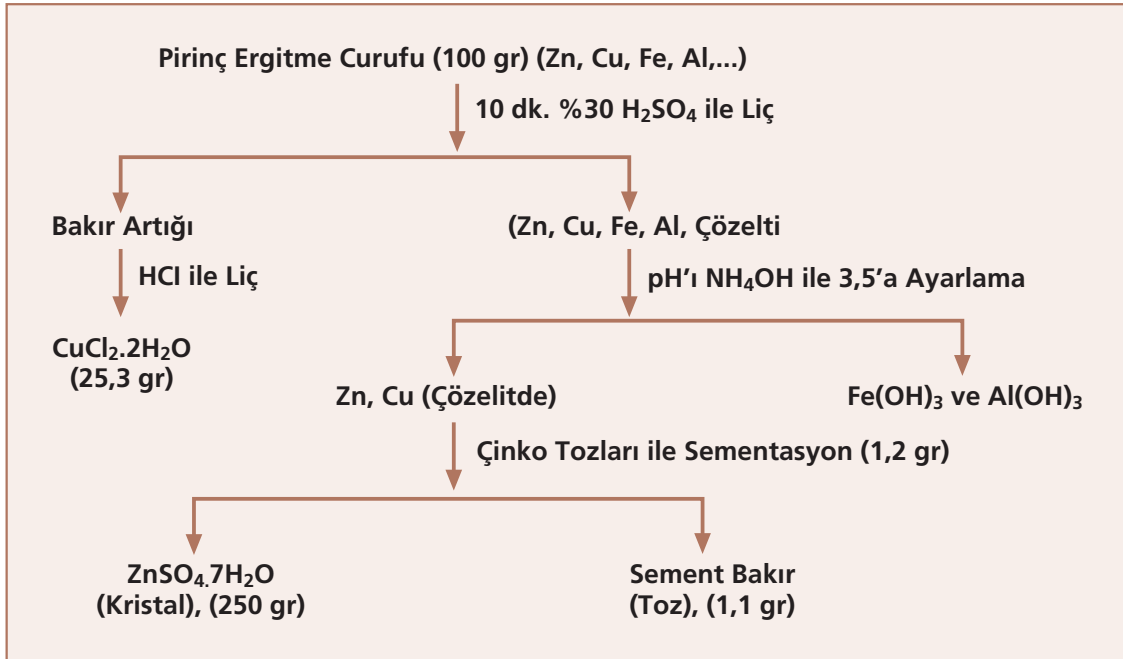
Hidrometalurjik prosesler sırasında geri kazanılacak metallerle birlikte istenmeyen elemanlar da çözeltiye geçer. Bu safsızlıklar selektif çöktürme, sementasyon solvent ekstraksiyon ve iyon değişimi metotlarından biri kullanılarak çözeltiden uzaklaştırılır. Selektif çöktürme işleminde düşük çözünürlüğü olan tuz bileşiği çöktürülür. Sementasyon prosesinde, elektromotor kuvvet serisine göre daha elektropozitif elementler daha elektronegatif elementler kullanılarak selektif olarak semente edilir [26].

Basir ve Rabah (1999), pirinç curuflarından bakır, çinko ve kurşunun hirometalurjik geri kazanımına yönelik yaptıkları çalışmalarında sülfirik asit, hidroklorik asit ve amonyum hidroksit liç prosesini uygulamışlardır. Metallerin geri kazanım verimlerine hidrojen peroksit ilavesi, katı-sıvı oranı, sıcaklık, süre ve pH gibi parametlerin etkisini araştırmışlardır. Yapılan çalışmada 6 M hidroklorik asite (HCl) %25 H_2O_2 ilavesi ile yaklaşık %90 Zn ve %85Cu verimi sağlanırken, 6,8 M amonyum hidroksite (NH_4OH) aynı oranda H_2O_2 ilavesi ile %98 Zn and %85 Cu liç verimi elde edilmiştir. Çalışma aynı zamanda çinkonun bakıra göre yüksek sıcaklıktaki hidroklorik asitte daha yüksek oranda çözüldüğünü göstermiştir. Bu koşullarda aynı zamanda %16,5 Pb çözeltiye alınmıştır. Dolayısıyla elde edilen liç çözeltisi bakır, çinko ve kurşun iyonlarını içermektedir. Çözeltilinin soğutulması yolu ile kurşun klorürün uzaklaştırılması mümkün iken, bakır H_2S gazı ile sülfid olarak çöktürülebilir. Bu durumda çözelti sadece çinko klorürden ibaret olarak kalır. Hidroklorik asit liçinin aksine sülfirik asit ve amonyak liçinde sadece bakır ve çinko çözeltiye geçmiştir. Sülfirik asit çözeltisinde çinko daha kolay çözünürken amonyum hidroksit bakırı daha kolay çözmüştür [41].

Yapılan diğer bir çalışmada Timur vd. (2000), pirinç küllerinin sülfirik asit (H_2SO_4) ve amonyum karbonat/amonyum hidroksit ($(NH_4)_2CO_3/NH_4OH$) karışımındaki hidrometalurjik geri kazanımını araştırmışlardır. Sıcaklık, hava üfleme ve MnO_2 ve $Fe_2(SO_4)_3$ gibi oksidanların bakır ve çinko geri kazanımı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu çalışmada hem alkali hem de asidik liç işlemleri sonucunda %90'ın üzerinde çinko ve %65'in üzerinde bakır liç verimlerine ulaşılmıştır [3].

Pirinç curuflarından bakır ve çinkonun sülfirik asit liçi ile geri kazanımı Ahmed vd. (2012), tarafından araştırılmıştır. Liç prosesini etkileyen, karıştırma hızı, süre, asit konsantrasyonu ve sıcaklık gibi faktörlerin geri kazanım verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Sonuçta atıklardan %95 çinko ve %99 bakır kazanımı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca curuftaki demir ve alüminyum hidroksit olarak çöktürülmüştür.

DeneySEL verilere bağlı olarak bakır, ınko, demir ve alüminyumun pirinç curuflarından ayrı ayrı kazanılmasına yönelik olarak Şekil 4.2'de akım Şeması verilen yöntem geliştirilmiştir [41].

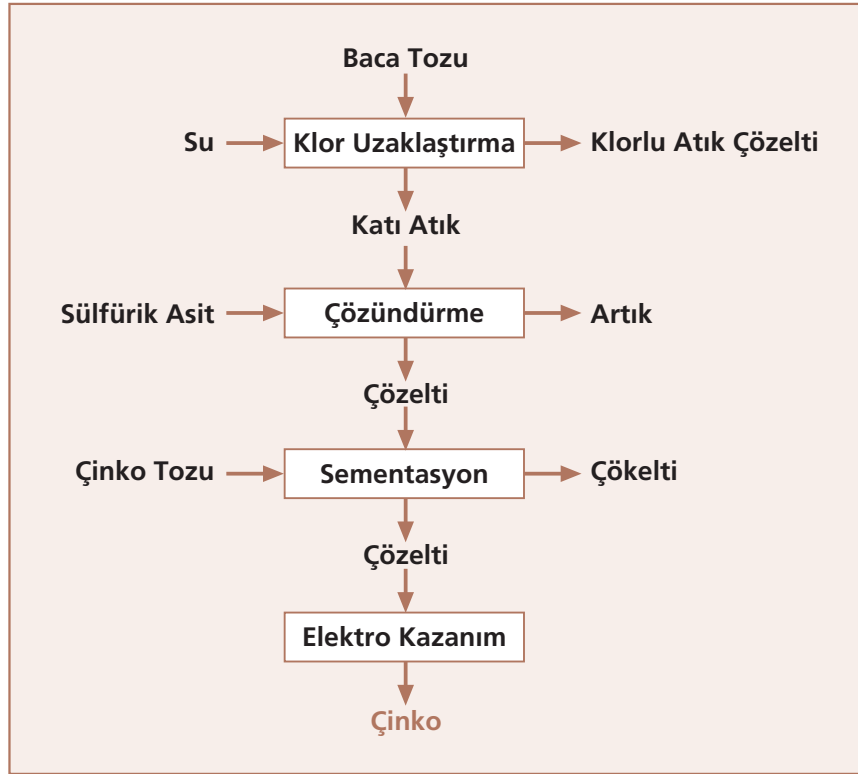


Şekil 4.2. Pirinç curuflarından bakır, ınko, demir ve alüminyumun kazanılmasına yönelik Ahmed vd. tarafından geliştirilen akım Şeması [41].

BÖLÜM 5

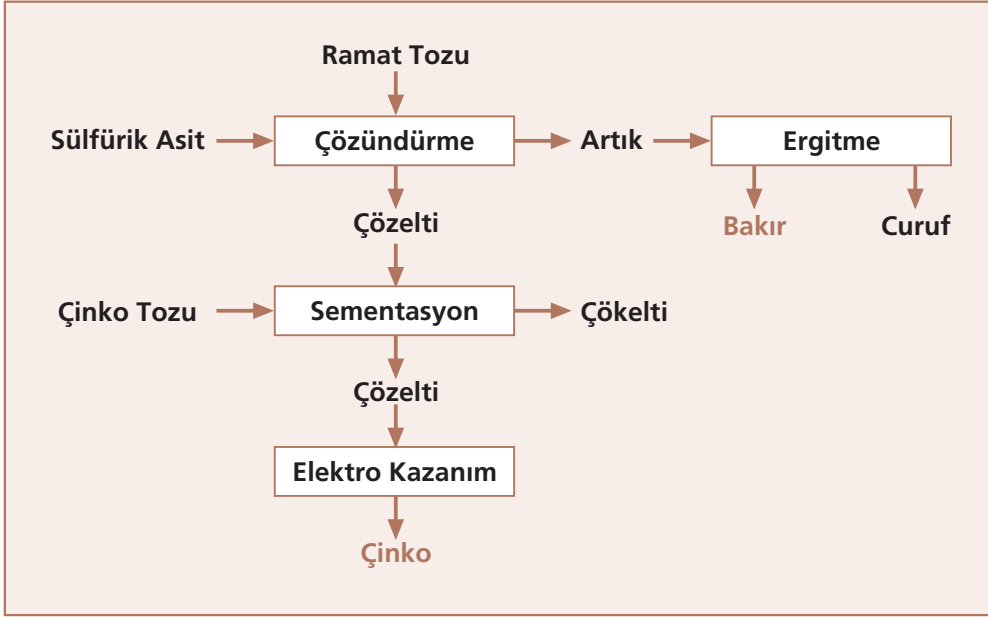
DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada Türkiye'deki SARBAK METAL ve ÖZER METAL A.Ş. pirinç üretim firmalarından temin edilen baca tozu ve ramat tozunun karakterizasyon çalışmalarının ardından, Şekil 5.1 ve 5.2'de akım şemaları verilen proses adımları uygulanarak baca tozundan çinko, ramat tozundan ise bakır ve çinkonun geri kazanımı amacıyla hidrometalurjik bir geri kazanım yönteminin geliştirilmesine yönelik deneyel çalışmalar yapılmıştır.



Şekil 5.1. Baca tozundan çinko geri kazanımına yönelik uygulanan prosesin akım şeması.

Baca tozu ve ramat tozunun sülfürik asit liç koşulları optimize edildikten sonra, metallerin liç çözeltisinden kazanımı çalışmalarını kapsayan sementasyon ve elektrokazanım deneyleri yapılmıştır. Liç işlemi sonucu artıka kalan bakırın ergitme yöntemi ile kazanılması sağlanmıştır.



Şekil 5.2. Ramat tozundan bakır ve çinko geri kazanımına yönelik uygulanan prosesin akım şeması.

DeneySEL çalışmalar, Almanya RWTH Aachen Üniversitesi, Proses Metalurjisi ve Geri Dönüşüm Enstitüsü laboratuvarları ve Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir.

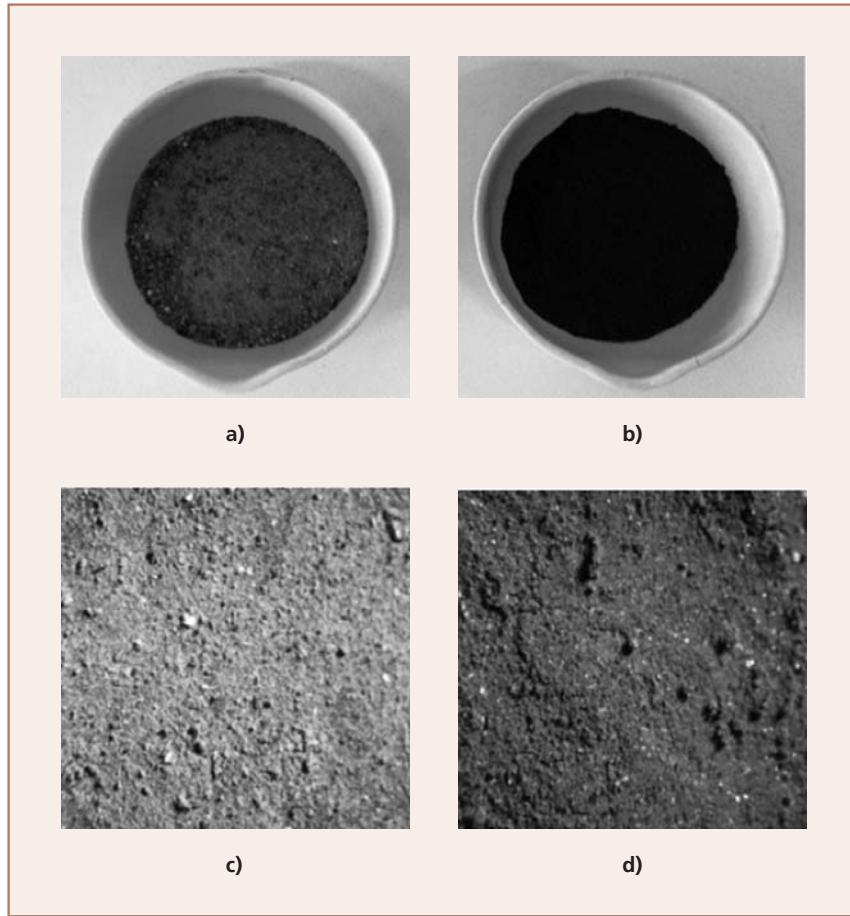
5.1. Atık Karakterizasyon Çalışmaları

Endüstriyel atıkların değerlendirilmesine yönelik proseslerin geliştirilmesinde atıkların kimyasal bileşimi ve atıktaki metalik değerlerin faz yapıları büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle bu çalışmanın ilk aşamasını atıkların kapsamlı karakterizasyonu oluşturmaktadır. DeneySEL çalışmalarda SARBAK METAL ve ÖZER METAL A.Ş'den temin edilen ramat tozu ve baca tozu olmak üzere iki farklı atık türü kullanılmıştır. Atıklar karakterizasyon öncesinde, Şekil 5.3'te görülen numune hazırlama cihazında fiziksel olarak homojen hale getirilmiştir.



Şekil 5.3. Atıkları homojen hale getirmek için kullanılan cihaz.

Homojen hale gelen atıklardan numune alınarak analizler gerçekleştirilmiştir. Atıkların fotoğrafları ve optik mikroskop görüntüleri Şekil 5.4'te gösterilmektedir.



Şekil 5.4. Atıkların fotoğrafları :a) Ramat tozu, b) Baca tozu, Atıkların optik mikroskop görüntüleri: c) Ramat tozu, d) Baca tozu.

Atıkların kimyasal analizi, indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5.1 ve 5.2'de sırası ile baca tozu ve ramat tozunun kimyasal bileşimleri verilmektedir.

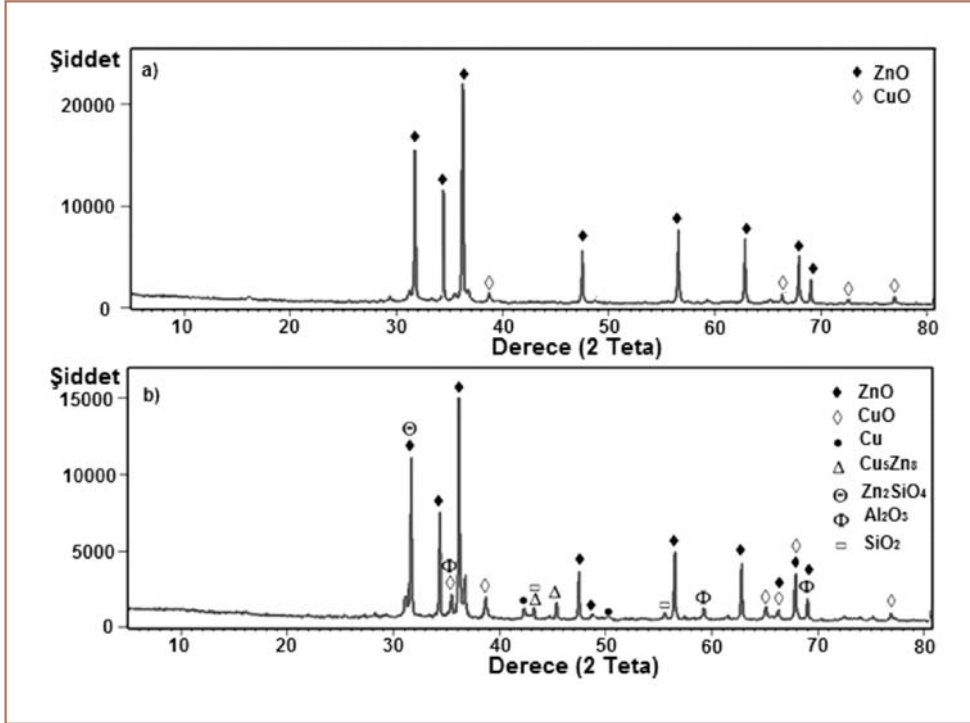
Çizelge 5.1. Baca tozu kimyasal bileşimi (%)

Zn	Cu	Cl	Si	S	Na	Pb	Al	Fe	Ca
81,8	1,13	3,8	1,20	10,0	1,27	<0,01	0,25	0,25	0,30

Çizelge 5.2. Ramat tozu kimyasal bileşimi (%)

Zn	Cu	Ca	Al	Mg	Na	K	S	Cl	Si
53,92	22	5,84	3,4	0,31	0,30	0,35	0,32	0,35	12,17

Atıkların faz analizleri X ışınları spektrometresi (XRD) ile belirlenmiştir. Şekil 5.5'te atıklara ait XRD spektrumları görülmektedir.



Şekil 5.5. Atıkların XRD spektrumları a) Baca tozu, b) Ramat tozu.

Çizelge 5.1'den görüldüğü üzere baca tozunun kimyasal bileşiminde %81,8 Zn bulunmaktadır. Şekil 5.5a'daki XRD spektrumu baca tozunu oluşturan temel bileşiğin ZnO fazı olduğunu göstermektedir. Ayrıca baca tozunda %3,8 Cl, %10 S ve eser miktarlarda Cu, Si, Na, Al, Fe, Ca ve Pb bulunmaktadır. Baca tozundan farklı olarak ramat tozunun yapısında %53,92 Zn ile birlikte %22 Cu bulunmaktadır. Ramat tozunda çinko ZnO halinde, bakır ise CuO ve Cu olarak bulunmaktadır.

5.2. Liç Deneyleri

5.2.1. Su Liçi

Baca tozunda bulunan yüksek orandaki (%3,8) klorun (Cl) sülfürik asit liçi öncesinde, yapıdan uzaklaştırılması amacıyla baca tozlarına su liçi uygulanmıştır. Literatür verilerinden yola çıkılarak baca tozlarına 1 litre hacimli liç reaktöründe, 60°C sıcaklıkta, 1/6 katı sıvı oranında, 2 saat boyunca saf su liçi uygulanmıştır [43, 44]. Su liçinin amacı, klorun baca tozlarının bünyesinden suya geçmesini sağlayarak, baca tozu içindeki klor miktarını minimize etmektir. Böylece, baca tozunun çözündürülmesi ile elde edilen sülfürik asit liç çözeltisinden, çinkonun elektrokazanımı sırasında klorun neden olabileceği zararlı etkilerin ortadan kaldırılması planlanmıştır.

5.2.2. Sülfürik Asit Liçi

Atıkların liç (çözündürme) işleminde %96'lık sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi kullanılmıştır. Asit konsantrasyonu, sıcaklık, süre ve karıştırma hızı gibi parametrelerin bakır ve çinko liç (çözünme) verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Ayrıca ramat tozunun sülfürik asit liçinde, bakır çözünürlüğünü artırmak amacıyla oksidan olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılmıştır. Liç deneyleri Şekil 5.6'da gösterilen 1 litre kapasiteli su soğutmalı cam reaktörde yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 1L sülfürik asit çözeltisi, reaktörde deney sıcaklığına ısıtıldıktan sonra, atıklar çözeltiye ilave edilmiştir. Çözelti, liç işlemi sırasında yüzeyi teflon kaplı mekanik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Liç süresi boyunca reaktörden belirli sürelerde 30 ml'lik numuneler alınarak filtre edilmiştir. Filtrasyon işlemi ile katı sıvı ayırımı gerçekleşen çözeltilerin metal konsantrasyonları, ICP analiz tekniği ile belirlenmiştir. Numunelerin alınmasından yaklaşık 1 dk önce mekanik karıştırıcı kapatılarak, atıkların reaktörün dibine çökmesi sağlanmış; böylece çözeltiye atık geçişi engellenmiştir.

Çizelge 5.3. Baca tozu liç deney koşulları.

Parametre	Sıcaklık	H_2SO_4 konsantrasyonu	Katı/Sıvı Oranı	Karıştırma Hızı
	[°C]	[M]	[g/mL]	[dev/dk]
Deney	25	1	1/10	400
	40	2	1/50	600
	60	3	1/100	800
Sabit	60	1	1/10	600

Çizelge 5.4. Ramat tozu liç deney koşulları.

Parametre	Sıcaklık	H_2O_2 konsantrasyonu	Katı/Sıvı Oranı	Karıştırma Hızı
	[°C]	[M]	[g/mL]	[dev/dk]
Deney	25	0,5	1/10	300
	40	0,75	1/10	300
	60	1	1/10	300
Sabit	60	0,5	1/10	300

Baca tozu ve ramat tozu deney koşulları sırası ile Çizelge 5.3 ve Çizelge 5.4'te gösterilmektedir. Çizelgelerin son satırındaki parametreler sabit tutularak diğerleri değiştirilmiştir; bu şekilde sıcaklık, süre, karıştırma hızı, asit konsantrasyonu ve katı sıvı oranı gibi faktörlerin liç verimi üzerine etkisi araştırılmıştır.



Şekil 5.6. Liç deneylerinin yapıldığı düzenek.



Şekil 5.7. a) Filtrasyon işlemi, b) Numune çözeltiler.

Liç işlemi sırasında sistemin sıcaklık ve pH'ı Şekil 5.6 da görülen pH metre ile ölçülerek kontrol altında tutulmuştur. Şekil 5.7'de sistemden alınan numunelerin filtrasyonu ve elde edilen numune çözeltiler görülmektedir.

5.3. Sementasyon Deneyleri

Liç işlemi sonunda bakır ve çinko ile birlikte atıklarda bulunan diğer elementler de çözeltiliye geçmiştir. Dolayısıyla liç çözeltilerinin metal kazanım öncesinde saflaştırılmasına yönelik sementasyon deneyleri yapılmıştır.

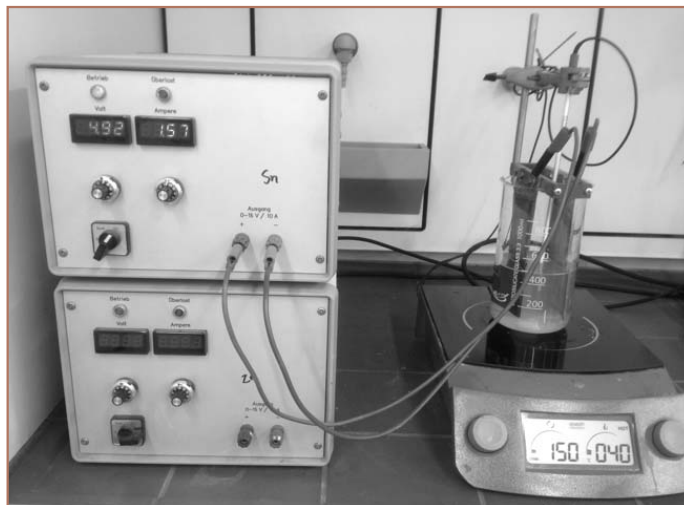


Şekil 5.8. Sementasyon deney düzeneği.

Baca tozu ve ramat tozunun çözüldürülmesi ile elde edilen liç çözeltileri çinko tozu ile sementasyona tabi tutularak Cu ve Pb gibi elementlerin çöktürülmesi amaçlanmıştır. Sementasyon deneyleri Şekil 5.8'de görülen manyetik karıştırıcıda 60°C'ta Zn/Cu = 2 stokiyometrik oranında ve 350 dev/dk karıştırma hızında gerçekteşirilmıştir. Sementasyon sonunda çözelti filtre edilerek çöktürülen kısım ayrılmıştır.

5.4. Elektrokazanım Deneyleri

Elektro kazanım deneyleri için sementasyon sonrası elde edilen çözelti, sıcaklık kontrollü manyetik karıştırıcı üzerine Şekil 5.9'daki gibi yerleştirilmıştir.



Şekil 5.9. Elektrokazanım deney düzeneği.

Literatür araştırmalarından yola çıkılarak akım yoğunluğu 400 mA/cm^2 , çözelti sıcaklığı 40°C ve biriktirme süresi 4 saat olarak belirlenmiştir [45-49]. Deneylerde alüminyum katot ve kurşun anot kullanılmıştır. Elektrotlar arası mesafe 4 cm olarak ayarlanmıştır. Deneyler öncesinde katot yüzeyi zımpara kağıdı ile temizlenmiştir. Zımparalanan katot, saf su ve aseton ile yıkanıp, etüvde kurutulmuştur. Doğru akım (DC) Şekil 5.9'da görülen laboratuvar tipi güç kaynağından sağlanmıştır. Elektrokazanım sırasında, akımın aşırı yükselmesini önlemek amacıyla çözeltiye 1 g/L konsantrasyonunda tutkal ilavesi yapılmıştır. Elektrokazanım çözeltisinde Zn^{2+} bileşimi 80 g/L olarak sabitlenmiştir. Deney sonunda katotta biriktirilen çinko miktarı, elektro kazanım öncesi ve sonrası katot ağırlık farkından yola çıkılarak belirlenmiştir. Biriktirilen çinkonun morfolojik yapısı optik mikrostopta incelenmiştir.

5.5. Ergitme Deneyleri

Ramat tozunun sülfürik asit liçi ile beraber çinko etkili bir şekilde çözeltiye alınmış, bakırın ise maksimum %2,17'si çözeltiye alınmış, kalanı liç sonrası katı artıktaki kalmıştır. Yaklaşık %5 Cu içeren bu artık flakssız ve farklı oranlarda kalsiyum oksit, tuz ve boraks flaksları ilave edilerek Şekil 5.10'da görülen kamara tipi fırında ergitilmiştir.



Şekil 5.10. Ergitme deneylerinde kullanılan kamara tipi fırın.

Çizelge 5.5. Flaks karışım oranları.

CaO [%]	NaCl [%]	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [%]
-	-	-
4	-	-
7	13	-
-	13	7

Ergitmenin, amacı bakırın atıktan master alaşımı halinde kazanılmaya çalışılmasıdır. Ergitme deneyleri, 1250°C 'ta 1 saat süre ile grafit kayıkçıkta gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan farklı flakslar ve karışım oranları Çizelge 5.5'de verilmiştir.

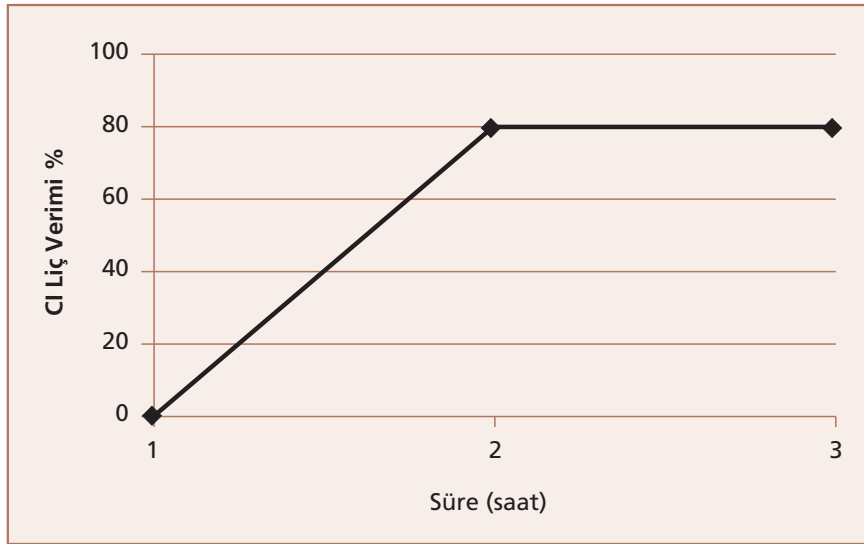
BÖLÜM 6

6.1. Baca Tozu Deney Sonuçları

6.1.1. Su Liçi Deney Sonuçları

Sülfürik asit liçi öncesinde baca tozunda %3,8 oranında bulunan kloru uzaklaştırmak amacıyla su liçi uygulanmıştır. Çözeltiye geçen konsantrasyonları ICP yöntemi ile belirlenen metallerin çözünme (liç) verimleri, eşitlik 6.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Çözünme (Liç) Verimi (\%)} = [\text{Çözeltideki Metal Miktarı (\%)} / \text{Atıktaki Metal Miktarı (\%)}] \times 100 \quad (6.1)$$



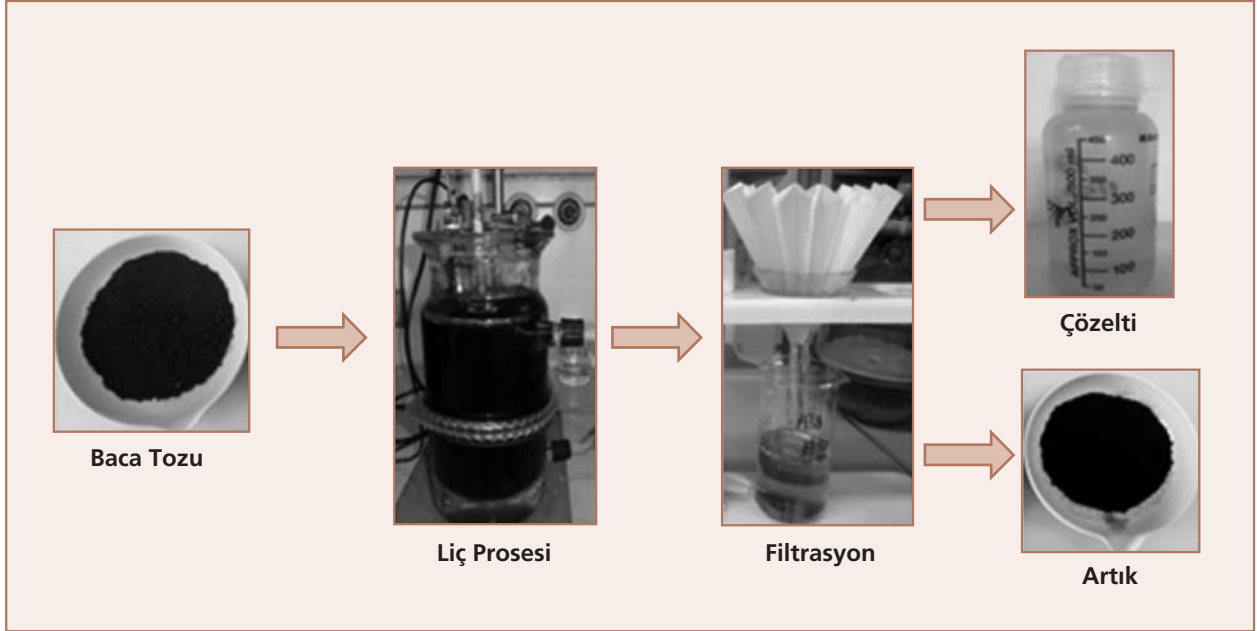
Şekil 6.1. Sürenin klor (Cl) uzaklaştırma verimine etkisi.

(Deney koşulları: 1 litre saf su, 1/10 K/S oranı, 60 °C ve 600 dev/dk karıştırma hızı).

Şekil 6.1'de su liçi ile zamana bağlı olarak klor çözünme verimi gösterilmiştir. 2. 3. Saat sonunda elde edilen klor liç verimi aynı olup yaklaşık %80'dir. Bu aşamada amaç, klorun tamamının baca tozundan uzaklaştırılması olduğundan liç işleminin otoklovda basınç altında daha yüksek sıcaklıkta yapılması önerilmektedir. Böylece %100'e yakın bir uzaklaştırma verimi elde edilebileceği tahmin edilmektedir.

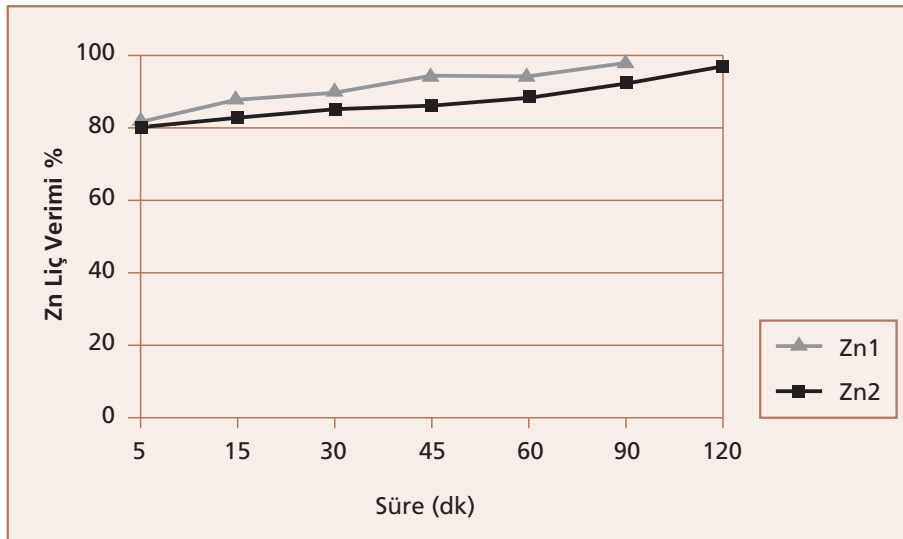
6.1.2 Sülfürik Asit Liçi Deney Sonuçları

Baca tozlarının sülfürik asit liçi prosesi Şekil 6.2'de şematik olarak gösterilmektedir. Sülfürik asit liçi, önceden su liçi uygulanan ve uygulanmayan baca tozlarına uygulanarak sonuçlar karşılaştırılmıştır.



Şekil 6.2. Baca tozlarına uygulanan sülfürik asit liçi proselinin şematik gösterilişi.

Şekil 6.3'de önceden su liçi uygulanmış ve uygulanmamış baca tozlarının çinko liçi verimleri karşılatılmaktadır. Liçi deneyleri, her iki baca tozunun da koşulları eşit olacak şekilde, 1M H₂SO₄ çözeltisi kullanılarak 60°C sıcaklıkta, 600 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.



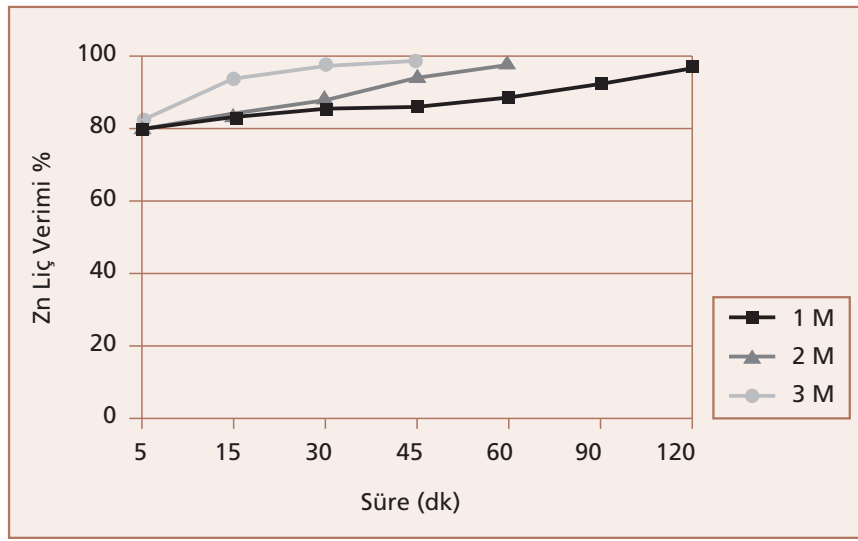
Şekil 6.3. Kloru uzaklaştırılmış ve uzaklaştırılmamış baca tozunun sülfürik asitteki çinko liçi verimlerinin karşılaştırılması.

(Zn1: Liçi öncesi kloru uzaklaştırılmış baca tozunun Zn liçi verimi, Zn2: Kloru uzaklaştırılmamış baca tozunun Zn liçi verimi)

Bir önceki aşamada su liçi kloru ile uzaklaştırılan baca tozunun Zn liç verimi, hiçbir işlem görmemiş baca tozunun Zn liç veriminden daha yüksek çıkmıştır. Kloru uzaklaştırılan baca tozunda, %98 Zn liç verimine diğerine göre daha kısa sürede (90 dk) ulaşılmıştır. Buna karşın başlangıçta hiçbir işlem görmemiş baca tozundaki Zn'nin maksimum liç verimi 2 saat sonunda elde edilmiştir. Baca tozundan başlangıçta klorun uzaklaştırılması, liç işleminin ilk dakikalarından itibaren çinkonun çözeltilmeye geçmesini kolaylaştırmıştır.

6.1.2.1. Sülfürik Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Şekil 6.4'te sülfürik asit (H_2SO_4) konsantrasyonunun Zn liç verimine etkisi görülmektedir.



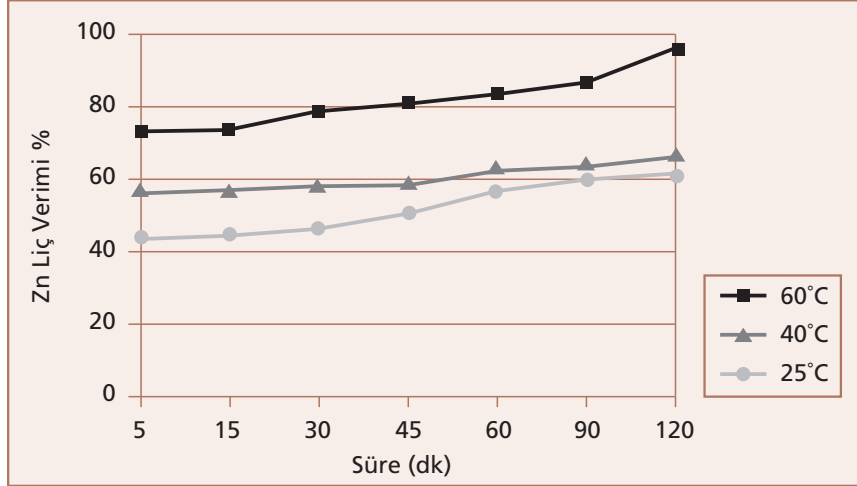
Şekil 6.4. H_2SO_4 konsantrasyonunun Zn liç verimine etkisi.

(Koşullar: 600 dev/dk, 1/10 K/S oranı, 60°C)

Grafikten de açıkça görüldüğü üzere asit konsantrasyonu arttıkça Zn liç verimi artmaktadır. 3M H_2SO_4 konsantrasyonunda 45 dk'da, maksimum %99,08, 2M H_2SO_4 konsantrasyonunda ise 60 dk'da maksimum %98,40 Zn liç verimine ulaşılmıştır. 1M H_2SO_4 konsantrasyonunda maksimum %97,30 Zn liç verimi 120 dk sonunda elde edilmiştir. Sülfürik asit konsantrasyonunun artması maksimum liç verimine ulaşma süresini kısaltmıştır.

6.1.2.2. Sıcaklığın Etkisi

Zn liç verimi sıcaklıktan önemli ölçüde etkilenmektedir (Şekil 2.5). Oda sıcaklığında ve 40°C'ta yapılan liç işlemi sonucu elde edilen Zn liç verimleri karşılaştırıldığında 5 dakika sonunda oda sıcaklığında %44,31 verime karşılık 40°C'ta %59,98'lik bir verim elde edilmiştir.



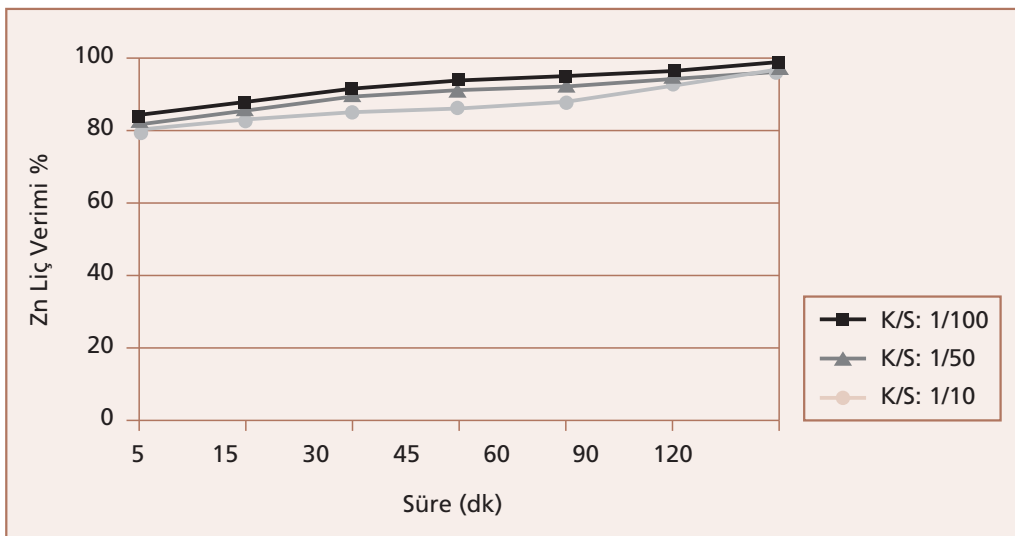
Şekil 6.5. Sıcaklığın Zn liç verimine etkisi.

(Koşullar: 400 dev/dk, 1/10 K/S oranı, 1M H₂SO₄)

15 dakikadan sonra bu iki sıcaklık arasında Zn liç verimi açısından kayda değer bir farklılık görülmemektedir. Fakat 60°C, Zn liçinde diğer sıcaklıklara göre önemli ölçüde verim artışı sağlamıştır. Bu sıcaklıkta 120 dk sonunda Zn'nin tamamına yakın kısmı çözeltilmiş ve alınmıştır.

6.1.2.3. Katı Sıvı Oranının Etkisi

Baca tozlarının liç işleminde optimize edilmesi gereken başka bir parametre de katı sıvı oranıdır. Şekil 6.6'da baca tozunun Zn liç verimine, katı/sıvı (K/S) oranının etkisi görülmektedir.



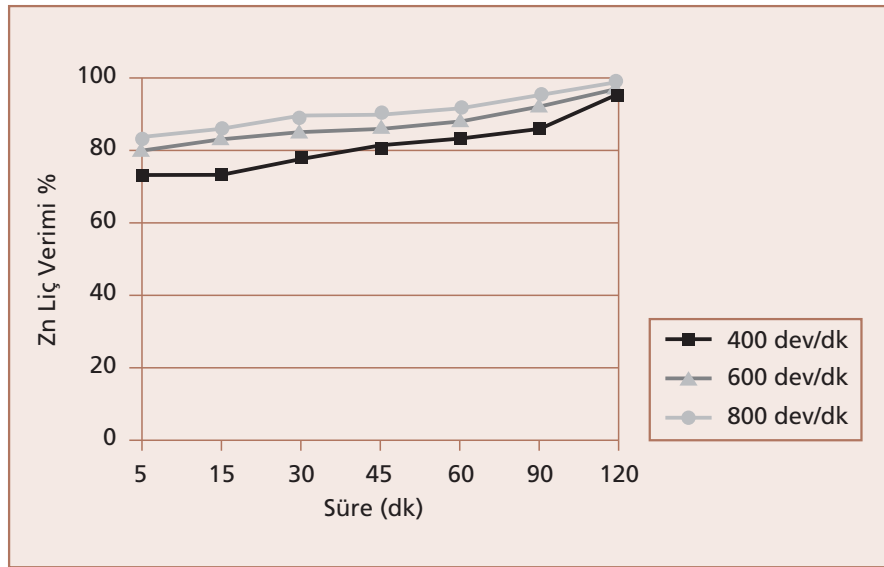
Şekil 6.6. Katı sıvı oranının Zn liç verimine etkisi.

(Koşullar: 400 dev/dk, 60 °C, 1M H₂SO₄)

K/S oranı azaldıkça liç verimi artmaktadır. 1 M H₂SO₄ içinde çözündürülen baca tozu miktarı azaldıkça, K/S oranı azalmakta ve buna bağlı olarak da liç verimi artmaktadır. Bunun nedeni daha az miktardaki baca tozunun daha fazla asitle reaksiyona girmesidir. Fakat sonuçta maksimum liç verimine ulaşılan sürede bir değişim olmamıştır.

6.1.2.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Şekil 6.7'deki grafik çözelti karıştırma hızının Zn liç verimi üzerindeki etkisini göstermektedir. Söz konusu baca tozları oldukça küçük ($\leq 90 \mu\text{m}$) ve hafif partiküller olduğundan çözelti tarafından ıslanmaları da zor olmaktadır. Karıştırma hızı ne kadar yüksek olursa o kadar kolay ıslatılmakta ve çözelti içinde dağılımı ve çözünmesi sağlanmaktadır. Dolayısıyla karıştırma hızı arttıkça Zn liç verimi de artmaktadır.



Şekil 6.7. Karıştırma hızının Zn liç verimine etkisi.

(Koşullar: 1M H₂SO₄, 1/10 K/S oranı, 60°C)

2 saat boyunca 800 devir/dk karıştırma hızında, 600 ve 400 dev/dk karıştırma hızlarına göre daha yüksek Zn liç verimi değerleri elde edilmiştir. 400, 600 ve 800 devir/dk karıştırma hızlarında 120 dk sonunda sırası ile %96,17, %97,30 ve %98,54 Zn liç verimlerine ulaşılmıştır.

6.1.3. Sementasyon Deney Sonuçları

Çinko tozu ilavesi ile liç sonrası elde edilen çözeltideki bakırın 6.2'deki sementasyon reaksiyonuna göre çöktürülmesi sağlanmıştır. Şekil 6.8'de sementasyon prosesi şematik olarak gösterilmektedir.



(6.2)



Şekil 6.8. Baca tozu liç çözeltisi sementasyon deney prosedürü.

Çizelge 6.1 sementasyon sonrası çözeltideki bakır ve çinko analiz değerlerinin zamana göre değişimini göstermektedir.

Çizelge 6.1. Sementasyon süresine bağlı olarak çözeltideki Cu ve Zn miktarları.

Süre [Saat]	Başlangıç	0,5	1	2	3
Cu [mg/L]	445	5	2	2	2
Zn [g/L]	75,0	76,0	76,9	82,5	85,9

Çözeltideki bakır miktarı, 1 saat sementasyon süresi sonunda 2 mg/L'ye düşürülmüş ve çözelti bileşimi, elektrokazanım için uygun hale getirilmiştir. Çözeltideki çinko miktarı ise, çinko tozu ilavesine bağlı olarak zamanla artmıştır.

6.1.4. Elektrokazanım Deney Sonuçları

Sementasyon işlemi ile içindeki safsızlıklıklardan arındırılan çözeltiden elektrokazanım yöntemi ile çinko elde edilmiştir. Elektrokazanım metodu, başlangıçta kloru uzaklaştırılmış ve uzaklaştırılmamış baca tozu sementasyon çözeltilerine ayrı ayrı uygulanmıştır. Çizelge 6.2 ve 6.3'te elektrokazanımda kullanılan çözeltilerin kimyasal bileşimleri verilmiştir.

Çizelge 6.2. Sementasyon sonrası elektrokazanımda kullanılan çözeltinin kimyasal bileşimi.

Cu (mg/L)	Cl (g/L)	Zn (g/L)	Na (g/L)	Si (g/L)
1	4,25	85,9	1,34	0,11

Çizelge 6.3. Başlangıçta klor giderimi yapılmış baca tozunun sementasyon sonrası elektrokazanım çözeltisi kimyasal bileşimi.

Cu (mg/L)	Cl (g/L)	Zn (g/L)	Na (g/L)	Si (g/L)
2	1,66	82,4	0,56	0,15

Elektro kazanım işlemi öncesi ve sonrası katot ağırlıkları tartılarak, aradaki ağırlık farkından biriktirilen çinko ağırlığı (Q') belirlenmiştir. Ayrıca eşitlik 6.3'teki Faraday Kanuna göre katotta teorik olan biriken çinko miktarı hesaplanmıştır.

$$Q = \frac{\dot{E}.t.A}{n.F} \quad (6.3)$$

I = Akım şiddeti (A)

t = Zaman (sn)

n = Ekivalent başına elektron sayısı

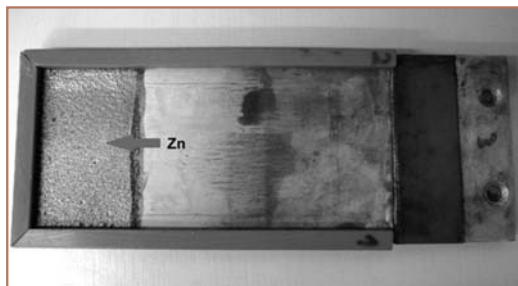
A = Atom ağırlığı

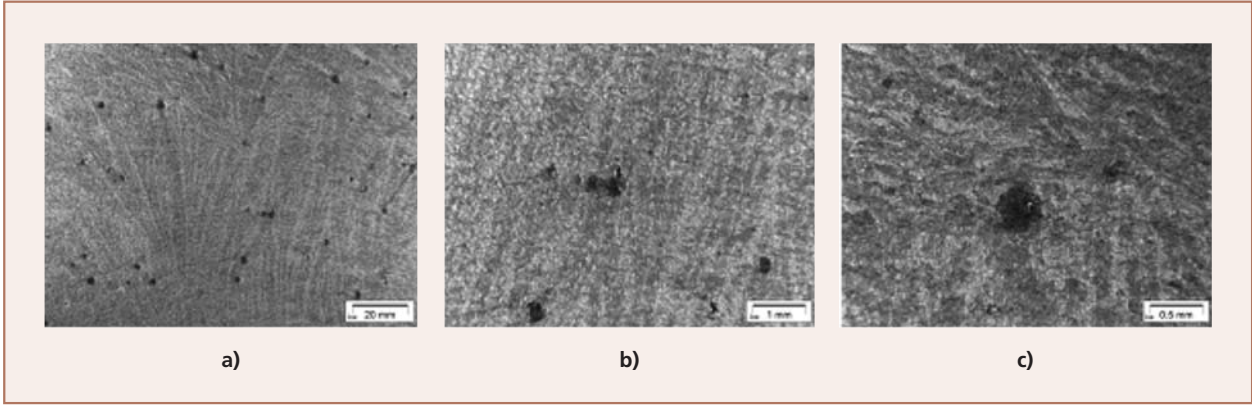
F = Faraday sabiti (96500)

Katotta biriken çinko ağırlığı ile teorik olarak biriken çinko ağırlıkları oranından akım verimi eşitlik 6.4'e göre hesaplanmıştır.

$$E_c = \frac{Q'}{Q} 100 \quad (6.4)$$

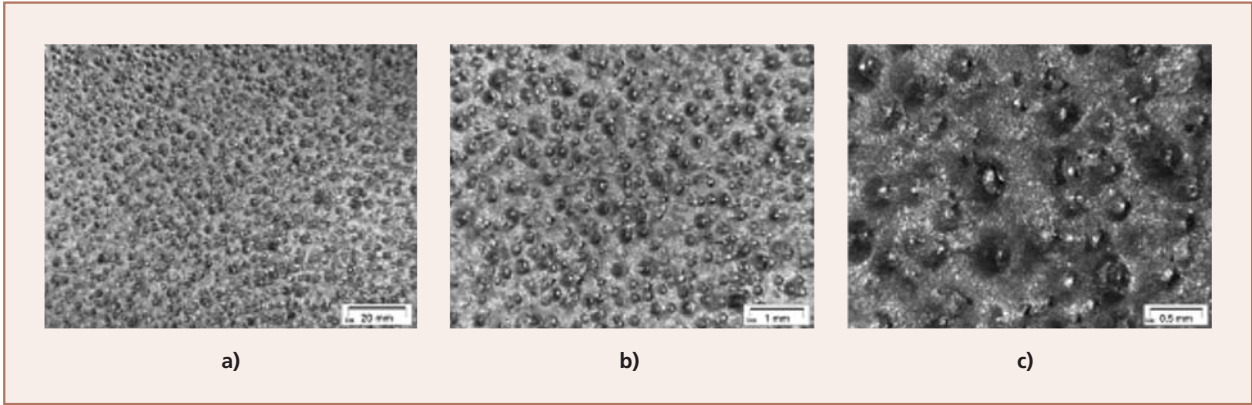
Kloru uzaklaştırılmamış baca tozundan çinkonun elektrokazanımında akım verimi %80 iken, başlangıçta kloru uzaklaştırılan baca tozundan çinkonun elektrokazanımı sonucu elde edilen akım verimi %90 olarak bulunmuştur. Klorun uzaklaştırılması akım verimini önemli oranda artırmıştır. Şekil 6.9'da klor giderimi yapılmaksızın elektrokazanım uygulanan katot fotoğrafı, Şekil 6.10'da ise katotta biriktirilen çinkonun optik mikroskop görüntüleri yer almaktadır.

**Şekil 6.9.** Elektrokazanım sonrası katot fotoğrafı.



Şekil 6.10. Ön işlem görmemiş baca tozundan elektro kazanım sonucu katotta toplanan çinko fotoğrafı ve optik mikroskop görüntüleri.

Kloru uzaklaştırılmış (su liçi uygulanmış) baca tozunun sülfürik asit liçi ve sementasyon aşamalarının ardından, elektrokazanım sonucu kattotta elde edilen çinkonun optik mikroskop görüntüleri Şekil 6.11'de yer almaktadır.



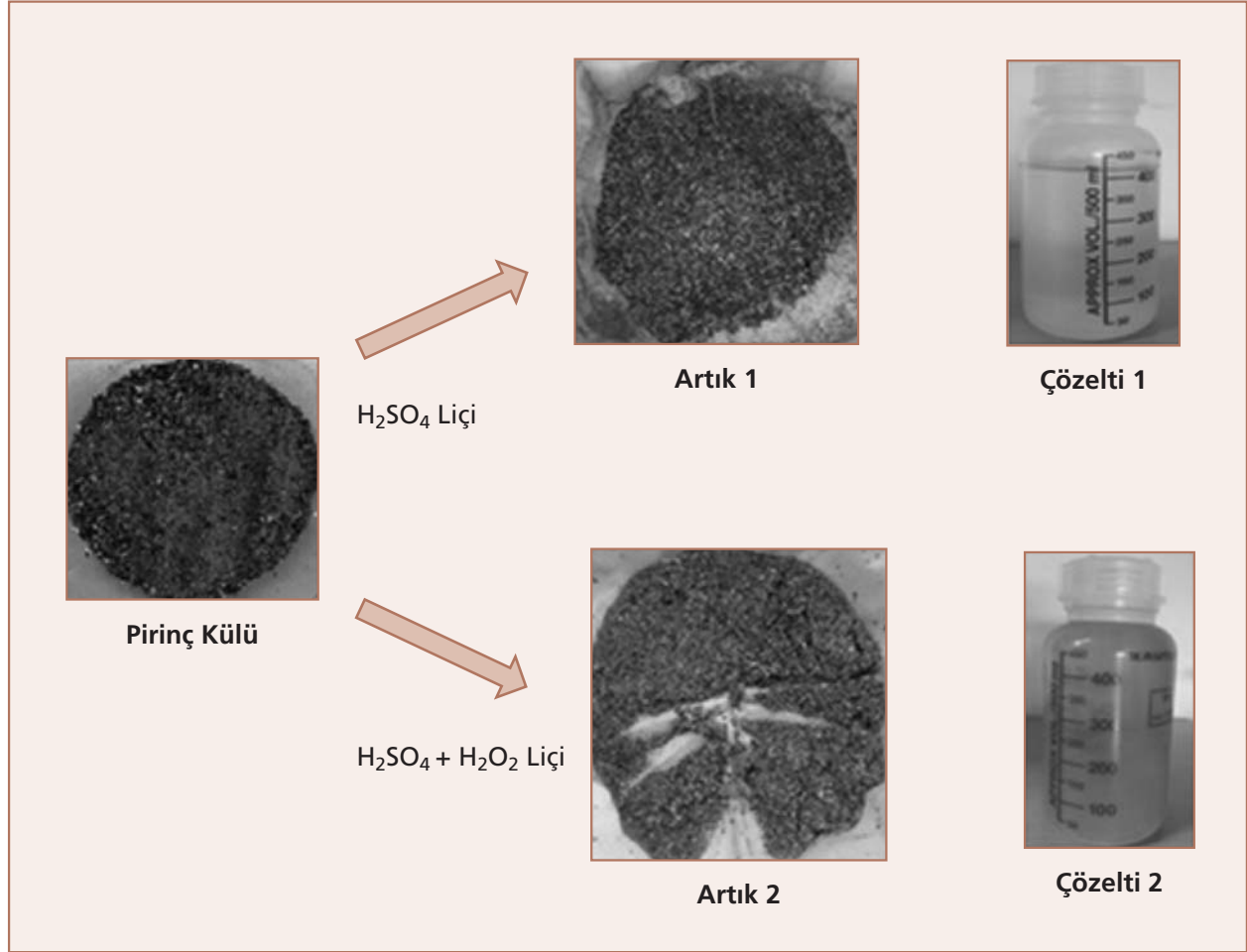
Şekil 6.11. Kloru uzaklaştırılmış baca tozunda elektro kazanım sonucu katotta toplanan çinkonun a) 6X, b) 18 X ve c) 40X büyütmelerde çekilen optik mikroskop görüntüleri.

Düşük miktarlardaki klorun, çinkonun elektrokazanımı sırasında akım verimini etkilemediği bilinmektedir. Ancak, anot korozyonuna bağlı olarak klor, biriktirilen çinkoya kurşun karışmasına sebebiyet verebilir. Özellikle yüksek miktarlardaki klorun varlığı, çinkonun alüminyum katoda çok sıkı yapışarak sıyrılmasını zorlaştırmaktadır [50]. Deneysel çalışmalar sonucunda fazla klorun akım verimini düşürdüğü belirlenmiştir.

6.2. Ramat Tozu Deneý Sonuçları

6.2.1. Liç Deneý Sonuçları

Ramat tozunun sülfürik asit çözeltisi ve sülfürik asit-hidrojen peroksit karışımında atmosfer liçi çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi esnasında sülfürik asit-hidrojen peroksit karışımında başlangıçta ramat tozu ile liç çözeltisi arasında meydana gelen ekzotermik reaksiyonun, yalnız sülfürik asit çözeltisinde oluşan reaksiyona göre daha güçlü olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 6.12'de sülfürik asit ve sülfürik asit + hidrojen peroksit karışımı ile yapılan liç deneý prosedürü şematik olarak karşılaştırılmaktadır.

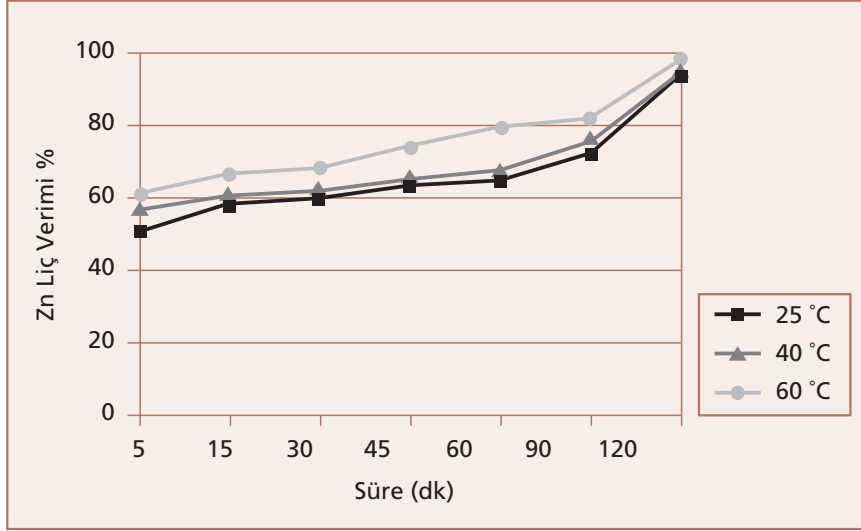


Şekil 6.12. Ramat tozunun sülfürik asit ve sülfürik asit+hidrojen peroksit liçi sonucu elde edilen çözelti ve artıklar.

Şekil 6.12'de görüldüğü üzere sülfürik asit liçi sonunda elde edilen katı artıktaki bakır taneleri açığa çıkmamıştır. Buna karşın hidrojen peroksitin oksidan olarak kullanıldığı liç işlemi sonunda bakır taneleri katı artıktaki gözle görünür hale gelmiştir. Elde edilen çözelti rengi oksidan ilave edilmediğinde açık sarı iken, oksidan varlığında mavi rengi almıştır. Bu durum çözeltiye bakır geçtiğinin bir göstergesidir.

6.2.1.1. Sıcaklığın Etkisi

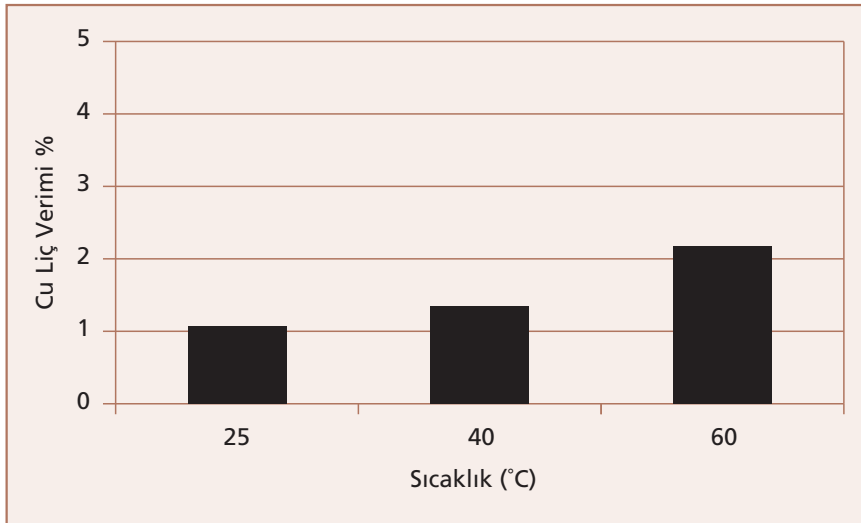
Ramat tozunun 1 M sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen liç işlemi sonucu elde edilen Zn liç verimleri Şekil 6.13'de gösterilmektedir. Grafikten görülüşü üzere tüm sıcaklıklarda Zn liç verimi zamana bağlı olarak artış göstermektedir. 2 saat sonunda 25°C, 40°C ve 60°C'ta ramat tozundan çinkonun çözeltiye geçme oranları sırasıyla %94,70, %95,40 ve %98,53'tür.



Şekil 6.13. 13 Sülfürik asit liçinde Zn liç verimine sıcaklığın etkisi.

(Koşullar: 1 M H_2SO_4 , 1/10 K/S oranı, 400 dev/dk)

Şekil 6.14'te ramat tozunun 1 M sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisinde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen liç işlemi sonucu 2 saat sonunda elde edilen Zn liç verimleri gösterilmektedir. Her üç sıcaklıkta da bakır liçinde önemli bir liç verimi elde edilememiştir. 60°C'ta 120 dk sonunda elde edilen bakır liç verimi ancak %2,17'dir. Bunun nedeni, bakırın önemli bir kısmının atık liç içerisinde metalik halde bulunmasıdır.



Şekil 6.14. Sülfürik asit liçinde Cu liç verimine sıcaklığın etkisi.

(Koşullar: 1 M H_2SO_4 , 1/10 K/S oranı, 400 dev/dk, 2 saat)

Şekil 6.14'teki bakır liçi verim değerleri, Şekil 6.12'deki çözelti ve liç artığı ile uyumludur. Çözelti renginin maviye dönüşmemesi bakırın oldukça çok az miktarda çözeltiye geçtiğine işaret etmektedir. Aynı şekilde katı atık içerisinde metalik bakır partikülleri de gözle görülür nitelikte değildir.

6.2.1.2. H₂O₂ İlavesinin Etkisi

Ramat tozunun H₂SO₄ liğinde, kayda değer bir Cu liç verimi elde edilememiş ve liç artığında da gözle görülür bakır partiküllerine rastlanmamıştır. Çözünmeyi artırabilmek amacıyla, bu aşamadan sonra sülfürik asit çözeltisine oksitleyici ajan olarak hidrojen peroksit (H₂O₂) ilavesi yapılarak deneylere devam edilmiştir.

Sülfürik asit-hidrojen peroksit (H₂SO₄+H₂O₂) sisteminde bakır bileşikleri ile çözelti arasında oluşabilecek reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [51].

- Hidrojen peroksit su ve hidrojene ayrışır.



- Çözünmüş oksijen bakır yüzeyine absorbe olarak bakır oksit filmi oluşturur.



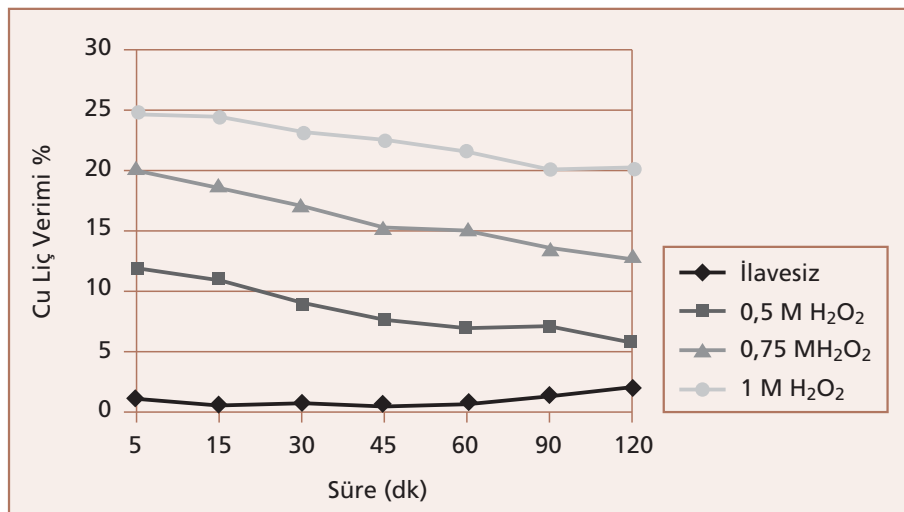
- H₂SO₄ molekülü ile bakır oksitin bakır yüzeyinde reaksiyonu gerçekleşir.



- Veya H₂SO₄ ve H₂O₂ molekülleri doğrudan bakır ile reaksiyona girer.



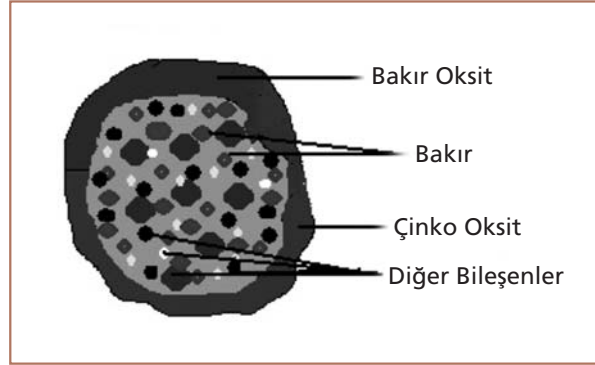
Şekil 6.16, H₂O₂ ilavesinin Cu liç verimine etkisini göstermektedir. Hidrojen peroksit ilavesi olmaksızın sülfürik asit liğinde bakır çözünürlüğü yok denecek kadar düşüktür. H₂SO₄ + H₂O₂ karışımında fark edilir derecede bakır liç veriminde artış meydana gelmiş aynı zamanda liç artığında da bakır partikülleri görünür hale gelmiştir (Şekil 6.12). H₂O₂ ilave miktarı artıka liç verimi yükselmektedir. En yüksek Cu liç verimi ilk 5 dk sonunda 1 M H₂O₂ ilavesinde yaklaşık %25 olarak elde edilmiştir. 5 dk'dan itibaren verim değerleri zamanla azalmaktadır. Bunun nedeni bakırla birlikte ramat tozundan çözeltiye geçen çinkonun bakırı çöktürmesi olarak tahmin edilmektedir.



Şekil 6.15. Hidrojen peroksit ilavesinin bakır liç verimine etkisi.

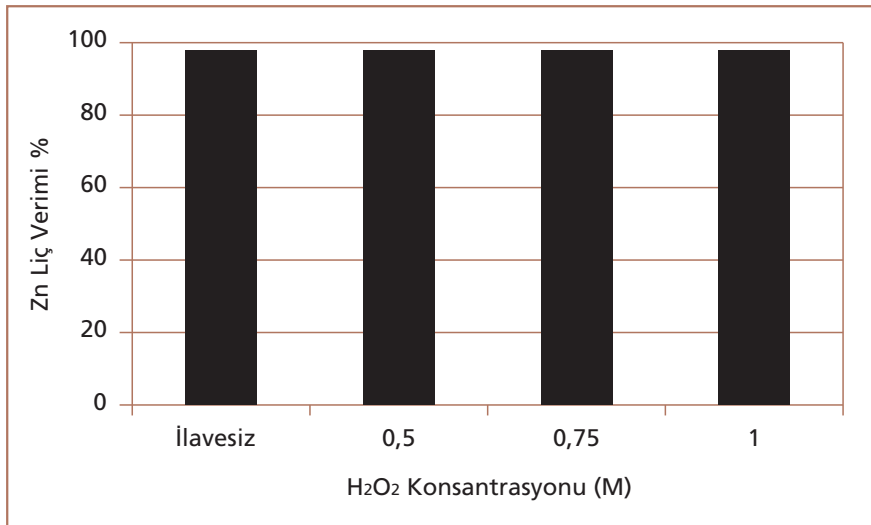
Koşullar: (1 M H₂SO₄, 1/10 K/S oranı, 400 dev/dk)

Diğer taraftan bu durum ramat tozu partiküllerinin Şekil 6.15'deki şematik modelini akla getirmektedir. Ramat tozu partiküllerinin dış kısmının bakır oksit ve çinko oksit tabakasından oluştuğu iç kısmının ise daha çok metalik bakır ve diğer bileşenlerden oluştuğu düşünüldüğünde Cu liç veriminin zamanla azalmasının ve katı liç atığında bakır parçacıklarının açıkça görülmesinin nedeni ortaya çıkmaktadır.



Şekil 6.16. Pirinç külü partiküllerinin şematik modeli.

Başlangıçta partikül dış yüzeyinde bulunan bakır oksit tabakasında reaksiyon (6.7) ve (6.8) gerçekleşerek bakır, $\text{CuSO}_4(\text{çöz})$ olarak çözeltilmeye geçerken H_2O_2 de reaksiyon (6.5)'e göre oksijen ve su moleküllerine ayrılır. Yüzeydeki $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ tabakasının kırılmasıyla çözülmüş oksijen vasıtasıyla veya reaksiyon (6.9)'a göre doğrudan metalik bakırın çözeltilmeye geçişi sağlanır. Ayrıca ramat tozunda bulunan yüksek miktarda (%15,17) SiO_2 , silika jel oluşumuna neden olarak zamanla bakırın çözeltilmeye geçmesini önlemiş olabilir.



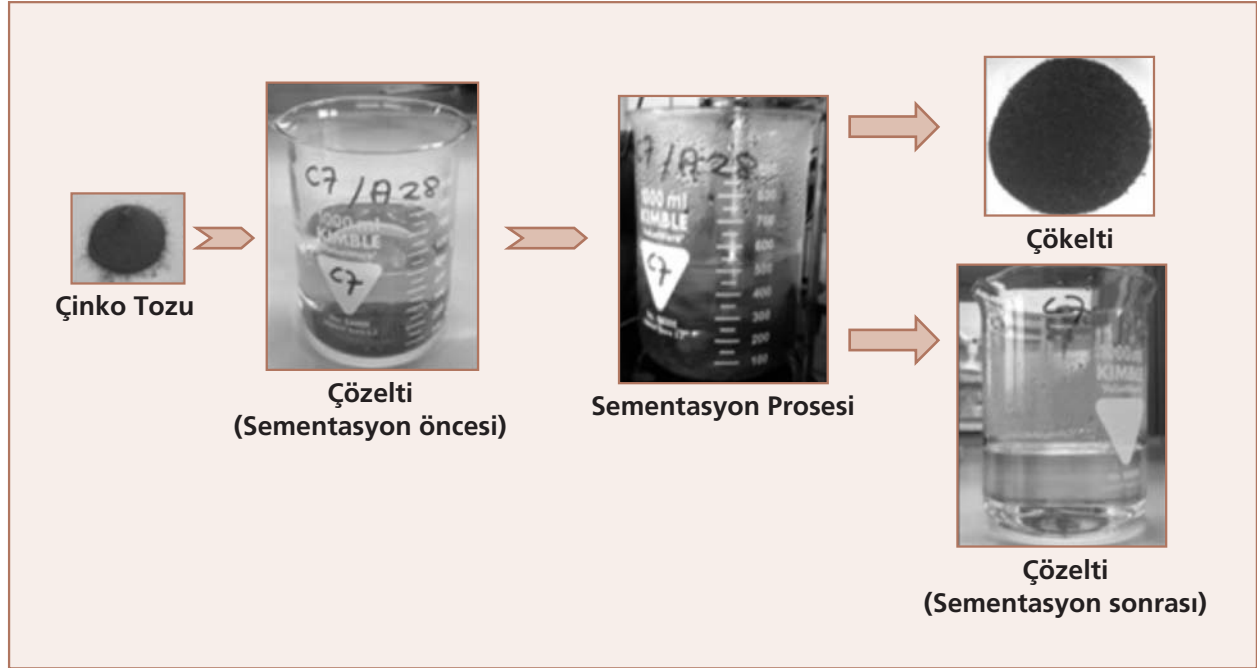
Şekil 6.17. Hidrojen peroksit ilavesinin çinko liç verimine etkisi.

(Koşullar: 1 M H_2SO_4 , 1/10 K/S oranı, 400 dev/dk, 2 saat)

Şekil 6.17, H_2O_2 ilavesinin 2 saat sonundaki Zn liç verimine etkisini göstermektedir. Açıkça görüldüğü üzere H_2O_2 ilavesinin Zn liç verimi üzerine önemli bir etkisi yoktur. Hem sülfürik asit hem de farklı oranlardaki sülfürik asit + hidrojen peroksit karışımında % 98'in üzerinde Zn liç verimine ulaşılmıştır.

6.2.2. Sementasyon Deney Sonuçları

Ramat tozunun sülfürik asit + hidrojen peroksit liçi ile sonucu çözeltiliye çinko ile beraber bakır ve diğer elementler de belli seviyede çözünmüştür. Fakat liç çözeltiden çinkonun elektrokazanımı için çözeltilinin çok yüksek saflıkta olması gerekmektedir. Dolayısı ile bakır iyonları çözeltiliye çinko tozu ilave edilerek semente edilmiştir. Bakır ile birlikte çözeltide var olan çeşitli empürüteler de uzaklaştırılmıştır. Sementasyon işlemi 60°C sıcaklıkta, 3 saat boyunca Zn/Cu:2 stokiometrik oranında ve 350 dev/dk karıştırma hızında tek aşamada yapılmıştır.

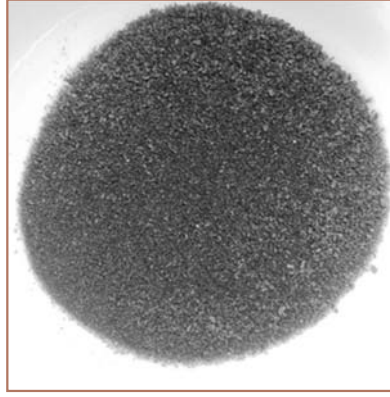


Şekil 6.18. Ramat tozu liç çözeltisi sementasyon deney prosesi.

Şekil 6.18'de ramat tozunun sementasyon prosesi şematik olarak gösterilmektedir. Çizelge 6.4'te sementasyon süresine bağlı olarak çözeltideki Cu ve Zn değerleri görülmektedir. Bakırın sementasyonu için 30 dakikalık sürenin yeterli olduğu tespit edilmiştir. Çözeltide kalan Cu miktarı; 30 dk sonunda 3 mg/L, 1 saat sonunda 2mg/L ve 2 ve 3 saat sonunda ise yalnız 1 mg/L olmuştur. Çinko tozu ilavesine bağlı olarak da çözeltideki çinko miktarı zamanla yükselmiştir.

Çizelge 6.4. Sementasyon zamanına bağlı olarak çözeltideki Cu ve Zn miktarları.

Süre [Saat]	Başlangıç	0,5	1	2	3
Cu	2,86 g/l	3 mg/l	2 mg/l	1 mg/l	1 mg/l
Zn	44,5 g/l	66,3 g/l	64,3 g/l	72,4 g/l	75,9 g/l

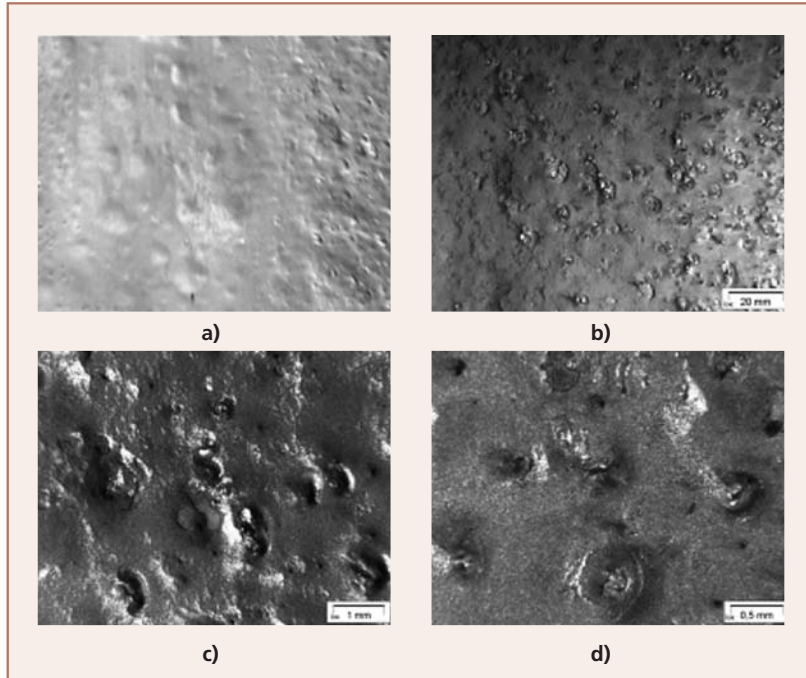


Şekil 6.19. Çözeltiden semente edilen bakır.

Şekil 6.19'da sementasyon sonucu çöken sement bakırın fotoğrafı görülmektedir. Sementasyon işleminde amaç, çinkonun elektrokazanımı için liç çözeltisinden bakırın ve diğer emprütelerin uzaklaştırılmasıdır. Sementasyon sonunda elde edilen şeffaf renkli çözelti, saflaştırma işleminin başarılı olduğunu ortaya koymaktadır.

6.2.3. Elektrokazanım Deney Sonuçları

Ramat tozunun sırasıyla liç ve sementasyon sonucu elde edilen çözeltisine elektrokazanım metodu uygulanarak çinkonun kazanılması sağlanmıştır. Elektrokazanım işlemi sonucunda akım verimi %88 olarak bulunmuştur.

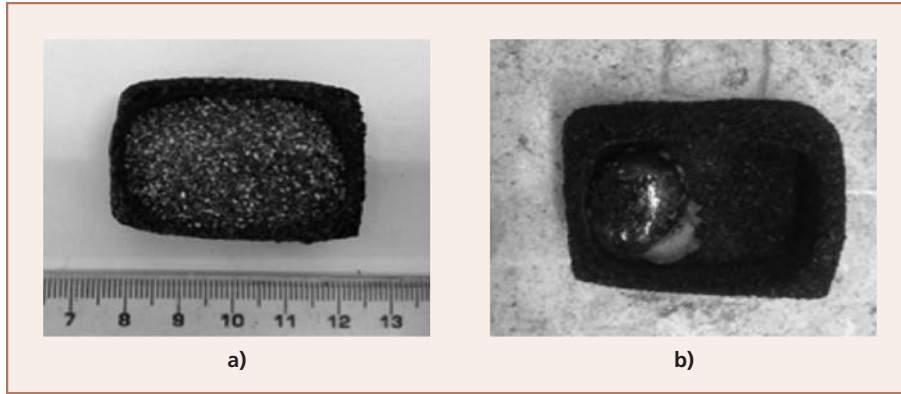


Şekil 6.20. Ramat tozundan elektrokazanım sonucu kazanılan çinko.

Şekil 6.20 a)'da, katotta biriken çinkonun fotoğrafı, b)'de 6X, c)'de 18X ve d)'de ise 40X büyütme ölçeklerinde çekilmiş optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir. Elektrokazanım çözeltisine tutkal ilavesi nispeten pürüzsüz bir yüzey eldesi sağlamıştır.

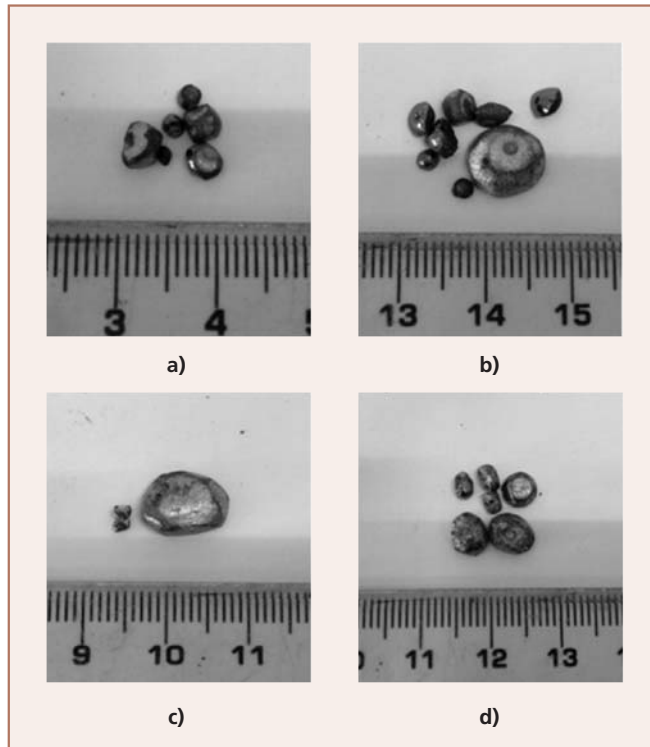
6.2.4. Bakır Ergitme Deney Sonuçları

Ramat tozunun sülfürik asit liçi ile çinko başarı ile çözeltilmiş, buna karşılık bakır büyük oranda liç katı atığında kalmıştır. Bu nedenle hidrometalurjik yolla geri kazanımı oldukça zor olan ramat tozundaki metalik bakır, master alaşımı olarak geri kazanılmak amaçlanmıştır. Ramat tozuna öncelikle sülfürik asit liçi uygulanarak, içerisindeki çinkonun çözünmesi sağlanmış ve liç artığında kalan bakırın ergitme yöntemi ile geri kazanımına yönelik çalışmalar yapılmıştır. Şekil 6.21a'da ergitme deneylerinde kullanılan grafit kayıkçık görülmektedir.



Şekil 6.21. a) Ergitme öncesi grafit kayıkçık içinde ramat tozu, b) Ergitme sonrası elde edilen ürün.

Ergitme sonunda fırından çıkarılan numuneler kayıkçıkta Şekil 6.21b'deki gibi katılaşmaya bırakılmıştır. Katılaşma sonucu elde edilen ürün kırılarak curuf ve metalik kısım birbirinden ayrılmıştır. Bu yöntemle, ramat tozu liç artığından bakır, Şekil 6.22'de fotoğrafları yer alan master alaşımları halinde geri kazanılmıştır.



Şekil 6.22. Ramat tozu liç artığının ergitilmesi sonucu elde edilen bakır master alaşımı fotoğrafları.

a) Flaks ilavesiz, b) %4 CaO ilaveli, c) %7 CaO ve %13 NaCl ilaveli, d) %13 NaCl ve %7 Na₂B₄O₇·10H₂O ilaveli.

Sonuçta flakssız ve farklı oranlardaki CaO, NaCl ve $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ flaksları ile ergitilen ramat tozu liç artığından, uygulanan karışım oranlarda başarılı bir şekilde bakırın geri kazanımı sağlanmıştır. Flaks ilavesinin bakır kazanımı üzerine önemli bir etkisi olmamıştır.

BÖLÜM 7

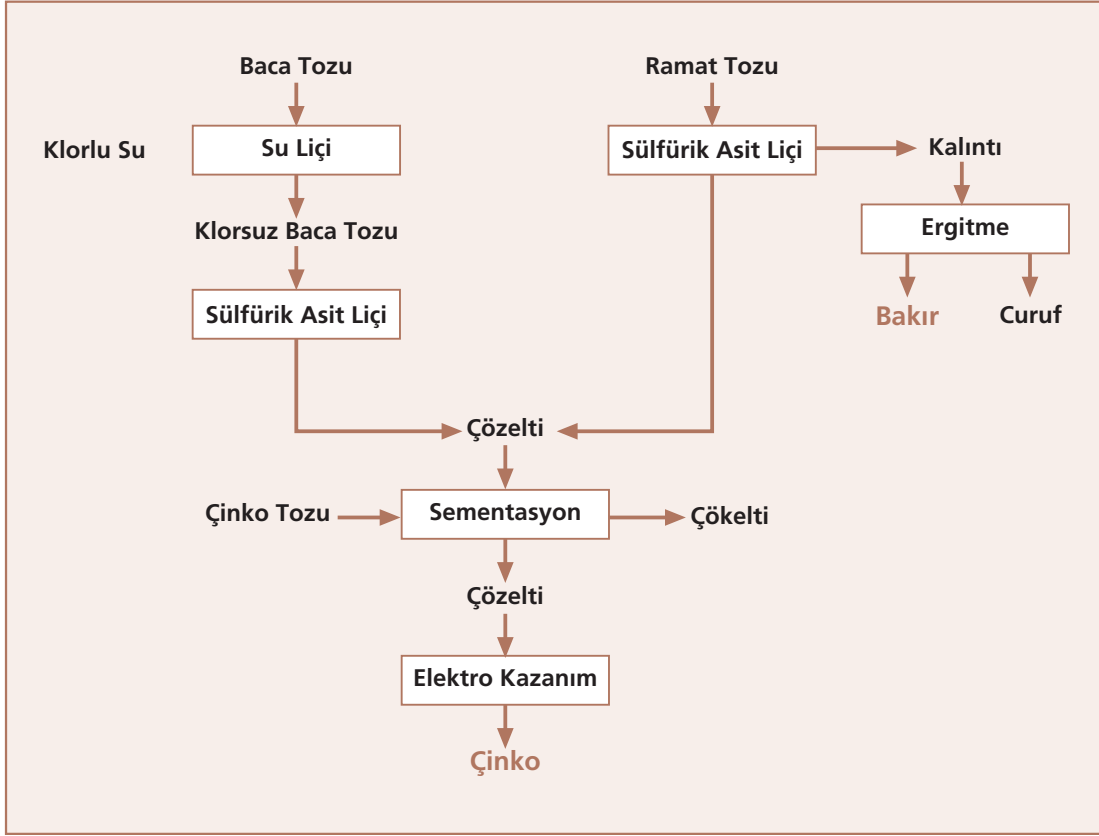
TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında pirinç dökümhanlerinde oluşan ramat tozu ve baca tozlarından çinko ve bakırın geri kazanımı amacıyla piro-hidrometalurjik bir yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir. Geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesinde en önemli faktörler, atık karakteristikleri ve yöntem proses parametreleridir. Bu faktörler, geri kazanılan metallerin saflıklarını ve kazanım verimlerini doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada, endüstriyel pirinç tesisi ramat ve baca tozu atıklarından bakır ve çinko geri kazanımı amacıyla yönelik gerçekleştirilen deneysel çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

- **Atıkların Karakterizasyonu:** Baca tozu ve ramat tozlarının ICP tekniği ile kimyasal bileşimi ve XRD tekniği ile faz yapısı belirlenmiştir.
- **Baca Tozu Su Liçi:** Baca tozlarının yapısından kloru (Cl) uzaklaştırmak amacıyla su liçi uygulanmıştır.
- **Sülfürik Asit Liçi:** Baca tozları ve ramat tozlarına ayrı ayrı sülfürik asit liçi uygulanmıştır. Sıcaklık, oksidan ilavesi, karıştırma süresi, katı sıvı oranı ve süre gibi faktörlerin çinko ve bakır liç verimleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Liç parametrelerinin optimizasyonu sağlanmıştır.
- **Sementasyon:** Sülfürik asit liçi ile ramat tozu ve baca tozundaki çinko başarılı bir şekilde çözeltiye alınmıştır. Çinko ile birlikte atıklarda var olan diğer elementler de çözeltiye geçtiğinden, çözeltiye saflaştırma amacıyla çinko tozu ile sementasyon işlemi uygulanmıştır.
- **Elektrokazanım:** Bir önceki aşamada sementasyon ile saflaştırılan çözeltilerden elektrokazanım tekniği uygulanarak çinkonun kazanımı sağlanmıştır.
- **Ergitme:** Ramat tozundan sülfürik asit liçi ile çözeltiye alınamayan bakır, liç artığından kazanmak amacıyla artık, flaks ilavesiz ve çeşitli flaksların varlığında ergitilmiştir. Ergitme işlemi ile artıkdaki bakır, master alaşımı olarak geri kazanılmıştır.

7.1. Yöntem Akış Diyagramı

Bu çalışmada bakır ve çinkonun geri kazanımına yönelik geliştirilen piro-hidrometalurjik yöntemin akım diyagramı Şekil 7.1'de görülmektedir. Diyagramdan da görüldüğü üzere baca tozundan klor uzaklaştırma sonrası, baca tozu ve ramat tozuna ayrı ayrı sülfürik asit işlemi uygulandıktan sonra elde edilen liç çözeltisine sırası ile ortak saflaştırma ve ortak elektrokazanım işlemleri uygulanarak çinko kazanımı gerçekleştirilebilmektedir. Ramat tozunun sülfürik asit liç artığından da ergitme yöntemi ile bakır geri kazanımı sağlanabilmektedir.



Şekil 7.1. Çalışma kapsamında uygulanan yöntemin akış diyagramı.

7.2. Öneriler

Endüstriyel pirinç atıklarının barındırdığı önemli miktardaki çinkonun metalik olarak geri kazanımı mümkün olduğu gibi, çinko sülfat ve çinko oksit gibi çinkolu bileşikler olarak geri dönüştürülmesi de mümkündür. Bu çalışma kapsamında Almanya'da pirinç baca tozlarından çinko sülfat üretimi yapan Grillo Werke AG firmasına bir ziyaret düzenlenmiştir. Ziyaret sırasında baca tozlarından hidrometalurjik yöntemle çinko sülfat çinko sülfat monohidrat ve çinko sülfat heksahidrat üretimi ile ilgili önemli bilgiler edinilmiştir.

7.2.1. Grillo Werke AG

1842 yılında Almanya'nın Mülheim şehrinde çok küçük bir hırdavatçı dükkanı olarak kurulan Grillo Werke AG, günümüzde metalik çinko üretimi, çinkolu kimyasal üretimi ve çinko oksit üretimlerini kapsayan çok sayıda fabrika şubesinden oluşmaktadır. Grillo Werke AG'nin yıllık yaklaşık üretim değerleri Çizelge 7.1'deki gibidir.

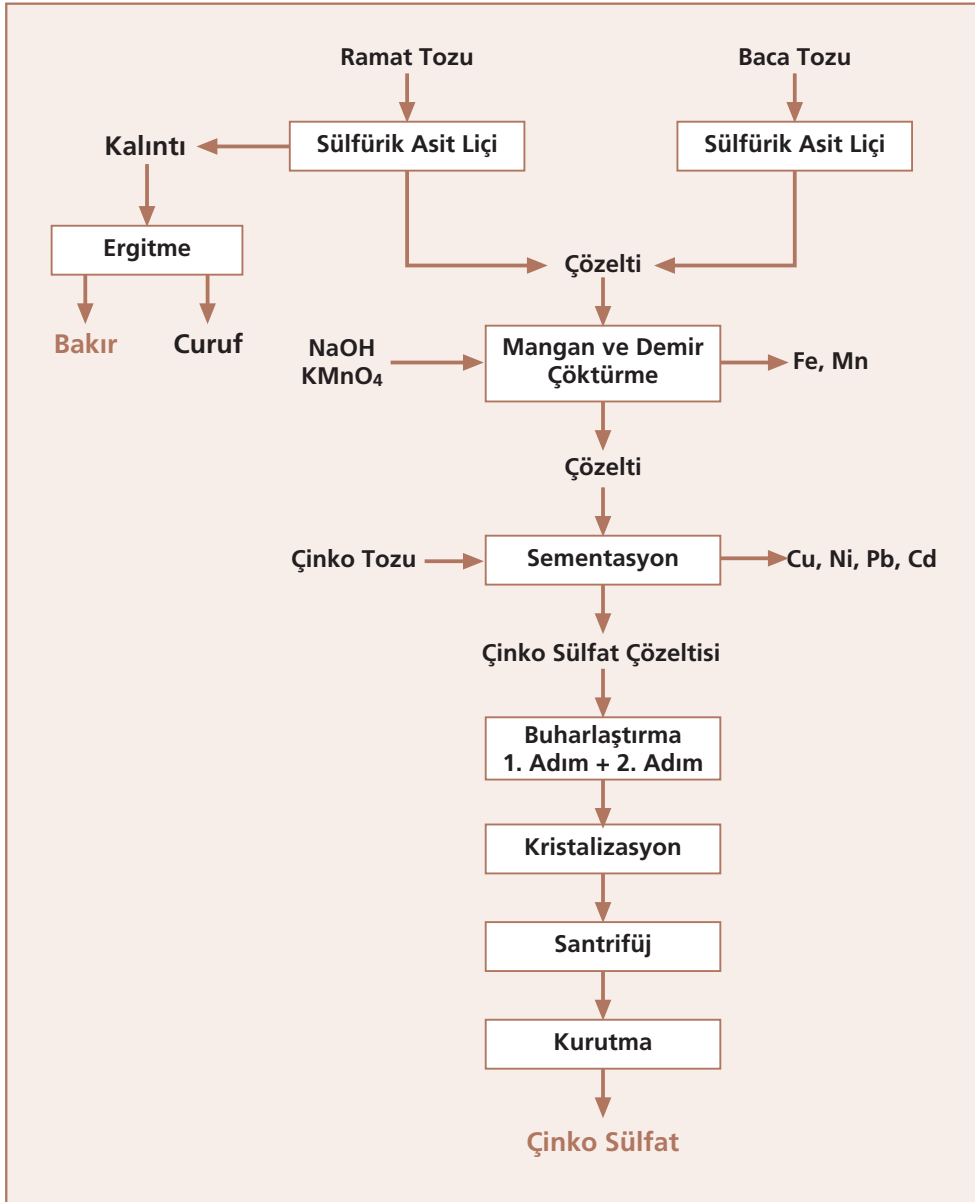
Çizelge 7.1. Grillo Werke AG yıllık üretim değerleri.

Ürün	Miktar (t)
Metalik Çinko	170,000
Sülfür	90,000
Çeşitli Kimyasallar	50,000
Sülfürik Asit ve Oleum	245,000
Sıvılaştırılmış Kükürt Dioksit ve Trioksit	110,000
Sodyum Sülfat ve Sülfat	105,000

Grillo Werke AG bünyesinde toplam 1.620 kişi çalışmaktadır. Avrupa'nın en büyük çinko sülfat üretim tesislerinden birine sahiptir [52]. Bu çalışma kapsamında baca tozundan çinko sülfat üretimi yapan Duisburg'taki tesis ziyaret edilmiştir.

7.2.2. Çinko Sülfat Üretimi

Grillo Werke AG bünyesinde baca tozlarından çinko sülfat monohidrat ($ZnSO_4 \cdot H_2O$) ve çinko sülfat heksahidrat ($ZnSO_4 \cdot 6H_2O$) üretimi yapılmaktadır. Bu amaçla öncelikle baca tozlarına sülfürik asit liçi uygulanarak çinkonun çözünmesi sağlanmaktadır. Sonraki aşamalar, ilk adımda elde edilen çinko sülfatlı çözeltiliye uygulanan ardışık bir dizi prosesten oluşmaktadır. Liç işleminde çinko ile birlikte baca tozlarının yapısındaki diğer bazı elementler de çözeltiliye geçmektedir. Çinko sülfat üretimi için oldukça yüksek saflıkta çinko sülfat çözeltilisinin kullanılması gerektiğinden, liç işlemi sonrasında ilk olarak demir (Fe) ve mangan (Mn); sodyum hidroksit (NaOH) ve potasyum permanganat ($KMnO_4$) ilavesi ile çöktürülüp, çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Sonrasında çözeltiliye çinko tozu ile sementasyon uygulanarak bakır (Cu), Nikel (Ni), Kurşun (Pb) ve kadminyum (Cd) gibi elementler çözeltiden çöktürülmekte ve çözelti filtre edilmektedir. Daha sonra, saflaştırılan çözeltiliye iki aşamada buharlaştırma işlemi uygulanmakta ve kalan çözelti $43^\circ C$ 'ta kristalize edilmektedir. Kristalizasyon sonrası uygulanan santrifüj işlemi sonucunda çinko sülfat heksahidrat kristalleri elde edilmektedir. Son olarak elde edilen çinko sülfat heksahidrat kristalleri kurutulup, satılmak üzere paketlenmektedir. Çinko sülfat heksahidrattan çinko sülfat monohidrat üretimi için yapıdaki kristal bağlı su belli sıcaklıkta uçurulmaktadır. Yapılan ziyarette elde edilen bilgiler ve gerçekleştirilen deneysel çalışmalar ışığında Şekil 7.2'deki akış diyagramındaki basamaklar izlenerek bu çalışma kapsamında kullanılan yerli baca tozları ve ramat tozlarındaki çinkodan çinko sülfat üretimi yapılabileceği önerilmektedir. Ayrıca, ramat tozunda bulunan bakırın sülfürik asit liçinde çözünme veriminin ihmal edilebilir düzeyde olması, bakırca zengin liç artığının ergitilmesi ile metalik bakırın kazanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 7.2. Baca tozu ve ramat tozundan çinko sülfat üretimi akış diyagramı.

7.2.2.1. Çinko Sülfat

Pirinç üretimi sırasında oluşan çinko içerikli atık baca tozlarından beyaz renkli, kristal yapıli toz veya granül halde çinko sülfat üretimi yapılabilmektedir (Şekil 7.3).



Şekil 7.3. a) Baca tozu, b) Çinko sülfat.

Çinko sülfat suda çözünebilir, kokusuz ve nem çekme özelliğine sahip kimyasal bir üründür. Suda çözünmesi sırasında kısmi hidrolize bağlı olarak zayıf asit reaksiyonu gösterir. Çinko sülfatın bazı kullanım alanları aşağıdaki gibidir:

- **Kimya Sanayi:** İnorganik bileşiklerin temel maddesidir.
- **Yem Sanayi:** Hayvan yemleri destek maddesi olarak kullanılır.
- **Elektrolitik Kaplama Endüstrisi:** Galvaniz banyolarının ayarlanmasında kullanılır.
- **Tekstil Sanayi:** Katkı malzemesi olarak kullanılır.
- **Boya Sanayi:** Çinko boya üretiminde kullanılır.
- **Tarım:** Çinkolu gübre üretiminde kullanılır.
- **Cevher Flotasyonu:** Cevher zenginleştirme işlemlerinde destek malzemesi olarak kullanılır [52].

Çizelge 7.2'de Grillo Werke AG'de baca tozundan üretilen çinko sülfatın kimyasal bileşimi ve bazı özellikleri verilmektedir.

Çizelge 7.2. Grillo Werke AG'de baca bozundan elde çinko sülfat analiz değerleri [52].

Bileşen	Birimi	Miktarı
Çinko sülfat hekza hidrat	% (m/m)	min. 97,28
Çinko sülfat	% (m/m)	min. 58,27
Çinko	% (m/m)	min. 23,6
Klor	% (m/m)	maks. 0,3
Bakır	ppm	maks. 10
Nikel	ppm	maks. 15
Demir	ppm	maks. 10
Mangan	ppm	maks. 30
Arsenik	ppm	maks. 1
Kadmiyum	ppm	maks. 10
Kurşun	ppm	maks. 5
pH değeri (%5 suda)	-	yaklaşık 5-6
Kütlesel yoğunluk	kg/m ³	yaklaşık 1000
20 °C'de suda çözünürlük	g/l	yaklaşık 630

GENEL SONUÇLAR

Endüstriyel pirinç atıkları olan baca tozundan çinko, ramat tozundan ise bakır ve çinko geri kazanımı amacıyla laboratuvar koşullarında yapılan deneylerden aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

1. Ramat tozu ve baca tozundan liç, sementasyon ve elektrokazanım metodları ile çinko kazanımı ve ramat tozu liç artığından ergitme metodu ile bakır kazanımına yönelik bir piro-hidrometalurjik proses geliştirilmiştir.
2. Baca tozlarının sülfürik asit liçinde maksimum %99 Zn liç verimi elde edilen koşullar; 1M sülfürik asit konsantrasyonu, 60°C sıcaklık, 1/10 katı sıvı oranı, 600 dev/dk karıştırma hızı ve 120 dk liç süresi olarak tespit edilmiştir.
3. Sülfürik asit liçi öncesinde, baca tozlarına uygulanan su liçi ile klor gideriminin, sonraki aŐamalarda uygulanan liç, sementasyon ve elektrokazanım aşamalarının tümüne olumlu etkisi olmuştur.
4. Ramat tozundan %95 Zn liç verimi sağlayan optimum koşullar; 1 M sülfürik asit konsantrasyonu, 60°C sıcaklık, 1/10 katı sıvı oranı, 400 dev/dk karıştırma hızı ve 120 dk liç süresi olarak belirlenmiştir.
5. Ramat tozuna uygulanan sülfürik asit liçi ile çinko etkili bir Şekilde çözeltiye alınırken, bakırın yalnız %2,17'si çözeltiye alınmış, geri kalanı katı liç artığında kalmıştır.
6. Bakırın liç (özünme) verimini artırmak amacıyla, sülfürik asit liine farklı konsantrasyonlarda oksidan ilavesi (hidrojen peroksit - H₂O₂), liç verimini çok fazla etkilememiŐtir.
7. Ramat tozu katı liç artığından ergitme metodu ile metalik bakırın kazanımı flakslı ve flakssız yöntemlerle başarıyla gerçekleştirilmiştir.
8. Baca tozu ve ramat tozu sülfürik asit liç çözeltilerine, 60°C sıcaklıkta, Zn/Cu:2 stokiyometrik oranında ve 350 dev/dk karıştırma hızında tek aşamada uygulanan sementasyonla çözeltildeki bakır miktarı 1 saat sonunda 2 mg/l'ye düşürülmüŐtür.
9. Sementasyonla saflaştırılan baca tozu ve ramat tozu liç çözeltilerinden 400 mA/cm² akım yoğunluğu kullanılarak, 40°C'ta, 4 saat sürede sırası ile %90 ve %88 akım verimi ile çinkonun elektrokazanımı başarı ile gerçekleştirilmiştir.
10. Almanya'nın Duisburg Őehrindeki baca tozundan çinko sülfat üretimi yapan Grillo Werke AG tesisine yapılan ziyaret kapsamında elde edilen bilgiler ışığında, bu çalışmada kullanılan ramat tozu ve baca tozlarından çinko sülfat üretiminin gerçekleştirilebileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] Shen H., Forssberg E., (2003). "An overview of recovery metals from slags", Waste Management, 23:933-949.
- [2] Kahvecioğlu, Ö., (2002). Piriñ Küllerinin Pirometalurjik Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] Timur, S. Gürmen, S., Orhan, G., Arslan, C., Duman, I., (2000). "Beneficiation of brass ashes, Developments in Mineral Processing", 13:C12a-27-C12a-33. 4.
- [4] Sarbak Metal (2010), "Sarı Metal: Piriñ", Sarbak Yayınları, İstanbul.
- [5] Yıldırım, M. M., (2010). Kurşunsuz Piriñ Alaşımlarının Sođuma Hızı ve Silisyum İlavasının Mekanik Özelliklere Etkisinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Karabük Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Karabük.
- [6] Vilarinho, C., Davim, J.P., Soares, D., Castro, F., Barbosa, J., "Influence of the chemical composition on the machinability of brasses", Journal of Materials Processing Technology, 170:441-447.
- [7] Şentürk, B. S., (2007). Piriñ Alaşımlarının Ekstrüzyonunda Meydana Gelen Üretim Hatalarının Tespiti, Nedenleri ve Çözüm Yolları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [8] Kahvecioğlu, Ö., Derin, B., Yücel, O. (2003). "Carbothermal recovery of zinc from brass ash", Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 112:95-101.
- [9] Piriñ üretimi, <http://www.madehow.com/Volume-6/Brass.html>, 23 Nisan 2013.
- [10] Yılmaz, F., Piriñ Dökümünde Gelişmeler ve Yeni Pazar Talepleri-2, <http://www.sarbak.com.tr/tr/dosya/pdvyp1.pdf>, 23 Nisan 2013.
- [11] Yılmaz, F., Piriñ Dökümünde Gelişmeler ve Yeni Pazar Talepleri-2, <http://www.sarbak.com.tr/tr/dosya/pdvyp2.pdf>, 23 Nisan 2013.
- [12] Muharremođlu, A., (2009). Bor Atıklarının Piriñ Dökümünde Tane İnceltici Olarak Değerlendirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] Bakır-Çinko Faz diyagramı, <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cu-Zn-phase-diagram-greek.svg>, 23 Nisan 2013.
- [14] Koçak, H., (2006). Bakır Alaşımları El Kitabı, Sağlam Metal, İstanbul.
- [15] Higgins, R. A. (1993). Engineering Metallurgy/Applied Physical Metallurgy, Hodder Headline Group, Sidney, 978-0-340-56830-9.
- [16] Hapçı, G., (2008). Elektrometalurjik Yöntemle Metalik Bakır ve Bakır Çinko Alaşım Tozlarının Üretimi ve Üretim Koşullarının Optimizasyonu, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Akgün, O., (2000). Piriñ Alaşımlarının Hazırlanmasında Flaksların Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [18] Yılmaz, F., Piriñ: Malzeme Seçimi ve Özellikler, <http://www.sarbak.com.tr/eng/dosya/pmsvo.pdf>, 23 Nisan 2013.
- [19] Piriñlerin Kullanım Alanları, <http://www.acametal.com.tr/page.php?ID=8>, 23 Nisan 2013.
- [20] Piriñ Alaşımları, <http://www.ozdemirlermetal.com.tr/urunler/pirinc>, 23 Nisan 2013.
- [21] Piriñ, <http://www.dundarmetal.com.tr/index.asp?action=genel2&grup=bilgi&ID=23>, 23 Nisan 2013.
- [22] Sarbak A.Ş., <http://www.sarbak.com.tr/tr>, 23 Nisan 2013
- [23] Özer Metal A.Ş., <http://www.ozermetal.com/tr>, 23 Nisan 2013.
- [24] Addemir, O., Açma, E., Arslan, C., (1994). Çinko, Sistem Yayıncılık, İstanbul.
- [25] Öztürk A., (2005). Ateşte Rafinasyon Fırını Baca Tozlarından Bakır ve Çinkonun Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [26] Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J., (2001). "Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes", Resources Conservation and Recycling 33:1-22.
- [27] Gorai, B., Jana, R.K., Premchand, (2003). "Characteristics and utilisation of copper slag", Resources, Conservation and Recycling, 39:299-313.

- [28] Sakamoto, N., Takemoto, K., Yamamoto N., Ohkochi, I., Iwata, Y., (1995). "Zinc recovery from zinc-bearing dusts by use of sensible heat of hot metal", *ISIJ International*, 35: 1323-1330.
- [29] Magyar, J. M., Plachy, J., (2003). *Recycling Metals*, U.S Geological Survey Minerals Yearbook Vol:1, USA, s. 61.1-16.
- [30] Roger N. Kust, (1979), *Hydrometallurgical brass dust reclamation*, United States Patent, 4,149,945.
- [31] Basir, A. S. M., Rabah, M. A., (1999). "Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag", *Hydrometallurgy*, 53:31-44.
- [32] McKewan, W.,M., (1975) "Recovery of Both Brass and Zinc From Metallurgical Residues by Carbon Flotation Method", United States Patent, No:3909243 dated 30.09.1975.
- [33] Welter J. M., (2001). *Method for recycling brass foundry waste*, United States Patent, 6,293,993.
- [34] Barakat, M: A., *The Pyrometallurgical processing of galvanizing zinc and flue dust*, *Recycling (JOM)*, 26-29 (2003).
- [35] Jovanovic, V., (2000), "Treatment of the brass smelter furnace flue dust", *The 3rd International Symposium on Geotechnics Related to the European Environment*, s. 74-78, Almanya.
- [36] Welter J. M., (2001). *Method for recycling brass foundry waste*, European Patent EP0975816.
- [37] Sarıdede M.N., (2006), "Pressure Agglomeration Properties of Brass Melting Flue Dust and Recovery of Zinc", *Canadian Metallurgical Quarterly*, 4:427-432.
- [38] Sarıdede, M. N., Altuner, S., (2007). "Zinc recovery from brass flue dust", *Trans. Indian Ins. Met.*, 60: 571-576.
- [39] Altuner, S., (2005). *Pirinç Baca Tozlarının Peletleme Özelliklerinin ve Yeniden Değerlendirilmesinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [40] Kim, J. J, Loose, T.A., Wang C., (1978). "Pyrometallurgical Brass Production", United States Patent, No: 43131453 dated 26.12.1978.
- [41] Ahmed A. A., Nayl J. A., Daoud, (2012). "Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid", *Journal of Saudi Chemical Society*, (Baskıda).
- [42] Sarıdede M.N., Aldı T., (2005), *Pirinç Üretimi Baca Tozlarının Liç Şartlarının Belirlenmesi*, 12. Uluslararası Metalurji-Malzeme Kongresi ve Fuarı, s.609-616, İstanbul.
- [43] W.J. Bruckarda, K.J. Daveya, T. Rodopoulou, J.T. Woodcock, J. Italianob, (2005). "Water leaching and magnetic separation for decreasing the chloride level and upgrading the zinc content of EAF steelmaking baghouse dusts", *Int. J. Miner. Process*, 75:1-20.
- [44] Chen, W. S., Shen, Y. H., Tsaib, M.S., Changc, F., (2011). "Removal of chloride from electric arc furnace dust", *Journal of Hazardous Materials* 190:639-644.
- [45] Zhang, H., Li, Y., Wang, J., Hong, X., (2009). "The influence of nickel ions on the long period electrowinning of zinc from sulfate electrolytes", *Hydrometallurgy* 99:127-130.
- [46] Tsakiridis, P.E. Oustadakis, P. Katsiapi, v Agatzini-Leonardou, S., (2010). "Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD). Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning", *Journal of Hazardous Materials* 179:8-14.
- [47] Tripathy, B. C, Das, S. C. Hefter, G. T. Singh, P., (1997). "Zinc electrowinning from acidic sulfate solutions Part I: Effects of sodium lauryl sulfate", *Journal of Applied Electrochemistry*, 27:673-678.
- [48] Barakat, M. A., Mahmoud, M. H. H, Shehata, M., (2006) "Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Fine Blend of Galvanization Processes", *Separation Science and Technology*, 41:1757-1772.
- [49] Dvorak, P., Jandova, J., (2005). "Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash", *Hydrometallurgy* 77:29-33.
- [50] Adhia, J. D. "Effect and control of impurities in electrolytic zinc production", <http://eprints.nmlindia.org/3910/1/58-67.PDF> 21.04.2013.
- [51] Olubambi, P.A., Borode, J.O. Ndlovu, S., (2006). "Sulphuric acid leaching of zinc and copper from Nigerian Complex Sulphide Ore in the presence of hydrogen peroxide", *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 106:765-770.
- [52] Grillo Werke AG. <http://www.grillo.de>, 24 Nisan 2013.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayfer KILIÇARSLAN
Doğum Tarihi ve Yeri : 25.11.1984/ Kdz. Ereğli
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : kilicarslanayfer@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul Üniversite	Mezuniyet Yılı
Doktora	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	Devam
Y. Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lisans	Metalurji ve Malzeme Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lise	Fen Bilimleri	Kdz. Ereğli Anadolu Lisesi	2003

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011-Devam	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi
2009-2010	Hitit Üniversitesi	Araştırma Görevlisi



**İSTANBUL
SANAYİ ODASI**

Meşrutiyet Caddesi No:62 Tepebaşı 34430 - İstanbul Tel: (0212) 252 29 00 Faks: (0212) 249 50 07 e-posta: kobi@iso.org.tr
(Elektronik) ISBN: 978-605-137-279-2 ISBN: 978-605-137-280-8