



Tehlikeli Atık Sınıfında Olan Elektrik Ark Fırını Baca Tozlarından Hidrometalurjik Yöntemler Kullanılarak Çinkonun Geri Kazanılması: Güncel Değerlendirmeler

Ahmet Orkun KALPAKLI Şevval AYAZ Sedat İLHAN Mert ZORAĞA*

Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34320 Avcılar, İstanbul, Türkiye

Geliş/Received: 24.04.2020

Kabul/Accepted: 24.06.2020

Atf yapmak için: Kalpaklı, A.O., Ayaz, Ş., İlhan, S. & Zorağa, M. (2020). Tehlikeli Atık Sınıfında Olan Elektrik Ark Fırını Baca Tozlarından Hidrometalurjik Yöntemler Kullanılarak Çinkonun Geri Kazanılması: Güncel Değerlendirmeler. *Anadolu Çev. ve Hay. Dergisi*, 5(3), 274-282.

How to cite: Kalpaklı, A.O., Ayaz, Ş., İlhan, S. & Zorağa, M. (2020). Recovery of Zinc by Using Hydrometallurgical Methods from Electric Arc Furnace Dust in Hazardous Waste Class: Current Reviews. *J. Anatolian Env. and Anim. Sciences*, 5(3), 274-282.

<https://orcid.org/0000-0002-8382-4085>
<https://orcid.org/0000-0003-2891-8377>
<https://orcid.org/0000-0001-9976-0955>
<https://orcid.org/0000-0002-7723-728X>

***Sorumlu yazarın:**

Mert ZORAĞA
Istanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa,
Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme
Mühendisliği Bölümü, 34320 Avcılar,
Istanbul, Türkiye.
✉: mzoraga@istanbul.edu.tr
Cep telefonu : +90 (506) 279 00 43
Faks : +90 (212) 473 71 80

Öz: Çelik üretiminde birincil hammadde kaynağı olarak demir cevheri kullanılırken; ikincil hammadde kaynağı ise çelik hurdalarıdır. Ülkemizde çelik üretiminin %80'i hammadde olarak çelik hurdalarının kullanıldığı Elektrik Ark Fırınlarında (EAF) gerçekleştirilmektedir. EAF'de çelik üretimi sırasında 1 ton çelik başına hurda bileşimine bağlı olarak %25-45 Zn içeren 14-20 kg baca tozu oluşmaktadır. Oluşan baca tozu önemli miktarda çinko, demir ve kurşun içerdiğinden tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır. EAF baca tozunun hem yüksek miktarda Zn içermesi hem de tehlikeli atık olarak sınıflandırılmasından dolayı son yıllarda EAF baca tozundan Zn kazanımı ile ilgili çalışmalar yoğunluk kazanmıştır. Bu nedenle son yıllarda EAF baca tozundan çinko kazanımı için hidrometalurjik uygulamalar yoğun bir şekilde araştırılmaktadır. Hidrometalurjik yöntemlerde amaç, asidik veya bazik çözeltiler kullanarak çinkoyu çözeltiye almak ve sonrasında liç çözeltisinden solvent ekstraksiyon veya elektroliz ile Zn'yu kazanmaktır. Bu çalışmanın amacı EAF baca tozundan hidrometalurjik yöntemlerle Zn kazanımı ile ilgili günümüze kadar gerçekleştirilen çalışmaların incelenmesi ve derlenerek sunulmasıdır.

Anahtar kelimeler: EAF baca tozu, hidrometalurji, geri kazanım, çinko.

Recovery of Zinc by Using Hydrometallurgical Methods from Electric Arc Furnace Dust in Hazardous Waste Class: Current Reviews

***Corresponding author's:**

Mert ZORAĞA
Istanbul University-Cerrahpaşa, Faculty of
Engineering, Metallurgical and Materials
Engineering Department, 34320 Avcılar,
Istanbul, Türkiye.
✉: mzoraga@istanbul.edu.tr
Mobile telephone : +90 (506) 279 00 43
Fax : +90 (212) 473 71 80

Abstract: Iron ores are the primary resources for the steel production, while steel scraps are used as secondary resources. 80% of steel production is made in electric arc furnace (EAF) using steel scraps in Turkey. 14-20 kg EAF dust that contains 25-45% Zn is generated depending on the composition of scrap during the production of 1 ton steel. EAF dust is classified as hazardous waste due to including relatively high amounts of Zn, Fe and Pb. The number of studies on the recovery of Zn from EAFD has increased rapidly in recent years because of high Zn content of EAFD and strict restrictions on the storage. Therefore, hydrometallurgical processes have taken much attention for the recovery of Zn from EAFD in recent years. Zn containing solutions are obtained by leaching of EAFD in acidic or alkaline solutions in hydrometallurgical processes and then Zn is recovered using solvent extraction or electrolysis. Thus, acidic solutions are preferred. The aim of this work is to review studies carried out in literature for the recovery of Zn from EAFD by hydrometallurgical process

Keywords: EAF dust, hydrometallurgy, recovery, zinc.

GİRİŞ

Kullanım ömrü sona eren ürünlerden gerçekleştirilen geri kazanım, dünyada hızla tükenen doğal kaynakları kurtarmaktadır. Günümüzde, yılda 600 milyon tondan fazla miktarda çelik üretimi ikincil hammaddelerden sağlanmakta olup hurdadan çelik üretimine yönelik baskın teknoloji, Elektrik Ark Fırını'dır (EAF). Bununla birlikte, EAF'de çelik üretimi sırasında 1 ton çelik başına 14-20 kg toz meydana gelmektedir. Bu durum, çevreye karşı zararlı olan tozların depolama sorununu ortaya çıkarmakta ve ayrıca da krom (Cr), kurşun (Pb) gibi metaller içerdiğinden toksisite bakımından da değerlendirilmesi gerekmektedir (Halli vd., 2018).

Öte yandan, bu toz fırının refrakterini olumsuz yönde etkileyen ve dolayısıyla fırın kullanım ekonomisine sıkıntı oluşturan çinko (Zn) içerdiğinden doğrudan çelik üretimine (EAF'ye) geri döndürülemez (Halli vd., 2018). EAF tozu metal oksit bakımından zengindir ve Cd, Pb, Zn ve Cr gibi ağır metaller içermektedir (Pelino vd., 2002; Pickles, 2009; Taha vd., 2017; Wannakamb vd., 2013). Her ne kadar Cr ve Pb çelik prosesi için büyük sorun teşkil etmese ve katkı maddesi olarak kullanılsalar da, toksik maddelerdir (Halli vd., 2018). Bu ağır metallerin varlığı nedeniyle, EAF tozu endüstriyel zehirli atık olarak kabul edilmektedir. Bu yüzden, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından K061 tehlikeli endüstriyel katı atık olarak listelenmiş ve Avrupa Birliği atık kataloğunda tehlikeli bir olarak kodlanmıştır (Wannakamb vd., 2013).

Zn; bataryalar, lehim, dielektrik malzemeler ve piezoelektrik malzemelerdeki çeşitli uygulamalar için gereken önemli bir demir dışı metaldir. Yüksek tenörlü Zn cevherlerinin miktarı giderek azalmakta olup günümüz Zn talebini karşılamak için, Zn konsantrasyonlarının liç artıkları ve EAF tozları gibi ikincil malzemeleri kullanan ekonomik ve çevresel olarak güvenli metalurjik teknolojiler geliştirmek gerekmektedir. Bu atıkların çoğundaki Zn, çoğu asidik ve alkali çözeltilerde kararlı ve çözünmeyen çinko ferrit (franklinit, $ZnFe_2O_4$) şeklinde bulunmaktadır. $ZnFe_2O_4$ 'in işlenmesi için çeşitli pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemler önerilmiştir. Pirometalurjik yöntemler, yüksek enerji tüketimi nedeniyle maliyetlidir ve toksik gaz emisyonları çevre sorunu oluşturmaktadır. Hidrometalurjik yöntemler ise proses ekonomisi ve çevresel nedenlerden dolayı tercih edilmektedir (Zhang vd., 2016).

Hidrometalurjik prosesler, düşük Zn içeren malzemelerin bile küçük çapta işlenmesi için çevresel olarak daha uygun ve ekonomiktir. Genellikle, sülfürik asit, hidroklorik asit, amonyak / amonyum karbonat, amonyum klorür, kostik soda, karboksilik asit vb. çözeltiler Zn çözünmesinde kullanılmaktadır. Liç çözeltilisinden gelen metal; çöktürme, kristalizasyon,

solvent ekstraksiyon, iyon değişimi, elektroliz gibi farklı yöntemlerle geri kazanılmaktadır (Jha vd., 2001).

Çelik üretimi sürecinde toz oluşumu, EAF çelik hurdasının ergimesi sırasında demirden daha yüksek buhar basıncına sahip metallerin buharlaşmasına dayanmaktadır. EAF tozunun kimyasal bileşimi temel olarak; hurda tipine, kalitesine, yükleme tekniklerine, üretilen çeliğin sınıfına, fırın işletme koşullarına ve oksitleyici-gaz hızına bağlı olup %30-36 Zn, %20-35 Fe, %0,3-6 Pb, %0,2-0,7 Cr, %1-10 Ca ve %0,01-0,2 Cd şeklindedir (Khataba vd., 2017).

Günümüzde EAF tozunu bertaraf etmek için çelik üreticilerinin kullanabileceği yöntemler tehlikeli atık depolama alanlarına göndermek, saha dışı bir işlemciye göndermek, yerinde veya bir yüklenici aracılığıyla imha etmek ve ürünü stabilize edip camlaştırarak satmak olarak sıralanabilir (Polsilapa & Wangyao, 2007).

Hidrometalurjik Yöntemlerle EAF Tozundan Zn Liçi: Elektriğin kullanıldığı çelik üretim endüstrisi söz konusu olduğunda; çevresel açıdan tehlikeli olduğu düşünülen atık baca tozlarının oluşumu da söz konusudur. Bu tozların içerisinde bulunan değerli metallerin (esas olarak Zn) geri kazanımı için kaynak olarak kullanarak çevresel etkisi azaltılabilmektedir (Piret & Castle, 1990; Wheatley & Pooley, 1990; Abdel Basir & Rabah, 1999). Yüksek tenörlü cevherlerin tükenmesiyle, ikincil kaynakların hidrometalurjik yöntemlerle işlenmesi metalurji endüstrilerinde değerli metallerin geri kazanılması için önem kazanmaktadır. Bu konuyla ilgili çok sayıda araştırma bulunmaktadır

Hidrometalurjik proseslerin pirometalurjik proseslere nazaran çevre dostu olduğu ve geri kazanım ile birincil metal üretimine kıyasla daha az enerji tüketildiği, aynı zamanda birincil hammaddeyi koruduğunu literatürde ifade edilmektedir (Wadhawan, 1998). Sanayide Cominco's Trail tesisindeki Zn liç artıklarının işlenmesi için farklı prosesleri gözden geçirilmiş ve ayrıca sıcak daldırma galvanizleme işlemi sırasında ortaya çıkan atıkların geri kazanımı, depolanması ve bertarafı için mevcut çeşitli proseslerin optimizasyonu da yapılmıştır. Literatürde kuru pil, Zn curuf ve Zn külünden metal geri kazanımı için pirometalurjik ve hidrometalurjik prosesler kullanımının önemini vurgulanmakla beraber, pirohidrometalurjik yöntemi takiben çinkonun geri kazanılması için kalsine edilen EAF tozunun daha sonra sülfürik asit ile liçi ve geleneksel Zn çöktürmesi ve elektroliz ile metal geri kazanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Jha vd., 2001).

Ayrıca literatürde pirinç fabrikası tozlarından Zn ve Cu geri kazanılmasında sülfürik asit ve amonyum karbonat çözeltilerini kullanarak hidrometalurjik prosesler (Metaller ve Asitlerin Geri Kazanımı (MAR) Prosesi) incelenmiş ve ekonomik değerlendirmesi de yapılmıştır.

Atıkların ve ikincil kaynakların hidrometalurjik işlemlerinde, farklı çözücüler (sülfürik asit, hidroklorik asit, amonyak, sodyum hidroksit ve hidrojen peroksit ilavesi) kullanılarak yapılan çalışmalarda vardır. Asitlerdeki ekstraksiyon artışındaki sıralama ise literatürde $HNO_3 > HCl > H_2SO_4$ sırasıyla verilmektedir (Jha vd., 2001).

Hidrometalurjik liç deneyleri enerji maliyetlerini düşürmek amacıyla atmosferik koşullarda yapılmaktadır. Çalışmalar mümkün olduğunca oda sıcaklığında ($25^\circ C$) gerçekleştirilmektedir. Bu koşullar hammaddenin işlenmesi için uygun koşullardır. Sementasyon çalışmaları da aynı şartlar altında gerçekleştirilmektedir. EAF baca tozları için bir işlem ele alındığında, genellikle Zn'nun bir kısmının oldukça kolay liç edilebilen oksit formda bulunduğu ve Fe / Zn oranının yüksek olduğu görülmektedir. Bu durumlar göz önüne alındığında, baca tozlarının işlenmesi için liç reaktifinin baca tozu içinde bulunan ferritlerden Zn geri kazanımı için bu fazı parçalayabilmesi ve liç aşamasından sonra Fe içermeyen Zn çözeltisi gerekliliği ön plana çıkmaktadır. EAF baca tozunda bulunan metallerin geri kazanımı, bu malzemelerin niteliği ile belirlenmektedir. Zn ferritlerin varlığında; Zn geri kazanımı için alkalın alternatifi veya kompleks liç, asidik liç kadar avantajlı değildir fakat nispeten Fe içermeyen döngü elde etme avantajını sağlamaktadır. Elementlerin hidrometalurjik teknikler kullanılarak zengin çözeltilerden geri kazanılması, solvent ekstraksiyonu işlemi için avantajlı bir yöntem olarak öne çıkmaktadır (Caravaca vd., 1994).

Zn geri kazanım oranını artırmak ve hidrometalurjik yöntemi geliştirmek için yapılmış çeşitli araştırmalar da mevcuttur. Ağırlık sülfürik asit gibi liç reaktifinin kullanılmasına odaklanmıştır, hidroklorik asit, nitrik ve sitrik asit, sodyum hidroksit ve toz atığa biyoliç uygulamak gibi farklı liç teknikleri de literatürde bulunmaktadır. Ayrıca kinetik çalışmanın gerçekleştirildiği, optimum liç parametrelerinin belirlendiği ve verilerin modellendiği çalışmalar da vardır (Shawabkey, 2010).

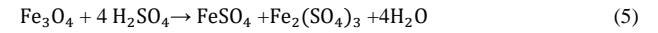
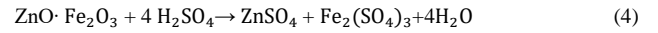
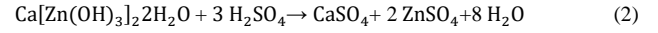
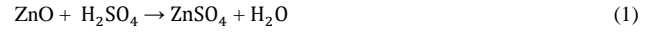
Yan vd., (2014), selektif indirgeme, kavurma, asidik liç ve manyetik ayırma işleminin kombinasyonu ile Zn ve Fe'i eşzamanlı olarak geri kazanmak için yaptıkları çalışmada Zn ferritin ZnO ve Fe_3O_4 'e etkili bir şekilde bozunabileceğini bulmuşlardır. Ayrıcı kükürt giderme işleminin, gelecekteki çalışmalarda yapılacak olan Zn ve Fe'in eşzamanlı geri kazanımı konusunda önemli bir konu olduğunu vurgulamışlardır (Yan vd., 2014).

Asidik çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar

Sülfürik asit içeren çözeltilerle yapılan çalışmalar: Elektrikli ark fırını (EAF) tozları ile çinko geri kazanımı için çözücü olarak sülfürik asit kullanımı en çok

tercih edilen yöntemdir. İngiltere'deki Warren Spring Laboratuvarı, %36 Zn içeren EAF tozlarının sülfürik asit liçini gerçekleştirmiş ve pH 2'de %85-90 çinko geri kazanımı ve $90^\circ C$ 'de pH 3-4 aralığında %80 çinko geri kazanımı elde etmiştir. Çözeltide yüksek demir konsantrasyonunun ($20-22\text{ g/L}$) mevcut olması nedeniyle filtreleme problemleri yaşamışlardır (Jha vd., 2001).

EAF tozlarının, sülfürik asit içeren çözeltilerde çözünmesi sırasında gerçekleşen olası reaksiyonlar aşağıda gösterilen Reaksiyon 1-5'de gösterilmiştir (Jha vd., 2001).



Kalsiyum oksit veya herhangi bir karbonat bileşiği, tüm sülfürik asit konsantrasyonlarında kolayca reaksiyona girmekte ve asit tüketimini artırmaktadır. Oluşan kalsiyum sülfat sınırlı bir çözünürlüğe sahip olduğundan kalıntıda kalmaktadır. Reaksiyon 4 yavaş gerçekleşmekte ve reaksiyon hızını artırmak için yüksek sıcaklık gerekmektedir (Jha vd., 2001).

Havlik vd. (2004), 900 mL, 0,4 M H_2SO_4 çözeltisi kullanarak 700 rpm sabit karıştırma hızında 60 dk süreyle otoklavda EAF baca tozunun çözümlendirilmesine farklı asit/toz oranlarında çalışarak sıcaklığın ($100-250^\circ C$) ve basıncın (1-41 bar) etkisini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada sıcaklığın ve basıncın Zn kazanım verimi üzerine önemli etkisinin olmadığını, asıl verimi etkileyen etmenin H_2SO_4 konsantrasyonu olduğunu ifade etmişlerdir (Havlik vd., 2004). Havlik vd. (2005), hidrometalurjik yöntemle atmosferik basınçta EAF tozundaki Zn kazanımını H_2SO_4 çözeltisiyle inceledikleri bir diğer çalışmada 300 mL, 0,4 M H_2SO_4 çözeltisi kullanarak sıcaklığın ve asit/toz oranının verime etkisini incelemişlerdir. 60 dk'lık deneyler sonunda asit/toz=1,2 olduğunda ve $80^\circ C$ 'de çalışıldığında %67'lik verime ulaşmışlardır. Zn geri kazanımı için sıcaklığın temel önemli faktör olduğunu, asit/toz oranının (asit konsantrasyonunun) ise ikinci önemli faktör olduğunu ifade etmişlerdir (Havlik vd., 2005). Havlik vd. (2006), 500 mL hacimli 0,1-1 M arasındaki H_2SO_4 konsantrasyonlarında $30-90^\circ C$ arasındaki sıcaklıklarda 20 ve 40 g toz kullanarak 300 rpm karıştırma hızında 60 dakika süreyle deneyler gerçekleştirmişlerdir. 0,5 M H_2SO_4 konsantrasyonunun üstündeki konsantrasyonlarda $70-90^\circ C$ aralığında çalışarak %75 verimle Zn geri kazanımı sağladıkları çalışmalarında reaksiyon süresini kısaltan ve verimi arttıran en önemli etkenin H_2SO_4 konsantrasyonu olduğunu ifade etmişlerdir (Havlik vd., 2006).

Oustadakis vd. (2010), deneysel tasarım yöntemlerini kullanarak 500 mL hacimli reaktörde sabit

karıştırma hızında (700 rpm) 1,5 saat süreyle deneyler gerçekleştirilmişlerdir. H₂SO₄ asit konsantrasyonunun (2 ve 3 N) sıcaklığın (40-60° C) ve katı-sıvı oranının (1/10 ve 1/5) etkisini inceledikleri çalışmalarında 3 N H₂SO₄ konsantrasyonunda 60 °C sıcaklıkta katı-sıvı oranı 1/10 olduğu şartlarda %80 Zn ve %45 Fe geri kazanım verimine ulaşmışlardır (Oustadakis vd., 2010). Montenegro vd. (2016), H₂SO₄ çözeltisi kullandıkları çalışmalarında 4 kademeli liç işlemi uygulamışlardır. 1. adımda; 25 °C'de ve 60 dakika süreyle 500 rpm karıştırma hızında EAF tozunu suyla işleme sokmuşlar ve sonraki adımda H₂SO₄ tüketimini arttıran Ca ve Cl'u uzaklaştırmışlardır. 2. adımda; 25 °C sıcaklıkta 2 N H₂SO₄ çözeltisi kullanarak ZnO bileşiğindeki Zn'yu çözeltilmeye almışlardır. Birbirinin aynı işlem şartlarına sahip olan 3. ve 4. adımlarda ise 2. adımdan elde edilen liç artığı katıyı daha yüksek sıcaklık ve asit konsantrasyonunda (2-4 N H₂SO₄ ve 75-95°C de) liç işlemine tabi tutmuşlar ve 2 saat sonunda %97 verimle Zn geri kazanımını gerçekleştirmişlerdir (Montenegro vd., 2016). Peng vd. (2017), 750 °C'de CO atmosferinde indirgeyici kavurma işlemi yaparak ZnFe₂O₄ bozarak ZnO ve Fe₂O₃ bileşiklerini elde etmiş ve 500 mL H₂SO₄ çözeltisi kullanarak 30-70 °C sıcaklık aralığında 400 rpm sabit karıştırma hızında çalışmışlardır. Reaksiyon kinetiğini inceledikleri bu çalışmalarında Zn ve Fe liçinin daralan çekirdek modeline uygun olduğunu Zn'nun çözüldürülmesinin film tabakası difüzyon kontrolünde, Fe'in çözüldürülmesinin ise kimyasal reaksiyon kontrolünde olduğunu ve aktivasyon enerjilerinin de sırasıyla 10,01 kJ/molve 51,4 kJ/mol olduğunu ifade etmişlerdir (Peng vd., 2017).

Shawabkey (2010), Ürdün'de bir çelik fabrikasında üretilen EAF tozundaki toplam çinkonun %50'si çinko oksit (ZnO) ve geri kalanının çinko ferrit (ZnFe₂O₄) olarak bulunduğunu ve ağırlıkça yaklaşık %29 çinkodan oluştuğunu belirttikleri çalışmalarında, çinko ekstraksiyonunun artan asit konsantrasyonu, çözelti sıcaklığı ve karıştırma hızı ile arttığını ifade etmişlerdir. Optimum liç koşullarını, -37 µm boyutlarındaki toz partikül için 0,1 mol/L H₂SO₄, 900 rpm karıştırma hızı, 50 °C ve 10-20 dakika olarak bulmuşlardır (Shawabkey, 2010). Toz parçacıklarından çinkonun geri kazanılması için farklı konsantrasyonlarda sülfürik, nitrik ve hidroklorik asitler kullanılmıştır. En yüksek çinko ekstraksiyonu, sırasıyla H₂SO₄, HNO₃, HCl ile 1 mol / L'den düşük asit konsantrasyonunda elde edilmiştir. H₂SO₄ kullanılarak yapılan çinko ekstraksiyonunun kinetiği, 0,1 M asit konsantrasyonu, 900 rpm karıştırma hızı ve 50 °C kullanılarak elde edilen %72'lik bir maksimum çinko geri kazanımı göstermiştir (Shawabkey vd., 2010).

Çinko tesislerinde açığa çıkan liç artıklarından da H₂SO₄ kullanılarak çinko geri kazanımı yapılabilmekte ve hem çinko hem de demir çözeltilmeye alınabilmektedir. Ancak

demiri hidroksit olarak çökmesi ve bu çökeltinin uzaklaştırılmasının zorluğundan ötürü çinko geri kazanımı yetersiz olmaktadır (Jha vd., 2001).

Hidroklorik asit içeren çözeltilerle yapılan çalışmalar: Caravaca vd. (1994), yaptıkları çalışmada bazik (NaOH), asidik (HCl, HNO₃, H₂SO₄) ve amonyum içeren ((NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂CO₃, NH₄Cl, NH₄OH) çözeltiler kullanarak EAF baca tozundan Zn geri kazanım verimini karşılaştırmışlardır. 5 M NaOH çözeltisiyle çalıştıkları şartlarda 100 °C'de %58,8 verim elde etmişlerdir. H₂SO₄, HCl, HNO₃ (5 M) ile 25 °C'de 2 ve 4 saat sürelerde sıvı/katı = 10 ve 20 olan şartlarda deneyler yapmışlardır. HNO₃ ve H₂SO₄ ile (%71-80 aralığında) benzer verimler elde etmelerine karşılık HCl kullandıklarında verim %97,6'ya yükselmiştir. Amonyumlu bileşiklerle yaptıkları deneylerde ise verim en fazla %48,5 olmuştur (Caravaca vd., 1994). Wolski ve Kaztouska (1971), ZnO ve Fe₂O₃ karışımını presleyip 1200 °C'de kalsine ederek ZnFe₂O₄ bileşiğini kendileri üretmişler ve HNO₃, HCl ve her ikisinin karışımında çözümlendirme işlemi yapmışlardır. Yaptıkları deneyler sonucunda yüksek asit konsantrasyonunda ve yüksek sıcaklıkta (20, 40 ve 60 °C) reaksiyon hızının arttığı sonucuna ulaşmışlardır (Wolski & Kaztouska, 1971).

Langova vd. (2009), sentetik olarak ürettikleri ZnFe₂O₄'ü ve Siemens-Martin fırın çamurundaki ZnFe₂O₄'ü çözümlendirmek için seyreltik HCl asit çözeltisi kullanarak yüksek basınçta mikrodalga fırınında çalışmışlardır. 260 °C de yaklaşık 85 bar basınçta 0,3 M HCl çözeltisi kullanarak 100 dakika sonunda sentetik ZnFe₂O₄'ü %93 verimle, çamurdaki ZnFe₂O₄'i ise %99 verimle çözümlendirdiklerini belirtmişlerdir (Langova vd., 2009).

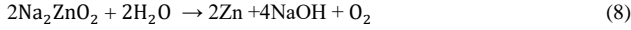
Nitrik asit içeren çözeltilerle yapılan çalışmalar: Nakamura vd., (2008), ZnO'in EAF baca tozundan çözümlendirilmesi için nitrik asit çözeltisi kullandıkları çalışmalarının sonucunda Zn'nun ZnFe₂O₄'den geri kazanılması hedeflendiğinde Fe'in çözünmesinin çözeltinin pH'ı kontrol edilerek sınırlandırılabilirdiğini ve nitrik asit çözeltisinden elektrolizle metalik Zn olarak anotta toplanabildiğini ifade etmişlerdir. Ayrıca EZINEX olarak ifade edilen ticari bir işlem geliştirmişlerdir. Nakamura vd. (2008), 1 g EAF tozu kullanarak 100 mL hacimce %2 HNO₃ içeren çözelti kullanarak 30 °C sıcaklıkta 200 rpm karıştırma hızında çözümlendirme işlemi yapmışlar ve 20 dk sonunda %60 verime ulaşmışlardır. Elde ettikleri liç çözeltisine ise daha sonra Al katot ve Fe anot kullanarak 1-4 A/dm² arasındaki akım yoğunluğunda elektroliz işlemi uygulamışlar ve katotta dentritik yapıda ZnO birikimi sağlamışlardır. Ayrıca elektroliz sonrasında HNO₃ çözeltisini tekrar çözümlendirme işleminde kullanmışlardır (Nakamura vd., 2008).

Ancak hidrometalurjik proseslerde birçok teorik öneride bulunulmuş olup geliştirilebilen ticari işlemler sınırlıdır (Antrekowitsch & Antrekowitsch, 2001).

Xanthopoulos vd. (2017), yaptıkları çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile çinkonun, temizlenebilir bir karbonat çöktürücü olarak, ortam sıcaklığında saflaştırılmış EAF tozunun liç çözeltilerinden kantitatif olarak çöktürülebileceğini göstermişlerdir. Çinko çöktürmek için stokiometrik miktarda Na_2CO_3 kullanarak pH 7-7,5 aralığında 180 dakika süreyle çalışmışlardır (Xanthopoulos vd., 2017).

Bazik Çözeltiler Kullanılarak Gerçekleştirilen Çalışmalar

Kostik (NaOH) içeren çözeltilerle yapılan çalışmalar: Alkali süreç, çinko içeren ikincil kaynaklardan Zn geri kazanımı için basit, uygun maliyetli ve çevre dostu bir teknoloji olarak kabul edilmektedir. Mekanik aktivasyonun, zayıf çinko cevherlerinde veya EAF tozlarında sfalerit ve çinko ferritin alkali liçi üzerinde olumlu etkisi vardır. Kostik soda liç işleminde, çinko ve kurşun, sodyum hidroksitte selektif olarak çözünmektedir. Çinko tozu artırıldıktan sonra liç çözeltisi, metal rejenere eden sodyum hidroksit üretmek üzere (Reaksiyon 6-8) elektroliz edilmektedir (Dreisinger vd., 1990; Zhanga vd., 2012).



İşlem, çinkonun farklı oksitli cevherlerin ve ikincil kaynakların çözünmesi için kullanılmıştır.

Dutra vd. (2006), %12,2 Zn içeren EAF tozuna 4 farklı yöntemle 6 M NaOH kullanarak çözümlendirme işlemi uygulamışlardır. İlk yöntem, konvansiyonel liç (2-6 M NaOH, 25-90 °C, 240 dakika), ikinci yöntem basınç altında liç (6 M NaOH, 120-200 °C, 240 dakika), üçüncü yöntem mikrodalga fırınında ön işlem uygulayıp (600-700 °C, 2 dakika) ve dördüncü yöntem olarak da ultrasonik karıştırma kullanarak liçtir (6 M NaOH, 55 °C, 60 dakika). Uyguladıkları bu dört farklı yöntem sonucunda en iyi Zn geri kazanım verimini %74 ile konvansiyonel liç ile elde etmişlerdir (Dutra vd., 2006).

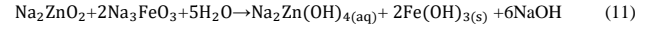
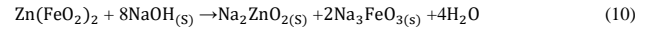
Youcai ve Stanforth (2000), yaptıkları çalışmada %25 Zn içeren EAF baca tozunun NaOH çözeltisi kullanarak çözümlendirilmesini incelemiştir. 5 g EAF tozu, farklı konsantrasyonlardaki NaOH çözeltileriyle 15 rpm karıştırma hızında çözümlendirme işlemine tabi tutulmuştur. Süre ve NaOH konsantrasyonunun çözümlendirmeye etkisinin incelendiği bu çalışmada, 72 saat süreye kadar reaksiyon devam ettirilmiş, ancak 42 saat sonrasında önemli bir artışın olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca 5 M NaOH konsantrasyonuna kadar liç verimi artarken 5 M'in üstündeki konsantrasyonlarda verimde

önemli bir değişiklik görülmemiştir. Yüksek NaOH konsantrasyonlarında çözeltilerin viskozitesi de yükseldiğinden numune almak ve katı-sıvı ayrımı yapmak zorlaşmıştır. Tüm deneyler 25 °C'de gerçekleştirilmiş ve çözümlendirme verimi %36 Zn, %65 Pb olarak elde edilmiştir (Youcai & Stanforth, 2000).

Orhan (2005), ZnO ve ZnFe_2O_4 temel bileşikleri halinde %33 Zn ve %26 Fe içeren EAF tozunun NaOH ile liç işlemine tabi tuttuğu çalışmada NaOH konsantrasyonunun, katı/sıvı oranının, sıcaklığın ve sürenin verime etkisi incelemiş, karıştırma hızını 600 rpm olarak sabit tutmuştur. 95° C'de, katı/sıvı=1/7 olarak 10 M 250 mL NaOH ile çalışıldığında 2 saat sonunda %85 Zn verimi elde etmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında ise Zn tozuyla sementasyon işlemi uygulayarak Pb, Co, Cd gibi empürütelerin çözeltiden uzaklaştırılmasını sağlamış ve Zn elektrolizi için uygun bir çözelti elde etmiştir. Alkali çözeltilerde EAF baca tozundan Zn kazanım veriminin düşük olmasının temel nedeni tozda ki Zn'nun çinko ferrit bileşiği halinde bulunmasından kaynaklanmaktadır. İşlem basamakları Reaksiyon 9-11'de (Orhan, 2005) gösterilmektedir.



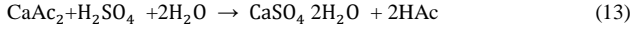
Alkali liç ile;



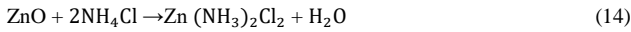
Zhanga vd., (2012), ikincil kaynaklardan çinkonun geri kazanımı için yeni bir hidrometalurjik yöntem önermiştir. Bu yöntem, alkali çözelti kullanarak, çinko içeren ikincil kaynaklardan Zn geri kazanımı için basit, uygun maliyetli ve çevre dostu bir teknoloji olarak kabul edilmiştir. Mekanik aktivasyonun, düşük tenörlü çinko cevherlerinde veya EAF tozlarında sfalerit ve çinko ferritin alkali liçlenmesi üzerinde olumlu etkisi olduğunu da belirtmişlerdir. Zhang vd., (2012), 5 mm çaplı paslanmaz çelik bilye kullanarak bilye/numune=30 olacak şartlarda, 5 M NaOH kullanarak EAF tozunu mekanokimyasal yöntemle çözümlendirme işlemi uygulamış ve 240 dakika sonunda %45,32 verim elde etmişlerdir.

Amonyum İçeren Çözeltilerle Yapılan

Çalışmalar: EAF tozunun işlenmesi için bir hidrometalurjik yöntem olan UBC-Chaparral Prosesi (Dreisinger vd., 1990; Dreisinger, 1990) geliştirilmiştir. Bu işlemde toz, klorür iyonlarının su ile yıkanmasından sonra kalsiyum asetat olarak serbest kireci çözmek için asetik asit ile işleme sokulmaktadır. Alçı, kalsiyum asetat çözeltisinden, sülfürik asit yenileyici asetik asit (Hac , $\text{Ac}=\text{CH}_3\text{COO}$) ile (Reaksiyon 12, 13) (Jha vd., 2001) çöktürülmektedir.



Asetik asit işleminden sonra elde edilen kalıntı, çinko oksidi çözündürmek için amonyak-amonyum karbonat çözeltisi ile liç edilmektedir. Ayrıca az miktarda Cd ve Pb'de çözünmekte ve bunlar sementasyon yoluyla uzaklaştırılmaktadır. Çinko, çözeltiden buharlaştırma yoluyla bir hidroksit-karbonat karışımı olarak geri kazanılmaktadır. İşlem, çinkoyu ferritten geri kazanamamakta, ancak üretilen artıklar güvenli bir şekilde bertaraf edilebilmektedir (Jha vd., 2001). Miki vd. (2016), CaO ile işlem görmüş tozun NH_4Cl ile liç işlemine tabi tutulması sonucunda, ham tozdan çok daha fazla Zn ayrılabilirdiğini belirtmişlerdir. CaO ile ön işlem görmüş tozun liçinde Zn'nin çoğu ve Ca'nın ise %20'sinden düşük miktarı ekstrakte edilirken, Ca'nın geri kalanı (%80) ve Fe'in önemli miktarı liç artığında kalmıştır. Amonyum klorür çözeltisi kullanılarak Zn'nin ikincil kaynaklardan geri kazanılmasında CENIM-LNETI ve EZINEX gibi prosesler de geliştirilmiştir. CENIM-LNETI süreci, İspanya'daki CENIM ve Portekiz'deki LNETI tarafından, karmaşık sülfür konsantrasyonlarının ve/veya diğer ikincil ham maddelerin işlenmesi için ortaklaşa geliştirilmiştir. Bu işlemde EAF tozu, ZnO 'yu çözündürmek için suyla yıkandıktan sonra amonyum klorür ile liç edilmektedir (Jha vd., 2001). EZINEX işlemi İtalya'da Engitec Impiant tarafından yılda 500 ton EAF tozu işleyerek katot çinko üretmek üzere geliştirilmiştir. Bu işlemde, 70-80° C'de, 1 saatte çinko çözünmesi için amonyum-sodyum klorür çözeltisi kullanılmaktadır. Liç reaksiyonu Reaksiyon 14'de gösterilmiştir (Jha vd., 2001).



Toz içerisinde bulunan; Cu, Cd, Ni, Pb ve Ag'de benzer şekilde reaksiyona girmektedir. Demir oksitler, ferrit ve silika bu aşamada çözünmemektedir. Liç çözeltisi, sementasyon işlemi ile saflaştırılmaktadır. Metalik Zn, saflaştırılmış çinko amino klorür elektrolitten, anotta klorür çıkışı olmadan, açık bir hücrede elektrolizle üretilmektedir. Elektrolit içindeki safsızlıkların sülfürik asit elektrolitte olduğu gibi mevcut verimi etkilemediği ve bu yöntemin sülfat elektroliz işleminden daha verimli olduğu ifade edilmektedir (Jha vd., 2001).

Çözeltilerden Zn Geri Kazanımı:

Hidrometalurjik prosesler sırasında, istenmeyen elementler de çözeltide kazanılmak istenen metal ile birlikte çözeltiye geçmektedir. Bu safsızlıklar selektif çöktürme, sementasyon, solvent ekstraksiyon, iyon değişimi veya elektroliz yöntemleri ile uzaklaştırılmaktadır. Selektif çöktürme işleminde düşük çözünürlüğe sahip bir tuz çöktürülmektedir. Liç çözeltisinin pH'ı kontrol edilerek demir uzaklaştırılmaktadır. Sementasyon işlemi EMF serisine göre elektronegatif element kullanarak daha

elektropozitif elementi seçici olarak çöktürme işlemine tabi tutmak için uygulanmaktadır. Böylece, Cd ve Cu, sülfat çözeltisinde Zn metali kullanılarak çözeltiden uzaklaştırılmaktadır (Jha vd., 2001).

Solvent Ekstraksiyon:

Elementlerin konsantrasyonu yüksek çözeltilerden geri kazanılması, bir dizi hidrometalurjik teknik kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu şekilde elementlerin ayrılması ve geri kazanılması için solvent ekstraksiyon (SX) tercih edilen bir tekniktir (Caravaca vd., 1994). Solvent ekstraksiyon (SX) tekniği, ikincil kaynaklardan elde edilen sülfat liç çözeltisinin saflaştırılması için de kullanılmıştır (Jha vd., 2001).

Agatzini-Leonardou vd. (2000), nikel sülfat sulu çözeltilerinden Fe, Al ve Cr'nin uzaklaştırılması için proses geliştirmiş ve patentini almışlardır. Proses, metal iyonlarının, alkali ilavesi olmayan atmosferik basınçta, jarosit tipi kristalli, kolay süzülebilir kimyasal çökeltiler halinde çökeltilmesiyle uygulanmaktadır (Agatzini-Leonardou vd., 2000).

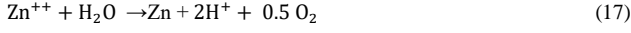
Ayrıca farklı çalışmalarda geçiş metallerinin ayrıştırılması için Di (2-etilheksil) fosforik asit (D2EHPA) yoğun olarak çalışılmıştır. Ekstraksiyon, katyonik sıvı iyon değişim mekanizması olarak gerçekleşmektedir. Fosforil grubunun oksijen atomu, iyonlarla koordinasyonu sağlanmaktadır (Oustadakis vd., 2010). D2EHPA'nın çinko ekstraksiyonunda karşılaşılan temel problem düşük pH değerlerinde Fe(III)'ün ile beraber Zn'nun da ekstrakte edilmesidir. Bu da Fe(III)'ün önceden giderilmesi gerektiği anlamına gelmektedir. Genel Zn ekstraksiyon sırasının Cyanex 302 > DEHPA > Cyanex 272 olduğu görülmektedir. Cyanex 302'nin en dikkate değer özelliklerinden biri, nispeten asidik pH değerinde (pH = 1) Zn(II)'nin tercihen çözeltiye alınabilmesidir. Bu, diğer organik fosforlu reaktiflere göre bir avantajdır ve doğrudan düşük pH değerlerinde Zn elde etmek mümkündür. Cyanex 302 ile ekstraksiyonda, sülfürik asit çinko için etkili bir sıyırma çözeltisi olarak kullanılabilir ve bu da sıyrılmış organik fazda metal konsantrasyonlarının 0,01 g/L kadar düşük olmasını sağlamaktadır. Ekstraktant ayrıca yüksek sülfürik asit konsantrasyonları varlığında da stabildir (Caravaca & Alguacil, 1991). Zn, D2EHPA kullanılarak saflaştırılmış Zn yüklü çözeltiden (Reaksiyon 15) selektif olarak ekstrakte edilmektedir. Ekstraksiyon sırasında üretilen asit, liç için geri döndürülebilir (Jha vd., 2001).



Yüklenen Zn, organik fazdan asit çözeltisi tarafından sıyırılmaktadır. Yenilenen organik $(\text{RH})_o$ önceki ekstraksiyon adımına geri döndürülmektedir (Reaksiyon 16) (Jha vd., 2001).



Saflaştırılmış liç çözeltilisinde az miktarda bulunan Fe organik çözücüye yüklenmektedir. Solvent içindeki Fe konsantrasyonu geri dönüşüm nedeniyle arttıkça, yüklü demir hidroklorik asit ile sıyırılmaktadır. Çinko, önceki sıyırma aşamasına geri dönüştürülen bir asidik harcanan elektrolit (Reaksiyon 17) oluşumu ile elektrolitten elde edilmektedir (Jha vd., 2001).



İşlem, Zn'nun ikincil kaynaklardan selektif olarak ayrılması için uygun, çevresel olarak daha güvenli ve teknolojik olarak uygulanabilir (Diaz & Martin, 1994).

Cole ve Sole (2003)'e göre Zn ekstraksiyonu için pH değerlerine bağlılığı karşılaştırdıkları çalışmalarında D2EHPA, Ionquest 801, Cyanex 272 ve Cyanex 301'in Zn için Fe(III)'den ayırıştırma da seçici olmadığını ifade etmişlerdir. Çünkü Fe (III) organofosfor ekstrantlar tarafından kantitatif olarak özütlenmekte ve Zn'dan daha stabil kompleksler oluşturmaktadır (Cole & Sole, 2003). Oustadakis vd. (2010), Cyanex 272'nin sülfat liçinden Zn'yi selektif bir şekilde ekstrakte özelliğini belirlemek için yaptıkları çalışmada, Cyanex 272'nin 3,0-3,5 pH aralığında Zn'yu etkili bir şekilde ekstrakte ettiğini, Co, Mn ve Mg'un ise (Cyanex 272 ile Ca ekstrakte edilememektedir) 3,5'in üzerindeki bir pH'ta ekstrakte edildiğini ifade etmişlerdir. Oustadakis vd. (2010), çalışmalarının ikinci bölümünde %80 Zn ve %45 H₂SO₄ çözeltilisinden elektrolizle metalik Zn eldesini gerçekleştirmişlerdir. Öncelikle elektrolit içerisindeki Fe'i 10 ppm'in altına düşürmek için CaO kullanılarak kontrollü olarak pH 3,5'a çıkarılmış çözeltideki Fe'in %99,9'u jarosit halinde çöktürülmüştür. Bu aşamada Zn kaybı %5 olarak karşılırlarına çıkmıştır. Daha sonraki işlem kademelerinde ise SX ve sıyırma adımlarını gerçekleştirmişler ve 80,37 g/L Zn içeren çözelti elde etmişlerdir. 500 A/dm² akım yoğunluğu uygulayarak hegzagonal yapıda Zn'yu katotta toplamışlardır (Oustadakis vd., 2010).

Elektroliz: Çinkonun elektrolitik geri kazanımı, şu anda yılda toplam 9 milyon ton üretime ulaşan bu metal için dünya çapındaki büyük talebinin önemi olan en eski endüstriyel işlemlerden birisidir (Recendiz vd., 2007). İşlem, Al katodu kaplayan Zn tabakası üzerinde yüksek hidrojen oluşumu potansiyeli ile mümkün olmaktadır. Bu aşırı yüklenme durumuna ulaşmak için elektrolitin sıcaklığı yüksek olmamalı ve elektrolit saf olmalıdır (Mukongo vd., 2009). Genellikle 50-90 g/L Zn²⁺ ve 120-200 g/L H₂SO₄ içeren bir elektrolit kullanılmakta ve 400-700 A/m² aralığında yüksek akım yoğunlukları uygulanmaktadır (Karavasteva, 1994). Katot olarak alüminyum kullanılır, çünkü çinko ile alaşım oluşturmamaktadır (Muresan vd., 1996).

SONUÇLAR

EAF baca tozlarından Zn'nun geri kazanımı için uygulanan hidrometalurjik işlemlerde kullanılan sülfürik asit ve amonyak çözeltilerinin etkili reaktifler olduğu bulunmuştur. Sülfürik asit ile yapılan çalışmalarda reaksiyon süresini kısaltan ve verimi arttıran en önemli etkenin asit konsantrasyonu olduğu belirlenmiştir. Amonyum klorür çözeltilisi kullanılarak EZINEX prosesi geliştirilmiştir ve bu işlemde; elektrolit içindeki safsızlıklar sülfürik asit elektrolitte olduğu gibi mevcut verimi etkilememiştir ve bu safsızlıklar Zn ile birlikte biriktirilmiştir. İşlem, sülfat elektrolitik işleminden daha verimli olmaktadır. Sodyum hidroksit, Zn çözünmesi için seçicidir, ancak elektroliz yoluyla sodyum çinkoat çözeltilisinden metal geri kazanımı için daha da geliştirilmesi gerekmektedir. Hidroklorik asit kullanılan prosesler, seçici olmayan liç ve pahalı yapım malzemesi nedeniyle ticari bir uygulama bulamamıştır.

Metalik Zn eldesi hidrometalurjik süreçlerde; sülfürik asit çözeltilerinden son bir elektrolitik adımla elde edilmektedir. Liç işlemi sırasında elde edilen çözelti, geleneksel Zn sementasyonu, SX veya iyon değiştirme işlemi ile saflaştırılabilmektedir. Zn metali saflaştırılmış çözeltiden elektroliz veya kristalizasyon yoluyla üretilmektedir. SX adımı yaygın olarak D2EHPA kullanılarak saflaştırılmış Zn yüklü çözeltisinden seçici olarak ekstrakte edilmektedir. Ekstraksiyon sırasında üretilen asit, liç için geri dönüştürülmektedir.

TEŞEKKÜR

Yazarlar, bu makalenin hazırlanmasına temel olan araştırma projesine (Proje No: 118M376) verdiği destekten dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederler.

KAYNAKLAR

- Abdel Basir, S.M. & Rabah, M.A. (1999).** Hydrometallurgical recovery of metal values from brass smelting slag. *Hydrometallurgy*, **53**, 31-44.
- Agatzini-Leonardou, S., Zafiratos, I.G. & Oustadakis, P. (2000).** Process for the removal of aluminium and/or chromium from nickel and/or cobalt sulphate solutions at atmospheric pressure, *Greek Patent, GR1003419*.
- Antrekowitsch, J. & Antrekowitsch, H. (2001).** Hydrometallurgically recovering zinc from electric arc furnace dust. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, **53**(12), 26-28.

- Caravaca, C. & Alguacil, F.J. (1991).** Study of the ZnSO₄-Cyanex 302 extraction equilibrium system. *Hydrometallurgy*, **27**, 327-338.
- Caravaca, C., Cobo, A. & Alguacil, F.J. (1994).** Considerations about the recycling of EAF flue dusts as source for the recovery of valuable metals by hydrometallurgical processes. *Conservation and Recycling*, **10**, 35-41.
- Cole, P.M. & Sole, K.C. (2003).** Zinc solvent extraction in the process industries. *Mineral Processing & Extractive Metallurgy Review*, **24**(2), 91-137.
- Diaz, G. & Martin, D. (1994).** Modified zincex process: The clean, safe and profitable solution to zinc secondaries treatment, *Resources, Conservation and Recycling*, **10**, 43-57.
- Dreisinger, D. (1990).** A challenge for the 1990s: the hydrometallurgical treatment of waste and residues. *JOM*, **42**(1), 27-27.
- Dreisinger, D.B., Peters, E. & Morgan, G. (1990).** The hydrometallurgical treatment of carbon steel electric arc furnace dusts by the UBC-Chaparral process. *Hydrometallurgy*, **25**, 137-152.
- Dutra, A.J.B., Paiva, P.R.P. & Tavares, L.M. (2006).** Alkaline leaching of zinc from electric arc furnace steel dust. *Minerals Engineering*, **19**, 478-485.
- Halli P., Hamuyuni J., Leikola M. & Lundström M. (2018).** Developing a sustainable solution for recycling electric arc furnace dust via organic acid leaching. *Minerals Engineering*, **124**, 1-9.
- Havlik, T., Friedrich, B. & Stopic, S. (2004).** Pressure leaching of EAF dust with sulphuric acid. *World of Metallurgy-Erzmetall*, **57**, 113-120.
- Havlik, T., Souza, B.V., Bernardes, A.M., Schneider, I.A.H. & Miskufova, A. (2006).** Hydrometallurgical processing of carbon steel EAF dust. *Journal of Hazardous Materials*, **135**, 311-318.
- Havlik, T., Turzakova, M., Stopic, S. & Friedrich, B. (2005).** Atmospheric leaching of EAF dust with diluted sulphuric acid. *Hydrometallurgy*, **77**, 41-50.
- Jha M.K., Kumar V. & Singh R.J. (2001).** Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Conservation and Recycling*, **33**, 1-22.
- Karavasteva, M. (1994).** The electro deposition of metal impurities during the zinc electrowinning at high current density in the presence of some surfactants. *Hydrometallurgy*, **35** (3), 391-396.
- Khattaba R.M., El-Sayed Selemanb M.M. & Zawraha M.F. (2017).** Assessment of electric arc furnace dust: Powder characterization and its sinterability as ceramic product. *Ceramics International*, **43**, 12939-12947.
- Langova, S., Lesko, J. & Matysek, D. (2009).** Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid. *Hydrometallurgy*, **95**, 179-182.
- Miki, T., Fujimoto, R.C. & Maruyama, K., (2016).** Hydrometallurgical extraction of zinc from CaO treated EAF dust in ammonium chloride solution. *Journal of Hazardous Materials*, **302**, 90-96.
- Montenegro, V., Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P. & Tsakiridis, P. (2016).** Hydrometallurgical treatment of EAF dust by direct sulphuric acid leaching at atmospheric pressure. *Waste Biomass Valorization*, **7**, 1531-1548
- Mukongo, T., Maweja, K., Ngalu, B., Mutombo, I. & Tshilombo, K. (2009).** Zinc recovery from the water-jacket furnace flue dusts by leaching and electrowinning in a SEC-CCS cell. *Hydrometallurgy*, **97**(1-2), 53-60.
- Muresan, L., Maurin, G., Oniciu, L. & Avram, S. (1996).** Effects of additives on zinc electrowinning from industrial waste products. *Hydrometallurgy*, **40**(3), 335-342.
- Nakamura, T., Shibata, E., Takasu, T. & Itou, H. (2008).** Basic Consideration on EAF Dust Treatment Using Hydrometallurgical Processes. *Resources Processing*, **55**, 144-148.
- Oustadakis, P., Tsakiridis, P.E., Katsiapi, A. & Agatzini-Leonardou, S. (2010).** Hydrometallurgical process for Zn recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part1: Characterization and leaching by diluted sulphuric acid. *Journal of Hazardous Materials*, **179**, 1-7.
- Oustadakis, P., Tsakiridis, P.E., Katsiapi, A. & Agatzini-Leonardou, S. (2010).** Hydrometallurgical process for Zn recovery from electric arc furnace dust (EAFD) Part 2: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning. *Journal Of Hazardous Materials*, **179**, 1-7.
- Orhan, G. (2005).** Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Hydrometallurgy*, **78**, 236-245.
- Pelino, M., Karamanov, A., Pisciella, P., Crisucci, S. & Zonetti, D. (2002).** Vitrification of electric arc furnace dusts. *Waste Manag.*, **22**, 945-949.
- Peng, N., Peng, B., Liu, H., Lin, D.H. & Xue, K., (2017).** Leaching kinetics modelling of reductively roasted zinc calcine. *Canadian Metall Quarterly*, **3**, 301-307.

- Pickles, C.A. (2009).** Thermodynamic analysis of the selective chlorination of electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials*, **166**, 1030-1042.
- Piret, N.L. & Castle, J.F. (1990).** Review of secondary zinc treatment process options. *Recycling of Metalliferous Materials Conference*, 23-25 April 1990, Birmingham, UK, 181-219.
- Polsilapa, S. & Wangyao, P. (2007).** Classification of Electric Arc Furnace Dust by Using Fly Ash or Bagasse Ash. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, **17**(1), 67-73.
- Recendiz, A., Gonzalez, I. & Nava, J.L. (2007).** Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives. *Electrochimica Acta*, **52**(24), 6880-6887.
- Shawabkey, R.A. (2010).** Hydrometallurgical extraction of zinc from Jordanian electric arc furnace dust, *Hydrometallurgy*, **104**, 61-65.
- Taha M.A., Nassar A.H. & Zawrah M.F. (2017).** Improvement of wettability, sinterability, mechanical and electrical properties of Al₂O₃-Ni nanocomposites prepared by mechanical alloying, *Ceram. Int.*, **43**(4), 3576-3582.
- Wadhawan, A.C. (1998).** An overview of major non-ferrous minerals and metals in India. *Metal News*, **1**(5), 4-11.
- Wannakamb, S., Manuskijsamrun, S. & Buggakupta, W. (2013).** The use of electric arc furnace dust from steel recycling in ceramic glaze. *Suranaree J. Sci. Technol.*, **20**(4), 329-337.
- Wheatley, B.I. & Pooley, E.D. (1990).** Production of zinc powder from arc and smelter flue dusts. *Recycling of Metalliferous Materials Conference*, 23-25 April 1990, Birmingham, UK, 291-299
- Wolski, W. & Koztowska, I.O. (1971).** Dissolutions velocity of zinc ferrite in Acids. *Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **18**, 8-18.
- Xanthopoulos, P., Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P. & Tsakiridis, P.E. (2017).** Zinc recovery from purified electric arc furnace dust leach liquors by chemical precipitation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**, 3550-3559.
- Yan, H., Chai, L., Peng, B., Li, M., Peng, N. & Hou, D. (2014).** A Novel method to recover zinc and iron from zinc leaching residue. *Minerals Engineering*, **55**, 103-110.
- Youcai, Z. & Stanforth, R. (2000).** Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, **80**, 223-240.
- Zhanga, C., Wang, J., Baia, J. & Zhaob, Y. (2012).** Recovering of zinc from solid waste bearing sphalerite or zinc ferrite by mechano-chemical extraction in alkaline solution. *Procedia Environmental Sciences*, **16**, 786-790.
- Zhang, C., Zhuang, L., Wang, J., Bai, J. & Yuan, W. (2016).** Extraction of zinc from zinc ferrites by alkaline leaching: enhancing recovery by mechanochemical reduction with metallic iron. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* **116**(12), 1111-1114.