

## Liç Solüsyonundan Kimyasal ve Biyolojik Yöntemlerle Kurşun ve Çinko Ağır Metallerinin Geri Kazanımı

Ceyda ÜGE<sup>1</sup>, Aytül BAYRAKTAR<sup>2</sup>, Melda BAŞBUĞ ÇANCI<sup>3</sup>, Emine SAYILGAN<sup>4\*</sup>

<sup>1</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

<sup>2</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

<sup>3</sup>Isparta Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Aksu Mehmet Süreyya Demiraslan MYO, Çevre Koruma Teknolojileri Bölümü, Çevre Koruma ve Kontrol Programı, 32510, Aksu, Isparta, Türkiye

<sup>4</sup>Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 32260, Isparta, Türkiye

(Alınış/Received: 22.04.2022, Kabul/Accepted: 11.10.2022, Online Yayınlanma/Published Online: 25.04.2023)

### Anahtar Kelimeler

Çinko,  
Geri Kazanım,  
Kurşun,  
Maden Atığı,  
Mikrobiyal Selüloz,  
Presipitasyon

**Öz:** Bu çalışmada, Kurşun-Çinko- Bakır Flotasyon Zenginleştirme tesisinden temin edilen atık çamurda yüksek konsantrasyonda tespit edilen Zn ve Pb elementlerinin geri kazanımı hedeflenmiştir. Bu amaçla atık maden çamuru 2 M HNO<sub>3</sub> ile liç edildikten sonra, kimyasal ve biyolojik yöntemlerle Pb ve Zn ağır metallerinin geri kazanımı araştırılmıştır. Liç çalışmaları sonucunda 2 M HNO<sub>3</sub> ile 40 °C'de, 4 saat deney süresi sonunda Pb (%73 ) ve Zn (%37 ) ağır metallerinin etkili bir biçimde solüsyona alınabildiği tespit edilmiştir. Biyolojik geri kazanım deneylerinde 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayna göre oluşturulan 4 farklı değişkenin (MS konsantrasyonu, pH, deney süresi ve deney sıcaklığı), 3 farklı seviyede etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, yüksek pH değerlerinde tüm elementlerin %79-100 oranında geri kazanıldığını göstermiştir. Kimyasal geri kazanım çalışmalarında, 8 M NaOH ile farklı pH değerlerinin giderime olan etkisi incelenmiş ve presipitasyon sonrasında %95 Pb ve %94 Zn geri kazanımı elde edilmiştir.

## Recovery of Lead and Zinc Heavy Metals from Leach Solution by Chemical and Biological Methods

### Keywords

Lead,  
Microbial Cellulose,  
Mine Waste,  
Precipitation,  
Recovery,  
Zinc

**Abstract:** Within the scope of this study, a waste sludge obtained from a Lead-Zinc-Copper Flotation Enrichment Facility in Turkey. Mining waste contains high concentrations of Zn and Pb elements, therefore it is aimed to recover these elements with an environmentally friendly method. For this purpose, the recovery of Pb and Zn heavy metals was investigated by chemical and biological methods after leaching with 2 M HNO<sub>3</sub>. As a result of the leaching studies, it has been determined that Pb and Zn heavy metals can be taken into solution effectively with 2 M HNO<sub>3</sub> at 40°C, at the end of the 4 hours test period. Under the specified leaching conditions, approximately 73% Pb and 37% Zn could be leached into solution. For biological recovery experiments, the effects at 3 different levels of 4 different variables (MC concentration, pH, reaction time and temperature), which were created according to 2<sup>4</sup> factorial designs were investigated. The results showed that it was possible to recover 79-100% of all elements at high pH values. For chemical recovery studies, the effect of different pH values on removal with 8M NaOH was investigated and recovery of 95% Pb and 94% Zn was obtained after precipitation.

### 1. Giriş

Madencilik faaliyetleri geçmişten günümüze ekonomik kalkınmanın önde gelen unsurlarından biridir. Ancak madencilik uygulamaları sırasında

ekosistemlere ve insan sağlığına zarar verebilecek çevresel sorunlar ortaya çıkabilmektedir. Madencilik faaliyetleri ile birlikte, toprak, su, bitki örtüsü ve hayvan habitatlarında ve hava kirliliğinde bozunmalar olmaktadır. Bu faaliyetler sonucunda ortaya çıkan ağır

\*İlgili yazar: eminesayilgan@sdu.edu.tr

metaller, toksik olmalarının yanı sıra biyolojik olarak birikmeleri sebebiyle uzun vadede besin zincirinde de hasar yaratmaktadır [1]. Madenlerde yaygın olarak bulunan ağır metaller maden türüne de bağlı olarak Cd, V, Cu, Al, Cr, Hg, Pb, Zn, Cr, Fe, S ve Ni elementleridir [2].

Maden atıklarından veya hammaddelerden metal geri kazanımından önce atıklara pirometalurjik veya hidrometalurjik yöntemler uygulanır. Pirometalurjik yöntemlerin kullanılması sonucunda yüksek ısıda yanma sonucunda, cüruf ve katı atık miktarı artmakta ve çevre kirliliğine neden olmaktadır [3-5]. Hidrometalurjik yöntemlerde ise, atıklarda bulunan metallerin ve/veya ağır metallerin çeşitli reaktantlarla solüsyona geçmesi sağlanmaktadır. Hidrometalurjik proseslerde seçici metal kazanımı mümkündür ve buna bağlı olarak çözücü olarak kullanılacak olan reaktif sarfiyatı azalabilmektedir. Geri kazanılacak olan atıkta bulunan elementlerin mineralojik yapısına bağlı olarak, genellikle çözücü olarak farklı inorganik ve organik asitler ve bazlar kullanılmaktadır [6]. Liç solüsyonuna alınan metallerin/ağır metallerin geri kazanılması amacıyla literatürde uygulanan çeşitli yöntemler vardır. Bu yöntemler, solvent ekstraksiyon, flokülasyon, çökeltme, ultrafiltrasyon, buharlaşma, biyo-çökeltme, adsorpsiyon ve iyon değişimi olarak sıralanabilir [7, 8]. Ancak çoğu zaman bu yöntemler yüksek işletme maliyetleri ve verimsizlikleri nedeniyle çok başarılı değildir [9].

Son yıllarda, sularındaki ağır metal kirliliğinin giderilmesi için alternatif adsorbanlar araştırılmıştır. Bunlar arasında en çok araştırılan adsorbanlar mikrobiyal biyokütle (alg, maya, bakteri ve mantarlar) ve farklı odunsu selülozik malzemelerdir. Biyosorbent olarak adlandırılan bu doğal malzemeler bol miktarlarda bulunmaktadır ve düşük bir maliyete sahiptir [10-15]. Bu malzemeler yüzeylerinde metal iyonlarını bağlama özelliğine sahip olan karboksil, hidroksil, sülfhidril ve amino grupları gibi birçok işlevsel grup içerir [15-16]. Mikrobiyal Selüloz (MS), mikroorganizmalardan üretilen selüloz olarak adlandırılmaktadır [17]. Mevcut çeşitli yöntemler arasında mikrobiyal selüloz(MS), kullanım kolaylığı, düşük ekonomik maliyeti, düşük toksisitesi ve yüksek uygulama stabilitesi nedeniyle öneme sahiptir [18-20]. Literatürde çok sayıda; farklı atık sularından Pb, Zn ve diğer ağır metallerin mikrobiyal selüloz biyosorbenti kullanılarak giderim ve karakterizasyon çalışmaları yer almaktadır [21-22].

Bu çalışmada kullanılan madencilik faaliyetleri sonucunda oluşan atıkta, yüksek konsantrasyonda bulunan kurşun (Pb) ve çinko (Zn) ağır metalleri liç solüsyonuna alınmış ve geri kazanılması hedeflenmiştir. Pb ve Zn ağır metallerinin geri kazanımında kimyasal ve biyolojik geri kazanım arasındaki avantajları/dezavantajları belirlemek üzere geri kazanım amacıyla presipitasyon ve

mikrobiyal selüloz (MS) ile geri kazanım yöntemleri uygulanmıştır.

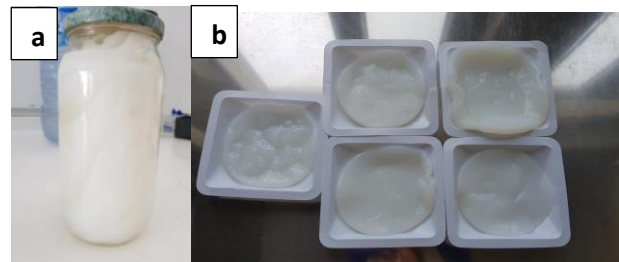
## 2. Materyal ve Metot

### 2.1. Maden Atığının Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Ülkemizde bulunan bir Kurşun-Çinko-Bakır Flotasyon (Zenginleştirme) Tesis'i'nden temin edilen maden atığı, nem içeriğinin giderilmesi için 24 saat süreyle 60 °C'de etüvde (FN 500, Nüve) kurutulmuştur. Maden atığının elemental içeriği Çek Cumhuriyeti'nde, ALS laboratuvarında, S-METAXHB1 ve METAXHB2 yöntemleri ile ICP-OES (Agilent 5100 SVDV, ABD) cihazı ile analiz yapılarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda analitik saflıkta HNO<sub>3</sub> (Merck), NaOH (Merck) kullanılmıştır. Liç çalışmaları maden atığının, 2M HNO<sub>3</sub> ile 40 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle orbital inkübatörde (GALLENKAMP) çalkalanması ile gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım deneylerinde belirtilen liç şartlarında 5L liç solüsyonu üretilmiş ve geri kazanım deneylerinde bu liç solüsyonu kullanılmıştır.

### 2.2. Mikrobiyal Selüloz (MS) Sentezi ve Üretimi

MS olarak kullanılacak olan Kombucha scoby, saf suya (1 L) siyah çay yaprakları (5 g) ilave edilip, 100 g çay şekeri ile tatlandırıldıktan sonra 10 dk. kaynatılarak hazırlanmıştır. Bu işlem sırasında pH 5,30'dur. Mevcut olarak bulunan 10<sup>-2</sup> yoğunluğa sahip süzülmemiş Kombucha çayı ilave edildikten sonra pH 3,15'e düşmüştür. Daha sonra Şekil 1a' da görüldüğü şekilde, Kombucha çayı, havadaki küf veya patojen organizmaların bulaşmasına engel olacak şekilde steril bir kavonoza konulmuş ve oda sıcaklığında 14 günün sonunda scoby oluşumu tamamlanmıştır. 14 gün sonra Kombucha Scoby kültürlerine saflaştırma işlemi uygulanmıştır. Saflaştırma işlemi 48 saatte, 1M NaOH ile 45 °C'de gerçekleşmiştir. Aralıklarla değiştirilerek rengi tamamen açılana kadar 45 °C'de saf su içerisinde 3 ile 6 gün bekletilmiştir. Yaklaşık 5 mm kalınlığındaki Scoby iki tartım kabının arasına yerleştirilerek üst üste katlanması ve buruşmasına engel olunarak, etüvde 40 °C'de 1 gece boyunca kurumaya bırakılmıştır. Geri kazanım deneylerinde kurutulmuş Scoby'ler (Şekil1b) deneysel planda belirtildiği miktarlarda tartılarak kullanılmıştır.



Şekil 1. a) Fermentasyona bırakılan Kombucha Scoby görüntüsü, b) Fermentasyon sonucundaki Kombucha Scoby görünümü

### 2.3. Biyolojik (MS varlığında) geri kazanım deneyleri: 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayn tasarımı

MS ile geri kazanım deneyleri 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayn esasına göre orbital inkübatörde 50ml'lik falkon tüplerde gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım deneylerinde, 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayn deney tasarım şartlarına göre, 4 farklı değişken ile 3 farklı seviyede çalışılmıştır (Tablo 1) ve elde edilen veriler Minitab 14 programı kullanılarak değerlendirilmiştir.

**Tablo 1.** MS ile geri kazanım deneylerinde uygulanan deney tasarımına göre belirlenen deney şartları

Faktörler	Birim	Seviyeler		
		-1	0	1
MS konsantrasyonu	A g/L	5	10	15
pH	B	3	7	11
Deney Süresi	C dk	60	180	300
Sıcaklık	D °C	20	40	60

### 2.4. Kimyasal geri kazanım deneyleri: Presipitasyon çalışmaları

Maden atığından liç solüsyonuna alınan Zn ve Pb ağır metallerinin kimyasal yöntemlerle geri kazanılması amacıyla presipitasyon deneyleri yürütülmüştür. 25 °C sıcaklıkta, 50 ml liç çözeltisine NaOH (2 M ve 8M) eklenerek pH değişimi gözlenmiştir. Presipitasyon süresince solüsyon pH'ı düzenli olarak pH metre ile ölçülerek (her 10 mL titrasyonda) izlenmiştir. Yapılan deneyin her kademesinde NaOH sarfiyatı ve pH değeri kaydedilmiştir. Ancak 2 M NaOH ile yapılan presipitasyon deneylerinde, istenilen pH değerlerine ulaşmak için harcanan NaOH sarfiyatının fazla olması nedeniyle presipitasyon deneyleri 8 M NaOH ile yürütülmüş ve geri kazanım verimleri hesaplanmıştır. Presipitasyon verimleri, liç solüsyonunun 8 M NaOH ile titrasyonu sonucunda pH 0,6, 1, 2 ve 13 değerlerine ulaşan numunelerin süzüntülerinde ICP-OES'de Pb ve Zn konsantrasyonları ölçülerek hesaplanmıştır.

**Tablo 3.** 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayn esasına göre yürütülen MS ile geri kazanım deney sonuçları

Test No.	A (MS kons, g/L)	B (pH)	C (deney süresi)		D (sıcaklık)		Geri kazanım (%)	
			(dakika)	(°C)	Pb	Zn		
1	5	3	60	20	19,85	-3,14		
2	15	3	60	20	19,47	-1,26		
3	5	11	60	20	99,62	90,57		

### 3. Bulgular

#### 3.1. Maden Atığının Karakterizasyonu

Maden atığının ağır metal içerikleri Tablo 2'de gösterilmiştir.

**Tablo 2.** Maden atığı ağır metal değerleri

Elementler	(mg/kg kuru mad.)	Elementler	Kons. (mg/kg kuru mad.)
Alüminyum	1040	Kadmiyum	18
Antimon	44,2	Kalay	<5
Arsenik	754	Krom	7,96
Bakır	621	Kurşun	3560
Civa	<1	Nikel	14,7
Çinko	4260	Vanadyum	13,6
Gümüş	20,2	Zirkonyum	<25

Maden atığı Zn ve Pb ağır metallerinin yanında yüksek konsantrasyonlarda kalsiyum, demir, magnezyum, mangan ve sülfür elementlerini de içermektedir. Literatürde yapılan çalışmalar da [23, 24], benzer şekilde çinko-kurşun flotasyon atıklarının başlıca demir, magnezyum, çinko, kalsiyum, kurşun, mangan elementlerini içerdiğini göstermektedir. Çalışmada Zn ve Pb ağır metallerinin geri kazanımı üzerinde durulmuştur.

#### 3.3. Geri Kazanım Deneyleri

HNO<sub>3</sub> ile gerçekleştirilen liç deneyleri sonucunda maden atığından 5,24 mg/L Pb, 3,18 mg/L Zn ağır metallerinin etkili bir biçimde solüsyona alınabildiği tespit edilmiştir. Liç verimleri Pb ve Zn için sırasıyla %73 ve %37 olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda da [25-26], benzer sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Elde edilen liç solüsyonu ile geri kazanım deneyleri yapılmıştır.

##### 3.3.1. Biyolojik yöntemlerle geri kazanım: 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayn sonuçları

MS ile geri kazanım deneyleri 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayn tasarımı, 16 deneye ek olarak 3 adet kontrol deneyi olmak üzere 19 adet deney şeklinde yürütülmüştür. Tablo 3'de 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayn esasına göre yürütülen MS ile geri kazanım deney sonuçları gösterilmektedir.

4	15	11	60	20	99,62	94,34
5	5	3	300	20	31,30	32,70
6	15	3	300	20	-7,63	-15,72
7	5	11	300	20	96,95	92,45
8	15	11	300	20	99,24	93,71
9	5	3	60	60	1,53	6,92
10	15	3	60	60	-17,18	-29,56
11	5	11	60	60	83,21	91,82
12	15	11	60	60	92,37	91,19
13	5	3	300	60	-24,43	-89,31
14	15	3	300	60	-11,45	-22,64
15	5	11	300	60	79,77	90,57
16	15	11	300	60	87,02	87,42
17	10	7	180	40	33,21	6,92
18	10	7	180	40	-0,38	4,40
19	10	7	180	40	12,60	-10,06

Tablo 3'den görüldüğü üzere Zn ve Pb ağır metallerinin geri kazanımı, pH değerinin yüksek olduğu deneysel koşullarda daha yüksektir. 4 nolu deneysel şartlarda %99 Pb ve %94 Zn geri kazanılmıştır. 3 nolu deneysel şartlarda 5 g/L MS konsantrasyonunda, %99 Pb ve %90 Zn geri kazanılmıştır. Geri kazanım verimlerinin (-) olduğu 2, 6, 10, 13 ve 14 deney şartlarında başlangıç Pb ve Zn konsantrasyonları daha düşük olduğu için değerler negatif olarak ölçülmüştür.

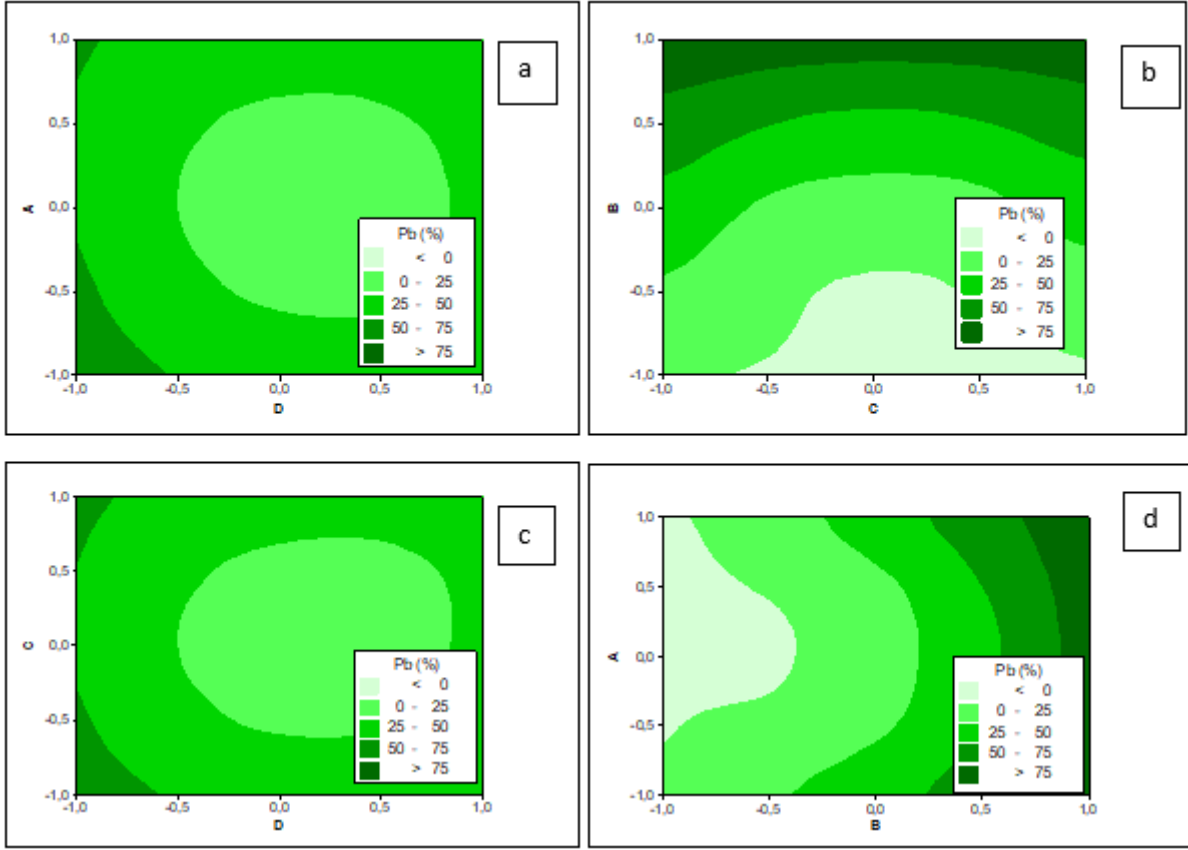
Tablo 3'de geri kazanım verimlerinin çalışılan deneysel şartlara göre oldukça değişken olduğu görülmektedir. Pb geri kazanım verimleri %1-100 ve Zn geri kazanım verimleri %1-95 aralığında değişmektedir. pH değerinin 3 olarak ayarlandığı solüsyonlarla yapılan çalışmalarda tüm elementler için düşük geri kazanım verimleri elde edilirken, liç solüsyonunun pH değerinin 11 olarak ayarlandığı solüsyonlarla yapılan çalışmalarda ise tüm elementler için yüksek geri kazanım verimleri elde edilmiştir. Bunun nedeninin MS etkisinin yanı sıra, metal hidroksit çökeleklerinin olması muhtemeldir. Literatür çalışmalarında [27, 29] da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 2'de Pb geri kazanım verimleri üzerine değişkenlerin etkisini gösteren cevap yansıma grafikleri gösterilmiştir.

Şekil 2a'da, B (pH) 7, ve C (deney süresi) 180 dk'da sabit tutularak, A (MS konsantrasyonu) ve D (sıcaklık)

etkisinin Pb geri kazanıma etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar, MS konsantrasyonunun düşük konsantrasyon şartlarında dahi %60 gibi yüksek geri kazanım verimlerinin elde edildiğini göstermektedir. Bununla birlikte sıcaklığın artması ile Pb geri kazanım verimlerinin düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeni MS'nin yüksek sıcaklıkta bozunmuş olması olabilir.

Şekil 2b'de, A (MS konsantrasyonu) 10 g/L, ve D (sıcaklık) 40 °C'de sabit tutularak B (pH) ve C (deney süresi) etkisinin Pb geri kazanıma etkisi araştırılmıştır. Çalışılan şartlarda, pH etkisinin, deney süresi etkisine göre daha önemli olduğu görülmüştür. Deneysel çalışmalar, deney süresi 300 dk, pH 3 iken Pb ve Zn geri kazanımının sırasıyla % 31 ve % 32 olarak elde edildiğini; deney süresi 60 dk, pH 11 olduğu durumda ise Pb ve Zn geri kazanımlarının sırasıyla %99 ve %90 olduğunu göstermektedir.

Şekil 2c'de, A (MS konsantrasyonu) 10 g/L'de ve B (pH) 7'de sabit tutularak, C (deney süresi) ve D (sıcaklık) etkisinin Pb geri kazanıma etkisi araştırılmıştır. Deney süresinin 60 dk olduğu deneysel çalışmalarda geri kazanım veriminin %60 olduğu, deney süresinin artmasıyla verimin arttığı gözlenmiştir. Bununla birlikte Şekil 2C'de gibi, sıcaklığın artması ile Pb geri kazanım verimlerinde düşüş gözlenmiştir.



**Şekil 2.** Pb geri kazanım verimleri üzerine değişkenlerin etkisini gösteren cevap yansıma grafikleri (grafiklerde iki değişkenin etkisi oluşturulurken, diğer iki değişken şartları merkez nokta deney şartlarında sabit tutulmuştur) (Değişkenler: Grafik a: A\*D, Grafik b: B\*C, Grafik c: C\*D, Grafik d: A\*B)

Şekil 2d'de, C (deney süresi) 180 dk ve D (sıcaklık) 40°C'de sabit tutularak A (MS konsantrasyonu) ve B (pH) etkisinin Pb geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, pH değerinin arttıkça Pb geri kazanımının arttığını, MS konsantrasyonu etkisinin ise pH konsantrasyonuna göre önemsiz olduğunu göstermektedir. Solüsyon pH'sının 3'den 7'ye çıkarılması ile Pb geri kazanım yüzdesi %30 oranında artmıştır. Bu sonuçlar, gerçek tesis ölçeğinde çalışmalar kapsamında, nötral pH değerlerinde çalışabildiği için vaat edicidir.

Pb geri kazanım verimi ile ilgili yapılmış olan deneysel sonuçların yanıt yüzey fonksiyonunu değerlendirmek üzere Minitab 14 programında regresyon analizi yapılmıştır. Çalışılan 4 değişken için (MS konsantrasyonu, pH, deney süresi ve sıcaklık) faktöriyel dizayn sonuçları, Pb geri kazanımının 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayn ile oldukça yüksek derecede (R<sup>2</sup>=0,9854) uyumlu olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen F<sub>model</sub> değerleri ana etki, tek değişkenli girişimler, iki değişkenli girişimler, üç değişkenli girişimler için sırasıyla 30,42; 0,39; 0,26; 1,21 olarak elde edilmiştir. %5 güven aralığı için tablodan bulunan F<sub>tablo</sub> (F<sub>α,n-1</sub>, (df - 1), 0,05; 3; 18)=3,1599 olarak bulunmuştur [30].

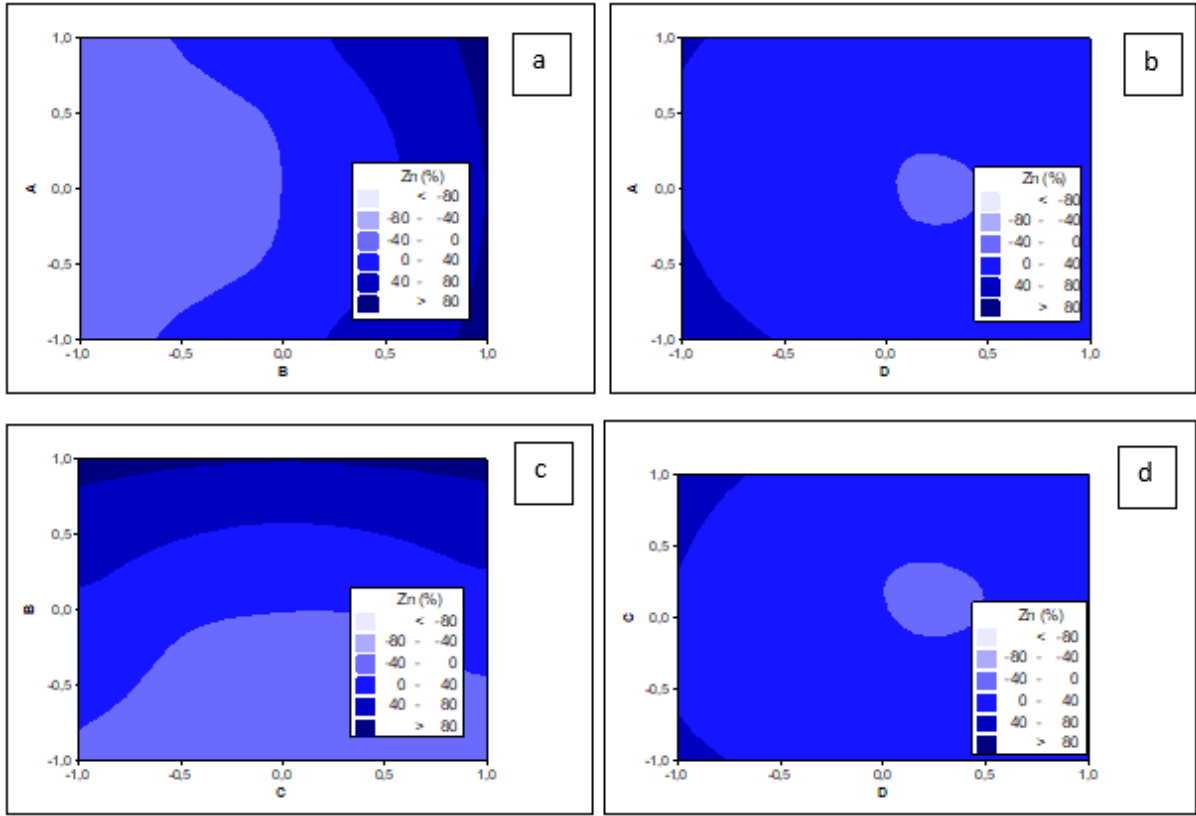
F<sub>model</sub>>F<sub>tablo</sub> değerleri, Pb geri kazanımının araştırılan değişkenlerin ana etkisi, tek değişkenli girişimlere bağlı olarak %95 güven aralığında açıklanabildiğini göstermektedir. Deney sonuçlarından elde edilen Pb geri kazanımı için bulunan regresyon eşitlikleri, Denklem 1'de gösterilmektedir.

Bu eşitlik ile, proses optimizasyonu amacıyla, MS ile Pb geri kazanımında, belirtilen değişkenlerin farklı çalışma aralıkları için tahminler yapılabilmesine olanak sağlamaktadır. Eşitlikte, P değeri 0,05'den büyük olan değişkenler denkleme dahil edilmemiştir

$$Pb (\%) = 46,83 + 45,40 \times B - 10,47 \times D + 3,98 \times A \times B + 3,84 \times B \times D + 4,13 \times A \times C \times D - 4,65 \times A \times B \times C \quad (1)$$

Eşitlikte, Pb (%), Pb geri kazanım verimini, A, MS konsantrasyonunu, B, pH, C, deney süresini, D, sıcaklığı göstermektedir. Çalışılan deneysel şartlarda pH etkisinin pozitif, sıcaklığın ise negatif etkisi olduğu görülmektedir. Ayrıca değişkenlerin girişim etkileri de Pb geri kazanımına etki etmektedir.

Şekil 3'de Zn elementinin farklı değişkenlerle elde edilen geri kazanım verimlerinin Minitab 14 programında çizilen cevap yansıma grafikleri gösterilmektedir.



**Şekil 3.** Zn geri kazanım verimleri üzerine değişkenlerin etkisini gösteren cevap yansıma grafikleri (grafiklerde iki değişkenin etkisi oluşturulurken, diğer iki değişken şartları merkez nokta deney şartlarında sabit tutulmuştur) (Değişkenler: Grafik a: A\*B, Grafik b: A\*D, Grafik c: B\*C, Grafik d: C\*D)

Şekil 3a'da, C (deney süresi) 180 dk, ve D (sıcaklık) 40°C'de sabit tutularak, A (MS konsantrasyonu) ve B (pH) etkisinin Zn geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar, pH değerinin artışıyla Zn geri kazanımının arttığını, çalışılan deneysel koşullarda MS konsantrasyonunun artışının ise az da olsa Zn geri kazanımını arttırdığını göstermektedir. Bu sonuçlar Zn ağır metalinin, MS ile biyolojik olarak geri kazanılabilirliğinin mümkün olduğunu göstermektedir. MS biyobozunur özelliğine sahip bir malzeme olduğu için, gerçek tesis özelinde geri kazanımda öne çıkabilecektir.

Şekil 3b'de, B (pH) 7, ve C (deney süresi) 180 dk.'da sabit tutularak, A (MS konsantrasyonu) ve D (sıcaklık) etkisinin Zn geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, düşük sıcaklıklarda (20 °C) araştırılan tüm MS konsantrasyonlarında %50 oranında geri kazanım elde edildiğini; bununla birlikte artan sıcaklık değerleri ile geri kazanım oranının azaldığını göstermektedir.

Şekil 3c'de, A (MS konsantrasyonu) 10 g/L, ve D (sıcaklık) 40 °C'de sabit tutularak B (pH) ve C (deney süresi) etkisinin Zn geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Çalışılan şartlarda, pH etkisi arttıkça geri kazanım verimi artmış, deney süresinin artması ile Zn geri kazanımı artmasına rağmen, pH etkisinin geri kazanımda daha baskın olduğu görülmüştür.

Şekil 3d'de, A (MS konsantrasyonu) 10 g/L'de, ve B (pH) 7'de sabit tutularak, C (deney süresi) ve D

(sıcaklık) etkisinin Zn geri kazanımına etkisi araştırılmıştır. Deney süresinin ve sıcaklığın önemli

bir etkisi gözlenmezken, artan sıcaklık değerleri ile geri kazanım verimi az miktarda azalmıştır. Deney süresi 300 dk, sıcaklık 20°C'de pH:11, MS konsantrasyonu 15 g/L olduğu deneysel şartlarda, Zn geri kazanımı %93 iken; deney süresi 300 dk, sıcaklık 60°C olduğu durumlarda Zn geri kazanımı %87 olarak gözlemlenmiştir.

Regresyon analizleri değerlendirildiğinde ise, Zn geri kazanımının 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayn ile oldukça yüksek derecede (R<sup>2</sup>=0,9994) uyumlu olduğunu göstermektedir. Deneysel çalışmalar sonrasında elde edilen F<sub>model</sub> değerleri ana etki, tek değişkenli girişimler, iki değişkenli girişimler, üç değişkenli girişimler için sırasıyla 679,80; 12,57; 5,05; 7,57 olarak elde edilmiştir. %5 güven aralığı için tablodan bulunan F<sub>tablo</sub> (F<sub>α,n-1, (df - 1), 0,05; 3; 18</sub>)=3,1599 olarak bulunmuştur [28]. Deney sonuçlarından elde edilen Zn geri kazanımı için bulunan regresyon eşitlikleri, Denklem 2'de gösterilmektedir. Eşitlikte, P değeri 0,05'den büyük olan değişkenler denkleme dahil edilmemiştir.

$$Zn (\%) = 38,13 + 53,38 \times B - 4,48 \times C - 9,83 \times D + 4,24 \times A \times D + 4,01 \times B \times C + 8,57 \times B \times D - 7,31 \times C \times D - 3,62 \times A \times B \times C - 5,35 \times A \times B \times D + 9,59 \times A \times C \times D + 6,53 \times B \times C \times D - 9,59 \times A \times B \times C \times D \quad (2)$$

Eşitlikte, Zn (%), Zn geri kazanım verimini, B, pH, C, deney süresini, D, sıcaklığı göstermektedir. Çalışılan deneysel şartlarda pH etkisinin pozitif, deney süresinin ve sıcaklığın ise negatif etkisi olduğu görülmektedir.

### 3.3.2. Kimyasal Yöntemlerle Geri Kazanım: Presipitasyon Deneysel Sonuçları

Presipitasyon çalışmaları 8M NaOH kullanılarak 25 °C sıcaklıkta 50 mL liç solüsyonuyla gerçekleştirilmiştir. Tablo 4'de liç solüsyonundan Zn ve Pb geri kazanımı amacıyla yapılan presipitasyon deney sonuçları verilmiştir. Presipitasyon deneyleri, 2 M HNO<sub>3</sub> ile liç yapılan maden atığı liç solüsyonuna uygulanmıştır. Presipitasyon deneyleri öncesinde numune pH değeri 0,32'dir.

Tablo 4'de görüldüğü üzere, presipitasyon ile farklı pH değerlerinin giderime olan etkisi incelendiğinde, 8 M NaOH ile titrasyon işlemi sonrasında pH değerleri arttıkça çökeltme verimleri artmaktadır.

**Tablo 4.** Liç solüsyonundan Zn ve Pb geri kazanımı amacıyla yapılan presipitasyon deney sonuçları (Baz: 8 M NaOH, Sıcaklık: 20°C, Liç solüsyonu: 50 mL)

Örnek	Sarfiyat (ml)	pH değeri	Geri kazanım (%)	
			Pb	Zn
E1	10	0,6	28,63	13,21
E2	12	1,12	27,86	22,64
E3	12,5	11,85	50,76	18,24
E4	7	12,65	95,80	94,97

Deney sonuçlarından elde edilen verilerde pH 11'den 12'ye arttığında, Pb geri kazanımı %50'den %95'e, Zn geri kazanımıysa %18'den %94'e yükselmiştir. Çalışılan maden atığı liç solüsyonu oldukça yüksek konsantrasyonda Mg, Ca, Fe ve Mn elementlerini de içermektedir. Dolayısıyla bu elementler, Pb ve Zn presipitasyonu için gerekli olan pH aralıklarının belirlenmesinde, safsızlık oluşturarak çökelmeyi inhibe etmiş olabilirler. Bununla birlikte, artan pH değerleri ile beklenen ölçüde Pb ve Zn geri kazanımları elde edilebilmiştir. Literatür çalışmalarında da Pb ve Zn elementinin pH 7-9 aralığında çökelmeye başladığı bilinmekte ve sonuçlar literatür ile uyum göstermektedir [31-33].

## 4. Sonuç

Bu çalışma kapsamında ülkemizde bulunan bir Kurşun-Bakır-Çinko Zenginleştirme Tesisinde oluşan madencilik atıklarında tespit edilen Pb ve Zn ağır metallerinin asidik liç yöntemi ile solüsyona alınması, ardından mikrobiyal selüloz ve presipitasyon yöntemi ile geri kazanılarak, çevreye olan olumsuz etkilerinin önlenmesi hedeflenmiştir.

Temin edilen maden atığı, 4260 mg/kg çinko, 3560 mg/kg kurşun içermektedir. Liç çalışmaları sonucunda en uygun koşulların 2 M HNO<sub>3</sub> ile 40 °C'de,

240 dk. deney süresi olduğunu karar verilmiş ve geri kazanım çalışmalarında kullanılmak üzere liç solüsyonu üretilmiştir. Belirtilen liç şartlarında yaklaşık olarak %73 Pb ve %37 Zn solüsyona alınabilmiştir. Geri kazanım deneylerinin ilk aşamasında 2<sup>4</sup> faktöriyel dizayna göre oluşturulan 4 farklı değişkenin (MS konsantrasyonu, pH, deney süresi ve deney sıcaklığı) 3 farklı seviyede etkisi araştırılarak, Pb ve Zn elementlerine olan etkileri değerlendirilmiştir. Deneysel çalışmalarda MS konsantrasyonu (5, 10, 15 g/L), pH (3, 7, 11), deney süresi (60, 180, 300 dk), sıcaklık (20, 40, 60 °C) olarak seçilmiştir. Sonuçlar tüm elementlerin geri kazanımı üzerine en etkili faktörün pH olduğunu göstermiştir. Artan pH değerleri ile birlikte, elementlerin geri kazanım oranlarının da arttığı görülmüştür. Yüksek pH değerlerinde tüm elementlerin %80-100 oranında geri kazanılması mümkün olmuştur. MS kaynaklı geri kazanımı değerlendirmek amacıyla düşük pH değerlerinde yürütülen sonuçlar değerlendirildiğinde; 5 g/L MS konsantrasyonunda, pH 3'de, 60 dk deney süresi ve 60 °C'de yürütülen deneyde yaklaşık %2 Pb ve %7 Zn geri kazanımı elde edilmiştir. pH 7'de ise 180 dk'da ve 40 °C sıcaklıkta %33 Pb ve %7 Zn geri kazanım gözlenmiştir. Presipitasyon deneylerinde, çökeltilme amacıyla 8M NaOH kullanılmıştır deneysel sonuçlar pH değerleri arttıkça çökeltme verimlerinin arttığını göstermiştir. pH 11'den 12'ye arttırıldığında, Pb geri kazanımının %50'den %95'e, Zn geri kazanımının ise %18'den %94'e yükselmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde presipitasyon ile etkili bir şekilde ağır metal geri kazanımı edilmiştir. Bununla birlikte presipitasyon yönteminin kimyasal kullanımı ve çamur oluşumu gibi dezavantajları mevcuttur. MS ile geri kazanım verimleri daha düşük olarak elde edilmesine rağmen, MS çevre dostu, biyolojik, biyobozunur, kolay elde edilebilen ve nano boyutta çapraz bağlı yapıda bir malzeme olması sebebiyle değer kazanmaktadır.

Elde edilen sonuçlar, Kurşun-Bakır-Çinko Zenginleştirme Tesisleri atık havuzunda biriktirilen atıkların önerilen geri kazanım yöntemleriyle etkili bir şekilde geri kazanılabileceğini göstermektedir. Deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar ümit vericidir. Bu amaçla önerilen geri kazanım yöntemleri farklı sektörlerde oluşan atıklara da uygulanabilir. Böylece atıklardan hem çevreye zararlı elementlerin geri kazanılabilmesi, hem de ekonomik katkı sağlanabilir. Elde edilen sonuçlar neticesinde, elementlerin MS ile geri kazanım verimlerini arttırmak üzere MS'lere yüzey modifikasyonu uygulanabilir veya MS'ün etkisini daha iyi gözlemlemek üzere çalışma pH aralıkları 3-7 aralıklarında seçilebilir.

## Teşekkür

Bu makale Ceyda Üge'nin yüksek lisans tez çalışmasından üretilmiştir.

**Etik Beyanı**

Bu çalışmada, “Yükseköğretim Kurumları Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesi” kapsamında uyulması gerekli tüm kurallara uyulduğunu, bahsi geçen yönergenin “Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiğine Aykırı Eylemler” başlığı altında belirtilen eylemlerden hiçbirinin gerçekleştirilmediğini taahhüt ederiz.

**Kaynakça**

- [1] WWF  
[https://www.wwf.org.tr/calismalarimiz/tatli\\_su](https://www.wwf.org.tr/calismalarimiz/tatli_su)  
(Erişim tarihi 21.04.2022)
- [2] Oyewo, O.A., Elemike, E.E., Onwudiwe, D.C., Onyango, M.S., 2020. Metal oxide-cellulose nanocomposites for the removal of toxic metals and dyes from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules* 164, 2477–2496.
- [3] Olubambi, P.A., Borode, J.O. ve Ndlovu, S. 2006. Sulphuric acid leaching of zinc and copper from Nigerian Complex Sulphide Ore in the presence of hydrogenperoxide. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 106: 765-770.
- [4] Ahmed, I.M., Nayl A.A., Daoud J.A., 2012. Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid. *Journal of Saudi Chemical Society* (in press).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jscs.2012.11.003>
- [5] Basit, S., 2015. Pirinç Atıklarının Liçi ve İyonik Sıvıların Solvent Ekstraksiyonda Kullanımının İncelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, 81s, İstanbul.
- [6] Şahin, M., 2014. Çinko Ekstraksiyon Atığı Döner Filtre Kekinden Yüksek Sıcaklık-Basınç Şartlarında Çinko-Kurşun Kazanımı. Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 106s, Elazığ.
- [7] Zamsow, M.J., Murphy, J.E., 1992. Removal of Metal and Other Cations from Water Using Zeolites. *Separation Science and Technology*, 27(14), 1962–1984.
- [8] Ghirişan, A.L., Drăgan, S., Pop, A., Simihăian, M., & Miclăuş, V., 2007. Heavy metal removal and neutralization of acid mine waste water - kinetic study. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85, 900-905.
- [9] Moosavi-Nasab M, Yousefi A. 2011. Biotechnological production of cellulose by *Gluconacetobacter xylinus* from agricultural waste. *Iran J Biotechnol.*, 9(2) : 94-101.
- [10] Volesky, B., 2001. Detoxification of metal bearing effluents: biosorption for the next century. *Hydrometallurgy* 59, 203–216.
- [11] Dakiky, M., Khamis, M., Manassra, A., Mer'eb, M., 2002. Selective adsorption of chromium (VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents. *Adv. Environ. Res.* 6, 533–540.
- [12] Sciban, M., Klasnja, M., Skrbic, B., 2006a. Modified hardwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *WoodSci. Technol.* 40, 217–227.
- [13] Sciban, M., Klasnja, M., Skrbic, B., 2006b. Modified softwood sawdust as adsorbent of heavy metal ions from water. *J. Hazard. Mater. B* 136, 266–271.
- [14] Sciban, M., Radeti, B., Kevresan, Z., Klasnja, M., 2007. Adsorption of heavy metals from electroplating wastewater by wood sawdust. *Biores. Technol.* 98, 402.
- [15] Razmovski, R., Šćiban, M., 2008. Biosorption of Cr(VI) and Cu(II) by waste tea fungal biomass. *Ecological Engineering* 34, 179–186.
- [16] Vasudevan, P., Padmavathy, V., Tewari, N., Dhingra, S.C.J., 2001. Biosorption of heavy metal ions. *J. Sci. Ind. Res.* 60, 112–120.
- [17] Hossini, H., Rezaee, A., Ayati, B., Mahvi, A.H., 2015. Simultaneous nitrification and denitrification using a polypyrrole/microbial cellulose electrode in a membraneless bio-electrochemical system. *RSC Advances*, 5(89): 72699-72708.
- [18] Son, H.J., Kim, H.G., Kim, K.K., 2003. Increased production of bacterial cellulose by *Acetobacter* sp. V6 in synthetic media under shaking culture conditions. *Bioresour. Technol.*, 86, 215-219.
- [19] Rezaee, A., Derayat, J., Mortazavi, S., Yamini, Y., Jafarzadeh, M., 2005. Removal of mercury from chlor-alkali industry wastewater using *Acetobacter xylinum* cellulose. *Am J Environ Sci.* 1(2) : 102-105.
- [20] Rezaee, A., Godini, H., Bakhtou, H., 2008. Microbial Cellulose as Support Material for the Immobilization of Denitrifying Bacteria. *Environmental Engineering and Management Journal*, 7, No.5, 589–593.  
<http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/>.
- [21] Gupta P., Diwan B., 2017. Bacterial Exopolysaccharide mediated heavy metal removal: A Review on biosynthesis, mechanism and remediation strategies. *Biotechnology Reports.*, 58-71.



- [22] Arundhati Pal., A. K. Paul., 2008. Microbial extracellular polymeric substances: central elements in heavy metal bioremediation Indian J. Microbiol. 48:49-64.
- [23] Cichy, K., Regula, C. and Pajor, G., 2016. Flotation of zinc and lead oxide minerals from Olkusz region calamine ores. E3S Web of Conferences 8, 01042 DOI: 10.1051/e3sconf/20160801042.
- [24] Kurşun, İ., Özdemir, O., Eskibalci, M.F., Terzi, M., 2017. Balıkesir Balya bölgesi kurşun-çinko flotasyon artıklarının karakterizasyonu. ISME2017, 27-29.09.2017, 481-492, Bodrum/Türkiye.
- [25] Turan, M.D., Altundogan, H.S., Tumen, F., 2004. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue, Hydrometallurgy, 75, 169-176.
- [26] Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M. S., Rashchi, F., 2009. Brine leaching of lead-bearing zinc plant residues: Process optimization using orthogonal array design methodology, Hydrometallurgy, 95, 316-324.
- [27] Yurten, M., 2011. Çinko Ekstraksiyon Atığı Döner Filtre Kekinden NaOH Liçi İle Çinko-Kurşun Kazanımı. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 84s, Elazığ.
- [28] Jin, X., Xiang, Z., Liu, Q., Chen, Y., Lu, F., 2017. Polyethyleneimine-bacterial cellulose bioadsorbent for effective removal of copper and lead ions from aqueous solution. Bioresource Technology, 244(1), 844-849.
- [29] Ashtari, P., Pourghahramani, P., 2018. "Hydrometallurgical recycling of cobalt from zinc plants residue", J Mater Cycles Waste Manag., 20, 155-166.
- [30] Statsoft, 2020. <https://www.statsoft.de/en/home> (Erişim Tarihi: 21.04.2020)
- [31] Wang, Li P., Ponou, J., Matsuo, S., Okaya, K., Dodbiba, G., Nazuka, T., Toyohisa, F., 2013. Integrating sulfidization with neutralization treatment for selective recovery of copper and zinc over iron from acid mine drainage. Minerals Engineering, Volume 45, Pages 100-107, ISSN 0892-6875, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.02.011>
- [32] Tang, J., Liu, S., Zheng, C., Hu, H., Ji, X., Hu, J., 2020. Zinc recovery from dilute ammoniacal media using an integrated solvent extraction and electrolysis process. Hydrometallurgy, Volume 198, 105510. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105510>
- [33] Halli, P., Agarwal, V., Partinen, J., Lundström, M., 2020. Recovery of Pb and Zn from a citrate leach liquor of a roasted EAF dust using precipitation and solvent extraction. Separation and Purification Technology, Volume 236, 116264. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116264>