



Investigation of Zn recovery from Balıkesir Balya Pb-Zn ore by hydrometallurgical methods

Tuğba Deniz Tombal^{1*}, İlgin Kurşun²

¹Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, Adana Alparslan Türkeş Science and Technology University, 01250, Adana, Türkiye ²Department of Mining Engineering, Faculty of Engineering, Istanbul University-Cerrahpaşa, 34320, Istanbul, Türkiye

Highlights:

- Characterization of Balıkesir-Balya lead-zinc ore
- Sulfuric acid leaching, hydrochloric acid leaching, and nitric acid leaching of the ore
- Temperature-dependent kinetic analysis studies

Keywords:

- Kinetic analysis
- Sphalerite
- Chemical dissolution

Article Info:

Research Article
Received: 03.10.2022
Accepted: 24.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1183600

Correspondence:

Author: Tuğba Deniz Tombal
e-mail: ttombal@atu.edu.tr
phone: +90 530 160 7613

Graphical/Tabular Abstract

In this study, the recovery of Zn from Balıkesir-Balya Pb-Zn ores by acid leaching method was investigated. H₂SO₄, HCl and HNO₃ were used as solvent reagents in leaching processes. According to the results obtained, optimum conditions were defined for each acid and the most suitable acid for the leaching method was determined considering its dissolution efficiency (Table A). In addition, temperature-dependent kinetic analyzes were performed for all three acids in this study. In this context, in order to determine the kinetic model controlling the total reaction rate, the situations under the chemical controlled model, diffusion controlled model, and film diffusion model were examined separately and appropriate kinetic models were determined for each acid.

Table A. Optimum values and dissolution efficiencies obtained as a result of each acid and each experiment

	Particle size (µm)	Solid ratio (%)	Leaching time (min)	Acid dosage (M)	Pulp temperature (°C)	Dissolution efficiency (%)
H ₂ SO ₄	106	15	120	0.5	50	97.32
HCl	106	25	60	0.5	70	96.38
HNO ₃	75	20	60	1	50	96.06

Purpose: The aim of this study is to investigate the recovery of zinc from lead-zinc ores in Balıkesir province, Balya district, by leaching method, and to determine the appropriate solvent and optimum parameters.

Theory and Methods: The effects of several parameters such as the particle size, solid ratio, leaching time, acid dosage and pulp temperature on dissolution efficiencies of Zn were investigated under different conditions of 75-106-150 µm particle size, 5-10-15-20-25% solid ratio, 30-60-120-180-240 min leaching time, 0.25-0.5-1-2-5 M acid dosage, and 30-40-50-60-70°C leaching temperature. In order to determine the kinetic model controlling the overall reaction rate within the scope of dissolution kinetic analysis, the situations under the chemical controlled model, diffusion controlled model and film diffusion model were examined separately and appropriate kinetic models were determined for each acid. By applying the relevant kinetic models to the results obtained from H₂SO₄, HCl and HNO₃ experiments, the variation of the dissolution rate depending on the temperature was tried to be revealed. For each acid, experiments were carried out under the conditions of -106+75 µm particle size, 1 M acid dosage, 20% solids ratio, 0-30 min leaching time, 50-90 °C pulp temperature and 250 rpm mixing speed.

Results: Optimum results were obtained under the conditions of 75 µm (H₂SO₄ and HNO₃) and 106 µm (HCl) particle size, 15% (H₂SO₄), 25% (HCl) and 20% (HNO₃) solids ratio, 120 min (H₂SO₄) and 60 min (HCl and HNO₃) leaching time, 0.5 M (H₂SO₄ and HCl) and 1M (HNO₃) acid dosage and 50°C (H₂SO₄ and HNO₃) and 70 °C (HCl) pulp temperature. As a result of the experiments carried out under these optimum conditions, 97.32%, 96.38% and 96.06% Zn dissolution efficiencies were obtained, respectively. When the leaching kinetics for the H₂SO₄, HCl and HNO₃ experiments were examined, the dissolution efficiencies obtained at different temperatures were plotted and the apparent rate constants and correlation coefficients were calculated from the slope of the lines obtained. When these values were examined, it was seen that the dissolution of Zn complied with the diffusion-controlled model in the Shrinking Core Model in all three acid medias. Activation energies were calculated from the slope of the Arrhenius plot line as 3.615 kJ/mol for H₂SO₄, 4.811 kJ/mol for HCl and 4.736 kJ/mol for HNO₃.

Conclusion: Chemical enrichment studies carried out in this study showed that more scientific research can be done on the recovery of zinc contents with known ore processing methods in Balıkesir Balya lead-zinc ore samples, and new methods can be tried.



Balıkesir Balya Pb-Zn cevherinden hidrometalurjik yöntemlerle Zn kazanımının araştırılması

Tuğba Deniz Tombal^{1*}, İlgin Kuşun²

¹Adana Alparslan Türkeş Bilim ve Teknoloji Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 01250, Adana, Türkiye

²İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, 34320, İstanbul, Türkiye

ÖNEÇIKANLAR

- Balıkesir-Balya kurşun-çinko cevherinin karakterizasyonu
- Cevherin sülfürik asit liçi, hidroklorik asit liçi ve nitrik asit liçi
- Sıcaklığa bağlı kinetik analiz çalışmaları

Makale Bilgileri

Araştırma Makalesi

Geliş: 03.10.2022

Kabul: 24.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1183600

Anahtar Kelimeler:

Kinetik analiz,
sfalerit,
kimyasal çözündürme

ÖZ

Bu çalışmada Balıkesir-Balya Pb-Zn cevherlerinden Zn'nin asit liçi yöntemi ile kazanımı araştırılmıştır. H₂SO₄, HCl ve HNO₃ ile gerçekleştirilen kimyasal çözündürme deneylerinde; 75-106-150 µm tane boyutu, %5-10-15-20-25 katı oranı, 30-60-120-180-240 dk liç süresi, 0,25-0,5-1-2-5 M asit dozajı ve 30-40-50-60-70°C pülp sıcaklığı parametreleri denenmiştir. 75 µm (H₂SO₄ ve HNO₃) ve 106 µm (HCl) tane boyutu, %15 (H₂SO₄), %25 (HCl) ve %20 (HNO₃) katı oranı, 120 dk (H₂SO₄) ve 60 dk (HCl ve HNO₃) liç süresi, 0,5 M (H₂SO₄ ve HCl) ve 1M (HNO₃) asit dozajı ve 50°C (H₂SO₄ ve HNO₃) ve 70°C (HCl) pülp sıcaklığı koşullarında optimum sonuçlarda sırasıyla %97,32, %96,38 ve %96,06 Zn çözünme verimleri elde edilmiştir. Ayrıca her üç asit için de sıcaklığa bağlı kinetik analizler gerçekleştirilmiştir. Her asit için -106+75 µm tane boyutu, 1 M asit dozajı, %20 katı oranı, 0-30 dk liç süresi, 50-90°C pülp sıcaklığı, 250 dev/dk karıştırma hızı koşullarında deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözünme verimleri grafiklendirilerek elde edilen doğruların eğiminden görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları hesaplanmıştır. Zn çözünmesinin her üç asit ortamında da Küçülen Çekirdek Modeli'nde difüzyon kontrollü modele uyduğu görülmüştür. Arrhenius grafiği doğrusunun eğiminden aktivasyon enerjileri H₂SO₄ için 3,615 kJ/mol, HCl için 4,811 kJ/mol ve HNO₃ için de 4,736 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Investigation of Zn recovery from Balıkesir Balya Pb-Zn ore by hydrometallurgical methods

HIGHLIGHTS

- Characterization of Balıkesir-Balya lead-zinc ore
- Sulfuric acid leaching, hydrochloric acid leaching, and nitric acid leaching of the ore
- Temperature-dependent kinetic analysis studies

Article Info

Research Article

Received: 03.10.2022

Accepted: 24.08.2023

DOI:

10.17341/gazimmfd.1183600

Keywords:

Kinetik analiz,
sphalerite,
chemical dissolution

ABSTRACT

In this study, the recovery of Zn from Balıkesir-Balya Pb-Zn ores by acid leaching method was investigated. In experiments with H₂SO₄, HCl and HNO₃, 75-106-150 µm particle size, 5-10-15-20-25% solids ratio, 30-60-120-180-240 min leaching time, 0.25-0.5-1-2-5 M acid dosage and 30-40-50-60-70°C pulp temperature parameters were tested. Zn dissolution efficiencies of 97.32%, 96.38% and 96.06% were obtained at optimum results under 75 µm (H₂SO₄ and HNO₃) and 106 µm (HCl) particle size, 15% (H₂SO₄), 25% (HCl) and 20% (HNO₃) solids ratio, 120 min (H₂SO₄) and 60 min (HCl and HNO₃) leaching time, 0.5 M (H₂SO₄ and HCl) and 1M (HNO₃) acid dosage and 50°C (H₂SO₄ and HNO₃) and 70°C (HCl) pulp temperature conditions, respectively. Kinetic analyses were carried out with all three acids under the conditions of -106+75 µm particle size, 1 M acid dosage, 20% solid ratio, 0-30 min leaching time, 50-90°C pulp temperature and 250 rpm stirring speed. According to the calculated apparent rate constants and correlation coefficients, it was observed that all three acid media complied with the diffusion-controlled model in the Shrinking Core Model. Activation energies were calculated as 3.615 kJ/mol for H₂SO₄, 4.811 kJ/mol for HCl, and 4.736 kJ/mol for HNO₃.

*Sorumlu Yazar/Yazarlar / Corresponding Author/Authors : *ttombal@atu.edu.tr, ilginkur@iuc.edu.tr / Tel: +90 530 160 7613

1. Giriş (Introduction)

Genellikle kalkopirit (CuFeS_2), galen (PbS) ve pirit (FeS_2) gibi diğer metal sülfür mineralleri ile birlikte bulunan ve ticari olarak çinkonun üretildiği başlıca kaynak olan sfalerit (ZnS) [1-3], çinko üretiminin yaklaşık %95'ini karşılamakta ve dünyanın birçok yerinde metamorfik, magmatik ve tortul kayalarda sıklıkla bulunmaktadır [4-5]. Diğer çinko kaynakları arasında oksit-karbonat cevherleri, çinko külü, çinko cürufu, elektrik ark fırınının baca tozları, liç kalıntıları vb. gibi farklı ikincil kaynaklar bulunmaktadır [6].

Galen (PbS), kalkopirit (CuFeS_2) ve pirit (FeS_2) gibi sülfürlü mineraller birbirinden genellikle flotasyon yöntemiyle ayrılarak farklı konsantrelerde toplanmaktadır [7]. Sfalerit konsantreleri yaklaşık olarak %50 Zn içermektedir [3]. Flotasyonla kolayca konsantre edilebilen sfalerit cevherlerinin azalan rezervlerinin zorluğuyla yüzleşmek, sülfür dioksitin tahliyesinde karşılaşılan güçlükler ve çinko metalurjisindeki yeni gelişmeler çinkonun hidrometalurjik yöntemlerle kazanımını daha çekici hale getirmeye başlamıştır [7-9]. Dünya çapındaki yüksek tenörlü cevher rezervleri tükenmeye devam ederken, hidrometalurjik yol, özellikle küçük ölçekli üretim ve pirometalurji tarafından kabul edilmeyen uzak metal kaynakları, sülfürlü cevherler ve konsantreler için pirometalurjik işlemlere bir alternatif olmuştur [5]. Bir sülfür konsantrinden bir baz metalin ekstraksiyonu için hidrometalurjik prosesler, katalitik sülfatlama, kavurma, liç, solvent ekstraksiyonu ve seçimli dekapaj işleminden oluşmaktadır [10]. Çinkonun sfalerit konsantrelerinden geri kazanılması için geleneksel yöntem kavurma, liç, çöktürme, saflaştırma ve elektrolizi içermektedir [11]. Çinko endüstrisi, neredeyse bir asırdır hidrometalurjik gelişmelerin ön saflarında yer almaktadır. 1980'lerde basınç liçinin gelişimi ve 1990'larda çinko-sülfür konsantrelerinin işlenmesi için atmosferik liçin gelişimi, kavurma kapasitesinde bir artış olmaksızın bir dizi çinko-rafineri genişlemesi ile sonuçlanmıştır [12]. Dünyadaki toplam çinkonun %80'i geleneksel çinko hidrometalurji prosesi ile üretilmektedir [13].

Cevherlerin sulu çözeltilerde çözünmesi fiziksel, kimyasal veya elektrokimyasal bir süreç olabilir. Mineralin kristal yapısı, bölünme durumu, kusurlu yapısı ve diğer faktörler çözünmede önemli rol oynamaktadır [14]. Bu nedenle sfaleritin hidrometalurjik yöntemlerle kazanımı hususunda çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların bir kısmında farklı liç yöntemleri denenmiş [15-19], bir kısmında da liç kinetiği çalışılmıştır [20-21]. Bazı çalışmalarda atıklardan çinko eldesi çalışılmış [22-23], bir çalışmada da alkali liçi denenmiştir [24]. Bu çalışmanın amacı ise Balıkesir-Balya Pb-Zn cevherinin olduğu şekli ile çözünme mekanizmasının incelenerek Zn içeriklerinin yüksek verimle kazanılmasıdır. Liç işlemlerinde çözücü reaktif olarak H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre her asit için optimum koşullar tanımlanmış ve çözünme verimlerine göre liç yöntemi için en uygun olan asit belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada her üç asit için de sıcaklığa bağlı kinetik analizler gerçekleştirilmiştir. Bu kapsamda toplam reaksiyon hızını kontrol eden kinetik modelin belirlenmesi için kimyasal kontrollü model, difüzyon kontrollü model ve film difüzyon modeli altındaki durumlar ayrı ayrı incelenmiş ve her asit için uygun kinetik modeller belirlenmiştir. Elde edilen bulguların ileride yapılacak olan çalışmalara ışık tutması beklenmektedir.

Tablo 2. Tüvenan Zn numunesine ait ICP-OES analizi sonucu (ICP-OES analysis result of the Zn sample)

Bileşen	As	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	Zn
İçerik (ppm)	685	152	20	1121	>50000	2759	12	17	14108	173	<10	21356

2. Deneysel Metot (Experimental Method)

2.1. Malzeme (Material)

Balıkesir ili Balya ilçesinde bulunan ve Esan Eczacıbaşı A.Ş. Balya Kurşun-Çinko işletmesinden temsili örnekler alınarak liç deneylerinde kullanılmak üzere hazırlanmıştır. Deneylere esas numuneler tesisin ikincil kırıcı çıkış bandından numune kesici aparat ile bandın tüm kesiti taranarak temsili olarak alınmış olup, alınan yaklaşık 100 kg ağırlığındaki temsili numuneler konileme-dörtleme ve numune bölme yöntemleri kullanılarak yine temsili olarak azaltılmıştır. Boyut küçültme işlemleri çeneli kırıcı kullanılarak kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Çeneli kırıcı ile 2 mm altına ufalanan numuneler bilyalı değirmen-elek kapalı devre sistemi kullanılarak liç deneyleri için uygun boyutlara öğütülmüştür. Elementer analizler ve yoğunluk deneylerine numune hazırlama işlemleri için ise agat öğütücü kullanılmıştır. Numunenin nem içeriğinin belirlenmesi amacıyla, Memmert marka Uf450 model etüvde 105°C 'de nem analizi gerçekleştirilmiştir. Yoğunluk deneylerinde piknometre yöntemi kullanılmış olup, deneyler 50 ml hacimli piknometrelerde distile su kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda hesaplanan nem ve yoğunluk değerleri Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Zn numunesinin nem ve yoğunluk değerleri (Moisture and density values of Zn sample)

Analiz Adı	Analiz Sonucu	Standart
Nem değeri (%)	0,069	ASTM
Yoğunluk (gr/cm^3)	4,89	ASTM

Numunenin tane boyutu analizi sonuçlarına göre numunenin d_{50} ve d_{80} boyutları sırasıyla 1,4 mm ve 3,55 mm olarak bulunmuştur. ICP-OES analizleri sonucunda numunenin %2,14 Zn içerdiği belirlenmiştir (Tablo 2).

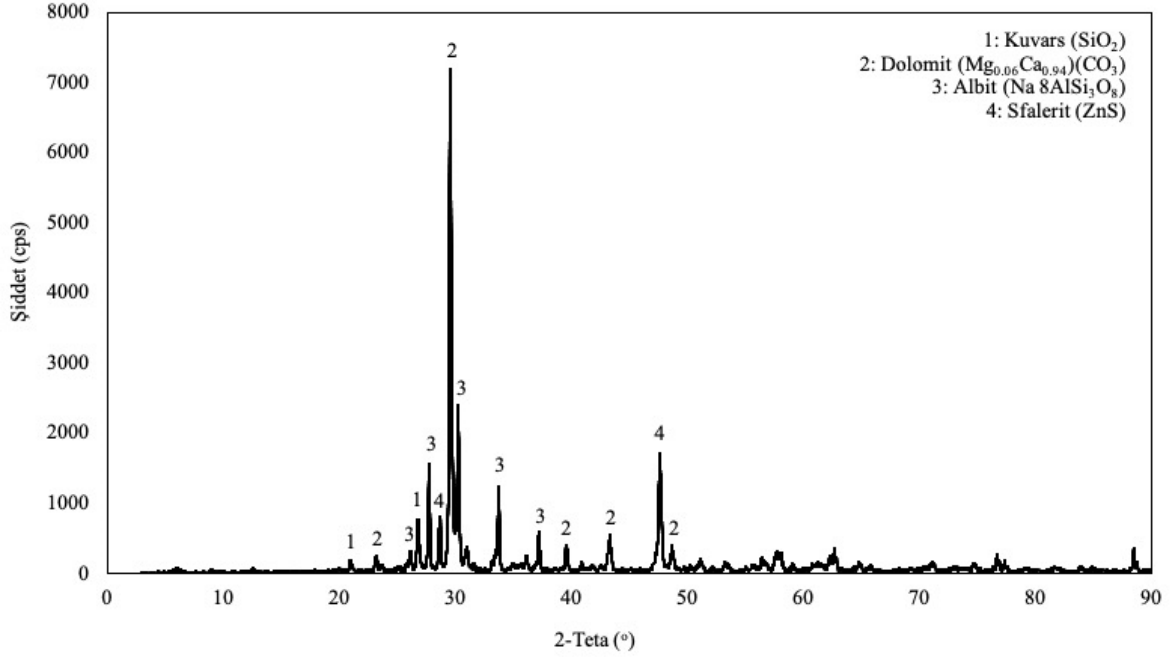
Mineralojik çalışmalar kapsamında ilk olarak X-Ray Diffraction (XRD) analizleri yapılmış ve numunenin kuvars, dolomit, albit ve sfalerit içerdiği görülmüştür (Şekil 1).

Numunenin parlak kesit fotoğrafları (Şekil 2) incelendiğinde numunede cevher mineralleri olarak sfalerit (ZnS), düşük miktarlarda galen (PbS) ve eser miktarda pirit (FeS_2) gözlemlenmiştir. Galen oluşumları çatlaklı formda, özşekilsiz, izotropik olarak görülmektedir. Gang mineralleri olarak anizotropik şekilde, yan kayacı temsil edecek formda kireçtaşı gözlenmektedir. Kireçtaşı haricinde küçük psedömorflar şeklinde, gang içerisinde kapanım olarak demir sülfürler de görülmektedir.

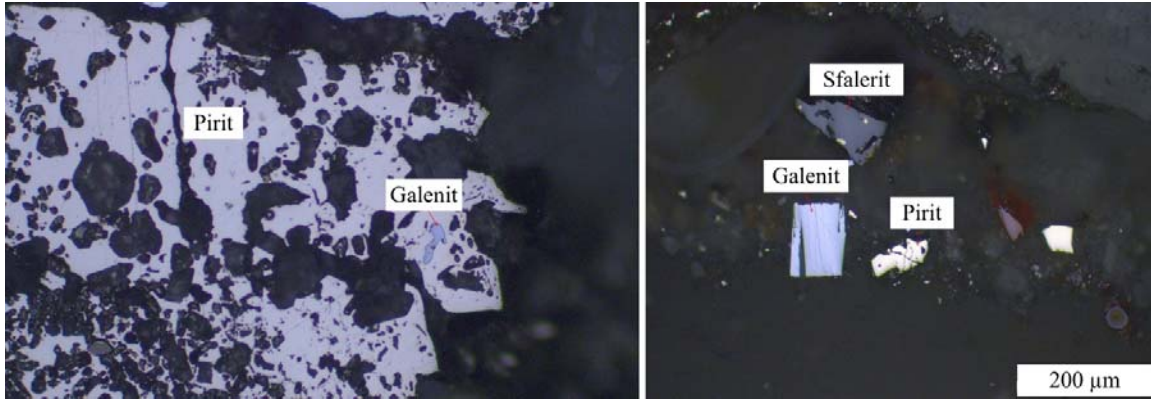
EDS analizlerinin sonuçları incelendiğinde 1. fotoğraf için ortalama %9,55 Zn, 2. fotoğraf için %6,64 Zn, 3. fotoğraf için %13,58 Zn ve 4. fotoğraf için %8,04 Zn içeriği tespit edilmiştir. Numunenin sülfür ve kalsiyum oranının yüksek olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3).

2.2. Metot (Method)

Bu çalışmada, Balıkesir Balya Pb-Zn cevherlerinden H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 liç proseslerinin Zn kazanımında çözünme verimine etkisi araştırılmıştır. pH değerleri deneyler sırasında periyodik olarak kontrol edilmiş olup, $\pm 0,1$ oranında bir değişim gözlemlenmiştir. Liç



Şekil 1. Numunenin XRD kırınım deseni (XRD diffraction pattern of the sample)



Şekil 2. Numunenin parlak kesit fotoğrafları (Polish section photos of the sample)

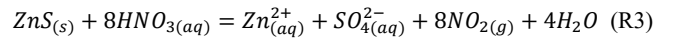
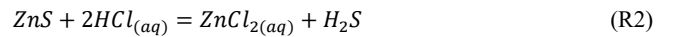
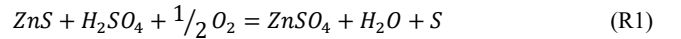
işlemlerinde %98 saflıkta H_2SO_4 (Sigma-Aldrich), %37 saflıkta HCl (Sigma-Aldrich) ve %55 saflıkta HNO_3 (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. Liç işlemleri sonrası katı-sıvı ayrımı Whatman (4 µm) filtre kağıtları kullanılarak yapılmıştır. Katı-sıvı ayrımı sonrası elde edilen liç artığı, %1 asit çözeltisi ile 2 aşamada yıkanmış, ardından Zn içerikleri ICP-MS yöntemiyle analiz edilmiştir. Verim hesabı katı numuneler baz alınarak yapılmıştır [25]. Çözünme verimi aşağıdaki formüle (Eş. 1) göre hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Verim} = \frac{\text{Tüvenanda Zn} - \text{Artıkta Zn}}{\text{Tüvenanda Zn}} * 100 \quad (1)$$

Liç deneylerinde çözücü konsantrasyonu, pülp sıcaklığı, katı oranı, çözünme süresi ve tane boyutu parametrelerinin numunenin çözünmesi üzerindeki etkileri incelenerek, her bir parametre için optimum değerler belirlenmiştir. Deneylerde incelenen parametre aralıkları Tablo 3'te verilmiştir.

Bu çalışmanın amacı cevherin olduğu şekli ile çözünme mekanizmasının incelenmesi olduğu için, karbonat ve sülfürler mevcut olmasına rağmen cevhere kavurma ve kalsinasyon gibi pirometalurjik işlemler uygulanmamıştır. Liç işlemleri esnasında

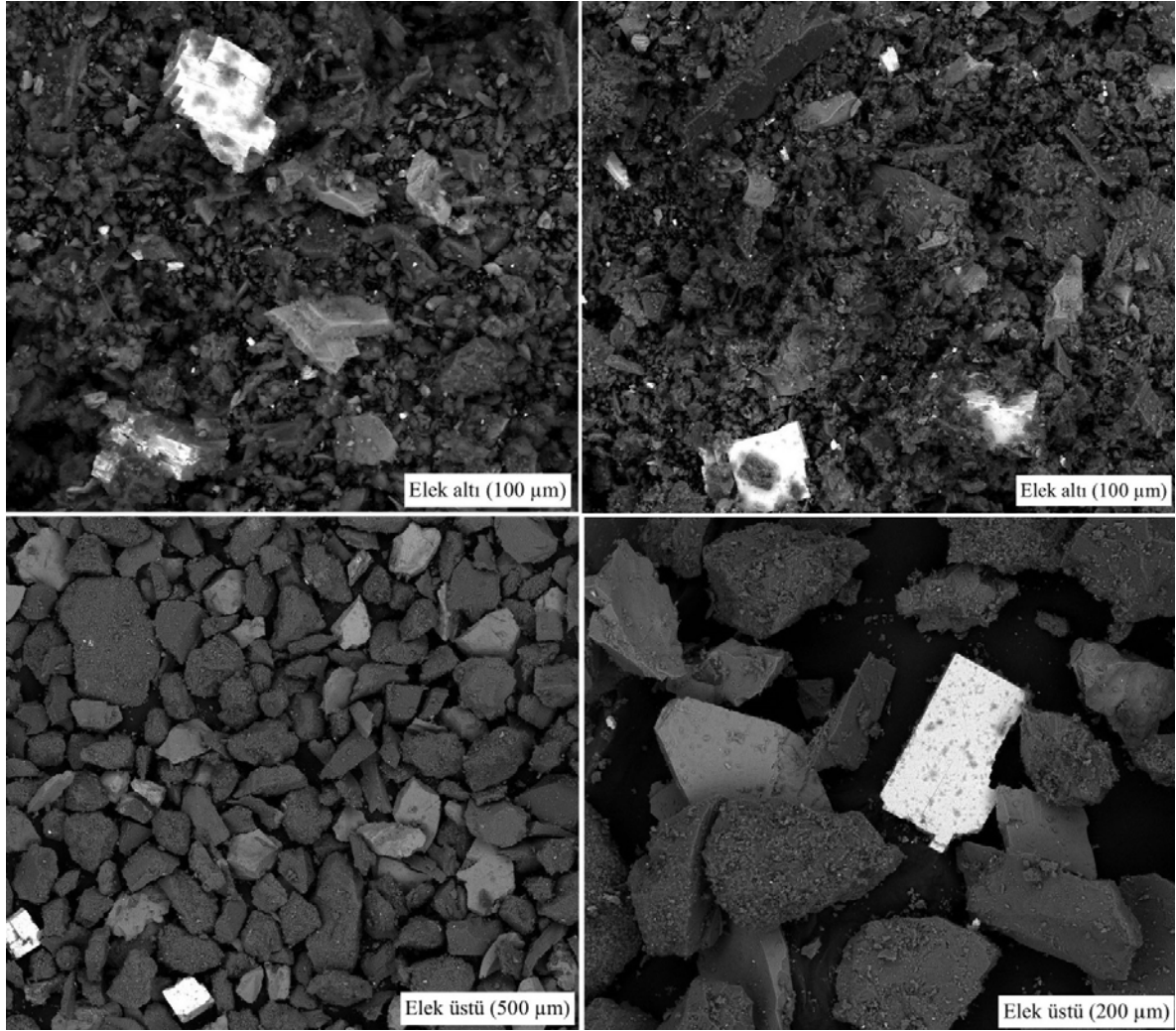
aşağıdaki reaksiyonların ((R1), (R2), (R3)) olduğu düşünülmektedir [3, 14, 26]:



Tablo 3. Deneysel çalışmalara ait parametreler (Parameters of experimental studies)

Deney	Parametreler
Tane boyutu (µm) (d_{100})	75, 106, 150
Katı oranı (%)	5, 10, 15, 20, 25
Liç süresi (dk)	30, 60, 90, 120, 180, 240
Asit dozajı (M)	0,25, 0,5, 1, 2, 5
Pülp sıcaklığı (°C)	30, 40, 50, 60, 70

Çözünme kinetiği analizleri kapsamında gerçekleştirilmiş olan deneylerde genel reaksiyon hızını kontrol eden kinetik modelin



Şekil 3. EDS analizine tabi tutulan numunenin SEM fotoğrafları (SEM photographs of the sample subjected to EDS analysis)

belirlenmesi amacıyla kimyasal kontrollü model, difüzyon kontrollü model ve film difüzyonu modeli altında olduğu durumlar ayrı ayrı irdelenerek, her bir asit için uygun kinetik modeller belirlenmiştir. H₂SO₄, HCl ve HNO₃ deneylerinden elde edilmiş olan sonuçlara ilgili kinetik modeller uygulanarak çözünme hızının sıcaklığa bağlı olarak değişimi ortaya konmaya çalışılmıştır. Kinetik analizler kapsamında gerçekleştirilen deneylerde 5 dakikalık periyotlarda pülp içerisinde 1 ml'lik alikotlar alınmış ve 49 ml saf su ile seyreltilerek Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (Perkin Elmer-PinAacle 900H) cihazı ile analize tabi tutulmuştur. Analizler her bir deney için iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş olup, analiz sonucu olarak ortalama değerler kullanılmıştır.

Söz konusu asit ortamlarında farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen liç deneyleri sonucunda çözünme işleminin hangi çözünme modeline uygun olduğunu tespit etmek amacıyla aşağıdaki denklemler (Eş. 2, Eş. 3, Eş. 4) kullanılmıştır:

$$kt = 1 - (1 - x)^{\frac{1}{3}} \text{ (kimyasal model)} \quad (2)$$

$$kt = 1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} \text{ (difüzyon model)} \quad (3)$$

$$kt = 1 - (1 - x)^{\frac{2}{3}} \text{ (film difüzyon modeli)} \quad (4)$$

Elde edilen korelasyon katsayılarına göre kinetik modeller belirlenmiştir. Söz konusu kinetik modellere ait görünür hız sabiti değerlerinin doğal logaritması alınmış ve 1/T değerlerine oranlayarak grafiklendirilmiştir. Grafikteki doğrunun eğimi $-E_a/R$ 'ye eşit olduğu için, bu değerden yola çıkılarak liç prosesinin aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

3. Sonuçlar ve Tartışmalar (Results and Discussions)

3.1. Tane boyutunun etkisi (Effect of particle size)

Genel olarak metallerin ekstraksiyon hızı tane boyutunun azalmasıyla artmaktadır ve liç hızı ile tane boyutunun karşılıklı değerleri arasında doğrusal bir ilişki vardır [27]. Bu nedenle tane boyutunun Zn çözünme verimi üzerinde etkisini araştırmak önem teşkil etmektedir. Tane boyutunun etkisinin araştırıldığı deneyler %20 katı oranı, 120 dk liç süresi, 1 M asit dozajı, 25°C pülp sıcaklığı ve 250 rpm karıştırma hızı koşullarında gerçekleştirilmiştir. H₂SO₄, HCl ve HNO₃ ile yapılan liç deneyleri için tane boyutunun Zn'nin çözünme verimlerine olan etkisi Şekil 4'te verilmiştir.

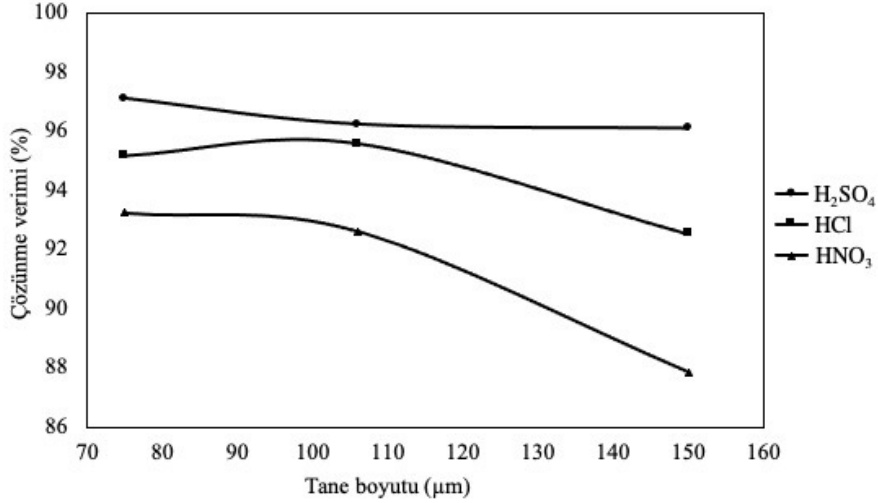
En yüksek Zn çözünme verimleri H₂SO₄, HCl ve HNO₃ deneyleri için sırasıyla %97,12, %95,59 ve %93,24 olup, sırasıyla 75 µm, 106 µm ve 75 µm tane boyutundaki numunelerle elde edilmiştir. Sonuç olarak

HCl ve HNO₃ deneyleri için optimum tane boyutları olarak en yüksek çözünme verimlerinin elde edildiği tane boyutları seçilmiştir. H₂SO₄ deneyi için 75 µm tane boyutuyla gerçekleştirilen deneyden elde edilen çözünme verimiyle arasında önemli bir fark olmadığı için optimum tane boyutu olarak 106 µm seçilmiştir. Taneler azalan boyutla birlikte hem daha fazla yüzey alanına ve hem de daha az hacme sahip olduğundan, tane boyutu ile çözünme verimliliği arasında doğrudan bir korelasyon vardır. Daha büyük bir yüzey alanı/hacim oranı, liç işleminin mineralle temas etmek için daha fazla potansiyele sahip olduğu anlamına geldiğinden, tane boyutu azaldıkça çözünme verimliliği artmaktadır [28].

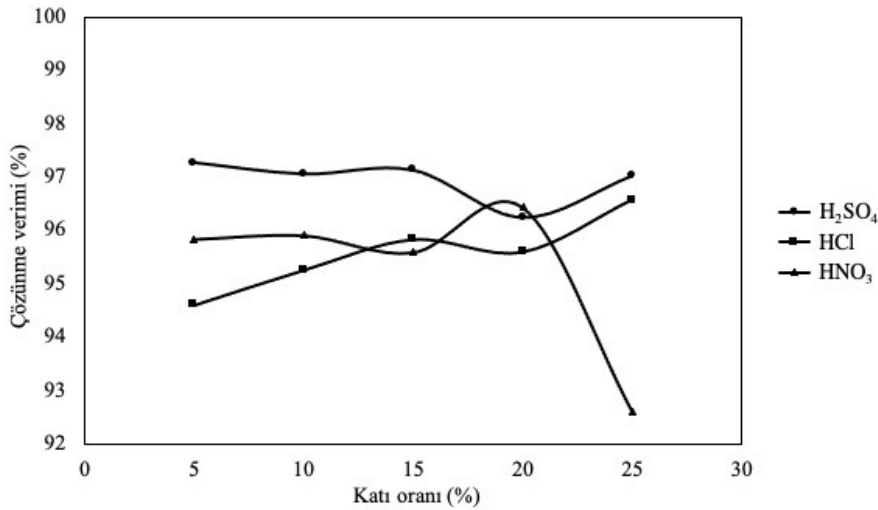
3.2. Katı oranının etkisi (Effect of solid ratio)

Katı/sıvı oranını azaltmanın tipik etkisi, daha düşük bir metal geri kazanımı ile sonuçlanan daha yavaş bir liç hızıdır. Bu eğilim esas olarak çözücü miktarı başına katı miktarındaki artış, daha yüksek viskozite, difüzyon katsayısındaki düşüş, konveksiyondaki ve difüzyondaki zorluk nedeniyle oluşmaktadır [29]. Bu çalışmada, optimum koşullarda yüksek çözünme verimleri ile çinkonun geri kazanılması amaçlandığından, %5-25 katı oranlarında deneyler yapılmıştır. Elbette endüstriyel koşullar göz önüne alındığında %5 ve

%10 gibi katı oranlarının çok ekonomik olamayacağı aşikardır. Ancak deneyler arasındaki korelasyonun daha net görülebilmesi için bu deneylerin de yapılması uygun görülmüştür. Katı oranının etkisinin araştırıldığı deneyler 106 µm (H₂SO₄ ve HCl için) ve 75 µm (HNO₃ için) tane boyutları, 120 dk liç süresi, 1 M asit dozajı, 25°C pülp sıcaklığı ve 250 rpm karıştırma hızı koşullarında gerçekleştirilmiştir. H₂SO₄, HCl ve HNO₃ ile yapılan liç deneyleri için katı oranının Zn'nin çözünme verimlerine olan etkisi Şekil 5'de verilmiştir. En yüksek Zn çözünme verimleri H₂SO₄, HCl ve HNO₃ deneyleri için sırasıyla %97,27, %96,56 ve %96,44 olup, sırasıyla %5, %25 ve %20 katı oranlarında yapılan deneylerden elde edilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar incelendiğinde, H₂SO₄ deneyi için %5 ve %15 katı oranlarında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar arasında önemli bir fark görülmediğinden ve %5 katı oranı ekonomik bir oran olmadığından optimum katı oranı %15 olarak seçilmiştir. HCl ve HNO₃ deneylerinde de en yüksek verimlerin elde edildiği %25 ve %20 katı oranları optimum değer olarak belirlenmiştir. Katı oranındaki artışa paralel olarak çözünme verimlerinde gözlenen artışın nedeni, deneylerde katı faz miktarı ve reaktif miktarının sabit tutulması; buna bağlı olarak çözelti konsantrasyonunun nispeten artmasıdır. Bununla birlikte, HNO₃ deneyi için, %20'den sonra karıştırma ve difüzyon ile ilgili olası zorlukları da beraberinde getirdiğinden, bu sonuçlar



Şekil 4. Zn çözünme veriminin tane boyutuna bağlı değişim grafiği (Variation graph of Zn dissolution efficiency depending on particle size)



Şekil 5. Zn çözünme veriminin katı oranına bağlı değişim grafiği (Variation graph of Zn dissolution efficiency depending on solid ratio)

doğrultusunda, belirli bir değerden sonra katı oranı artışının çözünme verimliliği üzerinde olumlu bir etkisi gözlemlenmemiştir.

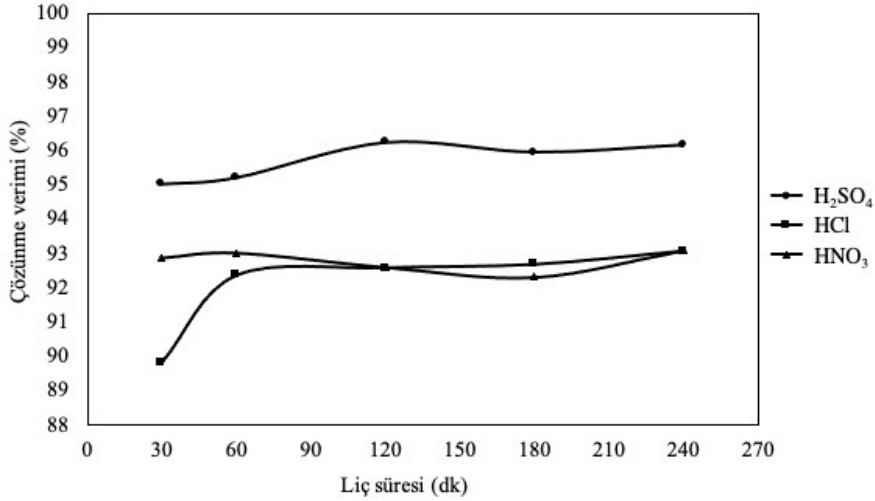
3.3. Liç süresinin etkisi (Effect of leaching time)

Bazı liç işlemlerinde, kontrol mekanizması liç süresi boyunca değişkenlik gösterebilmektedir. Bu değişikliğin belirlenmesi, liç hızı üzerinde etkili olan parametrelerin yanlış yorumlanması ve deneysel verilerin uygun modele uymayabileceği ihtimallerinden dolayı önemlidir [29]. Bu nedenle bu çalışmada, liç süresinin Zn çözünme verimine etkisi de araştırılmıştır. Liç süresinin etkisinin araştırıldığı deneyler 106 µm (H₂SO₄ ve HCl için) ve 75 µm (HNO₃ için) tane boyutları, %15 (H₂SO₄ için), %25 (HCl için) ve %20 (HNO₃ için) katı oranları, 30-240 dk liç süresi, 1 M asit dozajı, 25°C pülp sıcaklığı ve 250 rpm karıştırma hızı koşullarında gerçekleştirilmiştir. H₂SO₄, HCl ve HNO₃ ile yapılan liç deneyleri için liç süresinin Zn'nin çözünme verimlerine olan etkisi Şekil 6'da verilmiştir. En yüksek Zn çözünme verimleri H₂SO₄, HCl ve HNO₃ deneyleri için sırasıyla % 96,25, %92,69 ve % 93,09 olup, 120 dk, 180 dk ve 240 dk liç sürelerinde yapılan deneylerden elde edilmiştir. H₂SO₄ deneyi için optimum liç süresi, en yüksek çözünme veriminin de elde edildiği 120 dk olarak belirlenmiştir. HCl ve HNO₃ deneyleri için, elde edilen en yüksek

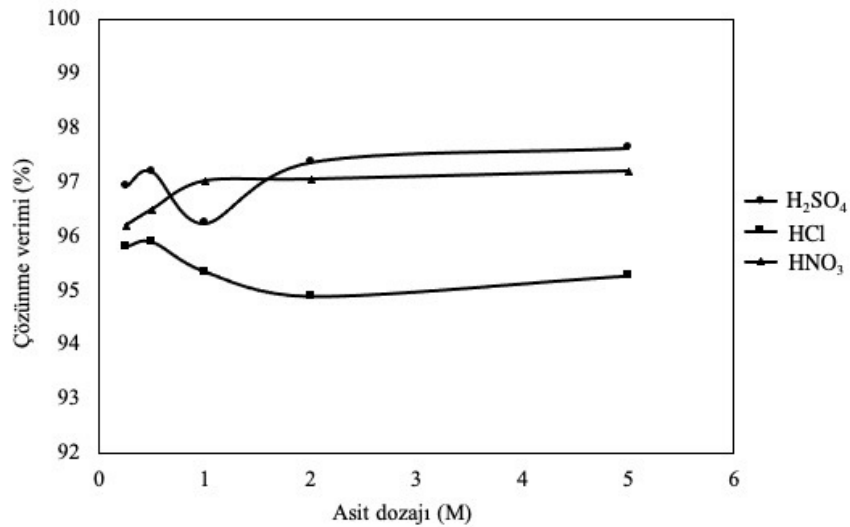
çözünme verimleriyle aralarında tolere edilebilir bir fark olduğundan ve liç süresinin beklenenden uzun sürmesi endüstriyel bazda ekonomik olmayacağından ötürü tercih edilmeyeceği için, HCl ve HNO₃ deneyleri için optimum liç süresi 60 dk olarak belirlenmiştir. Liç süresi, çözücünün mineral ile çözünme reaksiyonu olasılığını arttırdığı ve uzun reaksiyonların tamamlanmasını sağladığı için önemli bir parametredir. Üç deneyin sonuçlarından, zaman faktörünün belirli bir noktadan sonra çözünme verimleri üzerinde büyük ölçüde bir etkiye sahip olmadığı görülmektedir.

3.4. Asit dozajının etkisi (Effect of acid dosage)

Dixon vd. 2008 yılında yapmış oldukları çalışmalarında [30] sadece stokiyometrik miktarda asit gerektiğini ve asit konsantrasyonundaki daha fazla artışın liç üzerinde çok az etkisi olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada optimum asit dozajını belirleyebilmek adına 106 µm (H₂SO₄ ve HCl için) ve 75 µm (HNO₃ için) tane boyutları, %15 (H₂SO₄ için), %25 (HCl için) ve %20 (HNO₃ için) katı oranları, 120 dk (H₂SO₄ için) ve 60 dk (HCl ve HNO₃ için) liç süresi, 1 M asit dozajı, 25°C pülp sıcaklığı ve 250 rpm karıştırma hızı koşullarında deneyler yapılmıştır. H₂SO₄, HCl ve HNO₃ ile yapılan liç deneyleri için asit dozajının Zn'nin çözünme verimlerine olan etkisi Şekil 7'de



Şekil 6. Zn çözünme veriminin liç süresine bağlı değişim grafiği (Variation graph of Zn dissolution efficiency depending on leaching time)



Şekil 7. Zn çözünme veriminin asit dozajına bağlı değişim grafiği (Variation graph of Zn dissolution efficiency depending on acid dosage)

verilmiştir. En yüksek Zn çözünme verimleri H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 deneyleri için sırasıyla % 97,63, % 95,90 ve % 97,21 olup, 5 M, 0,5 M ve 5 M asit dozajlarında yapılan deneylerden elde edilmiştir. HCl deneyi için optimum asit dozajı, en yüksek çözünme veriminin de elde edildiği 0,5 M olarak belirlenmiştir. H_2SO_4 ve HNO_3 deneyleri için, hem çözünme verimleri arasında önemli bir fark görülmediğinden, hem de asit dozajının miktarının belirlenmesinde çevresel ve ekonomik faktörler de göz ardı edilemeyeceğinden, optimum asit dozajları sırasıyla 0,5 M ve 1 M olarak belirlenmiştir.

Literatür incelendiğinde, çözücü konsantrasyonundaki artışla birlikte çinko çözünme veriminin arttığı görülmüştür. Çözücü reaktiviteleri açısından, H_2SO_4 'ün reaktivitesinin HCl ve HNO_3 'ün reaktivitelerinden daha yüksek olduğu ve bunun çözücüdeki proton ve anyon konsantrasyonundan kaynaklı olduğu belirtilmiştir. Bu çalışma kapsamında yapılmış olan deney sonuçları da bu bilgiyi doğrulamaktadır.

3.5. Pülp sıcaklığının etkisi (Effect of pulp temperature)

Kimyasal olarak kontrol edilen prosesler için, sıcaklığı sadece birkaç derece artırarak liç hızı artırılabilir [31]. Bu nedenle liç prosesleri büyük ölçüde sıcaklığa bağlıdır [31]. Pülp sıcaklığı, çözünme verimini etkileyen önemli parametrelerden biridir. Bu çalışmada optimum pülp sıcaklığını belirleyebilmek adına 106 µm (H_2SO_4 ve HCl için) ve 75 µm (HNO_3 için) tane boyutları, %15 (H_2SO_4 için), %25 (HCl için) ve %20 (HNO_3 için) katı oranları, 120 dk (H_2SO_4 için) ve 60 dk (HCl ve HNO_3 için) liç süreleri, 0,5 M (H_2SO_4 ve HCl için) ve 1 M (HNO_3 için) asit dozajları, 30-70°C pülp sıcaklığı ve 250 rpm karıştırma hızı koşullarında deneyler yapılmıştır. H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 ile yapılan liç deneyleri için pülp sıcaklığının Zn'nin çözünme verimlerine olan etkisi Şekil 8'de verilmiştir.

En yüksek Zn çözünme verimleri H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 deneyleri için sırasıyla % 97,32, % 96,38 ve % 96,06 olup, 50°C, 70°C ve 50°C pülp sıcaklıklarında yapılan deneylerden elde edilmiştir. Her üç asitle yapılan deneyler için optimum pülp sıcaklıkları, en yüksek verimin elde edildiği değerler olarak belirlenmiştir. Sıcaklık çözünme reaksiyonlarında gerekli olan aktivasyon enerjisini sağladığından, sıcak çözeltiler daha fazla iyon bulundurma kapasitesine sahip olmaktadır. Bu nedenle sıcak çözeltiler daha fazla çözme reaktivitesine sahiptir. HCl deneyinde çözünme verimleri sıcaklıkla nispeten orantılı olarak artış göstermiştir. H_2SO_4 deneyinde ise çözünme verimi 50°C'ye kadar artmış, bu değerden sonra nispeten

azalma eğilimine girmiştir. HNO_3 deneyinde ise 70°C'de çözünme veriminde önemli bir düşüş görülmüştür. Bunun nedeni olarak reaksiyona girmemiş yüzeylerin azalmaya başlaması ve tane yüzeylerinde ürün tabakasının oluşması gösterilebilir.

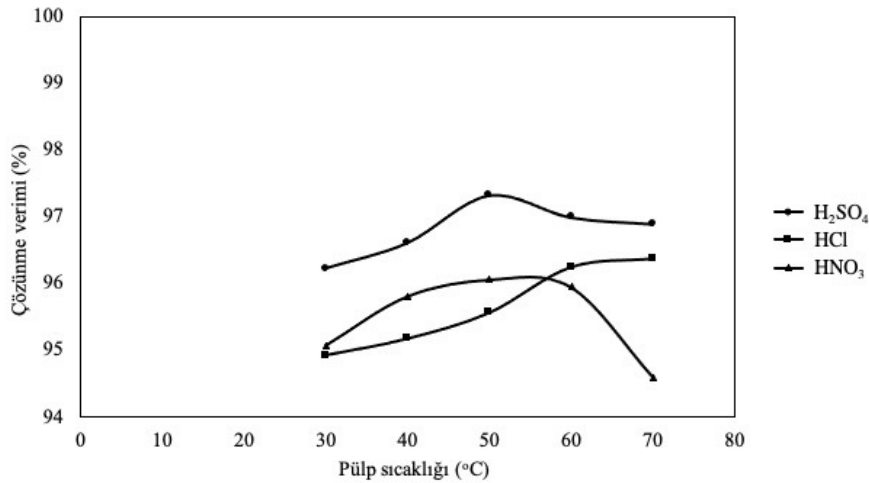
3.6. Liç kinetiği çalışmaları (Kinetic study)

Kinetik analiz çalışmaları kapsamında H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 ortamlarında farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan çözünme verimlerine kimyasal model, difüzyon modeli ve film difüzyonu modeli uygulanmıştır (Şekil 9, Şekil 10, Şekil 11). Kinetik analizlerde her üç asit için de 75 µm tane boyutu, 1 M asit dozajı, %20 katı oranı, 250 dev/dk karıştırma hızı sabit koşulları altında, 30 dakikalık bir liç süresi boyunca 50-70-90°C pülp sıcaklıklarında deneyler gerçekleştirilmiştir.

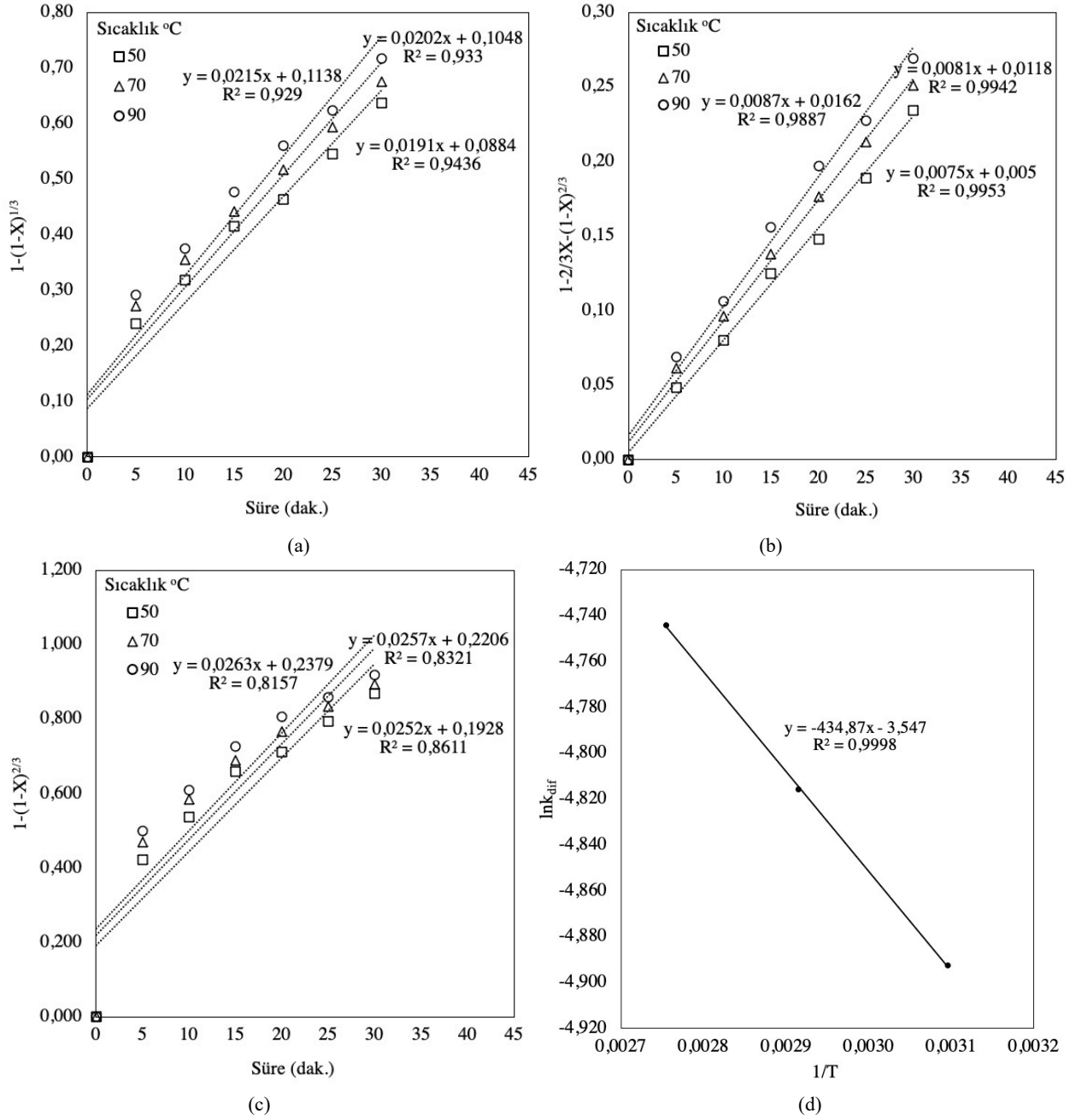
50-90°C aralığında H_2SO_4 ile gerçekleştirilen deneylerde Zn çözünmesinin Küçülen Çekirdek Modeli'nde difüzyon kontrollü modele uyduğu görülmektedir. Arrhenius grafiğinden elde edilmiş olan doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 3,615 kJ/mol'dür. Aydoğan 2006 yılında yapmış olduğu çalışmasında [33] aktivasyon enerjisini 43 kJ/mol olarak hesaplamış ve prosesin yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu belirtmiştir. Sokic vd. 2012 yılında yapmış oldukları çalışmalarında [34] aktivasyon enerjisini 55 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Hasani vd. 2016 yılında yapmış oldukları çalışmalarında [35] aktivasyon enerjisini 29,23 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Pecina vd. 2008 yılında yapmış oldukları çalışmalarında [21] aktivasyon enerjisini 50 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

50-90°C aralığında HCl ile gerçekleştirilen deneylerde Zn çözünmesinin Küçülen Çekirdek Modeli'nde difüzyon kontrollü modele uyduğu görülmektedir. Arrhenius grafiğinden elde edilmiş olan doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 4,811 kJ/mol'dür. Uçar 2009 yılında yapmış olduğu çalışmada [7] aktivasyon enerjisini 41,1 kJ/mol olarak hesaplamış ve prosesin yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu belirtmiştir. Baba ve Adekola 2010 yılında yapmış oldukları çalışmada [3] aktivasyon enerjisini 39,09 kJ/mol olarak hesaplamış ve prosesin yüzey kimyasal reaksiyon kontrollü olduğunu belirtmişlerdir.

50-90°C aralığında HNO_3 ile gerçekleştirilen deneylerde Zn çözünmesinin Küçülen Çekirdek Modeli'nde difüzyon kontrollü modele uyduğu görülmektedir. Arrhenius grafiğinden elde edilmiş



Şekil 8. Zn çözünme veriminin pülp sıcaklığına bağlı değişim grafiği (Variation graph of Zn dissolution efficiency depending on pulp temperature)



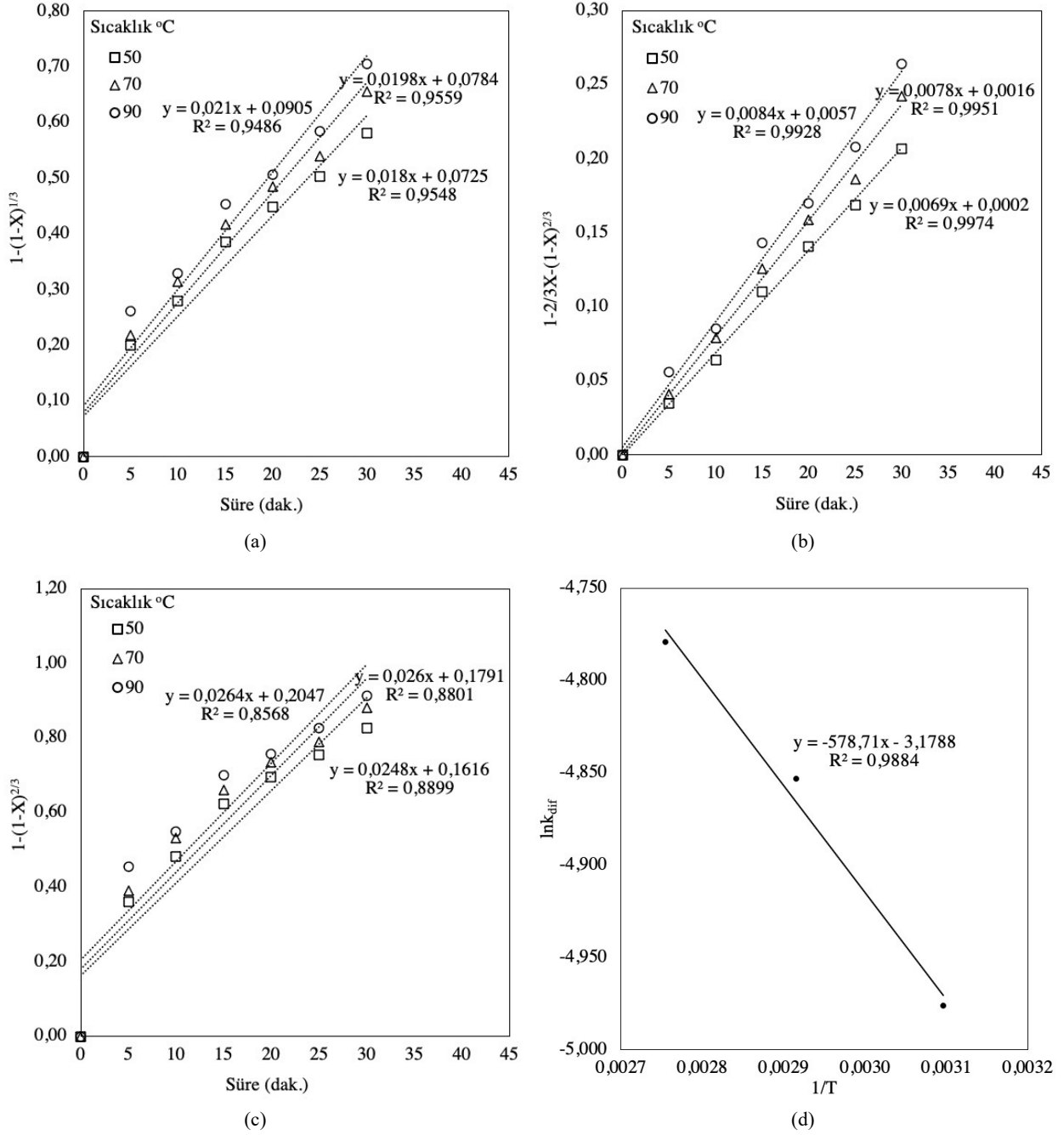
Şekil 9. H₂SO₄ ile gerçekleştirilen Zn liçi için (a) kimyasal model grafiği, (b) difüzyon modeli grafiği, (c) film difüzyonu modeli grafiği, (d) Arrhenius grafiği
 ((a) chemical model graph, (b) diffusion model graph, (c) film diffusion model graph, (d) Arrhenius graph for H₂SO₄ leaching dissolution efficiencies at different temperatures)

olan doğrunun eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi 4,736 kJ/mol'dür. Peng vd. 2005 yılında yapmış oldukları çalışmalarında [9] prosesin kimyasal kontrollü olduğunu belirtmişlerdir. Adebayo vd. 2006 yılında yapmış oldukları çalışmalarında [10] aktivasyon enerjisini 28,7 kJ/mol olarak hesaplamış ve prosesin yüzey kimyasal kontrollü olduğunu belirtmişlerdir.

Grafiklerden elde edilen doğruların eğimlerinden, korelasyon katsayıları ve reaksiyonun hızı ile yönünü belirleyen görünür hız sabitleri hesaplanarak her bir sıcaklık ve her bir çözünme modeli için Tablo 4'de verilmiştir.

4. Simgeler (Symbols)

µm	: mikrometre
ml	: mililitre
M	: molar
%	: yüzde
°C	: santigrat
g	: gram
cm ³	: santimetreküp
k	: görünür hız sabiti
t	: reaksiyon süresi



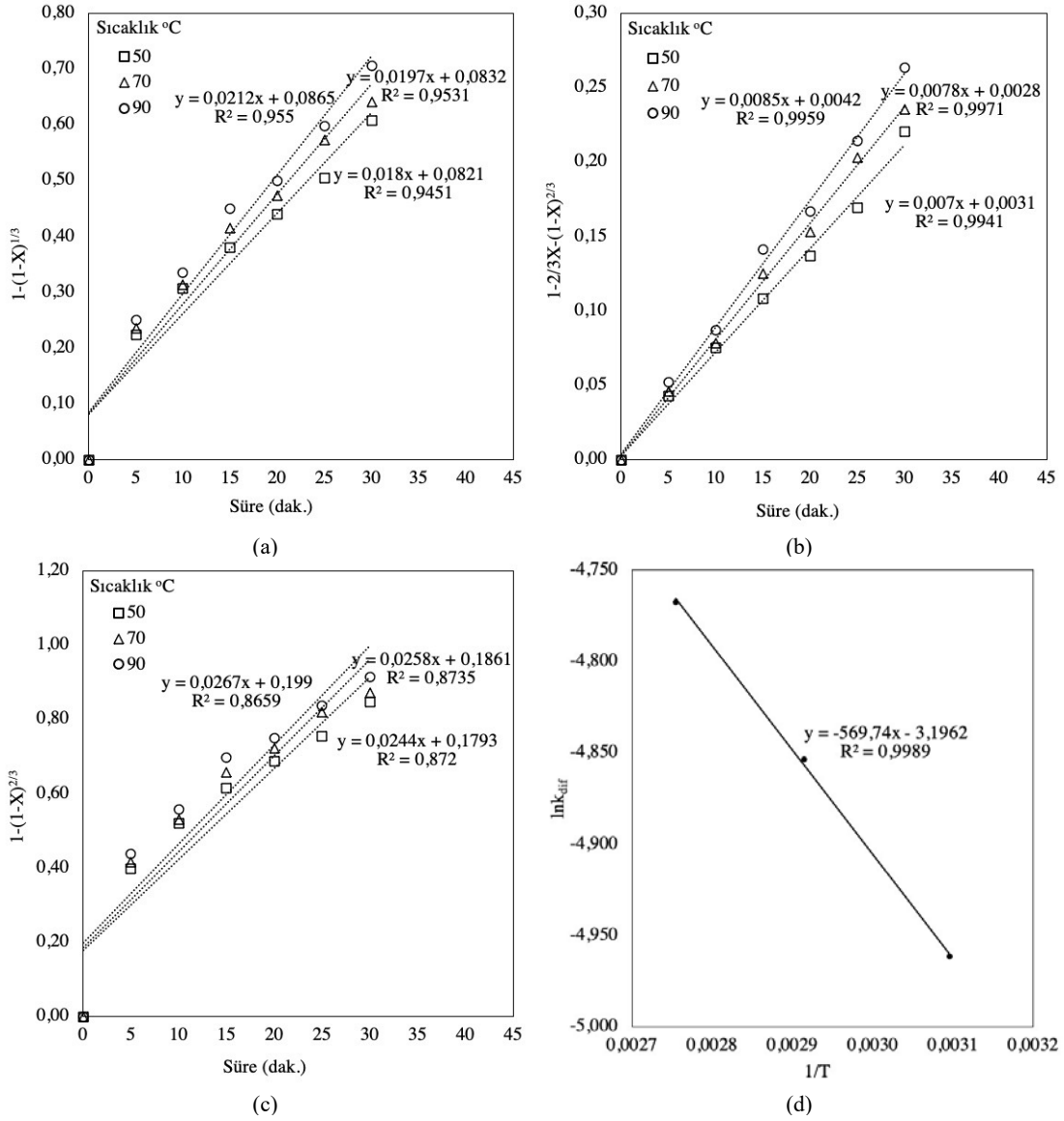
Şekil 10. HCl ile gerçekleştirilen Zn liçi için (a) kimyasal model grafiği, (b) difüzyon modeli grafiği, (c) film difüzyonu modeli grafiği, (d) Arrhenius grafiği
 ((a) chemical model graph, (b) diffusion model graph, (c) film diffusion model graph, (d) Arrhenius graph for HCl leaching dissolution efficiencies at different temperatures)

x : reaksiyona giren element fraksiyonu
 Ea : aktivasyon enerjisi
 R : Arrhenius sabiti
 T : mutlak sıcaklık

5. Sonuçlar (Conclusions)

Bu çalışmada, yapılmış olan literatür çalışması sonucu elde edilmiş olan veriler ışığında karakterizasyon çalışmaları, kimyasal zenginleştirme çalışmaları ve kinetik analizler olarak üç ana başlık

planlanmıştır. İlk başlık olan karakterizasyon çalışmaları kapsamında Zn numunesinin fiziksel, kimyasal, mineralojik ve elektrokinetik özellikleri ortaya konarak birbirleriyle olan ilişkileri irdelenmiştir. Balıkesir Balya kurşun-çinko cevherinin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri, cevherde kurşun ve çinko bulunması ve cevherdeki diğer minerallerle ilişkilerinin belirlenmesi uygun zenginleştirme yönteminin seçiminde büyük önem taşımaktadır. Cevherin doğru karakterizasyonu ve ardından uygun proses seçimi, yüksek miktarda metal konsantresi üretimini sağlayacaktır. İkinci ana başlık olan kimyasal zenginleştirme çalışmaları kapsamında



Şekil 11. HNO₃ ile gerçekleştirilen Zn liçi için (a) kimyasal model grafiği, (b) difüzyon modeli grafiği, (c) film difüzyonu modeli grafiği, (d) Arrhenius grafiği

((a) chemical model graph, (b) diffusion model graph, (c) film diffusion model graph, (d) Arrhenius graph for HNO₃ leaching dissolution efficiencies at different temperatures)

Tablo 4. Her bir kinetik modele ait görünür hız sabitleri ve korelasyon katsayıları
(The apparent rate constants and correlation coefficients of each kinetic model)

Sıcaklık (°C)	Kimyasal Kontrollü Model $1-(1-X)^{1/3}$		Difüzyon Kontrollü Model $1-2/3X-(1-X)^{2/3}$		Film Difüzyon Modeli $1-(1-X)^{2/3}$	
	Görünür hız sabiti (k_s)	Korelasyon katsayısı (R^2)	Görünür hız sabiti (k_{dif})	Korelasyon katsayısı (R^2)	Görünür hız sabiti (k_d)	Korelasyon katsayısı (R^2)
H ₂ SO ₄	50	0,0180	0,9548	0,0069	0,9974	0,8899
	70	0,0198	0,9559	0,0078	0,9951	0,8801
	90	0,0210	0,9486	0,0084	0,9928	0,8568
HCl	50	0,0180	0,9548	0,0069	0,9974	0,8899
	70	0,0198	0,9559	0,0078	0,9951	0,8801
	90	0,0210	0,9486	0,0084	0,9928	0,8568
HNO ₃	50	0,0180	0,9548	0,0069	0,9974	0,8899
	70	0,0198	0,9559	0,0078	0,9951	0,8801
	90	0,0210	0,9486	0,0084	0,9928	0,8568

gerçekleştirilen kimyasal çözündürme deneylerinde numunenin Zn içeriklerinin yüksek verimle çözeltilmeye alınması hedeflenmiştir. Tüm

asitlerle yapılmış olan deneysel çalışmalar sonucu yüksek verimle Zn kazanımı gerçekleştirilmiş olsa da, en yüksek verimin elde edilmiş olduğu

H₂SO₄ optimum asit olarak belirlenmiştir. Numune sülfürlü, kompleks ve düşük tenörlü bir cevher olduğu için flotasyon yöntemi zenginleştirme için uygun bir yöntemdir. Flotasyon yöntemi ince boyutlu serbest cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanıldığı için numunenin tane boyutu dağılım analizi incelenmiş ve mineralin ince boyutlarda serbest kalabildiği görülmüştür. Ancak kurşun-çinko zenginleştirmesinde flotasyona alternatif olabilecek yöntemlerin araştırılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır [36-40]. Bu çalışmada yapılan kimyasal zenginleştirme çalışmaları da, Balıkesir Balya kurşun-çinko cevheri numunelerinde bilinen cevher işleme yöntemleri ile çinko içeriklerinin geri kazanımı konusunda daha fazla bilimsel araştırma yapılabileceğini ve yeni yöntemlerin denenebileceğini göstermiştir. Üçüncü ana başlık olan kinetik analiz çalışmaları kapsamında H₂SO₄, HCl ve HNO₃ deneylerinden elde edilmiş olan sonuçlara kimyasal model, difüzyon modeli ve film difüzyonu modeli uygulanarak çözünme hızının sıcaklığa bağlı olarak değişimi ortaya konmuştur. Kinetik analizler incelendiğinde, her üç kinetik analiz çalışması sonucu belirlenmiş olan kinetik modellerle, Arrhenius grafiklerinden elde edilmiş olan verilerle hesaplanan aktivasyon enerjilerinin değer aralıklarının birbirlerini doğruladığı görülmüştür. Difüzyon kontrollü model için her üç deneyde tüm sıcaklıklar için nispeten iyi oranda değerler elde edilmiş olup, tüm çizgiler orijinden ya da orijine yakın bir yerden geçmiştir. Bu da reaksiyonun incelenen tüm sıcaklık aralıklarında difüzyon kontrollü olduğunu göstermiştir. Arrhenius grafiğinde belirgin bir kırılmanın olmaması da, incelenen tüm sıcaklık aralıkları boyunca tek bir kinetik kontrol sürecinin etkin olduğunu göstermiştir. Çalışma kapsamında hesaplanan aktivasyon enerjilerindeki literatüre oranla daha düşük değerlerin, her üç asit ile gerçekleştirilmiş olan deneyde de reaksiyonların oldukça hızlı (~%90 çözünme verimine ulaşma süresi H₂SO₄ HCl ve HNO₃ için sırasıyla 20, 25 ve 25 dk) bir şekilde tamamlanması nedeniyle elde edildiği düşünülmektedir.

Kaynaklar (References)

1. Dutrizac, J. E., MacDonald, J. C., The dissolution of sphalerite in ferric chloride solutions, *Metallurgical Transactions B*, 9B, 543-551, 1978.
2. Aydoğan, S., Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium, *Chemical Engineering Journal*, 123, 65-70, 2006.
3. Baba, A. A., Adekola, F. A., Hydrometallurgical processing of a Nigerian sphalerite in hydrochloric acid: Characterization and dissolution kinetics, *Hydrometallurgy*, 101, 69-75, 2010.
4. Onukwuli, O. D., Nnanwube, I. A., Hydrometallurgical processing of a Nigerian sphalerite ore in nitric acid: Characterization and dissolution kinetics, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, 6 (3), 40-54, 2018.
5. Nnanwube, I. A., Udejaja, J. N., Onukwuli, O. D., Kinetics of zinc recovery from sphalerite in acetic acid solution, *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 11 (3), 499-511, 2020.
6. Baba, A.A., Adekola, F.A., Comparative analysis of the dissolution kinetics of galena in binary solutions of HCl/FeCl₃ and HCl/H₂O₂, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18, 9-17, 2011.
7. Uçar, G., Kinetics of sphalerite dissolution by sodium chlorate in hydrochloric acid, *Hydrometallurgy*, 95, 39-43, 2009.
8. Frenay, J., Leaching of oxidized zinc ores in various media, *Hydrometallurgy*, 15, 243-253, 1985.
9. Peng, P., Xie, H., Lu, L., Leaching of a sphalerite concentrate with H₂SO₄-HNO₃ solutions in the presence of C₂Cl₄, *Hydrometallurgy*, 80, 265-271, 2005.
10. Adebayo, A. O., Ipinmoroti, K. O., Ajayi, O. O., Leaching of sphalerite with hydrogen peroxide and nitric acid solutions, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 5 (2), 167-177, 2006.
11. Picazo-Rodríguez, N.G., Soria-Aguilar, M.d.J., Martínez-Luévanos, A., Almaguer-Guzmán, I., Chaidez-Félix, J., Carrillo-Pedroza, F.R., Direct acid leaching of sphalerite: An approach comparative and kinetics, *Minerals*, 10 (4), 359, 1-14, 2020.
12. Filippou, D., Innovative hydrometallurgical processes for the primary processing of zinc, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 25 (3), 205-252, 2004.
13. Li, P., Cai, Q., Wei, B., Failure analysis of the impeller of slurry pump used in zinc hydrometallurgy process, *Engineering Failure Analysis*, 13, 876-885, 2006.
14. Çopur, M., Solubility of ZnS concentrate containing pyrite and chalcopyrite in HNO₃ solutions, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 15 (4) 181-184, 2001.
15. Jan, R.J., Hepworth, M.T., Fox, V.G., A kinetic study on the pressure leaching of sphalerite, *Metallurgical Transactions B*, 7B, 353-361, 1976.
16. Güler, E., Pressure acid leaching of sphalerite concentrate. Modeling and optimization by response surface methodology, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 52 (1), 2016, 479-496, 2016.
17. Baláz, P., Ebert, I., Oxidative leaching of mechanically activated sphalerite, *Hydrometallurgy*, 27 (2), 141-150, 1991.
18. Babu, M. N., Sahu, K. K., Pandey, B. D., Zinc recovery from sphalerite concentrate by direct oxidative leaching with ammonium, sodium and potassium persulphates, *Hydrometallurgy*, 64 (2), 119-129, 2002.
19. Pecina, T., Franco, T., Castillo, P., Orrantia, E., Leaching of a zinc concentrate in H₂SO₄ solutions containing H₂O₂ and complexing agents, *Minerals Engineering*, 21, 23-30, 2008.
20. Lochmann, J., Pedlík, M., Kinetic anomalies of dissolution of sphalerite in ferric sulfate solution, *Hydrometallurgy*, 37 (1), 89-96, 1995.
21. Ekinci, Z., Colak, S., Cakici, A., Sarac, H., Leaching kinetics of sphalerite with pyrite in chlorine saturated water, *Minerals Engineering*, 11 (3), 279-283, 1998.
22. Kurama, H., Göktepe, F., Recovery of zinc from waste material using hydrometallurgical processes, *Environmental Progress*, 22 (3), 161-166, 2003.
23. Sethurajan, M., Huguenot, D., Jain, R., Lens, P. N. L., Horn, H. A., Figueiredo, L. H. A., Hullebusch, E. D., Leaching and selective zinc recovery from acidic leachates of zinc metallurgical leach residues, *Journal of Hazardous Materials*, 324 (A), 71-82, 2017.
24. Chenglong, Z., Youcai, Z., Mechanochemical leaching of sphalerite in an alkaline solution containing lead carbonate, *Hydrometallurgy*, 100 (1-2), 56-59, 2009.
25. Demirel H.S., Uysal D., Doğan Ö.M., Uysal B.Z, Development of atmospheric leaching method for selective nickel-cobalt recovery from Gördes lateritic ores, *Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University*, 38 (1), 143-152, 2023.
26. Jan, R.J., Hepworth, M.T., Fox, V.G., A kinetic study on the pressure leaching of sphalerite, *Metallurgical Transactions B*, 7B, 353-361, 1976.
27. Jin, B., Yang, X., Shen, Q., Kinetics of copper dissolution during pressure oxidative leaching of lead-containing copper matte, *Hydrometallurgy*, 99 (1-2), 119-123, 2009.
28. Dikme, H., Kuşlu, Ş., Karagöz, Ö., A study on leaching kinetics of chalcopyrite in KNO₃ + H₂SO₄ medium, *International Journal of Chemistry and Technology*, 3 (1), 38-45, 2019.
29. Faraji, F., Alizadeh, A., Rashchi, F., Mostoufi, N., Kinetics of leaching: a review, *Reviews in Chemical Engineering*, 38 (2), 113-148, 2020.
30. Dixon, D.G., Baxter, K.G., Sylwestrzak, L.A., *Galvanox Treatment of Copper Concentrates*, 2009.
31. Li, Y., Kawashima, N., Li J., Chandra, A.P., A.R. Gerson, A.R., A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopyrite, *Advances in Colloid and Interface Science*, 197-198, 1-32, 2013.
32. Baba, A.A., Ayinla, K. I., Adekola, F. A., Ghosh, M. K., Ayanda, O. S., Bale, R. B., Sheik, A. R., Pradhan, S. R., A review on novel techniques for chalcopyrite ore processing, *International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing*, 1 (1), 1-16, 2012.
33. Aydoğan, S., Dissolution kinetics of sphalerite with hydrogen peroxide in sulphuric acid medium, *Chemical Engineering Journal*, 123, 65-70, 2006.
34. Sokić, M., Marković, B., Matković, V., Živković, D., Štrbac, N., Stojanović, J., Kinetics and mechanism of sphalerite leaching by sodium nitrate in sulphuric acid solution, *Journal of Mining and Metallurgy, Section B: metallurgy*, 48 (2), 185-195, 2012.
35. Hasani, M., Koleini, S.M.J., Khodadadi, A., Kinetics of sphalerite leaching by sodium nitrate in sulfuric acid, *Journal of Mining and Environment*, 7 (1), 1-12, 2016.
36. Aytekin, Y., A research on the production possibilities of copper-zinc-lead mixed concentrates by sulphuric acid curing and solutioning method, *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 92, 24-39, 1979.

37. Tkacova, K., Balaz, P., Misura, B., Vigdergauz, V.E., Chanturiya, V.A., Selective leaching of zinc from mechanically activated complex Cu-Pb-Zn concentrate, *Hydrometallurgy*, 33 (3), 291-300, 1993.
38. Rehman, M., Anwar, M.A., Iqbal, M., Akhtar, K., Khalid, A.M., Ghauri, M.A., Bioleaching of high grade Pb-Zn ore by mesophilic and moderately thermophilic iron and sulphur oxidizers, *Hydrometallurgy*, 97 (1-2), 1-7, 2009.
39. Ozboz, F., Uysal, M., Gul, H., Alp, A., 2017. Leaching of complex sulfured zinc ore in Rize region by anodic oxidation method, 5th International Symposium on Innovative Technologies in Engineering and Science (ISITES2017), Baku-Azerbaijan, 2017.
40. Abraitis, P., D. Patrick, R., Kelsall, G., Vaughan, D., Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: Processes and galvanic effects in complex systems, *Mineralogical Magazine*, 68 (2), 343-351, 2004.

