

Çinko Ekstraksiyon Artığından Korozyon Önleyici (Antikoroziv) Endüstriyel Çinko Kromat Kompleks Çözeltisi Üretimi

Zeynel Abidin SARI^{1*}, M. Deniz TURAN²

¹ Makine ve Metal Teknolojileri Bölümü-Metalurji Programı, İskenderun Meslek Yüksekokulu, İskenderun Teknik Üniversitesi, Hatay, Türkiye

² Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye

*1 zeynel.sari@iste.edu.tr, ² mdaturan@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 02/11/2023;

Kabul/Accepted: 19/02/2024)

Öz: Çinko ekstraksiyon artığı (Ç.E.A) önemli miktarda çinko, kurşun, vb. metal bileşikleri içerir, dolayısıyla ikincil bir metal kaynağı olarak kabul edilirler. Bu çalışmada, çinko ekstraksiyon artığının sülfürik asit ve potasyum dikromat varlığında çeşitli parametrelerde selektif olarak liç edilerek optimum şartlarda endüstriyel korozyon önleyici çinko kromat kompleks çözeltisi ($Zn(CrO_4)^{2-}$) üretilmeye çalışılmıştır. Bunun için liç deneyleri, çoklu manyetik karıştırıcılı balon ısıtıcı bir düzenek vasıtasıyla 100 ml'lik cam balonlarda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre artan liç sıcaklığı ile birlikte çinko kazanımının arttığı diğer taraftan selektifliği azaltan demirin ise sınırlı oranda çözündüğü belirlenmiştir. Optimum şartlar olarak 0.5 M sülfürik asit (H_2SO_4) derişimi, 0.5 M potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$) derişimi, 368 K liç sıcaklığı, 180 dk liç süresi, 25 mL/g sıvı-katı oranı ve 600 rpm karıştırma hızında Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla %81.5 ve %5.3 olarak bulunmuştur. Diğer taraftan liç çözeltisinde çinko kromat kompleksi varlığını ortaya koymak için yapılan Raman spektroskopisi analizinde Zn^{2+} iyonlarının kromat (CrO_4^{2-}) ile koordinasyon halinde bulunduğu belirlendi. Raman spektroskopisi ile hesaplanan koordinasyon sayısının 3,6 olduğu ortaya çıktı, bu da çözeltide $Zn(CrO_4)^{2-}$ mevcudiyetinin var olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca optimum şartlarda Pb'nin hiç çözünmediği ve liç kalıntısında sülfatları ve/veya kısmen kromatları şeklinde kaldığı saptandı.

Anahtar kelimeler: Çinko ekstraksiyon artığı, potasyum dikromat, sülfürik asit, çinko metali, endüstriyel çinko kromat kompleksi.

Production of Anti-Corrosive Industrial Zinc Chromate Complex Solution from Zinc Extraction Residue

Abstract: Zinc plant residues contain significant amounts of zinc, lead, and other metal compounds, thus they are considered as a secondary source of metals. In this study, an attempt was made to produce industrial anti-corrosive zinc chromate complex solution ($Zn(CrO_4)^{2-}$) under optimum conditions by selectively leaching the zinc plant residue under various parameters in the presence of sulfuric acid and potassium dichromate. For this purpose, leaching experiments were carried out in 100 ml glass flasks using a flasks heater device with multiple magnetic stirrers. According to the results obtained, it was determined that zinc recovery increased with increasing leaching temperature, while iron, which reduced selectivity, dissolved to a limited extent. As optimum conditions, 0.5 M H_2SO_4 concentration, 0.5 M $K_2Cr_2O_7$ concentration, 368 K leaching temperature, 180 min leaching time, 25 mL/g liquid-solid ratio and 600 rpm stirring speed, Zn and Fe extraction efficiencies were determined as 81.5% and 5.3%, respectively. On the other hand, in the Raman spectroscopy analysis performed to reveal the presence of zinc chromate complex in the leach solution, it was determined that Zn^{2+} ions were in coordination with chromate (CrO_4^{2-}). The coordination number calculated by Raman spectroscopy turned out to be 3.6, which reveals the presence of $Zn(CrO_4)^{2-}$ in solution. In addition, it was determined that under optimum conditions, Pb did not dissolve at all and remained in the form of sulfates and/or partially chromates in the leach residue.

Key words: Zinc plant residue, potassium dichromate, sulfuric acid, zinc metal, industrial zinc chromate complex.

1. Giriş

Günümüzde çinko, alüminyum ve bakırdan sonra demir dışı metaller içerisinde dünyada miktar olarak tüketimi en fazla olan metallere biridir. Çinko, kimyasal açıdan aktif olması ve başka metallerle kolayca alaşım yapabilmesi nedeniyle, endüstride geniş tüketim alanı bulan ana maddesi çinko olan alaşımların ve bileşiklerin üretiminde kullanılan en popüler ve çok yönlü metallere birisidir. Çinko metali birincil ve ikincil kaynaklardan olmak üzere iki farklı yöntemle üretilmektedir. Birincil çinkonun kaynağı cevherlerdir. Çinkonun birincil

* Sorumlu yazar: zeynel.sari@iste.edu.tr, Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0001-5932-2141, ² 0000-0002-2136-1425

kaynakları arasında çinko sülfür (ZnS), karbonat ($ZnCO_3$), silikatlar ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$) ve oksit (ZnO) mineralleri bulunur. Ayrıca, ABD Jeoloji Araştırması (USGS) tarafından tahmin edilen dünyanın tanımlanmış çinko kaynaklarının 2023 yılında yaklaşık 1.9 milyar ton olduğu bildirilmiştir. İkincil çinkonun kaynağı ise çinko külü, galvaniz atığı, elektrik ark ocağı, ve pirinç ergitme tozları, otomobil parçası hurdası, kimyasal atıklar, pres döküm atıkları ve Ç.E.A gibi farklı ikincil kaynaklardan geri kazanılır.

Çinko ekstraksiyon işlemi sırasında, çinko işleme tesislerinde günlük olarak büyük miktarda kalıntı oluşmaktadır. Bunlar genel açıdan Ç.E.A olarak adlandırılmakta olup çinkoya ek olarak kurşun, kadmiyum, arsenik vb gibi metallerde içermektedir. Çinko ekstraksiyon işlemi sırasında birincil çinko kaynaklarının bileşimi nedeniyle bu kalıntılar değerli metallerden germanyum, nikel, kobalt, gümüş ve altın içerebilmektedir. Birincil yüksek dereceli çinko cevherlerinin veya konsantrelerinin sınırlı mevcudiyetinin bir sonucu olarak, çinkonun ikincil kaynaklardan geri kazanılması hem oldukça ekonomik hem de çevre sorunları açısından önlenebilir görünmektedir.

Günümüzde metalik çinkonun büyük çoğunluğu asit liçi işlemi sırasında liç ortamında çinko ekstraksiyon artığı olarak tanımlanan büyük miktarda liç kalıntısı bırakan Kavurma-Liç-Elektro kazanım prosesi ile üretilmektedir [1] Bu durumda, büyük miktarda değerli metalin israfına neden olmaktadır [2]. Çoğu metalurjik proseslerde ortaya çıkan atık malzemelerin yeniden değerlendirilmesi yakın bir geçmişe kadar mümkün olmamaktaydı. Bu malzemelerin çevresel açıdan tehlikeli olduğu bilinmekle beraber, içerdikleri değerli metaller açısından (özellikle çinko) incelendiğinde; bunların değerli metallerin geri kazanımı için bir kaynak oluşturduğu düşünülmektedir. Günümüzde birincil ve ikincil çinko içeren kaynaklardan çinkonun kazanımında pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin veya bunların kombinasyonunun uygulanabileceği bilinmektedir. Ancak bu yöntemler karşılaştırıldığında hidrometalurjik proseslerin çinko geri kazanımı daha yüksek olduğundan çinko içeriği düşük kaynaklar için daha uygun olduğu görülmektedir. Hidrometalurjinin diğer bazı operasyonel avantajlarının yanı sıra proses çevre açısından daha güvenli ve ekonomik açıdan nispeten daha uygundur. Dünyadaki çinko üretiminin neredeyse %80'i konsantre çinko veya oksitli bileşiklerinin seyreltilmiş sülfürik asit çözeltisinde muamele edilmesinden sonra elektroliz yöntemi ile üretilmektedir [3]. Karbonatlı cevherler kullanıldığı zaman ise, kalsineler Waelz prosesi ile üretilir ve bunu hemen klinker prosesi takip etmektedir. Her iki işlemle de elde edilen kalsine, hidrometalurjik çinko elde etme aşamalarından geçmektedir. Kavurma ve klinkerleştirme işlemleri sonucunda elde edilen çinkonun bir kısmı çinko oksit (ZnO) formunda, bir kısmı ise artıkta çinko ferrit formundadır. Bununla birlikte liç artıklarındaki değerli metallerin morfolojik yapısı ve miktarları büyük oranda kullanılan cevherin karakteristiğine ve kullanılan üretim metotlarına bağlıdır. Waelz yöntemiyle elde edilen kalsinenin liç işlemi sonrası kalan Ç.E.A'da çinko çeşitli mineraller halinde bulunduğu ama sülfürlü cevherlerin kavrulması sonucu elde edilen kalsinenin liçinden sonra kalan Ç.E.A'da nispeten çinko ferrit ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) yapısında olduğu belirtilmektedir [4]. Diğer taraftan Ç.E.A'da bulunan kurşunun büyük ölçüde $PbSO_4$ formunda kaldığı kısmen de PbO ve PbO_2 formunda olduğu bildirilmektedir [5]. Çinko oksit, H_2SO_4 çözeltilerinde kolayca çözünürken çinko ferrit, nispeten yüksek sıcaklıklarda ($90^\circ C$ 'nin üzerinde) ve daha yüksek derişimde H_2SO_4 çözeltileri ($50-150 \text{ g/L}$) gerektirebilmektedir [6]. Ayrıca kurşun sülfatın suda çözünürlüğü çok düşük olduğundan ($20^\circ C$ 'de 4.1 mg/100 mL) katı artıkta kalmaktadır [7]. Sonuç olarak Ç.E.A çözünmemiş sülfat halinde çinko, çinko oksitli yapılar ve çinko ferrit içerirler. Bundan dolayı bu artıkları azaltmak ve bunlardan değerli metallerin geri kazanımı son yıllarda büyük önem arz etmektedir.

Ç.E.A'dan değerli metallerin geri kazanılmasına yönelik yapılan çalışmalarda çoğunlukla hidrometalurjik yöntemlerin kullanıldığı görülmektedir. Ç.E.A'dan değerli metallerin kazanımı üzerine yapılan bir çalışmada Ç.E.A sülfatlayıcı kavurma adımından sonra, ilk adımda su liçi gerçekleştirilerek optimum şartlarda çinkonun yaklaşık %86'sının kazanıldığı belirtilmektedir. İkinci adımda ise birinci adımdan kalan filtre kekinin NaCl ile liç işlemi yapılarak kurşunun optimum şartlarda %89 ekstrakte edildiği bildirilmektedir. Ayrıca birinci adımda selektifliği azaltan demirin ise optimum şartlarda %35 üzerinde çözelti ortamına geçtiği rapor edilmiştir [8]. Sıcak filtre keki olarak da bilinen Ç.E.A önemli miktarda çinko oksit (ZnO) içermektedir. Ç.E.A'dan çinko, kobalt ve manganezi kazanmak üzerine yapılan bir liç çalışmasında işlem prosesinin 3 kısma ayrıldığı bildirilmektedir. İlk adımda optimum koşullar olan, $0.15 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 60 dk liç süresi, $60^\circ C$ liç sıcaklığı ve 20 mL/g katı-sıvı oranında çinkonun %81.5'inin ekstrakte edildiği belirtilmektedir [9]. İran'daki bir tesisten temin edilen Ç.E.A'daki çinkonun optimizasyon yöntemiyle selektif olarak mekanokimyasal alkali liçi prosesiyle kazanımı üzerine bir çalışma yapılmıştır. Çalışmaya göre konvansiyonel alkali liç prosesinde 9 M NaOH , $25^\circ C$ ve 45 dk 'da çinkonun %82.4'ünün ekstrakte edildiği bildirilmiştir. Diğer taraftan çinkonun ekstraksiyon verimini arttırmak amacıyla bir atritör değirmende yapılan mekanokimyasal liç çalışmasında ise benzer şartlarda çinkonun %99.9'unun kazanıldığı belirtilmiştir. Alkali koşullarda ise demirin ortamda çözünmeden hidroksitleri formunda kaldığı ifade edilmektedir [10]. Geleneksel kavurma-liç-elektrokazanım prosesi yoluyla çinkonun hidrometalurjik üretiminde, çinko sülfür konsantresinin kavrulması sırasında, çinko ferrit, çinko oksit ile birlikte meydana gelmektedir. Bu

ferrit yapısındaki çinko ise katı artık olarak kalmakta ve belirli şartlar altında bir asit liçi ile geri kazanılabilmektedir. Bu durum ise yüksek düzeyde demir içeren bir çinko liç çözeltisi vermektedir. Bu yüksek demir seviyesi nedeniyle de çözeltinin nötr liç aşamasına geri dönüştürülmesi proses kısıtlamalarını meydana getirmektedir. Bu durumu aşmak amacıyla yapılan bir çalışmada $Zn(OH)_2 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ keki kullanılarak pH düzeyinin optimize edilmesi yoluyla liç çözeltisindeki demir seviyesinin kontrolüne yönelik bir araştırma sunulduğu rapor edilmiştir [11]. Diğer taraftan yapılan başka çalışmalarda H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak Ç.E.A'dan çinko kazanımının kinetiği literatürde rapor edilmiştir [12-15]. Ayrıca yüksek sıcaklık ve asit derişiminin ekstraksiyon oranını arttırabileceği ve bu reaksiyonlar için aktivasyon enerjisinin hesaplandığı bildirilmiştir [16]. Bununla birlikte Ç.E.A'dan çinko ve diğer değerli metalleri kazanmak amacıyla çeşitli asit çözeltilerinde mikrodalga [17], ultrason [18], basınç [19], biyoliç [20] ve mekanik aktivasyon [21-22] gibi geleneksel olmayan liç metotları da denenmiştir. Ama çalışmaların birçoğunda değerli metallerin kazanımının artmasının yanında çözeltinin selektifliğini azaltan demirinde ortamda yoğun bir şekilde çözüldüğü belirtilmektedir. Sonuç olarak Ç.E.A'dan şimdikiye kadar yapılan çalışmalarda çoğunlukla doğrudan H_2SO_4 ve HCl gibi inorganik asitlerle selektif olmayan çinko kazanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Ama bu çalışmada ilk defa H_2SO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ ortamında Ç.E.A'dan çinko kazanımı ile birlikte selektifliği yüksek bir kompleks çözeltisinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada, Ç.E.A H_2SO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ varlığında liç edilmesiyle selektif endüstriyel korozyon önleyici (antikorozyf) çinko kromat kompleks çözeltisi ($Zn(CrO_4)^{2-}$) üretimi çalışılmıştır. H_2SO_4 konsantrasyonu, $K_2Cr_2O_7$ konsantrasyonu ve liç sıcaklığı gibi ekstraksiyon verimliliğini etkileyen parametreler araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre Zn ve Fe ekstraksiyon verimliliklerinin sırasıyla %81.5 ve %5.3 olduğu belirlenmiştir.

2. Materyal ve Metot

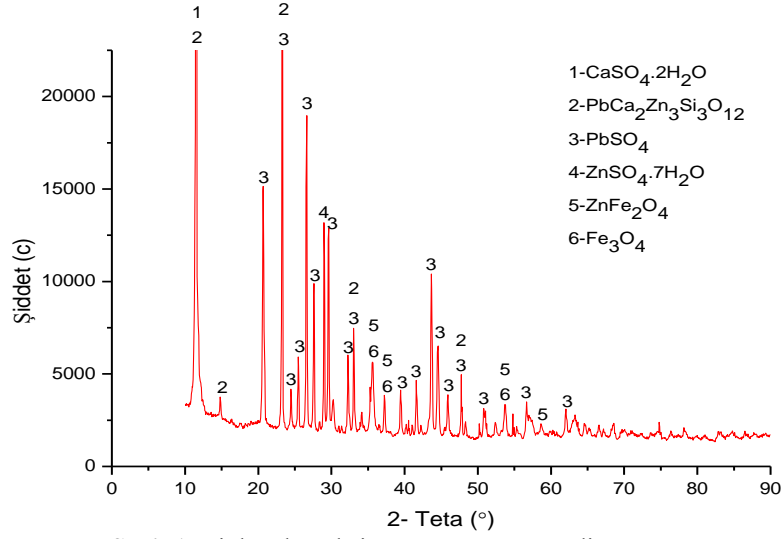
Deneylerde kullanılan Ç.E.A, çalıştığı dönemlerde Kayseri Çinkur tesisindeki atık sahasından temin edilmiştir. Günümüzde ise söz konusu tesis Çinkom adı ile faaliyetlerine devam etmektedir. Deneylerde kullanılacak Ç.E.A halkalı bir değirmende topaklanmaların dağıtılması ve belirli bir başlangıç tane boyutuna getirilmesi için bir takım ön öğütme ve eleme işlemlerine tabi tutulmuştur. Eleme işleminden sonra -200 mesh (-74 μm) tane boyutuna sahip Ç.E.A kapalı bir kaptaki muhafaza edilerek tüm deneylerde kullanılmıştır. Diğer taraftan söz konusu artığın kimyasal bileşimi mikrodalga çözünürleştirme ünitesinde elde edilen çözeltinin ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi-Perkin-Elmer, Optima 2000DV) cihazında analiz edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. Ç.E.A kimyasal bileşimi Tablo 1'de görülmektedir. Ayrıca artığın XRD (X-Ray Difraksiyon- Malvern Panalytical EMPYREAN) karakterizasyon analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi XRD analizi sonuçlarına göre Ç.E.A numunesi ağırlıklı olarak $PbSO_4$, $PbCa_2Zn_3Si_3O_{12}$ ve $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ fazlarından oluşmuştur. Ayrıca artığın bir kısmında zayıf yoğunluklarda franklinit ($ZnFe_2O_4$) yapısına da rastlanılmıştır. Optimum koşullardaki çinko kromat kompleks çözeltisinde raman spektroskopisi (Renishaw-Invia) analizi Peltier soğutmalı CCD dedektörlü ve bir Olympus BH-2 eş odaklı mikroskoba bağlı 514 nm (argon) lazer altında 200–4000 cm^{-1} dalga aralığında 1 cm^{-1} spektral çözünürlükle toplanarak gerçekleştirilmiştir.

Liç deneyleri, sıcaklığı ve karıştırma hızı dijital olarak ayarlanabilen çoklu manyetik karıştırıcı balon ısıtıcı bir düzenek vasıtasıyla teflon kaplı manyetik karıştırıcı kullanılarak geri soğutucuya bağlı 100 mL'lik şilifli cam balonda gerçekleştirilmiştir.

Ç.E.A liç işlemi atmosferik koşullarda sülfürik asit (H_2SO_4 %95-97, Merck) ve potasyum dikromat ($K_2Cr_2O_7$ %99.9, Merck) varlığında yapılmıştır. Hesaplanan miktarda stok çözeltiden otomatik pipetle alınan H_2SO_4 ve belirlenen miktarda hassas terazide tartılan potasyum dikromat ile 25 ml'lik çözelti hazırlandıktan sonra hesaplanan miktarda katı (Ç.E.A) ilave edilerek balon ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya yerleştirildi ve daha sonra seçilen liç değişkenlerinin metal çözünmesi üzerine etkileri araştırılmıştır. Liç deneylerinin sonunda içerikler mavi bant süzgeç kâğıdından süzülükten sonra elde edilen çözeltilerde çinko, demir ve kurşun metal içerikleri AAS (Atomik Absorbsiyon Spektrometresi-Perkin Elmer, AAnalyst 400 Modeli) cihazı kullanılarak metaller açısından analiz edilmiştir.

Tablo 1. Çinko ekstraksiyon artığının kütlece kimyasal bileşimi

Element	Zn	Fe	Pb	Si	Ca	Al
%	8.21	6.01	14.78	7.44	5.92	1.70



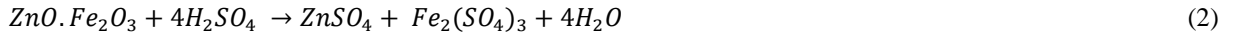
Şekil 1. Çinko ekstraksiyon artığının XRD diyagramı

3. Deneysel Bulgular ve Tartışma

Deneysel çalışmalarda, H_2SO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ ile geleneksel liç koşullarında (atmosferik şartlarda) Ç.E.A'dan çeşitli metallerin (Zn, Fe, Pb) çözünme davranışına bağlı olarak optimum koşullarda selektif endüstriyel korozyon önleyici (antikorozif) çinko kromat kompleks çözeltilisi elde edilmesi için çeşitli şartlarda deneysel parametreler çalışılmıştır. Çalışmada incelenen parametreler şu şekildedir: H_2SO_4 derişimi: 0.5-2 M, $K_2Cr_2O_7$ derişimi: 0-0.5 M, liç sıcaklığı: 298-368 K ve liç süresi: 15-240 dk'dır.

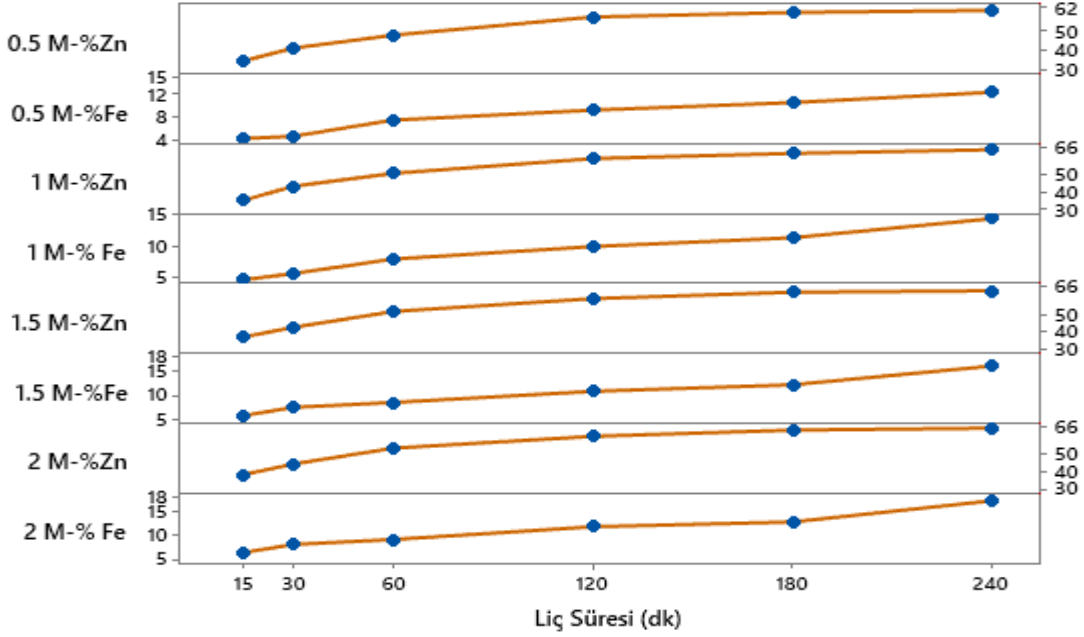
3.1. H_2SO_4 derişiminin etkisi

Birçok araştırmacı tarafından yapılan çalışmalarda, çinko oksit (ZnO) ve çinko ferrit ($ZnO \cdot Fe_2O_3$) derişik sülfürik asitte çözünebilen en önemli bileşikler olduğundan, sülfürik asit çoğunlukla cevherlerden veya ikincil kaynaklardan çinkonun hidrometalurjik ekstraksiyonu için kullanılmaktadır. Bununla birlikte çinko oksit, seyreltik sülfürik asitle bile çözülebilirken, çinko ferrit etkin liç şartları sağlanmadan kolayca çözülemez. Çinko oksit ve çinko ferrit, aşağıdaki reaksiyonlara göre sülfürik asit ile reaksiyona girmektedir (Reaksiyon 1,2) [23] Burada reaksiyon (2) yavaş hızda gerçekleşir ve hızını arttırmak için ise yüksek sıcaklık gerekmektedir [24].



Bu çalışmada asit derişiminin etkisi 0.5, 1, 1.5 ve 2 M H_2SO_4 çözeltilisi kullanılarak incelenmiştir. Buna göre değişen liç süresi ile birlikte sülfürik asitin Ç.E.A'dan Zn geri kazanımı ve Fe çözünmesi üzerindeki etkisi Şekil 2' de gösterilmektedir. Buna göre sabit sıcaklık ve dikromat derişiminde artan asit derişimi ile birlikte çinko ekstraksiyonun pek fazla değişmediği demir çözünmesinin ise nispeten arttığı gözlemlenmiştir. (LI ve ark., 2013) [25], tarafından Ç.E.A ile asit liç kinetiği üzerine yapılan bir çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Örneğin 50-150 g/L arasında değişen H_2SO_4 derişim çalışmalarda belirli bir sürenin sonunda çinko ekstraksiyon verimlerinin neredeyse tüm konsantrasyon çalışmalarda %85 civarında olduğu bulunmuştur. Bu çalışmada ise en düşük asit konsantrasyonu olan 0.5 M ve 180 dk liç süresi sonunda çinko ve demir ekstraksiyonlarının sırasıyla %60 ve %12 civarında olduğu belirlendi. Ayrıca tüm derişim çalışmalarda 15-240 dakika arasında artan liç süresiyle birlikte çinko ve demir ekstraksiyonunun belirgin bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Ama bu artış hızının 120 dakikalık liç süresi sonunda yavaşladığı bu değerde en yüksek asit derişiminde çinko ve demir çözünmesinin sırasıyla yaklaşık olarak %60 ve %11 civarında olduğu belirlendi. Maksimum oranda çinkonun ekstrakte edilerek çinko kromat kompleks çözeltilisi meydana getirmek amacıyla yapılan asit konsantrasyonu çalışmasında asit konsantrasyonun artmasına rağmen en iyi şartlarda çinkonun neredeyse yarısının çözünmesi, Ç.E.A'daki çinkonun düşük sıcaklıklardaki liç işleminde çözünemez çeşitli bileşikler halinde bulunduğunu göstermektedir. Örneğin 0.15

M H₂SO₄ ile Ç.E.A üzerine (Fattahi ve ark, 2016) tarafından yapılan bir liç çalışmasında 45 °C’i aşmayan düşük sıcaklıktaki liç işlemlerinde çinko ekstraksiyonunun %50-60 civarında kaldığı ifade edilmektedir [9].



Şekil 2. Metal ekstraksiyonu üzerine değişen liç süresi ve H₂SO₄ derişiminin etkisi (K₂Cr₂O₇ konsantrasyonu: 0.3 M; liç sıcaklığı: 318 K; sıvı-katı oranı: 25 mL/g; karıştırma hızı: 600 rpm)

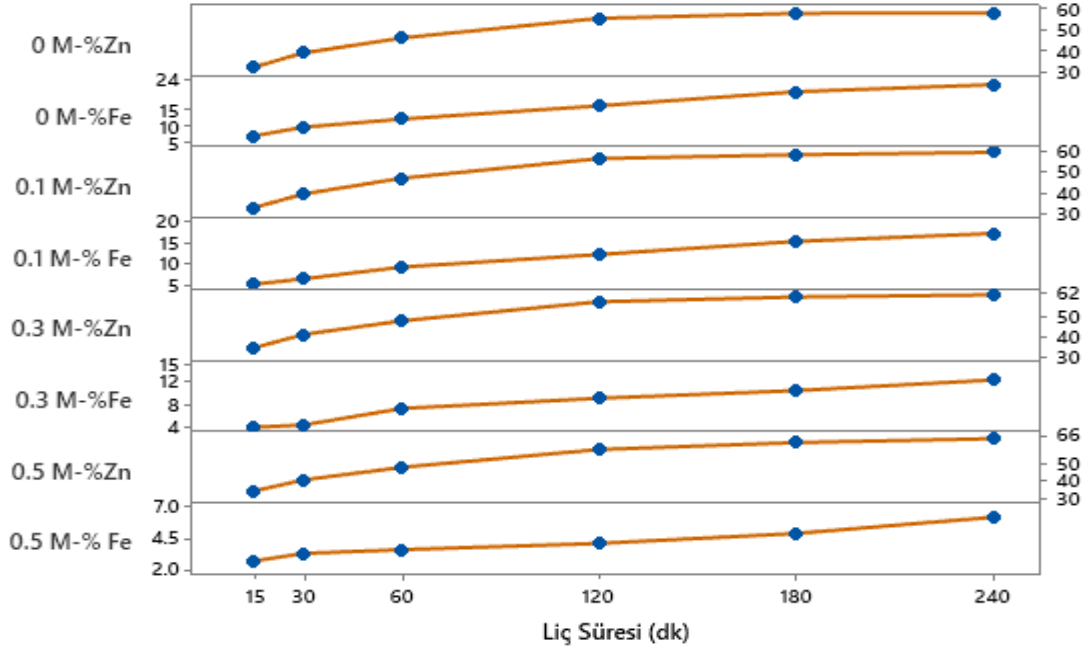
3.2. K₂Cr₂O₇ derişiminin etkisi

K₂Cr₂O₇ derişiminin etkisi 0.1, 0.3 ve 0.5 M dikromat çözeltisi kullanılarak incelenmiştir. Buna göre değişen liç süresi ile birlikte potasyum dikromatın Ç.E.A'dan Zn geri kazanımı ve Fe çözünmesi üzerindeki etkisi Şekil 3' de gösterilmektedir. Buna göre sabit sıcaklık ve 0.5 M H₂SO₄'de artan dikromat derişimi ile birlikte çinko çözünmesinin neredeyse hiç etkilenmediği buna karşın demir ekstraksiyonu üzerine negatif etkiye sahip olduğu belirlendi. Dikromatın hiç bulunmadığı ve 0.5 M derişiminde 180 dk'lık liç süresi sonunda çözeltideki demir oranının sırasıyla %20.2 ve %4.9 olduğu hesaplandı. Bu durumda artan dikromat iyon varlığının demirin iyonik olarak bulunmasını baskıladığı söylenebilir. Ayrıca tüm konsantrasyon çalışmalarında, 15-240 dakika arasında artan liç süresi ile birlikte 0.5 M H₂SO₄'de elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında çinko ekstraksiyonun pek fazla değişmediği ama artan dikromat konsantrasyonu ile birlikte demir ekstraksiyonun azaldığı belirlenmiştir. Örneğin, dikromatın bulunmadığı ortamda 240 dakikalık liç süresi sonunda ortamda çözünen demir miktarı 0.5 g/L iken en yüksek dikromat derişimi olan 0.5 M'da bu oran 0.2 g/L'ye düşmektedir. Bu durumda en yüksek dikromat konsantrasyonlu ortamda çözünen demirin %60 oranında azaldığı söylenebilir. Bu durumda dikromat derişiminin artmasıyla birlikte demir ekstraksiyon değerinin azalması daha ileri kimyasal açıklamaları zorunlu kılmaktadır.

Ç.E.A'da silikat, ferrit ve manyetit yapıda bulunan demirin düşük ekstraksiyon değeri, Cr₂O₇²⁻ ve/veya HCrO₄⁻ gibi kromat türlerinin adsorpsiyonundan kaynaklanan Ç.E.A partikül yüzeylerinin pasifleşmesi olarak gösterilebilir. Bu anyonik türlerin adsorpsiyonu, H₃O⁺ iyonlarının Ç.E.A'daki ana demir fazları ile temasını engellemektedir. Bu durumda da çözünme oranı oldukça sınırlı kalmaktadır. Ayrıca bu durum daha önce bakır cürufundan Cu ve Fe gibi metallerin çözünürlüğünü incelemek amacıyla H₂SO₄ ve dikromatlı ortamda yapılan bir liç çalışmasında yüksek bakır ekstraksiyonuna rağmen düşük demir çözünürlüğünün nedenleri ile oldukça uyumludur [26-27]. Ayrıca dikromat varlığında düşük demir ekstraksiyonu, demir ile çözünmeyen kromat bileşiklerinin oluşması ve/veya mevcut yüksek oksidatif koşullar altında demir (III)'ün hidrolize edilmesi gibi diğer nedenlerden kaynaklanabiliyor olabilir. Örneğin yapılan bir çalışmada nispi asidik koşullar altında Fe(III)-Cr(VI) sisteminde bazı çözünmeyen demir kromat bileşiklerinin oluşumunun mümkün olduğu bildirilmiştir [28]. Ayrıca başka bir çalışmada K-Fe(III)-Cr(VI)-H₂O sistemi için yüksek bir potasyum dikromat derişimi ve asidik koşullar altında, KFe₃(CrO₄)(OH)₆ ve KFe(CrO₄)₂.2H₂O gibi bazı çözünmeyen potasyum demir kromat

bileşiklerinin oluşumu rapor edilmiştir [29]. Diğer taraftan sülfürik asitli bir ortamda potasyum dikromatın mevcudiyetinde bakır cürüfları üzerine yapılan bir çalışmada dikromat konsantrasyonunun demirin çözünmesi üzerine pek pasifleştirici bir etkiye sahip olmadığı vurgulanmıştır [30].

Sonuç olarak liç prosesinde ortamda çinko kromat kompleks çözeltisi elde edilirken seçiciliği azaltan demirin nispeten çözünmesi oldukça seçimli bir işlem yapıldığını göstermektedir. Çünkü hidrometalurjik işlem sırasında, çözeltide istenilen metalle birlikte istenmeyen türlerde çözünür. Bu safsızlıklar da ancak seçici çökeltme (jarosit, hematit, geotit), sementasyon, solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimi gibi ekstra maliyet arttırıcı yöntemlerle giderilir [31].



Şekil 3. Metal ekstraksiyonu üzerine değişen liç süresi ve $K_2Cr_2O_7$ derişiminin etkisi (H_2SO_4 derişimi: 0.5 M; liç sıcaklığı: 318 K; sıvı-katı oranı: 25 mL/g; karıştırma hızı: 600 rpm)

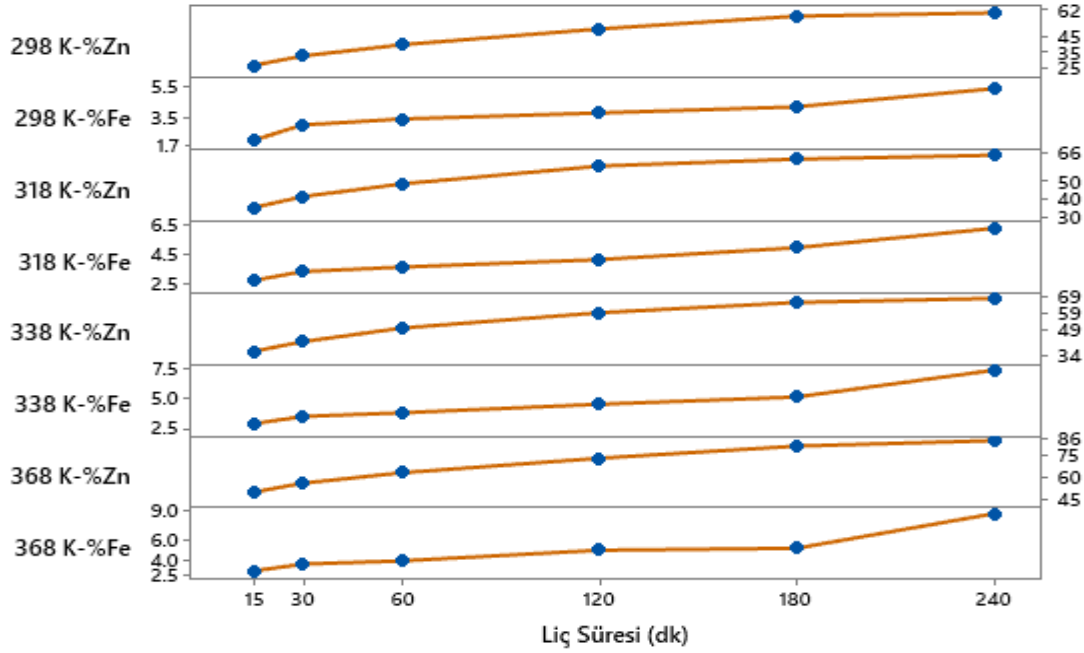
3.3. Liç sıcaklığının etkisi

0.5 M H_2SO_4 ve 0.5 M $K_2Cr_2O_7$ derişimlerinde Ç.E.A'dan metallerin çözünmesi üzerine liç sıcaklığının etkisini görebilmek amacıyla, normal ortam sıcaklığından kaynamaya yakın bir sıcaklığa kadar farklı sıcaklıklarda liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil. 4'de görülmektedir. Şekilde verilen sonuçlar detaylı incelendiğinde, çinko kazanımının ortam sıcaklığı olan 298 K'den 368 K'e kadar olan artışında belirgin bir şekilde değişmediği buna karşın sıcak asit liçi olarak tarif edilen 368 K'deki sıcaklıklarda maksimum kazanım oranının artan süreyle birlikte %80'lere kadar ulaştığı görülmüştür.

Belirli bir noktadan sonra liç sıcaklığı artarken çözücü ve çözünen moleküllerin kinetik enerjisi de artacağından hareketli parçacıkların artan çarpışma sayısı dolayısıyla çözünme hızı ve reaksiyon hızı da artacaktır. Bu durum çözünen madde miktarını da buna paralel arttıracaktır. Katı maddelerin sıvı içindeki çözünme reaksiyonları endotermik olduğu için, sisteme ısı verildiğinde, bu durum ısının çözünme enerjisi olarak kullanılmasını sağlayacak ve artan sıcaklıkla çözünme artacaktır. Bununla birlikte liç sıcaklığının artmasıyla liç reaksiyon hızının buna göre artması ve aynı zamanda çözeltilinin viskozitesinin azalması, liç solventinin ve ürününün difüzyonuna yardımcı olacaktır. Deneysel çalışmalar için bakıldığında 368 K optimum liç sıcaklığı olarak seçilmiştir. Çünkü laboratuvar ortamında kaynama sıcaklığının çok üzerindeki değerlerde atmosferik koşullarda çalışma bazı fiziksel tehlike ve riskler içerebilmektedir. Ayrıca literatürde Ç.E.A'da bulunan yapısal çeşitli mineral fazlarından dolayı sıcak asit liçi olarak genellikle 368 K seçilmesi proses maliyeti açısından genellikle uygun görülmüştür [23]. Diğer taraftan, çinkonun yüksek sıcaklığa rağmen ekstraksiyon oranının belirli bir değerde kalması çinkonun Ç.E.A içerisinde yeterince çözünmeyen ve çözünmesi zor olan ferritik ve silikatlı gibi farklı yapılarda bulunmasına bağlanabilir. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ yapısı suda kolayca çözünebilirken çinko ferrit (franklinit, $ZnFe_2O_4$) ve çinko silikat (willemit, Zn_2SiO_4) değişen asit derişimine bağlı olarak sıcak sülfürik asit

de çözünebilir [32]. Örneğin, sülfürik asitli ortamda Ç.E.A'dan çinkonun geri kazanımı üzerine yapılan bir çalışmada liç sıcaklığı olarak doğrudan 368 K seçilmiş ve optimum şartlarda %80 üzerinde çinko kazanıldığı belirtilmektedir [33]. Ayrıca yapılan başka bir çalışmada ise çinko ekstraksiyonunun liç süresiyle birlikte arttığını ama sıcaklığın 298'den 353 K'ye çıkarılmasının liç sistemini pek iyileştirmediği ifade edilmektedir [34].

Diğer taraftan tüm deneysel süreç boyunca kurşunun sulu ortamda hiç çözünmediği liç kalıntısında sülfürik asitli ortamda çok düşük çözünürlüğe sahip olan kurşun sülfatları ($PbSO_4$) (25 °C'de suda 0.0404 g/mL) ve/veya kromatları şeklinde kaldığı belirlendi. Ayrıca liç artığında daha sonra yapılacak olan bir NaCl liç işlemi ile Pb'nin selektif olarak kazanılabileceği de söylenebilir.



Şekil 4. Metal ekstraksiyonu üzerine değişen liç süresi ve liç sıcaklığının etkisi (H_2SO_4 derişimi: 0.5 M; $K_2Cr_2O_7$ derişimi: 0.5 M; sıvı-katı oranı: 25 mL/g; karıştırma hızı: 600 rpm)

3.4. Optimum liç koşullarında liç çözeltisinin raman spektrumları

Liç ortamında iyonik olarak çözünen çinkonun kromat iyonları ile çinko kromat kompleks çözeltisi meydana getirdiği aşağıdaki reaksiyon 3'e göre söylenebilir. Çinko kromat, çinko kationu (Zn^{2+}) ve kromat anyonu CrO_4^{2-} tarafından oluşturulan iyonik bir bileşiktir. Ayrıca Zn^{2+} iyonları ile altı değerlikli kromun elektronik yapısını incelendiğinde elektronik yörüngeleri tamamlandığından her iki yapıda oldukça kararlıdır. Diğer taraftan suda zayıf çözünürlüğe (3,08 g / 100 g H_2O) sahip olan çinko kromat bileşiği asitlerde ve sıvı amonyakta kolaylıkla çözünmektedir. Kromatın oluşum türleri incelendiğinde pH 1'den daha düşük olduğunda ana tür H_2CrO_4 bileşiği şeklindedir. Bu da aşağıdaki reaksiyon 4'deki gibi çözünerek Zn^{2+} iyonları ile reaksiyon 5'deki gibi çinko kromat kompleksi vermektedir.



Buna bağlı olarak optimum şartlardaki liç sonunda elde edilen çözeltide oluşan çinko kromat kompleks çözeltisinin varlığını ispatlamak amacıyla sıvıda raman spektroskopisi analizi yapılmıştır. Raman Spektroskopisi, kimyasal yapı, faz ve polimorfi, kristallik ve moleküler etkileşimler hakkında ayrıntılı bilgi sağlayan, tahribatsız bir kimyasal analiz tekniğidir. Işığın bir malzeme içindeki kimyasal bağlarla etkileşimine dayanır. Raman

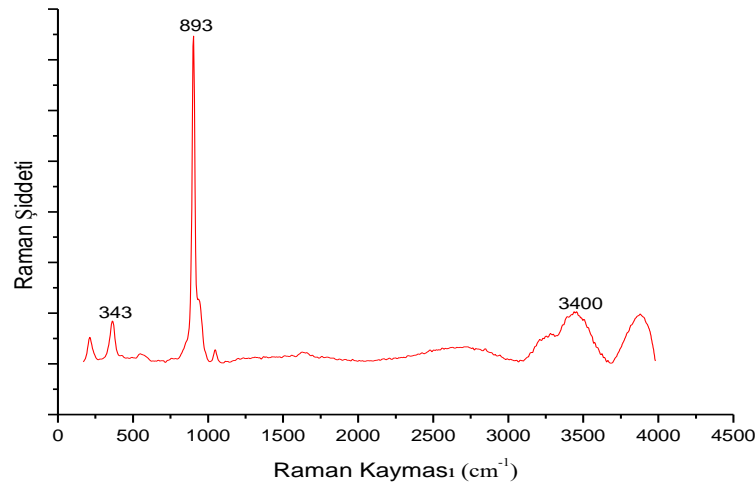
spektroskopisi, sulu çözeltilerdeki çinko(II) komplekslerinin farklı yapılarını karakterize etmeye yönelik hassas yöntemdir. Optimum liç koşullarında (0.5 M H₂SO₄, 0.5 M K₂Cr₂O₇, 368 K liç sıcaklığı, 180 dakika liç süresi, 1:25 katı-sıvı oranı ve 600 rpm karıştırma hızı) elde edilen liç çözeltisinin farklı dalga oranlarında ortaya çıkan raman analizi grafiği Şekil 5'de gösterilmiştir. Şekilde Zn²⁺ iyonlarının CrO₄²⁻ ile koordinasyonunu işaret etmektedir. Çinko kromat kompleks çözeltisinin raman spektrumu 0 ila 4000 cm⁻¹ aralığında gösterilmektedir. Buna göre 893 ve 343 cm⁻¹'de var olan baskın pikler sırasıyla koordineli çinko kromat kompleksi ve serbest kromat anyonu pikleri olarak tanımlanmıştır [35-36]. Diğer taraftan 3400 cm⁻¹ civarındaki zirve pik ise su moleküllerinin OH gerilmesi modlarına karşılık gelmektedir [35]. Zn²⁺ koordinasyonu hakkında daha fazla bilgi edinmek için, raman spektrum eğrisi uyumundan Zn²⁺ katyonları etrafındaki ortalama kromat anyonlarının sayısı Denklem 6 ile hesaplanmıştır [37].

$$N = \frac{A_{CO}/A_t}{x} \quad (6)$$

Burada A_{CO}, kromat anyonuyla koordineli Zn²⁺ iyonunun tepe alanını ifade etmektedir; A_t, koordineli (893 ve 343 cm⁻¹'deki bantta) ve serbest kromat anyonlarının toplam tepe alanıdır; x, Zn²⁺ mol derişiminin toplam kromat anyonu mol derişimine oranıdır. Örneğin 893 cm⁻¹ bantta denklem (6) ile hesaplanan koordinasyon sayısı 3,6 olup Zn(CrO₄)²⁻ kompleksinin oluştuğunu gösterir. Sonuç olarak, Zn²⁺ iyonları 4 CrO₄²⁻ iyonları ile koordine edilerek Zn(CrO₄)²⁻ formunda bir kompleks elde edilmiştir. Diğer taraftan 4 ve 6 koordinasyon sayısına sahip metaller en kuvvetli kompleks teşkil edici olarak ifade edilmektedir. Ayrıca Zn²⁺ iyonları maksimum 4 koordinasyon sayısına sahiptir.

Çinko kromat (ZnCrO₄), kokusuz sarı toz veya sarı-yeşil kristaller olarak görünen kromat anyonu içeren, ancak kaplamalarda çinko kromat kullanıldığında sıklıkla pigment ilave edilen kimyasal bir bileşiktir. Söz konusu ürün kromat dönüşüm kaplamalarında endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Endüstride kullanılmak üzere çinko kromat oluşturmak için Cronak işlemi olarak bilinen bir işlem uygulanmaktadır. Bu işlem, çinko veya çinko kaplı bir metalin bir potasyum dikromat ve H₂SO₄ çözeltisine birkaç saniye konulmasıyla yapılmaktadır. Çinko kromat ayrıca nötr potasyum kromat ve çinko sülfat (ZnSO₄) kullanılarak da sentezlenebilir. Çinko kromatın ana kullanım alanı ise demir veya kaplama olarak endüstriyel boyamadır. Ayrıca havacılık ve otomotiv endüstrileri için çeşitli boya kaplamalarında üstün korozyon direnci sağladığı için kullanılmaktadır. Diğer taraftan havacılıktaki alüminyum alaşımlarında, uçaklarda kokpit, iniş takımı iç kısımları, elektronik bölmeler gibi gövdenin iç kısımların genel boyasında, sprey boyalarda ve verniklerde anti-korozif ve pas önleyici bir astar olarak kullanımı da mevcuttur.

Çinko kromatın üstte sayılan kullanım alanları ve üretim yöntemi dikkate alındığında bizim ortaya koymuş olduğumuz çinko kromat kompleksi üretim prosesinde elde edilen çözeltinin de uzun vadede geliştirilerek alternatif bir ürün olarak kullanılabileceği söylenebilir. Bu açıdan da çalışmanın ticari bir önemi olduğu düşünülmektedir. Elde edilen ürünün selektifliği ve piyasadaki muadilleri ile karşılaştırıldığında, korozyon önleme, endüstriyel kaplamalar ve bazı su arıtma tekniklerinde başarı ile kullanılabileceği varsayılmaktadır.



Şekil 5. Optimum liç koşullarında liç çözeltisindeki Zn (II) iyonları ve kromat anyonları arasında meydana gelen kompleksin raman spektrumları

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Çinkur atık sahasından temin edilen Ç.E.A H_2SO_4 ve $K_2Cr_2O_7$ varlığında atmosferik koşullarda liç işlemine tabii tutulmuştur. Çinkonun selektif olarak optimum çözündüğü koşullar saptanarak endüstriyel korozyon önleyici çinko kromat kompleks çözültisi ($Zn(CrO_4)^{2-}$) üretilmiştir. Metal çözünmesi üzerine çalışılan liç parametreleri içerisinde liç sıcaklığı ve süresinin oldukça etkin olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 0.5 M H_2SO_4 derişimi, 0.5 M $K_2Cr_2O_7$ derişimi, 368 K liç sıcaklığı, 180 dk liç süresi, 25 mL/g sıvı-katı oranı ve 600 rpm karıştırma hızında Zn ve Fe ekstraksiyon verimleri sırasıyla %81.5 ve %5.3 olarak belirlenmiştir. Diğer taraftan liç çözültisinde çinko kromat kompleksinin varlığını ortaya koymak için yapılan Raman spektroskopisi analizinde Zn^{2+} iyonlarının CrO_4^{2-} ile koordinasyon halinde bulunduğu belirlenmiştir. Raman spektroskopisi ile hesaplanan koordinasyon sayısının 3,6 olduğu ortaya çıktı, bu da çözültide $Zn(CrO_4)^{2-}$ mevcudiyetinin var olduğunu ortaya koymuştur. Ayrıca optimum şartlarda Pb'nin hiç çözünmediği ve liç kalıntısında sülfatları ve/veya kısmen kromatları şeklinde kaldığı saptanmıştır. Bununla birlikte, liç kalıntısı üzerinde daha sonra belirli şartlarda yapılacak olan bir NaCl liç işlemi ile kurşun selektif olarak geri kazanılarak Ç.E.A'nın tüm proses boyunca ekonomik ve çevresel faydaları en üst düzeye çıkarılabilecektir.

Sonuç olarak, endüstriyel çinko kromatın üretimi mümkün olmakla birlikte bizim yapmış olduğumuz çalışmada ise bir artıktan yola çıkarak endüstriyel olarak sprey halinde korozyon mukavemetini arttırmak için kaplama ya da pasivizasyon işlemleri gibi birçok alanda kullanılacak antikoroziv bir ürün başarı ile elde edilmiştir. Böylelikle hem artığın değerlendirilmesi sağlanmış hem de çevresel etkileri uygun bir üretim akım şeması ile bertaraf edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca Ç.E.A'dan çinko kromat çözültisi üretiminde uygulanan konvansiyonel liç işleminin, hidrometalurjik ekstraksiyonu geliştirmek için hızlı ve etkili bir araç olduğu doğrulanmıştır.

Teşekkür

Desteklerinden dolayı İskenderun Teknik Üniversitesine ve Fırat Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümüne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] de Souza AD, Pina PS, Leão VA. Bioleaching and chemical leaching as an integrated process in the zinc industry. *Miner Eng* 2007;20:591–9.
- [2] Altundogan, H.S.; Erdem, M.; Orhan, R.; Özer, A. Tümen F. Heavy metal pollution, potential of zinc leach residues discarded in Çinkur plant.
- [3] Espiari S, Rashchi F, Sadrnezhad SK. Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. *Hydrometallurgy* 2006;82:54–62.
- [4] Youcai Z, Stanforth R. Extraction of zinc from zinc ferrites by fusion with caustic soda. *Miner Eng* 2000;13:1417–21.
- [5] Raghavan R, Mohanan P., Swarnkar S. Hydrometallurgical processing of lead-bearing materials for the recovery of lead and silver as lead concentrate and lead metal. *Hydrometallurgy* 2000;58:103–16.
- [6] Miller RD. Book Review: Is Industrial Chemistry Still Presentable in Encyclopedic Form?: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 5th completely revised edition. Edited by W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, and J. F. Rounsaville. *Angew Chemie Int Ed English* 1986;25:763–4.
- [7] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley; 2003.
- [8] Turan MD, Altundoğan HS, Tümen F. Recovery of zinc and lead from zinc plant residue. *Hydrometallurgy* 2004;75:169–76.
- [9] Fattahi A, Rashchi F, Abkhoshk E. Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant residue. *Hydrometallurgy* 2016;161:185–92.
- [10] Ashtari P, Pourghahramani P. Selective mechanochemical alkaline leaching of zinc from zinc plant residue. *Hydrometallurgy* 2015;156:165–72.
- [11] Swarnkar SR, Gupta BL, Sekharan RD. Iron control in zinc plant residue leach solution. *Hydrometallurgy* 1996;42:21–6.
- [12] NÚñez C, Viñals J. Kinetics of leaching of zinc ferrite in aqueous hydrochloric acid solutions. *Metall Trans B* 1984;15:221–8.
- [13] Elgersma F, Kamst GF, Witkamp GJ, van Rosmalen GM. Acidic dissolution of zinc ferrite. *Hydrometallurgy*

- 1992;29:173–89.
- [14] Elgersma F, Witkamp GJ, van Rosmalen GM. Kinetics and mechanism of reductive dissolution of zinc ferrite in H₂O and D₂O. *Hydrometallurgy* 1993;33:165–76.
- [15] Langová Š, Leško J, Matýsek D. Selective leaching of zinc from zinc ferrite with hydrochloric acid. *Hydrometallurgy* 2009;95:179–82.
- [16] Xie F, Li H, Ma Y, Li C, Cai T, Huang Z, et al. The ultrasonically assisted metals recovery treatment of printed circuit board waste sludge by leaching separation. *J Hazard Mater* 2009;170:430–5.
- [17] Abo Atia T, Spooen J. Microwave assisted chloride leaching of zinc plant residues. *J Hazard Mater* 2020;398:122814.
- [18] Xin W, Srinivasakannan C, Xin-hui D, Jin-hui P, Da-jin Y, Shao-hua J. Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound. *Sep Purif Technol* 2013;115:66–72.
- [19] Wang Y, Jiang K, Ma H, Qin S, Zheng C. The Behavior of Zinc and Iron in Neutralized Residue During Pressure Leaching. *Mining, Metall Explor* 2022;39:847–54.
- [20] Faraji F, Golmohammadzadeh R, Sharifidarabad H, Rashchi F. An investigation of bioleaching and valorization of hazardous zinc plant purification residue using *Aspergillus niger*. *Int J Environ Sci Technol* 2023;20:8785–98.
- [21] Turan MD, Altundoğan HS, Boyrazlı M, Sarı ZA, Nizamoğlu H, Demiraslan A. Basic Leaching Behavior of Mechanically Activated Zinc Plant Residue. *Trans Indian Inst Met* 2019;72:2359–64.
- [22] Yıldırım, H., Ateş, M., Turan, M. D., Sarı, Z. A., Nizamoğlu, H., & Cam A. Selective Iron Dissolution from Zinc Plant Residue. *J Mater Electron DEVICES* 2020;4:8–10.
- [23] Jha M., Kumar V, Singh R. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resour Conserv Recycl* 2001;33:1–22.
- [24] Viñals J, Núñez C, Herreros O. Kinetics of the aqueous chlorination of gold in suspended particles. *Hydrometallurgy* 1995;38:125–47.
- [25] Li Q, Zhang B, Min X, Shen W. Acid leaching kinetics of zinc plant purification residue. *Trans Nonferrous Met Soc China* 2013;23:2786–91.
- [26] Altundogan HS, Boyrazli M, Tumen F. A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate. *Miner Eng* 2004;17:465–7.
- [27] Rashid K. Nadirov LAM. Copper Smelter Slag Leaching by Using H₂SO₄ in the Presence of Dichromate. *J Chem Technol Metall* 2019;54:657–62.
- [28] Olazabal MA, Nikolaidis NP, Suib SA, Madariaga JM. Precipitation Equilibria of the Chromium(VI)/Iron(III) System and Spectroscopic Characterization of the Precipitates. *Environ Sci Technol* 1997;31:2898–902.
- [29] Baron D, Palmer CD, Stanley JT. Identification of Two Iron– Chromate Precipitates in a Cr(VI)-Contaminated Soil. *Environ Sci Technol* 1996;30:964–8.
- [30] Mussapyrova L, Nadirov R, Baláz P, Rajňák M, Bureš R, Baláz M. Selective room-temperature leaching of copper from mechanically activated copper smelter slag. *J Mater Res Technol* 2021;12:2011–25.
- [31] Kapoor ML. Production of zinc chemicals from secondary zinc. *ILZIC Q* 1994;2:57–60.
- [32] Souza AD, Pina PS, Lima EVO, da Silva CA, Leão VA. Kinetics of sulphuric acid leaching of a zinc silicate calcine. *Hydrometallurgy* 2007;89:337–45.
- [33] Rüşen A, Topçu MA. Investigation of zinc extraction from different leach residues by acid leaching. *Int J Environ Sci Technol* 2018;15:69–80.
- [34] Hollagh ARE, Alamdari EK, Moradkhani D, Salardini AA. Kinetic Analysis of Isothermal Leaching of Zinc from Zinc Plant Residue. *Int J Nonferrous Metall* 2013;02:10–20.
- [35] Eremin K, Stenger J, Khandekar N, Huang JF, Betley T, Aspuru-Guzik A, et al. Materials and Techniques of Thai Painting. *MRS Proc* 2007;1047:1047-Y06-04.
- [36] Burrafato G, Calabrese M, Cosentino A, Gueli AM, Troja SO, Zuccarello A. ColoRaman project: Raman and fluorescence spectroscopy of oil, tempera and fresco paint pigments. *J Raman Spectrosc* 2004;35:879–86.
- [37] Sari ZA, Turan MD. Investigation of atmospheric pressure leaching conditions and leaching kinetics in the obtaining of industrial copper (II) acetate solution from copper slags. *J Cent South Univ* 2023;30:2556–73.