



Çinko atıklarından çinko geri kazanımı için sülfatlayıcı kavurma ve su liçi optimizasyonu

Optimization of sulfation roasting and water leaching for zinc recovery from zinc waste

Mehmet Ali Topçu^{1,*} 

¹ Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, 70200, Karaman, Türkiye

Öz

Çinko atıkları çinko üretimi için ekonomik değere sahip bir kaynaktır. Ancak, aynı zamanda içerdiği ağır metaller nedeniyle tehlikeli atık olarak da sınıflandırılırlar. Bu çalışmada sülfatlayıcı kavurma ve su liçi koşullarının metal çözünürlüğüne (Zn, Pb, Fe ve Ca) etkisi araştırılmıştır. Çeşitli sıcaklarda ve sürelerde amonyum sülfatla yapılan kavurma testleri sonrasında, kavurulmuş her bir numunenin mineralojik yapısı incelenmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre atığın %16.6 Pb, %12.5 Zn ve %7.5 Fe içerdiği tespit edilmiştir. Amonyum sülfatla ile kavurma işlemi sonunda, atığın sahip olduğu $ZnFe_2O_4$ ve Zn_2SiO_4 yapılarının çinko sülfata ($ZnSO_4$) dönüştüğü saptanmıştır. Proses ekonomisi ve enerji tasarrufu göz önüne alınarak, yaklaşık %91 oranında çinko geri kazanımı için optimum çalışma şartı, 1:2 (g:g) oranında atık/amonyum sülfat oranı, 625 °C kavurma sıcaklığı, 4 saat kavurma süresi, 25 °C liç sıcaklığı ve 2 saat liç süresi olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında kurşunun çözünmediği, kalsiyum ve demirin çözünme oranları sırasıyla %41.2 ve %16.8 olduğu tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Çinko atığı, Amonyum sülfat, Sülfatlayıcı kavurma, Su liçi, Metal geri kazanımı

1 Giriş

Demir dışı metaller bir ülkenin ekonomisi için temel ve stratejik hammaddelerdir ve bu nedenle ulaşım, sağlık, enerji ve elektronik endüstrisi gibi çeşitli sektörlerde geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Ekonomik küreselleşme ve yükselen yaşam standartlarına yönelik metalik malzemelere sürekli artan talep nedeniyle demir dışı metallerin eldesi için verimli proseslerin geliştirilmesi hızla devam etmektedir [1,2]. Demir dışı metallerin çoğu sulu asitler ve alkaliler gibi çözeltiler kullanarak oksitli, sülfürlü ve silikatlı cevherleri çözmek suretiyle hidrometalurjik işlemlerle elde edilir. Değerli metalleri elde etmek için kullanılan yöntemlerin sonunda genellikle büyük miktarda pazarlanamayan ve ekonomik olmayan atıklar ortaya çıkmaktadır [3,4].

Önemli miktarda çinko, kurşun ve diğer değerli metalleri içeren hidrometalurjik çinko liç kalıntısı, sülfürik asit çözeltisi ile karbonatlı cevherlerden çinko üretiminde ortaya çıkan başlıca atık malzemedir [5,6]. Bu atıklar, depolanma

Abstract

Zinc wastes are economically valuable resource for zinc production. However, they are also classified as hazardous waste due to the heavy metal they contain. In this study, the effect of sulphating roasting and water leaching conditions on metal solubility (Zn, Pb, Fe, and Ca) were investigated. After roasting tests with ammonium sulfate at various temperatures and durations, the mineralogical structure of each roasted sample was examined. According to the chemical analysis, it was determined that the waste contained 16.6% Pb, 12.5% Zn, and 7.5% Fe. It was determined that roasting the waste with ammonium sulfate transforms the $ZnFe_2O_4$ and Zn_2SiO_4 structures of the waste into zinc sulfate ($ZnSO_4$). Considering the process economy and energy savings, the optimum operating conditions for approximately 91% zinc recovery was determined as 1:2 (g:g) waste/ammonium sulfate ratio, 625 °C roasting temperature, 4 hours roasting time, 25 °C leaching temperature, and 2 hours leaching time. Also, under the optimum conditions it was found that lead did not dissolve, and the dissolution rates of calcium and iron were 41% and 16.8%, respectively.

Keywords: Zinc waste, Ammonium sulphate, Sulfation roasting, Water leaching, Metal recovery

sebebiyle atık sahasını işgal etmekle kalmaz, aynı zamanda ağır metal içeriği nedeniyle çevreyi de tehdit eder. Çinko liç kalıntısına ilişkin endişeler yalnızca çevresel olmamakla birlikte aynı zamanda ekonomiktir. Yüksek çinko içeriğine sahip çinko liç kalıntısının atık yerine ikincil bir kaynak olarak işlenmesi, çinko cevherlerinin tükenmesi ve metal fiyatlarının hızla artması nedeniyle sürdürülebilir üretim için daha cazip bir yol haline gelmiştir [7,8]. Çinko liç atıkları genellikle ağırlıkça ortalama %10 – 12 çinko ile birlikte önemli miktarda gang içermektedir [8,9]. Bugüne kadar birçok araştırmacı, liç atığı, filtre keki, cüruf ve uçucu kül gibi çinko üretiminde ortaya çıkan atıklardan çinko geri kazanımı için çok sayıda çalışma yürütmüştür [10,11]. Çinko içerikli atıklardan çinko geri kazanımı için genellikle H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 gibi asit içeren sulu çözeltiler sıklıkla kullanılmaktadır. Rüşen ve ark., [6] ağırlıkça %12 oranında çinko içeren liç atığından 150 g/L H_2SO_4 çözeltisi, 95 °C liç sıcaklığı, 120 dakika liç süresi ve 200 g/L katı/sıvı oranı

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: topcumali@kmu.edu.tr (M. A. Topçu)

Geliş / Received: 27.11.2023 Kabul / Accepted: 15.02.2024 Yayınlanma / Published: 15.04.2024

doi: 10.28948/ngumuh.1396674

şartları altında çinko içeriğinin %71.9'nu ekstrakte etmişlerdir. Xing ve ark., [12] ağırlıkça %1.7 çinko ve %6.15 demir içeren çinko liç atığından sırasıyla %74 çinko ve %60.4 demir geri ekstraksiyonunu 200 g/L'lik sülfürik asit konsantrasyonu, 4:1 sıvı/katı oranı (ml/g), 2 saat liç süresi ve 90 °C liç sıcaklığı şartlarında elde etmişlerdir. Ajiboye ve ark., [13] düşük konsantrasyonlu nitrik asit ortamında ağırlıkça %1.2 ZnO içeren çinko içerikli atıktan %83 oranında çinko ekstrakte etmişlerdir. Çinko atıklarından değerli metallere kazanımında güçlü asitlerin çözümleri her ne kadar yüksek verim sağlasa da çinko ile birlikte yüksek oranda çözünen demir ve silisyum elementleri ileriki saflaştırma aşamalarında sorunlar meydana getirmektedir. Yüksek demir çözünürlüğü çözümlenenden demirin uzaklaştırılması için ilave prosesleri zorunlu kılmaktadır [14]. Ayrıca, asit liçinde yüksek bir silikon içeriği çözünerek çinko ile birlikte silikon jel formunda çözümlenmeye nüzüz eder, bu da filtrasyonda zorluğa sebep olur [15]. Bunlarla birlikte, geleneksel asit çözümlerinin yüksek tüketim, geri dönüşüm sorunu veya çevreye zarar verme gibi dezavantajları nedeniyle, araştırmacılar sürekli olarak çevreye zarar vermeyen, yüksek verimle metal geri kazanımına uygun, düşük sıcaklıkta liç işlemi için uygun ve aynı zamanda düşük maliyetli yeni yöntemler aramaktadır [5]. Son zamanlarda çevreci olarak kabul edilen iyonik sıvılar ve düşük ötektik noktali çözücüler her ne kadar yüksek çinko ekstraksiyon verimi sağlamış olsalar da yüksek maliyetleri ve proses sürecindeki zorluklar nedeniyle kullanımları sınırlıdır [16,17].

Çinko atıklarından yüksek oranda çinko geri kazanımı için sülfatlayıcı kavurma metodu üzerine çalışmalar devam etmektedir. Bu yöntemde, atık içerisinde farklı mineralojik yapılarda olan çinko metali, oksijen atmosferinde suda çözünür çinko sülfata dönüştürülür ve daha sonra reaksiyona girmemiş diğer metallere su liçi ile ayrılabilir [18,19]. Ayrıca, bu süreçte koloidal silika üretiminden kaçınılır, böylece liç işleminden sonra liç çözeltisinin filtrasyonu önemli ölçüde daha uygun hale gelir [16]. Sülfatlayıcı kavurma metodu için genellikle sülfürik asit, düşük reaksiyon sıcaklığı, yüksek reaksiyon aktivitesi ve verimliliği nedeniyle umut verici bir süreç olarak kabul edilir. Ancak, sülfürik asidin özellikle kavurma ortamında yarattığı korozyon ve atık gaz gibi sorunları bulunmaktadır [20]. Bu sorunları ortadan kaldırmak için sülfürik asit yerine kullanılabilir yeni kükürt içerikli reaktif arayışı devam etmektedir.

Bu çalışmada, çinko üretiminde asit liçi aşamasının sonunda ortaya çıkan çinko tesis atıklarından çinko geri kazanımı incelenmiştir. Sülfatlayıcı kavurma ve su liçi proseslerini içeren iki aşamalı çinko ekstraksiyonu için optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. İlk aşamada, çinko ferrit ve çinko silikat gibi suda çözünmeyen çinko bileşiklerini çözünür türevlerine dönüştürmek için amonyum sülfat ile kavurma işlemi yapılmıştır. Kavurma aşamasında, amonyum sülfat varlığında reaksiyon süresinin ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci aşamasında, birinci aşamanın sonunda elde edilen kavrulmuş atık malzemeler, su ile liç edilmiştir ve çinko, kalsiyum ve demir çözünürlükleri hesaplanmıştır. Ayrıca çalışmada, temin edilen çinko

atığının fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyonu da gerçekleştirilmiştir.

2 Materyal ve metod

2.1 Malzemeler

Metal geri kazanım işlemlerinde kullanılan çinko liç atığı 1976'dan bu yana Kayseri'de faaliyet gösteren ÇİN-KUR atık sahasından temin edilmiştir (Özelleştirme sonrasında Çinkom olarak faaliyetlerini sürdürmektedir.). Deneyler öncesi numunenin tane boyutunun küçülmesi ve homojen bir hale gelmesi için bilyeli bir değirmende öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sülfatlama ajanı olarak kullanılan amonyum sülfat [(NH₄)₂SO₄, >%98] Tekkim firmasından granül halinde temin edilmiştir. Deneysel çalışmalardan önce amonyum sülfat öğütülerek toz haline getirilmiştir. Liç işlemlerinde kullanılan saf su MP MINIPure marka saf su cihazından elde edilmiştir. Sigma firmasından temin edilen nitrik asit (HNO₃, %65), metal içeriğinin tespiti öncesinde liç çözeltilerini asitlendirmek için kullanılmıştır. Atomik absorpsiyon spektrofotometresi için elementlerin (1000 mg/L) standart çözümleri Merck'ten temin edilmiştir.

2.2 Numune karakterizasyonu

Çinko liç atığının kimyasal bileşimini belirlemek için X-ışını floresans spektrometresi (XRF, Rigaku – Nex-CG) kullanılmıştır. Liç atığının sahip olduğu mineralojik yapıları ve farklı şartlar altında kavrulmuş çinko atıklarında meydana gelen yapısal değişiklikleri tespit etmek için X-ışınları difraktometresi (XRD, Bruker Advance D8) kullanılmıştır. Çinko liç atığının morfolojik özelliği enerji dağılımlı spektrometri (EDS) modülüne sahip taramalı elektron mikroskobu (SEM, Hitachi SU 5000) ile incelenmiştir. Ayrıca, SEM ve EDS verileriyle elde edilen renkli haritalama yöntemi temsili numunedeki olası fazları belirlemek için kullanılmıştır. Liç işlemlerinden sonra elde edilen metal yüklü liç solüsyonlarının iyon konsantrasyonları atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS, Perkin Elmer T900) ile analiz edilmiştir.

2.3 Sülfatlayıcı kavurma

Sülfatlayıcı kavurma işleminden önce 10 g çinko atığı ile 20 g öğütülmüş amonyum sülfat bir havanda karıştırılarak homojen bir karışım elde edilmiştir. Elde edilen karışım daha sonra seramik bir kaba aktarılmıştır. Sülfatlama reaksiyonu Protherm PLF 130/25 model kül fırınında gerçekleştirilmiştir. Sülfatlama reaksiyonu oda sıcaklığından başlayarak 25 °C/dk ısıtma hızı ile ısıtılarak önceden belirlenen reaksiyon sıcaklığında yapılmıştır. Deney sonunda numune fırında soğutulmuştur. Reaksiyon süresinin çinko liç atığının yapı değişikliği üzerine etkisi 600 °C'de 1, 2 ve 4 saatlik deneylerle incelenmiştir. Ayrıca, reaksiyon sıcaklığının etkisi 4 saatlik deneylerle birlikte 25 °C'lik artışla 600 – 700 °C aralığında araştırılmıştır. Sülfatlama reaksiyonu için belirlenen reaksiyon sıcaklıkları atık içerisinde yer alan çinko içerikli yapıların literatürde bahsedilen bozunma sıcaklıkları göz önüne alınarak seçilmiştir [21-23]. Ayrıca, liç işlemleri ile birlikte demir çözünürlüğünü en aza indirmek için demir (III) sülfat (Fe₂SO₄) yapısının hematit (Fe₂O₃) yapısına dönüşme

sıcaklığı dikkate alınmıştır [24]. Sülfatlama deneylerinden sonra elde edilen numunelerin kimyasal ve faz analizi sırasıyla XRF ve XRD ile gerçekleştirilmiştir.

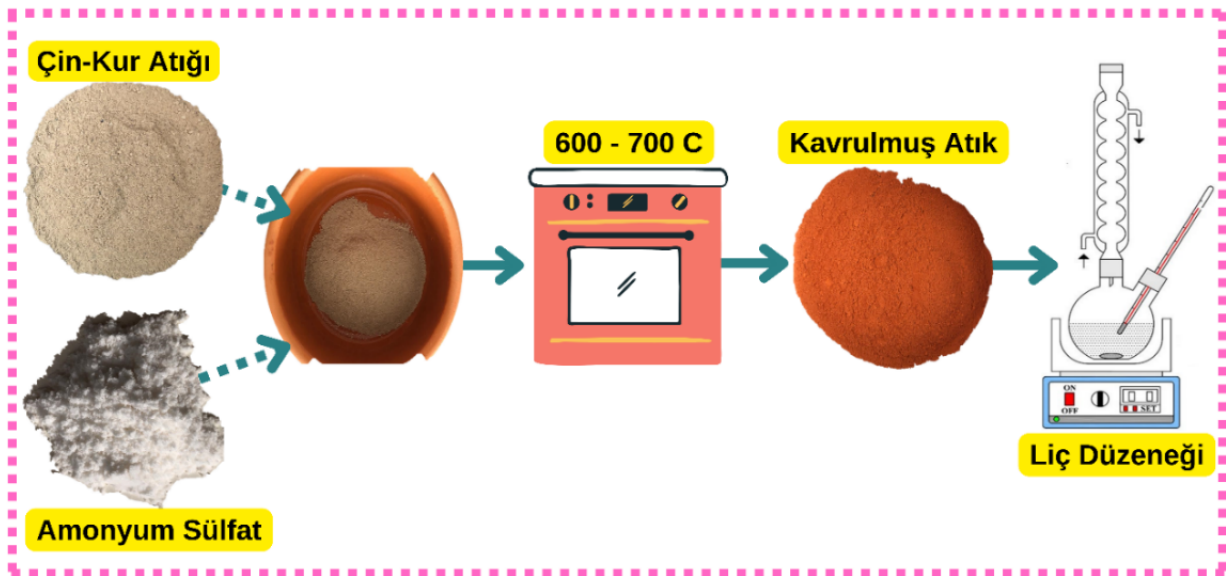
2.4 Su liçi

Kavurma işlemlerinden sonra elde edilen sülfatlanmış numunelerden çinko geri kazanımı su liçi ile gerçekleştirilmiştir. Tüm liç deneyleri, manyetik karıştırıcı ısıtma mantosuna yerleştirilmiş 100 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisinde gerçekleştirilmiştir. Liç ortamının sıcaklığı $\pm 0,5$ °C hassasiyete sahip bir termokupl ile kontrol edilmiştir. Liç deneyleri 50 mL su içerisinde 1/25 g/mL katı/sıvı oranında yapılmış ve bulamaç 600 devir/dk'da karıştırılmıştır. Çinko atığından çinko geri kazanımı için optimum çalışma sıcaklığını ve süresini belirlemek için tek faktörlü deneyler 1.2 ve 4 saat ve 25, 50 ve 75 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Liç ortamı daha önceden ayarlanmış sıcaklığa geldiğinde 2 g numune eklenmiş ve deney süresince karıştırılmıştır.

Liç testlerinden sonra katı ve sıvı kısımları ayırmak için vakum pompası kullanılarak 0.45 μ m'lik filtre kâğıdı ile süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. Filtre üzerinde kalan katı kısım yıkanarak metal yüklü liç çözeltileri elde edilmiştir. Elde edilen liç çözeltileri hacimce %5'lik HNO₃ çözeltisi ile asitlendirilerek AAS ile analiz edilmiştir. AAS analizinden önce, kalibrasyon eğrisi 5 ayrı konsantrde standart solüsyon kullanarak çizilmiştir ve sadece 0.999'dan büyük korelasyon katsayısı elde edildikten sonra analizler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, liç işlemlerinden sonra ortaya çıkan liç kalıntısının kimyasal kompozisyonu XRF analizi ile incelenmiştir. Çinko, demir, kurşun ve kalsiyum metallerinin geri kazanım oranları sıvı ve katı temelli olarak **Denklemler (1) ve (2)** yardımıyla hesaplanmıştır [25].

Tablo 1. Çinko liç atığının kimyasal kompozisyonu

Element	Pb	Zn	S	Fe	Si	Ca	Mg	O
Ağırlıkça %	16.6	12.5	10.1	7.5	6.5	4.8	1.2	35.0



Şekil 1. Deneysel işlem basamaklarının şematik gösterimi

$$\% \text{ Metal Geri Kazanımı} = (C \times V \times s) / (m \times w) \quad (1)$$

burada, C: AAS analizden elde edilen 3 farklı metal (Zn, Ca ve Fe) konsantrasyonlarının ortalaması (mg/L), V: liç sonrası elde edilen metal yüklü çözeltinin hacmi (L), s: AAS ile analizden önce yapılan seyreltme miktarı, m: liç deneylerinde kullanılan kavrulmuş çinko atığının ağırlığı (g), w: Çinko atığının farklı sıcaklıklarda kavruktan sonra ihtiva ettiği metallerin ağırlıkça oranıdır (mg/g).

$$\% \text{ Metal Geri Kazanımı} = 1 - \left(\frac{m_1 \times w_1}{m_2 \times w_2} \right) \quad (2)$$

burada, m₁: çinko atığının liç öncesi ağırlığı (g), w₁: Liç öncesi kavrulmuş atığının içerdiği metallerin (Zn, Fe, Ca) ağırlıkça oranları (%), m₂: liç sonrası liç atığının ağırlığı (g) ve w₂: liç sonrası atığının içerdiği metallerin ağırlıkça oranları (%). Deneysel işlem basamakları **Şekil 1**'de gösterilmiştir.

3 Bulgular ve tartışma

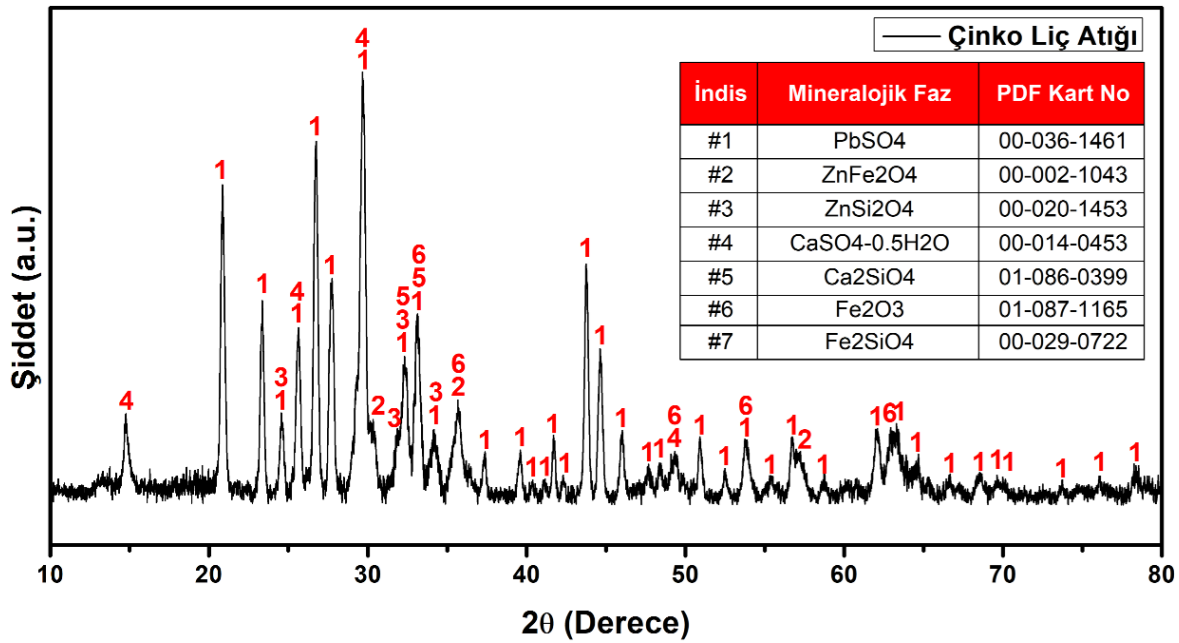
3.1 Çinko atığının kimyasal ve mineralojik özellikleri

XRF analizi ile elde edilen çinko liç atığının kimyasal analizi **Tablo 1**'de verilmiştir. Atığın kimyasal analize göre, liç deneylerinde kullanılan numune ağırlıkça %16.6 kurşun, %12.5 çinko ve %10.1 kükürt içermektedir. Bu elementlerle birlikte kayda değer miktarda demir (%7.5), silisyum (%6.5), kalsiyum (%4.8) ve magnezyum (%1.2) metallerini de içermektedir. Önceki çalışmalarda kullanılan çinko liç atıklarının kimyasal bileşimleri incelendiğinde, bu tür atıkların ana elementlerinin ağırlıkça oranları %10 – 13 Zn, %13 – 16 Pb ve %5 – 7 Fe olduğu tespit edilmiştir [6,11,26].

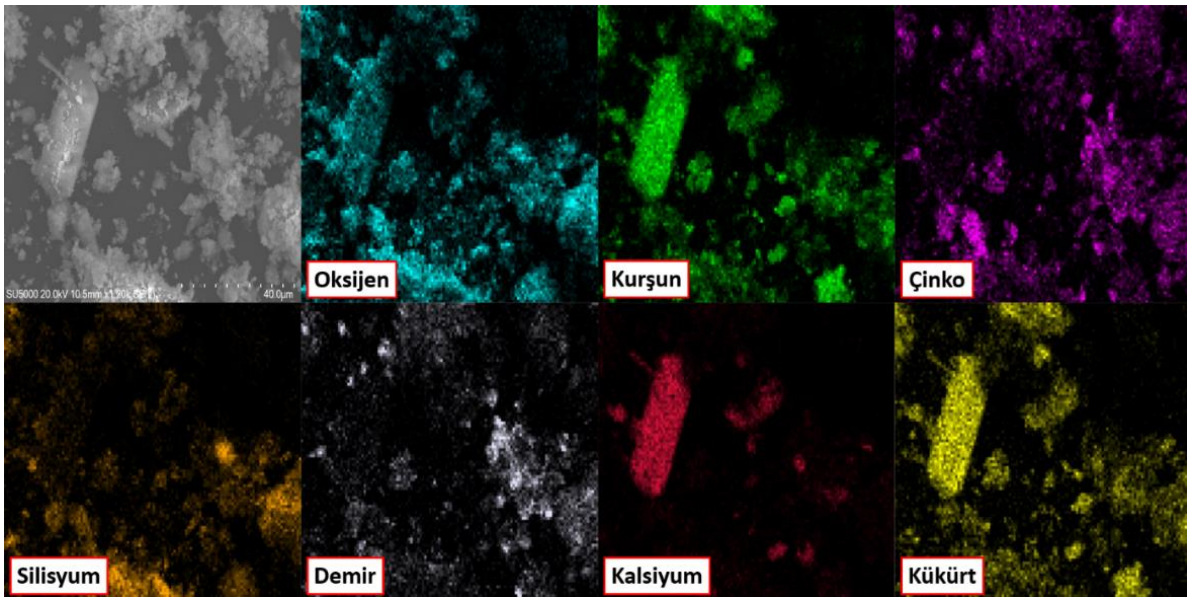
XRF analizi ile elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında, çinko liç atığının kimyasal kompozisyonunun literatürle uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Şekil 2’den de anlaşılacağı üzere çinko liç atığının ana yapısını $PbSO_4$ bileşiği oluşturmaktadır. Numune çinko içerikli yapı olarak $ZnSiO_4$ ve $ZnFe_2O_4$ fazlarını ihtiva etmektedir. Atık bünyesinde bulunan demir Fe_2O_3 formunda bulunduğu belirlenmiştir. Ayrıca, atık içerisinde $CaSiO_4$ ve $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ yapılarının varlığı da tespit edilmiştir.

Çinko atığının SEM görüntüsü ve renkli elementel dağılım haritası Şekil 3’te gösterilmiştir. Renkli elementel haritalama yönteminde çinko atığının ana elementleri oksijen, kurşun, çinko, silisyum, demir, kalsiyum ve kükürt sırasıyla mavi, yeşil, pembe, turuncu, beyaz, kırmızı ve sarı

renklerle temsil edilmiştir. Şekil 3’te verilen numunenin temsili SEM görüntüsüne göre, çinko atığı hem şekil hem de boyut olarak homojen yapılara sahip olmadığı tespit edilmiştir. SEM görüntüsünde yuvarlak, küresel, düz, levha ve çubuksu olmak üzere çeşitli şekiller gözlemlenmiştir. Renkli elementel haritalama yöntemine göre çinko atığının bünyesinde yer alan oksijen, kurşun, çinko ve kükürt elementlerinin homojen olarak dağıldığı görülmektedir. Bazı bileşenlerde kurşun ve kalsiyum elementlerinin paralel olarak $PbSO_4$ ve $CaSO_4$ yapılarını oluşturduğu tespit edilmiştir. Demirin çinko ile birlikte yoğunlaştığı ve franklinit ($ZnFe_2O_4$) yapısını oluşturduğu belirlenmiştir. SEM-EDS sonuçlarının numunenin XRF ve XRD analizleri ile benzerlik gösterdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 2. Çinko liç atığının XRD analizi



Şekil 3. Çin – Kur liç atığının SEM görüntüsü ve renkli elementel haritalama grafiği

3.2 Sülfatlayıcı kavurmanın atık mineralojisine etkisi

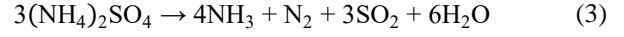
Çinko atığı bünyesinde yer alan çinko metalini geri kazanmak için sülfatlama reaksiyonu ön işlem olarak gerçekleştirilmiştir. Kavurma işlemleri 600 °C’de 1.2 ve 4 saatlik reaksiyonlar ile birlikte 4 saatlik deneylerle 600 – 700 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. Kavurma işlemlerinden sonra elde edilen numunelerin kimyasal kompozisyonları **Tablo 2**’de gösterilmektedir.

Kavurma deneylerinden sonra elde edilen numunelerin kimyasal kompozisyonları incelendiğinde, 600 °C’de farklı sürelerde yapılan tüm kavurma deneylerinden sonra atığın sahip olduğu kurşun, çinko, demir ve kalsiyum içerikleri ilk duruma göre azaldığı tespit edilmiştir. Farklı sürelerde kavrulmuş numunelerin kurşun içerikleri ağırlıkça %14.0 – 14.6 aralığında değiştiği gözlemlenmiştir. Çinko ve demir miktarları ise sırasıyla %10.6 – 11.0 ve %6.3 – 6.6 aralığında olduğu belirlenmiştir. Kavurma deneylerinde kullanılan amonyum sülfat varlığı nedeniyle, kükürt içeriği başlangıç numunesine göre arttığı saptanmıştır. Bununla birlikte, farklı sıcaklıklarda yapılan kavurma deneylerinden sonra atığın sahip olduğu kurşun miktarı artan sıcaklık ile birlikte artarak 700 °C’lik deney sonrası %16.1 olarak belirlenmiştir. Kavrulmuş numunelerin çinko içeriği 600, 625, 650, 675 ve 700 °C’lik deneyler sonrası sırasıyla %11.0, 11.5, 11.9 ve 12.4 ve 12.1 olarak tespit edilmiştir. 675 ve 700 °C’de yapılan kavurma deneylerinden sonra elde edilen numunelerin kimyasal kompozisyonları kavrulmamış numune ile yaklaşık olarak benzerlik gösterdiği sonucuna varılmıştır. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda yapılan kavurma deneylerinden sonra kükürt miktarındaki azalma sülfatlı bileşiklerin bozunması ile açıklanabilir. Kavurma deneylerinden sonra ortaya çıkan numunelerin kimyasal kompozisyonlarındaki farklılık, deney sırasında meydana gelen ağırlık değişimleri ve amonyum sülfatın sahip olduğu kükürdün tepkimeye girme oranı ile açıklanabilir.

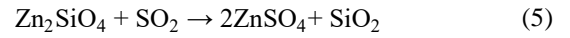
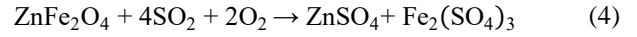
Kavurma işlemlerinden sonra elde edilen numunelerin XRD analizleri **Şekil 4** ve **Şekil 5**’te gösterilmiştir. Ayrıca, numunelerin içerdiği yapıları ait JCPDS veri tabanı bilgileri **Tablo 3**’de verilmiştir.

Şekil 4’te verilen XRD grafiklerine göre, 600 °C’de farklı sürelerde yapılan kavurma deneylerinden sonra çinko liç atığın mineralojik yapısında kayda değer değişikliklerin olduğu tespit edilmiştir. Ancak, atığın ana yapısını oluşturan PbSO₄’de artan reaksiyon süresi ile birlikte yapısal olarak bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Tüm reaksiyon sürelerinin sonunda, atığın sahip olduğu çinko içerikli yapıların (ZnFe₂O₄ ve Zn₂SiO₄) bozunarak ZnSO₄ yapısına dönüştüğü

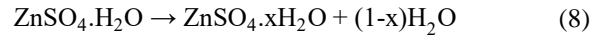
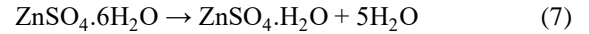
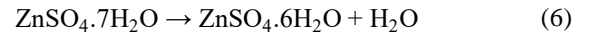
tespit edilmiştir. Bununla birlikte kavurma işlemlerinden atık içerisinde Zn_{0,95}Fe_{0,05}O yapısının da varlığı belirlenmiştir. Li ve ark., [21], saf amonyum sülfatın 300 – 520 °C arasında **Denklem (3)**’e göre bozunarak NH₃, N₂, SO₂ ve H₂O gazlarını ortaya çıkarttığını belirtmişlerdir.



Kavurma işlemi sırasında, çinko içerikli yapılar ile saf amonyum sülfatın ortaya çıkarttığı SO₂ gazı arasında olası kimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (**Denklem 4 – 5**) [22–24].



Ayrıca, çinko atıklarında bulunan ZnSO₄.7H₂O yapısı artan sıcaklıkla birlikte farklı kademelerde bozunarak ZnSO₄ yapısını oluşturmaktadır (**Denklem 6 – 8**) [27,28].



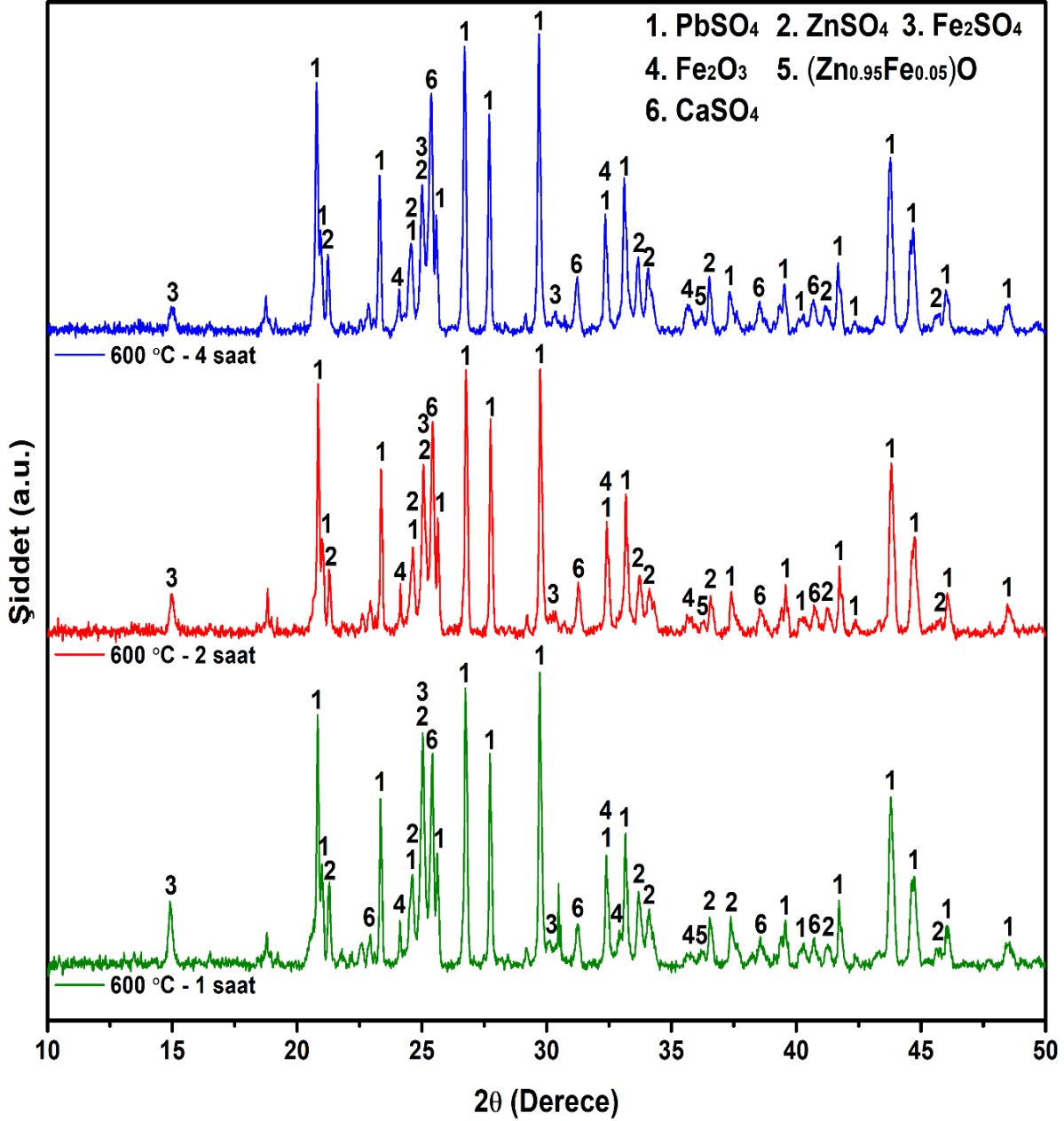
Kurşun ve çinko dışında atık içerisinde kayda değer miktarda bulunan demir ve kalsiyumun dönüşümü su liçi için oldukça önemlidir. Bu nedenle, sülfatlayıcı kavurma sırasında demir ve kalsiyum içerikli yapıların davranışı da incelenmiştir. **Şekil 4**’ten de anlaşılacağı üzere, atığın sahip olduğu Fe₂O₃ yapısı bozunarak Fe₂SO₄ yapısına dönüşmüştür. Bununla birlikte, tüm reaksiyon sürelerinin sonunda Fe₂O₃ yapısının da varlığı saptanmıştır.

Tablo 3. Kavrulmuş numunelerin ihtiva ettiği fazlar ve PDF kart numaraları

Mineralojik Fazlar	PDF Kart Numarası
PbSO ₄	00 – 036 – 1461
ZnSO ₄	01 – 080 – 2210
CaSO ₄	00 – 037 – 1496
Fe ₂ SO ₄	00 – 047 – 1774
Fe ₂ O ₃	01 – 087 – 1165
(Zn _{0,95} Fe _{0,05})O	01 – 080 – 0787
ZnO.ZnSO ₄	00 – 032 – 1476

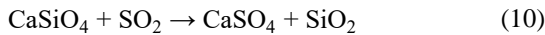
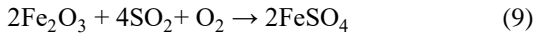
Tablo 2. Farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulmuş çinko liç atıklarının kimyasal kompozisyonları

Kavurma Sıcaklığı (°C)	Kavurma Süresi (saat)	Element (%)							
		Pb	Zn	S	Fe	Si	Ca	Mg	
600	1	14.0	10.6	15.5	6.3	5.5	4.1	1.0	
600	2	14.1	10.7	15.5	6.4	5.5	4.1	1.0	
600	4	14.6	11.0	15.1	6.6	5.7	4.5	1.1	
625	4	15.2	11.5	14.8	6.9	5.9	4.4	1.1	
650	4	15.8	11.9	13.2	7.2	6.2	4.6	1.2	
675	4	16.4	12.4	10.2	7.4	6.4	4.8	1.2	
700	4	16.1	12.1	8.8	7.5	6.8	5.0	1.2	



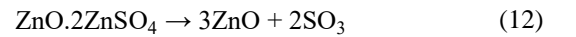
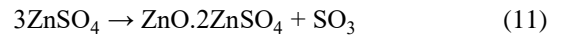
Şekil 4. 600 °C’de farklı sürelerde kavurulmuş çinko liç atıklarının XRD analizleri

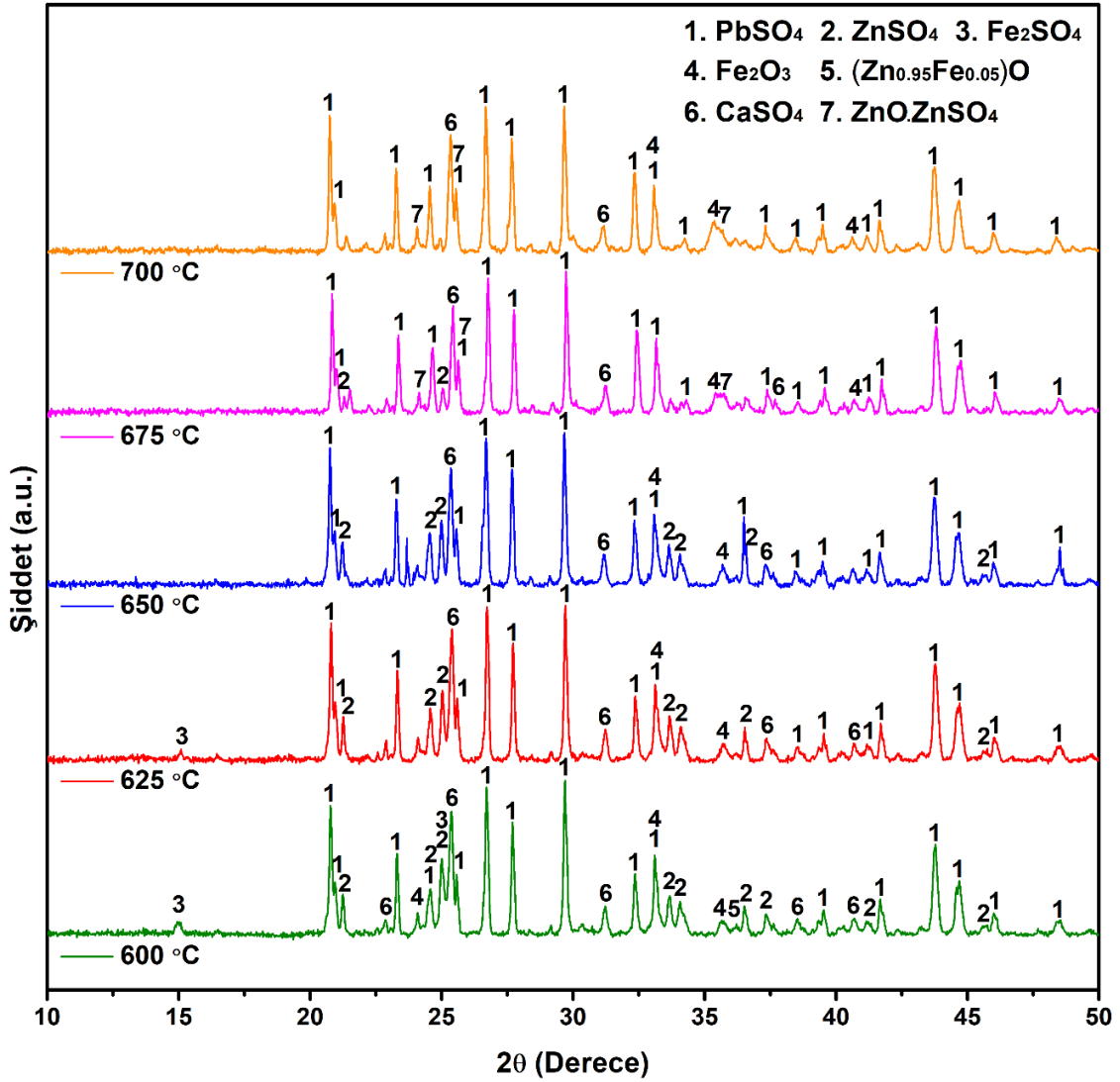
Atığın ihtiva ettiği CaSiO_4 fazı ise bozularak CaSO_4 yapısına dönüştüğü tespit edilmiştir. Fe_2O_3 ve CaSiO_4 fazlarının dönüşüm reaksiyonları sırasıyla Denklem (9) ve Denklem (10)’da verilmiştir.



600 °C’de yapılan sülfatlama deneylerinin sonunda demir içerikli yapıların suda çözünebilen FeSO_4 yapısına dönüşmesi su liçi için olumsuzluk teşkil edeceğinden ötürü kavurma işlemleri daha yüksek sıcaklıkta yapılmıştır. 600 – 700 °C sıcaklıkları arasında yapılan 4 saatlik kavurma işlemlerinden sonra elde edilen numunelerin XRD analizleri Şekil 5’te verilmiştir.

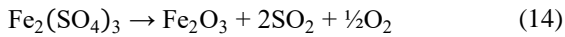
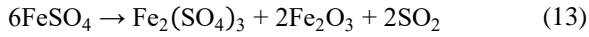
Farklı sıcaklıklarda yapılan sülfatlama reaksiyonlarından anlaşılacağı üzere, artan kavurma sıcaklığının Çinko atığında bulunan PbSO_4 yapısı üzerine etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. 600 – 650 °C arasındaki sıcaklıklarda çinko içerikli yapılarının bozularak ZnSO_4 yapısına dönüştüğü tespit edilmiştir. Ancak 650 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda (675 ve 700 °C), ZnSO_4 yapısının tekrar bozularak $\text{ZnO} \cdot \text{ZnSO}_4$ yapısına dönüştüğü belirlenmiştir. ZnSO_4 fazının yüksek sıcaklıklarda bozunma reaksiyonu Denklem (11) ve Denklem (12)’de verilmiştir [28,29].





Şekil 5. Farklı sıcaklıklarda kavrulmuş çinko liç atıklarının XRD analizleri

Ayrıca, artan kavurma sıcaklığı ile birlikte, atığın sahip olduğu demir içerikli yapılar önce Fe_2SO_4 yapısına daha sonra Fe_2O_3 yapısına dönüştüğü gözlemlenmiştir. Manset ve ark. [24], 525 – 710 °C sıcaklıkları arasında Fe_2SO_4 yapısının dönüşme reaksiyonlarının Denklem (13) ve Denklem (14)'e göre olduğunu göstermişlerdir.

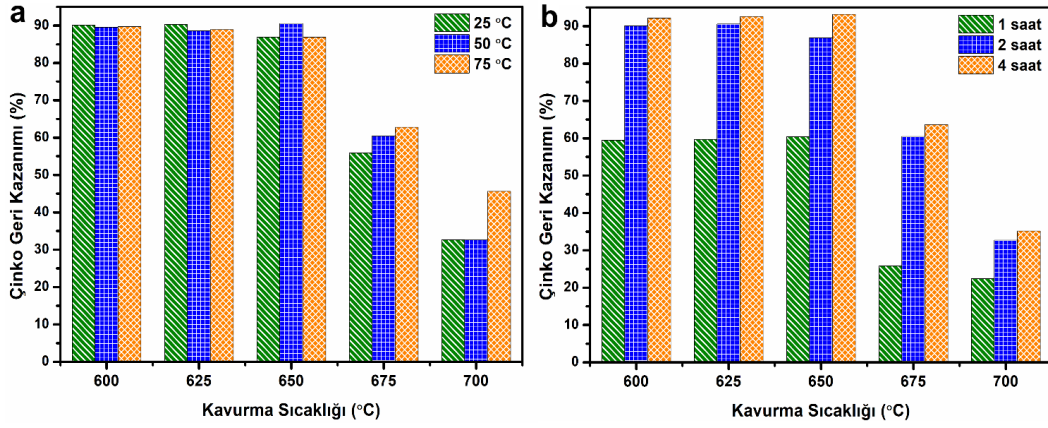


3.3 Çinko geri kazanımı

Farklı sıcaklıklarda amonyum sülfatla ile kavrulmuş çinko atıklarından çinko geri kazanımı için su liç yapılmıştır. Liç testleri, 1/25 g/mL katı/sıvı oranı kullanarak 2 saatlik deneylerle 25 – 75 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Kavrulmuş çinko atıklarından çinko geri kazanım sonuçları Şekil 6(a-b)'de verilmiştir.

Şekil 6a'da görüleceği üzere, 600 °C'de kavrulmuş numuneden çinko geri kazanımı 25, 50 ve 75 °C liç sıcaklıklarında yaklaşık olarak sırasıyla %90.1, %89.6 ve

%89.7 olarak elde edilmiştir. Artan kavurma sıcaklığı ile birlikte tüm liç sıcaklıklarında çinko geri kazanımı bir miktar artarak 650 °C'de kavrulmuş numuneden 50 °C'lik liç deneyinden sonra %91.9 olarak elde edilmiştir. Ancak, daha yüksek kavurma sıcaklıklarında (675 ve 700 °C) elde edilen numunelerden çinko geri kazanımında keskin bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. 25 °C'de yapılan liç deneyinden sonra 675 °C'de amonyum sülfat ile kavrulmuş numuneden %55.9 oranında çinko geri kazanımı elde edilmiştir. Aynı numuneden artan liç sıcaklığı ile birlikte çinko geri kazanımı bir miktar artmış olsa da daha düşük kavurma sıcaklıklarına göre daha az çinko geri kazanımı sağlanmıştır. 700 °C'de amonyum sülfat ile kavrulmuş çinko atığından daha düşük kavurma sıcaklıklarına göre çinko geri kazanımında yaklaşık olarak %35.3 - %48.2 oranında bir azalmanın olduğu tespit edilmiştir. 700 °C'de kavrulmuş numuneden farklı liç sıcaklıklarında yaklaşık olarak %32.6, %32.7 ve %45.6 olarak elde edilmiştir. Çeşitli liç sıcaklıklarında elde edilen çinko geri kazanım sonuçlarının ışığı altında, optimum liç sıcaklığı 25 °C olarak tercih edilebilir.



Şekil 6. Çinko geri kazanımında (a) liç sıcaklığının ve (b) liç süresinin etkisi

Artan liç sıcaklığı ile birlikte çinko geri kazanımında bir miktar artış olsa da enerji tasarrufu ve endüstriyel kaygılar göz önüne alındığında oda sıcaklığında liç yapılması en uygun seçenek olacaktır. Düşük kavurma sıcaklıklarında elde edilen yüksek çinko geri kazanımı, atığın sahip olduğu Zn_2SiO_4 ve $ZnFe_2O_4$ yapılarının Denklem (3) ve Denklem (4)'e göre suda çözünebilir $ZnSO_4$ yapısına dönüşmesi ile açıklanabilir. Daha yüksek kavurma sıcaklıklarında elde edilen numunelerden çinko geri kazanımındaki düşüş ise çinko sülfat yapısının Denklem (10) ve Denklem (11)'de verilen reaksiyonlara göre bozunması ile ifade edilebilir.

Liç süresinin amonyum sülfat ile kavurulmuş çinko atıklarından çinko geri kazanımı üzerine etkisini belirlemek için 25 °C'de farklı liç sürelerinde su liçleri yapılmıştır. Liç testleri, 1/25 g/mL katı/sıvı oranı kullanarak 1, 2 ve 4 saatlik deneylerle gerçekleştirilmiştir. Kavurulmuş çinko atığından farklı liç sürelerinin sonunda elde edilen çinko geri kazanım sonuçları Şekil 6b'de gösterilmiştir.

Şekil 6b'den anlaşılacağı üzere, 1 saatlik liç deneylerinin sonunda elde edilen çinko geri kazanım değerleri uzun sürelerde yapılan liç deneylerine göre daha az olduğu tespit edilmiştir. 600 °C'de kavurulmuş numuneden 1 saatlik liç deneyinden sonra elde edilen çinko geri kazanım değeri %59.5 iken, artan liç süresi ile birlikte 2 ve 4 saatlik deneylerden sonra sırasıyla %90.1 ve %92.2 olarak elde edilmiştir. 600, 625 ve 650 °C'de yapılan kavurma işlemlerinden sonra elde edilen çinko geri kazanımı tüm liç sürelerinde yaklaşık olarak aynı olduğu saptanmıştır. En yüksek çinko geri kazanımı, 650 °C'de yapılan kavurma işlemlerinden sonra ortaya çıkan numuneden 25 °C'de 4

saatlik liç deneyinden sonra %93.2 olarak elde edilmiştir. Ancak, 600 ve 625 °C'de kavurulmuş numunelere kıyaslandığında çinko geri kazanımındaki artışın sadece %1 oranında olduğu tespit edilmiştir. Deneysel çalışmaların sonuçları, kavurma sıcaklığının artması ile birlikte farklı liç sürelerinde elde edilen çinko geri kazanımı düşük kavurma sıcaklıklarına nazaran daha düşük kaldığını göstermiştir. 675 °C'de amonyum sülfat ile kavurulmuş numuneden 1, 2 ve 4 saatlik liç deneylerinden sonra sırasıyla %25.8, %60.5 ve %63.7 çinko geri kazanımı elde edilmiştir. Artan kavurma sıcaklığı ile birlikte (700 °C) çinko geri kazanım değerleri daha da azalarak aynı liç sürelerinde %22.4, %32.7 ve %35.1 olarak bulunmuştur.

Yukarıda bahsedilen deneysel verilerin ışığı altında, önerilen yöntem ile çinko atığından çinko geri kazanımı için enerji tasarrufu ve endüstriyel kaygılar dikkate alındığında optimum şartları, 1:2 (g:g) oranında atık/amonyum sülfat oranı, 625 °C kavurma sıcaklığı, 4 saat kavurma süresi, 25 °C liç sıcaklığı ve 2 saat liç süresi olarak belirlenmiştir. Deneysel çalışmalarda incelenen parametrelerin optimum seviyeleri ve bu şartlar altında elde edilen metal geri kazanım oranları Tablo 4'de gösterilmiştir.

Çinko atığından çinko geri kazanımı için belirlenen optimum şartlarda yapılan liç deneyinden sonra ortaya çıkan liç kalıntısının kimyasal ve mineralojik analizi XRF ve XRD cihazları ile gerçekleştirilmiştir ve diğer elementlerin çözünme davranışları ile olası çözünme mekanizması ortaya çıkarılmıştır. Tablo 5'de liç kalıntısının kimyasal analizi gösterilmiştir.

Tablo 4. Optimum şartlar altında elde edilen çinko, kalsiyum ve demir geri kazanım oranları

Deney Parametresi	Seviye	Deney No #1			Deney No #2			Deney No #3		
		Zn	Ca	Fe	Zn	Ca	Fe	Zn	Ca	Fe
Kavurma Sıcaklığı	625 °C									
Kavurma Süresi	4 saat	%90.2	%39.2	%15.5	%91.3	%41.2	%16.1	%88.9	%39.7	%16.8
Liç Sıcaklığı	25 °C									
Liç Süresi	2 saat									

Tablo 5. Çinko liç atığının ve liç kalıntısının karşılaştırmalı kimyasal kompozisyonu

Element	Pb	Zn	Fe	Ca	Si	S
Çinko Liç Atığı	16.6	12.5	7.5	4.8	6.5	10.1
Liç Kalıntısı	32.8	1.8	10.4	4.7	15.2	5.6

Liç kalıntısının kimyasal analizine göre, çinko oranının keskin bir şekilde ağırlıkça %12.5'ten %1.8'e düştüğü gözlemlenmiştir. Metalurjik denge göz önüne alındığında, su liçinden sonra atığın miktarındaki azalma ile birlikte (2 g'dan 1.2 g'a) çinko geri kazanımının %91.3 seviyesinde olduğu Denklem (2) yardımıyla hesaplanmıştır (Denklem 15). Bu sonuç metal yüklü liç çözeltisinin analizi ile uyumluluk göstermektedir. Çinkonun aksine, çinko atığının içerdiği kurşun, demir, kalsiyum ve silisyum elementlerinin ağırlıkça oranları arttığını belirlenmiştir. Bu durum elementlerin çok az çözündüğünü veya hiç çözünmediğini anlamına gelmektedir. Yapılan hesaplamalara göre kurşun ve silisyumun çözünmediği, demir ve kalsiyumun çözünme oranlarının sırasıyla %16.8 ve %41.2 olduğu tespit edilmiştir (Denklem 16 ve 17).

$$\text{Çinko Geri Kazanımı} = \left[\frac{(2 \times 12.5) - (1.2 \times 1.8)}{(2 \times 12.5)} \right] \times 100 = \%91.3 \quad (15)$$

$$\text{Kalsiyum Çözünürlüğü} = \left[\frac{(2 \times 4.8) - (2 \times 4.7)}{(2 \times 4.8)} \right] \times 100 = \%41.2 \quad (16)$$

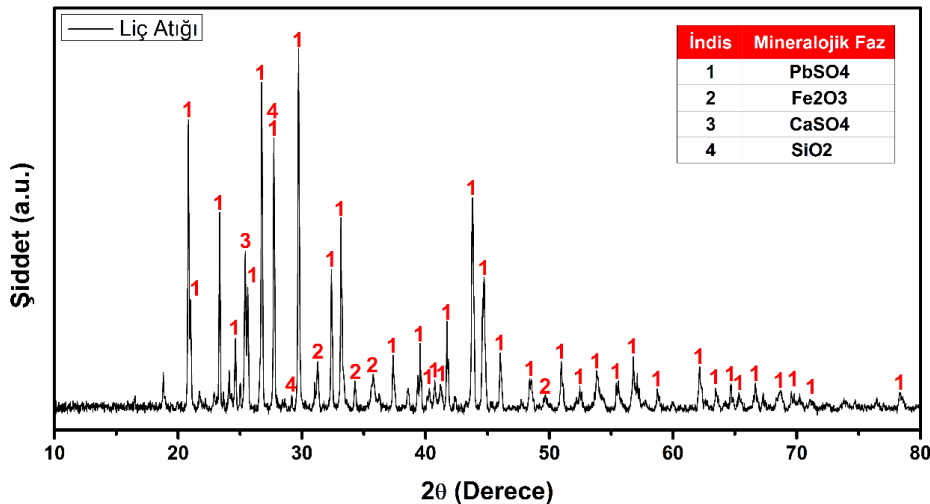
$$\text{Demir Çözünürlüğü} = \left[\frac{(2 \times 7.5) - (2 \times 10.4)}{(2 \times 7.5)} \right] \times 100 = \%16.8 \quad (17)$$

Tablo 3'de verilen çalışma şartları altında yapılan su liçi deneylerinden sonra ortaya çıkan liç kalıntısının XRD analizi Şekil 7'de gösterilmektedir. Elde edilen XRD desenine göre, sülfatlama işleminden sonra numune içerisinde yer alan ZnSO₄ yapısına ait piklerin kaybolduğu görülmektedir. Bu sonuç liç çözeltisinin AAS analizi ile ikincil katının XRF analizinin tutarlı olduğunu ve ZnSO₄'ün yüksek çözünürlüğünü göstermektedir. Ayrıca, PbSO₄ bileşenine ait piklerin artan yoğunluğu su liçi sonrasında PbSO₄ fazının ikincil katıda kaldığını kanıtlamaktadır. Yukarıda da bahsedildiği üzere, çinko atığı bünyesinde yer alan demirin hidrometalurjik yöntemle çinko geri kazanım işlemlerinde çözeltiye geçmemesi gerekmektedir. Çözelti içerisinde demir varlığı, liç çözeltisinden çinko eldesi için yapılan elektroliz yönteminde ortamın voltajını azalmakta ve akım

verimi düşürmektedir. Bu nedenle, çinko elektrolizi için kullanılan çözeltide demir iyonu konsantrasyonu 50 mg/L'den az olmalıdır [14]. Daha yüksek demir konsantrasyonlarında, çözeltiden çinko eldesi öncesinde çözeltinin demirden arındırılması gerekmektedir. Çözelti içindeki demirin çöktürme yöntemi ile uzaklaştırılması, demirin değerliğine göre değişmektedir. Eğer demir +3 değerliğe sahipse, H₃O⁺, K⁺, Na⁺ ve HN₄⁺ iyonları yardımıyla (jarosit yöntemi, [XFe₃(SO₄)₂(OH)₆] çözelti içerisindeki demir düşük konsantrasyonlara indirilebilir [30,31]. Diğer yöntemde (geothit yöntemi) ise çözeltideki demirin geothit [α -FeO(OH)] halinde çöktürülmesi için demirin başlangıç değerliği +2 olmalıdır. Demirin uzaklaştırılması sırasında pH aralığının 2 – 4.5 ve 90 – 95 °C sıcaklığa sahip çinko içerikli çözeltiye üflenmiş hava veya oksijen Fe²⁺ iyonları Fe³⁺ iyonlarına yükseltgenmekte ve demir geothit formunda çökmektedir [32]. Çinko atıklarından çinko geri kazanımı için genellikle güçlü asitler (HCl, HNO₃ ve H₂SO₄) gibi kullanılmaktadır. Güçlü asitlerle yapılan çalışmalarda yüksek çinko geri kazanımı ile birlikte kayda değer oranda (%60 – 70 demir de çözünmektedir [6,33]. Bu çalışmada elde edilen düşük demir çözünürlüğü, çinkonun eldesi öncesinde demirin uzaklaştırılmasını kolaylaştırılacaktır.

Bu çalışmada elde edilen deneysel veriler ışığı altında, amonyum sülfat ile kavurma ve bu prosesi takip eden su liçi çinko endüstrisi için etkili bir proses olarak kullanılabilir. Yüksek çinko ekstraksiyonu ve düşük demir çözünürlüğü proses ekonomisi için oldukça önemlidir. Bu süreçte amonyum sülfatın bozunması ile ortaya çıkan SO₂ gazlarının atmosfere salınması asit yağmurları gibi çevresel sorunlar meydana getirirse de SO₂ gazının büyük bir miktarı kavurma sırasında çinko atığının bünyesinde yer alan çeşitli yapılarla reaksiyona girerek suda çözünebilir metal sülfat tuzlarını (ZnSO₄, CaSO₄ ve FeSO₄) oluşturmaktadır.

Bu sebeple, atmosfere salınan SO₂ gazı miktarının nispeten daha az olması beklenmektedir. Pirometalurjik kavurma işlemlerinde amonyum sülfat kullanımı sülfürik asidin çalışma ortamında meydana getirdiği korozyon ve çevreye olan zararlarını ortadan kaldırması beklenmektedir.



Şekil 7. Liç kalıntısının XRD analizi

4 Sonuçlar

Bu çalışmada çinko atığından çinkoyu ayırmak için iki aşamadan oluşan yeni bir yöntem önerilmiştir. İlk aşamada, atığın sahip olduğu çinko ferrit ve çinko silikat bileşenlerini çinko sülfat yapısında dönüştürmek amacıyla atık amonyum sülfat ile kavurulmuştur. Daha sonra farklı sıcaklıklarda kavurulmuş numunelerden çinko geri kazanımı için farklı sürelerde ve sıcaklıklarda su liçi gerçekleştirilmiştir. Çinko atığının kimyasal karakterizasyonu, numunenin ağırlıkça sırasıyla %16.6, %12.5 ve %7.5 kurşun, çinko ve demir metallerini içerdiği göstermiştir. Mineralojik çalışmalar, kurşun içeren yapıların tamamen $PbSO_4$ olduğunu, çinko içeren fazların ise $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnFe_2O_4$ ve Zn_2SiO_4 olduğunu ortaya çıkarmıştır. Amonyum sülfatla yapılan kavurma işlemleri, numunenin sahip olduğu çinko içerikli yapılar $ZnSO_4$ formuna dönüşmüştür. Ancak, yüksek sıcaklıklarda $ZnSO_4$ yapısının bozunarak $ZnO \cdot ZnSO_4$ yapısına dönüştüğü tespit edilmiştir. Çinko ile birlikte, kalsiyum ve demirin de sülfatlı yapılara dönüştüğü belirlenmiştir. 625 °C'den yüksek sıcaklıklarda demir sülfatlı yapıların bozunarak Fe_2O_3 yapısına dönüştüğü tespit edilmiştir. Su liçi deneyleri sonucunda, en yüksek çinko geri kazanımı için optimum şartlar 625 °C kavurma sıcaklığı, 4 saat kavurma süresi, 25 °C liç sıcaklığı ve 2 saat liç süresi olarak belirlenmiştir. Bu şartlar altında, yaklaşık olarak %91 oranında çinko ekstraksiyonu sağlanırken, kalsiyum ve demir çözünürlükleri sırasıyla %41.2 ve %16.8 olarak elde edilmiştir. Çinko atıklarından, çinko kazanımı için önerilen proses geleneksel kimyasalların çevreye olan zararlarını en aza indirmek için faydalı sonuçlar ortaya çıkarması beklenmektedir.

Çıkar çatışması

Yazar çıkar çatışması olmadığını beyan etmektedir.

Benzerlik oranı (iThenticate): %13

Kaynaklar

- [1] B. Sun, J. Dai, K. Huang, C. Yang and W. Gui, Smart manufacturing of nonferrous metallurgical processes: Review and perspective, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 29(4), 611-625, 2022. <https://doi.org/10.1007/s12613-022-2448-x>.
- [2] A. J. Whitworth, J. Vaughan, G. Southam, A. van der Ent, P.N. Nkrumah, X. Ma and A. Parbhakar-Fox, Review on metal extraction technologies suitable for critical metal recovery from mining and processing wastes, *Minerals Engineering*, 182, 107537, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107537>.
- [3] B. K. C. Chan, S. Bouzalakos and A. W. L. Dudeney, Integrated waste and water management in mining and metallurgical industries, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 18(6), 1497-1505, 2008. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60032-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60032-7).
- [4] M. E. Schlesinger, K. C. Sole, W. G. Davenport and G. R. F. A. Flores, *Extractive Metallurgy of copper*, Elsevier, Cambridge, 2021.
- [5] M. S. Alkan, A. Rüßen and M. A. Topçu, Recovery of lead and zinc from complex industrial waste of zinc process with ammonium acetate, *JOM*, 75, 1158-1168, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11837-022-05692-4>.
- [6] A. Rüßen, A. S. Sunkar and Y. A. Topkaya, Zinc and lead Extraction from Çinkur leach residues by using hydrometallurgical method. *Hydrometallurgy*, 93(1), 45-50, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.02.018>.
- [7] J. Fellner, J. Lederer, A. Purgar, A. Winterstetter, H. Rechberger, F. Winter and D. Laner, Evaluation of resource recovery from waste incineration residues – The case of zinc, *Waste Management*, 37, 95-103, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.10.010>.
- [8] K. S. Ng, I. Head, G. C. Premier, K. Scott, E. Yu, J. Lloyd and J. Sadhukhan, A multilevel sustainability analysis of zinc recovery from wastes, *Resources, Conservation and Recycling*, 113, 88-105, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.013>.
- [9] M. K. Jha, V. Kumar and R. J. Singh, Recovery of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes, *Resources, Conservation and Recycling*, 33(1), 1-22, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00095-1).
- [10] L. Tang, C. Tang, J. Xiao, P. Zeng and M. Tang, A Cleaner process for valuable metals recovery from hydrometallurgical zinc residue, *Journal of Cleaner Production*, 201, 764-773, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.096>.
- [11] W. Xin, C. Srinivasakannan, D. Xin-Hui, P. Jin-Hui, Y. Da-Jin and J. Shao-Hua, Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound, *Separation and Purification Technology*, 115, 66-72, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.043>.
- [12] P. Xing, B. Ma, P. Zeng, C. Wang, L. Wang, Y. Zhang, Y. Chen, S. Wang and Q. Wang, Deep Cleaning of a Metallurgical leaching residue and recovery of valuable metals, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 24(11), 1217-1227, 2017. <https://doi.org/10.1007/s12613-017-1514-2>.
- [13] E. A. Ajiboye, P. K. Panda, A. O. Adebayo, O. O. Ajayi, B.C. Tripathy, M. K. Ghosh and S. Basu, Leaching kinetics of Cu, Ni and Zn from waste silica rich integrated circuits using mild nitric acid, *Hydrometallurgy* 188 (2019) 161–168. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.06.016>.
- [14] E. Güler, Çinko tesisi liç artıklarından metal kazanım yöntemlerinin araştırılması. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2008.
- [15] Y. Zhang, X. Yu and X. Li, Zinc recovery from franklinite by sulphation roasting, *Hydrometallurgy*, 109(3), 211-214, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.07.002>
- [16] M.A. Topçu, A. Rüßen and Ö. Küçük, Treatment of copper converter slag with deep eutectic solvent as green Chemical, *Waste Management*, 132, 64-73, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.07.022>.

- [17] A. Kilicarlan, M.N. Saridede, S. Stopic, and B. Friedrich, Use of ionic liquid in leaching process of brass waste for copper and zinc recovery, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 21(2), 138-143. 2014. <https://doi.org/10.1007/s12613-014-0876-y>
- [18] J. Chang, J. Peng, L. Zhang and J. Chen, *Drying, roasting, and calcining of minerals*, Springer International Publishing, Cham, 2016.
- [19] J. Song, C. Peng, Y. Liang, D. Zhang, Z. Lin, Y. Liao, and G. Wang, Efficient extracting germanium and gallium from zinc residue by sulfuric and tartaric complex acid. *Hydrometallurgy*, 202, 105599, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105599>.
- [20] T. Xiao, W. Mu, S. Shi, H. Xin, X. Xu, H. Cheng, S. Luo and Y. Zhai, Simultaneous Extraction of nickel, copper, and cobalt from low-grade nickel matte by oxidative sulfation roasting-water leaching process, *Minerals Engineering*, 174, 107254, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107254>.
- [21] Y. Li, H. Liu, B. Peng, X. Min, M. Hu, N. Peng, Y. Yuang and J. Lei, Study on separating of zinc and iron from zinc leaching residues by Roasting with ammonium sulphate, *Hydrometallurgy*, 158, 42-48, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.004>.
- [22] C.A. Pickles and O. Marzoughi, Thermodynamic investigation of the sulphation Roasting of electric arc furnace dust, *Minerals*, 9(1), 18, 2018. <https://doi.org/10.3390/min9010018>.
- [23] R. Wang, Y. Yang, C. Liu, J. Zhou, Z. Fang, K. Yan, L. Tian and Z. Xu, Recovery of lead and silver from zinc acid-leaching residue via a sulfation roasting and oxygen-rich chlorination leaching method, *Journal of Central South University*, 27(12), 3567-3580, 2020. <https://doi.org/10.1007/s11771-020-4569-6>.
- [24] P. Masset, J. Poinso and J. Poignet, TG/DTA/MS study of the thermal decomposition of $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83(2), 457 – 462, 2006. <https://doi.org/10.1007/s10973-005-7267-6>
- [25] M. A. Topçu, Anot çamuru liç solüsyonlarından metal geri kazanımı ve uygulamaları. Doktora Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye, 2021.
- [26] H. Xie, X. Xiao, Z. Guo and S. Li, One-stage ultrasonic-assisted calcium chloride leaching of lead from zinc leaching residue, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, 176, 108941, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2022.108941>.
- [27] A. U. Rehman, M. Z. Shah, A. Ali, T. Zhao, R. Shah, I. Ullah, H. Bilal, A.R. Khan, M. Iqbal, A. Hayat and M. Zheng, Thermochemical heat storage ability of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ as potential long-term heat storage material, *International Journal of Energy Research*, 45(3), 4746 – 4754, 2021. <https://doi.org/10.1002/er.6077>.
- [28] G. V. T. Kurban, A. S. C. Rego, N. M. Mello, E. A. Brocchi, R. C. S. Navarro, R. F. M. Souza, Thermodynamics and kinetics modelling of the $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ thermal decomposition in the presence of a $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, *Energies*, 15(2), 548, 2022. <https://doi.org/10.3390/en15020548>.
- [29] J. Straszko, M. Olszak-Humienik and J. Możejko, Kinetics of thermal decomposition of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Thermochimica Acta* 292(1), 145-150, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(96\)03114-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(96)03114-0).
- [30] H. Han, W. Sun, Y. Hu, B. Jia and H. Tang, Journal of Hazardous Materials, Anglesite and silver recovery from jarosite residues through roasting and sulfidization-flotation in zinc hydrometallurgy, 278, 49-54, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.091>.
- [31] M. R. C. Ismael and J. M. R. Carvalho, Iron recovery from sulphate leach liquors in zinc hydrometallurgy *Minerals Engineering*, 16(1), 31-39, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(02\)00310-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(02)00310-2).
- [32] L. Hoeber and S. Steinlechner, A comprehensive review of processing strategies for iron precipitation residues from zinc Hydrometallurgy, *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100214, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100214>.
- [33] E. Rudnik, Recovery of zinc from zinc ash by leaching in sulphuric acid and electrowinnig, *Hydrometallurgy* 188, 256-263, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.07.006>.

