

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ATIK ÇİNKO-KARBON VE ALKALİN PİL KARIŞIMININ
HİDROMETALURJİK GERİ KAZANIM PROSESİNİN OLUŞTURULMASI**

DOKTORA TEZİ

Bayram ANDAK

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

KASIM 2021

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ATIK ÇİNKO-KARBON VE ALKALİN PİL KARIŞIMININ
HİDROMETALURJİK GERİ KAZANIM PROSESİNİN OLUŞTURULMASI**

DOKTORA TEZİ

**Bayram ANDAK
(506112005)**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Kimya Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatma Elif Genceli GÜNER

KASIM 2021

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506112005 numaralı Doktora Öğrencisi Bayram ANDAK, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ATIK ÇİNKO-KARBON VE ALKALİN PİL KARIŞIMININ HİDROMETALURJİK GERİ KAZANIM PROSESİNİN OLUŞTURULMASI” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Fatma Elif GENCELİ GÜNER**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ahmet SİRKECİOĞLU**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Hanzade AÇMA
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Sibel SARGUT
Marmara Üniversitesi

Prof. Dr. Özgül TAŞPINAR
Piri Reis Üniversitesi

Teslim Tarihi : 20 Eylül 2021
Savunma Tarihi : 15 Kasım 2021





Eşime ve çocuklarıma,



ÖNSÖZ

Tez çalışmam sırasında bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren kıymetli danışman hocam sayın Doç. Dr. Fatma Elif Genceli GÜNER'e her türlü desteği ve kolaylığı sağlayıp katkılarını esirgemediği için teşekkürü bir borç bilirim.

Tez konusunun belirlenmesi ve ilerletilmesi konusunda kıymetli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösterici ve destek olan değerli hocam sayın Prof. Dr. Ahmet Nusret BULUTÇU'ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Proje yürütücüsü Selçuk TÜRÜ'ye projesinde bana yer verdiği ve çalışmalarında her daim yardımlarını tüm içtenliği ile sunduğu için teşekkürü bir borç bilirim. Bu çalışmayı TÜBİTAK MAM laboratuvarlarında gerçekleştirmeme olanak sağladığı için TÜBİTAK MAM yönetimine teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca yardımını hiç esirgemeyen değerli meslektaşlarım ve arkadaşlarım Abdullah Zahid TURAN, Erhan ÖZDUĞAN ve Alican VATANSEVER'e teşekkürü bir borç bilirim.

Ve çalışmalarım boyunca maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme, eşim Fatmanur ANDAK'a ve varlıkları ile bana güç veren kızlarım Ayşe ve Amine'ye sonsuz teşekkürler ederim.

Kasım 2021

Bayram ANDAK
(Kimya Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1 Taşınabilir Pil Türleri	5
2.1.1 Şarj edilemeyen (birincil) piller	5
2.1.1.1 Çinko-hava piller.....	5
2.1.1.2 Çinko-gümüş oksit piller.....	7
2.1.1.3 Lityum piller	8
2.1.1.4 Cıva oksit piller	8
2.1.1.5 Çinko-karbon piller	9
2.1.1.6 Alkalın (Zn-MnO ₂) piller	12
2.1.2 Şarj edilebilir (ikincil) piller	16
2.1.2.1 Nikel-kadmiyum piller	16
2.1.2.2 Nikel-metal hidrit (NiMH) piller	17
2.1.2.3 Lityum-iyon piller	19
2.1.2.4 Lityum-polimer piller.....	20
2.1.2.5 Gümüş (I,III) oksit piller	21
2.2 Alkalın ve Çinko-Karbon Pillerin Geri Kazanım Teknolojileri.....	22
2.2.1 Alkalın ve çinko-karbon pillerin laboratuvar çalışmaları	22
2.2.1.1 Alkalın ve çinko-karbon pillerin karakterizasyon çalışmaları	22
2.2.1.2 Alkalın ve çinko-karbon pillerin çözme çalışmaları	24
2.2.1.3 Alkalın ve çinko-karbon pillerin kimyasal çöktürme çalışmaları	29
2.2.1.4 Alkalın ve çinko-karbon pillerin solvent ekstraksiyonu çalışmaları..	33
2.2.1.5 Alkalın ve çinko-karbon pillerin safsızlık giderim çalışmaları.....	34
2.2.2 Alkalın ve çinko-karbon pillerin endüstriyel geri kazanım teknolojileri ..	36
2.2.2.1 Pirometalurjik prosesler	36
2.2.2.2 Hidrometalurjik prosesler.....	39
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	45
3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	45
3.2 Atık Pillerin Karakterizasyonu ve Pil Tozu İçerik Analizi	47
3.2.1 Atık pillerin karakterizasyonu.....	47
3.2.2 Endüstriyel işlemlere tabi tutulmuş atık pil tozunun içerik analizi.....	48
3.3 Çözme Çalışmaları	49
3.3.1 Nötral çözme (yıkama) çalışmaları	50

3.3.2 Bazik çözme çalışmaları.....	52
3.3.2.1 Çinko oksitin NaOH çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünün tespiti ...	52
3.3.2.2 Seçici bazik çözme çalışmaları	52
3.3.3 Asidik çözme çalışmaları	53
3.3.3.1 Stokiyometrik asidik çözme çalışmaları	54
3.3.3.2 Seçici asidik çözme çalışmaları.....	54
3.4 Saflaştırma Çalışmaları	56
3.4.1 Demir giderimi	56
3.4.2 Kadmiyum, nikel, kobalt ve bakır sementasyonu	57
3.5 Katı-Sıvı Faz Diyagramlarının Çıkarılması.....	58
3.6 Proses Tasarımı	59
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME	61
4.1 Atık Pillerin Karakterizasyonu ve Pil Tozu İçerik Analizi	61
4.1.1 Atık pillerin karakterizasyonu	61
4.1.2 Endüstriyel işlemlere tabi tutulmuş atık pil tozunun içerik analizi	64
4.2 Çözme Çalışmaları	68
4.2.1 Nötral çözme (yıkama) çalışmaları	68
4.2.2 Bazik çözme çalışmaları.....	72
4.2.2.1 Çinkonun NaOH çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünün tespiti	72
4.2.2.2 Seçici bazik çözme çalışmaları	73
4.2.3 Asidik çözme çalışmaları	75
4.2.3.1 Stokiyometrik asidik çözme çalışması	75
4.2.3.2 Seçici asidik çözme çalışmaları.....	77
4.3 Saflaştırma Çalışmaları	80
4.3.1 Demir giderimi	80
4.3.2 Kadmiyum, nikel, kobalt ve bakır sementasyonu	82
4.4 Kristalizasyon Prosesinin Oluşturulması.....	84
4.5 Temel Proses Tasarım	90
4.6 Ekonomik Analiz.....	94
5. SONUÇLAR	103
KAYNAKLAR.....	111
EKLER.....	115
ÖZGEÇMİŞ.....	145

KISALTMALAR

APAK	: Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği
AŞGD	: Aylık işletme gideri
AŞGL	: Aylık işletme geliri
DGT	: Doğrudan giderler toplamı
DLGT	: Dolaylı giderler toplamı
DÜM	: Doğrudan üretim maliyeti
EBRA	: Avrupa Pil Geri Dönüşüm Birliği
KKO	: Kapasite kullanım oranı
MDB	: Makina donanım bedeli
NiCd	: Nikel kadmiyum pil
NiMH	: Nikel metal hidrit pil
S/K oranı	: Sıvı/katı oranı
SYT	: Sabit yatırım tutarı
TMDM	: Toplam makine donanım maliyeti
TYT	: Toplam yatırım tutarı
YD	: Yardımcı donanım
YİT	: Yardımcı işletmeler toplamı
PYİBT	: Proses ve yardımcı işletme binaları toplamı
ZnC	: Çinko-karbon pil



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çinko-hava pillerin genel bileşimi.	6
Çizelge 2.2 : Çinko-gümüş oksit pillerin genel bileşimi.	7
Çizelge 2.3 : Birincil lityum pillerin temel bileşimi.	8
Çizelge 2.4 : Çinko-karbon pilleri genel elektrolit bileşimleri.	12
Çizelge 2.5 : Alkalın pil katot ünitesinin temel elemanları.	14
Çizelge 2.6 : Elektrolitik mangan dioksit bileşimi.	14
Çizelge 2.7 : Alkalın pil anot ünitesinin temel elemanları.	15
Çizelge 2.8 : Çinko tozu safsızlık bileşimi.	16
Çizelge 2.9 : Nikel-Kadmiyum pillerin genel bileşimi.	17
Çizelge 2.10 : Nikel-metal hidrit pillerin genel bileşimi.	18
Çizelge 2.11 : Lityum-iyon pillerin genel bileşimi.	19
Çizelge 2.12 : Literatürdeki alkalın ve ZnC pil tozu bileşimleri.	23
Çizelge 2.13 : Alkalın pil yıkama deney sonuçları.	24
Çizelge 2.14 : Çinko-karbon ve alkalın pil yıkama deney sonuçları.	24
Çizelge 2.15 : Literatür alkalın ve ZnC pil çözme deneyleri ve verimleri.	30
Çizelge 3.1 : Deneylerde kullanılan kimyasalların özellikleri.	46
Çizelge 3.2 : Deneylerde kullanılan filtre kâğıdı türleri.	46
Çizelge 3.3 : Seçici asit çözme sonrası safsızlık konsantrasyonları.	57
Çizelge 3.4 : Sementasyon deney parametreleri.	58
Çizelge 4.1 : AA boyutlu alkalın ve çinko-karbon pil elemanları.	62
Çizelge 4.2 : D boyutlu alkalın ve çinko-karbon pil elemanları.	63
Çizelge 4.3 : Alkalın ve çinko-karbon pil elemanlarının ağır metal içerikleri.	64
Çizelge 4.4 : Endüstriyel işlemlere tabi tutulmuş atık pil tozu bileşimi.	68
Çizelge 4.5 : pH kontrollü yıkama deneyleri K ve Zn çözünme miktarları.	69
Çizelge 4.6 : Kademeli yıkama deneyi K giderim oranları.	71
Çizelge 4.7 : Bazik çözme deney sonuçları.	73
Çizelge 4.8 : Asidik çözme çalışmalarının sonuçları.	76
Çizelge 4.9 : Seçici asit çözme deney sonuçları.	78
Çizelge 4.10 : Çözelti safsızlık derişimleri.	80
Çizelge 4.11 : Sementasyon deney sonuçları.	83
Çizelge 4.12 : Proses akım değerleri.	93
Çizelge 4.13 : Atık pil geri kazanım tesisinin yıllık gelir ve gider kalemleri.	94
Çizelge 4.14 : Fiziksel işlemler ünitesi ekipman listesi.	95
Çizelge 4.15 : Kimyasal işlemler ünitesi ekipman listesi.	96
Çizelge 4.16 : Toplam makine donanım maliyeti.	97
Çizelge 4.17 : Doğrudan giderler toplamı.	97
Çizelge 4.18 : Dolaylı giderler toplamı.	98
Çizelge 4.19 : Toplam üretim maliyeti.	99
Çizelge 4.20 : Proje genel değerlendirme.	100
Çizelge A.1 : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.	116

Çizelge A.2 : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları	125
Çizelge A.3 : ICP cihazı performans kontrolü.....	141



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Çinko-hava pil içeriği.....	6
Şekil 2.2 : Çinko-gümüş oksit pilin yapısı.	7
Şekil 2.3 : Çinko-cıva oksit pilin yapısı.	8
Şekil 2.4 : Leclanché hücresi.	9
Şekil 2.5 : Çinko-karbon pilin yapısı.	10
Şekil 2.6 : Alkalın pilin yapısı.	12
Şekil 2.7 : Nikel-kadmiyum pilin yapısı.....	17
Şekil 2.8 : Nikel-metal hidrit (prizmatik) pilin yapısı.	18
Şekil 2.9 : Lityum-iyon pilin yapısı.	19
Şekil 2.10 : Lityum-iyon polimer pilin yapısı.	20
Şekil 2.11 : Gümüş oksit pilin yapısı.	21
Şekil 2.12 : Zn-H ₂ O potansiyel-pH diyagramı (25-80 °C, 0,1 M Zn (II)).	28
Şekil 2.13 : Recytec prosesi.....	37
Şekil 2.14 : Batrec prosesi.	38
Şekil 2.15 : Citron prosesi.	39
Şekil 2.16 : Recupyl prosesi.	41
Şekil 3.1 : Atık çinko-karbon/alkalin pillerin mekanik işlemler akışı.....	48
Şekil 3.2 : Çözme çalışmaları akışı.	49
Şekil 3.3 : Pil tozu yıkama deney düzeneği.....	51
Şekil 3.4 : Kademeli pil tozu yıkama akışı.	51
Şekil 3.5 : 25 °C’de Zn-H ₂ O ve Mn-H ₂ O Pourbaix diyagramları.	53
Şekil 3.6 : Asidik çözme deney seti.....	54
Şekil 3.7 : pH kontrollü seçici asidik çözme deney seti.	55
Şekil 3.8 : Demir giderimi deney basamakları.	56
Şekil 4.1 : Çinko-karbon pillerin temel elemanları.	61
Şekil 4.2 : Alkalın pillerin temel elemanları.....	62
Şekil 4.3 : ZnC/alkalin pil karışımı mekanik işlemler fraksiyonları.	65
Şekil 4.4 : Bant üstü manyetik ayırma sistemi çalışma prensibi.	66
Şekil 4.5 : Havalı ayırıcı sistemi çalışma prensibi.....	66
Şekil 4.6 : Tambur tipi manyetik ayırma sisteminin çalışma prensibi.	67
Şekil 4.7 : pH ve sıvı/katı oranının Zn ve K çözünürlüğü üzerine etkisi.	70
Şekil 4.8 : Zaman ve sıvı/katı oranının Zn ve K çözünürlüğü üzerine etkisi.	71
Şekil 4.9 : NaOH derişimine göre Zn çözünürlüğü.	72
Şekil 4.10 : Zamana bağlı Zn geri kazanımı ve derişimi değışimi.	74
Şekil 4.11 : Kademeli bazik çözme Zn geri kazanımı.	74
Şekil 4.12 : Çözme öncesi pil tozunun XRD analizi sonucu.....	75
Şekil 4.13 : Fe gideriminde asidik miktarı, S/K oranı ve sıcaklık etkisi.	77
Şekil 4.14 : Seçici asit çözme deney sonuçları.	79
Şekil 4.15 : Çöktürme deneyinde çözelti içerisindeki Fe, Zn ve Mn derişimleri.	80
Şekil 4.16 : Seçici asidik çözme deneyinde çözelti içerisindeki Fe (◆), Zn (■) ve Mn (●) giderimleri ve pH değışimi (▼).	81

Şekil 4.17 : MnSO_4 ve ZnSO_4 çözelti eldesi için gereken işlemler.	84
Şekil 4.18 : 40 °C MnSO_4-ZnSO_4-H_2O katı-sıvı faz diyagramı.	85
Şekil 4.19 : 40C-4 ve 40C-10 numuneleri XRD analizleri.	85
Şekil 4.20 : 15 °C MnSO_4-ZnSO_4-H_2O katı-sıvı faz diyagramı.	86
Şekil 4.21 : 15C-4 ve 15C-12 numuneleri XRD analizleri.	87
Şekil 4.22 : ZnC-alkalin pil geri kazanım prosesi üçgen diyagram gösterimi.	88
Şekil 4.23 : ZnC ve alkalin pil geri kazanım prosesi blok diyagramı.	91
Şekil A.1 : Kimyasal işlemler ünitesinin P&ID Diyagramı.	143



ATIK ÇİNKO-KARBON VE ALKALİN PİL KARIŞIMININ HİDROMETALURJİK GERİ KAZANIM PROSESİNİN OLUŞTURULMASI

ÖZET

Çinko-karbon ve alkalın piller, kullanılan en yaygın enerji depolama aygıtlarındandır. Metal içerikleri sebebiyle bu piller tehlikeli atık olarak nitelendirilmektedir. Ayrıca, tekrar kullanılamamaları doğal kaynakların geri dönüşsüz olarak tükenmesine neden olmaktadır. Bu durum atık pillerin geri kazanımının önemini ortaya koymaktadır.

Bu çalışmada amaç, taşınabilir enerji depolama sistemleri içerisinde en yaygın kullanım alanına sahip pil grubunu oluşturan çinko-karbon ve alkalın pillerin geri kazanılması için hidrometalurjik bir proses oluşturulmasıdır. Bu kapsamda, atık çinko-karbon ve alkalın pil karışımı bir dizi fiziksel ve kimyasal işlemlerden geçirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında farklı marka ve boyuttaki pillerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılacak olan pil tozu, gerçek durumu daha iyi temsil etmesi için kırma, eleme, manyetik ayırma, havalı ayırma ve öğütme gibi bir dizi endüstriyel ölçekli mekanik işlemler yardımıyla elde edilmiştir. Bu mekanik işlemler sonucunda, atık pil miktarının %71,9'u pil tozu şeklinde elde edilirken %4,4'ü çinko hurda, %12,4'ü demir hurda, %6,1'i demir tozu ve %5,2'si kağıt-plastik olarak geri kazanılmıştır. Atık çinko-karbon ve alkalın pil karışımının mekanik işlemlerden geçirilmesi sonucu elde edilen pil tozu içerisinde %26,20 Mn, %21,93 Zn, %2,60 K, %1,93 Fe, %0,55 Ni, %0,37 Ca, %0,24 Cu, %0,16 Na, %0,05 Cd, %0,04 Co, %0,03 Pb ve %14,30 karbon tespit edilmiştir.

Pil tozu içerisinde bulunan alkali metallerin ayrılması için farklı sıvı/katı oranı, pH değeri ve farklı sayıda kademede nötral çözüme deneyleri yapılmıştır. Sıvı/katı oranı 10, sıcaklık 25 °C, kademe sayısı 3 olan çalışmada, potasyumun %99,2'si çözelti fazına alınmış, bununla birlikte çözelti içerisindeki Zn, Mn ve Fe 1 ppm'in altında tutulmuştur.

Yapılan asidik ve bazik çözme çalışmalarındaki hedef, pil tozu içerisindeki çinko ve/veya manganın çözelti içerisine alınırken diğer safsızlıkların katı fazda bırakılmasıdır. Bu amaçla, farklı sıcaklık (40 °C ve 80 °C), NaOH konsantrasyonu (ağırlıkça %20, %25 ve %30) ve sıvı/katı oranlarında (5 ve 10) bazik çözme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda çinkonun %65'inin çözelti fazına alınırken, mangan ve demirin çözünme miktarının ise ihmal edilebilir düzeyde (<10 ppm) olduğu görülmüştür. Ancak, bazik çözme ile çinko geri kazanımının istenilen seviyeye ulaşmaması nedeniyle, asidik çözme çalışmalarına geçilmiş ve bu çalışmalar farklı sıcaklık (50 ve 80 °C), sıvı/katı oranı (5, 7 ve 10) ve stokiometrik asit miktarlarında (%100, %150 ve %200) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde istenilen çinko geri kazanım oranlarına (%96,9-%99,6 arası) ulaşılmasına rağmen, çözelti içerisindeki demir safsızlığının yüksek olduğu tespit edilmiştir. Daha düşük demir safsızlığının elde edilmesi için farklı sıcaklık (40 ve 60 °C), pH değeri (1,5, 2, 2,5, 3 ve 3,5) ve sıvı/katı oranlarında (5 ve 10) pH kontrollü seçici asidik çözme çalışmaları yapılmıştır.

pH: 2, S/K oranı: 10 ve sıcaklık 60 °C şartlarındaki deney sonucunda, görece yüksek çinko (%99,24) ile mangan (%36,78) geri kazanım oranları elde edilirken çözelti içerisindeki demir safsızlığı 87,4 ppm (çözünme oranı: %4,01) olarak ölçülmüştür.

Çözelti içerisindeki demir giderilmesi amacıyla, pH kontrollü seçici asidik çözme işlemini takiben çözelti içerisine farklı miktarlarda (0,5 g, 1 g ve 2 g) yıkanmış pil tozu eklenerek demir safsızlığı 2 ppm seviyelerine düşürülmüştür. Cd, Co, Cu ve Ni safsızlıklarının giderilmesi için ise farklı miktarda çinko tozu (1 g/L, 2 g/L ve 3 g/L), Sb_2O_3 (%50 ve %100 Co Stok) ve $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (%100 Co Stok) eklenerek sementasyon deneyleri yapılmıştır. 80 °C sıcaklıkta, 3 g/L çinko tozu, %100 kobalt stokiyometrisi kadar Sb ve Cu eklemesi durumunda Cd, Co, Cu ve Ni giderimlerinin sırasıyla %97,9, %74,7, %84,0 ve %75,9 olduğu tespit edilmiştir. Böylece, safsızlıkların proses döngüsü içerisinde birikmeden uzaklaştırılması sağlanmıştır.

Elde edilen çözünme oranları temel alınarak ve $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ faz denge diyagramlarından faydalanılarak bir kristalizasyon prosesi oluşturulmuştur. Oluşturulan kristalizasyon prosesine göre sementasyon adımını terk eden ana çözelti, önce 40 °C'de evaporasyona gönderilerek $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzu, ardından 15 °C'de soğutmalı kristalizasyon işlemine tabi tutularak $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzu elde edilmiştir.

Gerçekleştirilmiş olan tüm fiziksel ve kimyasal deneylerin sonuçları ışığında; atık çinko-karbon ve alkalin pil karışımının hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımına yönelik bir proses önerilmiştir. Önerilen processte mekanik işlemler yardımıyla, atık pil karışımının ağırlıkça %28,1'i (%4,4 çinko plaka, %12,4 demir parçalar, %6,1 demir tozu ve %5,2 kağıt-plastik) herhangi bir kimyasal işlem tabi tutulmadan yan ürün olarak geri kazanılmıştır. Geri kalan %71,9'lık pil tozu içerisindeki çinko ve mangan ise, kimyasal işlemler sonucunda $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzları formunda geri kazanılmaktadır.

Bu amaçla pil tozu, ilk aşamada içerdiği alkali metallerin ayrılması için nötral çözmeye tabi tutulmaktadır. Ardından, yıkanmış pil tozu, pH kontrollü seçici asidik çözme işleminden geçirilerek çinko ve mangan metalleri sıvı faza alınmaktadır. Bir sonraki aşamada çözelti, içerisindeki safsızlıkların ayrılması için sementasyon işlemine sokulmaktadır. Safsızlıklarından arındırılmış çözelti, sırasıyla evaporatif kristalizöre ve soğutmalı kristalizöre uğramaktadır. Evaporatif kristalizörde $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ tuzu elde edilirken soğutmalı kristalizörde ise $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzu kazanılmaktadır. Bununla birlikte pH kontrollü seçici asidik çözme aşamasını terk eden kekin; düşük çinko, zengin mangan ve yüksek karbon içeriği sebebiyle demir-çelik veya seramik endüstrisinde kullanılabileceği düşünülmektedir.

Önerilen prosesin kapasitesi belirlenirken, ithalat miktarları ve yönetmelikle belirlenen pil toplama oranları kullanılmıştır. Bu bilgiler ışığında, tesisin kapasitesi 4.000 ton/yıl atık çinko-karbon ve alkalin pil karışımı olarak seçilmiştir. Ekonomik analizin ilk aşamada, prosesin kütle ve enerji denklikleri oluşturulmuştur. Ardından, oluşturulan denklikler yardımıyla kullanılacak ekipmanların temel boyutlandırması yapılmış ve her bir ekipmanın yardımcı madde (elektrik, doğalgaz vb.) sarfiyatı hesaplanmıştır. Temel boyutlandırması yapılan ekipmanlar için fiyat teklifleri alınıp toplam makine donanım bedeli tespit edilmiştir. Makine donanım bedeli temel alınarak diğer gider kalemleri hesaplanıp önerilen prosesin ekonomik analizi yapılmıştır. Yapılan ekonomik analiz sonucunda tesisin, geri ödeme süresi 2.8 yıl, kâra geçiş noktası ise %25,1 olarak bulunmuştur. Bu değerler de önerilen prosesin uygulanmasının ekonomik olduğunu ortaya koymaktadır.

DEVELOPMENT OF A HYDROMETALLURGICAL PROCESS FOR THE RECYCLING OF SPENT ZINC-CARBON AND ALKALINE BATTERIES MIXTURE

SUMMARY

Zinc-carbon and alkaline batteries are the most common portable storage devices which are being used. These batteries are classified as dangerous waste due to their potential danger to the environment and human health. In addition, their single use causes the irreversible depletion of natural resources. This situation reveals the importance of recycling of waste batteries.

The aim of this study is to develop a hydrometallurgical process for the separation of zinc sulfate and manganese sulfate from the leach liquors of the spent zinc-carbon/alkaline batteries. Within this scope, a series of physical and chemical processes were performed to the spent battery mixture.

In the first stage of this study, the physical characterization and chemical characterization of batteries from different brands and sizes were made. Battery powder (black mass) to be used in the experimental studies was obtained by a series of industrial-scale mechanical processes such as crushing, sieving, magnetic separation, air separation and grinding to represent the real case. As a result of these mechanical processes, 12.4%, 6.1%, 4.4%, 5.2% and 71.9% of the spent battery were obtained as iron scrap, iron powder, zinc scrap, plastics/paper and black mass, respectively. The elemental analysis results of the black mass showed that it contains 26.20% Mn, 21.93% Zn, 2.60% K, 1.93% Fe, 0.55% Ni, 0.37% Ca, 0.24% Cu, 0.16% Na, 0.05% Cd, 0.04% Co, 0.03% Pb and 14,30% carbon by weight.

In order to separate the alkali metals in the black mass, a series of neutral leaching experiments at different levels of liquid/solid ratio and pH values were performed. As a result of neutral leaching experiments, 99.2% of potassium removal from black mass was achieved by three-stage washing at liquid/solid ratios of 10 at 25 °C. The amount of impurities in the filtrate such as Zn, Mn and Fe was found to be less than 1 ppm.

The aim of the acidic and caustic leaching studies was to take the zinc or/and manganese in the black mass into the solution while leaving the other impurities in the solid phase. For this purpose, caustic leaching studies were carried out at different temperatures (40 °C and 80 °C), different NaOH concentrations (20%, 25% and 30% by weight) and with different liquid/solid ratios (5 and 10). It was observed that 65% of the zinc can be taken into the solution phase, while the dissolution amount of manganese and iron was lower than 10 ppm in the solution.

In the next stage, acidic leaching studies were carried out at different temperatures (50 °C and 80 °C), liquid/solid ratios (5, 7 and 10) and stoichiometric acid ratios (100%, 150% and 200%), since the desired recovery percentage of zinc could not be reached with caustic leaching. In the acidic leaching experiments, desired zinc recovery percentages (between 96.9% and 99.6%) were achieved, but this time iron impurity in the solution was found to be high. In order to achieve lower iron impurity, pH-controlled selective acidic leaching experiments at different temperatures (40 and 60 °C), pH values (1.5, 2, 2.5, 3 and 3.5) and liquid/solid ratios (5 and 10) were performed. In the light of experimental results, pH 2, liquid/solid ratio of 10 and 60°C were found to be the optimum conditions to achieve the desired zinc (99,24%), manganese (36,78%) and iron (4,01%) extraction yields. The iron impurity in the solution was detected as 87.4 ppm after the experiment in the stated condition.

In order to remove the iron remaining in the solution, different amounts (0.5 g, 1 g and 2 g) of washed black mass were added to the solution after the pH-controlled selective acidic leaching. At the end of this, iron impurity was reduced to 2 ppm. In the next step, in order to remove the impurities such as Cd, Co, Cu, and Ni, a series of cementation experiments at 80 °C were carried out by adding different amounts of zinc powder (1 g/L, 2 g/L, and 3 g/L), Sb_2O_3 (50% and 100% stoichiometric equivalent of Co) and $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (100% stoichiometric equivalent of Co) into the solution. Cd, Co, Cu and Ni removals were found to be 97.9%, 74.7%, 84.0% and 75.9%, respectively, after the experiment at 80 °C, with the addition of 3 g/L zinc powder, Sb (100% stoic. eq. of Co) and Cu (100% stoic. eq. of Co). Thus, impurities were removed without accumulation in the process cycle.

Based on the dissolution rates obtained from pH-controlled selective acidic leaching experiments and the $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ phase equilibrium diagrams at 15 °C and 40 °C, a crystallization process was formed. According to the proposed crystallization process, the main solution leaving the cementation step was subjected to an evaporation process where $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ salt was formed at 40 °C. Then, the solution leaving the evaporation process was sent to the cooling crystallization process in order to form $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ salt at 15 °C. In the last stage, the salts obtained from the crystallization processes were dried.

In the light of the results of all the physical and chemical experiments performed; a hydrometallurgical process for the recovery of the waste zinc-carbon and alkaline battery mixture has been proposed. 28.1% of the spent battery mixture (4.4% zinc scraps, 12.4% iron scraps, 6.1% iron powder and 5.2% paper-plastic) was recovered as a by-product with the help of only mechanical processes. Zinc and manganese in the remaining part, which is named as black mass, was exposed to the chemical processes to obtain $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ salts. For this purpose, the black mass was subjected to neutral leaching (washing) in order to separate the alkali metals (K, Na, etc.) it contains. Then, the washed black was sent to pH-controlled selective acidic leaching process where zinc and manganese were taken into the liquid phase. In the next step, the leachate was exposed to cementation process in order to eliminate the impurities in it. The leachate, which is almost free of impurities, was processed in the evaporative crystallizer and cooling crystallizer, respectively. $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ salt was obtained in the evaporative crystallizer, while $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ salt was formed in the cooling crystallizer. Moreover, it is thought that the cake leaving the pH-controlled selective acidic leaching step can be used in the iron-steel or ceramic industry due to its low zinc, rich manganese, and high carbon contents.

In order to determine the capacity of the proposed process, the import amounts and battery collection rates determined by the regulation were used. According to these, the capacity of the facility has been selected as 4,000 tons/year of spent zinc-carbon and alkaline batteries' mixture. In the first stage of the economic analysis, the mass and energy balances of the process were established. Then, the basic dimensions of the equipment's were calculated with the help of the mass and energy balances. Also, the consumption of utilities (electricity, natural gas, etc.) for each equipment was determined. Quotations were received for all equipment's to determine the total equipment purchase cost. Other costs such as installation, piping, instrumentation etc., were calculated on the basis of the total equipment purchase cost. As a result of the economic analysis, the payback time of the facility was found to be 2.8 years, and the return on investment was found to be 25.1%. These values also reveal that the proposed project is economical to implement.





1. GİRİŞ

Elektronik sanayi; teknolojinin talepleri doğrultusunda büyük bir ivmeyle gelişirken beraberinde güç depolama sistemlerinin başında gelen taşınabilir pil ihtiyacını da önemli ölçüde arttırmıştır. Bu gelişme beraberinde, doğal kaynak kullanımının artmasına ve atık pil miktarının yükselmesine neden olmuştur. Dolayısıyla, kullanılmış pillerin içerdiği değerli ve/veya tehlikeli bileşenlerin uygun bir şekilde toplanması, sınıflandırılması, bertaraf edilmesi veya geri kazanılması ihtiyacını ortaya çıkarmıştır. Amerika Birleşik Devletleri Maden Bürosunun (USBM) yaptığı araştırmaya göre mevcut maden çıkarma teknikleri göz önüne alındığında kısıtlı doğal çinko kaynağının bulunduğu görülmektedir [1, 2].

Avrupa’da doğal kaynak kullanımının azaltılması ve geri kazanım uygulamalarının sürdürülebilirliğinin sağlanabilmesi için 1991 yılında 91/157/EC sayılı direktif çıkarılmıştır. Bu direktif daha sonra kapsamı genişletilerek 26 Eylül 2008 tarihinde 2006/66/EC direktifi olarak yenilenmiş, Avrupa ülkelerinin kullandığı ve kapsamlı olarak atık pillerin toplanması, sınıflandırılması ve geri kazanım hedeflerinin vurgulandığı hali almıştır [3].

Türkiye’de pillerin toplanması, sınıflandırılması ve bertarafı konuları, 31 Ağustos 2004 tarihinde yayımlanan ve 01.01.2005 tarihinde yürürlüğe giren Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü (APAK) Yönetmeliği ile ele alınmıştır. Bu yönetmelik, Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapılmasına Dair Yönetmelik 23.12.2014 ve 29214 sayılı resmî gazetede yayımlanarak bugünkü halini almıştır.

Avrupa ve Türkiye’de yürürlükte olan her iki yönetmelikte atık pil ve akümülatörlerin doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesi yasaklanmıştır [3, 4]. Bu sebepten dolayı araziye depolama, stabilizasyon, yakma ve geri kazanım gibi yöntemlerle atık pil içerisindeki tehlikeli bileşenler değerlendirilmektedir. Bu yöntemler içerisinde geri kazanım, elde edilen çıktının ekonomiye katkısı ve çevreye verdiği asgari zarar ile öne

çıkılmaktadır. Geri kazanım teknolojilerinde pirometalurjik ve hidrometalurjik olmak üzere temel olarak iki proses kullanılmaktadır [5-7].

Bunlardan ilki olan pirometalurjik proses, parçalanmış pil içerisindeki bileşenlerin ısıtılıp işlemlerle birbirinden ayrılması prensibine dayanmaktadır. Pirometalurjik prosesin temel dezavantajları atık geri kazanım oranının düşük olması, yüksek enerji maliyeti ve yanma sırasında çıkan gazlar nedeniyle çevreci bir proses olmaması şeklinde sıralanabilmektedir [5-7].

Hidrometalurjik proses ise temel olarak, sıvı kimyasalların kullanılmasıyla uygulanan ekstraktif metalürji yöntemlerinden birisidir. Pirometalurjik prosese kıyasla daha düşük sıcaklıklarda işlemler içerdiği için enerji maliyeti düşüktür [5]. Ayrıca, elde edilen bileşenlerinin saflıklarının yüksek olmasından dolayı daha etkin bir ayırma yöntemi olarak görülmektedir [5, 7].

Tüm bu sosyal, çevresel ve ekonomik faktörler göz önünde bulundurularak atık alkalin ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan bileşenlerinin geri kazanımı üzerine tez çalışması yapılmasına karar verilmiştir.

Tez çalışmasının ilk aşamasında atık pillerin karakterizasyonun belirlenebilmesi için farklı boyutlarda çinko-karbon ve alkalin piller seçilmiştir. Bu piller, elle parçalanarak elemanlarına ayrılmış, her bir eleman tartıldıktan sonra anot ve katot malzemelerinin kimyasal içeriği tespit edilmiştir. Bununla birlikte, sahadan toplanan 250 kg'lık atık pil endüstriyel ekipmanlarda bir dizi mekanik işlem (kırma, manyetik ayırma, eleme ve öğütme vb.) geçirilmiştir. Bu mekanik işlemler sonucunda elde edilen pil tozunun içeriği tespit edilmiş ve çalışmalarda bu pil tozu kullanılmıştır.

Tez çalışmasının ikinci aşamasında pil tozu farklı kimyasal işlemlere tabi tutulmuştur. Pil tozu içerisinde bulunan Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- gibi suda çözünen anyon ve katyonlar, asidik/bazik çözme işlemlerinden önce pil tozu içerisinde alınmıştır. Ardından farklı çözücü (H_2SO_4 ve NaOH) ve deney şartlarında (sıcaklık, çözücü konsantrasyonu, sıvı/katı (S/K) oranı) çözme çalışmaları yapılmıştır. Çözme çalışmalarından elde edilen çözelti içerisindeki safsızlıklar, çinko sementasyonu ile çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Bir sonraki aşamada ise 15 °C ve 40 °C sıcaklıklarındaki ZnSO_4 - MnSO_4 - H_2O üçlü faz diyagramları yardımıyla kristalizasyon prosesi oluşturulmuştur. Böylece, yapılan laboratuvar çalışmaları ışığında atık çinko-karbon ve alkalin pillerin geri kazanımı için hidrometalurjik proses önerilmiştir.

Tezin son aşamasında önerilen hidrometalurjik prosesin kütle ve enerji denklıkları hesaplanmıştır. Bu denklemler yardımıyla proste kullanılacak ekipmanların temel boyutlandırması yapıp ekipmanlar için fiyat teklifleri alınmıştır. Son olarak elde edilen fiyat teklifleri yardımıyla tesisin ekonomik analizi yapılmıştır.





2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Taşınabilir Pil Türleri

Pil, temel olarak kimyasal tepkime sırasında ortaya çıkan enerjinin elektriksel forma dönüşümünü sağlayan bir cihazdır. Bir pili oluşturan temel elemanlar, pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot) ve elektrolit olarak sıralanabilir. Pil, elektrotların birbirinden ayrılması için ayırıcı (separatör) ve fiziksel mukavemet için koruyucu dış da ihtiva etmektedir [8].

Bir pilin kullanımı, pozitif elektrot ile negatif elektrot malzemeleri arasındaki elektrokimyasal yükseltgenme/indirgenme reaksiyonları sonucunda açığa çıkan elektronların anottan katoda doğru hareket etmesi olarak tanımlanabilir. Aynı pilin dolumu (şarj işlemi) ise elektriksel kuvvet ile elektrokimyasal reaksiyonun tersine çevrilmesi şeklinde özetlenebilir [8, 9].

Taşınabilir piller, kuru hücreli piller ve ıslak hücreli piller olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Şarj edilemeyen piller ve şarj edilebilir piller, kuru hücreli piller sınıfında bulunmaktadır. Şarj edilemeyen piller birincil veya primer pil, şarj edilebilir piller ikincil veya sekonder olarak da adlandırılabilir. Kurşun-asit aküler ise ıslak hücreli piller sınıfında yer almaktadır [3].

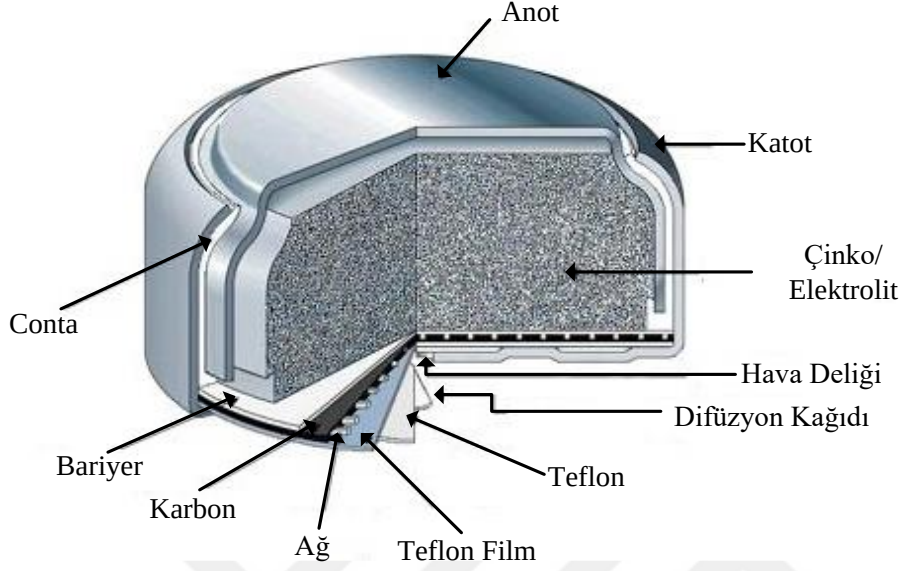
2.1.1 Şarj edilemeyen (birincil) piller

Bu tip pillerde, deşarj işlemi sırasında elektrokimyasal tepkime tersinir değildir. Bu sebepten dolayı reaksiyon geri döndürülememekte ve pil tekrar kullanılmadan bertaraf edilmektedir [8].

2.1.1.1 Çinko-hava piller

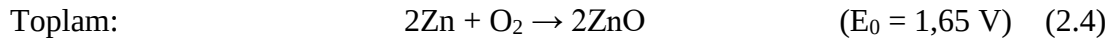
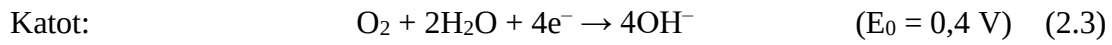
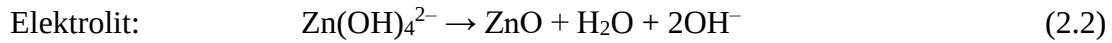
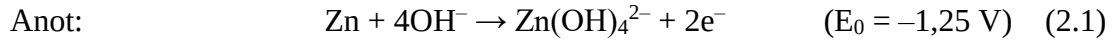
Çinko-hava pillerin temel elemanları; anot olarak çinko, katot olarak bulunduğu ortamdaki havanın oksijeni ve elektrolit olarak potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit şeklinde sıralanabilir. Çinko-hava pilini oluşturan diğer yardımcı elemanlar Şekil 2.1’de gösterilmiştir.

Pilin yüzeyi üzerinde kullanım sırasında havanın içeri girebileceği delikler bulunmaktadır. Yüzeydeki bantın kaldırılması ile hava geçişi başlamakta ve hava içerisindeki oksijen çinko ile reaksiyona girmektedir [8, 10].



Şekil 2.1 : Çinko-hava pil içeriği [8].

Çinko-hava pilleri, havanın hücre içerisine girmesinden kısa bir süre sonra elektrik üretmeye başlamakta ve yaklaşık olarak 1 ay boyunca enerji üretimi devam etmektedir. Hücre içerisinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar ve çinko-hava pilin bileşimi (Çizelge 2.1) aşağıdaki şekilde gibidir [8, 10].



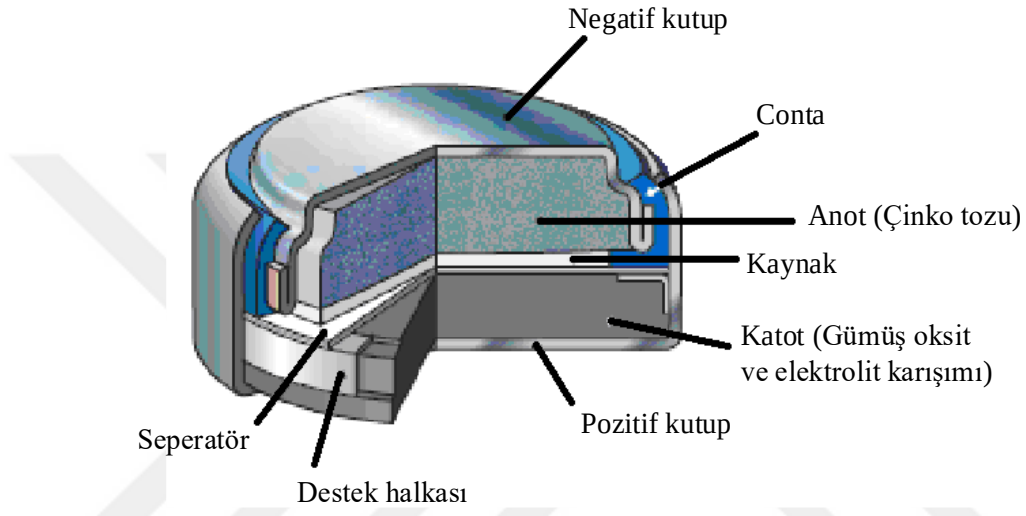
Çizelge 2.1 : Çinko-hava pillerin genel bileşimi.

Elemanlar	Yüzde	Elemanlar	Yüzde
Demir	42%	Plastik	4%
Çinko	35%	Karbon	1%
Su	10%	Cıva	1%
Alkali (KOH)	4%	Diğerleri	3%

Çinko-hava pilleri, yüksek enerji yoğunluğu, boyut ve maliyet gibi avantajları sebebiyle genel olarak saatler ve işitme cihazlarında kullanılmaktadır [8, 10].

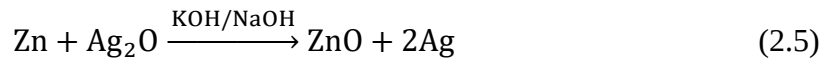
2.1.1.2 Çinko-gümüş oksit piller

Çinko-gümüş oksit pillerin temel elemanları; anot olarak çinko tozu, katot olarak mangan dioksit ve grafit içeren sıkıştırılmış gümüş oksit ve elektrolit olarak potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit şeklinde sıralanabilir [8, 10]. Çinko-gümüş oksit pilini oluşturan diğer yardımcı elemanlar Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : Çinko-gümüş oksit pilin yapısı [8].

Hücre içerisinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar ve çinko-gümüş oksit pilin bileşimi (Çizelge 2.2) aşağıdaki şekilde gibidir [8, 10].



Çizelge 2.2 : Çinko-gümüş oksit pillerin genel bileşimi.

Elemanlar	Yüzde	Elemanlar	Yüzde
Demir	42,0%	Plastik	2,0%
Gümüş oksit	33,0%	Nikel	2,0%
Çinko	9,0%	Alkali (KOH)	1,0%
Bakır	4,0%	Karbon	0,5%
Mangan oksit	3,0%	Cıva	0,4%
Su	2,0%	Diğerleri	1,1%

Çinko-gümüş oksit pilleri, yüksek enerji yoğunluğu, düşük sıcaklıklardaki performansları ve fiziksel darbelere karşı yüksek mukavemetleri gibi avantajları

sebebiyle genel olarak işitme cihazlarında, fotoğraf flaşlarında ve elektronik saatlerde kullanılmaktadır [8, 10].

2.1.1.3 Lityum piller

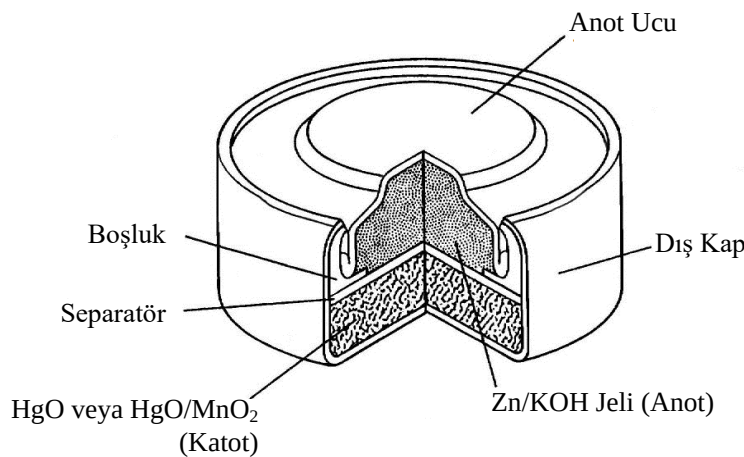
Lityum metali, yüksek enerji kapasitesi ve elektrokimyasal özelliği sebebiyle pil endüstrisinde ilgi görmekte ve metalik hali veya bileşiği hücre içerisinde kullanılmaktadır. En yoğun olarak kullanılan birincil lityum piller ve bu pillerin temel elemanları Çizelge 2.3'te listelenmiştir [8, 10].

Çizelge 2.3 : Birincil lityum pillerin temel bileşimi.

Pil Adı	Anot	Katot	Elektrolit
Lityum/Mangan Dioksit	Lityum	Mangan Dioksit	Propilen Karbonat ve Dimetoksi etan içerisinde Lityum Perklorat
Lityum-Tionil Klorür	Lityum	Tionil Klorür	Tionil Klorür içerisinde Lityum Tetrakloroalüminat
Lityum-Sülfür Dioksit	Lityum	Sülfür Dioksit	Lityum Bromit

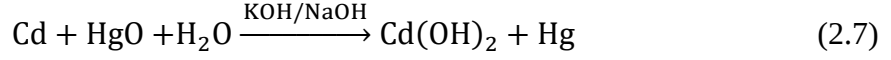
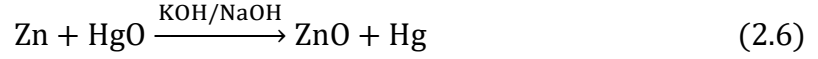
2.1.1.4 Cıva oksit piller

Cıva oksit pillerin temel elemanları; anot olarak çinko veya kadmiyum, katot olarak HgO veya MnO_2/HgO karışımı ve elektrolit olarak potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit şeklinde sıralanabilir [8, 10]. Çinko-gümüş oksit pilini oluşturan diğer yardımcı elemanlar Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



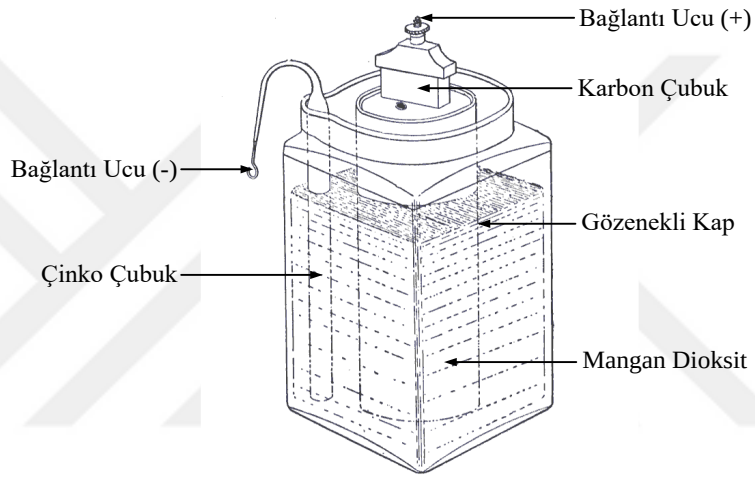
Şekil 2.3 : Çinko-cıva oksit pilin yapısı [8].

Pil türüne göre hücre içerisinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [8, 10].



2.1.1.5 Çinko-karbon piller

Çinko-karbon piller diğer adlarıyla Leclanché ve çinko klorür piller, 1866 yılında Georges Leclanché tarafından yapılmış Şekil 2.4'te görülen karbon çubuk, çinko çubuk, sıkıştırılmış mangan dioksit ve amonyum klorür/çinko klorür çözeltisinden oluşan bir elektrokimyasal bir sistemdir. Katot malzemesi olan mangan dioksitin içerisine iletkenliğin artırılması için karbon eklenmektedir.



Şekil 2.4 : Leclanché hücresi [8].

Çinko-karbon piller, maliyet, erişilebilirlik ve performansları nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. 2009 yılı Avrupa pil pazarı verileri incelendiğinde çinko-karbon pillerin toplam pillerin ağırlıkça %20'ini oluşturduğu görülmektedir [11]. Türkiye pazarında ise primer-manganez dioksitli piller (çinko-karbon ve alkalın piller) toplam pillerin ağırlıkça %81'ini teşkil etmektedir.

Çinko-karbon pillerin özellikleri ve diğer pillere kıyasla farklılıkları aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

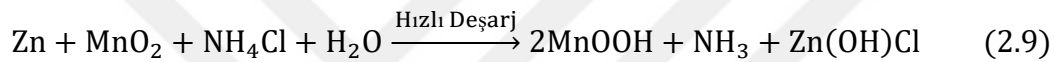
- Diğer birincil pillere kıyasla (alkalin vb.) daha ucuz olması
- Çok farklı ebat ve kapasitelere sahip olmaları
- Geniş bir çalışma voltaj aralığına sahip olması
- 1-2 watt.saat/kg gibi bir enerji yoğunluğuna sahip olması

- Kullanıma bağılı olarak çıkış kapasitesinin düşmesi
- Muadillerine kıyasla düşük birim ağırlığına sahip olması
- Sızma direncinin olumsuz koşullarda dahi yüksek olması

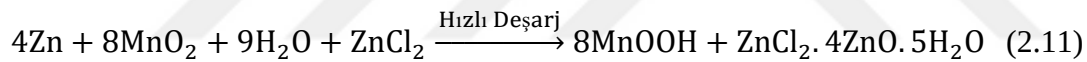
Çinko-karbon pillerin kimyası

Pil içerisinde bulunan elektrolit çeşidi ve enerji boşaltım hızı, pil içerisinde gelişen elektrokimyasal reaksiyonları farklılaştırmaktadır. Çinko-karbon pili içerisinde farklı elektrolitler (amonyum klorür, çinko klorür veya bunların karışımı) kullanılabilir [8].

Amonyum klorürlü çinko-karbon pil;

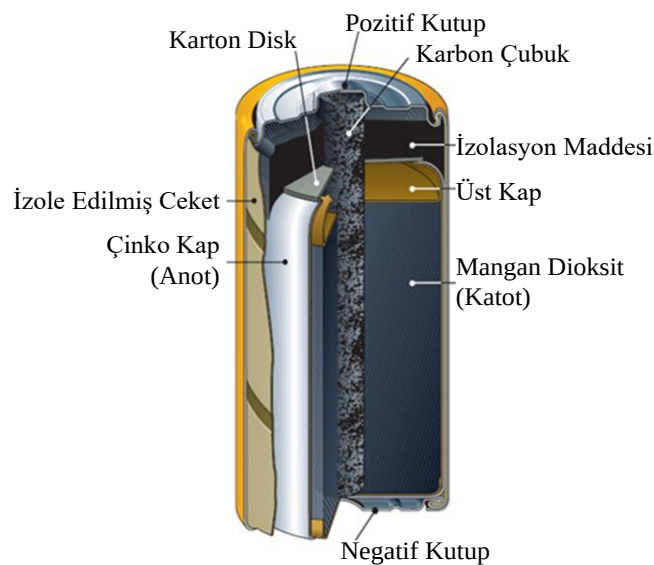


Çinko klorürlü çinko-karbon pil;



Çinko-karbon pillerin elemanları

Şekil 2.5'te çinko-karbon pilleri oluşturan temel elemanlar görülmektedir.



Şekil 2.5 : Çinko-karbon pilin yapısı [8].

Çinko plaka (anot)

Pillerde kullanılan çinko plaka genel olarak yüksek saflıkta (%99,99) olup üretim tekniğine göre kadmiyum (%0,06'ya kadar) ve kurşun (%0,4'e kadar) içerebilmektedir. Çinko içerisindeki kurşun, plakanın işleme özelliklerini değiştirmektedir. Kadmiyum ise kuru hücre elektrolitlerine karşı çinkonun korozyon direncini yükseltmektedir. Diğer metalik safsızlıklar (bakır, nikel, demir ve kobalt vb.) koroziye etkiye neden olmalarından dolayı plaka içerisinde eser miktarda bulunmalıdırlar [8].

Mangan dioksit (katot)

Kuru pillerde temel olarak aşağıda listelenmiş mangan dioksit çeşitleri kullanılmaktadır.

- Doğal mangan dioksit (natural manganese dioxide, NMD)
- Aktive edilmiş mangan dioksit (activated manganese dioxide AMD)
- Sentez mangan dioksit (chemically synthesized manganese dioxide CMD)
- Elektrolitik mangan dioksit (electrolytic manganese dioxide EMD)

Elektrolitik mangan dioksit, mangan dioksit çeşitleri arasında en yüksek kapasiteye sahip türdür. Ancak, elektrolitik mangan dioksitin en büyük dezavantajı birim maliyeti yüksek olmasıdır [8].

İnert karbon/karbon siyahı

Daha önceden de belirtildiği gibi mangan dioksitin iletkenliğinin artırılması amacıyla içerisine inert karbon karıştırılmaktadır. Bu işlem sırasında mangan dioksit yüzeyi karbon ile kaplanmaktadır.

Pil içerisinde kullanılan karbon siyahının başında grafit gelmektedir. Öte yandan Leclanche' ve çinko klorür pillerde asetilen siyahı daha yaygın olarak kullanılmaktadır [8].

Elektrolit

Çinko-karbon pillerin türlerine göre farklı elektrolit kullanılabilir. Leclanche' hücrelerinde genel olarak $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{ZnCl}_2$ karışımı kullanılırken çinko klorür pillerde sadece ZnCl_2 kullanılmaktadır. Çinko-karbon pillerine ait genel elektrolit bileşimleri Çizelge 2.4'te listelenmiştir [8].

Çizelge 2.4 : Çinko-karbon pilleri genel elektrolit bileşimleri.

	Eleman	Ağırlıkça (%)
Elektrolit-1	NH ₄ Cl	26,00
	ZnCl ₂	8,80
	H ₂ O	65,20
	Korozyon Önleyici	0,25-1,0
Elektrolit-2	ZnCl ₂	15-40
	H ₂ O	60-85
	Korozyon Önleyici	0,02-1,0

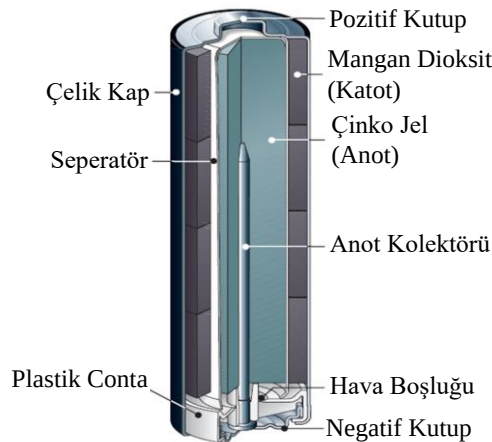
Karbon çubuk

Karbon veya grafitten oluşan karbon çubuk pil içerisinde akım kollektörü olarak kullanılmaktadır. Karbon çubuğundaki elektrolit sızıntısı ve su kaybının önlenmesi için bir miktar yağ ve balmumu ile işlenmektedir [8].

2.1.1.6 Alkalın (Zn-MnO₂) piller

Alkalın piller, taşınabilir birincil pil pazarına girmelerinin ardından yüksek enerji yoğunluğu, daha iyi performansları, daha düşük iç dirence sahip olmaları ve uzun raf ömürleri gibi nedenlerden dolayı pazarın hakimi olmaya başlamışlardır. Ancak, rakipleri olan çinko-karbon pillere kıyasla ilk yatırım maliyetleri yüksektir [8].

Yukarıda sayılan avantajları sebebiyle alkalın piller, birincil pil pazarında çinko-karbon pillerden daha yüksek oranda kullanılmaktadır. Öte yandan, alkalın ve çinko-karbon pillerinin Türkiye'deki kullanım oranları Dünya'daki kullanım oranının aksi yönündedir [11].



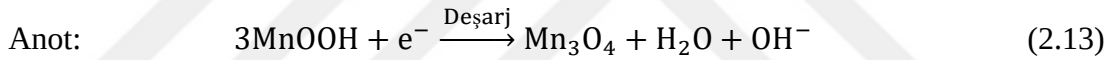
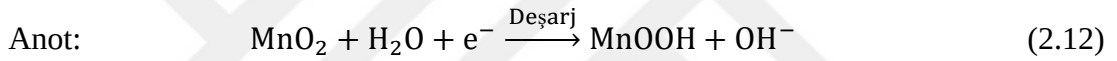
Şekil 2.6 : Alkalın pilin yapısı [8].

Şekil 2.6’da alkalın pili oluşturan temel elemanlar yer almaktadır. Alkalın pilin katotunda mangan dioksit, anotunda jel halindeki çinko tozu kullanılmaktadır. KOH çözeltisi elektrolit olarak görev almaktadır [8].

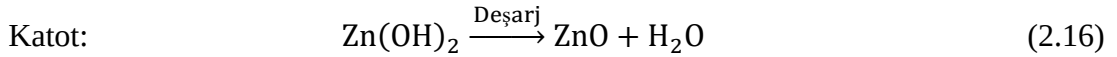
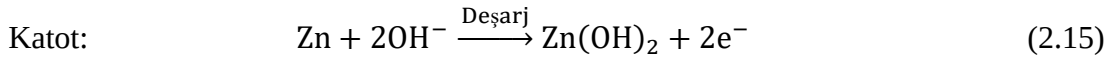
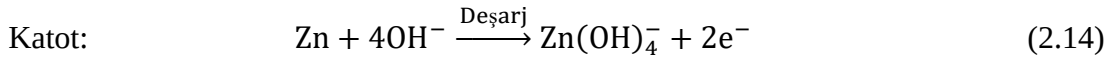
Alkalın pillerin kimyası

Alkalın pillerde katot malzemesi olarak genelde elektrolitik mangan dioksit kullanılmaktadır. Bunun sebepleri yüksek mangan içeriği, saflığı ve daha reaktif olması şeklinde sıralanabilir. KOH çözeltisi ise elektrolit olarak kullanılmakta olup elektrotlar arasındaki iletkenliği sağlamaktadır. Ayrıca, KOH çözeltisi hidrojenin gazlaşma hızını düşürmektedir [8].

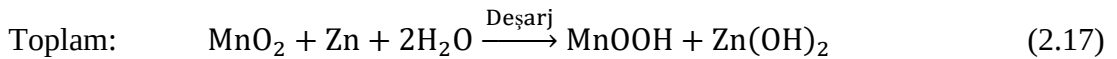
Alkalın pil hücresi içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar denklem 2.12-2.18’de gösterilmiştir. Anotta mangan dioksit, mangan oksihidroksite indirgenmektedir. Mangan oksihidroksit, daha düşük voltajlarda mangan (II, III) oksite dönüşebilmektedir [8].



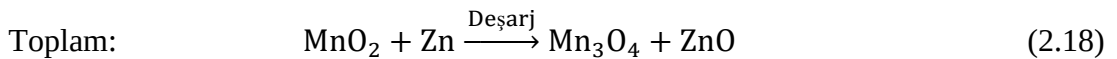
Katotta ise çinko, bazik elektrolit yardımıyla çinkata iyonuna dönüşmektedir. Bu dönüşüm, çinkat iyonunca doymuş elektrolit oluşana kadar devam etmektedir. Susuz ortamda anotta bulunan çinko hidroksit zamanla çinko oksite dönüşmektedir [8].



Alkalın pil hücresi içerisindeki toplam elektrokimyasal reaksiyon aşağıdaki şekilde özetlenebilir.



veya



Alkalın pillerin elemanları

Katot elemanları

Alkalın pil hücresi içerisindeki katot elemanları mangan dioksit, karbon, elektrolit ve bağlayıcıdan oluşmaktadır. Bu elemanların miktarları ise Çizelge 2.5'te gösterilmektedir [8, 10].

Çizelge 2.5 : Alkalın pil katot ünitesinin temel elemanları.

Eleman adı	Yüzde bileşim (%)
Mangan dioksit	79-90
Karbon	2-10
KOH (%35-52)	7-10
Bağlayıcı	0-1

Mangan dioksit

Katot karışımının temelini oluşturan tipik elektrolitik mangan dioksitin bileşimi ve içerdiği temel safsızlıklar Çizelge 2.6'da gösterilmiştir. Mangan dioksit içerisinde bulunabilecek yüksek miktarda safsızlıklar, alkalın pilin kullanılması sırasında mangan oksitin verimliğinin azalmasına neden olacaktır [8].

Çizelge 2.6 : Elektrolitik mangan dioksit bileşimi.

Eleman adı	Bileşim miktarı	Eleman adı	Bileşim miktarı
Mangan dioksit	91,7 %	Demir	72 ppm
Mangan	60,5 %	Titanyum	<2 ppm
Peroksidasyon	95,7 %	Krom	6 ppm
Su 120 °C	1,3 %	Nikel	2 ppm
Su 120-400 °C	3,2 %	Kobalt	1 ppm
Sülfat	0,85 %	Bakır	3 ppm
Karbon	0,07 %	Molibden	0,6 ppm
Sodyum	2550 ppm	Arsenik	<0,5 ppm
Potasyum	235 ppm	Kalay	<0,5 ppm

Karbon

Katot karışımı içerisinde karbon kullanılmasının temel nedeni iletkenliğin arttırılmak istenmesidir. Bu amaçla, grafit veya asetilen siyahı mangan dioksit ile karıştırılmaktadır. Safsızlıkların neden olduğu korozyonun önlenmesi için karıştırılacak karbonun safsızlığı da önemli bir parametredir. Öte yandan, elektriksel

iletkenliğin artırılması için karıştırma öncesinde karbon, bir takım fiziksel/kimyasal işlemlere tabi tutulmaktadır [8].

Diğer elemanlar

İletkenliği yüksek ve kararlı deşarj özelliğine sahip bir katot ünitesinin oluşturulabilmesi için firmalar bu karışım içerisine elektrolit ve bağlayıcı da ekleyebilmektedir. Eklenen elektrolit ve bağlayıcı miktarları üreticiler arasında farklılık gösterebilmektedir [8].

Anot elemanları

Alkalin pil hücresi içerisindeki anot elemanları temel olarak çinko tozu, elektrolit ve jelleşme ajanından oluşmaktadır (Çizelge 2.7). Bazı üreticilerin pillerinde ise anot malzemesi içerisinde çinko oksit, inhibitör ve cıva da bulunabilmektedir [8].

Çizelge 2.7 : Alkalin pil anot ünitesinin temel elemanları.

Eleman adı	Yüzde bileşim (%)
Çinko tozu	55-70
KOH (%35-52)	25-35
Jelleşme ajanı	0,4-2
Çinko oksit	0-2
İnhibitör	0-0,05
Cıva	0-4

Çinko tozu

Pilde kullanılan çinko, elektro kaplama yöntemi veya termal distilasyon prosesi ile üretilmektedir. Elde edilen çinko, partikül boyutu 20-820 µm ve ortalama yüzey alanı 0,02 m²/g olacak şekilde atomizasyon yöntemi ile elde edilmektedir. Pil içerisinde kullanılan tipik çinko tozunun safsızlıkları Çizelge 2.8’de belirtilmiştir [8].

Anot jeli ve anot kolektörü

Anot jeli olarak nişasta, selülozik türevi, poliakrilatlar veya etilen maleik anhidrit kopolimerleri kullanılabilmektedir [8].

Anot kolektörü olarak ise genellikle fişek pirincinden yapılmaktadır. Küçük pillerde ise kolektör, paslanmaz çelikten imal edilmektedir. Bu kolektörün iletkenliğinin sağlanabilmesi dış yüzeyi nikel ile iç tarafı ise bakır ile kaplanmaktadır [8].

Çizelge 2.8 : Çinko tozu safsızlık bileşimi.

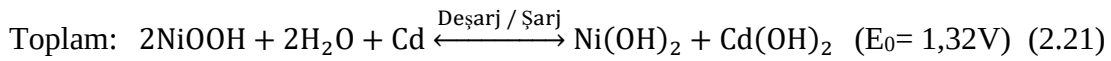
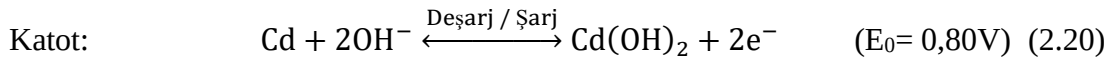
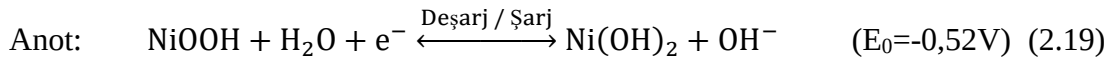
Element	Miktarı (ppm)	Element	Miktarı (ppm)
Cd	4,4	Sn	0,1
Fe	4,2	Sb	0,09
Ag	1,6	Co	0,058
Cu	1,5	Mo	0,037
Ca	0,21	Mg	0,03
Si	0,21	As	0,01
Ni	0,2	Hg	0,007
Al	0,15	V	0,001
Cr	0,12		

2.1.2 Şarj edilebilir (ikincil) piller

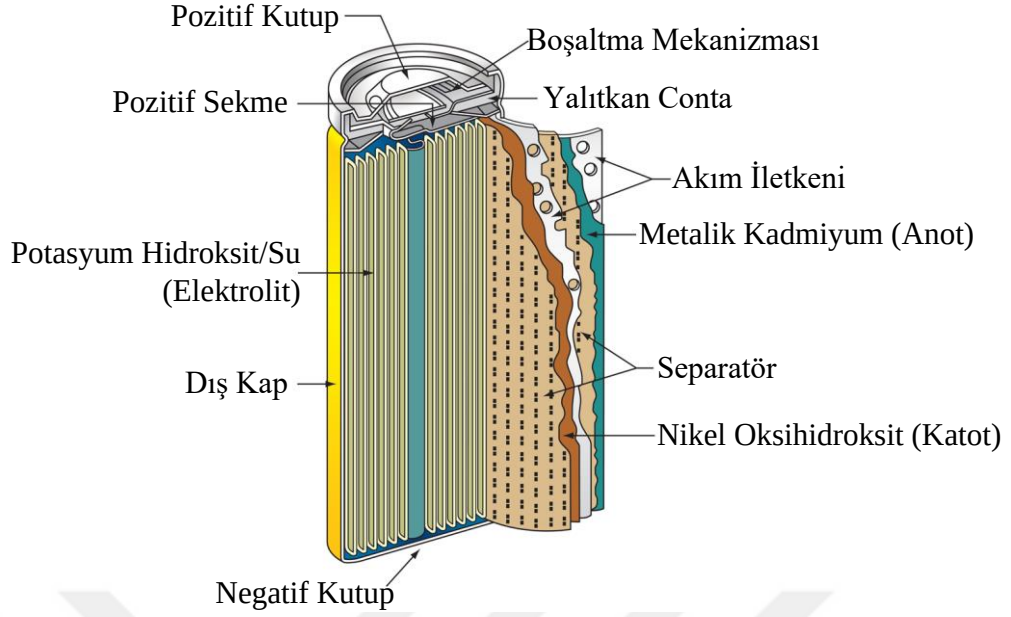
İkincil piller veya diğer adıyla sekonder piller, kullanım (deşarj) sırasında oluşan elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının, akım uygulanarak ters yönde döndürülebilen pil çeşitleridir. Böylece, pillerin tekrar kullanımları mümkün olabilmektedir [8, 10].

2.1.2.1 Nikel-kadmiyum piller

Nikel-kadmiyum pillerin temel elemanları nikel oksihidroksit (anot), metalik kadmiyum (katot) ve potasyum hidroksit (elektrolit) olarak sıralanabilir (Şekil 2.7). Bu tip pilin sarj vedeşarj sırasındaki elektrokimyasal reaksiyonları aşağıda gösterildiği gibidir [8, 10].



Kullanım sırasında anottaki NiOOH indirgenerek Ni(OH)₂'ye, katot malzemesi metalik kadmiyum ise yükseltgenerek Cd(OH)₂'ye dönüşmektedir. Bu reaksiyonlar, şarj işlemi sırasında tersine dönmektedir.



Şekil 2.7 : Nikel-kadmiyum pilin yapısı [8].

Nikel-kadmiyum pillerin temel avantajları, yüksek şarj dayanımları, yüksek çevrim miktarları ve güvenli olmaları şeklinde sıralanabilir. Pil içi basıncın artması durumunda pozitif uçta yer alan boşaltma mekanizması fazla basıncı tahliye etmektedir. Böylece, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ kaynaklı hidrojen oluşumunun önüne geçilmiş olunur [8, 10].

Çizelge 2.9 : Nikel-Kadmiyum pillerin genel bileşimi.

Eleman	Yüzde (%)	Eleman	Yüzde (%)
Demir	35%	Su	5%
Nikel	22%	Potasyum Hidroksit	2%
Kadmiyum	15%	Diğerleri	11%
Plastik	10%		

Nikel-kadmiyum pillerin genel elemanları Çizelge 2.9’da görülmektedir. Öte yandan, kadmiyumun zararlı etkilerinden dolayı nikel-kadmiyum pillerin kullanımı zamanla azalmaktadır [6, 8, 10].

2.1.2.2 Nikel-metal hidrit (NiMH) piller

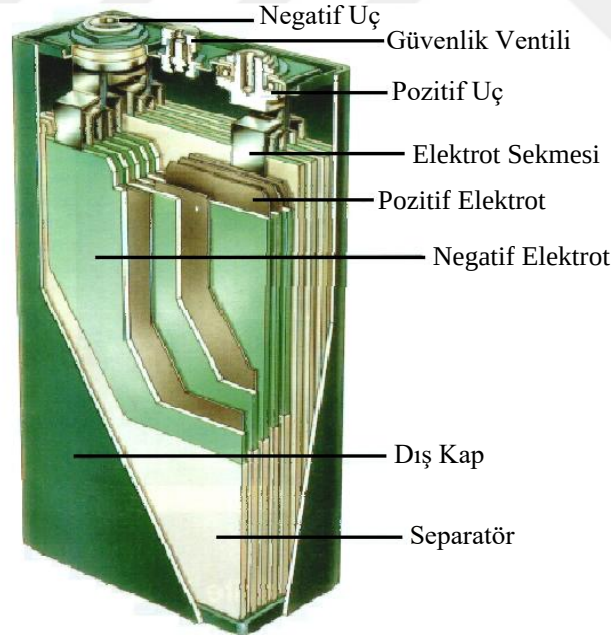
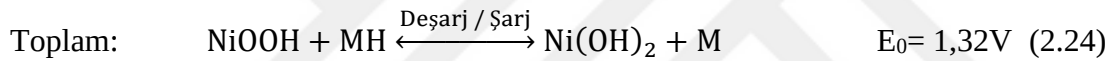
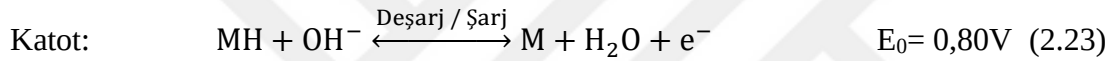
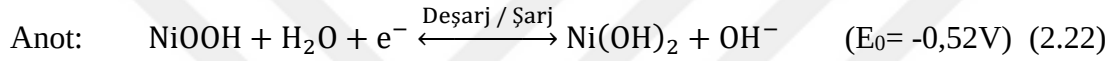
Nikel-metal hidrit pillerin temel elemanları anot olarak nikel oksihidroksit, katot olarak nadir toprak elementleri veya nikel alaşımı ve elektrolit olarak potasyum hidroksit şeklinde sıralanabilir (Şekil 2.8). Anot malzemesi hidrojen adsorplanmış

olup deşarj sırasında hidrojeni desorbe etmektedir. Nikel-metal hidrit pilin temel elemanları ve yüzdeleri Çizelge 2.10'da yer almaktadır [8, 10].

Çizelge 2.10 : Nikel-metal hidrit pillerin genel bileşimi.

Eleman	Yüzde (%)	Eleman	Yüzde (%)
Nikel	35	Kobalt	4
Demir	20	Potasyum Hidroksit	4
Nadir Toprak Metalleri	10	Mangan	1
Plastik	9	Çinko	1
Su	8	Diğerleri	8

Bu tip pilin sarj ve deşarj sırasındaki elektrokimyasal reaksiyonları aşağıda gösterildiği gibidir [8, 10].



Şekil 2.8 : Nikel-metal hidrit (prizmatik) pilin yapısı [8].

Nikel-metal hidrit pillerin nikel-kadmiyum pillere kıyasla temel üstünlüğü, yüksek enerji yoğunluklu elektrotları sebebiyle üstün performanslarıdır. Ayrıca, kadmiyum içermemesi nedeniyle nikel-kadmiyum pillere göre daha çevreci pillerdir. Tüm bu

sebeplerden dolayı, nikel-metal hidrit pillerinin üretimi ve kullanımı artış göstermektedir [6, 8, 10].

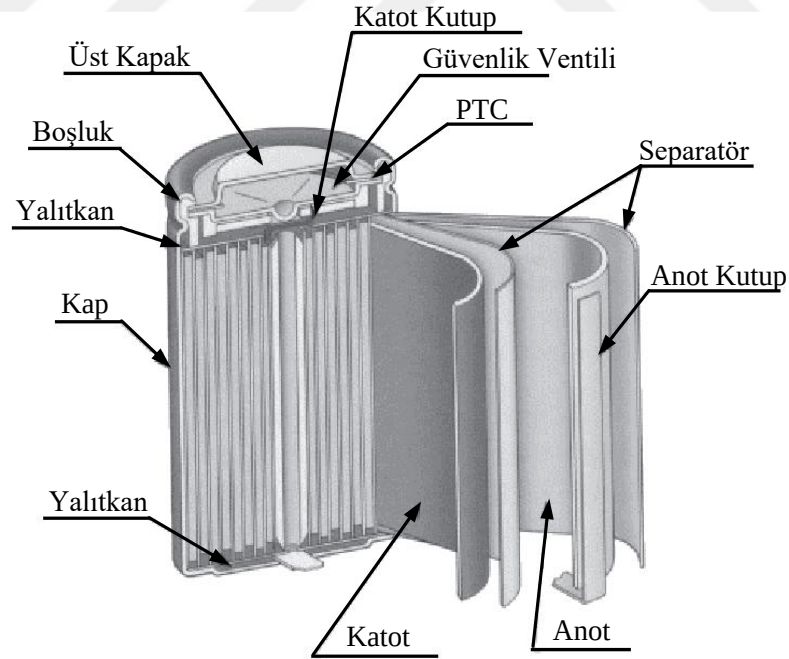
2.1.2.3 Lityum-iyon piller

Lityum-iyon pillerin anodunda lityum içerikli geçiş metallerinin oksidi (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{Li}(\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)\text{O}_2$ gibi), katodunda karbon malzeme (grafit gibi) ve elektrolitinde lityum tuzu bulunan bir pil çeşididir (Şekil 2.9). Lityum-iyon pillerin anot bölümlerinde kobalt oksit kullanılmasının nedeni kobalt oksitin yüksek enerji yoğunluğuna sahip olması şeklinde açıklanabilir [8, 10].

Lityum-iyon pillerin temel elemanları ve yüzdeleri Çizelge 2.11’de listelenmiştir.

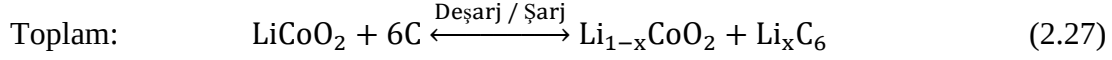
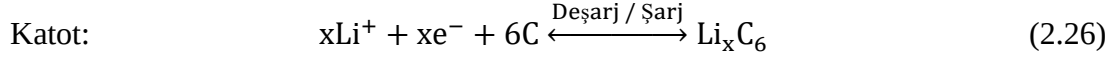
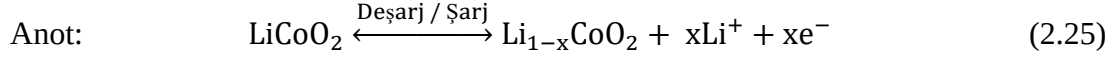
Çizelge 2.11 : Lityum-iyon pillerin genel bileşimi [8, 10].

Eleman	Yüzde	Eleman	Yüzde
Demir	22,0%	Alüminyum	5,0%
Kobalt	18,0%	Lityum	3,0%
Karbon	13,0%	Metalik Olmayan Maddeler	28,0%
Diğer Metaller	11,0%		



Şekil 2.9 : Lityum-iyon pilin yapısı [8].

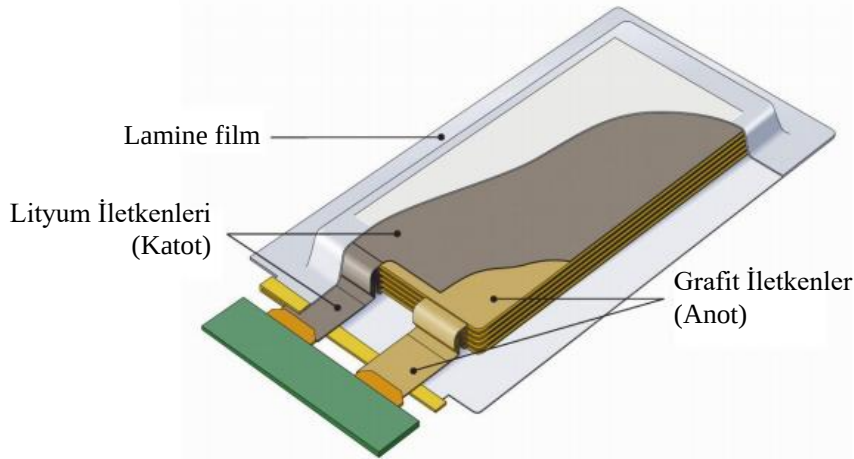
Lityum-iyon pil içerisinde gerçekleşen elektrokimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibidir.



Lityum-iyon pillerin temel avantajları, şekil ve boyut çeşitliliğine sahip olması, hafif olması ve hafıza etkisinin olmaması şeklinde sıralanabilir. Öte yandan, lityum iyon pillerin en temel dezavantajı, kullanım ömürlerinin üretildikleri andan itibaren başlamasıdır. Tam şarj halindeki bir lityum iyon pil, 25 °C sıcaklığında hiç kullanılmaması durumunda dahi her yıl geri dönüşü olmayacak şekilde kapasitesinin %20'ini kaybetmektedir. Pilin %40 kapasitede muhafaza edilmesi durumunda kapasite kaybı %4 seviyelerine düşmektedir [8, 10].

2.1.2.4 Lityum-polimer piller

Lityum-iyon polimer piller, teknolojik olarak lityum iyon pillerin devamı niteliğinde şarj edilebilir piller olup lityum polimer piller, polimer lityum iyon piller olarak da adlandırılabilir (Şekil 2.10). Her iki pil türünde de elektrolit olarak lityum tuzu kullanılırken, lityum-iyon pillerde bu elektrolit, bir organik çözeltinin içindeyken, lityum polimer pillerde poliakrilonitril veya polietilen oksit gibi polimerlerin içerisinde [8, 10].



Şekil 2.10 : Lityum-iyon polimer pilin yapısı [8].

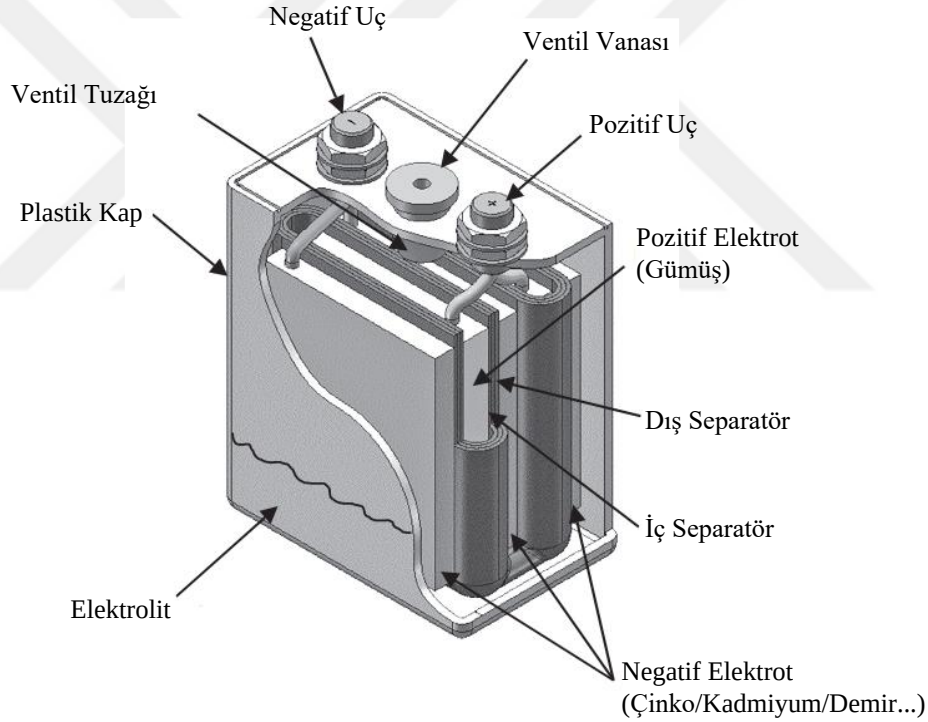
Lityum iyon polimer piller, birim ağırlık ve hacim başına düşen enerji miktarının çok yüksek olduğu bir pil türüdür. Lityum polimer pillerin bir diğer avantajı ise kullanılmadıklarında kaybettikleri şarj miktarının çok az olmasıdır. Diğer pillere

kıyasla sahip olduğu yüksek maliyeti ve emniyet konusundaki bazı riskleri nedeniyle lityum polimer piller çok fazla tercih edilmemektedir [8, 10].

2.1.2.5 Gümüş (I,III) oksit piller

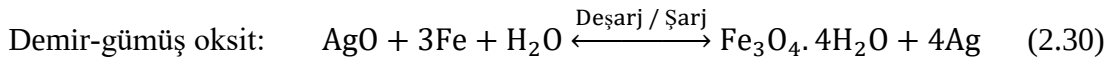
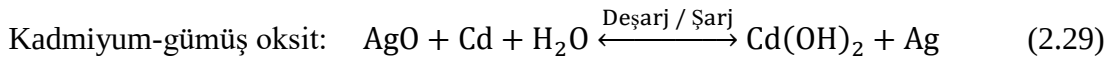
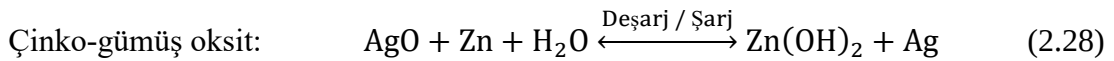
Gümüş (I,III) oksit piller, anot malzemesine göre adlandırılmaktadır. Temel gümüş oksit piller arasında hidrojen-gümüş oksit, demir-gümüş oksit, kadmiyum-gümüş oksit, çinko-gümüş oksit, metal hidrit-gümüş oksit ve alüminyum-gümüş oksit piller yer almaktadır. Bu pillerin katot malzemesi ise gümüş ızgara yapı üzerine sinterlenmiş gümüş tozları kullanılmaktadır. Elektrot malzemesi ise KOH çözeltisidir. Bu tip piller, genel olarak hafif tıbbi ekipmanlarda, elektronik cihazlarda, denizaltı ve uzay araçlarında bulunmaktadır [8, 10].

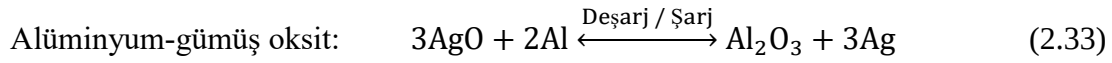
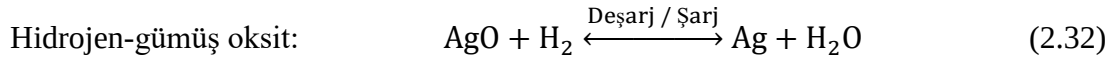
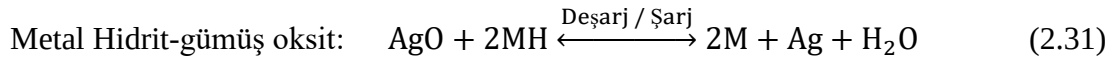
Gümüş oksit pillerin temel elemanları Şekil 2.11’de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.11 : Gümüş oksit pilin yapısı [8].

Farklı tip gümüş oksit pillerin toplam elektrokimyasal reaksiyonları aşağıda listelenmiştir.





2.2 Alkalın ve Çinko-Karbon Pillerin Geri Kazanım Teknolojileri

2.2.1 Alkalın ve çinko-karbon pillerin laboratuvar çalışmaları

2.2.1.1 Alkalın ve çinko-karbon pillerin karakterizasyon çalışmaları

Alkalın ve çinko-karbon piller ile yapılan laboratuvar çalışmalarında araştırmacılar öncelikle çalışacakları pil tozunu elde etmeye ve daha sonra pil tozunun karakterizasyonunu belirlemeye çalışmışlardır.

Araştırmacılar, pil tozunun elde edilmesi için temel olarak 2 farklı yöntem izlemişlerdir. Araştırmacıların büyük çoğunluğu çalışacakları pillerin elemanlarını (anot, katot, dış kap, kolektör vb.) elle demonte edip dış kap, kolektör ve plastik/kağıt elemanlarını pil tozundan ayırmışlardır [9, 12-19]. Bazı araştırmacılar ise pil tozunu, atık pilleri ekipmanlar (kıрма, eleme ve manyetik ayırma makineleri) yardımıyla işleyerek elde etmişlerdir [20-23].

Alkalın ve çinko-karbon piller ile yapılan bazı akademik çalışmalarda kullanılan pil tozu elde etme yöntemi ve pil tozu içeriği Çizelge 2.12’de özetlenmiştir.

Tüm çalışmalarda çalışılacak pil türü, diğer pil türlerinden ayrılıp kırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu durum, pil tozu içerisindeki Ni, Cu, Cd ve Co gibi safsızlıkların çok yüksek olmamasını sağlamıştır. Çizelge 2.12’den de görüleceği gibi başta elle demonte edilerek hazırlanan pil tozları olmak üzere tüm pil tozlarında Pb, Na, Ca, Ni, Cu, Cd, Co, As gibi safsızlıklar düşük seviyededir.

Endüstriyel ölçekli bir tesiste pil türlerinin birbirinden ayrılması tam anlamıyla gerçekleştirilemeyecektir. Bu sebepten dolayı, pil tozu içerisindeki safsızlıkların Çizelge 2.12’de belirtilen seviyelerden yüksek olması beklenebilir.

Çizelge 2.12 : Literatürdeki alkalın ve ZnC pil tozu bileşimleri.

Pil türü	Pil boyutu	Yöntemi	Pil içeriği (%)													Kaynak
			Zn	Mn	K	Fe	Pb	Na	Ca	Ni	Cu	Cd	Co	As	Cr	
Alkalın	AA	Elle	14,5	22,9	2,73		0,0051			0,28	1,2	0,00026	0,0036	0,000089	0,04	[9]
Alk.-ZnC	C-D	Elle	15,46	33,59	3,26	0,5										[12]
Alkalın	D	Elle	17,05	36,53	4,53	0,07	0	0,13								[13]
Alk.-ZnC	Karışık	Elle	9,86	37,45	4,38	1,04			0,13	0,03	0,02	0,01			0,12	[14]
Alkalın	AA-D	Elle	2,35	48,66	5,56	0,05									<0,0033	[15]
ZnC	AA-D	Elle	13,24	26,6	0,15	1,58									<0,0028	[15]
ZnC	-	Elle	33,2	1,7	0,48	3,06	0,102	0,06	0,97		0,12					[16]
Alkalın	-	Elle	19,56	31,1	7,25	0,174	0,005									[17]
Alkalın	-	Elle	28,3	26,3		3,4					0,5					[18]
Alkalın	-	Elle	15,46	33,59	3,38	0,5									0,36	[19]
Alkalın	Karışık	Makine	20,56	44,2	4,73	0,49	0,06					0,000006				[20]
ZnC	-	Makine	20,1	34,4		5,1										[21]
ZnC	-	Makine	15,5	17,5		1,42										[22]
ZnC	-	Makine	15,4	17,5		1,4										[23]
Alk.-ZnC	-	Elle	19,2	27,2	3,4	0,53	0,03	1,20			0,015	0,07				[24]
Alk.-ZnC	C-D	Elle	20±1	27±1		0,36±0,01				0,006		0,002				[25]

2.2.1.2 Alkalın ve çinko-karbon pillerin çözme çalışmaları

Nötral çözme (yıkama) çalışmaları

Yıkama işlemi, suda çözünebilir alkali metal tuzlarının (özellikle K ve Na) pil tozundan uzaklaştırılması için uygulanan bir işlemdir. Bu işlemin uygulanması durumunda, ilerleyen aşamalarda çözme işleminde daha az çözücü kullanılarak çözücü maliyeti azaltılmaktadır [12].

Yıkama işlemi ile ilgili literatürde yapılan çalışmaların verileri Çizelge 2.13 ve Çizelge 2.14'te listelenmiştir. Yapılan çalışmalar, yıkama işlemi sonrasında pil tozu içerisinde bulunan potasyum ve klorürün suda çözüldüğünü, çinko ve mangan oksitinin ise pil tozu içerisinde kaldığını göstermektedir. Öte yandan, yıkama işlemindeki klorür gideriminin çok yüksek olması sebebiyle araştırmacılar çalışmalarında potasyum giderimi üzerinde durmuşlardır.

Çizelge 2.13 : Alkalın pil yıkama deney sonuçları [13].

Pil türü	S/K oranı (mL/gr)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	K ⁺ giderimi (%)	
				1. Kademe	2. Kademe
Alkalın	20	20	5	96,6	101,7
	10	20	5	98,4	104,1
	5	20	5	99,0	107,3
	2	20	5	81,9	92,5
	1	20	5	80,6	99,2

Çizelge 2.14 : Çinko-karbon ve alkalın pil yıkama deney sonuçları.

Pil tipi	S/K (mL/gr)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)	Yıkanmamış pil tozu		Yıkanmış pil tozu		Kaynak
				K ⁺ (%)	Cl ⁻ (%)	K ⁺ (%)	Cl ⁻ (%)	
ZnC/Alk.	5	60	60	3,26	3,38	0,36	0,13	[12]
ZnC/Alk.	5	60	60	3,57	4,38	0,13	0,1	[14]
ZnC	10	80	60	0,15	4,26	0,13	1,13	[15]
Alkalın	10	80	60	5,56	0,03	1,48	0,009	[15]
ZnC/Alk.	10	80	60	1,98	1,97	0,83	0,61	[15]
ZnC/Alk.	5	80	60	1,98	1,97	0,22	0,34	[15]

Yıkama çalışmalarında temel olarak sıvı/katı oranı, sıcaklık ve yıkama süresi gibi parametreler üzerinde durulmuştur. Bu çalışmalarda, Veloso ve çalışma arkadaşları, yıkama sırasında pH değerinin ilk 30 saniye içerisinde 11-12 değerleri arasına

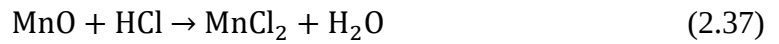
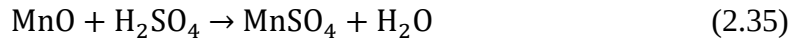
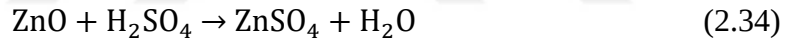
geldiğini [13], De Michelis ve çalışma arkadaşları ise KOH'in su içerisinde çözünmesi nedeniyle pH'ın 1 saat sonra 10,2 değerine ulaştığını iddia etmektedir [15]. Bu durum, yapılan çalışmalardaki yıkama işleminin alkali ortamda gerçekleştiğini ortaya koymaktadır.

Asidik çözme (asidik liç) çalışmaları

Asidik çözme (liçleme), sulu ortamda metallerin çözünebilir metal tuzları haline getirilmesi prensibine dayanan hidrometalurjik bir tekniktir. Pirometalurjik tekniklere kıyasla daha temiz bir teknoloji olmasına karşın düşük sıcaklıktaki uygulaması sebebiyle kimyasal reaksiyon hızı ve verim daha düşük olabilmektedir [5].

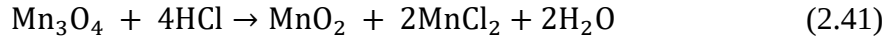
Yıkama işleminden sonra pil tozu, asidik çözme işlemine tabi tutulmaktadır. Literatürde farklı şartlarda (Sıcaklık, sıvı/katı oranı, asit konsantrasyonları vb.), farklı asitler (H_2SO_4 ve HCl) ve indirgeyici ajanlar (H_2O_2 , $H_2C_2O_4$, $C_6H_8O_7$ ve SO_2) ile çalışmalar yapılmıştır [12, 13, 22, 26, 27].

Çinko-karbon ve alkalin pillerin asidik çözme işlemi sırasında çözelti içerisinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar, denklem 2.34 ile denklem 2.49 arasında listelenmiştir [15].

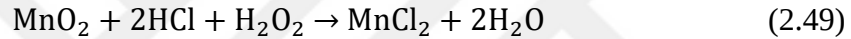
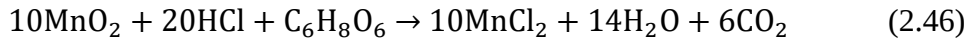
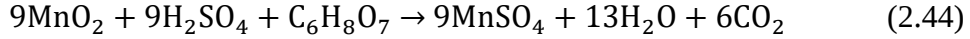
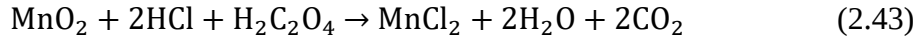
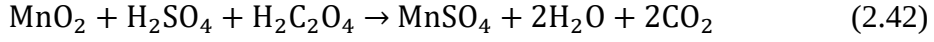


Denklem 2.34-2.37'den çinko oksit (ZnO) ve mangan (II) oksitin (MnO), H_2SO_4 ve HCl solüsyonlarında tamamıyla çözünbildiği görülmektedir. Fakat, mangan (III) oksit (Mn_2O_3) ve mangan (II, III) oksit (Mn_3O_4) bu asidik çözelti içerisinde kısmi olarak çözünürler (denklem 2.38-2.41). Bu durumun nedeni, Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 bileşiklerinin çözünürken mangan (IV) oksit (MnO_2) oluşması olarak açıklanmaktadır [12, 13, 15].





MnO₂'in çözünmesi için H₂O₂, H₂C₂O₄, C₆H₈O₇ ve C₆H₈O₆ gibi indirgeyici ajanlar kullanılabilmektedir. Denklem 2.42-2.49, MnO₂'in farklı indirgen ajanlar varlığındaki kimyasal reaksiyonlarını göstermektedir [12, 13, 26, 27].



Veloso ve diğ. (2005) farklı sıcaklık, sıvı/katı oranı ve sülfürik asit konsantrasyonlarında seçici asidik çözme yaparak Zn/Mn oranını yükseltmeye çalışmışlardır. 55 °C sıcaklık, sıvı/katı oranı: 30 ve hacimce %0,2 H₂SO₄ konsantrasyonu ile en yüksek oran olan 38,2'ye ulaşılmıştır. Ancak bu şartlardaki çinko ve mangan geri kazanımları sırasıyla %22,9 ve %0,6 seviyelerindedir [13].

Baba ve diğ. (2009), çözücü olarak hidroklorik asit kullanmışlardır. İlk aşamada, HCl konsantrasyonunu değiştirerek 55 °C sıcaklıkta 1 gr pil tozunu 100 ml çözelti ile çözmeye çalışmışlardır. Daha sonra tespit ettikleri optimum konsantrasyon (4 M HCl) ile farklı sıcaklıklarda, partikül boyutunda ve karıştırma hızlarında deneysel çalışmalar yapmışlardır. Baba ve çalışma arkadaşları, deneylerin verimlerini değerlendirirken diğer araştırmacıların aksine, çözünen metal (Zn, Mn, vb.) oranları yerine çözünen pil tozu oranını hesaba katmışlardır [16].

De Michelis ve diğ. (2007) farklı sıcaklık, sıvı/katı oranı, okzalik asit ve sülfürik asit konsantrasyonlarında deneyler yapmışlardır. Bu deneyler sonunda, çinko, mangan ve demir geri kazanımlarını izlemişlerdir. Çalışmaya göre mangan, çinko ve demir geri kazanımları sırasıyla %53,9 ile %93,5, %2,2 ile %102,0 ve %6,7 ile %102,2 arasında değişmektedir [12].

Sayılğan ve diğ. (2009) de farklı sıcaklık, sıvı/katı oranı, okzalik asit ve sülfürik asit konsantrasyonları gibi parametrelerin etkilerini görmek için deneyler yapmışlardır. Ayrıca, aynı deney grubunu HCl asit için de tekrarlamışlardır. Sülfürik asit ile yapılan deneylerde en yüksek geri kazanım değerleri Zn için %112,5 (sıcaklık: 45 °C, sıvı/katı oranı: 10, sülfürik asit konsantrasyonu: stokiometrik ihtiyacın %30 fazlası, okzalik asit konsantrasyonu: stokiometrik ihtiyacın %30 daha azı) mangan için ise %98,5 (sıcaklık: 60 °C, sıvı/katı oranı: 15, sülfürik asit konsantrasyonu: stokiometrik ihtiyacın %60 fazlası, okzalik asit konsantrasyonu: stokiometrik ihtiyaç kadar) olarak bulunmuştur [15].

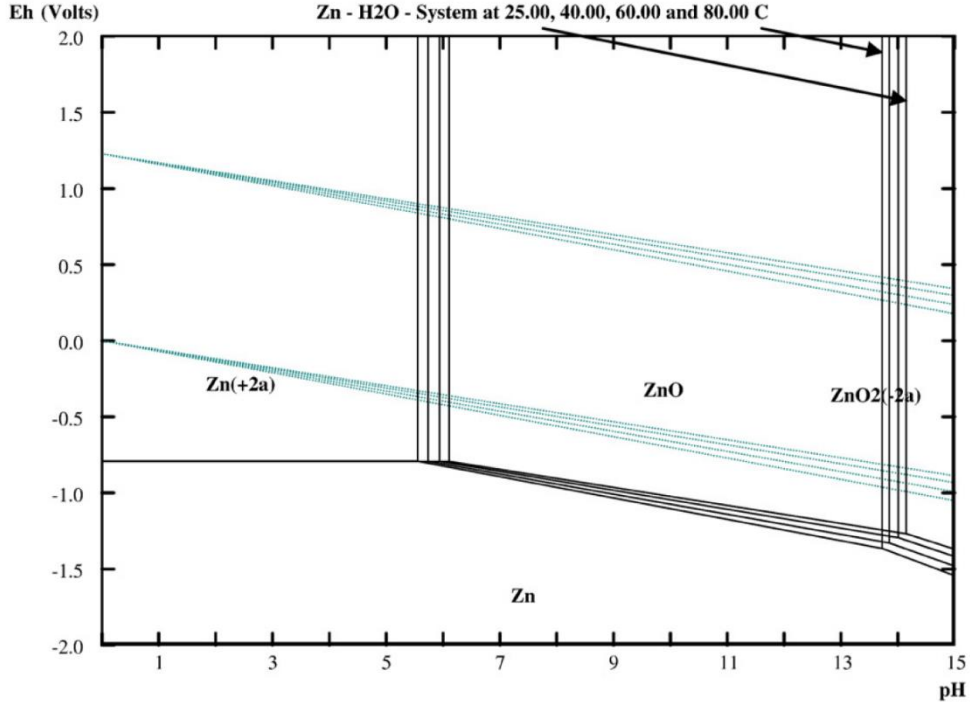
Başka bir çalışmada ise, Sayılğan ve diğ. (2009) sıcaklık, sıvı/katı oranı, indirgeyici ajan (askorbik asit, sitrik asit ve okzalik asit) ve asit (H_2SO_4 ve HCl) konsantrasyonları gibi parametreleri değiştirerek deneyler yapmışlardır. Çinko okzalat çökeltisi oluşturması sebebiyle, indirgeyici ajan olarak okzalik asit kullanılmasının çinko geri kazanımı üzerinde etkili olmadığı sonucuna varılmıştır [19, 27, 28]. Öte yandan, askorbik asit ve sitrik asit kullanılması durumunda çinko geri kazanımı neredeyse %100 iken mangan geri kazanımı %87 ile %100 arasında değişmektedir [27].

Peng Chang-Hong ve diğ. (2008), çinko-karbon ve alkalın pillerden Mn-Zn manyetik ferrit tozu eldesi için farklı bir çözme yöntemi izlemişlerdir. İlk aşamada pil tozu, sülfürik asit ile muamele edilmiştir. Bu süre içerisinde elde edilmek istenen toz bileşiği sebebiyle çözelti içerisine yavaşça mangan cevheri (piroluzit) ilave edilmiştir. Bu aşamada reaksiyon 2-3 saat sürmektedir. Daha sonra manganın, Mn^{+4} 'den Mn^{+2} 'ye indirgenebilmesi için çözelti içerisine hurda demir eklenmiş ve 3 saat kadar reaksiyon devam ettirilmiştir. Yapılan çalışmada optimum koşul olarak sıcaklık 95 °C, stokiometrik H_2SO_4 ihtiyacı %130, karıştırma hızı 180 rpm ve reaksiyon süresi 4 saat bulunmuştur. Bu şartlarda Zn, Mn ve Fe'nin geri kazanım oranları sırasıyla %98,4, %96,2 ve %92 olarak bulunmuştur [18].

Bazik çözme (liç) çalışmaları

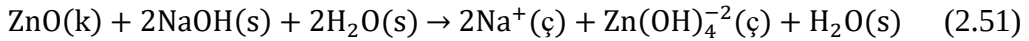
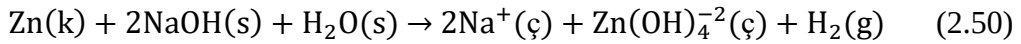
Bazı çalışmalarda, NaOH ile çalışılarak seçici çözme işlemi yapılmıştır. Böylece çözelti içerisindeki Zn/Mn oranı maksimuma getirilerek ayırma işlemlerine katkı sağlanmaktadır. Fakat, bu durumun dezavantajı tek kademede çözelti fazına geçen Zn miktarının tam çözme işlemine kıyasla düşük olmasıdır [21, 23, 25].

Çinkonun termodinamik olarak bazik ortamda çözünmesinin temelinde yüksek pH değerlerinde çözünebilen ZnO_2^{-2} formunda bulunması yatmaktadır. Şekil 2.12’den de görülebileceği gibi sıcaklık arttıkça $\text{ZnO}/\text{ZnO}_2^{-2}$ sınır çizgi sola kaymakta ve ZnO_2^{-2} formunun bulunabileceği pH değeri düşmektedir [23].



Şekil 2.12 : Zn-H₂O potansiyel-pH diyagramı (25-80 °C, 0,1 M Zn (II)).

Pil tozu içerisinde Zn ve ZnO formuna bulunan çinkonun bazik ortamda çözünmesi aşağıdaki denklemler ile açıklanmaktadır [25].



Tae-Hyun Kim ve diğ (2008)., iki kademeli çözme çalışması yapmışlardır. İlk kademedeki pil tozunu 80 °C sıcaklıkta, sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde 4 M NaOH ile muamele etmişlerdir. Bu kademedeki çinko ve mangan geri kazanımlarını sırasıyla %63,4 ve %0,1 olarak tespit etmişlerdir. İkinci kademedeki ise, bazik çözme kademesinden elde edilen pil tozunu 60 °C sıcaklıkta, sıvı/katı oranı 10 olacak şekilde 3 M H₂SO₄ ve %6,0 v/v H₂O₂ ile çözmeye çalışmışlardır. İkinci kademedeki Zn, Mn ve Fe geri kazanımları ise sırasıyla %98,0, %97,9 ve %55,2’dir [21].

Sadeghi ve diğ. (2017) ise asidik ve bazik çözmede ultrasonik ve mikrodalga kullanarak metal geri kazanımlarını incelemişlerdir. Asidik çözme deneylerinde kullanılan ultrasonik ve mikrodalga çözünme verimi üzerine etkisi olmadığı

sonucuna varmışlardır. Öte yandan, bazık çözme deneylerinde ultrasonik ve mikrodalga kullanımının çinko geri kazanımını arttırarak sırasıyla %81 ve %82'ye ulaştığı görülmüştür. Mangan geri kazanımını ise artmadığı ve 2-3 ppm seviyelerinde kaldığı tespit edilmiştir [25].

Çinko-karbon ve alkalın piller için yapılmış olan çözme çalışmalarında elde edilmiş deneysel veriler Çizelge 2.15'te verilmiştir.

2.2.1.3 Alkalın ve çinko-karbon pillerin kimyasal çöktürme çalışmaları

Kimyasal çöktürme, suda çözünmüş maddelerin daha düşük çözünürlüğe sahip bir forma getirilerek çökelme ile sıvı fazdan uzaklaştırılması işlemidir. Diğer ayırma işlemlerine kıyasla daha basit ve genel olarak daha ucuz bir yöntemdir. Bazı araştırmacılar, çinko-karbon ve alkalın pillerin geri kazanım deneylerinde kimyasal çöktürmeyi kullanmışlardır [12, 13, 26, 27].

Veloso ve diğ. (2005), çözelti içerisindeki Zn ve Mn metallerinin birbirinden ayrılması için çözelti içerisine kontrollü olarak potasyum hidroksiti (105.4 g/L) çözeltisi eklemişlerdir. Yapılan çalışmada seçici çözme filtratı (Zn = 1.48 g/L, Mn = 2.65 ppm) kullanılmış olup pH değeri 8 seviyelerinde iken çinkonun tamamı çözeltiden ayrılabilir. Öte yandan, farklı konsantrasyondaki bir filtratın (Zn = 5.66 g/L, Mn = 11.56 g/L) kullanılması durumunda ise pH 9 seviyelerinde çinkonun yaklaşık olarak %80'i mangandan ayrılmaktadır [13].

De Michelis ve diğ. (2007), farklı derişimlerde oksalik asit kullanarak Zn ve Mn metallerini birbirinden ayırmaya çalışmışlardır. Ancak, oksalik asit derişimin artmasıyla birlikte her iki metalin de farklı oranlarda birlikte çöktüğü gözlenmiştir. Bu çalışmada, çinkonun %98'i ve manganın %38'i, 100 g/L derişiminde oksalik asit kullanılmasıyla çözeltiden ayrılabilmiştir [12].

Kim ve diğ. (2009), çalışmalarında Zn, Mn ve Fe'i beraber çöktürmüşlerdir. Elde etmek istedikleri molar Mn:Zn:Fe oranı için çözeltiye $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ eklenmişlerdir. Ardından çözeltiden içerisinden 1,3 L/dk'lık debi ile oksijen geçirirken 5 M NaOH çözeltisi ile pH değeri yükseltilmiştir. İşlem sonunda $Zn_xMn_yFe_z$ çökeltisi elde etmişlerdir. pH seviyesinin değişmesiyle birlikte çökeltiyi oluşturan metal iyonlarının oranları değişmektedir. pH 10 olduğunda ise tüm metal iyonları çökmektedir [26].

Çizelge 2.15 : Literatür alkalin ve ZnC pil çözme deneyleri ve verimleri.

Pil çeşidi	Sıcaklık (°C)	S/K oranı	Çözücü	İndirgeyici	Süre (dk.)	Geri kazanım (%)			Kaynak
						Zn	Mn	Fe	
Alkalin	87	50	%0,5 v/v H ₂ SO ₄	-	120	91,5	43,7	0,4	[17]
	87	50	%1,0 v/v H ₂ SO ₄	-	120	100	43,7	5,2	
	87	10	%0,5 v/v H ₂ SO ₄	-	120	86,9	34,7	3,7	
	87	10	%1,0 v/v H ₂ SO ₄	-	120	99,7	43,4	2,3	
ZnC	80	10	4,0 M NaOH	-	60	63,4	0,1		[21]
	60	10	3,0 M H ₂ SO ₄	%6,0 v/v H ₂ O ₂	60	98	97,9	55,2	
ZnC	60	10	2,0 M H ₂ SO ₄	0,39 M H ₂ O ₂	60	98	97,9	55,2	[26]
ZnC +Alkalin	45	10	%130 Stoki. H ₂ SO ₄	%70 Stoki. Okzalik asit	180	112,5	91,2		[15]
	60	15	%160 Stoki. H ₂ SO ₄	%100 Stoki. Okzalik asit	180	32,8	98,5		
	75	20	%130 Stoki. H ₂ SO ₄	%70 Stoki. Okzalik asit	180	95,2	79,3		
	60	15	%160 Stoki. H ₂ SO ₄	%100 Stoki. Okzalik asit	180	57,5	91		
ZnC	80	10	1,0 M H ₂ SO ₄	-	60	70,3	12,3	36,3	[14]
	80	10	2,0 M H ₂ SO ₄	-	60	79,7	19	53,5	
	80	10	1,0 M H ₂ SO ₄	-	180	88,8	17,1	80	
	80	10	2,0 M H ₂ SO ₄	-	180	99,7	25,2	100	
Alkalin	50	60	%0,7 v/v H ₂ SO ₄	-	240	100	40		[29]
	40	60	%0,7 v/v H ₂ SO ₄	-	120	60-70	13		
ZnC	80	10	6,0 M NaOH	-	120	82	-		[30]
Alkalin	80	10	6,0 M NaOH	-	120	64	-		

Çizelge 2.15 (devam) : Araştırmalara göre alkalin ve çinko-karbon pil çözme deneyleri ve verimleri.

Pil çeşidi	Sıcaklık (°C)	S/K oranı	Çözücü	İndirgeyici	Süre (dk.)	Geri kazanım (%)			Kaynak
						Zn	Mn	Fe	
ZnC +Alkalin	40	10	0,9 M H ₂ SO ₄	29,7 g/L Okzalik asit	180	81,3	53,9	20,0	[12]
	80	10	0,9 M H ₂ SO ₄	29,7 g/L Okzalik asit	270	95,2	69,1	6,7	
	80	5	1,8 M H ₂ SO ₄	178 g/L Okzalik asit	270	2,2	69,6	96,7	
	80	10	1,4 M H ₂ SO ₄	89 g/L Okzalik asit	270	5,2	79,2	102,2	
	60	7,5	1,7 M H ₂ SO ₄	89 g/L Okzalik asit	180	46	93,5	50,4	
ZnC	30	50	2,0 M H ₂ SO ₄	200 mL/dak SO ₂	05-10	90	100		[22]
	30	50	2,0 M H ₂ SO ₄	200 mL/dak SO ₂	05-10	100	90		
	30	50	0,1 M H ₂ SO ₄	100 mL/dak SO ₂	≈ 75	≈ 50	≈ 30		
	30	50	0,1 M H ₂ SO ₄	200 mL/dak SO ₂	≈ 95	≈ 95	≈ 30		
Alkalin	55	30	%0,2 v/v H ₂ SO ₄	-	20	22,9	0,6		[13]
	55	30	%0,4 v/v H ₂ SO ₄	-	20	53,4	3,2		
	55	30	%0,6 v/v H ₂ SO ₄	-	20	70	9		
	70	30	%0,4 v/v H ₂ SO ₄	-	20	99,3	4,5		
	40	30	%0,4 v/v H ₂ SO ₄	-	20	45,8	3,2		
	55	30	%2,0 v/v H ₂ SO ₄	%3,0 v/v H ₂ O ₂	20	100,6	99,2		
ZnC	50	5	1,0 M H ₂ SO ₄	-	120	75,4	4,2		[31]
	50	5	3,0 M H ₂ SO ₄	-	120	91,8	7,5		
	50	10	2,0 M H ₂ SO ₄	-	120	58,6	3,2		

Çizelge 2.15 (devam) : Araştırmalara göre alkalın ve çinko-karbon pil çözme deneyleri ve verimleri.

Pil çeşidi	Sıcaklık (°C)	S/K oranı	Çözücü	İndirgeyici	Süre (dk.)	Geri kazanım (%)			Kaynak
						Zn	Mn	Fe	
ZnC	20	100	2,0 M H ₂ SO ₄	-	60	55	16		[32]
	60	100	2,0 M H ₂ SO ₄	-	60	99	45		
Alkalın	20	100	2,0 M H ₂ SO ₄	-	60	68	18		
	60	100	2,0 M H ₂ SO ₄	-	60	100	55		
ZnC +Alkalın	95	-	%130 Stoki. H ₂ SO ₄	MnO ₂ + Demir tozu	240	98,4	96,2	92	[18]
Alkalın	60	10	0,5 M H ₂ SO ₄	-	60	76	≈ 22		[33]
	60	10	2,0 M H ₂ SO ₄	-	60	98	45		
	60	10	3,0 M H ₂ SO ₄	30 ml H ₂ O ₂ /500 ml çözelti	60	97	97,1		
	60	10	3,0 M H ₂ SO ₄	40 ml H ₂ O ₂ /500 ml çözelti	60	100	99,7		
ZnC +Alkalın	60	10	2,0 M H ₂ SO ₄	-	60	98,3	43,5		[24]
	60	10	2,0 M H ₂ SO ₄	%3,0 v/v H ₂ O ₂	60	98,4	78,63		
	60	10	2,0 M H ₂ SO ₄	%4,0 v/v H ₂ O ₂	60	98,5	89,8		
	60	10	2,0 M H ₂ SO ₄	%5,0 v/v H ₂ O ₂	60	98,36	96,1		
	60	10	2,0 M H ₂ SO ₄	%6,0 v/v H ₂ O ₂	60	98,44	97,54		
Alkalın	80	10	1,0 M H ₂ SO ₄	Mikrodalga (800 W; 2,45 GHz)	0,5	94	19	6,9	[25]
	80	10	1,0 M H ₂ SO ₄	Ultrasonik (0,1 pulse; %20)	2	92	13	14,6	
	80	10	4,0 M NaOH	Mikrodalga (800 W; 2,45 GHz)	0,5	82	<0,01	1,1	
	80	10	4,0 M NaOH	Ultrasonik (0,1 pulse; %20)	2	81	<0,01	1,1	

Literatürdeki bazı çalışmalarda metal giderim/çözünme oranlarının %100'ün üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun ilk olası sebebi metal içerik analizinin yapıldığı cihazın standart sapması ve hassasiyetidir. Bir diğer sebebi ise çalışılan pil tozu içerisindeki metal bileşiminin, temel alınan pil tozu bileşiminden yüksek olmasıdır. Hazırlanan pil tozu, elde edilen pil türüne ve boyutuna bağımlı olduğu için bu farklılık mümkün gözükmemektedir.

Sayılgan ve diğ. (2009), sülfürik asit ve hidroklorik asit çözme işlemi sonrasında elde ettikleri çözeltilere NaOH ve KOH ekleyerek kimyasal çöktürme çalışmaları yapmışlardır. Deneysel verilere göre, pH değerinin 8'e ulaşması durumunda çinkonun tamamı, pH değerinin 10'a ulaşması durumunda ise manganın tamamı çökmektedir [27].

2.2.1.4 Alkalın ve çinko-karbon pillerin solvent ekstraksiyonu çalışmaları

Solvent ekstraksiyon, bir kimyasal maddenin yanında istenmeyen diğer maddelerden ayrılması için kullanılan enerji tüketimi düşük ve etkin bir ayırma prosesidir. Bununla birlikte, kullanılan bazı ekstraktanların pahalı olması ve proses kayıpları olması gibi dezavantajları da bulunabilmektedir [5, 34].

Pil atıklarının geri kazanılması çalışmalarında da solvent ekstraksiyonu kullanılmıştır. Bu çalışmalarda, Zn ve Mn metalleri birbirinden ayırmaya çalışılmıştır.

Baba ve diğ. (2009), pH 3 seviyesinde tek kademede Cyanex 272/kerosen karışımı yardımıyla Zn'nun %94,23'ünü ayırmışlardır [16]. Devi ve diğ.(1997) pH 5,3 seviyesinde aynı ekstraktanın soydum tuzu ile çinkonun %99,7'sini çözeltilerden uzaklaştırmışlardır. Ayrılan çinko ile birlikte %5 mangan da solvent fazına geçmiştir [35].

Salgado ve diğ. (2003), çalışmış olduğu solvent ekstraksiyonu işlemi için ideal pH değerinin 2 olduğunu iddia etmiştir. Yapılan çalışmada sıcaklık 50 °C ve solvent ise hacimce %20 Cyanex 272/Escaid 110 karışımı olarak belirlenmiştir. Yapılan bu çalışmada 2 kademeli solvent ekstraksiyon işlemi sonucunda çinkonun %90'ı, manganın %7,2'si geri kazanılmıştır [17].

El-Nadi ve diğ. (2007) ise solvent ekstraksiyonu çalışmalarında 0,75 M Cyanex 301/kerosen karışımını kullanmıştır. Çalışmalarından elde edilen sonuca göre çözelti içerisindeki çinkonun %98'i, manganın ise %7'si organik faza geçmektedir. Organik

fazın 5 M HCl ile yıkanması sonucunda elde edilen çözeltide mangan hiç bulunmazken organik fazdaki çinkonun ise %99'u yıkama çözeltisine geçmiştir [31].

Öte yandan farklı metalleri bünyesinde bulunduran endüstriyel atık suyundan çinko kazanımı için de solvent ekstraksiyonu çalışması yapılmıştır. Bu çalışmada endüstriyel atık suyu içerisindeki çinkonun %99'u yüksek saflıkta, ağırlıkça %20 D2EHPA/kerosen karışımı ile pH 2,5 seviyesinde 3 kademeli solvent ekstraksiyon işlemiyle alınmıştır [36].

2.2.1.5 Alkalın ve çinko-karbon pillerin safsızlık giderim çalışmaları

Literatürde yapılan çalışmalarda pil tozu içerisinde tespit edilmiş temel safsızlıklar K, Na, Ca, Fe, Cr, Ti, Cd, Ni, Co, Cu, Pb, As, Hg olarak sıralanabilir [9, 12-25]. Ancak, her araştırmada tüm bu safsızlıklar yer almamaktadır. Bazı araştırmacılar, bu safsızlıkları çalıştıkları pil tozu içerisinde tespit edememiş veya ölçmemişlerdir. Çinko-karbon ve alkalın piller ile alakalı safsızlık giderim çalışmaları temel olarak K, Na, Fe, Cd, Ni, Co, Cu ve Pb üzerine yoğunlaşmıştır.

Yapılan nötral çözme (yıkama) çalışmaları ile pil tozu içerisindeki alkali metallerin uzaklaştırılması sağlanmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar, daha önceki bölümde detaylı olarak açıklanmıştır.

Pil tozu içerisindeki demir, alkali metallerden sonra en çok çalışma yapılan safsızlıktır. Atık pillerden Zn-Mn ferrit sentezi çalışmalarında ise demir hammadde kaynağı olarak kullanılmıştır [18, 21, 26, 37].

Ferella ve diğ. (2008), çözelti içerisindeki demiri uzaklaştırmak için 2 M KOH kullanıp çözeltinin pH değerini 4.8'e kadar yükseltmişlerdir. Böylece demirin %99'unu çözeltiden uzaklaştırmışlardır [14]. Baba ve diğ. (2009) ise 25 °C'de çözeltinin pH değerini NH₄OH çözeltisi ile 3,5'e ayarlayarak demirin %98'ini çözeltiden uzaklaştırmışlardır [16]. Ancak, bu çalışmalar sonucunda demir safsızlığı giderilirken ortama yeni bir safsızlık (potasyum ve amonyum) eklenmiştir.

De Michelis ve diğ. (2007), okzalik asit ile yaptıkları çözme çalışmanın ilk kademesinde çinkonun çözünmediğini, mangan ve demirin ise sırasıyla %96,5 ve %97,7'sinin çözündüğünü tespit etmişlerdir. İkinci kademede ise bu çözelti ile taze pil tozunu muamele ettiklerinde çinko ve mangan geri kazanımları sırasıyla %99,0 ve %21,3 olurken demir çözelti fazına geçmemiştir. Ancak, yapılan çalışmada,

bahsedilen kademeler ayrı ayrı çalışılmış olup iki kademenin entegrasyonu sonucunda elde edilecek çözelti ve katı içerikleri net olarak belirtilmemiştir [12].

Atık piller üzerine yapılan çalışmaların bazılarında Cd, Ni, Co, Cu ve Pb safsızlıklarının giderimi üzerinde durulmuştur [14, 16]. Literatürde genel olarak çinko sülfat çözeltisinden belirtilen safsızlıkların giderilmesi çalışılmıştır [38-41].

Ferella ve diğ. (2008), Ni, Cu ve Cd safsızlıkları üzerinde durmuşlardır. Çalışmada, çözelti üzerine 400 mg/L'şer Cu, Ni ve Cd olacak şekilde CuSO₄, NiSO₄ ve CdSO₄ eklenmiştir. Elde edilen çözeltinin pH değeri KOH ile 4.8'e kadar yükseltilmiş ve 90 °C'de çözelti içerisine 2.3 g/L Zn tozu ve 0,01 g/L K-Sb tartrate (KSbC₄H₂O₆) eklenmiştir. Çalışma sonucunda, her üç metalin giderimleri %99,8'i bulmuş olup çözeltideki son konsantrasyonları 0,98 mg/L Ni, 0,45 mg/L Cu and 0,73 mg/L Cd seviyelerindedir [14].

Baba ve diğ. (2009), HCl ile yapmış oldukları çalışmada 70,50 mg/L Pb safsızlığı tespit etmişlerdir. Pb safsızlığının giderilmesi için 25 °C'de Zn sementasyonu çalışmışlardır. Çalışma sonucunda, Pb'nin %98'i çözeltiden uzaklaştırılmıştır [16]. Ancak, kurşunun sülfürik asit sistemlerinde çözünmesi eser miktarda olduğu için çözme işlemi sonrasında çözeltide tespit edilmemektedir.

Yang ve diğ. (2006), kadmiyum ve bakır konsantrasyonlarının, çinko sülfat çözeltisi içerisindeki kobaltın sementasyonu üzerindeki etkilerini çalışmışlardır. Çalışmada ayrıca sementasyon süresi ve sıcaklık da incelenmiştir. Tüm çalışmalarında pH değeri 4'te tutulmuştur. Başlangıç kadmiyum konsantrasyonunun artmasının kobalt giderimini arttırdığı görülmüştür. Ortamda kadmiyum olmadan kobalt giderimi %10'dan düşük iken 300 ppm kadmiyum konsantrasyonunda kobalt giderimi %80'e ulaşmıştır. 300 ppm'in üzerindeki Cd konsantrasyonlarında ise Co giderimi üzerinde ciddi bir artış görülmemektedir. Öte yandan bakırın başlangıç konsantrasyonunun kobalt giderimi üzerinde ciddi bir etkisi bulunmadığı tespit edilmiştir. Sıcaklık arttıkça kobalt gideriminin arttığı görülmüş ve en yüksek giderim (%80 giderim) 90 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Sürenin kobalt giderimi üzerindeki etkisi incelendiğinde 20 dakikadan sonra kobalt gideriminin değişmediği tespit edilmiştir [38].

Boyanov ve diğ. (2004), çinko sülfat içerisindeki nikel ve kobalt safsızlıklarının giderilmesi üzerine çalışma yapmışlardır. Çalışmalarında, deney süresinin, sıcaklığının, bakır konsantrasyonunun ve çinko tozu miktarının, nikel ve kobalt giderimi

üzerine etkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarda kullanılan çözeltinin başlangıç pH değeri 4,8 ile 5,2 arasında değişmektedir. Kobalt ve nikel giderimleri için optimum sementasyon süresi sırasıyla 75 ve 180 dakika olarak tespit edilmiştir. Çalışmada 75 °C, 80 °C ve 85 °C sıcaklıkta denemeler yapılmış olup en iyi giderime 80 °C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Son olarak çalışmada bakır ve zinko tozu miktarlarının arttırılmasının kobalt ve nikel giderimini arttırdığı ortaya çıkmıştır [39].

Gouvea ve diğ. (2007), çinko sülfat çözeltisi içerisindeki kadmiyumun sementasyonu için sıcaklık, başlangıç çözelti pH değerleri, reaksiyon süresi ve çinko tozu miktarı gibi parametreleri değiştirerek çalışmalar yapmışlardır. 22 °C ile 50 °C arasında denemeler yapmış olup en yüksek giderim değerine (son çözelti bileşimi 0,005 g/L) 50 °C’de ulaşmışlardır. Çalışmış oldukları çözelti içeriğine göre optimum reaksiyon süresini 2 saat, pH değerini ise 1,5 olarak belirlemişlerdir. Çinko tozu miktarını ise çözeltideki kadmiyum miktarının stokiometrik oranı ile bu oranın %20 fazlası arasında değiştirmişlerdir. Çalışma sonunda stokiometrik oranın %10 fazlasının optimum olduğu sonucuna varmışlardır [41].

2.2.2 Alkalın ve çinko-karbon pillerin endüstriyel geri kazanım teknolojileri

Günümüzde birincil atık pillerin geri kazanımı, bir kısım vakum distilasyon prosesleri bir kenara bırakılırsa, çoğunlukla pirometalurjik ve hidrometalurjik prosesler yoluyla gerçekleştirilmektedir. Özellikle Avrupa’da pirometalurjik ve hidrometalurjik prensipler üzerine çalışan çok farklı geri kazanım yöntemi önerilmiştir [28].

2.2.2.1 Pirometalurjik prosesler

Pirometalurjik prosesler, ısıtım işlem sonucu sıcaklığa bağlı olarak metallerin seçici ayrılması prensibine dayanır. Prosesin basit olması, işlem öncesi küçük parçalara ayrıştırmayı gerektirmemesi gibi avantajlara sahip olsa da, en büyük dezavantajı enerji-yoğun ve toz emisyonuna neden olan bir proses olmasıdır. Proses sonucu dioksinler, klor bileşenleri ve civa emisyonu riski taşınması sebebiyle sıkı atmosferik emisyon kontrolü gerektirir [42].

Çinko-karbon ve/veya alkalın pillerin geri kazanımının yapıldığı başlıca pirometalurjik tesisler Sumitomo, Recytec, Waelz, Batrec, Citron ve Afe Valdi şeklinde sıralanabilir [6, 28, 43].

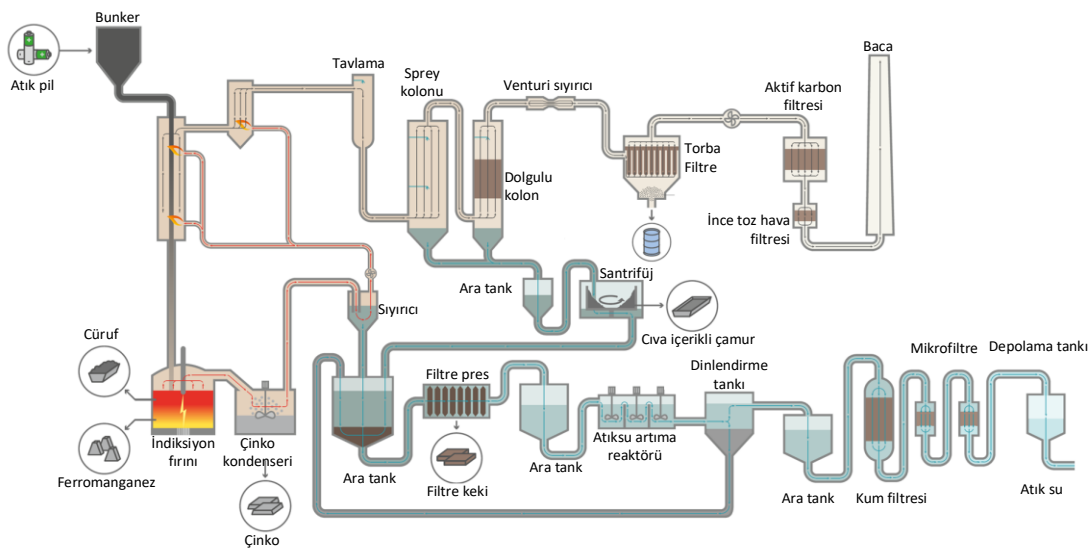
[illegible]

Recytec prosesi (Şekil 2.13), pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslerin birleşiminden oluşmaktadır. Prosesin pirometalurjik kısmında Sumitomo prosesindeki gibi 650 °C’de çalışan döner fırın yardımıyla cıva, klor ve organik maddelerin uzaklaştırılması yer almaktadır. Ardından gaz faz, önce art yakıcıdan ve daha sonra cıva kondenserinden geçirilmektedir. Cıvaca temiz katı faz ise Sumitomo prosesinden farklı olarak önce fiziksel ayırma işlemine ve sonra hidrometalurjik işlemlere tabi tutulmaktadır [43, 44]. İlk aşamada, katı faz önce kırıcıdan daha sonra da eleme sisteminden geçirilmektedir. Elek üstü akım (> 2 mm) içerisindeki demir ve grafit sırasıyla manyetik ayırma ve eddy akımı yardımıyla ayrılmaktadır. Bu fiziksel işlemler

sonrasında elek üstü akım hurda demir, grafit ve çinko-bakır olmak üzere 3 faza ayrılmaktadır. Elek alt akım ise öğütülüp yıkandıktan sonra Waelz prosesine tabi tutulmaktadır [44].

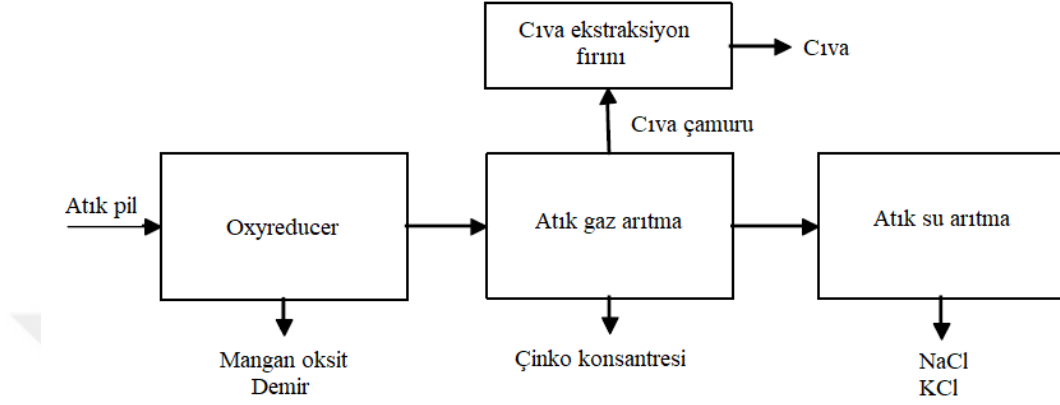
Waelz prosesinde ise, çinko, kadmiyum ve kurşun gibi metallerin geri kazanımı mümkün olmaktadır. Kömür ve silika ile karıştırılan atık pil ilk aşamada 1200 °C’de çalışan döner fırına girmektedir. Fırın eğimi ve dönme hareketi, beslemenin fırının içerisine girmesini sağlamaktadır. Bu aşamada, besleme üzerinde Zn, Cd ve Pb oksit tozları (Zn: %49-59, Pb: %8, Fe: %1-6, Cu: %0,1-0,3, Cl: %0,6-5) oluşmaktadır [34]. Bu işlem sırasında oluşan diğer bir ürün ise toksik element içermeyen demirce zengin oksittir. Birinci fırında elde edilen oksit tozları, daha sonra 700-1000 °C’de çalışan ikinci bir fırında işlenerek yüksek saflıkta çinko elde edilmektedir [43].

Batrec prosesi (Şekil 2.14), NiCd piller haricindeki tüm piller için uygulanabilen bir pirometalurjik geri kazanım prosesidir [6, 14, 17]. İlk aşamada atık piller elle sınıflandırılmakta ve çinko-karbon ve alkalin piller ayrılmaktadır. Ayrılan piller 700 °C’de baca fırında pirolize tabi tutulmaktadır. Bu aşamada, organik bileşikler, cıva ve su gaz fazına geçmektedir. Gaz fazı önce art yakıcıdan ve daha sonra cıva kondenserinden geçirilmektedir. Katı faz ise 1500 °C’de çalışan indüksiyon fırınına alınmaktadır. Burada, pil içerisindeki karbon yardımıyla Fe-Mn alaşımı ve çinko buharı elde edilmektedir. Daha sonraki aşamalarda çinko kondense edilerek külçe haline getirilmektedir [6].



Şekil 2.14 : Batrec prosesi [45].

Valdi prosesi de diğer pirometalurjik proseslere büyük ölçüde benzemektedir. Valdi prosesinin diğer proseslerden farkı, ark fırını öncesi atık pillerin kırılıp kurutulmasıdır. Kurutulan atık pil tozu, ark fırınına beslenmektedir. Bu aşamada, katı fazda ferromangan elde edilmektedir. Gaz fazı, aktif karbondan geçirilirken çinko oksit tozu tutulmaktadır [6].



Şekil 2.15 : Citron prosesi [6].

Citron prosesi (Şekil 2.15), cıva içerikli çinko-karbon ve alkalin piller için uygulanabilen bir pirometalurjik geri kazanım prosesidir [6, 10]. Ayrılan piller, patentli döner tabanlı fırına (Oxyreducer) beslenmektedir. Bu aşamada, çinko, cıva, organik maddeler ve tuzlar gaz fazına geçmektedir. Gaz fazı ardından çeşitli arıtma işlemlerin geçirilmektedir. İlk aşamada, çinko oksit yerçekimi odasında çöktürülmektedir. Böylece çinko oksitçe zengin bir faz elde edilmektedir. Ardından gaz yıkanarak cıva uzaklaştırılmaktadır. Son aşamada ise buharlaşmış olan tuzlar gaz arıtma sisteminden geçirilerek NaCl ve KCl'e indirgenmektedir. Döner tabanlı fırında elde edilen katı faz içerisinde demir ve mangan bileşikleri kalmaktadır [6].

2.2.2.2 Hidrometalurjik prosesler

Hidrometalurjik prosesler, atık pil içeriğinin çözeltiye alınmasını takiben çeşitli fiziksel ve kimyasal işlemler yardımıyla metallerin seçici olarak ayrılması prensibi üzerine dayanmaktadır. Tipik bir hidrometalurjik proses; yıkama, asidik veya alkali ortamda çözme, saflaştırma ve metal, tuz vb. şeklinde katı eldesi aşamalarından oluşmaktadır.

Hidrometalurjik yöntemlerin, pirometalurjik yöntemlerle kıyaslandığında çoğunlukla daha ekonomik ve daha etkili oldukları görülmektedir. Hidrometalurjik prosesler, daha düşük enerji tüketimi ve daha yüksek metal seçiciliği gibi avantajlara sahip olmakta

ve ufak tanecik üretmediği için havayı kirliliğine de neden olmamaktadır [42]. Bununla birlikte, yüksek çözünme kinetiği gereksinimi nedeniyle ince öğütme gibi ön işlemler gerektirmekte ve proses sonucu oluşan atıksuların pH ayarlaması ve metal çöktürülmesi gibi atıksu arıtma işlemlerine tabi tutulması gerekmektedir.

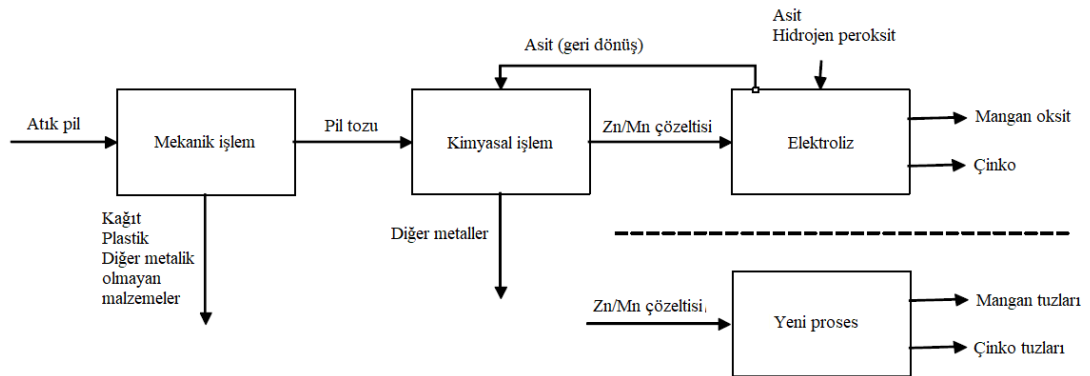
Son yıllarda pilot ölçekli uygulamalarla test edilen hidrometalurjik atık pil geri kazanım proseslerinin birçoğu, endüstriyel ölçeklere taşınmaya başlanmıştır. Bu proseslerin öncüleri olarak modifiye Zincex, Batenus, Recupyl ve Revabat prosesleri söylenebilir [6, 28, 42].

Modifiye Zincex prosesi genel olarak birincil ve ikincil çinko kaynaklarından (ark fırını tozu, atık pil vb.) elde edilen çinko içerikli çözeltilerinden çinko eldesi için uygulanabilen bir hidrometalurjik yöntemdir [34, 46, 47]. Modifiye Zincex prosesinin atık pillere uygulandığı proste (R. F. Proces tesisi, Katalonya, İspanya) ilk aşamada plastik, kağıt ve demiri ayrılmış pil tozu çözme işlemine tabi tutulmaktadır. Bu şartlarda, çinko çözünürken diğer metal safsızlıklarının büyük bir çoğunluğunun çözünmediği kabul edilmektedir. Yoğunlaştırma işleminden sonra çözelti içerisindeki demir, KOH yardımıyla çöktürülmektedir. Eser miktardaki nikel, cıva ve demir ise çinko sementasyonu sırasında çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Tüm bu aşamalarda sonra çözelti hacimsel oranda %15 D2EHPA (Solvent olarak Escaid 100 kullanılmıştır) ile muamele edilmektedir. Solvent ekstraksiyonu işleminden sonra 140 g/l'lin çinko çözeltisi elde edilmektedir. Bu çözelti daha sonraki işlemler için Espanola del Zinc tesisine gönderilmektedir [34]. Çinko içerikli çözeltiden ise daha sonra evaporatif kristalizasyon yoluyla çinko sülfat veya elektroliz yoluyla metalik çinko üretilmektedir [42].

Batenus prosesi, yüksek cıva içerikli düğme tipi piller dışındaki tüm diğer pillerin geri kazanımında kullanılabilir. İlk aşamada, düğme piller diğer pillerden elek yardımıyla ayrılmaktadır. Ayrılmış piller, öğütücü yardımıyla kırılmaktadır. Öğütücü çıkışında bulunan mıknatıs yardımıyla akım içerisindeki demir manyetik olarak ayrılmaktadır. Ardından elek yardımıyla pil tozu içerisindeki kağıt, plastik ve metalik olmayan maddeler akımdan uzaklaştırılmaktadır. Fiziksel bölümün son aşamasında ise hidrometalurjik prosese hazırlık için pil tozu daha küçük boyuta öğütülmektedir. Öğütülmüş pil tozu seyreltik asit yardımıyla çözünmektedir. Çözelti, seçici iyon değiştirici reçineden geçirilerek Hg uzaklaştırılmaktadır. Ardından çözelti solvent ekstraksiyon yardımıyla çinko bakımından zenginleştirilmiş ve elektro-kazanım

yardımıyla metalik çinko elde edilmektedir. Solvent ekstraksiyonda ayrılan diğer faz ise önce bakır, nikel ve kadmiyumun uzaklaştırılması için iyon değiştiriciden geçirilmektedir. Ardından çözelti içerisindeki mangan ise, sodyum karbonat yardımıyla mangan karbonat olarak çöktürülmektedir [48].

Recupyl prosesinde (Şekil 2.16) ise, çinko-karbon ve alkalın pillerin yanında lityum piller de geri kazanılabilmektedir [6, 28]. Ancak, çinko-karbon ve alkalın pillerin geri kazanıldığı hidrometalurjik proses patentli olup Recupyl prosesi olarak adlandırılmaktadır. Prosesin ilk aşamasında, piller boyutlarına göre ayrılmakta ve kriyojenik ortamda kırılmaktadır. Eleme ve manyetik ayırma işlemlerinden sonra pil içeriğindeki çelik, kağıt ve plastik malzemeler, pil tozundan ayrılmaktadır. Ardından alkali ortamda yıkanan pil tozu, sülfürik asit ile muamele edilip Zn/Mn çözeltisi elde edilmektedir [6]. Çözme işleminde hidrojen peroksit ve demir talaşı da kullanılmaktadır [5]. Çözelti içerisindeki cıva ve metalik olmayan safsızlıklar arındırıldıktan sonra çinko elektroliz yardımıyla geri kazanılmaktadır. Ayrıca, yeni bulunan bir yöntem ile çözeltiden çinko ve mangan tuzları geri kazanıldığı iddia edilmektedir [6].



Şekil 2.16 : Recupyl prosesi [6].

Revabat prosesinde sadece çinko-karbon ve alkalın pillerin geri kazanımı yapılabilmektedir. Proseste diğer hidrometalurjik proseslerde olduğu için bir dizi mekanik işlemler bulunmaktadır. Mekanik işlemler sonrasında elde edilen pil tozu sülfürik asit ile çözünmektedir. Daha sonra çözelti içerisinde karışık çinko-mangan tuzları ve çinko oksit elde edilmektedir [5].

MMM-Sedema şirketinin geliştirdiği bir proseste ise, çinko-karbon ve mangan-alkalın pillerin metal içerikleri geri kazanılmaktadır. Bu proseste piller öncelikle manyetik ve yoğunluk farkı ayırıştırması gibi fiziksel işlemlere maruz bırakılmakta olup, bu işlem

sonucunda temel olarak karbon, mangan ve çinko karışımı gibi farklı ürünler elde edilmektedir. Pil tozunun çözme işlemine tabi tutulması ile birlikte ise, mangan ve çinko ağırlıklı bir çözelti elde edilmektedir. Bu çözeltiden ise çeşitli saflaştırma ve ayırma işlemleri neticesinde mangan ve çinko tuzları üretilmektedir [49].

Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda çalışılacak pil tozu, türlerine göre ayrılan pillerin elemanlarının elle demonte edilip, anot ve katot elemanlarının öğütülmesi ile elde edilmektedir. Bu çalışma koşulları, gerçek durumu iki sebepten dolayı temsil etmemektedir. Bunlardan ilki, endüstriyel ölçekli bir tesiste pil türleri tam olarak birbirlerinden ayıramamaktadır. Çalışılacak pil türleri (ZnC ve alkalin) içerisinde farklı piller (NiCd, NiMH vb.) karışması gerçek durumdaki safsızlık miktarının artmasına neden olacaktır. İkinci neden ise; literatürdeki çalışmaların çoğunda demir içeren elemanların (dış kap vb.) pil pozu eldesi öncesi ayrılmasıdır. Bu şartlarda, gerçek durumun aksine birçok çalışmada demir safsızlığı ihmal edilmektedir.

Tez çalışması kapsamında ise ilk aşamada karışık dökme atık piller, bant üzerinde tavuklama yöntemiyle birbirlerinden ayrılıp sınıflandırılacaktır. Ayrılan ZnC ve alkalin pil karışımı içerisine karışmış diğer piller gözlemlenecektir. Ardından elde edilen çinko-karbon ve alkalin pil karışımı, Bölüm 3.2.2’de belirtilen bir dizi endüstriyel ölçekli fiziksel işlemle geçirilerek pil tozu elde edilecektir. Böylece gerçek durumu daha iyi temsil eden bir pil tozu ile tez çalışmaları yapılacaktır.

Literatürde yapılan çalışmaların çoğunda, pil içerisindeki metallerin çözelti fazına alınması sırasında demir dikkate alınmamıştır. Bu sebeple, çalışmalarda mümkün olan en yüksek oranda çinko ve manganın çözelti fazına alınması üzerinde durulmuştur. Buna karşın tez çalışmasında pH kontrollü seçici asidik çözme çalışması ile farklı şartlardaki demir giderimi incelenecektir. Yapılacak deneysel çalışmalar yardımıyla demirin çözme işleminde çözelti fazına alınmayarak sistemden uzaklaştırılması/ayrılması sağlanmaya çalışılacaktır.

Literatürde, çözme ve saflaştırma işlemleri sonrasında elde edilen çözelti içerisindeki çinko ve mangan, solvent ekstraksiyonu ve çöktürme gibi temel işlemler yardımıyla birbirlerinden ayrılmaya çalışılmıştır. Literatürde çinko ve mangan içerikli çözeltinin, kristalizasyon işlemi tabi tutularak çinko ve manganın birbirinden ayrılması için yapılan bir çalışma bulunamamıştır. Tez çalışması kapsamında ise yıkama, çözme ve

saflaştırma gibi bir dizi işlem sonucu elde çözelti içerisindeki çinko ve mangan, kristalizasyon işlemi ile ayrılmaya çalışılacaktır.

Son olarak, literatürde yapılan çalışmaların çoğunda atık pillerin geri kazanım süreçlerinin bir kısmı üzerinde durulmuştur. Tez çalışmada ise pil türlerinin sınıflandırılmasından nihai ürünün elde edilmesi ve ekonomik analizine kadar kapsamlı bir çalışma yapılacaktır.





3. DENEYSEL ÇALIŞMA

3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Yıkama, çözme ve sementasyon çalışmaları için kurulan deney sistemlerinde ısıtmalı/soğutmalı su sirkülatörü, pH kontrolörü, pH ölçer, mekanik karıştırıcı, ceketli cam reaktörler, sıcaklık ölçer, santrifüj cihazı, hassas terazi ve çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır.

Deneylerde Polyscience marka 9100 Series modeli su sirkülatörü kullanılmıştır. Su sirkülatörünün pompa hızı ayarlanabilir olup ve 6 litrelik bir sıvı haznesine sahiptir. Sıcaklık hassasiyeti $\pm 0,01$ °C olup çalışma sıcaklığı -20 – 200 °C arasındadır.

pH kontrolörü olarak Pikolab firmasına özel olarak ürettirilmiş pH-statera model kontrolör, pH ölçer olarak ise Mettler Toledo SevenMulti Series model pH metre kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan IKA RW20 Digital model mekanik karıştırıcı, hız ayarlı olup 240-2000 rpm aralığında çalışmaktadır.

Deneylerde, çalışılacak çözelti miktarına göre 500 mililitrelik ve 1 litrelik Lenz marka ceketli cam reaktörler kullanılmıştır.

Sıcaklık ölçümlerinde Testo 925 model sıcaklık ölçer kullanılmıştır.

Bazık çözme deneylerinde çözelti numunesi alınırken ElektroMag M 415 E model santrifüj cihazı kullanılmıştır. Santrifüj cihazının dönme hızı 5000 rpm'dir.

Tüm ağırlık ölçümleri Mettler Toledo marka Balance model hassas terazide yapılmıştır. Terazinin maksimum kapasitesi 220 g olup okunabilirliği 0,1 mg'dır

Çalkalamalı su banyosu, JULABO SW22 model olup $\text{ZnSO}_4\text{-MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ üçlü sistemlerinin faz dengelerinin çıkartılması ve prosesin doğrulanması sırasında kullanılmıştır. Çalkalamalı su banyosu, 20-99,9 °C sıcaklık aralığında çalışmakta olup sıcaklık ayarlama göstergesi hassasiyeti $\pm 0,1$ °C, su banyosu sıcaklık hassasiyeti ise $\pm 0,2$ °C'dir. Su banyosunun çalkalama frekansı 20-200 rpm'dir.

Deneyler sonrasında elde edilen çözeltilerin metal içerikleri, Thermo Scientific iCAP 6500 modelindeki endüktif eşleşmiş plazma spektrometresi (ICP) ile tespit edilmiştir. Kullanılan cihazın hassasiyeti, ölçüm yapılan çözelti bileşime bağlı olup ppm seviyelerindedir. Çalışmaya başlamadan önce kullanılacak ICP elementel analiz cihazının performans kontrolü yapılmıştır.

Deneylerde kullanılan pil tozunun karbon içeriği Leco marka elementel analiz (C, H, N, S) cihazı ile tespit edilmiştir.

Tez çalışması kapsamında yapılan tüm deneylerde Çizelge 3.1’de listelenen özelliklerdeki kimyasallar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1 : Deneylerde kullanılan kimyasalların özellikleri.

Kimyasal	Kullanıldığı Aşama	Üretici	Saflığı
Saf Su	Çözelti hazırlama	-	Ultra Saf Su
HNO ₃	Pil karakterizasyonu	Merck	%65
HCl	Pil karakterizasyonu	Merck	%37
H ₂ SO ₄	Asidik çözme, Seçici asidik çözme,	Sigma-Aldrich	%95-98
NaOH	Bazik çözme	Sigma-Aldrich	≥ %98
ZnO	ZnO’nin NaOH çözeltisindeki çözünürlük	Sigma-Aldrich	≥ %99
Zn Tozu	Sementasyon	Ekmekçioğulları	≥ %99
FeSO ₄ .7H ₂ O	Saflaştırma	Sigma-Aldrich	≥ %99
ZnSO ₄ .7H ₂ O	Sementasyon	Merck	≥ %99
MnSO ₄ .H ₂ O	Sementasyon	Merck	≥ %99
CuSO ₄ .5H ₂ O	Sementasyon	Sigma-Aldrich	≥ %98
Sb ₂ O ₃	Sementasyon	Sigma-Aldrich	≥ %99

Kimyasallar haricinde süzme işlemlerinde aşağıda özellikleri belirtilen filtre kâğıtları kullanılmıştır (Çizelge 3.2).

Çizelge 3.2 : Deneylerde kullanılan filtre kâğıdı türleri.

Süzme İşlemi	Filtrenin Özellikleri			
	Markası	Malzeme	Sınıfı	Alıkonan partikül boyutu (µm)
Nötral çözme	Sartorius	Pamuk linteri	388	12-15
Asidik çözme	Sartorius	Pamuk linteri	391	2-3
Sementasyon	Sartorius	Pamuk linteri	391	2-3
Bazik çözme	Sartorius	Cam mikrofiber	MGD	2,7

3.2 Atık Pillerin Karakterizasyonu ve Pil Tozu İçerik Analizi

3.2.1 Atık pillerin karakterizasyonu

Çözme işlemi sonrasında elde edilecek çözelti bileşiminin öngörülebilmesi için bazı marka pillerin (Duracell, Varta, Toshiba, Philips, Sony, Eveready, Maxwell, Panasonic, Pleomax vb.) fiziksel ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

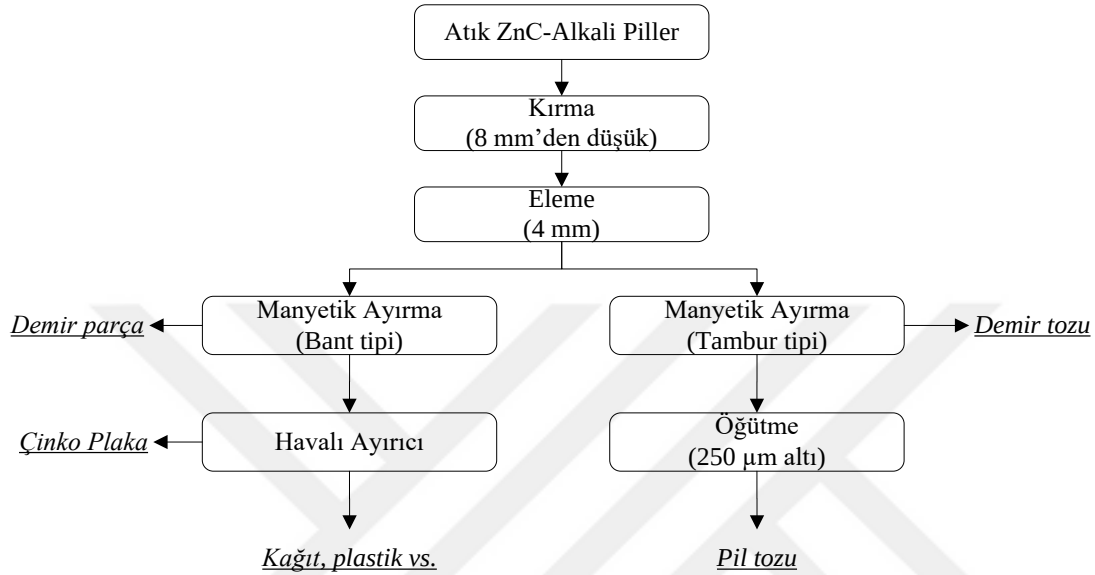
Atık pillerin karakterizasyonunun yapılabilmesi için farklı boyutlarda çinko-karbon ve alkalin piller seçilmiştir. Bu pillerin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yapılırken aşağıdaki adımlar izlenmiştir.

- Farklı marka, model ve boyutlarda piller seçilmiş ve her bir model için 3 paralel çalışma gerçekleştirilmiştir. Örnekler seçilirken deforme olmamış pillerin kullanılmasına dikkat edilmiştir.
- Analizi yapılacak piller öncelikle tartılmıştır.
- Piller daha sonra yan keski yardımıyla dış kabından ayrılmıştır. Ayrılan dış kabın, anot kolektörünün, anot ve katot elemanlarının tartımı yapılmıştır.
- Anot ve katot elemanlarından yaklaşık olarak 1'er gramlık numune alınarak kimyasal karakterizasyon için beherlere konulmuştur.
- Pil içerisinde bulunan kâğıt ve/veya plastik elemanlar ise toplam ağırlık ve diğer elemanların ağırlığı yardımıyla hesaplanmıştır.
- Kimyasal karakterizasyon için ayrılmış anot/katod elemanları, 105 °C'de 2 saat kurutulduktan sonra HNO₃ ve HCl yardımıyla suda çözülmüştür.
- Son olarak, çözeltilerin As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Na, Ni, Pb içerikleri, Thermo Scientific iCAP 6500 ICP-OES cihazında analiz edilmiştir.

Pillerin karakterizasyonu sırasında X-YY-ZZZ-N-XX şekilde gösterilen bir numune kodlaması yapılmıştır. Bu kodlamada, X kodu pil türünü (Z: çinko-karbon, A: alkalin); YY kodu pilin boyutunu (AA: AA ve AAA boyutlu, DD: D boyutlu), ZZZ kodu numune sırasını (Örn: 001), N kodu numune paralelini, XX kodu ise pilin analiz yapılan elemanı (Zn: alkalin piller için çinko jeli veya çinko-karbon piller için çinko plakayı, Mn: her iki pil türü için mangan dioksiti) temsil etmektedir.

3.2.2 Endüstriyel işlemlere tabi tutulmuş atık pil tozunun içerik analizi

Deneysel çalışmalarda kullanılacak pil tozunun içeriğinin gerçek durumu (Çinko-karbon/alkalin oranı, Ni/Co/Cd/Cu safsızlık seviyeleri vb.) daha iyi temsil etmesi için sahadan toplanan atık pil karışımı, Şekil 3.1’de belirtilen işlemlerden geçirilmiştir. Şekilde belirtilen işlem adımları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.



Şekil 3.1 : Atık çinko-karbon/alkalin pillerin mekanik işlemler akışı.

- Kocaeli mevkiinde bulunan atık pil toplayıcı firmasından 250 kg’lık karışık atık pil tedarik edilmiştir.
- Gerçek durumu örneklemesi için piller hareketli konveyör bant üzerine dökülmüş, çinko-karbon ve alkalin pil haricindeki diğer pil çeşitleri elle ayrılmaya (tavuklama yöntemi) çalışılmıştır. Bu aşamada, ayıklanamayan diğer tür piller, proseste safsızlık olarak karşımıza çıkacaktır.
- Ayrılan çinko-karbon-alkalin pil karışımı, endüstriyel tip kırıcı ile parçalanmıştır. Kırıcının haznesinin tabanı, 8 mm’ lik elekten yapılmıştır.
- Kırıcıdan çıkan atık pil, 4 mm’ lik elekten geçirilmiştir.
- Elek üstü akım sırasıyla bant tipi manyetik ayırıcı ve havali ayırıcıdan geçirilmiştir. Bant tipi manyetik ayırıcı yardımıyla elek üstü akımdaki demir içerik akımdan uzaklaştırılmıştır. Havali ayırıcı ile parçalanmamış çinko plakalar, plastik ve kâğıt elemanlarından ayrılmıştır.

- Elek altı akım ise tambur tipi manyetik ayırıcıdan geçirildikten sonra çekiçli kırıcı yardımıyla boyutu 250 μm 'nin altına düşürülmüştür. 250 μm altı bu akım, deneysel çalışmalarda kullanılacak olan pil tozudur.

Mekanik işlemler sonucunda elde edilen pil tozundan örnekleme yapılmış ve kimyasal içeriğinin çıkarılması için konsantre HNO_3 ile çözülmüştür.

Deneyselde kullanılan pil tozunun karbon içeriği ise öğütülmüş pil tozunun elementel analiz cihazında analiz edilmesi sonucu tespit edilmiştir.

Hazırlanan pil tozu, pilin marka, model ve boyutuna bağlıdır. Bu sebeple, çalışılacak pil tozları içerisindeki metal içerik farklılık gösterebilmektedir. Bu farklılığın azaltılması için tüm çalışmalarda kullanılacak pil tozu tek seferde hazırlanıp karıştırılmıştır. Ayrıca, deneysel çalışmaların normalize edilmesi için sabit bir başlangıç pil bileşimi kabulü yapılmamıştır. Bunun yerine her bir çözme çalışmasında elde edilen çözelti (filtrat) ve süzölmüş kekin metal içeriği analiz edilerek toplam metal miktarı tespit edilmiş ve giderim oranı bu iki değer toplamı yardımıyla hesaplanmıştır.

3.3 Çözme Çalışmaları

Liçleme veya çözme, ekstraktif metalurjide geniş bir kullanım alanı bulunan ve sulu ortam içerisinde çözünmeyen metallerin çözünebilir metal tuzları haline getirilmesi prensibine dayanan hidrometalurjik bir tekniktir. Çözme işlemi asidik, bazik veya nötral çözme olarak da adlandırılabilir.



Şekil 3.2 : Çözme çalışmaları akışı.

Tez çalışmasında nötral, bazik ve asidik çözme deneyleri yapılmıştır. Nötral çözmede çözücü olarak su, asidik çözmede çözücü olarak H_2SO_4 çözeltisi, bazik çözmede ise çözücü olarak NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler en az 2 paralel çalışılmıştır. Yapılan çözme çalışmaları Şekil 3.2’de özetlenmiştir. Tüm çözme çalışmalarında giderim oranları, deney sonunda elde edilen çözelti (filtrat) ve kek içerisindeki metallerin analiz sonuçları yardımıyla hesaplanmıştır. Böylece deneyler arasında pil tozu içeriğinden kaynaklı değişimler en aza indirgenmeye çalışılmıştır.

3.3.1 Nötral çözme (yıkama) çalışmaları

Pil tozu içerisinde bulunan Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cl^- gibi suda çözünen anyon ve katyonların asidik/bazik çözme işlemlerinden önce pil tozu içerisinden alınması gerekmektedir. Böylece çözme işlemi sırasında asit ve/veya baz sarfiyatı düşürülecektir. Aynı zamanda prosesin ilerleyen aşamalarında bu bileşiklerin neden olabileceği safsızlıklar engellenecektir.

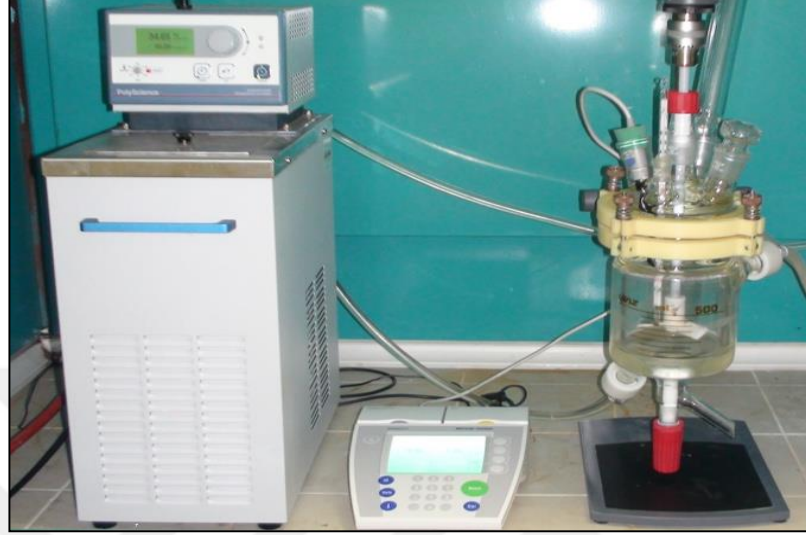
Daha önceden de belirtildiği gibi çinko-karbon pillerde elektrolit olarak amonyum klorür bulunurken alkalın pillerde elektrolit potasyum hidroksit çözeltisinden oluşmaktadır. Bu sebeple, sadece çinko-karbon pillerin yıkanması sırasında çözelti asidik olurken alkalın pillerin yıkandığında çözelti bazik olacaktır. Tesiste işlenecek pil karışımı içerisindeki çinko-karbon pillerin oranının fazla olması daha düşük pH değerlerinde yıkama işlemi yapılmasına neden olacaktır.

İlk aşamada, yıkama işlemi sırasında pH değerinin metallerin giderimi üzerine etkisi incelenmiştir. Herhangi bir asit ilavesi olmaksızın daha asidik bir çözelti elde edilebilmesi için 3/1 oranında çinko-karbon/alkalın pil karışımı ile çalışılmıştır. Bunun için pil elemanları (anot, katot, dış kap vb.) elle ayrılmıştır. Ardından çinko-karbon ve alkalın pillerin anot ve katot elemanları karıştırılıp birlikte öğütülmüştür.

Öte yandan çinkonun ve manganın potansiyel-pH diyagramları göz önüne alındığında yıkama işleminin alkali şartlarda yapılması gerektiği düşünülmüştür. Bunun sebebi olarak asidik şartlarda çinko ve manganın çözünmesidir.

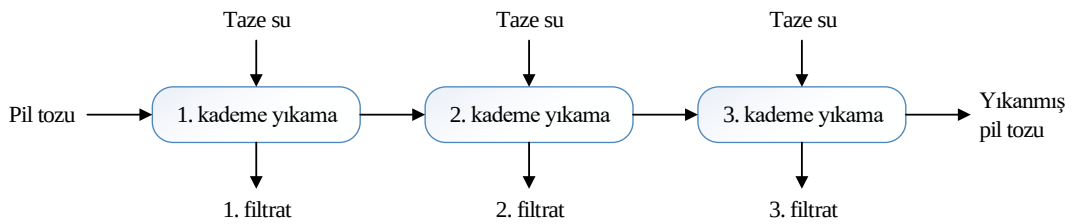
Yıkama aşamasının şartlarının belirlenebilmesi için farklı pH değerleri (7, 8 ve 9) ve sıvı/katı oranlarında (3, 5 ve 7) çalışmalar yapılmıştır. Pil tozunun içerisinde bulunan NH_4Cl çözündükçe pH değeri de düşmektedir. Bu durumun engellenmesi için yıkama çözeltisi, pH: 7 deneyi için 0,01 M, pH: 8 ve pH: 9 deneyleri için 0,05 M NaOH çözeltisi şeklinde hazırlanmıştır. Böylece sabitlenmek istenen değere yakın bir pH

değerine çözelti ayarlanmış olacaktır. Hazırlanan çözeltiler ile istenilen pH değerlerine ulaşılabilmesi durumunda 10 M NaOH çözelti ile pH ayarlaması yapılmıştır. pH ayarlaması sırasında asit kullanılmamış olup istenilen pH değerinin geçilmesi durumunda deney tekrarlanmıştır.



Şekil 3.3 : Pil tozu yıkama deney düzeneği.

Bu bilgiler ışığında hazırlanmış olan deney düzeneği Şekil 3.3'te gösterilmiştir. Deneylerde sıcaklık 25 °C'de, karıştırıcı hızı ise 200 rpm'de sabit tutulmuştur. Sistemden katı çekilmemesi için pipet ucuna filtre kâğıdı bantlanıp otomatik pipet yardımıyla yaklaşık olarak 1 gram numune alınmıştır. Deney bitiminde süspansiyon süzölmüştür. Süzme işleminden sonra hem filtrattan hem de kekten 1'er gramlık numuneler alınarak elementel analiz yapılmıştır. Böylece potasyumun giderim oranları hesaplanmıştır.



Şekil 3.4 : Kademeli pil tozu yıkama akışı.

Endüstriyel tip kırıcı kullanılarak elde edilen pil tozu, Şekil 3.4'te gösterildiği gibi 3 kademeli olarak yıkamıştır. Bu deneylerde, sıcaklık sabit tutulmuş olup (25 °C) farklı sıvı/katı oranlarında (5 ve 10) yıkama çalışması yapılmıştır. Bir önceki çalışmada elde edilen bilgi ışığında her yıkama kademesindeki çözme süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. İlk kademedeki yıkama işlemi tamamlandıktan sonra süspansiyon, kâğıt

filtre ve bühner hunisi yardımıyla süzölmüştür. Süzme işleminden elde edilen kek bir sonraki yıkama işlemine gönderilirken filtrat analiz için saklanmıştır. Bu şekilde tüm kademeler tamamlandıktan sonra tüm filtratlardan ve yıkanmış pil tozundan örnek alınarak K giderimi hesaplanmıştır.

3.3.2 Bazık çözme çalışmaları

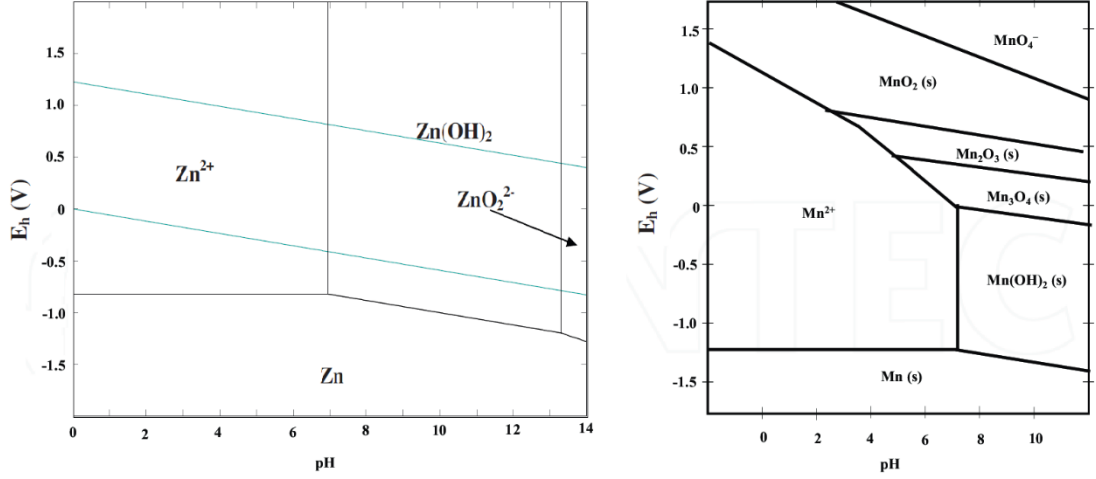
3.3.2.1 Çinko oksitin NaOH çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünün tespiti

Bazık çözme ve bu işlemin ardından yapılacak yıkama çalışmalarında karşılaşılabilecek kısıtların belirlenmesi için çinkonun NaOH çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünün tespit edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, farklı sıcaklık ve NaOH bileşimlerinde çözünebilen Zn miktarları tespit edilmiştir. Zn, bazık ortamda öncelikle ZnO formuna dönüşmekte ve bu formda çözünmektedir. Bu sebeple deneylerde ZnO kullanılmıştır.

ZnO bileşiminin NaOH çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünün bulunabilmesi için ilk aşamada istenilen bileşimlerdeki NaOH çözeltileri (kütlece %0,25, %0,5, %0,75, %1, %2, %5, %10, %20, %30 ve %40) hazırlanmıştır. Bu çözeltiler içerisine aşırı doymun çözelti oluşturmak amacıyla 20'şer gram ZnO konulmuştur. Hazırlanan karışımlar çalkalandıktan sonra çalkalamalı su banyosunda 1 hafta süreyle istenilen sıcaklıkta (40, 60 ve 80°C) tutulmuştur. Bir hafta sonunda çözeltilerden örnekleme yapılarak numuneler ICP cihazında analiz edilmiştir.

3.3.2.2 Seçici bazık çözme çalışmaları

Seçici bazık çözme deneylerinin yapılmasındaki amaç, çinkonun seçici olarak çözelti fazına alırken diğer metal içeriklerinin katı fazında kalmasını sağlamaktır. Bu çalışmanın temelini potansiyel-pH diyagramları oluşturmaktadır. Pourbaix diyagramı olarak da adlandırılan bu diyagramlar, pH değeri ile elektrot potansiyelinin bir fonksiyonu olarak termodinamik açıdan metalin pasif ve korozyon bölgelerini göstermektedir. Böylece, metalin hangi şartlarda termodinamik açıdan çözünebileceği bilgisine ulaşılabilir. Ancak, Pourbaix diyagramı reaksiyonun kinetiği hakkında bilgi vermemektedir. Şekil 3.5'te çinko ve mangan için potansiyel-pH diyagramları verilmiştir.



Şekil 3.5 : 25 °C’de Zn-H₂O ve Mn-H₂O Pourbaix diyagramları.

Şekil 3.5’ten de görüldüğü gibi yüksek pH değerlerinde çinko, su içerisinde çözünebilir zinkat iyonu (ZnO_2^{2-}) halinde bulunmaktadır. Öte yandan mangan, potansiyele bağlı olarak yüksek pH değerlerinde farklı katı (Mn(OH)_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 ve MnO_2) formlardadır. Daha yüksek potansiyel değerlerinde ise suda çözünebilir permanganat iyonu (MnO_4^-) halinde bulunmaktadır. Dolayısıyla, Pourbaix diyagramlarına göre uygun çözme şartlarında Mn çözünmeden Zn çözeltiye alınabilecektir.

Bazık çözme işleminde farklı sıcaklık (40 °C ve 80 °C), NaOH konsantrasyonu (ağırlıkça %20, %25 ve %30) ve sıvı/katı oranlarında (5 ve 10) deneyler yapılmıştır. Deneyler 1 litrelik ceketli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Her bir deney süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

Elde edilecek çözeltinin bir sonraki aşamada (bazık Zn elektrolizi vb.) kullanılabilmesi için çözelti içerisindeki çinko konsantrasyonunun artırılması gerekmektedir. Bu sebeple, kademeli bazık çözme deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde NaOH konsantrasyonu (%30’luk NaOH çözeltisi) ve sıvı/katı oranı (S/K: 5) sabit tutularak farklı sıcaklıklarda (40°C, 60 °C ve 80 °C) 3 kademeli çözme işlemi yapılmıştır. Her bir çözme deneyi, bir önceki bazık çözme deneyinden elde edilen tecrübe sebebiyle 60 dakika yapılmıştır.

3.3.3 Asidik çözme çalışmaları

Asidik çözme aşamasında elde edilen çözelti, bazı saflaştırma işlemlerinden sonra kristalizasyon prosesine gönderilecektir. Bu sebeple, çözme şartları ayarlanarak çinko ve manganca zengin bir çözelti elde edilmek istenmektedir. Ayrıca, safsızlıkların

mümkün olan en düşük seviyede tutulması da daha sonraki aşamalar için önem arz etmektedir.

3.3.3.1 Stokiyometrik asidik çözme çalışmaları

Asidik çözme çalışmaları Şekil 3.6'da gösterilen deney setinde, farklı sıcaklıklar (50 ve 80 °C), sıvı/katı oranları (5, 7 ve 10) ve stokiyometrik asit miktarlarında (%100, %150 ve %200) yapılmıştır. Asit konsantrasyonu, pil tozu içerisinde bulunan tüm metallerin çözünebileceği asit miktarı (stokiyometrik) hesaplanıp çalışılacak katı/sıvı oranına göre su eklenmesi ile belirlenmiştir.

Çözme işlemi öncesinde 100 gramlık pil tozu 500 ml su ile yıkanmıştır. Süspansiyon daha sonra süzülüp ardından asidik çözme işlemine tabi tutulmuştur.

Çözme işlemi sonunda katı sıvı ayrımı için süspansiyon süzölmektedir. İlk süzöntüden numune alınıp kek, saf su ile yıkanmaktadır. Elde edilen ikinci süzöntüden de numune alınmıştır. Her iki süzöntünün içeriği ayrı ayrı analiz edilmiştir. Yıkanan kek tüm elementler çözünene kadar asit (tam çözme) ile muamele edilmiştir. Son olarak elde edilen çözelti de analiz edilmekte ve çözme işleminde reaksiyona girmeyen metallerin miktarları tespit edilmiştir.



Şekil 3.6 : Asidik çözme deney seti.

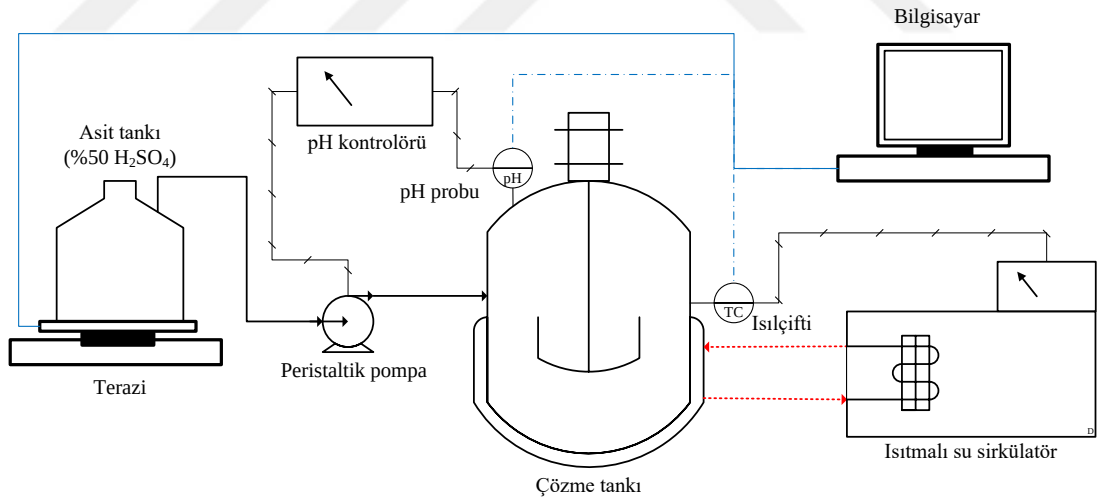
3.3.3.2 Seçici asidik çözme çalışmaları

Literatürde bulunan çinko-karbon ve alkalın pillerin çözme çalışmalarının büyük bir çoğunluğu, laboratuvar şartlarında elde edilmiş pil tozu ile yapılmıştır. Laboratuvar şartlarında pil tozu, pilin demir kap, karbon çubuk ile plastik elemanlarının elle

ayrılması ve geri kalan anot ve katot malzemelerin öğütülmesi ile elde edilmiştir. Bu nedenle, birçok çalışmada demir safsızlık olarak değerlendirilmemiştir. Ancak bu durum, pil tozu içerisinde ciddi miktarda demir safsızlığının geçtiği endüstriyel durumu temsil etmemektedir. Bazı çalışmalarda ise pil tozu içerisinde bulunan demir, asit ortamında çözündükten sonra NaOH veya KOH ile çöktürülmektedir. Ancak bu çalışmalarda da çözeltiye geçen Na ve K safsızlıklarının bertarafı göz ardı edilmektedir.

Tez çalışmasında kullanılan pil tozu ise endüstriyel tip bir kırıcı ile hazırlandığı için içerisinde yaklaşık olarak %2 demir ihtiva etmektedir. Demir ve diğer safsızlıkların çözelti fazına alınmadan çözme işlemi yapılabilmesi için çeşitli seçici çözme çalışmaları yapılmıştır.

Seçici asidik çözme işleminde farklı sıcaklık (40 ve 60 °C), pH değeri (1,5, 2, 2,5, 3 ve 3,5) ve sıvı/katı oranlarında (5 ve 10) 4 saatlik deneyler yapılmıştır. Deney sırasında farklı zaman aralıklarında numuneler alınmıştır. Tüm deneyler, 200 rpm karıştırma hızında 1 litrelik ceketli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. pH kontrollü seçici asidik çözme işleminin gerçekleştirildiği deney seti Şekil 3.7’de verilmiştir.



Şekil 3.7 : pH kontrollü seçici asidik çözme deney seti.

Deney sırasında çözeltinin pH değeri, çözelti içerisinde ağırlıkça %50’lik H₂SO₄’ün kontrollü olarak beslenmesi ile sabit tutulmuştur.

3.4 Safılaştırma Çalışmaları

Literatürde yapılan çalışmalarda pil tozu içerisinde tespit edilmiş temel safsızlıklar K, Na, Ca, Fe, Cr, Ti, Cd, Ni, Co, Cu, Pb, As, Hg olarak sıralanmaktadır. Ancak, alınan örnekleme üzerinde yapılan analiz sonucunda bu safsızlıklardan sadece K, Na, Fe, Cd, Ni, Co ve Cu tespit edilebilmiştir. Bu safsızlıklardan K ve Na, yıkama (nötral çözme) işleminde uzaklaştırılmaktadır. Diğer safsızlıkların uzaklaştırılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

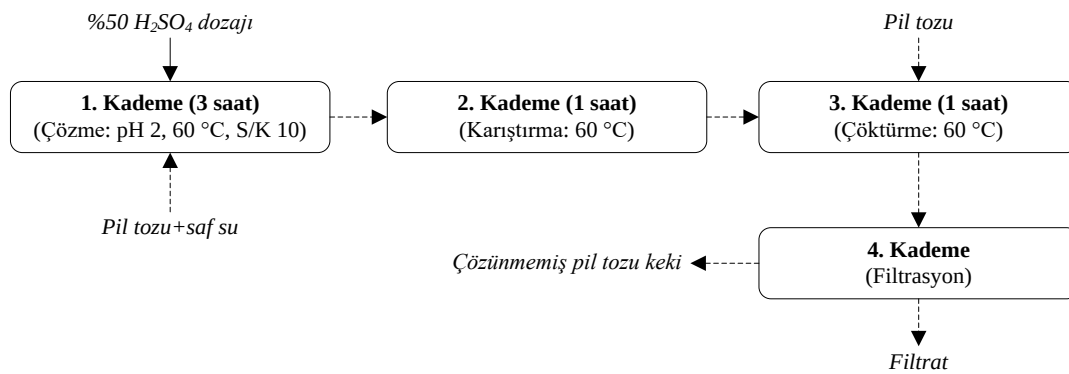
3.4.1 Demir giderimi

Seçici asit çözme işleminden sonra çözelti içerisinde bulunan az miktardaki demirin proseste zamanla birikmemesi için çözeltiden uzaklaştırılması gerekmektedir.

Daha önce yapılan çalışmalarda asit besleme işlemi tamamlandıktan sonra çözeltinin pH değerinin zamanla yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu durum, çözeltideki fazla asidin zamanla tükenmesi şeklinde açıklanabilir. Bununla birlikte, pH değeri yükseldikçe demir konsantrasyonunun da zamanla azaldığı gözlenmiştir.

Çözünmüş demir ve pil tozu arasındaki etkileşimin öngörülebilmesi için $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak 3000 ppm'lik demir çözeltisi hazırlanmış ve pil tozu ile sıvı/katı oranı: 10 olacak şekilde 1 saat karıştırılmıştır. Deney, 60 °C sıcaklıkta yapılmış ve her 20 dakikada bir çözeltiden örnek alınmıştır.

Bir önceki çalışmadan edinilen bilgi ışığında çözme aşamasında demirin çözelti fazına alınmaması amacıyla pH: 2, sıvı/katı oranı: 10 ve sıcaklık 60 °C olacak şekilde 3 farklı seçici asidik çözme deneyi yapılmıştır. Deneylerde yapılan işlemlerin basamakları Şekil 3.8'de gösterilmiş olup bu basamaklar aşağıda açıklanmıştır.



Şekil 3.8 : Demir giderimi deney basamakları.

- 1. kademe: S/K oranı 10 olacak şekilde pil tozu ve saf su reaktör içerisine alınmıştır. Ardından kontrollü asit dozajı ile belirtilen şartlarda (pH: 2 ve sıcaklık 60 °C) 3 saatlik çözme işlemi yapılmıştır.
- 2. kademe: Çözme işleminin bitiminden (3. saatten sonra) sonra asit besleme işlemi kesilmiş ve 1 saat boyunca süspansiyon karıştırılmaya devam edilmiştir.
- 3. kademe: 4. saat sonunda her bir süspansiyonun içerisine 0,5 g, 1 g ve 2 g taze pil tozu eklenmiş ve 1 saat boyunca asit ilave edilmeden karıştırılmıştır.
- 4. kademe: Her bir aşamada çözeltiden numuneler alınmıştır. Deney sonunda süspansiyon filtre edilerek hem çözeltiden hem de katıdan örnekler alınarak analiz edilmiştir.

3.4.2 Kadmiyum, nikel, kobalt ve bakır sementasyonu

Öncelikle pil tozu içerisinde 322 ppm kurşun bulunmasına rağmen H_2SO_4 ile çözme işlemi yapılmasından dolayı çözelti içerisinde Pb tespit edilmemiştir. Bu durum, kurşun sülfatın su içerisindeki çözünürlüğünün çok düşük olması ile açıklanmaktadır.

Çizelge 3.3'te seçici asit çözme işleminden elde edilen çözeltinin safsızlık içeriği verilmiştir. Safsızlık değerleri incelendiğinde kadmiyum, nikel, kobalt ve bakır gibi safsızlıkların konsantrasyonları, çinko ve manganın konsantrasyonlarına kıyasla nispeten düşük seviyededir.

Çizelge 3.3 : Seçici asit çözme sonrası safsızlık konsantrasyonları.

İşlemler	Çözelti içerisindeki safsızlık miktarları (ppm)				
	Cd	Co	Cu	Ni	Toplam
Seçici asit çözme sonrası	7,6	58,4	24,5	618,5	709
Safsızlık giderme deneyi öncesi	15,2	116,8	49,0	1237,0	1418

Ancak, safsızlıkların geri dönüş akımları ile beraber sürekli olarak proseste birikip zamanla ürünün saflığını etkileyecek seviyelere ulaşacağı düşünülmektedir. Bu sebeple, bir saflaştırma işlemi yapılması gerekmektedir. Sementasyon deneyinde çalışılacak safsızlık miktarı belirlenirken çözme kademesinde çözeltiye geçen safsızlık miktarının 2 katı temel alınmıştır (Çizelge 3.3).

Sementasyon işleminden geçirilerek çözeltinin bileşimi, çözme işlemi sonrasında elde edilen değerler referans alınarak sentetik olarak hazırlanmıştır. Sentetik çözeltinin pH değeri H_2SO_4 eklenmesiyle başlangıç değeri olan 2,75'e ayarlanmıştır.

İlk çalışmada, farklı sıcaklık (50 °C ve 80 °C) ve farklı çinko tozu miktarları (1 g/L ve 2 g/L) ile denemeler yapılmıştır.

Yapılan ilk deney setinden istenilen giderim değerlerine ulaşılamaması sebebiyle ikinci bir deney seti çalışılmıştır. Bu çalışmada sıcaklık (80 °C) ve eklenen çinko tozu miktarı (3 g/L) sabit tutulmuştur. Bununla birlikte çözelti içerisine aktivatör olarak kobalt metalinin %50 ve %100 stokiyometrik oranında antimon ile kobalt metalinin %100 oranında bakır eklenmiştir. Sementasyon deneylerinin parametreleri Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.4 : Sementasyon deney parametreleri.

Deney No	T (°C)	Zn (g/L)	Sb (%Co Stok.)	Cu (Co Stok.)
1	50	1	-	-
2	50	2	-	-
3	80	1	-	-
4	80	2	-	-
5	80	3	50	-
6	80	3	100	-
7	80	3	50	100
8	80	3	100	100

3.5 Katı-Sıvı Faz Diyagramlarının Çıkarılması

Yapılan deneysel çalışmalar çerçevesinde önerilecek hidrometalurjik prosesin son aşamasını $MnSO_4$ ve $ZnSO_4$ kristalizasyonu oluşturmaktadır. Bu iki tuzun kristalizasyon prosesinin oluşturulabilmesi için $MnSO_4$ - $ZnSO_4$ - H_2O faz denge diyagramlarına ihtiyaç duyulmuştur. Daha önce yapılan çalışmada farklı sıcaklıklar (15 °C, 40 °C, 50 °C ve 80 °C) için $MnSO_4$ - $ZnSO_4$ - H_2O faz denge diyagramları oluşturulmuştur. Elde edilen faz diyagramlarından 15 °C ve 40 °C sıcaklıklarında oluşturulanlar önerilecek proseste kullanılmıştır [50].

3.6 Proses Tasarımı

Tez kapsamında yapılan fiziksel ve kimyasal işlemler sonucunda bir proses önerilmiştir. Prosesin oluşturulması için ise aşağıda listelenmiş kabullerden faydalanılmıştır.

- Çözme çalışmaları ışığında pil tozu içerisindeki çinko ve manganın sırasıyla ortalama % 100 ve % 40 çözünmektedir.
- Çözme kademesinde sürekli aynı bileşimde pil tozu gelmekte ve her bir çözme adımında aynı miktarda çinko, mangan ve safsızlık çözelti fazına geçmektedir.
- Çözme işlemi sonunda elde edilen çözelti içerisinde % 64 su bulunmaktadır. Bu kabule göre çözme işlemi sonrasındaki yıkama adımlarındaki su miktarları belirlenmiştir.
- Sementasyon işleminden sonra çözelti içerisinde bulunan safsızlıklar $MnSO_4$ - $ZnSO_4 \cdot H_2O$ faz dengesini bozmamaktadır.
- Kristalizasyon işlemi sonrasında %99,0 saflıkta $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $MnSO_4 \cdot H_2O$ elde edilmektedir.
- Yıkama adımlarında eklenen su, çözelti ile mükemmel olarak karışmaktadır. Ayrıca, eklenen su sonucu oluşan çözelti de doygunluk eğrisi üzerinde yer almaktadır.
- Kristalizasyon sonrasında uygulanan susuzlaştırma işlemi için kullanılan santrifüj çıkışında kristal içerisinde ağırlıkça %7 çözelti kalmaktadır.
- Kurutucu ve siklonlardan %5 kristal toz kaçağı olmaktadır.
- Sıyırıcıda (scrubber) tüm kristal tozları su fazına alınmaktadır.
- Evaporatif kristalizasyon işleminde $MnSO_4$ çözeltisinin kaynama noktası yükselmesi 1 °C'dir [51].
- Adyabatik soğutmalı kristalizasyon işleminde $ZnSO_4$ çözeltisinin kaynama noktası yükselmesi 1 °C'dir [51].

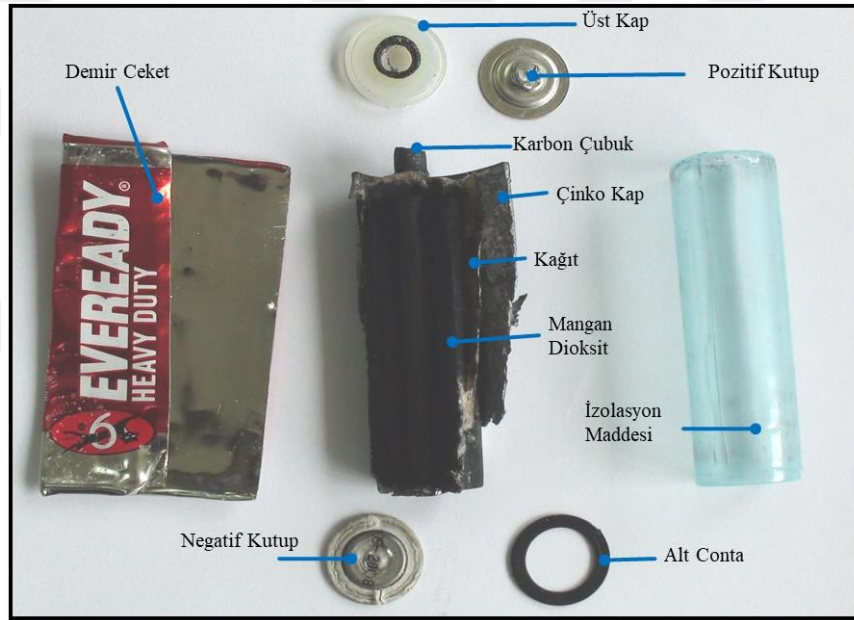


4. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

4.1 Atık Pillerin Karakterizasyonu ve Pil Tozu İçerik Analizi

4.1.1 Atık pillerin karakterizasyonu

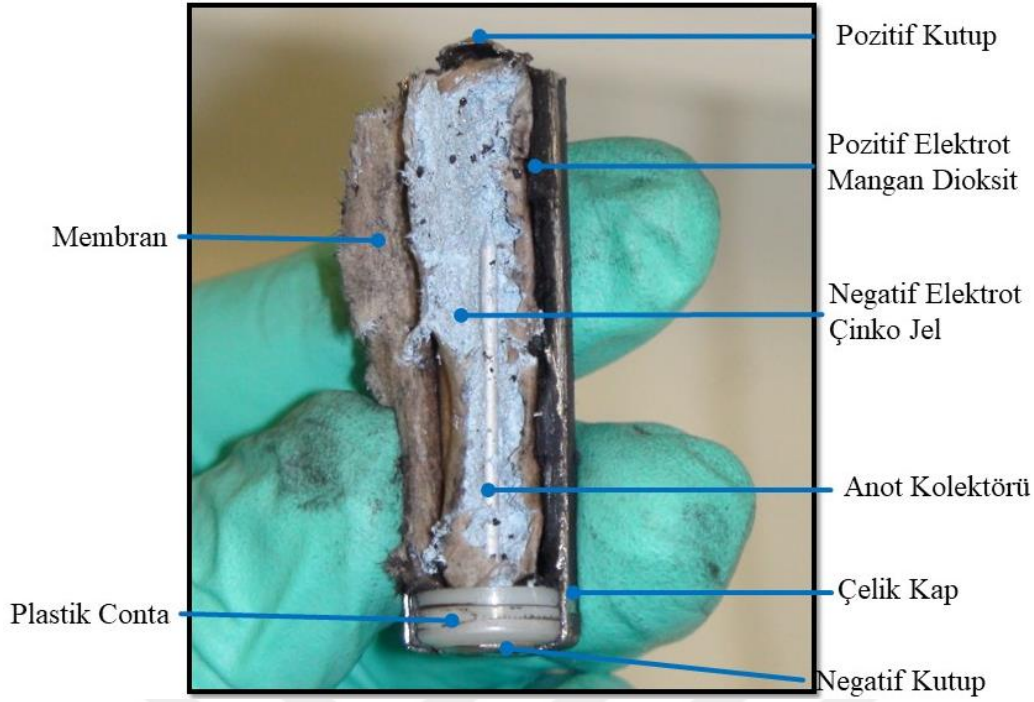
Tez çalışması kapsamında 54 adet farklı marka ve modelde çinko-karbon ve alkalın pilin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu yapılmıştır. Çinko-karbon ve alkalın pillerin temel elemanları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2’de yer almaktadır.



Şekil 4.1 : Çinko-karbon pillerin temel elemanları.

Çinko-karbon pil içerisinde anot elektrot olarak çinko levha (kap), katot elektrot olarak mangan dioksit, fiziksel dayanımı sağlamak için demir ceket, iletim elemanları olarak karbon çubuk, negatif ve pozitif kutup kapağı, yalıtkan malzeme olarak ise elektrot membran kağıt, contalar ve izolasyon malzemesi bulunmaktadır.

Alkalın pil içerisinde ise anot elektrot olarak çinko tozu (jel), katot elektrot olarak mangan dioksit, fiziksel dayanımı sağlamak için çelik kap, iletim elemanları olarak anot kollektörü, negatif ve pozitif kutup kapağı, yalıtkan malzeme olarak ise elektrot membran kağıt ve contalar bulunmaktadır.



Şekil 4.2 : Alkalın pillerin temel elemanları.

Atık pillerin temel elemanlarının pil içerisindeki oranları AA boyutlu piller için Çizelge 4.1’de ve D boyutlu piller için ise Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 : AA boyutlu alkalın ve çinko-karbon pil elemanları.

Eleman	Birim	AA boyutlu alkalın pil			AA boyutlu ZnC pil		
		En az	Ort.	En çok	En az	Ort.	En çok
Toplam ağırlık	g	21,93	23,42	24,72	11,60	15,62	18,38
Çinko plaka/çinko jel	%	6,57	19,44	25,20	2,02	19,31	29,35
Mangan dioksit	%	47,81	54,37	67,44	38,36	52,81	66,29
Dış kap	%	14,49	16,46	19,63	-	10,53	22,82
Kolektör	%	4,37	5,34	7,16	5,88	7,35	9,55
Diğer	%	1,35	4,39	8,10	0,61	10,00	20,44

Veriler incelendiğinde AA boyutlu alkalın piller ve çinko-karbon piller arasında ciddi bir ağırlık farkı olduğu görülmüştür. Buna karşın, anot ve katot elemanlarının oranları incelendiğinde her iki pil türü için de benzer oranlarla karşılaşılmıştır. Bu durum, alkalın pil türlerinde çinko-karbon pil türlerine kıyasla daha fazla anot ve katot elektrot malzemesi kullanıldığını göstermektedir.

D boyutlu alkalın piller ve çinko-karbon piller kıyaslandığında da pil ağırlıklarının daha farklı olduğu tespit edilmiştir. D boyutlu alkalın pillerde, çinko-karbon pillere kıyasla daha yüksek oranda anot malzemesi, daha düşük oranda ise katot malzemesi

kullanılmıştır. Bu çalışmada elemanlarına ayrılmış tüm pillerin elemanlarının ağırlıkları ve oranları ayrıntılı olarak Çizelge A.1’de listelenmiştir.

Çizelge 4.2 : D boyutlu alkalin ve çinko-karbon pil elemanları.

Eleman	Birim	D boyutlu tipli alkalin pil			D boyutlu ZnC pil		
		En az	Ort.	En çok	En az	Ort.	En çok
Toplam ağırlık	g	139,9	140,47	140,85	80,10	92,87	97,73
Çinko plaka/çinko jel	%	18,45	23,28	25,45	11,31	14,23	17,61
Mangan dioksit	%	51,72	55,86	59,99	61,26	63,87	68,81
Dış kap	%	11,47	11,82	12,31	-	9,63	14,01
Kolektör	%	4,44	5,74	6,97	5,28	5,86	6,93
Diğer	%	1,28	3,31	4,53	4,74	6,41	9,87

Öte yandan, aynı pil tipinde marka ve modellere göre pil elemanlarının farklı oranlarda oldukları analiz sonuçlarından anlaşılmaktadır. Pilleri oluşturan elemanların toplam pil ağırlığına oranlarının farklılık göstermesinin temel nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Pil üreticilerinin farklı kompozisyonlarda pil üretmesi,
- Pilin ömrüne bağlı olarak elemanlar arasında geçişin olması,
- Zamana bağlı elektrolit kaybının olması,

Pil elemanlarının içerdiği ağır metal safsızlıklar incelendiğinde, markalar arasında ciddi farklar olduğu görülmüştür. Deneye konu olan tüm pillerin anot ve katot malzemesi içerisinde bulunan ağır metal safsızlıklarının analiz sonuçları Çizelge A.2’de verilmiştir. Elektrot malzemeleri içerisindeki ağır metallerin en fazla, ortalama ve en az içerikleri Çizelge 4.3’te verilmiştir. Tüm bu analizlerden önce ICP cihazının performans kontrolü yapılmış olup hassasiyet sonuçları Çizelge A.3’te verilmiştir.

Pil elemanlarındaki arsenik safsızlığına göz önüne alındığında özellikle pillerin anot kısmında bulunduğu görülmüştür. Çinko-karbon pillerin çinko plakalarında en fazla 350,5 ppm seviyesinde iken alkalin pilin çinko jelinde bu değer en fazla 167,1 ppm olarak ölçülmüştür.

Kadmiyum da arsenik gibi pillerin anot kısmında daha yüksek seviyede tespit edilmiştir. En yüksek kadmiyum değerleri alkalin ve çinko-karbon piller için sırasıyla

568,7 ppm ve 618,4 ppm seviyelerindedir. Kadmiyum üretim tekniğine bağlı olarak çinko içerisinde bulunan safsızlıklardandır [8].

Kobalt safsızlığı ise genel olarak çinko-karbon pillerin katot kısmında (MnO_2) yüksek miktarda bulunmaktadır. Kobalt, alkalın piller içerisinde en fazla 39,3 ppm tespit edilmiş iken çinko-karbon pilleri içerisinde 147,3 ppm ölçülmüştür.

Krom safsızlığının en yüksek değeri 28,3 ppm olarak 16. pil numunesinin katot kısmında (MnO_2) tespit edilmiştir. Pil elemanlarındaki bakır safsızlığı ise genellikle anot elektrot içerisinde tespit edilmiş ve en fazla 758 ppm ölçülmüştür.

Çizelge 4.3 : Alkalın ve çinko-karbon pil elemanlarının ağır metal içerikleri.

Pil türü	Eleman	Değer	Ağır metaller (ppm)						
			As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
Alkalın	Anot	En fazla	167,1	568,7	8,4	8,9	758,0	29,4	5896,0
		Ortalama	40,5	140,4	<5	5,3	165,5	9,6	222,3
		En az	<10	<5	<5	<3	<5	<3	<10
	Katot	En fazla	120,8	44,4	39,3	5,5	115,0	479,8	<10
		Ortalama	48,0	20,9	12,0	4,3	25,3	25,7	<10
		En az	<10	<5	<5	<3	<5	<3	<10
ZnC	Anot	En fazla	350,5	618,4	147,3	19,5	85,4	114,4	8581,0
		Ortalama	81,2	95,0	31,0	11,7	14,6	16,4	2892,6
		En az	<10	<5	<5	<3	<5	<3	<10
	Katot	En fazla	59,7	42,2	256,4	28,3	117,4	271,5	432,6
		Ortalama	24,4	11,6	79,7	7,9	46,1	57,1	197,5
		En az	<10	<5	<5	<3	<5	<3	<10

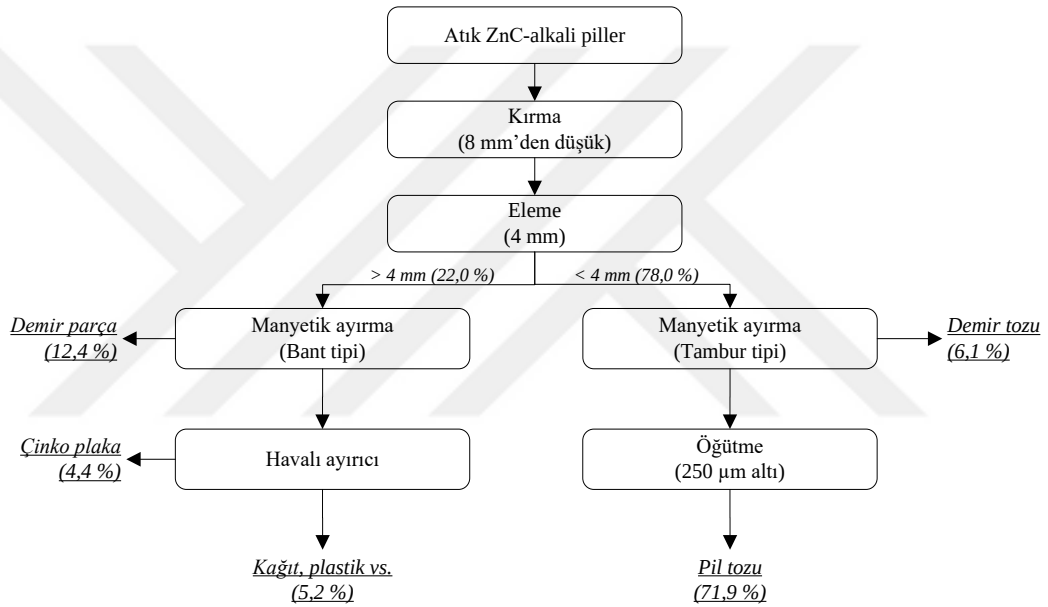
Bir diğer safsızlık olan nikel için tespit edilen değerler 0 ile 479,8 ppm arasındadır. Nikel safsızlığı genel olarak çinko-karbon ve alkalın pillerin katot kısımlarında bulunmaktadır.

Tez çalışması sırasında incelenen son safsızlık olan Pb ise pil elemanlarındaki en yüksek safsızlığı oluşturmaktadır. Analizler sonrasında özellikle çinko-karbon pillerin çinko plakalarında 8581 ppm'e kadar safsızlık olduğu tespit edilmiştir.

4.1.2 Endüstriyel işlemlere tabi tutulmuş atık pil tozunun içerik analizi

Bölüm 3.2.2'de belirtilen mekanik işlemler sonucu elde edilen pil tozu fraksiyonları Şekil 4.3'te verilmiştir. Şekil 4.3'ten de görüldüğü gibi atık çinko-karbon ve alkalın

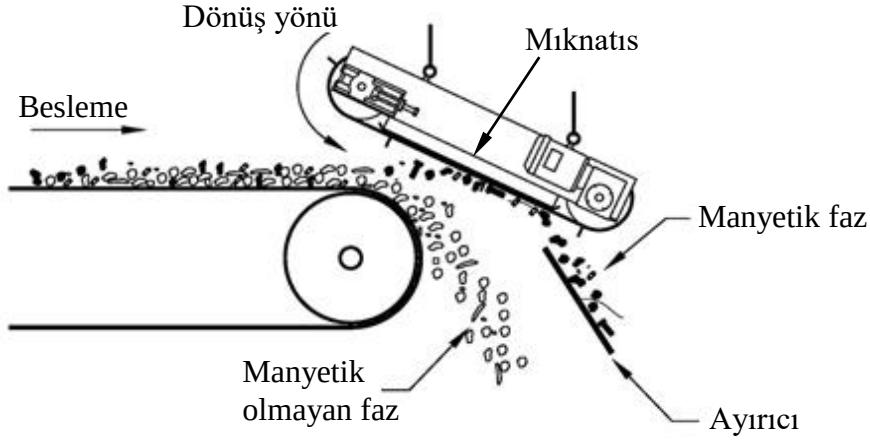
pil karışımı kırılmaktadır. Kullanılan endüstriyel tip kırıcı, 8 mm’lik bir eleğe sahip olup pil parçaları bu boyutun altına düşünce kırıcıyı terk etmektedir. Bu bölümde 8 mm’lik elek kullanılmasının amacı, 10.3 mm çapı olan en küçük boyutlu silindir pil olan AAA pilin dahi kırılmasının sağlanmasıdır. Elek boyutunun 8 mm’den daha fazla küçültülmesi durumunda ise nihai pil tozu içerisindeki demir tozu arttığı görülmüştür. Daha küçük boyutlu elekli kırıcıda kırılan piller, kırıcıyı hemen terk edemediği için daha fazla kırma işlemine maruz kalmıştır. Bu nedenle daha küçük boyutlu demir parçaları elde edilmiştir. Bu durum ise kimyasal süreçler için istenilen bir durum değildir. Aynı zamanda, kırılan pil parçalarının büyük olması ayırma işlemlerinde kolaylık sağlamaktadır.



Şekil 4.3 : ZnC/alkalin pil karışımı mekanik işlemler fraksiyonları.

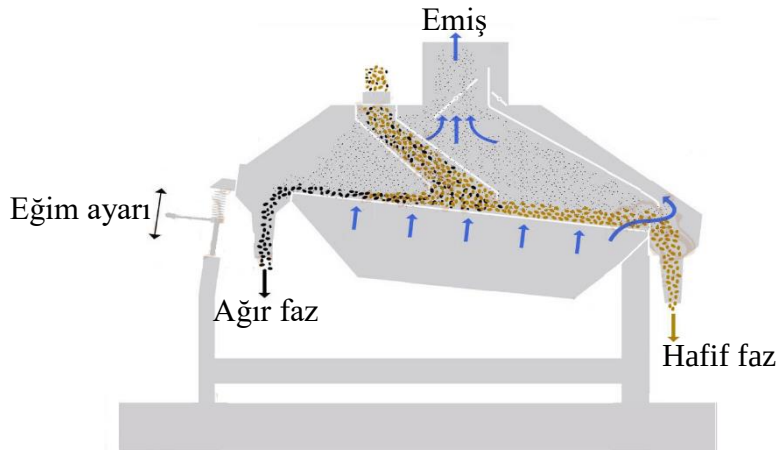
Kırıcıyı terk eden akım 4 mm’lik elek ile boyutuna göre 2 faza ayrılmaktadır. Bu eleme işlemindeki amaç, pilin yapısı içerisinde plaka halinde bulunan demir, çinko, plastik ve kağıt elemanlarının kimyasal sürece tabi tutulmadan ayrılmasıdır. Bu aşamada ana fazdan mümkün olan en yüksek miktarda demir, çinko, plastik ve kağıt elemanlarının ayrılması hedeflenmiştir. Bu sebeple, elek boyutu düşük tutulmak istenmiştir. Ancak, daha düşük boyutlu elek kullanılması durumunda elek üstünde kimyasal işleme girmesi gereken yüksek miktarda parçalanmamış mangan dioksit tespit edilmiştir. Ayrıca, düşük elek boyutlarında pil tozu içerisindeki nem sebebiyle sıklıkla tıkanmalar yaşanmıştır. Bu nedenlerden dolayı mevcut sistem için 4 mm elek kullanılmıştır. Yapılan denemelerde elek üstü fazın, ana akımın %22’sini oluşturduğu tespit edilmiştir.

Bir sonraki aşamada elek üstü faz (>4 mm) manyetik ayırma işleminden geçirilmektedir. Pıl parçacıkları Şekil 4.4'te gösterilen ilk hareketli bant üzerine akmaktadır.



Şekil 4.4 : Bant üstü manyetik ayırma sistemi çalışma prensibi.

Bu bandın yaklaşık olarak 50 cm üstüne başka bir bant yerleştirilmiştir. Üstte bulunan bandın orta kısmında mıknatıs bulunmaktadır. Böylece, alttaki bant üzerinden akan pıl parçaları, ikinci bandın altından geçerken manyetik parçalar ikinci banda doğru çekilmektedir. Böylece, manyetik ve manyetik olmayan fazlar birbirinden ayrılmaktadır. Manyetik işlem yardımıyla parçalanmış pıl karışımının %12,4'ü demir olarak ayrılmıştır.

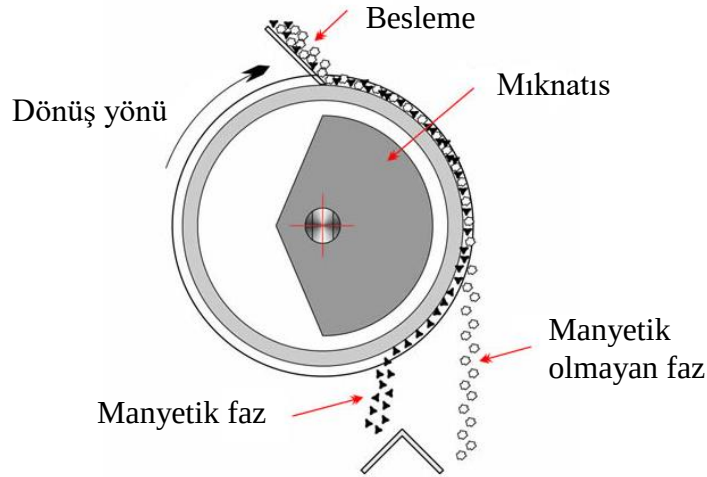


Şekil 4.5 : Havalı ayırıcı sistemi çalışma prensibi.

Manyetik olmayan faz, daha sonra yoğunluk farkına göre ayırım yapan havalı ayırıcıya (Şekil 4.5) uğramaktadır. Ayrılacak maddeler, makinenin eğimi ayarlanabilir (5-20 derece) tablasının ortasına bırakılmaktadır. Makine içerisinde kağıt ve plastik gibi düşük yoğunluklu maddeler, sistemdeki titreşim ve hava emişi yardımıyla çinko

plakaların üzerine çıkmaktadır. Alt faz olan çinko plaka parçaları tabla üzerinde bulunan tırtıklar yardımıyla yukarı doğru hareket etmektedir. Hafif faz olan kağıt ve plastik parçalar ise çinko plakaların üzerinden aşağıya doğru kaymakta ve böylece fazlar birbirinden ayrılmaktadır. Havalı ayırıcı yardımıyla %4,4 çinko plaka ve %5,2 kağıt/plastik karışımı birbirinden ayrılmaktadır.

Elek altı faz (<4 mm) ise tambur tipi manyetik ayırma işlemine gönderilmektedir. Tambur tipi manyetik ayırma sistemi, Şekil 4.6'da gösterildiği gibi bir kısmı mıknatıslı tambur ile besleme bandından oluşmaktadır. Besleme tamburun mıknatıslı bölümünün üzerine yapılmaktadır. Manyetik maddeler tambur döndükçe mıknatısın etkisi ile tambura yapışmakta ve mıknatıssız bölüme doğru yönlenmektedir. Mıknatıssız bölüme ulaşan manyetik parçalar yer çekimi ile aşağı düşmektedir. Böylece, pil tozu içerisinde bulunan demir tozu diğer elemanlardan ayrılmaktadır. Yapılan çalışma sonrasında elek altı faz içerisinde %6,1 oranında demir olduğu görülmüştür.



Şekil 4.6 : Tambur tipi manyetik ayırma sisteminin çalışma prensibi.

Tüm mekanik işlemler sonucunda ana akımın %71,9'u öğütme işlemine ulaşmaktadır. Bu aşamada çekiçli kırıcı yardımıyla pil tozu, 250 µm altına kadar öğütülmektedir. Öğütülen nihai pil tozu kimyasal işlemlerde kullanılacaktır.

Mekanik işlemler sonucu elde edilen pil tozundan 3 paralel numune alınmış olup bu numunelere ait metal bileşimi Çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü üzere pil tozunun ağırlıkça %52,66'sını metalik mangan, çinko, potasyum ve demir oluşturmaktadır. Elementel analiz ile elde edilen ortalama karbon ve metal bileşimleri kullanılarak pil içerisindeki diğer bileşenlerin (nem, klor vb.) miktarı teorik olarak hesaplanmıştır.

Mangan, çinko, potasyum ve demir haricindeki elementler pil tozu içerisinde düşük miktarda bulunmaktadır. Ancak bu metallerin, çözme işlemi sırasında çözelti fazına geçmesi durumunda proses içerisinde zamanla birikim yapacaktır. Bu sebeple, çözme işleminin şartları belirlenirken öncelik, bu safsızlık kaynaklarının çözelti fazına alınmamasıdır. Ardından çözelti fazına geçen safsızlıkların çözüldükten uzaklaştırılması amaçlanmaktadır.

Çizelge 4.4 : Endüstriyel işlemlere tabi tutulmuş atık pil tozu bileşimi.

Element	Numune-1 (ppm)	Numune-2 (ppm)	Numune-3 (ppm)	Ortalama (ppm)	Ortalama (%)
Mn	278700	234267	273033	262000	26,20
Zn	233467	197467	226833	219256	21,93
K	25940	26155	25890	25995	2,60
Fe	19080	19457	19317	19284	1,93
Ni	5453	5324	5613	5463	0,55
Ca	3784	3671	3749	3735	0,37
Cu	2744	2230	2217	2397	0,24
Na	1750	1572	1584	1635	0,16
Cd	555	479	470	501	0,05
Co	465	417	452	445	0,04
Pb	339	315	313	322	0,03
As	<10	<10	<10	<10	<10
C	157000	123000	149000	143000	14,30
Diğer (H ₂ O, Cl ⁻ vb.)	-	-	-	-	6,90

Proses oluşturulurken endüstriyel işlemlere tabi tutulmuş atık pil tozunun ortalama metal içerik değerleri kullanılmıştır. Öte yandan, çözme deneylerindeki geri kazanım oranları hesaplanırken her bir deneyde kullanılan pil tozunun bileşimi ayrı ayrı tespit edilmiş ve oranlar bu miktarlar üzerinden hesaplanmıştır.

4.2 Çözme Çalışmaları

4.2.1 Nötral çözme (yıkama) çalışmaları

pH kontrollü nötral çözme çalışmasında farklı sıvı/katı (S/K) oranı ve pH değerlerinde pil tozu içerisindeki alkali metallerin ayrılması için deneyler yapılmıştır. Deneylerden elde edilen çözümlerin Zn ve K içerikleri Çizelge 4.5'te yer almaktadır. Çizelge 4.5'te

farklı zaman aralıklarında (15, 30, 60 ve 120 dk.) çözelti içerisindeki Zn ve K içeriklerin nasıl değiştiği de görülmektedir. Her bir deney için 2 paralel olarak çalışılmıştır.

Yıkama işlemi sonucunda çözelti içerisinde ölçülebilir miktarda mangan ve diğer ağır metal safsızlıkların bulunmadığı tespit edilmiştir. Sodyum ise pH değerinin NaOH ile ayarlanması sebebiyle dikkate alınmamıştır. Bu nedenle çizelgede sadece çinko ve potasyum metallerine yer verilmiştir.

Çizelge 4.5 : pH kontrollü yıkama deneyleri K ve Zn çözünme miktarları.

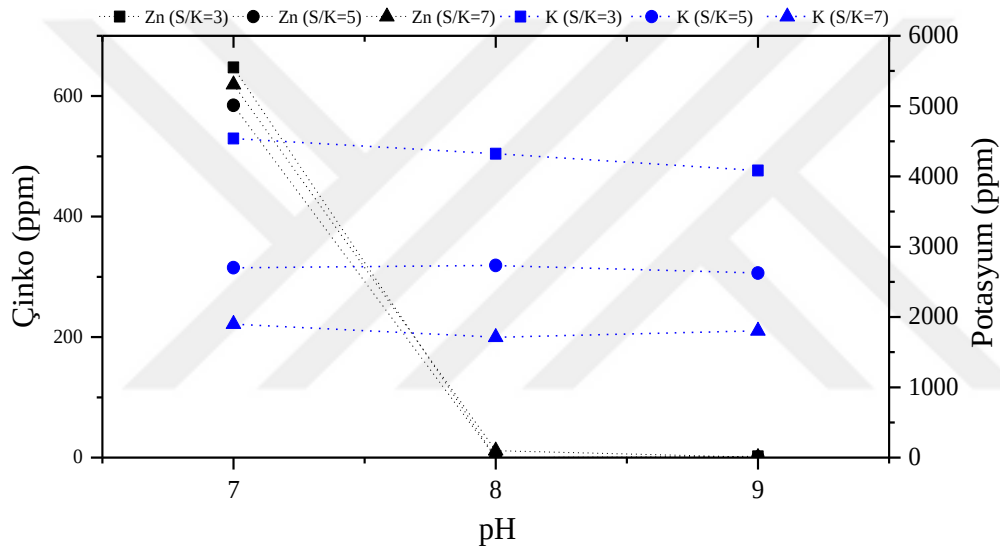
Deney kodu	S/K oranı	pH	Zn (ppm)				K (ppm)				K (%)
			15'	30'	60'	120'	15'	30'	60'	120'	120'
Y1	3	7	602	375	276	229	4545	4599	4593	4644	88,1
	3	7	693	444	340	246	4531	4534	4424	4651	93,5
Y2	3	8	<1	<1	<1	<1	4219	4179	4248	4378	96,2
	3	8	<1	<1	<1	<1	4427	4398	4455	4516	90,7
Y3	3	9	2	<1	<1	<1	4104	4105	4148	4201	90,8
	3	9	2	<1	<1	<1	4061	4146	4058	4270	85,8
Y4	5	7	594	314	278	249	2634	2789	2822	2810	80,2
	5	7	575	373	287	261	2769	2863	2910	2866	82,0
Y5	5	8	<1	<1	<1	<1	2712	2732	2774	2812	91,8
	5	8	<1	<1	<1	<1	2753	2755	2749	2804	92,3
Y6	5	9	<1	<1	<1	<1	2625	2622	2633	2709	87,4
	5	9	<1	<1	<1	<1	2623	2666	2662	2707	99,4
Y7	7	7	648	562	521	504	1925	1900	1959	1940	91,1
	7	7	590	453	358	345	1871	1908	1993	1899	91,9
Y8	7	8	17	8	5	4	1927	1832	1848	1897	88,6
	7	8	6	5	5	6	1497	1881	1501	1864	90,3
Y9	7	9	<1	<1	2	1	1798	1870	1831	1822	88,7
	7	9	<1	<1	<1	<1	1806	1814	1826	1864	91,6

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi çinko, nötr ortamda (pH 7) çözünmeye başlarken bazik ortamda neredeyse hiç çözünmemektedir. Bu durum çinko-su potansiyel-pH diyagramı (pourbaix) ile de öngörülmüştür. Öte yandan potasyum, çalışılan pH değerlerinden bağımsız olarak çözelti fazına alınabilmektedir.

Sıvı/katı oranının, çözünen madde miktarı üzerine etkisi incelendiğinde çinko çözünürlüğü üzerine ciddi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. pH 7 değerinde 15.

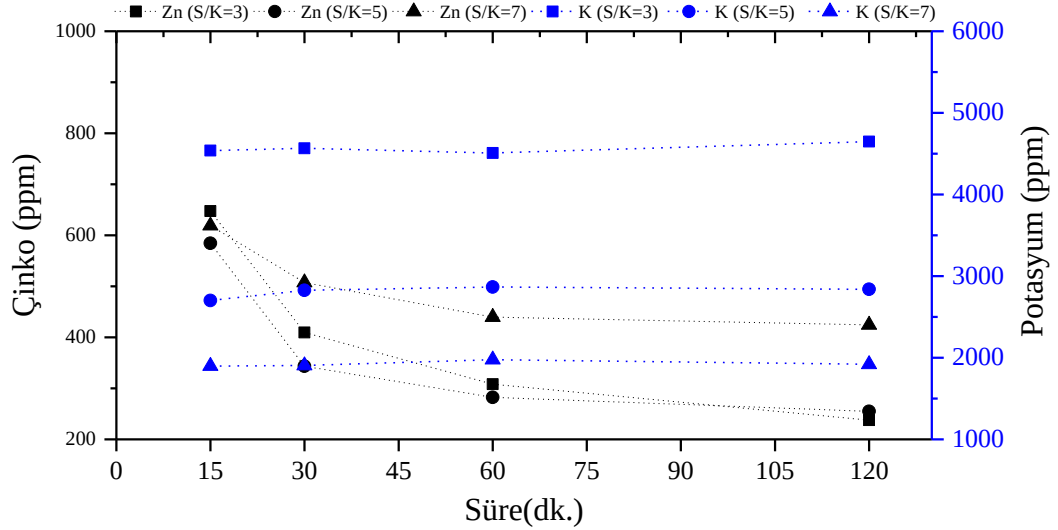
dakikadaki çözünen ortalama çinko miktarları sıvı/katı oranı 3, 5 ve 7 için sırasıyla 647,5 ppm, 584,5 ppm ve 619 ppm olarak bulunmuştur. Farklı şartlarda benzer çözünürlük değerlerine ulaşılması, çalışılan şartlarda çinkonun doygunluk noktasına ulaşmasından kaynaklanmaktadır.

Potasyum için durum çinkodan farklıdır. Sıvı/katı oranı arttıkça çözelti içerisindeki potasyum konsantrasyonu azalmaktadır. Bu durum, deney sırasında pil tozu içerisindeki çözünebilen potasyum miktarının tükenmesi sebebiyle oluşabilmektedir. Yani, potasyumun çözelti içerisindeki son konsantrasyonu, deney şartlarındaki doygunluk noktası değil pil tozu içerisindeki miktarı belirlemektedir. Sıvı/katı oranı arttıkça sabit olan potasyum miktarı seyrelmektedir.



Şekil 4.7 : pH ve sıvı/katı oranının Zn ve K çözünürlüğü üzerine etkisi.

Şekil 4.8’de pH 7 değerinde yapılmış deneylerin zamana göre çözelti içerisindeki Zn ve K konsantrasyonları verilmiştir. Çözelti içerisindeki Zn konsantrasyonu alınan örnekler göz önüne alındığında en yüksek seviyesini 15. dakikada görmüştür. Bu durum çinko-karbon pillerin elektroliti içerisinde bulunan $ZnCl_2$ ’nin, deney başlangıcında çözünmesiyle açıklanmıştır. İlk aşamada çözünen çinko, zamanla çökmeye başlayıp çözelti içerisindeki Zn miktarını azaltmış ve deney sonunda sabitlenmiştir.



Şekil 4.8 : Zaman ve sıvı/katı oranının Zn ve K çözünürlüğü üzerine etkisi.

Çözeltideki potasyum konsantrasyonu ise 15. dakikadan sonra sabitlenme eğilimi göstermiştir. Bu durum, pil tozu içerisindeki çözünebilir potasyumun, belirlenen şartlarda hemen çözündüğü şeklinde açıklanmıştır.

Farklı pH ve sıvı/katı oranları ile yapılan yıkama deneylerinden de anlaşıldığı üzere pil tozunun yıkanması için çözeltinin pH değerinin 7'nin üzerinde olması gerekmektedir. Böylece, yıkama işlemiyle pil tozu içerisindeki sadece alkali metaller (özellikle K) uzaklaştırılmaktadır. Geri kazanılacak diğer metaller (Zn ve Mn) ise asidik çözme işleminde sıvı faza alınacaktır.

Sıvı/katı oranının 3 olduğu deneyler esnasında süspansiyonun homojen bir şekilde karıştırılmasında bazı sıkıntılar yaşanmıştır. Bu sebeple, ilerleyen deneylerde düşük sıvı/katı oranları çalışılmamıştır.

Çizelge 4.6 : Kademeli yıkama deneyi K giderim oranları.

Deney kodu	S/K oranı	Başlangıç pH değeri	K giderimi (%)		
			1. kademe	2. kademe	3. kademe
K1	5	11,8	80,3%	90,2%	92,8%
K2	10	10,5	85,6%	96,9%	99,2%

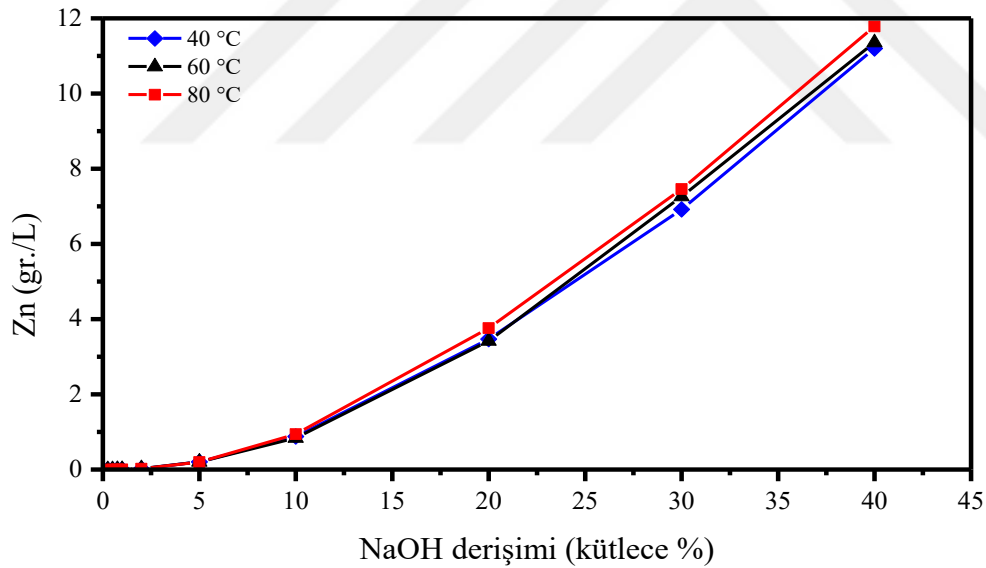
Bu çalışmanın ardından, endüstriyel tip kırıcı ile elde edilen pil tozu ile yıkama deneyi tekrarlanmış ve sonuçları Çizelge 4.6'da paylaşılmıştır. Deney sırasında yıkama çözeltisinin pH değerinin 10,5 ile 11,8 değerleri arasında değiştiği gözlemlenmiştir. Bu sebeple pH değerinin dengelenmesi için herhangi bir baz eklenmesine gerek duyulmamıştır.

Yapılan deneylerde, K gideriminin 5 ve 10 sıvı/katı oranları için sırasıyla %80,3 ve %85,6 olduğu tespit edilmiştir. 3 kademeli nötral çözme çalışmasında ise sıvı/katı oranı 5 için K giderimi %92,8 iken 10 sıvı/katı oranı için K giderimi %99,2'ye ulaşmıştır. Kademeli çözme sonrasında elde edilen çözeltiler içindeki Zn, Mn ve Fe miktarları 1 ppm'in altında bulunmuştur. Çözeltinin K içeriği ise 1. kademe, 2. kademe ve 3. kademe için sırasıyla 2183 ppm, 2568 ppm ve 2580 ppm olarak tespit edilmiştir.

4.2.2 Bazik çözme çalışmaları

4.2.2.1 Çinkonun NaOH çözeltisi içerisindeki çözünürlüğünün tespiti

Bu deneysel çalışma, pil tozunun NaOH çözeltisi ile çözündürülmesi sonrasında elde edilebilecek en yüksek Zn konsantrasyonunun (doygun çözelti) tespiti için yapılmıştır. Aynı zamanda seçici bazik çözme işleminde kullanılacak NaOH çözeltisinin konsantrasyonunun belirlenmesi için de bir temel oluşturmaktadır. Yapılan çalışma sonucunda elde edilen çözeltilerin analiz sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9 : NaOH derişimine göre Zn çözünürlüğü.

Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi sıcaklığın NaOH çözeltisi içerisindeki Zn çözünürlüğü üzerine çok ciddi bir etkisi bulunmamaktadır. Buna karşın, çalışılan derişimlerde NaOH konsantrasyonu arttıkça çözünen Zn miktarı artmaktadır.

Şekil 4.9'da yer alan sıcaklığa bağlı çözünürlük değerleri, yapılacak bazik çözme deneylerinin sonuçlarının değerlendirilmesi için önemli katkı sağlayacaktır. Elde

edilen bilgiler ışığında seçici bazik çözme çalışması için kütlece %20, %25 ve %30'luk NaOH çözeltisi kullanılmasına karar verilmiştir.

4.2.2.2 Seçici bazik çözme çalışmaları

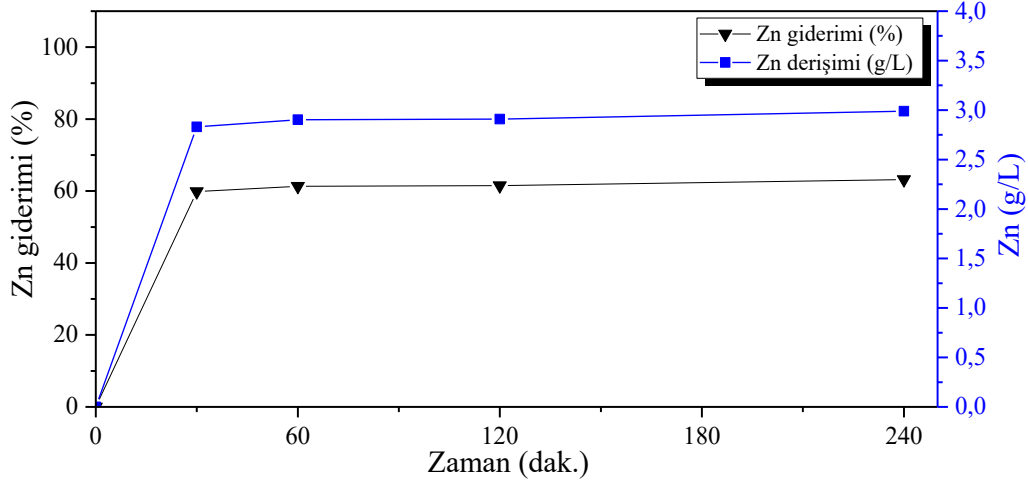
Seçici bazik çözme çalışmasındaki amaç, çinkonun seçici olarak çözelti fazına alırken diğer metal içeriklerinin katı fazında kalmasını sağlamaktır. Çizelge 4.7'de bazik çözmeye ait deney sonuçları yer almaktadır.

Çizelge 4.7 : Bazik çözme deney sonuçları.

Deney No	Sıcaklık (°C)	S/K Oranı (-)	NaOH (% küt.)	Geri kazanım		
				Zn (%)	Mn (ppm)	Fe (ppm)
1	80	5	20	60,9	2,22	1,35
2	80	10	25	66,7	4,66	2,89
3	80	5	30	63,2	9,89	4,55
4	80	10	20	62,6	2,53	1,80
5	80	5	25	68,1	2,44	2,07
6	80	10	30	65,4	10,93	6,64
7	40	5	20	63,9	0,70	3,05
8	40	10	25	66,1	1,55	7,73
9	40	5	30	64,7	2,42	7,42
10	40	10	20	63,5	0,88	7,94
11	40	5	25	63,7	1,31	3,37
12	40	10	30	67,5	2,61	6,67

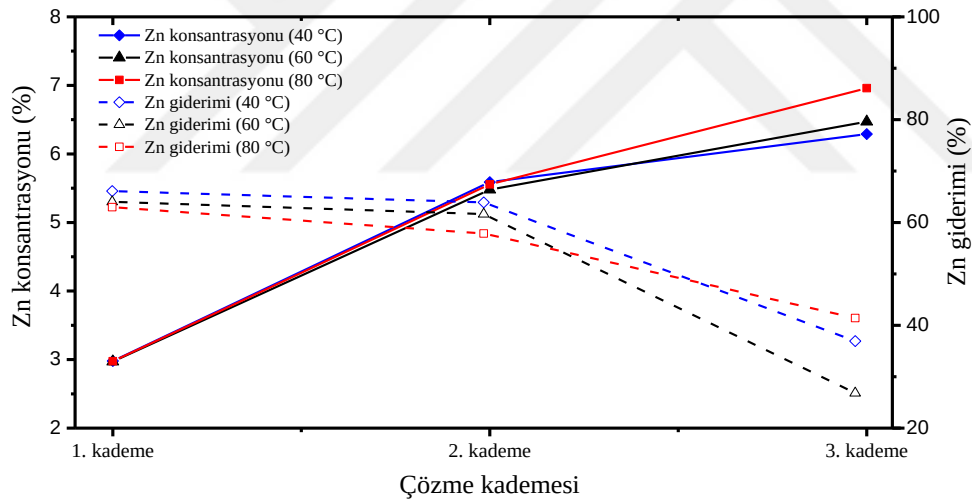
Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi bazik çözme çalışmasındaki değişkenlerin farklılaşmasının (sıcaklık, NaOH konsantrasyonu ve sıvı/katı oranı) çinko geri kazanımı üzerinde ciddi bir etkisi bulunmamaktadır. Çinko geri kazanımı, deney şartlarına göre %60,9 ile %68,1 arasında değişmektedir. Çinkonun ortalama %65'i çözünürken mangan ve demirin çözünmesi ppm mertebesindedir.

Şekil 4.10'da 3. numaralı deney seti şartlarında zamana bağlı Zn geri kazanımı ve Zn derişimi değişimleri görülmektedir. Şekilden de anlaşıldığı gibi 30. dakikadan sonra çinko çözünme hızı yavaşlamaktadır. 60. dakikada ise çözünebilecek Zn'nin tamamı çözelti fazına geçmektedir. Bu sebeple kademeli çözme çalışmalarında çözme süresi 60 dakika olarak alınmıştır.



Şekil 4.10 : Zamana bağı Zn geri kazanımı ve derişimi değışimi.

Yapılan kademeli bazik çözme çalışmalarının deneysel sonuçları Şekil 4.11’de yer almaktadır. Bu çalışmada çözücü olarak %30’luk NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Tüm deneylerde sıvı/katı oranı ise 5 olarak sabit tutulmuştur.

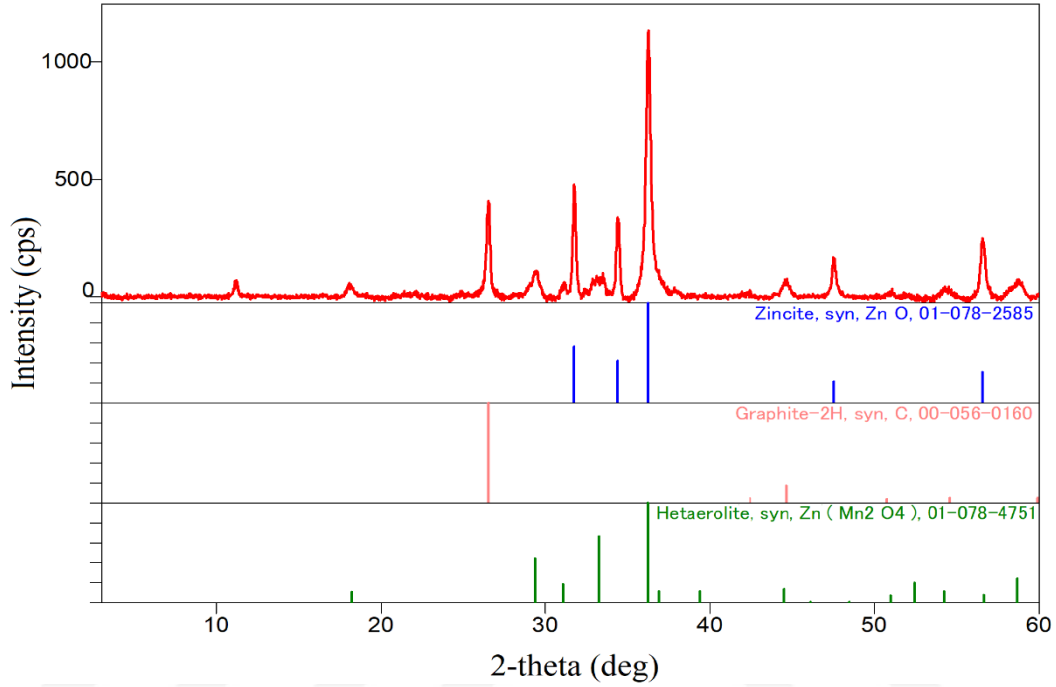


Şekil 4.11 : Kademeli bazik çözme Zn geri kazanımı.

1. kademede %63-66 seviyelerinde olan çinkonun çözeltiye geçme oranı, 2. kademede çok az bir düşüş göstermektedir. Buna karşın son kademede çözeltinin doygunluk noktasına gelmesinden dolayı daha fazla çinko çözünemediği için kademe bazında çözeltiye geçme oranı %26,8 seviyelerine kadar düşebilmektedir. Bu durum, kademeli çözme işleminde 1/5 katı/sıvı oranı ve %30’luk NaOH çözeltisi kullanılması halinde 3 kademelin yeterli olacağını göstermektedir.

Pil tozu içerisindeki çinkonun çözünme seviyesinin %60 mertebelerinde kalma nedeni araştırılmıştır. Bu sebeple çözme işlemine girecek olan pil tozunun XRD analizi

yapılmıştır. Şekil 4.12’den görüldüğü gibi pil içerisinde temel olarak zinkit (ZnO), grafit ve hetarolitten (ZnMn_2O_4) oluşmaktadır. Bazı ortamda zinkit minerali çözünebilirken hetarolit minerali çözünmemektedir. Bu sebeple, hetarolit mineralinin bazı çözme işlemlerinde Zn geri kazanımını %65 seviyelerinde sınırlandırdığı düşünülmektedir.



Şekil 4.12 : Çözme öncesi pil tozunun XRD analizi sonucu.

4.2.3 Asidik çözme çalışmaları

4.2.3.1 Stokiyometrik asidik çözme çalışması

Stokiyometrik asidik çözme çalışmasının amacı, pil tozu içerisindeki metallerin çözünebileceği en yüksek oranlarının tespit etmektir. Ayrıca bu çalışma ile çözelti içerisindeki asit fazlasının pil tozu içerisindeki metallerin çözünürlüğü üzerine etkilerinin gözlenmesi de amaçlanmıştır.

Stokiyometrik asidik çözme çalışmasının sonuçları Çizelge 4.8’de listelenmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi farklı sıcaklık, katı/sıvı oranları ve asit konsantrasyonları ile yapılan denemeler sonucunda pil tozu içerisindeki çinkonun geri kazanım oranları %96,9 ile %99,6 arasında değişmektedir.

Mangan geri kazanımına bakıldığında ise bu oran %37,8 ile %58,1 değerleri arasındadır. Manganın zor çözünen yapılarından ve pilin hammaddelerinden biri olan MnO_2 , çözünme oranlarının bu seviyede olmasının temel sebebidir. Birçok makalede

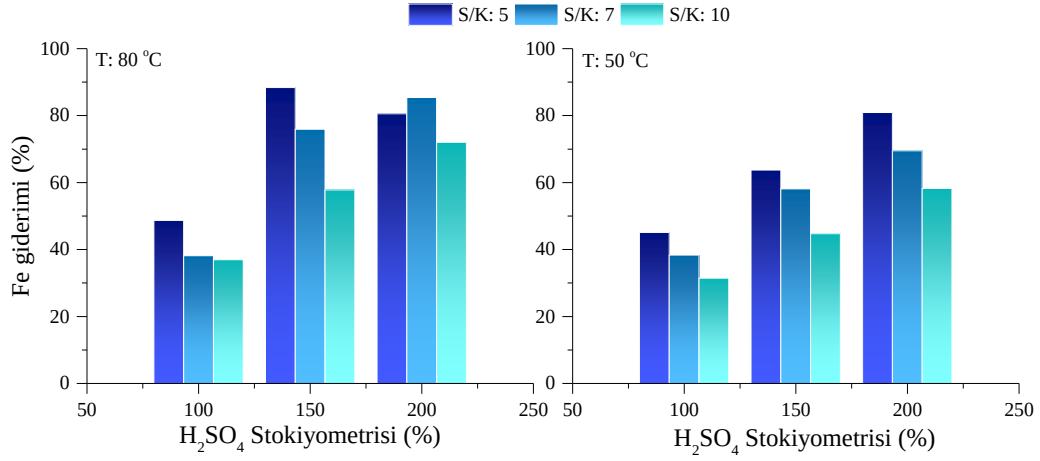
belirtildiği gibi manganın çözünebilmesi için MnO_2 formundan Mn_2O_3 veya Mn_3O_4 formlarına indirgenmesi gerekmektedir [12, 13, 26, 27]. Bu işlem için indirgeyici ortam gerekmektedir. Çalışma sonucunda elde edilen çinko ve mangan giderimleri literatürde yapılan çalışmalar ile paralellik göstermektedir.

Çizelge 4.8 : Asidik çözme çalışmalarının sonuçları.

Deney No	Sıcaklık (°C)	S/K Oranı (-)	H ₂ SO ₄ Stokio. (%)	H ₂ SO ₄ (ağır. %) (ağır. %)	Mn Gider. (%)	Zn Gider. (%)	Fe Gider. (%)
1	50	5	100	17,0	40,4	98,1	45,1
2	50	5	150	25,5	50,6	99,3	63,7
3	50	5	200	34,0	51,2	98,9	80,9
4	50	7	100	12,2	39,8	99,0	38,3
5	50	7	150	18,2	54,4	99,3	58,1
6	50	7	200	24,3	36,6	99,5	69,5
7	50	10	100	8,5	37,8	97,8	31,4
8	50	10	150	12,8	47,3	99,2	44,7
9	50	10	200	17,0	38,7	99,4	58,2
10	80	5	100	17,0	40,7	97,9	48,7
11	80	5	150	25,5	53,6	99,6	88,4
12	80	5	200	34,0	61,2	99,2	80,5
13	80	7	100	12,2	43,2	99,1	38,1
14	80	7	150	18,2	52,5	99,5	75,9
15	80	7	200	24,3	58,1	99,5	85,4
16	80	10	100	8,5	43,2	97,3	36,9
17	80	10	150	12,8	59,0	99,4	57,8
18	80	10	200	17,0	56,4	99,6	72,0

Asidik çözme sonrası safsızlıklar incelendiğinde Pb ve Fe haricindeki tüm ağır metal safsızlıklarının tamamıyla (>%99) çözündüğü görülmüştür. Pb ise tüm deneylerde ICP OES cihazının algılama sınırının altında tespit edilmiştir.

Fe safsızlığında ise durum diğer safsızlıklara göre farklıdır. Şekil 4.13'te görüldüğü gibi Fe giderimi, deney parametrelerine göre farklılık göstermiş olup %31,4 ile %88,4 arasında değişmektedir.



Şekil 4.13 : Fe gideriminde asidik miktarı, S/K oranı ve sıcaklık etkisi.

Sonuçlardan da görüldüğü gibi H₂SO₄ stokiometrisi ve sıcaklık arttıkça demirin çözünmesi artmıştır. Beklenildiği gibi asit derişimi arttıkça demir daha fazla çözünmektedir. Öte yandan aynı sıcaklık ve asit stokiometrisinde, S/K oranı arttıkça asit derişimi azaldığı için demirin çözünmesinin azaldığı görülmektedir. Elde edilen sonuçlar ışığında demirin çözünmemesi veya çok az çözünmesi için daha seyreltik asit derişimlerinde çalışılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu sebeple, özellikle Fe safsızlığının düşürülmesi için seçici asidik çözme çalışmaları yapılmıştır.

4.2.3.2 Seçici asidik çözme çalışmaları

Seçici asidik çözme deneylerinden elde edilen sonuçları Çizelge 4.9’da listelenmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi, sıvı/katı oranı ve sıcaklığın Zn ve Mn geri kazanımları üzerinde çok ciddi etkisi bulunmamaktadır.

Öte yandan, pH değeri düştükçe çinko ve mangan geri kazanım oranları yükselmektedir. pH 2,0 değerinde (60 °C ve S/K: 10) çinkonun neredeyse tamamen çözünürken, aynı şartlarda manganın %37’si çözelti fazına geçmektedir. Manganın en yüksek çözünme oranı olan %51,02’ye, sıcaklığın 60 °C, sıvı/katı oranının 10 ve pH değerinin 1,5 olduğu deneyde (Deney no: 4) ulaşılmıştır.

Öte yandan, pH değerinin demir giderimi üzerindeki etkisi pH 2,5 değerine kadar görülmemektedir. Sıcaklığın 60 °C, sıvı/katı oranının 10 ve pH değerinin 2 olduğu deneyde (Deney no: 8) demirin yaklaşık olarak %4’ü çözelti fazına geçerken, pH 1,5 olduğunda (60 °C ve S/K oranı: 10) ise demir giderimi %83,9’u (1790 ppm) bulmaktadır.

Çözeltinin pH değeri düştükçe çinko ve demirin çözelti fazına geçme oranı yükselmektedir. Yüksek çinko geri kazanımı ve düşük demir safsızlığı için pH 2 değeri seçilmiştir. Sıcaklık ve sıvı/katı oranı ise sırasıyla 60 °C ve sıvı/katı oranı 10 olarak seçilmiştir. Bu şartlarda (pH: 2, 60 °C ve S/K oranı: 10) çözelti içerisindeki demir konsantrasyonu 87,4 ppm iken çinko ve mangan geri kazanım oranları sırasıyla %99,24 ve %36,78 olarak ölçülmüştür.

Çizelge 4.9 : Seçici asit çözme deney sonuçları.

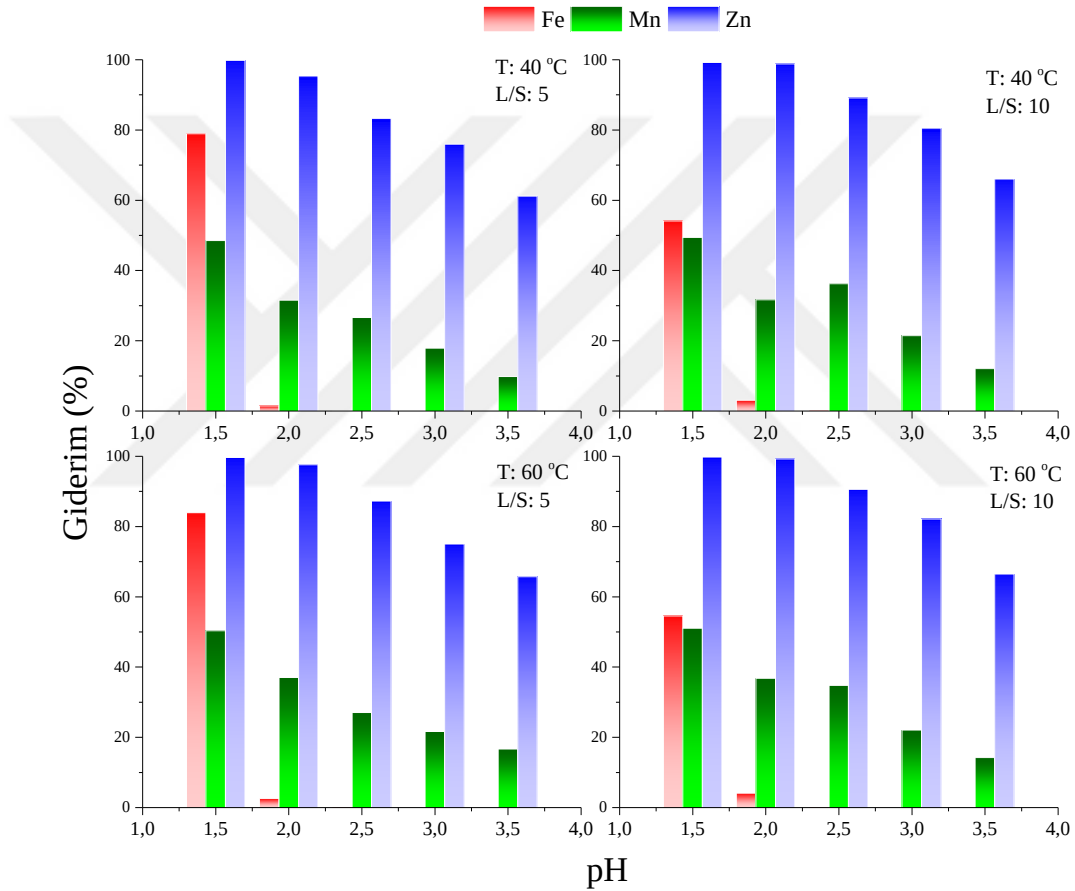
Deney No	pH	Sıcaklık	S/K Oranı	Geri Kazanım		
				Fe (%)	Mn (%)	Zn (%)
1	1,5	40	5	78,90	48,50	99,80
2	1,5	40	10	54,10	49,40	99,20
3	1,5	60	5	83,90	50,30	99,65
4	1,5	60	10	54,50	51,02	99,75
5	2	40	5	1,40	31,55	95,38
6	2	40	10	3,03	31,65	98,79
7	2	60	5	2,55	36,98	97,54
8	2	60	10	4,01	36,78	99,24
9	2,5	40	5	0,01	26,62	83,33
10	2,5	40	10	0,06	36,21	89,11
11	2,5	60	5	0,03	27,01	87,23
12	2,5	60	10	0,07	34,72	90,53
13	3	40	5	0,00	17,87	75,95
14	3	40	10	0,00	21,44	80,50
15	3	60	5	0,00	21,63	75,00
16	3	60	10	0,00	22,03	82,12
17	3,5	40	5	0,00	9,77	61,18
18	3,5	40	10	0,00	12,06	66,03
19	3,5	60	5	0,00	16,63	65,67
20	3,5	60	10	0,00	14,19	66,45

Deney sonuçlarının işlendiği diyagramlar ise Şekil 4.14'te verilmiştir. Diyagramlar incelendiğinde deneylerdeki temel değişkenin demir giderimin olduğu görülmektedir.

Seçici asit çözme çalışması sırasında asit dozajlama işlemi tamamlandıktan sonra zamanla çözeltinin pH değerinin yükseldiği gözlemlenmiştir. Bu durum, çözeltideki fazla asidin zamanla tükenmesi nedeniyle oluşmaktadır. Ayrıca, pH değeri

yükseldikçe demir konsantrasyonunun da zamanla azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, demir safsızlığının giderilmesi bölümünde detaylandırılmıştır.

Demir harici safsızlıkların pH kontrollü asidik çözme işlemi sırasındaki çözünme oranları incelendiğinde; beklenildiği gibi pH değerinin düşmesi çözünme oranını yükseltmektedir. pH 3,5 değerinde yapılan deneylerdeki metal çözünme oranları Cd için %73,1 ile %80,8, Co için %51,5 ile %58,3, Cu için %18,4 ile %23,6 ve Ni için %69,4 ile %82,8 arasında değişmektedir. Bu çözünme oranları pH 1,5 değerinde tüm metaller için %97 seviyesinin üzerine yükselmektedir.



Şekil 4.14 : Seçici asit çözme deney sonuçları.

Sonuçlar incelendiğinde pH değerinin 2 ve üzerinde tutulması durumunda; demirin çözeltiye mümkün oldukça az alınması hedefine ulaşıldığı görülmektedir. Bununla birlikte, çinkonun neredeyse tamamı çözeltiye alınmıştır. Ancak manganın çözünme miktarlarının tam asidik çözmeye kıyasla daha düşük olduğu da bir gerçektir.

Sonuç olarak, yüksek çinko ve mangan geri kazanımları ve düşük demir safsızlığı için pH değerinin 2 veya üzerinde bir değerde çözme işlemi yapılmalıdır.

4.3 Safılaştırma alışmaları

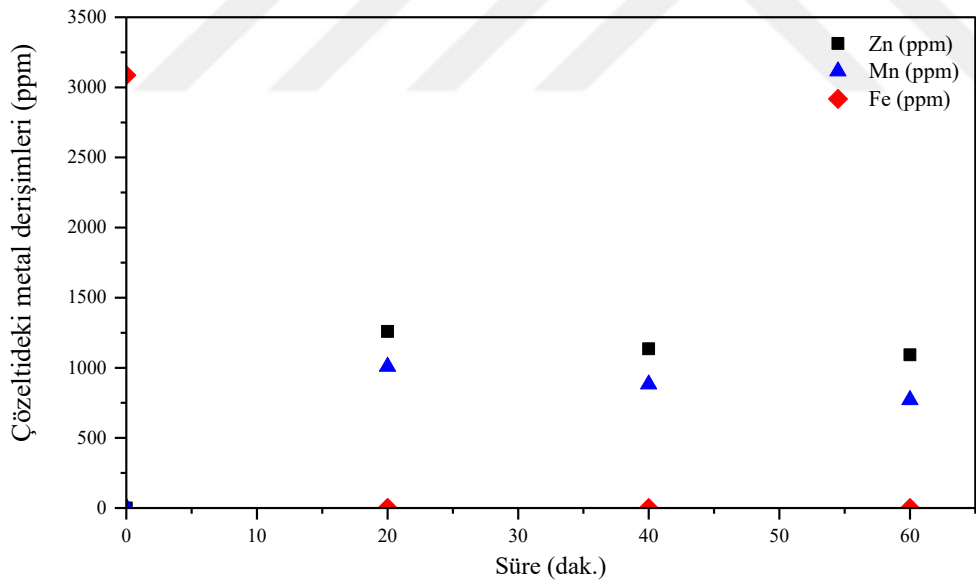
Proseste kullanılacak çözme işlemi için maksimum çinko ve mangan ile birlikte minimum safsızlık hedeflenmiştir. Bu sebeple, çözme şartları pH: 2, sıvı/katı oranı: 10 ve sıcaklık 60 °C olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda yapılan çözme işlemine ait çözelti safsızlık derişimleri izelge 4.10'da verilmiştir. Çözelti içerisinde bulunan temel safsızlıklar Cd, Co, Cu, Ni ve Fe olarak sıralanabilir.

Çizelge 4.10 : Çözelti safsızlık derişimleri.

	Cd	Co	Cu	Fe	Ni
Çözeltideki konsantrasyon (ppm)	7,6	58,4	24,5	84,7	618,5
özme giderimi (%)	93,4	75,5	73,0	4,01	92,2

4.3.1 Demir giderimi

Hazırlanan 3000 ppm'lik sentetik demir özeltisi (1 L), 100 gram pil tozu ile 1 saat boyunca cam reaktörde karıştırılmıştır. Deney süresinde herhangi bir asit eklemesi yapılmamıştır.



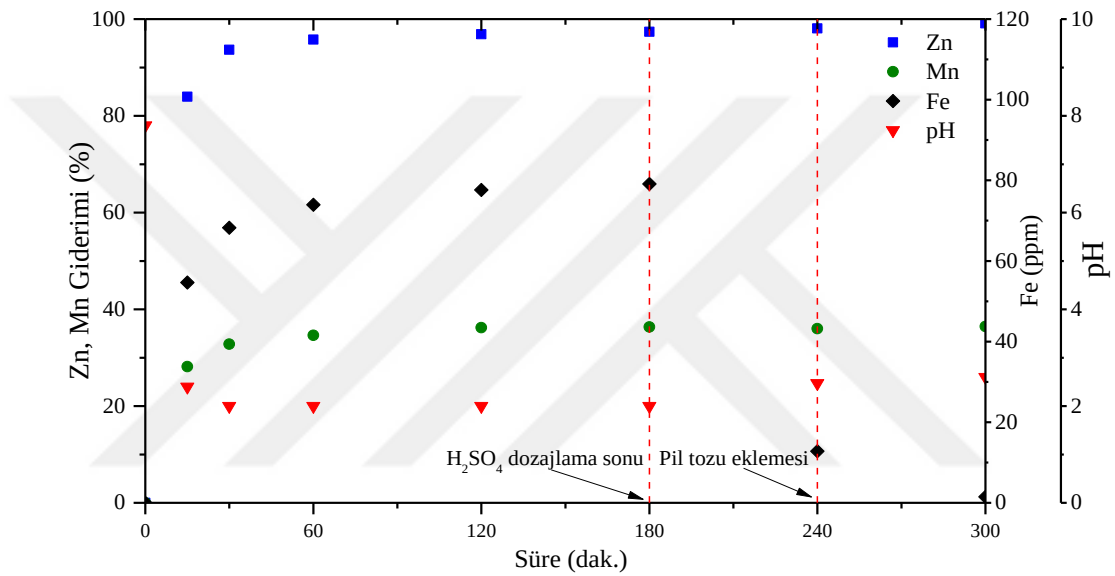
şekil 4.15 : öktürme deneyinde çözelti içerisindeki Fe, Zn ve Mn derişimleri.

Deney sırasında sıcaklık 60 °C'ye sabitlenmiş ve her 20 dakikada bir çözeltiden örnek alınmıştır. Deney sırasında çözelti içerisindeki Fe, Zn ve Mn derişimleri şekil 4.15'te yer almaktadır.

Deneyde zaman içerisinde Fe ökmekte, Zn ve Mn ise çözünmektedir. Bu durum, demirin çökmesi sırasında açığa çıkan hidrojen iyonunun çinko ve manganın

çözünmesini sağlaması şeklinde açıklanabilir. Çözelti içerisindeki fazlalık asidin çinko ve manganın çözünmesi için harcadığı ve böylece çözeltinin pH değerinin yükseldiği tespit edilmiştir. Ayrıca, pil tozu içerisinde de yer alan MnO_2 'nin demir gideriminde oksitleyici ajan olarak kullanılabildiği literatürdeki çalışmalarda yer almaktadır [52].

Bu deney sonucu ve literatür bilgileri ışığında; demirin çözeltiden büyük oranda uzaklaştırılması için pil tozunun kullanılmasının yeterli olacağı görülmektedir. Ayrıca, çözelti içerisinde çözünmüş halde bulunan demirin, yine pil tozu yardımıyla çözeltiden uzaklaştırılabileceği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.16 : Seçici asidik çözme deneyinde çözelti içerisindeki Fe (♦), Zn (■) ve Mn (●) giderimleri ve pH değişimi (▼) (pH: 2, S/K: 10, 60 °C, 1 g pil tozu eklemesi).

Şekil 4.16'da pH değeri 2, sıvı/katı oranı 10 ve sıcaklığı 60 °C olan deneyin zamana bağlı çinko, mangan ve demir giderim sonuçları verilmiştir. Aynı şekilde çözeltinin pH değerinin zamana bağlı değişimi de gösterilmiştir.

Şekil 4.16'da sonuçları verilen deneyde pH değerininin sabit tutulması için çözeltiye otomatik olarak H_2SO_4 dozajlaması yapılmıştır. 3. saat sonunda H_2SO_4 dozajlaması sonlandırılıp süspansiyon 1 saat boyunca karıştırılmıştır. Son olarak 4. saat sonunda 1 g pil tozu eklemesi yapılmıştır. 0,5 g ve 2 g pil tozu eklemesi ile yapılan çalışmaların zamana bağlı konsantrasyon ve pH değişimleri de Şekil 4.16 ile benzer özellikler göstermiştir.

Çalışılan seçici asidik çözme deneylerinin 3. saat sonundaki demir konsantrasyon değerleri, 0,5 g pil tozu beslenecek çözeltide 85,3 ppm, 1 g pil tozu beslenecek

çözültide 79,1 ppm ve 2 g pil tozu beslenecek çözültide 92,8 ppm ölçülmüştür. Çözültilerin pH değerleri, süspansiyon asit beslemesiz olarak bir saat karıştırıldıktan (4. saat sonunda) sonra sırasıyla 2,40, 2,47 ve 2,43 olarak okunmuştur. Bu durum, çözülti içerisindeki serbest asidin tüketilmeye devam ettiğini göstermektedir. Çözültinin pH değerinin artması da çözünmüş haldeki demir konsantrasyonunun zamanla azalmasına sebep olmaktadır. 4. saat sonunda, çözülti içerisindeki demir konsantrasyonları sırasıyla 14,3, 12,8 ve 8,7 ppm değerlerine kadar düşmektedir. Sonuç olarak, pH 2 değerinde yapılan seçici asit çözme işlemi ile beraber çözültinin asit beslemesiz 1 saat karıştırılması, demir safsızlığını büyük ölçüde gidermektedir.

Bir sonraki aşamada ise süspansiyonların içerisine 0,5 g, 1 g ve 2 g taze pil tozu eklenmiş ve 1 saat boyunca asit ilave edilmeden karıştırılmıştır. Deney sonunda çözültilerin pH değerleri sırasıyla 2,54, 2,60 ve 2,73 olarak ölçülmüştür. Deney sonunda çözülti içerisindeki demir konsantrasyonları ise tüm denemeler için 2 ppm'in altında ölçülmüştür. Böylece seçici asidik çözme işlemiyle demirsiz bir çözülti elde edilmiştir. Demir ise eklenen pil tozu içerisinde sistemden uzaklaştırılmaktadır. Sistemi terk eden pil tozu içerisinde sırasıyla % 38,9 Mn, % 3,5 Fe ve % 0,33 Zn bulunmaktadır. Cd, Co, Ni, Cu ve Pb safsızlıkları ise ppm seviyelerindedir.

Çözme işlemi sırasında demir haricindeki Cd, Co, Ni ve Cu gibi safsızlıklar da incelenmiş ancak konsantrasyonlarında ciddi bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bu sebeple sementasyon işlemine temel teşkil edecek çözültinin safsızlık içeriği, pH kontrollü seçici asidik çözme çalışmasının çözülti içeriği ile aynı olduğu kabul edilmiştir.

4.3.2 Kadmiyum, nikel, kobalt ve bakır sementasyonu

Yapılan kabullere göre safsızlık miktarları belirtilen seviyelere ulaştığında (2. kademe çözme) saflaştırma işleminin yapılması gerekmektedir. Öte yandan sistemde birikim olmaması için her kademede çözülti fazına geçen safsızlıkların çözültiden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu durumda, safsızlık giderim işleminde verimin %50'nin üzerinde olması istenmektedir.

Bu gereklilikler ışığında, kadmiyum, nikel, kobalt ve bakır safsızlıklarının giderimi için yapılan sementasyon deneylerinin sonuçları Çizelge 4.11'de listelenmiştir.

Çizelge 4.11 : Sementasyon deney sonuçları.

Deney No	T (°C)	Zn Tozu (g/L)	Sb (% Co Stok.)	Cu (% Co Stok.)	Giderim Oranları (%)			
					Cd	Co	Cu	Ni
1	50	1	-	-	85,2	1,0	72,1	3,3
2	50	2	-	-	90,7	7,2	80,0	17,2
3	80	1	-	-	89,5	12,2	79,5	34,3
4	80	2	-	-	98,2	20,7	89,2	62,6
5	80	3	50,0	-	97,5	55,8	91,3	59,0
6	80	3	100,0	-	98,9	59,9	92,9	65,7
7	80	3	50,0	100,0	95,2	70,0	86,9	72,6
8	80	3	100,0	100,0	97,9	74,7	84,0	75,9

Sementasyon işleminin gerçekleşebilmesi için temel olarak, semantatör (Zn) ve sement (Cd, Ni, ve Co) arasında yeterli standart potansiyel farkı bulunması gerekmektedir. Böylece sement, semantatörün yüzeyinde indirgenecektir. Herbir metalin standart potansiyeli farklı olduğu için sementasyon işleminin gerçekleşeceği metal çiftlerinin standart potansiyel farkları da ayrı olacaktır.

Yapılan ilk deney setinde sıcaklık ve çinko tozu miktarının değişiminin metal giderimleri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Zn-Cd ve Zn-Cu metal çiftlerinin standart potansiyel farkları Zn-Co ve Zn-Ni metal çiftlerine kıyasla daha yüksek olduğu için Cd ve Cu metallerinin giderimleri görece yüksektir. 80 °C ve 2 g/L Zn tozu ile yapılan deneyde Cd ve Cu giderimleri sırasıyla %98,2 ve %89,2 olarak ölçülmüştür. Ancak, bu çalışmalarda, kobalt ve nikel için hedeflenen giderim verimlerine ulaşamamıştır. Bu sebeple, ikinci bir deney seti oluşturulmuştur.

Yeni deney setinde sıcaklık (80 °C) ve eklenen çinko tozu miktarı (3 g/L) sabit tutulup aktivatör olarak farklı miktarlarda Sb ve Cu metali çözeltiye eklenmiştir.

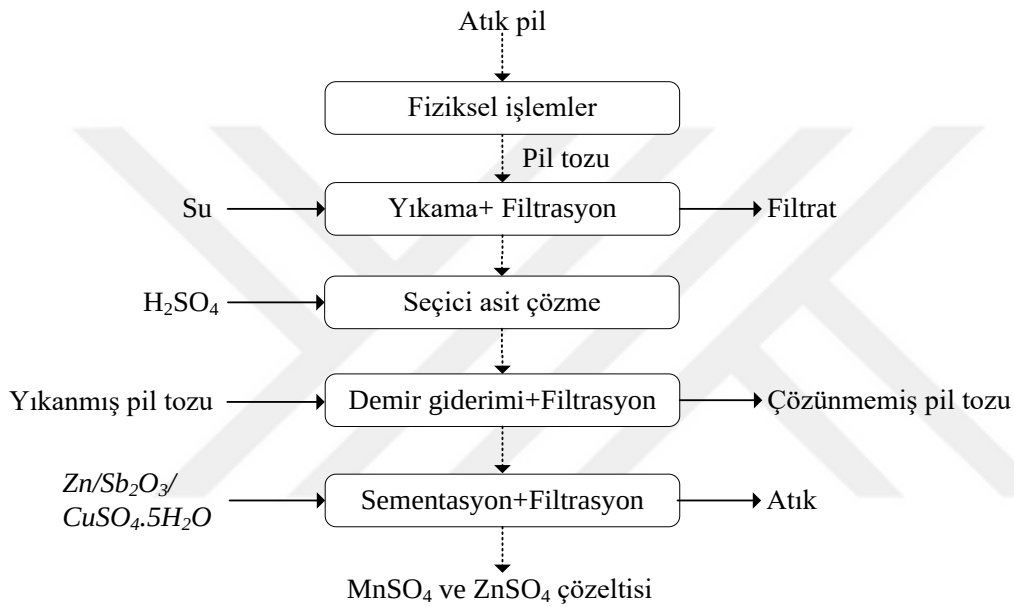
Beklenildiği gibi aktivatör olarak Sb metalinin kullanılması özellikle Co metalinin sementasyonun giderimini arttırmıştır. Co konsantrasyonunun stokiometrik olarak %100'ü kadar Sb kullanılması durumunda Co giderimi % 59,9'u bulmaktadır. Aynı şartlarda Ni giderimi ise % 65,7 seviyesindedir.

Çözelti içerisine Sb ile beraber Cu (%50 ve %100 Co Stok.) eklenmesi durumunda Co ve Ni giderimleri %70'ün üzerine ulaşırken, semente olan Cu miktarı %80 seviyelerine düşmektedir.

Önerilecek proses için seçilen şartlardaki (T: 80 °C, Zn Tozu: 3 g/L, Sb: %100, Cu: %100) sementasyon deneyi sonrasında %93,94 Zn, % 3,25 Ni, % 1,95 Sb, % 0,46 Cu, % 0,34 Co ve % 0,05 Cd içerikli bir katı atık ortaya çıkmaktadır.

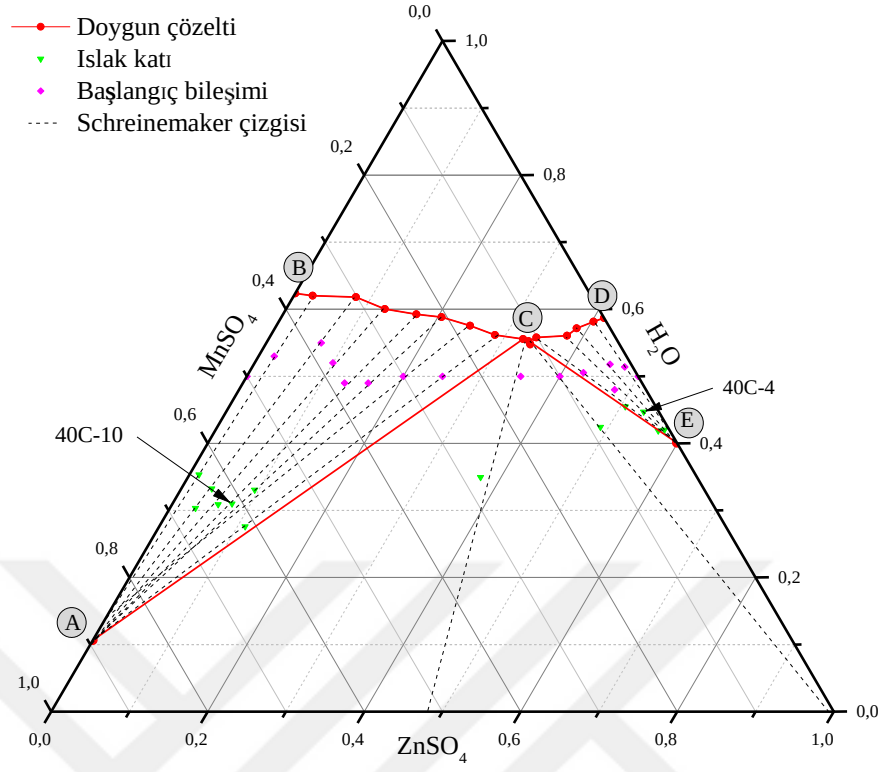
4.4 Kristalizasyon Prosesinin Oluşturulması

Çalışmada, atık pil içerisindeki çinko ve manganın çözelti fazına alınabilmesi için Şekil 4.17’de gösterilmiş fiziksel işlemler (kıırma, eleme, manyetik ayırma, öğütme), yıkama, seçici çözme, demir giderimi ve sementasyon gibi bir dizi işlem yapılmıştır.

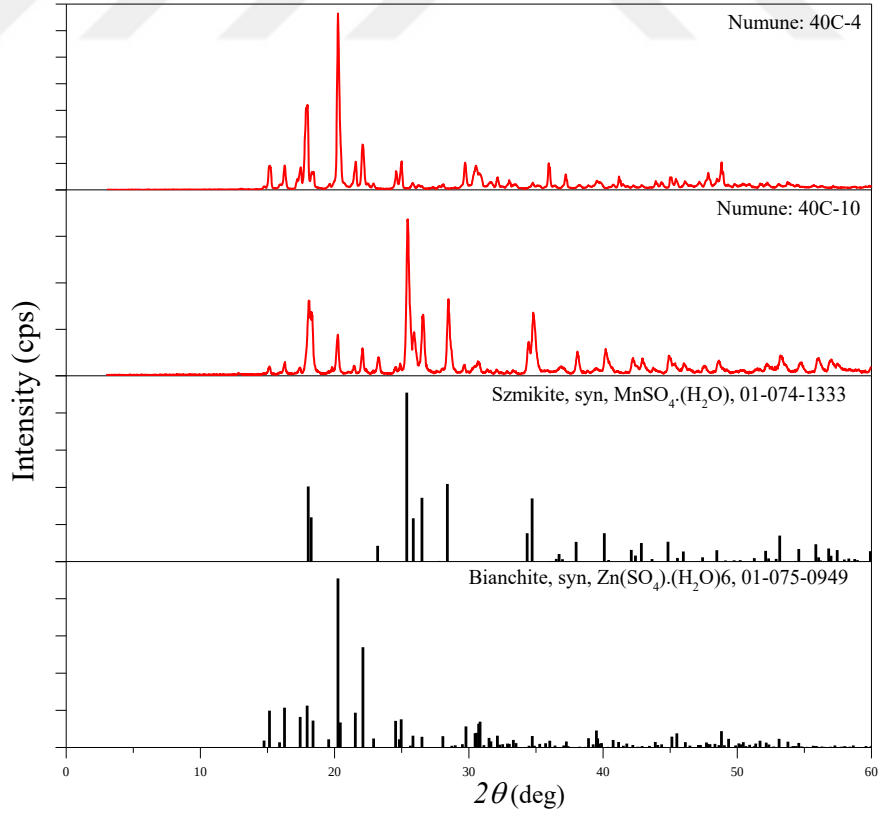


Şekil 4.17 : MnSO₄ ve ZnSO₄ çözelti eldesi için gereken işlemler.

Elde edilen çözeltiden çinko ve manganın ayrılabilmesi amacıyla yazarın yüksek lisans tezinde farklı sıcaklıklar için oluşturduğu MnSO₄-ZnSO₄-H₂O faz dengesi kullanılarak kristalizasyon prosesi kurulmuştur [50]. 40 °C ve 15 °C için oluşturulan faz dengeleri sırasıyla Şekil 4.18 ve Şekil 4.20’de verilmiştir. 40 °C ve 15 °C’de elde edilen tuzların XRD sonuçları ise sırasıyla Şekil 4.19 ve Şekil 4.21’de gösterilmiştir.



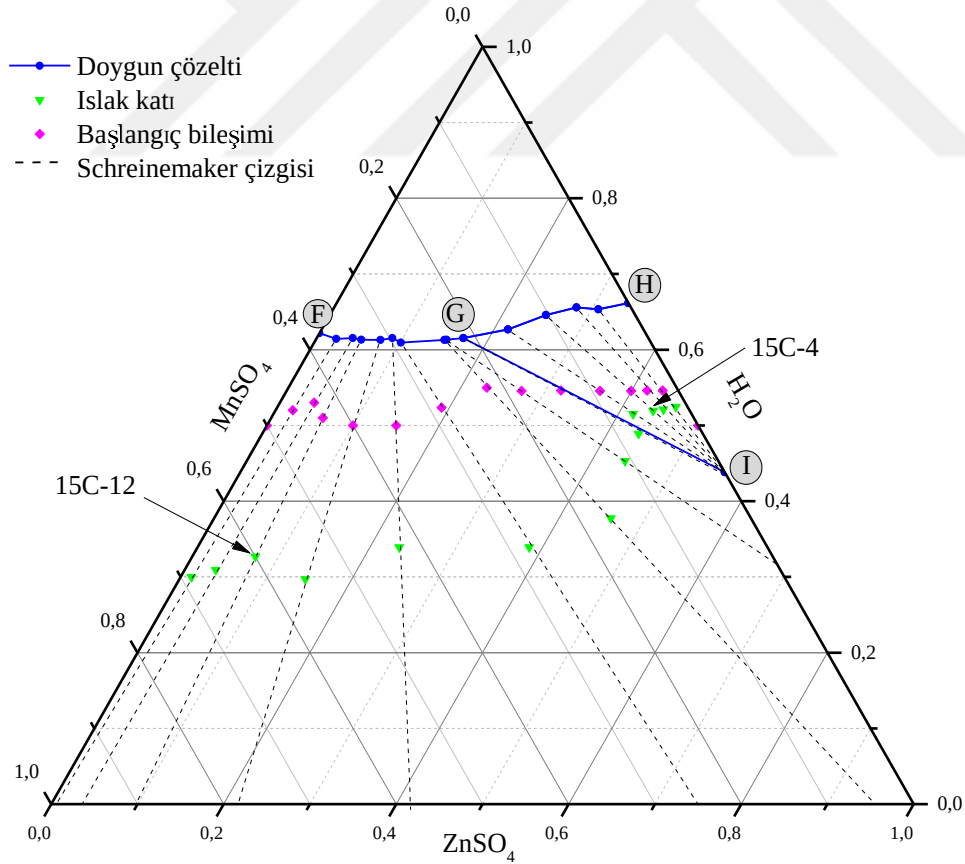
Şekil 4.18 : 40 °C $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ katı-sıvı faz diyagramı [50].



Şekil 4.19 : 40C-4 ve 40C-10 numuneleri XRD analizleri.

Katı-sıvı faz dengesi çalışmasında kullanılan başlangıç bileşimleri (◆) ve deney sonrasında elde edilen sıvı faz (doygun çözelti, ●) ile katı faz (ıslak katı, ▼) fraksiyonları üçgen diyagram üzerine yerleştirilmiştir. Her bir numune için başlangıç bileşimi, sıvı faz ve katı faz fraksiyonu aynı doğru (Schreinemaker çizgisi) üzerinde olmalıdır. Bu sebepten dolayı bu 3 nokta üzerinden geçecek bir doğru çizilmiş olup üçgen diyagram üzerinde gösterilmiştir. Bu doğruların $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ ve $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ düzlemlerini kestikleri noktalar, o bileşimdeki katı-sıvı faz dengesinde oluşacak tuzun yapısını vermektedir [53].

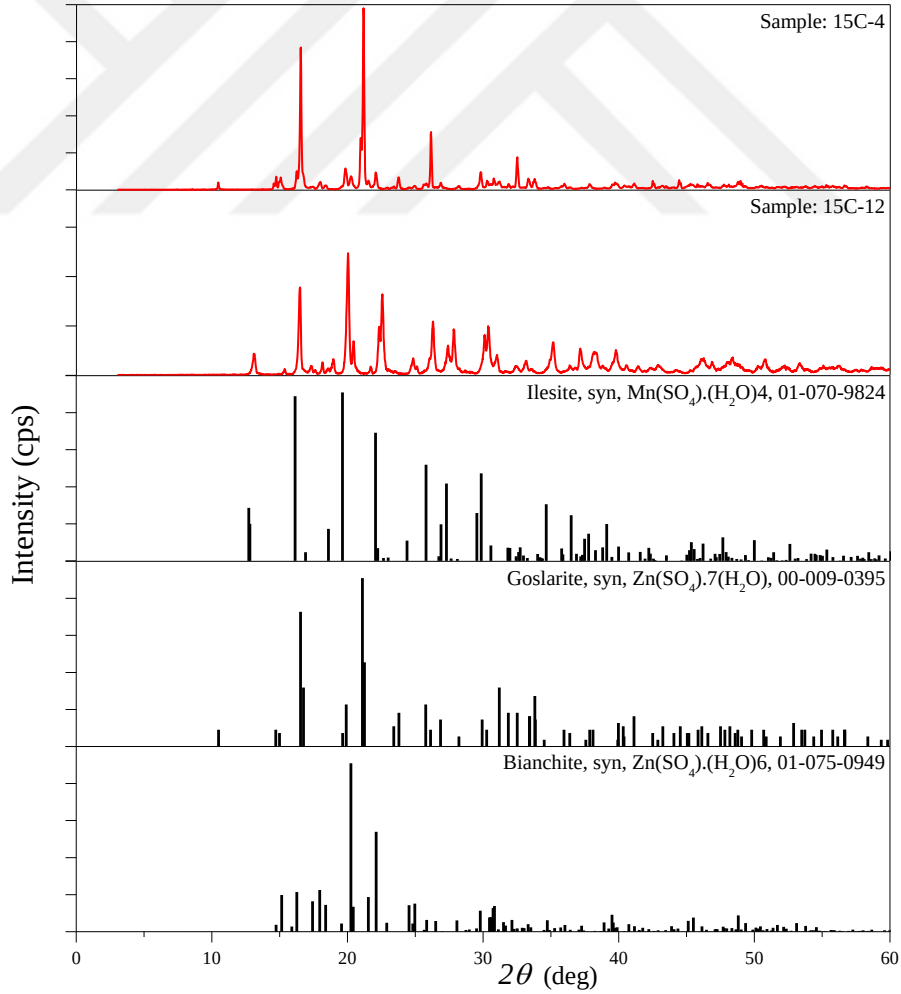
Şekil 4.18 incelendiğinde Schreinemaker çizgilerinin $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ düzlemini $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ noktası çevresinde, $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ düzlemini ise $\text{ZnSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ noktası çevresinde kestiği görülmektedir. Şekil 4.18’de ıslak katı noktası belirtilen 40C-4 ve 40C-10 numuneleri için yapılmış olan XRD analiz sonuçları Şekil 4.19’da verilmiştir. XRD analizi ile de katı fazlarda $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ varlığı teyit edilmiştir [50].



Şekil 4.20 : 15 °C $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ katı-sıvı faz diyagramı [50].

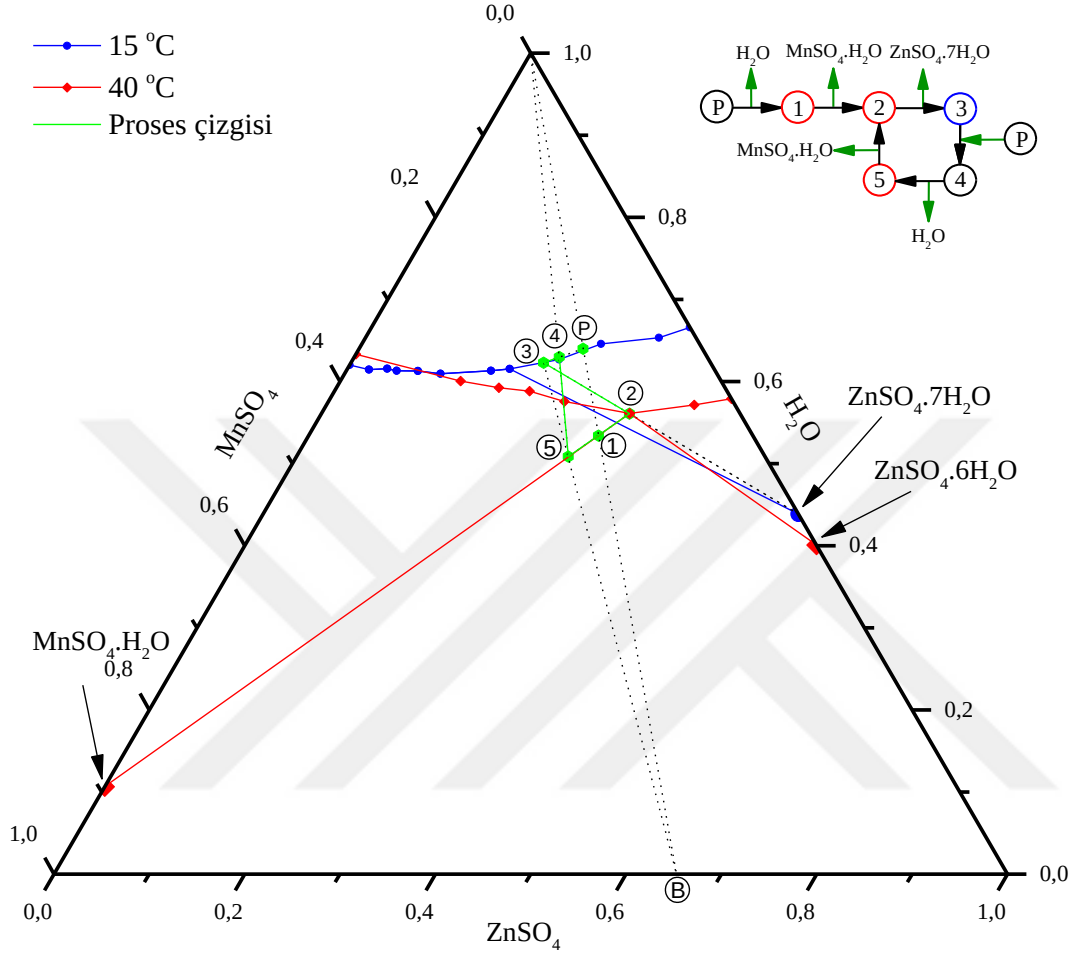
15 °C için oluşturulan $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ faz dengesi diyagramı Şekil 4.20’de verilmiştir. Katı-sıvı faz dengesi çalışmasında kullanılan başlangıç bileşimleri (♦) ve deney sonrasında elde edilen sıvı faz (doygun çözelti, ●) ile katı faz (ıslak katı, ▼) fraksiyonları üçgen diyagram üzerine yerleştirilmiştir [50].

Şekil 4.20 incelendiğinde Schreinemaker çizgilerinin $\text{ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ düzlemini $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ noktası çevresinde kestiği görülmektedir. Öte yandan, Schreinemaker çizgilerinin $\text{MnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ düzlemini çalışılan başlangıç bileşimlerinde kesmediği görülmüştür. Bu durum 15 °C’de saf MnSO_4 kristalinin elde edilemeyeceğini göstermektedir. Şekil 4.21’de 15C-4 ve 15C-12 ıslak katı numuneleri için yapılmış olan XRD analiz sonuçları verilmiştir. XRD analizi sonucunda 15C-4 numunesinin ıslak katısının $\text{ZnSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$ olduğu ortaya çıkmıştır. Diğer yandan 15C-12 numunesinin ıslak katısının $\text{MnSO}_4.4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$ kristallerinin karışımı olduğu tespit edilmiştir [50].



Şekil 4.21 : 15C-4 ve 15C-12 numuneleri XRD analizleri.

15 °C ve 40 °C için oluşturulmuş olan $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ faz dengesi diyagramları üst üste çizildiğinde Şekil 4.22 elde edilmiştir. Bu şekil yardımıyla kristalizasyon prosesi kurulmuştur.



Şekil 4.22 : ZnC-alkalin pil geri kazanım prosesi üçgen diyagram gösterimi.

Atık pil tozu içerisinde çinko ve mangan oranları sırasıyla %21,93 ve %26,20'dir. Çözme çalışmaları ışığında pil tozu içerisindeki çinko ve manganın sırasıyla ortalama %100 ve %40 çözüneceği kabulü yapılmıştır. Bu bilgilerden yola çıkarak çözme işlemi sonrası çözelti içerisindeki x_{ZnSO_4} ve x_{MnSO_4} fraksiyonları aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır.

$$x_{\text{ZnSO}_4} = \frac{\text{Çözünen ZnSO}_4 \text{ miktarı}}{\text{Çözünen ZnSO}_4 \text{ miktarı} + \text{çözünen MnSO}_4 \text{ miktarı}} \quad (4.1)$$

$$x_{\text{ZnSO}_4} = \frac{\frac{21,93 \text{ gr.Zn}}{100 \text{ gr.pil tozu}} \times \frac{100}{100} \times \frac{161,75 \text{ gr/mol}}{65,38 \text{ gr/mol}}}{\frac{21,93 \text{ gr.Zn}}{100 \text{ gr.pil tozu}} \times \frac{100}{100} \times \frac{161,75 \text{ gr/mol}}{65,38 \text{ gr/mol}} + \frac{26,2 \text{ gr.Mn}}{100 \text{ gr.pil tozu}} \times \frac{40}{100} \times \frac{151,00 \text{ gr/mol}}{54,94 \text{ gr/mol}}} \quad (4.2)$$

$$x_{\text{ZnSO}_4} = \frac{0,5416}{0,8297} = 0,6528 \rightarrow x_{\text{MnSO}_4} = 0,3472 \quad (4.3)$$

B noktası, $x_{ZnSO_4} = 0,6528$ ve $x_{MnSO_4} = 0,3472$ fraksiyonlarını temsil etmektedir. Çözünme işlemi başladıkça çözelti konsantrasyonu, B-H₂O doğrusu üzerinde ilerlemekte ve kristalizasyon başlangıç çözeltisi olan P noktası bileşimine ulaşmaktadır. P noktasının bileşimi aynı zamanda çözelti içerisindeki suyun fraksiyonuna da bağlıdır. Proses kurulurken çözme işlemi sonunda elde edilen çözelti içerisinde %64 su olacağı kabul edilmiştir. Bu kabule göre P noktasındaki MnSO₄, ZnSO₄ ve H₂O'nun fraksiyonları sırasıyla 0.125, 0.235 ve 0.64 olarak belirlenmiştir. Bu temel ışığında oluşturulan kristalizasyon prosesi Şekil 4.22'de görülmektedir.

Prosesin ilk aşamasında P noktasındaki çözelti, 40 °C'de evaporasyona tabi tutulmaktadır. Çözelti içerisindeki su buharlaştıkça çözelti derişikleşmeye başlamaktadır. Çözelti, 40 °C'deki doyunluk şartlarına ulaştığında MnSO₄.H₂O kristalleri oluşmaya başlamaktadır. Evaporasyon işlemi, doyun çözeltinin faz diyagramı üzerindeki 2 noktasına ulaşmasına kadar devam etmektedir. 2 noktası ile 3 noktası arasında ise evaporasyon işleminden çıkan çözelti, 15 °C'de soğutmalı kristalizasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu aşamada, ZnSO₄.7H₂O tuzu elde edilmektedir. Son olarak, soğutmalı kristalizasyon işlemini terk eden çözelti (3 noktası) ile çözme işleminde elde edilen çözelti (P noktası) karıştırılmaktadır. Bu aşamaya kadar gerçekleşen adımlar, kararlı prosesin devreye alma süreçlerini oluşturmaktadır.

Kararlı hal prosesi, 4 noktasındaki çözelti bileşimi ile başlamaktadır. Çözelti içerisindeki su 40 °C'de buharlaştırılarak (2 noktası) MnSO₄.H₂O kristali elde edilmektedir. Evaporatörden çıkan çözeltiye daha sonraki aşamada 15 °C'de soğutmalı kristalizasyon işlemi (3 noktası) uygulanarak ZnSO₄.7H₂O tuzu oluşturulmaktadır. Son aşamada ise soğutmalı kristalizasyon çözeltisi (3 noktası) ile çözme işlemi akımı (P noktası) karıştırılıp döngü tamamlanmaktadır.

Laboratuvar çalışmalarından elde edilen bilgilerden yola çıkarak atık ZnC ve alkalın pillerin geri kazanılması için hidrometalurjik bir proses önerilmiştir.

İlk aşamada, mekanik işlemler sonucu ortaya çıkan pil tozu, nötral çözme yardımıyla içerdiği alkali metallerinden arındırılmaya çalışılmıştır. Bu amaçla, S/K oranı 10 olan 25 °C sıcaklıktaki 3 kademeli yıkama işlemi yapılmaktadır.

Bir sonraki aşamada ise farklı çözücüler yardımı ile pil tozu içerisindeki çinkonun ve manganın, çözelti fazına alınması amaçlanmıştır. Yapılan bazik çözme çalışmalarında

istenilen çinko verimine ulaşılammıştır. Stokiyometrik asidik çözme deneylerinde ise çözelti fazına yüksek miktarda demir safsızlığı geçmektedir. Bu sebeplerden dolayı pH kontrollü asidik çözme çalışması yapılmış ve yüksek çinko verimi ile birlikte düşük demir safsızlığı içeren bir çözelti fazı elde edilmiştir. Tüm çözme çalışmalarının sonunda, en uygun çözme şartlarının pH: 2, sıvı/katı oranı: 10 ve sıcaklığın 60 °C olduğu görülmüştür.

Farklı sıcaklık, sementatör ve aktivatör miktarları ile yapılan saflaştırma çalışmalarında ise çözelti içerisindeki Cd, Ni, Co ve Cu gibi safsızlıkların çözültiden uzaklaştırılması amaçlanmıştır. Yapılan deneyler ışığında; 80 °C sıcaklıkta sementatör olarak 3 g/L çinko tozu, aktivatör olarak ise kobalt göre %100 stokiyometrik antimon ve bakırın sementasyon işlemi için en uygun şartlar olduğu bulunmuştur.

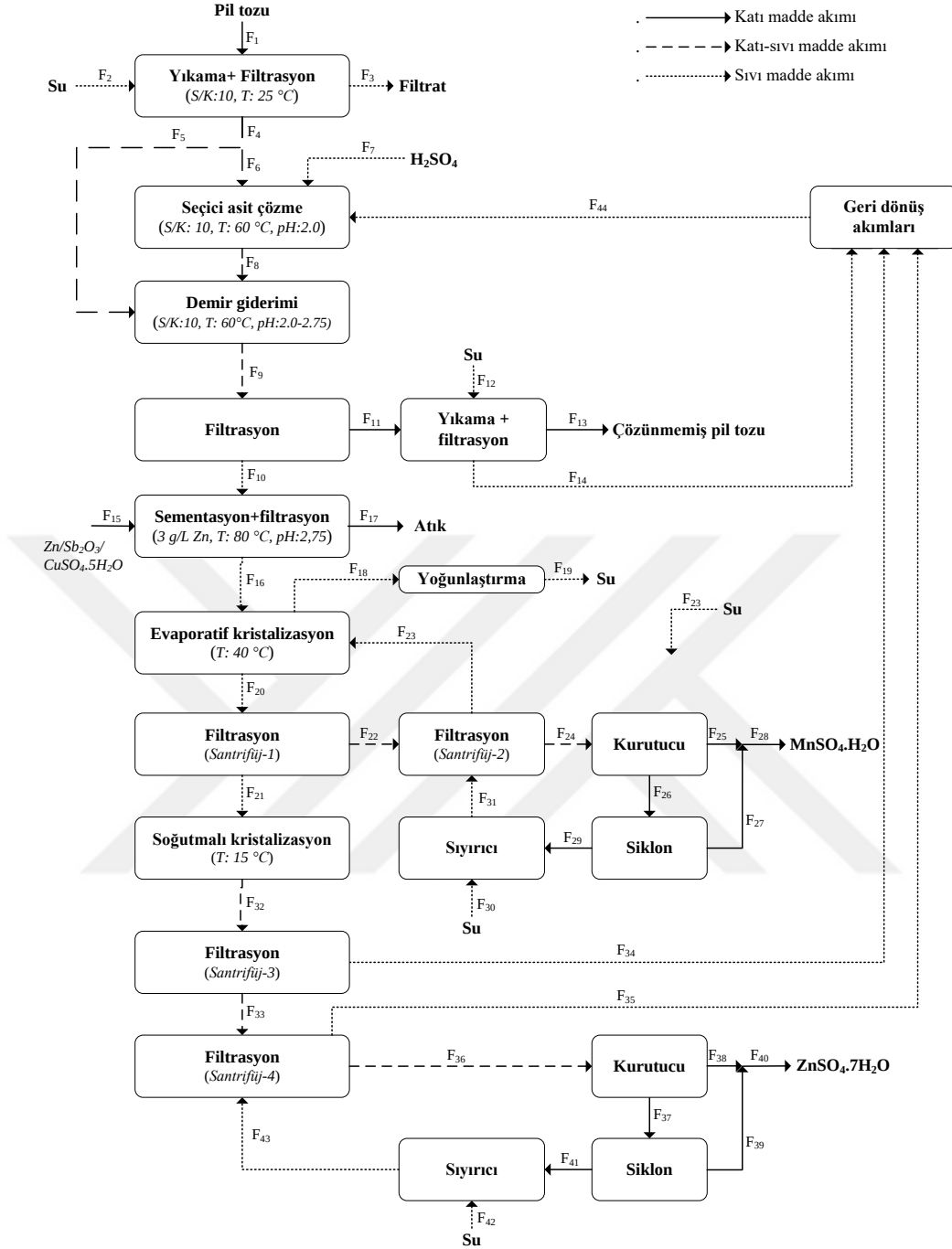
Son aşamada ise $ZnSO_4$ - $MnSO_4$ - H_2O faz diyagramları kullanılarak sementasyon işlemini terk eden çözültiden $ZnSO_4$ ve $MnSO_4$ tuzları eldesi amaçlanmıştır. Bu amaçla 15 °C ve 40 °C'deki faz diyagramları kullanılıp teorik olarak $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ve $MnSO_4 \cdot H_2O$ elde edilmiştir.

Bir sonraki bölümde, yukarıdaki bilgilerden yola çıkarak oluşturulan prosesin tasarımı ve bu proses için yapılan ekonomik analiz verilmiştir.

4.5 Temel Proses Tasarım

Bu bölümde, deneysel çalışmalar ışığında çinko-karbon ve alkalın pillerin hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanımına yönelik bir proses sunulmuştur. Tesisin kapasitesi belirlenirken ithal edilen yıllık pil miktarı ve APAK yönetmeliğine göre toplanması gereken pil oranı kullanılmıştır. İthal edilen yıllık pil miktarı 10.000 ton mertebesindedir. 2005 yılında yürürlüğe giren APAK yönetmeliğinin 25. maddesine göre birincil pillerin toplama oranı, yönetmeliğin yürürlüğe girdiği tarihi takip eden beşinci yılda %40 olmalıdır [4]. Bu sebeple, temel proses tasarımı yapılacak tesisin kapasitesi, 4.000 ton/yıl çinko-karbon ve alkalın pil karışımı olarak belirlenmiştir.

Bir dizi mekanik işlem sonucunda elde edilen çinko-karbon ve alkalın pil tozunun Bölüm 3.6'da belirtilen kabuller çerçevesinde oluşturulan geri kazanım prosesinin akış diyagramı Şekil 4.23'te verilmiştir. Önerilen geri kazanım prosesinde yıkama, asidik çözme, demir giderme ve sementasyon işlemleri kesikli olarak çalışılırken kristalizasyon ünitesi ise sürekli çalışmaktadır.



Şekil 4.23 : ZnC ve alkalin pil geri kazanım prosesi blok diyagramı.

Pil tozu (F_1) öncelikle nötr çözme (yıkama) işleminden geçirilmiştir. Böylece yıkama işlemiyle pil tozu içerisinde bulunan Na ve K gibi katyonlar, asidik çözme işlemlerinden önce pil tozu içerisinden uzaklaştırılmaktadır. Bu aşamada, çözme sıcaklığı $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, sıvı/katı oranı ise 10 olarak belirlenmiştir. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra süspansiyon filtre edilerek filtrat (F_3) ve ıslak kek (F_4) olarak ayrılır.

Yıkanmış pil tozu (F_4), bir sonraki aşamada kademeli seçici asidik çözme işlemine tabi tutulmaktadır. Asidik çözme işlemi öncesinde F_4 akımı, F_5 ve F_6 olmak üzere iki akıma ayrılmaktadır. F_6 akımını oluşturan yıkanmış pil tozu seçici asidik çözme işlemine tabi tutulurken, F_5 akımını oluşturan yıkanmış pil tozu ise sonraki aşamada demir çöktürme işlemi için kullanılmaktadır.

Seçici asidik çözme işlemin ilk kademesinde pH 2, sıcaklık 60 °C ve sıvı/katı oranı 10 şartlarında çözme yapılmaktadır. Bu aşamada, asit ihtiyacı için sisteme H_2SO_4 beslenmektedir. Su ihtiyacı ise prosesin farklı yıkama kademelerinde kullanılan suyun geri dönüşlerinden (F_{14} , F_{35} ve F_{37}) karşılanmaktadır. Böylece, $ZnSO_4$ ve $MnSO_4$ içerikli çözeltiler sistem içerisinde geri döndürülmektedir.

Bir sonraki aşama olan demir gideriminde ise süspansiyon içerisine yıkanmış pil tozu (F_5) eklenmektedir. Böylece, çözelti içerisindeki fazlalık asit azalmakta ve çözeltinin pH değeri yükselmektedir. Bu durum ise demirin çökmesiyle sonuçlanmaktadır. Demir, çözünmemiş pil tozu akımı (F_{13}) ile sistemi terk etmektedir. Sistemi terk eden pil tozu içerisinde sırasıyla % 38,9 Mn, % 3,5 Fe, % 0,33 Zn ve ppm seviyesinde Cd, Co, Cu ve Ni bulunmaktadır.

Çözme aşamasından ayrılan süspansiyon (F_9), filtrasyon işlemine gönderilmektedir. Filtrasyon işlemi yardımıyla ayrılan mangan metali bakımından zengin kek (F_{11}), yıkanıp tekrar susuzlaştırılmaktadır. Susuzlaştırma işleminden çıkan filtrat (F_{14}), asidik çözme kademesine geri gönderilmektedir.

Filtrasyon kademesini terk eden ana çözelti (F_{10}), 80 °C’de sementasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu aşamada çözelti içerisine, deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen oranlarda Zn tozu, Sb_2O_3 ve $CuSO_4.5H_2O$ (F_{15}) eklenmektedir. Sementasyon işlemi sonucu açığa çıkan ağır metalce zengin kek (F_{17}), filtre edilerek uzaklaştırılmaktadır. Sistemden uzaklaştırılan kekin içerisinde %93,94 Zn, % 3,25 Ni, % 1,95 Sb, % 0,46 Cu, % 0,34 Co ve % 0,05 Cd bulunmaktadır.

Cd, Ni, Cu ve Co safsızlıkları giderilmiş çözelti (F_{16}), 40 °C’de evaporatif kristalizasyon ünitesine gönderilmektedir. Bu aşamada, sistemden su buharlaştırılarak uzaklaştırılmakta, böylece çözeltideki mangan içeriği $MnSO_4.H_2O$ formunda kristallendirilmektedir. Sistemden ayrılan su buharı (F_{18}) ise kondenser yardımıyla yoğunlaştırılmaktadır. Sistemi terk eden süspansiyon (F_{20}), santrifüj-1 yardımıyla filtre edilerek filtrat (F_{21}) ve ıslak kek (F_{22}) olarak iki akıma ayrılmaktadır. Islak kek,

sepetli santrifüj içerisinde yıkanıp tekrar filtre edilmektedir. Bu aşamada, sepetli santrifüjü terk eden filtrat (F₂₄) evaporatif kristalizasyon ünitesine geri beslenmektedir. Yıkanmış MnSO₄.H₂O kristalleri (F₂₅) daha sonra kurutulmaktadır. Kurutma aşamasında ortaya çıkan ince toz kristaller (F₂₇) siklon yardımıyla tutulmaktadır. Siklonda tutulamayan daha ince taneli kristaller (F₃₀) ise sıyırıcı vasıtasıyla su fazına alınarak vakum bant filtreye geri beslenmektedir.

Santrifüj-1'i terk eden çözelti (F₂₁), 40 °C'de soğutmalı kristalizasyon ünitesine gönderilmektedir. Bu aşamada, çözeltinin soğutulması sırasında ZnSO₄.7H₂O kristalleri elde edilmektedir. Elde edilen süspansiyon (F₃₃), santrifüj filtreden geçirilmekte, santrifüj filtreden çıkan filtrat (F₃₅) ise asit çözme aşamasına geri gönderilmektedir. Islak kek (F₃₄) ise santrifüj içerisinde yıkanıp tekrar filtre edilmektedir. Santrifüjü terk eden filtrat (F₃₇) tekrar kullanılmak için çözme ünitesine beslenmektedir. Yıkanmış ZnSO₄.7H₂O kristalleri (F₃₈) kurutulurken oluşan ince kristaller (F₃₉) siklon yardımıyla tutulmaktadır. Siklonda tutulamayan daha ince taneli kristaller (F₄₃) ise sıyırıcı vasıtasıyla su fazına alınarak vakum bant filtreye geri beslenmektedir.

Çizelge 4.12 : Proses akım değerleri.

Akım Kodu	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅	F ₆	F ₇	F ₈	F ₉
Debi (kg/saat)	345,0	3.449,7	3.449,7	345,0	3,4	341,5	182,9	3.008,0	3.011,5
Akım Kodu	F ₁₀	F ₁₁	F ₁₂	F ₁₃	F ₁₄	F ₁₅	F ₁₆	F ₁₇	F ₁₈
Debi (kg/saat)	2.846,7	164,8	459,0	164,8	459,0	6,6	2.848,2	5,1	860,7
Akım Kodu	F ₁₉	F ₂₀	F ₂₁	F ₂₂	F ₂₃	F ₂₄	F ₂₅	F ₂₆	F ₂₇
Debi (kg/saat)	860,7	2.440,1	771,3	309,1	453,6	114,4	103,2	11,2	5,2
Akım Kodu	F ₂₈	F ₂₉	F ₃₀	F ₃₁	F ₃₂	F ₃₃	F ₃₄	F ₃₅	F ₃₆
Debi (kg/saat)	108,4	6,0	252,0	259,0	2.131,1	771,3	1.359,7	664,9	359,8
Akım Kodu	F ₃₇	F ₃₈	F ₃₉	F ₄₀	F ₄₁	F ₄₂	F ₄₃	F ₄₄	
Debi (kg/saat)	28,9	330,9	16,5	347,4	12,4	240,9	253,3	2.483,6	

Yukarıda bahsedilen proses basamakları için toplam akım ve bileşen akım değerleri göz önünde bulundurularak kütle denklilikleri oluşturulmuştur. Bu doğrultuda hesaplanan akım değerleri Çizelge 4.12'de verilmektedir. Şekil A.1'de ise kimyasal işlemler ünitesinin P&ID diyagramı verilmiştir.

4.6 Ekonomik Analiz

4000 ton/yıl kapasiteli atık çinko-karbon ve alkalın pil geri kazanım tesisinin yıllık gelir-gider kalemleri Çizelge 4.13'te verilmiştir. Tesiste fiziksel işlemler sonucunda çinko ve demir hurda elde edilmektedir. Bu yan ürünlerle birlikte, kimyasal işlemler sonucunda atık pil tozundan çinko sülfat heptahidrat ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) ve mangan sülfat monohidrat ($MnSO_4 \cdot H_2O$) tuzları geri kazanılmaktadır. Çözme işleminde çözünmeyen kek, zengin mangan ile karbon içeriği ve düşük çinko içeriğine sebebiyle demir-çelik veya seramik endüstrisinde değerlendirilebilmektedir. Bu bilgiler ışığında tesisin yıllık işletme gelirleri toplamı 3.522.529 \$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.13 : Atık pil geri kazanım tesisinin yıllık gelir ve gider kalemleri.

İşletme gelirleri		Kapasite, ton/yıl	Fiyat	Fiyat birimi	Tutar (\$)
Ürünler	Hurda çinko	176,0	2.000	\$/ton	352.000
	Hurda demir	740,0	280	\$/ton	207.200
	ZnSO ₄ .7H ₂ O	2.751,5	750	\$/ton	2.063.606
	MnSO ₄ .H ₂ O	858,6	850	\$/ton	729.817
	Mangan dioksit keki	1.213,6	140	\$/ton	169.905
Gelirler toplamı:					3.522.529
Hammadde giderleri		Kapasite, ton/yıl	Fiyat	Birim	Tutar (\$)
Hammadde	H ₂ SO ₄ (%96)	1.448,3	55	\$/ton	79.657
	Sb ₂ O ₃	0,8	7.000	\$/ton	5.544
	CuSO ₄ .5H ₂ O	2,4	2.800	\$/ton	6.653
	Zn tozu	47,9	2.750	\$/ton	131.771
Toplam:					223.625
Yardımcı maddeler giderleri		Kapasite, ton/yıl	Fiyat	Birim	Tutar (\$)
Yardımcı maddeler	Şebeke suyu	27.322,0	1,69	\$/ton	46.178
	Elektrik tüketimi	891.422,4	0,09	\$/kWh	81.609
	Demineralize su	730,2	2,11	\$/ton	1.543
	Doğal gaz	1.106.232,7	0,27	\$/m3	303.824
Toplam:					433.154
İşçilik giderleri		Adet	Ücret	Birim	Tutar (\$)
İşçilik	Müdür	1	25.352	\$/yıl	25.352
	Mühendis	1	13.521	\$/yıl	13.521
	Vasıflı işçi	3	8.451	\$/yıl	25.352
	İşçi	18	6.761	\$/yıl	121.690
Toplam:					185.915
Giderler toplamı:					842.694

Tesisin hammadde giderlerinin başında sementasyon işleminde kullanılan Zn tozu ve asidik çözme işleminde kullanılan H_2SO_4 gelmektedir. Bununlarla birlikte yine sementasyon işleminde kullanılan Sb_2O_3 ve $CuSO_4.5H_2O$ diğer hammadde kalemleridir. Tesisin yıllık toplam hammadde giderleri 223.625 \$'dır.

Tesisin yardımcı hammadde giderlerinin başında 303.824 \$ ile doğal gaz sarfıyatı gelmektedir. Doğalgazı sırasıyla elektrik tüketimi, şebeke suyu ve demineralize su kullanımı takip etmektedir. Tesisin yıllık toplam yardımcı hammadde giderleri 433.154 \$ mertebesindedir.

Tesiste 1 müdür, 1 mühendis, 3 vasıflı ve 18 vasıfsız işçi çalıştırılması düşünülmektedir. Bu plana göre yıllık işçilik maliyeti 185.915 \$ olmaktadır.

Tesisin makine donanım bedelleri hesaplanırken fiziksel ve kimyasal üniteler ayrı ayrı hesaplanmıştır. Atık çinko-karbon ve alkalin pillerin diğer pil gruplarından ayrılıp kimyasal işleme hazır hale gelmesi fiziksel işlemler ünitesinde gerçekleşmektedir. Bu üniteyi oluşturan ekipmanlar ve birim maliyetleri Çizelge 4.14'te verilmiştir. Fiziksel işlemler ünitesinin toplam ekipman bedeli 116.300 \$ olarak öngörülmektedir.

Çizelge 4.14 : Fiziksel işlemler ünitesi ekipman listesi.

Ekipman adı	Ekipman kodu	Adet	Fiyat (\$/adet)
Depolama bunkeri	BN-101	1	700
Ayıklama bandı	TB-101	1	2.500
Besleme bandı	TB-102	1	3.500
Kırıcı	KR-101	1	30.000
Taşıyıcı bant	TB-103	1	3.500
Elek	EL-101	1	8.000
Taşıyıcı bant	TB-104	1	2.500
Bant üstü manyetik ayırıcı	MG-101	1	13.000
Taşıyıcı helezon	H-101	1	1.200
Havalı ayırıcı	HA-101	1	11.000
Taşıyıcı helezon	H-102	1	1.200
Tambur tipi manyetik ayırıcı	MG-101	1	13.000
Taşıyıcı helezon	H-103	1	1.200
Öğütücü	KR-102	1	18.000
Filtre sistemi (Jet-pulse)	FL-101	1	7.000
Toplam			116.300

Çizelge 4.15 : Kimyasal işlemler ünitesi ekipman listesi.

Ekipman adı	Ekipman kodu	Adet	Fiyat (\$/adet)
Atık su basınçlı filtresi	BF-101	1	750
Asit çözme basınçlı filtresi	BF-102	1	750
Asit çözme basınçlı filtresi	BF-103	1	750
Pil besleme helezonu	H-101	1	600
Yıkama tankı	HT-101	1	6.500
Çözme tankı	HT-102	1	55.000
Sementasyon tankı	HT-103	1	43.000
Depolama tankı-1	HT-104	1	25.000
Depolama tankı-2	HT-105	1	43.000
Evaporatif kristalizatör	CR-101	1	410.000
Soğutmalı kristalizatör	CR-102	1	370.000
Pompa-1	P-101	1	345
Pompa-2	P-102	1	345
Pompa-3	P-103	1	1.055
Pompa-4	P-104	1	150
Pompa-5	P-105	1	555
Pompa-6	P-106	1	945
Pompa-7	P-107	1	150
Pompa-12	P-112	1	165
Pompa-13	P-113	1	165
Pompa-14	P-114	1	350
Pompa-19	P-119	1	165
Pompa-20	P-120	1	165
Atık pil tozu silosu	S-101	1	1.700
Sepetli santrifüj-2	SN-101	1	50.000
Sepetli santrifüj-3	SN-102	1	50.000
Sepetli santrifüj-4	SN-103	1	50.000
Sepetli santrifüj-5	SN-104	1	50.000
Sepetli santrifüj-6	SN-105	1	50.000
Sepetli santrifüj-7	SN-106	1	50.000
Temiz su stok tankı	ST-101	1	1.700
Atık su tankı-1	ST-102	1	1.700
Atık su tankı-2	ST-103	1	1.700
Asit tankı	ST-104	1	1.700
Depolama tankı-3	T-101	1	25.000
Kurutucu-1	K-101	1	34.000
Kurutucu-2	K-102	1	34.000
Toplam			1.361.405

Fiziksel işlemler sonucunda elde edilen pil tozunun işlendiği ve nihai ürünlere dönüştürüldüğü kimyasal işlemler ünitesini oluşturan ekipmanlar ve birim maliyetleri

ise Çizelge 4.15'te verilmiştir. Kristalizörler (CR-101 ve CR-102) için teklif alınırken yardımcı ekipman (pompalar, vakum jet ejektör sistemi, konsender vb) ve ölçü kontrol elemanları dahil olarak fiyat alınmıştır. Bu sebeple, kristalizörlere ait yardımcı ekipmanların birim fiyatları çizelgede yer almamaktadır. Bu kabul kimyasal işlemler ünitesinin toplam ekipman bedeli 1.361.405 \$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.14 ve Çizelge 4.15 yardımıyla tesisin toplam makine donanım bedeli (MDB) 1.477.705 \$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.16 : Toplam makine donanım maliyeti.

Doğrudan gider kalemi	Oran (%)		Tutar (\$)
<i>Makina donanım bedeli (MDB)</i>	<i>MDB</i>	<i>100%</i>	<i>1.477.705</i>
<i>Nakliye ve sigorta</i>	<i>0,03xMDB</i>	<i>3%</i>	<i>44.331</i>
<i>Gümrük</i>	<i>0xMDB</i>	<i>0%</i>	<i>0</i>
<i>Yedek parça</i>	<i>0,05xMDB</i>	<i>5%</i>	<i>73.885</i>
<i>Montaj dönemi enflasyonu</i>	<i>0,07xMDB</i>	<i>7%</i>	<i>103.439</i>
Toplam makine donanım maliyeti	TMDM		1.699.361

Çizelge 4.17 : Doğrudan giderler toplamı.

Doğrudan gider kalemi	Oran (%)		Tutar (\$)
<i>Toplam makine donanım maliyeti</i>	<i>TMDM</i>	<i>-</i>	<i>1.699.361</i>
<i>Montaj</i>	<i>0,3xTMDM</i>	<i>30%</i>	<i>509.808</i>
<i>Ölçü ve kontrol aletleri</i>	<i>0,2xTMDM</i>	<i>20%</i>	<i>339.872</i>
<i>Boru donanımı</i>	<i>0,2xTMDM</i>	<i>20%</i>	<i>339.872</i>
<i>Elektrik donanım ve malzemeleri</i>	<i>0,15xTMDM</i>	<i>15%</i>	<i>254.904</i>
Makina donanım ve aksesuarları toplamı:			3.143.817
<i>İşletme binaları</i>	<i>0,1xTMDM</i>	<i>10%</i>	<i>169.936</i>
<i>İdare binaları</i>	<i>0,05xTMDM</i>	<i>5%</i>	<i>84.968</i>
<i>Atölye</i>	<i>0,02xTMDM</i>	<i>2%</i>	<i>33.987</i>
<i>Bina altyapıları</i>	<i>0,03xTMDM</i>	<i>3%</i>	<i>50.981</i>
Proses ve yardımcı işletme binaları (PYİB) toplamı:			339.872
<i>Yardımcı donanım</i>	<i>YD</i>	<i>-</i>	<i>30.000</i>
<i>Nakliye ve Sigorta</i>	<i>0,03xYD</i>	<i>3%</i>	<i>900</i>
Yardımcı işletmeler toplamı (YİT):			95.790
<i>Arazi bedeli</i>	<i>0,1xTMDM</i>	<i>10%</i>	<i>156.562</i>
<i>Arazi düzenleme giderleri</i>	<i>0,02xTMDM</i>	<i>2%</i>	<i>31.312</i>
Arazi ve arazi düzenleme giderleri:			117.175
Doğrudan giderler toplamı			3.428.286

Toplam makine donanım maliyetinin hesaplanması için makine donanım bedelinin üzerine Çizelge 4.16'da verilen oranlarda nakliye, sigorta, gümrük, yedek parça ve

montaj dönemi enflasyon oranının eklenmesi gerekmektedir. Montaj dönemi 6 ay olarak kabul edilmiştir. Böylece, toplam makine donanım maliyeti \$ 1.699.361 olarak bulunmuştur.

Doğrudan giderler toplamının (DGT) belirlenebilmesi için tüm doğrudan gider kalemleri, toplam makine donanım maliyetine (TMDM) Çizelge 4.17’de verilen oranlarla çarpılarak hesaplanmıştır. Bu bilgiler ışığında projenin doğrudan giderler toplamı 3.428.286 \$ olarak öngörülmektedir.

Dolaylı giderler içerisinde yer alan mühendislik ve gözetim, kurulum harcamaları ve müteahhitlik, beklenmeyen giderler ve işletmeye alma giderleri gibi kalemler doğrudan giderler toplamı temel alınarak hesaplanmıştır. İşletmeye alma dönemi 6 ay olarak kabul edilmiş olup bu dönemde kapasite kullanım oranı (KKO) %50 alınmıştır. İşletmeye alma dönemi gelirleri hesaplanırken tesisin aylık işletme geliri (AŞGL), 6 ay ve kapasite kullanım oranı ile çarpılmıştır. İşletmeye alma dönemi giderleri hesaplanırken ise tesisin işçilik giderleri (İG) hariç aylık işletme gideri (AŞGD), 6 ay ve kapasite kullanım oranı ile çarpılmıştır. İşçilik gideri ise KKO ile oranlanmamıştır.

Çizelge 4.18’de dolaylı giderler kalemleri ve hesaplamalarda kullanılan oranlar verilmiştir. Bu oranlar yardımıyla hesaplanmış dolaylı giderler toplamı (DLGT) 1.090.663 \$’dır. 6 aylık işletmeye alma döneminde elde edilen gelirler, aynı dönem içerisindeki giderlerden fazla olduğu için işletmeye alma giderleri negatif çıkmıştır.

Çizelge 4.18 : Dolaylı giderler toplamı.

Dolaylı gider kalemi	Oran (%)	Tutar (\$)
<i>Mühendislik ve gözetim</i>	$0,3 \times DGT$	30%
<i>Kurulum harcamaları ve müteahhitlik</i>	$0,1 \times DGT$	10%
<i>Beklenmeyen giderler</i>	$0,1 \times DGT$	10%
<i>İşletmeye alma giderleri</i>		-623.480
<i>İşletmeye alma dönemi gelirleri</i>	$(6 \text{ ay}) \times (AŞGL) \times (KKO)$	880.632
<i>İşletmeye alma dönemi giderleri</i>	$(6 \text{ ay}) \times [(AŞGD) \times (KKO) + İG]$	257.152
Dolaylı giderler toplamı:		1.090.663

Toplam yatırım tutarı hesaplanırken, işletme sermayesi kalemleri olan hammadde, ürün stoku ve işçilik 1 aylık olarak hesaplanmıştır. Bu kabul ile sabit yatırım tutarı (SYT) 4.518.950 \$, toplam yatırım tutarı (TYT) ise 4.846.622 \$ olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.19’da tesisin üretim maliyet kalemleri yer almaktadır. Doğrudan üretim maliyet kalemlerinden hammadde, yardımcı maddeler (elektrik, su, doğalgaz vb.) ve

işçilik tasarım sonucu bulunmuştur. Diğer üretim maliyet kalemleri ise Çizelge 4.19’da verilen oranlar kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuç olarak tesisin yıllık toplam üretim maliyeti 1.695.249 \$ olarak bulunmuştur.

Çizelge 4.19 : Toplam üretim maliyeti.

Üretim maliyeti	Çarpan	Tutar (\$)
<i>Doğrudan üretim maliyeti (DÜM)</i>		1.081.287
<i>Hammadde</i>		223.625
<i>Yardımcı maddeler</i>		433.154
<i>İşçilik (İŞ)</i>		185.915
<i>Bakım onarım (BO)</i>	$0,1x(TMDM+YİT)+0,03xPYİBT$	183.222
<i>Yedek parça</i>	$0,15xBO$	15% 27.483
<i>Laboratuvar giderleri</i>	$0,15xİŞ$	15% 27.887
<i>Sabit giderler (SG)</i>		415.614
<i>Amortisman</i>		302.640
<i>Makine donanım (MD)</i>	$0,10xMD$	10% 147.771
<i>Yardımcı donanım (YD)</i>	$0,10xYD$	10% 3.000
<i>Montaj (M)</i>	$0,10xM$	10% 50.981
<i>Ölçü ve kontrol aletleri (ÖKA)</i>	$0,10xÖKA$	10% 33.987
<i>Boru donanımı (BD)</i>	$0,10xBD$	10% 33.987
<i>Elektrik donanım ve malzemeleri (EDM)</i>	$0,10xEDM$	10% 25.490
<i>Bina (BN)</i>	$0,02xBN$	2% 7.424
<i>Vergi</i>	$0,02x(Sbt. Yatırım)$	2% 90.379
<i>Sigorta</i>	$0,005x(Sbt. Yatırım)$	0,5% 22.595
<i>Genel giderler (GG)</i>	$0,10x(DÜM+SG)$	10% 149.690
<i>Genel harcamalar (GH)</i>		48.658
<i>İdari giderler</i>	$0,015xDÜM$	1,5% 16.219
<i>Pazarlama ve satış giderleri</i>	$0,02xDÜM$	2% 21.626
<i>Araştırma ve geliştirme giderleri</i>	$0,01xDÜM$	1% 10.813
Toplam üretim maliyeti:		1.695.249

Tüm bu bilgiler ışığında projenin geri ödeme süresi hesaplanmış olup kara geçiş noktası ve geri ödeme süreleri Çizelge 4.20’de yer almaktadır. Yapılan hesaplamalar ışığında tesisin geri ödeme süresinin 2,80 yıl olduğu görülmüştür.

Yapılan laboratuvar çalışmaları ışığında önerilen hidrometalurjik atık pil geri kazanım tesisinin, 3 seneden daha az süre içerisinde yatırım maliyetini karşılayacağı ve sonrasında yatırılan her 100 \$ için yıllık 25,1 \$ kazandıracığı görülmüştür. Bununla birlikte 31 Aralık 2019 tarihinde yürürlüğe giren “Geri Kazanım Katılım Payına İlişkin

Yönetmelik” kapsamında geri dönüştürülen birim atık başına geri kazanım firmalarına geri kazanım payı ödenmesi kararlaştırılmıştır. Ödenecek geri kazanım payı ile beraber tesisin karlılığı artacaktır.

Çizelge 4.20 : Proje genel değerlendirme.

Tesis değerlendirme	Değer
<i>Brüt kazanç (\$)</i>	1.827.280
<i>Brüt gelir (\$)</i>	3.522.529
<i>Toplam üretim maliyeti (\$)</i>	1.695.249
<i>Net kazanç (\$)</i>	1.425.278
<i>Brüt kazanç (\$)</i>	1.827.280
<i>Brüt kazanç gideri (%22 vergi) (\$)</i>	402.002
<i>Kara geçiş noktası (%)</i>	25,1%
<i>Doğrudan üretim giderleri (\$)</i>	1.081.287
<i>Sabit giderler, genel giderleri, genel harcamalar (\$)</i>	613.962
<i>Yıllık gelir (\$)</i>	3.522.529
<i>Geri ödeme süresi (Yıl)</i>	2,80
<i>Toplam yatırım tutarı (\$)</i>	4.846.622
<i>Yıllık net kazanç (\$)</i>	1.425.278
<i>Yıllık amortisman tutarı (\$)</i>	302.640

Literatürde alkalın ve çinko-karbon pillerin geri kazanımı için çeşitli çalışmalar yapılmış ise de bunlardan bazıları prosesin ekonomik analizi hakkında çalışma yapmıştır. Bu çalışmaların çoğunda endüstriyel yaklaşımlardan uzak kabuller ile proses önerilmiştir.

Birçok araştırmacı, çalışmalarında kullanacağı pil tozunu laboratuvar şartlarında hazırladığı için demir safsızlığını göz ardı etmiştir [12, 13, 15, 17, 19]. Halbuki endüstriyel boyutlarda yapılan kırma işlemlerinde pilin demir içeren elemanları, manyetik ayırma işlemiyle dahi ayrılamayacak şekilde pil tozu içerisine dahil olacaktır. Demir içeriğinin göz ardı edilmesi her ne kadar prosesin sadeleşmesine olanak sağlasa da gerçek durum ile örtüşmemektedir.

Bazı çalışmalarda ise pil tozu içerisinde bulunan demir, asit ortamında çözüldükten sonra NaOH veya KOH ile çöktürülmektedir. Ferella ve diğ. yaptıkları çalışmada çözelti içerisindeki demiri %5 KOH çözeltisi yardımıyla pH 4.8’de çöktürmektedir [14]. Daha sonraki aşamada ise oluşan K_2SO_4 ’ı kristalize ederek potasyum kirliliğini çözeltiden uzaklaştırdıklarını iddia etmişlerdir. Çalışmada K_2SO_4 ’ın, K_2SO_4 - $ZnSO_4$ - $MnSO_4$ - H_2O sisteminde nasıl kristallendirildiğine dair bir bilgi bulunmamaktadır.

Aynı çalışmada yapılan ekonomik analizde, atık pil geri kazanım bedeli (vergisi) olarak 0,5 €/kg temel alınarak 6000 ton/yıl kapasiteli bir tesis nerilmiştir. nerilen tesisin yıllık net kazancı 1.679.000 €, geri ödeme süresi ise 3 yıl olarak bulunmuştur. Tesisin yıllık 3.000.000 € geri kazanım vergi geliri hesaba katılmadığında tesisin ekonomik olmadığı ortadadır.

Tez alışması kapsamında önerilen tesisin geri kazanım bedeli (vergisi) olmaksızın dahi ekonomik olduğu görülmektedir. Yeni yürürlüğe giren geri kazanım katılım payına ilişkin yönetmelik ile tesisin gelirinin daha da artacağı dşnlmektedir.





5. SONUÇLAR

Günümüzde taşınabilir enerji depolama sistemlerinin kullanımı, beraberinde ciddi bir atık pil problemini ortaya çıkarmaktadır. Çevresel ve ekonomik kaygılar neticesinde bu atıkların geri kazanımı önem kazanmaktadır. Bu doğrultuda, tez çalışması kapsamında bahsedilen piller içerisinde önemli bir kullanım oranına sahip olan çinko-karbon ve alkalin pillerin etkin bir şekilde geri dönüştürülmesine yönelik hidrometalurjik bir proses geliştirilmiştir.

Gerçekleştirilen literatür incelemesi sonucunda hidrometalurjik proseslerin, özellikle çevresel açıdan pirometalurjik proseslere kıyasla daha avantajlı olduğu tespit edilmiştir. Göreceli olarak daha düşük partikül salınımı, düşük emisyon, düşük işletme sıcaklığı ve yüksek geri kazanım oranı, hidrometalurjik proseslerin sunduğu bazı avantajlar arasında sayılabilir. Pirometalurjik işlem sırasında pil tozu içerisinde yer alan karbonun yakılması geri kazanım oranını düşürmektedir. Günümüzde toplam geri kazanım miktarının artırılmasına yönelik olan talep, hidrometalurjik prosesleri daha cazip hale gelmektedir.

Gerçekleştirilen deneysel çalışma sonucunda elde edilen veriler yardımıyla, atık çinko-karbon ve alkalin pil karışımı içerisindeki metallerin geri kazanımı için bir proses önerilmiştir. Bu doğrultuda, tez çalışması kapsamında hidrometalurjik temelli atık pil geri kazanım prosesin oluşturulmasına yönelik bir deneysel çalışma planı oluşturulmuştur. Bu kapsamda, fiziksel-kimyasal karakterizasyon, mekanik işlemler, kimyasal işlemler ve proses kurulumu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında, 54 adet farklı marka ve boyutta atık çinko-karbon ve alkalin pilin fiziksel ve kimyasal karakterizasyonları yapılmıştır. Pilin temel elemanlarından olan anot ve katot elektrot malzemeleri, her iki pil içerisinde benzer oranlarda bulunmalarına rağmen, alkalin pillerde pil içerisindeki anot ve katot elektrot miktarlarının, çinko-karbon pillere kıyasla daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Aynı pil grubunun içerisindeki safsızlıklar da incelenmiş, böylece tespit edilen safsızlıkların çözelti fazına alınmaması veya giderilmesi üzerine deneyler planlanmıştır.

Çinko-karbon pillerin anot elektrotunda bulunabilecek maksimum safsızlık miktarları As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni ve Pb metalleri için sırasıyla 350 ppm, 620 ppm, 150 ppm, 20 ppm, 90 ppm, 110 ppm ve 8600 ppm seviyelerinde tespit edilmiştir. Aynı pil türünün katot elektrotunda ise 60 ppm As, 40 ppm Cd, 260 ppm Co, 30 ppm Cr, 120 ppm Cu, 270 ppm Ni ve 430 ppm Pb düzeyinde metal safsızlıkları bulunabilmektedir. Alkalın pillerin anot elektrotunda bulunabilecek maksimum safsızlık miktarları As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni ve Pb metalleri için sırasıyla 170 ppm, 570 ppm, 10 ppm, 10 ppm, 760 ppm, 30 ppm ve 5900 ppm civarında ölçülmüştür. Alkalın pillerin katot elektrotunda ise As, Cd, Co, Cr, Cu ve Ni için sırasıyla 120 ppm, 40 ppm, 40 ppm, 6 ppm, 120 ppm ve 480 ppm dolaylarında safsızlık tespit edilmiştir. Bu safsızlıklar içerisinde Pb yüksek miktarı ile göze çarpmakta, ancak deneysel çalışmalarda çözücü olarak sülfürik asit tercih edildiği için, bu safsızlık çözelti içerisine alınmayarak sistemden uzaklaştırılmış olacaktır. Diğer safsızlıkların giderimi için ise sementasyon işlemi uygulanmıştır.

İkinci aşamada, atık çinko-karbon ve alkalın piller mekanik işlemlere tabi tutulmuştur. Mekanik işlemlerde, gerçek durumu temsil eden bir atık pil karışımı elde edebilmek amacıyla endüstriyel ekipmanlar kullanılmıştır. İlk başta çinko-karbon ve alkalın piller, bant üzerinde diğer tüm farklı pillerden (Ni-Cd, Ni-MH, Li iyon vb.) elle ayıklanmıştır. Ayıklanan atık çinko-karbon/alkalın pil karışımı, endüstriyel tip kırıcıda kırılmıştır. Böylece, çinko-karbon/alkalın pil oranı ve metal safsızlık seviyeleri gibi parametrelerin gerçek durumu daha iyi temsil etmesi hedeflenmiştir. Kırılan atık pillerin ağırlıkça %71,9'u eleme, manyetik ayırma, havalı ayırma ve öğütme gibi bir seri işlem sonucunda pil tozuna dönüşmektedir. Bu mekanik işlemler sırasında %4,4 çinko plaka, %12,4 demir parçalar, %6,1 demir tozu ve %5,2 oranında kâğıt-plastik yan ürün olarak elde edilmektedir. Mekanik işlemler sonucunda elde edilen pil tozu ise %26,20 Mn, %21,93 Zn, %2,60 K, %1,93 Fe, %0,55 Ni, %0,37 Ca, %0,24 Cu, %0,16 Na, %0,05 Cd, %0,04 Co, %0,03 Pb ve %14,30 karbondan oluşmaktadır.

Mekanik işlemi takiben elde edilen pil tozu, çözme ve saflaştırma gibi bir dizi fiziksel ve kimyasal işleme tabi tutulmaktadır. Bu işlemlerden ilki olan nötral çözmede; farklı sıvı/katı oranı (3, 5 ve 7) ve pH değerlerinde (pH 7, pH 8 ve pH 9) pil tozu içerisindeki alkali metallerin ayrılması hedeflenmiştir. Çalışma sonunda pH düşüşünün potasyum giderimini etkilemediği, çözelti fazına çinko geçişini ise arttığı tespit edilmiştir. Bu sebeple yıkama işleminin bazik ortamda (pH>8) gerçekleştirilmesinin gerektiği tespit edilmiştir. Öte yandan sıvı/katı oranının potasyumun giderim yüzdesi üzerinde

etkisinin olmadığı görülmüştür. Yapılan nötral çözme çalışmaları sonucunda, potasyum giderim yüzdesi açısından en uygun parametrelerin; sıvı/katı oranı 10, sıcaklık 25 °C, kademe sayısı 3 şeklinde olduğu tespit edilmiştir. Bu yıkama işlemi sonucunda pil tozu içerişindeki potasyumun %99,2'si çözelti fazına alınırken, çözelti içerisindeki Zn, Mn ve Fe miktarları ise 1 ppm'in altında kalmaktadır.

Nötral çözmeyi takip eden asidik/bazik çözme aşamasındaki motivasyon, pil tozu içerisinde bulunan temel metaller olan çinko ve/veya manganın çözelti içerisine alınırken diğer safsızlıkların katı fazda bırakılmasıdır. Bu amaçla ilk olarak, potansiyel-pH diyagramından hareketle sadece çinko metalinin çözünmesi için bazik ortamda çözme işlemi yapılmıştır. Bazik çözme öncesinde, farklı sıcaklık ve NaOH derişimlerinde çinko metalinin NaOH çözeltisi içerisindeki çözünürlüğü belirlenmiştir. Çözünürlük tespit çalışmasının ardından farklı sıcaklık (40 °C ve 80 °C), NaOH konsantrasyonu (ağırlıkça %20, 25 ve 30) ve sıvı/katı oranlarında (5 ve 10) bazik çözme deneyleri yapılmıştır. Bazik çözme deneyi sonucunda, çinkonun ortalama %65'inin çözüldüğü, mangan ve demirin çözünürlüğünün ise ihmal edilebilir düzeyde (<10 ppm) olduğu görülmüştür. Çinkonun tamamen çözünmemesinin nedeni, atık pil tozu içerisinde bulunan hetarolit mineralinden ($ZnMn_2O_4$) kaynaklandığı tespit edilmiştir. Bazik çözme ile Zn geri kazanımının istenilen seviyeye ulaşmaması nedeniyle, çalışmanın sonraki aşamalarında asidik seçici çözme denemeleri yapılmıştır.

Asidik çözme çalışmalarının ilk bölümünde, stokiyometrik asidik çözme deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler farklı sıcaklıklar (50 ve 80 °C), sıvı/katı oranları (5, 7 ve 10) ve stokiyometrik asit miktarlarında (%100, %150 ve %200) gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonucunda, Zn geri kazanım oranının %96,9 ile %99,6 arasında değiştiği ve farklı sıcaklık, katı/sıvı oranı ve asit konsantrasyonunun, çinko geri kazanımı üzerinde çok ciddi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Çinko geri kazanım oranının bu kadar yüksek olması, asidik ortamda çinkonun (Zn, ZnO, $ZnMn_2O_4$ vb.) çözünebilir formlarda bulunmasından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte mangan geri kazanım oranının %36,6 ile %61,2 arasında değiştiği ve yüksek sıcaklık, düşük sıvı/katı oranı ve yüksek asit stokiyometrisi altında en yüksek mangan geri kazanımının elde edildiği görülmektedir. Manganın geri kazanım oranlarının çinkoya kıyasla düşük olmasının sebebi, pil tozu içerisinde asidik ortamda zor çözünen mangan dioksit (MnO_2) varlığından kaynaklanmaktadır. Atık pil içerisindeki safsızlıkların durumu

incelendiğinde, demir ve kurşun haricindeki tüm safsızlıkların çözme çalışmalarında tamamen çözelti fazına geçtiği görülmüştür. Demir çözünme oranı ise deney parametrelerine göre farklılık göstermiş olup %31,4 ile %88,4 arasında değişmektedir. Asit miktarının azalması ile birlikte demirin çözünme oranının düştüğü, bununla birlikte çalışılan en düşük asit seviyesinde bile %31,4 gibi yüksek bir değerde seyrettiği görülmektedir. Bu doğrultuda bir sonraki aşamada, demirin çözeltiye geçmesini asgariye indirmek amacıyla kontrollü asidik çözme işlemi uygulanmıştır.

Demir ve diğer safsızlıkların çözelti fazına alınmadan çinko ve manganın çözme işleminin yapılabilmesi için farklı sıcaklık (40 ve 60 °C), pH değeri (1,5, 2, 2,5, 3 ve 3,5) ve sıvı/katı oranlarında (5 ve 10) pH kontrollü seçici asidik çözme çalışmaları yapılmıştır. Çalışma sonucunda; pH: 2, sıvı/katı oranı: 10 ve sıcaklık 60 °C parametreleri altında; çinko ve mangan geri kazanım oranları sırasıyla %99,24 ve %36,78 iken demir safsızlığı 87,4 ppm (çözünme oranı: %4,01) mertebelerindedir. Cd, Co, Cu ve Ni safsızlığı incelendiğinde ise çözeltinin stokiyometrik asidik çözme deneylerine kıyasla daha az safsızlık içerdiği belirlenmiştir.

Bir sonraki çalışmada, pH kontrollü seçici asidik çözme çalışmaları sonucunda elde edilen çözeltiye, farklı miktarlarda (0,5 g, 1 g ve 2 g) yıkanmış pil tozu eklenerek karıştırılmış ve bu süreç zarfında asit beslenmemiştir. Bu çalışma sonucunda çözelti içerisindeki demir safsızlığının 2 ppm'in altına düştüğü görülmüştür. Dolayısıyla, pil tozu içerisinde %2 mertebesinde bulunan demirin, seçici asidik çözme işlemi ile çözeltiye sadece eser miktarda geçmesi sağlanmıştır.

Sementasyon işlemine tabi tutulacak çözeltinin bileşimi hesaplanırken, asidik çözme işlemi sonucunda elde edilen çözelti içerisindeki safsızlık bileşiminin iki katı safsızlığa sahip olduğu kabulü yapılmıştır. Böylece, bu işlem sonucunda %50'nin üzerinde bir giderim hedeflenmiş, bu hedefin yakalanması halinde, gerçek durumda oluşacak safsızlığın proses döngüsü içerisinde birikmesinin engelleneceği öngörülmüştür.

Farklı sıcaklık değerleri altında gerçekleştirilen sementasyon çalışmalarında, farklı miktarda çinko tozu (1, 2 ve 3 g/L), Sb_2O_3 ve $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ eklenerek Cd, Co, Cu ve Ni safsızlıkları giderilmiştir. Bu çalışmada, özellikle Cd ve Cu giderimini etkileyen en önemli parametrenin eklenen çinko tozu miktarı olduğu görülmüştür. Çözelti içerisinde 1 g/L'lik çinko tozu eklenmesi, düşük sıcaklıkta (50 °C) dahi, kadmiyumun %85,2'sinin, bakırın ise %72,1'inin çözeltiden uzaklaştırılmasını sağlamıştır. Bu

değerler, yüksek sıcaklık ve 2 g/L çinko tozu eklenmesi sonrasında Cd ve Cu için sırasıyla %98,2 ve %89,2'ye ulaşmaktadır. Nikel giderimi için ise en etkin deneysel değişkenin çinko tozu miktarı ile beraber sıcaklık olduğu tespit edilmiştir. Sıcaklığın yükselmesi, Ni giderimi dramatik olarak artırmaktadır. Çalışma sonucunda, istenilen Co giderimi için aktivatör (Sb ve/veya Cu) ihtiyacı olduğu tespit edilmiştir. 80 °C sıcaklıkta, 3 g/L çinko tozu, %100 kobalt stokiyometrisi kadar Sb ve Cu eklemesi durumunda Cd, Co, Cu ve Ni giderimleri sırasıyla %97,9, %74,7, %84,0 ve %75,9 olarak elde edilmiştir. Böylece, her bir kademede sisteme giren safsızlıkların, giderim oranları %50'nin üzerinde olduğu için, proses döngüsü içerisinde birikmeyeceği anlaşılmaktadır.

Kristalizasyon prosesinin oluşturulması sırasında, daha önceki çalışmada 15 °C ve 40 °C sıcaklıkları için elde edilmiş olan $\text{MnSO}_4\text{-ZnSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ faz denge diyagramlarından faydalanılmıştır. Önerilen kristalizasyon prosesine göre sementasyon adımını terk eden ana çözelti, 40 °C'de evaporasyona tabi tutulmaktadır. Evaporatif kristalizasyon işleminde çözelti içerisindeki su buharlaştırılıp $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ tuzu elde edilmektedir. Ana çözelti, daha sonra 15 °C'de soğutmalı kristalizasyon işlemine tabi tutulmaktadır. Bu aşamada, $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzu elde edilmektedir.

Gerçekleştirilen tüm fiziksel ve kimyasal çalışmaların sonuçları ışığında; atık çinko-karbon ve alkalın pil karışımı için hidrometalurjik esaslı bir geri kazanım prosesi önerilmiştir. Önerilen prosesteki mekanik işlemler yardımıyla, atık pil karışımının ağırlıkça %28,1'i (%4,4 çinko plaka, %12,4 demir parçalar, %6,1 demir tozu ve %5,2 kâğıt-plastik) herhangi bir kimyasal işleme tabi tutulmadan yan ürün olarak geri kazanılmaktadır.

Kimyasal işlemler bölümünde ise öğütülmüş pil tozu; nötral çözme, seçici asidik çözme, demir çöktürme, sementasyon ve kristalizasyon gibi bir dizi işlemlerden geçirilerek $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{ZnSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ürünleri elde edilmektedir. Bunlarla birlikte pH kontrollü seçici asidik çözme aşamasını terk eden kek, düşük Zn içeriği ($\approx$ %0,33-0,35) zengin mangan ($\approx$ %36-39) ve karbon ($\approx$ %30-33) içeriği sebebiyle demir-çelik endüstrisinde kullanılabilir niteliktedir.

Literatürde, atık pil karışımı içerisindeki çinko ve manganın geri kazanılmasına yönelik herhangi bir kristalizasyon çalışması bulunmamaktadır. Öte yandan, literatür çalışmalarında kullanılan pil tozları içerisindeki demir safsızlığının ihmal edilerek,

geri kazanımına yönelik herhangi bir kimyasal prosesin önerilmediği görülmüştür. Bu doğrultuda, tez çalışması kapsamında, demir safsızlığı ihmal edilmeden, mangan ve çinko metallerinin kristalizasyon prosesi ile geri kazanımına yönelik bir proses önerilmiştir.

Bahsedilen bu sebeplerden ötürü, tez çalışması atık çinko-karbon ve alkalin pil karışımının geri kazanılması için özgün ve ticari olarak uygulanabilir gerçek bir yöntem sunmuştur.

Tüm bu bilgiler ışığında; 4000 ton/yıl kapasiteli atık çinko-karbon ve alkalin pil geri kazanım tesisi için tasarım ve ekonomik analiz çalışması yapılmıştır. İlk aşamada proses için kütle ve enerji denklikleri çıkarılmıştır. Ardından tesiste kullanılacak ekipmanların temel boyutlandırması yapıp her bir ekipmanın kullandığı yardımcı maddeler (elektrik, doğalgaz vb.) hesaplanmıştır. Temel boyutlandırması yapılan ekipmanlar, için teklifler alınıp toplam makine donanım bedeli tespit edilmiştir. Son aşamada makine donanım bedeli temel alınarak önerilen tesisin ekonomik analizi yapılmıştır. Sonuç olarak; tez kapsamında önerilen hidrometalurjik atık pil geri kazanım tesisinin, geri ödeme süresi 2.8 yıl, kara geçiş noktası ise %25,1 olarak bulunmuştur. Bu değerler, geri kazanım bedeli (vergisi) olmaksızın tesisin ekonomik olduğunu ortaya koymaktadır.

Bununla birlikte, çalışma sonuçlarının ışığında, ilerideki çalışmalarda etkileri incelenebilecek bazı potansiyel iyileştirme noktaları tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasının bulgularının daha ileri bir noktaya taşınabilmesi için aşağıda sıralanan hususlar incelenebilir:

- Bazik çözme işlemi sırasında, potansiyel-pH diyagramlarının çözme kinetiği üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bu diyagramlar yardımıyla, mangan metalinin çözünmeden çinko metalinin çözelti fazına alınabileceği görülmüştür. Bu çözme şartlarının sağlanması için çözelti potansiyelinin yüksek olması gerekmektedir. Bu bilgiler ışığında, bir yükseltgen ajan ile çinkonun çözünebileceği, manganın ise çözünmeyeceği bir ortam oluşturulabilir. Dolayısıyla, herhangi bir ayırma işlemine gereksinim duyulmadan, çinko ve manganın çözme kademesinde ayrılabilme ihtimali bulunmaktadır.
- Gerçekleştirilen çalışmaların sonunda, %65 seviyesinde sınırlı kalan bazik çözme çinko kazanım değerinin, bu işlemin basınçlı ortamda ve/veya farklı

indirgeyici/yükseltgeyici ajanlar yardımıyla artırılabilceği düşünölmektedir. Ayrıca, elde edilen bazık çözelti içerisindeki çinko metalinin elektroliz yardımıyla geri kazanılması da gerçekleştirilebilecek çalışmalar arasında yer almaktadır.





KAYNAKLAR

- [1] **Wiaux, J.P., Waefler, J.P.** (1995). Recycling zinc batteries: an economical challenge in costumer waste management, *Journal of Power Sources.*, 57, 61-65.
- [2] Amerika Birleşik Devletleri Maden Bürosu (2021). Mineral Commodity Summaries 2021. Virginia : Amerika Birleşik Devletler Jeoloji Kurumu Raporu.
- [3] **Directive 2006/66/EC**, 2008. Batteries and accumulators and waste batteries and accumulators, *The European Parliament and the Council of the European Union*.
- [4] **APAK Yönetmeliği**, 2005. Atık pil ve akümülatörlerin kontrolü yönetmeliği, *Çevre ve Orman Bakanlığı, Türkiye*.
- [5] **Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M.** (2009). A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc – carbon batteries, *Hydrometallurgy.*, 97, 158 – 166.
- [6] **Fisher, K., Wallén, E., Laenen, P., Collins, M.**, 2006: Battery waste management life cycle assessment, Environmental resources management report.
- [7] **Bartolozzi, M.** (1990). The recovery of metals from spent alkaline-manganese batteries: a review of patent literature, *Resources, Conservation and Recycling.*, 4, 233-240.
- [8] **Linden, D., Reddy, T.B.** (2002). *Handbook of Batteries 3rd Edition*. McGraw-Hill, New York.
- [9] **Almeida, M.F., Xara, S.M., Delgado, J., Carlos, A.C.** (2006). Characterization of spent AA household alkaline batteries. *Waste Management.*, 26, 466-476.
- [10] **Kiehne, H.A.** (2003). *Battery Technology Handbook 2nd Edition*, Marcel Dekker Inc., New York.
- [11] **European Portable Battery Association**, 2010: EPBA Sustainability Report 2010.
- [12] **De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Veglio, F.** (2007). Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries. *Journal of Power Sources.*, 172, 975-983.
- [13] **Veloso, L.R.S., Rodrigues, L.E.O.C., Ferreira, D.A., Magalhaes, F.S., Mansur, M.B.** (2005). Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries. *Journal of Power Sources.*, 152, 295-302.

- [14] **Ferella, F., De Michelis, I., Veglio, F.** (2008). Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries, *Journal of Power Sources.*, 183, 805-811.
- [15] **Sayilgan, E., Kukrer, T., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F., Kitis, M.** (2009). Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries in acidic media, *Hydrometallurgy.*, 97, 73-79.
- [16] **Baba, A.A., Adekola, A.F., Bale, R.B.** (2009). Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc–carbon batteries, *Journal of Hazardous Materials.*, 171, 838-844.
- [17] **Salgado, A.L., Veloso, A.M.O., Pereira, D.D., Gontijo, G.S., Salum, A., Mansur, M.B.** (2003). Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid–liquid extraction with Cyanex 272, *Journal of Power Sources.*, 115, 367-373.
- [18] **Peng, C.H., Bai, B.S., Chen, Y.F.** (2008). Study on the preparation of Mn–Zn soft magnetic ferrite powders from waste Zn–Mn dry batteries, *Waste Management.*, 28, 326–332.
- [19] **Ferella, F., De Michelis, I., Pagnanelli, F., Beolchini, F., Furlani, G., Navarra, M., Veglio, F., Toro, L.** (2006). Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems, *Acta Metallurgica Slovaca.*, 12, 95-104.
- [20] **De Souza, C.C.B.M., De Oliveira, D.C., Teno'rio, J.A.S.** (2001). Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, *Journal of Power Sources.*, 103, 120-126.
- [21] **Kim, T.H., Kang, J.G., Sohn, J.S., Rhee, K.I., Lee, S.W., Shin, S.M.** (2008). Preparation of Mn-Zn Ferrite from Spent Zinc-Carbon Batteries by Alkali Leaching, Acid Leaching and Co-Precipitation, *Metals and Materials International.*, 14, 655-658.
- [22] **Avraamides, J., Senanayake, G., Clegg, R.** (2006). Sulfur dioxide leaching of spent zinc–carbon-battery scrap, *Journal of Power Sources.*, 159, 1488-1493.
- [23] **Shin., S.M., Senanayake, G., Sohn, J.S., Kang, J.G., Yang, Yang, D.H., Kim., T.H.** (2009). Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide, *Hydrometallurgy.*, 96, 349-353.
- [24] **Buzatu, M., Saceanu, S., Petrescu, M.I., Ghica, G.V., Buzatu, T.** (2014). Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media, *Journal of Power Sources.*, 247, 612-617.
- [25] **Sadeghi, S.M., Vanpeteghem, G., Neto, I.F.F., Soares, H.M.V.M.** (2017). Selective leaching of Zn from spent alkaline batteries using environmentally friendly approaches, *Waste Management.*, 60, 696-705.
- [26] **Kim, T.H., Kang, J.G., Sohn, J.S., Rhee, K.I., Lee, S.W., Shin, S.M.** (2009). Reductive acid leaching of spent zinc–carbon batteries and oxidative precipitation of Mn–Zn ferrite nanoparticles, *Hydrometallurgy.*, 96, 154-158.

- [27] **Sayilgan, E., Kukrer, T., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Kitis, M.** (2009). Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants, *Journal of Hazardous Materials.*, 173, 137-143.
- [28] **Sobianowska-Turek, A., Szczepaniak, W., Maciejewski, P., Gawlik-Kobylinska, M.** (2016). Recovery of zinc and manganese, and other metals (Fe, Cu, Ni, Co, Cd, Cr, Na, K) from Zn-MnO₂ and Zn-C waste batteries: Hydroxyl and carbonate co-precipitation from solution after reducing acidic leaching with use of oxalic acid Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants, *Journal of Power Sources.*, 325, 220-228.
- [29] **De Souza, C.C.B.M., Teno'rio, J.A.S.** (2004). Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *Journal of Power Sources.*, 136, 191-196.
- [30] **Buzatu, T., Popescu, G., Birloaga, I., Saceanu, S.** (2013). Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes, *Waste Management.*, 33, 699-705.
- [31] **El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A., Aly, H.F.** (2007). Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO₂-Zn dry cell batteries, *Journal of Hazardous Materials.*, 143, 328-334.
- [32] **Gega, J., Walkowiak, W.** (2011). Leaching of zinc and manganese from used up zinc-carbon batteries using aqueous sulfuric acid solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing.*, 46, 155-162.
- [33] **Shin, S.M., Kang, J.G., Yang, D.H., Sohn, J.S.** (2007). Development of metal recovery process from alkaline manganese batteries in sulfuric acid solutions, *Materials Transactions.*, 48, 244-248.
- [34] **Cole, P.M., Sole, K.C.** (2003). Zinc solvent extraction in the process industries, *Mineral Processing & Extraction ve Metallurgy.*, 24, 91-137.
- [35] **Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravortty, V.** (1997). Extraction and separation of Mn(II) and Zn(II) from sulphate solutions by sodium salt of Cyanex 272, *Hydrometallurgy.*, 45, 169-179.
- [36] **Pereira, D.D., Rocha, S.D.F., Mansur, M.B.** (2007). Recovery of zinc sulphate from industrial effluents by liquid-liquid extraction using D2EHPA (di-2-ethylhexyl phosphoric acid), *Separation and Purification Technology.*, 53, 89-96.
- [37] **Nan, J., Han, D., Cui, M., Yang, M., Pan, L.** (2006). Recycling spent zinc manganese dioxide batteries through synthesizing Zn-Mn ferrite magnetic materials, *Journal of Hazardous Materials.*, B133, 257-261.
- [38] **Yang, D. Xie, g., Zeng, G., Wang, J., Li, R.** (2006). Mechanism of cobalt removal from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium, *Hydrometallurgy.*, 81, 62-66.
- [39] **Boyanov, B.S., Konareva, V.V., Kolev, N.K.** (2004). Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation, *Hydrometallurgy.*, 73, 163-168.

- [40] **Younesi, S.R., Alimadadi, H., Alamdari, E.K., Marashi, S.P.H.** (2006). Kinetic mechanisms of cementation of cadmium ions by zinc powder from sulphate solutions, *Hydrometallurgy.*, 84, 155-164.
- [41] **Gouvea, L.R., Morais, C.A.** (2007). Recovery of zinc and cadmium from industrial waste by leaching/cementation, *Minerals Engineering.*, 20, 956-958.
- [42] **Sayilgan, E.** (2009). *Kullanılmış pillerden çinko ve mangan metallerinin geri kazanımı–ekonomik analiz ve matematik modelleme.* (Doktora Tezi). Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [43] **Espinosa, D.C.R., Bernardes, A.M., Tenorio, J.A.S.** (2004). An overview on the current processes for the recycling of batteries, *Journal of Power Sources.*, 135, 311-319.
- [44] **Ammann, P.** (1995). Economic considerations of battery recycling based on the Recytec process, *Journal of Power Sources.*, 57, 41-44.
- [45] **Url-1** <<https://batrec.ch/recycling-services>>, erişim tarihi 20.11.2019.
- [46] **Diaz, G., Martin, D.** (1994). Modified Zincex Process: the clean, safe and profitable solution to the zinc secondaries treatment, *Resources, Conservation and Recycling.*, 10, 43-57.
- [47] **Martin, D., Diaz, G., Garcia, M.A., Sanchez., F.** (2002). Extending zinc production possibilities through solvent extraction, *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy.*, 102, 463-467.
- [48] **Fröhlich, S., Sewing, D.** (1995). The Batenus process for recycling mixed battery waste, *Journal of Power Sources.*, 57, 27-30.
- [49] **Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenorio, J.A.S.** (2004). Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, *Journal of Power Sources.*, 135, 291-298.
- [50] **Andak, B.** (2011). *Çinko-karbon ve alkali pillerin geri kazanım prosesi için $ZnSO_4$ - $MnSO_4$ - H_2O katı-sıvı faz dengesinin incelenmesi* (Yüksek lisans tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [51] **Kahlenberg, L.** (1901). The theory of electrolytic dissociation as viewed in the light of facts recently ascertained, *J. Phys. Chem.*, 5, 339-392.
- [52] **Herrero, D., Arias, P.L., Cambra, J.F., Antunano, N.** (2011). Studies on impurity iron removal from zinc electrolyte using MnO_2 - H_2O_2 , *Hydrometallurgy.*, 105, 370-373.
- [53] **Purdon, F.F. & Slater, V.W.** (1946). *Aqueous Solution and the Phase Diagram.* London, Edward Arnold & Co.

EKLER

EK A: Atık çinko-karbon ve alkalin pillerin fiziksel ve kimyasal analiz sonuçları



EK A

Çizelge A.1 : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.

Pil kodu	Top. ağırlık (g)	Çinko plaka / jel		Mangan dioksit		Dış kap		Kolektör		Diğer	
		Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)
Z-AA-001-1	16,9	2,2	12,9	8,4	49,8	3,1	18,1	1,4	8,5	1,8	10,6
Z-AA-001-2	17,7	2,2	12,4	8,5	48,3	3,0	17,2	1,4	7,8	2,5	14,3
Z-AA-001-3	16,8	3,6	21,3	7,5	44,5	3,0	18,2	1,1	6,3	1,6	9,7
A-AA-002-1	23,5	4,4	18,9	13,9	58,9	3,5	14,7	1,0	4,4	0,7	3,1
A-AA-002-2	23,6	4,4	18,8	13,7	58,0	3,5	14,9	1,1	4,5	0,9	3,8
A-AA-002-3	23,5	4,5	19,0	13,7	58,2	3,4	14,5	1,1	4,5	0,9	3,9
A-AA-003-1	23,2	5,2	22,3	11,7	50,4	4,0	17,4	1,5	6,3	0,8	3,6
A-AA-003-2	23,1	5,3	23,0	11,6	50,1	4,0	17,1	1,5	6,4	0,8	3,4
A-AA-003-3	22,8	5,2	22,6	11,7	51,3	3,8	16,8	1,5	6,4	0,7	3,0
Z-AA-004-1	17,0	0,7	4,3	11,3	66,3	3,0	17,6	1,1	6,3	1,0	5,6
Z-AA-004-2	16,5	0,9	5,2	10,1	61,3	3,0	18,2	1,1	6,7	1,4	8,6
Z-AA-004-3	16,6	0,6	3,6	10,1	60,7	3,1	18,4	1,1	6,8	1,7	10,5
Z-AA-005-1	17,0	2,4	14,2	8,5	50,2	3,3	19,1	1,2	7,2	1,6	9,2
Z-AA-005-2	17,1	2,5	14,8	8,9	51,8	3,5	20,4	1,1	6,4	1,2	6,8
Z-AA-005-3	17,1	3,6	21,1	7,6	44,3	3,5	20,3	1,3	7,3	1,2	7,1
A-AA-006-1	24,3	6,1	25,2	11,9	49,1	4,7	19,4	1,2	5,0	0,3	1,4
A-AA-006-2	23,1	5,3	22,9	12,6	54,7	3,8	16,3	1,1	4,6	0,3	1,5
A-AA-006-3	22,9	5,4	23,4	11,6	50,8	3,5	15,4	1,1	4,9	1,3	5,5

Çizelge A.1 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.

Pil kodu	Top. ağırlık (g)	Çinko plaka/jel		Mangan dioksit		Dış kap		Kolektör		Diğer	
		Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)
A-AA-007-1	24,4	5,2	21,4	12,0	49,4	4,6	19,0	1,3	5,3	1,2	5,0
A-AA-007-2	24,5	5,2	21,3	11,7	47,8	4,5	18,4	1,3	5,4	1,7	7,0
A-AA-007-3	24,7	3,3	13,2	14,8	59,9	4,3	17,3	1,4	5,8	0,9	3,8
A-AA-008-1	24,0	5,1	21,3	12,0	50,0	4,4	18,1	1,3	5,2	1,3	5,4
A-AA-008-2	24,2	1,8	7,3	15,4	63,5	4,5	18,8	1,3	5,4	1,2	5,0
A-AA-008-3	23,8	1,9	8,0	15,2	64,2	3,8	15,9	1,3	5,4	1,6	6,5
Z-AA-009-1	17,4	3,7	21,3	7,7	44,4	3,7	21,2	1,1	6,3	1,2	6,8
Z-AA-009-2	17,2	3,7	21,5	7,0	40,9	3,8	22,1	1,1	6,4	1,6	9,1
Z-AA-009-3	17,4	3,3	18,7	7,9	45,3	3,8	21,7	1,2	6,9	1,3	7,5
Z-AA-010-1	15,0	3,9	26,1	8,2	54,9	0,0	0,0	1,1	7,4	1,7	11,6
Z-AA-010-2	13,5	3,0	22,4	8,1	60,3	0,0	0,0	1,1	8,4	1,2	8,8
Z-AA-010-3	14,6	4,2	29,0	7,4	50,6	0,0	0,0	1,1	7,8	1,9	12,7
Z-AA-011-1	14,3	4,1	28,5	7,6	52,9	0,0	0,0	1,1	7,8	1,5	10,8
Z-AA-011-2	14,4	3,7	25,8	7,4	51,0	0,0	0,0	1,3	8,7	2,1	14,5
Z-AA-011-3	14,4	3,8	26,4	7,8	54,2	0,0	0,0	1,2	8,1	1,6	11,3
Z-AA-012-1	17,1	1,0	5,9	10,4	60,8	3,4	19,9	1,1	6,6	1,2	6,8
Z-AA-012-2	15,8	0,3	2,0	9,8	61,7	3,6	22,8	1,1	7,2	1,0	6,3
Z-AA-012-3	16,4	0,6	3,5	10,2	62,0	3,5	21,0	1,1	6,8	1,1	6,7

Çizelge A.1 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.

Pil kodu	Top. ağırlık (g)	Çinko plaka/jel		Mangan dioksit		Dış kap		Kolektör		Diğer	
		Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)
Z-AA-013-1	17,8	3,1	17,6	8,3	46,6	3,9	21,9	1,1	6,4	1,4	7,6
Z-AA-013-2	18,2	3,0	16,7	8,9	49,1	3,8	20,9	1,1	6,0	1,3	7,4
Z-AA-013-3	18,1	3,0	16,4	9,1	50,2	3,8	20,9	1,1	6,0	1,2	6,5
Z-AA-014-1	16,6	2,2	13,2	8,8	53,2	3,6	21,6	1,1	6,4	0,9	5,6
Z-AA-014-2	16,7	3,6	21,5	7,5	45,0	3,3	19,5	1,2	7,1	1,2	6,9
Z-AA-014-3	16,0	2,7	16,6	7,8	48,5	3,5	22,2	1,1	6,8	1,0	5,9
Z-AA-015-1	14,7	3,0	20,4	9,2	62,8	0,0	0,0	1,1	7,2	1,4	9,7
Z-AA-015-2	14,8	2,8	18,7	9,6	64,7	0,0	0,0	1,0	7,0	1,4	9,5
Z-AA-015-3	15,0	3,1	20,7	9,3	61,9	0,0	0,0	1,1	7,2	1,5	10,3
Z-AA-016-1	11,6	2,4	20,4	6,5	55,9	0,0	0,0	1,1	9,4	1,7	14,3
Z-AA-016-2	12,3	2,1	17,1	7,2	58,7	0,0	0,0	1,1	9,0	1,9	15,2
Z-AA-016-3	11,7	2,3	19,3	6,7	56,8	0,0	0,0	1,1	9,6	1,7	14,4
Z-AA-017-1	12,5	2,7	21,6	6,4	51,3	0,0	0,0	1,1	9,2	2,2	18,0
Z-AA-017-2	12,0	1,9	16,1	6,5	54,6	0,0	0,0	1,1	8,9	2,5	20,4
Z-AA-017-3	12,3	2,4	19,1	6,9	55,7	0,0	0,0	1,1	8,6	2,0	16,6
Z-AA-018-1	17,9	3,0	16,5	8,9	49,8	3,8	21,3	1,1	6,1	1,1	6,3
Z-AA-018-2	17,6	3,7	20,8	7,8	44,1	3,9	22,0	1,1	6,1	1,2	7,1
Z-AA-018-3	17,9	3,3	18,5	8,3	46,3	3,8	21,0	1,1	5,9	1,5	8,3

Çizelge A.1 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.

Pil kodu	Top. ağırlık (g)	Çinko plaka/jel		Mangan dioksit		Dış kap		Kolektör		Diğer	
		Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)
A-AA-019-1	23,9	2,3	9,5	14,1	58,9	4,4	18,4	1,5	6,4	1,7	6,9
A-AA-019-2	23,8	5,6	23,6	11,5	48,6	4,4	18,3	1,4	6,0	0,8	3,5
A-AA-019-3	23,8	4,5	18,7	12,6	53,1	4,4	18,6	1,5	6,1	0,8	3,4
Z-AA-020-1	16,6	3,3	19,8	7,5	45,0	3,5	20,8	1,2	7,2	1,2	7,3
Z-AA-020-2	16,8	3,6	21,6	7,3	43,6	3,5	21,0	1,1	6,4	1,3	7,5
Z-AA-020-3	17,0	3,7	21,4	7,2	42,3	3,8	22,2	1,1	6,5	1,3	7,6
A-AA-021-1	22,6	5,2	23,2	11,3	49,8	3,5	15,5	1,2	5,1	1,4	6,4
A-AA-021-2	22,9	5,0	21,8	11,4	49,9	3,5	15,2	1,2	5,0	1,9	8,1
A-AA-021-3	22,7	5,2	22,9	12,2	53,7	3,3	14,7	1,1	4,8	0,9	4,0
Z-AA-022-1	13,9	3,0	22,0	8,2	58,8	0,0	0,0	1,1	7,9	1,6	11,3
Z-AA-022-2	14,0	3,2	22,7	8,1	57,7	0,0	0,0	1,1	8,1	1,6	11,5
Z-AA-022-3	13,9	3,7	26,6	7,5	53,7	0,0	0,0	1,1	8,1	1,6	11,6
A-AA-023-1	24,0	5,3	22,1	11,9	49,7	3,9	16,4	1,3	5,3	1,6	6,5
A-AA-023-2	24,2	5,3	21,9	12,9	53,3	4,0	16,4	1,3	5,3	0,8	3,1
A-AA-023-3	24,0	5,3	22,0	12,1	50,4	4,1	17,1	1,3	5,4	1,2	5,1
A-AA-024-1	22,8	4,6	20,3	12,8	56,2	3,5	15,5	1,1	4,7	0,8	3,4
A-AA-024-2	22,8	4,8	21,1	12,6	55,0	3,5	15,3	1,1	4,6	0,9	4,0
A-AA-024-3	22,8	5,5	24,3	12,2	53,7	3,5	15,3	1,0	4,5	0,5	2,3

Çizelge A.1 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.

Pil kodu	Top. ağırlık (g)	Çinko plaka/jel		Mangan dioksit		Dış kap		Kolektör		Diğer	
		Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)
A-AA-025-1	23,3	5,8	24,6	12,4	53,2	3,4	14,7	1,1	4,5	0,7	2,9
A-AA-025-2	23,5	5,5	23,3	12,0	51,3	3,4	14,7	1,1	4,8	1,4	6,0
A-AA-025-3	23,2	4,1	17,8	13,5	58,2	3,5	15,0	1,1	4,6	1,0	4,4
A-AA-026-1	23,2	3,2	13,7	13,5	58,4	3,7	15,7	1,7	7,2	1,2	5,1
A-AA-026-2	23,3	4,1	17,7	13,3	56,8	3,5	15,2	1,6	7,0	0,8	3,3
A-AA-026-3	23,4	5,4	23,0	11,6	49,6	3,6	15,5	1,6	7,0	1,2	5,0
A-AA-027-1	23,2	5,3	23,0	11,9	51,3	3,6	15,7	1,4	6,2	0,9	3,8
A-AA-027-2	23,0	5,0	21,6	11,1	48,4	4,3	18,7	1,6	6,7	1,1	4,6
A-AA-027-3	23,1	5,2	22,4	11,5	49,6	3,9	16,7	1,5	6,5	1,1	4,8
Z-AA-028-1	15,5	3,9	25,4	8,3	54,0	1,1	6,9	1,2	7,6	1,0	6,2
Z-AA-028-2	15,5	3,9	25,2	8,2	53,1	0,8	5,0	1,2	7,7	1,4	8,9
Z-AA-028-3	15,7	2,8	18,0	9,3	59,6	1,0	6,2	1,1	6,8	1,5	9,5
Z-AA-029-1	14,1	3,8	26,7	7,5	52,8	0,0	0,0	1,1	7,7	1,8	12,8
Z-AA-029-2	14,4	3,8	26,4	7,4	51,2	0,0	0,0	1,2	8,2	2,1	14,3
Z-AA-029-3	14,3	2,7	18,9	8,7	61,1	0,0	0,0	1,1	7,5	1,8	12,5
A-AA-031-1	23,2	5,4	23,3	11,9	51,3	3,8	16,2	1,2	5,1	1,0	4,1
A-AA-031-2	22,8	4,9	21,3	11,2	49,3	4,0	17,4	1,2	5,4	1,5	6,7
A-AA-031-3	23,1	5,0	21,8	12,3	53,2	3,8	16,4	1,2	5,1	0,8	3,4

Çizelge A.1 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.

Pil kodu	Top. ağırlık (g)	Çinko plaka/jel		Mangan dioksit		Dış kap		Kolektör		Diğer	
		Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)
Z-AA-032-1	17,8	3,6	20,2	9,1	51,4	3,9	21,7	1,1	6,1	0,1	0,6
Z-AA-032-3	17,8	2,9	16,4	8,6	48,2	3,8	21,6	1,1	6,0	1,4	7,8
A-AA-033-1	23,4	5,3	22,6	11,5	49,2	4,6	19,6	1,7	7,1	0,4	1,5
A-AA-033-2	23,4	4,1	17,7	12,9	55,4	3,6	15,5	1,6	7,0	1,0	4,4
A-AA-033-3	23,7	2,4	10,3	15,1	63,6	3,6	15,1	1,1	4,5	1,6	6,6
Z-AA-035-1	14,2	1,5	10,6	9,4	66,0	0,0	0,0	1,2	8,2	2,2	15,3
Z-AA-035-2	13,3	2,3	17,3	8,7	65,3	0,0	0,0	1,2	8,6	1,2	8,8
Z-AA-035-3	14,0	3,7	26,2	7,4	53,1	0,0	0,0	1,1	7,7	1,8	13,1
A-AA-036-1	23,6	1,6	6,6	15,9	67,4	3,6	15,3	1,1	4,6	1,4	6,0
A-AA-036-2	23,6	5,3	22,5	13,0	55,1	3,5	15,0	1,1	4,6	0,7	2,8
A-AA-036-3	23,6	5,4	23,0	12,9	54,6	3,5	15,0	1,1	4,6	0,6	2,7
Z-AA-037-1	14,3	3,6	25,2	7,7	54,2	0,0	0,0	1,3	8,8	1,7	11,8
Z-AA-037-2	14,1	3,5	24,7	7,9	55,9	0,0	0,0	1,2	8,2	1,6	11,2
Z-AA-038-2	14,5	3,1	21,1	8,9	61,1	0,0	0,0	1,1	7,3	1,5	10,6
Z-AA-038-3	14,1	3,2	22,5	8,3	58,8	0,0	0,0	1,2	8,6	1,4	10,2

Çizelge A.1 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.

Pil kodu	Top. ağırlık (g)	Çinko plaka/jel		Mangan dioksit		Dış kap		Kolektör		Diğer	
		Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)
Z-AA-039-1	18,1	3,2	17,7	8,8	48,4	3,9	21,3	1,1	6,0	1,2	6,6
Z-AA-039-3	17,2	3,2	18,5	8,0	46,4	3,5	20,6	1,1	6,3	1,4	8,1
A-AA-040-1	24,6	4,4	17,7	14,1	57,2	3,8	15,6	1,3	5,2	1,1	4,4
A-AA-040-2	24,4	4,2	17,3	13,7	56,3	3,9	16,1	1,3	5,4	1,2	5,0
A-AA-040-3	24,5	4,3	17,7	13,1	53,4	4,5	18,3	1,3	5,2	1,3	5,5
A-AA-041-1	23,2	5,2	22,6	11,8	50,8	4,2	18,0	1,1	4,9	0,9	3,7
A-AA-041-2	23,2	5,1	22,1	11,9	51,3	4,5	19,3	1,1	4,7	0,6	2,6
A-AA-041-3	23,4	5,3	22,4	12,1	51,6	4,1	17,5	1,1	4,7	0,9	3,8
Z-AA-042-1	18,4	3,8	20,8	7,7	41,8	4,0	21,5	1,7	9,1	1,2	6,7
Z-AA-042-2	18,2	3,5	18,9	8,6	47,4	3,9	21,2	1,2	6,6	1,1	5,8
Z-AA-042-3	17,9	2,8	15,4	9,1	50,9	3,9	21,7	1,1	6,0	1,1	6,0
A-AA-043-1	23,3	4,0	17,1	13,2	56,8	4,1	17,4	1,0	4,4	1,0	4,2
A-AA-043-2	22,7	2,9	12,7	14,0	61,7	3,8	16,6	1,1	4,7	1,0	4,3
A-AA-043-3	22,9	3,2	13,8	13,9	60,6	3,9	17,1	1,1	4,7	0,9	3,8
Z-AA-044-1	14,9	4,4	29,3	7,3	48,6	0,0	0,0	1,1	7,3	2,2	14,8
Z-AA-044-2	14,7	4,3	29,4	7,4	50,4	0,0	0,0	1,1	7,5	1,9	12,8
Z-AA-044-3	14,5	2,7	18,6	9,2	63,8	0,0	0,0	1,1	7,7	1,4	9,9

Çizelge A.1 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.

Pil kodu	Top. ağırlık (g)	Çinko plaka/jel		Mangan dioksit		Dış kap		Kolektör		Diğer	
		Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)
A-AA-045-1	24,7	5,6	22,5	12,3	50,0	4,0	16,1	1,3	5,4	1,5	6,0
A-AA-045-2	24,3	4,1	16,8	13,7	56,5	3,8	15,8	1,4	5,6	1,3	5,4
A-AA-045-3	24,5	4,9	20,2	13,1	53,6	3,9	15,9	1,4	5,7	1,1	4,6
A-AA-046-1	23,2	3,9	16,9	12,9	55,5	3,7	15,8	1,1	4,8	1,6	7,0
A-AA-046-2	22,9	5,3	22,9	12,4	54,1	3,5	15,0	1,1	4,7	0,7	3,2
A-AA-046-3	23,8	5,4	22,8	11,8	49,7	4,4	18,3	1,0	4,4	1,2	4,8
Z-AA-047-1	14,7	3,9	26,5	7,8	53,3	0,0	0,0	1,1	7,5	1,9	12,7
Z-AA-047-2	14,5	2,9	19,8	8,9	61,5	0,0	0,0	1,1	7,3	1,7	11,4
Z-AA-047-3	14,5	3,5	24,4	8,1	55,6	0,0	0,0	1,1	7,9	1,8	12,2
A-AA-048-1	22,6	3,7	16,3	13,1	57,9	3,7	16,5	1,2	5,1	0,9	4,1
A-AA-048-2	22,5	3,9	17,1	12,8	56,8	3,7	16,4	1,2	5,3	1,0	4,5
A-AA-048-3	23,5	4,2	17,7	13,6	58,1	3,6	15,5	1,2	4,9	0,9	3,8
A-AA-049-1	21,9	2,8	12,5	13,6	61,8	3,3	14,9	1,3	5,9	1,1	4,9
A-AA-049-2	22,6	3,3	14,6	13,5	60,0	3,8	16,8	1,3	5,5	0,7	3,0
A-AA-049-3	22,1	5,1	23,3	11,2	50,6	3,4	15,5	1,3	5,9	1,1	4,8
Z-AA-050-1	16,3	3,2	19,6	6,2	38,4	3,3	20,3	1,3	8,0	2,3	13,8
Z-AA-050-2	16,4	2,9	17,5	7,3	44,6	3,3	19,8	1,1	6,9	1,8	11,1
Z-AA-050-3	16,4	3,6	21,7	6,3	38,7	3,3	19,9	1,1	6,6	2,2	13,1

Çizelge A.1 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin fiziksel karakterizasyon sonuçları.

Pil kodu	Top. ağırlık (g)	Çinko plaka/jel		Mangan dioksit		Dış kap		Kolektör		Diğer	
		Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)	Ağırlık (g)	Yüzde (%)
Z-DD-051-1	97,4	15,4	15,8	59,7	61,3	11,9	12,2	5,2	5,4	5,2	5,4
Z-DD-051-2	97,1	13,3	13,7	59,5	61,3	11,9	12,3	5,7	5,8	6,7	6,9
Z-DD-051-3	97,2	11,0	11,3	63,1	64,9	11,8	12,1	5,3	5,5	6,1	6,2
Z-DD-052-1	81,4	12,3	15,1	55,6	68,2	0,0	0,0	5,5	6,8	8,0	9,9
Z-DD-052-2	81,3	14,3	17,6	53,7	66,1	0,0	0,0	5,5	6,7	7,8	9,6
Z-DD-052-3	80,1	12,7	15,8	55,1	68,8	0,0	0,0	5,6	6,9	6,8	8,4
A-DD-053-1	139,9	31,8	22,8	83,1	59,4	16,2	11,6	7,0	5,0	1,8	1,3
A-DD-053-2	140,9	35,7	25,4	76,2	54,1	16,2	11,5	6,4	4,5	6,4	4,5
A-DD-053-3	140,6	32,1	22,9	81,6	58,0	16,3	11,6	6,2	4,4	4,4	3,1
Z-DD-054-1	97,3	14,2	14,6	60,3	62,0	12,0	12,4	5,7	5,9	5,0	5,2
Z-DD-054-2	96,6	11,6	12,0	61,9	64,1	12,1	12,5	5,5	5,7	5,5	5,7
Z-DD-054-3	97,7	14,1	14,5	60,7	62,1	12,3	12,6	5,5	5,6	5,2	5,3
Z-DD-056-1	97,4	13,7	14,0	60,7	62,3	13,3	13,7	5,1	5,3	4,6	4,8
Z-DD-056-2	95,2	13,0	13,7	59,2	62,3	13,3	14,0	5,1	5,3	4,5	4,8
Z-DD-056-3	95,7	12,1	12,6	60,4	63,2	13,3	13,9	5,4	5,6	4,5	4,7
A-DD-057-1	140,7	26,0	18,5	84,4	60,0	16,9	12,0	9,7	6,9	3,8	2,7
A-DD-057-2	140,7	34,9	24,8	73,1	51,9	16,8	12,0	9,8	7,0	6,1	4,4
A-DD-057-3	140,0	35,6	25,5	72,4	51,7	17,2	12,3	9,2	6,6	5,5	3,9

Çizelge A.2 : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-AA-001-1-Mn	<10	504	<5	108,9	<3	41,6	2012,2	499	1100	45	<10
Z-AA-001-2-Mn	<10	580,6	<5	95,2	7,9	35,4	3261,8	791,2	1340,5	60,1	<10
Z-AA-001-3-Mn	<10	571,2	<5	95,5	<3	31,6	2138	508,9	1026,4	53,3	<10
Z-AA-001-1-Zn	<10	247,3	16,7	16,8	<3	16,6	206,5	31,9	145,1	10,9	2338
Z-AA-001-2-Zn	<10	526,5	<5	0,2	19,5	10,6	149,4	58,5	177,4	36,4	2256,6
Z-AA-001-3-Zn	<10	221,1	47,2	6,7	<3	15	62,9	25	70,8	21,4	2296,4
A-AA-002-1-Mn	<10	231,8	<5	3,7	<3	<5	195,1	23511	2472	<3	<10
A-AA-002-2-Mn	<10	245,2	<5	3,4	<3	<5	186,2	32568	2615	<3	<10
A-AA-002-3-Mn	<10	206,8	<5	4	<3	<5	166,4	18549	2116	<3	<10
A-AA-002-1-Zn	<10	87,6	<5	0,1	3,7	<5	11,2	37743	1142	<3	<10
A-AA-002-2-Zn	<10	158,1	<5	0,2	5,4	6,2	28,3	17686	1444,5	<3	15,9
A-AA-002-3-Zn	<10	166,3	<5	0	5,6	<5	27,7	31505	1300	<3	14,6
A-AA-003-1-Mn	<10	612,9	28,9	1,8	<3	<5	190	17849	4040	<3	<10
A-AA-003-2-Mn	<10	345,6	<5	0,6	<3	<5	96,4	29843	3862	<3	<10
A-AA-003-1-Zn	<10	97,5	<5	0	<3	<5	14,4	23526	480,3	<3	11,4
A-AA-003-2-Zn	<10	72,4	<5	0	<3	<5	<10	23521	341,3	<3	12,7
Z-AA-004-1-Mn	<10	395,7	<5	104	<3	46,3	2415,8	507,3	683,3	74	<10
Z-AA-004-2-Mn	<10	727	<5	97	<3	67,2	2666,6	536	1180	66,4	<10
Z-AA-004-3-Mn	<10	591,2	<5	85,3	<3	54,9	2090	240,4	416,9	56,1	<10
Z-AA-004-1-Zn	<10	292	7,8	17,1	<3	12,8	38,9	253	154,8	12	2872,6

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-AA-004-2-Zn	<10	631,2	15,5	98,5	3,8	26,9	203,1	197	881,3	43,9	1743,6
Z-AA-004-3-Zn	<10	848,7	10,6	48,6	<3	23,4	427,9	525,3	1903	18,3	2834,6
Z-AA-005-1-Mn	<10	882,3	<5	<5	<3	<5	3245,8	1131,5	2039	<3	<10
Z-AA-005-2-Mn	<10	1025,4	<5	125,3	<3	44,2	2399,6	1152	1440	108,3	<10
Z-AA-005-3-Mn	<10	275,9	<5	<5	<3	<5	225,9	523,1	3177	<3	<10
Z-AA-005-1-Zn	<10	205,7	<5	<5	<3	9	86,7	33,9	143,5	8,2	3657,2
Z-AA-005-2-Zn	<10	156,9	11,1	<5	<3	15,2	80,5	52,7	151,5	17,4	2260,6
Z-AA-005-3-Zn	<10	130,1	<5	<5	<3	8,1	56,3	132,7	184,3	15	3071
A-AA-006-1-Mn	<10	247,1	<5	<5	<3	<5	128,6	31878	3810	7,9	<10
A-AA-006-2-Mn	<10	178,8	<5	<5	<3	<5	61,5	33533	2387	<3	<10
A-AA-006-3-Mn	<10	210,3	<5	<5	<3	<5	161,7	29587	3440	<3	<10
A-AA-006-1-Zn	<10	67,7	<5	<5	<3	<5	15,4	28154	236,2	<3	<10
A-AA-006-2-Zn	<10	90,2	<5	<5	<3	<5	38,8	19599	3620	<3	<10
A-AA-006-3-Zn	<10	54,3	<5	<5	<3	<5	<10	21445	265,4	<3	<10
A-AA-007-1-Mn	<10	182,4	<5	<5	<3	<5	280,8	29214	3014	<3	<10
A-AA-007-2-Mn	<10	196,3	<5	<5	<3	<5	346,8	32946	3090	<3	<10
A-AA-007-3-Mn	<10	212,4	<5	<5	<3	<5	307,7	34154	1905	4	<10
A-AA-007-1-Zn	<10	53,1	<5	<5	<3	<5	13,1	25844	184,3	<3	10,9
A-AA-007-2-Zn	<10	62,6	<5	<5	<3	<5	10,6	1982	202,4	<3	13,3
A-AA-007-3-Zn	<10	82,4	<5	<5	<3	<5	24,5	22354	1449	4,7	17,2

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
A-AA-008-1-Mn	<10	375,9	<5	<5	<3	<5	298	32598	2135	5,7	<10
A-AA-008-2-Mn	<10	179,2	<5	<5	<3	115	302,1	34651	2192	3,5	<10
A-AA-008-3-Mn	<10	433,7	<5	<5	<3	<5	223,7	31856	855,6	17,6	<10
A-AA-008-1-Zn	<10	120	<5	<5	<3	<5	18,3	19523	233,3	<3	13,9
A-AA-008-2-Zn	<10	170,2	<5	<5	<3	65,7	22,4	18544	2543	<3	<10
A-AA-008-3-Zn	<10	162,6	<5	<5	<3	758	26,2	16542	2285	<3	<10
Z-AA-009-1-Mn	<10	1133,7	27,3	<5	<3	<5	1395	581,2	2846,3	48	<10
Z-AA-009-2-Mn	<10	1167	<5	<5	<3	<5	3277,6	591,2	2581	25,6	<10
Z-AA-009-3-Mn	<10	838,5	7,9	<5	<3	5,2	3980,4	596,2	3273	29,4	<10
Z-AA-009-1-Zn	<10	113,9	17,6	<5	<3	<5	44,3	37,9	182,1	13,2	3212,8
Z-AA-009-2-Zn	<10	94,5	<5	<5	<3	14,4	47,9	27,5	135,3	6,8	2860,4
Z-AA-009-3-Zn	<10	99,7	17,2	<5	<3	12,9	26,4	34	137,9	8	4034,8
Z-AA-010-1-Mn	29,8	1599,5	7,5	8,4	<3	<5	4769,4	950,3	1476,3	12	<10
Z-AA-010-2-Mn	13,9	1453,5	42,2	12	<3	10,4	5072,2	301,6	1367,5	51,4	<10
Z-AA-010-3-Mn	23,1	1538	6,6	<5	<3	21,4	3098	668,7	685,8	6,6	<10
A-AA-010-1-Zn	<10	87,9	534,4	<5	<3	293,9	29,3	60,5	42,2	12	1117,2
A-AA-010-2-Zn	<10	170,6	505,1	8,4	<3	25,9	67,7	40,4	133,1	29,4	5896
A-AA-010-3-Zn	<10	91,7	568,7	<5	<3	<5	18,2	19,7	58,4	<3	996,6
Z-AA-011-1-Mn	<10	761,3	5,8	<5	<3	<5	173,6	210,4	1637,2	47,5	<10
Z-AA-011-2-Mn	<10	1077,9	<5	<5	<3	<5	225,5	186,2	1502,8	<3	<10

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-AA-011-3-Mn	<10	496,3	<5	<5	<3	<5	142	134,5	720,2	<3	<10
Z-AA-011-1-Zn	<10	79,2	15	<5	<3	9,5	24,5	32,6	70,2	3,9	1414,8
Z-AA-011-2-Zn	<10	141,5	321,1	<5	<3	85,4	51	80	73,6	7,9	5178,4
Z-AA-011-3-Zn	<10	51,9	<5	<5	<3	9,4	46,5	17,9	246,2	<3	827,7
Z-AA-012-1-Mn	<10	730,4	<5	101,8	<3	37,1	2545,8	257,7	486,8	88,3	<10
Z-AA-012-2-Mn	<10	571,3	<5	116,6	<3	50,6	2412,4	390,9	617,2	71,6	<10
Z-AA-012-3-Mn	<10	915,9	<5	<5	<3	47,8	2340,2	390,8	847,9	62,6	<10
Z-AA-012-1-Zn	<10	181	14,3	<5	<3	11,3	35,8	385,6	982,9	11	2102
Z-AA-012-2-Zn	<10	762,8	20,7	20,5	9,2	29,9	1083	181,2	1276,3	23,6	2831,8
Z-AA-012-3-Zn	<10	639,5	19,1	147,3	<3	64,2	186,9	381,3	2625,7	68,4	3175,4
Z-AA-013-1-Mn	<10	811,8	<5	<5	13,6	<5	205,6	119,9	1340,3	9,1	<10
Z-AA-013-2-Mn	<10	935,3	<5	<5	<3	<5	232,6	141,7	1363	<3	<10
Z-AA-013-3-Mn	<10	868	<5	<5	<3	<5	146,2	125,2	705,4	<3	<10
Z-AA-013-1-Zn	<10	152,3	14,7	<5	<3	6,7	56,9	10,5	155,4	<3	562,2
Z-AA-013-2-Zn	<10	138,6	12,7	<5	<3	6,3	43,6	31,3	233,8	<3	543,4
Z-AA-013-3-Zn	<10	83,4	15,2	<5	<3	6,3	36,8	13,4	36	<3	587
Z-AA-014-1-Mn	<10	1434	<5	<5	4,1	<5	46,7	284,9	1509,7	4,4	<10
Z-AA-014-2-Mn	<10	1502,5	<5	<5	5,4	<5	56,3	402,9	1738,3	<3	<10
Z-AA-014-3-Mn	<10	950,1	<5	<5	5,7	<5	34,1	362	1465,5	<3	<10
Z-AA-014-1-Zn	<10	216	9,6	<5	<3	12,1	27,4	33	247,5	4	1490,8

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-AA-014-2-Zn	<10	124,8	8,8	<5	<3	10,3	19,5	15,9	57,4	6,6	1472
Z-AA-014-3-Zn	<10	127,1	18,6	<5	<3	18,5	21,5	13,9	51,1	23,6	4931,8
Z-AA-015-1-Mn	<10	896,6	<5	<5	6,1	<5	92,6	1186	1567	<3	<10
Z-AA-015-2-Mn	<10	654,6	<5	<5	5,7	<5	85,3	364,2	1044,9	<3	<10
Z-AA-015-3-Mn	<10	887,8	<5	<5	3,7	<5	43,5	602,1	2078	<3	<10
Z-AA-015-1-Zn	<10	223,4	436,9	<5	<3	15,7	49,3	117,5	226,6	9,1	7239,8
Z-AA-015-2-Zn	<10	395,3	421,3	<5	<3	12,1	56,7	56,4	983,3	9,1	5358
Z-AA-015-3-Zn	<10	195	341,3	<5	<3	9,2	42,5	21,8	161,9	5,5	3842,4
Z-AA-016-1-Mn	40	2366,5	<5	77,3	28,3	108	22718	950	515,8	271,5	<10
Z-AA-016-2-Mn	23,3	3744,5	<5	62,4	6	10,5	13330	394,3	1025,4	71,2	<10
Z-AA-016-3-Mn	40,7	2173	12,3	76,5	22	117,4	19720	1022,3	539	238,5	<10
Z-AA-016-1-Zn	<10	185,9	297,6	<5	<3	<5	145,5	18	46,1	25,3	6009,4
Z-AA-016-2-Zn	<10	1170	320,9	<5	<3	<5	115	28,9	359,6	114,4	4150,4
Z-AA-016-3-Zn	<10	153,9	340,5	<5	<3	<5	75,4	15	75,7	19,7	5015,8
Z-AA-017-1-Mn	<10	2526,5	<5	42,4	12,4	38,7	18220	450	741	75,1	<10
Z-AA-017-2-Mn	<10	2397	7,4	47,1	11,6	51,2	24206	660,7	1020,9	128,7	<10
Z-AA-017-3-Mn	<10	2549	6,1	49,4	11,7	59,3	18494	546,8	1042	124,7	<10
Z-AA-017-1-Zn	<10	108,9	472,4	<5	<3	<5	59	15,2	29,8	27,4	5845,4
Z-AA-017-2-Zn	<10	216,6	427,8	<5	<3	<5	46,2	16,9	77,3	27,8	6027,8
Z-AA-017-3-Zn	<10	156,6	238,4	<5	<3	<5	33,6	27,7	133,9	17,7	3446

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-AA-018-1-Mn	<10	4092	<5	8	<3	<5	3229,4	454,2	2064	12	<10
Z-AA-018-2-Mn	<10	3511,5	<5	7,3	<3	<5	5291,8	508,1	2237,5	12,9	<10
Z-AA-018-3-Mn	<10	3342,5	<5	5,6	9,2	<5	7137,6	403	2221,5	15,4	<10
Z-AA-018-1-Zn	<10	282,2	<5	<5	<3	<5	17,3	10,6	156,1	6,3	4415,2
Z-AA-018-2-Zn	<10	167,8	<5	<5	<3	<5	13,9	10,5	89,9	<3	4863,6
Z-AA-018-3-Zn	<10	225,1	<5	<5	<3	<5	34,9	14,6	117,5	4,3	4733,4
A-AA-019-1-Mn	<10	497,6	<5	39,3	<3	<5	379	39584	1386	94,9	<10
A-AA-019-2-Mn	<10	516,6	<5	8,7	<3	<5	102,9	36214	3075	66	<10
A-AA-019-3-Mn	<10	318,8	<5	12	<3	<5	100,8	28461	1816	63,4	<10
A-AA-019-1-Zn	<10	250	<5	<5	<3	<5	17,8	14684	3602	<3	54,9
A-AA-019-2-Zn	<10	207,8	<5	<5	<3	<5	<10	17054	560,1	<3	15,2
A-AA-019-3-Zn	<10	245,3	<5	<5	<3	<5	<10	22707	3016	<3	17,3
Z-AA-020-1-Mn	<10	843,8	<5	10	<3	10,2	3684,2	427	2959	29,1	<10
Z-AA-020-2-Mn	<10	962,8	14	12,4	<3	13,1	4234,2	476	3321	40,4	<10
Z-AA-020-3-Mn	<10	947,3	<5	11,3	<3	9,7	4294,6	388,4	3029	27	<10
Z-AA-020-1-Zn	<10	330,6	11,9	<5	<3	<5	25	31,9	354,8	5,8	3469,6
Z-AA-020-2-Zn	<10	215,4	6,3	<5	<3	<5	43,7	43,8	168,8	6,2	2767,8
Z-AA-020-3-Zn	<10	206,5	9	<5	<3	<5	29,4	24	192,4	7,5	3384,8
A-AA-021-1-Mn	<10	561,6	<5	<5	<3	<5	47,8	32564	3643	6,1	<10
A-AA-021-2-Mn	<10	476	<5	<5	<3	<5	104,9	32044	3565	10,5	<10

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
A-AA-021-3-Mn	<10	376	<5	<5	<3	<5	37,3	24444	3336	7	<10
A-AA-021-1-Zn	<10	213,4	<5	<5	4,2	<5	15,9	7559	363	<3	10,2
A-AA-021-2-Zn	<10	237,9	6,8	<5	<3	<5	16,9	8079	393	<3	12,7
A-AA-021-3-Zn	<10	217	<5	<5	<3	<5	<10	15679	780,8	<3	12,7
Z-AA-022-1-Mn	<10	911,5	<5	<5	<3	<5	567,7	272,9	1906,3	6	<10
Z-AA-022-2-Mn	<10	744,7	<5	<5	<3	<5	206,5	247,3	1691,3	4,7	<10
Z-AA-022-3-Mn	<10	1027,9	<5	<5	<3	<5	190,7	271,2	2411	5,6	<10
Z-AA-022-1-Zn	<10	298,4	19,3	<5	<3	<5	23	23,6	420,9	<3	2631,7
Z-AA-022-2-Zn	<10	268	26,3	<5	<3	<5	36,4	19,6	321,2	<3	1967,2
Z-AA-022-3-Zn	<10	277	23	<5	<3	<5	20,6	15,7	181,5	<3	2834,4
A-AA-023-1-Mn	<10	264	<5	<5	<3	<5	300,8	19913	1895	13,8	<10
A-AA-023-2-Mn	<10	372	<5	<5	<3	<5	169,7	29193	2489,5	<3	<10
A-AA-023-3-Mn	<10	347,5	<5	<5	<3	<5	200,1	30388	2641	<3	<10
A-AA-023-1-Zn	<10	232,8	<5	<5	<3	<5	23,2	19745	1642	<3	14
A-AA-023-2-Zn	<10	160	<5	<5	3,8	<5	<10	10465	340,3	<3	11,5
A-AA-023-3-Zn	<10	130,9	<5	<5	<3	<5	<10	9270	168,1	<3	10,1
A-AA-024-1-Mn	<10	476	9,2	17,8	<3	<5	145,7	24559	1753,7	<3	<10
A-AA-024-2-Mn	<10	511,7	<5	16,9	<3	<5	134,7	24309	1711	<3	<10
A-AA-024-3-Mn	<10	444,6	<5	<5	<3	<5	215,4	29499	2809	<3	<10
A-AA-024-1-Zn	<10	306,2	14,2	<5	<3	<5	15	17810	2615,5	<3	17,5

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
A-AA-024-2-Zn	<10	183,6	<5	<5	<3	<5	10,8	18060	2610	<3	16,3
A-AA-024-3-Zn	<10	192,6	<5	<5	4,6	<5	6,8	12870	515,5	<3	13,5
A-AA-025-1-Mn	<10	300,7	<5	<5	<3	<5	229,3	36973	3244	<3	<10
A-AA-025-2-Mn	<10	267,9	<5	<5	<3	<5	243,9	33918	3236	<3	<10
A-AA-025-3-Mn	<10	226,5	<5	13,3	<3	<5	115,9	27113	1681	<3	<10
A-AA-025-1-Zn	<10	96,7	<5	<5	<3	<5	<10	16250	409	<3	<10
A-AA-025-2-Zn	<10	159,3	<5	<5	<3	<5	<10	19305	281,1	<3	10,2
A-AA-025-3-Zn	<10	233,4	<5	<5	<3	<5	<10	26110	3919,5	<3	10,5
A-AA-026-1-Mn	<10	311,8	<5	<5	<3	<5	114,4	42174	3714	<3	<10
A-AA-026-2-Mn	<10	389,4	<5	<5	<3	<5	247,8	38059	3869	12	<10
A-AA-026-3-Mn	<10	401,8	<5	<5	<3	<5	324,4	34959	3956	13,9	<10
A-AA-026-1-Zn	<10	201,4	8,8	<5	<3	<5	12,5	14700	1006,3	<3	31,3
A-AA-026-2-Zn	<10	166,7	<5	<5	<3	<5	19,5	18815	1566	<3	29,5
A-AA-026-3-Zn	<10	113,4	<5	<5	<3	<5	<10	21915	444,4	<3	17,2
A-AA-027-1-Mn	<10	274	<5	<5	<3	<5	94,8	32881	3763	16,5	<10
A-AA-027-2-Mn	<10	283,5	<5	<5	<3	<5	136	30936	3787	14,5	<10
A-AA-027-3-Mn	<10	293,3	<5	<5	<3	<5	114,7	30361	4033	16,5	<10
A-AA-027-1-Zn	<10	111,3	<5	<5	3,9	<5	<10	16330	456,5	<3	<10
A-AA-027-2-Zn	<10	102,1	<5	<5	4,8	<5	<10	18275	351,9	<3	<10
A-AA-027-3-Zn	<10	130	<5	<5	<3	<5	15,2	18850	354,5	<3	<10

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-AA-028-1-Mn	<10	1011,3	<5	<5	<3	<5	51,7	218,8	2340,5	7,4	<10
Z-AA-028-2-Mn	<10	926,4	<5	<5	<3	<5	52,1	259	1792,3	8,1	<10
Z-AA-028-3-Mn	<10	493,6	<5	<5	<3	<5	66,1	138	928,6	7,2	<10
Z-AA-028-1-Zn	<10	164,4	17,6	<5	<3	8,4	30	24	134,9	7,4	2002,6
Z-AA-028-2-Zn	<10	165,3	10,9	<5	14,3	5	16,4	22	316	<3	965,3
Z-AA-028-3-Zn	<10	307,8	28,3	<5	<3	21,6	48,2	65,5	274,7	11,3	4136,6
Z-AA-029-1-Mn	<10	675,4	<5	<5	<3	<5	249,5	148,8	1851	9,3	<10
Z-AA-029-2-Mn	<10	706,8	<5	<5	<3	<5	45,9	148,6	1957	8,9	<10
Z-AA-029-3-Mn	<10	500,1	<5	<5	<3	<5	237,8	117,7	1522	7,7	<10
Z-AA-029-1-Zn	<10	242	<5	<5	<3	5,2	45,2	25,8	213,4	4,7	689,1
Z-AA-029-2-Zn	<10	167,1	<5	<5	<3	8,6	52,1	74,8	234,1	<3	989
Z-AA-029-3-Zn	<10	217,9	<5	<5	<3	9,5	54	13,2	246,8	8,2	1214,2
A-AA-031-1-Mn	<10	301,4	<5	<5	<3	<5	62,9	50474	3403	4,3	<10
A-AA-031-2-Mn	<10	369,3	<5	<5	<3	<5	86	50204	4082	11,2	<10
A-AA-031-3-Mn	<10	471,2	<5	<5	<3	<5	73,9	58639	3495	<3	<10
A-AA-031-1-Zn	<10	181,9	<5	<5	<3	<5	13,5	18970	333,4	<3	<10
A-AA-031-2-Zn	<10	108,5	<5	<5	5	<5	18,7	19240	299,1	<3	<10
A-AA-031-3-Zn	<10	115,8	<5	<5	5,8	<5	<10	10805	478,4	<3	<10
Z-AA-032-1-Mn	13,3	642,6	<5	22,3	<3	<5	9037,3	642	1547,3	33,5	<10
Z-AA-032-3-Mn	13,3	638,7	<5	29,5	<3	<5	8008,3	775,8	1639	50,8	<10

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-AA-032-1-Zn	<10	183,9	16,1	44,8	<3	11,1	31,2	28,7	167,8	45,5	5942,4
Z-AA-032-3-Zn	<10	153,5	9,4	7,3	<3	<5	22,8	14,9	147,7	8,9	4456
A-AA-033-1-Mn	<10	377,6	<5	<5	<3	<5	152,3	50753	4383	<3	<10
A-AA-033-2-Mn	<10	310,7	<5	<5	<3	<5	102,8	44213	2757	11,7	<10
A-AA-033-3-Mn	<10	417,1	<5	<5	<3	<5	35,4	37218	1995	11,3	<10
A-AA-033-1-Zn	<10	95,6	<5	<5	<3	<5	<10	21870	494,3	<3	<10
A-AA-033-2-Zn	<10	124	5,3	<5	<3	<5	<10	28410	5718	<3	<10
A-AA-033-3-Zn	<10	209,3	6,8	<5	<3	<5	<10	35405	6313,5	<3	21,7
Z-AA-035-1-Mn	<10	557,4	20	<5	<3	<5	4569,7	155,3	422,8	12,4	<10
Z-AA-035-3-Mn	<10	446,8	<5	<5	<3	<5	42,2	644	1610,5	5,2	<10
Z-AA-035-1-Zn	<10	143,3	196	<5	<3	20,4	35,6	81,4	544,7	15,5	4148,4
Z-AA-035-3-Zn	<10	145,5	6,2	<5	<3	7,8	23,6	27,9	131,6	<3	2527
A-AA-036-1 Mn	<10	238,7	<5	26,9	<3	<5	190,1	12085	1161,3	7,4	<10
A-AA-036-2 Mn	<10	160,8	<5	7,2	<3	<5	175	16680	1427,3	3,9	<10
A-AA-036-3 Mn	<10	193,1	<5	<5	<3	<5	184,8	14190	1314,3	5,2	<10
A-AA-036-1 Zn	36,9	177,2	<5	<5	<3	<5	29,7	32920	3096,5	<3	28
A-AA-036-2 Zn	10	50,4	<5	<5	<3	<5	<10	22270	2431,3	<3	26,4
A-AA-036-3 Zn	14,1	58	<5	<5	<3	<5	<10	21710	2618,5	<3	12,9
Z-AA-037-1 Mn	<10	724	<5	<5	<3	<5	283,1	198,8	1052,3	4,4	<10
Z-AA-037-2 Mn	<10	828	7,1	<5	<3	<5	127,9	236,9	1485	5,7	<10

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-AA-037-1 Zn	64	165,9	5,1	<5	<3	5,8	27,8	15,4	65,4	<3	20,2
Z-AA-037-2 Zn	68,2	213,2	24,2	<5	<3	8,2	47,9	19,4	303,9	<3	676,4
Z-AA-038-1 Mn	<10	953	<5	<5	<3	<5	814,7	366,5	2226,7	7,8	<10
Z-AA-038-2 Mn	<10	564,7	<5	<5	<3	<5	51,4	451	1377,7	<3	<10
Z-AA-038-3 Mn	<10	806	<5	<5	<3	<5	210,2	458	1244,3	<3	<10
Z-AA-038-2 Zn	<10	101,1	27,7	<5	<3	14,2	33,9	74,6	493	<3	2636,5
Z-AA-038-3 Zn	<10	73,5	72,6	<5	<3	12,5	75,8	33,4	121,6	<3	528,3
Z-AA-039-1 Mn	<10	819	<5	92,2	6,7	42,2	3051,3	668	854,7	64,1	<10
Z-AA-039-3 Mn	<10	1083	<5	160,7	4	46,2	4928	1000,5	1136,3	83,3	<10
Z-AA-039-1 Zn	<10	155,3	14,4	5,5	<3	10,9	18,8	27,1	164	12,8	3211
Z-AA-039-3 Zn	<10	217	7,5	<5	<3	12	23,6	20,5	224,6	13,3	2356,5
A-AA-040-1 Mn	<10	931,3	<5	<5	<3	7,2	264,2	36935	1134	11,4	<10
A-AA-040-2 Mn	<10	416,3	<5	<5	<3	<5	196,1	37460	1278	7	<10
A-AA-040-3 Mn	<10	396,5	<5	<5	<3	<5	192,2	39035	1261,5	11,7	<10
A-AA-040-1 Zn	<10	207,3	<5	<5	8,1	236	21,7	21305	2275,5	<3	<10
A-AA-040-2 Zn	<10	253,5	<5	<5	8,9	<5	27	20610	2205	<3	<10
A-AA-040-3 Zn	51,2	137,4	<5	<5	7,5	<5	17,3	18840	2214	<3	37,4
A-AA-041-1 Mn	<10	870,6	<5	<5	<3	<5	89,8	50565	3129,5	479,8	<10
A-AA-041-2 Mn	<10	1351,3	<5	<5	<3	<5	90,2	51690	3679	6,7	<10
A-AA-041-3 Mn	<10	569,9	<5	<5	<3	<5	143,9	49965	3199	10,2	<10

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
A-AA-041-1 Zn	<10	121,1	<5	<5	<3	<5	13,8	16225	262,4	<3	<10
A-AA-041-2 Zn	<10	136,1	<5	<5	<3	<5	13,8	12975	355,1	<3	<10
A-AA-041-3 Zn	<10	42	<5	<5	<3	<5	<10	15070	328,4	<3	<10
Z-AA-042-1 Mn	15,2	1150,5	<5	<5	<3	12,4	2294,2	1151	1408	14,1	432,6
Z-AA-042-2 Mn	11,1	823,9	<5	<5	<3	10,9	1620,8	995,1	1535	12,8	336,9
Z-AA-042-3 Mn	10,8	1505,3	<5	7,6	<3	8,5	2887,7	631	647,7	30,2	<10
Z-AA-042-1 Zn	17,7	120,6	<5	<5	<3	<5	18,4	11,8	21,9	2,4	496,8
Z-AA-042-2 Zn	67,9	262,5	5,8	<5	<3	5,6	20,9	25,3	98,5	4,1	1270,8
Z-AA-042-3 Zn	75,2	289,4	8,9	12,7	<3	31,9	24,4	58,6	106,9	39,4	588
A-AA-043-1 Mn	<10	373,4	<5	<5	3,5	15	276,5	9586	318,2	15,2	<10
A-AA-043-2 Mn	<10	371	<5	<5	<3	1,6	94,4	43795	2086	8,5	<10
A-AA-043-3 Mn	<10	416,2	<5	<5	<3	0,8	180,3	40160	1398,5	13,8	<10
A-AA-043-1 Zn	54,9	178,8	<5	<5	<3	80	18,2	24920	2536,5	<3	<10
A-AA-043-2 Zn	<10	76	<5	<5	<3	<5	19,6	26830	1856,5	<3	<10
A-AA-043-3 Zn	35,2	184	<5	<5	<3	<5	17,4	28460	3143,5	<3	<10
Z-AA-044-1 Mn	<10	1418,8	<5	<5	<3	<5	60,6	1604	2208	<3	<10
Z-AA-044-2 Mn	<10	413,2	<5	<5	<3	<5	51,1	1106,5	1802	<3	<10
Z-AA-044-3 Mn	<10	565,7	5,3	<5	<3	<5	<10	1223,5	1459,5	<3	<10
Z-AA-044-1 Zn	33,2	152,3	366,5	<5	<3	6	39,4	36,4	67,6	3,7	5011,5
Z-AA-044-2 Zn	29,5	97,4	16,5	<5	<3	6,1	53,4	17,3	56,6	5,2	3603,3

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-AA-044-3 Zn	45	217,8	618,4	<5	<3	17,2	128,9	36	1289,5	3,4	8581
A-AA-045-1 Mn	<10	352,2	<5	<5	<3	<5	201	45260	2165	14,2	<10
A-AA-045-2 Mn	<10	400,1	<5	<5	<3	<5	295,3	53060	1654	14,8	<10
A-AA-045-3 Mn	<10	292,6	<5	<5	<3	<5	119,1	57650	1993	8,3	<10
A-AA-045-1 Zn	23,9	89,9	<5	<5	<3	<5	10,4	17240	92,1	<3	<10
A-AA-045-2 Zn	34,1	122,8	<5	<5	7,9	<5	16,6	17130	919	<3	<10
A-AA-045-3 Zn	167,1	494,6	11,8	<5	4,7	<5	12	13925	483	<3	<10
A-AA-046-1 Mn	<10	267,5	<5	<5	<3	<5	184,1	45925	1618,5	11,1	<10
A-AA-046-2 Mn	<10	389,4	<5	<5	5,5	<5	125,5	59020	2949,5	9,9	<10
A-AA-046-3 Mn	<10	369,6	<5	<5	<3	<5	100,1	45820	2723	15	<10
A-AA-046-1 Zn	44,8	180,7	<5	<5	<3	<5	17,9	26420	3688,5	<3	<10
A-AA-046-2 Zn	58	154,9	<5	<5	5,2	<5	17,1	15300	532	4,3	<10
A-AA-046-3 Zn	34,3	100,5	<5	<5	<3	<5	<10	18960	180,5	<3	<10
Z-AA-047-1 Mn	<10	869,2	<5	<5	<3	<5	177,9	477,8	1726	<3	<10
Z-AA-047-2 Mn	<10	1201	<5	<5	<3	<5	124,7	355,8	1385	<3	<10
Z-AA-047-3 Mn	<10	883,6	<5	<5	<3	<5	131	495,1	2101	<3	<10
Z-AA-047-1 Zn	28,6	129,3	<5	<5	<3	9,2	23	14,1	126,9	7,1	1337
Z-AA-047-2 Zn	85,2	267,1	10,9	<5	<3	20,4	78,8	17	516,7	6,3	2774
Z-AA-047-3 Zn	25	139,1	7,8	<5	<3	18,5	31,6	19,6	110,3	4,5	2238,5
A-AA-048-1 Mn	<10	523,2	0,9	<5	<3	<5	102,5	47595	2217	12,5	<10

Çizelge A.2 (devam) : Alkalin ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
A-AA-048-2 Mn	<10	478,5	44,4	<5	3,8	<5	10502,4	43615	1966	50,9	<10
A-AA-048-3 Mn	<10	292,8	<5	<5	<3	<5	302,9	41545	2102,5	6,7	<10
A-AA-048-1 Zn	32,3	160,8	<5	<5	<3	<5	21,7	22070	1479	5	11
A-AA-048-2 Zn	19,4	95,7	<5	<5	<3	<5	12,4	23600	3073	<3	15,4
A-AA-048-3 Zn	40,7	108,9	8,9	<5	3,5	<5	19,2	22270	1742	7,9	20,6
A-AA-049-1 Mn	<10	341,6	<5	<5	<3	<5	88,4	41010	2541	7,8	<10
A-AA-049-2 Mn	<10	231,3	<5	<5	<3	<5	171,6	34200	1661	5,9	<10
A-AA-049-3 Mn	<10	226	<5	<5	<3	<5	228,4	35260	3321,5	5,2	<10
A-AA-049-1 Zn	81,9	208,6	<5	<5	<3	<5	36,3	29270	2529,5	<3	25,7
A-AA-049-2 Zn	32,6	118	<5	<5	<3	<5	35	28730	4485	<3	29,4
A-AA-049-3 Zn	16,1	63,2	7,2	<5	<3	<5	15	24470	361,4	3,9	<10
Z-AA-050-1 Mn	<10	849,2	<5	<5	<3	<5	69,8	157,5	1501	10,3	<10
Z-AA-050-2 Mn	<10	1223,3	<5	<5	<3	<5	28,6	416,9	1507	6	<10
Z-AA-050-3 Mn	<10	1244	<5	<5	<3	<5	49,5	365,1	1851,5	3,8	<10
Z-AA-050-1 Zn	34,9	147,1	6	<5	<3	5,6	45,9	99,8	37,7	7,4	457,5
Z-AA-050-2 Zn	100,7	341,1	14	<5	<3	8,7	31,4	53,5	223,1	11,4	1943,8
Z-AA-050-3 Zn	46,8	157,6	8,9	<5	<3	6,2	27,5	35,5	84,6	4,9	585,3
Z-DD-051-1 Mn	<10	503,6	<5	190,2	4,3	111,2	5777,3	946,8	576,7	108,2	69,2
Z-DD-051-2 Mn	<10	667,2	<5	203,3	4,4	106,2	6562,7	972,4	519,1	132,1	75,7
Z-DD-051-3 Mn	<10	907,3	<5	202,7	4	80,5	6673,3	983,8	531,1	168,7	73,3

Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-DD-051-1 Zn	225,4	837,4	<5	<5	<3	15,4	15,7	35	78,9	8	2774
Z-DD-051-2 Zn	350,5	964,7	<5	<5	<3	16,9	27,9	45,6	86,3	9,4	1732,5
Z-DD-051-3 Zn	222,1	647,8	6,2	29,4	<3	14,2	25,6	46,2	55,4	23,7	2511,3
Z-DD-052-1 Mn	26,5	2635	6	37,8	6,2	30,2	35347,8	454,8	701,3	76,3	<10
Z-DD-052-2 Mn	17,6	2159,7	4	29,3	6,1	26,5	29237,8	359	936	56,8	<10
Z-DD-052-3 Mn	27,8	1169,3	<5	33,2	5,9	20,4	22154,4	796	688,2	72,7	<10
Z-DD-052-1 Zn	35,1	198,5	<5	<5	<3	10,3	39,4	23,7	68,1	20	1094,8
Z-DD-052-2 Zn	61,3	219,2	<5	<5	<3	13,5	50,7	24,2	98,2	32,7	1021,3
Z-DD-052-3 Zn	12,2	93,8	346	7,8	<3	22,8	58,8	27,9	64,4	31,2	4282
A-DD-053-1 Mn	48	240,9	<5	<5	<3	<5	106,6	46535	2230	<3	<10
A-DD-053-2 Mn	72,5	259,1	<5	<5	<3	<5	117,6	34970	3353	<3	<10
A-DD-053-3 Mn	37,8	162,8	<5	<5	<3	<5	117,6	56595	3194	<3	<10
A-DD-053-1 Zn	<10	37,2	<5	<5	<3	<5	<10	42550	2771	<3	<10
A-DD-053-2 Zn	<10	24	<5	<5	<3	<5	<10	34610	332,3	<3	<10
A-DD-053-3 Zn	13,1	48,3	<5	<5	<3	<5	<10	225,4	1247	<3	18
Z-DD-054-1 Mn	<10	587,2	<5	215,8	4,8	91,5	4871,4	4607,5	464,6	146,6	<10
Z-DD-054-2 Mn	<10	606	<5	256,4	6,5	109,1	11116	6047,5	804,1	135,5	<10
Z-DD-054-3 Mn	<10	624,8	<5	208,5	4,7	84,2	4812,2	5947	520,8	140,8	<10
Z-DD-054-1 Zn	198,2	605,2	<5	<5	<3	10,5	17,7	16,1	52,3	<3	2036,4
Z-DD-054-2 Zn	19,2	41,8	<5	<5	<3	6,5	<10	9,7	39	<3	2775,8

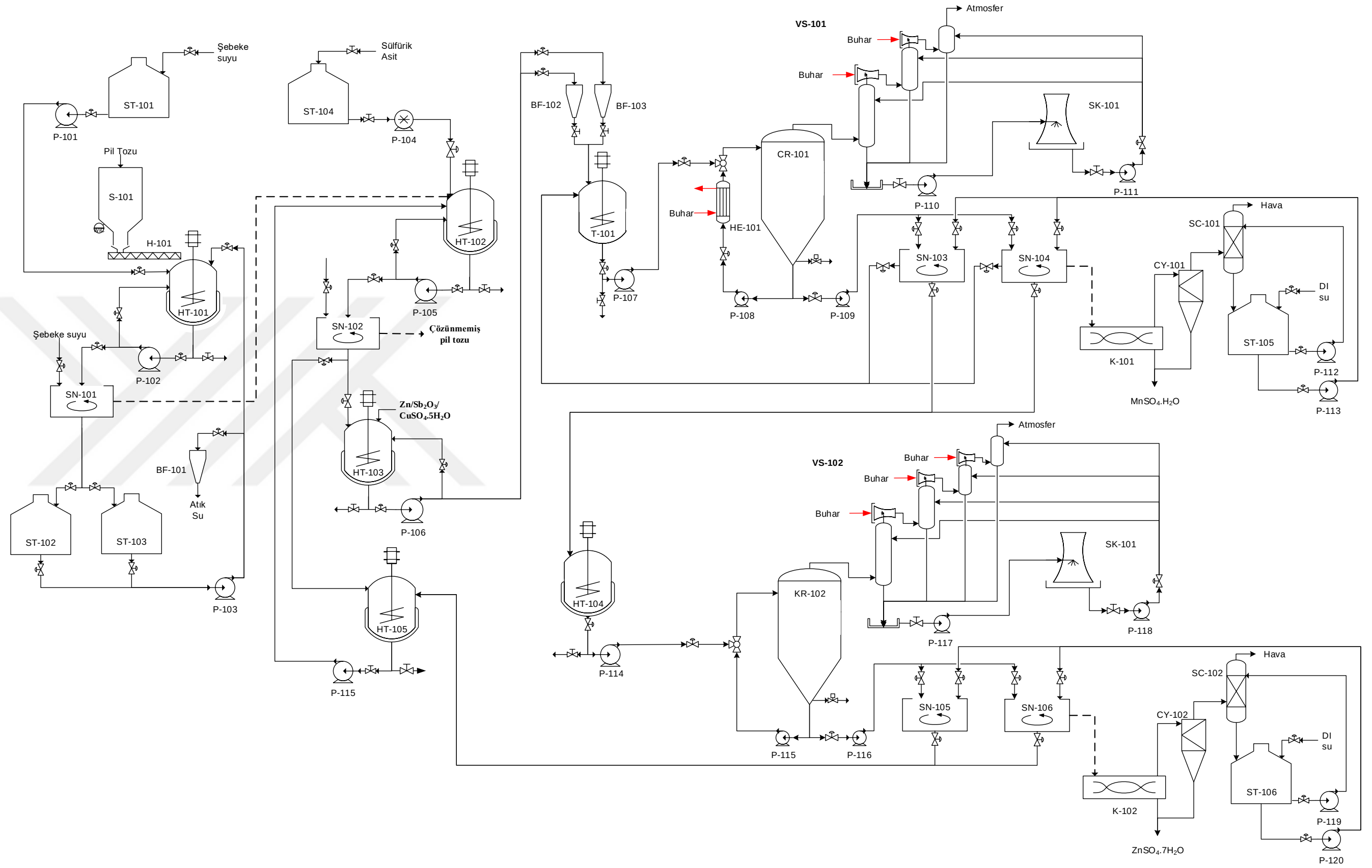
Çizelge A.2 (devam) : Alkalın ve ZnC pillerin safsızlık analiz sonuçları.

Pil kodu	As	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Na	Ni	Pb
Z-DD-054-3 Zn	128,8	356,5	<5	<5	<3	11,5	<10	17	38,7	<3	2321,4
Z-DD-056-1 Mn	59,7	1875	8,4	59,7	8	43,9	20138	6526	1472,5	176	<10
Z-DD-056-2 Mn	<10	1604	9,2	46	6,3	35,6	19850	7872	1011,6	137,1	<10
Z-DD-056-3 Mn	<10	1052	<5	33,9	4,5	24,7	12492	4193	786,3	96,8	<10
Z-DD-056-1 Zn	45,4	109,8	8,1	<5	<3	10,2	28,8	11,6	55,9	<3	2350,4
Z-DD-056-2 Zn	56	197,5	9,6	11,3	<3	12,3	32,5	8,7	62,6	<3	4208,6
Z-DD-056-3 Zn	36,1	81,2	13,9	21,5	<3	22,3	32,5	11,9	68,5	<3	8140
A-DD-057-1 Mn	32,8	172,7	<5	<5	<3	<5	125,6	42775	2366,5	<3	<10
A-DD-057-2 Mn	120,8	348,2	<5	<5	<3	<5	134,5	43345	3982	<3	<10
A-DD-057-3 Mn	72,3	210,3	<5	<5	<3	<5	122,7	44840	3986,5	<3	<10
A-DD-057-1 Zn	24,3	67,3	<5	<5	<3	13	58	52315	2969	<3	<10
A-DD-057-2 Zn	35,5	90,8	<5	<5	<3	<5	<10	51055	621,6	<3	<10
A-DD-057-3 Zn	29,6	88,8	<5	<5	<3	<5	<10	54910	407,6	<3	<10

Çizelge A.3 : ICP cihazı performans kontrolü.

Element	Dalgaboyu (nm)	Konsantrasyon (ppm)	Sayma referansı (Counts) (Cts/C)	Sayma sonucu (Counts) (Cts/C)	Std. sapma referansı (ppb)	Std. sapma sonucu (ppb)
Al	167,079	1,0	> 145	> 8642	< 0,55	0,49
Ba	455,403	0,2	> 120000	> 281345	< 0,2	0,13
Ca	393,366	0,2	> 2800	> 971458	-	
Cu	324,754	1,0	> 1200	> 54115	< 1,7	0,98
K	766,49	5,0	> 4000	> 559125	< 2,2	1,00
Mg	279,553	0,2	> 2700	> 246989	< 0,055	0,03
Mn	257,61	1,0	> 2400	> 220458	< 0,22	0,13
Ni	221,647	5,0	> 575	> 99857	< 1,1	0,05
P	177,495	10,0	> 30	> 15485	< 4,5	1,99
Zn	213,856	0,2	> 75	> 8947	-	-







ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : BAYRAM ANDAK

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2007, İ.T.Ü., Kimya-Metalurji Fakültesi, Kimya Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2012, İ.T.Ü., Kimya Mühendisliği, Kimya Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 08.2018-Halen** *Başuzman Araştırmacı, TÜBİTAK BİLGEM*
06.2017-08.2018 *Uçak Bakım Koordinasyon Şefi, THY Teknik A.Ş.*
02.2010-06.2017 *Uzman Araştırmacı, TÜBİTAK Marmara Araştırma Enstitüsü*
07.2008-02.2010 *Üretim Mühendisi, Ülker Çikolata Sanayi A.Ş.*

ÇALIŞTIĞI ARAŞTIRMA PROJELERİ

- **Ambarlı İleri Biyolojik Atıksu Arıtma Tesisi Çamur Çürütücü Çıkış Sularında Anaerobik Amonyum Oksidasyonu Prosesi İle Azot Giderimi Ön Etüt Projesi (Dış Destekli)**
Görev: Proje yürütücü yardımcısı 12.2015-06.2017
- **Ömrünü Tamamlamış Lastiklerin Geri Kazanım Yöntemleri (Dış Destekli)**
Görev: Proje yürütücüsü 06.2015-09.2015
- **Atık Pillerin Bertarafı ve Geri Kazanım Teknolojilerinin Geliştirilmesi (Tatal 1007)**
Görev: Proje yürütücü yardımcısı 02.2010-06.2015
- **Kaya ve Kömür Kırma Amaçlı Yüksek Basınçlı Gaz Püskürtme Sistemlerinin Geliştirilmesi (Tatal 1007)**
Görev: Araştırmacı 02.2011-02.2012

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Andak, B.**, 2015. Selective Sodium Hydroxide Leaching of Zinc from Waste Zinc-Carbon and Alkaline Battery Mixture, *ICOCEE–2015- International Conference on Civil and Environmental Engineering*, May 20-23, 2015 Nevsehir, Turkey. (Poster sunum örneği)
- **Andak, B.**, Özduğan, E., Türdü, S., Bulutçu, A.N. 2019. Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 7, Issue 5, October 2019, 103372. (<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103372>) (Makale örneği)

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Özduğan, E., **Andak, B.**, Bulutçu, A.N., Türdü, S., Tatlıer, M. 2014. Ternary phase diagrams of $\text{CdSO}_4\text{--NiSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ at 40 °C and 80 °C, *Fluid Phase Equilibria*, 381 (2014), 67-70.