

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KULLANILMIŞ PİLLERDEN ÇİNKO VE MANGAN
METALLERİNİN GERİ KAZANIMI – EKONOMİK ANALİZ VE
MATEMATİK MODELLEME**

Emine SAYILGAN

Danışman: Doç. Dr. Mehmet KİTİŞ

II. Danışman: Doç. Dr. Ata Utku AKÇİL

**DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA – 2009**

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda
oybirliği/oyçokluğu ile DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Bülent TOPKAYA
Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği
Bölümü

Üye: Prof. Dr. A. Güleren ALSANCAK
Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya
Bölümü

Üye: Doç. Dr. Mehmet KİTİŞ
Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye: Doç. Dr. Ata U. AKÇİL
Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Maden Mühendisliği Bölümü

Üye: Yrd. Doç. Dr. İsmail TOSUN
Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mehmet BEYHAN
Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü

Üye: Yrd. Doç. Dr. Mehmet KILIÇ
Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü

ONAY

Bu tez 29/06/2009 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda, yukarıdaki jüri
üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

/ /200

Prof. Dr. Mustafa KUŞCU

Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET	iii
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Motivasyon ve Amaç	1
1.2. Kapsam.....	4
2. KAYNAK ÖZETLERİ	7
2.1. Piller	7
2.1.1. Islak Hücreli Piller	8
2.1.1.1. Kurşun Asit Piller (Aküler)	8
2.1.2. Kuru Hücreli (şarj edilemeyen) Piller	8
2.1.2.1. Çinko-karbon Piller	8
2.1.2.2. Alkali Piller.....	9
2.1.2.3. Civa-oksit Piller	12
2.1.2.4. Gümüş oksit Piller.....	12
2.1.2.5. Çinko-hava Piller	13
2.1.2.6. Lityum Piller	14
2.1.3. Kuru Hücreli (şarj edilebilir) Piller	14
2.1.3.1. Nikel-kadmiyum Piller	14
2.1.3.2. Nikel-metal hidrid Piller	15
2.1.3.3. Lityum iyon Piller	15
2.2. Pil Kullanımı ve Geri Kazanımın Gerekliliği.....	17
2.3. Atık Yönetimi	21
2.4. Atık Pillerin Geri Kazanımı ile İlgili Mevcut Yönetmelikler ve Mevcut Durum	24
2.5. Atık Pillerin Nihai Uzaklaştırma Yöntemleri.....	30
2.5.1. Araziye Depolama.....	31

2.5.2. Stabilizasyon Prosesi.....	31
2.5.3. İnsinerasyon Prosesi.....	31
2.5.4. Geri Kazanım Prosesi.....	32
2.5.4.1. Pirometalurjik Prosesler	33
2.5.4.2. Hidrometalurjik Prosesler	34
2.6. Atık Alkali ve Çinko-Karbon Pillerden Çinko ve Mangan Geri Kazanım Prosesleri	37
2.6.1. Nötral Liç Aşaması	37
2.6.2. Asidik Liç Aşaması	38
2.6.3. Solvent Ekstraksiyon.....	43
2.6.4. Kimyasal Presipitasyon	43
2.6.5. Elektrokazanım	44
3. MATERYAL VE YÖNTEM	46
3.1. Karakterizasyon çalışmaları ve analitik ölçümler.....	46
3.2. Sentetik solüsyon ve pil tozu ile okzalik asit varlığında liç (1. faz) çalışmaları ..	47
3.3. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan liç verimine etki eden farklı indirgen ajanların karşılaştırılması (2. faz çalışması)	51
3.4. Presipitasyon (3. faz) çalışmaları.....	58
3.5. Ekonomik modelleme (4. faz) çalışmaları	60
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	61
4.1. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden ve sentetik solüsyonlardan H ₂ SO ₄ ve/veya okzalik asit varlığında çinko, mangan ve demir liç edilebilirliği.....	61
4.2. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden H ₂ SO ₄ veya HCl varlığında farklı indirgen ajanlarla çinko ve mangan liç edilebilirliği	73
4.3. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan metallerinin presipitasyonu	116
4.4. Teknik ve ekonomik süreç analizleri	124
5. SONUÇ	143
6. KAYNAKLAR	147
EKLER.....	154
ÖZGEÇMİŞ.....	169

ÖZET

Doktora Tezi

KULLANILMIŞ PİLLERDEN ÇİNKO VE MANGAN METALLERİNİN GERİ KAZANIMI- EKONOMİK ANALİZ VE MATEMATİK MODELLEME

Emine SAYILGAN

Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri: Prof.Dr. Bülent TOPKAYA
Prof.Dr. A. Güleren ALSANCAK
Doç.Dr. Mehmet KİTİŞ (Danışman)
Doç.Dr. Ata U. AKÇİL (II. Danışman)
Yrd.Doç.Dr. İsmail TOSUN
Yrd.Doç.Dr. Mehmet BEYHAN
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KILIÇ

Bu tez çalışmasının amacı atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan metallerinin asidik liç ve presipitasyon prosesleriyle geri kazanımının araştırılmasıdır. Asidik liç çalışmaları 2^4 tam faktöriyel dizayn esas alınarak yürütülmüş ve sonuçlar ANOVA (analysis of variance) yöntemiyle değerlendirilmiştir. Proses optimizasyonu için mangan, çinko verimlerini tahmin etmek üzere ampirik modeller oluşturulmuştur. 2^4 tam faktöriyel dizayn çalışmasında farklı faktörlerin (pil tozu yüzdesi, indirgen ajan konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, sıcaklık) liç performansı üzerine etkileri belirlenmiştir. İndirgen ajan olarak askorbik asit, okzalik asit veya sitrik asit; asit olarak ise sülfürik asit veya hidroklorik asit ile çalışılmıştır. Presipitasyon deneylerinde ise metallerin çökmesini sağlamak amacıyla sodyum hidroksit veya potasyum hidroksit kullanılmıştır. Karışık pil tozu ile yapılan sonuçlar, toplam pil kütlesinin sırasıyla %10 ve 40 oranında çinko ve mangan içerdiğini göstermiştir. Nötral liç aşamasında katı/sıvı oranının 1/5'ten 1/10'a azaltılması potasyum ve klorür uzaklaştırılmasında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Tüm indirgen ajan ve asitlerle, maksimum çinko ve mangan liç verimlerine ulaşmak için 3 saat liç süresinin yeterli olduğu tespit edilmiştir. ANOVA sonuçları indirgen ajan olarak okzalik asit kullanılan durumlarda maksimum çinko ve mangan liç verimlerine ulaşamadığını göstermiştir. Yüksek okzalik asit konsantrasyonunda mangan oksitlerin çözündüğü, bununla birlikte çinko okzalik çökeleklerinin oluştuğu tespit edilmiştir. İndirgen ajan olarak askorbik asit veya sitrik asit kullanıldığı durumlarda, hem H_2SO_4 hem de HCl varlığında 3 saat liç süresi sonunda yaklaşık %100 çinko ve yaklaşık %87-100 oranında mangan liç verimleri elde edilmiştir. Sitrik asit ve askorbik asit, Mn liç veriminde etkili

olmalarıyla birlikte çinko presipitasyonuna da sebep olmamışlardır. 30 °C'ye kıyasla 90 °C sıcaklıkta mangan ve çinko liç verimlerinin her ikisi de artmıştır. Çinko ve mangan metalleri NaOH veya KOH varlığında sırasıyla yaklaşık pH 8 ve 10'da tamamen çökelmişlerdir. Simülasyon ile tasarlanan geri kazanım tesisinin yaklaşık 4 senede yatırım maliyetini karşılayacağı, diğer bir deyimle tesise yatırılan her 100 US\$ için yılda 27,45 US\$ kazanabilmenin mümkün olduğu belirlenmiştir. Tüm bu sonuçlar tez çalışmasında öngörülen prosesin çevre dostu olmasının yanı sıra ekonomik getirisinin de olacağını göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: ANOVA, askorbik asit, atık pil, çinko, ekonomik analiz, geri kazanım, liç, mangan, oksalik asit, sitrik asit.

2009, 171 sayfa

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

RECOVERY OF ZINC AND MANGANESE METALS FROM SPENT BATTERIES – ECONOMIC ANALYSIS AND MATHEMATICAL MODELLING

Emine SAYILGAN

**Süleyman Demirel University Graduate School of Applied and Natural Sciences
Department of Environmental Engineering**

Thesis Committee: Prof.Dr. Bülent TOPKAYA
Prof.Dr. A. Güleren ALSANCAK
Assoc.Prof. Mehmet KİTİŞ (Supervisor)
Assoc.Prof. Ata U. AKÇİL (II. Supervisor)
Asst.Prof. İsmail TOSUN
Asst.Prof. Mehmet BEYHAN
Asst.Prof. Mehmet KILIÇ

The purpose of this thesis was to investigate the recovery of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries using acidic leaching and further precipitation processes. Acidic leaching tests were performed according to 2⁴ full factorial design and the results were evaluated by ANOVA (analysis of variance) method. Empirical regression models were established to estimate the manganese and zinc yields for process optimization. The impacts of different factors (battery powder density, reducing agent concentration, acid concentration, temperature) on the leach performances were determined. Ascorbic acid, oxalic acid and citric acid were tested as the reducing agents. The tested inorganic acids were sulfuric acid and hydrochloric acid. In precipitation experiments, sodium hydroxide and potassium hydroxide were used to provide metal precipitation. The characterization results for the mixed battery powders showed that Zn and Mn contents were about 10 and 40% of the total powder mass, respectively. In the neutral leaching step, decreasing solid/liquid ratio from 1/5 to 1/10 did not significantly change potassium and chloride removals. A leach duration of about 3 h was found to be sufficient for the leaching equilibrium to be reached for all the reducing agents and acids tested. ANOVA results showed that the maximum leaching yields of zinc and manganese could not be reached simultaneously. At high oxalic acid concentration, manganese oxides were dissolved; however, zinc oxalate precipitates were formed. By the use of ascorbic acid or citric acid as the reductants, about 87-100% of manganese and almost 100% of zinc were leached after 3 h by both H₂SO₄ and HCl. Citric acid and ascorbic acid were very effective for Mn leaching, they also did not form zinc precipitates. The leaching yields of both manganese and zinc increased with increasing temperature from 30 to 90 °C. Zinc and manganese were completely

precipitated with NaOH or KOH at pH of about 8 and 10, respectively. The cost analysis of a simulated spent battery recovery plant indicated that the payback time of the capital cost is around 4 years. In other words, it is possible to get a profit of 27.45 US\$/year per 100 US\$ invested to recover Zn and Mn from spent alkaline and zinc–carbon batteries. Thus, in addition to being an environmentally friendly process, the proposed recovery process also appears to be cost-effective.

Key Words: ANOVA, ascorbic acid, citric acid, economic analysis, leaching, manganese, oxalic acid, recovery, spent battery, zinc.

2009, 171 pages

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında her türlü bilgi ve deneyimini paylaşan, yol gösteren, her konuda yardım ve desteğini esirgemeyen danışman hocam Doç. Dr. Mehmet Kitiş'e şükranlarımı sunarım. Fikirleriyle tezin ilerlemesine yardımcı olan eş danışmanım Doç. Dr. Ata U. Akçıl'e, tez konusunun belirlenmesinde fikirlerini sunan, ön çalışma deneylerinde laboratuvar imkanlarından faydalanmamı sağlayan, her yardım istediğimde alçakgönüllülikle yardımlarını esirgemeyen İtalya, L'Aquila Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Francesco Veglió'ya, Francesco Ferella'ya ve Ida De Michelis'e teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde değerli fikirlerinden, görüşlerinden dolayı Prof. Dr. Güleren Alsancak ve Yrd. Doç. Dr. İsmail Tosun'a teşekkür ederim.

Deneyisel aşamalarda yardımlarından dolayı Tuğçe Kükrer'e ve Çevre Mühendisliği Bölümü 4. sınıf öğrencilerinden Sefa Burak Mermer, Yunus Emre Özer ve Berk Bıtrak'a teşekkür ederim. Desteklerinden dolayı Çevre Mühendisliği Bölümü çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her konudaki destek, sevgi, sabır ve sınırsız güvenleri için tüm aile fertlerime sonsuz sevgilerimi sunarım.

Bu tez çalışması 1489-D-07 No'lu Proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Süleyman Demirel Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na teşekkür ederim. Bu tez çalışması ayrıca 108Y018 No'lu TÜBİTAK Projesi ile de desteklenmiştir.

Emine SAYILGAN

ISPARTA, 2009

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Alkali pilin genel yapısı.....	10
Şekil 3.1. Nötral liç deney düzeneği.....	48
Şekil 3.2. Asidik liç deney düzeneği.....	48
Şekil 3.3. Ön işlemler öncesi alkali ve çinko-karbon piller	52
Şekil 3.4. Ön işlemler sonrası çinko-karbon (A) ve alkali (B) pil bileşenleri.....	52
Şekil 3.5. Yıkanmış alkali pil tozu	53
Şekil 3.6. Yıkanmış çinko-karbon pil tozu.....	54
Şekil 3.7. Yıkanmış karışık pil tozu.....	54
Şekil 4.1. Beş saatlik reaksiyon süresi sonunda Mn, Zn ve Fe liç verimleri	65
Şekil 4.2. Beş saatlik reaksiyon süresi sonunda Mn, Zn ve Fe liç verimlerine etki eden en önemli faktörlerin ve girişimlerin etkileri (A: pil tozu yüzdesi, B: okzalik asit, C: sülfürik asit, D: sıcaklık)	67
Şekil 4.3. Beş saat reaksiyon süresi sonunda deneysel liç verimleri ile hesaplanan liç verimlerinin karşılaştırılması (saçılma diyagramı).....	69
Şekil 4.4. Okzalik asit konsantrasyonu ile mangan ve çinko liç verimlerinin değişimi.....	72
Şekil 4.5. Karışık atık pil tozundan H ₂ SO ₄ (A) ve HCl (B) kullanarak Zn ve Mn liç kinetiklerinin belirlenmesi. OA: okzalik asit, AA: askorbik asit, CA: sitrik asit.	78
Şekil 4.6. Okzalik asit ve H ₂ SO ₄ ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler	84
Şekil 4.7. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (H ₂ SO ₄ ve okzalik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).....	92
Şekil 4.8. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (H ₂ SO ₄ ve okzalik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).....	92
Şekil 4.9. Okzalik asit ve HCl ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler	94
Şekil 4.10. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (HCl ve okzalik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).....	95
Şekil 4.11. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (HCl ve okzalik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).....	96
Şekil 4.12. Sitrik asit ve H ₂ SO ₄ ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler	100

Şekil 4.13. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (H_2SO_4 ve sitrik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).	102
Şekil 4.14. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (H_2SO_4 ve sitrik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).	102
Şekil 4.15. Sitrik asit ve HCl ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler	104
Şekil 4.16. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (HCl ve sitrik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).	105
Şekil 4.17. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (HCl ve sitrik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).	106
Şekil 4.18. Askorbik asit ve H_2SO_4 ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler	110
Şekil 4.19. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (H_2SO_4 ve askorbik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır)(saçılma diyagramı)	111
Şekil 4.20. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (H_2SO_4 ve askorbik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır)(saçılma diyagramı)	112
Şekil 4.21. Askorbik asit ve HCl ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler	113
Şekil 4.22. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (HCl ve askorbik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).	114
Şekil 4.23. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (HCl ve askorbik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).	115
Şekil 4.24. 25 °C’de metal hidroksitlerin çözünürlük diyagramları	118
Şekil 4.25. pH değerleri NaOH ile ayarlanmış farklı solüsyonlarda Mn (A) ve Zn (B) presipitasyon verimleri.....	119
Şekil 4.26. pH değerleri KOH ile ayarlanmış farklı solüsyonlarda Mn (A) ve Zn (B) presipitasyon verimleri.....	121
Şekil 4.27. Filtrasyondan sonra filtre kağıdında kalan katıların XRD sonuçları (A: NaOH ile pH 7’de presipitasyon, B: KOH ile pH 9’da presipitasyon). .	122
Şekil 4.28. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı için oluşturulan proses akım şeması.....	124
Şekil 4.29. Super Pro Designer Programı ile oluşturulan akım şeması	127

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1. Tez kapsamı	5
Çizelge 2.1. Taşınabilir bazı pil çeşitlerinin tipik metal içerikleri (% w/w).....	17
Çizelge 2.2. Atık kuru pil hücrelerinin farklı bileşenleri	20
Çizelge 2.3. Alkali ve çinko-karbon pillerin tipik metal içerikleri.....	21
Çizelge 2.4. 2002, 2003 ve 2004 yıllarında Polonya’da uygulanan toplama ve geri kazanım miktarları	28
Çizelge 2.5. Atık pillerin bertaraf miktarları	29
Çizelge 2.6. Atık pil ve akümülatörlerin bertarafında uygulanan ve hedeflenen metotların karşılaştırılması.....	30
Çizelge 2.7. Farklı nötral liç deney şartlarında potasyum ve klor giderme verimleri	38
Çizelge 2.8. Alkali ve çinko-karbon pillerle ilgili literatür çalışmaları	41
Çizelge 3.1. 2 ⁴ tam faktöriyel dizayn deney şartları	50
Çizelge 3.2. Asidik liç testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri (asit: H ₂ SO ₄ veya HCl; indirgen ajan: askorbik asit, okzalik asit veya sitrik asit) ...	56
Çizelge 3.3. Faktöriyel dizayn esasına göre yürütülen asidik liç deney şartları (Liç süresi: 3 saat).....	57
Çizelge 3.4. Farklı indirgen asitlerle liç şartları (%10 pil tozu miktarı, 45 °C, liç süresi: 3 saat)	59
Çizelge 4.1. Orjinal ve yıkanmış pil tozunun semi-kantitatif analiz sonuçları (XRF)	62
Çizelge 4.2. 2 ⁴ tam faktöriyel dizayn deney şartları	63
Çizelge 4.3. 1, 3 ve 5 saat reaksiyon süreleri sonunda liç testleri sonuçları	64
Çizelge 4.4. Asidik liç sonuçları.....	70
Çizelge 4.5. Sentetik çinko ve mangan solüsyonunda okzalik asitle çinko ve mangan liç verimleri	71
Çizelge 4.6. Atık alkali ve çinko-karbon pillerde bulunan farklı bileşenlerin dağılımı (% ağırlık)	74
Çizelge 4.7. Atık alkali, çinko-karbon ve karışık pil tozlarının karakterizasyonları (% ağırlık)	75
Çizelge 4.8. H ₂ SO ₄ (A) ve HCl (B) ile liç testleri sonuçları. Liç süresi: 3 saat	81
Çizelge 4.9. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan okzalik asit ile H ₂ SO ₄ varlığında 3 saat liç süresi sonunda elde edilen Zn (A) ve Mn (B) liç verimlerinin ANOVA analizi.....	87
Çizelge 4.10. H ₂ SO ₄ (A) ve HCl (B) ile liç testleri sonuçları. Liç süresi: 3 saat	97
Çizelge 4.11. H ₂ SO ₄ (A) ve HCl (B) ile liç testleri sonuçları. Liç süresi: 3 saat	107

Çizelge 4.12. Farklı indirgen ajanlarla liç sonuçları (%10 pil tozu yüzdesi, 45 °C, liç süresi: 3 saat)	116
Çizelge 4.13. Atık pillerden çinko ve mangan geri kazanımında kullanılan kimyasallar ve fiyatları	128
Çizelge 4.14. Simülasyonu yapılan tesise giren kütleli yükler	129
Çizelge 4.15. Nötral liç aşaması için dizayn edilen tam karışimli reaktör özellikleri	129
Çizelge 4.16. Asidik liç aşaması için dizayn edilen tam karışimli reaktör özellikleri	130
Çizelge 4.17. Presipitasyon aşaması için dizayn edilen tam karışimli reaktör özellikleri.....	130
Çizelge 4.18. Tesis direk sabit sermayesinde dikkate alınan maliyet faktörleri	138
Çizelge 4.19. Tesis işletme maliyetlerinde dikkate alınan faktörler.....	139
Çizelge 4.20. Mangan ve çinko geri kazanımının ekonomik değerlendirilmesiyle ilgili özet çizelge	140

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

AA	Askorbik asit
ANOVA	Varyans analizi
APAK	Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü
AU1	Yıkanmamış alkali pil tozu
AW2	1/10 oranında yıkanmış alkali pil tozu
CA	Sitrik asit
CMBR	Tam karışımlı reaktör
DDS	Distile Deiyonize Su
DFC	Doğrudan sabit sermaye
EBRA	Avrupa Pil Geri Dönüşüm Birliği
EMD	Elektrolitik mangan dioksit
HDPE	Yüksek yoğunluklu polietilen
MnLV	Mangan liç verimi
MO	Metal oksit
MU1	Yıkanmamış, eşit miktarda alkali ve çinko-karbon pil tozu içeren karışık pil tozu
MW2	1/5 oranında yıkanmış, eşit miktarda alkali ve çinko-karbon pil tozu içeren karışık pil tozu
MW3	1/10 oranında yıkanmış, eşit miktarda alkali ve çinko-karbon pil tozu içeren karışık pil tozu
OA	Okzalik asit
PC	Ekipman satın alma maliyeti
RMSE	Ortalama karesel hata karekökü
ROI	Yatırım geri ödeme yüzdesi
RSM	Yansıma yüzey metodu

SHG	Süper yüksek derece
TAP	Taşınabilir Pil Üretici ve İthalatçıları Derneği
TPC	Toplam tesis maliyeti
XRD	X-ışını difraksiyon
XRF	X-Ray floresans
ZCU1	Yıkanmamış çinko-karbon pil tozu
ZCW2	1/10 oranında yıkanmış çinko-karbon pil tozu
ZnLV	Çinko liç verimi

1. GİRİŞ

1.1. Motivasyon ve Amaç

Günümüzde elektronik endüstrisindeki gereksinimler, üretim maliyetindeki düşüş ve çok yönlü kullanımları sebebiyle pil tüketiminde önemli bir artış yaşanmaktadır (De Souza vd., 2001). Tüm pil bileşenleri özellikle metalik içeriğinden dolayı uygunsuz biçimde uzaklaştırıldığında tehlikeli atık olarak göz önüne alınmakta ve çevre kirliliğine katkıda bulunmaktadır. Pillerdeki potansiyel tehlikeli bileşenler olarak bulunan civa, kurşun, bakır, çinko, kadmiyum, mangan, nikel ve lityumun uzaklaştırılması gerekmektedir (Lund, 2001; Bernandes vd., 2004). Avrupa pazarında çinko-karbon ve alkali piller, ucuz olmaları ve çok yönlü kullanımları sebebiyle diğer pillere kıyasla daha yüksek oranda (% 90 civarında) kullanılmaktadır. Ülkemizde Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği 31.08.2004 tarihinde yayımlanmış ve 01.01.2005 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Yönetmelik Avrupa Birliği Atık Pil Yönetmeliği ile uyumlu olması bakımından 03.03.2005 tarihinde revize edilmiştir. Söz konusu yönetmelikle atık pil ve akümülatörlerin çevreye zarar verecek şekilde kullanımları ve doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesi yasaklanmıştır (APAK Yönetmeliği, 2005). Bu sebeple çeşitli uzaklaştırma yöntemleri geliştirilmesi yoluna gidilmiştir. Pillerin nihai uzaklaştırma yöntemleri araziye depolama, stabilizasyon, yakma ve geri kazanım olarak sıralanabilir. Belirtilen ilk üç proses, hem maliyet, hem çevresel açıdan etkili bir yöntem olmadıklarından geri kazanım konusunda yeni alternatifler geliştirilmesi yoluna gidilmiştir. Bu sebeple atık pillerin geri kazanımı ile ilgili bazı prosesler geliştirilmiştir. Bu prosesler pirometalurjik veya hidrometalurjik metotlar olarak gruplandırılabilir.

Pirometalurjik metotlar, pilin küçük parçalara bölünmesini gerektirmemektedir, bununla birlikte; işlemlerde enerji tüketimi yüksektir ve toz/gaz emisyonları meydana gelmektedir (Salgado vd., 2003). Hidrometalurjik yöntemler, pirometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında genellikle daha ekonomik ve metalleri çözeltiden

tekrar kazanma kolaylığı açısından daha etkilidirler. Çinko ve manganın ikincil ham materyal olarak yeniden kullanılabilmesi geri kazanımı daha da anlamlı kılmaktadır (De Souza vd., 2001; Salgado vd., 2003). Geri kazanım prosesleri, atık uzaklaştırma proseslerine bir alternatif olmalarının yanı sıra, araziye gönderilecek atığın miktarında da azalmaya sebep olmaktadır (De Souza vd., 2001). Bu anlamda, çevre koruma görevinin yerine getirilmesinin yanı sıra, metallerin ikincil ham madde olarak pazarlanmasıyla ekonomik faydalar da sağlanacaktır. Atık pillerden materyallerin geri kazanımı artık zorunluluk haline gelmiştir.

Literatürde alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı üzerine genellikle yalnız H_2SO_4 veya HCl asit gibi inorganik asitlerle liç verimleri çalışılmış, sınırlı sayıdaki çalışmalarda ise H_2O_2 veya okzalik asit ile de çalışmalar yapılmıştır. Bununla birlikte H_2O_2 ve H_2SO_4 asitleriyle birlikte etkili liç verimleri elde edilmesine rağmen uygulanan yöntemin ekonomik açıdan uygulanabilir olup olmadığı değerlendirilmemiştir. Bu tez çalışmasında literatürde yer alan atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı ile ilgili çalışmalardan farklı olarak üç farklı indirgen ajanın (okzalik asit, askorbik asit ve sitrik asit) birbirleriyle karşılaştırılması incelenmiştir. Bunun yanı sıra atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı üzerine bu tez çalışmasında uygulanan metotların ekonomik açıdan uygulanabilirliği de değerlendirilmiştir. Son yıllarda atık pil ve akümülatörlerin geri kazanılması üzerine AB üye ülkelerinde ve ülkemizde yapılan yasal düzenlemelerin sıklaştırılması, atık pillerin geri kazanılması zorunluluğu ve bu konuda ülkemizde yapılmış olan çalışmaların sınırlı olması ve gerçek tesis boyutunda bir geri kazanım tesisi olmaması bu tezin orijinalliğini ortaya koymaktadır.

Tüm bu çevresel ve ekonomik faktörler göz önüne alınarak atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı üzerine bu tez çalışmasının yapılmasına karar verilmiştir. Bu bağlamda tez çalışması 4 fazda yürütülmüştür.

- Tez çalışmasının birinci fazının amacı sentetik çinko ve mangan solüsyonlarından ve atık alkali ve çinko karbon pillerden çinko ve mangan liç verimine okzalik asit ve sülfürik asitin etkilerinin belirlenmesidir.

- Tez çalışmasının ikinci fazında ise okzalik asitin yanında diğer indirgen ajanların da (sitrik asit, askorbik asit) liç verimine olan etkileri araştırılmış ve kinetik deneylere yer verilmiştir. Tez çalışmasının ikinci kısmında indirgeyici ajanların konsantrasyonları, inorganik asitlerin konsantrasyonları, sıcaklık, pil tozu yüzdesi gibi değişkenlerin çinko ve mangan metallerinin geri kazanımına olan etkileri tam faktöriyel deneysel tasarım yöntemleri ile belirlenmiş ve ANOVA (analysis of variance) yöntemleri ile değerlendirilmiştir. Deneysel şartların tam faktöriyel dizayn esasına göre belirlenmesi ve ANOVA yöntemiyle değerlendirilmesi ile sonuçların daha tutarlı bir şekilde değerlendirilebilmesi ve daha az deney matrisi ile daha fazla yorum yapılabilmesi hedeflenmiştir.
- Tez çalışmasının üçüncü fazında, elde edilen en iyi liç şartlarını takiben solüsyonların presipitasyon işleminden sonra çinko ve manganın $Zn(OH)_2$ ve $Mn(OH)_2$ halinde presipite edilebilirlikleri incelenmiştir. Tez çalışmasının 1. ve 2. fazlarında çinko ve mangan metallerinin solüsyona alınabilmeleri için optimum liç şartları belirlenmiş, 3. faz çalışmasında ise geri kazanım metotlarından birisi olan presipitasyon deneyleri, diğer geri kazanım metotlarına (elektro kazanma, solvent ekstraksiyon gibi) göre daha ekonomik olması bakımından uygulanmıştır. Tez boyunca presipitasyon, sıvı fazdan katı faza geçişi tanımlamaktadır.
- Tez çalışmasının dördüncü fazında ise çinko ve mangan metallerinin geri kazanılmasında uygulanan hidrometalurjik prosesin ekonomik açıdan uygulanabilir olup olmadığını değerlendirmek amacıyla Super Pro Designer programı ile simülasyon oluşturulmuştur. Bunun için ilk olarak en uygun liç şartları göz önüne alınarak gerekli akım şeması oluşturulmuştur. Daha sonra belirlenen prosesin ilk yatırımı ve işletilmesi sırasında dikkate alınması gereken tüm maliyetler program dahilinde hesaplanmıştır.

Tez çalışması sonucunda liç işlemi tabanlı yeni bir çinko-mangan geri kazanım prosesi önerilmiştir. Bu bağlamda yapılan tez çalışmasında sadece akademik çalışma değil aynı zamanda teknolojik açılımlar da yer almaktadır. Dolayısıyla, akademik bilginin teknolojiye dönüşmesi ve ticarileşmesi sağlanabilir. I. Grup atık pillerden

(alkali ve çinko-karbon) çinko ve mangan geri kazanımına yönelik ülkemizde hiç bir pilot ya da gerçek tesis boyutunda uygulama yoktur. I. Grup pillerden geri kazanım ile ilgili hiç bir uygulama projesi mevcut olmamakla birlikte akademik çalışmalar da çok sınırlıdır. 21. yüzyılın temel konularından bir tanesi temiz, sürdürülebilir, çevre dostu, ham madde geri kazanıma yönelik ve ekonomik anlamda uygulanabilir üretim ve tüketim teknolojilerinin kullanılmasıdır. Önerilen tez tüm bu hususları kapsamaktadır. Atık pillerden metal geri kazanımının direk olarak yaygın etkileri mevcuttur: 1) deponilere, yakma tesislerine, vs gidecek atık miktarları azalacak, dolayısıyla nihai bertaraf maliyetleri düşecek ve potansiyel çevresel etkiler en aza indirilecektir, 2) elde edilen metaller yeniden kullanılacak ve ekonomik faydalar sağlanacaktır, 3) elde edilen ikincil ham madde birincil ham madde tüketimini (pil üretimi sırasında) azaltacaktır, 4) birincil ham madde tüketimini azaltmak demek birincil ham madde üretimini azaltmak demektir, 5) birincil ham madde üretimini azaltmak demek de daha az madencilik ve cevher işleme, rezervleri daha çok koruma ve daha az çevresel etkiler demektir. Kısaca atık pillerden geri kazanımın tetikleyici ve bağlantılı yaygın etkileri mevcuttur. Tez sonucunda elde edilen veriler pil geri kazanımı projeleri tasarlayan belediyeler, özel girişimciler, firmalar, vakıflar, vs tarafından kullanılabilir. Ülkemizde atık pillerden geri kazanım konusunda uygulanacak tam ölçekli büyük projeleri teşvik edebilir.

1.2. Kapsam

Doktora tez çalışması kapsamında 4 farklı fazda çalışmalar yürütülmüştür ve çalışmaların kapsamı özet halinde Çizelge 1.1.'de sunulmuştur.

Çizelge 1.1. Tez kapsamı

Faz No	Bulgular ve Tartışma Kısımında İlgili Başlık No	Amaç	Kapsam
1	4.1.	Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve manganın okzalik asit ve sülfürik asit ile liç edilebilirliğinin test edilmesi. Sentetik çinko ve mangan solüsyonlarında okzalik asitin liç verimine olan etkisinin belirlenmesi.	- Atık alkali ve çinko-karbon piller fiziksel işlemlerden geçirildikten sonra, atık pil tozunun minerolojik ve elementel içerikleri XRD ve XRF ile belirlenmiştir. - Atık pil tozları ile asidik liç deneyleri 2⁴ tam faktöriyel deney esasına göre yürütülmüştür (Pil tozu yüzdesi: %10-20 w/v, okzalik asit konsantrasyonu: stokiometrik oranın 0,5-1,5 katı, sülfürik asit konsantrasyonu: stokiometrik ve stokiometrik oranın 1,5 katı, sıcaklık: 40-80 °C). Ayrıca sadece H₂SO₄ ile de deneysel çalışmalar yürütülmüştür. - Okzalik asitin liç verimine olan etkisini belirlemek üzere ayrıca sentetik çinko (30 g/l) ve mangan (30 g/l) solüsyonları ile de deneyler yapılmıştır. Deneyler 5, 10, 35, 50, 100 g/l gibi farklı konsantrasyonlarda okzalik asit eklenerek 1M H₂SO₄ solüsyonunda 40 °C’de yürütülmüştür. - Liç deneyleri sonucunda elde edilen veriler ışığında ANOVA hesaplamaları yapılmış ve faktör etkileşimleri belirlenmiştir.
2	4.2	Kinetik deneylerin yürütülmesi. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve manganın çeşitli indirgen ajanlarla (okzalik, askorbik, sitrik asit) liç edilebilirliğinin test edilmesi. Farklı faktörlerin (pil tozu yüzdesi, indirgen ajan konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, sıcaklık) liç performansı üzerine etkilerinin belirlenmesi. Etkilerin ANOVA yöntemiyle değerlendirilmesi.	- Atık alkali ve çinko-karbon piller ön işlemlerden geçirildikten sonra orjinal pil tozlarının içerikleri XRF ile analiz edilmiştir. - Atık pil tozları farklı nötral liç aşamasından geçirildikten sonra da metal içerikleri XRF ile analiz edilmiştir. Nötral liç aşamasında atık alkali, çinko-karbon ve karışık (%50 oranında karıştırılmış alkali ve çinko-karbon) pil tozları farklı katı/sıvı oranlarında (1:5 ve 1:10), 200 rpm karıştırma hızında, 80 °C’de, 1 saat distile ve deiyonize su (DDS) ile yıkanmıştır. - Kinetik liç deneyleri karışık pil tozu ile H₂SO₄ ve HCl etkinliğini test etmek amacıyla yürütülmüştür. Tüm kinetik testlerde pil tozu yüzdesi %15, karıştırma hızı 200 rpm ve sıcaklık 60 °C olarak seçilmiştir. Gerekli indirgen asit ve sülfürik asit miktarları, liç reaksiyonları dikkate alınarak hesaplanmıştır. - Asidik liç testleri 6 set halinde (H₂SO₄ ve okzalik asit, HCl ve okzalik asit, H₂SO₄ ve

Çizelge 1.1. (devam)

			sitrik asit, HCl ve sitrik asit, H ₂ SO ₄ ve askorbik asit, HCl ve askorbik asit) 2 ⁴ tam faktöriyel dizayn esasına göre yürütülmüştür. Deneysel çalışmalarda dikkate alınan faktörler, pil tozu yüzdesi (%10-20), indirgen asit konsantrasyonu (stokiyometrik ihtiyacın %30 eksiği ve stokiyometrik ihtiyacın %30 fazlası), asit konsantrasyonu (stokiyometrik ihtiyacın %30 eksiği ve stokiyometrik ihtiyacın %30 fazlası), sıcaklıktır (45-75 °C). Deneysel sonuçlar ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiş, ANOVA yöntemiyle belirlenen etkilerden faydalanarak amprik regresyon denklemleri oluşturulmuştur.
3	4.3.	Projenin 2 nolu fazında elde edilen en iyi liç şartlarının modifiye edilerek presipitasyon adımıyla kullanılacak liç solüsyonu eldesi. Belirlenen liç şartlarında NaOH ve KOH ile presipitasyon testlerinin yapılması. Çinko ve manganın Zn(OH) ₂ ve Mn(OH) ₂ şeklinde geri kazanılması.	• Bir önceki çalışma fazında yapılan liç testlerinin sonuçları değerlendirilerek en iyi liç şartları belirlenmiştir. En iyi liç şartlarında deneyler zaten halihazırda yapılmış olduğundan, en iyi deney şartları modifiye edilerek ek liç testleri yapılmıştır. • Yapılan ek liç testlerinde elde edilen solüsyonlarda 2M NaOH ve 2M KOH ile presipitasyon deneyleri yapılmıştır. Presipitasyon testlerinde, farklı pH değerlerinde (3, 6, 7, 8, 9, 10, 11) numuneler alınarak, yüksek çinko ve mangan presipitasyon verimlerinin elde edildikleri pH aralıkları belirlenmiştir. • Her pH değerinden sonra solüsyon filtre edilmiş ve filtre üzerinde kalan katı numunelerinin bazılarında XRD ölçümleri yapılmıştır.
4	4.4.	Bütün süreçler göze alınarak teknik veriler doğrultusunda bir geri kazanım akım şeması oluşturulması ve bu şema doğrultusunda sürecin bilgisayar simülasyonu ile değerlendirilerek, ekonomik uygulanabilirliğinin araştırılması.	• Teknik ve ekonomik süreç analizleri: Tüm liç şartlarından elde edilen veriler bir araya getirilerek atık alkali ve çinko-karbon pil tozundan simultane olarak çinko ve mangan geri kazanımı için en uygun proses tespit edilmiş ve bu prosesle ilgili akım şeması oluşturulmuştur. • İşletme koşulları da göz önünde bulundurularak Super Pro Designer simülasyon programı kullanılarak ve günümüz piyasa koşulları da dikkate alınarak ekonomik bir süreç analizi uygulanmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Piller

Pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çeviren elektrokimyasal bir araçtır. Pil basit olarak bir anot (negatif elektrot), bir katot (pozitif elektrot), bir elektrolit, ayırıcılar ve dış kılıftan oluşmaktadır. Deşarj boyunca elektrokimyasal oksidasyon-redüksiyon reaksiyonu, elektronların okside olan anottan indirgenen katota doğru transferini içermektedir (Almeida vd., 2006; Öztürk, 2007). Pil sistemleri arasındaki temel fark, sistemlerin spesifik karakteristiklerini belirleyen elektrot ve elektrolitlerdir (Bernandes vd., 2004).

Taşınabilir piller, cep telefonlarında, radyolarda, diz üstü bilgisayarlarda, hesap makinelerinde, saatlerde, barkod okuyucularında, oyuncaklarda, diş fırçalarında, küçük ev aletlerinde, uzaktan kumandalarda kullanılmakta; okullar, mağazalar, hava limanları, ofisler, hastaneler gibi yaşamın her alanında karşımıza çıkmaktadır (Dell, 2000; Kierkegaard, 2007). Pil ile çalışan cihazların yaklaşık olarak %90'ında AA, C veya D boyutlarında piller kullanılmaktadır (Rayovac Corp., 1999).

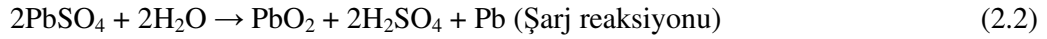
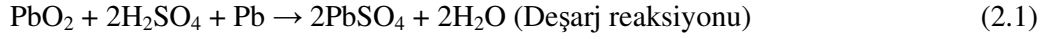
Piller ıslak hücreli piller ve kuru hücreli piller olmak üzere iki kısımda incelenebilir. Kuru hücreli pilleri ise şarj edilemeyen piller (primer) ve şarj edilebilir piller (sekonder) olarak alt gruplara ayırmak mümkündür. (AB Direktifi, 2003; Öztürk, 2007).

- Islak hücreli piller (Aküler)
- Kuru hücreli piller
 - Şarj edilemeyen piller (çinko-karbon, alkali, civa oksit, gümüş oksit, çinko-hava, lityum piller)
 - Şarj edilebilir piller (nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrid, lityum iyon piller)

2.1.1. Islak Hücreli Piller

2.1.1.1. Kurşun Asit Piller (Aküler)

Akülerin yapısı, sülfürik asit elektrolitleri içerisinde kurşun ve kurşun oksit elektrotlarından oluşmaktadır. Bir otomobil aküsü ortalama 8 kg kurşun ve 0,454 kg sülfürik asit içermektedir. Akülerde anot olarak kurşun oksit, katot olarak ise kurşun bulunmaktadır. Otomobiller, motosikletler, botlar ve çeşitli diğer endüstrilerde, çalışma, aydınlatma ve tutuşturma amacı ile kullanılmaktadır. Deşarj ve şarj esnasında aküde gerçekleşen reaksiyon aşağıda gösterilmektedir.



Aküler, polipropilen kasa veya sert lastik kasa içerisinde yer almaktadır. Her iki durumda da aküler yaklaşık olarak % 60 Pb, %26 H₂SO₄, %2 ayırıcı içermektedir. % 10'luk kısmını ise akünün çeşidine göre sert lastik ve polipropilen oluşturmaktadır. Akülerin ağırlığı 13-15 kg'dır. Akülerin faydalı kullanım ömürleri ise 3-4 yıldır (Öztürk, 2007).

2.1.2. Kuru Hücreli (şarj edilemeyen) Piller

2.1.2.1. Çinko-karbon Piller

Çinko-karbon piller, Leclanche ve çinko klorür piller olarak da bilinmektedir. Bu tür piller, diğer pillere göre daha ekonomik olmaları, her an bulunabilmeleri, çok çeşitli alanlarda kabul edilebilir performans göstermeleri ile karakterize edilirler. Çinko-karbon pillerin satışı, global pil pazarının %34'ünü oluşturmaktadır. 2007 yılında da yıllık satış oranının %5 artacağı tahmin edilmektedir. A.B.D.'de çinko-karbon pil satış oranı %2-5 oranında azalırken; Avrupa ve Doğu Avrupa'da tüketilen pillerin %80'ini çinko-karbon piller oluşturmaktadır (McComsey, 2001). Çinkonun alaşım ve çeliklerin korunması gibi uygulama alanlarında kullanımı, pil üretiminde

kullanımına göre çoktur. Pil üretiminde yaklaşık %16 çinko bulunması, dünya üretiminde %18'e denk gelmektedir (Frenay ve Feron, 1990).

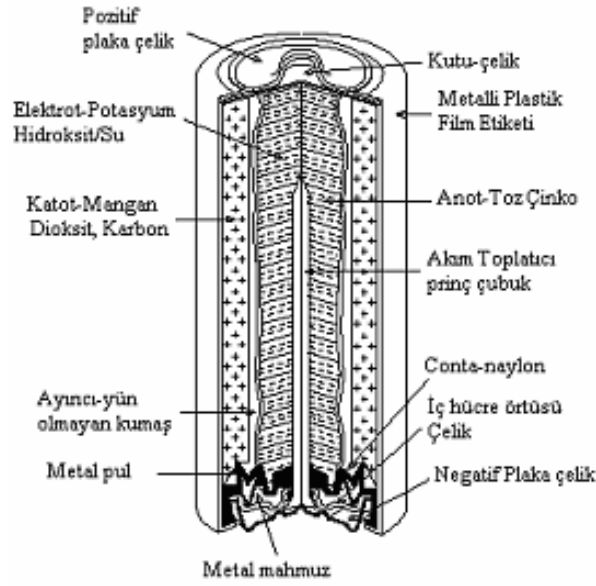
Çinko-karbon pillerde anot olarak çinko, katot olarak mangan dioksit ve elektrolit olarak ise suda çözünmüş halde amonyum klorür ve/veya çinko klorür bulunmaktadır. Çinko elektrokimyasal özelliği ve ekonomik olması sebebiyle anot olarak kullanılmaktadır. Katot olarak ise ekonomik olması sebebiyle doğal veya kimyasal mangan dioksit kullanılmaktadır (Scarr vd., 2001). İletkenliği arttırmak ve nem içeriğini korumak için mangan dioksit ile karıştırılmış karbon (siyah asetilen) yer almaktadır. Pil hücresi deşarj edildiği durumlarda çinko okside olmakta, mangan dioksit ise indirgenmektedir (McComsey, 2001). Hücre reaksiyonun basitleştirilmiş hali aşağıda gösterilmiştir.



Çinko-karbon piller genelde “Heavy Duty”, “General Purpose”, “Extra Heavy Duty” gibi isimler altında satılır. Çinko karbon pillerin ömrü alkali pillerden daha kısadır ve daha az güçlüdür. Çinko karbon pillerde sızıntı sıkça görülür. Anodun yapısından dolayı çinko-karbon piller, alkali pillere göre daha az civa içerir. Çinko-karbon piller korozyon kontrolü ve hidrojen gazının serbest hale geçmesini önlemek için civaya ilaveten kurşun, kadmiyum, arsenik, krom, bakır, demir, mangan, nikel, çinko ve kalay gibi metaller de içerir (Öztürk, 2007).

2.1.2.2. Alkali Piller

Alkali piller tam olarak deşarj edilecek şekilde tasarlanmış, primer pillerdir ve çinko-karbon pillere göre daha uzun ömürlüdür. Alkali piller negatif elektrot (anot) olarak çinko, pozitif elektrot (katot) olarak mangan dioksit ile grafit ve elektrolit olarak ise yüksek iletkenliğe sahip potasyum hidroksitten oluşmaktadır (Hurd vd., 1993; Almeida vd., 2006). Şekil 2.1.'de bir alkali pilin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.1. Alkali pilin genel yapısı

Alkali pillerde kullanılan elektrolitik olarak üretilen EMD, kimyasal MnO_2 veya doğal kaynaklardan elde edilen mangan oksitlere göre daha fazla mangan içermesi, daha reaktif olması ve daha saf olması sebebiyle daha etkilidir. Elektrolit olarak konsantre halde kullanılan kostik KOH (% 35-52 oranında), daha fazla iletkenlik sağlamakta ve hidrojen gazı oranını indirmektedir. Anotta kullanılan toz çinko yüksek kapasite için geniş yüzey alanı sağlamakta ve katı-sıvı fazlarını ayırmak için daha homojen bir ortam yaratmaktadır (Scarr vd., 2001). Alkali pillerde kullanılan çinkonun yüksek saflıkta (%99–99,85) olması gerekmektedir ve çinko genellikle elektro kazanma ve distilasyon yolu ile üretilmektedir (Frenay ve Feron, 1990; De Souza vd., 2001). Aksi takdirde, yeryüzündeki doğal çinko kaynakları tükenmekle karşı karşıyadır. US Madencilik Dairesi'nin verileri dünya çapında çinko madeninin 20-40 yıl içerisinde tükeneceğini göstermektedir (Frenay ve Feron, 1990). Anot ve katotu elektrolit solüsyondan ayırmak için bir ayırıcı kullanılmaktadır. Ayrıca sızıntıyı önlemek üzere bir asfalt yalıtkan yer almaktadır. Pil hücresinin kenarları plaka şeklinde çelik ile kaplanarak tamamen yüksek yoğunluklu çelik ile kapatılmaktadır. Elektrolit solüsyonundan anot ve katotu ayırmak için bir ayırıcı kullanılmaktadır. Sızıntıyı önlemek için bir asfalt yalıtkan eklenmektedir ve tüm

işlemler tamamlandıktan sonra yapışkan bir plastik ile kapatılmaktadır (Rayovac Corp., 1999).

Pil deşarjı tamamlandıktan sonra oluşan ürünlerle ilgili literatürde bazı karışıklıklar mevcut olmasına rağmen, alkali pillerin reaksiyon mekanizmaları şu şekilde belirtilebilir (De Souza ve Tenorio, 2004; Scarr vd., 2001).



Alkali pillerde 1985 yılında pil ağırlığının %1'i oranında civa bulunurken; bu değer 2000 yılında %0,0001-0,025 oranına düşürülmüştür. Son zamanlarda özellikle civa içermeyen alkali pilleri üzerinde yoğun çalışmalar devam etmektedir. Civaya ilaveten alkali piller kurşun, kadmiyum, arsenik, krom, bakır, demir, nikel, kalay, çinko ve magnezyum gibi metalleri de içermektedir (Öztürk, 2007).

Çinko-karbon ve Leclanche pillerle karşılaştırıldığında alkali pillerin kullanma zamanının 5-6 kez daha fazla olması, deşarj oranının daha düşük olması sebebiyle daha iyi performans göstermeleri gibi avantajları mevcuttur. Bir üretici firmanın verilerine göre 1997 yılında üretilen pillerin %30'unu çinko-mangan dioksit alkali piller oluşturmaktadır (US DJ, 1997). A.B.D.'de primer pil satışı göz önüne alındığında çinko-karbon pillerin satışı azalırken, alkali pillerin satışında artış görülmektedir (Brodd, 1999; De Souza vd., 2001). 2004 yılında mangan tüketimi 2003 yılına göre %60 artmıştır. Dünyada mangan üretimi 2004 yılından 2005 yılına kadar %9 artış göstermiştir. Metalurjik saflıkta mangan fiyatı ise 2004 yılında %16, 2005 yılında ise %63 artmıştır (Zhang ve Cheng, 2007a). Alkali pillerde endüstriyel elektrolitik mangan dioksit (EMD) kullanımı 2002 yılında 230.000 tonu aşmıştır, yıllık artış oranı ise 1996 ve 2002 yılları arasında %9,6'ya ulaşmıştır (Anon, 2003; Zhang ve Cheng, 2007a).

2.1.2.3. Civa-oksit Piller

Civa oksit piller, çelikten yapılmış silindir şeklinde katot görevi gören bir barındırıcı içerir. Anot bölümü de civa ve çinko amalgamından oluşan, etrafı alkali bir elektrolit, çinko oksit pastası ve civa(II)oksit karışımından oluşan bir madde ile sarılmıştır. Civa oksit pillerin ağırlığının %20-40'ını civa oksit oluşturmaktadır. Raf ömrünün uzun olması ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğundan dolayı II. Dünya Savaşı sonrası elektronik saatlerde, hesap makinelerinde, işitme cihazlarında enerji kaynağı olarak düğme tipi, plaka tipi ve silindirik konfigürasyonlarda kullanım alanı bulmuştur. Son on senedir civa ile ilgili çevresel problemlerin artması sebebiyle günümüzde civa-oksit pillerin civa içeriği azaltılmaya çalışılmakta ve bu tür pillerin kullanımı sürekli azalmaktadır (Linden, 2001). p depolama alanlarındaki civa kaynağının %88'i civa-oksit pillerden ileri gelmektedir (ztrk, 2007).

Civa oksit piller, çinko/civa oksit ve kadmiyum/civa oksit piller olarak sınıflandırılır. Pil hücresinde gerçekleşen reaksiyonlar ise çinko veya kadmiyum içermesine bağlı olarak şu şekilde gösterilebilir (ztrk, 2007).



2.1.2.4. Gümüş oksit Piller

Gümüş oksit piller, dizayn olarak civa oksit pillerle benzerdir. Fakat daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve düşük sıcaklıklarda daha iyi performans göstermektedir. Bu karakteristikleri bu tip pillerin işitme cihazlarında, fotoğraf uygulamalarında ve elektronik saatlerde kullanımını daha cazip hale getirmektedir. Bununla birlikte, yüksek maliyete sebep olmaları sebebiyle ve düğme tipi diğer pillerin geliştirilmesi ile bu tür pillerin kullanımı sınırlanmıştır, diğer düğme tipi piller de gümüş oksit pillerle rekabet eder hale gelmiştir (Linden, 2001).

Günümüzde bu tip pillerin birçoğu tek değerlikli gümüş oksitten (Ag_2O) hazırlanmaktadır. İki değerlikli gümüş oksit (AgO) aynı pil boyutunda daha yüksek kapasiteye sahip olmasına rağmen alkali solüsyonlarda daha düşük stabiliteye sahip olması gibi dezavantajları sebebiyle tercih edilmemektedir. Gümüş oksit piller, anot olarak toz çinko, katot olarak kompreslenmiş gümüş oksit ile elektrolit olarak potasyum veya sodyum hidroksitten oluşmaktadır (Megahed vd., 2001). Tek değerlikli gümüş oksit pillerin elektrokimyasal reaksiyonu şu şekildedir (Megahed vd., 2001).



2.1.2.5. Çinko-hava Piller

Çinko-hava piller elektrokimyasal enerji üretmek üzere ortam atmosferinden oksijeni kullanırlar. Oksijen pilin içerisine difüze olur ve oksijen katot reaktantı olarak kullanılır. Hava, pil elektroliti ile temas halinde olan aktif yüzeye geçer. Hava, aktif yüzeyde alkali elektrolit varlığında katalitik olarak oksijeni indirger (Bender vd., 2001).

Primer alkali sistemlerin iyi bilinen tipleri çinko/mangan dioksit, çinko/civa oksit ve çinko/gümüş oksit pillerdir. Bu tip pillerde genellikle elektrolit olarak potasyum veya sodyum hidroksit kullanılır. Metal oksit piller için deşarj reaksiyonu şu şekilde belirtilebilir (Bender vd., 2001).



Deşarj boyunca, metal oksit (MO) indirgenir. Çinko okside olur ve alkali elektrolitte genellikle ZnO formunu oluşturur (Bender vd., 2001).

Çinko hava piller, yüksek enerji yoğunluğu, uzun raf ömrü, güvenilir olması, çevresel problem oluşturmamaları, düşük maliyetleri sebebiyle medikal ve telekomünikasyon gibi alanlarda kullanılmaktadır. Büyük boyutlarda üretilen çinko-

hava piller ise cep telefonlarında ve diz üstü bilgisayarlarda kullanım alanı bulmaktadır. Çinko-hava pillerin aktif ömürlerinin kısa olması gibi dezavantajları da mevcuttur (Bender vd., 2001).

2.1.2.6. Lityum Piller

Lityum, hafifliği, yüksek voltaja sahip olması, iyi iletkenliği sebebiyle etkili bir anot materyalidir. Yüksek performans özelliğinden dolayı son yirmi yıldır primer ve sekonder pillerde lityum kullanımı önemli bir miktarda artmıştır. İlk olarak 1970lerde askeri uygulamalarda kullanılmıştır. Primer lityum piller kameralarda, güvenlik aletlerinde, hesap makinelerinde, saatlerde kullanım alanı bulmaktadır. Bunun yanında, maliyetinin yüksek olması sebebiyle, pazarda alkali pillerle rekabet edememektedir (Linden ve Reddy, 2001).

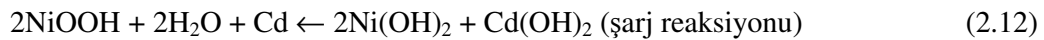
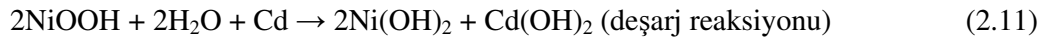
Lityum pil hücresinde reaksiyon şu şekilde gerçekleşir (Öztürk, 2007).



2.1.3. Kuru Hücreli (şarj edilebilir) Piller

2.1.3.1. Nikel-kadmiyum Piller

Nikel-kadmiyum pillerle ilgili şarj ve deşarj reaksiyonları basit bir şekilde şöyle açıklanabilir: (Nilsson ve Baker, 2001)



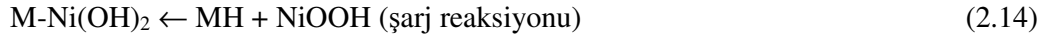
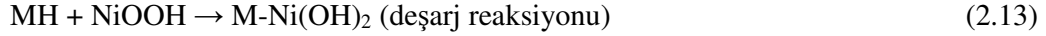
Deşarj reaksiyonunda, üç değerlikli nikel oksihidroksit, su ile birlikte iki değerlikli nikel hidroksite indirgenir. Metalik kadmiyum, kadmiyum hidroksit oluşturarak okside olur. Şarj reaksiyonunda ise tersi işlemler gerçekleşir. Şarj ve deşarj boyunca potasyum hidroksit elektrolitinde önemli bir şekilde değişiklik göstermez. Pil

ömürünü arttırmak ve yüksek sıcaklıklarda işletimini sağlamak amacıyla elektrolite genellikle lityum hidroksit eklenir (Nilsson ve Baker, 2001).

Nikel-kadmiyum piller madencilik araçları, ray sinyali sistemleri, telekomünikasyon, uzay ve askeri gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Nikel-kadmiyum pillerin avantajları uzun ömürlü olması, elektriksel ve fiziksel durumlara karşı dayanıklı olması, güvenilir olması olarak sayılabilir. Bununla birlikte düşük enerji yoğunluğuna sahip olması, kurşun-asit pillere göre daha maliyetli olması ve kadmiyum içermesi gibi dezavantajları da mevcuttur (Nilsson ve Baker, 2001).

2.1.3.2. Nikel-metal hidrid Piller

Nikel-metal hidrid pillerle ilgili reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenebilir (Linden ve Magnusen, 2001).



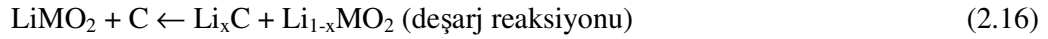
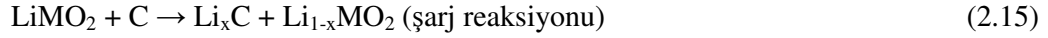
Nikel-metal hidrid piller, nikel-kadmiyum pillere göre daha yeni teknoloji ile üretilmektedir. Nikel kadmiyum pillerden farkı, aktif anot materyali olarak kadmiyum yerine hidrojen kullanılmasıdır. Metal hidrid elektrot, kadmiyum elektroda göre daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Kadmiyum içermediklerinden dolayı, nikel-kadmiyum pillere göre daha çevre dostudurlar. Belirtilen avantajlarından dolayı bilgisayarlar, cep telefonları ve diğer elektronik uygulamalarda daha fazla yer bulmaktadırlar. Nikel-kadmiyum piller kadar yüksek kalitede performans gösterememesi, negatif elektrotun yüksek maliyetli oluşu gibi dezavantajları da mevcuttur (Linden ve Magnusen, 2001).

2.1.3.3. Lityum iyon Piller

Lityum-iyon pillerin katodunda lityum kobalit, anodunda grafit ve elektrodunda lityum tuzu kullanılmaktadır (Nan vd., 2005). Lityum iyon piller metalik lityum

içermezler (Bernardes vd., 2003). Lityum iyon pillerin içeriği genellikle % 5-20 kobalt, % 5-10 nikel, % 5-7 lityum, % 15 organik kimyasallar ve %7 plastik şeklindedir (Shin vd., 2005). Bu pillerin yüksek voltaj, yüksek volümetrik ve gravimetrik enerji yoğunluğu, düşük deşarj oranı, hızlı şarj edilebilmesi, geniş sıcaklık aralıklarında çalışabilme olanağı ve hafif olması gibi pek çok avantajları mevcuttur (Nishi, 2001; Ra ve Han, 2006; Ritchie ve Howard, 2006). Dezavantajları ise maliyetinin orta derecede olması, aşırı şarj edilmesi durumunda ısınması ve kapasite kaybı şeklinde sıralanabilir (Ehrlich, 2001). Lityum-iyon piller, cep telefonlarında, video-kameralarda, diz üstü bilgisayarlarda ve diğer taşınabilir elektronik aygıtlarda kullanılmaktadır.

Lityum-iyon pillerle ilgili reaksiyonlar şu şekilde gerçekleşir: (Ehrlich, 2001)



Çizelge 2.1.'de ayrıntıları verilen primer ve sekonder pil çeşitlerinin tipik metal içerikleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Taşınabilir bazı pil çeşitlerinin tipik metal içerikleri (% w/w) (De Souza vd., 2001; Rydh ve Svard, 2003; Veloso vd., 2005)

Eleman t	Çinko-karbon	Alkali ^a	Nikel-kadmiyum ^b	Nikel-metal hidrid ^b	Lityum ^b
Al			0,019	0,5-2	4,6-24
Cd			15-20		
Ce			0,43-5,5		
Co			0,6	2,5-4,3	12,0-20,0 ^c
Cr			0,017	0,020-0,080	
Cu					5,0-10,0
Fe	0,2-1,0	0,17	29-40	20-25	4,7-25
K		5,5-7,3			
La				1,4-6,6	
Li					1,5 ^d -5,5 ^e
Mn	23-30	26-33	0,083	0,81-3,0	10,0-15,0 ^f
Nd				0,96-4,1	
Ni	0,007	0,01	15-20	25-46	12,0-15,0 ^g
Pb		0,005			
V					15,0-20,0 ^e
Zn	5	12,0-21,0	0,06	0,092-1,6	

^a sadece kuru pil tozu

^b tüm pil bileşenlerini içermektedir.

^c lityum iyon (Co)

^d lityum iyon (Co, Ni, Mn)

^e lityum polimer (V)

^f lityum iyon (Mn)

^g lityum iyon (Ni)

2.2. Pil Kullanımı ve Geri Kazanımın Gerekliliği

Avrupa pazarında çinko-karbon ve alkali piller, ucuz olmaları, düşük enerji gerektirmeleri, elektronik endüstrisindeki gereksinimler ve çok yönlü kullanımları dolayısıyla diğer pillere kıyasla daha yüksek oranda (%90 civarında) kullanılmaktadır (Hurd vd., 1993; De Souza vd., 2001; Tenorio ve Espinosa, 2002; Bernandes vd., 2004; Almeida vd., 2006). Bununla birlikte, A.B.D.'de çinko-karbon

pillerin satışı düşerken; alkali pillerin satışı artış göstermektedir (Brodde, 1999; De Souza vd., 2001). 2003 yılında yayımlanan Avrupa Birliği Etki Değerlendirme Direktifi, her yıl yaklaşık olarak 800.000 ton otomobil pilinin, 190.000 ton endüstriyel pilin ve 160.000 ton taşınabilir pilin marketlerde yerini aldığını belirtmektedir. Doğu ve Batı Avrupa’da 2003 yılında satılan 164.000 ton pilin, 50.197 tonunu çinko-karbon ve 99.138 tonunu alkali piller oluşturmaktadır (EPBA, 2006). 2002 yılından itibaren Çin’de üretilen pillerin yıllık 15 milyardan fazlasını asidik veya alkali Zn-Mn piller oluşturmaktadır (Nan vd., 2006). A.B.D.’de yapılan toksik metal analizleri sonucu, 2000 yılından itibaren katı atıklar içerisindeki ana metal kaynağının atık pillerden ileri geleceği belirtilmiştir (Nguyen, 1990; De Souza vd., 2001).

Alkali ve çinko-karbon piller radyolarda, teyplerde, oyuncaklarda, uzaktan kumandalarda, saatlerde, hesap makinelerinde, kameralarda ve küçük miktarlarda enerji gerektiren daha birçok küçük eşyalarda kullanılmaktadır. Bu tür pillerle çalışan aletlerin yaklaşık %90’ını AA, C veya D boyutunda piller oluşturmaktadır (Rayovac Corp., 1999).

Pil ve akümülatörlerin atık yönetimi ile çevresel kaygılar mevcuttur. Çünkü atık pil ve akümülatörlerin içerdikleri toksik bileşenler düzensiz depolandığında suya, toprağa karışmakta; yakıldığında ise dioksin emisyonları oluşturmaktadır. Pillerdeki toksisite daha çok kurşun, civa ve kadmiyumdan ileri gelmektedir. Bununla birlikte pillerde kullanılan çinko, bakır, mangan, lityum ve nikel gibi diğer metaller de çevresel tehlike oluşturabilmektedir. Alkali ve çinko-karbon pillerde civa, çinko, mangan gibi ağır metalleri içermeleri sebebiyle geri kazanılması gereken bir atık olarak karşımıza çıkmaktadır (Bartolozzi, 1990). Ayrıca atık piller toksik olmaları, çok miktarda bulunmaları ve dirençli olmaları sebebiyle çevresel ve sağlık açısından büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Bernandes vd., 2004; Li ve Xi, 2005; Kierkegaard, 2007).

Civa, doğada bozunmamakta ve halk ve çevre sağlığı bakımından çok tehlikeli ve toksik bir metal olarak atık pillerden dolayı ortaya çıkmaktadır. Civa hızla deri veya

solunum yolu ile vücuda girebilmektedir. İçme suyu veya gıda zinciri yolu ile insan vücuduna giren civa, nörolojik bozukluklara, merkezi sinir sisteminin tahribine ve kansere, böbrek, karaciğer, beyin dokularının tahribine ve sakat doğumlara neden olmaktadır. Kadmiyum, tai - tai ve akciğer hastalıklarına, prostat kanserine, kansızlığa, doku tahribine, böbrek üstü bezlerin tahribine neden olmaktadır. Kadmiyumun vücuttaki yarılanma ömrü 10-25 yıl arasında değişmektedir. Dolayısıyla havada, gıdada ve içme suyunda kadmiyum bulundukça, kadmiyumun sudaki birikmesi artarak devam etmektedir. Kurşun vücuda solunum, içme suyu ve gıda zinciri yolu ile girmektedir. Vücuda giren kurşun ciğerlere kadar ulaşmakta ve ciğerlerde yavaş yavaş absorbe edilerek kana karışmaktadır. Kurşun; işitme bozukluğuna, sinir iletim sisteminde ve hemoglobin bileşiminde düşmeye, kansızlığa, mide ağrısına, böbrek ve beyin iltihaplanmasına, kısırlığa, kansere ve ölüme neden olmaktadır (Öztürk, 2007).

Alkali ve çinko-karbon gibi birçok pil geri kazanılması yerine hala depolanmakta veya yakılmaktadır (De Michelis vd., 2007). Depolama alanlarının kapasitesi sınırlıdır ve uzaklaştırma maliyetleri çok yüksektir. Atık pillerin geri kazanımı üzerine birçok araştırma ve uygulama projelerinin hayata geçirilmesi gerekli ve zorunludur (De Souza vd., 2001; Li ve Xi, 2005). Özellikle Avrupa ülkelerinde pillerin geri kazanılması üzerine bazı prosesler geliştirilmiştir ve kullanılan bu proseslerin birçoğunu pirometalurjik metotlar oluşturmaktadır.

Çinko-karbon ve alkali piller şarj edilemeyen (primer) piller sınıfına girmektedir, tamamen deşarj olan piller atık olarak karşımıza çıkmaktadır. Alkali piller ile çinko-karbon piller aynı elektrokimyasal sisteme sahip olmaları sebebiyle her ikisinde de sırasıyla anot ve katotlarını çinko ve mangan dioksit oluşturmaktadır. Alkali piller ve çinko-karbon pillerin tek farkı içerdikleri elektrolitlerinden kaynaklanmaktadır. Çizelge 2.2. kuru pil hücrelerinin (alkali, çinko-karbon) bileşenlerini göstermektedir (Rabah vd., 1999).

Çizelge 2.2. Atık kuru pil hücrelerinin farklı bileşenleri (Rabah vd., 1999).

Pil bileşenleri	A markası				B markası			
	Boyut: D		Boyut: AA		Boyut: D		Boyut: C	
	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
Tüm pil miktarı	81,6	100	15,7	100	97,0	100	46,7	100
Kesme sırasında oluşan kayıp	0,07	0,09	0,03	0,18	0,06	0,06	0,50	0,11
Kağıt	3,85	4,72	0,66	4,2	12,7	13,1	8,03	17,2
Çelik	3,87	4,75	0,53	3,4	3,49	3,6	1,82	3,9
Çinko (dış kaplama)	11,7	14,3	4,52	28,0	16,2	16,7	7,75	16,6
Karbon çubuk	4,57	5,6	4,00	6,4	4,75	4,9	2,20	4,7
Gri macunumsu madde	4,65	5,7	0,89	5,7	5,51	5,68	2,1	4,5
Siyah katı madde	38,6	47,3	5,39	34,3	37,8	39,0	15,9	34,1
Nem	14,4	17,6	2,83	18,0	16,5	17,0	8,4	18,0

Çizelge 2.2.'de Rabah vd. (1999)'nin yapmış olduğu çalışmalar sonucu kuru pil hücrelerinden elde edilen pil tozunun (siyah katı madde) toz içeriğinin %34-47 aralığında olduğu görülmektedir. Kağıt ve çelik miktarları da %4-15 gibi yüksek miktarlar da bulunmuştur. Bu durumda atık alkali ve çinko-karbon pillerden metal geri kazanımının yanında kağıt ve çeliğinde geri dönüştürülerek endüstrilerde yeniden kullanımı mümkün olabilir.

Alkali ve çinko-karbon pillerin tipik metal kompozisyonları Çizelge 2.3.'de verilmektedir.

Çizelge 2.3. Alkali ve çinko-karbon pillerin tipik metal içerikleri

Elementler	Alkali pil tozu (Wt%)	Alkali pil tozu (Wt%)	Alkali pil tozu (Wt%)	Alkali pil tozu (Wt%)	Çinko-mangan kuru pil tozu (Wt%)	Karışık pil tozu ^a (Wt%)
Zn	21	12-21	19,56	17,05	28,3	15,46
Mn	45	26-33	31,10	36,53	26,3	33,59
K	4,7	5,5-7,3	7,25	4,53	-	3,26
Fe	0,36	0,17	0,174	0,07	3,4	0,50
Pb	0,03	0,005	0,005	-	-	-
Hg	1	-	0,015	<0,002	-	-
Cr	-	-	-	-	-	0,19
Cd	0,06	-	-	-	-	-
Na	-	-	0,10	0,13	-	-
Al	-	-	-	-	-	0,36
Cl	-	-	-	-	-	3,38
Ti	-	-	-	-	-	0,27
Si	-	-	-	-	-	0,49
Ni	-	0,010	-	-	-	-
Diğerleri	30		41,80	41,69	21,6	
Kaynaklar	(De Souza ve Tenorio, 2004)	(De Souza vd., 2001)	(Salgado vd., 2003)	(Veloso vd., 2005)	(Peng vd., 2008)	(De Michelis vd., 2007)

^a alkali ve çinko-karbon piller

Çizelge 2.3.'de toplam pil kütlelerinin Zn ve Mn içeriği sırasıyla %12-28 ve %26-45 olarak belirtilmektedir. Bu derece yüksek Zn ve Mn içeriği, bu metallerin atık pillerden geri kazanımının önemine dikkat çekmektedir.

2.3. Atık Yönetimi

Katı atık yönetimi; kıt olan enerji, hammadde gibi tabii kaynakların maksimum verimi sağlayacak şekilde kullanılmasını, az atıklı üretimin desteklenmesini, atıkların geri kazanımını ve yeniden kullanımını, hava, su, toprak ve canlılara zarar vermeden bertarafının gerçekleştirilmesini amaçlayan toplama, taşıma, geri kazanım ve bertaraf işlemlerinin tümüdür (Atık Eylem Planı, 2009).

Uygulanabilir ve verimli bir atık yönetimi için aşağıdaki adımların uygulanması gerekmektedir.

a) Yetkili / sorumlu belirlemek: Atığa ait işlemlerin tek elden ve sorunsuzca yürütülebilmesi için ilk adım olarak bu konuda bir sorumlu belirlenmeli ve bu kişi

tarafından yeterli sayıda personelden oluşan bir çevre birimi oluşturulmalıdır. Sorumlu tarafından atık toplamakla görevli personeller, atık geçici depolama alanı sorumlusu gibi diğer görev paylaşımları da yapılmalıdır.

b) Atığın tanımlanması: Tesiste ortaya çıkan tüm atıklar ilk önce tanımlanmalı ve kaynaklar belirlenmelidir. İlk olarak belediye tarafından alınan evsel nitelikli katı atıklar, ambalaj atıkları ve endüstriyel nitelikli atıklar (tehlikeli atıklar, atık yağlar, kontamine (herhangi bir tehlikeli atık/atık yağ bulaşmış) ambalaj atıkları belirlenmelidir. Bunların oluşum sıklığı ve miktarları tespit edilmelidir. Bu atıkların hangi mevzuata tabi olduğu, nasıl toplanması, taşınması, geçici depolanması gerektiği, maksimum depolama süresi gibi hususlar belirlenmelidir.

c) Kaynağında ayrı toplama: Tüm atıkların kaynağında ayrı toplanması için bu atıkların olduğu yerlere yeterli büyüklükte ve sayıda atığın türüne ve niteliğine uygun konteynerler konulmalıdır. Her bir konteynerin üzerine, içerisine atılacak atığın türünü belirten bilgi ve uyarı etiketleri yazılmalıdır. Eğer mümkünse farklı atıklar için farklı renklerde konteynerler da kullanılabilir. Bu şekilde bir uygulama atıkların kaynağına ayrı toplanmasındaki başarıyı yükseltecektir.

d) Personel eğitimi: Gerek atık yönetiminden sorumlu ekibe, gerekse tüm personele atık yönetimi konusunda eğitim/bilgi verilmeli, herkesin üzerine düşen vazifeler bildirilmeli ve atıkların ayrı toplanması konusunda herkesin hassasiyet göstermesi hususları hatırlatılmalıdır.

e) Geçici atık depolama sahası kurulması: Kaynağında farklı konteynerlerle ayrı olarak toplanan atıkların tesis içerisinde güvenli ve mevzuata uygun şekilde geçici depolanması için bir “Geçici atık Depolama Alanı” kurulmalıdır. Tehlikeli atıklar, ambalaj atıkları ve evsel atıklar için farklı depolama sahaları kurulabilir. Tehlikeli atıkların geçici depolanacağı alan; tesis sahası içerisinde, sızdırmaz beton zeminli, üzeri kapalı, dökülme ve sızıntılara karşı önlem alınmış, farklı atıklar için farklı bölümler oluşturulmuş ve farklı atıkların bu bölümlerde ayrı olarak uygun şekilde depolanacağı bir alan olmalıdır. Bu alandaki bölümlerde depolanan atıkların isimleri

yazılmalıdır. Bölümlere ve atık depolanması için eğer konteyner kullanılıyorsa konteyner üzerine atığın kodu, depolama tarihi gibi bilgiler yazılmalıdır. Bu bölüme yetkisiz kişilerin girişlerine karşı önlem alınmalıdır. Ayrıca bu sahada yangına ve acil durumlara karşı tedbir alınmalıdır.

f) Ön işlem: Ambalaj atıkları, tehlikeli atık ile kontamine olmuş ambalajlar (mesela boya tenekeleri) depolanırken ve taşınması esnasında daha az yer kaplaması için mümkünse sıkıştırılmalıdır. Sulu atıklar ise mümkün olduğunca susuzlaştırılmalıdır. Bu önlemler ağırlık ve maliyet açısından firmaya önemli ekonomik avantaj sağlamaktadır.

g) Atıkların bertaraf / geri kazanıma gönderilmesi: Geçici depolama alanındaki atıkların bertaraf/geri kazanımı için araştırma yapılmalı, bu konuda lisanslı tesislerle görüşme yapılarak atığı alacak yetkili tesis seçilmelidir.

h) Kayıtların tutulması: Yapılan tüm işlemlere ait kayıtların düzenli olarak tutulması gerekmektedir. Kayıtların tutulması, atık beyan formlarının düzenlenmesinde, atık yönetim planlarının hazırlanmasında ve olası revizyonlarda kolaylık sağlamaktadır (Atık Yönetimi, 2009).

Atık pillerle ilgili atık yönetim planları tam olarak oluşturulmamakla birlikte Muğla Akyaka Belediyesi atık pil yönetimi ile ilgili bir atık yönetim planı oluşturmuştur. Muğla, Akyaka Belediyesi'nin atık pil ve akümülatörlerin yönetimi kapsamında hazırlamış olduğu yönetim planına göre atık pil ve akümülatörlerin çevreye zarar vermeden, çevre kirliliğine yol açmadan Ortaca Katı atık düzenli depolama tesisi alanına evsel atıklarla birlikte bertarafına izin verilmemesi kararlaştırılmıştır. Bu sorumluluğu yerine getirmek için tüketiciler atık pillerini evsel atıklardan ayrı olarak toplamak ve toplanan atık pilleri atık pil toplama noktalarına bırakmakla yükümlüdürler. Pil satış noktaları, pil üreticilerinin kuracakları sisteme uygun olarak tüketiciler tarafından getirilen atık pilleri ücretsiz almakla, atık pil toplama sistemi olmayan markaların pillerini satmamakla, tüketicilerin getirdiği atık pilleri, üreticinin öngördüğü şekilde üreticiye veya üreticinin yetkilendirdiği bir kuruluşa

gönderilmesini sağlamakla, üreticilerin veya yetkilendirdiği kuruluşların temin edecekleri, atık pil konteynerlerini bulundurmakla yükümlüdür. İdare, atık pil ve akümülatörlerin belediye Ortaca katı atık düzenli depolama tesisi alanlarında evsel atıklarla birlikte bertarafına izin vermeyecektir. Eğitim programları düzenleyecek, atık pil toplama merkezleri kuracak, kuruluş ve işletme giderleri pil üreticileri tarafından karşılanması ve talep edilmesi halinde geçirimsizlik koşulları sağlanmış, meteorolojik şartlardan korunmuş atık pil depolama alanlarının kurulması için katı atık düzenli depolama alanında ücretsiz olarak yer tahsis edecektir. Akyaka Belediyesi pil ve akümülatör atıklarının yönetim planının uygulanması sırasında ortaya çıkacak sorunların giderilmesi, uygulama ile ilgili şikayetlerin değerlendirilmesi ve konu ile ilgili her türlü denetim Çevre Temizlik Birimi tarafından oluşturulmuş çevre birimine bağlı çevre zabıtası tarafından yapılacaktır. Çevre birimi ayrı toplanan atık pillerin bertaraf süreci ile ilgili bilgileri toplayacak ve sonuçların bakanlığa bildirecektir (Akyaka Belediyesi, 2007).

2.4. Atık Pillerin Geri Kazanımı ile İlgili Mevcut Yönetmelikler ve Mevcut Durum

AB'nin tehlikeli bileşenler içeren atık pillerin kontrollü uzaklaştırılmasını hedefleyen ilk direktifi 1991 yılında yürürlüğe giren 91/157/EEC direktifidir. Bu direktifte toksik metallerin yasal sınır değerleri düşürülmüştür. Ekstrem koşullarda uzun süre kullanım için dizayn edilen ve ağırlıkça %0,05'den fazla civa içeren mangan alkali pillerle, ağırlıkça %0,025'den fazla civa içeren diğer alkali pillerin marketlerde yer alması yasaklanmıştır. 1993 yılında yenilenen (93/86/EEC direktifi) direktife göre, 91/157/EEC direktifinde belirlenen pil ve akümülatörlerin, diğer evsel atıklardan ayrı toplanması için açık olarak belirtilmiş alanlar oluşturulmuştur. 1998 yılında yayımlanan 98/101/EC direktifine göre ağırlıkça %0,0005'den fazla civa içeren pil ve akümülatörlerin satılması yasaklanmıştır. Belirtilen direktiflerle toksisite seviyelerini azaltmak mümkün olmakla birlikte, pillerin araziye depolanması giderek artmış, geri kazanımın yapılması gerektiği beklenenden çok daha kısa sürede gündeme gelmiştir. AB komisyonunda yürürlükte olan yasal düzenlemelerin günün şartlarına uymadığı görülmüştür. 2000 yılında, 2000/76 direktifi gündeme gelmiş ve

atıkların yakılması üzerine çok sıkı emisyon limitleri ortaya konulmuştur. Direktife rağmen, pillerin bu emisyon limitlerine uyulmayarak da yakılmasına devam edilmiştir. 21 Kasım 2003'te yayımlanan Avrupa Parlamentosu Direktifi'ne (COM/2003/723 final) göre atık pil ve akümülatörlerin miktarlarının azaltılması ve toplama, geri kazanım konusunda Avrupa hedeflerinin belirlenmesi amaçlanmıştır (De Michelis vd., 2007). Bu direktif 2006 yılında tekrar düzenlenmiştir. 2006/66/EC direktifi, kirlilik azaltmaya yönelik yeni pil yasası olarak bilinmektedir. Daha önce yürürlükte olan direktifler sadece civa, kurşun ve kadmiyum içeren pilleri kapsarken; yeni direktif her çeşit pil ve akümülatörleri kapsamaktadır. Tüm pil ve akümülatörlerde ağırlıkça %0,0005'den fazla civa ve %0,002'den fazla kadmiyum kullanılması yasaklanmıştır. Tüm üye ülkelerin ulaşmak zorunda olduğu minimum atık pil toplama oranı Eylül 2012'ye kadar %25, Eylül 2016'ya kadar %45 olarak belirlenmiştir. Toplanan tüm pillerle en geç 26 Eylül 2010 tarihine kadar geri kazanım uygulanacaktır (Kierkegaard, 2007). 26 Eylül 2010 tarihinden itibaren, geri kazanım prosesleriyle ilgili ayrıntılar kurşun-asit pil ve akümülatörlerin ağırlıkça %65'inin geri kazanılması, nikel-kadmiyum ve akümülatörlerin ağırlıkça %75'inin geri kazanılması, diğer atık pil ve akümülatörlerin ağırlıkça %50'sinin geri kazanılması şeklinde belirlenmiştir.

Ülkemizde ise, AB'nin 91/157/EEC, 93/86/EC ve 98/101/EC sayılı direktifleri dikkate alınarak ve Ulusal Program gözönünde bulundurularak Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından hazırlanan Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü (APAK) yönetmeliği 31.08.2004 tarihinde yayımlanmıştır. 01.01.2005 tarihinde yürürlüğe girmiş, 03.03.2005 tarihinde revize edilmiştir. APAK yönetmeliğine göre atık pil ve akümülatörlerin çevreye zarar verecek şekilde kullanımları ve doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesi yasaklanmıştır. Direktifin en önemli özelliği, atık pil/akü yönetiminin oluşturulmasında "Üretici Sorumluluğu" prensibini ilke edinmesidir. Resmi kurum ve kuruluşların yanı sıra üreten/ithal eden firmalar, satıcılar ve tüketicilerde, piyasaya sürdüğü ve kullandığı ürün atığından sorumlu tutulmaktadır.

Pillerdeki zararlı maddelerin (civa, kadmiyum ve kurşun) miktarlarına yasaklama ve kısıtlamalar getirilmiştir. Ağırlıkça %2'den fazla civa oksit veya civa içeren düğme

tipi piller ve düğme tipi pillerden oluşan pillerin üretimi ve ithalatı, ağırlıkça %0,0005'den fazla civa içeren diğer pillerin, ağırlıkça %0,025'den fazla kadmiyum içeren primer pillerin üretimi ve ithalatı yasaklanmıştır. Pillerin ve akümülatörlerin AB normlarına göre etiketlenmesi sağlanmıştır. Pil üreticileri ve ithalatçılarına belirlenen kota oranlarında atık pilleri toplama yükümlülüğü, akümülatör üretici ve ithalatçılarına depozito uygulama ve belirlenen depozito oranlarında atık akümülatör toplama zorunluluğu getirilmiştir.

APAK yönetmeliği, atık pillerin çevreyle uyumlu yönetiminin sağlanması ve ekolojik dengenin bozulmasını önlemek üzere atık pillerin toplanmasını ve bertarafını sağlamak amacı ile kota uygulamasını zorunlu kılmıştır. Pil üreticileri, bir önceki yıl piyasaya sürdükleri miktarları hesaba katarak atık haline gelen I. grup pilleri (nikel kadmiyum ve civa oksit piller hariç olmak üzere diğer piller) yönetmeliğin yürürlüğe girdiği tarihi takip eden ilk yıl % 15, ikinci yıl % 25, üçüncü yıl % 30, dördüncü yıl % 35, beşinci yıl % 40 ve devamı yıllarda ise bakanlığın belirleyeceği oranlarda toplamak veya toplatmak, bertaraf etmek ve bu işlemleri bakanlığa belgelemekle yükümlüdür. Atık haline gelen II. grup piller (nikel kadmiyum ve civa oksit piller) için ise kota oranlarının, ilk yıl % 25, ikinci yıl % 35, üçüncü yıl % 50, dördüncü yıl % 65, beşinci yıl % 80 ve devamı yıllarda ise bakanlığın belirleyeceği oranlarda olmasına karar verilmiştir (APAK Yönetmeliği, 2005).

Şu an Avrupa'da atık pillerin toplanması ve geri kazanımı tam olarak uygulanamamaktadır. Yirmi beş AB üyesi ülkeden sadece altı tanesi atık pilleri toplama sistemine sahiptir. Tüm pillerin Belçika %59'unu, İsveç %55'ini, Avusturya %44'ünü, Almanya %39'unu, Hollanda %32'sini ve Fransa %16'sını toplamaktadır. Tüm pillerin yarısından fazlasının satıldığı on beş AB üyesi ülkede 2002 yılında atık pillere uygulanan yöntemler yakma ya da araziye depolama şeklinde olmuştur (Meller, 2006; Kierkegaard, 2007). Bununla birlikte, yeni yönetmelikler kapsamında atık pillerin geri kazanımına yönelik çalışmalar da devam etmektedir. Avrupa Pil Geri Dönüşüm Birliği'nin (EBRA) onbeş üye ülkesi tarafından 2004 yılında geri

kazanılan 23.900 ton taşınabilir pil ve akünün 20.400 tonunu (~%85) alkali, çinko-karbon ve çinko hava piller oluşturmaktadır (EBRA, 2006).

Almanya’da atık pil geri kazanımına yönelik olarak çeşitli pil şirketleri örgütlenmiştir. Bu pil şirketleri yıllık gelirlerinin %85’ini atık pilleri toplamaya, %15’ini ise reklam ve halkla ilişkiler kısmına ayırmışlardır. %85’lik kısmın ise, %47’sini toplama ve nakliye, %53’ünü ise geri kazanım ve ayrıştırmaya tahsis etmişlerdir. 2006 yılında piyasaya 31.000 ton (1,4 milyar tane) pil sürülmüştür. Bu pillerin %80’i şarj edilemeyen, %20’si şarj edilebilir pillerden oluşmaktadır. 480 kişiye bir toplama noktası düşecek şekilde 170.000 toplama noktası seçilmiştir. Kişi başına 160 gr pil toplanmıştır. 2006 yılında 13.000 adet pil toplanmış ve geri kazanımın %90 olması hedeflenmiştir (Sezer, 2007).

Çizelge 2.4.’de Polonya’da uygulanan atık pil toplama ve geri kazanım miktarları belirtilmiştir.

Çizelge 2.4. 2002, 2003 ve 2004 yıllarında Polonya’da uygulanan toplama ve geri kazanım miktarları (Rogulski ve Czerwinski, 2006)

Atık pil ve akümülatörler	2002 yılı			2003 yılı			2004 yılı ^a		
	Pazarlanan pil miktarı (milyon tane)	Toplama (%)	Geri kazanım (%)	Pazarlanan pil miktarı (milyon tane)	Toplama (%)	Geri kazanım (%)	Pazarlanan pil miktarı (milyon tane)	Toplama (%)	Geri kazanım (%)
Ni-Cd akümülatörler (endüstriyel)	0,005	43,4	43,4	0,081	98,1	98,1	0,025	40,8	41
Ni-Cd akümülatörler (taşınabilir)	2,286	5,4	5,4	2,512	10,7	11,5	3,168	35	39,3
Zn-C ve alkali-mangan piller	203,139	1	-	238,748	4,9	-	-	-	-
Diğer pil ve akümülatörler	30,728	0	0	13,129	0,1	4,1	-	-	-
Ni-Cd akümülatör dışındaki pil ve akümülatörler	233,867	1	0	251,877	5	4,1	253,183	9,7	6,8

^a Tahmini veriler

Ülkemizde pil üretimi yapılmamaktadır. 2004 yılında ithal edilen ve piyasaya sürülen pil miktarı 9,179 ton, 2005 yılında 9,297 ton, 2006 yılında ise 11,500 tondur. Ülkemizde atık pillerin geri kazanımı ile ilgili ise herhangi bir uygulama mevcut olmamakla birlikte; 13 adet firma, akü geri kazanım tesisi lisans işlemlerini tamamlayarak lisanslarını almışlardır. Atık pil ve akümülatörlerin çevreye zarar vermeden düzenli bir şekilde evsel katı atıklardan ayrı olarak toplanması, taşınması, ayrıştırılması, geri kazanılması veya bertaraf edilmelerine ilişkin faaliyetlerin yürütülmesi amacıyla pil ve akümülatör üretici ve ithalatçıları tarafından dernekler kurulmuştur. Bu dernekler, Taşınabilir Pil Üretici ve İthalatçıları Derneği (TAP), Akümülatör Üretici ve Geri Kazanım Sanayicileri Derneği (Aküder), Tüm Akü İthalatçıları ve Üreticileri Derneği (Tümaküder)’dir (Erdem, 2007).

Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından onaylanan atık pil bertaraf deposu projesine uygun olarak, İstanbul Büyükşehir Belediyesi tarafından Kemerburgaz-Odayeri düzenli depolama alanında tahsis edilen alana her biri 110 m³’lük 8 adet bertaraf deposu, İzmir Büyükşehir Belediyesince Harmandalı düzenli depo sahasında tahsis edilen alana da 110 m³’lük 2 adet bertaraf deposu inşa edilmiştir. Primer atık piller

bu depolara gönderilmekte; sekonder piller (özellikle cep telefonu pilleri) ise TAP aracılığıyla yurt dışına gönderilmektedir (Tombul, 2007).

Ülkemizde atık pillerin %2,10'u toplanmakta, toplanan atık pillerin ise %1,58'i depolanmakta ve %0,60'ı geri kazanılmaktadır. Çizelge 2.5.'de ülkemizde toplanan pillerin bertaraf miktarları belirtilmiştir. Çizelge 2.5.'de görüldüğü üzere toplanan pillerin büyük bir çoğunluğu TAP tarafından depolanmakta ve yapılması düşünülen geri kazanım tesisinde kullanmak üzere saklanmaktadır.

Çizelge2.5. Atık pillerin bertaraf miktarları (Erdem, 2007)

Yıl	Kuruluşlar				
	İzaydaş (ton)	Belediyeler (ton)	İhracat (ton)	TAP Depo (ton)	Toplam (ton)
2005	7	24	-	-	31
2006	12,8	2,8	52	131,2	198,8
2007	0,09	0,11	14,2	113,2	127,6

Genel anlamda, genişletilmiş etki değerlendirmesi dikkate alındığında atık pil ve akümülatörlerle ilgili yapılan mevcut durum ve hedeflenen kriterlerin beklenen etkileri Çizelge 2.6.'da belirtilmiştir (Kierkegaard, 2007).

Çizelge 2.6. Atık pil ve akümülatörlerin bertarafında uygulanan ve hedeflenen metotların karşılaştırılması

Mevcut durum	Hedeflenen kriterlerin olması durumunda beklenen etkiler
Atık pil ve akümülatörlerin araziye depolanması/yakılması	Atık pil ve akümülatörlerin ağır metal içeriklerinin azaltılması
Uzun dönemde sızıntı sularının kontrol edilmemesi	Atık pil ve akümülatörlerin uzaklaştırılmasının azaltılması
Atık pil ve akümülatörlerin az miktarının geri kazanılması	Geri kazanım hedeflerine yaklaşılması veya ulaşılması
Pil marketinin iyi bir şekilde denetlenmemesi	Pil marketlerine düzenli denetlemelerin uygulanması
Toplama oranlarının az olması	Atık pil toplama üzerine yoğunlaşılması
Taşınabilir pil ve akümülatörlerin evlerde saklanması	Atık pil ve akümülatörlerin depolanmasının azaltılması
Üreticinin sorumluluk sahibi olmaması	Üreticinin sorumluluğunun paylaşılması veya genişletilmesi
Kaynakların israf edilmesi	Kaynakların korunması
Toplama maliyetlerinin yüksek olması	Spesifik planlar oluşturarak toplama maliyetlerinin azaltılması
Koordinasyon eksikliği	Diğer direktiflerle uyumlu belirli yasal ağlar oluşturmak

2.5. Atık Pillerin Nihai Uzaklaştırma Yöntemleri

Kağıt, karbon/grafit gibi organik pil içerikleri önemli bir çevresel etkiye sebep olmamaktadır. Bununla birlikte, metaller, çelik, plastik gibi diğer bileşenler depolama alanı hacmini arttırmakta; toksik olmaları ve yavaş bozunduklarından dolayı çevreye önemli etkiler bırakmaktadırlar.

Pillerin nihai uzaklaştırılması için bazı farklı alternatifler mevcuttur ve insan sağlığı ve çevre için bu bir zorunluluktur. Pillerin nihai uzaklaştırma yöntemleri araziye depolama, stabilizasyon, insinerasyon (yakma) ve geri kazanım olarak sıralanabilir. Atık pillerin nihai uzaklaştırma yöntemleri başlıklar halinde detaylandırılmıştır.

2.5.1. Araziye Depolama

Şu ana kadar birçok ev tipi pil, özellikle primer piller, evsel katı atıklarla beraber uzaklaştırılmış ve düzenli depolama sahalarına gönderilmiştir (Bernandes vd., 2004). Uzaklaştırılan atık pillerin %75'inin araziye depolandığı tahmin edilmektedir (AB Direktifi, 2003). Arazilerin depolama kapasiteleri ve özel atık alanları sınırlı olduğundan, araziye depolama uzun vadede uygun bir çözüm değildir. Metaller depolama alanından salınabilmektedir. Bu arada, halihazırdaki iyileştirme prosesleri komplekstir ve maliyet bakımından etkili değildir (Yue-qing ve Guo-jian, 2004). Özellikle lityum pillerin patlama riski de mevcuttur (AB Direktifi, 2003). Dolayısıyla, geri kazanım ve yeniden kullanma gibi yöntemlerle, depolama alanlarına gönderilecek atık miktarlarını azaltma yoluna gidilmelidir.

2.5.2. Stabilizasyon Prosesi

Stabilizasyon prosesi, metallerin araziye depolamada çevre ile olan etkileşiminden kaçınmak için yapılması gereken bir önceki işlemi belirtmektedir. Bu proses, yüksek maliyet içerdiği için çok fazla kullanılmamaktadır (Bernandes vd., 2004). Arazi doldurma ve stabilizasyon maliyetleri, üretilen atığın miktarından ve arazi ve/veya atık depolama sahalarının sınırlı kapasitelerinden dolayı oldukça yüksektir (Salgado et al., 2003).

2.5.3. İnsinerasyon Prosesi

İnsinerasyon prosesi ev tipi pillerin evsel katı atıklarla uzaklaştırıldığı ve atık yakma tesisine gönderildiği durumlarda kullanılmaktadır. Pillerin yakılması ile çevreye civa, kadmiyum, kurşun ve dioksinlerinin emisyonu salınabilmektedir (Bernandes vd., 2004). İnsinerasyondan kaynaklanan gaz emisyonları sadece pillerin kimyasal kompozisyonlarından kaynaklanmamakta; ayrıca pillerde bulunan elementlerin bileşim veya elemental durumda olup olmadığından da kaynaklanmaktadır (Almeida vd., 2006). İnsineratörlerden ağır metal ve toksinlerin havaya salınımını önlemek üzere filtreler yerleştirilmelidir. İnsinerasyondan sonra, orijinal atık ağırlığının dörtte

birine ulaşan kullanılmış filtreler, su veya hava ile soğurularak araziye depolanabilir. Atık pillerin insinerasyonu sırasında altta kalan küllerde ve uçucu küllerde kadmiyum, civa, çinko, kurşun, nikel, lityum, mangan gibi metaller bulunmaktadır. Bu tür ağır metallerin emisyonu çevreye zarar vermekte; kül kalitesini de azaltmaktadır (AB Direktifi, 2003).

2.5.4. Geri Kazanım Prosesi

Literatürde atık pillerden değerli metallerin geri kazanımı konusunda birçok çalışmalar bulunmaktadır fakat endüstriyel açıdan genellikle pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemler kullanılmaktadır (Hurd vd., 1993; Fröhlich ve Sewing, 1995; Bernardes vd., 2003; Bernardes vd., 2004). Örneğin, RECYTEC prosesinde, pillerden ve lambalardan civa geri kazanımında pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin kombinasyonu kullanılmaktadır (Jordi, 1995; Salgado vd., 2003). Almanya ve Japonya gibi gelişmiş ülkelerde de geri kazanım programları başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. Avrupa, Japonya, A.B.D. gibi ülkelerde halkın katılımı ile pillerin evsel atıklardan ayrı toplanması ile ilgili programlar yürütülmektedir (De Souza vd., 2001).

Dünya çapında son yirmi yıldır yeni çevresel düzenlemelerin sonucu olarak atık pillerin geri kazanımı üzerine çeşitli prosesler geliştirilmektedir (Veloso vd., 2005). Bu proseslerden bazıları INMETCO, Metallurgy 101, MERECO, SNAM/SAVAM, SABNIFE AB ve RECYCTEC olarak sıralanabilir (De Souza vd., 2001). Birçok pil içeriği teknik açıdan mekanik ve kimyasal yollarla geri kazanılabilir. Geri kazanılan materyaller, pil üretiminde hammadde olarak veya diğer amaçlar için kullanılabilir (De Souza ve Tenorio, 2004). Çelik, kağıt, karbon, pirinç gibi büyük parçalar mekanik muameleye tabi tutulurken; geri kalan pil tozlarına metalurjik prosesler uygulanmaktadır. Atık çelikler, yüksek yoğunluklu çelik paketleri halinde çelik fabrikalarına; mangan, çelik endüstrisine; çinko metalurji endüstrilerine satılarak değerlendirilebilmektedir (De Souza vd., 2001). Farklı tip pillerin ayrılması ile ilgili teknolojilerin geliştirilmesi, etkili geri kazanım mekanizmalarına karar verilmesini

kolaylaştırmaktadır. Bu durum da zaman açısından ve ekonomik açıdan önemli avantajlar sağlamaktadır.

2.5.4.1. Pirometalurjik Prosesler

Pirometalurjik proses, basit olarak yoğunlaştırmayı takiben yüksek sıcaklıklarda metallerin seçici volatilizasyonunu içermektedir. Pirometalurjik prosesler piroliz, redüksiyon ve insinerasyon olarak adlandırılabilir. Genel anlamda, pirometalurjik metotlar, pilin küçük parçalara bölünmesini gerektirmemektedir, basit proseslerdir, bununla birlikte; işlemlerde çok enerji kullanılmaktadır ve toz/gaz emisyonları meydana gelebilmektedir (Salgado vd., 2003). Proses sonucu dioksinler, klor bileşenleri ve civa emisyonları oluşabileceğinden yüksek atmosferik emisyon kontrolü gerektirirler (Bernandes vd., 2004). Oluşan toz/gaz emisyonlarını toplama/temizleme sistemleri gerektirmesi sebebiyle de hidrometalurjik yöntemlerle kıyaslandığında etkili değildirler (Jha vd., 2001; Salgado vd., 2003; Nogueria ve Margarido, 2004). Toz içerisinde klor ve flor tuzları bulunması durumunda, ciddi korozyon problemleri olmakta ve tesis yapım aşamasında pahalı alaşımların kullanılması gerekmektedir (Jha vd., 2001). Pirometalurjik proseslerde civa ve çinko tamamen geri kazanılabilmekte, fakat daha fazla enerji ve büyük-ölçek geri kazanım tesisleri gerekmektedir (Nan vd., 2006). Yaygın olarak kullanılan prosesler BATREC (Frenay vd., 1994), SNAM-SAVAN (Schweers vd., 1992), SAB-NIFE (Anulf, 1990) ve INMETCO (Hanewald vd., 1992) olarak sıralanabilir (Salgado vd., 2003).

Pirometalurjik yöntemler parçalama, öğütme gibi ön işlemler gerektirmemesine rağmen, maden eritme, sülfatlama ve klorlama gibi pirometalurjik ön işlemler önerilebilmektedir (Freitas vd., 1993). Piro-hidrometalurjik yöntemlerin kombinasyonu, sadece saf hidrometalurjik proseslerle karşılaştırıldığında poli-metalik Mn nodüllerinden, Ni, Co, Cu ve Mn geri kazanımında daha başarılı sonuçlar vermiştir (Kohga vd., 1995), bununla birlikte daha fazla enerji tüketimi gerektirmektedir (Zhang ve Cheng, 2007a). Sülfatlama kısmında Mn filizleri yüksek sıcaklıklarda, sülfürik asit ve amonyum sülfat varlığında çözünür sülfatlara dönüştürülürler (Freitas vd., 1993; Zhang ve Cheng, 2007a). Abbas vd. (1999)

tarafından yapılan çalışmalarda amonyum sülfat kavurma prosesinde, maksimum mangan geri kazanım oranı %93,4 olarak bulunmuştur (Zhang ve Cheng, 2007a).

Mangan endüstrilerinde daha ileri elektro kazanma prosesi aşamaları için mangan sülfat üretiminde en yaygın olarak kullanılan yöntem 700-900 °C’de eritmeyi takiben sülfürik asit liç işlemidir. Bu proste yüksek değerlikli mangan oksitler, sülfürik asit varlığında daha düşük değerlikli çözünür formlara dönüştürülürler (Paixao vd., 1995; Zhang ve Cheng, 2007a). İndirgenme reaksiyonu şu şekilde gösterilebilir.



2.5.4.2. Hidrometalurjik Prosesler

Hidrometalurjinin esas özelliği, metallerin sıvı içerisinde çözünmesi ve daha sonra diğer kimyasal uygulamalara geçilmesidir. Diğer bir deyimle, hidrometalurjik prosesler, metalik fraksiyonun çözünmesi için asidik veya alkali ortamdaki liç işlemleri ve purifikasyon proseslerini, metal solüsyonlarının kazanımı ile ilgili kullanılan kimyasal prosesleri içermektedir. Hidrometalurjik yöntemler, pirometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında genellikle daha ekonomik ve daha etkilidirler. Hidrometalurjik proseslerde metal ayırma yöntemleri, düşük enerji tüketimi, yüksek metal seçiciliği ve partikül üretilmediği için havayı kirletmemesi ile karakterize edilir (Salgado vd., 2003, Bernandes vd., 2004; Veloso vd., 2005). Hidrometalurjik yöntemler daha gerçek, daha tahmin edilebilir, daha kolay kontrol edilebilir ve temiz proseslerdir (Andrews vd., 2000). Bununla birlikte, pillerin sucul fazda metal çözünme hızlarını artırmak için pil sınıflandırma, küçük parçalara ayırma, manyetik ayırma gibi bazı ön muamele adımları gerekmektedir (Salgado vd., 2003).

Atık pillere uygulanan fiziksel prosesler sırasıyla sınıflandırma, manyetik ayırma, parçalama ve öğütme adımlarından oluşmaktadır. Bu tür ön işlem adımları metallerin sucul fazda çözünme miktarları arttırmak için gerekmektedir (Salgado vd., 2003).

Sınıflandırma adımıyla geri kazanılması istenen pil türleri diğer tip pillerden manuel veya otomasyon yoluyla ayrılmaktadır. Bernandes vd. (2003) bu konuda çalışmalar yapmışlardır. Ayırma adımıyla, atık pillerin dış kısmındaki demir parçaları, kağıt ve plastikler ile grafit ve metal oksit kısımlar birbirinden ayrılmaktadır. Parçalama adımıyla atık pil tozları dişli kırıcı ve bilyalı değirmen kullanılarak liç adımıyla etkinliği arttırmak üzere istenen partikül boyutuna getirilmektedir. Parçalama prosesleri yüksek enerji ihtiyacı gerektirdiğinden dolayı pahalı proseslerdir. Her malzemenin ve atığın durumuna göre en ekonomik parçalama prosesleri deneysel olarak belirlenmelidir (Veloso vd., 2005).

Atık pillerden geri kazanımla ilgili hidrometalurjik çalışmalar Franke vd. (Teknik Üniversite, Dresden, Almanya) tarafından 1984 yılında başlamıştır. Atık piller alkali ve asidik muamele edildikten sonra, solüsyondan elektrolizle çinko ve mangan dioksit eldesi sağlanmıştır (Franke vd., 1984; Bartolozzi, 1990). Son çeyrek asırda kadmiyum, kobalt, bakır, altın, kurşun, civa, nikel ve çinko gibi metallerin hidrometalurjik ekstraksiyonu ile ilgili pilot ölçekli uygulamalar yapılmıştır. Bu uygulamalardan birçoğu tam ölçekli ticari uygulamalar yolunda ilerlemektedir. Özellikle modifiye ZINCEX prosesinin bu konuda ilk olduğu bilinmektedir (Andrews vd., 2000; Martin vd., 2001). Ticari olarak kullanılan diğer prosesler, BATENUS (Fröhlich ve Sewing, 1995) ve RECUPYL'dir. Bu yöntemlerde, liç işleminden sonra kullanılan metal ayırma metotları farklılık göstermektedir. A.B.D.'de kuru hücre pil karışımının (çinko-karbon, mangan-alkali, nikel-kadmiyum ve lityum) geri kazanılması ile ilgili olarak geliştirilen BATENUS prosesi, yüksek oranda civa içeren düğme tipi hücreler dışında, her tür pilin geri kazanımında kullanılabilir. Sülfürik asitle liç işleminden sonra, sıvı fazda bulunan çinko sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile ayrılırken, bakır, nikel ve kadmiyum iyon değiştirme tekniği ile seçici olarak ayrılmakta ve mangan ise çöktürülmektedir (Bernandes vd., 2004). Modifiye ZINCEX prosesinde yüksek kalitede solüsyondan buharlaştırma ile çinko sülfat veya süper yüksek derecede (SHG) çinko metali üretmek üzere sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılmıştır. Liç yapılmış sıvıdan (pH 2) çinko ekstraksiyonu, ekstraktant olarak D2EHPA (di-2-etilheksil fosforik asit) ile elde edilmiştir. Ayrıca, sıvı-sıvı ekstraksiyon tekniği Zhang vd. (1999) tarafından NiMH pillerden nikel ve

değerli metallerinin geri kazanımında; Nogueria ve Delmas (1999) tarafından da Ni-Cd pillerden nikel, kadmiyum ve kobalt metallerinin geri kazanımında kullanılmıştır. Almanya Duisburg'da, çinko-karbon ve çinko hava pillerden çinko üretimi üzerine ISP prosesi geliştirilmiştir. ISP prosesinde ana ürün olarak çinko üretilmektedir ve ham materyal olarak farklı çinko konsantrasyonlarında çalışılmaktadır. Çinko içeren pillerle ilgili Almanya'da işletilen diğer bir proses ise WAEZ prosesidir. Bu prosesle Zn, Cd ve Pb metallerinin geri kazanımı mümkün kılınmaktadır (Bernandes vd., 2004). Belçika'da MMM-Sedema şirketi, çinko-karbon ve mangan-alkali pillerin geri kazanımı ile ilgili bir proses geliştirmektedir. Piller metalik fraksiyona geri dönüştürülmesi için mekanik olarak (manyetik ve yoğunluk farkı ayrılması) işlem görmektedir. Bu proste elde edilen ürün temel olarak karbon, mangan ve çinko karışımı içermektedir. Pil tozu liç işlemine tabi tutulup, mangan ve çinko ağırlıklı bir solüsyon elde edilmektedir. Bu solüsyon ile de çeşitli aşamalardan sonra mangan ve çinko tuzları üretilmektedir (Bernandes vd., 2004).

Diğer yandan, RECUPYL prosesinde liç solüsyonunda bulunan metalleri kazanmak üzere seçici elektro kazanma metodu kullanılmıştır. Ayrıca elektro kazanma metodu Ferracin vd. (2002) tarafından atık kurşun-asit pillerden kurşun geri kazanımı için kullanılmıştır. Pietrelli vd. (2002) NiMH pillerden değerli metalleri kazanmak üzere NaOH ile presipitasyon metodu önermişlerdir (Salgado vd., 2003). Youcai ve Stanforth (2000) hidroklorik asit, nitrik asit, sülfürik asit gibi güçlü asitlerin Al, Cu, Fe, Pb ve Zn gibi birçok metali solüsyona alabildiğini; bununla birlikte çinkonun ileri proses aşamalarında elektrolit metalik çinko olarak geri kazanılması istenildiği durumlarda genellikle sülfürik asitin kullanıldığını belirtmişlerdir. Rabah vd. (1999) asidik liç işleminden sonra oksalik asit ile Zn presipitasyonu ve Na₂CO₃ ile Mn presipitasyonu çalışmışlardır. Veloso vd. (2005) kullanılmış alkali pillerden hidrometalurjik yöntemlerle çinko ve manganın seçici ayrımını araştırmışlardır.

Hidrometalurjik prosesler sırasında, solüsyon içerisinde çözünmesi istenen metallerle beraber çözünmesi istenmeyen metaller de çözünmektedir. Bu kirlilikler, seçici presipitasyon, sementasyon, solvent ekstraksiyon, iyon değişimi veya elektroliz gibi metotlarla uzaklaştırılmaktadır (Kapoor, 1994; Jha vd., 2001). Seçici

presipitasyonda, düşük çözünürlüğe sahip tuzlar çöktürülmekte, pH kontrolü ile demir uzaklaştırılmaktadır. Sementasyon prosesinde, elektro negatif elementler kullanılarak daha elektro pozitif elementlerin seçici olarak ayrılmasında elektro itici güçler kullanılmaktadır. Örneğin, sülfat solüsyonundan kadmiyum ve bakır, çinko metali kullanılarak uzaklaştırılmaktadır (Jha vd., 2001).

2.6. Atık Çinko-karbon ve Alkali Pillerden Çinko ve Mangan Geri Kazanım Prosesleri

2.6.1. Nötral Liç Aşaması

Ön işlem adımı elektrolit solüsyon olan potasyum hidroksit (KOH) hava ile oksidasyonundan dolayı potasyum süperoksit oluşmaktadır. Çinko-karbon ve alkali pillerde bulunan potasyum ve klorür suda çözünürdür. Çinko ve mangan oksitler ise suda çözünmez durumdadır, böylece pil tozunu su ile yıkayarak çinko ve mangandan potasyum ve klorürün ayrılması mümkün olmaktadır. Bu işlem nötral liç aşaması olarak adlandırılmaktadır. Potasyum solüsyona KOH olarak geçmekte ve solüsyondan buharlaştırılarak saf KOH tuzu olarak geri kazanılmaktadır veya seçici presipitasyon aşamasında presipitant solüsyonu olarak kullanılmaktadır (Veloso vd., 2005). Ayrıca nötral liç aşaması ile potasyum hidroksit ve amonyum klorür uzaklaştırılmasıyla, daha ileri liç aşamalarında kullanılan asit miktarı da azalmaktadır (De Michelis vd., 2007). Nötral liç aşamasında farklı deneysel koşullarda potasyum süperoksit distile deiyonize su ile yıkanarak çinko ve mangandan ayrılmaktadır. Nötral liç sonrasında süspansiyon filtrelenerek veya santrifüjlenerek grafit ve çözünmeyen metaller ayrılmaktadır. Çizelge 2.7.'de nötral liç aşaması ilgili deneysel koşullar ile potasyum ve klorür giderme verimleri gösterilmiştir. Veloso vd. (2005) nötral liç sonrasında solüsyon pH'sının hızlı bir şekilde artarak 11-12 civarında olduğunu, Ferella vd. (2006) ise 1 saat temas süresinden sonra pH değerinin 9,7 olduğunu belirtmişlerdir.

Çizelge 2.7. Farklı nötral liç deney şartlarında potasyum ve klor giderme verimleri

Katı/sıvı oranı	Sıcaklık (°C)	Zaman (dak)	Nötral liç sonrası potasyum giderme verimi (%)	Nötral liç sonrası klor giderme verimi (%)	Referanslar
1/20	20	5	96,6	-	Veloso vd., 2005
1/10	20	5	98,4	-	
1/5	20	5	99,0	-	
1/2	20	5	81,9	-	
1/1	20	5	80,6	-	
1/10	60	60	83	96	Ferella vd., 2006

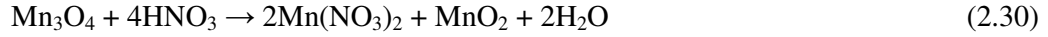
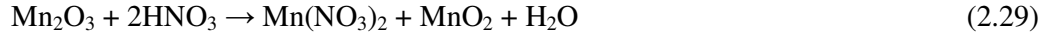
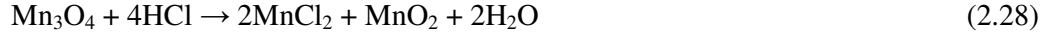
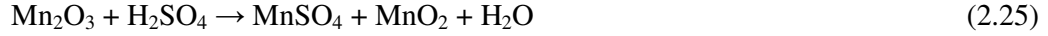
2.6.2. Asidik Liç Aşaması

Plastik, demir parçaları ve kağıt bileşenlerinden ayrılan alkali ve çinko-karbon pil tozları parçalama ve eleme gibi ön işlemlerden ve nötral liç aşamasından geçirildikten sonra asidik liç aşamasına tabi tutulmaktadır. Asidik liç aşamasında geri kazanılması istenilen metallerin (çinko ve mangan) solüsyona geçirilmesi için asidik solüsyonu ile liç yapılır. Asidik liç aşamasında, çinko ve mangan geri kazanımında çözünme prosesleri boyunca H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 solüsyonunda oluşabilecek reaksiyonlar aşağıda belirtilmiştir.

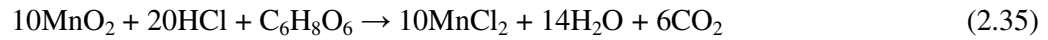
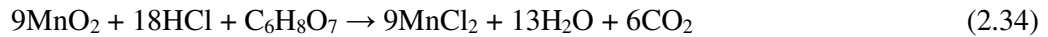
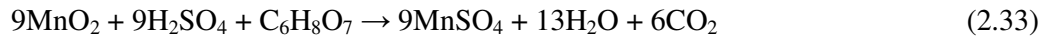
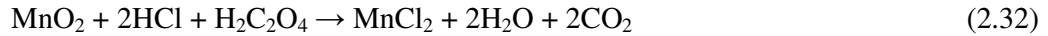
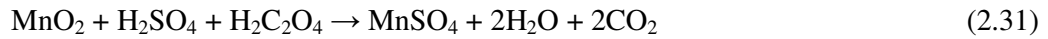
Çinko ve mangan oksitler, reaksiyon (2.19)-(2.24)'e göre seyreltik H_2SO_4 , HCl ve HNO_3 solüsyonlarında kantitatif olarak çözünebilirler (Veloso vd., 2005).



Diğer bir yandan, Mn_2O_3 , Mn_3O_4 gibi mangan oksitlerin çözünmesi kısmi olmaktadır. Çünkü reaksiyon (2.25)-(2.30)'da görüldüğü üzere reaksiyon sonucu oluşan MnO_2 çözünmez formdadır.



Pil tozunda bulunan tüm mangan içeriğinin solüsyona geçebilmesi için bir indirgen ajan kullanılmalıdır. Asidik solüsyonda, mangan dioksit ve indirgeyici ajanlar (oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ve askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)) arasındaki indirgenme denklemi aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmiştir.



Yapılan araştırmalar, alkali pil tozunun H_2SO_4 ile liç işlemi sonucu (%0,7-1,0 H_2SO_4 , 70-90 °C, 2-3 saat reaksiyon süresi) %40 mangan ve %100 çinkonun solüsyona geçtiğini belirtmektedir (De Souza vd., 2001; Salgado vd., 2003; Veloso vd., 2005). De Michelis vd.'nin (2007) yapmış olduğu H_2SO_4 ile 80 °C'de yapılan deneysel çalışmalarda liç verimi Zn için %99, Mn için ise %21 olarak bulunmuştur. Veloso vd. (2005) asidik liç prosesinde H_2SO_4 konsantrasyonunun %0,4 v/v'den %3 v/v'a artırılmasıyla, mangan liç veriminin %4,5'dan %40'lara yükseldiğini tespit etmişlerdir. Sülfürik asit ile çinkonun tamamen solüsyona geçmesi mümkün olurken, manganın solüsyona alınması %40 civarındadır.

Bu durumda %100 mangan liç işlemi için indirgeyici ajan olarak oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ve askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) kullanımı bir alternatif olarak uygulanabilir. Endüstriyel atıklardan elde edilen veya saf halde temin edilen karbohidrat indirgen ajanlar maliyet bakımından etkili ve tehlikeli olmamaları

sebebiyle uzun yıllardan beri tercih edilmektedir (Veglió ve Toro, 1994a,b; Trifoni vd., 2000; Veglió vd., 2000). Dört değerlikli manganın indirgenmesi amacıyla, talaş (Sanigok ve Bayramoglu, 1988), glukoz, sükroz (Veglió ve Toro 1994a,b), laktoz (Ali vd., 2002 Ismail vd., 2004), gliserin (Arsent'ev vd., 1991), okzalik asit, sitrik asit, tartarik asit, formik asit (Sahoo vd., 2001; Rodriguez vd., 2004), trietanolamin, tiyosülfat (Yavorskaya vd., 1992) gibi organik indirgen ajanlar ile bir çok çalışma yürütülmüştür (Zhang ve Cheng, 2007a).

Çizelge 2.8.'de çeşitli liç koşulları ile çinko ve mangan geri kazanım yüzdeleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.8. Alkali ve çinko-karbon pillerle ilgili literatür çalışmaları

Pil çeşitleri	Asitler /İndirgeyici ajanlar	Liç süresi (dak)	Karıştırma hızı (rpm)	Sıcaklık (°C)	Katı/sıvı oranı	Zorluklar	Geri kazanım (%)	Referanslar
Alkali piller	% 0,3-0,7 H ₂ SO ₄	60-180		25-50	1/60	Sistematiik bir toplama sistemi mevcut değil. Ekonomik ve eğitim problemleri	Zn: % 100 Mn: % 30	De Souza vd., 2001
	% 0,7 H ₂ SO ₄	120		50				
Alkali, çinko-mangandioksit piller	0,23 M EDTA ile 0,5.10 ⁻³ M asetik asit	30 30		50 50	1/13 1/10		Zn: % 53 Zn: % 96	Vatistas vd., 2001
	0,9 M							
Alkali piller	% 0,5 H ₂ SO ₄				1/10	Parçalama sırasında sıvı elektrolitin patlaması.	Zn: % 87, Mn: % 35	Salgado vd., 2003
	% 0,5 H ₂ SO ₄				1/50		Zn: % 92, Mn: % 44	
	% 1 H ₂ SO ₄				1/10		Zn: % 100, Mn: % 43	
	% 1 H ₂ SO ₄				1/50		Zn: % 100, Mn: % 44	
Alkali piller	% 0,3-0,7v/v H ₂ SO ₄	120		25-40 > 50	1/60		Zn: % 60-70	De Souza ve Tenorio, 2004
		240		70	1/40 – 1/60		Zn: % 100; Mn: % 40	
	Optimum % 0,7 v/v H ₂ SO ₄ (0,13 M)							
Çinko-mangan dioksit piller	0,5 M H ₂ SO ₄	7 gün		25				Freitas ve De Pietre, 2004

Çizelge 2.8. (devam)

Çinko-mangan piller	1-2 M HCl ile % 3 H ₂ O ₂	50		50		Zn: % 60-75	Li ve Xi, 2005
Alkali piller	% 0,2-5 v/v H ₂ SO ₄	10-120		40-70	1/10 - 1/50	Zn: % 100, Mn: % 40	Veloso vd., 2005
	% 0,2-5 v/v H ₂ SO ₄ ile % 0,2-4 v/v H ₂ O ₂					Zn: % 100, Mn: % 100	
Çinko-karbon piller	0,25-2M H ₂ SO ₄ 2-6 M NaOH 0,5-4 M H ₂ SO ₄ ile H ₂ O ₂	10-60	200	40-60 40-80 25-60	1/50	Zn: % 93,3 Mn: % 82,2 Fe: % 10	Avraamides vd., 2006
Çinko-mangan dioksit piller	4 M H ₂ SO ₄	1 gün		20		Fe: % 90	Nan vd., 2006
Alkali, çinko-karbon piller	0,9-2,7 M H ₂ SO ₄ ile 29,7-178 g/l oksalik asit	60-300	200	40-80	1/10 - 1/20	Zn: % 100 Mn: % 70	De Michelis vd., 2007
Çinko-mangan dioksit kuru hücre piller	2 M H ₂ SO ₄ 2 M HCl	120		50	1/3 – 1/10	Zn: % 74, Mn: % 4,8 Zn: % 59, Mn: % 5,1	El-Nadi vd., 2007
Çinko-mangan dioksit primer piller	0,5 M H ₂ SO ₄ ile % 30 (v/v) H ₂ O ₂	180	800	25			Freitas vd., 2007

2.6.3. Solvent Ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon prosesi kolay işletim koşulları, düşük enerji tüketimi ve iyi ayırma etkisi gibi avantajlara sahiptir. Çinko geri kazanımında yüksek verimler elde edilmektedir. Bununla birlikte bazı solvent ekstraktantların çok pahalı olması, dolayısıyla endüstriyel ölçekte yüksek maliyetlere sebep olması gibi dezavantajları da mevcuttur (Xu vd., 2008).

Martin vd. (2001) liç solüsyonundan çinko geri kazanımında ekstraktant olarak di-(2-etilhekzil) fosforik asit (D2EHPA) kullanmışlardır. Devi vd. (2000) CYANEX 272 sodyum tuzu kullanarak %5 mangan ve %99 çinko ekstraksiyonu sağlamışlardır. Benzer olarak, El-Nadi vd. (2007) de kerosen içerisinde 0,75 M CYANEX 301 ile Zn ve Mn ekstraksiyonunu sırasıyla %98 ve %7 olarak bulmuşlardır. Ayrıca sülfat solüsyonundan mangan separasyonunda kerosen içerisinde di-(2-etilhekzil) fosfonik asit (NaD2EHPA) ve 2-etilhekzilfosfonik asit mono-2-etilhekzil ester (PC 88A) de kullanılmaktadır. Tüm ekstraktantlarda denge pH'sının artmasıyla metal iyonlarının ekstraksiyon yüzdeleri artmıştır. Çinko ekstraksiyonu CYANEX 272 ve CYANEX 302 ile pH 3'de etkili olurken, CYANEX 301 ile etkili çinko ekstraksiyonuna $\text{pH} \leq 2$ 'de ulaşılmaktadır (Rickelton ve Boyle, 1990; El-Nadi vd., 2007).

2.6.4. Kimyasal Presipitasyon

Presipitasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonla karşılaştırıldığında çinko ve mangan ayırma işlemlerinde daha basit ve ucuz bir metot olarak karşımıza çıkmaktadır. Çinko ve mangan farklı pH değerlerinde presipite olmaktadır, bu durum presipitasyonu anlamlı kılmaktadır. De Michelis vd. (2007)'nin yapmış olduğu çalışmalarda, sülfat ortamında oda sıcaklığında çinkonun pH 6,5 civarında $\text{Zn}(\text{OH})_2$ olarak, manganın ise pH 10,0 civarında $\text{Mn}(\text{OH})_2$ olarak presipite olduğu tespit edilmiştir. pH değerlerinin 10,5'dan yüksek olduğu durumlarda $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tekrar çözünmektedir. Ferella vd. (2008) 2M KOH kullanarak oda sıcaklığında yürütülen deneysel çalışmalar sonucu demirin pH 4,8'de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ şeklinde presipite olduğunu belirtmişlerdir.

Hidrometalurjik proseslerde, kimyasal presipitasyon çinko ve mangan gibi metallerin geri kazanılmasının yanı sıra, solüsyondan demir, bakır, kadmiyum gibi kirlilik oluşturan metallerin giderilmesinde de gereklidir. Demir, elektrokimyasal kısa devre yaparak çinkonun elektro kazanılması sırasında ciddi engeller oluşturabilir. Bakır ve nikel, H_2 aşırı-voltajın azalmasıyla hidrojen deşarjını arttırmaktadır. Kadmiyum, metalik çinkonun kalitesini bozmaktadır (Wendt ve Kreysa, 1999; Boyanov vd., 2004; Ferella vd., 2008).

2.6.5. Elektrokazanım

Asidik solüsyondan Zn^{2+} 'nin elektrokimyasal geri kazanımı, daha düşük potansiyeldeki protonların indirgenmesi sebebiyle tipik bir durumdur. Adsorplanan hidrojen, çelik üzerinde çinkonun depolanmasını katalizlemektedir (Cachet ve Wiart, 1999; Freitas ve De Pietre, 2004). Çinko ayrıca alkali solüsyonlardan da geri kazanılmaktadır.

Manganın elektrokazanımı, yüksek saflıkta elektrolitik mangan (EM) üretiminde önemli bir prosestir. Elektrokazanma sistemleri sülfat ve klorür gibi solüsyon ortamlarına göre sınıflandırılabilir. Sülfat solüsyonundan manganın elektrokazanımı, çelik alaşımları üretiminde uygulanmaktadır. Klorür solüsyonundan elektro kazanma yöntemleri, sülfat sistemleri ile karşılaştırıldığında %25 daha az enerji tüketimi olmaktadır. Bununla birlikte etkinliği de sülfat sistemlere göre %5-10 daha yüksektir. 2-3 kat daha yüksek akım yoğunluğu elde edilebilmektedir (Parissis ve Winand, 1992). Bu durumda elektroliz tesisinin boyutu da küçülmektedir. Bununla birlikte 1 ton mangan başına yaklaşık olarak 0,3 ton gibi yüksek miktarlarda amonyak dekompoze olabilmektedir. Anottaki klorun da uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu dezavantajlar sebebiyle klor ortamında mangan elektrokazanma uygulamaları sınırlı kalmaktadır (Zhang ve Cheng, 2007a).

Alkali solüsyondan 1 kg metalik çinkonun üretilmesi için harcanan elektrik 2,4-2,7 kWh iken; bu değer asidik solüsyonda 3,3-3,4 kWh'dir. Bu durumda alkali ortamdan elektro kazanma ile enerjiden % 20 civarında tasarruf edilebilir. Alkali ve asidik

solüsyondan elektro kazanmada üretilen çinko tozunun kalitesi göz önüne alındığında alkali solüsyondan üretilen çinko tozunun daha stabil olduğu bulunmuştur (Youcai ve Stanforth, 2000).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışması 4 fazda yürütüldüğünden ilk olarak tüm fazlarda uygulanan karakterizasyon çalışmaları ve genel analitik ölçümler açıklanmış, her bir faz aşamasında uygulanan deneysel prosedür ise ayrı ayrı değerlendirilmiştir.

3.1. Karakterizasyon çalışmaları ve analitik ölçümler

Tez kapsamında yapılan karakterizasyon çalışmaları ve ölçümlerle ilgili metotlar aşağıda kısaca özetlenmiştir.

Pil tozu karakterizasyonu: Orjinal (yikanmamış), nötral liç aşamasından geçirilmiş alkali, çinko-karbon ve karışık (%50 çinko-karbon, %50 karışık) pil tozlarının karakterizasyonlarında X-ray floresans (XRF, Spectro Xepos) analizleri İtalya L'Aquila Üniversitesi Kimya Mühendisliği Laboratuvarı'nda yapılmıştır. Presipitasyon işleminden sonra seçilen bazı numunelerde ise X-ışını difraksiyon (XRD, Philips X PERT PRO MPD) analizleri SDÜ Jeotermal Enerji, Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda yapılmıştır. XRD analizi, mikroskopta optik özellikleri ile tanımlanamayacak kadar küçük olan minerallerin tanımlanabilmeleri için uygulanmaktadır.

Metal analizleri: Zn ve Mn analizleri, SDÜ Jeotermal Enerji, Yeraltı Suyu ve Mineral Kaynakları Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı'nda Perkin Elmer Optima 5300DV model ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. ICP-OES eser, minör ve majör konsantrasyon düzeylerinde ve aynı anda analize olanak tanıyan bir cihazdır. Her element kendine özgü enerji düzeylerine, dolayısıyla bu enerji düzeylerinde emisyon yapabilecekleri dalga boylarına sahip bulunmaktadır. Dalga boyu ve emisyon şiddeti ölçülerek bir örnekte bulunan elementler ve miktarları saptanabilmektedir. Geniş bir kalibrasyon aralığına sahiptir (ppb'den, % mertebesine kadar). ICP-OES'de Zn ve Mn ölçümleri için ultra yüksek saflıkta reaktifler kullanılmıştır. Tüm kalibrasyon standartları, reaktifler ve seyrelmeler için DDS kullanılmıştır.

pH: Elektrometrik metoda (Standart Metot 4500-H⁺) göre Jenco marka pH metre ile ölçülmüştür (APHA, 1995).

3.2. Sentetik solüsyon ve pil tozu ile okzalik asit varlığında liç (1. faz) çalışmaları

Tez çalışmasının 1. faz aşamasında İtalya’da yapılmış olan deneysel çalışmalara yer verilmiştir. Tezin 1. faz aşamasında atık alkali ve çinko-karbon pillerin ve sentetik çinko, mangan solüsyonlarından H₂SO₄ ve/veya okzalik asit ile çinko ve manganın liç solüsyonuna alınabilirliği test edilmiştir. Deneyler 4 aşamada gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalar aşağıda ayrıntılı bir şekilde açıklanmıştır.

1. Aşama: Bu aşama deneysel çalışmalarda homojen atık pil tozu elde etmek üzere atık pillere uygulanan ön-işlemleri içermektedir. İlk olarak C ve D boyutundaki atık alkali ve çinko-karbon piller manuel olarak parçalanmıştır. Parçalanmış atık pilin plastik, demir parçası ve kağıt gibi kısımları ayrılmıştır. Parçalanmış atık pillerin içerdiği pil tozu miktarı tartıldıktan sonra, etüvde (Nüve, FN500) 105 °C’de 24 saat kurutulmuştur. 24 saat sonunda yapılan ölçümler sonucu pil tozu nem içeriğinin yaklaşık %6 olduğu bulunmuştur. Kurutulan pil tozu 30 dakika bilyalı değirmen ile öğütüldükten sonra 500 µm standart elek ile elenmiştir.

2. Aşama: 2. aşama kısmı atık pil tozundaki potasyum, klorür gibi safsızlıkların asidik liç işleminden önce uzaklaştırılması amacıyla uygulanan nötral liç aşamasını kapsamaktadır. 2. aşama deneylerinde uygulanan nötral liç testlerinde atık alkali ve çinko-karbon pil tozu katı/sıvı oranı 1/5 olacak şekilde DDS ile 60 °C sıcaklıkta 1 saat yıkanmıştır. Nötral liç testleri su sirkülasyonlu reaktörde 1 l solüsyon hacminde çeker ocakta yapılmıştır. Test düzeneği Şekil 3.1.’de gösterilmiştir. Toplam 1 saatlik temas süresi sonunda solüsyon pH sı (Jenco, 6250) ölçülmüştür. Nötral liç aşamasında atık pil tozundan potasyum ve klorürün uzaklaştırılması istenmektedir. Tezin 1. fazında uygulanan asidik liç çalışmaları bu aşamada uygulanan nötral liç sonrası elde edilen pil tozları ile yapılmıştır.



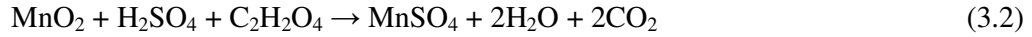
Şekil 3.1. Nötral liç deney düzeneği

3. aşama: Bu aşamada çinko ve manganın liç solüsyonuna alınabilirliğini test etmek amacıyla asidik liç testleri yapılmıştır. Asidik liç deney düzeneği Şekil 3.2.'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Asidik liç deney düzeneği

Liç testleri 2^4 faktöriyel dizayn esasına göre tekrarlı merkez nokta testleri ile 4 farklı faktör dikkate alınarak yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda göz önüne alınan faktörler (seviyeleri parantez içinde verilmiştir) sırasıyla, pil tozu yüzdesi (%10 ve %20, w/v), okzalik asit konsantrasyonu (stokiyometrik oranın %50si ve stokiyometrik oranın %150si), H_2SO_4 konsantrasyonu (stokiyometrik oranda ve stokiyometrik oranın %150si) ve sıcaklıktır (40 ve 80 °C). Sülfürik asit ve okzalik asitin stokiyometrik miktarları (3.1)-(3.2) nolu reaksiyonlar dikkate alınıp, pil tozunda bulunan çinkonun ZnO , manganın ise MnO_2 şeklinde bulunduğu varsayılarak hesaplanmıştır. Seviyeler ANOVA ile geniş bir yansıma yüzey alanı hesaplamak üzere belirtilen oranlarda seçilmiştir (Montgomery, 1991). Tüm deneysel çalışmalar tam faktöriyel dizayn çalışması esasına göre yürütülmüş ve sonuçlar ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir. ANOVA testi ile, deneysel verilerle ilgili daha kısa zamanda, daha net yorumlar yapılabilmektedir.



Liç testleri sıcaklık kontrollü, mekanik karıştırıcılı su banyosunda (Dubnoff, ISCO) 250 ml'lik yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) erlenlerde (100 ml solüsyon hacmi) yürütülmüştür. Her bir test için solüsyonlar deneysel planda belirlenen miktarda analitik saflıkta okzalik asit (Carlo Erba), H_2SO_4 (Merck) ve pil tozu eklenerek yürütülmüştür. Her bir test için uygulanan deneysel plan Çizelge 3.1.'de gösterilmiştir. Çizelge 3.1.'de görülen işlemler Yates algoritmaya göre isimlendirilmiştir. Üç adet merkez nokta deneyleri ise (Test no 17, 18 ve 19) deneysel hataların değerlendirilmesinin ve model yeterliliğinin test edilmesi amacıyla yürütülmüştür (Montgomery, 1991).

Çizelge 3.1. 2⁴ tam faktöriyel dizayn deney şartları

Test No.	İşlem	A (pil tozu)	B (okzalik asit)	C (H ₂ SO ₄)	D (sıcaklık)	A (g/l)	B (g/l)	C (M)	T (°C)
1	(1)	- ^a	-	-	-	100	29,7	0,9	40
2	a	+ ^b	-	-	-	200	59,4	1,8	40
3	b	-	+	-	-	100	89,0	0,9	40
4	ab	+	+	-	-	200	178,0	1,8	40
5	c	-	-	+	-	100	29,7	1,4	40
6	ac	+	-	+	-	200	59,4	2,7	40
7	bc	-	+	+	-	100	89,0	1,4	40
8	abc	+	+	+	-	200	178,0	2,7	40
9	d	-	-	-	+	100	29,7	0,9	80
10	ad	+	-	-	+	200	59,4	1,8	80
11	bd	-	+	-	+	100	89,0	0,9	80
12	abd	+	+	-	+	200	178,0	1,8	80
13	cd	-	-	+	+	100	29,7	1,4	80
14	acd	+	-	+	+	200	59,4	2,7	80
15	bcd	-	+	+	+	100	89,0	1,4	80
16	abcd	+	+	+	+	200	178,0	2,7	80
17	0	0 ^c	0	0	0	150	89,0	1,7	60
18	0	0	0	0	0	150	89,0	1,7	60
19	0	0	0	0	0	150	89,0	1,7	60

^a Stokiyometrik orandan daha az miktarı belirtmektedir.

^b Stokiyometrik orandan daha fazla miktarı belirtmektedir.

^c Stokiyometrik miktarı belirtmektedir.

Her bir test boyunca, 1, 3 ve 5. saatler sonunda Mn, Zn ve Fe konsantrasyonlarını tespit etmek üzere liç solüsyonundan 1 ml numune alınmıştır. Alınan numune, metal presipitasyonunu önlemek amacıyla 1/10 oranında nitrik asit solüsyonu ile seyreltilmiş ve 5 °C’de saklanmıştır. 5 saatlik reaksiyon süresi sonunda solüsyon pH sı ölçülmüş ve solüsyon filtre edilerek filtre üzerinde kalan katı 105 °C’de etüve kurutulmuştur.

4. aşama: 4. aşamada okzalik asitin çinko ve mangan liç verimine etkisini test etmek üzere sentetik çinko ve mangan solüsyonları ile çalışılmıştır. Atık pil tozu içeriğinde bulunan mangan ve çinko metallerini temsilen içerisinde 30 g/l Mn ve 30 g/l Zn bulunan 1M H₂SO₄ konsantrasyonunda sentetik solüsyonlar hazırlanmıştır. Hazırlanan sentetik solüsyonlar 250 ml’lik yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) erlenlere 100 ml hacminde eklenmiş ve her bir erlene sırasıyla 5, 10, 35, 50 ve 100 g/l konsantrasyonlarında okzalik asit eklenmiştir. Deney düzenekleri 40 °C’de 200 rpm’de çalkalamalı su banyosunda karıştırılmış ve 1, 3 ve 5 saat sonunda çinko ve

manganın ICP-OES’de ölçümü için numuneler alınmıştır. Alınan numuneler nitrik asit solüsyonu (pH~2) ile seyreltilerek ölçüm için hazır hale getirilmiştir.

3.3. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan liç verimine etki eden farklı indirgen ajanların karşılaştırılması (2. faz çalışması)

Tez çalışmasının 2. faz çalışmasında 1. faz çalışmasında yürütülen deney sonuçları dikkate alınarak farklı indirgen ajanların (okzalik asit, sitrik asit, askorbik asit) liç verimine olan etkileri incelenmiş ve kinetik testlere de yer verilmiştir. 2. faz çalışmasında sırasıyla atık pil karakterizasyonu, nötral liç çalışması, kinetik liç çalışması ve asidik liç çalışması yürütülmüştür. Bu çalışmalar 4 aşama halinde aşağıda detaylandırılmıştır.

1. Aşama: Bu aşama atık alkali ve çinko-karbon pillerin diğer pillerden ayrılması, parçalanması, istenilen partikül boyutuna getirilmesi gibi ön-işlemleri içermektedir. İlk olarak 12 aylık bir çalışma sonucunda atık alkali ve çinko-karbon piller Süleyman Demirel Üniversitesi kampüsünden ve İstanbul’da bulunan gönüllü bir şirketten toplanmıştır. Toplanan pillerin büyük bir çoğunluğunu D boyutu piller, %10 kadar bir kısmını ise A boyutu piller oluşturmaktadır. Atık alkali ve çinko-karbon piller ilk olarak diğer pillerden ayrılmış ve manuel olarak çeker ocakta parçalanmıştır. Piller mengene ile sıkıştırılarak testere ile boylamasına kesilmiştir. Parçalama sonrası ortaya çıkan plastik, kağıt, demir parçaları gibi kısımlar ayrılmış ve toplam pil ağırlığındaki içeriğini tespit etmek üzere ayrı ayrı tartılmışlardır. Ön işlemler öncesi alkali ve çinko-karbon piller Şekil 3.3.’de gösterilmiştir. Çinko karbon (A) ve alkali (B) pillerin ön işlemler sonrası ayrılan kısımları Şekil 3.4.’de gösterilmiştir.



Şekil 3.3. Ön işlemler öncesi alkali ve çinko-karbon piller



Şekil 3.4. Ön işlemler sonrası çinko-karbon (A) ve alkali (B) pil bileşenleri

Parçalama sonrası elde edilen atık pil tozunun nem içeriğinin giderilmesi amacıyla pil tozları etüvde 105 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan pil tozları ilk olarak çeneli kırıcı (Fritsch) ile parçalanmış ve daha sonra partikül boyutunu küçültmek için bilyalı değirmen (Fritsch) ile öğütülmüştür. Ön çalışma deneyleri sonucu 400-500 µm’dan küçük partikül boyutundaki pil tozları ile etkili liç verimleri elde edildiğinden, tezin tüm aşamalarında homojen pil tozu elde etmek amacıyla atık pil tozları <425 µm standart elek ile elenmiştir. Tüm liç testleri bu partikül boyutuna getirilen atık pil tozları ile yürütülmüştür.

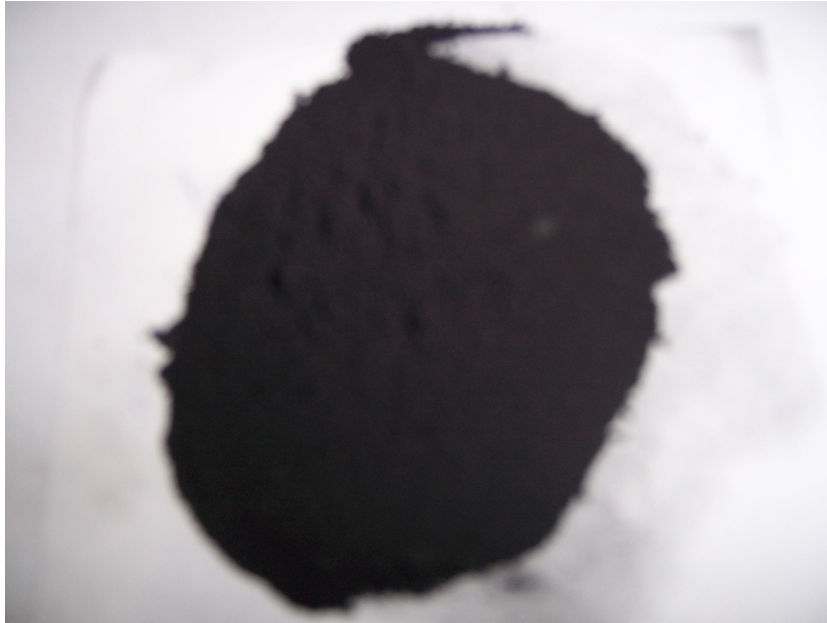
2. Aşama: Tezin bu aşamasında, tezin ön çalışma mahiyetinde olan 1. fazında test edilmiş olan nötral liç şartları dikkate alınarak, nötral liç şartları detaylandırılmıştır. Alkali, çinko-karbon ve karışık (%50 oranında karıştırılmış alkali ve çinko-karbon piller) pil tozları farklı katı/sıvı oranlarında (1/5 ve 1/10), 200 rpm karıştırma hızında, 80 °C’de, 1 saatlik temas süresinde DDS ile yıkanmıştır. Yıkanmış alkali, çinko-karbon ve karışık pil tozları sırasıyla Şekil 3.5., Şekil 3.6. ve Şekil 3.7.’de, gösterilmiştir.



Şekil 3.5. Yıkanmış alkali pil tozu



Şekil 3.6. Yıkanmış çinko-karbon pil tozu

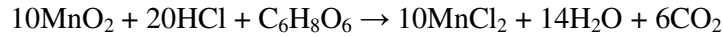
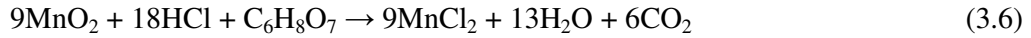
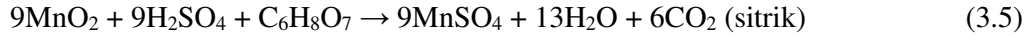
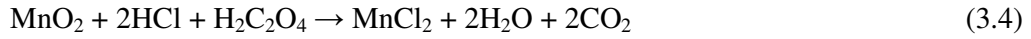
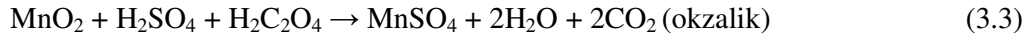


Şekil 3.7. Yıkanmış karışık pil tozu

Nötral liç sonrası atık pil tozları XRF ile karakterize edilmiş ve potasyum, klorür uzaklaştırılması bakımından etkili olan en etkin nötral liç şartları belirlenmiştir. Ayrıca nötral liç sonrası her bir solüsyonun pH değerleri de ölçülmüştür. En etkin

nötral liç şartlarında işlem gören pil tozları ile kinetik deneyler ve asidik liç deneyleri yürütülmüştür.

3. Aşama: Kinetik liç deneyleri asidik liç şartları olarak H_2SO_4 ve HCl etkilerini değerlendirmek üzere karışık pil tozu ile yapılmıştır. Bununla birlikte, asidik ortamdaki farklı indirgeyici ajanlar da (askorbik asit, okzalik asit, sitrik asit) test edilmiştir. Tüm kinetik testler %15 pil tozu yüzdesi ile 200 rpm karıştırma hızında, 60 °C sıcaklıkta yürütülmüştür. Tüm kinetik testlerde stokiometrik miktarlarda gereken asit ve indirgeyici ajanların miktarları aşağıdaki reaksiyonlar dikkate alınarak hesaplanmıştır (Reaksiyon 3.3-3.8). Testler tam karışımlı reaktörlerde (CMBR) (250 ml'lik erlenlerde) yürütülmüş ve 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ve 5 saat reaksiyon süreleri sonunda solüsyondan numuneler alınmıştır.



(3.8)

4. Aşama: 2^4 faktöriyel dizayn esasına göre yürütülen asidik liç çalışmalarında 4 adet tekrarlı merkez nokta deneyleri de yapılmıştır. Merkez nokta deneyleri deneysel hataları istatistiksel olarak değerlendirmek amacıyla eklenmiştir. Faktöriyel dizayn testlerinde değişken olarak pil tozu yüzdesi, indirgen ajan (okzalik asit, sitrik asit veya askorbik asit) konsantrasyonu, asit (H_2SO_4 veya HCl) konsantrasyonu ve sıcaklık seçilmiştir. Test edilen faktör ve seviyeleri Çizelge 3.2.'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Asidik liç testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri (asit: H₂SO₄ veya HCl; indirgen ajan: askorbik asit, okzalik asit veya sitrik asit)

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	Pil tozu miktarı (%)	10	15	20
B	İndirgen ajan konsantrasyonu (%0: stokiyometrik miktar)	%(-30) ^a	0%	%30 ^b
C	Asit (%0: stokiyometrik miktar)	%(-30) ^a	0%	%30 ^b
D	Sıcaklık (°C)	45	60	75

^a stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha az miktarı belirtmektedir.

^b stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha fazla miktarı belirtmektedir.

Çizelge 3.2.'de belirtilen değişkenler ile ayrı ayrı olmak üzere (okzalik asit ve H₂SO₄, okzalik asit ve HCl, sitrik asit ve H₂SO₄, sitrik asit ve HCl, askorbik asit ve H₂SO₄, askorbik asit ve HCl) yürütülen asidik liç deney şartları Çizelge 3.3. 'de gösterilmiştir. Belirtilen asit ve indirgen asitlerle ayrı ayrı olmak üzere 6 set halinde deneyler yapılmıştır.

Çizelge 3.3. Faktöriyel dizayn esasına göre yürütülen asidik liç deney şartları (Liç süresi: 3 saat)

Test No.	A (pil tozu miktarı, %)	B (indirgen ajan) (%) ^a	C (asit) (%) ^a	D (sıcaklık, °C)
1	10	-30	-30	45
2	20	-30	-30	45
3	10	30	-30	45
4	20	30	-30	45
5	10	-30	30	45
6	20	-30	30	45
7	10	30	30	45
8	20	30	30	45
9	10	-30	-30	75
10	20	-30	-30	75
11	10	30	-30	75
12	20	30	-30	75
13	10	-30	30	75
14	20	-30	30	75
15	10	30	30	75
16	20	30	30	75
17	15	0	0	60
18	15	0	0	60
19	15	0	0	60
20	15	0	0	60
21	5	0	0	60
22	25	0	0	60
23	15	-60	0	60
24	15	60	0	60
25	15	0	-60	60
26	15	0	60	60
27	15	0	0	30
28	15	0	0	90

^a Stokiyometrik ihtiyaçlar dikkate alınarak gerekli olan indirgen ajan ve inorganik asit konsantrasyonları (%) olarak. (-) stokiyometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir, (+) stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla ihtiyacı belirtmektedir.

2⁴ tam faktöriyel deney şartlarında 16 adet deney ve 2'den az olmamak şartıyla belirlenen miktarda tekrarlı merkez nokta deneyleri yapılması gerekmektedir. Fakat bu tez çalışmasında, Çizelge 3.3.'den görüldüğü gibi tam faktöriyel dizayn şartlarına ek olarak 8 adet deneysel koşul (Test 21-28) eklenmiştir. Bu deneysel koşullar daha geniş deneysel koşul alanı yaratmak, bununla birlikte ana etkileri ve girişimleri daha iyi analiz edebilmek amacıyla eklenmiştir. Yansıma yüzey metodu (RSM) analizleri Yates algoritmasına dayanarak, Minitab 15 İstatistik Programı kullanılarak yapılmıştır.

Asidik liç testleri 250 ml'lik yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) erlenlerde (solüsyon hacmi: 100 ml), 200 rpm karıştırma hızında, sıcaklık kontrollü su banyosunda (ST402, Nüve) yapılmıştır. 2⁴ tam faktöriyel dizayna göre hesaplanan miktarda asit ve indirgen asit erlenlere dozlanmıştır. Kimyasal reaksiyonlar boyunca oluşan CO₂'in çıkması için erlenlerin kapakları gevşek bir şekilde kapatılmıştır. 1, 3 ve 5 saat reaksiyon süreleri sonunda her bir solüsyondan 2 ml numune alınarak, 10.000 rpm'de 5 dakika santrifüj edilmiştir (MiniSpin Plus, Eppendorf). Santrifüj edilen numune, metal presipitasyonunu önlemek amacıyla nitrik asit solüsyonu (pH~2) ile 1:10 oranında seyreltilmiştir. ICP-OES'de Zn ve Mn analizleri yapılncaya kadar buzdolabında 4 °C'de saklanmıştır. Deney sonunda her bir liç solüsyonunun pH değerleri ölçülmüştür. Liç solüsyonu sonunda kalan katılar ise filtre edilerek (0,45 µm selüloz asetat filtre kağıdı) etüvde 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Filtrede kalan katılar grafit ve çözünmeyen bileşikler içermektedir. Kurutulan katılar 24 saat sonunda tartılarak, liç süresince meydana gelen ağırlık kayıpları belirlenmiştir.

Tüm deneyler için, stok solüsyonu olarak %98'lik sülfürik asit ve %37'lik hidroklorik asit solüsyonu (Merck) kullanılmıştır. İndirgen ajan olarak yüksek saflıkta (>%99) toz formda, okzalik asit (Merck), askorbik asit (Carlo Erba) ve sitrik asit (Merck) kullanılmıştır. Stok solüsyonlar ve seyrelmeler için DDS kullanılmıştır.

3.4. Presipitasyon (3. faz) çalışmaları

Tezin ilk iki fazında çeşitli deneysel şartlarda çinko ve mangan metallerinin solüsyona alınabilirliği test edilmiştir. 3. faz çalışmasında ise ilk aşama olarak 2. faz çalışmasında belirlenen en optimum liç şartları modifiye edilerek asidik liç deneyleri yapılmış, ikinci aşama olarak ise ekonomik olması sebebiyle geri kazanım proseslerinden birisi olan presipitasyon testleri uygulanmıştır. Belirtilen aşamalarla ilgili detaylar aşağıda açıklanmıştır.

1. Aşama: Asidik liç deneylerinde 2. faz 4. aşamasındaki çalışmalarla aynı prosedür uygulanmıştır. Sadece 2. faz 4. aşamadaki deneysel şartlardan belirlenen en optimum

deneysel şartlar, sıcaklık 45 °C’de sabit tutularak yapılmıştır. Deneysel şartlar ile ilgili detaylar Çizelge 3.4.’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.4. Farklı indirgen asitlerle liç şartları (%10 pil tozu miktarı, 45 °C, liç süresi: 3 saat)

Test No.	Dozlar ^a	
	Asitler	İndirgen ajanlar
1	% (+30) H ₂ SO ₄	% (-30) OA ^b
2	% (+30) HCl	% (-30) OA
3	stokiyometrik H ₂ SO ₄	stokiyometrik OA
4	% (+30) H ₂ SO ₄	% (-30) CA ^c
5	% (+60) H ₂ SO ₄	stokiyometrik CA
6	% (+60) HCl	stokiyometrik CA
7	% (+30) HCl	% (+30) CA
8	stokiyometrik HCl	stokiyometrik CA
9	% (+60) H ₂ SO ₄	stokiyometrik AA ^d
10	% (+30) H ₂ SO ₄	% (+30) AA
11	stokiyometrik H ₂ SO ₄	stokiyometrik AA
12	% (+30) HCl	% (+30) AA
13	stokiyometrik HCl	stokiyometrik AA

^a Stokiyometrik ihtiyaçlar dikkate alınarak gerekli olan indirgen ve inorganik asit konsantrasyonları (% olarak).

(-) stokiyometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir, (+) stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla ihtiyacı belirtmektedir.

^b Okzalik asit.

^c Sitrik asit.

^d Askorbik asit.

2. Aşama: Birinci aşamadan (asidik liç) sonra, liç solüsyonundan çinko ve mangan metallerini geri kazanmak üzere presipitasyon deneyleri yürütülmüştür. Presipitasyon deneyleri Çizelge 3.4.’de görülen 13 numunenin 3 saat reaksiyon süresi sonunda filtrelenen liç solüsyonları ile yapılmıştır. Her bir liç solüsyonuna yavaş bir şekilde 2 M NaOH (Merck), solüsyon pH sı 11 olana kadar eklenmiştir. Aynı işlemler farklı bazları test etmek amacıyla KOH (Merck) kullanarak da tekrarlanmıştır. Presipitasyon boyunca solüsyon pH sı düzenli olarak (her 2 ml titrasyonda) izlenmiştir. Belirlenen pH değerlerinde (3, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11) solüsyon 0,45 µm selüloz asetat filtre kağıdı kullanarak filtre edilmiştir. Her pH değeri sonunda filtre edilen solüsyondan numune alınarak çinko ve mangan metal konsantrasyonları ICP-OES’de belirlenmiştir. Filtre üzerinde kalan katılar da etüvde 105 °C’de 24 saat kurutulmuştur. Kurutma sonrası seçilen katı numunelerinde presipitasyon deneyleri

sonucu elde edilen mangan ve çinko metallerinin minerolojik kompozisyonlarını belirlemek üzere XRD analizleri yapılmıştır.

3.5. Ekonomik modelleme (4. faz) çalışmaları

Modelleme çalışmaları kapsamında SuperPro Designer Version 2.7 Programı kullanılmıştır. Bu program, Intelligen Inc. tarafından 1989-1990 yıllarında yazılmış olup, akademik amaçlı kullanılmaktadır. SuperPro programı ile tesis girişinde belli olan kirleticiler ve oluşan reaksiyonlar göz önünde bulundurularak, tesisler için gerekli üniteler, ünitelerin hacimleri, gereken kimyasallar hesaplanmış; çıkış suyu karakteristikleri, tesis akım şeması, ünitelerin ekonomik maliyetleri, işçilerin günlük-aylık maliyetleri, tesis içi masraflar, kalan atık miktarları ve ekonomik olarak değerleri, tesisin kendi kendini amortisman süresi programdan çıktı olarak alınmıştır.

Programın uygulanması aşamasında ilk olarak tesis işletme modu sürekli olacak şekilde seçilmiştir. Tesise giren bileşenler kimyasal özellikleriyle birlikte programa girilmiştir. Kirleticilere bağlı olarak gereken üniteler belirlenerek akım şeması oluşturulmuştur. Tesis giriş – çıkış bağlantıları yapılmıştır. Her bir ünite için gerekli dizayn parametreleri ve oluşması düşünülen reaksiyonlar girilmiştir. Reaksiyon sonuçları, kütle dengeleri, tesis ve ekipman maliyetleri, tesiste çalışacak işçi maliyetleri, yıllık tesis giderleri ve akım şeması rapor olarak araştırma ve bulgular kısmında verilmiştir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Dört fazdan oluşan tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmaların bulguları 4 bölüm altında toplanmıştır. Her bölümde çalışmanın teorik altyapısı ve amacı tanımlanarak elde edilen bulgular tartışılmıştır.

4.1. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden ve sentetik solüsyonlardan H_2SO_4 ve/veya okzalik asit varlığında çinko, mangan ve demir liç edilebilirliği

Tez çalışmasının birinci fazının ana amacı atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko, mangan ve demirin sülfürik asit ve/veya okzalik asit ile liç edilebilirliğinin test edilmesidir. Bu aşamada elde edilen veriler ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Sentetik çinko ve mangan solüsyonlarında da okzalik asitin liç verimine olan etkileri belirlenmiştir. Bu fazda yapılan deneysel çalışmalar İtalya’da L’Aquila Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde yürütülmüştür.

Ön işlemlerden manuel olarak (ayırma, parçalama, kırma, öğütme, eleme) geçirilen orjinal atık pil tozu ile nötral liç aşamasından geçirilen atık pil tozunda (1/5 katı/sıvı oranı, 60 °C) XRF ile yapılan analizlerden elde edilen karakterizasyon sonuçları Çizelge 4.1.’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Orjinal ve yıkanmış pil tozunun semi-kantitatif analiz sonuçları (XRF)

Element	Orjinal pil tozu (% w/w)	Yıkanmış pil tozu (% w/w)
Mn	33,59	35,59
Zn	15,46	18,58
Fe	0,50	0,49
Cr	0,19	0,20
Al	0,36	0,19
K	3,26	0,36
Cl	3,38	0,13
Ti	0,27	0,26
Si	0,49	0,42
Toplam	57,5	56,22

XRD analizleri (çizelgede verilmemiştir) orjinal pil tozunda ZnO, MnOOH, MnO₂, Mn₃O₄, KOH, NH₄Cl, Fe₂O₃ ve grafit bulunduğunu, yıkanmış pil tozunda ise KOH ve NH₄Cl dışında diğer bileşenlerin bulunduğunu göstermiştir. Ayrıca yıkanmış pil tozunda az miktarda potasyum peroksit (KO₂) tespit edilmiştir. Potasyum peroksitin, muhtemelen ön işlemler sırasında potasyum hidroksitin havadaki oksijen ile oksidasyonu sırasında oluştuğu düşünülmektedir. Yıkanmış pil tozunun önemli miktarını (toplam pil tozunun %54'ü kadar) Zn ve Mn metalleri oluşturmaktadır (Çizelge 4.1). Bu değerler literatür ile uyumludur (De Souza ve Tenorio, 2004; Toro vd., 2004). Alkali ve çinko-karbon pillerin elektrolitlerinin amonyum klorür ve potasyum hidroksitten oluşmaları sebebiyle %3,26 oranında potasyum, %3,38 oranında ise klorür tespit edilmiştir. Yıkanmış pil tozunda diğer iz elementler de bulunmaktadır. Bununla birlikte grafit XRF ile saptanamadığından Çizelge 4.1.'de hem orjinal hem de yıkanmış pil tozunda toplam metal içerikleri %57 olarak belirlenmiştir. Toplam pil tozunun kalan %43'lük kısmını grafit oluşturmaktadır. Yıkama sonrasında sırasıyla %83 ve %96 oranında potasyum ve klorür giderilmiştir.

Metal içeriği belirlenen yıkanmış pil tozu ile yapılan 2⁴ tam faktöriyel dizayn esasına göre yürütülen deneysel çalışmaların deney şartları ve deney sonuçları sırasıyla Çizelge 4.2. ve Çizelge 4.3.'de gösterilmiştir. Ayrıca Çizelge 4.3.'de 5 saat reaksiyon

süresinden sonra ölçülen pH değerleri ve numunelerin ağırlık kayıpları da belirtilmiştir. Numunelerin ağırlık kayıpları, numunelerin deney başlamadan önce tartılan ağırlıkları ile 5 saat deney süresi sonunda filtre üzerinde kalan miktarlarının etüvde (105 °C, 24 saat) kurutulduktan sonra tartılan ağırlıkları arasındaki farktan hesaplanmıştır. İşlemlerde kodlamalar Yates metoduna göre yapılmıştır. Çizelge 4.2.'de (a) faktörü, pil tozunun stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla, diğer faktörlerin stokiyometrik ihtiyaçtan daha az eklendiğini; (cd) faktörü, H₂SO₄ konsantrasyonunun ve sıcaklığın yüksek, diğer bileşenlerin düşük seviyede olduğunu belirtmektedir. Faktörlerde görülen (+) ve (-) işaretler de sırasıyla faktörlerin stokiyometrik ihtiyaçtan fazla ve stokiyometrik ihtiyaçtan az eklendiğini göstermektedir. (0) ile gösterilen işlemler, orta nokta deneylerini temsil etmektedir, orta nokta deneylerinde test edilen faktörler orta seviyede alınmıştır.

Çizelge 4.2. 2⁴ tam faktöriyel dizayn deney şartları

Test No.	İşlem	A (pil tozu)	B (okzalik asit)	C (H ₂ SO ₄)	D (sıcaklık)	A (g/l)	B (g/l)	C (M)	T (°C)
1	(1)	- ^a	-	-	-	100	29,7	0,9	40
2	a	+ ^b	-	-	-	200	59,4	1,8	40
3	b	-	+	-	-	100	89,0	0,9	40
4	ab	+	+	-	-	200	178,0	1,8	40
5	c	-	-	+	-	100	29,7	1,4	40
6	ac	+	-	+	-	200	59,4	2,7	40
7	bc	-	+	+	-	100	89,0	1,4	40
8	abc	+	+	+	-	200	178,0	2,7	40
9	d	-	-	-	+	100	29,7	0,9	80
10	ad	+	-	-	+	200	59,4	1,8	80
11	bd	-	+	-	+	100	89,0	0,9	80
12	abd	+	+	-	+	200	178,0	1,8	80
13	cd	-	-	+	+	100	29,7	1,4	80
14	acd	+	-	+	+	200	59,4	2,7	80
15	bcd	-	+	+	+	100	89,0	1,4	80
16	abcd	+	+	+	+	200	178,0	2,7	80
17	0	0 ^c	0	0	0	150	89,0	1,7	60
18	0	0	0	0	0	150	89,0	1,7	60
19	0	0	0	0	0	150	89,0	1,7	60

^a (-) stokiyometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir.

^b (+) stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla miktarı belirtmektedir.

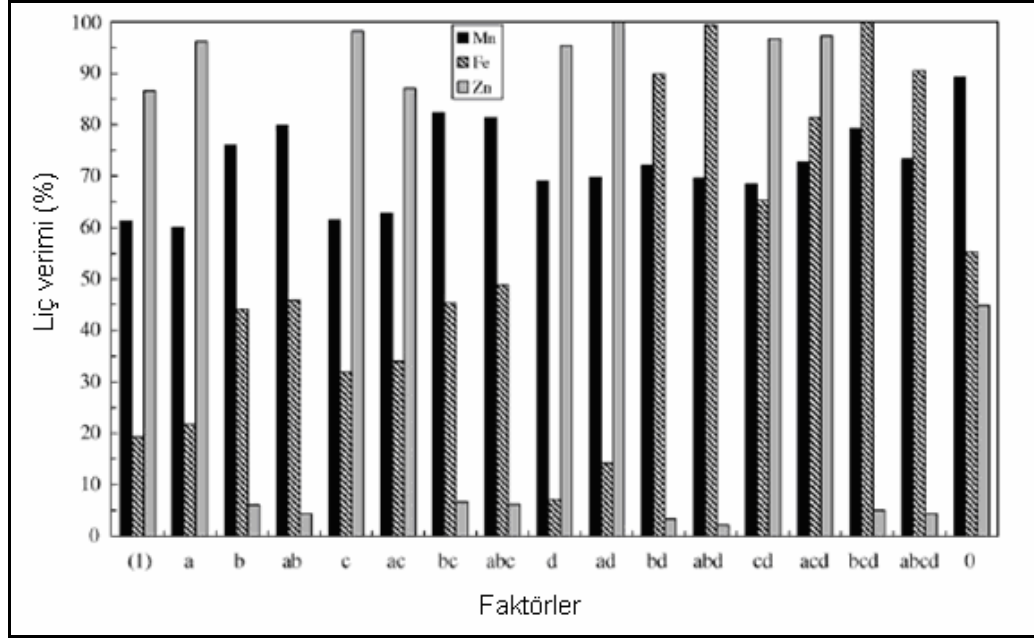
^c (0) merkez nokta deneylerini göstermektedir.

Çizelge 4.3. 1, 3 ve 5 saat reaksiyon süreleri sonunda liç testleri sonuçları

Test No.	İşlem	Mangan liç miktarı (g/l)			Çinko liç miktarı (g/l)			Demir liç miktarı (g/l)			pH _{son}	Ağırlık kaybı (%)
		1 saat	3 saat	5 saat	1 saat	3 saat	5 saat	1 saat	3 saat	5 saat		
1	(1)	22,3	22,0	25,1	20,3	20,5	21,9	0,09	0,09	0,09	2,31	73,2
2	a	51,3	45,1	49,2	40,3	44,2	48,6	0,20	0,20	0,19	2,09	76,5
3	b	30,4	28,3	31,2	0,9	1,6	1,5	0,16	0,18	0,19	1,68	19,4
4	ab	62,9	58,0	65,3	2,4	2,9	2,2	0,36	0,39	0,40	1,51	14,3
5	c	26,8	22,8	25,3	23,4	23,0	24,9	0,13	0,13	0,14	1,48	74,4
6	ac	49,3	44,9	51,4	48,8	43,1	44,0	0,26	0,30	0,30	1,24	74,4
7	bc	33,7	30,4	33,7	1,6	1,7	1,7	0,18	0,19	0,20	1,60	27,0
8	abc	67,3	60,7	66,4	3,9	3,2	3,1	0,38	0,41	0,43	0,73	22,9
9	d	26,9	28,1	28,2	21,8	25,7	24,0	0,09	0,05	0,03	2,05	76,3
10	ad	54,2	59,1	57,0	43,7	48,9	50,5	0,17	0,14	0,13	1,64	68,9
11	bd	27,5	25,8	29,4	1,6	0,9	0,9	0,30	0,34	0,39	1,07	13,8
12	abd	53,8	58,1	56,8	1,8	1,3	1,1	0,71	0,87	0,87	0,88	5,5
13	cd	26,8	28,7	28,0	23,3	24,9	24,4	0,17	0,24	0,29	0,99	74,2
14	acd	58,7	60,6	59,3	45,4	48,0	48,9	0,47	0,65	0,71	0,79	68,3
15	bcd	30,3	31,2	32,3	2,2	1,3	1,3	0,39	0,45	0,46	0,89	40,6
16	abcd	55,0	57,3	59,9	3,0	2,0	2,2	0,63	0,75	0,79	0,73	49,2
17	0	52,9	55,8	55,8	18,2	17,3	17,1	0,30	0,31	0,37	1,12	51,7
18	0	52,9	57,2	55,1	19,3	17,4	17,0	0,28	0,34	0,33	1,13	52,2
19	0	54,5	53,2	53,0	16,8	15,3	16,8	0,31	0,36	0,39	1,02	58,3

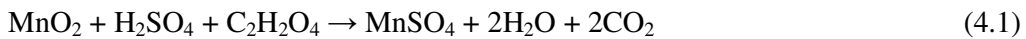
Okzalik asitin stokiyometrik oranının 1,5 katı olduğu durumlarda (Çizelge 4.3.'de tüm b harfi olan deneylerde) yüksek mangan konsantrasyonları, bununla birlikte çok düşük çinko konsantrasyonları ile düşük ağırlık kayıpları elde edilmiştir. Bu durum çinkonun okzalik asitle çinko okzalat şeklinde presipitasyonu sebebiyle olabilir. 5 saatlik reaksiyon süresi sonunda filtre edilen katılardan iki tanesinde (ab ve b) XRF analizi yapılmıştır. 4 nolu testte kalan katı ile yapılan XRF analizi sonucu %5,6 Mn, % 16,4 Zn; 3 nolu testte kalan katı ile yapılan XRF analizi sonucu ise %5,5 Mn ve %19,7 Zn miktarı ölçülmüştür. Bu sonuçlar liç deneylerinin sonuçları ile uyumluluk göstermektedir.

5 saatlik reaksiyon süresi sonunda Mn, Zn ve Fe liç verimleri Şekil 4.1.'de gösterilmiştir. Merkez nokta testlerinin sonuçları, üç tekrarlı deneylerin (Çizelge 4.3., Test 17-19) ortalama değerleri alınarak gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Beş saatlik reaksiyon süresi sonunda Mn, Zn ve Fe liç verimleri

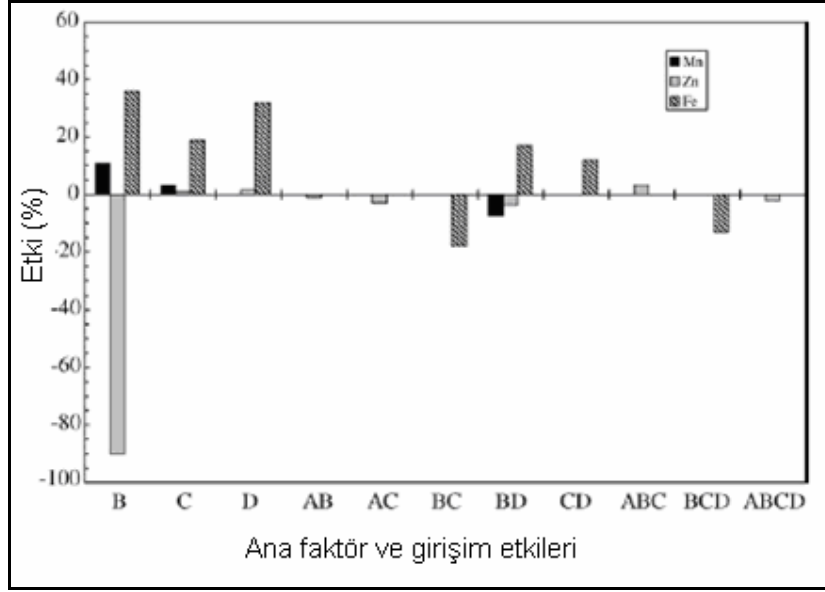
Şekil 4.1.'de en yüksek mangan liç veriminin test 0'da (ortalama %89,2) stokiometrik konsantrasyonda okzalik asit ile stokiometrik ihtiyacın 1,25 katı sülfürik asit varlığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu durumda mangan okzalat çökeleklerinin oluşmadığı düşünülebilir. Okzalik asit, sülfürik asit ve sıcaklık faktörlerinin aynı olduğu deneysel şartlarda %20 oranında pil tozu kullanılan deneylerde, %10 oranında pil tozu kullanılan deneylere göre mangan konsantrasyonunun 2 katı olduğu bulunmuştur. Bu durum pil tozu yüzdesinin test edilen aralıklarda önemsiz olduğunu, beklendiği gibi mangan konsantrasyonunun pil tozu yüzdesi arttıkça doğrusal olarak arttığını göstermektedir. Sıcaklık etkisine bakıldığında mangan liç veriminin 80 °C'de 40 °C'ye göre daha yüksek olduğu görülmüştür (Test: d, ad, cd, acd). Bununla birlikte okzalik asitin stokiometrik ihtiyacın 1,5 katı olduğu testlerde (Test: bd, abd, bcd, abcd) benzer etkiler gözlenmemiştir, bu durum muhtemelen mangan okzalatın 80 °C'deki presipitasyonunun 40 °C'ye göre daha yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Okzalik asit konsantrasyonu reaksiyon 4.1.'de mangan çözünme hızını arttırdığından dolayı mangan liç verimine pozitif etki yapmıştır (Test: b, ab, bc, abc,...).



Sülfürik asit konsantrasyonu ise stokiyometrik oranda veya stokiyometrik orandan fazla eklendiği durumlarda da mangan liç verimine etki yapmamıştır (Test: c, ac). Şekil 4.1.'e göre çinko liç verimi göz önüne alındığında ise en yüksek liç veriminin ((ad) testi %100) %20 pil tozu yüzdesinde, stokiyometrik oranda sülfürik asit, stokiyometrik oranın 0,5 katı okzalik asit ile 80 °C'de elde edildiği görülmüştür. Ayrıca yapılan testlerin sekizinde (Test: b, ab, bc, abc, bd, abd, bcd, abcd) çinko okzalit presipitasyonu sebebiyle solüsyonda çok düşük miktarlarda Zn konsantrasyonu ölçülmüştür. Çinkonun solüsyona alınması için okzalik asite gerek yoktur, çünkü ZnO halihazırda sülfürik asit solüsyonunda çözünebilmektedir. Okzalik asitin bu olumsuz etkisi diğer indirgen ajanları kullanarak elimine edilebilir. Diğer deneysel koşullara bakıldığında pil tozu yüzdesinin %10'dan %20'ye çıkarıldığı deneylerde mangan liç veriminde olduğu gibi çinko liç verimleri de iki katına çıkmıştır. Benzer olarak sıcaklığın artmasıyla da çinko liç verimleri artmıştır. Bununla birlikte okzalik asitin stokiyometrik ihtiyaçtan daha az eklendiği durumlarda, tüm sülfürik asit konsantrasyonlarında iyi liç verimleri elde edilmiştir.

Şekil 4.1.'de en yüksek demir liç verimi %10 pil tozu yüzdesinde, 1,4M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 80 °C'de %100 olarak (bcd) testinde elde edilmiştir. En düşük demir liç verimleri ise (1), a, d ve ad testlerinde gözlenmiştir. Bu durum demirin jarosit halinde çökmesinden kaynaklanabilir. Deney sonunda yapılan pH ölçümleri de bu hipotezi desteklemektedir.

Beş saatlik reaksiyon süresi sonunda elde edilen deneysel sonuçlar Yates algoritmasına dayanarak ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir (Montgomery, 1991). Anlamlılık testleri %95 güven aralığında F-testi ile belirlenmiştir. Ana etkiler ve girişimler Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. İstatistiksel önemi %95'den küçük olan etkiler şekilde gösterilmemiştir.



Şekil 4.2. Beş saatlik reaksiyon süresi sonunda Mn, Zn ve Fe liç verimlerine etki eden en önemli faktörlerin ve girişimlerin etkileri (A: pil tozu yüzdesi, B: okzalik asit, C: sülfürik asit, D: sıcaklık)

Şekil 4.2.'de belirtildiği üzere Mn liç verimi için en önemli etkiler, okzalik asit (faktör B, +%11), sülfürik asit (faktör C, +%3) ve okzalik asit ile sıcaklığın girişimi (faktör BD, -%7,5)'dir. BD faktörünün etkisinin negatif olması okzalik asitin artışıyla gözlenen negatif etkinin sıcaklığın pozitif etkisine baskın gelmesi sebebiyledir. Muhtemelen yüksek sıcaklıklarda mangan okzalatin presipitasyon kinetiği artmaktadır. Çinko liç verimleri dikkate alındığında ise birkaç tane önemli girişimler göze çarpmaktadır. En önemli faktör, %90 negatif etkiye sahip olan okzalik asittir (faktör B). Bu durum okzalik asitin çinko okzalat presipitasyonu oluşturması sebebiyledir. Sülfürik asit konsantrasyonu (faktör C, +%1) düşük pozitif etkiye sahiptir. Çünkü herhangi bir derişimdeki sülfürik asit tüm çinkoyu solüsyona alabilmektedir. Sıcaklığın da (faktör D) çinko liç verimine az miktarda pozitif etkisi olmuştur. Pil tozu yüzdesinin (faktör A) ise hem mangan hem de çinko liç verimine önemli bir katkısı bulunmamıştır.

Demir liç verimine etki eden faktörler dikkate alındığında sülfürik asit konsantrasyonu (faktör C, +%19), okzalik asit konsantrasyonu (faktör B, +%36) ve sıcaklığın (faktör D +%32) pozitif etki yaptığı görülmüştür. Okzalik asitin pozitif

etkisinin, demir (III)'ün demir (II)'ye indirgenmesine olumlu etki yapması sebebiyle olduğu düşünülmektedir.

ANOVA sonuçları geniş deneysel koşullarda direk olarak test edilmeyen mangan, çinko ve demir liç verimlerini sınırlı sayıda deneyler yaparak tahmin etmek üzere basit ampirik regresyon denklemler elde etmekte kullanılmaktadır. Tez kapsamında okzalik asit ve sülfürik asit ile yapılmış olan ön liç testleri baz alınarak bulunmuş olan amprik denklemler aşağıda gösterilmiştir. ANOVA uygulamaları ile ilgili detaylar tezin 2. çalışma fazında verilmiştir.

$$Y_{Mn} = 0,712 + 0,055X_2 + 0,015X_3 - 0,037X_2.X_4 \quad (4.2)$$

$$Y_{Zn} = 0,497 - 0,449X_2 + 0,005X_3 + 0,008X_4 - 0,005X_1.X_2 - 0,014X_1.X_3 - 0,019X_2.X_4 + 0,017X_1.X_2.X_3 - 0,011X_1.X_2.X_3.X_4 \quad (4.3)$$

$$Y_{Fe} = 0,529 + 0,181X_2 + 0,097X_3 + 0,160X_4 - 0,090X_2.X_3 + 0,084X_2.X_4 + 0,061X_3.X_4 - 0,065X_2.X_3.X_4 \quad (4.4)$$

Yukarıdaki ampirik denklemlerde belirlenen önem düzeyinden (<%95 güven aralığı) düşük faktörler ve girişimler dikkate alınmamıştır. Denklem 4.2-4.3'de belirtilen X_1 , X_2 , X_3 ve X_4 değişkenleri, test edilen dört faktörü temsil eden kodlanmış boyutsuz faktörlerdir. Kodlanmış ve gerçek değerler arasındaki bağıntı aşağıda verilmiştir.

$$X_1 = (A - 15) / 5 \quad (4.5)$$

$$X_2 = (B - 1) / 0,5 \quad (4.6)$$

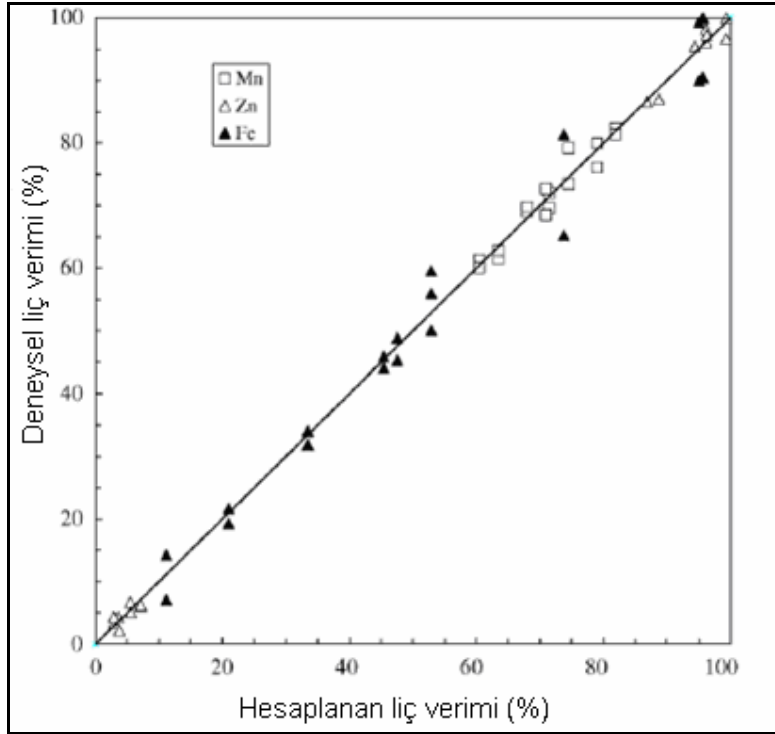
$$X_3 = (C - 1,25) / 0,25 \quad (4.7)$$

$$X_4 = (D - 60) / 20 \quad (4.8)$$

Burada:

A: pil tozu yüzdesini (%), B: okzalik asit konsantrasyonunu (stokiyometrik oranları, örneğin 1 stokiyometrik ihtiyacı, 1,5 stokiyometrik ihtiyacın %50 fazlasını göstermektedir), C: sülfürik asit konsantrasyonunu, D: sıcaklığı (°C) göstermektedir.

5 saat reaksiyon süresi sonunda deneysel liç verimleri ile yukarıdaki model denklemleri göz önüne alınarak hesaplanmış olan liç verimleri Şekil 4.3.'de dağılım diyagramı halinde gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Beş saat reaksiyon süresi sonunda deneysel liç verimleri ile hesaplanan liç verimlerinin karşılaştırılması (saçılma diyagramı).

Şekil 4.3.'de görüldüğü üzere deneysel liç verimleri ile tahmin edilen liç verimleri arasında iyi bir dağılım bulunmaktadır. Amprik eşitlikler, proses optimizasyonu amacıyla test edilen liç şartlarında liç etkinliğinin tahmin edilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir.

Tez kapsamında sadece H_2SO_4 'ün etkisini tespit etmek amacıyla I. liç şartı olarak belirtilen deneysel koşullarda 1,1 M H_2SO_4 solüsyonu ile, %20 pil tozu yüzdesinde 80 °C'de, okzalik asit eklenmeden liç testi yapılmıştır. II. liç şartı olarak belirtilen deneysel koşullarda ise liç deneyleri 2 M H_2SO_4 solüsyonunda, %10 pil tozu yüzdesinde, 66,8 g/l okzalik asit varlığında 80 °C'de yürütülmüştür. Uygulanan deneysel koşullar ile ilgili detaylar ve liç sonuçları Çizelge 4.4.'de verilmiştir.

Çizelge 4.4. Asidik liç sonuçları

Liç şartları	Pil tozu (g/l)	Okzalik asit (g/l)	Sülfürik asit (M)	Sıcaklık (°C)	Mn liç verimi		Zn liç verimi		Fe liç verimi		pH _{son}	Ağırlık kaybı (%)
					g/l	%	g/l	%	g/l	%		
I	200	-	1,1	80	17,2	21,3	49,9	99,0	0	-	5,3	34,5
II	100	66,8	2,0	80	47,8	96,5	0	-	0,43	97,7	1,24	48,6

Çizelge 4.4.'de elde edilen sonuçlara göre pil tozunda bulunan çinko, I. liç şartında tamamen çözünmekte; mangan ise %21 oranında çözünmektedir. %21 oranında solüsyona geçen mangan, MnO formunda olup H_2SO_4 ile halihazırda $MnSO_4$ şeklinde çözünebilen formdadır. Manganın kalan %80'lik kısmını ise, çözünmesi için indirgen ajana ihtiyaç olan MnO_2 , Mn_3O_4 gibi formlar oluşturmaktadır. Demir ise liç solüsyonuna geçememiştir. Çünkü pH 5,3'da çözünmüş olan demirler de presipite olmuştur. II. liç şartında ise stokiyometrik konsantrasyonda (66,8 g/l) okzalik asit eklendiği durumda manganın %96 oranında liç edilebildiği görülmektedir. Çinko ise çinko okzalit halinde presipite olduğundan solüsyona geçememiştir. Literatürde De Souza vd. (2001)'in %0,7 H_2SO_4 ile 1/60 katı/sıvı oranında 25 °C'de 2 saat liç süresinde yapmış oldukları çalışmalar sonucu %70 çinko verimi elde ettikleri halde, mangan liç verimi ise %20 olarak bulunmuştur. Bu durum atık pil tozunda bulunan çinko ve manganın mineralojik formlarından kaynaklanmaktadır. Çinko pil tozunda ZnO halinde bulunduğundan H_2SO_4 , HCl gibi asitlerle hali hazırda $ZnSO_4$ veya $ZnCl_2$ halinde solüsyona geçmektedir. Bununla birlikte mangan, MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 hallerinde bulunabilmektedir. Manganın H_2SO_4 veya HCl ile solüsyona geçebilen formu yalnızca MnO halindedir. Dolayısıyla sadece H_2SO_4 ile yapılan liç deneyleri sonucu düşük mangan verimleri elde edilmiştir.

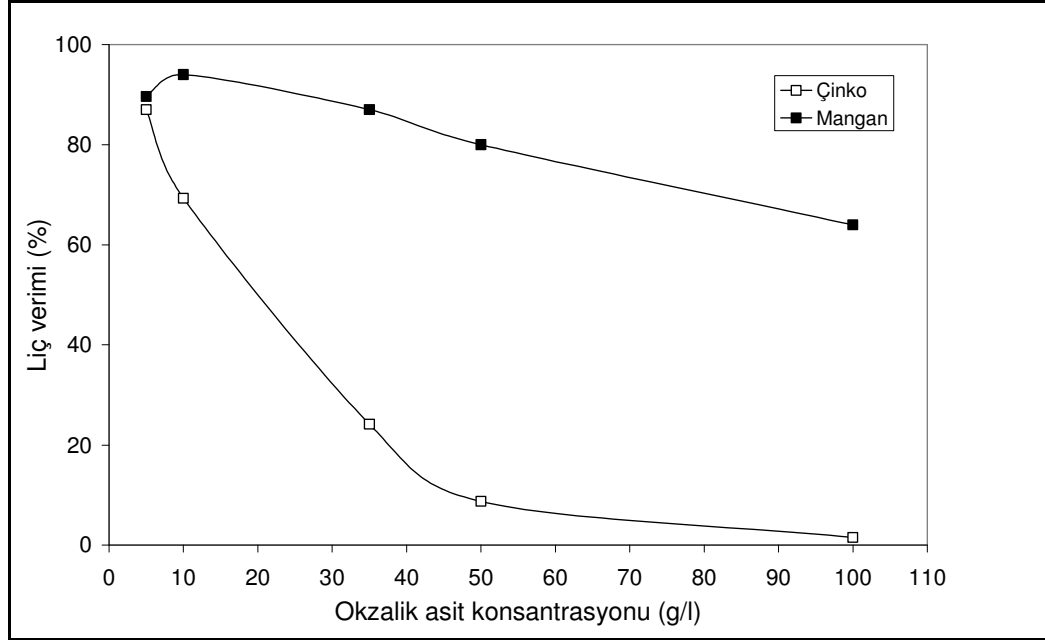
Tezin 1. fazında yapılmış olan asidik liç deneyleri sonunda okzalik asitin çinko presipitasyonuna neden olduğu görülmüştür. Okzalik asitin çinko presipitasyonuna etkisini daha iyi gözlemleyebilmek amacıyla sentetik Zn ve Mn solüsyonlarıyla da liç deneyleri yapılmıştır. 1. tez fazının 4. aşaması olarak yürütülen sentetik çinko ve mangan solüsyonunda (30 g/l) yapılan liç deneyleri sonuçları Çizelge 4.5.'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sentetik çinko ve mangan solüsyonunda okzalik asitle çinko ve mangan liç verimleri

Numune	Okzalik asit	Mn liç verimi (%)			Zn liç verimi (%)		
	konsantrasyonu						
	g/l	1 saat	3 saat	5 saat	1 saat	3 saat	5 saat
1	5	92,3	87,0	89,6	89,0	85,3	87,0
2	10	95,0	92,0	94,0	74,6	85,3	69,3
3	35	64,0	83,0	87,0	31,8	20,5	24,1
4	50	80,0	78,6	80,0	14,5	10,9	8,7
5	100	67,3	66,0	64,0	3,2	1,4	1,5

Deneyler 40 °C'de, 1 M H₂SO₄ ile yapılmıştır.

Çizelge 4.5.'de okzalik asit konsantrasyonunun 5 g/l'den 100 g/l'ye artmasıyla mangan liç verimlerinin yaklaşık %20, çinko liç verimlerinin ise yaklaşık %85 oranında azaldığı görülmüştür. Yapılan deneyler sonucu 5 g/l okzalik asit konsantrasyonunda %85-90 oranında çinko ve mangan liç verimleri elde edilmiştir. Beş saatlik reaksiyon süresi sonunda Mn ve Zn liç verimlerinin okzalik asit konsantrasyonlarıyla değişimi Şekil 4.4.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.4. Okzalik asit konsantrasyonu ile mangan ve çinko liç verimlerinin değişimi

Şekil 4.4.'e göre 5 g/l okzalik asit konsantrasyonunda çinko liç verimi %87 civarında elde edilmiştir. Okzalik asit konsantrasyonu 100 g/l'ye kadar arttırıldığında ise çinko liç verimleri %1'lere kadar düşmüştür. Mangan liç verimleri ise okzalik asit konsantrasyonunun artmasıyla biraz düşüş göstermekle birlikte çok fazla azalmamıştır. Bu durum mangan ve çinko okzalatlının farklı çözünürlüğe sahip olması ile açıklanabilir. 25 °C'de MnC_2O_4 için çözünürlük sabiti $1,70.10^{-7}$ iken, ZnC_2O_4 için çözünürlük sabiti $1,38.10^{-9}$ dur (De Michelis vd., 2007). Bu yüzden mangan okzalata göre daha çözünürdür. Presipitasyon durumu, okzalik asit varlığında çinko liç işleminde daha ciddi bir problem olarak karşımıza çıkmaktadır. Çinko liç verimi, solüsyona eklenen okzalik asit miktarı ile ters orantılı olarak azalmaktadır.

4.2. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden H_2SO_4 veya HCl varlığında farklı indirgen ajanlarla çinko ve mangan liç edilebilirliği

Tezin 2. fazında ilk olarak alkali, çinko karbon ve karışık piller, (% 50 oranında karıştırılmış alkali ve çinko-karbon piller) pil tozu elde etmek üzere ön işlem aşamalarından geçilmiş ve atık pil tozları ile nötral liç deneyleri yapılmıştır. Nötral liç deneylerinden sonra kinetik deneyler yürütülmüştür. Daha sonra ise atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve manganın çeşitli indirgen ajanlarla (okzalik, askorbik, sitrik asit) liç edilebilirliği test edilmiştir. Farklı faktörlerin (pil tozu yüzdesi, indirgen ajan konsantrasyonu, asit konsantrasyonu, sıcaklık) liç performansı üzerine etkileri belirlenmiş ve etkiler ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Belirtilen aşamalarda elde edilen bulgular tezin bu kısmında detaylı olarak verilmiştir.

İlk olarak atık alkali ve çinko-karbon piller Süleyman Demirel Üniversitesi kampüsünden ve İstanbul'da bulunan gönüllü bir şirketten toplanmıştır. Toplanan pillerin büyük bir çoğunluğunu D boyutu piller, %10 kadar bir kısmını ise A boyutu piller oluşturmaktadır. Atık alkali ve çinko-karbon piller ilk olarak diğer pillerden ayrılmış ve manuel olarak çeker ocakta parçalanmıştır. Parçalama sonrası ortaya çıkan plastik, kağıt, demir parçaları gibi kısımlar ayrılmış ve toplam pil ağırlığındaki içeriğini tespit etmek üzere ayrı ayrı tartılmışlardır. Atık alkali ve çinko-karbon pillerde bulunan farklı bileşenlerin kütleli dağılımı Çizelge 4.6.'da verilmiştir.

Çizelge 4.6. Atık alkali ve çinko-karbon pillerde bulunan farklı bileşenlerin dağılımı (% ağırlık)

Bileşenler	Çinko-karbon				Alkali	
	X Pili		Y Pili		Z Pili	W Pili
	Boyut: D		Boyut: A		Boyut: D	
	%	%	%	%	%	%
Kağıt	0,96	3,21	1,69	5,80	2,24	1,15
Metal	18,30	35,79	24,06	30,48	23,76	11,66
Plastik	3,08	2,66	2,20	2,87	2,11	1,27
Karbon çubuk	6,12	5,85	5,20	6,86	4,54	0,00
Pil tozu	64,46	46,33	52,91	49,19	52,47	40,76
Nem	5,80	4,93	13,61	1,50	13,91	2,71
Gri macun	-	-	-	-	-	41,81
Parçalama sırasında meydana gelen kayıp	1,28	1,24	0,34	3,31	0,97	0,64
Toplam	100,00	100,01	100,01	100,01	100,00	100,00

X, Y, Z ve W pilleri farklı markaları belirtmektedir.

Çizelge 4.6.'da alkali ve çinko-karbon pillerin A ve D boyutlarının her ikisinde de %40-65 oranında pil tozu içerdiği görülmektedir. Pil tozu içeriğinin yaklaşık %50'sini de mangan ve çinko oluşturduğundan mangan ve çinkonun geri kazanımının dikkat edilmesi gereken bir konu olduğu görülmektedir. Rabah vd. (1999) nin yapmış oldukları deneysel çalışmalar sonucu kuru pillerin %40 civarında pil tozu içerdiğini bulmuşlardır. Bu değerler tez çalışmasında bulunan değerlerle örtüşmektedir. Çizelge 4.6.'da belirtilen atık pillerdeki metal ve plastik bileşen yüzdeleri dikkate alındığında, bu bileşenlerin geri dönüşüm ile ekonomiye katkısının sağlanması gerekliliği açıkça ortaya çıkmaktadır. Gri macun yapısı çinko-karbon pillerde göz ardı edilecek kadar az miktarda bulunmasına rağmen; alkali pillerde ise %41 gibi yüksek oranlarda bulunmaktadır. Gri macun, alkali pillerin elektroliti olan potasyum hidroksiti pelteleştirmek için kullanılan bir selüloz türevi ile potasyum hidroksitten oluşmaktadır.

Parçalanan pillerin ağırlıkça %40-64'ünü oluşturan pil tozları nem içeriğinin giderilmesi amacıyla etüvde (FN 500, Nüve) 105 °C'de 24 saat kurutulmuştur. Kurutulan pil tozları ilk olarak çeneli kırıcı (Fritsch) ile parçalanmış, ikinci aşama olarak ise bilyalı değirmen (Fritsch) ile partikül boyutlarının daha da küçültülmesi sağlanmıştır. Yapılan ön çalışmalar sonucu <425-500 µm boyutunda pil tozları ile

etkili liç işlemlerinin gerçekleştiği belirlendiğinden, tüm deneysel çalışmaların <425 µm partikül boyutunda pil tozları ile yürütülmesine karar verilmiştir. Bu amaçla bilyalı değirmenden geçirilen pil tozları standart elek (Retsch) ile partikül boyutu <425 µm olacak şekilde manuel olarak elenmiştir. Literatürde de Avraamides vd. (2006)'nin 200 ml/dak SO₂ ile 0,1 M H₂SO₄ varlığında 30 °C'de yapmış oldukları çalışmalarda da 1000-1400 µm partikül boyutunda pil tozları ile %100 Mn verimine 6 saat sonra ulaşılabildiğini; <45 µm partikül boyutunda pil tozları ile ise %100 Mn verimine 2 saat sonrasında ulaşılabildiği belirtmişlerdir. Elde edilen orjinal (yikanmamış) ve nötral liç aşamasından (nötral liç aşaması ile ilgili detaylar tezin Materyal ve Yöntem bölümünde 3.3. nolu çalışma fazında verilmiştir) geçirilen alkali, çinko-karbon ve karışık pil tozlarının detaylı kütleli karakterizasyonu X-ışını floresans (XRF) (Spectro, Xepos) ile yapılmıştır. Atık alkali, çinko-karbon ve karışık pil tozlarının karakterizasyonu Çizelge 4.7.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Atık alkali, çinko-karbon ve karışık pil tozlarının karakterizasyonları (% ağırlık)

Numune	Al (%)	Si (%)	K (%)	Cr (%)	Mn (%)	Fe (%)	Zn (%)	Cl (%)	Ti (%)
AU1	0,22	0,06	5,56	<0,0033	48,66	0,05	2,35	0,03	0,51
ZCU1	0,44	1,35	0,15	<0,0028	26,60	1,58	13,24	4,26	0,01
MU1	0,28	0,73	1,98	0,003	39,31	0,82	8,50	1,97	0,25
AW2	<0,10	0,06	1,48	<0,0033	53,01	0,05	2,56	0,009	0,49
ZCW2	0,51	1,48	0,13	0,003	30,27	1,77	12,16	1,13	0,008
MW2	0,34	0,91	0,22	<0,0029	41,90	0,88	9,63	0,34	0,25
MW3	0,33	0,82	0,83	<0,0030	42,31	0,91	8,34	0,61	0,26

AU1: yıkanmamış alkali pil tozu

ZCU1: yıkanmamış çinko-karbon pil tozu

MU1: yıkanmamış, eşit miktarda alkali ve çinko-karbon pil tozu içeren karışık pil tozu

AW2: 1/10 oranında yıkanmış alkali pil tozu

ZCW2: 1/10 oranında yıkanmış çinko-karbon pil tozu

MW2: 1/5 oranında yıkanmış, eşit miktarda alkali ve çinko-karbon pil tozu içeren karışık pil tozu

MW3: 1/10 oranında yıkanmış, eşit miktarda alkali ve çinko-karbon pil tozu içeren karışık pil tozu

XRF analizleri (Çizelge 4.7) alkali ve çinko-karbon pil tozlarının yüksek miktarda çinko ve mangan içerdiğini göstermektedir. MU1 pil tozu, kütleli olarak eşit miktarda karıştırılmış alkali ve çinko-karbon pil tozunu temsil etmektedir. Çizelge 4.7.'de MU1 pil tozunun yaklaşık olarak %40 oranında Mn, %9 oranında ise Zn içerdiği görülmektedir. Bu oranlar, literatürde belirtilen (De Souza vd., 2001; De Souza ve Tenorio, 2004; Veloso vd., 2005; Avraamides vd., 2006; De Michelis vd.,

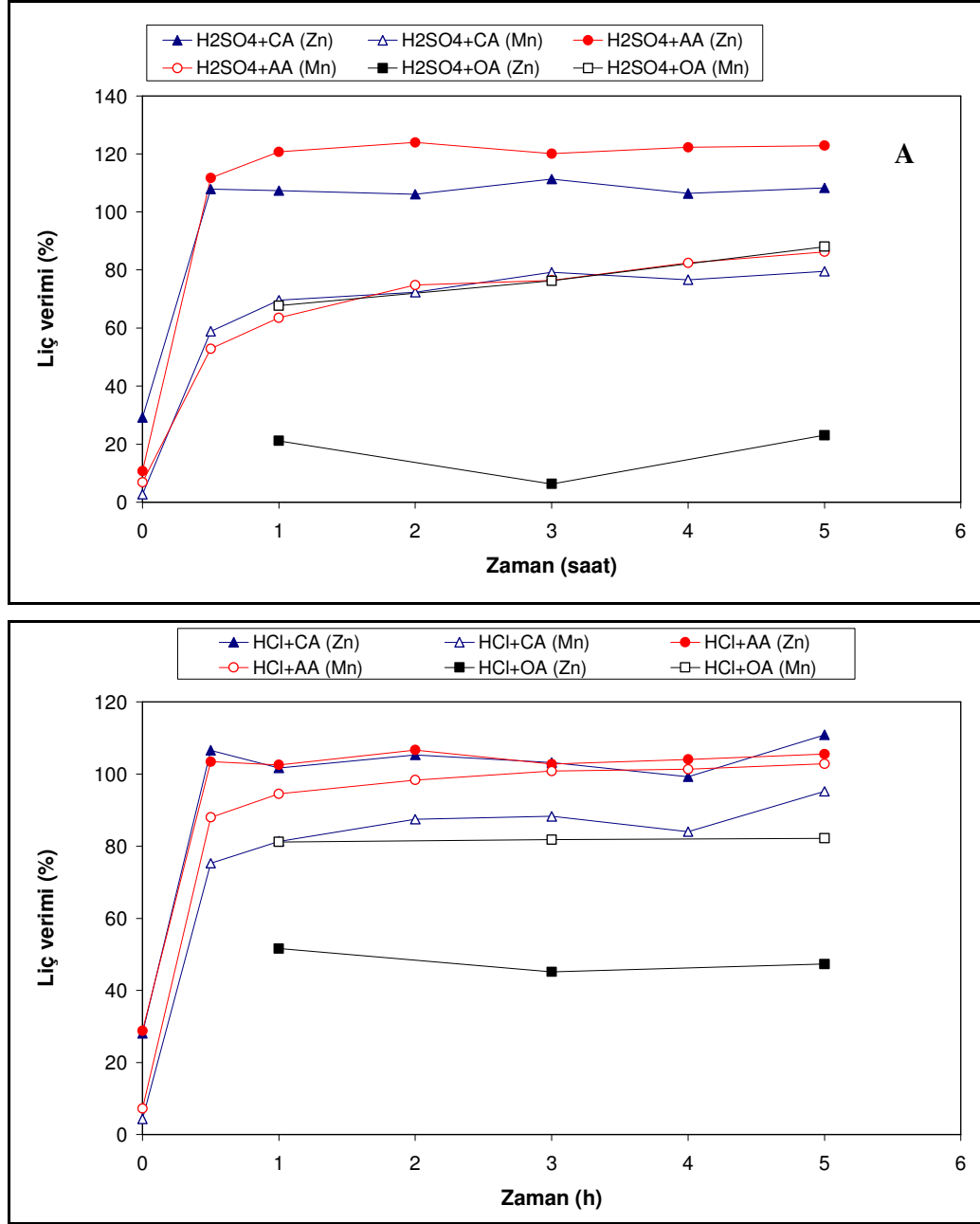
2007) Mn (% 23-33) ve Zn (% 5-21) içerikleri ile paralellik göstermektedir. Ayrıca XRF analizlerine göre MU1 pil tozunun mangan ve çinko dışında önemli miktarda (% 2 civarında) potasyum ve klorür içerdiği görülmektedir. Çinko-karbon ve alkali pillerin klorür ve potasyum içerikleri ayrı ayrı değerlendirildiğinde ise alkali pil tozunda %5,5 oranında potasyum, çinko-karbon pil tozunda ise %4,2 oranında klorür ölçülmüştür. Bu durum alkali ve çinko-karbon pillerin elektrolitlerinin farklı olmasından kaynaklanmaktadır. Çinko-karbon pillerde anot olarak çinko, katot olarak mangan dioksit, elektrolit olarak ise amonyum klorür ve/veya çinko klorür bulunmaktadır. Alkali pillerde ise anot ve katotta bir değişiklik olmamasına rağmen elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılmaktadır (Rayovac Corp., 1999). Mangan ve çinko geri kazanımında potasyum ve klorür kirliliğe sebep olduğundan nötral liç aşamasında uzaklaştırılmaları gerekmektedir. Pil içeriğinde bulunan diğer elementler ise eser miktarda bulunmaktadır.

Nötral liç aşamasında esas hedef olarak potasyum ve klorür gibi safsızlıkların uzaklaştırılması istenmektedir. Çünkü potasyum, klorür ve demir gibi safsızlıklar, hidrometalurjik geri kazanımın ileri bir aşaması olan elektrokazanma esnasında proses ürünlerinin indirgenmesi ile alkali metallerden dolayı bazı girişimlere sebep olabilmektedir. Bunun yanı sıra, atık pil tozundan potasyum uzaklaştırılmasının liç adımıyla sülfürik asit tüketiminin azalmasına da etkisi olabilmektedir. Asit sarfiyatını azaltmak ve girişimleri önlemek amacı ile nötral liç aşamasında potasyum ve klorürün solüsyondan uzaklaştırılması hedeflenmiştir. AU1 ve AW2 (Çizelge 4.7.) atık alkali pil tozlarının potasyum içeriği karşılaştırıldığında, AU1 pil tozunun 1/10 katı/sıvı oranında yıkandığında (AW2) potasyum içeriğinin %73 azaldığı görülmektedir. Atık çinko-karbon pil tozu ihmal edilebilir düzeyde potasyum içerdiğinden, yıkanmış çinko-karbon pil tozunda (ZCW2) önemli bir potasyum giderimi sağlanamamıştır. Bununla birlikte çinko-karbon pillerin elektrolitleri amonyum klorür ve/veya çinko klorür içerdiğinden, orjinal atık çinko-karbon pil tozunun 1/10 oranında yıkanması ile ZCW2 pil tozunda klorür miktarı %1,13 olarak tespit edilmiş, %73 oranında klorür giderimi sağlanmıştır. Gerçek tesis boyutunda pillerin alkali ve çinko-karbon olarak ayrılmasının zor olacağı düşünüldüğünden, nötral liç çalışmaları alkali ve çinko-karbon pillerin kütsel olarak eşit miktarda

karıştırıldığı pil tozları ile de yapılmıştır. Çizelge 4.7.'de MU1, MW2 ve MW3 pil tozları karışık pil tozlarını temsil etmektedir. MU1 pil tozu içeriğinin kütsel olarak AU1 ve ZC1 pil tozu içeriklerinin arasında kalması deneysel olarak beklenen bir sonuçtur. Bu sonuç numunenin homojen bir şekilde karıştırıldığını ve XRF ölçümlerinin sağlıklı bir biçimde yapıldığını göstermektedir. Aynı durum yıkanmış pil tozları için de geçerlidir. Çizelge 4.7.'de 1/5 ve 1/10 katı/sıvı oranlarında yıkama şartları değerlendirildiğinde her iki yıkama şartında da pil tozu metal içeriklerinin çok değişmediği, hatta 1/5 yıkama oranında az da olsa potasyum ve klorür gideriminin daha iyi sağlandığı görülmektedir. 1/5 katı/sıvı oranındaki nötral liç deney sonuçlarına göre, potasyum ve klorür gideriminin daha etkili olması, gerçek tesis boyutlarında daha az su sarfıyatı yapılması bakımından ümit vericidir.

Nötral liç testleri sonunda, 1/5 katı/sıvı oranında nötral liç yapılmasının ekonomik açıdan daha uygulanabilir olması ve gerçek tesis boyutunda pillerin alkali veya çinko-karbon olarak ayrılmasının zor olması sebebiyle tüm asidik liç testlerinin 1/5 katı/sıvı oranında nötral liç uygulanan karışık pil tozu (MW2) ile yapılmasına karar verilmiştir. Asidik liç aşamasında kullanılan tüm pil içeriklerinin homojen olması bakımından eşit miktarda karıştırılan pil tozları ile 1/5 katı/sıvı oranında nötral liç testleri yapılmıştır. Tüm kinetik testler ve asidik liç testleri MW2 pil tozu ile yapılmıştır.

Kinetik liç deneyleri asidik liç şartları olarak H_2SO_4 ve HCl etkilerini değerlendirmek üzere karışık pil tozu ile yapılmıştır. Bununla birlikte, asidik ortamdaki farklı indirgeyici ajanlar da (askorbik asit, okzalik asit, sitrik asit) test edilmiştir. Tüm kinetik testler %15 pil tozu yüzdesi ile 200 rpm karıştırma hızında, 60 °C sıcaklıkta yürütülmüştür. Dozlanan asit ve indirgen ajanların hesaplanmasında kullanılan reaksiyonlar materyal ve yöntem kısmında belirtilmiştir (reaksiyon 3.3-3.8). Testler tam karışimli reaktörlerde (CMBR) (250 ml'lik erlenlerde) 100 ml solüsyon hacminde yürütülmüştür. Liç süresi olarak 0, 0,5, 1, 2, 3, 4 ve 5 saat reaksiyon süreleri seçilmiştir. Şekil 4.5. farklı asit ve indirgen ajan türlerinin liç kinetiklerine olan etkilerini göstermektedir.



Şekil 4.5. Karışık atık pil tozundan H_2SO_4 (A) ve HCl (B) kullanarak Zn ve Mn liç kinetiklerinin belirlenmesi. OA: okzalik asit, AA: askorbik asit, CA: sitrik asit.

Şekil 4.5.'de görülen %100'den fazla liç verimleri esas olarak liç deneylerine özgü çeşitlilikten, pil tozu karakterizasyonundan ve analitik ölçüm hatalarından kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte pil tozları çeşitli alkali ve çinko-karbon pillerin karıştırılmasıyla elde edildiğinden Mn ve Zn içerikleri bakımından tam olarak

homojen pil tozu sağlanamamış olabilir. Her bir liğ deneyi için karışımından çok küçük bir miktarda pil tozu alındığı da göz önünde bulundurulmalıdır. Bu yüzden, liğ verimlerinde elde edilen %100'den fazla değerler, her liğ deneyi için aktarılan pil tozunun başlangıç metal içeriklerindeki farklılıktan kaynaklanmaktadır. Zn ve Mn konsantrasyonlarının üçlü ölçümlerinde varyasyon katsayısı yüzdelerinin genellikle $\pm\%6$ 'dan küçük olduğu görölmüşür. Liğ sonuçları genel olarak Zn ve Mn liğ verimlerinin sırasıyla 1 saat ve 3 saat liğ süresinden sonra artmadığını göstermektedir. Diğer bir deyişle, genel bir eğilim olarak, Zn ve Mn metallerinin her ikisi için de liğ dengesine ulaşmak için 3 saat reaksiyon süresinin yeterli olduğu bulunmuştur. Bu sebeple, ANOVA yöntemi ile değerlendirilen asidik liğ testlerinde liğ süresi 3 saat olarak seçilmiştir. En iyi liğ verimine genellikle HCl ve askorbik asit kullanıldığı durumlarda ulaşılmıştır. Her iki asidik ortamda da indirgen ajan olarak askorbik asitin kullanıldığı durumlarda sırasıyla %95-100 Zn, %65-95 Mn liğ verimleri elde edilmiştir. Benzer sonuçlar sitrik asit ile yapılan kinetik testlerde de bulunmuştur. H₂SO₄ ve HCl solüsyonlarında aşırı okzalik asit kullanımında ise Mn ve Zn liğ verimlerinin ikisinin de düştüğü görölmüşür. H₂SO₄ ve HCl solüsyonlarında okzalik asit varlığında yaklaşık %70-80 oranında Mn liğ edilebilirken; çinko sadece %20-30 oranında liğ edilebilmiştir. Bu sonuç çinko-okzalat çökeleklerinin oluşması sebebiyle beklenen bir durumdur. Benzer durum sentetik model solüsyonları ile yapılan testlerde de gözlenmiştir (De Michelis vd., 2007). De Michelis vd. (2007) nin yapmış olduğu çalışmada 100 g/l okzalik asit konsantrasyonunda, çinkonun tamamen (%98), manganın ise kısmi (%38) olarak çökeldiğı bulunmuştur. Bu fark iki okzalatın farklı çözünürlük sabitine sahip olması sebebiyledir. 25 °C'de MnC₂O₄ için çözünürlük sabiti 1.70×10^{-7} iken; bu değer ZnC₂O₄ için 1.38×10^{-9} 'dur (De Michelis vd., 2007). Bu yüzden mangan okzalat çinko okzalata göre daha çözünür olduğundan, okzalik asitle çinko çökelmektedir.

Sonuçlar literatürle uyumlu olarak (El-Nadi vd., 2007) her iki asitin de (H₂SO₄ ve HCl) atık pil tozundan çinko liğ verimine %60-87 ve mangan liğı verimine %8 oranında katkı yaptığını göstermektedir. Bununla birlikte Avraamides vd. (2006)'nin yapmış olduğu çalışmalar H₂SO₄ ile birlikte indirgen ajan olarak sülfürdioksit gazının eklendiğı durumlarda Zn ve Mn liğ verimlerinin %90 civarında olduğunu

göstermektedir. Bu tez kapsamında yapılan kinetik deney sonuçları da Mn liç verimi ve Zn liç veriminin asit türlerinden ziyade indirgen ajan türlerine bağlı olduğunu göstermektedir. Bundan dolayı atık alkali ve çinko-karbon pillerden Zn ve Mn geri kazanımı ile ilgili tam ölçek uygulamalarda indirgen asit seçimi önemli bir yer tutmaktadır.

Çizelge 4.8. tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşullar ile okzalik asit varlığında sırasıyla H_2SO_4 ve HCl ile 3 saat liç işlemi sonunda elde edilen Zn ve Mn liç verimlerini, pH değerlerini göstermektedir. Testler Yates metodu ile uyumlu olarak numaralandırılmıştır (Montgomery, 1991).

Çizelge 4.8. H₂SO₄ (A) ve HCl (B) ile liç testleri sonuçları. Liç süresi: 3 saat

(A)

Test No.	A (pil tozu miktarı, %)	B (okzalik asit) (%) ^a	C (H ₂ SO ₄) (%) ^a	D (sıcaklık, °C)	MnLV ^b (%)	ZnLV ^c (%)	pH ^d
1	10	-30	-30	45	77,5	85,4	3,10
2	20	-30	-30	45	68,4	70,8	2,99
3	10	30	-30	45	67,2	7,1	1,18
4	20	30	-30	45	68,9	9,0	1,12
5	10	-30	30	45	91,2	112,5	0,84
6	20	-30	30	45	82,0	104,5	0,60
7	10	30	30	45	80,3	8,0	0,68
8	20	30	30	45	80,5	8,0	0,48
9	10	-30	-30	75	35,3	28,1	3,44
10	20	-30	-30	75	45,8	27,0	3,35
11	10	30	-30	75	50,1	5,8	1,39
12	20	30	-30	75	61,5	7,7	1,16
13	10	-30	30	75	80,8	101,7	0,75
14	20	-30	30	75	82,9	97,3	0,42
15	10	30	30	75	77,8	9,5	0,47
16	20	30	30	75	69,8	8,2	0,25
17	15	0	0	60	77,8	32,3	1,10
18	15	0	0	60	76,6	31,3	0,88
19	15	0	0	60	76,9	31,5	1,03
20	15	0	0	60	76,2	32,3	0,87
21	5	0	0	60	71,4	11,3	1,13
22	25	0	0	60	81,3	25,1	0,91
23	15	-60	0	60	25,9	53,0	0,73
24	15	60	0	60	49,2	3,7	0,49
25	15	0	-60	60	36,4	7,3	2,86
26	15	0	60	60	98,5	32,8	0,42
27	15	0	0	30	58,2	24,9	3,51
28	15	0	0	90	92,4	91,9	0,20

^a Okzalik asit ve sülfürik asit doz yüzdeleri stokiyometrik ihtiyacı göstermektedir. (-) stokiyometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir. (+) stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla miktarı belirtmektedir.

^b Mn liç verimi

^c Zn liç verimi

^d 3 saat liç süresi sonunda solüsyonun pH değeri

(B)							
Test No.	A (pil tozu miktarı, %)	B (okzalik asit) (%) ^a	C (HCl) (%) ^a	D (sıcaklık, °C)	MnLV ^b (%)	ZnLV ^c (%)	pH ^d
1	10	-30	-30	45	66,1	50,4	3,33
2	20	-30	-30	45	69,1	58,4	3,17
3	10	30	-30	45	63,8	8,4	0,70
4	20	30	-30	45	65,7	10,5	0,47
5	10	-30	30	45	84,0	86,9	0,29
6	20	-30	30	45	85,6	95,0	0,05
7	10	30	30	45	79,9	15,2	0,19
8	20	30	30	45	68,7	14,4	0,50
9	10	-30	-30	75	66,7	37,2	3,52
10	20	-30	-30	75	57,6	52,0	3,25
11	10	30	-30	75	66,3	3,2	0,73
12	20	30	-30	75	52,1	7,2	0,39
13	10	-30	30	75	80,8	88,6	0,29
14	20	-30	30	75	79,3	95,2	0,27
15	10	30	30	75	74,2	4,8	0,39
16	20	30	30	75	81,5	5,5	0,08
17	15	0	0	60	82,9	43,8	0,32
18	15	0	0	60	81,8	45,2	0,26
19	15	0	0	60	82,8	49,9	0,35
20	15	0	0	60	83,8	49,0	0,26
21	5	0	0	60	88,7	16,2	0,90
22	25	0	0	60	64,0	58,2	0,46
23	15	-60	0	60	55,2	92,4	0,17
24	15	60	0	60	55,8	4,9	0,28
25	15	0	-60	60	48,4	7,0	2,92
26	15	0	60	60	91,0	57,5	0,11
27	15	0	0	30	81,4	48,6	0,34
28	15	0	0	90	92,9	57,6	0,27

^a Okzalik asit ve hidroklorik asit doz yüzdeleri stokiyometrik ihtiyacı göstermektedir. (-) stokiyometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir. (+) stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla miktarı belirtmektedir.

^bMn liç verimi

^cZn liç verimi

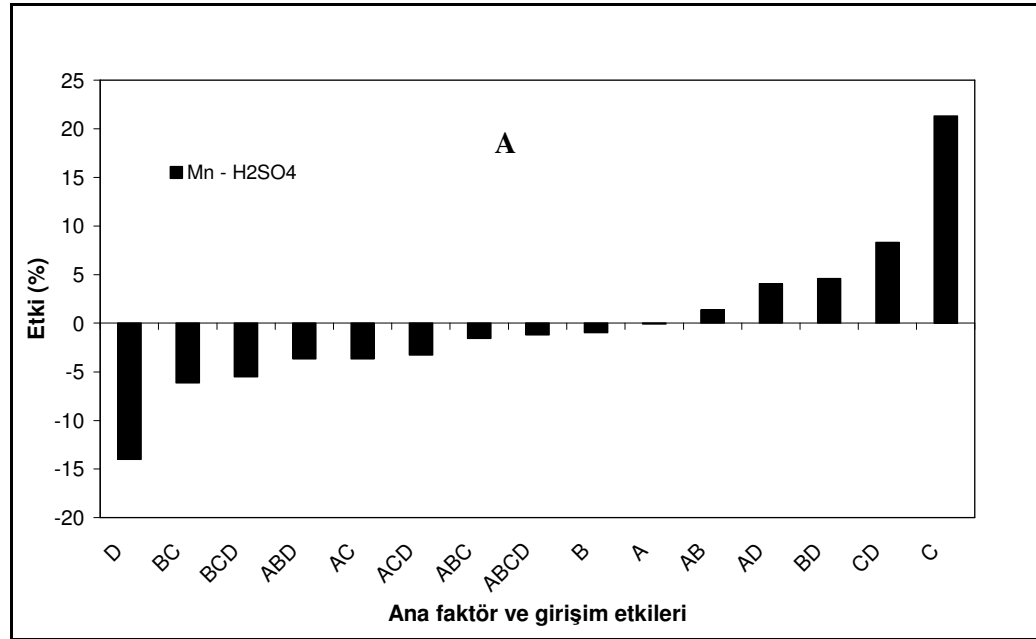
^d3 saat liç süresi sonunda solüsyonun pH değeri

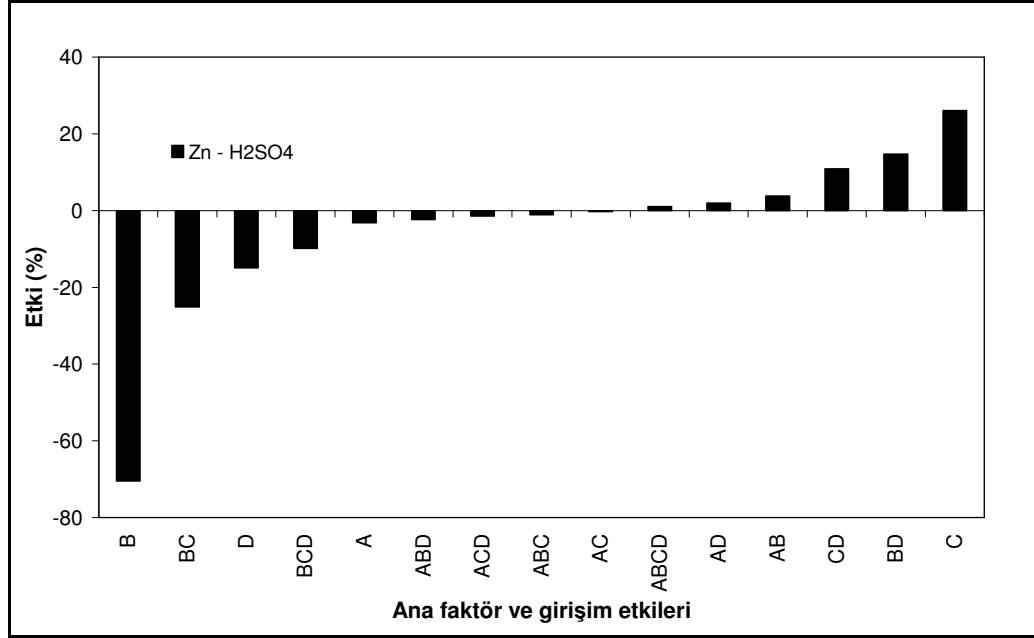
%10 pil tozu yüzdesinde, okzalik asit konsantrasyonunun stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha az eklendiği, H₂SO₄ konsantrasyonunun stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha fazla eklendiği deneysel koşullarda, 45 °C sıcaklıkta (Test No. 5, Çizelge 4.8.A), %91 Mn ve %112 Zn liç verimleri elde edilmiştir. Benzer olarak HCl ile yapılan deney sonucunda da (Test No. 5, Çizelge 4.8.B) Mn ve Zn verimleri sırasıyla %84 ve %86 olarak bulunmuştur. Çizelge 4.8.(A)'da görülen %100'den fazla liç verimleri analitik ölçüm hatalarından (±%10) kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.8.(A)'da H₂SO₄ varlığında, reaksiyon sıcaklığının 30 °C'den 90 °C'ye artmasıyla çinko liç

verimi önemli ölçüde artmıştır. Bu durum Abdel-Aal'ın (2000) bulgularıyla tutarlılık göstermektedir. Abdel-Aal (2000) yapmış olduğu çalışmada reaksiyon sıcaklığının 40 °C'den 70 °C'ye çıkarılmasıyla çinkonun önemli ölçüde solüsyona geçtiğini tespit etmiştir. 70 °C'de 3 saat reaksiyon süresi sonunda çinko filizinden yaklaşık olarak %94 oranında çinkonun ekstrakte edilebildiğini belirtmiştir.

Çizelge 4.8. (A) ve (B)'de 3 saat liç süresi sonunda pH değerleri incelendiğinde, stokiometrik ihtiyaçtan fazla asit ve/veya indirgen ajan eklendiği durumlarda solüsyonun pH değerlerinin, stokiometrik ihtiyaçtan daha az asit ve/veya indirgen ajan eklendiği durumlara göre daha düşük olduğu görülmektedir.

H₂SO₄ ve okzalik asit ile liç işleminden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişim etkileri Şekil 4.6.'da gösterilmektedir.





Şekil 4.6. Okzalik asit ve H₂SO₄ ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Şekil 4.6.'da Yates metodu kullanarak ana faktörler ve girişimlerin etkileri oluşturulmuştur. Ana etkiler ve girişimler Çizelge 4.9.'da 8. kolonun grafiğe aktarılmasıyla elde edilmiştir. Pil tozunun (A) ana etkisinin, MnLV için önemli bir etkisi olmadığı; bununla birlikte ZnLV'ye az miktarda negatif etki yaptığı görülmüştür. Bu bulgu deneysel liç sistemlerinde karıştırmanın herhangi bir kısıtlama yaratmadığını göstermektedir. Okzalik asit konsantrasyonunun (B) ana etkisinin pratik olarak MnLV'ni arttırmadığı; bununla birlikte ZnLV üzerine önemli ölçüde negatif etki yaptığı gözlenmiştir. Liç ortamında okzalik asit bulunması durumunda kimyasal indirgenme olmakta ve MnO₂'in çözünmesi sağlanmaktadır; fakat aynı zamanda Mn-okzalat presipitasyonu da olabilmektedir. Okzalik asitin liç ortamında bulunması, ZnLV açısından değerlendirildiğinde ise okzalik asit ile kimyasal presipitasyon olmakta ve Zn-okzalat çökelekleri oluşmaktadır (De Michelis vd., 2007). Bu bakımdan MnLV ve ZnLV'nin birlikte optimum elde edildiği deneysel koşulları sağlamak gerekmektedir. H₂SO₄ ve okzalik ile yapılan tüm deneysel sonuçlar en yüksek MnLV ve ZnLV'nin 5 nolu testte sağlandığını göstermektedir (Çizelge 4.8.A). Sülfürik asit konsantrasyonunun (C) ana etkisi, MnLV ve ZnLV'nin her ikisi için de pozitif bulunmuştur. Diğer yandan, sıcaklığın

(D) ana etkisi her iki metalin liç verimini negatif etkilemiştir. Bu sonuç, Mn ve Zn okzalatlının kimyasal presipitasyonlarını içeren liç proseslerinde kompleks kimyasal reaksiyonlar olması sebebiyle olabilir. Sıcaklığın artmasıyla metal çözünme hızları artsa da, kimyasal presipitasyon hızları da artabilmektedir. Naik vd. (2000), MnO_2 'in indirgenme liç işleminin ekzotermik olduğunu belirtmişler ve liç deneylerini oda sıcaklığında yürütmüşlerdir. El-Nadi vd. (2007) de yapmış oldukları çalışmalar sonucunda, sıcaklığın 25 °C'den 50 °C'ye artmasıyla Zn ve Mn liç verimlerinin az miktarda arttığını; bununla birlikte daha yüksek sıcaklıklarda liç veriminde herhangi bir artış olmadığını belirtmişlerdir.

MnLV üzerine en önemli girişim etkilerinin BC (negatif) ve CD (pozitif) olduğu gözlenirken; ZnLV üzerine en önemli girişim etkilerinin BC (negatif) ve BD (pozitif) olduğu görülmüştür. Ana girişim etkilerinin bulunması, liç sisteminin kompleks olduğunu ve yansıma yüzey metodunun (RSM: response surface methodology) yapılması gerektiğini göstermektedir. RSM uygulayarak uygun ampirik modellerin belirlenmesi ile MnLV ve ZnLV'ne etki eden girişim etkileri belirlenebilmektedir. RSM metodunu uygulayabilmek için, tam faktöriyel dizayn testlerine ek olarak liç testleri eklenmiştir (Test 21-28, Çizelge 4.8). Tüm liç testlerindeki veriler kullanılarak ve ana girişim etkileri %95 güven aralığında tutularak, MnLV ve ZnLV için regresyon eşitliklikleri geliştirilmiştir. RSM metoduna göre genel bir ampirik model aşağıdaki eşitlikteki gibi tanımlanabilir:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 \quad (4.9)$$

Burada:

Y: liç edilen metallerin (Mn, Zn) yüzdesini; a: ampirik model katsayısını; X_1 , X_2 , X_3 , X_4 : sırasıyla pil tozu yüzdesi, indirgen ajan konsantrasyonu (okzalik asit, sitrik asit veya askorbik asit), asit (H_2SO_4 veya HCl) konsantrasyonu ve sıcaklık için boyutsuz kodlanmış faktörleri göstermektedir.

Kodlanmış ve gerçek değerler arasındaki bağıntılar aşağıda gösterilmiştir.

$$X_1=(x_1-15)/5 \quad (4.10)$$

$$X_2=x_2/30 \quad (4.11)$$

$$X_3=x_3/30 \quad (4.12)$$

$$X_4=(x_4-60)/15 \quad (4.13)$$

Bağıntılar, tezin Materyal ve Yöntem kısmında bulunan Çizelge 3.2. dikkate alınarak oluşturulmuştur. Bağıntılarda pay kısmı x değerinden orta nokta değerinin çıkarılmasıyla bulunmaktadır. Payda kısmı ise, orta nokta değerinin düşük veya yüksek değer arasındaki farkını göstermektedir.

Tezin aynı çalışma fazında yer alan diğer 5 set deneyle (HCl ve okzalik asit, H_2SO_4 ve sitrik asit, HCl ve sitrik asit, H_2SO_4 ve askorbik asit, HCl ve askorbik asit) ilgili değerlendirmeler de aynı yöntemle yapıldığından bu deneylerin sadece ANOVA sonuçlarına yer verilmiştir. H_2SO_4 ve okzalik asit ile yapılan 3 saatlik liç deneylerinin sonuçları dikkate alınarak hazırlanan Yates deneysel düzen tekniği ile ilgili detaylar Çizelge 4.9.' da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan okzalik asit ile H₂SO₄ varlığında 3 saat liç süresi sonunda elde edilen Zn (A) ve Mn (B) liç verimlerinin ANOVA analizi

(A)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Yates Düzeni</i>	<i>Zn liç verimi (%)</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>Etki (Sembol)</i>	<i>Etki (6)/2⁴⁻¹</i>	<i>(6)²/16</i>	<i>F_{hesap} (9)/S²</i>	<i>Önem (%)</i>
-	85,38	156,13	172,24	405,24	690,54	-				
a	70,75	16,11	233,00	285,30	-25,32	A	-3,16	40,07	156,55	100
b	7,10	217,00	68,65	-20,57	-563,97	B	-70,50	19879,11	77675,85	100
ab	9,01	16,01	216,65	-4,75	30,59	AB	3,82	58,50	228,59	100
c	112,47	55,10	-12,71	-341,01	208,76	C	26,09	2723,72	10642,70	100
ac	104,52	13,55	-7,86	-222,97	-1,74	AC	-0,22	0,19	0,74	55
bc	7,96	199,03	0,92	24,58	-200,83	BC	-25,10	2520,77	9849,67	100
abc	8,05	17,62	-5,67	6,01	-8,39	ABC	-1,05	4,40	17,20	97
d	28,06	-14,62	-140,02	60,76	-119,94	D	-14,99	899,14	3513,29	100
ad	27,04	1,92	-200,99	148,00	15,81	AD	1,98	15,63	61,06	100
bd	5,81	-7,95	-41,55	4,85	118,04	BD	14,76	870,88	3402,88	100
abd	7,74	0,09	-181,41	-6,59	-18,57	ABD	-2,32	21,56	84,24	100
cd	101,70	-1,02	16,54	-60,97	87,24	CD	10,90	475,63	1858,49	100
acd	97,33	1,94	8,04	-139,86	-11,44	ACD	-1,43	8,17	31,94	99
bcd	9,46	-4,36	2,95	-8,50	-78,89	BCD	-9,86	388,93	1519,71	100
abcd	8,16	-1,31	3,06	0,11	8,60	ABCD	1,08	4,63	18,08	98
Toplam: 690,54										

(B)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<i>Yates Düzeni</i>	<i>Mn liç verimi (%)</i>	<i>I</i>	<i>II</i>	<i>III</i>	<i>IV</i>	<i>Etki</i> <i>(Sembol)</i>	<i>Etki</i> <i>(6)/2⁴⁻¹</i>	<i>(6)²/16</i>	<i>F_{hesap}</i> <i>(9)/S²</i>	<i>Önem</i> <i>(%)</i>
-	77,55	145,92	282,02	616,02	1119,95	-				
a	68,37	136,09	334,00	503,93	-0,55	A	-0,07	0,02	0,04	14
b	67,21	173,17	192,68	-16,53	-7,65	B	-0,96	3,66	7,76	93
ab	68,88	160,83	311,24	15,99	10,93	AB	1,37	7,47	15,84	97
c	91,17	81,08	-7,50	-22,17	170,55	C	21,32	1817,90	3857,47	100
ac	82,00	111,60	-9,03	14,52	-29,26	AC	-3,66	53,51	113,55	100
bc	80,34	163,62	21,86	20,16	-49,04	BC	-6,13	150,33	318,99	100
abc	80,48	147,62	-5,87	-9,23	-12,51	ABC	-1,56	9,78	20,74	98
d	35,29	-9,17	-9,83	51,99	-112,09	D	-14,01	785,24	1666,21	100
ad	45,79	1,67	-12,34	118,56	32,52	AD	4,07	66,10	140,26	100
bd	50,12	-9,17	30,52	-1,53	36,69	BD	4,59	84,14	178,53	100
abd	61,49	0,14	-16,00	-27,73	-29,38	ABD	-3,67	53,96	114,50	100
cd	80,75	10,49	10,84	-2,52	66,57	CD	8,32	277,00	587,77	100
acd	82,87	11,37	9,31	-46,53	-26,20	ACD	-3,27	42,89	91,01	100
bcd	77,80	2,12	0,88	-1,53	-44,01	BCD	-5,50	121,04	256,84	100
abcd	69,82	-7,99	-10,10	-10,98	-9,45	ABCD	-1,18	5,58	11,85	96
Toplam: 1119,95										

Çizelge 4.9.'da gösterilen her bir hesaplama işleminde aşağıdaki sıralama izlenmiştir (Özensoy, 1982; Montgomery, 1991; Milton ve Arnold, 1995).

- (i) 1. kolon, 2^4 tam faktöriyel deney tasarımına göre Yates sıralamasını göstermektedir. Yates metodunda faktörler küçük harflerle gösterilmektedir. Bu tez çalışmasında a: pil tozu yüzdesini, b: indirgen ajan konsantrasyonunu, c: asit konsantrasyonunu, d: sıcaklığı belirtmektedir.
- (ii) 2. kolon, Yates metoduna göre oluşturulan asidik liç deneylerinde 3 saat liç süresi sonunda elde edilen Zn (A) ve Mn (B) liç verimlerini göstermektedir.
- (iii) 3, 4, 5 ve 6. kolonlar Yates metodunu göstermektedir. 3. kolonda, 2. kolondaki sonuçlar çiftlere ayrılır. Yukarıdan aşağıya doğru bu çiftler toplanarak 3. kolona yukarıdan aşağıya doğru yazılır (ilk sekiz satır). Ayrıca tekrar 2. kolondaki çiftlerde alt değer üst değerden çıkarılarak 3. kolonun kalan 8 satırına yukarıdan aşağıya doğru yazılır. Bu tez çalışmasında 4 faktörle çalışıldığı için bu işlemler aynı şekilde 4, 5 ve 6. kolonlar için de tekrarlanır. 6. kolonun ilk değeri, 16 test sonucu elde edilen toplam deneysel liç verimine eşit olmalıdır. Bu yöntemle Yates metodunun doğru bir şekilde uygulanıp uygulanmadığı kontrol edilebilir. 2. kolonun sonunda belirtilen toplam değerle, 6. kolonda bulunan ilk değer aynı olduğundan yapılan Yates metodunun doğru uygulandığı görülmektedir.
- (iv) 7. kolon, Yates metoduna göre etkileri göstermektedir. Yates metodunda etkiler büyük harfle gösterilmektedir.
- (v) 8. kolon, etki değerinin hesaplanmasını göstermektedir. Yates metoduna göre etki değeri 6. kolonun 2^{n-1} 'e bölümü ile hesaplanmaktadır. Bu tez çalışmasında n değeri 4 olduğundan etki değerleri $(6. \text{kolon}/2^3)$ formülü ile hesaplanmıştır.
- (vi) 9. kolon, 6. kolonun karesinin 2^n 'e bölümü ile elde edilir. Bu tez çalışmasında n değeri 4 olduğundan etki değerleri $((6. \text{kolon})^2/2^4)$ formülü ile hesaplanmıştır.

- (vii) 10. kolon F (hesap) kolonudur. 9. kolonun standart hataya (S^2) bölümünden bulunmuştur.
- (viii) 11. kolon önem kolonunu göstermektedir. Önem kolonu F olasılık dağılımından Microsoft Excel yardımıyla hesaplanmıştır. Önem testlerinde %95 güven aralığından yüksek değerler dikkate alınmıştır.

ANOVA analizinde, 10. kolonda F (hesap) değerinin hesaplanması amacıyla deneysel hataların (standart hata) bulunması gerekmektedir. Deneysel hatalar için her deney setinde 4 adet tekrarlı merkez nokta deneyleri (Çizelge 4.8., Çizelge 4.10., Çizelge 4.11., Test 17-20) yürütülmüştür. Merkez nokta deneyleri deneysel koşulların orta değerlerinde gerçekleştirilmiştir (stokiyometrik ihtiyaç konsantrasyonunda asit ve indirgen asit konsantrasyonları, %15 pil tozu yüzdesi, 60 °C). Çizelge 4.8. (A)'da gösterilen merkez nokta deney sonuçları dikkate alınarak Zn ve Mn için standart hata değerleri aşağıda hesaplanmıştır.

Zn liç verimi için;

$$N_{ortalama} = (32,26 + 31,27 + 31,54 + 32,26)/4$$

$$N_{ortalama} = 31,83$$

Deneysel hata (S^2);

$$S^2 = [(32,26-31,83)^2 + (31,27-31,83)^2 + (31,54-31,83)^2 + (32,26-31,83)^2]/3$$

$$S^2 = 0,255$$

Mn liç verimi için;

$$N_{ortalama} = (77,82 + 76,59 + 76,89 + 76,21)/4$$

$$N_{ortalama} = 76,87$$

Deneysel hata (S^2);

$$S^2 = [(77,82-76,87)^2 + (76,59-76,87)^2 + (76,89-76,87)^2 + (76,21-76,87)^2]/3$$

$$S^2 = 0,4712$$

olarak hesaplanmıştır.

Diğer yandan, deney sonuçlarının Yates algoritması kullanılarak yapılan analizlerinde ana etkiler ve etkileşimler de göz önünde bulundurulmuş ve deney sonuçlarıyla, deneylerde etkin olan parametreler (%95 önemden fazla olan durumlar) arasında doğrusal bir ilişki olduğu varsayılarak etkili sonuçlara bağlı bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan bu modele göre olması gereken hesaplanan liç verimleri (Y_{model}) Minitab 15 İstatistik Yazılımı kullanarak hesaplanmıştır. Deney sonuçları ile tahmin edilen veriler arasındaki tutarlılık ortalama karesel hata karekökü (RMSE) ve regresyon katsayısı (R^2) ile değerlendirilmiştir. RMSE değeri aşağıdaki eşitlik yardımıyla belirlenmiştir.

$$RMSE = \sum((x_i - y_i)^2/N)^{0,5} \quad (4.14)$$

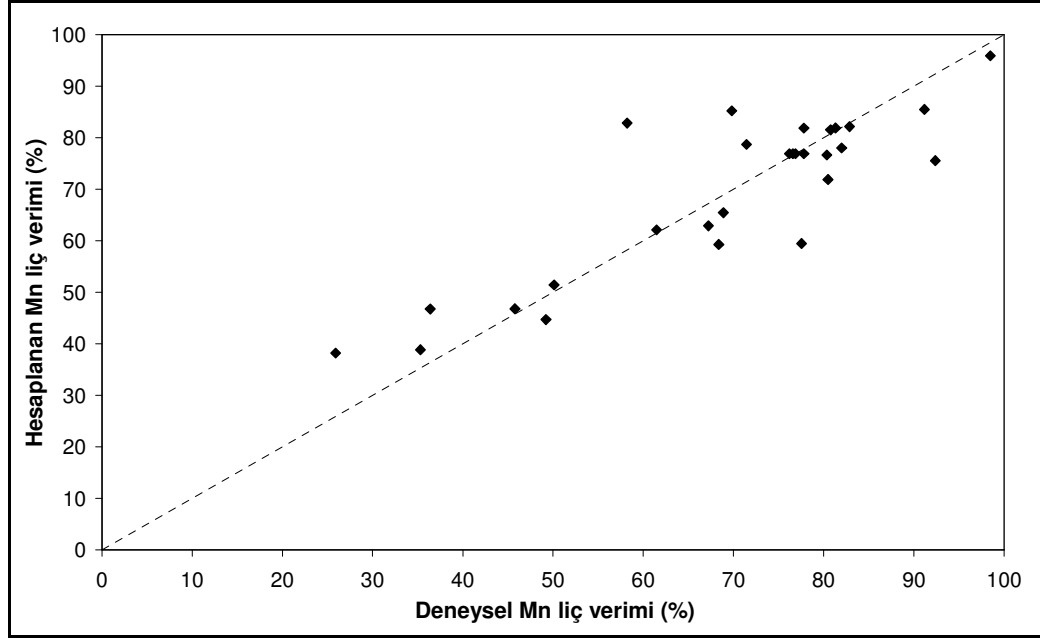
Denklemden x_i ve y_i , sırasıyla deneysel olarak ölçülen ve tahmin edilen verileri, N ise toplam veri sayısını ifade etmektedir.

Hesaplanan regresyon katsayıları ile ilgili detaylar Ek 2’de verilmiştir. H_2SO_4 ile MnLV ve ZnLV için çoklu regresyon analizlerinden elde edilen eşitlikler aşağıda verilmiştir (Eşitlik 4.15-4.16). Bu ampirik eşitlikler, çalışılan deneysel koşulların liç verimine olan etkilerinin tahmin edilmesinde proses optimizasyon amacı ile kullanılabilir.

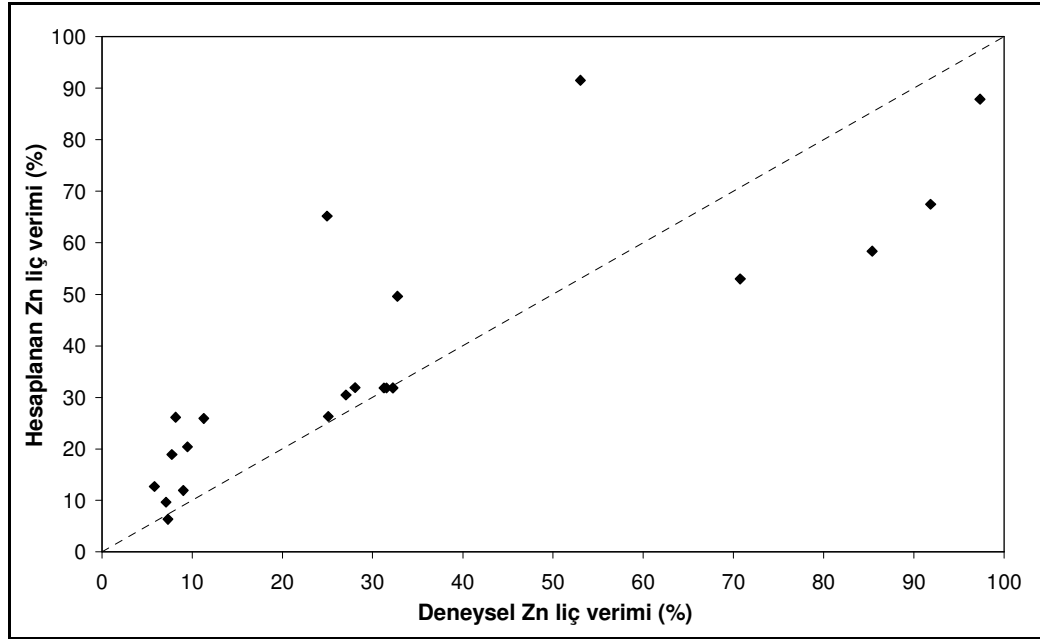
$$Y_{Mn} = 76,9 + 12,3X_3 + 4,2X_2X_3 - 8,9X_2^2 \quad (R^2: 0,87) \quad (4.15)$$

$$Y_{Zn} = 31,8 - 27,6X_2 + 10,8X_3 - 12,6X_2X_3 + 8,6X_4^2 \quad (R^2: 0,78) \quad (4.16)$$

Deneysel MnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan MnLV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.7.’de, deneysel ZnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan ZnLV arasındaki ilişki dağılımı ise Şekil 4.8.’de gösterilmiştir.



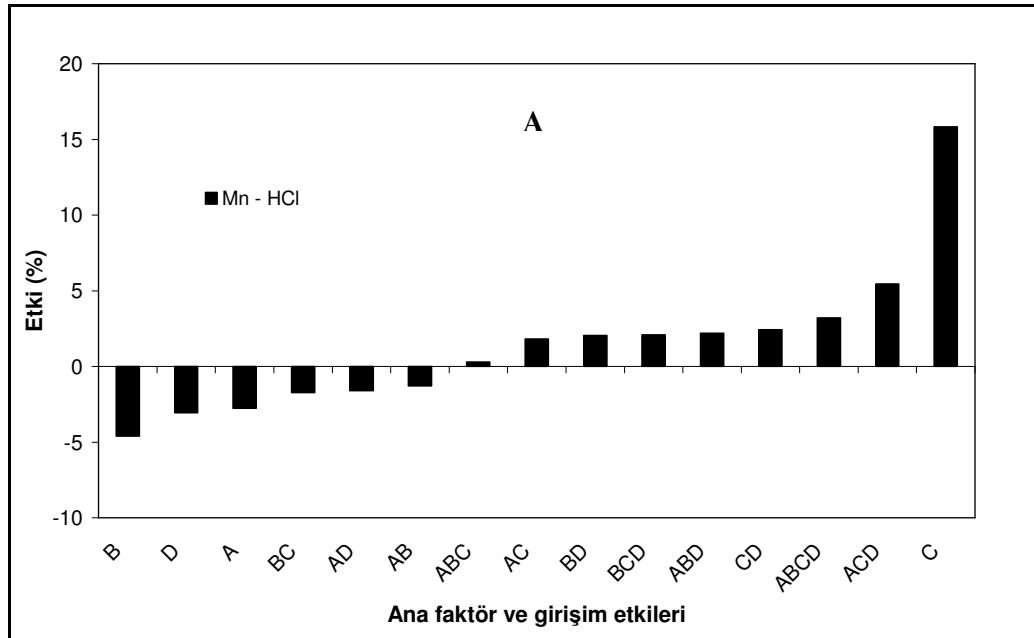
Şekil 4.7. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (H_2SO_4 ve okzalik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).

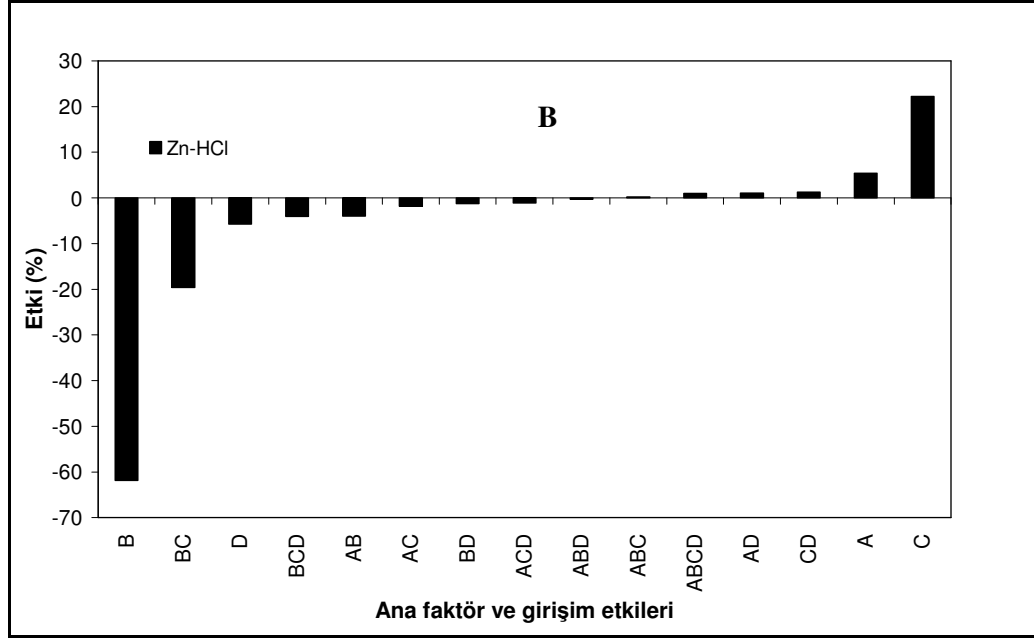


Şekil 4.8. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (H_2SO_4 ve okzalik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).

Deneyisel sonuçların tahmin edilen değerlerden bazı durumlarda daha düşük, bazı durumlarda daha yüksek olması deneysel hataların rastgele olduğunu göstermektedir. MnLV ve ZnLV için RMSE değerleri sırasıyla %16,84 ve %26,5 olarak bulunmuştur. Bu sonuçlar deneysel olarak bulunan ve tahmin edilen liç verimleri arasındaki dağılımların MnLV için ZnLV'ne göre daha iyi olduğunu göstermektedir (Şekil 4.7. ve Şekil 4.8). ZnLV için ANOVA modeli ilk 20 deney için uyum göstermekle birlikte, son deneylerde (21-28) modelden sapmalar gözlenmiştir.

HCl ve okzalik asit ile yapılan 3 saatlik liç deneylerinin sonuçları dikkate alınarak hazırlanan Yates deneysel düzen tekniği ile ilgili detaylar Ek 1'de verilmiştir. Okzalik asit ve HCl ile yapılan deneyler sonucu ZnLV ve MnLV'ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri, Ek 1'de bulunan etki değerlerinin grafiğe aktarılmış hali Şekil 4.9.'da gösterilmiştir.





Şekil 4.9. Okzalik asit ve HCl ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

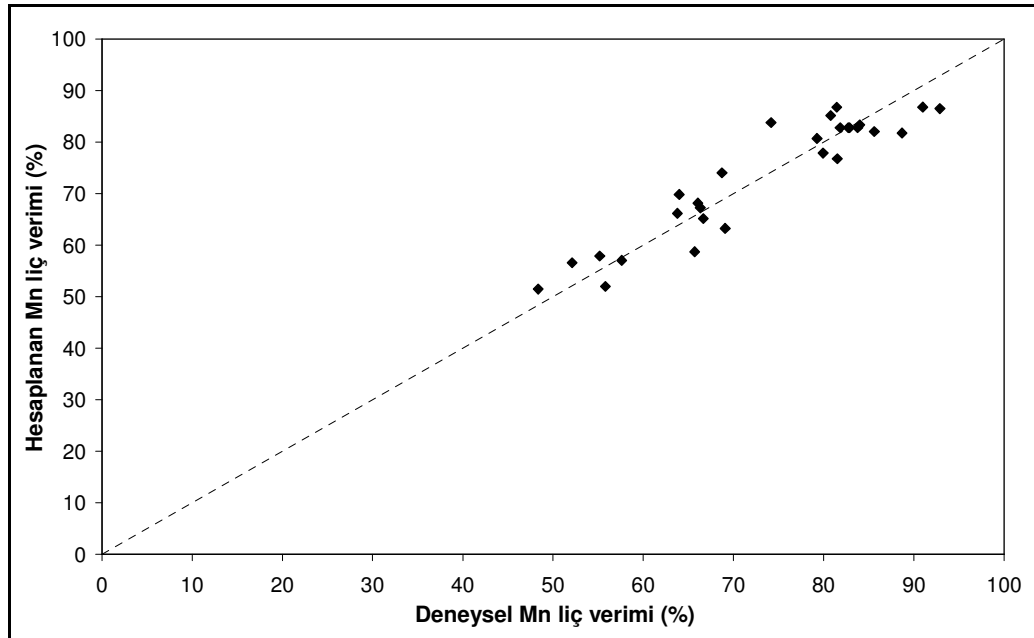
Test edilen deneysel koşullarda pil tozu yüzdesi (A) ana etkisinin çok küçük olduğu bulunmuştur. Bundan dolayı, tam ölçek uygulamalarda, asidik liç testlerinde %20 pil tozu konsantrasyonunda çalışarak aşırı su tüketimi önlenebilir. Okzalik asit (B) konsantrasyonunun MnLV üzerine az miktarda negatif etki (-%5) yaptığı görülmüştür (Şekil 4.9.A). Aşırı okzalik asit eklenmesi Mn-okzalat presipitasyonuna sebep olabilmektedir. Benzer olarak, De Michelis vd.'nin (2007) yapmış olduğu çalışmalarda 100 g/l okzalik asit eklendiği durumlarda kısmi Mn presipitasyonu (%38) gözlenmiştir. Okzalik asitin ZnLV'ne olan etkisi ise diğer çalışmalarla paralel olarak negatif (-%60) olarak bulunmuştur. Test edilen deneysel koşullarda HCl (C) konsantrasyonunun, MnLV ve ZnLV üzerine pozitif etki yaptığı görülmüştür. Test edilen tüm HCl konsantrasyonlarında yüksek çinko verimleri elde edilmiştir. Sıcaklık (D), MnLV ve ZnLV üzerine önemli bir ana etki göstermemiştir. ZnLV üzerine okzalik asit ve HCl'nin (BC) girişim etkisi negatif olarak (-%20) görülmüştür. Okzalik asitin negatif etkisinin, HCl'nin pozitif etkisinden daha fazla olması sebebiyle girişim etkisi negatif olarak gözlenmiştir.

HCl ile MnLV ve ZnLV için Minitab 15 İstatiksel Yazılımı kullanılarak elde edilen eşitlikler aşağıda verilmiştir (Eşitlik 4.17-4.18).

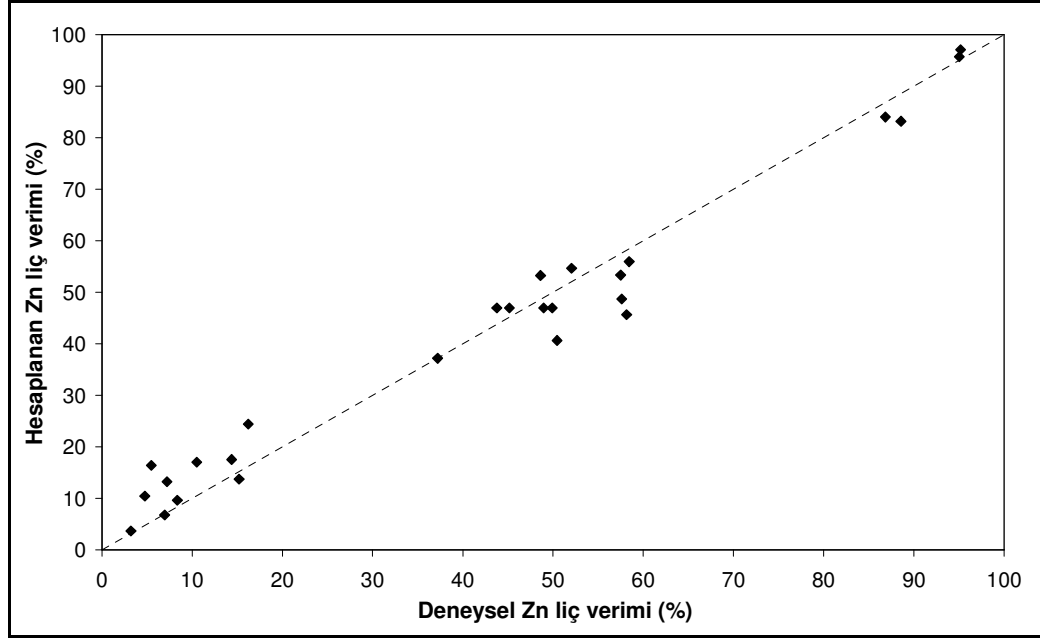
$$Y_{Mn} = 82,8 - 3,0X_1 + 8,8X_3 - 7,0X_2^2 - 3,4X_3^2 \quad (R^2: 0,95) \quad (4.17)$$

$$Y_{Zn} = 46,9 + 5,3X_1 - 27,9X_2 + 11,6X_3 - 9,8X_2X_3 - 4,2X_3^2 \quad (R^2: 0,88) \quad (4.18)$$

Regresyon eşitlikleri ve katsayıları (R^2) modelin uygunluğunu test etmek amacıyla değerlendirilmiştir. Determinasyon katsayılarının değerleri, diğer bağımsız değişkenler ve HCl'nin, Mn ve Zn liç verimleriyle %90-95 oranında ilişkili olduğunu göstermektedir. %5-10 oranında varyasyonlar da model ile açıklanamamıştır. Deneysel MnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan MnLV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.10.'da, deneysel ZnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan ZnLV arasındaki ilişki dağılımı ise Şekil 4.11.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (HCl ve okzalik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).



Şekil 4.11. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (HCl ve okzalik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).

Şekil 4.10.'da Mn liç verimi ve Şekil 4.11.'de Zn liç verimi ile yapılan dağılım grafiklerinde deneysel sonuçlar ile hesaplanan değerlerin birbiriyle orantılı olduğu görülmektedir. MnLV ve ZnLV için RMSE değerleri sırasıyla %11,17 ve %9,15 olarak bulunmuştur. Eşitlik (4.17)-(4.18)'den elde edilen modeller liç etkinliğini tahmin etmek için uygundur.

Okzalik asitle yapılan asidik liç çalışmalarında çinko üzerine olumsuz etkiler tespit edildiğinden sitrik asit ve askorbik asit ile de liç etkinliğini tespit etmek üzere 4 set deney çalışması yapılmıştır. Çizelge 4.10. tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşullar ile sitrik asit varlığında sırasıyla H_2SO_4 ve HCl ile 3 saat liç işlemi sonunda elde edilen Zn ve Mn liç verimlerini, pH değerlerini göstermektedir. Testler Yates metodu ile uyumlu olarak numaralandırılmıştır (Montgomery, 1991).

Çizelge 4.10. H₂SO₄ (A) ve HCl (B) ile liç testleri sonuçları. Liç süresi: 3 saat.

(A)

Test No.	A (pil tozu miktarı, %)	B (sitrik asit) (%) ^a	C (H ₂ SO ₄) (%) ^a	D (sıcaklık, °C)	MnLV ^b (%)	ZnLV ^c (%)	pH ^d
1	10	-30	-30	45	54,17	113,23	2,20
2	20	-30	-30	45	55,96	113,56	1,99
3	10	30	-30	45	55,88	106,56	2,68
4	20	30	-30	45	65,19	119,31	3,80
5	10	-30	30	45	60,73	111,28	0,63
6	20	-30	30	45	74,17	112,41	0,39
7	10	30	30	45	84,13	121,51	0,84
8	20	30	30	45	89,52	110,91	0,61
9	10	-30	-30	75	49,15	113,85	1,59
10	20	-30	-30	75	51,76	107,96	1,50
11	10	30	-30	75	58,07	112,99	2,72
12	20	30	-30	75	62,13	113,55	3,34
13	10	-30	30	75	69,56	117,81	0,64
14	20	-30	30	75	83,23	120,38	0,40
15	10	30	30	75	87,62	112,15	0,72
16	20	30	30	75	113,80	121,72	0,71
17	15	0	0	60	75,79	107,53	1,27
18	15	0	0	60	76,31	111,33	1,17
19	15	0	0	60	75,71	109,24	1,26
20	15	0	0	60	76,68	109,03	1,27
21	5	0	0	60	59,90	108,83	1,28
22	25	0	0	60	73,95	100,62	1,69
23	15	-60	0	60	52,71	111,91	0,66
24	15	60	0	60	86,89	105,45	1,82
25	15	0	-60	60	31,45	93,51	4,95
26	15	0	60	60	89,43	101,08	0,44
27	15	0	0	30	46,07	106,31	0,71
28	15	0	0	90	84,05	118,14	1,13

^a Sitrik asit ve sülfürik asit doz yüzdeleri stokiyometrik ihtiyacı göstermektedir. (-) stokiyometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir. (+) stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla miktarı belirtmektedir.

^bMn liç verimi

^cZn liç verimi

^d3 saat liç süresi sonunda solüsyonun pH değeri

(B)							
Test No.	A (pil tozu miktarı, %)	B (sitrik asit)(%) ^a	C (HCl) (%) ^a	D (sıcaklık, °C)	MnLV ^b (%)	ZnLV ^c (%)	pH ^d
1	10	-30	-30	45	61,40	101,08	2,15
2	20	-30	-30	45	59,49	105,59	2,38
3	10	30	-30	45	67,08	98,06	3,49
4	20	30	-30	45	65,82	114,42	2,56
5	10	-30	30	45	67,22	96,73	0,84
6	20	-30	30	45	75,33	104,31	0,67
7	10	30	30	45	91,88	100,06	0,32
8	20	30	30	45	98,13	106,67	0,43
9	10	-30	-30	75	66,31	108,60	3,17
10	20	-30	-30	75	68,29	109,25	3,21
11	10	30	-30	75	70,08	102,56	3,89
12	20	30	-30	75	66,44	102,14	4,01
13	10	-30	30	75	76,56	104,95	0,86
14	20	-30	30	75	83,92	103,66	0,77
15	10	30	30	75	103,77	111,83	0,21
16	20	30	30	75	100,47	106,67	0,17
17	15	0	0	60	91,25	103,17	0,83
18	15	0	0	60	89,75	103,17	0,46
19	15	0	0	60	89,39	102,80	0,34
20	15	0	0	60	90,81	102,58	0,60
21	5	0	0	60	84,09	101,51	0,89
22	25	0	0	60	33,46	67,10	0,88
23	15	-60	0	60	35,26	106,38	0,09
24	15	60	0	60	97,87	101,99	1,87
25	15	0	-60	60	98,08	109,68	4,68
26	15	0	60	60	102,78	116,56	0,05
27	15	0	0	30	40,19	101,35	0,19
28	15	0	0	90	113,24	120,75	0,22

^a Sitrik asit ve hidroklorik asit doz yüzdeleri stokiyometrik ihtiyacı göstermektedir. (-) stokiyometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir. (+) stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla miktarı belirtmektedir.

^bMn liç verimi

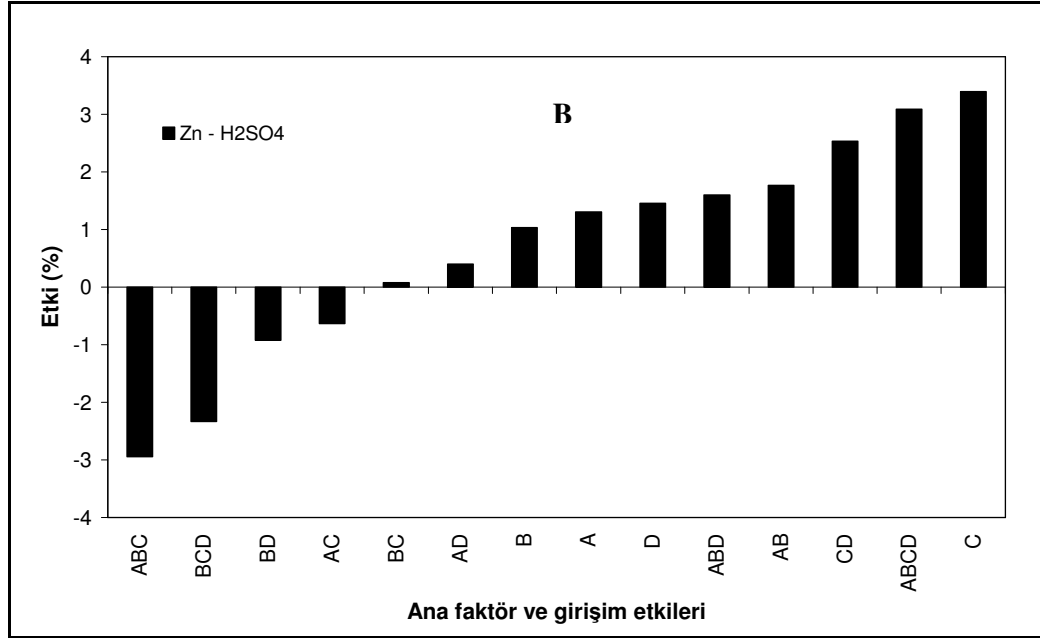
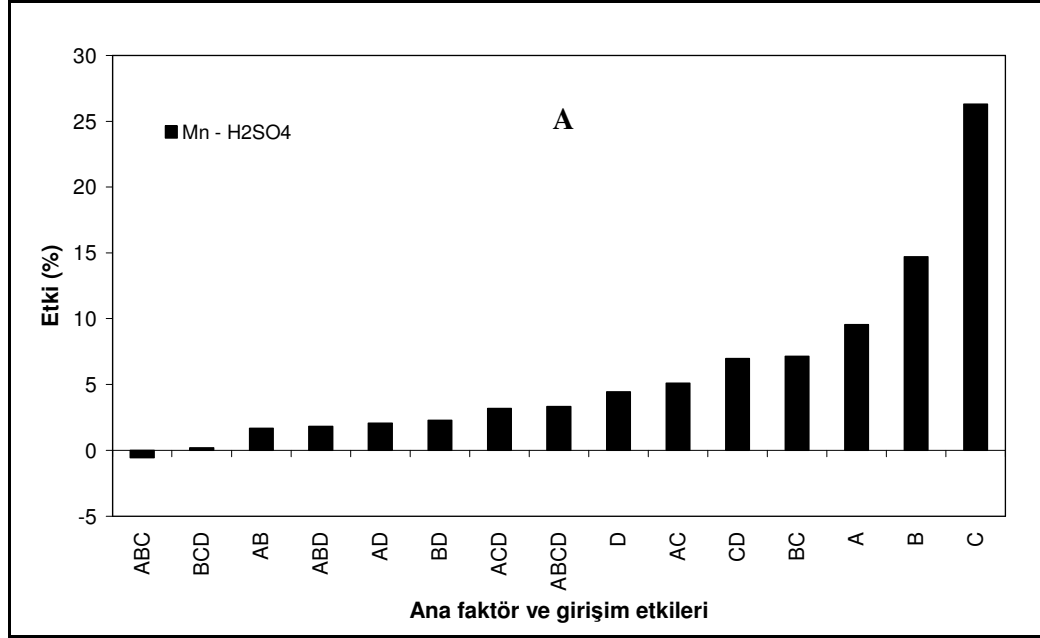
^cZn liç verimi

^d3 saat liç süresi sonunda solüsyonun pH değeri

%20 pil tozu yüzdesinde, sitrik asit konsantrasyonunun stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha fazla eklendiği, H₂SO₄ konsantrasyonunun stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha fazla eklendiği deneysel koşullarda, 75 °C sıcaklıkta (Test No. 16, Çizelge 4.10.A), %113 Mn ve %121 Zn liç verimleri elde edilmiştir. Çizelge 4.10.(A)'da görülen %100'den fazla liç verimleri analitik ölçüm hatalarından kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.10.(A)'da H₂SO₄ varlığında, reaksiyon sıcaklığının 30 °C'den 90 °C'ye artmasıyla çinko liç veriminde değişiklik olmamasına rağmen, Mn liç verimi %46'dan %84'e yükselmiştir. Benzer olarak, Hariprasad vd.'nin (2007) yapmış oldukları deneysel

alışmalar sonucu sıcaklığın 70 °C'den 90 °C'ye artmasıyla mangan liç verimleri %56,4'den %97,5'e yükselmiştir. Çinko liç veriminde değişiklik olmaması da literatürle uyumluluk göstermektedir. Strobos ve Friend (2004), 30-95 °C aralıklarında çinkonun li veriminde herhangi bir değişim olmadığını belirtmişlerdir. Bu durum muhtemelen çinkonun atık pil tozunda ZnO formunda bulunduğundan, oda sıcaklığında da H₂SO₄ ile özünebilmesinden ileri gelmektedir. Çizelge 4.10.(B)'de HCl ile yürütölen deney sonuçlarına bakıldığında ise sıcaklığın MnLV'ne etkisinin daha yüksek olduğu görölmektedir; aynı zamanda en yüksek MnLV (%113,24) ve ZnLV (%120,75) sıcaklığın 90 °C olduğu deney koşulunda (Test No. 28, izelge 4.10.B) elde edilmiştir. Ayrıca HCl konsantrasyonunun ve/veya sitrik asit konsantrasyonunun yüksek olduğu (Test No. 15, 16, 26, izelge 4.10.B) durumlarda da yüksek MnLV ve ZnLV bulunmuştur. Çizelge 4.10. (A) ve (B)'de 3 saat liç süresi sonunda pH değerleri incelendiğinde, stokiyometrik ihtiyaçtan fazla asit ve/veya indirgen ajan eklendiği durumlarda solösyonun pH değerlerinin, stokiyometrik ihtiyaçtan daha az asit ve/veya indirgen ajan eklendiği durumlara göre daha düşük olduğu görölmektedir.

H₂SO₄ ve sitrik asit ile yapılan 3 saatlik liç deneylerinin sonuçları dikkate alınarak hazırlanan Yates deneysel düzen tekniği ile ilgili detaylar Ek 1'de verilmiştir. Sitrik asit ve H₂SO₄ ile yapılan deneyler sonucu ZnLV ve MnLV'ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4.12.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12. Sitrik asit ve H₂SO₄ ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Şekil 4.12.'de pil tozu yüzdesinin (A), test edilen deneysel koşullarda ZnLV üzerine hemen hemen hiçbir etkisi gözlenmezken; MnLV üzerine etkisinin de düşük olmakla birlikte pozitif yönde olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple tam ölçek uygulamalarda

asidik liç testlerinin aşırı su tüketimini önlemek amacıyla %20 pil tozu yüzdesinde yapılması önerilebilir. Sitrik asit konsantrasyonu (B), Mn (+%15) ve Zn (+%1) metallerinin çözünmesine pozitif etki yapmıştır. Sitrik asit konsantrasyonunun hem Mn hem de Zn liç verimlerine pozitif etki yapması, sitrik asit ile yapılan asidik liç testlerinde okzalik asitle yapılan liç testlerinde olduğu gibi presipitasyon etkisinin oluşmadığını göstermektedir. Bu bağlamda indirgen asit olarak kullanılan sitrik asit, okzalik asite alternatif olarak görünmektedir. Sitrik asitin ZnLV üzerine pozitif yönde %1 etki ederken; MnLV üzerine %15 etki etmesi, çinkonun pil tozunda bulunan ZnO formunun çözünmesi için indirgen asite gerek olmadığının da bir göstergesidir. H₂SO₄ konsantrasyonu (C), her iki metalin solüsyona alınmasında pozitif etki yapmıştır. Sıcaklık (D) ise test edilen koşullarda MnLV ve ZnLV'ne önemli bir katkıda bulunmamıştır. Tüm değişkenlerin girişim etkilerinin de test edilen deneysel koşullarda önemsiz olduğu görülmüştür.

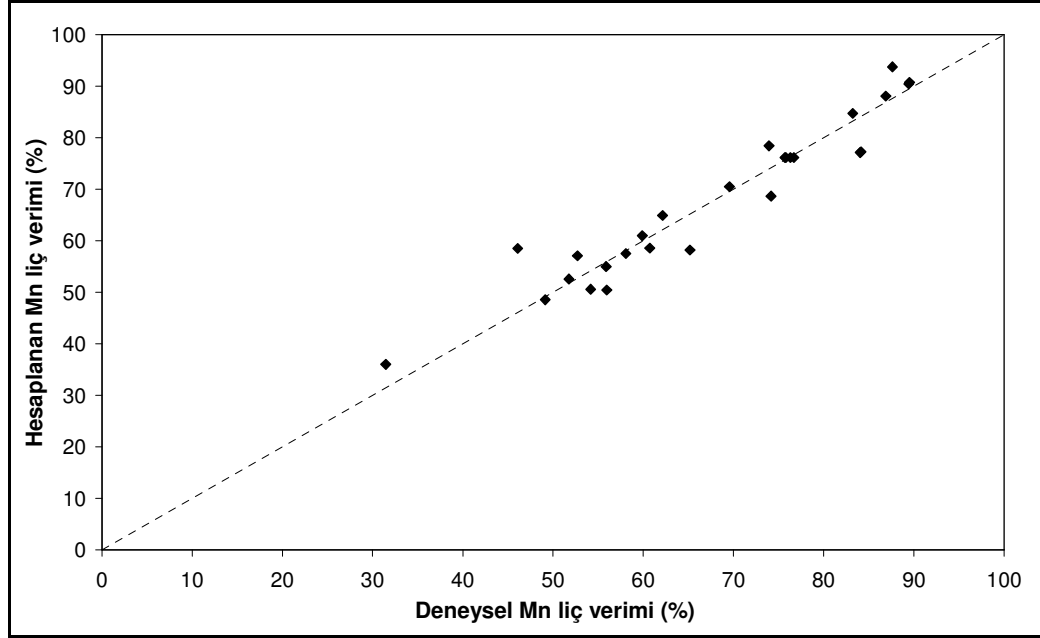
H₂SO₄ ile MnLV ve ZnLV için çoklu regresyon analizlerinden elde edilen eşitlikler aşağıda verilmiştir (Eşitlik 4.19-4.20).

$$Y_{Mn} = 76,1 + 4,4X_1 + 7,7 X_2 + 13,6X_3 + 4,6X_4 + 3,6X_2X_3 + 3,5X_3X_4 - 1,6X_1^2 - 3,2X_3^2 \quad (R^2: 0,97) \quad (4.19)$$

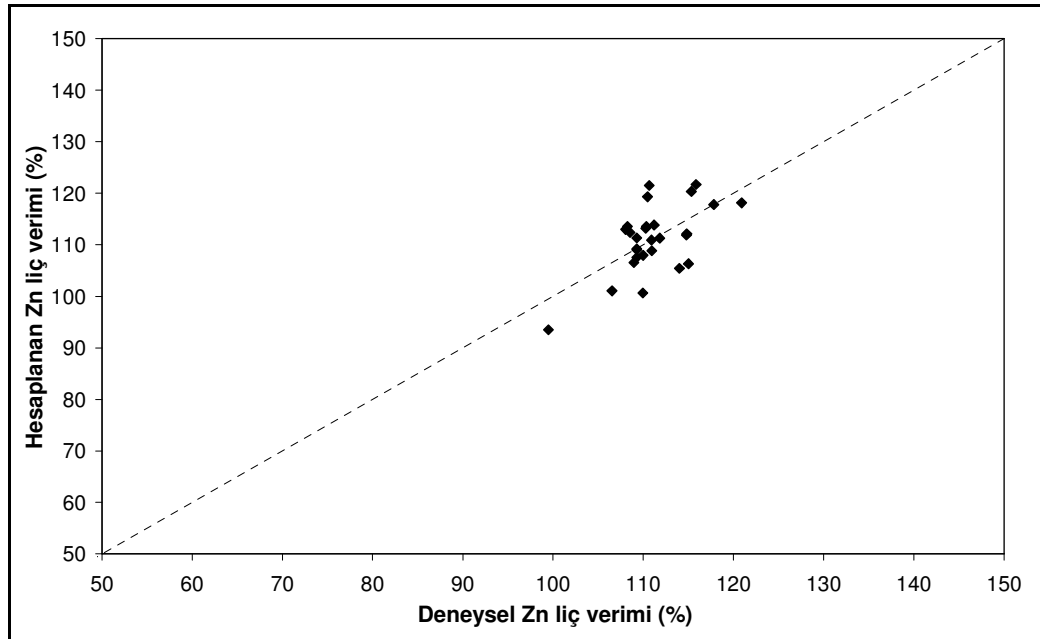
$$Y_{Zn} = 109,3 + 2,2X_4^2 \quad (R^2: 0,62) \quad (4.20)$$

Regresyon denklemlerinde modelin sitrik asit ve H₂SO₄ ile yapılan liç testlerinde ZnLV için çok uyumlu olmadığı görülmektedir. ZnLV için test edilen aralıklar daha yakın tutularak değişkenlerin etkileri daha iyi tespit edilip, model daha uyumlu bir hale getirilebilir. MnLV açısından ise model, deneysel sonuçlarla uyumluluk göstermektedir.

Deneysel MnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan MnLV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.13.'de, deneysel ZnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan ZnLV arasındaki ilişki dağılımı ise Şekil 4.14.'de gösterilmiştir.



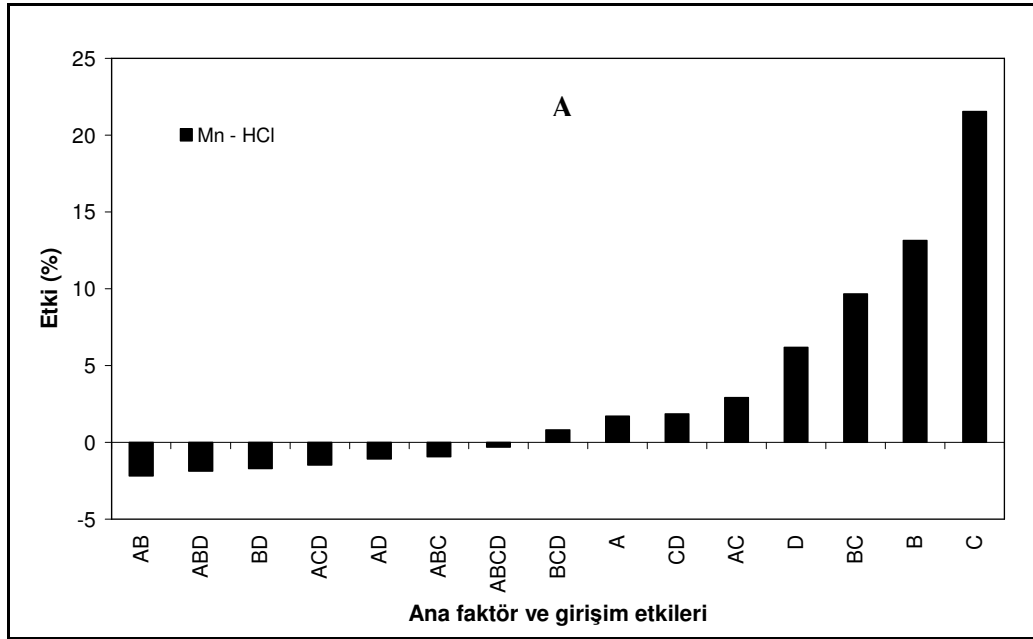
Şekil 4.13. Deneyisel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (H_2SO_4 ve sitrik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).

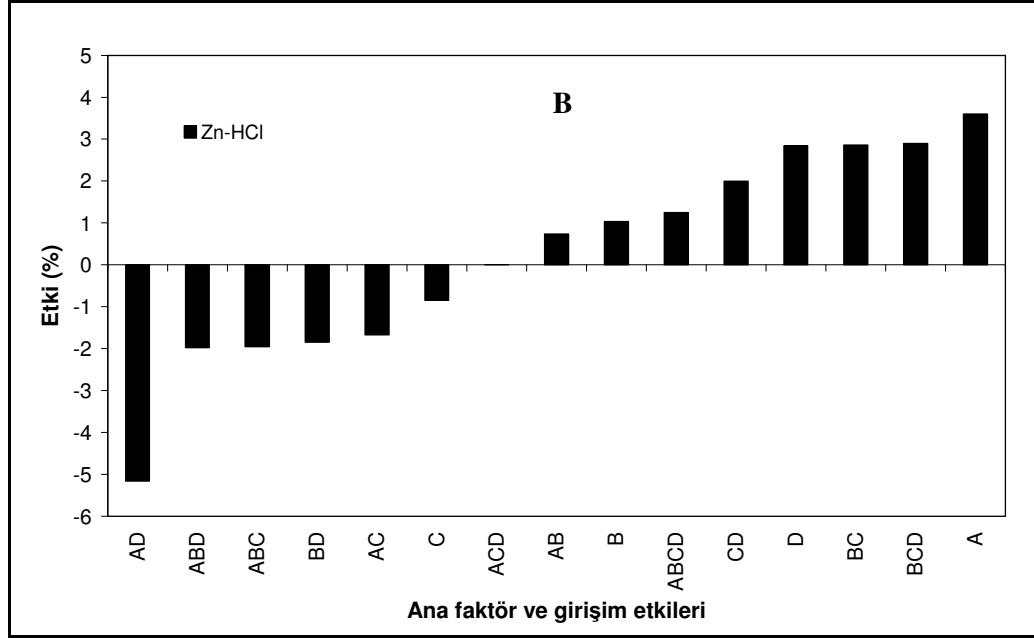


Şekil 4.14. Deneyisel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (H_2SO_4 ve sitrik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).

Şekil 4.13.'de deneysel ve hesaplanan MnLV arasında iyi bir dağılım gözlenirken, Şekil 4.14.'de deneysel ve hesaplanan ZnLV arasındaki dağılımın MnLV kadar iyi olmadığı görülmektedir. RMSE değerleri de ZnLV için %7,56, MnLV için ise %5,49 olarak bulunmuştur. RMSE değerleri de dağılım grafiklerini desteklemektedir.

Ek 1'de Yates metoduna göre oluşturulan çizelgeler dikkate alınarak hesaplanan, sitrik asit ve HCl ile yapılan deneyler sonucu ZnLV ve MnLV'ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4.15.'de gösterilmiştir.





Şekil 4.15. Sitrik asit ve HCl ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Şekil 4.15.'de pil tozu yüzdesinin (A), MnLV ve ZnLV'ne az miktarda pozitif etki yaptığı gözlenmiştir. Bu durum pil tozu yüzdesinin %10'dan %20'ye artmasının liç verimini az da olsa arttırdığını, liç solüsyonunun homojen bir şekilde karışmasını engellemediğini göstermektedir. Bu açıdan tam ölçek tesislerde daha fazla pil tozunun daha az su ile liç edilebilmesi bakımından elde edilen sonuç umut vericidir. MnLV üzerine sitrik asit konsantrasyonu (B), HCl konsantrasyonu (C) ve sıcaklık (D), pozitif yönde sırasıyla %12, %22 ve %6 oranında etkide bulunmuşlardır. Girişim etkilerine bakıldığında ise negatif yönde önemli bir girişim etkisi bulunmamakta; sitrik asit ve HCl'nin birlikte girişim etkisinin (BC) pozitif yönde %6 olduğu görülmüştür. Bu durumda her iki faktörün ana etkisinin de MnLV üzerine pozitif etkisi olduğundan beklenen bir sonuçtur. Faktörlerin ZnLV'ne olan ana etkileri ve girişim etkileri genellikle önemsiz ($\pm 5\%$) görünmektedir. Ana etkiler genelde pozitif etki göstermesine rağmen, sadece HCl konsantrasyonu (C), çok küçük oranda (-1%) negatif etki göstermiştir. Bu durum test edilen yüksek HCl konsantrasyonlarının ZnLV'ni artırmaması sebebiyle negatif yönde etkilendiği şeklinde düşünülebilir. Literatürde de Li ve Xi (2005)'nin yapmış oldukları çalışmalarda HCl konsantrasyonunu 1 M'dan 2 M'a arttırdıklarında çinko çözünme

hızının arttığını, bir süre sonra sabit seviyeye ulaştığını ve artan HCl konsantrasyonu ile çinkonun daha fazla çözünmediğini bulmuşlardır.

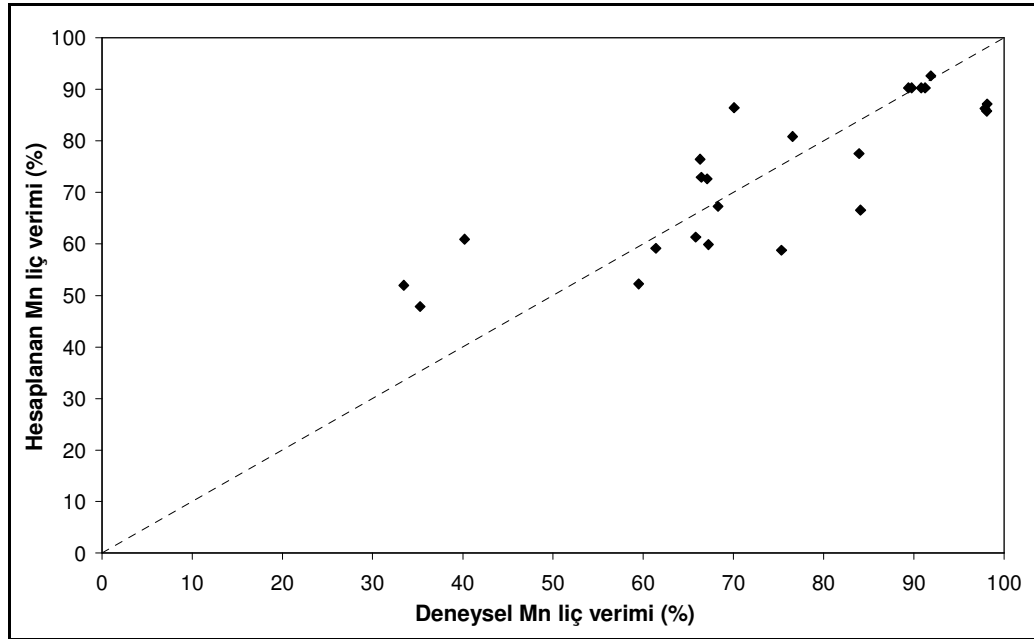
HCl ile MnLV ve ZnLV için çoklu regresyon analizlerinden elde edilen eşitlikler aşağıda verilmiştir (Eşitlik 4.21-4.22).

$$Y_{Mn} = 90,3 + 9,6 X_2 + 7,6X_3 + 8,1X_4 - 7,8X_1^2 - 5,8X_2^2 \quad (R^2: 0,81) \quad (4.21)$$

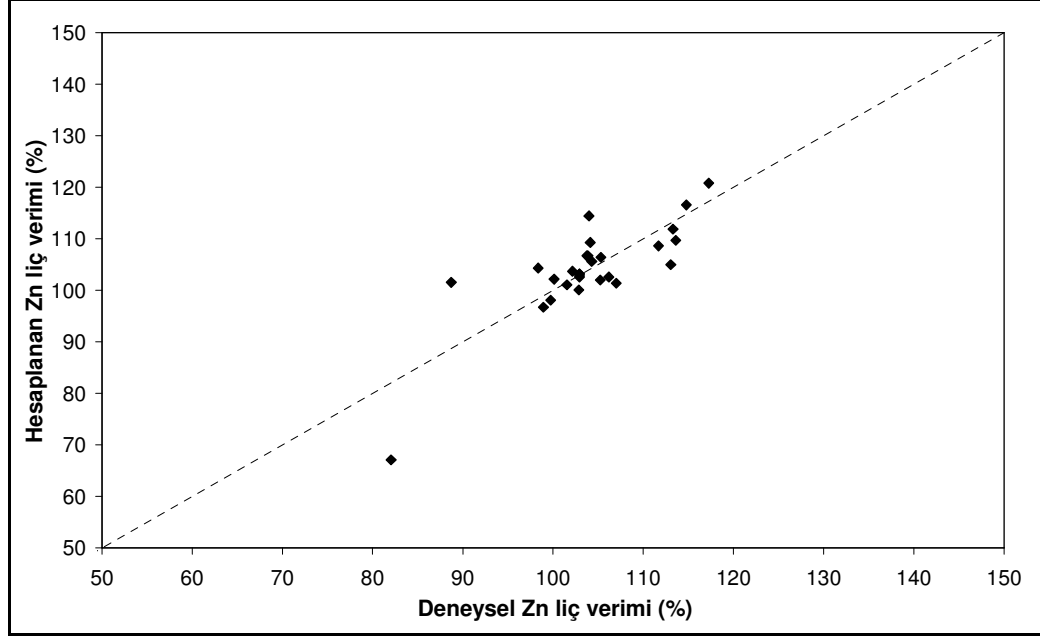
$$Y_{Zn} = 102,9 - 4,4X_1^2 + 2,8X_3^2 \quad (R^2: 0,86)$$

(4.22)

Regresyon denklemlerinde modelin sitrik asit ve HCl ile yapılan liç testlerinde ZnLV (RMSE: %8,76) ve MnLV (RMSE: %16,18) için uyumlu olduğu görülmektedir. Deneysel MnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan MnLV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.16.'da, deneysel ZnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan ZnLV arasındaki ilişki dağılımı ise Şekil 4.17.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.16. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (HCl ve sitrik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).



Şekil 4.17. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (HCl ve sitrik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).

Şekil 4.16.'da deneysel ve hesaplanan MnLV arasında ve Şekil 4.17.'de deneysel ve hesaplanan ZnLV arasında iyi bir dağılım gözlenmiştir. Bu dağılım grafikleri modelin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğunu, sitrik asit ve HCl ile yapılan liç deneylerinde başarılı bir şekilde uygulanabileceğini göstermektedir.

Çizelge 4.11. tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşullar ile askorbik asit varlığında sırasıyla H_2SO_4 ve HCl ile 3 saat liç işlemi sonunda elde edilen Zn ve Mn liç verimlerini, pH değerlerini göstermektedir.

Çizelge 4.11. H₂SO₄ (A) ve HCl (B) ile liç testleri sonuçları. Liç süresi: 3 saat

(A)

Test No.	A (pil tozu miktarı, %)	B (askorbik asit) (%) ^a	C (H ₂ SO ₄) (%) ^a	D (sıcaklık, °C)	MnLV ^b (%)	ZnLV ^c (%)	pH ^d
1	10	-30	-30	45	41,68	100,89	0,50
2	20	-30	-30	45	50,53	113,54	0,57
3	10	30	-30	45	60,29	106,44	2,11
4	20	30	-30	45	59,29	108,82	2,81
5	10	-30	30	45	45,43	101,70	0,31
6	20	-30	30	45	51,84	111,18	0,18
7	10	30	30	45	65,80	108,17	0,43
8	20	30	30	45	64,54	93,76	0,19
9	10	-30	-30	75	67,29	115,88	3,72
10	20	-30	-30	75	56,17	100,85	2,92
11	10	30	-30	75	68,55	115,48	4,04
12	20	30	-30	75	73,44	118,90	4,18
13	10	-30	30	75	68,89	121,94	0,39
14	20	-30	30	75	72,15	110,75	0,16
15	10	30	30	75	88,53	118,28	0,65
16	20	30	30	75	93,36	123,69	0,27
17	15	0	0	60	79,79	132,55	1,14
18	15	0	0	60	76,44	120,11	0,10
19	15	0	0	60	78,92	113,98	1,11
20	15	0	0	60	80,13	121,40	1,12
21	5	0	0	60	72,16	112,69	1,99
22	25	0	0	60	78,41	109,25	0,66
23	15	-60	0	60	51,45	121,40	0,46
24	15	60	0	60	84,64	111,10	1,47
25	15	0	-60	60	39,40	69,03	4,06
26	15	0	60	60	91,98	129,98	0,26
27	15	0	0	30	51,84	106,24	0,10
28	15	0	0	90	97,01	128,82	2,46

^a Askorbik asit ve sülfürik asit doz yüzdeleri stokiometrik ihtiyacı göstermektedir. (-) stokiometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir. (+) stokiometrik ihtiyaçtan daha fazla miktarı belirtmektedir.

^b Mn liç verimi

^c Zn liç verimi

^d 3 saat liç süresi sonunda solüsyonun pH değeri

(B)

Test No.	A (pil tozu miktarı, %)	B (askorbik asit) (%) ^a	C (HCl) (%) ^a	D (sıcaklık, °C)	MnLV ^b (%)	ZnLV ^c (%)	pH ^d
1	10	-30	-30	45	61,31	99,57	2,39
2	20	-30	-30	45	66,70	108,82	3,03
3	10	30	-30	45	67,86	106,67	3,77
4	20	30	-30	45	68,20	102,58	3,33
5	10	-30	30	45	78,28	109,68	0,08
6	20	-30	30	45	98,84	103,86	0,10
7	10	30	30	45	82,17	97,46	0,12
8	20	30	30	45	101,57	108,60	0,09
9	10	-30	-30	75	72,39	109,88	4,22
10	20	-30	-30	75	71,63	103,45	3,78
11	10	30	-30	75	74,37	100,91	2,23
12	20	30	-30	75	71,76	98,51	2,10
13	10	-30	30	75	85,46	92,79	2,05
14	20	-30	30	75	97,76	96,54	1,18
15	10	30	30	75	109,06	106,46	0,19
16	20	30	30	75	102,74	104,31	0,24
17	15	0	0	60	98,69	103,72	1,92
18	15	0	0	60	100,84	102,80	1,78
19	15	0	0	60	98,81	104,45	1,86
20	15	0	0	60	98,04	103,38	1,83
21	5	0	0	60	100,44	94,30	2,03
22	25	0	0	60	98,69	100,00	2,10
23	15	-60	0	60	88,72	107,24	4,13
24	15	60	0	60	99,42	96,77	2,76
25	15	0	-60	60	62,95	99,78	4,22
26	15	0	60	60	99,53	104,60	1,42
27	15	0	0	30	89,97	112,13	1,99
28	15	0	0	90	105,77	109,32	2,03

^a Askorbik asit ve hidroklorik asit doz yüzdeleri stokiyometrik ihtiyacı göstermektedir. (-) stokiyometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir. (+) stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla miktarı belirtmektedir.

^bMn liç verimi

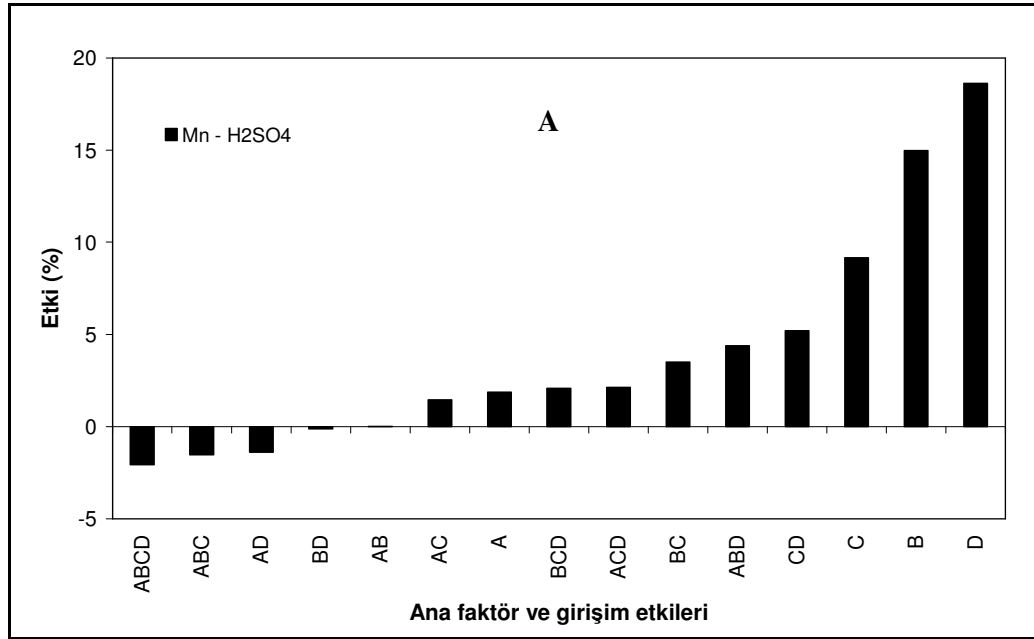
^cZn liç verimi

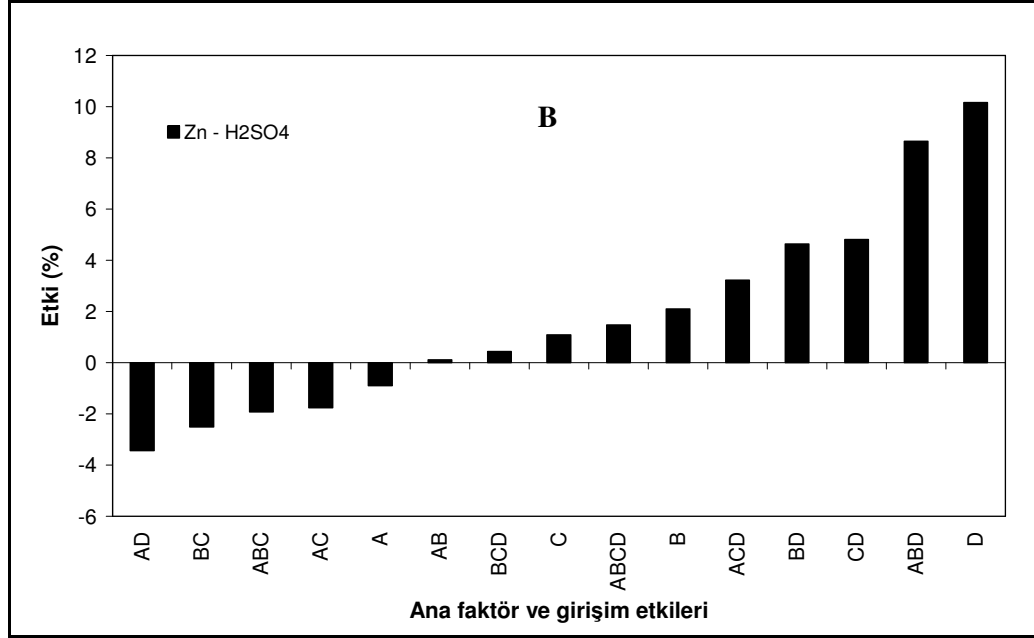
^d3 saat liç süresi sonunda solüsyonun pH değeri

%15 pil tozu yüzdesinde, askorbik asit konsantrasyonunun ve H₂SO₄ konsantrasyonunun stokiyometrik ihtiyaç oranında eklendiği deneysel koşullarda, 90 °C sıcaklıkta (Test No. 28, Çizelge 4.11.A), %97 Mn ve %128 Zn liç verimleri elde edilmiştir. Çizelge 4.11.(A)'da görülen %100'den fazla liç verimleri analitik ölçüm hatalarından kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.11.(A)'da diğer en yüksek verimler ise askorbik asit konsantrasyonunun ve H₂SO₄'ün stokiyometrik ihtiyaçtan fazla eklendiği durumlarda (Test No. 16, 24, 26) görülmüştür. Diğer tüm deneysel şartların aynı tutulduğu, sadece H₂SO₄ yerine HCl ile yapılan deneylerde (Çizelge 4.11.B),

MnLV'lerinde daha iyi sonuçlar elde edilmiştir. Çizelge 4.11.B.'de en yüksek verimler mangan ve çinkonun tamamen solüsyona geçtiği 8, 15, 16, 18 ve 28 nolu testlerde elde edilmiştir. Tüm bu testlerde askorbik asit ve HCl konsantrasyonları, stokiyometrik oranda veya stokiyometrik orandan fazla miktarlarda eklenmiştir. Bu sonuçlar, çinko presipitasyonuna sebep olmamasının dolayı askorbik asitin de okzalik asit yerine etkili bir şekilde kullanılabileceğini göstermektedir.

Ek 1'de yer alan Yates metodu yöntemiyle hesaplanan çizelgeler dikkate alınarak belirlenen MnLV ve ZnLV için (H_2SO_4 ve askorbik asit ile yürütülen deneylerde) ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4.18.'de gösterilmiştir.





Şekil 4.18. Askorbik asit ve H₂SO₄ ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Şekil 4.18.(A)'da görüldüğü üzere MnLV için en önemli ana etkinin %18 pozitif etki eden sıcaklık (D) faktörü olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda reaksiyon kinetikleri de daha yüksek olduğundan, MnLV artmıştır. Ayrıca test edilen deneysel koşullar altında askorbik asitin de (B) MnLV'ne %15 oranında pozitif etki yaptığı gözlenmiştir. Askorbik asitin MnLV'ni artırması tez çalışması kapsamında hedeflenen amaçlanan bir tanesidir ve askorbik asit H₂SO₄ varlığında çözünmez mangan formlarının solüsyona geçmesini sağladığından bu durum beklenen bir sonuçtur. Girişim etkilerine bakıldığında ise MnLV üzerine önemli bir girişim etkisi bulunmamıştır. ZnLV açısından (Şekil 4.18.B) sıcaklığın (D) ana etkisinin pozitif yönde %10 olduğu görülmüştür. Pil tozu yüzdesi, askorbik asit ve sıcaklığın (ABD) birlikte girişim etkilerinin pozitif yönde %9 olduğu gözlenmiştir. Askorbik asitin ZnLV'ne herhangi bir olumsuz etkisi (presipitasyon açısından) gözlenmemiştir.

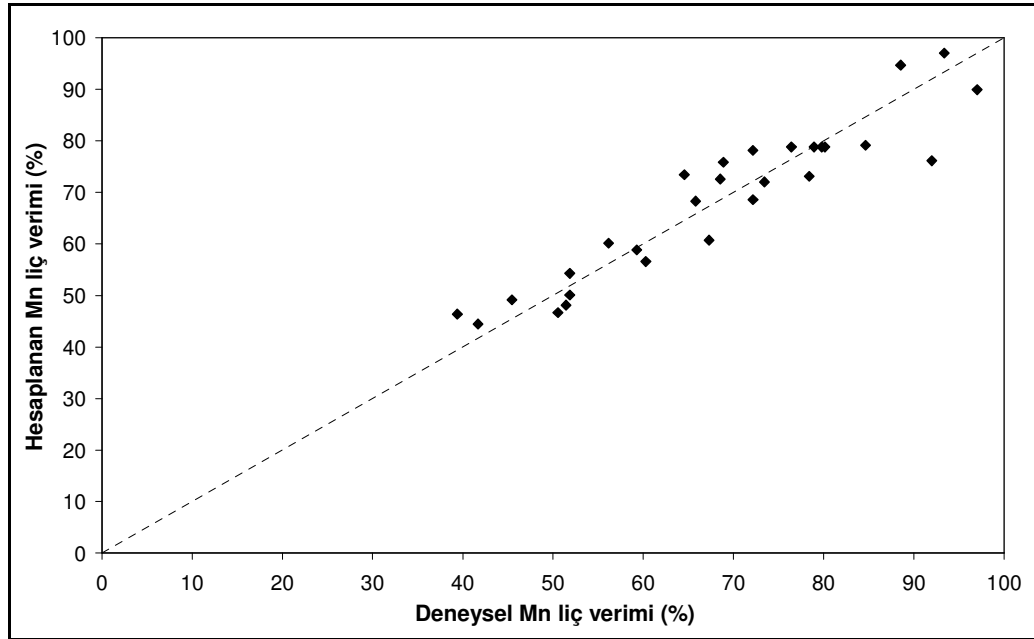
H₂SO₄ ile MnLV ve ZnLV için çoklu regresyon analizlerinden elde edilen eşitlikler aşağıda verilmiştir (Eşitlik 4.23-4.24). Eşitlikler Minitab 15 İstatiksel Yazılımı'ndan elde edilen veriler doğrular doğrultusunda oluşturulmuştur.

$$Y_{Mn} = 78,8 + 7,8X_2 + 7,4X_3 + 10,0X_4 - 3,8X_2^2 - 4,4X_3^2 \quad (R^2:0,94) \quad (4.23)$$

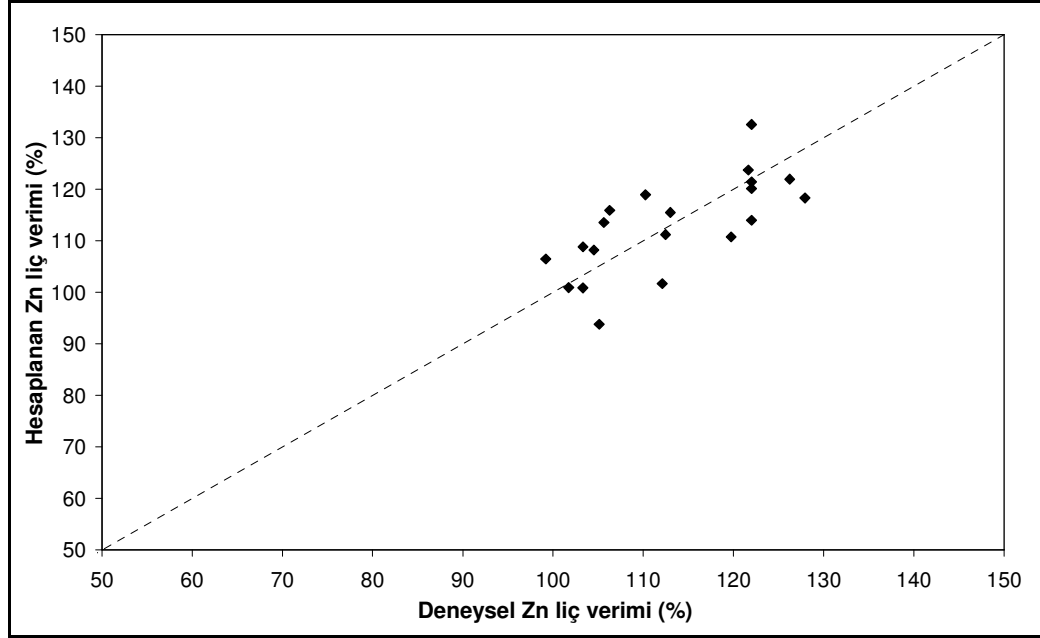
$$Y_{Zn} = 122,0 + 5,4X_3 + 5,3X_4 - 5,7X_3^2 \quad (R^2:0,76) \quad (4.24)$$

Regresyon denklemlerinde modelin askorbik asit ve H₂SO₄ ile yapılan liç testlerinde MnLV (RMSE: %8,71) için ZnLV'ne (RMSE: %10,98) göre daha uyumlu olduğu görülmektedir. Bu durum MnLV'nin test edilen değişkenlerle daha uyumlu olduğunu göstermektedir. Zn halihazırda yalnız asitlerle çözünbildiği halde; MnO₂ formlarının çözünmesi için indirgen ajanlara da ihtiyaç vardır. Bu durumda bu tez aşamasında ana hedefin Mn türlerinin solüsyona geçirilmesi olduğundan modelin deneysel çalışmalarla uyumlu olduğu düşünülebilir.

Deneysel MnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan MnLV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.19.'da, deneysel ZnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan ZnLV arasındaki ilişki dağılımı ise Şekil 4.20.'de gösterilmiştir.



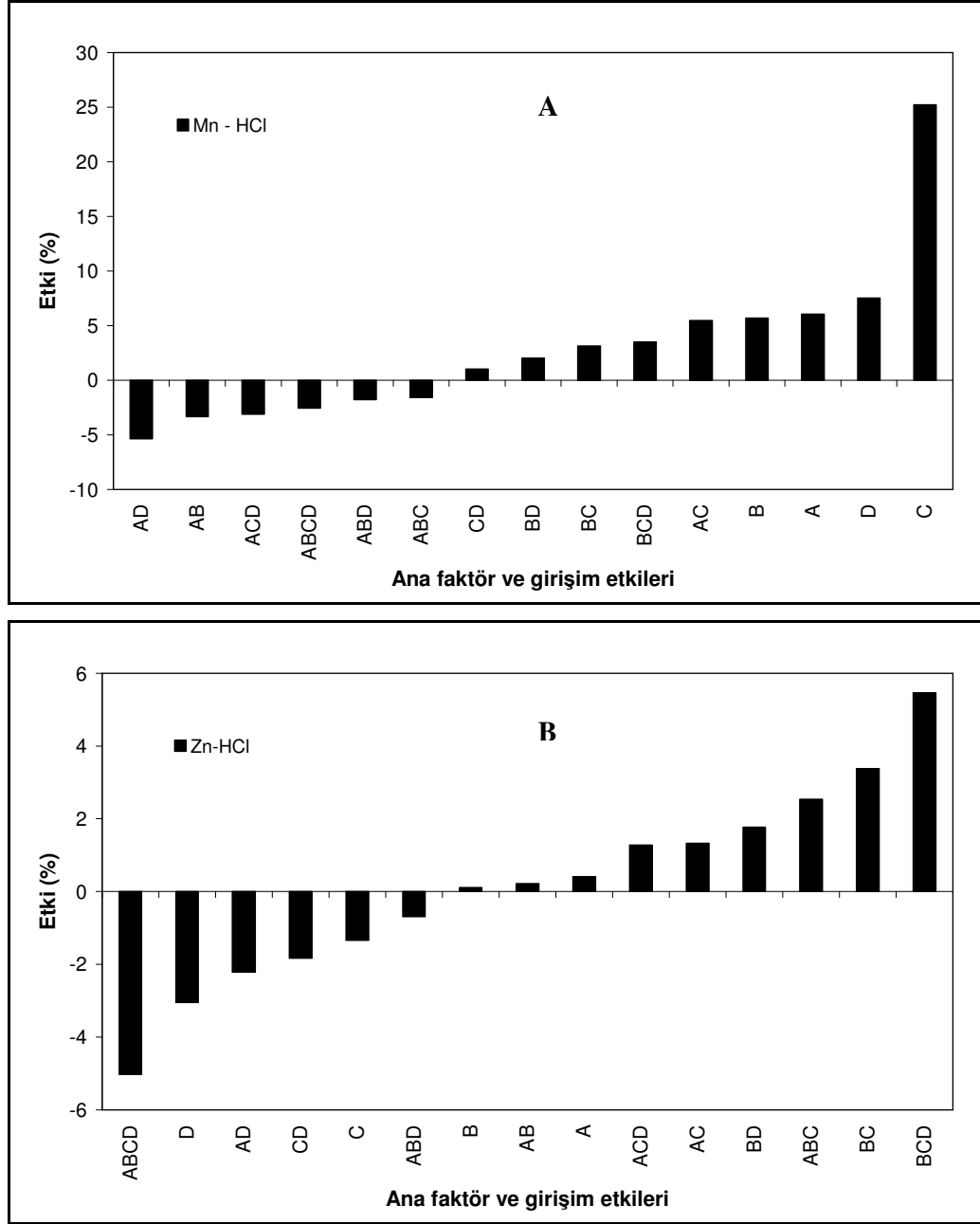
Şekil 4.19. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (H₂SO₄ ve askorbik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).



Şekil 4.20. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (H_2SO_4 ve askorbik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).

Şekil 4.19.'da deneysel ve hesaplanan MnLV arasında iyi bir dağılım gözlenirken; Şekil 4.20'de deneysel ve hesaplanan ZnLV arasındaki dağılımın MnLV kadar iyi olmadığı gözlenmiştir.

Ek 1'de Yates metoduna göre oluşturulan çizelgeler dikkate alınarak hesaplanan, askorbik asit ve HCl ile yapılan deneyler sonucu ZnLV ve MnLV'ni etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Şekil 4.21.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.21. Askorbik asit ve HCl ile liç deneylerinden elde edilen Mn (A) ve Zn (B) liç verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Şekil 4.21.(A)'da görüldüğü üzere MnLV için en önemli ana etkinin %25 pozitif etki eden HCl konsantrasyonu (C) faktörü olduğu görülmüştür. Asit konsantrasyonunun artmasıyla MnLV artmıştır. Diğer ana etkilerinde az miktarda pozitif etki yaptığı görülmüştür. Test edilen deneysel koşullarda girişim etkileri ise önemsizdir. Çinko

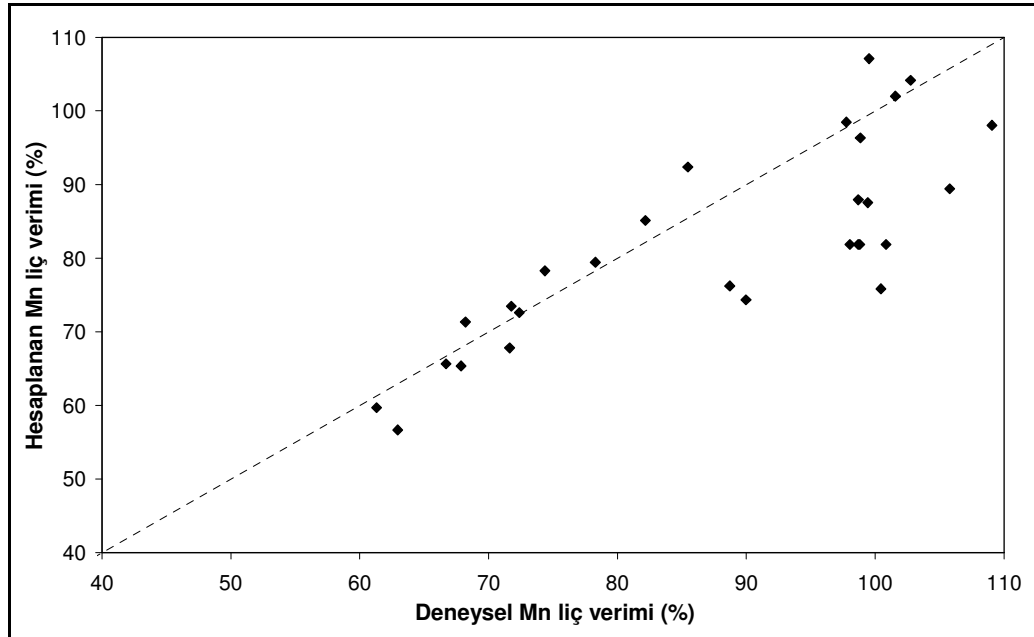
liç veriminde tüm ana etkiler ve girişimlerin $<(\pm\%5)$ olduğu görülmektedir. BCD girişim etkisinin pozitif yönde %5, ABCD girişim etkisinin ise negatif yönde %5 etki etmesi, askorbik asit ve HCl ile yürütülen deneysel çalışmalarda kompleks reaksiyonların olduğunu, test edilen deneysel koşulların ZnLV'ne etki eden faktörlerin belirlenmesinde modelle tam örtüşmediğini göstermektedir.

HCl ile MnLV ve ZnLV için çoklu regresyon analizlerinden elde edilen eşitlikler aşağıda verilmiştir (Eşitlik 4.25-4.26).

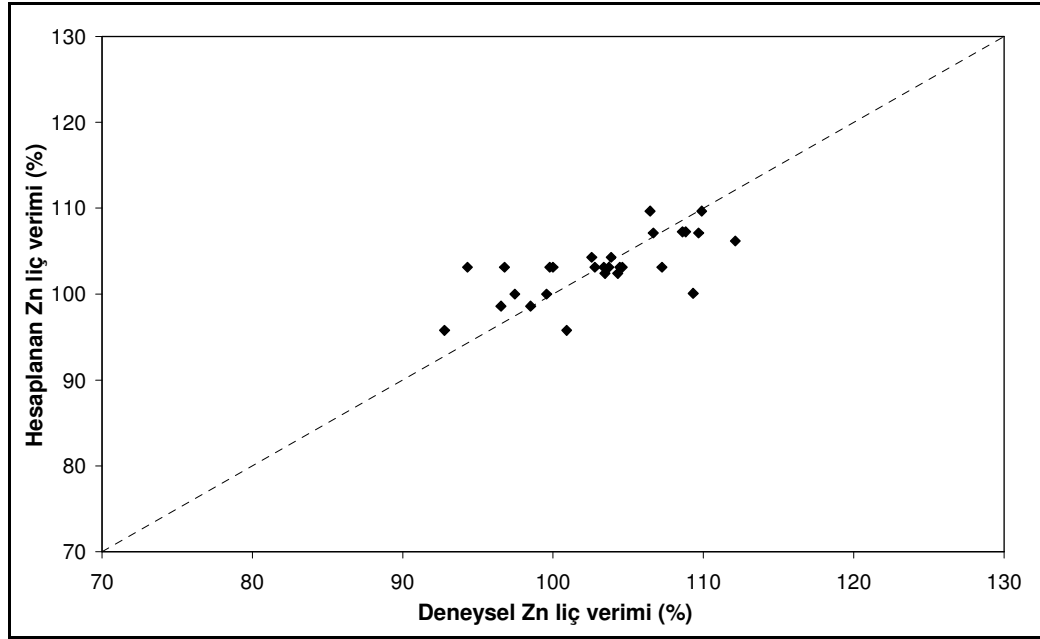
$$Y_{Mn} = 99,09 + 11,45X_3 + 3,82X_4 - 3,14X_2^2 - 6,34X_3^2 + 2,72X_1X_3 - 2,69X_1X_4 \quad (R^2: 0,84) \quad (4.25)$$

$$Y_{Zn} = 103,58 - 1,59X_1^2 + 1,80X_4^2 + 1,68X_2X_3 \quad (R^2: 0,61) \quad (4.26)$$

Deneysel MnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan MnLV arasındaki ilişki dağılımı Şekil 4.22.'de, deneysel ZnLV ile regresyon modellerinden hesaplanan ZnLV arasındaki ilişki dağılımı ise Şekil 4.23.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.22. Deneysel Mn liç verimi ile hesaplanan Mn liç veriminin dağılımı (HCl ve askorbik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).



Şekil 4.23. Deneysel Zn liç verimi ile hesaplanan Zn liç veriminin dağılımı (HCl ve askorbik asit varlığında, 3 saat liç süresi dikkate alınmıştır) (saçılma diyagramı).

Şekil 4.22.'de Mn liç verimi ile yapılan dağılım grafiklerinde deneysel sonuçlar ile hesaplanan değerlerin birbiriyle çok iyi derecede uyumlu olmadığı halde (RMSE: %10,44), Şekil 4.23.'de hesaplanan değerler ile deneysel sonuçların (RMSE: %3,56) uyumlu olduğu görülmektedir.

4.3. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan metallerinin presipitasyonu

Tezin 3. fazında ilk olarak 2. faz aşamasında belirlenen etkili liç şartları modifiye edilerek 13 adet asidik liç deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler presipitasyon aşamasında kullanılmak amacıyla yapılmıştır. Uygulanan deneysel prosedürle ilgili detaylar Materyal ve Yöntem kısmında açıklanmıştır. Asidik liç deneyleri %10 pil tozu yüzdesinde, 45 °C’de 3 saat liç süresinde yürütülmüştür. İnorganik asit ve indirgen ajan dozları ve asidik liç deneyleri sonuçları Çizelge 4.12.’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.12. Farklı indirgen ajanlarla liç sonuçları (%10 pil tozu yüzdesi, 45 °C, liç süresi: 3 saat)

Test No.	Dozlar ^a		MnLV ^e (%)	ZnLV ^f (%)
	Asitler (%)	İndirgen ajanlar (%)		
1	(+30) H ₂ SO ₄	(-30) OA ^b	64,0	101,0
2	(+30) HCl	(-30) OA	64,3	91,9
3	stokiyometrik H ₂ SO ₄	stokiyometrik OA	81,9	90,4
4	(+30) H ₂ SO ₄	(-30) CA ^c	65,4	98,8
5	(+60) H ₂ SO ₄	stokiyometrik CA	71,4	100,3
6	(+60) HCl	stokiyometrik CA	75,6	89,6
7	(+30) HCl	(30) CA	73,7	89,1
8	stokiyometrik HCl	stokiyometrik CA	75,2	103,4
9	(+60) H ₂ SO ₄	stokiyometrik AA ^d	59,6	104,6
10	(+30) H ₂ SO ₄	(+30) AA	66,5	99,8
11	stokiyometrik H ₂ SO ₄	stokiyometrik AA	56,7	103,0
12	(+30) HCl	(+30) AA	70,8	88,1
13	stokiyometrik HCl	stokiyometrik AA	68,6	89,2

^a Stokiyometrik ihtiyaçlar dikkate alınarak gerekli olan indirgen ve inorganik asit konsantrasyonları (% olarak).

(-) stokiyometrik ihtiyaçtan daha az miktarı belirtmektedir, (+) stokiyometrik ihtiyaçtan daha fazla ihtiyacı belirtmektedir.

^b Okzalik asit.

^c Sitrik asit.

^d Askorbik asit.

^e Mangan liç verimi.

^f Çinko liç verimi.

Tezin bu aşamasında asidik liç deneyleri tezin 2. fazında bulunan en iyi asidik liç şartları modifiye edilerek uygulanmıştır. Tezin 2. fazında farklı sıcaklıklarda asidik liç deneyleri yapılmış olmasına rağmen bu aşamada tam ölçek tesislerde uygulama

kolaylığı olması açısından deney sıcaklığı 45 °C olarak seçilmiştir. Test edilen deneysel şartlarda ZnLV'nin %88-100, MnLV'nin ise % 56-82 dolaylarında olduğu bulunmuştur. Her iki inorganik asitin de Zn ve Mn liç verimlerinde etkili olmalarına rağmen, diğer değişkenlerin sabit kaldığı durumlarda H₂SO₄ ile karşılaştırıldığında HCl ile %11 daha az ZnLV elde edilirken, %12 daha fazla MnLV elde edilmiştir (Çizelge 4.12., Test 11 ve 13). Aynı etkiler Çizelge 4.12'de Test 5 ve Test 6'da da gözlenmiştir. Benzer olarak, El-Nadi vd. (2007) yapmış oldukları çalışmalarda H₂SO₄'in Zn liç veriminde daha etkili olduğunu, HCl'nin ise Mn liç veriminde daha etkili olduklarını bulmuşlardır.

Hidrometalurjik proseslerde solüsyonlardan metallerin metal hidroksitler şeklinde presipitasyonu sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Metal hidroksit presipitasyonu eşitliği genel bir eşitlik şeklinde aşağıda belirtilmiştir:



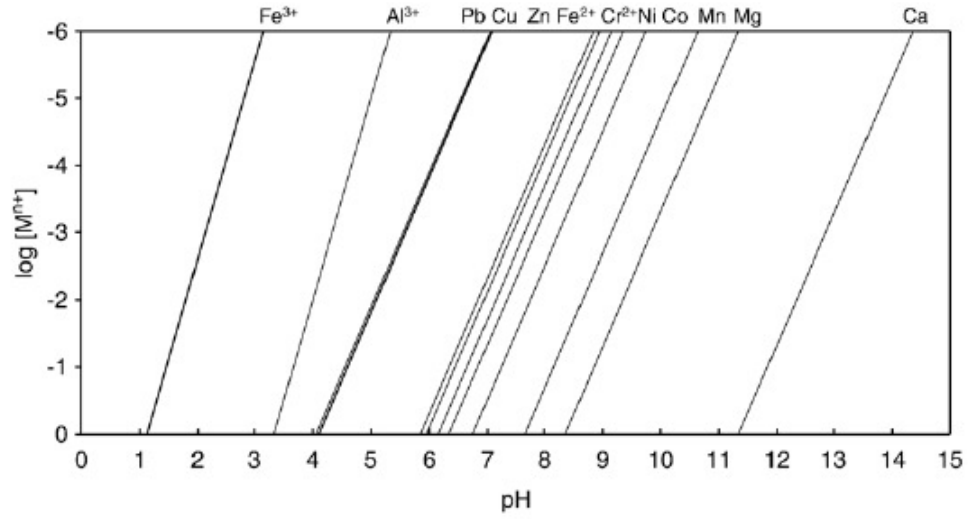
Buradan denge sabiti şu şekilde yazılabilir:

$$K_1 = 1 / [M^{n+}][OH^-]^n = 1 / K_s \quad (4.28)$$

Burada:

K_s, çözünürlük sabitidir.

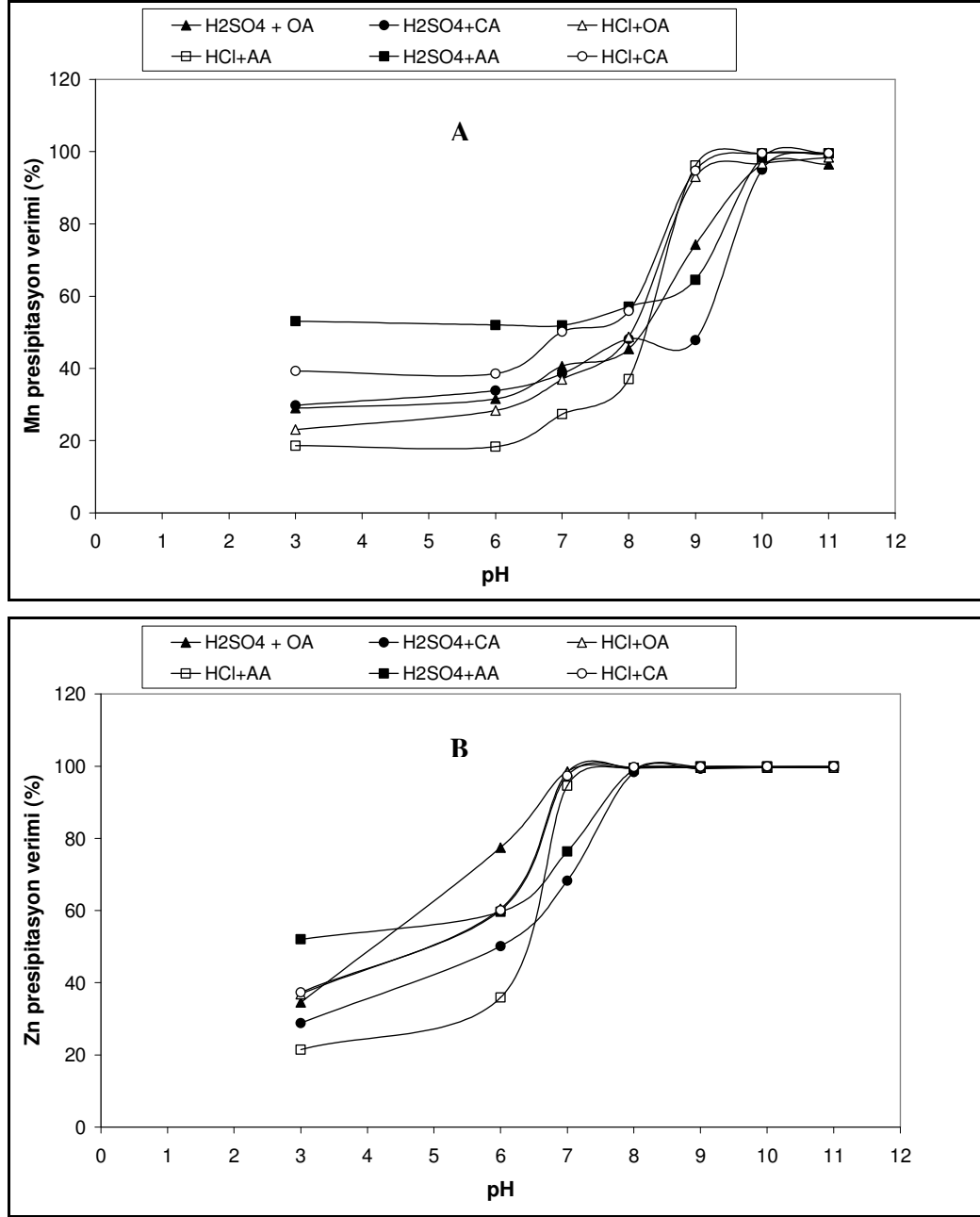
Çeşitli metallerin pH'ya bağlı olarak çözünürlük diyagramları Şekil 4.24'de gösterilmiştir.



Şekil 4.24. 25 °C’de metal hidroksitlerin çözünürlük diyagramları (Monhemius, 1977, Zhang ve Cheng, 2007b).

Şekil 4.24.’den hidroksit presipitasyonu ile Fe^{3+} , Al^{3+} , Pb^{2+} ve Cu^{2+} ’nin Mn^{2+} ’dan kolaylıkla ayrılabilirken, Zn^{2+} ’nin Mn^{2+} ’dan ayrılmasının mümkün olduğunu, fakat Co^{2+} ve Ni^{2+} ’nin Mn^{2+} ’dan ayrılmasının zor olduğu görülmektedir. Bu yüzden, hidrometalurjik ayırma proseslerinde, hidroksit presipitasyonu mangan geri kazanmada her zaman etkili bir metot değildir. Ancak bazı uygulamalarda etkili olarak kullanılabilir. Mangan ve diğer metallerin presipitasyonu için uygulanabilecek yöntemlerden birisi çözünmez mangan oksitlerle, solüsyonda çözünür formdaki Zn, Cu gibi metallerin seçici ayırımıdır (Zhang ve Cheng, 2007b).

Presipitasyon deneyleri için ilk olarak Çizelge 4.12.’de gösterilen liç solüsyonları filtre (0,45 μm selüloz asetat filtre kağıdı) edilmiştir. Presipitasyon deneyleri farklı pH değerlerinde (3, 6, 7, 8, 9, 10 ve 11), farklı bazlarla (2 M NaOH veya 2 M KOH) yürütülmüştür. Şekil 4.25.’de NaOH ile presipitasyon deneylerinde çinko ve mangan presipitasyon verimleri, solüsyon pH sın bir fonksiyonu olarak gösterilmiştir. Presipitasyon verimleri asidik liç solüsyonunda bulunan metal konsantrasyonundan, istenilen pH değerine getirilen solüsyonun filtrasyonu sonunda elde edilen solüsyonda bulunan metal konsantrasyonunun farkının, solüsyonda bulunan ilk metal konsantrasyonuna bölünmesiyle elde edilmiştir.

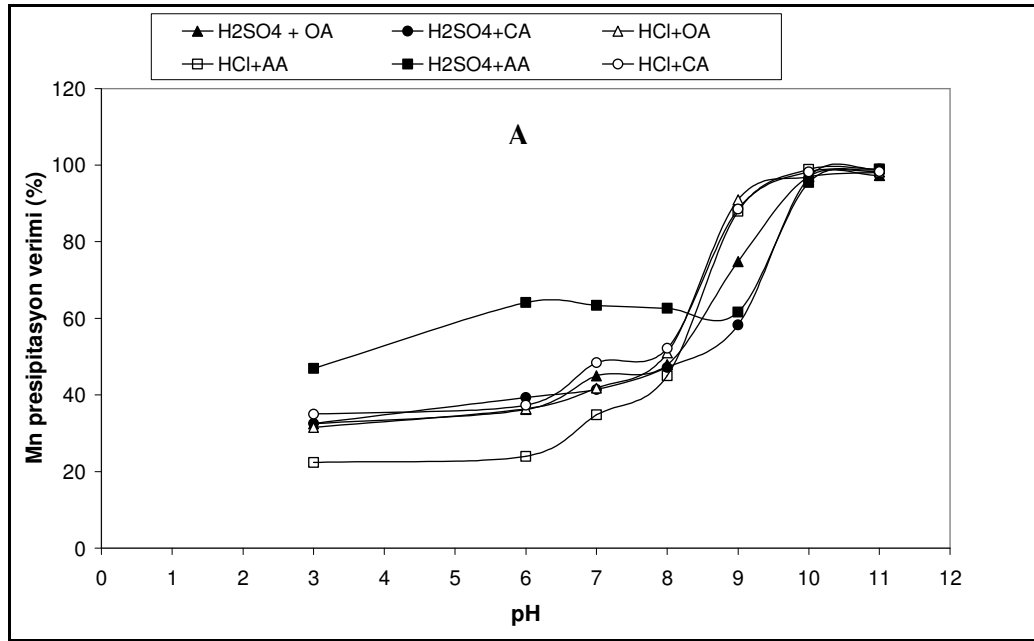


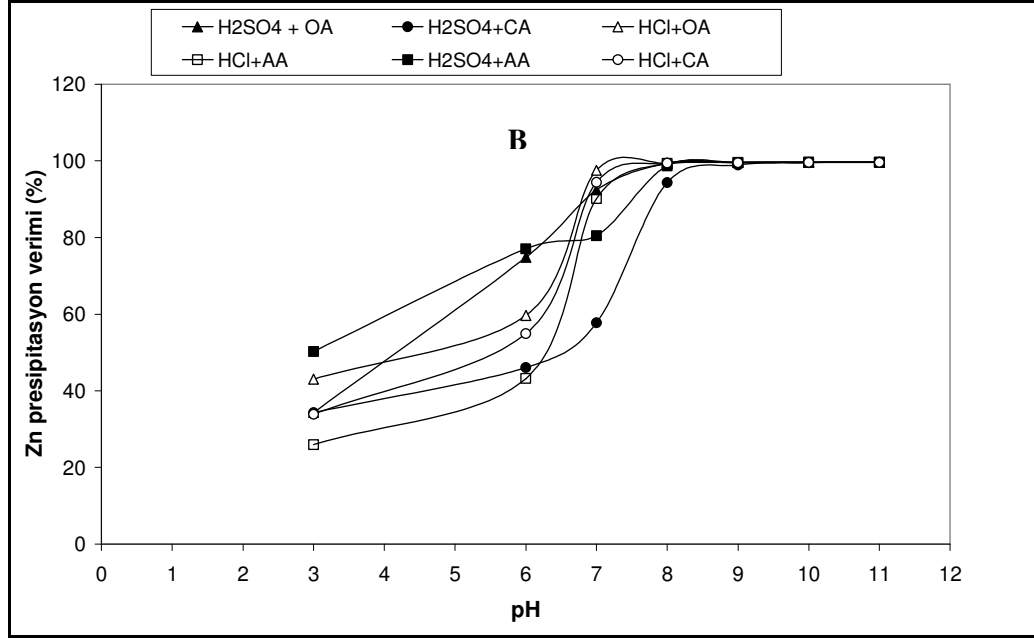
Şekil 4.25. pH değerleri NaOH ile ayarlanmış farklı solüsyonlarda Mn (A) ve Zn (B) presipitasyon verimleri

Şekil 4.25.'de beklenildiği gibi mangan ve çinko presipitasyon verimlerinin artan pH değerleriyle arttığı görülmektedir. Tüm liç solüsyonlarında (farklı inorganik asit ve indirgen ajanlar), çinkonun pH 8'de hemen hemen tamamının çökelindiği bulunmuştur. Manganın tam olarak çökmesi için ise pH değerinin 10 civarında olması

gerekmektedir. Benzer olarak Veloso vd. (2005)'de pH 8'de seçici olarak çinkonun mangandan tamamen ayrılabilceğini belirtmişlerdir. Tüm bu sonuçlar, mangan ve çinkonun solüsyonun pH değerlerini ayarlayarak hidroksit presipitasyonu şeklinde ayrılabilceğini göstermektedir.

KOH eklenmesiyle elde edilen çinko ve mangan presipitasyon verimleri Şekil 4.26.'da gösterilmiştir.

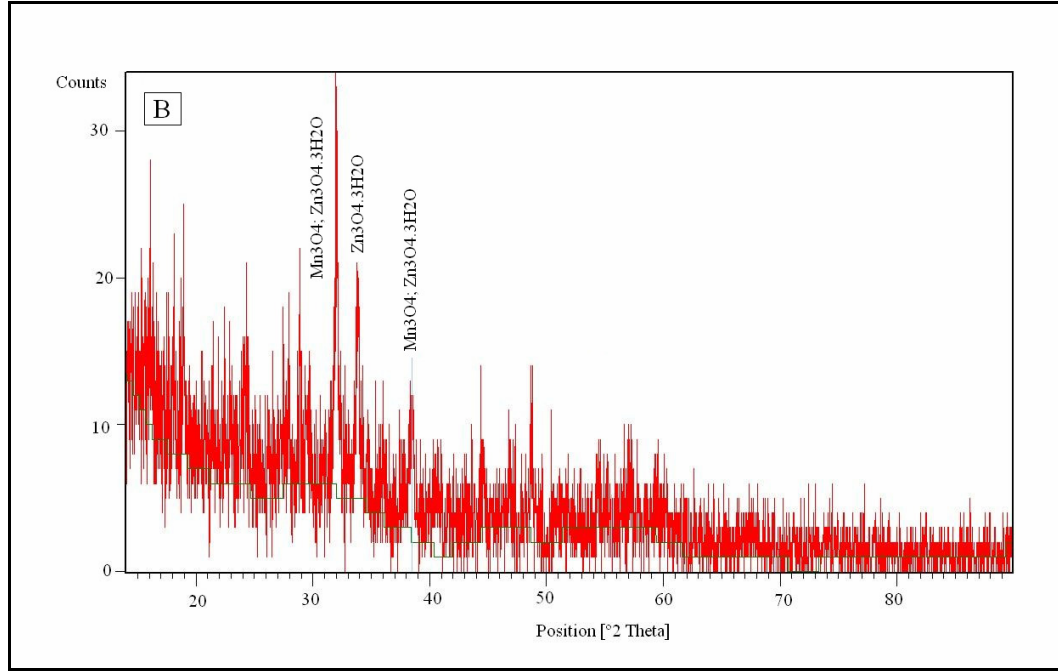
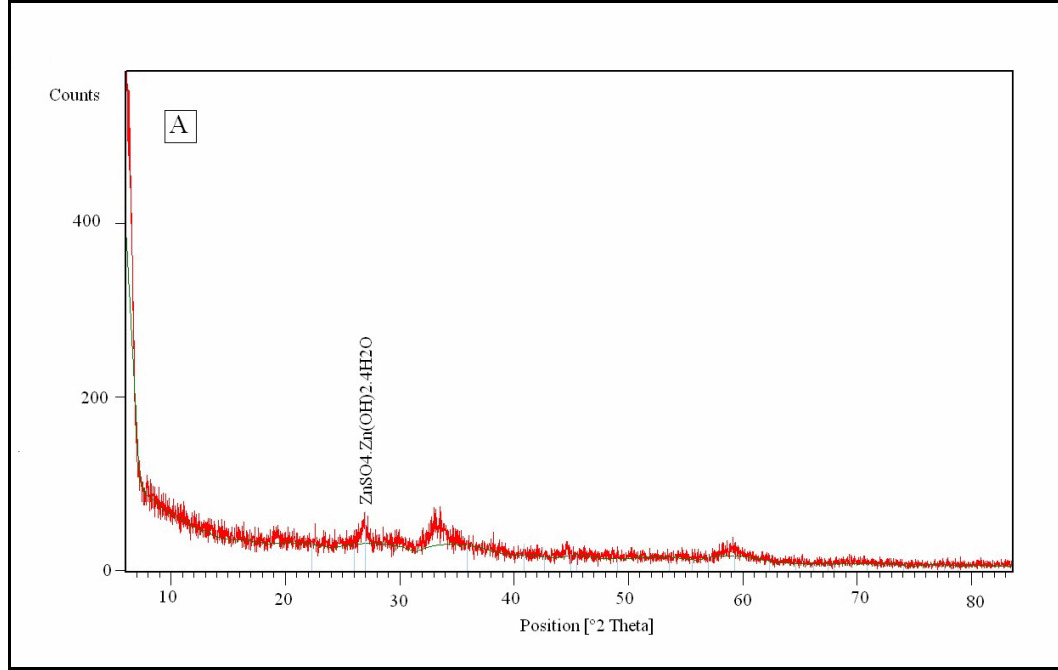




Şekil 4.26. pH değerleri KOH ile ayarlanmış farklı solüsyonlarda Mn (A) ve Zn (B) presipitasyon verimleri

NaOH ile elde edilen sonuçlara benzer olarak, KOH ile yapılan presipitasyon deneylerinde de artan pH değerleriyle mangan ve çinko presipitasyon verimleri artmıştır (Şekil 4.26). Solüsyonların pH değeri 6'dan 8'e çıkarıldığında çinko presipitasyonu %40-75'den %100'e çıkmıştır. Mangan presipitasyon verimi ise solüsyon pH değerinin 8'den 10'a artmasıyla %40-60'dan %100'e ulaşmıştır. Her iki bazın presipitasyon verimine olan etkilerine bakıldığında her ikisinin de solüsyona hidroksil iyonu (OH^{-1}) vermeleri sebebiyle bu sonuç beklenir bir durumdur. Tam ölçek uygulamalarda etkin presipitasyon sağlamalarının yanı sıra kolay temin edilebilmeleri ve ekonomik olmaları da çok önem taşımaktadır. Tez boyunca yapılan araştırmalar sonucu her iki bazın da depolanması, dozlanması, uygulanması bakımından her iki bazında hemen hemen aynı özelliklere sahip olmasıyla birlikte; potasyum hidroksitin sodyum hidroksite göre yaklaşık 2,5 kat daha pahalı olduğu görülmüştür. Bu bakımdan tam ölçek tesislerde presipitasyon adımı sodyum hidroksit kullanılması daha avantajlı olacaktır.

Şekil 4.27.'de presipitasyon işleminden sonra filtre edilerek, filtre kağıdında kalan katıda yapılan XRD sonuçları gösterilmektedir.



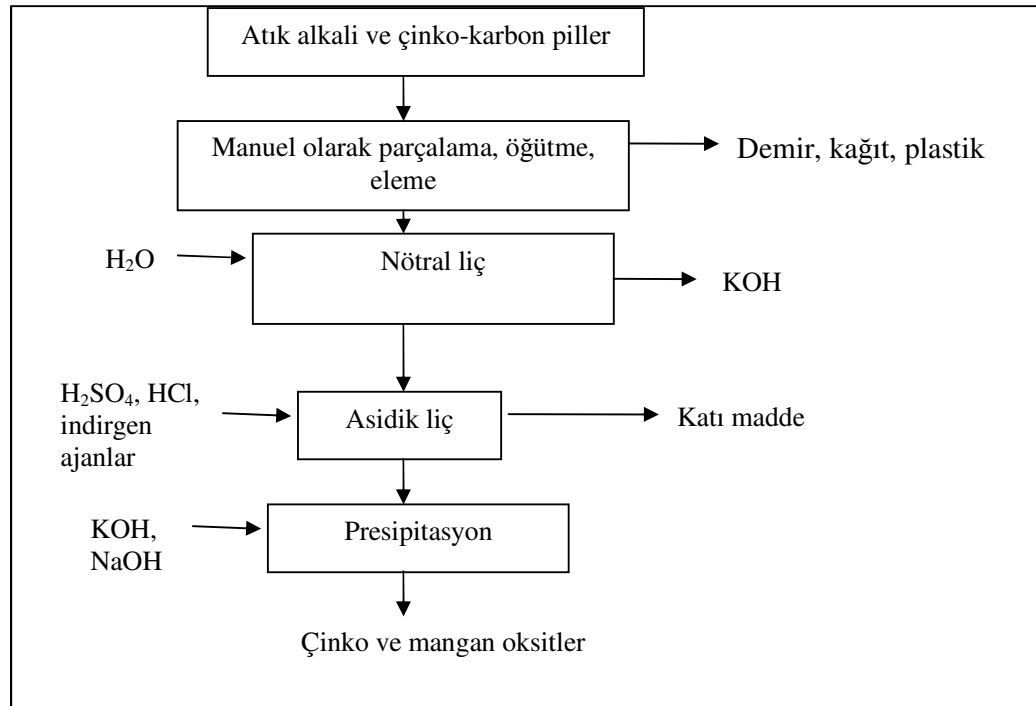
Şekil 4.27. Filtrasyondan sonra filtre kağıdında kalan katıların XRD sonuçları (A: NaOH ile pH 7’de presipitasyon, B: KOH ile pH 9’da presipitasyon).

Şekil 4.27.A'da pH 7'de NaOH ile presipitasyon sonrası filtre kağıdında kalan katıda yapılan XRD sonuçları gösterilmiştir. Bu pH değerinde çinko hidroksit çökeleği gözlenirken, mangan çökeleği gözlenmemiştir. Bu durum pH 7'de çinko presipitasyonu olması sebebiyle beklenir bir sonuçtur. Şekil 4.27.A'da görüldüğü gibi Zn piki diğer gürültü piklerinin arasında gözlenmiştir. Diğer bir yandan, pH 9'da filtre kağıdı üzerinde kalan katı çökeleklerde çinko oksitler ve mangan oksitler (hausmanite) bulunmuştur (Şekil 4.27.B). Bu durum pH değerinin 7'den 9'a artmasıyla çinko oksitlerin yanı sıra mangan oksitlerinde presipite olduğunu göstermektedir. Bu sonuç pH 9'da yüksek Mn ve Zn presipitasyon verimlerinin elde edilmesi ile tutarlıdır.

4.4. Teknik ve ekonomik süreç analizleri

Tezin 4. fazında tüm liç ve presipitasyon proseslerinden elde edilen veriler bir araya getirilerek atık alkali ve çinko-karbon pil tozundan simültane olarak çinko ve mangan geri kazanımı için en uygun proses tespit edilmiş ve bu prosesle ilgili akım şeması oluşturulmuştur. İşletme koşulları da göz önünde bulundurularak Super Pro Designer simülasyon programı kullanılarak ve günümüz piyasa koşulları da dikkate alınarak ekonomik bir süreç analizi uygulanmıştır.

Atık alkali ve çinko-karbon pillerden mangan ve çinko geri kazanımı gözönüne alındığında ana prosesler olarak nötral liç, asidik liç ve presipitasyon aşamaları tasarlanmış ve 3 aşamalı bir proses akım şeması geliştirilmiştir. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı tesisi sürekli işletme modunda (8760 saat/yıl), 960 kg/saat kapasitesinde dizayn edilmiştir. Prosesle ilgili oluşturulan akım şeması Şekil 4.28.'de gösterilmiştir.



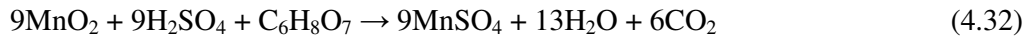
Şekil 4.28. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı için oluşturulan proses akım şeması

Ekonomik modelleme kısmında dikkate alınan her bir proses aşamasında gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.

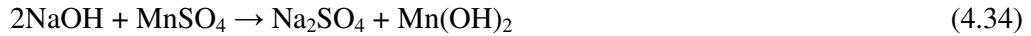
Nötral liç aşaması:



Asidik liç aşaması:



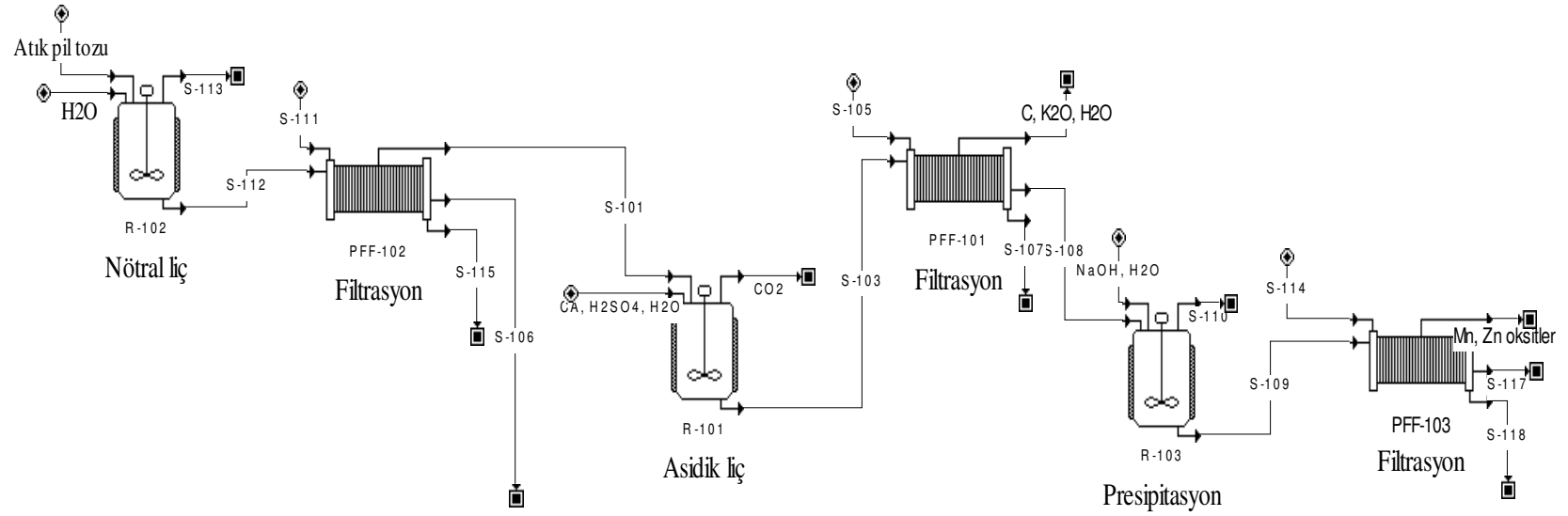
Presipitasyon aşaması:



Akım şemasında ilk olarak atık alkali ve çinko-karbon piller diğer tür pillerden ayrılmış ve parçalama, öğütme, eleme gibi ön işlemlere tabi tutulmuştur. Ön işlemler aşamasından atık olarak çıkan plastik, demir, kağıt parçaları ticari olarak değerlendirilebilir. Ön işlemler sonucu elde edilen atık pil tozu DDS ile yıkanarak potasyum ve klorür uzaklaştırılması sağlanmıştır. Nötral liç sonrası solüsyona geçen KOH presipitasyon aşamasında kullanılabilir. Asidik liç aşamasında çeşitli asitler yardımıyla çinko ve mangan metallerinin ZnSO_4 , ZnCl_2 , MnSO_4 veya MnCl_2 halinde solüsyona geçmesi sağlanmaktadır. Filtre üzerinde kalan katı atık pil tozu ise bu haliyle depolanabilir. Solüsyona geçen Mn ve Zn metallerinin seçici olarak presipitasyonu NaOH veya KOH kullanılarak sağlanabilir. En son aşamada mangan ve çinko geri kazanılıp ekonomik olarak değerlendirilebilir.

Super Pro Designer Programı deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen veriler ışığında kurulacak yeni bir tesisin teknik ekipman kullanımı ve ekonomik

uygulanabilirliğinin araştırılması için kullanılan bir simülasyon programıdır. Super Pro Designer Programı'nda ilk olarak Şekil 4.28.'de ki akım şeması dikkate alınarak, her bir aşama için reaksiyonlar programa girilerek, kütle dengesi oluşturulmuştur. Liç ve presipitasyon verimleri hesaplanmıştır. Daha sonra reaktör ve kimyasal malzeme girdileri programa girilerek, tesis giriş – çıkış bağlantıları yapılmış ve akım şeması oluşturulmuştur. Diğer girdiler ve reaktörlerin tahmini kapasite hesaplamaları yapılarak ekonomik analizler oluşturulmuştur. Super Pro Designer Programı ile oluşturulan alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımına yönelik proses simülasyonu Şekil 4.29.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.29. Super Pro Designer Programı ile oluşturulan akım şeması

Çizelge 4.13.'de atık pillerden çinko ve mangan geri kazanımında kullanılan endüstriyel saflıktaki kimyasalların fiyatları gösterilmektedir. Super Pro Designer Programı'nda tüm birim fiyatların US\$ olarak verilmesi sebebiyle, tez çalışmasında tüm maliyetler ve gelirler US\$ cinsinden verilmiştir.

Çizelge 4.13. Atık pillerden çinko ve mangan geri kazanımında kullanılan kimyasallar ve fiyatları

Kimyasallar	Özellikleri	Fiyatlar	
		US\$	TL
Okzalik asit	%99 saflıkta, 25 kg'lık torbalarda, beyaz kristal yapıda toz	1,44 US\$/kg	2,21 TL/kg
Sitrik asit	%99 saflıkta, 25 kg'lık torbalarda, beyaz kristal toz veya granül	1,52 US\$/kg	2,34 TL/kg
Askorbik asit	25 kg'lık torbalarda, beyaz kristal yapıda toz	22,8 US\$/kg	35,11 TL/kg
Sülfürik asit	%98 saflıkta, 55 litrelik kaplarda, renksiz, koroziif sıvı	0,38 US\$/l	0,58 TL/l
Hidroklorik asit	%30 saflıkta, 75 litrelik kaplarda, berrak, soluk sarı keskin kokulu sıvı	0,52 US\$/l	0,80 TL/l
Sodyum hidroksit	%99 saflıkta, 25 kg'lık torbalarda, beyaz kristal granül	1,21 US\$/kg	1,86 TL/kg
Potasyum hidroksit	%99 saflıkta, 25 kg'lık torbalarda, beyaz kristal granül	2,73 US\$/kg	4,20 TL/kg

Kimyasal fiyatlarının belirlenmesinde özel bir firmadan alınan 2009 yılı değerleri dikkate alınmıştır. TL fiyatları 07.07.2009 tarihli Merkez Bankası döviz kuru dikkate alınarak (1 US\$=1,54 TL) hesaplanmıştır.

Ekonomik analiz kısmında oluşturulan akım şemasında, asidik liç aşamasında indirgen ajan olarak sitrik asit, inorganik asit olarak H_2SO_4 ve presipitasyon aşamasında ise NaOH kullanıldığı düşünülmüştür. Bu kimyasallar genel olarak etkin liç ve presipitasyon verimleri sağladıkları ve diğer kimyasallara göre daha ekonomik olmaları sebebiyle seçilmiştir. Askorbik asit ile de etkili liç verimleri elde edilmesine rağmen, Çizelge 4.13.'de görüldüğü gibi sitrik asit, askorbik asite göre çok daha ekonomik olması sebebiyle tercih edilmiştir.

Proseste yer alan ekipmanlar korozyon ve ısı transferine dayanıklı, izolasyonu yüksek olan, ekonomik malzemelerden seçilmiştir. Metalik formda mangan ve çinko satışının birlikte 2,5 US\$/kg olduğu düşünülmüş hesap yapılmıştır. Bu değer, özel bir şirketten alınan 2009 yılı mangan ve çinko satış fiyatları dikkate alınarak bulunmuştur.

Reaktör fiyatları ise proste kullanılan atık pil tozu giriş miktarı dikkate alınarak ve daha önceki tecrübeler kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 4.14., proste kullanılan kimyasal reaktiflerin ve malzemelerin akım (kütlesel girdi) miktarlarını göstermektedir.

Çizelge 4.14. Simülasyonu yapılan tesise giren kütlesel yükler

Bileşenler	Akım miktarı (kg/saat)
Atık pil tozu	960
Sitrik asit	1500
H ₂ SO ₄	1350
NaOH	720
H ₂ O	1000000

Çizelge 4.14.'de gösterilen kimyasalların akım miktarları, reaksiyon stokiometrisi dikkate alınarak hesaplanmıştır. Her bir proses aşaması için deneylerden elde edilen veriler doğrultusunda mangan ve çinko geri kazanımı için uygun reaktörler ve ekipmanlar seçilmiştir.

Nötral liç aşaması, asidik liç aşaması ve presipitasyon aşamasında kullanılmak üzere dizayn edilen tam karışimli reaktörlerin özellikleri sırasıyla Çizelge 4.15., Çizelge 4.16. ve Çizelge 4.17.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. Nötral liç aşaması için dizayn edilen tam karışimli reaktör özellikleri

Reaktör özellikleri			
Bekleme süresi	1 sa	İşletme basıncı	1 bar
Sıvı / toplam hacim	0,85	Yükseklik	7,79 m
Yükseklik/Çap	2,5	Çap	3,12 m
Çalkalama için gereken güç	0,5 kW/m ³	Toplam hacim	59,39 m ³
Tank sıcaklığı	80 °C	Güç	50,5 kW
Maksimum hacim	100 m ³	Isıtma	5477857 kcal/sa

Çizelge 4.16. Asidik liç aşaması için dizayn edilen tam karışımli reaktör özellikleri

Reaktör özellikleri			
Bekleme süresi	3 sa	İşletme basıncı	1,5 bar
Sıvı / toplam hacim	0,85	Yükseklik	6,06 m
Yükseklik/Çap	2,5	Çap	2,42 m
Çalkalama için gereken güç	0,5 kW/m ³	Toplam hacim	27,99 m ³
Tank sıcaklığı	45 °C	Güç	23,8 kW
Maksimum hacim	50 m ³	Isıtma	228026 kcal/sa
		Soğutma	13645,2 kcal/sa

Çizelge 4.17. Presipitasyon aşaması için dizayn edilen tam karışımli reaktör özellikleri

Reaktör özellikleri			
Bekleme süresi	30 dak	İşletme basıncı	1,01 bar
Sıvı / toplam hacim	0,85	Yükseklik	4,23 m
Yükseklik/Çap	2,5	Çap	1,69 m
Çalkalama için gereken güç	0,5 kW/m ³	Toplam hacim	8,06 m ³
Tank sıcaklığı	20 °C	Güç	4 kW
Maksimum hacim	50 m ³	Soğutma	330393 kcal/sa

Çizelge 4.15., 4.16. ve 4.17.'de liç ve presipitasyon aşamasında kullanılan reaktörlerde bekleme süreleri, tank sıcaklıkları deneysel çalışmalarda kullanılan değerler dikkate alınarak seçilmiştir. Reaktörlerde istenilen sıcaklıklara ulaşmak için gereken ısıtma/soğutma enerjileri program tarafından hesaplanmıştır. Nötral liç aşamasında (Çizelge 4.15) tank sıcaklığını 80 °C'ye arttırmak için gereken güç 50,5 kW olarak hesaplanırken; bu değer presipitasyon aşamasında (Çizelge 4.17) soğutmadan kaynaklı 4 kW olarak bulunmuştur. Reaktör sıcaklıkları, karıştırma hızları tasarlanan geri kazanım tesisinde güç gereksinimini arttırdığından tesis maliyet değerini arttırmaktadır.

Super Pro Designer Programında yer alan ekonomi terimleri aşağıda açıklanmıştır. Maliyetler, sabit sermaye maliyeti ve işletme maliyeti olmak üzere iki kısımda toplanmıştır.

Sabit Sermaye Maliyetleri

Ekipman alım maliyeti (Equipment Purchase Cost) (PC): Satıcılardan alınan ana ekipmanların fiyatlarını kapsamaktadır. Vergi, sigorta, kurulum ve dağıtım gibi ögeleri kapsamamaktadır. Çıplak maliyet olarak da bilinmektedir. Pro-Designer, tüm ana ekipmanların alım maliyetlerini hesaplamak için korelasyonlar sağlamaktadır. Kullanıcı kendi fiyatlarını veya fiyat korelasyonlarını sağlama gibi bir imkana da sahiptir. Gözden kaçırılan ekipman maliyetlerinin hesaplanması için bir faktör metodu kullanılmaktadır. Faktör metodunda varsayılan değer, toplam ekipman maliyetinin %20'sidir.

Kurulum (Installation): Kurulum maliyeti yeni tesis inşa etme aşamasındaki ekipmanları belirtmektedir. Bu ekipmanları altyapı, beton, destek ve lokal ekipman servisleri oluşturmaktadır. Kurulum aşamasındaki maliyet hesaplamalarında her işlem adımıda spesifik faktörler kullanılmaktadır.

Proses Boru Tesisatı (Process Piping): Bu kısım akışkanları taşıyan borular ile ekipmanla boru hattını birbirine bağlayan uçları, menfezleri, vanaları, borulama desteklerini, yalıtımları ve borulama ile ilgili diğer ögeleri kapsamaktadır. Proses boru hattı maliyeti, toplam ekipman maliyetini program tarafından belirlenen bir faktör ile çarparak hesaplanmaktadır.

Enstrümantasyon (Instrumentation): Bu kısım kurulum aşamasında gereken elektrik tesisatı, borulama, arazi ve kontrol odası panelleri, alarmlar, akım cihazları, kontrol bilgisayarlarını kapsamaktadır. Enstrümantasyon maliyeti, toplam ekipman maliyetini program tarafından belirlenen bir faktör ile çarparak hesaplanmaktadır.

Yalıtım (Insulation): Yalıtım ve boya maliyetleri genellikle ekipman kurulumu ve borulama için önerilen faktörleri içermektedir. Düşük sıcaklıklarda çalışan tesislerde de nadiren de olsa yalıtım maliyeti yüksek olabilmektedir. Yalıtım maliyeti, toplam ekipman maliyetini program tarafından belirlenen bir faktör ile çarparak hesaplanmaktadır.

Elektrik (Electrical): Bu kısmı iletim hatları, şalter tertibatı, kontrol merkezleri, acil güç sağlayıcıları, elektrik tertibatı, kablolar ve aydınlatma öğeleri oluşturmaktadır. Elektrik kurulumları için ayrı ekipman maliyetlerinin hesaplanması gerekmektedir. Elektrik maliyeti, toplam ekipman maliyetini program tarafından belirlenen bir faktör ile çarparak hesaplanmaktadır.

Binalar (Buildings): İş merkezi, şube binaları, merdiven, iskele, kontrol odaları, soyunma kabinleri, kafeterya, ofisler ve depolar bu kısmı oluşturmaktadır. Bina maliyeti, toplam ekipman maliyetini program tarafından belirlenen bir faktör ile çarparak hesaplanmaktadır.

Çevre düzenlenmesi (Yard Improvement): Hafriyat, düzenleme, yollar, yangın musluğu, otopark vs kapsamaktadır. Çevre düzenlemesi maliyeti, toplam ekipman maliyetini bir faktör ile çarparak hesaplanmaktadır.

Yardımcı tesisler (Auxiliary Facilities): Tesis işletiminde prosesin devre dışı kalması durumunda devreye giren sistemleri, örneğin güç tesislerini kapsamaktadır. Yardımcı tesislerin maliyeti, toplam ekipman maliyetini bir faktör ile çarparak hesaplanmaktadır.

Mühendislik-Proje (Engineering): Tüm prosesi kapsayan dökümanların, kitapların hazırlanmasını, ekipman dizaynını, ekipmanlarla ilgili özel bilgileri, enstrümanları kapsamaktadır. Örnek olarak dizayn ve kontrolle ilgili bilgisayar programları, çizimler verilebilir. Mühendislik maliyeti, toplam tesis direk maliyetini bir faktörle çarparak hesaplanmaktadır.

İnşaat (Construction): Toplam inşaat organizasyonu ile ilgili maliyetleri kapsamakta, işçi maliyetlerini kapsamamaktadır. İnşaat maliyeti, toplam tesis direk maliyetini bir faktörle çarparak hesaplanmaktadır.

Toplam Tesis Dolaylı Maliyeti (Total Plant Indirect Cost):_Mühendislik ve inşaat maliyetlerinin toplamını oluşturmaktadır.

Toplam Tesis Maliyeti (Total Plant Cost): Toplam tesis dolaylı ve direk maliyetlerin toplamını oluşturmaktadır.

Yüklenici ücreti (Contractor's Fees): Yüklenicinin kârını oluşturmaktadır. Yüklenici kârı, tesis yüklenicinin kendi inşaatı olsa bile eklenmelidir, çünkü inşaat bölümünün de bir kâr göstermesi beklenmektedir. Bu değer toplam tesis maliyetinin bir faktör ile çarpılmasıyla bulunur.

Beklenmedik durum (Contingency): Bir prostedeki en spekülâtif durum, projenin erken dönemlerinde proje ile ilgili anahtar öğelerin gözden kaçırılmasıdır. Beklenmedik durum faktörü bu unutulmuş öğeleri telâfi etmek amacıyla göz önünde tutulur. Bununla birlikte ileri düzeyde hesaplamalar yapılmış olsa bile inşa sırasında grev, gecikme ve anormal yüksek fiyat dalgalanmaları gibi beklenmedik problemler de çıkabilir. Beklenmedik durum değeri toplam tesis maliyetinin bir faktör ile çarpılmasıyla bulunur.

İşletme Maliyetleri

Amortisman (Depreciation): Amortisman maliyeti, büyük bir çoğunlukla ekipmanların yıpranması ve eskimesinden kaynaklanmaktadır. Projede önceden tanımlanmış etkin işletme zamanı ve ekipman ömrünün daha fazla kullanıldığı durumlarda ortaya çıkabilir. Pro Designer amortisman maliyetini tüm yıpranma maliyetlerinden proje süresi sonunda kalan değerlerini çıkartarak hesaplamaktadır.

Bakım materyalleri (Maintenance Materials): Bu özel maliyetler satın alınan birim işletme maliyetinin belli bir yüzdesi alınarak hesaplanmaktadır. Varsayılan bu oranlar uygulanabilir olmalıdır.

Sigorta (Insurance): Sigorta oranları tesise iyi bakım uygulanması, güvenli bir ortamda işletilmesine göre değişmektedir. Yanabilir, patlayıcı, tehlikeli veya toksik

materyaller sigorta oranlarını arttırmaktadır. Sigorta maliyeti, direk sabit sermaye maliyetinin bir bölümü olarak hesaplanmaktadır.

Yerel vergiler (Local Taxes): Yerel vergiler emlak ve diğer vergileri belirtmektedir. Gelir vergilerini kapsamamaktadır. Gelir vergileri üretim maliyetlerinin bir parçası değildirler. Yerel vergi maliyetleri direk sabit sermaye maliyetinin bir bölümü olarak hesaplanmaktadır.

Fabrika giderleri (Factory Expense): Muhasebe, ücret bordrosu, yangın koruma, güvenlik, kafeterya gibi proses faaliyetleri dışındaki giderler bu kalemi oluşturmaktadır. Fabrika giderleri direk sabit sermaye maliyetinin bir bölümü olarak hesaplanmaktadır.

İşletme iş gücü (Operating Labor): Bu gider her işletme ekipmanının çalışma saati başına gereken operatör çalışma saatleri dikkate alınarak hesaplanmaktadır. Burada dikkate alınan değerler mantıklı olmalıdır. Eğer toplam operatör sayısı belli ise bir yıl boyunca toplam çalışma saatleri belirlenerek hesaplama yapılması konusunda kullanıcıya bir seçenek sağlanmaktadır. Varsayılan değer 18\$/saat olmasıyla birlikte, kullanıcı tarafından da değiştirilebilir.

Bakım iş gücü (Maintenance Labor): Bu özel maliyetler satın alınan birim işletme maliyetinin belli bir yüzdesi alınarak hesaplanmaktadır. Varsayılan bu oranlar uygulanabilir olmalıdır.

Sosyal sigorta, yan ödemeler (Fringe Benefits): Tesiste sürekli çalışan ücretlerinin içinde yer almayan çalışanlarla ilgili ücretleri kapsamaktadır. Bu giderler şirket tarafından yapılan çeşitli sağlık ödemelerini kapsamaktadır. Bu değer işletme ve bakım masrafları toplamının bir faktör ile çarpılmasıyla hesaplanmaktadır.

Denetleme (Supervision): Büro ve işletme personelinin denetimiyle ilgilenen personelin maaşlarını kapsamaktadır. Bu değer işletme ve bakım masraflarının toplamının bir faktör ile çarpılmasıyla hesaplanmaktadır.

İşletme Malzemeleri (Operating Supplies): Tesisi çalışır durumda devam ettirmek için her gün kullanılan malzemeleri içermektedir. Operatörlerin kullandıkları koruyucu cihazlar ve giysileri, respiratörleri, paketleme malzemelerini, filtre cihazlarını kapsamaktadır. İşletme maliyetinin bir faktör ile çarpılmasıyla bulunmaktadır.

Laboratuvarlar (Laboratories): Bu giderleri kalite kontrol maliyetleri ve analiz maliyetleri kapsamaktadır. Kimyasal analizleri, ham maddeden nihai ürüne kadar malzemelerin fiziksel karakterizasyonunu, kimyasal işlemleri içermektedir. Bu değerler işletme maliyetinin bir faktör ile çarpılmasıyla bulunmaktadır.

Yönetim ve genel masraflar (Administration and Overhead): Yönetim ve sekreteryaya destekleri gibi proses dışı maliyetleri kapsamaktadır. İşletme giderleri, bakım giderleri ve yan ödemelerin toplamının bir faktör ile çarpılmasıyla hesaplanmaktadır.

Ham maddeler (Raw Materials): Tüm ham maddeleri kapsamaktadır. Kullanıcı ham maddeleri ve maliyetlerini kendisi belirleyebilir.

Diğer sarflar (Other Consumables): Filtrelerin, membranların, vs ekipmanların yenilenmesi gibi masrafları kapsamaktadır.

Atık arıtma / uzaklaştırılması (Waste Treatment / Disposal): Arıtma ve uzaklaştırma maliyetleri istenmeyen yan ürünler, solventler gibi çıktıların maliyetlerini kapsamaktadır. Atıklar katı, sıvı veya gaz olarak sınıflandırılabilir. Atığın hangi fazda bulunduğuyla ilgili olarak tesisin kompleksliği arıtma ve uzaklaştırma maliyetini değiştirmektedir. Toplam kütle başına atık uzaklaştırma maliyetleri hesaplanabildiği gibi, bileşenlerin özellikleri ve yapıları dikkate alınarak da sistem tarafından arıtma/uzaklaştırma maliyetleri hesaplanabilmektedir. Bu tez çalışmasında yapılan ekonomik analiz çalışmalarında atık uzaklaştırma maliyetleri bulunmamaktadır, bu çalışma kapsamında metallerin geri kazanımı hedeflendiğinden atıkların hepsinin değerlendirildiği düşünülmüştür.

Yönetim (Running): Üretim maliyetlerinin bir parçası olan maliyetleri kapsamaktadır. Şirketin genel yönetim maliyetlerini, proses geliştirmek için gerekli maliyetleri kapsamamaktadır. Tesisle doğrudan ilgili çalışır durumdaki işletmelerin ürün kalitesini arttırmak, işletme koşullarını iyileştirmekle ilgili kısımları kapsamaktadır.

Yönetim telif hakkı (Running Royalties): Tesisteki herhangi bir proses veya ekipman için patent alınması, patentin kullanımı için izin alınması, telif hakları için bazı formların gerekmesi gibi maliyetleri kapsamaktadır.

Satış maliyeti (Sales cost): Satış departmanının aktiviteleri ile ilgilidir. Ekonomik değerlendirmede, varsayımla bu maliyet sıfır olarak kabul edilir. Bu değer sıfır alınabildiği gibi kesin bir değer de alınabilir.

Hatalı ürün uzaklaştırma maliyeti (Failed Product Disposal Cost): Hurda ürünlerin uzaklaştırılması ile ilgili maliyetleri kapsar. Bu tez çalışmasında hatalı ürün uzaklaştırma maliyeti dikkate alınmamıştır.

Kârlılık analizi (Profitability Analysis)

İşletme sermayesi (Working Capital): Geçici ve tüketilebilir materyallerin yatırımını oluşturmaktadır. Super Pro-Designer Programı'nda işletme sermayesi değeri kullanıcı tarafından belirlenebilir ya da işçi, ham materyal, atık uzaklaştırma gibi maliyetlerin katkıları göz önünde bulundurularak hesaplanabilir.

Gelirler (Revenues): Ana ve yan ürünlerin yıllık satışlarından elde edilen tüm gelirleri kapsamaktadır.

Brüt kâr (Gross Profit): Yıllık tüm gelirlerle yıllık işletme maliyetleri arasındaki farktır.

Brüt marj (Gross Margin): Brüt kâr ile gelirler arasındaki orandır.

Ekonomik hesaplamalar

Ekipman satın alma maliyeti (Equipment Purchase Cost) (PC):

Her bir işletme adımımda satın alma maliyeti

- a) kullanıcı tarafından belirlenebilir
- b) internal bir modele dayanabilir
- c) kullanıcı tanımlı bir modele dayanabilir

Direk sabit sermaye (Direct Fixed Capital) (DFC): Direk sabit sermayeyi çeşitli maliyet kalemlerinin toplamı oluşturmaktadır.

Gelirler (Revenue Stream): Projedeki gelirleri göstermektedir. Her bir gelir akışı için, uygun bir satış fiyatı veya hesaplanan bir satış fiyatı girilebilmektedir. Bir çok üretim prosesinde gelirler genellikle ürün kısmında çıkış olarak ortaya çıkmaktadır, atık arıtma gibi proseslerde ise tesisin işletilmesi arıtılan atık miktarına dayandığı için giriş verisi olarak da karşımıza çıkabilmektedir.

Ana gelir akışı (Main Revenue Stream): Tesisin üretim oranı dikkate alınarak hesaplanan gelirlerdir. Üretim oranı düşünülen tüm ana gelir akışını kapsamaktadır ya da akışta seçilen bir bileşen için de hesaplanabilmektedir.

Ham materyal akışı (Raw Material Stream): Parayla alınan ham maddeleri kapsamaktadır. Bu gibi akımların birim maliyetleri program tarafından hesaplanabildiği gibi, kullanıcı tarafından her bir materyalin satın alma maliyetleri girilebilir ya da tüm materyaller için \$/kg olarak veriler girilebilir.

Atık akışı (Waste Stream): Çevreye zararlı etkileri olan atıklar ile ekonomik değeri olmayan atıkları kapsamaktadır. Bu atıklar katı atık, sıvı atık ve emisyonlar olarak sınıflandırılmaktadır. Her bir atık akışı arıtma/uzaklaştırma maliyeti gerektirmekte ve proje değerlendirmesinde masraf olarak karşımıza çıkmaktadır. Üretim prosesinin yapısına bağlı olarak, atık arıtma maliyetleri işletme giderlerinin önemli bir kısmını oluşturabilmektedir. Atık arıtma/uzaklaştırma maliyetleri atık yapısına bağlı olarak

sistem tarafından hesaplanabilir ya da kullanıcı tarafından \$/kg artırılan/uzaklaştıran atık miktarı şeklinde girilebilir.

Satın alma maliyetleri (ekipman, boru tesisatı, alet, yalıtım, elektrik tesisatı, tesis yapıları, arsa, genişletme, yardımcı tesisat giderleri), direk sabit sermaye faktörleri (mühendislik, konstrüksiyon), toplam maliyet faktörleri (müteahhit ücreti, olasılık), üretim maliyet faktörleri olarak işçi ve çalışma faktörleri (işçi sigortası, denetim, üretim kaynakları, laboratuvar giderleri) gibi değerler Super Pro Designer Programı'nda tahmini olarak alınmıştır. Bu değerlerle ilgili Super Pro Designer programında dikkate alınan maliyet faktörleri sırasıyla Çizelge 4.18. ve Çizelge 4.19.'da gösterilmiştir.

Toplam sermaye yatırım maliyetleri, direk tesis maliyetleri (ekipman satın alma, kurulum, borulama, enstrümantasyon, elektrik ve diğer yardımcı tesisat giderleri), toplam tesis dolaylı maliyetleri (mühendislik ve konstrüksiyon), yüklenici masrafları ve beklenmeyen durum maliyetlerinden oluşmaktadır (Peter ve Timmerhaus, 1991; Ferella vd., 2008).

Çizelge 4.18. Tesis direk sabit sermayesinde dikkate alınan maliyet faktörleri

Satın alma faktörleri		DFC ^a faktörleri		Toplam tesis maliyet faktörleri	
Listelenmeyen ekipmanlar	0,20	Mühendislik	0,25	Yüklenici fiyatı	0,05
Borulama	0,35	İnşaat	0,35	Beklenmeyen durum	0,10
Enstrümantasyon	0,40				
İzolasyon	0,03				
Elektrik ekipmanları	0,10				
Binalar	0,45				
Çevre düzenlemesi	0,15				
Yardımcı tesisler	0,40				

^a Direk sabit sermaye maliyeti

Çizelge 4.19. Tesis işletme maliyetlerinde dikkate alınan faktörler

Laboratuar maliyeti faktörleri		DFC ^a faktörleri		Elektrik maliyetleri	
Sosyal sigorta, yan ödeme	0,40	Sigorta	0,01	Genel yükleme	0,05
Denetleme	0,20	Vergiler	0,02	Listelenmeyen ekipmanlar için elektrik enerjisi	0,1
İşletme malzemeleri	0,10	Tesis masrafları	0,05		
Laboratuar	0,15	Yönetim, genel giderler	0,60		
Laboratuar çalışan ücreti	3,9 US\$ dolar/saat ^b				

^a Direk sabit sermaye maliyeti

^b Laboratuar çalışan ücreti, günde 8 saat, 20 iş günü çalışan bir laborantın aylık 1000 TL kazandığı varsayılarak belirlenmiştir.

Tesiste nötral liç, asidik liç ve presipitasyon reaktörlerinin maliyeti 50.000 US\$, filtrasyon ünitelerinin maliyeti ise 60.000 US\$ olarak kabul edilmiştir. Bu değerler daha önceki tecrübeler dikkate alınarak kabul edilmiştir. Ekonomik analizde, proje inşasına 2009 yılında başlandığı ve inşaatın 30 ay sürdüğü düşünülmüştür. Proje ömrü 10 yıl alınmıştır. Enflasyon oranı ise %4 olarak seçilmiştir. Özel bir şirketten alınan mangan ve çinko satış değerleri baz alınarak ve Çizelge 4.18, Çizelge 4.19.'da belirtilen tahmini değerler dikkate alınarak hesaplanan veriler Çizelge 4.20.'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.20. Mangan ve çinko geri kazanımının ekonomik değerlendirilmesiyle ilgili özet çizelge

Toplam yatırım (bin dolar)		Yıllık işletme maliyetleri (bin dolar / yıl)		Proje göstergeleri	
Satın alma maliyeti	3124	Sabit	3054	Proje ömrü	10 yıl
Direk maliyet	10560	Değişken	1723	ROI ^c	% 27,45
Dolaylı maliyet	6336	Yıpranma	3692	Geri ödeme zamanı	3,64 yıl
TPC ^a	16896	Toplam yıllık işletme maliyeti	8469	Toplam gelirler ^d	11826 bin \$/yıl
DFC ^b	19431			Birim üretim maliyeti ^e	1,79 US\$/kg
Çalışma maliyeti	384				
Başlama maliyeti	972				
Toplam yatırım	20787				

^a Toplam tesis maliyeti

^b Direk sabit sermaye maliyeti

^c Yatırım geri ödeme yüzdesi

^d Gelirler hesaplanırken mangan ve çinko satışının birlikte 2,5 US\$/kg olduğu düşünülerek hesap yapılmıştır. Bu değer, özel bir şirketten alınan 2009 yılı mangan ve çinko satış fiyatları dikkate alınarak bulunmuştur.

^e Mangan ve çinko metallerinin her ikisinin de toplam üretim maliyetini belirtmektedir.

Çizelge 4.20.'ye göre toplam yatırım maliyeti, direk sabit sermaye maliyetinin, çalışma maliyetinin ve başlama maliyetinin toplamını göstermektedir. Tesiste yatırım maliyetlerinin önemli bir kısmını 16.896.000 US\$ ile toplam tesis maliyeti ve 19.431.000 US\$ ile direk tesis maliyeti oluşturmaktadır. Bu durumda planlanan geri kazanım tesisinde en önemli giderlerin ilk yatırım maliyetleri olduğu görülmektedir. Tesiste toplam yıllık işletme maliyeti, sabit maliyet, değişken maliyet ve yıpranma maliyetlerin toplamından oluşmaktadır. Bu değer yılda toplam 8.469.000 US\$'a karşılık gelmektedir. İşletme maliyetlerinin %43'ünü yıpranma maliyetleri oluşturmaktadır. Yıpranma maliyetleri, ekipmanların zamanla eskimesinden, kullanım ömrünün dolmasından, kullanım hatasından doğan maliyetleri oluşturmakta ve tesis işletme maliyetinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır.

Hidrometalurjik yöntemlerle çinko ve mangan geri kazanımının ekonomik olarak uygulanabilirliğine yönelik Super Pro Designer programı ile yapılan değerlendirmelere göre Çizelge 4.20.'de çinko ve mangan metallerinin birim üretim

maliyeti 1,79 US\$/kg olarak hesaplanmıştır. Proje ömrü 10 yıl olarak seçilmiş ve geri ödeme süresi 3,64 yıl olarak hesaplanmıştır. Yatırım geri ödeme yüzdesi (ROI) çok iyi düzeydedir. Simülasyon ile tasarlanan geri kazanım tesisinin yaklaşık 4 senede yatırım maliyetini karşılayacağı ve daha sonra tesise yatırılan her 100 US\$ için yılda 27,45 US\$ kazanabilmenin mümkün olduğu belirlenmiştir. Geri kazanım tesisinde üretilen çinko ve manganın ticari olarak satışından elde edilen gelir 11.826.000 US\$/yıl olarak hesaplanmıştır.

Literatürde atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı üzerine yapılan diğer etkili liç çalışmalarıyla bu tez çalışmasında yapılan liç çalışmasının teknik ve ekonomik karşılaştırılması bakımından yapılan araştırmalar sonucu bir çok çalışmada ekonomik değerlendirme yapılmadığı görülmüştür. Li ve Xi (2005), 2 M HCl varlığında, 1 saatte, 50 °C’de yapmış oldukları çalışmalarda H₂O₂ konsantrasyonunu %3 (wt%) oranında kullandıklarında Mn liç veriminin pik değerine ulaştığını, H₂O₂ konsantrasyonunu arttırdıklarında ise Mn liç veriminin daha fazla artmadığını bulmuşlardır. Veloso vd. (2005)’nin >%3 v/v H₂SO₄ ve >%1 H₂O₂ ile, 1/30 katı/sıvı oranında, 40 °C’de yapmış oldukları liç çalışmaları sonucu çinko ve manganın tamamen solüsyona geçtiği bulunmuştur. Ferella vd. (2008)’nin yapmış olduğu çalışmalar sonucu, çinkonun elektrokazanımı ile metalik çinko eldesi sağlanmıştır. Çinkonun elektrokazanımında gereken elektrik enerjisi 4,3 kWh/kg olarak bulunmuştur. Geri kazanılan çinko solüsyondan uzaklaştırılarak, mangan oksitlerin kalması sağlanmıştır. Kalan katı 900 °C’de yakılarak grafitin uzaklaştırılması sağlanmış ve manganın Mn₂O₃ ve Mn₃O₄ formunda eldesi mümkün olmuştur. Ekonomik değerlendirmeler sonucu tesisin 3 yıl gibi bir sürede yatırım maliyetini karşılayacağı ve yatırılan her 100 € için yılda 34,5 € kazanabilmenin mümkün olduğu belirlenmiştir. Yapılmış olan çalışma sadece H₂SO₄ ile çalışılmış olması sebebiyle, yapmış olduğumuz tez çalışmasına göre az da olsa daha ekonomik görünmektedir. Bununla birlikte Ferella vs. (2008)’nin yapmış olduğu çalışmada Zn liç verimlerinin %99’larda, Mn liç verimlerinin ise %20’lerde olduğu görülmektedir.

Tez çalışmasında ekonomik analiz aşamasında dizayn edilen tesiste sadece atık pil tozundan çinko ve mangan metallerinin geri kazanıldığı düşünülüp, tesisten elde

edilen gelir olarak da sadece çinko ve mangan metallerinin ticari olarak satışı dikkate alınmıştır. Bununla birlikte, gerçek tesis analizinde atık alkali ve çinko-karbon pillerin tesiste ayrılıp, demir, kağıt, plastik gibi kısımlarının da ticari olarak değerlendirilmesi dikkate alınarak, tesisten elde edilen gelir miktarı artabilir. Ayrıca tez çalışmasında nötral li aşamasında elde edilen KOH solüsyonu tekrar değerlendirilmemiştir; bununla birlikte gerçek tesis uygulamalarında ekonomik olması ve çevreye zarar vermemesi açısından elde edilen KOH solüsyonları presipitasyon aşamasında kullanılabilir. Bu durumda atık pillerin presipitasyonu için gereken baz miktarının azaltılması da ekonomik olarak katkı sağlayabilir.

5. SONUÇ

Dünya çapında çevresel kaygıların ve ham madde tüketiminin artmasıyla, atık pillerden metal geri kazanımı üzerine yeni, ciddi yasal düzenlemeler getirilmiştir. Yeni düzenlemeler sebebiyle atık pillerin toplanması, metallerin geri kazanılması ve yeniden kullanımı üzerine baskı oluşmaktadır. Atık piller, kaynakların etkin yönetimi bakımından ikincil ham materyal kaynağı olarak düşünülebilir. Atık pillerde bulunan metaller (Zn, Mn, Li, vd.) ile plastik, kağıt, çelik gibi kısımlar da geri kazanılabilir ve/veya yeniden kullanılabilir. Bu yüzden atık pillerin geri kazanım proseslerinde değerlendirilebilmeleri bakımından diğer evsel katı atıklardan ayırık olarak toplanması ve yeniden kullanılmaları sağlanmalıdır. Günümüzde atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı üzerine birçok çalışmalar yürütülmektedir. Yapılan çalışmalar hidrometalurjik yöntemlerin, pirometalurjik yöntemlere kıyasla daha etkili ve daha kolay uygulanabilir yöntemler olduğunu belirtmektedir. Bu tez çalışmasında partikül madde üretmemesi, emisyonu sebep olmaması, işletiminde yüksek sıcaklık gerektirmemesi, çevre dostu olması sebebiyle hidrometalurjik yöntemler tercih edilmiştir.

Bu tez çalışmasında atık alkali ve çinko-karbon piller ayırma, parçalama, eleme gibi ön işlemlerden geçirildikten sonra atık pil tozu elde edilmiştir. %50 oranında karıştırılmış alkali ve çinko-karbon pil tozunun yaklaşık olarak %40 oranında Mn, %9 oranında ise Zn içerdiği belirlenmiştir. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımı için indirgen asit liç deneyleri ile presipitasyon deneyleri uygulanmıştır. Asidik liç testleri 2⁴ tam faktöriyel dizayn esasına göre 4 adet değişken dikkate alınarak oluşturulmuştur. Değişkenler sırasıyla pil tozu yüzdesi, indirgen ajan konsantrasyonu, asit konsantrasyonu ve sıcaklık olarak seçilmiştir. Her bir faktörün ana ve girişim etkileri ANOVA ile değerlendirilmiş ve test edilen koşullarda proses optimizasyonu için mangan, çinko verimlerini tahmin etmek üzere ampirik modeller oluşturulmuştur.

Nötral liç aşamasında atık pil tozlarından potasyum ve klorür etkili bir biçimde uzaklaştırılmıştır. Katı/sıvı oranının 1/5'ten 1/10'a azaltılması potasyum ve klorür

uzaklaştırılmasında önemli bir değişikliğe sebep olmamıştır. Bu yüzden tez çalışmasında nötral liç deneyleri 1/5 katı/sıvı oranında yürütülmüştür ve tam ölçekli uygulamalarda su tasarrufu sağlamak bakımından 1/5 katı/sıvı oranında nötral liç yapılması önerilebilir. Kinetik deneyler sonucu tüm indirgen ajan ve asitlerle elde edilen sonuçlar, maksimum çinko ve mangan liç verimlerine ulaşmak için 3 saat liç süresinin yeterli olduğunu göstermiştir.

ANOVA deneyleri sonuçları indirgen ajan olarak okzalik asit kullanılan durumlarda aynı anda maksimum çinko ve mangan liç verimlerine ulaşamadığını göstermiştir. Yüksek okzalik asit konsantrasyonlarında (90-180 g/l) mangan oksitlerin çözündüğü, bununla birlikte çinko okzalat çökeleklerinin olduğu tespit edilmiştir. Sentetik solüsyonlarla yapılan çalışmalar da bu sonuçları desteklemektedir. Test edilen şartlarda pil tozu yüzdesinin mangan liç verimi (MnLV) ve çinko liç veriminin (ZnLV) her ikisi için de önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla tam ölçek tesislerde aşırı su tüketimini önlemek bakımından %20 pil tozu yüzdesiyle çalışılabilir. Sülfürik asit ile yapılan liç testlerinde, %10 pil tozu yüzdesinde, stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha az miktarda okzalik asit, stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha fazla H_2SO_4 kullanıldığı durumlarda 45 °C’de %91 MnLV, %112 ZnLV elde edilmiştir. Hidroklorik asit ile yapılan liç testlerinde ise, %20 pil tozu yüzdesinde, stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha az miktarda okzalik asit, stokiyometrik ihtiyaçtan %30 daha fazla miktarda HCl kullanıldığı durumlarda 45 °C’de %86 MnLV, %95 ZnLV elde edilmiştir. Diğer indirgen ajanların (askorbik asit, sitrik asit) mangan ve çinko liç verimlerine olan etkileri de değerlendirilmiştir. İndirgen ajan olarak askorbik asit veya sitrik asit kullanıldığı durumlarda, hem H_2SO_4 hem de HCl varlığında 3 saat liç süresi sonunda yaklaşık %100 çinko ve yaklaşık %87-100 oranında mangan liç verimleri elde edilmiştir. Sitrik asit ve askorbik asit, Mn liç veriminde etkili olmalarıyla birlikte çinko presipitasyonuna da sebep olmamışlardır. Sıcaklığın 30 °C’den 90 °C’ye artmasıyla mangan ve çinko liç verimleri artmıştır. Hem H_2SO_4 , hem de HCl ile yürütülen asidik liç testlerinde elde edilen ampirik regresyon modelleriyle MnLV ve ZnLV başarılı bir şekilde tahmin edilebilmiştir. Elde edilen modeller, tam ölçek tesislerde atık alkali ve çinko-karbon pillerle liç uygulamalarında pratik olarak kullanılabilir.

Atık alkali ve çinko-karbon pillerden asidik liç uygulamalarından sonra metallerin geri kazanımı için presipitasyon, solvent ekstraksiyon, elektro kazanma gibi adımlardan birisi veya birkaçı birlikte uygulanabilir. Bu tez çalışmasında belirtilen geri kazanım proseslerinden birisi olan presipitasyon, ekonomik ve kolay uygulanabilir olması bakımından seçilmiştir. Mangan ve çinko metallerinin hidroksit presipitasyonu ile seçici olarak ayrılmaları mümkün olduğundan, NaOH veya KOH ile presipitasyon çalışmaları yapılmıştır. Her iki durumda da solüsyon pH'sının artmasıyla mangan ve çinko presipitasyon verimleri artmıştır. Çinko ve manganın tamamen presipitasyonu sırasıyla yaklaşık pH 8 ve 10'da mümkün olmuştur.

Tez çalışmasında yapılan deneysel sonuçlar atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan metallerinin geri kazanımının mümkün olduğunu ve çevresel açıdan etkin bir biçimde uygulanabileceğini göstermiştir. Bununla birlikte tez çalışmasında yapılan deneysel çalışmaların ve önerilen hidrometalurjik prosesin ekonomik olarak uygulanabilirliğini değerlendirmek amacıyla Super Pro Designer programı ile simülasyon yapılmıştır. Yapılan simülasyonda atık alkali ve çinko-karbon pillerden mangan ve çinko geri kazanımı prosesinde; diğer kimyasallara göre ekonomik olmaları ve aynı zamanda metal geri kazanımında etkili olmaları sebebiyle asidik liç aşamasında H_2SO_4 ve sitrik asit; presipitasyon aşamasında ise NaOH kullanıldığı varsayılmıştır. Simülasyon ile tasarlanan geri kazanım tesisinin yaklaşık 4 senede yatırım maliyetini karşılayacağı, diğer bir deyimle tesise yatırılan her 100 US\$ için yılda 27,45 US\$ kazanabilmenin mümkün olduğu belirlenmiştir. Bu değerler tesisin çevre dostu olmasının yanı sıra ekonomik getirisinin de olacağını göstermektedir.

Elde edilen sonuçlar çerçevesinde, tez çalışmasında yeterli miktarda yapılan araştırmaların yanı sıra ileride farklı projelerde incelenebilecek bazı hususlar da mevcuttur. Örneğin, tezde asidik liç solüsyonundan geri kazanım amacıyla sadece presipitasyon prosesi ile çalışılmıştır. Presipitasyon prosesi her ne kadar etkili bir yöntem olarak görünse de, çinko ve mangan metallerinin ticari olarak değerlendirilmesi bakımından elde edilen çinko ve mangan oksitlerin formları

problem olabilir. Uygulama aşamasında ekonomik görünmeyen elektro kazanma ve solvent ekstraksiyon gibi metotlardan sonra elde edilen mangan ve çinko metalleri ticari olarak daha kolay değerlendirilebilir. Bu bağlamda, solvent ekstraksiyon ve elektro kazanma prosesleri ile de metal geri kazanımları üzerine çalışılıp, en etkin yöntemle ilgili daha kesin kararlar verilebilir. Tezin devamı olarak, gelecek projelerde araştırılmasını tavsiye ettiğimiz diğer bir husus, salt metal geri kazanımı değil atık pillerde bulunan plastik, kağıt, çelik gibi diğer bileşenler için de etkili, ekonomik ve pratik geri kazanım teknolojilerinin araştırılmasıdır. Diğer projelerde çalışılabilecek diğer bir konu ise ekonomik analizin sadece nötral liç, asidik liç ve presipitasyon aşamalarına uygulanmaması, bunun yanında Bununla birlikte ekonomik analiz değerlendirme kısmına atık pillere uygulanan ön işlemlerin de eklenmesiyle yapılacak olan çalışma gerçeği daha iyi yansıtacaktır.

6. KAYNAKLAR

- AB Direktifi, 2003. Directive of The European Parliament and of The Council On Batteries And Accumulators And Spent Batteries and Accumulators, Brussels, 723 final.
- Abbas, H., Askar, M.A., Abd-Elaziz, E.M., 1999. Recycling of zinc–carbon spent batteries: I. Production of manganese and zinc as sulfates. *Egyptian Journal of Chemistry*, 42 (4), 361–373.
- Akyaka Belediyesi, 2007. <http://www.akyaka.bel.tr/hesap/atikpil.htm> Erişim tarihi: 06.07.2009
- Ali, E.A., Shahin, M.A., Ahmed, M.S., Ibrahim, I.A., 2002. Leaching of low-grade Sinai manganese ore using lactose as a reductant. *Egyptian Journal of Chemistry*, 45 (2), 359–374.
- Almeida, M.F., Xara, S.M., Delgado, J., Carlos, A.C., 2006. Characterization of spent AA household alkaline batteries. *Waste Management*, 26, 466-476.
- Andrews, D., Raychaudhuri, A., Frias, C., 2000. Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. *Journal of Power Sources*, 88, 124-129.
- Anon., 2003. The Electrolytic Manganese Dioxide Market. <http://www.hitec-energy.com.au> Erişim tarihi: 15.06.2006
- Anulf, T., 1990. SAB-NIFE recycling concept for nickel–cadmium batteries — an industrialized and environmentally safe process. *Proceedings of the 6th International Cadmium Conference*. Cadmium Association, pp. 161–163.
- APAK Yönetmeliği, 2005. Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Orman Bakanlığı, Türkiye.
- APHA, 1995. Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater, 16th Edition, Washington, USA.
- Arsent'ev, V.A., Yavorskaya, G.M., Kovaleva, O.V., 1991. Manganese recovery from oxide ores by leaching with acid. SU Patent No.1624038.
- Atık Eylem Planı, 2009. <http://www.atikyonetimi.cevreorman.gov.tr/belge/atikylemplani.pdf> Erişim tarihi: 06.07.2009
- Atık Yönetimi, 2009. <http://www.cevreonline.com/atik2/atikyonneder.htm> Erişim tarihi: 06.07.2009
- Avraamides, J., Senanayake, G., Clegg, R., 2006. Sulfur dioxide leaching of spent zinc–carbon-battery scrap. *Journal of Power Sources*, 159, 1488–1493.
- Bartolozzi, M., 1990. The recovery of metals from spent alkaline–manganese batteries: a review of patent literature. *Resources, Conservation and Recycling*, 4, 233–240.
- Bender, S.F., Cretzmeyer, J.W., Reise, T.F., 2001. Zinc/air batteries – button configuration. In: Linden, D. (Ed.), *Handbook of Batteries*, Chapter 13, pp. 320-340.

- Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenorio, J.A.S., 2003. Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation. *Journal of Power Sources*, 124 (2), 586–592.
- 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*, 130, 291-298.
- 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.
- Brodd, R.J., 1999. Recent developments in batteries for portable consumer electronics applications. *Interface*, 8, 20–23.
- Cachet, C., Wiart, R., 1999. *Electrochimica Acta*, 44, 4751.
- Dell, R.M., 2000. Batteries fifty years of materials development. *Solid State Ionics*, 134, 139-158.
- De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Veglió, F., 2007. Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc–carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 172, 975–983.
- De Souza, C.C.B.M., Oliveira, D.C., Tenorio, 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.
- De Souza, C.C.B.M., Tenorio, 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.
- Devi, N.B., Nathsarma, K.C., Chakravorty, V., 2000. Separation of divalent manganese and cobalt ions from sulfate solutions using sodium salts D2EHPA, PC 88A and CYANEX 272. *Hydrometallurgy*, 54, 117–131.
- EBRA, European Battery Recycling Association, 2006. <http://www.ebrarecycling.org>. Erişim tarihi: 02.02.2006
- Ehrlich, G.M., 2001. Lithium-ion batteries. In: Linden, D. (Ed.), *Handbook of Batteries*, Chapter 35, pp. 1097-1190.
- 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.
- EPBA, European Portable Battery Association, 2006. <http://www.epbaeurope.net>. Erişim tarihi: 06.05.2007
- Erdem, M., 2007. Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği, 1. Atık Pil ve Akümülatör Sempozyumu, Topkapı Eresin Barcelo Otel, 21 Kasım 2007, İstanbul.
- Ferella, F., De Michelis, I., Veglió, F., Beolchini, F., Karakaya, E., Kitis, M., 2006. Recycling of spent alkaline and zinc–carbon batteries for zinc and manganese secondary production, *Advances in Mineral Resources Management and*

Environmental Geotechnology, 2nd International Conference, 25–27 September, Hania, Crete, Greece.

- Ferella, F., De Michelis, I., Veglió, F., 2008. Process for the recycling of alkaline and zinc–carbon spent batteries. *Journal of Power Sources*, 183, 805–811.
- Ferracin, L.C., Chacon-Sanhueza, A.E., Davoglio, R.A., Rocha, L.O., Caffeu, D.J., Fontanelli, A.R., Rocha Filho, R.C., Biaggio, S.R., Bocchi, N., 2002. Lead recovery from typical Brazilian sludge of exhausted lead–acid batteries using an electrohydrometallurgical process. *Hydrometallurgy*, 65, 137–144.
- Franke, L., Baronius, W., Bosch, A., Heinze, P., Michael, K., Stahlmann, H., Stiehl, H.U., Stockmann, V., and Weise, A., 1984. DDR Patent No. 210819.
- Freitas, L.R., Amaral, J.C., Mendonca, C.F., 1993. Sulfation of carajas manganese ore with gaseous SO_2 . *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C - Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 102, C130–C131.
- Freitas, M.B.J.G., De Pietre, M.K., 2004. Electrochemical recycling of the zinc from spent Zn– MnO_2 batteries. *Journal of Power Sources*, 128, 343–349.
- Freitas, M.B.J.G., Pegoretti, V.C., Pietre, M.K., 2007. Recycling manganese from spent Zn– MnO_2 primary batteries. *Journal of Power Sources*, 164, 947–952.
- Frenay, J., Feron, S., 1990. Domestic battery recycling in western Europe. In: *Proceedings of the Second International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials*, Vol. 2, The Minerals, Metals and Materials Society, pp. 639–647.
- Frenay, J., Ancia, P.H., Preschia, M., 1994. Minerallurgical and metallurgical processes for the recycling of used domestic batteries. *Proceedings of the International Conference on Recycling of Metals*. ASM, pp. 13–20.
- Fröhlic, S., Sewing, D., 1995. The Batenus process for recycling mixed battery waste. *Journal of Power Sources*, 57, 27–30.
- Hanewald, R.H., Munson, W.A., Schwyer, D.L., 1992. Processing EAF dusts and other nickel–chromium waste materials pyrometallurgically at INMETCO. *Minerals & Metallurgical Processing*, 169–173.
- Hariprasad, D., Dash, B., Ghosh, M.K., Anand, S., 2007. Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant. *Minerals Engineering*, 1293–1295.
- Hurd, J.D., Muchnick, D.M., Schedler, M.F., Mele, T., 1993. *Recycling of Consumer Dry Cell Batteries*, Noyes Data Corporation, New Jersey.
- Ismail, A.A., Ali, E.A., Ibrahim, I.A., Ahmed, M.S., 2004. A comparative study on acid leaching of low grade manganese ore using some industrial wastes as reductants. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 82, 1296–1300.
- Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J., 2001. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, 33, 1–22.
- Jordi, H., 1995. A financing system for battery recycling in Switzerland. *Journal of Power Sources*, 57, 51–53.

- Kapoor, M.L., 1994. Production of zinc chemicals from secondary zinc. *ILZIC Quarterly*, 2 (1), 57–60.
- Kierkegaard, S., 2007. EU Battery Directive, Charging up the batteries: Squeezing more capacity and power into the new EU Battery Directive. *Computer Law & Security Report*, 23, 357–364.
- Kohga, T., Imamura, M., Takahashi, J., Tanaka, N., Nishizawa, T., 1995. Recovering iron, manganese, copper, cobalt, and high-purity nickel from sea nodules. *JOM (USA)*, 47 (12), 40–43.
- Li, Y., Xi, G., 2005. The dissolution mechanism of cathodic active materials of spent Zn–Mn batteries in HCl. *Journal of Hazardous Materials*, B127, 244–248.
- Linden, D., 2001. Mercuric oxide batteries. In: Linden, D. (Ed.), *Handbook of Batteries*, Chapter 11, pp. 284–301.
- Linden, D., Magnusen, D., 2001. Portable Sealed Nickel-Metal Hydride Batteries. In: Linden, D. (Ed.), *Handbook of Batteries*, Chapter 29, pp. 861–895.
- Linden, D., Reddy, T.B., 2001. Lithium batteries. In: Linden, D. (Ed.), *Handbook of Batteries*, Chapter 14, pp. 341–446.
- Lund, H., 2001. *The McGraw-Hill Recycling Handbook*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York.
- Martin, D., Garcia, M.A., Diaz, G., Falgueras, J., 2001. A new zinc solvent extraction application: spent domestic batteries treatment plant. *Proceedings of the International Solvent Extraction Conference (ISEC'99)*, vol.1, pp. 201–206. Barcelona, Spain.
- McComsey, D.W., 2001. Zinc–carbon batteries (Leclanche and zinc chloride cell systems). In: Linden, D. (Ed.), *Handbook of Batteries*, Chapter 8, pp. 193–237.
- Megahed, S.A., Passaniti, J., Springstead, J.C., 2001. Silver oxide batteries. In: Linden, D. (Ed.), *Handbook of Batteries*, Chapter 12, pp. 301–320.
- Meller, P., 2006. EU approves radical battery recycling. Available from: http://www.infoworld.com/archives/emailPrint.jsp?R¼/printThis&A¼/article/06/07/07/HNbatteryrecycling_1.html; July 7, 2006 [retrieved 1.03.06].
- Milton, J., Arnold, J., 1995. *Introduction to probability and statistics*, 505 pp, McGraw-Hill.
- Montgomery, D.C., 1991. *Design and Analysis of Experiments*, 3rd ed., Wiley, New York.
- Naik, P.K., Sukla, L.B., Das, S.C., 2000. Aqueous SO₂ leaching studies in Nishikhal manganese ore through factorial experiment. *Hydrometallurgy*, 54 (2-3), 217–228.
- Nan, J., Han, D., Zuo, X., 2005. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. *Journal of Power Sources*, 152, 278–284.

- 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.
- Nguyen, T.T., 1990. Process for the simultaneous recovery of manganese dioxide and zinc. US Patent 4.992.149, Abstract from data base METADEX, access number 91-430163.
- Nilsson, A.O., Baker, C.A., 2001. Industrial and Aerospace nickel-Cadmium Batteries. In: . In: Linden, D. (Ed.), *Handbook of Batteries*, Chapter 26, pp. 765-793.
- Nishi, Y., 2001. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. *Journal of Power Sources*, 100, 101-106.
- Nogueira, C.A., Delmas, F., 1999. New flowsheet for the recovery of cadmium, cobalt and nickel from spent Ni–Cd batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 52, 267–287.
- Nogueria, C.A., Margarido, F., 2004. Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel–cadmium batteries in sulphuric acid media. *Hydrometallurgy*, 72, 111–118.
- Özensoy, E., 1982. Teknolojik ve bilimsel araştırmalarda modern deney tasarımı ve optimizasyon yöntemleri. M.T.A. Enstitüsü Yayınları, No:24,118 sayfa, Ankara.
- Öztürk, M., 2007. Pil/Akü kullanımı ve atık piller ile akülerin zararları. Çevre ve Orman Bakanlığı, <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler/piller.pdf> Erişim tarihi: 15.11.2007
- Paixao, J.M.M., Amaral, J.C., Memoria, L.E., Freitas, L.R., 1995. Sulfation of Carajas manganese ore. *Hydrometallurgy*, 39 (1–3), 215–222.
- Parissis, G., Winand, R., 1992. Manganese electrodeposition from chloride, sulfate and mixed solutions, including high current densities, *ATB Metallurgie*, 32 (1–2), 16–19.
- 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.
- Peter, M.S., Timmerhaus, K.D., 1991. *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, fourth ed., Mc Graw-Hill, New York.
- Pietrelli, L., Bellomo, B., Fontana, D., Montereali, M.R., 2002. Rare earths recovery from NiMH spent batteries, *Hydrometallurgy*, 66, 135–139.
- Ra, D.I., Han, K.S., 2006. Used lithium ion rechargeable battery recycling using Etoile-Rebatt technology. *Journal of Power Sources*, 163, 284-288.
- Rabah, M.A., Barakat, M.A., Mahrous, Y.Sh., 1999. Recovering metal values hydrometallurgically from spent dry battery cells. *General Hydrometallurgy, Research Summary, JOM*, pp. 41–43.
- Rayovac Corp., 1999. Material safety data sheet. Available from <http://rayovac.com> Erişim tarihi: 12.04.2003

- Rickelton, W.A., Boyle, R.J., 1990. The selective recovery of zinc with new thiophosphinic acids. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 8 (6), 783–797.
- Ritchie, A., Howard, W., 2006. Recent developments and likely advances in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162, 809–812.
- Rodriguez, M., Rivarola, J., Ruiz, M.D., 2004. The effects of carboxylic acid addition on hydrofluoric acid autoclave leaching of a ferrocolumbite. *Hydrometallurgy*, 74 (1–2), 39–46.
- Rogulski, Z., Czerwinski, A., 2006. Used batteries collection and recycling in Poland. *Journal of Power Sources*, 159, 454–458.
- Rydh, C.J., Svard, B., 2003. Impact on global metal flows arising from the use of portable rechargeable batteries. *Sci. Total Environ.*, 302, 167–184.
- Sahoo, R.N., Naik, P.K., Das, S.C., 2001. Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution. *Hydrometallurgy*, 62, 157–163.
- 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.
- Sanigok, U., Bayramoglu, M., 1988. Bench-scale manganese sulfate production from low grade pyrolusite ores. Part III. *Chimica Acta Turcica*, 16 (1), 9–20.
- Scarr, R.F., Hunter, J.C., Slezak, P.J., 2001. Alkaline-manganese dioxide batteries. In: Linden, D. (Ed.), *Handbook of Batteries*, Chapter 10, pp. 253–284.
- Schweers, M.E., Onuska, J.C., Hanewald, R.K., 1992. A pyrometallurgical process for recycling cadmium containing batteries. *Proceedings of the HMC-South'92*, New Orleans, pp. 333–335.
- Sezer, H., 2007. Özel Atık AB Eşleştirme Projesi, 1. Atık Pil ve Akümülatör Sempozyumu, Topkapı Eresin Barcelo Otel, 21 Kasım 2007, İstanbul.
- Strobos, J.G., Friend, J.F.C., 2004. Zinc recovery from baghouse dust generated at ferrochrome foundries. *Hydrometallurgy*, 74, 165–171.
- Shin, H.C., Corno, J.A., Gole, J.L., Liu, M., 2005. Porous silicon negative electrodes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 139, 314–320.
- Tenorio, J.A., Espinosa, D.C.R., 2002. Recovery of Ni-based alloys from spent NiMH batteries. *Journal of Power Sources*, 108, 70–73.
- Tombul, B., 2007. APAK yönetmeliği kapsamında atık pillerin yönetimi, 1. Atık Pil ve Akümülatör Sempozyumu, Topkapı Eresin Barcelo Otel, 21 Kasım 2007, İstanbul.
- Trifoni, M., Veglió, F., Taglieri, G., Toro, L., 2000. Acid leaching process by using glucose as reducing agent: a comparison among the efficiency of different kinds of manganiferous ores. *Minerals Engineering*, 13 (2), 217–221.
- US Department of Justice, 1997. *New Technology Batteries Guide* NIJ Guide 200-98, National Institute of Justice, Law Enforcement and Corrections Standards

and Testing Program, Office of Justice Programs, National Institute of Justice.

- Vatistas, N., Bartolozzi, M., Arras, S., 2001. The dismantling of the spent alkaline zinc manganese dioxide batteries and the recovery of the zinc from the anodic material. *Journal of Power Sources*, 101, 182–187.
- Veglió, F., Toro, L., 1994a. Reductive leaching of a concentrate manganese-dioxide ore in acid-solution — stoichiometry and preliminary kinetic-analysis. *International Journal of Mineral Processing*, 40 (3–4), 257–272.
- Veglió, F., Toro, L., 1994b. Fractional factorial-experiments in the development of manganese-dioxide leaching by sucrose in sulfuric-acid-solutions. *Hydrometallurgy*, 36 (2), 215–230.
- Veglió, F., Volpe, I., Trifoni, M., Toro, L., 2000. Surface response methodology and preliminary process analysis in the study of manganiferous ores leaching by using whey or lactose in sulphuric acid solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 2947–2953.
- 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.
- Wendt, H., Kreysa, G., 1999. *Electrochemical Engineering — Science and Technology in Chemical and Other Industries*, 1st ed. Springer, New York.
- Xu, J., Thomas, H.R., Francis, R.W., Lum, K.R., Wang, J., Liang, B., 2008. A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources*, 177, 512–527.
- Yavorskaya, G.M., Arsentev, V.A., Kucher, V.L., Kovaleva, O.V., 1992. Redox leaching of manganese from oxide feed materials. SU Patent No. 1733492.
- Youcai, Z., Stanforth, R., 2000. Integrated hydrometallurgical process for production of zinc from electric arc furnace dust in alkaline medium. *Journal of Hazardous Materials*, B80, 223–240.
- Yue-qing, X., Guo-jian, L., 2004. The BATINTREC process for reclaiming used batteries. *Waste Management*, 24 (4), 259–363.
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T., Inoue, K., 1999. Recovery of metals from spent-metal hydride rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 77, 116–122.
- Zhang, W., Cheng, C.Y., 2007a. Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*, 89, 137–159.
- Zhang, W., Cheng, C.Y., 2007b. Manganese metallurgy review. Part II: Manganese separation and recovery from solution. *Hydrometallurgy*, 89, 160–177.

EKLER

EK-1

Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan okzalik asit ile HCl varlığında 3 saat liç süresi sonunda elde edilen Zn (A) ve Mn (B) liç verimlerinin ANOVA analizi

(A)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Zn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁺¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	50,4	108,9	127,7	339,2	632,8					
a	58,4	18,8	211,4	293,7	43,6	A	5,45	119,0	13,6	97
b	8,4	181,9	99,7	17,5	-494,7	B	-61,84	15297,3	1753,4	100
ab	10,5	29,6	194,0	26,2	-31,6	AB	-3,95	62,5	7,2	92
c	86,9	89,3	10,1	-242,4	178,0	C	22,25	1980,9	227,1	100
ac	95,0	10,4	7,3	-252,-4	-14,3	AC	-1,79	12,8	1,5	69
bc	15,2	183,8	18,8	-14,9	-157,0	BC	-19,62	1540,4	176,6	100
abc	14,4	10,2	7,3	-16,7	1,8	ABC	0,22	0,2	0,0	11
d	37,2	8,0	-90,0	83,7	-45,5	D	-5,69	129,6	14,9	97
ad	52,0	2,1	-152,3	94,3	8,7	AD	1,09	4,8	0,5	49
bd	3,2	8,2	-78,8	-2,8	-10,0	BD	-1,25	6,3	0,7	54
abd	7,2	-0,9	-173,5	-11,5	-1,9	ABD	-0,23	0,2	0,0	12
cd	88,6	14,8	-5,9	-62,3	10,6	CD	1,33	7,0	0,8	56
acd	95,2	4,0	-9,0	-94,7	-8,7	ACD	-1,08	4,7	0,5	48
bcd	4,8	6,6	-10,9	-3,2	-32,4	BCD	-4,05	65,7	7,5	93
abcd	5,5	0,7	-5,9	5,0	8,1	ABCD	1,02	4,1	0,5	46
Toplam: 632,8										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

(B)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Mn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	66,1	135,2	264,7	582,9	1141,3					
a	69,1	129,5	318,3	558,4	-22,0	A	-2,76	30,4	48,4	99
b	63,8	169,6	242,7	-4,6	-36,8	B	-4,60	84,7	134,9	100
ab	65,7	148,7	315,7	-17,4	-10,3	AB	-1,28	6,6	10,5	95
c	84,0	124,3	4,9	-26,6	126,6	C	15,83	1002,1	1597,2	100
ac	85,6	118,4	-9,6	-10,2	14,6	AC	1,82	13,2	21,1	98
bc	79,9	160,0	-23,3	-13,9	-13,8	BC	-1,73	11,9	19,0	98
abc	68,7	155,7	5,8	3,7	2,3	ABC	0,29	0,3	0,5	48
d	66,7	3,0	-5,7	53,6	-24,5	D	-3,07	37,6	60,0	100
ad	57,6	1,9	-20,9	73,0	-12,8	AD	-1,60	10,2	16,3	97
bd	66,3	1,6	-5,8	-14,5	16,4	BD	2,05	16,8	26,8	99
abd	52,1	-11,2	-4,4	29,1	17,6	ABD	2,20	19,4	31,0	99
cd	80,8	-9,0	-1,1	-15,3	19,4	CD	2,42	23,5	37,5	99
acd	79,3	-14,2	-12,8	1,5	43,6	ACD	5,45	118,9	189,5	100
bcd	74,2	-1,5	-5,2	-11,7	16,7	BCD	2,09	17,5	27,9	99
abcd	81,5	7,3	8,9	14,0	25,8	ABCD	3,22	41,4	66,1	100
Toplam: 1141,3										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan sitrik asit ile H₂SO₄ varlığında 3 saat liç süresi sonunda elde edilen Zn (A) ve Mn (B) liç verimlerinin ANOVA analizi

(A)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Zn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	113,2	226,8	452,7	908,8	1829,2					
a	113,6	225,9	456,1	920,4	10,4	A	1,30	6,8	2,8	81
b	106,6	223,7	448,3	3,6	8,2	B	1,03	4,2	1,7	72
ab	119,3	232,4	472,1	6,8	14,1	AB	1,77	12,5	5,1	89
c	111,3	221,8	13,1	7,8	27,2	C	3,40	46,1	18,9	98
ac	112,4	226,5	-9,5	0,4	-5,1	AC	-0,63	1,6	0,7	52
bc	121,5	238,2	-5,3	0,7	0,6	BC	0,08	0,0	0,0	7
abc	110,9	233,9	12,1	13,4	-23,6	ABC	-2,95	34,8	14,2	97
d	113,8	0,3	-0,9	3,4	11,6	D	1,45	8,5	3,5	84
ad	108,0	12,7	8,7	23,7	3,2	AD	0,40	0,6	0,3	35
bd	113,0	1,1	4,7	-22,5	-7,4	BD	-0,92	3,4	1,4	68
abd	113,5	-10,6	-4,3	17,5	12,8	ABD	1,60	10,2	4,2	87
cd	117,8	-5,9	12,4	9,6	20,3	CD	2,53	25,7	10,5	95
acd	120,4	0,6	-11,7	-9,0	40,0	ACD	5,00	100,0	41,0	99
bcd	112,2	2,6	6,4	-24,1	-18,7	BCD	-2,34	21,9	9,0	94
abcd	121,7	9,6	7,0	0,6	24,7	ABCD	3,09	38,1	15,6	97
Toplam: 1829,2										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

(B)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Mn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	54,2	110,1	231,2	539,7	1115,1					
a	56,0	121,1	308,5	575,3	76,5	A	9,56	365,3	1734,2	100
b	55,9	134,9	221,1	29,9	117,6	B	14,70	864,6	4104,8	100
ab	65,2	173,6	354,2	46,5	13,4	AB	1,68	11,2	53,4	99
c	60,7	100,9	11,1	49,7	210,5	C	26,31	2768,3	13142,4	100
ac	74,2	120,2	18,8	67,9	40,9	AC	5,11	104,5	496,2	100
bc	84,1	152,8	6,7	-0,5	57,2	BC	7,14	204,2	969,3	100
abc	89,5	201,4	39,8	14,0	-4,5	ABC	-0,56	1,3	6,0	91
d	49,1	1,8	10,9	77,4	35,6	D	4,45	79,2	375,8	100
ad	51,8	9,3	38,8	133,1	16,6	AD	2,08	17,2	81,8	100
bd	58,1	13,4	19,3	7,7	18,2	BD	2,28	20,8	98,5	100
abd	62,1	5,4	48,6	33,2	14,5	ABD	1,81	13,1	62,4	100
cd	69,6	2,6	7,5	27,8	55,7	CD	6,97	194,2	922,1	100
acd	83,2	4,1	-8,1	29,3	25,4	ACD	3,18	40,4	192,0	100
bcd	87,6	13,7	1,4	-15,6	1,5	BCD	0,19	0,1	0,7	53
abcd	113,8	26,2	12,5	11,1	26,6	ABCD	3,33	44,3	210,5	100
Toplam: 1115,1										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan sitrik asit ile HCl varlığında 3 saat liç süresi sonunda elde edilen Zn (A) ve Mn (B) liç verimlerinin ANOVA analizi

(A)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Zn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	101,1	206,7	419,1	826,9	1676,6					
a	105,6	212,5	407,8	849,7	28,8	A	3,60	52,0	620,6	100
b	98,1	201,0	422,6	35,1	8,2	B	1,03	4,3	50,8	99
ab	114,4	206,7	427,1	-6,2	5,9	AB	0,74	2,2	26,3	99
c	96,7	217,8	20,9	11,5	-6,8	C	-0,85	2,9	34,8	99
ac	104,3	204,7	14,2	-3,3	-13,4	AC	-1,67	11,1	133,1	100
bc	100,1	208,6	0,2	10,9	22,9	BC	2,86	32,8	391,4	100
abc	106,7	218,5	-6,4	-4,9	-15,6	ABC	-1,95	15,3	182,2	100
d	108,6	4,5	5,8	-11,4	22,7	D	2,84	32,3	386,0	100
ad	109,2	16,4	5,7	4,6	-41,3	AD	-5,16	106,5	1271,4	100
bd	102,6	7,6	-13,1	-6,7	-14,8	BD	-1,85	13,6	162,9	100
abd	102,1	6,6	9,9	-6,7	-15,8	ABD	-1,98	15,6	186,8	100
cd	104,9	0,6	11,8	-0,1	15,9	CD	1,99	15,9	189,7	100
acd	103,7	-0,4	-1,0	23,0	0,0	ACD	0,00	0,0	0,0	1
bcd	111,8	-1,3	-1,1	-12,8	23,2	BCD	2,90	33,6	400,8	100
abcd	106,7	-5,2	-3,9	-2,8	10,0	ABCD	1,25	6,3	74,7	100
Toplam: 1676,6										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

(B)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Mn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	61,4	120,9	253,8	586,4	1222,2					
a	59,5	132,9	332,6	635,8	13,6	A	1,70	11,5	15,0	97
b	67,1	142,6	271,1	11,2	105,1	B	13,14	690,9	900,1	100
ab	65,8	190,0	364,7	2,4	-17,5	AB	-2,19	19,2	25,0	98
c	67,2	134,6	-3,2	59,5	172,4	C	21,55	1856,9	2419,3	100
ac	75,3	136,5	14,4	45,7	23,2	AC	2,91	33,8	44,0	99
bc	91,9	160,5	-1,7	-1,2	77,3	BC	9,66	373,3	486,4	100
abc	98,1	204,2	4,1	-16,3	-7,5	ABC	-0,94	3,6	4,6	88
d	66,3	-1,9	12,0	78,8	49,5	D	6,18	153,0	199,3	100
ad	68,3	-1,3	47,5	93,6	-8,8	AD	-1,10	4,8	6,3	91
bd	70,1	8,1	1,9	17,5	-13,8	BD	-1,72	11,9	15,5	97
abd	66,4	6,2	43,8	5,7	-15,1	ABD	-1,88	14,2	18,5	98
cd	76,6	2,0	0,6	35,5	14,8	CD	1,85	13,8	17,9	98
acd	83,9	-3,6	-1,9	41,8	-11,8	ACD	-1,48	8,7	11,3	96
bcd	103,8	7,4	-5,6	-2,5	6,4	BCD	0,80	2,5	3,3	83
abcd	100,5	-3,3	-10,7	-5,1	-2,6	ABCD	-0,32	0,4	0,5	48
Toplam: 1222,2										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan askorbik asit ile H₂SO₄ varlığında 3 saat liç süresi sonunda elde edilen Zn (A) ve Mn (B) liç verimlerinin ANOVA analizi

(A)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Zn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	100,9	214,4	429,7	844,5	1770,3					
a	113,5	215,3	414,8	925,8	-7,3	A	-0,91	3,3	0,1	17
b	106,4	212,9	451,1	10,1	16,8	B	2,10	17,7	0,3	38
ab	108,8	201,9	474,6	-17,4	0,9	AB	0,11	0,0	0,0	2
c	101,7	216,7	15,0	-10,1	8,7	C	1,08	4,7	0,1	20
ac	111,2	234,4	-4,9	26,9	-14,1	AC	-1,76	12,5	0,2	32
bc	108,2	232,7	-11,6	-34,2	-20,2	BC	-2,52	25,4	0,4	44
abc	93,8	242,0	-5,8	35,0	-15,5	ABC	-1,93	15,0	0,3	35
d	115,9	12,6	0,8	-14,9	81,3	D	10,16	412,7	6,9	92
ad	100,8	2,4	-10,9	23,5	-27,5	AD	-3,44	47,2	0,8	56
bd	115,5	9,5	17,7	-19,9	37,0	BD	4,63	85,8	1,4	68
abd	118,9	-14,4	9,3	5,8	69,2	ABD	8,65	299,5	5,0	89
cd	121,9	-15,0	-10,3	-11,8	38,4	CD	4,80	92,2	1,5	70
acd	110,7	3,4	-23,9	-8,4	25,8	ACD	3,22	41,6	0,7	53
bcd	118,3	-11,2	18,5	-13,6	3,4	BCD	0,43	0,7	0,0	8
abcd	123,7	5,4	16,6	-1,9	11,8	ABCD	1,47	8,7	0,1	27
Toplam: 1770,3										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

(B)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Mn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	41,7	92,2	211,8	439,4	1027,8					
a	50,5	119,6	227,6	588,4	14,9	A	1,86	13,8	5,0	89
b	60,3	97,3	265,4	13,0	119,8	B	14,97	896,9	323,0	100
ab	59,3	130,3	322,9	1,9	0,1	AB	0,01	0,0	0,0	1
c	45,4	123,5	7,9	60,4	73,3	C	9,16	335,8	120,9	100
ac	51,8	142,0	5,2	59,4	11,6	AC	1,45	8,4	3,0	82
bc	65,8	141,0	-6,2	-17,5	28,0	BC	3,50	49,1	17,7	98
abc	64,5	181,9	8,1	17,6	-12,2	ABC	-1,53	9,4	3,4	84
d	67,3	8,8	27,4	15,8	149,0	D	18,62	1386,8	499,4	100
ad	56,2	-1,0	33,1	57,5	-11,1	AD	-1,39	7,7	2,8	81
bd	68,5	6,4	18,5	-2,7	-1,1	BD	-0,13	0,1	0,0	12
abd	73,4	-1,3	40,8	14,3	35,1	ABD	4,39	77,0	27,7	99
cd	68,9	-11,1	-9,8	5,7	41,7	CD	5,21	108,5	39,1	99
acd	72,1	4,9	-7,7	22,3	17,0	ACD	2,13	18,1	6,5	92
bcd	88,5	3,3	16,0	2,2	16,6	BCD	2,08	17,3	6,2	91
abcd	93,4	4,8	1,6	-14,4	-16,6	ABCD	-2,08	17,3	6,2	91
Toplam: 1027,8										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan askorbik asit ile HCl varlığında 3 saat liç süresi sonunda elde edilen Zn (A) ve Mn (B) liç verimlerinin ANOVA analizi

(A)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Zn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	99,6	208,4	417,6	837,2	1650,1					
a	108,8	209,2	419,6	812,8	3,3	A	0,41	0,7	1,4	68
b	106,7	213,5	412,8	10,5	0,9	B	0,11	0,1	0,1	24
ab	102,6	206,1	400,1	-7,2	1,8	AB	0,22	0,2	0,4	43
c	109,7	213,3	5,2	-6,6	-10,7	C	-1,34	7,2	15,0	97
ac	103,9	199,4	5,3	7,5	10,6	AC	1,33	7,0	14,7	97
bc	97,5	189,3	-8,8	3,6	27,0	BC	3,38	45,6	95,3	100
abc	108,6	210,8	1,6	-1,9	20,4	ABC	2,54	25,9	54,1	99
d	109,9	9,2	0,9	2,0	-24,4	D	-3,05	37,2	77,8	100
ad	103,4	-4,1	-7,5	-12,7	-17,7	AD	-2,22	19,6	41,0	99
bd	100,9	-5,8	-13,9	0,2	14,2	BD	1,77	12,5	26,2	99
abd	98,5	11,1	21,4	10,4	-5,5	ABD	-0,69	1,9	3,9	86
cd	92,8	-6,4	-13,3	-8,3	-14,6	CD	-1,83	13,4	28,0	99
acd	96,5	-2,4	17,0	35,3	10,3	ACD	1,28	6,6	13,8	97
bcd	106,5	3,8	4,0	30,3	43,7	BCD	5,46	119,3	249,3	100
abcd	104,3	-2,1	-5,9	-9,9	-40,2	ABCD	-5,03	101,1	211,4	100
Toplam: 1650,1										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

(B)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Yates Düzeni	Mn liç verimi (%)	I	II	III	IV	Etki (Sembol)	Etki (6)/2 ⁴⁻¹	(6) ² /16	F _{hesap} (9)/S ²	Önem (%)
-	61,3	128,0	264,1	624,9	1310,1					
a	66,7	136,1	360,9	685,2	48,3	A	6,04	145,9	99,4	100
b	67,9	177,1	290,2	45,7	45,4	B	5,67	128,5	87,5	100
ab	68,2	183,7	395,0	2,6	-26,7	AB	-3,33	44,4	30,3	99
c	78,3	144,0	5,7	14,7	201,7	C	25,21	2541,7	1731,1	100
ac	98,8	146,1	40,0	30,7	43,6	AC	5,45	118,7	80,9	100
bc	82,2	183,2	-3,4	-6,2	25,0	BC	3,13	39,2	26,7	99
abc	101,6	211,8	6,0	-20,5	-12,9	ABC	-1,61	10,4	7,1	92
d	72,4	5,4	8,0	96,8	60,2	D	7,53	226,9	154,5	100
ad	71,6	0,3	6,6	104,9	-43,1	AD	-5,38	116,0	79,0	100
bd	74,4	20,6	2,1	34,2	16,0	BD	2,00	16,0	10,9	95
abd	71,8	19,4	28,6	9,3	-14,3	AB D	-1,78	12,7	8,7	94
cd	85,5	-0,8	-5,0	-1,4	8,1	CD	1,01	4,1	2,8	81
acd	97,8	-2,6	-1,2	26,5	-24,9	ACD	-3,11	38,7	26,4	99
bcd	109,1	12,3	-1,8	3,9	27,9	BCD	3,49	48,6	33,1	99
abcd	102,7	-6,3	-18,6	-16,8	-20,6	ABCD	-2,58	26,6	18,1	98
Toplam: 1310,1										

10. kolondaki S², standart hatayı belirtmektedir.

EK-2

Minitab 15 İstatiksel Yazılımından Hesaplanan Regresyon Katsayıları

Estimated Regression Coefficients for Mn (H₂SO₄ and oxalic acid)
Mangan için hesaplanan regresyon katsayıları (H₂SO₄ ve okzalik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	76,8775	6,320	12,164	0,000
A	0,8012	2,580	0,311	0,761
B	1,6238	2,580	0,629	0,540
C	12,2813	2,580	4,760	0,000
D	-1,8213	2,580	-0,706	0,493
A*A	0,8466	2,580	0,328	0,748
B*B	-8,8572	2,580	-3,433	0,004
C*C	-1,3897	2,580	-0,539	0,599
D*D	0,5766	2,580	0,223	0,827
A*B	0,6831	3,160	0,216	0,832
A*C	-1,8281	3,160	-0,578	0,573
A*D	2,0344	3,160	0,644	0,531
B*C	-3,0656	3,160	-0,970	0,350
B*D	2,2944	3,160	0,726	0,481
C*D	4,1606	3,160	1,317	0,211

Estimated Regression Coefficients for Zn (H₂SO₄ and oxalic acid)
Çinko için hesaplanan regresyon katsayıları (H₂SO₄ ve okzalik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	31,8100	8,178	3,890	0,001
A	0,0950	4,416	0,022	0,983
B	-27,6075	4,416	-6,251	0,000
C	10,8192	4,416	2,450	0,026
D	0,5783	4,416	0,131	0,897
A*A	-1,4244	4,046	-0,352	0,729
B*B	1,1306	4,046	0,279	0,783
C*C	-0,9594	4,046	-0,237	0,816
D*D	8,6331	4,046	2,134	0,049
A*B	1,9125	5,409	0,354	0,728
A*C	-0,1075	5,409	-0,020	0,984
A*D	0,9887	5,409	0,183	0,857
B*C	-12,5513	5,409	-2,320	0,034
B*D	7,3775	5,409	1,364	0,191
C*D	5,4525	5,409	1,008	0,328

Estimated Regression Coefficients for Mn (HCl and oxalic acid)
Mangan için hesaplanan regresyon katsayıları (HCl ve okzalik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	82,7950	3,105	26,668	0,000
A	-2,9762	1,267	-2,348	0,035
B	-1,4812	1,267	-1,169	0,264
C	8,8288	1,267	6,966	0,000
D	-0,0704	1,267	-0,056	0,957
A*A	-1,7545	1,267	-1,384	0,190
B*B	-6,9632	1,267	-5,494	0,000
C*C	-3,4207	1,267	-2,699	0,018
D*D	0,9543	1,267	0,753	0,465
A*B	-0,6419	1,552	-0,413	0,686
A*C	0,9106	1,552	0,587	0,568
A*D	-0,7981	1,552	-0,514	0,616
B*C	-0,8631	1,552	-0,556	0,588
B*D	1,0256	1,552	0,661	0,520
C*D	1,2131	1,552	0,781	0,449

Estimated Regression Coefficients for Zn (HCl and oxalic acid)
Çinko için hesaplanan regresyon katsayıları (HCl ve okzalik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	46,9425	4,522	10,381	0,000
A	5,3142	1,846	2,879	0,013
B	-27,9125	1,846	-15,119	0,000
C	11,6292	1,846	6,299	0,000
D	-1,1475	1,846	-0,622	0,545
A*A	-2,9796	1,846	-1,614	0,131
B*B	-0,1133	1,846	-0,061	0,952
C*C	-4,2221	1,846	-2,287	0,040
D*D	1,0042	1,846	0,544	0,596
A*B	-1,9775	2,261	-0,875	0,398
A*C	-0,8962	2,261	-0,396	0,698
A*D	0,5450	2,261	0,241	0,813
B*C	-9,8125	2,261	-4,340	0,001
B*D	-0,6263	2,261	-0,277	0,786
C*D	0,6625	2,261	0,293	0,774

Estimated Regression Coefficients for Mn(H₂SO₄ and citric acid)
Mangan için hesaplanan regresyon katsayıları (H₂SO₄ ve sitrik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	76,1225	3,098	24,574	0,000
A	4,3563	1,265	3,445	0,004
B	7,7488	1,265	6,127	0,000
C	13,6004	1,265	10,755	0,000
D	4,6471	1,265	3,675	0,003
A*A	-1,6101	1,265	-1,273	0,225
B*B	-0,8914	1,265	-0,705	0,493
C*C	-3,2314	1,265	-2,555	0,024
D*D	-2,0764	1,265	-1,642	0,125
A*B	0,8394	1,549	0,542	0,597
A*C	2,5569	1,549	1,651	0,123
A*D	1,0369	1,549	0,669	0,515
B*C	3,5719	1,549	2,306	0,038
B*D	1,1394	1,549	0,736	0,475
C*D	3,4844	1,549	2,250	0,042

Estimated Regression Coefficients for Zn (H₂SO₄ and citric acid)
Çinko için hesaplanan regresyon katsayıları (H₂SO₄ ve sitrik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	109,283	3,659	29,870	0,000
A	-0,250	1,494	-0,167	0,870
B	-0,196	1,494	-0,131	0,898
C	1,763	1,494	1,180	0,259
D	1,471	1,494	0,985	0,343
A*A	0,293	1,494	0,196	0,848
B*B	1,281	1,494	0,858	0,406
C*C	-1,565	1,494	-1,048	0,314
D*D	2,168	1,494	1,451	0,170
A*B	0,884	1,829	0,483	0,637
A*C	-0,318	1,829	-0,174	0,865
A*D	0,200	1,829	0,109	0,915
B*C	0,038	1,829	0,020	0,984
B*D	-0,463	1,829	-0,253	0,804
C*D	1,266	1,829	0,692	0,501

Estimated Regression Coefficients for Mn (HCl and citric acid)
Mangan için hesaplanan regresyon katsayıları (HCl ve sitrik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	90,3000	7,803	11,572	0,000
A	-3,6529	3,186	-1,147	0,272
B	9,5988	3,186	3,013	0,010
C	7,5738	3,186	2,377	0,033
D	8,1496	3,186	2,558	0,024
A*A	-7,7536	3,186	-2,434	0,030
B*B	-5,8061	3,186	-1,823	0,091
C*C	2,6601	3,186	0,835	0,419
D*D	-3,2686	3,186	-1,026	0,324
A*B	-1,0931	3,902	-0,280	0,784
A*C	1,4531	3,902	0,372	0,716
A*D	-0,5494	3,902	-0,141	0,890
B*C	4,8306	3,902	1,238	0,238
B*D	-0,8619	3,902	-0,221	0,829
C*D	0,9269	3,902	0,238	0,816

Estimated Regression Coefficients for Zn (HCl and citric acid)
Çinko için hesaplanan regresyon katsayıları (HCl ve sitrik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	102,930	3,832	26,862	0,000
A	-1,666	1,564	-1,065	0,306
B	-0,022	1,564	-0,014	0,989
C	0,289	1,564	0,185	0,856
D	2,564	1,564	1,639	0,125
A*A	-4,386	1,564	-2,804	0,015
B*B	0,584	1,564	0,373	0,715
C*C	2,818	1,564	1,801	0,095
D*D	2,300	1,564	1,470	0,165
A*B	0,371	1,916	0,194	0,849
A*C	-0,835	1,916	-0,436	0,670
A*D	-2,580	1,916	-1,347	0,201
B*C	1,433	1,916	0,748	0,468
B*D	-0,922	1,916	-0,481	0,638
C*D	0,996	1,916	0,520	0,612

Estimated Regression Coefficients for Mn (H2SO4 and ascorbic acid)
Mangan için hesaplanan regresyon katsayıları (H2SO4 ve askorbik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	78,8200	3,920	20,106	0,000
A	1,1400	1,600	0,712	0,489
B	7,7583	1,600	4,848	0,000
C	7,4358	1,600	4,646	0,000
D	9,9717	1,600	6,231	0,000
A*A	-1,9879	1,600	-1,242	0,236
B*B	-3,7979	1,600	-2,373	0,034
C*C	-4,3867	1,600	-2,741	0,017
D*D	-2,2029	1,600	-1,376	0,192
A*B	0,0037	1,960	0,002	0,999
A*C	0,7263	1,960	0,371	0,717
A*D	-0,6963	1,960	-0,355	0,728
B*C	1,7513	1,960	0,893	0,388
B*D	-0,0663	1,960	-0,034	0,974
C*D	2,6037	1,960	1,328	0,207

Estimated Regression Coefficients for Zn (H2SO4 and ascorbic acid)
Çinko için hesaplanan regresyon katsayıları (H2SO4 ve askorbik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	122,010	5,835	20,911	0,000
A	-0,590	2,382	-0,248	0,808
B	-0,158	2,382	-0,066	0,948
C	5,440	2,382	2,284	0,040
D	5,268	2,382	2,212	0,046
A*A	-2,830	2,382	-1,188	0,256
B*B	-1,510	2,382	-0,634	0,537
C*C	-5,697	2,382	-2,391	0,033
D*D	-1,190	2,382	-0,500	0,626
A*B	0,056	2,917	0,019	0,985
A*C	-0,883	2,917	-0,303	0,767
A*D	-1,718	2,917	-0,589	0,566
B*C	-1,259	2,917	-0,432	0,673
B*D	2,316	2,917	0,794	0,442
C*D	2,402	2,917	0,823	0,425

Estimated Regression Coefficients for Mn (HCl and ascorbic acid)
Mangan için hesaplanan regresyon katsayıları (HCl ve askorbik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	99,0950	4,276	23,173	0,000
A	1,8667	1,746	1,069	0,304
B	2,7817	1,746	1,593	0,135
C	11,4508	1,746	6,559	0,000
D	3,8267	1,746	2,192	0,047
A*A	-1,7667	1,746	-1,012	0,330
B*B	-3,1404	1,746	-1,799	0,095
C*C	-6,3479	1,746	-3,636	0,003
D*D	-2,1904	1,746	-1,255	0,232
A*B	-1,6675	2,138	-0,780	0,449
A*C	2,7237	2,138	1,274	0,225
A*D	-2,6925	2,138	-1,259	0,230
B*C	1,5650	2,138	0,732	0,477
B*D	1,0013	2,138	0,468	0,647
C*D	0,5050	2,138	0,236	0,817

Estimated Regression Coefficients for Zn (HCl and ascorbic acid)
Çinko için hesaplanan regresyon katsayıları (HCl ve askorbik asit)

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	103,588	2,499	41,449	0,000
A	0,610	1,020	0,598	0,560
B	-0,835	1,020	-0,818	0,428
C	-0,044	1,020	-0,043	0,966
D	-1,250	1,020	-1,226	0,242
A*A	-1,591	1,020	-1,559	0,143
B*B	-0,377	1,020	-0,369	0,718
C*C	-0,331	1,020	-0,324	0,751
D*D	1,803	1,020	1,767	0,101
A*B	0,109	1,250	0,088	0,932
A*C	0,662	1,250	0,530	0,605
A*D	-1,107	1,250	-0,886	0,392
B*C	1,688	1,250	1,351	0,200
B*D	0,884	1,250	0,708	0,492
C*D	-0,913	1,250	-0,731	0,478

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Emine SAYILGAN

Doğum Yeri ve Yılı: Gölhisar - 1980

Medeni Hali: Evli

Yabancı Dili: İngilizce



Eğitim Durumu:

Lise: Antalya Karatay Lisesi, 1994-1998

Lisans: Akdeniz Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Antalya, 1998-2002

Yüksek Lisans: Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Isparta, 2003-2005

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl:

Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi, 2004-2006

Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Araştırma Görevlisi, 2006-

Yayınları (SCI ve diğer makaleler)

Uluslararası hakemli dergilerde yayımlanan makaleler

1. Kitis M., Akcil A., Karakaya E., and Yigit, N.O. (2005) Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores, Minerals Engineering. 18, 353-362.
2. Kitis M., Karakaya E., Yigit, N.O., Civelekoglu G., and Akcil A. (2005) Heterogeneous catalytic degradation of cyanide using copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide, Water Research, 39, 1652-1662.
3. Kitis M., Kaplan S.S., Karakaya E., Yigit N.O. Civelekoglu G. (2007) Adsorption of natural organic matter from waters by iron-coated pumice, Chemosphere, 66, 130-138.

4. De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F., Veglió, F. (2007) Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries, Journal of Power Sources, 172 (2), 975-983.

5. Sayilgan E., Kukrer T., Ferella F., Akcıl A., Veglió F., Kitis M. (2009) Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries in acidic media, Hydrometallurgy, 97 (1-2), 73-79.

6. Sayilgan E., Kukrer T., Civelekoglu G., Ferella F., Akcıl A., Veglió F., Kitis M. (2009) A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, Hydrometallurgy, 97 (1-2), 158-166.

Ulusal hakemli dergilerde yayımlanan teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve özet türünden yayınlar dışındaki makale

1. Çiftçi H., Kaplan Ş.Ş., Köseoğlu H., Karakaya E. ve Kitiş M. (2007) Yapay Sulak Alanlarda Atıksu Arıtımı ve Ekolojik Yaşam. Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 23(1-2) 149-160.

2. Karakaya E., Kükre T., Veglió F., Akçıl A., Kitis M. (2008) Atık alkali ve çinko-karbon pillerden mangan ve çinko geri kazanımı- İnorganik ve organik asitlerle liç testleri, Çevre Bilim & Teknoloji Dergisi, TMMOB Çevre Müh. Odası, 3(1).

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler

1. Kitis M., Karakaya E., Yigit N.O., Civelekoglu G. ve Akcıl A. (2005) (sözlü sunum, tam metin bildiri) Pomza ve hidrojen peroksitle siyanürün bozundurulması, Madencilik ve Çevre Sempozyumu, Ankara, 5-6 Mayıs.

2. Karakaya, E., Kitiş M. (2005) (sözlü sunum, tam metin bildiri) Bakır kaplanmış pomza ve hidrojen peroksitle siyanürün heterojen fazda katalitik bozundurulması, Türkiye Pomza Sempozyumu, Isparta, 15-17 Eylül.

3. Karakaya, E., Veglió, F., Ferella, F., Beolchini, F., Akcıl, A.U., Kükre T., Kitis, M. (2007) (sözlü sunum, tam metin bildiri) Kullanılmış Pillerden Çinko ve Mangan Kazanımı. Ulusal Çevre Sempozyumu 2007, Mersin, 18-21 Nisan.

4. Karakaya, E., Kükre T., Veglió, F., Akçıl, A.U., Kitiş, M., (2007) (sözlü sunum, tam metin bildiri) Atık alkali ve çinko-karbon pillerden mangan ve çinko geri kazanımı- İnorganik ve organik asitlerle liç testleri, 7. Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi, 24-27 Ekim, İzmir.

5. Coşkun S., Sayilgan E., Kitis M. (2008) Türkiye'de ters ozmos uygulamaları, Çevre Sorunları Sempozyumu, Mayıs 14-17, Kocaeli.

6. Sayilgan E., Kükre T., Ognyanova A., Veglió F., Akçıl A., Kitis M. (2009) Farklı indirgeyici ajanların atık alkali ve çinko-karbon pillerden çinko ve mangan geri kazanımına etkileri, Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, Mayıs 27-29, Eskişehir.

7. Kükrer T., Sayılđan E., Vegli   F., Akçıl A., Kitis M. (2009) Atık lityum iyon pillerden lityum ve kobalt li  ine farklı asit ve indirgeyici ajanların etkileri, Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, Mayıs 27-29, Eskişehir.

Uluslararası toplantıda sunularak tam metin olarak yayımlanan bildiriler

1. Kitis M., Kaplan S.S., Karakaya E., Yigit N.O., and Civelekoglu G. (2005) (tam metin bildirisi) Removal of natural organic matter by iron-impregnated pumice, American Water Works Association Annual Conference, San Francisco, June 12-16.

2. Kitis M., Karakaya E., Kaplan S.S., and Alsancak G. (2005) (tam metin bildirisi) Catalytic oxidation of cyanide by copper-impregnated pumice and hydrogen peroxide, American Chemical Society 229th National Meeting, San Diego, CA, March 13-17, 2005.

3. F. Ferella, I. De Michelis, F. Veglió, F. Beolchini, E. Karakaya, M. Kitis, (2006) Recycling of spent alkaline and zinc-carbon batteries for zinc and manganese secondary production, Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology, 2nd International Conference, 25-27 September 2006, Hania, Crete, Greece.

4. Karakaya, E., Kukrer, T., Ferella, F., Michelis, I., Beolchini, F., Veglió, F., Ak  il, A.U., Kitis, M. (2007) Recovery of Zinc and Manganese from Spent Alkaline and Zinc-Carbon Batteries. VI. International Congress Valorisation and Recycling of Industrial Waste. 27-29 June, Italy.

5. Kukrer, T., Tuncuk, A., Karakaya, E., Veglió, F., Beolchini, F., Ak  il, A.U., Kitis, M. (2007) Recovery of Lithium from Spent Portable Li-ion Batteries: A Review. VI. International Congress Valorisation and Recycling of Industrial Waste. 27-29 June, Italy.

6. De Michelis I., Beolchini F., Sayilđan E., Kukrer T., Ak  il A., Veglió F., Kitis M. (2009) Recovery of metals from portable batteries by organic and inorganic acids, 1st International Conference on Recycling of Spent Portable Batteries and Accumulators, April 21-24, Slovakia.

7. Harman B.I., Koseoglu H., Yigit N.O., Sayilđan E., Beyhan M., Kitis M. (2009) The removal of disinfection by-product precursors in drinking water with ceramic membranes, 5th IWA Specialized Membrane Technology Conference, September 1-3, Beijing, China.

8. Sayilđan E., Kukrer T., Ognyanova A., Veglió F., Ak  il A., Kitis M. (2009) The impacts of various reducing agents on the acidic leaching effectiveness of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries, 3rd International Conference AMIREG, September 7-9, Athens, Greece.