

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK ALKALİ PİLLERDEN PİROMETALURJİK YÖNTEM İLE FERROMANGAN
VE ÇİNKO ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selçuk YEŞİLTEPE

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK ALKALİ PİLLERDEN PİROMETALURJİK YÖNTEM İLE
FERROMANGAN VE ÇİNKO ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Selçuk YEŞİLTEPE

(506131220)

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

ARALIK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506131220 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Selçuk YEŞİLTEPE, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ATIK ALKALİ PİLLERDEN PİROMETALURJİK YÖNTEM İLE FERROMANGAN VE ÇİNKO KAZANIMI ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı:	Prof. Dr. M. Kelami ŞEŞEN	
	İstanbul Teknik Üniversitesi	
Jüri Üyeleri:	Prof. Dr. M. Ercan AÇMA	
	İstanbul Teknik Üniversitesi	
	Prof. Dr. M. Nezihi SARIDEDE	
	Yıldız Teknik Üniversitesi	

Teslim Tarihi : 27 Kasım 2015

Savunma Tarihi : 25 Aralık 2015

ÖNSÖZ

Çalışmalarım boyunca bilgi birikimi ve deneyimi ile bana yol göstermiş olan danışmanım Prof. Dr. M. Kelami Şeşen'e teşekkürü borç bilirim. Bana lisans eğitimim ve yüksek lisans eğitimim boyunca yardımını hiç esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Nuri Solak'a bugüne kadar verdiği öğütler ve yardımlar için müteşekkirim.

Çalışma süresince laboratuvar çalışmalarında bana yardımcı olan Dr. F. Erdem Şeşen'e, yardımlarından dolayı, Araş. Gör. Sultan Sönmez, Araş. Gör. Emre Tekoğlu, Araş. Gör. Fatih Kırbıyık, Araş. Gör. Didem Ovalı, Yük. Müh. Hakan Özkan ve Yük. Müh. Ozan Yılmaz'a desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Aileme ve Merve Sancak'a hiç esirgemedikleri manevi destekleri için minnettarım. Çalışmamın bilimsel ve teknolojik anlamda insanlığa ve çevreye faydalı olacağını, geri dönüşüm bilincini arttıracak farkındalığı arttıracığını umarım.

Aralık 2015

Selçuk YEŞİLTEPE

(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
TABLO LİSTESİ	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1.GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	9
2.1 Geri Dönüşüm Prosesleri.....	9
2.2 Pirometalurjik Prosesler	9
2.2.1 Sumitomo prosesi	10
2.2.2 Recytec	10
2.2.3 Waelz	10
2.2.4 Snam - Savam	11
2.2.5 Sab - Nife.....	11
2.2.6 Oxyreducer	11
2.2.7 Elektrik ark fırını prosesi	13
2.2.8 Vakum altı geri dönüşüm prosesi	13
2.3 Hidrometalurjik Prosesler.....	15
3. TASARIM VE DENEYSEL ÇALIŞMA.....	17
3.1 Termodinamik Araştırma	17
3.1.1 Zn uçurma.....	19
3.1.2 Ferromangan üretimi	21
3.1.3 KOH.....	24

3.2 Proses Tasarımı.....	24
3.3 Reaksiyon Tasarımı	28
3.3.1 KOH giderimi	28
3.3.2 Zn uçurma	29
3.3.3 Ferromangan üretimi.....	31
3.4 Deneysel Çalışmalar	33
3.4.1 KOH giderimi	35
3.4.2 Zn uçurma işlemi	37
3.4.3 Ferromangan üretimi.....	39
4. SONUÇLAR	43
4.1 KOH.....	43
4.2 Zn Uçurma	43
4.3 Ferromangan Üretimi.....	45
5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	53
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ	59

KISALTMALAR

AB	: Avrupa Birliği
ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
EDS	: Energy Dispersive X – Ray Spectroscopy
kWh	: Kilo Watt Saat
MH	: Metal Hidrit
MJ	: Milyon Joule
PP	: Poli Propilen
ppm	: Parts Per Million
XRD	: X – Ray Diffraction

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Oxyreducer fırını.	12
Şekil 2.2: Vakum ve sıcaklık etkisinin alkali pildeki kütle değişimine etkisi.	14
Şekil 2.3: Vakum altı geri dönüşüm prosesinde sıcaklık, basınç, kütle değişimi ve zaman grafiği.	14
Şekil 2.4: Vakum altı geri dönüşüm prosesinde maddelere göre enerji tüketimi grafiği.	15
Şekil 3.1: Kullanılmış alkali pillerin XRD patterni.	18
Şekil 3.2: Ellingham diyagramı	19
Şekil 3.3: ZnO'nun karbotermik redüksiyonunda sıcaklık ve gaz basıncı ilişkisi	21
Şekil 3.4: Fe – Mn ikili faz diyagramı.	23
Şekil 3.5: CaO – SiO ₂ – MnO üçlü faz diyagramı.	23
Şekil 3.6: Alkali pil pastasının XRD analiz sonucu.	25
Şekil 3.7: Atık alkali pillerin geri dönüşümü için önerilen proses akım şeması.	27
Şekil 3.8: Reaksiyon kabının teknik çizimi.	30
Şekil 3.9: Reaksiyon kabının ve gaz temizleme ünitesinin montaj çizimi.	30
Şekil 3.10: Zn uçurma işleminin gerçekleştirileceği fırın.	31
Şekil 3.11: Ferromangan üretiminin gerçekleştirileceği fırın.	32
Şekil 3.12: Ferromangan üretiminde kullanılacak grafit potalar.	32
Şekil 3.13: Metkon marka numune kesme cihazı.	33
Şekil 3.14: Parçalanmış piller.	34
Şekil 3.15: Devotrans marka etüv.	34
Şekil 3.16: Bilyalı değirmende öğütülmüş piller.	35
Şekil 3.17: KOH giderme sonrasında gerçekleştirilen süzme işlemi.	36
Şekil 3.18: Fırın ısınma rejimi.	38
Şekil 3.19: Ferromangan üretiminde kullanılan pota, metal ve cüruf fazları.	42
Şekil 4.1: Zn uçurma verimi.	44
Şekil 4.2: Metalin yan kesit görüntüsü (Ölçek 200 mikron).	46
Şekil 4.3: Metalin yan kesit görüntüsü (Ölçek 100 mikron).	46
Şekil 4.4: Metalin yan kesit görüntüsü (Ölçek 20 mikron)	47
Şekil 4.5: Elektron mikroskobunda inklüzyon görüntüsü (x75000 büyütme).	48
Şekil 4.6: Fe – Mn ikili faz diyagramı (Siyah çizgi alaşımın kimyasal kompozisyonunu temsil etmektedir.).....	48
Şekil 4.7: Metalin alt kesit görüntüsü (Ölçek 50 mikron).	49
Şekil 4.8: Metalin alt kesit görüntüsü (Ölçek 20 mikron)	50

Şekil 4.9: Metalografi çalışmalarında kullanılan optik mikroskop.....	50
Şekil 4.10: Vickers sertlik ölçüm cihazı.	51

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1: Primer pillerin özellikleri.....	2
Tablo 1.2: Sekonder pillerin özellikleri.	3
Tablo 1.3: Pillerin türlerine göre dağılımı.....	3
Tablo 1.4: Avrupa ülkelerinin atık pil toplama oranları.....	6
Tablo 1.5: 2002 yılı verilerine göre atık pillerden kayıp metal miktarı.	7
Tablo 1.6: Japonya’da hammaddenin kuru piller ve endüstriyel kullanımı.	7
Tablo 3.1: Farklı kaynaklarda verilen alkali pillerin pil pastasının kimyasal bileşimi. ..	17
Tablo 3.2: Alkali pillerin kimyasal analizi.....	24
Tablo 3.3: Alkali pil pastasının kimyasal analizi.	25
Tablo 3.4: Çözelti analizi.	36
Tablo 3.5: Kok tozunun kimyasal analizi.	37
Tablo 3.6: Sıcaklığın değişken olduğu deneylerin sonuçları.	38
Tablo 3.7: Sürenin değişken olduğu deneylerin sonuçları.	39
Tablo 3.8: ASTM A99 standardı C kalite yüksek karbonlu ferromangan kimyasal kompozisyonu.	41
Tablo 3.9: Ferromangan üretimi için kullanılan harmanın bileşimi.	41
Tablo 3.10: Ferromangan alaşımının kimyasal bileşimi.	42

ATIK ALKALİ PİLLERDEN PİROMETALURJİK YÖNTEM İLE FERROMANGAN VE ÇİNKO ÜRETİMİ

ÖZET

Elektrikli aletlerin kullanılmaya başlaması ve yaygınlaşması ile birlikte enerji ihtiyacı da artmıştır. Kullanımda olan elektrikli aletlerin taşınabilir olması ve sabit bir elektrik kaynağından bağımsız olarak çalışabilmesi düşüncesi ile piller günlük kullanıma girmiştir. Zamanla birlikte piller endüstrileşmiş, elektrikli alet kullanımı artmış ve değişik boyut ve kimyada piller üretilmeye başlanmıştır. Üretilen pillerin büyük çoğunluğunu yeniden kullanılamayan piller (primer) piller oluşturmuş ve atık pil sorunu ortaya çıkmıştır. Günümüzde ise atık pil miktarı dünya çapında milyon tonlar mertebesine ulaşmıştır. Atık pil miktarlarının yüksekliği, atık pillerin içerdiği zararlı materyaller ve atık pillerde bulunan değerlendirilebilir metal miktarı atık pillerin geri dönüştürülmesini zorunluluk haline getirmiştir.

Atık piller ile ilgili olarak ülkeler düzenlemeler getirmiş, atık pillerin toplanması ve geri dönüştürülmesi veya imha edilmesi üzerine belirli düzenlemeler getirilmiştir. Avrupa Birliği bu konuda 91/157/EEC adlı düzenlemeyi yürürlüğe sokmuş sonrasında ise yeni düzenlemeler ile birlikte 2006/66/EC direktifini yürürlüğe almıştır. Bu direktifte atık pillerin toplanması, atık pil toplama hedeflerinin belirlenmesi, geri dönüşüm prosesleri, pillerin içerebileceği ağır metal miktarları bulunmaktadır. Ülkemizde de Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği yayınlanmıştır.

Kullanımı gittikçe artan alkali pillerin geri dönüştürülmesi ve geri dönüşüm prosesinin bilimsel olarak incelenmesi için bu çalışma yürütülmüştür. Yapılan çalışmada pillerin içerdiği metallerin geri kazanımı, geri kazanım şartları incelenmiştir. Bu çalışma doğrultusunda atık alkali pillerin değerlendirilmesi için bir proses önerilmiştir.

Proseste ilk olarak mekanik yollarla pillerin parçalanması ve dış kısımdaki çelik kısım ile iç kısımda bulunan, kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği pil pastası ayrılmıştır. Daha sonrasında pil pastası suda bekletilip süzülerek içerdiği potasyum hidroksit (KOH) ayrılmış ve toz haldeki pil pastası süzölmüştür. Sonraki aşamada tasarlanan reaksiyon kabı içerisinde pil pastasında bulunan çinko uçurulmuş ve toz toplama sistemi ile tutularak çinko eldesi yapılmıştır. Son aşama olarak ilk aşamada ayrıştırılan çelik kısım ile pil pastasında kalmış olan mangan oksit redükleyici ergitme yöntemi ile ergitilerek ferromangan alaşımı elde edilmiştir.

FERROMANGANESE AND ZINC PRODUCTION WITH PYROMETALLURGICAL METHOD FROM SPENT ALKALINE BATTERIES

SUMMARY

Battery is a device which turns chemical energy directly to electrical energy. First battery is made from Alessandro Volta and Luigi Galvani. Industrial battery use became available with Michael Faraday. Battery use became more common with increasing electrical device usage. Batteries made most of the electrical devices mobile. Mobile energy storage advantage made batteries very popular. Since battery usage increased battery waste is also increased. Rechargeable batteries, secondary batteries, could be reusable again with charging but single use batteries, primary batteries, are waste batteries after use. In today's world, battery industry, reached over millions of metric tonnes of battery production. Waste battery levels are parallel with increasing battery production and use. In 2012, European waste battery amount was about 250.000 metric tonnes.

Waste batteries are not ordinary waste and should be taken care with specially. In European Union 2006/66/EC directive is published and taken into action by European Parliament. Control of Waste Batteries and Accumulators Directive taken into action in 2015, in Turkey. These directives regulated batteries, heavy metal contents of batteries, battery waste and recycling techniques. These regulations made battery collection and recycling mandatory for producers and encouraged private sector for recycling plants. Waste batteries are hazardous to environment with their metal content and basic or acidic electrolyte. These compounds can be hazardous to soil and under water supplies. Furthermore waste batteries are containing valuable metals inside and these metals should be recovered. Waste battery recycling is both economically and environmentally mandatory.

In this study, alkaline spent batteries are researched. Alkaline batteries are containing potassium hydroxide as electrolyte, gelled zinc powder as anode and manganese dioxide as cathode materials. At first existing recycling technologies for primary batteries are researched. Pyrometallurgical processes are dominant in primary battery recycling. Basically in primer batteries recycling with pyrometallurgical method high vapour pressure metals are vaporized and metal is collected as condensed or oxidized powder henceforth left over metals are smelted and mostly ferroalloys produced to be sold to

steel producers. Hydrometallurgical techniques are not in use industrially for primary batteries.

As the second step chemical analysis, XRD analysis and thermodynamic researches are conducted. Determining elements and phases of spent alkaline batteries is the first step of research. After determining phases and elements in spent alkaline batteries thermodynamic research is done. Process and reactions to produce metals are designed according to compounds and thermodynamic data of compounds. Production and recovery steps of potassium hydroxide, zinc, manganese and steel are defined. A flow sheet of process is proposed.

According to process planning spent alkaline batteries firstly mechanically crushed grinded and sieved. Battery paste and steel cover is separated. Battery paste is washed with water in order to eliminate potassium hydroxide. After that step battery powder is filtered and dried. Battery paste is prepared for further processing to recover zinc from it. For zinc recovery, a stainless steel reaction vessel is used. Vessel is designed and produced for zinc recovery specially. Potassium hydroxide recovered battery paste is mixed with coke coal and placed into the reaction vessel then placed in to furnace. Experiments for zinc recovery are performed with Argon gas at various temperatures and different experiment times. Reaction gas is passed through a gas cleaning system and gas contains zinc vapour is washed down. The water used in gas cleaning then used to prepare a solution of sulphuric acid to solve zinc in acid. Zinc recovery is researched under given conditions. Manganese dioxide and steel is smelted under slag in reductive conditions in order to produce ferromanganese alloy. Smelting is performed in an electric resistance furnace with addition of flux agents. Ferromanganese alloy then examined with optical microscope, scanning electron microscope, micro hardness testing machine. Results are discussed for the offered process conditions.

As a result potassium hydroxide is recovered to some extent. Recovery conditions of potassium hydroxide were not suitable for recovery of all potassium hydroxide in spent alkaline batteries. Possible improving conditions are offered for further researches.

Zinc recovery is examined in two steps. First step of process is reductive conditions for zinc and separating zinc from battery paste. At this point study was very promising and results showed that zinc oxide can be reduced to the zinc metal and vaporized. Chemical analysis of samples showed zinc could be separated almost completely under certain conditions. On the other hand zinc recovery rate was not coherent to zinc evaporation rate. Possible conditions caused to that incoherency between zinc evaporation step and recovery step is explained in this study.

For the last step of recycling process battery paste is mixed with steel cover and coke, lime stone, fluspar and silica added to graphite crucible. Crucible is placed in to furnace

and heated to decided smelting temperature. After smelting is done crucible is cooled down in furnace and then metal and slag is taken out of crucible. Ferromanganese alloy is examined for micro structure, chemical analysis and micro hardness. Results showed that produced alloy is not commercial ferromanganese but a promising master alloy which can be used in ferromanganese production or can be improved to commercial grade ferromanganese.

As a result, this study showed that spent alkaline batteries can be used in potassium hydroxide, zinc and ferromanganese production. Improvements suggested can be useful for other researchers who are considering further research on this topic. Recycling of spent alkaline batteries with pyrometallurgical method is possible. If economic conditions are adjusted feasibly production of zinc and ferromanganese from spent alkaline batteries with pyrometallurgical method could be a environmentally friendly technology.

1. GİRİŞ

Piller, Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği'nde, kimyasal reaksiyon sonucunda oluşan kimyasal enerjinin doğrudan elektrik enerjisine dönüştürüldüğü hücreler olarak tanımlanmaktadır. Modern pilin mucidi olarak Luigi Galvani ve Alessandro Volta gösterilmektedir. 18. yüzyılın son yıllarında yaptıkları çalışmalar ile pil kimyasının ve pil kavramının temelini oluşturmuşlardır. Volta'nın çalışmalarından esinlenen Michael Faraday bu çalışmaları daha ileri taşımış ve bugün kullanılan ticari pillerin gelişmesine öncü olmuştur. 19. yüzyılda ticari piller üreilmeye başlanmış ve çeşitli kimyasal reaksiyonları kullanan farklı piller ortaya çıkmıştır. Voltaj değerleri belirlenebilen ve kararlı akım üreten piller ise 19. Yüzyılın son yıllarında geliştirilebilmiştir. 19. yüzyılın sonu 20. yüzyılın başında nikel – kadmiyum ve nikel – demir piller İsveç'te Wlademar Jungner, Amerika Birleşik Devletleri'nde ise Thomas Edison tarafından geliştirilmiş ve alkali piller ile birlikte endüstriyel kullanımda oldukça yaygınlaşmıştır. Alkali pillerin bu şekilde yaygınlaşmasında en önemli etken şarj boşalma derinliğinin Zn – C pillere oranla daha yüksek olmasıdır. Şarj boşalma derinliğinin daha iyi olması pillerin raf ömürlerinin daha uzun olduğu anlamına gelmektedir. Piller kimyasal reaksiyonun geri dönüşümlü olup olmamasına göre sınıflandırılırlar. Buna göre kimyasal reaksiyonu geri dönüşümsüz yani tek kullanımlık olan piller primer piller olarak kimyasal reaksiyonların dışarıdan verilen enerji ile geri döndürülebildiği piller ise sekonder piller olarak adlandırılırlar. [1-3]

Piller farklı kullanım amaçlarına göre çeşitli kimyasal kompozisyonlarda ve boyutlarda üretilirler. Primer piller el feneri, çalar saat, çeşitli elektrikli aletlerde, fotoğraf makinesi, televizyon kumandası gibi günlük elektronik aletlerde yoğunlukla kullanılır. Primer pillerin en bilinenleri, Zn – C, alkali piller ve Zn – Hava pilleridir. Primer pillerin çeşitli özellikleri Tablo 1.1'de verilmiştir.

Tablo 1.1: Primer pillerin özellikleri. [1]

Primer Piller	Kimyasal Kompozisyon	Kullanım Alanları
Zn-C	Anot: Zn Katot: MnO ₂ Elektrolit: ZnCl	Basit elektrikli aletler, el feneri, müzik çalarlar kullanılır. Teorik Voltajı: 1,6 V
Alkali	Anot: Zn Katot: MnO ₂ Elektrolit: KOH	Basit elektrikli aletler, el feneri, müzik çalarlarda kullanılır. Teorik Voltajı: 1,5 V
Zn-Hava	Anot: Zn Katot: O ₂ Elektrolit: KOH	İşitme cihazlarında kullanılır. Teorik Voltajı: 1,6 V

Sekonder piller ise otomobil aküsü, dizüstü bilgisayar ve cep telefonu bataryası gibi amaçlarla kullanılırlar. Tekrardan şarj edilebilir olmaları dolayısıyla kullanım ömürleri uzundur. İçerdiği kimyasal bileşenler dolayısıyla primer pillerden daha pahalıdırlar. Üretim metotları primer pillere oranla daha karmaşık ve zordur. Günümüzde akıllı telefonların, taşınabilir elektronik aletlerin ve elektrikli otomobil ve diğer kara taşıtlarının geliştirilmesi ile sekonder pillerin çeşitliliği ve kullanımı artmıştır. Günümüzde kullanılan sekonder piller iki ana kategoride incelenmektedir; nikel esaslı ve lityum esaslı sekonder piller. Sekonder pillerin kullanım alanları ve çeşitli özellikleri Tablo 1.2’de verilmiştir. Tablo 1.2’de görüldüğü üzere sekonder pillerin voltaj aralığı daha geniştir ve daha yüksek voltaj üretebilmektedirler. Yüksek voltaj üreten piller lityum içermektedir. Lityum içeren sekonder pillerin daha yüksek voltaj üretebilmesi lityumun aşırı bazik bir metal olmasından kaynaklanır. Diğer bazik metallerin de pil üretiminde kullanılabilmesi için çalışmalar yapılmaktadır fakat lityum içerikli pillere oranla diğer bazik metal pillerinin şarj edilebilme sayıları daha düşüktür. Bu durum da pillerin kullanım ömrünü etkilediği için şu anda kullanımda olan sekonder pillerde endüstriyel bir uygulama alanları yoktur. [1]

Tablo 1.2: Sekonder pillerin özellikleri. [1]

Sekonder Piller	Kimyasal Kompozisyon	Kullanım Alanları
Li	Temel olarak Li içerir.	Yüksek gerilim ve uzun depolama süresi ile askeri ve uzay uygulamalarında kullanılırlar. Teorik Voltaj: 1,7-3,6 V
Lityum İyon	Anot: Grafit Katot: Co, Mn Elektrolit: Li iyonu içeren kimyasallar	Cep telefonları, kameralar, elektrikli cihazlarda kullanılırlar. Teorik Voltaj: 3,2-3,7 V
Lityum Polimer	Li esaslı polimerler içerir.	Cep telefonu ve bilgisayarlarda kullanılırlar. Teorik Voltaj: 3,3-3,7 V
Ni-Cd	Anot: Cd Katot: Ni Elektrolit: KOH	Çeşitli elektrikli aletlerde kullanılırlar. Teorik Voltaj: 1,2 V
Ni-MH	Anot: Metal Hidrit Katot: Ni Elektrolit: KOH	Ses ve görüntü cihazlarında, elektrikli aletlerde kullanılırlar. Teorik Voltaj: 1,2 V

Dünya pil pazarının 2007 yılında 55 milyon Amerikan Doları olduğu hesaplanmıştır. Pil pazarı elektrikli araçların üretilmesi ve elektronik cihazların yaygınlaşması ile birlikte her yıl büyümektedir. Pil pazarında pil türlerinin dağılımı Tablo 1.3’de verilmiştir. [1]

Tablo 1.3: Pillerin türlerine göre dağılımı. [1]

Pil Çeşidi	Kullanım Yüzdesi
Primer Piller	%37
Sekonder Piller	%16
Otomotiv Akümülatörleri	%30
Endüstriyel Akümülatörler	%17

Ülkemizde pil kullanımı yıllık kişi başına 5-6 adet/kişi oranındadır. Pil kullanım oranları Japonya ve ABD’de 55-60 adet/kişi, AB üye ülkelerinde ise 30-35 adet/kişi oranındadır. Ülkemizde kullanılan pillerin tamamı ithal edilmekte olup ülkemizde pil üretimi yapılmamaktadır. Ülkemizde 2005 – 2010 yılları arasında yıllık olarak yaklaşık 11.000 ton pil ithal edilmiştir. 2010 yılında ise yıllık ithalat 8.000 tona düşmüştür. İthal edilen pillerin %85’ini primer piller geri kalan %15’lik oranını ise sekonder piller oluşturmaktadır. [1,3]

Dünya pil üretimi Tablo 1.3’de görüldüğü gibi çoğunlukla primer pillerden oluşmaktadır. Bu durum beraberinde atık pil sorununu da getirmektedir. Reaksiyonların geri döndürülemez olduğu primer pillerin tekrardan şarj edilerek kullanılması mümkün değildir. Tekrar kullanılamaz olan bu pillerin içerdiği metallerin geri dönüştürülmesi bir gereklilik haline gelmiştir. Atık piller ayrıca zengin metal cevherleri mertebesinde metal oranı içermektedirler. Bu sebeple Avrupa Birliği 2006 yılında atık pillerin geri dönüşümünün zorunluluğunu belirterek 2006/66/EC direktifini yayınlamıştır. Direktife göre AB üye ülkeleri 2012 yılı sonunda atık pilleri %25 oranında 2016 yılı sonunda ise %45 oranında toplamak ile yükümlüdür. [3,4]

2006/66/EC direktifi 2008 yılında yayımlanan 2008/12/EC ve 2008/103/EC direktifleri ile değiştirilmiştir. Yayımlanan yeni direktiflerde atık pil toplama hedefleri değiştirilmemiş direktifte çeşitli düzenlemeler yapılmıştır. Ülkemizde atık pil ve akümülatörlerin yönetimi Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği’nde belirtilmiştir. 31.08.2004 tarihinde Resmi Gazete ’de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. 14.01.2015 tarihinde ise yönetmelik üzerinde değişiklik yapılmış ve değiştirilmiş hali Resmi Gazete ‘de yayımlanarak yürürlüğe girmiştir. Bu yönetmelikte de ülkemizde atık pillerin geri dönüştürülmesinin zorunluluğu belirtilmiş; pil üreticilerine ve pil ticareti yapan kurumlara çeşitli yükümlülükler getirmiştir. Bu yönetmeliğe göre pil üretici ve satıcıları atık pillerin toplanması, ayrıştırılması, toplama tesislerinin işletilmesi ve geri dönüşüm faaliyetleri ile yükümlüdürler. [4-6]

Atık pillerin toplanması yönetmelik ve direktiflerle garanti altına alınmıştır. Atık pillerin geri dönüşümü konusunda ise geri dönüşüm yapılması ve yenilikçi, çevreci geri dönüşüm proseslerinin desteklenmesi yönetmeliklerde yer almaktadır. Fakat geri

dönüşüm prosesleri açıkça belirtilmemiştir. Geri dönüşüm tesislerinin yönetmelikte belirtilen ilgili kurum veya kuruluşlardan lisans alması zorunlu kılınmıştır. [4,6]

Atık pillerin yönetimi için 4 alternatif bulunmaktadır. Bunlar depolama, stabilizasyon, yakma ve geri dönüşümdür. Depolama işlemi genellikle bir ara kademe olup toplanan piller daha sonraki aşamalarda işlenirler. Çeşitli kaynaklardan derlenen ülkelerin atık pil toplama/depolama miktarları Tablo 1.4’de verilmiştir. Stabilizasyon depolama süresince pillerin çevre ile temasının kesilmesini ifade eder. Fakat stabilizasyon yüksek işletme maliyeti yüzünden uygulanmamaktadır. Stabilizasyon işlemi için kalın duvarlı beton depolar ve membran serilen temel alanları gerekmektedir. Bu şekilde pillerin içerdiği ağır metaller ve asit veya baz temelli elektrolitlerin toprağa karışması engellenmektedir. Fakat bu işlem için yüksek bir alan gereklidir. Yüksek miktarda atık pile stabilizasyon işlemi uygulanabilmesi için alan ve hazırlık maliyetleri yüksektir. Yakma işlemi pillerin diğer katı atıklar ile birlikte katı atık yakma tesislerinde yakılmasıdır. Yakma işlemi çoğunlukla evsel katı atıklar için uygulanır ve elde edilen ısı elektrik üretiminde kullanılır. İşlem sonucunda elde edilen kül kontrollü olarak toprağa gömülmektedir. Bu işlem sonucunda pillerin içerebileceği Pb, Cd, Hg gibi ağır metaller ile dioksinlerin baca gazı ile birlikte çevreye salınım tehlikesi bulunur. Geri dönüşüm proseslerinde ise pillerin içerdiği metal değerler çeşitli prosesler yardımı ile geri kazanılır. Uygulanan geri dönüşüm prosesleri yüksek sıcaklık içeren (pirometalurjik) veya çözme, çöktürme, selektif ayırma, elektroliz işlemlerinden bir veya bir kaçını içeren sulu işlemler (hidrometalurjik) olmak üzere ikiye ayrılır. [7]

2002 yılında Avrupa’da yaklaşık olarak 160.000 ton taşınabilir pil pazara sunulmuştur. 2002 yılında Avrupa’da bu pillerin %45 gibi büyük bir oranı geri dönüşüm yerine depolama veya yakılmaya gönderilmiştir. Bu kadar yüksek miktarda pilin geri dönüştürülmemesi değerlendirilebilecek büyük miktarda metalin geri dönüştürülememesi anlamına gelmektedir. Bu durum ile kaybedilen metal değeri Tablo 1.5’de verilmiştir. [9]

Tablo 1.4: Avrupa ülkelerinin atık pil toplama oranları. [8]

Ülke	Piyasa Sürülen Pil Miktarı (t)	Toplanan Atık Pil Miktarı (t)	Yüzde Toplama Oranı	Veri Yılı
Avusturya	3600	1800	50	2011
Belçika	4230	2200	52	2012
Bulgaristan	680	230	34	2012
Çek Cumhuriyeti	3450	1000	29	2012
Danimarka	3200	1500	47	2011
Finlandiya	2400	850	35	2011
Fransa	33300	12000	36	2012
Almanya	42850	18000	42	2012
Yunanistan	1800	650	36	2012
Macaristan	2080	500	24	2011
İrlanda	2400	650	27	2011
İtalya	30000	8000	27	2012
Lüksemburg	190	130	69	2012
Hollanda	8350	3500	42	2011
Norveç	3350	1300	39	2012
Polonya	7000	3000	43	2011
Portekiz	1600	500	31	2011
Slovakya	830	590	71	2012
Slovenya	550	150	27	2011
İspanya	12500	3750	30	2011
İsveç	3650	2800	44	2010
İsviçre	3600	2600	72	2012
Birleşik Krallık	40750	11000	21	2012
Genel Toplam	230000	72000	32	2011

Tablo 1.5: 2002 yılı verilerine göre atık pillerden kayıp metal miktarı. [9]

Element	Kayıp Metal Miktarı (ton)
Mn	20.000
Zn	20.000
Fe	15.000
Pb	7.500
Cd	1.500
Hg	28
Toplam	64.028

Tablo 1.5’de verilen veriler de atık pillerin ekonomik olarak ne kadar önemli olduğunu göstermektedir. 2002 yılından bu yana pil pazarı ve endüstrisi daha da gelişmiş ve Tablo 1.5’de bulunan değerler daha da yükselmiştir. Pil endüstrisinin bu şekilde büyümesi, atık pillerin içerdiği yüksek metal oranı ve atık pillerin işlenmeden doğaya salınmasının doğuracağı ekolojik etkiler; atık pillerin işlenmesini zorunlu hale getirmektedir.

Japonya’da atık piller belediyeler tarafından toplanmaktadır. Kuru piller için çevresel ve ekonomik sorunların çözülmesi için geri dönüşüm prosesleri üzerinde çalışılmaktadır. Düğme tipi piller 1984 yılından bu yana ; lityum iyon, Ni – Cd, Ni – MH ve Pb – Asit piller 1985 yılından bu yana toplanmaktadır. Ni – Cd piller 2000 yılında % 40 oranında geri toplanmıştır. Otomobil aküleri ise % 95 oranında toplanmakta ve yeniden kullanıma sokulmaktadır. Japonya’nın yıllık pil ve endüstriyel hammadde ihtiyacı Tablo 1.6’da verilmiştir. [10]

Tablo 1.6: Japonya’da hammaddenin kuru piller ve endüstriyel kullanımı. [10]

Malzeme	Kuru Pillerde Kullanım (ton)	Endüstriyel Kullanım (ton)	Oran (%)
Çinko	20.000	700.000	3
Mangandioksit	30.000	1.000.000	3
Çelik	20.000	10.000.000	0,02

Ülkemizde atık piller konusunda yetkili kurum TAP (Taşınabilir Pil Üreticileri ve İthalatçıları Derneği) 2004 yılından bu yana atık pillerin toplanması ve bertarafı işlemlerini yürütmektedir. 2015 yılı Eylül ayı itibarı ile TAP derneğinin 490 üyesi bulunmaktadır. Fakat ülkemize ait atık pil durumu hakkında istatistik bulunmamaktadır. Sadece 2010 yılında toplamda 400 ton pil toplandığı hakkında bir bilgi bulunmuştur. [3,11,12]

Bu çalışmanın yapılmasındaki temel motivasyon ülkemizde ve dünyada artan atık probleminin çözümüne geri dönüşüm yolu ile bir çözüm bulmak ve atık pillerden ekonomik değeri olan metal miktarını geri kazanmaktır. Atık pil miktarları göstermektedir ki atık pillerin geri dönüşümü zorunluluk halini almıştır. Atık pillerin geri dönüştürülmemesi durumunda kaybolacak metal miktarının yanında yer altı sularına ve toprağa karışabilecek ağır metal tehlikesi de bulunmaktadır. Bunun için yeni geri dönüşüm proseslerinin oluşturulması, oluşturulan proseslerin bilimsel temelinin araştırılması ve ortaya koyulan çalışmaların gerçekleştirilebilirliği araştırılmalıdır. Bu çalışmanın sonuçlarının atık pillerin geri dönüşümü teknolojisine katkıda bulunacağı öngörülmektedir.

2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

2.1 Geri Dönüşüm Prosesleri

Atık pillerin geri dönüşümü için önerilen ve uygulamada olan prosesler ve teknikler araştırılmıştır. Yapılan araştırma sonucunda hidrometalurjik veya hidro – elektrometalurjik prosesler ile pirometalurjik prosesler bulunmuştur. Bu proseslerin öncesinde de genel olarak bir ön işlem olarak fiziksel prosesler bulunmaktadır. [13]

Atık pillere uygulanan fiziksel proseslerde amaç geri dönüşüm değil geri dönüşümün sağlanabilmesi için gerekli ön işlemlerin yapılmasıdır. Fiziksel proseslerde öğütme, parçalama, eleme ve sınıflandırma, manyetik ayırma, yüzdürme ve ayıklama işlemlerinden gerekli olanlar uygulanır. Yapılan bu işlemler daha sonraki adımda geri dönüşüm oranının arttırılması, reaksiyonun hızlandırılması amacı ile yapılmaktadır. Uygulanan işlemler tek başına geri dönüşüm prosesi olarak uygulanmamaktadır. [13]

2.2 Pirometalurjik Prosesler

Pirometalurjik prosesler geri dönüşüm proseslerinde ağırlıklı olarak kullanılan yöntemdir. Yüksek sıcaklık işlemlerinde gerçekleştirilen bu geri dönüşüm uygulamalarında yüksek enerji sarfıyatı gerçekleşmektedir. Fakat işlem süreleri kısadır. Genel olarak pillerin içerdiği uçucu metallerin uçurulması ilkesine dayanır. Çinko, cıva, kadmiyum gibi uçucu metaller yüksek sıcaklıklarda uçurularak daha sonra oksitlenerek veya metal formunda yoğunlaştırılır. Metal gazları ile birlikte pilde bulunan organik ve inorganik malzemelerin yanması veya gazlaşması sonucunda ortaya çıkan gaz emisyonu için pirometalurjik geri dönüşüm prosesleri gaz temizleme ünitelerine ihtiyaç duyarlar. Pillerin parçalanması ve öğütülmesi zorunluluğu çoğu zaman yoktur. Basit proseslerdir fakat çok yönlü olarak kullanımları yoktur. [13]

2.2.1 Sumitomo prosesi

Sumitomo prosesi tüm taşınabilir piller için uygun olmakla beraber Ni – Cd pillere uygulanmaz. Yüksek enerji ve maliyeti yüksek olan bir prosestir. İsviçre’de faaliyet gösteren Batrec firmasının özellikle Zn – MnO₂ piller için geliştirdiği proses iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada döner fırında Hg buharlaştırılması 750 °C sıcaklığında gerçekleştirilmektedir. Buradan çıkan gaz aynı zamanda klorürler ve organik malzemelerden gelen gaz emisyonunu içermektedir. Baca gazı tekrar yakılarak, Hg kondanse edilerek kazanılır. Döner fırından elde edilen katı kütle ise Hg ve klorür içermeyen kütledir. Bu kütle daha sonra bir elektrik ark fırınına alınır pilin içerdiği karbon redüktant olarak kullanılarak 1500 °C sıcaklıkta redüksiyon ve ergitme işlemi gerçekleştirilir. Ergitme sırasında Zn buharlaşarak sistemden uzaklaşır ve gaz temizleme işleminden sonra kondanse edilerek metalik Zn elde edilir. Ergitme işlemi sonucunda ferromangan alaşımı ve cüruf elde edilir. 1992 yılında işletmeye alınan proses 1 ton atık pilden 360 kg ferromangan, 200 kg çinko metali, 1,5 kg civa ile 20 kg cüruf üretmektedir. Proses 1 ton atık pil için 3600 kWh enerjiye ihtiyaç duymaktadır. [14]

2.2.2 Recytec

İsviçre’de işletme halinde olan Recytec prosesi Hg uçurulması ve klorürlerin giderilmesi işlemini 600 °C sıcaklıkta gerçekleştirmektedir. Sonrasında Sumitomo prosesine benzer şekilde Hg kondensasyonu ve atık klorür gazlarının yakılması ve gaz temizleme işlemleri uygulanmaktadır. Civa ve klorürlerinden arındırılan kütle daha sonra öğütme ve eleme işlemlerinden geçirilir. Manyetik ayırma ile çelik gövde kısmı ayrıldıktan sonra Eddy akımları kullanılarak pilde bulunan grafit ayrılır. Geriye kalan çinko ve bakır içeren toz ise hidrometalurjik işleme alınır. [14]

2.2.3 Waelz

Waelz prosesi Zn üretimi için gerekli olan yüksek safiyette ZnO’i karşılamak için 1. Dünya Savaşı öncesinde geliştirilmiştir. 1200 °C sıcaklığında döner fırında gerçekleştirilen proseste karbon ve silika ilavesi ile Pb, Cd, Zn gibi metaller uçurulur ve tekrar oksitlenerek filtrelerde tutulur. Çelik üretim baca tozları bu proses ile işlenmektedir. Fırında kalan demir zengin oksit kısım yol yapımında katkı olarak

kullanılabilmektedir. Bu işlemde Hg içeren başlangıç malzemesi kullanılamamaktadır. Civa içermeyen veya içerdiği civanın ayrıştırıldığı piller için kullanılabılır bir prosestir. [14]

2.2.4 Snam – Savam

Snam – Savam prosesi Ni – Cd ve NiMH pillere uygulanan pirometalurjik bir prosestir. Bu proseste Cd içeren ve içermeyen piller işlem öncesi ayrıştırılır. Cd içeren piller piroliz edilir. Piroliz esnasında pilde bulunan organik maddeler gazlaştırılır ve sistemden uzaklaştırılır. Sonrasında Cd için uçurma işlemi yapılır. Distile edilen Cd tekrar ergitilir ve soğutulur. Bu Cd yüksek safiyettedir (%99,99 Cd) ve yeniden pil yapımında kullanılmak üzere satılır. Geriye kalan Ni içeren kısma Cd içermeyen Ni içeren piller de eklenir ve ergitme işlemi yapılır. Yapılan ergitme ile ferronikel alaşımı elde edilir ve çelik üretiminde alaşımlama işleminde kullanılmak üzere çelik üreticilerine satılır. [13,14]

2.2.5 Sab – Nife

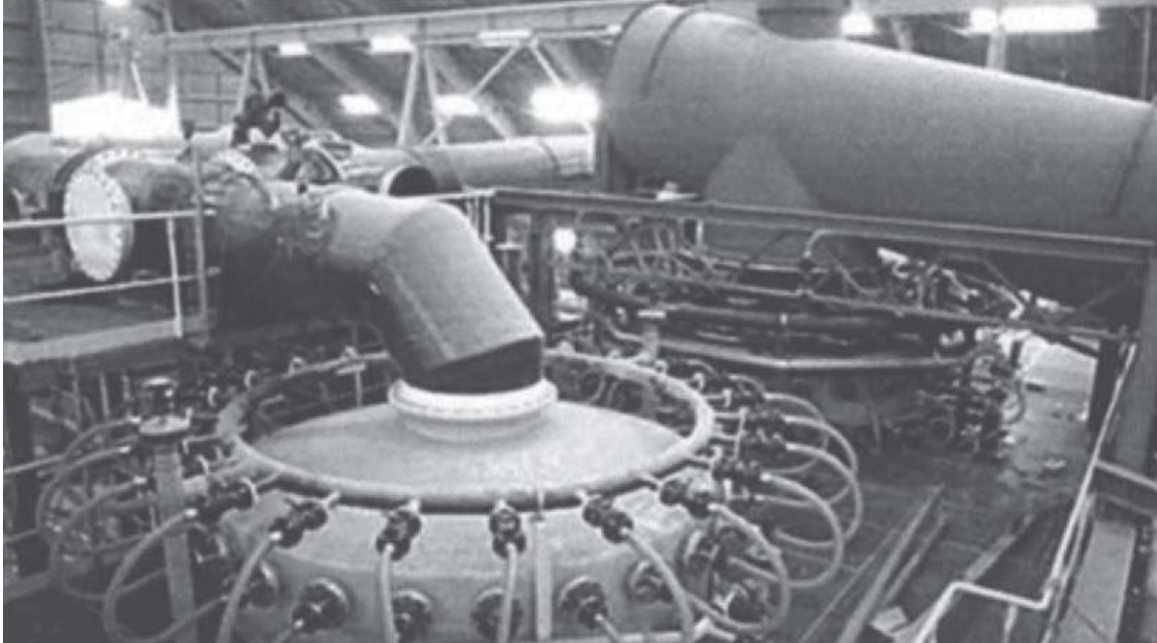
1980’li yıllardan bu yana işletmede olan Sab – Nife prosesi Ni – Cd piller için çalışmaktadır ve ilk olarak otomobil akümülatörleri için geliştirilmiştir. Proseste ilk aşama elektrolitin akıtılması ve pillerin kurutulmasıdır. Piroliz işlemi ile organiklerin gazlaştırılması gerçekleştirilir. Bu aşamada Cd buharlaşmasını engellemek için sisteme inert gaz da verilmektedir. 24 saat süresince 500 °C sıcaklıkta piroliz gerçekleştirildikten sonra Cd buharlaştırılır. Fırın Cd buharlaştırılması için 900 °C sıcaklığına çıkarılır ve Cd buharı 450 °C’ye soğutulur. Böylelikle kalan katı Fe – Ni kalıntısında Cd %0,01’den daha düşük orana gelir. Daha sonra kalan Fe – Ni 1300 °C’de ergitilerek ferronikel alaşımı elde edilir. [14]

2.2.6 Oxyreducer

Oxyreducer sistemi Fransız Citron firması tarafından karışık haldeki atık pillerin işlenebilmesi için geliştirilmiştir. 1999 yılında işletmeye alınan Oxyreducer sisteminde metal oksit ve hidroksitler redüklenerek uçurulmaktadır. Metal gazları ve organik bileşen kaynaklı gazlar fırını terk etmeden seçici olarak oksitlenmektedir. Proses

sonucunda oluşan konsantre ürünler rafinelere satılmaktadır. Oxyreducer fırının görünümü Şekil 2.1’de verilmiştir. [15]

Organik bileşenler fırının çalışma sıcaklığında gazlaşarak CO olarak fırını terk etmektedir. CO gazı fırını terk etmeden önce oksitlenerek CO₂ gazına dönüştürülmektedir. Oluşan CO gazı fırında bulunan metal oksitlerin redüklenmesi için indirgeyici rolünü de oynamaktadır. Yüksek buhar basıncına sahip metaller olan Hg, Pb, Cd, Zn fırının çalışma sıcaklığı olan 1350 °C’de buhar fazına geçmektedir. Hg metalik formda uçar ve yıkanarak çöktürülür. Hg içeren çamurlar Hg rafinelerine satılmaktadır. Buharlaştan Cd, Pb ve Zn fırından çıktıktan sonra oksitlenerek siklonlara alınır ve daha sonra çöktürülür. Zn ağırlıklı olan toz Zn geri dönüşüm tesislerine satılmaktadır. Fırın çalışma sıcaklığında katı halde kalan Fe, Ni, Cu, Co, Mn ve Cr fırından katı olarak alınır. Oksit formda olan Mn ince toz halindedir ve eleme ile diğer metallerden ayrılarak pil üretiminde tekrar kullanılmak için pil üreticilerine satılmaktadır. Fe ağırlıklı kalan kısım ise çelik üretiminde kullanılmak için çelik üreticilerine satılmaktadır. Pil elektrolitlerinde bulunan K ve Na metalleri de proses sonucunda klorürlenerek KCl ve NaCl olarak atık suda konsantrasyonları kontrol edilerek prosesi terk eder. [15]



Şekil 2.1: Oxyreducer fırını. [15]

2.2.7 Elektrik ark fırını prosesi

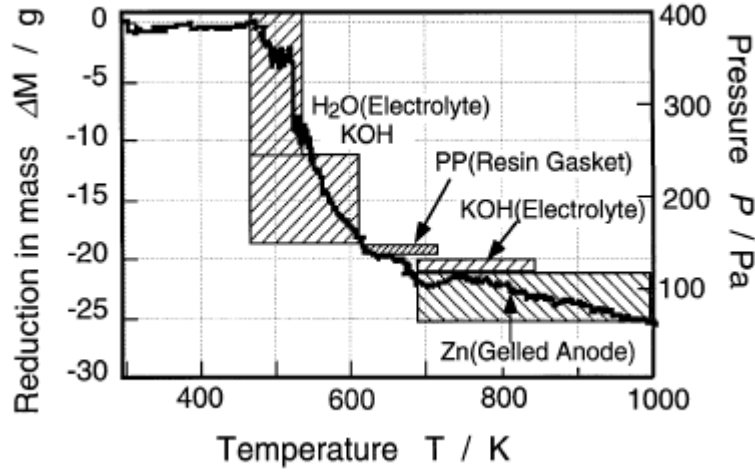
Kullanılmış primer pillerin geri dönüşümünde elektrik ark fırınlarının da kullanılması düşünülmüştür. Bu konuda yapılan çalışmada piller öncelikli olarak organik kısımlarının elemine edilmesi için piroliz edilmiştir. Piroliz edilen Zn – C ve alkali piller daha sonra elektrik ark fırınına alınmıştır. Pil olarak Zn – C ve alkali pillerin seçilmesi içerdikleri kimyasalların benzer olmasından kaynaklanmıştır. Yapılan çalışmada elektrik ark fırınına piroliz edilmiş piller, karbon kaynağı, cüruflaştırıcı koyulmuş bir diğer çalışmada ise piroliz edilmiş piller, karbon kaynağı, cüruflaştırıcı yanına ferromangan ilave edilmiştir. Çalışma esnasında redüklenerek buhar fazına geçen Zn ayrı bir ünite ile metalik olarak elde edilmiştir. Çalışma sonucunda ferromangan alaşımı ve cüruf fırından alınmıştır fakat üretilen ferromangan kalitesi ticari olarak yetersiz görüldüğü için bu konuda çalışmalar devam etmektedir. [16]

Bu çalışmanın yanı sıra piller özel olarak ayrı bir fırında işlenmek dışında direkt olarak çelik üretiminde elektrik ark fırınına da atılabilirler. Bu uygulamada Zn redüklenerek gaz fazında baca tozuna karışır ve toz tutma ünitesinden tekrar işlenmek için Waelz prosesine gönderilebilir. Pilin geri kalan Fe ve Mn kısmı ise sıvı çelik banyosuna karışmaktadır. [14]

2.2.8 Vakum altı geri dönüşüm prosesi

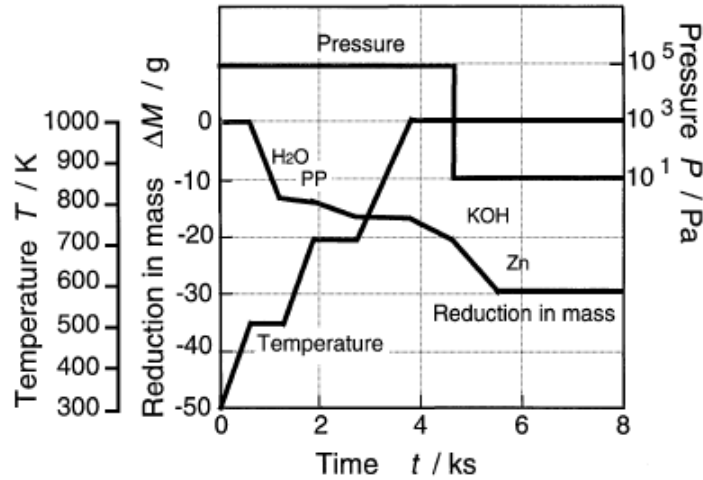
1999 yılında yayınlanan çalışmada alkali piller için vakum altı geri dönüşüm olanakları incelenmiştir. Yapılan çalışmada vakum altında pillerdeki ağırlık kaybı, redüksiyon ve uçma sıcaklıkları irdelenmiştir. Çalışma sürekli ısıtma ve vakum altında ağırlık kaybını incelemiş ve pilin içerdiği uçucuların vakum ve sıcaklık ile gaz fazına geçişlerini gözlemlemiştir. [17]

Çalışmada verilen vakum, sıcaklık ve kütle kaybı grafiği Şekil 2.2’de verilmiştir. Verilen grafikte öncelikle elektrolitte bulunan H_2O ’nun buharlaştığı görülmektedir. Daha sonra sırası ile KOH, PP, KOH (elektrolit) ve Zn gazının sistemden uzaklaştığı görülmektedir. [17]

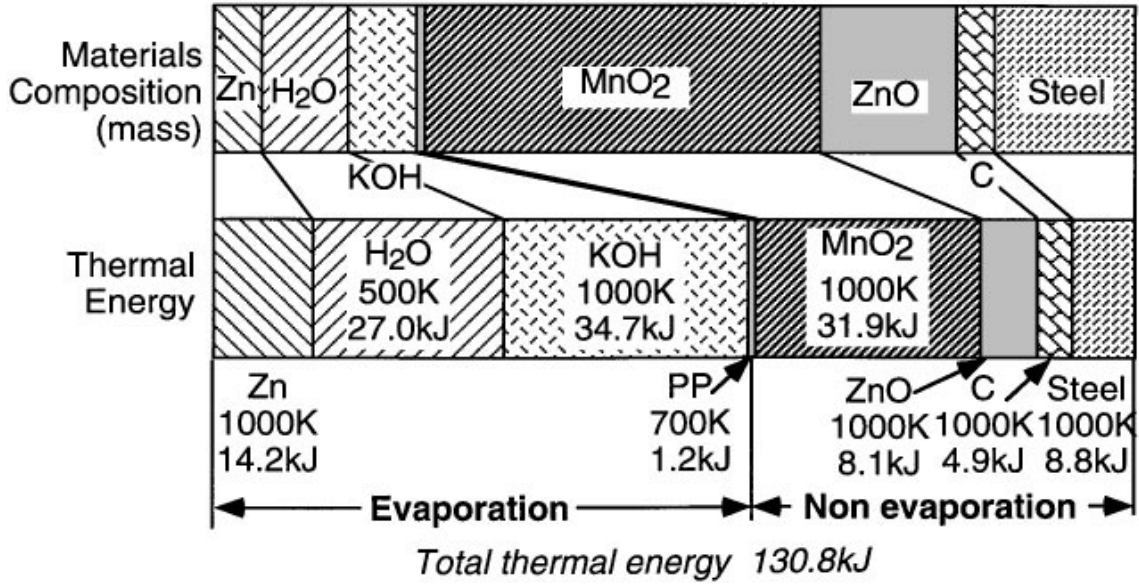


Şekil 2.2: Vakum ve sıcaklık etkisinin alkali pildeki kütle değişimine etkisi. [17]

Çalışmada herhangi bir redükleyici ajan kullanılmadığı için Zn tamamen buhar fazına geçmemiştir. Zn pil içerisinde bulunan C ile kısmi olarak redüklenmiş ve bir kısmı oksit formda deney düzeneğinde kalmıştır. Zaman, sıcaklık, basınç ve kütle değişimini gösteren grafik Şekil 2.3'te verilmiştir. Şekil 2.3'te verilen prosesin uçurulan maddelere göre enerji ihtiyacı ise Şekil 2.4'te verilmiştir.



Şekil 2.3: Vakum altı geri dönüşüm prosesinde sıcaklık, basınç, kütle değişimi ve zaman grafiği. [17]



Şekil 2.4: Vakum altı geri dönüşüm prosesinde maddelere göre enerji tüketimi grafiği. [17]

2.3 Hidrometalurjik Prosesler

Hidrometalurji teknikleri pillerin geri dönüşümünde etkin ve faydalı bir yöntemdir. Geri kazanım metodları çevre dostudur ve üretilen atık miktarı düşüktür. Enerji kullanımı düşük olan hidrometalurjik metodlarda ön hazırlık işlemleri önemli bir yer tutmaktadır. Pilin asit içerisinde çözünmesinin hızlandırılması için fiziksel metodlar ile boyutun küçültülmesi gerekmektedir. [13]

Hidrometalurjik proseslerde asidik liç, nötr liç, asidik redüktif liç, solvent ekstraksiyon ve elektro kazanım adımlarının bir veya bir kaçını uygulanmaktadır. Patent altına alınmış çeşitli hidrometalurjik prosesler olmasına rağmen alkali pillerin geri dönüşümünde endüstriyel bir hidrometalurji kullanımı bulunmamaktadır. [13]

Hidrometalurjik geri kazanım konusunda yapılan çalışmalardan birinde kullanım ömrünü tamamlamış olan alkali pillerin liç edilmesi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada alkali piller sülfirik asit ile birlikte glikoz ve laktoz kullanılarak liç edilmiştir. Sülfirik asit ve glikoz redükleyici ajan olarak kullanılmıştır. Daha sonra glikoz, laktoz ile değiştirilerek glikoz ve laktoz arasındaki farklar tartışılmıştır. ZnO sülfirik asitte

çözündüğü için glikoz veya laktozun ZnO üzerinde bir etkisi olmamakla birlikte Mn çözünme değerlerini arttırdığı görülmüştür. [18]

Yapılan bir diğer çalışmada sülfirik asit ve oksalik asitin atık alkali pillerden Zn, Mn, Fe eldesi çalışılmıştır. Bu çalışmada Mn eldesi için kullanılan oksalik asitin Zn ile çinkooksalat yaparak çöktüğü görülmüş ve Mn ve Zn'un aynı anda kazanılamayacağı anlaşılmıştır. Bunun üzerine çalışma iki ayrı kademe olarak ayrılmış ve iki kademeli sistemde Zn, Mn ve Fe'nin geri kazanılabildiği görülmüştür. Çalışmada çözilemeyen sorunlar olarak Fe ve sementitin çöktürülmesi ve elektrokazanım kademesine gidilmesi olarak gösterilmiştir. Çözeltiyi alma işlemi başarıyla gerçekleşmesine rağmen metal kazanımı gerçekleştirilememiştir. [19]

Solvent ekstraksiyonun uygulandığı bir diğer çalışmada sülfirik asit liçi ve sonrasında Cyanex 272 ile solvent ekstraksiyon denenmiştir. Sülfirik asitte çözünen pillerden Cyanex 272 ile Zn ve Mn selektif olarak ayrılmıştır. Çalışmada Cyanex 272'den Zn ve Mn sıyırılması çalışılmamış sadece Cyanex 272 içerisinde toplanması çalışılmıştır. Çalışma sonucunda Zn'nun % 90 oranında Mn'in ise % 7,2 oranında Cyanex 272 içerisinde toplandığı tespit edilmiştir. [20]

3. TASARIM VE DENEYSEL ÇALIŞMA

Atık alkali pillerden ferromangan ve çinko üretmenin koşulları araştırılmıştır. Yapılan araştırmalar sonucunda elde edilen bilgiler dikkate alınarak uygun bir üretim yöntemi belirlenmiş ve buna uygun olarak deney düzeneği tasarlanmıştır. Üretim prosesinin verimliliğinin araştırılması için deneyler tasarlanmış ve uygulanmıştır.

3.1 Termodinamik Araştırma

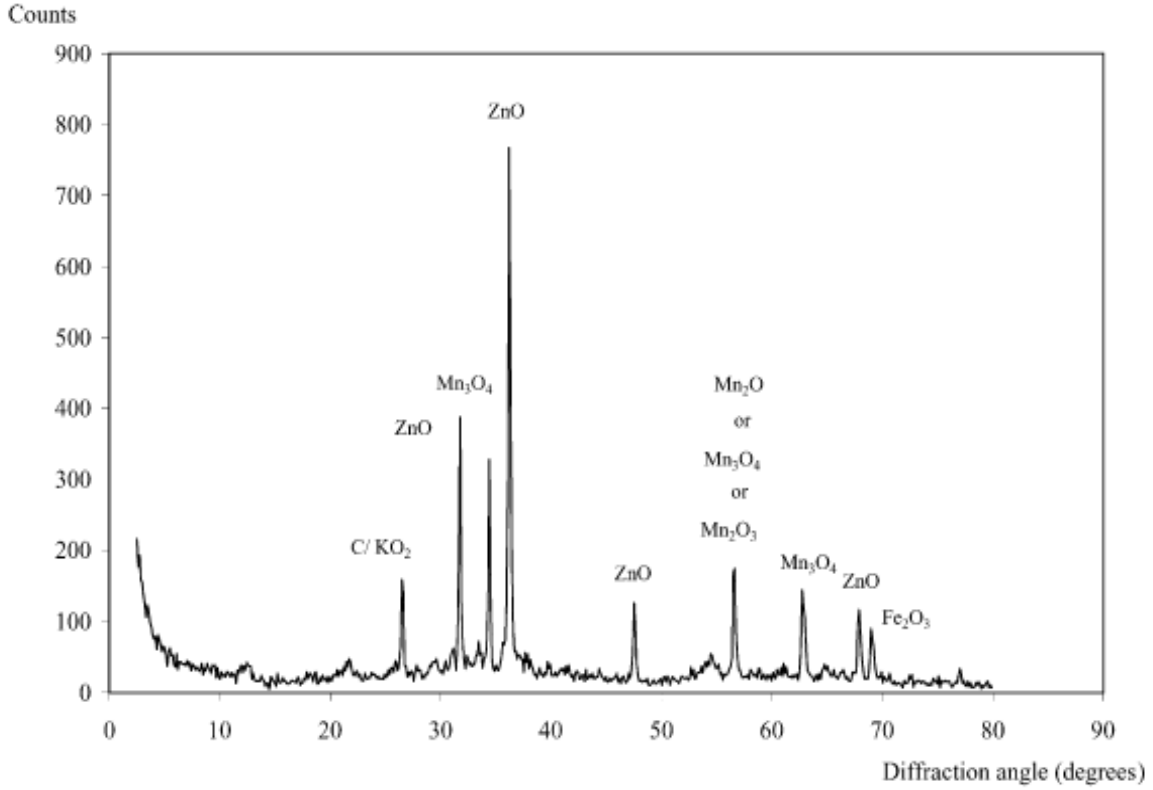
Yapılan literatür araştırmalarında öncelikli olarak alkali pillerin içeriğinde bulunan elementlerin kütlece miktarı ve bulundukları oksit form incelenmiştir. Yapılan incelemeler sonucunda elde edilen veriler Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Farklı kaynaklarda verilen alkali pillerin pil pastasının kimyasal bileşimi.

Element	Kaynaklar				
	[21]	[20]	[23]	[24]	[21]
Zn	% 17,0	% 19,6	% 21,0	% 20,6	% 17,05
Mn	% 36,5	% 31,1	% 45,0	% 44,0	% 36,53
K	% 4,53	% 7,25	% 4,70	% 4,90	% 4,53
Fe	% 0,07	% 0,17	% 0,36	% 0,49	% 0,07
Pb	-	%0,005	% 0,03	% 0,06	-
Cd	-	-	% 0,00006	% 0,000006	-
Hg	<0,002	% 0,015	% 0,001	% 0,006	<0,002

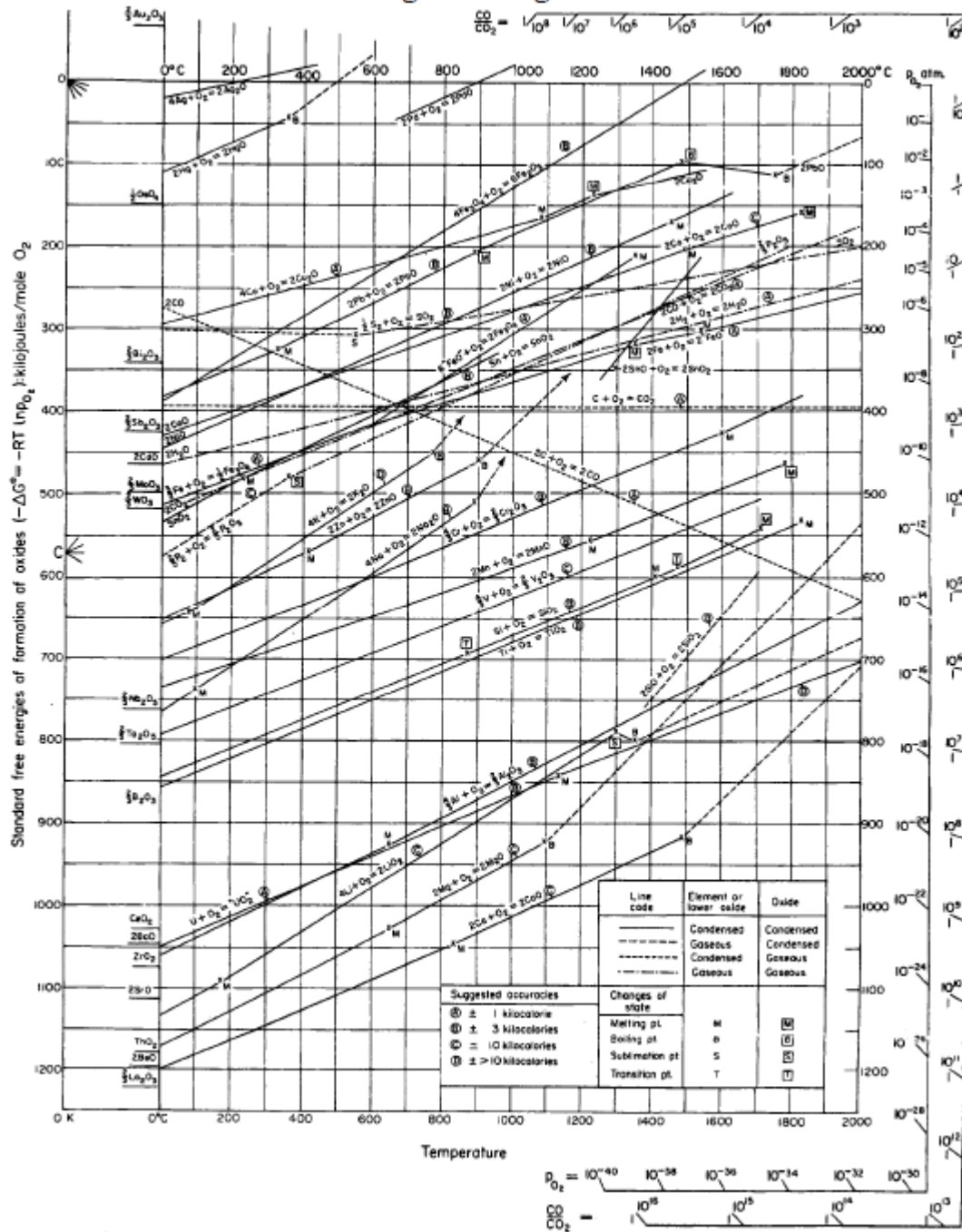
Tablo 3.1’de görüldüğü üzere alkali pillerde temel olarak 3 element bulunmaktadır. Zn, Mn ve K alkali pillerin kimyasal reaksiyonlarını oluşturan elementlerdir. Tablo 3.1’de alkali pillerin içerisinde kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği pil pastasının kompozisyonu verilmiştir. Pilin dış kabuğunu oluşturan çelik kısım bu tabloda dikkate alınmamıştır.

Kimyasal kompozisyonun dışında alkali piller içerisinde bulunan Zn ve Mn'in bulunduğu form da önemlidir. Bu elementlerin hangi oksit formda bulunduğu geri kazanım prosesinde redüksiyon ve elde edilebilirlik davranışlarını etkileyecektir. Şekil 3.1'de kullanılmış alkali pillerin XRD ölçüm sonuçları verilmiştir. Şekilde görüldüğü üzere Zn, ZnO olarak Mn ise çeşitli oksit formlarında; Mn_2O , Mn_3O_4 veya Mn_2O_3 olarak bulunmaktadır. [24]



Şekil 3.1: Kullanılmış alkali pillerin XRD patterni. [24]

Şekil 3.1 ve Tablo 3.1'den elde edilen verilere göre termodinamik olarak bu elementlerin geri kazanım şartları incelenmiştir. Elementlerin oksit formdan karbotermik ve hidrojenle redüksiyonunu termodinamik olarak inceleyen Ellingham Diyagramı'na başvurulmuştur. Standart atmosferik koşullarda gerçekleştirilecek redüksiyon işlemi için gerekli reaksiyonlar belirlenerek redüksiyon başlama sıcaklığı ve kısmi gaz basıncı belirlenerek incelenmiştir. Çalışma sırasında kullanılan Ellingham Diyagramı Şekil 3.2'de verilmiştir.



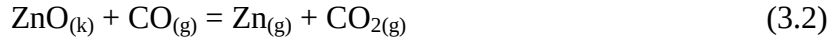
Şekil 3.2: Ellingham diyagramı. [24]

3.1.1 Zn uçurma

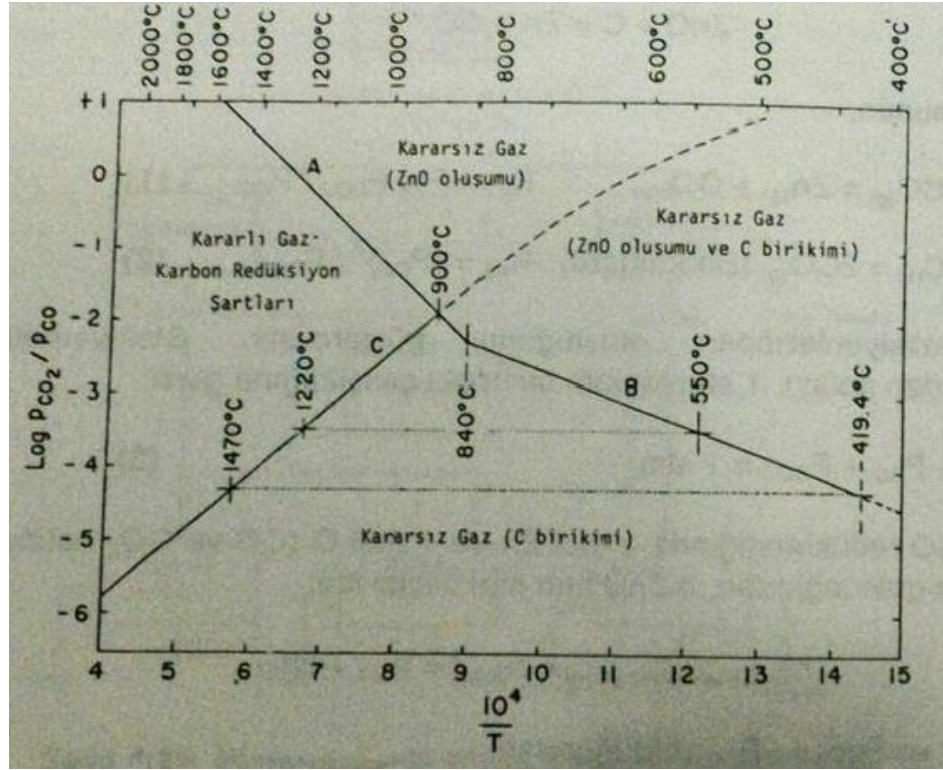
Şekil 3.2’de görüldüğü üzere ZnO 900 °C üzerinde karbotermik olarak redüklenmektedir. MnO’nun karbotermik redüksiyonu ise 1400 °C üzerinde

gerçekleşmektedir. Zn metali karbotermik olarak redüklendiği zaman gaz halindedir. Mn ise ZnO'nun karbotermik redüklenmesi sırasında katı fazda bulunmaktadır.

Isıtma sırasında öncelikle Zn'nun daha sonrasında Mn'in redükleneceği Şekil 3.2'den görülmektedir. Bunun için yapılacak proses tasarımı ilk olarak Zn daha sonra Mn redüksiyonuna uygun olacak tasarlanmalıdır. Yapılacak ilk işlem Zn redüksiyonu olmalıdır. ZnO'nun 900 °C üzerinde redüksiyon işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. [25]



(3.1) reaksiyonu Zn'nun karbotermik redüksiyonunun ana reaksiyonudur. (3.2) ve (3.3) numaralı reaksiyonlar ana reaksiyonu oluşturan yan reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar 900 °C üzerine çıkmadıkça gerçekleşmezler ve endüstriyel uygulamalarda çalışma sıcaklıkları 1100 – 1300 °C aralığındadır. Oluşan reaksiyon endotermik bir reaksiyon olup 1 kg Zn üretimi için 5.4 MJ enerjiye ihtiyaç duyar. Zn üretebilmenin sıcaklık, CO/CO₂ oranı ile ilişkisi Şekil 3.3'de verilmiştir. Şekil 3.3'de karbotermik redüksiyonun kararlı olarak gerçekleşebilmesi için gerekli olan koşullar verilmiştir. Buna göre 900 °C üzerinde ve CO₂/CO basınç oranının 1/100 veya daha düşük olduğu durumlarda Zn karbotermik olarak redüklenebilmektedir. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte redüksiyonun gerçekleşebileceği CO₂/CO basınç oranının aralığı genişlemekte ve uygulamada daha iyi kontrolün gerçekleştirilebilmesine olanak vermektedir. Gerekli koşulların sağlanamadığı durumlarda Zn metali buhar halindeyken tekrar oksitlenerek ZnO'ye dönüşebilir. Düşük sıcaklıklarda bu durum çok daha geniş bir kısmi gaz basıncı aralığında gerçekleşir. Sıcaklığın yükselmesi ile birlikte kısmi basınç aralığı daralır. Yüksek sıcaklıklarda CO gazının CO₂ gazına göre daha kararlı olması ZnO'nun yüksek sıcaklıklarda karbotermik redüksiyonunu daha kararlı hale getirmektedir. Fakat aşırı CO basıncı uygulanması durumunda gaz kararsız hale gelerek C çökmesi yani kurumlaşma gerçekleşir. [25]



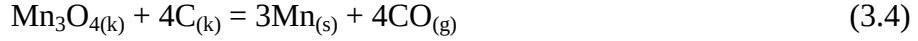
Şekil 3.3: ZnO'nun karbotermik redüksiyonunda sıcaklık ve gaz basıncı ilişkisi. [25]

3.1.2 Ferromangan üretimi

Ferromangan üretmek için gerekli olan termodinamik koşullar cüruf bazıklığı ve CO kısmi basıncıdır. Cüruf bazıklığı pratik olarak CaO ve MgO toplamının Al_2O_3 ile SiO_2 toplamına oranıdır. Bazıklığın yükselmesi ile birlikte cüruftaki MnO oranı ciddi biçimde düşmektedir. CO kısmi basıncının düşmesi de MnO'nun cüruf içerisinde varlığını azaltmaktadır. [26]

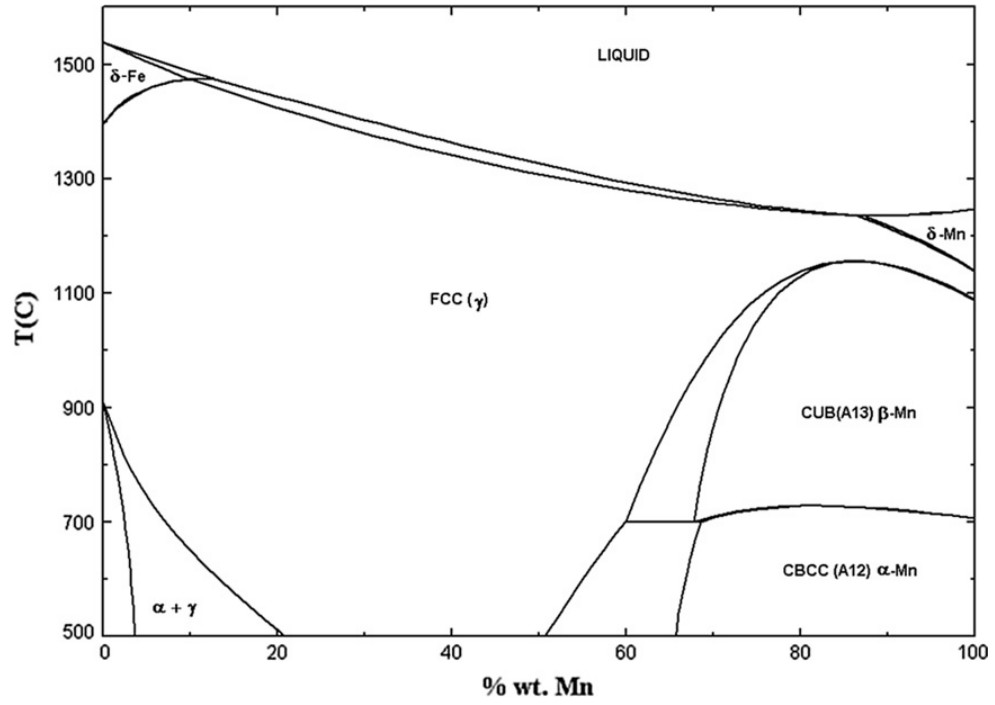
MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 oksitleri genel olarak kararlı halde değildirler ve çoğunlukla katı halde redüklenirler. Bu oksitlerin katı hal redüksiyon reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlardır ve ciddi miktarda ısı üretirler. MnO'nun Mn metaline redüklenmesi ve ferromangan alaşımının oluşması sıvı fazda gerçekleşmektedir. Mangan cevherinde bulunan demir oksitleri de mangan oksitler ile paralel olarak katı halde redüklenerek 1150 °C sıcaklığında ergiyerek sıvı halde alaşım oluştururlar. 1250 °C'den itibaren MnO'nun ergimesi ve katı karbon ile redüksiyonu başlar. [26]

Endüstriyel olarak ferromangan üretiminde iki yöntem geniş kullanım alanına sahiptir. Yüksek fırın üretimi ve elektrik ark fırını üretimi ferromangan üretiminde en çok kullanılan yöntemdir. Günümüzde ferromangan üretiminde yüksek fırın uygulaması azalırken elektrik ark fırını kullanımı artmaktadır. Yüksek fırın üretiminde Mn redüksiyonu sırasında gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. Reaksiyonda kullanılan karbon kaynağı kok kömürüdür ve bir ton ferromangan üretmek için gerekli olan kok miktarı 1530 kg/t olarak belirtilmektedir. [27]

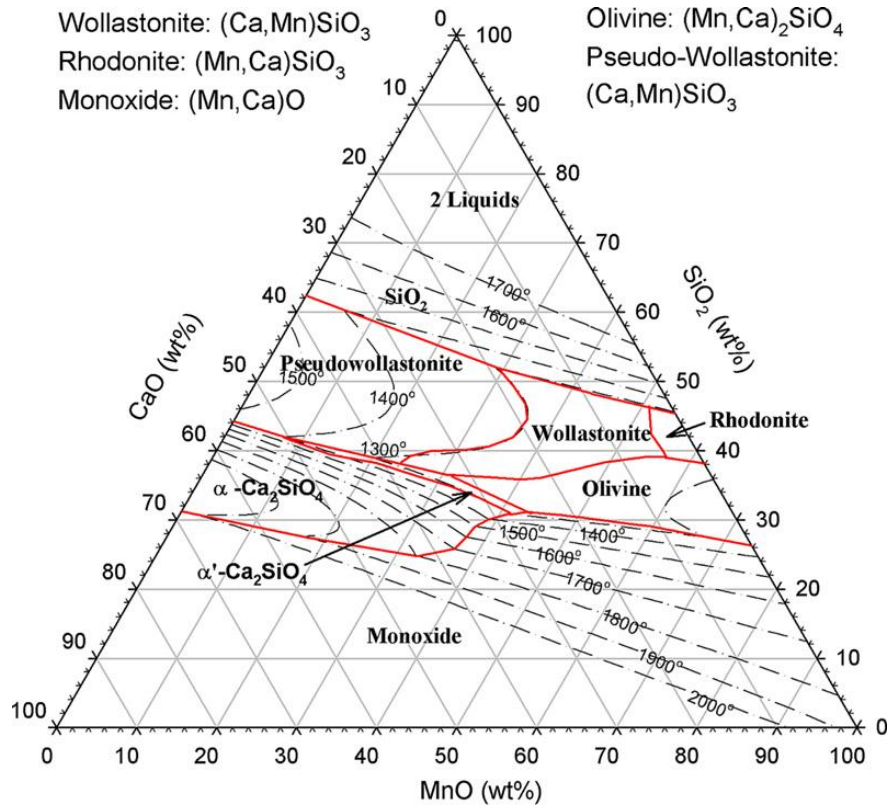


Elektrik ark fırınında ferromangan üretimi için ise iki yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemlerden ilki yüksek mangan ihtiva eden cüruf yöntemidir. Bu yöntemde karbotermik redüksiyon uygulanmaktadır fakat cüruftaki yüksek MnO oranı düşürülmeye çalışılmaz. Üretim cürufları %30 – 42 arasında mangan içerirler. Bu üretim yönteminde çıkan cüruf daha sonra silikomangan veya ferrosilikomangan üretiminde kullanılır. Diğer elektrik ark fırını üretim yöntemi ise atık cüruf yöntemidir. Bu yöntemde cüruflar tekrar işlenmez. Cüruf %10 – 20 arasında mangan ihtiva ederler fakat manganın ferroalaşıma alınma yüzdesi %85–90 arasındadır. Eğer ferrosilikomangan üretimi yapılacaksa manganın silikotermik redüksiyonu da mümkündür. [27]

Ferromangan üretimi için temel iki element olan Fe ve Mn ikili diyagramı Şekil 3.4'te verilmiştir. Verilen diyagramda Fe ve Mn'ın yüzdece ağırlık oranlarının sıcaklıkla etkileşiminin oluşturduğu faz bölgeleri verilmiştir. Faz diyagramında likidüs eğrisi oluşturulmak istenen ferromangan kompozisyonunun ergime sıcaklığını belirlemektedir. Ergitme işleminde kullanılacak cürufun kompozisyonunun ve cürufun sıvılaşma sıcaklığının belirlenebilmesi için gereken cüruf sistemi Şekil 3.5'te verilmiştir. Verilen üçlü faz diyagramında MnO, CaO ve SiO₂ bulunmaktadır. Faz diyagramına ek olarak endüstriyel ferromangan üretiminde sıklıkla dolomit flaks ilavesi olarak kullanılmaktadır. Dolomitin kullanılması faz diyagramında kaymalara ve yeni faz bölgelerinin oluşmasına neden olmaktadır. [26]



Şekil 3.4: Fe – Mn ikili faz diyagramı. [26]



Şekil 3.5: CaO – SiO₂ – MnO üçlü faz diyagramı. [26]

3.1.3 KOH

KOH'in ısı etkisi altında değişimi Şekil 2.4'te verilmiştir. KOH ısı etkisi ile birlikte buharlaşarak ortamı terk etmektedir. Ellingham diyagramında da görüldüğü üzere oksit formunda iken 820 °C'den itibaren redüklenerek gaz formuna geçmektedir. Redüklenmesi sırasında ise büyük miktarda enerjiye ihtiyaç duymaktadır. [17]

3.2 Proses Tasarımı

Yapılan termodinamik araştırmalar sonucunda proses tasarımına geçilmiştir. Yapılan proses tasarımında alkali pillerin içeriğinde bulunan tüm malzemeler dikkate alınmıştır. Atık alkali piller temin edildikten sonra kimyasal analiz yapılmıştır. Kimyasal analiz için İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Atomik Absorbsiyon Spektrometresi cihazı kullanılmıştır. Elde edilen analiz sonucu Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2: Alkali pillerin kimyasal analizi.

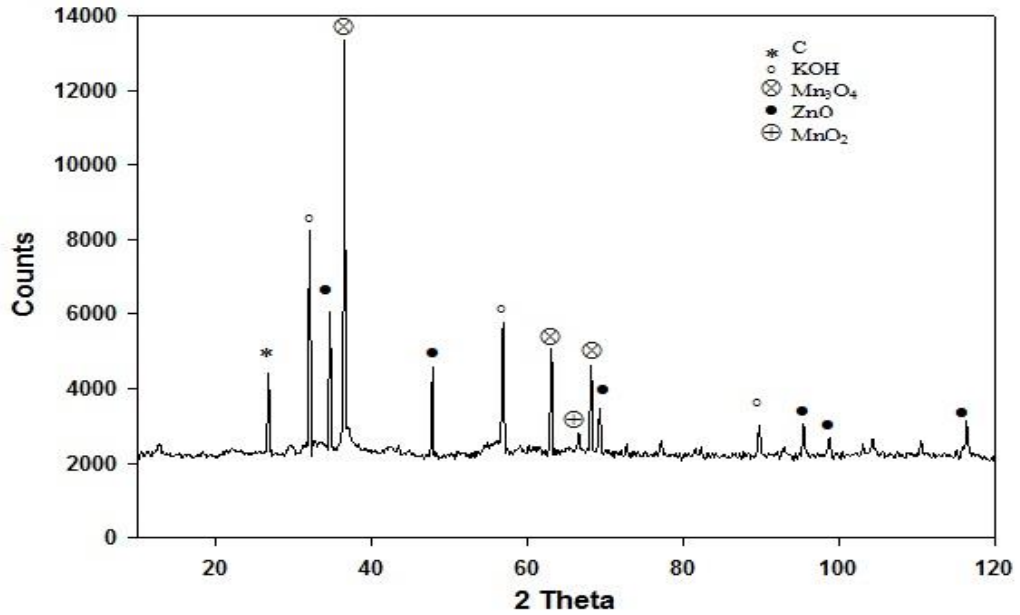
Element	% Oranı
Zn	18,85
Mn	26,52
Fe	31,39
K	4,17
Pb	0,0001
Cd	0,001

Yapılan bu analizden sonra pilin içerisinde bulunan pil pastasının ayrıca analizi yapılmış ve organik olan yanıcı uçucu kısım da belirlenmiştir. Organik kısmın elemine edilebilmesi için kızdırma işlemi yapılmış ve numune platin kroze içerisinde 850 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Pil pastasının analizi ise Tablo 3.3'de verilmiştir.

Tablo 3.3: Alkali pil pastasının kimyasal analizi.

Element	% Oranı
Zn	27,1
Mn	38,12
K	6,47
Fe	1,35
Kızdırma Kaybı (Organik Kısım)	20,21
Cd	0,0018
Pb	0,00018

Proses tasarımı için yapılan kimyasal analizler ile birlikte içerikte bulunan metallerin bulundukları form da elementlerin redüklenme ve elde edilebilme davranışını etkileyeceği için elementlerin bulunduğu oksit formlarını tespit edebilme amacı ile XRD analizi gerçekleştirilmiştir. XRD analizi için İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Bruker D8 Advance XRD analiz cihazı kullanılmıştır. Yapılan XRD analizi sonucu Şekil 3.6'da verilmiştir.

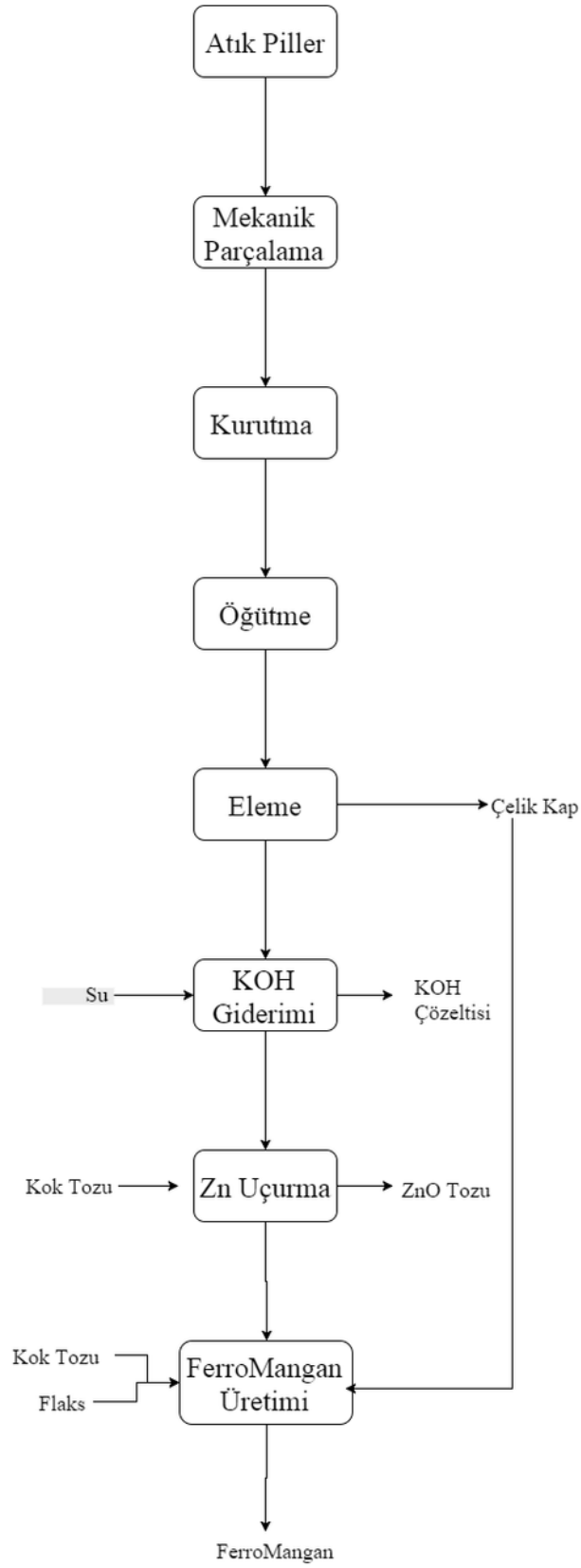


Şekil 3.6: Alkali pil pastasının XRD analiz sonucu.

Yapılan ön çalışmalar sonucunda elementlerin geri dönüşümü için uygun görülen proses adımları şöyle sıralanmıştır;

- KOH ağırlıkça düşük oranda olduğu için öncelikli olarak ayrıştırılmalıdır. K buharlaştıktan sonra tekrardan yoğunlaşarak bacaları tıkalayabilir ve scaffold oluşumuna sebep verebilir. İlerleyen aşamalarda rafine edilmesi teknolojik zorluklar içerebilir. ZnO ve MnO'in suda çözünürlüklerinin olmaması KOH giderim işleminin sulu ortamda yapılarak sadece KOH kazanımı ve giderimi işlemi yapılabilmesine olanak vermektedir.
- Zn, ZnO formundadır ve karbotermik olarak redüklenebilmektedir. Redüksiyon sonrası gaz formunda olması diğer malzemelerden ayrıştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Redüksiyon sonrası atmosferik şartlarda tekrar oksitleneceği için ZnO formunda konsantre ürün olarak elde edilebilir. ZnO olarak elde edilmesinden sonra sülfürik asitte çözülerek Zn kazanımı gerçekleştirilebilir.
- MnO ve diğer mangan oksitler karbotermik olarak diğer malzemelerden daha yüksek sıcaklıklarda redüklenmektedir. Diğer elementlerin uzaklaştırılmasından sonra redüklenme işlemi gerçekleştirilebilir. Bu aşamada pil tozu artık mangan konsantresine dönüşmüş olacaktır. Mangan konsantresinden ferromangan üretiminin teknolojik adımları bu aşamada uygulanabilir.
- Çelik dış kap herhangi bir oksitlenme veya korozyon göstermemektedir. Ferromangan üretimi için direkt olarak ergitmeye uygundur. Redüksiyon işlemi uygulanmayacağı için çelik kısım için redüktan ajan kullanımına gerek yoktur.

Yapılan araştırma sonucunda Şekil 3.7'de verilen geri kazanım prosesi önerilmiştir. Önerilen proseste atık alkali piller ilk olarak mekanik parçalama, kurutma ve eleme adımlarından geçerek KOH giderimi işlemine alınacaktır. KOH giderimi tamamlanmış piller kok ilavesi ile birlikte Zn uçurma işlemine tabii tutulacaklardır. Gerçekleştirilen Zn uçurma işleminden sonra gazlar işlenerek Zn eldesi gerçekleştirilecektir. Geri kalan Mn konsantresi ile çelik kaplar karıştırılarak cüruf altında redükleyici ergitme uygulanarak ferromangan alaşımı elde edilmesi planlanmaktadır.



Şekil 3.7: Atık alkali pillerin geri dönüşümü için önerilen proses akım şeması.

Önerilen geri dönüşüm prosesinde alkali pillerden geri kazanımı planlanan malzemeler şunlardır.

- Suda çözünebilir bazik bir bileşen olan KOH alkali pillerden geri kazanılması mümkündür. Suda bekletilerek KOH'in çözünmesi hedeflenmektedir. Başarılı olunması durumunda kazanılacak KOH içerisinde bulunabilecek empüriler alkali pilin içeriğinde bulunan malzemeler olacağından kazanılan KOH alkali pillerin üretiminde yeniden kullanılması mümkün olacaktır.
- Zn geri kazanımı için redüklenmesi ve gaz formunda elde edilmesi öngörülmüştür. Gaz halindeki Zn'nun sıvılaştırılmasının teknik zorlukları sebebiyle Zn'nun yeniden oksit formda elde edilmesi kararlaştırılmıştır. Pil pastasından ayrılan Zn ayrı bir bölümde oksitlenerek oluşturulan ZnO'nun az miktarda safsızlık içereceği ve hidro-elektrometalurjik yöntemlerle Zn üretimi için kullanılabileceği planlanmıştır.
- Mn oksitlerinin eleme aşamasında pil harmanından ayrılan çelik kısım ile birlikte cüruf altında redükleyici ergitme yapılarak ferromangan olarak elde edilmesi öngörülmüştür. Ferromangan üretimi için teknolojik ferromangan üretim adımlarının uygulanması düşünülmüştür.

3.3 Reaksiyon Tasarımı

Yapılan ön çalışmalar sonrasında geri dönüşüm sürecinde gerçekleşecek reaksiyonlar tasarlanmıştır. Yapılan reaksiyon tasarımları 3 temel proses adımını kapsamaktadır. Bu proses adımları sırasıyla KOH giderimi, Zn uçurulması ve ferromangan üretimi adımlarıdır.

3.3.1 KOH giderimi

KOH'in alkali pillerde bulunan varlığı yapılan literatür araştırmalarında görülmüştür. Yapılan kimyasal analiz testlerinde K varlığı tespit edilmiştir. Yapılan XRD analizlerinde de KOH varlığı tespit edilmiştir. KOH'in suda çözünebilir malzeme olması dolayısıyla giderilebilmesi için suda çözme işlemi önerilmiştir. Pil pastası içeriğinde bulunan MnO ve ZnO'nun suda çözünürlüğü bulunmaması KOH'in tek başına kazanılabilirliğini sağlamaktadır.

KOH giderimi için suda çözme, karıştırma ve suda bekletme işlemlerinin yapılması öngörülmüştür. Bu işlemler sonrasında oluşacak çözeltinin süzülmesi ve filtre kekinin ayrılması planlanmaktadır.

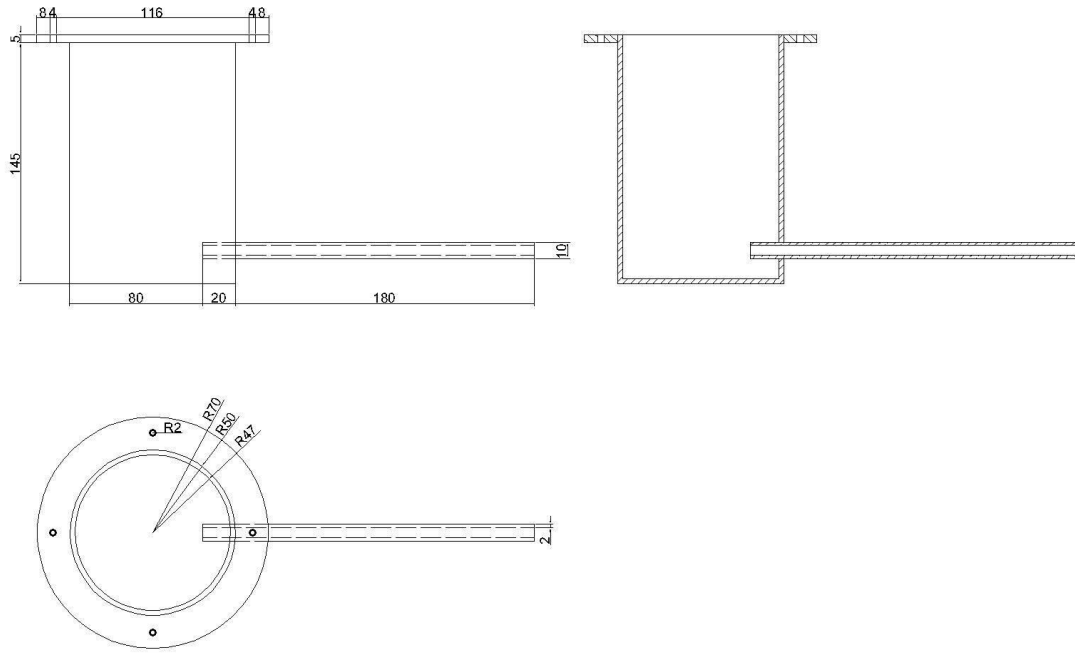
3.3.2 Zn uçurma

KOH giderim işlemi tamamlandıktan sonra gerçekleştirilecek adım olarak ZnO'nin karbotermik redüksiyonu ve metalik Zn olarak uçurulması öngörülmüştür. Gerçekleştirilen kimyasal analizler ve XRD analizleri doğrultusunda Zn'nun ZnO olarak pil pastası içinde yer aldığı tespit edilmiştir. ZnO'nin karbotermik redüksiyonunun mümkün olduğu ve redüksiyon şartları yapılan araştırma sonucunda belirlenmiştir. Çalışmada ZnO'nin karbotermik olarak redüklenmesi ve gaz halinde iken argon gazı ile taşınıp reaksiyon kabının dışına taşınması planlanmıştır.

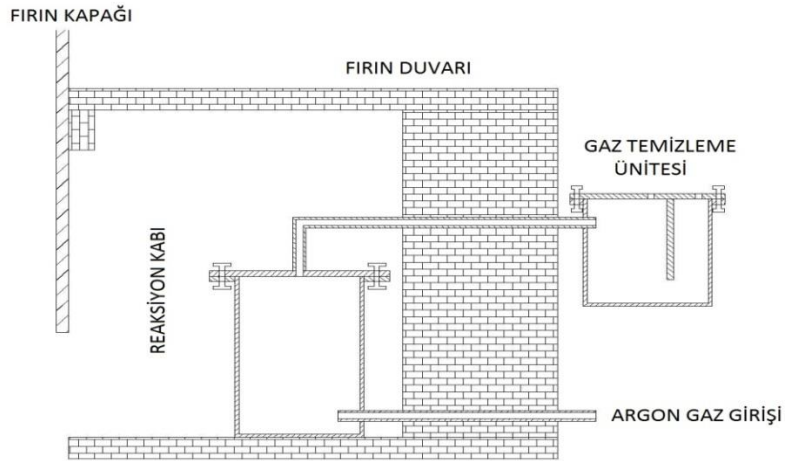
Zn uçurmak için reaksiyon kabı tasarımı yapılmıştır. Yapılan tasarımda inert gaz atmosferinde fırın içerisinde ısınacak bir reaktör tasarlanmıştır. Tasarımda reaksiyonların gerçekleşeceği kabın sahip olması gereken özellikler şunlardır.

- Yüksek sıcaklıklara dayanım
- Gaz sızdırmazlığı
- Kullanılacak olduğu fırın ile uyum
- Yeterli reaksiyon haznesi
- Gaz temizleme ünitesi

Belirtilen bu özelliklere sahip olacak kap için ilk olarak AutoDesk programı kullanılarak 2 boyutlu teknik çizimler yapılmıştır. Yapılan teknik çizimler Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'da verilmiştir. Reaktörün yapımında kullanılacak malzeme olarak yüksek sıcaklıklarda statik yükler altında yapısını koruyabilecek malzeme olarak 304 kalite paslanmaz çelik malzeme kullanılması uygun görülmüştür. Gaz sızdırmazlığının sağlanabilmesi için reaksiyon kabı ile kapak arasına yüksek sıcaklıklara dayanıklı conta kullanılması gerekmektedir. Yüksek sıcaklığa dayanıklı conta olarak seramik fiber malzeme kullanılması kararlaştırılmıştır.



Şekil 3.8: Reaksiyon kabının teknik çizimi.



Şekil 3.9: Reaksiyon kabının ve gaz temizleme ünitesinin montaj çizimi.

Yapılan çizimler doğrultusunda 304 kalite paslanmaz çelik boru ve sac temini gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon kabı çizimlere uygun şekilde özel bir atölyede ürettirilmiştir. Reaksiyon için kullanılacak fırın Şekil 3.10’da verilmiştir.



Şekil 3.10: Zn uçurma işleminin gerçekleştirileceği fırın.

3.3.3 Ferromangan üretimi

Çalışmada eleme aşamasında pil pastasından ayrılan çelik kısım ve KOH giderimi ile Zn uçurma işlemleri sonrasında kalan MnO tozu ile ferromangan üretimi yapılması kararlaştırılmıştır. Bunun için flaks ve kok tozu ilavesi ile birlikte yapılacak redükleyici ergitme işlemi tasarlanmıştır. Yapılacak işlemde sonra ferromangan üretimi hedeflenmiştir.

Ferromangan üretimi için laboratuvar bünyesinde bulunan kamara tipi fırın kullanılması kararlaştırılmıştır. Üretim için kullanılacak potalar grafit pota olarak belirlenmiştir. Cüruf yapıcı olarak kullanılacak fluspar, kireç taşı, silis ve alümina temin edilmiştir. Ferromangan üretiminin gerçekleştirileceği fırın Şekil 3.11’de verilmiştir.



Şekil 3.11: Ferromangan üretiminin gerçekleştirileceği fırın.



Şekil 3.12: Ferromangan üretiminde kullanılacak grafit potalar.

3.2 Deneysel Çalışmalar

Yapılan ön çalışmalar sonucunda elde edilen bilgiler ile birlikte deneysel çalışmalara geçilmiştir. Ön hazırlık olarak kişisel olarak temin edilen atık alkali piller Metkon marka numune kesme cihazı ile parçalanmıştır. Numune kesme cihazı Şekil 3.13'te verilmiştir. Kesilen piller Şekil 3.14'te gösterilmiştir. Bir sonraki aşamada kesme sıvısı ile ıslanan pillerin kurutulması için Devotrans marka etüv ile piller 24 saat 125 °C'de kurutulmuştur. Etüv cihazı Şekil 3.15'de verilmiştir. Kurutulan piller bilyalı değirmende öğütülmüş ve elekten geçirilerek çelik kısım ile tozlaşan kısım ayrılmıştır. Öğütülen pillerin görüntüsü Şekil 3.16'da verilmiştir. Çelik kısım daha sonra ferromangan üretiminde kullanılmak üzere ayrılırken pil pastası KOH giderimi için hazırlanmıştır.



Şekil 3.13: Metkon marka numune kesme cihazı.



Şekil 3.14: Parçalanmış piller.



Şekil 3.15: Devotrans marka etüv.



Şekil 3.16: Bilyalı değirmende öğütülmüş piller.

3.4.1 KOH giderimi

Yapılan öğütme işleminden sonra piller elenerek toz haldeki pil pastası ve çelik kısım ayrılmıştır. Eleme işleminde sarsak elek kullanılmıştır. Eleme sonrasında elde edilen pil pastası tartılmıştır. Tartım sonucunda 1660 gram pil pastası elde edildiği görülmüştür. Elde edilen bu pil tozu 10 litre suya karıştırılarak 72 saat bekletilmiştir. Bekletme işlemi durgun suda gerçekleştirilmiştir. 72 saat sonrasında elde edilen çözelti süzümüştür. Süzme işleminde cam huni, filtre kağıdı ve biriktirme kabı olarak borosilikat cam kaplar kullanılmıştır. Çözeltinin süzülme süreci Şekil 3.17’de verilmiştir. Elde edilen çözeltiden örnek alınarak pH, K, Zn, Mn analizine tabii tutulmuştur. K, Zn ve Mn analizi atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak gerçekleştirilmiş. pH analizi pH kağıdı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filtre üstünde kalan filtre keki ise Zn giderme işlemine gönderilmiştir. Zn giderme işlemi için hazırlanacak numunelerde nem miktarının tartım sırasında yanıltıcı etkisini engellemek için elde edilen filtre keki 125 °C sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuştur. Tartım işlemleri filtre keki etüvden alındıktan hemen sonra nemlenmeye fırsat verilmeden gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.17: KOH giderme sonrasında gerçekleştirilen süzme işlemi.

Süzme işlemi sonucunda elde edilen çözeltinin analizi Tablo 3.4’de verilmiştir. Tablo 3.4’de görülen sonuçta K çözeltiye KOH olarak geçmiş ve pH değeri 11 olan bazik bir çözelti oluşmuştur. Oluşan çözelti çok düşük miktarda Zn ve Mn içermektedir. Bu durum ZnO ve MnO minerallerinin suda çözünürlüğü olmadığını göstermektedir. Bu minerallerin suda çözünürlüklerinin bulunmaması Zn ve Mn kaybı olmadan KOH giderim işleminin yapılabileceğini göstermektedir.

Tablo 3.4: Çözelti analizi.

Element	mg/L
K	6400
Zn	0,0147
Mn	0,00075
pH	11

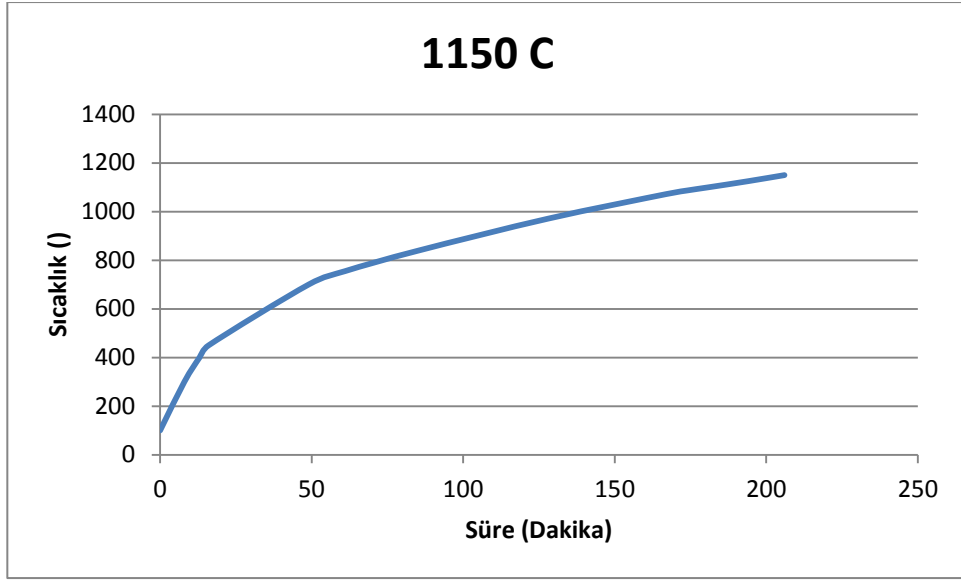
3.4.2 Zn uçurma işlemi

Zn uçurma işlemi için hazırlanan sistem ile deneysel çalışmalar yapılmıştır. Yapılan termodinamik araştırmalar sonucunda Zn uçurma işlemi için başlangıç sıcaklığı olarak 950 °C seçilmiştir. İlk aşama deneyleri olarak 950 – 1150 °C arasında sıcaklık taraması yapılmıştır. Yapılan deneylerde stokiyometrik olarak gereken karbon miktarından %100 fazlası kullanılmıştır. Kok miktarının belirlenmesi için 3.1 numaralı eşitlik esas alınmıştır. Karbon kaynağı olarak Kardemir Demir Çelik Fabrikaları'ndan temin edilen kok kömürü kullanılmıştır. Kullanılan kok tozunun kimyasal analizi Tablo 3.4'de verilmiştir. Yapılan deneylerde 50 gram pil tozu 5 gr kok tozu kullanılarak 55 gramlık numuneler hazırlanmıştır.

Tablo 3.7: Kok tozunun kimyasal analizi.

Madde	Sabit Karbon	Kül	Uçucu Madde
% Ağırlık	83,49	14,83	1,68

Yapılan deneylerde kok tozu ve pil tozu harmanı reaksiyon kabına yerleştirilmiştir. Reaksiyon kabı fırına yerleştirilerek fırın çalıştırılmıştır. Reaksiyon kabı fırın ile birlikte hedeflenen sıcaklığa ulaşmış 1 saat hedeflenen sıcaklıkta bekletildikten sonra fırın içerisinde soğumaya bırakılmıştır. Fırının ısınma rejimi Şekil 3.18'de verilmiştir. Deney başlangıcından soğumanın tamamlanmasına kadar olan sürede argon gazı reaksiyon kabına verilmiştir. Argon gazının kullanımında iki temel sebep bulunmaktadır. Argon gazı ile reaksiyon kabındaki oksijen süpürülmüş ve inert atmosfer oluşturulmuştur ve böylelikle harmandaki kok kömürünün sadece ZnO ile reaksiyon vermesi amaçlanmaktadır. Argon kullanımının diğer amacı oluşan Zn gazının gaz temizleme ünitesine taşınmasıdır. Düşük numune miktarlarında çalışılması dolayısıyla oluşan Zn buharı düşük miktardadır. Endüstriyel uygulamalarda ise yüksek gaz miktarı ve baca dizaynı optimize edilerek taşıyıcı gaz kullanılmasına gerek kalmadan oluşan reaksiyon gazları kendiliğinden bacaya ve gaz temizleme sistemine yönlendirilmektedir.



Şekil 3.18: Fırın ısınma rejimi.

Yapılan deneyler sonrasında reaksiyon kabında kalan toz kimyasal analize tabii tutulmuştur. Yapılan analizlerin sonucu Tablo 3.5’de verilmiştir.

Tablo 3.5: Sıcaklığın değişken olduğu deneylerin sonuçları.

Deney Sıcaklığı	Deney Süresi	%Zn	%Mn	%K	%Fe
950	1 Saat	14,24	52,32	2,22	0,52
1000	1 Saat	13,1	54,98	1,93	0,84
1050	1 Saat	2,88	67,1	1,74	0,66
1100	1 Saat	1,86	63,51	2,30	0,78
1150	1 Saat	1,32	60,28	1,68	2,21

Elde edilen birinci aşama deney sonuçları sonrasında ikinci aşama deneylere geçilmiştir. Yapılan ikinci aşama deneylerinden sonra elde edilen sonuçlar Tablo 3.6’da verilmiştir.

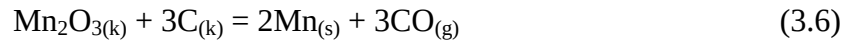
Tablo 3.6: Sürenin değişken olduğu deneylerin sonuçları.

Deney Sıcaklığı	Deney Süresi	%Zn	%Mn	%K	%Fe
1050	1 Saat	2,88	67,1	1,74	0,66
1050	2 Saat	2,80	68,41	1,38	0,85
1100	30 Dakika	2,67	59,72	2,58	0,89
1100	1 Saat	1,86	63,51	2,30	0,78
1100	2 Saat	1,91	69,32	1,23	1,09

Zn uçurma işlemi için en uygun sıcaklık ve süre değeri 1100 °C – 1 Saat olarak belirlenmiştir. Yapılan deneyler sonrasında pil pastasından ferromangan üretimi aşamasına geçilmiştir. Ferromangan üretimi için Zn uçurma işlemi için belirlenen 1100 °C sıcaklık ve 1 saat süre ile 700 gram pil tozu ve 70 gram kok tozu kullanılarak numune hazırlanmıştır.

3.4.3 Ferromangan üretimi

Ferromangan üretimi için eleme aşamasında ayrılan çelik kısım ile Zn giderilmiş pil pastası kullanılmıştır. Yapılan deneyde ASTM A99 Ferromangan standardında C kalite olarak verilen ferromangan üretilmesi amaçlanmıştır. C kalite ferromangan için gereken kimyasal kompozisyon Tablo 3.7’de verilmiştir. Çalışılan cüruf, çelik kap, kok tozu ve pil tozu miktarları Tablo 3.8’te verilmiştir. Kullanılan kok tozu Zn uçurma işleminde kullanılan kok tozudur. Kok miktarı hesaplanırken Mn’in oksit formunun Mn_2O_3 kabul edilmiştir. Zn uçurma işleminde Mn daha düşük oksit kademelerine redüklenebileceği gibi işlem sonrasında tekrar geri redüklenmesi muhtemeldir. Bunun için toplam reaksiyon ele alınmıştır. Toplam reaksiyon denklem 3.6’da verilmiştir.



Bu reaksiyona göre 1 mol Mn_2O_3 bileşiğinin redüklenebilmesi için 3 mol karbon gereklidir. Bunun için hazırlanan çinkosu uçurulmuş pil tozunun Mn içeriği belirlenmiştir. Pil tozu harmanı %60 oranında Mn içermektedir. Tablo 3.8’de verilen pil

tozu miktarı 60 gram Mn içermektedir. Denklem 3.7, denklem 3.8, denklem 3.9 ve denklem 3.10’da yapılan hesaplamalar ile redüksiyon işlemi için gereken karbon miktarı hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar sonucunda stokiyometrik olarak 1,65 mol C’un önerilen redüksiyon işlemi için gerekli olduğu görülmüştür. Gerekli miktarın kütsel olarak %50 fazlası ile çalışılmıştır.

$$\frac{\text{Mol Ağırlık } 2\text{Mn}}{\text{Mol Ağırlık } \text{Mn}_2\text{O}_3} = 0,69 \frac{\text{mol Mn}}{\text{mol Mn}_2\text{O}_3} \quad (3.7)$$

$$60 \text{ gr Mn} \times \frac{1}{0,69} \frac{\text{mol Mn}_2\text{O}_3}{\text{mol Mn}} = 86,95 \text{ gr Mn}_2\text{O}_3 \quad (3.8)$$

$$\frac{86,95 \text{ gram}}{158 \text{ gram/mol}} = 0,55 \text{ mol Mn}_2\text{O}_3 \quad (3.9)$$

$$0,55 \times 3 = 1,65 \text{ mol C} \quad (3.10)$$

Oluşturulan harman 1600 °C sıcaklığına ayarlanan fırına yerleştirilmiştir ve reaksiyonun gerçekleşmesi için 1600 °C’de 90 dakika fırında bekletilerek fırında soğumaya bırakılmıştır. Soğuma gerçekleştikten sonra fırından alınan grafit pota kesilerek cüruf ve metal incelenmiş ve metalin içeriğinin belirlenmesi için taramalı elektron mikroskopunda EDS analizi ile kimyasal analiz yapılmıştır. Yapılan kimyasal analizin incelenmesi Sonuçlar kısmında gerçekleştirilmiştir.

Taramalı elektron mikroskopunda incelenecek numune sırası ile kaba zımparalama, ince zımparalama ve parlatma işlemlerinden geçirilmiştir. Parlatma işleminde 3 mikron tane boyutuna sahip alümina süspansiyonu kullanılmıştır. Parlatma sonrasında numune etanol ve distile su ile yıkanmış ve kurutulmuştur. Yüzey hazırlama işlemleri gerçekleştirilen numune elektron mikroskopunda incelenmeden önce yüzeyi iletkenliğin artırılması için 30 saniye boyunca vakum altında altın kaplanmıştır. taramalı elektron mikroskopuna yerleştirilen numune 15 kV gerilim uygulanarak görüntü alınmıştır. Üretilen ferromangan alaşımının taramalı elektron mikroskobu görüntüleri Sonuçlar kısmında verilmiş ve irdelenmiştir.

Tablo 3.7: ASTM A99 standardı C kalite yüksek karbonlu ferromangan kimyasal kompozisyonu. [28]

Element	% Oran
Mn	74 – 76
C	7,5 max.
Si	1,2 max.
P	0,35 max.
S	0,05 max.

Tablo 3.8: Ferromangan üretimi için kullanılan harmanın bileşimi.

Madde	Miktar
Pil Tozu	100 g
Kok Tozu	30 g
Çelik Dış Kabuk	75 g
SiO ₂	24 g
CaO	24 g
CaF ₂	10,3 g

Elde edilen kimyasal analiz sonuçları Tablo 3.9’da verilmiştir. Analiz sonuçları üretilen ferromanganın hedeflenen ASTM C Kalite Yüksek Karbonlu Ferromangan olmadığını göstermektedir. Mn oranı ticari kalitede olan alaşımlardan daha düşüktür. Üretilen alaşımın Mn oranı yüksek manganlı çeliklerden daha yüksek ferromangan alaşımından daha düşüktür. Ayrıca alaşım yüksek oranda Si içermektedir. Bu sonuçların yorumlanması Sonuçlar kısmında gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.9: Ferromangan alaşımasının kimyasal bileşimi.

Element	% Ağırlık
Fe	54,02
Mn	28,35
Si	10,07
C	4,93
Cu	2,48
Al	0,15

Potanın deney sonrası kesilmiş görüntüsü, metal ve cüruf fazları Şekil 3.19’da verilmiştir. Üretilen metal kısım bakalite alınarak kaba ve ince zımparalama işlemlerinden geçirilerek 3 mikron alümina solüsyonu kullanılarak çuha üzerinde parlatılmıştır. Parlatma sonrası %6’lık nital çözeltisi ile dağlanmış ve optik mikroskop ile incelenmiştir. Yapılan incelemelerin sonucu ve kimyasal analiz Sonuçlar kısmında irdelenmiştir.



Şekil 3.19: Ferromangan üretiminde kullanılan pota, metal ve cüruf fazları.

4. SONUÇLAR

Yapılan deneylerin sonuçları bu kısımda değerlendirilmiş ve daha sonraki çalışmalar için öneriler sunulmuştur. Çalışma boyunca yapılan tüm işlemlerin sonuçları ve değerlendirmeleri bu bölümde ele alınmıştır.

4.1 KOH Giderimi

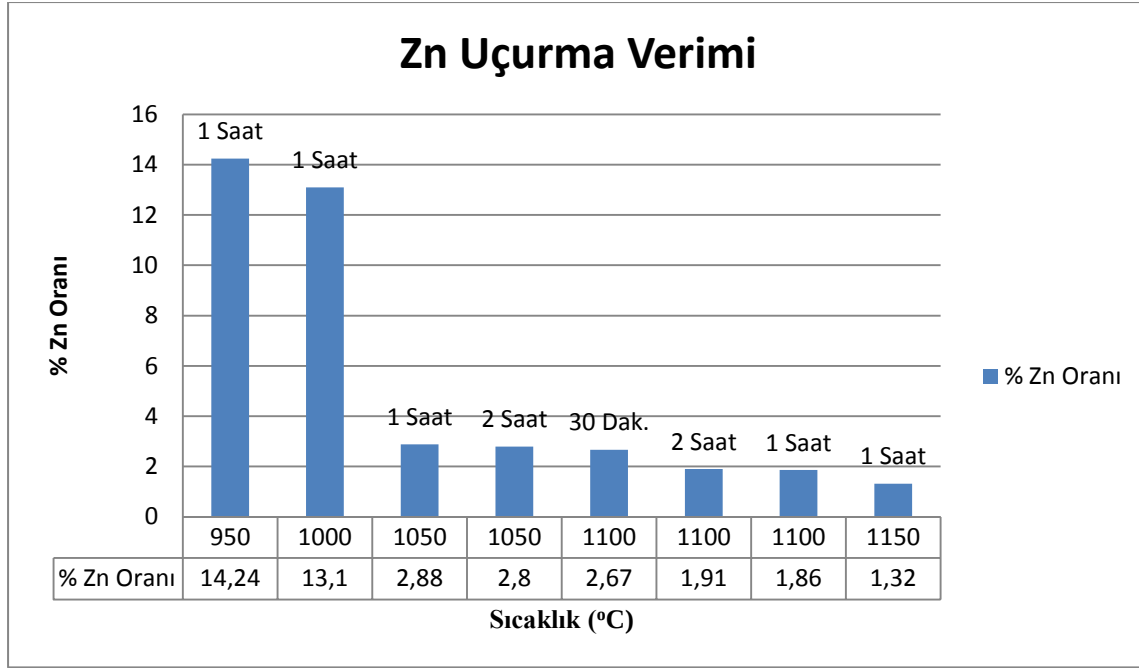
Geri dönüşüm prosesinde ilk olarak K metalinin kazanımı gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kazanım prosesinde K geri kazanım oranı hesaplanmıştır. Bunun için pil harmanındaki kompozisyon ile suda bekletme sonrasında elde edilen analiz sonuçları karşılaştırılmıştır. Atık pil pastasının ilk kimyasal analizinde alınan kütlece yüzde oranı pil pastasının ağırlığı ile çarpılarak harmanda bulunan K miktarı belirlenmiştir. Suda bekletme sonrasında yapılan K analizi sonucunda litre başına düşen K miktarı elde edilen çözelti hacmi ile çarpılarak çözeltiliye geçen K kütlesi belirlenmiştir. Hesaplamaların sonucu oranlanarak K'un çözeltiliye alınma oranı belirlenmiştir.

$$\text{KOH Giderme Yüzdesi} = \frac{\text{Çözeltideki K Kütlesi}}{\text{Toplam K Kütlesi}} \times 100 \quad (4.1)$$

Yapılan hesaplama sonucunda KOH giderme yüzdesi %64,2 olarak belirlenmiştir. Belirlenen KOH giderme oranının bu seviyede olmasının işlemin durgun suda yapılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. İşlem sırasında karıştırma, ısıtma ve bekletme süresinin uzatılması gibi çözünme reaksiyonunun kinetiğini hızlandıracak işlemlerin yapılmasının KOH giderim oranının yükselteceği öngörülmektedir.

4.2 Zn Uçurma

Zn uçurma için gerçekleştirilen iki aşamalı deneylerde elde edilen sonuçlar ve Zn uçurma veriminin sıcaklık ve süre ile olan ilişkisi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: Zn uçurma verimi.

Elde edilen sonuçlar Zn uçurma reaksiyonunun kinetik olarak 1050 °C’de yeterli hıza ulaştığını ve Zn oranında ciddi bir düşüşün gerçekleştiğini göstermiştir. Fakat 1050 °C’de yapılan iki deneyin sonuçları karşılaştırıldığında sürenin artması ile Zn uçurma veriminde meydana gelen değişiklik çok düşük miktardadır. Bu sonuç Zn uçurma veriminin 1050 °C’de sınırlı olduğunu ve kinetik olarak 1050 °C’deki reaksiyonun tamamlandığını göstermektedir. 1100 °C’de gerçekleştirilen deneylerde elde edilen sonuçlar 30 dakikada reaksiyonun tamamlanmadığını 1 ve 2 saatlik deneylerde Zn oranlarının arasında farkın düşük olması reaksiyonun 1 saatlik deneyde kinetik olarak tamamlandığını göstermektedir. Gerçekleştirilen 1150 °C sıcaklık ve 1 saatlik deneyde Zn oranının 1100 °C’de yapılan deneylere göre radikal bir farklılık göstermemesi Zn uçurma işleminin kinetik olarak 1100 °C sıcaklıkta ve 1 saatte gerçekleştirilmesinin yeterli olduğunu göstermiştir.

Tüm deneylerin tamamlanmasından sonra suda tutulan reaksiyon gazları 6 molarlık 2 litre sülfürik asit çözeltisinde çözülmüştür. Reaksiyon kabı bacası temizlenmiş ve içerisinde kalan toz çözeltiye eklenmiştir. Yapılan çözme işleminden sonra atomik absorpsiyon spektrometresi ile Zn tayini yapılmıştır. Yapılan Zn analizinde çözeltinin 17550 ppm/litre Zn konsantrasyonu içerdiği saptanmıştır. Çözeltideki toplam Zn miktarı

3.6 ve 3.7 numaralı denklemler yardımı ile hesaplanmış ve 3.8 numaralı eşitlik ile çözeltideki Zn miktarı deneylerde kullanılan pil tozunun içerdiği Zn miktarına oranlanarak Zn'un kazanılma yüzdesi hesaplanmıştır.

$$17550 \text{ ppm/litre} = 17550 \text{ mg/litre} \quad (3.6)$$

$$17550 \text{ mg/litre} \times 2 \text{ litre} = 35100 \text{ mg Zn} \quad (3.7)$$

$$\frac{35,1 \text{ g Zn}}{1100 \text{ g pil tozu} \times \%27,1 \text{ Zn}} \times 100 = \%11,78 \quad (3.8)$$

Zn uçurma deney sonuçlarında Mn oranının yükselmesi Zn'nun azalması dolayısıyla göreceli olarak Mn'in kütlece oranının artmasının bir sonucudur. Zn giderme işleminden sonra düşük miktarda Zn ve KOH içeren Mn konsantresi elde edilmiştir.

4.3 Ferromangan Üretimi

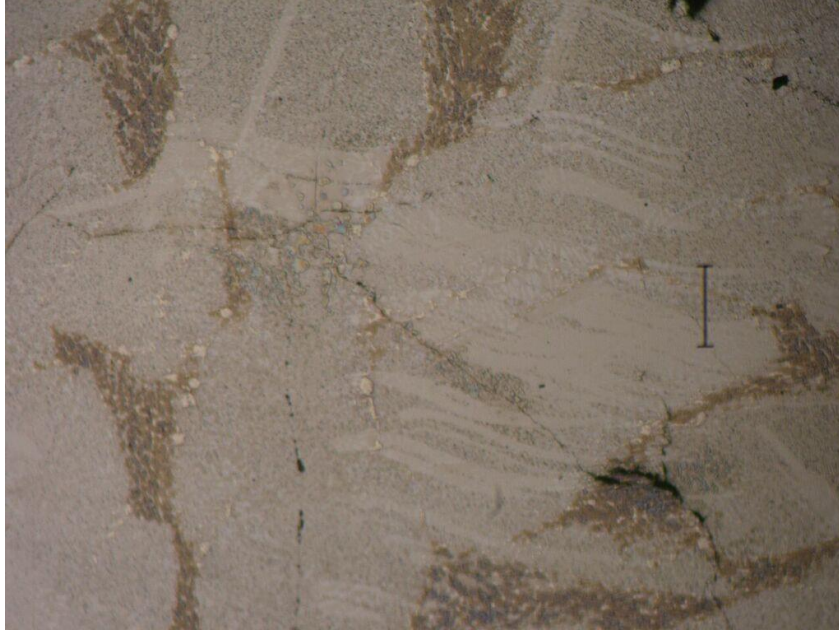
Ferromangan üretimi için pil kompozisyonunda çalışılmıştır. Üretilen alaşımın kimyasal kompozisyonu incelendiğinde ferromangan kalitesinde olmadığı görülmüştür. Üretilen alaşımın Mn değeri ferromangan alaşım kalitelerinden daha düşüktür. Bu durum pillerin içerdiği metal miktarının ticari ferromangan alaşımı üretmek için kullanılamayacağını göstermektedir. Üretilen alaşım ferromangan üretimi için bir girdi olabilecek kapasitedir. Pillerden ferromangan üretimi için çelik dış kaplamanın bir kısmı hurdaya ayrılarak veya mangan cevheri ilavesi ile ferromangan üretimi gerçekleştirebileceği öngörülmektedir. Atık alkali pillerin direkt olarak ticari ferromangan alaşımı üretmeye uygun olmayan bir girdi malzemesi olmadığı görülmüştür.

Kullanılan pil tozu yaklaşık olarak %60 oranında Mn ihtiva etmektedir. Pil tozunun yüksek Mn içeriği diğer elementlerin daha önceden giderilmesinden dolayı görece Mn oranının artmasından gerçekleşmiştir. 100 gr pil tozu kullanılmıştır. Kullanılan çelik 75 gramdır.

Yapılan metalografik incelemenin sonuçları Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4, Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verilmiştir.



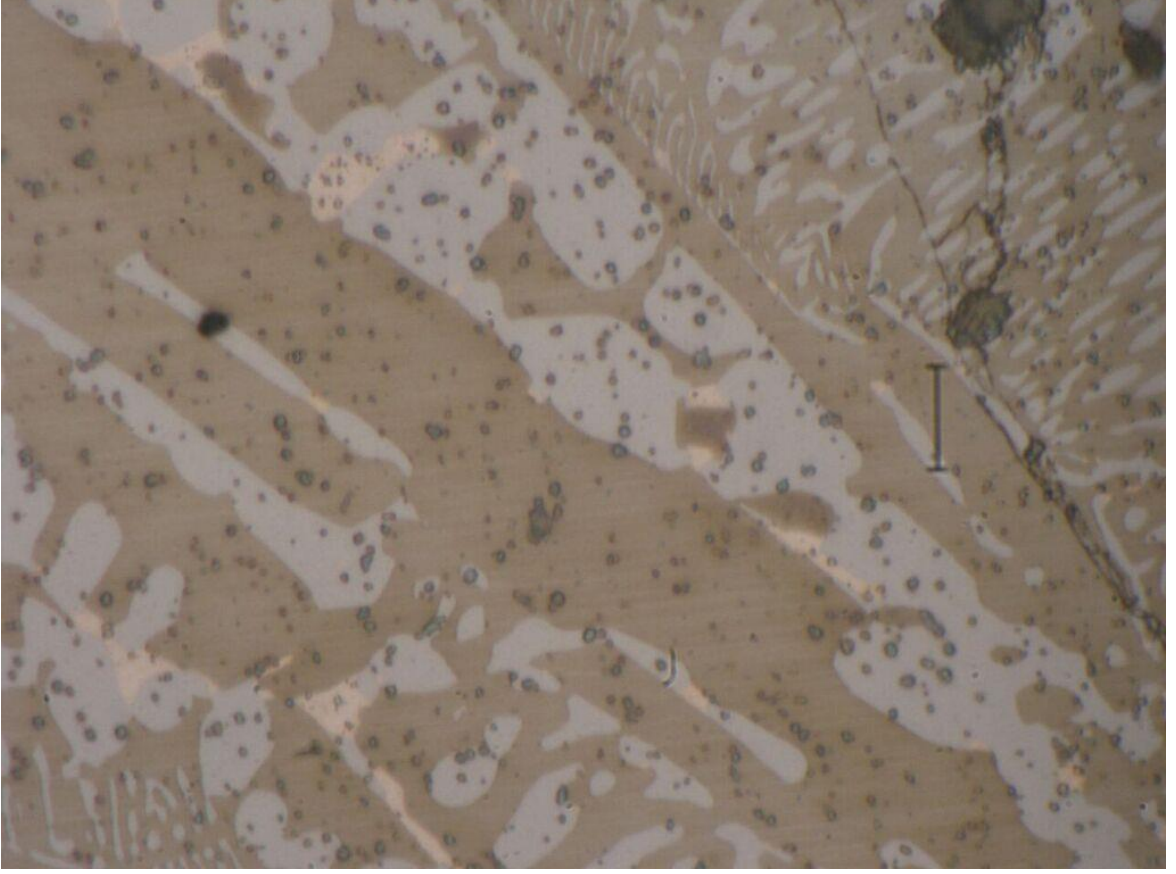
Şekil 4.2: Metalin yan kesit görüntüsü (Ölçek 200 mikron).



Şekil 4.3: Metalin yan kesit görüntüsü (Ölçek 100 mikron).

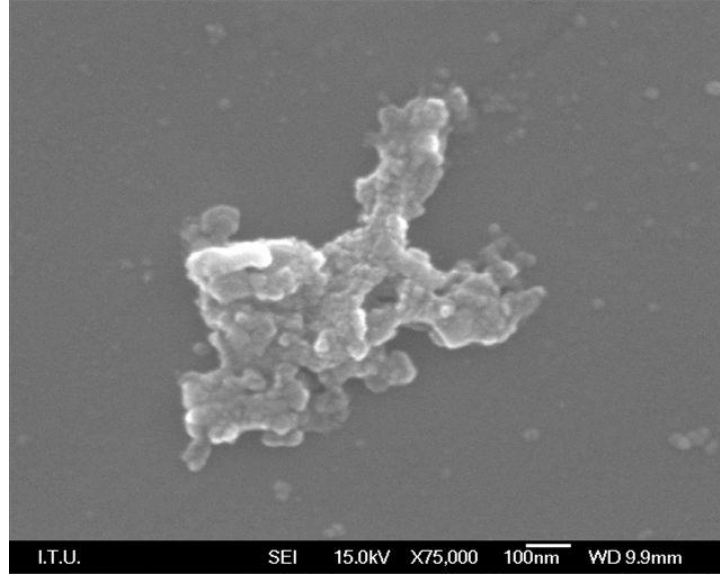
Alınan yan kesit görüntüleri metalik fazın oluştuğunu, dendritik bir yapının taneler arasında yer aldığını göstermektedir. Ayrıca metal yüzeyinde büyük çatlaklar bulunmaktadır. Alaşımın dökülmeden pota içerisinde katılaşması ve sonrasında herhangi

bir ısıtıl işleminden geçmemesi çatlakların sebebi olarak düşünülmektedir. Daha büyük büyütmelerde mikroyapı daha detaylı yorumlanmıştır.

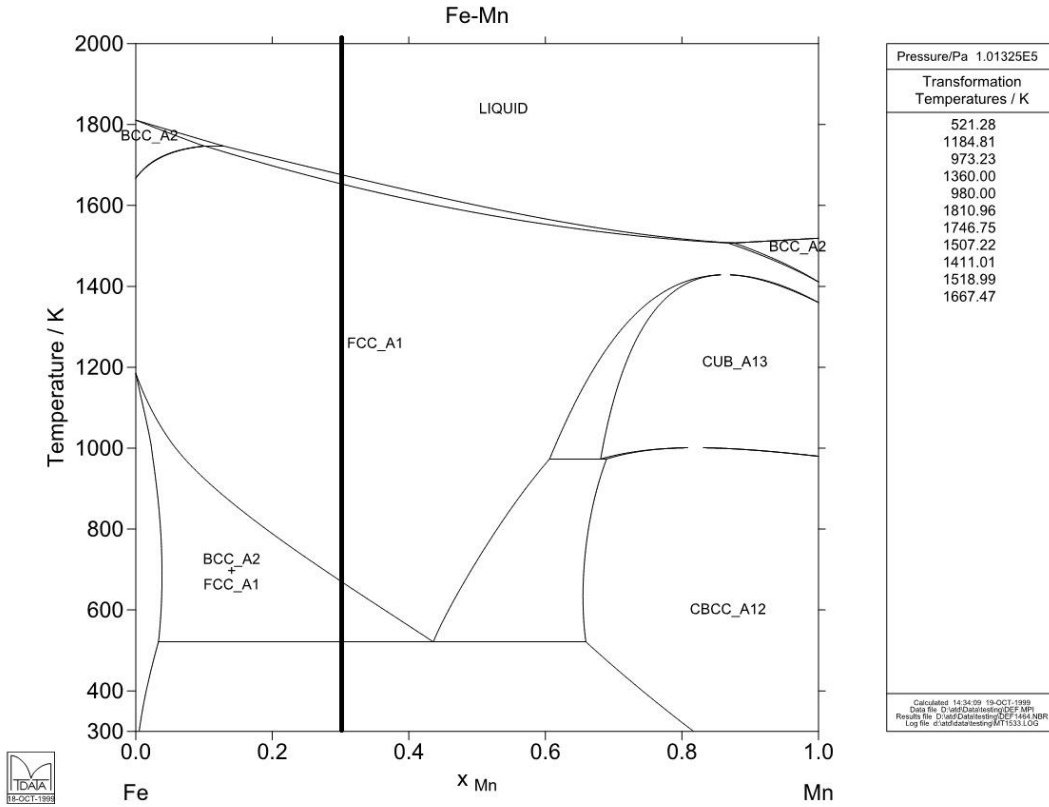


Şekil 4.4: Metalin yan kesit görüntüsü (Ölçek 20 mikron)

Alınan mikroyapı fotoğraflarında inklüzyonlar yapı boyunca dağılmış halde görülmektedir. Bu durum da sıvı metalin homojen olarak karıştığını göstermektedir. Metalin EDS analizinde yer alan yüksek Si oranı metalin içerisinde bir miktar cürufun bulunduğunu göstermektedir. Optik mikroskop incelemelerinde yapı boyunca dağılan inklüzyonların SiO_2 olduğu düşünülmektedir. Çalışılan ergitme koşullarında silisyumun redüklenmesi termodinamik olarak mümkün değildir. Elektron mikroskobu incelemesinde inklüzyon x75000 büyütmede görüntülenmiştir. Alınan görüntü Şekil 4.5’de verilmiştir. Bileşiğin kimyasal kompozisyonunun işaretlendiği faz diyagramı Şekil 4.6’da verilmiştir. Faz diyagramı kullanılarak mikroyapı daha detaylı olarak yorumlanmıştır.

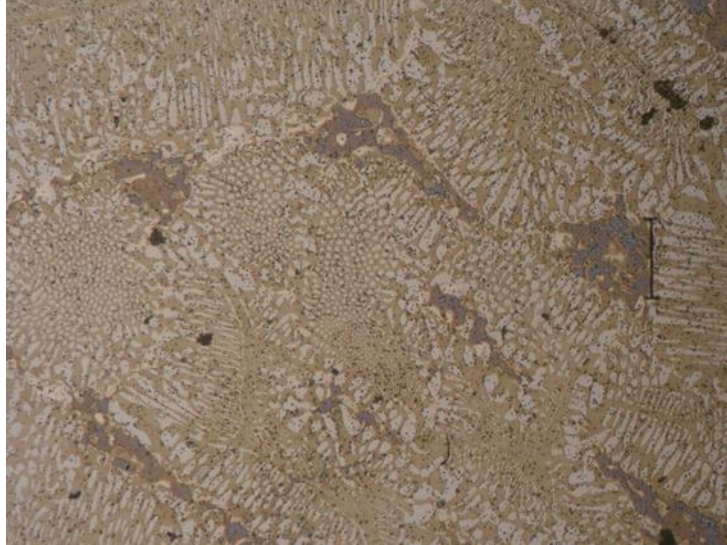


Şekil 4.5: Elektron mikroskobunda inklüzyon görüntüsü (x75000 büyütme).



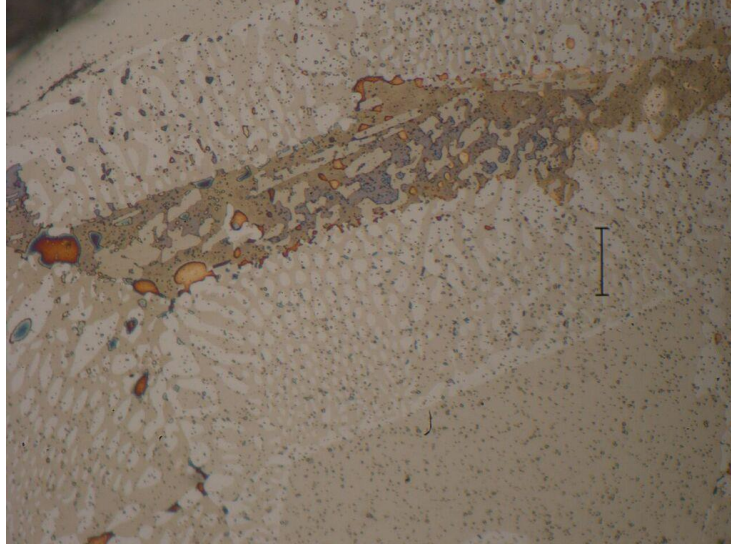
Şekil 4.6: Fe – Mn ikili faz diyagramı (Siyah çizgi alaşımın kimyasal kompozisyonunu temsil etmektedir.).[29]

Diğer elementlerin faz diyagramını nasıl değiştirdiği görülmemekle birlikte Mn molar fraksiyonunun 0,42 olduğu bileşimde 521 Kelvin sıcaklıkta ötektoid reaksiyon görülmektedir. Diyagramda sıcaklık değerleri Kelvin olarak belirtilmiştir. Üretilen ferromangan alaşımının ergime sıcaklığı diyagramda yaklaşık 1700 Kelvin olarak görülmektedir. Kelvin – Celcius dönüşümü yapıldığında alaşımın ergime sıcaklığı 1437 °C olarak belirlenmiştir. Oluşturulan alaşımın kimyasal bileşimi ötektoid altı bir alaşımdır. Bu dendritik yapı çevresinde görülen lameler yapının ötektoid dönüşüm sonucu oluşan mikroyapı olduğunu göstermektedir. Lameler taneler 0,42 molar fraksiyonda Mn; 0,58 molar fraksiyonda Fe içermektedir. Alaşımın kimyasal kompozisyonu ötektoid bileşime yakın olduğundan dolayı mikroyapı lameler morfoloji ağırlıktadır.



Şekil 4.7: Metalin alt kesit görüntüsü (Ölçek 50 mikron).

Alt kesitten alınan görüntüler tane sınırlarını, tane sınırlarında biriken inklüzyonları ve ötektoid taneleri daha iyi sergilemektedir. Şekil 4.7’de verilen görüntüde tane sınırları ve taneler arası inklüzyon adacıkları kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. Lameler ötektoid tane bölgeleri ve ferritik bölge bu alaşımın karakteristik mikroyapısını oluşturmaktadır. Şekil 4.8’de ise segrege olan empüriteler görülmektedir.



Şekil 4.8: Metalin alt kesit görüntüsü (Ölçek 20 mikron)

Tane sınırlarında karbürler ile birlikte segrege olan metalik kısım görülmektedir. Bu kısmın alaşım içerisinde bulunan düşük ergime noktalı Cu olduğu tahmin edilmektedir. Çelik kaptan geldiği düşünülen Cu'nun kimyasal analizde de tespiti gerçekleştirilmiştir. Katı çözelti oluşturmeyen Cu miktarı tane sınırlarında soğuma sırasında katılaşmış ve segregasyon oluşturmuştur. Metalografi çalışmalarında kullanılan metalografi mikroskobu Şekil 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.9: Metalografi çalışmalarında kullanılan optik mikroskop.

Karbon oranının yüksek olmasından dolayı yapıda karbürler bulunmaktadır. Yapıda matris ferritik ve ötektoid tanelerden oluşmaktadır. Bu taneler yüksek oranda karbür

içermektedirler. Fazla karbon ile çalışılmış olmasından dolayı matris içerisinde karbür fazları yoğunluktadır. Yapılan sertlik ölçümlerinde 300 gram yük 10 saniye boyunca piramit uç kullanılmış ve matris sertliğinin 700 – 900 HV aralığında olduğu görülmüştür. Elde edilen yüksek sertlik değerleri yapıda karbürlerin varlığını kanıtlamaktadır. Mn ve Fe karbürlerinin yapı boyunca dağıldığı görülmektedir. Kullanılan sertlik cihazı Şekil 4.10’da gösterilmiştir.



Şekil 4.10: Vickers sertlik ölçüm cihazı.

Çalışmada üretilen alaşımın metalleşme verimi hesaplanmıştır. Hesaplama potaya koyulan harman içerisindeki metal kütlesinin deney sonrası oluşan metal kütlesine oranı esas alınmıştır. Uygulanan proseste metal kazanım verimi %87’dir. Yapılan hesaplama denklem 4.2 ve 4.3’de verilmiştir.

$$\frac{\text{Potaya Koyulan Metal Miktarı}}{\text{Potadan Alınan Metal Miktarı}} \times 100 = \% \text{Verim} \quad (4.2)$$

$$\frac{117.6 \text{ gram FeMn}}{(\%60 \text{ Mn} \times 100 \text{ gram}) + 75 \text{ gram Fe}} \times 100 = \%87 \quad (4.3)$$

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan deneylerin sonucunda önerilen proses başarılı olmuştur. Atık alkali piller kullanılarak ekonomik değer içeren maddelerin üretimi başarılmıştır. Bu çalışma sonucunda atık alkali pillerin geri dönüşümü için mevcut proseslere ek olarak yeni bir proses önerilmiştir.

Önerilen prosesin geliştirilmeye ve tartışmaya açık noktaları şu şekildedir.

- KOH giderimi için KOH'in suda çözünme kinetikleri ve koşulları daha iyi araştırılıp sıcaklık, karıştırma, katı - sıvı oranının KOH geri kazanımına etkisinin belirlenmesi uygulanan işlemin daha verimli gerçekleştirilebilmesini sağlayabilir. Çalışmada elde edilen %64,2'lik giderim oranının geliştirilmeye açık bir oran olduğu görülmektedir.
- Zn uçurma işleminde yapılan çalışma ile en uygun süre ve sıcaklığın 1100 °C ve 1 saat olduğu belirlenmiştir. Uygulanan prosesle birlikte Zn oranının ciddi biçimde düşmesi prosesin yeterli olduğunu göstermektedir. Fakat prosesin akışkan yatak fırında veya döner fırında uygulanması ile daha da başarılı olacağı öngörülmektedir. Şarjın fırın içerisinde hareket edebiliyor olduğu bir tasarım ile ZnO redüksiyonu sırasında CO – ZnO etkileşiminin daha yoğun ve reaksiyonu hızlandırıcı bir etken olacağı düşünülmektedir. Uygulanan sıcaklığın düşürülmesi, Zn'nun çok daha düşük kademelere kadar giderilmesi istenen durumlarda vakum uygulamalarının başarılı olacağı yapılan araştırmaların da desteklediği bir gerçekliktir. Zn'nun sülfürik asitte toplanma oranı ise %11,78 olarak ölçülmüştür. Zn uçurma oranının yüksek olmasına rağmen sülfürik asit içerisinde toplanma oranının göreceli olarak düşük kalmasının 2 sebebi olduğu düşünülmektedir. İlk sebep olarak buharlaşan Zn metalinin paslanmaz çelik reaksiyon kabı üzerine kaplanma olasılığı düşünülmektedir. Zn metalinin çelik yüzeyine kaplanması Zn uçurulmasına rağmen Zn kazanımının düşük olmasına neden olabilir. Diğer sebep ise Zn çözme işleminde kullanılan 6 molarlık asit

- Ferromangan üretim aşamasında üretilen alaşımın Mn oranının düşük olması Mn'nin bir kısmının oksitlenerek cürufa geçmesinden ve de pillerdeki Fe/Mn oranının istenen ferromangan kalitesine uygun olmamasından kaynaklanmaktadır. Bu aşamada üretilen ferromangan alaşımı ticari kalitede üretilen ferromanganın ham maddesi olabilecek kapasitededir. Üretilen alaşımın Mn oranının yükseltilmesi için ergitme harmanına mangan cevheri ilavesi yapılmasının uygun olacağı düşünülmektedir. Alaşımın Mn oranının yükseltilmesinin bir diğer yolu da eleme aşamasında ayrılan çelik kısmın tamamının ergitme aşamasında kullanılmayarak sadece istenen ferromangan kalitesinin izin verdiği ölçüde alaşıma eklenmesi ve bu şekilde Mn oranının görece yükseltilmesidir.

54

KAYNAKLAR

- [1] **Atık Pil ve Akümülatörlerin Yönetimi**, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009, Ankara
- [2] **Schumm Jr, B.**, (2002). *Batteries*, Eagle – Cliffs, Inc.
- [3] **Savaş Arna**, Atık Pillerin Geri Dönüşümü Sunumu, TAP,
- [4] **Directive 2006/66/EC of The European Parliament and of The Council, Official Journal of the European Union.** (2006) *Official Journal of The European Union*, 266/1, 26 Eylül 2006
- [5] **Url-1** <<http://www.csb.gov.tr/gm/cygm/index.php?Sayfa=duyurudetay&Id=30819>> erişim tarihi 04.05.2015
- [6] **Atık Pil Ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliğinde Değişiklik Yapilmasına Dair Yönetmelik**, (2014). *T.C. Resmi Gazete*, 29214, 23 Aralık 2014
- [7] **Bernardes, A.M., Espinose, 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,
- [8] **Perchards&Sagis.** (2013). The collection of waste portable batteries in Europe in view of the achievability of the collection targets set by batteries directive 2006/66/EC
- [9] **Cruz – Diaz, M.R., Arauz – Torres, Y., ... Ignacio, G.**, (2015). Recovery of MnO₂ from spent alkaline battery leach solution via ozone treatment, *Journal of Power Sources*, 274, 839-845
- [10] **Fujimoto, K.**, (2001)., Used Battery Collection and Recycling Pistoia G, Wiaux J P, Wolsky S P,(Eds.) *Battery collection and recycling in Japan* (87-95), <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926961401800058>’da n alınmıştır.
- [11] **Url-2** <tap.org> erişim tarihi 04.09.2015
- [12] **TAP.** (2015) Kişisel görüşme. 3 Ağustos, İstanbul
- [13] **Sayılğan. E., ..., Kitis. M.**, (2009). A review of Technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc – carbon batteries, *Hydrometallurgy*, 97, 158-166

- [14] **Espinosa, D.C.R, Bernardes, A.M., Tenorio, J.A.S.,** (2004). An overview on the current processes for the recycling of batteries, *Journal of Power Sources*, 135, 311-319
- [15] **Cheret, D.** (2007). Industrial Application of Batteries. Pistoia C, Broussely M, (Eds.), *Battery recycling and collection* (631-736), <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444521606500152>’dan alınmıştır
- [16] **Friedrich, B., Klammer, H., Sanchez, R.,** (2004). Ferromanganese production from spent primary batteries – feasibility of an EAF process, *International Congress for Battery Recycling*, İtalya, Como, 2 – 4 Haziran
- [17] **Saotome, Y., Nakazawa, Y., Yamada, Y.,** (1999). Disassembling and materials recovering process of alkaline manganese dry batteries by vacuum-aided recycling systems technology, *Vacuum*, 53, 101-104
- [18] **Furlani, G., Moscardini, E., ..., Toro, L.,** (2009). Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbonhydrates as reductant, *Hydrometallurgy*, 99, 115-118
- [19] **De Michelis, I., Ferella, F., ..., Veglio, F.,** (2007). Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries, *Journal of Power Sources*, 172, 975-983
- [20] **Salgado, A.L., Veloso, A.M.O., ..., 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
- [21] **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
- [22] **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
- [23] **De Souza, C.C.B.M., De 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
- [24] **Url-3** <http://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf > erişim tarihi 30.10.2015
- [25] **Addemir, O., Açma, E., Arslan, C., Çinko,** İstanbul, Sistem Yayıncılık

- [26] **Tangstad, M.** (2013). Handbook of Ferroalloys, *Manganese Ferroalloys Technology*,(221-266),
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080977539000071>'dan alınmıştır.
- [27] **Çardaklı, İ.S.** (2010). *Production of high carbon ferromanganese from a manganese ore located in Erzincan* (Yüksek lisans tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [28] **ASTM** (2012) *Standard Specification on Ferromanganese* (ASTM A99 - 03)
- [29] **Url-4** <<http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams/png/femn.png>> erişim tarihi 16.12.2015

ÖZGEÇMİŞ



Ad – Soyad : Selçuk YEŞİLTEPE

Doğum Tarihi ve Yeri : 27/07/1990, Bakırköy

E-posta : yesiltepes@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU

- **Lisans:** 2013, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya – Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yüksek Lisans:** 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER

- Kromtel San. Tic. A.Ş.’de 2012-2013 yılları arasında Kalite Mühendisliği
- Armada Metal San. Tic. Ltd. Şti.’nd 2013 yılında Kalite Mühendisliği
- 2012 yılında NCEES tarafından Yetkin Mühendislik FE Sertifikası
- Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi’nde 2013-2014 yılları arasında Araştırma Görevlisi
- İstanbul Teknik Üniversitesi’nde 2014 yılından itibaren Araştırma Görevlisi

YAYINLAR