

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ATIK ÇİNKO KARBON PİLLERDEN ÇİNKO SÜLFAT ÜRETİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Furkan ŞANLI

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

MAYIS 2022

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ATIK ÇİNKO KARBON PİLLERDEN ÇİNKO SÜLFAT ÜRETİMİ

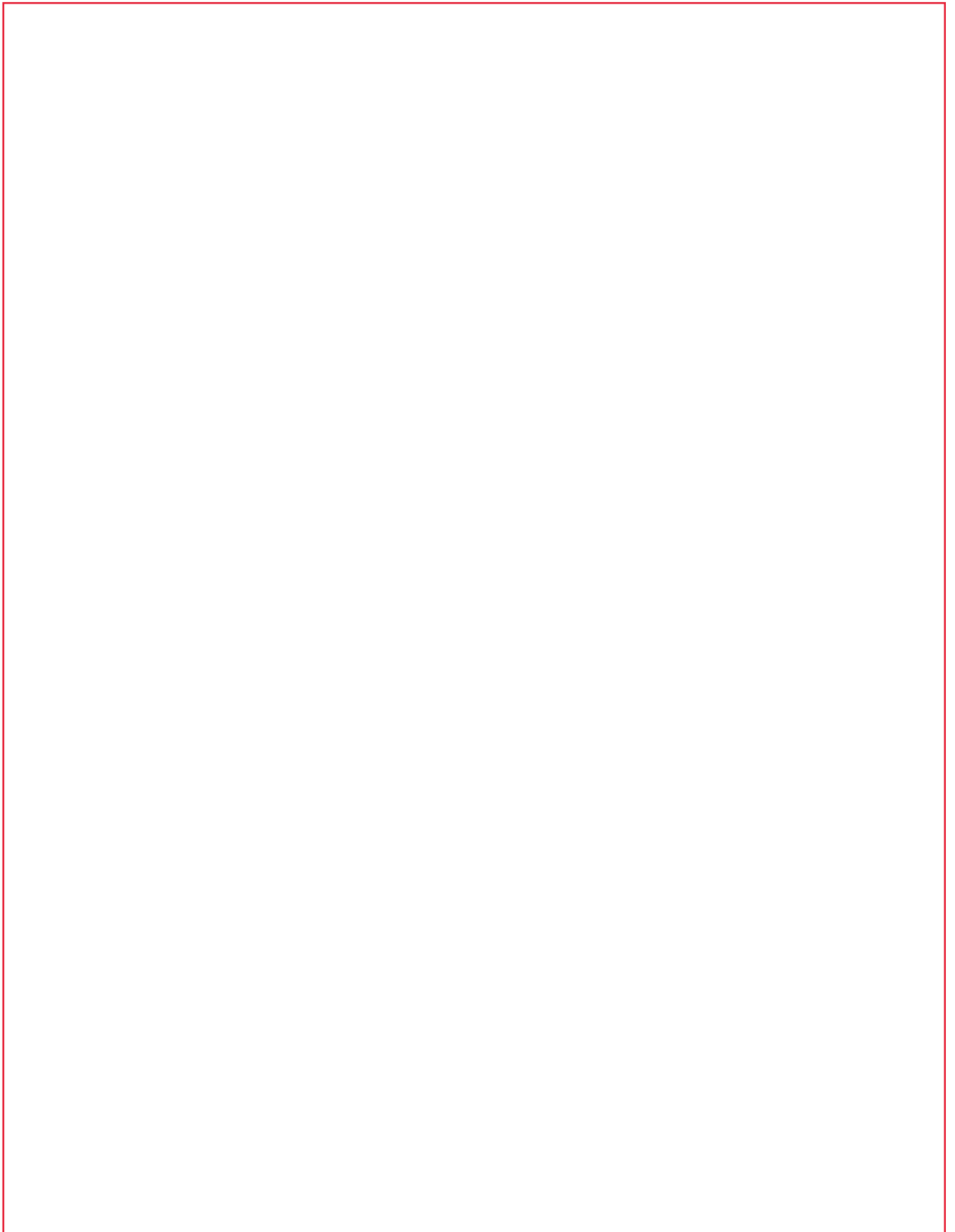
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Furkan ŞANLI
36193615004**

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN
Eş Danışman: Dr. Gülistan Deniz TURHAN ÖZDEMİR**

MAYIS 2022



TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Hazırlamış olduğum “Atık Çinko Karbon Pillerden Çinko Sülfat Üretimi” başlıklı yüksek lisans tezinin her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgmeden beni yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKİRAN’a,

Analizlerimde her türlü yardımını gördüğüm Dr. Gülistan Deniz TURHAN ÖZDEMİR’e,

Deneyisel çalışmalarında ihtiyaç duyduğum gerekli malzemelerin teminini sağlayan bölümümüz laboratuvar sorumlusu Sayın Celal ASİN’e,

Tezin yazılmasında gerek duyduğum literatür araştırmaları konusunda yardım sağlayan Arş. Grv. Emre YİĞİT’e ve doktora öğrencisi Hüseyin KARAKURT’a,

Ayrıca hayatımda olduğu gibi yüksek lisans çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen değerli aileme,

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Atık Çinko Karbon Pillerden Çinko Sülfat Üretimi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Furkan ŞANLI



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ.....	i
ONUR SÖZÜ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Doğal Çinko Kaynakları ve Kullanım Alanları.....	4
2.2 Metal Üretim Prosesleri.....	8
2.3 Çinko İçeren Atıklar.....	9
2.4 Çinko Karbon Piller.....	10
2.4.1 Léclanche hücresi.....	11
2.4.2 Çinko klorür hücresi.....	12
2.5 Atık Pillerden Metal Kazanımı.....	15
2.6 Çinko Sülfat.....	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1 Materyal.....	21
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler.....	21
3.1.2 Kullanılan cihazlar.....	22
3.1.3 Deneylerde kullanılan hammadde.....	23
3.2 Yöntem.....	26
3.2.1 Çinko levhayı çözme işlemi.....	26
3.2.2 Çinko iyonu tayini.....	27
3.2.3 Kristalizasyon işlemi.....	28
3.2.4 Kristal üründe çinko tayini.....	28
3.2.5 Kristal üründe sülfat tayini.....	28
3.2.6 Kristal üründe hidrat suyu tayini.....	29
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	31
4.1 Çinko Çözünme Deneyleri.....	31
4.1.1 Çinkonun çözünmesine sülfürik asit derişiminin etkisi.....	31
4.1.2 Çinkonun çözünmesine hidrojen peroksit miktarının etkisi.....	32
4.1.3 Çinkonun çözünmesine hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit derişiminin etkisi.....	34
4.1.4 Çinkonun çözünmesine katı/sıvı oranının etkisi.....	36
4.1.5 Çinkonun çözünmesine karıştırma hızının etkisi.....	37
4.1.6 Çinkonun çözünmesi sıcaklığın etkisi.....	38
4.2 Çözünme Kinetiği.....	39
4.3 Çinko Sülfat Kazanma Deneyleri.....	47
4.3.1 Çinko sülfat kristalizasyonu.....	47
4.3.2 Kristal ürünün içeriğinin belirlenmesi.....	48
4.3.3 Kristal ürünün XRD ve SEM-EDX analizleri.....	49
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	58

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1:	Çinkonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	4
Çizelge 2.2:	Bazı kalamın grubu mineralleri ve yapısal formları.....	5
Çizelge 2.3:	Yeryüzünde yaygın olarak bulunan bazı çinko mineralleri ve çinko içerikleri.....	5
Çizelge 2.4:	Endüstriyel olarak çinkonun sektörel kullanım oranları.....	10
Çizelge 2.5:	Çinko karbon pillerin sistem özellikleri.....	13
Çizelge 2.6:	Çinko sülfatın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	19
Çizelge 3.1:	Çinko karbon pil bileşenleri ve miktarları.....	25
Çizelge 3.2:	Metalik çinkonun XRF analiz sonuçları.....	26
Çizelge 3.3:	Çözünme deneyleri için belirlenen parametreler ve değerleri.....	27
Çizelge 4.1:	Farklı sülfürik asit derişimlerinde 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.....	31
Çizelge 4.2:	Farklı sülfürik asit derişimlerinde başlangıçve reaksiyon sonunda pH değerleri.....	32
Çizelge 4.3:	Farklı miktarlarda hidrojen peroksit içeren sülfürik asit çözeltilerinde 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.....	33
Çizelge 4.4:	Hidrojen peroksit varlığında farklı sülfürik asit derişimlerinde 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.....	34
Çizelge 4.5:	Farklı katı/sıvı oranlarında çözünme değerleri.....	36
Çizelge 4.6:	Farklı karıştırma hızlarında 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.....	37
Çizelge 4.7:	Farklı sıcaklıklarda 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.....	38
Çizelge 4.8:	Her bir deney parametresi için görünür hız sabitleri değerleri ve korelasyon katsayıları.....	43
Çizelge 4.9:	Çinko sülfat kristalizasyonu deney sonuçları.....	47

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1: Dünyanın farklı yerlerinde bulunan maden ocaklarından çıkarılan sfalerit mineralleri...	7
Şekil 2.2: Dünyanın farklı yerlerinde bulunan maden ocaklarından çıkarılan smithsonit mineralleri.....	7
Şekil 2.3: Dünyanın farklı yerlerinde bulunan maden ocaklarından çıkartılan goslarit mineralleri.	8
Şekil 2.4: Léclanche hücre modeli bir çinko karbon pilin bileşenleri.....	11
Şekil 2.5: Standart silindirik bir Léclanche hücre modeli çinko karbon pilin şematik gösterimi...	12
Şekil 2.6: Standart silindirik çinko klorür hücre modeli çinko karbon pilin şematik gösterimi.....	13
Şekil 2.7: Çinko sülfat kristalleri.....	18
Şekil 3.1: Deneylerin yapıldığı temsili düzenek.....	23
Şekil 3.2: Çinko karbon pilin mekanik olarak ayrıştırılması ile elde edilen pil bileşenleri.....	24
Şekil 3.3: Deneylerde hammadde olarak kullanılan metalik çinko levhaların mekanik ve kimyasal temizleme işlemleri.....	25
Şekil 3.4: Temizlenmiş ve kesilmiş metalik çinko.....	25
Şekil 3.5: Metalik çinkonun XRD grafiği.....	26
Şekil 3.6: Çalışmada izlenen akış diyagramı.....	30
Şekil 4.1: Çinkonun çözünmesine sülfürik asit derişiminin etkisi.....	32
Şekil 4.2: Çinkonun çözünmesine hidrojen peroksit miktarının etkisi.....	34
Şekil 4.3: Çinkonun çözünmesine hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit derişiminin etkisi.....	35
Şekil 4.4: Çinkonun çözünmesine katı/sıvı oranının etkisi.....	36
Şekil 4.5: Çinkonun çözünmesine karıştırma hızı etkisi.....	37
Şekil 4.6: Çinkonun çözünmesine reaksiyon sıcaklığının etkisi.....	39
Şekil 4.7: Hidrojen peroksit içeren farklı sülfürik asit derişimleri için t'ye karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.....	40
Şekil 4.8: Farklı hidrojen peoksit miktarları için t'ye karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.....	41
Şekil 4.9: Farklı katı/sıvı oranları için t'ye karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.....	41
Şekil 4.10: Farklı karıştırma hızları için t'ye karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.....	42
Şekil 4.11: Farklı sıcaklıklar için t'ye karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.....	42
Şekil 4.12: Hidrojen peroksit varlığında asit derişimi için $-\ln(C_{H_2O_2})$ 'ye karşılık $-\ln k$ grafiğ.....	44
Şekil 4.13: Hidrojen peroksit miktarı için $-\ln(C_{H_2SO_4})$ 'e karşılık $-\ln k$ grafiği.....	44
Şekil 4.14: Katı/sıvı oranı için $-\ln(K/S)$ 'ye karşılık $-\ln k$ grafiği.....	45
Şekil 4.15: Karıştırma hızı için $-\ln(KH)$ 'ya karşılık $-\ln k$ grafiği.....	45
Şekil 4.16: Çinkonun çözünme prosesi için Arrhenius grafiği.....	46
Şekil 4.17: Kristal ürünün XRD analiz sonucu.....	49
Şekil 4.18: Kristal ürünün SEM görüntüsü.....	49
Şekil 4.19: Kristal ürünün EDX grafiği.....	50

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

XRD	: X ışını difraksiyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskopu
EDX	: Enerji dağılım spektroskopisi
SHG	: Special High Generation (Özel Yüksek Üretilmiş)
mL	: Mililitre
CH₂SO₄	: Sülfürik asit derişimi
CH₂O₂	: Hidrojen peroksit derişimi
°C	: Santigrat derece
K	: Kelvin
rpm	: Devir/dk
M	: Molar
X_{Zn}	: Çinko çözünme kesri
L	: Litre
kJ/mol	: Buharlaşma ve erime ısısı
W/m.K	: Isıl iletkenlik
J/mol.K	: Isı kapasitesi
K/S	: Katı/sıvı oranı
KH	: Karıştırma hızı
E_a	: Aktivasyon enerjisi
R	: Üniversal gaz sabiti
k	: Reaksiyon hız sabiti
k₀	: Arrhenius sabiti
R²	: Korelasyon katsayısı
t	: Reaksiyon süresi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ATIK ÇİNKO KARBON PİLLERDEN ÇİNKO SÜLFAT ÜRETİMİ

Furkan ŞANLI

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

x + 58 sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

Bu çalışmada, atık çinko karbon pillerdeki metalik çinkonun hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiği incelenmiş ve çinko sülfat üretimi gerçekleştirilmiştir. Hidrojen peroksit içeren sülfürik asit çözeltilerinde metalik çinkonun çözünürlüğü üzerine deney parametrelerinin etkileri belirlenmiş ve çözünme kinetiğini temsil eden bir matematiksel model önerilmiştir. Çinkonun çözünmesi üzerine sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit derişimi, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit derişimi, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının artması, katı/sıvı oranının ise azalmasıyla çinkonun çözünme veriminin arttığı gözlenmiştir. Sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit hacmi, katı/sıvı oranı, sıcaklık, karıştırma hızı ve reaksiyon süresinin sırasıyla 0,3 M, 2 mL, 0,2/500 g/mL, 35°C, 450 rpm ve 60 dk olduğu deney koşullarında çinkonun %90,14'ünün çözüldüğü belirlenmiştir. Yapılan kinetik analiz neticesinde çözünme hızının yalancı birinci mertebe kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir. Çözünme işlemi için aktivasyon enerjisi 22,05 kJ/mol olarak hesaplanmış ve çözünme işleminin difüzyon kontrollü olduğu sonucuna varılmıştır. Çözünme deneylerinden sonra, hazırlanan stok çözelti kullanılarak 70°C'de evaporatif

kristalizasyonla çinko sülfat monohidrat bileřiēi üretilmiştir. Elde edilen ürününün karakterizasyonu XRD ve SEM-EDX ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık inko karbon pil, metalik çinko, sülfürik asit, hidrojen peroksit, çözünme kinetiēi, kristalizasyon, çinko sülfat.



ABSTRACT

MSc. Thesis

PRODUCTION OF ZINC SULFATE FROM WASTE ZINC CARBON BATTERIES

Furkan ŞANLI

Inonu University
Graduate School of Natural And Applied Sciences
Department of Chemical Engineering

x + 58 pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

In this study, the dissolution kinetics of metallic zinc in waste zinc carbon batteries was investigated in sulfuric acid solutions in the presence of hydrogen peroxide, and the production of zinc sulfate was performed. The effects of the experimental parameters on the dissolution of metallic zinc in sulfuric acid solution containing hydrogen peroxide were determined, and a mathematical model to demonstrate the dissolution kinetics was suggested. The effects of the concentration of sulfuric acid, concentration of hydrogen peroxide, solid/liquid ratio, reaction temperature and stirring speed on the dissolution of zinc were examined. It was observed that the dissolution yield of zinc increased with increasing the concentration of sulfuric acid, concentration of hydrogen peroxide, stirring speed, and reaction temperature, and with decreasing the solid/liquid ratio. While the concentration of sulfuric acid, volume of hydrogen peroxide, solid/liquid ratio, temperature, stirring speed, and reaction time were 0,3 M, 2 mL, 0,2/500 g/mL, 35°C, 450 rpm, and 60 min respectively, it was determined that 90,14% of zinc was dissolved. In consequence of the kinetic analysis performed, it was detected that the dissolution rate fit

to the pseudo-first order kinetic. The activation energy for the dissolution process was calculated to be 22,05 kJ/mol, and it was deduced that the dissolution process was controlled by diffusion. After the dissolution experiments, zinc sulfate monohydrate was produced by evaporative crystallization at 70°C using stock solution prepared. The characterization of the obtained product was performed by XRD and SEM-EDX.

Keywords: Waste zinc carbon battery, metallic zinc, sulfuric acid, hydrogen peroxide, dissolution kinetics, crystallization, zinc sulfate.



1. GİRİŞ

Metaller birçok üretim faaliyetinde ihtiyaç duyulan temel maddeler arasında yer alırlar. Metaller doğal hammadde kaynağı olan cevherlerin metalurjik işlemlerden geçirilmesiyle üretilirler. Ancak günümüzde doğal hammadde kaynaklarının giderek azalması, üretim proseslerinden kaynaklanan çevresel etkilerin azaltılmak istenmesi ve esasen ekonomik sebeplerden dolayı metal ve metal bileşiklerini içeren çeşitli atık maddeler de metalurjik prosesler vasıtasıyla metal üretiminde değerlendirilmektedir.

Metal içeriği bakımından zengin olan atık maddelerden birisi atık pillerdir. Piller günlük hayatta, düşük enerji gerektiren çeşitli elektronik araç ve gereçlerde kullanılan malzemelerdir. İçerdikleri metal oranı nedeniyle atık piller, çevreye bırakıldıkları zaman çevre kirliliğine neden olabilecekleri gibi ekonomik kayıplar da söz konusu olmaktadır. Atık pil kaynaklı çevresel etkileri en aza indirmek amacıyla bu atıklara geri dönüşüm prosesleri uygulanarak içerdikleri metal değerler geri kazanılabilir. Bu geri dönüşüm neticesinde elde edilecek olan metal veya metal bileşikleri, tekrar pil üretiminde kullanılabileceği gibi başka üretim proseslerinde de değerlendirilebilir. Böylece son yıllarda yüksek metal içeriğine sahip olan atık pillerden metal ve metal bileşiklerinin elde edilmesi amacıyla çeşitli bilimsel araştırmalar yapılmaktadır.

Metal üretimi başlıca pirometalurjik ve hidrometalurjik prosesler yoluyla yapılmaktadır. Bu sebeple sözü edilen yöntemler atık pillerden metallerin geri kazanılmasında da uygulanabilir. Pirometalurjik yöntemin uygulanmasının aşamalı olması, işletme kapasitesinin büyük olması, yöntemin birincil kaynaklardan metal üretimi için daha uygun olması ve hammaddelerin yüksek sıcaklık ile yüksek basınç koşullarında işlenmesini gerektirmesi gibi sebeplerden ötürü, atık pillerden metal kazanımında bu yöntem tercih edilen bir yöntem değildir. Bunun yerine daha az uygulama gerektiren, daha ucuz ve kolay temin edilebilen cihazların kullanılabilmesi sebebiyle daha az üretim maliyeti oluşturması ve daha az çevresel etkilere yol açması gibi avantajlarından dolayı hidrometalurjik yöntem, atık pillerden metallerin geri kazanılmasında tercih edilen yöntemdir.

Hidrometalurjik yöntemle atık pillerden metal kazanılması ile ilişkili çalışmaların çinko karbon, alkali mangan dioksit ve lityum iyon pillerden çinko, mangan, nikel,

kadmiyum, bakır ve lityumun geri kazanılması üzerine yoğunlaştığı görülmektedir. Literatürde atık çinko karbon pil tozundaki çinkonun hidrometalurjik yöntemle geri kazanılmasına yönelik çalışmalar bulunmasına rağmen, atık pilde metalik halde bulunan çinkonun sözü edilen yöntemle değerlendirilmesine ilişkin detaylı araştırmalar bulunmamaktadır.

Böylece bu tez çalışmasında, atık çinko karbon pillerde bulunan metalik çinkonun hidrometalurjik yöntemle işlenmesi ve çözelti fazına geçen çinko iyonlarının evaporatif kristalizasyon yöntemiyle çinko sülfat halinde geri kazanılması incelenmiştir. Bu kapsamda, ilk olarak atık çinko karbon pillerden elde edilen metalik çinkonun hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit çözeltilerinde çözündürülmesi deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde sülfürik asit derişimi, metalik çinko miktarı (katı/sıvı oranı), hidrojen peroksit derişimi, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının çinkonun çözünürlüğü üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Deneyler sonunda elde edilen bulgulardan yararlanılarak çözünme kinetiğini temsil eden bir matematiksel model oluşturulmuştur. Daha sonra hazırlanan stok bir çözelti kullanılarak evaporatif kristalizasyon yöntemiyle çinko sülfat monohidrat kristalleri üretilmiştir. Elde edilen çinko sülfat monohidrat kristalinde bulunan çinko, sülfat ve su miktarları tespit edilmiştir. Ürünün XRD ve SEM-EDX analizleri yapılarak elde edilen kristalin karakterizasyonu yapılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

Tarihsel gelişimi 3000 yıl öncesine kadar dayanan metalurji bilimi esas itibariyle fiziksel ve kimyasal süreçlerin bir bütünüdür. Eski uygarlıklardan günümüze kadar olan süreçte insanların günlük yaşamlarında ihtiyaç duyduğu çeşitli araç ve gereçlerin üretimi için pek çok metalurjik işlemi uyguladığı bilinmektedir. Bu metalurjik süreçler, farklı uygarlıklar tarafından yapılan çalışmalar sonucunda çeşitli metal ve elementlerin keşfedilmesine olanak sağlamış ve günümüzde uygulanan modern metalurjik proseslerin temel mekanizmalarını oluşturmuştur [1].

Temel metalurjik süreçlerin uygulanması, yerkabuğunda bulunan mineral ve metal çeşitleri açısından zengin içeriğe sahip ve ekonomik değeri olan cevherlerden metal ve metal bileşiklerinin üretilmesi esasına dayanmaktadır. Yerkabuğunda var olan metallerin çoğunluğu genellikle sülfürlü, silikatlı, oksitli veya karbonatlı mineral formları halinde bulunmaktadır. İhtiyaç duyulan metaller, bu cevherlerin veya minerallerin metalurjik işlemlerden geçirilmesi ile kazanılmakta ve birçok farklı sektörde ihtiyaç duyulan farklı ürünlerin üretimi için değerlendirilmektedir [1-4].

Endüstriyel ve teknolojik gelişme ile birlikte ihtiyaç duyulan ve metalurjik süreçlerin uygulanması ile küresel üretim potansiyeline sahip olan metallerden birisi de çinkodur. Çinko yılda ortalama 13 milyon tonluk üretim kapasitesi ile demir, bakır ve alüminyumdan sonra dünya genelinde en fazla ihtiyaç duyulan dördüncü metal konumundadır. Ticari çinko üretiminde elde edilen çinko yüksek saflıkta olup, bu üretim özelliğinden dolayı çinko “SHG” (Special High Generation) üretim koduyla tanımlanır ve %99,99 saflıkta üretilir [2,3-5].

Çinko, metalik formda, diğer metallerle birlikte oluşturduğu alaşım halinde ve çeşitli bileşikleri halinde pek çok endüstriyel uygulama alanına sahiptir. Başlıca kullanıldığı sektörler gıda, boya, kozmetik, ilaç, otomotiv, tekstil, temizlik, deri kaplama, gübre, inşaat, metal kaplama, evsel pil üretimi ve kimya endüstrisi olarak sayılabilir [4-6,7]. Çinko mavimsi gri renginde, parlak yüzeyi olan ve diyamanyetik özelliğe sahip bir metaldir. Amfoter özelliği sebebiyle hem asitlerle hem de bazlarla reaksiyon verebilir. Mineral asitleri ile reaksiyona girerek hidrojen gazı açığa çıkarır. Alkali çözeltiler ile olan reaksiyonu sonucunda kompleks çinko bileşikleri oluşturup hidrojen gazı açığa çıkararak

çözünebilir. Sulu çözeltilerde 2+ yükseltgenme basamağına sahip olan çinko iyonu, oluşturduğu bileşiklerde iyonik bağ yapısı oluşturur. -0,76 V standart indirgenme potansiyeline sahip olması nedeniyle, galvaniz endüstrisinde demir ve çelik malzemeleri katodik olarak korumak amacıyla kaplama malzemesi olarak kullanılır [2,4,8]. Çinko geniş sıcaklık aralıklarında sert ve kırılğan bir yapıya sahiptir. 100-150 °C sıcaklık aralığında dövülebilir hale gelir. 210 °C'nin üzerinde metal tekrar kırılğan hale gelir ve dövülerek toz haline getirilebilir. Diğer metallere göre düşük erime (419,5 °C) ve kaynama noktasına (907 °C) sahiptir. Civa ve kadmiyum dışında tüm d bloku elementleri arasında en düşük erime noktasına sahip olan metal çinkodur [7,8-10]. Çeşitli endüstriyel üretim proseslerinde ve günlük yaşamda kullanımı yaygın olan çinkonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1'de gösterilmiştir [2,10].

Çizelge 2.1: Çinkonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Simgesi	Zn
Fiziksel Hali	Katı
Atom Numarası	30
Molekül Ağırlığı	65,40 g/mol
Değerliği	2+
Kristal Yapısı	Hekzagonal
Erime Noktası	419,50 °C
Kaynama Noktası	907 °C
Yoğunluğu	5,765 g/cm ³
Buharlaşma Isısı	123,6 kJ/mol
Erime Isısı	7,32 kJ/mol
Sertlik Derecesi	2,50 mohs
Isıl İletkenliği	63 W/(m. K)
Isı Kapasitesi	25,39 J/(mol. K)
Elektron Konfigürasyonu	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

2.1 Doğal Çinko Kaynakları ve Kullanım Alanları

Dünya genelinde çinko üretiminin yaklaşık %70'i doğal çinko cevherlerinden karşılanır. Bu çinko cevherleri genellikle farklı çinko bileşiklerini içeren kalamın grubu minerallerinden oluşur. Kalamın grubu mineraller 1546 yılında Alman bilim insanı ve ilk maden mühendisi olan Georgius Agricola tarafından *Lapis Calaminaris* adıyla sınıflandırılmıştır. 1780 yılında İsveçli kimyager Torbern Olof Bergman tarafından mineralojik yapısı ortaya çıkarılmış ve 1803 yılında İngiliz mineralog James Smithson'ın kalamın mineralleri hakkında yaptığı deneysel çalışmalar neticesinde farklı çinko bileşenleri içeren formları olduğu ispatlanmıştır [10-12]. Günümüze kadar yapılan

mineralojik araştırmalar neticesinde kalamın grubu minerallerin 73 farklı mineralden oluştuğu belirlenmiştir. Çizelge 2.2’de bazı kalamın grubu mineralleri ve yapısal formları gösterilmiştir [13,14].

Çizelge 2.2: Bazı kalamın grubu mineralleri ve yapısal formları.

Mineral Adı	Yapısal Formu
Sfalerit	(Zn/Fe)S
Zinkit	(Zn/Mn)O
Smithsonit	ZnCO ₃
Willemite	Zn ₂ SiO ₄
Hidrozinke	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆
Hermimorfit	Zn ₄ Si ₂ O ₇ (OH) ₂ ·H ₂ O
Wurtzit	(Zn/Fe)S
Stavrolit	Zn ₂ Al ₉ O ₆ (SiO ₄) ₄ (O/OH) ₂
Ařoverit	Zn(OH) ₂
Alvanit	(Zn,Ni)Al ₄ (V ⁵⁺ O ₃) ₂ (OH) ₁₂ ·2H ₂ O
Hemihedrit	Pb ₁₀ Zn(CrO ₄) ₆ (SiO ₄) ₂ (F,OH) ₂
Esperit	PbCa ₃ Zn ₄ (SiO ₄) ₄
Goslarit	ZnSO ₄ ·7H ₂ O
Reinerit	(Cu,Zn) ₁₁ (Ge,As) ₂ Fe ₄ S ₁₆
Utahit	Cu ₅ Zn ₃ (Te ⁶⁺ O ₄) ₄ (OH) ₈ ·7H ₂ O
Franklinite	ZnFe ₂ O ₄

Dünya genelinde maden ocaklarından çıkarılan en önemli çinko minerallerinden bazılarının yapısal formu ve bünyesinde içerdikleri çinko oranları izelge 2.3’te verilmiştir. Çizelge 2.3’te gösterilen bu mineraller dünya genelinde birincil çinko üretim potansiyelini oluşturur ve dünyada çinko üretiminin %70’ini karşılar.

Çizelge 2.3: Yeryüzünde yaygın olarak bulunan bazı çinko mineralleri ve çinko içerikleri.

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	inko İçeriği, %
Sfalerit	ZnS	67
Zinkit	ZnO	20
Smithsonit	ZnCO ₃	52
Hermimorfit	Zn ₂ SiO ₄ ·H ₂ O	54
Villemite	Zn ₂ SiO ₄	59
Franklinite	(Zn, Fe, Mn)O·(Fe ₂ , Mn ₂)O ₃	21
Hidrozinke	Zn ₅ (CO ₃) ₂ (OH) ₆	59

Küresel pazarlama piyasasında talep edilen çinkonun genel kullanım alanları aşağıdaki gibi sıralanabilir [15-17].

- 1- Korozyon direnci artırmak ve korozyon aşınmasını önlemek amacıyla demir ve çeliğin galvanizlenmesinde,
 - 2- Pirinç, tunç, lehim ve Alman gümüşü gibi farklı alaşımların yapımında,
 - 3- Otomotiv sektöründe döküm kalıplarının yapımında,
 - 4- Evsel ve endüstriyel pillerin üretiminde,
 - 5- ZnO formunda boya üretimde pigment olarak,
 - 6- Ciltlerde su kaybını, kuruluk, deri çatlaması, kızarıklık gibi rahatsızlıklarda kullanılan epidermal merhemlerin yapısında,
 - 7- Göz hastalıklarının tedavisinde,
 - 8- $ZnCl_2$ bileşiği halinde kozmetik sektöründe tahriş önleyici olarak,
 - 9- Ahşap endüstrisinde koruyucu malzeme olarak,
 - 10- Reçine endüstrisinde üretilen akrilik ürünlerde UV adsorberi olarak,
 - 11- Nükleer reaktörlerde korozyonu önlemek amacıyla koruyucu ajan olarak,
 - 12- Çinko ditiyo fosfat formunda motorlarda aşınmayı önlemek için üretilen motor yağlarında koruyucu ajan olarak,
 - 13- Tarım endüstrisinde bitkisel parazitlerin öldürülmesi amacıyla çinko ditiyo karbamat formunda tarım ilaçlarının yapımında,
 - 14- ^{64}Zn izotopu formunda nükleer silahların patlama sırasında radyoaktivite artırıcı olarak,
 - 15- Toz formunda jet ve uzay araçlarının itme gücünü artırmak amacıyla propellant yakıtların yapısında,
 - 16- Çinko sülfür varyantı olarak saat endüstrisinde akrep ve yelkovan çubuklarının üretiminde,
 - 17- Çinko metil ($Zn(CH_3)_2$) varyantı olarak pek çok organik bileşiğin sentezinde,
 - 18- Antioksidan özelliği ile organik vitamin ile mineral ilaçlarının yapımında ve deri, doku ve kas hastalıklarında tedavi amaçlı,
- olarak kullanılır.

Endüstriyel olarak talebin fazla olduğu bazı çinko cevherleri aşağıda belirtilmiştir.

- 1- Sfalerit:** ZnS formülü ile gösterilen çinko ve demir içerikli sülfürlü bir çinko mineralidir. Amerika Birleşik Devletleri, Meksika, Rusya, Avustralya, Çin, Almanya, Kanada, İrlanda, Kazakistan, Peru ve İngiltere’de dünyanın en zengin sfalerit yatakları bulunur. Refraktif indeks ölçüm yöntemleri ile analiz edildiğinde açık-koyu kahverengi, sarı, kırmızı, siyah, yeşil açık mavi veya renksiz formda bulunur. Sfalerit minerali,

genellikle inşaat endüstrisi, galvanizleme sektörü, ilaç ile kozmetik endüstrisinde ve süs eşyası yapımında kullanılır [18,19]. Şekil 2.1’de dünyanın farklı bölgelerinden çıkartılan sfalerit mineralleri gösterilmiştir.



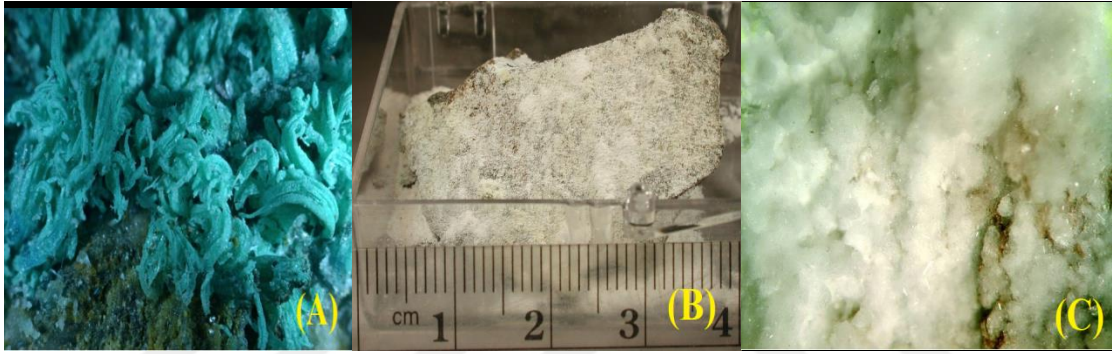
Şekil 2.1: Dünyanın farklı yerlerinde bulunan maden ocaklarından çıkarılan sfalerit mineralleri.

2- Smithsonit: $ZnCO_3$ formunda olan bir çinko mineralidir. Yeryüzünde bulunan çinko cevherlerinin ayrışmaya veya oksitlenmeye uğramış yapısında ikincil mineral kaynağı olarak bulunur. Bazı karbonatlı kayaların başkalaşıma uğraması sonucunda da smithsonit minerali oluşabilir. Dünya genelinde Yunanistan, Güney Afrika, Meksika, İspanya ve Amerika Birleşik Devletleri’nde smithsonit yatakları bulunur. Refraktif indeks ölçüm yöntemleri ile analiz edildiğinde beyaz, gri, sarı, yeşil veya elma yeşili, mavi, pembe, mor, mavimsi gri ve kahverengi, renksiz veya soluk renkli formda bulunabilir. Smithsonit minerali, genellikle galvanizleme sektörü, ilaç ile kozmetik endüstrisinde, gıda sektöründe mikro besin yapımında, alayım üretiminde, metalurjide ikincil mineral ayrıştırıcı olarak kullanılır [18,20]. Şekil 2.2’de smithsonit mineralleri gösterilmiştir.



Şekil 2.2: Dünyanın farklı yerlerinde bulunan maden ocaklarından çıkarılan smithsonit mineralleri.

3- Goslarit: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ formunda bulunan bir çinko mineralidir. Ortorombik kristal kafes yapısına sahip olan goslarit minerali, yapı yüzeyinin kararsız olması nedeni ile biankit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), boyleit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) veya guninjit ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) mineraline dönüşmek üzere kolayca kristal suyunu kaybedebilir. Dünyada bulunan zengin goslarit yatakları Almanya, İsveç, Fransa, Slovakya, İtalya, İspanya, Avustralya, Amerika Birleşik Devletleri, Arjantin ve Yunanistan'da bulunur. Goslarit minerali refraktif indeks ölçüm yöntemleri ile analiz edildiğinde renksiz, açık kahverengi, yeşil, mavi veya beyaz renk formunda bulunur. Endüstriyel olarak eczacılıkta çeşitli ilaçların üretiminde, gıda ile su ürünleri sektöründe gıda katkı hammaddesi olarak ve hayvancılık sektöründe hayvan yemi katkısı olarak kullanılır [21-23].



Şekil 2.3: Dünyanın farklı yerlerinde bulunan maden ocaklarından çıkartılan goslarit mineralleri.

2.2 Metal Üretim Prosesleri

Esas hammadde kaynağı olarak metal cevherleri kullanıldığı durumlarda pirometalurjik, hidrometalurjik ve piro-hidrometalurjik yöntemlerin uygulanması ile metal ve metal bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilmektedir. Günümüzde metal içeren çeşitli atıklar da metaller için ikincil kaynaklar olarak değerlendirilmekte ve bu kaynaklar da sözü edilen yöntemler kullanılarak işlenebilmektedir [24].

Pirometalurjik prosesler bilhassa yüksek tenörlü sülfürlü cevherlerin işlenmesinde tercih edilen yöntemlerdir. Bu proseste yeraltından çıkarılan cevherlerin kırma, öğütme, flotasyon, eritme ve saflaştırma kademelerinden geçirilmesiyle yüksek saflıkta metal ürünleri elde edilir. Teknolojik ilerlemeler, artan nüfus ve tüketici ihtiyaçları, endüstriyel üretim talebinin artması ve benzeri nedenlerden dolayı yeryüzünde yüksek tenörlü cevher kaynaklarının tükenmeye yüz tutması, üretim sürecinde uygulanan proses sisteminin çevre

kirliliğine toksikolojik etki yaratması, hammadde ihtiyacının artması, enerji ve işgücü sarfiyatının fazla olması ve maliyetten kaynaklanan zorluklar nedeniyle faaliyette olan bazı pirometalurjik prosesler son yıllarda terk edilmiştir. Günümüzde maden kaynaklarının korunması, çevre yönetmeliklerine uyumlu olarak üretime devam edilmesi ve üretim taleplerinin daha kolay karşılanması amacıyla daha az maliyet gerektiren, çevre dostu, fazla işlem kademesi gerektirmeyen ve ekonomik olarak maliyeti ucuz olan hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir [16,24-26].

Hidrometalurjik prosesler, esas olarak düşük tenörlü oksitli/karbonatlı cevherlerin değerlendirilmesinde başvurulan bir yöntem olmakla birlikte, metal değerleri içeren çeşitli atıklardan metal kazanılmasında da son yıllarda uygulanan bir yöntem konumundadır. Bu yöntem, metal içeren bir kaynağın asit, baz veya bir tuzun sulu çözeltilerinde liç edilmesiyle istenen metalin çözelti fazına alınması, oluşan çözeltinin saflaştırılması ve saflaştırılmış çözeltideki metal değer/değerlerin metalik formda veya uygun bir bileşiği formunda kazanılması ilkesine dayanır [4,24,27].

Yukarıda bahsedilen pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler çeşitli çinko cevherlerinin işlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanmakta ve gerek metal halinde gerekse bileşiği halinde çinko ürünlerinin üretimi yapılabilmektedir. Bununla birlikte bu yöntemler çinko içeren çeşitli atıklardan da çinko kazanılmasında uygulanan yöntemler olmuştur. Böylece, çinko içeren ve ikincil hammadde kaynağı olarak görülen atık maddelerin hidrometalurjik yöntemle değerlendirilmesi ve bu kaynaklardan çinkonun kazanılmasıyla ilişkili olarak dünya genelinde birçok araştırma yapılmıştır [24-30]. Çeşitli atıkların çinko üretiminde değerlendirilmesi özellikle çevre güvenliği ve ülkelerin ekonomisi açısından avantajlar sunabilir.

2.3 Çinko İçeren Atıklar

Birçok sektörde kullanılan metaller önem derecesine ve kullanım çeşitliliğine göre primer (birincil), sekonder (ikincil), hafif, dayanıklı, değerli, ender, radyoaktif, nadir toprak, ferro-alaşım, alkali, toprak alkali ve alkali-alaşımli metaller olarak sınıflandırılır [31]. Endüstriyel proseslerde bakır, nikel, kurşun, kalay, demir ve alüminyum gibi önemli metaller ile birlikte değerlendirildiği zaman, çeşitli yapısal özelliklere sahip ürünler oluşturduğu için çinko, primer sınıf metal olarak değerlendirilmektedir. Çizelge 2.4'te çinkonun sektörel bazda kullanım oranları gösterilmiştir [32,33].

Çizelge 2.4: Endüstriyel olarak çinkonun sektörel kullanım oranları.

Metal	Kullanım Alanları	Yüzdelik Oran, %
Çinko	Galvanizleme	40
	Döküm	27
	Alaşım	18
	İmalat (Sac, tel, levha, pil, boya, seramik, gübre, plâstik vb.)	8
	Çinko Bileşikleri	5
	İkincil Çinko Üretimi	2

Geniş bir kullanım alanına sahip olan çinkonun endüstriyel faaliyetler neticesinde oluşan atıklarda bulunması kaçınılmazdır. Yukarıda da ifade edildiği gibi başlıca ekonomik ve çevresel sebeplerden ötürü çinko içeren atıkların da değerlendirme altına alınması gerekmektedir. Böylece, çinko barındıran atık maddelerin ikincil metal kaynağı olarak geri dönüşüme tabi tutulmasıyla çinko ve çinko bileşiklerinin üretilmesi ve tekrar endüstriyel faaliyetlerde kullanılması mümkündür. Dünya genelinde üretilen çinkonun yaklaşık %30'luk kısmı atıkların işlenmesi suretiyle üretilmektedir. Genel olarak çinko barındıran atıklar maden sahalarında cevherlerin işlenmesi sırasında ortaya çıkan kül tozları, flaks tabakaları, galvanizleme artıkları, kavurma prosesinde oluşan atık çinko buharı, elektrik ark ocağında kavurma işlemi sürecinde meydana gelen çinko-ferrit bileşimli atık gaz karışımları, liç atıkları, cevher zenginleştirme işlemi sonunda oluşan atık çamurlar ve posalar, evsel ve endüstriyel kullanım amacıyla tasarlanıp kullanılmış olan atık pil çeşitleri, akümülatör, jeneratör, sac, tel, levha ve plâstik imalatı sonrası oluşan atıklar, pirinç, tunç, lehim, Alman gümüşü gibi alaşım atıkları, hurda araç gövdeleri, kullanım ömrü biten taşınabilir elektronik cihazlar gibi çeşitli malzemelerden oluşur [34-38]. Sayılan bu atıklar arasında atık piller, fazla miktarda çinko ve mangan içermeleri sebebiyle, gerek çinko gerekse mangan için son yıllarda ikincil hammadde kaynağı olarak değerlendiren önemli atık maddeler olmuştur.

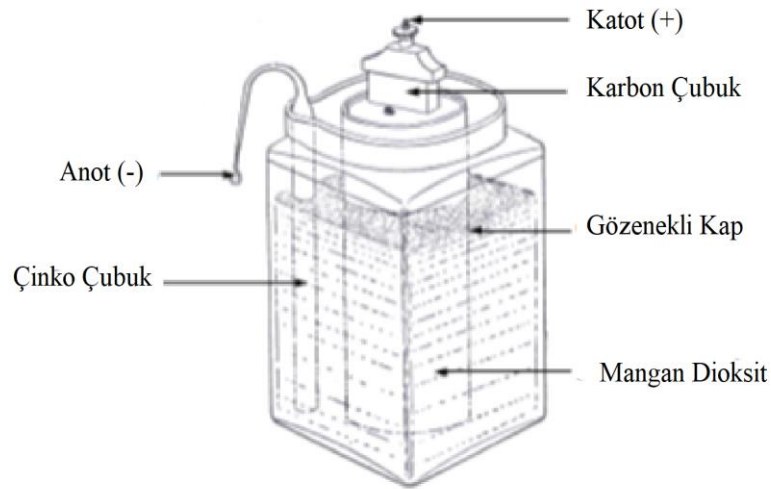
2.4 Çinko Karbon Piller

Çinko karbon piller, taşınabilir elektronik cihazların enerji ihtiyacını karşılamak amacıyla yaygın olarak kullanılan basit enerji depolama aygıtlarıdır [31]. Çinko karbon piller yapısal olarak çinko plâka (anot) ve MnO_2 (katot) arasında, amonyum klorür/çinko klorür/aktif karbon veya bu malzemelerin karışımı olan bir elektrolit vasıtasıyla karbon çubuk veya grafit üzerinde elektriksel iletimi sağlama prensibine göre çalışır. Bu çalışma

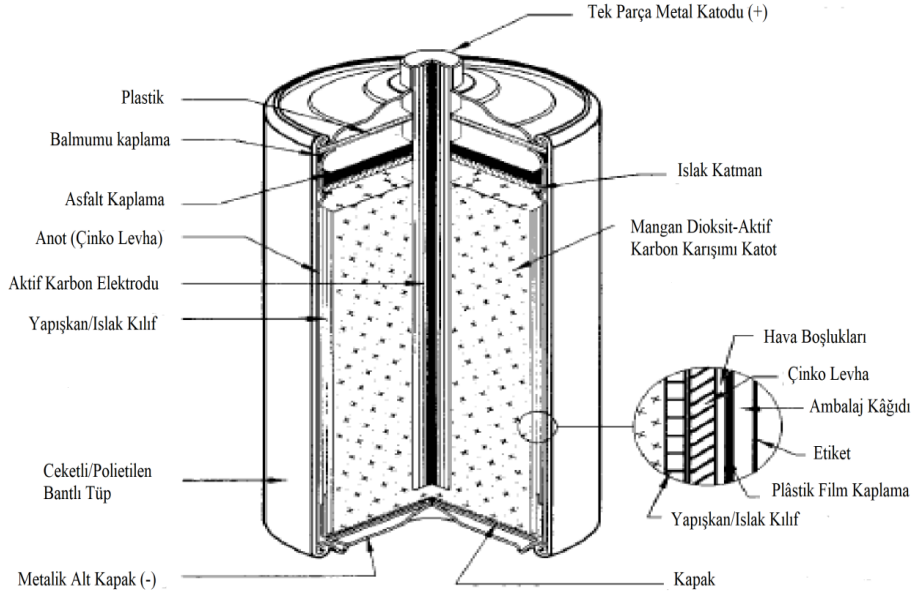
prensibi farklılıkları nedeniyle çinko karbon piller; Léclanche hücresi, çinko klorür hücresi veya çinko alkali hücresi modeline sahiptir [32].

2.4.1 Léclanche hücresi

Daha ucuz maliyetle ve düşük deşarj kapasitesine sahip uzun performanslı enerji kaynağı olarak, 1866 yılında Georges Léclanche'ın geliştirdiği bir çinko karbon pil modelidir. Bu pil, gözenekli bir kap içerisinde bulunan karbon/çinko çubuk etrafına sıkıştırılmış mangan dioksit ve amonyum klorür/çinko klorür bileşimli elektrolit çözeltisinden oluşan bir sistemden ibarettir. Léclanche hücreleri açık devrede 1,58-1,75 V aralığında çeşitli kapasitelerde voltaj akımı sağlayabilmektedir [33-36]. Şekil 2.4'te bir Léclanche hücresi ve bileşenleri gösterilmiştir. Şekil 2.5'te de standart silindirik bir Léclanche hücresi modeli çinko-karbon pil şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2.5'teki çinko karbon pil amonyum klorür-çinko klorür bileşiminden oluşan bir elektrolit, metalik çinko levhadan oluşan bir anot ve mangan dioksit içerikli bir katottan oluşmaktadır [31].



Şekil 2.4: Léclanche hücre modeli bir çinko karbon pilin bileşenleri [32].



Şekil 2.5: Standart silindirik bir Léclanche hücre modeli çinko karbon pilin şematik gösterimi [33].

Léclanche hücresi modeline göre üretilen çinko karbon piller genel olarak orta ve ağır deşarj olma kapasitesine sahip akümülatör, jeneratör, transistör gibi enerji kaynaklarında kullanılmaktadır. Ancak üretim maliyetinin pahalı olması ve yapısından kaynaklı olarak uzun ömürlü endüstriyel ihtiyaçları karşılayamaması sebebiyle günümüzde çinko klorür hücresi modeli çinko karbon piller tercih edilmektedir [35].

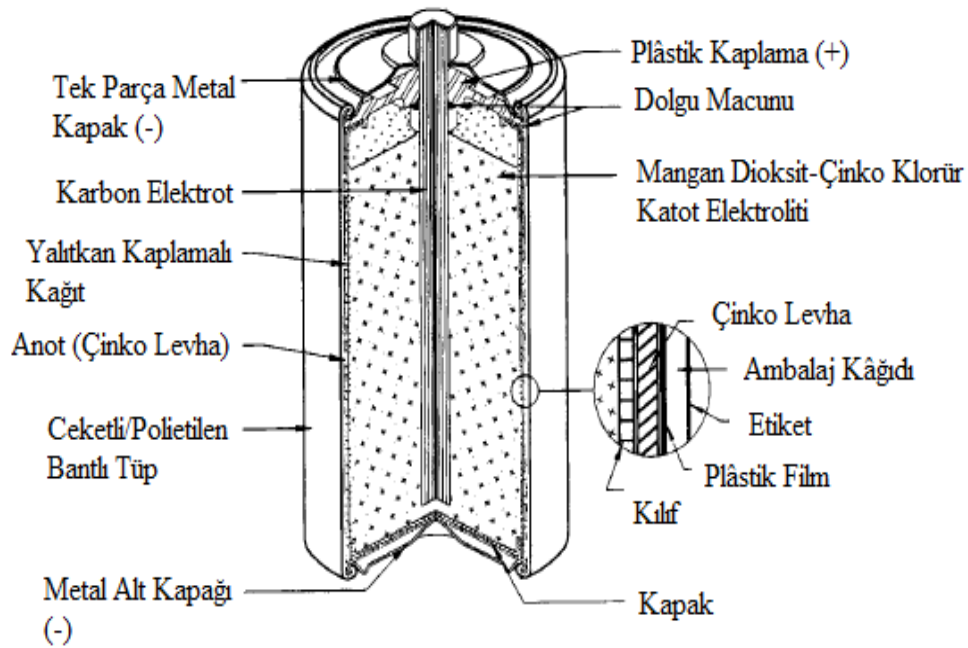
2.4.2 Çinko klorür hücresi

Léclanche hücresi modeli çinko-karbon pillerin üretim maliyetinin pahalı olması, elektrolit sızıntısının pilin kullanım ömrünü azaltması ve yüksek deşarj olma özelliğinden dolayı, 1899 yılında elektrolit sızıntısını gidermek için yalıtkan bir kağıt/kılıf içerisinde, katot malzemesi olarak kullanılan MnO_2 ile birlikte elektrolit olarak $ZnCl_2$ 'nin kullanıldığı çinko klorür hücresi modeli geliştirilmiştir. Çinko klorür hücresi tipik olarak Léclanche hücresi ile aynı özellikte üretilmekle birlikte, yapısal olarak $ZnCl_2$ 'den oluşan elektrolit içermektedir. Ticari olarak bir Léclanche hücresinde %18-23 aralığında NH_4Cl kullanılırken, çinko klorür hücresinde daha iyi voltaj akımı oluşturması ve elektriksel iletkenliğin artmasına katkı sunması sebebiyle $ZnCl_2$ 'nin yanı sıra %5'e kadar NH_4Cl de kullanılabilir. Çizelge 2.5'te Léclanche ve çinko klorür pillerin bazı sistem

özellikleri verilmiştir [31,33-36]. Şekil 2.6’da da çinko klorür hücresi modeli bir çinko-karbon pilin şematik gösterimi yer almaktadır.

Çizelge 2.5: Çinko karbon pillerin sistem özellikleri.

Sistem	Hücre Voltajı, V	Enerji Kapasitesi, W.h/kg	Güç Yoğunluğu, W/kg	Enerji Yoğunluğu, W.h/L
Léclanche	1,5	105	20	225
Çinko Klorür	1,5	115	25	280



Şekil 2.6: Standart silindirik çinko klorür hücresi modeli çinko karbon pilin şematik gösterimi [36].

Çinko klorür hücresinin Léclanche hücresine göre en önemli avantajı, uzun ömürlü kullanımlarda elektriksel yük direncinin fazla olmasıdır. Elektriksel direncin yüksek olması, akım iletilirken çinko klorür hücresinin daha düşük oranda elektrolit sızıntısı oluşturmasına sebep olur. Buna bağlı olarak daha fazla akım iletilmesine ve çinko-karbon pilin daha uzun ömürlü olarak kullanılmasına olanak sağlar. Ayrıca çinko klorür hücresi, düşük sıcaklık koşullarında bile elektrolit sızıntısı yaratmadan yüksek enerji yoğunluğunda çalışabilir [34,36]. Yaygın olarak kullanılan çinko karbon pillerin altı temel bileşeni vardır [31,34,36-38].

1- Metalik çinko: Silindirik formda kullanılan metalik çinko, bir çinko karbon pilde esas olarak anot işlevi görmekle birlikte, pilin diğer bileşenlerinin yerleştirildiği bir kap vazifesi de görmektedir. Yaklaşık olarak %99,50 saflıkta olup kullanım amaçlarına ve enerji üretim kapasitelerine göre değişiklik gösterebilmektedir. Kullanım amacına göre %0,03-0,06 oranında kadmiyum ve %0,02-0,04 oranında kurşun içeren bir alaşım formuna da sahip olabilmektedir. Metalik çinko üzerinden akım geçerken yüzeyinde korozyonu önlemek amacıyla kadmiyum ve kurşun gibi katkı maddeleri kullanılabilir. Pil çalıştığı zaman meydana gelen yükseltgenme reaksiyonu sonucunda çinko oksit (ZnO) formuna dönüşür. Ancak ömrünü tamamlamış bir pilde yüksek miktarda metalik çinko bulunmaktadır.

2- Mangan dioksit: Kuru çinko karbon pil hücrelerinde pil tozunun yapısında kullanılan mangan dioksit (MnO₂), çinko karbon pilin çalışma prensibi olarak katot işlevi görür. %70-85 saflıkta doğal mangan dioksit kullanılabildiği gibi %90-95 saflıkta sentetik mangan dioksitte pil üretiminde kullanılmaktadır. Pilin kullanımı sırasında meydana indirgenme reaksiyonu neticesinde farklı yükseltgenme basamaklarına sahip mangan oksitlere dönüşür.

3- Pil tozu: Çinko karbon pillerin içerisine silindirik formda sıkıştırılarak yerleştirilen ve elektrolit içeren pil tozu, çinko karbon pillerin çalışması sırasında mangan dioksit ile metalik çinko arasında elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmesine yardımcı olur. Mangan dioksitin elektriksel iletkenliğinin düşük olmasından dolayı iletkenliği arttırmak amacıyla toz formunda karbon ilave edilir.

4- Elektrolit: Bir elektrokimyasal hücrenin temel bileşenlerinden birisi de elektrolittir. Çinko-karbon pillerde anot (metalik çinko) ve katot (mangan dioksit) arasında elektrik akımının iletilmesini sağlamak amacıyla amonyum klorür ve çinko klorür elektrolit olarak kullanılır.

5- Yalıtım kâğıdı: Elektrolit ile metalik çinko arasında iyon geçişini sağlayan metil selüloz, nişasta-amonyum klorür-su-çinko klorür içerikli jelatin macun türevleri ile kaplanmış tahlıl/astar kağıtlarıdır. Elektrolit ile metalik çinko arasında elektriksel iletim gerçekleşirken oluşabilecek korozyon aşınmasını önemli oranda azaltırlar ve oluşabilecek elektrolit sızıntısını da önlerler. Oluşabilecek elektrolit sızıntısını önlemek amacıyla astar kağıtları kullanılır ve %10 civarında mangan dioksit macuna ilave edilebilir.

6- Grafit çubuk: Çinko karbon pillerin kullanımı sırasında elektrik akımının iletilmesini sağlar. Anot ile katot arasında meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonlar neticesinde oluşabilecek gazları absorplayarak pil hücresinin kurummasını önlemek suretiyle elektriksel iletkenliği sağlayan silindirik yapıda gözenekli karbon çubuklardır.

Çinko karbon pillerin yapısında metalik çinko ve mangan dioksit önemli miktarda kullanılır. Böylece, bitmiş bir çinko karbon pilde de yüksek miktarda çinko ve mangan bulunmaktadır. Dolayısıyla, bu tip piller özellikle çinko ve mangan için ikincil metal kaynağı olarak değerlendirilebilirler. Bu sebeple son yıllarda özellikle hidrometalurjik yöntem uygulanarak atık pil tozlarından çinko ve mangan kazanılması amacıyla birçok bilimsel çalışma yapılmıştır.

2.5 Atık Pillerden Metal Kazanımı

Endüstriyel üretimde temel hammadde kaynağı olan cevherlerin pirometalurjik, hidrometalurjik ve piro-hidrometalurjik yöntemlerin uygulanması ile metal ve metal bileşikleri elde edilmektedir. Pirometalurjide yüksek enerji gereksinimi, işlem sırasında ortaya çıkan safsızlıkların giderilmesi ve ara ürün eldesi için ara işlemlere ihtiyaç duyulması gibi sebeplerden bu yöntemin maliyeti yüksektir. Bununla birlikte geçmişte pirometalurjik yöntemin uygulanmasıyla yüksek kapasiteli üretim sonucunda yüksek tenörlü cevherler aşırı miktarda tüketilmiştir. Böylece, yeryüzünde birincil kaynaklar olarak değerlendirilen metal cevherlerinin rezervlerinin korunması ve çevreye duyarlı metal üretimini sağlamak amacıyla alternatif kaynaklar olarak değerlendirilen, yapımında çeşitli metallerin kullanıldığı ve atık durumuna gelmiş olan maddelerin geri dönüşümle değerlendirilmesi üzerine çeşitli faaliyetler yürütülmeye başlanmıştır [39-45].

Çinko karbon piller kullanım ömürlerini tamamlandıktan sonra tekrar kullanılmaları mümkün olmadığı için genellikle çevreye atık olarak bırakılmaktadır. Atık piller çevreye atıldığında diğer atıklar ile birlikte çevre kirliliklerine neden olduğu için dolaylı olarak canlılar ve çevre ekosistemi için büyük tehditler yaratabilmektedir. Yaşanacak olası sorunlar nedeniyle atık pillerin evsel atıklardan ayrı alanlarda depolanması veya açık arazilerde toprak altına gömme metoduyla doğaya salınması, çevre güvenliği açısından pratik bir çözüm olarak görülebilir. Ancak günümüzde var olan pratik uygulamaların yetersiz kalması, atık pillerin bertaraf edilmesi açısından etkili ve güvenilir bir çözüm seçeneği olmamaktadır. Atık pillerin kullanım sıklığının fazla olması ve atık miktarlarının fazlalığı nedeniyle, daha güvenilir ve alternatif bir çözüm olarak atık çinko karbon pillerin yapısındaki çeşitli metal bileşiklerinin geri kazanılması mümkün olabilir. Böylece pil üretiminde kullanılan doğal metal kaynaklarının korunması, atıkların çevreye salınımının en aza indirilmesi ve ekonomik katkının artırılması sağlanabilir [45-50].

Literatür incelendiğinde, atık çinko karbon veya alkali pillerden metallerin geri kazanılmasına yönelik yapılan çalışmalarda daha çok hidrometalurjik yöntemlerden yararlanıldığı görülmektedir. Bu çalışmalar, daha çok atık pil tozlarındaki çinko veya manganın çeşitli çözücüler ile liç işlemine tabi tutulması ve atık pil tozunda bulunan mangan ve/veya çinkonun çözelti fazına alınması üzerine yoğunlaşmış oldukları anlaşılmaktadır [51].

Deneyisel çalışmalarda atık çinko karbon pillerin yapısındaki metallerin hidrometalurjik yöntem yardımıyla geri kazanılması ve atık pil bileşenlerinin liç edilmesi işlemlerinde ucuz maliyetli olması, kolay temin edilebilir bir madde olması ve çözme veriminin yüksek olması nedeniyle daha çok sülfürik asit liç reaktifi olarak kullanılmıştır [52,53]. Pil tozundaki manganın asidik çözeltilerde çözünürlüğünü artırmak amacıyla hidrojen peroksit, okzalik asit ve sitrik asidin indirgeyici reaktif olarak kullanıldığı çalışmalar bulunmaktadır [25,54,55]. Sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin çinko liç verimine olan etkilerinin araştırıldığı çalışmalar da yürütülmüştür. Asit derişiminin artması ile liç veriminde artış sağlandığı, hidrojen peroksidin liç veriminde önemli etkiye sahip bir parametre olduğu ve karıştırma hızı ile reaksiyon sıcaklığı parametrelerinin ise liç verimini artırmada önemli etki yaratmadığı gözlenmiştir [56-59].

Atık alkali pil tozlarında bulunan çinko ve manganı seçimli olarak çözmek amacıyla iki kademeli liç yönteminin uygulandığı bir çalışmada, çinkoyu çözmek için sodyum hidroksit ve manganı çözmek için de sülfürik asit kullanılmıştır. Birinci liç işleminde, atık pil tozunda bulunan çinko sodyum hidroksit çözeltilerinin kullanılmasıyla çözüldürülmüştür. Birinci liç işleminde çinkonun çözüldürülmesi sonrası mangan içeren katı kalıntı filtrasyona tabii tutularak çözeltiden ayrılmış, filtre edilen katı melas ise ikinci liç kademesinde kullanılmıştır. İkinci liç işleminde ise sülfürik asit çözeltileri liç ajanı olarak kullanılmıştır. İki ayrı liç işleminde çözelti derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının çinko ve mangan çözünmesine olan etkileri araştırılmıştır. Elde edilen deney bulguları, belirlenen deney parametrelerinin çinko ve mangan çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir. Çinko ve manganın çözünme veriminin çözücü derişimi, karıştırma hızı ve sıcaklığın artmasıyla arttığı, katı/sıvı oranının artmasıyla ise azaldığı belirtilmiştir. Deneyden elde edilen bulgular neticesinde ilk kademedeki uygulanan liç işlemi sonunda atık pil tozundaki çinkonun %77 oranında

çözündüğü, ancak manganın neredeyse hiç çözünmediği ve pil tozunda kaldığı belirtilmiştir. İkinci liç kademesinde ise manganın %85 oranında çözündüğü ve her iki liç kademesinde karıştırma hızı ile çözünme sıcaklığı parametrelerinin çinko ve manganın çözünürlüğünü önemli oranda artırdığı ifade edilmiştir [60].

Hidrometalurjik yöntem uygulanarak atık çinko karbon pillerdeki metalik çinkonun kazanılması ile ilgili yapılan bir çalışmada, nitrik asidin sulu çözeltileri kullanılmıştır. Nitrik asit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ile reaksiyon süresi gibi deney parametrelerinin çinko liçi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Nitrik asit derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, çinko miktarı ve reaksiyon süresinin sırasıyla 0,15 M, 30 °C, 400 rpm ve 20 dk olduğu koşullarda çinkonun %98,3'ünün çözündüğü belirlenmiştir. Deneylerden elde edilen bulgular kullanılarak reaksiyon hızı için kinetik analiz yapılmış ve çözünme hızının yalancı birinci merteye kinetiği uyduğu belirlenmiştir. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 12,89 kJ/mol olarak belirlenmiş ve reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu ifade edilmiştir. Çözelti fazına geçen çinko iyonları, sodyum bikarbonat çözeltisi kullanılarak çinko hidroksi karbonat bileşigi halinde çöktürülmüştür. Oluşan çinko hidroksi karbonat bileşigi 300 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutularak çinko oksit üretilmiştir [61].

Bir diğer çalışmada atık çinko karbon pillerdeki metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözünmesinde deney parametrelerinin optimum değerleri yanıt yüzey yöntemi uygulanarak belirlenmiştir. Nitrik asit derişimi, reaksiyon süresi ve çinko miktarı bağımsız değişkenler olarak seçilerek yanıt üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Proses değişkenlerinin karşılıklı etkilerini belirlemek için deney verilerine çoklu regresyon analizi uygulanmış ve yanıt ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren istatistiksel bir model oluşturulmuştur. Çinkonun çözünmesinin asit derişimi ve reaksiyon süresinin artması ile arttığı, çinko miktarının artmasıyla ise azaldığı gözlenmiştir. Optimum koşullar asit derişimi için 0.382 M, çinko miktarı için 2,468 g ve süre için 13,6 dk olarak belirlenmiş ve bu koşullarda çinkonun çözünme veriminin %86 olduğu tespit edilmiştir [62].

Başka bir çalışmada atık alkali pillerdeki manganın melas varlığında liç kinetiği incelenmiştir. Çalışmada melas mangan oksitlerinin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla indirgen madde olarak kullanılmıştır. Sülfürik asit derişimi, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı, sıcaklık, melas miktarı ve ortalama tane boyutunun liç verimi üzerine etkileri

araştırılmıştır. Melas kullanılmasının liç verimini önemli miktarda arttırdığı gözlenmiştir. Oluşan liç çözeltisinden mangan iyonları mangan karbonat formunda kazanılmış ve 400 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle yapılan kalsinasyon işlemi sonunda mangan oksit elde edilmiştir [63].

2.6 Çinko Sülfat

Çinko sülfat ortorombik kristal yapısına sahip, anhidrit ve hidratları beyaz renkli katı kristal formunda olan inorganik bir bileşiktir. Çinko sülfat endüstriyel olarak çinko bakımından zengin hammaddelerin sülfürik asit çözeltiğinde çözündürülmesi sonucunda elde edilir. Suda tamamen çözünür, ancak gliserin dışındaki bütün organik çözücülerde çok az oranda çözünür. Endüstriyel üretimde genellikle 1, 2, 4, 6 ve 7 mol kristal suyu içeren hidrat formları halinde kristalleşir. Endüstriyel ölçekte daha çok çinko sülfat monohidrat, çinko sülfat hekzahidrat ve çinko sülfat heptahidrat formunda üretilir. Çinko sülfat doğal kaynak olarak zinkosit (ZnSO_4), guninjit ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), boyleit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) biankit ($\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), goslarit ve zinkmelanterit ($(\text{Zn,Cu,Fe})\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) minerallerinde bulunmaktadır. Şekil 2.7’de çinko sülfat kristalleri gösterilmiştir. Çizelge 2.6’da çinko sülfatın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri belirtilmiştir [64].



Şekil 2.7: Çinko sülfat kristelleri.

Çizelge 2.6: Çinko sülfatın bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.

Simgesi	ZnSO ₄
IUPAC Adı	Çinko Sülfat
Ticari Adı	Beyaz Vitriol
CAS Numarası	7733-02-0
Fiziksel Hali	Katı, beyaz kristal, kokusuz
Molekül Ağırlığı	161,47 g/mol (Anhidrit) 179,47 g/mol (Monohidrat) 287,54 g/mol (Heptahidrat)
Kristal Yapısı	Rombik
Erime Noktası	680°C (953 K, Anhidrit) 100°C (373 K, Monohidrat) 70°C (343 K, Heptahidrat)
Kaynama Noktası	800°C (1013 K, Anhidrit) 280°C (553 K, Heptahidrat)
Suda Çözünürlük	57,7 g/100 g H ₂ O (20°C'de)
Yoğunluğu	3,54 g/cm ³
Standart Molar Entalpisi	120 J/mol.K
Standart Oluşum Entalpisi ΔH_{298K}^0	-983 kJ/mol

Çinko sülfatın endüstriyel ölçekte üretilen en önemli iki formu çinko sülfat monohidrat ve çinko sülfat heptahidrattır.

Çinko sülfat monohidrat (ZnSO₄.H₂O): Çinko sülfat açısından zengin bir karışımın termal dehidrasyon yöntemi ile veya %95'lik etanol çözeltisi ile dehidrate edilmesi sonucu elde edilen bir çinko sülfat formudur. Çinko sülfat monohidrat 70 °C ve üzeri dehidrasyon sıcaklığı değerlerinde çinko sülfat içeren çözeltilerin döner, spreyci veya akışkan yataklı kurutucularda kurutulmasıyla kolaylıkla kristalleşir [64-66].

Çinko sülfat heptahidrat (ZnSO₄.7H₂O): Çinko sülfat bileşikleri arasında en yaygın olarak üretilen formudur. 39 °C dehidrasyon sıcaklığı koşullarında kurutulmasıyla heptahidrat (ZnSO₄.6H₂O) formuna dönüşür. Dünya genelinde goslarit minerali en önemli doğal çinko sülfat heptahidrat kaynağı olarak bilinmektedir. Daha çok eczacılık sektöründe endokrinolojik hastalarda var olan çinko minerali eksikliğini gidermek için üretilen farmasötik ilaçlarda temel hammadde olarak kullanılır [64,66].

Çinko sülfatın belli başlı kullanım alanları aşağıdaki gibi ifade edilebilir [64].

- 1- Viskon kumaşların üretiminde çöktürme çözücüsü olarak,
- 2- Galvaniz endüstrisinde çözelti havuzları için elektrolit olarak,
- 3- Gübre endüstrisinde azot zenginleştirici olarak çinko siyanamidin üretiminde,

- 4- Gıda ve hayvancılık sektöründe yem katkı malzemesi olarak,
- 5- Tıp sektöründe kusturucu, büzücü ve dezenfektan ilaçların üretiminde,
- 6- Ahşap endüstrisinde yüzey koruyucu, ağartıcı ve topaklaştırıcı kimyasalların üretiminde,
- 7- Su arıtma sistemlerinde sülfat iyonlarını gidermek için iyon değıştirici olarak,
- 8- Tarım endüstrisinde kullanılan zirai ilaçlarının üretiminde,
- 9- Plâstik endüstrisinde yüzey parlatici olarak kullanılan metalik sabunların üretiminde,
- 10- Boya endüstrisinde organik boyar maddelere opaklık sağlamak için kullanılan litopon türevlerinin ve inorganik pigmentlerin üretiminde,
- 11- Öldürücü haşere ve hayvan ilaçlarında çinko fosfitin üretiminde,

kullanılır.

Atık çinko karbon pillerden çinko ve/veya mangan kazanılması ile ilgili olan çalışmalar incelendiğı zaman, bu çalışmaların daha çok atık pil tozlarındaki çinko ve manganın kazanılmasına yönelik olduğı görölmektedir. Çinko karbon pillerde anot vazifesi gören metalik çinko yükseltgenme reaksiyonu sonucunda çinko okside dönüşür. Ancak atık bir çinko karbon pilde, oksit formuna dönüşmeyen metalik halde de önemli miktarda çinko mevcuttur. Atık çinko karbon pil tozlarının hidrometalurjik yöntemle değerlendirilmesine ilişkin literatürde çok sayıda araştırma bulunmasına rağmen, atık pildeki metalik çinkonun hidrometalurjik yolla işlenerek bir bileşigi halinde kazanılmasına dair sadece birkaç çalışma bulunmaktadır.

Mevcut çalışmanın amacı, atık çinko karbon pillerde metalik halde bulunan çinkonun hidrometalurjik yöntemle değerlendirilmesiyle çinko sülfat bileşigi üretmektir. Bu amaca ulaşmak için ilk olarak atık çinko karbon pillerdeki çinko metali hidrojen peroksit içeren sülfürik asit çözeltilerinde çözündürölmüş ve çinko iyonları içeren bir çözelti elde edilmiştir. Metalin çözünmesi üzerine deney parametrelerinin etkileri araştırılmış ve çözünme prosesinin kinetiğini gösteren bir matematiksel model oluşturulmuştur. Çözünme işlemi sonunda sülfat ve çinko iyonlarını içeren stok çözelti buharlaştırılarak çinko sülfat monohidrat bileşigi elde edilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Deneyisel çalışmalar sırasında kullanılan kimyasal maddeler ve cihazlar ile uygulanan deneyisel yöntem aşağıda verilen kısımlarda anlatılmıştır.

3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Sülfürik Asit

Sülfürik asit (H_2SO_4 , Sigma-Aldrich, % 95-97, $d=1,84$ g/mL) kuvvetli bir asit türü olup, suda iyonlaşarak çözünmektedir. Yoğun ve renksiz özellikte olan sülfürik asit ekonomik ve kolay temin edilebilir olduğundan en çok tercih edilen asit türlerinden biridir. Farklı derişimlerde hazırlanan sülfürik asit çözeltileri, metalik çinkonun çözündürülmesinde çözücü olarak seçilmiştir. Deneyisel çalışmalarda sülfürik asit, istenen derişimde sulu çözeltileri hazırlanarak kullanılmıştır.

Hidrojen Peroksit

Hidrojen peroksit (H_2O_2 , Sigma-Aldrich, %34,5-36,5, $d=1,45$ g/mL) iyi bir yükseltgeyici madde olarak bilinen kimyasallardan birisidir. Çinkonun çözünmesi deneylerinde yükseltgeyici madde olarak sülfürik asit çözeltilerine farklı hacimlerde ilave edilmiş ve çözünme hızını artırmak amacıyla kullanılmıştır. Deneylerde istenilen derişimi sağlayacak hidrojen peroksit miktarı hacim olarak belirlenmiş ve sülfürik asit çözeltisine eklenmiştir.

Amonyak

Amonyak (NH_3 , Merck, %25, $d=0.9039$ g/mL) renksiz, keskin bir kokuya sahip, kovalent bağlanma özelliği olan zayıf baz özelliği gösteren bir kimyasaldır. Amonyak çözeltisi, çözünme işlemi sonucunda oluşan çözeltilerdeki çinko iyonlarının (Zn^{2+}) analizinde çözelti pH'nın ayarlanması amacıyla kullanılmıştır.

Puffer Tablet İndikatörü

Puffer tablet indikatörü (Heksametilen tetramin amonyum klorür, Merck) çözeltideki çinko iyonlarının kompleksometrik yöntemle tayininde indikatör olarak kullanılmıştır.

Etilen Diamin Tetraasetik Asit Sodyum Tuzu (EDTA)

Metalik çinkodan çözeltiye geçen Zn^{2+} iyonlarının kompleksometrik yöntemle belirlenmesinde etilen diamin tetraasetik asidin sodyum tuzu (EDTA-Titriplex III; $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$, Merck, %100) çözeltisi titrant olarak kullanılmıştır. Bir miktar katı Titriplex III etüvde 80 °C’de 2 saat süreyle kurutulduktan sonra oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bundan 3,7224 g tartılarak 1 L saf suda çözölmüş ve yaklaşık 0,01 M derişimde çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan EDTA çözeltisini ayarlamak için primer standart bir madde olan kalsiyum karbonat ($CaCO_3$, Merck, % 99) çözeltisi kullanılmıştır. Ca^{2+} iyonlarını içeren çözeltiden belirli miktarlarda örnekler alınarak puffer tablet indikatörü çözeltiye eklenmiş ve çözelti pH’ı amonyak tampon çözeltisi ile 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra Ca^{2+} iyonları içeren çözelti yaklaşık 0,01 M olarak hazırlanmış olan EDTA çözeltisi ile renk kırmızıdan yeşile dönünceye kadar titre edilmiş ve EDTA çözeltisinin tam derişimi hesaplanmıştır [67]. Gerçek derişimi belirlenmiş olan EDTA çözeltisi titrasyon çözeltisi olarak kullanılmıştır. Ayarlanmış olan EDTA çözeltisinin derişimi 0.01119 M olarak hesaplanmıştır. Bu derişimdeki EDTA çözeltisinin 1 mL’si 0,7318 mg Zn^{2+} iyonuna karşılık gelmektedir.

Baryum Klorürür Dihidrat Tuzu

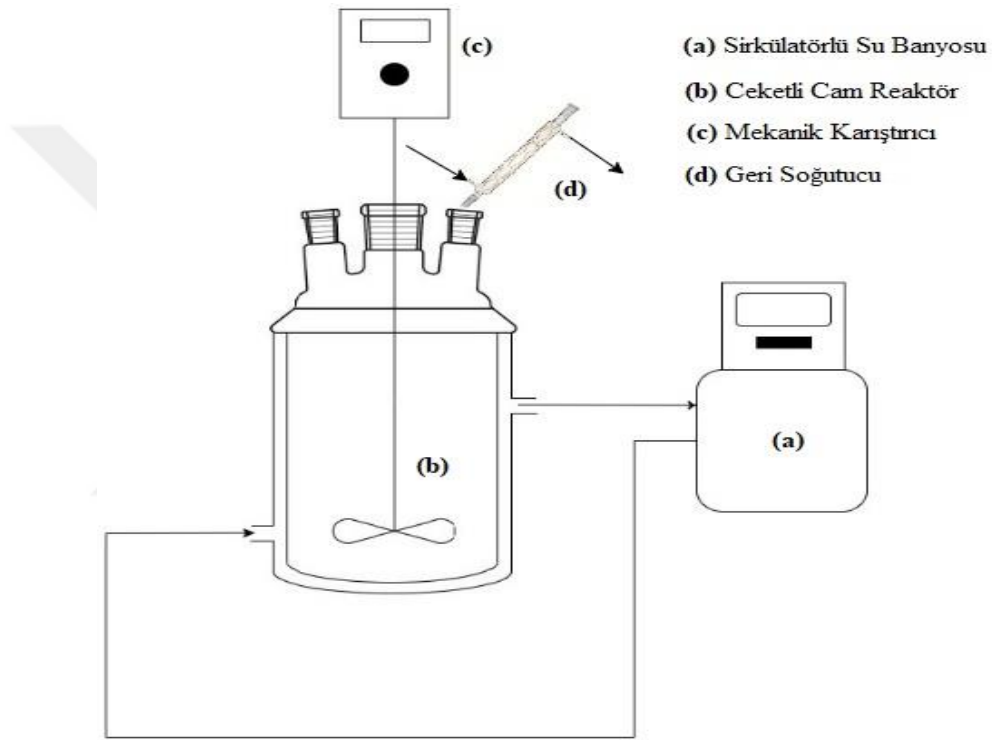
Baryum klorürür dihidrat ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$, Carlo-Erba, % 99) kristalizasyon işlemi sonunda elde edilen çinko sülfat ürünündeki sülfat miktarının gravimetrik olarak tespit edilmesinde kullanılmıştır.

3.1.2 Kullanılan cihazlar

Çözünme deneyleri temsili olarak Şekil 3.1’de gösterilmiş olan 1,5 L hacimli ceketli cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon süresince çalışma sıcaklığını sabit tutmak için sirkülatörlü su banyosundan (Poly-Science Haake D8 model) yararlanılmış ve reaktör içindeki çözeltiyi karıştırmak için bir mekanik karıştırıcı (Heidolph RZR-2021 model) kullanılmıştır. Buharlaşıma sebebiyle çözelti hacminde meydana gelebilecek azalmayı en az seviyede tutmak için bir geri soğutucu da reaktöre bağlanmıştır.

Kurutma işlemlerinde etüv (Nüve, EN-400 model), çözeltilerin pH’ının belirlenmesinde bir pH metre (WTW pMX 2000 pH-ion meter), çalışılacak olan madde miktarının tartılmasında ise terazi (Mettler Toledo AB204-S model) kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan saf su Milli Pore Milli-Q Water Purification System marka saf su

cihazı kullanılarak hazırlanmıştır. Titrasyon işlemleri için dijital büret (ISOLAB Digirate 50 mL) ve karışımdan belirli zamanda alınan numuneleri karıştırmak için ve evaporatif kristalizasyon işlemlerinde ısıtmalı manyetik karıştırıcı (Ikamag RH) kullanılmıştır. Atık çinko karbon pillerden elde edilen metalik çinkonun ve kristalizasyon sonucunda üretilen katı ürünün yapısal analizi için Rigaku RadB-DMAX II model X-Işınları Difraktometresi ve katı ürünlerin görüntülenmesi için Dijital LEO-EVO 40 XVP taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

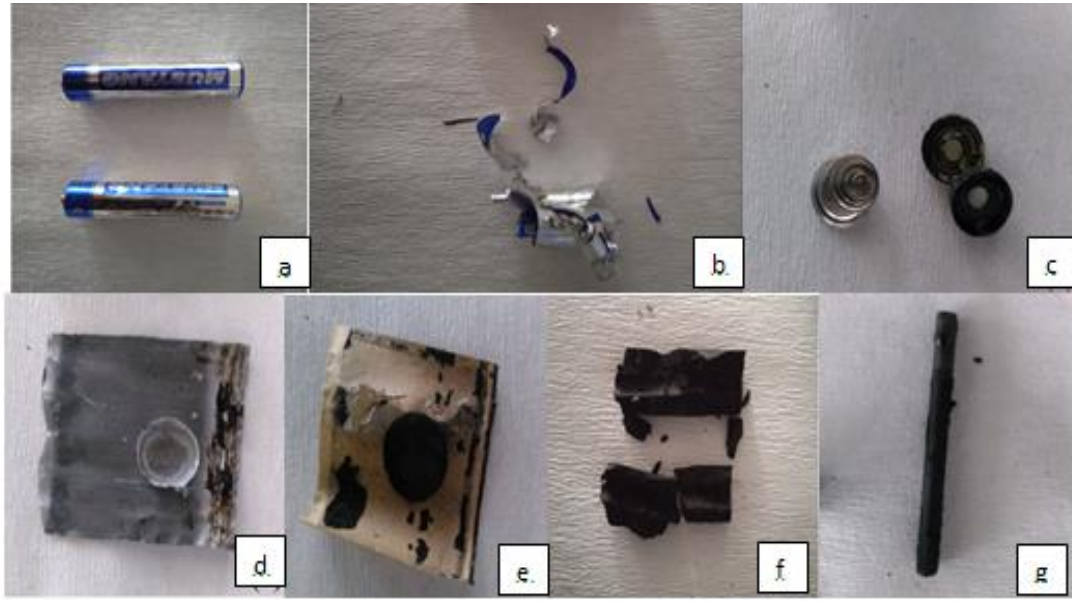


Şekil 3.1: Deneylerin yapıldığı temsili düzenek.

3.1.3 Deneylerde kullanılan hammadde

Deneyssel çalışmalarda ham madde olarak atık çinko karbon piller kullanılmıştır. Toplanan atık piller mekanik olarak parçalanmış ve silindir şeklinde pilin yapısında bulunan metalik çinko, atık pilin diğer parçalarından ayrıştırılmıştır. Bu ayrıştırma işlemleri her bir deneyden önce kullanılacak olan yeterli miktarda metalik çinko için tekrarlanmıştır. Deneylerde kullanılan bir atık çinko karbon pilin parçalanması ve ayrıştırma işlemi sonunda ortaya çıkan pil bileşenleri Şekil 3.2’de gösterilmiştir. Atık çinko karbon pillerin parçalanması ile elde edilen çinko levhaların yüzeylerindeki

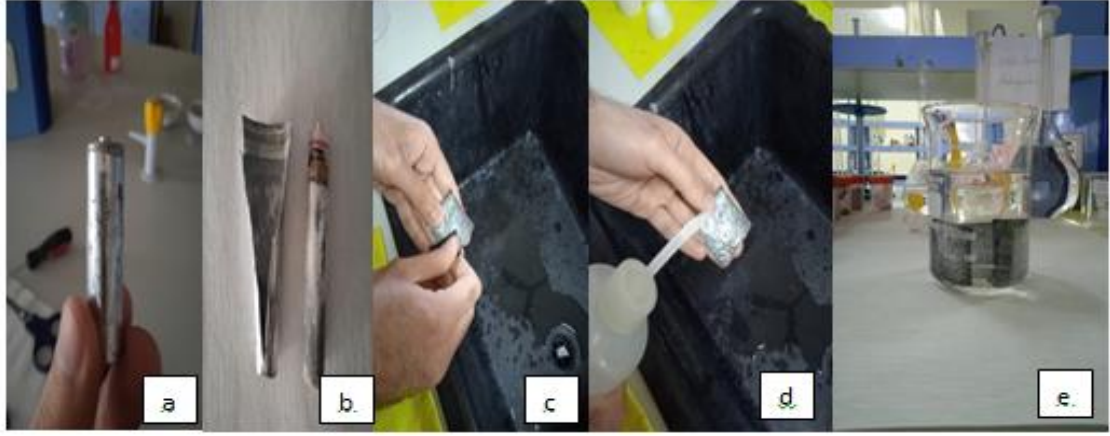
safsızlıklar (jel macun, eser miktarda atık pil tozu ve oksit tabakası gibi) zımpara kağıdı ile mekanik olarak giderilmiştir. Bu işlem sonunda elde edilen çinko levhalar kısa bir süre için seyreltik HCl çözeltisi ile yıkanarak kimyasal temizleme işlemine tabi tutulmuştur. Sonra saf su ile durulanarak oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulan metalik çinko levhalar 0,5x0,5 cm ebatlarında küçük parçalar halinde kesilerek çözünme deneyleri için kullanıma hazır hale getirilmiştir. Bu işlemler her bir deneyden önce kullanılacak olan yeterli miktarda metalik çinko levhalar için tekrarlanmıştır.



Şekil 3.2: Çinko karbon pilin mekanik olarak ayrıştırılması ile elde edilen pil bileşenleri. (a: Atık çinko karbon pil, b: Ambalaj kâğıdı, c: Plâstik kısım, d: Metalik çinko levha, e: Kâğıt kısım, f: Atık pil tozu, g: Grafit çubuk).

Şekil 3.3’de deneysel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan metalik çinko levhaların mekanik ve kimyasal temizleme süreçleri gösterilmiştir. Mekanik ve kimyasal temizleme işlemi sonrası elde edilen bir metalik çinko levha ve küçük boyutlar halinde kesilmiş gösterimi ise Şekil 3.4’de verilmiştir.

Deneylerde kullanılmak için ayrıştırılan aynı markaya ait altı adet atık çinko karbon pilin ayrıştırılması sonucunda elde edilen pil bileşenleri ve tartım sonuçları Çizelge 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.3: Deneylerde hammadde olarak kullanılan metalik çinko levhaların mekanik ve kimyasal temizleme işlemleri.
(a: Ambalaj kâğıdı soyulmuş atık çinko karbon pil, b: Silindirik şekilde metalik çinko c: Metalik çinkonun levhanın zımparalama işlemi, d: Saf su ile yıkama e: Asitte yıkama)



Şekil 3.4: Temizlenmiş ve kesilmiş metalik çinko.
(a: Mekanik ve kimyasal temizleme işlemi sonrası elde edilen çinko levha, b: Küçük boyutlar halinde kesilmiş olan ve deneylerde kullanılan metalik çinko).

Çizelge 3.1: Çinko karbon pil bileşenleri ve miktarları.

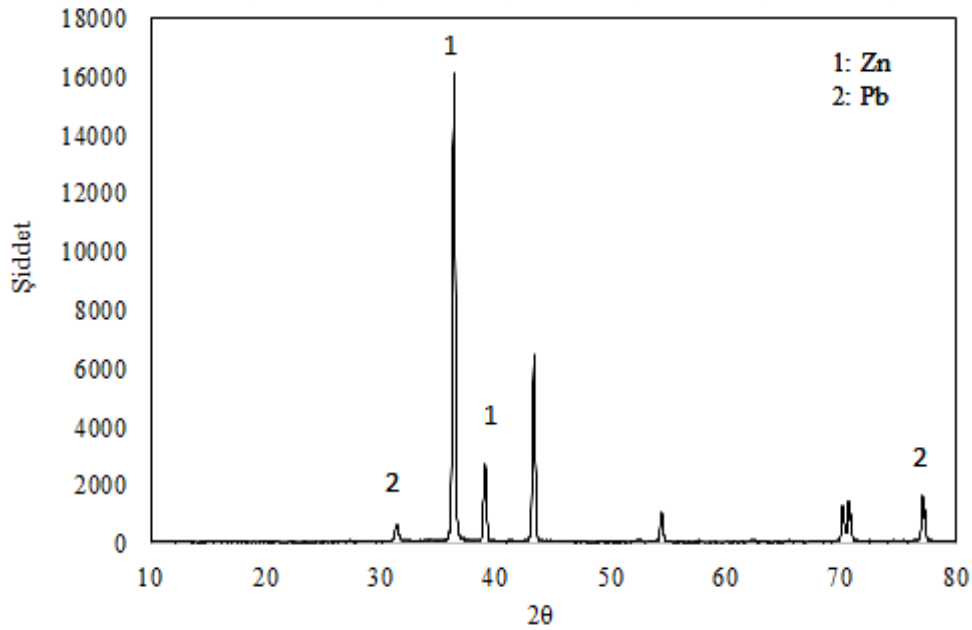
Atık pilin toplam kütlesi, g	Dış metal kısım, g	Plâstik kısım, g	Metalik çinko, g	Kâğıt, g	Atık pil tozu, g	Grafit, g
13,461	2,381	0,781	3,362	0,381	5,398	1,158
13,379	2,245	0,770	3,497	0,397	5,339	1,131
13,796	2,583	0,734	3,566	0,550	5,191	1,172
13,484	2,390	0,797	3,394	0,505	5,256	1,142
13,476	2,338	0,819	3,464	0,428	5,276	1,151
13,528	2,324	0,822	3,651	0,474	5,108	1,149

Çizelge 3.2’de atık çinko-karbon pillerin mekanik olarak parçalanmasından sonra elde edilen metalik çinkonun XRF analiz sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.2: Metalik çinkonun XRF analiz sonuçları.

Bileşen	Atık pilden elde edilen çinko, %	Mekanik olarak temizlenmiş çinko,%	Mekanik ve kimyasal olarak temizlenmiş çinko,%
Çinko	98,58	98,84	96,67
Kurşun	0,42	0,63	3,09
Diğer	1,00	0,53	0,24

Şekil 3.5’te hem mekanik hem de kimyasal olarak temizleme işlemi uygulandıktan sonra elde edilen çinko levhanın XRD grafiği gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Metalik çinkonun XRD grafiği.

3.2 Yöntem

3.2.1 Çinko levhayı çözme işlemi

Atık çinko karbon pilin ayrıştırılması sonucu elde edilen metalik çinko levhanın çözündürülmesi, Şekil 3.1’de gösterilen temsili deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir.

Ceketli cam reaktöre çalışılacak olan derişimdeki 500 mL sülfürik asit çözeltisi koyularak çalışma sıcaklığına gelmesi için bir süre beklenmiştir. Sabit sıcaklık sağlandıktan sonra çalışılacak olan madde miktarı (katı/sıvı oranı) kadar metalik çinko tartılarak çözeltiye eklenmiş ve çözeltideki katı ile sıvının temasını iyileştirmek için mekanik karıştırıcı ile deney süresince bilinen hızda karıştırma işlemi uygulanmıştır. Metalik çinkonun çözünme hızını artırmak amacıyla belirlenen derişimde hidrojen peroksit de çözeltiye ilave edilmiştir. Reaksiyon süresi boyunca belirli zaman dilimlerinde çözeltiden 3'er mL hacminde örnekler alınarak çözelti fazına geçen çinko iyonlarının miktarı kompleksometrik titrasyon yöntemi ile belirlenmiştir.

Çözünme deneylerinde sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit hacmi, reaksiyon sıcaklığı, madde miktarı ve karıştırma hızının çinkonun çözünme hızına olan etkileri incelenmiştir. Belirlenen deney parametreleri ile bu parametrelerin değerleri Çizelge 3.3'te verilmiştir.

Çizelge 3.3: Çözünme deneyleri için belirlenen parametreler ve değerleri.

Parametre	Değer					
H ₂ SO ₄ derişimi, M	0,05	0,10	0,20	0,30*	0,50	1,0
H ₂ O ₂ hacmi, mL	0,05	0,5	1,0	1,5	2,0*	3,0
Reaksiyon sıcaklığı, °C	25	30	35*	40	45	50
Madde miktarı, g	0,05	0,10	0,20*	0,30	0,50	1,0
Karıştırma hızı, rpm	50	150	250	350	450*	550

* Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değerler.

3.2.2 Çinko iyonu tayini

Çözündürme işlemi boyunca herbir reaksiyon süresi sonunda çözeltiden alınan 3'er mL'lik örnekler üzerine bir miktar saf su eklenmiştir. Analizi yapılacak olan bu çözeltinin pH değeri seyreltik amonyak çözeltisi ilave edilerek 10'a ayarlanmıştır. Çözeltiye puffer tablet indikatörü ilave edilerek çözünmesi sağlanmış ve çözeltinin rengi renksiz halden kırmızı rene dönüşmüştür. Oluşan bu son çözelti ayarlanmış EDTA çözeltisi kullanılarak renk kırmızıdan yeşile dönünceye kadar titre edilmiştir [67]. Titrasyon işlemi sonunda harcanmış olan EDTA hacmi dikkate alınarak çözeltideki çinko miktarı Eşitlik 3.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Çözünme kesri değerleri ise Eşitlik 3.2 kullanılarak belirlenmiştir.

$$m_{Zn^{2+}} = \left(\frac{\text{Çözelti hacmi}}{\text{Numune hacmi}} \right) \cdot V_{EDTA} \cdot F_{EDTA} \quad (3.1)$$

$$X_{Zn^{2+}} = \left(\frac{\text{Çözeltideki çinko iyonu kütlesi}}{\text{Başlangıçta çinko levhadaki çinko kütlesi}} \right) \quad (3.2)$$

$m_{Zn^{2+}}$ = Çözeltideki Zn^{2+} kütlesi, mg

V_{EDTA} = Titrasyonda harcanan EDTA hacmi, mL

F_{EDTA} = Ayarlanmış EDTA çözeltisi için faktör (1 mL EDTA = 0.7318 mg Zn^{2+})

$X_{Zn^{2+}}$ = Çinko çözünme kesri

3.2.3 Kristalizasyon işlemi

Evaporatif kristalizasyonla çinko sülfat üretmek için ilk olarak stok bir çözelti hazırlanmıştır. 0,5 M derişimde 500 mL sülfürik asit çözeltisi hazırlandıktan sonra sıcaklığı 70 °C'ye getirilmiştir. Daha sonra çözeltiye hidrojen peroksit eklenmiş ve 10 g çinko levha çözeltiye ilave edildikten sonra 450 rpm hızında çinkonun tamamı çözününceye kadar reaksiyon sürdürülmüştür. Elde edilen çözeltinin son hacmi saf su ile 500 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözelti 100 mL hacimde 5 eşit parçaya ayrılmıştır. Beherlerin içerisindeki 100 mL hacimdeki çözeltiler ısıtıcı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilmiş ve 70 °C sıcaklıkta ısıtma yapılarak kuruluğa kadar buharlaştırma işlemi yapılmıştır. Bu işlemden sonra beherler oda sıcaklığında 24 saat süre ile bekletilmiş ve beyaz katı ürün elde edilmiştir.

3.2.4 Kristal üründe çinko tayini

Kristalizasyon deneyleri sonunda elde edilen katı üründen 0,20 g alınarak saf suda çözüldükten sonra yukarıda çinko iyon tayini kısmında anlatıldığı şekilde katı üründe çinko tayini kompleksometrik yöntemle yapılmıştır.

3.2.5 Kristal üründe sülfat tayini

Kristalizasyon deneyleri sonunda elde edilen katı ürünündeki sülfat tayini gravimetrik yöntemle yapılmıştır. Katı üründen 1,0 g tartılarak 105 °C sıcaklıktaki etüvde 1 saat boyunca kurutulmuş ve sonra desikatörde soğumaya bırakılmıştır. Kurutulan numuneden 0,1 g örnek alınarak saf suda çözülmüş ve manyetik ısıtıcı üzerinde 80 °C sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Isıtılan çözelti üzerine 6 N HCl çözeltisinden 1 mL eklenerek karıştırma işlemi uygulanmıştır. 50 °C sıcaklıktaki %10'luk $BaCl_2$ çözeltisinin 10 mL'si bu çözelti üzerine ilave edilmiş ve 80 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca sülfat iyonlarının $BaSO_4$ halinde

çökmesi sağlanmıştır. Oluşan BaSO₄ çökeleği çözeltiden süzülerek ayrılmıştır. Süzme işleminden sonra oluşan katı çökelak 40 °C sıcaklıkta etüvde kurutulmuştur. Ardından bir krozeye konularak 800 °C sıcaklıktaki kül fırınında 1 saat bekletilmiştir. İşlem sonunda kroze içerisinde bulunan BaSO₄ çökeleği tartılarak elde edilen ürünlerdeki sülfat içeriği Eşitlik 3.3 kullanılarak belirlenmiştir [68].

$$\% SO_4^{2-} = \frac{M_{SO_4^{2-}}}{M_{BaSO_4}} \cdot \frac{m_{tartım}}{m_{numune}} \cdot 100 \quad (3.3)$$

$\% SO_4^{2-}$ = Katı ürünlerdeki sülfat yüzdesi, %

$M_{SO_4^{2-}}$ = Sülfat iyonu molekül ağırlığı, g/mol

M_{BaSO_4} = Baryum sülfatın molekül ağırlığı, g/mol

$m_{tartım}$ = Yakma işlemi sonunda elde edilen katı miktarı, g

m_{numune} = Sülfat tayini için kullanılan numune miktarı, g

3.2.6 Kristal üründe hidrat suyu tayini

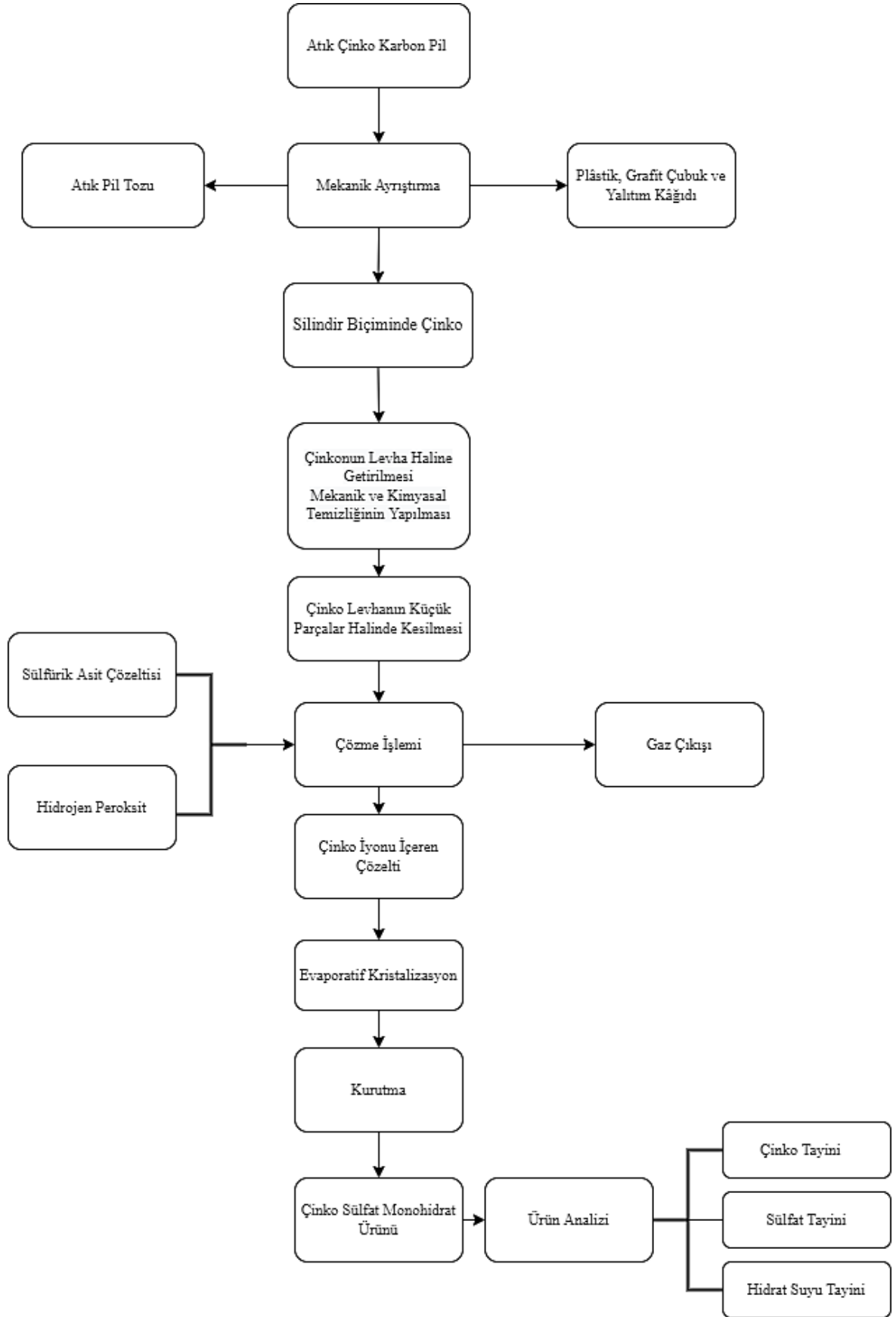
Elde edilen kristalinin yapısındaki hidrat suyunu belirlemek için 0,10 g katı tartılarak etüvde 200 °C sıcaklıkta 4 saat boyunca kurutularak oda sıcaklığına soğutulmuş ve kütle kaybı Eşitlik 3.4'e göre belirlenmiştir.

$$\% \text{Kütle kaybı} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (3.4)$$

m_1 = Başlangıçta tartılan katı kütlesi, g

m_2 = Kurutma sonrası katı kütlesi, g

Atık çinko karbon atık pillerdeki metalik çinkodan hareketle çinko sülfat bileşiği elde etmek üzere bu çalışmada izlenen akış şeması Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3.6: Çalışmada izlenen akış diyagramı.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Yapılan deneylerden elde edilen bulgular çinko çözünme deneyleri, çözünme kinetiği ve çözültiden çinko sülfat kazanma deneyleri olmak üzere üç alt başlık altında aşağıdaki kısımlarda verilmiştir.

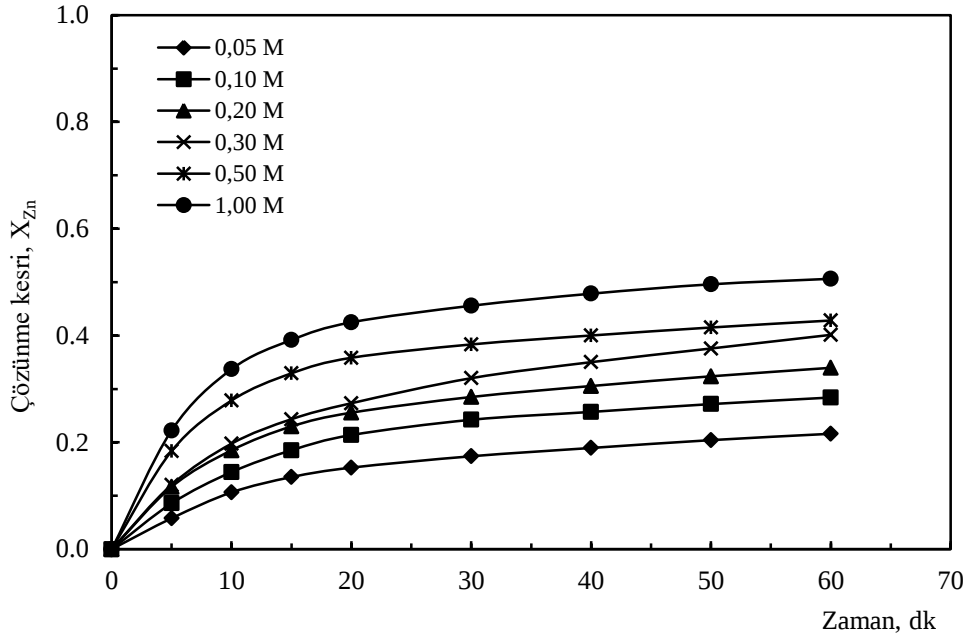
4.1 Çinko Çözünme Deneyleri

4.1.1 Çinkonun çözünmesine sülfürik asit derişiminin etkisi

Metalik çinko levhayı çözebilme yeteneğine sahip olması ve işlem sonunda çinko sülfat elde edilmesi amaçlandığı için çözücü olarak sülfürik asit kullanılmıştır. Sülfürik asit derişiminin çözünme hızı üzerine olan etkisi 0,05-1,0 M aralığında farklı derişimlerdeki sülfürik asit çözültileri kullanılarak araştırılmıştır. Bu deneylerde madde miktarı (katı/sıvı oranı), karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı değerleri sırasıyla 0,20 g (0,2/500 g/mL), 450 rpm ve 35 °C olarak sabit tutulmuştur. Deneylerde reaksiyon süresi 60 dk ile sınırlandırılmıştır. Çizelge 4.1’de farklı sülfürik asit derişimlerinde 60 dk süre sonunda ulaşılan çözünme değerleri verilmiştir. Deneylerde farklı reaksiyon sürelerinde tespit edilmiş olan çözünme kesri değerleri Şekil 4.1’de gösterilmiştir. Deney bulgularına göre sülfürik asit derişimlerinde bir artış olduğunda metalik çinkonun çözünme hızında da bir miktar artış olduğu gözlenmiştir. Derişimin artışı ile reaksiyon hızının artması reaksiyona girecek olan türlerin çapışma sıklığının artmasını ile açıklanabilir. Çizelge 4.1’de de görüldüğü gibi 0,05 M sülfürik asit derişiminin kullanıldığı deneyde 60 dk reaksiyon süresi sonunda çözünme değeri %21,61 iken 1,0 M sülfürik asit çözültisi kullanıldığı zaman aynı reaksiyon süresi sonunda çözünme değeri % 50,63 olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.1: Farklı sülfürik asit derişimlerinde 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.

Sülfürik asit derişimi, M	0,5	0,10	0,20	0,30	0,5	1,0
Reaksiyon süresi, dk	60	60	60	60	60	60
Çözünme değeri,%	21,61	28,40	33,96	40,13	42,82	50,63



Şekil 4.1: Çinkonun çözünmesine sülfürik asit derişiminin etkisi.

Çizelge 4.2’de farklı derişimlerdeki sülfürik asit çözeltilerinin pH değerleri ve 60 dk çözünme işleminden sonra oluşan çözeltilerin pH değerleri gösterilmiştir. Bu çizelgeden görüleceği gibi 60 dk deney sonunda çözeltilerin pH değerlerine bir artma meydana gelmiştir. Asidik ortamda çözünme işleminde asıl rol alan H^+ veya H_3O^+ iyonlarıdır. Başlangıç ve reaksiyon süresi sonunda her bir derişim için pH değerlerindeki artış H^+ iyonlarının harcandığını gösterir. Dolayısıyla ortamda H^+ iyon derişiminin azalması ile çözünme hızında meydana gelen azalma beklenen bir sonuçtur. Yüksek çinko çözünme verimlerine ulaşmak için daha yüksek asit derişimlerinde daha uzun sürelerde reaksiyonu gerçekleştirmek gerekir.

Çizelge 4.2: Farklı sülfürik asit derişimlerinde başlangıç ve reaksiyon süresi sonunda pH değerleri.

Sülfürik asit derişimi, M	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	1,00
Başlangıç pH değeri	1,68	1,63	1,45	1,27	1,08	0,91
Reaksiyon sonundaki pH değeri	3,39	2,89	2,58	2,48	2,33	2,26

4.1.2 Çinkonun çözünmesine hidrojen peroksit miktarının etkisi

Farklı derişimlerde sülfürik asit çözeltisi kullanılarak yapılan deneylerde çinko çözünme veriminin yüksek olmadığı gözlenmiştir. Böylece çözünme verimini arttırmak için ya daha yüksek derişimlerde asit çözeltisi kullanmak veya daha uzun sürelerde

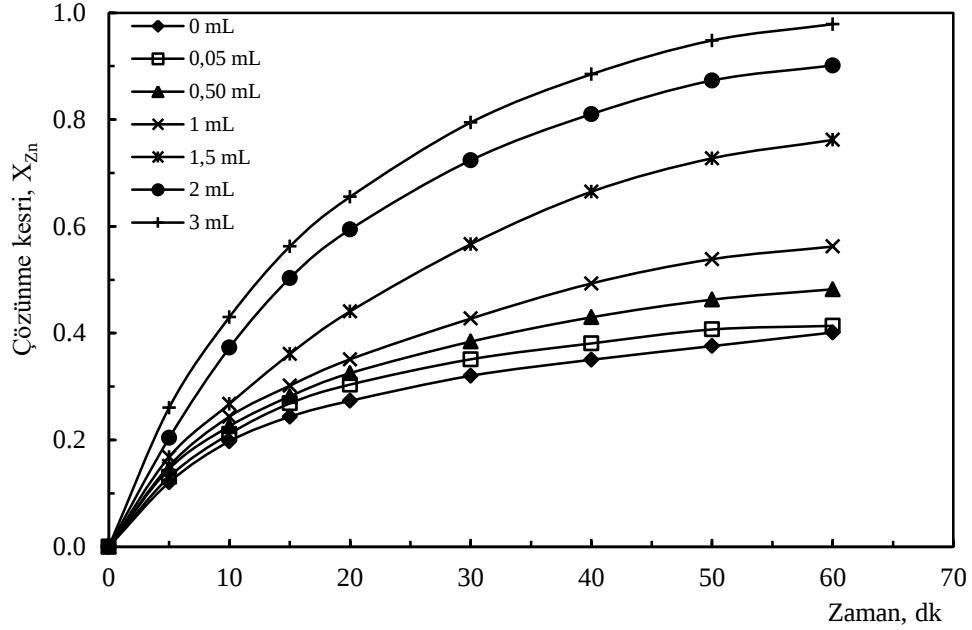
reaksiyonu yürütmek gerekecektir. Bununla birlikte ortamda yükseltgeyici bir ajan bulunması da çözünme değerinde bir artışa yol açabilir. Yükseltgen özelliğe sahip maddelerden birisi hidrojen peroksittir. Çalışmada hidrojen peroksidin bu özelliğinden yararlanarak yüksek çinko çözünme değerlerine ulaşıp ulaşılamayacağını gözlemek için bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sabit bir sülfürik asit derişiminde farklı hidrojen peroksit derişimleri kullanılarak yürütülmüştür. Deneylerde sülfürik asit derişimi, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve sıcaklık değerleri sırasıyla 0,3 M, 0,2/500 g/mL, 450 rpm ve 35 °C değerlerinde sabit tutulurken, hidrojen peroksit miktarı 0,05-3,0 mL aralığındaki farklı hacimlerde değiştirilmiştir. Alınan hacimdeki hidrojen peroksit 500 mL hacimdeki sülfürik asit çözeltisinin içerisine eklenmiştir. Bu deneylerde de reaksiyon süresi 60 dk ile sınırlandırılmıştır. Belirtilen süre sonunda ulaşılan çözünme değerleri Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Farklı zamanlarda belirlenmiş olan çözünme kesri değerleri de Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.3: Farklı miktarlarda hidrojen peroksit içeren sülfürik asit çözeltilerinde 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.

Hidrojen peroksit hacmi, mL	0	0,05	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0
Reaksiyon süresi, dk	60	60	60	60	60	60	60
Çözünme değeri, %	40,13	41,37	48,22	56,22	76,18	90,14	97,87

Çizelge 4.3 ve Şekil 4.2'deki değerlerden görüleceği gibi çözünme ortamında hidrojen peroksit varlığı çinkonun çözünme hızında önemli bir artışa sebep olmuştur. Ortamda hidrojen peroksit yokken 0,3 M asit derişiminde yapılan deneyde 60 dk süre sonunda %40,13 çözünme değerine ulaşılmışken, ortama 0,05 mL hidrojen peroksit ilave edildiği zaman aynı süre sonunda %41,37 çözünme verimi elde edilmiştir. Şekil 4.2'den gözleneceği üzere hidrojen peroksit miktarının artmaya başlaması ile çözünme değerinde de önemli bir artış olmaya başlamıştır. Özellikle 1,5 mL hidrojen peroksit varlığından itibaren bu artış daha kayda değerdir. 1,5 mL hidrojen peroksit içeren 0,3 M sülfürik asit çözeltisinde yapılan deneyde 60 dk süre sonunda %76,18'lik bir çözünme değeri belirlenmiştir. Hidrojen peroksit miktarı 3,0 mL olduğu zaman ise aynı süre için çözünme değeri %97,87 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar göstermektedir ki, çözelti ortamında yükseltgen madde varlığı çinko çözünme hızı üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahiptir. Böylece yüksek çinko çözünme değerlerine ulaşmak için deney parametrelerinin çözünme

hızı üzerindeki etkileri hidrojen peroksit içeren sülfürik asit çözeltileri kullanılarak incelenmiştir.



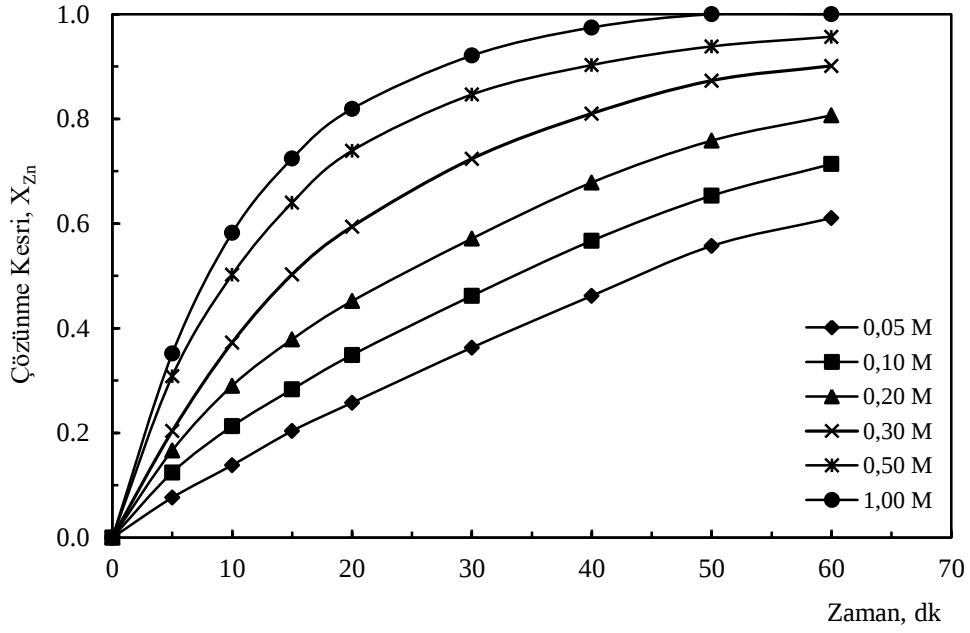
Şekil 4.2: Çinkonun çözünmesine hidrojen peroksit miktarının etkisi.

4.1.3 Çinkonun çözünmesine hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit derişiminin etkisi

Bu seri deneyler yapılırken sülfürik asit derişimi 0,05-1,0 M aralığında değiştirilmiştir. Diğer parametreler olan hidrojen peroksit miktarı, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı 2 mL, 35 °C, 0,20/500 g/mL ve 450 rpm değerlerinde sabit alınmıştır. Hidrojen peroksit varlığında farklı sülfürik asit derişimlerinde yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.4 ve Şekil 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.4: Hidrojen peroksit varlığında farklı sülfürik asit derişimlerinde 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.

Sülfürik asit derişimi, M	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	1,00
Reaksiyon süresi, dk	60	60	60	60	60	60
Çözünme değeri, %	61,04	71,37	80,68	90,14	95,70	99,99



Şekil 4.3: Çinkonun çözünmesine hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit derişimi etkisi.

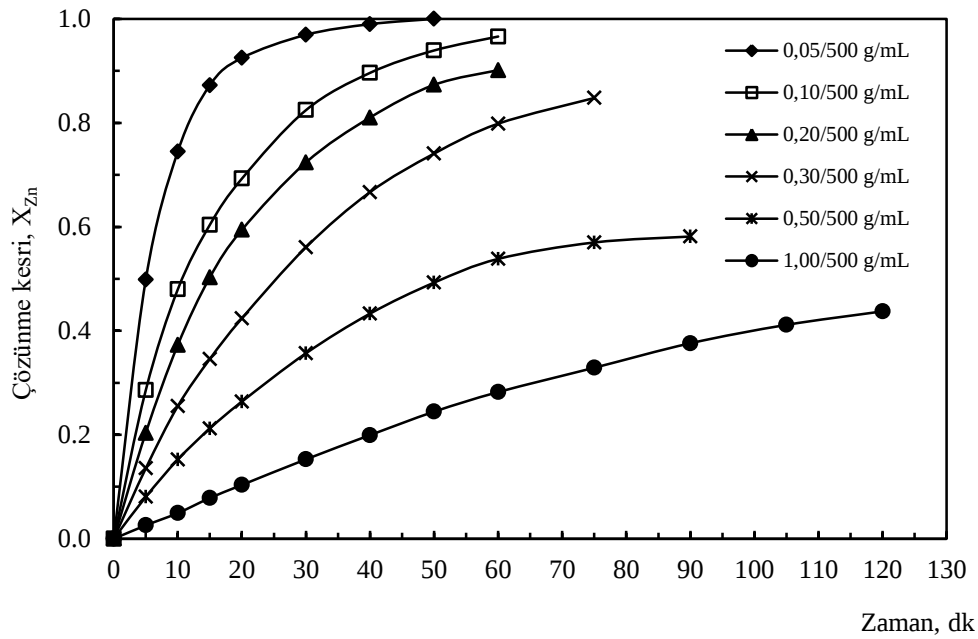
Farklı reaksiyon sürelerinde elde edilen çözünme kesri değerlerini gösteren Şekil 4.3 incelendiği zaman çözeltide hidrojen peroksit mevcut iken sülfürik derişiminin artması ile çinkonun çözünme kesri değerlerinde önemli bir artış olduğu görülmektedir. Hidrojen peroksit olmadan sülfürik asit derişiminin çözünme üzerine olan etkisinin gösterildiği Şekil 4.1'de en yüksek derişim olan 1,0 M'da 60 dk süre sonunda %50,63 değerinde bir çözünmeye ulaşılmıştır. Şekil 4.3'te ise 2 mL hidrojen peroksit varlığında en düşük derişim olan 0,05 M derişimde dahi %61,04'lük bir değer elde edilmiştir. Böylece hidrojen peroksidin çinko çözünmesi üzerinde oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. 2 mL hidrojen peroksit varlığında 1,0 M derişimde 60 dk'da %99,99'luk bir çözünmeye ulaşılmıştır. Yukarıda verilen sonuçlardan anlaşılabacağı üzere yükseltgen bir ajan olmadığı zaman sülfürik asit çözeltilerinde çözünme kesri değerleri sınırlı kalmaktadır. Yükseltgen bir madde var olduğu zaman ise aynı reaksiyon sürelerinde daha yüksek çözünme değerleri elde edilmektedir. Sulu ortamda hidrojen peroksitten oluşacak radikallerin çinkonun yükseltgenmesini sağlayarak metalik fazdan çözelti fazına geçmesini kolaylaştırdıkları söylenebilir.

4.1.4 Çinkonun çözünmesine katı/sıvı oranının etkisi

Çinkonun indirgen ajan varlığında sülfürik asit çözeltilerindeki çözünürlüğüne katı/sıvı oranının etkisi 0,05/500-1,0/500 g/mL aralığında farklı katı/sıvı oranlarında deneyler yapılarak incelenmiştir. Yapılan deneylerde sülfürik asit derişimi 0,30 M, karıştırma hızı 450 rpm, reaksiyon sıcaklığı 35 °C ve hidrojen peroksit miktarı ise 2 mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerde ulaşılan sonuçlar Çizelge 4.5 ve Şekil 4.4'te sunulmuştur. Gerek Çizelge 4.5 gerekse Şekil 4.4'ten katı/sıvı oranının artmasıyla çözünme veriminde bir azalmanın söz konusu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.5: Farklı katı/sıvı oranlarında çözünme değerleri.

Madde miktarı, g	0,05	0,10	0,20	0,30	0,50	1,0
Reaksiyon süresi, dk	50	60	60	75	90	120
Çözünme değeri, %	99,99	96,61	90,14	84,79	58,14	43,75



Şekil 4.4: Çinkonun çözünmesine katı/sıvı oranının etkisi.

Şekil 4.4 incelendiği zaman 0,3/500 g/mL katı/sıvı oranına kadar çözünme değerlerinin yüksek olduğu, bu katı/sıvı oranından itibaren ise çözünme hızında bir azalmanın olduğu gözlenmektedir. Katı/sıvı oranı 1,0/500 g/mL olduğunda ise önemli miktarda bir azalma ile karşılaşmaktadır. 0,03/500 g/mL katı/sıvı oranında 50 dk reaksiyon süresi sonunda çinkonun %99,99'u çözünmüşken, katı/sıvı oranı 1,0/500 g/mL

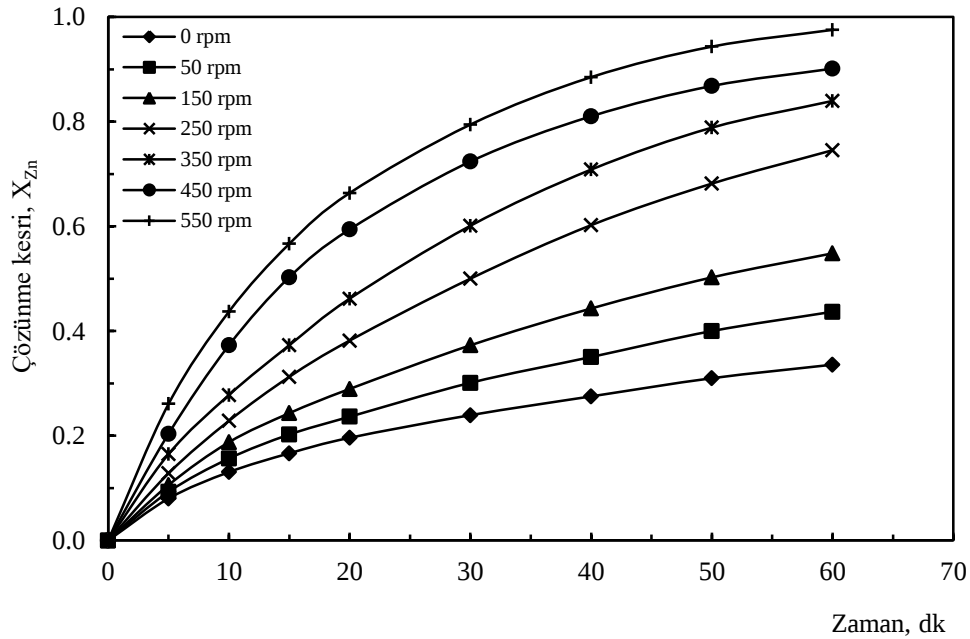
değerine arttırıldığında 120 dk süre sonunda çinkonun ancak %43,75'i çözünmüştür. Bu bulgu esasen hidrometalurjik çalışmalarda katı/sıvı oranı ile ilgili olarak gözlenen genel duruma uymaktadır. Sabit bir çözelti hacminde katı miktarı arttığı zaman birim çözelti başına düşen katı miktarı artacağı için çözünme hızında meydana gelen azalma beklenen bir durumdur. Aynı zamanda sabit bir başlangıç asit derişimi söz konusu olduğundan ve diğer reaktan olan metal miktarı arttığı zaman, reaksiyonla H^+ iyonlarının harcanmasında da bir artış olacaktır ve neticede çözünme hızı yavaşlayacaktır.

4.1.5 Çinkonun çözünmesine karıştırma hızının etkisi

Çinkonun çözünmesine karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneylerde sülfürik asit derişimi 0,3 M, hidrojen peroksit miktarı 2 mL, katı/sıvı oranı 0,2/500 g/mL, ve sıcaklık 35 °C değerlerinde sabit iken, karıştırma hızı 0-550 rpm aralığında değiştirilmiştir. Farklı karıştırma hızlarında yapılan deneylerden elde edilen bulgular Çizelge 4.6 ve Şekil 4.5'te gösterilmiştir. İlgili çizelge ve şekilden karıştırma hızının artmasıyla çözünme hızında bir artış olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.6: Farklı karıştırma hızlarında 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.

Karıştırma hızı, rpm	0	50	150	250	350	450	550
Reaksiyon süresi, dk	60	60	60	62	60	60	60
Çözünme değeri, %	33,58	43,69	54,85	74,55	83,97	90,14	97,55



Şekil 4.5: Çinkonun çözünmesine karıştırma hızı etkisi.

Şekil 4.5 dikkate alındığı zaman karıştırma işlemi uygulanmadığında 60 dk süre sonunda %33,58'lik bir çözünme değerine ulaşılmıştır. Karıştırma hızının 150 rpm değerine arttırılması ile bu değer %54,85'e ulaşmıştır. 250 rpm karıştırma hızından itibaren ise çözünme hızındaki artış daha önemli olmaktadır. Bu karıştırma hızı değerinde 60 dk süre sonunda %74,55'lik bir çözünme verimine ulaşılmıştır. Çalışmada uygulanan en yüksek karıştırma hızı değeri olan 550 rpm'de ise %97,55'lik bir değer elde edilmiştir. Karıştırma işleminin uygulanmasıyla katı ile sıvı fazlar arasında oluşan difüzyon tabakasının incelmesi ve böylece katı yüzeyine doğru çözücünün kütle transferinin kolaylaştığı düşünülür. Bunun neticesinde katı yüzeyinde çözücü derişiminin artması sağlanmış olur ve çözünme hızı da buna bağlı olarak artar.

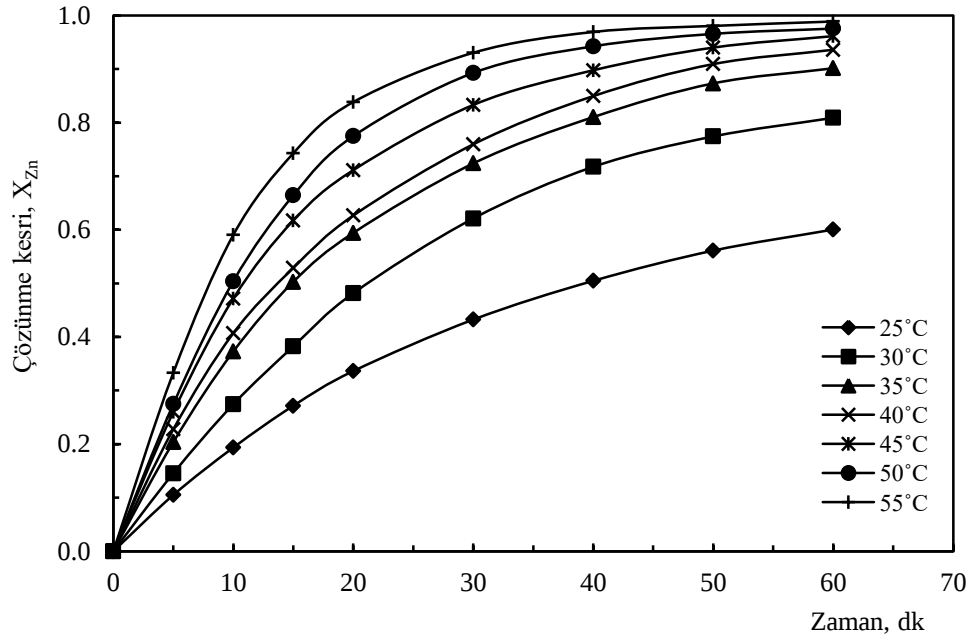
4.1.6 Çinkonun çözünmesine sıcaklığın etkisi

Çinko çözünmesinin sıcaklık ile nasıl değiştiğini gözlemek amacıyla 25-55 °C aralığında farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Deneylerde sülfürik asit derişimi 0,30 M, katı/sıvı oranı 0,2/500 g/mL, karıştırma hızı 450 rpm ve hidrojen peroksit miktarı ise 2 mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 4.7 ve Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Çizelge 4.7 ve Şekil 4.6'dan reaksiyonun yapıldığı sıcaklığın artması ile çinko çünürlüğünün de arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.7: Farklı sıcaklıklarda 60 dk süre sonundaki çözünme değerleri.

Sıcaklık, °C	25	30	35	40	45	50	55
Reaksiyon süresi, dk	60	60	60	62	60	60	60
Çözünme değeri, %	60,04	80,89	90,14	93,59	96,14	97,55	98,87

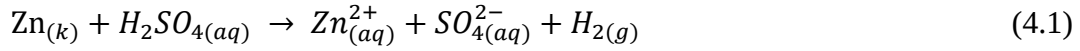
Şekil 4.6'da gösterilen grafikte sıcaklığın 25 °C'den 35 °C'ye arttırılması ile çözünme veriminde önemli bir artışın olduğu gözlenmektedir. 25 °C'de 60 dk süre sonunda %60,04 değerinde bir çözünürlük elde edilmişken, 35 °C'de bu değer %90,14 değerine çıkmıştır. 35 °C sıcaklıktan sonraki sıcaklıklarda da çinkonun çözünmesi artmış olmakla birlikte bu artış fazla değildir. Çalışmada uygulanan en yüksek sıcaklık değeri olan 55 °C'de aynı reaksiyon süresi sonunda çözünme değeri %98,87 olarak gerçekleşmiştir.



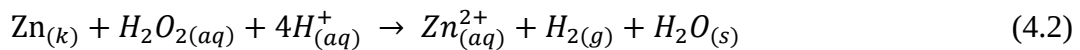
Şekil 4.6: Çinkonun çözünmesine reaksiyon sıcaklığının etkisi.

4.2 Çözünme Kinetiği

Sülfürik asit çözeltilerinde metalik çinkonun çözünme reaksiyonu basitçe Eşitlik 4.1'deki gibi yazılabilir. Ancak bu reaksiyona göre çinkonun çözünmesi yavaş gerçekleşmektedir.



Ortama oksitleyici madde olarak hidrojen peroksit ilave edildiği zaman çinkonun çözünme hızında önemli bir artış meydana gelmektedir. Hidrojen peroksit asidik ortamda hidroksil anyonu (OH^-) ve reaktif hidrosil radikali (OH^*) oluşturacak şekilde ayrışır. Oluşan hidroksil radikali güçlü bir oksitleyici ajandır. Dolayısıyla metalik çinkonun sülfürik asitli ortamda yükseltgenmesini sağlayarak Zn^{2+} formunda çözünmesini hızlandırmış olur. Böylece hidrojen peroksit içeren sülfürik asit çözeltilerinde metalik çinkonun çözünmesi için toplam reaksiyon Eşitlik 4.2'deki gibi yazılabilir.

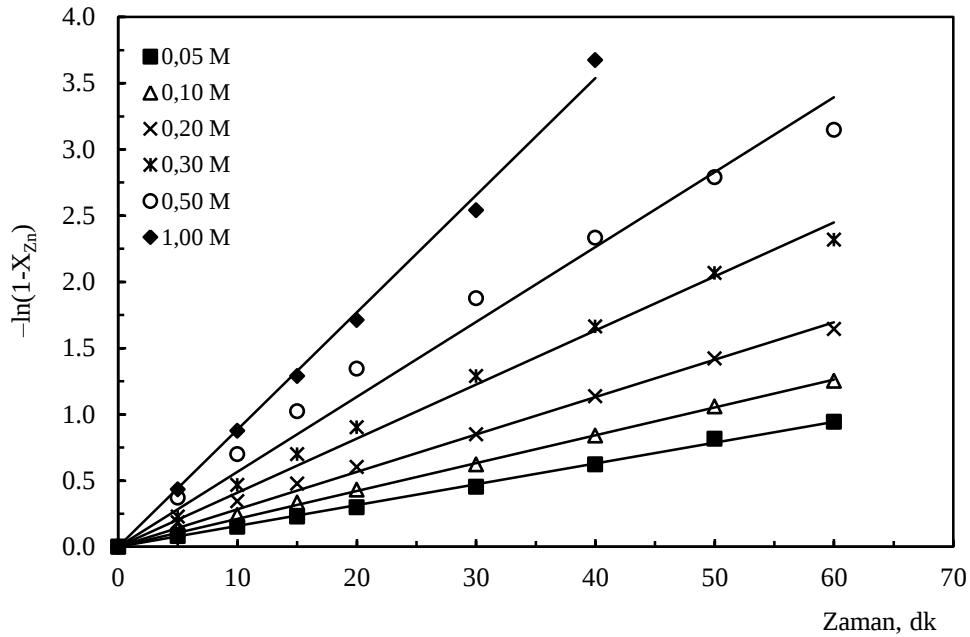


Atık çinko karbon pillerin ayrıştırılması sonucunda elde edilen metalik çinkonun hidrojen peroksit içeren sülfürik asit çözeltilerinde çözünmesi reaksiyonu heterojen bir reaksiyondur. Farklı asit çözeltilerinde metallerin çözünmesi, çoğunlukla birinci merteye

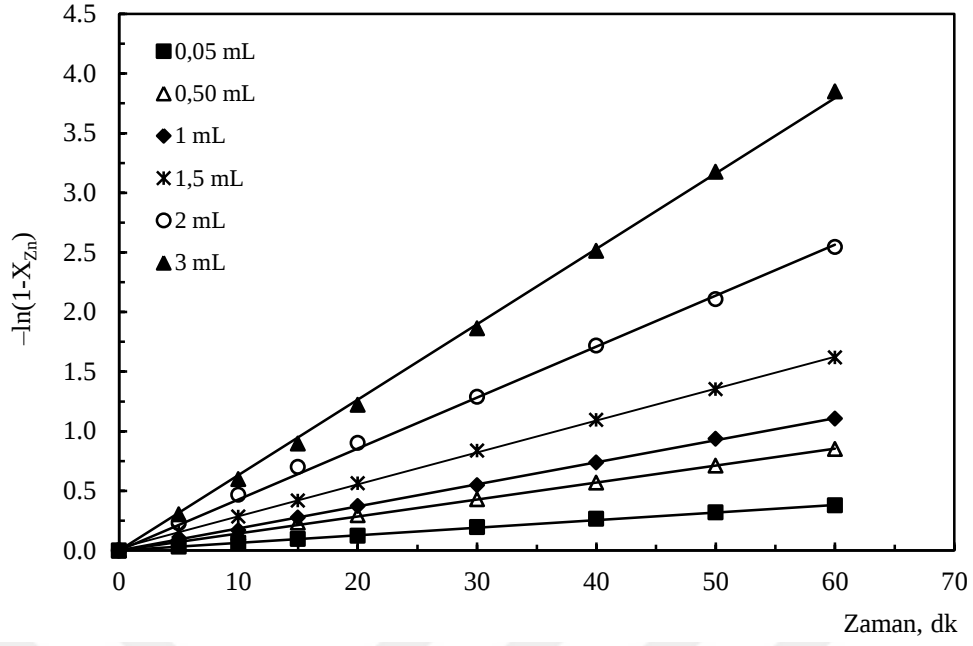
reaksiyon kinetiğine uymaktadır [61]. Bu nedenle yapılan deneyler sonucunda elde edilen çözünme kesri değerlerine Eşitlik 4.3’de verilmiş olan birinci mertebe kinetik modeli uygulanmış ve mevcut çözünme prosesinin kinetik analizi yapılmıştır.

$$-\ln(1 - X_{zn}) = k.t \quad (4.3)$$

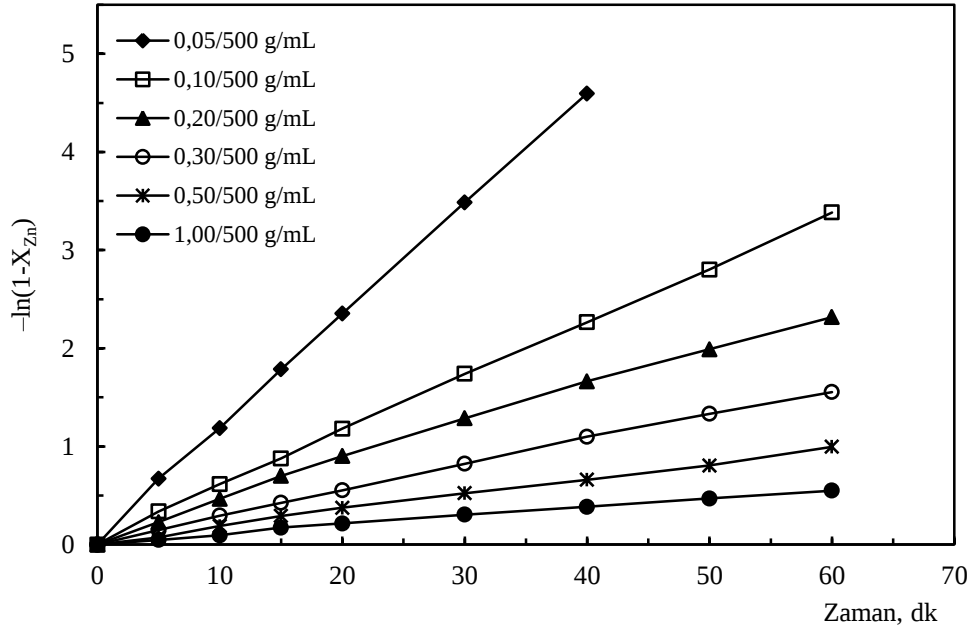
Çözünme deneylerinden elde edilen çözünme kesri değerleri kullanılarak Eşitlik 4.3’ün sol tarafının t zamanına karşı grafikleri çizildiğinde, birinci mertebeden reaksiyon kinetiğine uygun olabilmesi için orijinden geçen doğruların elde edilmesi gerekmektedir. Sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit miktarı, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı için Eşitlik 4.3’ün sol tarafının çözünme kesri değerlerinin elde edildiği t zamanına karşı çizilen grafikleri sırasıyla Şekil 4.7-4.11’de verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi her bir parametre için orijinden geçen düz doğrular elde edilmiştir.



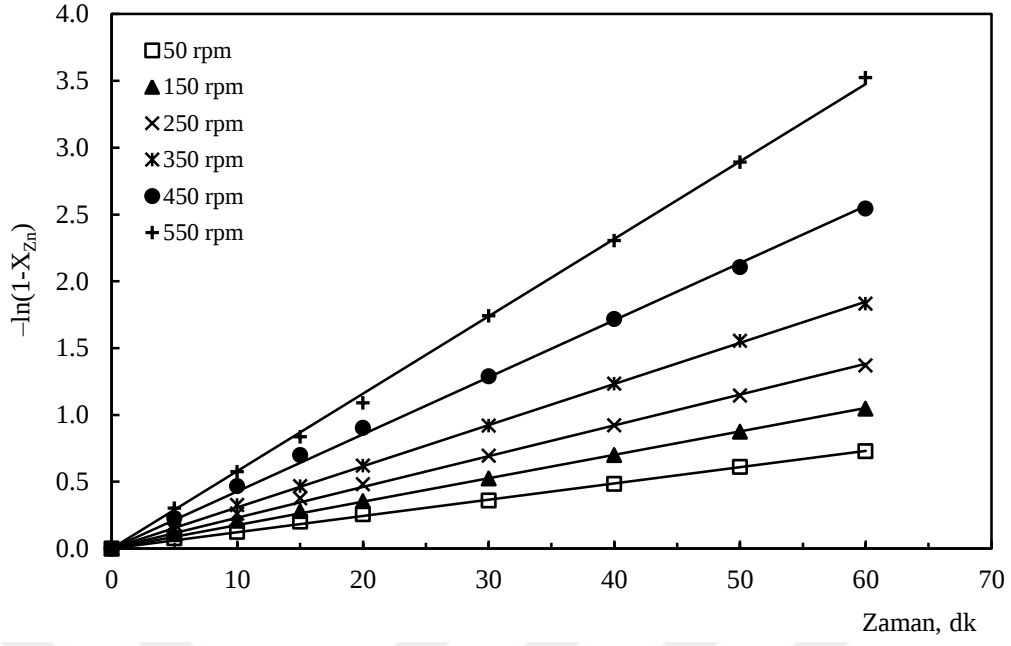
Şekil 4.7: Hidrojen peroksit içeren farklı sülfürik asit derişimleri için t'ye karşı $-\ln(1-X_{zn})$ grafiği.



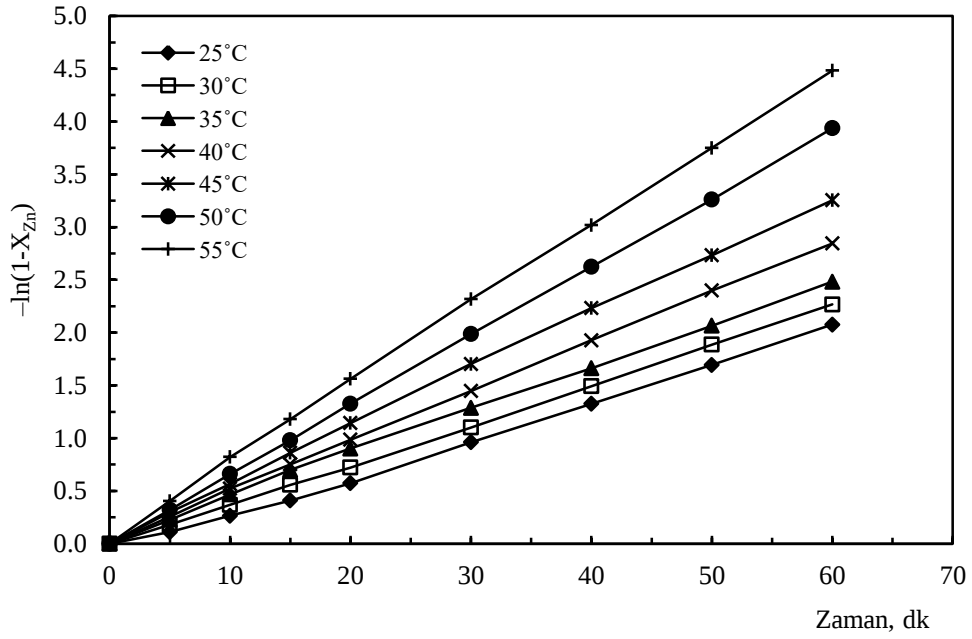
Şekil 4.8: Farklı hidrojen peroksit miktarları için t'ye karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.



Şekil 4.9: Farklı katı/sıvı oranları için t'ye karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.



Şekil 4.10: Farklı karıştırma hızları için t'ye karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.



Şekil 4.11: Farklı sıcaklıklar için t'ye karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.

Eşitlik 4.3'teki hız sabitinin (k) deneysel parametrelere bağlı olarak ifadesi aşağıda verilen Eşitlik 4.4'teki gibi yazılabilir.

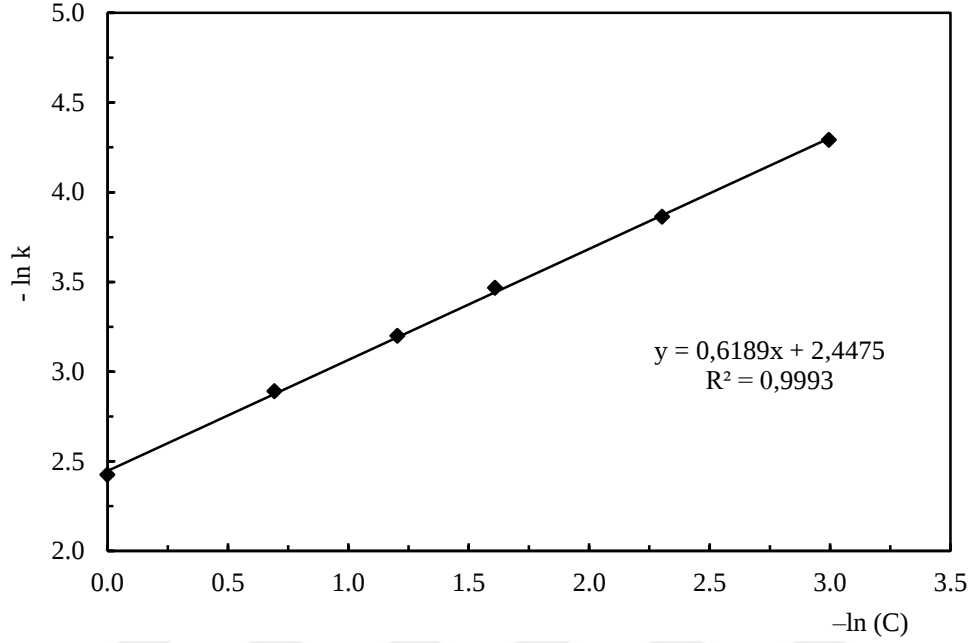
$$k = k_0 \cdot (C_{H_2SO_4})^a \cdot (C_{H_2O_2})^b \cdot (K/S)^c \cdot (KH)^d \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R.T}\right) \cdot t \quad (4.4)$$

Çözünme hızının deney parametrelerine bağıllığını ifade eden a, b, c, d sabitleri ile aktivasyon enerjisi (E_a) ve Arrhenius sabitini (k_0) belirlemek için Şekil 4.7-4.11’de elde edilen doğruların eğimlerinden faydalanılmıştır. Şekil 4.7-4.11’de görülen doğruların eğimleri ve korelasyon katsayıları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

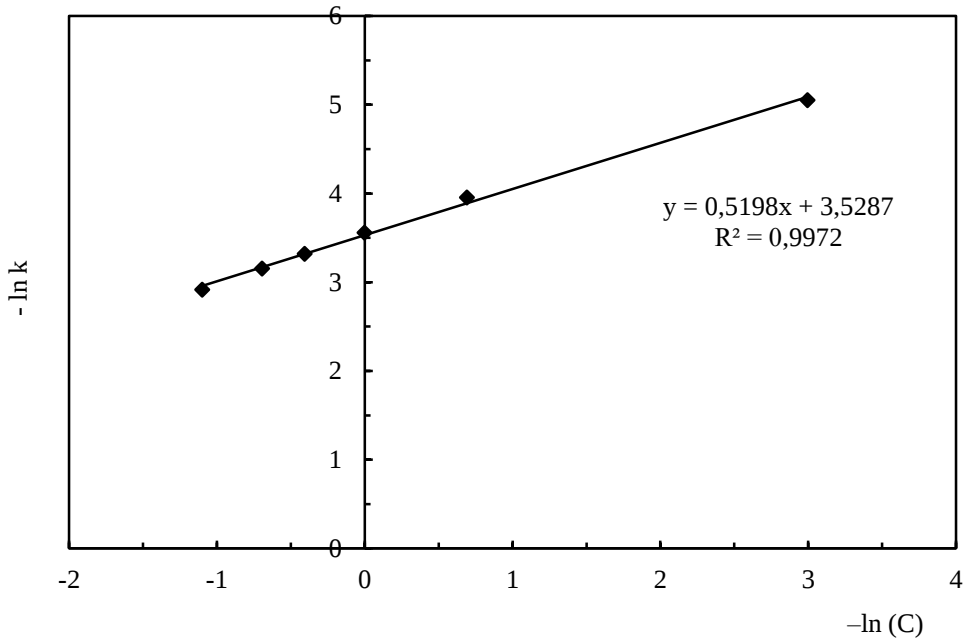
Çizelge 4.8: Her bir deney parametresi için görünür hız sabiti değerleri ve korelasyon katsayıları

Parametre	Parametre Değeri	Görünür hız sabiti, dk ⁻¹	Korelasyon katsayısı R ²
Sülfürik asit derişimi, M	0,05	0,0137	0,9980
	0,10	0,0210	0,9984
	0,20	0,0312	0,9953
	0,30	0,0408	0,9922
	0,50	0,0566	0,9793
	1,00	0,0885	0,9961
H ₂ O ₂ miktarı, mL	0,05	0,0064	0,9990
	0,50	0,0142	0,9988
	1,00	0,0185	0,9995
	1,50	0,0272	0,9993
	2,00	0,0427	0,9986
	3,00	0,0633	0,9993
Katı/sıvı oranı, g/mL	0,050	0,0095	0,9917
	0,100	0,0167	0,9941
	0,200	0,0269	0,9986
	0,300	0,0427	0,9987
	0,500	0,0627	0,9990
	1,000	0,1162	0,9991
Karıştırma hızı, rpm	0	0,0086	0,9986
	50	0,0122	0,9984
	150	0,0175	0,9983
	250	0,0231	0,9984
	350	0,0308	0,9995
	450	0,0427	0,9986
	550	0,0529	0,9993
Sıcaklık, °C	25	0,0334	0,9925
	30	0,0375	0,9996
	35	0,0425	0,9998
	40	0,0480	0,9993
	45	0,0551	0,9990
	50	0,0656	0,9999
	55	0,0755	0,9992

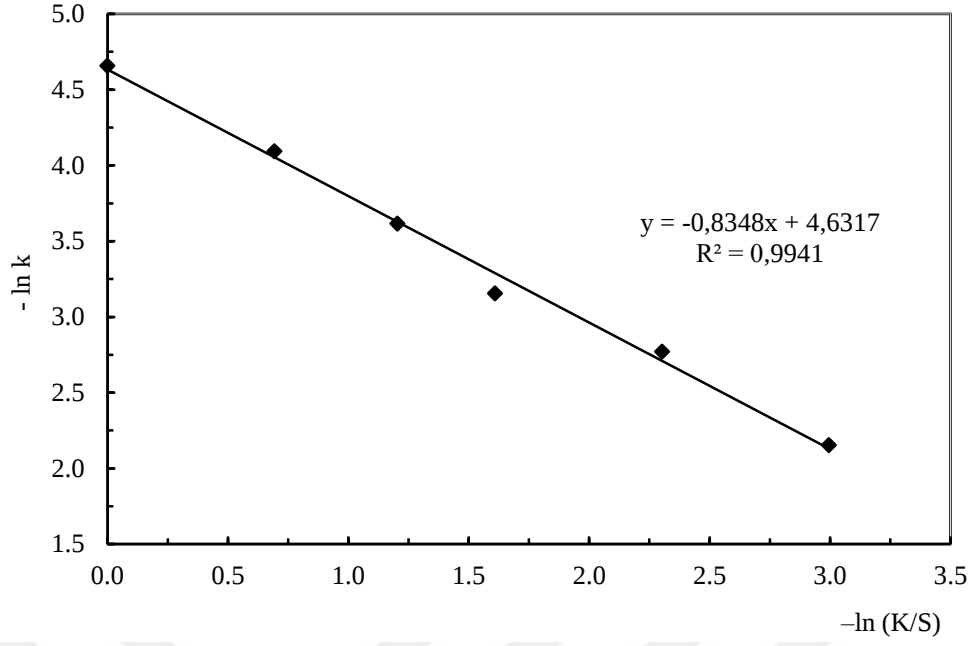
Çizelge 4.8'deki hız sabitlerinin ve parametre değerlerinin logaritmaları hesaplanarak $\ln k - \ln(C_{H_2SO_4})$, $\ln k - \ln(C_{H_2O_2})$, $\ln k - \ln(K/S)$ ve $\ln k - \ln(KH)$ grafikleri oluşturulmuştur. Bu grafikler sırasıyla Şekil 4.12-4.15'te gösterilmiştir. Bu şekillerdeki doğruların eğimi ilgili parametre için üs değerini vermektedir.



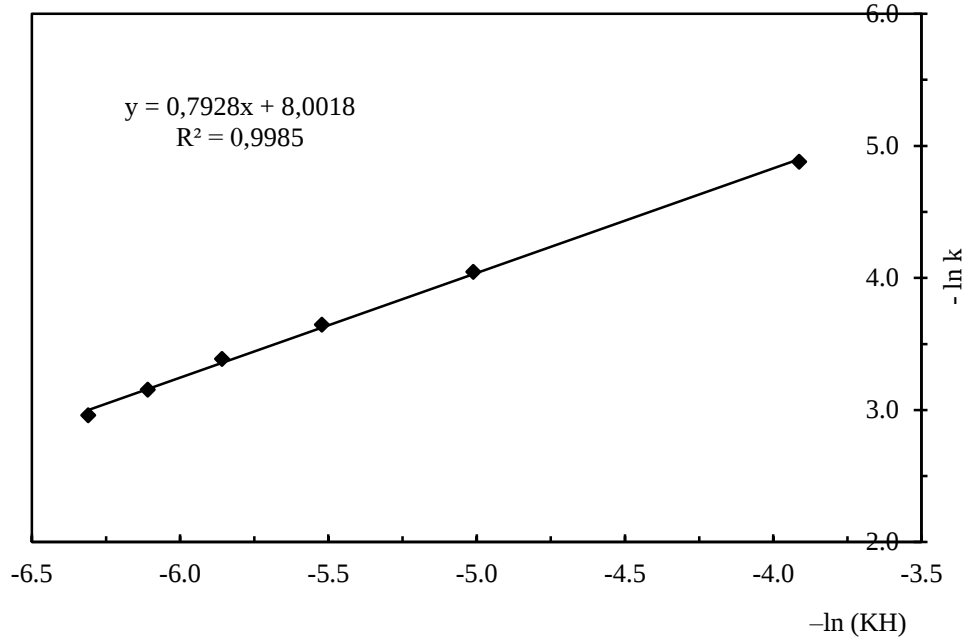
Şekil 4.12: Hidrojen peroksit varlığında asit derişimi için $-\ln(C_{H_2SO_4})$ 'e karşılık $-\ln k$ grafiğı.



Şekil 4.13: Hidrojen peroksit miktarı için $-\ln(C_{H_2O_2})$ 'ye karşılık $-\ln k$ grafiğı.



Şekil 4.14: Katı/sıvı oranı için $-\ln(K/S)$ 'ye karşılık $-\ln k$ grafiği.

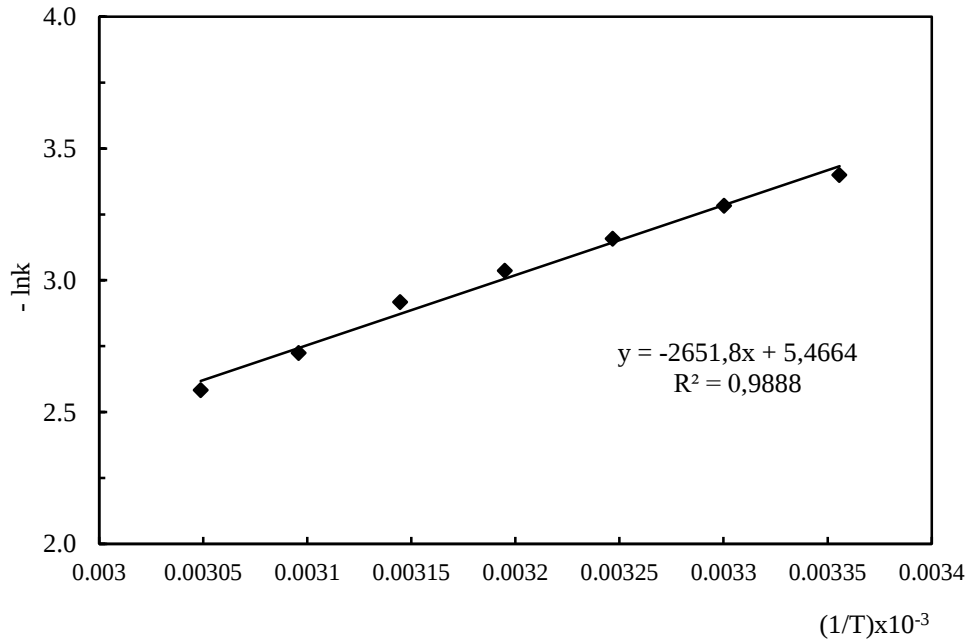


Şekil 4.15: Karıştırma hızı için $-\ln(KH)$ 'a karşılık $-\ln k$ grafiği.

Şekil 4.12-4.15'teki doğruların eğimlerinden sülfürik asit derişimi için $a=0,6189$, hidrojen peroksit miktarı için $b=0,5198$, katı/sıvı oranı için $c=-0,8348$ ve karıştırma hızı için $d=0,7928$ olarak hesaplanmıştır.

Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisini ve Arrhenius ifadesindeki üstel önü sabiti belirlemek için Eşitlik 4.5'den yararlanılmıştır. Çizelge 4.8'de sıcaklık için olan görünür hız sabitleri değerleri kullanılarak $1/T$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği çizilmiş ve Şekil 4.16'da gösterilmiştir.

$$k = k_0 \cdot \exp \left(-\frac{E_a}{R \cdot T} \right) \quad (4.5)$$



Şekil 4.16: Çinkonun çözünme prosesi için Arrhenius grafiği.

Şekil 4.16'daki doğrunun eğimi $E_a/R = -2651,8$ K olarak belirlenmiştir. Bu değerden faydalanarak çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 22,05 kJ/mol ve bu doğrunun kaymasını ifade eden değerden Arrhenius sabiti $236,61 \text{ dk}^{-1}$ olarak belirlenmiştir.

Aktivasyon enerjisinin değerine göre çözünme prosesinin difüzyon veya reaksiyon kontrollü olup olmadığı belirlenebilir. Literatürde 40 kJ/mol değerinden düşük aktivasyon enerjisine sahip olan reaksiyonların difüzyon kontrollü olduğu, 40 kJ/mol değerinden daha büyük aktivasyon enerjisine sahip olan reaksiyonların ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ifade edilmektedir [25,58,61]. Bu çalışmada belirlenen aktivasyon enerjisinin değeri çözünme prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu belirtmektedir. Difüzyon kontrollü proseslerde reaksiyon hızı üzerine karıştırma hızının etkisi sıcaklığın etkisine göre daha

belirgindir. Çözünme üzerine karıştırma hızının etkisini gösteren Şekil 4.5 ve sıcaklığın etkisini gösteren Şekil 4.6 dikkate alındığı zaman karıştırma hızındaki değişimin çözünme hızı üzerinde sıcaklığa nazaran oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Böylece bu bulgu da çözünme prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu desteklemektedir.

Eşitlik 4.4'teki k_0 , a , b , c , d sabitleri ve E_a/R değerleri belirlendikten hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit çözeltilerinde çinkonun çözünme kinetiğini ifade eden matematiksel model eşitliği, Eşitlik 4.6'daki gibi yazılabilir.

$$-\ln(1 - X_{zn}) = 236,61 \cdot (C_{H_2SO_4})^{0,6189} \cdot (C_{H_2O_2})^{0,5198} \cdot (K/S)^{-0,8348} \cdot (KH)^{0,7928} \cdot \exp\left(-\frac{2651,8}{T}\right) \cdot t \quad (4.6)$$

4.3 Çinko Sülfat Kazanma Deneyleri

4.3.1 Çinko sülfatın kristalizasyonu

Hidrojen peroksit varlığında sülfürik asit çözeltilerinde metalik çinkonun çözünmesiyle hazırlanmış olan ve çinko iyonları ile sülfat iyonlarını içeren stok çözeltiden çinko sülfat üretimi evaporatif kristalizasyon yönteminin uygulanmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Materyal ve yöntem bölümünde 3.2.3 başlığı altında anlatıldığı gibi hazırlanmış olan stok çözelti 100'er mL hacminde 5 eşit kısma ayrıldıktan sonra bu çözeltiler 70 °C sıcaklıkta kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Bu işlemten sonra kurutulan örnekler tartılmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 4.9: Çinko sülfat kristalizasyonu deney sonuçları.

Numune	Numune hacmi, mL	Kristalizasyon pH'ı	Elde edilen çinko sülfat miktarı, g
1	100 mL	3,62	5,46
2	100 mL	3,78	5,41
3	100 mL	3,75	5,58
4	100 mL	3,71	5,58
5	100 mL	3,73	5,68
Toplam çinko sülfat miktarı, g			27,71

Beş örnekle yapılan kristalizasyon işlemi neticesinde elde edilen katı miktarları birbirine oldukça yakın değerlerde çıkmıştır.

Literatürdeki çalışmalarda [69-72], çinko iyonları içeren çözeltinin 39 °C sıcaklıkta buharlaştırılmasıyla çinko sülfat heptahidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) olduğu belirtilmiştir. Buharlaştırmanın yapıldığı sıcaklığın 70-80 °C olması durumunda çinko sülfat heptahidratın yapısındaki hidrat suyunun uzaklaşması ile sırasıyla çinko sülfat monohidrat ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve anhidrit yapıya sahip çinko sülfat (ZnSO_4) formu oluşmaktadır. Mevcut çalışmada çözelti 70 °C’de buharlaştırılarak kristalizasyon işlemi yapılmıştır. Dolayısıyla elde edilen kristal ürün çinko sülfat mono hidrat yapısında olabilir. Üretilen kristal ürünün kimyasal analizi ve karakterizasyonuna ilişkin bulgular aşağıda anlatılmıştır.

4.3.2 Kristal ürünün içeriğinin belirlenmesi

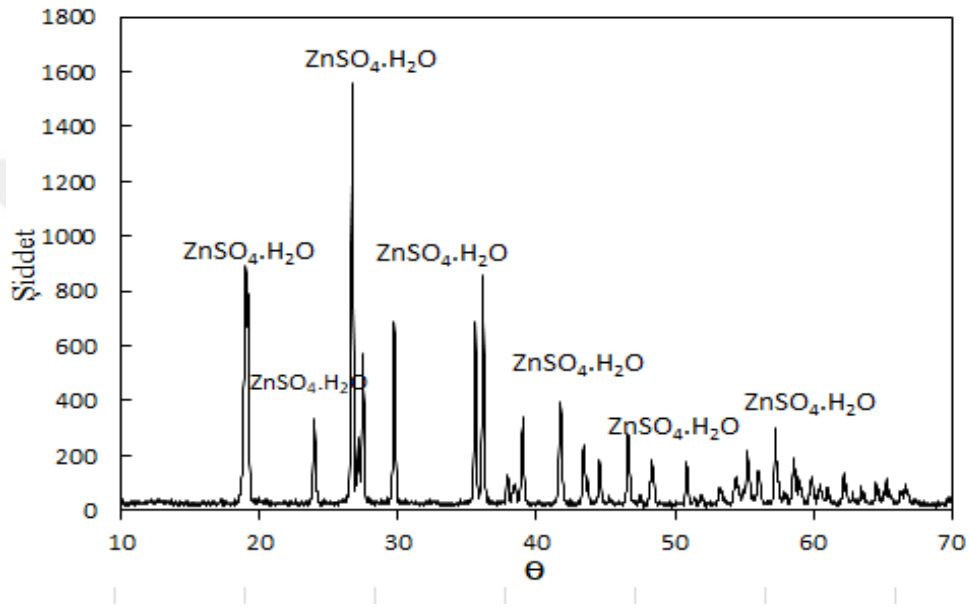
Elde edilen kristal ürünün çinko içeriğini tayini etmek için katı üründen 0,2 g alınmış ve saf suda çözülmüştür. Oluşan çözeltideki Zn^{2+} iyonları miktarı, “3.2.2 çinko iyonu tayini” başlığı altında anlatıldığı gibi yapılmıştır. Kompleksometrik titrasyonla yapılan bu analiz neticesinde katı kristal ürünün %36,35 oranında çinko içerdiği tespit edilmiştir. Hidrate çinko sülfat bileşikleri arasında çinko sülfat mono hidratın ($\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) çinko içeriği teorik olarak %36,45’tir. Üretilen katı ürünün çinko içeriği saf çinko sülfat mono hidratın çinko içeriğine oldukça yakındır. Dolayısıyla bu bulgu da elde edilen ürünün $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olabileceğini düşündürmektedir.

Evaporatif kristalizasyonla elde edilen hidrate çinko sülfat kristalinde sülfat içeriğinin tayini materyal ve yöntem bölümündeki “3.2.5 kristal üründe sülfat tayini” başlığı altında anlatıldığı gibi yapılmıştır. Sülfat tayini için yapılan analiz neticesinde katı kristal ürünün %53,72 oranında sülfat içerdiği belirlenmiştir. Çinko sülfat mono hidratın teorik olarak sülfat içeriği %53,51’dir. Böylece elde edilen ürünlerdeki sülfat içeriğinin de çinko sülfat mono hidratın sülfat içeriğine çok yakın olduğu anlaşılmaktadır.

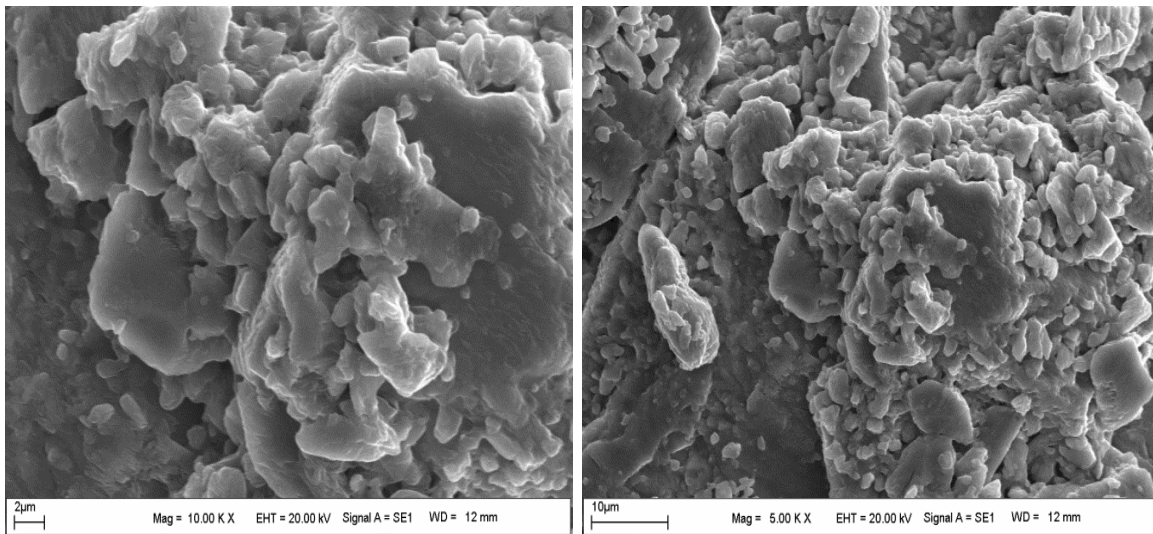
Son olarak kristalin su içeriği belirlenmiştir. Kristalin su içeriği de materyal ve yöntem bölümünde “3.2.6 kristal üründe hidrat suyu tayini” başlığı altında ifade edildiği gibi gerçekleştirilmiştir. Yapılan analiz sonucunda kristalin su içeriği %10,25 olarak belirlenmiştir. Çinko sülfat mono hidratın teorik olarak su içeriği %10,03’tür. Dolayısıyla elde edilmiş olan ürünlerdeki su içeriğinin de çinko sülfat mono hidratın su içeriğine oldukça yakın olduğu bulunmuştur.

4.3.3 Kristal ürünün XRD ve SEM-EDX analizleri

Evaporatif kriatalizasyon neticesinde elde edilen kristal ürünün kimyasal içeriğinin belirlenmesi ile ürünün $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiminde olduğu tespit edilmiştir. Bunu desteklemek amacıyla elde edilen kristalin XRD analizi yapılmış ve analiz sonucu Şekil 4.17’de verilmiştir. Şekil 4.17’den görüleceği gibi XRD analizi sonucunda elde edilen pikler $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğini temsil etmektedir. Krsital ürünün SEM görüntüsü ise Şekil 4.18’de gösterilmiştir.



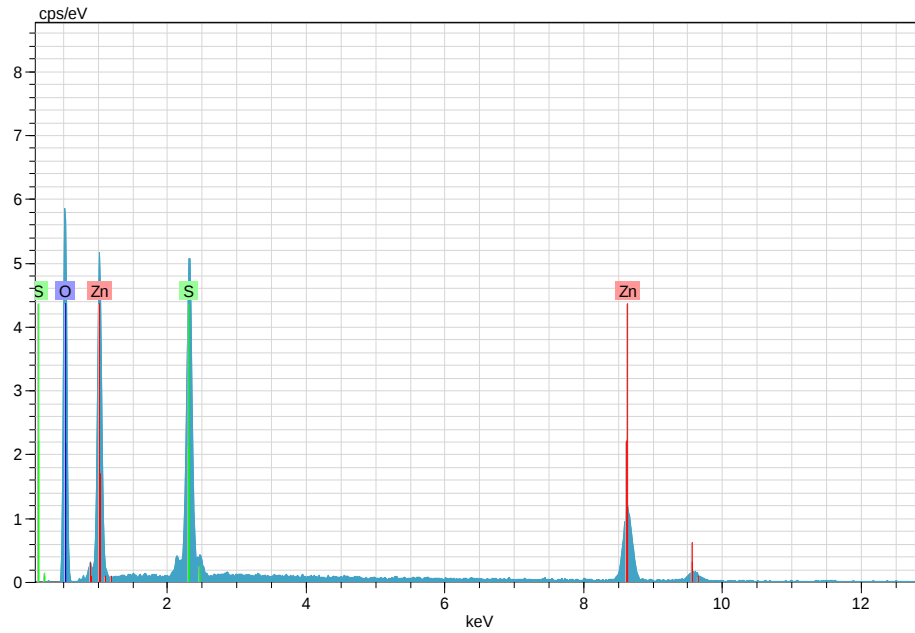
Şekil 4.17: Kristal ürünün XRD analiz sonucu.



Şekil 4.18: Elde edilen ürünün SEM görüntüsü.

Şekil 4.17’de verilen XRD grafiğinde bütün pikler çinko sülfat monohidratı göstermektedir ve $2\theta=26,6991^\circ$ de belirgin şekilde pik göstermektedir.

Şekil 4.19 kristal ürünün EDX spektrumunu göstermektedir. Bu şekil elde edilen kristal ürünün yapısında Zn, S ve O pikleri olduğunu göstermektedir. Şekil 4.19’da gösterilen EDX analiz sonucunda kristal üründe çinko içeriği %36,47, oksijen içeriği %45,01 ve kükürt içeriği de %17,37 olarak belirlenmiştir. EDX analiz ile belirlenmiş olan çinko içeriği çinko sülfat mono hidratın teorik çinko içeriğine yakındır.



Şekil 4.19: Kristal ürünün EDX grafiği.

Yapılan kimyasal analizler, XRD ve SEM-EDX analizleri neticesinde evaporatif kristalizasyon ile elde edilen katı ürünün $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olduğu sonucuna varılmıştır. Netice olarak, atık çinko karbon pillerde mevcut olan metalik çinko hidrometalurjik yöntemler uygulanarak değerlendirilmiş ve ekonomik değere sahip olan $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği üretilmiştir. Elde edilen katı ürünün kendisi kimyasal madde olarak çeşitli alanlarda kullanılabileceği gibi başka birçok çinko bileşiğinin üretilmesinde ham madde olarak da kullanılabilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut tez çalışmasında, bitmiş çinko karbon pillerin mekanik ayrıştırılması ile elde edilen metalik çinkonun hidrojen peroksit içeren sülfürik asit çözeltilerinde çözünme kinetiği ve elde edilen çözeltiden çinko sülfat monohidrat üretimi incelenmiştir. Metalik çinkonun çözünmesi üzerine sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit miktarı, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Hidrojen peroksit içermeyen sülfürik asit çözeltilerinde yapılan deneylerde çinko çözünme verimin yüksek olmadığı gözlenmiştir. Bu sebeple çinko çözünürlüğünü arttırmak amacıyla yükseltgeyici madde olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır.

Yapılan deneyler neticesinde, sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit derişimi, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının artması, çinko miktarının (katı/sıvı oranı) ise azalması ile çözünme veriminin arttığı gözlenmiştir. Çözünme üzerinde hidrojen peroksit derişiminin oldukça önemli bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Diğer deney parametreleri arasında çözünme üzerinde en az etkiye sahip parametrenin reaksiyon sıcaklığı olduğu tespit edilmiştir. Asit derişimi, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranının ise çözünme hızını oldukça etkiledikleri bulunmuştur. Deney parametrelerinin değerlerine bağlı olarak çinkonun hemen hemen tamamının çözündüğü gözlenmiştir. Bütün parametrelerin etkileri incelenirken ortak olan deneyde sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit miktarı, karıştırma hızı, reaksiyon sıcaklığı ve katı/sıvı oranı sırasıyla 0,3 M, 2 mL, 450 rpm, 35 °C ve 0,2/500 g/mL değerlerinde alınmıştır. Belirtilen deney koşullarında 60 dk reaksiyon süresi sonunda çinkonun %90,14'ünün çözündüğü belirlenmiştir. Deneylerde sırasında elde edilen çözünme kesri değerleri kullanılarak yapılan kinetik değerlendirmeler sonucunda, söz konusu çözünme prosesinin yalancı birinci mertebe kinetiğe uyduğu bulunmuştur. Çözünme prosesi için aktivasyon enerjisi 22,05 kJ/mol olarak hesaplanmış ve reaksiyonun difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Karıştırma hızının çözünme hızı üzerinde oldukça etkili olması ve sıcaklığın etkisinin ise fazla olmaması bu sonucu destekler niteliktedir.

Çinkonun çözünürlüğü üzerine deney parametrelerinin etkisi incelendikten ve kinetik model ortaya koyulduktan sonra çözeltideki çinko iyonlarının çinko sülfat halinde kazanılmasıyla ilgili deneyler yapılmıştır. Bunun için ilk olarak çinko iyonları içeren bir stok çözelti hazırlanmıştır. Bu stok çözeltinin hazırlanmasında sülfürik asit derişimi 0,5 M, hidrojen peroksit derişimi 10 mL, çinko miktarı 10 g, reaksiyon sıcaklığı 70 °C ve

karıştırma hızı 450 rpm olarak seçilmiştir. Bu şartlarda çinkonun tamamının çözüldüğü belirlenmiştir. Çözeltide mevcut olan çinko ve sülfat iyonlarından çinko sülfat elde etmek için evaporatif kristalizasyon yöntemi uygulanmıştır. Bu amaç için stok çözelti bir beherde 70 °C sıcaklıkta kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaşma sonunda beherin altında beyaz kristal madde olduğu gözlenmiştir. Elde edilen kristaldeki çinko, sülfat ve su içeriği sırasıyla titrimetrik, gravimetrik ve termal yöntemlerle belirlenmiştir. Aynı zamanda ürünün XRD ve SEM-EDX analizleri de yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda elde edilen ürünün çinko sülfat monohidrat bileşiği olduğu ortaya koyulmuştur.

Metallerin doğal kaynaklarının azalması buna karşılık endüstride metallere olan talebin gün geçtikçe artması sebebiyle, metaller için alternatif kaynakların değerlendirilmeye alınmasını zorunlu kılmaktadır. Bu sebeple sülfürlü cevherlere nazaran daha düşük metal içerikli oksitli/karbonatlı cevherler de son yıllarda çeşitli ülkeler tarafından metal üretiminde değerlendirilmektedir. Bununla birlikte metal içeren atık maddelerin de metal ve metal bileşiklerinin elde edilmesinde ikincil hammadde kaynağı olarak işlendiği görülmektedir. Böylece dünya genelinde ve ülkemizde metaller için alternatif kaynaklar olan ve metal değerleri içeren çeşitli atık maddelerin metalurjik yöntemler yardımıyla değerlendirilerek ülkelerin ekonomisine kazandırılması gerekmektedir. Bunun yapılması çevre kirliliğini önleme ve doğal kaynakları koruma bakımından önemli olmakla birlikte, endüstriyel faaliyetlerin sürekliliği ve üretim maliyetlerinin azaltılması açısından da son derece önemlidir.

Ülkemizde metal içeren çeşitli atıklardan metal değerlerin geri kazanılmasına yönelik çalışmaların yeterli olmadığı görülmektedir. Genellikle metal içeren çeşitli atıklar yurt dışına gönderilmekte ve orada değerlendirilmektedir. Bu da ekonomik değeri yüksek olan metaller bakımından ülkemizde kayıplara sebep olmaktadır. Sadece atık piller değil, farklı endüstriyel faaliyetler neticesinde ortaya çıkan ve metal içeren atıkların da geri dönüşüme alınması ve metal içeriklerinin kazanılması ülkemiz açısından son derece önem arz etmektedir. Üniversiteler, belediyeler ve araştırma kuruluşlarımız tarafından bu tür çalışmaların önünün açılması ve küçük ölçekli de olsa tesislerin kurulmasının sağlanması ile metal ihtiyacı bakımından dışa bağımlılığımızı azaltabileceği gibi önemli çevre sorunlarının önüne geçilmesi de mümkün olabilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Seetharaman, S.** (2018). *Treatise On Process Metallurgy, Process Fundamentals*. In a S. Seetharaman, A. McLean, R. Guthrie, S. Srihdar (Eds.), *Process Metallurgy-An Argosy Through Time* (Vol. 1, pp. 1-19), Stockholm: Elsevier Ltd.
- [2] **Habashi, F.** (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy; Volume 1: The Metal Industry*, Toronto, Quebec, Canada: Wiley-VCH.
- [3] **Robson, A.D.** (1993). *Zinc In Soils And Plants, Proceedings of the International Symposium on 'Zinc in Soils and Plants'* (pp. 1-27), Australia: University of Western Australia, Springer Science & Business Media. September 27-28.
- [4] **Havlik, T.** (2008), *Hydrometallurgy: Principles and Applications*, CRC Press, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England.
- [5] **Barak, P. & Helmke, P.A.** (1993), *The Chemistry of Zinc*, Researchgate Publications, University of Wisconsin, Madison-WI, U.S.A.
- [6] **Irwin, J.J., Sterling, T., Mysinger, M.M., Bolstad, E.S. & Coleman, R.G.** (2012), *Zinc: A Free Tool to Discover Chemistry and Biology*, Department of Pharmaceutical Chemistry, Byers Hall, University of California San Francisco, U.S.A.
- [7] **Olcin, A.C.** (2015) *Mineral Feasibility Report Summaries 2015: Zinc*, The İnstitute of United States Geological Survey, U.S.A.
- [8] **Tylecote, R.F.** (1992). *Materials Selection and Engineering*. In A.A. Baker, L.R.F. Rose, R. Jones (Eds.), *Advances in the Bonded Composite Repair of Metallic Aircraft Structure* (2nd ed., Vol. 1, pp.19-40). London, England: Maney Publishing.
- [9] **Jha, M.K., Kumar, V., & Singh, V.J.** (2001). Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc From İndustrial Wastes, *Resources Conservation and Recycling*, 33(1), 1-22.
- [10] **Johnson, G.T.** (2015). Hamilton & Hardy's Industrial Toxicology, *Chapter 38: Zinc*, (6.th Ed, pp. 277-281), John Wiley & Sons İnc.
- [11] **Enghag, P.** (2004). *Encyclopedia of Elements: Technical Data · History · Processing Applications*, Wiley-WCH.
- [12] **Sinclair, R.J.** (2005). The Australasian İnstitute of Mining and Metallurgy Spectrum Series Australia, *The Extractive Metallurgy of Zinc*, 13(1), 1-15.
- [13] **Seetharaman, S.** (2018). *Treatise On Process Metallurgy; Process Fundamentals*. In a S. Seetharaman, A. McLean, R. Guthrie, S. Srihdar (Eds.), *Major Phases and Output Stream Chemistries* (2.nd ed., Vol. 1, pp. 747-791), Stockholm: Elsevier Ltd.
- [14] **Haldar, S.K.** (2014). *Minerals and Rocks* (2.nd ed., Vol. 1, pp. 1-51). İntroduction of Mineralogy and Petrology, Oxford, England, Elsevier Ltd.
- [15] **İzmirlioğlu, A.** (2001). Metal Madenler Alt Komisyonu: Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Plânı (Rapor No. 2628), Ankara, Devlet Plânlama Teşkilatı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu.
- [16] **Hewitt, K. & Wall, T.** (2001), *The Zinc İndustry, Chapter 6: Extraction or Refining*, Woodhead Publishing Limited., Cambridgeshire, England.
- [17] **Rohe, R.M.M. & Wolf, H.U.** (2012), Zinc Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (pp. 749-750), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- [18] **Kurt, H. & Arık, F.** (2015). *Silikatlar* (1.st ed., Vol. 3, pp. 113-157), Mineraloji, Nobel Akademik Yayıncılık, Çankaya, Ankara.

- [19] **Sphalerite**, Retrieved from: <https://www.mindat.org/min-3727.html>
- [20] **Smithsonite**, Retrieved from: <https://www.mindat.org/min-3688.html>.
- [21] **Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. & Nichols, M.C.** (2006). *Goslarite* (Vol. 1, pp. 1386). *Handbook of Mineralogy*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA.
- [22] **Palache, C., Berman, H. & Frondel, C.** (1951). *Sulfate Minerals* (7.th ed., Vol. 2, pp. 513-516) *Dana's System of Mineralogy*, Cambridge, Massachusetts, U.S.A.: John Wiley & Sons Inc.
- [23] **Goslarite**, Retrieved from: <https://www.mindat.org/min-1731.html>
- [24] **Sayılğan, E., Kükrer, T., Civelekoğlu, G, Ferella, F., Akçıl, A., Veglio, F. & Kitis, M.** (2009). A Review of Technologies For The Recovery of Metals From Spent Alkaline and Zinc–Carbon Batteries, *Hydrometallurgy*, 2009(97), 158-166.
- [25] **Tran, L.H., Tanong, K., Jabir, A.D., Mercier, G. & Blais, J.F.** (2010). *Hydrometallurgical Process and Economic Evaluation for Recovery of Zinc and Manganese from Spent Alkaline Batteries*, 2020(10), 1175.
- [26] **Kurşunoğlu, S.** (2010). *Atık/Kullanılmış Çinko-Karbon ve Alkali Pillerden Çinko ve Manganın Geri Kazanılması*, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği A.B.D. Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir.
- [27] **Xiao, Y.; Mo, L.; Chen, J.; Zhou, L. & Liu, S.** (2020); Distilling Zinc With Zinc Sulfide Ores; The Technology of Qing Dynasty Zinc Production in Guiyang, Central South China, *State Key Laboratory for Powder Metallurgy*, Central South University, P.R. of China, 32(2020), 102435.
- [28] **Dutrizac, J.E., Gonzalez, J.A., Henke, D.M., James, S.E. & Siegmund, A.H-J.**; Lead Zinc-2000, Symposium TMS Fall Extraction & Process Metallurgy Meeting, TMS Publication, Pittsburgh, U.S.A., 2000, 1-39.
- [29] **Laszlo, N. & Kekesi, T.** (2016). Processing of Secondary Raw Materials by Hydrometallurgical Methods For The Recovery of Zinc; MultiScience - XXX. MicroCAD International Multidisciplinary Scientific Conference, Retrieved from 21-22 April 2016, University of Miskolc, Hungary; DOI: 10.26649/musci.2016.014.
- [30] **Palimaka, P., Pietrzyk, S., Stepién, M., Ciécko, K. & Nejman, I.** (2018). Zinc Recovery from Steelmaking Dust by Hydrometallurgical Methods, *Metals*, MDPI Journals, 2018(8), 547. DOI: 10.3390/met8070547.
- [31] **Andak, B., Özduğan, E., Türdü, S. & Bulutçu, A.N.** (2012). *Recovery of zinc and manganese from spent zinc-carbon and alkaline battery mixtures via selective leaching and crystallization processes*, 7(2019), 2213-3437.
- [32] **Pil Tarihi**, Erişim: 15.03.2022, https://www.wikiwand.com/tr/Pil_tarihi
- [33] **Linden, D. & Reddy, T.D.** (2002). Zinc-Carbon Batteries, *Handbook of Batteries* (3.rd Ed., Vol. 1, pp: 183-227), McGraw-Hill Corp., New York.
- [34] **Frishberg, I.** (2019). Production of Zinc, Cadmium, and Their Alloy Powders, *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (Vol. 1, Ed. 1, pp. 615-31), Elsevier Ltd.
- [35] **Ferella, F.; Michelis, I.D. & Veglio, F.** (2008); Process for the Recycling of Alkaline and Zinc-Carbon Batteries, *Journal of Power Sources*, 183(1), 805-811.
- [36] **Schumm, B.**; Carbon-Zinc Batteries, *Encyclopedia of Applied Electrochemistry* (Vol. 1, pp. 149-152), Springer Reference, 2014, 149-152.
- [37] **Eveready Carbon Zinc Battery**, Handbook and Application Manual, *Energizer Brands L.L.C.*, Retrieved from www.energizer.com.

- [38] **Ramazanov, R.A.; Seraya, N.V.; Samoilov, V.I.; Daumova, G.K. & Azbanbayev, E.M.** (2020); *New Method of Rich Oxidized Zinc Ore Sulphuric Acid Leaching*; Russian Original Nos., Metallurgist Publications, Russia, 64(1-2), 170-174.
- [39] **Filippou, D.** (2010). Innovative Hydrometallurgical Processes For The Primary Processing of Zinc, *Mineral Processing & Extractive Metallurgical Rewiev*, 25(3), 205-252.
- [40] **Ding, Z., Yin, Z., Wu, X. Hu, H. & Chen, Q.** (2011). *Leaching Kinetics of Willemite in Ammonia-Ammonium Chloride Solutions*, *Metallurgical and Materials Transactions B*. 42(4), 633-641.
- [41] **Baba, A.A., Adekola, A.F. & Bale, R.B.**; Development of a Combined Pyro and Hydro-Metallurgical Route to Treat Spent Zinc–Carbon Batteries, *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 838-844, Elsevier Corp., 2009; DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.06068.
- [42] **Briffaerts, K. & Spirinckx, C., Van-Der Lingen, A. & Vrancken, K.** (2009). Waste Battery Treatment Options: Comparing Their Environmental Performance, *Waste Management*, 29(2009), 2321-2331.
- [43] **Frishberg, I.** (2019). Production of Zinc, Cadmium, and Their Alloy Powders, *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders* (Vol. 1, Ed. 1, pp. 615-31), Elsevier Ltd.
- [44] **Queneau, P.B.**; Secondary Zinc Production Minimizes Waste, Reprinted from Pollution Engineering, Researchgate Publications, 2017. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/279514694>.
- [45] **Saidi, M. & Kadkhodayan, H.**; Process Development for Sodium Permanganate Production by Waste Management of Industrial Sludge of Zinc Oxide Ores Recovery Plants: Experimental and Simulation Study, University of Tehran, Iran, 2021.
- [46] **Skogstad, E. & Örnfeldt, L.** (2017). *Recycling Zinc from Alkaline Batteries; Recovering Zinc From 1,5V AA Alkaline Batteries Through Hydrometallurgical Techniques*, Bachelor's thesis in Civil and Environmental Engineering, Chalmers University and Technology, Gothenburg, Sweden.
- [47] **Güler, Ç., & Çobanoğlu, Z.** (1994). Tehlikeli Atıklar, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi, T.C.Sağlık Bakanlığı, Ankara.
- [48] **Porter, F. (Ed. by Faulkner, L.L. & Menkes, S.B.)**, Zinc Handbook: Properties, Processing and Use İn Design, CRC Press (1.st Ed., pp:113-151), New York, 1991.
- [49] **Jandova, J., Maixner, J. & Grygar** (2002). Reprocessing of Zinc Galvanic Waste Sludge by Selective Precipitation, *Ceramics-Silikaty* 46(2), 52-55, 2002.
- [50] **Rabah, M.A. & El-Sayed, A.S.** (1995). Recovery of Zinc and Some of It's Valuable Salts From Secondary Resources and Wastes, *Hydrometallurgy*, 37(1), 23-32.
- [51] **Buzatu, T., Popescu, G., Birloaga, I. & Saceanu, S.** (2012). Study Concerning the Recovery of Zinc and Manganese From Spent Batteries by Hydrometallurgical Processes, *Waste Management*, Elsevier Corp.
- [52] **Buzatu, M., Saceanu, S., Petrescu, M.I., Ghica, G.V. & Buzatu, T.** (2014). Recovery of Zinc and Manganese From Spent Batteries by Reductive Leaching in Acidic Media, *Journal of Power Sources*, 247(2014), 612-617.
- [53] **Da Silva, C.S.M., Zeba, G.T.C., Da Rocha, C.M.R., Gismonti, P.R., Afonso, J.C., Da Silva, R.S., Vianna, C.A & Mantovano, J.L.** (2020). Processing of a Metal Concentrate From Ground Waste Printed Circuit Boards İn Acidic Media Using Hydrogen Peroxide As Oxidant, *Quim. Nova*, 43(7), 914-922.

- [54] **Taner, H.A., Aaçayak, T. & Aras, A.** (2016). Leaching Of Zinc And Manganese From Spent Zinc–Carbon Batteries In Acetic Acid Solution, Konya Seluk Üniversitesi, Maden Mhendislięi Blm, Konya.
- [55] **Ferella, F., De Michelis, I., Beolchini, F., Innocenzi, V. & Vegli, F.** (2010). Extraction of Zinc and Manganese from Alkaline and Zinc-Carbon Spent Batteries by Citric-Sulphuric Acid Solution, *Hindawi Publishing Corporation International Journal of Chemical Engineering*, Retrieved Sept. 15, 2010, from: <https://www.researchgate.net/publication/47696879>.
- [56] **Kılıarslan, A. & Sarıdede, M.N.** (2016). Leaching performance of imidazolium based ionic liquids in the presence of hydrogen peroxide for recovery of metals from brass waste, *Revista de Metalurgia*, 52(1), e063.
- [57] **Cheikh, M., Magnin, J.P., Gondrexon, N., Willison, J. & Hassen, A.** (2010) Zinc and lead leaching from contaminated industrial waste sludges using coupled processes, *Environmental Technology*, 31(14), 1577–1585.
- [58] **Pecina, T., Franco, T., Castillo, P. & Orrantia, E.** (2008). Leaching of a zinc concentrate in H₂SO₄ solutions containing H₂O₂ and complexing agents, *Minerals Engineering*, 21(2008), 23-30.
- [59] **Sokic, M., Markovic, B., Stankovic, S., Kamberovic, Z., Strbac, N., Manojlovic, V., Petronijevic, N.** (2019). Kinetics of Chalcopyrite Leaching by Hydrogen Peroxide in Sulfuric Acid, Metals, *MDPI Journals* 2019(9), 1173.
- [60] **Turhan zdemir, G.D. & Demirkıran, N.** (2019). İki Kademeli Li İşlemi İle Atık Alkali Pil Tozundan inko ve Mangan Kazanılması, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 58 (4), 275-286.
- [61] **Demirkıran, N. & řenel, M.** (2021). Dissolution Kinetics of Metallic Zinc Obtained from Spent Zinc-Carbon Batteries in Nitric Acid Solutions, *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 40, e13553.
- [62] **Demirkıran, N., řenel, M. & Turhan zdemir, G.D.** (2021) Optimization by Response Surface Method of Dissolution of Metallic Zinc Obtained from Waste Zinc-Carbon Batteries in Nitric Acid Solutions, *Revista De Metalurgia*, 57 (2), e191.
- [63] **Turhan zdemir, G.D. & Demirkıran, N.** (2022), Leaching Kinetics of Manganese Oxides Obtained from Waste Alkaline Batteries in Sulfuric Acid Solutions Containing Molasses, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 8, 927-941.
- [64] **Habashi, F.** (1997). Chapter 10: Zinc, *Handbook of Extractive Metallurgy; Volume II: Primary Metals, Secondary Metals and Light Metals*, (Ed. 3, Vol.1, pp. 666-667), Toronto, Quebec, Canada: Wiley-VCH.
- [65] **Ferron, C.J. & De Cuyper, J.** (1992). The recovery of copper and zinc from a sulphide concentrate using sulphate roasting, acid leaching and solution purification, *International Journal of Mineral Processing*, 35(1992) 225-238.
- [66] **Dattilo, M., Cole, E.R. & O’Keefe, T.J.** (1985). Recycling of Zinc Waste For Electroplating, *Conservation & Recycling*, Vol. 8, No. 3/4, pp. 399-409.
- [67] **Glensoy, H.** (2003). Kompleksometrenin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar, *Kimya Dergisi Yayınları*, No: 16, İstanbul.
- [68] **Demir, M., Demirci, ř. & Usanmaz, A.** (1984). Analitik ve Sınai Kimya Laboratuvarı (Nicel Bölüm) Temel Ders Kitabı, 1. Cilt, 1. Baskı, Milli Eğitim Basımevi, İstanbul; pp. 28-33.

- [69] **Mersmann, A.** (2001). Crystallization Technology Handbook, Chapter 15, Unit 7: Crystallization or Precipitation Step (1.st Vol, 2.nd Ed., pp: 718-723), Marcel Dekker Inc., New York.
- [70] **Harzali, H., Espitalier, F., Louisnard, O. & Mgaidi, A.** (2009). Sono-Crystallization of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *Physics Prosedia* 3(2010), 965-970.
- [71] **Wei, Y., Wang, H. , Yang, Y. & Yin, Y.** (2019). Preparation of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and Separation of Zinc from Blast Furnace Sludge by Leaching-Purification Crystallization Method, *ISIJ International*, 59(2019), 201–207.
- [72] **Rabbering, G., Wanrooy, J. & Schuijff, A.** (1975). The Dehydration of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Thermochimica Acta*, Elsevier Corp., 1975(12), 57-63.



ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı: Furkan ŞANLI

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu:

İlköğrenim: Eskişehir Cengiz Topel İlköğretim Okulu (2004)

Ortaöğrenim: Malatya Atatürk Ortaöğretim Okulu (2007)

Lise: Malatya Mareşal Fevzi Çakmak Anadolu Lisesi (2011)

Lisans: İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü (2019)

Mesleki Deneyim

11.07.2016-19.08.2016 tarihleri arasında Türkiye Şeker Fabrikaları A.Ş. Malatya Şeker Fabrikası'nda zorunlu yaz stajı kapsamında stajyer olarak çalıştı.

19.11.2020-26.07.2021 tarihleri arasında CASTPLAS by Pia Akrilik Sanayii Tic. ve Ltd. Şti.'nde, laboratuvar ve kalite bölümünde reaktör ve hammadde sorumlusu olarak görev yaptı.