



**T.C.**  
**KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



**ATIK ÇİNKO-KARBON PİL TOZUNDAN**  
**ASİDİK ORTAMDA ÇİNKO VE MANGANIN**  
**ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ**

**Miray Fatma KIRAL**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Temmuz-2019**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Miray Fatma KIRAL tarafından hazırlanan “Atık Çinko Karbon Pil Tozundan Asidik Ortamda Çinko ve Manganın Çözündürülmesi” adlı tez çalışması 31/07/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

#### Danışman


Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS

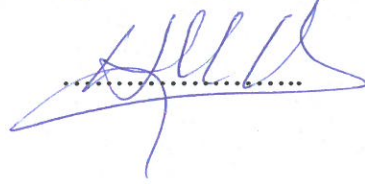
#### Üye

Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY

### İmza







Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Hakan KARABÖRK  
Enstitü Müdürü

## TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Miray Fatma KIRAL

17.07.2019

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS

## ATIK ÇİNKO-KARBON PİL TOZUNDAN ASİDİK ORTAMDA ÇİNKO VE MANGANIN ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

**Miray Fatma KIRAL**

**Konya Teknik Üniversitesi  
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS**

**2019, 48 Sayfa**

**Jüri**

**Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS  
Prof. Dr. Salih AYDOĞAN  
Doç. Dr. Havvanur UÇBEYİAY**

Bu tezde, atık çinko-karbon pil tozundan çinko (Zn) ve manganın (Mn) sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) ortamında çözündürülme şartları ve kinetiği araştırılmıştır. Deneyler karıştırma liçi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde karıştırma hızı (0-600 rpm),  $H_2SO_4$  konsantrasyonu (0,1-0,5 M), sıcaklık (30-70°C) ve  $Fe^{+2}$  iyonu konsantrasyonunun ( $0,9 \cdot 10^{-2}$  -  $3,6 \cdot 10^{-2}$  M) Zn ve Mn'in çözünmesine olan etkileri incelenmiştir.

DeneySEL çalışmalar sonucunda elde edilen sonuçlara göre Zn ve Mn'nin çözünmesinin; karıştırma hızı,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, sıcaklık ve  $Fe^{+2}$  iyonu konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu belirlenmiştir.

Kinetik değerlendirmeler sonucunda atık çinko-karbon pil tozundan  $H_2SO_4$  ortamında Zn ve Mn'nin çözünmesinin arayüzey transfer ve ürün tabakasından difüzyon kontrollü olduğu ifade edilmiştir.

Zn ve Mn'in çözünmesi için aktivasyon enerjisi sırasıyla 28,63 kJ/mol ve 71,82 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Zn çözünmesinin karıştırma hızına bağımlılığı  $(kh)^{1,27}$ , Mn çözünmesinin karıştırma hızına bağımlılığı  $(kh)^{1,85}$ , Zn çözünmesinin  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna bağımlılığı  $[H_2SO_4]^{0,80}$ , Mn çözünmesinin  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna bağımlılığı  $[H_2SO_4]^{0,65}$  olarak tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Çinko, çinko-karbon pil, liç, liç kinetiği, mangan, sülfürik asit

## ABSTRACT

### MS THESIS

# DISSOLUTION OF ZINC AND MANGANESE FROM SPENT ZINC-CARBON BATTERY POWDER IN ACIDIC MEDIA

**Miray Fatma KIRAL**

**Konya Technical University  
Institute of Graduate Studies  
Department of Mining**

**Advisor: Asst.Prof.Dr. Ali ARAS**

**2019,48 Pages**

**Jury  
Asst.Prof.Dr. Ali ARAS  
Prof.Dr. Salih AYDOĞAN  
Assoc.Prof.Dr. Havvanur UÇBEYİAY**

In this thesis, dissolution conditions and kinetics of zinc (Zn) and manganese (Mn) from waste zinc-carbon battery powder in sulphuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) medium were investigated. The experiments were carried out by agitation leaching. The effects of the stirring speed (0-600 rpm), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration (0.1-0.5 M), temperature (30-70°C) and Fe<sup>+2</sup> ion concentration (0.9\*10<sup>-2</sup> – 3.6\*10<sup>-2</sup> M) on Zn and Mn dissolution were investigated.

According to the results obtained from experimental studies, it was determined that, the dissolution of Zn and Mn was directly proportional with stirring speed, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentration, temperature and Fe<sup>+2</sup> ion concentration.

As a result of the kinetic evaluations, the dissolution of Zn and Mn in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> medium from waste zinc-carbon battery powder was expressed by interface transfer and diffusion across the product layer. The activation energy for the dissolution of Zn and Mn was calculated as 28.63 kJ/mol and 71.82 kJ/mol, respectively. Zn dissolution was expressed with (stirring speed)<sup>1.27</sup> and [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>0.80</sup>, Mn dissolution was expressed with (stirring speed)<sup>1.85</sup> and [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>0.65</sup>.

**Keywords:** Leaching, leaching kinetics, manganese, sulphuric acid, zinc, zinc-carbon battery,

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışmamın her safhasında bana yardım eden, bilgileriyle bana ışık tutan Danışman Hocam Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı borç bilirim. Maden Mühendisliği Bölüm başkanı Prof. Dr. İhsan ÖZKAN'a, Doç. Dr. Tevfik AĞAÇAYAK'a, Dr. Öğr. Üyesi Hakan ÖZŞEN'e ve Arş. Gör. Hasan Ali Taner ve diğer hocalarıma da manevi destekleri için teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmam da benden yardımlarını esirgemeyen Tekniker İbrahim KÜÇÜK'e çok teşekkür ederim.

Bütün bu süreç boyunca desteklerini esirgemeyen her konu da yanımda olan Eşim Tayfun KIRAL'a, Annem Buket ve Kardeşim Taragay Miraç AKGÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Miray Fatma KIRAL  
KONYA-2019

# İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER .....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR .....</b>	<b>vii</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1. Taşınabilir Pil Türleri.....	1
1.1.1. Birincil ve ikincil piller .....	2
1.1.1.1.Çinko-hava pilleri .....	3
1.1.1.2.Çinko-gümüş oksit pilleri .....	3
1.1.1.3.Lityum piller .....	3
1.1.1.4.Civa oksit pilleri.....	3
1.1.1.5.Çinko-karbon piller.....	4
1.1.1.6.Şarj edilebilir (ikincil) piller .....	5
1.1.1.7.Nikel-kadmiyum piller.....	5
1.1.1.8.Nikel-metal hidrit (NiMH) piller .....	5
1.1.1.9.Lityum-iyon piller.....	6
1.1.1.10.Lityum-polimer piller .....	6
1.1.1.11.Gümüş( I-III) oksit piller .....	6
1.2.1. Çinko hakkında genel bilgi .....	7
1.2.2. Mangan hakkında genel bilgi.....	8
1.2. Atık Çinko-Karbon Pillerin Dünya ve Türkiye’deki Durumu .....	10
1.3. Atık Pillerin Çevreye Etkileri ve Geri Kazanım Gerekliliği.....	11
1.4. Liç Yöntemleri .....	11
1.4.1. Karıştırmalı liç .....	11
1.4.2. Perkolasyon veya tank liçi .....	12
1.4.3. Yığın liçi .....	12
1.4.4. Yerinde liç.....	12
1.4.5. Yükeltgen olmayan liç prosesleri .....	13
1.5. Çözünme Kinetik Modelleri.....	13
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>16</b>
<b>3.MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>19</b>
3.1. Materyal .....	19
3.2. Yöntem.....	19
<b>4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>20</b>
4.1. Araştırma Sonuçları .....	20
4.1.1. Karıştırma hızının etkisi.....	20
4.1.2. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisi .....	21

4.1.3. Sıcaklığın etkisi.....	23
4.1.4. Çözünme kinetikleri.....	24
4.1.4.1. Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi .....	25
4.1.4.2. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi .....	30
4.1.4.3. Sıcaklık etkisinin incelenmesi .....	37
4.1.5. Fe <sup>+2</sup> iyonu ile yapılan liç çalışmaları .....	43
4.2. Tartışma .....	44
<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>47</b>
5.1. Sonuçlar .....	47
5.2. Öneriler .....	48
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>49</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>51</b>





## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

Zn	Çinko
Mn	Mangan
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik asit
NH <sub>4</sub> Cl	Amonyum klorür
ZnCl <sub>2</sub>	Çinko klorür
MnO <sub>2</sub>	Mangan dioksit
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn(III) oksit
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mn(II,III) oksit
MnO	Mn(II) oksit
ZnO	Çinko oksit
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Demir sülfat hepta hidrat
KOH	Potasyum hidroksiit
NaOH	Sodyum hidroksiit
HCl	Hidroklorik asit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen peroksit
HNO <sub>3</sub>	Nitrik asit
Fe <sup>+2</sup>	Ferros iyonu
ZnSO <sub>4</sub>	Çinko sülfat
MnSO <sub>4</sub>	Mangan sülfat
H <sub>2</sub> O	Su
H <sup>+</sup>	Hidrojen iyonu

### Kısaltmalar

AAS	Atomik absorpsiyon spektrofotometresi
APAK	Atık pil ve akümülatörlerin kontrolü yönetmeliği
TAP	Taşınabilir pil üreticileri ve ithalatçıları derneği
APAK	Atık pil ve akümülatörlerin kontrolü yönetmeliği
AB	Avrupa Birliği
dk	Dakika
E <sub>a</sub>	Aktivasyon enerjisi
g	Gram
M	Molar
µm	Mikrometre
rpm	Dakikadaki devir sayısı
°C	Santigrat
k	Hız sabiti
t	Süre, dk
T	Sıcaklık (K)
%	Yüzde
R	Gaz sabiti
kJ/mol	Kilojoule/mol
mL	Mililitre

## 1. GİRİŞ

Pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine çevirebilen elektrokimyasal bir cihazdır. Pilin temel olarak; anot, katot, elektrolit çözeltisinden meydana gelmektedir. Pil; ayırıcılar ve metal kasanın oluşmaktadır. Elektrot ve elektrolit olarak kullanılan malzemelere göre pilin özellikleri farklılık göstermektedir. Elektrolit, sulu amonyum klorür veya çinko klorürdür. Elektrolite inert bir metal oksit ilave edilerek pelteleşmesi sağlanır. Çinko-karbon pillerde katot olarak  $MnO_2$ , anot olarak ise çinko kap bulunur.  $NH_4Cl$  ve  $ZnCl_2$  asidik elektrottur. Pillerde çinko kap metalle kaplanmış, plastik ve kâğıt ayırıcı bulunmaktadır. Elektrik enerjisi günlük yaşamımızda her alanda kullandığımız önemli bir kaynaktır. Özellikle ısı, ışık ve mekanik enerjiye dönüşebilirler. Örnek olarak aküler, piller vb. elektrik enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürerek depo ederek saklarlar. Genel olarak piller elektrik ile şarj edilme özelliklerine bağlı olarak primer ve sekonder olarak sınıflandırılabilirler.

Çinko-karbon piller şarj edilemez özelliğe sahip olup ucuz olmasından dolayı tercih edilmektedirler. Radyo, saat, oyuncak vb. araç gereç ve ev aletlerinde fazlaca kullanılması, bunun yanında uygunsuz şekilde atılması ve depolanması sonucunda çevreye zarar verdiği bilinmektedir. Atık maddeler çevre için ciddi tehlike arz etmektedir. Atık piller bünyelerinde ağır metaller barındırmaktadır çöplere atılmamalı atık toplama kutularına atılmalıdır. Sınırlı bulunan doğal kaynaklarımızın tükenmesi sebebi ve sınırlı rezervlere sahip olmamız açısından atık pillerden metal geri kazanımı büyük önem arz etmektedir.

Bu tezde atık çinko-karbon pil tozundan  $H_2SO_4$  ortamında karıştırma liçi yapılarak Zn ve Mn'nin çözündürülmesi araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar kullanılarak Zn ve Mn'nin çözünme mekanizmasını belirleyebilmek için kinetik değerlendirmeler yapılmıştır.

### 1.1. Taşınabilir Pil Türleri

Taşınabilir piller günlük yaşamımızda sıklıkla kullandığımız elektrokimyasal cihazlardır Dünya genelinde çinko-karbon ve alkali piller yaygın olarak kullanılmaktadır. Sınırlı miktarda olan doğal kaynakların hızlıca tükenmesine sebep olmaktadır bundan dolayı atık pillerin geri dönüşümü önem arz etmektedir.

### 1.1.1. Birincil ve ikincil piller

Piller genellikle elektrik ile şarj edilebilme özelliğine bağlı olarak iki gruba ayrılır bunlar birincil piller ve ikincil pillerdir. Birincil pil grubunda şarj edilemeyen piller yer alırken ikincil grupta şarj edilebilen piller yer alır.

Birincil pillerin genel özellikleri; reaksiyon pil hücresi içinde gerçekleşir ve tersinmezdir. Şarj edilemezler bundan dolayı fazla sayıda atık üretimine sebep olurlar. Çevre için zararlı olmaları sebebiyle atıkları ayrı toplanmalıdır. Ucuz ve kısa ömürlüdürler, yaygın olarak kullanılan türleri çinko-karbon ve alkali pillerdir.

İkincil pillerin genel özellikleri; reaksiyon tersinir gerçekleşir, çevre dostu olduğundan dolayı birincil pillere göre daha az atık üretimine sebep olurlar, kullanımı tavsiye edilir. İlk yatırım maliyeti yüksek, kullanımı ucuzdur. Tekrar şarj edilebilirler, uzun ömürlü olmaları sebebiyle tercih edilirler. Aşağıda Çizelge 1.1'de birincil ve ikincil pillerin tipleri, katot, anot ve elektrolitleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Birincil ve ikincil pil türleri (Öztürk, 2004)

Pil Türü	Pil Tipleri	Katot	Anot	Elektrolit
Birincil Piller	Alkali	Mangan Oksit	Çinko	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
	Çinko-Karbon	Mangan Oksit	Çinko	Amonyum ve/veya çinko klorür
	Civa Oksit	Civa Oksit	Çinko	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
	Çinko-Hava	Havadan Oksijen	Çinko	Potasyum hidroksit
	Gümüş Oksit	Gümüş Oksit	Çinko	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
	Lityum	Çeşitli Metal Oksitler	Lityum	Çeşitli organik ve/veya tuz çözeltileri
İkincil Piller	Nikel Kadmiyum	Nikel Oksit	Kadmiyum	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
	Kurşun Asit	Kurşun Oksit	Kurşun	Sülfürik asit
	Nikel Metalhidrit	Nikel Oksit	Metal alaşımı	Potasyum hidroksit
	Lityum İyon	Lityum Kobalt	Grafit Karbon	Lityum Tuzu

#### **1.1.1.1. ınko-hava pilleri**

ınko-hava pillerde anot olarak ınko, katot olarak ortam havasında bulunan oksijen ve elektrolit görevini ise potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit yapmaktadır. ınko-hava pilleri maliyetleri, ebatları, sahip oldukları yüksek enerji yoğunlukları ve çevreye tehdit oluşturmamaları sebebiyle işitme cihazları, saatler ve kk cihazlarda kullanılmaktadır (Linden ve Reddy, 2002)(TAP, 2010)(Andak, 2012a).

#### **1.1.1.2. ınko-gümüş oksit piller**

ınko-gümüş oksit piller, katot olarak mangan dioksit ve grafit içeren sıkıştırılmış gümüş oksit, anot olarak toz ınko ve elektrolit olarak potasyum veya sodyum hidroksitten oluşmaktadır. Gümüş oksit pilleri, yüksek enerji yoğunluğu, düşük sıcaklıklardaki iyi performansı, çok ve sarsıntıya karşı mukavemeti ve düşük ve sabit i rezistansı sebebiyle işitme cihazlarında, fotoğraf flaşlarında ve elektronik saatlerde kullanılmaktadır. Buna karşılık içeriğinde bulunan gümüş oksit, pil maliyetini arttırmaktadır (Linden ve Reddy, 2002; TAP, 2010; Andak, 2012a).

#### **1.1.1.3. Lityum piller**

Lityum sahip olduğu metali yüksek enerji kapasitesi ve elektrokimyasal özelliği ile daima ilgi çeken bir negatif elektrot metali olmuştur. Bu özelliğinde dolayı birçok birincil pilde metalik lityum veya lityum bileşiği kullanılmaktadır. Bu pillerin başında lityum-mangan dioksit, lityum-tionil klorür ve lityum-sülfür dioksit gelmektedir (Linden ve Reddy, 2002; Andak, 2012a;TAP, 2010).

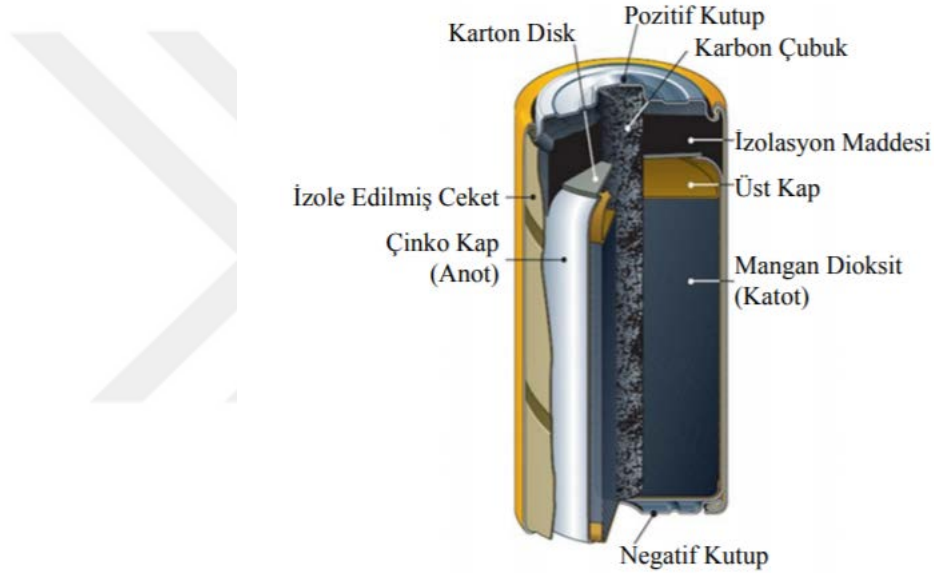
#### **1.1.1.4. Civa oksit piller**

Civa oksit piller, katot olarak saf civa oksit veya mangan dioksit ve civa oksit karışımı, anot olarak ise ınko veya kadmiyumdan oluşmaktadır. Anotta bulunan maddeye göre ınko-civa oksit veya kadmiyum-civa oksit pil olarak nitelendirilmektedirler (Linden ve Reddy, 2002; Andak, 2012a; TAP, 2010). 1991

yılında Avrupa’da yayınlanan direktif nedeniyle pil içerisinde civa kullanımı azaltılmıştır (Directive 2006/66/EC, 2008).

#### 1.1.1.5. Çinko-karbon piller

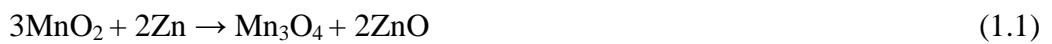
Çinko-karbon piller yaygın olarak kullanılan pil çeşitlerinden birisidir. Elektrolit, sulu amonyum klorür veya çinko klorürdür. Elektrolite inert bir metal oksit ilave edilerek pelteleşmesi sağlanır. Çinko-karbon pilin yapısı Şekil 1.1’de gösterilmiştir (Andak, 2012a).



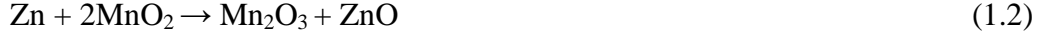
Şekil 1.1. Çinko-karbon pilin yapısı (Andak, 2012b)

Çinko-karbon pillerde katot olarak  $MnO_2$ , anot olarak ise çinko kap bulunur.  $NH_4Cl$  ve  $ZnCl_2$  asidik elektrottur. Pillerde çinko kap metalle kaplanmıştır, plastik ve kâğıt ayırıcı bulunmaktadır.

Pil hücreesindeki reaksiyon genel olarak Eşitlik 1.1’de ifade edildiği gibi gerçekleşmektedir. Pil hücreesinde gerçekleşen reaksiyonlar pilin harcanma durumuna göre değişebilmektedir (Kiehne, 1988; Sayilgan ve ark., 2009a).



Pil kullanılırken Zn oksitlenmekte, MnO<sub>2</sub> ise indirgenmektedir (McComsey, 2001). Basitleştirilmiş genel hücre reaksiyonu Eşitlik 1.2’de verilmektedir (Sayılğan ve ark., 2009a).



#### **1.1.1.6. Şarj Edilebilir (İkincil) Piller**

İkincil piller, deşarj işlemi sırasında oluşan elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarının, ters akım uygulanarak döndürülebilmesine olanak sağlayan pillerdir. Böylece bu piller birden fazla kez kullanılabilir (Linden ve Reddy, 2002; Andak, 2012a; TAP, 2010).

#### **1.1.1.7. Nikel-kadmiyum piller**

Nikel-kadmiyum pilin anot bölümünde nikel oksihidroksit, katot bölümünde metalik kadmiyum ve elektrolit kısmında ise potasyum hidroksit bulunmaktadır. Şarj ve deşarj işlemi sırasında aşağıda belirtilen elektrokimyasal reaksiyonlar meydana gelmektedir (Linden ve Reddy, 2002; Andak, 2012a; TAP, 2010).

Deşarj işleminde anot kısmında nikel oksihidroksit indirgenerek nikel hidroksiti, metalik kadmiyum yükseltgenerek kadmiyum hidroksiti oluşturmaktadır. Şarj işlemi sırasında ise reaksiyonlar tersine dönmektedir.

#### **1.1.1.8. Nikel-metal hidrit piller**

Nikel-metal hidrit pillerin çalışma prensibi, nikel-kadmiyum piller ile benzerlik göstermektedir. Nikel-metal hidrit pillerin nikel-kadmiyum pillerden farkı ise katotunda kadmiyum yerine hidrojen adsorblanmış bir alaşımın bulunmasıdır. Bu alaşım, şarj işlemi sırasında yüksek miktarda hidrojeni absorbe ederken, deşarj işleminde de bu hidrojeni tekrar desorbe edebilmektedir (Andak, 2012a).

#### **1.1.1.9. Lityum-iyon piller**

Lityum-iyon pillerin anodunda lityum içerikli geçiş metallerinin oksidi katodunda karbon malzeme (grafit gibi) ve elektrolitinde lityum tuzu bulunan bir pil çeşididir(Andak, 2012a).

#### **1.1.1.10. Lityum-polimer piller**

Lityum-iyon polimer piller, teknolojik olarak lityum iyon pillerin devamı niteliğinde şarj edilebilir piller olup lityum polimer piller, polimer lityum iyon piller olarak da adlandırılabilir. Her iki pil türünde de elektrolit olarak lityum tuzu kullanılırken, lityum-iyon pillerde bu elektrolit, bir organik çözeltilinin içindeyken, lityum polimer pillerde poliakrilonitril veya polietilen oksit gibi polimerlerin içerisinde (Linden ve Reddy, 2002; Andak, 2012a; TAP,2010)

Lityum iyon polimer piller birim ağırlık ve hacim başına düşen enerji miktarının çok yüksek olduğu bir pil türüdür. Lityum polimer pillerin bir diğer avantajı kullanılmadıklarında kaybettikleri şarj miktarının çok az olmasıdır. Diğer pillerle kıyasla sahip olduğu yüksek maliyeti ve emniyet konusundaki bazı riskleri nedeniyle lityum polimer piller çok fazla tercih edilmemektedir (Linden ve Reddy, 2002; Andak, 2012a; TAP,2010).

#### **1.1.1.11. Gümüş oksit piller**

Gümüş oksit piller, negatif elektrotlarında kullanılan element türüne göre çinko-gümüş oksit, kadmiyum-gümüş oksit, demir-gümüş oksit piller, metal hidritgümüş oksit piller, hidrojen-gümüş oksit piller ve alüminyum-gümüş oksit piller şeklinde adlandırılabilir. Bu pillerin pozitif elektrotlarında destekleyici gümüş ızgara üzerine sinterlenmiş gümüş tozları, elektrolit olarak ise genellikle potasyum hidroksit (%35-45 derişimli) bulunmaktadır (Linden ve Reddy, 2002; Andak, 2012a; TAP,2010).

### 1.2.1. Çinko hakkında genel bilgi

Çinko periyodik tabloda “Zn” simgesi ile gösterilen 2B grubunda bulunan bir metaldir. Çinkonun atom numarası 30, atom ağırlığı ise 65,39 g/mol’dür. Ergime sıcaklığı 419,47°C, kaynama sıcaklığı 906°C ve Mohs sertliği 2,5’dir.

Çinko, dünya yüzeyinde en çok bulunan elementler arasında 23. sırada gelmektedir. Çoğunlukla sülfür içeren, nadiren de oksitli ve silikatlı olarak bulunur. Sfalerit (ZnS) %40–50 çinko ve yaklaşık %10 demir muhteva eder. Maviyi andıran açık gri renkli, kırılmaya meyilli bir metaldir. Periyodik tablo üzerinde geçiş elementleri grubunda yer alır. Düşük kaynama noktası ayırt edicidir özellikle pirometalurjik metal imalatında oldukça belirleyici bir faktördür. Dökülmüş hali sert ve kırılmaya meyillidir. 120°C’de şekil verilebilir. Elektrokimyasal potansiyel dizisinde demirle kıyaslandığında daha negatif değerdedir. Bu yüzden çinko anot olarak katodik korozyon korumada önemli bir kullanım alanı bulur (Addemir ve ark., 1994).

Sülfür içeren cevherler, çinko kazanımında esas kaynak olmasına karşın, bu cevherlerin tükenilebilir olması ve işlenmeleri esnasında kükürt emisyonları meydana getirmeleri sebebiyle diğer çinko bulunduran cevherler cazip hale gelmiştir. Bunların önde gelenleri: simitsonit ( $ZnCO_3$ ), hidrozinkit, hemiomorfit, vilemit, zinkit gibi oksitli cevherler, sülfür içeren cevherlere alternatif olan önemli cevherlerdir. Türkiye’de Kayseri, Adana, Niğde, Konya, Malatya yörelerinde önemli oksitli cevher yatakları mevcuttur. (Anonim 2000; Kirk ve Othmer, 1952; Zhao ve Stanforth, 2000). Çinko blend (Sfalerit) formülü  $ZnS$ ’dir. %67 çinko, %33 kükürt bulundurur. Rengi siyahtır. Koyu kahverengi, siyahımsı olabildiği gibi açık sarı veya şeffaf olabilir. Nitrik asitte çözünürken kükürt çözültisi oluşturur. Çinko blendin bozulmasından limonit ve çinko sülfatlar, ardından da çinko karbonat (simitsonit) meydana gelmektedir. En büyük sfalerit yatakları Amerika, Almanya, Meksika, Kanada, Kuzey Amerika, Macaristan ve Türkiye’dir. Hidrozinkit (çinko blend): Bileşiminde %60 oranında çinko mevcuttur. Rengi beyaz, grimsi veya sarıdır. Çoğunlukla amorf halinde bulunur. Hemiomorfit (kalamın) bileşiminde %54,2 çinko bulundurur ve simitsonit ile birlikte bulunur. Şeffaf ve böbreği andıran bir yapısı vardır. Zincit (çinko beyazı) vilemit, kalsit, franklinit ile birlikte bulunur. Rengi içeriğindeki Mn sebebiyle koyu kırmızıdır. Vilemit saydamdır. Bazen yeşilimsi sarı renkte olabilmektedir. UV ışık altında floresans özellik sergiler. Simitsonit (galmay, zinkspat):  $ZnCO_3$  formülünde olup, yumrulu böbreğimsi veya agregalar şeklinde bulunmaktadır. Saydam, beyaz, sarımsı kahve şeklinde



bulunmaktadır. Kristal sistemi hegzogonaldır. Bileşiminde %52 çinko ile önemli miktarda mangan ve demir mevcuttur. Önemli bir çinko mineralidir. Kalamın, hidrozinkit, kalsit, dolomit gibi minerallerle beraber bulunur. Çinko içeren maden yataklarının oksidasyon zonlarında bulunur.

Meydana getirdiği bileşiklerde çoğunlukla kovalent bağ oluşturan çinko, +2 değerlikli olarak bulunur. Mineral asitlerinde hidrojen gazı vererek çözünür. Amonyak, amin, siyanür ve halojen iyonları ile karmaşık bileşikler oluşturur. Fakat nitrik asitte NO<sub>x</sub> çıkışı olur. Bu yüzden çinko, özellikle toz halde çok etkili bir indirgeyicidir. Normal sıcaklıkta havada bırakılan metalin yüzeyinde koruyucu bir katman meydana geldiğinden bu sıcaklıkta halojenlere bile dayanıklıdır. Toz çinkonun reaksiyona girme kabiliyeti yüksek ise de yanıcı değildir. HCl gazı çinkoyu çok çabuk korozyona uğratar. Yüksek sıcaklıkta oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle reaksiyona girer. Civa ile sert bir amalgam oluşturur. Klorür ve sülfat tuzları suda yüksek miktarda çözünür. Buna karşılık çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri ya suda hiç çözünmezler ya da çok az çözünürler. Çinko oksit, çinko bileşikleri arasında teknik ve ekonomik kıymete sahiptir. Çinko asetat ise çinko oksidin asetik asitle muamelesinden meydana gelmektedir. Boya sektöründe, deri mukoza hastalıklarının tedavisinde ve porselen yüzeylerin üzerini sırlamakta kullanılır. Ayrıca hekimlikte kusturucu olarak kullanılır. Çinko sabunu, organik bileşikleri arasında en önemli kullanıma sahiptir (Anonim, 1992; Eti, 2009) .

### **1.2.2. Mangan hakkında genel bilgi**

Mangan periyodik tabloda “Mn” simgesi ile gösterilen 7B grubuna dahil olan bir metaldir. Manganın atom numarası 25, atom ağırlığı ise 54,93 g/mol’dür. Ergime sıcaklığı 1246°C, kaynama sıcaklığı 2061°C ve Mohs sertliği 6’dır.

Dünya yüzeyinde 12. sırada en çok bulunan ve oran olarak %0,1 oranında bulunan mangan günümüzde çok önemli bir hammadde olarak kullanılmakta olup demir, alüminyum ve bakırdan sonra en çok kullanılan metaldir. En çok bilinen izotopları 51Mn, 52Mn, 54Mn, 55Mn ve 56Mn dir. Yalnızca 55Mn kararlı olarak doğada bulunmaktadır. Manganın valans değerleri doğada +2, +3, +4 ve +7 olarak bulunmaktadır. +2 değerlikli oksidi oldukça bazik karakter göstermektedir ve zayıf olan asitlerde mangan tuzları verecek şekilde çözünmektedir Kimyasal olarak saf mangan, mangan dioksitin kalsiyum, magnezyum veya alkali metaller ile redüksiyonu sonucu

elde edilebilmektedir. Ayrıca saf mangan üretiminde elektrolitik bir yolda mevcuttur. Mangan oksit toprak alkali metallerin hibritleri ile redüklendiğinde %99,999 oranında metalik mangan üretimi mümkündür (Elyutin, ve ark., 1968).

Mangan cevherleri ve mineralleri geniş olarak oksit olarak depolanmış kristalin kayaçların içerisinde oluşmaktadır. Doğada üç yüzden fazla çeşit mangan minerali bilinmekte olup bunların çoğu oksit, hidrat, dehidrat, karbonat ve silikat formda bulunmaktadır. Mangan bir cevher içerisinde genel olarak oksijenli bileşikler olarak bulunmaktadır. Mangan dioksit bunların içerisinde normal sıcaklık ve basınçta en kararlı olanların başında gelmektedir. Bu şartlar aynı şekilde olduğunda mangan monoksit en kararsız ve bundan dolayı ise mangan monoksit bileşimine tekabül eden mineraller yok denecek kadar azdır.

Mangan bileşikleri içerdikleri mangan içeriğine göre sınıflandırılmışlardır. Mangan cevheri olabilmesi için bir cevherin genel olarak en azından %35 mangan içermesi gerekmektedir. Eğer cevher %10-35 arası mangan içeriyor ise bu cevhere demirli mangan cevheri, %5-10 arası mangan içeriyor ise manganlı demir cevheri ve %5 in altında mangan içeriğine sahip ve içerik genel olarak demir içeriyorsa buna demir cevheri denilmektedir. Mangan cevherleri aynı zamanda metalürjik, batarya teknolojilerine uygunluk ve kimyasal olarak yüksek kalitede cevherler olarak da sınıflandırılmaktadır. Metalürjik cevherler ferromangan yapımında, manganlı alaşım ürünlerinde veya kimyasal olarak kullanılmaktadır. Batarya üretiminde kullanılan cevherler doğal veya yapaydır ve çeşitli safsızlıklar bulunduran mangan oksitlerdir. Kimyasal kalitedeki mangan oksit cevherleri içerisindeki mangan, demir ve silika içeriğine bağlı olarak farklı gruplara ayrılıp sınıflandırılırlar ve doğada birçok çeşit mangan minerali bulunmaktadır (Çardaklı ve ark., 2011).

Doğada bulunan bazı mangan mineralleri manganit, piroluzit, psilomelan, rodokrozit, brounit, todorikete'dir (MTA, 2013). Hausmanit kahverengimsi siyah bir renkte ve opak bir mineraldir. Piroluzit içerik olarak %60-63 arası mangan ve bazı durumlarda yapıya bağlı kimyasal olarak çeşitli miktarlarda su içermektedir. Bu mineral geniş olarak %20 mangan-demir alaşımı içeren yüksek manganlı pik, ferromangan ve manganbronz alaşımı gibi çeşitli alaşım türlerinin üretiminde kullanılmaktadır. Manganit çelik grisi renğinde, orta sertlikte ve metalik parlaklığa sahip bir mineraldir. Psilomelan içerik olarak %70-80 arası manganlı oksit bileşiği içerip bunun %10-15 civarında oksijen bulundurmaktadır. Sertlik olarak Mohs sertlik skalasına göre 2,5 sertlik değerinde, çelik grisi renğinde ve amorf halde bulunan bir mineraldir. Rodokrozit

manganın en ünlü karbonat mineralidir. Rengi pembe olup camsı bir parlaklığa sahiptir. Sertlik olarak Mohs skalasına göre 3,5-4,5 arasında yer almaktadır. Rhodonit piroksin grubunun bir üyesidir. Dik açılı prizmatik klivaj düzlemleri vardır (Kılıçaslan, 2014).

## **1.2. Atık Çinko-Karbon Pillerin Dünya ve Türkiye'deki Durumu**

Pil üreten veya ithal eden firmaların piyasaya sürdükleri piller Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'nın yönetmeliğine göre atık hale geldikten sonra toplanmalıdır. Bunu gerçekleştirmek için TAP Derneği 2004 yılında kurulmuş ve bakanlıkça yetkilendirilmiştir.

Türkiye'de TÜBİTAK Kimya Enstitüsünce "Atık Pillerin Bertarafı ve Geri Kazanım Teknolojilerinin Geliştirilmesi" ana başlıklı bir proje 2009 yılında başlatılmıştır. Bu projede müşteri kurum konumunda Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ve yürütücü kuruluş olarak da TÜBİTAK MAM yer almaktadır. Projenin amacı atık haldeki çinko-karbon / alkali-mangan türü pillerin çeşitli fiziksel ve hidro-metalurjik proseslerle geri dönüştürülmesidir. Kocaeli'nde bir firma bünyesinde kurulmuş olan bu tesisin 2017 yılının ikinci yarısında deneme işletmesine alınmıştır. Türkiye'de geri dönüşüm tesisi kurulmadan önce toplanan tüm atık piller yer altında veya yer üstünde inşa edilmiş düzenli katı atık sahalarında kontrollü biçimde ve mono depolama esasına göre TAP tarafından bertaraf edilmektedir. Türkiye'de Çevre ve Orman Bakanlığınca hazırlanan Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği (APAK), AB ülkelerinde ise 2006/66/EC uygulanmaktadır. Türkiye de Çevre ve Orman Bakanlığınca hazırlanan Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği (APAK), AB ülkelerinde ise 2006/66/EC uygulanmaktadır (TAP, 2019).

AB ülkelerinin metal ve metal cevheri ihtiyaçlarının %80-100 olarak ithal edilmesi dolayısıyla (nikel %86, kobalt %95) pillerin metal içerikleri bakımından zengin bir kaynak olması gerçeği AB ülkelerinde kısa sürede fark edilmiş ve yayınlanan 2006/66/EC sayılı direktifte atık pillerin geri dönüştürülme zorunluluğu ifade edilmiştir. Avrupa'daki önde gelen tesislerin yıllık işletme kapasitelerinin 5.000-15.000 ton olduğu, buna karşılık ülkemizde ise yaklaşık 750 ton pil toplanacağı ifade edilmektedir (TAP, 2019).

### **1.3. Atık Pillerin Çevreye Etkileri ve Geri Kazanım Gerekliliği**

Pilden sızan çinko klorür ve amonyum klorür kimyasal madde oldukları için insan sağlığına zarar verebilir. Çinko-karbon piller zamanla hidrojen gazı çıkışına neden olabilir. Piller tehlikeli atık sınıfında yer almaktadırlar. Atık piller evsel atıklarla karıştırılmamalı ve kesinlikle çöpe atılmamalıdır. Atık piller çevreye gelişi güzel atılmamalıdır, pil içeriğindeki metaller ve kimyasal maddeler çevreye zarar verebilir. Atık piller evlerde veya işyerlerinde atık pil toplama kutularına atılmalıdır. Pilde ki metallerin geri kazanımında çeşitli prosesler geliştirilmiştir. Bunlar pirometalürjik ve hidrometalürjik proseslerdir. Atık pillerden metallerin geri kazanımı konusunda farklı patentler bulunmaktadır. Hidrometalürjik işlemler metallerin liç çözeltisinden geri kazanılması sırasında uygulanan metotlara göre farklılık gösterir (Sayilgan ve ark., 2009a). Atık pillerde bulunan metallerin hidrometalürjik yöntemlerle geri kazanımı konusunda birçok akademik çalışma bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, temel olarak çözündürme (liç) ve çözeltiden kazanım üzerinde yoğunlaşmıştır.

### **1.4. Liç Yöntemleri**

Liç yöntemi cevherden veya atıktan hidrometalürjik yöntemlerle metal geri kazanım çalışmasıdır.

#### **1.4.1. Karıştırma liçi**

Bu sistemde, besleme malzemesinin genellikle yaş öğütme yoluyla 0.5 mm tane büyüklüğüne indirilmesini takiben uygun bir çözücü ile %40-70 katı içerecek şekilde hazırlanan karışımlar, yeterince çözünme sağlanana kadar karıştırma işlemine tabi tutulurlar. Karıştırma işlemi mekanik, pnömatik ve mekanik-pnömatik olmak üzere başlıca üç şekilde gerçekleştirilir ve bu amaçla kullanılmakta olan en yaygın liç sistemleri, Denver ajitatörü, Pachuca tankı ve Dorr ajitatörüdür. Refrakter karakterli ve zor çözünen malzemelerin çözültüye alınmasında ise genellikle basınç liçi uygulanmaktadır (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

#### **1.4.2. Perkolasyon veya tank liçi**

Bu işlem genellikle düşük tenörlü, iri ve mümkün olduğunca homojen tane boyutunda gözenekli ve geçirgen malzemeler için uygun, bir araya geldiği zaman geçirimsiz bir kütle oluşturan malzemeler için uygun değildir. Bu uygulamada, malzeme alt kısmında delikli tabla bulunan bir tanka doldurulmakta ve sonra da üstten veya alttan çözücü beslemesi yapılmaktadır (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

#### **1.4.3. Yığın liçi**

Geçirimsiz bir zemin (asfalt, plastik, beton, kil vb.) üzerinde hazırlanmış bir yığın üzerine boru ağı, çözelti havuzu, fıskiye vb. sistemlerle çözücü gönderilerek değerli bileşenin arazide kazanılmasına yönelik uygulamalardır. Hazırlıksız yığın liçinde, 100.000 ton dolayında malzeme içeren yığınlar hazırlanabilmekte ve daha ziyade artık nitelikli malzemelere uygulanmaktadır. Bu yöntemde doygun çözelti kazanma süresi yıl mertebesine çıkabilmekte ve tanelerin en uygun şekilde segregasyona uğraması açısından yığınlardaki eğimin 37° dolaylarında olması tercih edilmektedir (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

#### **1.4.4. Yerinde liç**

Yerinde liç, doğrudan derinde ve yüzeyde oluşmuş düşük tenörlü cevher yataklarında veya terkedilmiş maden ocaklarında gerçekleştirilen bir işlemdir. Yerinde liç uygulaması yapılan yataklarda cevher kütlelerinin kil gibi geçirimsiz bir tabaka tarafından çevrelenmiş olması yanında, mineral taneciklerinin çözücü ile iyi ıslanabilmesi için kütlelerin yeterince geçirgen olması gerekmektedir. Bu nedenle bir ön hazırlık işlemi olarak çoğu kez klasik veya sıvı patlayıcılar kullanılarak yatakta bir patlatma işlemi yapılarak tane boyutunun küçültülmesi ve kütlelerin gevşetilmesi yoluna gidilmektedir. Daha sonra da kütlelerin büyüklüğüne göre yeterli sayıda üretim, toplama ve izleme kuyuları açılarak kuyudan kuyuya veya kuyudan madene üretim yöntemleri kullanılarak uygulamaya geçilmektedir (Canbazoğlu ve Girgin, 2001).

#### 1.4.5. Yükseltgen olmayan liç prosesleri

Bazı durumlarda malzemeyi çözeltilmeye alabilmek için yükseltgen koşullar gerekmez. Buna örnek olarak, oksitli bakır cevherlerinin sülfürik asit liçi, boksitin basınç liçi ve mangan dioksitinin indirgen liçi verilebilir (Jackson, 1986). Oksitli cevherlerde mangan genellikle +4 değerlikli halde bulunduğu için çözeltilmeye alınabilmesi için +2 değerlikli hale indirgenmesi gerekmektedir. Liç amacıyla genellikle sülfürik asit kullanımı yoluna gidilmekte ve indirgeyici olarak da SO<sub>2</sub> ve Fe(II) tuzları kullanılmaktadır. Bundan başka, özellikle son yıllarda, mangan yanında Cu, Ni, Co, Mo gibi değerli metalleri de içeren derin deniz mangan nodüllerinin NH<sub>3</sub>, HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak değerlendirilmelerine yönelik araştırmalar yapılmış ve yeni prosesler geliştirilmiştir (Canbazoglu ve Girgin, 2001).

#### 1.5. Çözünme Kinetik Modelleri

Liç işlemi, sıvı içerisinde bir katının çözünmesine yardımcı olan bir reaktif veya reaktif karışımından oluşan heterojen ortamda gerçekleşen bir proses olarak bilinmektedir. Özellikle çözünme sırasında katı madde bu reaktifler yardımıyla çözünmekte ve iyon halinde sıvı faza geçmektedir. Bu çözünme sırasında heterojen yapıda olan katı ile sıvı faz arasındaki gerçekleşen reaksiyon aşağıdaki Eşitlik 1.3'de olduğu gibi ifade edilebilir.



Çözünme kinetiği ve farklı şartlar arasındaki ilişkiler gözönüne alınarak, katı-sıvı arasındaki ilişkinin nasıl gerçekleştiği hem nicel hem de fiziksel olarak belirlenmesi mümkün olmaktadır (Ishida ve Wen, 1968). Çözünme işlemlerinde, katının özellikleri ve liç şartları göz önünde bulundurularak heterojen faz reaksiyonların kinetik açıdan değerlendirilmesi kinetik modeller kullanılarak yapılabilmektedir.

Özellikle iki farklı model kullanılarak, kolaylıkla liç proseslerinin değerlendirilmesi gerçekleştirilmektedir. Bu modeller Küçülen Çekirdek ve Küçülen Partikül modeli olarak bilinmektedir (Levenspiel ve Godfrey, 1974) .

Genellikle, heterojen reaksiyonların çözünme işleminde, küçülen çekirdek modellerinin uygulanabilirliği ortaya konulmuş ve gerçekleşen reaksiyonların kimyasal

reaksiyon, difüzyon ve ürün tabakasından difüzyonla kontrol edildiği belirlenmiştir (Levenspiel ve Godfrey, 1974; Lin ve ark., 1986).

Küçülen çekirdek modelinde zaman ilerledikçe çekirdeğin çözücüler ile etkileşimi sonucunda, çekirdek küçülmekte bunun yanında, katının içerisindeki reaksiyona girmemiş gözenekli bir tabakanında varlığı sözkonusu olup büyüme gerçekleşmektedir.

Eğer reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edilmesi durumunda Eşitlik 1.4'de verilmiştir,

$$kt = 1 - (1 - x)^{1/3} \quad (1.4)$$

Difüzyon olarak kontrol edilmesi durumunda Eşitlik 1.5'de verilmiştir,

$$kt = 1 - \frac{2}{3}x - (1 - x)^{2/3} \quad (1.5)$$

Küçülen partikül modelinde ise, reaksiyon zamanına bağlı olarak partikülün boyutunda sürekli olarak bir azalma gerçekleşmektedir. Sıvı içerisine kütle transferi gerçekleşirken katı yüzeyinde bir akışkan filmi oluşmaktadır. Bu film, difüzyon ve yüzey reaksiyonu şeklinde meydana gelmektedir. Bu modelde de reaksiyon kontrollü durum için Eşitlik 1.6 geçerli olup, film difüzyonu için geçerli olan eşitlik ise aşağıdaki gibi verilmektedir (Habashi, 1969; Levenspiel, 1999).

$$kt = 1 - (1 - x)^{2/3} \quad (1.6)$$

Eğer arayüzey transfer ve ürün tabakasından difüzyon reaksiyon hızını beraber etkiliyorsa Eşitlik 1.7 geçerlidir (Wadsworth ve Miller, 1979; Dickinson ve Heal, 1999; Levenspiel, 1999; Bingöl ve ark., 2005; Rogozhnikov ve ark., 2019).

$$kt = 1/3 \ln(1 - X) - (1 - (1 - X)^{-1/3}) \quad (1.7)$$

Sıcaklık ile görünür hız sabiti değerleri arasındaki ilişkiyi üstel olarak ifade etmek mümkündür. Reaksiyon hızı ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi en iyi şekilde tarif eden Eşitlik 1.8'de verilen Arrhenius eşitliğidir.

$$k = Ae^{-Ea/RT} \quad (1.8)$$

Yukarıdaki eşitlikte;  $k$ , görünür hız sabitini ( $dk^{-1}$ ),  $A$ , Arrhenius sabitini,  $E_a$ , aktivasyon enerjisini (kJ/mol),  $R$  ideal gaz sabitini (8,314 J/mol K) ve  $T$  sıcaklığı (K) ifade etmektedir. Herhangi bir modele ait  $k$  değerlerinin doğal logaritması alınarak  $1/T$ 'ye karşı çizilmesinden oluşan doğrunun eğimi  $-E_a/R$ 'ye eşit olacağından, liç prosesinin aktivasyon enerjisi hesaplanabilmektedir.





## 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Atık çinko-karbon pil tozundan Shin ve ark. (2009) yaptığı çalışmada liç deneyleri gerçekleştirilmiş ve sodyum hidroksit konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve pulp yoğunluğu gibi parametrelerin çinko çözünme verimine etkisi araştırılmıştır. Toplam çinko kazanım verimi yaklaşık %89 olarak elde edilmiştir.

Sayilgan ve ark. (2009a), atık halde bulunan çinko-karbon ve alkali pil tozlarını kullanarak üç farklı türde deneyler yapılmıştır. Çinko-karbon, alkali ve çinko-karbon-alkali (%50 Zn-C, %50 alkali) karışımı hazırlanmıştır. İndirgeyici olarak oksalik asit tercih edilmiştir. Yapılan çalışmada aşırı oksalik asit dozu Mn ve Zn oksalat çökeltileri oluşturup çözünme etkinliğini azalttığı görülmüştür. Bu asit liç işlemlerinde doz seçimine dikkat edilmesi gerektiği bildirilmiştir.

Atık pillerdeki mangan ve çinko pil tozundan geri dönüşümü için Charef ve ark. (2017), asidik ve bazik liç işlemi paralel olarak uygulamışlardır. Uygun sıcaklık ve konsantrasyon koşulları sağlandıktan sonra çözücü olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> karbon dışındaki tüm artıkları çözmüştür. Mangan ve çinko geri kazanımı için pH değeri 4'ün üzerinde olduğunda verim %70 üzerine çıkmaktadır ancak pH düştükçe verim düştüğü ifade edilmiştir.

Sayilgan ve ark. (2010), Atık çinko-karbon ve alkali pil tozundan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HCl çözeltilerinde çinko ve manganın geri kazanımı için yaptıkları çalışmada farklı indirgeyiciler askorbik asit, sitrik asit ve oksalik asit kullanılmıştır. Çözelti olarak ise sodyum hidroksit ve potasyum hidroksit kullanılmıştır. Çeşitli deney koşullarında test edilen diğer indirgeyiciler sitrik asit ve askorbik asit hem çinko hem de manganın çözüldürülmesinde etkili olmuştur, 90°C liç sıcaklığında 30°C'ye göre daha yüksek verimdedir. Liç çözeltisi KOH ve NaOH kullanılarak mangan ve çinkonun seçici çöktürülmesi ile saflaştırılmıştır. Tam çökeltme mangan için pH 9-10 aralığında, çinko için pH 7-8 aralığında olmuştur. İndirgeyici olarak askorbik asit veya sitrik asit kullanımı aynı zamanda alkali ve çinko-karbon pil tozlarından çinko ve manganın aynı anda liç ile daha yüksek verimde kazanılabildiği belirtilmiştir.

Sayilgan ve ark. (2010), atık çinko-karbon ve alkali pil tozundan çinko ve manganın sülfürik asit ve hidroklorik asit çözeltisinde çözüldürülmesi için yaptıkları çalışmada indirgeyici olarak askorbik asit, sitrik asit ve oksalik asit kullanmıştır. Sıcaklık artışına bağlı olarak verimin arttığı ifade edilmiştir. İndirgeyici olarak askorbik asit ve sitrik asit kullanımı ile çinko ve manganın yüksek verimde çözüldürüldüğü,

fazla oksalik asit kullanıldığında ise çökelme sebebiyle mangan ve çinkonun çözünme veriminin düştüğü ifade edilmiştir.

Atık çinko-karbon pil tozundan Zn ve Mn'in çözündürülmesi işleminde Tuğru (2009), hidrometalürjik yöntem kullanmış, yapılan deney sonuçlarına göre hidrometalürjik yöntemin kolay, uygulanabilir ve ekonomik olduğunu görmüştür. Pil tozunun çözme işleminden önce su ile doğal çözünmenin ardından ise sülfürik asit ve hidrojen peroksit kullanılarak asidik liç yapılarak gerçekleştirilmiştir. Doğal liç ile toz su ile yıkanarak potasyum giderilmiş ve sülfürik asitle hidrojen peroksit kullanılarak da çinko ve manganın pil tozundan ayrılması test etmiştir. Mangan konsantrasyonu yaklaşık olarak %35'den, ortalama %56'ya çıkarmış ve manganın kazanım verimi yaklaşık olarak %48 olmuştur. Liç ve çöktürme işlemleri sonucunda manganın çinkoya göre daha verimli geri kazanım sonuçları verdiği görülmüştür. Çinko uygun pH aralığı yakalanamadığından yeterli saflıkta çöktürülemediğini bu çalışmada ifade etmiştir.

Andak (2012b)'ın, alkali ve çinko-karbon pil tozundan nitrik asit çözeltisinde liç yapılarak metaller çözeltiye alınmıştır. Çözelti içerisindeki metaller analiz edildikten sonra atık çinko-karbon ve alkali pillerin geri kazanım prosesi oluşturulmuştur.

Atık çinko-karbon pil tozundan çinko geri kazanımı için Baba ve ark. (2009), hidroklorik asit içinde liç yapılmasından sonra Cyanex272 kullanılarak çözücü ekstraksiyonunun potansiyelleri araştırılmıştır. Harcanan malzemenin element analizi, ICP-MS ile gerçekleştirilmiştir. Hidroklorik asit ile kantitatif çözündürme ile çözünme oranlarının çözelti sıcaklığı ve asit konsantrasyonu tarafından önemli ölçüde etkilendiğini göstermiştir. Son olarak, 0,1 M HCl asidin organik fazdan yaklaşık %95 çinkonun sıyrılmasına yol açtığını ifade etmişlerdir.

Buzatu ve ark. (2014), yatıkları çalışmada atık çinko-karbon pil tozundan asetik asit çözeltisinde çinko ve manganın kazanılması incelemiştir. Çinko ve manganın farklı koşullar altında çözündürme davranışını değerlendirmek için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kullanılan parametreler; karıştırma hızı, asetik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve tane büyüklüğüdür. Çinko ve mangan ekstraksiyonu sırasıyla %83,59 ve %52,47 olarak elde edilmiştir. Maksimum Zn ve Mn ekstraksiyonu, 240 dakikalık çözündürme süresi, 600 rpm karıştırma hızı, 2,0 M asetik asit konsantrasyonu, -53 µm tane iriliği ve 60°C liç sıcaklığında elde edilmiştir.

Atık alkali ve çinko-karbon pilden sülfürik asit çözeltisinde çinko ve manganın çözünmesi Ferella ve ark. (2008) tarafından incelenmiştir. Çinko ve manganın çözünme verimleri artan sülfürik asit konsantrasyonuna bağlı olarak arttığını belirtmişlerdir.

Deney sonuçlarına göre 2 M sülfürik asit çözeltisinde 300 rpm karıştırma hızında 3 saatlik deney süresinde %99,7 Zn ve %25,2 Mn çözünme verimi elde etmişlerdir.

Gega ve Walkowak (2011), atık çinko-karbon ve alkali pil tozundan çinko ve manganın liç davranışını değerlendirmek için çözündürme işlemleri yapmışlardır. Sonuç olarak %100 çinko ve yaklaşık %50 mangan çözünme verimi elde etmişlerdir.

Atık çinko-karbon ve alkalın pil tozundan mangan ve çinkonun çözündürülmesini araştıran Kursunoglu ve Kaya (2014) deneysel parametreler olarak, sülfürik asit konsantrasyonu, askorbik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve çözünme süresinin etkisini çalışmışlardır. Optimum koşullar 0,5 M sülfürik asit konsantrasyonu, 13 g/dm<sup>3</sup> askorbik asit konsantrasyonu, 200 rpm karıştırma hızı, 70°C sıcaklık, 1/20 g/cm<sup>3</sup> katı/sıvı oranıdır. Deney sonuçlarına göre %99,9 çinko ve %99,25 mangan çözünme verimi elde edilmiştir.

Atık alkali ve çinko-karbon pil tozundan çinko ve mangan çözündürülmesi De Michelis ve ark. (2007), tarafından çalışılmıştır. Sülfürik asit ortamında indirgeyici olarak oksalik asit kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneysel parametreler pulp yoğunluğu, sülfürik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve oksalik asit konsantrasyonudur.

Taner ve ark. (2016), yaptıkları çalışmada atık çinko-karbon pil tozundan asetik asit çözeltisinde çinko ve manganın çözündürülmesini incelemiştir. Çinko ve manganın farklı koşullar altında çözündürme davranışını değerlendirmek için çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kullanılan parametreler; karıştırma hızı, asetik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve tane büyüklüğüdür. Çinko ve manganın çözünme verimi sırasıyla %83,59 ve %52,47 olarak elde edilmiştir. Maksimum Zn ve Mn çözünme verimi, 240 dakikalık çözündürme süresi, 600 rpm karıştırma hızı, 2,0 M asetik asit konsantrasyonu, -53 µm tane iriliği ve 60°C liç sıcaklığında elde edilmiştir.

Kullanılmış çinko-karbon pil tozunu sülfürik asit çözeltisinde hidrojen peroksit kullanarak Khan ve ark. (2013), çinko ve manganın çözündürülmesi üzerinde çalışmıştır. Çözündürme işlemi için kullanılan parametreler, hidrojen peroksit konsantrasyonu, karıştırma hızı, sıcaklık, katı-sıvı oranı ve sülfürik asit konsantrasyonudur.

Freitas ve ark. (2007), atık alkali pillerden yaptıkları çalışmada pil tozunu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında Zn ve MnO<sub>2</sub> çözündürmesi çalışmıştır. İndirgeyici olarak hidrojen peroksit kullanmış ve karıştırma hızını 800 rpm seçmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Yapılan karıştırma liçi deneylerinde atık çinko-karbon kalem pillerden elde edilen pil tozu kullanılmıştır. Toplanan atık çinko-karbon piller Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarında manuel olarak açılarak plastik, metal, kâğıt, karbon ve toz kısımları ayrıştırılmıştır. Deneylerde atık pillerin toz kısmı kullanılmıştır. Elde edilen bu toz 750°C kül fırınında yaklaşık 1 saat yakılarak karbon ve diğer malzemeler uzaklaştırılmıştır ve daha sonra yaş eleme yapılmıştır. Deney numunesi olarak -75+53 µm fraksiyonu kullanılmıştır. Bu numuneden bir miktar alınarak kral suyunda (3 hacim HCl+1 hacim HNO<sub>3</sub>) çözündürme işlemi yapıldıktan sonra atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) (GBC marka SensAA model) ile çinko ve mangan içerikleri sırasıyla %23,75 ve %48,47 olarak belirlenmiştir.

#### 3.2. Yöntem

Liç deneyleri, 1000 mL'lik beherde 500 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde ve 2 g numune kullanarak sıcak su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Çözeltiyi karıştırmak için mekanik karıştırıcı (Heidolph marka RZR 2021 model) ve çözeltinin içeriğinin farklı iyonlardan etkilenmemesi için teflon şaft kullanılmıştır. Çözeltideki buharlaşmaya engel olması için yoğunlaştırıcı kullanılmıştır. Deneyler yapılırken çeşitli sürelerde sistemden numune alınıp seyreltikten sonra Zn ve Mn içerikleri AAS'de belirlenmiştir. Manganın çözünmesini artırmak için indirgeyici olarak Fe<sup>+2</sup> iyonu çözeltiliye eklenmiştir. Fe<sup>+2</sup> kaynağı olarak FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O kullanılmıştır. Deneylerde karıştırma hızı, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, sıcaklık ve Fe<sup>+2</sup> iyonu konsantrasyonunun Zn ve Mn'nin çözünme verimine etkisi incelenmiştir.

## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Araştırma Sonuçları

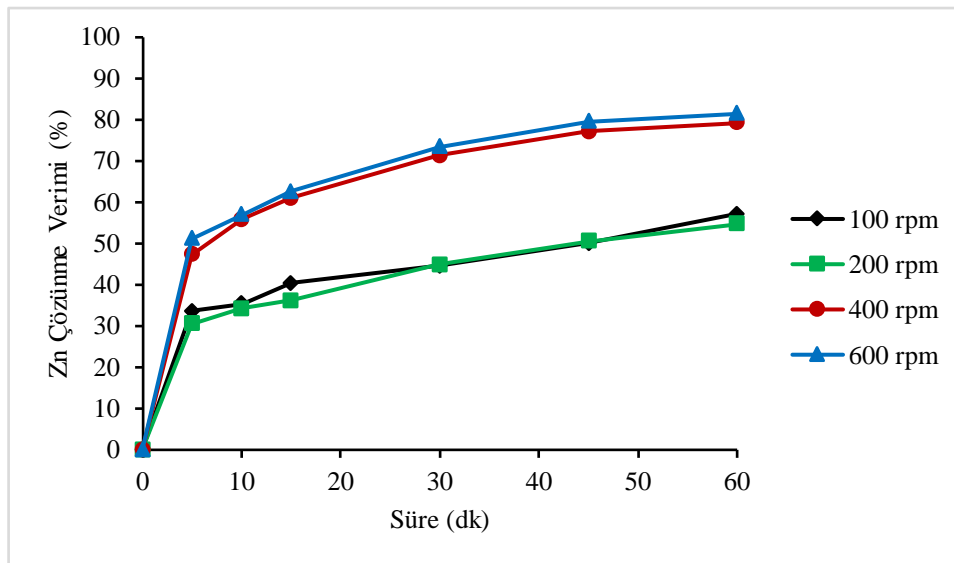
Atık çinko-karbon pillerden  $H_2SO_4$  ortamında Zn ve Mn çözüldürülmesi deneylerinde kullanılan parametreler; karıştırma hızının etkisi,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, sıcaklığın etkisi ve  $Fe^{+2}$  iyon konsantrasyonudur.

#### 4.1.1. Karıştırma hızının etkisi

Çinko karbon pil tozundan Zn ve Mn'nin çözünme verimine karıştırma hızının etkisini belirlemek için çeşitli deneyler yapılmıştır. Karıştırma hızı; 100, 200, 400 ve 600 rpm olarak seçilmiştir. Deneyler 60 dakikalık liç süresinde, 50 °C'de, 0,25 M  $H_2SO_4$  çözeltisi kullanarak yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.1-4.2 ve Şekil 4.1-4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Karıştırma hızının Zn çözünmesine etkisi

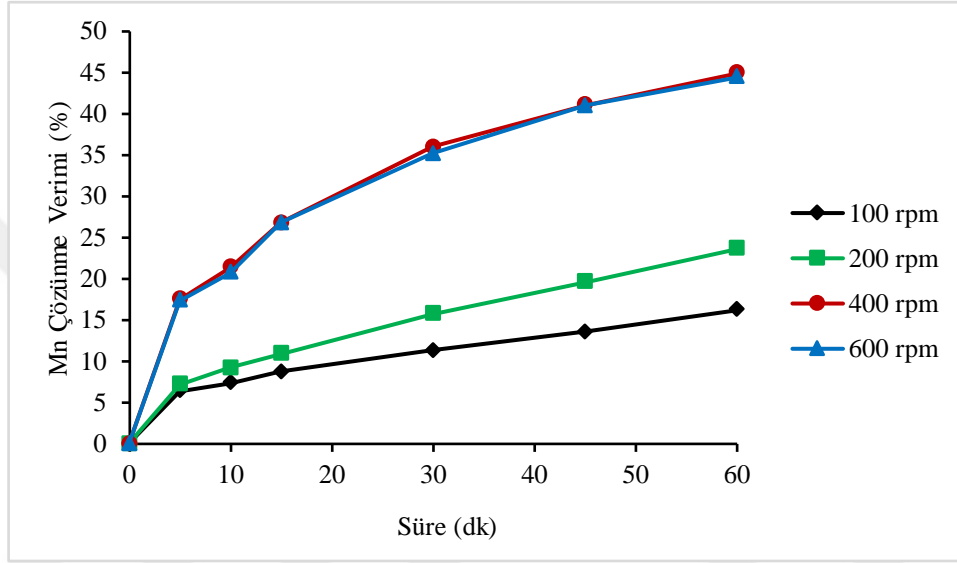
Süre (dk)	Zn Çözünme Verimi (%)			
	100 rpm	200 rpm	400 rpm	600 rpm
5	33,56	30,48	47,24	51,09
10	35,37	34,29	55,87	56,97
15	40,34	36,11	60,93	62,53
30	44,46	44,80	71,22	73,45
45	49,96	50,48	77,14	79,52
60	57,14	54,71	79,18	81,37



Şekil 4.1. Karıştırma hızının Zn'nin çözünmesine etkisi

Çizelge 4.2. Karıştırma hızının Mn çözünmesine etkisi

Süre (dk)	Mn Çözünme Verimi (%)			
	100 rpm	200 rpm	400 rpm	600 rpm
5	6,33	7,19	17,53	17,35
10	7,33	9,19	21,37	20,74
15	8,70	10,92	26,73	26,79
30	11,30	15,71	35,95	35,16
45	13,52	19,60	41,04	40,90
60	16,17	23,61	44,87	44,43



Şekil 4.2. Karıştırma hızının Mn'nin çözünmesine etkisi

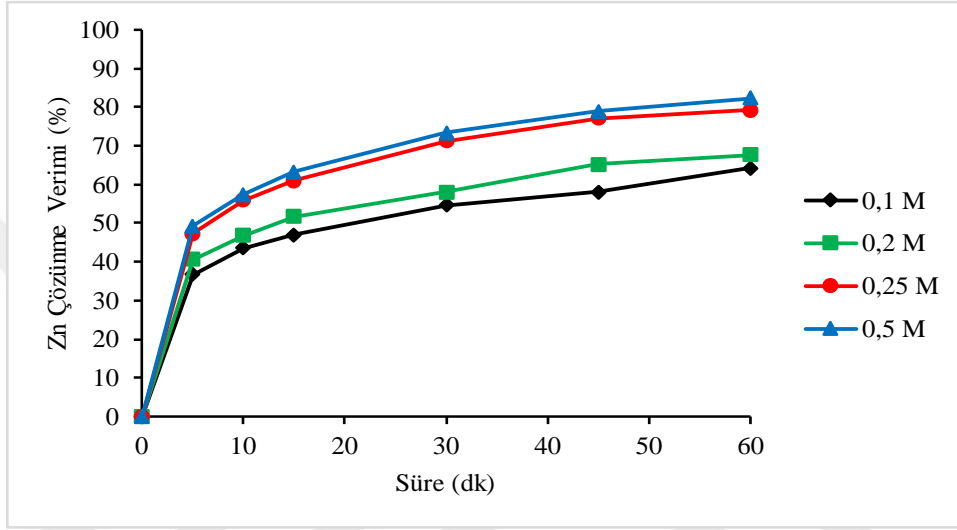
Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 incelendiğinde, atık çinko-karbon pil tozundan Zn ve Mn'nin  $H_2SO_4$  çözeltisinde çözünmesine karıştırma hızının 400 rpm'e kadar etkili olduğu görülmektedir. Yani artan karıştırma hızı ile Zn ve Mn'nin çözünme verimi artmaktadır. 400 rpm'den yüksek karıştırma hızında ise çözünme verimleri fazla değişmemektedir. Bu nedenle, diğer parametrelerin etkisini belirlemek için deneyler 400 rpm karıştırma hızında yapılmıştır.

#### 4.1.2. $H_2SO_4$ konsantrasyonunun etkisi

Çinko karbon pil tozundan Zn ve Mn'nin çözünme verimine  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun etkisini belirlemek için çeşitli deneyler yapılmıştır.  $H_2SO_4$  konsantrasyonu 0,1, 0,2, 0,25, 0,5 M olarak seçilmiştir. Deneyler, 60 dakikalık liç süresinde, 400 rpm karıştırma hızı ve  $50^\circ C$  sıcaklıkta yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.3-4.4 ve Şekil 4.3-4.4'de verilmiştir.

**Çizelge 4.3.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Zn çözünebilirliğine etkisi

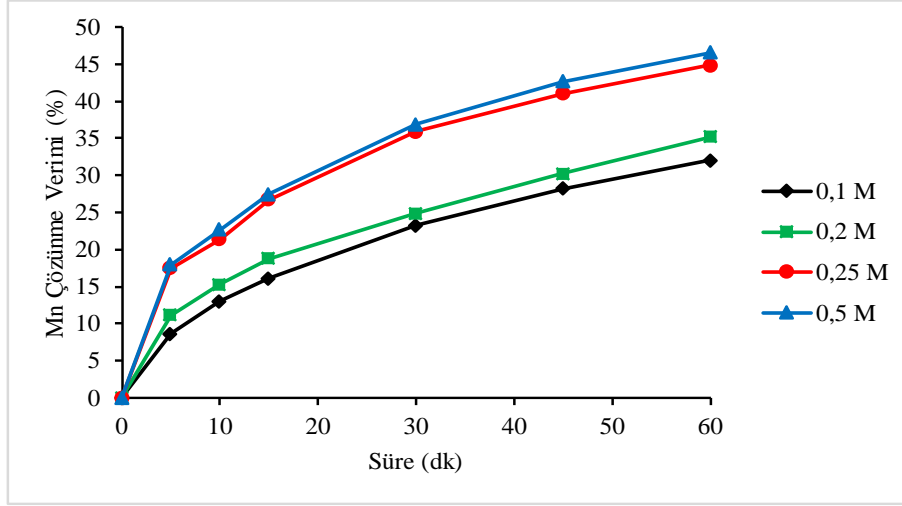
Süre (dk)	Zn Çözünme Verimi (%)			
	0,10 M	0,2 M	0,25 M	0,5 M
5	36,72	40,57	47,24	49,26
10	43,54	46,84	55,87	57,35
15	47,01	51,77	60,93	63,35
30	54,65	58,08	71,22	73,39
45	58,11	65,20	77,14	78,92
60	64,25	67,68	79,18	82,34



**Şekil 4.3.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Konsantrasyonunun Zn'nin çözünebilirliğine etkisi

**Çizelge 4.4.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Mn çözünebilirliğine etkisi

Süre (dk)	Mn Çözünme Verimi (%)			
	0,10 M	0,2 M	0,25 M	0,5 M
5	8,68	11,16	17,53	17,95
10	13,01	15,33	21,37	22,69
15	16,08	18,82	26,73	27,49
30	23,29	24,86	35,95	36,93
45	28,17	30,26	41,04	42,68
60	32,03	35,20	44,87	46,57



Şekil 4.4. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Konsantrasyonunun Mn'nin çözünmesine etkisi

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 incelendiğinde, atık çinko karbon pil tozundan Zn ve Mn'ın H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde çözünmesinde asit konsantrasyonunun 0,25 M'a kadar etkili olduğu görülmektedir. Artan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ile Zn ve Mn'nin çözünme verimi artmaktadır. 0,25 M'dan yüksek konsantrasyonda ise çözünme verimleri fazla değişmemektedir.

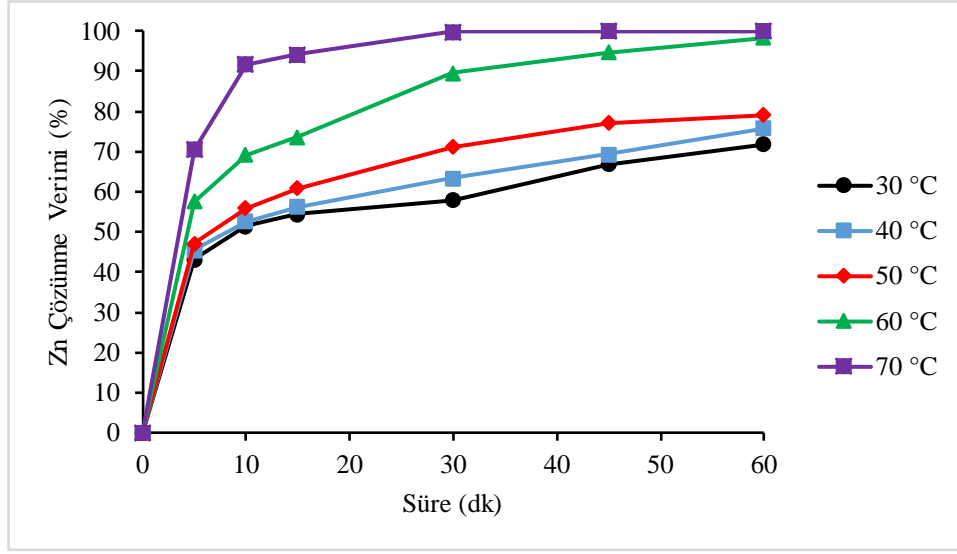
#### 4.1.3. Sıcaklığın etkisi

Çinko karbon pil tozundan Zn ve Mn'nin çözünme verimine sıcaklığın etkisini belirlemek için çeşitli deneyler yapılmıştır. Sıcaklıklar 30, 40, 50, 60, 70°C olarak seçilmiştir. Deneyler, 60 dakikalık liç süresinde, 400 rpm karıştırma hızı ve 0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunda yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 4.5-4.6 ve Şekil 4.5-4.6'de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sıcaklığın Zn çözünmesine etkisi

Süre (dk)	Zn Çözünme Verimi (%)				
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
5	43,12	45,57	47,24	57,64	70,46
10	51,45	52,63	55,87	69,22	91,67
15	54,39	56,29	60,93	73,72	94,26
30	57,94	63,47	71,22	89,56	99,85
45	66,88	69,35	77,14	94,69	99,95
60	71,92	75,84	79,18	98,33	100,00

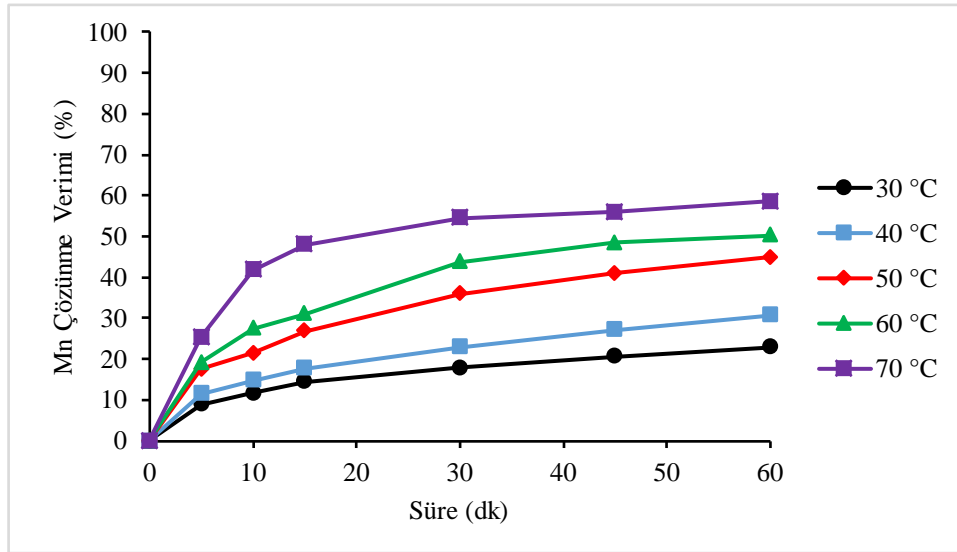




Şekil 4.5. Sıcaklığın Zn'nin çözünmesine etkisi

Çizelge 4.6. Sıcaklığın Mn çözünmesine etkisi

Süre (dk)	Mn Çözünme Verimi (%)				
	30°C	40°C	50°C	60°C	70°C
5	8,89	11,57	17,53	19,15	25,40
10	11,73	14,72	21,37	27,50	41,73
15	14,48	17,74	26,73	31,03	48,00
30	17,86	22,83	35,95	43,67	54,56
45	20,59	27,12	41,04	48,42	55,98
60	22,94	30,72	44,87	50,20	58,55



Şekil 4.6. Sıcaklığın Mn'nin çözünmesine etkisi

Şekil 4.5 ve Şekil 4.6 incelendiğinde, atık çinko karbon pil tozundan Zn ve Mn'nin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde çözünmesinde sıcaklığın etkili olduğu görülmektedir. Artan sıcaklık ile Zn ve Mn'nin çözünme verimi artmaktadır. 70°C sıcaklıkta Zn çözünme verimi %100, Mn çözünme verimi ise %58,55 olmaktadır.

#### 4.1.4. Çözünme kinetikleri

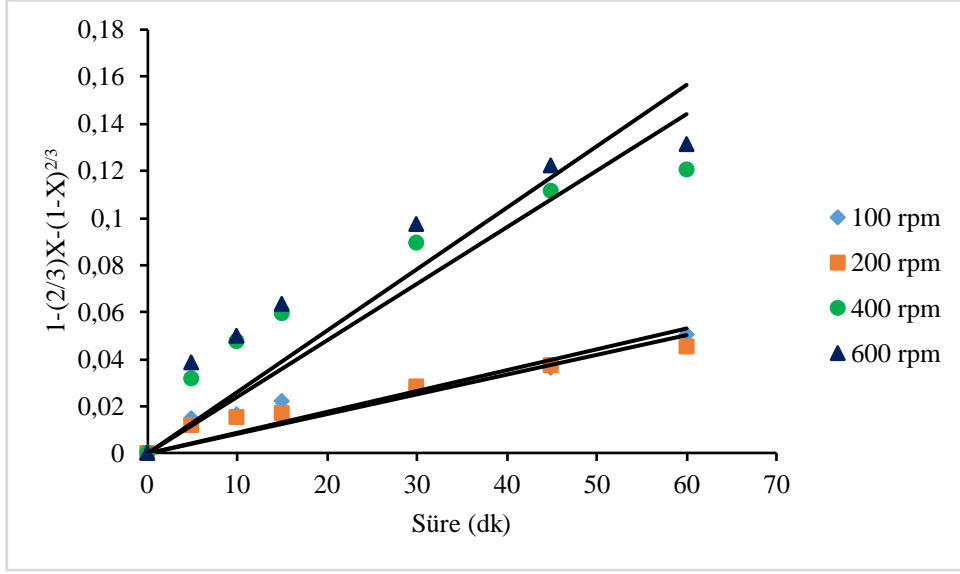
Atık çinko-karbon pil tozundan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında Zn ve Mn'nin çözündürülmesi gerçekleştirilmiştir. Zn ve Mn'nin çözünme mekanizmasının nasıl gerçekleştiğini açıklamak için çeşitli çözünme kinetikleri incelenmiştir.

##### 4.1.4.1. Karıştırma hızının etkisinin incelenmesi

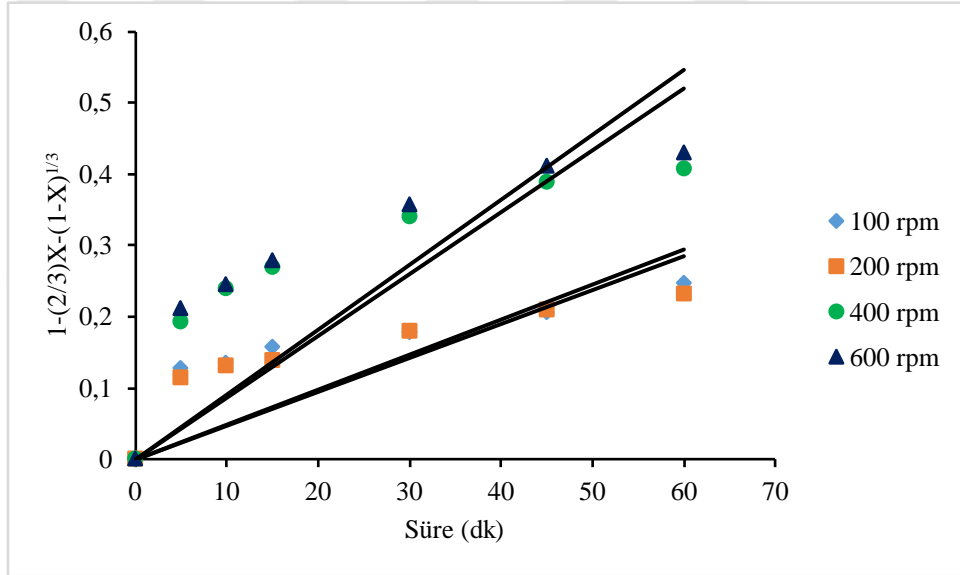
Atık çinko-karbon pil tozundan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında Zn ve Mn'nin çözündürülmesinin hangi modele uyduğunu belirleyebilmek için karıştırma hızına bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7-4.8 ve Şekil 4.10-4.14'de verilmiştir.

Çizelge 4.7. Karıştırma hızının Zn çözünmesine etkisi: kinetik modeller

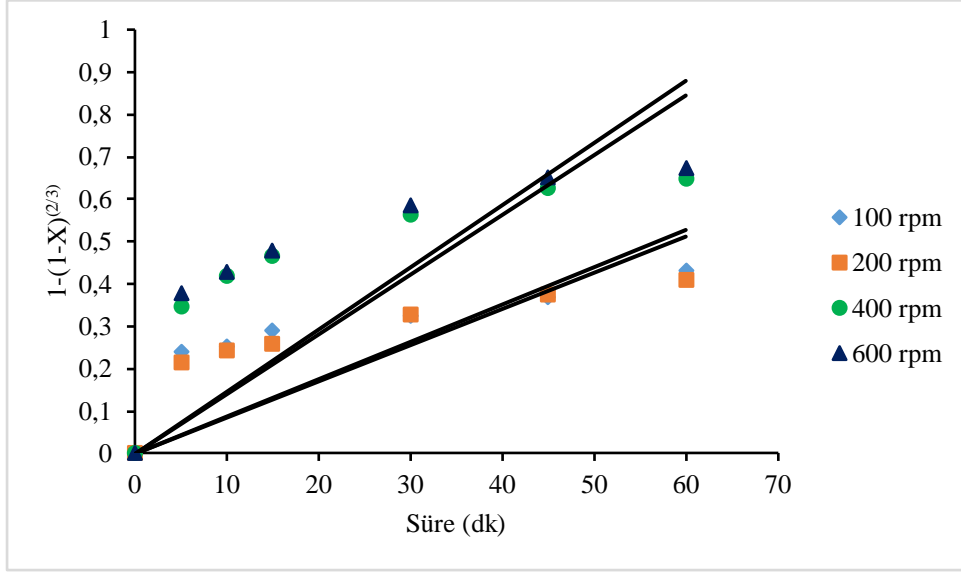
Model	Karıştırma Hızı					
	100 rpm		200 rpm		400 rpm	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
1-(2/3)X-(1-X) <sup>2/3</sup>	0,00069	0,9763	0,00084	0,8845	0,00240	0,7942
1-(1-X) <sup>2/3</sup>	0,00770	0,5497	0,00853	0,2041	0,01410	0,0635
1-(1-X) <sup>1/3</sup>	0,00425	0,6325	0,00475	0,3198	0,00865	0,2876
(1/3)*LN(1-X)-(1-((1-X) <sup>-1/3</sup> ))	0,00000	0,94866	0,00060	0,98707	0,00275	0,98335



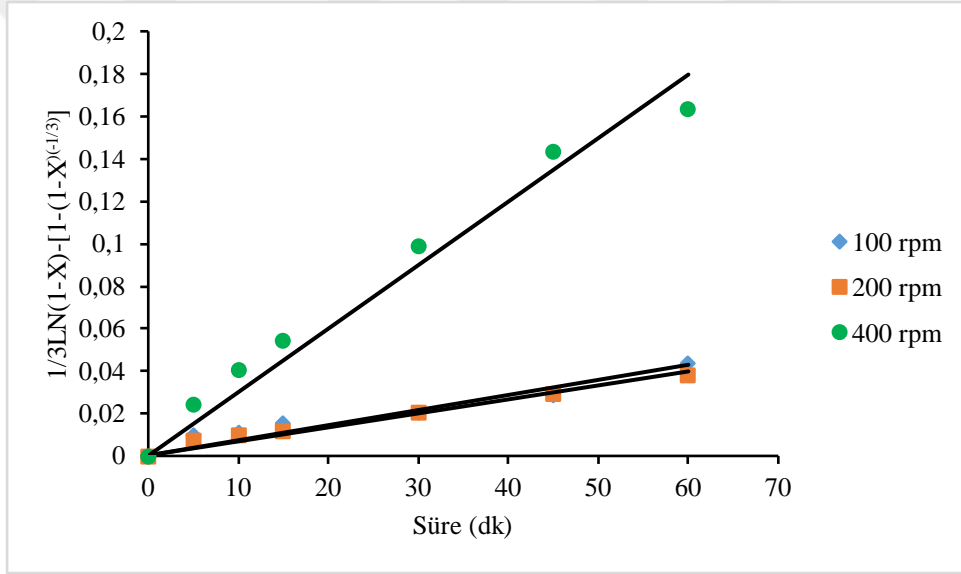
Şekil 4.7. Karıştırma hızının Zn'nin çözünmesine etkisi



Şekil 4.8. Karıştırma hızının Zn'nin çözünmesine etkisi



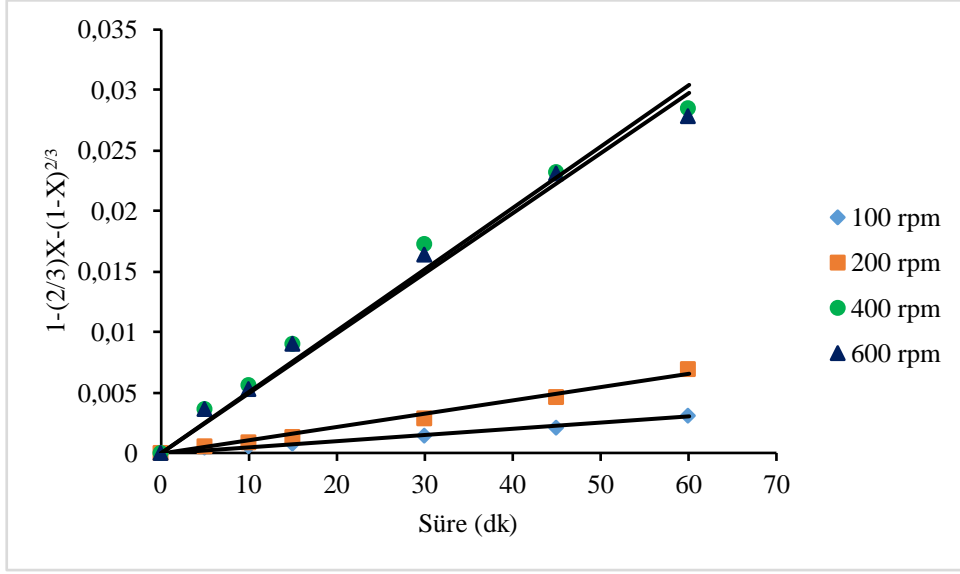
Şekil 4.9. Karıştırma hızının Zn'nin çözünmesine etkisi



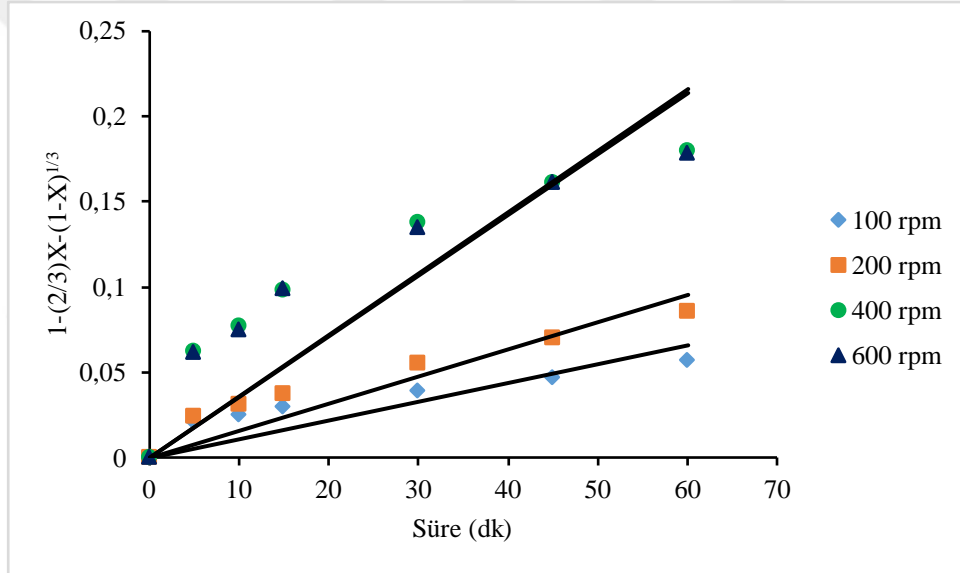
Şekil 4.10. Karıştırma hızının Zn'nin çözünmesine etkisi

Çizelge 4.8 Karıştırma hızının Mn çözünmesine etkisi: kinetik modeller

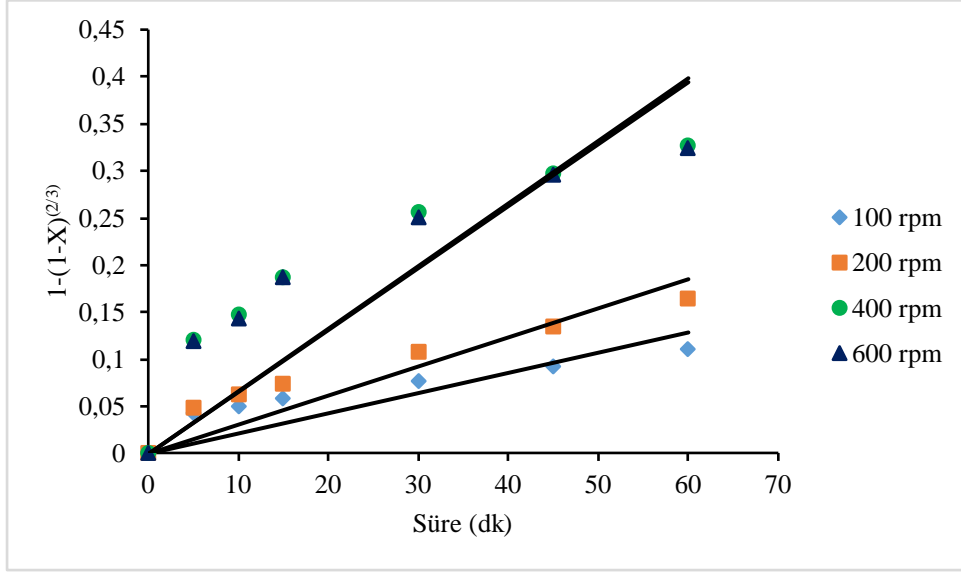
Model	Karıştırma Hızı					
	100 rpm		200 rpm		400 rpm	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$	0,00009	0,9227	0,00011	0,9898	0,00051	0,9827
$1-(1-X)^{2/3}$	0,00267	0,9591	0,00308	0,8094	0,00664	0,6088
$1-(1-X)^{1/3}$	0,00138	0,9648	0,0016	0,8283	0,0036	0,6683
$(1/3)*LN(1-X)-[1-(1-X)^{-1/3}]$	0,00003	0,99057	0,00007	0,98577	0,00036	0,99719



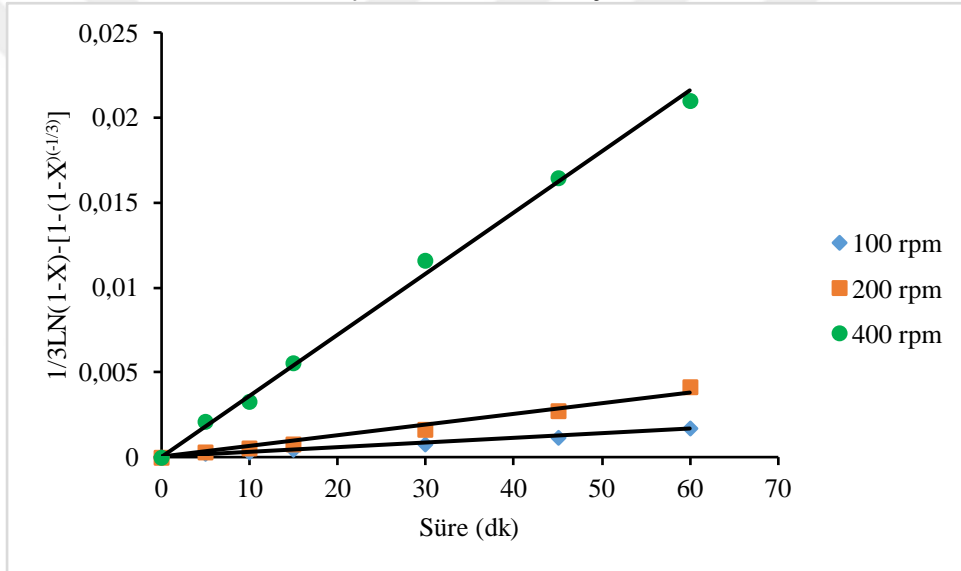
Şekil 4.11. Karıştırma hızının Mn'nin çözünmesine etkisi



Şekil 4.12. Karıştırma hızının Mn'nin çözünmesine etkisi



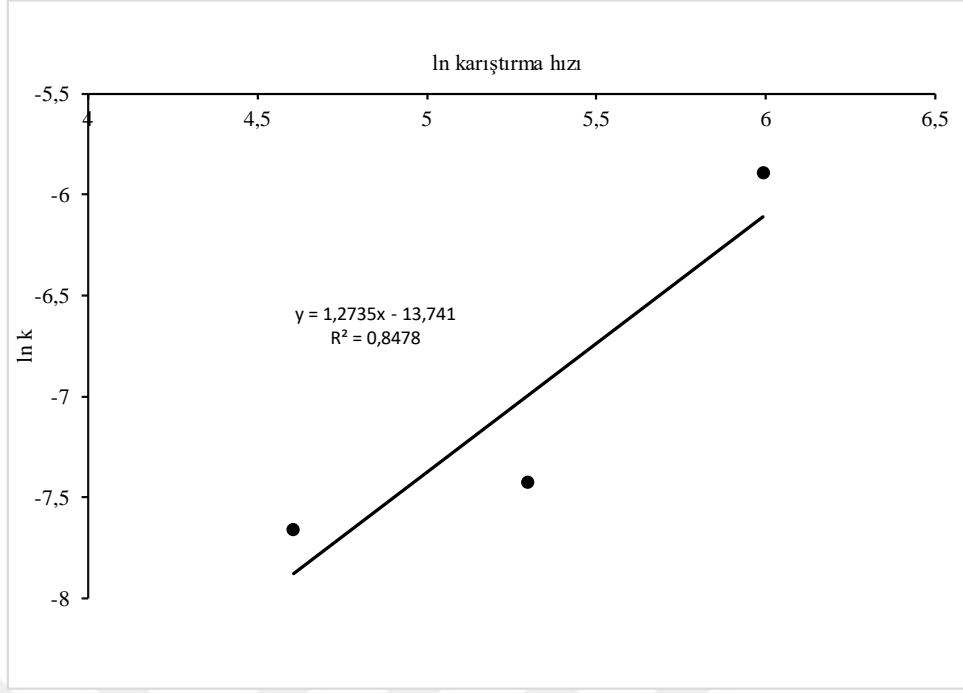
Şekil 4.13. Karıştırma hızının Mn'nin çözünmesine etkisi



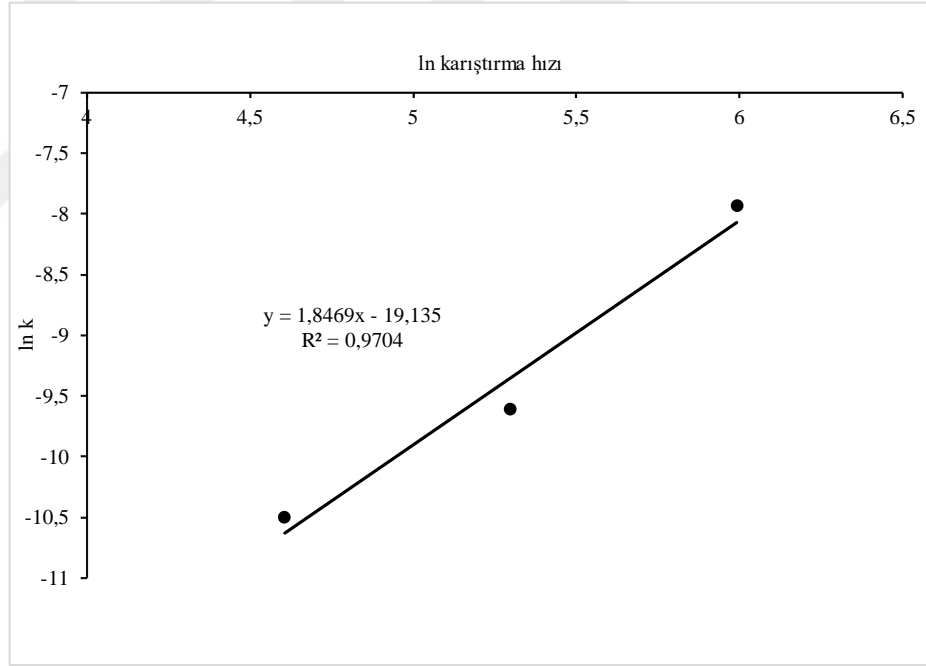
Şekil 4.14. Karıştırma hızının Mn'nin çözünmesine etkisi

Karıştırma hızının Zn ve Mn'nin çözünmesine etkisi için  $k$  ve  $R^2$  değerleri Çizelge 4.7-4.8'de verilmiştir. Şekil 4.10 ve Şekil 4.14'de görüldüğü gibi yapılan çalışmalar doğrultusunda Zn ve Mn'nin çözünmesinin arayüzey transfer ve ürün tabakasından difüzyon  $[1/3LN(1-X)-(1-(1-X)^{1/3})]$  ile kontrol edildiği belirlenmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda Zn ve Mn çözünmesinin karıştırma hızına bağımlılığı Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.15. Zn çözünmesinin karıştırma hızına bağımlılığı



Şekil 4.16. Mn çözünmesinin karıştırma hızına bağımlılığı

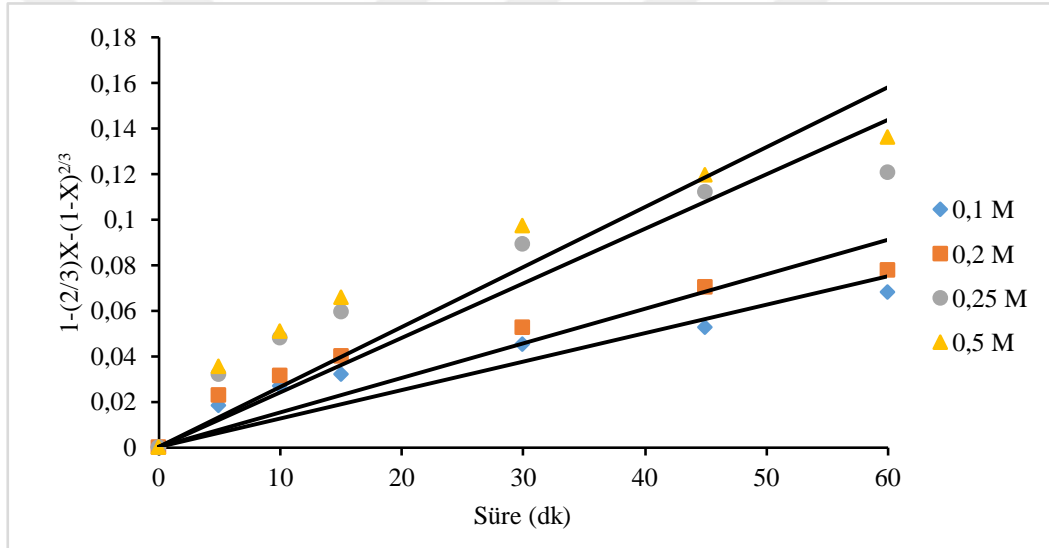
#### 4.1.4.2. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi

Atık çinko-karbon pil tozundan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında Zn ve Mn'in çözündürülmesinin hangi modele uyduğunu belirleyebilmek için H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

konsantrasyonunun etkisine bağı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.9-4.10'da verilmiştir. Şekil 4.20-4.24'de verilmiştir.

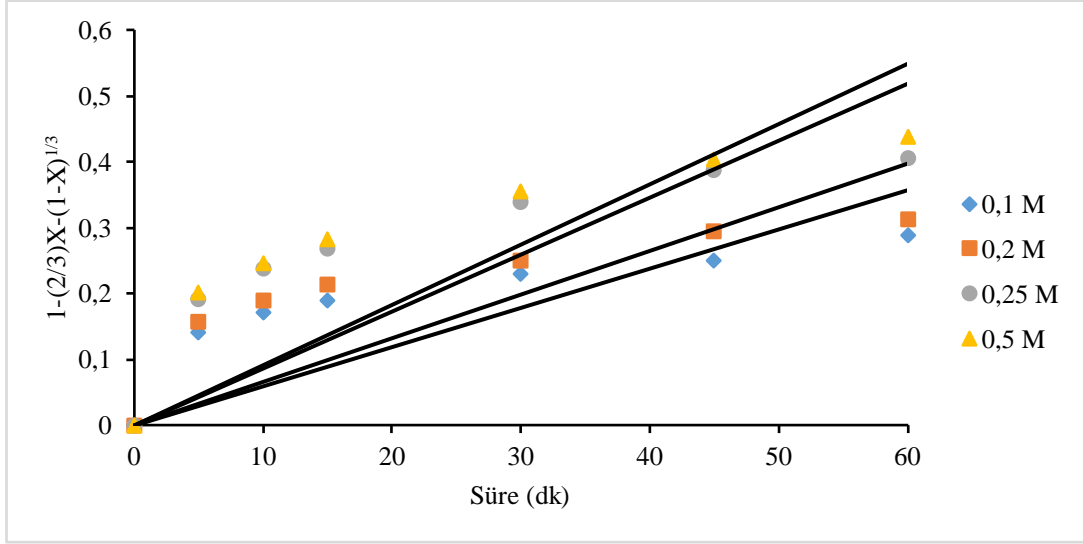
**Çizelge 4.9.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Zn çözünmesine etkisi: kinetik modeller

Model	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Konsantrasyonu							
	0,1 M		0,2 M		0,25 M		0,5 M	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$	0,00126	0,7956	0,00152	0,7725	0,00240	0,7942	0,00264	0,8159
$1-(1-X)^{2/3}$	0,01041	0,0471	0,01140	0,0155	0,01410	0,0635	0,01472	0,079
$1-(1-X)^{1/3}$	0,00596	0,1975	0,00664	0,1839	0,00865	0,2876	0,00916	0,3237
$1/3 * \ln(1-X) - (1 - ((1-X)^{-1/3}))$	0,00099	0,97241	0,00129	0,97361	0,00263	0,98646	0,00344	0,99982

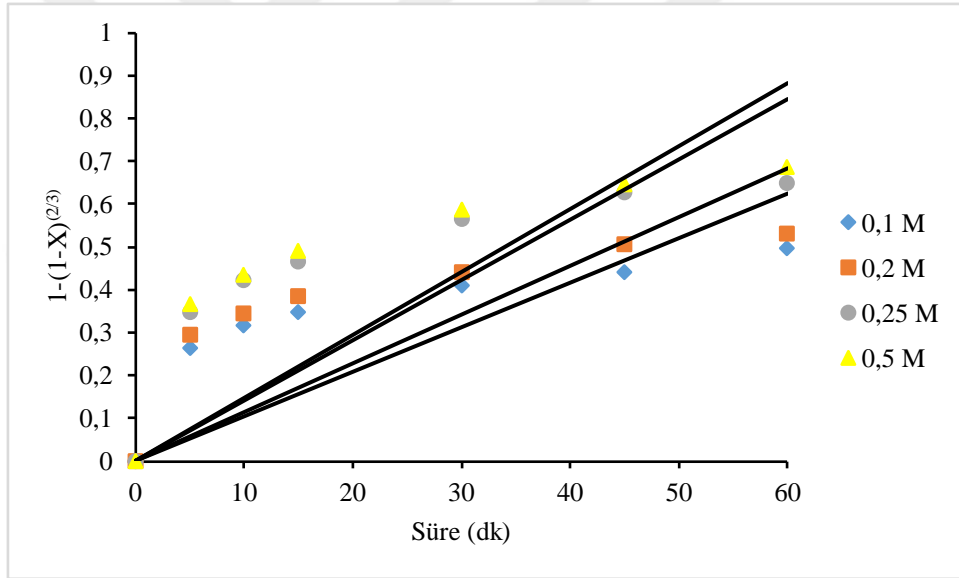


**Şekil 4.17.** H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Zn'nin çözünmesine etkisi

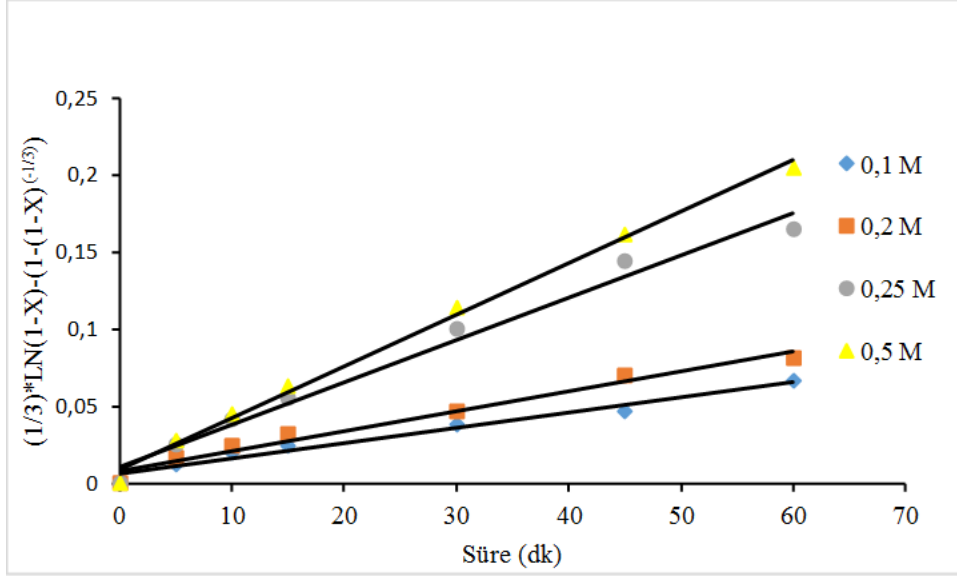




Şekil 4.18.  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun Zn'nin çözünmesine etkisi



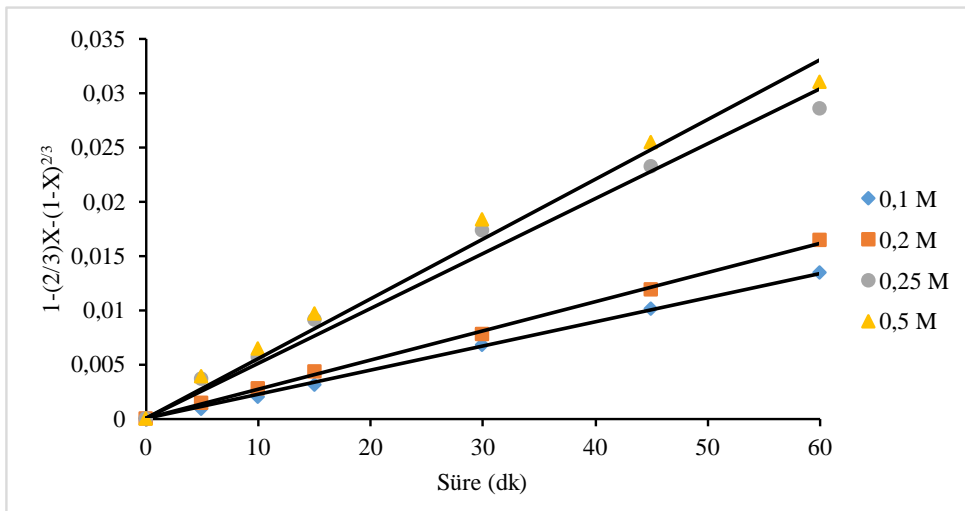
Şekil 4.19.  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun Zn'nin çözünmesine etkisi



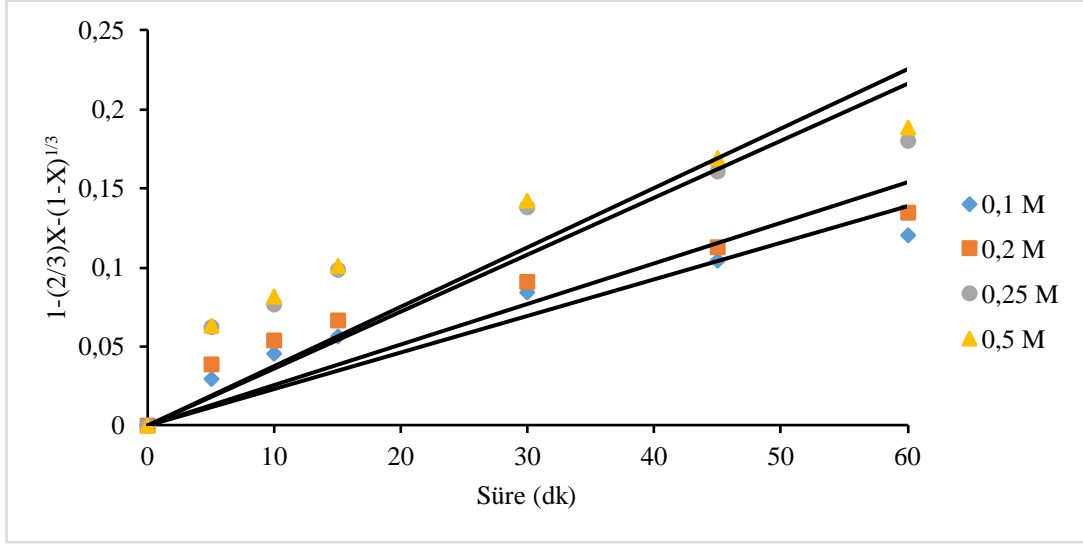
Şekil 4.20. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Zn'nin çözünmesine etkisi

Çizelge 4.10. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Mn çözünmesine etkisi: kinetik modeller

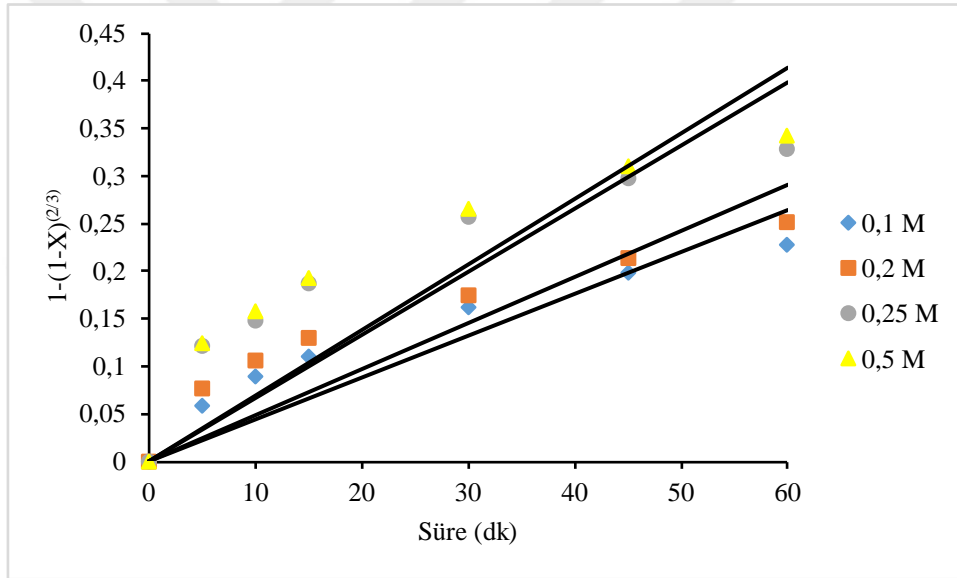
Model	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Konsantrasyonu							
	0,1 M		0,2 M		0,25 M		0,5 M	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$	0,00022	0,9988	0,00027	0,9982	0,00051	0,9827	0,00055	0,9857
$1-(1-X)^{2/3}$	0,00440	0,803	0,00484	0,7374	0,00664	0,6088	0,00690	0,6146
$1-(1-X)^{1/3}$	0,00232	0,829	0,00257	0,7732	0,00360	0,6683	0,00376	0,6771
$1/3)*LN(1-X)-(1-((1-X)^{-1/3}))$	0,00015	0,99937	0,00018	0,99325	0,00035	0,99655	0,00039	0,99822



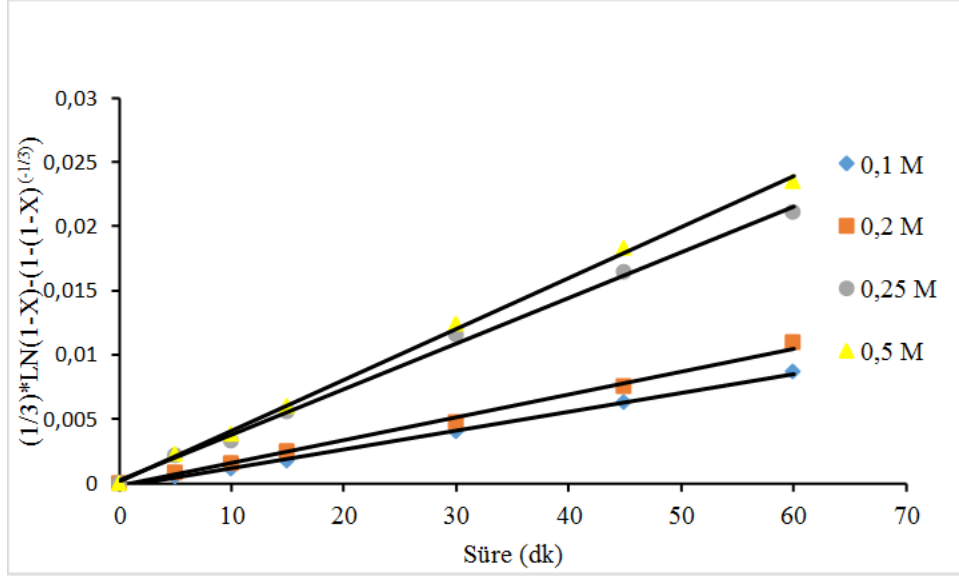
Şekil 4.21. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Mn'nin çözünmesine etkisi



Şekil 4.22. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Mn'nin çözünmesine etkisi



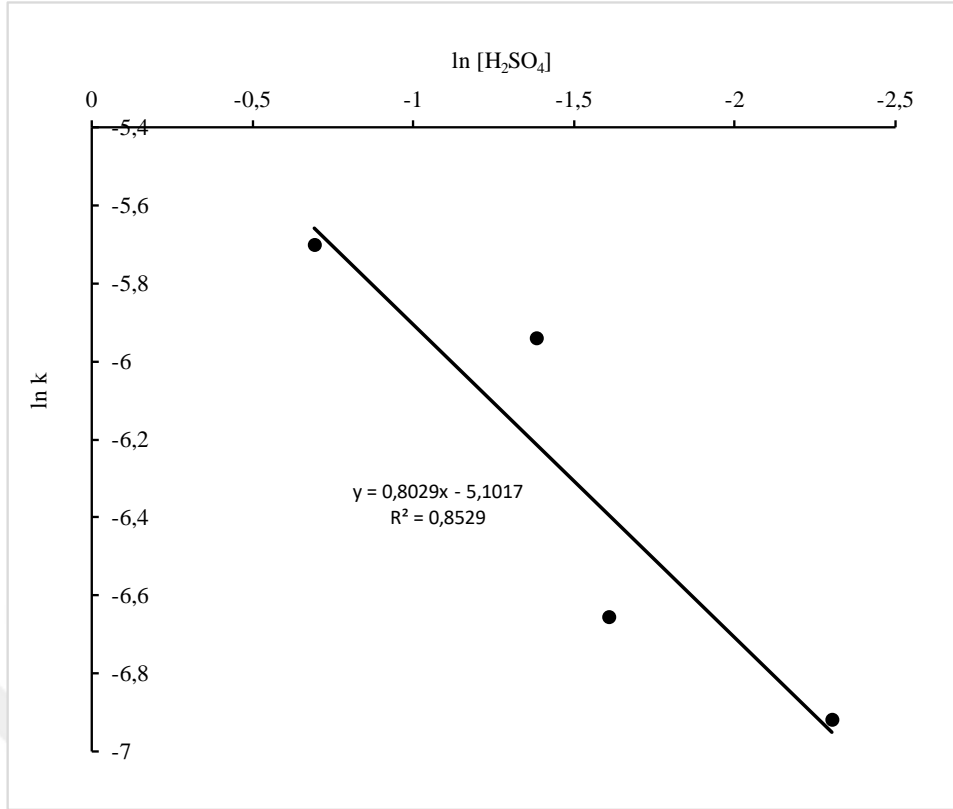
Şekil 4.23. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Mn'nin çözünmesine etkisi



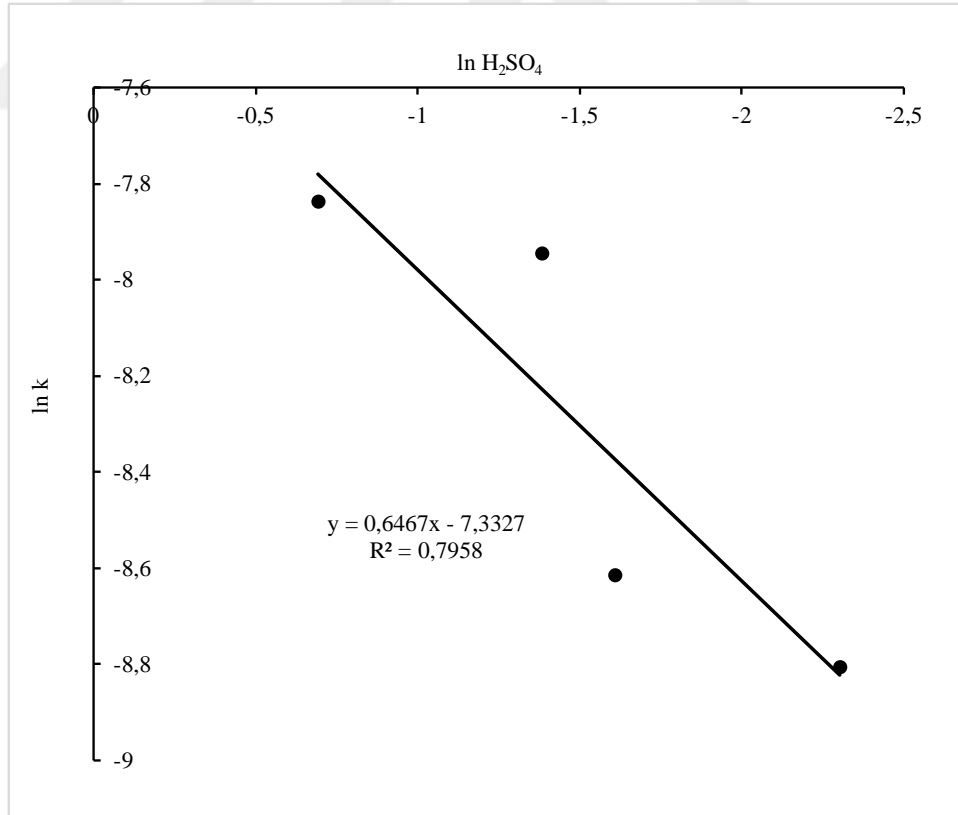
Şekil 4.24. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Mn'nin çözünmesine etkisi

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun Zn ve Mn'nin çözünmesine etkisi için k ve R<sup>2</sup> değerleri Çizelge 4.9-4.10'da verilmiştir. Şekil 4.20 ve Şekil 4.24'de görüldüğü gibi yapılan çalışmalar doğrultusunda Zn ve Mn'nin çözünmesinin arayüzey transfer ve ürün tabakasından difüzyon  $[1/3LN(1-X)-(1-(1-X)^{-1/3})]$  ile kontrol edildiği belirlenmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda Zn ve Mn çözünmesinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağımlılığı Şekil 4.25 ve Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.25. Zn çözünmesinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağımlılığı



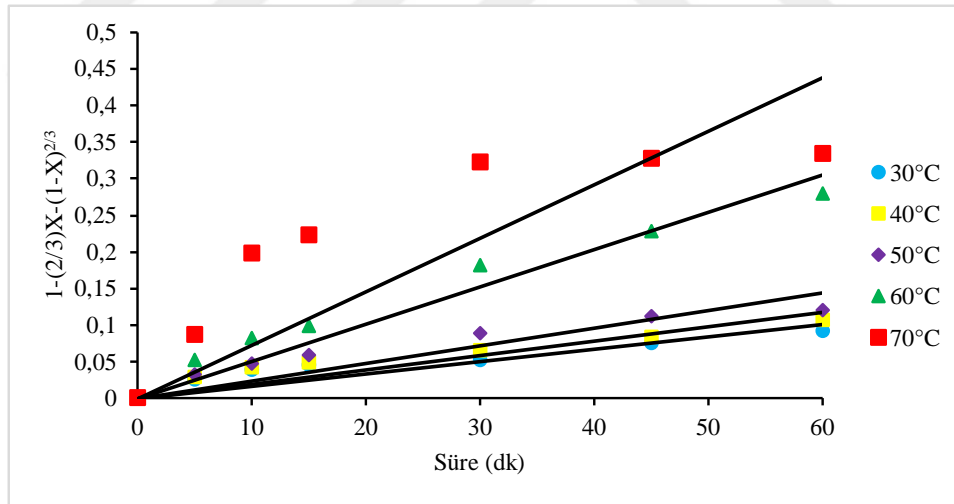
Şekil 4.26. Mn çözünmesinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonuna bağımlılığı

#### 4.1.4.3. Sıcaklık etkisinin incelenmesi

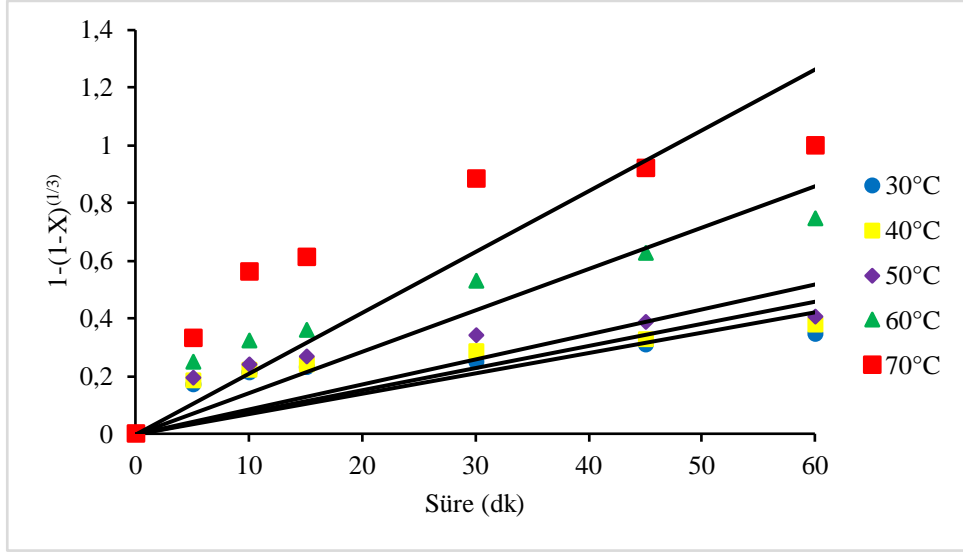
Atık çinko-karbon pil tozundan  $H_2SO_4$  ortamında Zn ve Mn'nin çözüldürülmesinin hangi modele uyduğunu belirleyebilmek için sıcaklığın etkisine bağlı olarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.11-4.12 ve Şekil 4.19-4.24'de verilmiştir.

Çizelge 4.11. Sıcaklığın Zn çözünmeye etkisi: kinetik modeller

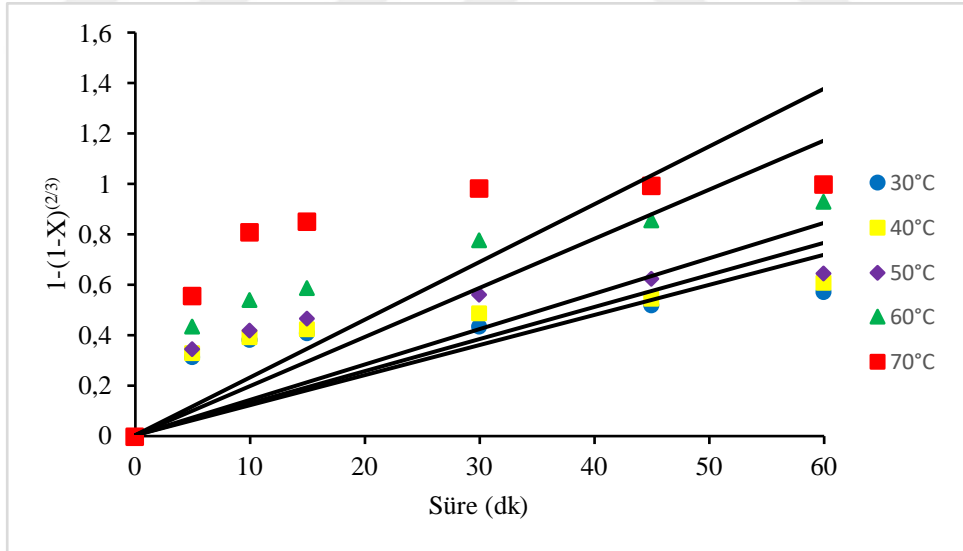
Model	Sıcaklık									
	30°C		40°C		50°C		60°C		70°C	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$	0,00170	0,7679	0,00195	0,806	0,0024	0,7942	0,00509	0,9392	0,00729	0,4805
$1-(1-X)^{2/3}$	0,01198	-0,019	0,01278	0,0275	0,01410	0,0635	0,01957	0,3039	0,02298	-0,29
$1-(1-X)^{1/3}$	0,00706	0,1712	0,00765	0,2374	0,00865	0,2876	0,01433	0,7099	0,02104	0,4839
$1/3 * LN(1-X) - (1 - ((1-X)^{-1/3}))$	0,00146	0,99443	0,00188	0,98219	0,00296	0,99986	0,01619	0,97697	0,05450	0,96192



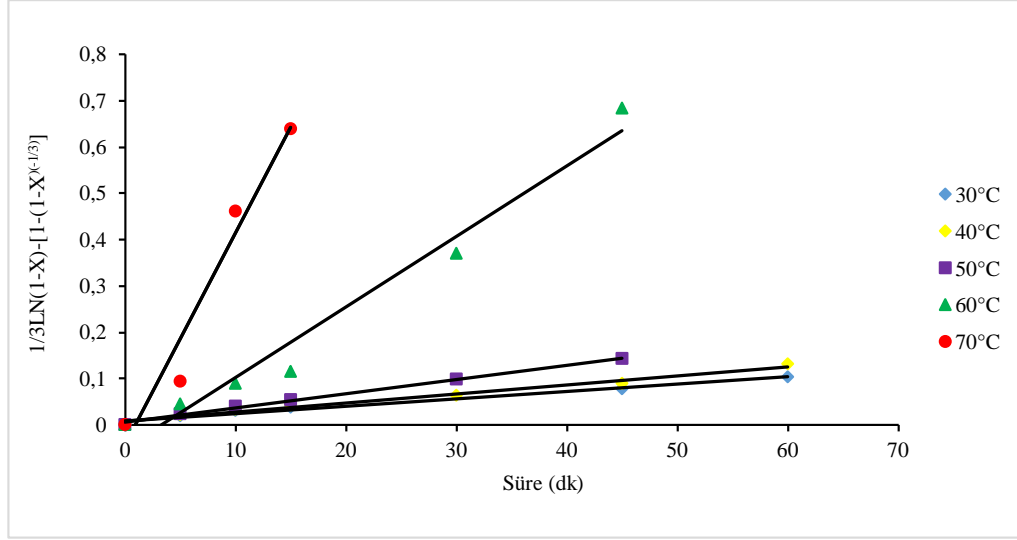
Şekil 4.27. Sıcaklığın Zn'nin çözünmeye etkisi



Şekil 4.28. Sıcaklığın Zn'nin çözünmesine etkisi



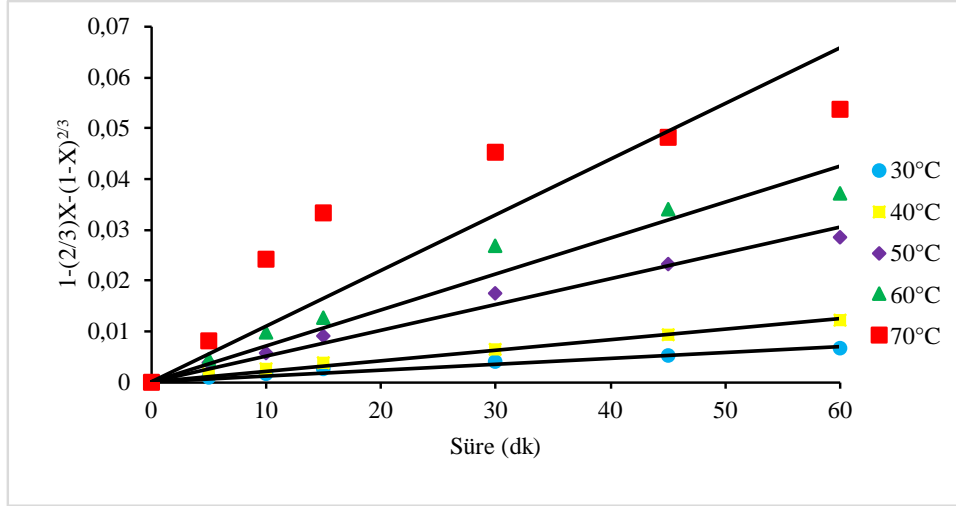
Şekil 4.29. Sıcaklığın Zn'nin çözünmesine etkisi



Şekil 4.30. Sıcaklığın Zn'nin çözünmesine etkisi

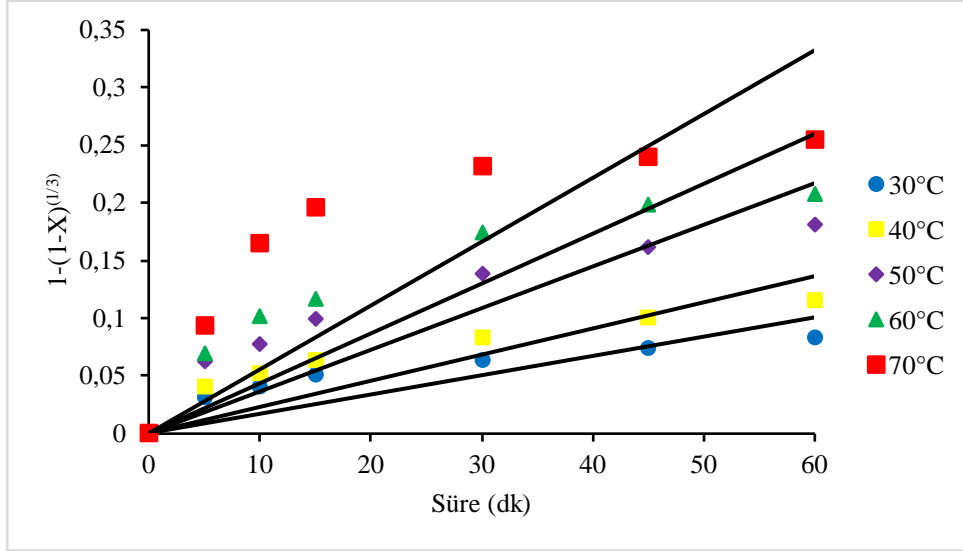
Çizelge 4.12. Sıcaklığın Mn çözünmesine etkisi: kinetik modeller

Model	Sıcaklık									
	30°C		40°C		50°C		60°C		70°C	
	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>	k	R <sup>2</sup>
1-(2/3)X-(1-X) <sup>2/3</sup>	0,00012	0,9641	0,00021	0,9906	0,00051	0,9827	0,00071	0,9417	0,00110	0,6997
1-(1-X) <sup>2/3</sup>	0,00324	0,5123	0,00430	0,6121	0,00664	0,6088	0,00782	0,5481	0,00976	0,1295
1-(1-X) <sup>1/3</sup>	0,00168	0,5424	0,00226	0,6506	0,00360	0,6683	0,00432	0,6184	0,00553	0,2312
1/3)*LN(1-X)-(1-((1-X) <sup>-1/3</sup> ))	0,00006	0,98994	0,00013	0,99871	0,00036	0,99719	0,00065	0,99080	0,00178	0,97702

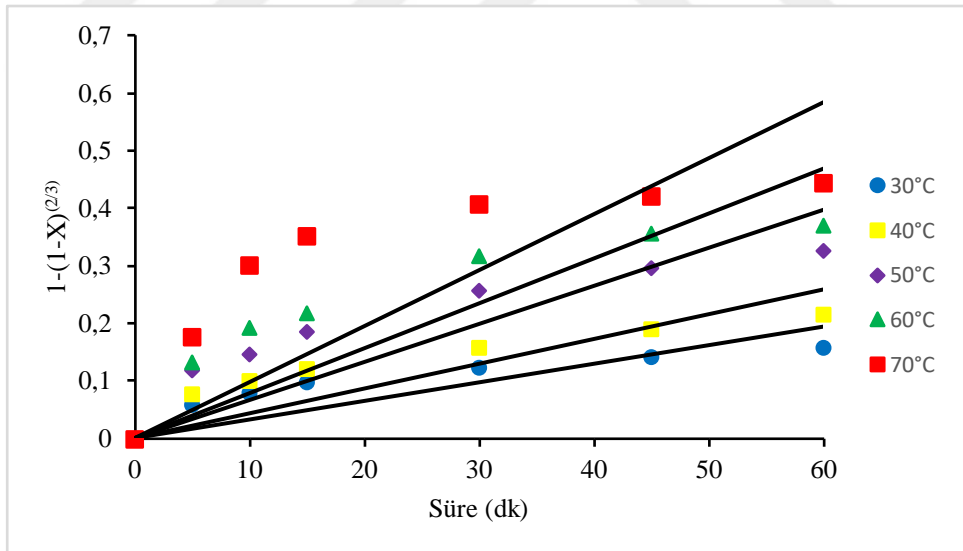


Şekil 4.31. Sıcaklığın Mn'nin çözünmesine etkisi

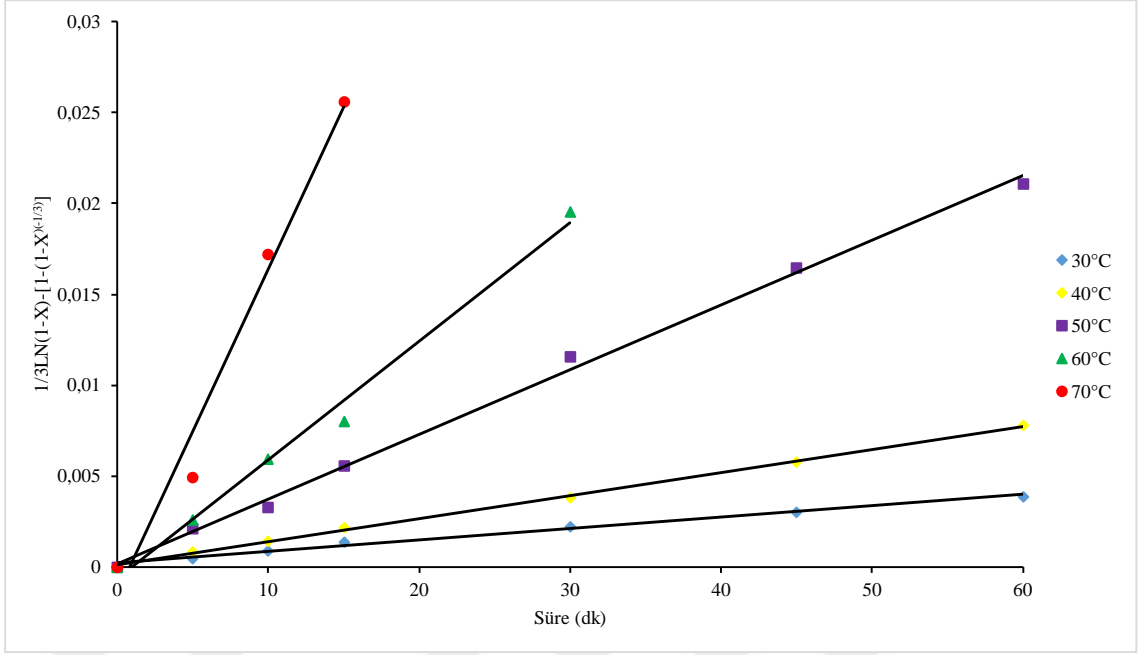




Şekil 4.32. Sıcaklığın Mn'nin çözünmesine etkisi



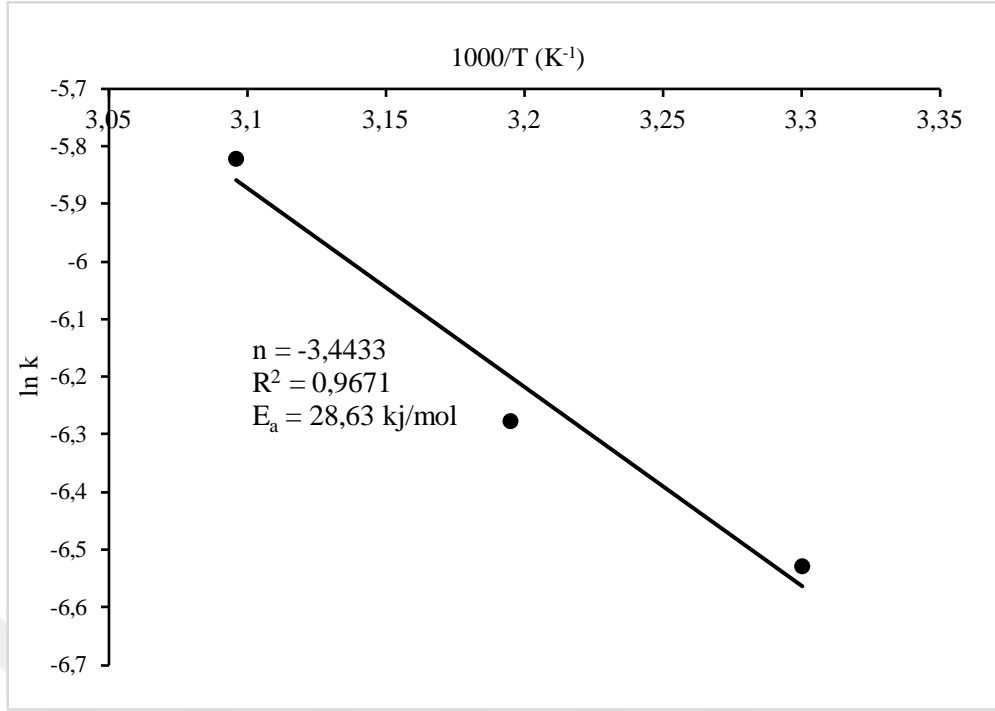
Şekil 4.33. Sıcaklığın Mn'nin çözünmesine etkisi



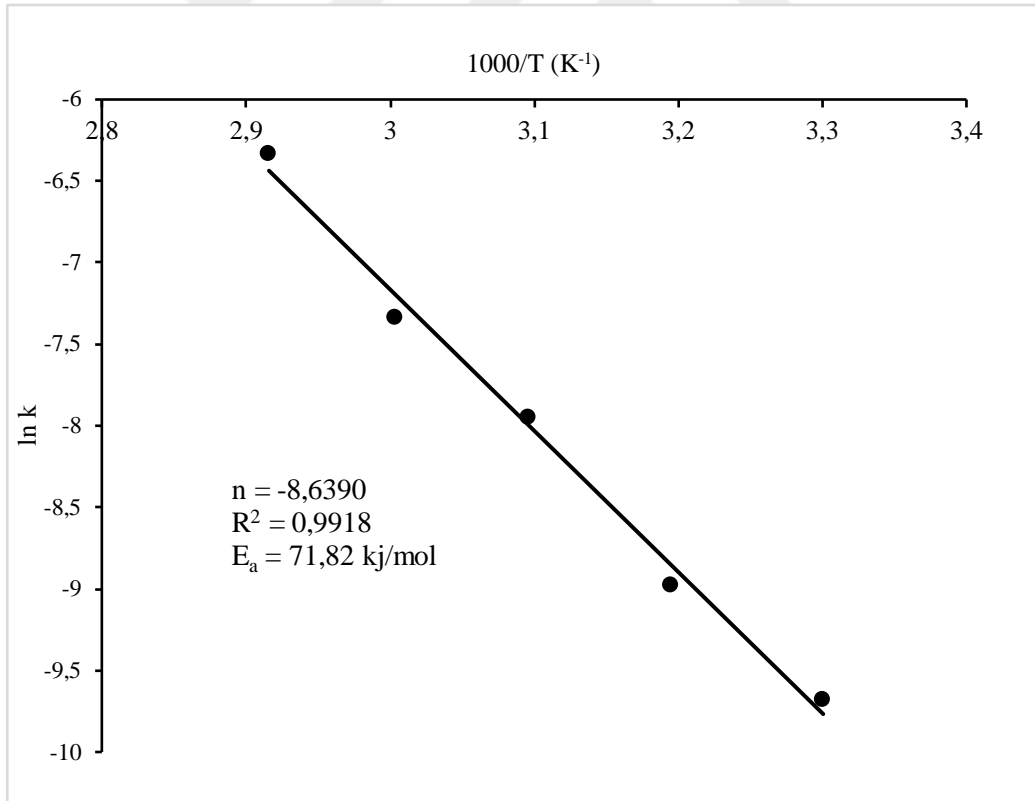
Şekil 4.34. Sıcaklığın Mn'nin çözünmesine etkisi

Sıcaklığın Zn ve Mn'nin çözünmesine etkisi için  $k$  ve  $R^2$  değerleri Çizelge 4.11-4.12'de verilmiştir. Şekil 4.30 ve Şekil 4.34'de görüldüğü gibi yapılan çalışmalar doğrultusunda Zn ve Mn'nin çözünmesinin arayüzey transfer ve ürün tabakasından difüzyon  $[1/3LN(1-X)-(1-(1-X)^{-1/3})]$  ile kontrol edildiği belirlenmiştir.

Yapılan hesaplamalar sonucunda atık çinko-karbon pil tozundan Zn çözünmesi için aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Arrhenius grafiği Şekil 4.35'de verilmiştir. 60°C ve 70°C'de ilk 5 dk'da Zn yüksek miktarda çözüldüğü için aktivasyon enerjisi 30-50°C aralığında hesaplanmıştır. Mn çözünmesi için aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Arrhenius grafiği Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4.35. Zn için Arrhenius grafiği

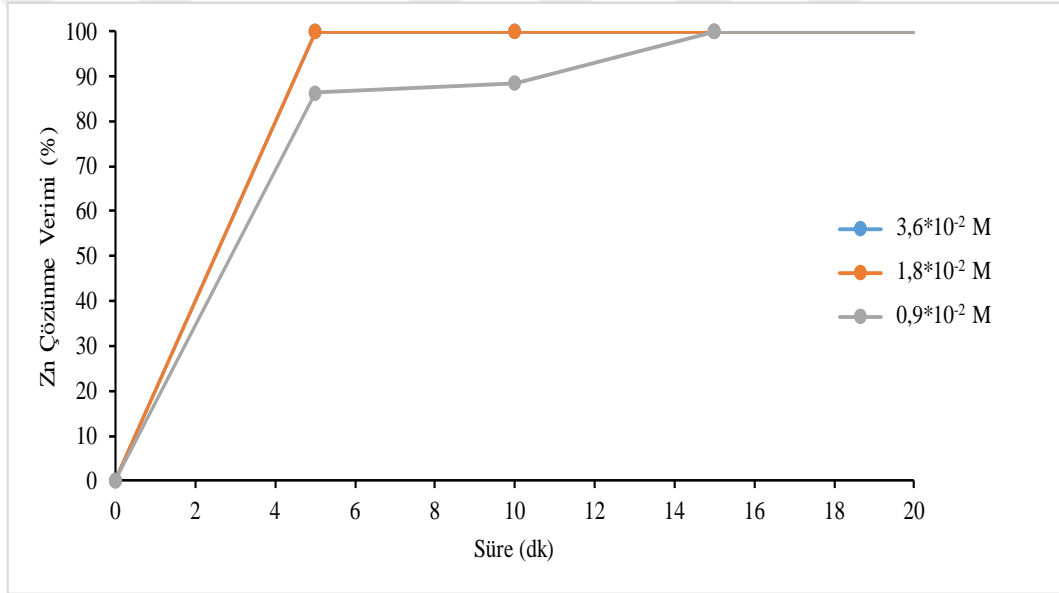


Şekil 4.36. Mn için Arrhenius grafiği

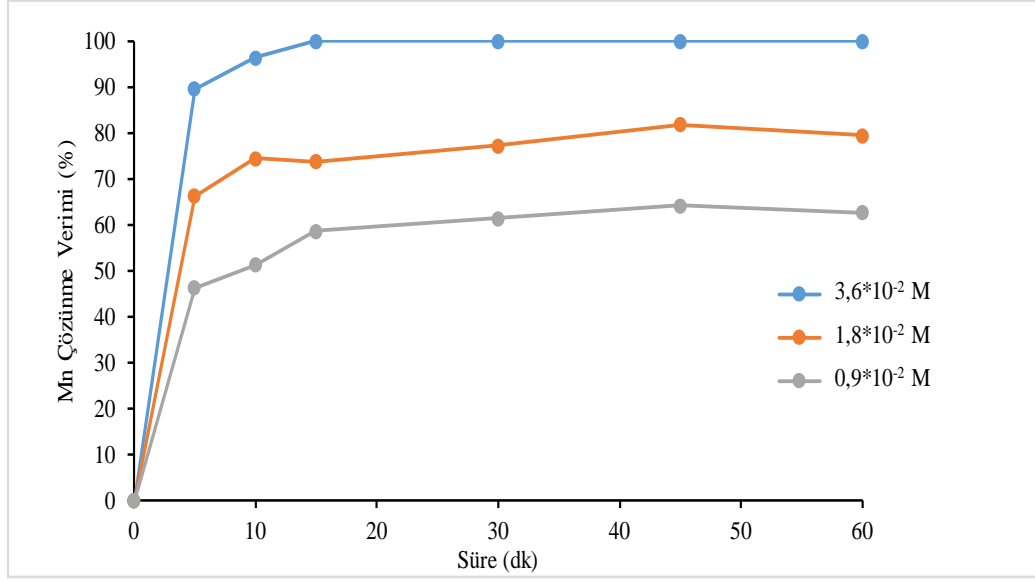
#### 4.1.5. Fe<sup>+2</sup> iyonu ile yapılan liç çalışmaları

Çizelge 4.5-4.6'nın incelenmesinden 60°C sıcaklıkta %98,33 Zn ve %50,20 Mn çözünme verimlerinin elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlara göre Mn'in çözünme verimini arttırabilmek için indirgeyici kullanılması gerekmektedir. Bu çalışmada indirgeyici olarak Fe<sup>+2</sup> iyonu kullanılmıştır.

Çinko-karbon pil tozundan Zn ve Mn'nin çözünme verimine Fe<sup>+2</sup> konsantrasyonunun etkisini belirlemek için çeşitli deneyler yapılmıştır. Deneyler; 60 dakikalık liç süresinde, 400 rpm karıştırma hızında, 0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 60°C sıcaklıkta yapılmıştır. Deney sonuçları Zn ve Mn için sırasıyla Şekil 4.37-4.38'de verilmiştir.



Şekil 4.37. Fe<sup>+2</sup> iyon konsantrasyonunun Zn çözünmesine etkisi



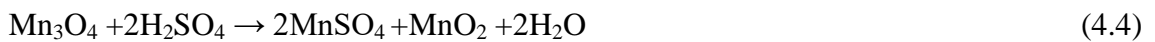
Şekil 4.38. Fe<sup>+2</sup> iyon konsantrasyonunun Mn çözünmesine etkisi

Şekil 4.37 ve Şekil 4.38 incelendiğinde, atık çinko-karbon pil tozundan Zn ve Mn'nin çözünme verimine Fe<sup>+2</sup> iyon konsantrasyonunun etkili olduğu belirlenmiştir. Artan Fe<sup>+2</sup> iyon konsantrasyonu ile Zn ve Mn'nin çözünme verimleri %100'e ulaşmaktadır.

## 4.2. Tartışma

Çinko oksit ve mangan oksitlerin sülfürik asit ortamında çözünmesinde oluşan reaksiyonlar Eşitlik 4.1-4.4'de verilmiştir (De Michelis ve ark., 2007; Sayilgan ve ark., 2009b; Buzatu ve ark., 2014).

Çinko-karbon pillerde bulunan Zn, Eşitlik 4.2'de verildiği gibi H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında tam olarak olarak çözünmektedir. Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ise, çözünme sonrasında oluşan MnO<sub>2</sub> sebebiyle H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde tam olarak çözünmemektedir (De Michelis ve ark., 2007; Buzatu ve ark., 2014). Bundan dolayı Mn'nin tam olarak çözündürülmesi için çözeltiye indirgeyici eklenmesi gerekmektedir (De Michelis ve ark., 2007; Sayilgan ve ark., 2009b).

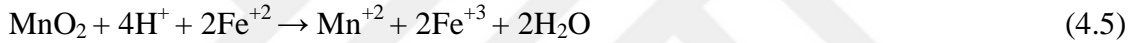


Bu çalışmada, atık çinko-karbon pil tozundan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında karıştırma liçi yapılarak Zn ve Mn'nin çözündürülmesi gerçekleştirilmiştir. Optimum sonuçlar, 60 dakikalık liç süresi, 400 rpm karıştırma hızı, 0,25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve 70°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu deney koşullarında %100 Zn ve %58,55 Mn çözünme verimi sağlanmıştır.

Zn ve Mn'in çözünme mekanizmasını açıklayabilmek için deney sonuçları kullanılarak kinetik çalışmalar yapılmıştır. Zn ve Mn'nin çözünmesinin arayüzey transfer ve ürün tabakasından difüzyon ile kontrol edildiği tespit edilmiştir. Buradan Zn ve Mn için aktivasyon enerjileri sırasıyla 28,63 kJ/mol ve 71,82 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Atık çinko-karbon pil tozundan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında Mn'nin çözünme verimini arttırmak için optimum şartlarda çözeltiye indirgeyici olarak Fe<sup>+2</sup> iyonu eklenmiş ve %100 Mn çözünme verimine ulaşılmıştır.

Gerçekleşen reaksiyonun Eşitlik 4.5'deki gibi olduğu düşünülmektedir.



Atık çinko-karbon pil tozundan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında Zn ve Mn'nin çözündürülme koşullarının araştırıldığı bu çalışmadan elde edilen sonuçların literatürde bulunan farklı çalışmalardan elde edilen sonuçlar ile uyumlu olduğu görülmektedir.

Biswas ve ark. (2015), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında atık çinko-karbon pillerden Zn ve Mn'nin çözünme veriminin 250 rpm'e kadar arttığını belirtmişlerdir. Yapılan çalışmada 300 rpm karıştırma hızı ve indirgeyici olarak glikoz kullanılmıştır. Mn ve Zn için %100 çözünme verimi elde edilmiştir.

Baba ve ark. (2009)'nın HCl ortamında atık çinko-karbon pil tozunun çözündürülmesi için yaptıkları deneyler sonucunda 360 rpm üzerindeki karıştırma hızının etkisiz olduğunu, sıcaklığın ve HCl konsantrasyonunun ise çözünmede etkili olduğunu belirtmişlerdir. Çözünme mekanizmasının karışık kinetik modele uyduğu ve aktivasyon enerjisinin 22,78 kJ/mol olduğu ifade edilmiştir.

Khan ve Kurny (2014), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ortamında atık çinko-karbon pil tozundan Zn ve Mn'in çözündürülmesi için yaptıkları çalışmada 400 rpm karıştırma hızı ve indirgeyici olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanmışlardır. Yapılan kinetik değerlendirmeler sonucunda çözünme mekanizmasının kimyasal reaksiyon kontrollü modele uyduğu, Mn ve Zn için aktivasyon enerjileri sırasıyla 46,27 kJ/mol ve 52,39 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

Khan ve ark. (2013)'nin  $H_2SO_4$  ortamında 600 rpm karıştırma hızı kullanılarak atık çinko-karbon pillerden Zn ve Mn'nin çözündürülmesi için yaptığı çalışmada indirgeyici olarak  $H_2O_2$  kullanılmıştır. Mn ve Zn için çözünme verimleri %88 ve %97 olarak verilmiştir.

Kursunoglu ve Kaya (2014) , atık çinko-karbon ve alkali pil tozu kullanarak yaptıkları çalışmada indirgeyici olarak askorbik asit kullanmışlardır. Deneylerden elde ettikleri sonuçlara göre artan  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve sıcaklığa bağlı olarak Zn ve Mn'nin çözünme verimlerinin arttığını belirtmişlerdir. Yapılan kinetik değerlendirmeler sonucunda çözünmenin ürün tabakasından difüzyon modeline uyduğunu ve mangan için aktivasyon enerjisinin 7,04 kJ/mol olduğunu ifade etmişlerdir.



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

### 5.1. Sonuçlar

Atık çinko-karbon pillerden  $H_2SO_4$  ortamında karıştırma liçi yapılarak Zn ve Mn'in çözündürülmesi için yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Karıştırma hızının 400 rpm'e kadar etkili olduğu görülmektedir. Yani artan karıştırma hızı ile Zn ve Mn'in çözünme verimi artmaktadır. 400 rpm'den yüksek karıştırma hızında ise çözünme verimleri fazla değişmemektedir.
- $H_2SO_4$  konsantrasyonunun 0,25 M'a kadar etkili olduğu görülmektedir. Artan  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ile Zn ve Mn'in çözünme verimi artmaktadır. 0,25 M'dan yüksek konsantrasyonda ise çözünme verimleri fazla değişmemektedir.
- Artan sıcaklık ile Zn ve Mn'in çözünme verimi artmaktadır. 70°C sıcaklıkta, Zn çözünme verimi %100, Mn çözünme verimi ise %58,55 olmaktadır.
- $Fe^{+2}$  konsantrasyonunun etkili olduğu belirlenmiştir. Artan  $Fe^{+2}$  konsantrasyonu ile Zn ve Mn'in çözünme verimleri %100'e ulaşmaktadır.
- Zn ve Mn'in çözünmesinin arayüzey transfer ve ürün tabakasından difüzyona uyduğu kinetik değerlendirmelerden belirlenmiştir. Zn ve Mn için aktivasyon enerjileri sırasıyla 28,63 kJ/mol ve 71,82 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.
- Zn çözünmesinin karıştırma hızına bağımlılığı  $(kh)^{1,27}$ , Mn çözünmesinin karıştırma hızına bağımlılığı  $(kh)^{1,85}$ , Zn çözünmesinin  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna bağımlılığı  $[H_2SO_4]^{0,80}$ , Mn çözünmesinin  $H_2SO_4$  konsantrasyonuna bağımlılığı  $[H_2SO_4]^{0,65}$  olarak tespit edilmiştir.



## 5.2. Öneriler

Atık çinko-karbon pillerden  $H_2SO_4$  ortamında karıştırma liçi yapılarak Zn ve Mn'in çözündürülmesi için yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki hususlar önerilebilir:

- Atık çinko-karbon pillerden  $H_2SO_4$  ortamında karıştırma liçi yapılarak Zn ve Mn'in çözündürülmesi için yapılan deneyler sonucunda 30-70°C sıcaklık aralığında arayüzey transfer ve ürün tabakasından difüzyon modeline uyduğu belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıklarda Zn ve Mn çözünmesini açıklamak için başka kinetik modellerin araştırılması faydalı olabilecektir.
- İndirgeyici olarak  $Fe^{+2}$  iyonundan başka inorganik maddeler kullanılması çözünme mekanizmasının açıklanmasında faydalı olabilecektir.

## KAYNAKLAR

- Addemir, O; Açma, E; Arslan, C; Sistem Yayıncılık, İstanbul, 1994.ISBN:975-7397 41-5
- Andak, B., 2012a, Çinko-karbon Ve Alkali Pillerin Geri Kazanım Prosesi İçin  $ZnSO_4 \cdot MnSO_4 \cdot H_2O$  Katı-sıvı Faz Dengesinin İncelenmesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Andak, B., 2012b, Çinko-karbon ve alkali pillerin geri kazanım süreci için  $ZnSO_4 \cdot MnSO_4 \cdot H_2O$  katı-sıvı faz dengesinin incelenmesi, Yüksek Lisans, *İstanbul Teknik Üniversitesi*, İstanbul, 119.
- Baba, A., Adekola, A. ve Bale, R., 2009, Development of a combined pyro-and hydro-metallurgical route to treat spent zinc-carbon batteries, *Journal of Hazardous Materials*, 171 (1-3), 838-844.
- Bingöl, D., Canbazoglu, M. ve Aydoğan, S., 2005, Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching, *Hydrometallurgy*, 76 (1-2), 55-62.
- Biswas, R. K., Karmakar, A. K., Kumar, S. L. ve Hossain, M. N., 2015, Recovery of manganese and zinc from waste Zn-C cell powder: Characterization and leaching, *Waste management*, 46, 529-535.
- Buzatu, M., Săceanu, S., Petrescu, M., Ghica, G. ve Buzatu, T., 2014, Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media, *Journal of power sources*, 247, 612-617.
- Charef, S. A., Affoune, A., Caballero, A., Cruz-Yusta, M. ve Morales, J., 2017, Simultaneous recovery of Zn and Mn from used batteries in acidic and alkaline mediums: A comparative study, *Waste management*, 68, 518-526.
- Çardaklı, I. S., SEVİNÇ, N. ve ÖZTÜRK, T., 2011, Production of high carbon ferromanganese from a manganese ore located in Erzincan, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 35 (1), 31-38.
- De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F. ve Vegliò, F., 2007, Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries, *Journal of power sources*, 172 (2), 975-983.
- Dickinson, C. ve Heal, G., 1999, Solid-liquid diffusion controlled rate equations, *Thermochimica Acta*, 340, 89-103.
- Ferella, F., De Michelis, I. ve Veglio, F., 2008, Process for the recycling of alkaline and zinc-carbon spent batteries, *Journal of power sources*, 183 (2), 805-811.
- Freitas, M., Pegoretti, V. ve Pietre, M., 2007, Recycling manganese from spent Zn-MnO<sub>2</sub> primary batteries, *Journal of power sources*, 164 (2), 947-952.
- Gega, J. ve Walkowak, W., 2011, Leaching of zinc and manganese from used up zinc-carbon batteries using aqueous sulfuric acid solutions, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 46, 155-162.
- Habashi, F., 1969, Extractive metallurgy, Gordon and Breach, p.
- Ishida, M. ve Wen, C., 1968, Comparison of kinetic and diffusional models for solid-gas reactions, *AIChE Journal*, 14 (2), 311-317.
- Khan, M. H., Gulshan, F. ve Kurny, A., 2013, Recovery of metal values from spent zinc-carbon dry cell batteries, *Journal of The Institution of Engineers (India): Series D*, 94 (1), 51-56.
- Khan, M. H. ve Kurny, A., 2014, Kinetics of simultaneous dissolution of zinc and manganese from electrolyte paste of spent zinc-carbon dry cell battery in sulfuric acid solution, *Materials Science and Metallurgy Engineering*, 2 (1), 1-4.

- Kılıçaslan, E., 2014, Elektrolitik Mangan Üretiminde Kullanılan Mangan Sülfat Çözeltisinin Yüksek Karbonlu Ferromanganın Liçi Yoluyla Eldesi Ve Proses Optimizasyonu, *Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Kirk, R. ve Othmer, D., 1952, Encyclopedia of Chemical Technology, Interscience Inc, *New York*, 229.
- Kursunoglu, S. ve Kaya, M., 2014, Dissolution and precipitation of zinc and manganese obtained from spent zinc-carbon and alkaline battery powder, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50.
- Levenspiel, O. ve Godfrey, J., 1974, A gradientless contactor for experimental study of interphase mass transfer with/without reaction, *Chemical Engineering Science*, 29 (8), 1723-1730.
- Levenspiel, O., 1999, Chemical reaction engineering, *Industrial & engineering chemistry research*, 38 (11), 4140-4143.
- Lin, H., Sohn, H. ve Wadsworth, M., 1986, The kinetics of leaching of chalcopyrite and pyrite grains in primary copper ore by dissolved oxygen, *Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics*, 149-168.
- Linden, D. ve Reddy, T. B., 2002, Handbook of Batteries 3-rd edition, *TRD: McGraw-Hill*.
- McComsey, D., 2001, Zinc-carbon batteries (Leclanche and zinc chloride cell systems), *Handbook of Batteries*, 193-237.
- Rogozhnikov, D. A., Shoppert, A. A., Dizer, O. A., Karimov, K. A. ve Rusalev, R. E., 2019, Leaching Kinetics of Sulfides from Refractory Gold Concentrates by Nitric Acid, *Metals*, 9 (4), 465.
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Civelekoglu, G., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F. ve Kitis, M., 2009a, A review of technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, *Hydrometallurgy*, 97 (3-4), 158-166.
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Ferella, F., Akcil, A., Veglio, F. ve Kitis, M., 2009b, Reductive leaching of manganese and zinc from spent alkaline and zinc-carbon batteries in acidic media, *Hydrometallurgy*, 97 (1-2), 73-79.
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Yigit, N., Civelekoglu, G. ve Kitis, M., 2010, Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants, *Journal of Hazardous Materials*, 173 (1-3), 137-143.
- Shin, S. M., Senanayake, G., Sohn, J.-s., Kang, J.-g., Yang, D.-h. ve Kim, T.-h., 2009, Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide, *Hydrometallurgy*, 96 (4), 349-353.
- Taner, H. A., Ağaayak, T. ve Aras, A., 2016, Leaching of zinc and manganese from spent zinc-carbon batteries in acetic acid solution, *Sujest*, 4 (3), 231-236.
- Tuğru, M. S., 2009, Atık Çinko-Karbon ve Alkali Pillerden Çinko ve Mangan Geri Kazanımı, Yüksek Lisans, *Eskişehir Osmangazi Üniversitesi*, Eskişehir, 153.
- Wadsworth, M. E. ve Miller, J. D., 1979, Hydrometallurgical processes, In: Rate processes of extractive metallurgy, Eds: Springer, p. 133-244.
- Zhao, Y. ve Stanforth, R., 2000, Production of Zn powder by alkaline treatment of smithsonite Zn-Pb ores, *Hydrometallurgy*, 56 (2), 237-249.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Miray Fatma KIRAL  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Meram-1991  
**Telefon** : 05312850258  
**Faks** : -  
**E-Posta** : akgulmiray@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Muhittin Güzel Kılıç	Meram	Konya	2009
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi	Selçuklu	Konya	2015
Yüksek Lisans	: İSG Tezsiz YL	Selçuklu	Konya	2017

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
3	Çamtaş İnş. Mad. Dış Tic. Ltd. Şti.	Maden Mühendisi

### YABANCI DİLLER

İngilizce

### YAYINLAR

Kıral, M.F.,Aras, A.,2019, Atık çinko-karbon pil tozundan sülfürik asit ortamında çinko ve manganın çözüldürülmesi, INSAC-III. International Science and Academic Congress, Konya.