

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK AKÜ PASTALARINDAN ELEKTROLİTİK OLARAK KURŞUN GERİ
KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Bengisu Müge YOLCU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2013

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK AKÜ PASTALARINDAN ELEKTROLİTİK OLARAK KURŞUN GERİ
KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Bengisu Müge YOLCU
506111205**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İ. Servet TİMUR

HAZİRAN 2013

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506111205 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Bengisu Müge YOLCU**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**ATIK AKÜ PASTALARINDAN ELEKTROLİTİK OLARAK KURŞUN GERİ KAZANIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İ. Servet TİMUR**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin Gürmen**

İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **03 Mayıs 2013**

Savunma Tarihi : **03 Haziran 2013**

ÖNSÖZ

Her şeyden önce sabrı, birikimi ve babacanlığıyla mühendislikten çok fazlasını öğreten, her lafının değerini ancak aylar sonra anlayabildiğim sayın hocam Prof. Dr. Servet TİMUR'a bu tez çalışmamdaki bütün yardımları; kimyaya, mühendisliğe ve hayata dair öğrettiği herşey için teşekkürü bir borç bilirim.

Sorularıyla kapılarını aşındırdığım her anda büyük bir sabırla bana vakit ayıran sevgili ağabey ve ablalarım Araş. Gör. Dr. Güldem KARTAL, Araş. Gör. Yasin KILIÇ, Uzm. Yük. Met. Müh. Ayşe AYPAR KILIÇ'a, güler yüzüyle yanlışlarımı gösteren Yük. Met. Müh. Barış DARYAL'a teşekkür ederim.

Analizlerimde bana daima yardımcı olan Kimya Müh. İnci KOL'a, karakterizasyon çalışmalarında yardımını esirgemeyen Araş. Gör. Önder GÜNEY'e teşekkürlerimi sunarım.

Bütün acemilik paniklerimde yol gösteren Yük. Met. Müh. Kübra YUMAKGİL'e, her daim yanımda olan, bütün savrukluğlarımı bir abla gibi kapatıp doğrusunu gösteren, düzenli olmayı öğreten deney arkadaşım Yük. Met. Müh. Cevahir DURMAZ'a, kahve molalarına her zaman vakit yaratan Met. Müh. Perim ÖZKALAFAT'a, dostluğuyla S-307'de de yanımda olan arkadaşım Met. Müh. Alican ESENBOĞA'ya ve türlü güzel, neşeli veya sıkıntılı anlarda orada olup paylaşılan laboratuvar arkadaşlarım Araş. Gör. Levent KARTAL, Met. Müh. Candeniz UYSAL, Kimya Müh. Hasret AĞIRCAN'a minnet duyarım.

Çalışmamda gerekli malzemeleri temin eden İNCİ AKÜ SAN. TİC. A.Ş.'ye, Yük. Müh. Tuğba EFE ve Dr. Sinan YILMAZ'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana yol gösteren canım annem Sevinç YOLCU, ve bana mantıklı düşünmeyi öğreten canım babam Muhammed YOLCU'ya sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEMELER.....	3
2.1 Kurşun-Asit Aküler	3
2.1.1 Kurşun-asit akülerin çalışma prensibi.....	3
2.1.2 Kurşun-asit akülerin yapısı	4
2.2 Kurşun-Asit Akü Geri Dönüşümünde Mevcut Yöntemler	5
2.2.1 Akülerin mekanik ayrıştırılması.....	5
2.2.2 Pirometalurjik ve hidro-pirometalurjik yöntemler	8
2.2.2.1 Isasmelt prosesi	10
2.2.2.2 Varta prosesi.....	11
2.2.2.3 Döner fırın prosesleri	11
2.2.3 Hidro-elektrometalurjik yöntemler	11
2.2.3.1 Placid-Plint prosesleri	12
2.2.3.2 Engitec prosesi	13
2.2.3.3 Ginatta prosesi.....	15
2.2.3.4 RSR-H ₂ SiF ₆ prosesi	16
2.2.3.5 AAS prosesi	17
2.2.3.6 PbSO ₄ çamuru yöntemi.....	17
2.2.3.7 Brue of mines prosesi.....	17
2.3 Elektrokimyasal Asit Taşınımı.....	18
3. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
4.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler	25
4.2 Deneylerin Yapılışı	28
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME	33
5.1 Elektrolitik Sülfat Giderimi Deneyleri.....	33
5.1.1 Elektrot bileşimi optimizasyonu	33
5.1.2 Asit konsantrasyonunun sülfat giderimine etkisinin incelenmesi.....	34
5.1.3 Anot-katot mesafesinin sülfat giderimine etkisinin incelenmesi	35
5.1.4 Akım yoğunluğunun sülfat giderimine etkisinin incelenmesi	37
5.1.5 Çözelti sıcaklığının sülfat giderimine etkisinin incelenmesi	38
5.1.6 Deney süresinin sülfat giderimine etkisinin incelenmesi.....	39
5.1.7 Akım yoğunluğunun anodik oksidasyonla sülfat giderimine etkisinin incelenmesi.....	40

5.2 Elektrokimyasal Asit Taşınımı ile Atık Akü Elektrolitinin Geri Kazanımı	
Deneyleri.....	43
5.2.1 Üç bölmeli hücre ile gerçekleştirilen deneyler.....	43
5.2.2 Başlangıç asit konsantrasyonunun asit geri kazanımına etkisinin incelenmesi.....	44
5.2.3 Ohmik dirençlerin hücre potansiyeline etkisi.....	49
5.3 Örtücü Flaks Bileşimi Optimizasyonu	51
5.3.1 Sıcaklık deneyleri.....	51
5.3.2 CaF ₂ katkısının incelenmesi.....	54
5.3.3 Boraks etkisinin incelenmesi.....	56
5.4 Düşük Sıcaklıkta Redüksiyon Deneyleri.....	59
5.4.1 Redüktan miktarının kazanım verimine etkisinin incelenmesi	59
5.4.2 Redüksiyon süresinin kazanım verimine etkisinin incelenmesi.....	61
5.4.3 Flaks kalınlığının kurşun kaybına olan etkisinin incelenmesi	63
6. GENEL SONUÇLAR	65
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	71

KISALTMALAR

mV	: Milivolt
TSE	: Türk Standardları Enstitüsü
EDTA	: Etilendiamin tetra asetik asit
PP	: Polipropilen
PVC	: Polivinil klorür
AEM	: Anyonik membran
CEM	: Katyonik membran
TG-DTA	: Thermal gravimetry - Differential thermal analysis

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Kurşun-asit akülerin kısımları	5
Çizelge 2.2 : Elektrot pastası kompozisyonu.....	7
Çizelge 2.3 : Atık pasta desülfürizasyonunda yaygın olarak kullanılan kimyasallar ..	8
Çizelge 2.4 : Kurşun pastanın hidrometalurjik kazanım prosesleri.....	19
Çizelge 3.1 : Kurşun-asit akülerin geri kazanım yöntemleri	22
Çizelge 4.1 : Deneyleerde kullanılan atık akü pastasının kimyasal bileşimi	25
Çizelge 5.1 : Saf su katkısı ile pasta kaybı değişimi.....	34
Çizelge 5.2 : Anot-katot mesafesi ile sülfat miktarı değişimi	36
Çizelge 5.3 : Çözelti sıcaklığı ile sülfat miktarı değişimi.....	39
Çizelge 5.4 : Farklı elektroliz süresi deneyleri sonuçları	40
Çizelge 5.5 : Katodik redüksiyon ve anodik oksidasyon sonucu sülfat giderimi değerleri.....	42
Çizelge 5.6 : Başlangıç asit konsantrasyonu - % asit kazanımı değişimi.....	47
Çizelge 5.7 : Deneyle sonrası elektrotların kimyasal analizleri	48
Çizelge 5.8 : Sıcaklık-flaks ve metal kaybı değişimi	53

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : 5 yıl kullanım süresi sonucunda korozyona uğramış akü pozif plakası	4
Şekil 2.2 : Kurşun akü yapısı ve parçaları	4
Şekil 2.3 : Atık akümülatörlerin mekanik ayrıştırılması akış şeması	6
Şekil 2.4 : Engitec-CX akü kırma sistemi	6
Şekil 2.5 : Pirometalurjik yöntemler genel akış şeması.....	9
Şekil 2.6 : Hidro-elektrometalurjik yöntemler genel akış şeması.....	12
Şekil 2.7 : Elektrodializ hücresinde iyonların taşınımı.....	18
Şekil 4.1 : Deney düzeneği	26
Şekil 4.2 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi	26
Şekil 4.3 : Elektrolitik asit giderimi deneylerinde kullanılan hücrenin teknik çizimi	27
Şekil 4.4 : Akü geri dönüşüm prosesi akış şeması.....	28
Şekil 4.5 : Ellingham diyagramı	31
Şekil 5.1 : Asit konsantrasyonu deneyleri hücre potansiyeli-zaman grafiği	34
Şekil 5.2 : Asit konsantrasyonu- kalıntı sülfat miktarı değişimi	35
Şekil 5.3 : Anot-katot mesafesi deneyleri hücre potansiyeli-zaman grafiği.....	36
Şekil 5.4 : Akım yoğunluğu deneyleri hücre potansiyeli-zaman grafiği	37
Şekil 5.5 : Akım yoğunluğu ile kalıntı sülfat miktarı değişimi	38
Şekil 5.6 : Sıcaklık deneyleri hücre potansiyeli-zaman grafiği	39
Şekil 5.7 : Elektroliz süresi deneyleri katot polarizasyonu -zaman grafiği	40
Şekil 5.8 : 200 ve 250 A/m ² akım yoğunluklarında anodik oksidasyon deneyleri sonucu hücre potansiyeli-zaman grafiği.....	41
Şekil 5.9 : 200 ve 250 A/m ² akım yoğunluklarında anodik oksidasyon deneyleri sonucu anot polarizasyonu -zaman grafiği.....	41
Şekil 5.10: 200 ve 250 A/m ² akım yoğunluklarında anodik oksidasyon deneyleri sonucu katot polarizasyonu -zaman grafiği.....	42
Şekil 5.11 : Üç bölmeli hücrede yapılan asit kazanımı deneyleri, hücre potansiyeli- zaman grafiği.....	43
Şekil 5.12 : Başlangıç katolit konsantrasyonunun asit geri kazanımına etkisi.....	44
Şekil 5.13 : Katolit konsantrasyonu deneyleri hücre potansiyeli-zaman grafiği.....	45
Şekil 5.14 : Katolit başlangıç H ₂ SO ₄ konsantrasyonu 25 g/L, anolit ve katolit bölmelerinde asit konsantrasyonu değişimi.	45
Şekil 5.15 : Katolit başlangıç H ₂ SO ₄ konsantrasyonu 50 g/L, anolit ve katolit bölmelerinde asit konsantrasyonu değişimi.	46
Şekil 5.16 : Katolit başlangıç H ₂ SO ₄ konsantrasyonu 75 g/L, anolit ve katolit bölmelerinde asit konsantrasyonu değişimi.	46
Şekil 5.17 : Katolit başlangıç H ₂ SO ₄ konsantrasyonu 100 g/L, anolit ve katolit bölmelerinde asit konsantrasyonu değişimi.	47
Şekil 5.18 : Enerji tüketimi ile anolite asit taşınımı ilişkisi.....	48
Şekil 5.19 : Elektrotlar arası mesafe ile hücre potansiyeli değişim eğrisi	49

Şekil 5.20 : Deney düzeneğinde yapılan değişikliklerin hücre potansiyeline olan etkisi	50
Şekil 5.21 : 450°C deneyi sonunda grafit potanın kesiti	52
Şekil 5.22 : NaCl-KCl faz diyagramı.....	52
Şekil 5.23 : CaF ₂ katkısı ile curufta kalan kurşun miktarı değişimi	53
Şekil 5.24 : CaF ₂ katkısı ile kurşun kazanım verimi değişimi.....	54
Şekil 5.25 : CaF ₂ katkısı ile kurşun kaybının değişimi.....	55
Şekil 5.26 : Pota kesit görünümü	55
Şekil 5.27 : B ₂ O ₃ -PbO faz diyagramı	56
Şekil 5.28 : Pota kesit görünümü	57
Şekil 5.29 : Boraks:tuz oranı değişimiyle curufta kalan kurşun miktarı değişimi.....	57
Şekil 5.30 : Boraks:tuz oranı değişimiyle kurşun kazanım verimi değişimi	58
Şekil 5.31 : Boraks:tuz oranı değişimiyle kurşun kaybı değişimi	58
Şekil 5.32 : Redüktan miktarı-curufta kalan kurşun miktarı değişimi.....	59
Şekil 5.33 : Karbon iskelet içerisinde kalan kurşun bulyonlar	60
Şekil 5.34 : Redüktan miktarı-kurşun kazanım verimi değişimi	60
Şekil 5.35 : Redüktan miktarı-kurşun kaybı grafiği	61
Şekil 5.36 : Süre-curufta kalan kurşun miktarı değişimi	62
Şekil 5.37 : Süre-kazanım verimi değişimi.....	62
Şekil 5.38 : Süre-kurşun kaybı grafiği	63
Şekil 5.39 : Flaks kalınlığı-curufta kalan kurşun miktarı değişimi.....	63
Şekil 5.40 : Flaks kalınlığı-kurşun kaybı grafiği	64

ATIK AKÜ PASTALARINDAN ELEKTROLİTK OLARAK KURŞUN GERİ KAZANIMI

ÖZET

Mevcut akü geri dönüşüm proseslerinde yüksek sıcaklık, gaz emisyonları, metal kaybı ve atık sorunları gibi bir çok problem bulunmaktadır. Bu problemlerin bir çoğu atık akü pastasında bulunan sülfat içeriğinden kaynaklanmaktadır. Şimdiye dek geliştirilen proseslerde bu sülfat içeriğinin giderilmesi öncelikle gerçekleştirilmiştir. Ancak sülfat giderimi sırasında açığa çıkan ve ağır metal içeren kimyasal atığın kapalı alanda depolanması gerekmektedir. Bunun yanısıra kurşun bileşiklerinin uçuculuğu sebebiyle pastanın pirometalurjik yöntemlerle işlenmesinde kurşun emisyonları söz konusu olmaktadır. Pirometalurjik yöntemlere alternatif olarak geliştirilen elektrometalurjik yöntemlerde ise kurşun bileşiklerinin zor çözünen yapıları sorun oluşturmaktadır. Bu tez çalışmasında elektro-pirometalurjik bir yöntem geliştirilerek bu sorunlara çözüm aranmıştır.

Yapılan çalışmada elektrolitik olarak sülfat giderimi gerçekleştirildikten sonra sülfatı giderilmiş pastadan düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyon ile kurşun kazanımı gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sırasında kurşun kaybını engellemek amacıyla örtücü flaks bileşimi geliştirilmiş ve redüksiyon işlemi bu flaks tabakası altında uygulanmıştır.

Çalışmanın elektrometalurjik kısmında akünün şarj mekanizması kullanılarak katotta $PbSO_4$ 'ın metalik kurşuna, anotta ise PbO_2 'e dönüşmesi sağlanmaktadır. Bu dönüşüm sırasında elektroliz hücresi bir membran yardımıyla bölünerek sülfat iyonlarının selektif olarak geçişi sağlanmış ve atık akü pastasının yanısıra atık akü elektrolitinin de geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. $250 A/m^2$ akım yoğunluğu, 2,5 cm anot-katot mesafesi, 0,5 M H_2SO_4 konsantrasyonu, oda sıcaklığı, 8 saat elektroliz süresi sülfat giderimi için optimum deney parametreleri olarak belirlenmiş ve pastadaki sülfat miktarı %0,3'e kadar düşürülmüştür. Bunun ardından bu parametrelerle gerçekleştirilen asit geri kazanımı deneylerinde ise 24 saat sonunda konulan çözeltinin %60'ı geri kazanılabilmıştır. Gerçekleştirilen optimizasyon deneylerinde asit geri kazanımının hücre potansiyeline getirdiği artışın ihmal edilebilir boyutta olduğu kanısına varılmıştır.

Çalışmanın pirometalurjik kısmında ise karbotermik redüksiyon için gerekli sıcaklık aralığı olarak 700-800°C aralığı tespit edildikten sonra bu sıcaklıkta ergimiş durumda olan NaCl-KCl bazlı flaks bileşimi geliştirilmiştir. Buna göre ağırlıkça %70 NaCl, %30 KCl, %2 CaF_2 tuz bileşimi yanısıra 1:2 boraks:tuz oranı kullanılarak kurşun kaybının engellenebildiği görülmüştür. Bu bileşimde kurşun kaybı %1'in altına indirilmiştir.

Karbotermik redüksiyon için uygun şartlar taranmış ve 1 cm flaks tabakası altında yapılan deneylerde ağ. %7 karbon, 60 dk redüksiyon süresi, 800°C koşullarında %90 verimle kurşun kazanımı gerçekleştirilmiştir.

ELECTROLYTIC LEAD RECYCLING FOR WASTE LEAD-ACID BATTERIES

SUMMARY

Since their invention 150 years ago, lead-acid batteries have been used in many areas, especially as automotive starter batteries. With their low-cost and reliability lead-acid batteries are still one of the most preferred energy storage systems. However among with the wide use, disposal of used lead-acid batteries have become a serious problem. Due to the hazardous contents such as lead and sulphuric acid, disposal of lead-acid batteries have been stricted by environmental laws. Therefore many recycling processes have been developed. These recycling processes can be examined under two topics: pyrometallurgical and electrometallurgical. However, both approaches have created their own problems, such as gas emissions, chemical wastes and metal losses. The main problem in these processes is the sulphate content of the battery paste.

Basic structure of a lead-acid battery consists of battery case, electrolyte and the plates. During recycling process, batteries are broken and these components are separated as plastics, metallics, electrolyte (sulphuric acid) and the paste. Generally electrolyte is neutralized and disposed, plastics are recycled and metallics are melted without the need of any reduction step. However, battery pastes need further and more complex process steps because of the complex compounds such as high sulphate content. As a result, lead-acid battery recycling processes mainly focus on processing the paste.

Pyrometallurgical method, generally classified as the traditional method, faces problems caused by high temperatures. Lead compounds being volatile and SO₂ emissions caused by high sulfate content are the two main problems. Both of these problems can be prevented by desulphurization. However chemicals used for desulphurization step utilizes serious waste problems. In addition to desulphurization chemicals, another waste problem in current pyrometallurgical processes is the disposal of the slag. The slag used is soluble in environment therefore must be deposited.

Hydrometallurgical methods have been developed to overcome the problems faced with the conventional pyrometallurgical method. However, many problems have also arised within this approach, such as low solubility of lead and its compounds, resulting in significant decrease in leach efficiency. Even some compunds in battery paste (PbO₂, PbSO₄) have almost no solubility in solvents (mainly HBF₄, HCl+NaCl, H₂SiF₆) used in the processes.

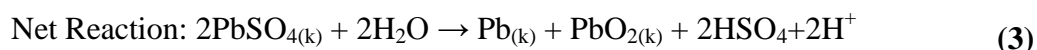
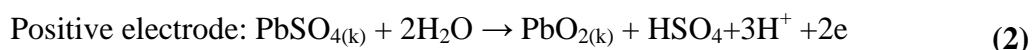
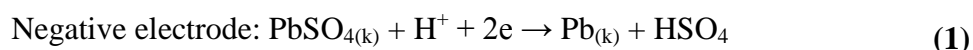
Also, another waste problem faced in the hydrometallurgical methods is the effluents coming from the electrowinning processes. With the process developed in this work, effluents of electrowinning process does not contain lead and electrolyte is recycled for battery manufacturing processes.

Desulphurization of the battery paste eliminates most of the problems stated above. However current sulphate removal processes results in undisposable waste generation. Desulfurization is mainly carried out by removal of the sulphate phase by reacting the paste with an alkali carbonate or hydroxide such as Na₂CO₃, NaOH, K₂CO₃, (NH₄)₂CO₃. Many research work have been done in recent years to recycle the sulphated waste coming from desulphurization step, as the sulphated waste can not be disposed due to being soluble in enviromental conditions.

No chemicals are used in the desulphurization step with the electrolytic sulphate removal system developed in this thesis, and as a result no waste is utilized.

To overcome the problems stated above, an altenate recycling process have been developed with the work defined in this thesis. This process can be defined as an *electro-pyrometallurgical* process as being composed of two main steps: 1) electrometallurgical step 2) pyrometallurgical step.

Within the first step, waste battery paste is desulphurized using the electrolysis method. In this method waste paste is rolled up on lead grills to prepare the plates where electrochemical reactions given occur.



Reactions given in 1-3 are the reactions occuring in a lead-acid battery in charge state.

Within the method developed with this thesis, desulphurization of battery paste is achieved by recharging the paste. Prepared electrodes are immersed into electrolyte (sulphuric acid solution) and plates are charged. With the reactions given in 1-3, sulphate is removed from paste. During sulphate removal step, electrolytic regeneration of waste electrolyte is also possible with the usage of a two compartment cell, divided by an anion-exchange membrane.

In first series of experiments, plates were prepared for electrolytic sulphate removal step. As the electrochemical reactions occur on the plates, toughness of plates is extremely important. During transformation, shedding of paste occurs due to gas formation and other factors and it results in significant decrease in efficiency. With the additions (%wt. 0,375 glass fiber, %15 PbO, %30 distilled water) in paste mixture, shedding was decreased up to % wt. 0,63 of the paste.

In the next step, ideal parameters for sulphate removal were investigated, and under optimum conditions sulphate content of the paste was reduced up to %wt. 0,3. Obtained results showed that 250 A/m² current density, 2,5 cm anode-cathode distance, 0,5 M H₂SO₄ concentration, room temperature were optimum conditions for electrolytic sulphate removal. During acid concentration experiments it was seen that effect of acid concentration on sulphate removal is negligible. With this result it was concluded that changes in acid concentration during acid regeneration step would not affect sulphate removal.

In the second series of experiments, electrolytic acid regeneration was investigated. As removing sulphate content of the paste was the primary goal of this study, previously determined parameters were used for acid regeneration experiments. Effect of initial acid concentration in catholyte compartment in acid regeneration efficiency was investigated. It was seen that over %50 of initial acid concentration can be regenerated in 24 hours under optimum conditions determined (250 A/m² current density, 5 cm anode-cathode distance, room temperature).

With electrolytic acid regeneration experiments, electrometallurgical stage was completed. In the next step, pyrometallurgical step of the process was investigated. Regarding high volatility of lead compounds, covering flux composition was developed. In theory, carbothermic reduction of lead oxide takes place over $\approx 400^{\circ}\text{C}$. For determining covering flux composition, temperature necessary for the reaction (4) to take place was investigated.



It was found that between $660\text{-}700^{\circ}\text{C}$ temperature range carbothermic reduction of lead oxide was possible within the conditions obtained in laboratory scale. After obtaining the temperature range, covering flux composition with a lower melting temperature was investigated. Studies in literature showed that NaCl-KCl based fluxes were suitable with their low melting point and low cost. However, it was found that flux loss was above economical limits. Due to high flux loss, two-layered flux composition (salt/borax layers) was used in the experiments. CaF_2 was used as an additive to decrease viscosity and increase covering ability of flux composition. As a result %70-%30KCl-%2 CaF_2 salt composition and 1:2 borax:salt mixture was determined as covering flux composition. Metal loss was reduced under %1 wt.

In the last series of experiments, optimum conditions for low-temperature carbothermic reduction were determined. In this step, effect of parameters such as amount of reductant, time of reduction, flux height to efficiency was investigated. Obtained results showed that wt. %7 carbon, 1 hour of reduction, 1 cm of flux height are sufficient parameters for carbothermic reduction of lead in laboratory scale. %93 of lead was reduced under determined conditions.

In this thesis, an alternate lead-acid battery recycling process with no waste is developed. Achievements of the process are desulphurization of battery paste without using any chemicals, regeneration of waste battery electrolyte, low temperature reduction of desulphurised paste and melting lead without metal losses.

1. GİRİŞ

Günümüzde kurşun-asit aküler geniş kullanım alanı bulmaktadırlar ve üretilen kurşun metalinin büyük bir kısmı akü üretiminde tüketilmektedir. Ancak akülerin, içerisinde bulunan kurşun ve sülfürik asit gibi çevreye zararlı bileşenler sebebiyle doğaya bırakılmaları oldukça tehlikelidir ve bu durum yasalarla da engellenmiştir. Bunun sonucunda, kurşun-asit aküler en yüksek geri dönüşüm oranına sahip malzemelerden biri haline gelmiştir.

Kurşun-asit akülerin geri dönüşümü üzerine yapılan çalışmalar arttıkça bir çok proses geliştirilmiştir. Genel olarak bu prosesler pirometalurjik ve elektrometalurjik prosesler olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Yakın zamana kadar kurşun akü geri dönüşümünde hakim teknoloji olarak pirometalurjik yöntemler öne çıkmakta iken son zamanlarda yapılan çalışmalarla bu yöntemlere alternatif olarak hidro-elektrometalurjik yöntemler geliştirilmiştir. Ancak her iki yaklaşım da kendine özgü problemlere sahiptir. Bu proseslerin çevrede yol açtığı sorunlar şu şekilde sıralanabilir:

- SO₂ gazı emisyonları,
- Kurşun emisyonları,
- Ağır metal içeren atıklar

Mevcut proseslerdeki sorunlar göz önüne alınarak, bu tez çalışmasında geliştirilen proste sıfır atık prensibi ile çalışılmış ve atık aküden gelen bütün değerlerin geri dönüştürülmesi hedeflenmiştir. Bu doğrultuda yapılan çalışmada öncelikle pastadaki sülfat içeriğinin elektrolitik olarak giderimi öngörülmüş ve mevcut proseslerde sülfat giderimi sırasında açığa çıkan atık kimyasal bileşik sorunu böylelikle elimine edilmiştir. Bu sırada atık akü elektrolitinin geri kazanımı aynı proses adımı içerisinde gerçekleştirilmektedir. Çalışmanın elektrometalurjik aşaması tamamlandıktan sonra elde edilen sülfatı giderilmiş pasta ile örtücü flaks bileşimi altında düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyon gerçekleştirilerek kurşun metali kazanımı sağlanmıştır.

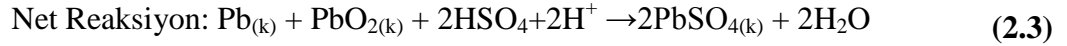
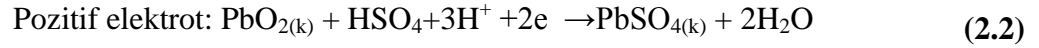
Elektrokimyasal sülfat giderimi uygulaması ile atık pastalardan sülfat giderimi sırasında atık oluşununun sıfıra indirgenmesi ve elde edilen slfatsız katodun yanısıra atık elektrolitin geri kazanılması bu çalışmanın özgün değeridir. Ayrıca, SO₂ gazı ve kurşun emisyonları engellenerek prosesin çevreye olan etkisinin sıfıra indirilmesi hedeflenmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Kurşun-Asit Aküler

2.1.1 Kurşun-asit akülerin çalışma prensibi

Kurşun-asit aküler yükleme-boşaltma mantığıyla çalışır. Buna göre şarj/deşarj sırasında gerçekleşen reaksiyonlar 2.1-2.3'te verilmektedir.



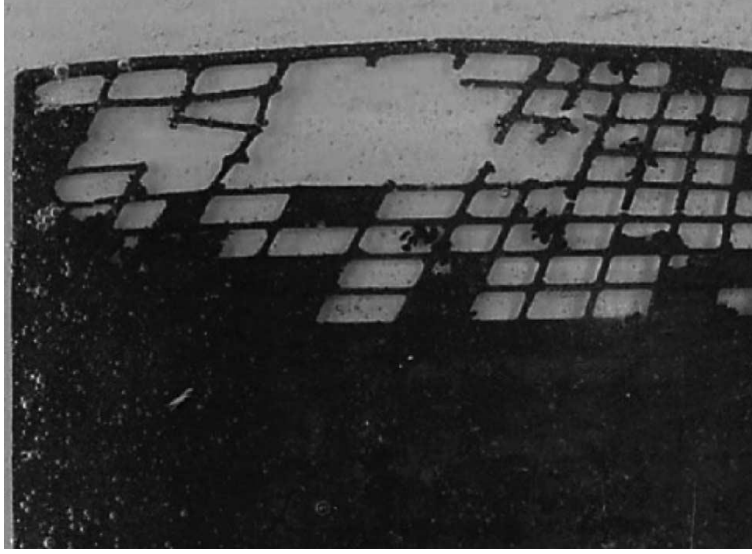
Yukarıda görülendeşarj reaksiyonu sırasında elektrotlarda bulunan pasta, elektrolitteki sülfatla etkileşerek PbSO₄ oluşturur. Deşarj süresi uzadıkça pastadaki aktif madde (Pb, PbO, PbO₂) azalır ve PbSO₄ miktarı artar. Akü yüklenerek bu reaksiyon tersine çevrilebilir, bu durumda sülfat iyonları elektrolite geri verilir [1].

Bu şarj-deşarj mekanizması akünün ömrü dolana kadar yüzlerce kez tekrarlanabilir ancak geri döndürülemeyen bazı mekanizmalar sebebiyle akünün ömrü dolmaktadır [1].

Ruetschi'ye [2] göre akülerin ömrünü doldurmasındaki temel mekanizmalar şunlardır:

- Anodik korozyon (ızgara ve plakalarda)
- Aktif madde bozunması (pastanın dökülmesi, tortu oluşumu)
- Geri “döndürülemeyen sülfat oluşumu
- Kısa devreler
- Su kaybı

Bu mekanizmalar ayrı ayrı olabileceği gibi bir arada da ilerleyebilir [2]. Anodik korozyon ve aktif madde kaybı şekil 2.1’de görülebilmektedir.

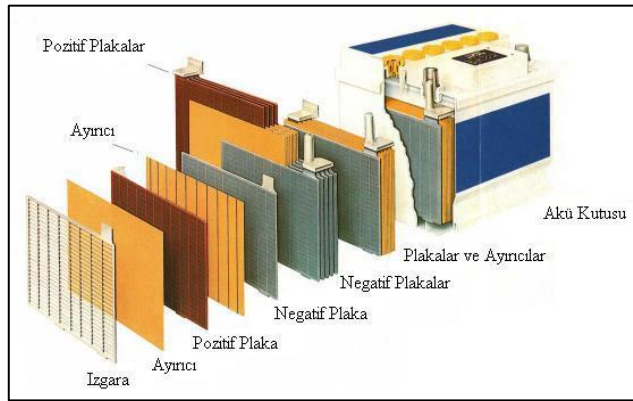


Şekil 2.1 : 5 yıl kullanım süresi sonucunda korozyona uğramış akü pozitif plakası [2].

Bu mekanizmalar sonucunda hem ızgara üzerinde reaksiyonların gerçekleştiği aktif maddede azalma olur, hem de pasif $PbSO_4$ oluşumu sebebiyle artık yüklemeye gerçekleştirilemez. Dolayısıyla akü hurdaya çıkarılır [1, 3].

2.1.2 Kurşun-asit akülerin yapısı

Kurşun-asit akülerin yapıları incelendiğinde plastik akü kutusu içerisinde mevcut bulunan asidik elektrolit ve reaksiyonların gerçekleştiği plakalar görülmektedir. Plakalar esasen kurşun pasta (Pb , PbO , PbO_2 ve $PbSO_4$ karışımı) sıvanmış ızgaralardan ibarettir. Ayrıca bu ızgaraların arasında kısa devreleri engellemek amacıyla ayırıcılar bulunmaktadır. Şekil 2.2’de akünün parçaları görülmektedir.



Şekil 2.2 : Kurşun akü yapısı ve parçaları [4].

Bir aküde bulunan parçaların ağırlıkça yüzdeleri çizelge 2.1’de verilmiştir.

Çizelge 2.1 : Kurşun-asit akülerin kısımları [4].

Kısımlar	% Ağırlık
Kurşun İçeren Parçalar	63,9
PP – Parçalar	5,0
Sülfürik Asit	28,6
Ayırıcılar (PP,PVC, selüloz)	2,5

Akü parçaları incelendiğinde geri dönüştürülmesi gereken üç değer göze çarpmaktadır:

- Plastik Kısımlar (Akü kutusu, kapağı, ayırıcılar)
- Atık elektrolit
- Metalik kısımlar (ızgara, pasta)

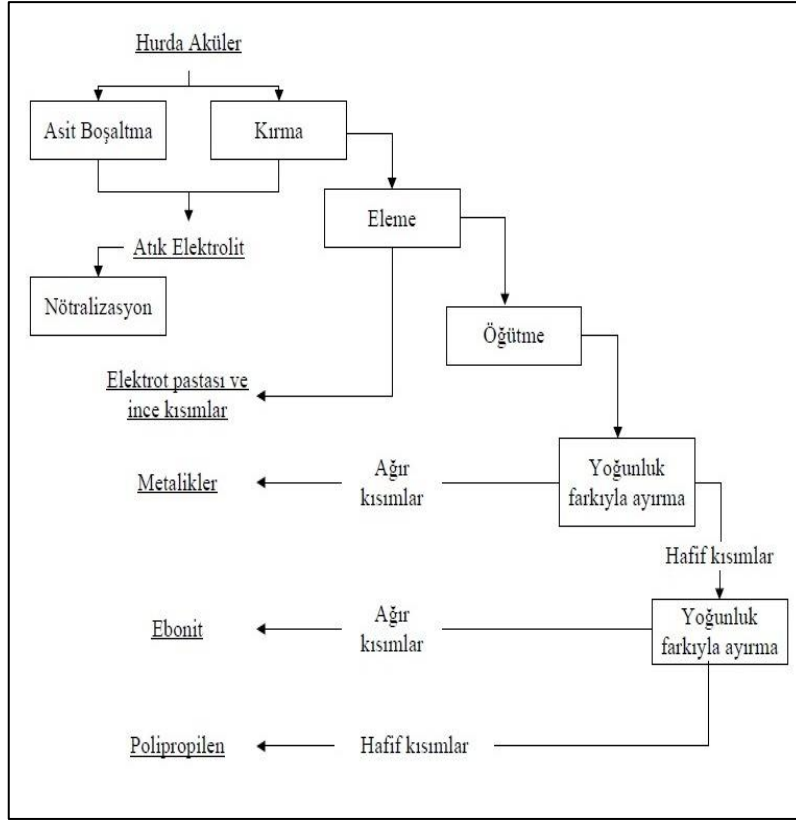
2.2 Kurşun-Asit Akü Geri Dönüşümünde Mevcut Yöntemler

2.2.1 Akülerin mekanik ayrıştırılması

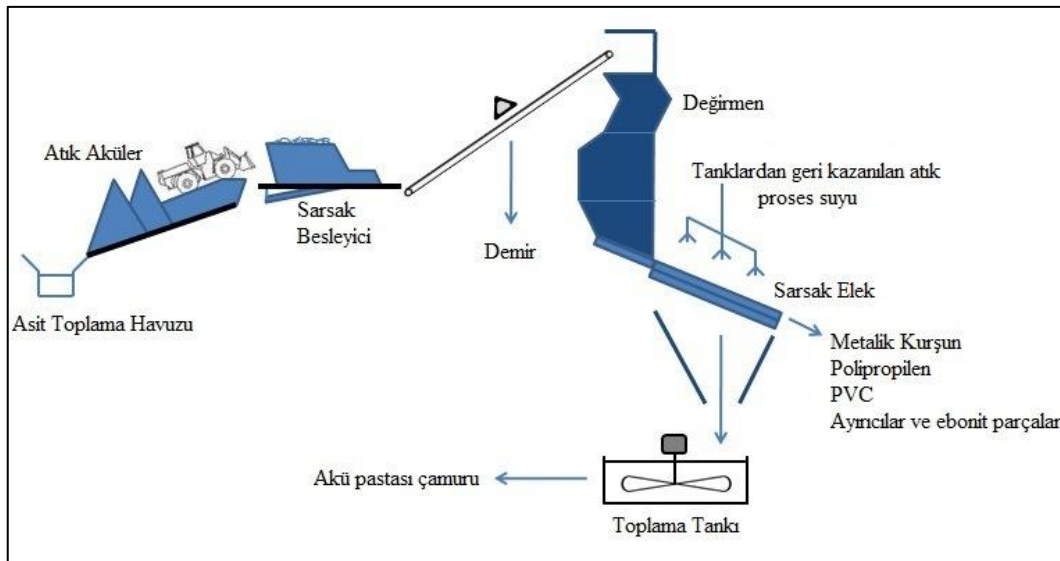
Geri dönüşüm sürecinde yol açabileceği problemlerden ötürü proseslerde ilk adım asidik elektrolitin boşaltılmasıdır. Bundan sonraki adımda akü mekanik ayrılmaya gönderilir [1]. Ancak Varta prosesinde olduğu gibi, bazı proseslerde akü kırılmadan da işlenebilir [3].

Akünün mekanik olarak ayrıştırılması şekil 2.3’de gösterilmiştir.

Her proses için kendine özgü bir hidrodinamik ayırma yöntemi geliştirilse de geri kazanımda uygulanan işlemlerin genel çerçevesi şekil 2.3’de görüldüğü gibidir. Örneğin ISASMELT ve CX-EWS gibi proseslerin başlangıcında kullanılan Engitec akü kırma sisteminde de benzer ilkeler kullanılmaktadır (bknz. şekil 2.4).



Şekil 2.3 : Atık akümülatörlerin mekanik ayrıştırılması akış şeması [1].



Şekil 2.4 : Engitec-CX akü kırma sistemi [5].

Akünün içerisindeki asit boşaltıldıktan sonra eski asit çözeltisi nötralizasyona tabii tutulur ve atılır veya bazı proseslerde tekrar akü elektroliti olarak kullanılmak üzere geri kazanıma gönderilir [6].

Akümülatörün ayrıştırılması adımıında ise temel olarak metalik parçalarla plastik parçaların arasındaki yoğunluk farkından yararlanır. Akü kırıldıktan sonra önce

ince taneler halinde olan elektrot pastası basit bir eleme işlemi ile ayrılır, ardından metalik kısımlar ile plastikler birbirlerinden yoğunluk farkı yöntemi ile ayrılır. Ayrıca plastikler kendi aralarında sert plastik (ebonit) ve yumuşak plastik (polipropilen) olarak yine yoğunluk farkı yöntemiyle ayrılırlar [1].

Kurşun içeren parçalardan ayrılan plastikler, kendi aralarında da ayrıldıktan sonra polipropilenler geri kazanıma gönderilir. Ancak sert plastikler geri kazanılamadığından tercihen yakıt olarak kullanılır veya bertaraf edilir [3, 6, 7].

Bu hidrodinamik ayırma metodu sırasında ayrılan ızgaralar metalik değerde olduklarından dolayı direk olarak tekrar ergitilerek kullanılmak üzere fırına gönderilirler [8].

Elemeye ayrılmış olan elektrot pastası bir çok farklı metotla geri kazanılır. Bu metotların bazılarında pastanın, sülfat içeriği sebebiyle bir ön işleme (desülfürizasyon) tabii tutulması tercih edilmekte iken, diğer metotlarda direk işlenmesi uygun görülmüştür.

Elektrot pastası karışık kimyasal bileşimi nedeniyle diğer kurşun içeren parçalardan ayrı işleme tabi tutulmaktadır. Çizelge 2.2’de atık akülerden elde edilen elektrot pastasının içeriği verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Elektrot pastası kompozisyonu [9].

Elektrot Pastası Bileşenleri	Miktar [% Ağırlıkça]
PbSO ₄	50-60
PbO	15-35
PbO ₂	5-10
Metalik kurşun	2-5
Diğer	2-4

Elektrot pastasının geri dönüşümü için mevcut prosesler iki alanda incelenebilir:

- 1- Hidro-PiroMetalurjik Yöntemler
- 2- Hidro-ElektroMetalurjik Yöntemler

Bu mevcut yöntemlerin genel çerçevesi incelendiğinde elektrot pastası içerisinde bulunan yüksek sülfat içeriğinden (bkz. Çizelge 2.2) kaynaklanan sorunlar karşımıza sıklıkla çıkmaktadır.

Bu sebepten ötürü proseslerde öncelikle desülfürizasyon adımı yaygın uygulanmaktadır. Sülfat giderimi işlemi temel olarak atık pastanın bir bazik karbonatla reaksiyonundan oluşur. Bu işlemin sonucunda sülfatlı atık çözelti ve sülfatı giderilmiş pasta açığa çıkar. Proseslerin genel hatları ve uyguladıkları sülfat giderim yöntemleri bundan sonraki bölümlerde detaylı olarak verilecektir ancak sülfat gideriminde yaygın kullanılan bazı kimyasallar ve işlem sonucunda oluşan bileşimler Çizelge 2.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.3 : Atık pasta desülfürizasyonunda yaygın olarak kullanılan kimyasallar

Desülfürizasyon Kimyasalı	Atık bileşim	
$\text{Na}_2\text{CO}_3, \text{NaOH}$	Na_2SO_4	[5] [10-12]
K_2CO_3	K_2SO_4	[13]
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaSO_4	[14]
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	[13]

2.2.2 Pirometalurjik ve hidro-pirometalurjik yöntemler

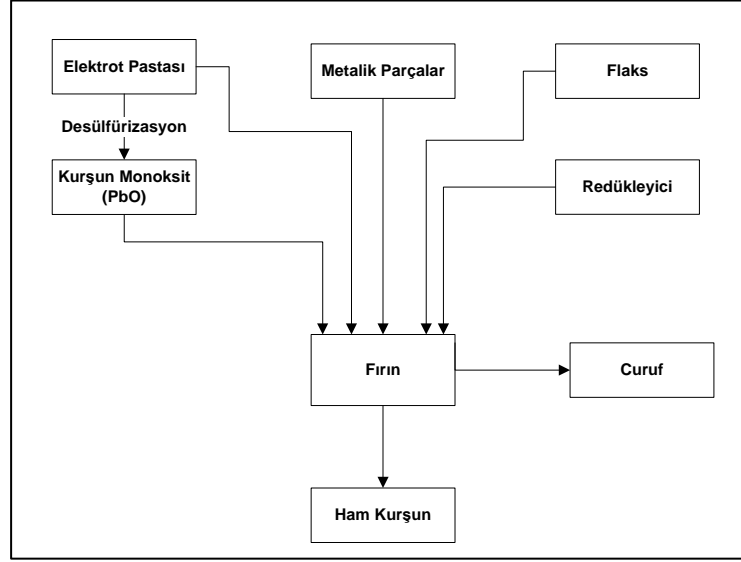
Pirometalurjik kurşun geri kazanımı yöntemlerinde temel prensip akü pastasının redüktan şartlarda fırına beslenmesidir. Pasta fırına beslenmeden önce pastadaki mevcut sülfatın giderilmesi için desülfürizasyon adımı bazı yöntemlerde uygulanırken bazı yöntemlerde tercih edilmemektedir. Sülfat giderimi gerçekleştirilmeden atık akü pastalarından kurşun kazanılabilirse de sülfatın yüksek sıcaklıklarda parçalanması sebebiyle bu işlem ancak 1100°C civarındaki sıcaklıklarda mümkün olabilmektedir [15]. Ayrıca bu sıcaklıklarda yapılan kurşun redüksiyonu işlemlerinde sodyum bazlı flaksların kullanımı yaygındır ancak bu tür flakslar doğada çözünebilir olduklarından ötürü curufların depolanmaları gerekmektedir [14].

Pirometalurjik yöntemler ile kurşun eldesi sırasında karşılaşılan problemler kısaca aşağıda sıralanmıştır [14, 16].

- Yüksek sıcaklık
- Yetersiz sülfat giderimi
- Sülfat giderimi sonucunda açığa çıkan ve ağır metal içeren kimyasallar

- SO₂ gazı emisyonu
- Kurşun emisyonu
- Curufun atık sahasında depolanma zorunluluğu

Pirometalurjik yöntemlerde uygulanan işlemler şekil 2.5’de özetlenmektedir.



Şekil 2.5 : Pirometalurjik yöntemler genel akış şeması [1].

Pirometalurjik yöntemlerde fırında gerçekleşen reaksiyonlar eşitlik 2.4-2.7’de verilmektedir. Buna göre pasta sülfat giderimine tabii tutulmadan fırına beslendiğinde reaksiyonlar iki aşamada gerçekleşmektedir. Öncelikle redüktan şartlar altında, yüksek sıcaklıkta ($>1000^{\circ}\text{C}$) PbSO_4 bileşiği PbS yapısına parçalanır (eşitlik 2.4). Oluşan PbS ise fırına curuf yapıcı olarak beslenmiş olan kısmen oksitlenmiş demir talaşı ile reaksiyona girerek demir sülfür matı ve metalik kurşunu oluşturur (eşitlik 2.5) [4, 17].

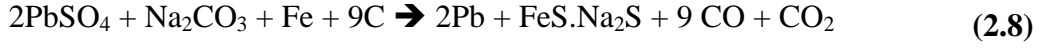


Demir ile redüksiyonun yanısıra PbS , sülfür bağlayıcı olarak kullanılan demir üzerinde bulunan oksit ve yapıda bulunan diğer metal oksitlerle reaksiyona girerek redüklenir ve SO_2 gazı salınımı gerçekleşir (eşitlik 2.6-2.7) [4].





Oluşan demir sülfür yapısı, fırın içerisine mat yapıcı olarak katılmış olan sodyum karbonatla bağlanarak soda-demir matı oluşturur. Bu cürufun oluşum reaksiyonu eşitlik 2.8’de verilmektedir [17].



Oksitli yapılar ise karbotermik redüksiyon ile redüklenirler. Proseste önce sülfat giderimi uygulandığı takdirde fırın içerisinde yalnızca eşitlik 2.9-2.10 ile gösterilen reaksiyonlar gerçekleşir ve bu reaksiyonlar yukarıda belirtilen reaksiyonlardan çok daha düşük sıcaklıklarda mümkün olabilmektedir [4, 6].



2.2.2.1 Isasmelt prosesi

ISASMELT prosesinde CX-EWS sistemi (bkz. şekil 2.4) ile akü kırıldıktan ve metalik parçalar ayrıldıktan sonra atık akü pastası sülfat giderimine tabii tutulur. Bu aşamada sodyumhidroksit çözeltisi ile muamele edilen pastada bulunan PbSO_4 , kurşunoksit dönüşerek atık sodyumsülfat çözeltisi oluşturulur. Sülfat gideriminin ardından sülfatsızlaştırılan pasta, ızgaralar gibi metalik değerde olan parçalarla birlikte ISASMELT fırınına beslenir [18].

Fırın, yarı-sürekli bir proses içerisinde çalışmaktadır. Buna göre fırından farklı zamanlarda iki farklı ürün (yumuşak kurşun ve kurşun-antimon alaşımı) elde edilmektedir. Burada temel prensip antimonun cüruf ile metal arasındaki dağılımının fırının oksijen potansiyeli ile paralel olarak değişmesidir. Fırın oksidan koşullar altında çalıştırıldığında mevcut antimon Sb_2O_3 olarak cürufa çıkmaktadır ancak cüruf içerisindeki kurşun kaçağı da paralel olarak artmaktadır. Bu şekilde yumuşak kurşun olarak ifade edilen düşük antimonlu kurşun her 3 saatte bir fırından alınmakta ve cüruf uzun süreli kullanım ile fırında yüksek antimon ve yüksek kurşun içeriğine ulaşana kadar bekletilmektedir. Bu sırada fırın sıcaklığı 800-900°C aralığındadır. Yaklaşık 250 ton malzeme işlendikten sonra sıcaklık 1150-1250°C aralığına çıkartılır

ve fırın redüktan şartlar altında çalıştırılır. Böylelikle kurşun-antimon alaşımı ve düşük kurşun içeren ferrosilikat cüruf elde edilir [5].

2.2.2.2 Varta prosesi

Varta prosesinde atık aküler asiti boşaltıldıktan sonra kırma sistemine girmeden veya başka bir ön işlem uygulanmadan direk olarak yüksek fırına beslenirler. Redüktan şartlarda kurşun indirgenirken içerisinde mevcut bulunan sülfat demire bağlanarak demir sülfür fazı oluşturur. Metalik kurşun, demir sülfür ve cüruf fırından birlikte boşaltılır ve soğutulduktan sonra fazlar mekanik olarak ayrılır. Metalik kısım rafinasyon aşamasına gönderilir. Akünün plastik kısımlarından gelen klor ile reaksiyona giren kurşunun bir kısmı $PbCl_2$ olarak baca gazlarından toplanır ve geri kazanıma gönderilir. Baca gazı toplama sisteminden geri kazanılmış olan $PbCl_2$, Na_2CO_3 ile reaksiyona sokulduktan sonra elde edilen $PbCO_3$ ile birlikte cürufun bir kısmı da fırına geri beslenir [3].

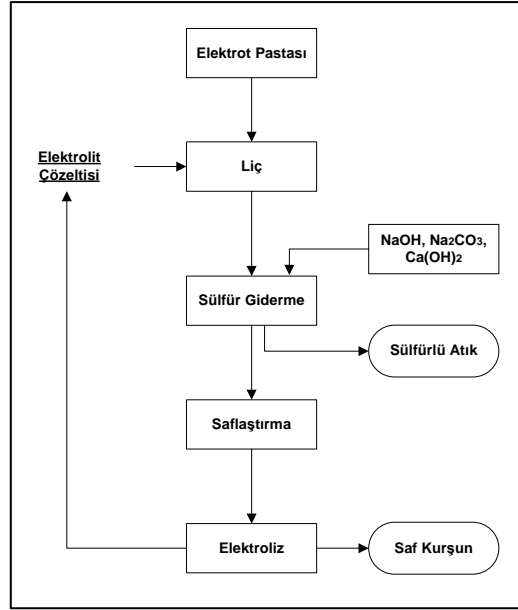
2.2.2.3 Döner fırın prosesleri

Kurşunun pirometalurjik geri dönüşüm proseslerinde döner fırınlar sık kullanılmaktadır. Cockson Industrial Materials şirketinin oluşturduğu proseste döner fırın içerisine akü kırma sisteminden gelen akü pastası ve metalik kısımların (ızgaralar gibi) birlikte beslendiği ve flaks olarak %5 soda, %5 redüktan, %5 hurda çelik ilave edildiği belirtilmektedir. Döner fırının içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar yüksek fırın türevi fırınlardaki reaksiyonlarla aynıdır ve gerçekleşen temel reaksiyonlar eşitlik 2.4-2.10'da verilmiştir [7].

Almanyada Metaleurop adlı tesiste ise akü kırmadan gelen metalik parçalar ile akü pastası döner fırınlarda ayrı işlenerek düşük antimonlu (≤ 1 % Sb) ve yüksek antimonlu (2,5 % - 3,5 % Sb) olmak üzere iki farklı ürün elde edilmektedir [6].

2.2.3 Hidro-elektrometalurjik yöntemler

Elektrometalurjik yöntemlerle akü pastasının değerlendirilmesi yöntemlerine bakıldığında öncelikle pastanın liç işlemine tabii tutulduğu görülmektedir. Ancak, liç işleminden yüksek verim elde edilebilmesi için öncelikle pasta içerisinde bulunan ve kurşun elektrolizinde tercih edilen elektrolitlerde düşük çözünürlük gösteren $PbSO_4$ ve PbO_2 yapılarının çözünebilir bir yapıya dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu yöntemlerde uygulanan adımlar kısaca şekil 2.6'da özetlenmiştir.



Şekil 2.6 : Hidro-elektrometalurjik yöntemler genel akış şeması [1].

Hidro-elektrometalurjik yöntemler incelendiğinde bu proseslerde karşılaşılan sorunlar şöyle sıralanabilir [9]:

- $PbSO_4$ yapısında mevcut sülfatın giderimi
- PbO_2 yapısının çözünebilir bir yapıya redüklenmesi
- Anotta PbO_2 oluşumu
- Sülfat giderimi sırasında oluşan atığın işlenmesi veya depolanması
- Liç sırasında çözünmeyen çamurun işlenmesi

Kurşun-asit akülerin geri dönüşümünde en çok yer bulan bazı hidro-elektrometalurjik yöntemler buradan sonra kısaca özetlenmektedir.

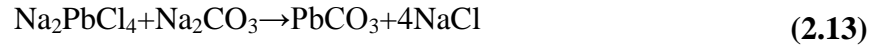
2.2.3.1 Placid-Plint prosesleri

Placid ve Plint proseslerinde aküden ayrılan pasta öncelikle liç alınır. Her ne kadar proses içerisinde sülfat giderimi için ayrı bir adım uygulanmasa da liç sırasında $Ca(OH)_2$ ilavesiyle $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ çöktürülerek sülfat giderimi sağlanmaktadır. Bu proseslerde sülfat giderimi için öncelikle $Ca(OH)_2$ 'in seçilmesinin sebebi malzemenin geri döndürülememesi sebebiyle maliyetinin çok önemli bir parametre olması ve $Ca(OH)_2$ 'in fiyatının oldukça düşük olmasıdır. Ancak çıktı olarak elde edilen $CaSO_4$ 'ın doğada az da olsa çözünebilir olduğu farkedilince malzemenin katı atık olarak gömülmesi mümkün olmamış ve depolanması gerekmiştir. Bu sebeple $CaSO_4$ 'ı satılabilir bir ürün haline getirmek için yeni proses adımları

oluşturulmuştur. CaSO_4 çok ucuz bir malzeme olduğundan bu adımdaki amaç ticari değil, sadece depolama masraflarını azaltmak amaçlıdır [15]. Buradan da görülebileceği gibi sülfat giderimi için $\text{Ca}(\text{OH})_2$ hem maliyet hem sonuç olarak çok uygun olsa da atık olarak ciddi problem yaratmaktadır.

Liç ve sülfat giderimi adımından sonra Placid prosesinde elektroliz uygulanırken Plint prosesinde ise bazı kimyasalların ilavesiyle kurşun çöktürülmektedir [14].

Plint prosesinde gerçekleşen reaksiyonlar eşitlik 2.11-2.13'de verilmektedir [14].



Bu reaksiyonlar sonucunda elde edilen PbCO_3 ile $\text{Pb}(\text{OH})_2$ düşük sıcaklıkta ergitme işlemi için fırına gönderilir [14].

Placid prosesinde ise kurşunun redüksiyonu yanısıra proste kullanılan elektrolitin geri kazanımı da elektrolitik olarak gerçekleştirilmektedir. H^+ iyonuna selektif geçirgenlik gösteren katyonik membranlar ile ayrılan hücrede, katodik bölmede kurşun redüklenirken aynı zamanda HCl asitinin geri kazanımı da sağlanmaktadır [14]. Placid prosesinde böylelikle asit rejenere edilerek prosese geri döndürülür ve tek atık CaSO_4 olarak belirtilmiştir. Ancak Plint prosesinde liç sırasında asit ilavesi gerekmektedir ve ucuzluğundan dolayı H_2SO_4 tercih edilebilmektedir [14].

Placid ve Plint proseslerinin en büyük avantajlarından biri diğer proseslerle karşılaştırıldıklarında floroborik veya florosilisik asit gibi viskoz ve korozif özellikli çözücülere gerek duyulmamasıdır [15].

2.2.3.2 Engitec prosesi

Engitec prosesi son 30 senede sürekli olarak geliştirilen ve farklılaştırılan bir prostedir. 1980'li yıllarda açıklanan proste, pastada mevcut sülfat eşitlik 2.16'da verilen reaksiyona göre Na_2CO_3 ve NaOH ile giderildikten sonra oluşan atık Na_2SO_4 çözeltisi kristalize edilerek satılabilir kaliteye getiriliyordu. Yine bu proses içerisinde

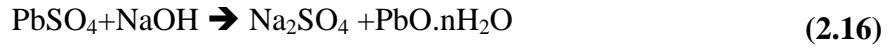
liç sırasında kullanılan elektrolitlerde çözünmeyen PbO₂ yapısı çözülebilir olan Pb²⁺, ye H₂O₂ katkısı ile redükleniyordu (eşitlik 2.14) [8].



Bu sırada pastanın içerisinde bir miktar bulunan metalik Pb'nun PbO₂ ile olan reaksiyonu da aktive edilmekteydi (bknz. eşitlik 2.15) [8].



Eşitlik 2.16'da pastadaki sülfatın NaOH çözeltisi ile giderimi reaksiyonu görülmektedir.



1990'lı yıllarda açıklanan US. 5,106,466 nolu patentte, bu reaksiyon sonucu açığa çıkan atık Na₂SO₄ çözeltisinin geri kazanımı çalışılmıştır. Bu çalışmada, atık Na₂SO₄ çözeltisinden iyonik membranlar yardımıyla H₂SO₄ çözeltisi ve NaOH çözeltisi geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Buna göre kazanılan H₂SO₄ çözeltisi akü üretimine, NaOH çözeltisi ise sülfat giderimi aşamasına geri döndürülebiliyordu. Ancak çalışmada bu çözeltilerin geri döndürülmeden önce konsantrasyonlarının artırılması gerektiği de belirtilmiştir [19].

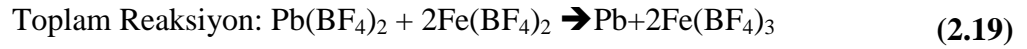
Yine 1990'lı yıllarda yapılan bir çalışmada pasta yapısında mevcut PbO₂'i çözünebilir yapıya redüklemek için tekrar sülfatlama yöntemi kullanılmıştır. Bu prosese göre sülfat gideriminden sonra liçe gönderilen pastada çözünmeyen PbO₂, süzülerek sülfürik asitle muamele ediliyor, ardından tekrar sülfat giderimine tekrar gönderiliyordu. Böylece PbO₂ yapısı Pb²⁺,ya redüklenmiş oluyordu [20].

Engitec'in son geliştirdiği teknolojide ise atık pastadaki bileşenler THIOPAQ adlı teknolojinin yardımıyla PbS yapısına dönüştürüldükten sonra floroborik liçine tabii tutulur [9].

PbSO₄'ın çözünebilir bir yapı olan PbS'e dönüşümü için THIOPAQ adlı yöntemde bakteriyel redüksiyon prensibi kullanılır. Bu sülfidizasyon adımının ardından PbS içeren pasta FLUOBOR prosesi içerisinde rejenere edilen ferrik floroborat çözeltisi ile liç edilir [9].

Bu 30 yıllık süreç içerisinde oluşturulan proseslerde ortak yan, çözünebilir hale getirilmek için muamele edilen pastayı floroborik asit liğine tabii tutarak elektoredüksiyonla kurşunu kazanmaktır. Prosesin bu ikinci kısmı FLUOBOR prosesi olarak adlandırılmıştır.

FLUOBOR prosesinde hücre diyaframla ayrılmış iki bölmeden oluşmaktadır. Anodik bölmede eşitlik 2.18'de ifade edilen reaksiyonla ferrik floroborat oluşurken, katodik bölmede kurşun redüklenir (bkz. eşitlik 2.17). Aynı zamanda anodik bölmede çok düşük potansiyel seviyelerinde demirin oksidasyonu gerçekleşmektedir ve bu sayede elektrolitik kurşun redüksiyonu proseslerinde istenmeyen PbO₂ oluşumu da engellenmiş olur [9].



Diğer proseslerin tersine FLUOBOR prosesinde ızgaralar ayrı işleme tutulmayıp liçe gönderilir, böylece kurşun alaşımları yerine saf kurşun eldesi mümkün olur [9].

2.2.3.3 Ginatta prosesi

Ginatta prosesinde atık aküler kırma sisteminden geçirilmeden doğrudan prosese girmektedir. Buna göre atık aküler öncelikle şarj edilir. Böylelikle PbSO₄ katotta metalik kurşuna dönüşürken, anotta ise PbO₂'e dönüştürülür. Bu yöntemle sülfat giderilmiş olur. Ardından akü elektroliti boşaltılır ve akü kasasının alt kısmı kesiciler yardımıyla çıkartılır. Elektrotlar, üzerlerinde kalan sülfürik asitin giderilmesi için yıkanır ve kurutulurlar. Yıkanmış olan elektrotlar bu adımdan sonra geri kazanımın gerçekleştirileceği çözeltiliye (hidrofloborik, hidroflosilisik veya sülfamik asit gibi) daldırılırlar. Bu sırada Pb elektrot artı kutba, PbO₂ elektrot ise negatif kutba bağlanır. Böylelikle anodik çözülme ile anottan Pb çözeltiliye geçerken, katodik redüksiyon ile Pb⁴⁺, Pb²⁺ya redüklenir ve çözeltiliye geçer. Sistemin içerisinde yer alan yardımcı katotlarda kurşun yüklü çözeltiden elektroliz işlemi ile kurşun geri kazanılır. Bu

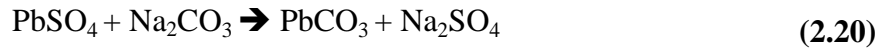
işlem sırasında periyodik olarak sisteme ters akım uygulanarak çözültedeki antimon beş değerliye oksitlenmekte ve böylece katodik kurşunun saflığının bozulması engellenmektedir. Çalışmada ek bir değer olarak çözültiye kobalt katkısı ile anotlarda oksijen gazı çıkışı arttırılmakta ve grafit tüketimi asgariye indirilmektedir. Kobalt, katotta toplanmadığından kurşunun saflığı bu işlemde etkilenmemektedir [21,22].

2.2.3.4 RSR-H₂SiF₆ prosesi

Kompleks yapıda olan pasta, aküden ayrıldıktan sonra içerisindeki bileşenlerin proseste kullanılacak olan elektrolitte çözünebilir hale gelmesi için bir dizi işlemde geçirilir. Bu bileşenlerden biri düşük çözünürlüğüyle hidrometalurjik geri kazanım proseslerinde büyük sorun oluşturan PbO₂ yapısıdır. RSR şirketi mevcut PbO₂ yapısını çözünebilir +2 değerlikli kurşuna redüklemek için iki farklı yöntem geliştirmiştir. İlk yöntemde PbO₂ bileşimini parçalamak için termal dekompozisyon yöntemi kullanılır. Buna göre sülfatı giderilmiş olan pasta ≈300°C civarına ısıtılır [11, 23, 24].

Bu dekompozisyon işlemi yine RSR şirketi tarafından oluşturulan bir patente göre kimyasal olarak da gerçekleştirilebilir. Bu çalışmaya göre PbO₂'in redüklenmesi, çamurun SO₂ gazıyla veya amonyum ya da alkali metal sülfidler, bisülfidler ile reaksiyona sokulması ile mümkün olmaktadır. Böylece PbO₂, PbSO₄'a redüklenmektedir. Kimyasal kullanımı ile redükleme gerçekleştirildiğinde olası gaz emisyonlarının önlenmesinin yanısıra daha iyi verim elde edildiği belirtilmiştir. Artık kurşun monoksit, sülfat veya bazik kurşun sülfattan oluşan pasta sülfat giderimine gönderilir [23].

Bu proseste pastada mevcut sülfat sodyum karbonat ile giderilir (bkz. eşitlik 2.20) [11].



Bu adımın ardından artık pasta tercih edilen elektrolit içerisinde tamamen çözünebilecek yapıdadır ve H₂SiF₆ veya HBF₄ elektroliti ile liçe tabii tutulur. Liç adımının ardından elektroliz işlemi ile yüksek saflıkta katot elde edilir [11,23, 24].

2.2.3.5 AAS prosesi

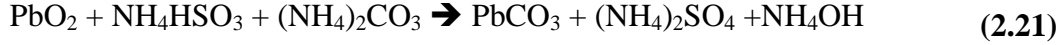
Bratt ve arkadaşları yaptıkları çalışmada kurşun elektrolizinde tercih edilen çözeltilerde çözünürlüğü olmayan bazı kurşun bileşiklerinin ($PbSO_4$) amonyaklı amonyum sülfat çözeltisinde çözünebildiğini gözlemlemişlerdir [25]. Bu bilgidен yola çıkarak hazırlanan proseste önce akü kırıcıdan geçirilerek küçük parçalara ayrılmaktadır. Ardından bu küçük parçalar bir ayırma/liç kolonuna beslenir. Bu kolonun içerisinde plastik parçalar yüzeye çıkarak kolondan uzaklaşırken, kurşun parçalar dibe çökmektedir. Pastanın içerisinde bulunan bileşikler ise kolon içerisindeki çözeltide çözünmektedirler. AAS çözeltisinde çözünmeyen PbO_2 ise alt akımla kolondan alınır ve sülfürik asitle işlenerek $PbSO_4$ 'a redüklendikten sonra kolona geri döndürülür. Liç işlemi tamamlandığında AAS çözeltisi elektrolize gönderilir ve kurşun redüksiyonu gerçekleştirilir. Liçten çıkan çözelti kadar kolona takviye yapılır. Ayrıca prosesin diğer bir çıktısı sülfürik asit nötralizasyonu sonucunda oluşan amonyum sülfatın satılabilir ürün haline getirilmesidir [26].

2.2.3.6 $PbSO_4$ çamuru yöntemi

$PbSO_4$ çamuru yönteminde akışkan yataklı elektroliz hücresi dizayn edilmiştir. Bu hücre bir iyon seçici membranla iki bölmeye bölünmüş durumdadır ve atık akü pastası katot bölmesine beslenir. Elektrolit, içerisinde atık pasta partikülleri yanısıra H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaOH$ ve EDTA, asetik asit, oksalik asit ihtiva eder. Atık pasta çamurundan gelen ve elektrolit içerisinde sirküle eden PbO_2 , SO_2 veya Na_2SO_3 ile reaksiyona girerek $PbSO_4$ 'a redüklenir. $PbSO_4$ parçacıkları ise metalik kurşuna redüklenirler ve elektrolite bırakılan SO_4^- iyonları iyon seçici membrandan geçerek anolit bölmesinde H_2SO_4 çözeltisi oluştururlar [24].

2.2.3.7 Brue of mines prosesi

RSR prosesiyle benzerlik gösteren proseste sülfat giderimi amonyum karbonatla gerçekleştirilmektedir. Ancak bu işlem PbO_2 yapısını bozunmaya uğratmadığından proseste öncelikle metalik kurşun katkısıyla PbO_2 bileşimini redükleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Ancak bu işlem kazanılan kurşunun bir kısmının tekrar döndürülmesini gerektirdiğinden ekonomik değildir [24]. Daha sonra yapılan çalışmalarda PbO_2 bileşimini redüklemek için NH_4HSO_3 ilavesi uygun bulunmuştur. Böylelikle gerçekleşen reaksiyon eşitlik 2.21'de verilmiştir [3].



Pasta yapısındaki bileşikler H_2SiF_6 çözeltisinde çözünebilecek bileşiklere indirgendikten sonra liç gerçekleştirilir. Ayrıca yapılan çalışmada elektrolite fosforlu bileşenler ($\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$) katılarak anotta PbO_2 oluşumunun engellenmesi hedeflenmiştir [24].

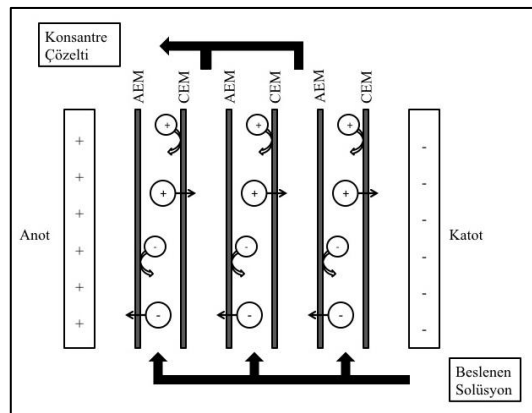
Bu proselere genel bir bakış atılacak olursa Olper ve Maccagninin yaptığı çalışmada hidrometalurjik kurşun pasta geri kazanım prosesleri özetlenmiştir (çizelge 2.4) [9].

2.3 Elektrokimyasal Asit Taşınımı

Elektrokimyasal olarak asit geri taşınımının temeli elektriksel alan altında iyon hareketine dayanır. Literatürde bu işlem ‘elektrodiyaliz’ olarak da tanımlanmaktadır.

Bir elektrokimyasal hücrede potansiyel farkı uygulandığında anyonlar pozitif elektrota, katyonlar ise negatif elektrota doğru hareket ederler. Elektriksel yük taşımayan moleküller ise bu itici kuvvetten etkilenmediklerinden ötürü yüklü moleküllerden ayrılabilirler. Bu işlemde iyonların hareketlerini kontrol edebilmek için iyonik olarak yüklenmiş membranlar kullanılmaktadır. İyon değiştirici membranlar, anyonik ve katyonik membranlar olarak ikiye ayrılmaktadırlar. Her iki tür membran da selektif bariyer görevi görür. Anyonik membran, anyon geçişini sağlarken, katyonlara bariyer görevi görür. Katyonik membran ise aynı şekilde katyon geçişini sağlarken, anyonları engeller [27].

Elektrodiyalizin prensibi şekil 2.7’de verilmektedir.



Şekil 2.7 : Elektrodiyaliz hücresinde iyonların taşınımı [28].

Çizelge 2.4 : Kurşun pastanın hidrometalurjik kazanım prosesleri [9].

Pasta Çamurunun İşlenmesi			Elektrolitik Sistem						
Proses	Sülfat Giderimi	PbO ₂ Redüksiyonu	Elektrolit	Konsantrasyon [g/L]		Akım Yoğunluğu [A/m ²]	PbO ₂ Oluşumu Engelleme	Anot	Notlar
				Pb	Serbest Asit				
RSR	Na, Li, K, NH ₄ ⁺ karbonat	SO ₂	H ₂ SiF ₆ /HBF ₄	70-200	> 50		As > 0,5 g/L	PbO ₂ / Meş/ Grafit	
Bureau of Mines	Na, Li, K, NH ₄ ⁺ karbonat	Pb Tozu	H ₂ SiF ₆	> 150		150-250	Polifosfatlar 1-2 g/L	PbO ₂ / Ti	Yüksek miktarda kurşun tozunun geri döndürülmesi. Kurşun fosfat çökmesi. Anot bozunumu.
Engitec CX-EW	Na ₂ CO ₃ , NaOH	Pb Tozu, H ₂ O ₂	HBF ₄	100-120	100	350	Kalıntı H ₂ O ₂	PbO ₂ /Ta/Cu Pt/Ta/Cu	
Ginatta	Elektrokimyasal		HBF ₄			400	Co > 0,2 g/L	Grafit	
AAS	=	SO ₂	(NH ₄) ₂ SO ₄						Sünger kurşun ve (NH ₄) ₂ SO ₄ üretimi
PbSO ₄ Çamuru	=	SO ₂	Na ₂ SO ₄ /H ₂ SO ₄	Membranlı hücrede akışkan yataklı katot					Kompleks hücre dizaynı. Membranda düşük verim.
PLACID	=	Pb Tozu	Klorürler	Membranlı hücre					Yüksek miktarlarda kurşun tozunun geri döndürülmesi. Sünger kurşun üretimi. Kompleks hücre. Yüksek klorür korozyonu.

Hücreye doğru akım uygulandığında anyonlar şekil 2.7'de görüldüğü gibi anoda doğru hareket ederken, katyonlar katoda yönelirler. Böylelikle hücreye beslenen kirli çözeltideki anyonlar anolit bölgesine, katyonlar ise katolit bölgesine geçer ve kirli çözelti iyonlarından arındırılırken temiz çözelti kısmında istenilen özellikte konsantre çözelti elde edilir.

3. KONU İLE İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Günümüzde kurşun-asit akülerin geri dönüşümü üzerine yapılmış bir çok çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar incelendiğinde pirometalurjik ve elektrometalurjik yöntemler olarak iki yaklaşımın mevcut olduğu görülmektedir. Yakın zamana kadar geri dönüşüm proseslerinde pirometalurjik yöntem yaygın olsa da yöntemin çevreye olan zararı sebebiyle son yıllarda elektrometalurjik yöntemler ön plana çıkmıştır. Çalışmaların elektrometalurjiye odaklanmasıyla bu yöntemin kullanıldığı proseslerin sayıları da hızla artmıştır.

Pirometalurjik yöntemde bir önceki başlıkta da açıklandığı gibi gaz ve metal emisyonları yanısıra yüksek sıcaklığın da getirdiği bir çok problem mevcuttur. Bu problemlerin sebepleri incelendiğinde pastanın sülfat içeriğinin problemlerin büyük bir kısmına yol açtığı görülmektedir. Ancak sülfat giderimi işlemi sırasında açığa çıkan kimyasal atık da büyük problem oluşturmaktadır. Bu atığın içerdiği ağır metaller sebebiyle açık alanda depolanması mümkün olmadığından işlenmesi gerekmektedir. Bu da prosese ek maliyet getirmektedir.

Geleneksel pirometalurjik yöntemlere çözüm olarak geliştirilen elektrometalurjik yöntemlerde ise pastada $PbSO_4$ ve PbO_2 gibi kurşun elektrolizinde tercih edilen elektrolitlerde çözünmeyen yapıların bulunması büyük sorun yaratmaktadır. Elektroliz işlemi sırasında ise anotta PbO_2 oluşumu hem anotların ömrünü azaltmakta hem katotta kazanılan metal verimini düşürmektedir.

Son yıllarda mevcut proseslerde oluşan bu problemlere çözüm geliştirmek için bir çok farklı yaklaşım ortaya atılmıştır. Yapılan çalışmaların genellikle elektrometalurjik yöntemeye dayandığı görülmektedir.

Ferracin ve arkadaşları yaptıkları çalışmada 13 farklı çözeltilerde atık pastanın çözünübilirliğini incelemiştirler. Bu çözeltilerden sadece üç tanesi (tetraflorik asit, sodyum potasyum tartarat + sodyum hidroksit ve gliserol + sodyum hidroksit) elektroliz işlemine uygun görülmüştür. Çözeltilere yapılan fosforik asit katkısıyla

anotta PbO₂ oluşumu engellenmeye çalışılmıştır. Yapılan elektroliz işleminin sonucunda tetrafloroborik ve tartarat çözeltilerinde % 99 akım verimi elde edilmiş, düşük maliyetinden dolayı tetrafloroborik asit kurşun elektrolizi için uygun bulunmuştur. Ayrıca bu çalışma içerisinde akım yoğunluğunun katodik kurşunun morfolojisine olan etkisi de incelenmiştir ve 250 A/m² akım yoğunluğunda yüksek saflıkta kurşun elde edildiği belirtilmiştir. Ayrıca bu çalışmada mevcut kurşun akü geri dönüşüm proseslerinin karşılaştığı sorunlar da irdelenmiştir (çizelge 3.1) [29].

Çizelge 3.1 : Kurşun-asit akülerin geri kazanım yöntemleri [29].

Kurşun Geri Kazanımı Yöntemi	Avantajları	Dezavantajları
Geleneksel Pirometalurjik Yöntem	Uzun endüstriyel kullanım	Çevresel etki, yüksek sıcaklık ve maliyet
Asidik ortamda elektroredüksiyon- HBF ₄	Düşük çevresel etki, %99 akım verimi, ton kurşun başına saatte 800 kW enerji tüketimi %99,98 saflıkta katot üretimi, düşük maliyet	Anotlarda PbO ₂ oluşumu ve anotların (grafit) yıpranması
Bazik ortamda elektroredüksiyon- NaOH-gliserol	Düşük çevresel etki, %85-90 akım verimi, Ton kurşun başına saatte 400-500 kW enerji tüketimi, %99,98 saflıkta katot üretimi, Paslanmaz çelik anotlar, Sülfat giderimi gereksiniminin olmaması	Pahalı kimyasallar ve anotlarda PbO ₂ oluşumu
Bazik ortamda elektroredüksiyon- NaOH-NaKC ₄ H ₄ O ₆	Düşük çevresel etki, akım verimi ≥ %98, Ton kurşun başına saatte 400-500 kW enerji tüketimi, %99,99 saflıkta katot üretimi, Paslanmaz çelik anotlar, Sülfat giderimi gereksiniminin olmaması	Pahalı kimyasallar ve anotlarda PbO ₂ oluşumu
Asidik ortamda elektroredüksiyon- Fe ²⁺ ve Fe ³⁺ ile HBF ₄	Düşük çevresel etki, yüksek akım verimi, Ton kurşun başına saatte 500 kW enerji tüketimi, %99,99 saflıkta katot üretimi, Paslanmaz çelik anotlar, Sülfat giderimi gereksiniminin olmaması	Membranlı diyafraam hücresi

Exposito ve arkadaşları yaptıkları çalışmada klorürlü ortamda kurşun elektrolizini incelemişlerdir. Bu çalışmada anotta PbO_2 oluşumu sonucunda oluşan problemlere dikkat çekilmekte ve çözüm aranmaktadır. Buna göre PbO_2 oluşumu sonucunda DSA anotların ömrünün kısalması ve çözeltide kurşun konsantrasyonunun daha hızlı azalmasından dolayı verimde düşüş olmaktadır ve çözüm olarak çözeltiye arsenik veya fosforik asit katkısı yapılabileceğinden bahsedilir. Yaptıkları çalışmada ise bu çözümlere alternatif olarak elektroliz hücresini katodik membran kullanımıyla bölerek anot bölgesinde PbO_2 oluşumu engellenmiştir [30].

Exposito ve arkadaşlarının yaptıkları diğer bir çalışmada PbO_2 oluşumunu membran kullanıma gerek kalmadan engellemek için HDE elektrotun anot olarak kullanımı önerilmiştir. HDE anotlarla, klorürlü ve florobratlı ortamda yapılan çalışmalarda HDE anot kullanımının hücre voltajında ve dolayısıyla proses maliyetinde düşüş sağladığı ve kurşun redüksiyonuna olumsuz etki yaratmadığı görülmüştür. Bunun yanısıra florobratlı ortamda HDE anotların kullanımıyla membran kullanımı ile hücreyi bölmeye gerek kalmadan anotta PbO_2 oluşumunun engellenebildiği görülmüştür. Ancak klorürlü ortamda HDE anotların kurşunla kirlendiği gözlemlenmiştir [31, 32].

Brandon ve arkadaşları ise akü geri dönüşüm tesislerinin atık sularından kurşun giderimi için yaptıkları çalışmada katodik redüksiyonun yanısıra anodik oksidasyon ile de çözeltiden kurşunu kazanmayı hedeflemişlerdir. Elektroliz çalışması sonucunda atık suda bulunan Pb^{2+} iyonu miktarı <60 ppb seviyesine indirilmiştir. Yapılan araştırmalar sonucunda eş zamanlı olarak katodik ve anodik reaksiyon ile çözeltideki kurşunun daha hızlı kazanıldığı görülmüştür [33].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında mevcut akü geri dönüşüm proseslerinde karşılaşılan çevresel ve ekonomik sorunlara çözüm aranarak alternatif bir proses geliştirilmiştir.

Çalışma elektrometalurjik ve pirometalurjik olmak üzere iki aşamadan oluşmaktadır. Elektrometalurjik aşamada atık akü pastasından sülfat giderimiyle birlikte atık elektrolitin geri kazanımı elektrokimyasal olarak gerçekleştirilmektedir. Böylelikle sülfat giderimi sırasında açığa çıkan atık sorunu bertaraf edilmektedir.

Pirometalurjik aşamada ise sülfatı giderilmiş pastadan düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyon ile kurşun kazanımı gerçekleştirilmektedir. Redüksiyon örtücü flaks bileşimi altında gerçekleştirilerek metal kaybı engellenmektedir.

Bu hedefler doğrultusunda gerçekleştirilen elektrolitik sülfat giderimi deneylerinde elektrolit sıcaklığı, akım yoğunluğu, anot-katot mesafesi, asit konsantrasyonu ve süre parametrelerinin sülfat giderimine olan etkisi incelenmiştir. Bir sonraki deney serisi olan elektrolitik asit geri kazanımı deneylerinde ise proses optimizasyonu çalışmaları yapılmış ve başlangıç asit konsantrasyonunun asit kazanım verimine olan etkisi incelenmiştir. Çalışmanın ikinci kısmını oluşturan pirometalurjik değerlendirme kapsamında ise redüksiyon sıcaklığının tespiti ve örtücü flaks bileşiminin optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

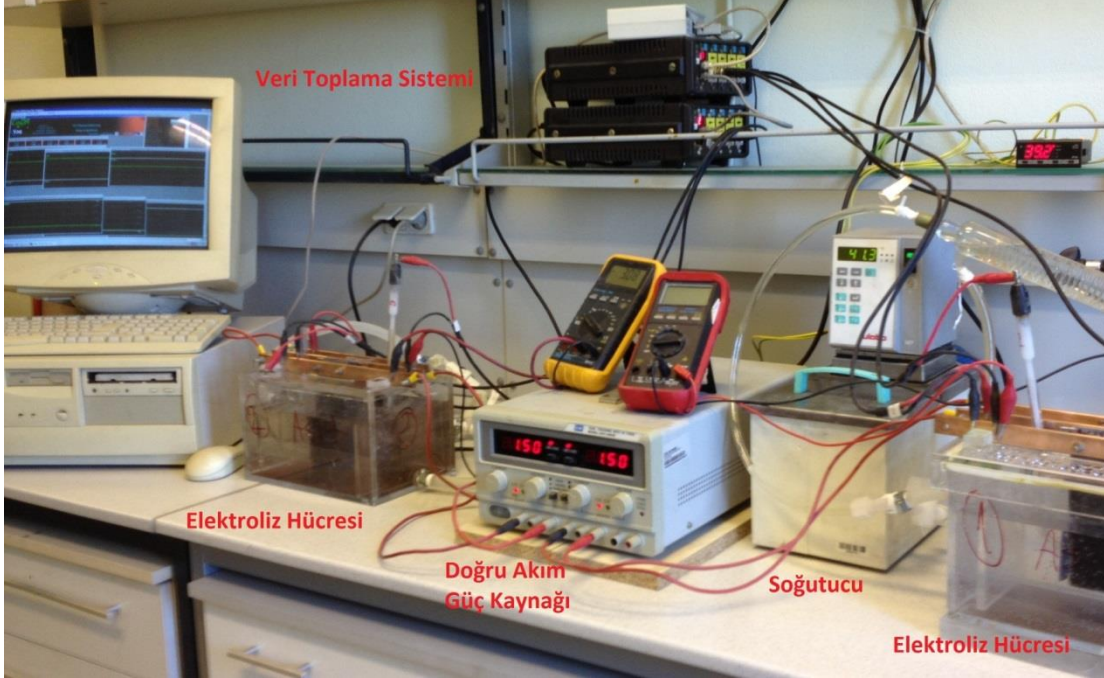
4.1 Deneylerde Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Gerçekleştirilen deneylerde hammadde olarak akü geri dönüşüm tesislerinden alınan akü pastası, kurşun monoksit ve kurşun ızgaralar kullanılmıştır. Akü pastasının kimyasal analizi çizelge 4.1’de verilmiştir.

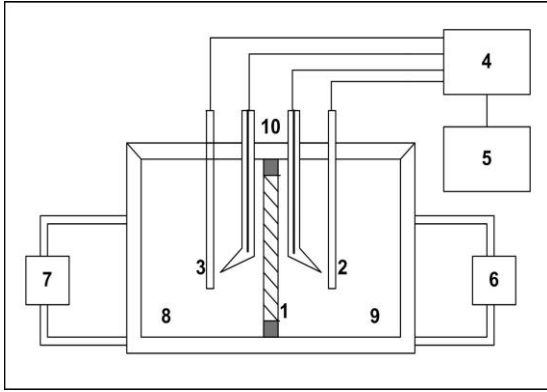
Çizelge 4.1 : Deneylerde kullanılan atık akü pastasının kimyasal bileşimi.

İçerik	PbSO ₄ [%Ağ.]	PbO [%Ağ.]	PbO ₂ [%Ağ.]
Atık Akü Pastası	48,36	29,5	23

Sülfat giderimi deneylerinde kullanılan deney düzeneği şekil 4.1’de ve elektrolitik asit geri kazanımı deneylerinde kullanılan deney düzeneğinin şematik gösterimi de şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.1 : Deney düzeneği.



1. Anyonik Membran
2. Katot
3. Anot
4. Veri Toplama Sistemi
5. Bilgisayar
6. Katolit Sirkülasyon Pompası
7. Anolit Sirkülasyon Pompası
8. Anolit
9. Katolit
10. Kalomel Elektrotlar

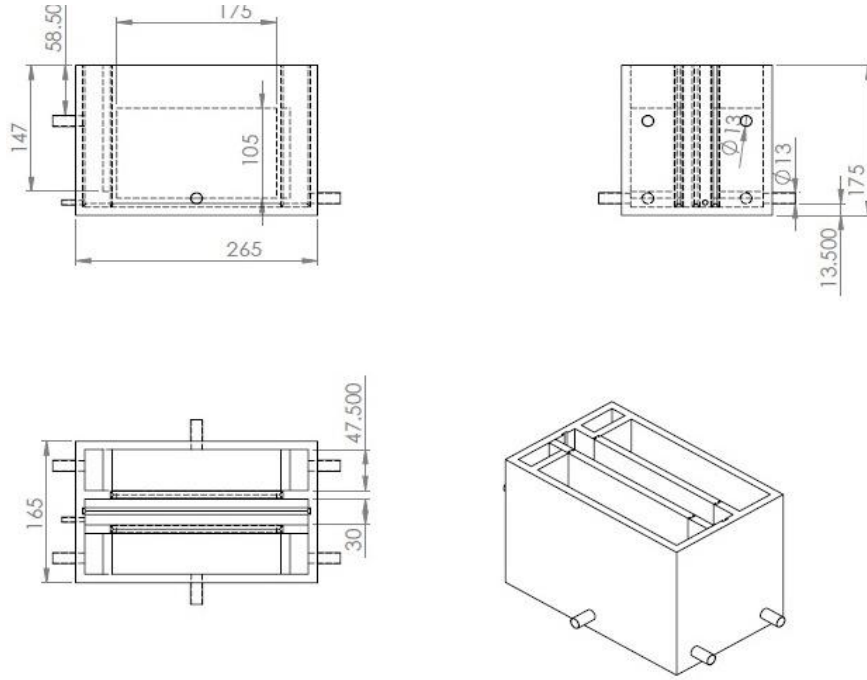
Şekil 4.2 : Deney düzeneğinin şematik gösterimi.

Deneylerin gerçekleştirilmesinde kullanılan malzeme ve cihazlar deneylerin yapılış sırasına göre sıralanmıştır.

Elektrokimyasal sülfat giderimi deneylerinde instek marka redresör ile elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Polarizasyon-zaman grafikleri çizimi için Coda Locomotive veri toplama sistemi, çözelti sirkülasyonu için ise manyetik asit sirkülasyon pompası kullanılmıştır. Potansiyel değerlerin ölçümünde doymuş kalomel elektrotlar tercih edilmiştir.

Elektrokimyasal asit taşınımı deneylerinde IONAC firması tarafından üretilen MA-3475 anyonik membran ve MC-3470 katyonik membran kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan hücrenin teknik çizimi şekil 4.3'de verilmiştir. Hücre pleksiglas malzemeden yapılmış olup şekilde görüldüğü gibi üç bölmeden oluşmaktadır. Bölmeler arasına yerleştirilen kartujlar hareketli olup, iki bölmeli deneyler için sadece bir kartuj kullanılarak hücre isteğe göre ayarlanmıştır.

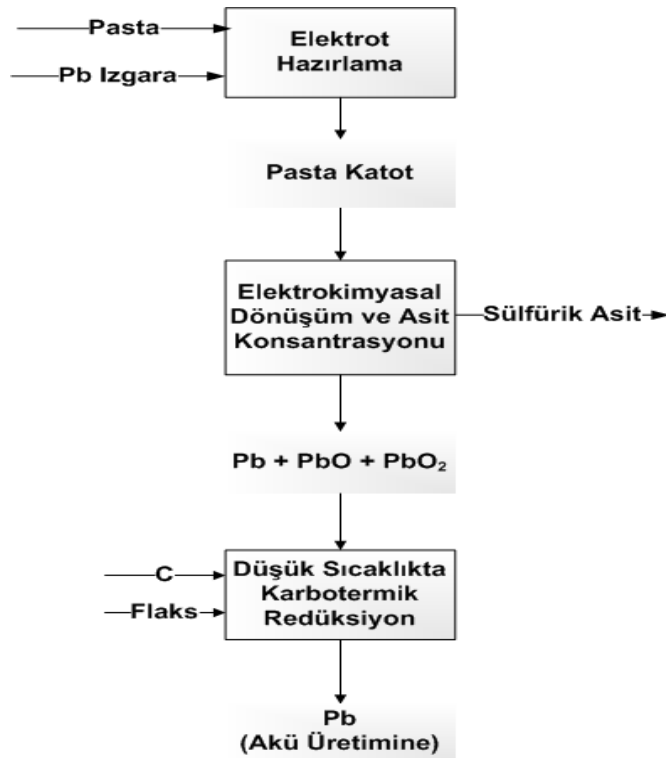


Şekil 4.3 : Elektrolitik asit giderimi deneylerinde kullanılan hücrenin teknik çizimi.

Örtücü flaks bileşimi optimizasyonu ve düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyon deneylerinde, teknik kalite PbO , $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$, KCl , CaF_2 , $Na_2B_4O_7$ kullanılmıştır. Deneyler protherm marka elektrik direnç fırınında gerçekleştirilmiştir. Ergitme işlemi için grafit ve şamot potalar tercih edilmiştir.

4.2 Deneylerin Yapılışı

Bu tez çalışmasında oluşturulan prosesin akış şeması şekil 4.4’de gösterilmiştir.



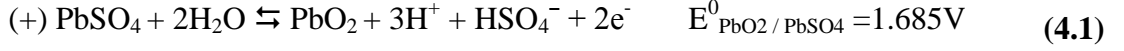
Şekil 4.4 : Akü geri dönüşüm süreci akış şeması.

Bu tez çalışmasında kurşun-asit akülerin geri dönüşümünde karşılaşılan problemlere bir çözüm geliştirmek için yeni bir proses oluşturulması hedeflenmiştir. Bu proses elektro-pirometalurjik bir proses olarak tanımlanmaktadır ve iki aşamadan oluşur. Öncelikle, ilk aşama olan elektrometalurjik aşamada atık akü pastasından sülfat giderimi ve atık elektrolitin geri kazanımı çalışılmıştır.

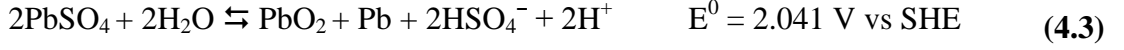
Ardından pirometalurjik kademe içerisinde örtücü flaks bileşimi altında düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu aşamalarda yapılan deneyler bundan sonra tanımlanmıştır.

Elektrolitik sülfat giderimi deneyleri

Kurşun-asit aküler ömürleri dolana kadar defalarca şarj-deşarj reaksiyonunu gerçekleştirmektedir. Deşarj sırasında ızgaralar üzerine tutunmuş olan pasta elektrolitle reaksiyona girerek PbSO₄ oluştururken, şarj sırasında PbSO₄ negatif elektrotta metalik kurşuna, pozitif elektrotta ise PbO₂'e dönüşmektedir (Eşitlik 4.1-4.3).



+



Bu çalışmada uygulanan işlem, akünün şarj reaksiyonunun tekrarlanmasıyla pastadaki sülfatın uzaklaştırılmasıdır.

Deneylerde, öncelikle atık akü pastasını ızgaraya sıvamak suretiyle elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların hazırlanması sırasında pastanın ızgaraya tutunmasını arttırmak için pastaya çeşitli katkıları yapılmıştır. Karışım sıvandıktan sonra ızgara iki plaka arasına sıkıştırılarak elektrot dayanımı artırılmıştır.

Hazırlanan elektrotlar elektrolite (H₂SO₄ çözeltisi) daldırılarak sabit akım altında elektroliz uygulanmıştır. Bu işlem sırasında PbSO₄ çözünür bir bileşik olmadığından dönüşüm reaksiyonları ızgara üzerinde gerçekleşmektedir. Elektrometalurjik kademenin ilk aşamasında elektroliz parametrelerinin (elektrolit sıcaklığı, akım yoğunluğu, anot-katot mesafesi, asit konsantrasyonu, süre) sülfat giderimine etkisi incelenmiştir.

Deneyler sonunda ızgaralar akım kesilmeden çıkarılarak pasta üzerinde kalmış olan çözeltiyi uzaklaştırmak amacıyla yıkanmıştır. Yıkama iki aşamada gerçekleştirilip, önce seyreltik kostik çözeltisine, ardından saf suya daldırılmış ve pastanın geri sülfatlaşması engellenmeye çalışılmıştır.

Deney sonucunda ızgaralarda bulunan pasta sıyrılarak kimyasal analizle içerisindeki SO₄, PbO, PbO₂ miktarları tespit edilmiştir. Kimyasal analizler için TS EN 13086 nolu standart uygulanmıştır [34].

Elektrokimyasal asit taşınımı deneyleri

Yapılan çalışmanın öngörülerinden biri de sülfat giderimi sırasında eşzamanlı olarak atık elektrolitin geri kazanılmasıdır. Bu yönde yapılan çalışmalarda elektrolitik sülfat giderimi için ulaşılan optimum şartlar altında elektrodializ işlemi uygulanmış ve asit geri kazanım verimi değerleri incelenmiştir. Yapılan deneylerde öncelikle hücre dizaynı optimizasyonu yapılmış, ardından atık elektrolitin asit konsantrasyonu ile asit

kazanımı veriminin değişimi incelenmiştir. Son olarak çözeltilinin ve membranın gösterdiği direncin hücre voltajına olan etkisi incelenmiştir.

Deneyler sırasında çözeltideki H_2SO_4 konsantrasyonu değişimini takip edebilmek için aralıklarla bölmelerden çözelti çekilmiştir. Bu çözeltilerin asit konsantrasyonu titrasyon tekniği ile tespit edilmiştir.

Pirometalurjik kademe

Çalışmanın ilk aşaması olan sülfat giderimi ve asit geri kazanımı deneylerinin tamamlanmasının ardından sülfatı giderilmiş pastadan kurşunun geri kazanılabilmesi için pirometalurjik yöntemle redüksiyon çalışması yapılmıştır.

Örtücü flaks bileşimi optimizasyonu

Kurşun bileşiklerinin uçuculuğu göz önüne alınarak hem kurşunun doğaya salınımını hem de metal kazanım veriminde meydana gelen düşüşleri engellemek için karbotermik redüksiyon işleminin örtücü flaks bileşimi altında yapılması uygun görölmüştür.

Örtücü flaks bileşimini geliştirmek için öncelikle karbotermik redüksiyonun gerçekteştiği sıcaklığın tespiti için sıcaklık deneyleri gerçekteştirilmiştir. Bu deneylerde Ellingham diyagramında (şekil 4.5) karbonun PbO çizgisini keştiği sıcaklık olan $\approx 350^\circ C$ değerinden başlanarak sıcaklık arttırılmıştır.

Örtücü flaks bileşimi deneylerinde hammadde olarak düşük sıcaklıkta yüksek buhar basıncına ulaşan bir bileşik olması sebebiyle litarj (PbO) kullanılmıştır.

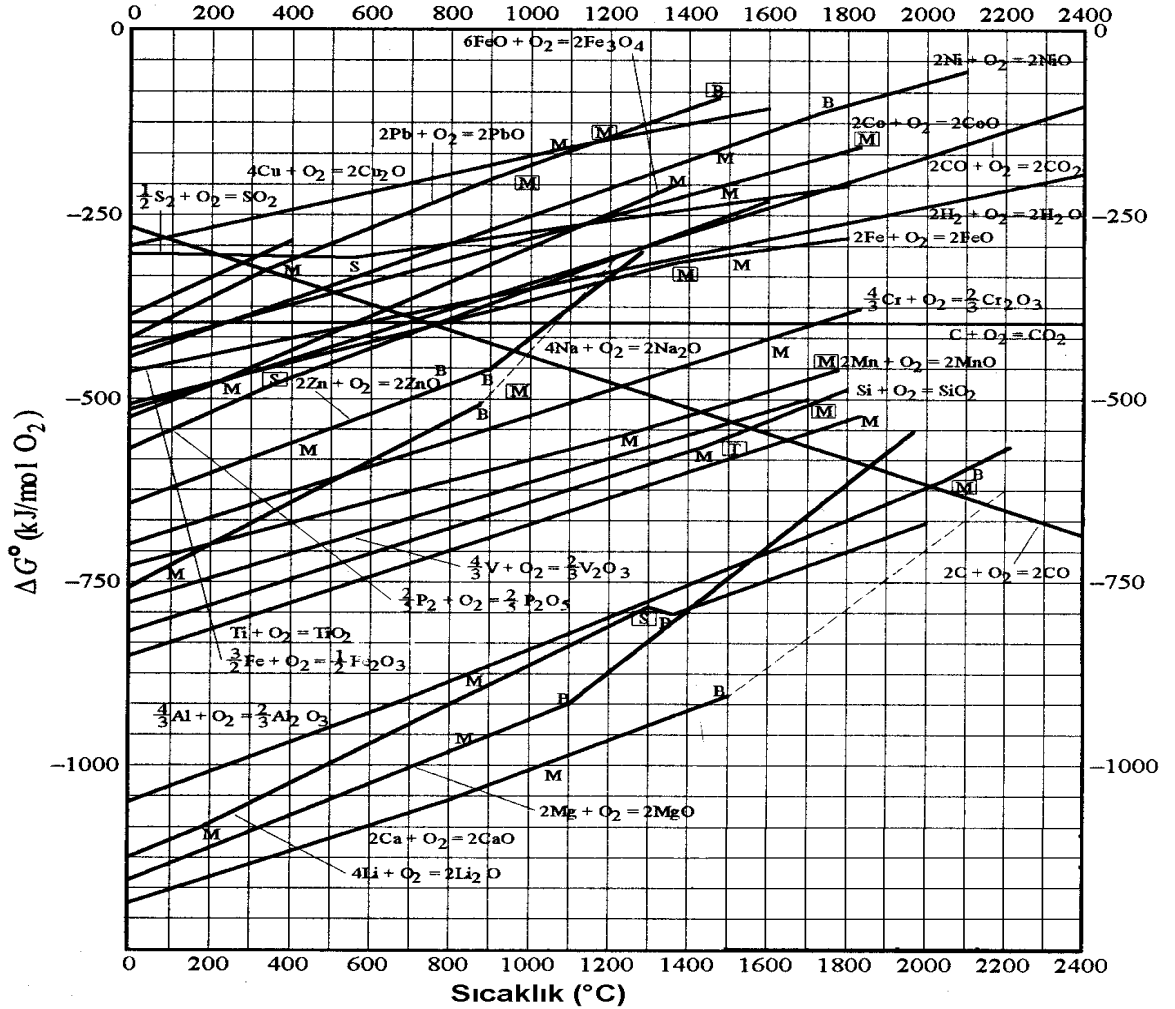
Karbotermik redüksiyon için uygun sıcaklık tespit edildikten sonra bu sıcaklıkta ergimiş durumda olan örtücü flaks bileşimleri araştırılmıştır.

Örtücü flaks bileşimi deneyleri için yapılan literatür taraması sonucunda klorürlü tuzların iyi sonuçlar verdiği bilgisine ulaşılmıştır [35]. Bu doğrultuda teknik kalite $Na_2B_4O_7$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $NaCl$, KCl tuzları kullanılmış ve CaF_2 katkısının etkisi incelenmiştir.

Kurşun kaybı istenilen değerlere indirildiğinde karbotermik redüksiyon deneylerine geçilmiştir.

Düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyon deneyleri

Yapılan düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyon deneylerinde bir önceki deney serisinde oluşturulmuş olan flaks bileşimi altında redüksiyon parametreleri (redüktan miktarı, redüksiyon süresi) denenerek optimum şartlar oluşturulmuştur.



Şekil 4.5 : Ellingham diyagramı [36].

Bu deneylerde hammadde olarak çalışmanın elektrometalurjik kademesinde sülfatı giderilen pasta bileşimi kullanılmıştır.

Kurşunun redüksiyonu için uygun şartlar oluşturulduktan sonra kullanılan flaks miktarının optimizasyonu için flaks kalınlığının buharlaşarak kaybedilen kurşun miktarına olan etkisi incelenmiştir. Flaks kalınlığı deneyleri sırasında hammadde olarak metalik kurşun kullanılmıştır.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEME

5.1 Elektrolitik Sülfat Giderimi Deneyleri

5.1.1 Elektrot bileşimi optimizasyonu

Yapılan ön deneysel çalışmalarda tespit edilen en önemli problem, elektroliz işlemi süresince ızgaralarda oluşabilen dökülmeler sonucunda meydana gelen hammadde kaybı ve yüzeyde oluşan hatalar sonucu akımın eşit dağılamamasıdır. Bu sebeplerden ötürü sülfat giderimi deneylerine başlamadan önce elektrotların dayanım koşulları incelenmiştir.

Literatürden elde edilen veriler sonucunda pasta içerisine ağırlıkça % 15 kurşun monoksit, % 0,375 cam elyaf katkıları yapılmıştır. Bu katkıların dışında nem oranının elektrot dayanımına olan etkisini gözlemlemek için bir dizi deney yapılmıştır.

Bu deneyler sırasında nem oranını belirleyebilmek için pasta öncelikle etüvde 100 °C’de bir gün boyunca kurutulmuş, ardından ağırlıkça %20-35 saf su katkısı yapılmış ve 18 saat boyunca sabit şartlarda (200 A/m², 2,5 cm anot-katot mesafesi, 0,5 M H₂SO₄ konsantrasyonu, oda sıcaklığı) elektroliz işlemi gerçekleştirilmiştir. Deneyler sırasında metalik kurşun anotlara karşılık pasta katot kullanılmıştır. Dökülmeleri saptayabilmek için pasta katot etrafına mekanik bir filtre geçirilmiş ve deney sonunda bu filtre ayrılarak ağırlığındaki değişim tespit edilmiştir.

Pasta kaybı ise 5.1 nolu formülde gösterildiği gibi hesaplanmıştır:

$$Pasta\ Kaybı\ [\%] = \frac{Dökülen\ Pasta\ Miktarı\ [g]}{Toplam\ Pasta\ Miktarı\ [g]} \times 100 \quad (5.1)$$

Buna göre tayin edilen pasta kaybı oranları çizelge 5.1’de görülmektedir.

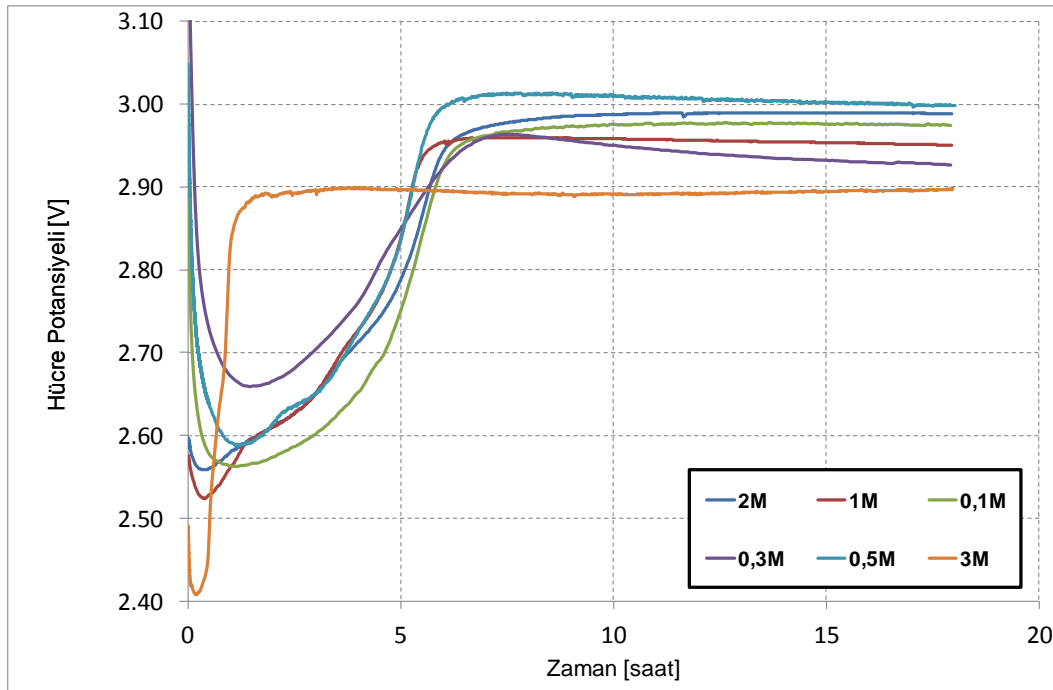
Çizelge 5.1 : Saf su katkısı ile pasta kaybı değişimi.

Katot pastasının nem oranı [% Ağ.]	Katodik redüksiyon sırasında dökülen pasta oranı [% Ağ.]
20	6,24
25	4,42
30	0,63
35	2,44

Elde edilen sonuçlara göre en az dökülme oranı ağırlıkça % 30 su katkısıyla sağlanmıştır. Bundan sonraki deney serilerinde pasta bileşimi olarak ağırlıkça %15 kurşunmonoksit, % 0,375 cam elyaf, % 30 saf su katkısı kullanılmıştır.

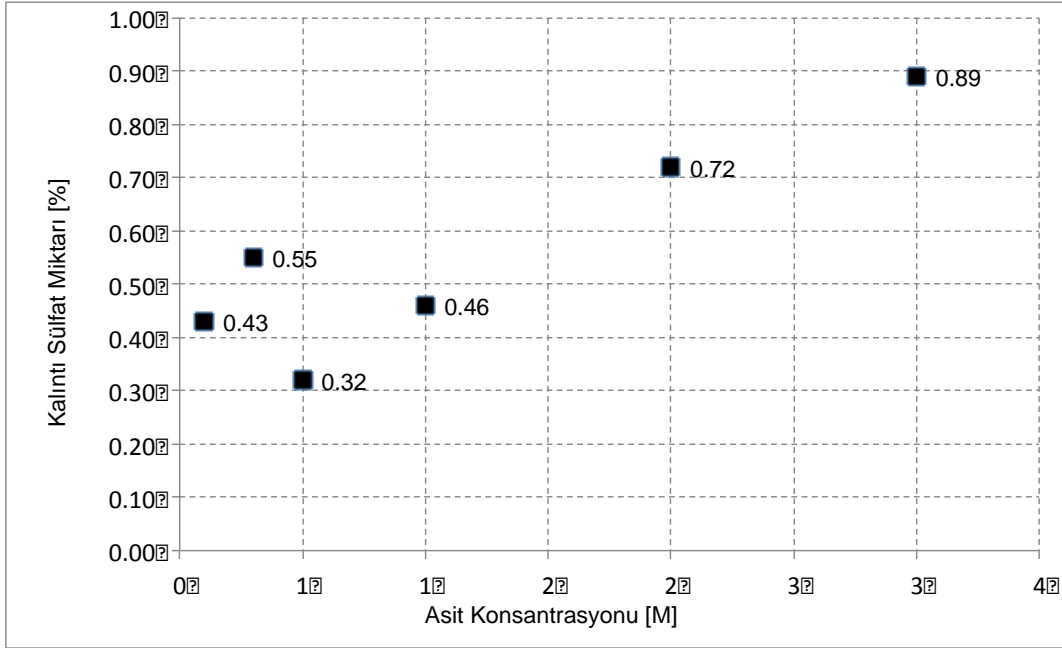
5.1.2 Asit konsantrasyonunun sülfat giderimine etkisinin incelenmesi

Elektroliz işlemlerinde elektrolit, gösterdiği direnç bakımından hücre potansiyeli üzerinde büyük etkiye sahiptir. Literatürde sülfürik asitin oda sıcaklığında en yüksek iletkenlik değerini aldığı konsantrasyon değeri olarak 3M gösterilmiştir [37]. Ancak atık akülerden gelen elektrolitlerin de geri dönüşümde kullanılabileceği dikkate alınarak farklı asit derişimlerinde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Şekil. 5.1'de asit konsantrasyonu ile hücre potansiyelindeki değişim görülmektedir.



Şekil 5.1 : Asit konsantrasyonu deneyleri hücre potansiyeli-zaman grafiği [Oda sıcaklığı, 200 A/m², 2,5 cm anot-katot mesafesi, 18 saat].

Ancak, elde edilen deney sonrası kalıntı sülfat değerlerinin yüksek H_2SO_4 konsantrasyonlarında arttığı görülmüştür. Bunun muhtemel sebebi yüksek sülfat miktarının yıkama sırasında yeterince hızlı giderilememesi ve geri sülfatlaşmanın olmasıdır. Exposito ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada yüksek asit konsantrasyonlarında H_2 gazı çıkışının arttığını ve bu sebeple toplanan metal yüzeyinin süngerimsi yapıda olduğu belirtilmiştir [31, 32]. Artan asit konsantrasyonlarında, süngerimsi karakterli bu bozuk yüzey yapısına tutunan sülfatın giderilememesi sonucu geri sülfatlaşmada artış görülmektedir.



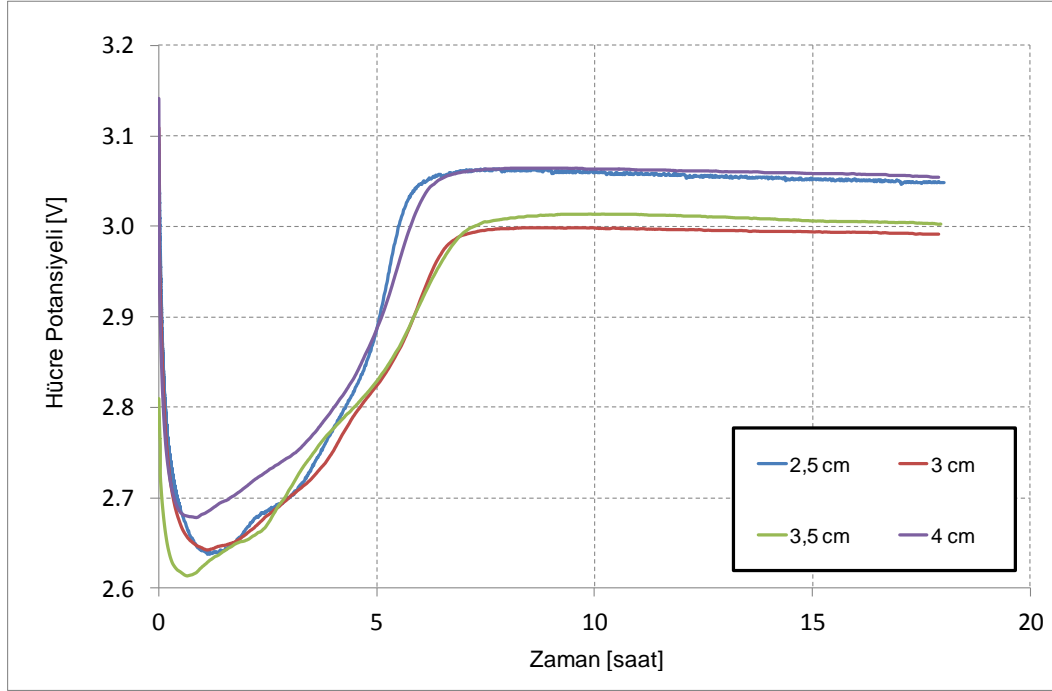
Şekil 5.2 : Asit konsantrasyonu- kalıntı sülfat miktarı değişimi [Oda sıcaklığı, 200 A/m², 2,5 cm anot-katot mesafesi, 18 saat].

Şekil 5.2’de asit konsantrasyonu değişimiyle kalıntı sülfat miktarındaki değişim görülmektedir. Elde edilen bu verilere göre en uygun asit konsantrasyonu değeri olarak 0,5 M H_2SO_4 seçilmiştir. Ancak değerlerin birbirine yakın dalgalanması bir sonraki deney serisi olan elektrolitik asit geri kazanımı deneylerinde söz konusu olan asit konsantrasyonu değişimlerinden sülfat gideriminin etkilenmeyeceğini ve bu sistemin elektrolitik asit geri kazanımına uygun olduğunu göstermiştir. Bu değerlerin deneysel çalışmalarda tercih edilmesindeki diğer bir neden ise atık akü asitlerinin rejenerasyonu esnasında çalışma asit bileşiminin bu değerler civarında olmasıdır.

5.1.3 Anot-katot mesafesinin sülfat giderimine etkisinin incelenmesi

Anot-katot mesafesinin azalması iyonların karşılaştığı direnci azalttığından hücre potansiyeli değerlerinde düşüş sağlar. Bu sebeple asgari anot-katot mesafesi tercih

edilmektedir. Yapılan deneylerde de bu teorik beklenti karşılanmaktadır. Anot-katot mesafesi deneylerinin sonucunda beklenildiği gibi asgari mesafede ideal sonuçlar elde edilmiştir. Ancak muhtemel kısa devre ve pratik engellerden dolayı 2,5 cm değeri yeterli anot-katot mesafesi olarak alınmış ve bundan sonraki deneyler bu değerinde gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.3’de hücre potansiyelinin anot-katot mesafesiyle değişimi, çizelge 5.2’de ise anot-katot mesafesi deneylerinden elde edilen sülfat giderimi sonuçları görülmektedir.



Şekil 5.3 : Anot-katot mesafesi deneyleri hücre potansiyeli-zaman grafiği [Oda sıcaklığı, 200 A/m², 0,5M H₂SO₄, 18 saat].

Çizelge 5.2 : Anot-katot mesafesi ile sülfat miktarı değişimi [Oda sıcaklığı, 200 A/m², 0,5M H₂SO₄, 18 saat].

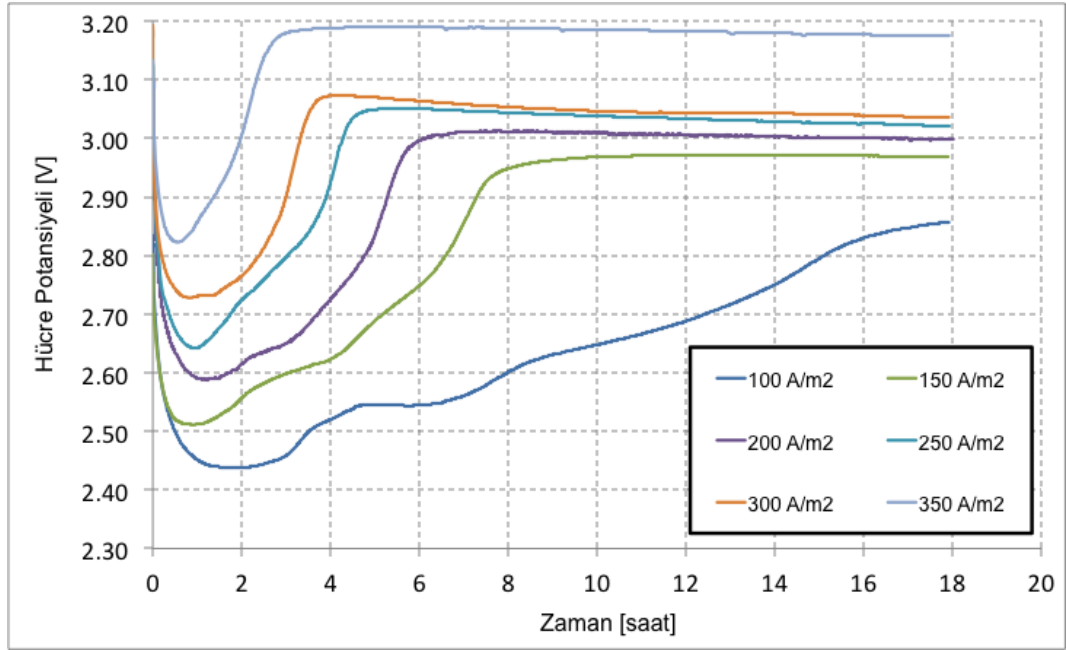
Anot – katot mesafesi [cm]	Sülfat Miktarı [%]
2,5	0,32
3	0,55
3,5	0,9
4	0,9

Anot – katot mesafesi deneylerinde geri kazanılan pastada kalan sülfat miktarında herhangi tipik bir değişim olmadığı kabul edilebilir. Artan mesafe ile tespit edilen sülfat miktarı değişimini elektrokimyasal olarak gerekçelendirmek olası değildir. Sadece artan hücre voltajı nedeni artan katodik gaz çıkışına bağlı olarak dış yüzeyde

oluşan tabakaların arasında kalan elektrolit miktarının bu değerin artmasına neden olduğunu söylemek mümkündür.

5.1.4 Akım yoğunluğunun sülfat giderimine etkisinin incelenmesi

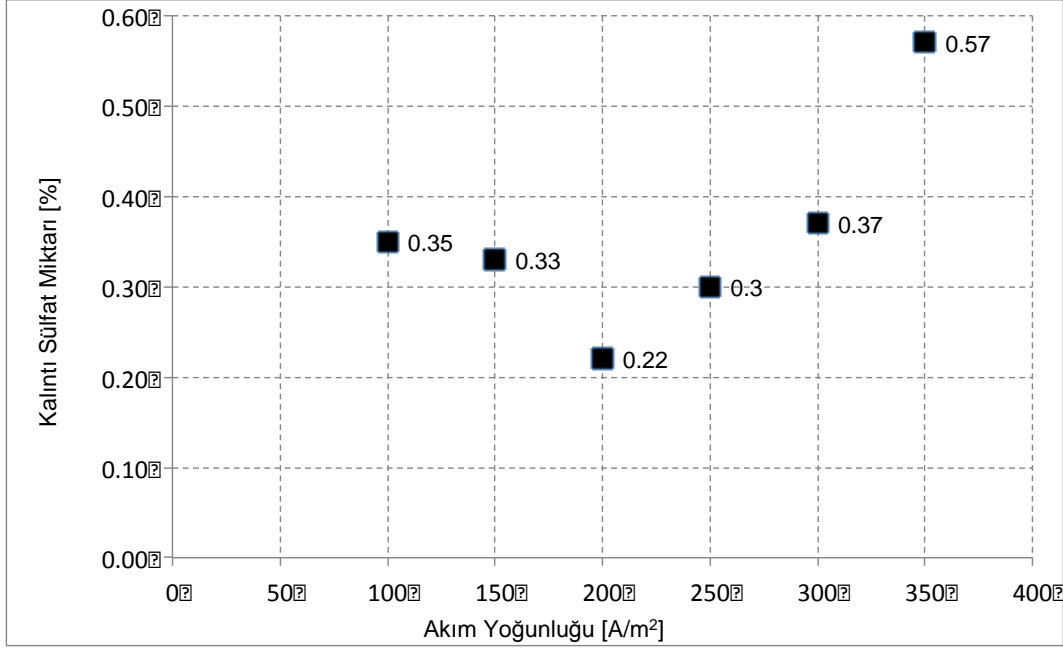
Faraday yasasına göre elektrolitik olarak dönüştürülen madde miktarı akımla doğru orantılıdır [37]. Diğer bir deyişle, akım arttıkça reaksiyon daha kısa sürede tamamlanır. Şekil 5.4’de verilen potansiyel eğrilerinde akım yoğunluğu artışıyla potansiyel eğrilerinin daha kısa sürede dengeye geldiği görülmektedir.



Şekil 5.4 : Akım Yoğunluğu Deneyleri Hücre Potansiyeli-Zaman Grafiği [Oda sıcaklığı, 2,5 cm anot-katot mesafesi, 0,5M H₂SO₄, 18 saat].

Ancak şekil 5.5’de görüldüğü gibi 350 A/m² gibi yüksek akım yoğunluğu değerlerinde kalıntı sülfat miktarı artmaktadır. Bunun sebebi olarak artan akım yoğunluğuyla hidrojen gazı çıkışındaki artışın yüzey hatalarına sebep olması ve daha poröz karakter taşıyan bu yüzeyden yıkama sırasında elektrolitin tam giderilememesi sonucu geri sülfatlaşmaya yol açtığı kanısına varılmıştır. Ferracin ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada yüksek akım yoğunluklarında toplanan kurşunun morfolojisinde bozulmaların görüldüğünün belirtilmesi ise bu kanıyı desteklemektedir. Ayrıca bu çalışmada kurşunun redüksiyonu için 250 A/m² akım yoğunluğu uygun değer olarak bulunmuştur ve artan akım yoğunluğuyla voltaj değerlerinin yükselmesine karşılık olarak akım verimliliğinde önemli bir değişme olmadığı belirtilmiştir [29].

Deneyisel çalışmalarda 200 A/m^2 akım yoğunluğunda en düşük sülfat değerleri elde edilse de reaksiyonun hızla tamamlanması açısından, hem hücre potansiyelinin hem de sülfat giderim değerlerinin istenilen düzeyde olduğu 250 A/m^2 akım yoğunluğunun ideal olduğuna karar verilmiş ve bundan sonraki deneyler bu değerde yapılmıştır.



Şekil 5.5 : Akım yoğunluğu ile kalıntı sülfat miktarı değişimi [Oda sıcaklığı, 2,5 cm anot-katot mesafesi, 0,5M H₂SO₄, 18 saat].

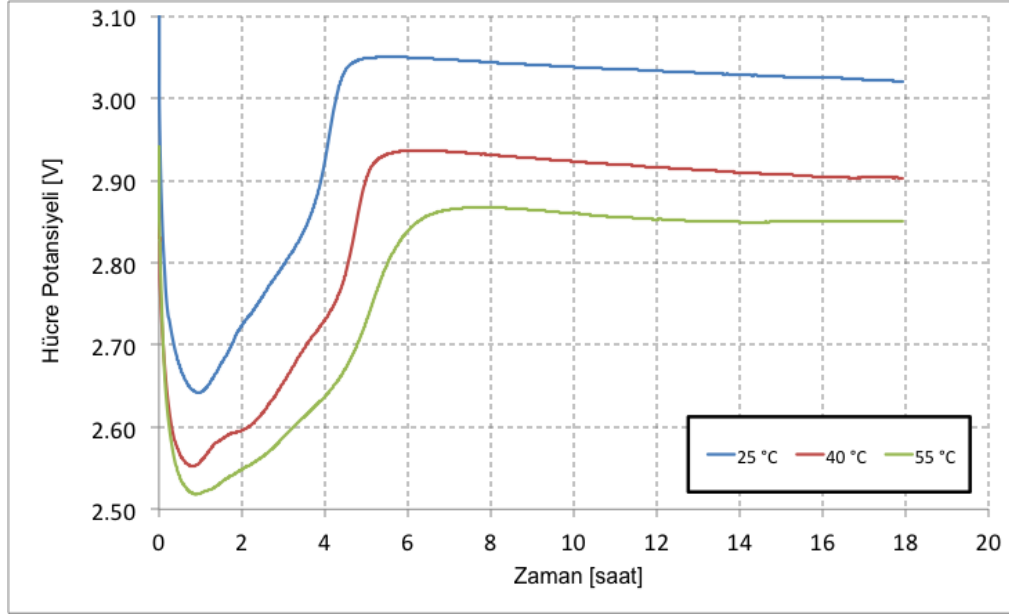
5.1.5 Çözelti sıcaklığının sülfat giderimine etkisinin incelenmesi

Teorik olarak çözelti sıcaklığı arttıkça iyon mobilizasyonu artmaktadır. Bu da konsantrasyon polarizasyonunu azalttığından potansiyel değerlerinin düşmesini sağlar [38]. Elde edilen deney sonuçları ise bu teorik beklentileri karşılamaktadır. Çözelti sıcaklığı ile hücre potansiyelinin değişimi şekil 5.6'da görülmektedir.

Nernst denklemi incelendiğinde her 1°C'lik sıcaklık düşüşü için potansiyel değerlerin 0,059 V'luk düşüş olması gerektiği bilinmektedir [37]. Elde edilen potansiyel değerleri ise teorik olarak beklenen bu düşüşü desteklemektedir (bknz. şekil 5.6).

Artan sıcaklıkla deney sonunda elde edilen kalıntı sülfat miktarlarında azalma görülmüştür (çizelge 5.3). Literatürde Exposito ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada artan sıcaklıkla akım verimliliğinde artış olduğu belirtilmiştir [31]. Ancak

elde edilen sülfat gideriminin çözelti sıcaklığıyla değişimi incelendiğinde verim artışı görülmekle beraber sürekli bir proseste çözeltiyi ısıtma maliyetini karşılayacak boyutta bir verim değişimi olmadığından oda sıcaklığında çalışılmasının daha efektif olacağı kanısına varılmıştır.



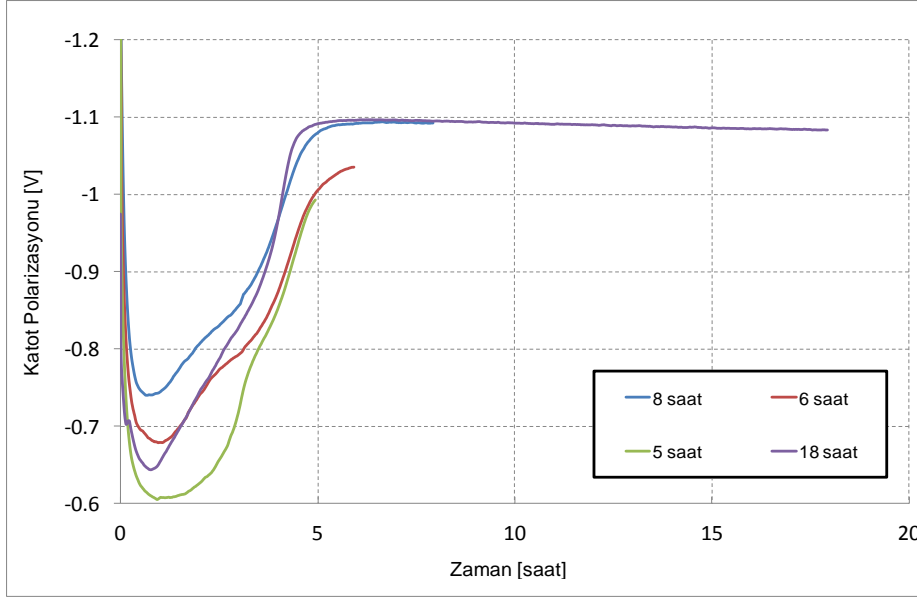
Şekil 5.6 : Sıcaklık deneyleri hücre potansiyeli-zaman grafiği [0,5M H₂SO₄, 250 A/m², 18 saat, 2,5 cm anot-katot mesafesi].

Çizelge 5.3 : Çözelti sıcaklığı ile sülfat miktarı değişimi [0,5M H₂SO₄, 250 A/m², 18 saat, 2,5 cm anot-katot mesafesi].

Çözelti Sıcaklığı [°C]	Sülfat Miktarı [% Ağ.]
25	0,3
40	0,38
55	0,12

5.1.6 Deney süresinin sülfat giderimine etkisinin incelenmesi

Sürekli proses içerisinde proses adımlarının olabildiğince kısa sürede tamamlanması hem maliyet hem enerji tasarrufu bakımından oldukça önemlidir. Polarizasyon eğrileri incelendiğinde (şekil 5.7) dönüşümün 6. saatten sonra tamamlandığı görülmektedir. Buna göre yapılan deneylerde 8 saatten sonra sülfat değerlerinde değişim olmadığı gözlemlenmiştir (çizelge 5.4). Buradan yola çıkarak 8 saat yeterli süre olarak seçilmiştir.



Şekil 5.7 : Elektroliz süresi deneyleri katot polarizasyonu -zaman grafiği [Oda sıcaklığı, 250 A/m², 2,5 cm anot-katot mesafesi, 0,5 M H₂SO₄].

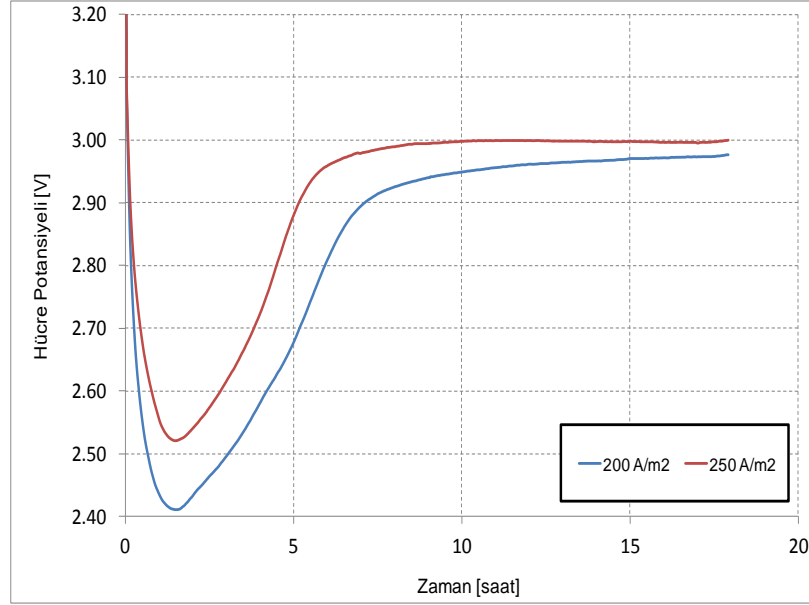
Çizelge 5.4 : Farklı elektroliz süresi deneyleri sonuçları [Oda sıcaklığı, 250 A/m², 2,5 cm anot-katot mesafesi, 0,5 M H₂SO₄].

Elektroliz Süresi [saat]	Sülfat Miktarı [% Ağ.]
5	0,9
6	0,79
8	0,3
18	0,3

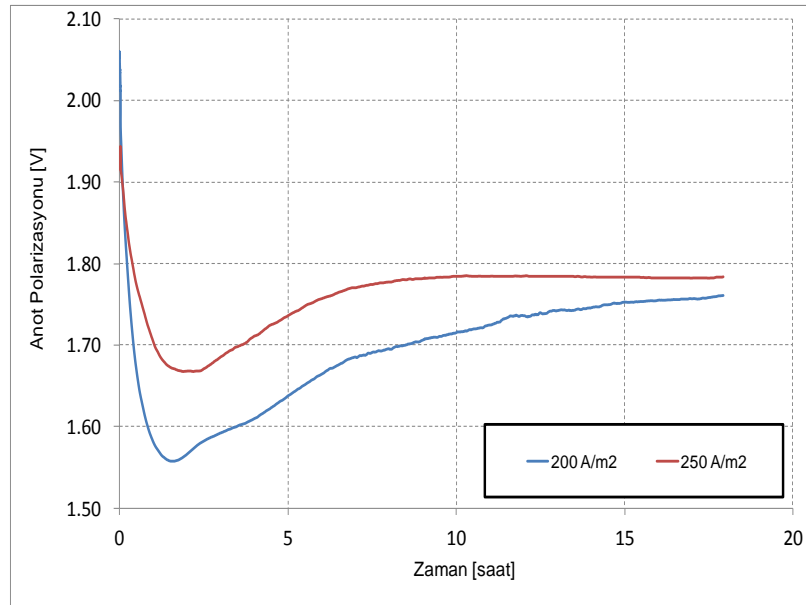
5.1.7 Akım yoğunluğunun anodik oksidasyonla sülfat giderimine etkisinin incelenmesi

İlk aşamada katodik redüksiyon ile PbSO₄'ın metalik kurşuna dönüştürülmesi için gerekli şartlar optimize edildikten sonra anodik oksidasyonla eş zamanlı olarak anotta PbO₂ oluşumuyla sülfatın giderilmesi çalışmalarına başlanmıştır. Bu kapsamda akım yoğunluğunda elde edilen en iyi sonuçlar alınarak deney yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda düzgün polarizasyon eğrileri elde edilmiş olup bu sistemin anodik oksidasyonla da sülfat giderimine uygun olduğu kanısına varılmıştır

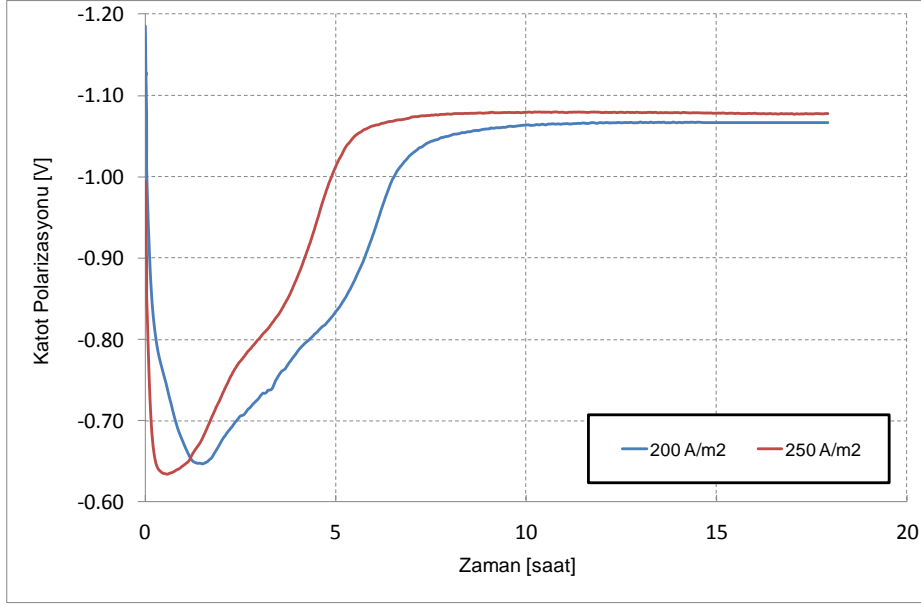
(şekil 5.8-5.10). Elde edilen kalıntı sülfat değerleri de bu kanıyı desteklemektedir (çizelge 5.5).



Şekil 5.8 : 200 ve 250 A/m² akım yoğunluklarında anodik oksidasyon deneyleri sonucu hücre potansiyeli-zaman grafiği [Oda sıcaklığı, 0,5 M H₂SO₄, anot-katot mesafesi 2,5 cm, 18 saat].



Şekil 5.9 : 200 ve 250 A/m² akım yoğunluklarında anodik oksidasyon deneyleri sonucu anot polarizasyonu -zaman grafiği [Oda sıcaklığı, 0,5 M H₂SO₄, anot-katot mesafesi 2,5 cm, 18 saat].



Şekil 5.10 : 200 ve 250 A/m² akım yoğunluklarında anodik oksidasyon deneyleri sonucu katot polarizasyonu -zaman grafiği [Oda sıcaklığı, 0,5 M H₂SO₄, anot-katot mesafesi 2,5 cm, 18 saat].

Çizelge 5.5 : Katodik redüksiyon ve anodik oksidasyon sonucu sülfat giderimi değerleri [Oda sıcaklığı, 0,5 M H₂SO₄, anot-katot mesafesi 2,5 cm, 18 saat].

Akım Yoğunluğu [A/m ²]	Sülfat Miktarı [%]	Oksit Miktarı [%]
200 (Anot)	1,12	87,8 PbO ₂
200 (Katot)	0,3	0
250 (Anot)	1,7	85,6 PbO ₂
250 (Katot)	0,46	0

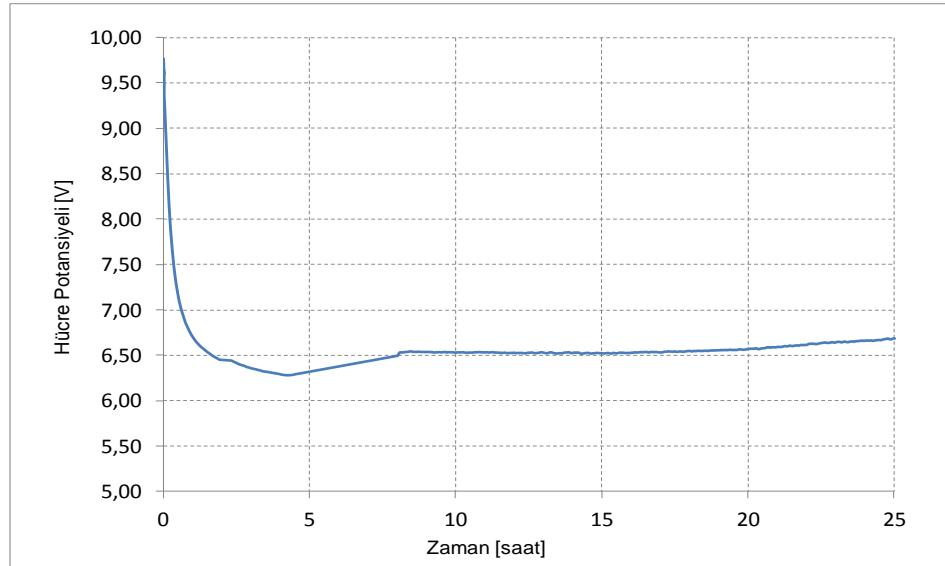
Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda katodik redüksiyon ile metalik kurşuna kadar dönüşüm gerçekleştirilirken anot olarak eski pastaların kullanılması durumunda anot reaksiyonları sonucunda da PbO₂ eldesi ile sülfat gideriminin mümkün olduğu ve dolayısı ile birim zamanda harcanan enerji ile anodik ve katodik reaksiyonlara bağlı olarak daha yüksek miktarda atık pastanın sülfatsızlaştırılabileceği tespit edilmiştir. Elektrokimyasal redüksiyon sonrasında elde edilen pastalar kimyasal redüksiyon

işlemine tabi tutulacaklarından dolayı yapıda karışık kurşun oksitlerin bulunmasının sakınca yaratmayacağı sonucuna ulaşılmıştır. Bundan dolayı bu bölümden itibaren yapılan deneylerde katodik redüksiyonun yanısıra anodik oksidasyon prensibi de kullanılarak sülfat giderimi gerçekleştirilmiştir.

5.2 Elektrokimyasal Asit Taşınımı ile Atık Akü Elektrolitinin Geri Kazanımı Deneyleri

5.2.1 Üç bölmeli hücre ile gerçekleştirilen deneyler

Elektrolitik asit geri kazanımı deneylerinde üç bölmeli hücrede yapılan ön deneylerde hücre potansiyeli değerlerindeki artış, elde edilen hücre potansiyeli-zaman grafiğinden (şekil 5.11) görülmektedir. Bir önceki deney serisi olan elektrolitik sülfat giderimi deneylerinden $\approx 3V$ civarında sülfat gideriminin mümkün olduğu bilinmesine rağmen, üç bölmeli hücrede yapılan deneyde 6,5 V civarında hücre potansiyeli değeri elde edildiği görülmüştür. Bu farkın, hem anot-katot mesafesindeki zorunlu artış, hem iki adet membranın getirdiği potansiyel artışı sonucu oluştuğu düşünülmektedir.



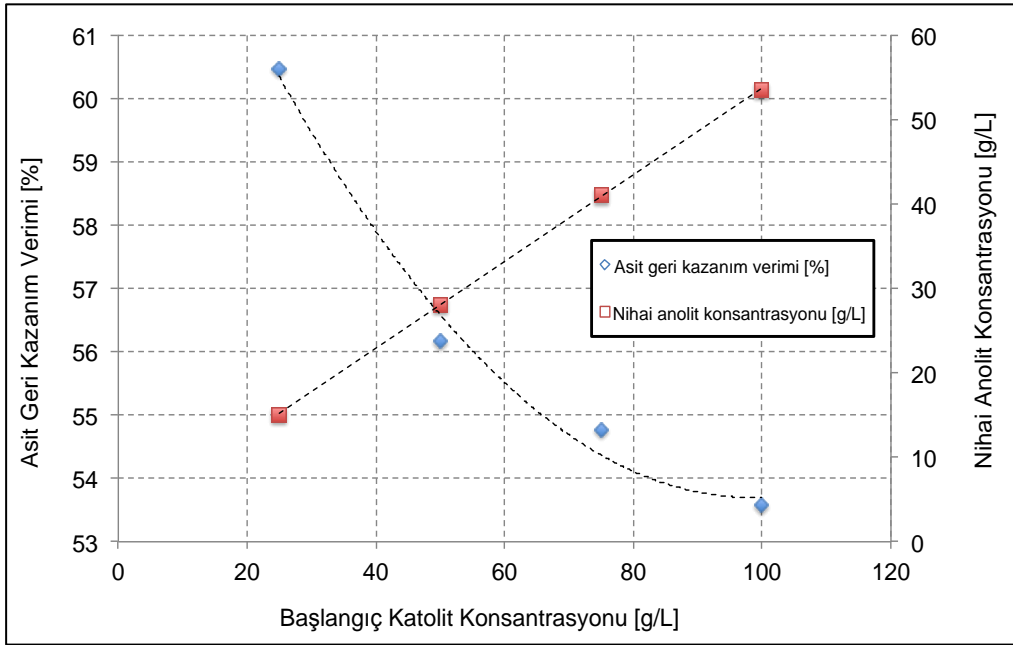
Şekil 5.11 : Üç bölmeli hücrede yapılan asit kazanımı deneyleri, hücre potansiyeli-zaman grafiği [250 A/m² akım yoğunluğu; 10 cm anot-katot mesafesi; oda sıcaklığı; anyonik ve katyonik membran; anolit ve katolit: 4 g/L H₂SO₄, ara bölme: 25 g/L H₂SO₄].

3,5 V'luk potansiyel artışı verimli bir sonuç olmadığından ötürü hücre dizaynında değişikliğe gidilerek bundan sonraki deneylerde iki bölmeli hücre kullanılmıştır.

5.2.2 Başlangıç asit konsantrasyonunun asit geri kazanımına etkisinin incelenmesi

Bu deney serisinde kullanılan hücrede iki bölme bir anyonik membran ile ayrılmaktadır ve SO_4^- anyonları geçişi ile katolitteki kirli çözeltinin asit konsantrasyonu azalırken, anolitteki temiz çözeltinin konsantrasyonunun artması hedeflenmektedir.

Bu hedefle iki bölmeli hücrede anolit konsantrasyonu sabit tutulup katolit konsantrasyonunu değiştirerek başlangıç asit konsantrasyonundaki değişimin asit kazanım verimine (şekil 5.12) ve hücre potansiyeline (şekil 5.13) olan etkisi incelenmiştir.

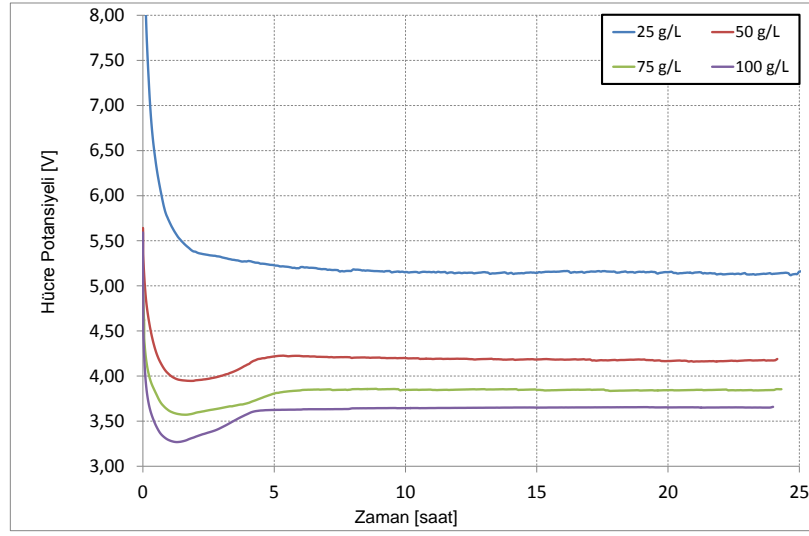


Şekil 5.12 : Başlangıç Katolit Konsantrasyonunun Asit Geri Kazanımına Etkisi [250 A/m² akım yoğunluğu; 5 cm anot-katot mesafesi; Oda sıcaklığı; anyonik membran; anolit: 4 g/L H₂SO₄].

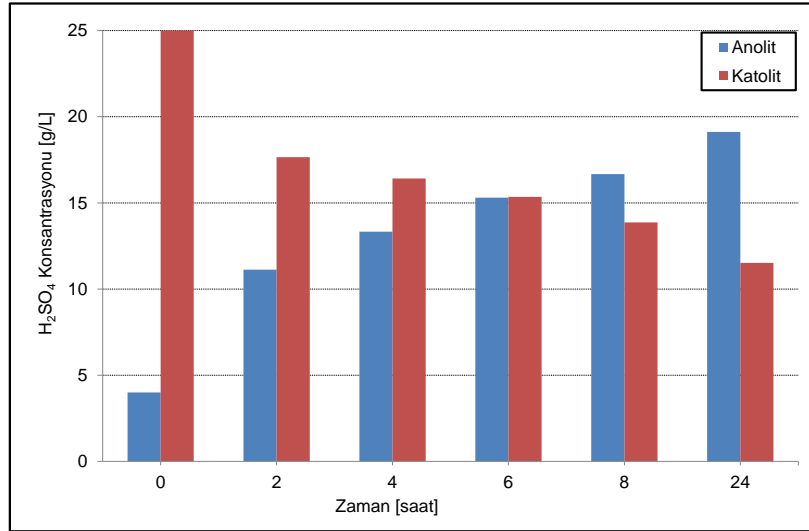
Beklenildiği üzere asit konsantrasyonu arttıkça çözelti direnci azaldığından ötürü hücre potansiyeli değerlerinde ciddi bir düşüş görülmektedir.

Deneylerde, zamanla çözelti derişimindeki değişim şekil 5.14-5.17’de görülmektedir.

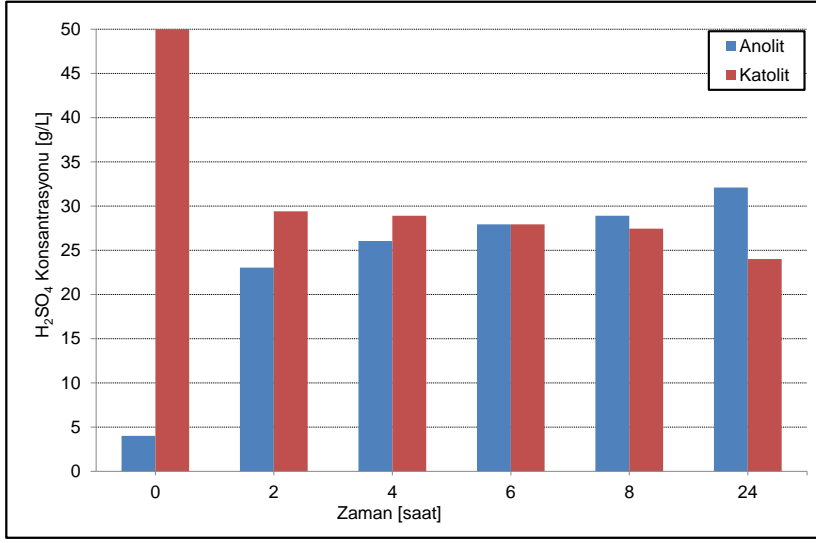
Katolite konulan çözeltinin başlangıç konsantrasyonu arttıkça 24 saat sonunda anolitte kazanılan asit konsantrasyonu artmaktadır (şekil 5.12, 5.14-5.17).



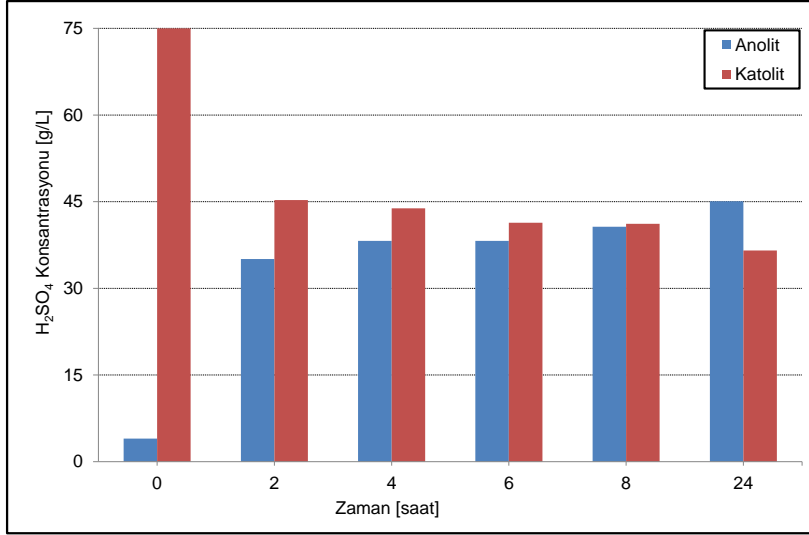
Şekil 5.13 : Katolit konsantrasyonu deneyleri hücre potansiyeli-zaman grafiği [250 A/m^2 akım yoğunluğu; 5 cm anot-katot mesafesi; Oda sıcaklığı; anyonik membran; anolit: 4 g/L H_2SO_4].



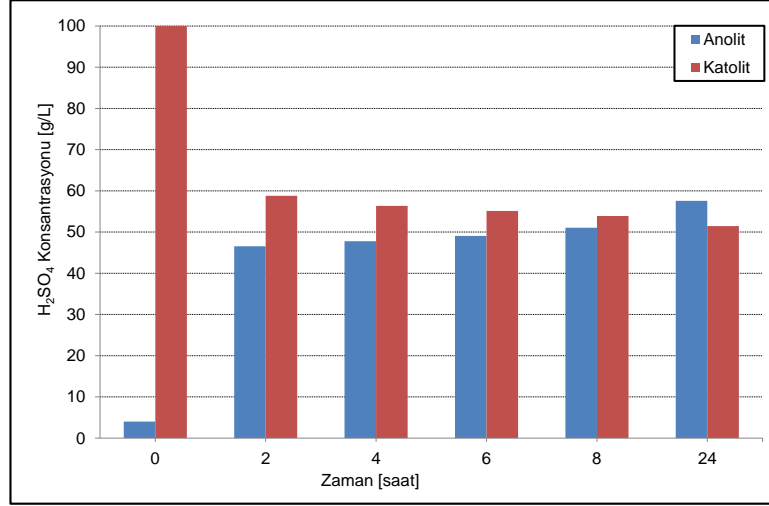
Şekil 5.14 : Katolit başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonu 25 g/L, anolit ve katolit bölmelerinde asit konsantrasyonu değişimi [250 A/m^2 akım yoğunluğu; 5 cm anot-katot mesafesi; Oda sıcaklığı; anyonik membran; anolit: 4 g/L H_2SO_4].



Şekil 5.15 : Katolit başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonu 50 g/L, anolit ve katolit bölmelerinde asit konsantrasyonu değişimi [$250 A/m^2$ akım yoğunluğu; 5 cm anot-katot mesafesi; Oda sıcaklığı; anyonik membran; anolit: 4 g/L H_2SO_4].



Şekil 5.16 : Katolit başlangıç H_2SO_4 konsantrasyonu 75 g/L, anolit ve katolit bölmelerinde asit konsantrasyonu değişimi [$250 A/m^2$ akım yoğunluğu; 5 cm anot-katot mesafesi; Oda sıcaklığı; anyonik membran; anolit: 4 g/L H_2SO_4].



Şekil 5.17 : Katolit başlangıç H₂SO₄ konsantrasyonu 100 g/L, anolit ve katolit bölmelerinde asit konsantrasyonu değişimi [250 A/m² akım yoğunluğu; 5 cm anot-katot mesafesi; Oda sıcaklığı; anyonik membran; anolit: 4 g/L H₂SO₄].

Ancak geri dönüşüm prosesi içerisinde katolite konulacak olan çözelti konsantrasyonunun kontrol edilebilir bir parametre olmadığı göz önünde bulundurulmalıdır. Elde edilen deney sonuçları incelendiğinde çizelge 5.6'da görüldüğü gibi değişen konsantrasyonla asit kazanım veriminde büyük değişimler olmadığı ve 24 saat sonunda elektrolitin içerdiği sülfatın % 50'sinden fazlasının kazanılabildiği görülmektedir. Boucher ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada 4 saatlik deneylerde asit konsantrasyonunun % 60'ının kazanılabildiği belirtilmiştir, elde edilen verilerde de ilk 2 saatten sonra asit konsantrasyonundaki değişimin ihmal edilebilir olduğu göz önüne alınarak bu sonuçlarla uyumluluk göstermektedir [28]. Asit kazanım verimi 5.2 nolu denklemde verildiği şekilde hesaplanmıştır.

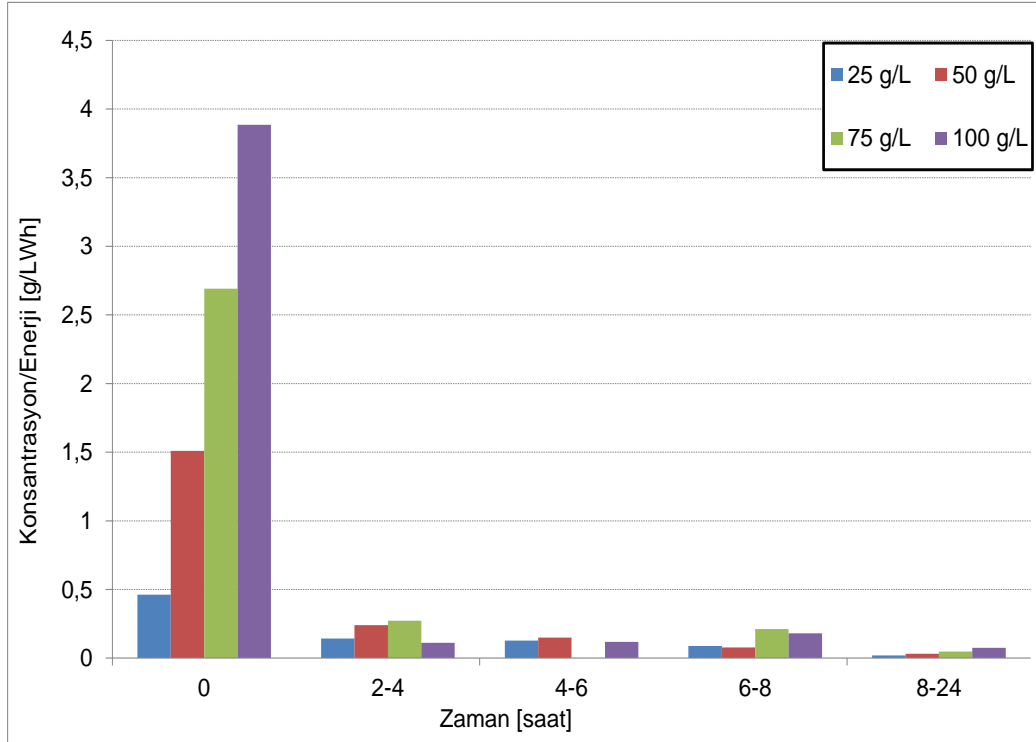
$$\% \text{ Asit Kazanımı} = \frac{\text{Bölmeler arasında taşınan asit miktarı} \left[\frac{g}{L} \right]}{\text{Katolit başlangıç asit miktarı} \left[\frac{g}{L} \right]} \times 100 \quad (5.2)$$

Çizelge 5.6 : Başlangıç asit konsantrasyonu - % asit kazanımı değişimi.

Katolit bölmesine konulan asit miktarı [g/L]	Deney sonunda anolite taşınan asit miktarı [g/L]	Deney sonunda % Asit Kazanımı
25	15,12	60,48
50	28,09	56,18
75	41,08	54,77
100	53,57	53,57

Elektrolitik asit geri kazanımında itici kuvvet iyonların elektriksel alan ile taşınımıdır. Buna göre harcanan birim enerjiye karşılık SO₄⁻² konsantrasyonundaki

değişim miktarı prosesin uygulanabilirliği açısından çok önemli bir parametredir. Enerji tüketimine karşılık anolite taşınan SO_4^{-2} miktarının zamana göre dağılımı şekil 5.18’de görülmektedir.



Şekil 5.18 : Enerji tüketimi ile anolite asit taşınımı ilişkisi [250 A/m² akım yoğunluğu; 5 cm anot-katot mesafesi; Oda sıcaklığı; anyonik membran; anolit: 4 g/L H₂SO₄].

Çizelge 5.7 : Deney sonrası elektrotların kimyasal analizleri [250 A/m² akım yoğunluğu; 5 cm anot-katot mesafesi; Oda sıcaklığı; anyonik membran; anolit: 4 g/L H₂SO₄].

Katolit H ₂ SO ₄ konsantrasyonu [g/L]	Katotta SO ₄ Miktarı [%]	Anotta SO ₄ Miktarı [%]	Katotta PbO ₂ miktarı [%]	Anotta PbO ₂ miktarı [%]
25	0,11	0,64	0	90,16
50	0,25	0,47	0	89,16
75	0,91	0,6	0	89,38
100	0,37	0,76	0	86,61

Asit geri kazanımı deneylerinden elde edilen kalıntı sülfat değerlerine (çizelge 5.7) bakıldığında elektrotlardaki SO₄ miktarının %1’in altına indiği görülmektedir. Buradan yola çıkılarak elektrolitik sülfat giderimi ile asit geri kazanımının aynı anda mümkün olduğu kanısına varılmıştır.

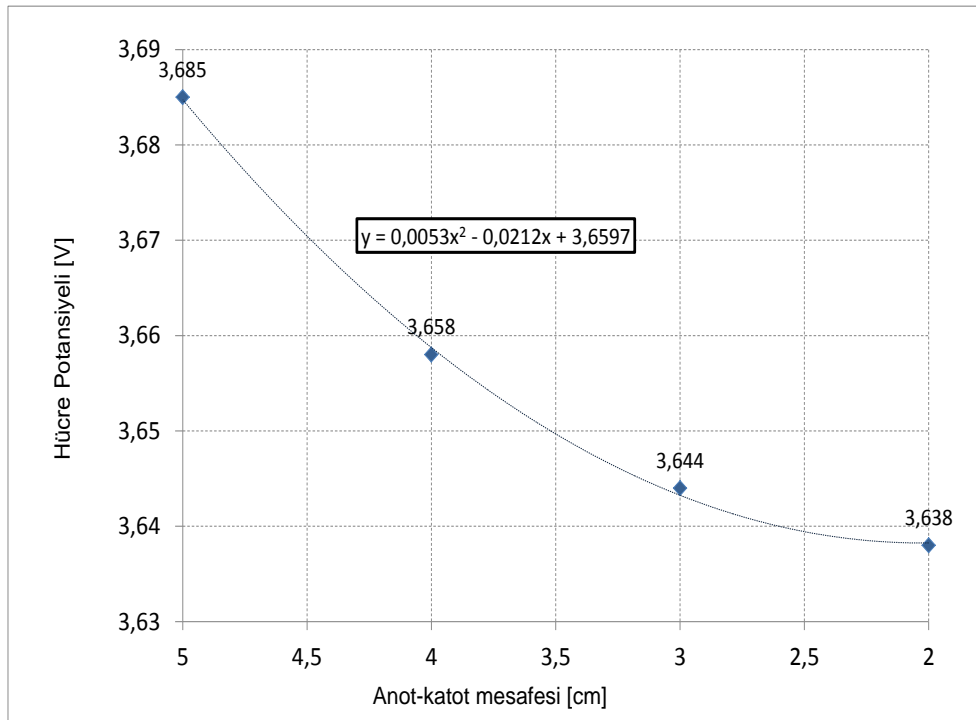
5.2.3 Ohmik dirençlerin hücre potansiyeline etkisi

Elektrokimyasal bir hücrede potansiyel değerleri teorik olarak olması gerekenin üstüne yükselir. Bu yükselişe hücre içerisinde bulunan bazı dirençler sebep olmaktadır ve bu dirençlerin yarattığı potansiyel artışlarına fazla voltaj denir. Hücre potansiyeli 5.3 nolu denklemde gösterildiği gibi tanımlanmaktadır [37].

$$E = E^0 + \eta_T \quad (5.3)$$

Fazla voltajların toplamı olarak tanımlanan η_T ise iyon taşınımları ve reaksiyon kinetiklerinden kaynaklanan polarizasyonların yanısıra bağlantı elemanlarının veya çözeltinin gösterdiği ohmik dirençleri de kapsar [37].

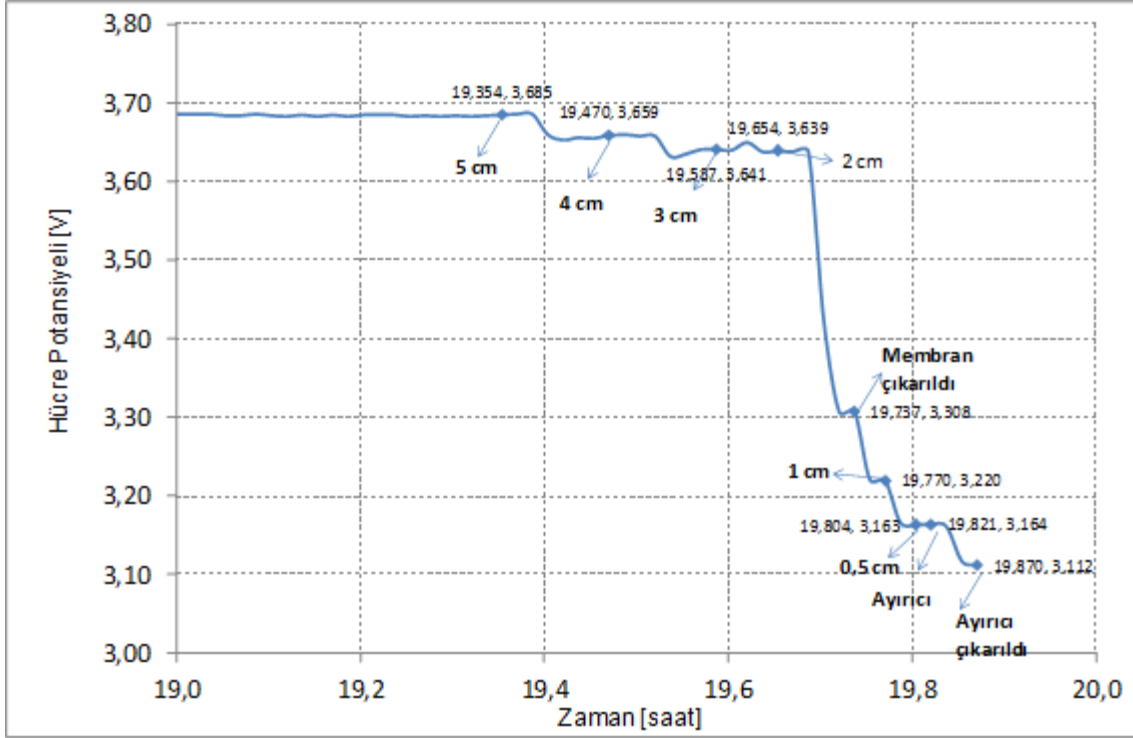
Bu tür ohmik dirençlerin hücre voltajına olan etkisini incelemek ve hücre potansiyelini düşürerek prosese maliyet yükü getirmesini engellemek amacıyla bir seri deney yapılmıştır. Şekil 5.19'da elektrodializ hücresinde anot-katot mesafesinin azalmasıyla hücre potansiyelinin değişimini görülmektedir.



Şekil 5.19 : Elektrotlar arası mesafe ile hücre potansiyeli değişim eğrisi [250 A/m² akım yoğunluğu; Oda sıcaklığı; anyonik membran; Anolit: 4 g/L H₂SO₄, Katolit: 50 g/L H₂SO₄].

Anot-katot mesafesi hücre içerisinde mümkün olabildiğince azaltıldıktan sonra membranın hücre potansiyeline getirdiği yükü incelemek için membran hücre

içerisinden çıkartılmıştır. Elde edilen sonuçlarda membranın hücre potansiyeline getirdiği artışın ≈ 330 mV civarında olduğu görülmüştür (şekil 5.20).



Şekil 5.20 : Deney düzeneğinde yapılan değişikliklerin hücre potansiyeline olan etkisi [250 A/m² akım yoğunluğu; Oda sıcaklığı; anyonik membran; Anolit: 4 g/L, Katolit: 50 g/L H₂SO₄].

Elde edilen deney verileri sonucunda elektrolitik sülfat giderimi sırasında membran kullanımıyla asit geri kazanımının da mümkün olabileceği görülmüştür. Sülfat giderimi sırasında membran kullanımının hücre voltajına getirdiği artış yasal koşulların yerine getirilmesinde atık asitlerin rejenerasyonu işleminde yaratılan maliyeti karşılama dahi çevresel açıdan getirdiği avantaj nedeni ile uygulanması mümkündür. Mevcut koşullarda firmaların bu asitleri değerlendirmek yerine nötralizasyon ile bertaraf etmelerinin yasal olarak engellenmesi, proseslerde elektrokimyasal rejenerasyonun uygulanmasını sağlayacaktır.

Çalışmanın elektrometalurjik kısmında istenen değerlere ulaşıldıktan sonra pirometalurjik çalışmalara geçilmiştir.

5.3 Örtücü Flaks Bileşimi Optimizasyonu

Kurşun geri dönüşümünde pirometalurjik yöntemin en büyük sorunu kurşun bileşiklerinin uçuculuğudur. Bu sebeple hem kurşunun doğaya salınımına engel olmak hem de metal kayıplarını engellemek amacıyla bu çalışmada örtücü flaks bileşimi geliştirilmiştir. Literatürde yapılan taramalar sonucunda klorürlü ve florürlü tuzların örtücülük özelliği gösterdiği görülmüştür [35]. Ancak florürlü tuzların zararlarından ötürü temel olarak klorür bazlı tuzlar tercih edilmiştir. Florür tuzu olarak stabil yapısı ve viskoziteyi arttırıcı özelliği nedeni ile sadece CaF_2 katkısı ile çalışılması uygun görülmüştür.

Uygun bileşimi araştırma sırasında ilk adım olarak kurşunun redüksiyonunun gerçekleştiği optimum sıcaklığın tespiti için sıcaklık deneyleri gerçekleştirilmiş, ardından redüksiyon için gerekli sıcaklıkta ergiyen bir tuz bileşimi aranmıştır.

5.3.1 Sıcaklık deneyleri

Sıcaklık deneyleri sırasında ellingam diyagramında (şekil 4.5) karbonun kurşun çizgisiyle kesiştiği sıcaklık olan $\approx 350^\circ\text{C}$ 'den başlayarak redüksiyon deneyleri yapılmıştır.

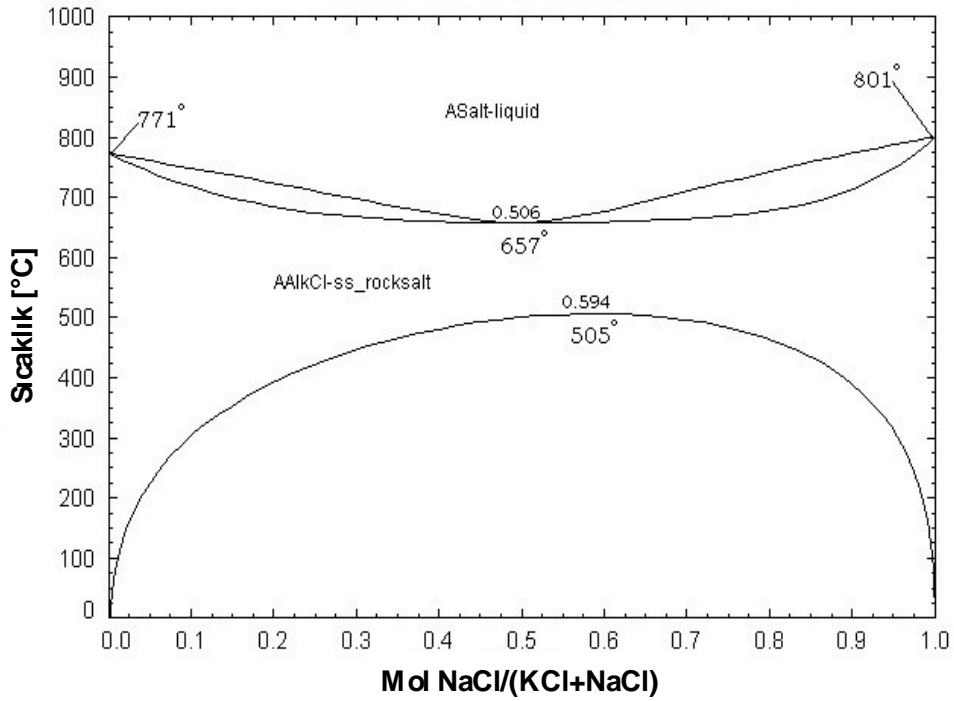
Bu deneyler sonucunda kurşunun küçük bulyonlar halinde redüklendiği ancak sıcaklığın, curuf yapısını ergitmeye yeterli olmaması nedeni ile katı formda kalan pasta ve flaksların kurşunun dibe inmesine yeterli olmadığı görülmüştür. Şekil.'de verilen grafit potanın kesit görünümünde tuz-metal ayrılmasının olmadığı, karbonun tamamen yanmadığı ve kömürün üzerine parçalar halinde tutunmuş metalik bulyonlar olduğu görülmektedir. 350°C 'den başlayarak yapılan deneylerde 660°C 'ye kadar düzgün tuz-metal ayrımı elde edilememiştir. Ayrıca $500-650^\circ\text{C}$ deneylerinde MgCl_2 bazlı tuz kullanılmış ancak düzgün bir ergime görülememiştir.

Sıcaklık deneyleri sonucunda $660-700^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığı kurşunun düşük sıcaklıkta redüksiyonu için uygun aralık olarak seçilmiştir. Vaysgant ve arkadaşlarının yaptıkları çalışma sonucunda da sülfatı giderilmiş kurşun pastanın redüksiyonu için uygun sıcaklık olarak $650-760^\circ\text{C}$ belirtilmiştir [39] ve bu da elde edilen sonuçlarla uyumludur. Bu sıcaklıkta ergimiş durumda bulunan flaks bileşimleri incelendiğinde hem ucuzluğu hem istenilen örtücülüğü sağlaması bakımından NaCl-KCl bazlı tuzlar

örtücü flaks bileşimi olarak denenmiştir. Şekil 5.22'e NaCl-KCl tuzunun faz diyagramı görülmektedir.



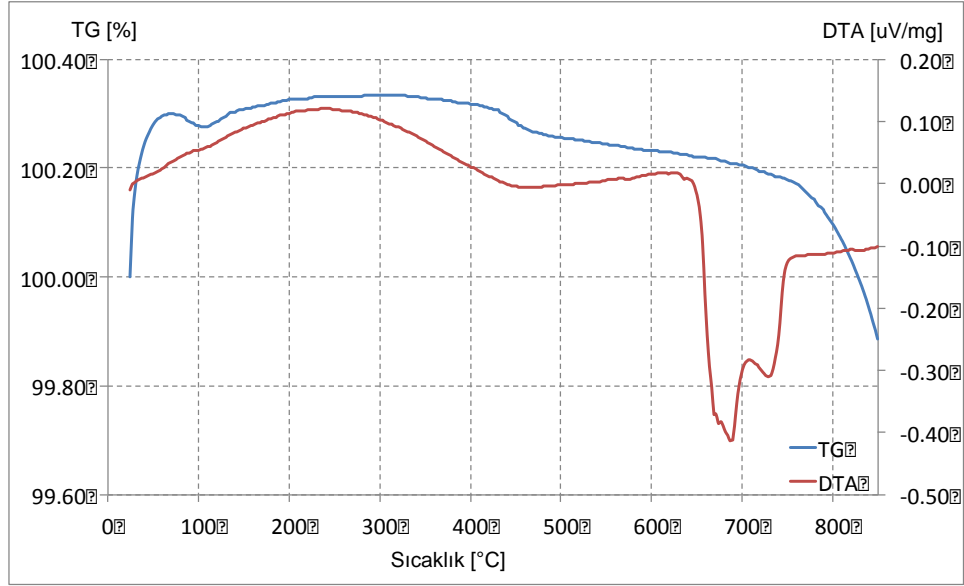
Şekil 5.21 : 450°C deneyi sonunda grafit potanın kesiti



Şekil 5.22 : NaCl-KCl faz diyagramı [40].

Flaks bileşiminin TG-DTA grafiği Şekil 5.23'de görülmektedir. Bu grafiğe bakıldığında faz diyagramında da belirtildiği gibi 660°C civarında ergime olduğu görülmektedir. Ancak 800°C civarında malzemenin ağırlığında meydana gelen

azalma bu sıcaklıkta flaksın buharlaştığı ve malzeme kaybının olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.23 : TG-DTA grafiği [%50 NaCl-%50 KCl + %3 CaF₂]

TG-DTA grafiğinden elde edilen verilerin yanısıra, NaCl-KCl bazlı flaks altında ergitme koşullarının incelenmesi için 660°C ve 700°C sıcaklıklarında yapılan deneylerde, yüksek ergitme sıcaklığına bağlı olarak kurşun kaybının yanısıra tuz kaybının da çok fazla olduğu görülmüştür (bkz. çizelge 5.8).

Çizelge 5.8 : Sıcaklık-flaks ve metal kaybı değişimi [90 dk redüksiyon süresi, ağ. % 5 karbon, % 45 NaCl+ % 55 KCl + %3 CaF₂].

Sıcaklık [°C]	Kurşun Kaybı [% Ağ.]	Flaks Kaybı [% Ağ.]
660	3,54	36
700	2,81	25,4

Bu sebeple bundan sonraki deneylerde tuz flaksının yanısıra boraksın da flaks oluşturmada kullanılmasına karar verilmiştir. Ancak Na₂B₄O₇ fazının ergime sıcaklığı 744°C olduğundan ve kullanılan tuz bileşimlerinin boraks ile karışım oluşturmaması da dikkate alınarak bundan sonraki deneyler 800°C'de gerçekleştirilmiştir.

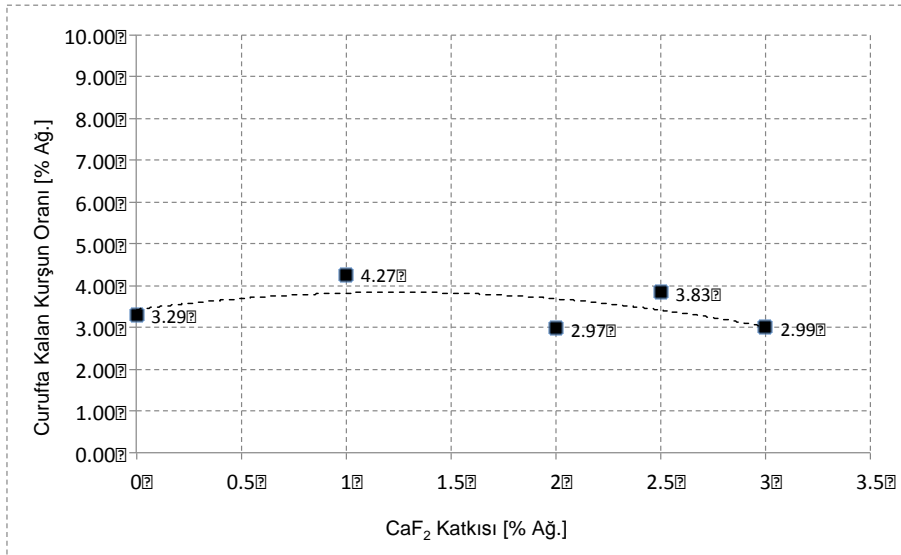
Bolivar ve Friedrich'in yaptığı çalışmada flakslarda NaCl:KCl oranı değişiminin metal kazanımı veriminde hiç bir etki göstermediği tespit edilmiştir ve bunun sebebi olarak Cl⁻ konsantrasyonunun sabit kalıp sadece Na⁺ ve K⁺ oranının değişmesini

göstermişlerdir [41]. Bu sebeple, KCl tuzunun NaCl tuzuna kıyasla daha yüksek maliyet getirdiği de göz önüne alınarak yapılan deneylerde NaCl oranı yüksek tutulmak istenmiştir. Ancak 660-700°C sıcaklığında yapılan deneylerde en düşük ergime değeri veren 50:50 mol oranında flaks bileşimi kullanılmıştır. Bundan sonraki deneylerde sıcaklığın 800°C'ye çıkarılması uygun bulunduğundan NaCl:KCl oranı da alüminyum geri dönüşümünde de çok kullanılan bir oran olan 70:30 oranına çıkarılmıştır.

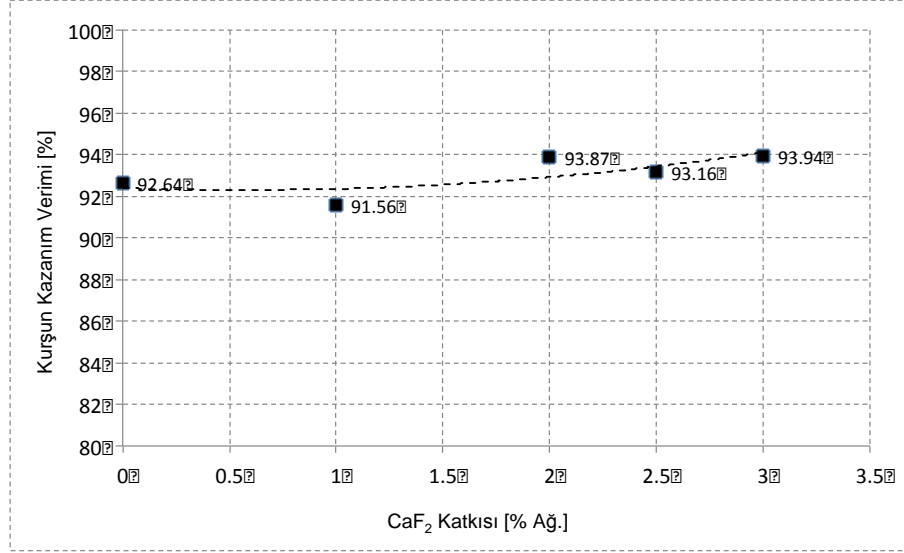
5.3.2 CaF₂ katkısının incelenmesi

Yapılan literatür taramasında klorür bazlı tuzlara florür katkısının olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Stabil yapısı ve viskoziteyi düşürücü özelliğiyle CaF₂ ise en çok tercih edilen katkılardan biridir. Literatürde mevcut çalışmalarda %3'ten fazla yapılan katkıların etkisiz olduğu, CaF₂ bileşiğinin bu orandan fazlasında çözünürlüğünün olmadığı belirtilmiştir [42]. Bu sebeple yapılan deneylerde %3'e kadar CaF₂ etkisi incelenmiştir.

Şekil 5.24 ve 5.25 incelendiğinde CaF₂ katkısı ile curufta kalan kurşun oranı ve kurşun kazanım verimi değişiminin sabit düzeyde olduğu görülmektedir. Kurşun kazanım veriminin redüktan şartlarda değişiklik olmadığı sürece değişiklik göstermemesi teorik olarak da beklenen bir sonuçtur.

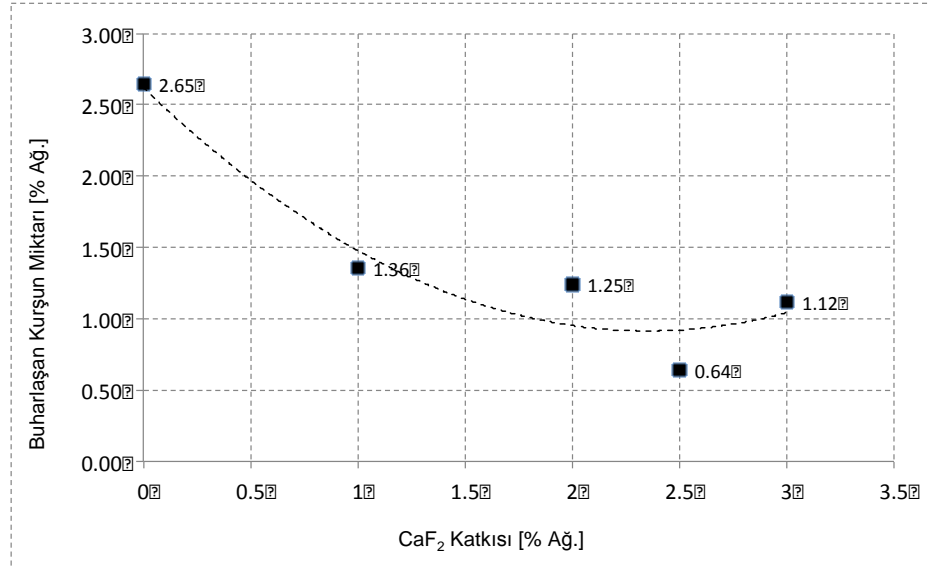


Şekil 5.24 : CaF₂ katkısı ile curufta kalan kurşun miktarı Değişimi [800 °C, 90 dk redüksiyon süresi, ağ. % 3,5 karbon, % 70 NaCl+ % 30 KCl, 0,5 Boraks/Tuz oranı].



Şekil 5.25 : CaF₂ katkısı ile kurşun kazanım verimi değişimi [800 °C, 90 dk redüksiyon süresi, ağ. % 3,5 karbon, % 70 NaCl+ % 30 KCl, 0,5 Boraks/Tuz oranı].

Şekil 5.26’da CaF₂ katkısı ile kurşun kaybı değişimi verilmiştir. Elde edilen verilerden yola çıkılarak CaF₂ katkısının %1’den yüksek değerlerde flaksın örtücü özelliğine olumlu etkide bulunduğu görülmektedir. Bunun CaF₂’ün viskoziteyi azaltıcı etkisinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Buna göre %1-3 arası CaF₂ katkısının 800°C sıcaklık değerlerinde yeterli olduğu kanısına varılmıştır.



Şekil 5.26 : CaF₂ katkısı ile kurşun kaybının değişimi [800 °C, 90 dk redüksiyon süresi, ağ. % 3,5 karbon, % 70 NaCl+ % 30 KCl, 0,5 Boraks/Tuz oranı].

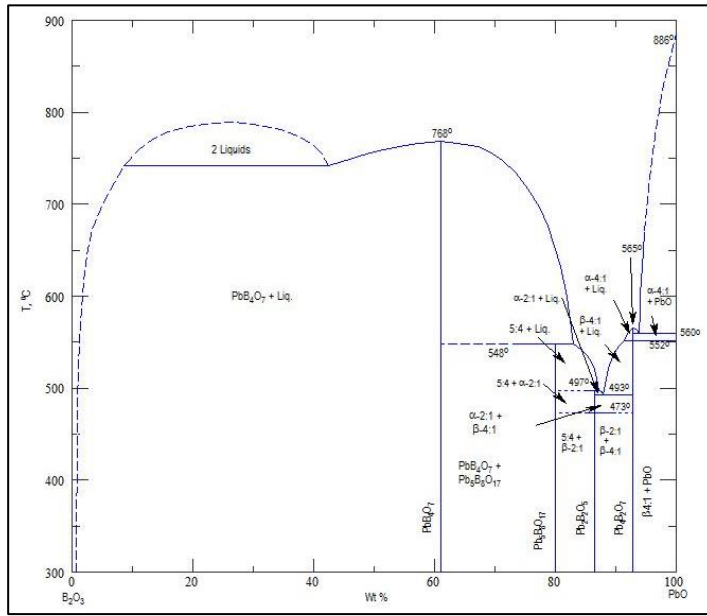
Asgari kurşun kaybı %2,5 CaF₂ katkısı ile elde edilse de %1-3 arası değerlerde meydana gelen dalgalanma ihmal edilebilir düzeydedir. Milke ve arkadaşlarının

çalışmalarında ise 800°C’de klorürlü tuzlarda CaF₂ çözünürlüğünün ≈ %2 civarında olduğu belirtilmiştir [42]. Bu verilerden yola çıkarak florürlü bileşenlerin çevreye olan etkisi de göz önüne alınarak CaF₂ katkısı için optimum değer olarak ağırlıkça %2 değeri seçilmiştir. Bundan sonra gerçekleştirilen deneylerde tuz flaksı bileşimi olarak %70-%30 KCl bileşimine %2 CaF₂ katkısı kullanılmaktadır.

5.3.3 Boraks etkisinin incelenmesi

Bu deney serisinde tuz flaksı ile beraber kullanılan boraks flaksının oranı araştırılmıştır. Buna göre yapılan deneylerde 0,25-1 boraks/tuz oranı taranmıştır.

Şekil 5.27’de PbO’in boraks yapısı içinde çözünürlüğünü gösteren B₂O₃-PbO faz diyagramı verilmiştir.



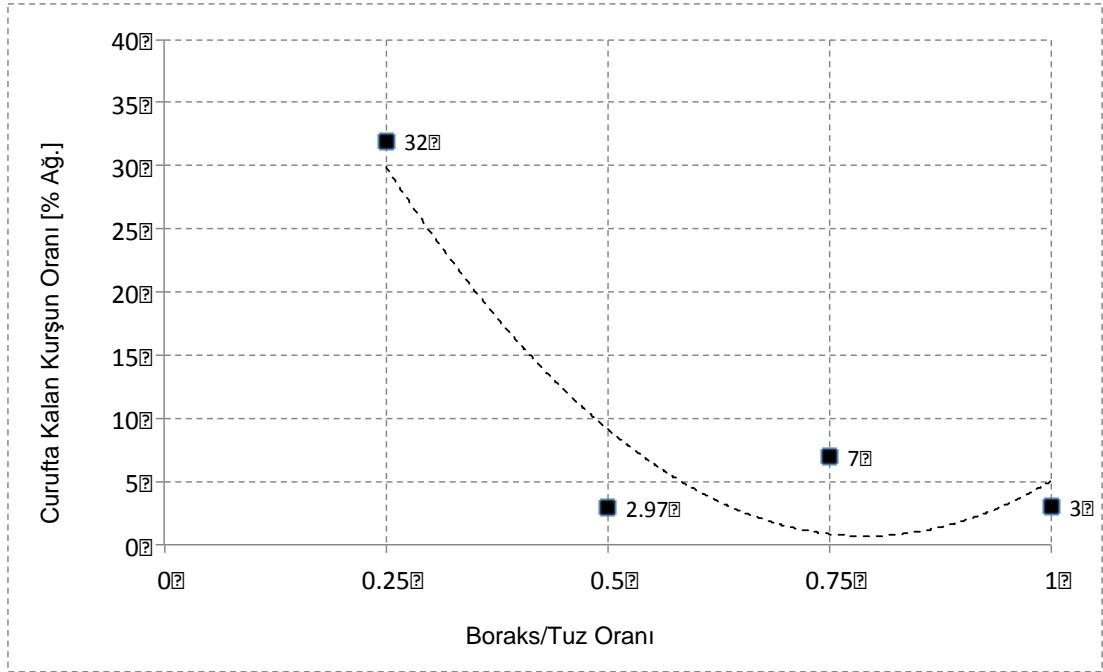
Şekil 5.27 : B₂O₃-PbO faz diyagramı [43].

Şekil 5.27’de deney sonrası potanın kesit görünümü verilmektedir. Teorik olarak da beklendiği üzere boraks ve tuz flaksının birbirinin içinde çözünmediği ve iki ayrı flaks katmanı oluşturduğu görülmektedir.

Şekil 5.29’da boraks:tuz oranı değişimiyle curufta kalan kurşun miktarı görülmektedir. Elde edilen verilerde 0,25 boraks:tuz oranı kullanıldığında kurşun bileşiklerinin uçmasının engellendiği fakat metalin büyük bir kısmının curufta kalmasından dolayı kurşun kazanım veriminin beklenenin çok altında olduğu görülmektedir (bknz. şekil 5.30).



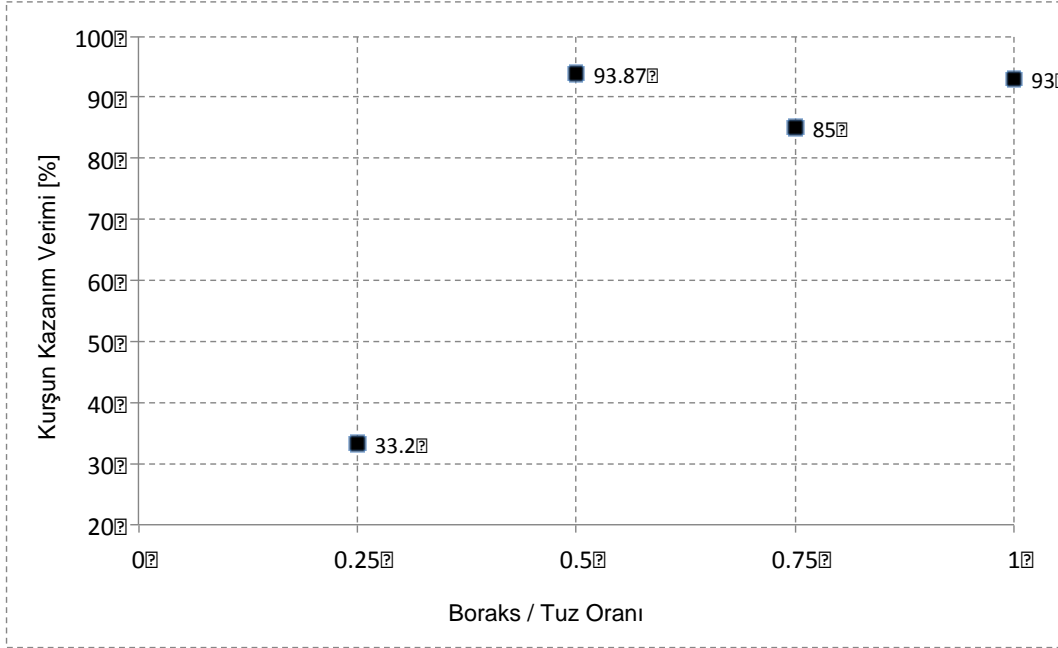
Şekil 5.28 : Pota kesit görünümü.



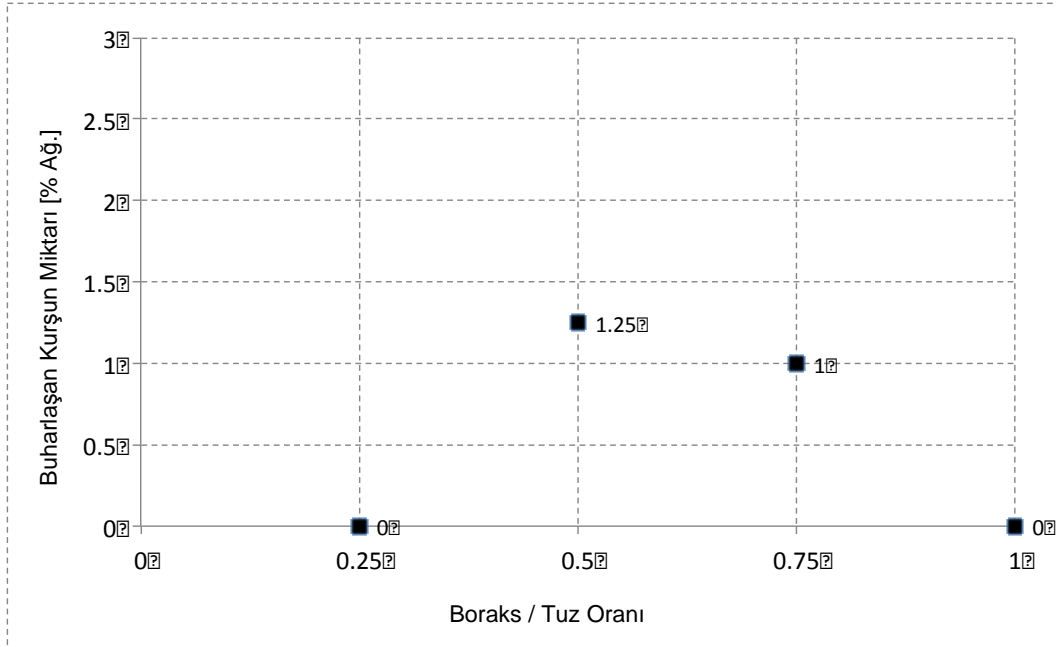
Şekil 5.29 : Boraks:tuz oranı değişimiyle curufta kalan kurşun miktarı değişimi [800 °C, 90 dk redüksiyon süresi, ağ. % 3,5 karbon, % 70 NaCl+ % 30 KCl + % 2 CaF₂].

Şekil 5.31’de verilen kurşun kaybı grafiği incelendiğinde ise boraks katkısı ile kurşun kaybının %1 civarına indirilebildiği görülmektedir. Elde edilen sonuçlar ele alındığında 1:1 boraks:tuz oranında kurşun kaybı sıfır değerini gösterse de kurşun kazanım verimi ve curufta kalan kurşun miktarı bakımından 1:2 boraks tuz oranına yakın değerler vermektedir. Curufun depolanabilirliği ve proses maliyeti göz önüne

alındığında asgari miktarda boraks kullanımı uygun görülerek 0,5 boraks:tuz oranı optimum değer olarak seçilmiştir.



Şekil 5.30 : Boraks:tuz oranı değişimiyle kurşun kazanım verimi değişimi [800 °C, 90 dk redüksiyon süresi, ağı. % 3,5 karbon, % 70 NaCl+ % 30 KCl + % 2 CaF₂].



Şekil 5.31 : Boraks:tuz oranı değişimiyle kurşun kaybı değişimi [800 °C, 90 dk redüksiyon süresi, ağı. % 3,5 karbon, % 70 NaCl+ % 30 KCl + % 2 CaF₂].

5.4 Düşük Sıcaklıkta Redüksiyon Deneyleri

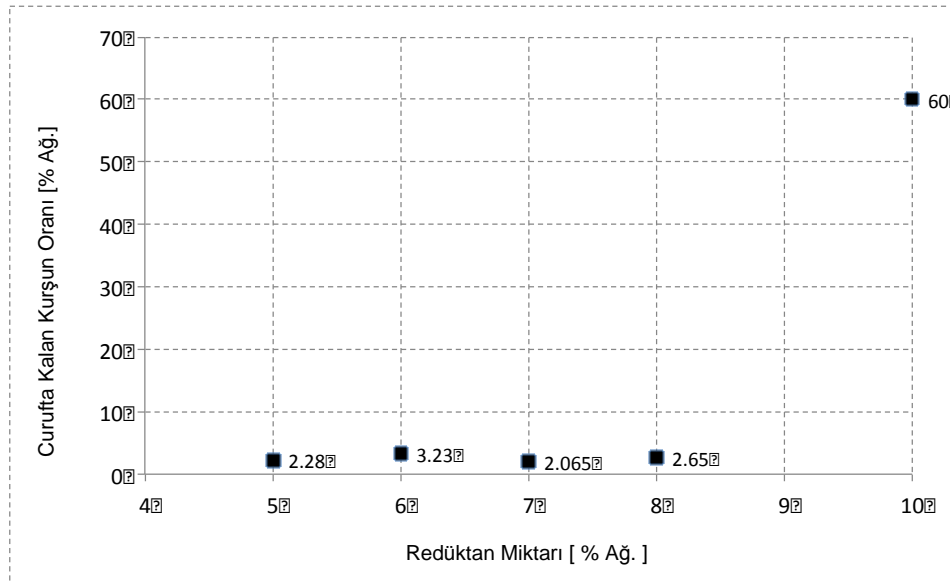
Önceki bölümlerde açıklandığı gibi pirometalurjik akü geri dönüşüm proseslerinde redüksiyon işlemi yüksek sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu sülfatın yüksek sıcaklıklarda parçalanmasından ileri gelmektedir. Ancak bu tez çalışmasında geliştirilen proste öncelikle pastadaki sülfat içeriği giderilmektedir.

Oysa, kurşunun düşük ergime noktası (327 °C) ve kurşun oksitin karbonla düşük sıcaklıkta redüksiyonunun teorik olarak mümkün olması göz önüne alındığında karbotermik redüksiyon için yüksek sıcaklıkların gerekli olmadığı görülmektedir.

Bu deney serisinde yapılan çalışmalarda düşük sıcaklıkta redüksiyon için uygun koşullar aranmıştır.

5.4.1 Redüktan miktarının kazanım verimine etkisinin incelenmesi

Elde edilen veriler incelendiğinde (şekil 5.32) redüktan miktarı ile curufta kalan kurşun miktarının %5-8 karbon içeriğiyle ciddi bir değişim göstermediği görülmektedir. Ancak %10 karbon ile yapılan deneyde metal-curuf ayrımının tam gerçekleşmediği görülmüştür. Bunun sebebinin fazla karbonun gözenekli bir yapı oluşturarak kurşunu içerisinde hapsedmesi olduğu tespit edilmiştir. Deney sonucunda oluşan karbon iskeletin bir kısmı ve üzerinde kalan kurşun bulyonlar şekil 5.33'de gösterilmiştir.

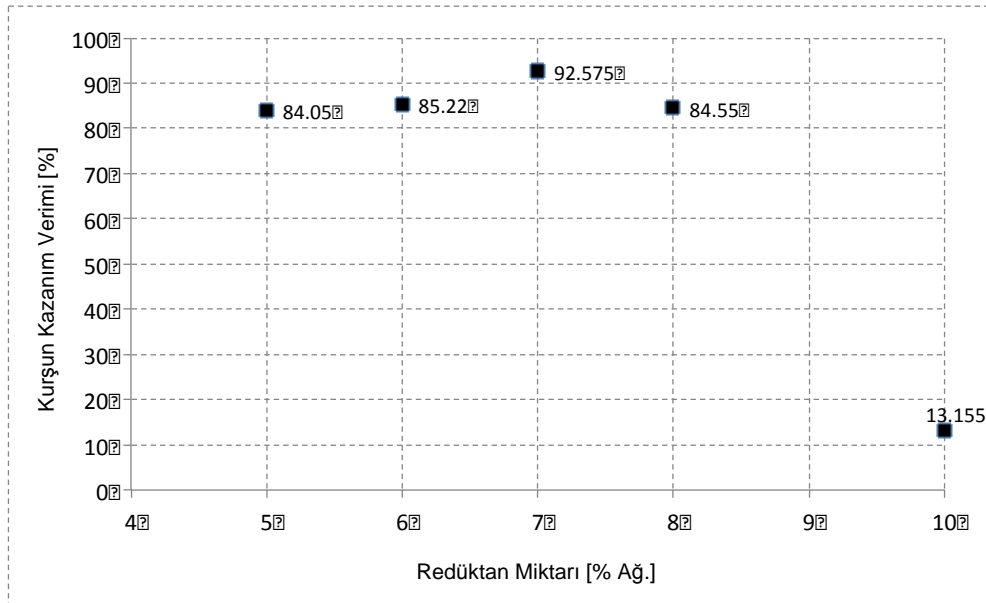


Şekil 5.32 : Redüktan miktarı- curufta kalan kurşun miktarı değişimi [800°C, 90 dk. redüksiyon süresi, 1:3 hammadde: flaks oranı, 50 g Na₂B₄O₇+70 g NaCl+30 g KCl+2 g CaF₂ flaks bileşimi].



Şekil 5.33 : Karbon iskelet içerisinde kalan kurşun bulyonlar.

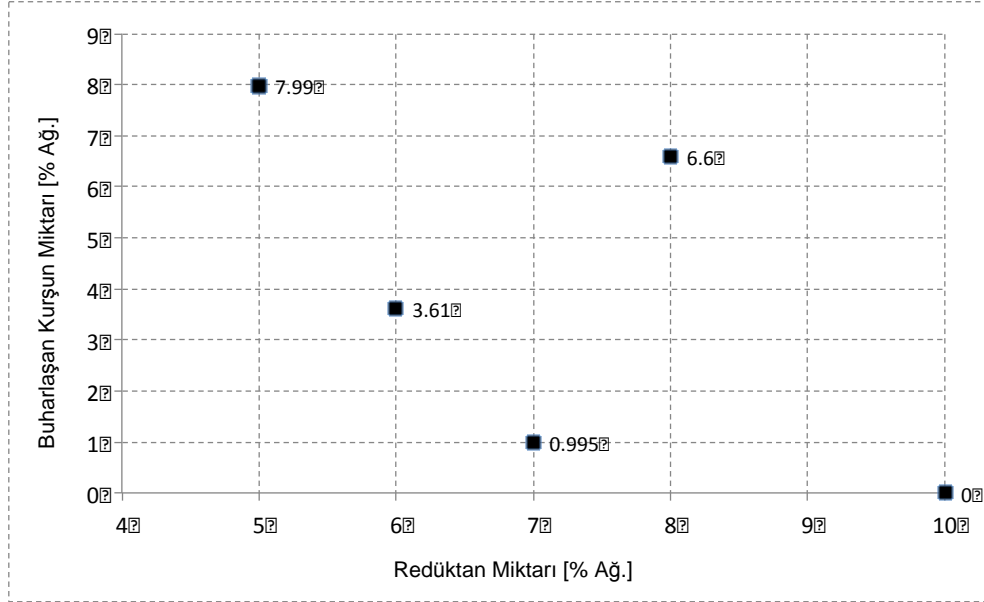
Teorik olarak kurşun kazanım veriminin redükthan miktarıyla doğru orantılı olarak artması beklenirken şekil 5.34’de verildiği gibi %10 karbon ile yapılan deneyde kurşun kazanım veriminin çok düştüğü görülmüştür. Bunun sebebi olarak şekil 5.33’de gösterilmiş olan karbon iskelet oluşumu sonucunda metal-curuf ayrımının gerçekleşmemesi ve redüklenen kurşunun bir kısmının oluşan iskelet üzerinde kalması tespit edilmiştir.



Şekil 5.34 : Redükthan miktarı- kazanım verimi değişimi [800°C, 90 dk. redüksiyon süresi, 1:3 hammadde: flaks oranı, 50 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +70 g NaCl+30 g KCl+2 g CaF_2 flaks bileşimi].

Redükthan miktarı ile kurşun kaybının değişimi şekil 5.35’de verilmektedir. Elde edilen verilerden yola çıkarak redüksiyon için uygun koşullar elde edilemediği

takdirde örtücü flaks tabakasının da yeterli korumayı sağlayamadığı ve düşük redüksiyon oranlarıyla beraber metal kaybının da gözlemlendiği sonucuna varılmıştır. Buna göre laboratuvar koşullarında yapılan redüksiyon deneylerinde en yüksek kazanım verimi ve en düşük metal kaybını veren değer olan ağ. %7 karbon katkısı uygun değer olarak seçilmiştir.



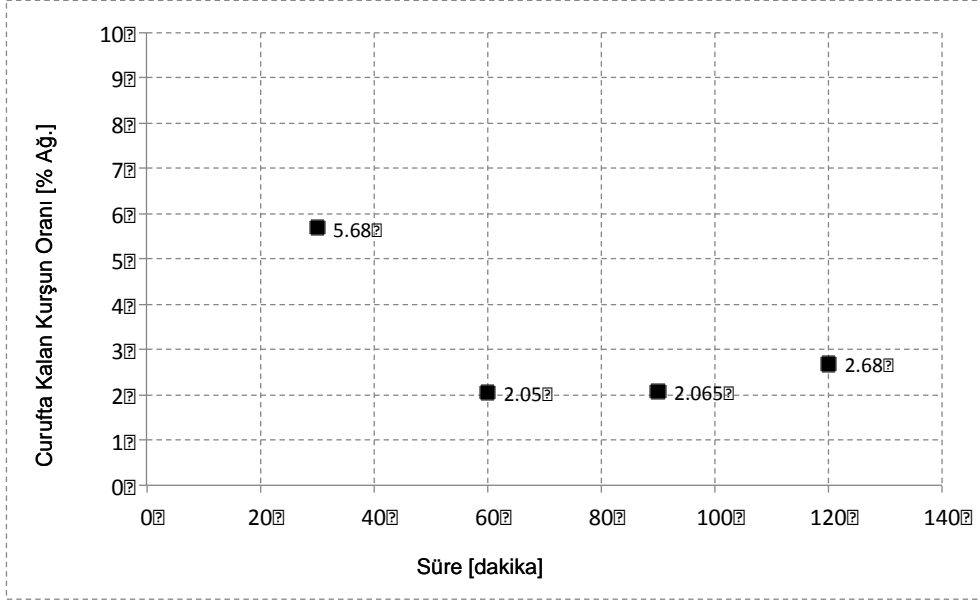
Şekil 5.35 : Redüktan miktarı-kurşun kaybı grafiği [800°C, 90 dk. redüksiyon süresi, 1:3 hammadde/flaks oranı, 50 g Na₂B₄O₇ + 70 g NaCl + 30 g KCl + 2 g CaF₂ flaks bileşimi].

5.4.2 Redüksiyon süresinin kazanım verimine etkisinin incelenmesi

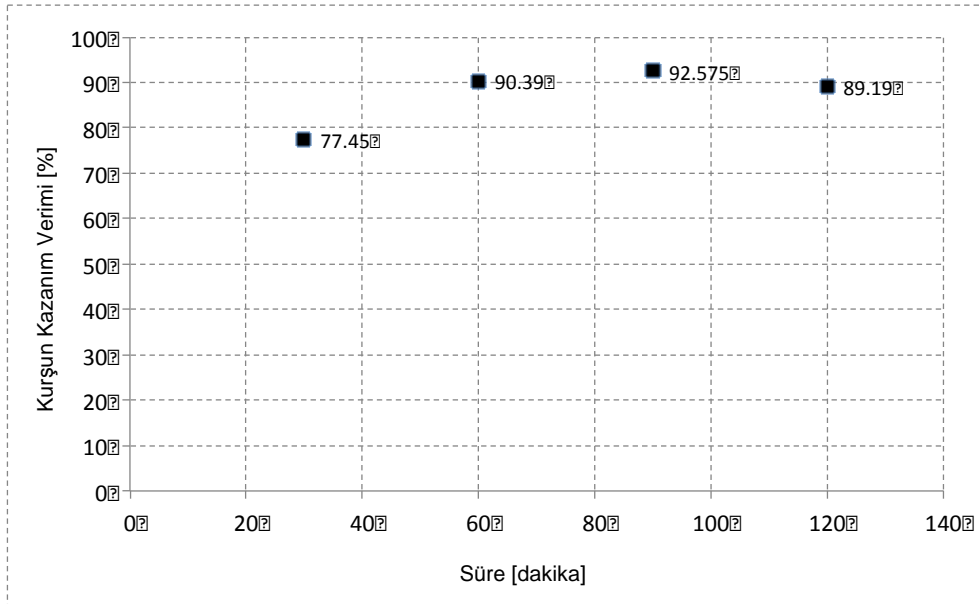
Şekil 5.36'da redüksiyon süresi ile curufta kalan kurşun miktarının değişimi görülmektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde yarım saat redüksiyon sonucunda metal-curuf ayrılmasının tamamlanmadığı, 60 dk ve üzeri redüksiyon sürelerinde ise curufta kalan kurşun miktarının değişmediği görülmektedir.

Sönmez tarafından yapılan çalışmada ise 900°C'de uygun redüksiyon süresi olarak 30 dk verilmiştir. Bu çalışmaya göre uzayan süreyle beraber metal kaybı artmaktadır [3].

Şekil 5.37 incelendiğinde ise 60 dk ve daha uzun redüksiyon sürelerinde kurşun kazanım veriminin %90 civarında olduğu görülmektedir. Ancak 30 dk redüksiyon süresiyle gerçekleştirilen deneyde kurşun kazanım verimi diğer değerlere göre düşük bir değer olan %77 civarındadır.

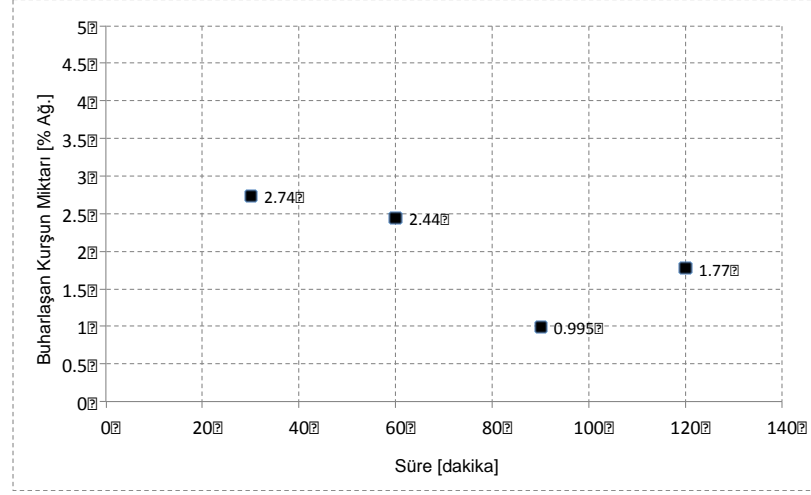


Şekil 5.36 : Süre- curufta kalan kurşun miktarı değişimi [800°C, Ağ. %7 Karbon, hammadde/ flaks oranı = 1:3, 50 g Na₂B₄O₇+70 g NaCl+30 g KCl+2 g CaF₂ flaks bileşimi].



Şekil 5.37 : Süre- kazanım verimi değişimi [800°C, Ağ. %7 Karbon, hammadde/ flaks oranı = 1:3, 50 g Na₂B₄O₇+70 g NaCl+30 g KCl+2 g CaF₂ flaks bileşimi].

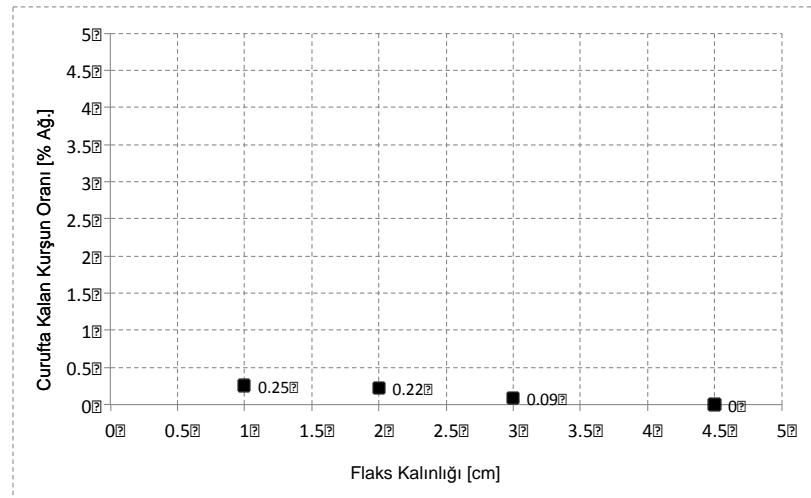
Şekil 5.38’de belirtildiği gibi kurşun kaybı redüksiyon süresi ile belirgin bir değişim göstermemiştir. Kurşun kaybı redüksiyonun verimi ile değişmeyip, doğrudan flaksın örtücülüğüyle ilişkili olduğundan bu teorik olarak da beklenen bir sonuçtur.



Şekil 5.38 : Süre-kurşun kaybı grafiği [800°C, Ağ. %7 Karbon, hammadde/ flaks oranı = 1:3, 50 g Na₂B₄O₇+70 g NaCl+30 g KCl+2 g CaF₂ flaks bileşimi].

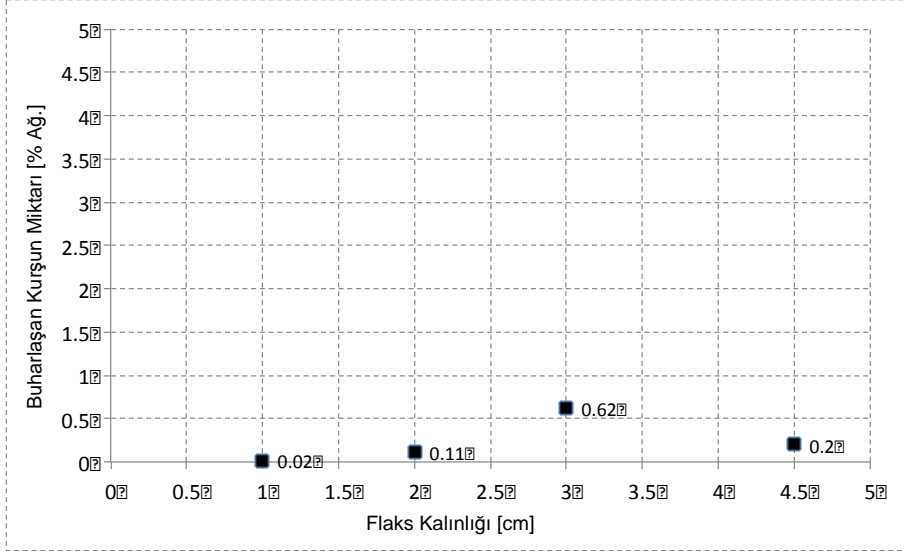
5.4.3 Flaks kalınlığının kurşun kaybına olan etkisinin incelenmesi

Yeterli örtücülük gösteren flaks kalınlığını tespit ederek fazla malzeme kullanımına engel olmak için bir seri deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde redüksiyon şartları incelenmeyip sadece kurşunun uçuculuğu üzerine yoğunlaşıldığından hammadde olarak metalik kurşun kullanılmıştır. Şekil 5.39 incelendiğinde curufta kalan kurşun miktarının göz ardı edilebilir seviyede olduğu görülmektedir. Daha önceki deneyler sırasında %2 civarında kurşunun curufta kaldığı görülmekte iken bu deney serisinde curufun kurşun bağlamamasının sebebinin hammadde oksit bulunmaması olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.39 : Flaks kalınlığı- curufta kalan kurşun miktarı değişimi [800°C, Ağ. %7 Karbon, 45 dk deney süresi, 1:2 Na₂B₄O₇ : Tuz oranı; %70 NaCl+ %30 KCl+%2 CaF₂ katkı tuz flaksı].

Şekil 5.40’da görüldüğü gibi flaks kalınlığındaki değişimle kurşun kaybı ciddi bir değişim göstermemiştir. Anlık dalgalanmaların deneyler sırasında meydana gelen değişimler olduğu ve flaksın denenen bütün kalınlıklarda yeterli örtücülüğü gösterdiği sonucuna varılmıştır. Buna göre 1 cm flaks kalınlığının redüksiyon sırasında kurşun kaybını engellemek için yeterli olduğu görülmüştür.



Şekil 5.40 : Süre-kurşun kaybı grafiği [800°C, Ağ. %7 Karbon, 45 dk deney süresi, 1:2 Na₂B₄O₇ : Tuz oranı; %70 NaCl+ %30 KCl+%2 CaF₂ katkılı tuz flaksı].

6. GENEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında atık hurda akülerin geri dönüşümü sırasında karşılaşılan sorunlara çözüm aranarak sıfır atık prensibiyle yeni bir proses oluşturulmuştur. Bu proses kapsamında elektrolitik sülfat giderimi yanısıra elektrolitik asit geri kazanımı da mümkün olduğu ortaya konulmuştur.

Çalışmanın ikinci kısmı olan pirometalurjik kademedede ise sülfatı giderilmiş pastadan düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyonla kurşun kazanılmış ve kurşun oksit bileşiklerinin uçuculuğu göz önüne alınarak pirometalurjik ergitme ve redüksiyon işlemlerinin örtücü flaks altında gerçekleştirilmesi uygun bulunmuştur.

Elektrolitik sülfat giderimi sırasında elektrotların dayanımı incelendiğinde %15 oksit, %0,375 cam elyaf, % 6 saf su katkısıyla katotlarda meydana gelen pasta kaybının % ağı. 0,63 değerine kadar düşürülebildiği görülmüştür.

Elektrolitik sülfat giderimi için optimum koşullar incelendiğinde 250 A/m² akım yoğunluğu, 0,5 M H₂SO₄ asit konsantrasyonu, 2,5 cm anot-katot mesafesi, oda sıcaklığında 8 saat süreyle elektroliz yapılması sonucunda sülfat gideriminin başarıyla sağlanabildiği görülmüştür. Bu şartlar altında pastadaki ağı. %SO₄ miktarı 0,3'e kadar düşürülmüştür.

Elektrolitik olarak asit geri kazanımı için oluşturulan düzeneğin optimizasyonu çalışmalarında kullanılan anyonik membranın hücre potansiyeline getirdiği artışın sadece ≈330 mV civarında olduğu tespit edilmiştir.

Elektrolitik olarak asit geri kazanımı deneylerinde 24 saat sonunda katolit bölmesine konulan kullanılmış akü asit çözeltisinin sülfat içeriğinin % 50'den fazlasının temiz H₂SO₄ olarak geri kazanılabildiği görülmüştür. Bu çalışmaların daha efektif uygulanabileceği pilot ve endüstriyel sistemlerde verimin çok daha yükseleceği beklenmektedir.

Çalışmanın pirometalurjik kademesinde yapılan çalışmalarda sülfatı giderilmiş pastadan 660-700°C aralığında metalik kurşun kazanımının mümkün olduğu

görülmektedir. Bu sıcaklık aralığında sıvı halde olan örtücü tuz flaks bileşimleri incelendiğinde NaCl-KCl bazlı flaksların uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Örtücü flaks bileşiminin optimizasyonu sırasında ağırlıkça % 70 NaCl-% 30 KCl tuzuna %2 CaF₂ katkısının yapılması uygun görülmüştür. Ayrıca bu tuz flaksıyla beraber 1:2 boraks:tuz oranı kullanılarak iki katmanlı boraks-tuz curufu oluşturulması gerektiği sonucuna varılmıştır. Kullanılan bu bileşimde kurşun kaybı %1'e indirilmektedir.

Düşük sıcaklıkta karbotermik redüksiyon için uygun şartlar incelendiğinde ağ. %7 karbon ile 800 °C'de 60 dk redüksiyon sonucunda %90 verimle kurşun kazanımının mümkün olduğu görülmektedir.

Farklı flaks kalınlıklarında yapılan ergitme deneylerinde 1 cm kalınlığındaki flaksın yeterli örtücülük sağladığı görülmüştür.

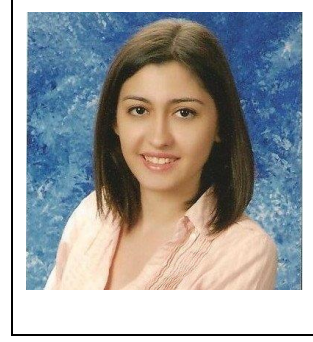
KAYNAKLAR

- [1] **Secretariat of the Basel Convention** (2003). Technical guidelines for the environmentally sound management of waste lead-acid batteries.
- [2] **Ruetschi, P.** (2004). Aging mechanisms and service life of lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*, no. 127, pp. 33-44.
- [3] **Sönmez, Ş.** (2006). Atık kurşun asit akümülatörü pastasının değerlendirilmesi, *Doktora tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- [4] **Vest, H.** (2002). Fundamentals of the recycling of lead-acid batteries.
- [5] **Hawkins, K. ve Ramus, P.** (1992). Lead/acid battery recycling and the new isasmelt process.
- [6] **Schenker, G.** (1990). Lead recycling from battery scrap and other raw materials in metaleurop's lead smelting plan in oker, *Lead-Zinc'90, Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, California, sf. 979-999.
- [7] **Wilson, H. ve Forrest, J. D.** (2003). Lead recycling utilising short rotary furnaces, *Lead-Zinc'90, Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, California, sf. 971-978.
- [8] **Olper, M. ve Fracchia, P.** (1987). Hydrometallurgical process for an overall recovery of the components of exhausted lead-acid batteries, *U.S. Patent*, 4,796,116.
- [9] **Olper, M. ve Maccagni, M.** (2000). Electrowinning of lead battery paste with the production of lead and elemental sulphur using bioprocess technologies, *Lead Zinc 2000*, sf. 803-813.
- [10] **Lyakov, N.K., Atanasova, D. A., Vassilev, V. S., Haralampiev, G. A.** (2007). Desulphurization of damped battery paste by sodium carbonate and sodium hydroxide, *Journal of Power Sources*, vol. 171, sf. 960-965.
- [11] **Pregaman, R. D. ve Mcdonald, H.** (1990). RSR's full scale plant to electrowin lead from battery scrap, *Lead-Zinc '90*, sf. 1045-1056.
- [12] **Sönmez, M. Ş. ve Açma, E.** (2006). Atık kurşun asit akümülatörü pastasının NaOH ile çözümlendirilmesi, *itü dergisi*, sayı. 5, sf. 67-77.
- [13] **Yanakeva, V. P., Haralampiev, G. A. ve Lyakov, N. K.** (2005). Desulphurization of the damped lead battery paste with potassium carbonate, *Journal of Power Sources*, vol. 85, sf. 178-180.
- [14] **Garcia, C., Diaz, M. ve Frias, G.** (2000). New clean technologies to improve lead-acid battery recycling, *Lead-Zinc 2000*, sf.791-797.
- [15] **Raychaudhuri, D., Frias, A. ve Andrews, C.** (2000). Environmentally sound technologies for recycling secondary lead, *Journal of Power Sources*, no. 88, sf. 124-129.

- [16] **Sönmez, M. Ş. ve Kumar, R. V.** (2009). Leaching of waste battery paste components. Part 1: Lead citrate synthesis from PbO and PbO₂, *Hydrometallurgy*, vol. 95, sf. 53-60.
- [17] **Stevenson, M. W.** (2004). *Valve-regulated lead acid batteries*, Elsevier.
- [18] **Hawkins, B., Lim, P. ve Errington, A.** (t.y.). ISASMELT for lead recycling.
- [19] **Olper, M. ve Fracchia, P.** (1992). Process for the integral recovery of the sulphur contained in spent lead batteries, obtained in the form of pure sulphuric acid for reuse in the production of new batteries, *US Patent*, 5,106,466.
- [20] **Olper, M. ve Fracchia, P.** (1990). Hydrometallurgical process for recovering in pure metal form all the lead contained in the active mass of exhausted batteries, *US Patent*, 4,927,510.
- [21] **Ginatta, M. V.** (1983). Method for the electrolytic production of lead, *US Patent*, 4,451,340.
- [22] **Ginatta, M.** (1976). Method of extracting metals from spent electric storage batteries, *US Patent*, 3,985,630.
- [23] **Prengaman, R. D. ve McDonald, H.** (1980). Method of recovering lead values from battery sludge, *US Patent*, 4,229,271.
- [24] **Agrawal, A., Sahu, K. ve Pandey, B. D.** (2004). Recent trends and current practices for secondary processing of zinc and lead. Part I: lead recovery from secondary sources, *Waste Management & Research*, no. 22, sf. 240-247.
- [25] **Bratt, G. C. ve Pickering, R. W.** (1970). Production of lead via ammoniacal ammonium sulfate leaching, *Metallurgical Transactions*, vol. 1, sf. 2141-2149.
- [26] **Moure, W. B. ve Etsell, T. H.** (1993). Method for recovering lead from batteries, *US Patent*, 5,211,818.
- [27] **Mulder, M.** (1996). M. Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publishers.
- [28] **Boucher, M., Turcotte, N., Guilemette, V., Lantagne, G. ve diğ.** (1997). Recovery of spent acid by electrodialysis in the zinc hydrometallurgy industry: performance study of different cation-exchange membranes, *Hydrometallurgy*, no. 45, sf. 137-160.
- [29] **Ferracin L. ve diğ.** (2002). Lead recovery from a typical brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process, *Hydrometallurgy*, no. 65, sf. 137-144..
- [30] **Exposito, E., Iniesta, J., Gonzalez-Garcia, I. J., Montiel, V. ve Aldaz, A.** (2001). Lead electrowinning in an acid chloride medium, *Journal of Power Sources*, no. 92, sf. 260-266.
- [31] **Exposito, E., Gonzalez-Garcia, I. J., Bonete, P., Montiel, V. ve Aldaz, A.** (2000). Lead electrowinning in a fluoborate medium. use of hydrogen diffusion anodes, *Journal of Power Sources*, no. 87, sf. 137-143.

- [32] **Exposito, E., Iniesta, J., Gonzalez-Garcia, I. J., Montiel, V. ve Aldaz, A.** (2001). Use of hydrogen diffusion anodes during lead electrowinning in a chloride medium, *Journal of Power Sources*, no. 101, sf. 103-108.
- [33] **Brandon, N. P., Pilone, D., Kelsall, G. H., Yin, Q.** (2003). Simultaneous recovery of Pb and PbO₂ from battery plant effluents. Part II, *Journal of Applied Electrochemistry*, no. 33, sf. 853-862.
- [34] **Kimya İhtisas Grubu** (2008). TS EN 13086, Nisan.
- [35] **Utigard ve diğ.** (1998). The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing, *JOM*, vol. 50, no. 11, sf. 38-43.
- [36] **Gaskell, D. R.** (2003). *Introduction to thermodynamics of materials*, 4. Baskı, Taylor&Francis.
- [37] **Bagotsky, V. S.** (2006). *Fundamentals of Electrochemistry*, Moscow: John Wiley & Sons, Inc.
- [38] **Saraç, A. S.** (t.y.). Elektrokimya.
- [39] **Vaysgant, Z., Morachevsky, A., Demidov, A., Klebanov, E.** (1995). A low-temperature technique for recycling lead/acid battery scrap without wastes and with improved environmental control, *Journal of Power Sources*, vol. 53, sf. 303-306.
- [40] **FactSage-Center for Research in Computational Thermochemistry.** Alındığı tarih: 13.04.2013, adres: http://www.crct.polymtl.ca/fact/phase_diagram.php?file=KCl-NaCl.jpg&dir=FTsalt
- [41] **Bolivar, R. ve Friedrich, B.** (t.y.) The influence of increased nacl:kcl ratios on metal yield in salt bath smelting processes for aluminium recycling.
- [42] **Milke, E., Friedrich, B., Sydykov, A. ve Arnold, A.** (2005) Solubility of CaF₂ in NaCl-KCl Salt Flux for Al-Recycling and its Effect on Al-loss, *European Metallurgical Conference*.
- [43] **FactSage- Thermochemical software**

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Bengisu Müge Yolcu

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 1989

Adres: Libadiye Cad. Göztepe Soyak Sitesi Bl.60 D.1063 Üsküdar / İSTANBUL

E-Posta: bengisuyolcu@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- Yolcu, B., Kılıç, Y., Kartal, G., Yılmaz, S., Timur, S., 2013: Electrolytic Desulfurization of Lead-Acid Battery Pastes, First Metallurgical & Materials Engineering Congress of South-East Europe (MME SEE 2013), 23-25 Mayıs 2013, Belgrad, Sırbistan.