



Orijinal Araştırma / Original Research

İKİ KADEMELİ LIÇ İŞLEMİ İLE ATIK ALKALİ PİL TOZUNDAN ÇİNKO VE MANGAN KAZANILMASI

RECOVERY OF ZINC AND MANGANESE FROM WASTE ALKALINE BATTERY POWDER BY TWO-STAGE LEACHING PROCESS

Gülstan Deniz Turhan Özdemir^{a,*}, Nizamettin Demirkıran^{a,**}

^a İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 04 Nisan / April 2019
Kabul Tarihi / Accepted : 10 Temmuz / July 2019

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Atık pil,
 Çinko,
 Mangan,
 İki kademeli liç.

Bu çalışmada, atık alkali pil tozlarındaki çinko ve manganın seçimli çözünürlüğü iki kademeli liç yönteminin uygulanmasıyla incelenmiştir. Birinci liç kademesinde, pil tozundaki çinko sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak çözündürülmüştür. Mangan içeren katı kalıntı filtrasyonla çözeltilen ayrıldıktan sonra ikinci liç kademesinde kullanılmıştır. İkinci liç işleminde melas içeren sülfürik asit çözeltileri liç ajanı olarak kullanılmıştır. Her bir liç basamağında çözelti derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranının çinko ve mangan çözünmesine olan etkileri araştırılmıştır. Elde edilen bulgular deney parametrelerinin çinko ve mangan çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir. Her iki metal için de çözünme veriminin çözücü derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla, katı/sıvı oranının ise azalmasıyla arttığı gözlenmiştir. Sodyum hidroksit derişiminin 1.5 mol/L, reaksiyon sıcaklığının 40 °C, katı/sıvı oranının 2/500 g/mL, karıştırma hızının 500 dev/dk ve reaksiyon süresinin 120 dk olduğu deney şartlarında atık pil tozundaki çinkonun %77'sinin çözündüğü belirlenmiştir. Sülfürik asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve reaksiyon süresi sırasıyla 1 mol/L, 50 °C, 2/500 g/mL, 500 dev/dk ve 120 dk iken liç kalıntısındaki manganın %85'inin çözündüğü bulunmuştur.

ABSTRACT

Keywords:

Waste battery,
 Zinc,
 Manganese,
 Two-stage leaching.

In this work, the selective dissolution of zinc and manganese in the waste alkaline battery powders was investigated by applying two-stage leaching method. In the first-stage of leaching, zinc in the battery powder was dissolved using NaOH solutions. The solid residue containing manganese was separated from the solution by filtration and used in the second leaching step. Sulfuric acid solutions containing molasses was used as leaching agent in the second-stage leaching treatment. In each leaching step, the effects of solution concentration, temperature, stirring speed and solid to liquid ratio on the dissolution of zinc and manganese were examined. The findings obtained showed that the experimental parameters had a significant effect on the dissolution of zinc and manganese. It was observed that the dissolution efficiency for both metal increased with an increase in the solution concentration, temperature and stirring speed, and with a decrease in the solid to liquid ratio. At the experimental conditions of a sodium hydroxide concentration of 1.5 mol/L, a reaction temperature of 40 °C, a solid to liquid ratio of 2/500 g/mL, a stirring speed of 500 rpm, and a reaction time of 120 min., it was determined that 77% of zinc in waste battery powder was dissolved. While concentration of sulfuric acid, temperature, solid to liquid ratio, stirring speed, and reaction time were 1.5 mol/L, 50 °C, 2/500 g/mL, 500 rpm, and 120 min. respectively, it was found that 85% of manganese in the leach residue was dissolved.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: gulstan.turhan@inonu.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0003-4749-1989>

**nizamettin.demirkiran@inonu.edu.tr * <https://orcid.org/0000-0001-9021-2477>

GİRİŞ

Metal içeren cevher, konsantre veya ikincil bir kaynağın hidrometalurjik yöntemle işlenerek metal ve bileşiklerinin üretiminde, çoğu zaman sülfürik asit gibi kuvvetli asidik bir çözücü kullanılarak liç işlemi gerçekleştirilir. Bununla birlikte amonyum klorür, amonyum sülfat ve amonyum karbonat gibi hafif asidik karaktere sahip çeşitli tuzlar ile amonyak ve sodyum hidroksit gibi bazik özelliğe sahip farklı maddeler de liç işleminde çözücü olarak kullanılmaktadır. Liç işlemi sonucunda kullanılan çözücüye bağlı olarak istenen metalin yanı sıra kaynağın bünyesinde bulunan diğer metaller de az veya çok çözünerek çözelti ortamına geçebilmektedir. Dolayısıyla liç işlemi sonunda genellikle hedef metalle birlikte, safsızlık oluşturan diğer metal türleri de içeren bir çözelti elde edilir. Böyle bir çözeltiden istenen metal değeri kazanmak veya istenmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla iyon değişimi, adsorpsiyon, sıvı sıvı ekstraksiyonu, sementasyon ve çöktürme gibi ayırma işlemlerinin uygulanması gerekir (Gupta ve Murkherjee, 1990; Venkatachalam, 1998; Rosenqvist, 2004). Ancak bu işlemler her zaman etkili bir biçimde uygulanamayabilir veya birkaç işlemi art arda uygulamak gerekebilir. Bu işlemlerin her biri bir maliyete sahip olduğundan toplam prosesin ekonomisi bundan olumsuz yönde etkilenebilir. Bu durumda değerlendirmeye alınan metal kaynağındaki istenen metali kazanmak maliyetli olabilir. Liç işlemi sonunda istenen metal bakımından zengin bir çözelti elde etmek üzere çeşitli ayırma işlemlerine başvurmak yerine veya bu işlemlerin sayısını azaltmak amacıyla seçimli bir liç işleminin uygulanması ile söz konusu metal değeri yüksek oranda içeren bir çözelti elde etmek mümkün olabilir (Gupta ve Murkherjee, 1990). Bununla birlikte metal kaynağındaki birden fazla metal tür kazanılmak istendiğinde seçimli çözünmeye ilave olarak birden fazla liç işlemi gerçekleştirmek suretiyle hedeflenen metaller bakımından zengin çözeltiler elde etmek de söz konusu olabilir.

Çinko ve mangan; endüstrinin en çok faydalandığı demir dışı metaller arasında yer almaktadır. Çinko başlıca boya, kozmetik, gıda, otomobil, deterjan, kuru pil üretimi, tekstil ve deri sektörleri ile metal kaplama gibi alanlarda kullanılmaktadır. Mangan ise demir çelik sektöründe, ferro manganez üretiminde,

alüminyum alaşımlarında, gübre, cam, boya, kuru pil ve seramik üretimi ile petrokimya ve elektronik sektöründe kullanım alanı bulmaktadır. Çinko üretiminde temel hammadde kaynağı sfalerit gibi sülfürlü çinko cevherleri olmakla birlikte, smitsonit gibi oksitli cevherlerden de çinko ve bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak yararlanılmaktadır. Mangan için temel hammadde kaynağı ise piroluzittir. Bunların yanı sıra hammadde kaynaklarının azalması ve çevre korumaya yönelik duyarlılığın artması gibi başlıca ekonomik ve çevresel sebeplerden ötürü günümüzde çinko ve mangan içeren çeşitli atıklar da sözü edilen metaller için ikincil hammadde kaynakları olarak değerlendirilmektedir (Rabah ve El-Sayed, 1995; Jha vd., 2001; Seyed Ghasemi ve Azizi, 2017; Xionga vd., 2018; Yamaguchi vd., 2018).

Alkali çinko mangan dioksit ve çinko karbon pillerin üretiminde metalik çinko ve mangan dioksit sırasıyla anot ve katot olarak kullanıldıkları için bitmiş bir pil tozu önemli miktarda çinko ve mangan bileşiklerini içerir. Bu sebeple atık piller çinko ve mangan için önemli bir ikincil hammadde kaynağı olarak düşünülebilirler. Atık pillerin hidrometalurjik yöntemle işlenerek sözü edilen metallerin ekonomik değere sahip bileşikleri halinde geri kazanılması ile gerek atık pillerin çevresel etkilerini azaltma bakımından gerekse metallerin doğal kaynaklarını koruma bakımından, son yılların önemli bir araştırma konusunu oluşturmaktadır (Bernardes vd., 2004; Veloso vd., 2005; El Nadi vd., 2007). Literatürde, bitmiş alkali çinko mangan dioksit ve çinko karbon pillerin hidrometalurjik yöntem uygulanarak değerlendirilmesine yönelik bazı çalışmalar mevcuttur. Bu atıkların hidrometalurjik metotla değerlendirilmesinde sülfürik asit, amonyak, sodyum hidroksit ve organik asitler çözücü olarak kullanılmıştır (De Souza vd., 2001; El Hazek vd., 2006; Shin vd., 2009; Sayılğan vd., 2009; Sayılğan vd., 2010; Senanayake vd., 2010; Gega ve Walkowiak, 2011; Buzatu vd., 2014; Shalchian vd., 2015; Demirkıran ve Özdemir, 2019).

Hidrometalurjik yöntem vasıtasıyla atık pil tozlarından çinko ve mangan kazanmak için kuvvetli asitler çözücü olarak kullanıldığı zaman bu metaller birlikte çözünür ve sonuçta çinko ile mangan iyonlarını bir arada içeren bir çözelti elde edilir. Bu iyonları bileşikleri halinde kazanmak için öncelikle bunları birbirinden ayırmak gerekir. Bunun

için yukarıda da ifade edildiği gibi sıvı sıvı ekstraksiyonu, çöktürme, iyon değişimi ve adsorpsiyon gibi yöntemlerin uygulanması gerekir. Ancak elde edilecek çözeltiler ve uygulanacak yöntemle ilgili olarak etkili bir ayırma sağlanamaması durumunda kazanılacak ürünler de yeteri kadar saf olmayabilir. Bu durumda çinko ve mangan iyonlarını bir arada içermeyen çözeltiler elde etmek üzere seçimli liç işleminin uygulanması bir çözüm sunabilir. Atık çinko karbon ve alkali çinko mangan dioksit pil tozlarında esas bileşenler çinko ve mangandır. Bilindiği gibi çinko amfoter özelliğe sahiptir ve bazik bir madde karşısında asit olarak davranır. Çinkonun bu özelliği atık pil tozlarının hidrometalurjik yöntemle değerlendirilmesinde önemli bir avantaj sağlayabilir. Atık pil tozu ilk olarak bazik karaktere sahip bir çözücü ile muamele edilerek çinko seçimli olarak çözündürülür ve mangan liç kalıntısında kalır. Böylece mangan iyonlarının karışmadığı ve çinko iyonları bakımından zengin bir çözelti elde edilebilir. Daha sonra ortaya çıkan ve yüksek miktarda mangan içeren katı kalıntı asidik bir çözücüde ikinci bir liç işlemine tabi tutularak mangan iyonları bakımından zengin olan ikinci bir çözelti elde edilebilir. Sonuçta çinko ve mangan iyonlarını birlikte içermeyen iki farklı çözelti elde edilmiş olur. Bu çözeltilerden çinko ve mangan iyonlarını yüksek saflıkta bileşikler halinde kazanmak mümkün olabilir.

Bu çalışmada atık alkali pillerdeki çinko ve mangan oksitlerin iki kademeli liç işleminin uygulanmasıyla çözünürlükleri incelenmiştir. Birinci liç işleminde pil tozundaki çinko oksit, sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak çözündürülmüştür. Bu işlemden sonra elde edilen katı kalıntı ikinci liç işleminde kullanılmıştır. İkinci liç işleminde kalıntıdaki mangan oksitler melas içeren sülfürik asit çözeltilerinde çözündürülmüştür. Hem çinko oksidin hem de mangan oksitlerin çözünürlüğü üzerine çözücü değişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır.

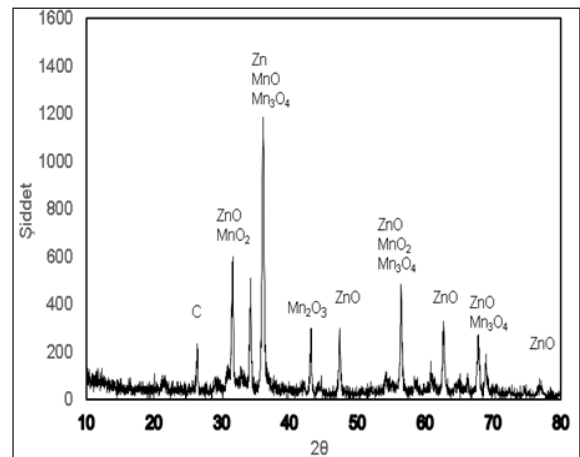
1. MALZEME VE YÖNTEM

Toplanan bitmiş alkali piller manuel olarak parçalanarak pilin yapısında bulunan metal, kâğıt ve plastik gibi kısımlar ayrıldıktan sonra, mangan ve çinko içeren kısımlar birleştirilmek suretiyle deneylerde kullanılacak olan atık pil tozu hazır-

lanmıştır. Pil tozu oda sıcaklığında kurutulduktan sonra öğütülmüş ve farklı tane boyutlarına sahip pil tozu örnekleri elde etmek için elenmiştir. Çalışmada kullanılan pil tozunun yapısal analizi Rigaku RadB-DMAX II model X-ray difraktometresi ile yapılmış ve Şekil 1'de gösterilmiştir. Bu şekilden görüldüğü gibi atık pil tozu başlıca ZnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ ile karbon içermektedir. Pil tozunun kimyasal analizi Spectro Xcpus XRF spektrometre ile yapılmış ve %44,9 MnO, %31,8 ZnO, %7,34 K₂O, %0,46 Fe₂O₃ ve %14 C içerdiği tespit edilmiştir. Pil tozunun nem içeriği 105 °C'de etüvde kurutma sonucunda %1,5 olarak belirlenmiştir.

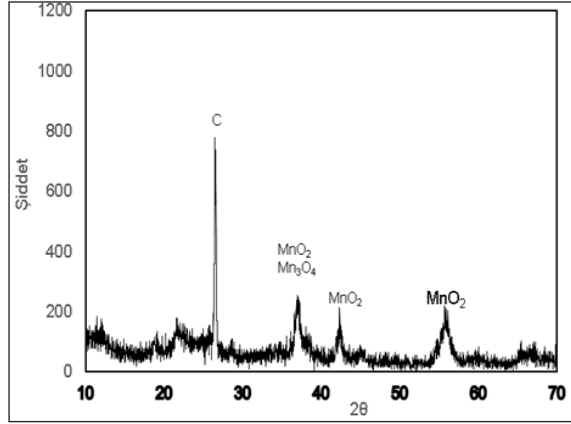
Pil tozundaki mangan ve çinkonun katı fazdan çözelti ortamına aktarılması amacıyla liç işlemleri 1 L hacme sahip ceketli bir cam reaktörde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın sabit tutulması için sirkülatörlü bir su banyosu kullanılmış, reaktör içeriğini karıştırmak için mekanik karıştırıcıdan yararlanılmış ve buharlaşma sebebiyle çözelti kaybını önlemek için bir geri soğutucudan faydalanılmıştır.

Liç işlemi sonunda çinko ve mangan iyonlarının aynı çözelti içinde bir arada bulunmamasını sağlamak amacıyla atık pil tozunun çözündürülmesi iki kademeli olarak gerçekleştirilmiştir. Birinci kademede pil tozundaki çinko oksit, sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak çözündürülmüştür. Liç sonrası filtrasyon işlemi ile katı kalıntı çözeltilerden ayrılmış ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. Liç kalıntısının yapısal analizi ve kimyasal analizi sırasıyla yukarıda sözü edilen X-ray difraktometresi ve XRF spektrometre ile yapılmıştır.



Şekil 1. Atık alkali pil tozunun XRD grafiği

Birinci liç işleminden sonra elde edilen kalıntıya ait XRD analiz sonucu Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Çinko oksidin çözünmesinden sonra elde edilen liç kalıntısının XRD grafiği

Şekil 2'de çinko oksit piki gözlenmemekte ve bazik ortamda çinko oksidin çözündüğü buna karşın mangan oksitlerin çözünmediği anlaşılmaktadır. Şekil 2'deki pikler liç kalıntısının mangan oksitlerden ve karbondan ibaret olduğunu göstermektedir. Pil tozunun bazik liç kalıntısının kimyasal analizi sonucunda kalıntının %78,2 MnO, %1,1 ZnO, %0,70 Fe₂O₃ ve %19 C içerdiği belirlenmiştir. Kalıntı tozun nem içeriği 105 °C'de etüvde kurutma sonucunda %1,0 olarak tespit edilmiştir. İkinci kademe liç işlemi mangan oksitleri içeren pil tozu indirgen madde olarak kullanılan melas varlığında sülfürik asit çözeltilerinde çözündürülmüştür. Her iki liç kademesinde de bilinen derişimde çözücünün 500 mL'si cam reaktöre konulduktan sonra sıcaklık değerinin çalışılacak değere ulaşması için beklenmiş ve yine çalışılacak olan katı/sıvı oranına uygun miktarda katı çözeltiliye ilave edilerek belirli bir karıştırma hızında liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Deney süresi sonunda çözeltilerden örnekler alınarak katıdan çözeltiliye geçmiş olan çinko ve mangan miktarları kompleksometrik titrasyonla belirlenmiştir (Gülensoy, 1984). Çözünmüş olan çinko ve mangan miktarları yüzde çözünme değeri olarak Eşitlik 1 ve 2'de gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Çözünen Zn} = \frac{\text{Çözeltilideki çinko kütlesi}}{\text{Katıdaki çinko kütlesi}} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Çözünen Mn} = \frac{\text{Çözeltilideki mangan kütlesi}}{\text{Katıdaki mangan kütlesi}} \times 100 \quad (2)$$

Birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirilen iki liç kademesinde de çözücü derişimi, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranının çinko ve manganın çözünmesine olan etkileri araştırılmıştır. Çinko ve mangan çözünürlüğünün incelendiği deneylerde kullanılan parametreler ve bu parametrelerin değerleri sırasıyla Çizelge 1 ve 2'de verilmiştir.

Çizelge 1. Çinko çözünme deneylerindeki deney parametreleri ve değerleri

Parametre	Parametre değeri
Sodyum hidroksit derişimi, mol/L	0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5
Sıcaklık, °C	25, 30, 40, 50, 60
Katı/sıvı oranı, g/mL	0,5/500, 1/500, 2/500, 4/500, 6/500, 8/500, 10/500
Karıştırma hızı, dev/dk	200, 300, 400, 500, 600

Çizelge 2. Mangan çözünme deneylerindeki deney parametreleri ve değerleri

Parametre	Parametre değeri
Sülfürik asit derişimi, mol/L	0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5
Sıcaklık, °C	25, 30, 40, 50, 60, 70
Katı/sıvı oranı, g/mL	0,5/500, 1/500, 2/500, 4/500, 6/500, 8/500, 10/500
Karıştırma hızı, dev/dk	200, 300, 400, 500, 600

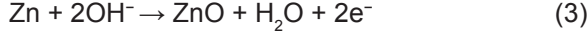
Hem çinko oksidin hem de mangan oksitlerin çözünürlüğünün incelendiği deneylerde -50+70 mesh tane boyutuna sahip örnekler kullanılmıştır. Mangan çözünürlüğünün incelendiği deneylerde indirgen madde olarak kullanılan melasın miktarı ön denemeler sonucunda belirlenmiş ve 2 g olarak alınmıştır.

2. BULGULAR VE TARTIŞMA

2.1. Çözünme Reaksiyonları

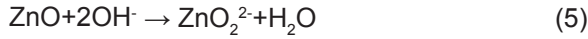
Alkali bir pilde metalik toz çinko elektrolit olarak kullanılan potasyum hidroksit ile birlikte pasta halinde bulunup anodu, mangan dioksit ise karbon ile birlikte katodu oluşturur. Pil kullanıldıkça Eşitlik 3'e göre Zn yükseltgenerek ZnO oluşurken,

Eşitlik 4'ye göre ise MnO_2 indirgenerek Mn_2O_3 oluşmaktadır (Gega ve Walkowiak, 2011).



Böylece bitmiş bir alkali pil tozunda başlıca ZnO , MnO_2 ve Mn_2O_3 gibi türler bulunabilir. Bu çalışmada kullanılan pil tozunda bulunan çeşitli kimyasal türler Şekil 1'de verilmiştir.

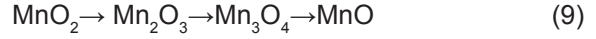
Çinkonun amfoter özelliğinden dolayı pil tozundaki ZnO hem asidik çözeltilerde hem de bazik çözeltilerde çözünebilirken mangan oksitler bazik ortamda çözünmez ve asidik ortamda ise sınırlı miktarda çözünebilir. Böylece birinci liç kademesinde pil tozundaki ZnO sodyum hidroksit çözeltisinde Eşitlik 5'teki reaksiyona göre (Demirkıran ve Özdemir, 2019) çinkat iyonu halinde çözünerek çözeltiye geçerken mangan oksitler çözünmeden liç kalıntısında kalır.



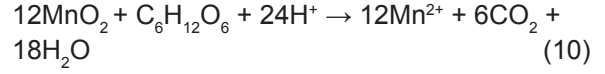
Liç kalıntısı çözeltiden ayrıldıktan sonra elde edilen katı yüksek miktarda mangan oksitler içerir. Bu katı kalıntı sülfürik asit çözeltisinde ikinci bir liç işlemine tabi tutularak mangan oksitler Eşitlik 6-8'de verilmiş olan reaksiyonlara göre (Sadeghi vd., 2017) çözünür ve mangan iyonları içeren bir çözelti elde edilir.



Ancak Eşitlik 6-8'de görülen MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 gibi mangan oksitlerin asidik ortamdaki çözünürlükleri sınırlıdır. Buna karşılık mangan (II) oksidin (MnO) çözünürlüğü ise sözü edilen mangan oksitlere göre daha yüksektir. Bu sebeple manganın yüksek çözünme değerlerine ulaşmak için ikinci liç işlemi indirgen bir madde olan melas varlığında gerçekleştirilmiştir. Şeker üretimi sonucunda ortaya çıkan ve yaklaşık %50 civarında kristallenemeyen şeker içeren melas, başlıca glikoz, früktoz ve sükroz içerir. Melasın bünyesinde bulunan ve kimyasal formülleri $C_6H_{12}O_6$ olan glikoz ve früktoz indirgen şeker olarak bilinir (Lashenn vd., 2009; Xu vd., 2015). Mangan oksitlerin indirgenme sırası Eşitlik 9'da verildiği gibi yazılabilir (Nayl vd., 2011).



Böylece melas içeren sülfürik asit çözeltilerinde esas olarak MnO_2 için çözünme reaksiyonunun Eşitlik 10'daki gibi olduğu söylenebilir.

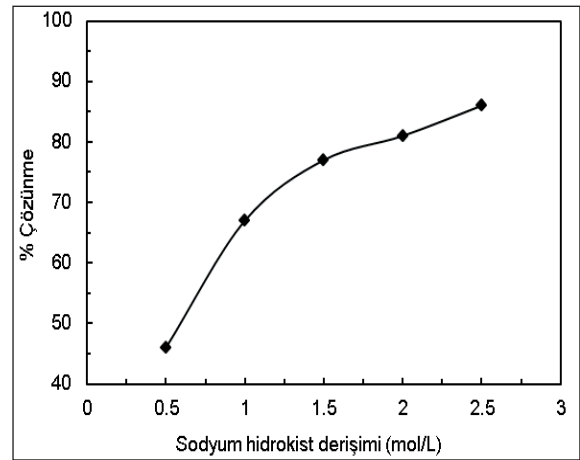


Bu reaksiyon sonucunda 2+ yükseltgenme basamağından daha yüksek yükseltgenme basamağına sahip olan mangan türleri sulu ortamda çözünürlüğü oldukça fazla olan $Mn(II)$ iyonuna kadar indirgenmiş olur. Böylece melas varlığında veya indirgen özelliğe sahip başka bir madde varlığında gerçekleştirilen liç işlemiyle katı fazdaki manganın daha fazla çözünmesi sağlanmış olur ve yüksek mangan çözünme verimine ulaşılabilir.

2.2. Çinko Çözünürlüğüne Parametrelerin Etkisi

2.2.1. Sodyum Hidroksit Derişiminin Etkisi

Pil tozundaki çinko oksidin çözünmesi üzerine sodyum hidroksit derişiminin etkisi 0,5-2,5 mol/L aralığında farklı derişimlere sahip çözeltiler kullanılarak incelenmiştir. Deneyler sırasında sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı değerleri sırasıyla 40°C, 500 dev/dk ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. 120 dakika deney süresi sonunda elde edilen liç verimleri Şekil 3'de gösterilmiştir.



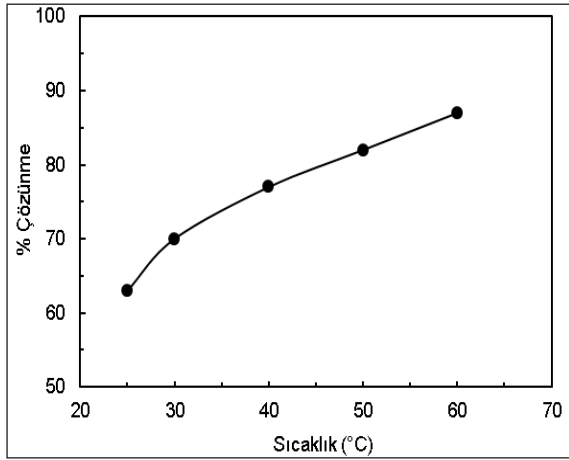
Şekil 3 Çinko çözünmesi üzerine sodyum hidroksit derişiminin etkisi.

Bu şekilden görüleceği gibi sodyum hidroksit derişiminin artmasıyla çinko oksidin çözünürlüğünde de bir artış olmaktadır. Çözünme değerindeki artış 1.5 mol/L derişime kadar daha fazla iken bu

derişim değerinden sonraki değerlerde yapılan deneylerde çözünme verimlerinde önemli bir artış olmamıştır. Sodyum hidroksit derişiminin 0,5 mol/L olduğu durumda yapılan deneyde 120 dakika deney süresi sonunda çinko oksidin %46'sı çözülmüşken, derişim değeri 2,5 mol/L olduğu durumda %86'lık bir çözünme verimi elde edilmiştir.

2.2.2. Sıcaklığın Etkisi

Çinko oksidin çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 25-60°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerle incelenmiştir. Bu deneylerde karıştırma hızı 500 dev/dk, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL ve çözelti derişimi 1,5 mol/L değerlerinde sabit tutulmuştur. Şekil 4'de verilmiş olan deney sonuçlarından reaksiyon sıcaklığında bir artış olmasıyla çinko oksidin çözünürlüğünün de arttığı gözlenmektedir. 25°C'de 120 dakika liç süresinde yaklaşık %63'lük bir çözünme verimi elde edilirken, 60°C'de gerçekleştirilen deneyde aynı süre için yaklaşık %87'lik bir çözünme değerine ulaşılmıştır.

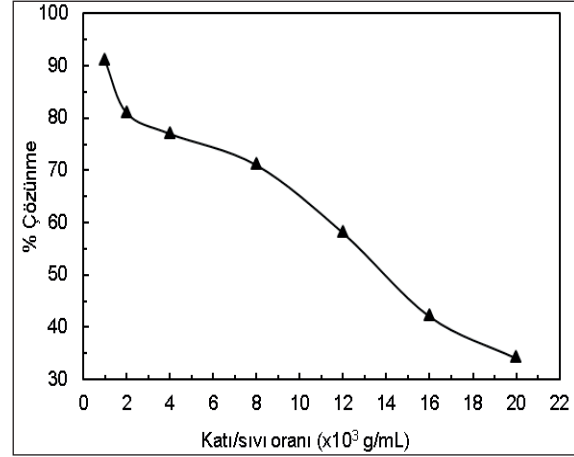


Şekil 4. Çinko çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi

2.2.3. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının çinko oksidin çözünmesi üzerine olan etkisi 0,5/500-10/500 g/mL aralığında farklı katı/sıvı oranlarında deneyler yapılarak incelenmiştir. Bu deneyler karıştırma hızının 500 dev/dk, sıcaklığın 40°C ve çözelti derişiminin 1,5 mol/L olduğu koşullarda yapılmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 5'te gösterilmiştir. Şekil 5'ten katı/sıvı oranının çözünme üzerinde önemli

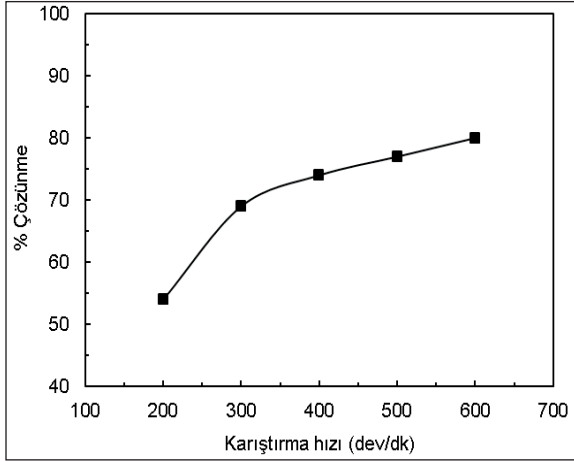
bir etkiye sahip olduğu anlaşılmaktadır. Katı/sıvı oranı arttıkça birim çözelti hacmi başına düşen katı miktarı arttığı için çinko oksidin çözünmesinde bir azalma meydana gelmektedir. Katı/sıvı oranının 0,5/500 g/mL olduğu deneyde 120 dakika işlem süresi sonunda çinko oksidin yaklaşık %91'i çözülmüşken, katı/sıvı oranı 10/500 g/mL olduğunda aynı reaksiyon süresi için ancak %34'lük bir çözünme değeri elde edilmiştir.



Şekil 5. Çinko çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi.

2.2.4. Karıştırma Hızının Etkisi

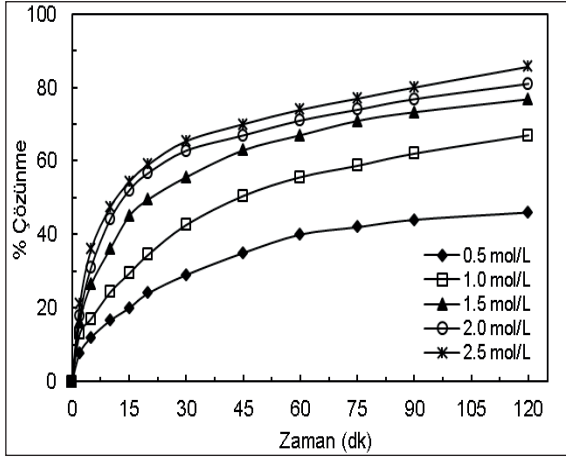
Bitmiş alkali pil tozundaki çinko oksidin çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi 200-600 dev/dk aralığında farklı karıştırma hızları uygulanarak incelenmiştir. Bu deneyler sırasında çözelti derişimi, sıcaklık ve katı/sıvı oranı sırasıyla 1,5 mol/L, 40°C ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylere ilişkin bulgular Şekil 6'da gösterilmiştir. Şekil 6'dan görüleceği gibi karıştırma hızında bir artış olduğu zaman çinko oksidin çözünme değerinde de bir artış meydana gelmektedir. Ancak bu artış karıştırma hızı 200 dev/dk değerinden 300 dev/dk değerine arttırıldığında daha belirgin olmaktadır. Karıştırma hızının 300 dev/dk'dan daha yüksek değerlere arttırılmasıyla çözünme veriminde de bir artış olmakla birlikte, bu artışın daha az olduğu gözlenmektedir. 120 dakika deney süresi sonunda 200 dev/dk karıştırma hızında %54'lük bir çözünme verimine ulaşılmışken, karıştırma hızı 600 dev/dk olduğunda aynı deney süresi sonunda çinko oksidin yaklaşık %80'i çözünerek katı fazdan çözelti ortamına geçmiştir.



Şekil 6. Çinko çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi.

2.2.5. Liç Süresinin Etkisi

Çinko oksidin çözünmesine liç süresinin etkisini görmek için 0,5-2,5 mol/L aralığında farklı derişimlerdeki sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı değerleri sırasıyla 40°C, 500 dev/dk ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit alınmıştır. Söz konusu deneylerden elde edilen bulgular Şekil 7'de verilmiştir. Şekil 7'den görüleceği gibi her bir derişimde reaksiyon süresinin artmasıyla çinko için çözünme verimi de artmaktadır.



Şekil 7. Farklı sodyum hidroksit derişimlerinde çinko çözünürlüğünün zamanla değişimi

Atık alkali pil tozundaki çinko oksidin sodyum hidroksit çözeltilerinde 120 dakika süre sonunda

elde edilen çözünme değerleri Çizelge 3'te topluca verilmiştir. Şekil 3-6 ve Çizelge 3'ten görüleceği gibi deneylerde kullanılan parametre değerlerine göre, çinko oksidin çözünmesi üzerinde sodyum hidroksit derişimi ile katı/sıvı oranının daha etkili parametreler olduğu söylenebilir.

Çizelge 3. Çinko oksit çözünmesi üzerine parametrelerin etkisi

Parametre	% Çözünme	
Derişim, mol/L	0,5	46
	1,0	67
	1,5	77
	2,0	81
	2,5	86
Sıcaklık, °C	25	63
	30	70
	40	77
	50	82
	60	87
Katı/sıvı oranı, g/mL	0,5/500 (0,001)	91
	1/500 (0,002)	81
	2/500 (0,004)	77
	4/500 (0,008)	71
	6/500 (0,012)	58
	8/500 (0,016)	42
	10/500 (0,020)	34
Karıştırma hızı, dev/dk	200	54
	300	69
	400	74
	500	77
	600	80

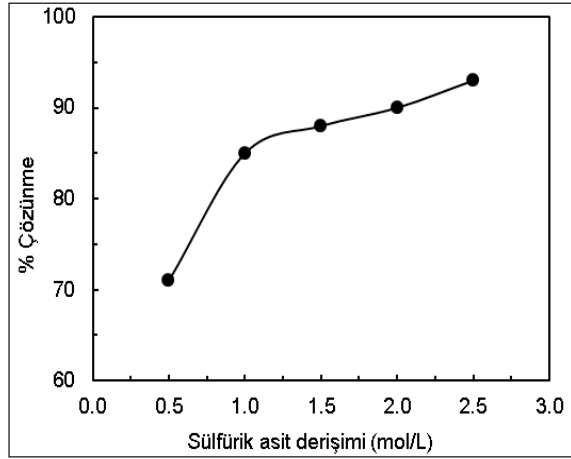
2.3 Mangan Çözünürlüğüne Parametrelerin Etkisi

Atık pil tozundaki çinko oksidin sodyum hidroksit çözeltilerinde çözüldürülmesinden sonra elde edilen ve yüksek miktarda mangan içeren liç kalıntısının melas içeren sülfürik asit çözeltilerindeki liç işlemine ait deney sonuçları aşağıda verilmiştir.

2.3.1. Sülfürik Asit Derişiminin Etkisi

Mangan çözünürlüğüne sülfürik asit derişiminin etkisi 0,5-2,5 mol/L aralığında sülfürik asidin farklı derişimleri kullanılarak incelenmiştir. Bu deneyler esnasında sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma

hızı değerleri sırasıyla 50°C, 2/500 g/mL ve 500 dev/dk değerlerinde sabit tutulmuştur. 120 dakika reaksiyon süresi sonunda deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 8'de verilmiştir. Söz konusu şekilden görüleceği gibi sülfürik asit derişiminin artmasıyla mangan çözünürlüğünde de bir artış olmaktadır. Ancak çözünürlükteki bu artış derişimin 0,5 mol/L değerinden 1 mol/L değerine artmasıyla daha fazladır. Derişim 0,5 mol/L iken manganın %71'inin çözündüğü tespit edilmişken, derişim 2,5 mol/L olduğunda ise bu değer %93 olarak gerçekleşmiştir. Yukarıda verilmiş olan deney koşullarında melas içermeyen sülfürik asit çözeltisinde gerçekleştirilen deneyde ise 90 dakika reaksiyon süresi sonunda manganın ancak %30 kadarının çözünebildiği belirlenmiştir (Şekil 8'de gösterilmemiştir).

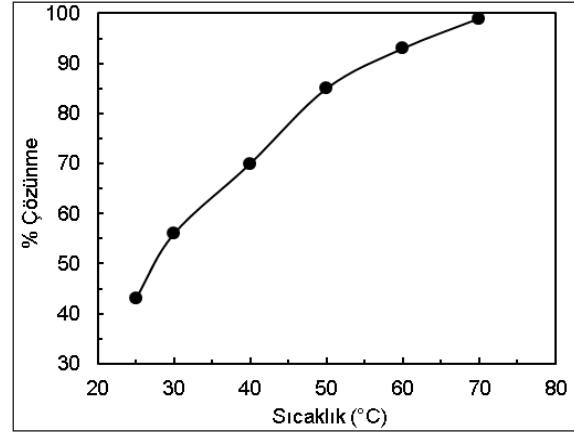


Şekil 8. Mangan çözünmesi üzerine sülfürik asit derişiminin etkisi

2.3.2. Sıcaklığın Etkisi

Manganın çözünmesi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi 25-70°C aralığındaki farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerle belirlenmiştir. Bu deneylerde asit derişimi 1 mol/L, katı/sıvı oranı 2/500 g/mL ve karıştırma hızı 500 dev/dk olarak alınmıştır. Şekil 9'da verilmiş olan deney sonuçları reaksiyon sıcaklığının mangan çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. 25-50°C aralığındaki sıcaklıklarda yapılan deneylerde sıcaklığın artmasının mangan çözünmesi üzerinde daha etkili olduğu gözlenmektedir. 50°C'den daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde de çözünürlük artmış olmakla birlikte bu artış

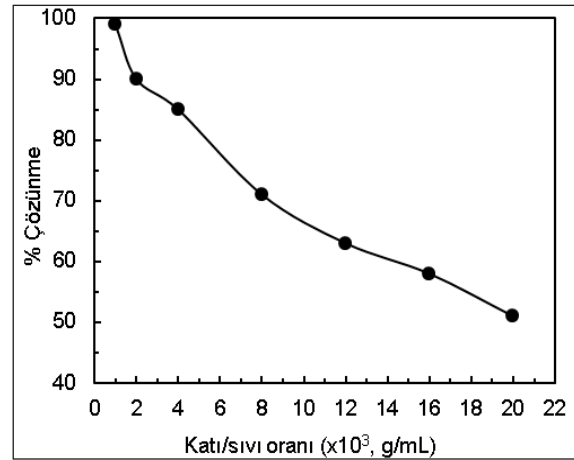
fazla değildir. 25°C'de gerçekleştirilen deneyde 120 dakika çözünme süresi sonunda pil tozu liç kalıntısındaki manganın %43'ü çözülmüşken, 70°C sıcaklıkta yapılan deney sonunda aynı reaksiyon süresi için %99'luk bir çözünme değerine ulaşılmıştır.



Şekil 9. Mangan çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi

2.3.3. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Katı/sıvı oranının mangan liç verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla 0,5/500-10/500 g/mL aralığında farklı katı/sıvı oranlarında deneyler yapılmıştır. Bu deneyler sırasında asit derişimi 1 mol/L, sıcaklık 50°C ve karıştırma hızı 500 dev/dk değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen ve Şekil 10'da gösterilen sonuçlar katı/sıvı oranının artmasıyla liç veriminde önemli bir azalmanın olduğunu göstermektedir.



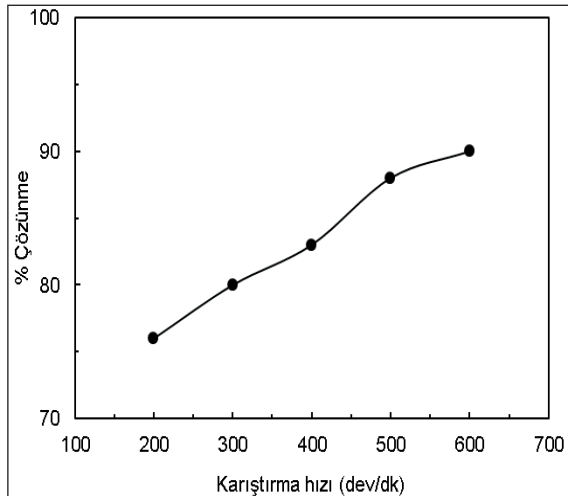
Şekil 10. Mangan çözünmesi üzerine katı/sıvı oranının etkisi

Katı/sıvı oranı 0,5/500 g/mL iken yapılan deneyde 120 dakika reaksiyon süresi sonunda manganın %99'u çözünmüştür. Aynı süre için katı/sıvı oranının 10/500 g/mL olduğu deneyde ise manganın ancak %51 kadarı çözünebilmiştir.

2.3.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Atık pil tozu liç kalıntısındaki manganın liç verimine karıştırma hızının etkisini incelemek için 200-600 dev/dk aralığında farklı karıştırma hızı değerleri kullanılarak deneyler yapılmıştır. Karıştırma hızı etkisinin incelendiği deneylerde sülfürik asit derişimi, sıcaklık ve katı/sıvı oranı sırasıyla 1 mol/L, 50°C ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Şekil 11'de verilmiş olan deney sonuçlarından karıştırma hızının 200 dev/dk'dan 500 dev/dk değerine kadar artırılması durumunda mangan çözünme veriminde bir artış olduğu gözlenmektedir.

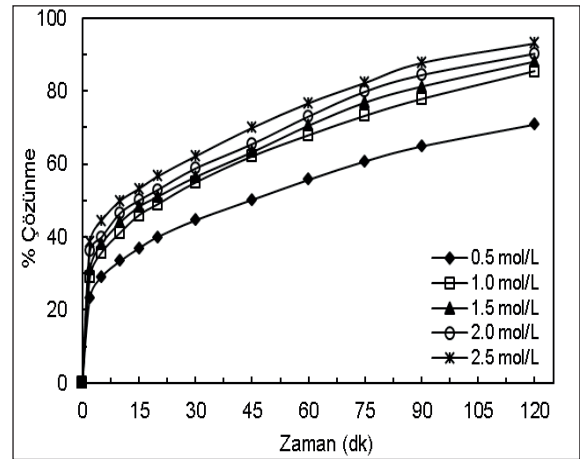
500 dev/dk karıştırma hızından sonraki karıştırma hızlarında ise liç veriminde önemli bir artışın olmadığı da yine bu şekilden anlaşılmaktadır. 200 dev/dk karıştırma hızında yapılan deneyde 120 dakika liç süresi sonunda pil tozu kalıntısındaki manganın %76'sının çözüldüğü, buna karşılık 600 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilen deneyde ise aynı süre sonunda %90 mangan liç verimine ulaşıldığı belirlenmiştir.



Şekil 11. Mangan çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi

2.3.5. Liç Süresinin Etkisi

Birinci liç işleminden sonra elde edilen liç kalıntısındaki mangan oksitlerin sülfürik asit çözeltilerinde çözünmesi üzerine reaksiyon süresinin etkisini belirlemek amacıyla 0,5-2,5 mol/L aralığında farklı derişimlere sahip sülfürik asit çözeltileri kullanılmak suretiyle bazı deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı sırasıyla 50°C, 500 dev/dk ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneyler sonucunda elde edilen çözünme değerleri yüzde olarak Şekil 12'de gösterilmiştir. Şekil 12 her bir sülfürik asit derişiminde reaksiyon süresinin artmasıyla liç kalıntısındaki manganın çözünürlüğünün de arttığını göstermektedir.



Şekil 12. Farklı sülfürik asit derişimlerinde mangan çözünürlüğünün zamanla değişimi

Çinko oksidin bazik ortamda seçimli olarak çözüldürülmesinden sonra elde edilen ve mangan oksitleri içeren liç kalıntısının, melas varlığında sülfürik asit çözeltilerinde 120 dakika süreyle liç işlemine tabi tutulması sonucunda elde edilen deneysel veriler Çizelge 4'te topluca gösterilmiştir.

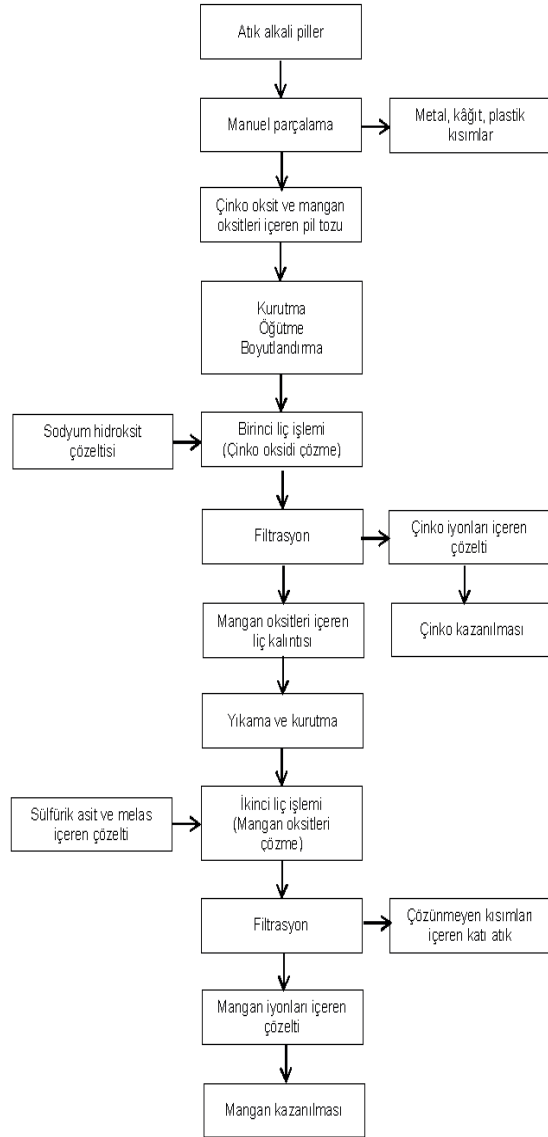
Gerek Şekil 8-11'de gerekse Çizelge 4'te verilmiş olan sonuçlardan görüleceği gibi mangan liç deneylerinde kullanılan parametre değerlerine göre, liç verimi üzerinde özellikle reaksiyon sıcaklığı ile katı/sıvı oranının daha etkili parametreler olduğu söylenebilir.

Şekil 13'te çalışmada uygulanan deneysel yöntem için temsili bir akış şeması verilmiştir. Bu akış

şemasının uygulanmasıyla çinko iyonları bakımından ve mangan iyonları bakımından zengin iki ayrı liç çözeltilisi elde edilebilir ve ilave saflaştırma işlemlerine gerek kalmadan yüksek saflıkta çinko ve mangan bileşikleri kazanılabilir.

Çizelge 4. Mangan oksitlerin çözünmesi üzerine parametrelerin etkisi

Parametre		% Çözünme
Derişim, mol/L	0,5	71
	1,0	85
	1,5	88
	2,0	90
	2,5	93
Sıcaklık, °C	25	43
	30	56
	40	70
	50	85
	60	93
	70	99
Kati/sıvı oranı, g/mL	0,5/500 (0,001)	99
	1/500 (0,002)	90
	2/500 (0,004)	85
	4/500 (0,008)	71
	6/500 (0,012)	63
	8/500 (0,016)	58
Karıştırma hızı, dev/dk	200	76
	300	80
	400	83
	500	85
	600	90



Şekil 13. Çalışmada izlenen deneysel yöntemi temsil eden akış şeması

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada atık alkali pil tozundaki çinko ve mangan oksitlerin iki kademeli liç işlemi ile çözünürlükleri araştırılmıştır. Birinci liç işleminde atık pil tozundaki çinko oksidin seçimli olarak çözüldürülmesi sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Liç işleminden sonra kalan ve mangan oksitleri içeren kati kalıntı, melas içeren sülfürik asit çözeltilerinde ikinci bir liç işlemine tabi tutulmuştur. Her iki liç basamağında da çözücü derişimi, sıcaklık, kati/sıvı oranı ve karıştırma hızının çinko ve manganın

çözünmesine olan etkileri belirlenmiştir. Gerek çinko oksidin sodyum hidroksit çözeltilerinde gerekse mangan oksitlerin sülfürik asit çözeltilerindeki çözünmesinde derişim, sıcaklık ve karıştırma hızının artması ve kati/sıvı oranının ise azalmasıyla belirtilen metal oksitlerin çözünürlüklerinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Çinkonun çözünmesinde çözücü olarak kullanılan sodyum hidroksit derişiminin önemli bir etkisinin olduğu gözlenmişken, manganı çözmek amacıyla kullanılan sülfürik asit derişiminin çözünme üzerinde fazla bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Buna karşın işlem sıcaklığının mangan

çözünürlüğünde daha önemli bir parametre olduğu belirlenmiştir. Katı/sıvı oranı her iki liç kademesi için benzer bir etki göstermiştir. Her ne kadar karıştırma hızının artması hem çinko oksidin hem de mangan oksitlerin çözünürlüğünü arttırmış olsa da, mangan çözünürlüğü üzerinde daha etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Farklı sodyum hidroksit ve sülfürik asit derişimlerinde çinko ve mangan çözünürlüğüne liç süresinin etkisinin incelendiği deneylerde, bu parametrenin her iki türün çözünürlüğü üzerinde oldukça etkili bir parametre olduğu ve sürenin artmasıyla çözünme verimlerinde de önemli bir artışın meydana geldiği gözlenmiştir.

Deney parametrelerinin değerlerine bağlı olarak her iki metal türü için farklı çözünme verimleri tespit edilmiştir. Her bir parametrenin çözünme üzerine olan etkisi incelenirken sabit tutulmuş olan değerler dikkate alındığında, sodyum hidroksit derişiminin 1,5 mol/L, sıcaklığın 40°C, katı/sıvı oranının 2/500 g/mL, karıştırma hızının 500 dev/dk ve çözünme süresinin 120 dakika olduğu şartlarda çinko çözünürlüğü için %77'lik bir verim elde edilmiştir. Sülfürik asit derişimi, sıcaklık, katı/sıvı oranı, karıştırma hızı ve çözünme süresinin sırasıyla 1 mol/L, 50°C, 2/500 g/mL, 500 dev/dk ve 120 dakika olduğu koşullarda ise mangan için %85'lik bir çözünme verimine ulaşılmıştır.

Bu çalışmada uygulanan iki kademeli liç işleminin en önemli avantajının sadece çinko iyonlarını ve sadece mangan iyonlarının içeren iki farklı çözelti elde edilmesine imkân tanması olduğu söylenebilir. Böylece asidik bir çözücü kullanılarak tek kademede gerçekleştirilecek bir liç işlemi sonunda aynı çözeltilde bulunacak olan çinko ve mangan iyonlarını ayırmak için uygulanması gereken ayırma işlemlerine gerek kalmamış olacaktır. İki kademeli liç işlemi sonunda elde edilecek olan çözeltilerden çinko ve mangan iyonları kristalizasyon veya çöktürme yöntemlerinin uygulanmasıyla ekonomik değere sahip bileşikler halinde kazanılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje numarası: FDK-2018-970).

KAYNAKLAR

- Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenorio, J.A.S., 2004. Recycling of Batteries: A Review of Current Processes and Technologies. *Journal of Power Sources*, 130, 291-298.
- Buzatu M., Saceanu S., Petrescu M.I., Ghica G.V., Buzatu T., 2014. Recovery of Zinc and Manganese from Spent Batteries by Reductive Leaching in Acidic Media. *Journal of Power Sources*, 247, 612-617.
- Demirkıran, N., Turhan Özdemir, G.D., 2019. A Kinetic Model for Dissolution of Zinc Oxide Powder Obtained from Waste Alkaline Batteries in Sodium Hydroxide Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 50B, 491-501.
- De Souza, C.C.B.M., De Oliveria, D.C., Tenorio, J.A.S., 2001. Characterization of Used Alkaline Batteries Powder and Analysis of Zinc Recovery by Acid Leaching. *Journal of Power Sources*, 103, 120-126.
- El Hazek, M.N., Lasheen T.A., Helal A.S., 2006. Reductive Leaching of Manganese from Low Grade Sinai Ore in HCl Using H₂O₂ as Reductant. *Hydrometallurgy*, 84, 187-191.
- El Nadi, Y.A., Daoud, J.A., Aly, H.F., 2007. Leaching and Separation of Zinc from the Black Paste of Spent MnO₂-Zn Dry Cell Batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 328-334.
- Gega, J., Walkowiak, W., 2011. Leaching of Zinc and Manganese from Used up Zinc-Carbon Batteries Using Aqueous Sulfuric Acid Solution. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 46, 155-162.
- Gupta, C.K., Murkherjee, T.K., 1990. *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, CRC Press, USA.
- Gülensoy, H., 1984. *Kompleksometrinin Esasları ve Kompleksometrik Titrasyonlar*. Fatih Yayınevi, İstanbul.
- Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J., 2001. Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc from Industrial Wastes, Resources. *Conservation and Recycling*, 33, 1-22.
- Lashenn, T.A., El-Hazek, M.N., Helal, A.S., El-Nagar, W., 2009. Recovery of Manganese Using

Molasses as Reductant in Nitric Acid Solution. *International Journal of Mineral Processing*, 92, 109-114.

Nayl, A.A., Ismail, I.M., Aly, H.F., 2011. Recovery of Pure $MnSO_4 \cdot H_2O$ by Reductive Leaching of Manganese from Pyrolusite Ore by Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide. *International Journal of Mineral Processing*, 100, 116-123.

Rabah, M.A, El-Sayed, A.S., 1995. Recovery of Zinc and Some of Its Valuable Salts from Secondary Resources and Wastes. *Hydrometallurgy*, 37, 23-32.

Rosenqvist, T., 2004. *Principles of Extractive Metallurgy*. Tapir Academic Press, USA.

Sadeghi, S.M., Vanpeteghem, G., Neto, I.F.F., Soares, H.M.V.M., 2017. Selective Leaching of Zn from Spent Alkaline Batteries Using Environmentally Friendly Approaches. *Waste Management*, 60, 696-705.

Sayılgan, E., Kükreker, T., Ferella, F., Akcıl, A., Veglio, F., Kitis, M., 2009. Reductive Leaching of Manganese and Zinc from Spent Alkaline and Zinc-Carbon Batteries in Acidic Media. *Hydrometallurgy*, 97, 73-79.

Sayılgan, E., Kükreker, T., Yiğit N.O., Civelekoğlu, G., Kitis, M., 2010. Acidic Leaching and Precipitation of Zinc and Manganese from Spent Battery Powders using Various Reductants. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 137-143.

Senanayake, G., Shin, S.M., Senaputra, A., Winn, A., Pugaev, D., Avraamides, J., Sohn J.S., Kim, D.J., 2010. Comparative Leaching of Spent Zinc-Manganese-Carbon Batteries Using Sulphur Dioxide in Ammoniacal and Sulfuric Acid Solution. *Hydrometallurgy*, 105, 36-41.

Seyed Ghasemi, S.M., Azizi, A., 2017. Investigation of Leaching Kinetics of Zinc from

a Low-Grade Ore in Organic and Inorganic Acids. *Journal of Mining and Environment*, 8, 579-591.

Shalchian, H., Rafsanjani-Abbasi, A., Vahdati-Khaki, J., Babakhani, A., 2015. Selective Acidic Leaching of Spent Zinc-Carbon Batteries Followed by Zinc Electrowinning. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 46B, 38-47.

Shin, S.M., Senanayake, G., Sohn, J., Kang, J., Yang D, Kim, T., 2009. Separation of Zinc from Spent Zinc-Carbon Batteries by Selective Leaching with Sodium Hydroxide. *Hydrometallurgy*, 96, 349-353.

Veloso, L.R.S., Rodrigues, L.E.O.C., Ferreira, D.A, Magalhaes F.S., Mansur, M.B., 2005. Development of a Hydrometallurgical Route for the Recovery of Zinc and Manganese from Spent Alkaline Batteries. *Journal of Power Sources*, 152, 295-302.

Venkatachalam, S., 1998. *Hydrometallurgy* Narosa Publishing House, India.

Xionga, S., Lia, X., Liua, P., Haoa, S., Haoa, F., *Hydrometallurgy*. Yinb, Z., Liua, J., 2018. Recovery of Manganese from Low Grade Pyrolusite Ore by Reductively Acid Leaching Process Using Lignin as a Low Cost Reductant. *Minerals Engineering*, 125, 126-132.

Xu, W., Liang, L., Zhu, M. 2015. Determination of Sugars in Molasses by HPLC Following Solid-Phase Extraction. *International Journal of Food Properties*, 18, 547-557.

Yamaguchi, T., Nagano, H., Murai, R., Sugimori, H., Sekiguchi, C., Sumi, I., 2018. Development of Mn Recovery Process from Waste Dry Cell Batteries. *Journal of Material Cycles Waste Management*, 20, 1909-1917.