

Atık/Kullanılmış Çinko-Karbon ve Alkali Pillerden Çinko ve Manganın Geri
Kazanılması

Sait Kurşunoğlu

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Eylül 2010

Recovery of Zinc and Manganese from Spent Zinc-Carbon and Alkaline Batteries

Sait Kurşunoğlu

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Mining Engineering

Eylül 2010

Atık/Kullanılmış Çinko-Karbon ve Alkali Pillerden Çinko ve Manganın Geri Kazanılması

Sait Kurşunoğlu

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Cevher Hazırlama Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Prof. Dr. Muammer Kaya

Eylül 2010

ONAY

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Sait Kurşunoğlu'un YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Atık/Kullanılmış Çinko-Karbon ve Alkali Pillerden Çinko ve Manganın Geri Kazanılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Muammer Kaya

İkinci Danışman :

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Prof. Dr. Muammer Kaya

Üye : Prof. Dr. Hüseyin Koca

Üye : Prof. Dr. Haldun Kurama

Üye : Yrd. Doç. Dr. Derya Aksoy

Üye : Yrd. Doç. Dr. Adem Taşdemir

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu tezde, kullanılmış atık çinko-karbon ve alkali pillerden çinko ve manganın hidrometalurjik yöntemle geri kazanılması üzerinde çalışmalar yürütülmüştür. Çalışmanın literature bölümlerinde; atık pillerin geri dönüştürülmesiyle ilgili gelişmiş ülkelere ait bazı sayısal veriler, pil türleri, pillerin sınıflandırma işlemleri, taşınabilir pillerin ve atıklarının kullanımında dikkat edilecek hususlar ve pillerin geri kazanılmasıyla ilgili günümüzde uygulanan prosesler hakkında bilgi verilmektedir. Deneysel çalışmaların ilk bölümünde cevher hazırlama teknikleriyle kullanılmış atık çinko-karbon ve alkali pillerin demontaj işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilmiş pil tozu; kağıt, demir, plastik vs. gibi kısımlarından ayrılmıştır. Daha sonra bu pil tozu 15 ve 30 dakika bilyalı değirmende öğütülerek lazer difraksiyonu makinasıyla elek analizi yapılmıştır. Uygun olan parça boyutu belirlendikten sonra numunenin tamamı bilyalı değirmende öğütülmüştür. Öğütülmüş olan 6 kg. numune riffle'dan geçirilmiştir. Daha sonra bu numunelere konileme-dörtleme yöntemi uygulanarak hidrometalurjik işlemler için 10 g. lik numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan bu numuneler, deneysel çalışmanın ikinci bölümünde yer alan su ile doğal liç işleminde kullanılmıştır. Doğal liç işlemi için uygun parametreler belirlendikten sonra sülfürik asit liç işlemiyle farklı parametreler kullanarak çalışmalar yapılmıştır. Kullanılan asidin çinko ve manganın çözünmesi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda çinkonun çözünme işleminin sülfürik asit ile kolay gerçekleştiği fakat manganın çözünmesinin sülfürik asitle tek aşamada mümkün olmadığı görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Atık pil, çinko-karbon pil, alkali pil, geri kazanım, liç, oksalik asit, hidrometalurji, çinko, mangan

SUMMARY

In this study, recovery of zinc and manganese from used zinc-carbon and alkaline battery powder mixtures were studied using a hydrometallurgical process. In the literature section of the study, some values related to recovery of used batteries at developed countries, portable battery types, sorting process, precautions for portable batteries, their waste while using them and current battery recovery/recycle processes were given in the introduction part. In the first part of the experiment studies, batteries were dismantled using mineral processing techniques to obtain powder samples. The battery powders were ground using a ball mill for 15 and 30 minutes and their particle size distribution were analysed by particle size analyzer. After determination of suitable particle size, all of the samples were ground by ball milling. Ground samples were separated into small representative sizes by a John Riffle. Then, the samples were reduced up to 10 g. by applying coning and quartering for hydrometallurgical tests. Prepared samples were used in natural leaching step by water, which was a part of hydrometallurgical flowsheet. After test conditions were determined for natural leaching, acid leaching step was carried out at different operating parameters. Effects of acid concentration, mixing speed in rpm etc. were investigated on manganese and zinc dissolution. Experiments pointed out that all of zinc was dissolved completely with sulphuric acid, however, it was not possible to dissolve all of manganese with sulphuric acid alone.

Key words: spent battery, zinc-carbon battery, alkaline battery, recovery, leach, oxalic acid, hydrometallurgy, zinc, manganese

TEŞEKKÜR

“Atık/Kullanılmış Çinko-Karbon ve Alkali Pillerden Çinko ve Manganın Geri Kazanılması” adlı yüksek lisans çalışmalarında, gerek derslerimde ve gerekse tez çalışmalarında, bana danışmanlık ederek, beni yönlendiren ve her türlü olanağı sağlayan danışmanım Prof. Dr. Muammer Kaya’ya, Western Australia School of Mines Department of Minerals Engineering&Extractive Metallurgy bölümünden Associate Prof. Dr. Don C. Ibane’ya ve Chemistry Technician Mrs. Mujesira Vucancic’e bana olan yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BÖLÜM 1	1
1 GİRİŞ.....	1
1.1 Amaç	5
1.2 Dünyadaki pil pazarının genel görünümü	16
BÖLÜM 2	18
2 PİLİN TANIMI	18
2.1 Pillerin özellikleri.....	20
2.2 Taşınabilir pil çeşitleri.....	24
2.2.1 Çinko-karbon piller.....	24
2.2.2 Alkali piller	27
2.2.3 Çinko hava piller.....	31
2.2.4 Gümüş oksit piller.....	34
2.2.5 Lityum mangan dioksit piller.....	36
2.2.6 Nikel kadmiyum pilleri.....	39
2.2.7 Nikel hidrit piller	42
2.2.8 Lityum iyon piller	45
2.2.9 Lityum polimer piller.....	48
BÖLÜM 3	51
3 PİLLERİN SINIFLANDIRMA İŞLEMİ	51
3.1 Elektromanyetik proses	51
3.2 X-ışını prosesi	52
BÖLÜM 4	54
4 TAŞINABİLİR PİLLERİN VE ATIKLARININ KULLANIMINDA DİKKAT EDİLECEK HUSUSLAR.....	54
4.1 Atık pillerin insan sağlığına zarar vermemesi ve çevreyi kirletmemesi için gözönünde bulundurulması gereken doğrular	54

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.2	Atık pillerin insan sağlığına zarar vermemesi ve çevreyi kirletmemesi için gözönünde bulundurulması gereken yanlışlar.....	57
BÖLÜM 5	60
5	PİL GERİ DÖNÜŞÜM PROSESLERİ.....	60
5.1	Sumitomo prosesi.....	62
5.2	Recytec prosesi.....	63
5.3	Waelz prosesi	64
5.4	Tera prosesi	65
5.5	Batenus prosesi.....	66
BÖLÜM 6	67
6	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	67
6.1	Deneyin yapılışı	71
6.1.1	Hazırlık çalışmaları.....	71
6.1.2	Liç işlemleri	73
6.1.2.1	Doğal liç çalışmaları.....	73
6.1.2.2	Sülfürik asit liç çalışmaları	78
6.1.2.2.1	Liç süresinin etkisi.....	78
6.1.2.2.2	Karıştırma hızının etkisi	79
6.1.2.2.3	Sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi.....	80
BÖLÜM 7	84
SONUÇ VE ÖNERİLER	84
KAYNAKLAR	85

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1 Atık sahalarındaki alkali pillerin yaşlarına göre miktarları.....	11
Şekil 1.2 2004 Yılında yedi Avrupa ülkesindeki pil toplama oranını göstermektedir...	12
Şekil 2.1 Çeşitli boyutlarda piller.....	24
Şekil 2.2 Çinko-karbon piller.....	27
Şekil 2.3 Alkali piller.....	31
Şekil 2.4 Çinko hava piller.....	34
Şekil 2.5 Gümüş-oksit piller.....	36
Şekil 2.6 Lityum mangandioksit piller.....	39
Şekil 2.7 Nikel-kadmiyum piller.....	42
Şekil 2.8 Nikel metalhidrit piller.....	45
Şekil 2.9 Lityum-iyon piller.....	48
Şekil 2.10 Lityum polimer piller.....	50
Şekil 3.1 Elektromanyetik proses.....	52
Şekil 3.2 X-ışını proses.....	53
Şekil 6.1 Deneysel çalışmalarda uygulanan akım şeması.....	68
Şekil 6.2 Tane boyut analizi.....	72
Şekil 6.3 Deney çalışma düzeneği.....	74
Şekil 6.4 Pil tozunun XRD analizi.....	75
Şekil 6.5 Farklı liç sürelerinde çözeltiliye geçen çinko ve mangan miktarı.....	78
Şekil 6.6 Farklı karıştırma hızlarında çözünen çinko ve mangan miktarı.....	79
Şekil 6.7 Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında çözünen çinko ve mangan miktarı..	80
Şekil 6.8 Optimum sülfürik asit konsantrasyonunun belirlenmesi.....	81
Şekil 6.9 Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında 30g/l indirgeyici reaktif olan oksalik asit kullanılmasıyla çözeltiliye geçen çinko ve mangan değerleri.....	83

TABLOLAR DİZİNİ

<u>Tablo</u>	<u>Sayfa</u>
Tablo 1.1 Satışların pil ve akü türlerine göre yaklaşık dağılımı.....	16
Tablo 1.2 Avrupa’da premier pil satışları.....	17
Tablo 1.3 Avrupa’da seconder pil satışları.....	17
Tablo 2.1 Çöplerde bulunan pillerde potansiyel tehlikeli ve toksik ağır metaller.....	19
Tablo 2.2 Evsel katı atıklarda bulunan pillerin tipleri ve kullanım alanları.....	23
Tablo 2.3 Çinko-karbon pillerin ortalama kimyasal bileşimi.....	26
Tablo 2.4 Alkali pillerdeki ağır metaller.....	29
Tablo 2.5 Alkali pillerin ortalama kimyasal bileşimi.....	30
Tablo 2.6 Çinko hava pillerin ortalama kimyasal bileşimi.....	33
Tablo 2.7 Gümüş-oksit pillerin ortalama kimyasal bileşimi.....	35
Tablo 2.8 Lityum mangan dioksit pillerin ortalama kimyasal bileşimi.....	38
Tablo 2.9 Nikel-kadmiyum pillerin ortalama kimyasal bileşimi.....	41
Tablo 2.10 Nikel hidrit pillerin ortalama kimyasal bileşimi.....	44
Tablo 2.11 Lityum iyon pillerin ortalama kimyasal bileşimi.....	47
Tablo 6.1 Pili oluşturan maddelerin yüzde dağılımı.....	71
Tablo 6.2 Doğal liç işlemlerinin gerçekleştirildiği test koşulları.....	74
Tablo 6.3 Giriş numunesinin (yıkınmamış) numunenin yarı-kantitatif XRF element analizi.....	76
Tablo 6.4 Yıkınmış numunenin yarı-kantitatif XRF element analizi.....	77

BÖLÜM 1

1 GİRİŞ

Geçtiğimiz 30 yıldan bu yana bölgesel atıklar ve endüstriyel atıklar sürekli olarak artmaktadır. Artan insan nüfusu ve yüksek standartlarda yaşam isteği doğal metallerin tüketimini arttırmış ve bunun neticesinde birçok atık madde ortaya çıkmıştır. Büyük miktarlardaki atık maddeler her yerde gerçek problemler ortaya çıkarmıştır. Katı atık bölgeleri ve özel atık türleri için sahalar sınırlandırılmıştır. Bunun nedeni depolama maliyetlerini çok fazla artmasındandır. Bunun neticesinde, tekrar kullanma ve metallerin geri kazanılması kavramı atıkları minimuma indirmek için ortaya çıkmıştır. Atıklar genellikle içerisindeki değerli metallerin tekrar kullanılma olasılığından dolayı endüstriye önemli ekonomik faydalar sunmaktadır. Başka bir deyişle, geri kazanılan metaller ham madde üretimini düşük seviyelere indirecektir. Böylelikle üretim maliyetleri düşecektir. Aynı zamanda yeryüzünde sınırlı olan hammaddelerin ve çevrenin korunması sağlanacaktır. Atık olduğu düşünülen büyük miktarlardaki maddeler geri kazanılabilecektir (Tenorio, 2001).

1980'lerin başlarında kurşun, çinko ve kalay endüstrileri pazar durgunluğundan dolayı bir kriz içine girmiştir. Atıklardan metal kazanımında bir artış olacağını düşünen Engh adlı bilim adamı; kurşun pillerden, çinko tesisi liç operasyonlarından ve çelik tesisi tozlarından ikincil hammadde üretimini araştırmıştır. Geçen on yıl içinde endüstrileşmiş ülkelerde yerel atık merkezlerindeki atık pillerin geri kazanım oranları sürekli olarak yükselmektedir. Temel olarak atık piller; çelik, plastik film, çinko, mangan dioksit, çelik koruyucu, kağıt, karbon, ve pirinç'den meydana gelmelerine rağmen atık pillerin içerisinde yer alan toksik maddelerin çevreye verdiği zararı ortadan kaldırmak asıl amaçtır (De Souza, et al., 2004).

Dünyanın farklı yerlerinde bulunan birçok ülke atık pillerin geri kazanılması için yasalarında düzenlemeler yapmışlardır (Tenorio, 2004). Atık piller ağır metal bileşiklerinden dolayı çevreye karşı artan bir problem oluşturmaktadırlar. 2004 yılında Avrupa Pil Geri Dönüşümü Birliği (EBRA)'nin onbeş üyesi 23.900 ton taşınabilir pil ve akünün geri kazanımı gerçekleştirmişlerdir. Bunların 20.432 tonu (yaklaşık %85) alkali, çinko-karbon ve çinko-hava pilleridir (Ferella, et al., 2006). 2006 yılı içerisinde EBRA 30.865 ton pil ve akü geri kazanımı yaparken 2007 yılı içinde bu rakam 31.079 tona çıkmıştır. EBRA tarafından geri kazanılan pillerin 36.940 tonu (yaklaşık %87) birincil alkali piller ve 4.138 tonu diğer tiplerdir (Moscardini, et al., 2009). İtalya'nın çıkardığı 91/157/EEC yönetmeliği yalnızca akümülatör ve diğer pil türlerini toplanması ve geri dönüştürülmesini kapsarken çinko-karbon ve alkali piller basit bir şekilde çöp sahasına atılmaktaydı. Avrupa'da çıkarılan 2006/66/EC adlı en son yönetmelik; açıkça akülerin, otomobil pillerinin ve taşınabilir pillerin yakılmasını ve atık sahalarında biriktirilmesini yasaklamıştır. Avrupa Birliği üyeleri toplanan pillerin oranının 2012 yılında %25 ve 2016 yılında %45 olarak başarmayı hedeflemektedir. Avrupa Birliği geri dönüşüm proseslerini minimum aşağıdaki şekilde gerçekleştirmeyi planlamıştır.

Kurşun-asit pilleri ve akülerin %65 geri kazanılacaktır.

Nikel-kadmiyum pillerin ve akülerin %75'i geri kazanılacaktır.

Diğer atık pillerin ve akülerin %50'si geri kazanılacaktır (Moscardini, et al., 2006).

Bu atık piller ve aküler mekaniksel ve kimyasal iyileştirmelerle teknik olarak kazanılabilir. Bu kazanılan metaller örneğin; çelik parçaları çelik değirmen yapımı için satılabilir, mangan çelik endüstrisine satılabilir ve çinko da metalurji endüstrisinde kullanılabilir (De Souza, et al., 2004).

Pillerden geri kazanılan çinko için harcanan enerji ile hammadde olarak çinkonun çıkarılışı için gerekli olan enerji arasında yaklaşık dört kat fark vardır. 2005 yılı içerisinde 432.000 tonluk çinko konsantrasyonlarında eksiklik olması ve bunun neticesinde çinko fiyatlarının 2.500 \$/ton'dan daha büyük seviyelere ulaşması düşünüldüğünde ikincil çinko üretimi oldukça önemli hal almıştır (Ferella, et al., 2006). Aynı zamanda mangan insan hayatında önemli bir yer almaya başlamıştır. Geçen birkaç yıl içerisinde dünyanın mangan talebi yükselen çelik üretimiyle artma eğilimi göstermektedir. Dünya'da çelik üreten şirketlerin mangan talebi üretilen manganın %85-90'nini oluşturmaktadır. Manganın bir çoğu manganlı demir-çelikler üretimi için çelik üreten şirketler tarafından tüketilmektedir. 2004 yılında mangan tüketimi 2003 yılına göre %60 daha fazladır. 2004 yılı içerisinde dünyada mangan cevheri üretimi %9 artmıştır. Metalurjik tenördeki (>%40) mangan cevherinin fiyatı 2004 yılında %16, 2005 yılında %63 oranında artmıştır. Bilindiği gibi mangan yer kabuğunda %0.096 oranla on ikinci sıradaki en fazla bulunan elementtir. Manganın yataklanma biçimi genellikle sedimental biçimdedir. En yaygın bulunan element pirolusit adındaki mineraldir. Bu mineralin bileşimi MnO_2 biçimindedir. Manganın ana kaynakları Rusya, Brezilya, Güney Afrika, Avustralya ve Hindistan'dır. Rusya ve Güney Afrika dünyadaki üretilen pirolusit mineralinin %85'ni üretmektedir (Zhang and Cheng, 2007).

Bilindiği üzere endüstrileşmiş ülkelerde kullanılmış malzemelerin geri dönüştürülmesi giderek artan bir hal almıştır. 2000 yılında Avrupa Birliği %0.0005'ten daha fazla cıva bulunduran taşınabilir pillerin üretimini yasaklamıştır. Bütün Avrupa Birliği üyeleri piller ve akülerde yeralan ağır metallerin çevreye zararlarına engel olmak için üretimlerini bu düzenlemeye uygun olarak gerçekleştirmek zorunda kalmışlardır. Avrupa Taşınabilir Pil Birliği (EPBA) taşınabilir pillerin toplanmasına ve bunların geri dönüşümünün sağlanmasına odaklanmıştır. EPBA 2003 yılı içerisinde 5 ppm den fazla olan pillerin acil olarak toplanması ve bunların geri kazanılması için plan yapmıştır. Farklı Avrupa ülkeleri atık pillerin yarattığı tehlikelere karşı alternatifler yaratmışlardır. 1989 yılında Avusturya ilk endüstriyel kurşun toplama tesislerini kurdu. Bugün Avusturya'da her yaşayan kişi yaklaşık olarak 160 gram pil toplamaktadır. Bu da

satılmış olan pillerin %54'ü demektir. 1995 yılında Belçika, Bebat olarak isimlendirilen bir programla bütün pilleri toplamaya başlamıştır. Bugün Belçika'da yaşayan insanların yaklaşık herbiri 200 gram pil toplamaktadır. Bu da satılmış olan pillerin %58'i demektir. 1997 yılında Hollanda hükümetinin Stibat adında yayınlamış olduğu toplama planı pil endüstrisinde bir fikir birliğinin oluşmasını sağladı. Yaşayan her insan Hollanda'da yaklaşık olarak 125 gram pil toplamaktadır. Buda satılmış olan pillerin %33'ü demektir. 1998 yılında İsveç hükümeti kurşun, kadmiyum ve cıva içeren pillerin toplanmasına başlamıştır. Üreticiler ve ithalatçılar pillerin bu metalleri içermesi durumunda hükümete çevresel vergi vermek zorunda kalmışlardır. 1999 yılında Danimarka'da İsveç'te uygulanan sisteme geçilmiştir. 2001 yılında Fransa da hükümet bir pil yönetmeliği uygulamaya koymuştur. Pil endüstrisi Fibat/Screlec birliğini kurmuştur. 2001 yılında yaklaşık olarak 600 ton pil toplanmıştır. Portekiz, Çek Cumhuriyeti, Polonya ve Macaristan pil toplama yasalarını henüz çıkarmışlardır. Amerika Kaynak Koruma ve İyileştirme İşlemi (RCRA) adlı kuruluş atıkları farklı katagorilere ayırır. Nikel-kadmiyum ve kurşun piller ikinci katagoride yer almaktadır. Mayıs 1996'da Cıva İçeren ve Tekrar Şarj Edilebilen Piller Yönetimi Hareketi (Pil Hareketi) yasalar içinde imzalandı. Bu hareket nikel-kadmiyum ve kurşun pillerde cıva kullanımını ortadan kaldırmayı başlıca adım olarak düşündü (Bernardes, et al., 2003).

Yeryüzünde bulunan kaynakların doğru bir şekilde kullanılması düşünüldüğünde piller ikincil bir hammadde olarak düşünölmek zorundadır. Çünkü bu pillerin içermiş olduğu çinko ve mangan gibi değerli metaller geri kazanılabilir. Buna ek olarak piller içinde bulunan çeşitli asitler, tuzlar ve plastikler ayrılabilir. Kullanılmamış maden sahalarından çıkarmak yerine pillerin geri dönüştürölmesi bize çevresel olarak pozitif etki yaratacağı gibi aynı zamanda enerji sarfiyatında da bir azalmanın olmasını sağlayacaktır. Bir örnek olarak verecek olursak; geri dönüştürölmüş bir kadmiyum ve nikel maden sahalarından çıkarılan kadmiyum ve nikel göre bize sırasıyla %46 ve %75 enerji verimi sağlayacaktır. Pil yapımında kullanılacak olan çinkonun elde edilmesi için gerekli enerji ikincil kaynaklar için 1 oranında iken maden sahalarından çıkarılacak çinko için gerekli olan enerji 4 oranındadır. Metallerin birincil üretim kaynaklarından

üretilek elde edilmesi esnasında Dünya CO₂ emisyonunun %10'nu ortaya çıkmaktadır (De Michelis, et al., 2007).

1.1 Amaç

Atık pil ve akümülatörlerin kontrolü hakkında Avrupa Parlamentosu tarafından 1991 yılında yayınlanan 91/157/EC sayılı direktif, daha sonra kapsamı genişletilerek, 26 Eylül 2008 tarihinde yürürlüğe girecek şekilde yenilenmiştir. Bugün tüm AB üyesi ülkelerde geçerli olan bu yeni direktif 2006/66/EC sayılıdır.

Direktifte her türlü pil ve akümülatörün çevre için az veya çok zararlı etkileri olduğu görüşü hakimdir. Bu nedenle direktif kapsamı çok genişlemiş durumdadır. Ayrıca civa, kadmiyum ve kurşun gibi zararlı maddelerin pil ve akümülatörler bünyesinde bulunmasına müsaade edilen oranları yeni direktifte, eskiye oranla daha da düşürülmüş ve nikel-kadmiyum pillerin kullanımına müsaade edilen cihaz türleri kısıtlanmıştır. Direktif atık pil ve akümülatörler bünyesinde bulunan metallerin değerli olduğunu ve bunların geri kazanılması gerektiğini ayrıca vurgulamaktadır.

Direktifte atık pil ve akümülatörlerin toplama kriterlerinin neler olduğu, toplama hedeflerinin hangi değerlerde olması gerektiği ve bu hedeflerin zamana nasıl yayıldığı açıklanmıştır. Ayrıca direktif, geri kazanım için belirli hedefleri belirtmektedir.

Direktifte atık pil ve akümülatörlerin toplanmasından, geri kazanımına veya bertarafına kadar yapılacak işlemlerden kimlerin sorumlu olacağı ve bu süreçte ortaya çıkacak masrafların kimler tarafından karşılanacağı tanımlanmıştır. Direktif cihazlar bünyesinde bulunan pillerin durumunu ele almış ve bunların ne gibi işlemler göreceğini açıklamıştır. Bu arada, direktifin diğer ilgili direktiflerle bağlantılarının neler olacağı gösterilmiştir.

Direktifte tehlikeli maddeler içeren pil ve akümülatörlerin üzerinde hangi şekil, işaret ve yazıların bulunacağı ve bunların ölçülerinin ve yerlerinin nasıl olacağı net bir şekilde açıklanmaktadır. Direktif ayrıca pil ve akümülatörler üzerinde kapasite işaretlenmesini şart koşturmaktadır. Direktif tüketicinin bilgilendirilmesi ve yükümlülere hazırlanacak atık yönetim planlarının sorumluluklarının netleştirilmesini istemektedir.

Direktifte bulunan diğer hususlar arasında; yükümlü kişi, kurum ve kuruluşların nasıl kayıt altında tutulacağı, yükümlülerin yıllık pil ve akümülatör satış miktar ve tutarlarının ne şekilde beyan edileceği, piyasa denetimlerinin nasıl yapılacağı, atık pil ve akümülatörlerin bertarafında ne gibi metotların kullanılacağı, direktifin ne gibi muafiyetler uygulayacağı, küçük üretici ve ithalatçıların durumunun ne olacağı, direktifin ihlali durumunda ne tür cezaların söz konusu olduğu, direktifin amacına ulaşip ulaşmadığının ne şekilde kontrol edileceği ve direktifin geçerli olacağı sürenin ne olacağı gibi çeşitli başlıklar bulunmaktadır.

Çeşitli tip piller bünyesindeki metallere hangilerinin geri kazanılabildiği aşağıda gösterilmiştir.

- Çinko - Karbon Pilleri : çinko ve manganezli çelik alaşımı
- Alkali - Mangan Pilleri : çinko ve manganezli çelik alaşımı
- Nikel - Kadmiyum Pilleri : ferro-nikel alaşımı, kadmiyum, kobalt
- Nikel - Metalhidrit Pilleri : ferro-nikel alaşımı, nadir toprak elementleri
- Lityum –İyon/Lityum – Polimer Pilleri : kobalt

Çok önemli bir husus, yukarıda belirtilen çeşitli metallere metal veya alaşımlarından ayrıştırılarak çıkartılması maliyetlerin, aynı metallere bunları içeren atık pillerden geri kazanılması maliyetlerinin çok üstünde olduğudur. Bu bakımdan pillerin içerdikleri metallere dolayı evsel çöplere atılmayacak kadar değerli oldukları unutulmamalıdır.

Avrupa’da atık pillerin toplanmasına öncülük eden ve toplama işlemlerine ilk başlayan ülke 1992 yılında Avusturya olmuştur. Bu ülkeyi İsveç, Almanya, Fransa, Hollanda ve Belçika takip etmişlerdir. 2007 yılında en yüksek atık pil toplama oranının 14.000 tonla Almanya ve 10.400 tonla Fransa olduğu izlenmiştir. Bu iki ülkenin nüfus yoğunluğu göz önünde tutulmalıdır. Buna karşılık oldukça iyi bir toplama organizasyonuna sahip, ancak nüfus yoğunluğu daha düşük olan Hollanda ve Belçika da toplama miktarlarının 2006 yılı itibariyle 2.800-3000 ton civarında olduğu rapor edilmiştir. Diğer taraftan, İngiltere, İspanya ve İtalya gibi ülkeler atık pil toplama organizasyonlarını daha sonra kurduklarından toplama oranları bugün için oldukça düşüktür.

Avrupa Birliği ülkelerinde atık pillerin toplanması, nakliyesi ve depolanması işlemleri bu maksatla kurulmuş şirket, dernek, vakıf veya benzeri kuruluşlarca yürütülmektedir. Bu kuruluşlar bazen toplanan atıkların türlerine göre ayrıştırma işlemini de üstlenebilmektedirler. Atık pillerin geri kazanım işlemleri ise bu maksatlarla kurulmuş, ihtisas sahibi firmalar tarafından yürütülmektedir. Belli başlı geri kazanım tesisleri Almanya, Fransa, Hollanda, İsveç, Belçika ve İsviçre’de bulunmaktadır. Bu işletmelerde çeşitli geri kazanım teknikleri kullanılmaktadır. Örnek olarak, termal prosesler (elektrikli ark ocakları, yüksek fırınlar ve döner demirdöküm fırınları gibi, hidrometallürjik prosesler, vakumlu destilasyon prosesleri ve solventle ayrıştırma prosesleri sayılabilir.

Avrupa Birliği ülkelerinde tüketici toplumun yaklaşık %70’inin atık pillerin toplanması gerektiği bilincinde olduğu söylenebilir ve bu nedenle, son AB direktifinin 2012 yılı için öngördüğü %25’lik toplama oranına bir çok üye ülke tarafından ulaşılabileceği tahmin edilmektedir. Buna mukabil aynı direktifin 2016 yılı hedefi olan %45’lik toplama oranı üye ülkelerin çoğunu zorlayacağı ifade edilmektedir.

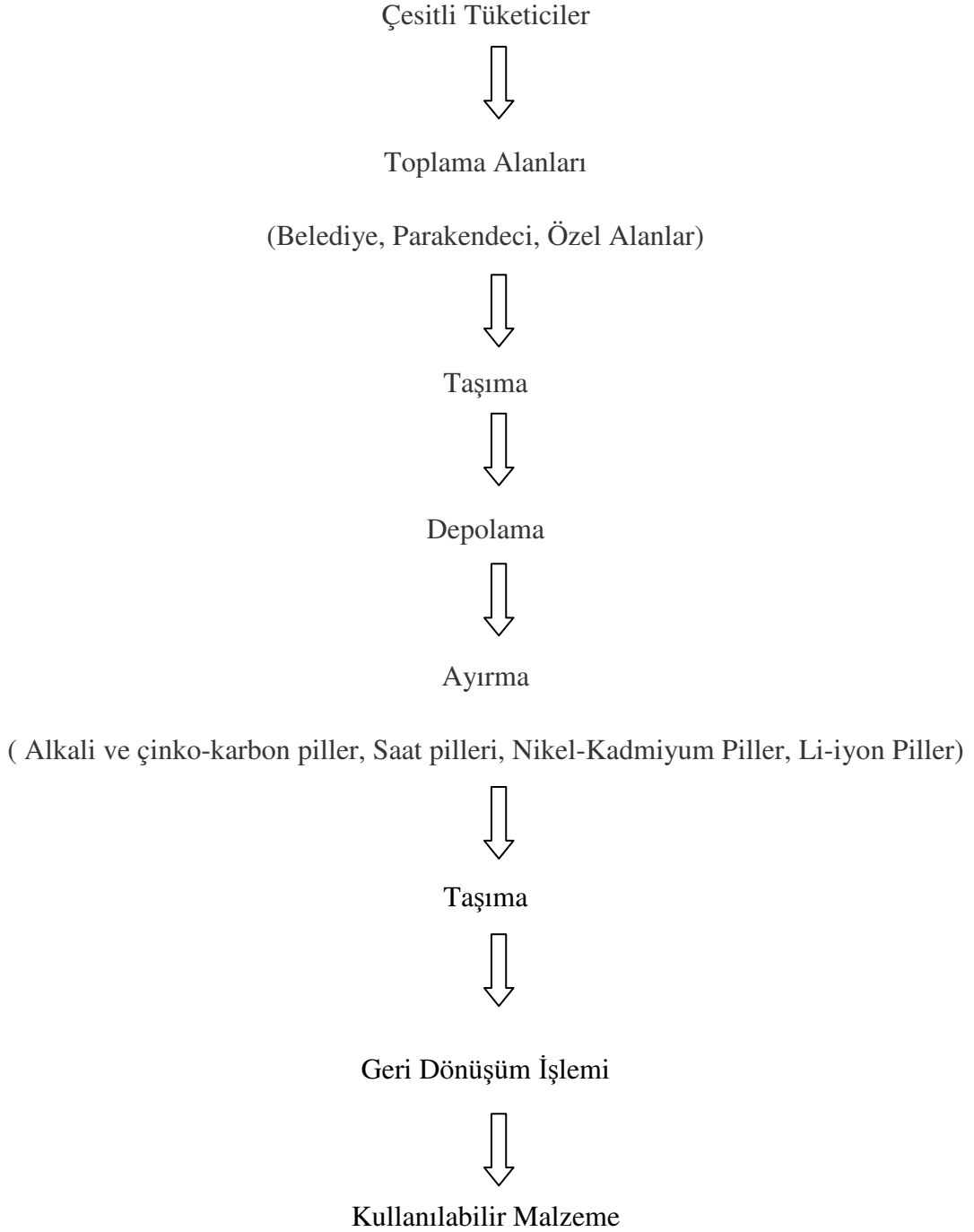
Atık pillerin başarılı bir şekilde toplanabilmesi için, tüketicinin muhakkak toplama noktalarına gelmeleri sağlanmalıdır gerçeği bir çok ülkede kabul görmüştür. Bu da bilinçlendirme çalışmaları yazılı ve görsel basında çeşitli tanıtım ve reklam programları

ve halkla ilişkilerle mümkün olabilmektedir (Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

EBPA toplanmış olan pillerin bir başka yolla yok edilmesi yerine içerisindeki değerli metallere dolayısıyla geri kazanılması gerektiğine inanmaktadır. Fakat, geri dönüşüm prosesinden önce toplanmış olan pillerin kimyasal içeriklerinden dolayı birbirlerinden ayrılmasını düşünmüştür. Bu ayırma işlemi elle, otomatik olarak veya yarı otomatik olarak aşağıdaki sistemlerle elde edilebilir.

- 1- Alkali ve çinko karbon piller: Bu tip pillerin kazanımı için pirometalurjik yöntemler ve hidrometalurjik yöntemler kullanılarak çinko ve mangan geri kazanılabilir.
- 2- Nikel-kadmiyum piller: Pirometalurjik yöntemle %99.9 saflıkta kadmiyum elde edilir ve bu yeni NiCd pillerde kullanılır.
- 3- Nikel Metal Hidrit piller: Nikel, demir ve diğer metalleri kazanmak için işlem uygulanmaktadır.
- 4- Lityum iyon piller: Kobalt, demir ve diğer metalleri kazanmak için işlem uygulanmaktadır.
- 5- Kurşun asit piller: Yeni pillerin yapımında kullanılmak için kazanılmaktadır.
- 6- Saat pilleri: Saatler içinde gümüş oksit tipindekiler kuyumcular tarafından toplanır ve gümüş geri kazanılmaktadır. Diğer pil türlerinden civa, çinko ve çelik kazanmak için bu pillerde geri dönüştürülmektedir (European Battery Association, www.european.net).

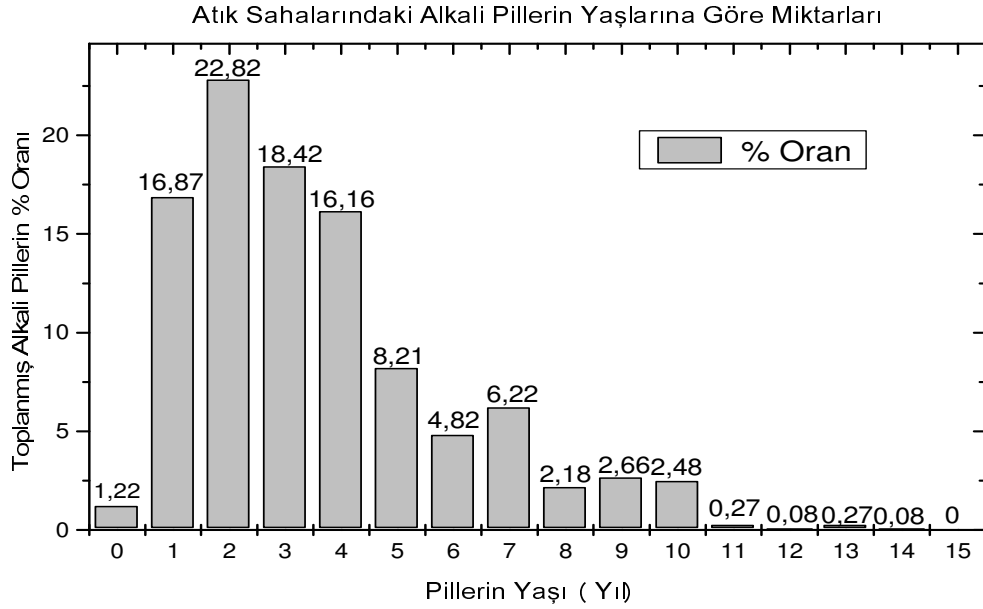
Atık pilleri toplama ve geri kazanılmasını amaçlamış olan ulusal sistemler etkili bir şekilde işlemesi için ayırma operasyonlarında bir seri kordinasyona gerek duymuşlardır. EPBA çevreye olan etkiyi ve minimum maliyetleri gözönüne alarak aşağıdaki sorumlulukları tüketici ve üreticilere yüklemiştir. Bunun akım şeması şu şekildedir.



EPBA atık pillerin toplama oranının tanımlanması gerekliliğine inanmaktadır. Toplama oranını belirlemek için yıllar boyunca birçok method denenmiştir. Bu yöntemleri şöyle sıralamak mümkündür:

- a) Aynı yıl içindeki satışların bir yüzdesi olarak,
- b) Birkaç yıl içindeki satışların bir yüzdesi olarak,
- c) Toplamak için müsait olan atık pillerin bir yüzdesi olarak,
- d) Her bir kısmın topladığı ağırlık gibi;

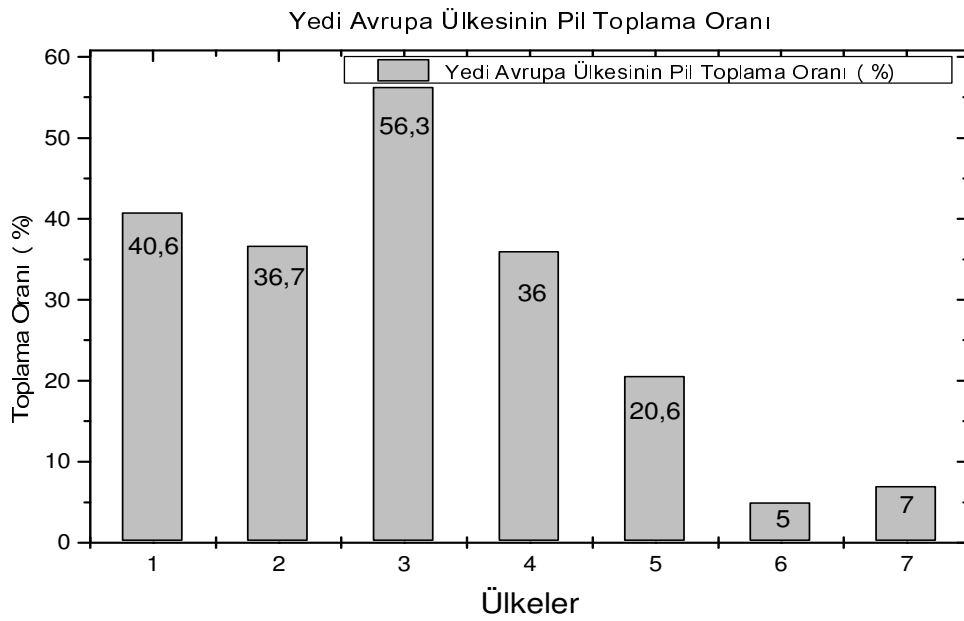
yöntemlerini sıralamak mümkündür. Fakat bunların hiçbirisi tümü ile farklı nedenlerden dolayı tatmin edici bir netice sağlamamıştır. Satış verilerine dayanan method (a) ve (b) oradaki fikir analizi açısından yanlıştır. Çünkü pil satışları ile pillerin atılması arasında bir bağlantı yoktur. EPBA tarafından gerçekleştirilen Hollanda'da toplanmış atık pillerin analizleri birincil piller satışlarından atık sahalarında görünmelerine kadar 15 yıl geçebileceğini bize Şekil 1.1'de göstermiştir.



Şekil 1.1 Atık sahalarındaki alkali pillerin yaşlarına göre miktarları.

Buna ek olarak, herhangi bir ülkede satılmış olan pillerin ağırlıklarını herhangi bir kayıt sistemi olmadan belirlenmesi oldukça güçtür. Bir ülkenin bütün belediye atık sahalarını istatistiksel olarak temsil edecek numuneleri elde etme maliyetlerinden dolayı NiCd piller için 2004 yılında yönetim kurulu tarafından method (c) teknik olarak doğru olmasına rağmen red edilmiştir. Method (d) diğer üç methodtan gelen verilerin değişkenlikleriyle ilgili zorlukların üstesinden gelmektedir. Method (d) zaman içerisinde pil toplama alanındaki ilerlemeleri tesbit etmek için kıyaslanabilir bir değer ve fayda sağlar (European Battery Association, www.european.net).

Pillerin toplanma oranı için method belirlendiği zaman önemli olan hedeflenen seviyeye ulaşmaktır. Belirlenmiş zaman dilimi içerisinde istenen toplama seviyesine ulaşılması oldukça önemlidir. Aşağıda yer alan Şekil 1.2 2004 yılında yedi Avrupa ülkesinin toplama oranını göstermektedir.



Şekil 1.2 2004 yılında yedi Avrupa ülkesindeki pil toplama oranını göstermektedir.

Şekilden görüldüğü gibi Avusturya 40.8, Hollanda 36.7, Belçika 56.3, Almanya 36, Fransa 20.6, Çek Cumhuriyeti 5, Polonya 7 2004 yılında gerçekleştirmiş oldukları pil toplama oranlarını göstermektedir.

Toplama hedefi belirlenmeden önce şu faktörler gözönüne alınmalıdır;

- 1- Bir ulusal pil toplama altyapı tesisinin kurulup kurulamayacağı veya gerekli olup olmadığı,
- 2- Toplama işleminin yıl süresi,
- 3- Toplumun bilinçlilik seviyesi.

Toplama miktarlarındaki sürekli bir gelişme arayan hedefler daima daha etkilidir. Gerçekçi olmayan hedeflere göre daha büyük teşvikler sağlanmaktadır (European Battery Association, www.european.net).

Türkiye pil tüketiminin son derece arttığı ve en son teknolojilerin kullanımının giderek yaygınlaştığı gelişmekte olan ülkedir. Pil tüketimindeki artış dünyada olduğu gibi Türkiye’de araştırılmaktadır. Çünkü piller taşınabilir enerji kaynaklarıdır. Son yıllarda, cep telefonu kullanımı, laptop ve dijital kamera artmasıyla uzun ömürlü ve yüksek enerjili pillere ihtiyaç duyulmaktadır. Gelişmiş ülkelerde, pillerin üretimi, kullanımı, toplanması ve kontrol altında kimyasal tozların geri kazanılması için katı düzenlemeler yapılmaktadır. Avrupa düzenlemelerine göre tüm piller tehlikeli atık olarak görülmektedir. Bu nedenle piller atılmadan önce pillerin iyileştirilmesi gerekliliği vurgulanmıştır.

Türkiye’de pil tüketimi yaklaşık olarak 30 milyon dolar iş hacmiyle yıllık olarak 250 milyon adettir. Pil tüketimi yıllık olarak her bir kişi için üç veya dört adet iken Avrupa’da bu oran on adettir. 1996 yılında Türkiye’de pil ithalatı hızlı bir şekilde artmıştır. Bunun nedeni 1995 yılında önemli pil üretici fabrikalarından birinin kapanmasıdır.

2000 yılının Haziran ayından itibaren Avrupa Birliği Direktifleri ışığında 25 mg dan daha fazla cıva bulunduran pilleri Avrupa Birliği ülkelerinde yasaklanmıştır. Türkiye bu düzenlemelere Çevre Bakanlığının resmi açıklamasıyla uyma kararına almıştır.

Türkiye’de satılmış olan pillerin %10’nu alkali piller, %90 nını çinko-karbon piller oluşturmaktaydı. 2002 yılına gelindiğinde alkali pil satışları pazarın %30’nu ulaşmıştır.

İstanbul’da yaklaşık olarak atılmış olan pillerin 12 tonu yaklaşık 1000 toplama noktasında her yıl toplanmaktadır. Geçen birkaç yıldır atık pillerin toplanması için İstanbul Büyükşehir Belediyesi tarafından yürütölmekte olan çalışmalarından ayrı olarak Türkiye’de atık piller için başlatılmış herhangi bir geri kazanım projesi yoktur. Bazı üniversiteler, liseler pil geri kazanım kavramını yaymak için atık pil toplama bölümleri kurmuşlardır. Fakat Türkiye ve İstanbul’da yaşayan insanların çoğu pillerin geri dönüşüm kavramını henüz kavrayamamıştır.

İstanbul’da her hafta yaklaşık olarak 250 kg. atık pil toplama noktalarından toplanmaktadır. Bunun anlamı ayda 1 ton atık pil toplandığıdır. Bu toplanan atık piller atık kazanım sahalarına gönderilir. 1998 yılında toplanan atık piller için 5m*7m*5m boyutlarında iki odalı depo yaptırılmıştır. Bu yapının yan duvarlarının kalınlığı 30 cm olup güçlendirilmiş beton kullanılmıştır. Deponun yapımı için yeryüzünden 5.5 m derinliğe inilmiştir. Deponun yan duvarları ve ilk odanın alt kısmı pillerden meydana gelecek sızıntıyı engellemek için jeo-membran ile kaplanmıştır. Membranın kontak kısımlarını tutturmak için özel bir kaynak sistemi kullanılmıştır.

İlk oda dolduktan sonra ikinci oda aynı şekilde jeo-membran ile kaplanmıştır. İstanbul Büyükşehir Belediyesinin başlatmış olduğu bu atılım başlangıç olarak iyi olduğu düşünülse bile Avrupa Birliği Ülkeleriyle karşılaştırıldığında oldukça yetersiz olduğu görülmektedir.

Türkiye’de atık pillerin geri dönüştürülmesi için gerçekleştirilmesi gereken şeyler aşağıda verilmektedir.

- 1- Avrupa Birliği Ülkeleri tarafından bu konu hakkında yapılan çalışmalar vatandaşlarımıza aktarılmalı ve vatandaşlar bu konu hakkında bilinçlendirilmelidir. Aynı zamanda aşağıda belirtilen hususlar hakkında vatandaşlar bilinçlendirilmelidir.
 - a) Atık piller insan sağlığı ve çevre üzerinde tehlikeli etkilere sahiptir.
 - b) Atık pillerden meydana gelen sızıntılar araçlara zarar verir.
 - c) Atık pillerin geri kazanılması ulusal ekonomiye büyük fayda sağlar.
- 2- Tüm ülkemizi kapsayan belediyeler tüketicilerin atık pillerini buldukları bölgedeki atık toplama konteynırlarına attıklarından emin olmalıdır.
- 3- Bu atık piller düzenli olarak toplanmalı ve ana toplama birimlerine iletilmelidir.
- 4- Toplanmış olan atık piller içeriklerine göre sınıflandırılmalıdır.
- 5- Değerli metal içeren atık piller hidrometalurjik veya pirometalurjik yöntemlerle geri kazanılmalıdır.

Özetleyecek olursak, Türkiye’de atık pillerin geri dönüşümü bireysel çabaların yerine birlikte çalışma ve vatandaşların bilinçlendirilmesiyle başlatılabilecektir. Vatandaşları bilinçlendirmeden ve vatandaşların ülke çapında bir katkısı olmadan atık pillerin geri kazanılması hayata geçirilemez. Bu nedenle, vatandaşların bu süreçte katılımları kaçınılmaz bir unsurdur. Bu aynı zamanda hükümet ve basın tarafından desteklenmelidir. Bu konunun önemi basın tarafından geniş kapsamlı olarak vurgulanmalıdır. Buna ek olarak, geri dönüşüm kavramı orta öğrenimde bir ders olarak başlatılarak müfredat içine konmalıdır (Aktas vd., 2003).

1.2 Dünyadaki pil pazarının genel görünümü

Pil ve akümülatörlerin dünyadaki toplam satışlarının 2007 yılı itibarıyla 55 milyar Amerikan doları olduğu hesaplanmıştır. Bahis konusu satışların, yıllık bazda %5–6 oranında artacağı tahmin edilmektedir. Tablo 1.1’de satışların pil/akümülatör türlerine göre yaklaşık dağılımı ise şu şekildedir.

Tablo1.1 Satışların pil ve akü türlerine göre yaklaşık dağılımı.

Pil türleri	% Oran
Primer/Düğme Pilleri	37
Sekonder Piller	16
Otomotiv Aküleri	30
Endüstriyel Aküler	17

Yapılan araştırmalarda pil/akümülatör pazarının, Amerika–Japonya–Batı Avrupa ekseninden, Asya–Orta Doğu–Doğu Avrupa’ya kaydığı ve küçük ebatlı şarj edilebilen pil türlerinin büyük ebatlı ve şarj edilemeyen pil türlerine nazaran daha fazla talep gördüğü belirlenmiştir. Tablo 1.2 Avrupa’da primer pil satışlarını, Tablo 1.3 Avrupa’da sekonder pil satışlarını göstermektedir.

Tablo 1.2 Avrupa’da primer pil satışları.

Pil türleri	% Oran
Alkali Piller	66
Çinko-Karbon Piller	25
Düğme Pilleri	8
Diğer Piller	1

Tablo 1.3 Avrupa’da seconder pil satışları.

Pil türleri	% Oran
Nikel-kadmiyum piller	25
Nikel-metal hidrit piller	35
Lityum iyon ve lityum polimer piller	40

Kişi başına pil tüketimi ise, Japonya ve Amerika’da yıllık bazda 50–60 adet, Avrupa ülkelerinde (AB üye ülkelerinde) 30–35 adet ve Türkiye’de 4–5 adettir. (Tasinabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

BÖLÜM 2

2 PİLİN TANIMI

Kompleks bir araç olan piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal aletlerdir. Evlerde, işyerlerinde, ulaşımda ve sanayide önemli miktarda pil kullanılmaktadır. Piller, motorlarda, elektronik cihazlarda, saatlerde, kameralarda, hesap makinelerinde, işitme aletlerinde, kablosuz telefonlarda, oyuncaklarda v.b. yerlerde geniş bir kullanım alanı bulmaktadır. Son yıllarda artan pil kullanımı insan sağlığı ve çevre için potansiyel tehlike oluşturmaktadır. Dolayısıyla kullanılmış pillerin tehlike oluşturmaması için ayrı toplanması, taşınması ve geri kazanılması gerekmektedir. Ayrıca pillerdeki tehlikeli ve zararlı metallerin azaltılması da önemli bir konudur.

Gittikçe artan pil tüketimi insan sağlığına ve çevreye önemli zararlar verdiği düşünülmektedir. Bu nedenle kullanılmış olan pillerin ayrıca toplanması, taşınması ve geri dönüşümü sağlanması zorunlu hal almıştır. Aynı zamanda pillerde bulunan cıva, kurşun gibi ağır metallerinde azaltılması da önemli bir husustur (Tuğru, 2009).

Cihazlar içerisinde bulunan pil ve bataryaların hizmet ömrü esnasında veya herhangi bir cihaza takılmadan muhafaza edilmeleri sırasında insan sağlığına hiçbir şekilde negatif etkisi bulunmamaktadır. Hizmet ömrünü tamamlamış veya herhangi bir şekilde hasar görerek kullanımı mümkün olmayan pillere ise atık pilleri meydana getirmektedir.

Atıklar insanın türlü faaliyetleri sonucunda, günlük yaşam, ticaret, endüstri ve diğer faaliyetleri sonucunda çıkmaktadır. Atıkların toplama ve temizleme dışında hiçbir işleme tabi tutmadan aynı şekli ile ekonomik ömrü doluncaya kadar defalarca kullanılmasına “Tekrar Kullanma” denir. Atıkların fiziksel ve/veya kimyasal işlemlerden geçirildikten sonra ikinci hammadde olarak üretim sürecine sokulmasına “Geri Kazanım (Recovery)” denir. Atıkların kimyasal ve fiziksel işleme tabi tutulmadan ekonomiye kazandırılmasına ise “Geri Dönüşüm (Recycle)” denilmektedir.

Tablo 2.1 Çöplerde bulunan pillerde potansiyel tehlikeli ve toksik ağır metaller.

Pil tipi	Kadmiyum (%)	Cıva (%)	Nikel (%)	Gümüş (%)	Çinko (%)
Alkali	0,01	0,025 (0,6)*			8 - 18
Çinko-Karbon	0,03	0,01			12 - 20
Cıva Oksit		30 - 50			10 - 15
Gümüş Oksit		0,5 - 1,0		30 - 45	30 - 35
Çinko-Hava		1 - 2,0			35 - 40

* Düşme hücre stillerde (Tuğru, 2009).

2.1 Pillerin özellikleri

Piller birkaç galvanik hücreden oluşurlar. Her bir galvanik hücre katyon ve anyon içeren iletken bir elektrolitle seri biçimde bağlanmış iki yarı hücreden oluşur. Yarı hücrelerden biri anyonların taşındığı elektrolit ve elektrod içerirken diğeri katyonların taşındığı elektrolit ve elektrod içerir. Pillere güç sağlayan Redoks reaksiyonunda katotta indirgeme meydana gelirken anotta oksitlenme meydana gelmektedir. Buradaki elektrodlar birbirine değmemekte elektrolit tarafından elektriksel bağlantı kurulmaktadır ([http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_\(electricity\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_(electricity))).

Pil tarafından üretilen elektrik enerjisinin miktarı elektrot reaksiyonlarında meydana gelen serbest enerji değişiklikleriyle aşağıdaki eşitlik kullanılarak belirlenebilir.

$$\Delta G = nFE \quad [2.1]$$

ΔG = Serbest enerji

n= Reaksiyona girmiş eşdeğer gram sayısı

F= Faraday sabiti (96,500 cloumbs/eşdeğer gram)

E= Teorik voltaj (Hafford, 1982).

İki tip pil türü vardır. Bunlardan birincisi tek seferlik kullanılan ‘Primary’ pillerdir. Bu piller bir defa kullanıldıktan sonra atılmaktadırlar. Bu piller geri dönüşümsüz olarak kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren pillerdir. İkinci tür ise ‘Secondary’ denilen pil türleridir. Bu piller bir defa kullanılıp tükendikten sonra

tekrar şarj edilerek kullanılabilen pil türleridir. Bu pillere elektrik enerjisi sağlayarak başlanğıçtaki kimyasal enerjilerine dönüştürülmektedir.

Tek kullanımlık olan birincil piller bir kez kullanılma ve daha sonra atılması amaçlanan pillerdir. Bu piller genellikle taşınabilir araçlarda kullanılmaktadır. Örneğin diğer elektrik güçlerinin kesikli olarak sağlandığı iletişim ağlarında ve alarmlarda aynı zamanda bu tür pillerde kullanılmaktadır. Tek kullanımlık piller tekrar şarj edilemezler. Çünkü kimyasal reaksiyonlar kolaylıkla geri dönüştürülemez ve aktif olan metaller orijinal formlarına dönüştüremezler. Tek kullanımlık pillerin yaygın olarak bilinenleri çinko-karbon ve alkali pillerdir. Genellikle bu piller şarj edilebilen pillere göre daha büyük enerji yoğunluğuna sahiptirler.

İkincil piller kullanılmadan önce şarj edilmek zorundadır. Şarj edilebilir piller veya diğer adıyla ikincil piller kullanımları esnasında oluşan kimyasal reaksiyonları geri döndürmek için elektrik akımı uygulanarak şarj edilebilirler.

Bilinen en eski şarj edilebilir piller kurşun-asit pillerdir. Bu pillerde önemli olan birinci husus aşırı yükleme esnasında bu piller tarafından üretilmiş olan hidrojen gazının yayılım güvenliğini sağlamak için bu piller dik tutulmalı ve buldukları alan iyi havalandırılmalıdır. İkinci husus ise bu pillerin bir hazne içersinde bir sıvı bulundurmasıdır. Kurşun-asit piller aynı zamanda sağladıkları elektrik enerjisinin miktarı için oldukça ağırdırlar. Buna rağmen düşük üretim maliyeti, yüksek elektrik akım seviyeleri ile yüksek kapasitelerin gerektiği yerlerde bu tür piller yaygın olarak kullanılmaktadır.

Diğer şarj edilebilir piller birçok kuru pil türünü içerir. Bunlar genellikle cep telefonları ve laptoplarda kullanılmaktadır. Bu tip pillerin hücreleri nikel-kadmiyum (NiCd), nikel-çinko (NiZn), nikel metal hidrit (NiMH), lityum-iyon (Li-iyon) içerir. Büyük bir farkla, Li-iyon piller kuru pil pazarının en büyüğüdür. Aynı zamanda, NiMH piller yüksek kapasitelerinden dolayı çoğu uygulamalarda NiCd pillerin yerine geçmiştir. Fakat, NiCd kullanımı güç aletlerinde, iki yönlü radyolarda, sağlık ekipmanlarında devam etmektedir. NiZn piller ticari olarak henüz daha anlaşılmamış yeni bir teknolojidir ([http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_\(electricity\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_(electricity))).

Tablo 2.2 Evsel katı atıklarda bulunan pillerin tipleri ve kullanım alanları (The World of Batteries (Functions, Systems Disposal) GRS Batterien- Germany, 2007).

Pil Tipi	Çinko-Karbon	Alkali	Gümüş Oksit	Lityum	Nikel Metal Hidrit	Nikel-Kadmiyum Piller	Lityum İyon
Voltaj	1.5 V	1.5 Volt	1.5 Volt	3 Volt	1.2 Volt	1.2 Volt	3.6 Volt
Negatif Kutup Anot	Çinko	Mangan	Çinko	Lityum	Su depolayan metal alaşım	Kadmiyum	Lityum kobalt bileşiği
Pozitif Kutup Katot	Mangandioksit	Mangandioksit	Gümüş oksit	Mangan dioksit	Nikel hidroksit	Nikel hidroksit	Grafit
Elektrolit	Amonyum klorit veya çinko klorit	Potasyum hidroksit	Potasyum hidroksit	Organik çözelti içinde lityum bileşiği	Potasyum hidroksit	Potasyum hidroksit	Organik çözelti içinde lityum bileşiği
Karakteristik	Boşaldığı zaman voltajı önemli derecede azalır. Ucuzdur.	Sızdırmaz, Yüksek performans, Uzun ömür	Uzun zaman için sabit voltaj, Uzun ömürlü	Uzun süre depolama, Voltaj uzun süre sabit	Yüksek dirençlilik, Şarj edilebilirlik	Tekrar şarj edilebilir, Ucuz	Yüksek dirençlilik, Yüksek enerji yoğunluğu, Tekrar şarj edilebilirlik
Kullanım	El feneri	Radyo, Kamera, Oyuncak	Saat, Hesap makinası, Kamera	Uzaktan kumanda, Hesap makinası	Kablosuz telefon, Dijital kamera	Video kamera, Oyuncak	Cep telefonu, Dijital kamera, Laptop

Piller çeşitli şekillerde, boyutlarda ve voltajlarda üretilir. Piller dikdörtgen, silindirik, düğme ve metal para şekillerinde üretilir. Aşağıda verilen Şekil 2.1’de çeşitli boyutlarda piller gösterilmiştir (Tuğru, 2009).



Şekil 2.1 Çeşitli boyutlarda piller (AA , AAA, D, C, 9 volt, kayıt cihazı pili, kablosuz, amatör el radyosu) ([http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_\(electricity\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_(electricity))).

2.2 Taşınabilir pil çeşitleri

2.2.1 Çinko-karbon piller

1860 yılında Fransız mühendis Georges Leclanché amonyum klorür elektrolit kullanarak çinko-mangandioksit pilini icat etmiştir. Leclanché adı da verilen bu çeşit pilden bugün bile dünyada yılda birkaç milyar adet üretilmektedir. Bu tür piller ucuzladıklarından dolayı alkali mangan pillerine ve şarjlı pil sistemlerine bir alternatif teşkil ederler. Ancak cihazların daha yüksek kapasite ve performans taleplerinden ötürü Zn-C pillerinin zamanla piyasadan silinmeleri kaçınılmazdır.

“Çinko-Karbon” ifadesi yerine aslında “Amonyum klorür veya çinko klorür elektrolit içeren çinko mangan dioksit” pil sistemi denmesi daha doğrudur. Bünyedeki karbon çubuk; pozitif elektrot, yani katot için yalnız bir iletkenidir ve pil bünyesindeki çinkoda negatif elektrot, yani anodu teşkil eder. Negatif elektrot maddesi ve pil dış kabı çinkodan ibarettir.

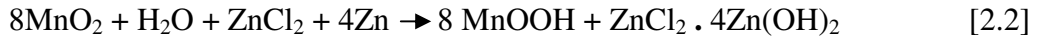
Pozitif elektrotu ortasından bir karbon çubuk geçen mangan dioksit kütlesi teşkil eder. Elektrolit olarak amonyum klorür veya çinko klorür kullanılabilir. Çinko klorür içeren pillerin kalitesi daha yüksektir.

Çinko karbon pilleri öncelikle uzun süreli pil ömrü gerektirmeyen cihazlar için tercih edilmektedir. Örnek olarak masa ve duvar saatleri, televizyon için uzaktan kumanda aletleri, hesap makineleri ve el fenerleri gösterilebilir. Daha yüksek performans gereksinimi olan uygulamalarda alkali mangan pilleri tercih edilmektedir. Her ne kadar çinko-karbon pillerinin satış yüzdelerinde düşüşler yaşanır da, atık pil kompozisyonlarında bu pillere hala büyük oranlarda rastlanır. Çinko-karbon pilleri genellikle beş değişik ölçüde üretilir ve buna göre atık kompozisyonlarındaki yaklaşık oranlar şu şekildedir; AAA %2, AA %40, C %24, D %28 ve 9 Volt’luk yassı pil %6 dır. Bu değerler Avrupa Birliği ülkelerine ait bir ortalamadır. Tablo 2.3 bu tür pillerin ortalama kimyasal kompozisyonlarını göstermektedir. Şekil 2.2 Çinko-karbon pillerin iç kesitini göstermektedir.

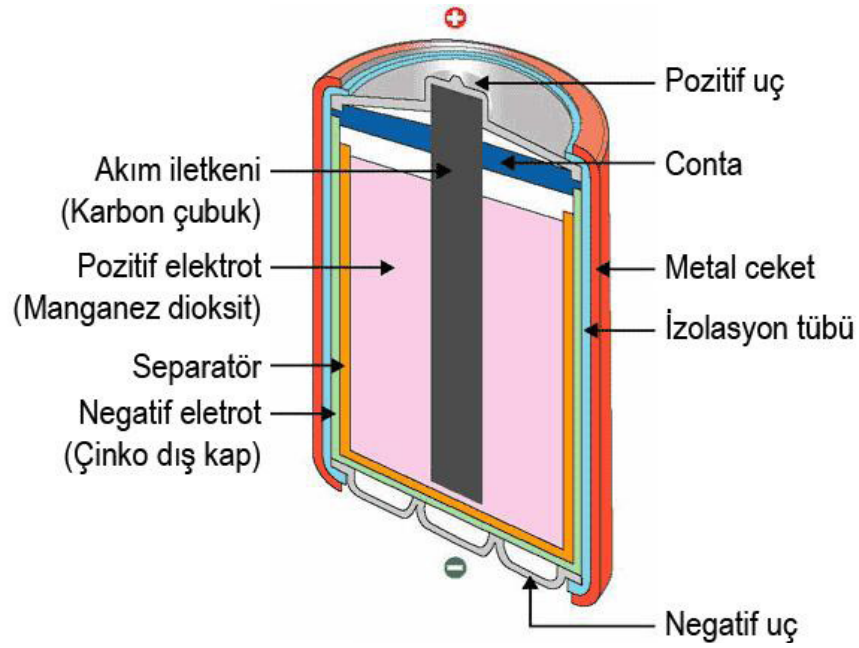
Tablo 2.3 Çinko-karbon pillerin ortalama kimyasal bileşimi (Pil ölçülerine ve üreticisine göre değişmektedir).

Kimyasal bileşimi	% Oran
MnO ₂	27
Zn	23
H ₂ O	18
C	10
ZnCl/NH ₄ Cl	5
Fe	4
Diğerleri(Plastik, Kağıt vs.)	13

Pil bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir;



Atıklarının geri dönüştürülmesi sonucunda elde edilebilen metal ve metal birleşikleri; uygulanan proseslere göre (pirometallurjik veya hidrometallurjik) ferro-mangan, ferro-nikel, ferro-bakır, çinko, çinko oksit, çinko tuzları ve manganez tuzlarıdır.



Şekil 2.2 Çinko-karbon piller.

(Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

2.2.2 Alkali piller

İkinci dünya savaşından beri alkali türde elektrolit içeren pil sistemlerinin yüksek enerji yoğunluklarına ve daha uzun ömürlere sahip oldukları bilinmektedir. Amerika'daki ilk araştırmalarda alkali elektrot içeren manganez dioksit çinko pilleri daha ziyade askeri maksatlar için geliştirilmiş, 70'li yılların başında bu tür piller çok sınırlı olarak sivil pazarlara girmeye başlamıştır. Bu görüntü şimdi tamamen değişmiş durumdadır ve 80'li yılların ortalarında itibaren silindirik yapıdaki alkali pillerinin dünyadaki satışları çinko karbon pilleri satışlarını fazlasıyla geçmiştir.

Bahis konusu pillerde ne alkali madde ne de manganez birleşği pilin aktif maddesini teşkil eder. Alkali manganez pili gerçekten “bir alkali elektrot içerisindeki manganez–çinko çifti” olarak tanımlanmalıdır. Sistemde katodu manganez dioksit ve grafit karışımı teşkil ederken, anot toz haline getirilmiş çinkodan ibarettir. Katot, separatör ve anot üçlüsü potasyum hidroksit maddesinde ibaret elektrolit içerisinde yer almaktadır.

MP3 çalarlar, dijital kameralar ve kişisel bilgisayar cihazları yüksek kalitede ve özellikle geniş akım rezervlerine sahip pillere ihtiyaç duyarlar. Günümüzün gelişmiş alkali manganez pilleri bu tür gereksinimleri karşılayacak durumdadır. Bahis konusu pillerin bünyesindeki büyük aktif kütle, daha yoğunlaştırılmış katot maddesi ve üst düzeyde iletkenliğe sahip geliştirilmiş elektrolit sayesinde güç artışı çok yükselmiştir. Bu nedenle geliştirilmiş alkali manganez piller, benzer çinko-karbon pillere nazaran 15 kat daha yüksek performansa sahiptirler (Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr). Alkali pillerde Tablo 2.4’te verilen sınır değerlerinin üzerinde ağır metal olması istemez.

Tablo 2.4. Alkali pillerdeki ağır metaller (Tuğru, 2009).

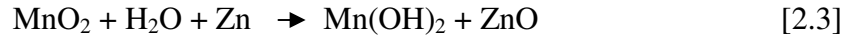
Ağır metal	Alkali pil (mg/lt)
Arsenik	0,053
Baryum	0,1
Kadmiyum	0,025
Krom	0,01
Kurşun	0,04
Cıva	0,025
Selenyum	0,05

Piller düğme tip boyutlarından birkaç kilograama ulaşan endüstri türlerine kadar üretilebilmektedir. Alkali pillerinin ömrü kullanım yerine göre değişir. Atık pil kompozisyonuna dahil olan alkali pillerinin en az 5 veya daha fazla yaşta olduğu belirlenmiştir. Silindirik tiplerde eskiden %2 oranına kadar cıva bulunmakta iken, bugün düğme türleri hariç sıfır cıvalı piller üretilebilmektedir. Kadmiyum ve kurşun içeren diğer pil ve akü sistemlerinin aksine alkali pillerindeki cıva pil bünyesindeki reaksiyonlara girmeden pilin raf ömrünü uzatma özelliği yaratmaktadır. Günümüzde uygulanan modern teknolojilerde cıva yerine bizmut ve indium gibi maddeler kullanılmaktadır. Tablo 2.5 bu tür pillerin ortalama kimyasal kompozisyonlarını göstermektedir.

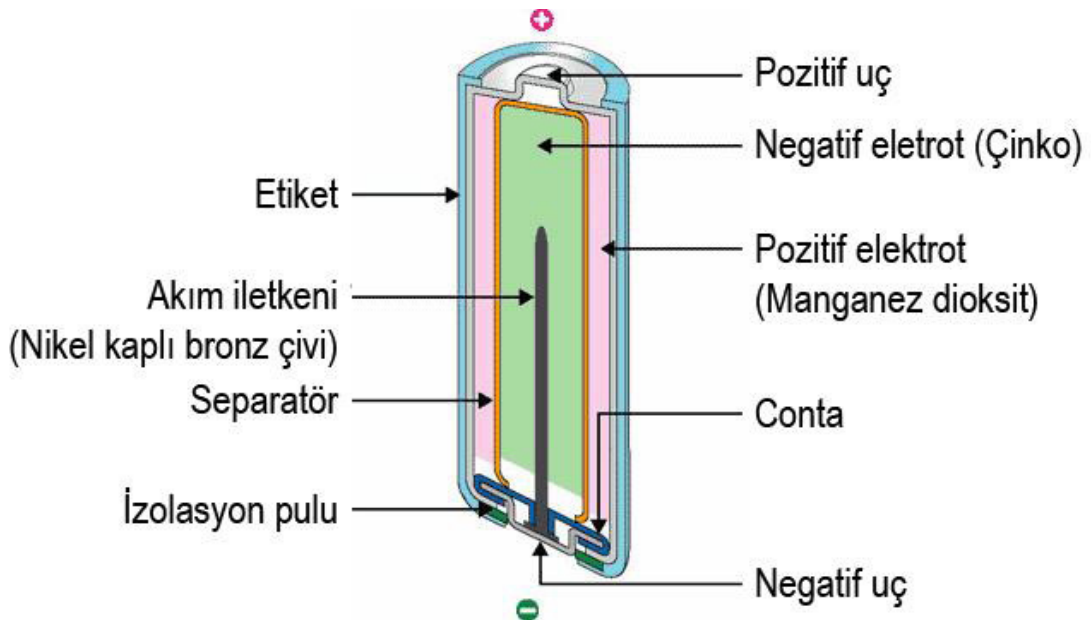
Tablo 2.5 Alkali pillerin ortalama kimyasal bileşimi (Pil ölçülerine ve üreticisine göre değişmektedir).

Kimyasal bileşimi	% Oran
MnO ₂	37
H ₂ O	9
Zn	16
Fe	23
KOH	5
C	4
Pirinç	2
Diğerleri	4

Pil bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir;



Atıklarının geri dönüştürülmesi sonucunda elde edilebilen metal ve metal birleşikleri; uygulanan proseslere göre (pirometallurjik veya hidrometallurjik) ferro-mangan, ferro-nikel, ferro-bakır, çinko, çinko oksit, çinko tuzları ve mangan tuzlarıdır. Şekil 2.3 Alkali pil kesitini göstermektedir. Şekilden görüleceği üzere alkali pillerde çinko oranı fazla iken çinko-karbon pillerde mangan miktarı daha fazladır. Fakat bu iki pil türünün atık piller içinde tek tek ayırmak çok zordur. Bu yüzden birlikte geri dönüşüm düşünülmüştür.



Şekil 2.3 Alkali piller.

(Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

2.2.3 Çinko hava piller

Bu tür pillerde, havanın oksijeni katalitik katot ve çinkodan ibaret anotla reaksiyona girer. Katot (pozitif kutup) çok incedir ve aktif kütleyi teşkil eden anot maddesine (çinko tozu) geniş bir hacim yaratılmıştır. Bütün elektrokimyasal sistemler arasında alkali çinko hava türü piller en yüksek enerji yoğunluğuna sahip olanlardır. İşitme cihazları tipik bir kullanım yeridir. Bu tür cihazlar küçük ölçülere, yüksek kapasitelere ve düz deşarj eğrisi karakteristiklerine sahip pillere ihtiyaç duyarlar. Piller hava ile temas sonucunda aktif hale geldiklerinden, üzerlerindeki yapışkan folyo söküldükten sonra sınırlı bir depolama ömrüne sahiptirler. Bu nedenle kullanılıncaya kadar pillerin hava ile teması önlenmeli ve bahis konusu folyo çıkartılmamalıdır (Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

Çinko hava pillerinde bir sodyum hidroksit veya bir potasyum hidroksit elektrolit ve katot olarak kutuplaşmayı engelleyici atmosferden oksijen kullanılır. Katotlar özellikle elektrolit çözeltisindeki akışı minimuma indirmek için poroz karbondan hazırlanmaktadır. Oksijen karbon tarafından tutulur ve aşağıdaki reaksiyona göre indirgenir.



Bu tür piller tren yolu ve deniz limanlarında sinyal sistemleriyle önemli elektrik çıkışı gerektiren yerlerde kullanılmaktadır.

Çinko tozu kullanılan küçük düğme tipi olanlar son zamanlarda geliştirilmiştir. Bunlar daha çok işitme cihazları ve küçük elektronik aletlerde kullanılmaktadır. Hava elektrodunun ıslaklığı Teflon tozu ilave edilerek kontrol edilmektedir (Hafford, 1982).

Aktif hale getirilmiş bir çinko-hava pilinin maksimum deşarj süresi 500 saattir. Sıcak havada pil daha çabuk kuruyacağından hizmet ömrü daha da kısaldır. Sızdırmazlık folyosuyla muhafaza edilen piller çok uzun sürelerle saklanabilir. Tablo 2.6 bu tür pillerin ortalama kimyasal kompozisyonlarını göstermektedir.

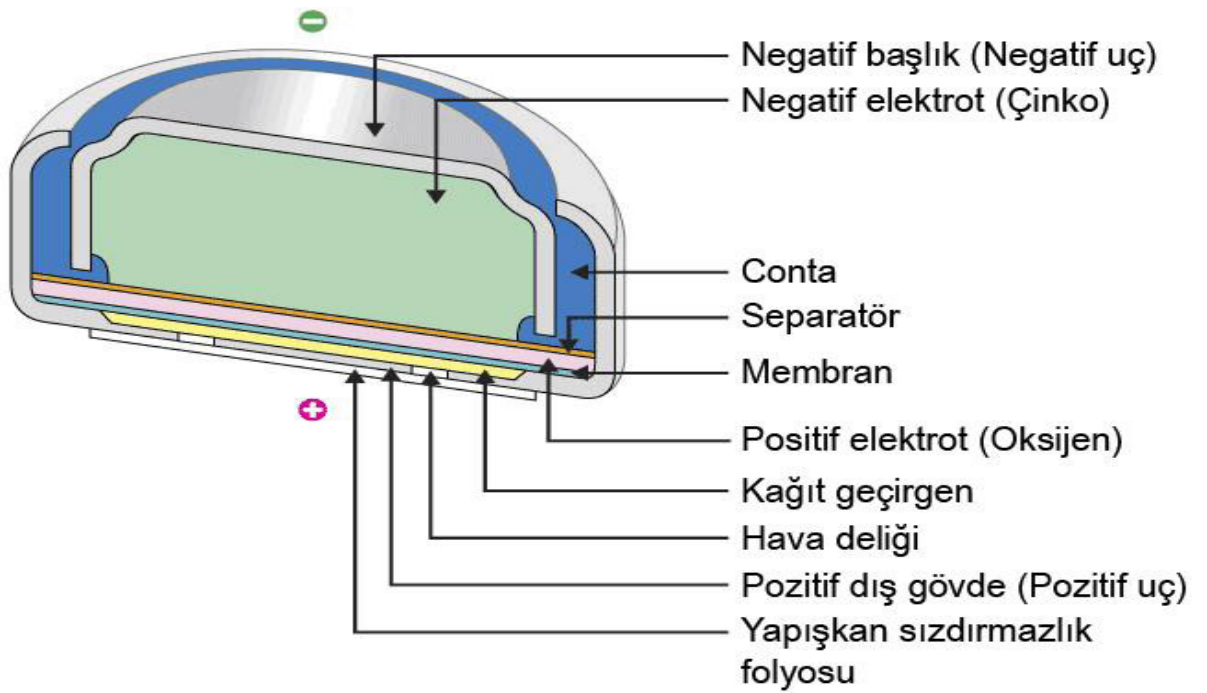
Tablo 2.6 Çinko hava pillerinin ortalama kimyasal bileşimi (Pil ölçülerine ve üreticisine göre değişmektedir).

Kimyasal bileşimi	% Oran
Fe	42
Zn	35
H ₂ O	10
Plastik	4
KOH	4
C	1
Hg	1
Diğerleri	3

Pil bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir:



Atıklarının geri dönüştürülmesi sonucunda elde edilebilen metal ve metal birleşikleri; pirometallurjik işlemler vasıtasıyla ferro-mangan, çinko ve cıva dır. Şekil 2.4 Çinko-hava pillerin kesitini göstermektedir.



Şekil 2.4 Çinko hava piller.

(Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

2.2.4 Gümüş oksit piller

Bu türde kimyasal yapıya sahip piller yalnız düğme şeklinde üretilirler ve ölçüler olarak türünün en küçük olanlarıdır. Esas itibariyle alkali mangan pillere benzerler. Ancak mangan dioksit yerine, katodu teşkil etmek üzere, tablet şeklinde gümüş oksit maddesi kullanılır. Anot toz halindeki çinkodan ibarettir. Oldukça maliyetli hammaddelerin kullanımını gerektiren bu tür piller uzun sürelerle zayıf akımların çekilmesine ihtiyaç duyulan minyatür cihazlarda kullanılır. Bunun en güzel örneği kol saatleridir (Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

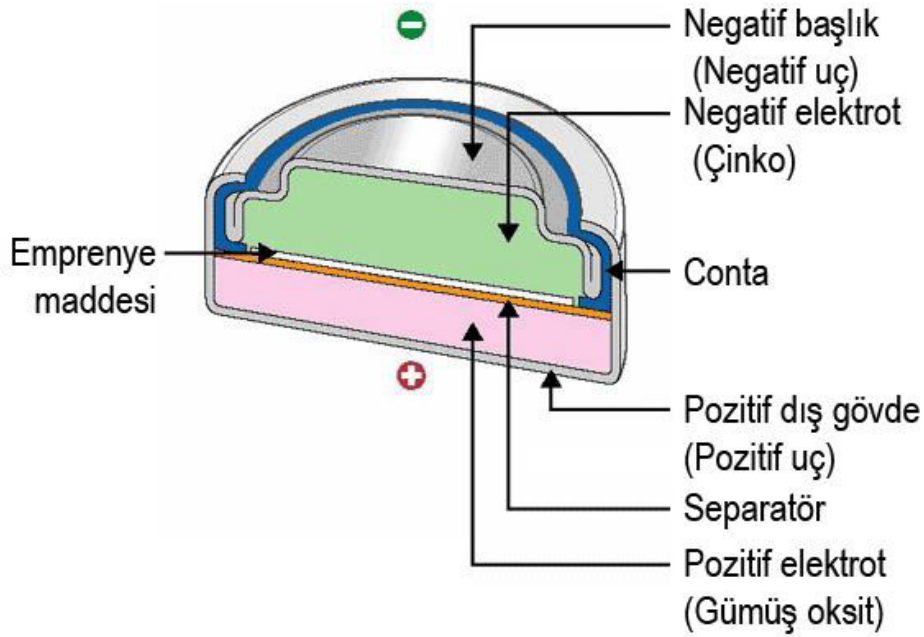
Gümüş oksit ve gümüş peroksit kolaylıkla indirgenebilir. Gümüşün yüksek maliyetinden dolayı bu piller küçük yapıma eğilimindedirler. Bazen sodyum hidroksit kullanılmasına rağmen elektroliti potasyum hidroksittir. Elektrolit zinkat ile doyurulmuştur (Hafford, 1982). Tablo 2.7 bu tür pillerin ortalama kimyasal kompozisyonlarını göstermektedir. Şekil 2.5 Gümüş oksit pillerin kesitini göstermektedir.

Tablo 2.7 Gümüş oksit pillerin ortalama kimyasal bileşimi (Pil ölçülerine ve üreticisine göre değişmektedir).

Kimyasal bileşimi	% Oran
Fe	42
Ag ₂ O	33
Zn	9
Cu	4
MnO ₂	3
H ₂ O	2
Plastik	2
Ni	2
KOH	1
C	0.5
Hg	0.4
Diğerleri	1.1

Pil bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir;





Şekil 2.5 Gümüş oksit piller.

(Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

2.2.5 Lityum mangan dioksit piller

Geçen yüzyıl boyunca araştırmacılar çok çeşitli elektrot ve elektrolit maddelerini deneyerek çeşitli pil sistemleri üzerinde incelemeler yapmışlar ve bu arada lityum metali negatif elektrot olarak daima ilgi çekmiştir. Bu madde, 3.86 Ah/gram gibi yüksek bir spesifik enerji kapasitesine sahip çok hafif bir metaldir. Diğer taraftan, bu şekilde üstün elektrokimyasal özelliklerdeki negatif lityum elektrotuyla eşleşecek bir pozitif elektrot bulunması baştan beri hep sorun yaratmıştır. Lityumun havanın rutubetiyle reaksiyona girmesi ve suyla şiddetle birleşmesi nedeniyle kullanımı çok zor olan bir metaldir. Erime sıcaklığı da çok düşük olup, 180°C'dir.

Bu nedenle pillerde lityumla birlikte yalnız sudan arındırılmış maddelerin kullanılması mümkündür. Aynı nedenlerden dolayı standart pil tiplerinin tersine, su içermeyen elektrolitlerin kullanılması da zorunludur. Tercih edilen maddeler organik veya inorganik solventlerdir ve ortamın iletkenliğini artırmak için bazı tuzlar ilave edilir.

Çok değişik ölçülerde üretilebilen birkaç tür primer (şarj edilemeyen) lityum pili bulunmaktadır. Bunlardan biri lityum manganez dioksit pilidir. Bu sistemde negatif elektrot lityum ve pozitif elektrot da manganez dioksittir. Primer lityum pilleri arasında en yaygın olan LiMnO_2 pili yüksek gerilime ve enerji yoğunluğuna sahiptir. Ayrıca piller çok uzun sürelerle depolanabilirler ve geniş sıcaklık aralıklarında kullanılabilirler. Bunun dışında silindirik, düğme ve yassı tiplerde üretilme avantajları bulunmaktadır. Bu pillerin çok düşük sarj kaybı özelliğine sahip olmaları nedeniyle elektronik, telekomünikasyon ve meteoroloji alanlarındaki uygulamalar için çok uygundur. Diğer kullanım sahaları dijital fotoğraf makineleri ve flaş üniteleridir.

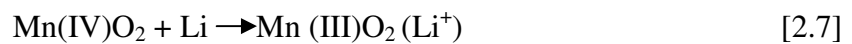
En son gelişmelerden birisi yassı LiMnO_2 pilleri (diğer ismiyle lityum-kağıt) sistemidir. Bu pilin kalınlığı yalnız 0.4 mm'dir ve banka kredi kartları bünyesine rahatlıkla yerleştirilebildiğinden "akıllı kart" tanımlaması yapılmıştır. Kart bünyesindeki pil bir mikroçip ve entegre sisteme enerji vermek suretiyle gönderme ve cevaplama fonksiyonları sağlanabilmektedir. Akıllı kartlar vasıtasıyla kapı kilitleri açılabilir ve her türlü ödeme işlemleri yapılabilir. Bunlara ilaveten tren ve uçak biletlerinin alınması, ekspres yol ve otopark ücretlerinin ödenmesi, vs.gibi işlemler de sayılabilir. Yassı tip yeni lityum pilleri diğer çeşit ince, düz ve hafif pil sistemlerine gereksinim duyan cihazlar için de idealdir. Lityum pilleri tüketici pazarında giderek farklı kullanım yerleri bulmaktadır. Lityumun düşük donma sıcaklığına sahip ve yanıcı olmayan tityonil klorür (SOCl_2) ile birleştirilmesi sonucunda yüksek enerji yoğunluğuna ve düşük ağırlık ve şarj kayıplarına sahip pil sistemleri eskiden koşullarda rahatlıkla kullanılabilir (hafıza koruma devreleri, sayaçlar, güvenlik ve alarm sistemleri).

Silindirik tip lityum pillerinde katot ortası delik bir bobin şeklindedir ve anot bunun içerisine, bir separatör maddesi çevresine sarılarak yerleştirilmiştir. Bu suretle beklenmedik kısa devre oluşumlarında ortaya çıkan akımın şiddeti azaltılırken, anot ve katodun birbirlerine dönük yüzeylerinde meydana gelen ısınma haricen dışarıya atılabilmektedir. Pil bünyesinde öngörülmeyen bir nedenle meydana gelebilecek basınç artışları da özel pil tasarımı vasıtasıyla giderilir. Yassı tür lityum pillerinde anot dış kabın tabanına oturtulmuştur. Disk şeklindeki katot ise araya bir separatör yerleştirilerek anodun üzerinde bulunur. Yassı türlerde de iç bünyede silindirik lityum pillere benzer güvenlik tedbirleri alınmıştır. Düğme şeklindeki lityum pillerinin yapısı benzer şekildedir, ancak sistemdeki sızdırmazlık plastik bir conta ile sağlanır. Tablo 2.8 bu tür pillerin ortalama kimyasal kompozisyonlarını göstermektedir.

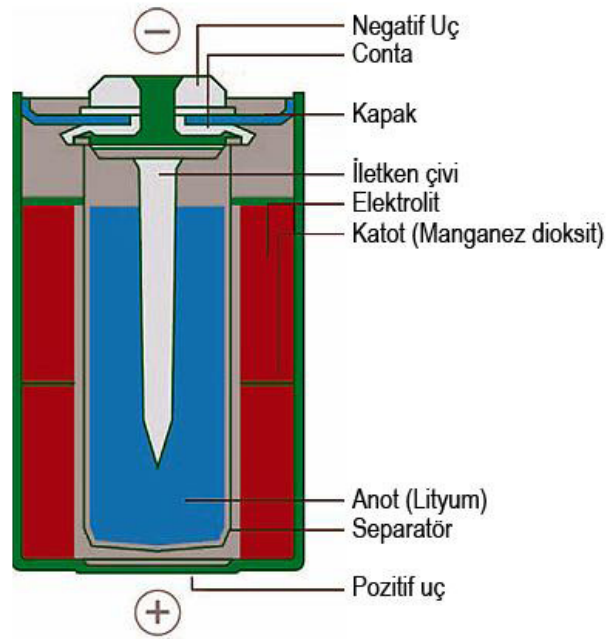
Tablo 2.8 Lityum mangandioksit pillerin ortalama kimyasal bileşimi (Pil ölçülerine ve üreticisine göre değişmektedir).

Kimyasal bileşimi	% Oran
Fe	50
MnO ₂	30
Plastik	7
Dimetoksietan	6
Li	3
C	2
Ni	2

Pil bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir;



Atıklarının geri dönüştürülmesi sonucunda elde edilebilen metal ve metal birleşikleri; ticari amaçlarla tüketimi nispeten az olan bu tür pillerin atıkları ZnC ve AlMn pil atıkları ile karıştırılıp çeşitli çelik alaşımları manganez elde edilmektedir. Şekil 2.6 Lityum mangandioksit pillerin kesitini göstermektedir.



Şekil 2.6 Lityum mangandioksit piller.

(Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

2.2.6 Nikel kadmiyum pilleri

Bilinen en eski şarj edilebilir (sekonder) pil türlerinden biridir. Şarjlı durumdayken pozitif elektrotta nikel hidroksit oluşur, negatif elektrot ise kadmiyumdan ibarettir. Potasyumhidroksit elektrolit maddesi olarak kullanılır. NiCd pillerinin daha sonra kullanıma giren diğer şarjlı pil türlerine nazaran başlıca avantajları son derece güvenli olmaları, hızlı şarjlara dayanıklılıkları ve eksi 150°C gibi düşük sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilmeleleridir. Bu özelliklerinden dolayı bahis konusu piller hala

yaygın olarak taşınabilir kablosuz güç aletleri için tercih edilmektedirler. Ancak bünyesindeki yüksek orandaki kadmiyum maddesinden dolayı diğer birçok uygulamalarda yerini nikel metalhidrit pillerine bırakmıştır. Önemli diğer bir dezavantaj primer alkali manganez ve lityum pillerine nazaran düşük enerji kapasitesine sahip olmalarıdır. Diğer taraftan, “hafıza etkeni” de bu pil sistemlerinde zaman zaman problemlere yol açmaktadır.

Yalnız nikel kadmiyum pillerinde rastlanan klasik hafıza etkenine negatif elektrotu teşkil eden kadmiyum maddesi sebep olmaktadır. Hafıza etkeni negatif bir olgudur ve pil doğru kullanılmazsa kapasite düşüklüğüne kolaylıkla yol açabilir. Temel sebep ve bunun teknik izahı, pilin uzun süreyle düşük akımlarla şarj edilmesi veya pilin deşarj esnasında kapasitesinin önemli bir bölümünün kullanılmaması sonucunda negatif elektrot çevresinde kristallerin oluşmasıdır. Bu kristaller zamanla artarak negatif elektrotun çevresini sararlar ve bunun sonucunda da negatif elektrot istenilen pil kapasitesi ve gerilimini yalnız birkaç dakika süreyle sağlayabilir. Hafıza etkenini önlemek için şarjlı durumdaki pile daha fazla şarj yüklenmemesi ve kullanılan cihaz çalışamaz duruma gelene kadar pilin cihazda birkaç kere deşarj edilmesi (boşaltılması) tavsiye edilir. Bu suretle bahis konusu cihaz için geçerli nihai gerilim seviyesine ulaşılacak ve şarj işlemine tekrar başlanabilecektir.

Nikel Kadmiyum pilini kullanıldığı cihazda istenilen gerilimi veremez duruma gelene kadar kolaylıkla boşaltmak (deşarj etmek) mümkündür. Ancak daha iyi bir uygulama deşarj fonksiyonuna sahip bir şarj cihazının kullanılmasıdır.

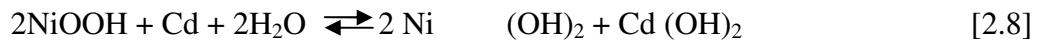
Klasik hafıza etkeni problemi geri dönüşümlüdür ve bu etken nedeniyle kapasite kaybına uğramış nikel kadmiyum pillerini tekrar normal durumuna getirmenin mümkün olduğu unutulmamalıdır.

Modern şarj cihazları şarj işlemine başlanmadan önce pil bünyesindeki şarj seviyesini ve bakiye maksimum kapasite değerini ölçme imkanlarına sahip olmaları nedeniyle hafıza etkeni bu cihazlar vasıtasıyla büyük çapta önlenebilmektedir. Tablo 2.9 bu tür pillerin ortalama kimyasal kompozisyonunu göstermektedir.

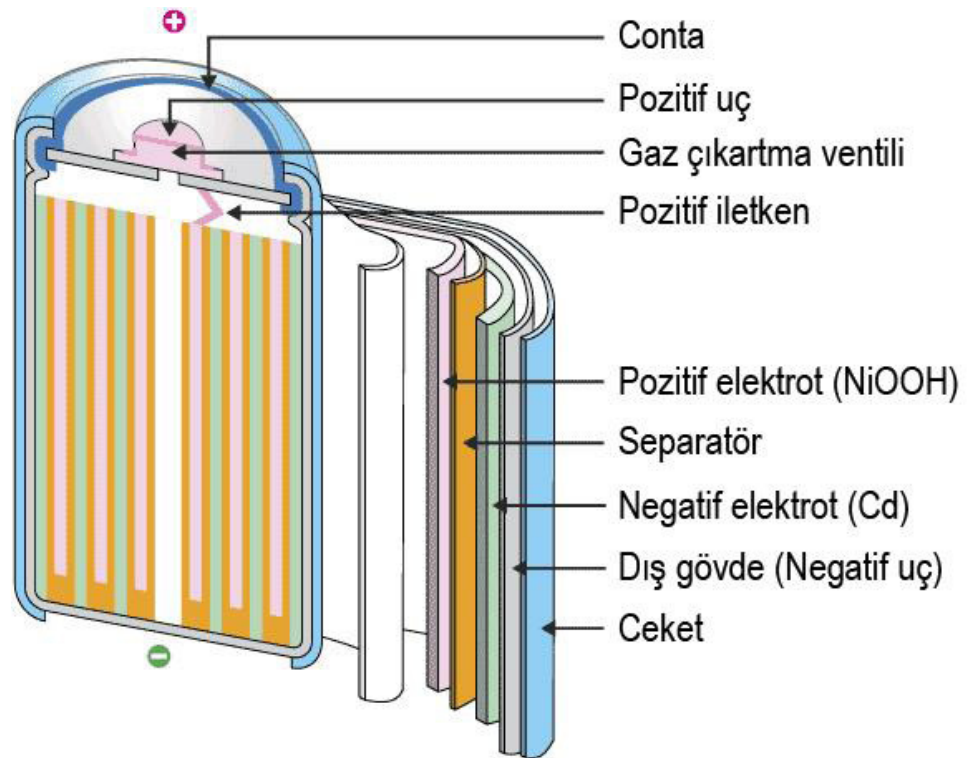
Tablo 2.9 Nikel kadmiyum pillerin ortalama kimyasal bileşimi (Pil ölçülerine ve üreticisine göre değişmektedir).

Kimyasal bileşimi	% Oran
Fe	40
Ni	22
Cd	15
Plastik	5
KOH	2
Diğerleri	16

Pil bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir;



Atıklarının geri dönüştürülmesi sonucunda elde edilebilen metal ve metal birleşikleri; pirometallurjik ve destilasyon prosesleri ile ferro-nikel, ferro - bakır ve kadmiyumdur. Şekil 2.7 Nikel-kadmiyum pillerin kesitini göstermektedir.



Şekil 2.7 Nikel-kadmiyum piller.

(Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

2.2.7 Nikel hidrit piller

Bu pil sistemi şarjlı durumda, pozitif nikel hidroksit elektrot, negatif elektrotu teşkil eden bir hidrojen alaşımı ve bazik esaslı bir elektrolitten ibarettir. Nikel kadmiyum pillerinden temel farkı kadmiyum maddesinin yerini hidrojen alaşımının almasıdır. Pil sistemi üzerinde yapılan yoğun çalışmalar sonucunda NiMH pillerinin birim hacim esasına göre enerji yoğunlukları NiCd pillerinin çok üzerine çıkartılmıştır.

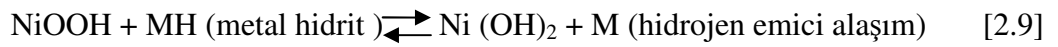
NiMH pillerinin geliştirilmesi çok yönlü boyutlarda gerçekleştirilmiş olup, elektrot ve elektrolit maddeleri farklılaştırılarak, pillerin çevrim ömürleri arttırılmış ve NiCd pillerine yakın bir seviyeye getirilmiştir. Ayrıca iç dirençleri çok düşük piller üretilerek, ısı oluşumu azaltılmış ve bu suretle pil performansı arttırılmıştır. Bu türdeki gelişmiş NiMH pilleri, örneğin uzun süreyle 30 amper veya daha yüksek akım gereksinimi gösteren elektrikli bisikletlerde rahatlıkla kullanılabilir. Diğer bir gelişme yüksek sıcaklıklara dayanıklı NiMH pillerinin artık üretilmesidir. Bu özellikteki piller acil aydınlatma cihazlarına veya hafıza besleme devrelerine yerleştirilebilmekte ve bu suretle NiCd pillerine nazaran aynı kapasitede ancak daha az hacimli pillerin kullanılmasına imkan yaratılmaktadır. NiMH ve NiCd pillerinin esas itibarıyla yapıları aynıdır. Ancak bugün NiMH pilleri ticari amaçlı kullanım yerlerinde hızlı bir şekilde NiCd pillerinin yerini almaya başlamıştır.

NiMH pil teknolojisinde de klasik hafıza etkenine benzer bir “tembelleşmiş pil” sendromu yaşanır. Geri dönüşlü olan bu etken pilin pozitif nikel hidroksit elektrotunda ortaya çıkmaktadır. Nedeni NiCd pillerinde olduğu gibi sürekli uygulanan aşırı şarjlar ve pil kapasitesinin kısmen kullanılmasıdır. Pilin deşarj gerilimin düşmesiyle ortaya çıkan bu tembellik durumu pilin tamamen boşaltılması ve bu tam şarj ve tam boşaltma işleminin ardı ardına 2-3 defa tekrarlanması sonucunda tamamen giderilebilir. Deşarj fonksiyonlarına sahip şarj cihazları bu sorunun giderilmesi için kullanılmaktadır. Tembellik sendromu NiCd pillerinde görülen hafıza etkeni kadar ciddi bir sorun yaşatmaz ve gerilim düşüşü de çok fazla değildir. Tablo 2.10 bu tür pillerin ortalama kimyasal kompozisyonunu göstermektedir.

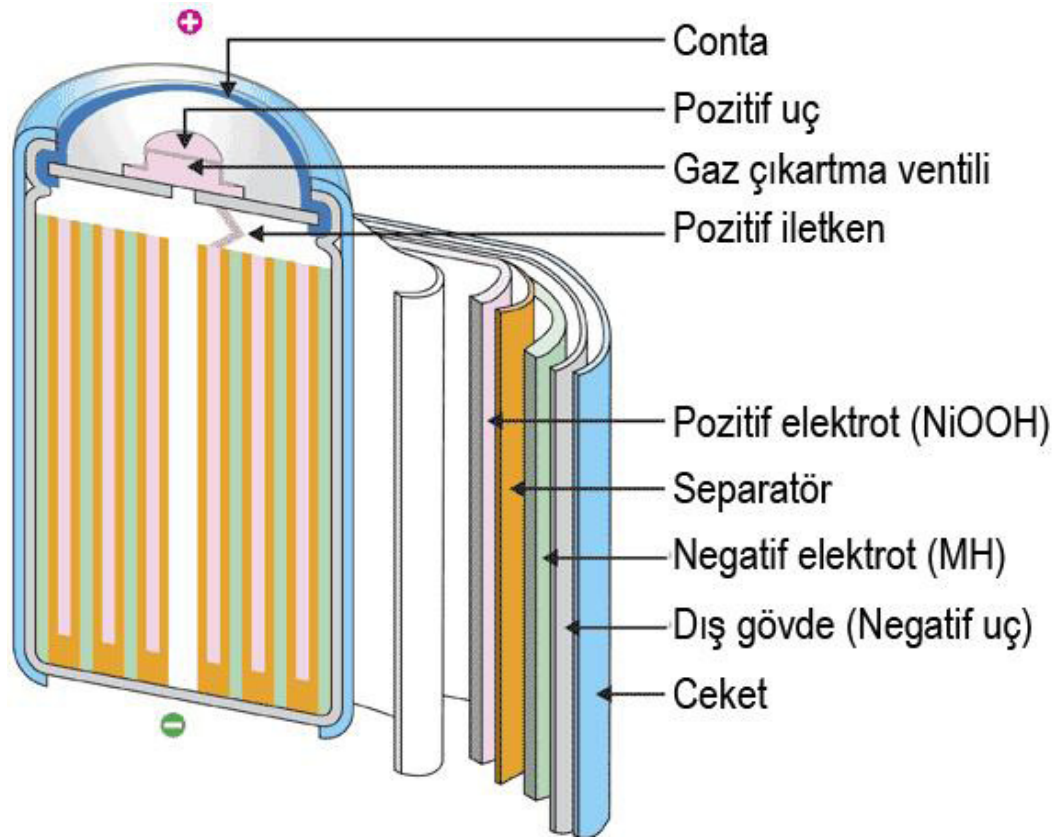
Tablo 2.10 Nikel hidrit pillerin ortalama kimyasal bileşimi (Pil ölçülerine ve üreticisine göre değişmektedir).

Kimyasal bileşimi	% Oran
Ni	33
Fe	20
Nadir toprak elementleri(lantanitler)	10
H ₂ O	8
Co	3
Plastik	5
KOH	2
Mn	1
Zn	1
Diğerleri	7

Pil bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir;



Atıklarının geri dönüştürülmesi sonucunda elde edilebilen metal ve metal birleşikleri; mekanik, pirometallurjik ve hidrometallurjik işlemler vasıtasıyla nikel, kobalt, ferro- nikel, ferro-bakır ve diğer metal alaşımlarıdır. Şekil 2.8 Nikel hidrit pillerin kesitini göstermektedir.



Şekil 2.8 Nikel metal hidrit piller.

(Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

2.2.8 Lityum iyon piller

Pil teknolojilerinin geçmişinde lityum kullanılarak yeni bir pil türü geliştirilmesi çalışmaları yoğun bir şekilde yer almıştır. Bugün yüksek enerji yoğunluklarına ihtiyaç duyulan birçok uygulamada lityum iyon pilleri tercih edilmektedir. Şarj edilebilir nitelikteki lityum pillerinin bünyesinde metal halinde lityum bulunmaz. Li-iyon pillerinin başlıca kullanım yerleri cep telefonları ve taşınabilir bilgisayarlardır. Endüstriyel türdeki Li-iyon sistemleri ise bu gün hibrit türü elektrikli araçlar için önemli bir enerji kaynağını teşkil etmektedirler. Li-iyon pilleri NiCd veya NiMH pilleri ile

ölçüleri açısından birebir değişken değildirler ve pillerin kullanım koşulları ile şarj metotları çok farklıdır.

Diğer tüm pil sistemlerinin aksine, bu pilin bünyesindeki aktif maddeler reaksiyona girmez. Bunun yerine lityum iyonları şarj ve deşarj işlemleri esnasında pozitif ve negatif elektrotlar arasında sürekli yer değiştirir.

Li-iyon pillerinin enerji yoğunluğu büyük ölçüde katot maddesine bağlıdır. Bu maksat için günümüzde kobalt oksit genellikle kullanılır. Bu suretle üretilen Lityum Nikel Kobalt pillerinde 240 Wh/kg seviyelerine kadar enerji yoğunlukları yaratılabilmektedir.

Şarjlı pil sistemleri arasında Li-iyon pilleri ağırlık ve hacim esasına göre en yüksek enerji yoğunluklarına sahip olan sistemdir. Örneğin bu enerji yoğunluğu standart NiCd pillerine nazaran 2 mislidir. Ayrıca Li-iyon pillerinin mevcut enerji kapasitelerini ileride daha da arttırmak mümkün görülmektedir. Pil geriliminin 3.6 volt olması çok önemli bir avantajdır. Cep telefonları genellikle tek bir Li-iyon pili ile çalışır. Buna karşılık aynı görevi 1.2 volt gerilime sahip 3 adet nikel esaslı pil yapmak zorundadır. Li-iyon pil sistemlerinde hafıza veya tembellik sendromu yoktur. Buna karşılık pillerin %40'lık şarj seviyesinde depolanması bir çok imalatçı tarafından tavsiye edilir. Tablo 2.11 bu tür pillerin ortalama kimyasal kompozisyonlarını göstermektedir.

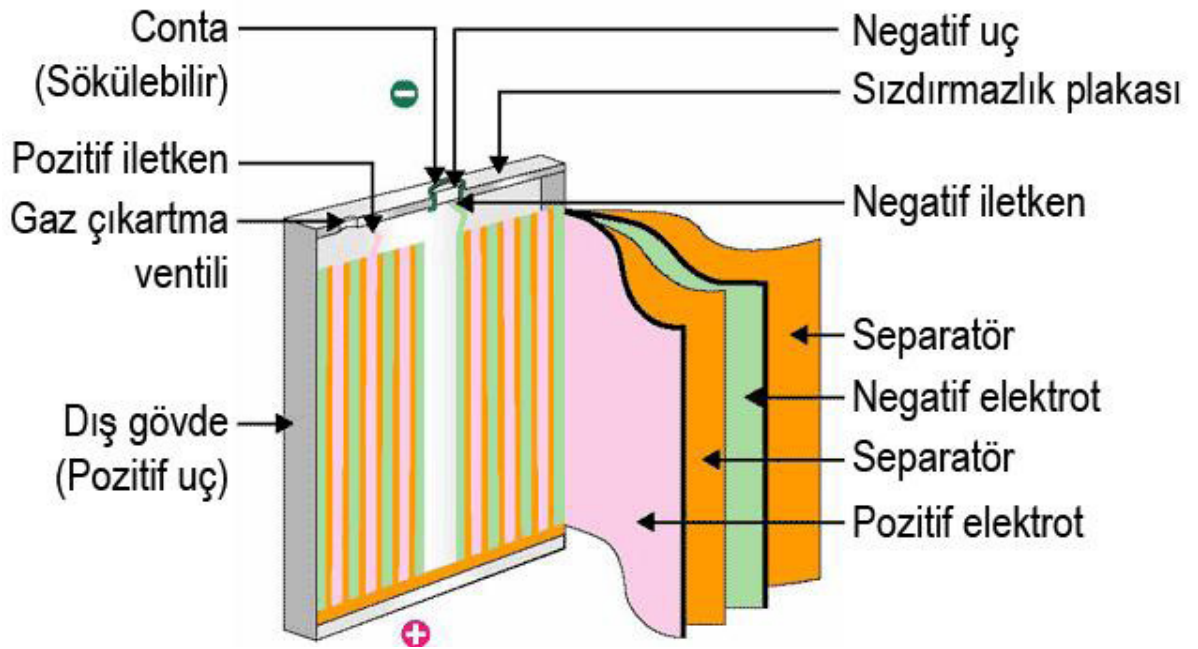
Tablo 2.11 Lityum iyon pillerin ortalama kimyasal bileşimi (Li-iyon/Li polimer).

Kimyasal bileşimi	% Oran
Aluminyum	15-25
Karbon	0.1-1
Folyo bakır	5-15
Dietil karbonat	1-10
Etilen karbonat	1-10
Metil etil karbonat	1-10
Lityum hegzafloorafosfat	1-5
Grafit tozu	10-30
Lityum kobalt oksit(LiCoO ₂)	25-45
Poli Vinilidin Florür(PVDF)	0.5-2
Diğerleri	Demir,nikel ve nötr polimer

Pil bünyesindeki ortalama kimyasal reaksiyonlar aşağıda belirtildiği gibi özetlenebilir;



Atıklarının geri dönüştürülmesi sonucunda elde edilebilen metal ve metal birleşikleri; pirometallurjik ve hidrometallurjik işlemlerle kobaltdır. Şekil 2.9 Lityum-iyon pillerin kesitini göstermektedir.



Şekil 2.9 Lityum-iyon piller.

(Tasinabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

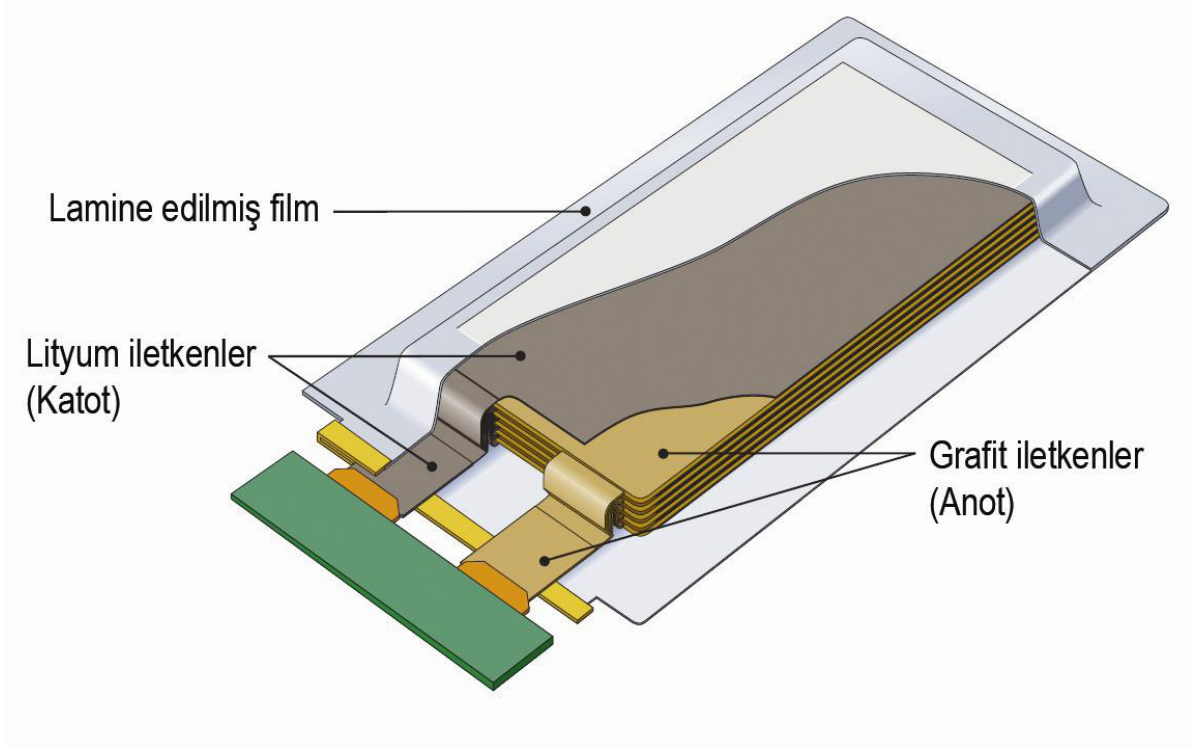
2.2.9 Lityum polimer piller

Uzun yıllardan beri bilim adamları pillerde kullanılan sıvı haldeki organik elektrolit maddesi yerine polimer tipi elektrolit kullanılması ve bu suretle pil bünyesinde yer alan klasik separatorün kaldırılması konusunda araştırmalar yapmışlardır. Li polimer pilleri diğer şarj edilebilir lityum pillerine nazaran kullanılan elektrolit maddesi bakımından farklılık gösterir. Li polimer sisteminde elektrolit, iletkenliği olmayan ancak iyonların geçişine müsade eden plastik türü bir maddeden yapılmıştır. İyon tabirinden elektrik yüklü atomlar veya atom grupları anlaşılır.

Bu suretle elektrolit maddesine batırılmış gözenekli klasik separatör maddesi polimer türde bir elektrolitle değiştirilmiş durumdadır. Sıvı elektrolitin olmaması pildeki sızma olayını tamamen kaldırmakta ve metalik bir pil dış kabı kullanımı yerine alüminyum veya diğer tipte metal folyolar kullanılabilir. Katı halde polimer uygulaması da üretimi basitleştirmekte, pil güvenliğini arttırmakta ve ince yapılı pillerin oluşumuna imkan sağlamaktadır. Bu suretle cihaz içerisinde mevcut kısıtlı hacime uyacak enerji kaynağının kullanılmasında kolaylaşmaktadır. Bahis konusu elektrolit vasıtasıyla kalınlığı 1 mm'yi bulan folyo şeklinde lityum pilleri üretilmiş durumdadır.

Diğer taraftan, kuru haldeki lityum polimer pillerinin iletkenliği oldukça düşüktür. İç direncin yüksek oluşu modern iletişim cihazlarında ihtiyaç duyulan yüksek enerji gereksinimlerini karşılayamaz ve örneğin taşınabilir bilgisayarların hard disklerinde sorunlar çıkabilir. Pillerin 60°C veya üstüne ısıtılması iletkenliği arttırmakla beraber, taşınabilir türdekilere böyle bir uygulamanın yapılması mümkün değildir.

Li polimer türü pilleri kullanan piyasadaki cep telefonlarının tamamı hibrit türündedir, yani jel şeklinde elektrolit maddesini içermektedirler. Dolayısıyla bu tür pillere Lityum iyon polimer denilmesi daha doğru olacaktır. Li-iyon ve Li-iyon polimer pillerinin özellikleri ve performans verileri benzerdir. Jel halindeki elektrolit ilavesi tamamen iyon iletkenliğinin artırılması amacıyla yapılmaktadır. Şekil 2.10 Lityum polimer pillerin kesitini göstermektedir.



Şekil 2.10 Lityum polimer piller.

(Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

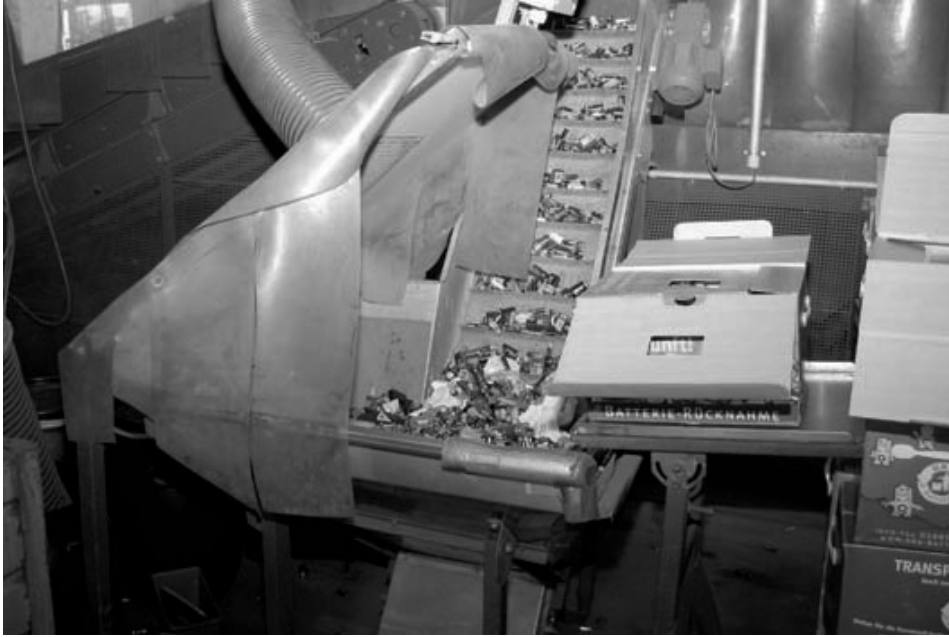
BÖLÜM 3

3 PİLLERİN SINIFLANDIRMA İŞLEMİ

Taşınabilir piller ve aküler toplandığı zaman bunlar farklı elektrokimyasal sistemler içinde ayrılırlar. Bu adım pillerin ne tür kimyasal maddeler içerdiğini ortaya çıkarmakta ve bize geri dönüşüm yöntemi olarak hangi işlemin uygulanacağını göstermektedir. Pillerin Evrensel Toplama Sistemi Kurumu (The Foundation Common Collection System of Batteries) (GRS Batteries) iki türlü ayırma yöntemi kullanmaktadır. (The World of Batteries (Functions, Systems Disposal) GRS Batterien- Germany, 2007).

3.1 Elektromanyetik proses

Bu metod bir elektromanyetik sensör ile manyetik şiddetli hücre sistemini tanımlamaktadır. Bir manyetik alanın sensör üzerinden nakledilen elektrokimyasal sisteme bağlı olarak düzeni bozulmaktadır. Bu bozukluk voltajda ölçülebilir bir değişime neden olmaktadır. Yaklaşık 6 pil her bir dakikada ayrılabilir. Ayırma temizliği minimum olarak %98 dir (The World of Batteries (Functions, Systems Disposal) GRS Batterien- Germany, 2007).



Şekil 3.1 Elektromanyetik proses

(The World of Batteries (Functions, Systems Disposal) GRS Batterien- Germany, 2007)
[15]

3.2 X-ışını prosesi

X-ışını işleminde piller boyutlarına göre sınıflandırılırken bir X-ışını algılayıcısına doğru hareket ederler. Farklı pil sistemleri X-ışını üzerine yansıyan renk tonlarıyla farkedilmektedir. %98'den daha fazla bir temizlikte her dakika 26 pilden daha fazlası tanınabilmektedir (Şekil 3.2).

İlk ayırma işlemine rağmen bütün alkali ve çinko-karbon piller ikinci bir ayırma sistemine yani UV algılayıcısına tabi tutulurlar. 2005 yılına kadar Avrupa pil üreticileri çinko-karbon pillerin bazılarında ve alkali pillerin üzerinde cıvanın olmadığı tasvir ettiğinde UV ye duyarlı boyalar kullanmıştır. Pillerde cıvanın olmadığını gösteren UV algılayıcısı pillerin kolaylıkla tanınmasını sağlamaktadır.

2001 yılından beri pillerde cıvanın bulunması yasadışı olmasına rağmen hala bazı atık sahalarında bulunan eski pillerde cıva içeriğine rastlanmaktadır. Bu nedenle GRS tüm alkali ve çinko-karbon pillerdeki cıva içeriklerini sürekli olarak kontrol etmektedir (The World of Batteries (Functions, Systems Disposal) GRS Batterien- Germany, 2007).



Şekil 3.2 X-ışını prosesi

(The World of Batteries (Functions, Systems Disposal) GRS Batterien- Germany, 2007).

BÖLÜM 4

4 TAŞINABİLİR PİLLERİN VE ATIKLARININ KULLANIMINDA DİKKAT EDİLECEK HUSUSLAR

Önceki bölümde özellikleri detaylı olarak verilen çeşitli pil sistemlerinin cihazlarda kullanımı, muhafazası ve sekonder türlerin şarj edilmesi esnasında tüketicinin dikkat etmesi gereken hususlar ile, ömrünü tamamlayarak atık hale gelen pillerin insan sağlığına zarar vermemesi ve çevreyi kirletmemesi için göz önünde bulundurulması gereken hususlar aşağıda “doğrular” ve “yanlışlar” başlıkları altında özetlenmiştir.

4.1 Atık pillerin insan sağlığına zarar vermemesi ve çevreyi kirletmemesi için gözönünde bulundurulması gereken doğrular

a) Uzun süreyle kullanılmayacak piller cihazlarından çıkartılmalı, artı ve eksi uçları kuru bir bezle silinmeli ve kısa devre yaratmayacak şekilde naylon bir torbada veya karton kutuda muhafaza edilmelidir. Aksi taktirde pillerin sızarak, cihaza zarar verme ihtimali vardır.

b) Bütün pil sistemleri belirli bir ömre sahip olduklarından, her zaman ihtiyaç duyulan sayıda pil satın alınmalıdır.

c) Yeni satın alınmış piller kullanım aşamasına kadar orijinal ambalajlarında tutulmalıdır.

d) Piller buzdolabında saklanabilir. Ancak piller buzluk veya derin dondurucu bölümlerine konulmamalıdır.

e) Piller cihazlara yerleştirilirken temas noktalarının iyice temizlenmesi yararlıdır. Aksi halde enerji kayıpları söz konusu olacaktır.

f) Şarjlı piller, kendilerine mahsus şarj cihazları kullanılarak ve imalatçı firmanın öngördüğü süreye uyularak şarj edilmelidir. Bu suretle pillerden en yüksek verim elde edileceği gibi pillerin aşırı ısınmaları, şişmeleri, gaz çıkarmaları, alevlenmeleri ve hatta patlamaları önlenecektir.

g) Şarj işlemlerinin her zaman oda sıcaklığında yapılmasına dikkat edilmelidir. Yüksek veya düşük sıcaklıklarda şarj veriminin çok düşeceği unutulmamalıdır.

h) Şarjlı NiCd ve NiMH pillerini tamamen boşalmadan önce şarj etmemeye dikkat ediniz. Bu suretle pillerin kullanım ömrü daha da uzayacaktır. Bahis konusu pillerin sürekli aşırı şarjından da kaçınınız.

i) Cep telefonlarında yaygın olarak kullanılan ve şarj edilebilir türdeki Li-iyon pilleri aşırı şarjlara maruz bırakılmamalı, yüksek sıcaklıklarda tutulmamalı ve dahili veya harici kısa devrelerden korunmalıdır. Ayrıca bu tür piller kapasitelerinin tamamı kullanılmadan önce erken ve daha sık şarj işlemlerine tabi tutulmalıdır.

j) Sürekli şebeke cereyanı ile çalıştırılan dizüstü bilgisayarlarındaki Li-iyon pilleri, cihazın yarattığı sıcaklıktan korunmak üzere, bilgisayardan çıkartılmalı ve serin bir yerde muhafaza edilmelidir

k) Atık haldeki pilleri ayrı bir yerde (naylon torba, kutu veya kavanoz gibi) biriktiriniz.

l) Evinizdeki veya iş yerinizdeki atık piller uzun sürelerle muhafaza edilmemelidir.

m) Toplanan atık piller bulunduğunuz yere en yakın mahaldeki atık pil toplama kutusuna atılmalı veya satın alındıkları yerlere götürülmelidir.

n) Çevrenizdeki atık pil toplama noktalarının nerelerde oldukları araştırılmalı ve sorumluluklarının bilincinde olan satış noktalarından piller temin edilmelidir

o) Ekonomik koşullar ve cihazınızın teknik özellikleri göz önünde tutularak, daha uzun ömre sahip ve dolayısıyla çok daha sonra atık hale gelecek şarjlı pillerin kullanımı mümkün olduğunca tercih edilmelidir.

p) Atık pillerin bünyelerindeki bazı metallerin geri kazanılabileceği ve bu suretle ülke ekonomisine katkıda bulunulabileceği unutulmamalıdır.

r) Atık pillerin toplanması için düzenlenecek kampanyalara gönüllü olarak iştirak edilmelidir.

s) Çevrenizde bulunan pil tüketicilerini yukarıda anlatıldığı şekilde davranmaya davet ederek, onlara örnek olunmalıdır (Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

4.2 Atık pillerin insan sağlığına zarar vermemesi ve çevreyi kirletmemesi için gözönünde bulundurulması gereken yanlışlar

a) Aynı cihaz içerisinde, aynı markadan olsa dahi, yeni piller eski pillerle karıştırılarak kullanılmamalıdır. Bu yapılırsa yeni pillerin ömrünün kısılması söz konusu olacaktır.

b) Farklı gerilimlere sahip, farklı yapılardaki piller ve şarjlı/şarjsız piller aynı cihaz içerisinde birlikte kullanılmamalıdır. Aksi takdirde cihaz hasar görebilir, pillerin hizmet ömrü kısalmaya ve hatta patlama riskleri ortaya çıkabilir.

c) Pillerin artı ve eksi uçları herhangi bir metal iletkenle birleştirilip kısa devre yaratılmamalıdır. Böyle durumlarda piller ısınacak, şişebilecek, yanabilecek ve hatta patlayabilecektir.

d) Pillerin seri ve paralel bağlantıları rasgele yapılmamalı ve bu gibi işler uzman personele bırakılmalıdır. Primer tip lityum pillerinde seri ve paralel bağlantılardan kaçınılmalı ve NiCd/NiMH pilleri ise özel koruma devreleri olmadan birbirlerine paralel bağlanılmamalıdır.

e) Piller küçük çocukların oynayabileceği şekilde ortalıkta bırakılmamalı ve özellikle düğme tipi pillerin küçük çocuklar tarafından kolaylıkla yutulabileceği unutulmamalıdır.

f) Piller para, anahtar, yüzük, bilezik, vs. gibi metal eşyalarla bir arada tutulmamalıdır. Aksi takdirde ve özellikle iç dirençleri düşük olan nikel-kadmiyum pilleriyle ortaya çıkabilecek kısa devreler neticesinde ani ısınmalar oluşacak ve yanıklara sebebiyet verilebilecektir.

g) Piller sökülmemeli, içleri açılmaya çalışılmamalı, delinmemeli ve ezilmemelidir.

h) Piller hiçbir şekilde ısıtılmamalı, ateşe atılmamalı ve devamlı güneş ışığı alan yerlerde tutulmamalıdır.

i) Pillerle çalışan cihazlar kalorifer, soba, ocak, vs. gibi ısı kaynaklarından uzak tutulmalıdır. Sıcaklık artışı pil bünyesinde oluşan kimyasal reaksiyonları hızlandırır ve sonuçta pilin hizmet ömrü kısalmır. Ayrıca cep telefonu ve el feneri gibi cihazlar nakil vasıtalarının torpido gözlerinde veya direkt güneş ışığı alabilen konsolları üzerinde uzun sürelerle bırakılmamalıdır.

j) Piller su, deniz suyu veya diğer oksitleme özelliğine sahip gaz ve sıvı maddelerle temas ettirilmemelidir.

k) Şarj edilmeyen piller ve özellikle primer lityum pilleri kesinlikle şarj işlemine tabi tutulmamalıdır. Aksi takdirde aşırı ısınma, şişme, gaz çıkışı, alevlenme ve hatta patlama görülebilir.

l) Piller ilgili cihazlarına veya şarj cihazına artı ve eksi kutupları ters konumda olacak şekilde yerleştirilmemelidir.

m) Eskimiş, hasar görmüş veya modası geçmiş cep telefonu, kol saati, hesap makinesi, diz üstü bilgisayar ve elektronik oyunlar gibi cihazlar pilleriyle birlikte atılmamalı, bünyelerindeki piller çıkartılarak diğer atık pillerle birlikte biriktirilmelidir.

n) Ev veya iş yerlerinde atık piller çöplere kesinlikle karıştırılmamalı ve piller rasgele sokaklara atılmamalıdır.

o) Atık piller kesinlikle yakılmamalıdır.

p) Atık piller toprağa gömülmemelidir.

r) Atık piller denizlere, akarsulara, göllere veya kanalizasyon kanallarına dökülmemelidir.

s) Ömrünü tüketmiş veya tamamen boşalmış piller cihazları içersinde bırakılmamalıdır.

t) Atık haldeki nikel-kadmiyum pillerinin insan sağlığına zararlı kadmiyum maddesi içerdiği unutulmamalıdır. (Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr).

BÖLÜM 5

5 PİL GERİ DÖNÜŞÜM PROSESLERİ

Pil geri dönüşümü için birçok proses bulunmaktadır. Bazen, bu prosesler özel türdeki piller için tasarlanmıştır. Bazı prosesler ise pillerin tümünü diğer malzemelerle geri dönüşüm yapabilecek şekilde tasarlanmıştır. Bu proses türlerinden önemli olanları aşağıda tanımlanmaktadır.

- Sumitomo: Japon prosesi tamamıyla pirometalurjik yöntemlere dayanmaktadır. Bu yöntemin maliyeti çok yüksektir, fakat tüm pil türleri için uygulanmaktadır. Bu yöntemin kullanımı Ni-Cd pillerin geri kazanılmasında görülmemektedir.
- Recytec: İsviçre yöntemi olan bu yöntem pirometalurjik yöntem, hidrometalurjik yöntem ve fiziksel iyileştirme işlemlerini kapsamaktadır. Bu yöntem tüm taşınabilir pil türlerinin ve aynı zamanda floresans lambaların, cıva içeren tüplerin geri kazanılmasında kullanılır. Bu proses Ni-Cd pillerde kullanılmaz. Yöntemin yatırım maliyeti Sumitomo'ya göre daha azdır, fakat işletme maliyeti daha yüksektir.
- Atech: Fiziksel iyileştirme prensibine dayalı bu yöntem pirometalurjik ve hidrometalurjik proseslere göre daha az maliyetlidir. Bu yöntem tüm pil türleri için kullanılır.
- Snam-Savam: Ni-Cd piller için Fransız yöntemi olan bu yöntem tamamıyla pirometalurjik bir yöntemdir.

- Sab Nife: Ni-Cd piller için İsveç yöntemi olan bu yöntem tümüyle pirometalurjik bir yöntemdir.
- Inmetco: Uluslararası Nikel Şirketi (INCO) tarafından Kuzey Amerika prosesidir. İlk olarak elektrik ark ocaklarından tozların geri kazanılması için geliştirilmiştir. Bu proses diğer proseslerin metalik atıklarının ve Ni-Cd pillerin geri kazanılmasında kullanılmaktadır.
- Waelz: Çelik tozlarından metallerin geri kazanılmasında kullanılan pirometalurjik yöntemdir. Bu proseste bir döner fırın kullanılır. Zn, Pb ve Cd çelik tozlarından geri kazanılmaktadır.
- TNO: Pil geri kazanımı için Hollanda prosesidir. Bu proses Ni-Cd ve Zn-C ve alkali ev türü taşınabilir piller için geliştirilmiştir.
- Accurec: Alman yöntemi olan bu yöntem Ni-Cd pillerin tek başına iyileştirildiği pirometalurjik bir yöntemdir (Espinosa, et al., 2004).

Bu pil geri dönüşüm proseslerinden Zn-C ve alkali piller için kullanılanları bölümün alt başlıklarında sırasıyla tanımlanacaktır.

5.1 Sumitomo prosesi

Bu proses özellikle Zn-MnO₂ pil türlerini iyileştirmek için planlanmıştır. 1980'lı yılların başlarında yaratılmış olan proses ev türü taşınabilir pillerin geri kazanılması için geliştirilmiştir. Sumitomo prosesi Batrec endüstrisinde (Batrec Industry) İsviçre'nin Wimmis bölgesinde kullanılan bir yöntemdir. 1992 yılında ev türü taşınabilir pillerin her yıl 2000 ton işlenmesi için bir ünite kuruldu ve bu ünite 1995 yılında 3000 ton işlemeyi başarmıştır.

Tek aşamadan oluşan bu prosesin amacı 750°C'de buharlaşan cıvayı yükseltmek, takibinde 1500°C'de elektrik fırını içinde indirgemektir.

Cıvanın giderilme işlemi 750°C'de döner fırın içerisinde gerçekleştirilmektedir. Üretilmiş gaz cıva yanında organik maddelerin yanmasıyla oluşan ürünler ve kloritler içerir. Organik maddeler temel olarak ev türü taşınabilir pillerin içinde yer alan plastik ve kağıt parçalarıdır. Bu maddeler organik gazlardan dolayı yakıcı bir fırının içinden ve aynı zamanda bir cıva yoğunlaştırıcı sistemden geçirilir.

Cıva ve kloritlerin uzaklaştırıldığı döner fırın içerisinde meydana getirilmiş katı faz bir indirgeyici elektrik fırını içine konur. Bu fırın Fe-Mn alaşımları ve çinko buharı üretir. Üretilen bu çinko buharı yoğunlaştırılır ve ingot döküm yapılır. Proses içersine beslenen her bir tonda 360 kg Fe-Mn, 200 kg Zn, 1.5 kg Hg ve 20 kg curuf üretilir.

Oldukça kolay bir proses olmasına rağmen her bir ton atık ev türü pil için yaklaşık 3500 kWh elektrik enerjisine ihtiyaç vardır. Bunun yanında, bu proses özellikle NiCd pillerle olabilecek kirlenmelere meydan vermemek için bu tür pillerin geri kazanılmasında kullanılmazlar.

5.2 Recytec prosesi

Başka bir geri kazanım prosesi İsviçre'nin Aclens bölgesinde yer alan Recytec'tir. Şarj malzemesi yükleme kapasitesi yıllık olarak 2000 tondur.

Proses Sumitoma prosesine benzeyen bazı adımlardan oluşmaktadır. İşlem sıcaklığı 650°C'dir. Alkali ev tipi taşınabilir pillerde bulunan cıva ve cıva kloritleri yalnızca 600°C ve daha büyük sıcaklıklarda giderilebilmektedir. Bu proste bu sıcaklığın seçilme nedeni bundan kaynaklanmaktadır.

Sumitomo prosesinde olanlara benzer olarak, üretilmiş olan gaz cıva yoğunlaştırmak için kullanılır ve daha sonra etkinleştirilmiş karbon filitreleri ve yakıcı bir fırın içinde işlem yapılır.

Bu proses ile Sumitomo prosesi arasındaki fark buharlaştırma prosesinden katı parçaların cevher hazırlama işlemleri birimine yönlendirilmesidir. Böylece, cıva giderilmiş madde o zaman öğütülür. Üretilmiş olan büyük parça boyutları temel olarak çelik kaplamalardan, çinko kaplardan, bakır bağlantılardan ve elektrod olarak kullanılan grafitten oluşmaktadır.

Çelik kısım manyetik ayırıcı ile ayrılır. Grafit bir Eddy manyetik ayırıcısı vasıtasıyla manyetik kısımlardan ayrılır. Kalan bakır ve çinko hidrometalurjik işlemlere doğru gider.

Bu proses örneğinin floresan lambalar gibi diğer cıva içeren atıkların iyileştirilmesinde de kullanılabilir. Yine de, Ni-Cd pillerin ayrılması zorunludur.

5.3 Waelz prosesi

Bu proses Birinci Dünya savaşından önce Almanya'nın Luri bölgesinde bu proses geliştirilmiştir. Bu prosesin ilk amacı oksitli cevherlerden çinkoyu elde etmektir. Günümüzde, bu prosesin en yaygın kullanımı elektrik ark ocak tozlarının iyileştirilmesindedir. Birçok birim dünyanın her yerine yayılmıştır. Amerika, Avrupa ve Japonya'da elektrik ark ocak tozlarının yaklaşık 1.000.000 tonu her yıl işlem görmektedir.

Bu proses aynı zamanda cıva içermeyen ev türü taşınabilir alkali piller gibi çinko içeren diğer atıklarda uygulanmaktadır.

Atık şarj malzemesi kömür ve silika ile karıştırılır. Ve bu şekilde döner fırına konurlar. Döner fırının eğimi ve dönme hızı fırın içindeki yükün hareketine yol açar. İşlem sıcaklığı yaklaşık 1200°C ve numunenin tutulma zamanı yaklaşık olarak 4 saattir. Pb, Zn ve Cd oksitler indirgenir ve oksitlenir.

Bu prosesin diğer bir ürünü toksik element içermeyen demirce zengin oksitlerdir. Bu ürün çelik yapım prosesi esnasında ve yol kaplamalarında kullanılabilir.

Genellikle filtreleme bölümü içerisinde toplanmış bu ürün Pb ve alkaliler gibi istenmeyen maddeler içerirler.

Birçok durumda, Waelz prosesi iki aşamada kullanılır. İkinci bir fırın çinko metalurjisi için birincil madde olarak kullanılabilen yüksek tenörde üretilen çinko oksit tozlarının işlenmesi için kullanılır.

Bu ikinci fırın için, indirgeyici reaktif veya flask ilavesi yapılmaz. Yük sadece birinci fırın içinde meydana gelmiş tozlardan oluşmaktadır. Bu fırın ısı kaynağı olarak doğal gaz kullanılarak işlem görmektedir. İşlem sıcaklığı 700-1000°C aralığındadır.

5.4 Tera prosesi

Tera fırınları düğme şeklindeki cıva oksit piller ve aynı zamanda alkali ve kuru tip ev pillerinin işlenmesi için geliştirilmiştir.

Bu prostenen üç adet mevcuttur. Bunlardan 1996'dan beri olanı NQR ve 1998'den beri olanı GMR Almanya'da, 2000 den beri mevcut olanı NKC Japonya'dadır.

Bu işlem yaklaşık 350°C'ye kadar vakum altında ısıtma içerir. Vakum odasının çıkışında, yük içinde oluşan organik maddelerin bozuşmasından dolayı meydana gelmiş ürünlerin yanması için oksijen üfleme yapılır. Bu yanma civanın oksidasyonundan kaçınmak için oksijenin kısmi basıncını kontrol altında tutarak 850°C'de gerçekleştirilir. Tera prosesi dikey bir pozisyonda ve toplam basınç 1 mbar altında gerçekleşir.

Bu proses aynı zamanda termometre, cıva lambalar ve floresan lambalarındaki tozlardan cıva geri kazanılmasında sağlar. Fırın içerisine yüklenen malzemenin maksimum 10 ppm cıva elde edilmesi için 24 saat fırında tutulmalıdır.

5.5 Batenus prosesi

Batenus prosesi çoklu adımlı hidrometalurjik işlem vasıtasıyla birçok pil türünü işlemektedir.

İlk olarak, başka şirketlere gönderilen düğme tipi pillerin eleklerle ayrılmasıyla işlem başlar. Daha sonra, geriye kalan piller bir öğütücüde öğütülür. Demir alaşımli maddeler manyetik ayırıcı ile ayrılır. Pillerin geriye kalan bölümleri örneğin plastikleri, kağıtları ve metalik olmayan kısımları pillerin ince boyutlarından birkaç kez elenerek ayrılırlar. İnce boyut sülfürik asit çözeltisiyle liç edilir ve ardından filtre edilir. Mangan oksit ve karbon maddeler filtre içinde kalır. Bu karışım Fe-Mn üreticilerine satılır.

Sonra, filitre edilmiş çözeltinin saflaştırma işlemlerindeki kompleks adımlar başlar. Cıva iyon değişim reçineleri vasıtasıyla ayrılır. Ardından gelen yeni adım içinde, çinko çözelti içinden solvent ekstraksiyonu kullanılarak geri kazanılır. Bu çözelti seyreltilmiş sülfürik asit ile ayrıştırılır ve daha sonra çinko elektrolizle kazanılır.

Bakır, nikel ve kadmiyum iyon değişim reçineleri kullanılarak çözeltiden kazanılır. Seyreltilmiş bir sülfürik asit çözeltisi yıkama için kullanılır. Yıkamadan sonra, sülfat çözeltisi elektrolize gönderilir.

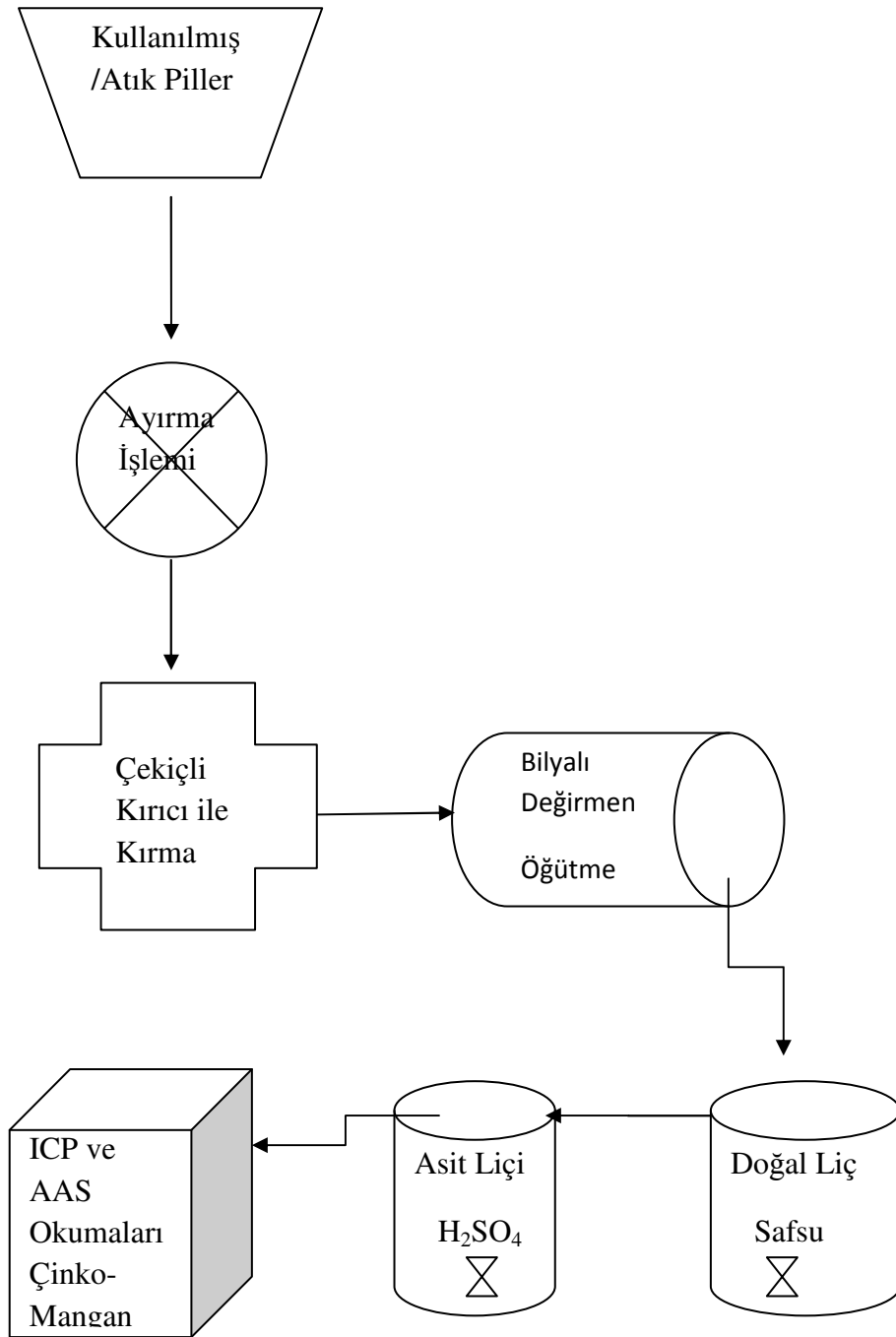
Mangan karbonatların çökmesine neden olan sodyum karbonat kullanılarak çözelti içerisindeki mangan çöktürülür. Çözelti içerisinde kalan alkali metaller çift kutuplu membran elektrodializi tarafından takip edilen ters yönde geçişimlerle konsantre edilmektedir (Espinosa, et al., 2004).

6 BÖLÜM

6 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında AAA ve AA boyuttaki Atık/Kullanılmış Çinko-Karbon ve Alkali Pillerden Çinko ve Manganın Hidrometalurjik Yöntemle Geri Kazanılması çalışmaları yapılmıştır. Sekil 6.1'de çalışmada izlenen akım şeması verilmiştir. Akım şemasından da görüleceği gibi, sırasıyla atık/kullanılmış AAA ve AA boyuttaki çinko-karbon ve alkali pillerin Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesinde bulunan kullanılmış pil kutularından toplanması, toplanan pillerin demontaj işlemleri, öğütme, doğal su liçi (natural liç) işlemi, asidik liç işlemi sırasıyla uygulanmıştır. Liç işlemlerinde çözeltiliye geçen çinko ve mangan üzerine farklı parametrelerin etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.

Hazırlık işlemleri; pillerin toplanması, demontajı (kıırma işlemleri), öğütme, eleme işlemlerinden oluşmaktadır. Pillerin toplanması esnasında pillerin boyut ve türlerine dikkat edilmiştir. Piller kırılma işleminden sonra pil tozu; plastik, sac ve kağıt kısımlarından ayrılmıştır. Elde edilen pil tozu öğütme işlemine tabii tutularak uygun parça boyutu belirlenmek istenmiştir. Öğütme işlemiyle tanelerin yüzey alanlarının artacağı dolayısıyla, liç işlemini etkileyen bir parametre olacağı düşünülmüştür.

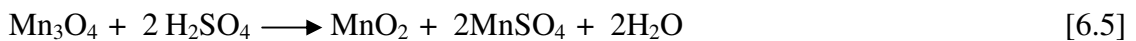
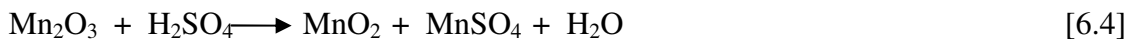


Şekli 6.1 Deneysel çalışmalarda uygulanan akım şeması.

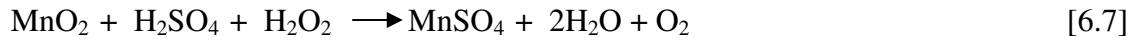
Liç işlemlerinde ilk olarak doğal liç işlemi uygulanmış daha sonra farklı molaritelerde sülfürik asit çözeltisi kullanılarak çinko ve mangan çözeltiye alınarak çözelti içerisindeki çinko ve mangan miktarı belirlenmiştir. Yapılan XRF yarı-kantitatif element analizi sonunda elde edilmiş olan pil tozunun içerisinde Çinko (Zn), Mangan (Mn) ve Potasyum (K) ana elementler olarak bulunmuştur. Yapılan XRD analizleri sonunda bu elementlerden Çinkonun (ZnO), Manganın (MnO₂), (Mn₂O₃), (Mn₃O₄) ve Potasyumun (KOH) ve (KO₂) şeklinde bulunduğu belirlenmiştir (De Souza, et al., 2004). Burada oluşan KO₂ mekaniksel işlemler yani kırma işlemleri sırasında ve dehidratasyon işlemi sırasında KOH'ın atmosfer ile kontak kurması sonucunda meydana geldiği düşünülmektedir (Tenorio, 2001).



Bu oksit bileşiklerinden KOH ve KO₂ doğal liç işlemleri esnasında çözülerek çözeltiye geçmiştir. Bunu yapılan XRF analizleri sonuçlarına bakarak görebiliriz. Burada KOH ve KO₂'nin uzaklaştırılması ile sülfürik asit sarfiyatının azalacağı bilinmektedir. Asidik liç işleminde farklı molaritelerde sülfürik asit liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu liç işlemi olurken meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



[6.2] ve [6.3] nolu denklemdende görüldüğü gibi çinko oksit ve mangan oksit bileşiklerinin sülfürik asit ile tamamen çözündüğü görülür. Fakat mangan oksitin diğer bileşikleri MnO_2 , Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 'te çözünmenin kısmi olduğu bilinmektedir (Velose, et al., 2005). Sülfürik asit ile yaklaşık olarak %40 mangan çözünmektedir. Bunun birinci sebebi KO_2 'nin su ve asit ile reaksiyonu sırasında meydana gelen ve indirgeyici bir reaktif olan hidrojen peroksitten (H_2O_2) kaynaklanmasıdır. İkinci sebep ise diğer bileşikler olan Mn_2O_3 ve Mn_3O_4 ile sülfürik asit arasında meydana gelen reaksiyonlardandır (Tenorio, et al., 2001).



Asidik liç işleminde: 1) farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında, 2) farklı karıştırma hızlarında, 3) farklı katı/sıvı oranlarında, 4) farklı sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Çinko ve mangan çözeltiye alınarak TERMOTECH marka AAS ve VARIAN marka ICP'de analizler gerçekleştirilmiş ve çözeltiye geçen miktarlar belirlenmiştir.

6.1 Deneyin yapılışı

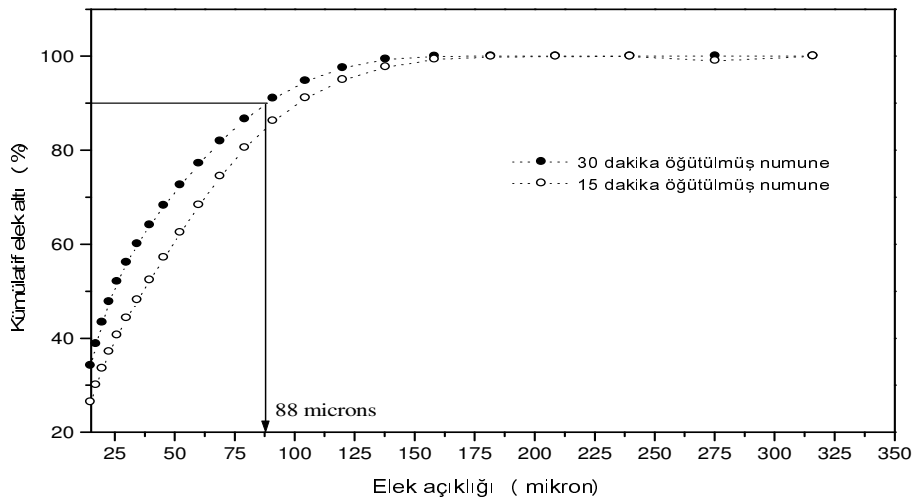
6.1.1 Hazırlık çalışmaları

AAA ve AA boyutlarındaki farklı markalarda atık/kullanılmış çinko-karbon ve alkali piller Eskisehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi atık pil toplama kutularından toplanmıştır. Toplanan pillerden çalışılan boyuttaki piller elle ayrılmıştır. Ayrılmış olan AAA ve AA boyuttaki piller, demontajı için çekiçli kırıcıdan geçirilmiştir. Kırıcıdan geçirilen piller 2 mm açıklıklı elek ile elenmiştir. Pilleri oluşturan demir, kağıt ve plastik kısımları elle ayrılmıştır. Elde edilen pil tozu numunesinin anod kısmını çinko oksitler, katot kısmını mangan oksitler ve elektrolit kısmınıda KOH oluşturmaktadır (Tenorio, 2001). Elde edilen 6 kg. pil tozu numunesi 100°C de 24 saat etüvde bekletilmiş ve tekrar tartılarak nem kaybı hesaplanmıştır. Tablo 6.1 pil numunesini oluşturan maddelerin ağırlıkça yüzde dağılımlarını vermektedir.

Tablo 6.1 Pili oluşturan maddelerin yüzde dağılımı.

İçerik	% Ağırlık
Pil Tozu	55,29
Çelik	28,93
Kağıt	6.12
Plastik kısım	2.25
Nem	7.41

Etüvde kurutulmuş olan pil tozu numunesinden John Riffle kullanılarak bir miktar örnek alınmıştır. Alınan örnek 15 dakika ve 30 dakika bilyalı değirmende öğütülerek tane boyut analizi (PSA) lazer difraksiyonu ile yaptırılmıştır. Tahmin edildiği gibi 30 dakika öğütülen numunenin %90'nın geçtiği elek açıklığı 15 dakika öğütülen numunenin geçtiği elek açıklığından daha küçüktür. Liç işleminde de yüzey alanın fazlalığı liçin verimini arttıracacağı varsayımından yola çıkılarak 30 dakika pilin öğütülerek kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür. Şekil 6.2'de lazer difraksiyonu ile yapılan tane boyut analizi (PSA) sonuçları verilmektedir.



Şekil 6.2 Tane boyut analizi.

Analiz sonuçlarından anlaşıldığı üzere 15 dakika öğütülmüş numunenin %90'nı 101 mikronun altında 30 dakika öğütülmüş numunenin %90'nı 88 mikronun altındadır. 30 dakika öğütülmüş olan numuneler deneysel liç çalışmalarında kullanılmıştır.

Örneklerin tamamı bilyalı değirmende 30 dakika öğütülmüştür. Öğütülmüş numune 0.106 mm lik elekte elle elenmiştir. Elek altına geçen kısım John Riffle kullanılarak örneklerin homojen olarak bölünmesi sağlanmıştır. Riffle işleminden sonra numuneye konileme-dörtleme işlemi uygulanmıştır. Konileme dörtleme işlemiyle numunenin tamamı 10g.'lık numuneler haline getirilmiştir. Elde edilen bu numuneler doğal liç ve asidik liç işlemlerinde kullanılmıştır.

6.1.2 Liç işlemleri

6.1.2.1. Doğal liç çalışmaları

Liç işlemi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Doğal liç işlemi ile pil tozu numunesi içerisindeki KOH'ın önemli bir kısmı uzaklaştırılmakta ve çözeltilmeye geçirilmektedir. Böylelikle liç işleminin ikinci basamağı olan asit liç işleminde sülfürik asit sarfiyatı azalmaktadır. Doğal liç işlemi esnasında farklı katı/sıvı oranları, farklı karıştırma hızları ve farklı sıcaklıklarda çalışmalar yapılmıştır. 1/10 ve 1/20 katı/sıvı oranlarında, 50, 60, 70°C derece sıcaklıklarda, 1, 2, 3, 4, 5 saat gibi farklı zaman dilimlerinde, 200 rpm, 300 rpm, 400 rpm, 500 rpm gibi karıştırma hızlarında çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan çalışmalarda liç işleminden sonra çözeltinin pH değerleri ölçülmüştür. En uygun pH değeri 1/10 katı/sıvı (g/mL) oranıyla, 200 rpm'de, 3 saat, 60°C'de yapılan doğal liç işlemiyle 8.5-9.0 olarak belirlenmiştir. 1/10 ve 1/20 katı sıvı oranlarında, yukarıdaki farklı üç sıcaklıkta ve farklı zaman dilimlerinde çözeltinin pH değerinde çok büyük farklılıklar olmamıştır. Yıkanmış olan numune 100°C'de, 24 saat etüvde bekletilerek nem kaybı %8 olarak belirlenmiştir. Şekil 6.3'de deneylerin gerçekleştirildiği deney düzeneği verilmiştir

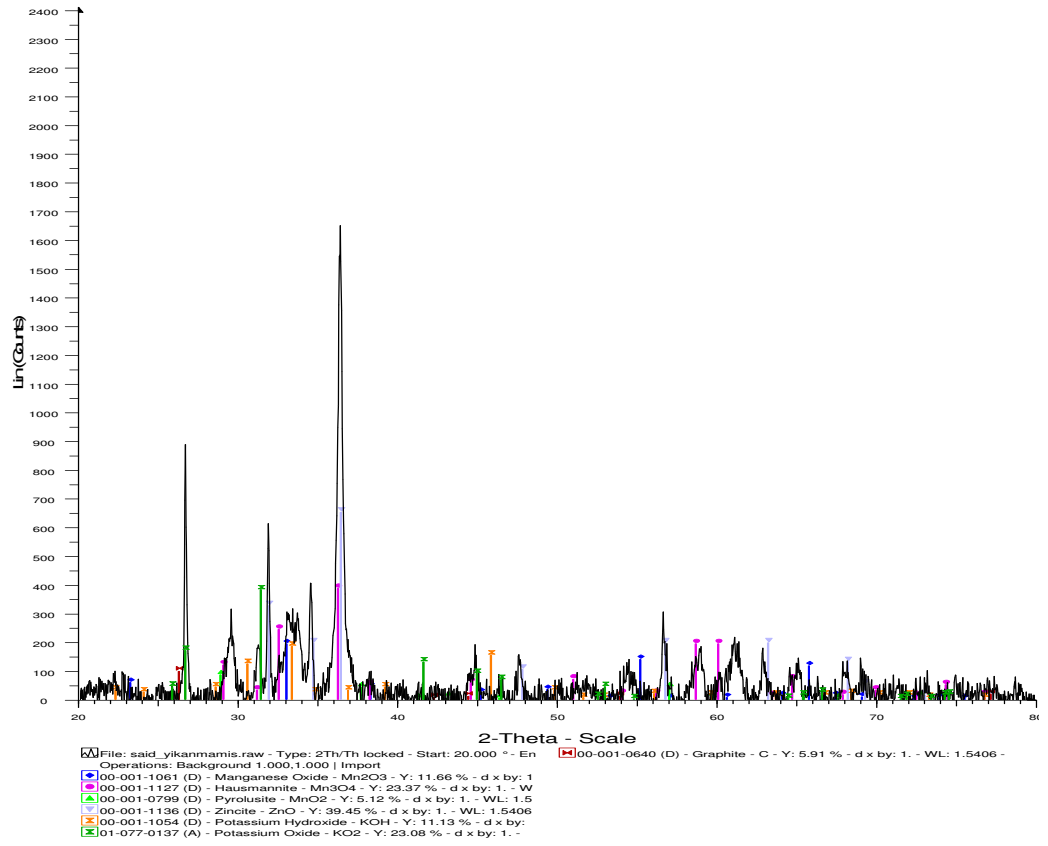


Şekil 6.3 Deneysel çalışma düzeneği.

Doğal liçe girmemiş olan numune (yıkamamış) ve daha sonra doğal liçten çıkmış olan numunenin (yıkamış) XRF yarı-kantitative element analizi yapılarak içerisindeki elementler belirlenmiştir. Şekil 6.4'de pil tozu numunesinin XRD analizi verilmiştir. Tablo 6.2 doğal liç işlemlerinin gerçekleştirildiği test koşulları göstermektedir.

Tablo 6.2 Doğal liç işlemlerinin gerçekleştirildiği test koşulları.

Katı(g)/Sıvı oranı(ml)	1/10
Sıcaklık(°C)	60
Karıştırma hızı (rpm)	200
Süre (saat)	3



Şekil 6.4 Pil tozunun XRD analizi.

Doğal liç işlemine girmemiş olan numunenin Tablo 6.3’de XRF yarı-kantitative element analizini verilmiştir.

Tablo 6.3 Giriş numunesinin (yıkamamış) yarı-kantitatif XRF element analizi.

Element	%
Al	0.341
Si	0.786
K	2.587
Cr	0.020
Mn	31.156
Fe	0.765
Zn	28.520
Cl	5.416
Ti	0.018
Ni	0.455
Cd	0.058
O	28.520
Diğerleri	1.358

Tablo 6.4 Doğal liç işleminden sonra elde edilen numunenin yarı-kantitative element analiz sonucunu göstermektedir.

Tablo 6.4 Yıkanmış numunenin yarı-kantitatif XRF element analizi.

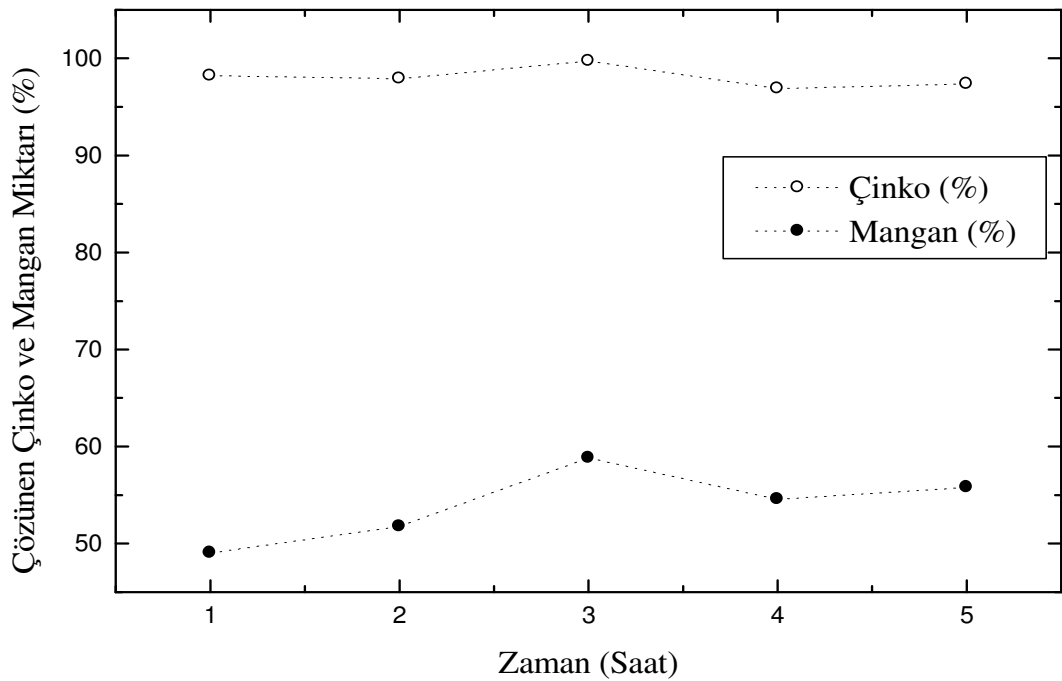
Element	%
Al	0,300
Si	0.618
K	0,234
Cr	0.022
Mn	32,801
Fe	0,833
Zn	32,922
Cl	1,285
Ti	0.022
Ni	0.561
Cd	0.065
O	29.412
Diğerleri	0.925

Görüldüğü gibi doğal liç işlemiyle potasyum ve klorun önemli bir kısmı uzaklaştırılabilmektedir. Bu nedenle çinko ve mangan değerlerinde artış görülmüştür. Atık/kullanılmış çinko-karbon ve alkali pillerden çinko ve manganın elde edilebilmesi için doğal liç işleminin liç işlemine katkısı olduğu anlaşılmaktadır. Bu aynı zamanda asit sarfiyatını da azaltacaktır.

6.1.2.2 Sülfürik asit liç çalışmaları

6.1.2.2.1 Liç süresinin etkisi

Sülfürik asit liç çalışmalarında, 1) farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında, 2) farklı karıştırma hızlarında, 3) farklı katı/sıvı oranlarında ve 4) farklı sıcaklıklarda deneysel çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar esnasında sülfürik asitin buharlaşmasını engellemek için erlenmayerlerin üzerine geri soğutucular yerleştirilmiştir (Sahoo, et al., 2001). Önce 1 molar H_2SO_4 konsantrasyonunda, $70^\circ C$ de, 200 rpm karıştırma hızında, 1/20 katı/sıvı oranında farklı sürelerde çalışmalar yapılarak optimum liç zamanı belirlenmeye çalışılmıştır. 3 saat yapılan liç işlemi sonrasında en yüksek Zn ve Mn çözünme miktarlarına ulaşılmıştır. Bu durum, Şekil 6.4'te zamana karşı çözünen çinko ve mangan miktarını gösteren grafikte açıkça anlaşılmaktadır.

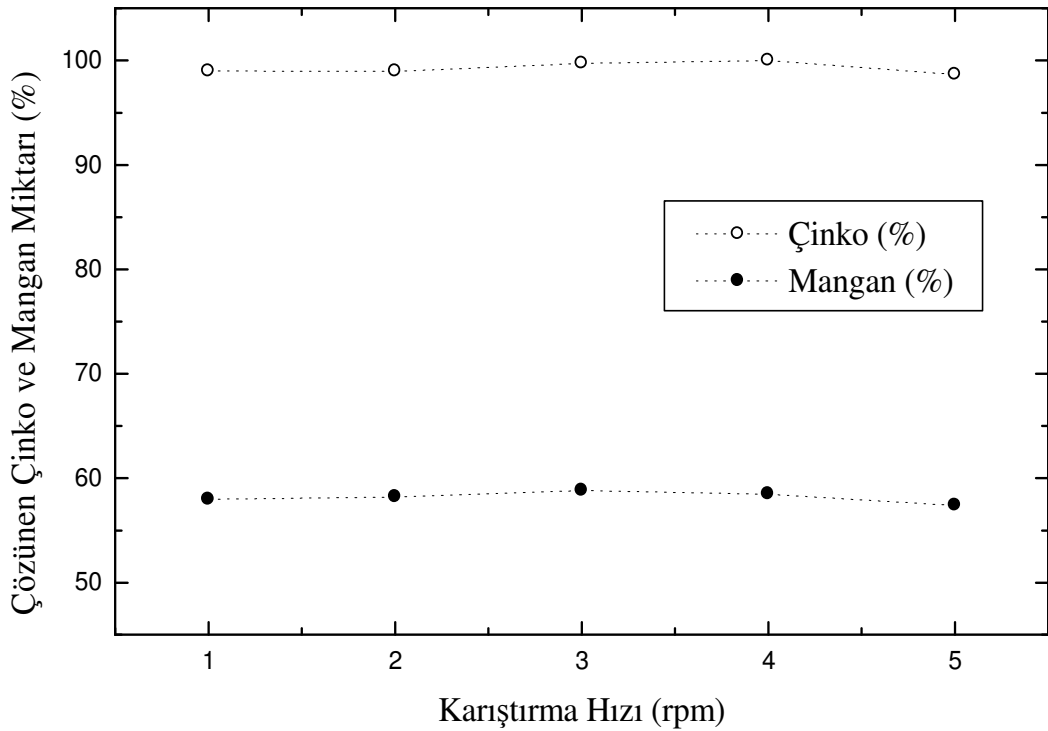


Şekil 6.5 Farklı liç sürelerinde çözültiyeye geçen çinko ve mangan miktarı.

Şekildende görüldüğü gibi en uygun liç süresi 3 saat olarak belirlenmiştir. 3 saat sonunda çözünen çinko miktarı %99.72, mangan miktarıda %58.81 olarak belirlenmiştir. Manganın tamamen çözünmemesinin nedeni denklem 6.4 ve 6.5 reaksiyonları incelendiğinde sülfürik asit liçiyle manganın tek aşamada indirgenememesindedir (Velose, et al., 2005).

6.1.2.2.2 Karıştırma hızının etkisi

Optimum liç zamanı belirlendikten sonar 1 molar H_2SO_4 konsantrasyonunda, $70^\circ C$ 'de, 1/20 katı/sıvı oranında 3 saat sürede farklı karıştırma hızları denenerek çözünen çinko ve mangan miktarları ICP ve AAS kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 6.5 Farklı karıştırma hızlarında çözünen çinko ve mangan miktarlarını göstermektedir.

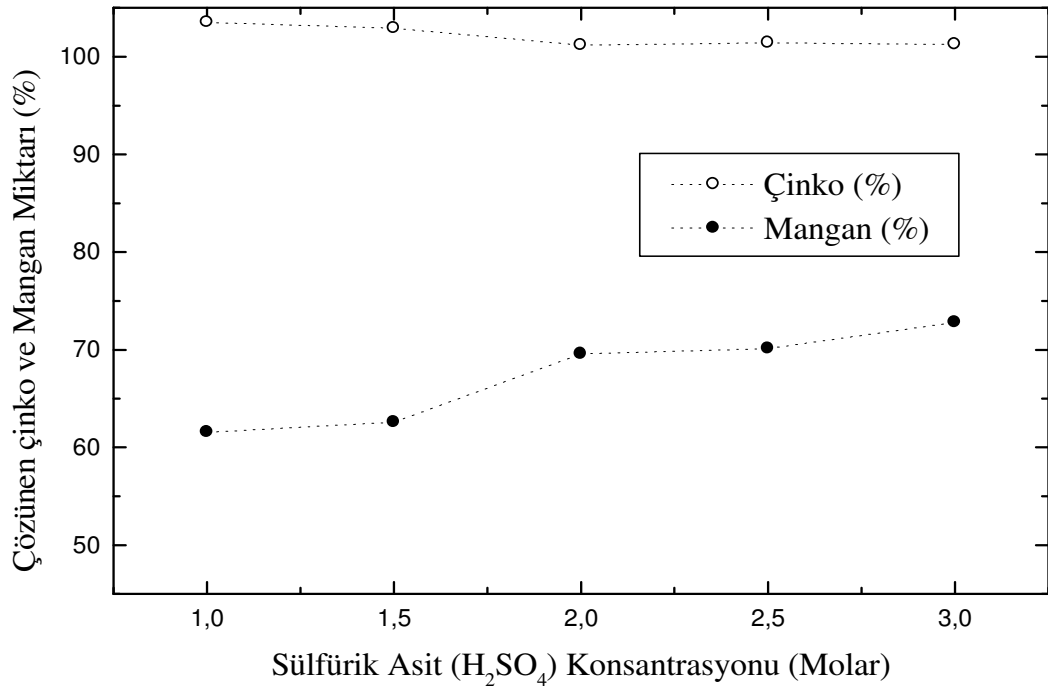


Şekil 6.6 Farklı karıştırma hızlarında çözünen çinko ve mangan miktarı.

Şekilden anlaşılacağı üzere farklı karıştırma hızlarında çalışmalar sonucunda karıştırma hızının çinko ve manganın çözünmesinde çok büyük etkisinin olmadığı görülmüştür. Dolayısıyla çalışmaların tümü enerji tasarrufu düşünülerek 200 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir.

6.1.2.2.3 Sülfürik asit konsantrasyonunun etkisi

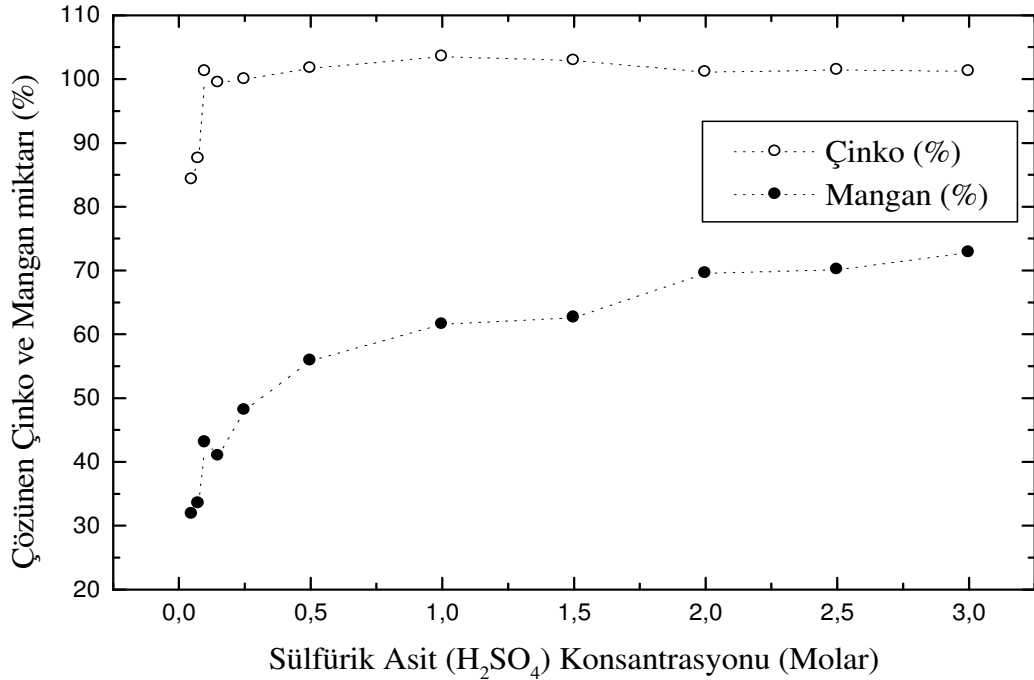
Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında çalışmalar yapılarak optimum konsantrasyon belirlenmeye çalışılmıştır. 1, 1.5, 2, 2.5, 3 molar H_2SO_4 konsantrasyonlarında, $70^\circ C$ sıcaklıkta, 3 saat süreyle, 1/20 katı sıvı oranında, 200 rpm karıştırma hızında deneyler yapılarak çözünen çinko ve mangan miktarları ICP ve AAS kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 6.6 Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında çözünen çinko ve mangan miktarlarını göstermektedir.



Şekil 6.7 Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında çözünen çinko ve mangan miktarları.

Şekilden anlaşılacağı gibi çözünen çinko değerleri artan sülfürik asit konsantrasyonuyla pek fazla değişmediği görülmektedir. Ancak çözünen mangan miktarında artış olduğu belirlenmiştir. Bu bize manganın yüksek konsantrasyonlarda daha fazla çözüneceğini çinkonun ise belki daha düşük konsantrasyonlarda bile çözünebileceği düşüncesini doğurmuştur.

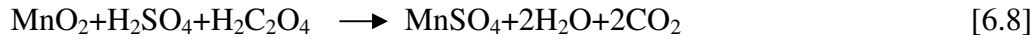
Dolayısıyla optimum sülfürik asit konsantrasyonunu belirlemek için daha düşük sülfürik asit konsantrasyonlarına deneyler yapılmıştır. 0.05, 0.075, 0.1, 0.15, 0.25, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 molar H_2SO_4 konsantrasyonlarında, $70^\circ C$ sıcaklıkta, 3 saat süreyle, 1/20 katı/sıvı oranında, 200 rpm karıştırma hızında deneyler gerçekleştirilmiş optimum asit konsantrasyonu belirlenmek istenmiştir. Şekil 6.7 Optimum sülfürik asit konsantrasyonunun belirlendiği grafiği göstermektedir.

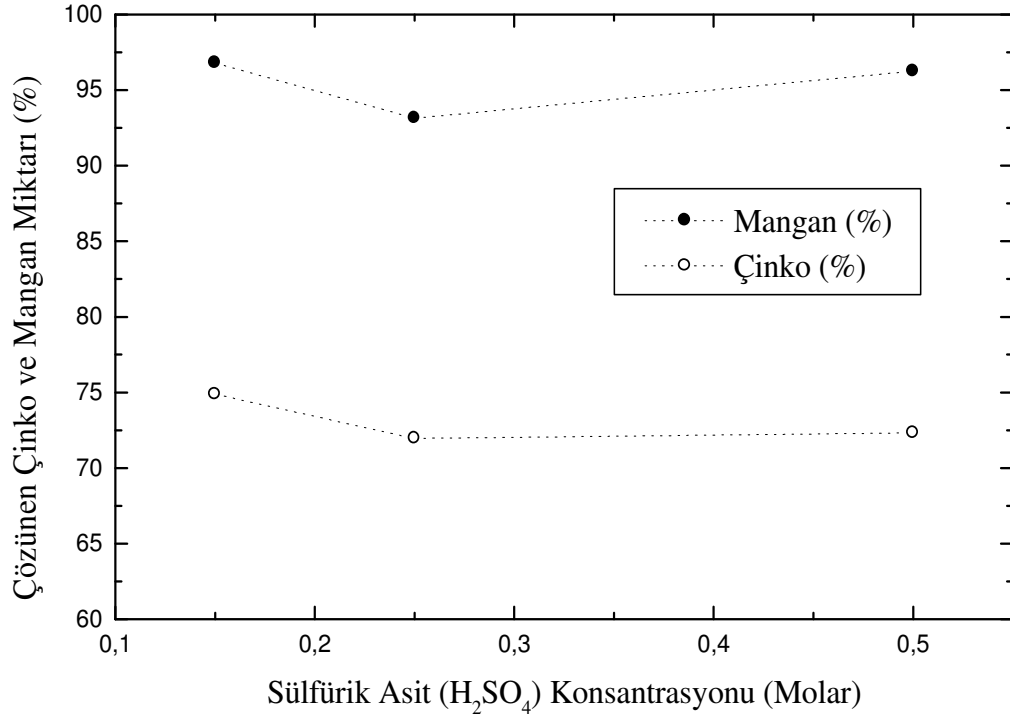


Şekil 6.8 Optimum sülfürik asit konsantrasyonunun belirlenmesi.

Yapılan deneyler neticesinde 0.1M sülfürik asit kullanımında bir miktar yükselme olduğu görülmüştür. Fakat, bunun tekrarlanan deneylerle test hatalarından kaynaklandığı saptanmıştır. Dolayısıyla optimum test koşulunun 0.15M 'da %99.42 çözünen çinko değeriyle, %40.94 çözünen mangan değerlerinde olduğu belirlenmiştir.

Daha sonra yapılan çalışmalarda manganın çözeltiye geçen miktarını arttırmak için indirgeyici reaktif olarak oksalik asit kullanılmıştır (Sahoo, et al., 2001). Yapılan çalışmalarda çözünen maksimum mangan değerini yakalayabilmek amacıyla farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında indirgeyici reaktif olarak 30g/L oksalik asit kullanarak deneyler yapılmıştır. Eşitlik 6.8 oksalik asitin MnO_2 ve H_2SO_4 ile yaptığı reaksiyon verilmiştir. Şekil 6.8 Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında 30g/L oksalik asit kullanılarak elde edilen çinko ve mangan değerlerinin grafiğini vermektedir.





Şekil 6.9 Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında 30 g/L indirgeyici reaktif olan oksalik asit kullanılmasıyla çözeltiliye geçen çinko ve mangan değerleri.

Şekilden görüleceği üzere 0.15M, 0.25M ve 0.5M sülfürik asit konsantrasyonlarında, 200 rpm karıştırma hızında, 70°C sıcaklıkta, 3 saat süreyle, 30 g/L indirgeyici reaktif olarak oksalik asit kullanılarak yapılan liç işlemi neticesinde çözeltiliye alınan mangan ve çinko değerleri AA spektrometresiyle ölçülerek belirlenmiştir. 0.15 molar sülfürik asit konsantrasyonunda, 30 g/L oksalik asit kullanılarak çözeltiliye alınan mangan değeri %96.79, çinko değeri %74.88 olarak belirlenmiştir.

BÖLÜM 7

SONUÇ VE ÖNERİLER

ICP ve AAS analizleri sonuçlarına göre, indirgeyici reaktif kullanılmaması halinde elde edilen optimum test koşulları, 0.15 molar sülfürik asit konsantrasyonunda, 200 rpm karıştırma hızıyla, 70°C’de, 3 saat yapılan liç deneyleri neticesinde elde edilmiştir. Bu koşullarda, çözünen çinko değerinin %99.42 ve çözünen mangan değerinin %40.94 olduğu bulunmuştur. Yarı-kantitatif XRF analizleri incelendiğinde 0.15 molar sülfürik asit konsantrasyonu değerinde çinkonun hemen hemen tamamının, manganın ise %40’nın çözüldüğü görülmüştür (De Souza, et al., 2004). Daha sonra indirgeyici reaktif olarak oksalik asit düşünülerek çözeltiye alınan mangan miktarı arttırılmak istenmiştir. Farklı sülfürik asit konsantrasyonlarında indirgeyici reaktif olan oksalik asit konsantrasyonu 30 g/L’de sabit tutularak, 1/20 katı/sıvı oranında, 200 rpm karıştırma hızında, 70°C sıcaklıkta, 3 saat sürede liç deneyleri yapılmıştır. Bu çalışma neticesinde; çözünen çinko miktarının %74.88, çözünen mangan miktarının ise %96.79 olduğu AAS analiziyle bulunmuştur. Yarı-kantitatif XRF analizleri incelendiğinde 0.15M sülfürik asit konsantrasyonunda 30 g/L indirgeyici reaktif olarak oksalik asitin kullanılmasıyla numune içerisindeki manganın neredeyse tamamının çözüldüğü, çinkonun çözünmesinde ise bir miktar negatif etki yaptığı görülmüştür.

Bu çalışma neticesinde oksalik asit konsantrasyonunun atık çinko-karbon ve alkali pillerden manganın geri kazanılması için önemli bir indirgeyici reaktif olduğu görülmüştür. Oksalik asit mangan üzerine pozitif bir etki yaparken çinko üzerine negatif bir etki yapmıştır. Çinko ve manganın eş zamanlı olarak kazanılabilmesi için oksalik asit miktarının optimum seviyede ayarlanması gerekmektedir. Bunun 2^k full factorial deney tasarımı kullanarak gerçekleştirilebileceği düşünülmektedir. Oksalik asite alternatif olarak manganın indirgenebilmesi için farklı indirgeyici reaktiflerin düşünülmesi gerekliliğine inanılmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Aktas, S., Sirkeci, A. and Acma, E., 2003, Current situation of scrap batteries in Turkey, *Journal of Power Sources* 130, 306-308.
- [2] Bernardes, A., Espinosa, D. and Tenorio, J., 2003, Collection and recycling of portable batteries: a worldwide overview compared to the Brazilian situation, *Journal of Power Sources* 124, 586-592.
- [3] De Michelis, I., Ferella, F., Karakaya, E., Beolchini, F. and Veglio, F., 2007, Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries, *Journal of Power Sources* 172, 975-983.
- [4] De Souza, C. and Tenorio, J., 2004, Simultaneously recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing, *Journal of Power Sources* 136, 191-196.
- [5] Espinosa, D., Bernardes, A. and Tenorio, J., 2004, An overview on the current processes for the recycling of batteries, *Journal of Power sources* 135, 311-319.
- [6] European Battery Association, www.european.net.
- [7] Ferella, F., De Michelis, I., Veglio, F., Beolchini, F., Karakaya, E. and Kitis, M., 2006, 2nd International Conference on: "Advances in Mineral Resources Management and Environmental Geotechnology", Hania 2006, Greece.
- [8] Hafford, C., Pepper, W. and Loyd, T., First Edition, May 1982, Zinc Dust and Zinc Powder: Their Production, Properties and Applications, Internatinal Lead Zinc Research Organization, Inc. 292 Madison Avenue, New York, New York 10017.

KAYNAKLARIN DEVAMI

- [9] [http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_\(electricity\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Battery_(electricity)).
- [10] Moscardini, E., Furlani, G., Pagnanelli, F., Ferella, F., De Michelis, I., Veglio, F., Beolchini, F. and Toro, L., 2009, Process for the treatment of alkaline spent batteries, Chemical Engineering Transactions, Volume 17, 2009.
- [11] Sahoo, R., Naik, P. and Das, S., 2001, Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution, Hydrometallurgy 62, 157-163.
- [12] Taşınabilir Pil Üreticileri ve İhracatçıları Birliği, www.tap.org.tr.
- [13] Tenorio, A., De Oliveira, D. and De Souza, C., s2001, Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, Journal of Power Sources 103, 120-126.
- [14] Tenorio, A., Espinosa, D. and Bernardes, A., 2004, Brazilian policy on battery disposal and its practical effects on battery recycling, Journal of Power Sources 137, 134-139.
- [15] The World of Batteries (Functions, Systems Disposal) GRS Batterien- Germany, 2007.
- [16] Tuğru, M. S., Atık çinko-karbon ve alkali pillerden çinko ve manganın geri kazanımı, 2009, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [17] Velose, L., Rodrigues, L., Ferreira, D., Magalhaes, F. and Mansur, M., 2005, Development of a hydrometallurgical route for the recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries, Journal of Power Souces 152, 295-302.

KAYNAKLARIN DEVAMI

- [18] Zhang, W. and Cheng, C., 2007, Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide, *Hydrometallurgy* 89, 137-159.