

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK KURŞUN ASİT AKÜMÜLATÖRÜ PASTASININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. M. Şeref SÖNMEZ**

Anabilim Dalı : METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı : ÜRETİM METALURJİSİ

ŞUBAT 2006

**ATIK KURŞUN ASİT AKÜMÜLATÖRÜ PASTASININ
DEĞERLENDİRİLMESİ**

**DOKTORA TEZİ
Y. Müh. M. Şeref SÖNMEZ
(506992103)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 06 Şubat 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Mart 2006**

Tez Danışmanı : Prof. Dr. M. Ercan AÇMA

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU (Y.T.Ü.)

Prof.Dr. Enver OKTAY (İ.Ü.)

Prof.Dr. Fatma ARSLAN (İ.T.Ü.)

Prof.Dr. Onuralp YÜCEL (İ.T.Ü.)

ŞUBAT 2006

ÖNSÖZ

Bu çalışma, yüzyıllardan beri insanlığın kullanımındaki kurşun metalinin, kullanım sonrası yeniden hayat bulması çerçevesinde temellendirilmiştir. Çalışma sürecinde karşılaştığım zorlukları, öncelikle bilimin ışığında rasyonel deneylerle ve yakın çevremdeki akademisyenler, ailem ve dostlarımla verdiğim moral, inanç ve güçle yendiğimi söylemek yanlış olmayacaktır.

Tez danışmanlığımı üstlenen Sayın Prof. Dr. M. Ercan Açma kimi zaman günlerce süren tartışmalarla bu sürecin en yakın tanığıdır. Kendisine her şey için teşekkür ederim. Ayrıca tez izleme komitemde bulunan ve çalışmanın şekillenmesinde yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Fatma Arslan ve Sayın Prof. Dr. Onuralp Yücel'e teşekkürlerimi sunarım.

Sayın. Yük. Kimya Mühendisi Mahpare Çağlayan ve Sayın Kimya Mühendisi Z. İnci Kol'a İstanbul Teknik Üniversitesi'nde sürdürdüğüm çalışmamda bitmek bilmeyen deneylerime ayırdıkları zaman ve sınırsız teknik destek yanında, verdikleri moral desteği için de müteşekkirim.

Çalışmamın uluslararası ölçütlerle değerlendirilmesi 2004–2005 öğretim yılında konuk araştırmacı olarak bulunduğum University of Cambridge, Department of Materials Science and Metallurgy'de gerçekleşmiştir. İngiltere'de, danışmanlığımı yapan Sayın Dr. R. Vasant Kumar, çalışmamın son şeklini almasında en büyük paya sahip olan yol göstericimdir. Bağlı olduğu bölümün laboratuvar olanaklarını kullanmamı sağladığı ve tüm bilimsel deneyimini benimle paylaştığı için kendisine sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımda hiçbir yardımı esirgemeyen Sayın Dr. Vega P. Kotzeva'ya teşekkürü bir borç bilirim. Bu süreçte çalışmalarımı sürdürmemde maddi destek sağlayan Tinçel Kültür ve Eğitim Vakfı'na ve vakfın Yönetim Kurulu üyesi Sayın Prof. Dr. Ali Fuat Çakır'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarına verdikleri destek ve özgüven için Sayın Necla Uz ve Sayın İbrahim Uz'a teşekkür ederim.

Özel bir teşekkürle anmak isterim; yaşamım boyunca attığım her adımda, aldığım kararlarda, annem Nuran Sönmez, babam Ferudun Sönmez ve kardeşim Yetkin Dumanoğlu maddi ve manevi desteklerini esirgemeyerek yanımda oldular.

Sevgili eşim Yük. Mimar Funda Uz Sönmez sadece hayatı değil, bu zorlu süreci de kimi zaman yapıcı eleştirileri, kimi zaman heyecanıma ortak olan sevinciyle paylaştı. Bu çalışmaya benim kadar inandığı ve benimle birlikte yürüdüğü için sonsuz teşekkürlerimle...

Şubat 2006

M. Şeref SÖNMEZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
KISALTMALAR	vi
TABLO LİSTESİ	vii
ŞEKİL LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	xiv
ATIK KURŞUN ASİT AKÜMÜLATÖRÜ PASTASININ DEĞERLENDİRİLMESİ	xv
TREATMENT OF THE SCRAP LEAD ACID BATTERY PASTE	xviii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Kurşun Asit Akümülatörleri	3
2.1.1 Tarihçe	3
2.1.2 Kurşunlu Akümülatör Türleri	5
2.1.3 Çalışma İlkesi	5
2.1.4 Akümülatör Kullanımı ve Servis Ömrü	8
2.2 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Değerlendirilmesi	9
2.2.1 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Bileşenlerine Ayrılması ve Asit ile Plastik Kısımların Değerlendirilmesi	9
2.2.2 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Pirometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi	16
2.2.3 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Hidro-Elektrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi	25
2.3 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Değerlendirilmesinde Yeni Yaklaşımlar	48

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	56
3.1 Kullanılan Hammaddeler	56
3.2 Kullanılan Sarf Malzemeleri	58
3.3 Deneylerde Kullanılan Alet ve Cihazlar	60
3.4 Deneylerin Yapılışı	61
3.4.1 NaOH ile Kükürt Giderme ve Antimonsuz Kurşun Üretimi Deneylerinde İncelenen Değişkenler	62
3.4.2 Karboksilat Senteziyle Kurşun Üretimi Deneylerinde İncelenen Değişkenler	64
4. DENEY SONUÇLARI	67
4.1 NaOH ile Kükürt Giderme ve Antimonsuz Kurşun Üretimi Deneyleri	67
4.1.1 NaOH İle Akü Pastasında Bulunan Kükürdün Giderilmesi	67
4.1.1.1 NaOH Konsantrasyonunun ve Sürenin Etkisi	67
4.1.1.2 Katı/Sıvı Oranının Etkisi	72
4.1.1.3 Karıştırma Hızının Etkisi	74
4.1.1.4 Çözümleme Sıcaklığının Etkisi	76
4.1.2 Kükürdü Giderilmiş Yapıdan Kurşun Üretimi ve Antimon Giderme	81
4.1.2.1 Karbotermik İndirgeme Deneyleri	81
4.1.2.2 Rafinasyon Deneyleri	85
4.2 Karboksilat Senteziyle Kurşun Metali Üretimi Deneyleri	87
4.2.1 Saf Kurşun Monoksit İle Gerçekleştirilen Deneyler	88
4.2.1.1 Saf Kurşun Monoksitin Çözümlemesi	88
4.2.1.2 Saf Kurşun Monoksitin Çözümlemesi Sonrasında Oluşan Katı Fazın Karakterizasyonu	92
4.2.2 Saf Kurşun Dioksit İle Gerçekleştirilen Deneyler	95
4.2.2.1 Saf Kurşun Dioksitin Çözümlemesi	96
4.2.2.2 Saf Kurşun Dioksitin Çözümlemesi Sonrasında Oluşan Katı Fazın Karakterizasyonu	101
4.2.3 Saf Kurşun Sülfat İle Gerçekleştirilen Deneyler	106
4.2.3.1 Saf Kurşun Sülfatın Çözümlemesi	106
4.2.3.2 Saf Kurşun Sülfatın Çözümlemesi Sonrasında Oluşan Katı Fazın Karakterizasyonu	111
4.2.4 Akümülatör Pastasının Karboksilat Senteziyle Kurşun Üretimi Yöntemine Göre İşlenmesi	115
5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ	118
5.1 NaOH ile Kükürt Giderme ve Antimonsuz Kurşun Üretimi Deneylerinin İrdelenmesi	118

5.2	Karboksilat Senteziyle Kurşun Üretimi Deneylerinin İrdelenmesi	124
6.	GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	140
	KAYNAKLAR	144
	EKLER	156
	ÖZGEÇMİŞ	173

KISALTMALAR

SHE	: Standart Hidrojen Elektrodu
SLI	: Starting – Lightening - Ignition
EDS	: Energy Dispersive Spectroscopy
SEM	: Scanning Electron Microscopy
AAS	: Atomic Absorbtion Spectrofotometry
ICP-AES	: Inductively Coupled Plasma – Atomic Emmision Spectrofotometry
FT-IR	: Fourier Infrared Spectrometer
DSC	: Differantial Scanning Calorimetry
FESEM	: Field Emmision Scanning Electron Microscopy
TEM	: Transmission Electron Microscopy
K/S	: Katı / Sıvı Oranı
CCDC	: Cambridge Crystallographic Data Centre
CIF	: Crystallographic Data File

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Kurşun-asit akümülatörlerinde teknik gelişmeler	4
Tablo 2.2. Kurşun-asit akümülatörlerinin türleri ve temel özellikleri.....	5
Tablo 2.3. Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin ayırma ürünlerinin kimyasal analizleri	11
Tablo 2.4. Isasmelt fırınına beslenen şarj malzemelerinin bileşimi	20
Tablo 2.5. Isasmelt fırınından çıkan ürünün bileşimi.....	20
Tablo 2.6. Isasmelt fırını çalışma şartları	20
Tablo 2.7. Metallurgie Hoboken Overpelt S. A. şirketinde Harris yöntemiyle ayrılan ürünlerdeki (Harris tuzu cüruflarının işlenmesi sonrası oluşan ürünler) metal dağılımı.....	24
Tablo 2.8. Akümülatör pastasının ortalama kimyasal bileşimi	28
Tablo 2.9. Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin bazı geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması.....	52
Tablo 2.10. Akümülatör pastası ile pastayı oluşturan bileşiklerin oda sıcaklığındaki çözünürlük testleri (-: çözünmez, ±: kısmen çözünür, +: çözünür).....	52
Tablo 3.1. Deneylerin gerçekleştirildiği 75 µm altı tane boyutundaki akümülatör pastasının kurşun ve bileşiklerinin analizi	56
Tablo 4.1. Akümülatör pastası ile NaOH çözümlendirmesi sonrası oluşan katı fazın kurşun bileşikleri ve antimon açısından kimyasal analizi	80
Tablo 4.2. Farklı H ₂ O ₂ miktarlarında gerçekleştirilen deneyler sonrasında H ₂ O ₂ tüketimi (Deneyler; 1 mol PbO ₂ için 4 mol C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O içeren çözeltilerle, 20°C sıcaklıkta, 1/5 K/S'nda gerçekleştirilmiştir.).....	99
Tablo 4.3. Akümülatör pastasının çözümlendirilmesi deneylerinde kullanılan C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O, C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O ve H ₂ O ₂ 'in oranları	115
Tablo 4.4. NaOH çözeltisiyle küküldü giderilmiş akümülatör pastasının çözümlendirilmesi deneylerinde kullanılan C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ve H ₂ O ₂ 'in oranları.....	117
Tablo 5.1. PbSO ₄ 'ın C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O ve C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın farklı ortamlardaki çözünürlük değerleri (İşlemler 25°C için 24 saat, 100°C için ise 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir).....	138
Tablo 5.2. Üretilen Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin farklı ortamlardaki çözünürlük değerleri (İşlemler 25°C için 24 saat, 100°C için ise 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir).....	139

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Kurşun-asit akümülatörlerinde meydana gelen reaksiyonlar (eksi elektrot denge potansiyeli -0,37 V, artı elektrot denge potansiyeli +1,71 V ve asit yoğunluğu 1,23 g.cm ⁻³).....	7
Şekil 2.2. Engitec Impianti spa şirketine ait akümülatör kırma ve eleme sistemi	12
Şekil 2.3. Engitec Impianti s.p.A. şirketine ait hidrodinamik ayırıcı sistemi	13
Şekil 2.4. RSR Corporation'a ait akümülatör parçalama ve pasta ayırma tesisinin akım şeması	14
Şekil 2.5. Varta yönteminin basitleştirilmiş akış diyagramı	17
Şekil 2.6. Metaleurop Recherche şirketi tarafından geliştirilen ergitme işleminin şematik gösterimi.....	18
Şekil 2.7. Isasmelt tesisinin şematik gösterimi	19
Şekil 2.8. Meksika'daki bir hurda kurşun-asit akümülatör geri kazanımı tesisinin basitleştirilmiş akım şeması.....	21
Şekil 2.9. Metallurgie Hoboken Overpelt S. A.'da kullanılan Harris reaktörü. a) kurşun bulyonu, b) kurşun bulyonu pompası, c) ergimiş kostik şarj potası, e) reaktör kontrol sistemi	24
Şekil 2.10. Hurda akümülatörlerin elektrolitik geri kazanımının akım şeması	27
Şekil 2.11. K ₂ CO ₃ – K ₂ SO ₄ – H ₂ O sisteminin izotermal kesiti	34
Şekil 2.12. K ₂ CO ₃ ile akümülatör pastasındaki sülfatı giderme ve K ₂ SO ₄ çöktürme işlemlerinin akım şeması	35
Şekil 2.13. Placid yöntemi	37
Şekil 2.14. Placid elektroliz hücresinin görünümü	38
Şekil 2.15. Kurşun-asit akümülatörlerinin işlenmesinde hidro-elektrokimyasal teknolojinin akım şeması	40
Şekil 2.16. CX-EW yöntemi, blok akış diyagramı	42
Şekil 2.17. Entegre CX – EW yöntemi	45
Şekil 2.18. CX – EWS yöntemi akım şeması	46
Şekil 3.1. Deneylerde kullanılan akümülatör pastasının X-ışını difraksiyonu	57
Şekil 3.2. Deneylerde kullanılan akümülatör pastasının SEM görüntüsü (büyütme: a. x500, b. x4500).....	57
Şekil 3.3. Deneylerde kullanılan saf PbO'in SEM görüntüsü (büyütme: x7000).....	58
Şekil 3.4. Deneylerde kullanılan saf PbO ₂ 'in SEM görüntüsü (büyütme: x10000) ..	59
Şekil 3.5. Deneylerde kullanılan saf PbSO ₄ 'ın SEM görüntüsü (büyütme: x8000) ..	59
Şekil 3.6. Tez çalışmasında yapılan deneylerin genelleştirilmiş akım şeması	61
Şekil 4.1. Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için PbSO ₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).....	68
Şekil 4.2. Farklı süreler için PbSO ₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 1/10 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı)	68

Şekil 4.3. Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).....	69
Şekil 4.4. Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).....	70
Şekil 4.5. Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için PbSO ₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).....	71
Şekil 4.6. Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).....	71
Şekil 4.7. Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).....	72
Şekil 4.8. Farklı K/S ve farklı süreler için PbSO ₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı)	73
Şekil 4.9. Farklı K/S ve farklı süreler için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı)	73
Şekil 4.10. Farklı K/S ve farklı süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 400 dev./dak ⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı)	74
Şekil 4.11. Farklı karıştırma hızları için PbSO ₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 1/10 K/S, 30 dakika ve ortam sıcaklığı) ..	75
Şekil 4.12. Farklı karıştırma hızları için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 1/10 K/S, 30 dakika ve ortam sıcaklığı)	75
Şekil 4.13. 0,7 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için PbSO ₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı).....	76
Şekil 4.14. 0,7 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı)	77
Şekil 4.15. 0,7 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı)	78
Şekil 4.16. 1,4 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için PbSO ₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı).....	78
Şekil 4.17. 1,4 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı)	79
Şekil 4.18. 1,4 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı)	79
Şekil 4.19. Akümülatör pastasının NaOH ile çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi.....	80

Şekil 4.20. Farklı sıcaklık ve sürelerde indirgemenin kurşun verimine etkisi (Deneylerde %10 karbon siyahı, %10 NaOH ve %10 Na ₂ CO ₃ kullanılmıştır)	81
Şekil 4.21. Farklı sıcaklık ve sürelerde indirgemenin cürufa geçen kurşun miktarına etkisi (Deneylerde %10 karbon siyahı, %10 NaOH ve %10 Na ₂ CO ₃ kullanılmıştır)	82
Şekil 4.22. Farklı sıcaklık ve sürelerde indirgemenin kurşunda bulunan antimon miktarına etkisi (Deneylerde %10 karbon siyahı, %10 NaOH ve %10 Na ₂ CO ₃ kullanılmıştır)	83
Şekil 4.23. Farklı sıcaklık ve sürelerde indirgemenin cürufa geçen antimon miktarına etkisi (Deneylerde %10 Karbon siyahı, %10 NaOH ve %10 Na ₂ CO ₃ kullanılmıştır)	83
Şekil 4.24. Karbon siyahının indirgemedede kurşun verimine etkisi (Deneylerde %10 NaOH ve %10 Na ₂ CO ₃ kullanılmıştır).....	84
Şekil 4.25. Farklı sıcaklıklardaki rafinasyon deneyleri sonrasında kurşun verimi ile metalde kalan antimon miktarı arasındaki ilişki (Deneylerde %5 oranında NaNO ₃ ve %5 oranında NaOH kullanılmıştır)	85
Şekil 4.26. Farklı oranlarda NaOH ilave edilerek gerçekleştirilen rafinasyon deneyleri sonrasında kurşun verimi ile metalde kalan antimon miktarı arasındaki ilişki (Deneyler, 450°C’de ve %10 oranında NaNO ₃ kullanılarak gerçekleştirilmiştir).....	86
Şekil 4.27. Farklı oranlarda NaNO ₃ ilave edilerek gerçekleştirilen rafinasyon deneyleri sonrasında kurşun verimi ile metalde kalan antimon miktarı arasındaki ilişki (Deneyler, 450°C’de ve %10 oranında NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir).....	87
Şekil 4.28. Farklı γ oranlarında gerçekleştirilen çözümlendirme işlemlerinde süzme sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki ve işlem sonrasında stoklanan çözeltinin pH değerindeki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı ve 20°C).....	88
Şekil 4.29. Farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; γ : 1, 1/5 K/S, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 20°C)	89
Şekil 4.30. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 15 dakika, γ : 1, 1/5 K/S, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı).....	90
Şekil 4.31. Farklı K/S’nda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 15 dakika, γ : 1, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 20°C).....	91
Şekil 4.32. Farklı sıcaklık ve K/S’nda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 15 dakika, γ : 1, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı).....	91
Şekil 4.33. PbO’in çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi	93
Şekil 4.34. Kourgiantakis ve arkadaşlarının ürettiği Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O yapısının X-ışını difraksiyonu analizi	93
Şekil 4.35. PbO’in C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O çözeltisinde çözümlendirilmesi sonrasında oluşan Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x500)	94
Şekil 4.36. PbO’in C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O çözeltisinde çözümlendirilmesi sonrasında oluşan Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x4000) ..	94

Şekil 4.37. PbO ₂ 'in C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O çözeltisiyle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin DSC analizi	95
Şekil 4.38. 1 mol PbO ₂ için farklı C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ve H ₂ O ₂ miktarlarında gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 1/50 K/S, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 20°C)	96
Şekil 4.39. Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 1/50 K/S, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 1 mol PbO ₂ için 4 mol C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ve 4 mol H ₂ O ₂ çözelti karışımı)	97
Şekil 4.40. Farklı K/S'nda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 1 mol PbO ₂ için 4 mol C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ve 4 mol H ₂ O ₂ çözelti karışımı)	97
Şekil 4.41. Farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 1/50 K/S, 20°C, 1 mol PbO ₂ için 4 mol C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ve 4 mol H ₂ O ₂ çözelti karışımı)	98
Şekil 4.42. Farklı H ₂ O ₂ miktarlarında gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 1/5 K/S, 20°C)	99
Şekil 4.43. PbO ₂ 'in çözümlendirilmesi sırasında süreye bağlı olarak çözelti sıcaklığındaki ve pH değerindeki değişim (Deneyler; 1 mol PbO ₂ için 4 mol C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ve 2 mol H ₂ O ₂ içeren çözeltilerle, 1/5 K/S'nda gerçekleştirilmiştir)	100
Şekil 4.44. PbO ₂ 'in çözümlendirilmesiyle oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi	101
Şekil 4.45. PbO ₂ 'in C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ve H ₂ O ₂ içeren çözeltide çözümlendirilmesi sonrasında oluşan Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x500)	102
Şekil 4.46. PbO ₂ 'in C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ve H ₂ O ₂ içeren çözeltide çözümlendirilmesi sonrasında oluşan Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x4300)	103
Şekil 4.47. PbO ₂ 'in C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ve H ₂ O ₂ karışımı çözeltiyle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin DSC analizi.....	103
Şekil 4.48. Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin 160°C'deki X-ışını difraksiyonu analizi .	104
Şekil 4.49. Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin 195°C'deki X-ışını difraksiyonu analizi .	104
Şekil 4.50. Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin 271°C'deki X-ışını difraksiyonu analizi .	105
Şekil 4.51. Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin 300°C'deki X-ışını difraksiyonu analizi .	105
Şekil 4.52. Farklı ζ oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 20°C)	106
Şekil 4.53. Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; ζ : 0,5, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 1/20 K/S).....	107
Şekil 4.54. Farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; ζ : 0,5, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 1/20 K/S, 20°C)	108
Şekil 4.55. Farklı C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ilaveleri ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan	

şartlar; ζ : 0,5, 60 dakika, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 1/20 K/S, 20°C).....	109
Şekil 4.56. 0,5 mol C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ilavesi ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; ζ : 0,5, 60 dakika, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 1/20 K/S).....	109
Şekil 4.57. 1 mol C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O ilavesi ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; ζ : 0,5, 60 dakika, 250 dev.dak ⁻¹ karıştırma hızı, 20°C).....	110
Şekil 4.58. PbSO ₄ 'ın çözümlendirilmesinde süreye bağlı olarak çözelti sıcaklığındaki ve pH değerindeki değişim (1 mol PbSO ₄ için 2 mol C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O ve 1 mol C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O içeren çözeltilerle 1/5 K/S'nda gerçekleştirilmiştir)	111
Şekil 4.59. PbSO ₄ 'ın C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O ile çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi (ζ : 0,5, T: 20°C, Süre: 300 dak, Karıştırma Hızı: 250 dev.dak ⁻¹ , K/S: 1/20)	112
Şekil 4.60. PbSO ₄ 'ın C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O ve C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O çözelti karışımı ile çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi (ζ : 0,5 ve 1 mol C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O, T: 20°C, Süre: 60 dak, Karıştırma Hızı: 250 dev.dak ⁻¹ , K/S: 1/5)	113
Şekil 4.61. PbSO ₄ 'ın C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O ve C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O içeren çözeltide çözümlendirilmesiyle oluşan bileşiğin SEM görüntüsü (büyütme: x600)	114
Şekil 4.62. PbSO ₄ 'ın C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O ve C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O içeren çözeltide çözümlendirilmesiyle oluşan bileşiğin SEM görüntüsü (büyütme: x13000)	114
Şekil 4.63. PbSO ₄ 'ın C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O ve C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O karışımı içeren çözeltiyle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan bileşiğin DSC analizi ..	115
Şekil 4.64. Akümülatör pastasının C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O, C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O ve H ₂ O ₂ içeren çözeltiler yardımıyla çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi	116
Şekil 4.65. NaOH çözeltisiyle kükürdü giderilmiş akümülatör pastasının çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi	117
Şekil 5.1. Pb – S – H ₂ O sisteminin 25°C'deki Potansiyel – pH diyagramı (log m(SO ₄) ²⁻ : -1 için).....	119
Şekil B. 1. Deneylerde kullanılan saf PbO'nun X-ışını difraksiyonu analizi	156
Şekil B. 2. Deneylerde kullanılan saf PbO ₂ 'nin X-ışını difraksiyonu analizi.....	156
Şekil B. 3. Deneylerde kullanılan saf PbSO ₄ 'in X-ışını difraksiyonu analizi	157
Şekil B. 4. Deneylerde kullanılan saf C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O'nun FT-IR analizi.....	158
Şekil B. 5. Deneylerde kullanılan saf C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O'nun FT-IR analizi.....	159
Şekil B. 6. Deneylerde kullanılan saf C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O bileşiğinin X-ışını difraksiyonu analizi	160
Şekil B. 7. Deneylerde kullanılan saf C ₆ H ₅ Na ₃ O ₇ .2H ₂ O bileşiğinin X-ışını difraksiyonu analizi	160
Şekil B. 8. Kourgiantakis ve arkadaşları tarafından elde edilen fazın (a), PbO (b) ve PbO ₂ (c) bileşiklerinden üretilen Pb(C ₆ H ₆ O ₇).H ₂ O bileşiğinin X-ışını difraksiyonu analizleri	161
Şekil B. 9. PbO'nun C ₆ H ₈ O ₇ .H ₂ O çözeltisiyle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi	162

Şekil B. 10. PbO'ın $C_6H_8O_7.H_2O$ çözeltisinde çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x13000)	163
Şekil B. 11. PbO'ın $C_6H_8O_7.H_2O$ çözeltisinde çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x14000)	163
Şekil B. 12. PbO'ın $C_6H_8O_7.H_2O$ çözeltisinde çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x50000)	164
Şekil B. 13. PbO bileşiğinden üretilen bileşiğın (a1 ve a2) ve aynı bölgede gözlenen bozunma sonrası alınan (b1 ve b2) TEM görüntüleri	164
Şekil B. 14. PbO_2 'ın $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 çözeltisi karışımıyla çöz�mlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi	165
Şekil B. 15. PbO_2 'ın $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çöz�mlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x5000)	166
Şekil B. 16. PbO_2 'ın $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çöz�mlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x9500)	166
Şekil B. 17. PbO'ın $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çöz�mlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x15000)	167
Şekil B. 18. PbO'ın $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çöz�mlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x80000)	167
Şekil B. 19. PbO_2 bileşiğinden üretilen bileşiğın (a) ve aynı bölgede gözlenen bozunma sonrası alınan (b) TEM görüntüleri	168
Şekil B. 20. $PbSO_4$ 'ın $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ çözeltisiyle çöz�mlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi	169
Şekil B. 21. $PbSO_4$ 'ın $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ ve $C_6H_8O_7.H_2O$ karışım çözeltisiyle çöz�mlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi	170
Şekil B. 22. $PbSO_4$ 'ın $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ ve $C_6H_8O_7.H_2O$ içeren çözeltide çöz�mlendirilmesiyle oluşan bileşiğın SEM görüntüsü (büyütme: x14000)	171
Şekil B. 23. $PbSO_4$ 'ın $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ ve $C_6H_8O_7.H_2O$ içeren çözeltide çöz�mlendirilmesiyle oluşan bileşiğın SEM görüntüsü (büyütme: x80000)	171
Şekil B. 24. $PbSO_4$ bileşiğinden üretilen bileşiğın bozunmuş yapısının TEM görüntüsü	172
Şekil B. 25. NaOH ile kükürdü giderilmiş akümülatör pastasının çöz�mlendirilmesi sonrasında oluşan katı faz (a) ile Kourgiantakis ve arkadaşları tarafından elde edilen fazın (b) X-ışını difraksiyonu analizleri	172

SEMBOL LİSTESİ

$\Delta E, E, V$	: Potansiyel
K	: Çözünürlük sabiti
n	: Mol sayısı
γ	: $\frac{n_{PbO}}{n_{C_6H_8O_7 \cdot H_2O}}$
ζ	: $\frac{n_{PbSO_4}}{n_{C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O}}$
a	: Aktivite

ATIK KURŞUN ASİT AKÜMÜLATÖRÜ PASTASININ DEĞERLENDİRİLMESİ

ÖZET

Zehirli madde olarak sınıflandırılan kurşunu içeren birçok ürün, son yıllarda, kullanım alanını kaybetmektedir. Kurşunun en yaygın kullanım alanını kurşun-asit akümülatörleri oluşturmaktadır. Kurşun-asit akümülatörlerinin kullanım ve tüketim miktarları, çevreye karşı etkileriyle birlikte göz önüne alındığında, geri kazanımının gerekliliğini ve önemini yansıtmaktadır. Nitekim son yıllarda, Avrupa’da, %95’in üzerinde hurda kurşun-asit akümülatörü geri kazanılmaktadır.

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımında temel aşamalar, sırasıyla; akümülatör asidinin boşaltılması, plastik kısımların ayrılması, metalik kısımların değerlendirilmesi ve akümülatör pastasının geri kazanılması süreçleridir. Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımında hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler uygulanmaktadır.

Geri kazanım sürecinde, karmaşık kimyasal yapıya atık akümülatör pastasında bulunan, özellikle, zor çözünen PbO_2 ve kükürt içerikli $PbSO_4$ büyük sorun yaratmaktadır.

Bu çalışmada sırasıyla; kurşun-asit akümülatörleri tanımlanmakta, çalışma ilkeleri ve kullanım ömürleri açıklanmakta ve var olan çeşitli hurda kurşun-asit akümülatörleri değerlendirme yöntemleri incelenerek karşılaştırılmaktadır.

Doktora tezi çalışmasında; ülkemizde toplanan atık akümülatör pastasının, var olan değerlendirme yöntemlerinden biri kullanılarak verimliliği incelenmekte ve düşük miktarda antimon içeren kurşun metali üretimi için ergitme işlemleri yapılmaktadır. Ayrıca çalışmada, var olan yöntemlerin yerini alabilecek atık akümülatör pastası değerlendirme yöntemleri geliştirilmektedir. Bu sıraya göre çalışma; “NaOH ile çözümlendirme ve antimonsuz kurşun üretimi” ve “karboksilat senteziyle kurşun üretimi” şeklinde iki farklı alt başlıktan oluşmaktadır.

İlk yöntemde, uygulaması olan, NaOH çözümlendirmesi süreci, yurdumuzda oluşan atık akümülatör pastasında incelenerek en uygun işlem şartları tespit edilmektedir. Daha sonra kükürdü giderilen pastanın, karbotermik yöntemle ergitilerek kurşun metaline indirgenmesi şartları belirlenmektedir. Son olarak, elde edilen kurşun metalindeki antimonun rafinasyonla giderilmesi incelenmektedir.

Atık akümülatör pastasının NaOH ile çözümlendirilmesinde en uygun işlem şartları; ortam sıcaklığında, 400 dev.dak^{-1} karıştırma hızında, 1/10 katı/sıvı oranı için 0,7 M, 1/5 katı/sıvı oranı için 1,4 M NaOH başlangıç çözeltileriyle, 15 dakikalık çözümlendirme süresiyle sağlanmaktadır. X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarına

göre, işlem sonrasında akümülatör pastasındaki PbSO_4 , kurşun oksit-hidroksit ($\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$) bileşiğine dönüşmektedir.

%10 karbon siyahı eklenerek en uygun karbotermik indirgeme şartları; 30 dakika indirgeme süresiyle, 900°C 'de sağlanmaktadır. Bu indirgeme şartlarında, %90 oranında metal kazanma verimi sağlanırken metalde %0,1 oranında antimon kalmaktadır.

Rafinasyon işlemlerinin en uygun şartları ise; %10 NaNO_3 ve %15 NaOH ilavesiyle 450°C 'de elde edilmektedir. Rafinasyon sonrasında üretilen kurşun %99 metal kurtarma verimiyle, ortalama %0,008 oranında kalıntı antimon içermektedir.

Karboksilat senteziyle kurşun üretimi deneylerini içeren ikinci yöntemde ise, atık akümülatör pastasının yapısında bulunan PbO , PbO_2 ve PbSO_4 'ın ayrı olarak saf bileşiklerinin çeşitli kimyasal maddelerle çözümlendirilme davranışları incelenmektedir. Daha sonra en uygun çözümlendirme şartları atık akümülatör pastasına uygulanmaktadır. Son olarak, atık akümülatör pastalarının hem hidro-pirometalurjik hem de hidro-elektrometalurjik yeni yöntemlerle değerlendirilmesine yönelik bulgular irdelenmektedir.

Karboksilat sentezi ile ilgili deneysel çalışmalarda, yeni kurşun bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu yapılmaktadır. Ayrıca, bu bileşiklerin son ürün elde etmeye yönelik farklı ortamlardaki davranışları, atık akümülatör pastalarının değerlendirilmesinde yeni ve alternatif yöntemlerin geliştirilebileceğini göstermektedir.

Saf PbO , 1 mol PbO için 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiyle, 1/3 katı/sıvı oranında, 15 dakika boyunca, 20°C sıcaklıkta çözümlendirildikten sonra saf $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği elde edilmektedir. Belirtilen şartlarda PbO 'ten $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretimi yeni bir işlemdir. Saf PbO 'in çözümlendirilmesinden sonra kurşunun %0,017'si çözünmektedir.

Saf PbO_2 , 1 mol PbO_2 için 4 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 2 mol H_2O_2 içeren karışım çözeltisiyle, 1/5 katı/sıvı oranında, 60 dakika boyunca ve 20°C sıcaklıkta çözümlendirildikten sonra yine saf $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği elde edilmektedir. Belirtilen şartlarda PbO_2 'ten $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretimi de yeni bir işlemdir. İşlem sırasında çözeltideki $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile birlikte H_2O_2 indirgeyici olarak davranmakta ve çözünmeyen PbO_2 'i $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklinde, +2 değerlikli kurşuna dönüştürmektedir. Saf PbO_2 'in çözümlendirilmesinden sonra kurşunun %1'i çözünmektedir.

Gerek saf PbO 'ten, gerekse saf PbO_2 'den iki farklı işlemle üretilen katı fazın bileşimi aynıdır ve saf $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tır. Elde edilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$, var olan X-ışını difraksiyonu veri tabanlarıyla tanımlanamamaktadır. İlgili bileşiğin X-ışını difraksiyonu analizi ile tanımlanması, farklı bir hammaddeden ve farklı bir yöntemle üretilmiş olan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Cambridge Kristallografi Veri Merkezi'nden (Cambridge Crystallographic Data Centre) alınan kristallografik bilgi verileriyle yapılmaktadır. FT-IR analizi sonuçları da $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısını doğrulamaktadır.

Saf PbSO_4 , 1 mol PbSO_4 için 2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren karışım çözeltisiyle, 1/5 katı/sıvı oranında, 60 dakikada ve 20°C sıcaklıkta

özömlendirildikten sonra tanımlanamayan bir katı faz elde edilmektedir. Saf PbSO_4 'ın özömlendirilmesinden sonra kurşunun %1,05'i çözünmektedir. Oluşan katı faz $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'dan farklı bir bileşiktir.

Saf akümülatör pastası bileşenleriyle en uygun şartları belirlenen çözömlendirme işlemleri, atık akümülatör pastasına ve kükürdü giderilmiş pastaya uygulanmış ve benzer sonuçlar alınmıştır.

Atık akümülatör pastasının $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltilerle çözömlendirilmesi sonrasında, PbSO_4 özömlendirilmesindeki gibi, tanımlanamayan bir katı faz elde edilmektedir.

NaOH ile önceden özömlendirilmiş kükürtsüz pastanın $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltilerle çözömlendirilmesi sonucunda ise $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ üretilmektedir.

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine bağlı sitratın enerjisini/ısını kullanarak, herhangi bir indirgeyici ya da cüruflaştırıcı ilaveye gerek olmadan, doğrudan metal üretmek mümkündür. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$, atıl atmosferde 300°C 'ye kadar ısıtıldığında saf kurşun metali elde edilmektedir.

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine bağlı sitrat kökünün enerjisini/ısını kullanarak atmosfer şartlarında kurşun-asit akümülatörlerinde kullanılabilecek kalitede kurşun oksit üretimi de mümkün görünmektedir.

Ayrıca, gerek $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğı, gerekse tanımlanamayan kurşun bileşiğinin çeşitli çözeltilerdeki görece yüksek çözünürlüğü, çözömlendirme ve ardından elektroliz sırasıyla yeni bir geri kazanım yönteminin ortaya çıkarılabileceğı hakkında fikir vermektedir.

Sonuç olarak sırasıyla, atık akümülatör pastasının kükürdünün giderilmesi, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltilerle çözömlendirilmesi, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ öktürme ve herhangi bir ilaveye gerek duyulmaksızın atıl atmosferde ısıtmayla kurşun metali üretilmesi diğer yeni ve alternatif bir atık akümülatör pastası geri kazanım yöntemidir.

TREATMENT OF THE SCRAP LEAD ACID BATTERY PASTE

SUMMARY

Many lead based products that are classified as toxic material have disappeared from use in recent years. Lead-acid batteries constitute the most widespread usage area of lead. The usage amount and the consumption of lead-acid batteries, considering the environmentally non-friendly effects, reflect the necessity and the importance of recycling. Likewise, in recent years more than 95% of scrap lead-acid batteries have been recycled in Europe.

Basic stages in lead-acid battery recycling processes are removal of the battery acid, separation of the plastic parts, processing of metallic parts, recycling of battery paste, respectively. Hydrometallurgical and pyrometallurgical methods are used in scrap lead-acid battery recycling.

During recycling process, particularly, because of non-soluble PbO_2 and sulphur containing PbSO_4 , which both are in complex chemical structure of scrap battery paste, significant problems occur.

In this study, lead-acid batteries were defined, working principles and service life of batteries were explained, and existing many scrap lead-acid battery treatment processes were comparatively investigated, respectively.

In this PhD dissertation, leaching efficiency of scrap battery paste, which is collected from our country, on one of the existing treatment method were investigated and melting operations were performed to produce lead metal with low antimony content. Furthermore, alternative treatment methods were developed that could be replaced with the existing treatment methods in this study. With respect to this order, the study consisted of two different subtitles as “NaOH leaching and non-antimonial lead production” and “lead production by carboxylate synthesis”.

Existing NaOH leaching was applied to the battery paste constituted in our country and optimum process conditions were determined in the first method. Then, reduction conditions of desulphurized paste to lead metal by carbothermal process were designated. Finally, removal of antimony from produced lead by refining was investigated.

Optimum process conditions for NaOH leaching of battery paste were achieved as follows; 400 rpm of stirring rate, 1/10 of solid/liquid ratio for 0.7 M and 1/5 of solid/liquid ratio for 1.4 M NaOH starting solutions, and 15 minutes of leaching duration. According to X-ray diffraction analysis, PbSO_4 in battery paste was transformed into lead oxi-hydroxide ($\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$) compound.

Optimum process conditions of carbothermal reduction were obtained by the addition of 10% of carbon black within 30 minutes reduction duration at 900°C. 90% of metal recovery with 0.1% of antimony content was provided by these reduction circumstances.

Optimum conditions for refining process were achieved by the addition of 10% NaNO_3 and 15% NaOH at 450°C. Produced lead consisted of average 0.008% of remaining antimony with 99% of metal recovery after refining.

Leaching behaviours of pure compounds of PbO , PbO_2 , and PbSO_4 constituted in the structure of spent battery paste were separately investigated by using several chemicals in lead production by carboxylate synthesis method. Then, optimum leaching conditions were applied to the scrap battery paste. Finally, inventions about new treatment techniques of scrap battery pastes by both hydro-pyrometallurgical and hydro-electrometallurgical were investigated.

Synthesis and characterization of new lead compounds were performed by experimental studies of the carboxylate synthesis. Furthermore, behaviours of relevant compounds in different surroundings oriented towards to obtain end-product showed the possibility to develop new and alternative processes for the treatment of scrap battery pastes.

After the leaching of pure PbO with 1 mol of $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution for 1 mol PbO with 1/3 of solid/liquid ratio for 15 minutes at 20°C, pure $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound was produced. Production of $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ from PbO under these conditions was a new process. 0.017% of lead was dissolved after the leaching of pure PbO .

After the leaching of pure PbO_2 with 4 mol of $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and 2 mol H_2O_2 solution for 1 mol PbO_2 with 1/5 solid/liquid ration for 60 minutes at 20°C, again pure $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound was produced. Production of $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ from PbO_2 under these conditions was also a new process. H_2O_2 performed as a reducing agent together with $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the solution during the process and converted the non soluble PbO_2 into $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ that had 2+ valence lead. 1% of lead was dissolved after the leaching of pure PbO_2 .

Composition of solid phase produced by two different methods from both PbO and PbO_2 was the same and pure $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ could not be defined by existing X-ray diffraction databases. Definition of the relevant compound was comparatively performed by having crystallographic information data of $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ produced from different raw material and by different method, from Cambridge Crystallographic Data Centre. Results of FT-IR analysis were also verified the structure of $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

After the leaching of pure PbSO_4 with 2 mol of $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and 1 mol of $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ solution for 1 mol PbSO_4 with 1/5 solid/liquid ration for 60 minutes at 20°C, an unidentified solid phase was produced. 1.05% of lead was dissolved after the leaching of pure PbSO_4 . Obtained solid phase is different from $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Determined optimum leaching conditions for pure battery paste components were adapted to both scrap battery paste and desulphurized paste and similar results were obtained.

After the leaching of scrap battery paste by $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, and H_2O_2 containing solution, an unidentified phase was produced as it was obtained by PbSO_4 leaching.

Processing of desulphurized paste, previously leached by NaOH solution, with $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 containing solution resulted in the production of $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$.

It was possible to produce lead metal directly by using the energy/heat of citrate radical of $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound without any reductive or flux additives. When $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ was heated in inert atmosphere up to 300°C , pure lead metal was obtained.

It was also seem possible to produce directly leady oxides, which could be used for lead-acid batteries, in atmosphere by using the energy/heat of citrate radical of $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ compound.

Furthermore, higher solubility of both $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ and unidentified lead compound in different solutions, suggested the possibility to set up a novel recycling process containing leaching and electro-winning, respectively.

Consequently, desulphurization of the scrap battery paste, leaching of desulphurized paste by $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and H_2O_2 containing solution, precipitation of $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the production of lead metal from $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ by heating in inert atmosphere without any addition, respectively, were another novel and an alternative scrap battery paste recycling process.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Antik çağlardan beri kullanılmakta olan kurşun (Pb), en temel demir dışı metallerinden biridir. Sosyalist ülkeler dışında dünyada, 1988 yılında, kurşun tüketiminin, kurşunun birincil yolla üretimi ve geri kazanımı kapasitesinden oldukça aşağıda, $4,2 \times 10^6$ ton olduğu tahmin edilmektedir. Zehirliliğinden dolayı kurşun, birçok uygulama alanında kullanılmaktan uzaklaştırılmıştır. Günümüzde kurşun pazarı, kurşun-asit akümülatörlerine bağımlıdır [1].

Zehirlilik özelliğiyle birçok uygulamadan çıkmasına rağmen kurşun, akümülatör endüstrisindeki kullanımını ve tüketimini arttırmaktadır. Kurşun-asit akümülatörlerinin 1970'li yıllarda dünya kurşun pazarındaki oranı %28 iken, 2000'li yıllara gelindiğinde bu oran %73'e çıkmıştır. Bu artış eğilimi tüketim ile de ilişkilidir. 1960 yılında $3,26 \times 10^5$ ton olan kurşun tüketimi, 1997 yılında 6×10^6 tona çıkmıştır. Aynı zaman aralığında akümülatör miktarları 10^6 tondan $4,4 \times 10^6$ tona ulaşmıştır. Buna paralel olarak kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımı da artmış, 1960 yılında 10^6 ton olan geri kazanım miktarı 1999 yılında 3×10^6 tona çıkmıştır [2].

Üretim ve tüketimdeki bu artışı sağlayan teknolojik gelişmelerin başında akümülatörlerin performansındaki değişiklikler gelmektedir. Performansı etkileyen en önemli gelişme ise akümülatörler alaşımlarındaki değişikliklerdir. Yeni kullanılmaya başlayan kurşun-kalsiyum-kalay alaşımları daha iletken ve korozyona daha dirençlidirler. Bununla birlikte, geri kazanım teknolojilerindeki değişiklikler de kurşun üretimindeki artışı etkilemektedir. Atık durumundaki akümülatörlerdeki tüm kurşunun kazanılmasına yönelik teknolojilerle yeni akümülatör üretimine uygun ürünler geliştirilmektedir. Tüm ticari ürünler içerisinde kurşun-asit akümülatörleri geri kazanım oranı en yüksek olan atık malzemelerdir. 1990'lı yılların sonlarında dünyadaki atık durumundaki kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımı %95–97 oranında gerçekleştirilmiştir [2, 3].

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımında temel aşamalar; akümülatör asidinin boşaltılması, plastik kısımların ayrılması, metalik kısımların değerlendirilmesi ve akümülatör pastasının geri kazanılması süreçlerini içermektedir. Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımında hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler uygulanmaktadır. Atık akümülatör pastası, kimyasal yapısı nedeniyle karmaşık bir bileşime sahiptir. Atık akümülatör pastasında bulunan, özellikle, zor çözünen kurşun dioksit (PbO_2) ve kükürt içerikli kurşun sülfat ($PbSO_4$) geri kazanım sürecinde büyük sorun yaratmaktadır. Ürün kalitesi açısından antimonun (Sb) giderilmesi de gerekmektedir. Son yıllarda, gerek kükürt dioksit (SO_2) gazı çıkışıyla oluşan çevre sorunları gerekse maliyet açısından pirometalurjik değerlendirme yöntemleri tercih edilmemektedir. Bunun yerine çeşitli hidrometalurjik yöntemler kullanılarak önce pasta bileşiminde bulunan kükürt uzaklaştırılmakta, ardından da elektrometalurjik yöntemlerle kurşun kazanılmaktadır. Özellikle hidro-elektrometalurjik geri kazanım yöntemlerinde çözünürlüğü düşük olan PbO_2 , çeşitli katkılarla ya çözündürülmekte ya da kolay çözünen kurşun bileşiklerine dönüştürülmektedir. Ayrıca, son ürüne bağlı olarak, ürün bileşimindeki antimon miktarının kontrolü da geri kazanım sürecinde önemlidir.

Dünya’da ve Türkiye’de kurşun-asit akümülatörlerinin kullanımı ve ömrü, ikincil kurşun metalurjisinin önemi ve kurşunun çevre sorunlarıyla ilişkisi göz önüne alındığında; var olan yöntemlerin verimliliğinin artırılması ve/veya alternatif hurda kurşun-asit akümülatörleri geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi gittikçe önem kazanmaktadır.

Tez çalışmasında, öncelikle, kurşun-asit akümülatörleri tanımlanmakta, çalışma ilkeleri ve ömürleri açıklanmaktadır. Sonraki bölümde çeşitli hurda kurşun-asit akümülatörleri değerlendirme yöntemleri incelenerek karşılaştırılmaktadır.

Türkiye’de toplanan hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan akümülatör pastasının, var olan değerlendirme yöntemlerinden biri kullanılarak sürecin incelenmesi ve düşük miktarda antimon içeren kurşun metali üretimi için ergitme işlemleri yapılması çalışmada ilk adım olarak seçilmiştir. Bilinen değerlendirme yöntemlerinin yerini alabilecek, yeni atık akümülatör pastası değerlendirme yöntemlerinin geliştirilmesiyle ilgili deneysel incelemeler ise çalışmanın ana eksenini oluşturmaktadır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Kurşun Asit Akümülatörleri

2.1.1 Tarihçe

Gaston Planté 1859 yılında, %10 sülfürik asit (H_2SO_4) içeren çözeltiye birbirinden kauçuk şeritle ayrılmış iki kurşun çubuk daldırılmış ve akım geçirmiştir. Böylelikle ilk akümülatör hücresini oluşturmuştur. Bu hücrenin en belirgin özelliği tersine çevrilebilir olmasıdır. Bu özellik dolayısıyla hücrede hem elektrik akımı üretimi hem de elektriğin depolanması mümkün olmuştur. Planté'nin 1860 yılında Fransa Bilim Akademisi'ne (France Academy of Science) sunduğu 9 hücreli pil ve “Nouvelles piles secondaires d'une grande puissance” ismiyle yayımladığı rapor kurşun-asit akümülatörünün doğuş sertifikasıdır [4].

1880 yılında Faure kurşundan bir lameli, kurşun oksitler, H_2SO_4 ve su karışımı içeren bir pastayla kaplamış ve şarj-deşarj (yükleme-boşaltma) çevrim süresini azaltarak akümülatör hücresinin çalışma kapasitesini arttırmıştır [5]. Swan, 1881 yılında levhalar yerine kurşun ızgaralar kullanmıştır [5]. Sellon da mekanik mukavemeti arttıran kurşun-antimon alaşımından ızgaraları geliştirmiştir [5]. Bu dönemde geliştirilen akümülatörlerin servis ömürleri 250 ile 300 yükleme-boşaltma çevrimi arasında kalmıştır. Bu kısa servis ömrünün en önemli sebeplerinden bir tanesi pozitif aktif malzeme olarak kullanılan akümülatör pastasının mekanik olarak parçalanmasıdır. O dönemlerde bu sorun akümülatör plakalarının boru şeklinde tasarımı ve bunların H_2SO_4 'e dirençli sentetik fiberlerle desteklenmesiyle en aza indirilmiş, (kırmızı kurşun oksitten) akümülatör pastasının bu plaka geometrisine doldurulmasıyla servis ömrü 2000 çevrime kadar artmıştır. 1880–1890 yılları arasında kurşun-asit akümülatörlerindeki en önemli gelişmeler büyük akümülatörlerin üretilmesi ve endüstride geniş kullanımı olmuştur. 19. yüzyılın sonunda çekici tipi akümülatörler geliştirilmiş ve özellikle demiryollarında bu

akümülatörlerle çalışan trenlerde 100 km^{s-1} hız rekoruna ulaşılmıştır. Bu yıllarda akümülatörlerin; vagonların aydınlatılmasında, demiryolu sinyal sistemlerinde, teknelerde ve kablolu alıcı-verici istasyonlarında kullanılması yaygınlaşmıştır. Bu gelişmelere rağmen kurşun-asit akümülatörlerinin kullanımındaki gerçek büyüme otomobil endüstrisindeki ilerlemeyle olmuştur. İlk başlarda araçların aydınlatılmasında kullanılan akümülatörler daha sonra motorun çalışmasını sağlamıştır [4]. Tablo 2.1, kurşun-asit akümülatörlerinin teknik olarak gelişiminin kronolojik bir sıralamasını içermektedir [5].

Tablo 2.1: Kurşun-asit akümülatörlerinde teknik gelişmeler [5].

Başlangıçtaki Sistemler		
1836	Daniell	İki akışkan hücre; bakır / bakır sülfat / sülfürik asit / çinko
1840	Grove	İki akışkan hücre, karbon / nitrik asit / sülfürik asit / çinko
1854	Sindesten	Dış kaynaklı kutuplu kurşun elektrotlar
Kurşun-Asit Akümülatörlerindeki Gelişmeler		
1860	Planté	İlk uygulamalı kurşun-asit akümülatörü, aktif malzeme oluşturmak için korozyona uğratılmış kurşun folyolar
1881	Faure	Kapasiteyi arttırmak için kurşun oksitle pasta oluşturulmuş kurşun folyolar
1881	Sellon	Kurşun – antimon ızgara alaşımı
1881	Volckmar	Oksitler için boşluk yaratmak amacıyla delik açılmış kurşun plakalar
1882	Brush	Kurşun plakalara mekanik olarak bağlanmış kurşun oksit
1882	Gladstone, Tribbs	Kurşun-asit akümülatöründe çift sülfat teorisinin reaksiyonu: $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \leftrightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$
1883	Tudor	Planté yöntemiyle ön işlenmiş ızgarada pasta oluşturulmuş kurşun oksitlerin karışımı
1886	Lucas	Klorat ve perklorat çözeltilerinde oluşturulmuş kurşun plakalar.
1890	Phillipart	Boru yapısı, tek dairesel
1890	Woodward	Boru yapısı
1910	Smith	Delikli kauçuk tüp, Exide tarafından geliştirilmiş boru yapısı
1920’den günümüze		Özellikle genişletici, oksitler ve üretim yöntemleri ile ilgili malzeme ve donatım araştırmaları
1935	Haring ve Thomas	Kurşun – kalsiyum ızgara alaşımı
1935	Hamer ve Harned	Çift sülfat teorisi reaksiyonunun deneysel kanıtı
1956–1960	Bode ve Voss	PbO ₂ ’in iki kristal yapısının (alfa ve beta) özelliklerinin açıklanması
1970’ler		Metal ızgara teknolojisi; kompozit plastik / metal ızgaralar, onaylı ve korumasız kurşun-asit akümülatörler, cam fiber ve gelişmiş ayırıcılar, bölmeli hücre içi bağlantıları, ısı-onaylı plastik kaplar, yüksek enerji yoğunluklu akümülatörler (40 kWh.kg ⁻¹ ’in üzerinde), uzun kullanım ömürlü konik ızgaralı hücre
1980’ler		Onaylı valf ayarlı akümülatörler, iki kutuplu benzeri motor başlatma akümülatörleri, gelişmiş düşük sıcaklık performansı, dünyanın en geniş akümülatörü kuruldu (Chino, Calif.) 40 MWh kurşun-asit yükleme seviyesi
1990’lar		Elektrikli araçlara olan ilgi yeniden gündeme geldi, yüksek güç için çift kutuplu akümülatör tasarımları

2.1.2 Kurşunlu Akümülatör Türleri

Kurşun-asit akümülatörleri için farklı isimler kullanılmaktadır. “Bakım gerektirmeyen başlatma akümülatörleri” terimi yeniden doldurma (şarj) işlemine gerek duyulmayan akümülatörler anlamında kullanılmaktadır. Bu akümülatörler önceleri “onaylı valf ayarlı kurşun-asit akümülatörleri” şeklinde tanımlanmıştır. Ancak “onay” terimi akümülatörler kendi başına onay (başlatma) veremedikleri için bu tanım günümüzde “valf ayarlı kurşun-asit akümülatörleri” olarak değiştirilmiştir. Bu tanımlamanın anlamı, tasarımın şu özelliklerinden kaynaklanmaktadır:

- Valf ayarlı kurşun-asit akümülatörlerinin gaz geçişli akümülatörlerde olduğu gibi ortamın atmosferi ile değişim gazları arasında sürekli bir bağlantısı bulunmamaktadır.
- Valf, gazın çıkışına olanak sağlarken havanın girişini engellemektedir.
- Gaz çıkışı normal çalışma şartları altında zamanla ve az oranda gerçekleşmektedir [6].

Kurşun-asit akümülatörlerinin türleri ve özellikleri Tablo 2.2 ile verilmektedir [5].

Tablo 2.2: Kurşun-asit akümülatörlerinin türleri ve temel özellikleri [5].

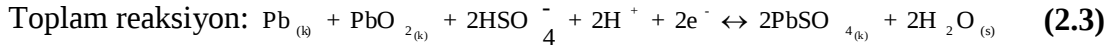
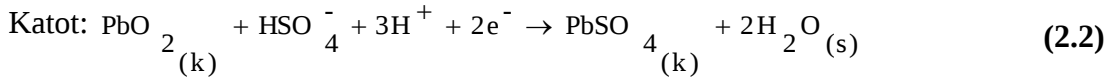
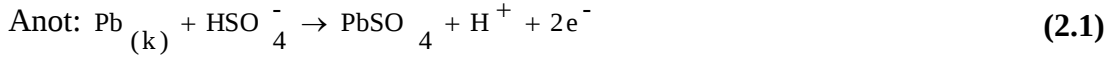
Türü	Yapısı	Tipik Uygulamaları
SLI (başlatma, aydınlatma, ateşleme)	Yassı, pastalı plakalar (seçenek: bakım gerektirmeyen yapı)	Otomotiv, deniz, hava araçlarının dizel motorlarında ve durağan güç kaynaklarında
Çekme	Yassı, pastalı plakalar, silindirik ve kaplı plakalar	Endüstriyel kamyonlar (malzeme taşıma)
Araç itici gücü	Yassı, pastalı plakalar, silindirik, kaplı plakalar ve kompozit yapılar	Elektrik araçları, golf arabaları, hibrit (melez) araçlar, maden araçları, özel taşıyıcılar
Denizaltı	Silindirik plakalar, yassı, pastalı plakalar	Denizaltılar
Durağan (şarj tutma, güneş foto voltaj, yükleme seviyeleme gibi enerji depolama türlerini içeren)	Yassı, pastalı plakalar, silindirik ve kaplı plakalar, yuvarlak, konili plakalar	Yedek acil durum güçleri, telefon değiştirme, kesintisiz güç kaynakları (UPS), yükleme seviyeleme ve sinyal sistemleri

2.1.3 Çalışma İlkesi

Elektrik akım kaynağı olarak kullanılan kurşun-asit akümülatörlerinin çalışma ilkesi, ilk geliştirildiği zamandan bu yana değişmemiştir. Bununla birlikte yapısı ve verimliliğiyle ilgili birçok teknik yenilik ortaya çıkmıştır. Kurşun-asit

akümülatörlerinde hücrenin çalışma ilkesini açıklamak için derişik bir H_2SO_4 çözeltisine daldırılan kurşun (Pb) ve kurşun dioksit (PbO_2) elektrotlarının ana özelliklerini göz önüne almak yeterli olmaktadır. Hücrenin kısa gösterimi, $Pb, PbSO_4(k) | H_2SO_4(20\%) | PbSO_4(k), PbO_2(k), Pb$ şeklindedir.

Bir akümülatör hücresinde boşaltma (deşarj) sırasında oluşan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir:



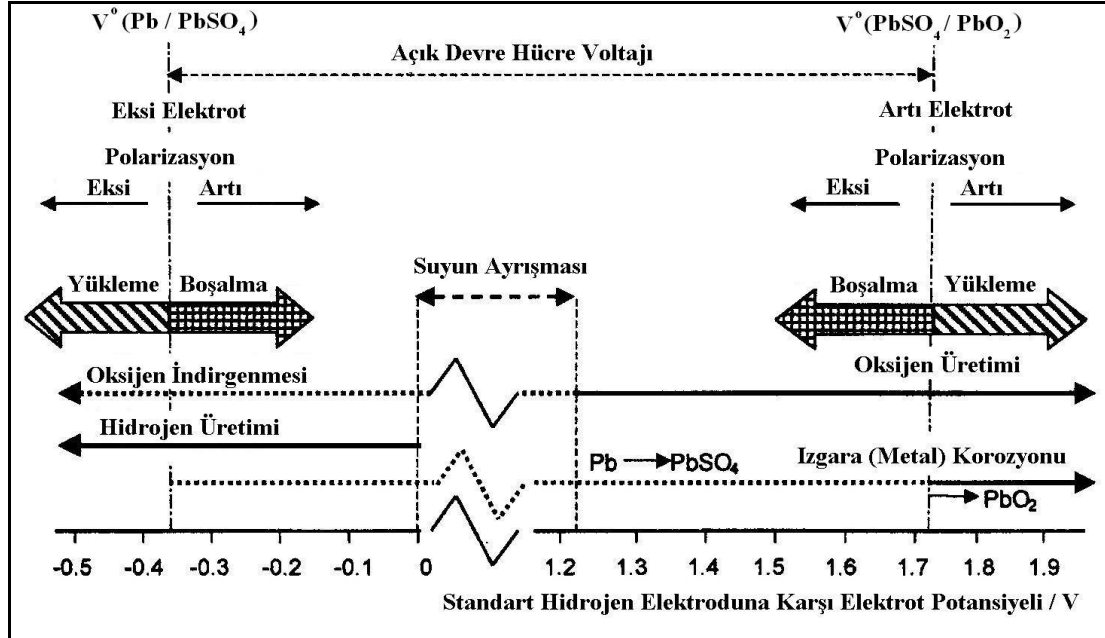
Eşitlik (2.3) ile verilen toplam reaksiyonda belirtildiği gibi boşaltma aşamasında Pb ve PbO_2 harcanmakta ve H_2SO_4 konsantrasyonu azalmaktadır. Çözeltinin yoğunluğu, H_2SO_4 konsantrasyonu ile ilişkili olduğundan yoğunluğun ölçülmesi boşaltma süresinin belirlenmesi için en basit yoldur. Boşalmış akümülatörlere yükleme (şarj) yapılabilmekte ve akümülatör özgün haline gelebilmektedir. Yüklemenin gerçekleşebilmesi için, hücreden ters yönde doğru akım geçirilir [7].

Akümülatörlerin hücre voltajı, Eşitlik (2.1), (2.2) ve (2.3) ile verilen reaksiyonlar göz önüne alınarak her iki elektrodun denge potansiyel farklarıyla belirlenmektedir (Eşitlik (2.4)). Herhangi bir iyon iletimi olmadığında hücrenin elektromotor kuvveti:

$$\Delta E_e = E_{PbO_2/PbSO_4} - E_{Pb/PbSO_4} \quad (2.4)$$

$$\Delta E_e = \Delta E^o + \frac{2RT}{nF} \lg \frac{a_{H_2SO_4}}{H_2O} \quad (2.5)$$

şeklinde (Eşitlik (2.5)). ΔE^0 değeri, termodinamik verilere dayanarak hesaplanan 2,040 V değeridir. Kurşun-asit akümülatörlerinin açık devre potansiyeli olarak tanımlanan bu değer ortalama 2,0 V olarak kullanılmaktadır [4].



Şekil 2.1: Kurşun-asit akümülatörlerinde meydana gelen reaksiyonlar (eksi elektrot denge potansiyeli -0,37 V, artı elektrot denge potansiyeli +1,71 V ve asit yoğunluğu 1,23 g.cm⁻³) [6].

Şekil 2.1, kurşun-asit akümülatörlerinde oluşabilecek reaksiyonları içermektedir. İkincil reaksiyonların denge potansiyeli, artı elektrot ile eksi elektrot arasındaki fark hücre voltajıyla sınırlı potansiyeldir. Akümülatörün açık hücre voltajının anlamı bu ikincil reaksiyonların polarizasyonudur. Bu sebeple, kinetik etkilere bağlı olarak belirli bir hızda meydana gelmektedirler. Yükleme ve boşaltma sırasında akümülatör elektrotları polarize olduğunda bu hız sırayla azalmakta ve artmaktadır. Kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan ikincil reaksiyonlar şunlardır:

- Hidrojen oluşumu: $(2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2)$ şeklindeki reaksiyon eksi elektrodun açık devre potansiyelinin yaklaşık 0,3 V üzerinde olan eksi elektrot potansiyellerinde katotta meydana gelmektedir.
- Oksijen oluşumu: $(H_2O \Rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^-)$ şeklinde ve artı elektrot potansiyelinin yaklaşık 0,5 V altında, 1,23 V'un üzerindeki elektrot potansiyellerinde oluşan anot reaksiyondur.

- Oksijen indirgenmesi: ($\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \Rightarrow H_2O$) şeklinde olan ve oksijen oluşumunun tersi olan bu reaksiyon, 1,23 V'un (standart hidrojen elektrotuna -SHE- karşı) altında bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle artı elektrotta oluşan ya da akümülatöre dışarıdan giren oksijen eksi elektrot yüzeyine ulaşır ulaşmaz indirgenmektedir ve su meydana gelmektedir.
- Hidrojen oksitlenmesi: ($H_2 \Rightarrow 2H^+ + 2e^-$) şeklindedir ve hidrojen oluşumunun tersidir. 0 V'un (SHE) üzerinde oluşması mümkün olan bir reaksiyondur. Ancak PbO₂ yüzeyinde oluşumu engellendiğinden ihmal edilebilmektedir. Bunun anlamı, akümülatörde oluşan hidrojenin elektrokimyasal reaksiyonla oksitlenemediği ve akümülatörden gaz halinde açığa çıktığıdır.
- Kurşun korozyonu: Kurşun-asit akümülatörlerinin servis ömrünü sınırlandıran önemli bir ikincil reaksiyondur. Izgara malzemesi ve iletken olarak kullanılan kurşun, ancak eksi elektrodun açık devre potansiyelinin altında kararlıdır. Daha yüksek potansiyel değerlerinde kurşun, PbSO₄'a ya da V°(PbSO₄/PbO₂) potansiyelinin üzerinde PbO₂'e dönüşmekte ve metalin korozyonu meydana gelmektedir.

Bu reaksiyonlar incelendiğinde suyun parçalanması ve kurşun korozyonundan kaçınılamamakta, bu da akümülatör ömrünü sınırlandırmaktadır [6].

2.1.4 Akümülatör Kullanımı ve Servis Ömrü

1987 yılında batı dünyasında saf kurşun tüketiminin %60'ı kurşun içerikli akümülatörlerin üretiminde kullanılmıştır [1]. 90'lı yılların başında dünya genelinde 5,4x10⁸ adet otomobil bulunduğu [3] göz önüne alındığında akümülatör pazarının kurşun metal üretimindeki önemi ortaya çıkmaktadır. Kurşun tüketiminin %75'i otomobil akümülatörlerinde, %10'u lokomotif akümülatörlerinde ve %15'i sabit akümülatörlerde kullanılmaktadır [1].

Yükleme ve boşaltma yapılarak kullanılan akümülatörde aktif malzeme olarak tanımlanan kurşun oksitlerden oluşan pasta ve gözenekli kurşun levhalarda, geri dönmeyen reaksiyonlar dolayısıyla azalmalar kaydedilmektedir. Bu aktif

malzemelerin etkisiz hale gelmesi Eşitlik (2.3) ile belirtilen genel reaksiyonun elektron iletimini sağlamamasıyla belirlenmektedir. Bu durumda akü oksitlerinden oluşan pastanın ve geçirgen kurşunun büyük bir kısmı $PbSO_4$ 'a dönüşmektedir. Zamanla kurşun oksit kaplı plakalar, bir tortu (çamur) tabakası oluşturacak şekilde $PbSO_4$ ile kaplanır ve akümülatör yükleme yapılamadığından ömrünü tamamlamış olur. Plakaları kaplayan bu çamur; %55–60 $PbSO_4$, %20–25 PbO , %1–5 PbO_2 , %1–5 metalik Pb içeren ve akümülatörü tamamen pasifleştiren bir üründür [8].

Akümülatörlerin servis ömrü (çevrim ömrü) laboratuvar şartlarında gerçekleştirilen yükleme-boşaltma çevriminin sayısı ile belirlenmektedir. Otomobiller için pratik değer laboratuvarlarda belirlenen çevrim sayısının %70'idir. Ancak bu değer akümülatörlerin kullanma şartlarına bağlı olarak az ya da fazla olabilmektedir. Kullanım sırasında akümülatörler ömür kısaltan ve laboratuvar ölçeğinde göz önüne alınmayan sınırlamalara maruz kalmaktadırlar. Örneğin 20°C ile 40°C arasındaki sıcaklıklarda ya da düşük boşaltma oranlarında çalışan bir akümülatörün servis ömrü daha fazla olabilmektedir. Bununla birlikte akım çekişi ağır, çalışma sıcaklığı normal şartların dışında, akım yoğunluğu yüksek olan ve elektroliti başka iyon ve aktif maddelerle kirlenmiş akümülatörlerin çalışma ömrü normal çalışanlara kıyasla daha kısalmaktadır. Bu şartlar göz önüne alındığında bir akümülatörün kullanım ömrü 5–10 yıl arasında değişmektedir [4].

2.2 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Değerlendirilmesi

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin değerlendirilmesinde temel aşamalar akümülatör bileşenlerinin ayrılması ve asidin değerlendirilmesi, metalik kısımların ve akümülatör pastasının işlenmesidir. Akümülatör pastaları ya pirometalurjik ya da hidro-elektrometalurjik yöntemler kullanılarak değerlendirilmektedir.

2.2.1 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Bileşenlerine Ayrılması ve Asit ile Plastik Kısımların Değerlendirilmesi

Hurda durumundaki kurşun-asit akümülatörlerinin değerlendirilmesinde ilk aşama asidik çözeltinin boşaltılmasıdır. Bunu plastik ve metal/metal bileşikler içeren kısımların ayrılması sırası izlemektedir [3, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17].

Hurda akümülatörlerdeki asidik çözeltinin boşaltılmasından elde edilen H_2SO_4 içerikli atık elektrolit çok çeşitli yöntemlerle nötralize edilebilmektedir. Bu yöntemler alkali ve toprak alkali metallerin tuzlarıyla (kalsiyum karbonat - $CaCO_3$ -, kalsiyum hidroksit - $CaOH$ -, sodyum karbonat - Na_2CO_3 -, sodyum hidroksit - $NaOH$ -vb.) yapılan kimyasal nötrleştirme veya iyon değişimi yöntemleridir.

Asidi boşaltılan hurda akümülatörler uygulanan yöntem ve teknolojiye göre çeşitli tipte kırıcılar yardımıyla plastik kısımlarından ayrılmaktadırlar. Akümülatörlerin değerlendirilebilir kısımlarının ayrılmasında kullanılan yöntemlerden bir tanesi çeneli kırıcı ve ardından suyla sınıflandırmadır [9]. Ayrılan oksitli ve metalik kısımlar ergitme için fırınlara gönderilirken asidik kısım atık değerlendirme sistemine verilmektedir. Akümülatörlerin ayrılmış olan propilen kısımları ise plastik geri kazanım tesisine gönderilmektedir. Sert plastik olarak tanımlanan kısımlar ise fırınlarda indirgeyici madde olarak kullanılmaktadır [9].

Bir başka uygulamada ise kırma, eleme ve havuzda yüzdürerek ayırma yöntemleri kullanılmaktadır [10]. Kurşun esaslı kısımlar döner fırına gönderilirken H_2SO_4 , atık işleme tesisinde kireç sütü ile işlenerek nötrleştirilmektedir. Hurda akümülatörlerden boşaltılan asitler, aside dirençli havuzlarda toplanmaktadır. 50–90 dev.dak⁻¹ hızda, hidrolik olarak çalışan döner kırıcılar yardımıyla akümülatörler kırılmaktadır. Bu aşamada kırılan akümülatör parçaları taşıyıcı bantla manyetik ayırma bölümüne gönderilmektedir. Bu bölümde metal algılayıcısıyla ya da elle kurşun dışındaki metallerin ve maddelerin toplanması ve ayrılması da sağlanmaktadır [10].

Kalan akümülatör parçaları çekiçli değirmenlerde bir kez daha parçalanmaktadır. Parçalanmış malzeme bir taşıyıcı bant yardımıyla titreşimli elekten geçirilmektedir. Elek altına geçen kısımlar hidrolik olarak çalışan taşıyıcı bantlar yardımıyla oksit ayırıcılara taşınmaktadır. Islak oksitli kısımlar merkezkaç yardımıyla kurutularak döner ocaklara beslenmektedir. Daha büyük taneli kısımlar ise ağır ortam ayırıcılarına gönderilmekte ve burada organik kısımların ayrılması sağlanmaktadır. Plastik oranı yüksek olan yüzen kısım, süzülüp geri dönen su ile yıkandıktan sonra bir ayırıcıda ebonit ve propilen kısımlarına ayrılmaktadır. Birbirinden ayrılmış akümülatör parçalarının temel kimyasal içerikleri Tablo 2.3 ile verilmektedir [10].

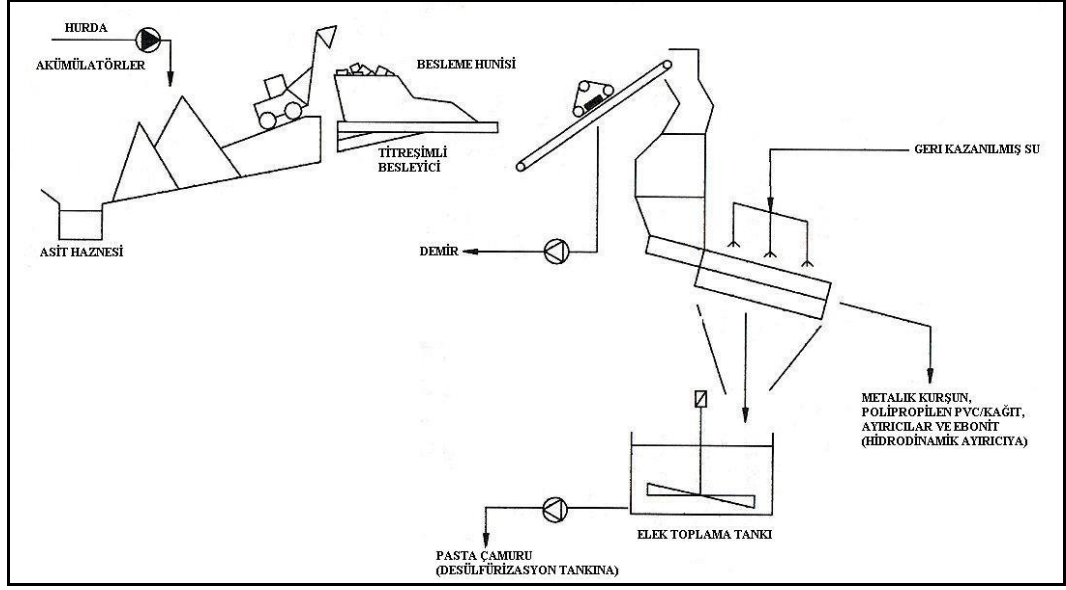
Tablo 2.3: Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin ayırma ürünlerinin kimyasal analizleri [10].

Oksitler (%)				
Kurşun		Antimon	Kükürt	Organik Maddeler
69–75		0,3–0,5	5,3–6,2	0,5–1,3
Metalik Malzemeler (%)				
Kurşun			Antimon	Organik Maddeler
Toplam	Metalik	Oksitli		
80–90	60–75	10–30	1,7–2,6	2–8
Ebonit (%)				
Kurşun		Ebonit	Ayırıcılar	Propilen
4–11		10–75	10–70	3–11

Rusya’da ELTA şirketinin üretim yapan ve kendi adıyla anılan yönteminde asidi boşaltılmış hurda akümülatörler ilk aşamada elle kırılarak plastik kısımların kurşun-antimon alaşımlarından ve oksit sülfat pastasından ayrılması sağlanmaktadır. Daha sonra artı plakalar, eksi plakalardan ayrılarak iki farklı tipteki plakanın iki paralel akışla geri kazanımı sağlanmaktadır. Bunun sebebi antimon safsızlığı içermeyen kurşun üretiminin gerekliliği olarak açıklanmaktadır. Akümülatör ızgara alaşımı ile oksit-sülfat pastasının birbirinden ayrılması işlemi çekiçli kırıcılarda gerçekleştirilmektedir. Böylece ızgara alaşımı kırılırken pasta da sarsıntıyla bunlardan ayrılmaktadır. Alaşım ile pasta birbirinden hareketli elekler yardımıyla iki aşamada ayrılmaktadır [18].

80’li yıllarda çalıştırılmaya başlanan Engitec Technologies spa tesisinde hurda akümülatörlerin kırılması, bileşenlerin birbirinden ayrılması, kükürt giderme ve sodyum sülfat (Na_2SO_4) üretimi gerçekleştirilmektedir. Günümüzde kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımında geliştirdiği yeni teknolojilerle önemli bir kilometre taşı olan Engitec Technologies spa şirketinin temel işlem aşamaları; akümülatör kırma ve eleme (Şekil 2.2), hidrodinamik ayırma (Şekil 2.3), pasta kükürt giderme şeklindedir [11].

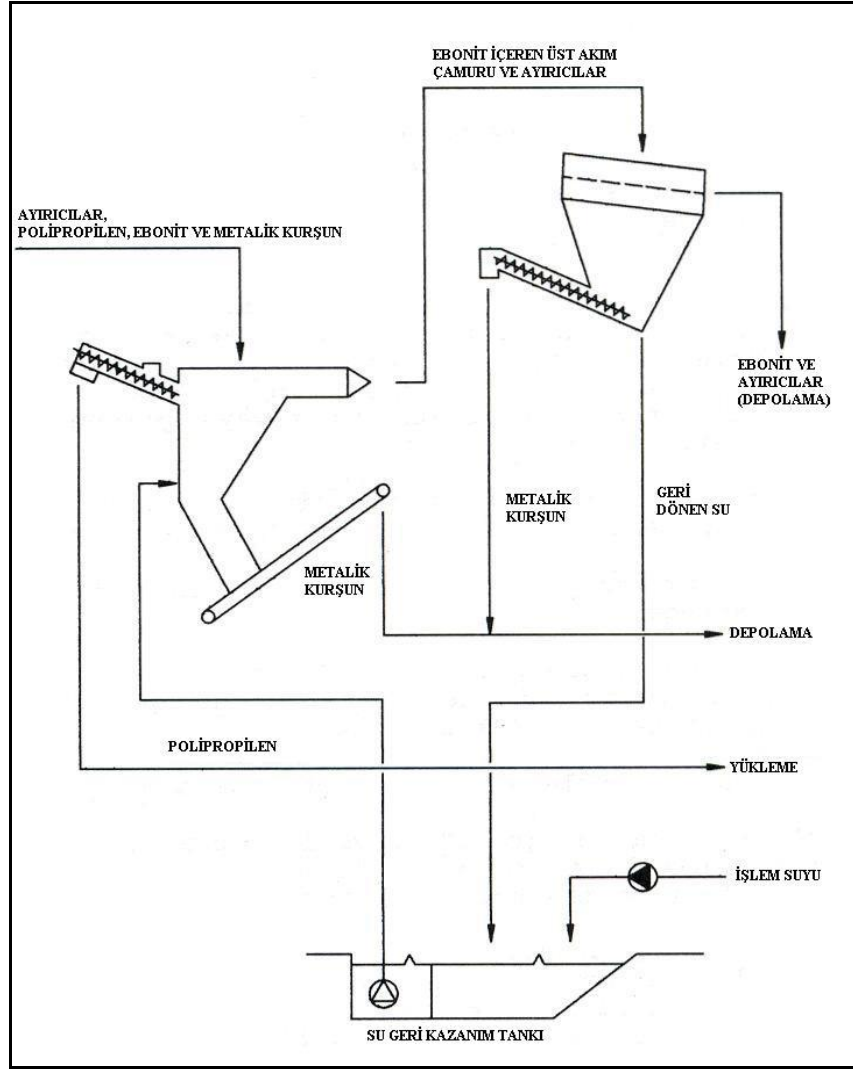
CX sistemi olarak adlandırılan bu işlemde asidin boşaltılması için ön kırma işlemi yapıldıktan sonra hurda akümülatörler (Şekil 2.2) besleme hunisine getirilmektedir. Besleme hunisinden titreşimli besleyicilerle taşınan akümülatör parçaları manyetik ayırıcılarla donatılmış taşıma bandından geçmektedir. Daha sonra akümülatörler özel tasarlanmış çekiçli kırıcılarla kırılmaktadır. Parçalanmış malzeme yaş eleme işlemi ile metalik kurşun ve diğer bileşenlerinden ayrılmaktadır [11].



Şekil 2.2: Engitec Impianti spa şirketine ait akümülatör kırma ve eleme sistemi [11].

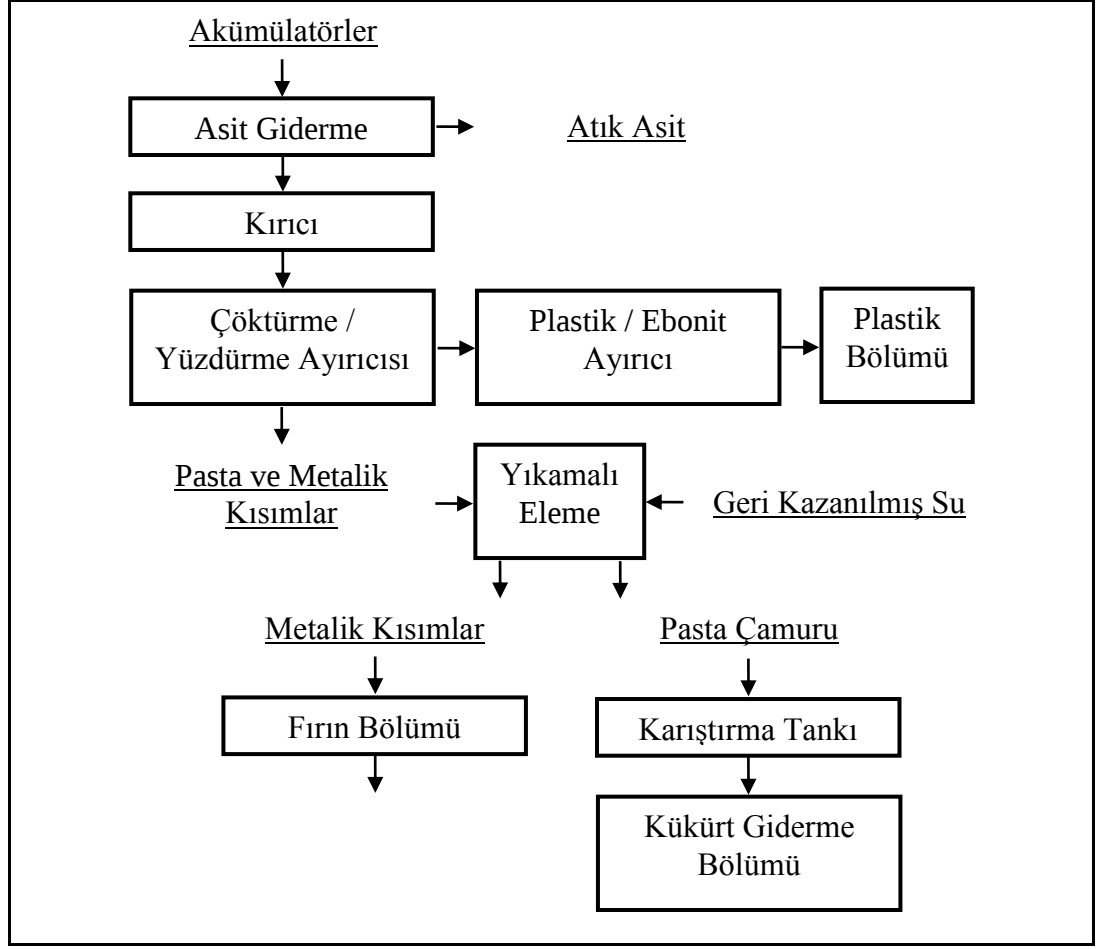
Çamur halindeki pasta, kükürt giderme işlemi için tanklarda toplanırken diğer bileşenler hidrodinamik ayırıcı bölümüne gönderilmektedir. Titreşimli elekten gelen metalik kurşun, kırılmış dış kısımlar ve ayırıcılar (seperatörler) doğrudan hidrodinamik ayırıcıya beslenmektedir. Bu cihaz üst akım olarak geri kazanılmış suyu kullanarak metalik kurşun, polipropilen, ebonit ve PVC/kâğıt kısımları birbirinden ayırmaktadır. Polipropilen kısımlar suda yüzerek taşıyıcı bantlarla taşınıp daha sonra sudan arındırılarak kamyonlara yüklenmektedir. Metalik kurşun ise suda çökerek geri kazanım için toplanmaktadır. Ayırıcı malzeme, ebonit ve sudan oluşan kısım ise bir oluk yardımıyla titreşimli eleğe gönderilmektedir. Ayırıcı malzeme ile ebonit, sudan ayrıldıktan sonra işlem suyu tekrar kullanım için dinlendirme tanklarında (Şekil 2.3) toplanmaktadır [11].

Amerika Birleşik Devletleri'nde The Doe Run Company isimli bir şirkette hurda akümülatör, asidi boşaltılarak kırma işlemine iletilmektedir. Bu tesiste hurda akümülatör parçaları bir manyetik ayırıcıdan geçirilmektedir. Kırma işleminin ardından titreşimli yaş eleme işlemi ile belli bir tane boyutunun altındaki malzeme pasta çamuru olarak tanklara gönderilmektedir. Elek üstü malzeme ise hidrodinamik ayırıcılara beslenmektedir. Hidrodinamik ayırıcılarda yüzen polipropilen kısımlar sıyrılarak ayrılmaktadır. Ayırıcının dip kısmına çöken metalik kısımlar buradan bir taşıyıcı bant yardımıyla taşınmaktadır. Ebonit ve ayırıcı malzemesi içeren kısımlar ise ters akımlı su ile birbirinden ayrılmaktadır [12].



Şekil 2.3: Engitec Impianti s.p.A. şirketine ait hidrodinamik ayırıcı sistemi [11].

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımı konusunda 1970’li yıllarda başlattığı incelemelerle patentli bir yöntem geliştirerek sektörün önemli bir kurumu halini alan RSR Corporation şirketinde ise hurda akümülatörler, döner kırıcılarda kırıldıktan sonra çöktürme/yüzdürme tipindeki ayırıcılara beslenmektedir. Burada polipropilen ve ebonitten oluşan kovan malzemeleri ile cam, PVC, polietilen ve selüloz malzemelerinden oluşan ayırıcılar yüzdürülerek plastik değerlendirme sistemine gönderilmektedir. Akümülatörlerin ızgara, şerit ve destek malzemeleri ile aktif malzemeden (pasta) oluşan kurşunca zengin kısımları ise ayırıcıda çökmekte ve hareketli bantlar yardımıyla ayırıcılardan alınmaktadır. Bu yöntemin akım şeması Şekil 2.4 ile verilmektedir [13, 16].



Şekil 2.4: RSR Corporation’a ait akümülatör parçalama ve pasta ayırma tesisinin akım şeması [13].

4460442 numaralı US patentinde verilen yönteme göre ise hurda akümülatör asitleri boşaltıldıktan sonra çubuk kırıcılarda kırılmaktadır. Çamur halindeki kırılmış karışımdan büyük boyutlu plastik ve metal malzemeler titreşimli elek yardımıyla kolaylıkla birbirinden ayrılabilir. İnce taneli kısımlar ise ağırlığa göre sınıflandırma ile bölümlendirilmektedir [14]. US 6177056 B1 numaralı bir başka patentte ise hurda akümülatörler parçalandıktan sonra asidinden ve plastik kısımlardan ayrılmaktadır [15].

Jolly ve Rhin de çalışmalarında hurda kurşun-asit akümülatörlerinin kırılmasından sonra bileşenlerinin birbirinden ayrılması için tane boyutu ve yoğunluk gibi fiziksel özelliklerden faydalanmışlardır. Basit bir kırma işleminden sonra ince $PbSO_4$ ve oksitleri içeren akü pastasını eleyerek ayırmak mümkün olmuştur. Kaba kısmı oluşturan kurşun ızgaralar, bakalit ve polipropilen parçalar ise tekrar kırılmakta ve daha etkin bir ayırmaya olanak sağlayacak küçük boyutlara getirilmektedir. Sonraki

aşamada uygulanan hidrolik işlem ile kurşun ızgaralar ayrılmaktadır. Bunu izleyen bir diğer hidrolik ayırma işlemiyle de ayırıcılar, polipropilen, ebonit, bakalitlerden ayrılmaktadır. Hidrolik ayırmayı sağlayan etken malzemelerin farklı yoğunluklarıdır ($d_{\text{ebonit-bakalit}} = 1-3$, $d_{\text{polipropilen}} = 0,9$, $d_{\text{kurşun}} = 11,4$). Bu yöntemde polipropilen kısımlar da değerlendirilmektedir. Polipropilen yongaların en büyük pazarı otomotiv endüstrisi, bahçe işleri ve teknik uygulamalardır [19].

Smirnov ve arkadaşlarının çalışmasında hurda akümülatörlerden boşaltılan asit, çöktürme işlemine gönderilmektedir. Atık çamurdaki asit çöktükten sonra çözeltinin yoğunluğu $1,16 \text{ g.l}^{-1}$ 'dir. Bu asidik çözelti, ticari bir ürün olarak satılabilecek ya da akümülatör üretiminde pasta oluşturma aşamasında kullanılabilecek kalitededir. Akümülatörler bileşenlerinin birbirinden ayrılması işleminden sonra elde edilen antimonlu kurşun ergitilmektedir. Organik parçalara ise iki aşamalı bir işlem uygulanmaktadır. İlk aşamada taze olarak hazırlanmış floroborik asit (HBF_4) çözeltisiyle yıkama yapılmaktadır. Organik parçalara uygulanan ikinci yıkama işleminde asitliği nötralize edebilmek için zayıf (%0,5) potasyum karbonat (K_2CO_3) ya da Na_2CO_3 çözeltisi kullanılmaktadır. Doğal kurutma işlemi sonrasında organik kısımlardaki %0,1–0,2 kurşun içeriği geri kazanılabilmektedir [17].

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinden ayrılan ebonit kısımların değerlendirilmesine yönelik bir uygulama da Rusya'da Elektrotsink tesisindedir. Çinko üretimi yapan bu tesiste ebonit kısımlar, çinko konsantrelerinin kavrulması aşamasında yakıt olarak kullanılmaktadır. Kavurma işlemi sırasında ebonit parçalar kullanıldığında baca gazlarının bileşimi çevre düzenlemeleri açısından kabul edilebilir seviyelerde kalmaktadır ve baca gazlarındaki SO_2 'ten üretilen H_2SO_4 kalitesinde bir değişiklik olmamaktadır [20].

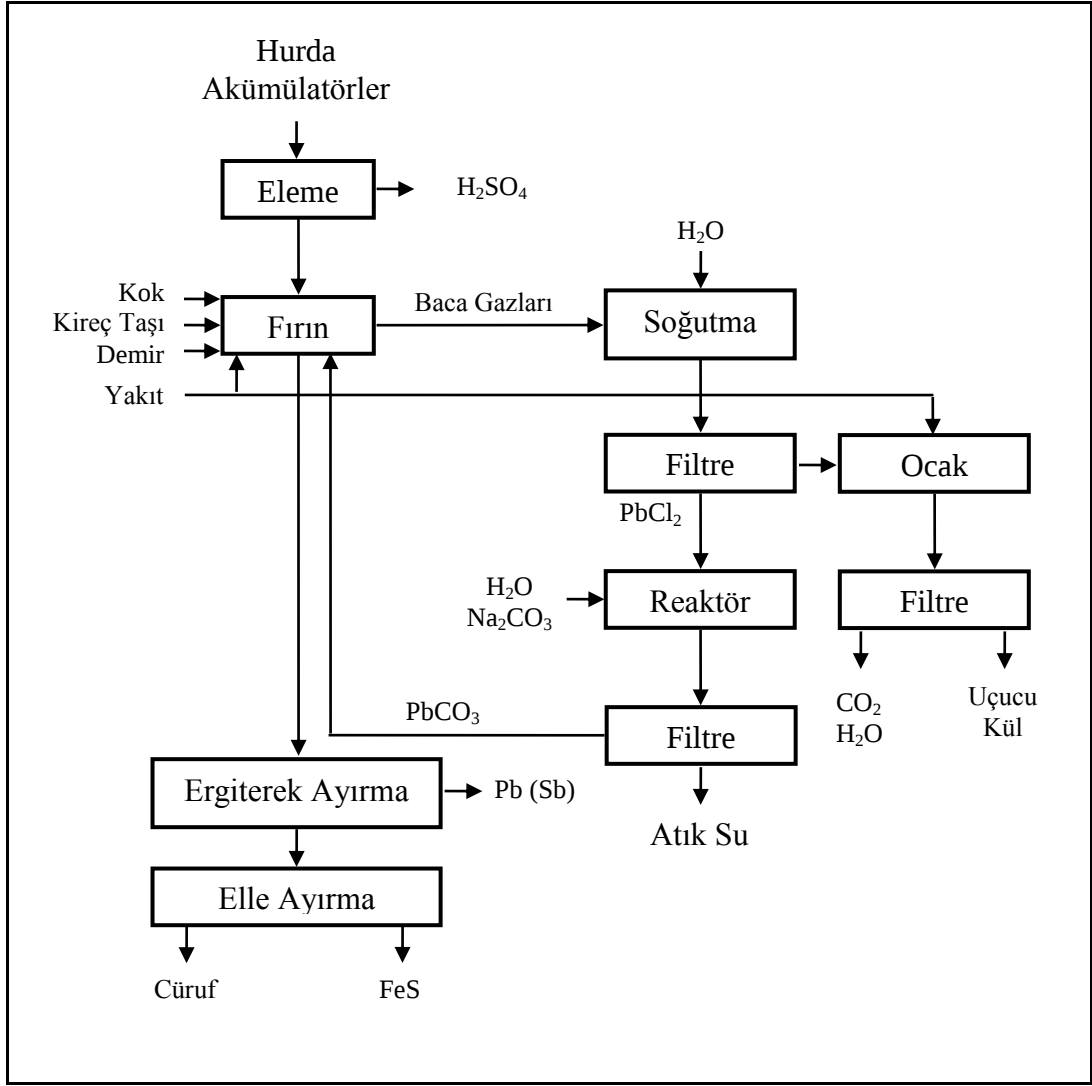
Akümlatör asidinin işlenmesinde en kapsamlı yöntem sıvı anyonik membranların kullanıldığı solvent ekstraksiyon veya iyon değiştirme yöntemleridir. East Penn Mfg. Co. Inc. tarafından geliştirilen bu yöntemle akümülatör üretiminde kullanılmaya uygun yüksek kalitede H_2SO_4 üretilmektedir [3].

2.2.2 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Pirometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin pirometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi, birincil kurşun üretimi kaynak alınarak şekillenmiştir. Geri kazanım sürecinde daha sonra reverber ve döner fırın, oksijen teknolojileri ve çeşitli rafinasyon yöntemleri geliştirilmiştir [3].

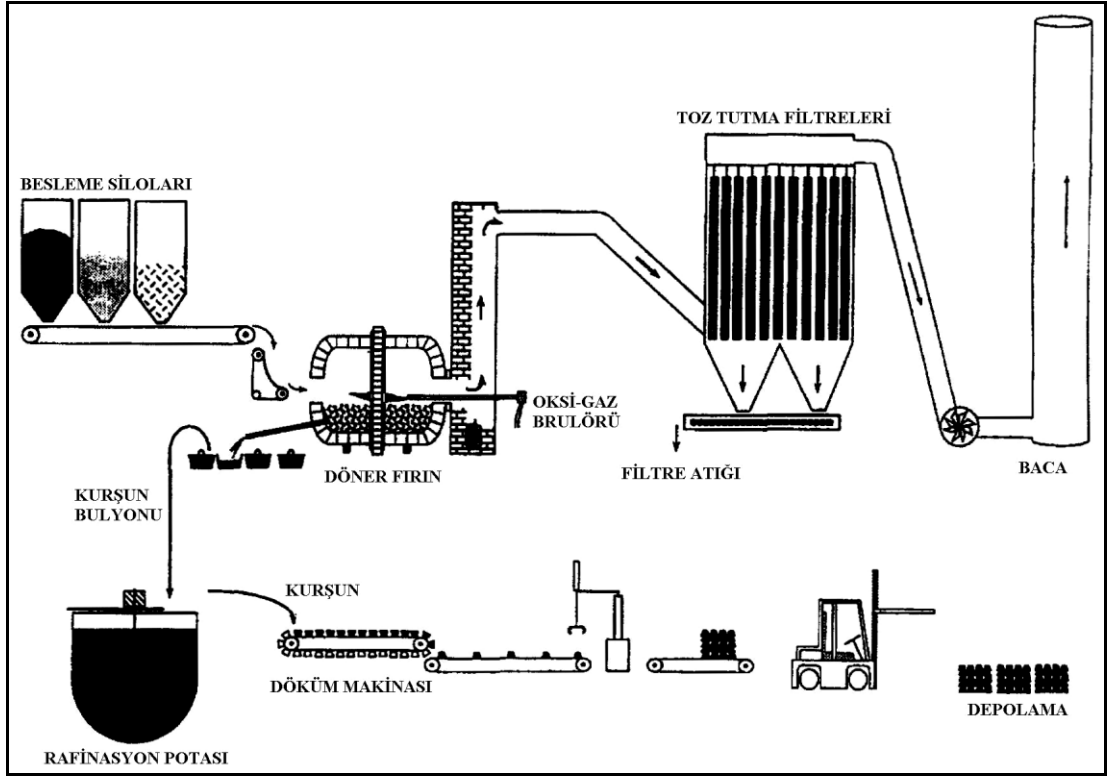
Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin değerlendirilmesi amacıyla geliştirilen pirometalurjik yöntemlerden bir tanesi Varta yöntemidir [21]. Şekil 2.5 ile işlem adımları verilen yönteme göre atık akümülatörler, asidi boşaltıldıktan sonra indirgeyici şartlarda çalışan bir yüksek fırına beslenmektedir. Varta yüksek fırınında, hurda akümülatörü oluşturan kurşun bileşikleri metalik kurşuna indirgenirken bağlı sülfat, demir sülfüre dönüştürülmektedir. Fırının alt kısmından birlikte alınan ergimiş kurşun, demir sülfür ve cüruf soğutulduktan sonra mekanik olarak birbirlerinden ayrılabilir. Antimon içeren ham kurşun rafinasyon amacıyla saflaştırma ergitmesine gönderilmektedir. Demir sülfür içerikli faz ya olduğu gibi satılmakta ya da H_2SO_4 üretiminde kullanılmaktadır. Yüksek fırından çıkan atık gazlar, organik uçucular ve polivinil klorürün bozunma ürünleri ile kurşun arasındaki reaksiyondan oluşan bir miktar kurşun klorür ($PbCl_2$) içermektedir. Bu gazlar kısmi bir soğutma işleminin ardından filtre edilerek $PbCl_2$ geri kazanılmaktadır [21].

$PbCl_2$, bir reaktörde Na_2CO_3 ile reaksiyona sokularak kurşun karbonata ($PbCO_3$) dönüştürülmekte ve kurşun üretimi için yüksek fırına geri beslenmektedir. İşlem sırasında cürufun bir kısmı yüksek kurşun içeriğinden dolayı yüksek fırına geri döndürülmektedir. Cürufun geri kalanı ise aşırı miktarda atık malzeme oluşmaması için sistemden uzaklaştırılmaktadır. Atılan cüruf miktarı çevre açısından kurşunun gaz halinde çıkışını engelleyecek şartlarda yapılmaktadır [21].



Şekil 2.5: Varta yönteminin basitleştirilmiş akış diyagramı [21].

Bölüm 2.2.1 ile açıklanan, hurda kurşun-asit akümülatörü bileşenlerinin Jolly ve Rhin'in çalışmalarında belirtildiği gibi ayrılması sonrasında gerçekleştirilen pirometalurjik değerlendirme işlemi ise Şekil 2.6 ile verilen akım şeması ile özetlenmektedir. Metaleurop Recherche şirketi tarafından uygulanan bu yöntemde değerlendirme, döner fırın teknolojisi kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemle atık miktarının en az seviyede tutulduğu belirtilirken ürünün doğrudan akümülatör üretiminde kullanıma uygun olduğu açıklanmaktadır [19].

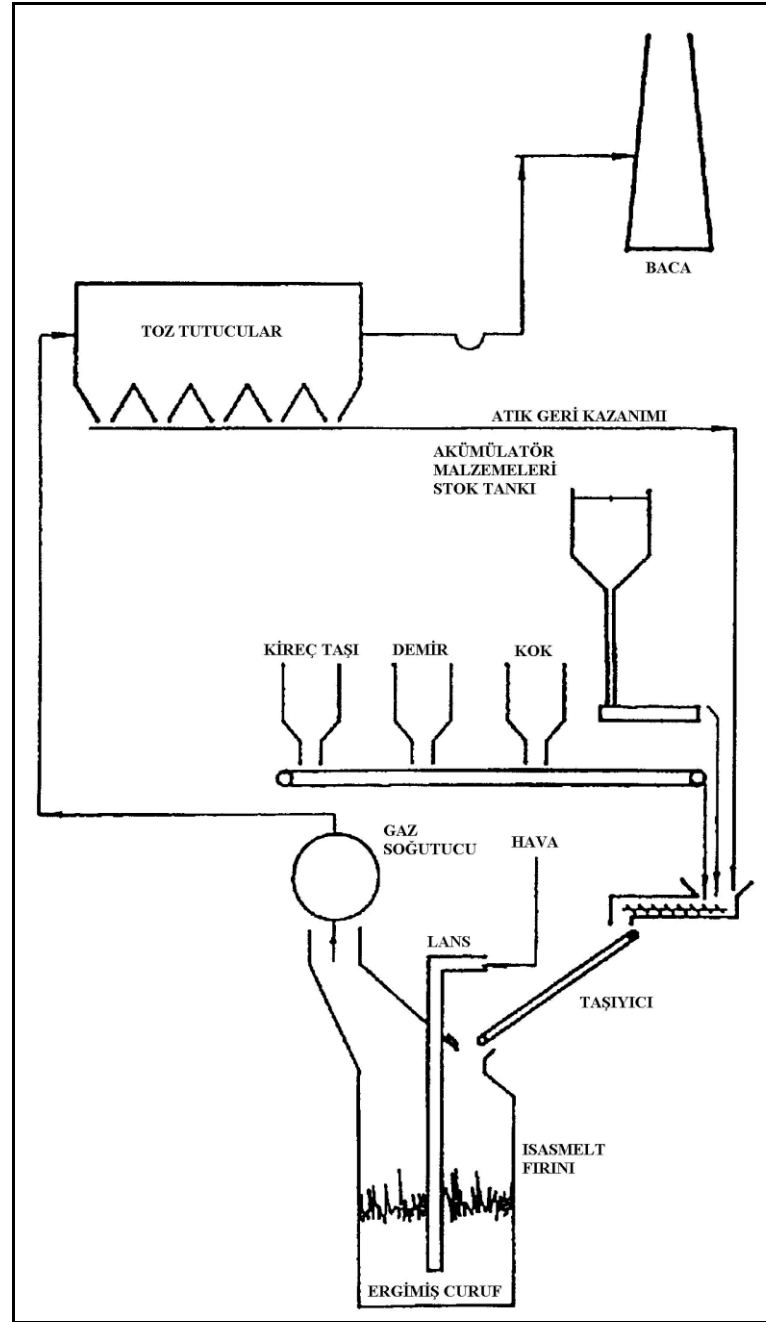


Şekil 2.6: Metaleurop Recherche şirketi tarafından geliştirilen ergitme işleminin şematik gösterimi [19].

İngiltere’de Britannia Refined Metal Limited şirketi tarafında geliştirilen yönteminde ise öncelikle hurda akümülatörler Engitec CX yöntemi ile parçalanmaktadır. Daha sonra akümülatör pastası bileşiminde bulunan sülfat, NaOH yardımıyla giderilmektedir. Kükürdü giderilen akü pastasının değerlendirilmesinde ise Isasmelt yöntemi kullanılmaktadır. Isasmelt fırını refrakter kaplı silindirik bir potadan (iç çapı 1,8 m) oluşmaktadır ve yılda 35.000 ton kurşun bulyonu üretmek üzere tasarlanmıştır (Şekil 2.7). Kükürdü giderilmiş akü pastası indirgeyicilerle birlikte fırına beslenmektedir. Belirli aralıklarla daldırılan yanma lansı (üfleme çubuğu) yardımıyla hava üflenerek potadaki metal havuzu karıştırılmakta ve yumuşak kurşun bulyonu üretilmektedir. Her bir şarjdan önce fırındaki cüruf alınmakta ve yüksek antimonlu bulyon üretimine geçilmektedir. Yarı sürekli bir şekilde çalıştırılan fırına beslenen şarjın ve ürünlerin bileşimi sırasıyla Tablo 2.4 ve Tablo 2.5 ile verilmektedir [22].

Pasta ergitildiğinde her 3 saatte bir yumuşak kurşun akıtılmaktadır. Bu, cürufun fırında birikmesini sağlamaktadır. Yaklaşık olarak 250 ton malzeme şarjından sonra fırın içerisindeki ergimiş metal tekrar boşaltılmakta ve ardından istenilen cüruf bileşimine ulaşmak amacıyla kireç taşı ve demir eklenmektedir. Benzer uygulamalar

ızgara metalinin ergitilmesi işleminde de uygulanmaktadır. Atılabilir kalitede cüruf üretmek amacıyla ek bir indirgeme işlemi de yapılmaktadır. Bu işlemde fırına kömür ilavesiyle birlikte yakıt verilerek cüruf sıcaklığı 1150–1250°C sıcaklıklara çıkartılmaktadır. Bu işlem sonunda oluşan cüruf düşük kurşun içerikli ferrosilikat cürufudur. Cüruf ergimiş metal alındıktan sonra fırından boşaltılmaktadır. Fırının çalışma şartları Tablo 2.6 ile verilmektedir [22].



Şekil 2.7: Isasmelt tesisinin şematik gösterimi [22].

Tablo 2.4: Isasmelt fırınına beslenen şarj malzemelerinin bileşimi [22].

Malzeme	Akü Pastası	Izgara Metali	Baca Tozlar
Pb (%ağ.)	66,20	90,8	60,0
Sb (%ağ.)	0,45	2,5	2,0
S (%ağ.)	1,00	-	-

Tablo 2.5: Isasmelt fırınından çıkan ürünün bileşimi [22].

Malzeme	Yumuşak Kurşun	Sert Kurşun	Cüruf	Baca Gazı
Pb (%ağ.)	99,8	79,2	0,5	60,0
Sb (%ağ.)	<0,1	20,6	-	2,0
Cu (%ağ.)	0,1	0,1	-	-
FeO (%ağ.)	-	-	50,0	-
SiO ₂ (%ağ.)	-	-	25,0	-
CaO (%ağ.)	-	-	15,0	-

Tablo 2.6: Isasmelt fırını çalışma şartları [22].

Çalışma Şartları	Ergitme		İndirgeme
	Pasta	Izgara Metali	
Sıcaklık (°C)	800–900	800–900	1200–1250
Besleme Oranı (t.s ⁻¹)	10,0	18,0	-
Hava Akışı (Nm ³ .dak ⁻¹)	1,4	0,9	2,1
Yakıt Akışı (kg.s ⁻¹)	500	390	570
Kömür Oranı (t.s ⁻¹)	0,5	-	0,5

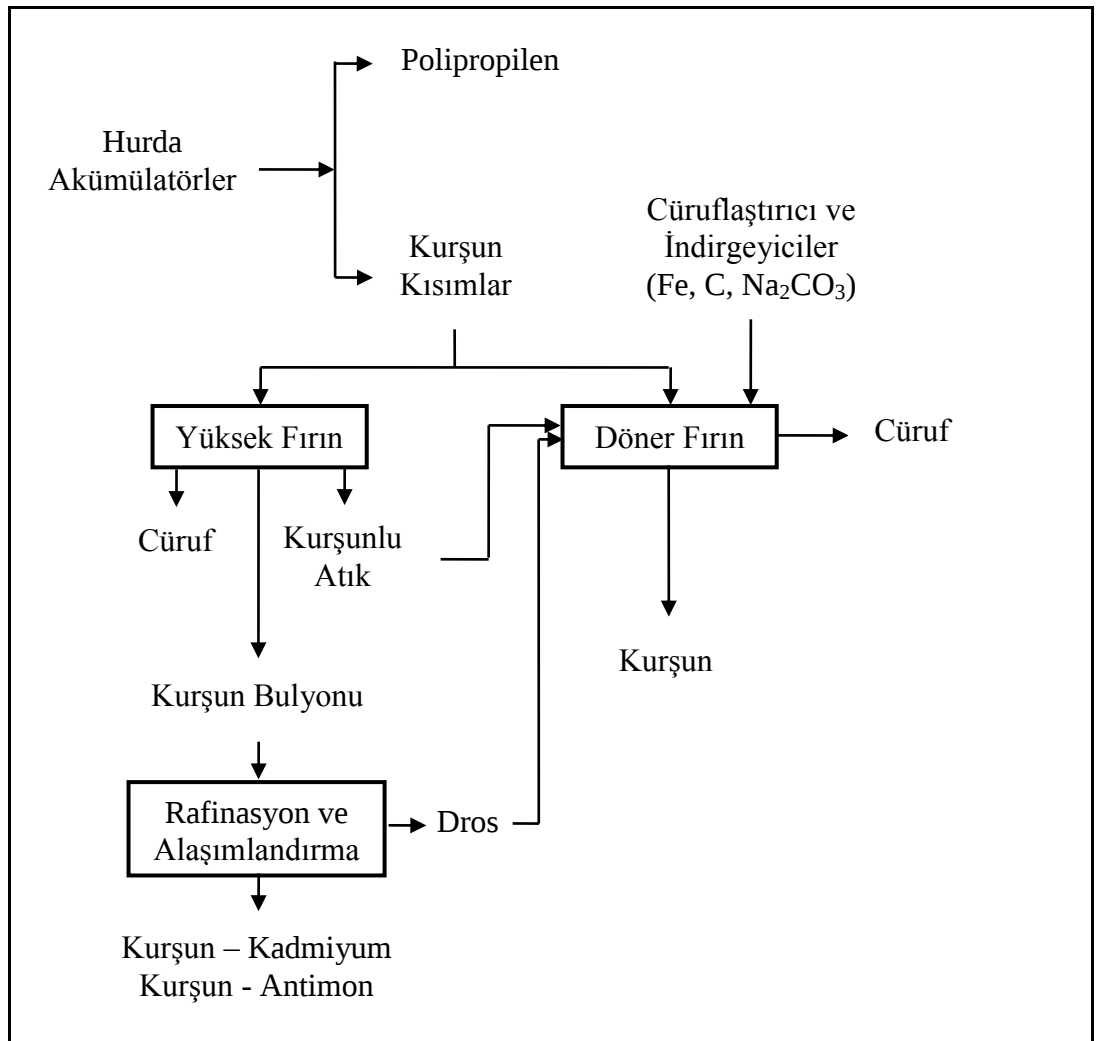
Cüruf ile kurşun metali arasındaki antimon dağılımı ortamın oksijen potansiyeline ve cürufun kurşun içeriğine bağlı olarak değişmektedir. Buna göre, oksitleyici şartlarda cüruftaki kurşun miktarı yüksek olduğunda antimon, antimon oksit (Sb₂O₃) olarak cürufta toplanmaktadır. İndirgeyici şartlarda ise cürufa az miktarda kurşun geçtiğinden antimon metale indirgenmekte ve bu nedenle kurşun içerisinde çözünmektedir. Yumuşak kurşun üretimi sırasında oksitleyici şartlarda çalışılarak %0,1'den daha az antimon içeren kurşun üretilmektedir. 200 tonluk bir şarj sonrasında cürufta ağırlıkça %10 oranında antimon üretilmektedir [22].

Yumuşak kurşun üretiminde oluşan yüksek kurşun içerikli cürufun atılabilir kaliteye gelmesi için ek işlemlere gereksinim vardır. Bu işlemlerde önemli olan nokta cürufılaştırıcı ilavesi ile cürufun sıvılaşma sıcaklığının kontrolüdür. Cüruftaki kurşun, demir ve kireç taşı kullanılarak indirgenmektedir. Cüruftaki kurşun miktarı azaldıkça cürufu akıcı kılabilmek için sıcaklığın artırılması gerekmektedir [22].

Pirometalurjik yöntemle ikincil kurşun üretimi yapan bir diğer şirket Almanya'daki Muldenhütten Recycling und Umwelttechnik GmbH'tır. NaOH çözeltisi yardımıyla

kükürdü giderilen hurda akümülatör pastası ile ayrılan ızgara malzemesinin ve diğer bileşenlerin geri kazanımı iki döner fırında gerçekleştirilmektedir. Petrol koku ve cüruflaştırıcı ilavesiyle gerçekleştirilen ergitme işleminden sonra elde edilen kurşun bulyonu rafinasyon aşamasına gönderilmektedir. Rafinasyon bölümünde sert kurşun, kalsiyumlu kurşun, yumuşak kurşun ve saf kurşun gibi çeşitli kalitelere üretim gerçekleştirilmektedir [23].

Meksika’da hurda kurşun-asit akümülatörlerini değerlendiren bir tesiste yüksek fırın ve döner fırın sistemleri kullanılmaktadır. Yöntemin basitleştirilmiş bir akım şeması Şekil 2.8 ile verilmektedir [24].



Şekil 2.8: Meksika’daki bir hurda kurşun-asit akümülatör geri kazanımı tesisinin basitleştirilmiş akım şeması [24].

Bu tesiste hurda akümülatörler gerekli şarj malzemeleri ile birlikte yüksek fırına beslenmektedir. Bu fırından alınan ana ürün kurşun bulyonu, temel yan ürün ise

bileşimi kurşun sülfür (PbS) olan atıktır. Bu atık, kurşunun alaşımlandırma ve rafinasyon aşamasında oluşan droslarla birlikte döner fırınlara beslenerek değerlendirilmektedir. Döner fırın işleminde kükürdü cüruf fazında tutmak amacıyla Na_2CO_3 eklenmektedir. Ayrıca PbSO_4 ile kurşun oksidin (PbO) karbotermik indirgenmesi için demir yongaları ve karbon kullanılmaktadır. Döner fırınında reaksiyonlar 900°C ile 1000°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilmekte ve fırının ısıtılması doğal gaz ile oksijen karışımının yakılmasıyla sağlanmaktadır. Oluşan kurşun bulyonu, ilave edilen drosun miktarına bağlı olarak ağırlıkça %1–3 antimon içerebilmektedir. Ayrıca metal sülfürler içeren mat ve cüruf fazları da oluşmaktadır. Baca gazlarında ise CO_2 , CO , O_2 , S_2 , SO_2 , SO_3 ile birlikte az miktarlarda $\text{PbO}_{(g)}$ ve $\text{PbS}_{(g)}$ bulunmaktadır. Fırında bazı durumlarda demir karbür (Fe_3C) ve manyetit (Fe_3O_4) gibi fazlar da ortaya çıkabilmektedir [24].

Mantsevich ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda da hurda kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımı için pirometalurjik bir yöntem geliştirilmiştir. Parçalanmış hurda akümülatörler bileşenlere ayrıldıktan sonra (metalik kurşun, oksisülfat pastası, plastik kısımlar) pasta kurutulmaktadır. Pastadan elektrik ark fırınında ergitme ile kurşun bulyonu üretilmektedir. Elektrik ark fırınından alınan cüruf hurda akümülatörden ayrılan ebonit kısımlar kullanılarak yeniden ergitilmekte ve kurşun içeriği azaltılmış atılabilir kalitede bir cüruf elde edilmektedir. Kurşun rafinasyonu ile ticari olarak kullanılabilen kalitede saf kurşun ve antimonlu kurşun üretimi gerçekleştirilmektedir [25].

Birincil hammaddelerden kurşun üretiminde elde edilen kurşun bulyonu çeşitli safsızlıklar içermektedir. Ergimiş kurşun çeşitli metal ve bileşikleri için çok iyi bir çözücüdür. Ham kurşun bulyonunda bulunan belli başlı safsızlıklar; bakır, demir, çinko, kükürt, arsenik, kalay, antimon, bizmut, soy metaller (gümüş, altın, platin grubu metaller), oksijen ve bazı durumlarda nikel, kobalt ve tellürdür. Bu safsızlık içeriğiyle kurşun bulyonu ticari kalitede saf kurşun elde etmek amacıyla rafine edilmelidir. Kurşun bulyonu rafinasyonu ya pirometalurjik olarak ya da elektrolitik olarak gerçekleştirilmektedir [1].

Pirometalurjik yöntemlerle hurda akümülatörlerin geri kazanımına bir diğer örnek 5788739 (US Patent) numaralı patent ile açıklanmaktadır. Çeşitli cürufılaştırıcılar yardımıyla ergitme esasına dayanan bu yöntemle metalik kurşun üretilmektedir.

Alkali hidroksitler, karbonatlar ve sülfatlardan oluşan cüruflaştırıcılarla ergitme işlemi 450°C ile 550°C arasında gerçekleştirilmektedir. Potada ergitilen cüruflaştırıcıya belirli oranlarda ızgara malzemesi, ayırıcılar ve pasta içeren hurda ilave edilmektedir. Ergitme işlemi cüruflaştırıcı yeterince akışkan bir şekil alana ve kalın bir tabaka oluşturana dek sürmektedir [26].

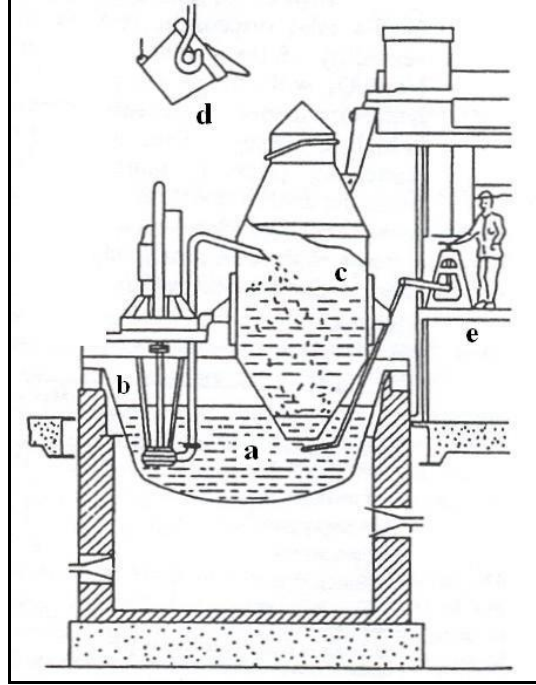
Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin değerlendirilmesinde, akümülatör pastasından saf kurşun üretiminde en önemli sorunlardan bir tanesi de antimonun giderilmesidir. Ham kurşundan antimonun pirometalurjik olarak uzaklaştırılmasında en yaygın yöntem Harris yöntemidir [7].

Safsızlıklar kurşundan daha düşük oksijen potansiyellerinde oksitlenirse, kurşunun oksitlenmesinden doğan kayıplar giderilebilmektedir. Bu, safsızlık element oksitlerinin rafinasyon cürufu içerisindeki aktivitelerinin düşürülmesiyle mümkün olmaktadır. Yani safsızlık oksitlerinin kurşun oksitlerle reaksiyona girmesini önleyici diğer oksitlerin cürufa ilave edilmesiyle rafinasyon sırasındaki kurşun kayıplarına engel olunabilmektedir [7].

Bu işlemin gerçekleştirilmesinde temel prensip arsenik, kalay ve antimon gibi safsızlıkların oksitlerinin kurşun okside göre daha zayıf asidik karakter göstermesidir. Harris yönteminde kurşun bulyonunda bulunan arsenik, kalay ve antimonun oksitlenmesi için sodyum nitrat (NaNO_3), safsızlık oksitlerinin cürufa alınabilmesi için de NaOH kullanılmaktadır [1, 7]. Bazı uygulamalarda NaOH ve hava karışımının kullanılması da önerilmekle birlikte, bu durumda oksitlenme işlemleri daha uzun sürmekte ve kurşun kayıpları yüksek olmaktadır [27].

Harris yönteminin uygulandığı örnek bir sistem (Metallurgie Hoboken Overpelt S. A. Şirketi) Şekil 2.9 ile verilmektedir. Bu sistemde rafinasyon, içerisinde ergimiş NaOH bulunan silindirik bir potada yapılmaktadır. Harris yönteminde [1] ergitilmiş ham kurşun bulyonu, istenilen derecede antimon giderilinceye kadar pompalanmaktadır. Rafinasyon tamamlandıktan sonra taze kostik potasının alt kısmında bulunan vana kapatılmakta, böylece yüklü kostiğin sonraki hidrometalurjik işleme aşamasına gönderilmesine olanak tanınmaktadır.

Hidrometalurjik işlemede rafinasyon cürufu belirli ölçüde doyurulmuş NaOH çözeltileriyle çözümlendirilmekte ve reaksiyona girmemiş kostik geri kazanılmaktadır [27]. Geri dönen kostik Harris reaktörüne geri beslenebilmektedir.

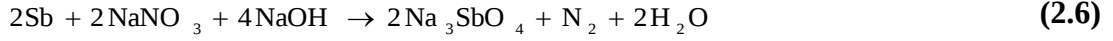


Şekil 2.9: Metallurgie Hoboken Overpelt S. A.'da kullanılan Harris reaktörü. a) kurşun bulyonu, b) kurşun bulyonu pompası, c) ergimiş kostik şarj potası, e) reaktör kontrol sistemi [1].

Tablo 2.7: Metallurgie Hoboken Overpelt S. A. şirketinde Harris yöntemiyle ayrılan ürünlerdeki (Harris tuzu cürufalarının işlenmesi sonrası oluşan ürünler) metal dağılımı [1].

Ürün	Metal (%)		
	As	Sn	Sb
Kurşun tanecikleri As-Sn	5,5	5,0	2,1
Kurşun tanecikleri Sb	0,2	0,1	4,0
Siyah antimonat (%80'den fazla Te, Se, In içermektedir)	0,5	2,5	3,8
Kalsiyum stanat	2,2	91,8	0,2
Kalsiyum arsenat	91,6	0,5	0,3
Beyaz antimonat	-	0,1	89,6

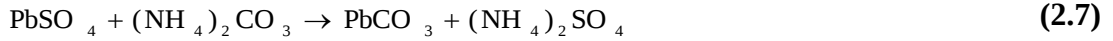
Harris yöntemi yüksek oranda safsızlık içeren kurşun bulyonu için tercih edilen bir yumuşatma işlemidir. Rafinasyon sırasında kurşunda bulunabilecek arsenik ve kalay da sodyum arsenat (Na_3AsO_4), sodyum stanat (Na_2SnO_3) olarak giderilebilmektedir. Sodyum antimonat (Na_3SbO_4), rafinasyon sırasında Eşitlik (2.6) ile verilen reaksiyonla oluşmaktadır:



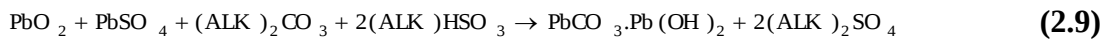
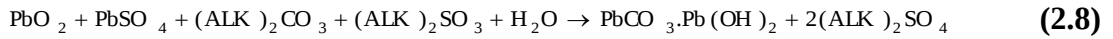
Metallurgie Hoboken Overpelt S. A. Şirketi'nde uygulanan Harris yönteminde Harris tuzu cüruflarının işlenmesi sonrası oluşan ürünlerdeki safsızlıkların çeşitli fazlara dağılımı Tablo 2.7 yardımıyla görülmektedir [1].

2.2.3 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Hidro-Elektrometalurjik Yöntemlerle Değerlendirilmesi

Prengaman tarafından geliştirilen akümülatör pastası değerlendirme yönteminde (Eşitlik (2.7)),



PbSO₄, amonyum karbonat ((NH₄)₂CO₃) ile reaksiyona girerek PbCO₃ ve amonyum sülfat ((NH₄)₂SO₄) oluşturmaktadır [28]. PbSO₄'ın (NH₄)₂CO₃ yardımıyla kükürdünün uzaklaştırılması daha önce de çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmiştir [29]. RSR yöntemi adı verilen bu yöntemde lityum, sodyum veya potasyum gibi diğer alkali karbonatların da kullanılabileceği belirtilmektedir. RSR yönteminde akümülatör pastası bileşiminde bulunan PbO₂'in çözülebilir şekle indirgenebilmesi için iki yöntem kullanılmaktadır. İlk olarak alkali karbonat ya da (NH₄)₂CO₃ çözeltisine SO₂ eklenmektedir. SO₂ ilavesi ile oluşan alkali (ALK) sülfat ya da bisülfidler, PbO₂'i indirgeyerek PbSO₄ oluşturmaktadır. İlgili reaksiyonlar Eşitlik (2.8) ve (2.9) ile görülmektedir. Reaksiyonlar sonrası kurşun, PbCO₃ ya da bazik kurşun karbonat (PbCO₃.Pb(OH)₂) olarak çöktürülmektedir [28].



PbO₂'in giderilmesi için uygulanan diğer bir yöntem ise akümülatör pastasının 290°C'ye ısıtılmasıdır. Bu sıcaklıkta pastada bulunan az miktardaki organik malzeme PbO₂'i kolay çözünebilir PbO'e dönüştürmektedir. Ayrıca düşük sıcaklıkta gerçekleşen bu işlemle malzeme kuruyarak sonraki çözümlendirme ve elektroliz

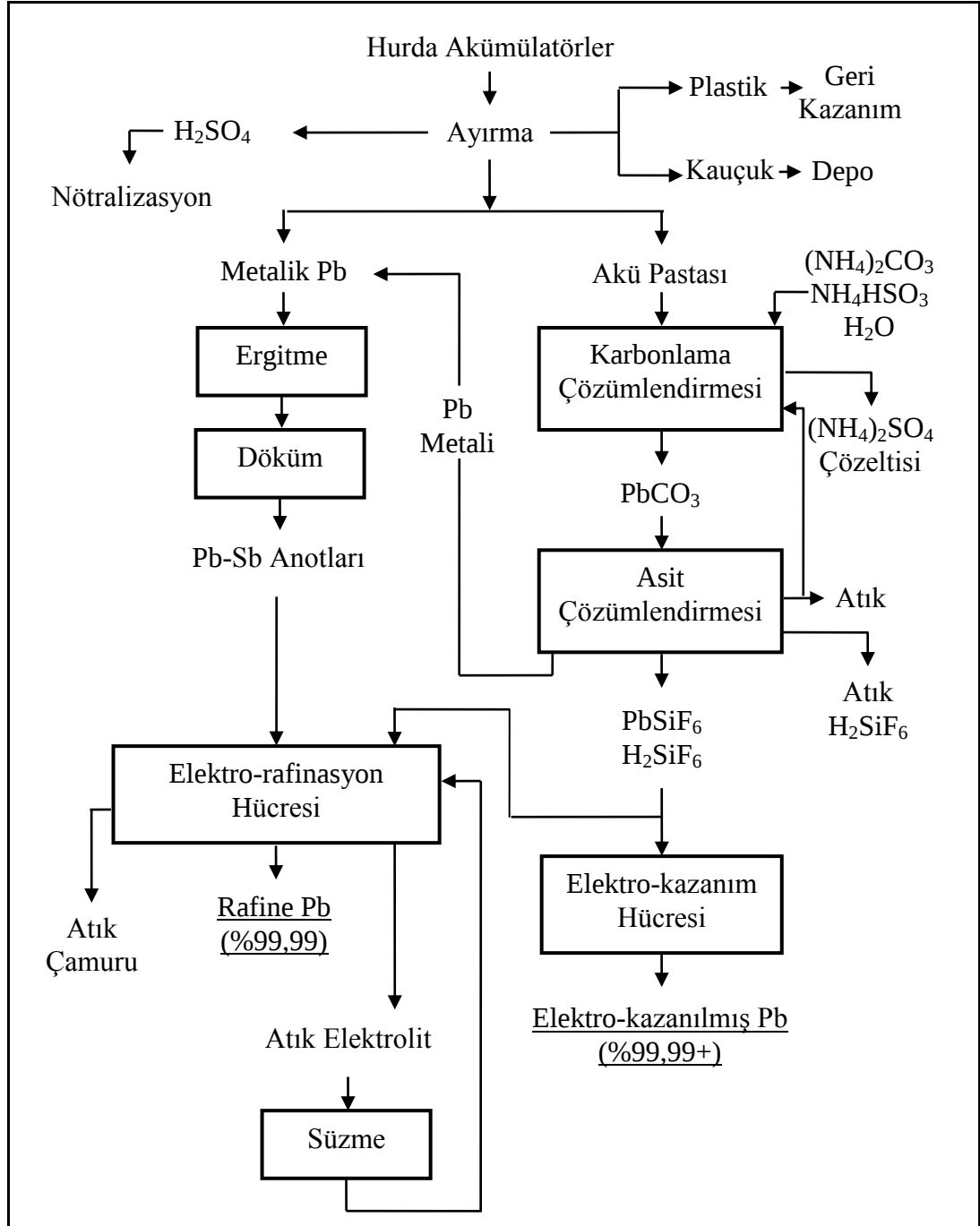
aşamalarındaki su dengesinin sağlanmasına yardımcı olmaktadır. Kapalı bir sistemde yapılabilen bu işlem kurşunun gazlaşmasına da olanak tanımamaktadır [28].

Prengaman ve McDonald tarafından geliştirilen yöntemde kükürdü giderilerek $PbCO_3$, $PbCO_3.Pb(OH)_2$ ve PbO bileşiklerine dönüştürülen akümülatör pastası, flosilisik asit (H_2SiF_6) veya HBF_4 çözeltileriyle çözümlendirilerek elektrolit elde edilmektedir. Çözümlendirme sırasında bir miktar antimon, bakır, kalay ve demir iyonları da çözeltiliye geçmektedir. Elektrolit $70-200 \text{ g.l}^{-1}$ kurşun iyonu ve en az 50 g.l^{-1} serbest asit içermektedir. Elektrolite aynı zamanda bir miktar borik asit (H_3BO_3) eklenerek florürlü çözeltilinin bozunması ve hidrojen florür (HF) oluşması engellenmektedir. İşlem sırasında anotta PbO_2 toplanmasını engellemek amacıyla elektrolite bir miktar arsenik ilave edilmektedir. Arsenik elektroliz sırasında oksijen fazla voltajını düşürerek PbO_2 oluşumunu engellemektedir. Elektroliz hücresinde kullanılan grafit anot ağ şeklinde kaplanmış iletken olmayan bir malzeme ile kaplıdır. PbO_2 bu altlık malzemesi üzerinde toplanarak ağ yüzeyini tamamen kaplamaktadır. Böylece oldukça kararlı ve elektroliz sırasında herhangi bir hasar ya da erozyona uğramayan iletken anotlar elde edilmektedir. Elektroliz sonrası elde edilen katot kurşun %99,99'dan fazla saflıkta olmakla birlikte gelişmiş akümülatör teknolojilerinde kullanılabilmesi için rafine edilmesi gerekmektedir [13, 28].

K_2CO_3 yardımıyla akümülatör pastasındaki $PbSO_4$ 'a bağlı kükürdün uzaklaştırılması işlemi Soto ve Toguri tarafından da incelenmiştir. Geliştirilen yöntemde öncelikle, pasta bileşiminde bulunan çözünmesi zor PbO_2 , sıcak H_2SO_4 çözeltisiyle $PbSO_4$ 'a dönüştürülmektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bu işlem sonrasında oluşan $PbSO_4$ yapısı karbonatlı çözeltilerle işlenerek kükürdü giderilmektedir. Süzme işleminden sonra elde edilen karbonatlı katı faz çözündürülerek elektroliz ile metalik kurşun elde edilmektedir [30].

The Brue of Mines şirketi tarafından, Cole ve arkadaşlarının çalışmalarıyla geliştirilen yöntemde, pirometalurjik ikincil kurşun geri kazanımı sırasında ortaya çıkan SO_2 gazı kirliliği önlenirken, kurşun kaçakları da en az seviyeye düşürüldüğü belirtilmektedir. Elektroliz ile üretilen kurşun, antimon içermemekte ve doğrudan akümülatör üretiminde kullanılabilir [31].

Akım şeması Şekil 2.10 ile verilen yöntemde pasta; $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ve amonyum bisülfat $(\text{NH}_4\text{HSO}_3)$ karışım çözeltisiyle çözümlendirilerek yapısındaki PbSO_4 ve PbO_2 , PbCO_3 'a dönüştürülmektedir. Oluşan yapı, H_2SiF_6 ve atık elektrolitle işlendiğinde kurşun metali kazanımına uygun elektrolit üretilmektedir [31]. Benzer kimyasallar kullanılarak akümülatör pastasında bulunan kükürdün giderilmesi ile ilgili bir başka çalışmayla da Kotakowski tarafından patent alınmıştır [32].



Şekil 2.10: Hurda akümülatörlerin elektrolitik geri kazanımının akım şeması [31].

Cole ve arkadaşlarının çalışmalarında kullanılan ve ikincil kurşun üreticilerinden temin edilmiş akümülatör pastasının bileşimi Tablo 2.8 ile verilmektedir [31].

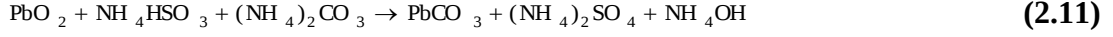
Tablo 2.8: Akümülatör pastasının ortalama kimyasal bileşimi [31].

Bileşen	Metalik Kısımlar (% Ağ.)	Akü Pastası (% Ağ.)
Pb	97,50	59,2
Ag	<0,01	0,01
As	0,07	0,04
Bi	-	0,02
Ca	<0,01	0,04
Cu	0,06	<0,01
Fe	-	0,12
Mg	<0,01	<0,01
Ni	<0,01	0,01
Sb	2,24	0,45
Sn	<0,06	<0,01
SO ₄	-	15,6
H ₂ O	-	15,6

İlk aşamada 10 kg (NH₄)₂CO₃, 50 litre saf suda çözündürülmüştür. 25 kg akümülatör pastası eklendikten sonra mekanik olarak karıştırılan çözömlendirme sistemine 3,75 litre NH₄HSO₃ çözeltisi ve 30 litre saf su eklenerek çözelti hacmi yaklaşık 85 litreye yükseltilmiştir. Çözömlendirme işlemi bir saat sürede, 55°C’de gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmanın önceki aşamalarında akümülatör pastasının çözömlendirilmesinde sadece (NH₄)₂CO₃ kullanılmıştır. Ancak (NH₄)₂CO₃ ile sadece PbSO₄, PbCO₃ haline dönüşmüştür. Süzme işlemi sonrasında çözömlendirme artığında kalan PbO₂’i çözölebilir hale getirmek için çözömlendirme artığının H₂SiF₆ ve metalik kurşun (200 meş altı) ile tekrar çözömlendirilmesi gerekmektedir. İlave edilen metalik kurşun, Eşitlik (2.10) ile verilen reaksiyona göre;



içerikte bulunan PbO₂’i asitte çözönebilir PbO’e dönüştürmektedir. Ancak bu işlem ekonomik olmaması nedeniyle daha sonraki çalışmalarda kullanılmamıştır. Dönüştürme işlemi için çözeltiye NH₄HSO₃ ilave edilmiştir. NH₄HSO₃ ilavesi ile akü pastasında bulunan PbO₂’in, (NH₄)₂CO₃ ile birlikte PbSO₄’a dönüşmesi sağlanmıştır. Bu işlemdeki ilgili reaksiyonlar Eşitlik (2.7) ve (2.11) ile açıklanmaktadır:



PbCO₃ oluşumu tamamlandıktan sonra elektrolit, Eşitlik (2.12) ile verilen reaksiyon ile oluşmaktadır.



Elektroliz işlemi 30°C sıcaklıkta, 170 A.m⁻² akım yoğunluğunda, %95 akım verimi ve ortalama 0,7 kWh enerji tüketimiyle gerçekleştirilmiştir. Anot olarak PbO₂ kaplı titanyum levhalar, katot olarak ise kurşun levhalar kullanılmıştır [31].

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin bileşenlerinin ayrılmasından sonra elde edilen metalik kısımlar %2–2,5 oranında antimon içermektedir. Cole ve arkadaşları çalışmalarında metalik kısımlardan kurşun kazanımı için elektro-rafinasyon yöntemini seçmişlerdir. Bu yöntemle antimon, bakır, arsenik ve kalay gibi safsızlıkları kurşundan ayırmak mümkün olmaktadır. Elektro-rafinasyon deneyleri 20 litre kapasiteli polietilen hücrelerde dört adet anot ve üç adet katot kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrolit 50–70 g.l⁻¹ kurşun iyonu ve 90–110 g.l⁻¹ H₂SiF₆ içermektedir. Elektrolit sıcaklığı 35–40°C arasında tutulmuş ve 170–180 A.m⁻² akım yoğunluğunda çalışılmıştır. Elektro-rafinasyon sırasında cürufleştirici olarak oksitlenmeyi, antimonun drosa geçişini önleyen çinko klorür ve sodyum klorür (ZnCl₂ ve NaCl) kullanılmıştır [31].

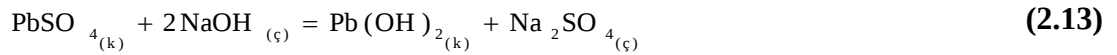
Moure ve Etsel tarafından geliştirilen akümülatör hurdalarının değerlendirilmesine yönelik yöntemde (US Patent No: 5211818) amonyaklı (NH₄)₂SO₄ çözeltisi ile çözümlendirme uygulanmaktadır. Bu işlemle pastada bulunan PbO ve PbSO₄ çözünmektedir. Reaksiyona girmeyen PbO₂ ise çözültiden ayrıldıktan sonra H₂SO₄ çözeltisi ile (>%50) yüksek sıcaklıkta (>80°C) PbSO₄'a dönüştürülmektedir. Bu şekilde elde edilen PbSO₄ amonyaklı (NH₄)₂SO₄ çözeltisi ile çözümlendirme işlemine geri gönderilmektedir. Yöntemin sonraki aşaması, şelale tipi seri elektrolitik kazanım hücrelerinde gerçekleştirilen sünger kurşun üretimidir. Atık elektrolit çözümlendirme işlemi için tekrar kullanıma uygundur. Elektroliz sırasında oluşan amonyak (NH₃) çıkışının kontrol edilmesi gerekmektedir [33].

Marco Ginatta tarafından geliştirilen bir diğer geri kazanımı süreci Ginatta yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemde hurda kurşun-asit akümülatörü, $PbSO_4$ 'ın indirgenmesi için yeniden şarj edilmekte ve yeniden şarj edilmiş akümülatörden H_2SO_4 uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra akümülatör bir elektrolite (floboratlara, fosilikatlar, ditiyonatlar, perkloratlar, siyanürler, nitratlar, okzalatlara ve pirofosfatlar gibi) daldırılmaktadır. Böylece atık akümülatörün tüm elektrotlarındaki ve tüm bağlantı kısımlarındaki kurşun elektrolit ile karmaşık bileşik yapmaktadır. Daldırılan her bir hurda akümülatör artı ve eksi elektrotlarla birbirine bağlanmış bir sistem oluşturmaktadır. Böyle bir sistemde eksi elektrot, anodik olarak doğal bir şekilde çözünmekte, böylece de Pb^{4+} , elektrolit içerisinde karmaşık kurşun bileşiği olarak çözünen Pb^{2+} 'na indirgenmektedir. Kurşunca zengin elektrolite yaklaşık 200 mg.l^{-1} kobalt eklenerek elektroliz işlemi gerçekleştirilmektedir. Böylece PbO_2 kaplı ya da özel alaşımlı anotlara gereksinim duyulmamaktadır. Kobalt, oksijen çıkışını arttırarak grafit anodun bozulmasını azaltmaktadır. Elektrolitik kazanım işlemi elektrolitte bulunan antimonu oksitleyerek beş değerlikli halde tutabilmek amacıyla düzenli ters akım altında çalıştırılmaktadır. Elektrolitteki antimon konsantrasyonu 3000 ppm'i geçtiğinde çöktürülmektedir. İşlem sonrasında yüksek saflıkta katot kurşunu üretilebilmektedir [34, 35].

Doğrudan kazanım elektrolizi ile kurşun metali üretimini hedefleyen bir diğer akümülatör pastası değerlendirme yöntemi ise $PbSO_4$ çamuru yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde, pastada bulunan $PbSO_4$ ve PbO , iyon seçici membranlar yardımıyla elektroliz hücresinin katot bölümüne geçmektedir. Katot bölümündeki elektrolit; etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), asetik asit (CH_3COOH), okzalik asit ($C_2H_2O_4$) gibi karmaşık bileşik yapıcı ayırıcılarla birlikte $PbSO_4$, PbO , H_2SO_4 , Na_2SO_4 ve $NaOH$ içermektedir. Katot, akım toplayıcıya bağlı, tanecikleri taşıyan akışkan yatak tipindedir. Elektroliz sırasında çamur halindeki tanecikler katoda temas ettiklerinde metalik kurşuna indirgenmektedir. Sülfat iyonları iyon seçici membranlar yardımıyla yayınarak H_2SO_4 oluşturmaktadır. PbO_2 tanecikleri ise SO_2 ya da Na_2SO_4 ile reaksiyona girerek $PbSO_4$ oluşturmakta ve katot bölümüne geçmektedir. Bu yöntemle metalik kurşun ile birlikte H_2SO_4 de üretilmektedir [35].

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan pastanın değerlendirilmesinde modern teknolojiler özellikle çevre açısından sorun yaratan kükürdün uzaklaştırılmasına

yöneliktir. Yöntemin süreci pasta bileşiminde bulunan PbSO_4 'ın; PbCO_3 , $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb(OH)}_2$ ya da kurşun hidroksit (Pb(OH)_2) bileşiklerine dönüştürülmesini ve bu bileşiklerin karbon içeren indirgeyiciler yardımıyla, zararlı gazların çıkışı olmaksızın ve nispeten düşük sıcaklıklardaki reaksiyonlarla indirgenmesi şeklindedir. Bu işlem sırasında yapıdaki kükürt tamamen çözeltiye alındığından kükürdün satılabilir bileşiklere dönüştürülmesi mümkün olmaktadır. Kükürt giderme işlemi için kullanılan en uygun ayıraçlar NaOH ya da Na_2CO_3 'tır [36].

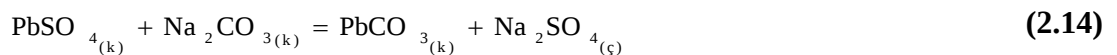


Morachevskii ve arkadaşlarının çalışmalarına göre NaOH ile kükürt giderme işleminde tercih edilen konsantrasyon ve sıcaklık sırasıyla, 20–40 g $\text{NaOH} \cdot \text{l}^{-1}$ ve 50°C 'dir. $[\text{OH}^-]:[\text{SO}_4^{2-}]$ stokiyometrik oranı 2:1 şeklinde ayarlandığında kükürt giderme verimi %94-96'ya ulaşmaktadır. PbSO_4 'ın giderilme verimini arttırmak için Eşitlik (2.13) ile görülen reaksiyondaki stokiyometrik NaOH oranının %10–20 fazlası gerekmektedir [36].

Bununla birlikte, gerekenden fazla alkali kullanıldığında bir miktar Pb^{2+} çözeltiye geçmekte ve bunu çöktürmek için H_2SO_4 ilavesine gereksinim duyulmaktadır. Çözelti buharlaştırma işleminden sonra safsızlık içeriği standartlara uygun olan $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ elde edilebilmektedir [36].

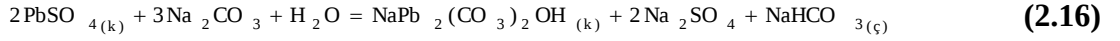
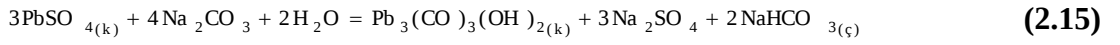
Akümülatörün çalışması sırasında oluşan elektrokimyasal reaksiyonlardan dolayı artı ve eksi plakalardaki aktif malzemeye geçen antimon kükürt giderme işleminde çözeltiye geçmemektedir [36].

Aktif kütle olarak da tanımlanan akümülatör pastasının Na_2CO_3 yardımıyla kükürdünün giderilmesi işlemi Morachevskii ve arkadaşlarının çalışmalarına göre daha kabul edilebilir bir işlemdir. Bu durumda da Eşitlik (2.14) ile verilen,



şeklindeki reaksiyonun tamamen gerçekleşmesi için fazladan ayıraç kullanmak gerekmektedir. Stokiyometrik miktardan fazla Na_2CO_3 kullanıldığında NaOH ile

kükürt giderme işleminin tersine çözeltiye Pb^{2+} 'nın geçişi görülmemektedir. Ayrıca pastadaki toplam antimon miktarının %6'sına kadar bir kısmının çözelti fazına geçtiği de gözlemlenmiştir. Arai ve Toguray'ın [37] çalışmalarına göre Na_2CO_3 ile akü pastasından kükürt giderme işlemi sonrasında sadece $PbCO_3$ oluşmaktadır. Ancak Gong ve arkadaşlarının [38, 39] bulgularına göre bu işlem sırasında çözeltinin pH değerine, Na_2SO_4 konsantrasyonuna ve diğer değişen çözümlendirme şartlarına bağlı olarak hidroserüzit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$) veya sodyum kurşun karbonat hidroksit ($NaPb_2(CO_3)_2OH$) çift tuzunun aşağıdaki eşitlikler gereğince oluşabileceği belirtilmiştir.



Eşitlik (2.15) ve (2.16) ile verilen reaksiyonların oluşabilmesi, Eşitlik (2.14) ile verilen reaksiyonda kullanılan Na_2CO_3 'ın tüketim oranına bağlıdır. $PbSO_4$ 'ın dönüşümü CO_3^{2-} 'ın difüzyon hızıyla kontrol edilmektedir. İyonun oluşumu; difüzyon hızı, çözelti sıcaklığı ile pH'ı ve katının boşluk yapısına göre değişmektedir [36].

Morachevskii ve arkadaşları kükürt giderme işlemi için Na_2CO_3 yerine sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$) kullanımının süreci hızlandığını tespit etmişlerdir. Kükürt gidermede en önemli faktör yüzey büyütme işlemidir. Uygun tane boyutu ve sıcaklıkta çözeltideki Na_2SO_4 'ın konsantrasyonu kükürt giderme oranını ve ana çözeltinin tekrar kullanılmasını oldukça fazla etkilemektedir. Bu sırada oluşan HCO_3^- süreci etkilememektedir [36].

Vaysgant ve arkadaşları tarafından geliştirilen ELTA yönteminde akümülatör pastasındaki sülfatın giderilmesi amacıyla umut verici yaklaşım olarak belirtilen $NaOH$ ile çözümlendirme işlemi uygulanmaktadır. İşlem sonrasında vakum filtreler yardımıyla ayrılan katı fazın $Pb(OH)_2$ olduğu belirtilmektedir (Eşitlik (2.13)). Bu katı faz daha sonra elektrikli fırınlarda kurutulmaktadır. Kurutma ile oluşan PbO 'ın kurşun ya da korozyif olmayan boya üretiminde kullanıma uygun olduğu açıklanmaktadır [18].

ELTA yönteminde ayrıca kükürt giderme sonrası üretilen PbO, bir cürufleştirici altında düşük sıcaklıkta indirgeme işlemiyle ergitilmektedir. SO₂ çıkışı olmayan bu işlem 650–700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir [18].

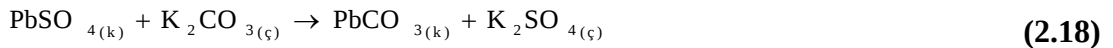
Kükürt giderme işlemi sonrası oluşan çözündürme çözeltisi baryum hidroksit (Ba(OH)₂) yardımıyla işlenmektedir. Vaysgant ve arkadaşları, Na₂SO₄ içeren çözündürme çözeltisinin bu şekilde değerlendirilmesinin Na₂SO₄ kristalleştirme yöntemine göre daha avantajlı olduğunu savlamaktadır. Bunun nedeni olarak, buharlaştırma ile Na₂SO₄ kristalleştirme yönteminin elektrik tüketimi açısından ekonomik olmaması ve baryum sülfat (BaSO₄) yönteminde kükürt giderme aşamasında tekrar kullanılabilir kalitede NaOH üretilmesi gerekçeleri sunulmaktadır. Ba(OH)₂ yönteminde çözelti bir reaktöre alınmaktadır. Eşitlik (2.17) ile verilen,



reaksiyon sonucunda NaOH çözeltisi elde edilmektedir. Çökeltme tanklarında bekletilen karışımdan NaOH süzülerek kükürt giderme işlemine geri gönderilmektedir. Vakum filtrelerle ayrılan BaSO₄ temizlenmek amacıyla süspansiyon haline getirilmekte, karıştırmayı takip eden işlemle çözelti ikinci bir vakum filtre süzüldükten sonra kurutma ile BaSO₄ kristalleri üretilmektedir [18].

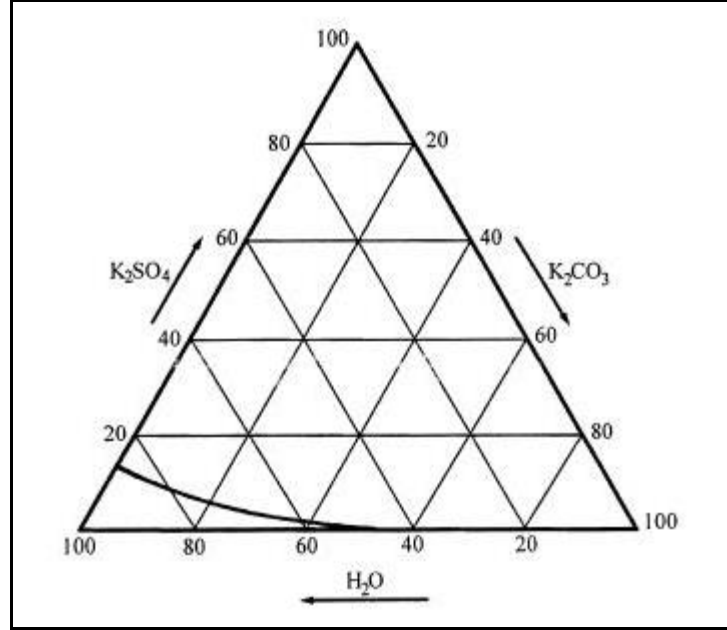
Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin parçalanmasıyla oluşan akümülatör pastasındaki kükürdün giderilmesi amacıyla kullanılan NaOH [36], Na₂CO₃ [17, 36] ya da (NH₄)₂CO₃ [28, 31] gibi ajanlar dışında bir başka alkali karbonat olan K₂CO₃'ün kullanımı da Yanakieva ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [40].

İlgili reaksiyon Eşitlik (2.18) ile verilen reaksiyona göre gerçekleşmektedir.



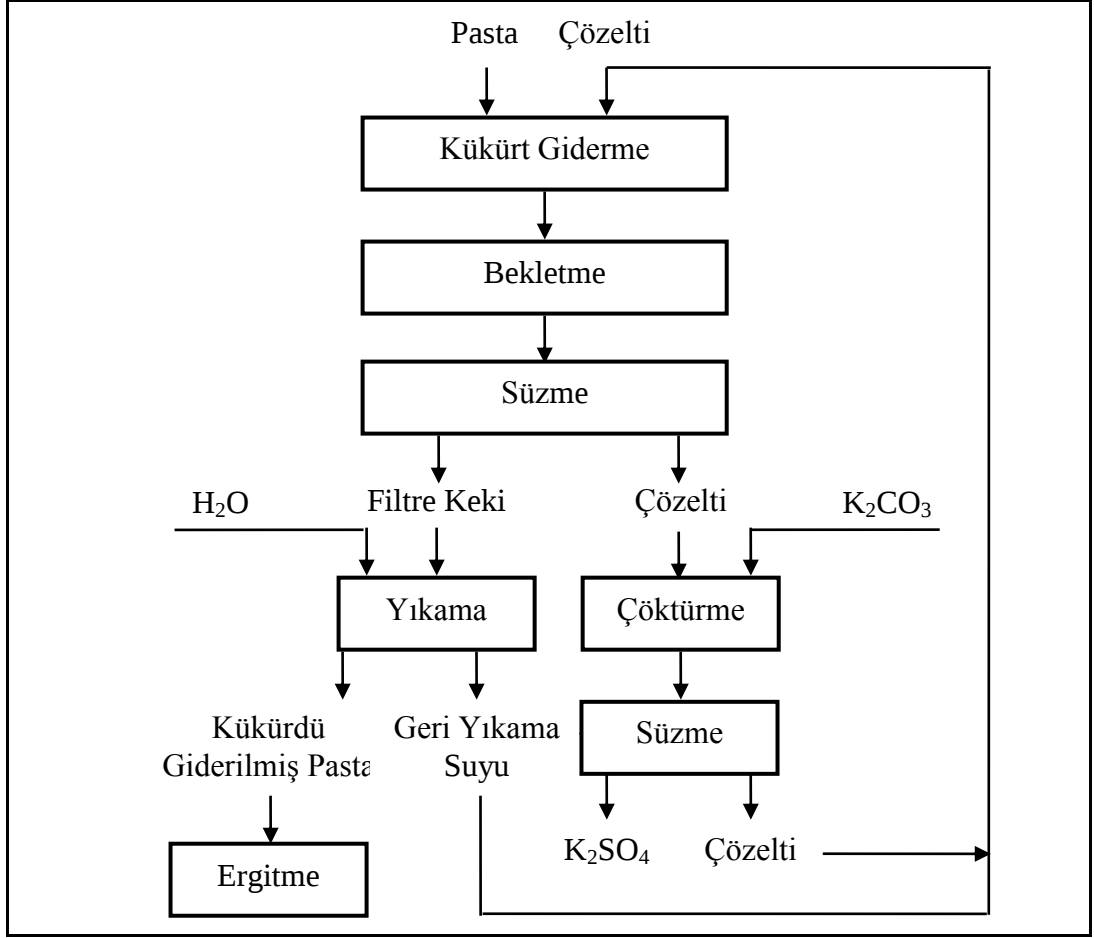
Çözeltiye geçiş, PbSO₄ ($K_{\text{PbSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-8}$) ve PbCO₃'ün ($K_{\text{PbCO}_3} = 1,5 \cdot 10^{-13}$) çözünürlük sabitleri arasındaki farka bağlı olmaktadır [40].

Yanakieva ve arkadaşları tarafından incelenen bir başka süreç ise çözündürme işlemi sonrası oluşan potasyum sülfatın (K_2SO_4), K_2CO_3 ilavesiyle satılabilir kalitede ürün haline getirilmesidir. Şekil 2.11, $K_2CO_3 - K_2SO_4 - H_2O$ sisteminin izotermal bir kesitini göstermektedir. Buna göre K_2CO_3 ilavesiyle K_2SO_4 'ün çözünürlüğü düşmektedir. Bu durum sülfat iyonlarının K_2SO_4 şeklinde çözeltiden uzaklaşmasını ve atık çözeltinin çevrimli kullanımını mümkün kılmaktadır [40].



Şekil 2.11: $K_2CO_3 - K_2SO_4 - H_2O$ sisteminin izotermal kesiti [40].

Akümülatör pastasının K_2CO_3 ile sülfatının giderilmesi esasına dayanan sürecin akım şeması Şekil 2.12 ile verilmektedir. Sülfat giderme işleminde en uygun katı/sıvı oranı (K/S) 1/3 ve 40 dakikalık çözündürme süresi olarak belirtilmektedir. Sülfat giderme veriminin sıcaklık yükseltilmesiyle arttığı ve K_2SO_4 çözünürlüğünün $60^\circ C$ 'de, oda sıcaklığına oranla iki kat daha fazla olduğundan hareketle en uygun çözündürme sıcaklığının $65^\circ C$ olduğu tespit edilmiştir. Süzme ile katı ve sıvı fazın birbirinden ayrılmasından sonraki aşamada elde edilen filtre kekine önce bir yıkama işlemi uygulanmaktadır. Çözündürme çözeltisine ise sülfat giderme işlemi için gereken K_2CO_3 'ün yaklaşık %10 fazlası ilave edilmektedir. Bu karışım, ilave edilen K_2CO_3 tamamen çözünene kadar karıştırılmakta ve ardından $20^\circ C$ 'ye kadar soğutulmaktadır. Oluşan K_2SO_4 kristalleri süzildükten sonra kurutulmaktadır. Oluşan çözelti ise sülfat giderme aşamasına geri beslenmektedir. Bu süreç sonrasında %94,5'den daha fazla oranda kurşun verimine ulaşılmaktadır [40].

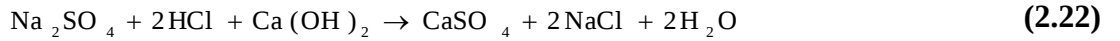


Şekil 2.12: K_2CO_3 ile akümülatör pastasındaki sülfatı giderme ve K_2SO_4 çöktürme işlemlerinin akım şeması [40].

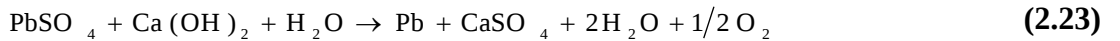
Hidro-elektrometalurjik yöntemle akümülatör pastasının geri kazanımı yöntemlerinden bir diğeri 5514263 (US Patent) numaralı patent ile açıklanmaktadır. Birçok uygulamanın tersine bu patentte akümülatör pastasının tamamen $PbSO_4$ 'a dönüştürülmesi öngörülmektedir. Na_2SO_4 çözeltisi yardımıyla $PbSO_4$ 'a dönüştürülen akümülatör pastası akışkan yatak elektrolizi işlemi ile metalik kurşuna dönüştürülmektedir [41].

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin değerlendirilmesinde bir başka yöntem olan Placid yöntemi (Şekil 2.13) kurşunu çözünür hale getirmek için hidroklorik asit (HCl) çözümlendirmesi uygulamaktadır [42, 43]. Kurşun klorür içeren elektrolitten metalik kurşun, katotta toplanarak kazanılmaktadır. İşlem sırasında oluşan klor anyonları bir membran yardımıyla katolite geçmekte ve burada mevcut hidrojen iyonları ile birlikte HCl oluşturmaktadır. Oluşan HCl, çözümlendirme havuzuna geri döndürülmektedir. Akümülatör pastasının çözümlendirilmesi sırasında çözülebilir

PbCl₂ ile birlikte Na₂SO₄ da oluşmaktadır. Bu bileşik nötralizasyonla alçı taşına (CaSO₄) dönüştürülmektedir. HCl içeren çözeltiye Ca(OH)₂ ilave edilerek kalsiyum klorür (CaCl₂) ve su oluşturulmakta, CaCl₂ ile Na₂SO₄ reaksiyonuyla da CaSO₄ çöktürülmektedir. Placid yönteminde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmektedir. Çözümleme reaksiyonları Eşitlik (2.19), (2.20), (2.21) ve (2.22)'deki gibi gerçekleşmektedir [43].



Placid yönteminin çözümleme aşamasında kurşun ve kurşun bileşiklerini içeren hurda, havuzlara beslendikten sonra klorürlü ortamda çözümlendirilmektedir. Akümülatör pastasında bulunan PbSO₄ ile çözümleme işlemi sırasında ilave edilen Ca(OH)₂ arasında,

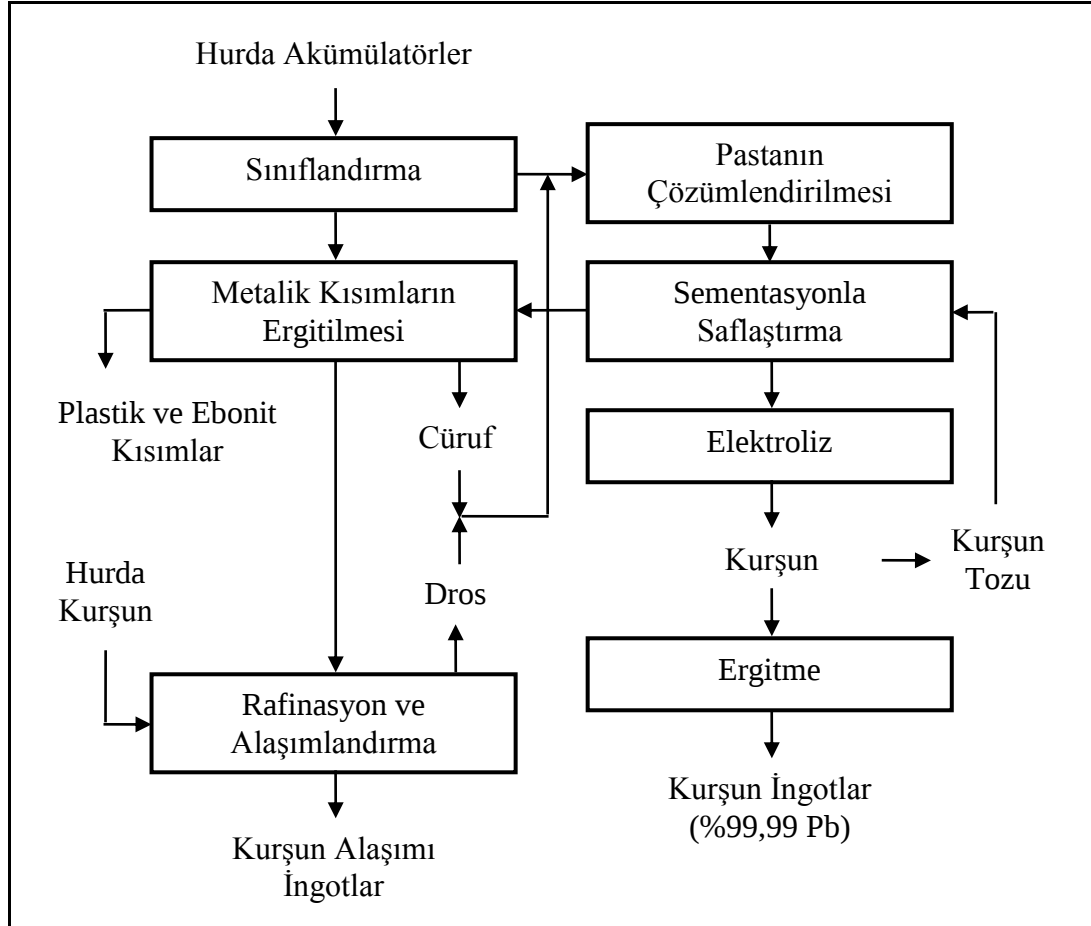
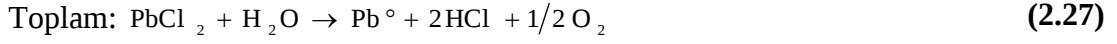


Eşitlik (2.23) ile görülen reaksiyon meydana gelmektedir. Saflaştırma reaksiyonu,



Şeklindeki, Eşitlik (2.24) ile verilen reaksiyona göre, çözümleme sonrasında oluşan PbCl₂ çözeltisine, kurşun tozu eklenerek metalik safsızlıklar sementat şeklinde ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Bu çözelti katolit olarak elektroliz hücresine verilmektedir. Elektrolitik reaksiyonlar,



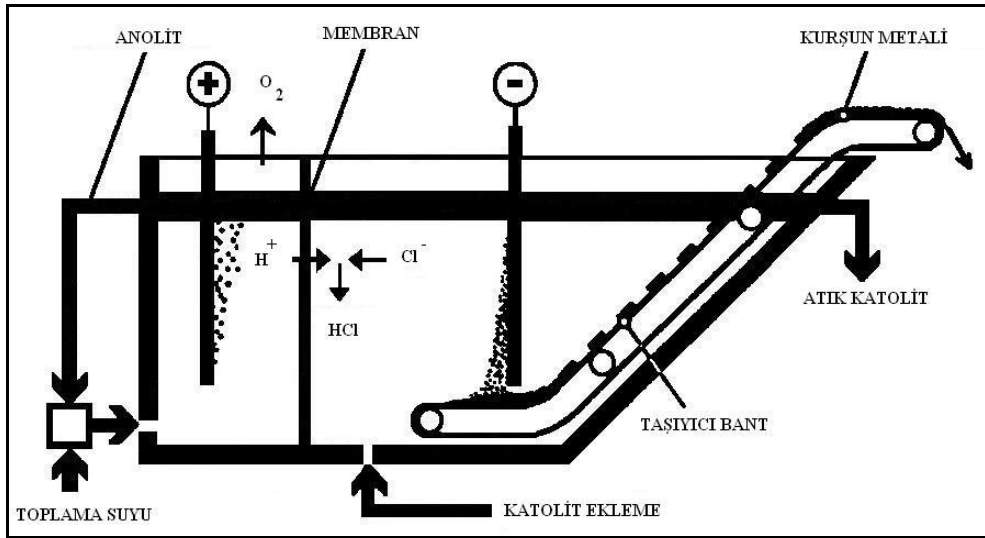


Şekil 2.13: Placid yöntemi [43].

Eşitlik (2.25), (2.26) ve (2.27) ile verilen reaksiyonlara göre gelişmektedir. Şekil 2.14 ile verilen elektroliz hücresinde anodik ve katodik elektrolitler ayrı şekilde işlenmekte ve anotta oluşan proton iyonlarının (H^+) geçişine izin veren membranla birbirinden ayrılmaktadır. Katolit kısmında, katotta oluşan klorür iyonları ile proton iyonları reaksiyona girerek çözülendirme işleminde tekrar kullanıma olanak tanıyan HCl oluşmaktadır.

Pilot ölçekte tasarlanan elektroliz hücresi her biri $0,8 \text{ m}^2$ olan beş adet katot içermektedir. Ancak akım yoğunluğu 1000 A.m^{-2} 'den 1200 A.m^{-2} 'ye çıktığında bir katot hücreden çıkarılmaktadır. Hücrede beş anot bulunmaktadır. Elektroliz

sonucunda oluşan kurşun, ingot şeklinde döküm için ergitilmektedir. Bu pilot tesisin kapasitesi günlük 400 kg kurşun üretimine olanak tanımaktadır. Placid yöntemi ile üretilen kurşunun saflığı %99,99'un üzerine çıkarılabilmektedir. Üretilen kurşun metalinin safsızlık bileşimi ppm cinsinden <5 Ag, <5 As, <1 Bi, <10 Fe, <10 Cu, <20 Sb, <2 Sn ve <5 Zn içermektedir. Atık elektrolitin büyük bir kısmı çözümlendirme aşamasına gönderilirken bir kısmı da içeriğindeki kimyasal maddelerin tekrar kullanımını sağlamak için çözelti temizleme bölümünde değerlendirilmektedir [43, 44].



Şekil 2.14: Placid elektroliz hücresinin görünümü [43].

1998 yılında laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirilen bir başka geri kazanım yöntemi Plint Yöntemi olarak tanımlanmıştır. Placid yönteminin bir benzeri olan bu yöntemdeki tek fark elektroliz işlemi yerine çöktürme aşamasının kullanılmasıdır. Plint yöntemiyle elde edilen $Pb(OH)_2$, kömür ile reaksiyona sokularak saf kurşun üretilmektedir [42].

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımı ile ilgili olarak hidrometalurjik bir diğer yöntem WO 97/12998 numaralı patent ile açıklanmıştır. Yöntemin amacı $PbSO_4$ ve PbO_2 'i metalik kurşuna dönüştürmedeki işlem aşamalarını azaltmaktır. Akümülatör pastasının değerlendirilmesi sonrasında elde edilecek ürünün saflığı ve kalitesinin tekrar akümülatör endüstrisinde kullanılabilir olması da yöntemin bir diğer amacını oluşturmaktadır. Hurda akümülatörde bulunan $PbSO_4$ tanecikleri, herhangi bir ergitme işlemi uygulanmaksızın bilinen yöntemlerle $PbCO_3$ 'a

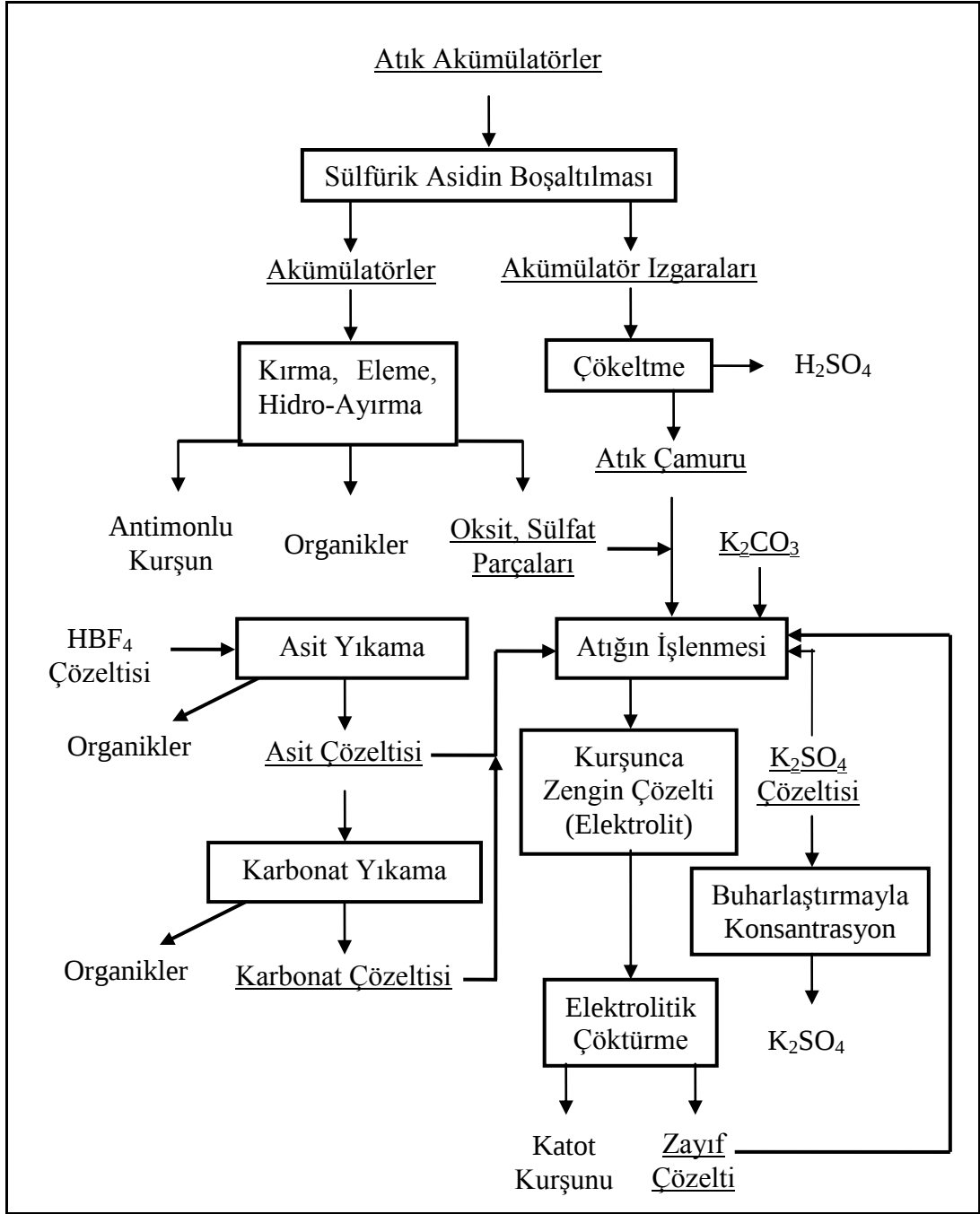
dönüştürülmekte, elde edilen PbCO_3 'ın 315°C 'ye ısıtılmasıyla da PbO elde edilmektedir [45].

Bu yöntemde pasta çamuru geliştirilen sulu ortamda ayırma sistemiyle ayrıldıktan sonra Na_2CO_3 çözeltisiyle çözümlendirilmektedir. Kullanılan kimyasal katkı oranlarına bağlı olarak ortam sıcaklığında, 5 ile 20 dakika arasındaki karıştırma süreleri sonucunda pastada bulunan PbSO_4 'ın PbCO_3 'a dönüşümü sağlanmaktadır. Bu işlem sonrasında PbCO_3 , PbO_2 ve PbO içeren karışım, yüzeyi $315\text{--}350^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılmış bir tablaya ince bir tabaka şeklinde yerleştirilmektedir. Tüm taneciklerin sıcak yüzey ile temas etmesi amacıyla karışım mekanik olarak karıştırılmaktadır. Bu işlemin ilk aşamasında yüzey sıcaklığı 315°C 'de tutulmakta ve 20 dakika sonrasında PbCO_3 tanecikleri PbO 'e dönüşmektedir. Daha sonra sıcaklık 350°C 'ye çıkartılarak PbO_2 taneciklerinin de PbO 'e dönüştürülmesi gerçekleştirilmektedir. Bu aşamadaki ısıtıl işlem süresi yaklaşık 15 dakikadır [45].

Sovyetler Birliği'nin dağılmasının ardından birincil üretimi azalan Rusya'da ikincil kaynaklardan kurşun üretimi ön plana çıkmış ve Smirnov ve arkadaşları tarafından, son yıllarda dünyadaki eğilimler göz önüne alınarak, hidrometalurjik bir geri kazanım yöntemi geliştirilmiştir. Akım şeması Şekil 2.15 ile verilen yöntemde kükürdün giderilmesi, Eşitlik (2.14) ile verilen reaksiyona göre Na_2CO_3 kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda PbCO_3 ve K_2SO_4 üretilmektedir. Atık çamurda bulunan kurşun, karbonizasyondan sonra, elektroliz banyosundan gelen zayıf elektrolit ile çözümlendirilmektedir. [17].



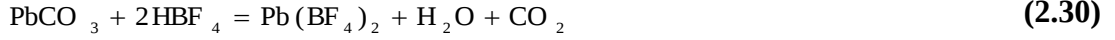
Bu aşamada sisteme; önce metalik kurşunun oksitlenmesi için hava (Eşitlik (2.28)), ardından PbO_2 'i iki değerlikli hale indirgeyen bir reaktif (Eşitlik (2.29)) ilave edilmektedir [17, 46].



Şekil 2.15: Kurşun-asit akümülatörlerinin işlenmesinde hidro-elektrokimyasal teknolojinin akım şeması [17].

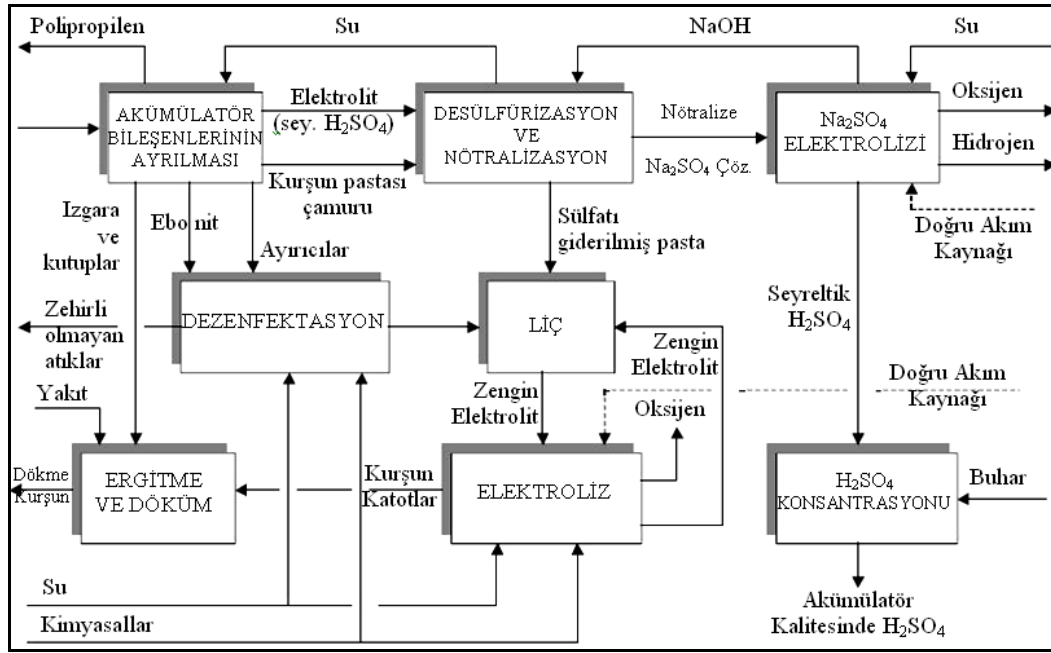
Süzme işlemi sonrası çözünmeyen kurşun-antimon keki ticari bir ürün olarak kullanılabilmekte ya da tekrar bir ergitme işlemiyle metal veya alaşıma dönüştürülmektedir. Kurşuna doymuş olan elektrolit ise elektrolitik biriktirme işlemine gönderilmektedir. Anot olarak çözünmeyen grafit kullanılırken metalik kurşun, kurşun katotlar üzerinde toplanmaktadır. İşlem sırasında elektrolite kemik zımkı ve yüzey etkinleştirici ajanlar eklenerek katotta toplanan kurşunun yüzey

kalitesi arttırılmakta ve elektroliz havuzundaki gaz çıkışından dolayı oluşabilecek sıçramalar azaltılmaktadır. Elektroliz sürecinde meydana gelen diğer reaksiyonlar ise Eşitlik (2.30) ve (2.31) ile verilmektedir [17].



Margulis'in çalışmaları sonucunda alınan 5840262 numaralı (US Patent) patente göre hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan pastadan PbO üretilmektedir. İlk aşamada kalsine edilen ve kükürdü giderilen pasta, NaOH ya da potasyum hidroksit (KOH) (ağırlıkça %40–70 baz içeren) çözeltileriyle işlenmektedir. Ayrıca çözümlendirme işlemi sırasında çözeltiliye belli miktarda Na₂SO₄ ya da K₂SO₄ ilavesinin işlem sonrasında elde edilen ürünün saflığına olumlu etkisi olduğu belirtilmektedir. Yöntemin ikinci aşamasında PbO'e uçucu keton ilave edilmektedir. Hızlı bir şekilde buharlaştırmayla soğutma etkisi yaratan keton ilavesiyle süzüntü sıcaklığı 50–75°C'ye gelmekte ve PbO süspansiyonu elde edilmektedir. İşlemin son aşamasında süspansiyon süzüldükten sonra PbO suyla yıkanmaktadır. Bu yöntemle %0,004 oranında safsızlık içeren α-PbO üretildiği belirtilmektedir [47].

Hurda akümülatörlerin değerlendirilmesi konusunda son yıllarda en gelişmiş teknolojilerden birine de Engitec Technologies spa şirketi sahiptir. 1960'lı yılların sonundan günümüze kadar süren araştırma-geliştirme uygulamaları ile şirket bugünkü teknolojisine ulaşmıştır. CX-EW yöntemi olarak adlandırılan işlemin akım şeması Şekil 2.16 ile verilmektedir. Bu yönetime göre hurda akümülatörler Bölüm 2.2.1'de belirtildiği gibi kırılıp bileşenlerinden ayrıldıktan sonra posa halindeki pasta, kükürt giderme reaktörüne gönderilmektedir. NaOH ilave edilen bu reaktörden filtreler gönderilen çamur halindeki karışımdan kurşun oksitler ve Na₂SO₄ çözeltisi ayrılmaktadır. Daha sonra kurşun oksitler elektroliz işlemini uygulamak amacıyla çözümlendirilmektedir. Na₂SO₄ çözeltisi ise elektrolitik hücrelerde işlenerek yeniden NaOH ve H₂SO₄'e dönüştürülmektedir [48, 49, 50].



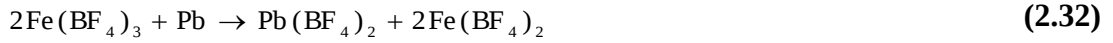
Şekil 2.16: CX-EW yöntemi, blok akış diyagramı [50].

Titreşimli eleğin üst kısmında kalan ve taşıyıcılarla hidro-gravimetrik ayırıcılara ulaştırılan bölümden metalik kurşun ve polipropilen malzemeler ayrılmaktadır. Metalik kurşun içeren kısımlar (kutuplar, bağlantı parçaları ve ızgaralar), çözümlendirme atıkları ile birlikte düşük sıcaklıkta döner fırınında ergitilmekte ve ayrı ayrı cüraf ile ergimiş kurşun alınmaktadır. 400–500°C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleştirilen ergitme işlemi ile buharlaşma ile kayıplar engellenmekte ve şarj malzemesi içerisinde bulunan organikler ortadan kaldırılmaktadır. Ergimiş kurşun dökümhaneye gönderilmektedir. Bu işlem sırasında oluşan PbO, PbSO₄ ve çeşitli yabancı malzemeler (paslanmaz çelik kısımlar ya da kurşun olmayan metalik parçalar) içeren dros bir eleme işlemiyle ayrılmakta ve ayırmadan elde edilen saf kurşun drosları kükürt giderme bölümüne gönderilmektedir [50].

Kurşunun elektrolitik olarak rafinasyonu klasik Betts Yöntemi ile yapılmaktadır. Bu yöntemde hurda kurşun anot şeklinde dökülerek hazırlanmaktadır. H₂SiF₆, kurşun flosilaset (PbSiF₆) çözeltisi ve çeşitli organik malzemeler ile hazırlanan elektrolitle gerçekleştirilen elektroliz işlemi sırasında kalay ve bakır gibi safsızlıklar anotta kalırken saf kurşun katotta toplanmaktadır [51, 52]. Bununla birlikte, anot kurşundaki antimon elektrolitik rafinasyon işlemi sırasında sorun yaratmaktadır. Bunun nedeni zamanla anot voltajı artığında antimonun elektrolite geçmesidir. Bunu

önlemek amacıyla anot kurşununda bulunan safsızlıkların ağırlıkça %2-3'ü aşmaması gerekmektedir [53].

Bu klasik elektrolitik rafinasyon yöntemin olumsuzluklarını gidermek amacıyla B. U. S. Engitec's Research Laboratory tarafından yeni bir elektrolitik kurşun rafinasyonu yöntemi geliştirilmiştir. Bu yöntemin en önemli özelliği hurda kurşunu, elektroliz hücresinden farklı bir bölümde, serbest HBF_4 içeren ferrik floborat ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_3$) çözeltisi yardımıyla çözündürmek ve daha sonra diyafram hücrenin anot kısmında ferro floboratu ($\text{Fe}(\text{BF}_4)_2$) yeniden oksitlerken katot kısmında metalik kurşunu toz halinde çöktürmektir. Çözünme reaksiyonu Eşitlik (2.32) ile verildiği şekilde,



oda sıcaklığında $25\text{--}30 \text{ g.l}^{-1}$ demir içeren çözeltiye karıştırma işlemi yapılarak ince taneli kurşun hurdası ilavesiyle gerçekleşmektedir. Hurda akümülatörlerin ızgara ve kutup kısımlarında bulunan metalik safsızlıklar kurşundan daha yüksek elektrokimyasal potansiyele sahip olduklarından ortamda safsızlıkları koruyucu durumundaki kurşun bulunduğu sürece çözülebilir değillerdir [53].

Çözeltiye giren havanın yol açtığı oksitlenme nedeniyle antimon, bakır, bizmut ve gümüş çözünürse de çözeltide bulunan kurşun bu iyonları çöktürmektedir. Kurşun ile birlikte sement olacağı için sadece kalay tehlike göstermektedir. Bununla birlikte, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ çiftinin yüksek potansiyeli Sn^{2+} 'nu Sn^{4+} 'a oksitlenmekte ve kalay, kalay hidroksit ($\text{Sn}(\text{OH})_4$) şeklinde çökerek süzme işlemiyle elektrolitten ayrılabilir [53].

Çözündürme tankından ayrılan çözelti sementasyon yöntemiyle arındırılmakta ve kalan katı kısımlar süzülerek temiz çözelti elektroliz hücresine gönderilmektedir. Elektroliz hücresi birbirinden diyafram ile ayrılmış çözünmeyen anotlar ve sabit paslanmaz çelik katotlardan oluşmaktadır. Kurşunca zengin olan çözelti katot bölümüne verildiğinde Eşitlik (2.33) ile verilen elektrokimyasal reaksiyon meydana gelmektedir [53].



Bu kısımdan taşan çözelti, Eşitlik (2.34) ile verilen reaksiyonu gerçekleştirmek üzere anot kısmına iletilmektedir.



Buna göre hücrede meydana gelen toplam reaksiyon,

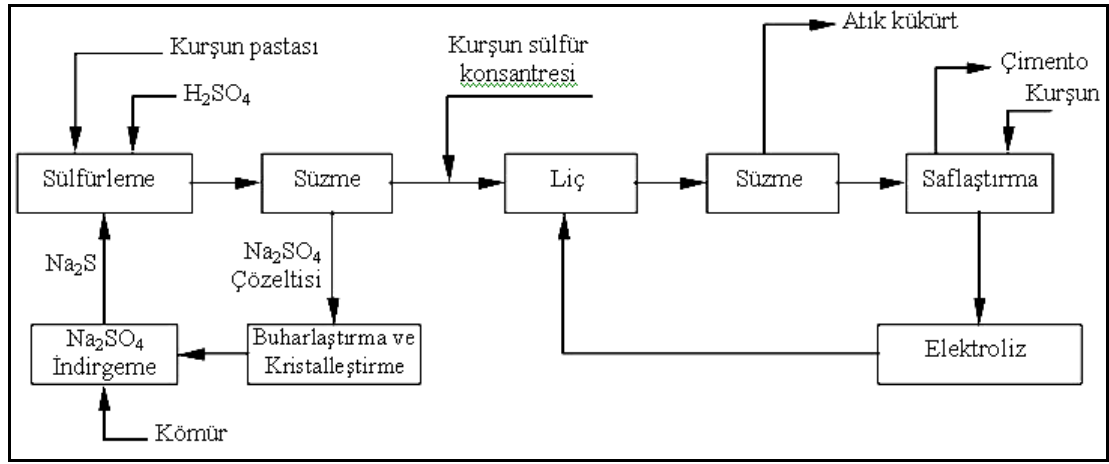


şeklindedir.

Elektroliz hücresinin anot kısmında kalan çözelti yeniden kazandığı oksitleme gücüyle çözündürme aşamasına gönderilmekte ve böylece sürekli bir çevrim sağlanmaktadır. Asit, çözeltideki şarj yoğunluğuyla orantılı olarak metal iyonlarını karmaşık bileşik haline çevirme gücüne sahiptir. Bu özelliğin uygulanan yöntemde iki önemli sonuç doğurmaktadır. Bunlardan birincisi, asidin Pb^{2+} 'ni karmaşık bileşik haline çevirmesi ve böylece hücrede daha saf, kompakt ve ince taneli kurşun metalinin oluşabilmesidir. İkinci etkisi ise anotta oluşan Fe^{3+} 'nu karmaşık hale getirmesi ve bu iyonun katot bölümüne geçmesini önlemesidir. Böylelikle Fe^{3+} 'nın çökmüş metalik kurşunu tekrar çözeltiye alması önlenmektedir [53].

Kükürt giderme işlemi sonrası oluşan Na_2SO_4 elektrolizle değerlendirilmekte ve yüksek kalitede NaOH ve H_2SO_4 üretilmektedir. Elektroliz sistemi, bipolar (çift kutuplu) ve monopolar (tek kutuplu) elektrotlarla katyonik membranlardan oluşmaktadır. Yaklaşık olarak 1 m^3 boyutunda olan her bir hücrenin yılda 250 ton Na_2SO_4 işleme kapasitesi vardır [50]. Açıklanan CX-EW yönteminin basitleştirilmiş bir akım şeması Şekil 2.17 ile verilmektedir [53].

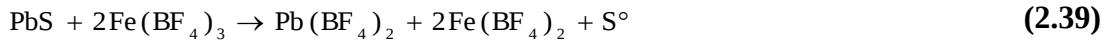
verilen reaksiyonda oluşan elementel kükürt, PbO₂'i indirgemektedir. Eşitlik (2.36), (2.37) ve (2.38) ile verilen reaksiyonlar aynı reaktör içerisinde aynı anda gerçekleşmektedir. Pastanın PbS'e dönüşmesindeki önemli faktörler pH ve sıcaklıktır. Eşitlik (2.37) ile verilen reaksiyon ekzotermik olduğundan istenen sıcaklığa ulaşmak için dışarıdan ısıtmaya gerek yoktur. Oluşan PbS, Na₂SO₄ çözeltisinden süzülerek ayrılmaktadır. PbS'ün süzülebilirliği de PbSO₄ ve Pb(OH)₂'ten daha iyidir. PbCO₃ çözömlendirmesi yönteminde olduğu gibi elektrolitin işlenmesine gerek yoktur [54, 55].



Şekil 2.18: CX – EWS yöntemi akım şeması [54, 55].

CX-EWS yönteminde sonraki aşama PbS'ün, Fe(BF₄)₃ ile çözömlendirilerek kurşun floroborat (Pb(BF₄)₂) çözeltisinin ve çözünmeyen atık olarak da elementel kükürdün oluşmasıdır [54, 56].

FLUOBOR ticari ismindeki bu yöntemin geliştirilmesi sürecinde kurşun konsantreleriyle de çalışılmıştır. Akümülatör pastasından kimyasal olarak üretilen PbS'ün çözüme şartları, doğal yapılı PbS'e göre daha avantajlıdır. Eşitlik (2.39) ile verilen reaksiyon,



ortam sıcaklığında, birkaç dakika içerisinde, %100 dönüşüm verimiyle oluşmaktadır. Elementel kükürt kolaylıkla süzölebilmektedir [54].

FLOUBOR hücresinde $Pb(BF_4)_2$ ve $Fe(BF_4)_2$ ile elektroliz işlemi, elektrolitik kurşunun katotta toplanması ve $Fe(BF_4)_3$ 'ün ise anot kısmında oluşmasıyla (çözümleme aşamasına geri gönderilmektedir) gerçekleşmektedir. Antimon, bakır, arsenik, kalay, tellür, selenyum gibi safsızlık metalleri temizlendikten sonra zengin çözelti elektroliz hücrelerine gönderilmektedir. Elektroliz sırasında oluşan reaksiyonlar Eşitlik (2.33), (2.34) ve (2.35) ile görüldüğü gibidir. Bu elektroliz işlemi, yaklaşık olarak 1000 mV potansiyel ile oksijen çıkışı olmaksızın ve oksijen oluşturan elektroliz sistemine göre ton kurşun başına 300 kW's enerji tasarrufu sağlayan bir yöntemdir. İşlem sırasında oksijen çıkışı olmadığından elektroliz hücresinde asit buharı da oluşmamaktadır. Grafit anotların ömrü 5 yıldan fazla olacak şekilde tasarlanmıştır. Bu elektroliz uygulamasında Fe^{2+} 'nin anodik oksitlenme potansiyelinin, grafitin oksitlenme potansiyelinden ve PbO_2 oluşumundan daha düşük olması önemli avantajlardan biridir [54].

Akümülatör pastasının kurşun içeren bileşiklerinin PbS 'e dönüştürülmesi işlemi sonrası oluşan Na_2SO_4 , kömür ile indirgenme işlemiyle Na_2S 'e dönüştürülmekte ve kurşun pastası işleme bölümüne geri gönderilmektedir. Na_2SO_4 ise kristalleştirildikten sonra karbonla Eşitlik (2.40) ile verilen reaksiyona girerek,

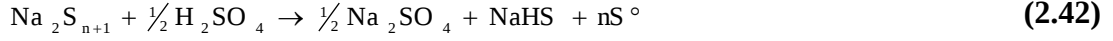


Na_2S oluşturmaktadır. İlave edilen Na_2SO_4 'ün %25'i oranında kömür kullanılarak yaklaşık 1,5 saat sonrasında ve $900^\circ C$ 'de reaksiyon gerçekleştirilmektedir. Bu şartlar altında %90'dan yüksek oranda dönüşüm sağlanabilmektedir. Oluşan ürün akıcıdır ve kolaylıkla fırından alınabilmektedir [54].

CX-EWS yöntemine isteğe bağlı olarak eklenecek bir işlem kademesi de çözümleme işlemi sonrasında oluşan kükürdün geri kazanılmasıdır. Çözümleme atığı elementel kükürt, akü pastasında bulunan ve akümülatör üretiminde kullanılan plastik parçalar, ayırıcılar (separatörler), cam fiberler ve katkı maddeleri gibi inert (atıl) malzemeleri de içermektedir. Çözümleme atığındaki elementel kükürt, Na_2S çözeltiyle çözülendirilerek giderilebilmektedir. İlgili reaksiyon Eşitlik (2.41) ile verilmektedir:



Süzme işleminden sonra oluşan polisülfür ($\text{Na}_2\text{S}_{n+1}$), çözeltisine H_2SO_4 eklenerek elementel kükürt elde edilmektedir.



Eşitlik (2.42) sonucunda oluşan kükürt süzülerek ayrıldıktan sonra, oluşan Na_2SO_4 ve sodyum hidrojen sülfür (NaHS) içerikli çözelti ise pastanın çözömlendirilmesi işlemine geri gönderilmektedir [54].

2.3 Hurda Kurşun Asit Akümülatörlerinin Değerlendirilmesinde Yeni Yaklaşımlar

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin etkin ve verimli bir şekilde değerlendirilmesinde son yıllarda şu etmenler anahtar rol oynamaktadır:

- etkin hurda toplama sisteminin oluşturulması,
- etkin toplama sistemine bağlı olarak uygun kapasitede tesis oluşturma ve işletme,
- uygun çevresel düzenlemelerin oluşturulması,
- üretimin ekonomik karşılığının sağlanması ve
- çevre açısından uygun ve elverişli geri kazanım yöntemi.

Bu etmenlerin yerine getirilmesiyle tehlikeli atık olarak nitelendirilen hurda kurşun-asit akümülatörlerinin etkin bir şekilde işlenmesi mümkün olmaktadır [57, 58, 59].

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinden geri kazanımının etkin bir şekilde sürdürülebilmesi çeşitli faktörlere bağlıdır:

- kurşunun dayanıklı yapısı,
- doğal maden kaynaklarının kısıtlılığı,

- sürdürülebilir gelişmelerin itici gücü,
- sürekli artan kurşun talebi,
- ikincil hammadde olarak düzenli ve yüksek miktarda geri kazanılabilir kurşunun varlığı,
- kolay, bilinen ve uygun geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi,
- tekrarlı geri kazanım süreçlerinde değişikliğe uğramayan kimyasal ve diğer özellikler,
- birincil kaynaklardan kurşun üretimine göre daha düşük maliyet,
- çevre sorunlarına bağlı olarak kurşunun zararları,
- geri kazanım teknolojilerinin kurşunun çevre kirliliğini azaltan etkileri [60].

Bununla birlikte günümüzde kurşun içeren ürünlerin kullanımı oldukça azalmaktadır. Özellikle boya endüstrisinde, sır yapımında, yalıtım malzemelerinde, lehimcilikte, borularda ve cephane yapımında kullanımı neredeyse kalmamıştır. Çevresel düzenlemelere göre zehirli madde olarak tanımlanan kurşunun bu kullanım alanlarından uzaklaştırılmasıyla birlikte kurşun-asit akümülatörleri kurşun ürünlerinin gelişiminde en hızlı ilerleyen teknolojilerdendir [2, 61]. 1970'li yıllarda akümülatörlerin kurşun pazarındaki oranı %28 iken, 2000'li yıllara gelindiğinde bu oran %73'e çıkmıştır. Kurşun-asit akümülatörlerinin üretimindeki ve kullanımındaki artışla 1960 yılında $3,26 \times 10^6$ ton olan kurşun tüketimi, 1997 yılında 6×10^6 tona çıkmıştır. Aynı zaman aralığında akümülatörler için bu değerler 10^6 tondan $4,4 \times 10^6$ tona ulaşmıştır. Buna paralel olarak kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımı da ilerleme kaydetmiş, 1960 yılında 10^6 ton olan geri kazanım miktarı 1999 yılında 3×10^6 tona çıkmıştır [2].

Üretim ve tüketimdeki bu artışı sağlayan teknolojik gelişmelerin başında akümülatörlerin performansındaki değişiklikler gelmektedir. Performansı etkileyen en önemli gelişme ise akümülatörlerde alaşımlardaki değişikliklerdir. Yeni kullanılmaya başlayan kurşun-kalsiyum-kalay alaşımları daha iletken ve korozyona daha dirençlidirler. Bununla birlikte geri kazanım teknolojilerindeki değişiklikler de

kurşun üretimindeki artışı etkilemektedir. Atık durumundaki akümülatörlerdeki tüm kurşunun kazanılmasına yönelik teknolojilerle yeni akümülatör üretimine uygun ürünler geliştirilmektedir. Tüm ticari ürünler içinde kurşun-asit akümülatörleri geri kazanım oranı en yüksek olan atık malzemelerdir. 1990'lı yılların sonlarında hurda akümülatörün geri kazanımı %95–97 oranında gerçekleştirilmiştir [2].

Kurşun-asit akümülatörleri, çevre açısından kabul edilebilir şekilde işlenebilen ilk zararlı atık örneği olarak nitelendirilmektedir. Endüstriyel çevrebilim araçları; en uygun geri kazanım ölçütlerini; hurdanın en yüksek seviyede geri kazanılması, çevre kontrollerinin yetersiz olduğu ülkelerde kullanılmış akümülatörlerin en az seviyede ihracı, hurda kurşunu işleyen tesislerin çevresinde en düşük seviyede sağlık sorunu yaşanması ve çalışanların kurşunun zararlarına en düşük seviyede maruz kalması gibi konularda yardımcı olmaktadır. Dolayısıyla temiz geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi önem kazanmaktadır [62].

Ayrıca geri kazanım tesislerindeki çevre sorunlarını gidermek üzere çeşitli düzenlemelere önem verilmesi gerekmektedir. Son yıllarda düzenlemelerin şeklini, işleyişini belirleyen ve örnekleyen çeşitli çalışmalar yapılmaktadır [63, 64, 65].

Bu genel saptamalar göz önüne alındığında hurda kurşun-asit akümülatörlerinin değerlendirilmesinde yeni yaklaşımların önemi büyüktür. Daha verimli, ekonomik ve çevresel açıdan uygun teknolojilerin geliştirilmesi kurşun ve akümülatör teknolojisinin geleceği açısından önemlidir. Son yıllarda araştırmacılar var olan geri kazanım uygulamalarındaki aşamalar üzerinde yoğunlaşarak daha detaylı incelemeler yapmakta ve her aşamanın daha etkin bir şekilde işlemesine katkıda bulunmaktadır. Ayrıca kurşun kimyasıyla ilgili incelemelerle kurşunun akümülatör teknolojisi dışındaki kullanımıyla ilgili incelemeler geri kazanım konusundaki yeniliklere ışık tutmaktadır.

Örneğin; Chen ve Dutrizac, [66] akümülatör pastasının karakterizasyonu üzerinde çalışmışlardır. Bu incelemede temel olarak $PbSO_4$, PbO_2 , PbO , metalik kurşun, silisyum dioksit (SiO_2) ve ağır metaller içeren akümülatör pastasının ve Na_2CO_3 ile çözümlendirilen pastanın yapısındaki değişimin mineralojik karakterizasyonu yapılmıştır. Akümülatör pastasının X-ışını difraksiyonu analizinde yapının

çoğunlukla PbSO_4 , PbO_2 , az miktarda kurşun oksit-sülfat ($\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$) ve kurşun metalinden oluştuğu tespit edilmiştir [66].

Yapıdaki PbO_2 'in de iki farklı şeklinin varlığından bahsedilmektedir (ortorombik ve tetragonal). X-ışını difraksiyonu analizlerine göre yapıda PbO , Pb_2O veya Pb_3O_4 bileşiklerine rastlanılmamıştır. Geri dağılımlı (back scattered) elektron mikroskobu ve EDS (Enerji Dağılımlı Spektroskopi) analizleri yardımıyla karakterizasyonu yapılarak pasta yapısında bulunan PbSO_4 , PbO_2 , Pb_2O_3 , $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ ve kurşun metali tespit edilmiş, çeşitli görüntüler alınmıştır. Ayrıca EDS analizi ile nicel olarak bu bileşiklerin oranları da tespit edilmiştir. Na_2CO_3 ile çözümlendirilen pastanın bileşim analizi de yapılmıştır [66].

X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarına göre yapıdaki PbSO_4 , $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ bileşiğine dönüşmektedir. Yapıda bir miktar $\text{NaPb}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ bileşiğine de rastlanmaktadır. Pastadaki $\text{Pb}_2\text{O}(\text{SO}_4)$ bileşiğinin daha düşük bir reaksiyon hızında Na_2CO_3 ile reaksiyona girdiği tespit edilmektedir. Yapıda bulunan metalik kurşun çözümlendirme sırasında belli oranda oksitlenirken PbO_2 ve Pb_2O_3 bileşiklerini Na_2CO_3 ile reaksiyona girmemektedir [66].

Ferracin ve arkadaşları [67] ise çalışmalarında var olan geri kazanım uygulamalarının bir karşılaştırmasını yapmış ve bu uygulamaların olumlu ve olumsuz yanlarını sıralamışlardır (Tablo 2.9). Ayrıca akümülatör pastasını oluşturan bileşenlerin çeşitli kimyasal maddelerdeki çözünürlükleri incelenmiş ve en uygun hidro-elektrometalurjik yöntem tespit edilmeye çalışılmıştır [67].

Tablo 2.9 ile verilen karşılaştırmada da görüldüğü gibi elektrolitik geri kazanım yöntemlerinde en önemli sorun işlem sırasında anotta PbO_2 oluşmasıdır. Son yıllarda bu oluşumu engelleyen sistemlerin geliştirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır [67]. Yapılan çözünürlük testleri (Tablo 2.10) sonrasında akümülatör pastasının askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) içeren çözeltilerle tamamen çözündürülebilmekle birlikte 24 saatlik işlem sonrasında istenmeyen katı bir atığın oluştuğu gözlenmektedir. Doymuş $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ve gliserol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) çözeltilerinde pasta ve PbO çözünmemektedir. Birçok kimyasal madde ile gerçekleştirilen çözündürme işlemleri sonrasında çoğunlukla PbO_2 bileşiğinin çözünmediği tespit edilmektedir [67].

Tablo 2.9: Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin bazı geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması [67].

Geri Kazanım Yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Geleneksel termik yöntem	uzun yıllardır endüstriyel olarak kullanımı	- çevre sorunları, - yüksek sıcaklık, - maliyet
Asidik ortamda (HBF ₄) elektroliz	- çevreye uygunluk, %99 akım randımanı, - ton Pb başına 800 kWh enerji tüketimi, %99,98 verim, - düşük maliyet	- anotta PbO₂ oluşumu, - grafit anotların bozulması
Bazik ortamda (NaOH, gliserol) elektroliz	- çevreye uygunluk, %85–90 akım randımanı, - ton Pb başına 400–500 kWh enerji tüketimi, %99,98 verim, - paslanmaz çelik anotlar, - kükürt giderme aşaması yoktur	- anotta PbO₂ oluşumu, - kimyasalların maliyeti
Bazik ortamda (NaOH, NaKC ₄ H ₄ O ₆) elektroliz	- çevreye uygunluk, ≥98% akım randımanı, - ton Pb başına 400–500 kWh enerji tüketimi, %99,99 verim, - paslanmaz çelik anotlar, - kükürt giderme aşaması yoktur	- anotta PbO₂ oluşumu, - kimyasalların maliyeti
Asidik ortamda (Fe ²⁺ /Fe ³⁺ ile HBF ₄) elektroliz	- çevreye uygunluk, - yüksek akım randımanı, - ton Pb başına 500 kWh enerji tüketimi, %99,99 verim, - kükürt giderme aşaması yoktur	membranlı diyafram hücre

Tablo 2.10: Akümülatör pastası ile pastayı oluşturan bileşiklerin oda sıcaklığındaki çözünürlük testleri (-: çözünmez, ±: kısmen çözünür, +: çözünür) [67].

Elektrolit	Zaman	Pasta	Pb	PbO	PbO ₂	PbSO ₄
Derişik sülfürik asit	1 saat	-	-	+	-	-
	1 gün	±	-	+	-	-
Tetraflorborik asit (200 g.l ⁻¹)	1 saat	±	-	+	-	-
	1 gün	±	-	+	-	-
Metansulfonik asit (400 g.l ⁻¹)	1 saat	-	-	+	-	-
	1 gün	-	-	+	-	-
Doymuş okzalik asit (9,8 g.l ⁻¹)	1 saat	-	-	-	-	-
	1 gün	-	-	-	-	-
Sitrik asit (384 g.l ⁻¹)	1 saat	-	-	+	-	-
	1 gün	-	-	+	+	-
Gliserol (184 g.l ⁻¹)	1 saat	-	-	-	-	-
	1 gün	-	-	-	-	-
Sodyum hidroksit (120 g.l ⁻¹)	1 saat	-	-	-	-	+
	1 gün	-	-	-	-	+
Gliserol (92 g.l ⁻¹) + sodyum hidroksit (120 g.l ⁻¹)	1 saat	±	-	+	-	+
	1 gün	+	-	+	±	+
Askorbik asit (120 g.l ⁻¹)	1 saat	±	-	+	+	-
	1 gün	±	-	+	+	-
Gliserol (92 g.l ⁻¹) + askorbik asit (10 g.l ⁻¹) + sodyum hidroksit (120 g.l ⁻¹)	1 saat	+	-	+	+	+
	1 gün	+	-	+	+	+
Gliserol (92 g.l ⁻¹) + askorbik asit (10 g.l ⁻¹)	1 saat	±	-	+	+	-
	1 gün	±	-	+	+	-
Asetik asit (360 g.l ⁻¹)	1 saat	-	-	+	-	+
	1 gün	±	-	+	-	+
Sodyum potasyum tartarat (150 g.l ⁻¹) + sodyum hidroksit (150 g.l ⁻¹)	1 saat	-	-	+	-	+
	1 gün	±	-	+	-	+

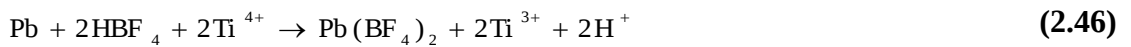
Maja ve arkadaşları ise çalışmalarında [68] HBF_4 çözeltileriyle gerçekleştirilen elektroliz işleminin daha etkin hale getirilmesi üzerine incelemelerde bulunmuşlardır. Küküldü giderilmiş olan pastada bulunan Pb ve PbO_2 karışımının çözünme mekanizması Eşitlik (2.43) ile verilen reaksiyona göre kurşun ve PbO_2 taneciklerinin tepkimesiyle gerçekleşmektedir.

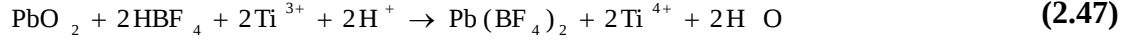


Pratik olarak tanecikler arasındaki elektriksel temas zayıf olduğundan ve zayıf iletken oksitler arasında kalın bir tabakanın varlığı Eşitlik (2.43) ile verilen reaksiyonun yavaş bir şekilde ilerlemesine neden olmaktadır [68]. Elektroliz işlemi sırasında çeşitli kimyasal maddeler eklenerek bu reaksiyonun daha hızlı gerçekleşmesi sağlanmaktadır. İlave edilen kimyasal maddelerden bir tanesi 4769116 (US Patent) numaralı patent ile açıklanan hidrojen peroksit (H_2O_2) çözeltisidir [69]. Küküldü giderilmiş akümülatör pastasının HBF_4 ve H_2SiF_6 ortamında elektrolizi sırasında ilave edilen H_2O_2 ve pastadaki Pb metali, dört değerlikli kurşun iyonlarını iki değerlikli kurşun iyonlarına dönüştürmektedir (Eşitlik (2.44) ve (2.45)) [69].



Maja ve arkadaşları Pb/Pb^{2+} ile $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ arasındaki standart potansiyele sahip herhangi bir redoks çiftinin ($\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ gibi) bu işlemi yerine getirebileceğini ortaya çıkarmışlardır. Redoks çifti; pasta yapısındaki tek tanelerle ve çok az iletken olan oksit tabakalarındaki küçük çatlaklar ve boşluklarda reaksiyona girebileceğinden indirgeme reaksiyonları daha hızlı ilerlemektedir [68]. $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$ redoks çifti kullanıldığında elektrolitte meydana gelen reaksiyonlar Eşitlik (2.46) ve (2.47) ile verilmektedir [68].





Expósito ve arkadaşları ise kurşunun indirgeme elektrolizi işlemlerinin daha verimli olarak gerçekleşebilmesi için çeşitli çalışmalar yapmışlardır. Floboratlı ortamda kurşun elektrolizinde hidrojen difüzyon anotlarının kullanımıyla elektroliz hücresinin ayrı bölümlerden oluşmasına gerek kalmamakta, böylece yatırım maliyeti düşmektedir. Ayrıca hücre voltajı da hidrojen difüzyon anotları kullanıldığında %45 oranında düşmektedir [70]. Klorlu ortamda kurşun elektrolizinde ise akım yoğunluğu ve $[\text{H}^+]$ azaltıldığında ve katolitin akışı hızlandırıldığında verim artmaktadır [71].

Brandon ve arkadaşları ise çalışmalarında hurda kurşun-asit akümülatörlerini işleyen tesislerde oluşan ve belirli oranlarda kurşun içeren çözeltilerin işlenmesi ile ilgili yeni bir yöntem geliştirmişlerdir. Bu çalışmada çözeltilerin asitliğine ve sülfat aktivitelerine bağlı olarak iki değerlikli kurşun iyonunun çözünürlüğü ve denge potansiyeli hesaplanmıştır. Yeterli fazla voltaj ile iki değerlikli kurşun iyonlarının oksitlenme ve indirgenme kinetiklerinin taşınım kontrollu olduğu tespit edilmiştir. Bu kinetik incelemeyle anotta PbO_2 toplanma mekanizmasının yüksek verimlilikte olduğu, ancak Pb toplanma veriminin ise O_2 oluşumundan dolayı sınırlı kaldığı açıklanmaktadır. Geliştirilen yöntemle aynı anda katotta kurşun ve anotta PbO_2 toplanması mümkün olmaktadır [72].

Cıva, kadmiyum ve kurşun gibi sağlık açısından doğrudan ve ciddi sorunlar yaratan metallerin yüzey ve yeraltı sularından temizlenmesi önem taşımaktadır. Bu konuyla ilgili olarak Matlock ve arkadaşları hurda kurşun-asit akümülatörleri tesislerinde oluşan atık sulardaki kurşunun kimyasal olarak çöktürülmesi konusunda çalışmalar yapmışlardır. Bu amaçla, ağır metallerle bağ oluşturan ligand yapıları sentezlenmektedir. Kullanılan 1,3-benzen-diamido-etan-etiyol ile hurda kurşun-asit akümülatörü geri kazanımı tesislerinde oluşan atık sulardaki metaller giderilmektedir. Ortalama $3,61 \text{ mg.l}^{-1}$ oranında kurşun içeren atık sulardan bu organik katkı yardımıyla %99,4 oranında kurşun giderilebilmektedir [73].

Kullanılmış bilgisayar kartları ve ekranların katot tüplerinde bulunan kurşunun çözümlendirilerek atıkların çevreye uygun hale getirilmesine yönelik çalışmalar da son yıllarda önem kazanmaktadır [74].

Zararlı etkilerinden dolayı kurşunun biyolojik aktif bileşiklerle etkileşimi ve kurşun bileşiklerinin insan vücuduna olan zararları çeşitli araştırmacılar tarafından incelenmektedir. Harison ve Healy, kurşun asetatın ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), di-metil fosfat ile reaksiyonu ile oluşan karmaşık yapıyı ve bu yapının bozunma şartlarını araştırmışlardır [75]. Glowiak ve arkadaşları, kurşun(II) ile 2,6-di-hidroksi-benzoik asitin reaksiyonu şartlarını [76], Harrison ve Steel ise kurşun karboksilat yapılarını incelemişlerdir [77].

Kourgiantakis ve arkadaşları ise enzimler ve çeşitli asitlerle etkileşime girerek insan sağlığına zararlı etkileri tespit edilen kurşun bileşiklerinden kurşun (II) sitrat ($\text{PbC}_6\text{H}_6\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) yapısını incelemişlerdir. Bileşiğin, kimyasal, spektroskopik ve yapısal karakterizasyonu yapılmıştır [78].

Bu bölümde yapılan teorik incelemeler hurda kurşun-asit akümülatörlerinin değerlendirilmesinde kurşun kimyasının önemli olduğunu göstermektedir. Hurda kurşun-asit akümülatörlerinin değerlendirilmesinde, doğrudan eritmeye dayanan yöntemlerin, gerek düşük metal kazanma verimi gerekse çevre açısından olumsuz etkileri nedeniyle yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Farklı alanlardaki çalışmaların incelenerek yorumlanması ve disiplinler arası bilgilerin paylaşılması, disiplinlerin bilgi birikimini güçlendirecek ve yeniliklerin yaratılmasında etkili olacaktır. Bu bölümde açıklanan kurşun ve kurşun kimyası ile ilgili bazı farklı çalışmaların kurşun-asit akümülatörlerinin geri kazanımı ile ilgili daha verimli, daha ekonomik ve alternatif yöntemler geliştirilmesine yardımcı olacağı öngörülmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinde bulunan atık akümülatör pastasının değerlendirilmesi ile ilgili bu tez çalışmasında farklı iki yöntem üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Pirometalurjik geri kazanım yöntemlerinde yüksek SO₂ gazı çıkışı ve düşük kurşun verimi çevre düzenlemeleri açısından temel sorunlar olduğundan birinci deneysel çalışma yönteminde akümülatör pastasının kükürtsüzleştirilmesi, kurşun metali üretimi ve metalin saflaştırılması incelenmiştir. İkinci yöntemde ise çeşitli bileşiklerden oluşan akümülatör pastasının hem kükürtsüzleştirilmesi, hem de tüm pasta bileşenlerinin çözünür bileşikler haline dönüştürülerek hidrometalurjik ve ayrıca pirometalurjik değerlendirme süreçlerine yeni bir yaklaşımda bulunulmuştur.

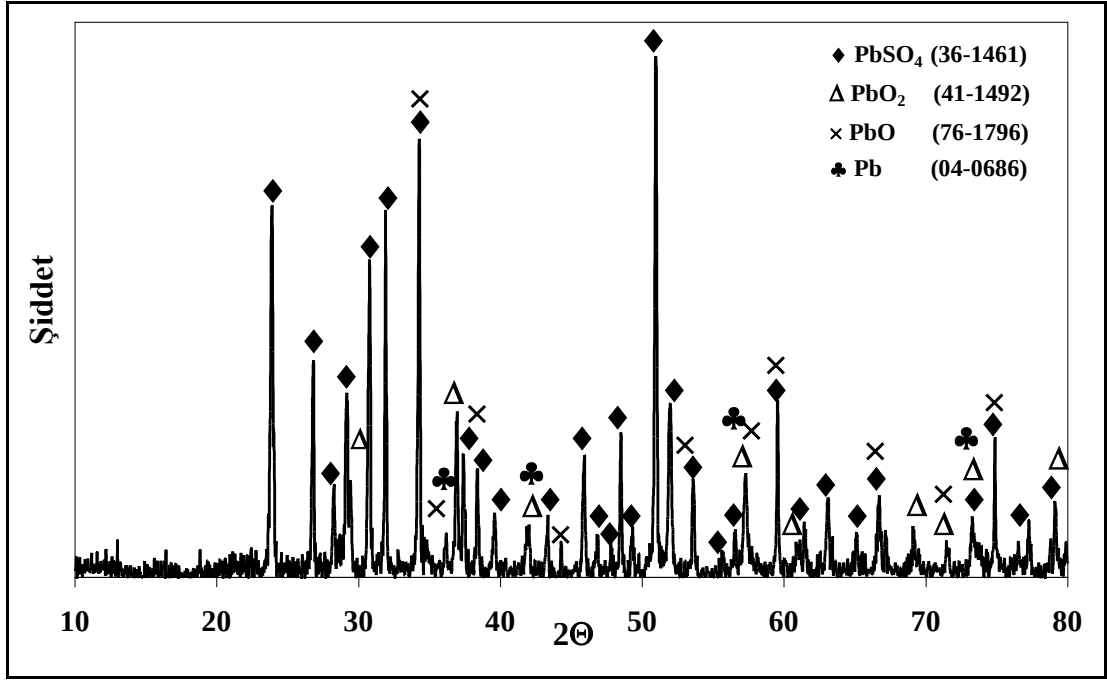
Doktora tezi çalışmasında gerçekleştirilen deneylerde kullanılan hammaddeler, cihazlar ve izlenen yöntemler aşağıdaki gibidir.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammadde Türkiye’de mevcut çeşitli hurda akümülatör işleme tesislerinden elde edilen akümülatör pastasıdır. Genel olarak metalik, dioksit, monoksit ve sülfat şeklinde bağlı kurşun bileşiklerinden oluşan pastanın kurşun ve bileşikleri açısından kimyasal analizi Tablo 3.1, X-ışını difraksiyonu analizi ise Şekil 3.1 ile verilmektedir.

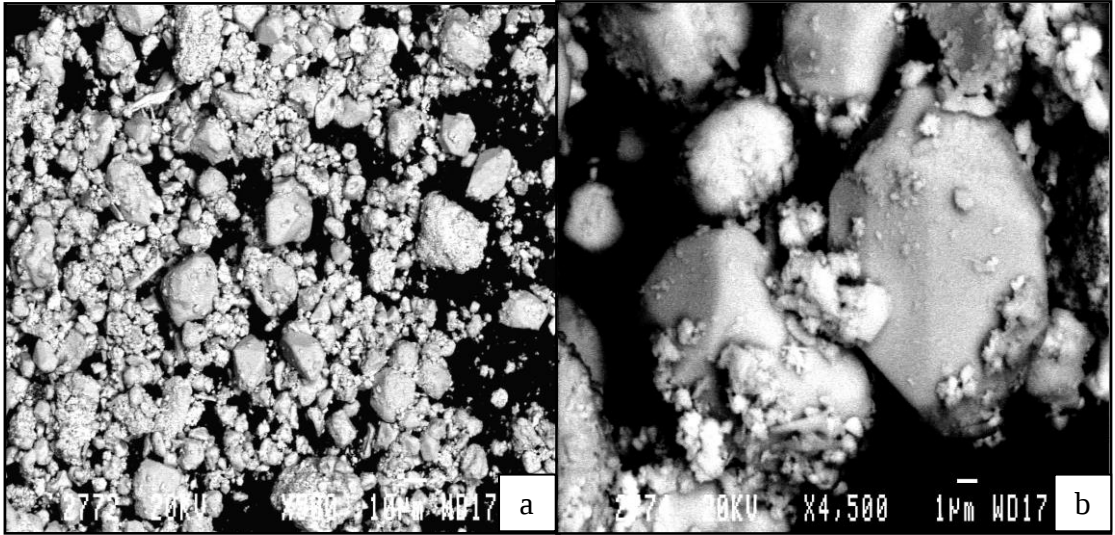
Tablo 3.1: Deneylerin gerçekleştirildiği 75 µm altı tane boyutundaki akümülatör pastasının kurşun ve bileşiklerinin analizi.

Tane Boyutu	Toplam Pb (%)	PbSO ₄ (%)	PbO (%)	PbO ₂ (%)	Metalik Pb (%)
75 µm altı	74,820	68,759	11,333	11,047	7,758



Şekil 3.1: Deneylerde kullanılan akümülatör pastasının X-ışını difraksiyonu.

Akümülatör pastasının SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri Şekil 3.2 ile verilmektedir.



Şekil 3.2: Deneylerde kullanılan akümülatör pastasının SEM görüntüsü (büyütme: a. x500, b. x4500).

3.2 Kullanılan Sarf Malzemeleri

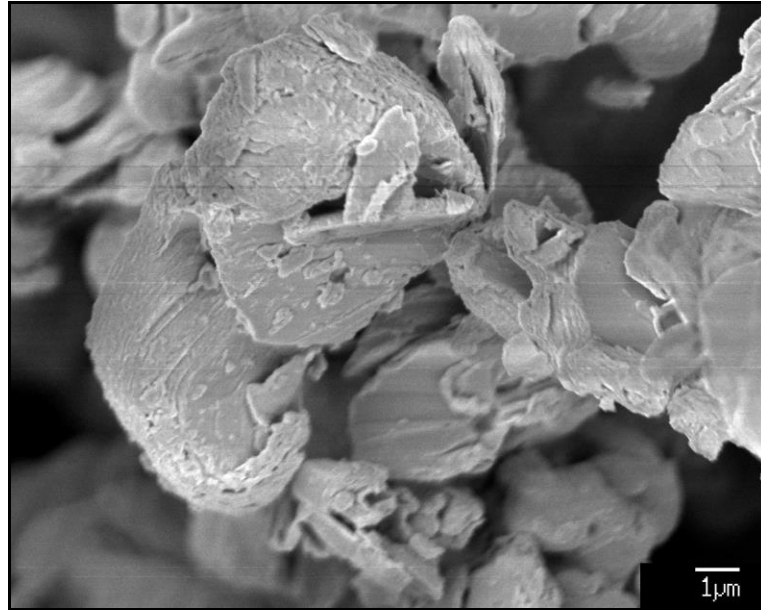
Tez çalışmasında yapılan deneylerde teknik ve analitik saflıkta çeşitli kimyasallar kullanılmıştır.

Kimyasal analizlerde; nitrik asit (HNO_3), HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , NH_3 , NaOH , sodyum peroksit (Na_2O_2), baryum klorür (BaCl_2), iyot (I), seryum sülfat ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$), Na_2CO_3 , ferroin indikatörü, metil oranj kullanılmıştır. Bu kimyasallar Merk, Riedel ve Fischer gibi şirketlerden temin edilmiş analitik saflıktaki maddelerdir.

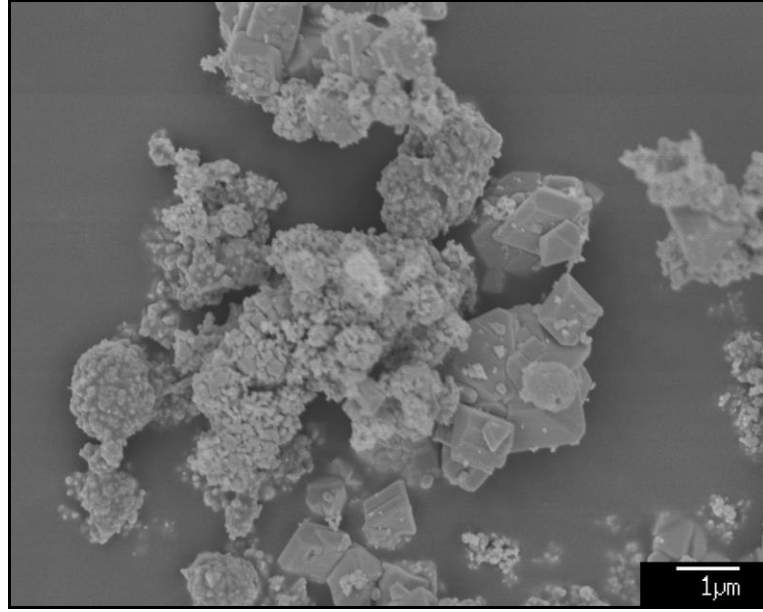
Çözömlendirme deneylerinde; analitik saflıkta NaOH , sitrik asit mono hidrat ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$), H_2O_2 , 3-sodyum sitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve saf su kullanılmıştır.

Yüksek sıcaklık işlemleri; silisyum karbür (SiC), pik, platin, nikel potalar içerisinde, karbon siyahı (%90 sabit karbon), Na_2CO_3 ve NaOH gibi cüruflaştırıcılar kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ateşte rafinasyon deneyleri ise; demir potalarda, NaNO_3 ve NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

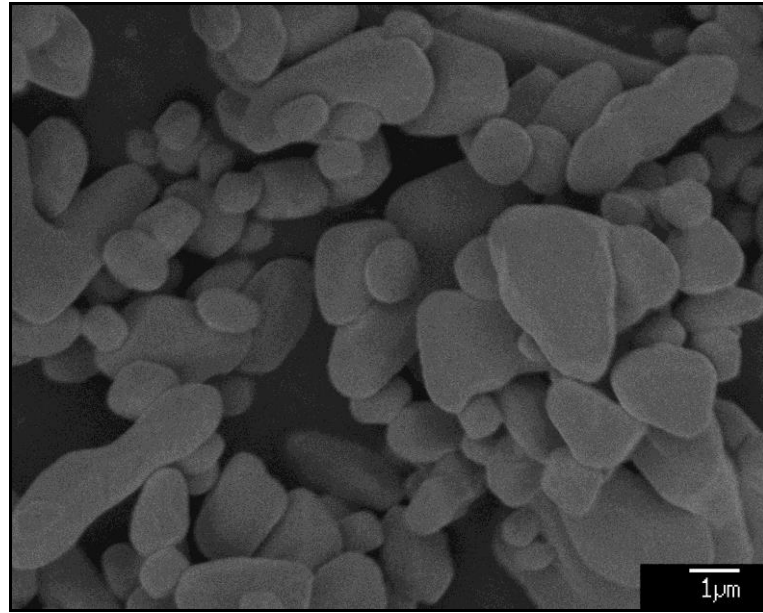
Deneyisel çalışmalarda saf PbO , PbO_2 , PbSO_4 kullanılarak akümülatör pastasını oluşturan bileşenlerin davranışları incelenmiştir. Çalışmalarda kullanılan yüksek saflıktaki PbO 'in, PbO_2 'in ve PbSO_4 'in SEM görüntüleri sırasıyla; Şekil 3.3, Şekil 3.4 ve Şekil 3.5 ile verilmektedir.



Şekil 3.3: Deneylerde kullanılan saf PbO 'in SEM görüntüsü (büyütme: x7000).



Şekil 3.4: Deneylerde kullanılan saf PbO₂'in SEM görüntüsü (büyütme: x10000).



Şekil 3.5: Deneylerde kullanılan saf PbSO₄'in SEM görüntüsü (büyütme: x8000).

PbO'in, PbO₂'in ve PbSO₄'in X-ışını difraksiyonu analizleri ise yine sırasıyla; Şekil B. 1, Şekil B. 2 ve Şekil B. 3 ile gösterilmektedir.

Çalışmalarda kullanılan C₆H₈O₇.H₂O ve C₆H₅Na₃O₇.2H₂O'nun FT-IR analizleri sırasıyla; Şekil B. 4 ve Şekil B. 5, X-ışını difraksiyonu analizleri ise ; Şekil B. 6 ve Şekil B. 7 ile verilmektedir.

Deneysel çalışmalarda, karakterizasyon süreçleri sırasında uygulanan yöntem için gerekli olan çeşitli dağlama reaktifleri ve aglomere edici alkoller kullanılmıştır.

3.3 Deneylerde Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneylerin gerçekleştirilmesinde laboratuvar tipi çeşitli aletler ve cihazlar kullanılmıştır. Kimyasal analizlerde analitik cam eşyalardan, desikatörlerden ve platin krozelerden, yüksek sıcaklık deneylerinde ise pota tutucularından ve döküm kalıplarından yararlanılmıştır. Çözündürme işlemlerinde çeşitli cam reaktörleri, cam uskurlar, süzme için su trompu, nuçe erlenmayeri, filtre kağıdı tutucu (rozenthal) yararlanılan gereçlerdir. Fiziksel karakterizasyon ölçümlerinde ise kullanılan yöntemeye uygun aletlerden ve cihazlardan faydalanılmıştır.

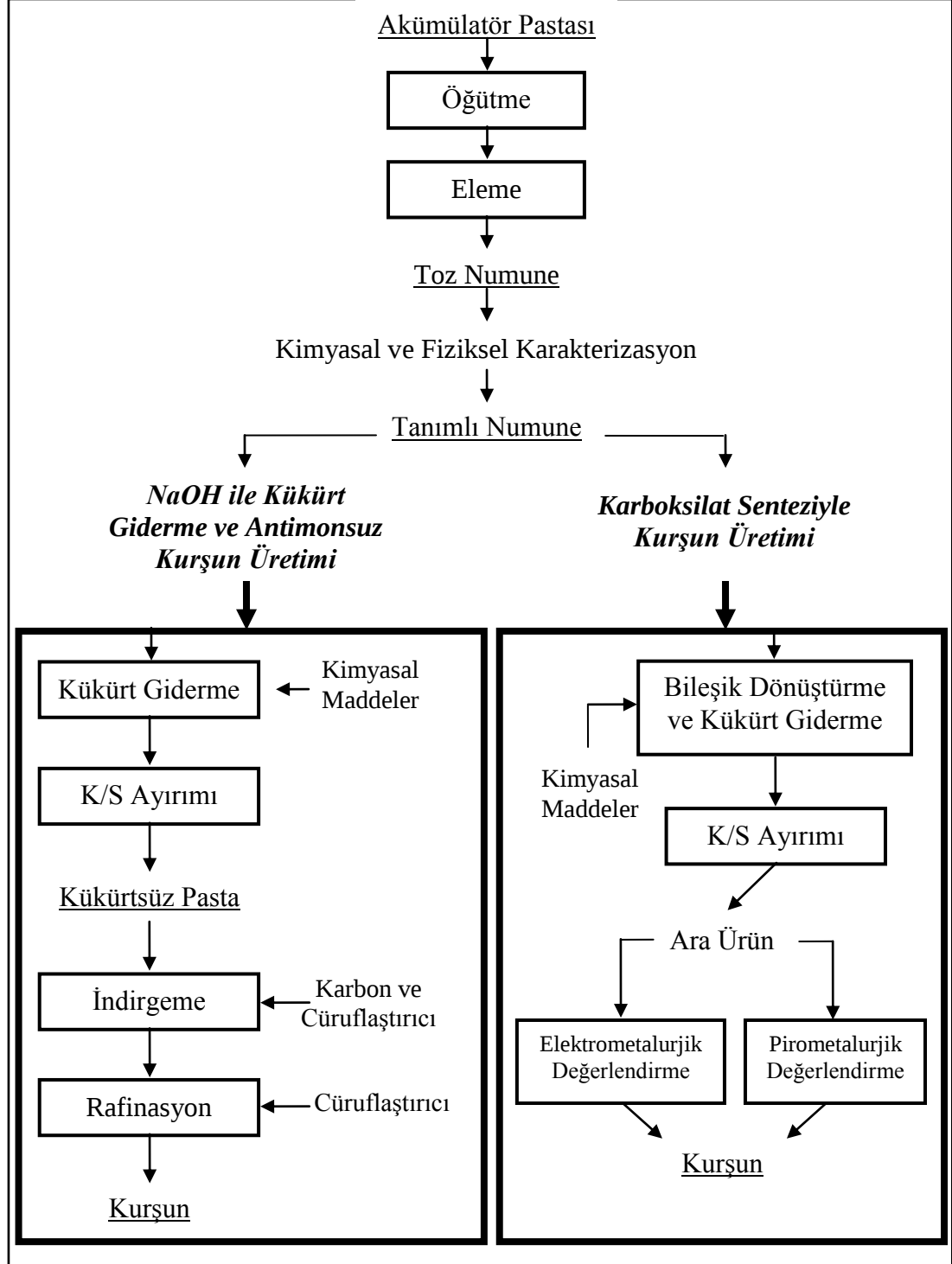
Deneylerde kullanılan cihazlar, deneylerin yapılış sırasına göre aşağıdaki gibidir.

Ön hazırlık işlemleri: Öğütme için DEMAK marka bilyeli değirmen ve Sieb Technik marka titreşimli değirmen, eleme işlemlerinde ise Netsch marka cihaz ve çeşitli tane boyutlarında elekler kullanılmıştır.

Karakterizasyon deneyleri: Tartımlar için teraziler (Sartorius), kurutma için etüvler (Binder ve Herhaus), yakma ve ergitme işlemleri için kül fırınları (Protherm), çözelti analizlerinde AAS (Perkin Elmer 1100B, Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi) ve ICP-AES (Varian Liberty AX Sequential, Atomik Emisyon Spektrofotometresi), numune hazırlama işlemlerinde kaplama cihazı (Emitech plazma püskürtücü) ve ultrasonik banyo, analiz ve tanımlamalarda FT-IR (Tensor 27, Brukel Optics), DSC (Q600 SDT, TA Instruments), SEM (JEOL JSM840, Taramalı Elektron Mikroskobu) ve FESEM (JEOL6340F, Alan Emisyonu Taramalı Elektron Mikroskobu), TEM (JEOL 200CX, Geçirimli elektron Mikroskobu), X-ışını difraktometresi (Rigaku Rint DMAX-1000 ve Philips PW1050) ve yüksek sıcaklık X-ışını difraktometresi (Bruker-Siemens D500), pH metre (Schott) kullanılmıştır. SEM incelemelerinde numuneler plazma püskürtücü yardımıyla paladyum (Pd) kaplanmıştır. TEM incelemelerinde kullanılan numuneler ise etanol içerisinde ultrasonik banyolarda dağıtılmış, ince delikli karbon filmlere damlatılmış ve kurumaya bırakılmıştır.

3.4 Deneylerin Yapılışı

Doktora tezi deneylerinde yapılan incelemelerin akım şeması Şekil 3.6 ile gösterilmektedir.



Şekil 3.6: Tez çalışmasında yapılan deneylerin genelleştirilmiş akım şeması.

Tez çalışmasında öncelikle Bölüm 3.1’de açıklandığı gibi değerlendirilecek yapıyı oluşturan hurda kurşun-asit akümülatörü pastası tanımlanmaya çalışılmıştır. Bu amaçla öğütme, eleme, kimyasal analizler, X-ışını difraksiyonu ve SEM karakterizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Öğütmeden sonra yapılan eleme işleminde sırasıyla 38 µm, 63 µm, 75 µm, 90 µm, 100 µm, 150 µm, 250 µm, 300 µm, 355 µm ve 500 µm elekler kullanılarak sarsıntılı eleme cihazında eleme yapılmış, akümülatör pastasının fiziksel karakterizasyonu için X-ışını difraksiyonu (Şekil 3.1) analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2 ile verilen 500 ve 4500 büyütmede çekilmiş SEM görüntüleri alınmıştır.

Çalışmada incelenen iki farklı yöntemde yapılan deneyler, her iki yöntemdeki işlem sırasına göre aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmektedir. Çalışmada; akümülatör pastasının NaOH ile çözömlendirilerek kükürdünün giderilmesi, kükürtsüz pastanın indirgenmesi ve ardından rafinasyonu işlem aşamalarıyla gerçekleştirilen ilk deney grubuna “NaOH ile kükürt giderme ve antimonuz kurşun üretimi yöntemi” adı verilmektedir. Atık akümülatör pastasını oluşturan saf bileşiklerin $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, H_2O_2 ve $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ içeren çözömlenitlerle, hem kükürt giderme hem de gerek hidrometalurjik gerekse pirometalurjik yöntemlerle değerlendirilebilir bir ürün haline getirilmesi için çözömlendirilmesi aşamalarından oluşan ikinci deney grubu ise “karboksilat senteziyle kurşun üretimi yöntemi” olarak adlandırılmıştır.

Deney sonuçları, tekrarlı deneyler sonrasında elde edilen sonuçları yansıtmaktadır.

3.4.1 NaOH ile Kükürt Giderme ve Antimonuz Kurşun Üretimi Deneylerinde İncelenen Değişkenler

Doktora çalışmasının bu aşamasında, akümülatör pastası bileşiminde bulunan kurşun sülfata bağlı kükürt, NaOH yardımıyla gerçekleştirilen çözömlendirme işlemiyle Na_2SO_4 bileşimine dönüştürölerek çözölti fazına alınmıştır. Daha sonra kükürtsüz yapıda bulunan antimonun uzaklaştırılması amacıyla sırasıyla karbotermik indirgeme ve ardından rafinasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Akümülatör pastası bileşiminde bulunan kükürdün giderilmesiyle ilgili deneylerde farklı NaOH konsantrasyonlarında ve farklı çözömlendirme sürelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Sırasıyla 0,25 M, 0,50 M, 0,60 M, 0,70 M, 0,80 M, 0,90 M, 1 M,

1,2 M, 1,4 M ve 2 M NaOH çözeltileriyle, 5, 10, 15, 30, 45 ve 60 dakika boyunca gerçekleştirilen çözümlendirme deneylerinde; katı/sıvı oranı (K/S) 1/10, karıştırma hızı 400 dev.dak⁻¹ ve çözümlendirme sıcaklığı da ortam sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu deneylerle; süzme işlemi sonrasında filtre keklerinin PbSO₄ içerikleri, çözümlendirme çözeltisinde bulunan kurşun miktarları ve tüketilen NaOH miktarları analiz edilmiştir.

Sonraki çalışma aşamasında K/S'nın, akümülatör pastasındaki kükürdün giderilmesi üzerine etkisi incelenmiştir. Bu deneyler 1/10, 1/5 ve 1/2 K/S, 15, 30, 45 ve 60 dakika çözümlendirme sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu çözümlendirme işlemleri ortam sıcaklığında ve 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızında yapılmış ve 0,7 M NaOH kullanılmıştır. Ayrıca 0,7 M NaOH içeren çözeltilerle, 1/10 K/S ve ortam sıcaklığında 250, 400, 600 ve 800 dev.dak⁻¹ karıştırma hızlarında çözümlendirme deneyleri gerçekleştirilerek en uygun karıştırma hızı belirlenmiştir. Deneyler sonrasında yine katı fazdaki PbSO₄ miktarları ve çözelti fazındaki kurşun ile tüketilen NaOH miktarları analiz edilmiştir.

Akümlatör pastasındaki kükürdün giderilmesi deneylerinde en uygun çözümlendirme sıcaklığının belirlenmesi için yapılan deneylerde 0,7 M ve 1,4 M NaOH çözeltileri kullanılmış; K/S, 1/5 ve 1/10 ve karıştırma hızı 400 dev.dak⁻¹ olarak belirlenmiştir. İşlem sonrasında çözeltiye geçen kurşun ve tüketilen NaOH miktarları ölçülmüş, katı kısımlarda ise sülfat analizleri yapılmıştır.

Akümlatör pastasındaki kükürdü giderme deneyleri sonrasında, incelenen değişkenlere göre, en uygun çözümlendirme şartı tespit edilmiştir. Süzme işlemi sonrasında katı fazların X-ışını difraksiyonu analizi yapılarak yapıdaki bileşim değişiklikleri tespit edilmiştir.

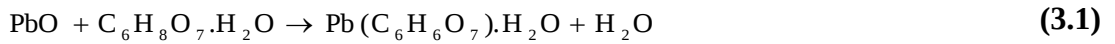
İkinci aşamada, kükürdü giderilmiş yapıdan, karbotermik indirgeme yoluyla kurşun üretimi süreci incelenmiştir. Kükürdü giderilmiş toz şarjın belirli oranlarında karbon siyahı, NaOH ve Na₂CO₃ eklenerek sırasıyla 900, 950 ve 1000°C sıcaklıklarda kül fırınında gerçekleştirilen deneyler sonrasında 60 dakikaya kadar kurşun verimleri ve cürufa geçen kurşun miktarları analiz edilmiştir. Bununla birlikte antimon giderme verimi de dökümdeki ve cüruftaki antimon miktarları analiz edilerek belirlenmiştir.

Daha sonra, elde edilen kurşun metaline rafinasyon işlemi uygulanmıştır. Rafinasyon deneyleri, farklı oranlarda NaNO_3 ve NaOH karışımları kullanılarak 400°C ile 550°C sıcaklıklar arasında gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonrasında kurşun kurtarma verimleri ile dökümdeki kalıntı antimon miktarları analiz edilmiştir.

Akümülatör pastasının kükürt giderme incelemelerinde, katı fazlarda bulunan PbO ; PbO_2 , ve PbSO_4 , sırasıyla, TS 2899 yöntemi [79], TS 145 yöntemi [80] ve sülfat analizi yöntemi [81] kullanılarak analiz edilmiş, toplam kurşun analizinde ise Na_2O ile eritiş ve ardından çözeltiye alma yöntemi uygulanmıştır.

3.4.2 Karboksilat Senteziyle Kurşun Üretimi Deneylerinde İncelenen Değişkenler

Çalışmada “karboksilat senteziyle kurşun üretimi” olarak adlandırılan deney grubunda akümülatör pastasının bileşiminde bulunan saf PbO , PbO_2 ve PbSO_4 bileşikleri saf maddeler yardımıyla hem işlenebilir ürün/ara-ürün oluşturulması hem de kükürdünün giderilmesi amacıyla işlenmiştir. Pasta bileşenlerinden PbO , $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisi, PbO_2 ise H_2O_2 eklenmiş $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle reaksiyona sokulmuştur. PbSO_4 'a bağlı kükürdün uzaklaştırılması amacıyla da $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle çözümlendirme işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Eşitlik (3.1) ile verilen reaksiyondan hareketle yüksek saflıkta bileşikler kullanılarak

farklı $\frac{n_{\text{PbO}}}{n_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}}}$ (γ) mol oranlarında deneyler yapılmıştır. İncelenen mol oranları

0,25, 0,50, 0,75, 1,00, 1,25, 2,00 ve 2,50'dir. 20 , 30 ve 40°C sıcaklıklarda, 15 , 30 ve 60 dakika sürelerle ve $1/5$, $1/4$ ve $1/3$ K/S'nda gerçekleştirilen çeşitli çözümlendirme işlemleri sonucunda en uygun dönüşüm şartı tespit edilmeye çalışılmıştır. Ayrıca çözümlendirme sonrasında pH değişimi de incelenmiştir. Çözümlendirme deneyleri sonrasında katı ile sıvı fazların ayırımı yapılmış, çözeltiye geçen kurşun miktarı analiz edilmiştir. Katı faz ise X-ışını difraksiyonu, TEM, SEM ve FT-IR analizleriyle tanımlanmıştır. DSC analizi ile oluşan kurşun sitratın ($\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$) ısı davranışı tespit edilmiştir.



Akümülatör pasta bileşenlerinden PbO_2 ise Eşitlik (3.2) ile verilen reaksiyon ile $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşturmak üzere farklı miktarda $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilere farklı oranlarda H_2O_2 ilave edilerek çözümlendirilmiştir. 3, 4 ve 6 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilere 2, 3, 4 ve 6 mol H_2O_2 ilave edilerek farklı sıcaklık ve sürelerde çözümlendirme deneyleri yapılmıştır. 20, 30 ve 40°C sıcaklıklar ile 30, 40 ve 60 dakika çözümlendirme süreleri ve 1/5, 1/10 ve 1/50 K/S, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşum verimini tespit etmek için incelenen diğer değişkenlerdir. Ayrıca PbO_2 'in $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'a dönüşümü deneyleri sırasında sıcaklık değişimleri de incelenmiş, ekzotermik reaksiyonun davranışı tespit edilmiştir. Deneyler sırasındaki pH değişimi de incelenen bir başka etkidir. Deneyler sonrasında kullanılan H_2O_2 miktarı da analiz edilmiştir [82]. Çözümlendirme işlemleri sonrasında yapılan süzme işlemiyle elde edilen çözeltinin kurşun miktarı analiz edilmiştir. Katı kısım ise X-ışını difraksiyonu, TEM, SEM, FT-IR ve DSC yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

PbO 'ten ve PbO_2 'ten, farklı yolla üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin analiz sonuçları karşılaştırılmış ve iki bileşiğin benzerliği tespit edilmiştir. Bileşiğin; 160, 195, 271 ve 300°C sıcaklıklarda, atıl atmosfer şartlarında, yapısındaki değişim yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu ile analiz edilmiştir.

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan pastanın en büyük kısmını oluşturan PbSO_4 bileşiği ise $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile çözümlendirilmiştir.

$$\frac{n_{\text{PbSO}_4}}{n_{\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}} \quad (\zeta) \text{ mol oranları deneylerde 0,25, 0,33, 0,50, 1,00 şeklinde}$$

değiştirilmiştir. 15, 30, 60, 120 ve 300 dakika sürelerde 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda yapılan çözümlendirme deneyleri sonucunda çözeltiye geçen kurşun miktarı analiz edilmiştir. Katı kısım ise X-ışını difraksiyonu ile tanımlanmaya çalışılmıştır. İzleyen deneylerde ζ , 0,5 sabit tutularak 0,25, 0,5, 1,00, 1,50 ve 2,00 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiler hazırlanmış ve PbSO_4 ile reaksiyona sokulmuştur. 20, 30 ve 40°C sıcaklıklarda 60 dakika boyunca gerçekleştirilen deneylerde K/S; 1/5, 1/10 ve 1/20 olarak değiştirilmiştir. Çözümlendirme sonrasında yapılan süzme işlemiyle elde

edilen çözeltilerde bulunan kurşun içeriği analiz edilirken, katı kısım X-ışını difraktometresi, TEM, SEM, FT-IR ve DSC yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

Saf PbO, PbO₂ ve PbSO₄'ın çözümlendirilmesi sonrasında elde edilen kurşun bileşiklerinin; HCl, HNO₃, CH₃COOH, etanol ve metanol çözeltilerinde, 25°C'de ve 100°C'de çözünürlükleri tespit edilmiştir.

Son olarak, saf bileşiklerle gerçekleştirilen çözümlendirme deneylerine ait en uygun şartlar hurda akümülatör pastasına ve kükürdü giderilmiş akümülatör pastasına uygulanmıştır. Çözümlendirme deneyleri sonrasında elde edilen katı fazların X-ışını difraksiyonu analizleri saf bileşiklerden elde edilen fazlarla karşılaştırılmıştır.

4. DENEY SONUÇLARI

4.1 NaOH ile Kükürt Giderme ve Antimonsuz Kurşun Üretimi Deneyleri

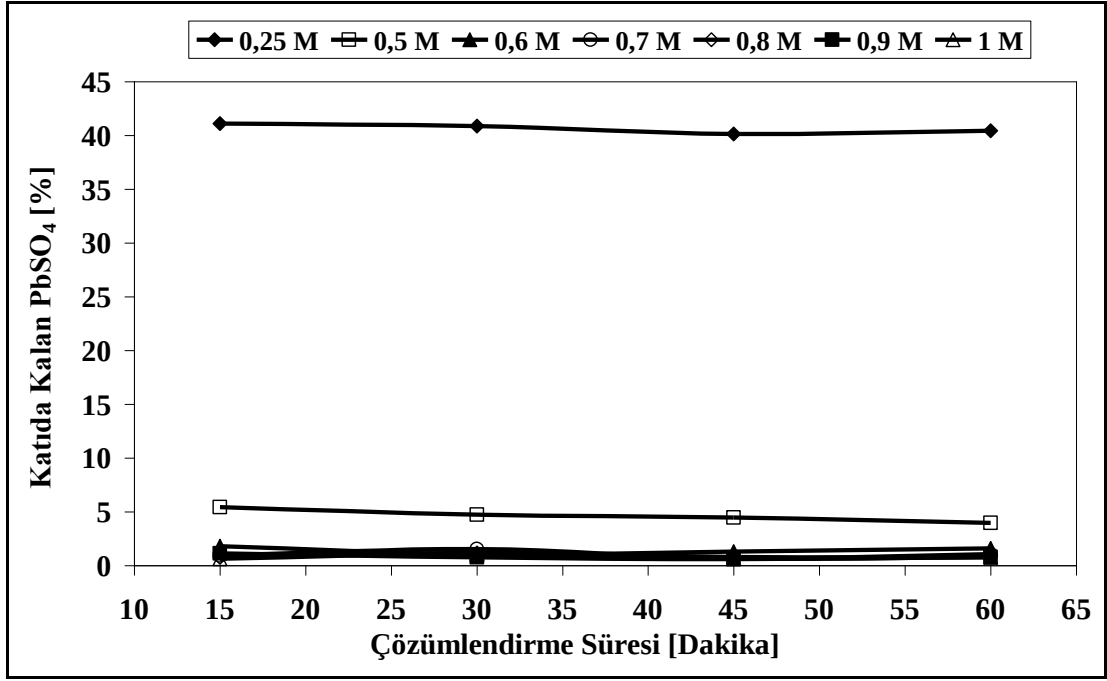
Akümülatör pastalarının değerlendirilmesi amacıyla incelenen ilk yöntem sırasıyla; NaOH yardımıyla akü pastasındaki kükürdün uzaklaştırılması, karbotermik indirgeme ve ardından ateşte rafinasyon işlemleriyle yapıdaki antimonun giderilerek akümülatör oksidi üretimine uygun saflıkta kurşun metali üretilmesi aşamalarını içermektedir.

4.1.1 NaOH İle Akü Pastasında Bulunan Kükürdün Giderilmesi

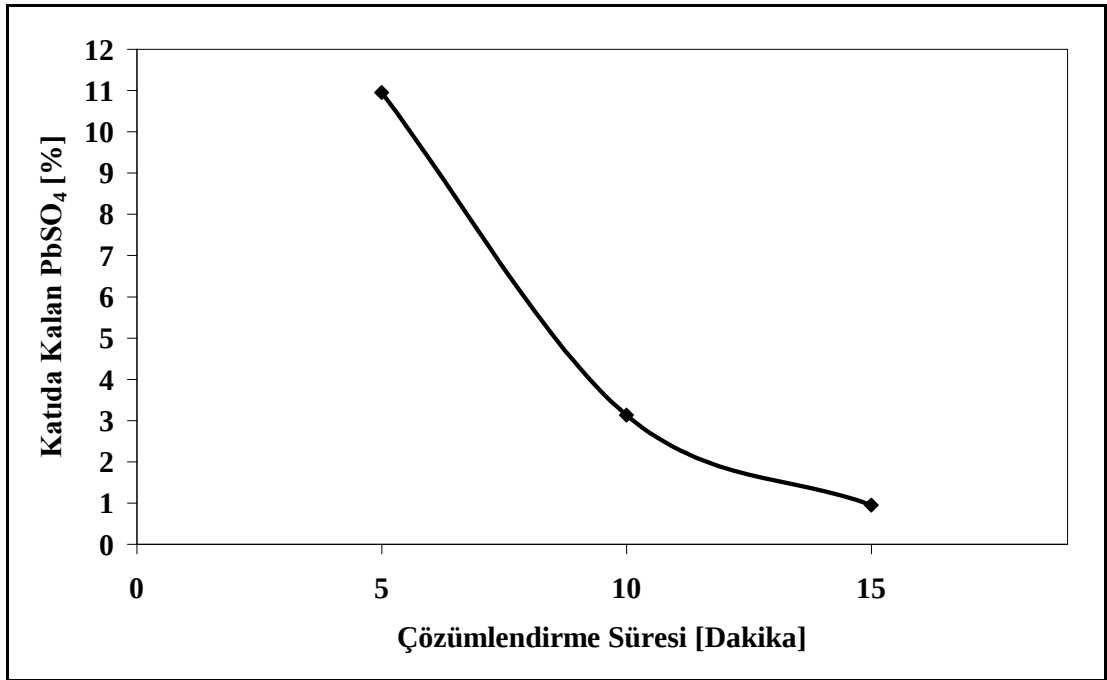
Deneysel çalışmaların bu bölümünde sırasıyla, atık akümülatör pastasının NaOH çözeltisiyle çözümlendirilmesinde; NaOH konsantrasyonunun, çözümlendirme süresinin, K/S'nin, karıştırma hızının ve çözümlendirme sıcaklığının işlem verimine etkileri incelenmektedir.

4.1.1.1 NaOH Konsantrasyonunun ve Sürenin Etkisi

Farklı NaOH konsantrasyonlarında ve farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler ile bazik çözümlendirme işleminin en uygun şartları belirlenmiştir. 1/10 K/S'nda, 0,25 M NaOH ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında katı fazdaki $PbSO_4$ 'ın ortalama %60'ı giderilmektedir. NaOH miktarı 0,5 M'a çıkartıldığında kükürt giderme etkisi artmaktadır (Şekil 4.1). 0,5 M NaOH çözeltisinden itibaren 1 M NaOH içeren başlangıç çözeltisine kadar incelenen çözümlendirme işlemleri sonrasında katı fazda kalan $PbSO_4$ miktarı azalmaktadır. 60 dakikalık çözümlendirme işlemleri sonrasında, başlangıç NaOH konsantrasyonu 0,5 M için katı fazda kalan $PbSO_4$ miktarı ortalama %4,8 iken, 0,6 M, 0,7 M, 0,8 M, 0,9 M ve 1 M başlangıç konsantrasyonları için sırasıyla ortalama; %1,2, %0,9, %0,8, %0,7 ve %0,6'dır.



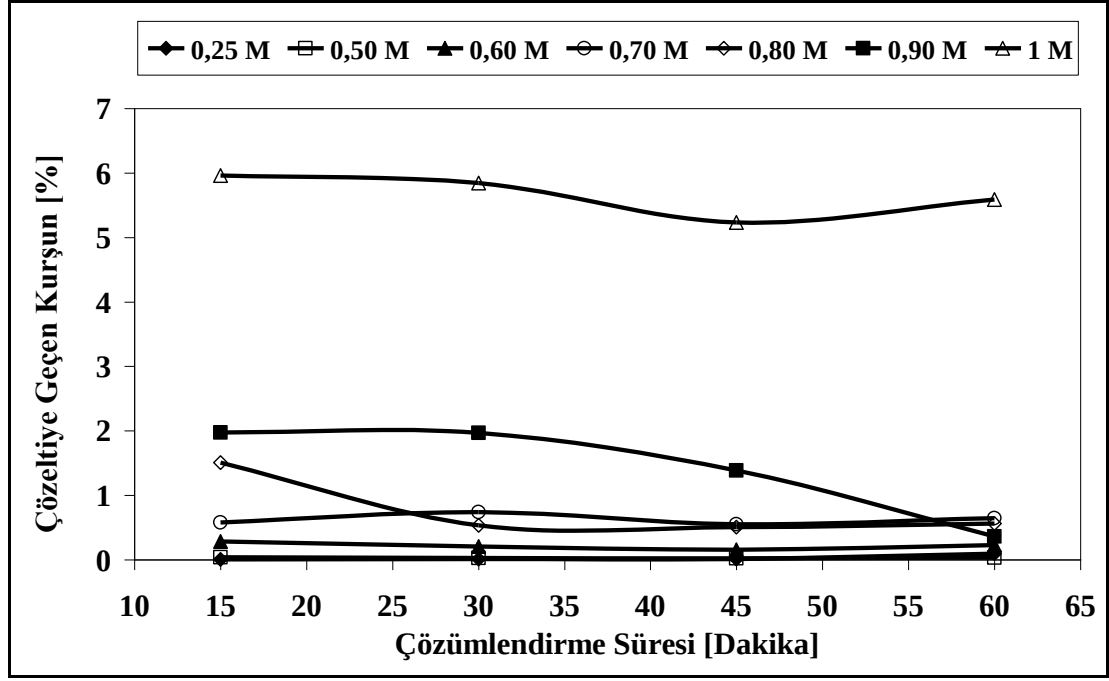
Şekil 4.1: Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için PbSO_4 miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).



Şekil 4.2: Farklı süreler için PbSO_4 miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 1/10 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).

0,7 M NaOH çözeltileriyle, 15 dakikaya kadar yapılan çözülendirme deneylerinde katı fazda kalan PbSO_4 miktarındaki değişim Şekil 4.2 ile verilmektedir.

Çözümleme işleminin 5. dakikasından sonra katı fazda %10,95 oranında PbSO_4 bulunurken, 10 dakikalık işlem sonrasında katı fazın %3,13'ü PbSO_4 'tür. 15 dakikalık çözümleme sonrasında katıdaki PbSO_4 miktarı %1'in altına inmektedir. Bu şartlarda çözeltiliye geçen kurşun miktarı ise ortalama %1,2'dir.

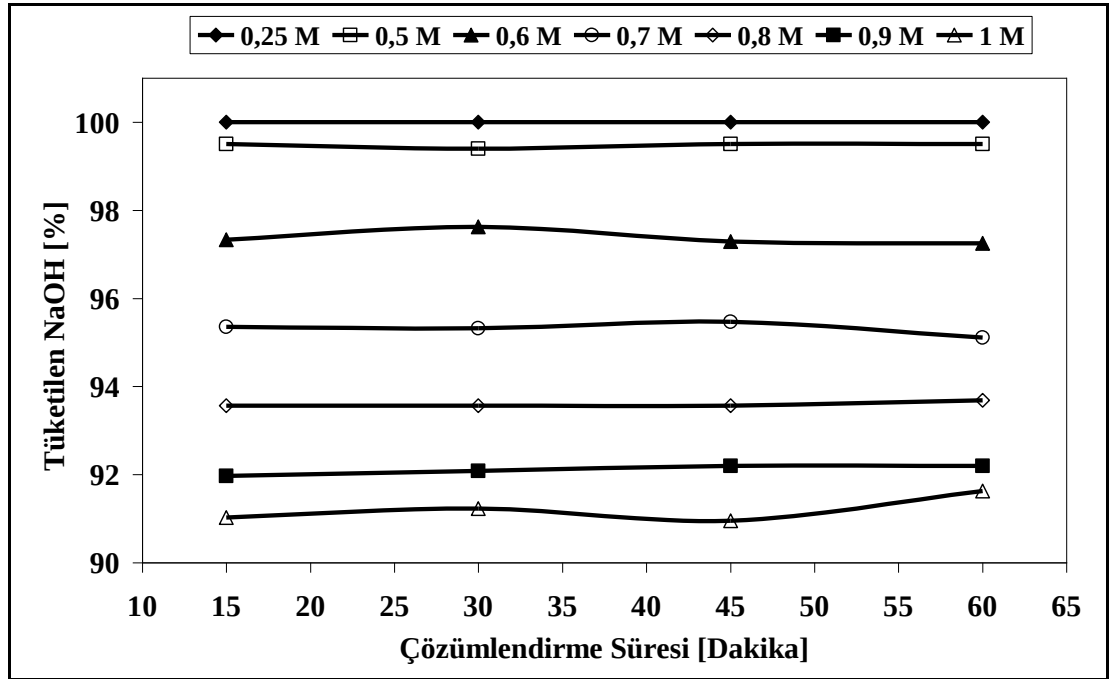


Şekil 4.3: Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için çözeltiliye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).

Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan kükürt giderme deneyleri sonrasında çözeltilideki kurşun miktarı, NaOH konsantrasyonunun artışıyla yükselmektedir (Şekil 4.3). 0,5 M NaOH çözeltisi ile yapılan deneyler sonrasında yaklaşık %0,04 oranında olan çözünme miktarı, 0,7 M NaOH konsantrasyonundan itibaren artmaya başlamaktadır. 15 dakikalık çözümleme sonrasında 1 M NaOH çözeltisiyle yapılan deneyler için yaklaşık %5,96 oranında kurşunun çözeltiliye geçtiği analiz edilmiştir.

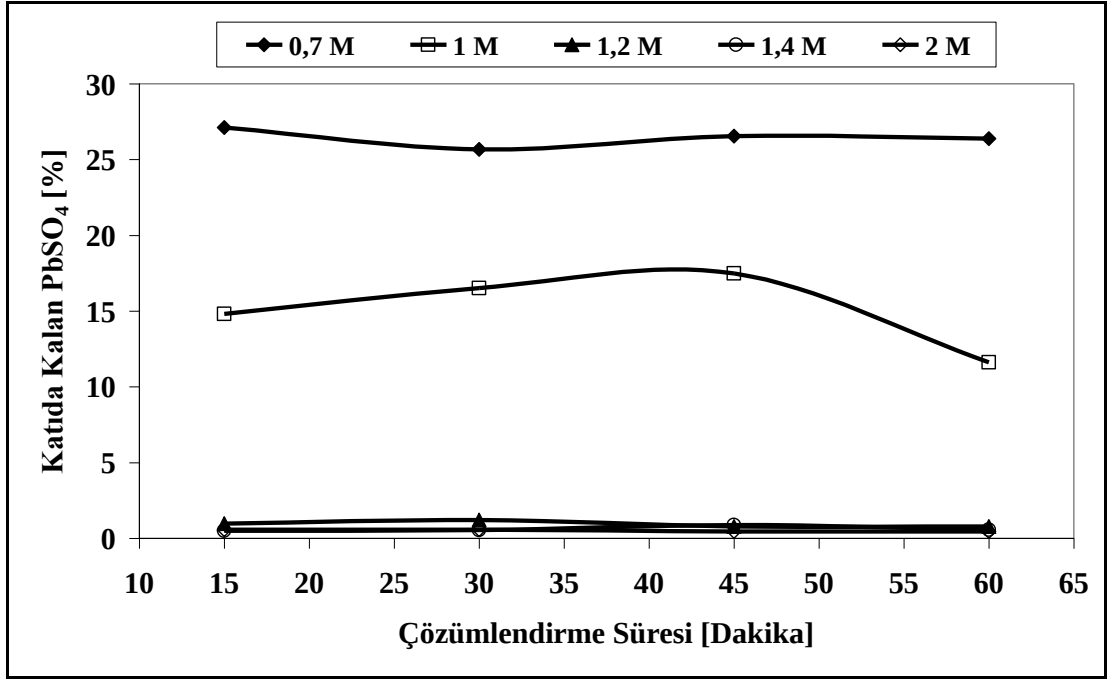
1/10 K/S için, harcanan NaOH miktarının çözümleme süresine göre değişimi Şekil 4.4 ile verilmektedir. 0,25 M NaOH başlangıç çözeltisiyle yapılan deneyler sonrasında NaOH tamamen tüketilmektedir. Ancak bu miktar katı fazdaki sülfatı gidermek için yeterli değildir (Şekil 4.1). NaOH konsantrasyonu arttıkça tüketim miktarı azalmaktadır. NaOH tüketim miktarı çözümleme süresinden bağımsızdır.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 birlikte değerlendirildiğinde NaOH tüketim miktarının azalmasıyla çözeltiye geçen kurşun miktarı artmaktadır.

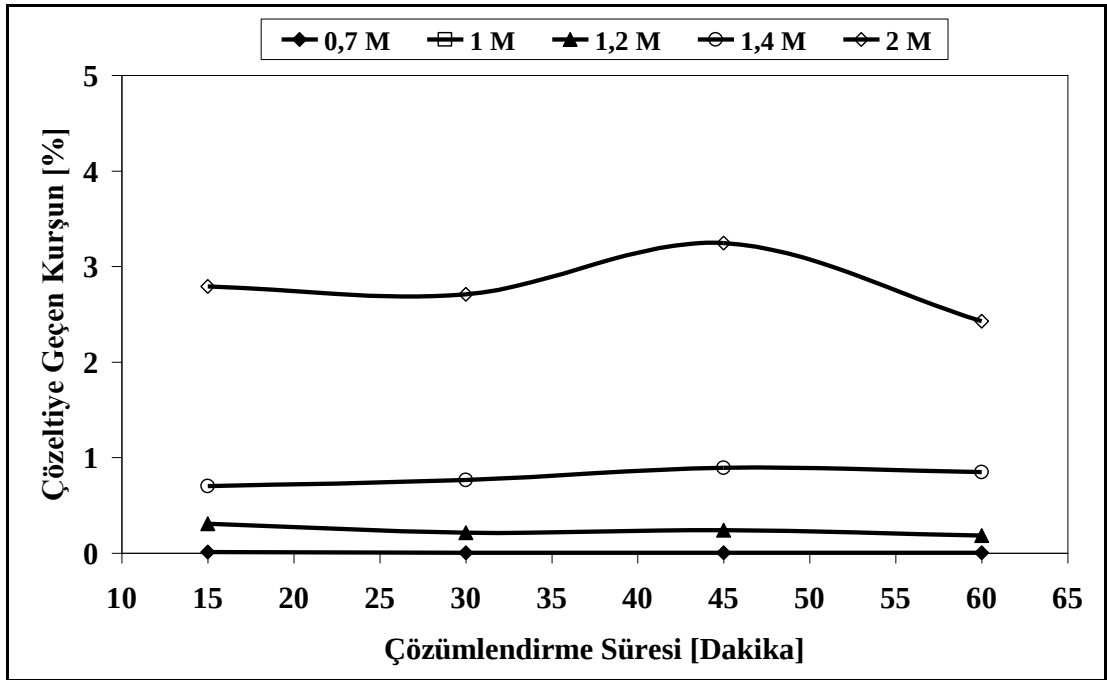


Şekil 4.4: Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).

Akümülatör pastasındaki kükürdün NaOH ile giderilmesi ile ilgili deneylerde K/S'nın 1/5'e çıkarılması durumunda çözündürme süresi ve katı fazda kalan PbSO₄ arasındaki ilişki Şekil 4.5 ile verilmektedir. Bu K/S için yapılan deneylerde 1,2 M NaOH konsantrasyonunun üzerinde katıdaki kalıntı PbSO₄ miktarı en az seviyeye inmektedir. 0,7 M NaOH ile yapılan deneyler sonrasında katıda ortalama %26 oranında PbSO₄ bulunurken, 1 M NaOH ile yapılan deneyler sonrasında %15, 1,4 M NaOH ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında ise %0,5 oranında PbSO₄ katı fazda bulunmaktadır.



Şekil 4.5: Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için PbSO_4 miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).

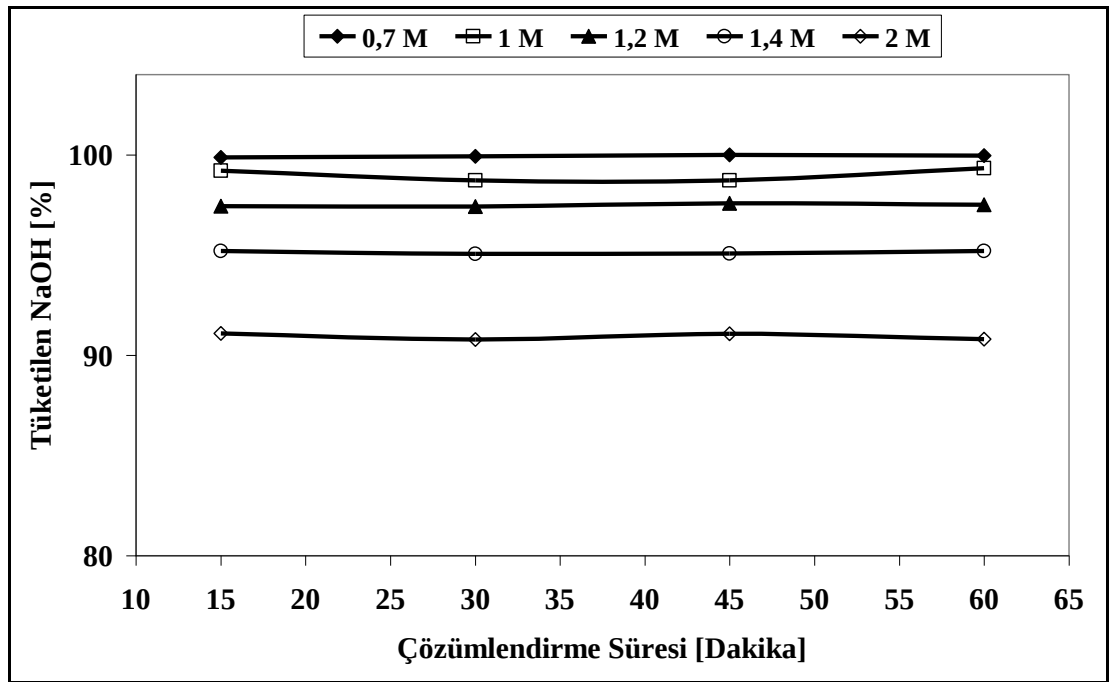


Şekil 4.6: Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).

1/5 K/S için yapılan çözömlendirme deneylerinde çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim Şekil 4.6 ile verilmektedir. 0,7 M NaOH ve 1,2 M NaOH

başlangıç çözeltileriyle yapılan çözümlendirme deneyleri sonrasında, sırasıyla ortalama %0,01 ve %0,03 oranlarında kurşun çözeltiliye geçerken 2 M NaOH kullanıldığında bu oran ortalama %3 olmaktadır.

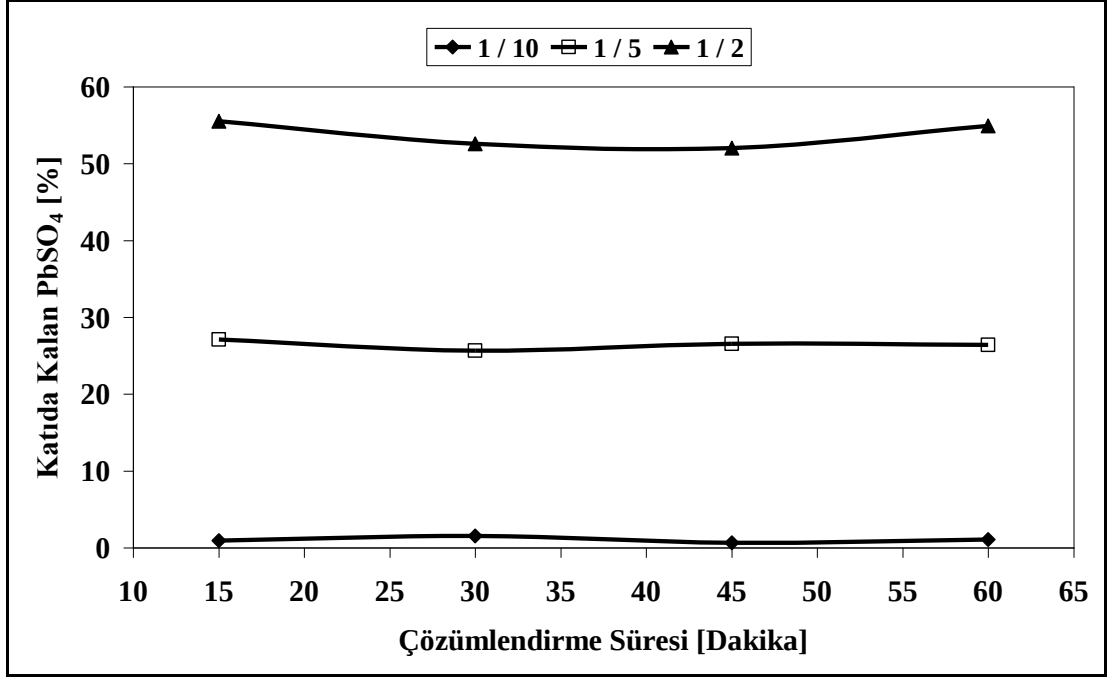
NaOH çözümlendirmesi deneylerinde, 1/5 K/S için işlem sonrasında tüketilen NaOH miktarındaki değişim ise Şekil 4.7 ile verilmektedir. NaOH tüketimindeki eğilim, Şekil 4.4 ile verilen, 1/10 K/S için NaOH tüketimi oranlarıyla uyum içindedir. Başlangıç NaOH miktarı arttıkça işlem sonrasında tüketilen NaOH miktarı azalmaktadır. Örneğin, 2 M NaOH başlangıç çözeltisi için %91 oranında NaOH kullanılmaktadır.



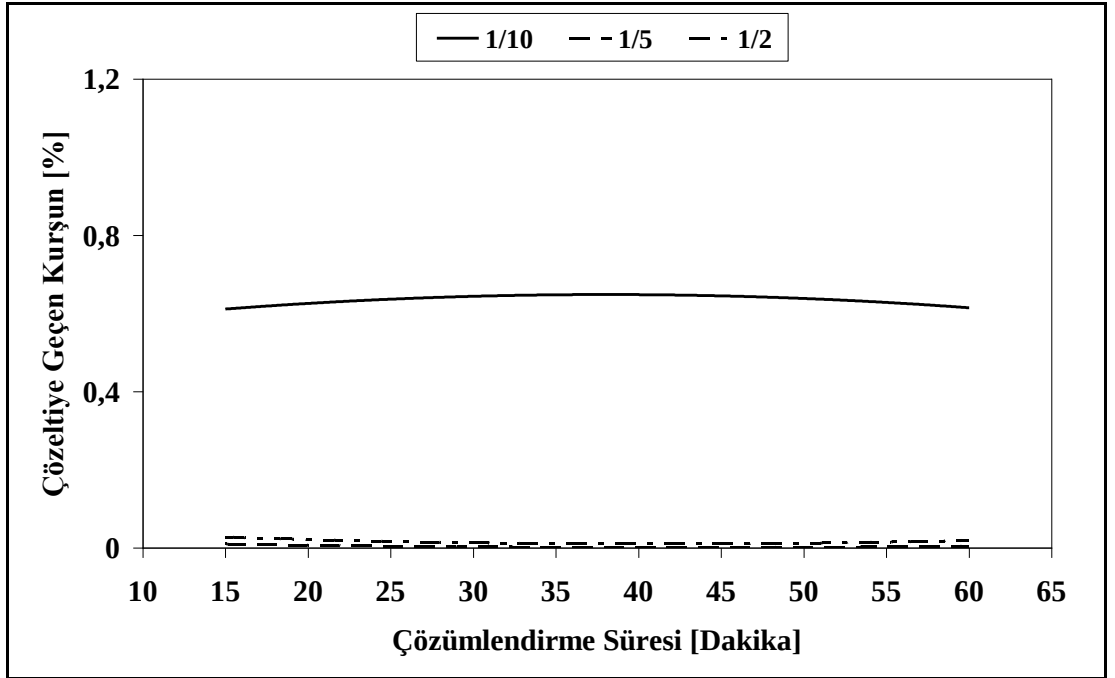
Şekil 4.7: Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).

4.1.1.2 Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Akümülatör pastasında bulunan kükürdün NaOH çözeltisi ile giderilmesi ile ilgili deneylerde K/S'nın kalıntı PbSO₄ miktarına etkisi Şekil 4.8 ile verilmektedir. Belirli bir K/S için çözümlendirme süresinin kükürt giderme sürecine bir etkisi görülmemektedir. 0,7M NaOH çözeltileriyle gerçekleştirilen bu deneylerde, 1/10 K/S, işlem sonrası katı fazda kalan PbSO₄ açısından en uygun orandır.



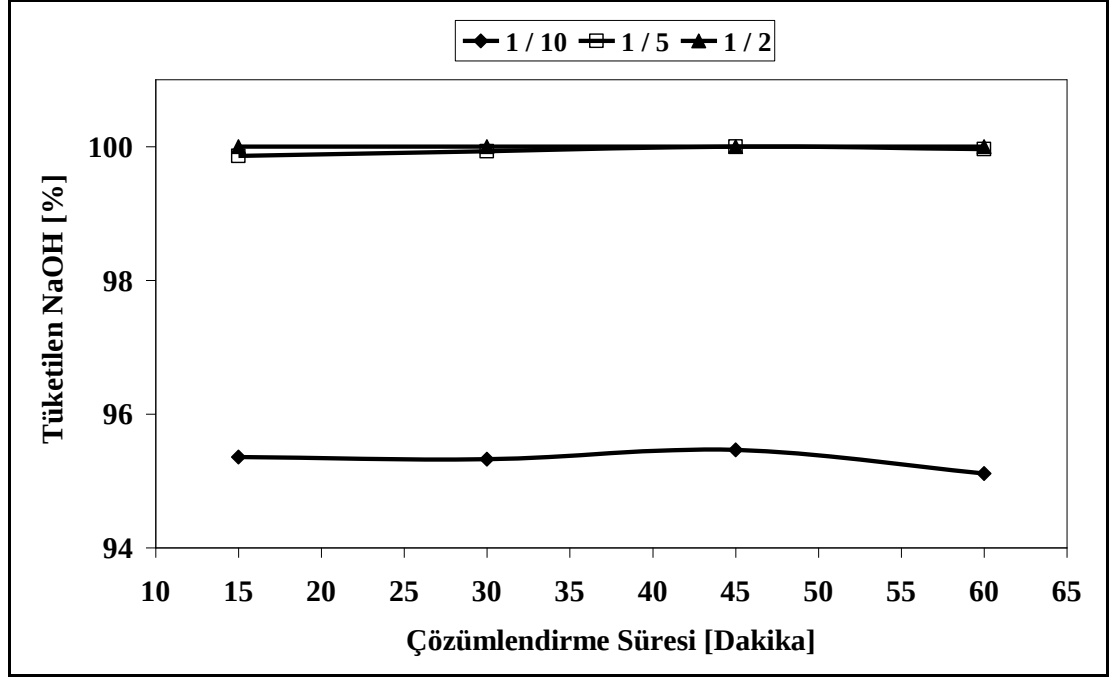
Şekil 4.8: Farklı K/S ve farklı süreler için PbSO_4 miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).



Şekil 4.9: Farklı K/S ve farklı süreler için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).

En uygun K/S'nın incelendiği kükürt giderme deneylerinde çözeltiye geçen kurşun miktarının çözömlendirme süresiyle değişimi Şekil 4.9 ile verilmektedir. 1/2 ve 1/5

K/S'nda çözeltiye geçen kurşun miktarı açısından tercih edilebilir sonuçlar alınmasına rağmen, bu K/S için işlem sonrasında katı fazdaki PbSO_4 miktarları (Şekil 4.8) sırasıyla ortalama %52 ve %26'dır. 1/10 K/S'nda gerçekleştirilen deneyler sonrasında ise katı fazdaki PbSO_4 miktarı düşük olmasına rağmen, çözeltiye ortalama %0,6–0,7 oranında kurşun geçişi olmaktadır.

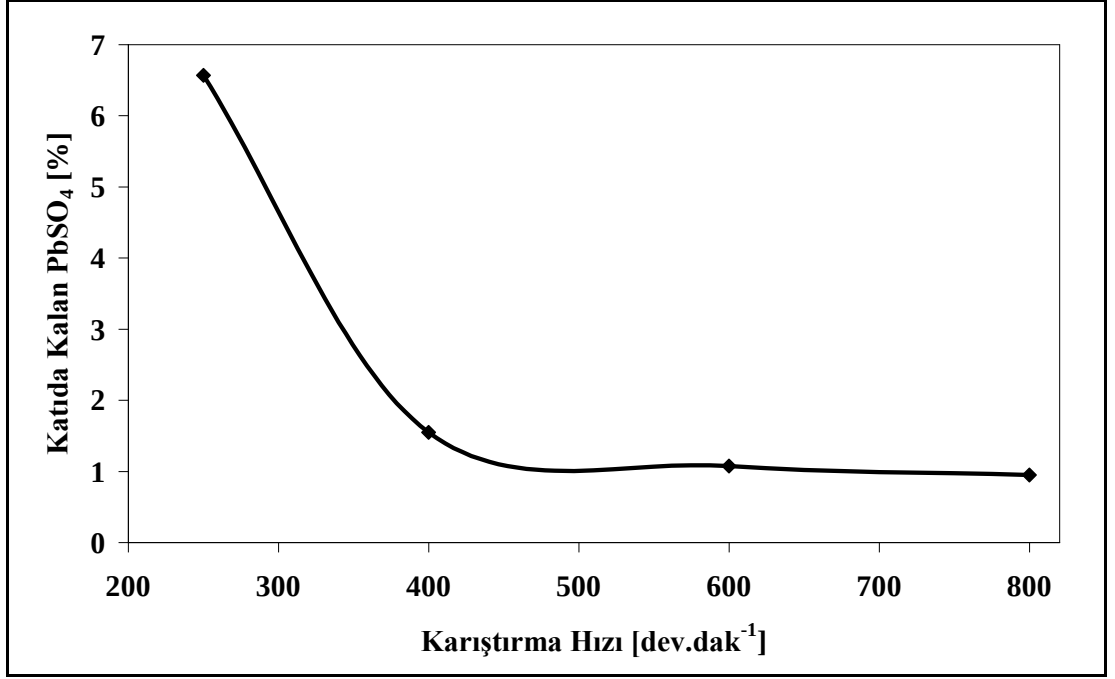


Şekil 4.10: Farklı K/S ve farklı süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 400 dev./dak⁻¹ karıştırma hızı ve ortam sıcaklığı).

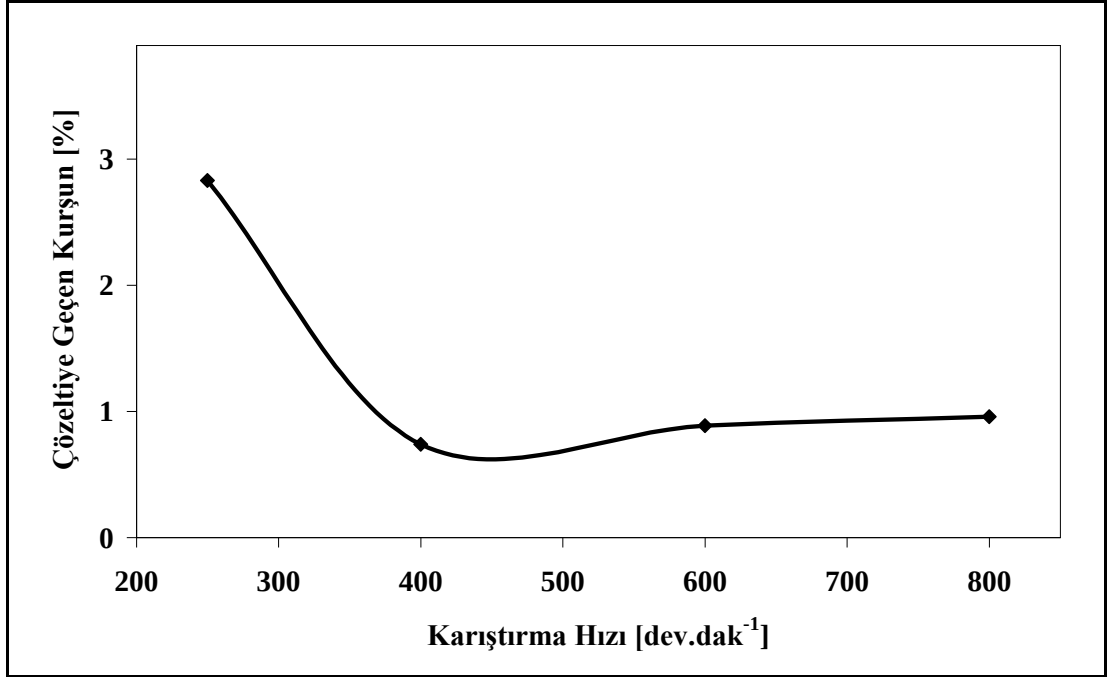
Farklı K/S'nda gerçekleştirilen kükürt giderme deneylerinde tüketilen NaOH miktarı ise Şekil 4.10 ile verilmektedir. Çözömlendirme sürecinin süreden bağımsız olduğu NaOH tüketimi incelemeleri 1/2 ve 1/5 K/S için tamama yakın NaOH tüketildiğini göstermektedir. 1/10 K/S'nda gerçekleştirilen deneyler sonrasında ise ortalama %95 NaOH tüketilmektedir.

4.1.1.3 Karıştırma Hızının Etkisi

Akümülatör pastasında bulunan kükürdün uzaklaştırılması deneylerinde çözömlendirme işleminin karıştırma hızına göre davranışı Şekil 4.11 ile verilmektedir. Karıştırma hızının kükürt giderme verimine etkisi sırasıyla 250, 400, 600 ve 800 dev.dak⁻¹ için incelenmektedir.



Şekil 4.11: Farklı karıştırma hızları için PbSO₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 1/10 K/S, 30 dakika ve ortam sıcaklığı).



Şekil 4.12: Farklı karıştırma hızları için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 0,7 M NaOH, 1/10 K/S, 30 dakika ve ortam sıcaklığı).

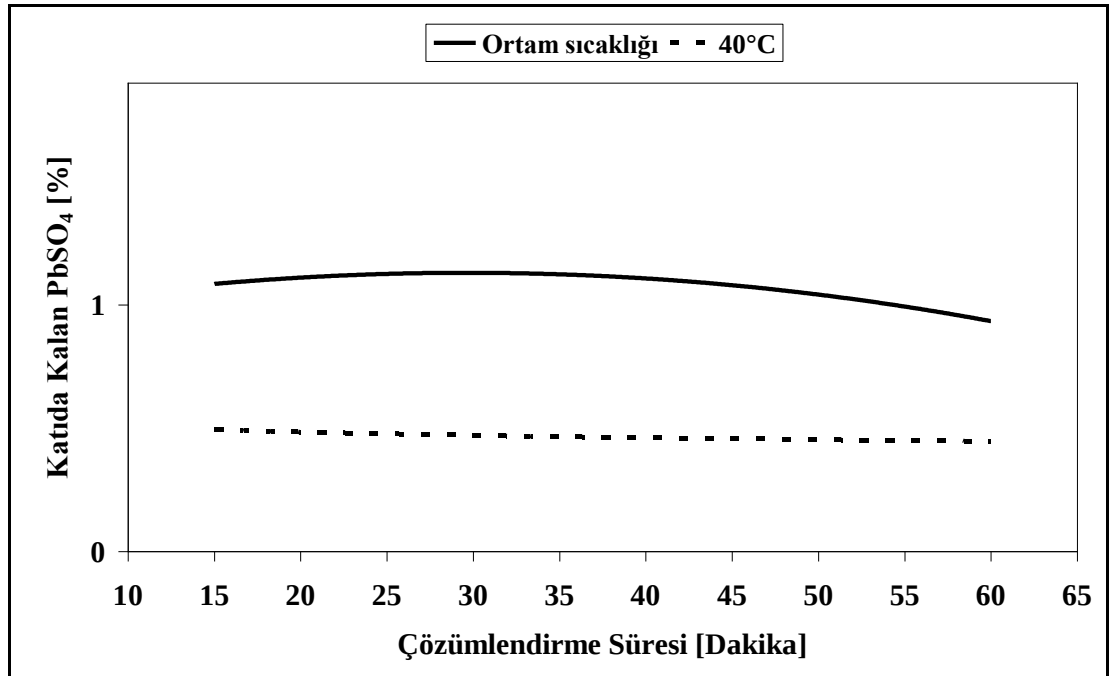
400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, çözündürme işlemi sonrasında, deney şartları göz önüne alındığında, katı fazda kalan PbSO₄ açısından bir sınır değer olarak alınabilmektedir.

Benzer bir yaklaşım, Şekil 4.12 ile verilen karıştırma hızının çözeltiliye geçen kurşun miktarına etkisinin incelendiği deneyler için de yapılmaktadır. 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızından itibaren çözeltiliye kurşun geçişinde belirgin bir değişim görülmemektedir. Bu karıştırma hızından itibaren ortalama %0,8 oranında kurşun çözeltiliye geçmektedir.

4.1.1.4 Çözündürme Sıcaklığının Etkisi

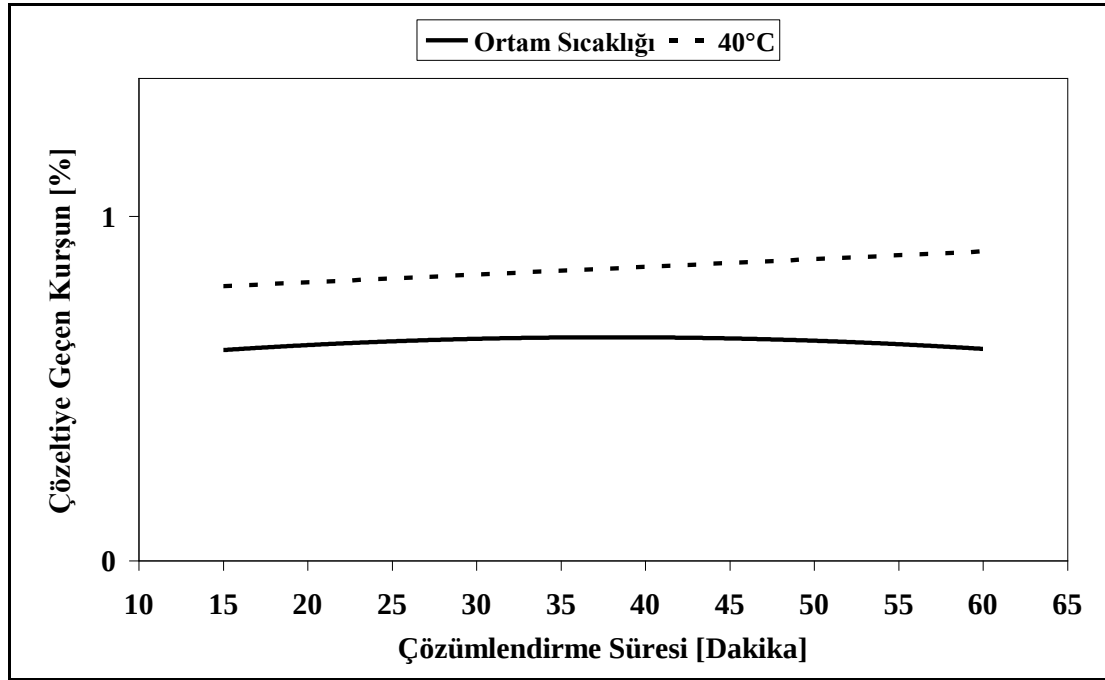
Kükürt giderme işleminin en uygun çözündürme sıcaklığını belirlemek amacıyla 0,7 M NaOH konsantrasyonu için 1/10, 1,4 M NaOH başlangıç konsantrasyonu için ise 1/5 K/S'nda ve 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızlarında deneyler yapılmıştır.

0,7 M NaOH başlangıç çözeltileriyle gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın; katı fazda kalan kurşun miktarına etkisi Şekil 4.13, çözeltiliye geçen kurşun miktarına etkisi Şekil 4.14 ve tüketilen NaOH miktarına etkisi Şekil 4.15 ile incelenmektedir.



Şekil 4.13: 0,7 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için PbSO₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı).

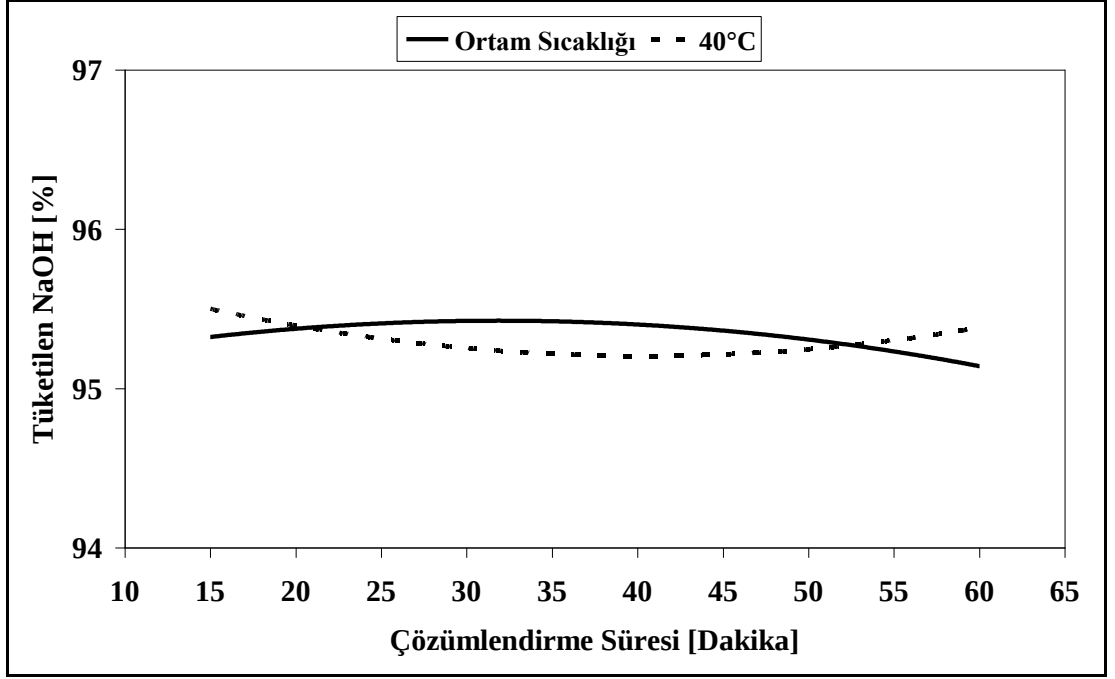
Ortam sıcaklığı ve 40°C için yapılan deneyler sürecin zamandan bağımsız olduğunu göstermektedir. Ancak çözündürme sıcaklığı 40°C için katıda kalan sülfat ve çözeltiye geçen kurşun miktarlarında, ortam sıcaklığına göre %0,5 ile %1 arasında bir artış gözlenmektedir. Tüketilen NaOH miktarı açısından gerçekleştirilen deney şartları göz önüne alındığında zamanın ve sıcaklığın belirgin etkisi bulunmamaktadır.



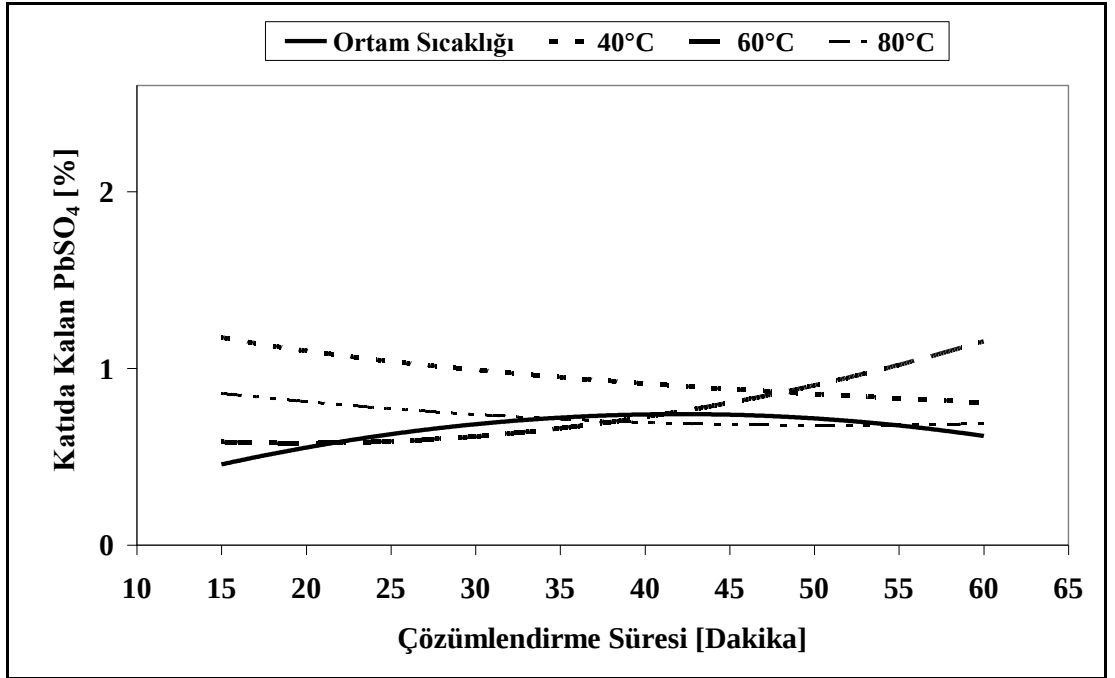
Şekil 4.14: 0,7 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı).

Çözündürme sıcaklığının kükürt giderme verimine etkisi daha ayrıntılı olarak 1,4 M NaOH başlangıç çözeltisiyle ve 1/5 K/S'nda gerçekleştirilen deneylerle incelenmiştir. Sırasıyla ortam sıcaklığında, 40°C, 60°C ve 80°C için yapılan deneyler sonrasında katı fazda kalan PbSO₄ miktarındaki değişim Şekil 4.16, çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim Şekil 4.17 ve NaOH tüketimindeki değişim ise Şekil 4.18 ile verilen diyagramlarla incelenmektedir.

Çözündürme sonrasında katı fazda kalan PbSO₄ miktarları göz önüne alındığında, sıcaklık artışının çözündürme süresinden bağımsız olarak olumlu bir etkisi bulunmamaktadır (Şekil 4.16). Çözündürme işlemi sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarları açısından da çözündürme sıcaklığı artışının önemli bir etkisi bulunmamaktadır.

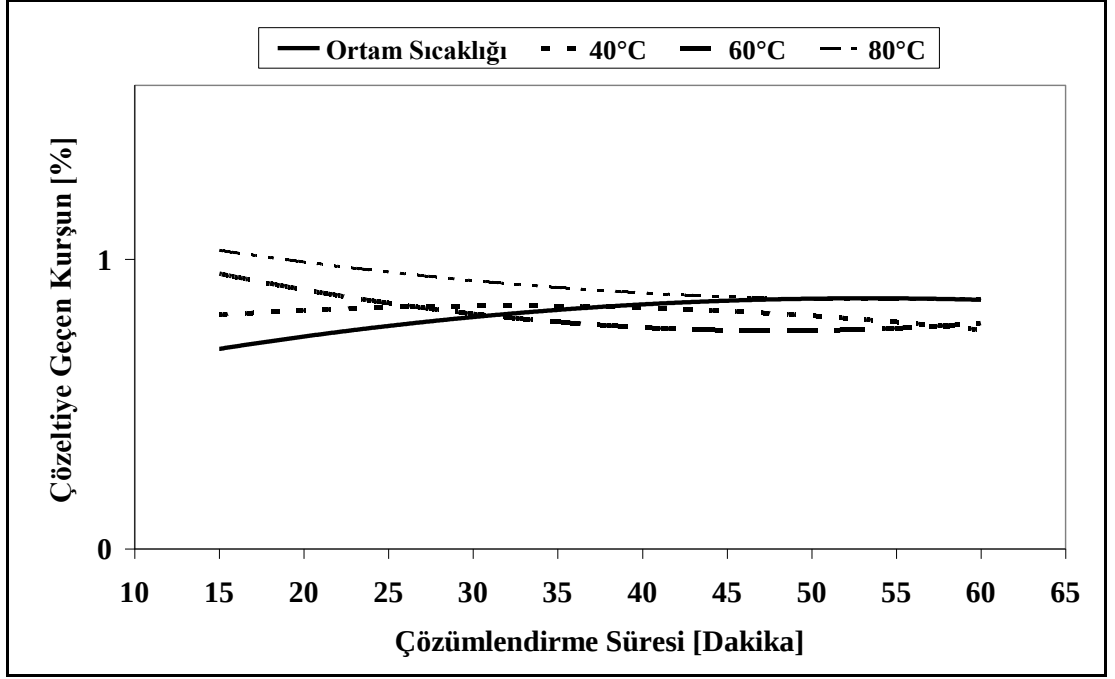


Şekil 4.15: 0,7 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/10 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı).

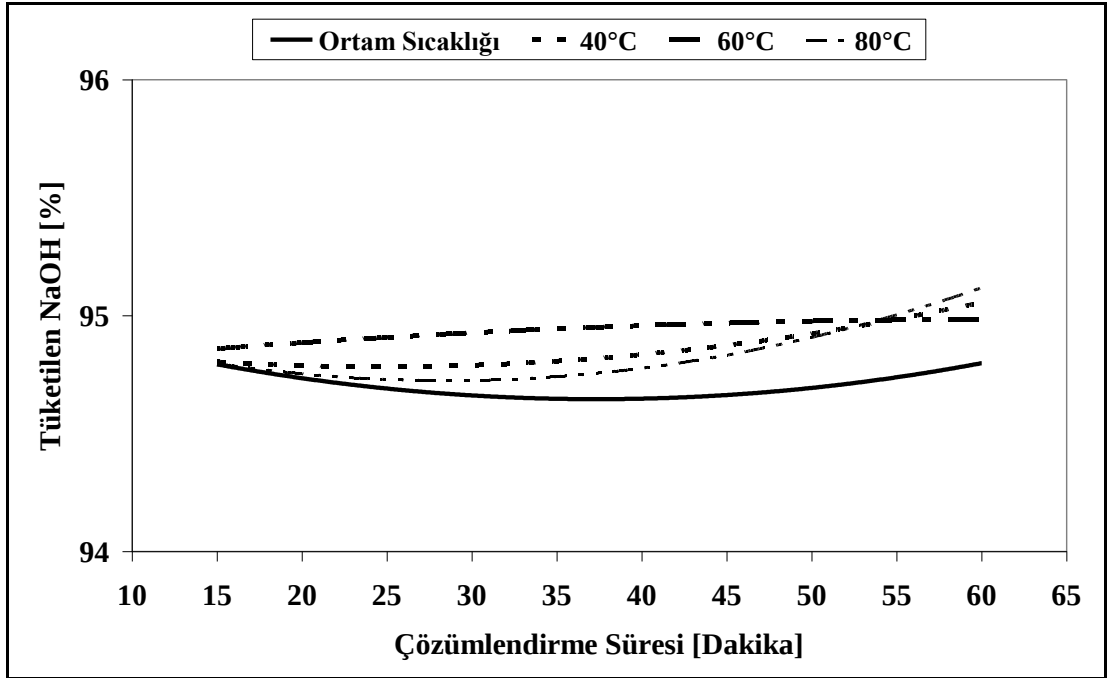


Şekil 4.16: 1,4 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için PbSO₄ miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı).

Deneyler sonrasında %1 ile %0,8 arasında kurşun çözeltiye geçmektedir (Şekil 4.17). NaOH tüketiminde de sıcaklığın belirgin bir etkisi bulunmamaktadır (Şekil 4.18).



Şekil 4.17: 1,4 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı).

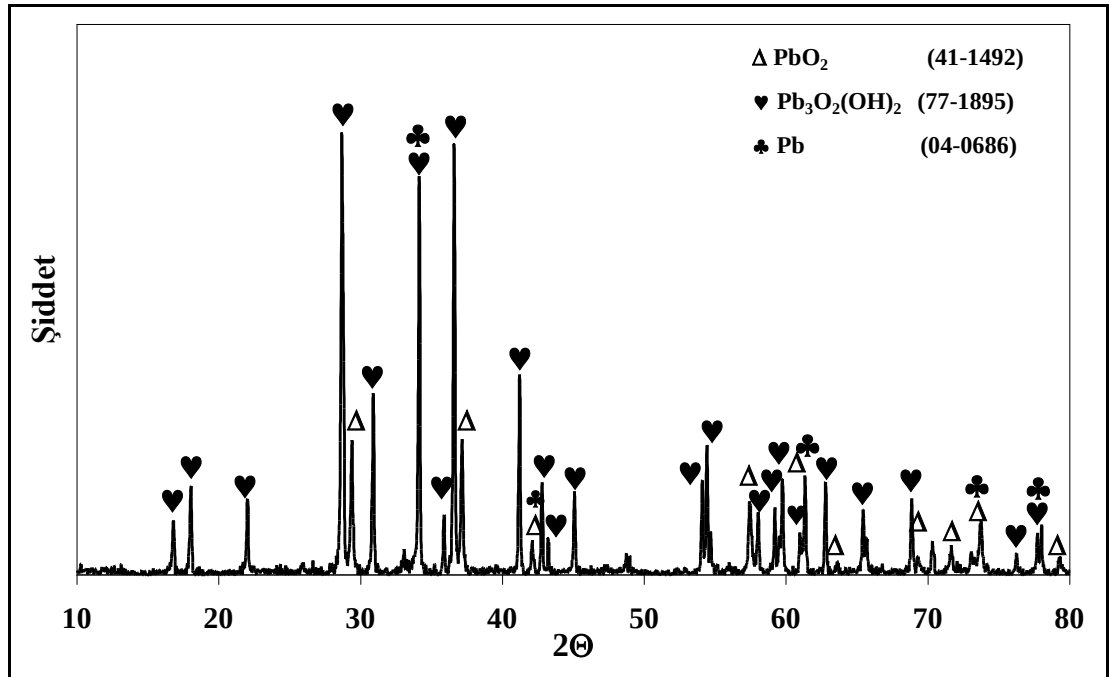


Şekil 4.18: 1,4 M NaOH ile, farklı sıcaklıklar ve süreler için NaOH kullanımındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 1/5 K/S, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı).

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan akümülatör pastasındaki kükürdün giderilmesi için tercih edilen NaOH çözümüldirmesi işlemi en verimli şekilde,

yukarıda açıklanan deneysel çalışma şartları göz önüne alındığında; ortam sıcaklığında, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızıyla, 1/5 K/S, 1,4 M NaOH içeren başlangıç çözeltisi kullanılarak 15 dakikada gerçekleşmektedir.

Şekil 4.19, yukarıda açıklanan en uygun şartlarda çözümlendirilen ve süzme işlemi sonrasında 80°C’de 24 saat boyunca kurutulan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizini göstermektedir. Tablo 4.1 ise, en iyi şartlarda yapılan çözümlendirme işlemi sonrasında elde edilen katı bileşiminin atık akü pastası bileşimi ile karşılaştırılmasını vermektedir.



Şekil 4.19: Akümülatör pastasının NaOH ile çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi.

Tablo 4.1: Akümülatör pastası ile NaOH çözümlendirmesi sonrası oluşan katı fazın kurşun bileşikleri ve antimon açısından kimyasal analizi.

Deneylerde Kullanılan Akümülatör Pastası					
Toplam Pb (%)	PbSO ₄ (%)	PbO (%)	PbO ₂ (%)	Metalik Pb (%)	Sb (%)
74,820	68,759	11,333	11,047	7,758	0,156
NaOH İle Çözümlendirme Sonrası Oluşan Katı Faz					
Toplam Pb (%)	PbSO ₄ (%)	PbO (%)	PbO ₂ (%)	Metalik Pb (%)	Sb (%)
90,620	0,505	79,669	13,655	4,495	0,170

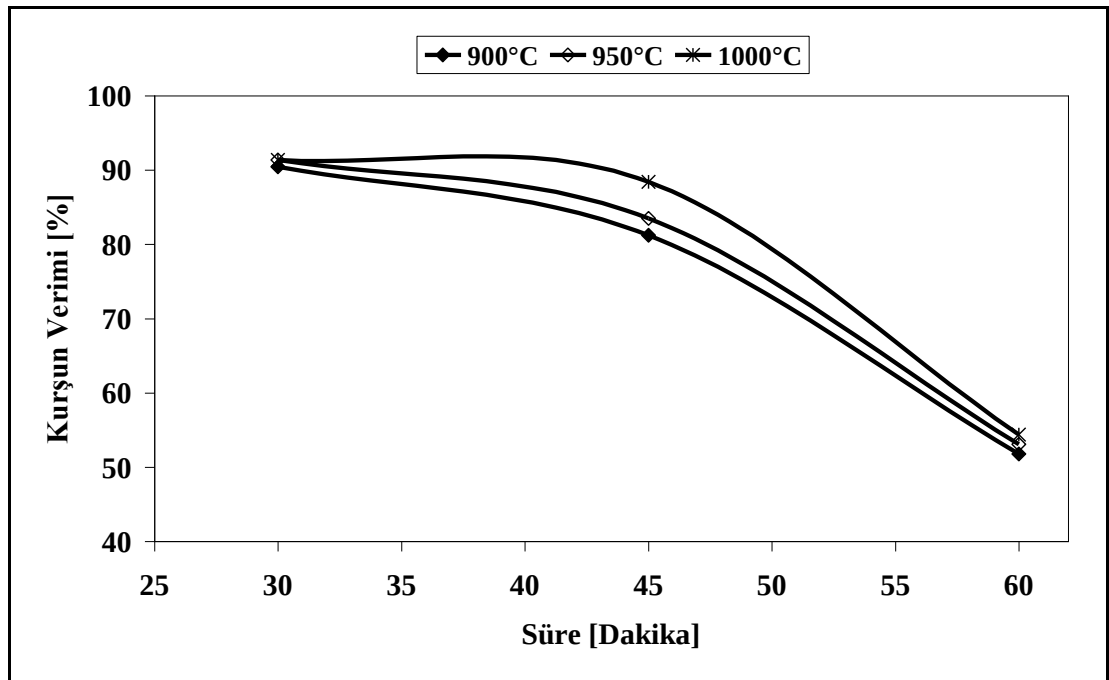
4.1.2 KükürdÜ Giderilmiş Yapıdan Kurşun Üretimi ve Antimon Giderme

Tablo 4.1 ile kimyasal analizi verilen, kükürdü giderilmiş akümülatör pastasından karbotermik yolla kurşun metali üretimi ve elde edilen metaldeki antimonun giderilmesi şartları çalışmanın bu aşamasında incelenmektedir.

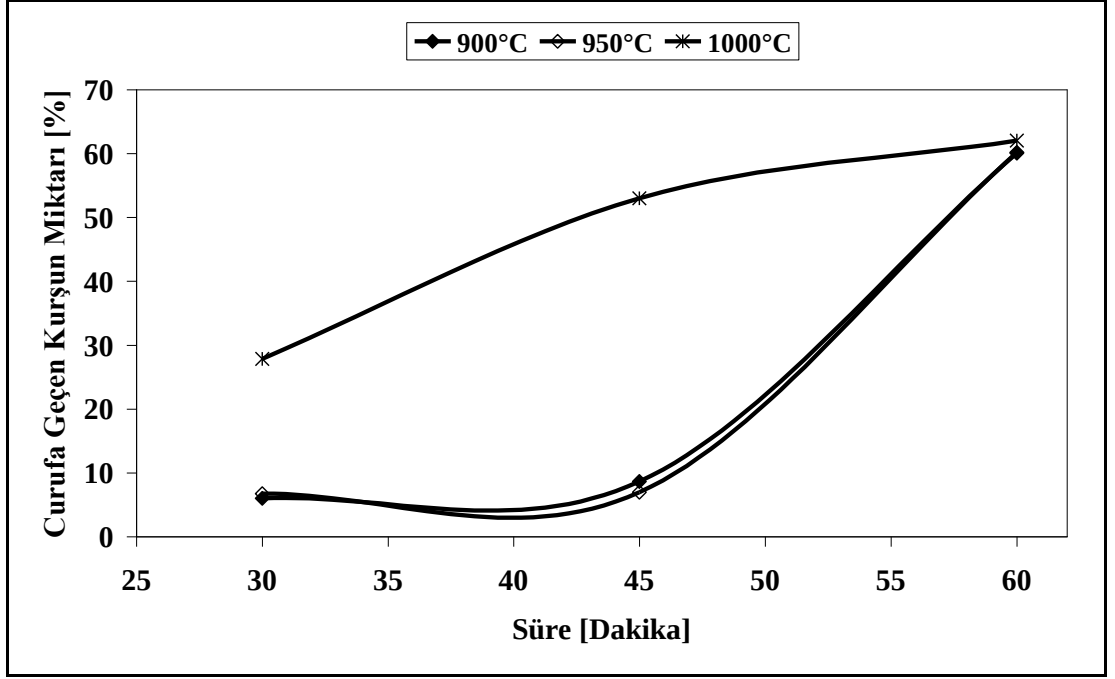
4.1.2.1 Karbotermik İndirgeme Deneyleri

Sülfatı giderilmiş akü pastasının yapısını oluşturan oksit ve hidroksit şeklindeki kurşunun metalik hale getirilmesi için karbotermik indirgeme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

%10 sabit indirgeyici (karbon -C- siyahı) katkısı ile sıcaklığın ve sürenin kurşun verimine etkisi Şekil 4.20 ile verilmektedir. 900°C, 950°C ve 1000°C indirgeme sıcaklıkları için 30 dakikalık reaksiyon süresi yeterli olmaktadır. Artan indirgeme sürelerinde kurşun bileşiklerinin buharlaşması ve cürufa geçmesi (Şekil 4.21) nedeniyle metal verimlerinde düşüş olmaktadır.



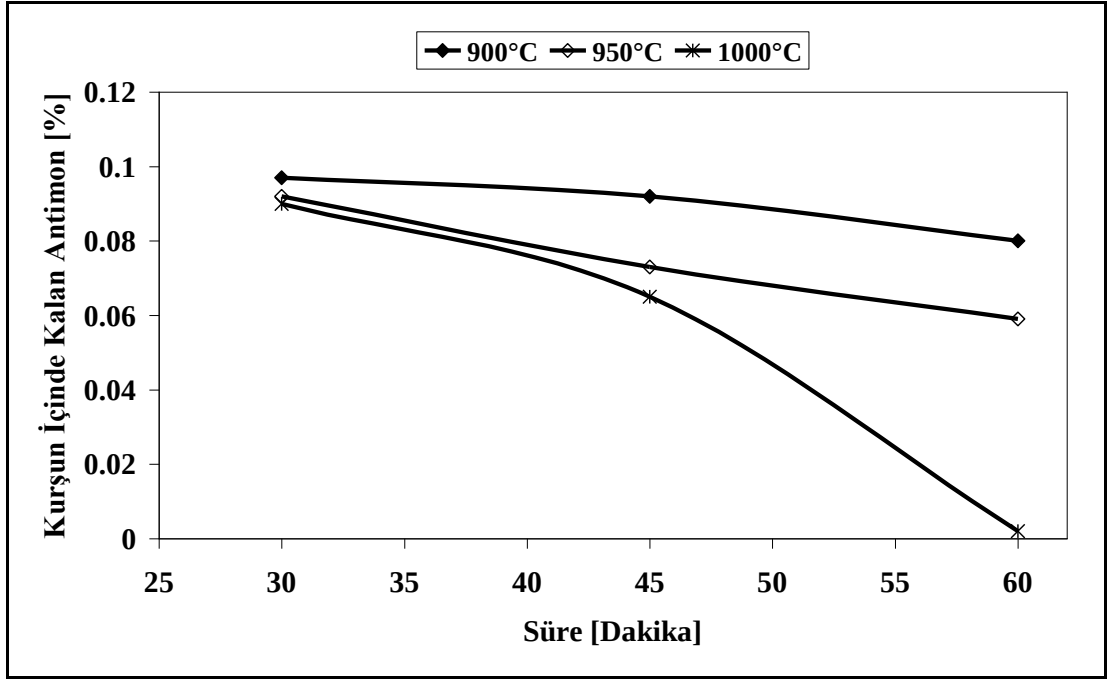
Şekil 4.20: Farklı sıcaklık ve sürelerde indirgemenin kurşun verimine etkisi (Deneylerde %10 karbon siyahı, %10 NaOH ve %10 Na₂CO₃ kullanılmıştır).



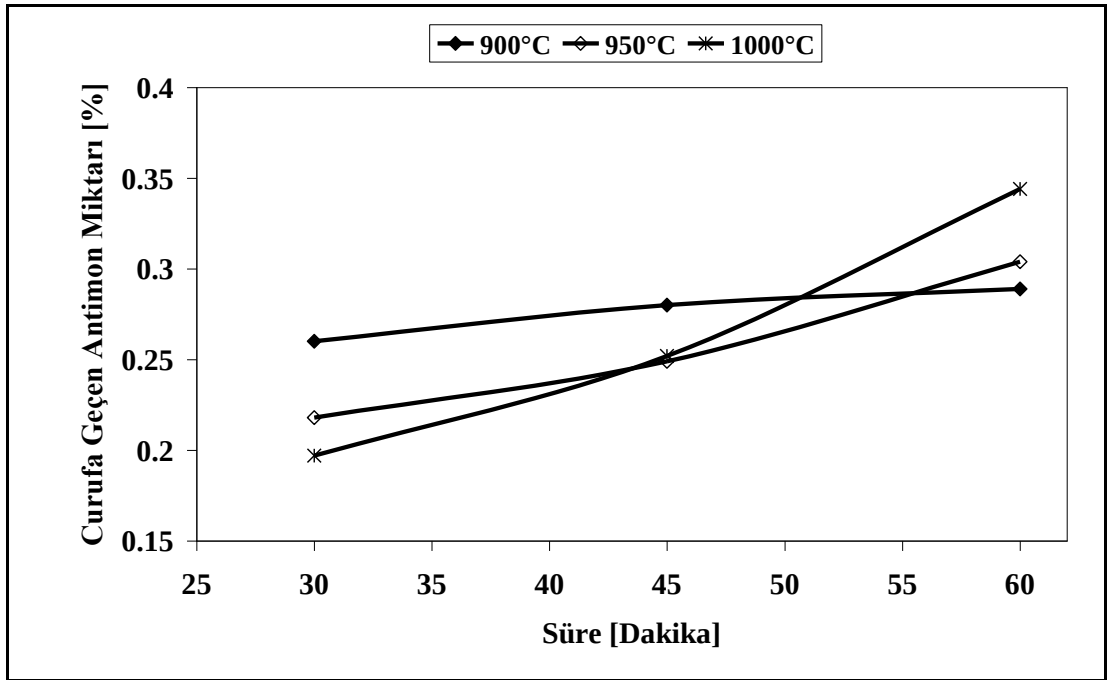
Şekil 4.21: Farklı sıcaklık ve sürelerde indirgemenin cürufa geçen kurşun miktarına etkisi (Deneylerde %10 karbon siyahı, %10 NaOH ve %10 Na₂CO₃ kullanılmıştır).

Ayrıca indirgeme sıcaklığının 1000°C’de gerçekleştirilmesi 30 dakikalık indirgeme sonrasında cürufa geçen kurşun miktarını arttırmaktadır. 900°C ve 950°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen indirgeme deneylerinde 30 dakika sonunda cürufa ortalama %6 oranında kurşun geçerken, 1000°C’de gerçekleştirilen deneyler sonrasında cürufa geçen kurşun oranı ortalama %28’dir (Şekil 4.21).

Şekil 4.22, farklı indirgeme sıcaklıkları ve süreleri sonrasında oluşan metal fazındaki antimon miktarlarını göstermektedir. Karbotermik indirgeme deneylerinde en yüksek metal kazanma verimi 900°C’de, 30 dakikalık işlem sonrasında sağlanmasına karşın, elde edilen metal fazındaki antimon miktarı yaklaşık %0,1 oranındadır. Şekil 4.22 ile verilen diyagrama göre indirgeme sıcaklığının ve süresinin arttırılması metalde bulunan antimon miktarını azaltmaktadır. 1000°C’de, 60 dakikalık işlem sonrasında metalde antimon ortalama %0,002 oranına düşmektedir.

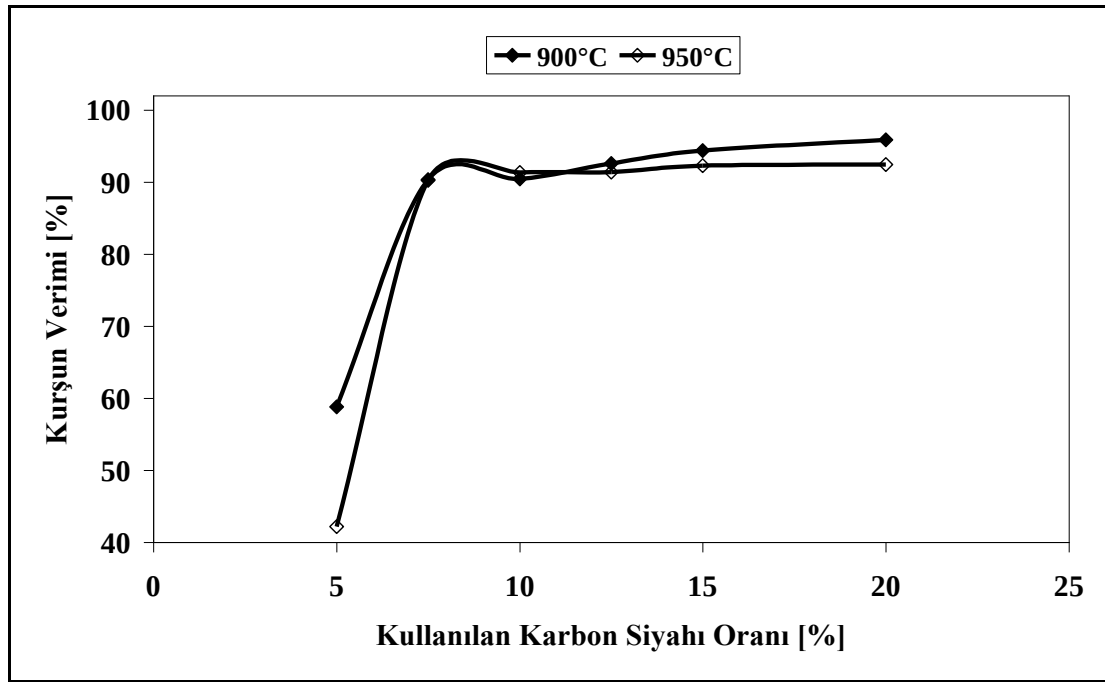


Şekil 4.22: Farklı sıcaklık ve sürelerde indirgemenin kurşunda bulunan antimon miktarına etkisi (Deneylerde %10 karbon siyahı, %10 NaOH ve %10 Na_2CO_3 kullanılmıştır).



Şekil 4.23: Farklı sıcaklık ve sürelerde indirgemenin cürufa geçen antimon miktarına etkisi (Deneylerde %10 Karbon siyahı, %10 NaOH ve %10 Na_2CO_3 kullanılmıştır).

Şekil 4.23; 900°C, 950°C ve 1000°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen indirgeme deneyleri sonrasında cüruftaki antimon miktarının işlem süresine bağlı olarak değişimini vermektedir. Cürufa geçen antimon miktarı sıcaklıkla artmaktadır. Bu eğilim, Şekil 4.22 için elde edilen sonuçlarla uyum göstermektedir. Artan indirgeme süreleri ile cürufa antimon geçişinin artmasıyla birlikte kurşun kayıpları da meydana gelmektedir (Şekil 4.21). 1000°C’de, 60 dakikalık rafinasyon sonrasında cürufta ortalama %0,34 oranında antimon bulunmaktadır.



Şekil 4.24: Karbon siyahının indirgemedeki kurşun verimine etkisi (Deneylerde %10 NaOH ve %10 Na₂CO₃ kullanılmıştır).

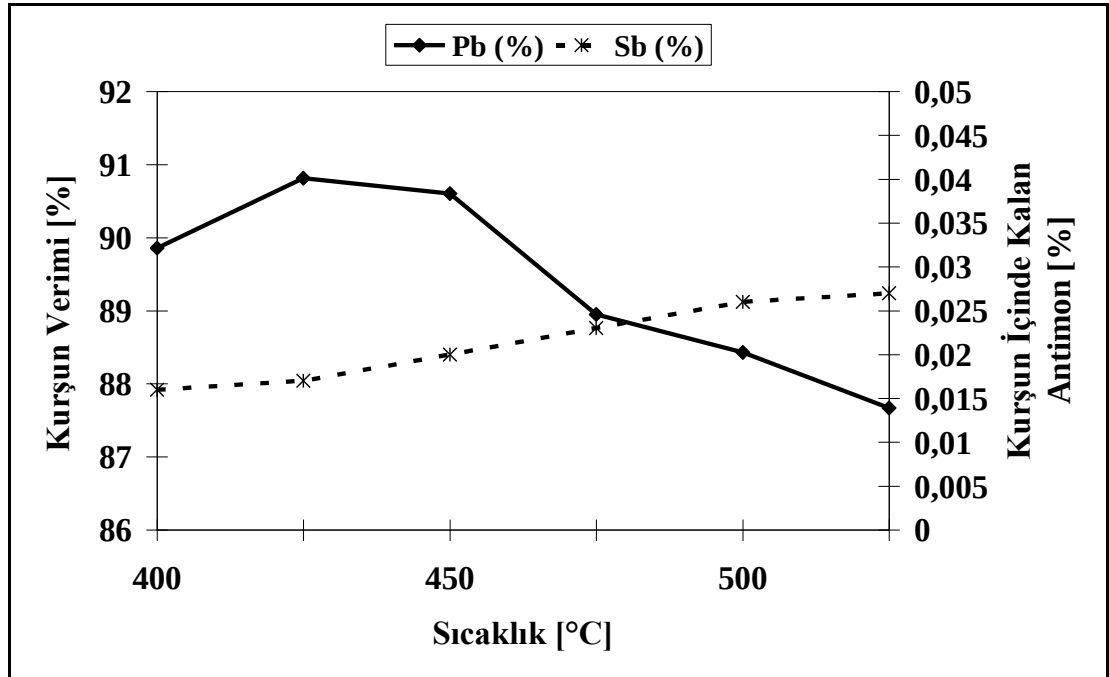
İndirgeyici olarak kullanılan karbon siyahının oranı ise Şekil 4.24 ile verilen deney sonuçlarıyla incelenmektedir. Buna göre şarjın %7,5'i ve fazlası oranında karbon siyahı kullanımının, kurşun metali elde etme verimine belirgin bir katkısı olmamaktadır.

En uygun karbotermik indirgeme şartları; 900°C işlem sıcaklığı, %10 karbon siyahı katkısı ve 30 dakikalık işlem süresidir.

4.1.2.2 Rafinasyon Deneyleri

900°C’de, 30 dakikalık indirgeme deneyleri sonrasında elde edilen metalik kurşundaki antimonun Harris yöntemine uygun şekilde giderilmesi için rafinasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir.

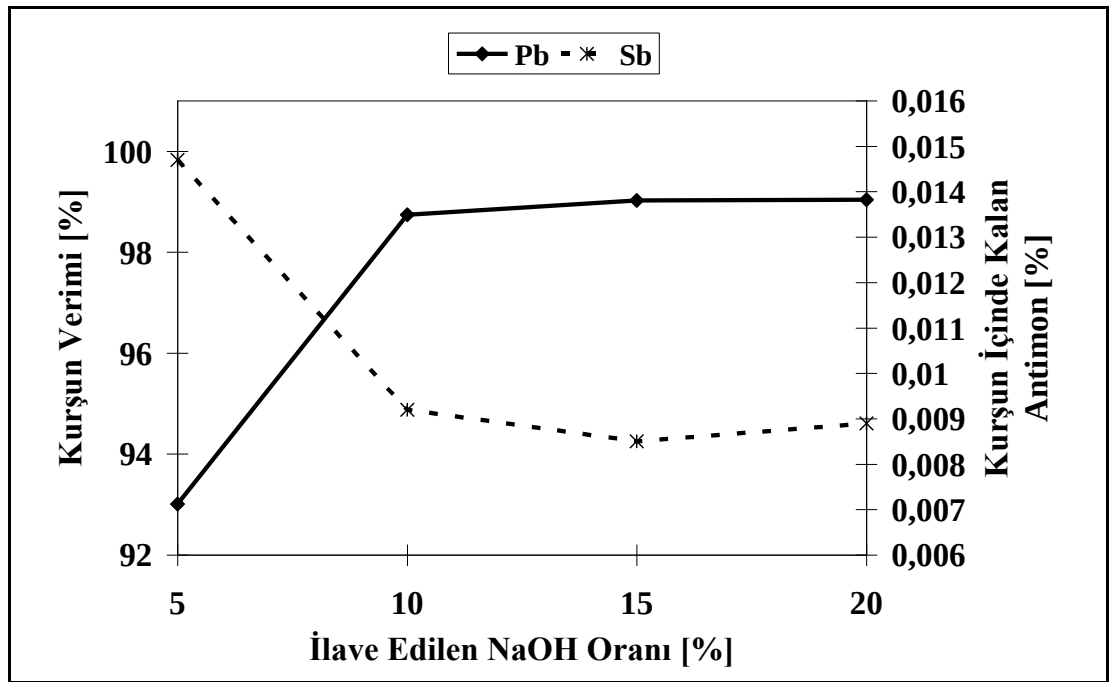
NaNO₃ ve NaOH kullanılarak yapılan rafinasyon deneyleri, 2 dakika ergitme ve 2 dakika rafinasyon olmak üzere 4 dakikalık çok kısa bir işlemdir. Bu sürenin arttırılması durumunda önemli miktarda kurşun kayıpları meydana gelmektedir. Şekil 4.25, rafinasyon sıcaklığının elde edilen kurşun metali verimine ve antimon giderme oranına etkisini göstermektedir. Harris tipi rafinasyon işleminde sıcaklık artışıyla kurşunda kalan antimon miktarında önemli bir değişim olmamaktadır. Ancak, 450°C ve üzerindeki rafinasyon sıcaklıklarında kurşun kurtarma verimlerinde azalma eğilimi olmaktadır. %5 NaNO₃ ve %5 NaOH ilave edilerek 400°C ile 450°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen rafinasyon deneyleri sonrasında metal fazında ortalama %0,02 Sb bulunurken, kurşun kurtarma verimi ortalama %90’dır.



Şekil 4.25: Farklı sıcaklıklardaki rafinasyon deneyleri sonrasında kurşun verimi ile metalde kalan antimon miktarı arasındaki ilişki (Deneylerde %5 oranında NaNO₃ ve %5 oranında NaOH kullanılmıştır).

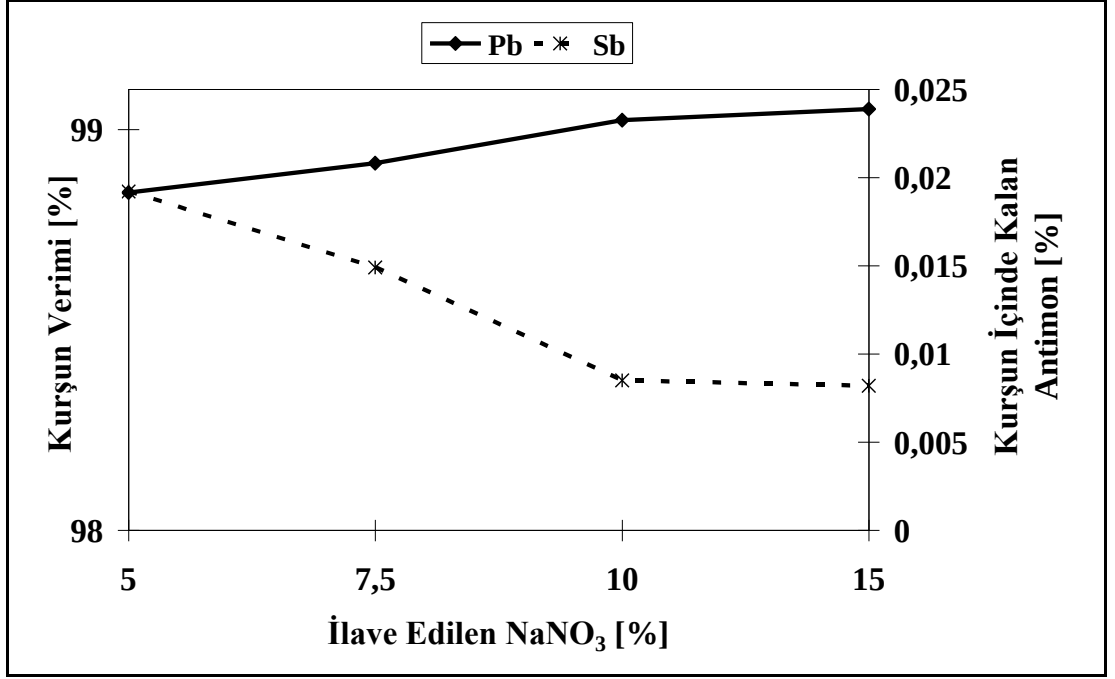
Rafinasyon işlemiyle kurşun kurtarma verimini arttırmak ve oksitlenme etkisini yükselterek antimonu daha düşük seviyelere indirmek üzere yapılan deneylerin sonuçları ise Şekil 4.26 ve Şekil 4.27 ile verilmektedir.

%10 NaNO_3 ilave edilerek yapılan rafinasyon deneylerinde, farklı NaOH miktarları için elde edilen sonuçlar, Şekil 4.26 ile gösterilmektedir. Ortalama %0,009 oranındaki kalıntı antimon miktarı ve ortalama %99 oranında kurşun kurtarma verimi %10 NaOH katkısı ile sağlanmaktadır. Daha fazla oranda NaOH ilavesinin gerek metal kurtarma verimine, gerekse metalde kalan antimon miktarına bir etkisi bulunmamaktadır.



Şekil 4.26: Farklı oranlarda NaOH ilave edilerek gerçekleştirilen rafinasyon deneyleri sonrasında kurşun verimi ile metalde kalan antimon miktarı arasındaki ilişki (Deneyler, 450°C 'de ve %10 oranında NaNO_3 kullanılarak gerçekleştirilmiştir).

Farklı oranlarda NaNO_3 ilavesinin rafinasyon sürecine etkisi ise Şekil 4.27 ile verilmektedir. %15 oranında NaOH ilave edilerek gerçekleştirilen rafinasyon deneyleri sonrasında ortalama %0,008 Sb içeren saf kurşun metalinin dökümü, %10 NaNO_3 ilavesiyle mümkün olmaktadır. Yeterli NaNO_3 katkısı ile yapılan deneyler sonrasında ortalama %99 oranında metal kurtarma verimi elde edilmektedir.



Şekil 4.27: Farklı oranlarda NaNO₃ ilave edilerek gerçekleştirilen rafinasyon deneyleri sonrasında kurşun verimi ile metalde kalan antimon miktarı arasındaki ilişki (Deneyler, 450°C’de ve %10 oranında NaOH kullanılarak gerçekleştirilmiştir).

Kükürdü giderilmiş akümülatör pastasına uygulanan indirgeme ve ardından ateşte rafinasyon deneyleri ile yüksek saflıkta metal üretimi gerçekleştirilmiştir. Her iki işlem için yapılan deneyler göz önüne alınarak elde edilen en uygun şartlar, indirgeme işlemi için; 900°C sıcaklıkta, şarjın %10’u oranında karbon siyahı ilave edilerek ve 30 dakika sonunda sağlanmaktadır. Ardından gerçekleştirilen rafinasyon işlemi; 450°C sıcaklıkta, %10 oranında NaNO₃ ve %15 oranında NaOH ilave edilerek, 4 dakikada en uygun şartlarda gerçekleştirildiğinde, yaklaşık %99 oranında metal kurtarma verimiyle, %0,008 Sb içeren metal elde edilmektedir.

4.2 Karboksilat Senteziyle Kurşun Metali Üretimi Deneyleri

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan akümülatör pastasının değerlendirilmesi amacıyla geliştirilen ve tez çalışmasında ikinci yöntemi oluşturan deney grubunda ilk aşamada pasta bileşimini oluşturan saf bileşikler çeşitli çözeltilerle çözümlendirilmiştir. Akümülatör pastası bileşenlerinden saf PbO; C₆H₈O₇.H₂O çözeltisi, saf PbO₂; C₆H₈O₇.H₂O ve H₂O₂ karışım çözeltisi, saf PbSO₄ ise önce yalnızca C₆H₅Na₃O₇.2H₂O çözeltisi ile daha sonra ise C₆H₈O₇.H₂O ve

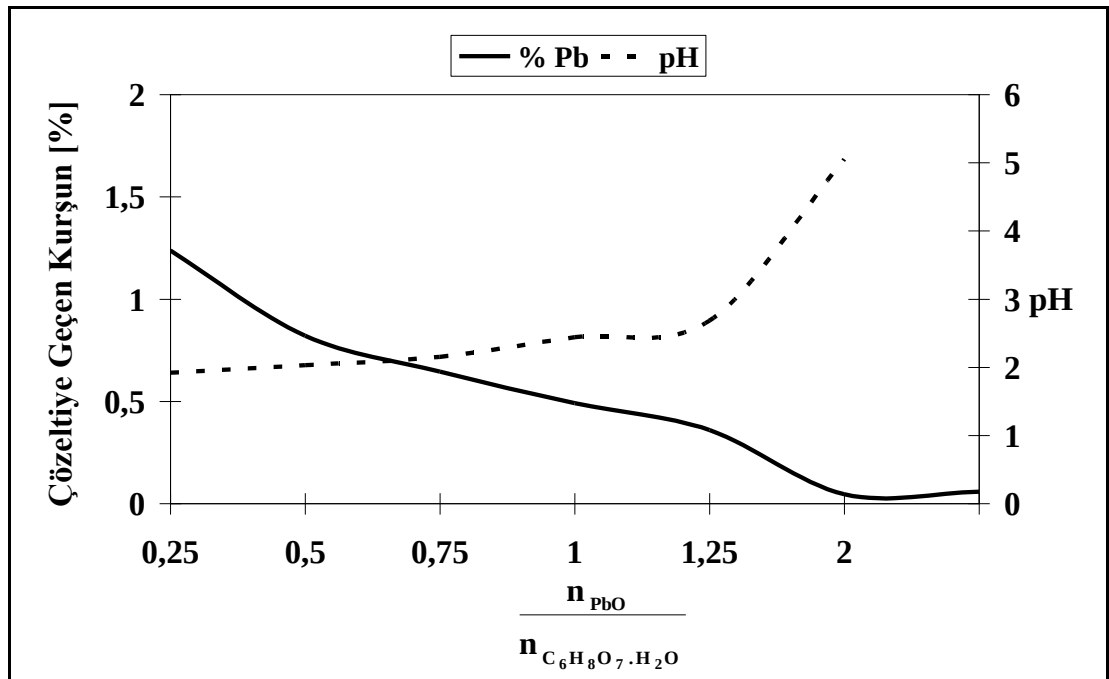
$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ içeren çözelti karışımı ile işlenmiştir. Çözümleme verimini etkileyen değişkenlerin tekrarlı deneylerle incelenmesi sonucu en uygun çözümleme şartları ortaya çıkartılmış ve elde edilen ürün/ara ürünlerin karakterizasyonu yapılmıştır.

4.2.1 Saf Kurşun Monoksit İle Gerçekleştirilen Deneyler

Saf PbO bileşiği, Eşitlik (3.1) ile verilen reaksiyon göz önüne alınarak, farklı stokiometrik oranlarda $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ içeren çözeltilerle çözümlendirilmiştir. Çözümleme sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarları analiz edilirken elde edilen katı fazın karakterizasyonu yapılmıştır.

4.2.1.1 Saf Kurşun Monoksitin Çözümlendirilmesi

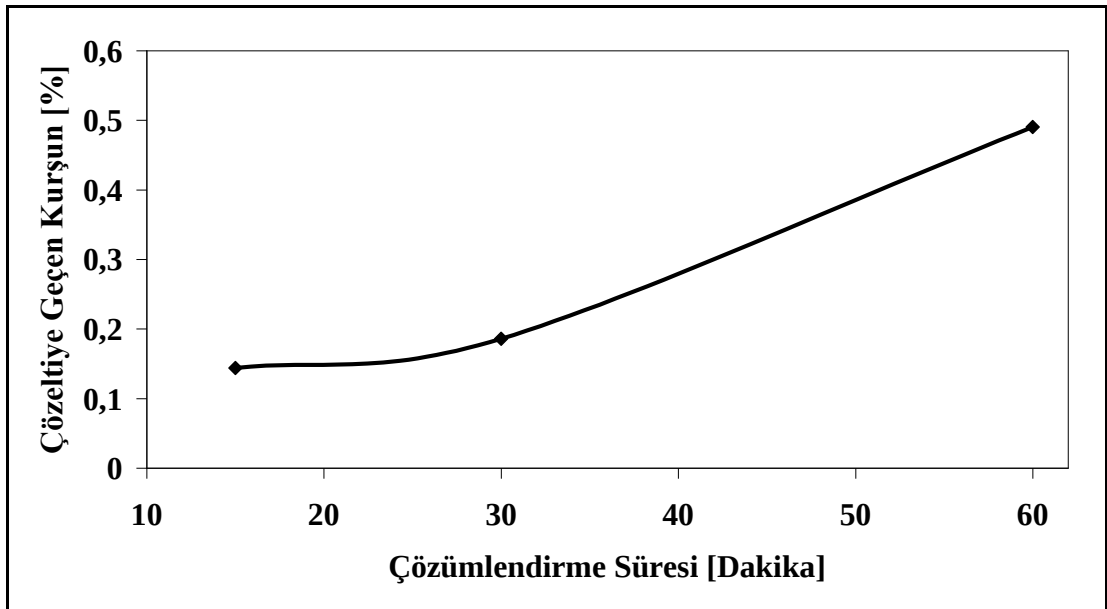
Şekil 4.28, 60 dakika boyunca, farklı γ mol oranlarında gerçekleştirilen çözümleme deneyleri sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişimi açıklamaktadır.



Şekil 4.28: Farklı γ oranlarında gerçekleştirilen çözümleme işlemlerinde süzme sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki ve işlem sonrasında stoklanan çözeltinin pH değerindeki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı ve 20°C).

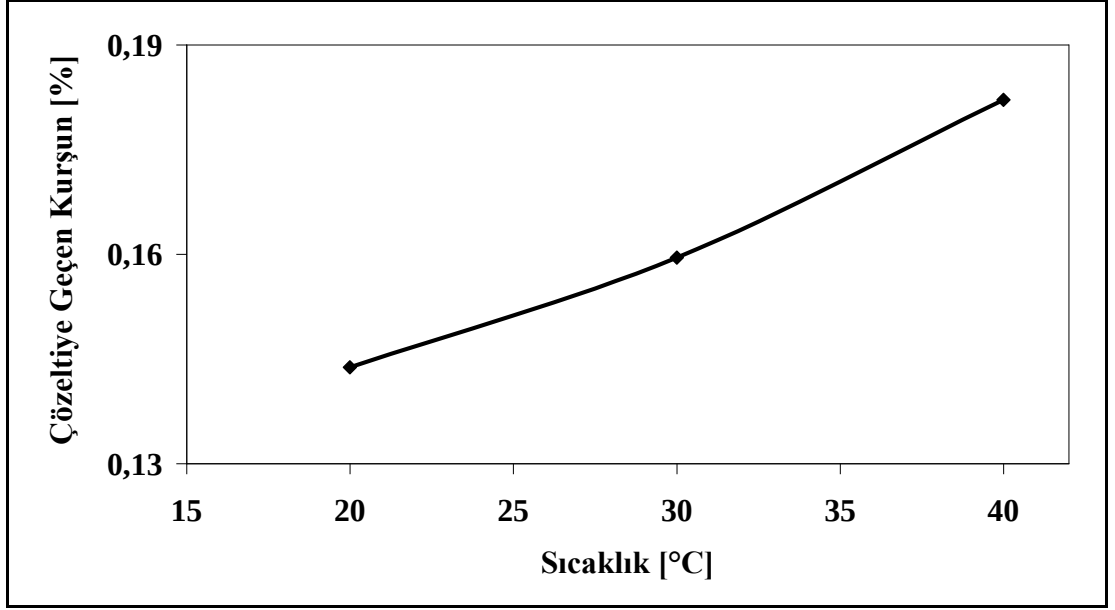
γ mol oranı 0,25 için yapılan çözümlendirme deneyleri sonrasında çözeltiliye geçen kurşun oranı %1,24 iken, mol oranı arttırıldıkça çözeltiliye kurşun geçişi azalmakta ve mol oranı 2'yi geçtiğinde %0,05'e kadar düşmektedir. Bununla birlikte, reaksiyon stokiyometrisi olan 1 mol oranının üzerinde, 60 dakika sonrasında reaksiyon tamamlanmamaktadır.

Farklı γ mol oranlarında gerçekleştirilen çözümlendirme deneyleri sonrasında çözeltilerin pH değerleri Şekil 4.28 ile verilmektedir. Çözümlendirme işleminde PbO miktarı arttıkça işlem sonrası pH değerinin de arttığı görülmektedir. γ mol oranı 0,25 için gerçekleştirilen deneyler sonrasında pH değeri ortalama 1,92 iken, oran 1'e çıkartıldığında işlem sonrası çözeltinin pH değeri 2,44 olmaktadır.



Şekil 4.29: Farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiliye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; γ : 1, 1/5 K/S, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 20°C).

γ mol oranı 1 tutularak 60 dakika boyunca yapılan çözümlendirme deneyleri sonrasında çözeltiliye geçen kurşun miktarındaki değişim incelenmektedir (Şekil 4.29). 60 dakikalık çözümlendirme sonrasında kurşun, %0,5 oranında çözeltiliye geçerken 30 dakikalık çözümlendirme deneyleri sonrasında çözeltiliye kurşun geçişi ortalama %0,16'dır.

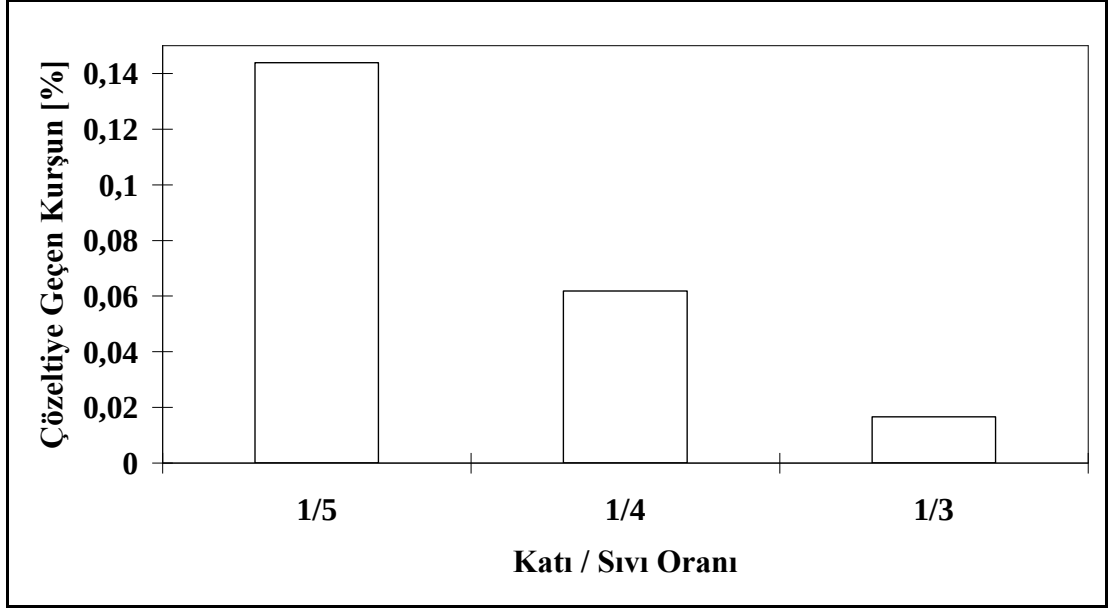


Şekil 4.30: Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiliye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 15 dakika, γ : 1, 1/5 K/S, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı).

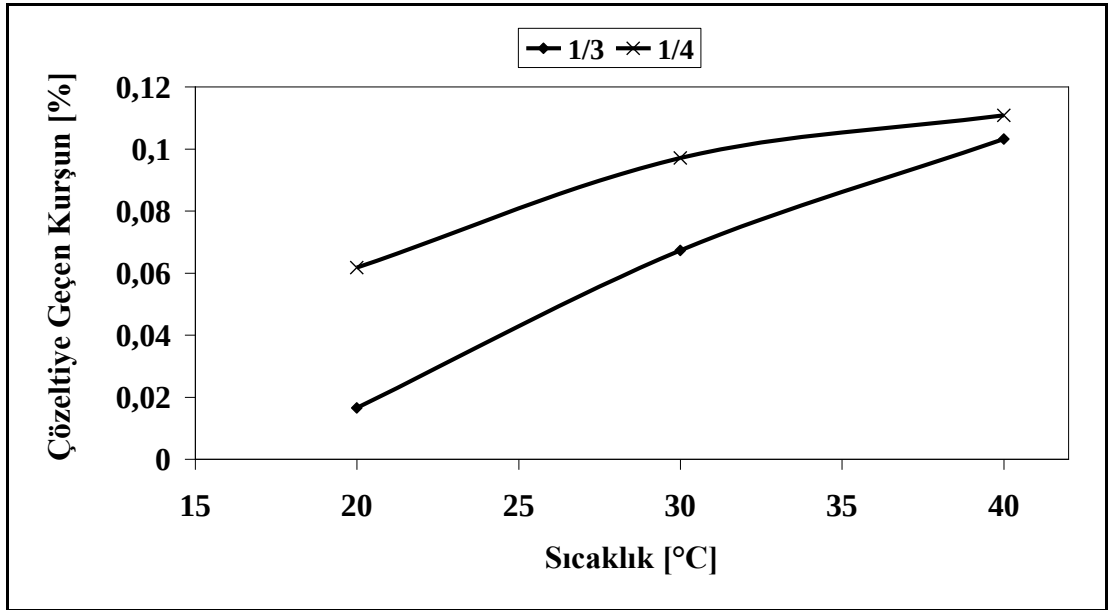
PbO'in $C_6H_8O_7.H_2O$ çözeltisiyle çözümlendirilmesinde sıcaklığın etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Şekil 4.30 ile verilmektedir. γ mol oranı 1 için 15 dakika süre ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözümlendirme sıcaklığının artışıyla çözeltiliye kurşun geçişi de artmaktadır. 20°C'de gerçekleştirilen deneyler sonrasında ortalama %0.14 oranında kurşun çözeltiliye geçerken, 40°C'de yapılan deneyler sonrasında çözeltideki kurşun miktarı %0.18'e çıkmaktadır. Bu sonuç sıcaklığın oluşan bileşik üzerinde de olumsuz etkisinin olduğunu göstermektedir.

PbO'in $C_6H_8O_7.H_2O$ çözeltisi ile çözümlendirilmesi deneylerinde K/S'nın etkisi Şekil 4.31 ile verilen diyagram ile açıklanmaktadır. 1/5, 1/4 ve 1/3 K/S'nda gerçekleştirilen deneylere göre K/S'nın artmasıyla çözeltiliye geçen kurşun miktarı azalmaktadır. Çözümlendirme işleminde 1/3 K/S'nda gerçekleştirilen deneyler sonrasında en düşük kurşun kaybı elde edilmektedir.

1/3 ve 1/4 K/S için farklı sıcaklıklarda yapılan çözümlendirme deneyleri sonrasında (Şekil 4.32) elde edilen sonuçlar Şekil 4.30 ile verilen sonuçlarla uyum göstermektedir. Çözümlendirme sıcaklığının artırılmasıyla çözeltiliye geçen kurşun miktarında artış olmaktadır.



Şekil 4.31: Farklı K/S’nda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 15 dakika, γ : 1, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 20°C).



Şekil 4.32: Farklı sıcaklık ve K/S’nda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 15 dakika, γ : 1, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı).

Hurda kurşun asit akümülatörlerinin bileşiminde bulunan PbO’in $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ çözeltisi ile işlenmesi deneyleri sonrasında en uygun çözömlendirme şartları; γ mol oranı için 1 olmak üzere, 1/3 K/S’nda, 15 dakikalık çözömlendirme süresinde ve

20°C’de elde edilmektedir. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı ortalama %0,017’dir.

4.2.1.2 Saf Kurşun Monoksitin Çözömlendirilmesi Sonrasında Oluşan Katı Fazın Karakterizasyonu

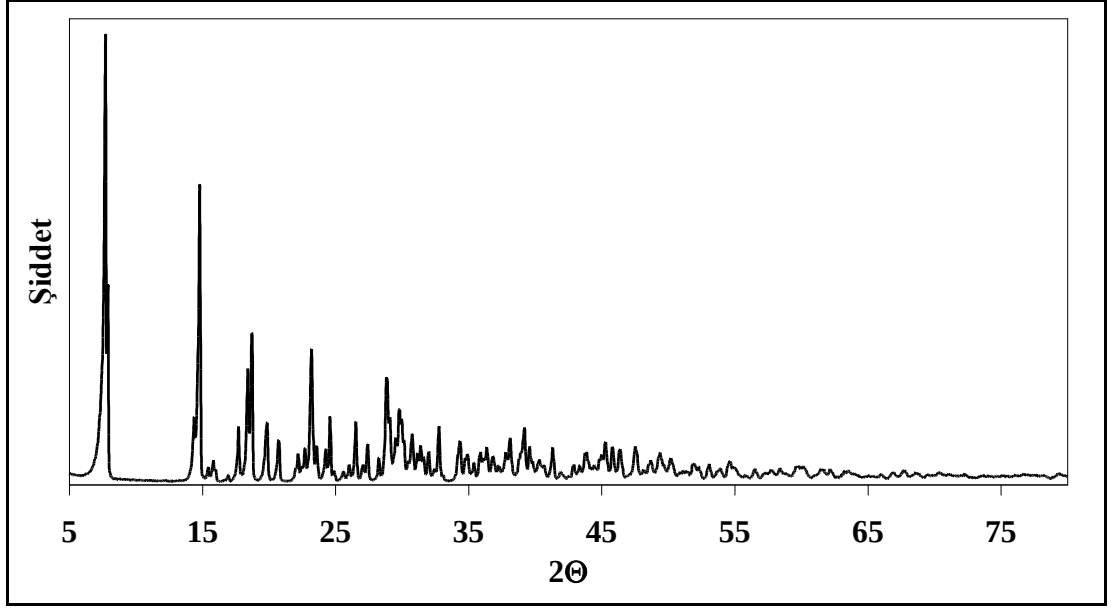
Bölüm 4.2.1 ile verilen saf PbO’in $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ çözöltisi ile çözömlendirilmesi deneyleri sonuçlarına göre işlem sonrasında oluşan katı fazın karakterizasyonu öncelikle X-ışını difraksiyonu analiziyle gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.33). X-ışını difraksiyonu analizinde numune 5° ile 80° aralığında, 0,03 tarama adımında analiz edilmiştir.

Şekil 4.33 ile verilen X-ışını difraksiyonu, pik arama ve faz tanımlama amacıyla, Philips Highscore, Highscore Plus (X’Pert Plus Program for Crysallography and Rietveld Analysis, Philips Analytical B. V.), PCPDFWIN (JCPDS-ICDD) bilgisayar yazılımlarıyla incelenmiştir. İlgili programlarda Şekil 4.33 ile verilen difraksiyon analizi sonuçları herhangi bir faz ile tanımlanamamaktadır.

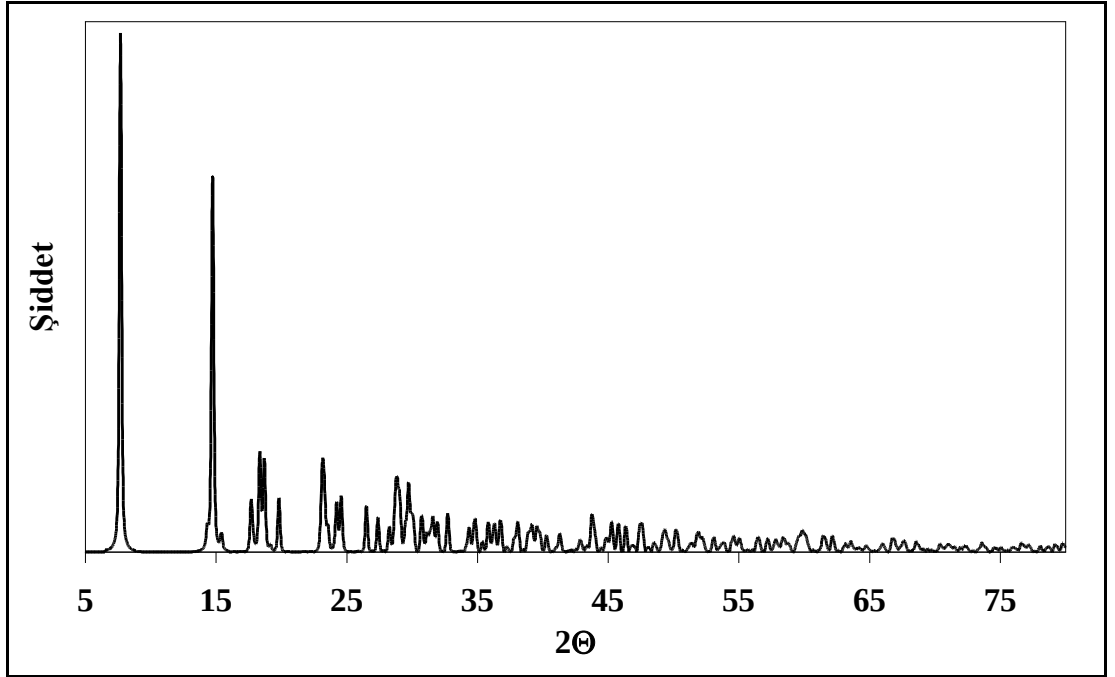
Eşitlik (3.1) ile verilen reaksiyona göre oluşması beklenen $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiğı, Kourgiantakis ve arkadaşları tarafından [78] farklı bir hammadde ve yöntem kullanılarak üretilen bileşik ile karşılaştırılmıştır.

Kourgiantakis ve arkadaşları tarafından [78] üretilen bileşiğın X-ışını difraksiyonu, Cambridge Kristollagrafi Veri Merkezi’nde (Cambridge Crystallographic Data Centre –CCDC-) bulunan, Cambridge Yapısal Veritabanı (Cambridge Structural Database) yardımıyla, Kristal İnternet (Crystal Web) ara yüzü kullanılarak CIF (Crystallorgaphic Information File –Kristallografik Bilgi Dosyası-) dosyası temin edilmiştir.

Yukarıda belirtilen yazılımlar yardımıyla CIF dosyası Şekil 4.34 ile verilen X-ışını difraksiyonuna dönüştürölmüştür. PbO’in $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ile çözömlendirilmesi sonucunda elde edilen katı faz ile Kourgiantakis ve arkadaşları tarafından [78] elde edilen fazın bir karşılaştırılması Şekil B. 8 ile verilmektedir.

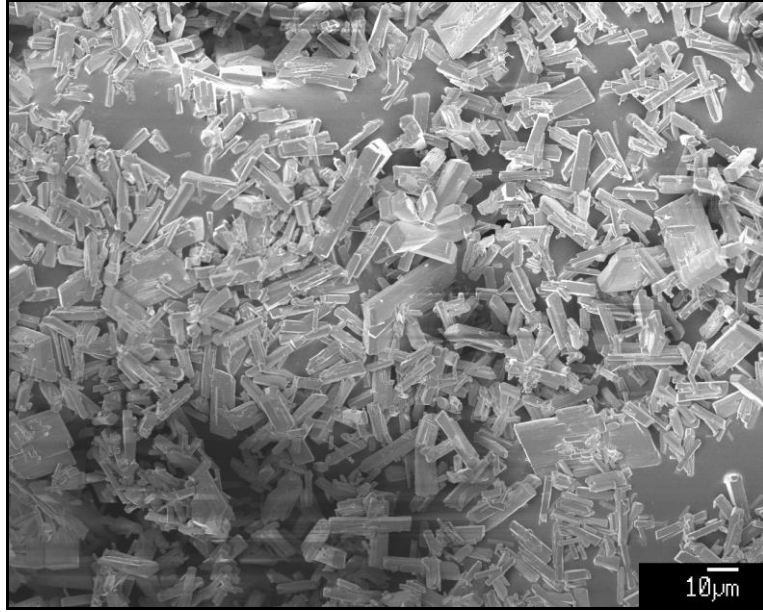


Şekil 4.33: PbO'in çözömlendirilmesi sonrasında oluşın katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi.

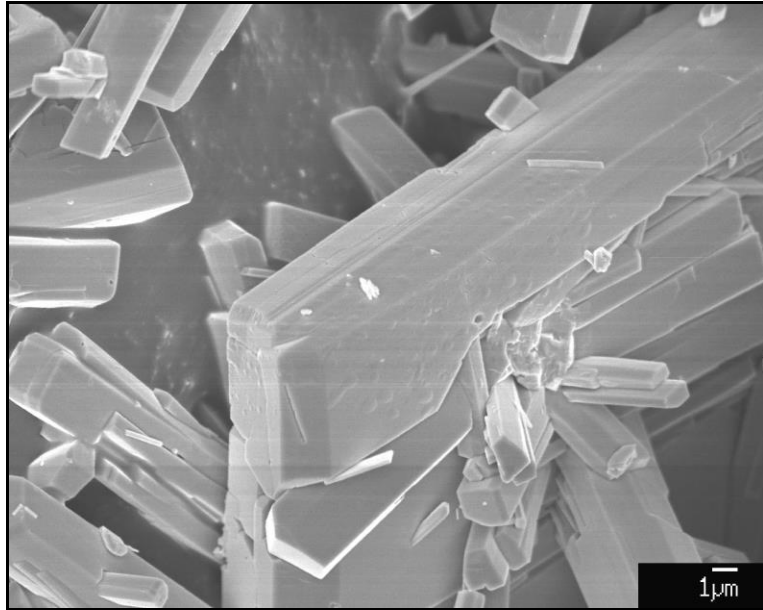


Şekil 4.34: Kourgiantakis ve arkadaşlarının [78] ürettiğı Pb(C₆H₆O₇).H₂O yapısının X-ışını difraksiyonu analizi.

PbO'in C₆H₈O₇.H₂O çözeltisiyle çözömlendirilmesi işlemi sonrasında oluşın katı fazın FT-IR analizi ise Şekil B. 9 ile verilmektedir.



Şekil 4.35: PbO 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyötm: x500).

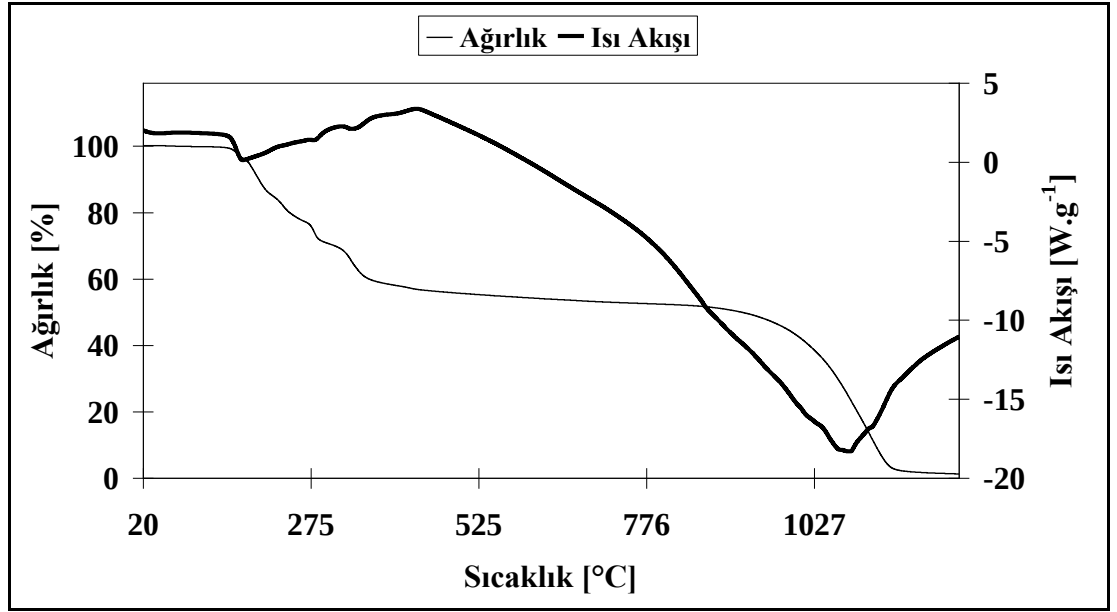


Şekil 4.36: PbO 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyötm: x4000).

PbO 'in çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin 500 büyütmdeki SEM görüntüsü Şekil 4.35, 4000 büyütmdeki görüntüsü Şekil 4.36, 13000 büyütmdeki görüntüsü Şekil B. 10, 14000 büyütmdeki görüntüsü Şekil B. 11 ve 50000 büyütmdeki görüntüsü Şekil B. 12 ile gösterilmektedir.

PbO başlangıç hammaddesinden elde edilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TEM görüntüleri Şekil B. 13 ile verilmektedir.

PbO'ın $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın azot atmosferinde gerçekleştirilen DSC analizi Şekil 4.37 ile verilmektedir. DSC analizi sonuçlarına göre 160°C, 195°C, 271°C ve 300°C sıcaklıklarda yapılan yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu analizleriyle ilgili sonuçlar Bölüm 4.2.2.2 ile açıklanmaktadır.



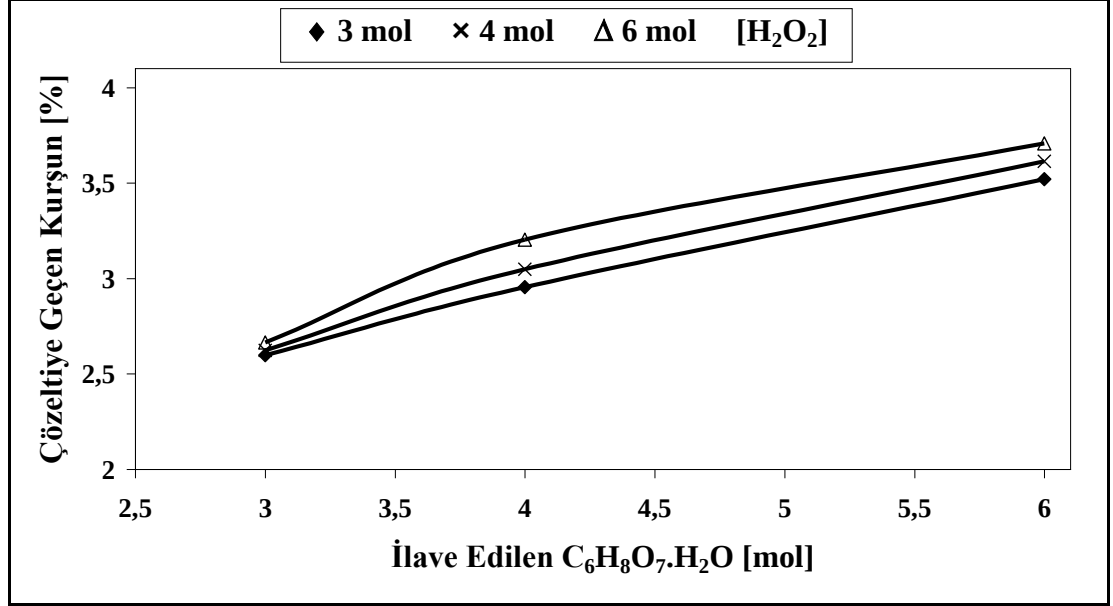
Şekil 4.37: PbO'ın $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin DSC analizi.

4.2.2 Saf Kurşun Dioksit İle Gerçekleştirilen Deneyler

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan akümülatör pastasının kararlı bileşiklerinden PbO_2 'in çözömlendirilmesi amacıyla saf PbO_2 belirli oranlarda $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltiyle reaksiyona sokulmuştur. İşlemler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarları analiz edilirken elde edilen katı fazın karakterizasyonu yapılmıştır.

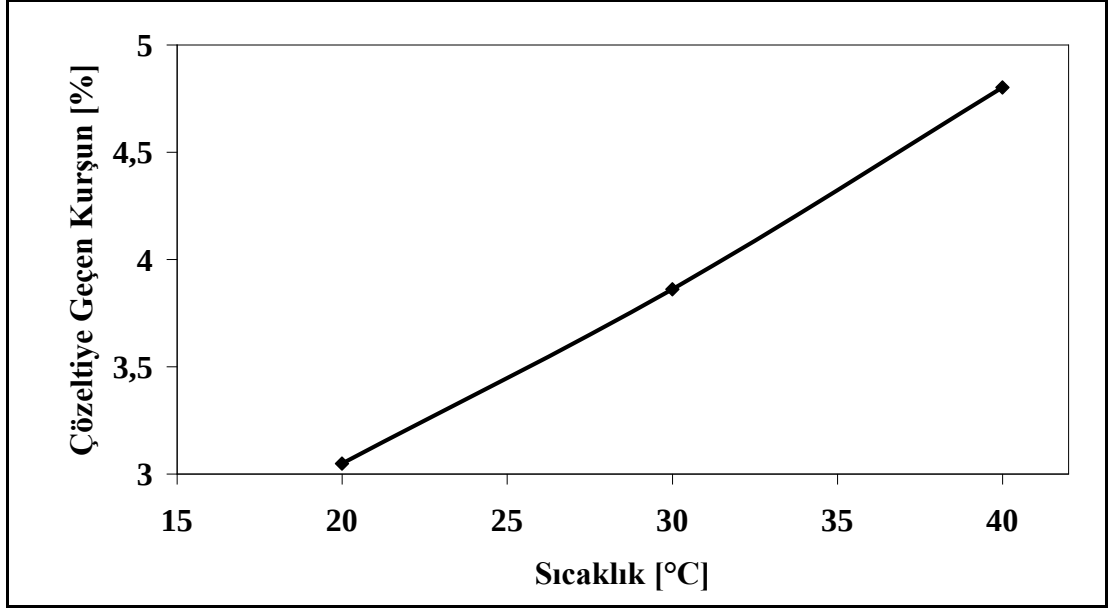
4.2.2.1 Saf Kurşun Dioksitin Çözömlendirilmesi

Eşitlik (3.2) ile verilen reaksiyonun stokiyometrisine göre belirlenen farklı $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, H_2O_2 ve PbO_2 miktarları için yapılan deneyler sonrasında, öncelikle elde edilen çözeltideki kurşun miktarları tespit edilmiştir.

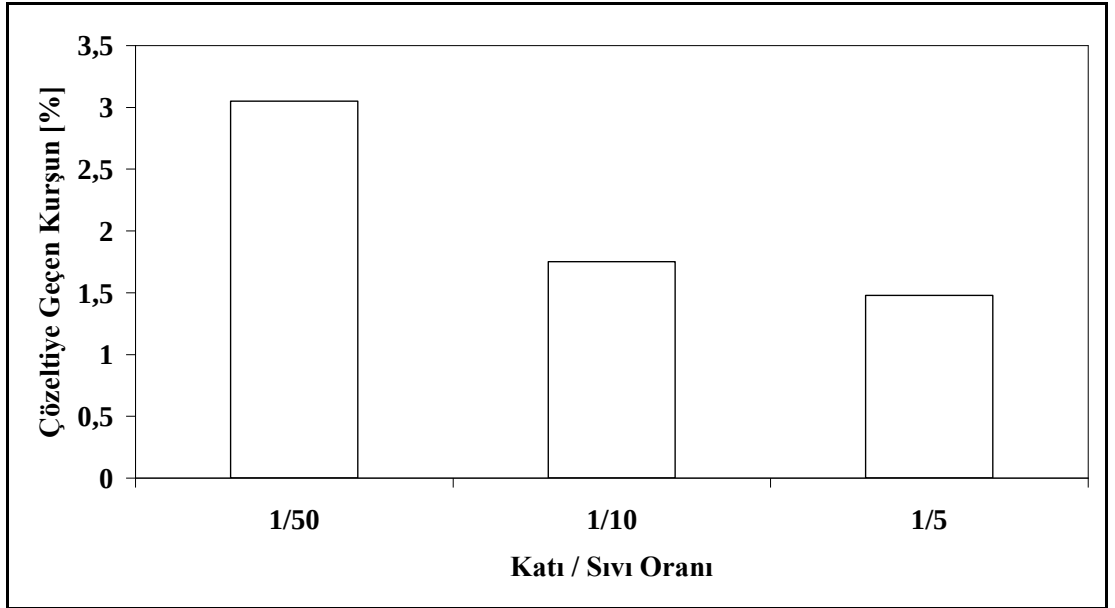


Şekil 4.38: 1 mol PbO_2 için farklı $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve H_2O_2 miktarlarında gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 1/50 K/S, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 20°C).

Başlangıç çözeltisi olarak farklı miktarlarda $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve H_2O_2 kullanılarak hazırlanan çözeltilerle yapılan deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarları Şekil 4.38 ile verilmektedir. Kullanılan belirli bir $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ miktarı için H_2O_2 miktarının arttırılması çözeltiye geçen kurşun miktarını arttırmaktadır. Örneğin 4 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ile 3 mol H_2O_2 içeren çözeltiyle gerçekleştirilen deneyler sonrasında ortalama %2,96 oranında kurşun kaybı olurken, 6 mol H_2O_2 ile deneyler gerçekleştirildiğinde çözeltiye kurşun geçme miktarı %3,2 olmaktadır. Ayrıca belirli bir H_2O_2 miktarı için $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ miktarının arttırılması da çözeltiye geçen kurşun miktarını arttırmaktadır. Örneğin, 3 mol H_2O_2 ile 3 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ içeren çözeltilerle gerçekleştirilen çözümlendirme işlemleri sonrasında çözeltideki kurşun miktarı ortalama %2,60 iken, 6 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye %3,5 oranında kurşun geçmektedir.



Şekil 4.39: Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 1/50 K/S, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 1 mol PbO₂ için 4 mol C₆H₈O₇.H₂O ve 4 mol H₂O₂ çözelti karışımı).

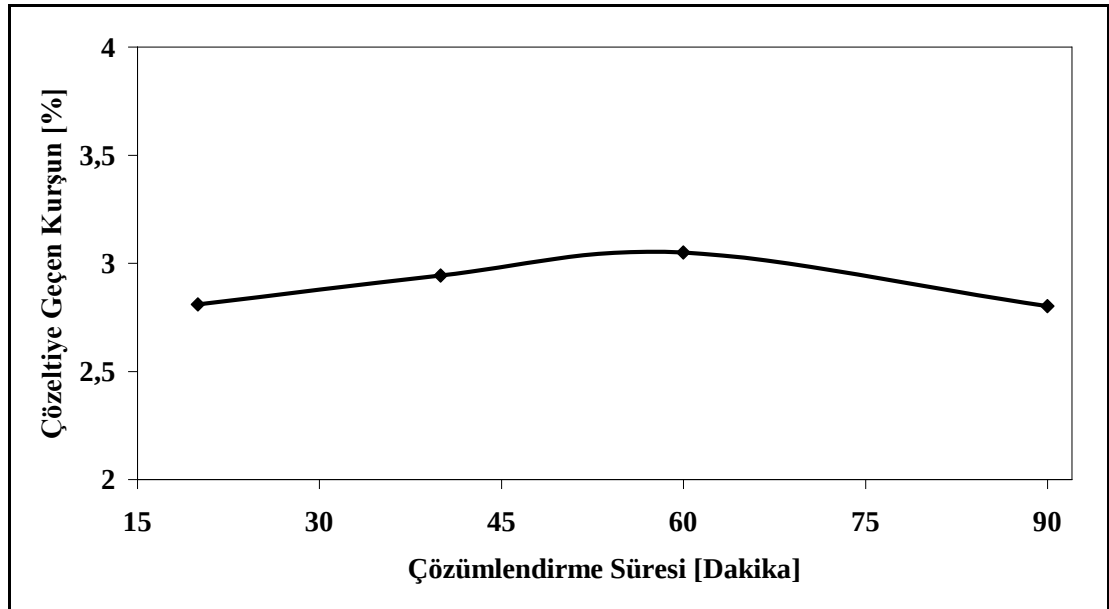


Şekil 4.40: Farklı K/S'nda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 1 mol PbO₂ için 4 mol C₆H₈O₇.H₂O ve 4 mol H₂O₂ çözelti karışımı).

PbO₂'in C₆H₈O₇.H₂O ve H₂O₂ içeren çözeltiler yardımıyla çözümlendirilmesi işlemlerinde, çözümlendirme sıcaklığının çözeltiye geçen kurşun miktarına etkisi Şekil 4.41 ile verilmektedir. Çözümlendirme sıcaklığının arttırılması çözeltiye geçen

kurşun miktarını arttırmaktadır. 4 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve 4 mol H_2O_2 içeren başlangıç çözeltisiyle 20°C’de yapılan deneyler sonrasında, çözeltiye geçen kurşun miktarı %3,05 iken, 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonrasında %3,86 ve 40°C’de gerçekleştirilen deneyler sonrasında %4,80 oranında kurşun çözeltiye geçmektedir.

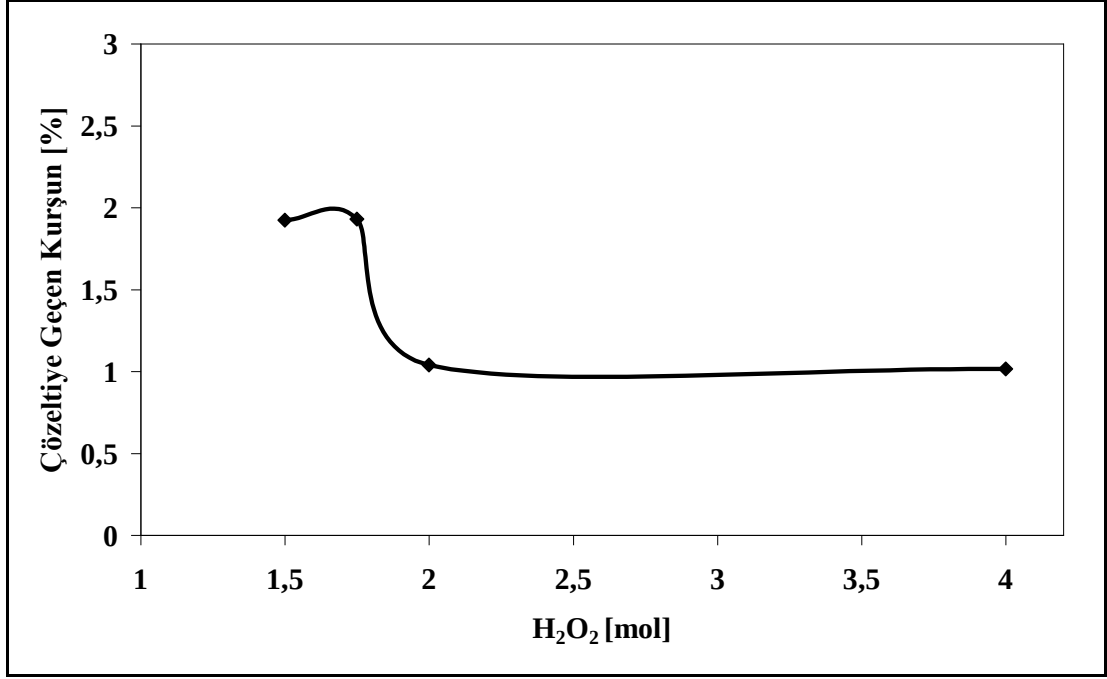
PbO_2 ’in çözümlendirilmesinde farklı K/S’nın işlem sonrası çözeltiye geçen kurşun miktarına etkisi Şekil 4.40 ile verilmektedir. 1/50 K/S’yla gerçekleştirilen deneyler sonrasında (4 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve 4 mol H_2O_2 içeren başlangıç çözeltisi için) ortalama %3,05 oranında kurşun çözeltiye geçerken K/S 1/5 olarak gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı %1,48 olmaktadır.



Şekil 4.41: Farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 1/50 K/S, 20°C, 1 mol PbO_2 için 4 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve 4 mol H_2O_2 çözelti karışımı).

PbO_2 ’in çözümlendirilmesinde sürenin incelendiği deneylerle ilgili sonuçlar Şekil 4.41 ile verilmektedir. 1 mol PbO_2 için 4 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve 4 mol H_2O_2 içeren çözeltiler ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında sürenin çözeltiye geçen kurşun miktarı açısından belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir. 90 dakikalık çözümlendirme deneyleri sonrasında çözeltiye ortalama %2,8 oranında kurşun geçmektedir.

4 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ içeren ve farklı miktarlarda H_2O_2 ilave edilerek hazırlanan başlangıç çözeltileriyle gerçekleştirilen deneylerin sonuçları Şekil 4.42 ile verilmektedir. Başlangıç çözeltisinde 1,5 ve 1,75 mol H_2O_2 bulunduğunda, çözömlendirme sonrasında çözeltiye ortalama %2 oranında kurşun geçerken, 2 mol H_2O_2 içeren başlangıç çözeltilerinden itibaren işlem sonrasında çözeltiye ortalama %1 oranında kurşun geçmektedir.



Şekil 4.42: Farklı H_2O_2 miktarlarında gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 1/5 K/S, 20°C).

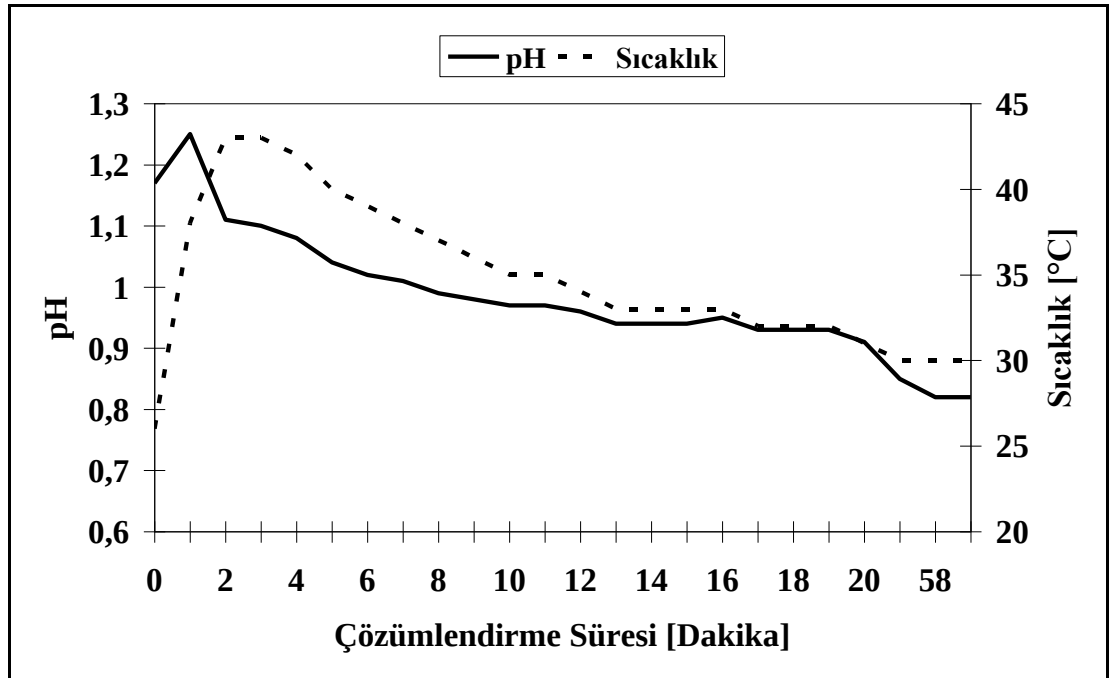
Tablo 4.2: Farklı H_2O_2 miktarlarında gerçekleştirilen deneyler sonrasında H_2O_2 tüketimi (Deneyler; 1 mol PbO_2 için 4 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ içeren çözeltilerle, 20°C sıcaklıkta, 1/5 K/S'nda gerçekleştirilmiştir.).

Başlangıç H_2O_2 Miktarı (mol)	İşlem Sonrası Tüketilen H_2O_2 Oranı (%)
1,00	99,69
1,50	86,77
2,00	86,75

Şekil 4.42 ile verilen farklı başlangıç H_2O_2 miktarlarıyla gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltideki H_2O_2 'in kullanım oranları Tablo 4.2 ile verilmektedir. Sabit miktardaki $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ çözeltisine ilave edilen H_2O_2 miktarı arttıkça, işlem sonrasında H_2O_2 kullanım oranı azalmaktadır. 1 mol H_2O_2 çözeltisi için gerçekleştirilen deneyler sonrasında H_2O_2 'in ortalama %99,69'u tüketilirken elde

edilen katı fazın saflığı düşüktür. 1 mol PbO_2 için 4 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 2 mol H_2O_2 içeren çözeltiler kullanılarak yapılan çözündürme işlemi sonrasında H_2O_2 'in %86,75'inin tüketildiği tespit edilmektedir.

PbO_2 'in çözündürülmesi deneylerinde çözündürme sırasında çözeltilerin sıcaklığının değiştiği tespit edilmektedir. Şekil 4.43, belirli işlem süreleri sonrasında çözündürme çözeltisinin pH ve sıcaklığının değişimini göstermektedir. Bu deneyler, 1 mol PbO_2 için 2 mol H_2O_2 ve 4 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerin kullanıldığı şartlarda gerçekleştirilmiştir (5 gr PbO_2 , 25 ml çözelti ile reaksiyonu sokulmuştur). Çözündürme işleminin başlamasıyla birlikte hızlı bir sıcaklık artışı olmakta ve çözündürme işleminin 3. dakikası sonrasında çözelti sıcaklığı 43°C 'ye çıkmaktadır. Bu andan itibaren çözelti sıcaklığı düşme eğilimi göstermektedir. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltinin (25 ml) başlangıç pH değeri 1,2 olarak ölçülmektedir. Deneyin başlatılmasıyla ve sıcaklık artışıyla birlikte çözündürme çözeltisinin pH değeri de artmaktadır. Çözelti sıcaklığının en yüksek olduğu sırada pH değeri 1,25 değerine çıkmaktadır. Çözeltinin çözündürme işlemi sonundaki pH değeri ise ilk değerden daha düşüktür (0,8).

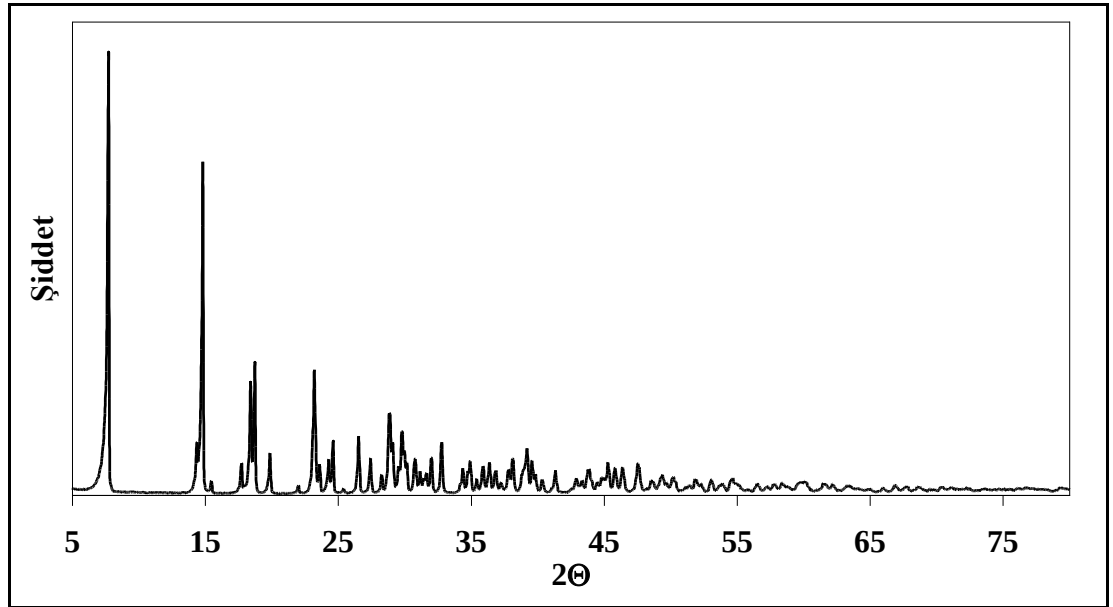


Şekil 4.43: PbO_2 'in çözündürülmesi sırasında süreye bağlı olarak çözelti sıcaklığındaki ve pH değerindeki değişim (Deneyler; 1 mol PbO_2 için 4 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 2 mol H_2O_2 içeren çözeltilerle, 1/5 K/S'nda gerçekleştirilmiştir).

Saf PbO_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 karışımı içeren çözeltilerle işlenmesi deneyleri sonrasında en uygun çözümlendirme şartları; 1 mol PbO_2 için 4 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 2 mol H_2O_2 içeren çözeltiyle, 1/5 K/S'nda, 60 dakikalık çözümlendirme sonrasında, 20°C sıcaklıkta elde edilmektedir. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı ortalama %1'dir.

4.2.2.2 Saf Kurşun Dioksitin Çözümlendirilmesi Sonrasında Oluşan Katı Fazın Karakterizasyonu

Bölüm 4.2.2 ile verilen saf PbO_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 çözelti karışımı ile çözümlendirilmesi deneyleri sonuçlarına göre en uygun şartlarda yapılan işlem sonrasında oluşan katı fazın karakterizasyonu öncelikle X-ışını difraksiyonu analiziyle gerçekleştirilmiştir. X-ışını difraksiyonu analizinde numune 5° ile 80° aralığında, 0,03 tarama adımında analiz edilmiştir.



Şekil 4.44: PbO_2 'in çözümlendirilmesiyle oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi.

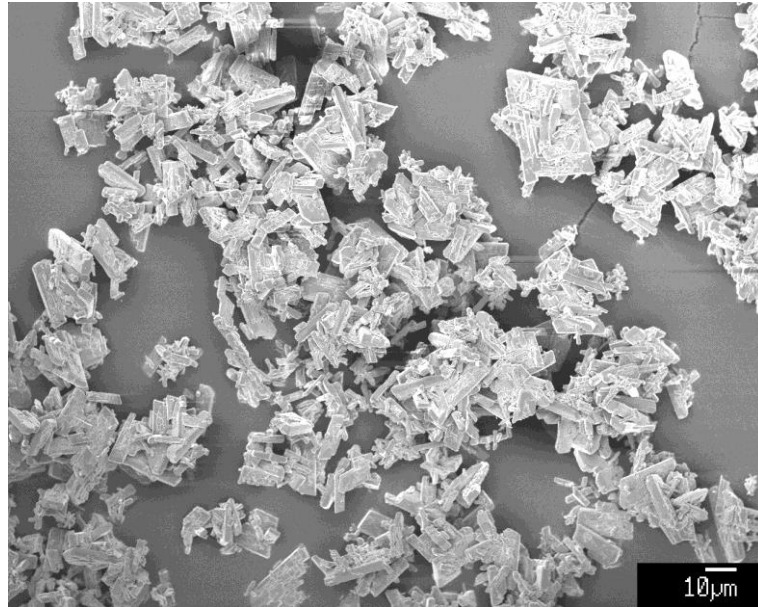
Şekil 4.44 ile verilen X-ışını difraksiyonu analizi, PbO 'in çözümlendirilmesiyle oluşan katı faz için gerçekleştirildiği gibi (Bölüm 4.2.1.2) analiz edilmiştir.

PbO_2 'in çözümlendirilmesiyle oluşan katı faz Şekil 4.44 ile PbO 'in çözümlendirilmesiyle oluşan katı faz (Şekil 4.33) benzeştir. Dolayısıyla var olan X-ışını difraksiyonu veri tabanıyla, PbO_2 'in çözümlendirilmesiyle oluşan katı fazın

tanımlanması da mümkün olamamaktadır. PbO 'ın çözömlendirilmesiyle üretilen $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ 'ın X-ışını ile karakterizasyonu için geliştirilmiş olan yöntem PbO_2 'in çözömlendirilmesiyle oluşan katı faz için de uygulanmıştır.

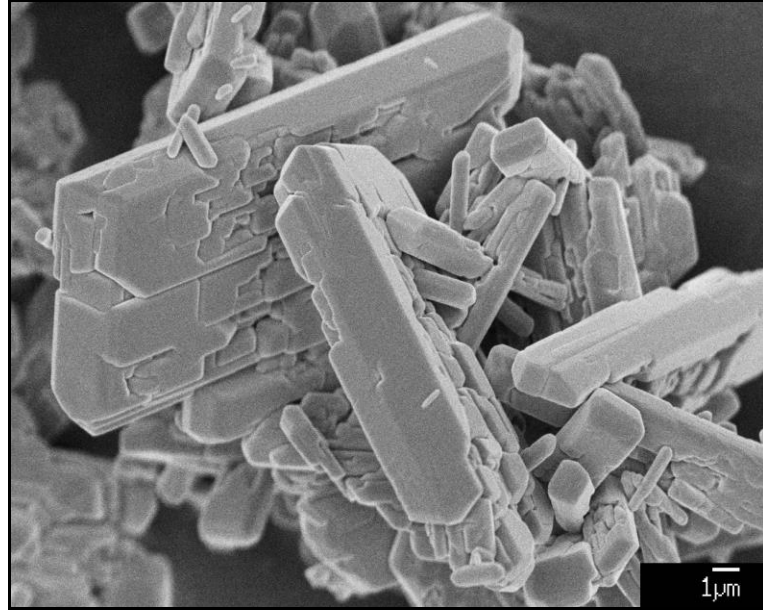
Böylece Kourgiantakis ve arkadaşları [78] tarafından üretilen ve Şekil 4.34 ile verilen X-ışını difraksiyonu analizi ile PbO_2 'nin çözömlendirilmesiyle oluşan katı fazın benzerliği ortaya çıkmaktadır. Her iki fazın karşılaştırılması, Şekil B. 8 ile verilmektedir.

PbO_2 'in $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 çözelti karışımı ile çözömlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi ise Şekil B. 14 ile verilmektedir.



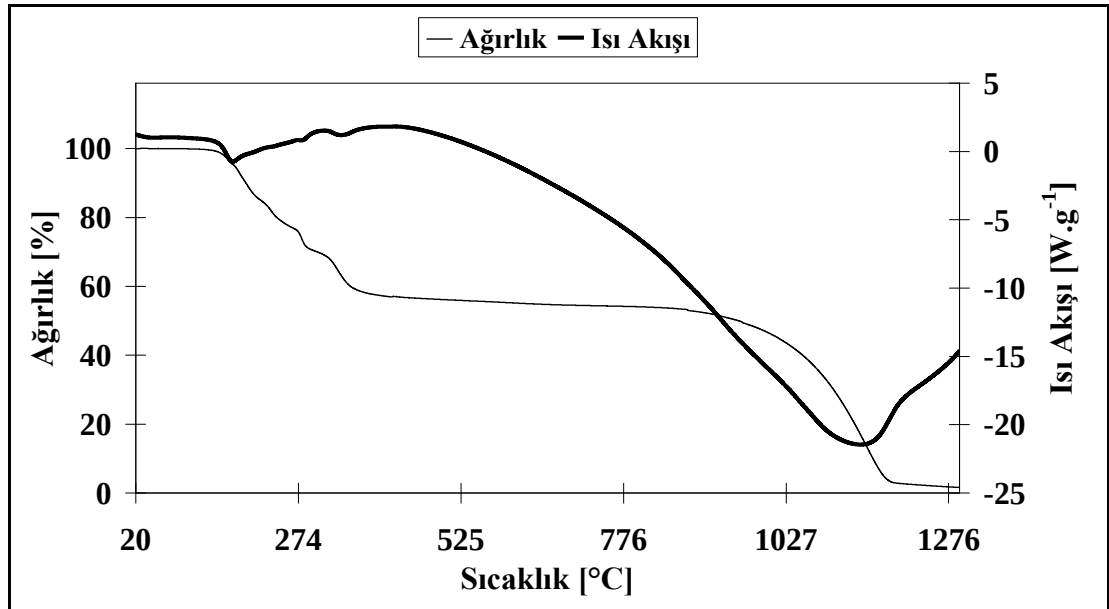
Şekil 4.45: PbO_2 'in $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x500).

PbO_2 'in çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin 500 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil 4.45, 4300 büyütmedeki görüntüsü Şekil 4.46, 5000 büyütmedeki görüntüsü Şekil B. 15 ve 9500 büyütmedeki görüntüsü Şekil B. 16 ile gösterilmektedir. Üretilen $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin 15000 büyütmedeki SEM görüntüsü Şekil B. 17 ile verilirken resimdeki çatlağa odaklanılan 80000 büyütmedeki görüntüsü Şekil B. 18 ile verilmektedir.



Şekil 4.46: PbO_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyötmeye: x4300).

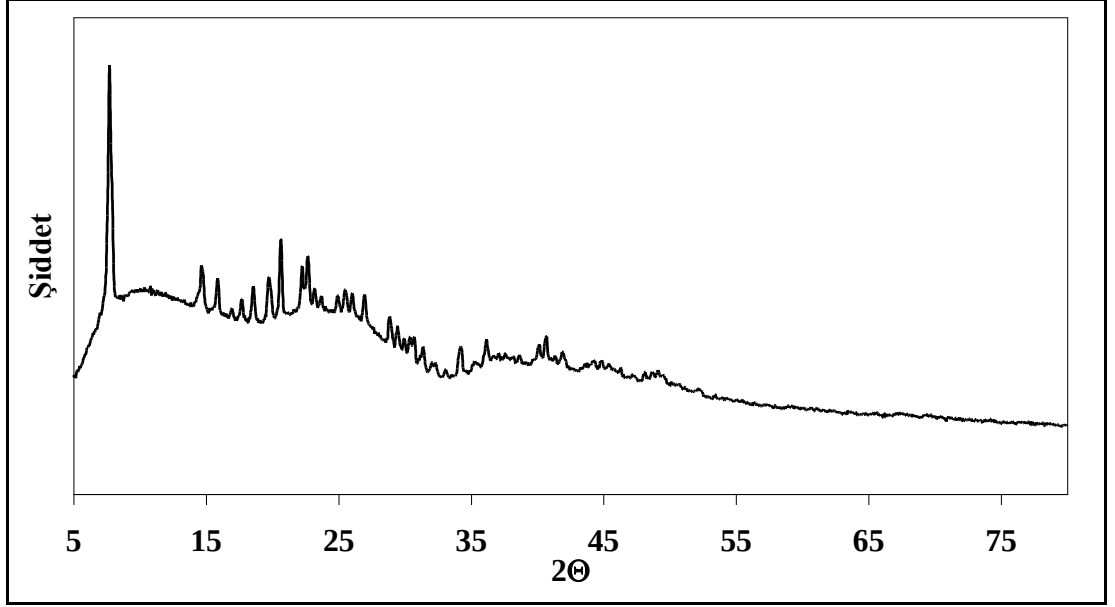
PbO_2 başlangıç hammaddesinden elde edilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TEM görüntöleri Şekil B. 19 ile verilmektedir.



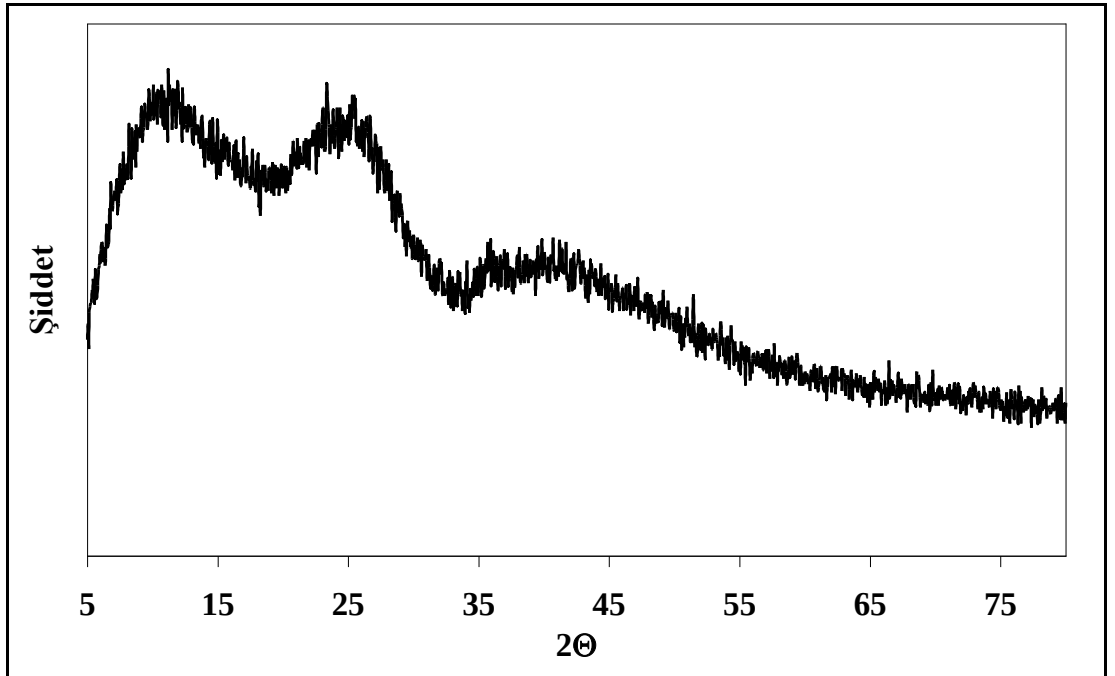
Şekil 4.47: PbO_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 karışımı çözeltiyle çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin DSC analizi.

PbO_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözelti karışımı ile çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın DSC analizi Şekil 4.47 ile verilmektedir. DSC

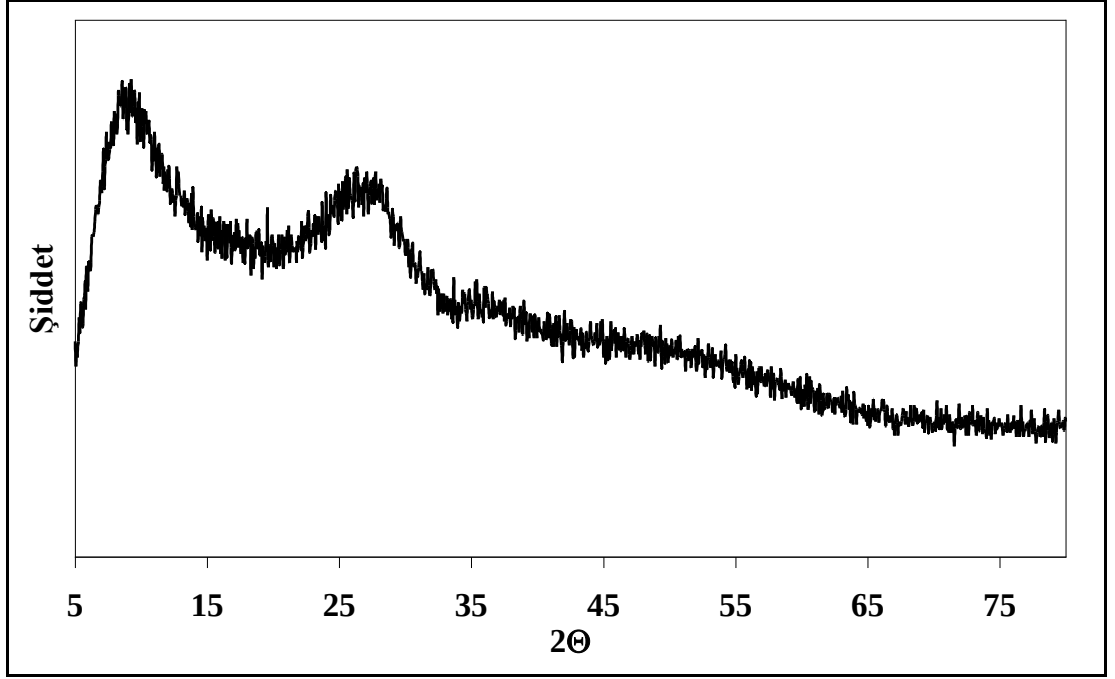
analizi sonuçları, Şekil 4.37 ile verilen PbO'in çözümlendirilmesinden elde edilen katı fazın sonuçlarıyla benzeşmektedir. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği için 160°C, 195°C, 271°C ve 300°C sıcaklıklarda yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu analizleri yapılmıştır.



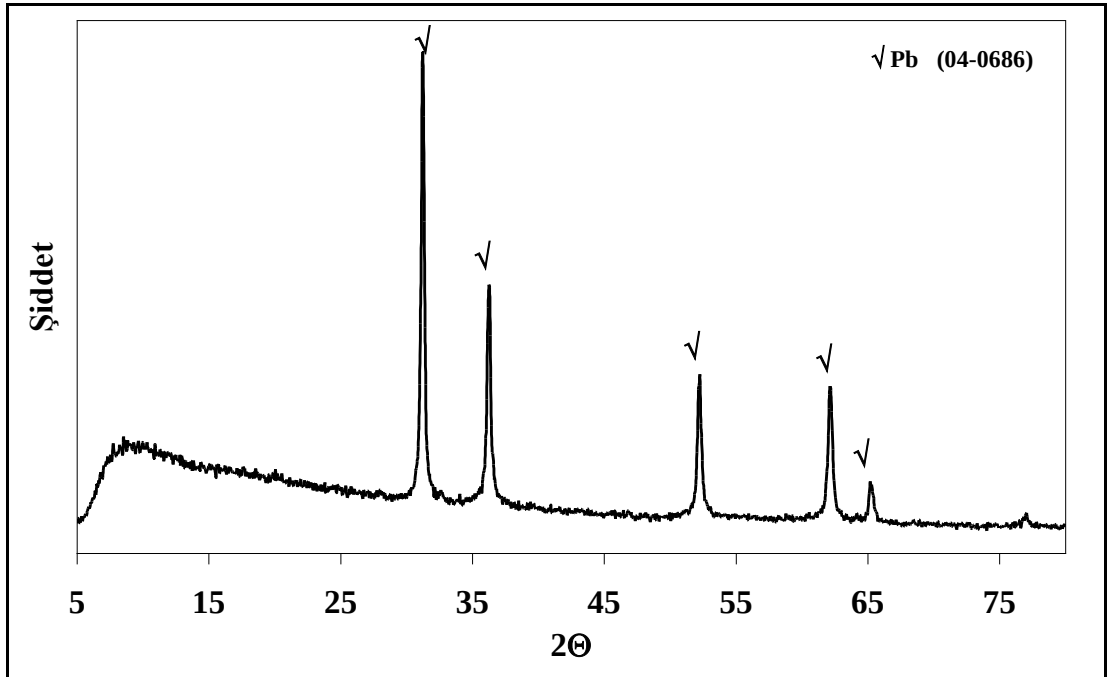
Şekil 4.48: $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin 160°C'deki X-ışını difraksiyonu analizi.



Şekil 4.49: $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin 195°C'deki X-ışını difraksiyonu analizi.



Şekil 4.50: $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin 271°C’deki X-ışını difraksiyonu analizi.



Şekil 4.51: $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin 300°C’deki X-ışını difraksiyonu analizi.

Şekil 4.37 ve Şekil 4.47 ile verilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiklerinin DSC analizlerine göre 160°C’deki yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu analizi Şekil 4.48, 195°C’deki yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu analizi ise Şekil 4.49 ile verilmektedir.

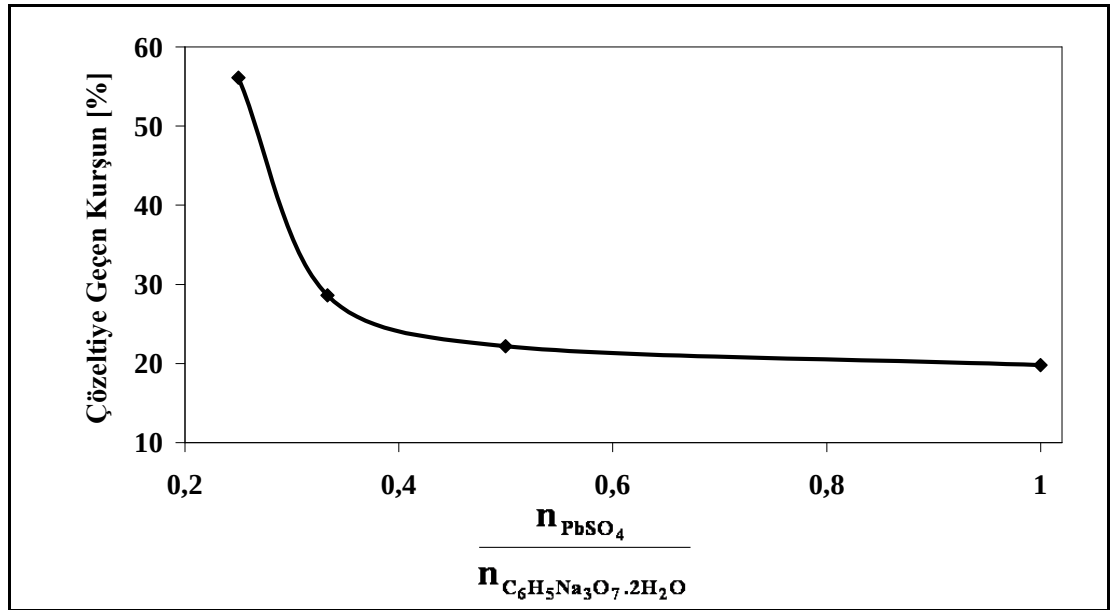
Pb(C₆H₆O₇).H₂O bileşiğinin 271°C ve 300°C sıcaklıklardaki X-ışını difraksiyonu analizleri ise sırasıyla, Şekil 4.50 ve Şekil 4.51 ile verilmektedir.

4.2.3 Saf Kurşun Sülfat İle Gerçekleştirilen Deneyler

Akümülatör pastası bileşenlerinden bir diğeri olan PbSO₄'ın saf bileşiği, önce C₆H₅Na₃O₇.2H₂O içeren çözeltiler, daha sonra da C₆H₅Na₃O₇.2H₂O ve C₆H₈O₇.H₂O karışımını içeren çözeltiler yardımıyla çözümlendirilmiştir. Çözümlendirme işlemi sonrasında yapılan süzme işlemiyle çözeltiye geçen kurşun miktarları analiz edilirken katı fazın karakterizasyonu yapılmıştır.

4.2.3.1 Saf Kurşun Sülfatın Çözümlendirilmesi

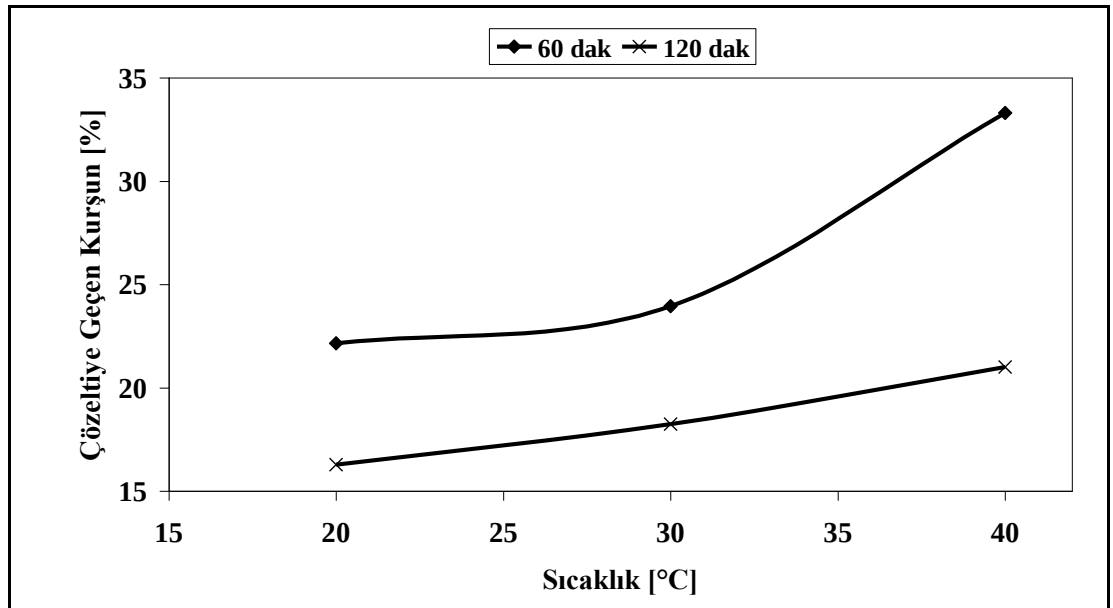
Şekil 4.52; farklı ζ mol oranlarıyla 60 dakika boyunca, 20°C'de gerçekleştirilen çözümlendirme işlemleri sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişimi göstermektedir. ζ mol oranı 0,25 için, 60 dakikalık çözümlendirme sonrasında ortalama %56,10 oranında kurşun çözeltiye geçmektedir.



Şekil 4.52: Farklı ζ oranlarında gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; 60 dakika, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 20°C).

Mol oranı arttıkça çözeltiliye geçen kurşun miktarında azalma olmaktadır. İlgili oran 1'e çıkartıldığında gerçekleştirilen deneyler sonrasında ortalama %19,80 oranında kurşun çözeltiliye geçmekte ve katı fazda tam dönüşüm sağlanamamaktadır.

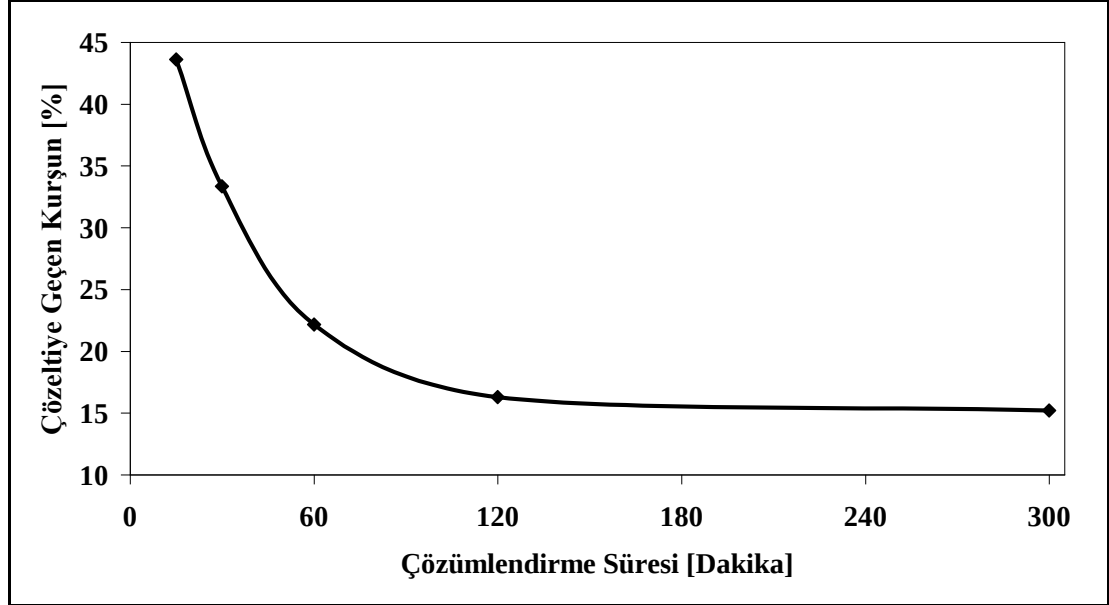
PbSO₄'ın C₆H₅Na₃O₇·2H₂O çözeltisiyle çözümlendirilmesi deneylerinde sıcaklık ve sürenin etkisi Şekil 4.53 ile verilmektedir. Çözümlendirme sıcaklığı arttıkça işlem sonrasında çözeltiliye geçen kurşun miktarında artış olmaktadır. Bununla birlikte, çözümlendirme süresinin 60 dakikadan 120 dakikaya çıkarılması çözeltiliye geçen kurşun miktarını azaltmaktadır. 1 mol PbSO₄ için 2 mol C₆H₅Na₃O₇·2H₂O çözeltisiyle 60 dakika boyunca gerçekleştirilen deneylerde, 20°C deney sıcaklığı için %22,15 oranında kurşun çözeltiliye geçerken, 40°C'de gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiliye %33,30 oranında kurşun geçmektedir. Aynı mol oranlarıyla 20°C'de gerçekleştirilen deneyler için, yine 60 dakika sonrasında çözeltiliye geçen kurşun miktarı ortalama %22,15 iken, çözümlendirme süresi 120 dakikaya çıkartıldığında bu oran ortalama %16,30'a düşmektedir.



Şekil 4.53: Farklı sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiliye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; ζ : 0,5, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 1/20 K/S).

Şekil 4.53 ile verilen değişimden hareketle gerçekleştirilen ve sonuçları Şekil 4.54 ile verilen deneylerde 0,5 ζ mol oranı için 15 ile 300 dakika arasında çeşitli sürelerde çözümlendirme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözümlendirme süresi arttıkça çözeltiliye geçen kurşun miktarı azalmaktadır. Ancak 120 dakikalık çözümlendirme

sürelerinden itibaren çözelti içerisindeki kurşunun azalma eğilimi yavaşlamaktadır. 300 dakikalık çözündürme deneyleri sonrasında çözeltide ortalama %16 oranında kurşun bulunmaktadır.

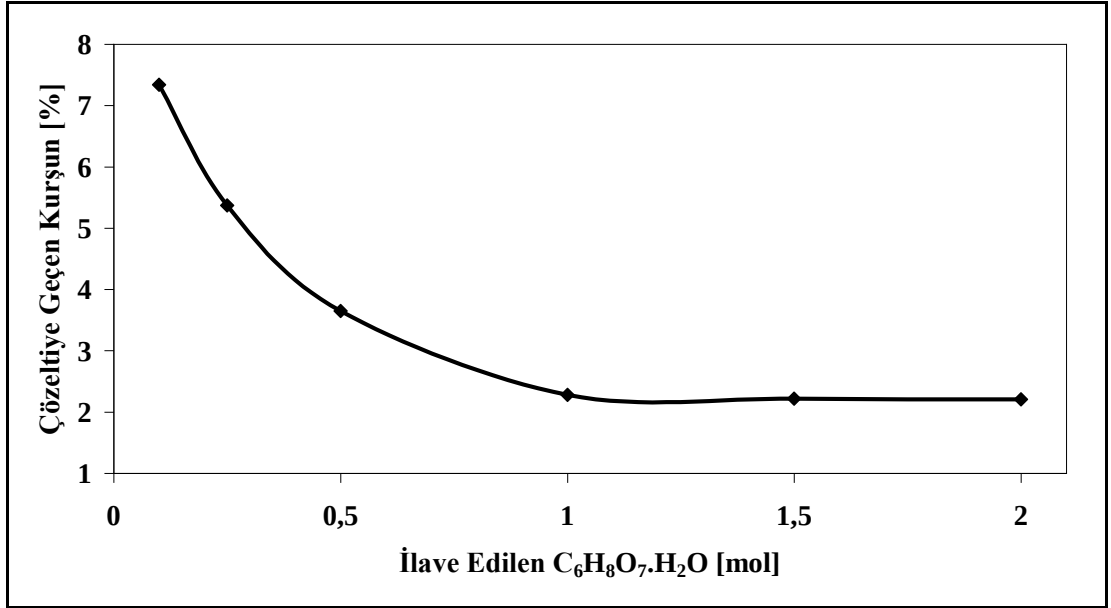


Şekil 4.54: Farklı sürelerde gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; ζ : 0,5, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 1/20 K/S, 20°C).

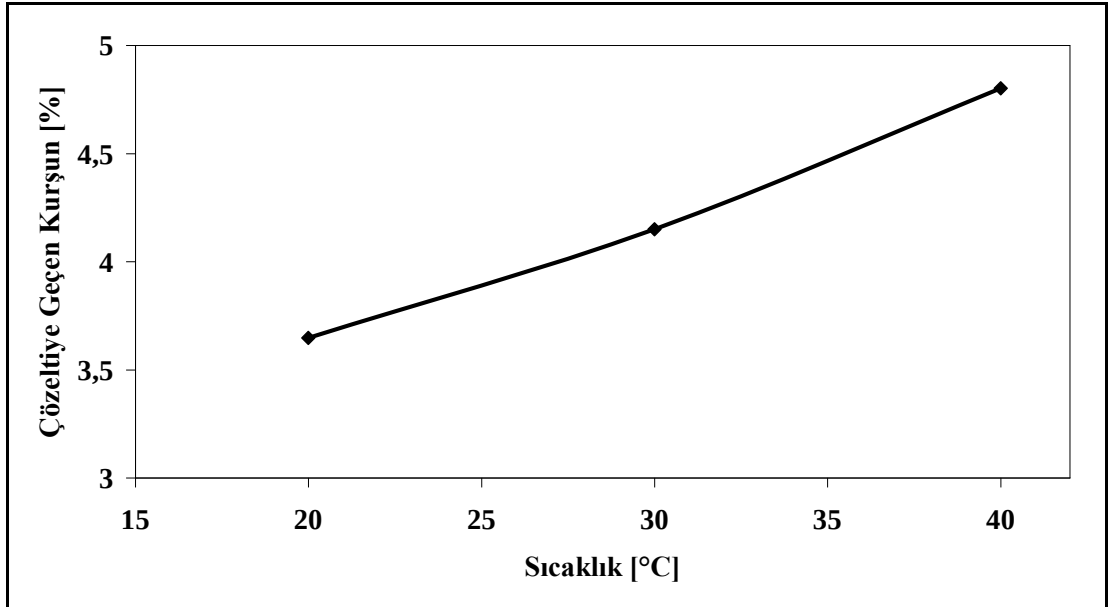
PbSO₄'ın C₆H₅Na₃O₇.2H₂O çözeltisiyle çözündürülmesi deneylerinde işlem sonrasında çözeltide kalan kurşun miktarları düşük seviyelere indirilemediğinden farklı oranlarda C₆H₅Na₃O₇.2H₂O ve C₆H₈O₇.H₂O karışımı içeren çözeltiler kullanılarak çeşitli deneyler gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemleri sonrasında çözeltilerde bulunan kurşun miktarları analiz edilmiş, katı fazların karakterizasyonu yapılmıştır.

ζ mol oranı 0,5 olan çözeltilere sırasıyla 0,1, 0,25, 0,50, 1,00, 1,50 ve 2,00 mol C₆H₈O₇.H₂O ilave edilerek çözeltiler hazırlanmış ve 20°C'de, 60 dakika boyunca çözündürme deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.55). ζ mol oranı 0,5 olan ve C₆H₈O₇.H₂O ilave edilmeyen benzer şartlardaki deneylerde 60 dakika sonrasında çözeltiye %22,15 oranında kurşun geçerken (Şekil 4.54), başlangıç çözeltisinde 0,1 mol C₆H₈O₇.H₂O bulunduğunda çözeltiye kurşun geçme oranı ortalama %7,35'e düşmektedir. Başlangıç çözeltisinde bulunan C₆H₈O₇.H₂O miktarının artırılması çözeltiye geçen kurşun miktarını azaltmaktadır. C₆H₈O₇.H₂O miktarı 1 mol'e

çıkartıldığında çözeltiye kurşun geçme oranı ortalama %2,28'e düşerken, 2 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ilave edildiğinde %2,20 oranında kurşun geçmektedir (Şekil 4.55).



Şekil 4.55: Farklı $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ilaveleri ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; ζ : 0,5, 60 dakika, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 1/20 K/S, 20°C).

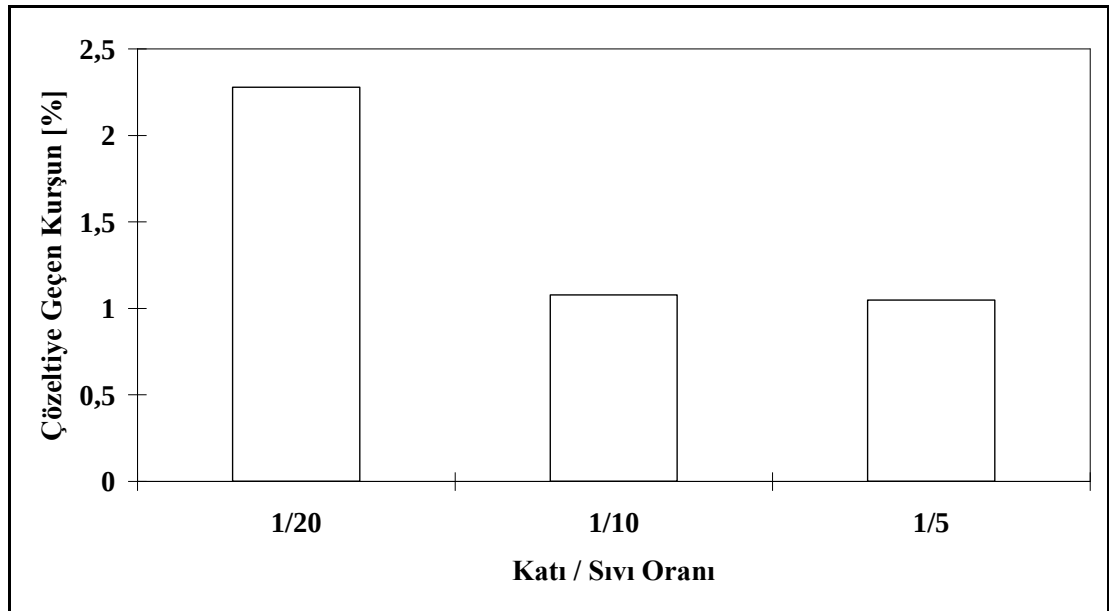


Şekil 4.56: 0,5 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ilavesi ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; ζ : 0,5, 60 dakika, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 1/20 K/S).

$C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ve $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ çözelti karışımıyla $PbSO_4$ 'ın çözümlendirilmesi deneylerinde çözümlendirme sıcaklığının etkisi Şekil 4.56 ile verilmektedir. 1 mol $PbSO_4$, 2 mol $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ve 0,5 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ içeren çözeltilerle sırasıyla 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıklarda çözümlendirilmiştir.

Yalnızca $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ çözeltileriyle gerçekleştirilen deneylerde olduğu gibi (Şekil 4.53), $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ve $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ karışımını içeren çözeltilerle gerçekleştirilen çözümlendirme deneylerinde de (Şekil 4.56) sıcaklığın artışıyla çözeltilere geçen kurşun oranı artmaktadır. 20°C'de gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltilere %3,65 oranında kurşun geçerken bu oran 40°C'de yapılan deneyler sonrasında ortalama %4,80'dir.

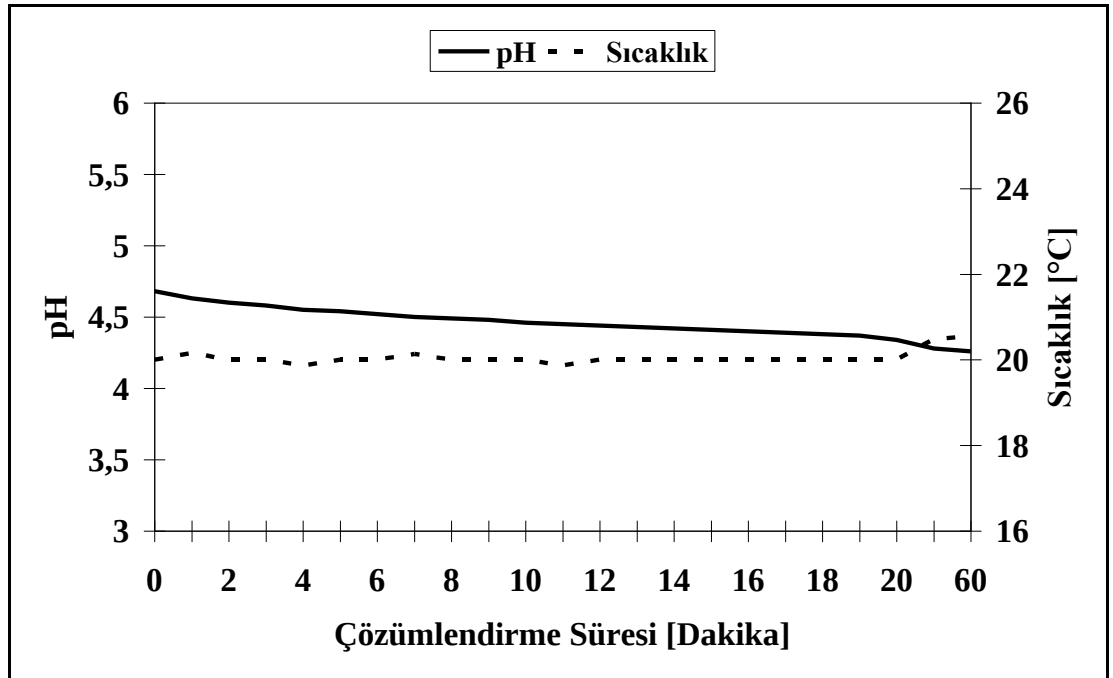
$PbSO_4$ 'ın $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ve $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ çözeltileriyle çözümlendirilmesinde K/S'nin etkisi Şekil 4.57 ile verilmektedir. ζ mol oranı 0,5 olan çözeltilere 1 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ilave edilerek hazırlanan başlangıç çözeltileriyle gerçekleştirilen deneylerde; 1/20, 1/10 ve 1/5 K/S'nin çözeltilere geçen kurşun miktarına etkisi incelenmektedir. 1/20 K/S'yle gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltilere geçen kurşun miktarı ortalama %2,28, 1/10 K/S için %1,08 ve 1/5 K/S için %1,05'tir.



Şekil 4.57: 1 mol $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ilavesi ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltilere geçen kurşun miktarındaki değişim (Değişken olmayan şartlar; ζ : 0,5, 60 dakika, 250 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 20°C).

Çözümleme sırasında çözelti sıcaklığındaki ve pH değeriindeki değişim Şekil 4.58 ile verilmektedir. PbSO_4 'ın çözümleme süreci pH ve sıcaklıktan bağımsız gelişmektedir.

Saf PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ karışımı içeren çözeltilerle çözümlemesi deneyleri sonrasında en uygun çözümleme şartları; 1 mol PbSO_4 için 2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiyle, 1/5 K/S'nda, 20°C sıcaklıkta ve 60 dakikalık çözümleme sonrasında elde edilmektedir. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı ortalama %1,05'tir.

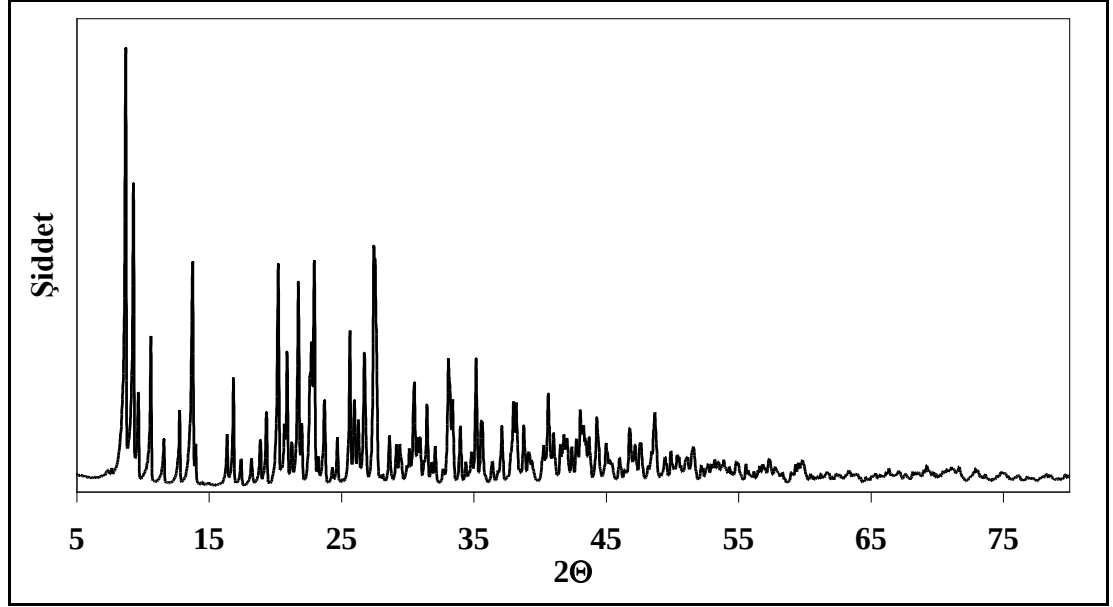


Şekil 4.58: PbSO_4 'ın çözümlemesinde süreye bağlı olarak çözelti sıcaklığındaki ve pH değeriindeki değişim (1 mol PbSO_4 için 2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle 1/5 K/S'nda gerçekleştirilmiştir).

4.2.3.2 Saf Kurşun Sülfatın Çözümlemesi Sonrasında Oluşan Katı Fazın Karakterizasyonu

Bölüm 4.2.3 ile verilen deney sonuçlarına göre PbSO_4 'ın yalnızca $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiyle çözümlemesi sonrasında oluşan katı faz ile $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözelti karışımı ile çözümlemesi sonrasında oluşan katı fazın karakterizasyonu öncelikle X-ışını difraksiyonu analiziyle gerçekleştirilmiştir. X-

ışını difraksiyonu analizlerinde numune 5° ile 80° aralığında, 0,03 tarama adımında analiz edilmiştir.



Şekil 4.59: PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile çözömlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi (ζ : 0,5, T: 20°C, Süre: 300 dak, Karıştırma Hızı: 250 dev.dak⁻¹, K/S: 1/20).

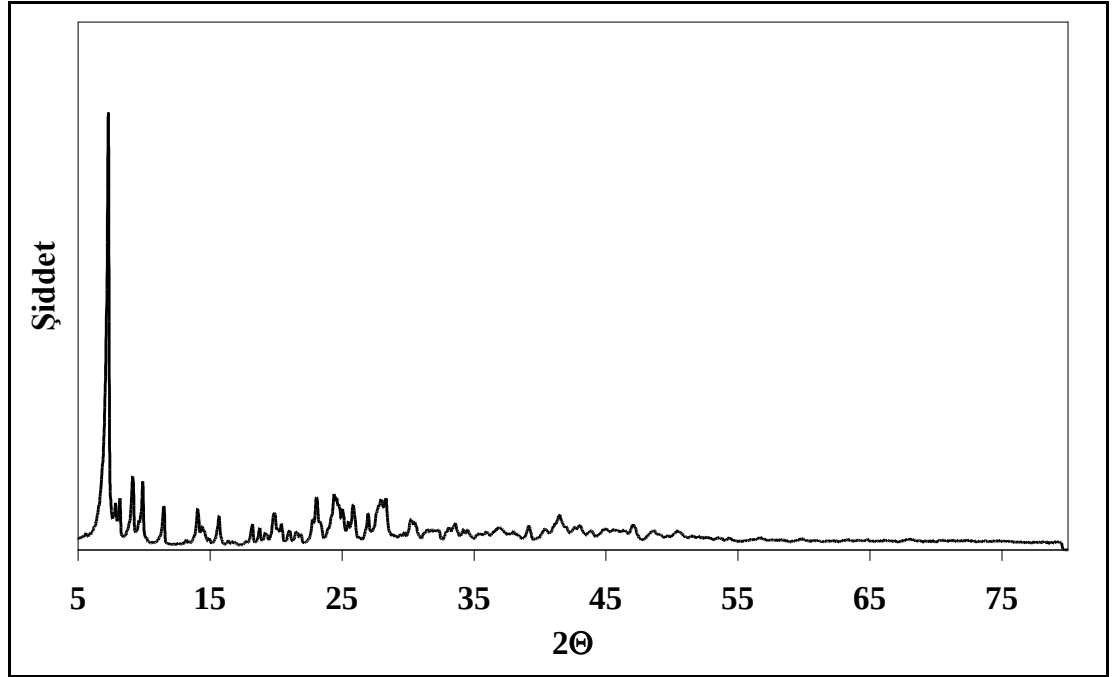
Şekil 4.59, 1 mol PbSO_4 için 2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözöltisiyle gerçekleştirilen çözömlendirme işlemi sonrasında oluşan katı fazını X-ışını difraksiyonu analizini göstermektedir.

Saf PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözöltisiyle çözömlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi ise Şekil B. 20 ile verilmektedir.

1 mol PbSO_4 için 2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözöltiyle gerçekleştirilen çözömlendirme işlemi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi ise Şekil 4.60 ile verilmektedir.

Şekil 4.59 ve Şekil 4.60 ile verilen her iki faz da PbO ve PbO_2 bileşiklerinin çözömlendirilmesi sonrası oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinden (Şekil B. 8) farklıdır. Ayrıca yalnızca $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözöltisiyle gerçekleştirilen çözömlendirme deneyleri sonrasında oluşan katı faz (Şekil 4.59) ile $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ karışım çözöltisiyle gerçekleştirilen deneyler sonrasında oluşan katı fazın (Şekil 4.60) bileşimleri de farklıdır. Ancak her iki işlem

sonrasında oluşan katı fazların $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ fazının belirlenmesinde olduğu gibi var olan veri tabanlarıyla belirlenmesi mümkün değildir.

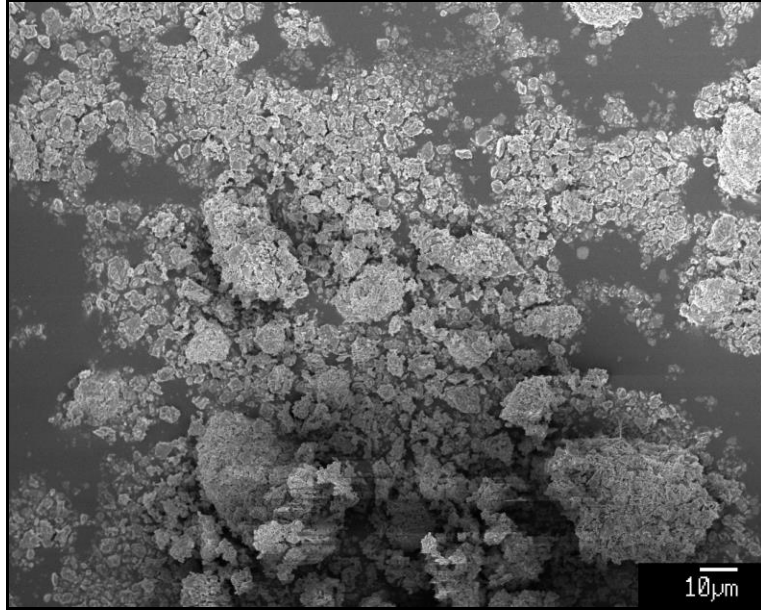


Şekil 4.60: PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözelti karışımı ile çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi (ζ : 0,5 ve 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, T: 20°C, Süre: 60 dak, Karıştırma Hızı: 250 dev.dak⁻¹, K/S: 1/5).

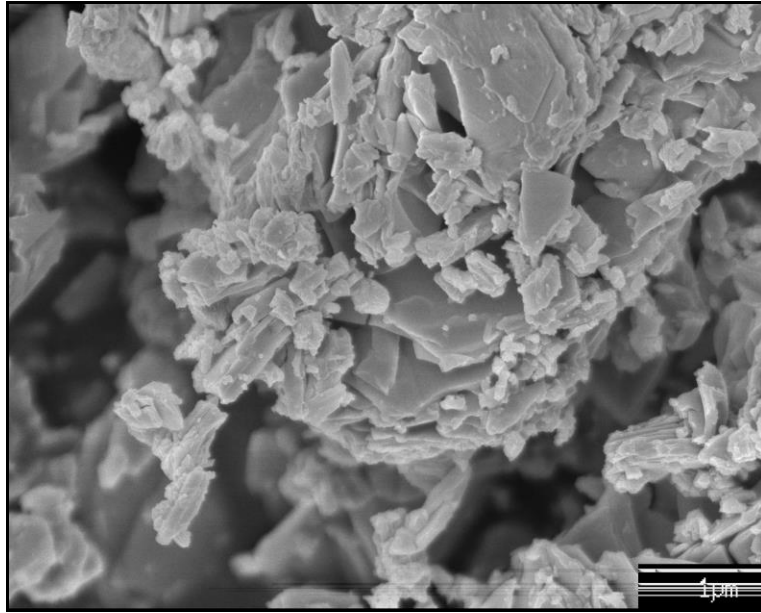
PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi ise Şekil B. 21 ile verilmektedir.

PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın SEM analizi ile çeşitli görüntüleri alınmıştır. Oluşan bileşiğin 600 büyütmedeki görüntüsü Şekil 4.61, 13000 büyütmedeki görüntüsü Şekil 4.62, 14000 büyütmedeki görüntüsü Şekil B. 22 ve 80000 büyütmedeki görüntüsü Şekil B. 23 ile verilmektedir.

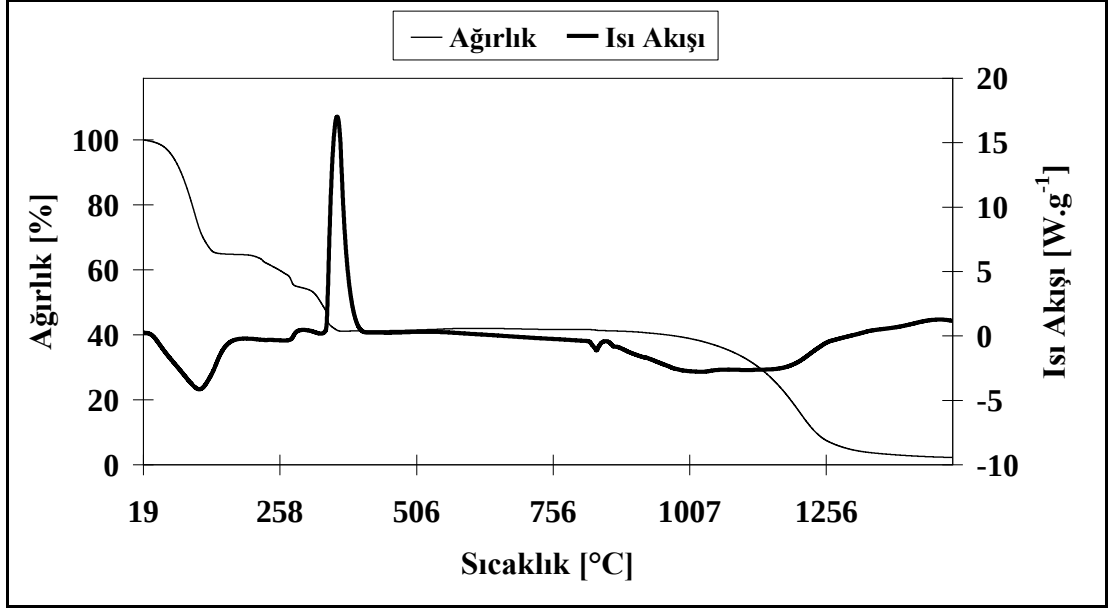
PbSO_4 başlangıç hammaddesinden elde edilen bileşiğin TEM görüntüsü Şekil B. 24 ile verilmektedir.



Şekil 4.61: PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltide çözümlendirilmesiyle oluşan bileşiğin SEM görüntüsü (büyütme: x600).



Şekil 4.62: PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltide çözümlendirilmesiyle oluşan bileşiğin SEM görüntüsü (büyütme: x13000).



Şekil 4.63: PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ karışımı içeren çözeltiyle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan bileşiğin DSC analizi.

Şekil 4.63, PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın ısısal davranışını gösteren DSC analizini göstermektedir.

4.2.4 Akümülatör Pastasının Karboksilat Senteziyle Kurşun Üretimi

Yöntemine Göre İşlenmesi

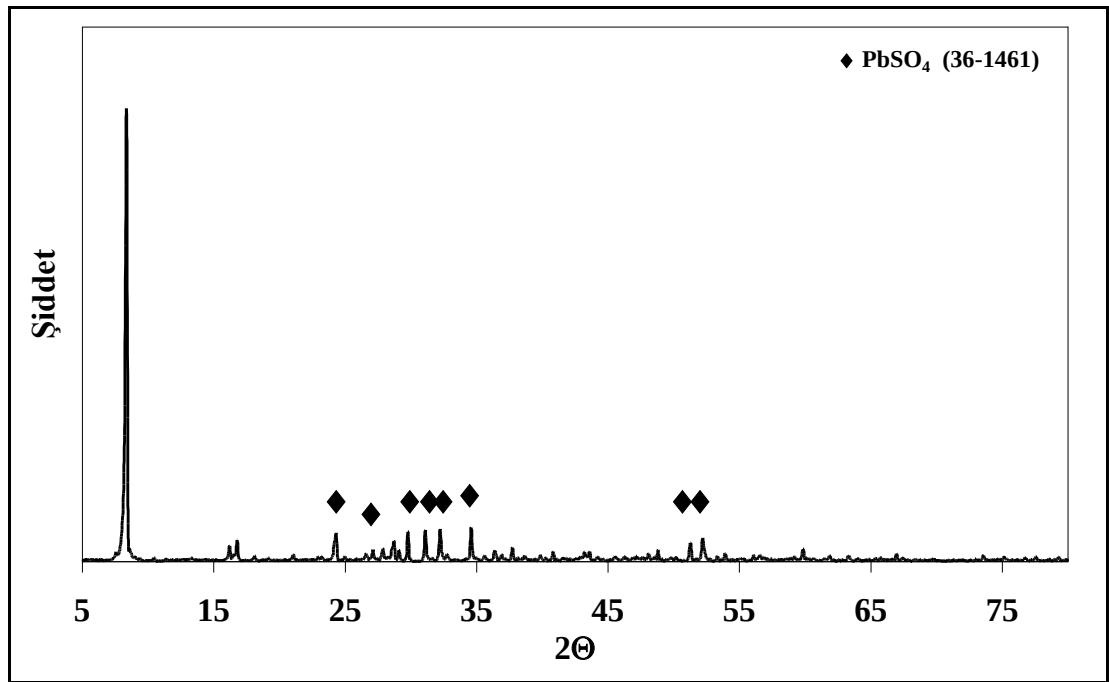
Hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan akümülatör pastasının saf bileşiklerinin çeşitli kimyasal maddeler yardımıyla işlendiği ve Bölüm 4.2.1, 4.2.2 ve 4.2.3 ile verilen deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar hurda akümülatör pastasına uygulanmıştır. Akümülatör pastasında bulunan PbO , PbO_2 ve PbSO_4 Tablo 4.3 ile verilen oranlarda $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltiler hazırlanarak çözümlendirilmiştir.

Tablo 4.3: Akümülatör pastasının çözümlendirilmesi deneylerinde kullanılan $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 'in oranları.

Akümülatör Pastası Bileşeni		$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mol)	H_2O_2 (mol)	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mol)
PbO	1 mol	1	-	-
PbO ₂	1 mol	4	2	-
PbSO ₄	1 mol	1	-	2
Toplam		6	2	2

Tablo 4.3 ile verilen oranlarda hazırlanan çözeltilerle ortam sıcaklığında, 1/5 K/S'nda, 60 dakika süreyle gerçekleştirilen deneyler sonrasında katı faz ile çözelti birbirinden ayrılmış, katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi yapılırken çözeltiye geçen kurşun miktarı analiz edilmiştir.

Çözümleme işlemi sonrasında elde edilen katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi Şekil 4.64 ile verilmektedir. X-ışını difraksiyonu analizine göre yapıda tanımlanamayan fazlar dışında az miktarda PbSO_4 bileşiğine rastlanmaktadır. Çözümleme işlemi sonrasında çözeltiye ortalama %1,84 oranında kurşun geçmektedir.



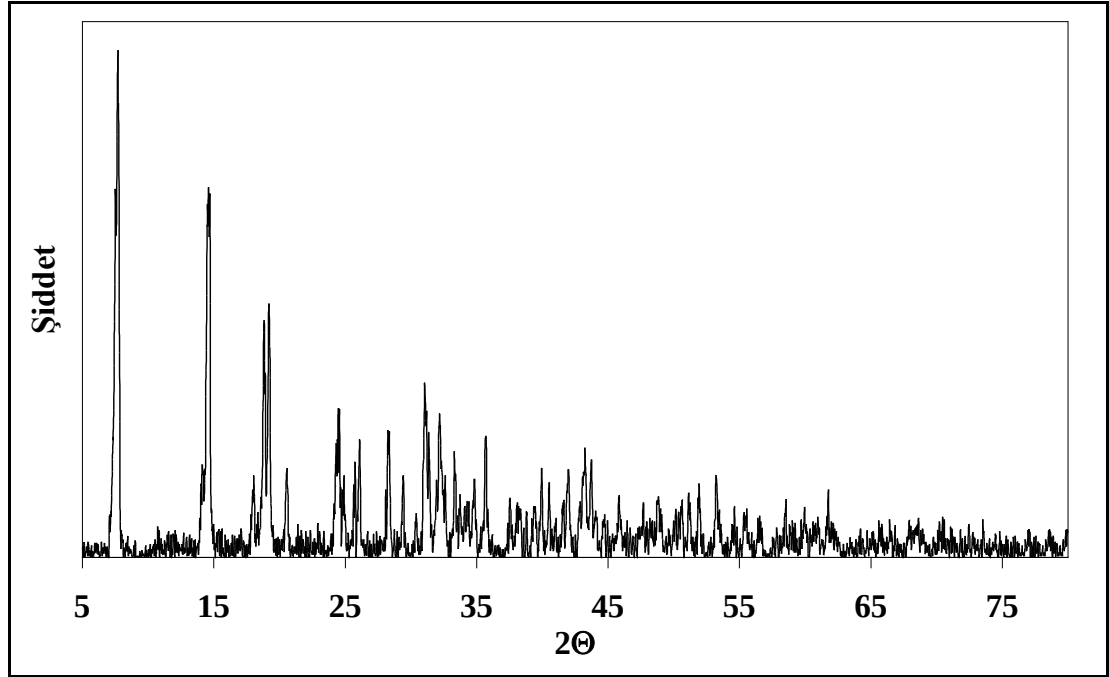
Şekil 4.64: Akümülatör pastasının $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltiler yardımıyla çözümlemesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi.

Çalışmanın son aşamasında akümülatör pastasının NaOH çözeltisi yardımıyla çözümlemilerek kükürdünün giderilmesiyle oluşan katı, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltiler yardımıyla işlenmiştir.

Tablo 4.4 ile verilen oranlarda $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltiler hazırlanarak 1/5 K/S'nda, ortam sıcaklığında, 60 dakika süreyle çözümleme işlemleri gerçekleştirilmiştir. Çözümleme sonrasında katı ile çözelti ayrılmış, katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi yapılırken çözeltiye geçen kurşun oranı analiz edilmiştir.

Tablo 4.4: NaOH çözeltisiyle kükürdü giderilmiş akümülatör pastasının çözümlendirilmesi deneylerinde kullanılan $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve H_2O_2 'in oranları.

Akümülatör Pastası Bileşeni		$C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (mol)	H_2O_2 (mol)
PbO	1 mol	1	-
PbO ₂	1 mol	4	2
Toplam		5	2



Şekil 4.65: NaOH çözeltisiyle kükürdü giderilmiş akümülatör pastasının çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi.

Çözümlendirme işlemi sonrasında elde edilen katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi Şekil 4.65 ile verilmektedir. Ayrıca elde edilen katı faz ile Kourgiantakis ve arkadaşlarının çalışmalarında üretilen faz [78] Şekil B. 25 ile karşılaştırılmaktadır. Çözümlendirme işlemi sonrasında çözeltiye ortalama %1,67 oranında kurşun geçmektedir.

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Bu bölümde; akümülatör pastasının NaOH çözeltisiyle çözümlendirilmesi, oluşan katının indirgenmesi ve ardından rafinasyonu aşamalarını içeren deney sonuçları ile karboksilat senteziyle kurşun üretimi ve sonuçların akümülatör pastasına uygulanmasını içeren deney sonuçları sırasıyla irdelenmektedir.

5.1 NaOH ile Kükürt Giderme ve Antimonsuz Kurşun Üretimi Deneylerinin İrdelenmesi

Bölüm 2 ile verilen kaynak incelemelerinde hurda kurşun-asit akümülatörlerinin değerlendirilmesinde en sorunlu kısmın akümülatör pastası olduğu açıklanmaktadır. Akümülatör pastası çeşitli kurşun ve kurşun bileşiklerini içeren ve kimyasal yapısı karmaşık bir atıktır. Geleneksel yöntemlerde atık akümülatörlerdeki metal içeren kısım doğrudan indirgeyici ergitmeyle kazanılmaktadır. Ancak akümülatör pastasına ergitme işleminin uygulanması, sülfat halindeki kükürtten dolayı hem kurşun verimlerinin düşük olmasına yol açmakta hem de çevre açısından sorun yaratmaktadır.

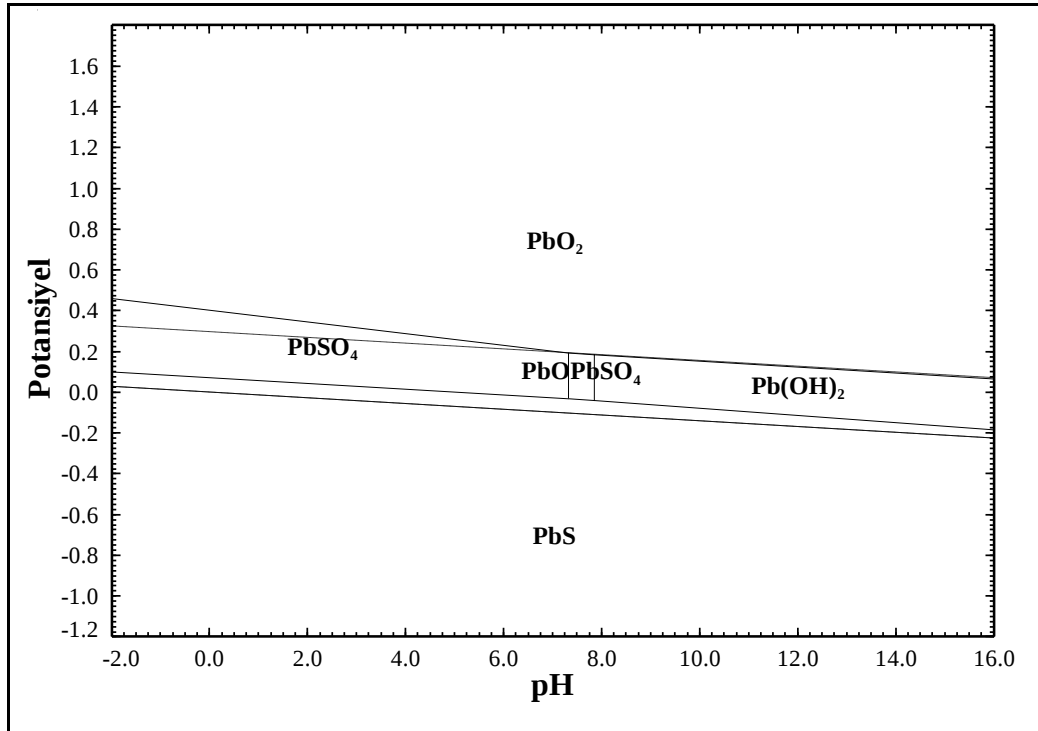
Son yıllarda hurda akümülatörlerin değerlendirilmesine yönelik geliştirilmeye çalışılan yöntemlerde uygulayıcıların öncelikli olarak önem verdikleri konu, akümülatör pastasındaki kükürdün, metal üretimi ve rafinasyon aşamalarından önce giderilmesidir. Kükürt gidermenin en ekonomik ve çevre dostu yolu, kükürdü çözeltide tutabilecek kimyasalların kullanımıyla uygulanan hidrometalurjik çözümlendirme işlemleridir. Alkali ve toprak alkali metallerin sülfatları içinde oldukça geniş aralıkta çözünebilen ve ekonomik olan tuzlar sodyum bileşikleridir. Sodyum bileşikleri içerisinde kükürdü etkin olarak giderebilecek bileşikler ise Na_2CO_3 ve NaOH'tir. Na_2CO_3 kimyasal yapısından dolayı, NaOH'e göre suda daha zor çözünmekte ve sülfat iyonlarıyla daha uzun sürelerde reaksiyon vermektedir [96]. Bu sebeple deneysel çalışmalarda atık akümülatör pastasındaki kükürdün giderilmesi

için NaOH kullanılmış ve çözündürme süreci detaylı olarak incelenerek en uygun şartlar belirlenmiştir.

Akümülatör pastasındaki kükürdün Eşitlik (2.13) ile verilen reaksiyonla giderilmesinde, 15 dakikadan sonra çözündürme süresinin (Şekil 4.1) giderilen sülfat miktarı üzerinde etkisi görülmemektedir.

Katıda kalan $PbSO_4$ miktarının 15 dakikaya kadar zamanla değişen, 15 dakikadan sonra ise zamandan bağımsız ilişkisiyle sülfat giderme, kısa bir sürede tamamlanmaktadır (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2). Hurda akümülatörlerde bulunan akümülatör pastasının değerlendirilmesinde önemli bir sorun olan kükürdün hızlı bir şekilde giderilmesi değerlendirme yönteminin etkinliğini göstermektedir.

Ortam sıcaklığında ve K/S 1/10 için yapılan çözündürme deneylerinde, sülfat giderme için gerekli başlangıç NaOH konsantrasyonu en az 0,7 M'dır (Şekil 4.1). Bu oranda ve daha üstünde NaOH kullanıldığında yüksek oranda sülfat giderilmektedir. Başlangıç NaOH konsantrasyonu arttıkça, beklenileceği gibi, sülfat giderme verimi artmaktadır.



Şekil 5.1: Pb – S– H₂O sisteminin 25°C'deki Potansiyel – pH diyagramı (log $m(SO_4)^{2-}$: -1 için) [83].

Şekil 5.1 ile verilen Pb-S-H₂O sistemine ait 25°C'deki Potansiyel-pH diyagramındaki çözünürlük, akümülatör pastasının NaOH çözeltileriyle çözümlendirilmesi sürecinde de görülmektedir (Şekil 4.3). Akümülatör pastasındaki kükürdü etkin olarak gidermek için yüksek oranda NaOH kullanıldığında, diğer bir deyişle, çözeltideki NaOH miktarı arttığında çözeltiliye geçen Pb miktarı da artmaktadır. Dolayısıyla NaOH miktarını arttırmanın çözümlendirme sürecini sınırlayıcı bir etkisi de söz konusudur. Bu nedenle, akümülatör pastasındaki sülfatın NaOH yardımıyla giderilmesi sırasında en uygun NaOH miktarının belirlenmesi önemlidir. Bu anlamda, 1/10 K/S için 0,7 M NaOH başlangıç konsantrasyonu en uygun çözümlendirme şartıdır. Daha fazla miktarda NaOH içeren çözeltilerde, işlem sonrası çözeltiliye geçen kurşun miktarı artmaktadır (Şekil 4.3).

Belirli bir çözümlendirme süresi için çözeltiliye geçen kurşun miktarı, başlangıç NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak artmaktadır. 0,7 M'ın üzerindeki NaOH çözeltileriyle gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiliye geçen kurşun miktarındaki artışın sebebi çözümlendirme sırasında çözeltide reaksiyona girmeyen, serbest NaOH'in bulunmasıdır. Şekil 4.4 ile verilen, NaOH'in tüketim oranları, başlangıç NaOH konsantrasyonu arttıkça, çözeltide reaksiyona girmemiş NaOH'in kaldığını göstermektedir. 0,7 M NaOH çözeltilisiyle, 1/10 K/S'nda yapılan çözümlendirme deneyleri sonrasında NaOH'in %95'i reaksiyona girmektedir. 1 M NaOH çözeltilisi ile yapılan deneyler sonrasında ise başlangıç miktarının yaklaşık %10'u kadar NaOH çözeltide bulunmaktadır. Belirli bir NaOH miktarından sonra (1/10 K/S için, 0,7 M) çözeltilinin pH değerinden dolayı çözeltiliye geçen kurşun miktarı artmaktadır.

1/5 K/S'nda yapılan deneylerde de benzer sonuçlar alınmaktadır. K/S'nın 1/5'e çıkarılması durumunda çözümlendirme süresi ve katı fazda kalan PbSO₄ arasındaki ilişki (Şekil 4.5), 1/10 K/S'nda yapılan deneylerle (Şekil 4.1) uyum içerisindedir. 1/10 K/S için gerekli başlangıç NaOH konsantrasyonu 0,7 M iken, 1/5 K/S için 1,4 M'dır. 1,4 M NaOH çözeltileriyle gerçekleştirilen deneyler sonrasında ise %0,5 oranında PbSO₄ katı fazda bulunmaktadır.

1/5 K/S için yapılan çözümlendirme deneylerinde çözeltiliye geçen kurşun miktarındaki değişim (Şekil 4.6) de 1/10 K/S için gerçekleştirilen deneylerle (Şekil 4.3) uyum içerisindedir. Başlangıç NaOH konsantrasyonu arttıkça işlem sonrasında

çözeltiye geçen kurşun miktarı artmaktadır. 1,4 M NaOH başlangıç çözeltisi ile yapılan deneyler sonrasında çözeltiye %0,7 oranında kurşun geçmektedir. 1/10 K/S'nda 0,7 M NaOH çözeltileriyle yapılan deneyler sonrasında da çözeltiye aynı oranda kurşun geçmektedir.

Şekil 4.7 ile verilen, NaOH tüketimi oranlarının 1/5 K/S için incelendiği deneyler de 1/10 K/S için yapılan deneylerle (Şekil 4.4) uyum göstermektedir. 1/5 K/S'nda en iyi çözümlendirmenin sağlandığı 1,4 M NaOH çözeltileriyle yapılan deneyler sonrasında, 1/10 K/S'nda 0,7 M NaOH çözeltileriyle yapılan işlemlerde olduğu gibi NaOH in ortalama %95'i kullanılmaktadır.

Akümülatör pastasının NaOH çözeltisiyle çözümlendirilmesinde, belirli bir K/S için, çözümlendirme süresinin kükürt giderme sürecine bir etkisi görülmemektedir (Şekil 4.8). 1/2 ve 1/5 K/S'nda çözeltiye geçen kurşun miktarı (Şekil 4.9) açısından tercih edilebilir sonuçlar alınmasına rağmen, bu K/S için işlem sonrasında katı fazdaki $PbSO_4$ miktarları (Şekil 4.8) sırasıyla ortalama %52 ve %26'dır. Çözümlendirme sürecinin süreden bağımsız olduğu NaOH tüketimi incelemeleri (Şekil 4.10) farklı K/S için de benzer sonuçlar vermektedir.

Birbiriyle uyumlu sonuçlardan dolayı ve NaOH çözeltileriyle akümülatör pastasındaki sülfatın giderilmesinde daha az miktarlarda çözelti hacimleriyle çalışmak ekonomik olacağından 1/5 K/S tercih edilmektedir.

Akümülatör pastasında bulunan kükürdün giderilmesinde çözümlendirme işleminin karıştırma hızına etkisi Şekil 4.11 ile sırasıyla 250, 400, 600 ve 800 dev.dak⁻¹ için incelenmiştir. 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, çözümlendirme işlemi sonrasında, deney şartları göz önüne alındığında, katı fazda kalan $PbSO_4$ açısından bir sınır değerdir. Daha düşük karıştırma hızında akümülatör pastasının taneleri çözelti içerisinde dağılmamakta, oluşan topaklanma tozların bir kısmının reaksiyona girmemesine neden olmaktadır. Çözelti içerisinde pasta taneciklerinin uygun bir şekilde dağılmasını ve ıslanmasını sağlayan sınır değer olan 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızından sonra kükürt giderme hızlı bir şekilde gerçekleşmektedir. İşlem sonrasında çözeltiye kurşun geçişi açısından da aynı karıştırma hızından itibaren (Şekil 4.12) belirgin bir değişim olmamaktadır.

Kükürt giderme deneylerinde çözümlendirme sıcaklığının etkisi 1/10 K/S için Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15, 1/5 K/S için ise Şekil 4.16, Şekil 4.17 ve Şekil 4.18 ile incelenmektedir. Yine gerek 1/10 gerekse 1/5 K/S için elde edilen sonuçlar birbiriyle uyum içerisindedir. Ortam sıcaklığından 80°C'ye kadar gerçekleştirilen deneylerde katıda kalan PbSO₄ miktarlarında önemli bir değişiklik tespit edilmemektedir. Dolayısıyla NaOH ile kükürt giderme sürecinde sıcaklık arttırıldığında işlem sonrasında katı fazda kalan PbSO₄ miktarını %0,5'in altına düşürmek mümkün olamamaktadır.

400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızında, 1/10 K/S için 0,7 M, 1/5 K/S için 1,4 M NaOH başlangıç çözeltileriyle 15 dakikalık çözümlendirme işlemi sonrasında akümülatör pastasındaki PbSO₄ tamamen yakın oranlarda giderilmekte ve yapı X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarına göre büyük ölçüde kurşun oksit-hidroksit (Pb₃O₂(OH)₂) bileşiğine dönüşmektedir.

Yukarıda verilen en uygun şartlarda yapılan çözümlendirme işlemi sonrasında atık pastada %68,76 oranında bulunan PbSO₄ miktarı, %0,5'e kadar düşürülmektedir (Tablo 4.1). Atık akümülatör pastasında PbO %11,33 oranında bulunurken, kükürt giderme işlemi sonrasında yapılan kimyasal analize göre toz %79,67 oranında PbO içermektedir.

Kükürdü giderilmiş akümülatör pastasının karbotermik yolla kurşun metali üretimi şartları incelenmiştir.

Kükürdü PbSO₄ olarak %0,5 oranına düşürülmüş akümülatör pastasına %10 karbon siyahı katılarak yapılan deneylerde, indirgeme sonrasında elde edilen metal kurtarma verimleri incelendiğinde en uygun işlem şartları, 900°C ve 30 dakikadır (Şekil 4.20). Sıcaklık ve süre arttırıldığında işlem sonrası metal verimleri azalmaktadır. Örneğin, 900°C ve 950°C için cürufa geçen kurşun miktarı, 40 dakikadan sonra önemli miktarlarda artmakta (Şekil 4.21), bu da kurşun veriminin azalmasına yol açmaktadır (Şekil 4.20). Kurşun kayıpları hem buharlaşmadan hem de cürufa geçen kurşun miktarının artmasından kaynaklanmaktadır.

Karbotermik indirgeme deneylerinde en uygun indirgeyici miktarı, %90'ın üzerinde verim sağlanan %10 karbon siyahı ilavesiyle elde edilmektedir (Şekil 4.24).

Karbotermik indirgeme deneylerinde sıcaklık ve süre arttıkça metaldeki kalıntı antimon miktarı azalmaktadır (Şekil 4.22). Metalde en düşük antimon miktarına 1000°C’de, 60 dakika süreyle yapılan deneyler sonrasında ulaşılmaktadır (%0,002). Ayrıca karbotermik indirgeme deneyleri sonrasında cüruftaki antimon miktarları sıcaklık ve süreyle artmaktadır (Şekil 4.23). Süre ve sıcaklıktaki artışın, kalıntı antimon miktarı üzerindeki olumlu etkisi, indirgeme deneylerinde kurşun kurtarma verimleri açısından olumsuz bir sonuç yaratmaktadır. En uygun işlem şartı; 900°C sıcaklıkta, %10 karbon siyahı kullanılarak 30 dakika sürede sağlanırken, ortalama %90 oranında metal kazanma verimi elde edilerek metalde %0,1 oranında antimon kalmaktadır.

Günümüzde akümülatörlerde kullanılan gerek oksitli kurşun bileşikleri gerekse kurşun alaşımları göz önüne alındığında hammaddenin antimon içermemesi gerekmektedir [84, 85]. Ham kurşundan antimonun giderilmesi ekonomik olmayan ve zor olan bir işlemdir [84]. İlk uygulamalarda yumuşatma tekniği ile antimon giderilmesi gerçekleştirilmiştir [1]. Yumuşatma tekniği; ergimiş metalin yüksek sıcaklıklarda bekletilmesi, kısmi oksitlemeyle $mPbO.nSb_2O_3$ bileşiminde antimon lapası oluşturulmasıdır. Karbotermik indirgeme deneylerinde yüksek sıcaklık ve sürelerde bu durum gerçekleşmektedir. Metalde antimonun giderek azalması, 30 dakikalık indirgeme süresinden sonra sıvı metalin, yumuşatma tekniğine benzer bir sürece girmesinden kaynaklanmaktadır. Böylece kendiliğinden bir antimon rafinasyonu meydana gelmektedir. Ancak bu rafinasyon sürecinde yüksek kurşun kayıpları olmaktadır.

En uygun karbotermik indirgeme şartları; 900°C işlem sıcaklığı, %10 karbon siyahı katkısı ve 30 dakikalık işlem süresidir.

Karbotermik indirgeme işlemlerinde, antimon gidermenin yüksek kurşun kaybına yol açması nedeniyle klasik bir antimon rafinasyon yöntemi olan Harris yöntemi kullanılmaktadır [1]. Tez çalışmasında, bu yöntemle, kükürdü giderilen ve ardından metale indirgenen yapıdaki antimonun giderilme şartları incelenmiştir.

Deneyler sonrasında tespit edilen en uygun antimon giderme şartları çok kısa sürelerde gerçekleşmektedir. Buna göre, 2 dakika ergitme ve 2 dakika rafinasyon olmak üzere çok kısa bir süre yeterli olmaktadır. Sürenin kısa tutulması rafinasyon

işlemi sırasında oluşan kurşun kayıplarını önemli ölçüde azaltmaktadır. Kaynaklarda verilen uygulamalarda, sadece antimon giderilmesi için yapılan Harris süreçleri ortalama 1 saat sürmektedir [86]. Ancak bu süre kurşun içerisinde arsenik ve kalay olduğunda günlerce süren bir uygulama olmaktadır. Deneylerin az miktarda hammadde ve malzeme kullanılarak gerçekleştirildiği de göz önüne alındığında rafinasyon kısa sürede gerçekleşmektedir.

Metalde kalan antimon miktarına, sıcaklığın önemli bir etkisi yoktur (Şekil 4.25). Ancak sıcaklık arttıkça cürufa geçen kurşun miktarı arttığından metal kurtarma verimleri önemli oranda azalmaktadır (Şekil 4.25). %10 sabit NaNO_3 için 450°C 'de yapılan rafinasyon deneylerinde, NaOH miktarı %10'un üzerine çıkartıldığında metal kurtarma verimi ve metalde kalan antimon miktarı değişmemektedir (Şekil 4.26). %10 sabit NaOH için 450°C 'de yapılan deneylerde ise %10'un üzerinde NaNO_3 ilave edildiğinde gerek kurşun kurtarma verimleri, gerekse metalde kalan antimon verimleri açısından bir değişim olmamaktadır. Buna göre, ortalama %0,008 oranında kalıntı antimon içeren metal; 450°C sıcaklıkta, %10 NaNO_3 ve %15 NaOH ilavesiyle, 4 dakikada elde edilmektedir.

5.2 Karboksilat Senteziyle Kurşun Üretimi Deneylerinin İrdelenmesi

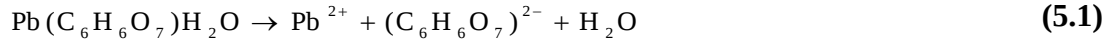
İlgili deneysel çalışmalarda öncelikle, akümülatör pastasının yapısını oluşturan bileşiklerin ayrı bir şekilde çeşitli kimyasal maddeler yardımıyla çözümlendirilmesi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Pasta bileşimini oluşturan saf PbO , PbO_2 ve PbSO_4 bileşiklerinin en uygun çözümlendirme şartlarının belirlenmesinden sonra elde edilen sonuçlar akümülatör pastasına uygulanmıştır.

Karboksilat sentezi amacıyla, ilk aşamada, yüksek saflıktaki PbO bileşiği Eşitlik (3.1) ile verilen reaksiyon göz önüne alınarak farklı stokiometrik oranlarda $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltileriyle çözümlendirilmiştir.

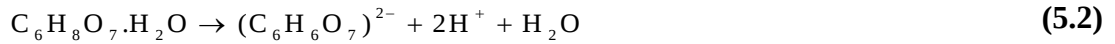
Saf PbO 'in, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle işlenmesi deneyleri sonrasında en uygun çözümlendirme şartları; 1 γ mol oranı kullanılarak 1/3 K/S'nda, 20°C sıcaklıkta ve 15 dakikalık çözümlendirme süresinde elde edilmektedir. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiliye geçen kurşun miktarı ortalama %0,017'dir.

Farklı γ mol oranlarında (çözümleme süreleri: 60 dak, karıştırma hızları: 250 dev.dak⁻¹, T: 20°C) gerçekleştirilen çözümleme deneyleri sonrasında γ mol oranındaki artışın çözeltiliye geçen kurşun miktarını azalttığı tespit edilmektedir (Şekil 4.28). Bu azalmanın sebebi γ mol oranındaki artış ile PbO'nin reaksiyona girecek yeterli C₆H₈O₇.H₂O'ı bulamamasıdır. PbO ile C₆H₈O₇.H₂O arasında oluşan reaksiyon; önce kurşunun çözeltiliye geçişi, ardından sitrat kökü ile bileşik oluşturması şeklinde ilerlemektedir. γ mol oranı 1'den itibaren çözeltiliye geçen kurşun miktarındaki düşüş devam etmekle birlikte, 60 dakikalık çözümleme deneyleri sonrasında reaksiyona girecek C₆H₈O₇.H₂O kalmadığından süreç tamamlanmamakta ve yapıda reaksiyona girmemiş PbO kalmaktadır.

Ayrıca farklı γ mol oranlarında gerçekleştirilen çözümleme deneyleri sonrasında oluşan çözeltilerin asitlik dereceleri de farklı olmaktadır (Şekil 4.28). PbO'e göre C₆H₈O₇.H₂O miktarı azaltıldığında çözümleme sonrasında çözeltinin pH değeri artmaktadır. Eşitlik (5.1) ile verilen;



Pb(C₆H₆O₇).H₂O'nin iyonlaşma reaksiyonu ile Eşitlik (5.2) ile verilen;



C₆H₈O₇.H₂O'nin iyonlaşma reaksiyonu göz önüne alınarak Eşitlik (5.1) için;

$$K_T = \frac{[\text{Pb}^{2+}][(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)^{2-}][a_{\text{H}_2\text{O}}]}{[a_{\text{PbO}}]} \quad (5.3)$$

Eşitlik (5.2) için ise;

$$K_2 = \frac{[(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7)^{2-}][\text{H}^+]^2[a_{\text{H}_2\text{O}}]}{[a_{\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7.\text{H}_2\text{O}}]} \quad (5.4)$$

şeklinde iki çözünürlük çarpımı denkliği çıkarılmaktadır. K_T ile verilen, Eşitlik (3.1)'e ait toplam reaksiyonun ve Eşitlik (5.1) ile verilen reaksiyonun çözünürlük

çarpımı; K_1 (PbO'in iyonlaşma reaksiyonunun çözünürlük çarpımı) ile K_2 denklemlerinin çarpımına eşittir. Dolayısıyla;

$$K_1 = \frac{K_T}{K_2} = \frac{[Pb^{2+}][a_{C_6H_8O_7 \cdot H_2O}]}{[a_{PbO}][H^+]^2} \quad (5.5)$$

şeklindedir. Eşitlik (5.5) ile verilen denkleme göre; çözündürme sırasında çözeltideki $[Pb^{2+}]$ arttıkça $[H^+]$ artmakta yani, çözeltinin pH değeri azalmaktadır. Bu ilişki göz önüne alınarak PbO'in $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ içeren çözeltilerde çözündürülme sürecinin çözelti asitliğindeki değişimin gözlenmesiyle kontrol edilebileceği görülmektedir (Şekil 4.28).

PbO'in γ mol oranı 1 olan çözeltilerle gerçekleştirilen çözündürme deneylerinde (Şekil 4.29), 60 dakikalık çözündürme sonrasında kurşun çözeltiye %0,5 oranında geçerken, 15 ve 30 dakikalık çözündürme deneyleri sonrasında çözeltiye kurşun geçişi ortalama %0,14'tür. PbO'in $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ile çözündürülerek $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ üretimi 15 dakikalık bir işlem sonrasında tamamlanmaktadır. Bu süre işlem sonrası çözeltiye geçen kurşun miktarı açısından da tercih edilir seviyededir. Çözündürme süresinin arttırılmasıyla çözeltiye geçen kurşun miktarındaki bir miktar artışın sebebi oluşan $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ 'ın belirli oranda geri çözünmesidir.

PbO'den $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ sentezi sürecinde sıcaklığın arttırılması çözeltiye geçen kurşun miktarını arttırırken (Şekil 4.30), işlemin tamamlanmasını hızlandıran bir etkisi olmamaktadır. Sıcaklığın artışıyla çözünürlüğün artmasından dolayı ortam sıcaklığında %0,14 oranında kurşun çözeltiye geçerken, 40°C'de gerçekleştirilen işlem sonrasında %0,18 oranında kurşun kaybı olmaktadır. Bunun nedeni sudaki çözünürlüğün sıcaklık artışıyla yükselmesidir. Belli bir çözünürlük artışından söz etmekle birlikte, sıcaklık artışının da, çözündürme süresinde olduğu gibi reaksiyonun tamamlanmasına olumlu bir etkisi gözlenmemektedir.

PbO'in $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ çözeltisi ile çözündürülmesinde K/S'nin arttırılması çözeltiye geçen kurşun miktarını azaltmaktadır (Şekil 4.31). Çözündürme işleminde 1/3 K/S'nda gerçekleştirilen deneylerle en uygun $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ konsantrasyonuna ulaşılmakta, işlem sonrasında en az oranda kurşun kaybıyla birlikte yapı tamamen

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğine dönüşmektedir. Daha fazla K/S'nda, çözündürme sırasında çözelti tükendiğinden deneyler tamamlanamamaktadır. Bu durum, çözündürme işlemi sırasında serbest suyun da kullanıldığını göstermektedir. Suyun bir kısmı da, ısıveren reaksiyon sürecinden dolayı buharlaşmayla kaybolmaktadır.

Farklı iki K/S'nda çözündürme sıcaklığındaki artışın etkisinin incelendiği deneylerde (Şekil 4.32) yine sıcaklık artışıyla çözeltiye geçen kurşun miktarının arttığı görülmektedir. Bu deneyler sonrasında da ürün açısından olumlu bir etki görülmemektedir.

PbO 'in $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile çözündürülmesiyle elde edilen katı fazın Şekil 4.33 ile verilen X-ışını difraksiyonu analizi Philips Highscore, Highscore Plus (X'Pert Plus Program for Crystallography and Rietveld Analysis, Philips Analytical B. V.) ve PCPDFWIN (JCPDS-ICDD) gibi bilgisayar yazılımları kullanılarak tanımlanamamıştır. Eşitlik (3.1) ile verilen reaksiyona göre oluşması beklenen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ile Kourgiantakis ve arkadaşları tarafından [78] farklı bir hammadde ve yöntem kullanılarak üretilen bileşiğin benzer olacağı öngörülerek, Cambridge Kristallografi Veri Merkezi'nden (Cambridge Crystallographic Data Centre) ilgili çalışmanın CIF (Crystallographic Information File –Kristallografi Bilgi Dosyası) dosyası talep edilmiştir. Crystal Web ara yüzü kullanılarak talep edilen dosya yukarıda belirtilen yazılımlar yardımıyla Şekil 4.34 ile verilen X-ışını difraksiyonu diyagramına dönüştürülmüştür. Kourgiantakis ve arkadaşlarının çalışmalarıyla tek kristal X-ışını difraksiyonu, difraksiyon ve kristal belirleme yazılımları kullanılarak ürünün [78] kristal yapısı ve bağ enerjileri, CIF dosya düzenine dönüştürülmüş ve çalışmanın yayınlandığı makale ile birlikte Cambridge Kristallografi Veri Merkezi'ne (Cambridge Crystallographic Data Centre) sunulmuştur. Karşılaştırmalı X-ışını difraksiyonu analizi PbO 'in $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ çözeltisi ile çözündürülmesiyle elde edilen katı fazın $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil B. 8).

PbO 'in $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle çözündürülmesi işlemi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizinde (Şekil B. 9) karboksilat yapısının kuvvetli soğrulmaları görülmektedir. 1599 ve 1662 cm^{-1} 'de görülen asimetric gerilme titreşimleri ile 1520 ile 1327 cm^{-1} 'de görülen simetric gerilme titreşimleri COO^- grubuna aittir. Analiz

sonrasında elde edilen tüm bantlar, Şekil B. 4 ile verilen saf $C_6H_8O_7.H_2O$ ile karşılaştırıldığında daha düşük frekanslara ötelenmektedir. Bu da ilgili ligantın kurşun (II) ile karmaşık bileşik oluşturarak titreşim durumunu değiştirdiğini göstermektedir. Sonuçlar gerek kurşun gerekse diğer bazı metallerin sitrat yapıları için verilen sonuçlarla uyum içindedir [78, 87, 88].

Hammadde PbO 'ın SEM görüntüsü Şekil 3.3, $C_6H_8O_7.H_2O$ çözümlendirmesiyle üretilen $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüleri ise Şekil 4.35, Şekil 4.36, Şekil B. 10, Şekil B. 11 ve Şekil B. 12 ile verilmektedir.

PbO 'ın SEM görüntüsü, diğer görüntülerle karşılaştırıldığında yapıdaki değişim açıkça görülmektedir. Çözümlendirme sonrasında elde edilen katı faz genellikle kolonsal tanelere sahip olup daha büyük taneler levha şekline dönüşmektedir (Şekil 4.36).

Şekil 4.37 ile verilen DSC analizi sonuçlarına göre $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ inert (atıl) ortamda ısıtıldığında $160^{\circ}C$, $195^{\circ}C$, $271^{\circ}C$ ve $300^{\circ}C$ sıcaklıklarda yapıda çeşitli dönüşümler meydana gelmektedir. Bu bölümle ilgili irdeleme Şekil 4.47 ile birlikte, aşağıda yapılmaktadır.

Karboksilat sentezi amacıyla incelenen diğer akümülatör pastası bileşiği PbO_2 , Eşitlik (3.2) ile verilen reaksiyonun stokiyometrisine göre belirli oranlarda $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltilerle reaksiyona sokulmuştur.

Saf PbO_2 'in $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 karışımı içeren çözeltilerle en uygun çözümlendirme şartları; 1 mol PbO_2 için 4 mol $C_6H_8O_7.H_2O$ ve 2 mol H_2O_2 içeren çözeltiyle, 1/5 K/S'nda, $20^{\circ}C$ sıcaklıkta ve 60 dakikada elde edilmektedir. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı ortalama %1'dir.

PbO_2 , H_2O_2 ve $C_6H_8O_7.H_2O$ çözeltileriyle ayrı bir şekilde çözümlendirildiğinde ise farklı sonuçlar alınmaktadır. PbO_2 , H_2O_2 içeren çözeltilerde ortam sıcaklığında ve $40^{\circ}C$ 'de çözümlendirildiğinde çözeltiye kurşun geçişi ancak ortalama %0,005 oranındadır. İşlem başlangıcında çözelti sıcaklığında geçici bir sıcaklık artışı olmaktadır. İşlem sonrasında katı faz yine PbO_2 bileşimindedir. PbO_2 'in $C_6H_8O_7.H_2O$ ile çözümlendirilmesinde ise 60 dakikalık işlem sonrasında ortalama

%3,5 oranında kurşun çözeltiye geçmektedir. X-ışını difraksiyonu analizi işlem sonrası katı fazda bir miktar $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ oluştuğunu göstermektedir. Bu irdeleme, ilgili kaynaktaki [67] bilgilerle de uyum içerisindedir. Ancak reaksiyonun tamamlanmasının çok uzun sürelerde mümkün olacağı anlaşılmaktadır.

PbO_2 'in H_2O_2 çözeltileriyle reaksiyonu sonrasında elde edilen katı fazda bir değişiklik olmadığından,



Eşitlik (5.6) ile verilen reaksiyonun normal şartlarda oluşması mümkün değildir. Dolayısıyla saf PbO_2 'den $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiği ancak $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözelti ortamlarında oluşabilmektedir. Çözünme mekanizması karmaşık olmakla birlikte, çözeltilerde bulunan H_2O_2 ile $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ 'ın bir araya gelmesiyle oluşan kuvvetli indirgeyici ortam, +4 değerlikli Pb iyonlarının +2 değerlikli Pb iyonlarına indirgenmesine neden olarak $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$ bileşiğini oluşturmaktadır. Kuvvetli oksitleyici olarak bilinen H_2O_2 , çözündürme sırasında da gözlenen O_2 çıkışıyla bu reaksiyonda indirgeyici olmaktadır. Atık akümülatör pastasının HBF_4 ve H_2SiF_6 ortamında elektrolizi sırasında ilave edilen H_2O_2 ve pastadaki Pb metaliyle [69] ve ayrıca, H_2O_2 yerine, Pb/Pb^{2+} ile $\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$ arasındaki standart potansiyele sahip herhangi bir redoks çiftinin elektrolite ilave edilmesi durumunda [68] benzer sonuçlar alındığı belirtilmektedir.

Farklı miktarlarda $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren başlangıç çözeltileriyle yapılan deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarları (Şekil 4.38) analiz edilmiştir. Kullanılan belirli bir $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ miktarı için H_2O_2 miktarının artırılması çözeltiye geçen kurşun miktarını artırmaktadır. Örneğin 4 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ ile 3 mol H_2O_2 içeren çözeltiyle gerçekleştirilen deneyler sonrasında ortalama %2,96 oranında kurşun kaybı olurken, H_2O_2 mol miktarı 6 ile deneyler gerçekleştirildiğinde çözeltiye kurşun geçme oranı %3,2 olmaktadır. Ayrıca belirli bir H_2O_2 miktarı için $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ miktarının artırılması da çözeltiye geçen kurşun oranını artırmaktadır. Örneğin, 3 mol H_2O_2 ile 3 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle gerçekleştirilen çözündürme işlemleri sonrasında çözeltildeki kurşun miktarı ortalama %2,60 iken, 6 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ kullanılarak gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye %3,5 oranında kurşun geçmektedir.

PbO₂'in C₆H₈O₇.H₂O ve H₂O₂ içeren çözeltiler yardımıyla çözümlendirilmesi işlemlerinde (Şekil 4.41), çözümlendirme sıcaklığının artırılması çözeltiye geçen kurşun miktarını arttırmaktadır. 4 mol C₆H₈O₇.H₂O ve 4 mol H₂O₂ içeren başlangıç çözeltisiyle, 20°C'de yapılan deneyler sonrasında, çözeltiye geçen kurşun miktarı %3,05 iken, 30°C sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonrasında %3,86 ve 40°C'de gerçekleştirilen deneyler sonrasında %4,80 oranında kurşun çözeltiye geçmektedir. Sıcaklık artışı, çözünürlüğü arttırmakla birlikte çözeltide bulunan H₂O₂'in parçalanarak reaksiyona girmeden ortamdan uzaklaşmasına neden olmaktadır. Ortam sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda PbO₂'in C₆H₈O₇.H₂O ve H₂O₂ karışım çözeltileriyle çözümlendirilmesi verimli değildir.

PbO₂'in çözümlendirilmesinde (Şekil 4.40) 1/50 K/S'yla gerçekleştirilen deneyler sonrasında (4 mol C₆H₈O₇.H₂O ve 4 mol H₂O₂ içeren başlangıç çözeltisi için) ortalama %3,05 oranında kurşun çözeltiye geçerken, K/S 1/5 olarak gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı %1,48 olmaktadır. K/S'nın artırılmasıyla, bir diğer deyişle, aynı oranda C₆H₈O₇.H₂O ve H₂O₂ kullanılarak konsantrasyonun artırılmasıyla PbO₂'in reaksiyonu daha etkin bir şekilde gerçekleşmekte ve dolayısıyla çözeltiye geçen kurşun miktarı azalmaktadır.

PbO₂'in C₆H₈O₇.H₂O ve H₂O₂ içeren çözeltilerle çözümlendirilmesinde (Şekil 4.41) en uygun süre 60 dakikadır. Çözümlendirme süresinin çözeltiye geçen kurşun miktarına belirgin bir etkisi bulunmamaktadır. 60 dakikadan daha kısa sürelerde elde edilen katı faz, reaksiyona girmemiş PbO₂ içermektedir.

Farklı miktarlarda H₂O₂ ilave edilerek hazırlanan başlangıç çözeltileriyle gerçekleştirilen PbO₂'in çözümlendirilmesi deneylerinde (Şekil 4.42) en iyi sonuç 2 mol H₂O₂ (ve 4 mol C₆H₈O₇.H₂O) kullanıldığında alınmaktadır. Başlangıç çözeltisinde 1,5 ve 1,75 mol H₂O₂ bulunduğunda çözümlendirme sonrasında çözeltiye ortalama %2 kurşun geçmekte ve reaksiyon tamamlanmamaktadır. 2 mol H₂O₂ içeren başlangıç çözeltilerinden itibaren işlem sonrasında çözeltiye ortalama %1 oranında kurşun geçmektedir. Çözümlendirme işleminde kullanılan H₂O₂ miktarları incelendiğinde (Tablo 4.2) 1 mol H₂O₂ başlangıç çözeltisiyle gerçekleştirilen deneyler sonrasında H₂O₂'in hemen tamamı kullanılmakta ancak bu, reaksiyonun tamamlanması için yeterli olmamaktadır. En uygun şart olarak verilen 2

mol H_2O_2 başlangıç çözeltilerinde ise %86,75 oranında bir H_2O_2 tüketimi söz konusudur.

PbO_2 'in çözümlendirilmesi deneylerinde çözümlendirme sırasında çözeltilerin sıcaklığı ve pH değeri değişmektedir (Şekil 4.43). Çözümlendirme işleminin başlamasıyla birlikte hızlı bir sıcaklık artışı olmaktadır. İşlemin 3. dakikası sonrasında yüksek miktarda O_2 çıkışıyla birlikte çözelti sıcaklığı yükselmektedir. Bunun sebebi, H_2O_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile reaksiyona girerek indirgeyici ortam oluşturmaktadır. Daha sonra çözelti sıcaklığı azalmakta ve $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği oluşmaya başlamaktadır. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin tamamen oluştuğu, yani reaksiyonun tamamlandığı pH değeri yaklaşık 0,8'dir.

Yalnız $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltileriyle gerçekleştirilen çözümlendirme işlemleriyle de kanıtlandığı gibi reaksiyon çok yavaş ilerlemekle birlikte +4 değerlikli kurşun iyonunun $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile indirgenebildiği de göz önüne alınmalıdır. Yaklaşık 24 saat sürdüğü ifade edilen [67] bu reaksiyon, H_2O_2 ilavesiyle çok daha kısa zamanda gerçekleşmektedir.

PbO_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında elde edilen katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi (Şekil 4.44) ile PbO 'in çözümlendirilmesiyle oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi aynı sonuçları vermektedir. Bölüm 4.2.1.2 ile açıklanan yöntem kullanılarak gerçekleştirilen faz tanımlama işlemleri sonrasında fazın, Kourgiantakis ve arkadaşları [78] tarafından üretilen (Şekil 4.34) faz ile aynı olduğu ($\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$) kanıtlanmaktadır. Fazların bir arada karşılaştırılması Şekil B. 8 ile verilmektedir.

Saf PbO_2 hammaddesinden üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın FT-IR analizi (Şekil B. 14) de saf PbO hammaddesinden üretilen bileşikle benzerlikler göstermektedir. 1600 ve 1642 cm^{-1} 'de görülen asimetric gerilme titreşimleri ile 1517 ile 1326 cm^{-1} 'de görülen simetric gerilme titreşimleri COO^- grubuna ait soğurulmalardır.

Hammadde olarak kullanılan saf PbO_2 'in SEM görüntüsü (Şekil 3.4) ile üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin SEM görüntüleri (Şekil 4.45, Şekil 4.46, Şekil B. 15, Şekil B. 16, Şekil B. 17 ve Şekil B. 18) yapının tamamen değiştiğini kanıtlamaktadır. Saf PbO_2 'ten üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği ile saf PbO 'ten üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği arasındaki temel farklılık oluşan tanelerin boyutlarıdır. Saf

PbO'ten üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin ortalama tane boyutu (Şekil 4.35), saf PbO_2 'ten üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin tane boyutundan (Şekil 4.45) daha büyüktür. Bunun sebebi reaksiyon süreçleriyle ilgilidir. Saf PbO'ten $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in elde edilmesi 15 dakikada, saf PbO_2 'ten $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'in sentezlenmesine göre daha hızlı gerçekleşmektedir. Bir diğer deyişle, saf PbO'ten $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşumu taşınım kontrollü ilerleyerek kolonsal taneleri oluşturmaktadır. Saf PbO_2 hammaddesi ile işlem yapıldığında $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ oluşumu yavaş gelişen kimyasal bir reaksiyonla kontrol edilmektedir ve daha küçük boyutlu kolonsal taneler oluşmaktadır. Kolonsal tane yapılarıyla birlikte yine benzer şekilde, süreye bağlı olarak, taneler büyüdükçe levhasal bir yapı almaktadır. Şekil B. 17 ve Şekil B. 18, büyümeyle oluşan gerilmelerden dolayı tanede meydana gelen çatlağı göstermektedir.

PbO'ten elde edilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TEM görüntüleri (Şekil B. 13) ile PbO_2 'ten elde edilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin TEM görüntülerini (Şekil B. 19) birlikte değerlendirmek mümkündür. Elde edilen tozlara TEM analizi, Bragg eşitliğini kullanarak X-ışını difraksiyon karakteristiğini karşılaştırmak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Hesaplamalar sonrasında X-ışını difraksiyonu analiziyle elde edilen d ve 2Θ değerleri ile TEM analiziyle hesaplanan değerler birbirinden farklıdır. Bunun nedeni Şekil B. 13 ve Şekil B. 19 ile verilen görüntülerde olduğu gibi, analiz alınan bölgede meydana gelen bozunma/ergimelerdir. TEM analizi sırasında bir bölgeden görüntü alındıktan çok kısa bir süre sonra yapıda bozulmalar meydana gelmektedir. Elektron bombardımanından etkilendiği şeklinde açıklanabilecek bu durumdan dolayı hesaplanan X-ışını difraksiyonlarında farklılıklar meydana gelmektedir.

PbO_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözelti karışımı ile çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın DSC analizi (Şekil 4.47) ile PbO'in çözömlendirilmesiyle elde edilen katı fazın DSC analizi sonuçları (Şekil 4.37) da benzerdir. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin azot gazı atmosferinde gerçekleştirilen DSC analizlerini yorumlamak amacıyla 160°C , 195°C , 271°C ve 300°C sıcaklıklarda yine atıl atmosfer şartlarında yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu analizleri yapılmıştır. 160°C 'deki yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu analizi (Şekil 4.48) $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısının değişmediğini göstermektedir. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın DSC

analizlerinde (Şekil 4.37 ve Şekil 4.47), bu sıcaklığa kadar bir ağırlık değişimi gözlenmemektedir. 160°C'den itibaren ısıveren bir reaksiyon ve ardından bir seri ısıtılan reaksiyonlarla birlikte yaklaşık 430°C'ye kadar doğrusala yakın bir ağırlık azalması söz konusudur. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın kristal suyunun buharlaştığı sıcaklığın tespit edilmesi bu yolla mümkün olamamaktadır. Metal karboksilatların suyunun uzaklaşması sırasında yapıda bozulmaların meydana geldiği geçmiş çalışmalarda açıklanmaktadır [89]. 160°C'den itibaren hızlı bir şekilde meydana gelen ısıveren reaksiyonun $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın ya da kristal suyu buharlaşmış yapının farklı yapılara dönüştüğü şeklinde açıklanabilmektedir. Isıtılan reaksiyonun gerçekleştiği 195°C'de yapılan yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu analizi (Şekil 4.49) yapının amorf bir hal almaya başladığını göstermektedir. Çeşitli metal karboksilat bileşiklerinin ısıtılma dönüşümlerinin incelendiği çalışmalarda, yapının keton ya da alkenlere dönüştüğü belirtilmektedir[90]. 271°C'de yapılan yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu (Şekil 4.50) da yapının amorf olduğunu göstermektedir. Karboksilat yapısının karbonat ve ardından oksit yapısına dönüşeceği öngörüsü yukarıda açıklanan yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarıyla desteklenmemektedir. 300°C'deki yüksek sıcaklık X-ışını difraksiyonu analizinde ise yapının kurşun metaline dönüştüğü görülmektedir. Çeşitli karboksilat bileşiklerinin atıl atmosferde ısıtıldığında metal yapısına dönüştüğüyle ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır [90]. İki ve dört sulu kurşun sitrat bileşiği için de benzer sonuçlar alınmaktadır [89]. Dolayısıyla PbO ve PbO_2 'ten farklı iki yöntemle üretilen yeni $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği, azot atmosferinde ısıtıldığında 300°C'de kurşun metali oluşmaktadır. Farklı iki yöntemle üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin atıl atmosferdeki ısıtılma davranışı, her aşamada meydana gelen reaksiyonların açıklanabilmesi açısından daha detaylı bir şekilde incelenmelidir.

Ayrıca $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin atıl atmosfer altında metalik kurşuna dönüşme özelliği yanında atmosfer şartlarında ısıtıldığında davranışı da önemlidir. Yapılan ön çalışmalar, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın atmosferik şartlarda herhangi bir ilaveye gerek olmaksızın ısıtıldığında, kurşun oksite dönüştüğünü göstermektedir. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğine bağlı sitrat kökünün kendi enerjisi/ısısı kullanılarak alternatif bir kurşun oksit üretimiyle kurşun-asit akümülatörlerinde kullanılabilecek kalitede ürün elde edilebileceği öngörülebilmektedir. Böylece kurşun-asit akümülatörlerinde kullanılan kurşun oksitlerin üretimi yöntemlerinin

geliştirilmesiyle ilgili çalışmalara [85, 91, 92] yeni bir yaklaşım getirilmiş olmaktadır.

Akümülatör pastasının bileşenlerinden bir diğeri olan saf PbSO_4 ise önce $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiler, daha sonra da $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ karışımını içeren çözeltiler yardımıyla çözümlendirilmiştir.

Çeşitli çalışmalarda, SO_2 içeren atık gazlardaki kükürdü gidermek için, sitrik asit ya da sodyum sitrat çözeltilerinin (sitrat yöntemi) kullanıldığı belirtilmektedir [93, 94]. Sitratlı çözeltilerin kükürdü tutma özelliği göz önüne alındığında, akümülatör pastasında bulunan kükürdün giderilmesi için $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle yeni bir çözümlendirme sürecinin geliştirilmesi öngörülmektedir.

Saf PbSO_4 'ın, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ karışımı içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi deneyleri sonrasında en uygun çözümlendirme şartları; 1 mol PbSO_4 için 2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiyle, 1/5 K/S'nda, 20°C sıcaklıkta ve 60 dakikalık çözümlendirme sonrasında elde edilmektedir. Bu şartlarda gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı ortalama %1,05'tir.

PbSO_4 'ın sülfat yapısının uzaklaştırılması amacıyla alkali hidroksitlerin kullanılması bilinen bir uygulamadır. Bu çalışmada ise aynı amaçla bir alkali sitrat bileşiği kullanılmıştır. PbO ve PbO_2 bileşiklerinden üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğine ulaşabilmek amacıyla PbSO_4 , çeşitli konsantrasyonlarda $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltileriyle çözümlendirilmiştir. Farklı ζ mol oranlarıyla 60 dakika boyunca, 20°C 'de gerçekleştirilen çözümlendirme işlemleri sonrasında (Şekil 4.52) çözeltiye kurşun geçişi en düşük %19,80 oranında sağlanabilmektedir. $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ miktarındaki artış çözeltiye kurşun geçişini yeterince azaltmamakta, çözümlendirme sonrasında yüksek oranda kurşun kaybı olmaktadır.

PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle çözümlendirilmesi deneylerinde (Şekil 4.53) çözümlendirme sıcaklığının arttırılmasıyla işlem sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarında artış olmaktadır. 1 mol PbSO_4 için 2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle 60 dakika boyunca gerçekleştirilen deneylerde, 20°C deney sıcaklığı için %22,15 oranında kurşun çözeltiye geçerken, 40°C 'de gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye %33,30 oranında kurşun geçmektedir. Sıcaklık artışıyla çözünürlükteki

artışın etkisi PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle olan reaksiyonunda da görülmektedir. Bununla birlikte, çözömlendirme sıcaklığının 60 dakikadan 120 dakikaya çıkarılması ise çözeltiye geçen kurşun miktarını azaltmaktadır Aynı mol oranlarıyla 20°C 'de gerçekleştirilen deneyler için yine 60 dakika sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı ortalama %22,15 iken, çözömlendirme süresi 120 dakikaya çıkartıldığında bu oran ortalama %16,30'a düşmektedir. Çözömlendirme süreleri 300 dakikaya kadar çıkartıldığında bile (Şekil 4.54) çözeltide ortalama %16 oranında kurşun bulunmaktadır. 120 dakikalık çözömlendirme sürelerinden itibaren çözelti içerisindeki kurşun miktarındaki azalma eğilimi yavaşlamakta ve çözömlendirme işleminin 300 dakikaya çıkartılması bile yüksek oranda kurşun kaybına engel olamamaktadır.

PbSO_4 'ın, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle çözömlendirilmesi deneyleri sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı yeterli seviyeye indirilemediğinden $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisine belirli oranlarda $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek çözömlendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. ζ mol oranı 0,5 olan ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilmeyen benzer şartlardaki deneylerde 60 dakika sonrasında çözeltiye %22,15 oranında kurşun geçerken (Şekil 4.54), başlangıç çözeltisinde 0,1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bulunduğunda çözeltiye kurşun geçme oranı ortalama %7,35'e düşmektedir (Şekil 4.55). Başlangıç çözeltisinde bulunan $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarının arttırılması işlem sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarını azaltmaktadır. $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ miktarı 1 mol'e çıkartıldığında, çözeltiye kurşun geçme oranı ortalama %2,28'e düşerken, 2 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edildiğinde %2,20 oranında kurşun çözeltiye geçmektedir (Şekil 4.55). Başlangıç çözeltilerine $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilmesi çözeltide bulunan kurşunun çökmesini sağlamaktadır.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözelti karışımıyla PbSO_4 'ın çözömlendirilmesi deneylerinde çözömlendirme sıcaklığının artışıyla çözeltiye geçen kurşun oranı (Şekil 4.56) artmaktadır. 20°C 'de gerçekleştirilen deneyler sonrasında çözeltiye %3,65 oranında kurşun geçerken bu oran 40°C çözömlendirme sıcaklığında yapılan deneyler sonrasında elde edilen çözeltiler için ortalama %4,80'dir. Başlangıç çözeltisine $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilavesinin çözeltiye geçen kurşun miktarını düşüren etkisiyle birlikte, çözömlendirme sıcaklığının kurşun çözünürlüğünü arttırma etkisi bu incelemelerde de görülmektedir.

PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltileriyle çözümlendirilmesinde K/S arttırıldığında (Şekil 4.57) çözeltiye geçen kurşun miktarı azalmaktadır. ζ mol oranı 0,5 olan başlangıç çözeltilerine 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek gerçekleştirilen deneylerde 1/5 K/S'nda kurşun, %1,05 oranında çözeltiye geçmektedir. K/S'nın arttırılması, yani başlangıç çözeltilerinde bulunan $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ konsantrasyonlarının arttırılması, reaksiyonların daha etkin bir şekilde gerçekleşmesini ve çözeltiye düşük oranda kurşun geçişini sağlamaktadır.

PbSO_4 'ın, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ karışımıyla çözümlendirilmesi süreci sıcaklık ve pH değerinden (Şekil 4.58) bağımsız olarak ilerlemektedir. Çözümlendirme süresince başlangıç sıcaklığı olan ortam sıcaklığında değişim olmamaktadır. Çözümlendirme boyunca pH değeri de ortalama 4,2 değerinde kalmaktadır.

PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı faz (Şekil 4.59) tıpkı PbO ve PbO_2 'ten üretilen fazlarda olduğu gibi var olan veri tabanlarıyla tanımlanamamaktadır. PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle çözümlendirilmesi sonrasında da $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin oluşacağı beklenmiştir. Ancak oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi (Şekil 4.59) ile PbO ve PbO_2 'ten üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği ve Kourgiantakis ve arkadaşlarının ürettiği faz (Şekil B. 8) birbirinden farklıdır.

PbSO_4 'ın, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle gerçekleştirilen çözümlendirme işlemi sonrasında oluşan katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi (Şekil 4.60) ise; hem PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazdan (Şekil 4.59), hem de PbO ve PbO_2 'ten üretilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tan farklıdır. Bu fazın da var olan veri tabanlarıyla tanımlanması mümkün değildir. İşlemler sonrasında elde edilen katı fazların kükürt içerip içermediği çeşitli etkileşimlerden dolayı kimyasal analizle tespit edilememektedir.

PbSO_4 'ın; $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi Şekil B. 20, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi ise Şekil B. 21 ile verilmektedir. Şekil B. 20 için 1544, 1387, 1254, 1025, 964, 841 ve 630 cm^{-1} 'lerde karakteristik soğrulmalar gözlenmektedir. Şekil B. 21 ise çözümlendirme işleminde

$C_6H_8O_7.H_2O$ ilavesinin oluşan katı fazın yapısını değiştirdiğini kanıtlamaktadır. Bu kez soğurulmalar 1537, 1402, 1386, 1247, 1137, 1077 ve 834 cm^{-1} 'de oluşmaktadır.

$PbSO_4$ 'ın $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ ve $C_6H_8O_7.H_2O$ içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın SEM görüntüleri Şekil 3.5 ile verilen saf $PbSO_4$ 'a ait SEM görüntüsünden tamamen farklıdır. Üretilen $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinden farklı olarak bu kez yapraksı bir görünüme sahiptir. Oluşan bileşiğin 600 büyütmedeki görüntüsü Şekil 4.61, 13000 büyütmedeki görüntüsü Şekil 4.62, 14000 büyütmedeki görüntüsü Şekil B. 22 ve 80000 büyütmedeki görüntüsü Şekil B. 23 ile verilmektedir.

Şekil B. 24 ile verilen TEM görüntüsü de bozunan yapının görüntüsüdür. $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ bileşiğinde olduğu gibi bu bileşik de elektron bombardımanından etkilenecek yapısını değiştirmektedir. Dolayısıyla TEM incelemesiyle yapının X-ışını difraksiyonu yapısını çıkarmak mümkün olamamaktadır.

Şekil 4.63, $PbSO_4$ 'ın $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ ve $C_6H_8O_7.H_2O$ içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın atıl atmosfer altında ısıtıldığında ağırlık değişimi ve reaksiyon tipi açısından davranışını göstermektedir. Buna göre yaklaşık 120°C 'de ısıveren, yaklaşık 290°C 'de ve 360°C 'de ısıalan ve yaklaşık 835°C 'de yine ısıveren bir reaksiyon meydana gelmektedir.

$PbSO_4$ 'tan elde edilen bileşik tanımlanamadığından yapılan birçok karakterizasyon çalışmasının irdelenmesi mümkün olmamaktadır. $PbSO_4$ 'ın $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ ve $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ ile $C_6H_8O_7.H_2O$ karışımını içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın irdelenebilmesi için daha detaylı ve kapsamlı bir çalışma yapılmalıdır.

Deneyisel çalışmaların son aşamasında karboksilat senteziyle tanımlanarak incelenen deneylerden elde edilen sonuçlar atık akümülatör pastasına uygulanmıştır. Atık akümülatör pastası; Tablo 4.3 ile verilen oranlarda $C_6H_8O_7.H_2O$, $C_6H_5Na_3O_7.2H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltiler hazırlanarak çözümlendirilmiştir.

Çözümlendirme işlemi sonrasında elde edilen katı fazın X-ışını difraksiyonu analizi Şekil 4.64 ile verilmektedir. X-ışını difraksiyonu analizine göre yapıda tanımlanamayan fazlar dışında az miktarda $PbSO_4$ bileşiğine rastlanmaktadır. Yapıda $PbSO_4$ 'ın varlığı atık akümülatör pastasının kimyasal analizinden ve karmaşık

yapısından kaynaklanmaktadır. Çözümleme işlemi sonrasında çözeltiye ortalama %1,84 oranında kurşun geçmektedir. Bu değer saf PbO, PbO₂ ve PbSO₄ bileşiklerinin çözümümlendirilme sonuçları göz önüne alındığında uyumlu bir sonuç alındığını göstermektedir. Ancak elde edilen katı fazın yine tanımlanması mümkün olamamaktadır.

Bununla birlikte elde edilen fazın daha kapsamlı incelenmesiyle karakterizasyonu tamamlanabilecektir. Ayrıca bu bileşiğin de hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan akümülatör pastasının değerlendirilmesine alternatif bir yöntem geliştirmek üzere bir ara ürün olarak tanımlanabileceği öngörülmektedir. Bu amaçla çeşitli çözeltiler kullanılarak elde edilen bileşiğin çözünürlüğü incelenmiştir.

İşlemler 1 N HNO₃, 1 N CH₃COOH, 1 N HCl, metanol, etanol ve saf suyla 25°C’de 24 saat, 100°C’de ise 1 saat süreyle ultrasonik su banyosunda karıştırma uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Tablo 5.1 ile listelenen sonuçlar bu bileşiğin, birçok kurşun ve kurşun bileşiğine göre [95, 96] daha fazla çözünme eğiliminde olduğunu göstermektedir. Elde edilen bu ön çalışmayla görülen çözünürlük değerleri göz önüne alınarak atık akümülatör pastasının hidro-elektrometalurjik yolla alternatif bir geri kazanım yönteminin geliştirilmesi mümkün görünmektedir.

Tablo 5.1: PbSO₄’ın C₆H₅Na₃O₇.2H₂O ve C₆H₈O₇.H₂O içeren çözeltilerle çözümümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın farklı ortamlardaki çözünürlük değerleri (İşlemler 25°C için 24 saat, 100°C için ise 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir).

Çözündürme Ortamı (25°C)	Çözünürlük (mg.l ⁻¹)
1 N HNO ₃	332,75
1 N CH ₃ COOH	35,20
1 N HCl	421,25
Metanol	2,12
Etanol	0,02
Su	21,45
Çözündürme Ortamı (100°C)	Çözünürlük (mg.l ⁻¹)
1 N HNO ₃	1140,00
1 N CH ₃ COOH	82,38
1 N HCl	876,25
Metanol	-
Etanol	-
Su	182,25

Akümülatör pastasının NaOH çözeltisi yardımıyla çözümlendirilerek kükürdünün giderilmesiyle oluşan katı faz, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltiler yardımıyla çözümlendirildiğinde ise $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiği (Şekil 4.65 ve Şekil B. 25) elde edilmektedir. Çözümlendirme işlemi sonrasında çözeltiliye ortalama %1,67 oranında kurşun geçmektedir.

Yukarıda irdelendiği gibi atık akümülatör pastasından elde edilen $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiğinden, atıl ortamda, yapısındaki sitrat kökünün enerjisi/ısısı kullanılarak kurşun metali elde etmek mümkündür. Yeni yöntemlerle üretilen $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiğinin yine geliştirilen yeni bir incelemeyle kendi enerjisini kullanarak kurşun metali üretimi var olan akümülatör pastası geri kazanım yöntemlerine bir alternatif olarak geliştirilebilecek değerdedir.

Ayrıca üretilen $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiğinin çeşitli ortamlardaki çözünürlük değerleri de incelenmiştir.

Tablo 5.2: Üretilen $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiğinin farklı ortamlardaki çözünürlük değerleri (İşlemler 25°C için 24 saat, 100°C için ise 1 saat süreyle gerçekleştirilmiştir).

Çözündürme Ortamı (25°C)	Çözünürlük (mg.l⁻¹)
1 N HNO ₃	1397,50
1 N CH ₃ COOH	55,75
1 N HCl	1553,75
Metanol	5,26
Etanol	4,53
Su	22,45
Çözündürme Ortamı (100°C)	Çözünürlük (mg.l⁻¹)
1 N HNO ₃	3162,50
1 N CH ₃ COOH	271,75
1 N HCl	2862,50
Metanol	-
Etanol	-
Su	163,25

$Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiğinin çözünürlük incelemelerinden de (Tablo 5.2) yine birçok kurşun ve kurşun bileşiğine [95, 96] göre daha yüksek çözünürlüğü olan bir bileşik elde edildiği görülmektedir. Bu inceleme; üretilen yeni $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiğinin uygun ortamlarda çözümlendirilerek elektrolizinin mümkün olabileceği hakkında bir ön fikir vermektedir. Böylece, atık akümülatör pastasının geri kazanımı için alternatif bir hidro-elektrometalurjik yöntemin geliştirilebileceği öngörülmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünya’da ve Türkiye’de kurşun-asit akümülatörlerinin kullanımı ve ömrü, ikincil kurşun metalurjisinin önemi ve kurşunun çevre sorunlarıyla ilişkisi göz önüne alındığında var olan yöntemlerin verimliliğinin artırılması ya da alternatif hurda kurşun-asit akümülatörleri geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi önemli bir gerekliliktir.

Hurda kurşun-asit akümülatörlerinde oluşan akümülatör pastasının kurşun ve bileşikleriyle çeşitli elementlerden oluşan karmaşık bir yapısı vardır. Bu karmaşık yapının özellikle incelenmesi gereken bileşenleri, zor çözünen PbO_2 ve yine zor çözünüp kükürt içeriğinden dolayı çevre sorunları yaratan $PbSO_4$ ’tır.

Tez çalışmasında atık akümülatör pastasının değerlendirmesine yönelik olarak iki farklı yöntem incelenmektedir.

İlk yöntemde akümülatör pastası NaOH çözeltileriyle çözümlendirilerek yapısında bulunan kükürt giderilmektedir. Kükürtsüz toz daha sonra karbotermik indirgeme yöntemiyle kurşun metaline dönüştürülmekte ve ardından rafinasyon işlemiyle antimonu arındırılmaktadır.

Atık akümülatör pastasında bulunan kükürdü gidermenin en ekonomik ve çevre dostu yolu hidrometalurjik çözümlendirme işlemlerdir.

Akümülatör pastasının NaOH çözeltileriyle çözümlendirilmesi 15 dakikada tamamlanmaktadır. 15 dakikadan sonra çözümlendirme sonrasında katıda kalan $PbSO_4$ miktarı, çözeltiliye geçen kurşun miktarı ve tüketilen NaOH miktarı açısından bir değişim olmamaktadır. Ortam sıcaklığında, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızıyla, 1/10 K/S için 0,7 M, 1/5 K/S için 1,4 M NaOH başlangıç çözeltileriyle, 15 dakikalık çözümlendirme işlemi sonrasında; akümülatör pastasındaki $PbSO_4$ oranı %0,5’e düşürülmektedir. Akümülatör pastasındaki $PbSO_4$, NaOH çözümlendirmesi sonrasında, X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarına göre, büyük ölçüde kurşun oksi-

hidroksit ($\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$) bileşiğine dönüşmektedir. Atık akümülatör pastasında PbO , %11,33 oranında bulunurken, kükürt giderme işlemi sonrasında toz %79,67 oranında PbO içermektedir.

En uygun indirgenme; 900°C sıcaklıkta, %10 karbon siyahı kullanılarak 30 dakika sürede sağlanmaktadır. Bu şartlarda, %90 oranında metal kazanma verimi elde edilirken metalde %0,1 oranında antimon kalmaktadır.

Karbotermik indirgeme deneylerinde, yüksek oranda antimon giderme sağlandığında kurşun kayıpları artmaktadır. Bu nedenle, indirgeme işlemi sonrasında yapılan Harris yöntemi türündeki rafinasyonla kurşun metalindeki antimon giderilebilmektedir. Buna göre, 450°C sıcaklıkta, %10 NaNO_3 ve %15 NaOH ilavesiyle gerçekleştirilen rafinasyon işlemi sonrasında %99 metal kurtarma verimiyle, ortalama %0,008 oranında kalıntı antimon içeren metal elde edilmektedir.

Doktora tezi çalışmasında karboksilat senteziyle kurşun üretimi alt başlığı altında incelenen diğer deney grubunda, akümülatör pastasını oluşturan PbO , PbO_2 ve PbSO_4 bileşikleri çeşitli kimyasal maddeler içeren çözeltilerle çözümlendirilmiştir. Akümülatör pastası bileşenlerinden PbO ; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle, PbO_2 ; $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 karışımı içeren çözeltilerle, PbSO_4 ise $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ karışımı içeren çözeltilerle çözümlendirildiğinde yeni kurşun bileşikleri elde edilmektedir.

Saf PbO , 1 mol PbO için 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltiyle, 1/3 K/S'nda, 20°C sıcaklıkta ve 15 dakika boyunca çözümlendirildikten sonra elde edilen katı faz saf $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğidir. Belirtilen şartlarda PbO 'ten $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretimi daha önce kaynaklarda rastlanmamış yeni bir işlemdir. Saf PbO için bu en uygun şartlardaki çözümlendirme işlemi sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı %0,017'dir.

Saf PbO_2 , 1 mol PbO_2 için 4 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve 2 mol H_2O_2 içeren karışım çözeltisiyle, 1/5 K/S'nda, 20°C sıcaklıkta ve 60 dakika boyunca çözümlendirildikten sonra elde edilen katı faz saf $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğidir. Belirtilen şartlarda PbO_2 'ten $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretimi daha önce kaynaklarda rastlanılmamış, yeni bir işlemdir. İşlem sırasında H_2O_2 indirgeyici olarak davranmakta ve zor çözünen PbO_2

iki değerklikli kurşuna dönüşmektedir. Saf PbO_2 için bu en uygun şartlardaki çözömlendirme işlemleri sonrasında çözeltiye geçen kurşun miktarı %1'dir.

Gerek saf PbO 'ten, gerekse saf PbO_2 'den iki farklı işlemlle üretilen fazın bileşimi aynıdır ve saf $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'tır. Elde edilen $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$, şu anda var olan X-ışını difraksiyonu veri tabanlarıyla tanımlanamamaktadır. İlgili bileşimin X-ışını difraksiyonu analizi ile tanımlanması, doktora tezi çalışmasında açıklanan iki farklı işlemden de farklı bir şekilde üretilmiş olan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın Cambridge Kristallografi Veri Merkezi'nden (Cambridge Crystallographic Data Centre) alınan verileriyle tanımlanabilmektedir. Ayrıca, FT-IR analizleri de $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ yapısını doğrulamaktadır.

Üretilen yeni $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşimine bağlı sitratın enerjisi/ısısı kullanılarak doğrudan metal fazına geçmek mümkündür. $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$, atıl atmosfer altında ısıtıldığında, 300°C 'de saf kurşun metale dönüşmektedir.

$\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşimine bağlı sitrat kökünün enerjisi/ısısı kullanılarak, atmosfer şartlarında, herhangi bir indirgeyici ya da cüruflaştırıcı ilaveye gerek olmadan kurşun-asit akümülatörlerinde kullanılabilecek kalitede kurşun oksit üretimi mümkün görünmektedir.

Saf PbSO_4 , 1 mol PbSO_4 için 2 mol $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve 1 mol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren karışım çözeltisiyle, 1/5 K/S'nda, 20°C sıcaklıkta ve 60 dakika çözömlendirildiğinde tanımlanamayan bir katı faz elde edilmektedir. Saf PbSO_4 için bu en uygun şartlardaki çözömlendirme işlemleri sonrasında, çözeltiye geçen kurşun miktarı %1,05'tir.

Bir alkali sitrat bileşimi yardımıyla PbSO_4 'ın kükürdünün giderilebileceği ve tıpkı PbO ve PbO_2 bileşiklerinin işlenmesinde olduğu gibi $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ üretililebileceği öngörölmüştür. Ancak, PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle çözömlendirilmesi sonrasında oluşan faz $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ olmamaktadır. Bilinen yaş analiz yöntemleriyle katı fazdaki kükürt miktarının tespit edilmesi mümkün olamamakla birlikte X-ışını difraksiyonu analizlerinde kükürt içeren bir faza rastlanmamaktadır. PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltilerle çözömlendirilmesi süreci ile ilgili bir bilgiye rastlanılmamaktadır. Çözömlendirme süreci ve çözömlendirme sonrasında oluşan ve tanımlanamayan

kurşun bileşiğinin kapsamlı karakterizasyonu, bilinen kükürt giderme işlemlerine alternatif bir çözümlendirme süreci geliştirilebileceği öngörülmektedir.

Saf akümülatör pastası bileşenleriyle en uygun şartları belirlenen çözümlendirme işlemleri, atık akümülatör pastasına ve kükürdü giderilmiş pastaya uygulanmış ve benzer sonuçlar alınmıştır.

Atık akümülatör pastasının $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$, $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi sonrasında, $PbSO_4$ çözümlendirilmesinde olduğu gibi, tanımlanamayan bir bileşik elde edilmektedir.

$NaOH$ çözümlendirmesiyle kükürdü giderilmiş pasta ise $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltilerle işlendiğinde $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ elde edilmektedir. Üretilen $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$; atıl atmosfer ortamında ısıtıldığında, herhangi bir ilave yapmaksızın, $300^\circ C$ 'de kurşun metale dönüşmektedir.

Atık akümülatör pastasının kükürdünün giderilmesi, ardından $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi ve üretilen $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ 'tan bir işlemle kurşun metali üretilmesi yeni ve alternatif bir atık akümülatör pastası geri kazanım yöntemidir.

Ayrıca gerek $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiği, gerekse tanımlanamayan kurşun bileşiğinin çeşitli ortamlardaki yüksek çözünürlüğü, atık akümülatör pastasının; çözümlendirme ve ardından elektroliz şeklindeki iki aşamayla geri kazanımının mümkün olabileceği hakkında bir fikir vermektedir. Elde edilen kurşun bileşiklerinin elektroliz şartları daha önce incelenmediğinden ek bir kapsamlı çalışmayı gerektirmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Habashi, F.**, 1997. Part Three, Primary Metals: 9 Lead, in *Handbook of Extractive Metallurgy, Volume II: Primary Metals, Secondary Metals, Light Metals*, pp. 581-640, Wiley-VCH, Weinheim.
- [2] **Prengaman, R. D.**, 2000. Lead Product Development in the Next Millennium, in *Lead-Zinc 2000*, Eds. Dutrizac, D. M., Gonzales, J. A., Henke, D. M., James, S. E. and Siegmund, J. A., pp. 17-22, The Minerals, Metals & Materials Society (TMS), Pennsylvania.
- [3] **Lamm, K. F.**, 1998. Secondary Lead, *Erzmetall*, **51**, Nr. 6, 438-455.
- [4] **McNicol, B. D. and Rand D. A. J.**, 1984. Power Sources For Electric Vehicles, *Studies In Electrical and Electronic Engineering V. 11*, Elsevier, Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo.
- [5] **Salkind, A. J., Kelley, J. J. and Cannone, A. G.**, 1995. Chapter 24: Lead-Acid Batteries, in *Handbook of Batteries*, pp. 24.1-24.89, Ed. In Chief Linden, D., McGraw-Hill, Inc., London.
- [6] **Berndt, D.**, 2003. Maintenance-Free Batteries, 3rd Ed., Research Studies Pres Ltd., Baldock, Hertfordshire, England.
- [7] **Gupta, K. G.**, 2003. Chemical Metallurgy, Principles and Practice, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [8] **United Nations Environment Programme**, 2000. Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Lead Battery Wastes, *Draft Technical Guidelines on Waste Lead-Acid Batteries*, Technical Working Group of The Basel Convention, Seventeenth Session, UNEP/CHW/TWG/17/6, Geneva.

- [9] **Forrest, H. and Wilson, J. D.**, 1990. Lead Recycling Utilising Short Rotary Furnaces, in *Lead-Zinc '90, Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, sponsored by the TMS Lead, Zinc, and Tin Committee and held during the 119th TMS Annual Meeting, pp. 971-978, February 18-21, Eds. Mackey, T. S. and Prengaman, R. D., Anaheim, California.
- [10] **Schenker, G.**, 1990. Lead Recycling From Battery Scrap and Other Raw Materials in Metaleurop's Lead Smelting Plant in Oker, in *Lead-Zinc '90, Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, sponsored by the TMS Lead, Zinc, and Tin Committee and held during the 119th TMS Annual Meeting, pp. 979-999, February 18-21, Eds. Mackey, T. S. and Prengaman, R. D., Anaheim, California.
- [11] **Reynolds, R. M., Hudson, P. E., Hudson, E. K. and Olper, M.**, 1990. Advances in Lead-Acid Battery Recycling: Engitec's Automated CX Breaker System, in *Lead-Zinc '90, Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, sponsored by the TMS Lead, Zinc, and Tin Committee and held during the 119th TMS Annual Meeting, pp. 1001-1022, February 18-21, Eds. Mackey, T. S. and Prengaman, R. D., Anaheim, California.
- [12] **Worcester, A. W., and Moenster, J. A.**, 1990. The Doe Run Company's Buick Resource Recovery Facility, in *Lead-Zinc '90, Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, sponsored by the TMS Lead, Zinc, and Tin Committee and held during the 119th TMS Annual Meeting, pp. 1023-1044, February 18-21, Eds. Mackey, T. S. and Prengaman, R. D., Anaheim, California.
- [13] **Prengaman, R. D. and McDonald, H.**, 1990. RSR's Full Scale Plant to Electro-win, in *Lead-Zinc '90, Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control*, sponsored by the TMS Lead, Zinc, and Tin Committee and held during the 119th TMS Annual Meeting, pp. 1045-1056, February 18-21, Eds. Mackey, T. S. and Prengaman, R. D., Anaheim, California.

- [14] **Ducati, U.**, 1984. Hydrometallurgical Method for Recovering Metal Materials from Spent Lead-Acid Storage Batteries, *United States Patent*, No: 4460442 dated 17.07.1984.
- [15] **Prengaman, R. D., Morgan, C. E., Hine, H. P. and Griffin, G. M.**, 2001. Process for Recycling Lead-Acid Batteries, *United States Patent*, Patent No: 6177056 B1, dated 23.01.2001.
- [16] **Prengaman, D. R.**, 1980. Reverberatory Furnace-Blast Furnace Smelting of Battery Scrap at RSR, in *Lead-Zinc-Tin'80, Proceedings of a World Symposium on Metallurgy and Environmental Control, sponsored by the TMS-AIME Lead, Zinc, and Tin Committee at the 109th AIME Annual Meeting*, pp. 985-1002, February 24-28, Eds. Cigan, C. M., Mackey, T. S. and O'Keefe, T. J., Las Vegas, Nevada.
- [17] **Smirnov, M. P., Sorokina, V. S. and Gerasimov, R. A.**, 1996. Organization of Environmentally Clean Hydroelectrochemical Production of Lead from Secondary Raw Material in Russia, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **37**, 1-5.
- [18] **Vaysgant, Z., Morachevsky, A., Demidov, A. and Klebanov, E.**, 1995. A Low-temperature Technique for Recycling Lead/Acid Battery Scrap Without Wastes and With Improved Environmental Control, *Journal of Power Sources*, **53**, 303-306.
- [19] **Jolly, R. and Rhin, C.**, 1994. The Recycling of Lead-Acid Batteries: Production of Lead and Polypropylene, *Resources, Conservation and Recycling*, **10**, 137-143.
- [20] **Kuznetsov, O. K., Syryatova, G. B. and Karpaushenko, O. Y.**, 1995. Experimental – Industrial Studies of the Reuse of the Ebonite Fraction of Lead Batteries, *Russian Journal of Non-ferrous Metals*, **36**, No. 9, 28-29.

- [21] **Bro, P. and Levy, S. C.**, 1994. Batteries and the Environment, in *Environmental Oriented Electrochemistry, Studies in Environmental Science*, **59**, pp. 131-162, Ed. by Sequeira, C. A. C, Elsevier, Amsterdam – London – New York – Tokyo.
- [22] **Ramus, K. and Hawkins, P.**, 1993. Lead/acid Battery Recycling and the New Isasmelt Process, *Journal of Power Sources*, **42**, 299-313.
- [23] **Behrendt, H. P.**, 2001. Technology of Processing of Lead Acid Batteries, *Erzmetall*, **54**, Nr. 9, 439-445.
- [24] **Guerrero, A., Romero, A., Morales, R. D. and Chavez, F.**, 1997. Thermodynamic Analysis of the Soda Ash Smelting of Lead Acid Battery Residue in a Rotary Furnace, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **36**, No. 2, 121-130.
- [25] **Mantsevich, N. M., Beser, A. D., Gnatovskii, E. S. and Pashchenko, G. G.**, 1995. Experience in Processing Secondary Lead-Containing Raw Material at the Ryazan Nonferrous Metals Production and Processing Plant, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **36**, No. 11, 21-26.
- [26] **Margulis, E.**, 1998. A Process for Recovering Metallic Lead from Exhausted Batteries, *United States Patent*, Patent No: 5788739 dated 04.08.1998.
- [27] **Muratsch, N. N.**, 1954. Handbuch Des Metallhüttenmannes, Band 1, pp. 451-496, Vebverlag Technik Berlin.
- [28] **Prengaman, R. D.**, 1995. Recovering Lead from Batteries, *JOM – Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **47**, 31-33.
- [29] **Acovenno, F. A. and Freudiger, T. W.**, 1975. Process for the Removal of Sulfur from Battery Wrecker Material Using Ammonium Carbonate Solution, *United States Patent*, Patent No: 3883348 dated 13.05.1975.

- [30] **Soto, H. and Toguri, J. M.**, 1985. Pollution-free Hydrometallurgical Process for the Recovery of Lead from Battery Scrap, in *Recycle and Secondary Recovery of Metals, Proceedings of the International Symposium on Recycle and Secondary Recovery of Metals and the Fall Extractive and Process Metallurgy*, pp. 257-273, December 1-4, Eds. Taylor, P., Sohn, H. Y. and Jarrett, N., The Metallurgical Society, Inc., Warrendale, PA.
- [31] **Cole, E. R., Lee, A. Y. and Paulson, D. L.**, 1985. Update on Recovering Lead from Scrap Batteries, *Journal of Metals*, **37**, 79-83.
- [32] **Kotakowski, M. A.**, 1981. Desulfation of Battery Mud, *United States Patent*, Patent No: 4273746 dated 16.06.1981.
- [33] **Moure, W. B. and Etsel, T. H.**, 1993. Method for Recovering Lead from Batteries, *United States Patent*, Patent No: 5211818 dated 18.05.1993.
- [34] **Ginatta, M. V.**, 1984. Method for the Electrolytic Production of Lead, *United States Patent*, Patent No: 4451340 dated 29.05.1984.
- [35] **Agrawal, A., Sahu, K. K. and Pandey, B. D.**, 2004. Recent Trends and Current Practices for Secondary Processing of Zinc and Lead. Part I: Lead Recovery, *Waste Management Research*, **22**, 240-247.
- [36] **Morachevskii, A. G., Vaisgant, Z. L., Rusin, A. I. and Khabachev, M. N.**, 2001. Removal of Sulfur From the Active Mass of Lead Battery Scrap, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **74**, No. 7, 1103-1105.
- [37] **Arai, K. and Toguri, J. M.**, 1984. Leaching of Lead Sulphate in Sodium Carbonate Solution, *Hydrometallurgy*, **12**, 49-59.
- [38] **Gong, Y., Dutrizac, J. E. and Chen, T. T.**, 1992. The Conversion of Lead Sulphate to Lead Carbonate in Sodium Carbonate Media, *Hydrometallurgy*, **28**, 399-421.
- [39] **Gong, Y., Dutrizac, J. E. and Chen, T. T.**, 1992. The Reaction of Anglesite (PbSO_4) Crystals with Sodium Carbonate Solutions, *Hydrometallurgy*, **31**, 175-199.

- [40] **Yanakieva, V. P., Haralampiev G. A. and Lyakov, N. K.,** 2000. Desulphurization of the Damped Lead Battery Paste with Potassium Carbonate, *Journal of Power Sources*, **85**, 178-180.
- [41] **Spijkerman, J. B. J. and Groenen, R. J. M.,** 1996. Process for the Recovery of Metallic Lead from Battery Paste, *United States Patent*, Patent No: 5514263 dated 07.05.1996.
- [42] **Andrews, D., Raychaudhuri, A. and Frias, C.,** 2000. Environmentally Sound Technologies for Recycling Secondary Lead, *Journal of Power Sources*, **88**, 124-129.
- [43] **Diaz, G. and Andrews, D.,** 1996. Placid – A Clean Process for Recycling Lead from Batteries, *JOM – Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **48**, 29-31.
- [44] **Diaz, G., Martin, D., Frias, C. and Sánchez, F.,** 2001. Emerging Applications of Zincex and Placid Technologies, *JOM – Journal of the Metals*, **53**, 30-31.
- [45] **Sabin, C. M.,** 1997. Battery Paste Recycling Process, *International Application Published Under The Patent Cooperation Treaty (PCT)*, International Publication Number: WO 97/12998, International Publication Date: 10.04.1997.
- [46] **Olper, M. and Fracchiha, P.,** 1990. Hydrometallurgical Process for Recovering in Pure Metal from All the Lead Contained in the Active Mass of Exhausted Batteries, *United States Patent*, Patent No: 4927510 dated 22.05.1990.
- [47] **Margulis, E.,** 1998. Process for the Manufacture of Pure Lead Oxide from Exhausted Batteries, *United States Patent*, Patent No: 5840262 dated 24.11.1998.
- [48] **Olper, M. and Fracchia P.,** 1992. Process for the Integral Recovery of the Sulphur Contained in Spent Lead Batteries, Obtained in the Form of Pure Sulphuric Acid for Reuse in the Production of New Batteries, *United States Patent*, Patent No: 5106466 dated 21.04.1992.

- [49] **Olper, M. and Maccagni, M.**, 2005. The Green Factory – Eco-Sustainable Production of Lead from Batteries, in *Lead & Zinc '05, Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing*, **2**, 921-932, Ed. Fujisawa, T., The Mining and Materials Processing Institute of Japan (MMIJ), Kyoto, Japan.
- [50] **Olper, M.**, 1991. CX-EW Process: a Comprehensive Recovery System for Lead-Acid Batteries, *Recycling Lead and Zinc: the Challenge of the 1990's*, Rome, Italy, June 11th/13th.
- [51] **Aranda, C. A. and Philip, P. J.**, 1970. Electrolytic Lead Refining as Practiced by the Cerro de Pasco Corporation at LA Oroya, Peru, in *AIME World Symposium on Mining & Metallurgy of Lead & Zinc, Extractive Metallurgy of Lead and Zinc*, **2**, pp. 891-915, Eds. Cotterill, C. H., Cigan, J. M., The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York.
- [52] **Dobrev, T. and Rashkov, S.**, 1996. Processes during the Electrowinning and Electrowining of Lead, *Hydrometallurgy*, **40**, 277-291.
- [53] **Olper, M.**, 1993. A Full Electrochemical Approach in Processing Junk Batteries, *EDP Congress, Proceedings of TMS Annual Meeting*, Denver, Colorado, USA, February 21st-25th, pp. 959-966.
- [54] **Olper, M. and Morcutte, S.**, 1995. CX-EWS Process: a New Process for the Electrochemical Treatment of the Spent Lead Acid batteries by Obtaining Electrolytic Lead and Elemental Sulphur, *Recycling Lead and Zinc into 21st Century*, Madrid, Spain, June 18th-23rd.
- [55] **Warlimont, H. and Olper, M.**, 1996. Electric Car Batteries: Avoiding the Environmental Drawbacks via Alternative Technologies, *JOM – Journal of the Metals*, **48**, 32-34.
- [56] **Olper, M. and Fracchia, P.**, 1991. Process for Producing Electrolytic Lead and Elemental Sulfur from Galena, *United States Patent*, No: 5039337 dated 13.08.1991.

- [57] **Ouirijnen, L.**, 1999. How to Implement Efficient Local Lead-acid Battery Recycling, *Journal of Power Sources*, **78**, 267-269.
- [58] **Zabaniotou, A., Kouskoumvekaki, E. and Sanopoulos, D.**, 1999. Recycling of spent Lead/Acid Batteries: The Case of Greece, *Resources, Conservation and Recycling*, **25**, 301-317.
- [59] **Daniel, S. E., Pappis, C. P. and Voutsinas, T. G.**, 2003. Applying Life Cycle Inventory to Reverse Supply Chains: A Case Study of Lead Recovery from Batteries, *Resources, Conservation and Recycling*, **37**, 251-281.
- [60] **Subramanian, V. R.**, 1997. Impact of Basel Convention on Secondary-lead Industry in Economics in Transition, *Journal of Power Sources*, **67**, 237-242.
- [61] **Ahmed, F.**, 1996. The Battery Recycling Loop: A European Perspective, *Journal of Power Sources*, **59**, 107-111.
- [62] **Socolow, R. and Thomas, V.**, 1997. The Industrial Ecology of Lead and Electric Vehicles, *Journal of Industrial Ecology*, **1**, 13-36.
- [63] **Salomone, R., Mondello, F., Lanuzza, F. and Micali, G.**, 2005. An Eco-balance of a Recycling Plant for Spent Lead-Acid Batteries, *Environmental Management*, **35**, 206-219.
- [64] **Hay, J. E.**, 2000. Environmental Technology Assessment Workshop Report, *United Nations Environment Programme* in conjunction with *The International Lead Management Centre*, and with the *Carl Duisburg Gesellschaft*, Manila, Republic of the Philippines.
- [65] **Emission Factor and Inventory Group**, 1998. Emissions of Lead and Lead Compounds from the Metallurgical Industry, in *Locating and Estimating Air Emissions From Sources of Lead and Lead Compounds*, **EPA-454/R-98-006**, U. S. Environmental Protection Agency Research Triangle Park, NC.
- [66] **Chen, T. T. and Dutrizac, J. E.**, 1996. The Mineralogical Characterization of Lead-acid Battery Paste, *Hydrometallurgy*, **40**, 223-245.

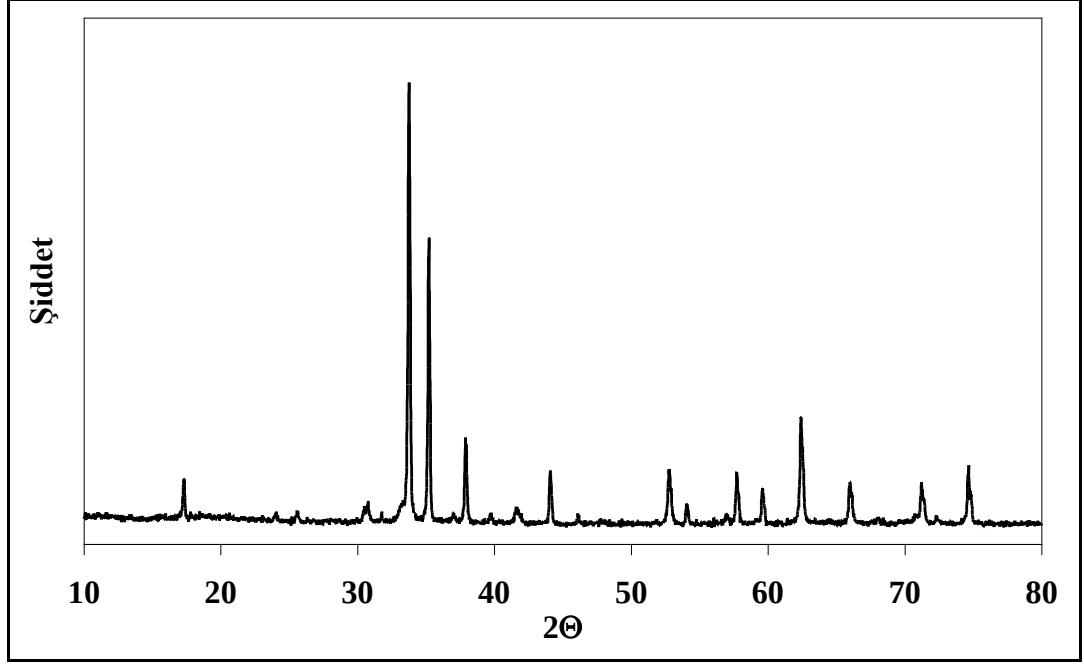
- [67] **Ferracin, L. C., Chácon-Sanhueza, E. C., Davoglio, R. A., Rocha, L. O., Caffeu, D. J., Fontanetti, A. R., Rocha-Filho, R. C., Biaggio, S. R. and Bocchi, N.**, 2002. Lead Recovery from a Typical Brazilian Sludge of Exhausted Lead-acid Batteries Using an Electrohydrometallurgical Process, *Hydrometallurgy*, **65**, 137-144.
- [68] **Maja, S., Bodoardo, M. Serracane, C. and Baudino, R.**, 1993. Dissolution of Pastes in Lead-acid Battery Recycling Plants, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23**, 819-826.
- [69] **Olper, M. and Fracchia, P.** 1988. Hydrometallurgical Process for an Overall Recovery of the Components of Exhausted Lead-acid Batteries, *United States Patent*, No: 4769116 dated 06.09.1988.
- [70] **Expósito, E., González-Garcia, J., Bonete, P., Montiel, V. and Aldaz, A.**, 2000. Lead Electrowining in a Flouborate Medium. Use of Hydrogen Diffusion Anodes, *Journal of Power Sources*, **87**, 137-143.
- [71] **Expósito, E., Iniesta, J., González-Garcia, J., Montiel, V. and Aldaz, A.**, 2001. Lead Electrowining in an Acid Chloride Medium, *Journal of Power Sources*, **92**, 260-266.
- [72] **Brandon, N. P., Pilone, D., Kelsall, G. H. and Yin, Q.**, 2003. Simultaneous Recovery of Pb and PbO₂ from Battery Plant Effluents. Part II, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**, 853-862.
- [73] **Matlock, M. M., Howerton B. S. and Atwood, D. A.**, 2002. Chemical Precipitation of Lead from Lead Battery Recycling Plant Wastewater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1579-1582.
- [74] **Jang, Y. and Townsend T. G.**, 2003. Leaching of Lead from Computer Printed Wire Boards and Cathode Ray Tubes by Municipal Solid Waste Landfill Leachates, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 4778-4784.
- [75] **Harrison, P. G. and Healy, M. A.**, 1983. The Reaction Lead (II) Acetate with Dimethylphosphite. A Model fort he Interaction with ATP, *Inorganica Chimica Acta*, **80**, 279-285.

- [76] **Glowiak, T, Kozlowski, H., Erre, L. S., Micera, G. and Gulinati, G.,** 1992. Crystal Structure of a Polymeric Complex of Lead(II) with 2,6-dihydroxybenzoic acid, *Inorganica Chimica Acta*, **202**, 43-48.
- [77] **Harrison, P. G. and Steel, A. T.,** 1982. Lead (II) Carboxylate Structures, *Journal of Organometallic Chemistry*, **239**, 105-113.
- [78] **Kourgiantakis, M., Matzapetakis, M., Raptopoulou, C. P., Terzis A. and Salifoglou, A.,** 2000. Lead-citrate Chemistry Synthesis, Spectroscopic and Structural Studies of a Novel Lead(II)-citrate Aqueous Complex, *Inorganica Chimica Acta*, **297**, 134-138.
- [79] **TS-2899,** 1977. Sanayide Kullanılan Litarj (Kurşun Monoksit), *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [80] **TS-145,** 1976. Sülüğen (Pb₃O₄- Kurşun Kırmızısı), *Türk Standartları Enstitüsü*, Ankara.
- [81] **Chemikerausschuß de Gesellschaft Deutscher Metallhütten und Bergleute e. V.,** 1966. Shiedsaanalysen, in *Analyse der Metalle*, pp. 108-111, Erster Band, Springer-Verlag, Berlin.
- [82] **TDS HH-5201,** 2004. Determination of Hydrogen Peroxide (H₂O₂); Ceric Sulfate Method, *Solvay Chemicals*, US.
- [83] **Bale, C. W., Pelton, A. D. and Thompson V. T.,** 2002. *FactSage 5.1, Thermochemical Software for WindowsTM*, Thermfact Ltd, Montreal, Quebec.
- [84] **Stevenson, M. W., Manders, J. E., Eckfeld, S. and Prengaman, R. D.,** 2002. Impact of Modern Battery Design and the Implications for Primary and Secondary Lead Production, *Journal of Power Sources*, **107**, 146-154.
- [85] **Blair, T. L.,** 1998. Lead Oxide Technology – Past, Present, and Future, *Journal of Power Sources*, **73**, 47-55.

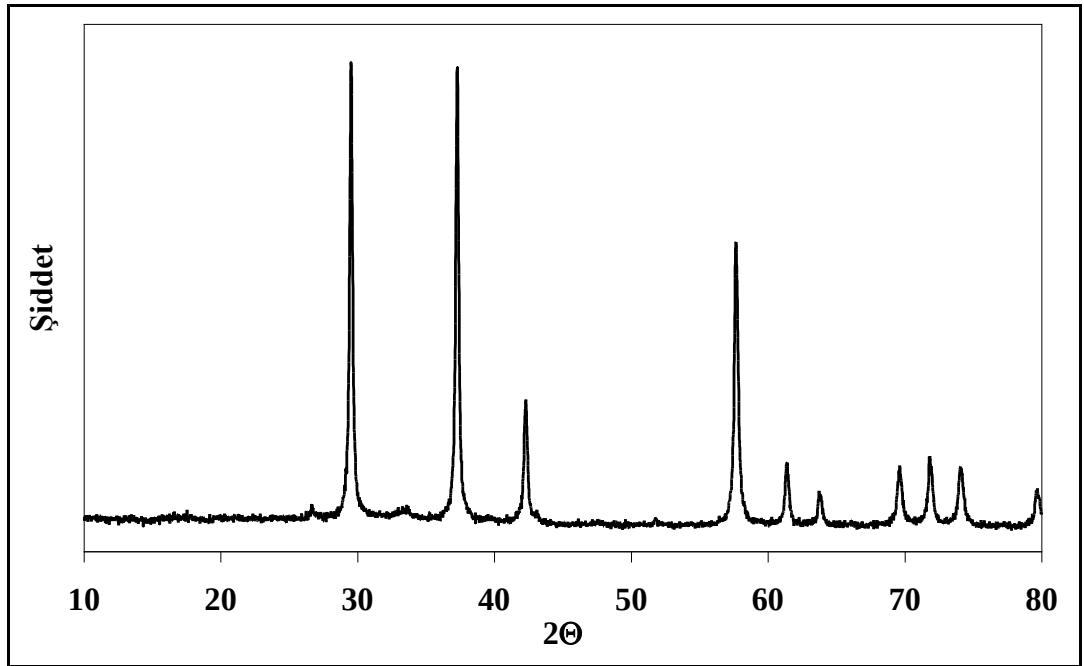
- [86] **Emicke, K., Holzapfel, G. and Kniprath, E.,** 1970. Lead Refinery and Auxiliary By-product Recoveries at Norddeutsche Affinerie (N. A.), in *AIME World Symposium on Mining & Metallurgy of Lead & Zinc, Extractive Metallurgy of Lead and Zinc*, **2**, pp. 867-890, Eds. Cotterill, C. H., Cigan, J. M., The American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., New York.
- [87] **Bellamy, L. J.,** 1980. Advances in Infra-red Group Frequencies, the Infra-red Spectra of Complex Molecules, Vol. 2, Chapman and Hall, London.
- [88] **Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G. and Graselli, J. G.,** 1991. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules, Academic Press, Inc., Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto.
- [89] **Brown, M. E.,** 1973. Thermal Decomposition of Lead Citrate, *J. of Chem. Soc. Faraday Trans.*, **69**, 1202-1212.
- [90] **Akanni, M. S., Okoh, E. K., Burrows, H. D. and Ellis, H. A.,** 1992. The Thermal Behaviour of Divalent and Higher Valent Metal Soaps: A Review, *Thermochimica Acta*, **208**, 1-41.
- [91] **Boden, D. P.,** 1998. Improved Oxides for Production of Lead/Acid Battery Plates, *Journal of Power Sources*, **73**, 56-59.
- [92] **Shin, J. H., Kim, K. W. and Ahn, H. J.,** 2000. Preparation of Lead Oxide for Lead-acid Battery by Cementation Reaction, *Journal of Power Sources*, **89**, 46-51.
- [93] **Pakalay, N., R., Varanasi, S., and LeBlanc, S. E.,** 1993. Citrate-Based Contained Liquid Membranes for Flue Gas Desulfurization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 553-563.
- [94] **Pandey, R. A., Biswas, R., Chakrabarti, T. and Devotta, S.,** 2005. Flue Gas Desulfurization: Physicochemical and Biotechnological Approaches, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **35**, 571-622.

- [95] **Von Fraunhofer, J. A.**, 1979. Electrodeposition of Lead, in *The Electrochemistry of Lead*, Ed. Kuhn, A. T., Section 6, Academic Press, London, New York, San Francisco.
- [96] **Liley, P. E., Thomson, G. H., Friend, D. G., Daubert, T. E. and Buck, E.**, 1997. Physical and Chemical Data, in *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, Section 2, Ed. Perry, R. H., McGraw Hill, London.

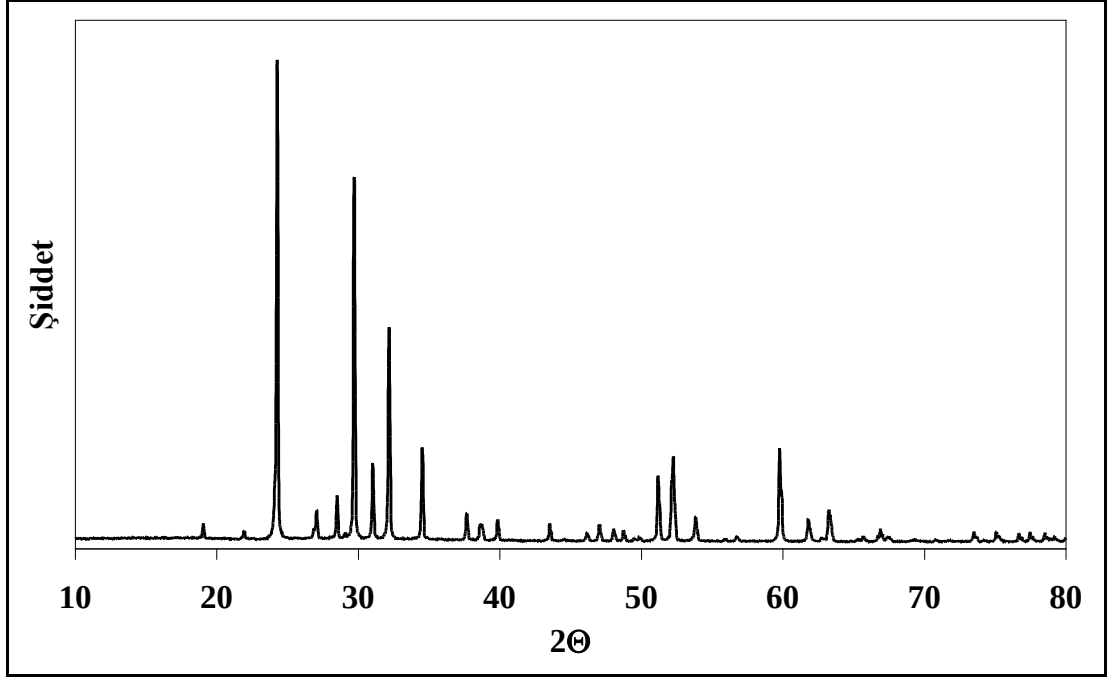
EKLER



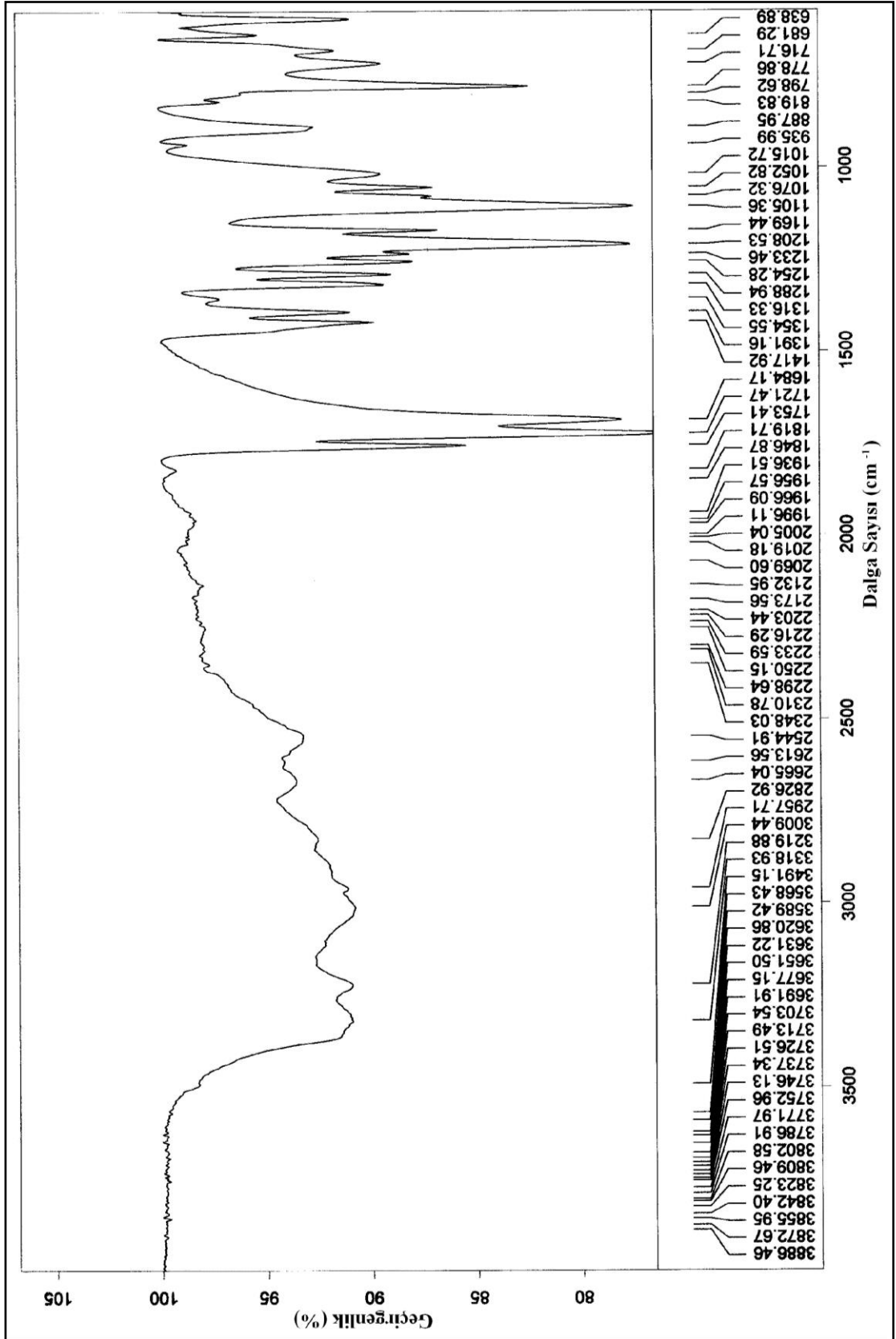
Şekil B. 1: Deneylerde kullanılan saf PbO'nun X-ışını difraksiyonu analizi.



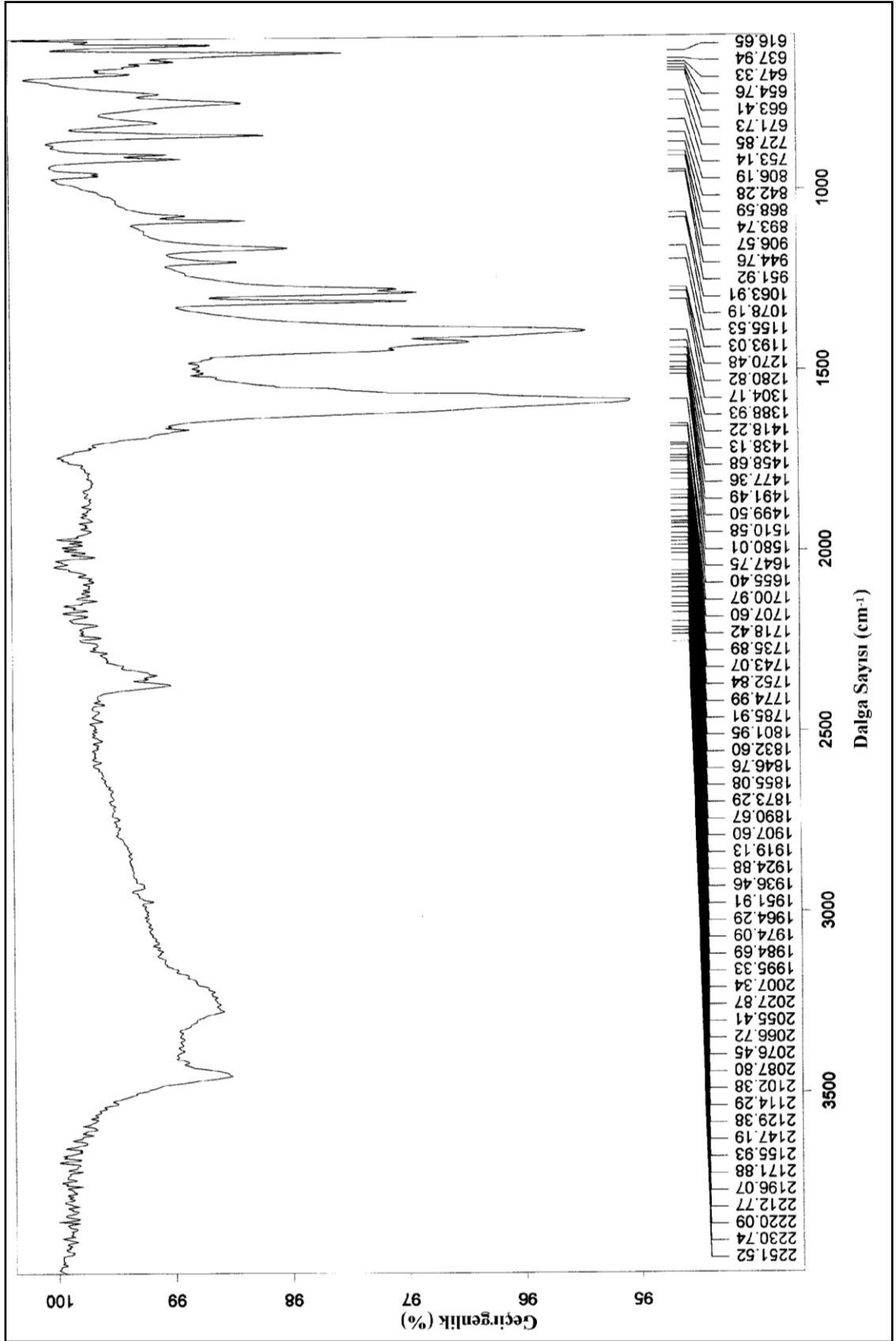
Şekil B. 2: Deneylerde kullanılan saf PbO₂'nin X-ışını difraksiyonu analizi.



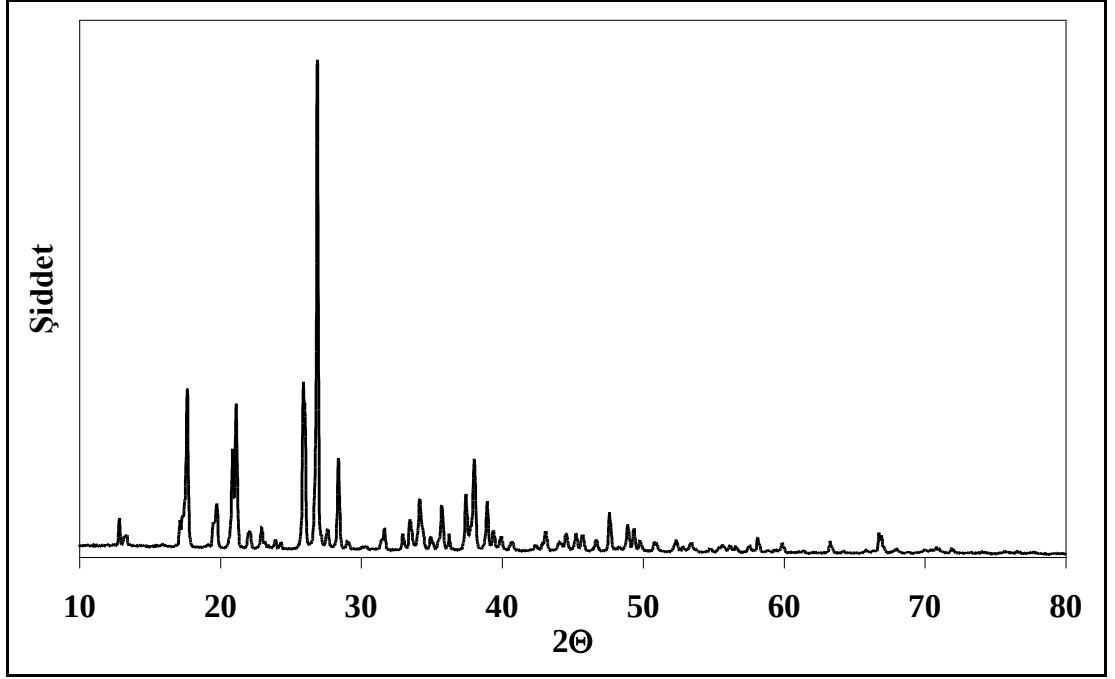
Şekil B. 3: Deneylerde kullanılan saf PbSO_4 'in X-ışını difraksiyonu analizi.



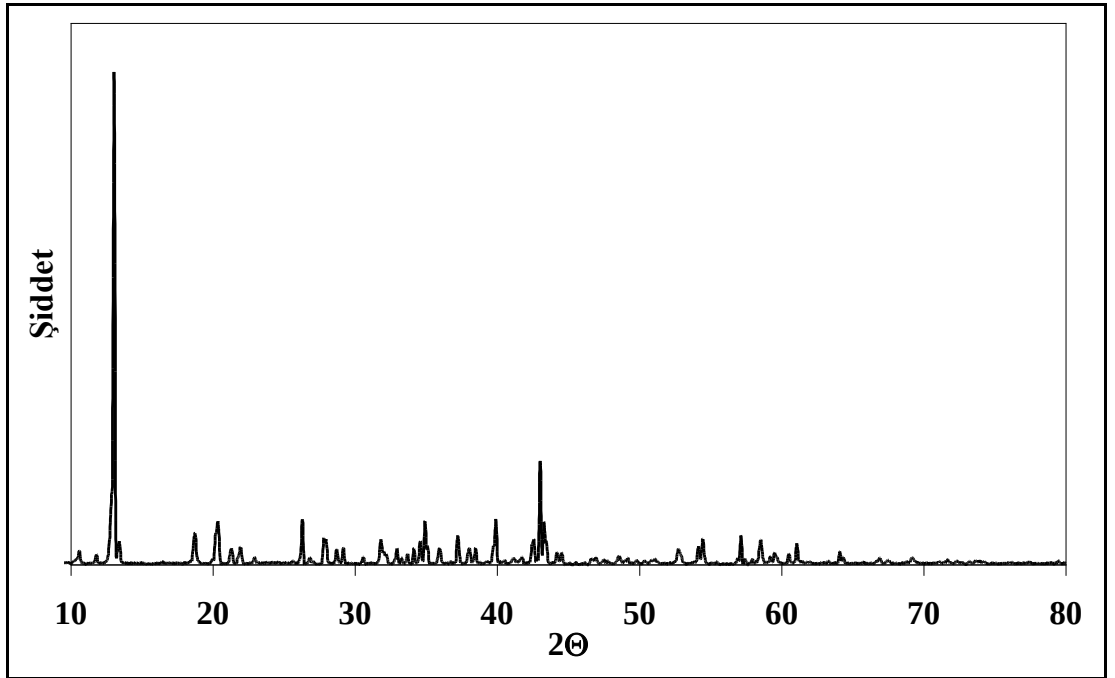
Şekil B. 4: Deneylerde kullanılan saf $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 'ın FT-IR analizi.



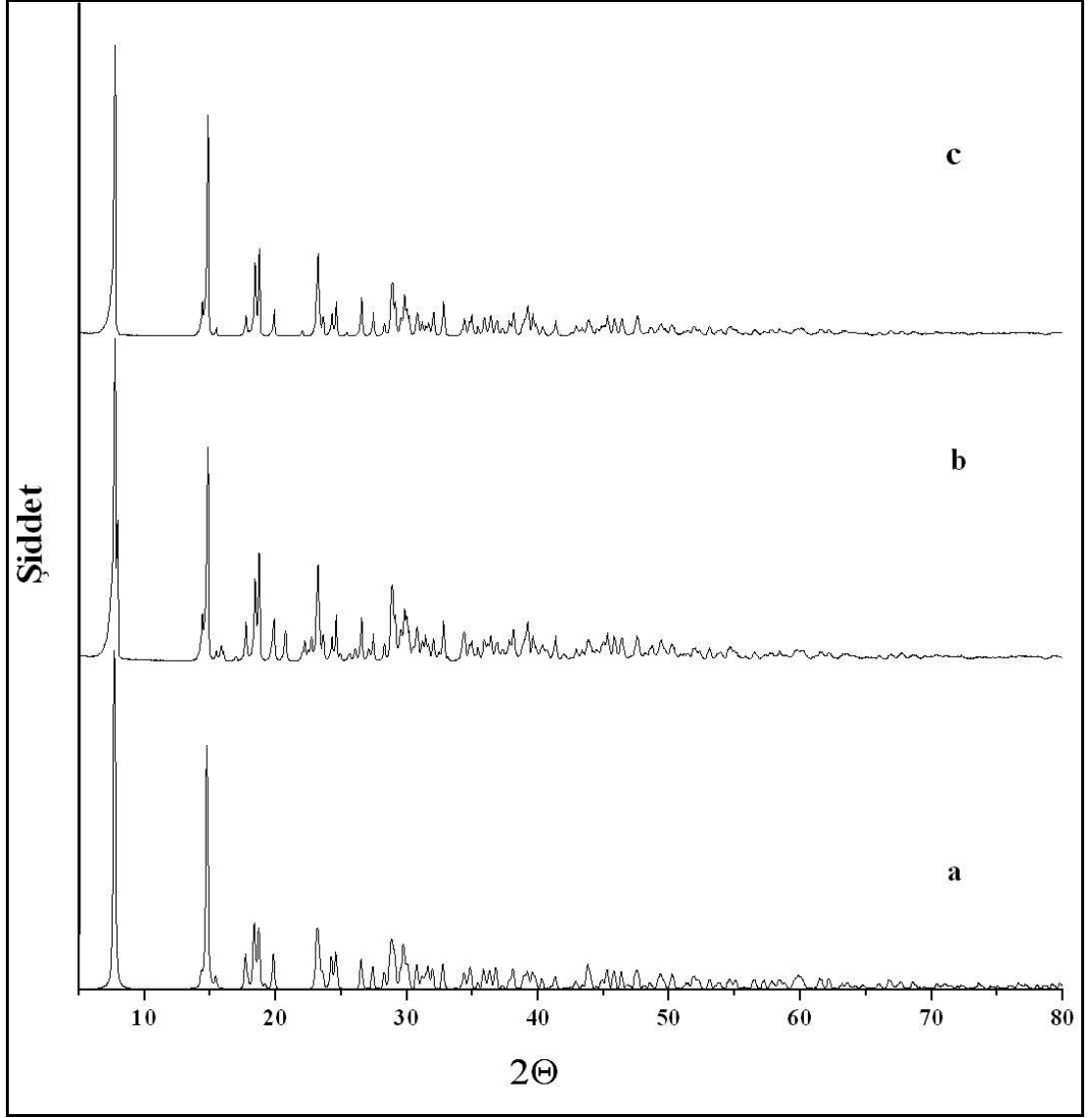
Şekil B. 5: Deneylerde kullanılan saf $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ 'ın FT-IR analizi.



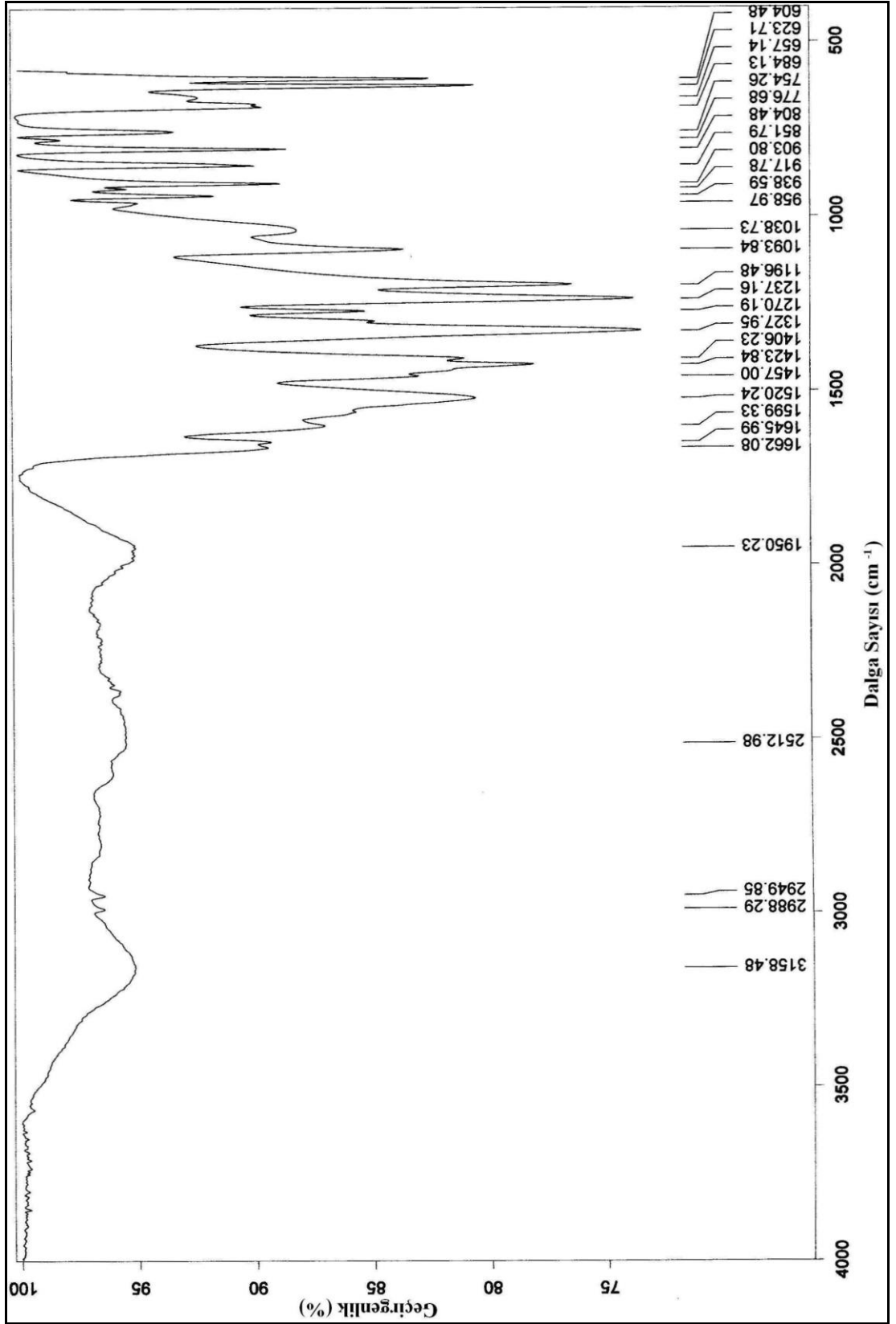
Şekil B. 6: Deneylerde kullanılan saf $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ bileşiğinin X-ışını difraksiyonu analizi.



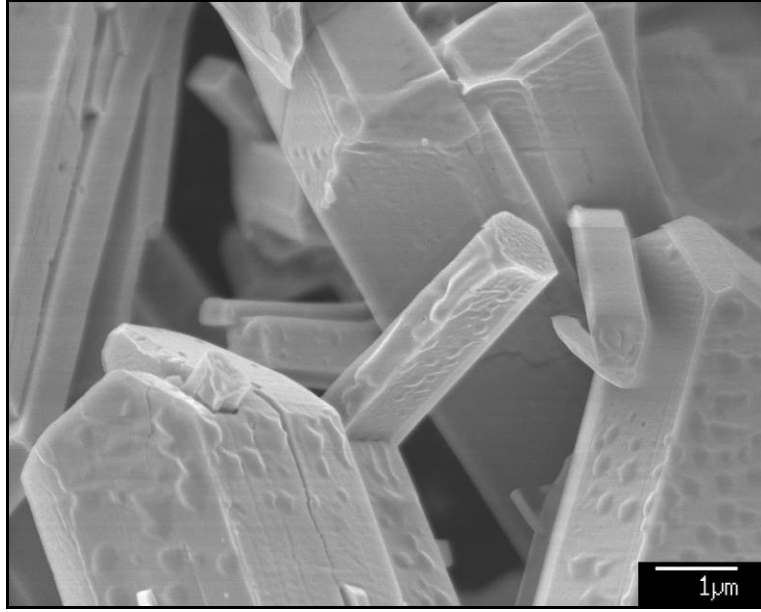
Şekil B. 7: Deneylerde kullanılan saf $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ bileşiğinin X-ışını difraksiyonu analizi.



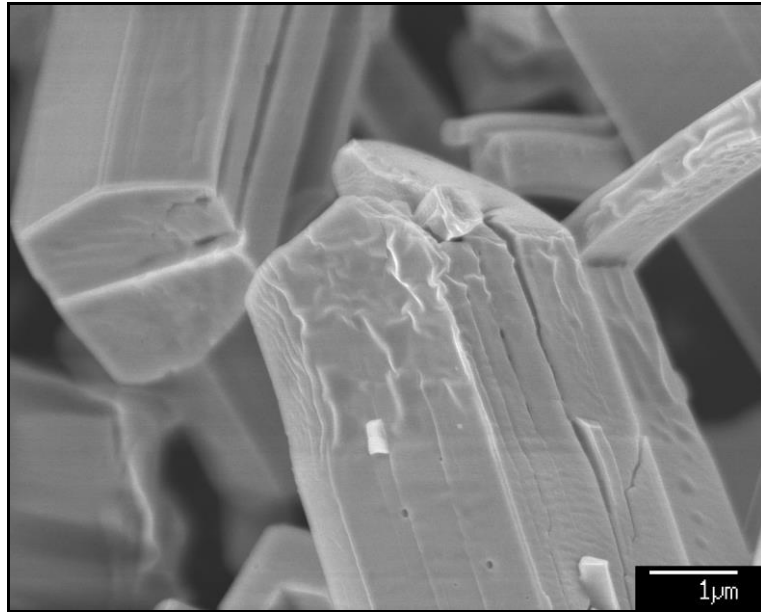
Şekil B. 8: Kourgiantakis ve arkadaşları tarafından elde edilen fazın (a), PbO (b) ve PbO₂ (c) bileşiklerinden üretilen Pb(C₆H₆O₇).H₂O bileşiğinin X-ışını difraksiyonu analizleri.



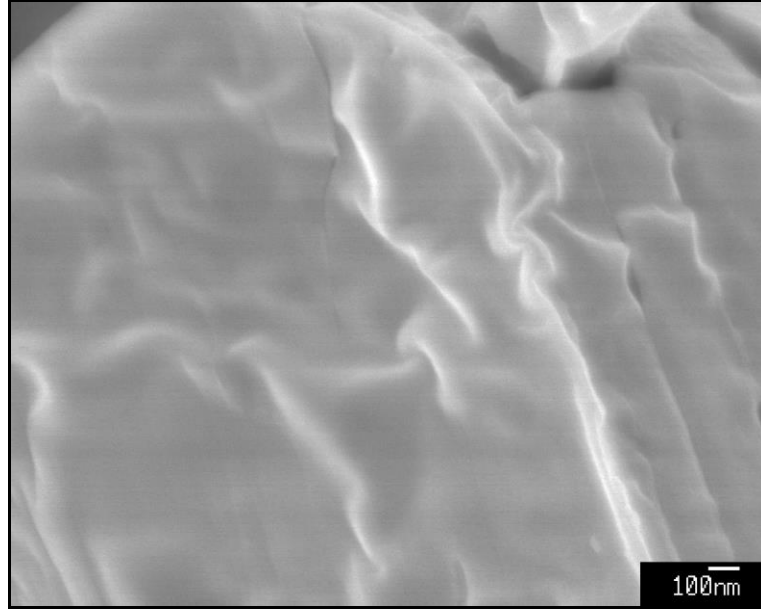
Şekil B. 9: PbO'nin $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ çözeltisiyle çözömlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi.



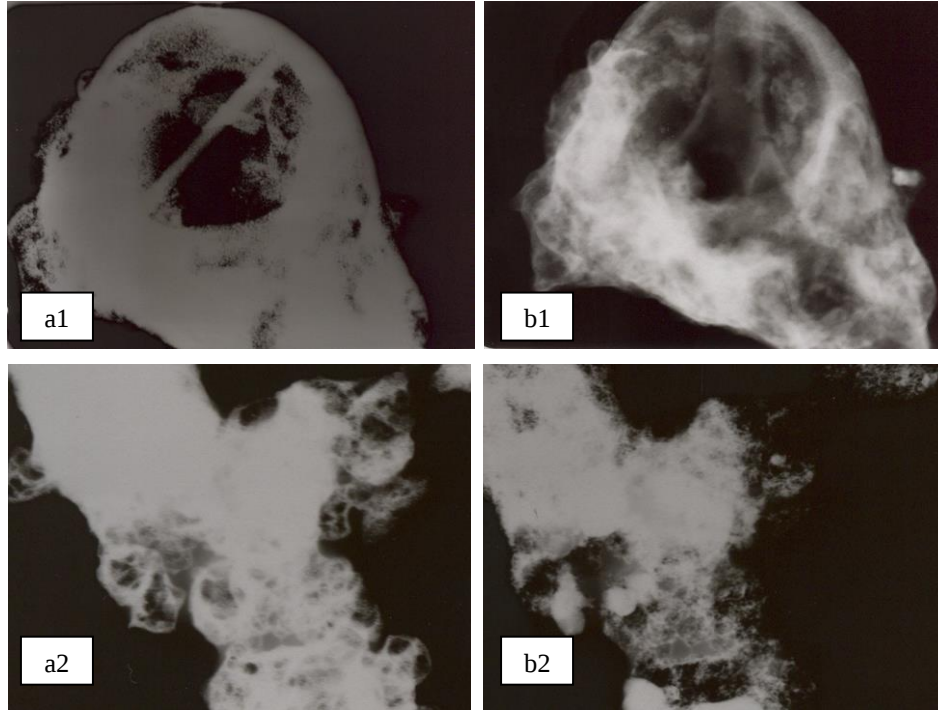
Şekil B. 10: PbO 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyötm: x13000).



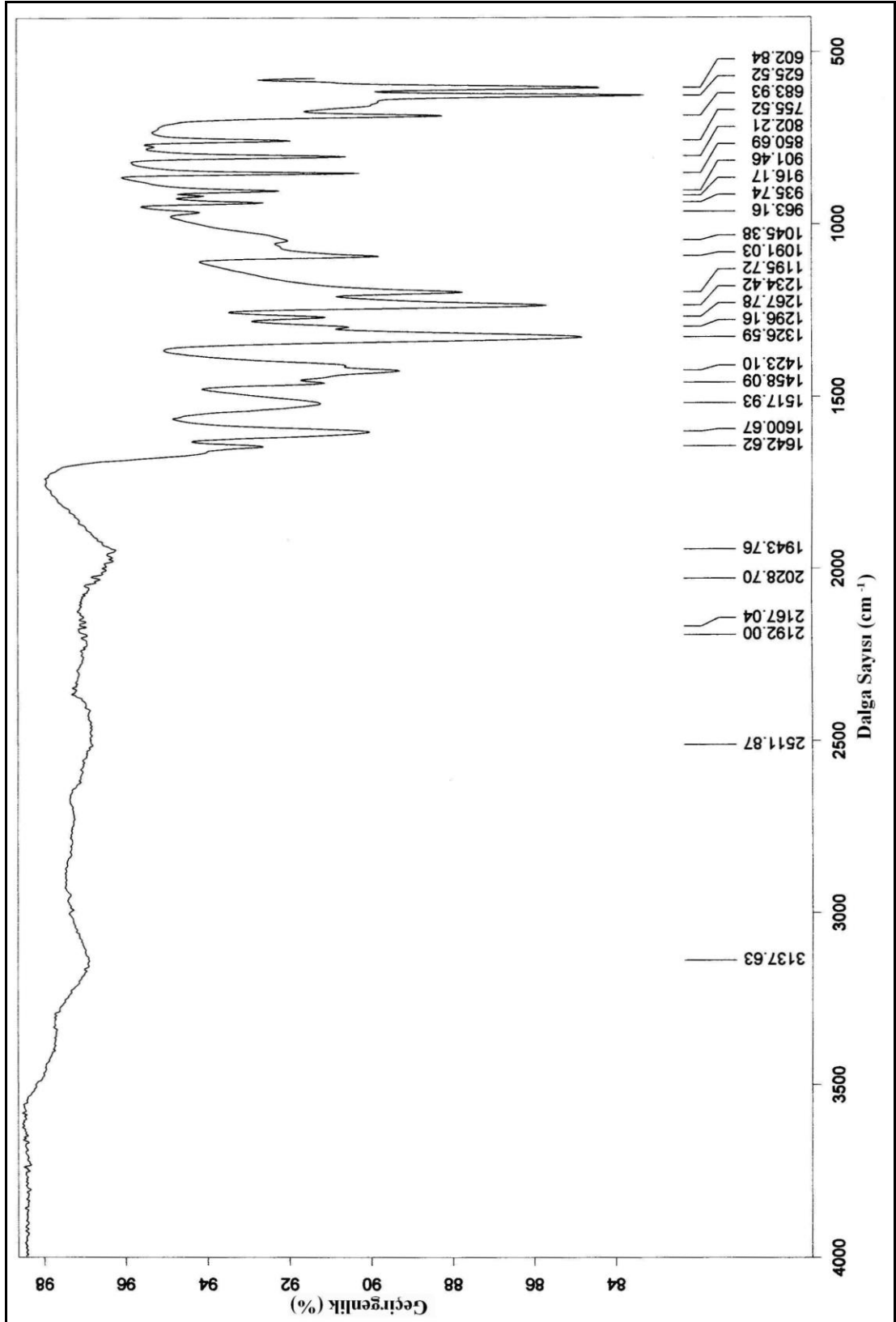
Şekil B. 11: PbO 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyötm: x14000).



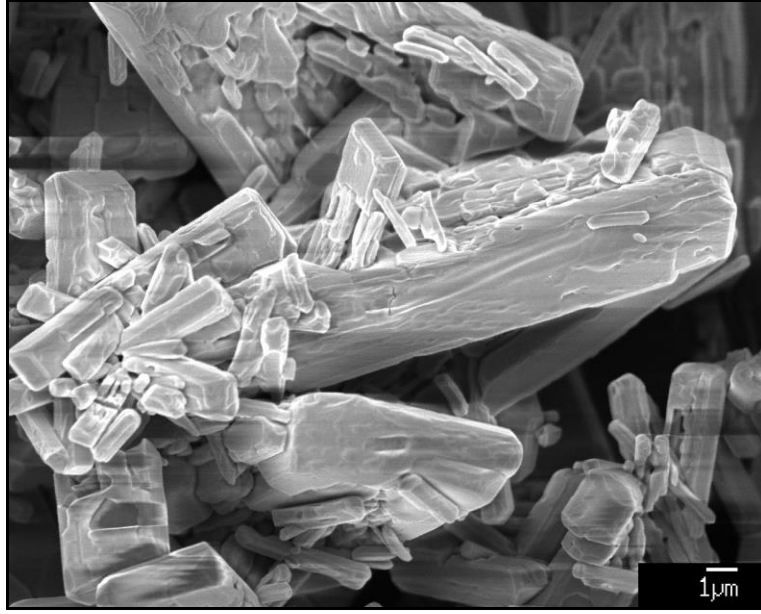
Şekil B. 12: PbO 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ çözeltisinde çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x50000).



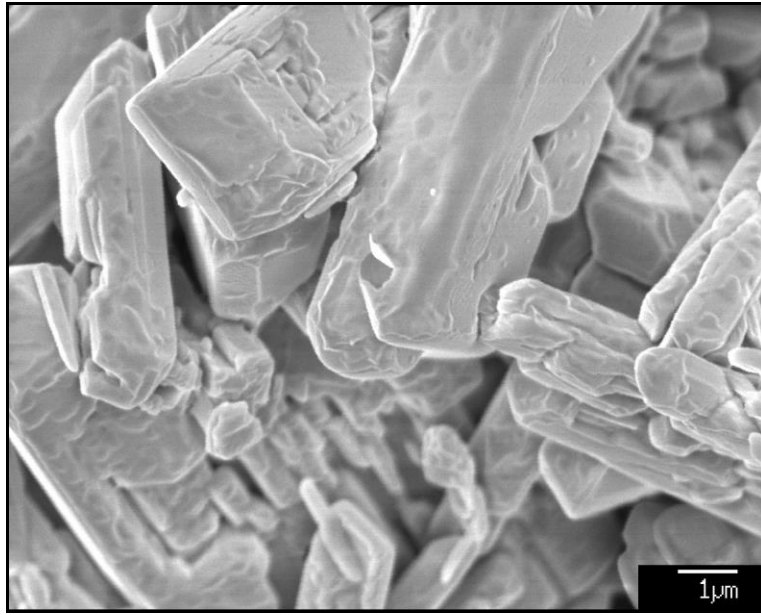
Şekil B. 13: PbO bileşiğinden üretilen bileşiğin (a1 ve a2) ve aynı bölgede gözlenen bozunma sonrası alınan (b1 ve b2) TEM görüntüleri.



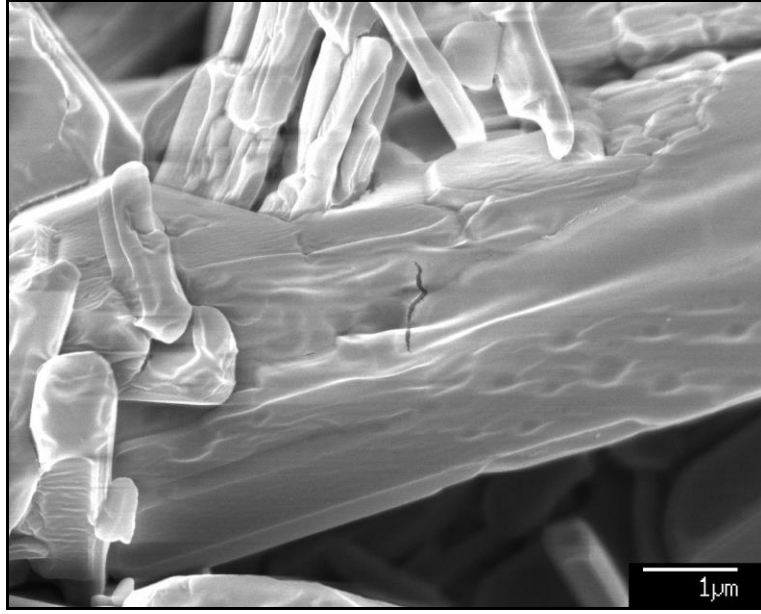
Şekil B. 14: PbO₂'in C₆H₈O₇.H₂O ve H₂O₂ çözeltisi karışımıyla çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi.



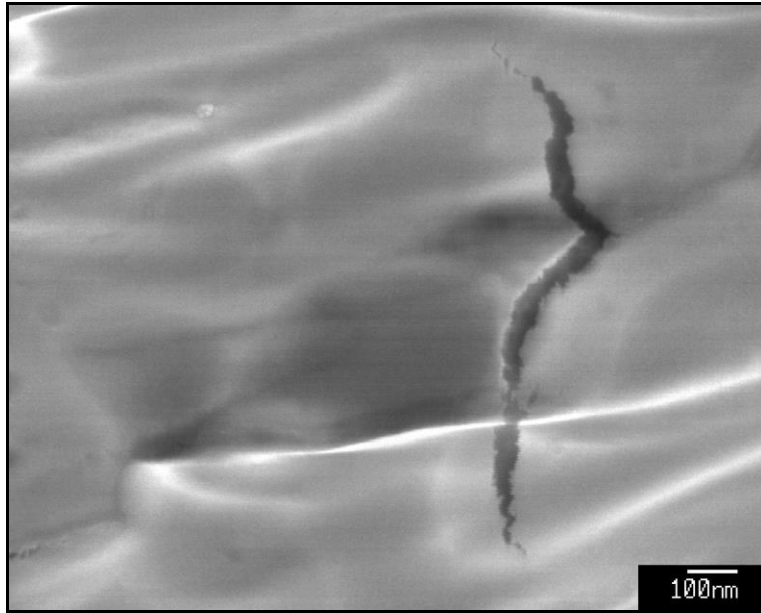
Şekil B. 15: PbO_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x5000).



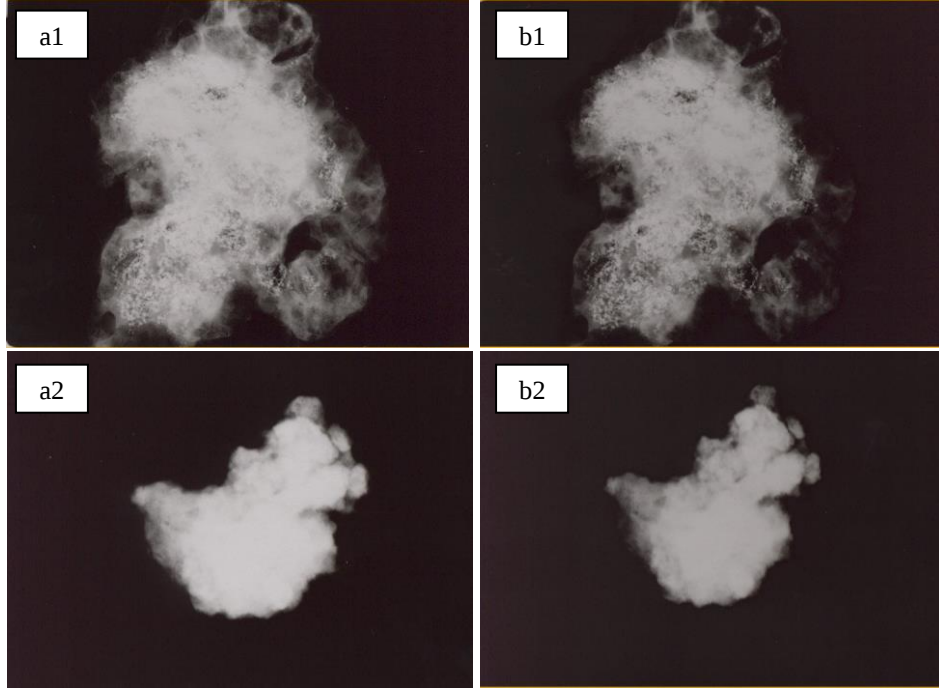
Şekil B. 16: PbO_2 'in $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x9500).



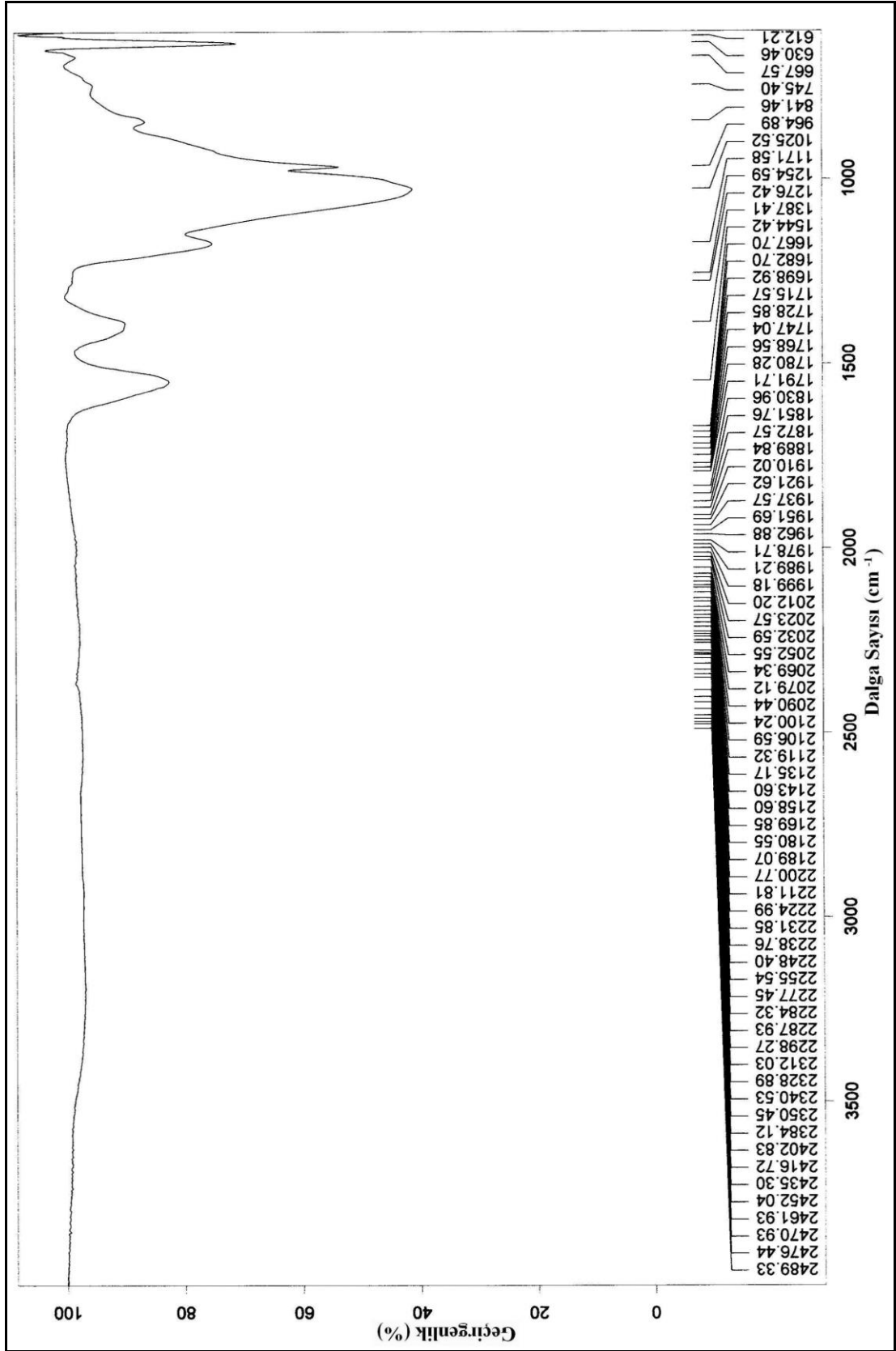
Şekil B. 17: PbO'ın $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x15000).



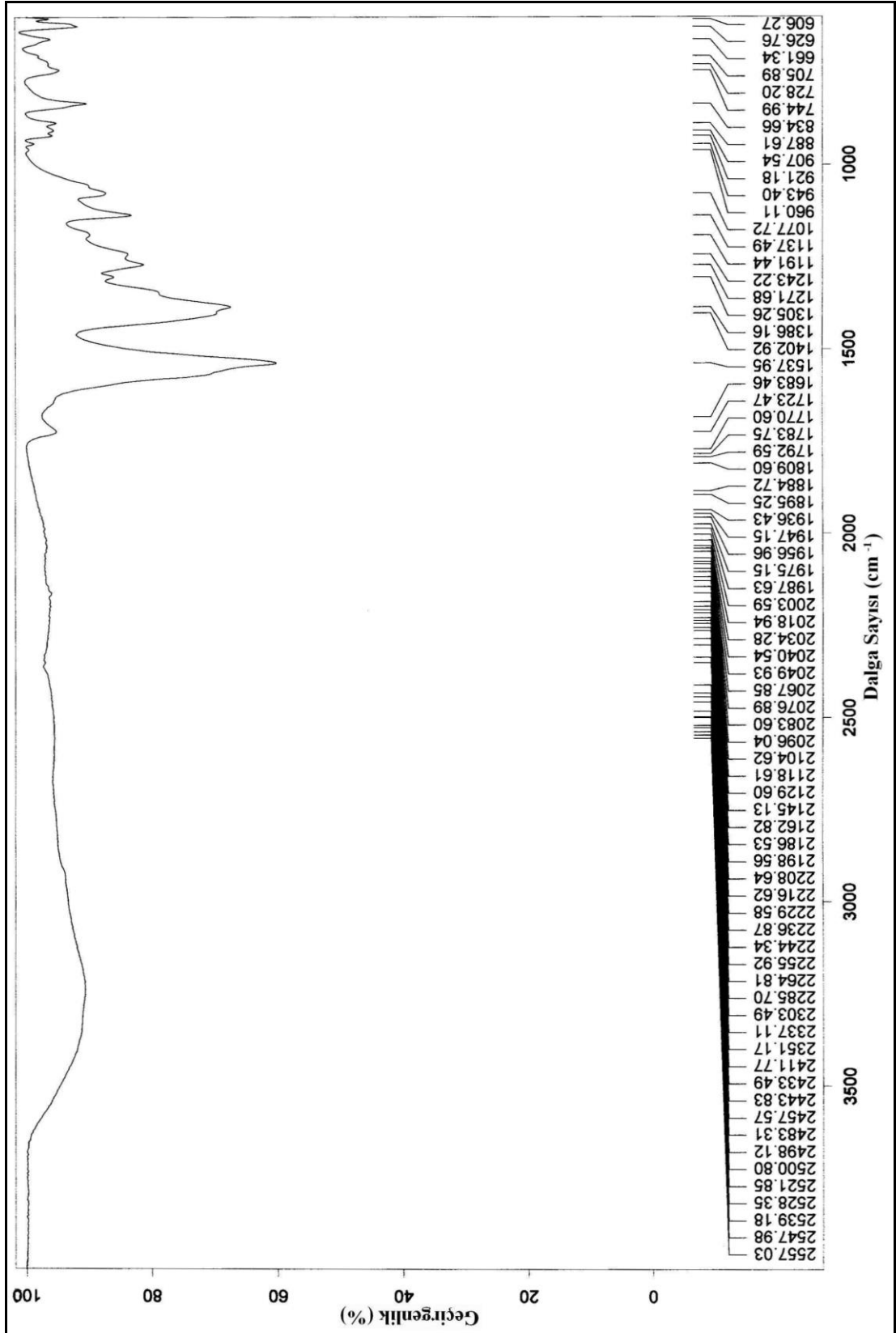
Şekil B. 18: PbO'ın $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltide çözömlendirilmesi sonrasında oluşan $Pb(C_6H_6O_7) \cdot H_2O$ bileşiğinin SEM görüntüsü (büyütme: x80000).



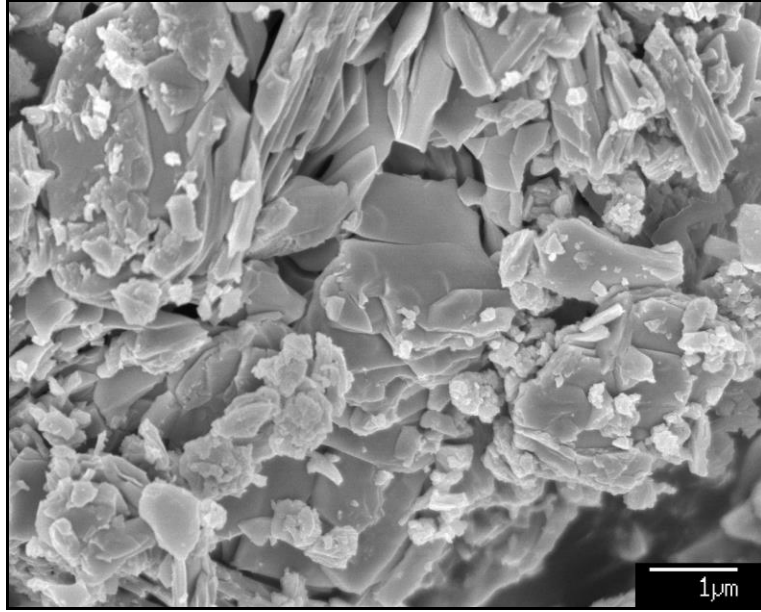
Şekil B. 19: PbO_2 bileşiğinden üretilen bileşiğin (a) ve aynı bölgede gözlenen bozunma sonrası alınan (b) TEM görüntüleri.



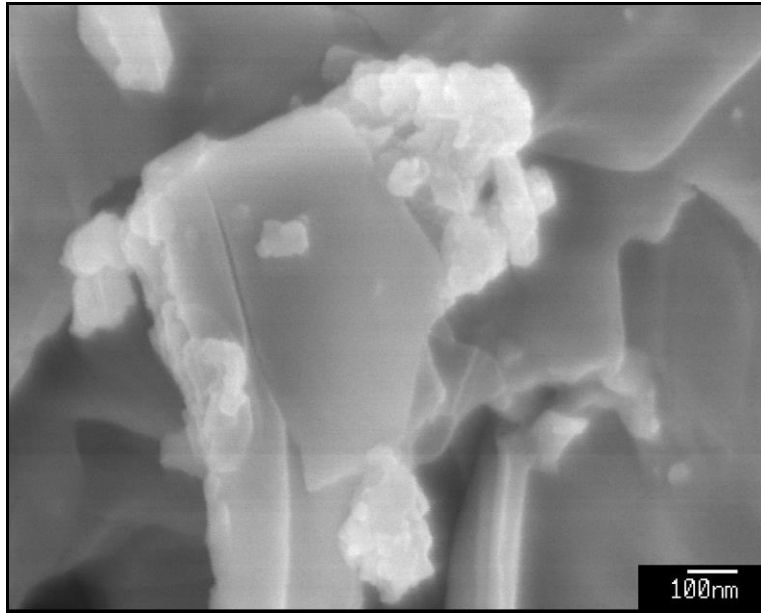
Şekil B. 20: PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çözeltisiyle çözömlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi.



Şekil B. 21: PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ karışım çözeltisiyle çözümlendirilmesi sonrasında oluşan katı fazın FT-IR analizi.



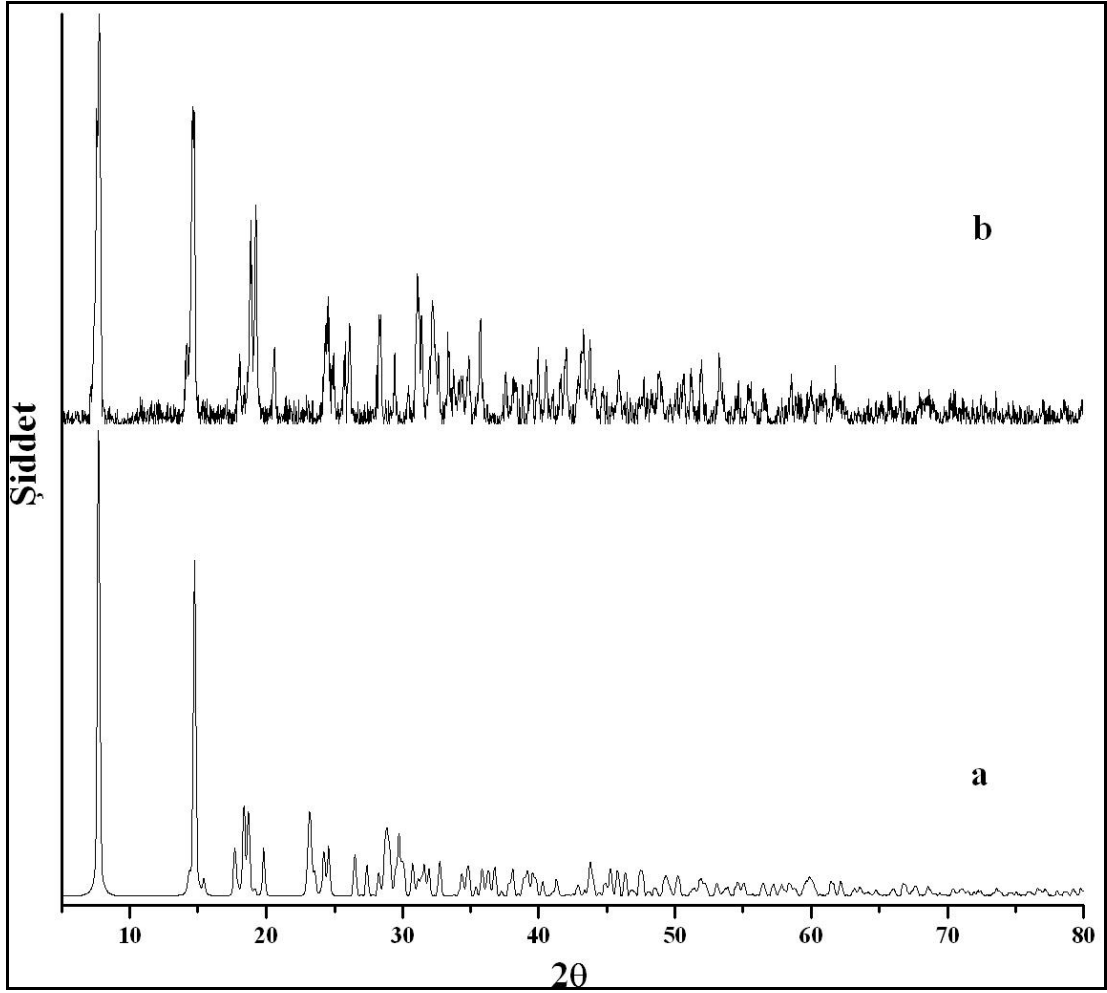
Şekil B. 22: PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltide çözümlendirilmesiyle oluşan bileşiğin SEM görüntüsü (büyütme: x14000).



Şekil B. 23: PbSO_4 'ın $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltide çözümlendirilmesiyle oluşan bileşiğin SEM görüntüsü (büyütme: x80000).



Şekil B. 24: PbSO_4 bileşiğinden üretilen bileşiğin bozunmuş yapısının TEM görüntüsü.



Şekil B. 25: NaOH ile kükürdü giderilmiş akümülatör pastasının çözömlendirilmesi sonrasında oluşan katı faz (a) ile Kourgiantakis ve arkadaşları tarafından elde edilen fazın (b) X-ışını difraksiyonu analizleri.

ÖZGEÇMİŞ

Mehmet Şeref Sönmez, 16 Mayıs 1974 tarihinde Ödemiş, İzmir’de doğdu. Lise öğrenimini 1991 yılında, Ödemiş Lisesi’nde tamamladı ve İ. T. Ü. Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümü’ne girdi. Bir yıl İngilizce hazırlık eğitimi alarak, 1996 yılında mezun oldu. Aynı yıl, İ. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı, Malzeme Mühendisliği Programı’nda başladığı Yüksek Lisans eğitimini “Galvaniz Tesislerinde Oluşan Sıvı Atıkların Metalurjik Olarak Değerlendirilmesi” isimli teziyle 1999 yılında tamamlayarak Yüksek Metalurji Mühendisi unvanını aldı. 1996 yılında İ. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi Programı’nda doktora eğitimine başladı. Evli olan Mehmet Şeref Sönmez, halen İ.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.