

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK NİKEL KADMIYUM PİLLERİN GERİ KAZANIMINA
YÖNELİK PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Erhan ÖZDUĞAN

Anabilim Dalı : Kimya Mühendisliği

Programı : Kimya Mühendisliği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Melkon TATLIER

OCAK 2010

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK NİKEL KADMIYUM PİLLERİN GERİ KAZANIMINA
YÖNELİK PROSES GELİŞTİRİLMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Erhan ÖZDUĞAN
506071011**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Aralık 2010
Tezin Savunulduğu Tarih : 24 Ocak 2011**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Melkon TATLIER (İTÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nursen İPEKOĞLU (İTÜ)
Prof. Dr. Ersan KALAFATOĞLU (MÜ)**

OCAK 2010

ÖNSÖZ

İçerisinde değerli ve son derece tehlikeli ağır metalleri barındıran nikel kadmiyum pillerinin geri dönüşümü ülkemizde yapılmamaktadır. Bu eksikliğin giderilmesi ve ülkemiz ekonomisine ve çevre sağlığına katkı sağlamak üzere nikel kadmiyum pillerinin geri dönüşüm teknolojilerinin incelenmesi ve geliştirilmesi için çalışmalar TÜBİTAK-MAM KE laboratuvarlarında yapılmıştır.

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında görüş ve düşünceleriyle beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Melkon TATLIER'e en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca tez çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Prof. Dr. Nusret BULUTÇU'ya teşekkür ederim. Çalışmalarında bana destek olan TÜBİTAK-MAM Kimya Enstitüsü çalışanlarına teşekkürü borç bilirim. Ayrıca, maddi manevi her türlü desteklerini hayatım boyunca hissettiğim aileme en içten şükranlarımı sunarım.

Aralık 2010

Erhan ÖZDUĞAN
(Kimya Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	iii
İÇİNDEKİLER	v
KISALTMALAR	vii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ ve AMAÇ	1
2. PİLLER.....	3
2.1 Birincil Piller	3
2.1.1 Çinko/karbon (Zn-C) piller	4
2.1.2 Alkali/manganez oksit piller	5
2.1.3 Çinko-hava piller.....	7
2.1.4 Gümüş oksit piller.....	7
2.1.5 Lityum mangan dioksit piller	8
2.2 İkincil Piller.....	9
2.2.1 Ni-Cd piller	9
2.2.2 Ni-MH piller	9
2.2.3 Lityum-iyon piller	10
2.2.4 Lityum polimer piller	11
3. Ni-Cd PİLLER	13
3.1 Ni-Cd Pillerin Kimyası.....	14
3.2 Ni-Cd Pillerin İçeriği.....	15
3.3 Ni-Cd Pillerin Geri Kazanım Teknolojileri.....	18
3.3.1 Geri kazanım yöntemleri.....	18
3.3.1.1 Temel işlemler vasıtasıyla bileşenlerine ayırma	18
3.3.1.2 Hidrometalurjik yöntemler	18
3.3.1.3 Pirometalurjik yöntemler	18
3.3.2 Örnek Ni-Cd pillerin geri kazanım teknolojileri.....	19
3.3.2.1 Inmetco prosesi	19
3.3.2.2 Accurec prosesi	20
3.3.2.3 TNO prosesi	20
3.3.2.4 Sab-Nife prosesi	21
3.3.2.5 Snam-Sawam prosesi	21
3.3.2.6 Waelz prosesi	22
3.3.2.7 Batenus prosesi	22
3.3.2.8 Jiunn-Ren Lin prosesi	24
3.3.2.9 Hans Reinhardt prosesi	25
3.3.2.10 Bartolozzi prosesi	25
3.3.2.11 Ewa Rudnik prosesi	26

3.3.2.12 Joost van Erkel prosesi	27
4. DENGİ DİYAGRAMLARI	29
4.1 Giriş ve Temel Kavramlar	29
4.1.1 Denge kavramı	29
4.1.2 Faz	30
4.1.3 Bileşen	30
4.1.4 Fazlar kuralı	30
4.1.5 Faz diyagramları	31
4.2 Tek Bileşenli Sistemler	32
4.2.1 Le Chatelier prensibi	34
4.2.2 Clausius-Clapeyron eşitliği	35
4.3 İki Bileşenli Sistemler	36
4.3.1 Temel faz dönüşümleri	37
4.3.1.1 Ötektik tepkime	38
4.3.1.2 Peritektik tepkime	39
4.3.1.3 Monotektik tepkime	39
4.3.1.4 Ötektoid tepkime	40
4.3.1.5 Peritektoid tepkime	40
4.4 Üç Bileşenli Sistemler	40
4.4.1 AX-BX-H ₂ O üçlü sistemlerinin çözünürlük diyagramlarının gösterilmesi yöntemleri	41
4.4.1.1 Gibbs yöntemi	41
4.4.1.2 Roozeboom yöntemi	42
4.4.1.3 Schreinemakers yöntemi	43
4.4.2 AX-BX-H ₂ O üçlü sistemlerinin faz diyagramları çeşitleri	43
4.4.2.1 AX-BX-H ₂ O üçlü su-tuz sisteminde hidratlar ve çift tuzlar oluşmama hali	44
4.4.2.2 AX-BX-H ₂ O üçlü su-tuz sisteminde AX tuzunun hem hidrat hem de hidratsız iki faz oluşturmuş hali	45
4.4.2.3 AX-BX-H ₂ O üçlü su-tuz sisteminde AX tuzunun sadece hidrat oluşturmuş hali	46
4.4.2.4 AX-BX-H ₂ O üçlü su-tuz sisteminde AX ve BX tuzlarının çift tuz oluşturmuş hali	47
4.4.2.5 AX-BX-H ₂ O üçlü su-tuz sisteminde AX ve BX tuzlarının meydana getirdikleri çift tuz hidrat oluşturmuş hali	48
4.4.2.6 AX-BX-H ₂ O üçlü su-tuz sisteminde AX ve BX tuzlarının meydana getirdikleri çift tuz ve AX tuzunun hidratlar oluşturmuş hali	48
5. DENEYSEL ÇALIŞMA	51
5.1 DeneySEL Yöntem	51
6. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	57
6.1 ICP ve AAS Analizleri Sonuçları	57
6.1.1 Doğrulama numunelerinin analiz sonuçları	57
6.1.2 Çözültiden alınan numunelerin analiz sonuçları	58
6.1.3 Islak katılardan alınan numunelerin analiz sonuçları	61
6.2 Elde Edilen Faz Diyagramlarından Proses Önerisi	68
7. VARGILAR ve ÖNERİLER	75
KAYNAKLAR	77
EKLER	81

KISALTMALAR

NiMH	: Nikel metal hidrür
EMD	: Elektrolitik mangan dioksit
MO	: Metal oksit
TNO	: Toegepast Natuurwetenschappelijk Onderzoek
INMETCO	: International Metal Reclamation
TBF	: Tributylfosfat
RE	: Nadir toprak elementleri
C	: Bileşen sayısı
P	: Faz sayısı
F	: Serbestlik derecesi
Q	: Molar ısı
Rpm	: devir/dakika
ICP	: Inductively Coupled Plasma
AAS	: Atomic Absorption Spectrometer
TAP	: Taşınabilir Pil Üretici ve İthalatçıları Derneği

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Ni-Cd pilinin içeriği.	16
Çizelge 3.2 : Ni-Cd pillerini oluşturan malzemelerin ağırlıkça oranları.	17
Çizelge 4.1 : Faz kuralının tek bileşen içeren bir sisteme uygulanması sonucu hesaplanan serbestlik dereceleri	31
Çizelge 5.1 : 40 °C için karışım bileşimleri.	51
Çizelge 5.2 : 80 °C için karışım bileşimleri	52
Çizelge 5.3 : 40 °C için hazırlanan karışımlardaki bileşen miktarları.	53
Çizelge 5.4 : 80 °C için hazırlanan karışımlardaki bileşen miktarları.	53
Çizelge 6.1 : Doğrulama çözeltilerinin % bileşimleri.	57
Çizelge 6.2 : Doğrulama çözeltilerinin analiz sonuçları.	57
Çizelge 6.3 : 40 °C için çözelti numunelerinin ICP ve AAS sonuçları	58
Çizelge 6.4 : 80 °C için çözelti numunelerinin ICP ve AAS sonuçları	58
Çizelge 6.5 : 40 °C için çözelti numunelerinin ortalama değerleri.....	59
Çizelge 6.6 : 80 °C için çözelti numunelerinin ortalama değerleri.....	59
Çizelge 6.7 : 40 °C için katı numunelerinin ICP ve AAS sonuçları	61
Çizelge 6.8 : 80 °C için katı numunelerinin ICP ve AAS sonuçları.	62
Çizelge 6.9 : 40 °C için katı numunelerinin ortalama değerleri.	62
Çizelge 6.10 : 80 °C için katı numunelerinin ortalama değerleri.	63
Çizelge A.1 : 80 °C için NiSO ₄ -CdSO ₄ doygunluk değerleri.	83
Çizelge A.2 : 40 °C için NiSO ₄ -CdSO ₄ doygunluk değerleri.	92

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Çinko-Karbon hücresinin yapısı.....	5
Şekil 2.2 : Alkali mangan oksit pilin yapısı	5
Şekil 2.3 : Çinko-hava pilinin yapısı	7
Şekil 2.4 : Gümüş oksit pilinin yapısı.....	8
Şekil 2.5 : Lityum mangan dioksit pilinin yapısı.....	9
Şekil 2.6 : NiMH pilinin yapısı	10
Şekil 2.7 : Lityum-iyon pilinin yapısı.....	11
Şekil 2.8 : Lityum-polimer pilinin yapısı.	11
Şekil 3.1 : Ni-Cd pilin patlamış görünümü.....	14
Şekil 3.2 : Ni-Cd pilin yapısı	16
Şekil 3.3 : Elektrotların detaylı gösterimi.....	17
Şekil 3.4 : BATENUS atık pil geri kazanım prosesi	23
Şekil 3.5 : Jiunn-Ren Lin prosesi.....	24
Şekil 3.6 : Hans Reinherdt prosesi.....	25
Şekil 3.7 : Bartolozzi prosesi	26
Şekil 3.8 : Ewa Rudnik prosesi.....	27
Şekil 3.9 : Joost van Erkel prosesi	28
Şekil 4.1 : Faz diyagramının şematik gösterimi.	32
Şekil 4.2 : Tek bileşenli sistemlerin diyagramı.	32
Şekil 4.3 : Suyun faz diyagramı.....	33
Şekil 4.4 : Örnek P-T diyagramı.....	35
Şekil 4.5 : Kaldıraç Kuralı	37
Şekil 4.6 : Faz dönüşümleri.	38
Şekil 4.7 : Ötektik tepkime	38
Şekil 4.8 : Peritektik tepkime.	39
Şekil 4.9 : Monotekrik tepkime.	39
Şekil 4.10 : Ötektoid tepkime.	40
Şekil 4.11 : Peritektoid tepkime.	40
Şekil 4.12 : AX-BX-H ₂ O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Gibbs yöntemi ile gösterilmesi	42
Şekil 4.13 : AX-BX-H ₂ O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Roozeboom yöntemi ile gösterilmesi	42
Şekil 4.14 : AX-BX-H ₂ O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Schreinemakers yöntemi ile gösterilmesi	43
Şekil 4.15 : AX-BX-H ₂ O üçlü sisteminde hidratlar ve çift tuzlar oluşmama hali için faz diyagramı gösterimi.....	45
Şekil 4.16 : AX-BX-H ₂ O üçlü sisteminde AX tuzunun hem hidrat hem de hidratsız iki faz oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi.....	46
Şekil 4.17 : AX-BX-H ₂ O üçlü sisteminde AX tuzunun sadece hidrat oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi.....	47

Şekil 4.18 : AX-BX-H ₂ O üçlü sisteminde AX ve BX tuzlarının çift tuz oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi	48
Şekil 4.19 : AX-BX-H ₂ O üçlü sisteminde AX ve BX tuzlarının meydana getirdikleri çift tuz hidrat oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi	49
Şekil 4.20 : AX-BX-H ₂ O üçlü sisteminde AX ve BX tuzlarının meydana getirdikleri çift tuz ve AX tuzunun hidratlar oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi	49
Şekil 5.1 : Çalkalamalı su banyosu	53
Şekil 5.2 : Etüv	54
Şekil 5.3 : ICP Spektrometre (Thermo Scientific iCAP 6500)	54
Şekil 5.4 : Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS Perkin Elmer Analyst 800)	55
Şekil 6.1 : 40 °C için doymuş çözeltiyi gösteren üçgen diyagram	60
Şekil 6.2 : 80 °C için doymuş çözeltiyi gösteren üçgen diyagram	61
Şekil 6.3 : 40 °C için üçgen diyagram gösterimi	63
Şekil 6.4 : 80 °C için üçgen diyagram gösterimi	64
Şekil 6.5 : 40 °C için faz diyagramı	65
Şekil 6.6 : 80 °C için faz diyagramı	66
Şekil 6.7 : 40 °C için denge alanları	67
Şekil 6.8 : 80 °C için denge alanları	67
Şekil 6.9 : Atık Ni-Cd pillerin prosesi (başlangıç kısmı)	68
Şekil 6.10 : 40 °C ve 80 °C'ler için CdSO ₄ -NiSO ₄ -H ₂ O üç bileşenli sistemin faz diyagramı	69
Şekil 6.11 : Üçgen diyagram üzerinde prosesin gösterimi	70
Şekil 6.12 : Üçgen diyagramdan elde edilen proses	71
Şekil 6.13 : Atık Ni-Cd pillerin geri dönüşüm prosesi (2. kısım)	73
Şekil A.1 : Kurutucu-1 ve Siklon-1'in modellenmesi	82
Şekil A.2 : Kurutucu-1'in modellenmesi	82
Şekil A.3 : 80 °C için NiSO ₄ -CdSO ₄ korelasyonu	83
Şekil A.4 : Gaz yıkayıcı-1'in modellenmesi	84
Şekil A.5 : Evaporasyon sonrası proses	85
Şekil A.6 : Ara tank-1 ve Santrifüj-1'in modellenmesi	86
Şekil A.7 : Ara tank-1'in modellenmesi	86
Şekil A.8 : Vakum bant filtre 3. kademe	87
Şekil A.9 : Vakum bant filtre 2. kademe	88
Şekil A.10 : Vakum bant filtre 1. kademe	88
Şekil A.11 : Su dengesinin modellenmesi	89
Şekil A.12 : Besleme tankının modellenmesi	90
Şekil A.13 : Vakum bant filtre-1'in modellenmesi	90
Şekil A.14 : Kurutucu-2 ve Siklon-2'nin modellenmesi	91
Şekil A.15 : Kurutucu-2'nin modellenmesi	92
Şekil A.16 : 40 °C için NiSO ₄ -CdSO ₄ korelasyonu	93
Şekil A.17 : Gaz yıkayıcı-2'nin modellenmesi	93
Şekil A.18 : Kristalizasyon sonrası proses	94
Şekil A.19 : Ara tank-2 ve Santrifüj-2'nin modellenmesi	95
Şekil A.20 : Ara tank-2'nin modellenmesi	95
Şekil A.21 : Vakum bant filtre 4. kademe	96
Şekil A.22 : Vakum bant filtre 3. kademe	97
Şekil A.23 : Vakum bant filtre 2. kademe	97
Şekil A.24 : Vakum bant filtre 1. kademe	98
Şekil A.25 : Kristalizörün modellenmesi	99

Şekil A.26 : Vakum bant filtre-2'nin modellenmesi	100
Şekil A.27 : Kristalizörün modellenmesi.....	101
Şekil A.28 : Prosesin ayrıntılı akım şeması	102

ATIK NİKEL KADMIYUM PİLLERİN GERİ KAZANIMINA YÖNELİK PROSES GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Günümüzde doğal kaynakların daha verimli kullanılması gerektiği her geçen gün daha iyi anlaşılmaktadır. Buna bağlı olarak doğal kaynakların geri kazanım teknolojileri de, önemi gittikçe artan bir kavram olarak ortaya çıkmıştır. Doğal kaynakların rasyonel kullanımı alınan çevresel koruma tedbirleri sayesinde ulusal ve uluslararası düzeyde çok önemli bir konu haline gelmiştir. Teknolojik gelişmeler büyük bir hızla devam ederken bütün dünya ülkeleri teknolojinin çevre ile uyumunu sağlamakta büyük çabalar sarf etmektedir. Teknolojik bir atık ürünün çevreye vereceği zararın minimum düzeyde olması için yapılan çalışmalar bazı durumlarda o malzemenin üretim maliyetinden daha fazla harcama gerektirebilmektedir. Bu ürünlerden biri de, yaklaşık yüz yıl kadar önce keşfedilen ve kolay taşınma ve pratiklik gibi özellikleriyle günümüze kadar gittikçe artan kullanım alanlarıyla, üretim ile tüketim miktarlarındaki sürekli artışlarla gündemdeki önemini gittikçe arttıran pillerdir. Pil atıkları, içerdikleri ağır metaller ve zararlı diğer kimyasal maddeler sebebiyle tehlikeli atıklar sınıfına girmekte, su ve toprak kirliliğine sebep olmaktadır. Bu sebeple pillerdeki metallerin geri kazanımı çok önemlidir.

Bu çalışmada, önemli pil türlerinden biri olan nikel kadmiyum pilleri incelenmiştir. Nikel sülfat, kadmiyum sülfat ve sudan oluşan, üç bileşenli karışımın 40 °C ve 80 °C’ler de faz diyagramlarını çıkartmak için çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar sonucunda elde edilen faz diyagramları birleştirilmiştir. Elde edilen faz diyagramından nihai ürünler $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ olmak üzere bir proses önerisinde bulunulmuştur.

DEVELOPMENT OF A RECYCLING PROCESS FOR WASTE NICKEL CADMIUM BATTERIES

SUMMARY

The necessity for utilising natural resources in a more efficient way has been considered more often nowadays. Accordingly, the concept of recovery technologies of natural resources has emerged with increasing interest. Due to the precautions taken for environmental protection, rational utilization of natural resources has become a very important topic in national and international level. While the development of technology increases its speed day by day, all nations of the world struggle to supply the environmental complicity of this developing technology. The studies on the minimization of the waste of a product sometimes cause more cost than the production cost of that product. One example to these kinds of products is “battery”, which was invented about a hundred years before and has increased its uses due to properties like portability and practical usage till now.

Battery wastes are classified in hazardous wastes due to their heavy metal and other hazardous chemical content and they can cause water and earth pollution. That is why recovery of metals in batteries is important.

In this study nickel cadmium battery, which is one of the main battery types, was investigated. Experimental studies were carried out in order to obtain ternary phase diagrams of nickel sulphate, cadmium sulphate and water mixture at 40 °C and 80 °C. The phase diagrams obtained were combined at the end of the study. In addition, with the help of phase diagrams, a process for producing $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ was proposed.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

Günümüzde üretim maliyetindeki düşüş, elektronik endüstrisindeki gereksinimler ve çok yönlü kullanımları sebebiyle pil tüketiminde önemli bir artış yaşanmaktadır [1]. Tüm pil bileşenleri özellikle metalik içeriğinden dolayı uygunsuz biçimde uzaklaştırıldığında tehlikeli atık olarak göz önüne alınmakta ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Pillerdeki potansiyel tehlikeli bileşenler olarak bulunan cıva, kursun, bakır, çinko, kadmiyum, mangan, nikel ve lityumun uzaklaştırılması gerekmektedir [2,3]. Ülkemizde Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği 31.08.2004 tarihinde yayımlanmış ve 01.01.2005 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Yönetmelik Avrupa Birliği Atık Pil Yönetmeliği ile uyumlu olması bakımından 03.03.2005 tarihinde revize edilmiştir. Söz konusu yönetmelikle atık pil ve akümülatörlerin çevreye zarar verecek şekilde kullanımları ve doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesi yasaklanmıştır [4]. Bu sebeple çeşitli uzaklaştırma yöntemleri geliştirilmesi yoluna gidilmiştir. Pillerin nihai uzaklaştırma yöntemleri araziye depolama, stabilizasyon, yakma ve geri kazanım olarak sıralanabilir. Belirtilen ilk üç proses, hem maliyet, hem çevresel açıdan etkili bir yöntem olmadıklarından geri kazanım konusunda yeni alternatifler geliştirilmesi yoluna gidilmiştir. Bu sebeple atık pillerin geri kazanımı ile ilgili bazı prosesler geliştirilmiştir. Bu prosesler prometalurjik veya hidrometalurjik yöntemler olarak gruplandırılabilir.

Prometalurjik yöntemler, pilin küçük parçalara bölünmesini gerektirmemektedir, bununla birlikte; işlemlerde enerji tüketimi yüksektir ve toz/gaz emisyonları meydana gelmektedir [5]. Hidrometalurjik yöntemler, prometalurjik yöntemlerle karşılaştırıldığında genellikle daha ekonomik ve metalleri çözeltiden tekrar kazanma kolaylığı açısından daha etkilidirler. Çinko ve manganın ikincil ham materyal olarak yeniden kullanılabilmesi geri kazanımı daha da anlamlı kılmaktadır [1,5]. Geri kazanım prosesleri, atık uzaklaştırma proseslerine bir alternatif olmalarının yanı sıra, araziye gönderilecek atığın miktarında da azalmaya sebep olmaktadır [1]. Bu anlamda, çevre koruma görevinin yerine getirilmesinin yanı sıra, metallerin ikincil

hammadde olarak pazarlanmasıyla ekonomik faydalar da sağlanacaktır. Atık pillerden materyallerin geri kazanımı artık zorunluluk haline gelmiştir.

Bir yandan teknolojik gelişmeler büyük bir hızla devam ederken diğer yandan da bütün dünya ülkeleri çevre-teknoloji uyumunu sağlamak için büyük çabalar sarf etmektedir. Özellikle Amerika ve Avrupa ülkelerinde evsel atık pillerin toplanması ve bertarafının ne kadar ciddi bir şekilde yürütüldüğünü görmek mümkündür. Ülkemizde ise, pillerin toplanması ve bertarafı ile ilgili bazı kısıtlı çabaların dışında bu soruna çözüm getirecek somut adımların maalesef henüz atılmadığı görülmektedir. Ancak son yıllarda hem dünyada hem de ülkemizde artan pil kullanımı insan sağlığı ve çevre kirliliği için potansiyel tehlike oluşturmaktadır [2,3].

Avrupa başta olmak üzere dünyada, Ni-Cd atık pillerin geri kazanımı için değişik yöntemler uygulanmaktadır. Bu çalışmada, bu amaç için daha önce uygulanmamış bir proses olan $\text{NiSO}_4\text{-CdSO}_4$ kristalizasyonu incelenmiştir.

$\text{NiSO}_4\text{-CdSO}_4$ kristalizasyonu; Ni-Cd pillerin kırılması, manyetik ayırma ile demirin uzaklaştırılması, yıkanarak potasyum hidroksitinin alınması ve sülfürik asit ile çözme işlemine tabi tutularak $\text{NiSO}_4\text{-CdSO}_4\text{-CoSO}_4$ çözeltisi elde edilip CoSO_4 'ın solvent ekstraksiyonu ile ayrılmasından sonra elde edilen $\text{NiSO}_4\text{-CdSO}_4$ çözeltisine uygulanması öngörülmüştür. Bu şekilde, Ni-Cd piller içerisinde bulunan nikel ve kadmiyum ekonomiye kazandırılarak, çevreye olan olumsuz etkileri de giderilmiş olacaktır. Bu yüksek lisans tezi TÜBİTAK-MAM' da yürütülmekte olan "Atık Pillerin Bertarafı ve Geri Kazanım Teknolojilerinin Geliştirilmesi" başlıklı projenin bir kısmını içermektedir. Yürütülen çalışmada, ilgili kristalizasyon işleminde kullanılan faz diyagramları üzerinde çalışılarak, uygun koşullara sahip proses geliştirilmiştir.

Daha önce, literatürde bulunmayan $\text{NiSO}_4\text{-CdSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ üçlü faz diyagramları 40 ve 80 °C'lerde çıkartılarak, bu alanda ki boşluk giderilmiş ve uluslar arası bilime katkı sağlanmıştır.

2. PİLLER

Pil kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir enerji kaynağıdır. Anot, katot, elektrolit, ayırıcı ve dış kaptan oluşan bir yapısı vardır. Pillerde ayırıcılar genellikle polimer malzemeler veya kâğıttan yapılmaktadır. Dış kap ise demir veya kaplama yapılmış demirden oluşmaktadır. İçerisindeki elektrotlar ise, yani anot ve katot, pil çeşidine göre değişmektedir. Piller iki ana başlık altında incelenebilir. Bunlar:

- *Birincil piller:* bu piller elektrik enerjisi bittiğinde tekrar şarj edilemeyen pillerdir. En çok kullanılanları, Çinko-Karbon, Alkalın-Manganez, Gümüş Oksit ve Cıva Oksit pilleridir.
- *İkincil piller:* bu piller tekrar şarj edilebilir pillerdir. En çok kullanılanları, Nikel-Kadmiyum, NiMH, Li-ion ve Kurşun Asit pilleridir [6].

Taşınabilir piller, cep telefonlarında, radyolarda, diz üstü bilgisayarlarda, hesap makinelerinde, saatlerde, barkot okuyucularında, oyuncaklarda, diş fırçalarında, küçük ev aletlerinde, uzaktan kumandalarda kullanılmakta; okullar, mağazalar, hava limanları, ofisler, hastaneler gibi yaşamın her alanında karsımıza çıkmaktadır. Pil ile çalışan cihazların yaklaşık olarak %90'ında AA, C veya D boyutlarında piller kullanılmaktadır [7,8].

2.1 Birincil Piller

Birincil piller kolaylıkla şarj edilemezler, bu yüzden deşarj olduktan sonra bertaraf edilirler. Bu tip piller “kuru hücre” olarak bilinir. Hücre içindeki elektrolit sıvı değil pasta halindedir. Hücredeki elektrokimyasal reaksiyonlar geri döndürülebilen reaksiyon değildir, hücre elektrottaki aktif bileşen tükenene kadar çalışır. Genellikle birincil pillerin şarj edilebilir pillerden daha yüksek kapasiteleri ve başlangıç voltajları vardır [6].

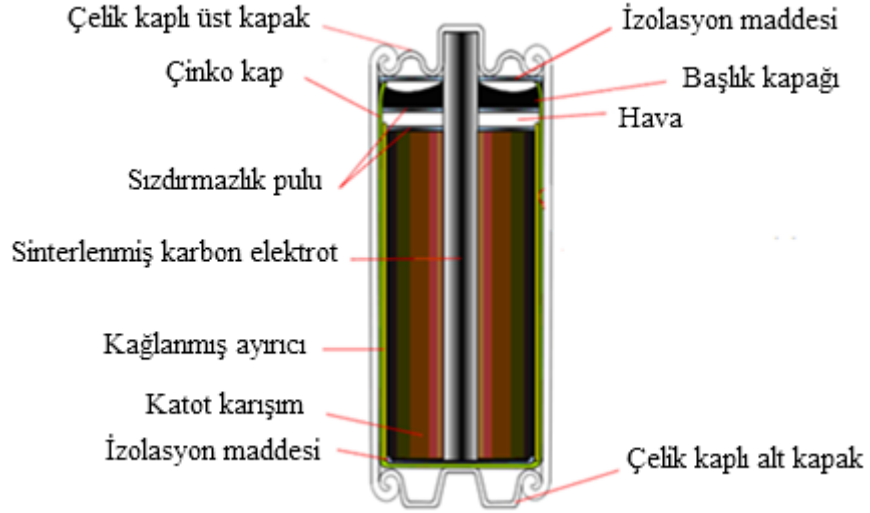
2.1.1 Çinko/karbon (Zn-C) piller

1866 yılında Fransız mühendis Georges Leclanché (1839-1882) tarafından bulunmuş olan çinko-karbon piller, Leclanche ve çinko klorür piller olarak da bilinmektedir. Bu tür piller, diğer pillere göre her an bulunabilmeleri, daha ekonomik olmaları, çok çeşitli alanlarda kabul edilebilir performans göstermeleri ile ayırt edilirler. Çinko-karbon pillerin satışı, dünya pil pazarının %35'ünü oluşturmaktadır. 2007 yılında da yıllık satış oranının %5 oranında artacağı tahmin edilmektedir. Amerika'da çinko-karbon pil satış oranı %2-6 oranında düşüş gözlenmektedir. Avrupa'da tüketilen pillerin %80'ini çinko-karbon piller oluşturmaktadır. Çinkonun çelik ve alaşımların korunması gibi uygulama sahalarında kullanımı, pil üretiminde ki kullanımına kıyasla çoktur. Pil üretiminde %16 civarında çinko bulunması, dünya üretiminde ki çinkonun %18'e denk gelmektedir [8,9].

Çinko-karbon pillerinde katot olarak mangan dioksit, anot olarak çinko ve elektrolit olarak ise çözünmüş halde çinko klorür veya amonyum klorür bulunmaktadır. Çinko elektrokimyasal özelliği ve ucuz olması sebebiyle anot olarak kullanılmaktadır. Katot olarak ise ucuz olması sebebiyle kimyasal veya doğal mangan dioksit kullanılmaktadır [10]. Nem içeriğini korumak ve iletkenliği arttırmak için mangan dioksit ile karıştırılmış karbon yer almaktadır. Şekil 2.1'de Zn-C pil yapısı şematik olarak gösterilmiştir. Pil hücresi deşarj edildiği durumlarda çinko okside dönüşmekte ve mangan dioksit ise indirgenmektedir [8]. Hücre reaksiyonun birleştirilmiş hali (2.1)'de gösterilmiştir.



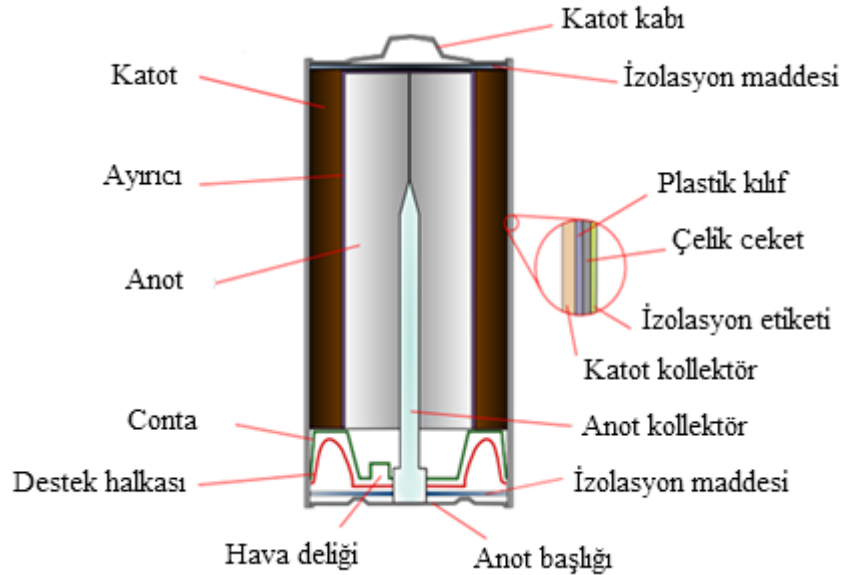
Çinko-karbon piller “Heavy Duty”, “General Purpose”, “Extra Heavy Duty” gibi isimler altında piyasada bulunabilmektedir. Çinko karbon pillerin ömrü alkali piller kıyasla daha kısadır ve verdikleri güç daha azdır. Çinko karbon pillerde sızıntı görülebilmektedir. Anodun yapısından dolayı çinko-karbon piller, alkali pillere göre daha az cıva içerir. Çinko-karbon piller korozyon kontrolü ve hidrojen gazının serbest hale geçmesini önlemek için cıvaya ilaveten kurşun, kadmiyum, arsenik, bakır, demir, mangan, nikel, çinko ve kalay gibi metaller de içerir [11].



Şekil 2.1: Çinko-Karbon hücresinin yapısı [12].

2.1.2 Alkali/manganez oksit piller

Alkali piller pozitif elektrot olarak mangan dioksit, negatif elektrot olarak çinko ile elektrolit olarak ise yüksek iletkenliğe sahip potasyum hidroksitten oluşmaktadır. Alkali piller tamamen deşarj edilebilecek şekilde tasarlanmış, birincil pillerdir ve çinko-karbon pillere kıyasla daha uzun ömürlüdür [13]. Şekil 2.2’de bir alkali pilin yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Alkali manganez oksit pilin yapısı [12].

Alkali pillerde kullanılan elektrolitik olarak üretilen EMD (elektrolitik mangan dioksit), kimyasal mangan dioksit veya doğal kaynaklardan elde edilen mangan oksitlere göre daha fazla mangan içermesi, daha saf olması ve daha reaktif olması

sebebiyle daha etkilidir. Elektrolit olarak sıvılaştırılmış halde kullanılan KOH (% 35-52), daha fazla iletkenlik sağlamak ve hidrojen gazı miktarını indirmektedir. Anotta kullanılan toz haldeki çinko sıvı-katı fazlarını ayırmak için daha homojen bir ortam oluşturmak ve yüksek kapasite için geniş yüzey alanı sağlamaktadır. Alkali pillerde kullanılan çinkonun yüksek saflıkta (%99-99,85) olması istenmektedir ve çinko genellikle elektroliz veya destilasyon yolu ile elde edilmektedir. Doğal kaynaklardan elde edilmesi durumunda yeryüzündeki doğal çinko kaynakları tükenmekle karşı karşıya olacaktır. Amerika Madencilik Dairesi'nin verileri dünyada çinko madenlerinin 20-40 yıl içerisinde biteceğini belirtmektedir [9,10]. Pillerde katot ve anodu elektrolit sıvısından ayırmak için bir ayırıcı kullanılmaktadır. Ayrıca sızıntıyı engellemek için bir asfalt yalıtkan kullanılmaktadır. Pil hücresinin çevresi plaka şeklinde çelik ile kaplanmaktadır [14].

Pil deşarjı tamamlandıktan sonra oluşan ürünler ve alkali pillerin reaksiyon mekanizmaları (2.2) ve (2.3)'teki gibi belirtilebilir [15].



Alkali pillerde 1985 yılında pil ağırlığının %1'i kadar cıva bulunurken; bu değer 2000 yılından itibaren %0,0001-0,025 oranına düşürülmüştür. Son zamanlarda özellikle cıva içermeyen alkali pilleri üzerinde yoğun çalışmalar devam etmektedir. Cıvaya ilaveten alkali piller kurşun, kadmiyum, arsenik, krom, bakır, demir, nikel, kalay, çinko ve magnezyum gibi metalleri de içerebilmektedirler [12].

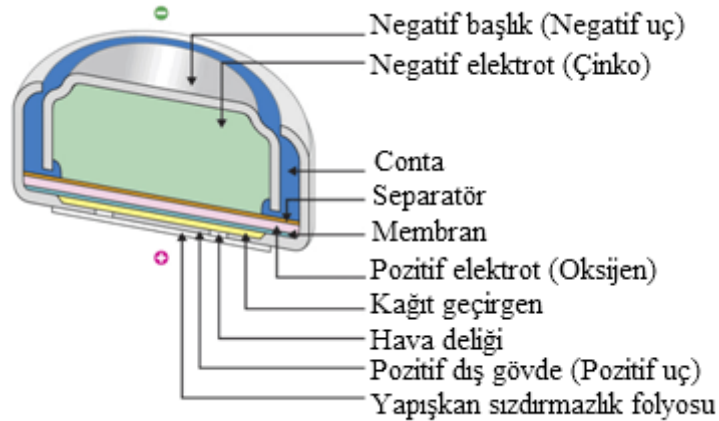
Çinko-karbon pillerle karşılaştırıldığında alkali pillerin kullanma zamanının daha fazla olması, deşarj oranının daha düşük olması ve daha iyi performans göstermeleri gibi avantajları mevcuttur. Bir üretici firmadan alınan verilere göre 1997 yılında piyasaya sürülen pillerin %30'unu alkali piller oluşturmaktadır [16]. Amerika'da birincil pil satışına bakıldığında çinko-karbon pillerin satışında azalma gözlenirken, alkali pillerin satışında artış görülmektedir. 2004 yılında mangan tüketimi 2003 yılına kıyasla %60 oranında artmıştır. Dünyada mangan üretimi 2004 yılında 2005 yılına göre %9 oranında artış göstermiştir. Metalürjik saflıkta mangan fiyatı ise 2004 yılında %16, 2005 yılında ise %63 artmıştır. Alkali pillerde endüstriyel elektrolitik mangan dioksit kullanımı 2002 yılında 230.000 tonu geçerken yıllık artış oranı 1996 ve 2002 yılları arasında %9,6'ya ulaşmıştır [15].

2.1.3 Çinko-hava piller

Çinko-hava pilleri elektrokimyasal enerji üretmek için ortam atmosferindeki oksijeni kullanırlar. Oksijen pilin içerisine emilir ve oksijen katot reaktifi olarak kullanılır. Hava, pil elektroliti ile temas halinde olan aktif yüzeye geçer ve alkali elektrolit varlığında katalitik olarak oksijeni indirger. Bu tip pillerde genellikle elektrolit olarak potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit kullanılır. Metal oksit piller için deşarj halindeki reaksiyon (2.4)'deki gibi belirtilebilir.



Deşarj boyunca, metal oksit (MO) indirgenir. Çinko oksit hale geçer ve elektrolitte genellikle ZnO formunu oluşturur. Çinko hava piller, yüksek uzun raf ömrü, enerji yoğunluğu, çevresel problem oluşturmamaları, güvenilir olması, düşük maliyetleri sebebiyle medikal ve telekomünikasyon gibi alanlarda kullanılmaktadır. Büyük boyutlarda üretilen çinko-hava piller ise cep telefonlarında ve diz üstü bilgisayarlarda da kullanılabilir. Çinko-hava pillerin aktif ömürlerinin kısa olması gibi dezavantajları da mevcuttur [17]. Şekil 2.3'te çinko-hava pil yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Çinko-hava pilinin yapısı [18].

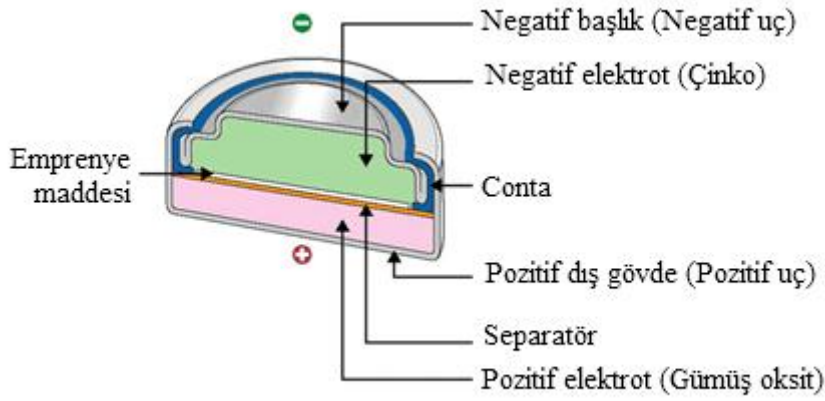
2.1.4 Gümüş oksit piller

Gümüş oksit piller, yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir ve düşük sıcaklıklarda iyi performans göstermektedir. Bu özellikleri bu tip pillerin ısıtma cihazlarında, fotoğraf uygulamalarında ve elektronik saatlerde kullanımını daha avantajlı hale getirmektedir. Fakat yüksek maliyetle üretilmeleri sebebiyle ve düğme tipi diğer pillerin geliştirilmesi ile bu tür pillerin kullanımı sınırlanmıştır. Bu nedenden dolayı diğer düğme tipi piller de gümüş oksit pillerle rekabet eder hale gelmiştir [19].

Üretilen gümüş oksit pillerin birçoğu tek değerlikli gümüş oksitten (Ag_2O) hazırlanmaktadır. İki değerlikli gümüş oksit (AgO) aynı pil boyutunda daha yüksek kapasiteye sahip olmasına rağmen alkali sıvılarda daha düşük kararlılığa sahip olması gibi dezavantajları sebebiyle tercih edilmemektedir. Gümüş oksit piller, katot olarak sıkıştırılmış gümüş oksit, anot olarak toz çinko ve elektrolit olarak potasyum veya sodyum hidroksitten oluşmaktadır. Tek değerlikli gümüş oksit pillerin elektrokimyasal reaksiyonu (2.5)'teki gibidir[20].



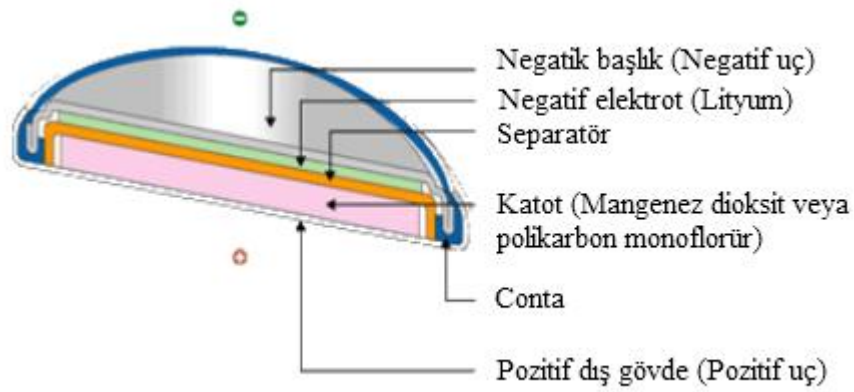
Şekil 2.4'te gümüş oksit pil yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Gümüş oksit pilinin yapısı [18].

2.1.5 Lityum mangan dioksit piller

Son yüzyılda araştırmacı ve geliştirmeciler pillerde uygulanabilecek bütün elektrot ve elektrolit çeşitlerini araştırmışlardır. Araştırmaların sonucunda lityum, hafifliği, yüksek voltaja sahip olması, iyi iletkenliği sebebiyle etkili bir negatif elektrot olmaktadır. Lityum metali hafif ve eşsiz elektrokimyasal özelliklere sahiptir. Yüksek performans özelliğinden dolayı son yirmi yıldır birincil ve ikincil pillerde lityum kullanımı önemli bir miktarda artmıştır. Birincil lityum piller kameralarda, güvenlik aletlerinde, hesap makinelerinde, saatlerde kullanım alanı bulmaktadır. Bunun yanında, maliyetinin yüksek olması sebebiyle, alkali pillerle rekabet edememektedir. Fakat lityum metali çok hassastır su hatta havadaki nemle bile reaksiyona girip yanabilir. Bu yüzden bu metal için uygun yani su içermeyen bir katot gerekmektedir. Lityum mangan oksit pillerde anot olarak lityum, katotta mangan dioksit ve elektrolitte ise organik veya inorganik çözücüler kullanılmaktadır [21]. Şekil 2.5'te lityum mangan dioksit pilinin yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.5: Lityum mangan dioksit pilinin yapısı [18].

2.2 İkincil Piller

İkincil şarj edilebilir piller, elektrokimyasal reaksiyon geri döndürülebilir olduğu için, ters akım uygulanarak tekrar şarj edilebilir. Bu piller birçok defa şarj-deşarj edilebilir.

Pil enerji depolama cihazı olarak kullanılır. Bir enerji kaynağına bağlıdır ve bu enerji kaynağı tarafından devamlı şarj edilir. Depo ettiği enerjiyi ihtiyaç olduğunda serbest bırakabilir. Birincil piller gibi kullanılan ancak bittiği zaman atılmayıp şarj edilebilen diğer bazı pillerin kullanıldığı alanlar aşağıda gösterilmiştir [6].

2.2.1 Ni-Cd piller

Nikel kadmiyum pillerde anotta nikel hidroksit, katotta kadmiyum ve elektrolit olarak potasyum hidroksit kullanılmaktadır. Kadmiyum içerdiğinden dolayı çevreyi ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Tekrar şarj edildikten sonra kullanılabilen pillerdir. Tekrar şarj edilebilir olması ve hızlı şarj olmalarından dolayı kablolu birçok cihazda kullanılmaktadır. Diş fırçaları, telefonlar, dijital kameralar vb. gibi aletlerde kullanılmaktadır. Fakat NiMH pillerinin bulunmasından sonra içerdiği kadmiyumdan dolayı bu pillerin kullanımı gün geçtikçe azalmaktadır. Bu pil çeşidi bölüm 2'de daha ayrıntılı olarak incelenecektir [6].

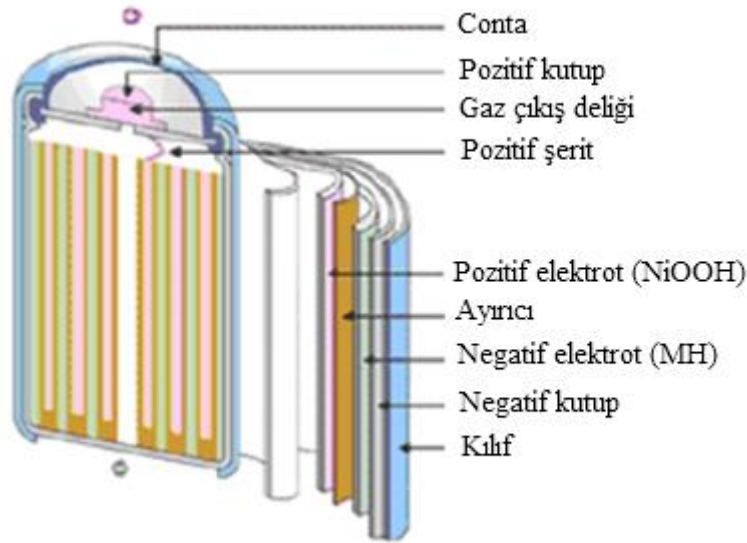
2.2.2 Ni-MH piller

Nikel metal hidrür pillerde şarj edilebilir pillerdir. Anot nikel hidroksit, katot metal alaşım ve elektrolit ise potasyum hidroksitten oluşmaktadır. Nikel kadmiyum pillerinden tek farkı katot kısmında kadmiyum gibi zehirli bir metal yerine daha

güvenilir ve sağlıklı metal alaşımlar kullanılmasıdır. Nikel metal hidrür pilleri Nikel kadmiyum pillerinden daha uzun ömürlüdürler ve daha çabuk şarj olmalarına rağmen fiyat açısından NiMH pilleri daha pahalıdır. Kullanım alanı çok geniştir nerdeyse bütün kablosuz elektrik ve elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Pil içerisinde (2.6)'daki reaksiyon gerçekleşir [22].



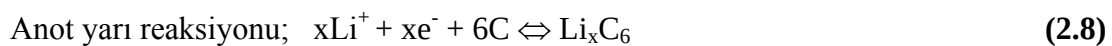
Şekil 2.6'da NiMH pil yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



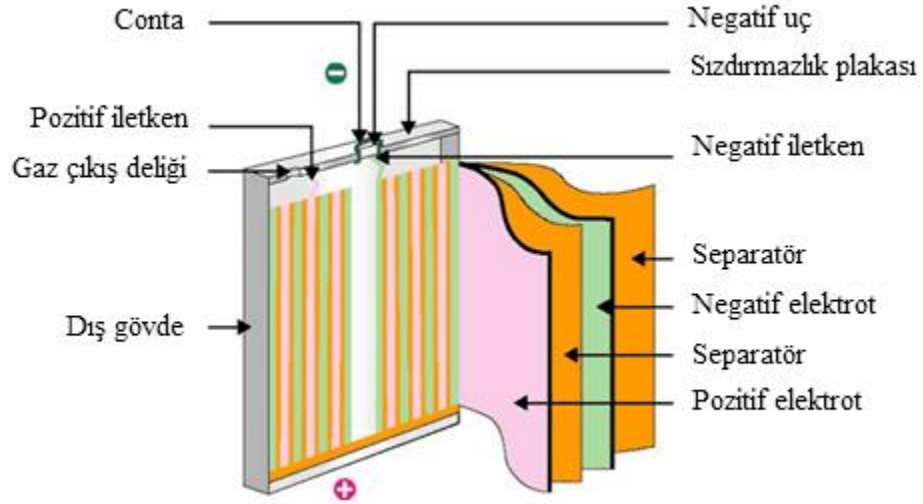
Şekil 2.6: NiMH pilinin yapısı [18].

2.2.3 Lityum-iyon piller

Lityum-iyon pilleri de şarj edilebilen pillerdir. Bu tür piller cıva, kadmiyum veya kurşun gibi ağır metaller içermemektedir. Katot kısmı LiCoMn_2 , LiNiO_2 veya LiMn_2O_4 olabilir, negatif elektrot ise grafit ve elektrolit organik bir çözeltiden oluşmaktadır. Maliyeti yüksek olmasına rağmen kullanım ömrü diğer şarj edilebilen pillere nazaran daha uzundur. Genellikle cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, kameralar vb. gibi cihazlarda kullanılmaktadır. Pil içerisinde (2.7) ve (2.8)'deki reaksiyonlar gerçekleşmektedir [18].



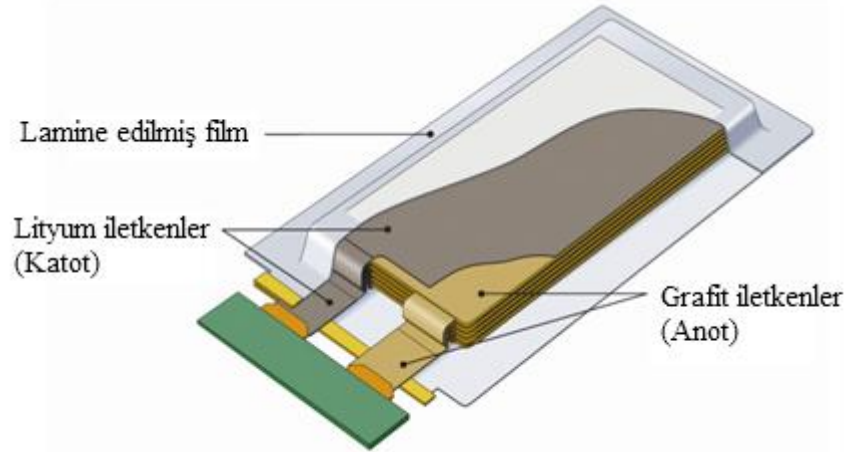
Şekil 2.7'de lityum-iyon pil yapısı şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Lityum-iyon pilinin yapısı [18].

2.2.4 Lityum polimer piller

Gelişen teknolojiyle beraber pillerde de yeni gelişmeler ortaya çıkmaktadır. Lityum polimer pillerin diğer pillerden farkı elektrolit olarak elektriği iletmeyen fakat iyon geçişine izin veren bir polimer kullanılmasıdır. Lityum polimer pilleri de şarj edilebilen (ikincil) piller sınıfına girmektedir. Lityum polimer piller dayanıklılık, kuru hücre yapısı ve ince olması bakımından değişik kullanım alanlarına sahiptir. Şekil 2.8’te lityum-polimer pil yapısı şematik olarak gösterilmiştir [18].



Şekil 2.8: Lityum-polimer pilinin yapısı [18].

3. Ni-Cd PİLLER

Bilinen en eski şarj edilebilir pil türlerinden biridir. Şarjlı durumdayken pozitif elektrotta nikel hidroksit oluşur, negatif elektrot ise kadmiyumdan ibarettir. Potasyum hidroksit elektrolit maddesi olarak kullanılır. Ni-Cd pillerinin daha sonra kullanıma giren diğer şarjlı pil türlerine oranla başlıca avantajları son derece güvenli olmaları, hızlı şarjlara dayanmaları, daha fazla şarj edilebilmeleri ve -15°C gibi düşük sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilmeleridir. Bu özelliklerinden dolayı bahis konusu piller hala yaygın olarak taşınabilir kablosuz güç aletleri için tercih edilmektedirler. Ancak bünyesindeki yüksek orandaki kadmiyum maddesinden dolayı diğer birçok uygulamalarda yerini nikel metal hidrür pillerine bırakmaktadır. Önemli diğer bir dezavantajı birincil alkali mangan ve lityum pillerine nazaran düşük enerji kapasitesine sahip olmalarıdır. Diğer taraftan, hafıza etkeni de bu pil sistemlerinde zaman zaman problemlere yol açmaktadır.

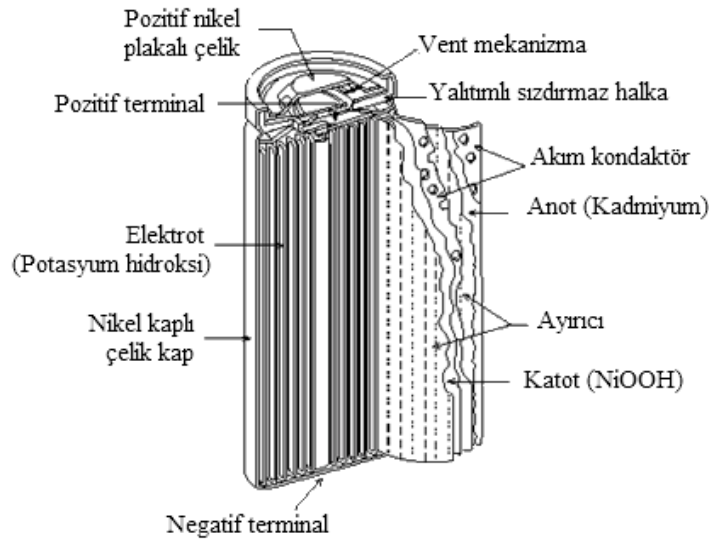
Sadece nikel kadmiyum pillerinde rastlanan klasik hafıza etkenine negatif elektrotu teşkil eden kadmiyum maddesi sebep olmaktadır. Hafıza etkeni negatif bir olgudur ve pil doğru kullanılmazsa kapasite düşüklüğüne kolaylıkla yol açabilir. Temel sebep ve bunun teknik izahı, pilin uzun süreler ile düşük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

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

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

Modern şarj cihazlarının şarj işlemine başlamadan önce pil bünyesindeki şarj seviyesini ve bakiye maksimum kapasite değerini ölçme imkânına sahip olmaları nedeniyle hafıza etkeni bu cihazlar vasıtasıyla büyük çapta önlenabilmektedir [11,23].

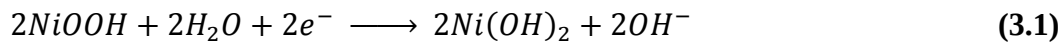
3.1 Ni-Cd Pillerin Kimyası



Şekil 3.1: Ni-Cd pilin patlamış görünümü [25].

Deşarj Durumunda:

Pozitif Elektrot

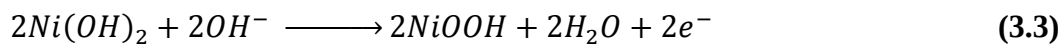


Negatif Elektrot



Şarj Durumunda:

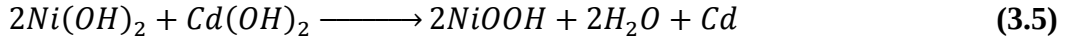
Pozitif Elektrot



Negatif Elektrot



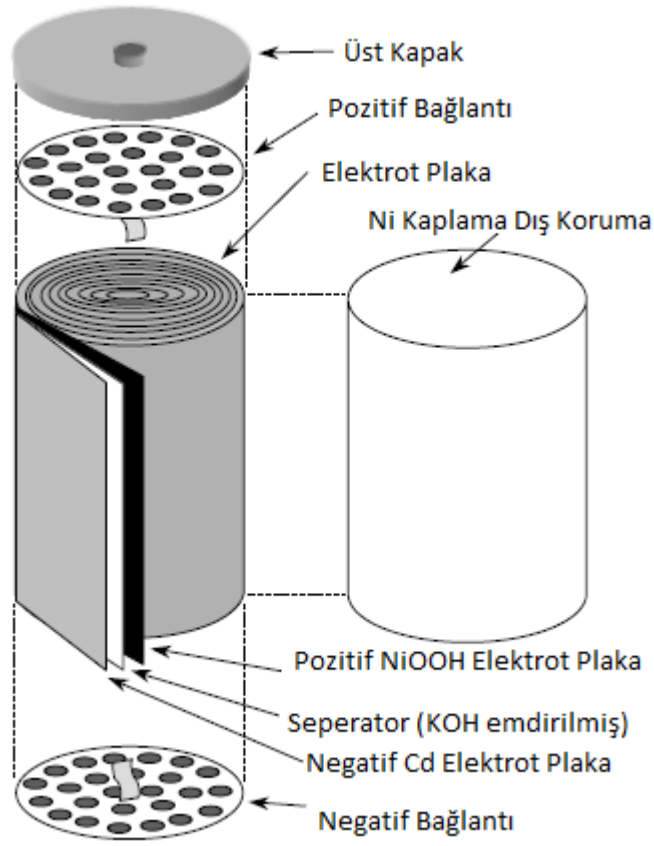
Genel Denklem:



Nikel kadmiyum pillerin elektrotlarındaki aktif bileşenlerin herhangi bir fiziksel değişime uğramadan sadece oksidasyon düzeyleri değişir. Bu yüzden aktif bileşenlerin alkalın elektrot içinde erimezler, katı halde kalırlar. Nikel kadmiyum pillerde, aktif bileşenin kaybına sebep olacak bir kimyasal reaksiyon meydana gelmediği için uzun ömürlü olurlar. Bir başka önemli özellik de pil voltajının tüm kullanım süresince sabit kalmasıdır. Nikel kadmiyum pillerde nikel oksit hidroksit (NiOOH) pozitif plaka üzerinde deşarj olur (3.1) , şarj olurken nikel hidroksit bir alt düzeye iner ve dış çevreden elektron alır (3.3). Kadmiyum metali (Cd) negatif plakada deşarj olur (3.2), şarj sırasında kadmiyum hidroksite yükseltgenir Cd(OH)₂, elektronları dış ortama bırakır (3.4). Pil şarj olurken reaksiyonlar tersine cereyan eder, böylece pil orijinal voltajına ve kapasitesine geri döner. Toplam reaksiyon ise denklem (3.5) de gösterilmiştir [24].

3.2 Ni-Cd Pillerin İçeriği

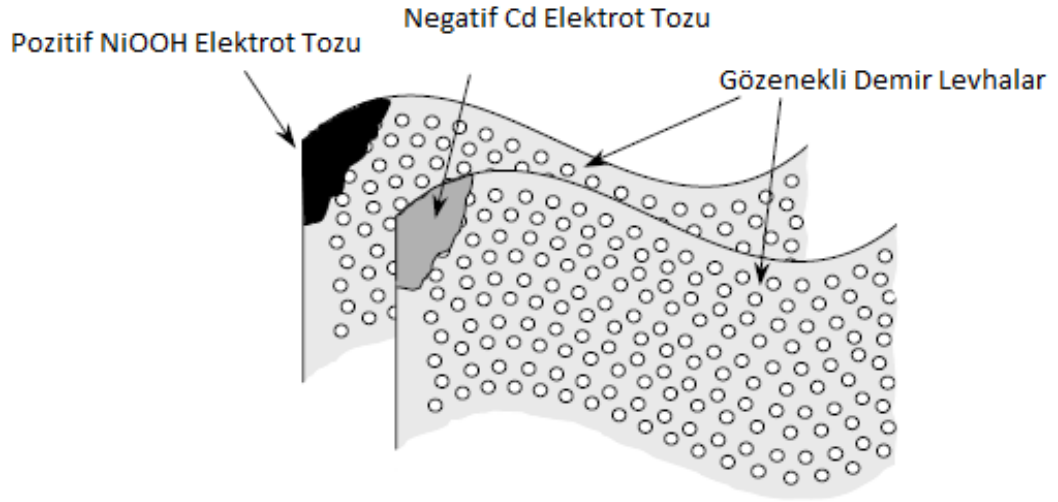
Ni-Cd pillerin içerisindeki metaller, pilin boyut ve markasına göre değişkenlik göstermektedir. Çizelge 3.1’de Ni-Cd pillerinin içerisindeki metal oranları verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.1 ve 3.2’de Ni-Cd pillerin şematik bir gösterimi verilmiştir. Şekil 3.2 ise Ni-Cd pillerin içerisinde bulunan elektrotların yapısı gösterilmiştir. Çizelge 3.2’de bu şekillerde gösterilmiş olan Ni-Cd pilleri oluşturan malzemelerin ortalama oranları gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Ni-Cd pilin yapısı [25].

Çizelge 3.1: Ni-Cd pilinin içeriği [26, 27].

Ortalama Ağırlık (%)	
Cd	21,2
Ni	15,9
Fe	35,4
Co	1,2
K	4
Al	<0,03
Li	<0,1
Zn	0,5±0,2
Mn	< 0,01
Pb	-



Şekil 3.3: Elektrotların detaylı gösterimi [25].

Çizelge 3.2: Ni-Cd pillerini oluşturan malzemelerin ağırlıkça oranları [25].

	Ortalama Ağırlık (%)
Çelik Kutu	7,4
Üst Kapak	17,6
Dış Kapak	25
Toplam	1,6
Metal Bağlantılar	
Elektrot Plakalar	
Katodik Plaka	6
Gözenekli Çelik Plaka	24
Elektrot Malzemesi	4,4
Emdirilmiş Elektrolit	34,4
Toplam	6
Anodik Plaka	7,1
Gözenekli Çelik Plaka	25,3
Elektrot Malzemesi	37,2
Emdirilmiş Elektrolit	1,8
Seperator	73,4
Toplam (plakalar ve separator)	100

3.3 Ni-Cd Pillerin Geri Kazanım Teknolojileri

Atık pillerin geri kazanımında kullanılan üç yöntem vardır. Bunlar; temel işlemler vasıtasıyla komponentlerine ayırma, pirometalurji ve hidrometalurjidir [28].

3.3.1 Geri kazanım yöntemleri

3.3.1.1 Temel işlemler vasıtasıyla bileşenlerine ayırma

Bu yöntem özellikle endüstriyel piller için kullanılmaktadır. Bu tip bir işlem geri kazanım prosesinin ilk adımını oluşturmaktadır. Örnek olarak Ni-Cd pilleri verilebilir, çoğu Ni tabakadan oluşan ve ağırlıkları 2 kg'dan fazla olan bu piller geri kazanılabilmektedir. Yüksek miktarda içerdiği Cd pirometalurjik prosesle muamele sonrasında destillemeyle elde edilebilmektedir. Kadmiyumun geri kazanımının yanında elektrolit, dış kutu ve nikel levhalar da geri kazanılabilmektedir. Bu yöntem genellikle ucuz olmasından dolayı maden endüstrisinde fiziksel işlemlerde kullanılmaktadır. Bu işlem kısıtlı uygulama alanına sahiptir fakat daha sonra gerçekleşecek işlemler için maliyeti azaltmak için kullanılabilir [28].

3.3.1.2 Hidrometalurjik yöntemler

Hidrometalurji ile geri kazanımda asit yada baz liçi yapılarak metalin geri kazanımı sağlanmaktadır. Çözeltideki metal, çözeltiye bazı reaksiyon ajanları katılarak pH değiştirilmesi yoluyla çöktürme veya elektroliz yöntemiyle geri kazanılır. Bu çözeltiden metaller, metal iyonlarının bağlandığı bir organik çözücünün kullanıldığı solvent ekstraksiyonu ile alınabilmekte ve sonrasında çöktürme ya da elektroliz ile geri kazanılabilmektedir.

Ni-Cd pillerinin hidrometalurji yöntemiyle geri kazanımına ilişkin proseslere örnek olarak TNO (Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek) prosesi verilebilir [28].

3.3.1.3 Pirometalurjik yöntemler

Bu proses, yüksek sıcaklık kullanarak metallerin geri kazanımını içermektedir. Bu yöntemle cıva içeren Zn-Mn kuru pilleri geri dönüştürülebilmektedir. Cıvayı giderme sonrası çinko destilasyonla geri kazanılabilir. Ni-Cd pillerinin geri kazanımında başlıca iki adet proses bulunmaktadır. Birinci proste kadmiyum açık fırında buharlaştırılmakta ve ardından kadmiyum, kadmiyum oksit toz formunda geri kazanılmaktadır. Diğer proste ise kadmiyum kapalı bir fırında, kontrollü bir

atmosferde destillenir ve yüksek içerikli nikel alaşımları ve metalik kadmiyum formunda ele geçer. Pirometalurjik prosesle çalışan başlıca üç firma; Snam (Fransa), Sab Nife (İsviçre) ve Inmetco'dur (International Metal Reclamation) (Amerika). Hidrometalurjik prosesle karşılaştırıldığında bu proses ileri bir muamele daha gerektiren tehlikeli atık oluşumu bakımından daha avantajlıdır. Başlıca dezavantajı ise proseste 800-1000°C sıcaklık aralığı kullanıldığından enerji tüketimi oldukça fazladır. Enerji tüketimi açısından hidrometalurji prosesiyle rekabet edemez, çünkü bu tip proseslerde metal kazanımı için elektroliz kullanılmaktadır [28].

3.3.2 Örnek Ni-Cd pil geri kazanım teknolojileri

3.3.2.1 Inmetco prosesi

Inmetco, başlangıçta elektrikli ark fırınlarından oluşan Zn, Fe ve Pb tozlarını geri kazanmaya yönelik bir proses olarak tasarlanmıştır. Bu proses temelde karbon temelindeki redüksiyon bileşenleri ile beraber aglomere tozları içermektedir. Bu peletler döner fırına yerleştirilir ve sıcaklık 1350 °C'ye çıkartılır. Peletlerin çapı yaklaşık 12 mm'dir. Peletler 15 dakikada redüklenir. Buharlaştıran kurşun ve çinko bir gaz sisteminde toplanır. Esasında Fe-Cr metalik peletler üretilir ardından elektrik ark fırınında ergitilir. Bu proses pil dahil demir içeren tüm atıkların geri kazanımına elverişlidir. Bu nedenle, Ni-Cd, NiFe, NiMH, Li iyon ve Hg içermeyen Zn-Mn pilleri Inmetco prosesi ile işleme tabi tutulmaktadır. Ni-Cd pillerindeki kadmiyum ve diğer uçucular gaz sistemleri ile toplanmakta ve metal kazanımı için başka bir firmaya gönderilmektedir. 1995 Aralık ayında Ni-Cd pilleri için prosese yeni bir ünite eklenmiştir. Bu ünite kadmiyum yüksek sıcaklıkta karbon kullanarak indirgenmekte ardından buharlaştırılıp yoğunlaştırılmaktadır. Bu ünitenin devreye girmesinden önce endüstri pilleri elektrik ark fırın tozları ile beraber prosese verilmekteydi. Endüstriyel pillerin içerdiği elektrolit (ki bunlar atık sıvı işlemi istasyonunda pH kontrolünde kullanılmaktadır) boşaltıldıktan sonra öğütücüye gönderilerek küçük parçalara ayrıştırılır ve döner fırında karbon temelli indirgeme bileşenleriyle işleme tabi tutulur. Endüstriyel pillerden elektrolit boşaltıldıktan sonra elektrotları elle ayrılır. Pozitif elektrotlar ve paslanmaz çelik kısımlar öğütücüye gönderilir ardından döner fırına beslenir. Negatif elektrotlar elektrolitten gelen kalıntıların giderilmesi için yıkanır. Bu elektrotlar karbon içerikli redüksiyon bileşeni ile indirgeme fırınına beslenir ve 12-14 saat süreyle 950°C'de oksijen içeriği düşük

atmosferde fırınlanır. Kadmiyum buharlaştırılarak ikinci bir kısımda yoğunlaştırılır. Kadmiyumu uzaklaştırılmış olan kısım elektrik ark fırınına beslenir. Çıkan gazlar bag houstda toplanır ve kadmiyum %99,95'ten daha yüksek bir saflıkta ele geçer [28].

3.3.2.2 Accurec prosesi

Bu proses özellikle Ni-Cd piller için geliştirilmiştir. İlk fırın 1997 yılında yılda 500 ton pil işleme kapasitesi ile kurulmuştur. İkinci fırın ise Almanya, Mülheim'de 2000 yılında kurulmuştur. Öncelikle, Inmetco prosesinde olduğu gibi, plastik ve metal kısımlar ayrılmaktadır. Sadece kadmiyum içeren kısım vakum destilasyonuna gönderilmektedir. Fırındaki hazne kuartz tüpten yapılmış olup yoğunlaştırma sistemine paslanmaz çelik ile bağlantı sağlanmıştır. Sistemin çalışma basıncı 10 mbar'dır. Suyun uzaklaştırılması ve plastiklerin yanması için sıcaklık 500 °C'ye çıkartılmaktadır. Bu aşamadan sonra sıcaklık kadmiyumun destilasyonu için 850 °C'ye çıkartılmaktadır. Eğer sisteme başka tipteki pil dahil edilmemiş ise 12 saatlik bir proses sonucunda % 99,95 saflıkta kadmiyum elde edilmektedir [28].

3.3.2.3 TNO prosesi

Toegepast-Natuurwetenschappelijk Onderzoek prosesi Ni-Cd pillerden, nikel, kadmiyum ve demirin geri kazanılması için geliştirilmiştir. Ayrıca Ni-Cd piller yanında kuru ve küçük alkali pillerde değerlendirilmektedir.

Bu proseste ilk aşama Ni-Cd pillerin boyutlarını küçültmektir. Döner bıçaklı kesici yardımıyla Ni-Cd pillerin boyutu 15 mm'den küçük ve büyük olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. Daha sonra 15 mm altı olan kısım bir öğütme işlemine daha tabi tutulup 3 mm altı ve üstü olmak üzere iki kısma ayrılmaktadır. 3 mm üstü olan kısım manyetik ayırıcıdan geçirilip en az %50'si ayrılmaktadır. Manyetik ayırıcı ile tutulan kısım çok düşük oranlarda nikel ve kadmiyum kirliliğine sahip demirdir. Manyetik ve manyetik olmayan kısımlar 6M HCL (30-60 °C) ile yıkanarak kadmiyum uzaklaştırılmış olur. Küçük taneli fraksiyon ise nikel ve kadmiyum bakımından konsantredir ve demir içeriği düşüktür. Bu fraksiyon 6 M HCl çözeltisi ile liçlenir (sıvı/katı:10/1 ve 90°C). Liç çözeltisinden Cd solvent ekstraksiyonu ile ayrılır. Solvent ekstraksiyon işleminde kullanılan organik çözücü; % 75'lik tributilfosfat (TBF) ve % 25'lik Shellsol'den oluşmaktadır ayrıca yıkama çözeltisi de seyreltilmiş hidroklorik asittir. Daha sonraki işlem kadmiyumun geri kazanıldığı

elektroliz işlemidir. Kadmiyum, ekstraksiyonu sonrasında pH'ın 4'e ayarlanması ve Fe^{+2} iyonlarının Fe^{+3} dönüştürülmesi sonucu çöktürme yoluyla elde edilir. Son bölümde kadmiyum ve demir uzaklaştırılmış çözeltiden nikel elektroliz ile geri kazanılır. Bu yöntemin büyük bir eksiği kobalt elementini değerlendirmemesidir.

Kuru ve alkali pillerin geri kazanımı içinde aynı proses izlenebilir. Bu tip pillerin parçalara ayrılması ardından iri taneli kısım metallere oluşmaktadır. C, Zn, Hg ve Mn içeren ince taneli fraksiyon HCl kullanılarak liçlenir. Bu çözelti NaOCl ile oksitlendirilir, plastik, grafit ve MnO_2 kısımların ayrılması için filtreden geçirilir. Hg çözeltiden elektroliz vasıtasıyla ekstrakte edilir ve çinko ise NaOH ile pH ayarlaması yapılarak Zn(OH)_2 olarak çöktürülür [28].

3.3.2.4 Sab-Nife prosesi

1980'den beri İsveç'te kurulan bu tesiste Ni-Cd pillerin geri kazanımı yapılmaktadır. Ni-Cd pillerinin geri kazanımına yönelik ilk proses başlangıçta otomotiv pillerinin gelişmesiyle başlamıştır. İlk adım elektrolitin çıkarılması, elektrolitlerin temizlenip kurulanmasıdır. Bu malzemeler tek bir reaktöre beslenmekte ve işlem üç adımda gerçekleşmektedir. Kontrollü bir atmosferde organik maddeler yakılarak uzaklaştırılmaktadır. Bu adımda fırın sıcaklığı 24 saat süreyle 400-500 °C sıcaklıkta bekletilmektedir. Azot ve %3-12 oksijen karışımı kadmiyumun buharlaşabilmesi için kullanılmaktadır. Gazlar 900 °C'de bulunan bir odada yakılmakta ve ardından alkali su ile yıkanmaktadır. Piroliz sonrasında kadmiyumun destilasyonu için fırın 900 °C'ye çıkartılır. Bu ikinci adımda atmosfer oksidasyondan redüksiyon ortamına çevrilir. Yani azot ve hidrojen karışımı kullanılır. Bu adım 20 saat sürer ve katıda kalan kadmiyum %0,01'den daha düşük bir değere ulaşır. Kadmiyum buharı 900 °C'den 450 °C'deki kondensere gönderilir. Son aşamada sıcaklık 1300 °C'ye yükseltilerek Fe-Ni alaşımı elde edilir [28].

3.3.2.5 Snam-Sawam prosesi

Snam 1985'ten beri geri kazanım yapmaktadır. Sawam ise Snam'daki teknolojinin aynısı ile 1988'de operasyona başlamıştır. Bu proseste hem Ni-Cd hem de NiMH piller işlenmektedir. Proses ilk olarak pillerin ayrılması ile başlamaktadır. Bunu kadmiyum buharı ve Fe-Ni alaşımının elde edildiği distilasyon işlemi takip etmektedir. Bu proseste kadmiyum % 99,99 saflıkta elde edilmektedir.

Endüstri pilleri ilk adımda plastik kısımlarından ayrılır. Elektrolit boşaltılır ve kadmiyum geri kazanılır ve pil endüstrisine satılır. Anot ve katot ayrılır ve bu kısımlar aşağıdaki sınıflara ayrılır;

- kadmiyum içerenler,
- hem kadmiyum hem nikel içerenler,
- nikel içeren fakat kadmiyum içermeyenler.

Eğer bu kısımlar kadmiyum içeriyorsa organik kısımların ayrılması için piroliz ünitesine gönderilir. Daha sonra kadmiyum destillenir. Elde edilen kadmiyum, ya pil üreticilerine ya da kaplama endüstrisine gönderilir. Fe-Ni alaşımı demir çelik endüstrisine gönderilir [28].

3.3.2.6 Waelz prosesi

Almanya’da bulunan Lurgi 1. Dünya savaşından önce Waelz prosesini geliştirmiştir. Başlangıçta oksit cevherlerinden çinko elde etmeyi amaçlıyorlardı. Fakat şu anda elektrik ark fırınlarındaki tozların işlenmesinde bu proses kullanılmaktadır. Avrupa, Japonya ve Amerika’da yılda toplam 1 milyon ton elektrik ark fırın tozu işleme tabi tutulmaktadır. Bu proses cıva içeren alkali piller ve çinko içeren atıkları da işlenmektedir. Atıklar kömür ve silika ile beraber döner fırına beslenmektedir. Fırının eğim ve dönüş hareketi fırın içine yüklenen malzemenin hareket etmesini sağlar. İşlem sıcaklığı 1200°C’dir ve yaklaşık 4 saat süreyle işlem yapılır. Pb, Zn ve Cd oksitler indirgenir ve oksitlenir ve toz malzeme elde edilir, oluşan gaz off-gas işleme sisteminde tutulur. Toksik element içermeyen Fe yönünden zengin oksitler prosesin diğer bir ürünüdür. Bu ürün yol kaplama ya da çelik üretim prosesi süresince slag oluşumu için dönüştürücülerde kullanılabilir. Baghouse’da toplanan ürün kurşun ve alkali gibi safsızlıkları içerir. Waelz prosesi iki adım kullanır. İkinci fırın çinko metalürjisinde hammadde olarak kullanılan yüksek çinko içeriğine sahip tozların muamelesi için kullanılır. Flaks yada indirgeyici bileşen kullanılmayan bu ikinci fırına, birinci fırında oluşan tozlar yüklenir. Bu fırında doğal gaz ve 700-1000°C işlem sıcaklığı kullanılmaktadır [28].

3.3.2.7 Batenus prosesi

Bu proste çok adımlı hidrometalurjik proses ile birkaç tip pil çeşidi işlenebilmektedir. Piller bir doğrayıcı vasıtasıyla öğütülmektedir. Demir içerikli

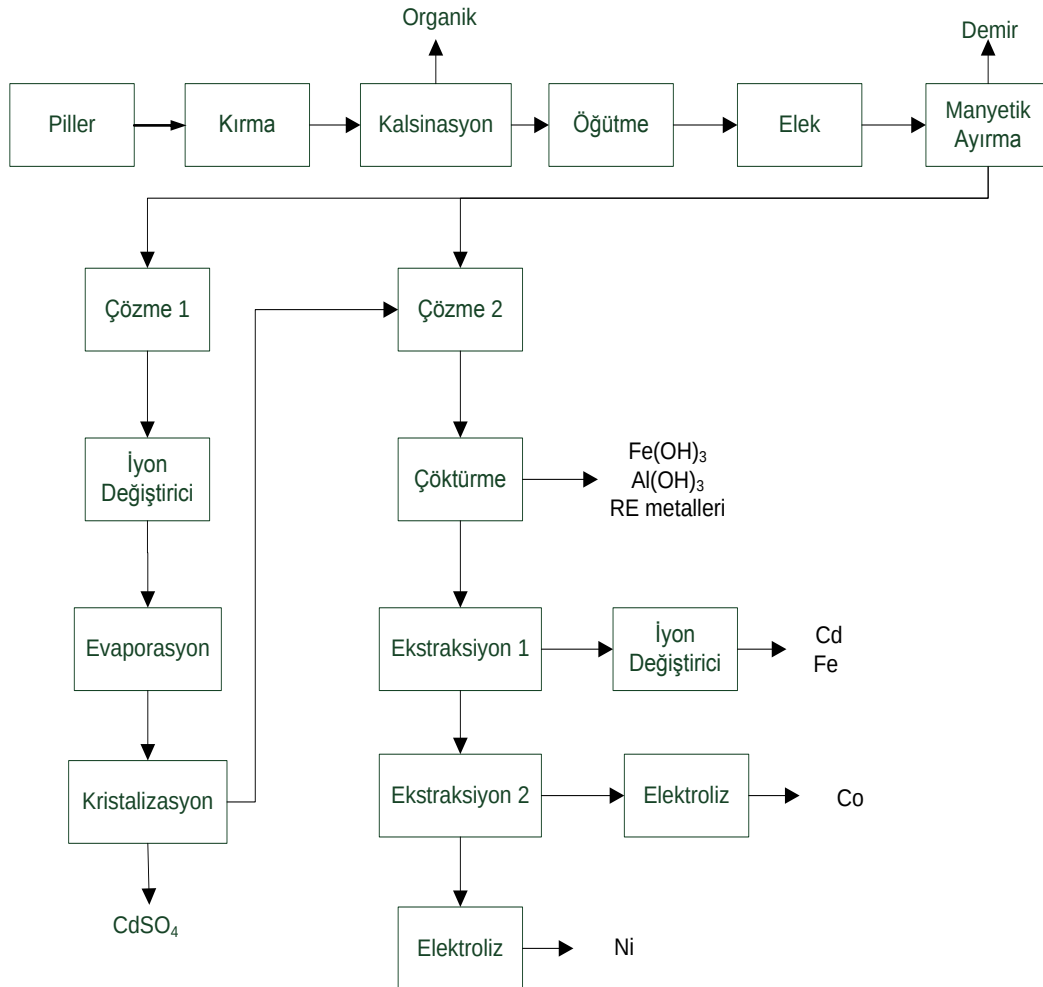
```

graph TD
    Piller --> Elek --> Mekanik_ayirma[Mekanik ayırma] --> Pil_tozu[Pil tozu]
    Pil_tozu --> Katı_sıvı_ekstraksiyon[Katı – sıvı ekstraksiyon]
    Katı_sıvı_ekstraksiyon --> Filtrasyon
    Filtrasyon --> MnO_C_black[MnO-C black] --> Yikanir_kurutulur[Yikanır-kurutulur]
    Yikanir_kurutulur --> Fe_Mn_Ureticilerine_satilir[Fe-Mn Üreticilerine satılır]
    Filtrasyon --> Civa_ayirma[Civa ayırma (iyon değiştirici)]
    Civa_ayirma --> Kademeli_Solvent_Ekstraksiyonu[Kademeli Solvent Ekstraksiyonu]
    Kademeli_Solvent_Ekstraksiyonu --> Zn_Sulfat_Cozeltisi[Zn Sulfat Çözeltisi]
    Zn_Sulfat_Cozeltisi --> Zn_Elektrolizi[Zn Elektrolizi]
    Zn_Elektrolizi --> Zn_Metali[Zn Metali]
    Kademeli_Solvent_Ekstraksiyonu --> Ni_ayirma[Ni ayırma (iyon değiştirici)]
    Ni_ayirma --> Ni_Cozeltisi[Ni Çözeltisi]
    Ni_Cozeltisi --> Ni_Elektrolizi[Ni Elektrolizi]
    Ni_Elektrolizi --> Ni_Metali[Ni Metali]
    Kademeli_Solvent_Ekstraksiyonu --> Cu_ayirma[Cu ayırma (iyon değiştirici)]
    Cu_ayirma --> Cu_Cozeltisi[Cu Çözeltisi]
    Cu_Cozeltisi --> Cu_Elektrolizi[Cu Elektrolizi]
    Cu_Elektrolizi --> Cu_Metali[Cu Metali]
    Kademeli_Solvent_Ekstraksiyonu --> Cd_ayirma[Cd ayırma (iyon değiştirici)]
    Cd_ayirma --> Cd_Cozeltisi[Cd Çözeltisi]
    Cd_Cozeltisi --> Cd_Elektrolizi[Cd Elektrolizi]
    Cd_Elektrolizi --> Cd_Metali[Cd Metali]
    Kademeli_Solvent_Ekstraksiyonu --> MnCO3_Coktirme[MnCO3 Çöktürme]
    MnCO3_Coktirme --> Katı_MnCO3[Katı MnCO3]
    Katı_MnCO3 --> METAL
    MnCO3_Coktirme --> Ters_Osmos[Ters Osmos]
    Ters_Osmos --> Deiyonize_Su[Deiyonize Su]
    Ters_Osmos -- konsantre --> EDBM
    Ters_Osmos -- seyreltik --> EDBM
    EDBM -- asit --> Evaporator_1[Evaporator]
    EDBM -- baz --> Evaporator_2[Evaporator]
    Evaporator_1 --> HCl
    Evaporator_2 --> NH3
    Evaporator_1 --> Prosese
    Evaporator_2 --> Prosese
    EDBM --> Prosese
    Deiyonize_Su --> Prosese
    
```

23

3.3.2.8 Jiunn-Ren Lin prosesi

Bu proste atık Ni-Cd, NiMh ve Li-ion pillerinin geri kazanılması incelenmiştir. Atık piller yüksek sıcaklıklarda kalsine edildikten sonra metal ve metal oksitler içerecek şekilde parçalanıp toz haline getirilmektedir. Toz haline gelmiş piller asitle muamele edilerek çözünen kadmiyum iyonları kristalizasyon işleminden sonra kadmiyum sülfat olarak elde edilmektedir. Çözme işlemi sonrasında yapılan filtre işleminden çıkan katı kısım yeniden asit çözünmeye alınmaktadır. Çözme işlemi sonucunda çıkan çözeltiden Fe^{3+} , Al^{3+} ve RE metalleri (nadir toprak elementleri) çöktürülerek hidroksitleri halinde elde edilmektedirler. Geri kalan çözelti ekstraksiyon ve zıt akımlı ekstraksiyondan sonra nikel ve kadmiyum metalleri eldesi için elektroliz yapılmaktadır [29]. Şekil 3.5’de blok diyagramı gösterilmiştir.



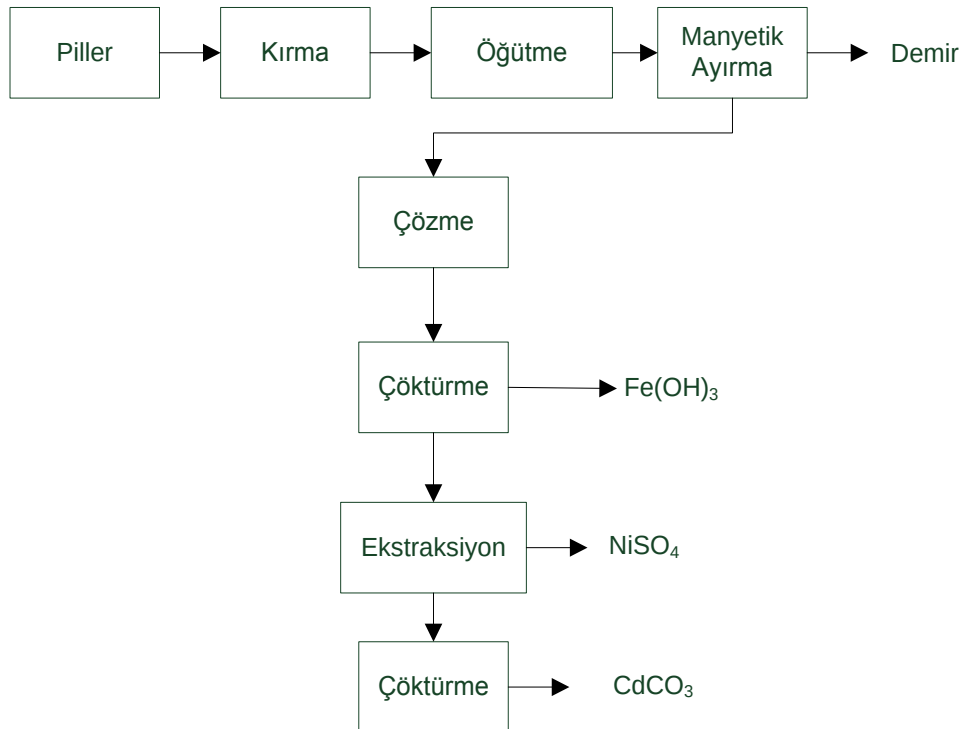
Şekil 3.5: Jiunn-Ren Lin prosesi [29].

3.3.2.9 Hans Reinhardt prosesi

Reinhardt'ın geliştirmiş olduğu pillerin geri kazanımı prosesinde aşağıdaki adımlar yer almaktadır;

- Amonyak ve amonyak karbonat ile çözme işlemiyle kadmiyum, nikel ve kobaltın karbonat hallerinde amonyak karbonat çözeltisinde elde edilmesi,
- Nikelin organik bir çözücü varlığında sıvı ekstraksiyonu ile ayrılması,
- Kadmiyumun karbonat halinde çöktürülmesi,
- Bir önceki adımda açığa çıkan amonyağın tekrar çözme işlemine geri beslenmesi,
- Solvent ekstraksiyonu işlemi sonuca çıkan organik çözücü ve nikel sülfatlı çözeltiden nikel sülfatın ayrılması ve organik çözücünün tekrar sıvı ekstraksiyona geri beslenmesi [30].

Şekil 3.6'da blok diyagramı gösterilmiştir.

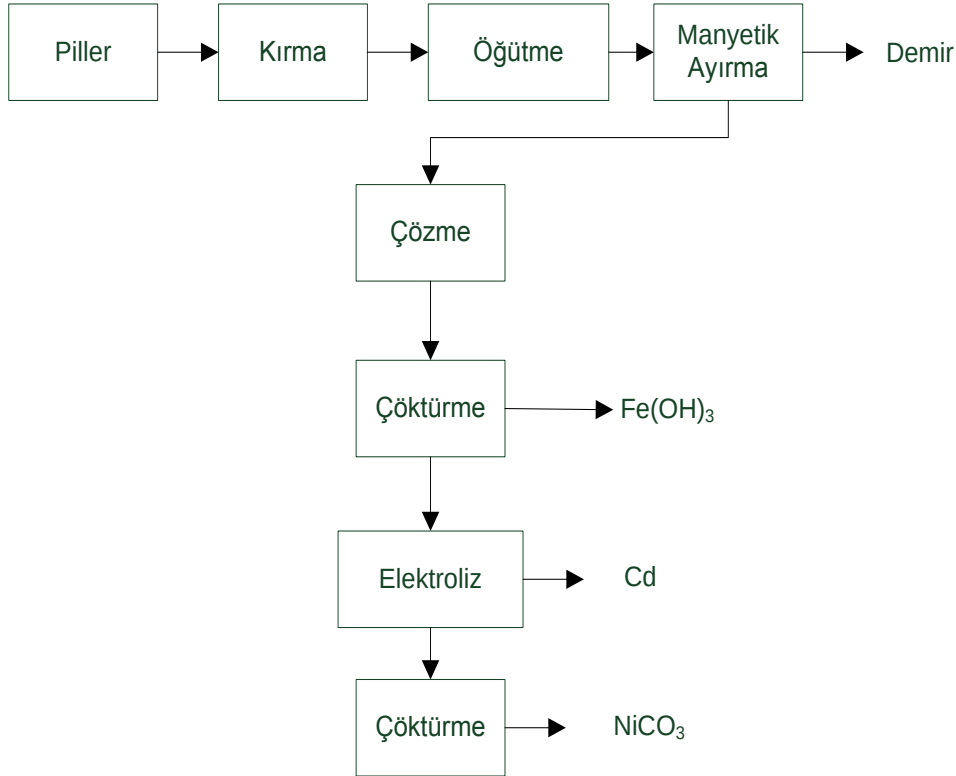


Şekil 3.6: Hans Reinhardt prosesi [30].

3.3.2.10 Bartolozzi prosesi

Bartolozzi'nin geliştirmiş olduğu prostele elektrot mekanik yöntemle pilin dış kısmında ayrıldıktan sonra toz haline getirilmektedir. Toz haline gelmiş elektrot asit

(sülfürik asit) ile çözmeye tabi tutulduktan sonra elektroliz işlemine sokulmaktadır. Bu işlemler sonunda kadmiyum, içerisinde % 1,2 nikel varlığında geri kazanılmaktadır. En son olarak ise nikel, içerisinde % 0,5 kadmiyum ihtiva ederek karbonat halinde çöktürülmektedir [31]. Şekil 3.7’de blok diyagramı gösterilmiştir.

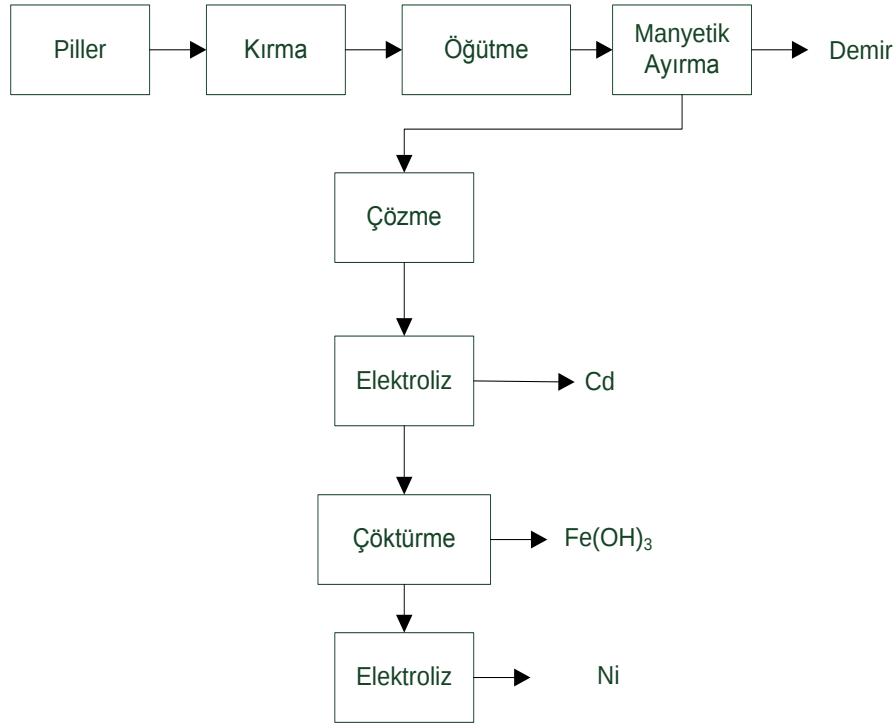


Şekil 3.7: Bartolozzi prosesi [31].

3.3.2.11 Ewa Rudnik prosesi

Bu proste ise kadmiyum ve nikelin Ni-Cd pillerinden hidrometalurjik yöntemle selektif geri kazanımı çalışılmıştır. Geri kazanım sürecinde önerilen işlemler: kırma ve öğütme, sülfürik asit ile çözme, kadmiyum elektrolizi, Fe^{3+} metalinin çöktürerek ayrılması ve nikel elektrolizidir. Sülfürik asit ile çözme işleminde H_2O_2 katılmasının çözme işlemi üzerindeki etkileri gözlemlenmiştir. Kadmiyum elektrolizinde değişik pH değerlerinde çalışılmış, nikel elektrolizinde ise $\text{pH}=9$ 'da çalışılmıştır. İki elementin elektrolizi işleminde ise iki farklı yoğunlukta gözlemler yapılmıştır (100 A/m^2 ve 400 A/m^2). Fe^{3+} sistemden hidroksiti halinde çöktürülerek ayrılmaktadır. Çözme ve elektroliz işlemlerinin verimleri hesaplanmış ve son ürünler yüksek saflıkta elde edilmiştir (98–100% Cd, 98–99% Ni). Bu proste sisteme beslenen Ni-

Cd pillerinde bulunan kadmiyum ve nikelin sırasıyla toplam % 92 ve % 67'si geri kazanılmaktadır [32]. Şekil 3.8'de blok diyagramı gösterilmiştir.



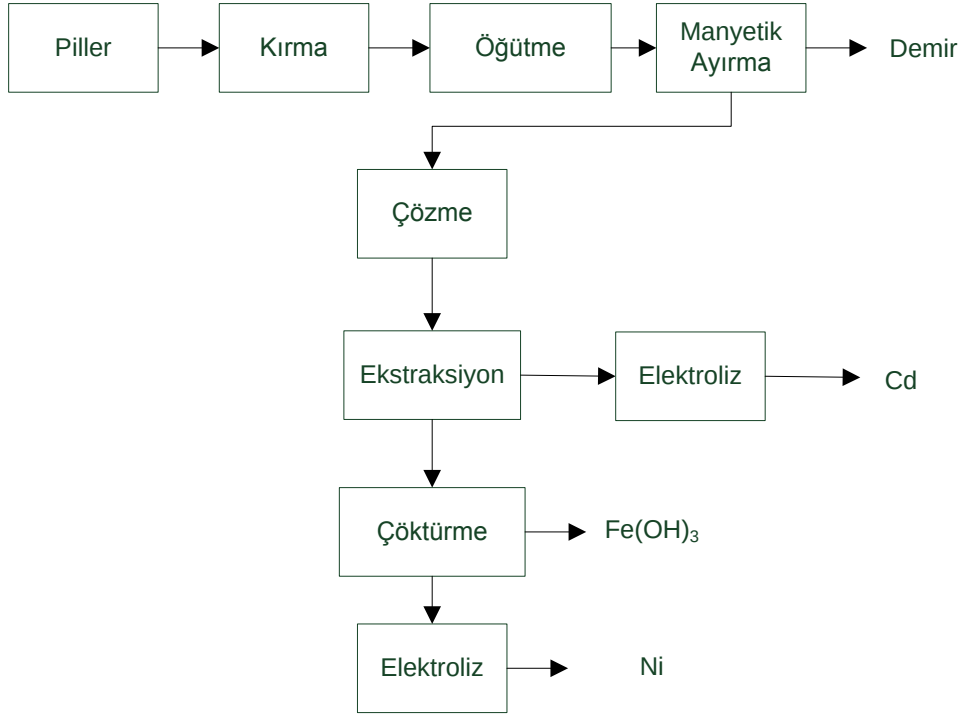
Şekil 3.8: Ewa Rudnik prosesi [32].

3.3.2.12 Joost van Erkel prosesi

Bu proseste kadmiyum ve nikelin atık pillerden geri kazanımı için uygulanan yöntemin adımları şöyledir:

- Atık pillerin kırma ve öğütme işlemleri,
- 90 °C'de çözme,
- Kadmiyumun ayrılması,
- Organik çözücünün kadmiyumlu çözeltiden ayrılması,
- Demir iyonlarını demir hidroksit olarak çöktürmek ve süzerek ayırmak,
- Nikelin ayrılması.

Kırma işlemlerinden sonra öğütme işleminde boyut 3 mm civarına getirilmektedir ve bu işlemlerden sonra malzemeler manyetik ve manyetik olmayan olmak üzere ikiye ayrılmaktadır [33]. Şekil 3.9'da blok diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 3.9: Joost van Erkel prosesi [33].

4.DENGE DİYAGRAMLARI

4.1 Giriş ve Temel Kavramlar

Bir cisim bağ kuvvetleri etkisi altında en düşük enerjili denge konumunda bulunan atomlar grubundan oluşur. Koşullar değişirse enerji içeriği değişir, denge bozulur, atomlar daha düşük enerji gerektiren başka bir denge konumuna geçerek değişik biçimde dizilir ve sonuçta yeni bir faz oluşur. Fazların oluşumunda ve dönüşümünde ana etken enerji içeriğidir, bu içeriği değiştiren üç ana etken sıcaklık, basınç ve bileşimdir. Denge diyagramları yardımı ile belirli bir madde sisteminde sıcaklık ve bileşime bağlı olarak oluşacak fazların türleri, bileşimleri ve miktarları hatta içyapıları da tahmin edilebilir [34].

4.1.1 Denge kavramı

Saf bir maddenin kimyasal bileşiminin ve fiziksel halinin her noktasında aynı olduğu bölgeye o maddenin bir fazı denir. Bir maddenin katı sıvı ve gaz fazı olabildiği gibi birden fazla katı fazı da olabilir. Bir fazın diğer bir faza kendiliğinden dönüşümü olan faz dönüşümü, belirli bir basınç için belirli bir sıcaklıkta meydana gelir. 1 atm basınç ve 0 °C'nin altında buz suyun kararlı fazıdır. 0 °C'nin üzerinde ise sıvı faz daha karardır. Bu 0 °C'nin altında buzun kimyasal potansiyelinin sıvı buzun kimyasal potansiyelinden daha düşük olduğunu gösterir. 0 °C'nin üzerinde ise bunun tersi geçerlidir. Dönüşüm sıcaklığı ise iki kimyasal potansiyelin eşit olduğu ve seçilen basınçta iki fazın dengede olduğu sıcaklıktır.

Faz sadece kimyasal bileşim bakımından değil, aynı zamanda fiziksel yönden de üniform olan bir madde halini belirtir. Siyah ve beyaz fosfor katı fazın farklı fazlarına örnek verilebilir. Buz çok küçük parçalara ayrılmış olsa bile tek fazdır. Bulamaç haline gelmiş buz-su karışımı, fazlar arası sınır belirlenemeyecek kadar karışmış olsa dahi iki fazlıdır. İki metalden oluşmuş alaşım, metaller tamamen karışmış ise tek faz, karışmamışsa iki fazlıdır [35,36].

4.1.2 Faz

Bir sistem içerisinde çevresinden fiziksel ve/veya kimyasal olarak kesin sınırlarla ayrılan, termodinamik olarak dengede olan, kendi içinde homojen ve belirli parametrelerle (düzen parametreleri) tarif edilebilen bölgedir.

Bir sistem içerisinde bulunan faz sayısı sistemden sisteme değişiklik göstermektedir. Ayrıca faz sayısı katılan bileşene bağlı olarak değişmese de katılan bileşen sayısı ne kadar çok olursa faz sayısı da o kadar çok olmaktadır [34].

4.1.3 Bileşen

Bir sistem içinde bulunan maddelerden saf olarak elde edilebilen ve kimyasal formül ile temsil edilebilenlere bileşen denir. Bileşenler tespit edilirken sistemin tamamen dengeye gelmiş olması gerekmektedir. Bir sistemde bileşen sayısı belirlenmiş olabilir fakat bu sayı sistemin bulunduğu şartların değişmesi ile değişiklik gösterebilir [34].

4.1.4 Fazlar kuralı

Belli bir maddenin katı, sıvı ve gaz durumunu veya birkaç maddeden oluşan bir karışımın fiziksel görünümünün değişimini, sıcaklık, basınç veya karışımın içeriğinin fonksiyonu olarak gösteren grafiklere faz diyagramı adı verilmektedir. Fazlar arasında oluşan denge incelenirken, Gibbs tarafından önerilen eşitliği (4.1) kullanan fazlar kuralı denge halindeki bir sistemin denge halini koruyabilmesi için önceden saptanması gereken denge faktör sayısını belirtmektedir.

$$F + P = C + 2 \quad (4.1)$$

Burada C, sistemdeki bileşen veya bileşen çeşidi sayısını; P ise, sistemdeki faz sayısını göstermektedir. F değeri de serbestlik derecesidir. Bu değer, sistemin mevcut durumunu koruyabilmesi veya sistemin tümüyle tanımlanabilmesi için bilinmesi gereken en az değişken sayısını verir. Bu değişkenler sistemi tanımlayan basınç, sıcaklık veya sistemi oluşturan bileşenlerin oranları gibi değişkenlerdir. Çizelge 4.1 'de faz kuralının tek bileşen içeren bir sisteme uygulanması sonucu hesaplanan serbestlik dereceleri (F) gösterilmiştir. Örneğin saf bir gaz için C değeri, sistemde tek bir çeşit molekül veya bileşen olduğu için 1'dir. Böyle bir sistem tek bir fazdan oluştuğuna göre, F değeri 2 olarak hesaplanır. Bu değer şu anlama gelmektedir: Bir

gaz sistemini tanımlayabilmek için en az iki değişkenin bilinmesi gerekir. Bunlar da, basınç ve sıcaklıktır.

Çizelge 4.1: Faz kuralının tek bileşen içeren bir sisteme uygulanması sonucu hesaplanan serbestlik dereceleri [37].

	Faz Sayısı	Serbestlik Derecesi (F)	Yorum
Gaz Sıvı Kıti	1	$F=C-P+2$ $F=1-1+2=2$	Sistemin tek fazlılığını koruyabilmek için en az iki değişkenin sabit tutulması gerekir; örneğin basınç ve sıcaklık
Gaz ve Sıvı Sıvı ve Kıti Gaz ve Kıti	2	$F=C-P+2$ $F=1-2+2=1$	Sistemin iki fazlılığını koruyabilmek için en az bir değişkenin sabit tutulması gerekir; örneğin basınç veya sıcaklık
Gaz, Sıvı ve Kıti	3	$F=C-P+2$ $F=1-3+2=0$	Sistemin üç fazı aynı anda bulundurabilmesi için, koşulların hiçbirinin değiştirilmemesi gerekir. Koşullardan herhangi biri değişirse sistem iki veya tek faza döner.

Oda sıcaklığında beher içindeki etanol bu açıdan incelenirse, sistemin bileşen sayısı (C) sadece etanol molekülünden oluşması nedeniyle birdir. Sistemdeki faz sayısı, sıvı ve buhar durumundaki etanol aralarında bir sınır oluşturacak şekilde bulundukları için ikidir. Bu sistemi bu durumda tutabilmek için, yani fazlar arasında molekül geçişi olmaması için, ya sıcaklığın ya da basınç değerinin sabit tutulması gerekir. Nitekim serbestlik derecesi değeri de bir olarak hesaplanır. Etanoldan oluşan bu sisteme su ilave edilirse bileşen sayısı ikiye çıkar. Faz sayısı ise yine ikidir. Etanol ve su tek tip bir karışım oluşturarak sıvı fazı oluşturur; sıvı fazın yüzeyinde ise, buharlaşan su ve etanol moleküllerinden oluşan gaz fazı bulunur. Bu durumda sistemi bu koşullarda tutabilmek için değiştirilmemesi veya kesinlikle bilinmesi gereken değişken sayısı iki olarak hesaplanır. Bu değişkenler sıcaklık ve basınçtır.

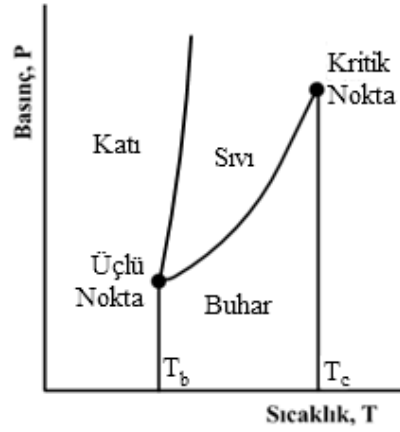
Sistemi oluşturan bileşen sayısı arttıkça, serbestlik derecesinin artacağı unutulmamalıdır. Kısaca, karmaşık duruma gelen sistemin mevcut durumunun değişmemesi için daha fazla sayıda değişkenin bilinmesi gerekir [34,37].

4.1.5 Faz diyagramları

Bir maddenin çeşitli fazlarının termodinamik açıdan kararlı olduğu basınç ve sıcaklık bölgelerini gösteren diyagramlardır. Faz sınırları olarak adlandırılan ve bölgeleri ayıran çizgiler, iki fazın dengede olduğu basınç ve sıcaklık değerlerini gösterir.

Sıvı ve buhar faz arasındaki sınırın kaybolduğu sıcaklığa kritik sıcaklık denir. T_c ile gösterilir. Kritik sıcaklıktaki buhar basıncına ise kritik basınç denir. P_c ile gösterilir.

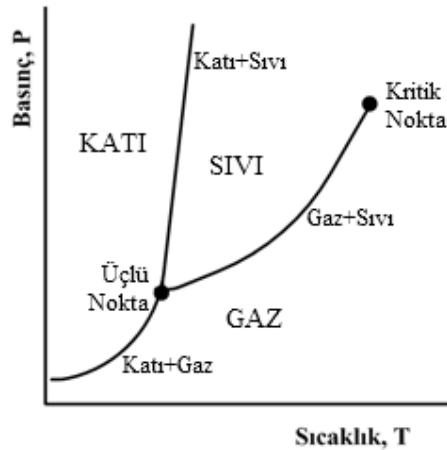
Maddenin üç fazı ancak belli şartlarda birbiri ile dengede bulunabilir. Bu üç fazın kesiştiği nokta üçlü nokta diye adlandırılır. Faz diyagramlarına örnek bir gösterim Şekil 4.1’de gösterilmiştir [34,37].



Şekil 4.1: Faz diyagramının şematik gösterimi [34].

4.2 Tek Bileşenli Sistemler

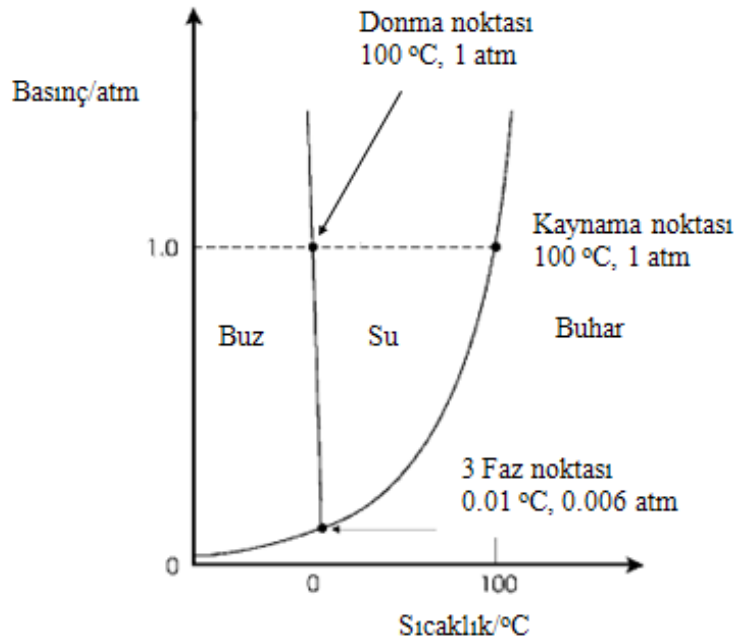
Tek bileşenli sistemde fazlar arası ilişkiyi belirlemek için sadece bir kimyasal bileşene ihtiyaç bulunmaktadır, örneğin, demir (Fe), su (H_2O) veya metan (CH_4). Bu sistemlerde fazlar sıvı, gaz veya katı olmak üzere sınırlanmaktadır. Bu sistemlerde bileşen değişmediği için ($C=1$), sadece sıcaklık ve basınç olmak üzere iki değişken vardır. Basınç ve sıcaklık değişkenlerine göre tek bileşenli sistem için faz diyagramı Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2: Tek bileşenli sistemlerin diyagramı [35].

Tek bileşenli sistemler hakkında genel bir bilgi veren Şekil 4.2’de y eksenı basıncı ve x eksenı sıcaklığı göstermektedir. Diyagramdan sıcaklık ve basınca göre fazlar okunabilmektedir. Diyagramda katı-sıvı-gaz alanlarını çevreleyen çizgilere faz sınırları denmektedir. Bu çizgiler üzerinde iki faz bulunmaktadır. Çizgilerin kesiştiği yerde ise üç faz vardır. Sıvı ve gaz fazları arasında bulunan faz sınırı, yüksek sıcaklık ve basınca çıkıldıkça bir nokta da son bulacaktır, bu noktaya kritik nokta denilmektedir. Kritik noktada ki sıcaklık ve basınca; kritik sıcaklık ve kritik basınç denilmektedir ve ayrıca bu noktada sıvı ve gaz fazlarının ayrımı yapılamamaktadır. Eğer gaz faz kritik sıcaklığın altında ise sıvı faza geçebilmesi için sadece basınç uygulanması gerekmektedir.

Tek bileşenli sistemlere örnek vermek gerekirse, en önemlilerinden bir tanesi olan, suyu verebiliriz. Su için faz diyagramı Şekil 4.3’te verilmiştir.



Şekil 4.3: Suyun faz diyagramı [35].

Bu bileşende buz (katı), su (sıvı) ve buhar (gaz) olmak üzere üç faz bulunmaktadır. Şekil 3.3’ten sıcaklık ve basınç değerlerine göre hangi fazda olduğu gözükmemektedir. Faz sınırlarında iki faz bulunmaktadır, bunlar; buz-su, su-buhar ve buz-buhardır. Değişkenlerden birinin değişmesi ile iki faz dengesi bozulmaktadır. Bu sistemde kritik nokta 374 °C ve 218 atm değerlerindedir. Bu noktada su ve buhar fazı birbirinde ayırt edilemez hale gelmektedir. Su, buz ve buhar fazlarının üçünün de gözlemlendiği sadece bir nokta olan üçlü nokta 0.01 °C ve 0.006 atm değerlerindedir.

Faz sınırlarında ki eğim, kaynama ve donma noktalarının basınç ile nasıl bir değişim gösterdiğini vermektedir. Örnek olarak gaz ve sıvı fazlar arasında bulunan faz sınırı sağa doğru yükselmektedir. Bu durum basıncın yükselmesi ile sıvı fazın buhar fazına nispeten daha baskın çıktığını ve basıncın yükselmesi ile beraber kaynama noktasının da yükseleceğini göstermektedir. Buz ve su fazları arasında bulunan faz sınırı ise sola doğru yükselme göstermektedir. Faz sınırının sola doğru yükselmesi basıncın yükselmesi ile fazın katıya oranla daha çok sıvı fazında olacağını göstermektedir. Basıncın yükselmesi suyun daha düşük sıcaklıklarda donacağını göstermektedir [34,35,37].

4.2.1 Le Chatelier prensibi

Bir sistemde basınç, sıcaklık veya konsantrasyon değişimi yapılırsa sistemdeki denge bozulmaktadır. Bu dengenin bozulmasını önlemek için sistemin bu değişikliklere karşı değişimlerin önemini azaltıcı bir etki göstermesi Le Chatelier prensibi olarak tanımlanmaktadır. Le Chatelier prensibi denge şartlarının değiştiği bütün sistemlerde kullanıldığı için büyük öneme sahiptir.

Sıvı ve buhar sisteminde hacim sabit tutulup, sisteme ısı verilmesi halinde tepkime, ısının emilmesi tarafında yer almaktadır ve bundan dolayı sıcaklığın değişimi, sistem üzerinde herhangi bir etki yapmamaktadır. Buharlaşma sırasında ısının emilmesi ile beraber sıvı faz gaz faza geçecektir ve basınç artmış olacaktır.

Denge hâlinde tepkimede yer alan maddelerin derişimleri sabittir. Dışarıdan madde ekleyerek ya da dengedeki maddelerden birini sistemden uzaklaştırarak maddelerin derişimleri değiştirilirse, sistem bu etkiyi azaltacak yönde davranış gösterir.

Örneğin, $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$ tepkimesinde, sistem belirli sıcaklıkta dengede iken bir miktar N_2 veya H_2 ilâve edilirse denge bozulur. Sistem bu etkileri azaltacak yönde davranış gösterir. Tepkime ürünler yönüne daha hızlı ilerler. Eğer NH_3 derişimi artırılırsa, sistem bu kez NH_3 'ın derişimini azaltmak için girenler yönünde daha hızlı ilerler.

Denge hâlindeki bir sistemde kabın hacmi azaltılırsa kaptaki toplam basınç artar ve denge bozulur. Artan basıncı azaltmak için, tepkime gazların mol sayısının az olduğu yöne doğru daha hızlı ilerler.

Örneğin $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g)$ denge tepkimesinde kabın hacmi yarıya indirilirse gazların basıncının iki katına çıkması beklenir ve Le Chatelier Prensibine göre sistem basıncı azaltacak yönde davranış gösterir ve tepkime gazların mol sayısının az olduğu yöne yani ürünler tarafına doğru daha hızlı ilerler. Kabın hacmi artırılırsa basınç düşeceğinden yine denge bozulur. Bu kez tepkime, basıncı artırmak için gazların mol sayısının çok olduğu yöne yani girenler tarafına doğru daha hızlı ilerler. Giren ve ürün mol sayılarının eşit olduğu tepkimelerde hacim değişikliği dengeyi etkilemez.

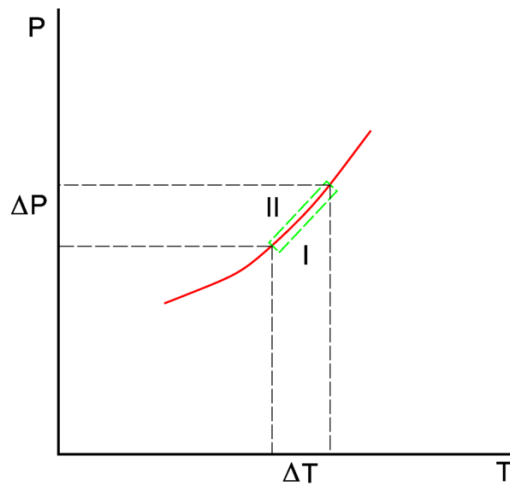
Kimyasal bir tepkimede sıcaklığın etkisiyle dengenin hangi yönde bozulacağı aşağıdaki örnekte incelenmiştir.

$N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrow 2NH_3(g) + 92,6 \text{ KJ}$ denge tepkimesinde tepkime ortamının sıcaklığı arttırıldığında tepkime bunu azaltmaya çalışır. Bu ancak ısı harcanmasıyla mümkündür. Geri tepkime endotermik (ısı-alan) olduğundan geri tepkime hızlanır, yeni denge kuruluncaya kadar devam eder. Verilen denge tepkimesinde sıcaklık düşürüldüğünde denge bozulur. Dengenin yeniden kurulabilmesi için sıcaklığın arttığı ekzotermik tepkime yönünde gerçekleşen tepkimenin daha hızlı yürümesi gerekir [34,38].

4.2.2 Clausius-Clapeyron eşitliği

Dengenin niteliksel değişimleri Le Chatelier prensibinde açıklanmıştı, nicelik olarak ise sistem Clausius-Clapeyron eşitliği (4.2) yardımıyla açıklanmaktadır.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{Q}{T(v_2 - v_1)} \quad (4.2)$$



Şekli 4.4: Örnek P-T diyagramı [39].

Clausius-Clapeyron eşitliği tek bileşenli sistemlerde sabit sıcaklık ve basınçta termodinamik dengeyi içermektedir. Faz sınırlarını gösteren eğrilerde ki (Şekil 4.4) eğim bu eşitlikle ilişkilidir. 4.2 numaralı denklikteki Q molar ısıyı vermektedir. Şekil 4.4' te bulunan II kısmındaki bir mol bileşimi I numaralı bölgeye aktarabilmek için ısı gerekmektedir, bu ısıya gizli ısı denilmektedir. v_2 ve v_1 ise I ve II fazlarındaki molar hacimlerdir [34,39].

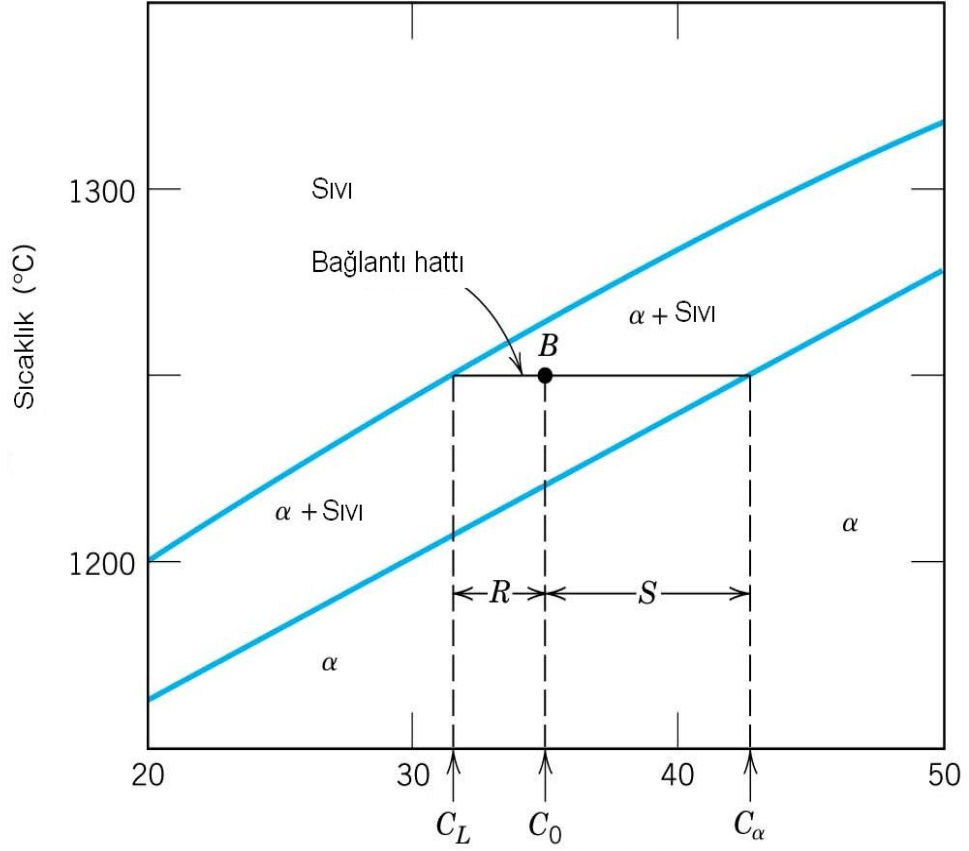
4.3 İki Bileşenli Sistemler

Bir önceki bölümde sadece tek bileşenli sistemleri hakkında açıklayıcı bilgi verilmiştir, bu sistemlerde bütün fazlar aynı kimyasal yapıya sahiptirler. İki bileşenli sistemlerde ise değişik fazlarda bulunan yapılar aynı kimyasal yapıda değildirler. İki bileşenli sistemler; sıvı-sıvı, sıvı-katı, sıvı-gaz veya katı-gaz şeklinde olmaktadır.

Denklem 4.1 bu sistemlere uygulanacak olursa, sistemde dört faz bulunuyorsa sistem değişmeyen bir sistemdir. İki bileşenli ve üç fazlı bir sistem ise tek değişken, iki bileşenli ve iki fazlı bir sistem ise iki değişken, iki bileşenli ve tek fazlı bir sistem ise üç değişken içermektedir. Sıcaklık ve basıncın yanında bir değişkene daha ihtiyaç duyulmaktadır, bu nedenle üçüncü değişken bileşenlerin konsantrasyonu seçilmektedir. İki bileşenli sistemlerde basınç sabit tutularak sıcaklık ve konsantrasyon grafiği çizilmektedir. Çizilen bu grafikten bileşenlerin hangi fazda ve hangi oranda bulundukları hesaplanabilmektedir [34].

Sıcaklık-konsantrasyon grafiğinde ikili faz bölgesindeki fazın miktarının hesaplanması için kaldırma kuralı kullanılır. İlk önce diyagrama sıcaklık ve bileşim yerleştirilir. Daha sonra ikili faz bölgesinde izoterm ya da bağlantı doğrusu çizilir. Sıvı veya katı miktarını hesaplamak için, orijinal alaşımın bileşimi, bağlantı doğrusu desteği olan, Şekil 4.5'teki gibi bir kaldırma oluşturulur. Fazın miktarını hesaplamak için, hesaplanan fazın bulunduğu kısma zıt olan kaldırma kolu, kaldırmanın toplam uzunluğuna (bağ çizgi toplam uzunluğu) bölünür. Kaldırma kuralı (4.3)'teki gibi yazılabilir.

$$faz\ yüzdesi = \frac{fazın\ bulunduğu\ kısma\ zıt\ kaldırma\ kolu\ uzunluğu}{bağ\ çizgisinin\ toplam\ uzunluğu} \times 100 \quad (4.3)$$



Şekil 4.5: Kaldıraç kuralı [40].

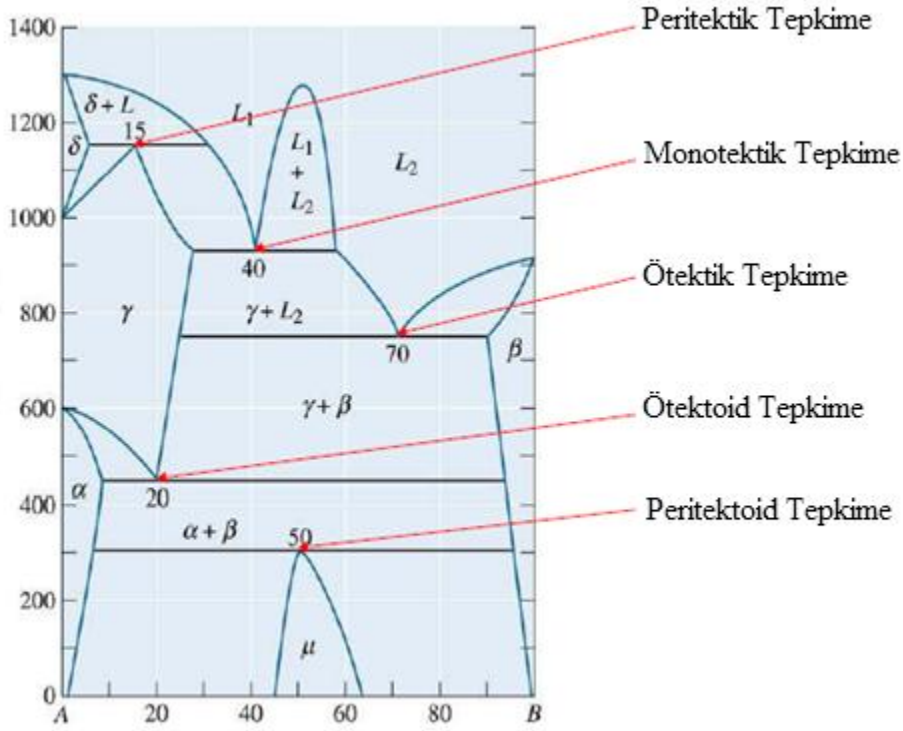
İkili faz diyagramlarının herhangi iki faz bölgesinde kaldıraç kuralı kullanılabilir. Kaldıraç kuralı tek faz bölgesi içinde kullanılamaz. Tek fazlı bölgedeki fazın oranı %100 olduğu için, sonuç önemsizdir. Bileşenlerin kütle oranlarını (4.4) ve (4.5)’ten hesaplayabiliriz [40].

$$w_L = \frac{c_\alpha - c_0}{c_\alpha - c_L} = \frac{S}{R+S} \quad (4.4)$$

$$w_\alpha = \frac{c_0 - c_L}{c_\alpha - c_L} = \frac{R}{R+S} \quad (4.5)$$

4.3.1 Temel faz dönüşümleri

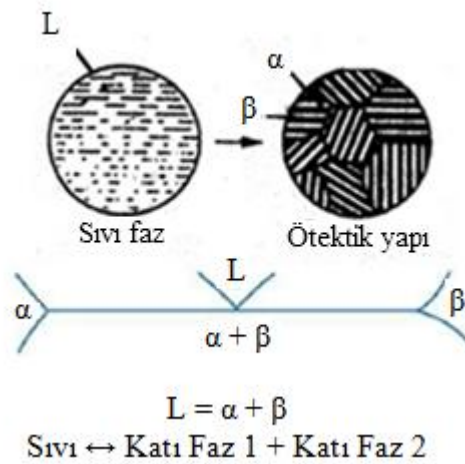
Belirli fazlardan oluşan bir denge yapısından değişik fazlardan oluşan diğer bir denge yapısına geçiş olayına faz dönüşümü denir. Faz dönüşümleri; ötektik, peritektik, monotektik, ötektoid ve peritoktoid olarak sıralanabilir [41]. Adı geçen tepkimeler grafik üzerinde Şekil 4.6’da gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Faz dönüşümleri [40].

4.3.1.1 Ötektik tepkime

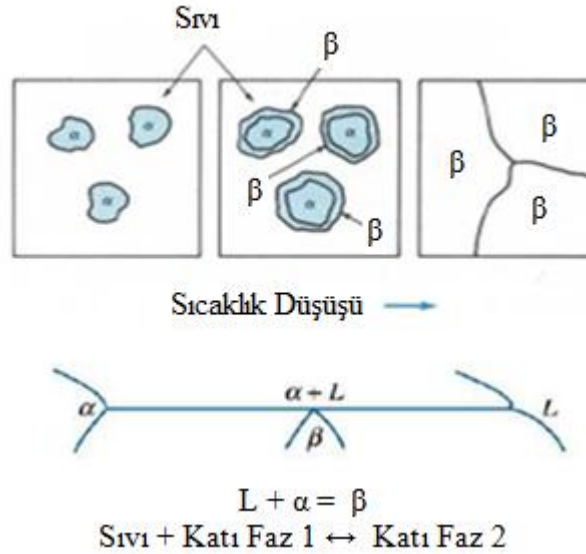
Birbirini sınırlı oranda eriten bazı sistemlerin belirli bir bileşimdeki alaşımları sabit sıcaklıkta katılaşır ve ötektik tepkime sonucu sıvı faz aynı anda iki ayrı katı faza dönüşür. Bu yapı çok ince ve sık tabakalıdır. Üstün mekanik özelliklere sahiptir [41]. Ötektik tepkime sonucu oluşan faz Şekil 4.7’de gösterilmektedir



Şekil 4.7: Ötektik tepkime ve yapısal değişimi [40].

4.3.1.2 Peritektik tepkime

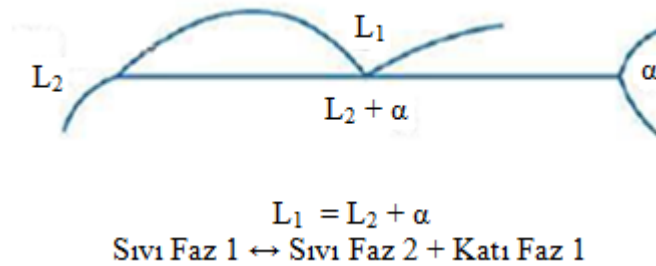
Katılaşma sürecinde bir arada bulunan sıvı fazla katı fazın sabit sıcaklıkta tepkimeye girmesi sonucunda yeni bir katı fazın oluşması olayına “peritektik tepkime” denir. Bu tepkime faz ürünleri gibi oldukça yavaştır, iki fazın arasındaki sınırdan şekillenir, bundan dolayı onlardan ayrılır ve herhangi bir reaksiyonu yavaşlatır [41]. Peritektik tepkime sonucu oluşan faz Şekil 4.8’de gösterilmektedir.



Şekil 4.8: Peritektik tepkime ve yapısal değişimi [40].

4.3.1.3 Monotektik tepkime

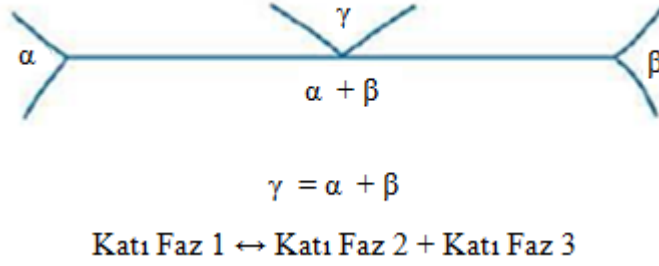
Belirli koşullarda sıvı halde tam olarak karışabilirken bazı diğer bileşim ve sıcaklık aralığında sıvı halde karışabilirlikleri sona eren karışımlarda ortaya çıkan katılaşma şeklidir [41]. Monotektik tepkime sonucu oluşan faz Şekil 4.9’da gösterilmektedir



Şekil 4.9: Monotektik tepkime [40].

4.3.1.4 Ötektoid tepkime

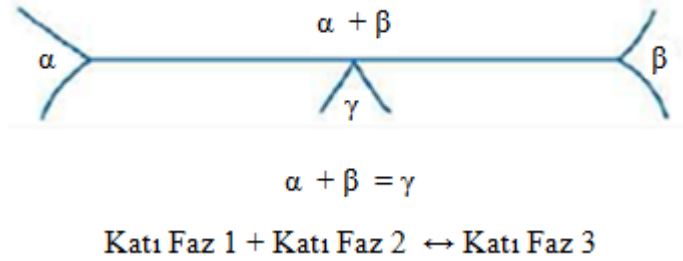
Ötektoid tepkime ötektik tepkimeye benzer, fakat bir katı fazdan iki yeni katı faz oluşur. Faz diyagramında yatay bağ çizgisinin üstü V gibi gözüktür[41]. Ötektoid tepkime sonucu oluşan faz Şekil 4.10'da gösterilmektedir



Şekil 4.10: Ötektoid tepkime [40].

4.3.1.5 Peritektoid tepkime

İki katı fazın sabit sıcaklıkta farklı bir katı faza dönüştüğü tepkimelere peritektoid tepkime denmektedir [41]. Peritektoid tepkime sonucu oluşan faz Şekil 4.11'de gösterilmektedir



Şekil 4.11: Peritektoid tepkime [40].

4.4 Üç Bileşenli Sistemler

Üç bileşenli sistemler sadece sıvı, sıvı-gaz ve sıvı-katı fazlardan olmak üzere üç bölümden oluşmaktadırlar. Bu yapmış olduğum çalışmada konumuz olan AX ve BX tuzlarının su ile karışmasıyla oluşan üç bileşenli sıvı-katı fazlarını içeren sistemler incelenecektir.

Üç bileşenli sistemlerin serbestlik dereceleri, içerdikleri fazların sayılarına bağlı olarak değişir. Buna göre 1, 2 ve 3 fazlı bölgelerde serbestlik dereceleri Gibbs'in faz kuralından sırasıyla 4, 3 ve 2 olarak bulunur. Bu sistemlerde sıcaklık, basınç ve üç

bileşenden herhangi ikisi bağımsız değişkenleri oluşturmaktadır. Bu durumda bir fazlı bölgeleri iki boyutlu uzayda, iki fazlı bölgeleri üç boyutlu uzayda ve üç fazlı bölgeleri ise dört boyutlu uzayda çizmek gerekir. Çizim zorluğundan dolayı, üç bileşenli faz diyagramları genellikle sabit basınç ve sıcaklıkta çizilir. Dış etkilerin sabit tutulduğu sistemlerde serbestlik dereceleri 2 eksiltilerek 1, 2 ve 3 fazlı bölgelerde sırasıyla 2, 1 ve 0 olarak bulunur. Serbestlik derecesinin 2 olduğu bir homojen karışımın konumu bileşenlerden herhangi ikisinin derişimi verilerek belirtilebilirken, iki fazlı bölgelerde bileşenlerin yalnızca birinin derişiminin seçilmesi ile belirtilir. Üç fazlı bölgelerdeki sistemlerin serbestlik derecesi sıfır olduğu için hiçbir değişken serbest olarak verilemez. Sabit basınç ve sıcaklıkta üç bileşenli sistemlerin faz diyagramlarını iki boyutlu uzayda yani bir düzlem üzerinde çizmek mümkündür [34].

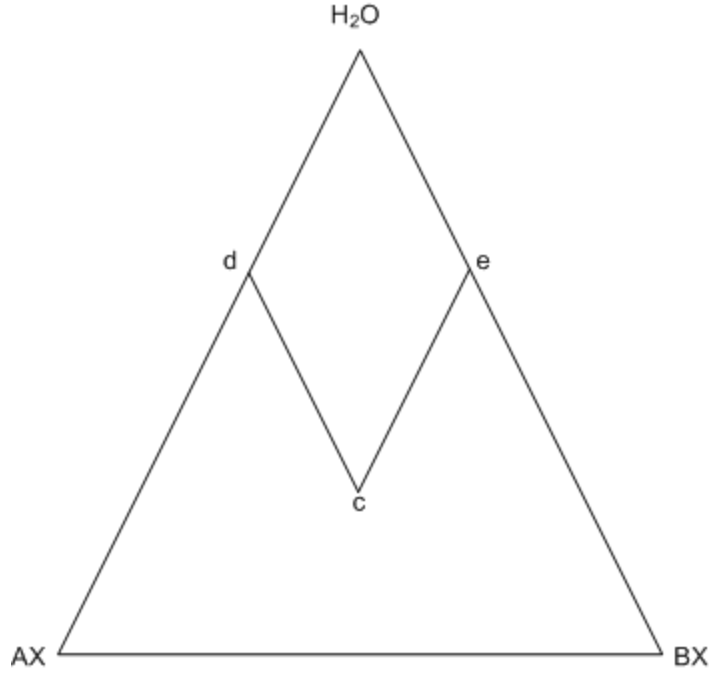
4.4.1 AX-BX-H₂O üçlü sistemlerinin çözünürlük diyagramlarının gösterilmesi yöntemleri

Sabit basınç ve sıcaklıkta üç bileşenli sistemlerin faz diyagramlarını iki boyutlu uzayda yani bir düzlem üzerinde çizmek için eşkenar üçgen (Gibbs yöntemi), dik ikizkenar üçgen (Rozeboom yöntemi) ve koordinat sistemi (Schreinemaker yöntemi) yöntemlerinden faydalanılabilir. Denge ilişkilerinin oluşturulması ve yorumlanmasında en çok kullanılmakta olan yöntem eşkenar üçgen çizimlerinden faydalanmaktadır.

4.4.1.1 Gibbs yöntemi

Sistemin çözünürlüğünü Gibbs yöntemi ile gösterebilmek için kenarlarında su ve iki tuz AX ve BX yer alan eşkenar üçgen kullanılır (Şekil 4.12). AX tuzunun miktarı H₂O-AX kenarı üzerindeki **a** ile BX tuzunun miktarı ise H₂O-BX kenarına paralel olan ve diyagram üzerinde yer almış olan **a** noktasından başlayan doğru hat üzerindeki **b** ile gösterilir.

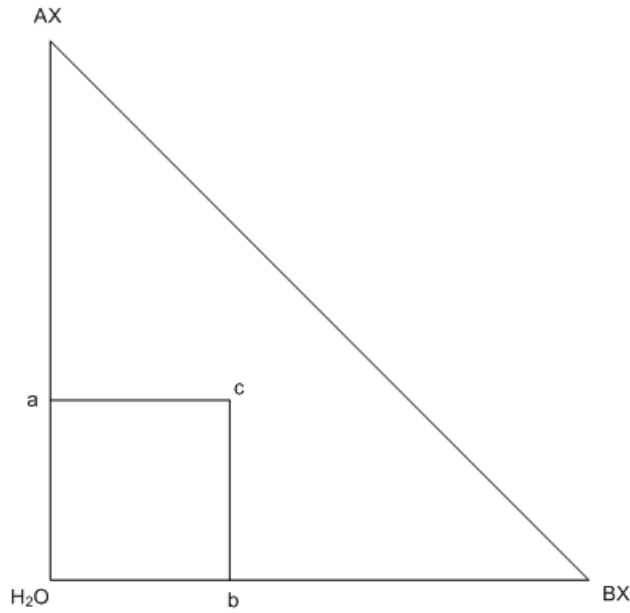
Üçgen içinde verilmiş olan her hangi bir **c** test noktasına uygun gelen sistemin bileşimini gösterebilmek için bu noktadan sistemin kenarlarına paralel hatlar çizilir ve elde edilen kesişme noktaları **d** noktası ile AX tuzunun, **e** noktası ile BX tuzunun çözünürlükleri belirtilir.



Şekil 4.12: AX-BX-H₂O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Gibbs yöntemi ile gösterilmesi [42].

4.4.1.2 Roozeboom yöntemi

Sistemin çözünürlüğünü Roozeboom yöntemi ile gösterebilmek için, eşkenar üçgen yerine dik üçgen kullanılır. Diyagramın 90° olan köşesinde H₂O yer almakta, H₂O-AX ve BX-H₂O kenarları üzerinde ise sırasıyla AX ve BX tuzlarının saf sudaki çözünürlükleri yer almaktadır (Şekil 4.13).

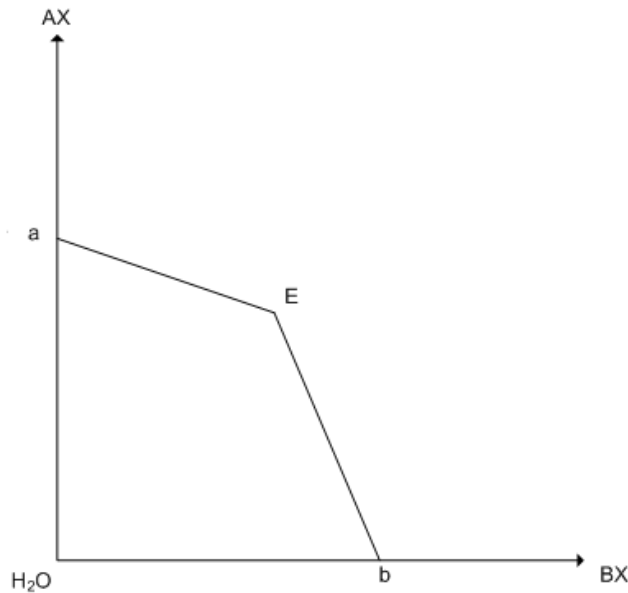


Şekil 4.13: AX-BX-H₂O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Roozeboom yöntemi ile gösterilmesi [42].

AX tuzunun miktarı H_2O -AX kenarı üzerindeki **a** ile BX tuzunun miktarı ise H_2O -BX kenarı üzerindeki **b** noktası ile temsil edilirken, üçgen içindeki **c** noktası ise AX-BX- H_2O sisteminin bileşimini göstermektedir.

4.4.1.3 Schreinemakers yöntemi

Sistemin çözünürlüğünü Schreinemakers yöntemi ile gösterebilmek için, absis-ordinat koordinat sistemi kullanılır. Absis oku üzerindeki **b** noktası BX tuzunun derişimini, ordinat oku üzerindeki **a** noktası AX tuzunun derişimini göstermektedir. Bu yöntemde AX ve BX tuzlarının miktarları 100 mol suya denk gelen tuzların mol sayıları şeklinde ifade edilmektedir.



Şekil 4.14: AX-BX- H_2O üçlü sisteminin çözünürlüğünün Schreinemakers yöntemi ile gösterilmesi [42].

Şekil 4.14'te görüldüğü gibi ötektik nokta olarak belirtilen E noktası, sistemin sıvı fazının, AX ve BX tuzlarının her ikisi ile de doymun durumda olduğunu gösterirken, her iki tuzun katı faz ile de dengede bulunduğunu göstermektedir.

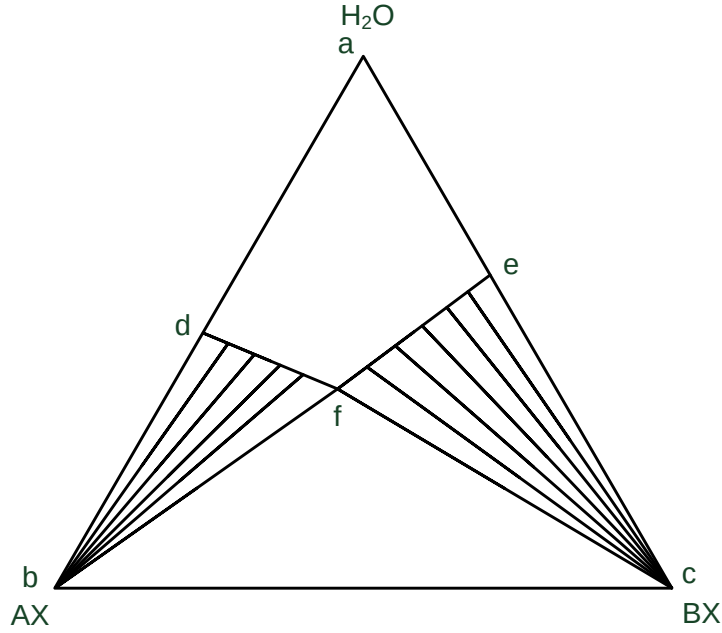
4.4.2 AX-BX- H_2O üçlü sistemlerinin faz diyagramları çeşitleri

Her tuz, doymunluk derişimine ulaşılana kadar az veya çok su içinde çözünür. Çözünürlük adı verilen doymunluk derişimine ulaşıldığında daha fazla eklenen tuz çözünmeyerek saf katı faz olarak kabın dibine çöker. Sabit sıcaklık ve sabit basınçta çözeltideki tuzun kimyasal potansiyeli saf katı tuzun kimyasal potansiyeline eşit olduğunda çözünürlük dengesi kurulur. Karışıma eklenen ikinci bir tuz birinci tuzun sudaki çözünürlüğünü etkilemektedir. Birinci tuz ile doymun bir çözeltiye ikinci tuz

eklenmeye devam edildiğinde belli bir süre sonra çözelti ikinci tuz ile doymuş hale gelir. Tersine, karışıma eklenen birinci tuz da ikinci tuzun sudaki çözünürlüğünü değiştirmektedir. Tuzlardan biri ile doymuş çözelti yalnız bu tuzun kristalleri ile termodinamik denge halinde bulunduğu halde, tuzlardan ikisi ile de doymuş çözelti iki tuzun kristalleri ile termodinamik denge halindedir. Karışan tuzların anyon ve katyonlarının benzerlik ya da farklılıklarına bağlı olarak karışımın bazı bileşimlerinde hidrat, çift tuz ve hidrat halindeki çift tuz oluşumlarına rastlanır. Hidrat, tuzlardan biri ile su arasındaki bir kimyasal bileşik; çift tuz, iki tuz arasındaki kimyasal bileşik; nitrat halinde çift tuz ise çift tuz ile su arasındaki bir kimyasal bileşiktir. Özellikleri yukarıda sıralanan bu türden bazı üçlü su-tuz sistemlerinin diyagram türleri aşağıda gösterilmiştir. Bu faz diyagramlarında **a** suyu **b** ve **c** AX ve BX tuzlarını simgelemektedir. Aynı diyagramlardaki **h** noktaları oluşan hidratları, **k** noktası çift tuzu, **m** noktası ise hidrat halindeki çift tuzları göstermektedir. Diyagramların sırasıyla daha ayrıntılı bir şekilde incelenmesi aşağıda gösterilmiştir [34].

4.4.2.1 AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde hidratlar ve çift tuzlar oluşmama hali

Şekil 4.15'teki faz diyagramında gösterilen **d** noktası saf **b** (AX) tuzunun sudaki çözünürlüğünü, **e** noktası ise saf **c** (BX) tuzunun sudaki çözünürlüğünü göstermektedir. Diyagramdaki **df** eğrisi **b** tuzu ile doymuş çözeltiyi, **ef** eğrisi **c** tuzu ile doymuş çözeltiyi, **f** noktası ise her iki tuz ile doymuş çözeltiyi göstermektedir. Buna göre **bdfb** bölgesinde saf **b** tuzu ve bu tuz ile doymuş çözelti olmak üzere iki faz, **cefc** bölgesinde ise saf **c** tuzu ve bu tuz ile doymuş çözelti olmak üzere yine iki faz bulunmaktadır. Bu iki faz arasındaki denge doğruları bir yelpaze görünümündedir.

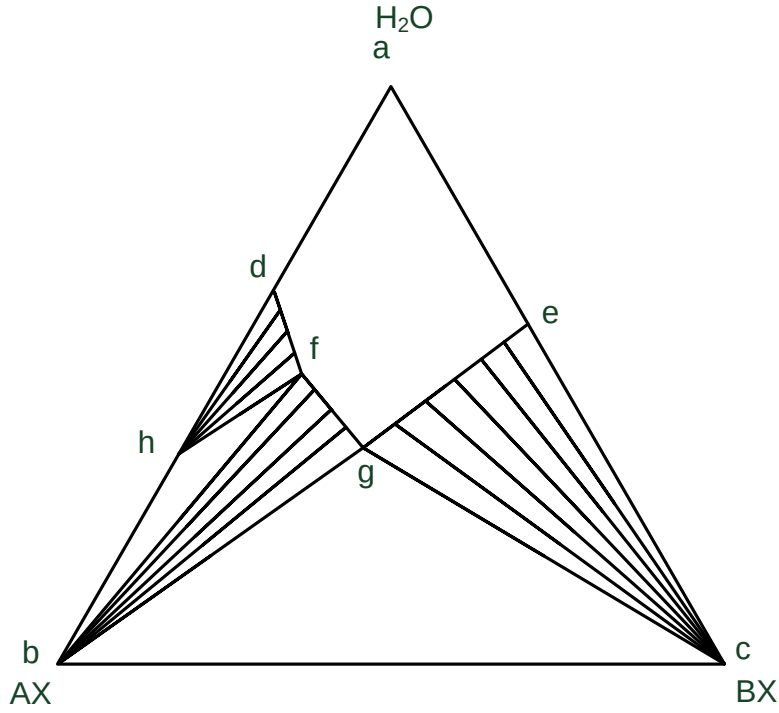


Şekil 4.15: AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde hidratlar ve çift tuzlar oluşmama hali için faz diyagramı gösterimi [34].

Diyagramdaki **fbcf** bölgesinde her iki tuz ile doymun olan **f** çözeltisi ile saf **b** ve saf **c** tuzlarının heterojen karışımı bulunmaktadır. Su oranının yüksek olduğu **adfea** bölgesinde ne **b** tuzunun ne de **c** tuzunun doymamış çözeltisi bulunmaktadır.

4.4.2.2 AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX tuzunun hem hidrat hem de hidratsız iki faz oluşturmuş hali

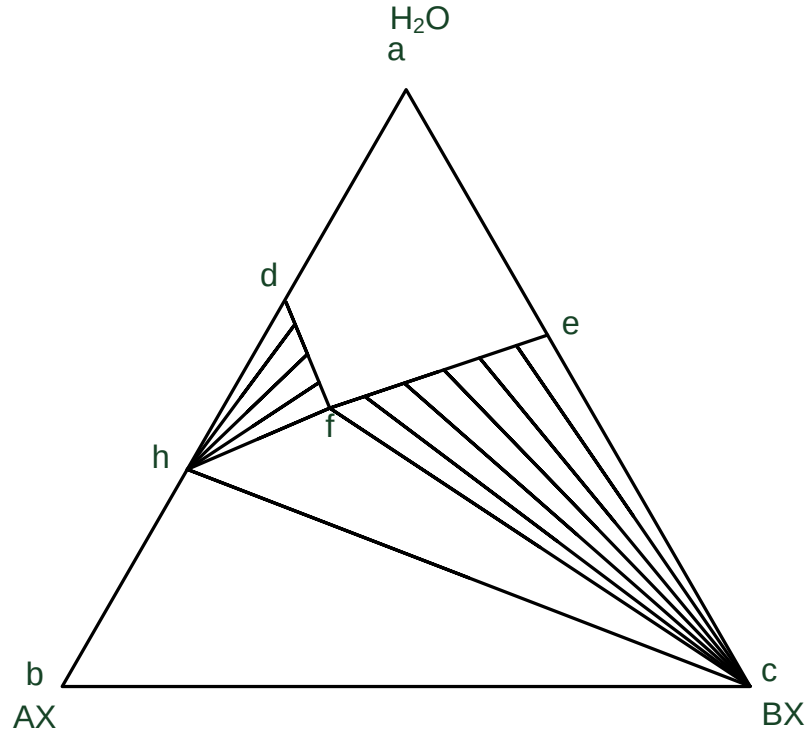
Şekil 4.16'daki diyagramın **ab** kenarı üzerindeki **h** noktası **b** tuzunun su ile hidrat oluşturduğunu gösterir. Bu noktadan okunan su ve tuz miktarlarından sabit oranlar yasası uyarınca **h** hidratının kimyasal formülü bulunur. Buna göre **d** noktası saf hidratın sudaki çözünürlüğünü, **e** noktası ise saf **c** tuzunun sudaki çözünürlüğünü göstermektedir. Diyagramdaki **df** eğrisi yalnızca **h** hidratı ile doymun çözeltiyi, **fg** eğrisi yalnızca **b** tuzu ile doymun çözeltiyi, **eg** eğrisi yalnızca **c** tuzu ile doymun çözeltiyi, **f** noktası hem **h** hidratı hem de **b** tuzu ile doymun çözeltiyi ve **g** noktası ise hem **b** tuzu hem de **c** tuzu ile doymun çözeltiyi göstermektedir. Su oranının yüksek olduğu **adfge** bölgesinde ne **h** hidratı; ne **b** tuzu ve ne de **c** tuzu ile henüz doymamış çözelti bulunmaktadır. İki fazlı olan **hdfh** bölgesinde **h** hidratı ve yalnızca bu hidratla doymun olan **df** çözeltisi, **bfgb** bölgesinde saf **b** tuzu ve yalnızca bu tuz ile doymun olan **fg** çözeltisi, **cegc** bölgesinde ise saf **c** tuzu ve yalnızca bu tuz ile doymun olan **eg** çözeltisi bulunmaktadır. Üç fazlı olan **bhfb** bölgesinde saf **b** tuzu, saf **h** hidratı ve bunların ikisi ile de doymun olan **f** çözeltisi, **bcbg** bölgesinde ise saf **b** tuzu, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doymun olan **g** çözeltisi bulunmaktadır.



Şekil 4.16: AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX tuzunun hem hidrat hem de hidratsız iki faz oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi [34].

4.4.2.3 AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX tuzunun sadece hidrat oluşturmuş hali

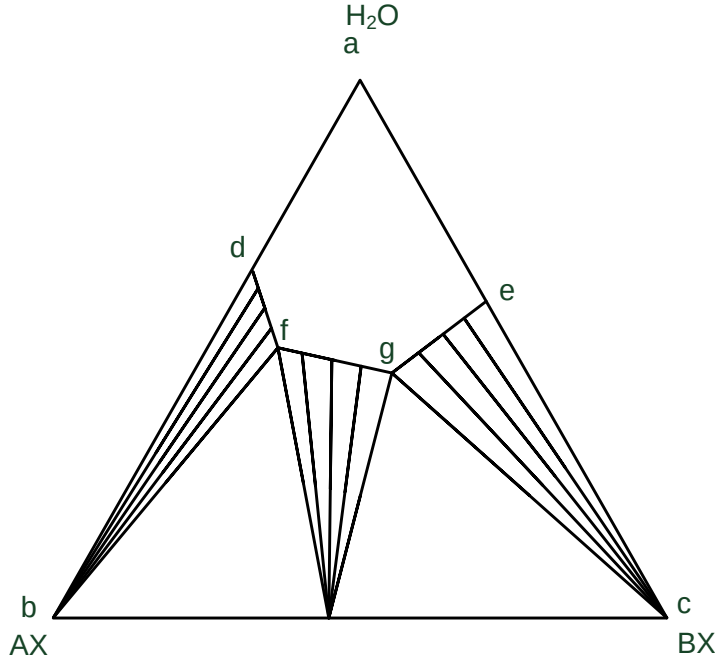
Bir öncekine çok benzeyen Şekil 4.17'deki diyagramda **f** noktası hem **h** hidratı ve hem de **c** tuzu ile doymuş çözeltiyi göstermektedir. Diğer bölgeleri önceki diyagramlardaki gibi değerlendirilen bu diyagramın öncekilerde bulunmayan **fhcf** bölgesinde saf **h** hidratı, saf **c** katısı ve bunların ikisi ile doymuş **f** çözeltisi, **hbch** bölgesinde ise saf **h** hidratı, saf **b** katısı ve saf **c** katısının heterojen karışımı bulunmaktadır.



Şekil 4.17: AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX tuzunun sadece hidrat oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi [34].

4.4.2.4 AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX ve BX tuzlarının çift tuz oluşturmuş hali

Şekil 4.18'deki diyagramın **bc** ekseninde görülen **k** noktasındaki kutuptan **b** ve **c** tuzları arasında çift tuz adı verilen yeni bir kimyasal bileşiğin oluştuğu anlaşılmaktadır. Tuzların kütlelerinin birbirine oranı **k** noktasından okunarak sabit oranlar yasası uyarınca çift tuzun formülü bulunur. Önceki faz diyagramlarından farklı olarak ortaya çıkan iki fazlı **kfgk** bölgesindeki saf **k** çift tuzu bunların ikisi ile de doymun **f** çözeltisi, diğer üç fazlı **gkcg** bölgesinde ise saf **k** çift tuzu, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doymun olan **g** çözeltisi bulunmaktadır.



Şekil 4.18: AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX ve BX tuzlarının çift tuz oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi [34].

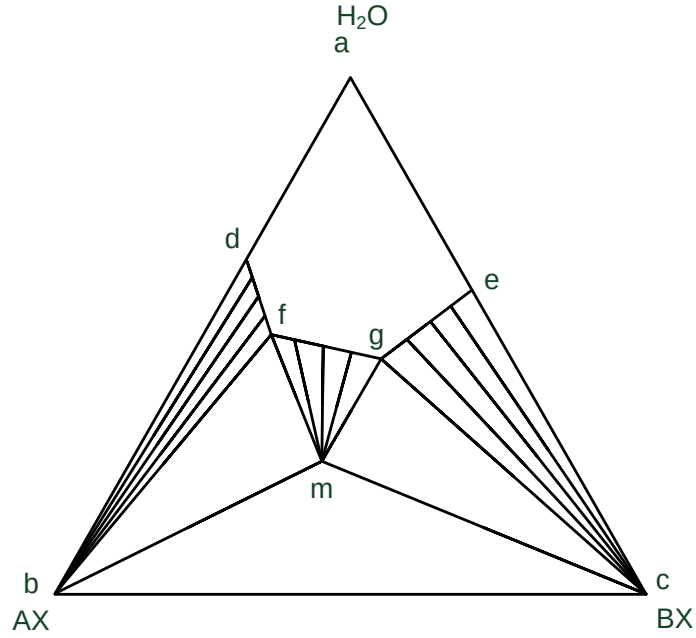
4.4.2.5 AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX ve BX tuzlarının meydana getirdikleri çift tuz hidrat oluşturmuş hali

Şekil 4.19'daki üçgenin içindeki **m** noktası hidratı halinde bir çift tuzun oluştuğunu göstermektedir. İncelenen diyagramlardakilerden farklı görünen iki fazlı **mfgm** bölgesinde **m** çift tuz hidratı ve yalnızca bununla doymun olan **fg** çözeltisi vardır. Üç fazlı olan **fbmg** bölgesinde saf **b** katısı, saf **m** çift tuz hidratı, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doymun olan **f** çözeltisi; **gmcm** bölgesinde saf **m** çift tuz hidratı, saf **c** tuzu ve bunların ikisi ile de doymun olan **g** çözeltisi; **mcbm** bölgesinde ise saf **m** çift tuz hidratı, saf **b** tuzu ve saf **c** tuzu bulunmaktadır. Diyagramda **m** ile simgelenen çift tuz hidratının bileşen analizinden sabit oranlar yasası ile kimyasal formüle gidilebilir.

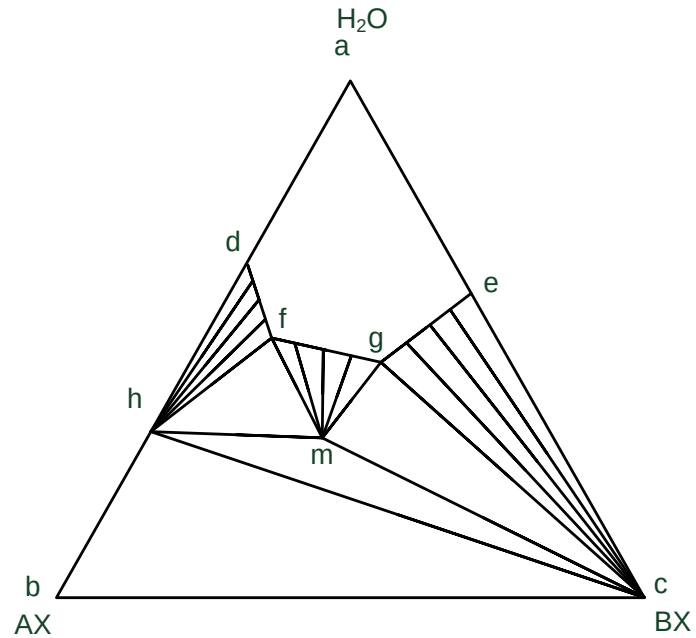
4.4.2.6 AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX ve BX tuzlarının meydana getirdikleri çift tuz ve AX tuzunun hidratlar oluşturmuş hali

Şekil 4.20'deki diyagramdaki **h** ve **m** noktaları yukarıda değinildiği gibi sırayla **b** ve çift tuzun hidratlarının oluştuğunu göstermektedir. Diğerlerinden biraz farklı görünen **mhcm** bölgesinde saf **m** çift tuz hidratı, saf **h** ve saf **c** tuzu, **fhmf** bölgesinde ise saf **h** hidratı ve saf **m** çift tuz hidratı ile bunların ikisi ile de doymun olan **f** çözeltisi bulunmaktadır. Çözünürlük sıcaklığa bağlı olduğundan sıcaklık değiştiğinde faz diyagramında görülen **d**, **e**, **f** ve **g** noktalarının yerleri de değişir.

Değişen sıcaklıkla hidrat, çift tuz, çift tuzun hidratları oluşmayabilir ya da ortadan kalkabilir. Bu nedenle faz diyagramlarının hangi sıcaklıkta çizildiği kesin olarak belirtilmelidir. Bu tür sistemlerde basıncın önemli bir etkisi olmamaktadır [34].



Şekil 4.19: AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX ve BX tuzlarının meydana getirdikleri çift tuz hidrat oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi [34].



Şekil 4.20: AX-BX-H₂O üçlü su-tuz sisteminde AX ve BX tuzlarının meydana getirdikleri çift tuz ve AX tuzunun hidratlar oluşturmuş hali için faz diyagramı gösterimi [34].

5. DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Deneysel Yöntem

Bu çalışmada 40 °C ve 80 °C’da NiSO₄, CdSO₄ ve su üçlü karışımının faz diyagramlarını elde etmek için deneyler yapılmıştır. Deneyler sabit sıcaklık ve çalkalama hızında gerçekleştirilmiştir. Çalkalama hızı 150 rpm olarak seçilmiştir. Çalışılan her sıcaklık için 13 farklı bileşimde karışım hazırlanmıştır. 40 °C ve 80 °C için seçilen karışımların bileşim oranları Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2’de gösterilmiştir.

Doygun bir çözelti elde edebilmek için karışımlar hazırlanırken bileşimler, çalışılacak sıcaklıkta aşırı doymuş tuz çözeltisi oluşturabilecek şekilde seçilmiştir.

Çizelge 5.1: 40 °C için karışım bileşimleri.

Karışım No	CdSO ₄	NiSO ₄	H ₂ O
1	44,00	4,20	51,80
2	42,50	7,50	50,00
3	41,50	9,80	48,70
4	38,10	14,30	47,60
5	36,40	18,20	45,40
6	4,90	33,70	61,40
7	8,80	32,40	58,80
8	49,00	6,00	45,00
9	42,00	13,00	45,00
10	32,00	28,00	40,00
11	15,30	34,10	50,60
12	12,03	35,00	52,70
13	2,00	40,00	58,00

Çizelge 5.2: 80 °C için karışım bileşimleri.

Karışım No	CdSO₄	NiSO₄	H₂O
1	46,00	4,00	50,00
2	45,00	7,00	48,00
3	42,00	10,00	48,00
4	40,00	14,00	46,00
5	30,00	25,00	45,00
6	10,00	40,00	50,00
7	5,00	45,00	50,00
8	3,00	45,00	52,00
9	48,00	2,00	50,00
10	44,00	6,00	50,00
11	37,00	13,00	50,00
12	29,00	23,00	48,00
13	18,00	34,00	48,00

Karışımlar hazırlanırken analitik saflıkta CdSO₄.8/3H₂O, NiSO₄.6H₂O (Sigma Aldrich) kimyasalları ve saf su kullanılmıştır. Karışımlar 100 mL’lik vidalı kapaklı cam şişelerin içerisinde hazırlanmıştır. Karışımlar şişelere koyulurken her bileşenin tartımları alınmıştır. 40 °C ve 80 °C için hazırlanan karışımlarda Çizelge 5.1 ve 5.2’deki oranlar temel alınarak eklenmesi gereken CdSO₄.8\3H₂O, NiSO₄.6H₂O ve saf su miktarları hesaplanmıştır. Çizelge 5.3 ve 5.4’te sırasıyla 40 °C ve 80 °C’de hazırlanan karışımlar için bileşenlerin ağırlıkça miktarları gösterilmiştir.

100 ml’lik vidalı kapaklı şişelerin içerisine alınan karışımlar karıştırılıp, çalışılacak sıcaklığa getirilen Şekil 5.1’de gösterilen çalkalamalı su banyosu içerisine yerleştirilmiştir. Su banyosunun karıştırma hızı 150 rpm’e ayarlanıp her sıcaklık için karışımlar su banyosunda 4 gün bekletilmiştir. Dört gün sonra karışımlardan numuneler alınmıştır. Dördüncü gün numune alınmasından sonra beşinci gün tekrar numune alınarak çözünme oranları karşılaştırılıp değişimler gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.3 40 °C için hazırlanan karışımlardaki bileşen miktarları.

Karışım No	CdSO ₄ .8/3H ₂ O	NiSO ₄ .6H ₂ O	H ₂ O
1	52,298	6,806	37,405
2	52,298	12,734	34,969
3	52,298	16,999	33,216
4	49,231	25,47	30,304
5	49,231	33,967	26,805
6	4,922	46,706	29,871
7	9,223	46,706	29,065
8	60,293	10,190	15,482
9	51,676	22,079	18,758
10	39,372	47,558	26,931
11	18,468	57,750	27,207
12	14,767	59,446	27,212
13	2,461	67,938	28,399

Çizelge 5.4 80 °C için hazırlanan karışımlardaki bileşen miktarları.

Karışım No	CdSO ₄ .8/3H ₂ O	NiSO ₄ .6H ₂ O	H ₂ O
1	56,600	6,794	36,606
2	55,370	11,889	32,741
3	51,678	16,985	31,337
4	49,218	23,778	27,004
5	36,913	42,462	20,625
6	12,304	67,938	19,757
7	6,152	76,431	17,417
8	3,691	76,431	19,878
9	56,061	3,397	37,542
10	54,139	10,191	35,670
11	45,526	22,080	32,394
12	35,683	39,065	25,253
13	22,148	57,748	20,104



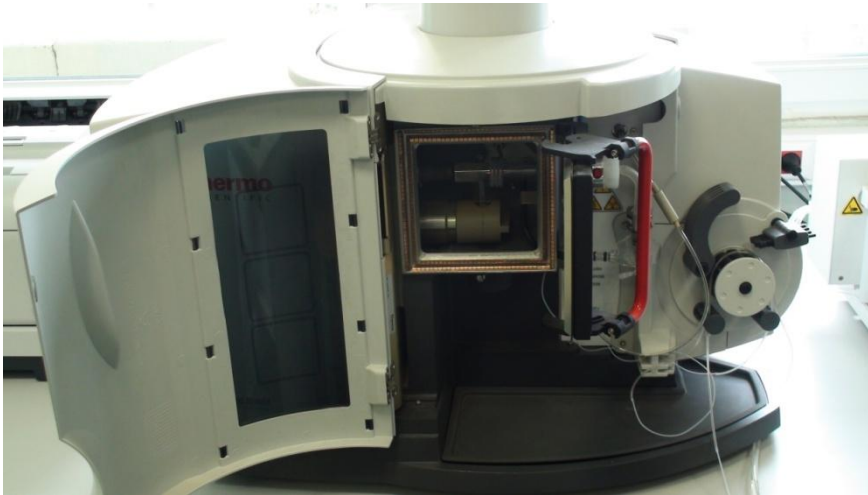
Şekil 5.1: Çalkalamalı su banyosu.

Karışımlardan numune alınırken 25 mm’lik şırınga tipi filtre tutucu, 0,65 µm ve 25 mm boyutunda filtre kâğıdı ve 10 mL’lik plastik şırınga kullanılmıştır. Yukarıda sayılan sarf malzemeler numune almadan önce, Şekil 5.2’de gösterilen etüvde bekletilerek çalışılan sıcaklığa getirilmiştir. Numune alımı sırasında herhangi bir sıcaklık değişimi yaşanıp kristalleşme olmaması için sarf malzemelerin sıcaklığı çalışılan sıcaklığa getirilmiştir. Numuneler 100 mL’lik şişeden şırınga ile alındıktan sonra hızlı bir şekilde 250 mL’lik balon jojelerin içerisine şırınga tipi filtre ile süzölmüştür. Süzölen numunelerin tartımı alındıktan sonra balon jojeler saf su ile tamamlanıp analizleri yapılmıştır.



Şekil 5.2: Etüv.

Tartımları alınan numunelerin analizleri Şekil 5.3 ve 5.4’te gösterilen ICP Spektrometre (Thermo Scientific iCAP 6500) ve Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS Perkin Elmer Analyst 800) cihazlarında yapılmıştır.



Şekil 5.3: ICP Spektrometre (Thermo Scientific iCAP 6500).

ICP Spektrometre eser, minör ve majör konsantrasyon düzeylerinde ve aynı anda analize olarak tanıyan bir cihazdır. Her element kendine özgü enerji düzeylerine, dolayısıyla bu enerji düzeylerinde emisyon yapabilecekleri dalga boylarına sahip bulunmaktadır. Dalga boyu ve emisyon şiddeti ölçülerek bir örnekte bulunan elementler ve miktarları saptanabilmektedir. Bu cihaz geniş bir kalibrasyon aralığına sahiptir (ppb'den, % mertebesine kadar). ICP Spektrometre' de nikel ve kadmiyum ölçümleri için ultra yüksek saflıkta reaktifler kullanılmıştır. Tüm kalibrasyon standartları, reaktifler ve seyreltmeler için saf su kullanılmıştır.



Şekil 5.4: Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS Perkin Elmer Analyst 800).

Cihazlardan alınan sonuçların doğrulamasını yapmak için, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kimyasallarından sadece birini içermek üzere çalışılan sıcaklıklarda ikişer adet karışım hazırlanmıştır. Hazırlanan bu karışımların içerisindeki kadmiyum ve nikel bilindiğinden ICP ve Atomik Absorpsiyon Spektrometrelerinden alınan sonuçlar karşılaştırılmıştır.

Çalkalamalı su banyosu içerisinde bulunan çözeltilerden numuneler alındıktan sonra ıslak katı numune alımları yapılmıştır. Islak katılardan numune alımı karışımlar vakum altında gosch (sinterli) filtrelerden süzildükten sonra gerçekleştirilmiştir. Numuneler 250 mL'lik balon jojelere alınıp tamamen çözünerek su ile tamamlanmıştır. Tartımları alınan numunelerin analizleri ICP ve Atomik Absorpsiyon Spektrometre cihazlarında yapılmıştır.

Her iki fazdan elde edilen sonuçlar üçgen diyagrama yerleştirilerek $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve su üçlü karışımın faz 40 °C ve 80 °C’da faz diyagramları elde edilmiştir.

6. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

6.1 ICP ve AAS Analizleri Sonuçları

6.1.1 Doğrulama numunelerinin analiz sonuçları

ICP ve AAS cihazlarından çıkan sonuçların tutarlılığını kontrol amacıyla her sıcaklık için ikişer adet karışım hazırlanarak incelenmiştir. Bu karışımların içerikleri çizelge 6.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.1: Doğrulama çözeltilerinin % bileşimleri.

		CdSO ₄	NiSO ₄	H ₂ O
40 °C	1	50	0	50
	2	0	50	50
80 °C	1	50	0	50
	2	0	50	50

40 °C ve 80 °C için kadmiyum sülfat ve nikel sülfatın su ile yapmış olduğu ikili çözeltilerinin doygunluk oranları: 40 °C için 43,9 CdSO₄/100g çözelti ve 32,4 NiSO₄/100g çözelti, 80 °C için 40,8 CdSO₄/100g çözelti ve 39,8 NiSO₄/100g çözeltidir [43].

Çizelge 6.1’de belirtilen çözeltilerin çalışılan sıcaklıkta su banyosunda doygunluğa ulaştıktan sonra yapılan analizlerinin sonuçları Çizelge 6.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.2: Doğrulama çözeltilerinin analiz sonuçları.

		ICP			AAS		
		CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)
40 °C	1	43,84	0	56,26	43,98	0	56,02
	2	0	32,43	67,58	0	32,49	67,51
80 °C	1	40,74	0	59,26	40,79	0	59,21
	2	0	39,83	60,17	0	39,76	60,24

ICP ve AAS cihazlarından alınan sonuçlar ile literatürden alınan doygunluk değerleri karşılaştırıldığında değerlerin hemen hemen aynı olduğu gözlemlenmektedir.

6.1.2 Çözeltiden alınan numunelerin analiz sonuçları

40 °C ve 80 °C için hazırlanan karışımların çözelti numuneleri gerekli seyreltmeler yapılarak ICP ve AAS cihazlarında okunmuş olup analiz sonuçları Çizelge 6.3 ve 6.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.3: 40 °C için çözelti numunelerinin ICP ve AAS sonuçları.

	ICP			AAS		
	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)
1	39,51	4,70	55,79	39,45	4,72	55,83
2	36,31	8,80	54,89	36,34	8,75	54,91
3	32,88	12,20	54,92	32,91	12,15	54,94
4	27,76	17,71	54,53	27,72	17,76	54,52
5	27,74	17,71	54,55	27,68	17,75	54,57
6	6,10	29,10	64,80	6,05	29,17	64,78
7	10,90	26,20	62,90	10,86	26,17	62,97
8	36,39	8,26	55,35	36,34	8,31	55,35
9	27,90	17,70	54,40	27,94	17,62	54,44
10	27,80	17,80	54,40	27,77	17,87	54,36
11	24,78	19,47	55,76	24,75	19,51	55,74
12	19,20	22,02	58,78	19,16	22,07	58,77
13	3,01	30,72	66,27	3,07	30,69	66,24

Çizelge 6.4: 80 °C için çözelti numunelerinin ICP ve AAS sonuçları.

	ICP			AAS		
	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)
1	37,00	4,70	58,30	36,94	4,73	58,33
2	33,60	8,70	57,70	33,5	8,72	57,73
3	30,10	12,20	57,50	30,08	12,26	57,66
4	25,60	17,80	56,50	25,53	17,86	56,61
5	14,20	32,40	53,30	14,16	32,45	53,39
6	14,17	32,83	53,00	14,13	32,87	53,00
7	8,80	35,40	55,80	8,75	35,46	55,79
8	5,10	37,50	57,40	5,08	37,54	57,38
9	39,00	2,40	58,60	38,96	2,45	58,59
10	33,30	9,00	57,70	33,28	9,06	57,66
11	28,00	15,50	56,60	27,92	15,53	56,55
12	18,50	27,30	54,20	18,46	27,33	54,21
13	14,14	32,77	53,09	14,11	32,81	53,08

ICP ve AAS cihazlarından elde edilen metaller için elde edilen sonuçlar kadmiyum sülfat ve nikel sülfata çevrilmiş ve su miktarı bulunmuştur.

Analiz sonuçları üçgen diyagrama ICP ve AAS cihazlarından elde edilen sonuçların ortalaması olarak yerleştirilmiştir. Çizelge 6.5 ve 6.6’da ICP ve AAS cihazlarından çıkan sonuçların ortalaması gösterilmiştir.

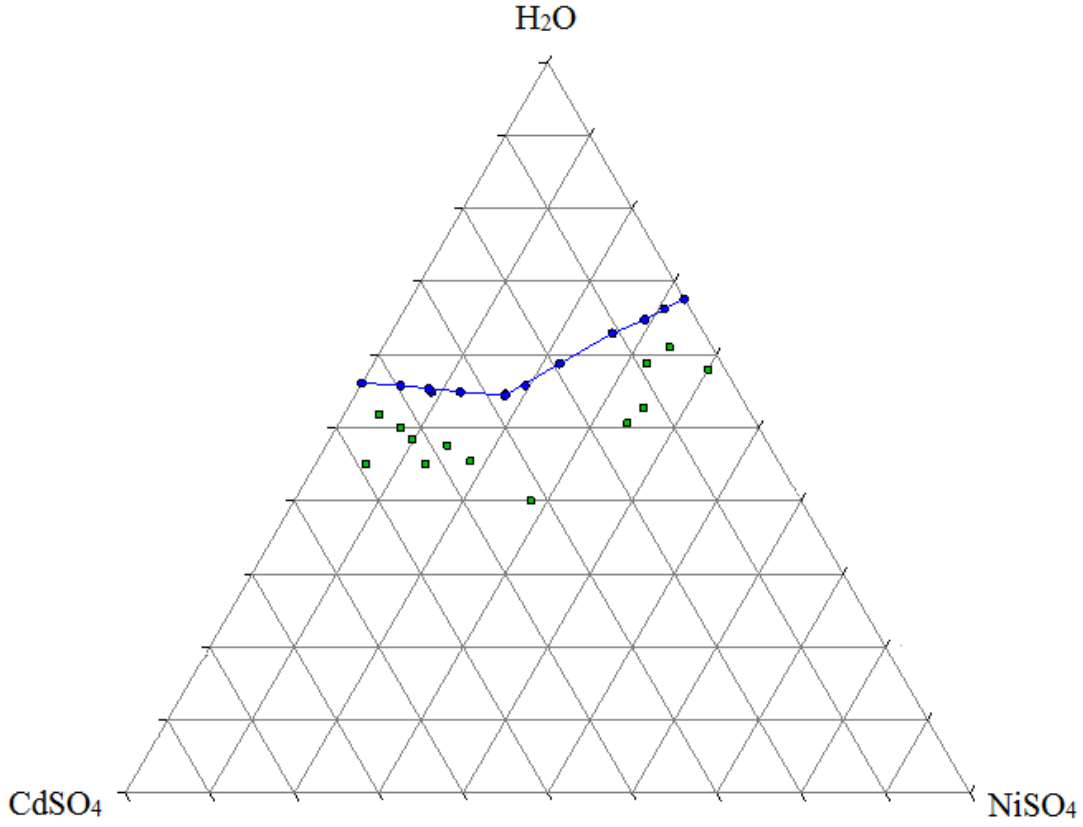
Çizelge 6.5: 40 °C için çözelti numunelerinin ortalama değerleri.

Karışım No	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)
1	39,48	4,71	55,81
2	36,33	8,78	54,90
3	32,90	12,17	54,93
4	27,74	17,74	54,53
5	27,71	17,73	54,56
6	6,08	29,14	64,79
7	10,88	26,19	62,94
8	36,66	8,29	55,35
9	27,92	17,66	54,42
10	27,79	17,84	54,38
11	24,76	19,49	55,75
12	19,18	22,05	58,78
13	30,4	30,70	66,26

Çizelge 6.6: 80 °C için çözelti numunelerinin ortalama değerleri.

Karışım No	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)
1	36,97	4,72	58,32
2	33,58	8,71	57,72
3	30,09	12,23	57,68
4	25,57	17,83	56,61
5	14,18	32,43	52,40
6	14,15	32,85	53,00
7	8,78	35,43	55,80
8	5,09	37,52	57,39
9	38,98	2,43	58,60
10	33,29	9,03	57,68
11	27,96	15,52	56,53
12	18,48	27,32	54,21
13	14,13	32,79	53,09

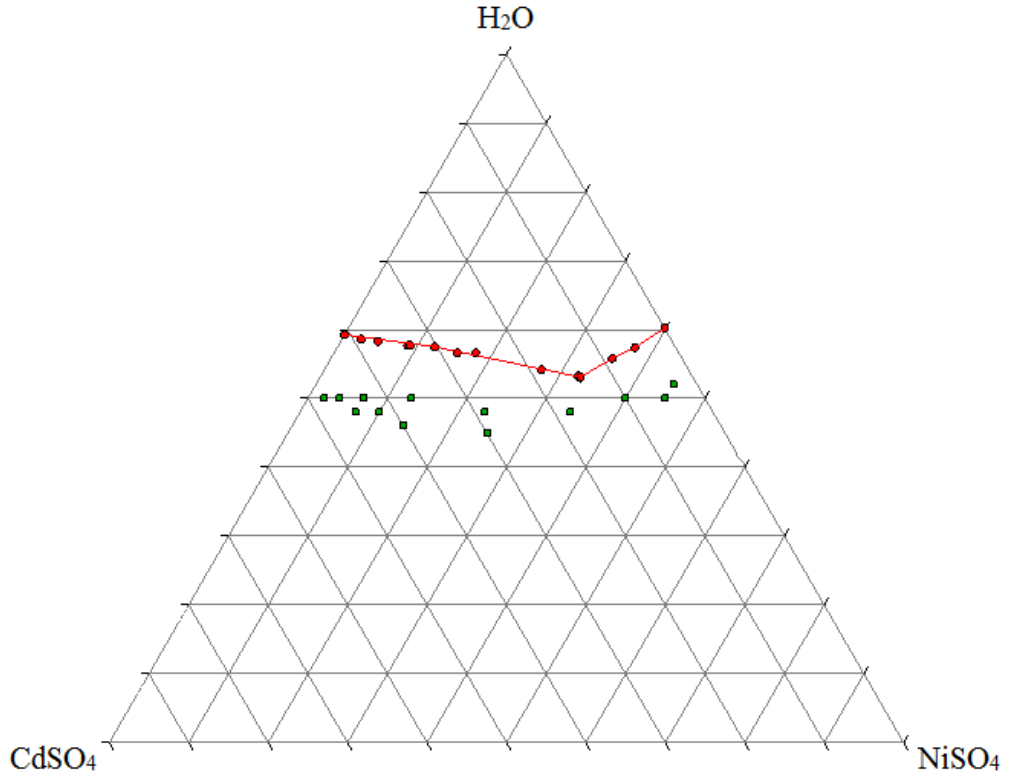
Şekil 6.1 ve 6.2’de verilmiş olan 40 °C ve 80 °C’ler için CdSO₄-NiSO₄-H₂O üçlü karışımın üçgen diyagramında mavi ve kırmızı renkli noktalar Çizelge 6.5 ve 6.6.’da verilen doymuş çözeltilere ve yeşil noktalar ise Çizelge 5.1 ve 5.2’de verilen aşırı doymuş çözeltilere yani başlangıçta karışımları oluşturmak için kullanılan değerlere göre yerleştirilmiştir. Doymuş çözeltilere ait noktalar üçgen diyagramlarda birleştirilmiş olup düzgün eğriler elde edilmiştir.



Şekil 6.1: 40 °C için doymun çözeltiyi gösteren üçgen diyagram.

40 °C için Çizelge 6.5'te verilen analiz sonuçlarına bakılacak olursa, 4-5-10-11 karışımlarının orta nokta olduğu görülmektedir. Farklı besleme oranlarına rağmen 4 karışım da aynı değerlerde doymunluğa ulaşmıştır. Bu nokta üç bileşenin (CdSO₄-NiSO₄-H₂O) doymunluk değerini gösterdiği için orta nokta olarak seçilmiştir.

80 °C için ise Çizelge 6.6'ya bakılacak olursa, 5-6-13 karışımları orta noktayı vermektedir. Bu nokta da 80 °C için üç bileşenin (CdSO₄-NiSO₄-H₂O) doymunluk değerini verdiği için orta nokta olarak seçilmiştir.



Şekil 6.2: 80 °C için doymuş çözeltiyi gösteren üçgen diyagram.

6.1.3 Islak katılardan alınan numunelerin analiz sonuçları

40 °C ve 80 °C için hazırlanan karışımların ıslak katı numuneleri gerekli seyreltmeler yapılarak ICP ve AAS cihazlarında incelenmiş olup analiz sonuçları Çizelge 6.7 ve 6.8’de gösterilmiştir.

Çizelge 6.7: 40 °C için katı numunelerinin ICP ve AAS sonuçları.

	ICP			AAS		
	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)
1	76,58	0,67	22,76	76,54	0,75	22,71
2	71,94	1,56	26,51	71,89	1,62	56,49
3	78,05	0,72	21,23	78,01	0,77	21,22
4	63,19	5,90	30,91	63,14	5,96	30,90
5	64,78	11,53	23,68	64,75	11,58	23,67
6	0,34	57,40	42,26	0,32	57,45	42,23
7	0,89	56,43	42,69	0,86	56,48	42,66
8	76,69	1,10	22,21	76,64	1,17	22,19
9	70,89	3,46	25,65	70,84	3,51	25,65
10	20,70	42,72	36,59	20,65	42,75	36,57
11	1,27	56,83	41,88	1,25	56,87	41,88
12	1,25	56,39	42,36	1,22	56,43	42,35
13	0,22	57,93	41,85	0,21	57,99	41,80

Çizelge 6.8: 80 °C için katı numunelerinin ICP ve AAS sonuçları.

	ICP			AAS		
	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)
1	90,10	0,15	9,75	90,07	0,16	9,77
2	87,10	0,75	12,15	87,06	0,77	12,17
3	84,69	2,73	12,58	84,64	2,76	12,60
4	71,49	6,95	21,56	71,45	6,98	21,57
5	44,92	21,06	34,02	44,89	21,11	34,00
6	3,47	53,49	43,04	3,44	53,54	43,02
7	1,97	55,62	42,41	1,92	55,67	42,41
8	0,65	57,63	41,73	0,63	57,69	41,68
9	89,50	0,11	10,39	89,45	0,13	10,42
10	83,75	2,23	14,02	83,71	2,25	14,04
11	80,58	3,98	15,44	80,53	4,01	15,46
12	70,67	7,94	21,39	70,62	7,97	21,41
13	9,48	47,85	42,67	9,44	47,90	42,66

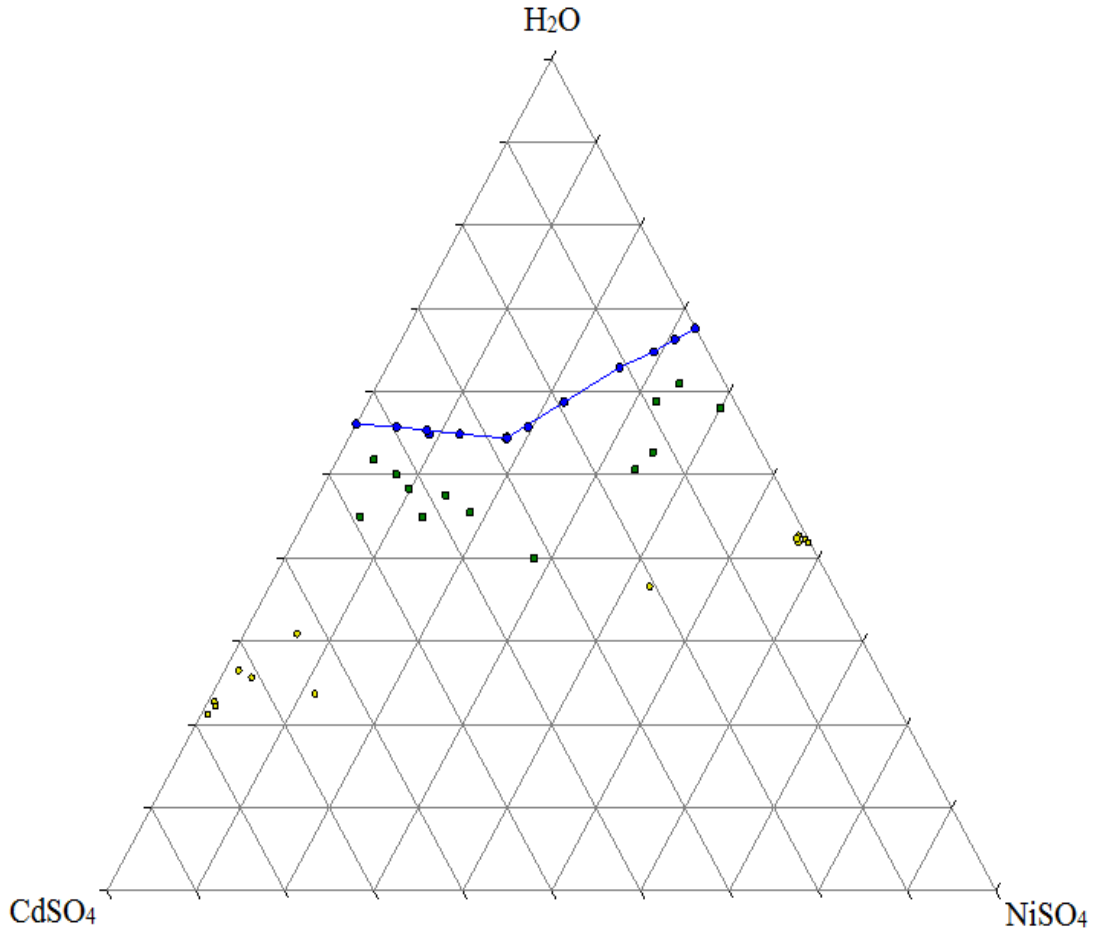
Katı numunelerin analiz sonuçları, çözelti numunelerinin analiz sonuçları gibi ICP ve AAS cihazlarından çıkan sonuçların ortalamaları alındıktan sonra üçgen diyagramlar üzerine yerleştirilmiştir. Çizelge 6.9 ve 6.10'da ortalama değerler gösterilmiştir. Katı numunelerin analiz sonuçları Şekil 6.1 ve 6.2'de ki üçgen diyagramlara sarı renk ile yerleştirilmiş ve Şekil 6.3 ve 6.4'te gösterilmiştir.

Çizelge 6.9: 40 °C için katı numunelerinin ortalama değerleri.

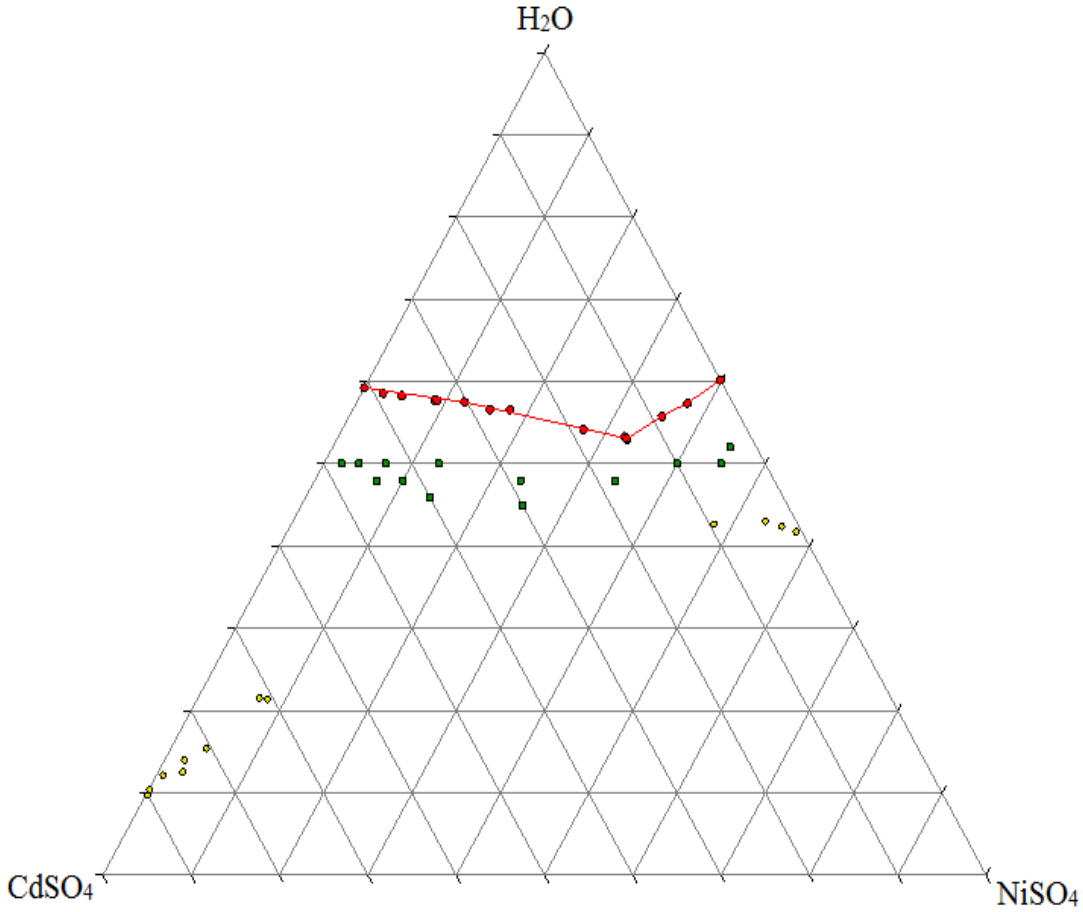
Karışım No	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)
1	76,56	0,71	22,73
2	71,91	1,59	26,50
3	78,03	0,75	21,23
4	63,17	5,93	30,91
5	64,77	11,56	23,68
6	0,33	57,43	42,24
7	0,87	56,45	42,67
8	76,66	1,14	22,20
9	70,87	3,49	25,65
10	20,67	42,75	36,58
11	1,26	56,85	41,89
12	1,23	56,41	42,36
13	0,21	57,96	41,83

Çizelge 6.10: 80 °C için katı numunelerinin ortalama değerleri.

Karışım No	CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)	H ₂ O (%)
1	90,09	0,16	9,76
2	87,08	0,76	12,16
3	84,67	2,75	12,59
4	71,47	6,97	21,57
5	44,90	21,09	34,01
6	3,46	53,51	43,03
7	1,95	55,65	42,41
8	0,64	57,66	41,70
9	89,48	0,12	10,41
10	93,73	2,24	14,03
11	80,55	4,00	15,45
12	70,65	7,96	21,40
13	9,46	47,87	41,67



Şekil 6.3: 40 °C için üçgen diyagram gösterimi.



Şekil 6.4: 80 °C için üçgen diyagram gösterimi.

Üçgen diyagram üzerine yerleştirilen çözelti ve katı bileşim değerleri aynı doğru üzerinde olmak zorundadır ve bu doğrunun üçgenin yan kenarlarını kestiği nokta sistemi oluşturan bileşenlerin hidrat haldeki yapılarını gösterilmektedir. Bileşenlerin hidratlı yapılarını kestiği noktadan okunan su ve tuz miktarlarından sabit oranlar yasası uyarınca bileşenlerin hidratının kimyasal formülü bulunmuştur. Şekil 6.5 ve 6.6'da 40 °C ve 80 °C için faz diyagramları oluşturulmuştur.

40 °C için kadmiyum sülfat tarafında 1-2-3-8 ve nikel sülfat tarafında 6-7-11-12-13 numunelerine bakacak olursak çözelti ve katı değerleri aynı noktada kesişmektedirler. Şekil 6.5'te verilmiş olan 40 °C'ye ait faz diyagramından kesişim noktasının vermiş olduğu bileşim oranları kadmiyum sülfat tarafında $\text{CdSO}_4:81,27$; $\text{NiSO}_4:0$; $\text{H}_2\text{O}:18,73$ ve nikel sülfat tarafında $\text{NiSO}_4:58,9$; $\text{CdSO}_4:0$; $\text{H}_2\text{O}:41,1$ olarak gözlemlenmiştir. Sabit oranlar yasasını kullanarak bileşenlerin hidratlı yapıları hesaplanmıştır.

$\text{CdSO}_4 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ için:

$$\frac{81,27}{100} = \frac{208,4746}{208,4746 + 18,015 \cdot X} \quad (6.1)$$

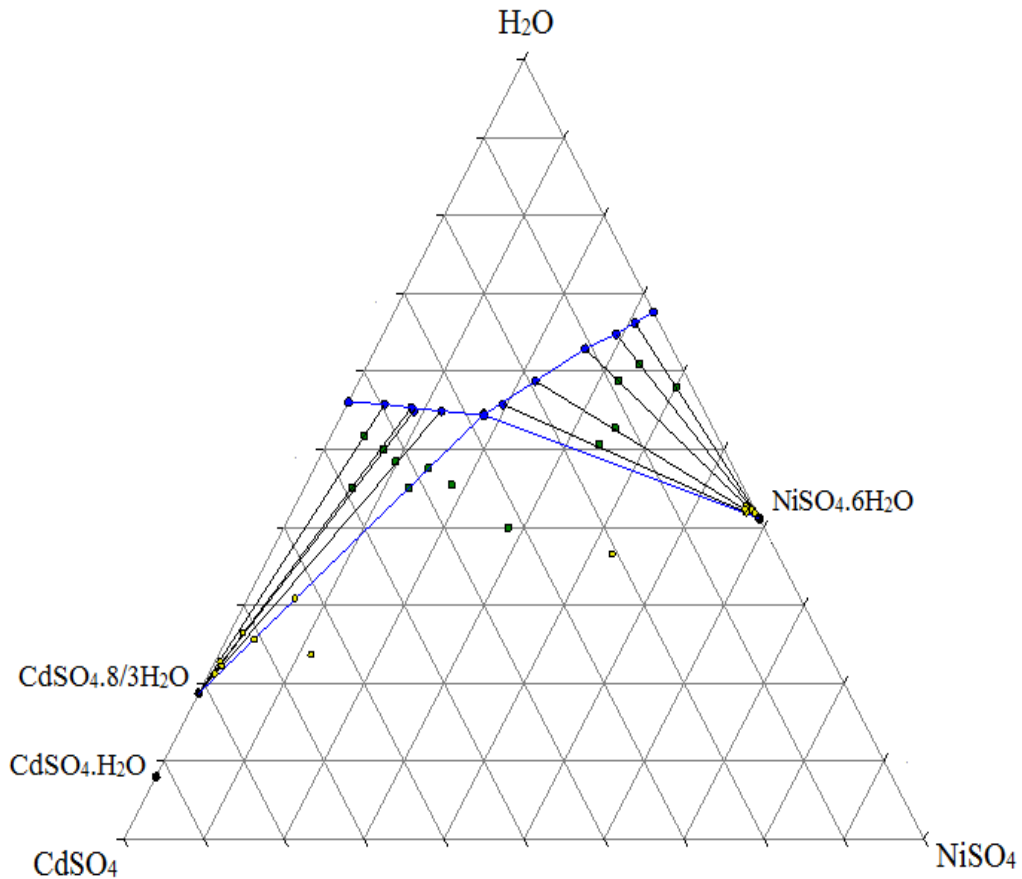
Denklem (6.1)'den $X \approx 8/3$ olarak bulunmaktadır.

$\text{NiSO}_4 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ için:

$$\frac{58,9}{100} = \frac{154,757}{154,757 + 18,015 \cdot X} \quad (6.2)$$

Denklem (6.2)'den ise $X \approx 6$ olarak bulunmaktadır.

Hesaplamalar sonucu bileşenlerin hidratlı yapıları $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 6.5: 40 °C için faz diyagramı.

80 °C için kadmiyum sülfat tarafında 1-2-3-4-9-10-11-12 ve nikel sülfat tarafında 7-8 numunelerine bakacak olursak çözelti ve katı değerleri aynı noktada

kesişmektedirler. Şekil 6.6'da verilmiş olan 80 °C'ye ait faz diyagramından kesişim noktasının vermiş olduğu bileşim oranları kadmiyum sülfat tarafında $\text{CdSO}_4:91,88$; $\text{NiSO}_4:0$; $\text{H}_2\text{O}:8,12$ ve nikel sülfat tarafında $\text{NiSO}_4:58,7$; $\text{CdSO}_4:0$; $\text{H}_2\text{O}:41,3$ olarak gözlemlenmiştir. Sabit oranlar yasasını kullanarak bileşenlerin hidratlı yapıları hesaplanmıştır.

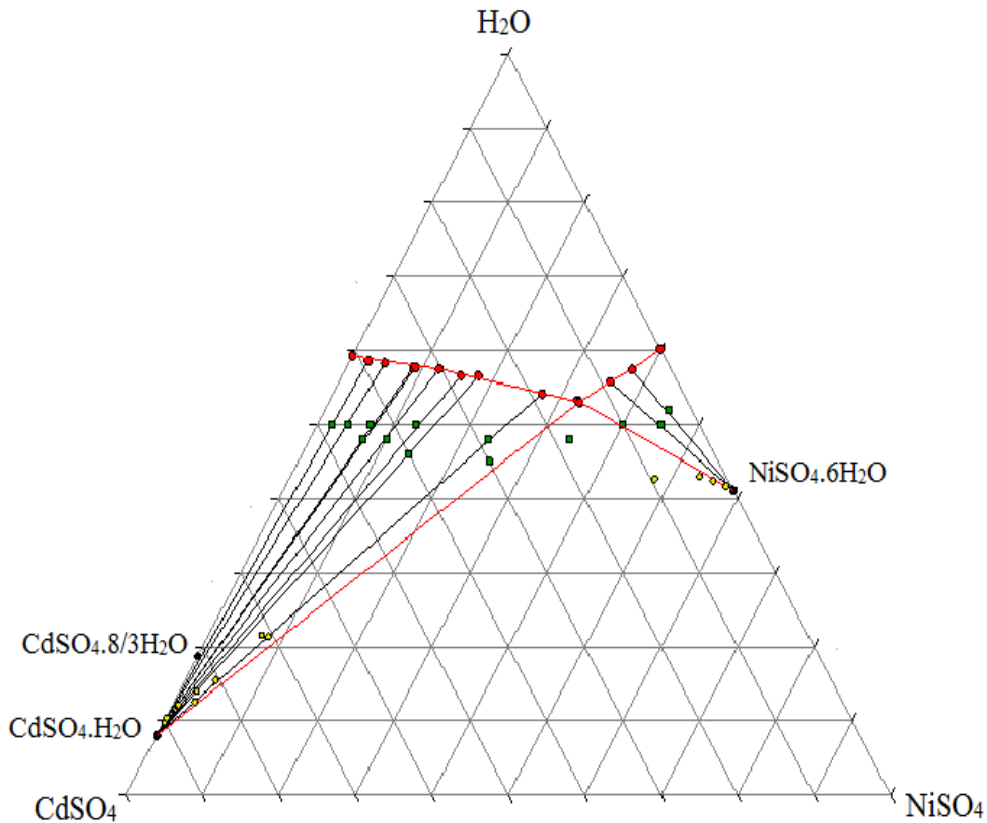
$\text{CdSO}_4 \cdot X\text{H}_2\text{O}$ için:

$$\frac{91,88}{100} = \frac{208,4746}{208,4746 + 18,015 \cdot X} \quad (6.3)$$

Denklem (6.3)'den $X \approx 1$ olarak bulunmaktadır.

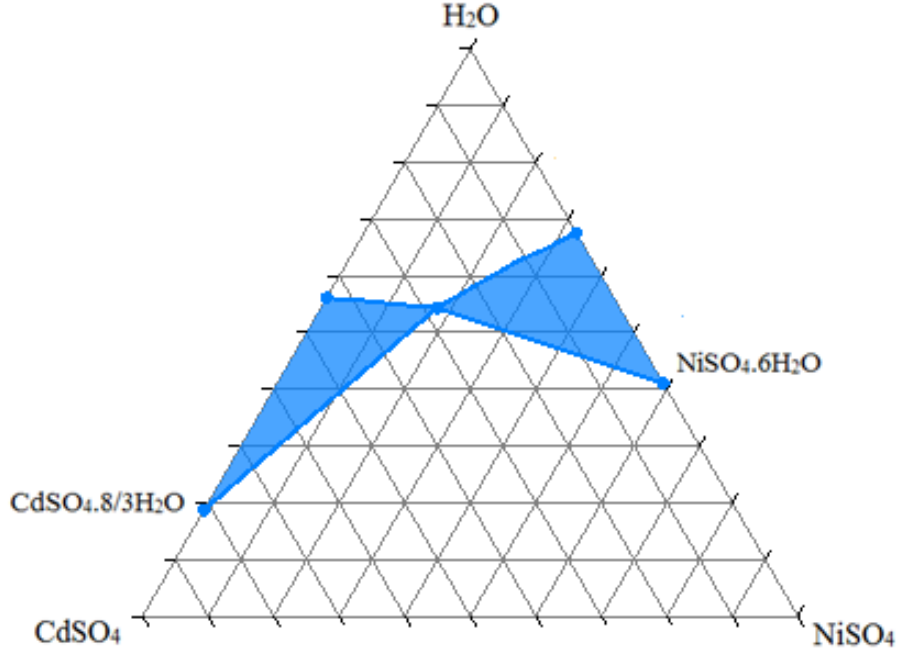
Denklem (6.2)'den ise $X \approx 6$ olarak bulunmaktadır.

Hesaplamalar sonucu bileşenlerin hidratlı yapılarının $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ve $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ şeklinde olduğu ortaya çıkmaktadır.

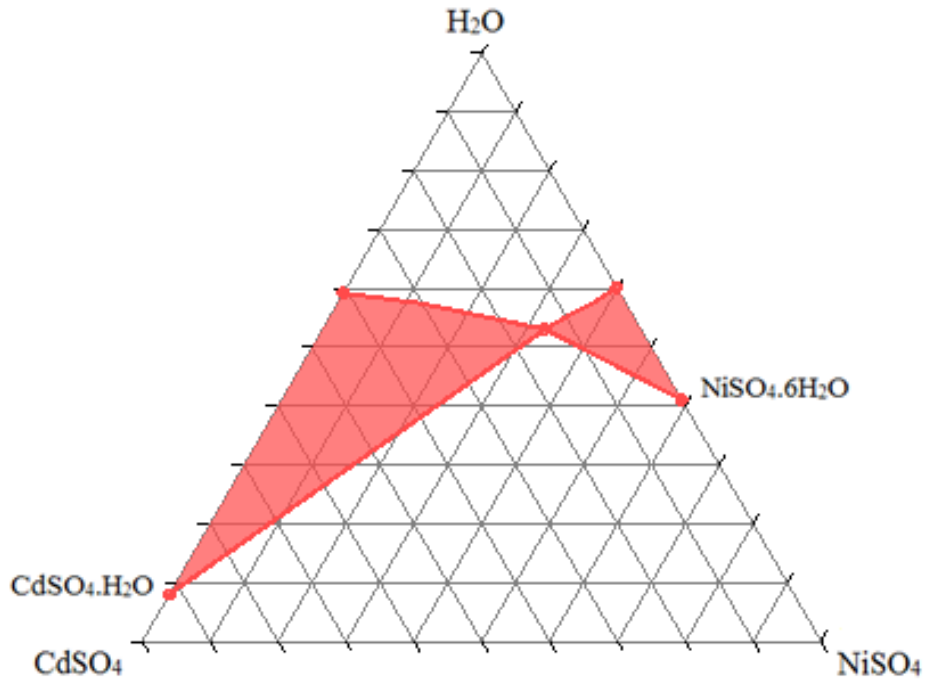


Şekil 6.6: 80 °C için faz diyagramı.

40 ve 80 °C'ler için denge doğruları orta noktalar ile çözelti-katı numunelerinin analiz sonuçları elde edilen doğrularının kesişme noktaları birleştirilerek bulunmuştur. Denge doğruları çizimi de yapıldıktan sonra her iki sıcaklık için faz diyagramları elde edilmiştir. Şekil 6.7 ve 6.8'de her iki sıcaklık için elde edilen faz diyagramlarının içermiş olduğu alanlar gösterilmiştir.



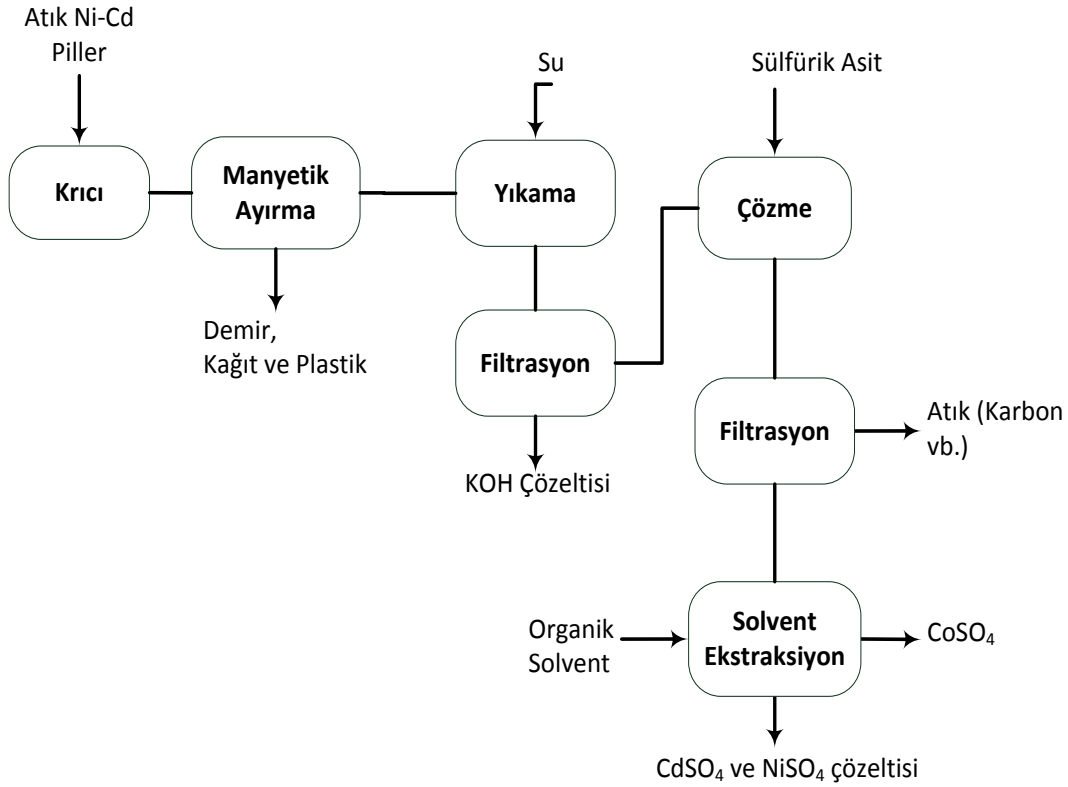
Şekil 6.7: 40 °C için denge alanları.



Şekil 6.8: 80 °C için denge alanları.

6.2 Elde Edilen Faz Diyagramlarından Proses Önerisi

40 °C ve 80 °C için üç bileşenli faz diyagramları elde edildikten sonra nikel kadmiyum pillerin geri dönüşümü için proses önerisinde bulunulmuştur. Bu çalışmada, elde edilen deneysel sonuçların da ilgili olduğu, prosesin solvent ekstraksiyonu ile kobalt sülfatın ayrıştırılması işleminden sonraki kısmı ele alınmıştır. Literatürden edinilen bilgilere göre tasarlanan atık pillerin geri kazanım prosesinin ilk aşamaları Şekil 6.9’da gösterilmiştir.

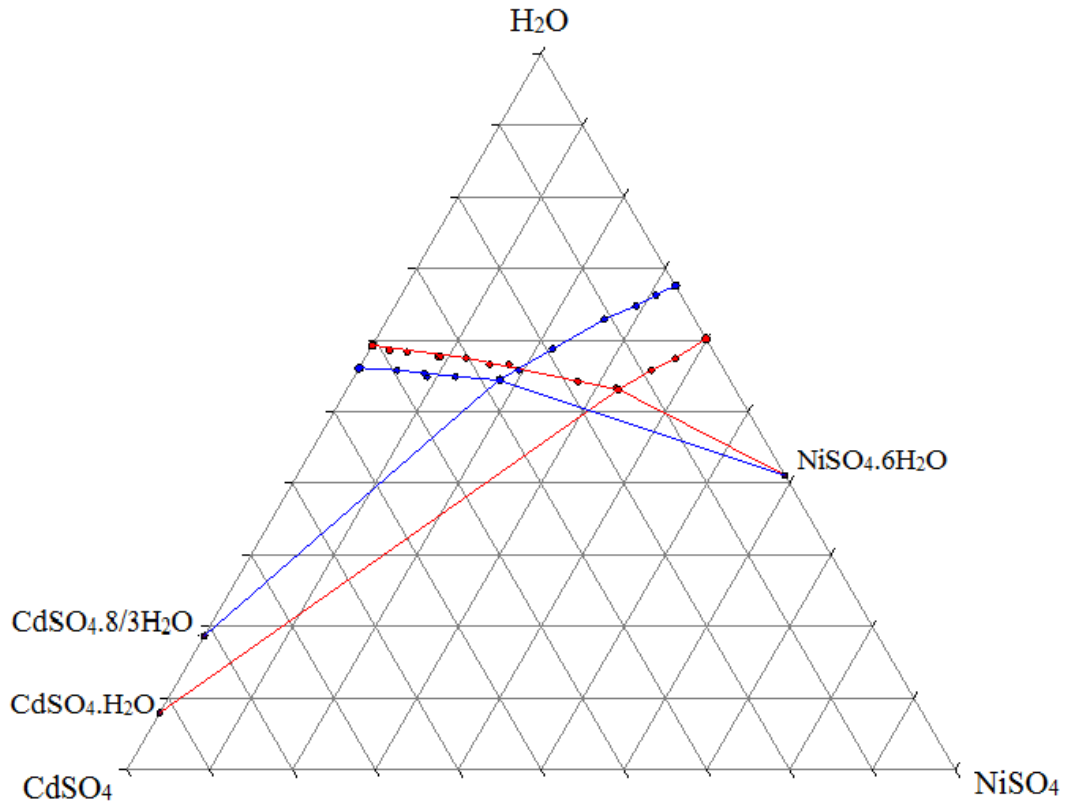


Şekil 6.9: Atık Ni-Cd pillerin prosesi (başlangıç kısmı)

Atık nikel kadmiyum pillerin geri kazanım prosesinde ilk aşamada piller kırıcıya girmektedir. Kırıcı altında elek olan ve döner bıçaklı bir yapıya sahiptir. Kırıcıda kırılan nikel kadmiyum pillerden sonraki aşamada demir, kâğıt ve plastik gibi malzemeler ayrıştırılmaktadır. Geri kalan akım içerisinde bulunan potasyum, sodyum vb. metalleri su ile yıkanarak ayrıştırılmaktadır. Filtre edildikten sonra geri kalan akımda kadmiyum, nikel, kobalt ve karbon türevi bileşenler kalmaktadır. Bu akım sülfürik asit ile çözünmeye tabii tutulmaktadır. Çözme işlemi, giriş akımındaki bütün nikel, kadmiyum ve kobaltın çözünmesini sağlayacak şekilde yapılmaktadır. Çözme işleminde kadmiyum, nikel ve kobalt sülfat haline dönüşmektedir. Çözme işleminden

sonra filtre edilen akım, çözeltiden kobaltın ayrıştırılması için solvent ekstraksiyonu uygulanmaktadır. Kobalt sülfata seçici olan CYANEX 272 gibi organik çözücü kullanılmaktadır. Kobalt sülfat çözeltiden ayrıldıktan sonra geri kalan akım sadece CdSO_4 , NiSO_4 ve sudan oluşmaktadır [29-33].

Faz diyagramları oluşturulurken 40 °C sıcaklığının seçilmesi, soğutma işlemi sırasındaki ortam şartları göz önüne alınarak ve soğutma suyunun fazla kullanılmaması için uygun görülmüştür. 80 °C ise, çözme işlemi yüksek sıcaklıklarda yapıldığından doygunluk sıcaklığının maksimum düzeyde olması istendiği için seçilmiştir. 40 °C ve 80 °C için elde edilen faz diyagramları bir diyagram üzerinde birleştirilmiştir. Şekil 6.10'da 40 °C ve 80 °C'ler için CdSO_4 - NiSO_4 - H_2O üç bileşenli sistemin faz diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 6.10: 40 °C ve 80 °C için CdSO_4 - NiSO_4 - H_2O üç bileşenli sistemin faz diyagramı.

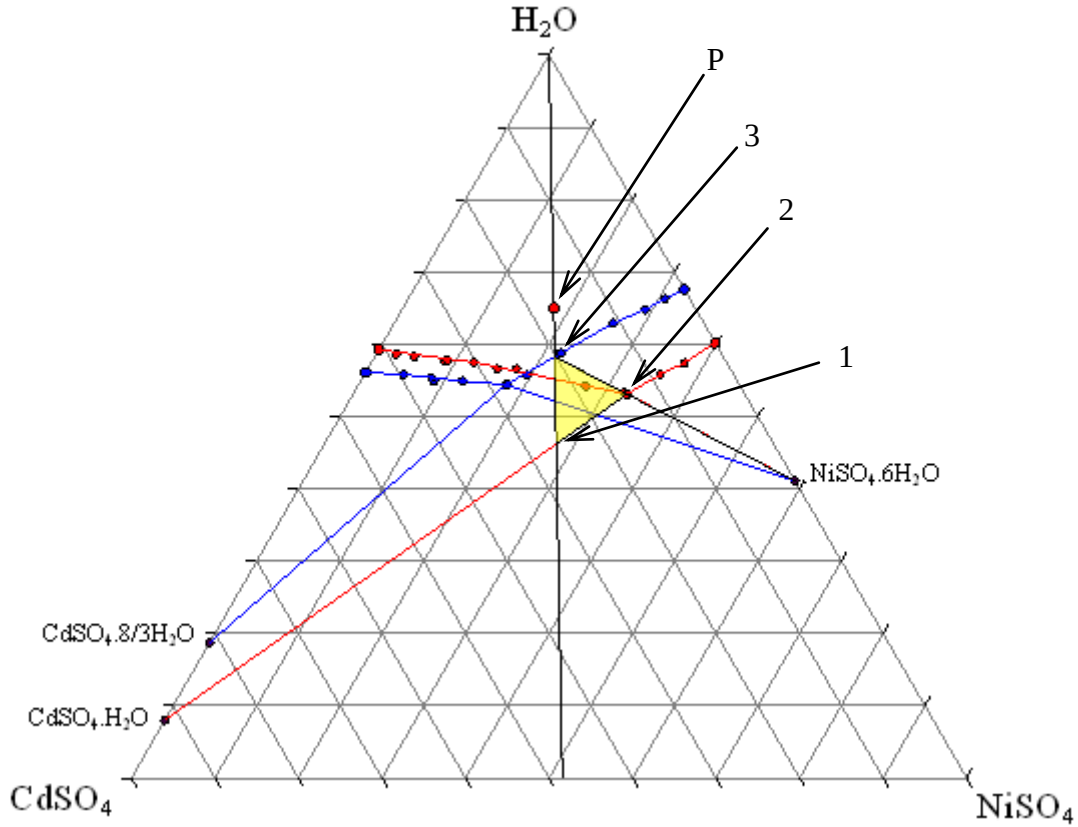
Literatürden alınan ve Çizelge 3.1'de de verilen nikel-kadmiyum pillerinin içeriği göz önüne alınarak hesaplamalar yapılmıştır. Nikel-kadmiyum pilleri içerisinde % 21,2 kadmiyum, % 15,9 nikel bulunmaktadır. Çözme işleminde nikel ve kadmiyumun tamamen çözündüğü kabul edilmiştir. Bu oranlardan pil içerisindeki kadmiyum ve nikelin sülfat halleri hesaplanmıştır. CdSO_4 ve NiSO_4 oranı (6.4)'te

verilen eşitliğe göre bulunmuştur. Bu eşitliğe göre hesaplanan kadmiyum sülfat ve nikel sülfat oranı sabit kalacağı için üçgen diyagram üzerinden bu orana göre bir nokta seçilmiştir.

$$\frac{\text{CdSO}_4}{\text{NiSO}_4} = \frac{\frac{21,2xMA_{\text{CdSO}_4}}{MA_{\text{Cd}}}}{\frac{15,9xMA_{\text{NiSO}_4}}{MA_{\text{Ni}}}} = \frac{\frac{21,2x112,411}{208,4746}}{\frac{15,9x154,757}{58,6934}} = 0,938 \quad (6.4)$$

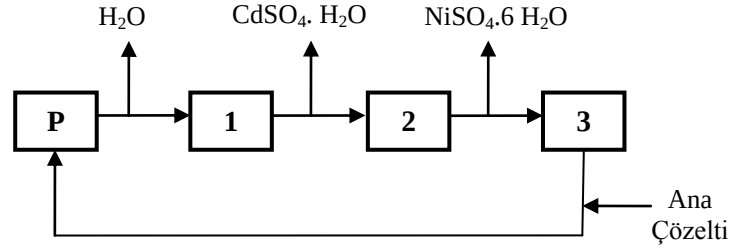
Bu değer, üçgen diyagramda Şekil 6.11’de siyah renkle gösterilmiş doğru üzerinde olacaktır.

Proses, Şekil 6.10’da ki üçgen diyagramdan faydalanarak tasarlanmıştır. Üçgen diyagram üzerinde proses çizebilmek için bu doğru üzerinde bir bileşim seçilmiştir. Seçilen bileşim siyah renkli doğru üzerinde kırmızı nokta ile gösterilmiştir.



Şekil 6.11: Üçgen diyagram üzerinde prosesin gösterimi

Proses Şekil 11’de gösterildiği ve aşağıda açıklandığı şekilde öngörülmüştür. Şekil 6.11’den de görüldüğü üzere proseste öncelikle buharlaştırma yapıp $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristali elde edileceği ortaya çıkmaktadır. Daha sonra soğutmalı kristalizasyon yapılarak $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristali elde edilmektedir. Şekil 6.12’de prosesin ana hatları verilmiştir.



Şekil 6.12: Üçgen diyagramdan elde edilen proses

P noktasındaki bileşime sahip akım buharlaştırma yapılarak 1 noktasındaki bileşime getirilmektedir. Doygun çözelti, bu akım içerisinde oluşan $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallerinden uzaklaştırılarak 2 noktasındaki bileşime getirilmektedir. 2 noktasındaki bileşiminden 3 noktasına ulaşmak için 2 noktasının $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ile yapmış olduğu doğrunun uzantısı kullanılır ve bu doğrunun siyah doğruyu kestiği nokta 3 noktası olarak kabul edilir. Bu aşamada, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kristali elde edilmiş olunur. Üçgen diyagramdan elde edilen bu prosesin, modellemesi ayrıntılı bir şekilde EK-A’da yer almaktadır ve akım şeması Şekil 6.13’te verilmiştir.

Prosesse giren pil miktarı hesaplanırken, TAP derneğinin 2008 verileri kullanılmıştır. Bu verilere göre Türkiye’de yılda kullanılan pil miktarı toplam 10 bin tondur. Toplanan pillerin %85’i birincil piller, %7,98’i nikel kadmiyum ve geri kalanı diğer pillerden oluşmaktadır. Türkiye’de nikel kadmiyum pillerin %50’sinin toplandığı kabul edilmiştir.

Türkiye’de toplanan atık nikel kadmiyum yani prosese giren nikel kadmiyum pil miktarı; $10000 \times 0,50 \times 0,0798 = 399 \frac{\text{ton}}{\text{sene}}$ olarak hesaplanmıştır. Pillerin geri dönüşümü için tek bir tesis kurulmasına ve bu tesiste de pillerin %85’lik kısmını oluşturan birincil türdeki pillerin geri dönüşümü için daha çok zaman ayrılmasına karar verilmiştir. Ayrıca nikel kadmiyum pilin geri kazanımı sırasında birincil türden piller prosese dâhil olmayacaktır yani her iki türde ayrı zamanlarda geri dönüşüme sokulacaktır. Pillerin büyük bir çoğunluğunu birincil türden piller oluşturduğundan ve toplanan nikel kadmiyum pil miktarının az olmasından dolayı nikel kadmiyum pilin geri dönüşümü prosesi için tesisin yılda bir ay çalıştırılmasına karar verilmiştir. Yani nikel kadmiyum prosesi için giren akım:

$$\frac{399 \times 1000}{30 \times 24} = 554,17 \text{ kg/sa}$$

olacaktır.

Şekil 6.11’de seçilen P noktasında ki bileşim; CdSO₄ %16,94, NiSO₄ %18,06 ve su %65’ten oluşmaktadır. Bu noktaya göre hesaplamalar yapıldığında prosesin buharlaştırma aşamasına giren akımın:

$$\text{CdSO}_4 \text{ miktarı} = \frac{554,17 \times 0,212 \times 208,4746}{112,411} = 217,85 \text{ kg/sa}$$

$$\text{NiSO}_4 \text{ miktarı} = \frac{554,17 \times 0,159 \times 154,757}{58,6934} = 232,25 \text{ kg/sa}$$

$$\text{Su miktarı} = \frac{232,25 \times 65}{18,06} = 835,9 \text{ kg/sa}$$

$$\text{Toplam miktarı} = 217,85 + 232,25 + 835,9 = 1286 \text{ kg/sa}$$

olarak bulunmuştur.

Prosesin bu çalışmada incelenen ve modellenmesinin yapıldığı 2. aşamaya 1286kg/sa nikel sülfat ve kadmiyum sülfattan oluşan çözelti girmektedir ve giren akımdaki kadmiyum sülfat ve nikel sülfatın tamamı çıkacak şekilde kabul edildiğinden elde edilen ürünler;

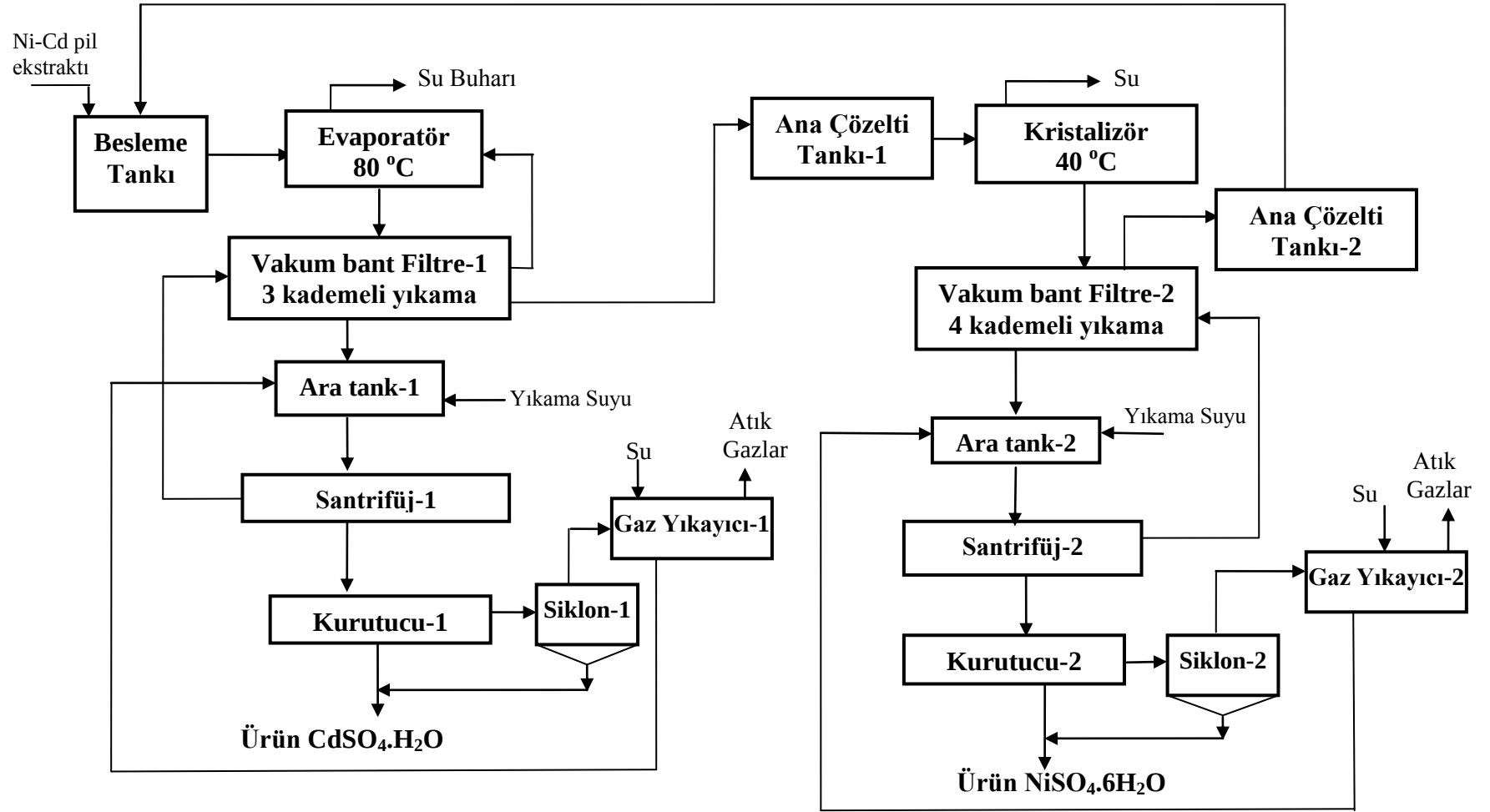
$$\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{217,85}{0,92046} = 236,8 \text{ kg/sa}$$

ve

$$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \frac{232,25}{0,58877} = 394,3 \text{ kg/sa}$$

olarak bulunmuştur.

Prosesin ayrıntılı akım şeması Şekil EK A.3’te verilmiştir.



Şekil 6.13: Atık Ni-Cd pillerin geri dönüşüm prosesi (2. Kısım)

7. VARGILAR ve ÖNERİLER

Dünya çapında çevresel kaygıların ve ham madde tüketiminin artmasıyla, atık pillerden metal geri kazanımı üzerine ciddi yasal düzenlemeler getirilmiştir. Yeni düzenlemeler sebebiyle atık pillerin toplanması, metallerin geri kazanılması ve yeniden kullanımı üzerine baskı oluşmaktadır. Atık piller, kaynakların etkin yönetimi bakımından ikincil ham materyal kaynağı olarak düşünülebilir. Atık pillerde bulunan metaller (Zn, Mn, Ni, Cd, Co, vd.) ile plastik, kâğıt, çelik gibi kısımlar da geri kazanılabilir veya yeniden kullanılabilir. Bu yüzden atık pillerin geri kazanım proseslerinde değerlendirilebilmeleri bakımından diğer evsel katı atıklardan ayrı olarak toplanması ve yeniden kullanılmaları tavsiye edilmiştir. Günümüzde atık pillerden değerli metallerin geri kazanımı üzerine birçok çalışmalar yürütülmektedir. Yapılan çalışmalar hidrometalurjik yöntemlerin, prometalurjik yöntemlere kıyasla daha etkili ve daha kolay uygulanabilir yöntemler olduğunu belirtmektedir. Bu tez çalışmasında partikül madde üretmemesi, emisyonu sebep olmaması, işletiminde yüksek sıcaklık gerektirmemesi, çevre dostu olması sebebiyle hidrometalurjik yöntemler tercih edilmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar atık nikel kadmiyum pillerden kobalt, nikel ve kadmiyum metallerinin geri kazanımının mümkün olduğunu ve çevresel açıdan etkin bir biçimde uygulanabileceğini göstermiştir.

Bu aşamada yapılan deneysel çalışmaların ve önerilen hidrometalurjik prosesin ekonomik olarak uygulanabilirliğinin yapılması daha sonraki çalışmalarda yapılması öngörülmüştür.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda kadmiyum sülfat, nikel sülfat ve sudan oluşan üçlü karışımın 40 °C ve 80 °C'ler için faz diyagramları oluşturulmuştur. Elde edilen faz diyagramlarında çift tuz oluşumu gözlemlenmemiştir.

Deneysel çalışmaların analizinde kullanılan ICP ve AAS cihazlarının doğru sonuç verdiği tespit edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, literatür bilgileri kullanılarak ve Türkiye’de ki atık pillerin %50’si toplandığı kabul edilerek kadmiyum sülfat ve nikel sülfatın birbirinden ayrıştırılması için proses önerilmiş ve akım şeması oluşturulmuştur.

Uygulama aşamasında ekonomik görünmeyen elektro kazanma ve kadmiyum sülfat ve nikel sülfatın solvent ekstraksiyon gibi yöntemlerden sonra elde edilmesi ticari olarak daha kolay değerlendirilebilir. Bu bağlamda, solvent ekstraksiyon ve elektro kazanma prosesleri ile de metal geri kazanımları üzerine çalışılıp, en etkin yöntemle ilgili daha kesin kararlar verilebilir. Tezin devamı olarak, gelecek projelerde araştırılmasını tavsiye ettiğimiz diğer bir husus, tezde bahsettiğimiz başlangıç prosesindeki kırma, manyetik ayırma, yıkama, çözme ve solvent ekstraksiyon basamakları içinde çalışmalar yapılmasıdır. Ayrıca salt metal geri kazanımı değil atık pillerde bulunan plastik, kâğıt, çelik gibi diğer bileşenler için de etkili, ekonomik ve pratik geri kazanım teknolojilerinin araştırılmasıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **De Souza, C.C.B.M., Oliveira, D.C., Tenorio, J.A.S.**, 2001: Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching, *Journal of Power Sources*, **103**, 120-126.
- [2] **Bernandes, A.M., Espinosa, D.C.R., Tenorio, J.A.S.**, 2004: Recycling of batteries a review of current processes and Technologies, *Journal of Power Sources*, **130**, 291-298.
- [3] **Lund, H.**, 2001: The McGraw-Hill Recycling Handbook, 2nd ed., McGraw-Hill, New York.
- [4] **APAK Yönetmeliği**, 2005: Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği, Çevre ve Orman Bakanlığı, Türkiye.
- [5] **Salgado, A.L., Salum, A., Mansur, M.B.**, 2003: Recovery of zinc and manganese from spent alkaline batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272, *Journal of Power Sources*, **115**, 367-373.
- [6] **Electrochemistry**, <http://www.chem1.com/acad/webtext/elchem/>, alındığı tarih 13.10.2010.
- [7] **Kierkegaard, S.**, 2007: EU Battery Directive, Charging up the batteries: Squeezing more capacity and power into the new EU Battery Directive. *Computer Law & Security Report*, **23**, 357-364.
- [8] **McComsey, D.W.**, 2001: Zinc carbon batteries (Leclanche and zinc chloride cell systems), *Linden, D. (Ed.), Handbook of Batteries*, **8**, 193-237.
- [9] **Frenay, J., Feron, S.**, 1990: Domestic battery recycling in Western Europe, Proceedings of the Second International Symposium on Recycling of Metals and Engineered Materials, *The Minerals, Metals and Materials Society*, **2**, 639-647.
- [10] **Scarr, R.F., Hunter, J.C., Slezak, P.J.**, 2001: Alkaline manganese dioxide batteries, *Linden, D. (Ed.), Handbook of Batteries*, **10**, 253-284.
- [11] **Öztürk, M.**, 2007: Pil/Akü kullanımı ve atık piller ile akülerin zararları. Çevre ve Orman Bakanlığı, <http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler/piller.pdf>, alındığı tarih 16.10.2010.
- [12] **University of Cambridge**, http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/batteries/batteries_zn_c.php, alındığı tarih 18.10.2010.
- [13] **Almeida, M.F., Xara, S.M., Delgado, J., Carlos, A.C.**, 2006: Characterization of spent AA household alkaline batteries, *Waste Management*, **26**, 466-476.
- [14] **Rayovac Corp.**, Material safety data sheet, <http://rayovac.com>, alındığı tarih 23.10.2010.

- [15] **De Souza, C.C.B.M., Tenorio, J.A.S.**, 2004: Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing. *Journal of Power Sources*, **136**, 191-196.
- [16] **US Department of Justice**, 1997: New Technology Batteries Guide NIJ Guide 200-98, National Institute of Justice, Law Enforcement and Corrections Standards and Testing Program, Office of Justice Programs, National Institute of Justice.
- [17] **Bender, S.F., Cretzmeyer, J.W., Reise**, 2001: Zinc/air batteries button configuration, *Linden, D. (Ed.), Handbook of Batteries*, **13**, 320-340.
- [18] **Japanese Battery Association**, <http://www.baj.or.jp/>, alındığı tarih 23.10.2010.
- [19] **Linden, D.**, 2001: Mercuric oxide batteries, *Linden, D. (Ed.), Handbook of Batteries*, **11**, 284-301.
- [20] **Megahed, S.A., Passaniti, J., Springstead**, 2001: Silver oxide batteries, *Linden, D. (Ed.), Handbook of Batteries*, **12**, 301-320.
- [21] **Linden, D., Reddy, T.B.**, 2001: Lithium batteries, *Linden, D. (Ed.), Handbook of Batteries*, **14**, 341-446.
- [22] **Linden, D., Magnusen, D.**, 2001: Portable Sealed Nickel-Metal Hydride Batteries. *Linden, D. (Ed.), Handbook of Batteries*, **29**, 861-895.
- [23] **Garland S., Jamieson K.**, Battery Overview, <http://nms.csail.mit.edu/fun/> alındığı tarih 02.11.2010.
- [24] **Meisner L.**, 2005: *Ultra Low Maintenance Nickel Cadmium Batteries*, Hoppecke Batteries Inc., New Jersey.
- [25] **Nogueira C.A., Margarido F.**, 2007: Chemical and physical characterization of electrode materials of spent sealed Ni-Cd batteries, *Waste Management*, **27**, 1570-1579.
- [26] **Huang K., Li J., Xu Z.**, 2009: A novel process for recovering valuable metals from waste nickel cadmium batteries, *Environment Science Technology*, **25**, 215-220.
- [27] **Mansur M.B., Mantuano D.P., Dorella G., Elias R.C.A.**, 2006: Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid liquid extraction with Cyanex 272, *Journal of Power Sources*, **159**, 1510-1518.
- [28] **Espinosa D.C.R., Bernardes A.M., Tenorio J.A.S.**, 2004: An overview on the current processes for the recycling batteries, *Journal of Power Sources*, **135**, 311-319.
- [29] **Lin J.R., Chang L., Jiang Y.L., Shiu J Y.**, 2004: Process of recovering valuable metals from waste secondary batteries, *United State Patent*, No: 6,835,228, 28.12.2004.
- [30] **Reinhardt H., Frolunda V.**, 1977: Method for selective recovery of cadmium from cadmium bearing waste, *United State Patent*, No: 4,053,553, 11.10.1977.

- [31] **Bartolozzi M., Braccini G., Bonvini S., Marconi P.F.**, 1995: Hydrometallurgical recovery process for nickel cadmium spent batteries, *Journal of Power Sources*, **55**, 247-250.
- [32] **Rudnik E., Nikiel M.**, 2007: Hydrometallurgical recovery of cadmium and nickel from spent Ni-Cd batteries, *Hydrometallurgical*, **89**, 61-71.
- [33] **Erkel J.V.**, 1995: Recovery of Cd and Ni from batteries, *United State Patent*, No: 5,407,463, 18.04.1995.
- [34] **Findlay A.**, 1951: Phase Rule, 9th Ed., Dover Inc., New York.
- [35] **Tilley R.J.D.**, 2004: Understanding Solids: the science of materials, John Wiley & Sons Co., Chichester.
- [36] **Kailas S.V.**, 2008: Phase Diagrams in *Material Science*, Indian Institute of Science, Bangalore.
- [37] **Nyvt J.**, 1977: Solid-Liquid Phase Equilibria, Elsevier, Amsterdam.
- [38] **Wikipedia**, http://en.wikipedia.org/wiki/Le_Chatelier's_principle, alındığı tarih 11.11.2010.
- [39] **Wikipedia**, http://en.wikipedia.org/wiki/Clausius%E2%80%93Clapeyron_relation alındığı tarih 11.11.2010.
- [40] **Keleşoğlu E., Çiğdem M.**, 2008: Katılma ve Faz Diyagramları, Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü Ders Notları, İstanbul.
- [41] **Aran A.**, 2008: Malzeme Bilgisi – Faz diyagramları, İTÜ Makina Fakültesi Ders Notları, İstanbul.
- [42] **Zhao J.C.**, 2007: Methods for Phase Diagram Determination, Elsevier, Amsterdam.
- [43] **Linke, W.F., Seidell, A.**, 1958. Solubilities, *Inorganic and metal-organic compounds*, A.Chem.Society, Washington D.C.
- [44] **Shuhong Z.**, Rugao Jinling Chemical Co., Ltd., Product's Specification, <http://www.jinlingchem.com> alındığı tarih: 23.11.2010.

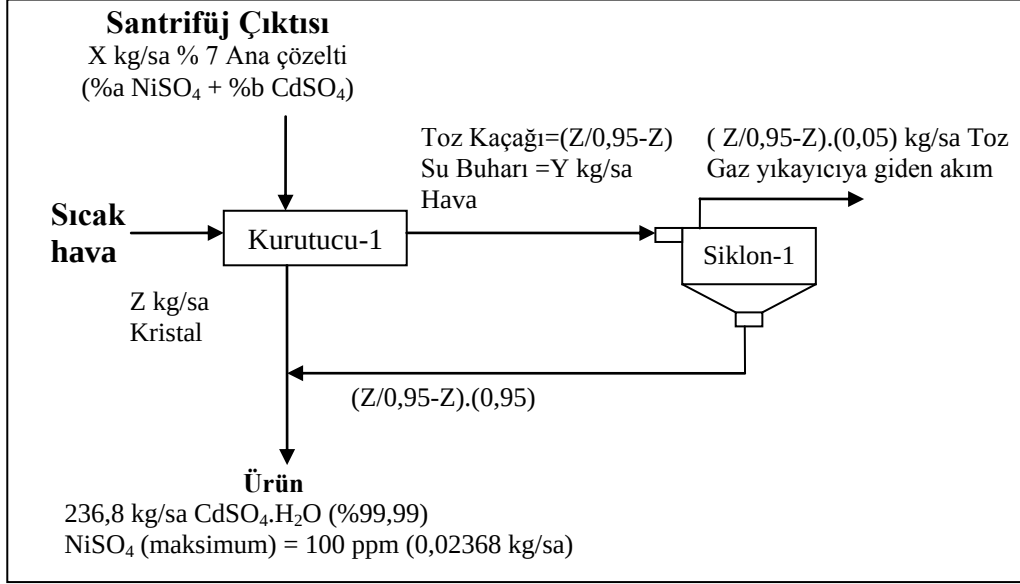
EKLER

EK A.1: Prosesin Modellenmesi

EK A.1

Kurutucu 1 ve Siklon 1:

Ürünün NiSO_4 içeriği 100 ppm'e düşürülecektir [44]. Bant filtredeki yıkamalarda çözeltinin $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bakımından doygunluğa eriştiği varsayılmıştır.



Şekil A.1: Kurutucu-1 ve Siklon-1'in modellenmesi.

Kurutucudaki ürünün kuru bazda %5'i toz kaçağı olarak siklona gideceği varsayılmıştır. Siklon verimi % 95 olarak alınmıştır. Oluşacak akım debileri;

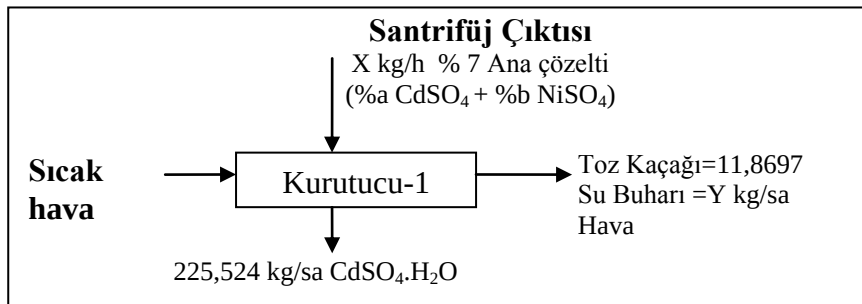
$$Z + (Z / 0,95 - Z).(0,95) = 236,8$$

$$Z = 225,524 \text{ kg/sa}$$

$$\text{Toz kaçağı} = (Z / 0,95 - Z) = 11,8697 \text{ kg/sa}$$

$$\text{Gaz yıkayıcıya giden akım} = (Z / 0,95 - Z).(0,05) = 0,5935 \text{ kg/sa}$$

Kurutucu 1:



Şekil A.2: Kurutucu-1'in modellenmesi.

Kütle dengesi :

$$X = 225,524 + 11,8697 + \text{Su buharı}$$

CdSO₄ dengesi:

$$[(0,93).(0,92046) + (0,07).(a/100)].X = (225,524+11,8697).(0,9999).(0,92046)$$

NiSO₄ dengesi:

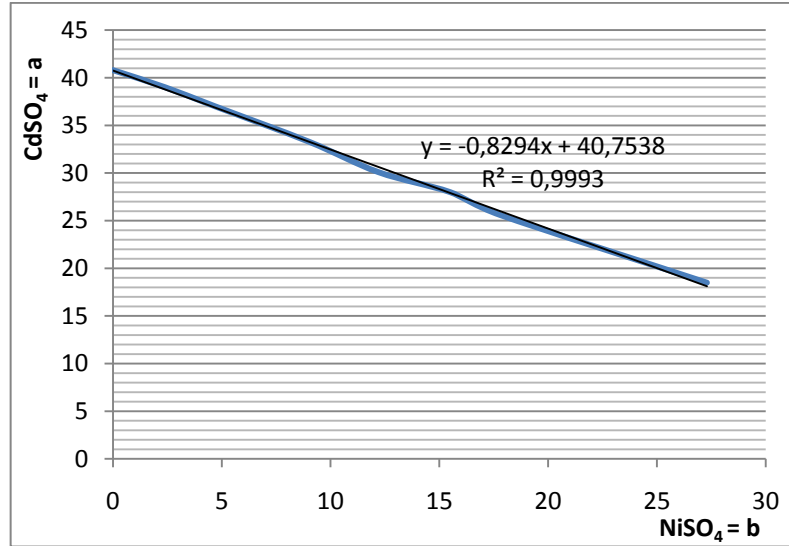
$$(0,07).(b/100).X = (225,524+11,8697).(0,01/100)$$

80°C de doyumluk koşulu:

Doyumluk koşulu bulunurken deneysel çalışmalar sonu elde edilen Şekil 6.10'da ki üçgen diyagram kullanılmıştır. Üçgen diyagramdan kadmiyum sülfatın 80 °C'deki çözünürlüğü % 40,8'dir. Ayrıca Çizelge A.1'de verilen nikel sülfatın ve kadmiyum sülfatın doyumluk değerlerini kullanarak elde edilmiş korelasyon Şekil A.1'de gösterilmiştir.

Çizelge A.1: 80 °C için NiSO₄-CdSO₄ doyumluk değerleri.

CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)
27,3	18,5
17,8	25,6
15,5	28,0
12,2	30,1
9,0	33,3
4,7	37,0
2,4	39,0



Şekil A.3: 80 °C için NiSO₄-CdSO₄ korelasyonu.

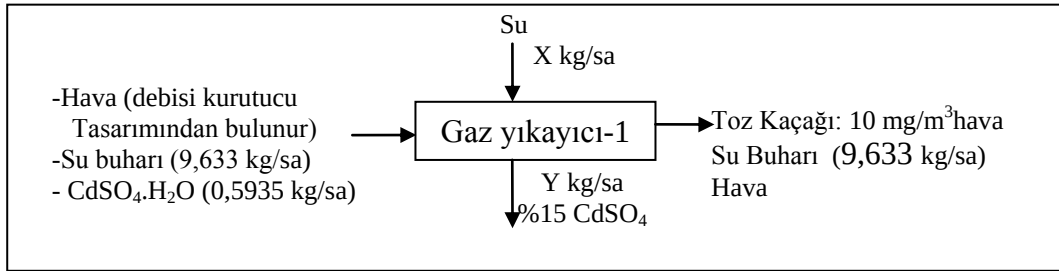
$$\%CdSO_4 = -0,8294NiSO_4 + 40,5738$$

$$a = -0,8294.b + 40,7538$$

$$X = 247,027 \text{ kg/sa} \quad Y = 9,633 \text{ kg/sa} \quad a = 40,64 \quad b = 0,1373$$

Gaz yıkayıcısı 1:

Gaz yıkayıcıdan %15 $CdSO_4$ içerikli çözelti elde edileceği kabul edilmiştir. Gaz yıkayıcının, uzun vadede çevresel sorun yaratmaması için, atık gazlardaki partikül konsantrasyonunun, 10 (mg ürün/m³ atık gaz) değerinden düşük olarak tasarlanması tercih edilmiştir. Hesaplamalarda bu çok küçük değer pratik olarak göz ardı edilmiştir.



Şekil A.4: Gaz yıkayıcı-1'in modellenmesi.

$$Y.(0,15) = (0,5935).(0,92046)$$

$$Y = 3,642 \text{ kg/sa}$$

Giren hava debisi kurutucu tasarımından bulunacaktır. Bu çalışmada ekipmanların tasarımına girilmediğinden dolayı giren hava çıkan havaya eşit kabul edilmiştir. Aynı sebepten dolayı, çıkan su buharı debisi gaz yıkayıcının tasarımından bulunacağı için kaba bir hesap ile giren su buharı debisi çıkan su buharı debisine eşit kabul edilmiştir.

$$(0,5935).(1-0,92046) + X = (3,642).(0,85)$$

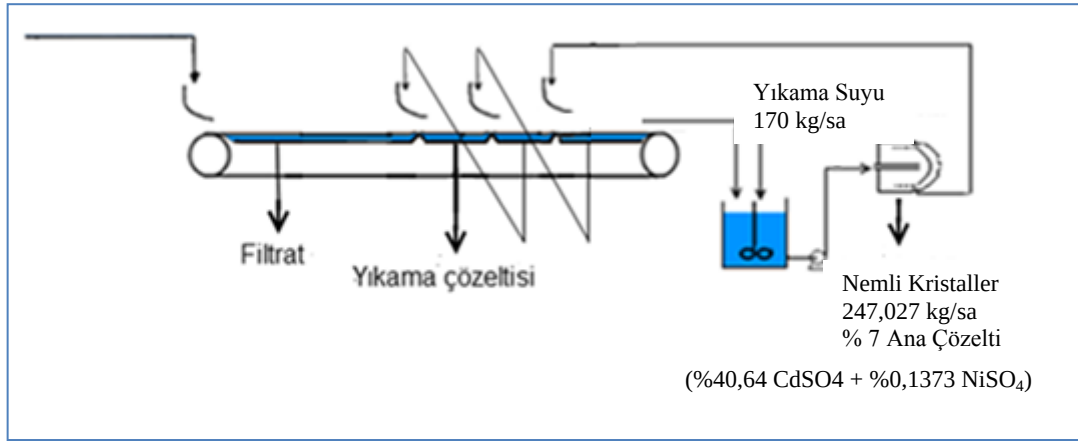
$$X = 2,451 \text{ kg/sa}$$

Vakum bant filtre -1 için yıkama kademesinin belirlenmesi

Vakum bant filtrede kristal yığınının yıkanması sırasında yıkama suyunun kristal yığın içindeki hareket davranışı iki yöntemle incelenebilir. Bunlar;

- Filtre üzerindeki kristalin piston akım ile yıkanması yolu ile gerçekleşmesidir. Bu yöntemde yıkma çözeltisi kristal içindeki ana çözelti ile yer değiştirmektedir.
- Yıkama çözeltisi kristal yığını içerisindeki ana çözelti ile mükemmel karışım yapması ile gerçekleşmektedir.

Piston akım ile yıkama yöntemi daha etkili bir yıkama yöntemi olduğu için ve çok iyimser sonuçlar vermesi ve safsızlık konsantrasyonunun önemli olduğu koşullarda kullanılması sakıncalıdır. Mükemmel karışım ile yıkama modelinde ise en kötü senaryo oluşturulmuş ve en kötü hangi safsızlık içerikli kristal üretilbileceği öngörülmüş olunur. Modellemesi yapılacak vakum bant filtre bu koşullara göre tasarlanmıştır.



Şekil A.5: Evaporasyon sonrası proses.

A Noktası: Kristal + %30 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ce doymun)

B Noktası: Kristal + %25 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ce doymun)

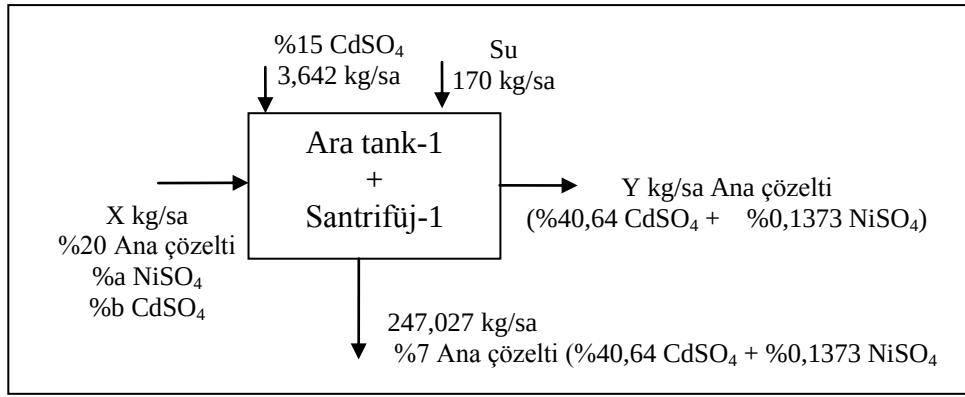
C Noktası: Kristal + %20 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ce doymun)

Yıkama sonucu kristalde kalacak $\text{NiSO}_4 = 0,02368 \text{ kg/sa}$

Ara tank 1 ve Santrifüj 1:

Her bir adımdaki ana çözelti yapısı, aşağıdaki 40°C deki çözünürlük değerleri göz önüne alınarak belirlenecektir. Yıkama su debisi 170 kg/sa olarak seçilmiştir.

$$\% \text{CdSO}_4 = -0,8294 \cdot \text{NiSO}_4 + 40,754$$



Şekil A.6: Ara tank-1 ve Santrifüj-1'in modellenmesi.

Kütle dengesi:

$$X + 170 + 3,642 = 247,027 + Y$$

CdSO₄ dengesi:

$$[(0,8).(0,92046) + (0,2).(a/100)].X + (3,642).(0,15) = [(0,93).(0,92046) + (40,64/100).(0,07)].(247,027) + (40,64/100).Y$$

NiSO₄ dengesi:

$$(0,2).(b/100).X = (0,1373 /100).(0,07).(247,027) + (0,1373 /100).Y$$

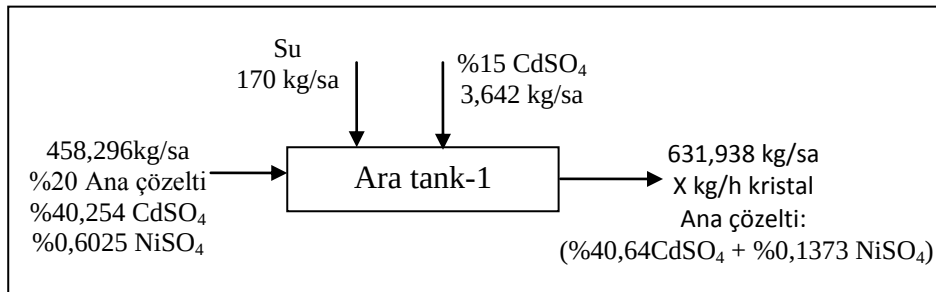
80°C de doygunluk koşulu:

$$a = - 0,8294.b + 40,754$$

Çözüm takımı:

$$X = 458,296 \text{ kg/sa} \quad Y = 384,911 \text{ kg/sa} \quad a = \% 40,254 \quad b = \% 0,6025$$

Ara tank 1:



Şekil A.7: Ara tank-1'in modellenmesi.

CdSO₄ dengesi:

$$[(0,8).(0,92046) + (0,2).(0,40254)].(458,296) + (3,642).(0,15) = X.(0,92046) + (631,938 - X).(0,4064)$$

$$\rightarrow X = 229,7 \text{ kg/sa}$$

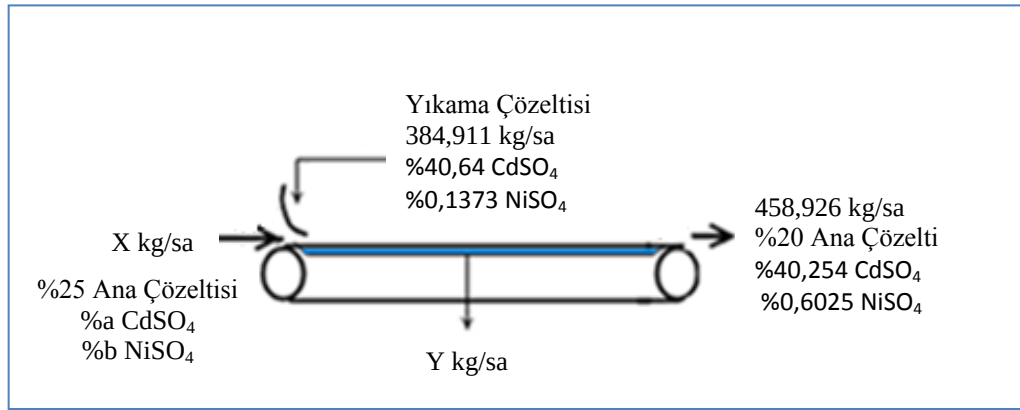
Kontrol NiSO_4 dengesi:

$$(0,20).(0,6025/100).(458,926) = (631,938 - X).(0,1373/100)$$

$$\rightarrow X = 229,2 \text{ kg/sa}$$

Tanktaki % kristal = %50,00

Kristal yıkama 3. Kademe:



Şekil A.8: Vakum bant filtre 3. kademe.

Kütle dengesi:

$$X + 384,911 = Y + 458,926$$

CdSO_4 dengesi:

$$[(0,75).(0,92046) + (0,25).(a/100)].X + (384,911).(0,4064) = [(Y + (458,926).(0,2)].(0,40254) + (458,926).(0,8).(0,92046)$$

NiSO_4 dengesi:

$$(0,25).(b/100).X + (384,911).(0,1373/100) = [(Y + (458,926).(0,2)].(0,6025/100)$$

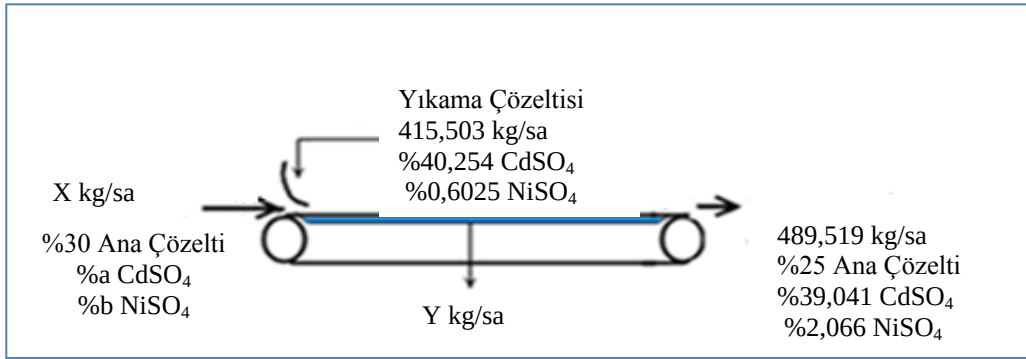
80°C de doygunluk koşulu:

$$a = -0,8294.b + 40,754$$

Çözüm takımı:

$$X = 489,519 \text{ kg/sa} \quad Y = 415,503 \text{ kg/sa} \quad \% a = 39,041 \quad \% b = 2,066$$

Kristal yıkama 2. Kademe:



Şekil A.9: Vakum bant filtre 2. kademe.

Kütle dengesi:

$$X + 415,503 = Y + 489,159$$

CdSO₄ dengesi:

$$[(0,70).(0,92046)+(0,30).(a/100)].X+(415,503).(0,40254)=[(Y+(489,519).(0,25)].(0,39041)+(489,519).(0,75)(0,92046)$$

NiSO₄ dengesi:

$$(0,30).(b/100).X + (415,503).(0,6025/100) = [(Y+(489,519).(0,25)].(2,066 /100)$$

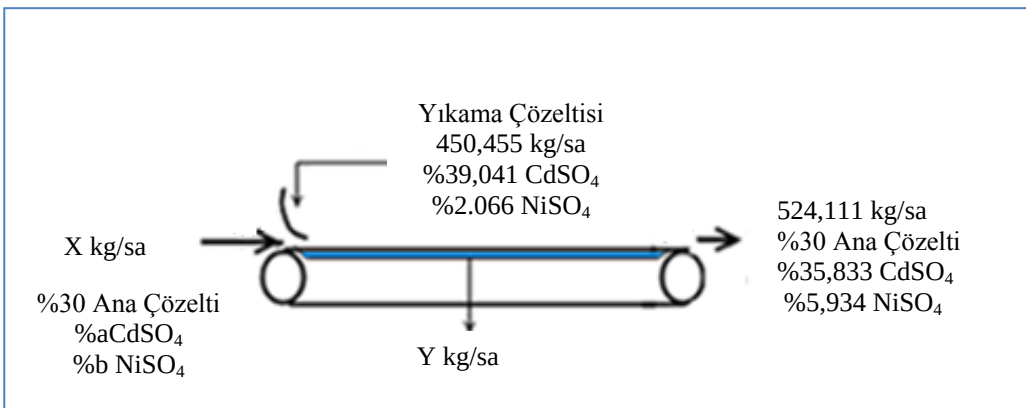
80°C de doygunluk koşulu:

$$a = - 0,8294.b+40,754$$

Çözüm takımı:

$$X = 524,111 \text{ kg/sa} \quad Y = 450,455 \text{ kg/sa} \quad \% a = 35,833 \quad \% b = 5,934$$

Kristal yıkama 1. Kademe:



Şekil A.10: Vakum bant filtre 1. kademe.

Kütle dengesi:

$$X + 450,455 = Y + 524,111$$

CdSO₄ dengesi:

$$[(0,70).(0,92046)+(0,30).(a/100)].X + (450,455).(0,39041) = (Y+(524,111).(0,30)).(0,35833) + (524,111).(0,70)(0,92046)$$

NiSO₄ dengesi:

$$(0,30).(b/100).X + (450,455).(2,066/100) = [(Y+(524,111).(0,30)).(5,934 /100)$$

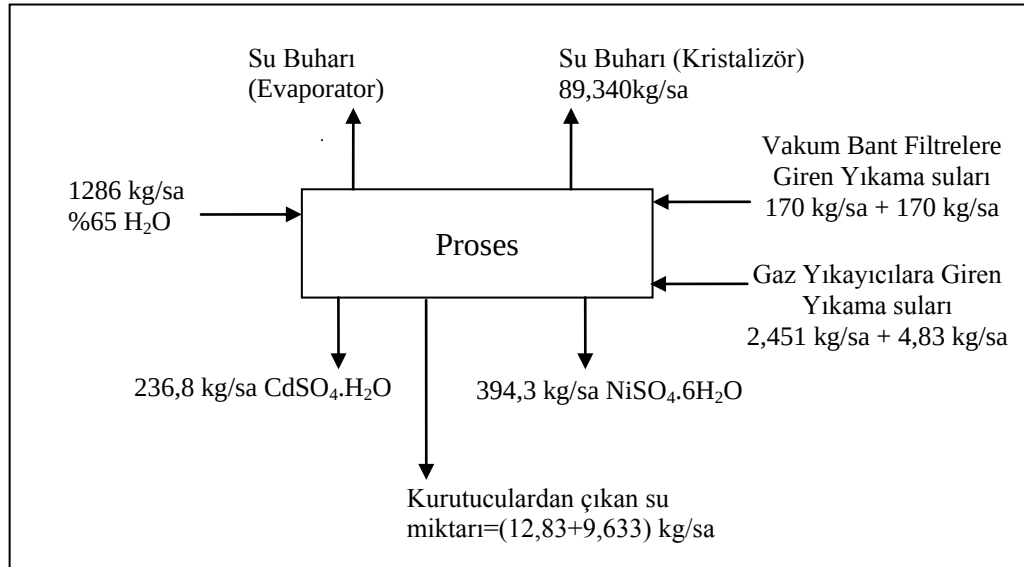
80°C de doygunluk koşulu:

$$a = - 0,8294.b + 40,754$$

Çözüm takımı:

$$X = 524,115 \text{ kg/sa} \quad Y = 450,459 \text{ kg/sa} \quad \% a = 26,641 \quad \% b = 17,015$$

Toplam Su Dengesi:



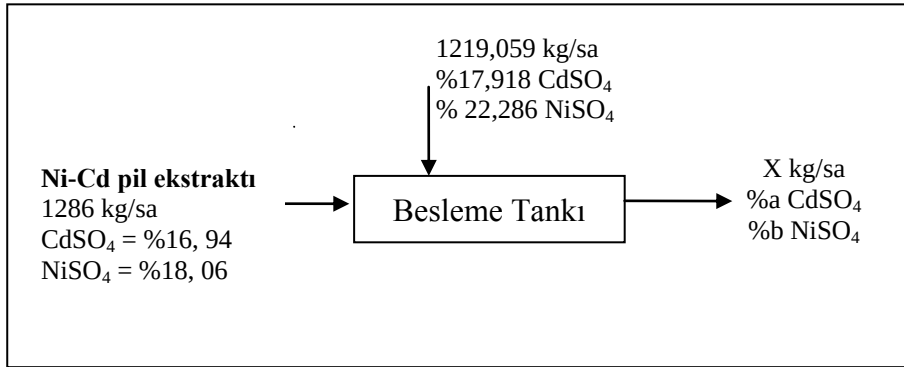
Şekil A.11: Su dengesinin modellenmesi.

Su Dengesi:

$$(1286).(0,65) + 340 + 2,451+4,83= X + 88,340+ (236,8).(1-0,92046)+(394,3).(1-0,58877) +12,83+9,633$$

$$X= 891,195 \text{ kg/sa}$$

Besleme Tankı:



Şekil A.12: Besleme tankının modellenmesi.

Kütle dengesi:

$$1286 + 1219,059 = X$$

CdSO₄ dengesi:

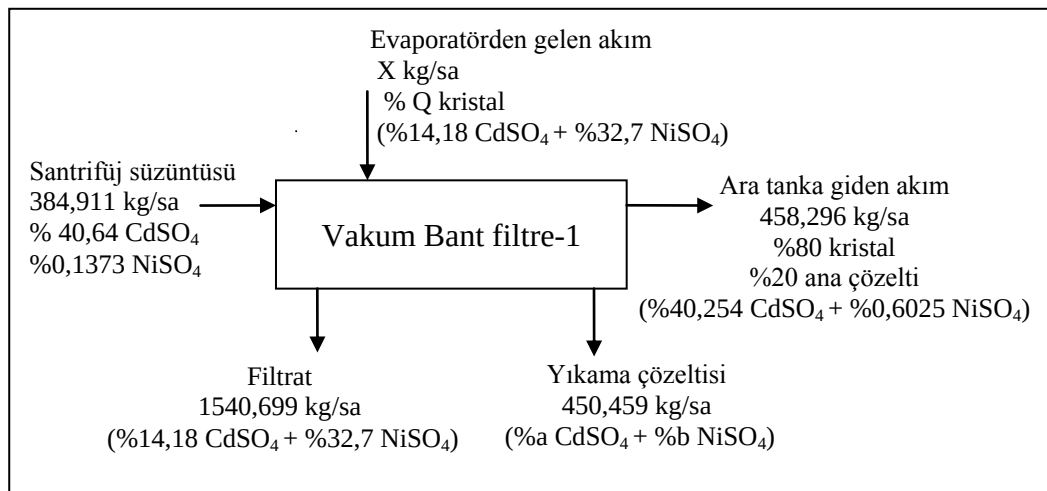
$$(1286).(0,1696) + (1219,059).(0,17918) = X.(a/100)$$

NiSO₄ dengesi:

$$(1286).(0,1806) + (1219,059).(0,22286) = X.(b/100)$$

$$X = 2505,059 \text{ kg/sa} \quad a = 17,426\% \quad b = 20,117\%$$

Vakum bant filtre 1:



Şekil A.13: Vakum bant filtre-1'in modellenmesi.

Kütle dengesi:

$$X + 384,911 = 458,296 + 1540,699 + 450,459$$

CdSO₄ dengesi:

$$(384,911).(0,4064) + X.[(Q/100).(0,92046)+((100-Q)/100).0,1418] = (1540,699).(0,1418) + (450,459).(a/100) + (458,296).[(0,8).(0,92046)+(0,2).(0,40254)]$$

NiSO₄ dengesi:

$$(384,911).(0,1373/100)+ X.((100-Q)/100).(0,327) = (1540,699).(0,327)+ (450,459).(b/100) + (458,296).(0,2).(0,6025/100)$$

Doygunluk koşulu:

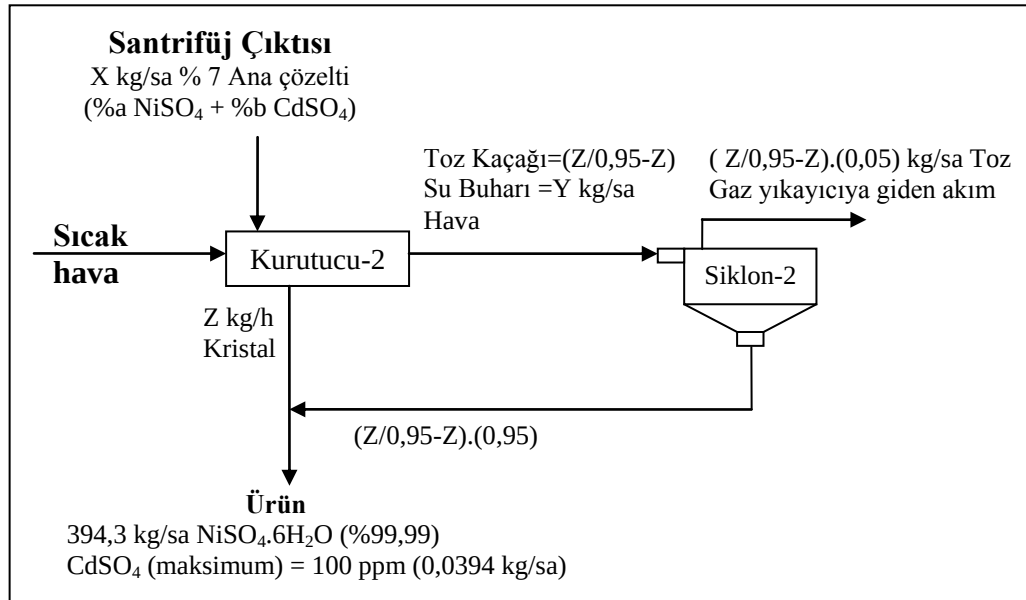
$$a = -0,8294.b + 40,754$$

$$X = 2064,543 \text{ kg/sa} \quad Q = 17,677\% \quad a = 31,191\% \quad b = 11,53\%$$

Vakum bant filtrede kristallenen miktar = $X.Q/100 - (458,296).(0,8) = -1,7 \text{ kg/sa}$ olması beklenmektedir.

Kurutucu 2 ve Siklon 2:

Ürünün CdSO₄ içeriği 100 ppm'e düşürülecektir [44]. Bant filtredeki yıkamalarda çözeltinin NiSO₄.6H₂O bakımından doygunluğa eriştiği varsayılmıştır.



Şekil A.14: Kurutucu-2 ve Siklon-2'nin modellenmesi.

Kurutucudaki ürünün kuru bazda %5'i toz kaçağı olarak siklona gideceği varsayılmıştır. Siklon verimi % 95 olarak alınmıştır. Oluşacak akım debileri aşağıdaki şekil üzerinde gösterilmiştir.

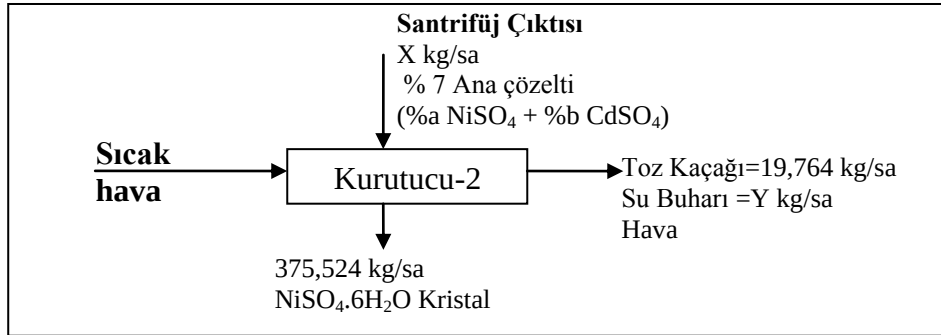
$$Z + (Z / 0,95 - Z).(0,95) = 394,3$$

$$Z = 375,524 \text{ kg/sa}$$

$$\text{Toz kaçağı} = (Z / 0,95 - Z) = 19,764 \text{ kg/sa}$$

$$\text{Gaz yıkayıcıya giden akım} = (Z / 0,95 - Z).(0,05) = 0,9882 \text{ kg/sa}$$

Kurutucu 2:



Şekil A.15: Kurutucu-2'nin modellenmesi.

Kütle dengesi:

$$X = 375,524 + \text{Toz kaçağı} + \text{Su buharı}$$

$$X = 375,524 + 19,764 + Y$$

NiSO₄ dengesi:

$$[(0,93).(0,58877) + (0,07).(a/100)].X = (375,524+19,764).(0,9999).(0,58877)$$

CdSO₄ dengesi:

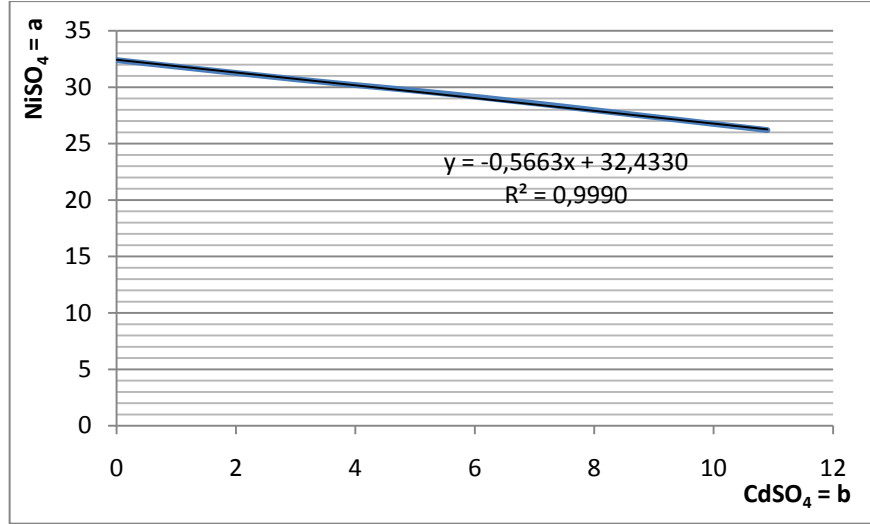
$$(0,07).(b/100).X = (375,524+19,764).(0,01/100)$$

40°C de doygunluk koşulu:

Doygunluk koşulu bulunurken deneysel çalışmalar sonu elde edilen Şekil 6.10'da ki üçgen diyagram kullanılmıştır. Üçgen diyagramdan kadmiyum sülfatın 40 °C'deki çözünürlüğü % 32,4'tür. Ayrıca Çizelge A.2'de verilen nikel sülfatın ve kadmiyum sülfatın doygunluk değerlerini kullanarak elde edilmiş korelasyon Şekil A.2'de gösterilmiştir.

Çizelge A.2: 40 °C için NiSO₄-CdSO₄ doygunluk değerleri.

CdSO ₄ (%)	NiSO ₄ (%)
26,2	10,9
29,1	6,1
30,7	3,01



Şekil A.16: 40 °C için NiSO₄-CdSO₄ korelasyonu.

$$\%NiSO_4 = -0,5663.CdSO_4 + 32,433$$

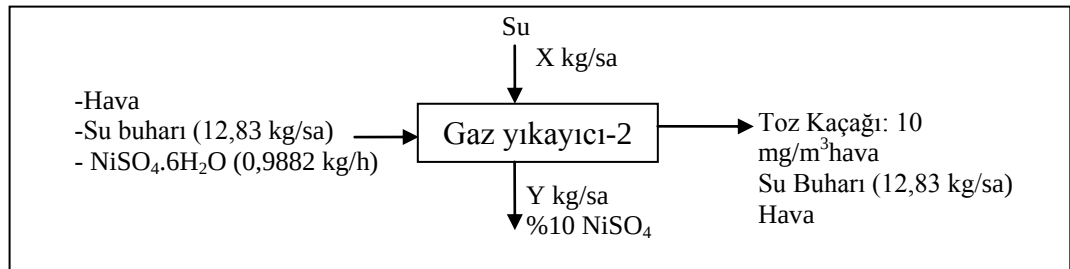
$$a = -0,5663.b + 32,433$$

Çözüm Takımı:

$$X = 408,118 \text{ kg/sa} \quad Y = 12,83 \text{ kg/sa} \quad a = 32,355 \quad b = 0,138$$

Gaz yıkayıcı 2:

Gaz yıkayıcıdan %10 NiSO₄ içerikli çözelti elde edileceği kabul edilmiştir. Gaz yıkayıcının, uzun vadede çevresel sorun yaratmaması için, atık gazlardaki partikül konsantrasyonunun, 10 (mg ürün/m³ atık gaz) değerinden düşük olarak tasarlanması tercih edilmiştir. Hesaplamalarda bu çok küçük değer pratik olarak göz ardı edilmiştir.



Şekil A.17: Gaz yıkayıcı-2'nin modellenmesi.

$$Y.(0,10) = (0,9882).(0,58877)$$

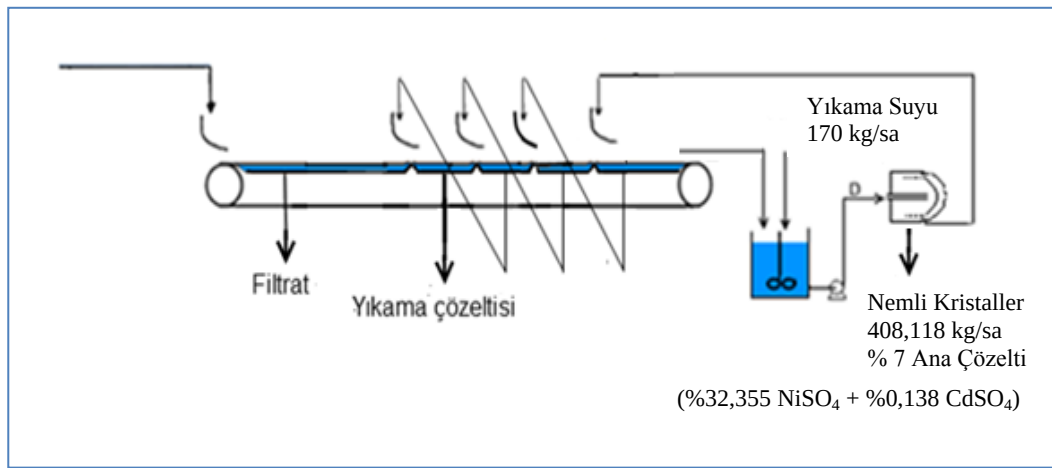
$$Y = 5,8182 \text{ kg/sa}$$

Giren hava debisi kurutucu tasarımından bulunacaktır. Bu çalışmada ekipmanların tasarımına girilmediğinden dolayı giren hava çıkan havaya eşit kabul edilmiştir. Aynı sebepten dolayı, çıkan su buharı debisi gaz yıkayıcının tasarımından bulunacağı için kaba bir hesap ile giren su buharı debisi çıkan su buharı debisine eşit kabul edilmiştir.

$$(0,9882).(1-0,58877) + X = (5,8182).(0,9)$$

$$X = 4,83 \text{ kg/sa}$$

Vakum bant filtre 2 için yıkama kademesinin belirlenmesi:



Şekil A.18: Kristalizasyon sonrası proses.

A Noktası: Kristal + %30 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ce doymun)

B Noktası: Kristal + %25 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ce doymun)

C Noktası: Kristal + %20 Ana çözelti (Yıkama çözeltisi $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ce doymun)

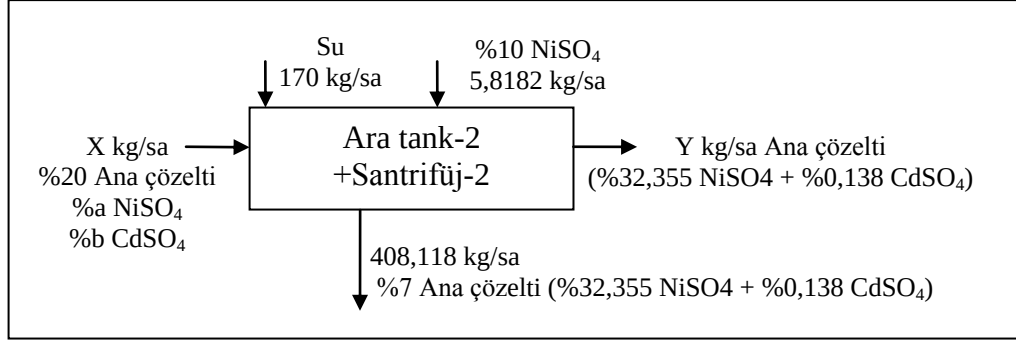
Yıkama sonucu kristalde kalacak $\text{CdSO}_4 = 0,03943 \text{ kg/sa}$

Ara tank 2 ve Santrifüj 2:

Her bir adımdaki ana çözelti yapısı, aşağıdaki 40 °C deki çözünürlük değerleri göz önüne alınarak belirlenecektir. Yıkama su debisi 170 kg/sa olarak seçilmiştir.

$$\% \text{NiSO}_4 = -0,5663 \cdot \text{CdSO}_4 + 32,433$$

$$a = -0,5663 \cdot b + 32,433$$



Şekil A.19: Ara tank-2 ve Santrifüj-2'nin modellenmesi.

Kütle dengesi:

$$X + 170 + 5,8182 = 408,118 + Y$$

NiSO₄ dengesi:

$$[(0,8).(0,58877) + (0,2).(a/100)].X + (5,8182).(0,10) = [(0,93).(0,58877) + (0,32355).(0,07)].(408,118) + (0,32355).Y$$

CdSO₄ dengesi:

$$(0,2).(b/100).X = (0,138 / 100).(0,07).(408,118) + (0,138 / 100).Y$$

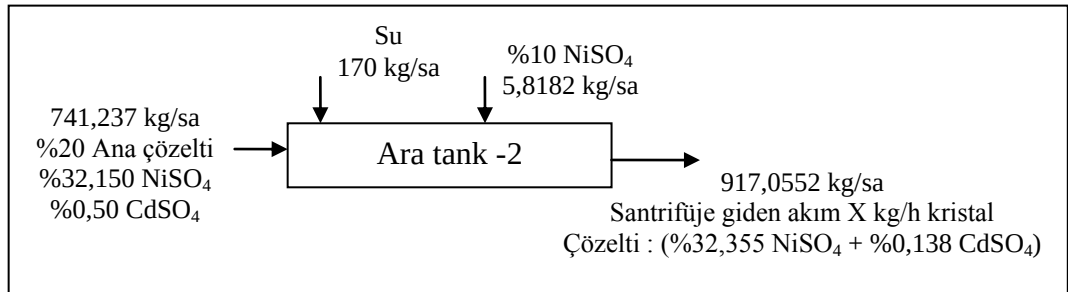
Doygunluk koşulu:

$$a = -0,5663.b + 32,433$$

Çözüm takımı:

$$X = 741,237 \text{ kg/sa} \quad Y = 508,937 \text{ kg/sa} \quad a = \% 32,150 \quad b = \% 0,50$$

Ara tank 2:



Şekil A.20: Ara tank-2'nin modellenmesi.

NiSO₄ dengesi:

$$[(0,8).(0,58877) + (0,2).(0,32150)].(741,237) + (5,8182).(0,10) = X.(0,58877) + (917,0552 - X).(0,32355)$$

$$\rightarrow X = 379,6 \text{ kg/sa}$$

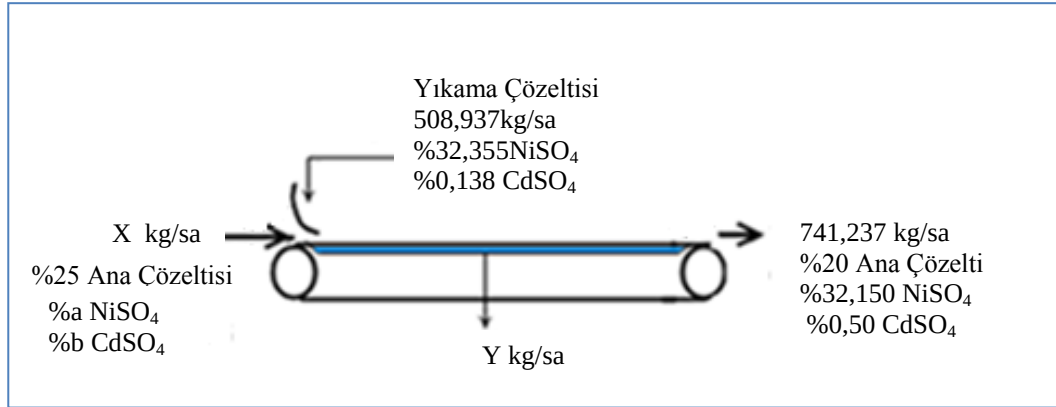
CdSO₄ dengesi:

$$(0,20).(0,50/100).(741,237) = (917,0552 - X).(0,138 / 100)$$

$$\rightarrow X = 379,9 \text{ kg/sa}$$

Tanktaki % kristal = %51,2

Kristal yıkama 4. Kademe:



Şekil A.21: Vakum bant filtre 4. kademe.

Kütle dengesi:

$$X + 508,937 = Y + 741,237$$

NiSO₄ dengesi:

$$[(0,75).(0,58877) + (0,25).(a/100)].X + (508,937).(0,32355) = [Y + (741,237).(0,2)].(0,32150) + (741,237).(0,8).(0,58877)$$

CdSO₄ dengesi:

$$(0,25).(b/100).X + (508,937).(0,138/100) = [(Y + (741,237).(0,2)].(0,50)/100)$$

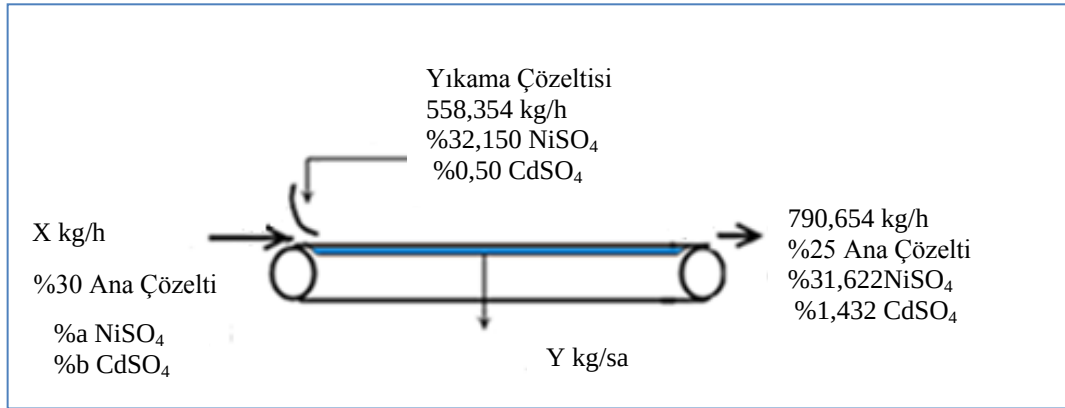
Doygunluk koşulu:

$$a = -0,5663.b + 32,433$$

Çözüm takımı:

$$X = 790,654 \text{ kg/sa} \quad Y = 558,354 \text{ kg/sa} \quad \% a = 31,622 \quad \% b = 1,432$$

Kristal yıkama 3. Kademe:



Şekil A.22: Vakum bant filtre 3. kademe.

Kütle dengesi:

$$X + 558,354 = Y + 790,654$$

NiSO₄ dengesi:

$$[(0,70).(0,58877)+(0,30).(a/100)].X + (558,534).(0,32150) = [(Y+(790,654).(0,25)].(0,31622) + (790,654).(0,75).(0,58877)$$

CdSO₄ dengesi:

$$(0,30).(b/100).X + (558,354).(0,50/100) = [(Y+(790,654).(0,25)].(1,432/100)$$

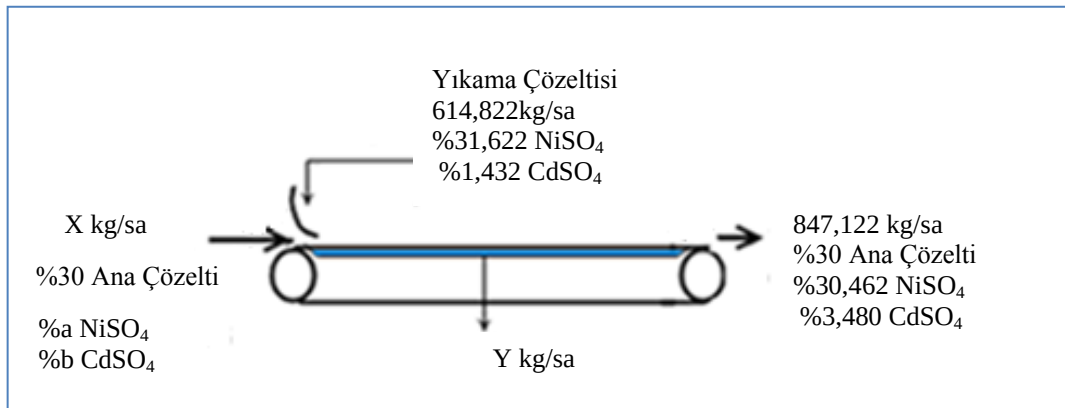
Doygunluk koşulu:

$$a = -0,5663.b + 32,433$$

Çözüm takımı:

$$X = 847,122 \text{ kg/sa} \quad Y = 614,822 \text{ kg/sa} \quad \% a = 30,462 \quad \% b = 3,480$$

Kristal yıkama 2. Kademe:



Şekil A.23: Vakum bant filtre 2. kademe.

Kütle dengesi:

$$X + 614,822 = Y + 847,122$$

NiSO₄ dengesi:

$$[(0,70).(0,58877)+(0,30).(a/100)].X + (614,822).(0,31622)=[(Y+(847,122).(0,30)].(0,30462)+(847,122).(0,70).(0,58877)$$

CdSO₄ dengesi:

$$(0,30).(b/100).X + (614,822).(1,432/100)= [(Y+(847,122).(0,30)].(3,480/100)$$

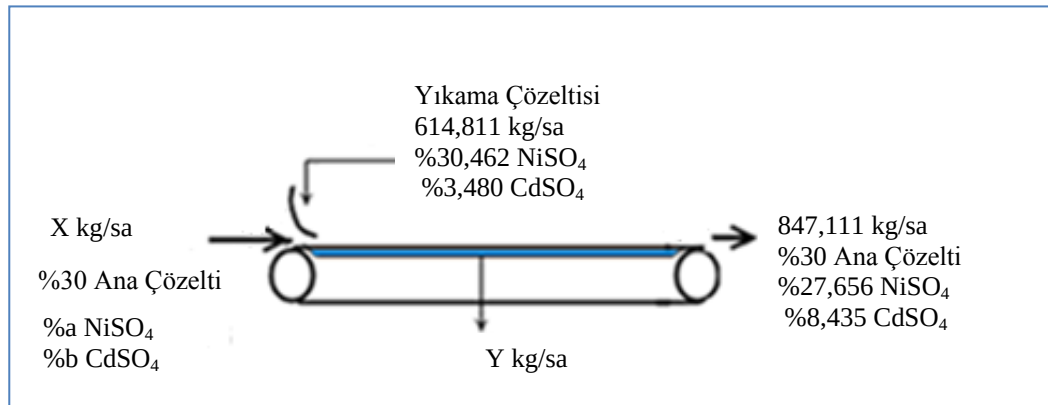
Doygunluk koşulu:

$$a=-0,5663.b+32,433$$

Çözüm takımı:

$$X = 847,111 \text{ kg/sa} \quad Y = 614,811 \text{ kg/sa} \quad \% a = 27,656 \quad \% b = 8,435$$

Kristal yıkama 1. Kademe:



Şekil A.24: Vakum bant filtre 1. kademe.

Kütle dengesi:

$$X + 614,811 = Y + 847,111$$

NiSO₄ dengesi:

$$[(0,70).(0,58877)+(0,30).(a/100)].X + (614,811).(0,30462)=[(Y+(847,111).(0,30)].(0,27656)+(847,111).(0,70).(0,58877)$$

CdSO₄ dengesi:

$$(0,30).(b/100).X + (614,811).(3,480/100)= [(Y+(847,111).(0,30)].(8,435/100)$$

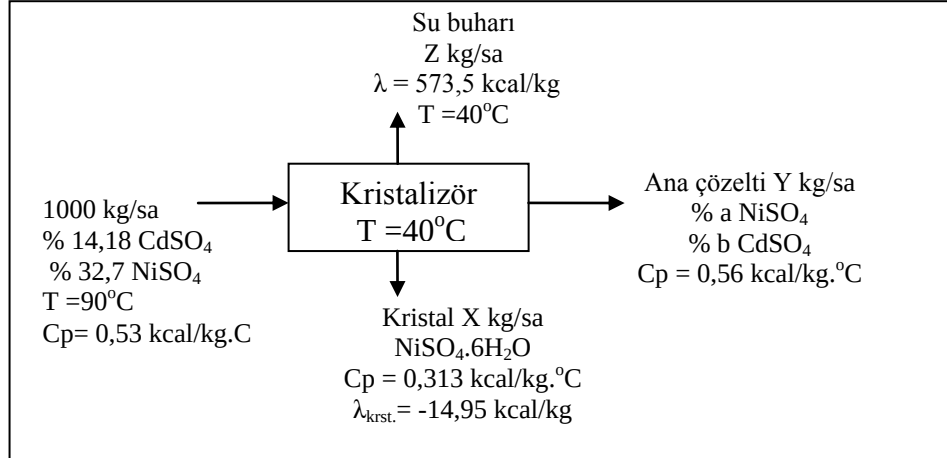
Doygunluk koşulu:

$$a = -0,5663.b + 32,433$$

Çözüm takımı:

$$X = 847,108 \text{ kg/sa} \quad Y = 614,808 \text{ kg/sa} \quad \% a = 20,868 \quad \% b = 20,422$$

Adyabatik kristalizasyonda oluşan çözelti yapısının belirlenmesi



Şekil A.25: Kristalizörün modellenmesi.

Kütle dengesi:

$$1000 = X + Y + Z$$

CdSO₄ dengesi:

$$141,8 = (b/100)Y$$

NiSO₄ dengesi:

$$327 = (0,58877).X + (a/100)Y$$

Enerji dengesi:

$$(1000).(0,53).(90) + (14,95).X = (0,313).(40).X + (0,56).(40).Y + (40 + 573,5).Z$$

Doygunluk koşulu:

$$a = -0,4464.b + 30,5714$$

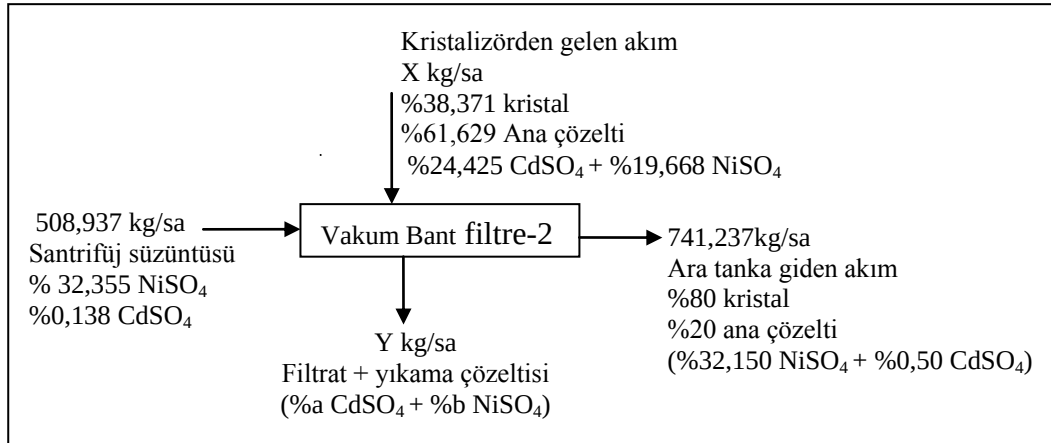
Çözüm takımı:

$$X = 361,456 \text{ kg/sa} \quad Y = 580,559 \text{ kg/sa}$$

$$Z = 57,985 \text{ kg/sa} \quad a = \%19,668 \quad b = \%24,425$$

$$\% \text{ kristal} = \% 38,371$$

Vakum bant filtre 2:



Şekil A.26: Vakum bant filtre-2'nin modellenmesi.

Kütle dengesi:

$$X + 508,937 = 741,237 + Y$$

CdSO₄ dengesi:

$$(508,937).(0,138/100) + (0,61629).(0,24425).X = (741,237).(0,2).(0,50/100) + (a/100).Y$$

NiSO₄ dengesi:

$$(508,937).(0,32355) + [(0,61629).(0,19668) + (0,38371).(0,58877)].X = (741,237).[(0,2).(0,32150) + (0,8).(0,58877)] + (b/100).Y$$

Doygunluk koşulu:

$$b = -0,5663.a + 32,433$$

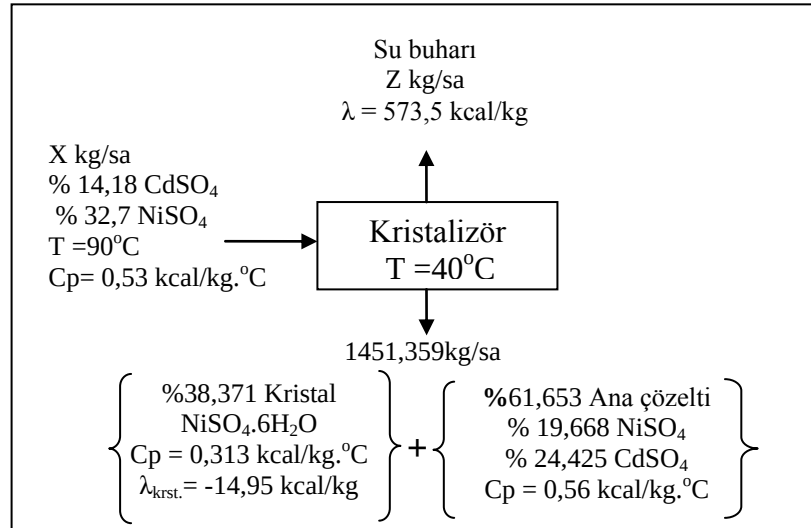
Çözüm takımı:

$$X = 1451,359 \text{ kg/sa} \quad Y = 1219,059 \text{ kg/sa} \quad a = \% 17,918 \quad b = \% 22,286$$

Vakum bant filtrede çözünen kristal miktarı =

$$(1451,359).(0,38371) - (741,237).(0,8) = -36,09 \text{ kg/sa}$$

Gerçek kristalizasyon değerleri:



Şekil A.27: Kristalizörün modellenmesi.

Kütle dengesi:

$$X = 1451,359 + Z$$

CdSO₄ dengesi:

$$(0,1418).X = (0,24425).(1-0,38371). (1451,359)$$

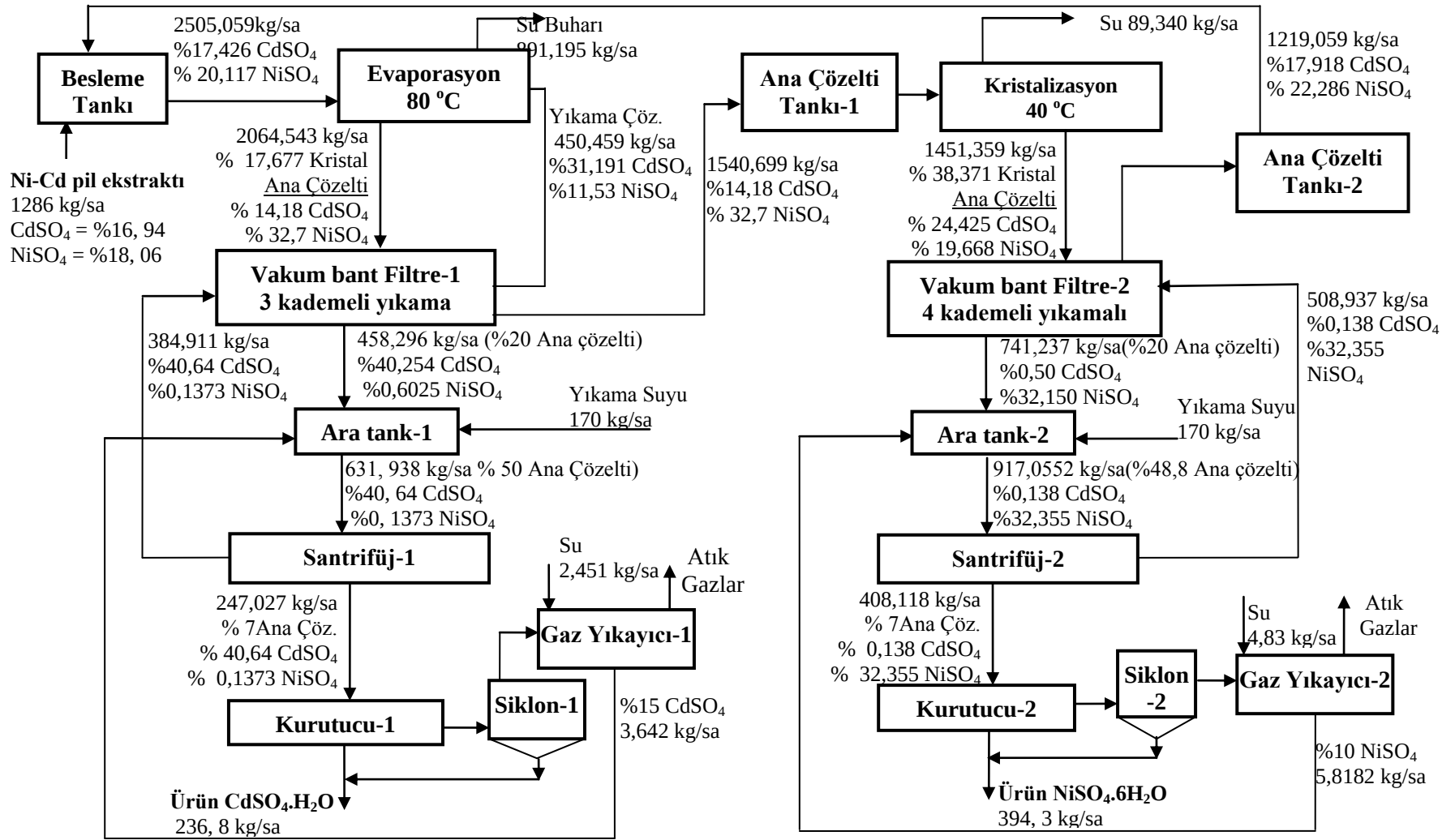
NiSO₄ dengesi:

$$(0,327).X = [(0,58877).(0,38371) + (0,19668).(1-0,38371)].(1451,359)$$

Çözüm takımı:

$$X = 1540,699 \text{ kg/sa}$$

$$Z = 89,340 \text{ kg/sa}$$



Şekil EK A.28: Prosesin ayrıntılı akım şeması.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Erhan ÖZDUĞAN

Doğum Yeri ve Tarihi: Mardin / 10.05.1984

Adres: Feneryolu Mah. Atılay S. Ayrıl Apt. No:2/13
Kadıköy / İstanbul

Lisans Üniversitesi: Kimya Mühendisliği / İstanbul Teknik Üniversitesi