Akü Geri Kazanım Tesisi Atıklarından Demir (II) Sülfat Üretiminin Araştırılması

Yiğit Emre Güzey

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz 2021

Investigation of Iron (II) Sulphate Production from Battery Recovery Plant Wastes

Yiğit Emre Güzey

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Chemical Engineering

July 2021

Akü Geri Kazanım Tesisi Atıklarından Demir (II) Sülfat Üretiminin Araştırılması

Yiğit Emre Güzey

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Uğur Selengil

Temmuz 2021

ONAY

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Yiğit Emre Güzey'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Akü Geri Kazanım Tesisi Atıklarından Demir (II) Sülfat Üretiminin Araştırılması" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman **:** Dr. Öğr. Üyesi Uğur Selengil

İkinci Danışman : -

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye : Dr. Öğr.Üyesi Uğur Selengil

Üye : Prof. Dr.Mine Özdemir

Üye : Prof. Dr. Tijen Ennil Bektaş

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

Prof. Dr. Hürriyet ERŞAHAN
Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Dr. Öğr. Üyesi Uğur Selengil danışmanlığında hazırlamış olduğum "Akü Geri Kazanım Tesisi Atıklarından Demir (II) Sülfat Üretiminin Araştırılması" başlıklı tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 07/07/2021

Yiğit Emre GÜZEY

ÖZET

Atık akülerden kurşun geri kazanımı sürecinde tehlikeli atık olarak değerlendirilen üretim cürufları ve sülfürik asit içeren atıksular oluşmaktadır. Bu çalışmada; üretim cüruflarının ve sülfürik asit içeren atıksuların demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$) üretiminde kullanılabilirliği araştırılmıştır.

Deneysel çalışmalarda cürufta bulunan demir, sülfürik asit liçi ile çözelti fazına alınmıştır. Çözelti fazında oluşan demir (II) sülfat daha sonra kristallendirme işlemi ile demir (II) sülfat heptahidrat olarak elde edilmiştir. Liç verimine liç süresi, katı/sıvı oranı, sülfürik asit derişimi ve sıcaklığın etkileri incelenerek en uygun liç ve kristallendirme koşulları belirlenmiştir. En iyi liç verimine 4 saat liç süresi, 100 ^oC sıcaklık, 5/40 katı/sıvı oranı (g/mL) ve %15 sülfürik asit derişimi koşullarında ulaşılmıştır. Bu koşullarda %77,08 liç verimi ve %89,45 kristallendirme verimi elde edilmiştir. Çalışmanın sonunda kurşun geri dönüşüm tesisinden temin edilen sülfürik asit içeren atıksu kullanılarak da belirlenen en uygun koşullarda demir (II) sülfat heptahidrat üretilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Demir (II) Sülfat, Atık Akü, Geri Kazanım, Cüruf, Sülfürik Asit, Liç

SUMMARY

Production slags as considered hazardous occur and wastewater containing sulfuric acid while during the lead recycle process from waste batteries. In this study, production slags and wastewater containing sulfuric acid, was invested of the usability in the production of iron (II) sulphate heptahydrate.

In the experimental studies, the iron in the slag was first taken to the solution phase by sulfuric acid leaching. Iron (II) sulphate formed in the solution phase was obtained as iron (II) sulphate heptahydrate by crystallization. The effects of leaching time, solid/liquid ratio, sulfuric acid concentration and temperature on leaching efficiency were examined and the most suitable leaching and crystallization conditions were determined. The optimum leaching efficiency was reached under conditions of 4 hours leaching time, 100 ^{o}C temperature, 5/40 (g/mL) solid/liquid ratio and 15% sulfuric acid concentration. Under these conditions, 77.08% leaching efficiency and 89.45% crystallization efficiency were achieved. At the end of the study, iron (II) sulphate heptahydrate was produced under the optimum conditions by using the wastewater containing sulfuric acid obtained from the lead recycling plant.

Keyword: Iron (II) Sulphate, Waste Battery, Recovery, Slag, Sulfuric Acid, Leaching

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yürütülmesi sırasında bilgisini ve desteğini benden hiçbir zaman esirgemeyen danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Uğur SELENGİL'e, çalışmalarıma her zaman fikirleri ile katkıda bulunup yol gösteren Prof. Dr. Mine ÖZDEMİR'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarımızda kullanıldığımız cürufu ve atık sülfürik asit çözeltisini temin etmemize yardımcı olan geri kazanım tesisi yetkililerine de yardımları ve desteklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her evresinde benden desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET ..... **vi**
SUMMARY ..... **vii**
TEŞEKKÜR ..... **viii**
İÇİNDEKİLER ..... **ix**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **xii**
ÇİZELGELER DİZİNİ ..... **xiv**
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... **xv**
1. GİRİŞ VE AMAÇ **1**
2. GERİ DÖNÜŞÜM **3**
2.1. Sıfır Atık 4
2.2. Yeşil İnovasyon 5
2.3. Türkiye'de Geri Dönüşüm 6
2.4. Türkiye'de Atık Akülerin Geri Dönüşümü 7
3. AKÜMÜLATÖR **9**
3.1. Kurşun ve Sülfürik Asit İçeren Akümülatörün Yapısı 9
3.2. Akümülatörün Çalışma Prensibi 11
3.3. Akümülatörlerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri 12
3.3.1. Kurşun (Pb) 12
3.3.2. Elektrolit 13
3.4. Atık Akümülatörlerin Toplanması 13
3.5. Atık Akümülatörlerin Geri Kazanım Süreçleri 15
3.5.1. Ön işlemler 17
3.5.1.1. Kırma 17
3.5.1.2. Yıkama ve ayırma 17
3.5.2. Atık akümülatörden kurşun geri kazanımı 18
3.5.2.1. Ergitme işlemleri 20
3.5.2.2. Rafinasyon ve döküm 20
3.5.3. Atık akümülatörden plastik geri kazanımı 21
3.5.4. Atık akümülatördeki asitli suyun nötralizasyonu 22
3.6. Atık Akü Geri Kazanımı Sektöründen Kaynaklanan Atıklar 22
3.7. Cüruf 23

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4. LİÇ 26
4.1. Liç Çözücüleri 27
4.2. Liç Teknikleri 28
4.2.1. Yerinde liç 29
4.2.2. Yığın liçi 29
4.2.3. Tank ve süzme liçi 30
4.2.4. Karıştırmalı liç 30
4.3. Liç Sürecine Etki Eden Parametreler 31
4.4. Liç Çözeltisinden İstenen Bileşenlerin Kazanılması 32
4.4.1. Katı-sıvı ayırma 32
4.4.2. Çöktürme 32
4.4.3. Kristallendirme 33
4.4.4. Elektroliz 34
4.4.5. İyon değiştirme 35
5. DEMİR ELEMENTİ 36
5.1. Demir Bileşikleri 36
5.2. Demir (II) Sülfat 36
5.2.1. Üretim yöntemleri 38
5.2.2. Kullanım alanları 38
6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI 39
7. MATERYAL VE YÖNTEM 45
7.1. Atık Cüruf Numunesinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu 45
7.2. Deneysel Yöntem 46
7.3. Asitli Atık Suyun Yoğunluğunun Belirlenmesi 49
7.4. Asitli Atık Su Çözeltisinin Derişim Tayini 49
7.5. Gravimetrik Demir Tayini 50
8. BULGULAR VE TARTIŞMA 54
8.1. Liç ve Kristallendirme Verimine Liç Süresinin Etkisi 54
8.2. Liç ve Kristallendirme Verimine Katı/Sıvı Oranının Etkisi 55
8.3. Liç ve Kristallendirme Verimine Sülfürik Asit Derişiminin Etkisi 57
8.4. Liç ve Kristallendirme Verimine Sıcaklığın Etkisi 59
8.5. Sülfürik Asit İçeren Atıksu ile Yapılan Liç ve Kristallendirme Deneyi 64

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

9. SONUÇ VE ÖNERİLER 68
KAYNAKLAR DİZİNİ 70
EK AÇIKLAMALAR 75
EK AÇIKLAMA-A: Liç Sonrası Geride Kalan Katının ve Elde Edilen Kristalin FE-SEM Görüntüsü ve EDS Sonuçları 76
EK AÇIKLAMA-B: Asitli Atıksu ile Liç Sonrası Geride Kalan Katının ve Elde Edilen Kristalin FE-SEM Görüntüsü ve EDS Sonuçları 80

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil **Sayfa**

2.1.Yıllara göre toplanan atık akü ve geri kazanılan kurşun miktarları. 8
3.1. Kurşun-asit akümülatörün yapısı ve ana bileşenleri.....10
3.2. Akümülatörlerde şarj ve deşarj işlemleri..... 12
3.3. Atık akümülatör geri kazanımı iş akış şeması..... 16
3.4. Akü geri kazanım tesisinde kurşun geri kazanımı akış şeması 16
3.5. Kurşun geri kazanım ünitesi süreç şeması. 19
3.6. Polipropilen/plastik geri kazanımı süreci akım şeması. 21
3.7. Nötralizasyon süreci akım şeması. 22
4.1. Liç sisteminin genel akım şeması.....26
7.1. Cüfurun X-ışını kırınım deseni.....46
7.2. Liç işlemi deney düzeneği. 46
7.3. 40 °C'de yapılan indirgenme işlemi düzeneği..... 47
7.4. Buharlaştırma, kristallendirme işlemlerinden sonra elde edilen $FeSO_4.7H_2O$..... 47
7.5. Deneysel akış şeması..... 48
7.6. Demir (II) sülfatın çözünürlük eğrisi..... 53
8.1. Liç süresinin liç verimine etkisi.....54
8.2. Kristallendirme verimine liç süresinin etkisi..... 55
8.3. Katı/sıvı oranının liç verimine etkisi. 56
8.4. Katı/sıvı oranının kristallendirme verimine etkisi. 57
8.5. Sülfürik asit derişiminin liç verimine etkisi. 58
8.6. Sülfürik asit derişiminin kristallendirme verimine etkisi. 59
8.7. Sıcaklığın liç verimine etkisi. 60
8.8. Sıcaklığın kristallendirme verimine etkisi. 61
8.9. Kristalin X-ışını kırınım deseni..... 63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

Şekil **Sayfa**

8.10. a) Liç sonrası geride kalan katının b) Kristalin FE-SEM görüntüsü.....63
8.11. Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının X-ışını kırınım deseni..... 66
8.12. Asitli atık su ile liç sonrası elde edilen kristalin X-ışını kırınım deseni.....66
8.13. a) Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının b) kristalin FE-SEM görüntüsü...67
A.1. Liç sonrası geride kalan katının FE-SEM görüntüsü.....76
A.2. Liç sonrası geride kalan katının EDS grafiği.....76
A.3. Liç sonrası elde edilen Kristalin FE-SEM görüntüsü.....78
A.4. Liç sonrası elde edilen kristalin EDS grafiği.....78
B.1. Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının FE-SEM görüntüsü.....79
B.2. Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının EDS grafiği.....79
B.3. Asitli atık su ile liç sonrası elde edilen Kristalin FE-SEM görüntüsü.....82
B.4. Asitli atık su ile liç sonrası elde edilen kristalin EDS grafiği.....82

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge **Sayfa**

3.1. Atık akü bileşenleri ve içeriği 14
3.2. Atık akü geri kazanım çıktıları.....15
3.3. Aküyü oluşturan temel bileşenlerin kütlesel dağılımları.....17
3.4. Kurşun-asit akülerin tipik elektrot pastası bileşimi.....18
5.1. Demir (II) sülfat heptahidrat kristallerinin kimyasal bileşimi.....38
5.2. Farklı derişimli demir (II) sülfat çözeltilerinin 15 ^{o}C'deki yoğunluk değerleri.....37
7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan atık akü cürufunun kimyasal bileşimi.....45
8.1. Liç süresinin liç verimine ve kristallendirme verimine etkisi.....54
8.2. Katı/sıvı oranının liç verimine ve kristallendirme verimine etkisi.....56
8.3. Sülfirik asit derişiminin liç verimine etkisi.....58
8.4. Sıcaklığın liç verimine ve kristallendirmeye etkisi.....60
8.5. Liç sonrası kalan katının ve kristalin kimyasal bileşimi (% Ağırlıkça).....62
8.6. Asitli atık su ile yapılan liç sonrası kalan katının ve kristalin kimyasal bileşimi (% Ağırlıkça).....65
A.1. Liç sonrası geride kalan katının EDS sonuçları.....77
A.2. Liç sonrası elde edilen kristalin EDS sonuçları.....79
B.1. Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının EDS sonuçları.....81
B.2. Asitli atık su ile liç sonrası elde edilen kristalin EDS sonuçları.....83

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
^{o}C	Santigrat derece
K	Kelvin
N	Normalite
%	Yüzde
Θ	Teta

Kısaltmalar	Açıklama
A.Ş.	Anonim şirket
cm^3	Santimetre küp
g	Gram
kcal	Kilokalori
KK	Kızdırma kaybı
mL	Mililitre
mm	Milimetre
µm	Mikrometre
PVC	Polivinilklorür
st	Saat
S/L	Katı/sıvı oranı
T.A.Ş	Türk Anonim Şirketi
vd	Ve diğerleri
PP	Polipropilen
PE	Polietilen

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde teknolojik ve ekonomik gelişmeler, hızla büyüyen sanayi ve nüfusun giderek artması sebebiyle doğal kaynaklar hızla tüketilmekte, aynı zamanda oluşan evsel ve endüstriyel atıklar gün geçtikçe artarak çevre ve canlılar için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Gelecek nesillere temiz bir çevre bırakmak ve doğal kaynakları mümkün olduğunca korumak ve tasarruflu bir şekilde kullanmak oldukça önemlidir. Doğal kaynakların bilinçsizce tüketilmesi, oluşan atıkların bertaraf etme maliyetlerinin ve atık depolama alanı ihtiyacının giderek artmasından dolayı endüstriyel atıkların geri kazanımı günümüzde bir zorunluluk haline gelmiştir.

Son yıllarda sıkça duyduğumuz sıfır atık kavramı, israfın önlenmesini, doğal kaynakların verimli kullanılmasını, atık miktarının azaltılmasını, iyi bir toplama sisteminin kurulmasını, atıkların geri kazanılarak ekonomiye katkı sağlamasını kapsayan atık önleme fikrini esas alan bir amaçtır. Atıkların geri dönüşüm ve kazanım ile değerlendirilmeden doğrudan bertaraf edilmesi önemli bir hammadde israfına ve aynı zamanda büyük bir enerji kaybına neden olmaktadır. Sürdürülebilir bir üretim ancak doğal kaynakların ve hammaddelerin devamlılığının sağlanması ile olabilir. Kaynakların sürdürülebilir ve verimli yönetilmesi, günümüzde kaçınılamaz bir gerekliliktir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017).

Yeşil inovasyon; enerji verimliliği, kirliliğin önlenmesi, atıkların geri dönüşümü, çevreci ürün tasarımı, kurumsal çevre yönetimi gibi konularda yeni teknolojileri kapsayan, çevreci ürün ve proseslerdeki donanımsal ve yazılımsal yeniliklerdir (Chen vd., 2006). Çevreye olumlu etkisi olan ve işletmenin rekabet gücünü arttıran yeni fikirlerin ortaya çıkması, uygulanması ve gözlenmesi için kullanılan yöntemler yeşil inovasyonun bir başka tanımıdır (Conding ve Habidin, 2012).

Özellikle içerdikleri kurşun ve sülfürik asit çözeltisi sebebiyle hurda akülerin geri dönüşümü çevre kirliliği ve canlıların sağlığı açısından ciddi önem taşımaktadır. Otomotiv sanayisinin giderek büyümesi ve üretim kapasitesindeki artışlar dünya üzerindeki mevcut

kullanılabilir kurşun metalinin de giderek azalmasına sebep olmuştur. Bu nedenle akümülatörlerin geri dönüşümü bu açıdan da oldukça önemlidir.

Atık akü geri kazanım tesisinde kurşun geri kazanımı işlemi sonunda oluşan cüruf atıkları geçici olarak depolanmakta ve belirli aralıklarla bertaraf tesislerine gönderilmektedir. Oluşan cüruf atıklarını depolamak için büyük bir alan gerekmekte aynı zamanda hava, su ve toprak kirliliği gibi çevresel problemlere neden olmaktadır (Uysal ve Bahar, 2018). Demir, kurşun gibi değerli metaller içeren atık akü geri kazanım tesisi üretim cüruflarının değerlendirilmemesi hem ekonomik açıdan hem de çevre açısından büyük bir kayıp oluşturmaktadır. Bu nedenle atık akümülatör geri kazanım tesislerinde oluşan üretim cüruflarının ve atık sülfürik asidin demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$) üretiminde kullanılması yeni bir alternatif olacaktır. Böylece süreç sırasında oluşan iki önemli atığın tepkimeye girmesi ile faydalı bir ürün elde edilecektir.

Demir (II) sülfat heptahidrat endüstride çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Örneğin; çimento üretiminde çimentoda bulunması istenmeyen krom bileşiklerini bağlamak veya kromat indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Atık su arıtımında da önemli miktarda kullanılmaktadır. Ayrıca bahçecilikte gübre olarak, demirin işlenmesi veya demir oksit pigmentleri üretmek için hammadde olarak kullanılmaktadır. Mürekkep üretiminde (demir safra mürekkebi) ve yün boyamada diğer kullanım alanlarındandır (Khanam, 2018).

Bu çalışmanın amacı; atık akü geri kazanım tesisinin iki önemli atığından biri olan cüruf içinde bulunan demirin yine aynı tesisin diğer bir atığı olan sülfürik asit ile liç tepkimesine girmesini sağlayarak demir (II) sülfat heptahidrat üretilebilirliğini araştırmaktır.

Bu amaçla sülfürik asit çözeltisinin çözücü olarak kullanıldığı liç çalışmaları ile liç ve kristallendirme verimine liç süresi, katı/sıvı oranı, sülfürik asit derişimi ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Belirlenen en uygun liç koşullarında cüruf asitli atıksu ile liç edilerek, süzme, indirgeme ve kristallendirme işlemlerinden sonra demir (II) sülfat heptahidrat üretilmiştir.

2. GERİ DÖNÜŞÜM

Günümüzde teknolojinin hızla gelişmesi, sanayileşme, kentleşme ve nüfus artışı üretilen atık miktarının da artmasına neden olmaktadır. Doğal kaynakların tüketim hızının azalması ve atıkların çevre ve canlılar için bir sorun olmaktan çıkarılarak ekonomi için bir hammaddeye dönüştürülmesini hedefleyen atık yönetim stratejileri, dünyada gittikçe öncelikli bir hedef olarak sürdürülebilir kalkınma yaklaşımının esasını oluşturmaktadır.

Atık yönetiminin önemli basamaklarından biri olan geri kazanım; faydalanılabilir atıkların bazı fiziksel ve/veya kimyasal yöntemlerle ikincil bir hammadde olarak kullanılmak üzere yeniden üretim prosesine girmesi olarak tanımlanmaktadır. Geri kazanım ekonomik avantajlar yaratırken kaynakların verimli kullanımına da katkı sağlamaktadır. Geri dönüşüm ve kazanım sürecinde değerlendirilmeden atıkların imha edilmesi, madde kaybına, ekonomik kayba ve enerji kayıplarına neden olmaktadır.

Atık yönetimi hiyerarşisinin önceliğini, atıkların kaynağında önlenmesi, miktarının ve tehlike seviyesinin azaltılmasıdır. Atıkların tekrar kullanım, geri dönüşüm ve enerji üretimi yoluyla geri kazanılması ikinci sırada, geri kazanımı mümkün olmayan atıkların doğaya zarar vermeden yakılması veya güvenli bir şekilde depolanması en son tercih edilmelidir.

Geri dönüşüm sisteminin girdisi atıklardır. Atık oluşumunu azaltma, atıkların kaynağında ayrı toplanması, geri dönüşümün ekonomik ve çevresel faydaları konusunda toplumun her kademesinde bilincin artırılması önemlidir. Geri dönüştürülebilen ve ekonomik değeri olan atıkların diğer atıklardan ayrı toplanması ve bu sayede kıymetli atıkların düzenli depolama sahalarında birikmesinin önüne geçilmesi gerekmektedir.

Sanayi açısından üretim sırasında meydana gelen atıkların uygun bir şekilde toplanması ve geri dönüşüme katılmasının sağlanması oldukça önemlidir. Sanayi açısından önemli bir diğer nokta ise geri dönüştülerek üretim sürecine kazandırılan atıkların çevre ve üretim maliyetlerine getireceği avantajların sanayici tarafından fark edilmesi ve sanayicilerin bu konuyu bir rekabet gücü olarak görmelerini sağlamaktır. Sanayiciler atık yönetimi

hakkında çevre dostu teknolojilerin maliyetleri azaltıcı ve saygınlık kazandırıcı etkisinin farkında olmalıdır. Geri dönüşüm uzun vadede kazançlı bir yatırım olacaktır**.**

Sektörlerin hammadde ihtiyaçlarının bir kısmının geri kazanılabilen ve ekonomik olarak değerli atıklardan sağlaması, sürdürülebilirliğin devamı için oldukça önemlidir. Etkili geri kazanım sistemleri, hammadde ve yardımcı madde bağımlılığı fazla olan sanayilerde, dışa bağımlılığı azaltacak ve ekonomik büyümeyenin sürdürülebilirliğine olumlu etki yapacaktır.

Geri dönüşüm konusunda üretici sorumluluğu da önemli bir kavramdır. Bu atıklardan kaynaklanan maliyetlerin atığı üretenler tarafından karşılanmasını yani "kirleten öder" anlamına gelmektedir.

Geri dönüştürülen maddelerin hammadde gereksiniminin tümünü karşılaması mümkün değildir. Fakat her gün büyüyen geri dönüşüm pazarının, çevresel ve ekonomik etkileri de göz önünde bulundurulduğunda, yeşil ekonomide oldukça önemli olduğu sonucuna varılabilir (Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2014).

2.1. Sıfır Atık

İsrafın önlenmesini, doğal kaynakların verimli kullanılmasını, atıkların oluşmasının engellenmesini ve atığın miktarının en aza indirilmesini, çevresel risklerin azaltılmasını, etkili toplama süreçlerinin kurulmasını, atıkların geri kazanılarak ekonomiye katma değer sağlanmasını içeren atık önleme yaklaşımının hedefidir.

Ekonominin iyi bir şekilde işlemesi için, doğal kaynakların ve hammaddelerin kesintisiz akışı sağlanmalıdır. Doğal kaynakların kendini yenileme kapasitesi oldukça sınırlıdır. Bundan dolayı kaynakların sürdürülebilir ve verimli olarak yönetilmesi, günümüzde önemli bir koşuldur. Atıkların geri dönüşüm ve kazanım işlemleri ile değerlendirilmeden yok edilmesi ciddi kaynak israfına neden olmaktadır.

Atıklarımızı kontrol altına alarak gelecek nesillere gelişmiş bir Türkiye, temiz ve yaşanabilir bir dünya bırakmak için sıfır atık oluşumu hedef alınarak atıkların yönetimi sağlanmalıdır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017).

2.2. Yeşil İnovasyon

Yeşil inovasyon; enerji verimliliği, atıkların geri dönüşümü, kirliliğin mümkün olduğunca önlenmesi, çevreci ürünlerin geliştirilmesi ya da kurumsal çevre yönetimi konularında yeni teknolojileri içeren, çevreci ürün ve proseslerdeki donanımsal ve yazılımsal yeniliklerdir (Chen vd., 2006). Yeşil inovasyonun diğer tanımı ise; "çevreye olumlu etkisi olan ve işletmelerin rekabet imkanlarını arttıran yeni fikirlerin içselleştirilmesi, uygulanması ve gözlemlenmesi amacıyla kullanılan yöntem" olarak yapılmıştır (Conding ve Habidin, 2012).

Yeşil inovasyon tanımlarına bakıldığında; ürün, süreç, hizmet veya yöntem şeklinde varolan problemleri yok ederek avantaj sağlaması gerekliliğinden bahsedilmekte, çevre için negatif olan bir etkinin azaltılmasının öncelikli amaçlardan olduğu görülmektedir. Bir inovasyon çalışmasında çevreye faydalı bir katkı sağlanıyorsa bu yeşil inovasyon çerçevesinde değerlendirilebilir.

Ulusal ve uluslararası boyutta çevre sorunlarının artması, enerji kaynaklarının hızla tükenmesi, üretim maliyetlerinin artması sebebiyle ve yeniden kullanım, geri dönüşüm gibi kavramların benimsenmesiyle yeşil inovasyon özellikle üretim sektöründe çok önemli bir hale gelmiştir. Yeşil inovasyon çalışmaları diğer inovasyon çeşitlerine göre bilhassa enerji ve kaynak maliyetlerin azaltılmasında çok etkili olduğu görülmüştür (Yiğit, 2014; Saunila vd.,2018).

İşletmelerin yeşil inovasyon konusundaki başarısı işletme kaynakları ile doğru orantılıdır. İşletmelerin yeşil inovasyon çalışmalarına başladıklarında; yüksek kalite ve standartlarda üretim yapma yeterliliği kazandığı, ambalaj ve ürün maliyetlerinin azaldığı, daha etkin kaynak kullanımın olduğu, oluşan atıkların bertaraf maliyetlerinin düştüğü belirlenmiştir (Porter, 1995).

Yeşil inovasyonun proses açısından faydaları ise; malzemenin verimli kullanılması, proses verimliliğinde artış, bakım faaliyetlerinin sürdürülebilir olması, yan ürünlerinin değerlendirilmesi, enerji kullanımının azalması, depolama maliyetlerinde azalma, daha güvenli çalışma şartları, atıkların taşınması ve bertaraf edilmesi gibi işlerin azalması olarak sıralanmaktadır.

Sonuç olarak; dünyamızda sınırlı kaynaklarının hızla azalması, yeşil inovasyona olan ilgiyi artırmıştır. İşletmelerin çevreye olumsuz etkileri, bireysel etkiye göre daha fazla olduğundan, işletmeler çevre ve kendi işletmeleri için yeşil inovasyonu daha fazla önemsemelidirler. Dünyada pekçok işletme, yeşil inovasyon konusunda çalışmalar yapmakta, çevreye olan zararlarını en aza indirerek marka değerlerini artırmaktadır (Tepe, 2014).

2.3. Türkiye'de Geri Dönüşüm

Atık yönetim stratejisinin başlıca hedeflerinden biri atık oluşumunu kaynağında önlenmesi, bu mümkün değilse atığın azaltılması ve atık oluşumu kaçınılmaz ise atıkların geri kazanılmasıdır.

Ülkemizde üretilen atıkların çoğu geri kazanılabilir özelliktedir ve her yıl geri kazanım ve bertaraf tesisi sayısı ülkemizde giderek artmaktadır. Çevresel bir sorun yaratan, ortadan kaldırmak için mali kaynak gerektiren ve üretim için önemli bir kaynak olan atıkların; iş imkanı sağlama, doğal kaynakların verimli kullanımı, ekonomik ve çevresel fayda gibi konularda sağlayacağı yararlar da dikkate alındığında, geri kazanımın ülke refahının arttırılmasında büyük bir potansiyele sahip olduğu unutulmamalıdır.

Ulusal geri dönüşüm stratejisi ve eylem planının hedefi, çevreye ve insana saygılı, kaynakların verimli kullanıldığı ve geri dönüşümün ekonomi açısından vazgeçilmez olduğu bir üretim ve tüketim kültürünün oluşmasını sağlamaktır. Burada başlıca hedefler;

- Toplumunda geri dönüşüm bilinci oluşturmak
- İlgili mevzuatları geri dönüşüme özgü geliştirmek
- Atıkların etkili olarak geri dönüştürülmesi amacıyla gereken alt yapıyı oluşturmak

- Geri dönüşüm konusunda mali destek sağlamak
- Atık üretimini kayıt altına alan etkili bir denetim sistemi oluşturmak (Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2014).

2.4. Türkiye'de Atık Akülerin Geri Dönüşümü

Motorlu taşıtlar, makine ve ekipmanlarda kullanılan akülerin, otomotiv sektörünün ve teknolojinin gelişmesi ile birlikte tüm dünyada kullanımı artmıştır. Ülkemizde başta otomotiv tipi olmak üzere her türlü endüstriyel akü üretilmektedir (Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2014).

Kullanım ömrünü tamamlayan aküler geri kazanım sürecinde değerlendirilmezlerse çevre ve insan sağlığı açısından risk, ekonomik açından ise önemli kayıplara neden olurlar. Bu sebeple atık akülerin yönetimi konusunda Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği (APAK) hazırlanmış, 31 Ağustos 2004 tarihinde Resmi Gazete'de yayımlanmış ve 01 Ocak 2005 tarihinden itibaren yürürlüğe girmiştir. Yönetmeliğin amacı**;** pil ve akümülatörlerin üretiminden bertarafına kadar geçen süreçte, doğrudan ya da dolaylı olarak alıcı ortama verilmesinin önlenmesine, geri kazanımı veya bertarafı için toplama sisteminin kurulmasına ve yönetim planının oluşturulması için prensip ve politikaların belirlenmesini sağlamaktır.

APAK yönetmeliği, üretici sorumluluğu ilkesinden hareketle depozito yükümlülüğü doğrultusunda satışı yapılan akülerin %90'ının üreticiler tarafından kurulan sistemle toplanmasını zorunlu kılar (AKÜDER, 2021; Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2014).

Akümülatör üreticileri, atık akülerin toplanması, geri kazanımı ve bertarafını sağlamakla yükümlüdür. Üreticiler tarafından kurulan AKÜDER (Akümülatör ve Geri Kazanım Sanayicileri Derneği), atık akümülatörlerin yönetilmesi amacıyla Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından yetkilendirilmiştir. APAK Yönetmeliği'ne göre piyasaya sürülen akülerin, lisanslı depolama alanlarında saklanması ve geri kazanımlarının lisanslı işletmelerce yapılması gerekmektedir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı istatistiklerine göre ülkemizde 2016 yılı Haziran ayı itibarıyla 16 tane lisanslı akümülatör geri kazanım tesisi bulunmaktadır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 a,b).

Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK) verilerine göre ülkemizde, 2014 yılında 11 ayrı işletmede 9 milyon adet akümülatör üretimi gerçekleşmiştir. Bu sayılar yurtiçi ve yurtdışı pazarını kapsamaktadır. Üretilen bu akümülatörlerin toplam kütlesi ise 135 bin ton civarındadır. AKÜDER verilerine göre üretilen akülerin yaklaşık %25'i yurt dışına ihraç edilmektedir. Bu verilere göre yaklaşık 100 bin ton akü yurtiçinde satıldığı ve kullanım ömürleri sonunda ciddi miktarda atık akü ortaya çıkacağı tahmin edilebilir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 a,b).

2005-2015 yılları arasında toplanan atık akü miktarları ve geri kazanılan kurşun miktarları Şekil 2.1.'de verilmiştir. Ülkemizde 2015 yılında toplanan atık akülerin miktarı 71 444 ton ve bu akülerin geridönüşümü ile geri kazanılan kurşun miktarı ise 42 866 ton'dur (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 a).



Şekil 2.1. Yıllara göre toplanan atık akü ve geri kazanılan kurşun miktarları (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 a).

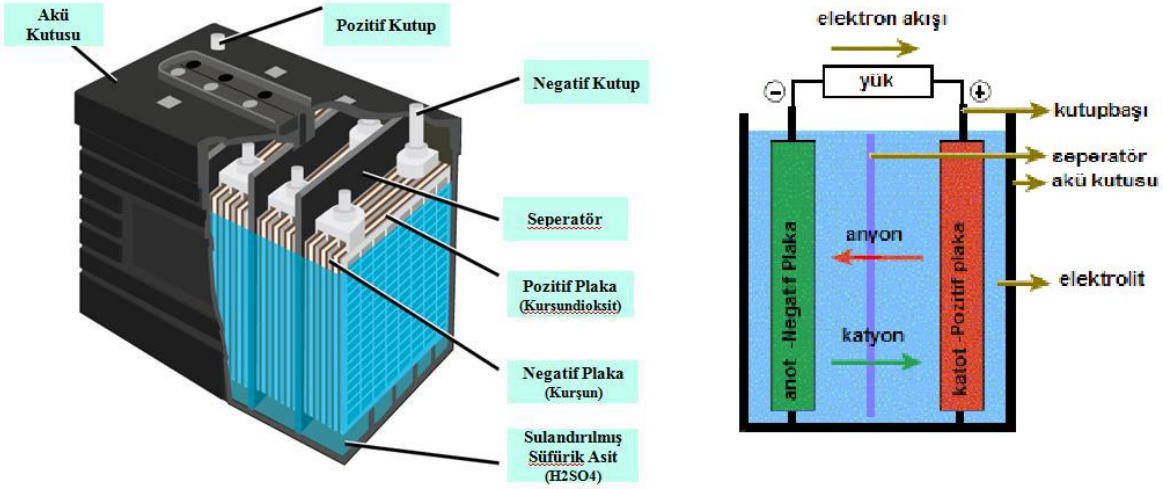
3. AKÜMÜLATÖR

Teknolojinin gelişmesiyle birlikte, aküler yaşantımızda önemli bir yer tutar hale gelmiştir. Aküler; sanayide ve araçlarda otomatik marş, aydınlatma ya da ateşleme gücü için kullanılan, şarj edilebilir sekonder hücrelerde kurşun ile sülfürik asit arasındaki kimyasal tepkime sonunda kimyasal enerjinin dönüşümü ile üretilen elektrik enerjisi kaynağı olarak tanımlanır. Bir başka ifadeyle, birbirinden seperatörler ile ayrılan, sıra sıra dizilmiş pozitif ve negatif plakaların elektrolit ile tepkimeye girerek elektrik enerjisi oluşturmasına ve depolamasına yaramaktadır (AKÜDER, 2021).

Atık aküler, kurşun ve sülfürik asit içeriği sebebiyle tehlikeli/zararlı atık sınıfına girmektedir. Bu atıklar genellikle korozif, patlayıcı, parlayıcı, zehirli nitelikli oldukları için arıtma ve bertaraf işlemlerinde oldukça dikkatli olunması gerekir. Tehlikeli atıkların sebep olduğu çevresel zararın önüne nasıl geçileceği, uygun olmayan atık yönetimlerinin neden olduğu sorunların nasıl çözüme kavuşacağı, tehlikeli atık oluşumunun ne şekilde azaltılacağı ve kaynakların korunması için içlerindeki değerli malzemelerin nasıl geri alınabileceği, üzerinde durulması gereken öncelikli bir konudur. Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliğine göre hurda aküler, "özel işleme tabi olan atıklar"dır (Görgüç, 2009; Gönüllü vd., 2010).

3.1. Kurşun ve Sülfürik Asit İçeren Akümülatörün Yapısı

Basit bir kurşun asit akümülatör; kutu ve kapağı, kurşun ızgara üzerine kurşun oksitli aktif malzeme sıvanmış bir pozitif ve bir negatif plaka, iki plaka arasına yerleştirilmiş bir ayırıcı (seperatör) ve sülfürik asit çözeltisinden meydana gelir. Kurşun asit aküler diğer akülere göre, birim maliyet başına en büyük kapasiteye ve daha uzun bir ömüre sahiptir (AKÜDER, 2021). Ayrıca diğer akümülatörlere göre, en büyük geri dönüşüm oranına sahip akülerin %97-99 oranı ile kurşun-asit aküler olduğu bilinmektedir. (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009). Kurşun-asit akünün yapısı Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kurşun-asit akümülatörün yapısı ve ana bileşenleri (AKÜDER, 2021).

Plakalar; akümülatörlerin enerji vermesini sağlayan en önemli parçalardır. Izgara plakanın iskeletini oluşturur. Izgaralar az miktarlarda antimuan ya da kalsiyum içeren alaşım kurşundan dökülür ya da genişletilmiş metal teknolojisi ile kalsiyumlu şeridin ezilerek genişletilmesi ile üretilirler. Izgaranın farklı özellikte hamurlarla (aktif madde) sıvanması ile artı ve eksi plakalar üretilir. Artı plakalar akımı veren plakalardır ve oksitlenme reaksiyonu bu plakada olduğundan, eksi plakalara göre daha kalın ve ağır üretilirler.

Seperatörler; mikron seviyesinde gözenekli yapıya sahiptirler ve elektriksel olarak yalıtkandırlar. Çoğunlukla polipropilen, polietilen, PVC veya cam lifinden üretilirler. Gözenekli yapıları sebebiyle elektrolit içinde iyon akışına izin verirler.

Elektrolit; plakaların içerisine daldırıldığı iyonların artı kutuptan eksi kutuba hareketini sağlayan sulandırılmış sülfürik asittir. Aktif madde ile tepkimesi sonucunda elektrik enerjisi üretirler. Elektrolitin yoğunluğu akünün özellikleri üzerinde etkilidir. Yüksek yoğunluklarda akü yüksek voltaj verir; fakat kısa sürede yıpranır. Düşük yoğunluklu elektrolitler ise volt ve marş basma gücünde azalmaya sebep olur. Elektrolit yoğunluğunun ölçülmesinde ‘bome’ ifadesi kullanılır (AKÜDER, 2021).

Akümülatör kutusu ve kapaklar; polipropilen kopolimer cinsi plastikten üretilirler. Bu malzemeler sayesinde sızdırmazlık, yalıtım, mekanik ve kimyasal özelliklerin korunması, uzun süreli dayanma gücü sağlanır. Elektriksel olarak yalıtkan olduklarından elektrolitle tepkimeye girmezler, elektrolitin aşındırıcı etkilerine karşı dirençlidir ve akümülatörü bir bütün halinde tutarak dış etkenlere dayanıklı bir yapı sağlar (AKÜDER, 2021; Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

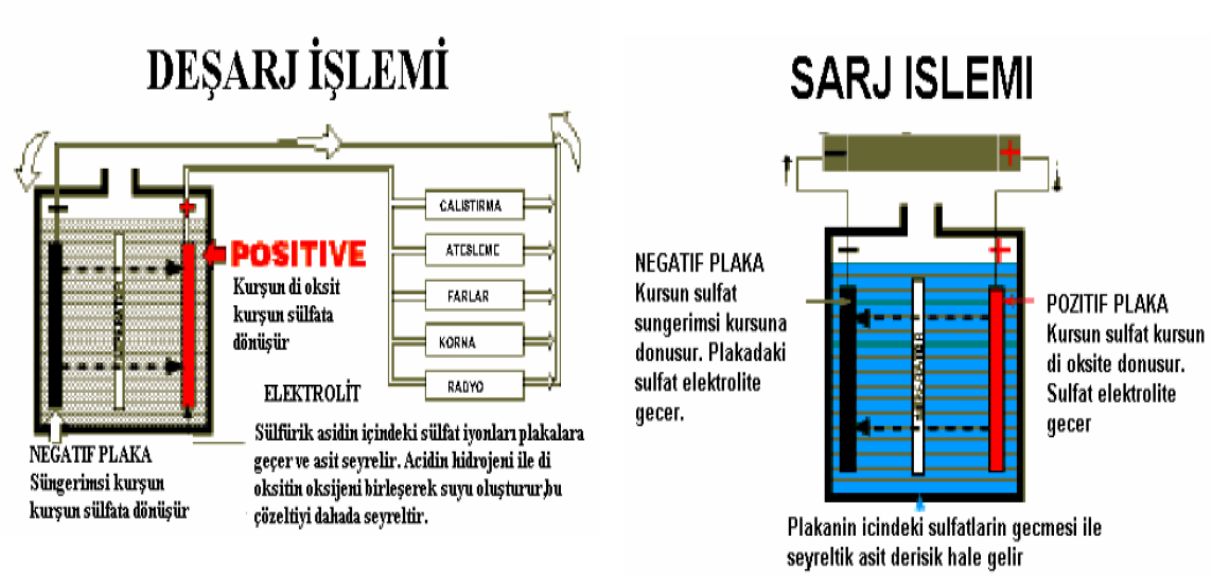
Kutup başları; her kurşun asit hücresi 2 Volttur. İstenen akü voltajına göre seri bağlanırlar. Bu sayede artı plakaların bağlı olduğu uç, artı kutup; eksi plakaların bağlı olduğu uç eksi kutup olarak belirlenir.

Gaz kapakları; akünün üretiminde kullanılan alaşımın özelliğine bağlı olarak hidrojen ve oksijen gazı çıkışı olmaktadır. Akü içinde basıncın belirlenen değerlerin altında kalması istenir. Bunun için gazın dışarıya çıkmasını sağlayan "buşon" adı verilen delikli kapaklar bulunur (AKÜDER, 2021).

3.2. Akümülatörün Çalışma Prensibi

Akümülatörlerde deşarj işlemi sırasında şekilde gösterilen reaksiyonla gerçekleşir. Kurşun dioksit ve kurşun, kurşun sülfata dönüşür. Tepkimelerin yönünün tersi düşünülürse akü şarj olur. Reaksiyonun yönünün tersine çevilebilmesi için dışarıdan akümülatörün geriliminin biraz üzerinde bir voltajın uygulanması gerekir. Akümülatörde deşarj yolu ile elektrik enerjisine dönüşen toplam miktara kapasite denir. Otomotiv aküleri farklı ölçülerde ve performanslarda üretilirler. Her akünün üzerinde kapasitesi, akım şiddeti ve kullanım gerilimi yazılıdır. Akülerin kapasitesi, plakaların yüzey alanına, plaka sayısına ve kullanılan separatörlerin geçirgenliklerine bağlıdır (AKÜDER, 2021; Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

Şarj sırasında plakalardaki sülfat anyonları açığa çıkarak elektrolit yoğunluğunu arttırır. Deşarj sırasında ise sülfat anyonları, elektrolitlere bağlanır ve bu sebeple elektrolitin yoğunluğu da azalır (Görgüç, 2009).



Şekil 3.2. Akümülatörlerde şarj ve deşarj işlemleri (AKÜDER, 2021).

3.3. Akümülatörlerin Çevre ve İnsan Sağlığı Üzerindeki Etkileri

Kullanılmış pil ve aküler; çöpe atılmamalı, toprağa gömülmemeli, akarsu, deniz veya göllere bırakılmamalı, yakılmamalıdır. Atık pil ve akülerin toplandıktan sonra ayrıştırma veya geçici depolama tesislerine, sonrasında da geri kazanım tesislerine taşınmasının sızdırmazlık koşulları sağlanmış, yetki belgesine sahip araçlarla yapılması gerekmektedir. Akülerin yapısında bulunan kurşun ve sülfirik asit çevre ve insan sağlığı açısından büyük bir tehdit oluşturmaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

3.3.1. Kurşun (Pb)

Bir kurşun-asit akünün ana bileşeni olan kurşun ağır bir metal olup solunumla, içme suyuyla ya da gıda zinciri yolu ile insan vücuduna alınabilir. Vücuda girdiğinde organlar kurşunu kalsiyum gibi tanır ve birikmeye başlar. İnsan vücudunda kurşun birikimi sinir sistemine zarar verir ve işitme kaybı, hemoglobin miktarının azalması, kansızlık, mide sorunları, böbrek ve beyin iltihaplanması, kısırlık ve kanser gibi sorunlara ve hatta toksik etkileri nedeniyle ölümlere sebep olabilir.

3.3.2. Elektrolit

Ağır metaller yanında akümülatörlerin elektrolit (sülfürik asit) içeriği de ağır metaller kadar tehlikelidir. Sülfürik asidin kontrolsüz bir şekilde çevreye salınması toprak, hava ve su kirliliğine neden olur. Bu sebeple kullanılmış pil ve akümülatörlerin tehdit oluşturmaması için ayrı toplanması, taşınması ve geri kazanılması gerekmektedir.

Sülfürik asit, cilde temas ederse veya buhar olarak solunursa, korozif özelliği sebebiyle vücuda zarar verir. Sülfürik asit deriye temas ettiğinde deride yanma oluşturur. Tekrarlanan ve uzun süre solunması ciddi akciğer ve bronş hasarlarına sebep olabilir, bağışıklık sistemine zarar verir. Kullanılmış atık bir aküdeki elektrolit, yenisinden 70 kat daha fazla kurşun derişimine sahiptir. Bu yüzden, kullanılmış akülerin elektrolitlerinin arıtılmadan çevreye verilmesi çevre için çok daha ciddi tehlike bir tehlikedir (Görgüç, 2009; Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

3.4. Atık Akümülatörlerin Toplanması

Atık akümülatör; yeniden kullanılamayan, evsel atıklardan ayrı şekilde toplanması, taşınması ve imha edilmesi gereken kullanım ömrünü tamamlamış akülerdir. Atık akümülatörler tehlikeli atık olmakla birlikte aynı zamanda ekonomik olarak değerli olan ve bu sebeple toplanarak geri kazanılması doğanın korunması ve ekonomiye katkı sağlaması açısından oldukça önemlidir (AKÜDER, 2021). Bir atık akünün bileşenleri ve içeriği Çizelge 3.1'de verilmiştir.

Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü (APAK) Yönetmeliğine göre, akümülatörlerin üreticileri (imalatçı, ithalatçı) yıl içinde piyasaya sürdükleri akümülatörleri % 90 oranında toplanmasını, geri kazanımını veya bertarafını sağlamak zorundadırlar. Yönetmelik, atık akülerin toplanması konusunda üreticilere, tüketicilere, toplayıcılara ve geri kazanım tesislerine bazı yükümlülükler getirmiştir.

Çizelge 3.1. Atık akü bileşenleri ve içeriği (Malayoğlu, 2011)

Hurda Akü Aksamı	Materyal İçeriği	% Ağırlık
Hurda Akü Plastik Aksamı	Dış Plastik Gövde (Polipropilen)	6
	Separatör ve Ebonit	2
Toplam Plastik Aksamı		**8**
Metalik Kurşun	Toz Metalik Kısım (Kurşun Pasta ve Oksit)	45
	Parça Metal Kısım	30
Toplam Metalik Aksamı		**75**
Su + Sülfürik Asit		**15**
Nem		**2**
TOPLAM		**100**

Tüketiciler araçlarının akümülatörünü değiştirirken eskisini, akümülatör ürünlerinin dağıtım ve satışını yapan işletmelere ya da araç bakım-onarım yerlerini işletenlerin oluşturduğu geçici depolama yerlerine ücretsiz teslim ederler. Eski aküyü teslim etmeden yeni akü alınması durumunda depozito ücreti öderler.

Sanayi kuruluşları ise üretim işlemleri sırasında kullandıkları aküleri, ömrünü tamamladıktan sonra üreticisine teslim edene kadar fabrika sahasında sızdırmazlığı sağlanmış bir zeminde en çok 90 gün bekletebilirler.

Dağıtım ve satış noktalarında, geri kazanım ve depolama tesislerinde, atık pil ve akümülatörlerin sızdırmazlığı sağlanmış beton zemin üzerinde bekletildiği alanlara geçici depolama alanı denmektedir. Atık akümülatörleri toplayan yerler atık aküleri bu alanda en çok 90 gün bekletebilirler. Sızdırma ve akıntı yapmayan akümülatörler en çok 5 tane olmak üzere üst üste yerleştirebilirler. Sızdıran akümülatörler ise aside karşı dayanıklı, sızdırmaz polipropilen kaplarda bulundurulur. Toplanan atık akülerin kayıtları tutularak, satışını yaptığı akülere ait atık teslim bilgilerini üreticisine bildirirler.

Atık akümülatörler, "Atıkların Karayolunda Taşınması Tebliğ" hükümleri doğrultusunda, lisanslı araçlar ile taşınır. Atık aküler bulundukları yerlerden Çevre ve

Şehircilik Bakanlığı tarafından oluşturulan MoTAT (Mobil Tehlikeli Atık Taşıma**)** sisteminden izinli geçici / ara depolama tesislerine veya GFB (Geçici faaliyet belgesi) / çevre izin ve lisanslı geri kazanım tesislerine yollarlar.

Geri kazanım tesisleri Çevre ve Şehircilik Bakanlığından çevre izin ve lisansı alırlar. Tesisine gelecek olan atık akülerin kabulünü MoTAT sisteminden onaylarlar. Geri kazanım tesisleri depolama alanına kabul ettikleri ve geri kazanıma gönderdiği atık akülerle ile ilgili bilgileri Bakanlık tarafından hazırlanmış olan kütle denge sistemine kaydederler (AKÜDER, 2021).

3.5. Atık Akümülatörlerin Geri Kazanım Süreçleri

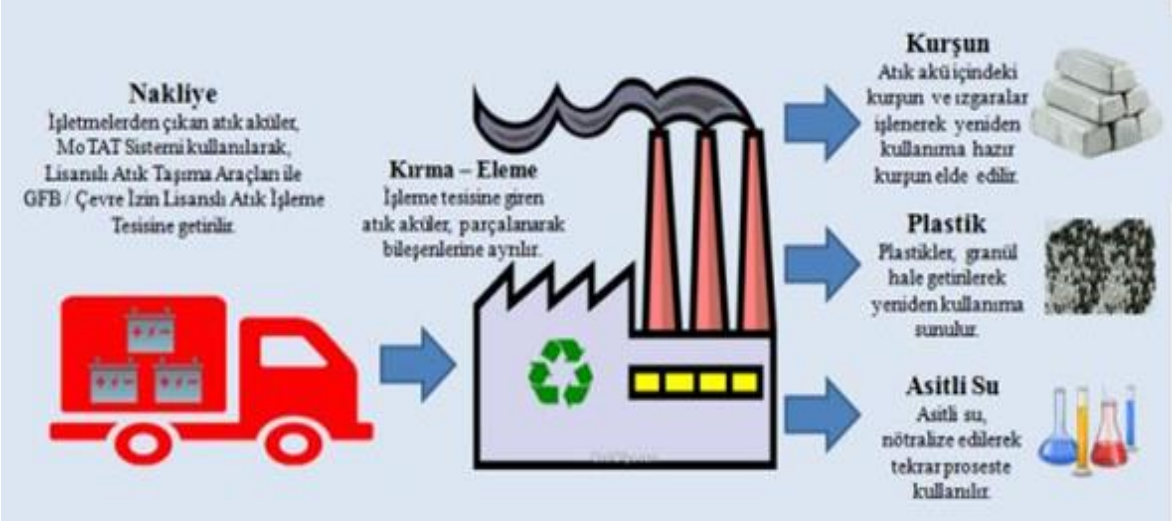
Yapısında bulunan tehlikeli maddeler sebebiyle atık aküler çevre ve insan sağlığı için büyük bir tehdit oluşturur. Her yeni üretilen aküyü oluşturan kurşun ve plastik malzemenin %80'i geri kazanım yoluyla elde edilen malzemeden üretilmektedir. Atık akü geri kazanım işlemleri sonunda oluşan çıktılar Çizelge 3.2.'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Atık akü geri kazanım çıktıları (AKÜDER, 2021).

Madde	%
Kurşun	50
Plastik	5
Asitli su	30
Filtre tozu+Cüruf	15

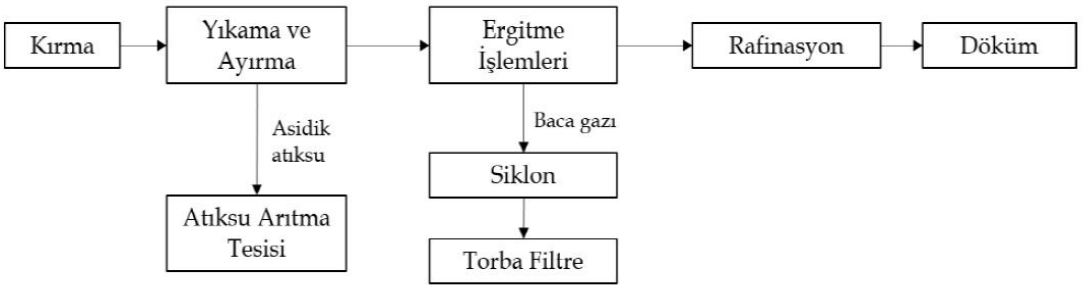
Atık akümülatör geri kazanım tesisleri Çevre ve Şehircilik Bakanlığından lisans almak ve tesise gelen atık aküleri ilgili mevzuat (Atıkların karayolunda taşınmasına ilişkin tebliğ) hükümleri doğrultusunda kabul ve beyan etmek zorundadır. Atık akü işleme tesisine gelen atık aküler, tesiste geçirimsizliliği sağlanmış, nemden uzak ve meteorolojik koşullardan korunan ayrı bir kapalı depolama alanına alınır. Daha sonra atık aküler kırma birimine alınır. Kırma biriminde parçalanan akünün metalik kurşun, pasta ve seperatör bölümleri kurşun geri kazanımına; polipropilen/plastik bölümleri plastik geri kazanımına; atık elektrolit çözeltisi ise nötralizasyon tesisine yollanır (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı,

2016 a; AKÜDER, 2021). Şekil 3.3.'de atık akümülatör geri kazanımı iş akış şeması verilmiştir.



Şekil 3.3. Atık akümülatör geri kazanımı iş akış şeması (AKÜDER, 2021).

Atık akü geri kazanımında genellikle birbirini takip eden üç işlem bulunur. Bunlar ön işlemler, ergitme işlemleri, rafinasyon ve dökümdür. Atık akü geri kazanımındaki süreçlerin akış şeması Şekil 3.4'te verilmiştir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).



Şekil 3.4. Akü geri kazanım tesisinde kurşun geri kazanımı akış şeması (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

3.5.1. Ön işlemler

Genellikle kırma, yıkama ve ayırma gibi işlemleri içermektedir. Bu ön işlemlerin amacı atık aküyü temel bileşenlerine ayırmaktır. Aküyü oluşturan temel bileşenlerin kütlesel dağılımları Çizelge 3.3.'te verilmiştir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

Çizelge 3.3. Aküyü oluşturan temel bileşenlerin kütlesel dağılımları (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

Bileşen	Kütlesel %
Kurşun-antimuan alaşımı bileşenler (plakalar, kutuplar vb.)	25-30
Elektrot pastası	35-45
Sülfürik asit	10-15
Polipropilen	4-8
Diğer plastikler (PVC, PE vb.)	2-7
Ebonit	1-3
Diğer (ör. cam vb.)	< 0,5

3.5.1.1. Kırma

Kırma işleminde, aküler bütün olarak ya da içindeki plakalar alındıktan sonra çekiçli değirmenlerde küçük parçalara ayrılmaktadır. Elektrot pastası, plastik parçaların tamamı, sülfürik asit, ebonit vd. bileşenler ezilerek küçük parçalara ayrılır ve sonraki adım için hazır hale getirilmektedir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

3.5.1.2. Yıkama ve ayırma

Yıkama ve ayırma, temel olarak yoğunluk farkından yararlanarak yapılan su ile yıkama işlemidir. Kırılıp parçalanmış akü parçaları suya daldırılarak sülfürik asit ve diğer safsızlıklardan arındırılmaktadır. Kırma aşamasında ayrı toplanan kurşun plakalar da, üzerlerindeki sülfürik asitin uzaklaştırılması için yıkanmaktadır. Özellikle bu yıkama işleminde sülfürik asidin uzaklaştırılması ergitme fırınlarında zararlı kükürtlü gazlarının oluşmaması için büyük önem taşımaktadır.

Suyla yıkama işlemi sırasında her türlü plastik parçalar yüzeyde toplanırken, Çizelge 3.4'de verilen içeriğe sahip elektrot pastası, kurşun plaka parçaları vb. metal, metal alaşımı ya da metal bileşiği bileşenler dipte toplanırlar (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

Çizelge 3.4. Kurşun-asit akülerin tipik elektrot pastası bileşimi (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

Bileşen	**% Ağırlıkça**
$PbSO_4$	60
PbO_2	28
PbO	9
Metalik kurşun	3

Yüzeyde ve dipte biriken bileşenleri ayırmak için üç ayrı hat oluşturulur. İlk hat, yüzeyde biriken polipropilenin önemli ölçüde geri kazanılabildiği plastik malzemeyi içerir. İkinci hat, dipte toplanan ve içinde bulunan metalik kurşun ve kurşun oksitlerin geri kazanılabildiği kurşun içerikli malzemeyi içermektedir. Üçüncü hat ise seyreltik sülfürik asit içeren atık süreç sularıdır. Bu asidik atık sular, nötralizasyon ile alıcı ortama verilebilecek kaliteye getirilebilmektedir. Deşarj etmek yerine atık su tesis içerisinde aynı süreçte yeniden kullanılabilmektedir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

3.5.2. Atık akümülatörden kurşun geri kazanımı

Akümülatör üretiminin ana bileşeni saf kurşun ve kurşunlu bileşiklerdir. Asıl kullanım alanı akü üretimi olan kurşun, sanayide pekçok alanda hammadde ve metal alaşım olarak kullanılan bir hammaddedir. Kurşun, birincil kaynak olarak cevherden, ikincil kaynak olarak ise atık akülerin geri kazanımıyla elde edilmektedir. İkincil kaynaklardan elde edilen kurşun daha ekonomik ve daha çevreci olduğu için önem taşır. Ülkemizde birincil kaynaklardan elde edilemeyen ve bu sebeple dışa bağımlı olunan kurşunu ikincil kaynaklardan, yani geri kazanım yoluyla elde etmek ülke ekonomisine ve çevrenin korunmasına ciddi katkılar sağlamaktadır (Malayoğlu, 2011; AKÜDER, 2021).

Yurt içinde, geri kazanım tesislerinin kapasitelerini dolduracak miktarda atık bulunmadığından, yani yeteri kadar kurşun üretimi gerçekleştirilemediği için kurşun ithal edilmekte ve yurt dışına önemli miktarda döviz çıkışı olmaktadır. Kurşun ihtiyacımızın geri kazanımdan elde edilmesiyle hem döviz tasarrufu hem de geri kazanım tesislerimizin tam kapasiteyle çalışması sağlanacaktır. Geri kazanım ile üretilen kurşun bileşikleri alaşımlandırılarak akü ızgarası üretimine uygun hale getirilebildiğinden geri kazanım sektörü, akümülatör üreticileri için büyük önem taşımaktadır (AKÜDER, 2021). Kurşun geri kazanım ünitesi süreç şeması Şekil 3.5'de verilmiştir.



Şekil 3.5. Kurşun geri kazanım ünitesi süreç şeması (AKÜDER, 2021).

Besleme ünitesinden fırına aktarılan metalik kurşun, külçe kurşun ve cüruf olarak açığa çıkar. Külçe haline getirilen kurşun, tekrar akü üretiminde kullanılır. Ergitme ve rafinasyon işlemi sırasında oluşan cüruflar, tehlikeli atık olarak değerlendirildiğinden bertaraf tesislerine gönderilir. Ergitme fırınlarından ve kurşun rafinasyonunda açığa çıkan baca gazları büyük oranda kurşun oksit tozları ve kükürtlü bileşikler içeren yüksek sıcaklıkta bir gaz olması sebebiyle atmosfere serbest bırakılmadan önce filtrelerden geçirilerek toplanır ve ergitme fırınına gönderilerek geri kazanılır (AKÜDER, 2021; Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

Kurşunlu akümülatörlerin geri kazanımı sonucunda yüksek ekonomik değere sahip olan kurşun %60 geri kazanılabilmektedir. 1 ton kurşunun cevherden üretilmesinde 345 kwh enerji harcanırken, 1 ton kurşunun atık akümülatörden geri kazanılmasında 115 kwh enerji harcanmaktadır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009).

3.5.2.1. Ergitme işlemleri

Ergitme işleminde kurşun plakaları, kurşun sülfat veya oksit ve kurşun külçeleri özel olarak tasarlanmış ocaklarda 900-1200°C'da ergitme işlemine tabi tutulurlar. Ergitme işlemi için farklı tipte ergitme fırınları kullanılmaktadır. Bu işlem genellikle kesikli bir süreçtir. Fırınlarda ergitme sürecine alternatif olarak son yıllarda kullanılan hidrometalurjik teknolojiler daha temiz bir seçenek olarak görülebilir.

3.5.2.2. Rafinasyon ve döküm

Herhangi bir kaynaktan geri kazanım tesisine gelen kurşunun içinde antimuan, bakır, arsenik, bizmut ve kalay metalleri bulunabilmektedir. İkincil malzemelerde ise dikkat edilmesi gereken safsızlar bakır ve antimuandır. Ham kurşuna elektrolitik ve pirometalurjik olmak üzere iki tür rafinasyon uygulanabilmektedir.

Elektrolitik rafinasyon yüksek maliyetli bir süreç olduğu için çoğunlukla tercih edilmez. Buna rağmen bazı avantajları vardır. Bunlar; tek basamakta kurşunu kalay dışındaki tüm safsızlıklarından ayırabilmesi ve kurşun içeren hiçbir gaz veya duman salınımı oluşturmamasıdır. Bu yöntemde külçe kurşun büyük plakalara dökülür ve plakalar anot olarak çözündükleri elektrolitik tanklara batırılırlar. Saf kurşun ise katot işlevindeki ince kurşun bir sacın üzerinde toplanır. Geride kalan safsızlıklar birçok karmaşık işlemle geri kazanılabilmektedir.

Pirometalurjik rafinasyon işlemi, sıvı ya da gaz yakıtlarla ısıtılan bir dizi kazandan ibarettir. Ergitme işleminden geçen külçe kurşun, pirometalurjik rafinasyon metodu ile bakır, kalay ve antimuandan ayrılır.

Rafinasyon işlemi bittiğinde yüksek saflıktaki kurşun (%99,99) bloklar ve ingotlara dökülür. İşlemden geriye kalan duman, cüruflar, oksitler ve diğer kalıntıların genellikle küçük bir yüksek fırında ya da döner fırında ergitildikten tekrar rafinasyon birimine iletilir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

3.5.3. Atık akümülatörden plastik geri kazanımı

Plastikler, akümülatör üretiminde akümülatör kabı ve seperatör yapımında kullanılırlar. Plastikler, su ve toprak kirliliğine sebep olduklarından atık akümülatörlerin içeriğindeki plastiklerin de geri kazanılması önemlidir.

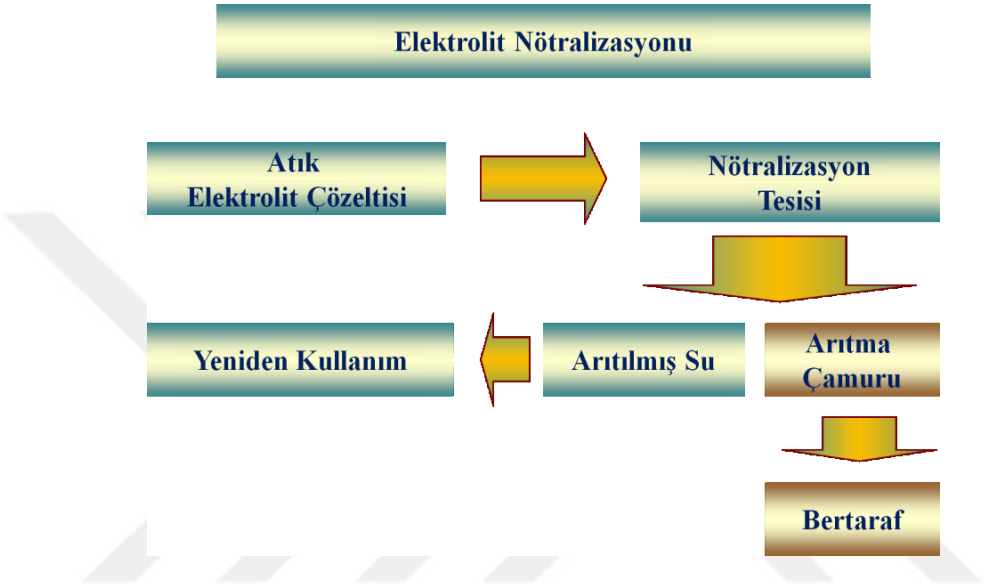
Nötralizasyon ünitesinden gelen plastik atıklar yıkama, durulama ve kurutma işlemlerinden geçirilerek granül üretimi için akredite laboratuvarlarda analiz edilirler. Granül üretimi için uygun olan plastiklerin satışının gerçekleştirileceği firma bilgileri ve analiz raporu sonucu tesis tarafından Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'na iletilir. Analiz sonucu uygun olmayan plastikler tekrar nötralizasyona işleminden geçirilmek üzere atık plastik depolama alanına gönderilir. Atık polipropilen/plastik geri kazanımı süreci Şekil 3.6.'de verilmiştir. Geri kazanılan plastikler yeni üretilen akü kutuları, su depoları veya saksıların imalatında kullanılabilir (AKÜDER, 2021; Görgüç, 2009).



Şekil 3.6. Polipropilen/plastik geri kazanımı süreci akım şeması (AKÜDER, 2021).

3.5.4. Atık akümülatördeki asitli suyun nötralizasyonu

Akü elektroliti genellikle geri kazanım tesislerinde nötralize edilir. Nötralizasyon birimine gelen atık elektrolit çözeltisi, arıtılmış su ve arıtım çamuru olarak çıkar. Arıtılmış su tekrar süreçte kullanılabilirken arıtma çamuru ise bertaraf edilir. Nötralizasyon süreci akım şeması Şekil 3.7.'de verilmiştir (AKÜDER, 2021).



Şekil 3.7. Nötralizasyon süreci akım şeması (AKÜDER, 2021).

3.6. Atık Akü Geri Kazanımı Sektöründen Kaynaklanan Atıklar

Pil veya akümülatör üretim ve bertaraf tesislerinden kaynaklanan üretim atıklarının yönetimi APAK Yönetmeliği kapsamı dışındadır. Bu atıklar özelliklerine göre Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği ya da Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliğine tabidirler.

Atık akü geri kazanımı sırasında, her aşamada, belli kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip atıklar oluşmaktadır. Atık akü geri kazanımı sonucunda ortaya çıkan atıklar plastikler, asit nötralizasyon çamuru, döner fırın cürufu ve baca gazlarıdır.

Akü geri dönüşümünde önce plastik (PVC) atıklar ayrılır. Akünün plastik parçaları, ilk olarak yıkama havuzuna gönderilerek sülfürik asit ve antimon, kurşun, macun gibi diğer katı malzemelerden ayrılarak, plastik atık deposunda biriktirilerek plastik geri dönüşümü

yapan firmalara gönderilir. Bazen plastik geri dönüşümü fabrikanın içerisinde oluşturulan tesislerde de yapılmaktadır.

Akü geri kazanım işlemi sırasında oluşan atık suyun pH değeri yaklaşık 2'dir ve çözünmüş ağır metal içeriğine sahiptir. Asit nötralizasyon çamuru, asidik elektolit çözeltisinin kireç ile nötralizasyonu sonucunda, çözeltideki metallerin çökelmesiyle oluşur ve hacimce işlenmiş suyun % 20'si kadardır.

Kurşun geri kazanımı sırasında uygulanan ergitme safhasında ise cüruf, demir talaşı, zift artıkları, baca gazları, mikron boyutunda tozlar ve az miktarda da olsa diğer safsızlıklar oluşur. Döner fırın cürufu 1200 ^{o}C'de kok, demir ve yakıt ilavesiyle macun, ızgaralar ve konektörlerin erimesinden sonra döner fırında camsı bir katı halinde oluşur ve bu cürufta kurşun ve demir bulunur (Görgüç, 2009).

Atık akü geri kazanımı tesislerinde oluşan atıklarının çoğunluğu pirometalurjik süreçlerden gelen cüruf, toz gibi atıklardır. Bunlardan kurtulmanın en doğrudan yolu, kurşun indirgeme (redüksiyon) yöntemi olarak hidrometalurjik yöntemleri kullanmaktır. Bu seçeneğin dezavantajları, henüz tam olarak yerleşmemiş olmaları ve yatırım ve işletme maliyetlerinin varolan ergitme yöntemlerine göre oldukça yüksek olmasıdır.

Birincil ve ikincil üretim cürufları, atıksu arıtma tesisinden gelen susuzlaştırılmış dip çamuru, baca gazı arıtımında torba filtrelerde biriken kurşun oksit içerikli baca gazı tozları ve diğer partiküller ergitme fırınlarına geri gönderilerek tesiste üretilen tehlikeli atık miktarı azaltılmakta ve bu malzemelerdeki kurşun geri kazanılarak kaynak israfı önlenmektedir. Böylece nihai cüruftaki kurşun miktarı %5 seviyelerine indirilebilmektedir. Günümüzde henüz nihai cürufun düzenli depolanmasından başka bir alternatif yoktur (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b).

3.7. Cüruf

Cüruf, metallerin ya da metal içeren cevherlerin ergitilmesi ile oluşan ve metalden daha hafif oksit ve silikat karışımını içeren, yoğunluk farkı sebebiyle yüzeyde toplanan bir

yan üründür. Cüruflar, pirometalürjik süreçlerde büyük miktarlarda oluşurlar ve geri dönüştürülmedikleri ya da kullanılmadıkları takdirde büyük bir atık kaynağı oluştururlar.

Cürufun kullanımında ülkemiz gelişmiş ülkelere göre geridedir. Endüstrileşmenin artmasıyla birlikte giderek daha fazla oluşan metalurjik cüruflar için düzenli depolama sahalarına ihtiyaç duyulmakta ve bertaraf maliyetleri artmaktadır. Aynı zamanda oluşan cüruf yığınları hava, toprak ve su kirliliği açısından da risk oluşturmakta, insan sağlığı ve bitki gelişimini etkilemektedir.

Cüruf yığınları gözenekli yapıda olup yağmur suları gibi çevresel faktörlerin etkisi ile yapılarında bulunan metaller aktif hale geçmekte ve bu durum çevre açısından potansiyel bir tehlike yaratmaktadır. Cürufların yeterli önlem alınmadan depolama sahalarında toplanması yeraltı suyunun ve toprağın kirlenmesine sebep olacaktır. Metalürji tesislerinde oluşan cüruflar tesis içinde depolandığında büyük alanları kaplayacaktır. Cürufların kullanımı, gerekli cüruf stok sahası ihtiyacını azaltabilecek ve doğal kaynakların korunmasına katkıda bulunacaktır. Bir sektörün yan ürünü durumundaki cürufun başka bir sektörde kullanılması ile temiz üretim çalışmalarına katkı sağlanacaktır.

Cüruf oluşumunu kaynağında azaltma ve oluşan cürufların değerlendirilmesi günümüzde oldukça önemlidir. Cürufları depolamak en son seçenek olmalıdır. Metalürjik ergitme cürufu sadece bir atık değil, aynı zamanda metalürjik süreçlerde ve diğer endüstrilerde kullanılabilen değerli bir ikincil bir hammaddedir. Oluşan cüruf geri kazanılarak sıfır atık hedefine ulaşılabilir.

Cüruf geri dönüşüm çalışmalarının amacı çevresel ve ekonomiktir. Cürufu değerlendirmek, bertaraf tesisine gönderilecek nihai atık miktarını azaltacak, böylece bertaraf maliyetini ve enerji kullanımı azalacak aynı zamanda da fırın ömrünü uzatacaktır. Doğal agregaların bir bölümünün veya tamamının cüruf ile yer değiştirmesi hammadde kaynaklarının korunması ve atık malzemelerin azaltılmasıyla önemli çevresel ve ekonomik kazançlar elde edilebilecektir.

Farklı metalürjik süreçlerden oluşan metalürjik cürufların özellikleri farklı olacağından bunlar farklı şekillerde kullanılabilir. Cüruflar kullanılmadan önce mutlaka

elementel bileşimi için analiz edilmelidir. Demir içeren cüruflar yapı malzemesi olarak kullanılabilirken demir olmayan cüruflar toksik özellikleri ve yarattıkları çevresel riskler sebebiyle daha az kullanılmaktadır. Cüruflardan metalik demirin ayrılması büyük kazançlar sağlarken aynı zamanda doğal kaynakların korunmasına da yardımcı olacaktır.

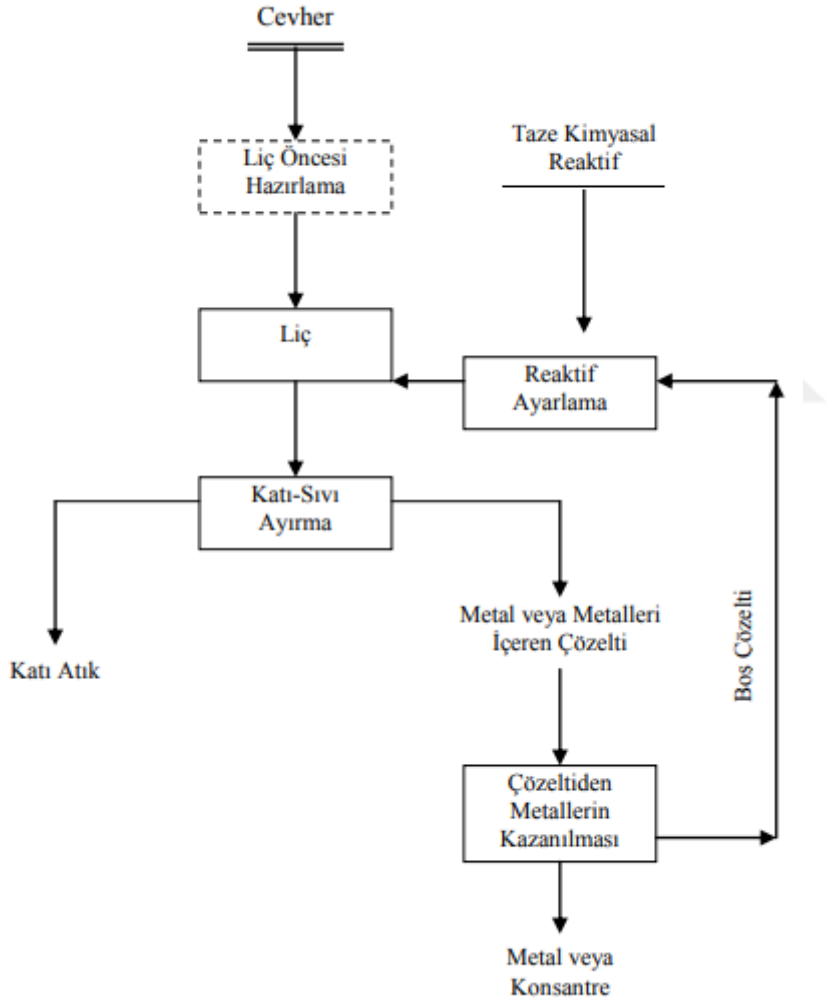
Çelik cürufundan metalik demirin ayrılması da birçok alanda önemli kazanç fırsatları yaratacak ve doğal kaynakların da korunmasına katkı sağlayacaktır. Benzer şekilde akü atık geri dönüşüm tesislerinde oluşan cüruftan demiri geri kazanmak da kazanç sağlayacaktır.

Birçok farklı özelliğe sahip cüruflar, duvar ve yer karoları ile kristal cam malzemelerin üretimlerinde kullanılabilmektedir. Seramik sektöründe bakır, silisyumlu manganez ve demir-çelik cürufları gibi atık malzemelerin kullanabilmesi için kimyasal bileşim ve maliyetlerinin uygun olması, cüruf geri dönüşüm çalışmalarında oldukça önemlidir. Cürufların briket ve tuğla üretimi, çimento sanayi, beton ve asfalt agregası, demiryolu balastı, dolgu malzemesi, yalıtım, cam üretimi gibi çeşitli kullanım alanı vardır. Çelik cürufu, iyonik bakır ve iyonik kurşun gibi bazı tehlikeli maddeleri atık sudan uzaklaştırmada kullanılabilir.

Ülkemizde Çevre ve Şehircilik Bakanlığı'ndan lisanslı bir cüruf düzenli depolama tesisi Kocaeli'de bulunmaktadır. İzmir'de ise cürufları büz boru, parke taşı ve agrega üretimi yapan lisanslı bir geri kazanım tesisi vardır (Uysal ve Bahar, 2018).

4. LİÇ

Bir katı içindeki kıymetli metal ya da metal gruplarının, kimyasal çözünürlük farkından faydalanarak, uygun bir çözücü ile seçimli olarak çözelti fazına alınması ve sonrasında çözelti fazından kazanılması işlemine liç işlemi denir. Hidrometalurjik süreçler asıl olarak metal iyonları ile ilgili olduğundan metalin çözünmesi önemli bir noktadır (Önal, 1985). Cevherden metalin kazanımını gösteren akım şeması Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. Liç sisteminin genel akım şeması (Önal, 1985).

Verimli bir liç sürecinde harcamaları en aza indirmek için süreçle ilgili olarak sağlanması gereken önemli detaylar vardır. Çözündürme koşullarının seçiminde ilk aşama işlemde meydana gelebilecek çözünebilir ürün çeşitlerinin belirlenmesidir. Eğer metal iyonları bir veya daha çok formda çözelti içinde çözülebiliyorsa, metal iyonlarının içinde bulunduğu çözeltinin potansiyel aralığı, hidrojen iyonu derişimi ve diğer iyonik bileşiklerin derişimleri belirlenmelidir. Çözelti içinde metal iyonlarını elde etmek için çözeltinin potansiyelini veya pH'ını ayarlamak gerekebilir.

Çözündürmeyi etkileyen bazı faktörler; partikül boyutu, çözücünün derişimi ve saflığı, çözücü ile cevherin reaksiyon süresi, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve karıştırma işlemleridir.

4.1. Liç Çözücüleri

Minerallerin liçi sürecinde yaygın olarak kullanılan çözücüler şunlardır:

- Su: Çözeltiye almak istenen bileşen suda çözünebiliyorsa ya da suda çözünebilen bir bileşime dönüştürülebiliyorsa bu durumda su uygun bir çözücüdür.

- Sulu tuz çözeltiler: Ferrik sülfat, kükürtlü minerallerin liçinde, sodyum siyanür, gümüş, bakır ve altının liçinde, klorlu su, kükürtlü cevherlerin liçinde kullanılır.

- Asitler: Sülfürik asit önemli bir çözücüdür. Oksit haldeki bakır cevherleriyle kolayca tepkimeye girer. Silikatlar sulu sülfürik asitte çözünmezken, karbonatlar ise çok fazla asit tüketimine ve köpük oluşmasına sebep olmaktadır.

- Bazlar: Amonyum hidroksit, bakır ve nikel gibi çözünen amin oluşturan metallerin cevherlerinden doğrudan elde edilmesinde kullanılmaktadır. Bazlar genellikle asitlere göre seçicidirler. Özellikle çok fazla asit tüketimi gerektiren mineraller için iyi bir çözücü olabilirler.

Liç işleminde kullanılacak çözücünün seçiminde aşağıdaki özellikler dikkate alınmalıdır.

- Çözücü liç işlemine tabi tutulacak malzemenin kimyasal ve fiziksel özelliklerine göre belirlenmelidir.
- Çözücü seçici olmalıdır yani çözmek istenilen bileşenleri çözmeli diğerlerini mümkün olduğunca çözmemelidir.
- Çözücü kolay bulunabilir, ekonomik ve verimli bir çözücü olmalıdır.
- Çözünen metal en az kayıp ile çözeltiden geri alınabilmelidir.
- Çözücü özütlenen katıdan ve elde edilen özütten kolayca ayrılabilme özelliğine sahip olmalıdır.
- Liç işleminde kullanılan bir çözücüyü tekrar tekrar süreçte kullanabilmek en büyük avantajdır. Bu nedenle çözücü geri kazanılabilir olmalıdır.
- İşletmede kullanılan malzemelerin korozyondan korunması ve zarar görmemesi için çözücü aşındırıcı olmamalıdır. Bu sayede yatırım, onarım ve bakım maliyetleri de azaltılabilir.
- Çözücü toksik olmamalıdır.
- Patlama ve yanma tehlikesi olmamalıdır.

4.2. Liç Teknikleri

Katıyı, liç işlemine hazırlamak için kırma, öğütme, eleme, zenginleştirme ve ısıl işlemler gibi ön işlemler yapılır. Liç işlemi iki temel basamaktan oluşmaktadır; kazanılması istenen metalin özelliklerine göre uygun bir kimyasal çözücü kullanarak çözmek istenilen bileşenin çözeltiye alınması ve daha sonra çözeltiye alınan bileşenin çözeltiden ayrılmasıdır (Ermiş, 2011).

4.2.1. Yerinde liç

Doğrudan cevher yatağına ya da eski madenlere uygulanan bir liç işlemidir. Çözücü cevherin üst kısmından kimyasal sulama yöntemiyle ilgili yere verilir. Yerçekimi ile cevher yatağından geçen çözelti alt bölgelerde oluşturulan drenaj kanallarıyla toplanır. Daha sonra yüklü liç çözeltisi yeryüzüne pompalanır. Bu tekniğin uygulanması, cevher yatağının geçirgenliğine bağlıdır. Kayaçların doğal gözenekliliği düşük ise patlayıcılar kullanılarak kayaçların kırılması ve çatlakların arttırılması gerekli olabilir. Çözeltiye alma süresinin uzun olması sistemin dezavantajıdır. Bir başka dezavantajı da çözücü sıvısının doğal yeraltı sularına karışarak kaybolmaması için büyük dikkat gerektirmesidir. Bu iki nedenle istenmez, birincisi çevredeki doğal su kaynaklarının kirlenmesi ve ikincisi üretim süreçlerinin verimliliğini düşüren metal kaybıdır. İşte bu yüzden yerinde liç uygulanmadan önce uygulanacak bölgenin coğrafı harita dikkatle incelenmeli ve su kaynaklarının yerleri tam olarak tespit edilmelidir. Bu liç yöntemi düşük maliyetli oluşu nedeniyle işletmeler tarafından kullanılmaktadır. Fakat yüksek verim sağlanması için üretimdeki hız, geri kazanım büyük ölçüde artırılmalıdır (Ermiş, 2011).

4.2.2. Yığın liçi

Maden stok sahalarında tane boyutu 15 cm'nin altına indirilmiş cevher yığın haline getirilir ve bir kimyasal çözücüyle işleme tabi tutulur. Cevher geçirimsizliği sağlanmış zemin üzerine yığılır. Sulama, yağmurlama gibi tekniklerle taze çözücü cevher yığınına verilir. Yüklü çözelti alttaki drenaj kanallarıyla alınır. Çözündürme hızı, cevher tanelerinin ortalama boyutunu düşürerek ve killi malzemelerin eleme yolu ile uzaklaştırılmasıyla arttırılabilir. Bu işlemler, önemli oranda liç çözeltisi ile minerallerin temasını ve yığının geçirgenliğini geliştirmektedir. Bu tip süreçlerin tipik ekstraksiyon verimi %60 civarındadır. Yığın liçi günümüzde bakır, uranyum ve altın, gümüş içeren cevherlere uygulanabilmektedir (Ermiş, 2011).

4.2.3. Tank ve süzme liçi

Tank liçi; belirli bir tane boyutun altına küçültülmüş cevherin bir tankta çözücü ile işleme tutulmasına dayanan bir metottur. Liç süresini kısaltmak için cevhere indirgeme ya da yükseltgeme gibi ön işlemler uygulanabilmektedir.

Çözücünün sabit bir cevher yatağından aşağıya ya da yukarıya doğru geçirilmesi ile yapılan işleme de süzme liçi denir. İnce taneli malzemeler yatak geçirgenliğine olumsuz etkisi nedeniyle uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle, kil içeren cevherler bu tekniğe uygun değildir.

Yüksek metal derişimli çözeltinin yüksek verimle (%80–90) elde edilmesi için zıt akım prensibine göre liç gerçekleştirilir. Bu yöntemde liç işlemi seri bağlanmış tanklarda aynı anda gerçekleştirilir. Bir tanktan geçirilen çözelti diğerine aktarılır. En taze liç çözeltisi en çok liç edilmiş tanka verilirken en yeni cevher tankına önceki tankta kullanılan liç çözeltisi verilir. Bu yolla çözünmesi en güç olan mineral taneleri en kuvvetli liç çözeltisi ile işleme tabi tutulurken aynı zamanda taze cevher tankındaki kolayca etkilenebilecek mineraller daha zayıf çözelti ile işlenmiş olur (Ermiş, 2011).

4.2.4. Karıştırmalı liç

Küçük tane boyutuna öğütülmüş cevherlerin bir tank içinde, atmosfer basıncında ya da farklı basınçlarda, mekanik ya da hava akışı ile karıştırılmasıyla gerçekleşen liç işlemidir. Bu liç yönteminin, diğer yöntemlere üstünlüğü oldukça kısa bir liç süresine sahip olması ve yüksek metal kazanma verimi elde edilmesidir. Bu sebeple günümüzde endüstriyel uygulamaları oldukça yaygındır. Mekanik karıştırma ile gerçekleşen liç işleminde; yüksek hızda dönen bir pervane kullanılır. Yüksek basınç altında yapılan liç işleminde ise otoklav adı verilen kapalı tanklar kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınç altında uygulanan liç yöntemi kükürt cevherlerinden Co, Ni, Cu, Zn, Al ve bazı uranyum cevherlerinden uranyum konsantrelerinin kazanımında sıkça kullanılır (Ermiş, 2011).

4.3. Liç Sürecine Etki Eden Parametreler

Liç sürecini etkileyen parametreler; tane boyutu, çözücü derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı, temas süresi, katı/sıvı oranı gibi değişkenlerdir.

a) Tane boyutu: Tane boyutu, diğer parametrelere kıyasla liç süresini ve hızını daha çok etkileyen bir parametredir. Genellikle katının öğütülerek tane boyutunun küçültülmesi, liç işleminde katı ile sıvının temasını olumlu yönde etkileyeceğinden çözmek istenen bileşenin çözücüsü tarafından çözeltiye alınan miktarını dolayısı ile liç verimini artırır. Bir katının karıştırılmalı liç sürecinde işlem görmesi için ince öğütme gerekebilir. Çözelti fazına alınması gereken bileşen katı parçacığın yüzeyinde tutunuyorsa katı öğütülmeyip parçalanması yeterli olabilir.

b) Çözücü derişimi: Liç işleminde kullanılacak çözücü, çözmek istediğimiz maddeye göre seçilmelidir. Çözücü maliyeti, işletme maliyetinin büyük bir bölümünü oluşturduğu için çözücü tüketimi azaltılmalıdır. Bu da en uygun çözücü derişiminin belirlenmesi ile gerçekleştirilir.

c) Sıcaklık: Genellikle yüksek sıcaklıklarda sıvıların viskozitesi düşük ve difüzyon katsayıları büyük olduğundan liç hızı artar. Ancak yüksek sıcaklıklarda çalışmak fazla miktarda istenmeyen maddenin de çözeltiye geçmesine veya katının zarar görmesine neden olabilir.

d) Karıştırma hızı**:** Karıştırma katı ile sıvı arasındaki difüzyon sınır katman kalınlığını azaltacağından veya ortadan kaldıracağından bu durum liç hızında artışa neden olacaktır. Bu nedenle en uygun karıştırma hızı belirlenmelidir.

e) Temas süresi: Katı ile çözücünün temas süresi önemli bir parametredir. Özellikle kesikli çalışmalarda en yüksek liç veriminin elde edildiği temas süresi belirlenmelidir.

f) Katı/sıvı oranı: Çözücü kapasitesinin bilinmesi çözücünün seçiminde önemli bir faktördür. Çözücü kapasitesi çözücüde çözünen maddenin doygunluk noktasıyla belirlenir. Kapasite özütlemede kullanılan çözücü miktarı bakımından önemlidir. Çözücü

kapasitesi ne olursa olsun çözücü miktarı, inert katı miktarına göre belirlenmelidir. Kapasite düşük olduğu zaman kullanılan çözücü miktarını artırmak gerekir. Böylece düşük çözücü kapasitesi çok seyreltik bir özütün elde edilmesine neden olur ve çözücünün uzaklaştırılması sırasında daha fazla enerji kullanılmasını gerektirir.

4.4. Liç Çözeltisinden İstenen Bileşenlerin Kazanılması

Liç işlemi sonrasında çözeltiye alınan değerli metal ya da metal bileşiklerin çözelti içerisinden zenginleştirip uygun saflıkta ve yoğunlukta ayrılması gerekir. Aynı zamanda istenmeyen diğer metalleri de bu çözeltiden ayırmak büyük önem taşır. Ayrıca liç işleminde kullanılan çözücünün de geri kazanılarak tekrar kullanılmak üzere sisteme geri beslenmesi ekonomik açıdan önemlidir. Çözelti fazına geçen çözmek istediğimiz bileşeni çözeltiden ayırmak için katı-sıvı ayırma, çöktürme ve kristallendirme işlemleri uygulanabilir (Ermiş, 2011).

4.4.1. Katı-sıvı ayırma

Liç işlemi sonunda çözünmeyen katıların uzaklaştırılması için çöktürme, filtreleme, ve yıkama işlemlerinin uygulanabilir. Karıştırmalı liç dışındaki süreçlerde katı-sıvı ayırma işlemi çöktürme ile gerçekleştirilmektedir. Karıştırmalı liç işleminde ise ayırma, filtreleme veya zıt akımlı yıkama ile yapılabilir (Ermiş, 2011).

4.4.2. Çöktürme

Çözelti içerisindeki istenmeyen metallarin çözeltiden alınması ve değerli metalin daha saf bir çözeltisini hazırlamak için yapılmaktadır. Çözeltideki safsızlıkların temizlenmesinde ve değerli metalin toz metal veya metal bileşiği olarak kazanılmasında kullanılmaktadır (Ermiş, 2011).

Uygun derişimdeki çözeltiden metal kazanımı için uygulanan çöktürme yöntemi kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki şekilde uygulanır. Kimyasal çöktürmede çözelti pH'ı ayarlanarak veya bazı kimyasal maddeler eklenerek değerli metalin oksit,

hidroksit veya tuz olarak çökmesi sağlanır. Asit liçi sonrası uranyumun oksitleri halinde çöktürülmesi buna örnek olarak verilebilir. Elektrokimyasal çöktürmede ise metal iyonun, dışarıdan gerekli iyonlar eklenip, indirgenerek metal halinde çöktürülmesi işlemidir. Bu çöktürme sementasyon veya elektroliz yöntemiyle yapılmaktadır. Sementasyonda çözeltiden kazanılacak metal iyonundan daha aktif bir metal iyonu ortama verilerek kazanılmak istenen metal çöktürülür. Siyanür liçi tamamlandıktan sonra çözeltideki altın ve gümüş, ortama daha aktif olan çinko ilave edilmesiyle çöktürülerek kazanılır. Benzer şekilde liç çözeltisinde bulunan bakır, daha aktif olan demir ortama eklendiğinde metal olarak çöktürülür (Ermiş, 2011).

4.4.3. Kristallendirme

Kristallendirme, homojen bir fazda, katı parçacıkların oluşturularak ayrılmasıdır. Katı parçacıklar, karın meydana gelişi gibi bir buhar faz içinde de oluşabilir. Suyun donarak tek büyük parça kristal halinde buz meydana gelmesi veya sıvıların içinde kristallenmeler şeklinde bir sıvının katılaşması meydana gelebilir. Kimyasal maddelerin büyük bir kısmı kristal halinde olduğundan kristallendirme işlemi endüstride oldukça önemlidir.

Kristallendirme yöntemleri, aşırı doygunluk durumuna erişme şekli göz önüne alınarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilirler.

a) Soğutma ile aşırı doygunluk: Sıcaklığın düşmesi ile çözünürlüğü önemli derecede azalan maddelere uygulanır.

b) Çözücünün buharlaştırılması ile aşırı doygunluk: Çözünürlük eğrisi yatay olan maddelerin çözeltisinin soğutulması ile kristallenme önemsenmeyecek kadar azdır bu tür maddelerin kristallenmesinde bu yöntem uygulanır.

c) Adyabatik buharlaştırma ile aşırı doygunluk: Buharlaştırıcı kullanılarak doymuş bir çözelti içerisinde süspansiyon halinde bulunan kristaller içerirken, buharlaştırıcının biraz soğutulması ile çözelti neredeyse katılaşır. Dik çözünürlük eğrisine sahip olan tuzlar buharlaştırıcıda derişik hale gelir ve bir kristalizatörde soğutularak kristallendirilir. Diğer adıyla vakumda adyabatik soğutma yönteminde, sıcak çözelti, çözücünün o sıcaklıktaki

buhar basıncından daha düşük bir toplam basınca sahip olan bir vakum odasına püskürtülerek gönderilirse, bu püskürme ani adyabatik soğumanın meydana gelmesine neden olur. Buharlaştırma ile birlikte soğutmanın uygulanması istenilen aşırı doygunluğun meydana gelmesine neden olur.

d) Kristallenmesi istenilen maddenin çözünürlüğünü azaltacak başka bir maddenin, çözeltiye eklenmesiyle yapılan kristallenme.

Kristalizasyon işleminin verimi, çözünürlükle ilgili bilgilerden hesaplanabilir. Bunun için çözeltinin başlangıçtaki derişimi ile işlem sonundaki sıcaklığının bilinmesi gerekmektedir.

Anhidrat (susuz) halinde kristallenen maddelerle ilgili verim hesaplamaları basittir. Bu durumda sadece, çözeltinin başlangıçtaki derişimi ile ürünün elde edildiği son sıcaklığa karşılık gelen çözünürlük arasındaki farkın alınması gerekir. Her iki derişim de katı maddenin yüzdesi olarak değil, çözeltinin sahip olduğu su miktarı ile belirtilmelidir. Çünkü çözeltinin sahip olduğu su inert maddedir ve işlem boyunca değişmeden kalır. Madde hidrat bir tuz halinde çökelecek olursa, ilk çözelti ve son çözelti için su fazlası esas alınarak belirlenen derişimler birbirinden çıkarılarak kristal miktarı belirlenir (Çataltaş,1973).

4.4.4. Elektroliz

Belirli derişim ve saflıktaki çözeltiden elektroliz yoluyla metal kazanma işlemidir. Bir sıvı içinden geçirilen elektrik akımı o sıvı içinde kimyasal ayrışmaya yol açar, bu olaya elektroliz ve olayın meydana geldiği ortama da elektrolit denir. Elektrolit tuz, baz veya asit içeren çözeltiler olabilir. Kimyasal ayrışma sırasında oluşan pozitif yüklü metal iyonları ile hidrojen iyonları katotta ve negatif yüklü metal iyonları ile oksijen anotta açığa çıkar. Potansiyel farklılığından yararlanılarak çözeltideki metal iyonlarının elektrolizle ayrılması ve katotta metal olarak kazanılması mümkün olmaktadır (Ermiş, 2011).

4.4.5. İyon değiştirme

Bir ara işlem olup, daha sonraki metal kazanma yöntemine uygun temizlik ve derişimde çözelti elde etmek için uygulanır. Çözeltiye geçen istenmeyen metal iyonlarının ayrılması veya istenilen metal iyonlarını seçici olarak çözeltide zenginleştirerek metal kazanma safhasına uygun saflıkta ve derişimde çözelti hazırlayabilmek için katı veya sıvı iyon değiştiricilerden faydalanılır (Ermiş, 2011).

5. DEMİR ELEMENTİ

Demir, endüstriyel önemi büyük olan ve yer kabuğunda oksijen, silisyum ve alüminyumdan sonra en bol bulunan elementtir. En önemli demir cevherleri hematit (Fe_2O_3), limonit ($Fe_2O_3.H_2O$), magnetit (F_3O_4) ve siderit ($FeCO_3$) olup, genellikle demir silikatlarla birlikte bulunurlar. Demir elementinin atom numarası 26, mol ağırlığı 55,847'dir. Periyodik tabloda 4. periyot ve 8. grupta yer alan bir geçiş elementidir. Demir elementinin erime noktası 1532^oC ve kaynama noktası 3000^oC'dir (Elvers vd., 1989). Metalik demir, demir oksidin yüksek fırında indirgenmesiyle elde edilir.

Demir orta derecede bir indirgenme aracıdır ve bundan dolayı da seyreltik asitlerde yavaş çözünür. Demir, bileşiklerinde +2 veya +3 değerlikli olabilir. Bunlardan $FeCl_2$ yeşil, $FeSO_4$ açık yeşil, FeS siyah, $FeCO_3$ beyaz ve Fe_2O_3 kırmızı renklidir (Hazer, 1995).

5.1. Demir Bileşikleri

Demir bileşikleri, özellikle oksitleri, genel olarak geçiş elementlerinden bile yüksek derecede katalitik aktiviteye sahiptirler. Tıpta ve veterinerlik alanında birçok demir bileşiği kullanılır. Eczacılıkta kullanılan önemli demir bileşikleri, demir (II) sülfat, demir (II) fumarat ve demir (II) glukonattır (Mark vd, 1967).

Demir sülfat, mavi-yeşil renkli, kristalimsi yapıya sahip, kokusuz bir kimyasal maddedir. Demir sülfat içerisindeki su miktarına göre; anhidrat (susuz), monohidrat, pentahidrat, heptahidrat şeklinde çeşitleri vardır. Kimyasal formülü $FeSO_4$ şeklindedir. Demir sülfat, bileşiminde %17-20 oranında demir bulunur (Anonim, 2021 a).

5.2. Demir (II) Sülfat

Demir (II) sülfat heptahidrat ($FeSO_4.7H_2O$) normal sıcaklıklarda çözeltiden kristallenir. Erime sıcaklığı 64 ^oC, yoğunluğu 1,899 g/cm^3 ve molekül ağırlığı 278,02 g/mol olan mavi-yeşil monoklinik kristal haldedir. Suda çok iyi çözünür, glikolde de çözünür, ancak sıvı amonyak, sıvı karbondioksit, alkol, aseton, metil asetat ve etil asetatta çözünmez

(Mark vd, 1967). Demir (II) sülfat heptahidrat kristallerinin kimyasal bileşimi Çizelge 5.1.'de ve farklı derişimli demir (II) sülfat çözeltilerinin 15 ^{o}C'deki yoğunlukları Çizelge 5.2.'de verilmiştir (Anonim, 2021 b).

Çizelge 5.1. Demir (II) sülfat heptahidrat kristallerinin kimyasal bileşimi (Anonim, 2021 b).

Bileşen	**% Ağırlık**
Demir	%20 ± %0.5
Kükürt	%12
Oksijen	%22
Su	%45

Çizelge 5.2. Farklı derişimli demir (II) sülfat çözeltilerinin 15 ^{o}C'deki yoğunluk değerleri (Mark vd, 1967).

$FeSO_4.7H_2O$, %	1	5	10	15	20	25	30	35	40
Özgül ağırlık, (g/cm^3)	1,005	1,0267	1,0537	1,0823	1,1124	1,1430	1,1738	1,2063	1,2391

Demir (II) sülfat heptahidrat 60-70^{o}C sıcaklığa ısıtıldığında üç mol suyunu kaybederek tetrahidrat şekline dönüşür. Havasız ortamda 300^{o}C' ye ısıtma ile beyaz toz halinde demir (II) sülfat monohidrat elde edilir (Elvers vd., 1989).

Demir (II) sülfat kuru havada tozlaşır ve nemli havada oksitlenerek, kahverengi, bazik demir (III) sülfat şekline dönüşür. Yeşil renk bazik bir tuzun varlığından dolayıdır ve bu tuzdan arındırıldığında kristallerin mavimsi beyaz ve açık havada kararlı olur.

Demir (II) sülfatın sulu çözeltileri hidroliz nedeniyle biraz asidiktir. Alkali çözeltide hava ile yükseltgenme hızı artar. Demir (II) sülfat çözeltileri, bakır tuzlarını bakır ve altına; gümüş tuzlarını da metale indirgemektedir. Potasyum permanganat ve potasyum dikromat indirgeme kantitatif demir tayini için analitik yöntemler olarak kullanılmaktadır (Mark vd., 1967).

5.2.1. Üretim yöntemleri

Demir sülfat heptahidrat genel olarak üç yöntemle elde edilmektedir.

1) Entegre demir çelik tesislerinde istenmeyen ürün olarak bir çeşit atık madde halinde demir (II) sülfat heptahidrat ortaya çıkar. Saflığı %85-95 arasındadır. Kullanım sınırlarının çok üzerinde insan ve çevre sağlığına zararlı ağır metaller içerir.

2) İkinci yöntemde ise, titan üretilmesi sürecinde demir sülfat, yan ürün olarak elde edilir. Bu ürün de yüksek miktarda ağır metal içerir. Su arıtmada, hayvan yemi yapımında, çimento üretiminde, gübre yapımında ve tekstil endüstrisinde kullanılır.

3) Demir sülfat, doğrudan hammaddeleri olan sülfürik asit ve demir metalinden elde edilir. Bu yöntem ile üretilen ürünün saflık derecesi en az %99,5'tir. Bu ürün mg/L seviyesinde ağır metal içerdiğinden istenen sınırlarda safsızlık bulundurur. Bu nedenle, bu yöntemle üretilen ürün ilaç, gıda ve kozmetik endüstrilerinde kullanılır (Elvers vd., 1989).

5.2.2. Kullanım alanları

Demir (II) sülfat, en önemli demir (II) tuzudur. Ferrik oksit, diğer demir bileşikleri, diğer sülfatlar ve su arıtımında kullanılır. Diğer kullanım alanları ise kimyasal işlemlerde indirgeyici madde olarak, ahşap korumada, yabani otları yok etmede, oymacılık ve litografi sanatında, kömür gazının saflaştırılmasında, tıpta, tekstil endüstrisinde, deri için bir boya olarak, elektrolitik demir üretiminde ve alüminyum için bir boya maddesi olarak kullanılmaktadır (Mark vd., 1967).

Demir(II) sülfat heptahidrat; çimentodaki zararlı krom bileşiklerini bağlamak veya toprak hazırlığı için kromat indirgeyici olarak kullanılır. Atık su arıtımında önemli miktarda kullanılmaktadır ve bu uygulama dünya çapında gün geçtikçe artmaktadır. Diğer uygulamaları ise gübre olarak, kanalizasyon suyunun arıtılmasında fosfat çökeltme, kanalizasyon bulamacının şartlandırılması, bahçecilikte demirin işlenmesi veya demir oksit pigmentleri üretmek için hammadde olarak kullanılmasıdır. Ayrıca mürekkep üretiminde ve yün boyamada kullanılmaktadır (Khanam vd., 2018).

6. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Tınkılıç ve Erdem (1996) tarafından yapılan bir çalışmada boksitten alüminyum üretiminde oluşan atık kırmızı çamurdan demir(II) sülfat ($FeSO_4.7H_2O$) üretimi araştırılmıştır. Sülfürik asit ile 170 ^oC 'de 3 saat süreyle çözündürülen kırmızı çamurdaki demir, çalışmalar sonucunda $FeSO_4.7H_2O$ olarak %86 verimle ayrılmıştır. Çalışmalar sonucunda düşük demir oranına (%38,57 Fe_2O_3) sahip olması nedeniyle pik demir üretiminde kullanılması uygun olmayan kırmızı çamurun, $FeSO_4.7H_2O$ üretiminde kullanılabileceği görülmüştür.

Konya yöresinden temin edilen ve %37,3 Mn içeren pirolüzit cevherinin sülfürik asit çözeltileriyle liç işlemi ile elde edilen çözeltiden mangan sülfat üretimi araştırılmıştır (Ekmekyapar vd., 1999).

Shen ve Forssberg (2003) çalışmalarında çeşitli cürufların oluşumunu, özelliklerini ve uygulamasını analiz etmiş, özetlemiş ve cürufların çevre üzerindeki potansiyel etkilerini tartışmıştır. Cüruflardan metallerin geri kazanılması için bir dizi yöntem incelenmiştir.

Gürel (2005) akü sanayi atıksularından emülsiyon sıvı membran tekniğini kullanarak kurşunun giderilmesi konusunu araştırmıştır. Alıcı ortamlarda düşük derişimleri bile oldukça zehirli olan kurşun (II) iyonunun, akü sanayi atıksularından ileri bir arıtım tekniği olan emülsiyon sıvı membran (ELM) sistemleriyle giderimi ve giderim üzerine çeşitli parametrelerin etkilerini incelemek amacıyla ayrıntılı bir çalışma yürütülmüştür. Çalışma sonucunda arıtımın ilk 5 dakikalık süresinde %99'un üzerinde yüksek giderim verimleri elde edilmiş ve kurşun derişimi 0,1 mg/L'nin altına indirilmiştir.

Tombul (2005) çalışmasında akülerin çevreye zararlarını incelemiş ve atık akülerin dünyadaki mevcut yönetimlerini gözden geçirilerek ülkemizde doğaya ve insan sağlığına zarar vermeden nasıl bir toplama, taşıma ve geri kazanım sistemi kurulması gerektiği ile ilgili bilgiler verilmiştir.

Sönmez (2006) çalışmasında atık akümülatör pastasının, değerlendirme yöntemlerinden birini kullanarak bu yöntemin verimliliği incelemiş ve düşük miktarda antimon içeren kurşun metali üretimi için ergitme işlemleri yapmıştır. Var olan atık akümülatör pastası değerlendirme yöntemlerinin yerine geçebilecek yeni yöntemler geliştirilmeye çalışılmıştır. Yapılan çalışma "NaOH ile çözümlendirme ve antimonsuz kurşun üretimi" ve "karboksilat senteziyle kurşun üretimi" olmak üzere iki farklı bölümden oluşmaktadır. Yapılan çalışmalar sonunda sırasıyla, atık akümülatör pastasının kükürdünün giderilmesi, $C_6H_8O_7.H_2O$ ve H_2O_2 içeren çözeltilerle çözümlendirilmesi, $Pb(C_6H_6O_7).H_2O$ çöktürme ve herhangi bir ilaveye gerek olmadan atıl atmosferde ısıtarak kurşun metali üretilmesi, yeni ve alternatif bir atık akümülatör pastası geri kazanım yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır.

Varınca (2006) tarafından yapılan çalışmada akü üretim tesisi arıtma çamurunun çimento ile katılaştırılarak kararlı hale getirilebilirliği incelenmiştir. Çalışmada, geri kazanılması zor ve her zaman mümkün olmayan çevre ve canlılar için zararlı atıkların, çimento ile katılaştırılması sayesinde ağır metallerin sızmasının azaltılması, var olan kaynakların, doğanın ve toplum sağlığının korunmasında başlangıç olması ve araştırma altyapısının oluşturulması amaçlanmıştır. Çalışmanın temel hedefi akü üretim fabrikası atıksu arıtma tesisi çamurlarının, farklı çimento türleri ile K/K işlemine tabi tutulabilirliği araştırmaktır. Bu amaçla, mukavemet ve sızma (TCLP) testleri yapılmıştır. Tüm çimento türlerinde karışımındaki atık oranı arttıkça mukavemette genel olarak bir düşüş görülmüştür.

Afacan (2006) çalışmasında demir çelik işletmeleri üretim prosesinde çok miktarda atıl olarak ortaya çıkan hurda demir ve öğütülmüş tufalin yeteri kadar değerlendirilmediğinden bahsetmiştir. Yapılan çalışmada hurda demir ve öğütülmüş tufal, reaktörde seyreltik asit ile tepkimeye sokularak demir sülfat üretilmiştir. Tufal, klor ve sülfat ile işleme tabi tutularak bileşik haline getirilmiştir. Tepkimeler neticesinde tepkimeye girmeyen katı çökeltiler ve yağ gibi atıklar flotasyonla sistemden uzaklaştırılmıştır. Flotasyon işlemi sonunda %40 derişiminde $Fe_2(SO_4)_3$ elde edilmiştir. Üretilen demir klorür ve demir sülfatın içme ve atık suların arıtılmasında kullanılabilirliliği ortaya konulmuştur.

Görgüç (2009) çalışmasında hurda akümülatörlerin geri kazanımı ve çevreye etkilerini araştırmıştır. Çalışmada akülerin özellikleri ve hurda akülerin çevreye ve insan

sağlığına olan etkileri ve geri dönüştürülebilirliği araştırılmıştır. Örnek işletmede, deşarj edilen atıksuda bulunan kurşunun uygun şekilde arıtılmadığı, pH değerinin çok düşük olduğu ve baca gazı emisyon değerlerinin standartlara uygun olmadığı belirlenmiştir. Akü geri kazanımının çevreye en az zarar verecek biçimde yapılması için atıksudan kurşun gideriminin artırılması ve yakma sisteminin daha verimli çalışması gerektiği sonucuna ulaşılmıştır.

Ekici (2009) çalışmasında akü üretim atıksularının elektrokimyasal metot ile arıtımını incelemiştir. Kullanılan yöntem ile Kurşun ve Zn-Pb içeren akü üretim atıksularının etkili bir şekilde artılabilirliği görülmüştür.

Erkan (2012) çalışmasında kurşun içerikli cürufun çevreye verdiği toksikolojik etkiler değerlendirilmiştir. Atığın ve stabilizasyon/solidifikasyon yöntemi ile farklı oranlarda beton içinde kullanılması ile toksik etkilerinin giderilebileceği belirlenmiştir.

Yolcu (2013), atık akü pastalarından elektrolitik yöntemle kurşun geri kazanımı konusunda bir araştırma yapmıştır. Çalışmada sülfat elektrolitik olarak giderildikten sonra sülfatı giderilmiş pastadan düşük sıcaklıkta karbotermik indirgeme yöntemiyle kurşun kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Varınca (2015), akü üretim tesisi arıtma çamuruna çimento esaslı katılaştırma/kararlılaştırma metodunun uygulanabilirliğini incelemiştir. Çalışma kapsamındaki deneysel çalışmalarda, bir akü üretim tesisi atıksu arıtma tesisinden çıkan kurşun, krom ve kadmiyum gibi ağır metal içeriğine sahip arıtma çamuruna çimento esaslı K/K yönteminin uygulanması ile elde edilen katılaştırılmış malzemenin basınç dayanımı ve sızma özelliklerinin zamansal değişimi incelenmiştir. Sonuç olarak; katılaştırılmış malzeme numuneleri uygulamada hesaplanacak basınç dayanım gereklerine göre kullanılabilir durumda olduğu ve %50 ve altındaki atık-çimento karışım oranlı katılaştırılmış malzemenin tamamı 7. gün itibariyle tehlikesiz atık depolama tesisi olan II. sınıf depo tesislerinde depolanabileceği saptanmıştır.

Qifeng vd. (2016) tarafından yapılan atık asidin kirliliğini azaltmak ve içindeki demir ve sülfürik asidin daha yoğun bir şekilde kullanılmasını sağlamak amacıyla sülfat içerikli

atık sulardan sülfürik asit ve demir geri kazanımı yapılmıştır. Optimum koşullarda, yaklaşık %98 oranında Fe (III) ve sülfürik asit, sülfat içerikli atık sulardan elde edilmiştir.

Yang vd. (2015) tarafından kırmızı çamurun oksalik asit kullanılarak liç yöntemiyle demirin geri kazanılması incelenmiştir. Liç sonrası filtreleme yapılarak oksalik asit tekrar teknik işlemlerde kullanılmıştır.

Tibet (2016), atık akülerin değerlendirilmesinde oluşan cürufların bertarafı konusunda bir çalışma yapmıştır. Çalışmalarda cüruf atığının stabilizasyon / solidifikasyon yöntemiyle bertarafı da araştırılmış bu amaçla çimento deneyleri de gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucu çimentoya %10 oranına kadar cüruf ilave edildiğinde çimentonun basınç dayanım değerlerinde düşme olmasına rağmen standartları karşıladığı ancak çimentonun donma süresinin 4 saatten 16 saate çıkarak uzadığı görülmüştür. Çimento örneklerine uygulanan liçing testlerinde ise kurşun salınımının olmadığı gözlenmiştir. Çalışmalarda faktöriyel tasarım yöntemi ile deney sonuçları istatistiksel olarak değerlendirilmiş ve sonuçların istatistiksel olarak anlamlı çıktığı bulunmuştur.

Sun vd. (2017), Çin'de kullanılmış kurşun-asit pil geri dönüşümü ve kurşunun kütle akışı üzerine bir inceleme ve sürdürülebilir analizler yapmışlardır. Kurşun Çin'deki en büyük ağır metal kirleticilerinden biridir. Bu araştırma, Çin'deki lider endüstrinin araştırılmasına ve ayrıca kullanılmış kurşun asitli piller için teknolojilerin geliştirilmesine dayanan geri dönüşüm durumu hakkında kısa bir genel bakış sunmaktadır. Pirometalurji, hidrometalurji ve daha yeşil teknolojileri içeren farklı teknolojilerin temel ilkeleri ve araştırma odakları özetlenmiş ve karşılaştırılmıştır. Daha sonra kurşun-asit pilin tüm yaşam döngüsü analizlerine dayalı olarak kurşunun sirkülasyonu hesaplamıştır.

Li vd. (2017) tarafından katı atıkları azaltmak amacıyla yapılan çalışmada kurşun cürufundan eritme işlemiyle demir kazanımı yapılmış ve yüksek sıcaklıkta % 99,61 oranında dökme demir elde edilmiştir.

Khanam vd. (2018) tarafından atık bertaraf probleminin azaltılması ve demir sülfat heptahidrat üretimi için yeni bir üretim yönteminin geliştirilmesi amacıyla yapılan bir çalışmada; yüksek miktarda demir içeren atık teneke süt kutularından sülfürik asit liçi ile

demir sülfat elde edilmiştir. Çalışmalar sonucunda demir içeren teneke kutudan yaklaşık % 98 oranında demir kazanılmış ve sülfürik asit liçi ile yüksek saflıkta demir sülfata dönüştürülmüştür.

Uysal ve Bahar (2018) tarafından yapılan bir çalışmada cüruf çeşitleri ve kullanım alanları incelenmiştir. Ülkemizde cüruf kullanımının gelişmiş ülkelerin gerisinde olduğunu vurgulayarak çeşitli üretimler sonucu oluşan metalik cürufların özelliklerinden bahsetmişlerdir.

Pan (2019), kullanılmış kurşun asit pillerin geri dönüşümünden ikincil kurşun üretiminin sürdürülebilirlik değerlendirmesi ile ilgili bir çalışma yapmıştır.

Alev (2019), hurda kurşun-asit geri dönüşüm sürecinden gelen külçe kurşunun rafinasyon aşamasında elde edilen cüruftan antimon kazanımı üzerine laboratuvar ölçekli çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık %4,8 Sb içeren cürufa hidrometalurjik yöntem olan alkali sülfür liç süreci uygulanmıştır. Liç sürecinde, çalışma sıcaklığının (25^{o}C, 60^{o}C, 90^{o}C), liç süresinin (2, 4, 6 ve 8 saat) ve sodyum sülfür (Na_2S) derişiminin (1M, 2M, 3M) cüruftaki antimonun çözelti içerisinde çözünme miktarına olan etkisi incelenmiştir. Deneylerde kullanılan cüruf öncelikle altı farklı elek aralıklarında analiz edilmiştir ve elek analizinin etkisi görülmediği için tozlar karıştırılıp halkalı merdane kullanılarak öğütülmüştür. Yapılan kimyasal analiz sonucuna göre cürufun yüksek oranda Pb (%91,65) ve %4,8 Sb içerdiği tespit edilmiştir. XRD ile minerolojik bileşimine bakıldığında ise ana fazların Pb, PbO, $PbSb_2O_5$ ve SnO_2 olduğu görülmüştür. 90^{o}C sıcaklıkta, 3M Na_2S ve 0,75 M NaOH içeren alkali sülfür çözeltisi kullanılarak 8 saat süren deney koşulları altında en yüksek verim %88,52 olarak bulunmuştur.

Yapılan bir çalışmada demir (III) klorür ve demir (II) sülfat üretimi ile ilgili alternatif metotlar araştırılmış ve deneysel çalışmalar ile uygulanabilirliği incelenmiştir. Kimyasal üretiminde farklı kaynakların kullanılabileceği üç alternatif teknoloji ortaya konmuş ve bu teknolojilere ait üretim maliyetleri karşılaştırılmıştır. Klor sürecine üç farklı hammadde kullanımıyla demir (III) klorür üretimi yapılabilmektedir. Klor sürecinde alternatif olarak geliştirilen sülfat sürecinde hammadde olarak tufal kullanılmakta ve maliyeti diğer alternatiflere göre oldukça düşüktür. Sonuç olarak tufaldan $Fe_2(SO_4)_3$ üretimi belirtilen

yöntemler içerisinde en ekonomik yaklaşımı oluşturmaktadır. Tufaldan $Fe_2(SO_4)_3$ üretimi, farklı kaynaklardan $FeCl_3$ üretimine ve yurt içi/yurt dışı tedarikine göre maliyet açısından 3-4 katı daha ucuz olduğu belirlenmiştir (Anonim, 2021 c).

7. MATERYAL VE YÖNTEM

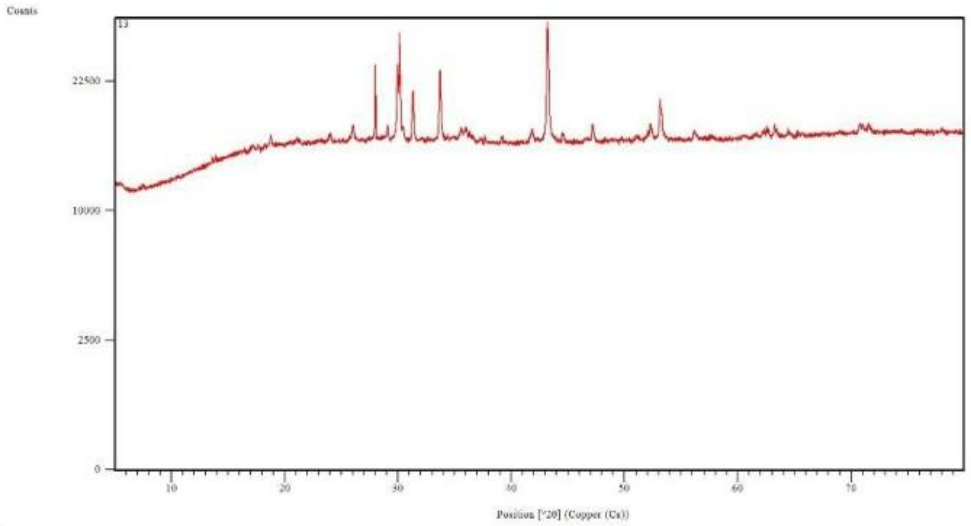
7.1. Atık Cüruf Numunesinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Deneylerde kullanılan cüruf ve asitli atık su bir akü geri kazanım tesisinden temin edilmiştir. Cürufun elek analizi yapılarak farklı tane boyut aralıklı örnekler elde edilmiştir. Deneylerde -0,075 mm +0,053 mm tane boyutlu cüruf örneği kullanılmıştır. Elenen örnekler 100^{o}C' deki etüvde 12 saat kurutulup, stoklanmıştır. Cürufun %38,12 Fe içerdiği gravimetrik analiz ile belirlenmiştir. Asitli atık suyun yoğunluğu 24^{o}C de 1,1097 g/mL, hacimce derişimi %8,18 olarak bulunmuştur. Cürufun kimyasal analizi Panalytical Zetium marka XRF cihazı ile belirlenmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan cürufun kimyasal bileşimi Çizelge 7.1'de verilmiştir. Cüruf yapısındaki fazlar Panalytical Empyrean marka X- ışını difraktometresi (XRD) kullanılarak belirlenmiştir (Şekil 7.1). Cüruf içerisinde ağırlıkça yüksek oranda demir oksit, demir sülfür ve daha az olarak da kurşun sülfat, kurşun oksit, kurşun silikat ve kurşun sülfür bulunmaktadır. Deneysel çalışmalarda kullanılan sülfürik asit ve diğer kimyasal maddeler Merck ticari ürünüdür.

Çizelge 7.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan atık akü cürufunun kimyasal bileşimi

Bileşen	**% (Ağırlıkça)**	**Bileşen**	**% (Ağırlıkça)**
Fe_2O_3	47,445	BaO	0,316
SiO_2	4,916	Cr_2O_3	0,299
SO_3	4,054	CuO	0,241
Na_2O	3,946	K_2O	0,142
PbO	2,636	TiO_2	0,099
Al_2O_3	1,603	NiO	0,080
CaO	1,587	SnO_2	0,055
MgO	1,090	P_2O_5	0,041
MnO	0,472	KK	30,630
ZnO	0,348		



Şekil 7.1. Cüfurun X-ışını kırınım deseni.

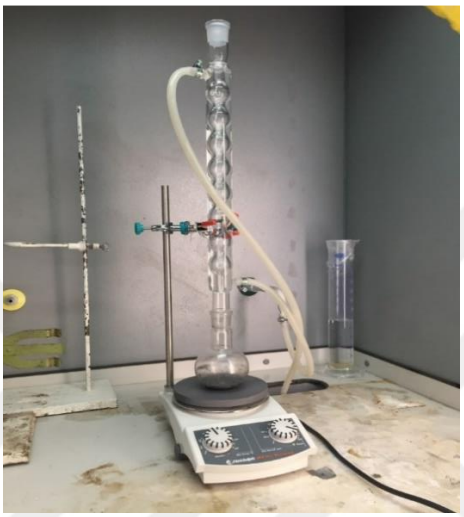
7.2. Deneysel Yöntem

Deneysel çalışmalarda -0,075 mm +0,053 mm tane boyut aralığındaki cüruftan 5 g örnek tartılarak cam balona konuldu. Üzerine 40 mL hacimce %15'lik H_2SO_4 çözeltisi eklendi. İçine kaynama taşları koyularak 4 saat geri soğutucu altında 100 ^oC sıcaklıkta liç işlemi yapıldı. Liç işlemi deney düzeneği Şekil 7.2'de gösterilmiştir.



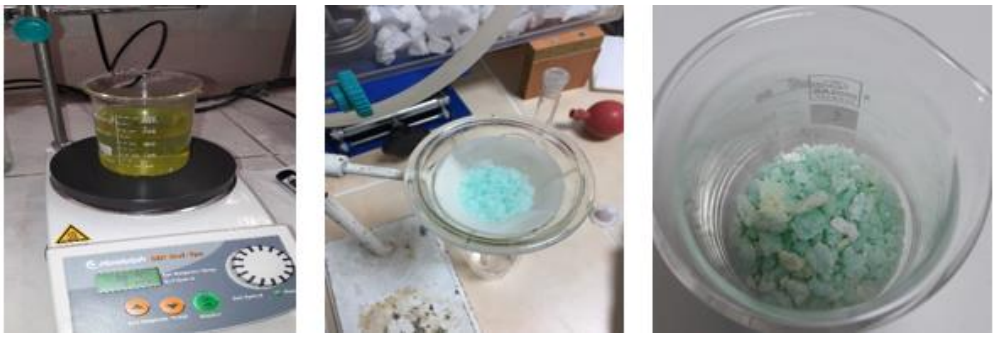
Şekil 7.2. Liç işlemi deney düzeneği.

Liç sonrası çözelti oda sıcaklığında kendi halinde soğumaya bırakıldı. Soğuyan çözelti süzgeç kağıdından süzülerek kalan katı kısım ayrıldı, kurutuldu ve tartıldı. Süzüntüden 2 mL örnek alınıp, çözeltiye geçen demir miktarı gravimetrik analiz ile belirlendi. Geriye kalan süzüntüye Fe^{+3} iyonlarının Fe^{+2} iyonlarına indirgenmesi için 4 g demir tozu eklendi. Şekil 7.3'te gösterilen düzenekte 40 ^{o}C'de 24 saat geri soğutucu altında ısıtıldı (Tınkılıç ve Erdem, 1996).

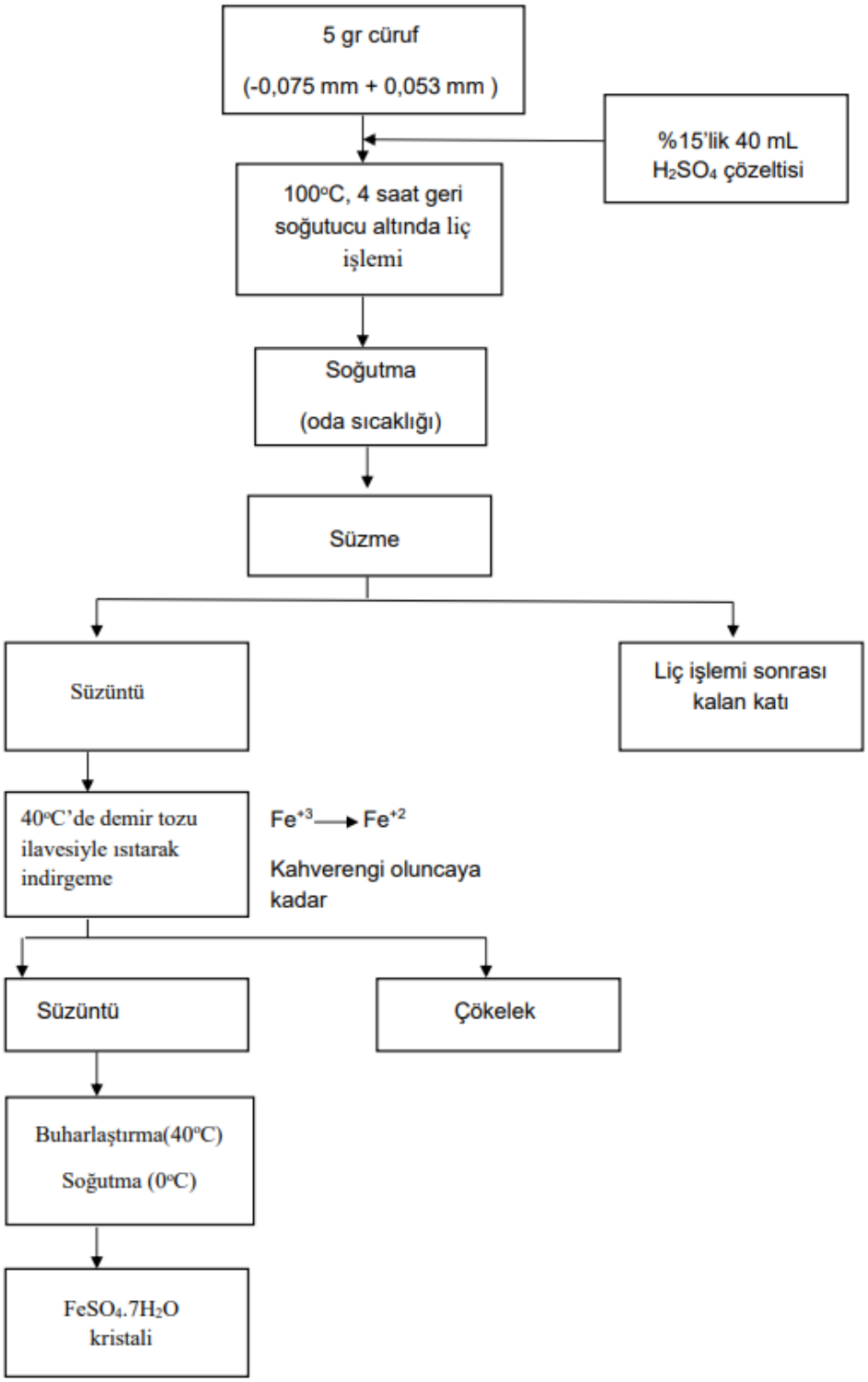


Şekil 7.3. 40 ℃'de yapılan indirgenme işlemi düzeneği.

Bu işlemden sonra çözelti tekrar süzülerek diğer safsızlıklar uzaklaştırıldı. Berrak çözelti yaklaşık 40℃'de 50 mL hacmine kadar buharlaştırılıp, buz banyosunda soğutulup süzgeç kağıdına aktarılarak soğuk su ile yıkandı (Şekil 7.4). Yeşil-mavi kristal halinde $FeSO_4.7H_2O$ kristallendirildi. Daha sonra kurutulup, tartıldı. Deneysel çalışmanın akış şeması Şekil 7.5'te verilmiştir.



Şekil 7.4. Buharlaştırma, kristallendirme işlemlerinden sonra elde edilen $FeSO_4.7H_2O$.



Şekil 7.5. Deneysel akış şeması.

7.3. Asitli Atık Suyun Yoğunluğunun Belirlenmesi

Temiz bir piknometre (25 mL) 105 ^{o}C'deki etüvde 30 dk bekletilip, boş tartımı 20,4221 g olarak alındı. Piknometre içine saf su doldurulup, sıcaklığı 23,8 ^{o}C olarak kaydedildi. Piknometre içindeki fazla su taşırılarak, iyice kurulandı ve tartıldı. Piknometredeki saf su boşaltılarak, tekrar 105 ^{o}C'de 30 dk kurutulup, desikatörde 15 dk soğuması beklenildi. Piknometre içine atık asit çözeltisi koyulup sıcaklığı 23,8 ^{o}C olarak ölçüldü. Piknometrenin kapağı kapatılarak taşan sıvıdan ıslanan piknometre kurulandı ve tartıldı.

Dara ağırlığı = 20,4221 g

(Su + dara) ağırlığı = 45,8967 g

(Su + dara) ağırlığı – dara ağırlığı = 25,4746 g

(Asitli atık su + dara) ağırlığı = 48,6921 g

(Asitli atık su + dara) ağırlığı – dara ağırlığı = 28,2700 g

$$d = \frac{28,2700}{25,4946} = 1,1097 \text{ g/mL}$$

7.4. Asitli Atık Su Çözeltisinin Derişim Tayini

Atık akü asitinden 1 mL numune alınıp, erlende 20-30 mL'ye seyreltildi. Numuneye 5-7 damla metil kırmızısı indikatörü eklendi. Faktörü bilinen ayarlı 0,1 N NaOH çözeltisi ile renk sarıya dönünceye kadar titrasyon yapıldı. Saf sudan kaynaklı CO_2'den hata gelmesini önlemek için 2-3 dk sıcak su banyosunda bekletildi. Oda sıcaklığına soğutuldu. Renk değişti ise tekrar sarı renge kadar titre edilip, toplam NaOH sarfiyatı bulundu. Tayin paralel üç numune ile yapılarak hesaplamalarda NaOH sarfiyatının ortalaması kullanıldı.

$$X_{H2SO4} = S_{NAOH} \text{ x } C_{NaOH} \text{ x } F_{NaOH} \text{ x } m_{H2SO4} \qquad (7.1)$$

X_{H2SO4} = 31,23 x 0,1 x 098327 x 0,049

X_{H2SO4} = 0,150467 g

X_{H2SO4} = 150,467 g H_2SO_4 / 1000 mL atık asit

$d_{atık\ asit}$ = 1,1097 g /mL

$d_{atık\ asit}$ = 1109,7 g / 1000 mL atık çözeltisi

1109,7 g atık çözeltisinde 150,467 g H_2SO_4 olduğuna göre 100 g atık çözeltisinde 13,56 g H_2SO_4 bulunmaktadır.

Ağırlıkça % H_2SO_4 = %13,6

d_{H2SO4} = 1,84 g/ml

Hacimce % H_2SO_4 = $\frac{150{,}467\ \text{g}\ H_2SO_4}{1000\ \text{ml atık asit}} * \frac{1\ \text{ml}\ H_2SO_4}{1{,}84\ \text{g}\ H_2SO_4} * 100 = 8{,}18$

7.5. Gravimetrik Demir Tayini

Demir gravimetrik olarak çoğunlukla demir (III) oksit (Fe_2O_3) halinde tayin edilir. Demir tayini için liç süzüntüsünden alınan 2 ml'lik numunede demir tayini yapıldı. Demir iyonunun +3 değerlikli hale gelmesi için numunenin üzerine 1 ml derişik HNO_3 ilave edilerek beherin üzeri saat camı ile kapatılarak ısıtıldı. Bu sırada yeşil-sarı çözelti oluştu. Fe^{+2} iyonları Fe^{+3}'e yükseltgendi. Daha sonra çözelti saf su ile 100-150 ml'ye seyreltildi. Tekrar su banyosunda 5 dk ısıtıldı. Sıcak çözeltiye ½'lik NH_3 çözeltisi damla damla eklenerek demir, kırmızı-kahverengi demir (III) hidroksit ($Fe(OH)_3$) olarak çöktürüldü. NH_3 kokusu gidene kadar su banyosunda ısıtıldı. Siyah band süzgeç kağıdından süzüldü. Yakma sırasında $FeCl_3$ oluşmaması için NH_4NO_3 ve NH_3 içeren yıkama çözeltisi ile çökelti yıkanarak ortamda bulunabilecek Cl iyonları uzaklaştırıldı. Süzgeç kağıdı ve içindeki çökelti 700^oC sıcaklıktaki sabit tartıma getirilmiş porselen kroze içerisine konuldu. Çökelti sıcaklığı

kademeli olarak artırılan kül fırınında 700 ºC sıcaklıkta 1 saat bekletildi ve soğutularak tartıldı (Gedikbey vd., 2004).

Reaksiyonlar :

$$Fe_2^+ + 2H^+ + NO_3^- \Leftrightarrow Fe_3^+ + NO_2 + H_2O \quad (7.2)$$

$$Fe_3^+ + 3NH_3 + 3H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3(k) + 3NH_4^+ \quad (7.3)$$

$$2Fe(OH)_3(k) \underset{700\ ^\circ C}{\overset{\Delta}{\Leftrightarrow}} Fe_2O_3(k) + 3H_2O(g) \quad (7.4)$$

$$\text{Fe miktarı} = Fe_2O_3 \text{ miktarı} \times \frac{2\times55,8}{159,70} \quad (7.5)$$

$$\text{Fe miktarı} = Fe_2O_3 \times 0,6994 \quad (7.6)$$

Liç veriminin hesaplanması :

$$\text{Liç Verimi} = \frac{\text{Liç işlemi sonrası çözeltiye geçen Fe miktarı}}{\text{Cüruftaki Fe miktarı}} \times 100 \quad (7.7)$$

$$\text{Cüruftaki demir miktarı} : 5\text{ g cüruf} \times \frac{38\text{ g Fe}}{100\text{ g cüruf}} = 1,9\text{ g Fe}$$

2 saatlik liç süresi için liç verimi:

2 mL örnekteki demir miktarı = 0,0635 x 0,6994 = 0,04441 g

Kullanılan toplam 40 mL çözeltideki demir miktarı = $\frac{0,04441\text{ g}}{2\text{ mL}} \times 40\text{ mL} = 0,8882$

$$\text{Liç Verimi} = \frac{0,8882\text{ g}}{1,9\text{ g}} \times 100 = \%46,75$$

Kristallendirme verimi aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Kristallendirme Verimi} = \frac{\text{Deneyle belirlenen kristal miktarı}}{\text{Teorik kristal miktarı}} \times 100 \quad (7.8)$$

Teorik kristal miktarı demir (III) sülfatın çözünürlük eğrisinden belirlendi (Şekil 7.6.). Örnek hesaplama aşağıda verilmiştir.

40 ℃ 'de 100 kısım su fazlasında $FeSO_4.7H_2O$ kristallerinin çözünürlüğü alttaki eğriden 110 olarak okundu. 0 ℃'de soğutma sıcaklığında 100 kısım su fazlasında $FeSO_4.7H_2O$ kristallerinin çözünürlüğü 32 olarak okundu.

110 – 32 = 78

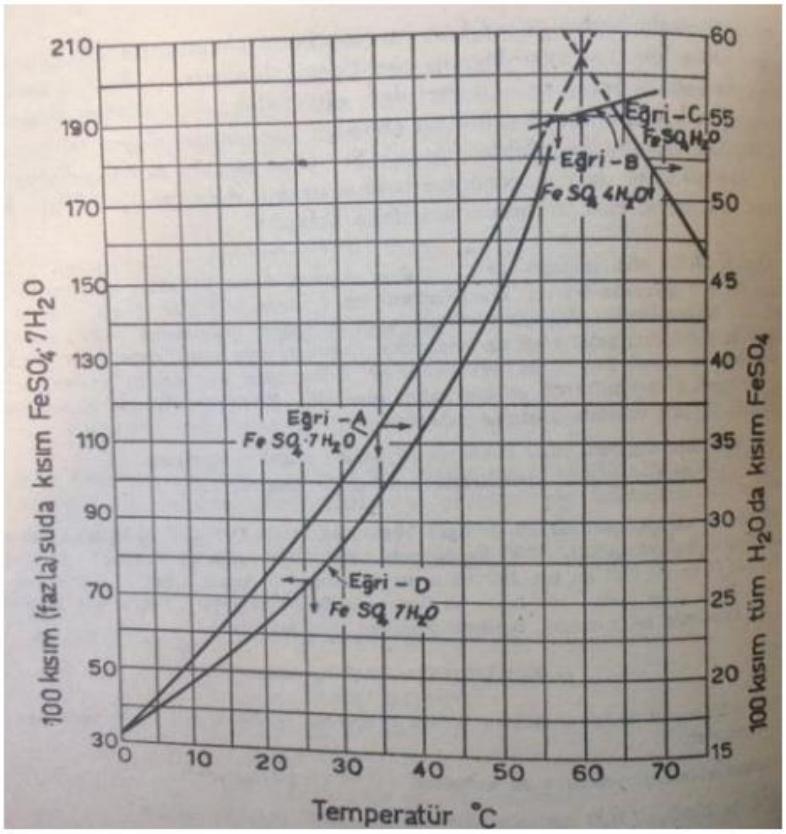
100 kısım su fazlasında 78 kısım $FeSO_4.7H_2O$ olduğu belirlendi. İlk çözelti (100 kısım su+110 çözünen miktarı) 210 kısım beslemeden oluşmaktadır. Böylelikle;

$$\text{Teorik Kristal Miktarı} = \frac{78 FeSO_4.7H_2O}{210 \text{ besleme}} \text{ x } 50 \text{ mL} = 18{,}57 \text{ g } FeSO_4.7H_2O$$

2 saatlik liç süresi için kristallendirme verimi:

Deneyle belirlenen kristal miktarı = 13,902 g

$$\text{Kristallendirme Verimi} = \frac{13{,}902 \text{ g}}{18{,}57 \text{ g}} \times 100 = \%74{,}86$$



Şekil 7.6. Demir (II) sülfatın çözünürlük eğrisi (Çataltaş, 1986).

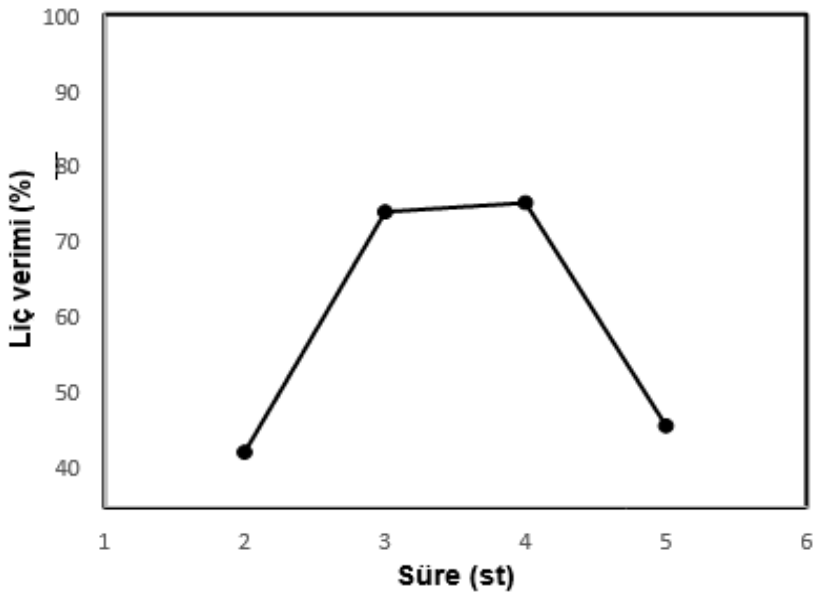
8. BULGULAR VE TARTIŞMA

8.1. Liç ve Kristallendirme Verimine Liç Süresinin Etkisi

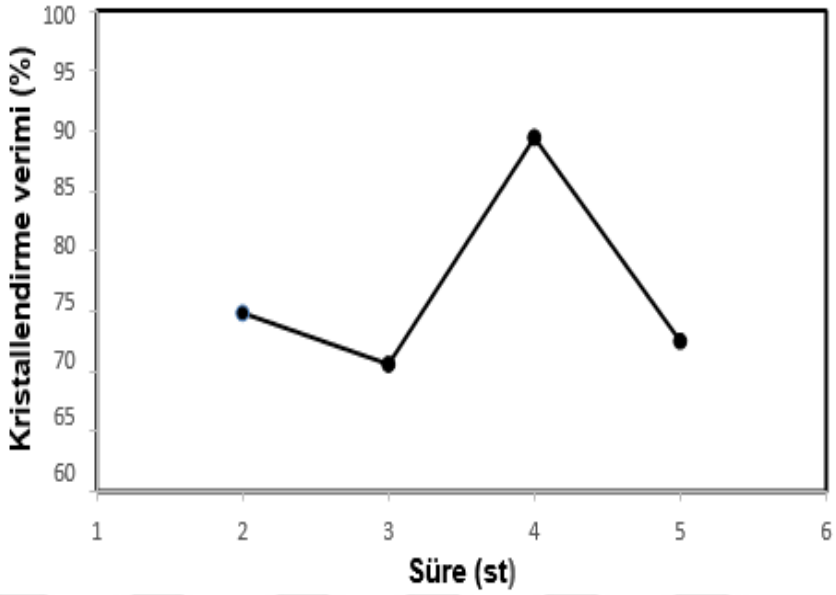
Liç süresinin liç verimine ve kristallendirme verimine etkisini incelemek için 5/40 katı/sıvı oranında, hacimce %15 sülfürik asit derişiminde ve 100 ºC reaksiyon sıcaklığında 2, 3, 4 ve 5 saat liç sürelerinde liç deneyleri yapılmış ve ardından elde edilen çözeltiden deneysel akış şemasında gösterildiği gibi kristallendirme yapılmıştır. Elde sonuçlar Çizelge 8.1, Şekil 8.1 ve Şekil 8.2'de verilmiştir.

Çizelge 8. 1. Liç süresinin liç verimine ve kristallendirme verimine etkisi

Süre (st)	Liç verimi (%)	Kristal miktarı (g)	Kristallendirme verimi (%)
2	46,75	13,902	74,86
3	75,96	13,108	70,59
4	77,08	16,610	89,45
5	49,99	13,494	72,67



Şekil 8.1. Liç süresinin liç verimine etkisi.



Şekil 8. 2. Kristallendirme verimine liç süresinin etkisi.

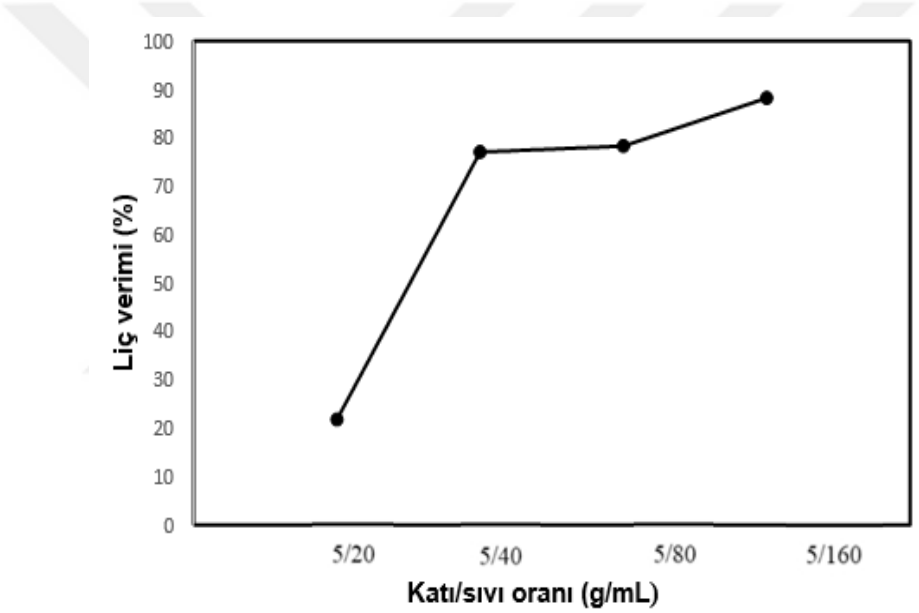
Liç süresinin 2 saatten 4 saate kadar artması ile liç ve kristallendirme verimleri sırasıyla %46,75'den %77,08'e ve %74,86'dan %89,45'e artmış ve 4 saatten sonra azalmıştır. Bu sebeple en uygun liç süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

8.2. Liç ve Kristallendirme Verimine Katı/Sıvı Oranının Etkisi

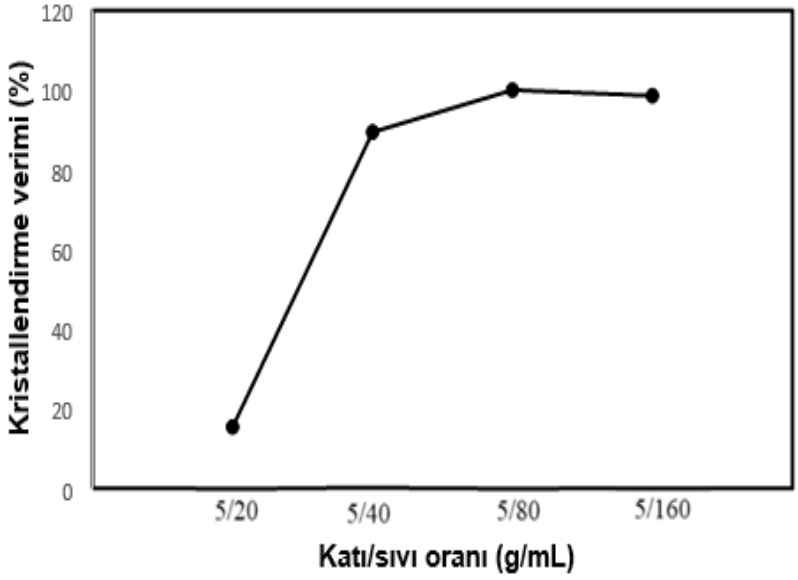
Liç ve kristallendirme verimine katı/sıvı oranının etkisini araştırmak için 5 g cüruf 20 mL, 40 mL, 80 mL ve 160 mL hacimce %15'lik sülfürik asit çözeltisi ile 100 ^{o}C reaksiyon sıcaklığında 4 saat süre ile liç edilmiştir. Daha sonra süzme işlemi ile elde edilen berrak çözelti kristallendirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 8.2, Şekil 8.3, ve Şekil 8.4'de verilmiştir.

Çizelge 8. 2. Katı/sıvı oranının liç verimine ve kristallendirme verimine etkisi

Katı/sıvı oranı (g/mL)	Liç verimi (%)	Kristal miktarı (g)	Kristallendirme verimi (%)
5/20	76,80	2,864	15,42
5/40	77,08	16,610	89,45
5/80	78,28	20,031	100
5/160	88,24	18,294	98,51



Şekil 8.3. Katı/sıvı oranının liç verimine etkisi.



Şekil 8.4. Katı/sıvı oranının kristallendirme verimine etkisi.

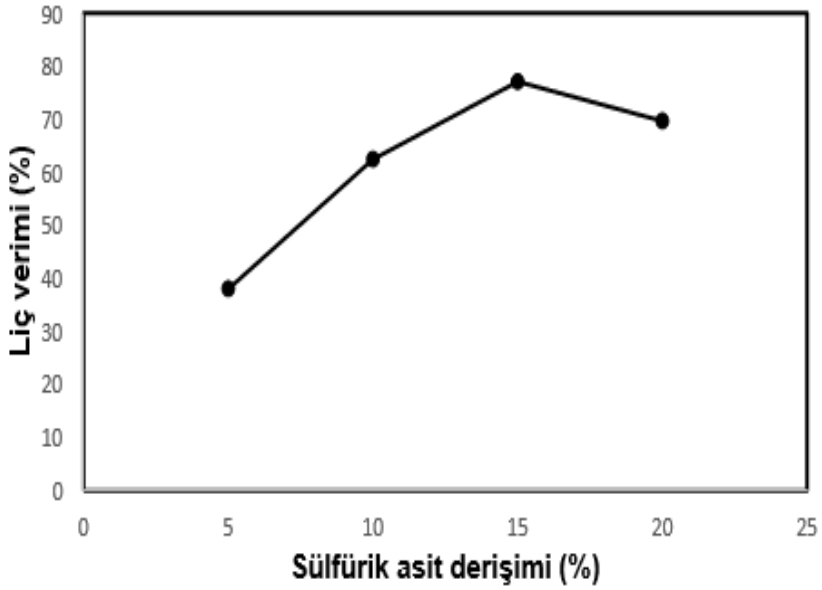
Katı/sıvı oranının 5/20'den 5/160'a azalmasıyla liç verimi %76,80'den %88,24'e ve kristallendirme verimi %15,42'den %98,51'e artmıştır. Bunun nedeni, birim miktar katıya düşen çözücü miktarının artmasıdır. 5 g cüruf için çözücü miktarı 40 mL'den fazla olduğunda liç verimi ve kristallendirme verimi artmakla birlikte buharlaşma süresi arttığından en uygun katı/sıvı oranı 5/40 olarak belirlenmiştir.

8.3. Liç ve Kristallendirme Verimine Sülfürik Asit Derişiminin Etkisi

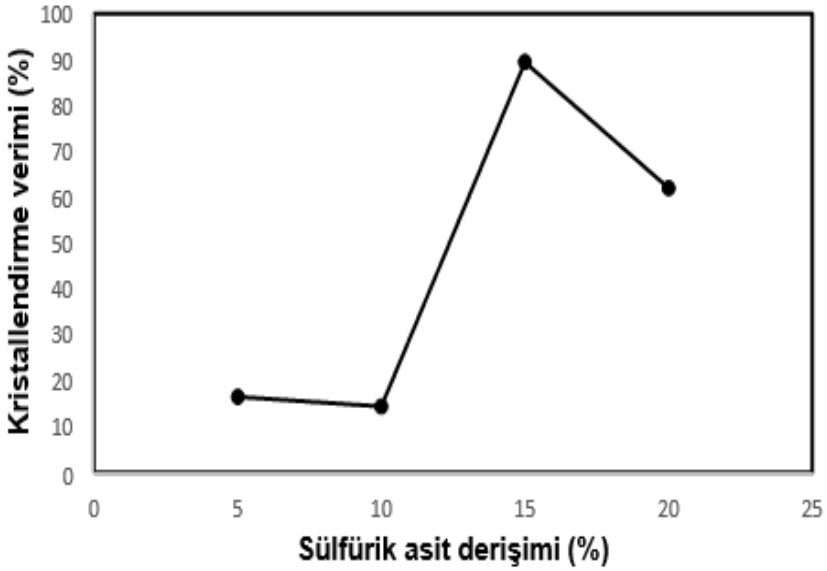
Sülfürik asit derişiminin liç ve kristallendirme verimine etkisini araştırmak amacıyla hacimce %5, %10, %15 ve %20 H_2SO_4 çözeltileri ile liç deneyleri yapılmıştır. Liç deneylerinde süre 4 saat, katı/sıvı oranı 5/40 ve sıcaklık 100 ℃ olarak alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 8.3, Şekil 8.5 ve Şekil 8.6'da verilmiştir.

Çizelge 8. 3. Sülfirik asit derişiminin liç verimine etkisi

H_2SO_4 derişimi (% hacim)	**Liç verimi (%)**	**Kristal miktarı (g)**	**Kristallendirme verimi (%)**
5	37,99	3,126	16,83
10	62,42	2,678	14,42
15	77,08	16,610	89,45
20	69,68	11,500	61,98



Şekil 8.5. Sülfürik asit derişiminin liç verimine etkisi.



Şekil 8.6. Sülfürik asit derişiminin kristallendirme verimine etkisi.

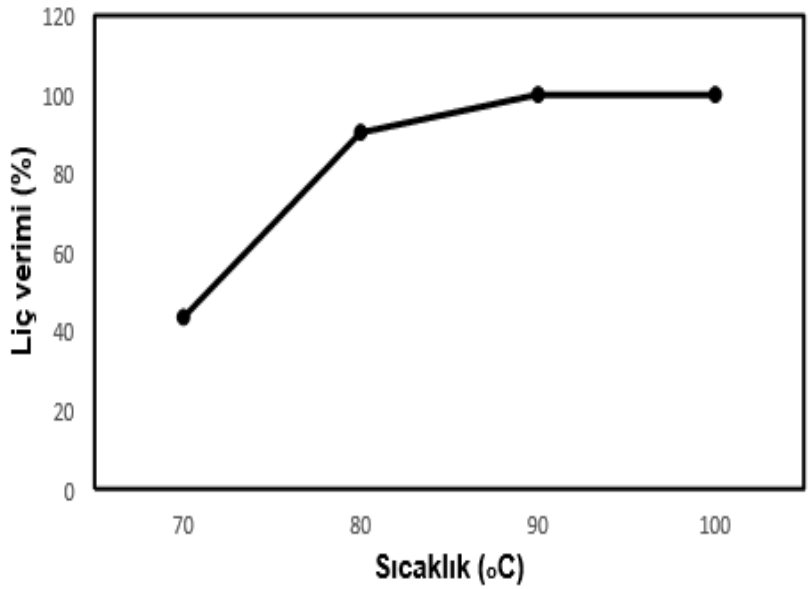
Sülfürik asit derişiminin arttırılmasıyla liç verimi ve kristallendirme verimi %15'lik sülfürik asit derişimine kadar artmış ve sonra azalmıştır. %15 sülfürik asit derişiminde liç ve kristallendirme verimi sırasıyla %77,08 ve %89,45 olarak belirlenmiştir. Sülfürik asit derişiminin artmasıyla çözeltiye geçen demir miktarı arttığından liç verimi ve dolayısıyla kristallendirme verimi artmıştır. %15 sülfürik asit derişiminden sonra liç tepkimesine girmemiş cüruf yüzeyinde kurşun sülfat tabakasının oluşması (XRD sonuçları, Şekil 8.11'de verilmiştir) ve H_3O^+ iyonunun difüzyonunu engellemeleri nedeniyle liç ve kristallendirme verimi azalmıştır. Bu sebepten dolayı en uygun sülfürik asit derişimi %15 olarak belirlenmiştir.

8.4. Liç ve Kristallendirme Verimine Sıcaklığın Etkisi

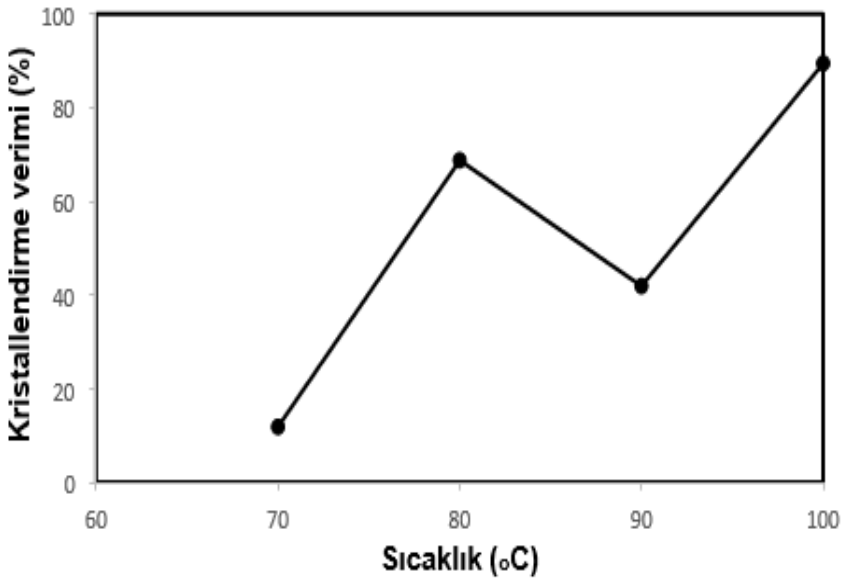
Liç sıcaklığının liç ve kristallendirme verimine etkisini incelemek için 70, 80, 90 ve 100 ℃ sıcaklıklarda liç deneyleri yapılmıştır. Deneylerde liç süresi 4 saat, katı/sıvı oranı 5/40 ve asit derişimi %15 alınmıştır. Sonuçlar Çizelge 8.4, Şekil 8.7 ve Şekil 8.8'de verilmiştir.

Çizelge 8.4. Sıcaklığın liç verimine ve kristallendirmeye etkisi

Sıcaklık (ºC)	**Liç verimi (%)**	**Kristal miktarı (g)**	**Kristallendirme verimi (%)**
70	43,58	2,204	11,87
80	68,78	12,767	68,75
90	70,62	7,792	41,96
100	77,08	16,610	89,45



Şekil 8.7. Sıcaklığın liç verimine etkisi.



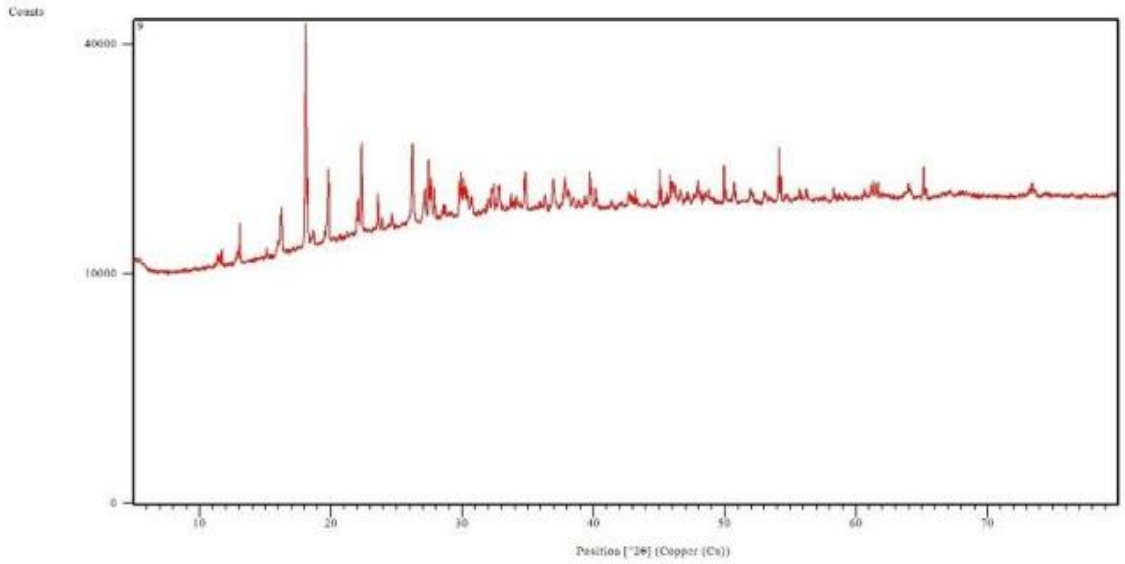
Şekil 8.8. Sıcaklığın kristallendirme verimine etkisi.

Liç tepkimesinin sıcaklığının 70 ^{o}C'den 100 ^{o}C'ye arttırılmasıyla liç verimi %43,58 den %77,08'e ve kristallendirme veriminin %11,87'den %89,45'e arttığı görülmektedir. Bu sonuca sıcaklık artışı ile demir bileşenlerinin çözünürlüklerinin artması neden olmaktadır. Sonuçta en uygun sıcaklık 100 ^{o}C olarak belirlenmiştir.

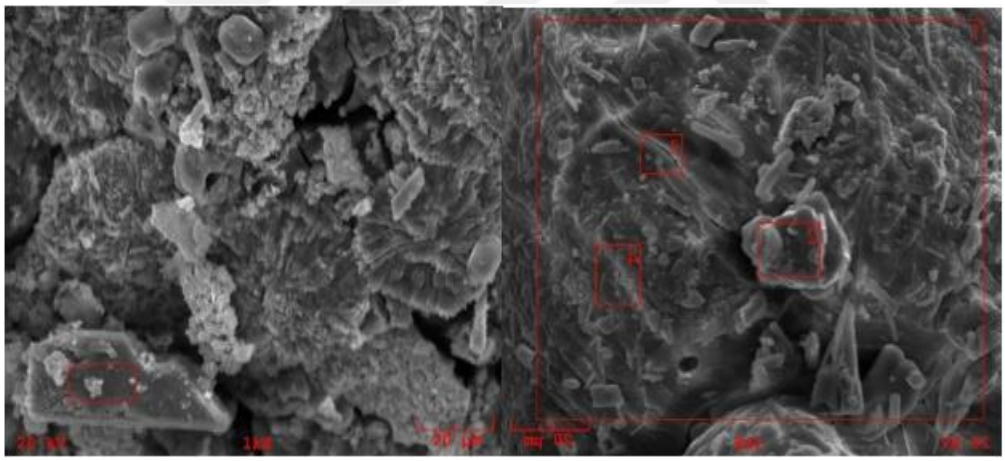
Cürufun %15'lik asit çözeltisi ile 5/40 katı/sıvı oranında, 100 ^{o}C reaksiyon sıcaklığında ve 4 saat süreyle liç edilmesi sonucu kalan katı ve çözeltinin kristallendirilmesiyle elde edilen kristalin kimyasal bileşimi XRF, yapıdaki fazlar XRD, yüzey görüntüsü ve yüzey bileşimi FE-SEM EDS ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.5, Şekil 8.9 ve Şekil 8.10'da verilmiştir

Çizelge 8.5. Liç sonrası kalan katının ve kristalin kimyasal bileşimi (% Ağırlıkça)

Bileşen	**Liç Sonrası Kalan Katı**	**Kristal**
Fe_2O_3	1,669	13,289
SiO_2	3,035	0,046
SO_3	1,143	11,237
Na_2O	0,077	0,258
PbO	1,243	0,013
Al_2O_3	0,155	0,200
CaO	0,417	0,096
MgO	0,095	0,132
MnO	0,008	0,039
ZnO	0,011	0,027
BaO	0,247	-
Cr_2O_3	0,160	-
CuO	0,119	0,011
NiO	0,014	-
SnO_2	0,040	-
P_2O_5	0,010	0,014
KK	91,520	74,640



Şekil 8.9. Kristalin X-ışını kırınım deseni.



(a) (b)

Şekil 8.10. a) Liç sonrası geride kalan katının b) Kristalin FE-SEM görüntüsü.

Liç sonrası geride kalan katı da ağırlıkça %3,04 SiO_2, %1,67 Fe_2O_3, %1,24 PbO ve %1,14 SO_3; kristal de %13,29 Fe_2O_3, %11,24 SO_3 ve %74,64 H_2O içermektedir. Bu sonuçlar cürufun %15'lik asit çözeltisiyle liç edilmesiyle demir bileşeninin yüksek oranda çözelti fazına alındığını ve diğer bileşenlerin yüksek oranda katı fazda kaldığını göstermektedir.

Elde edilen kristalin X- ışını kırınım desenlerinde, 2 θ'nın 18º, 22 º, 23 º ve 27 º değerlerinde demir (II) sülfat heptahidrat pikleri görülmektedir (Şekil 8.9).

Liç sonrası geride kalan katının ve elde edilen kristalin FE-SEM görüntüleri ve EDS analizleri değerlendirildiğinde, sırasıyla ortalama 27,7 µm boyutlu yüksek oranda Pb, S, Si ve düşük oranda Fe ve Ca içeren taneler ve ortalama 14,86 µm boyutlu yüksek oranda Fe ve S içeren taneler gözlenmektedir (Şekil 8.10).

8.5. Sülfürik Asit İçeren Atıksu ile Yapılan Liç ve Kristallendirme Deneyi

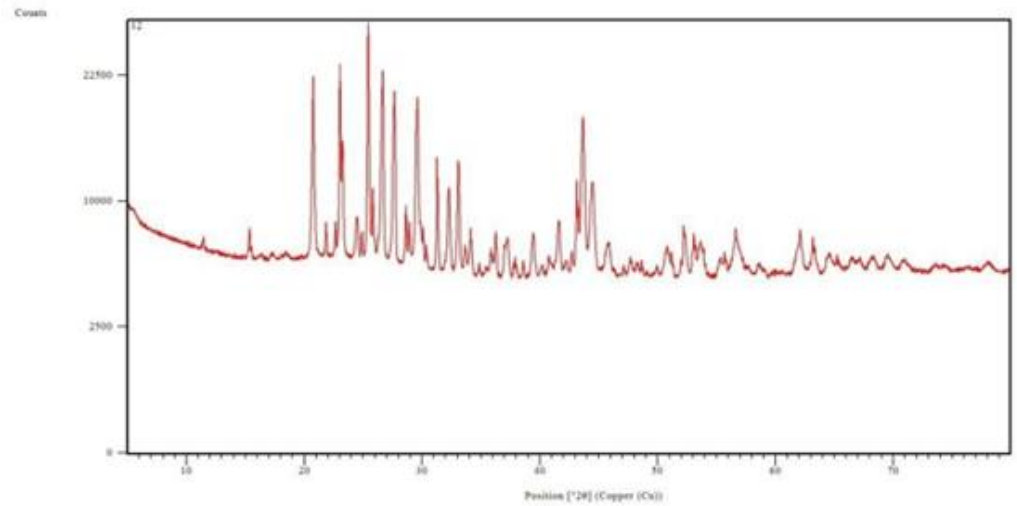
Cürufun asitli atık su (hacimce %8,18) ile 5/40 katı/sıvı oranında, 100 ºC sıcaklık ve 4 saat süre ile liç edilmesi sonucu elde edilen çözelti süzülüp katı ve sıvı ayrılmıştır. Süzüntü 40 ºC'de 12 saat geri soğutucu altında demir tozu ile indirgenmiştir. İndirgeme işleminden sonra çözelti süzülerek safsızlıklar ayrılmıştır. Elde edilen berrak çözeltiden buharlaştırma ve soğutma ile demir (II) sülfat heptahidrat kristallendirilmiştir.

Liç çözeltisine geçen demir miktarı gravimetrik yöntemle belirlenmiş ve cüruftaki demir miktarına oranlanarak liç verimi ortalama %36,85 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen kristal miktarı tartılıp, demir (II) sülfatın çözünürlük eğrisinden belirlenen teorik kristal miktarına oranlanarak kristallendirme verimi ortalama %33,56 olarak saptanmıştır. Bu sonuçların, liç verimi açısından %5'lik sülfürik asit ile yapılan liç sonuçlarına yakın ve kristallendirme verimi açısından ise daha yüksek olduğu gözlenmiştir.

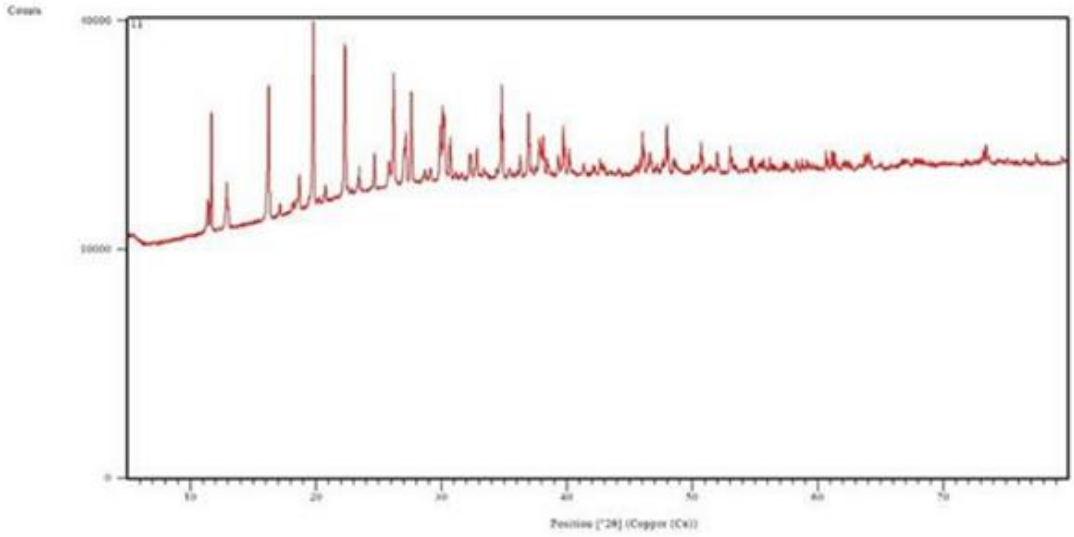
Liç sonrası geride kalan katı ve elde edilen kristalin kimyasal bileşimi XRF, yapıdaki fazlar XRD, yüzey görüntüsü ve yüzey bileşimi FE-SEM EDS ile belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 8.6, Şekil 8.11, Şekil 8.12, ve Şekil 8.13'da verilmiştir.

Çizelge 8.6. Asitli atık su ile yapılan liç sonrası kalan katının ve kristalin kimyasal bileşimi (% Ağırlıkça)

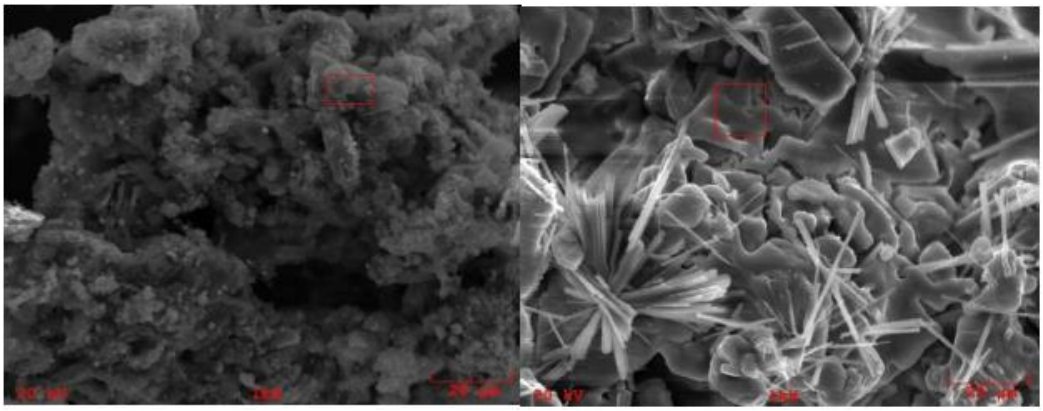
Bileşen	**Liç Sonrası Kalan Katı**	**Kristal**
Fe_2O_3	21,307	15,63
SiO_2	16,772	0,063
SO_3	7,590	14,871
Na_2O	0,359	1,109
PbO	12,322	0,013
Al_2O_3	1,389	0,063
CaO	2,180	0,260
MgO	-	0,389
MnO	0,106	-
ZnO	0,061	0,052
BaO	1,608	-
Cr_2O_3	1,442	-
CuO	0,620	-
K_2O	-	0,032
TiO_2	0,088	-
NiO	0,128	0,019
SnO_2	0,660	-
P_2O_5	0,065	-
KK	32,930	67,410



Şekil 8.11. Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının X-ışını kırınım deseni



Şekil 8.12. Asitli atık su ile liç sonrası elde edilen kristalin X-ışını kırınım deseni



(a) (b)

Şekil 8.13. a) Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının b) kristalin FE-SEM görüntüsü.

Liç sonrası geride kalan katı %21,31 Fe_2O_3, %16,77 SiO_2, %12,32 PbO ve %7,59 SO_3 içermektedir. Kristal ise %15,63 Fe_2O_3, %14,87 SO_3 ve %67,41 H_2O bulundurmaktadır. Bu sonuçlar cürufun asitli atık su ile liç edilmesiyle demir bileşeninin çok az oranda çözelti fazına geçtiğini göstermektedir.

Liç sonrası geride kalan katının X- ışını kırınım desenlerinde çoğunlukla kurşun sülfat, kurşun silikat, kurşun oksit, kurşun sülfür ve daha az miktarda demir oksit ve demir sülfür görülmektedir (Şekil 8.11).

Atık su ile liç sonucu elde edilen çözeltinin kristallendirilmesiyle üretilen kristalin X- ışını kırınım desenlerinde, 2θ'nın yaklaşık 20º, 22º, 23º, 26º ve 27º değerlerinde demir (II) sülfat heptahidrat pikleri ve 2θ'nın diğer değerlerinde ise demir (II) sülfat hidratları gözlenmektedir (Şekil 8.12).

Liç sonrası geride kalan katının ve elde edilen kristalin FE-SEM görüntüleri ve EDS analizleri incelendiğinde sırasıyla ortalama 9,22 µm boyutlu yüksek oranda Pb, S ve Si ve daha küçük oranda Fe ve Ca içeren taneler ve 13,81 µm boyutlu yüksek oranda Fe ve S içeren taneler görülmektedir (Şekil 8.13).

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Atık akü geri kazanım tesisinin yüksek demir içerikli cürufunun demir (II) sülfat heptahidrat üretiminde kullanılabilirliği araştırıldı. Bunun için cüruftaki demir sülfürik asit liçi ile çözelti ortamına alındı. Liç işlemi sonrasında kalan katıdan ayrılan süzüntüye indirgeme ve kristallendirme işlemleri uygulandı. Liç ve kristallendirme verimine liç süresi, katı/sıvı oranı, sülfürik asitin derişimi ve sıcaklığın etkisi incelendi. En uygun koşullarda atık akü geri kazanım tesisinin asitli atık sularının liç çözücüsü olarak kullanılmasının liç ve kristallendirme verimine etkisi araştırılmıştır.

Liç süresinin 2 saatten 4 saate kadar artması ile liç ve kristallendirme verimlerinin de arttığı ve 4 saatten sonra azaldığı gözlemlenmiştir.

Katı/sıvı oranının azalmasıyla liç verimi birim miktar katıya düşen çözücü miktarının artması nedeniyle artmıştır. Böylece daha fazla miktarda demir bileşeni çözelti fazına geçtiğinden yüksek kristallendirme verimine ulaşılmıştır.

Sülfürik asit derişiminin %15'e kadar artmasıyla çözeltiye geçen demir miktarı arttığından liç verimi ve dolayısıyla kristallendirme verimi artmıştır. %15'ten sonra liç tepkimesine girmeyen cüruf üzerinde kurşun sülfat tabakasının oluşması ve H_3O^+ 'nın difüzyonunu engellemesi nedeniyle liç verimi ve dolayısıyla kristallendirme verimini azaltmıştır.

Liç sıcaklığının artmasıyla cüruftaki demir bileşenlerinin çözünürlüklerinin artması nedeniyle liç verimi ve kristallendirme verimi artmıştır.

En uygun liç ve kristallendirme verimi 4 saat liç süresi, 5/40 katı/sıvı oranı, %15 H_2SO_4 derişimi ve 100 ^oC liç sıcaklığında sırasıyla %77,08 ve %89,45 olarak belirlenmiştir.

Çözücü olarak yaklaşık %8'lik (hacimce) asitli atık su kullanıldığında %36,85 liç verimi ve %33,56 kristallendirme verimi elde edilmiştir. Tesisteki asitli atık su derişimi

hacimce %15'e kadar yüksek olabildiğinden daha yüksek liç ve kristallendirme verimi elde edilebilecektir.

En uygun koşullarda cürufun sülfürik asitle ve asitli atık su ile liç edilip, elde edilen berrak çözeltinin kristallendirilmesi sonucu üretilen kristalin XRF ve XRD analizi sonuçları birlikte irdelendiğinde, yaklaşık %98-99 saflıkta demir (II) sülfat heptahidrat içerdiği belirlenmiştir. Demir (II) sülfat heptahidrat %9,11 Fe içermektedir. Bu kalitedeki demir (II) sülfat heptahidrat elektrolit demir kaplama banyolarında, tarım ilaçlarında, mürekkep yapımında, atık su arıtma süreçlerinde (flokülant ve çöktürücü), polimerleşme katalizörü olarak kullanılabilmektedir.

Liç sonrası geride kalan katı yaklaşık %11,5 Pb içerdiğinden atık akü geri kazanım sürecine geri döngü ile gönderilerek kurşun üretiminde kullanılabilecektir.

Demir (II) sülfat heptahidrat kristalinin saflığı kademeli çözme ve kristallendirme yöntemi ile arttırılabileceği ve böylece kullanım alanı genişletilebileceği düşünülmektedir.

Sonuç olarak, cüruf ve sülfürik asitin, akü geri kazanım tesisinin atığı olmaktan çıkıp demir (II) sülfat heptahidrat üretiminin hammaddeleri olabileceği düşünülmektedir. Bu sayede bertaraf tesisine gönderilen cüruf miktarı da azalacaktır. Aynı zamanda sülfürik asitin nötralizasyon maliyeti ve oluşan arıtım çamuru miktarında da azalma olacaktır. Böylece arıtım ve bertaraf maliyetleri azalırken, demir (II) sülfat heptahidrat ürününün satışından da gelir elde edileceğinden tesisin karlılığı artacaktır.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Afacan, H.D., 2006, Tufal'dan demir sülfat üretimi, Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 41 s. (yayımlanmış).

AKÜDER, 2021, http://www.akuder.org.tr/, erişim tarihi: 03.07.2021.

Alev, G., 2019, Hurda kurşun-asit akülerin geri dönüşüm prosesinde oluşan cüruftan antimon (Sb) kazanımı, Yüksek lisans tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 57 s. (yayımlanmış).

Anonim, 2021 a, http://www.askimya.com/urunler/demir-sulfat-107.html, erişim tarihi: 03.07.2021.

Anonim, 2021 b, http://jacksondoddsinc.com/wordpress/FerrousSulfate.pdf, erişim tarihi: 03.07.2021.

Anonim, 2021 c, Erdemir'de demir (III) klorür ve demir (II) sülfat üretimi, https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/P9.pdf, erişim tarihi: 03.07.2021.

Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, 2014, Ulusal geri dönüşüm strateji belgesi ve eylem planı 2014-2017, T.C. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı Sanayi Genel Müdürlüğü, s. 113.

Chen, Y., Lai, S., Wen, C., 2006, The Influence of green innovation performance on corporate advantage in Taiwan, Journal of Business Ethics, 67, 4, p. 332.

Conding, J.., Habidin, F., 2012, The structural analysis of green innovation and green performance in Malaysian automotive ıindustry, Research Journal of Finance and Accounting, 3, 6, p. 172.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Çataltaş,İ., (1973), Kimya Mühendisliğine Giriş, İ.T.Ü. Kimya Fakültesi, Kimya Mühendisliği Esasları Kürsüsü, İnkılap ve Aka Basımevi, İstanbul, s. 888.

Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009, Atık Pil ve Akümülatörlerin Yönetimi, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, s. 113.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 a, Ulusal atık yönetimi ve eylem planı 2023, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, s. 120.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2016 b, Sektörel atık kılavuzları atık akü geri kazanımı, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, s. 64.

Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2017, Sıfır atık el kitapçığı, T.C. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, s. 17.

Ekici, H. M., 2009, Akü üretim atıksuların elektrokimyasal metot ile arıtımı, Yüksek lisans tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 78 s. (yayımlanmış).

Ekmekyapar,A., Asin, C., Künkül, A., Baysar, A., Ceylan, K., 1999, Pirolüzit cevherinin sülfürik asit çözeltileri ile liçingi, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Müh. Bölümü, Malatya, s. 140.

Elvers, E., Hawkins, S., Ravenscroft, M., Scholz, O., 1989, Ulmann‟s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 14, VCH Publishes, New York.

Ermiş, İ.U., 2011, Stronsiyum sülfat konsantresinden liçing yöntemleriyle amonyum sülfat ve stronsiyum karbonat üretimi, Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Madem Mühendisliği Anabilim Dalı, Konya, 102 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Erkan, V. Ö., 2012, Hurda akü geri dönüşüm prosesinde oluşan cürufun ekotoksikolojik değerlendirmesi: stabilizasyon/solidifikasyon yöntemiyle kurşun azaltımı, Yüksek lisans tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 83 s. (yayımlanmış).

Gedikbey, T., Tunalı, S., Birlik, E. , Güray, T., 2004, Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı, Osmangazi Üniversitesi Yayınları, 101, Eskişehir, s. 37-38.

Gönüllü, M. T., Ekerim A., Varınca, K., 2010, Bir hurda akü geri dönüşüm tesisi değerlendirilmesi, 3. Uluslararası döküm ve çevre sempozyumu bildirileri kitabı, İstanbul, s. 108-120.

Görgüç, S. Ö., 2009, Hurda akümülatörlerin geri kazanımı ve çevreye etkileri, Yüksek lisans tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 85 s. (yayımlanmış).

Gürel, L., 2005, Akü sanayi atıksularından kurşunun emülsiyon sıvı membran tekniği kullanılarak giderilmesi, Yüksek lisans tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 144 s. (yayımlanmış).

Hazer, B., 1995, Genel kimya, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon, s. 497.

Khanam, J., 2018, Fabrication of ferrous sulfate from waste like condensed milk containing can and its characterization, American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences (ASRJETS), 42, 1, p. 157-165.

Li, Y., Yuan, Y., [a]LIU, H., Peng, B., Lıu, Z., 2017, Iron extraction from lead slag by bath smelting, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 27, 8, p. 1862-1869.

Malayoğlu, U., 2011, Atık akülerin geri kazanım yöntemleri ve teknolojileri, Atık Yönetim Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Mark, H. F., JR, J.M., Othmer, D.F., Wiley, J., 1967, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, New York.

Qifeng, W., Xiulian, R., Jingjing, G., Yongxing, C., 2016, Recovery and separation of sulfuric acid and iron from dilute acidic sulfate effluent and waste sulfuric acid by solvent extraction and stripping, Journal of Hazardous Materials, 304, p. 1-9.

Önal, G., 1985, Cevher hazırlamada flotasyon dışındaki zenginleştirme yöntemleri kitabı, II. baskı, İTÜ Maden Fakültesi Ofset Atölyesi, İstanbul.

Pan, H., Geng, Y., Dong, H., Ali, M., Xiao[a], S., 2019, Sustainability evaluation of secondary lead production from spent lead acid batteries recycling, Resources, Conservation and Recycling, 140, p.13-22.

Porter, M., 1995, Green and competitive: Ending the stalemate, *Harvard Business Review*, 73, 5, p.120-134.

Saunila, M., Ukko, J., Rantala, T., 2018, Sustainability as a driver of green innovation investment and exploitation, Journal of Cleaner Production, 179, p. 631-634.

Shen, H., Forssberg, E., 2003, An overview of recovery of metals from slags, Waste Management, 23 p. 933–949.

Sönmez, M. Ş., 2006, Atık kurşun asit akümülatörü pastasının değerlendirilmesi, Doktora tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 173 s. (yayımlanmış).

Sun, Z., Cao, H., Zhang, X., Lin, X., Zheng, W., Cao, G., Sun, Y., Zhang, Y., 2017, Spent lead-acid battery recycling in China – A review and sustainable analyses on mass flow of lead, Waste Management 64, p. 190–201.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Tepe, M., 2014, Sürdürülebilirlik ve yeşil yenilik perspektifinde Türk işletmelerinin incelenmesi, Doktora tezi, İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İstanbul, 278 s. (yayımlanmış).

Tınkılıç, N., Erdem, E., 1996, Kırmızı çamurdan demir(II) sülfat ($FeSO_4.7H_2O$) üretimi, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 2, 2, s.135-137.

Tibet, Y., 2016, Atık akülerin değerlendirilmesinde oluşan cürufların bertarafı, Doktora tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 178 s. (yayımlanmış).

Tombul, B., 2005, Akülerin çevreye zararları ve geri kazanılması, Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 100 s. (yayımlanmış).

Uysal, F.F., Bahar, S., 2018, Cüruf çeşitleri ve kullanım alanları, Trakya University Journal of Engineering Science, 19, 1, s. 37-52.

Varınca, K. B., 2006, Akümülatör imalat tesisi arıtma çamurunun çimento ile katılaştırılarak kararlılaştırılmasının araştırılması, Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 124 s. (yayımlanmış).

Varınca, K. B., 2015, Akümülatör imalat tesisi endüstriyel arıtma çamuruna çimento esaslı katılaştırma/kararlılaştırma yönteminin uygulanabilirliğinin araştırılması, Doktora tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 292 s. (yayımlanmış).

Yang, Y., Wang, X., Wang, M., Wang, H., Xian, P., 2015, Recovery of iron from red mud by selective leach with oxalic acid, Hydrometallurgy, 157, p. 239-245.

Yiğit, S., 2014, İnovasyonun çevreci yüzü ve Türkiye yönetim, Celal Bayar Üniversitesi ve Ekonomi Yayın, 21, 1.

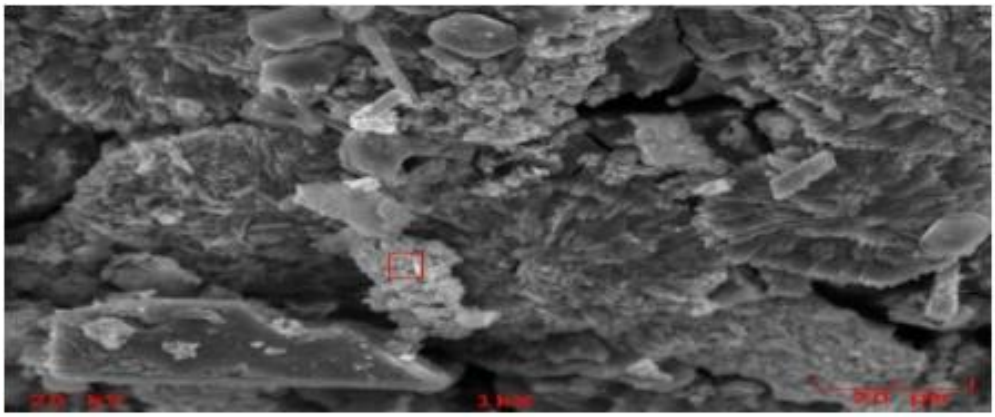
KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Yolcu, B. M., 2013, Atık akü pastalarından elektrolitik olarak kurşun geri kazanımı, Yüksek lisans tezi, İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 71 s. (yayımlanmış).

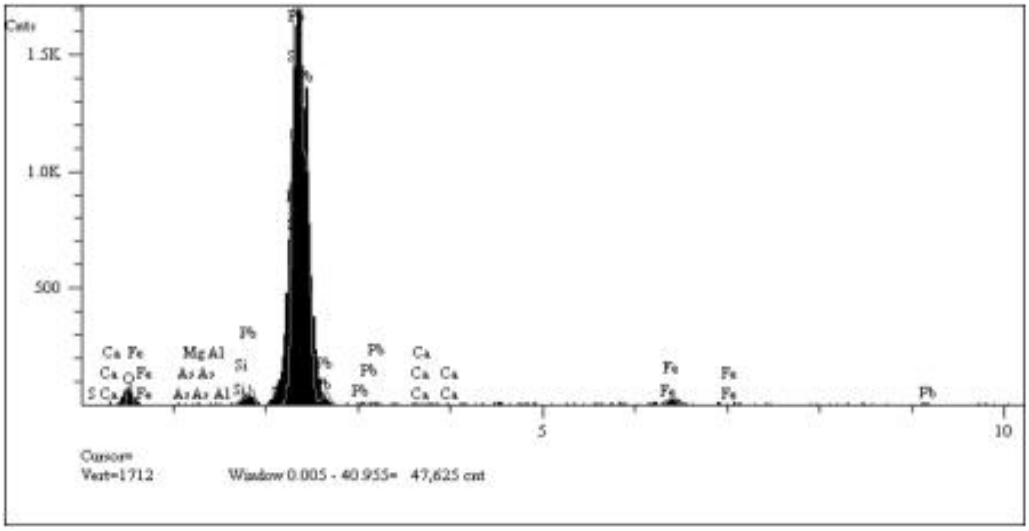
EK AÇIKLAMALAR

EK AÇIKLAMA-A: Liç Sonrası Geride Kalan Katının ve Elde Edilen Kristalin FE-SEM Görüntüsü ve EDS Sonuçları

Liç sonrası geride kalan katının FE-SEM görüntüsü Şekil A.1'de ve EDS Sonuçları ise Şekil A.2 ve Çizelge A.1'de verilmiştir.



Şekil A.1. Liç sonrası geride kalan katının FE-SEM görüntüsü



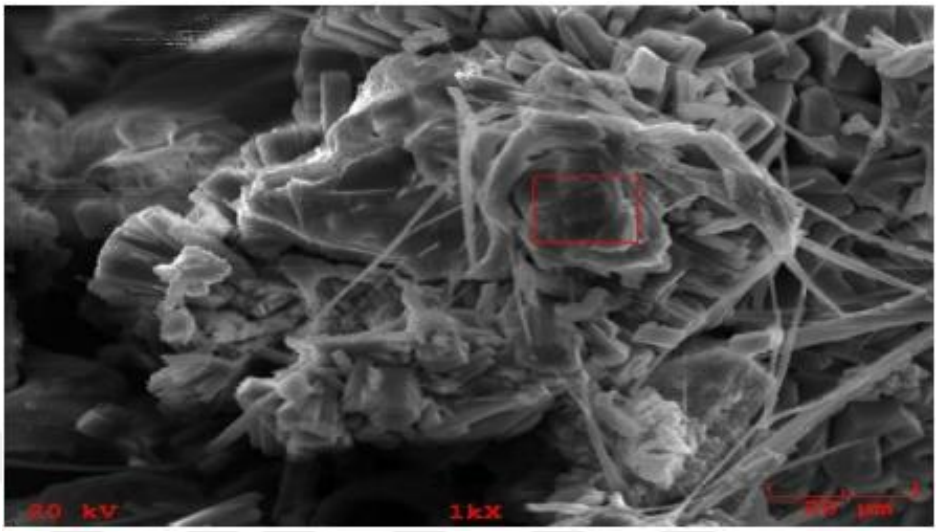
Şekil A.2. Liç sonrası geride kalan katının EDS grafiği.

Çizelge A.1. Liç sonrası geride kalan katının EDS sonuçları

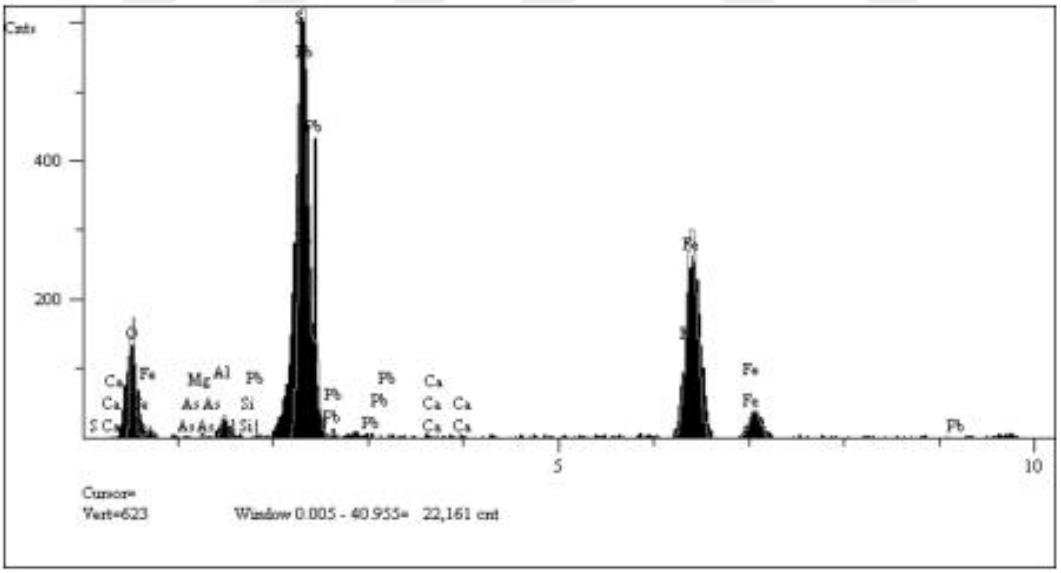
Component	Mole Conc.	Conc.
Al	0.599	0.250
Fe	3.105	2.680
O	34.537	8.541
S	27.970	13.863
Ca	0.693	0.429
Mg	0.002	0.001
Pb	18.212	58.332
As	13.044	15.106
Si	1.838	0.798
Total	100.000	100.000

Elt.	Line	Intensity (c/s)	Error 2-sig	Conc	Units
O	Ka	19.53	1.614	8.541	wt.%
Mg	Ka	0.01	0.030	0.001	
Al	Ka	2.24	0.547	0.250	
Si	Ka	8.14	1.042	0.798	
S	Ka	165.44	4.697	13.863	
Ca	Ka	3.80	0.711	0.429	
Fe	Ka	16.12	1.466	2.680	
As	Ka	23.02	1.752	15.106	
Pb	La	22.26	1.723	58.332	
			Total	100.00	

Liç sonrası elde edilen Kristalin FE-SEM görüntüsü Şekil A.3'de ve EDS Sonuçları ise Şekil A.4 ve Çizelge A.2'de verilmiştir.



Şekil A.3. Liç sonrası elde edilen Kristalin FE-SEM görüntüsü.



Şekil A.4. Liç sonrası elde edilen kristalin EDS grafiği.

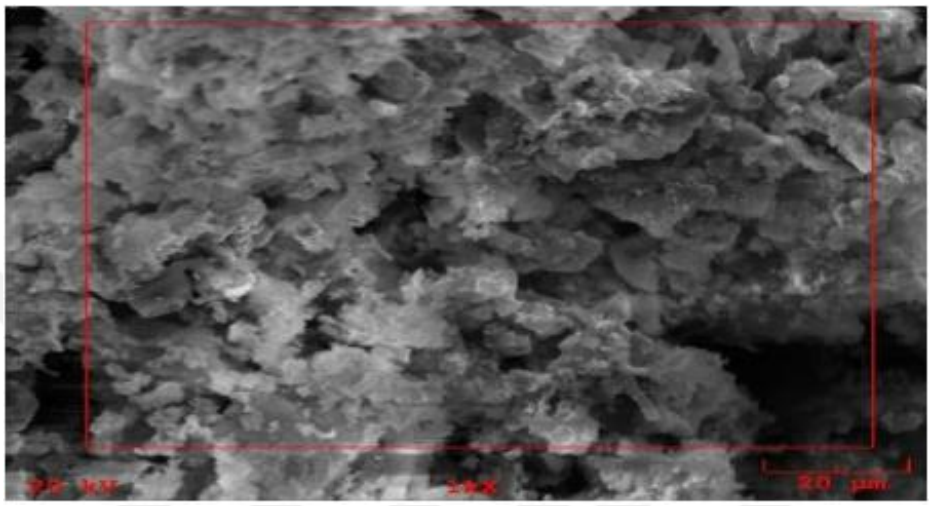
Çizelge A.2. Liç sonrası elde edilen kristalin EDS sonuçları.

Component	**Mole Conc.**	**Conc.**
Al	2.237	1.901
Fe	25.996	45.707
O	43.307	21.815
S	27.561	27.826
Ca	0.142	0.179
Mg	0.410	0.314
Pb	0.346	2.259
As	0.000	0.000
Si	0.000	0.000
Total	100.000	100.000

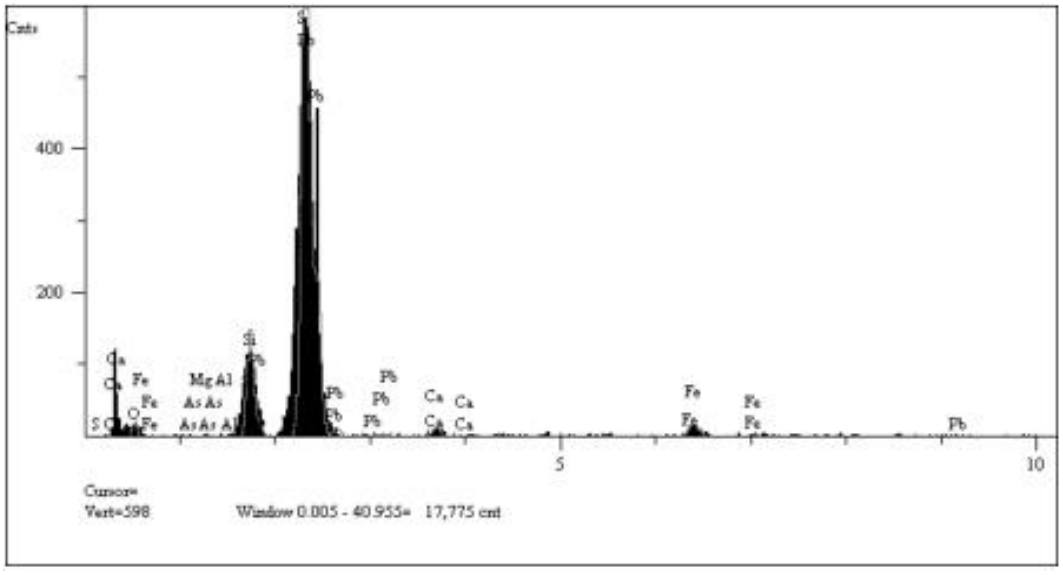
Elt.	**Line**	**Intensity (c/s)**	**Error 2-sig**	**Conc**	**Units**
O	Ka	37.38	2.232	21.815	wt.%
Mg	Ka	1.21	0.402	0.314	
Al	Ka	9.18	1.106	1.901	
Si	Ka	0.00	0.000	0.000	
S	Ka	188.78	5.017	27.826	
Ca	Ka	1.05	0.374	0.179	
Fe	Ka	148.66	4.452	45.707	
As	Ka	0.00	0.000	0.000	
Pb	La	0.41	0.234	2.259	
			Total	100.000	

EK AÇIKLAMA-B: Asitli Atıksu ile Liç Sonrası Geride Kalan Katının ve Elde Edilen Kristalin FE-SEM Görüntüsü ve EDS Sonuçları

Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının FE-SEM görüntüsü Şekil B.1'de ve EDS Sonuçları ise Şekil B.2 ve Çizelge B.1'de verilmiştir.



Şekil B.1. Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının FE-SEM görüntüsü.



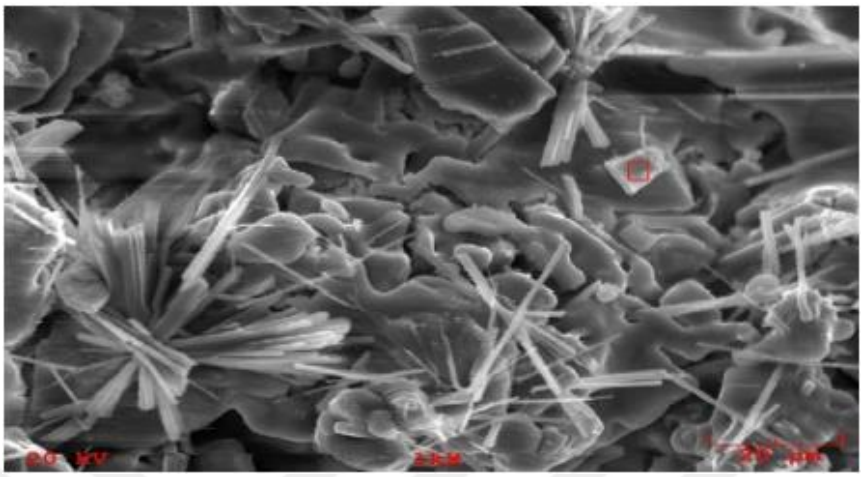
Şekil B.2. Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının EDS grafiği.

Çizelge B.1. Asitli atık su ile liç sonrası geride kalan katının EDS sonuçları

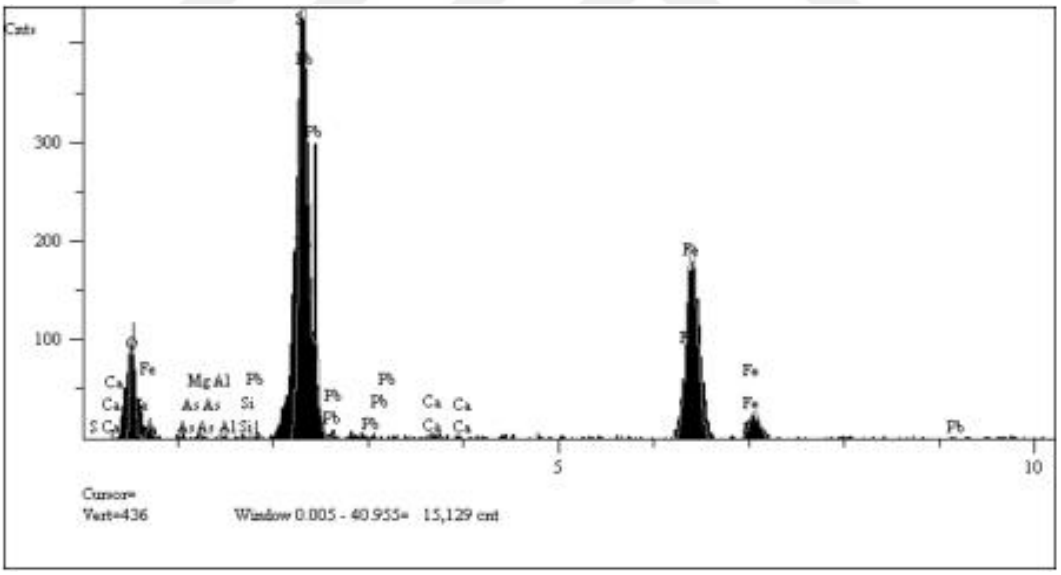
Component	**Mole Conc.**	**Conc.**
Al	0.221	0.161
Fe	3.879	5.843
O	21.469	9.265
S	50.648	43.806
Ca	1.982	2.142
Mg	0.065	0.043
Pb	4.419	24.695
As	0.735	1.484
Si	16.583	12.562
Total	100.000	100.000

Elt.	**Line**	**Intensity (c/s)**	**Error 2-sig**	**Conc**	**Units**
O	Ka	9.32	1.576	9.265	wt.%
Mg	Ka	0.23	0.250	0.043	
Al	Ka	1.00	0.517	0.161	
Si	Ka	88.61	4.861	12.562	
S	Ka	290.98	8.808	43.806	
Ca	Ka	10.28	1.655	2.142	
Fe	Ka	17.73	2.174	5.843	
As	Ka	1.09	0.539	1.484	
Pb	La	4.50	1.096	24.695	
			Total	100.00	

Asitli atık su ile liç sonrası elde edilen Kristalin FE-SEM görüntüsü Şekil B.3'de ve EDS Sonuçları ise Şekil B.4 ve Çizelge B.2'de verilmiştir.



Şekil B.3. Asitli atık su ile liç sonrası elde edilen Kristalin FE-SEM görüntüsü.



Şekil B.4. Asitli atık su ile liç sonrası elde edilen kristalin EDS grafiği.

Çizelge B.2. Asitli atık su ile liç sonrası elde edilen kristalin EDS sonuçları.

Component	**Mole Conc.**	**Conc.** (wt.%)
Al	0.426	0.360
Fe	25.157	44.091
O	44.234	22.211
S	28.347	28.528
Ca	0.520	0.653
Mg	0.536	0.409
Pb	0.544	3.539
As	0.000	0.000
Si	0.237	0.209
Total	100.000	100.000

Elt.	**Line**	**Intensity (c/s)**	**Error 2-sig**	**Conc**	**Units**
O	Ka	50.06	3.654	22.211	
Mg	Ka	2.16	0.758	0.409	
Al	Ka	2.37	0.795	0.360	
Si	Ka	1.68	0.670	0.209	
S	Ka	264.78	8.402	28.528	
Ca	Ka	5.15	1.172	0.653	
Fe	Ka	193.91	7.191	44.091	
As	Ka	0.00	0.000	0.000	
Pb	La	0.88	0.483	3.539	
			Total	100.000	