

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK ÇİNKO KARBON PİLLERDEKİ METALİK ÇİNKONUN  
HİDROMETALURJİK YÖNTEMLE KAZANILMASI

Merve ŞENEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2019

## ONAY SAYFASI

Tezin Başlığı : Atık Çinko Karbon Pillerdeki Metalik Çinkonun Hidrometalurjik  
Yöntemle Kazanılması

Tezi Hazırlayan : Merve ŞENEL

Sınav Tarihi : 09.07.2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Mühendisliği Anabilim  
Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

### Sınav Jürisi Üyeleri:

**Prof. Dr. Asım KÜNKÜL**

İnönü Üniversitesi

.....

**Doç. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN**

Konya Teknik Üniversitesi

.....

Tez Danışmanı: **Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN**

İnönü Üniversitesi

.....

**Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL**

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Atık Çinko Karbon Pillerdeki Metalik Çinkonun Hidrometalurjik Yöntemle Kazanılması” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlâk ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynaklar bölümünde yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Merve ŞENEL



# ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Atık Çinko Karbon Pillerdeki Metalik Çinkonun Hidrometalurjik Yöntemle  
Kazanılması

Merve ŞENEL

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

x+63 sayfa

2019

Danışman: Doç. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

Bu çalışmada, atık çinko-karbon pillerdeki metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü, çözünme kinetiği ve optimum çözünme koşulları belirlenmiştir. Metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerine deney parametrelerinin etkileri incelenmiş ve çözünme kinetiğini temsil etmek üzere bir matematiksel model önerilmiştir. Çözünme prosesi üzerine nitrik asit derişimi, metalik çinko miktarı (katı/sıvı oranı), reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Nitrik asit derişimi, karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının artması, katı/sıvı oranının ise azalmasıyla çinkonun çözünme hızının arttığı gözlenmiştir. Çözünme deneylerinden elde edilen veriler kullanılarak kinetik analiz yapılmış ve çözünme hızının yalancı birinci mertebe kinetiğe uyduğu bulunmuştur. Çözünme işlemi için aktivasyon enerjisi 12.89 kJ/mol olarak bulunmuş ve çözünme işleminin difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Metalik çinkonun çözünmesinden

sonra elde edilen çözeltilerdeki çinko iyonları çöktürme metodu ile kazanılmıştır. Bu amaç için sodyum bikarbonat çözeltisi kullanılmış ve çöktürme işlemi neticesinde çinko iyonlarının çinko hidroksi karbonat bileşiği olarak çöktürüldüğü belirlenmiştir. Çöktürme işleminde pH, çinko/sodyum bikarbonat mol oranı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı sırasıyla 8, 1/2.5, 240 dakika ve 60 °C olarak alınmıştır. Bu koşullarda çözeltilerdeki çinko iyonlarının tamamının geri kazanıldığı belirlenmiştir. Elde edilen hidroksi karbonat bileşiği 300 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutularak çinko oksit üretilmiştir. Optimum çözünme koşullarını belirlemek için yapılan deneylerde, bağımsız değişkenler olarak nitrik asit derişimi, reaksiyon süresi ve çinko miktarı seçilmiştir. Metalik çinkonun çözünürlüğüne etki eden parametre değerlerini optimize etmek için yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılmıştır. Proses parametrelerinin etkilerini görebilmek için deneysel bulgulara çoklu regresyon analizi yapılmış ve model denklemi türetilmiştir. Deneyler sonucunda nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresinde bir artma ve çinko miktarında ise bir azalma olmasıyla çözünme veriminin arttığı bulunmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Atık pil, metalik çinko, nitrik asit, çözünme, kinetik, optimizasyon, yanıt yüzey yöntemi

## ABSTRACT

MSc. Thesis

### Recovery of Metallic Zinc in Waste Zinc Carbon Batteries by Hydrometallurgical Method

Merve ŞENEL

Inonu University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemical Engineering

x+63 pages

2019

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN

In this study, the dissolution and kinetics, and the optimal dissolution conditions of metallic zinc in waste zinc-carbon batteries were determined in nitric acid solution. The effects of the experimental parameters on the dissolution of metallic zinc in nitric acid solutions were examined, and a mathematical model to represent the dissolution kinetics was purposed. The effects of the concentration of nitric acid, amount of metallic zinc (solid to liquid ratio), reaction temperature and stirring speed on the dissolution process were investigated. It was observed that the dissolution rate of zinc increased with increasing nitric acid concentration, stirring speed and reaction temperature and with decreasing solid to liquid ratio. A kinetic analysis using data obtained from the dissolution experiments was made, and it was found that the dissolution rate fit to the pseudo-first order kinetic. The activation energy for the dissolution process was found to be 12.89 kJ/mol, and it was determined that it was controlled by diffusion. Zinc ions in the resulting solution

after the dissolution of metallic zinc was recovered by precipitation method. For this aim, sodium bicarbonate solution was used, and it was determined that zinc ions was precipitated as zinc hydroxy carbonate compound. In the precipitation process, pH, molar ratio of zinc/sodium bicarbonate, reaction time, and reaction temperature were taken to be 8, 1/2.5, 240 min, and 60 °C, respectively. Under these conditions, it was determined that zinc ions in the solution were fully recovered. Hydroxy carbonate compound obtained was subjected to the calcination process at a temperature of 300 °C for 4 h, and zinc oxide was produced. In the experiments performed to determine the optimal dissolution conditions, the concentration of nitric acid, reaction time, and zinc amount were selected as independent variables. The response surface method (RSM) was utilized to optimize the parameter values that have an effect on the dissolution of metallic zinc. To see the interactive effects of process variables, the multiple regression analysis to the experimental findings was performed, and a model equation was derived. At the end of the tests, it was found that the dissolution efficiency increased with an increase in the concentration of nitric acid and reaction time, and with a decrease in the amount of zinc.

**Keywords:** Waste battery, metallic zinc, nitric acid, dissolution, kinetics, optimization, response surface method.

## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın her aşamasında yardım, öneri ve desteğini esirgemeden beni yönlendiren danışman hocam Sayın Do. Dr. Nizamettin DEMİRKIRAN'a;

Analizlerimde ve optimizasyon deneylerinde her türlü yardımını gördüğüm, bölümümüz Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı Arő. Grv. Gülistan Deniz TURHAN ÖZDEMİR'e;

Çalıőmamıza maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne (Proje numarası: FYL-2017-915);

Ayrıca tüm hayatım boyunca olduğu gibi yüksek lisans çalıőmalarım süresince de benden desteklerini esirgemeyen başta ANNEM olmak üzere değerli AİLEM'e;

Teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>ONUR SÖZÜ</b>	i
	<b>ÖZET</b>	ii
	<b>ABSTRACT</b>	iv
	<b>TEŞEKKÜR</b>	vi
	<b>İÇİNDEKİLER</b>	vii
	<b>SİMGELER VE KISALTMALAR</b>	viii
	<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b>	ix
	<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b>	x
<b>1.</b>	<b>GİRİŞ</b>	1
<b>2.</b>	<b>KURAMSAL TEMELLER</b>	3
2.1.	Çinko Üretim Prosesleri	6
2.2.	Atıklar ve Atık Değerlendirme	8
2.3.	Atık Piller	9
2.4.	Yanıt Yüzey Yöntemi	14
<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM</b>	18
3.1.	Materyal	18
3.1.1.	Kullanılan kimyasal maddeler	18
3.1.2.	Kullanılan alet ve cihazlar	19
3.1.3.	Deneylerde kullanılan hammadde	20
3.2.	Yöntem	22
3.2.1.	Çözme işleminin yapılışı	22
3.2.2.	Çöktürme işleminin yapılışı	23
3.2.3.	Optimizasyon deneylerinin yapılışı	24
<b>4.</b>	<b>ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA</b>	26
4.1.	Çinko Çözünme Deneyleri	26
4.1.1.	Çinko çözünmesi üzerine çözücü türünün etkisi	26
4.1.2.	Çinko çözünmesi üzerine nitrik asit derişiminin etkisi	27
4.1.3.	Çinko çözünmesi üzerine madde miktarının etkisi	29
4.1.4.	Çinko çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi	30
4.1.5.	Çinko çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi	31
4.2.	Çözünme Kinetiği	33
4.3.	Çözümlenmiş Çinko Kazanma Deneyleri	39
4.4.	Optimizasyon Deneyleri	43
4.4.1.	Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve madde miktarının etkisi	46
4.4.2.	Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresinin etkisi	47
4.4.3.	Çinko çözünürlüğüne madde miktarı ve reaksiyon süresinin etkisi	49
<b>5.</b>	<b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b>	53
<b>6.</b>	<b>KAYNAKLAR</b>	56
	<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	62

## SİMGELER VE KISALTMALAR

SEM	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	X-ışını kırınım yöntemi
YYY	Yanıt yüzey yöntemi
MKT	Merkezi kompozit tasarımı
XRF	X-Işınları difraktometresi
k	Görünür hız sabiti, 1/dk
k <sub>o</sub>	Arrhenius sabiti,
C <sub>A</sub>	Nitrik asit derişimi, M
K/S	Katı/Sıvı oranı, g/mL
KH	Karıştırma hızı, rpm
E <sub>a</sub>	Aktivasyon enerjisi, J/mol
t	Zaman, s
X <sub>Zn</sub>	Çinko çözünme kesri
X <sub>1</sub>	Çözeltinin derişimi, M
X <sub>2</sub>	Madde miktarı, g
X <sub>3</sub>	Reaksiyon süresi, dk
Y	Metalden geri kazanılan çinko yüzdesi (Yanıt)
m	Kütle, g
g	Gram
L	Litre
°C	Santigrat derece
K	Kelvin
mL	Mililitre
M	Molar
rpm	dev/dk
a <sub>0</sub>	Sabit katsayı
n	Bağımsız değişken sayısı
α	Eksenel noktalar
d	Desirability (İstenilen hedefe ulaşma) fonksiyonu

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Çinkonun bazı fiziksel özellikleri	4
Çizelge 2.2.	Yaygın olarak bulunan bazı çinko mineralleri	4
Çizelge 3.1.	Atık çinko-karbon pilin bileşenleri ve miktarları	21
Çizelge 3.2.	Metalik çinkonun XRF analiz sonucu	22
Çizelge 3.3.	Çözünme deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri	23
Çizelge 3.4.	DeneySEL aralıklar ve bağımsız değişkenlerin seviyeleri	25
Çizelge 4.1.	Farklı çözücülerde ulaşılan en yüksek çözünme değerleri	27
Çizelge 4.2.	Farklı nitrik asit derişimlerinde ulaşılan en yüksek çözünme değerleri	28
Çizelge 4.3.	Farklı derişimdeki nitrik asit çözeltileri için başlangıçtaki ve reaksiyon sonundaki pH değerleri	28
Çizelge 4.4.	Farklı madde miktarlarında ulaşılan en yüksek çözünme değerleri	29
Çizelge 4.5.	Farklı çinko miktarları için başlangıçtaki ve reaksiyon sonundaki pH değerleri	30
Çizelge 4.6.	Farklı karıştırma hızlarında ulaşılan en yüksek çözünme değerleri	31
Çizelge 4.7.	Farklı sıcaklıklarda ulaşılan en yüksek çözünme değerleri	32
Çizelge 4.8.	Her bir parametre için görünür hız sabiti değerleri	36
Çizelge 4.9.	MKT yöntemine göre belirlenen deney planı ve elde edilen yanıtlar	44
Çizelge 4.10.	Varyans analiz (ANOVA) sonuçları	45
Çizelge 4.11.	MKT'ye göre elde edilen optimum çözüm noktaları	51

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Bazı önemli çinko mineralleri	5
Şekil 2.2.	MTA verilerine göre Türkiye'deki çinko-kurşun yatakları	5
Şekil 2.3.	Çinko karbon pilin yapısı	10
Şekil 3.1.	Çalışmada kullanılan temsili deney düzeneği	20
Şekil 3.2.	Çinko karbon pilin manuel olarak parçalanmış hali	21
Şekil 4.1.	Metalik çinkonun çözünmesi üzerine çözücü türünün etkisi	26
Şekil 4.2.	Metalik çinkonun çözünmesi üzerine nitrik asit derişiminin etkisi	28
Şekil 4.3.	Metalik çinkonun çözünmesi üzerine madde miktarının etkisi	29
Şekil 4.4.	Metalik çinkonun çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi	31
Şekil 4.5.	Metalik çinkonun çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi	32
Şekil 4.6.	Farklı nitrik asit derişimleri için zamana karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği	34
Şekil 4.7.	Farklı katı/sıvı oranları için zamana karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği	34
Şekil 4.8.	Farklı karıştırma hızları için zamana karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği	35
Şekil 4.9.	Farklı sıcaklıklar için zamana karşı $-\ln(1-X_{Zn})$ grafiği.	35
Şekil 4.10.	Nitrik asit derişimi için $-\ln(C_A)$ 'ya karşı $-\ln k$ grafiği	37
Şekil 4.11.	Katı/sıvı oranı için $-\ln(K/S)$ 'ye karşı $-\ln k$ grafiği	37
Şekil 4.12.	Karıştırma hızı için $\ln(KH)$ 'ye karşı $\ln k$ grafiği	38
Şekil 4.13.	Metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözünme prosesi için Arrhenius grafiği.	39
Şekil 4.14.	Çöktürülen ürünün XRD analiz sonucu	41
Şekil 4.15.	Çöktürülen katı ürün için SEM görüntüsü	42
Şekil 4.16.	Kalsine ürün (ZnO) için XRD analiz sonucu	42
Şekil 4.17.	Kalsine ürün (ZnO) için SEM görüntüsü	43
Şekil 4.18.	Çinko oksit ürün için EDX spektrumu	43
Şekil 4.19.	Deneysel yanıtlara karşı modelden hesaplanan edilen yanıtların grafiği	46
Şekil 4.20.	Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve madde miktarının etkisi	47
Şekil 4.21.	Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve madde miktarının iz düşüm grafiği	47
Şekil 4.22.	Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresinin etkisi	48
Şekil 4.23.	Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresinin iz düşüm grafiği	48
Şekil 4.24.	Çinko çözünürlüğüne madde miktarı ve reaksiyon süresinin etkisi	49
Şekil 4.25.	Çinko çözünürlüğüne madde miktarı ve reaksiyon süresinin iz düşüm grafiği	50
Şekil 4.26.	Çalışmada uygulanan akış diyagramı	52

## 1. GİRİŞ

Metal ve metal bileşiklerinin üretiminde esas hammadde kaynağı olarak cevherlerden yararlanılır. Ancak günümüzde hammadde kaynaklarının azalmaya başlaması ve çevre korumaya yönelik duyarlılığın artması ile metal içeren farklı atık maddeler de metal üretimi amacıyla değerlendirilmektedir.

Atık piller içerdikleri yüksek miktarda metal değerler sebebiyle tehlikeli atıklar olarak düşünülürler. Bu atıkların çevreye bırakılması başlıca toprak ve su kirliliğine sebep olmakta ve dolaylı yoldan canlılar için tehlike oluşturmaktadır. Her ne kadar atık pillerin depolanması için özel alanlar geliştirilmiş olsa da yüksek metal içerikleri bu tip atıkları değerli kılmaktadır. Dolayısıyla son yıllarda atık pillerden metal kazanılmasına yönelik çok sayıda araştırma yapılmıştır.

Metal içeren bir katıdan metal değer/değerlerin kazanılmasında uygulanan yöntemlerden birisi hidrometalurjidir. Bu yöntem sulu çözeltiler yardımı ile cevher, konsantre veya çeşitli atıklardan metal ve bileşiklerinin üretimini kapsayan bir yöntemdir. Başlıca liç, çözelti saflaştırma ve kazanma basamaklarından oluşan hidrometalurjik yöntem, atık pillerden metal kazanılmasında başarılı bir şekilde uygulanmaktadır.

Atık pillerden hidrometalurjik yöntemle metal kazanılması ile ilgili çalışmalarda özellikle çinko karbon ve alkali çinko mangan dioksit pillerden elde edilen pil tozlarındaki çinko ve manganın kazanılması üzerine odaklanıldığı görülmektedir. Bir çinko karbon pilde anot olarak metalik çinko kullanılır. Pilin kullanımı sırasında çinko yükseltgenerek çinko okside dönüşmektedir. Ancak bitmiş bir çinko-karbon pilde önemli miktarda metalik halde çinko bulunmaktadır. Literatürde atık çinko-karbon pillerde mevcut olan metalik çinkonun hidrometalurjik yöntem vasıtasıyla değerlendirilerek, metalik halde veya bir bileşiği halinde kazanılmasına yönelik bir çalışmaya rastlanmamıştır.

Böylece, mevcut çalışmada atık çinko-karbon pillerdeki metalik çinkonun hidrometalurjik yöntemler yardımıyla işlenmesi ve çözeltiye geçen çinkonun bir bileşiği halinde kazanılması amaçlanmıştır.

Bu kapsamda, ilk olarak bitmiş çinko-karbon pillerden elde edilen metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözündürülerek çinko iyonları halinde çözeltiye

geçmesi temin edilmiştir. Nitrik asit derişimi, çinko miktarı (katı/sıvı oranı), karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığının çinko çözünürlüğü üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Deneylelerden elde edilen veriler kullanılarak çözünme kinetiğini temsil eden bir matematiksel model oluşturulmuştur. Daha sonra çözme işlemi sonucunda elde edilen çözeltildeki çinko iyonları sodyum bikarbonat çözeltisi kullanılarak çöktürme metodu yardımıyla çöktürülmüş ve katı çinko hidroksi karbonat bileşigi hazırlanmıştır. Çöktürülen katı çinko hidroksi karbonat ürün kalsinasyon işlemine tabi tutularak, ekonomik açıdan daha değerli olan ve daha geniş bir kullanım alanına sahip bulunan çinko oksit bileşigine dönüştürülmüştür. Çalışmanın son aşamasında yanıt yüzey yöntemlerinden (YYY) birisi olan merkezi kompozit tasarım (MKT) yöntemi kullanılarak çözünme işlemi için optimum parametre değerlerini belirlemek amacıyla deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde bağımsız değişkenler olarak nitrik asit derişimi, çinko miktarı ve reaksiyon süresi seçilmiştir. Değişkenler arasındaki ilişkiyi temsil edecek modeli belirlemek için deney sonuçlarına çoklu regresyon analizi uygulanmış ve yanıt ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren ikinci dereceden bir polinom modeli elde edilmiştir.

Deneyleler neticesinde ulaşılan bulgulardan, atık çinko-karbon pillerdeki metalik çinkonun, çözme ve çöktürme işlemlerinin uygulanmasıyla ekonomik değere sahip bileşikleri halinde kazanılmasının mümkün olabileceği söylenebilir.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

İstenen metalle birlikte başka metalleri de bünyesinde bulunduran ve ekonomik değere sahip karmaşık yapıdaki kayaçlar olan cevherler, metaller için temel hammadde kaynaklarıdır. Çoğu metal doğada genellikle sülfürlü, silikatlı, oksitli veya karbonatlı cevherleri halinde bulunmaktadır. Metaller bu cevher ya da minerallerden metalürjik yöntemler vasıtasıyla ekstrakte edilerek kazanılabilir ve çeşitli alanlarda kullanılan farklı ürünlere dönüştürülebilir [1-4].

Geçiş elementleri arasında yer alan ve demir dışı metaller sınıfında bulunan çinko, alüminyum ve bakırdan sonra çeşitli endüstri alanlarında en çok kullanılan üçüncü metal konumundadır [5]. Metalik halde, diğer metallerle oluşturduğu alaşımları ve bileşikleri halinde çok geniş bir uygulama alanı sahip olan çinko başlıca boya, kozmetik, gıda, ilaç, otomobil, deterjan, tekstil, inşaat, deri ve gübre endüstrilerinde, kuru pil üretiminde, metal kaplamada ve katalizör olarak birçok alanda kullanılmaktadır [5-7].

Çinko açık gri renkte kırılğan bir metaldir. Kuru ortamda kararlı olup nemli ortamda ise bazik karbonat katmanıyla kaplanabilir. Mineral asitlerde hidrojen çıkararak sıcak alkali çözeltilerde ise kompleks çinkat iyonu oluşturarak ve hidrojen çıkışıyla birlikte çözünebilir. Sulu çözeltilerde 2+ yükseltgenme basamağına sahip iyon halinde bulunur ve oluşturduğu bileşiklerle genellikle iyonik bağ yapar. Amonyak, aminler ve siyanür iyonları ile kompleks bileşikler oluşturabilir. -0.76 V indirgenme potansiyeline sahip olan çinko, demir ve çelik malzemeleri katodik koruma amaçlı olarak fazlaca kullanılmaktadır. Çinkonun klorür, sülfat ve nitrat bileşikleri suda oldukça çözünürken oksit, karbonat, silikat ve fosfat bileşikleri çözünmez veya çok az çözünürler. 100-150 °C sıcaklık aralığında dövülebilir hale gelirken 210 °C civarında kırılğan olmaya başlar [2, 8]. Çeşitli endüstri alanlarında ve günlük hayatta önemli bir yere sahip olan çinkonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 2.1.'de [2] gösterilmiştir.

Periyodik tablonun 2B grubunda bulunan ve yer kabuğunda yaklaşık % 0.013 oranında mevcut olduğu tahmin edilen çinko, doğada genellikle sülfürlü, oksitli, karbonatlı ve silikatlı cevherleri halinde bulunmaktadır [2, 3]. Sülfürlü cevherlerine sfarelit (ZnS), oksitli cevherlerine zinkit (ZnO), karbonatlı cevherlerine smitsonit (ZnCO<sub>3</sub>) ile hidrozinkit (Zn<sub>5</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) ve silikatlı cevherlerine de willemit

( $Zn_2SiO_4$ ) ve hemimorfit ( $Zn_4Si_2O_7(OH)_2H_2O$ ) örnek olarak verilebilir [9]. Çok sayıda çinko cevheri olmasına rağmen bunlar arasında en bilinenleri ve ticari öneme sahip olanları Çizelge 2.2’de verilmiştir [1-3, 9].

**Çizelge 2.1.** Çinkonun bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Simgesi	Zn
Atom numarası	30
Atom kütlesi	65.4 g/mol
Değerliği	2+
Elektron Konfigürasyonu	[Ar] 3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>
Kristal Yapısı	Heksagonal
Erime Noktası	505.6 K
Kaynama Noktası	1180 K
Yoğunluğu	5.765 g/cm <sup>3</sup>
Buharlaşma Isısı	295.8 kJ/mol
Erime Isısı	7.029 kJ/mol
Sertlik Derecesi	2.5 mohs
Isıl İletkenliği	63 W/m.K

**Çizelge 2.2.** Yaygın olarak bulunan bazı çinko mineralleri

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Çinko İçeriği, %
Sfarelit	ZnS	67
Zinkit	ZnO	20
Smitsonit	ZnCO <sub>3</sub>	52
Hemimorfit	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> .H <sub>2</sub> O	54
Willemite	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	59
Fraklinit	(Zn, Fe, Mn)O.(Fe <sub>2</sub> , Mn <sub>2</sub> )O <sub>3</sub>	21
Hidrozkinkit	Zn <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (OH) <sub>6</sub>	59

Çizelge 2.2’de sözü edilen bazı çinko mineralleri Şekil 2.1’de [10] gösterilmiştir. Dünyadaki en zengin çinko yatakları Amerika’nın doğu eyaletlerinde, Mississippi Nehri civarında, Kanada, Polonya, Meksika, Rusya ve Avustralya’da bulunmaktadır. Çinko mineralleri çoğu zaman kurşun mineralleri ile birlikte bulunmaktadır. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) verilerine göre ülkemizdeki çinko-kurşun yatakları başlıca Aladağ (Orta Toroslar), Rize (Çayeli), Amasya (Gümüşhacıköy), Siirt (Madenköy), Çanakale ve Gümüşhane bölgelerinde yer almaktadır [11]. Türkiye’deki başlıca çinko-kurşun yatakları Şekil 2.2’de verilmiş olan haritada görülmektedir [11].



## 2.1. Çinko Üretim Prosesleri

Metaller için esas kaynak durumunda olan doğal cevherlerin pirometalurjik, hidrometalurjik ve bu iki yöntemi birlikte içeren piro-hidrometalurjik yöntemlerin uygulanması ile metal ve metal bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Pirometalurjik yöntem genellikle yüksek tenörlü sülfürlü cevherlere uygulanmakta olup temel olarak kırma, öğütme, flotasyon, eritme ve saflaştırma basamaklarını içermektedir. Bu yöntemde cevher yüksek sıcaklıklarda kavrukları yapılarındaki kükürdün uzaklaştırılması sağlandıktan sonra elde edilen malzeme fırınlarda cüruf yapıcılarla birlikte ergitilir ve metalce zengin bir mat fazı üretilir. Elde edilen mat fazı havanın oksijeni ile yükseltgenerek ham metal üretimi gerçekleştirilir. Son aşamada üretilen ham metale uygun saflaştırma işlemleri uygulanarak yüksek saflıkta metal üretimi gerçekleştirilmiş olur [1, 3, 13]. Teknolojik gelişme dünya genelinde metallere olan talebin artmasına sebep olmuş ve bunun sonucunda yüksek tenörlü sülfürlü cevherler yoğun bir şekilde tüketilmiştir. Bu talebin karşılanabilmesi bakımından metaller için doğal kaynaklar olan ancak tenörü düşük olması sebebiyle işlenmesi ekonomik olmayan oksitli, karbonatlı ve silikatlı cevherler de uzun bir süreden beri metal üretiminde değerlendirilmektedir. Bunlara ilave olarak ikincil kaynaklar olarak ifade edilen hurda metal veya metal içeren çeşitli atıklar da metal üretiminde son yıllarda yoğun bir şekilde değerlendirilmektedir [5, 14-16]. Özellikle cevherdeki karbonatlı gang minerallerinin flotasyon ile ayrılmasının güç olması sebebiyle düşük tenörlü oksitli ve karbonatlı cevherlere hidrometalurjik yöntemin uygulanmasının daha uygun olacağı literatürde belirtilmektedir [17, 18]. Metal içeren ikincil kaynaklardan veya atıklardan da metal kazanılmasında, kaynağa bağlı olarak yukarıda ifade edilen metalurjik yöntemler başarılı bir şekilde uygulanmaktadır [15].

Çinko üretimi için temel ham madde kaynağı sülfürlü bir çinko cevheri olan sfalerittir (ZnS). Sfalerit cevherinden çinko üretimi geleneksel olarak kavurma, liç ve elektroliz işlemlerinin uygulanmasıyla yapılmaktadır. Böylece çinko üretiminde pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler birlikte uygulanmış olmaktadır [12, 19]. Cevher flotasyon ile konsantre edildikten sonra, bu konsantre çinko oksit elde etmek üzere kavurma işlemine tabi tutulur. Yüksek sıcaklığa maruz bırakılan konsantreden kükürt dioksit uzaklaşır ve çinko oksit elde edilir. Çinko oksit sülfürik asit çözeltisinde çözündürüldükten sonra elektroliz işlemi ile çinko metali üretilir [12, 19-

21]. Bu yöntemin en önemli dezavantajı kavurma işlemi neticesinde yüksek miktarda kükürt dioksit açığa çıkmasıdır.

Yüksek tenörlü sülfürlü çinko cevherlerinin yoğun tüketimi sonucunda bu tip cevherlerin azalması ile birlikte alternatif çinko kaynaklarının değerlendirilmesine yönelik olarak dünya genelinde çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Çinko talebini karşılamak amacıyla oksitli, karbonatlı ve silikatlı çinko cevherlerinin işlenmesine dair araştırmalar yapılmıştır [6, 22]. Bu tip cevherlerin değerlendirilmesinde, az enerji gerektirmeleri, işlem maliyetinin düşük olması, hava kirliliğine daha az sebep olmaları ve üretim sonunda oluşacak atıkların daha kolay kontrol edilebilmeleri gibi yönlerinden dolayı hidrometalurjik yöntemlerin uygulanması daha makul görülmektedir [5, 14, 23].

Hidrometalurji sulu çözeltilerde meydana gelen kimyasal reaksiyonlar yoluyla metal ve metal bileşiklerinin üretilmesi ile ilgili olan metotları kapsayan bir prosestir. Katı yapıdaki metal kaynağında bulunan istenen metal değerinin sulu çözeltide gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda katı fazdan çözelti fazına transfer edildiği liç, katının çözünmeyen kısmı ile çözeltinin ayrıldığı filtrasyon, liç çözeltisinden istenmeyen metal iyonlarının uzaklaştırıldığı ayırma ve saflaştırma adımları ile istenen metalin metalik halde veya bileşiği halinde elde edildiği kazanma basamakları, hidrometalurjik prosesin esasını oluşturmaktadır [1, 3, 24]. Söz konusu yöntemin uygulanmasıyla farklı çözücüler kullanılarak oksitli, karbonatlı ve silikatlı çinko cevherlerinin işlenmesine yönelik çeşitli çalışmalar literatürde yer almaktadır [9, 12, 21, 22, 25-28].

Günümüzde birçok metal için ikincil kaynaklar olarak ifade edilen hurda metaller, çeşitli endüstriyel işlemler sonucunda ortaya çıkan katı ve sıvı atıklar ile metal içeren çeşitli kaynaklar da (ömrünü tamamlamış elektronik atıklar gibi) metallerin üretiminde ham madde olarak değerlendirilmektedir [6, 14, 29-31]. Çeşitli atık maddelerin metal üretiminde girdi olarak kullanılması ile doğal ham madde kaynaklarının korunmasının yanı sıra çevreye bırakılan atık miktarında bir azalma sağlanmış olur [29]. Böylece başlıca ekonomik ve çevresel sebeplerden ötürü son yıllarda metal ve metal bileşiklerinin üretiminde atık maddelerin işlenmesine yönelik çalışmaların sayısında bir artış gözlenmektedir. Bahsedilen ikincil metal

kaynaklarından da metallerin kazanılması pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemler yardımıyla gerçekleştirilebilir.

Çinko için ikincil kaynaklar olarak çinko külü, çinko cürufu, elektrik ark fırını baca tozları, pirinç izabe atıkları, hurda otomobil parçaları, galvanizleme tesisi atık çözeltileri ve bitmiş piller sayılabilir. İfade edilen bu ikincil kaynaklarda çinko, kaynağa bağlı olarak çeşitli safsızlıklarla birlikte genellikle metal, oksit ve/veya alaşım halinde bulunabilmektedir [32-35]. Çinko içeren bu atıklar arasında atık çinko-karbon piller ile alkali çinko mangan dioksit piller son yılların önemli bir araştırma konusunu oluşturmaktadır.

## **2.2. Atıklar ve Atık Değerlendirme**

Üretim ve kullanım sonrasında ortaya çıkan ve hem insan hem de çevre sağlığına zarar verecek biçimde doğrudan veya dolaylı olarak doğaya bırakılması tehlikeli olan maddeler atık olarak ifade edilir. Atıklar katı, sıvı ve gaz halinde bulunabilir. Bunlar arasında katı atıklar başlıca altı gruba ayrılabilir [36-40].

- 1- Evsel Katı Atıklar:** Belediye hizmetiyle toplanan evsel çöp depolama alanlarında bertaraf edilebilen, farklı ayırma yöntemleriyle geri kazanılabilen veya yakılabilen endüstriyel ve evsel kökenli atıklar bu gruba girmektedir. Ambalaj atıkları, ofis çöpleri ve mutfak atıkları bu tip atıklara örneklerdir.
- 2- Endüstriyel Atıklar:** Çeşitli endüstriyel prosesler sırasında ve/veya sonucunda ortaya çıkan atıklardır.
- 3- Tarımsal Atıklar:** Bitkisel ve hayvansal üretim sonucunda veya bunların işlenmesi sonucunda oluşan atıklardır.
- 4- Tıbbi Atıklar:** İnsan ve çevre sağlığına zarar veren kesici ve delici atıklar, patolojik atıklar ve enfekte atıklar bu grup atıklar içerisinde yer almaktadır.
- 5- İnşaat Atıkları:** Herhangi bir inşaatın yapılması sırasında veya yıkılması sonucunda ortaya çıkan atıklar inşaat atıkları olarak ifade edilmektedir.
- 6- Tehlikeli Atıklar:** Miktar, fiziksel, kimyasal ve enfeksiyöz özellikleri nedeniyle uygun biçimde işlenip, depolanıp, taşınıp veya yok edilmediği durumlarda insan sağlığı veya çevre için zararlı olabilme potansiyeline sahip katı atıklar veya katı atık bileşimleri tehlikeli atıklar olarak bilinir. Atık Yönetimi Genel Esasları Yönetmeliğine göre tehlikeli atıklar oksitleyici, yüksek oranda tutuşabilen, patlayıcı, toksik, kanserojen, tahriş edici, enfeksiyon yapıcı, zararlı, üreme

yetisini azaltıcı, korozif, mutajenik, su, hava veya bir asitle temas ettiği zaman zehirli gazları serbest bırakan maddeler olmak üzere on beş sınıfa ayrılmıştır.

Çevre ve canlı sağlığını korumak için atıkların kontrol edilmesi gerekir. Çevreye bırakılan atık miktarını azaltmak amacıyla önleme, azaltma, yeniden kullanım, geri dönüşüm, enerjiye dönüştürme ve depolama gibi yollara başvurulabilir. Belirtilen bu yollar en çok istenenden en aza istenene doğru sıralanmıştır [41]. Gerek çevre kirliliğini önleme gerekse kaynakları koruma bakımından geri dönüşüm ve yeniden kullanıma önem verilmelidir.

Yeniden değerlendirilme olanağı olan atık maddelerin ikincil hammaddeye dönüştürülmesi için çeşitli fiziksel ve/veya kimyasal işlemlerden geçirilerek tekrar üretim sürecine dahil edilmesine geri dönüşüm denir [41]. Geri dönüşümle birincil kaynakların tükenme hızının azaltılabilir, çevre bırakılan atık miktarı en az düzeye indirilebilir, üretim amacıyla kullanılan enerjide tasarruf sağlanabilir ve ülke ekonomisine katkı sunulabilir.

Tehlikeli katı atık maddeler içerisinde başta çinko-karbon ve alkali çinko mangan dioksit piller son yıllarda çinko ve mangan için önemli ham madde kaynakları durumunda oldukları söylenebilir.

### **2.3. Atık Piller**

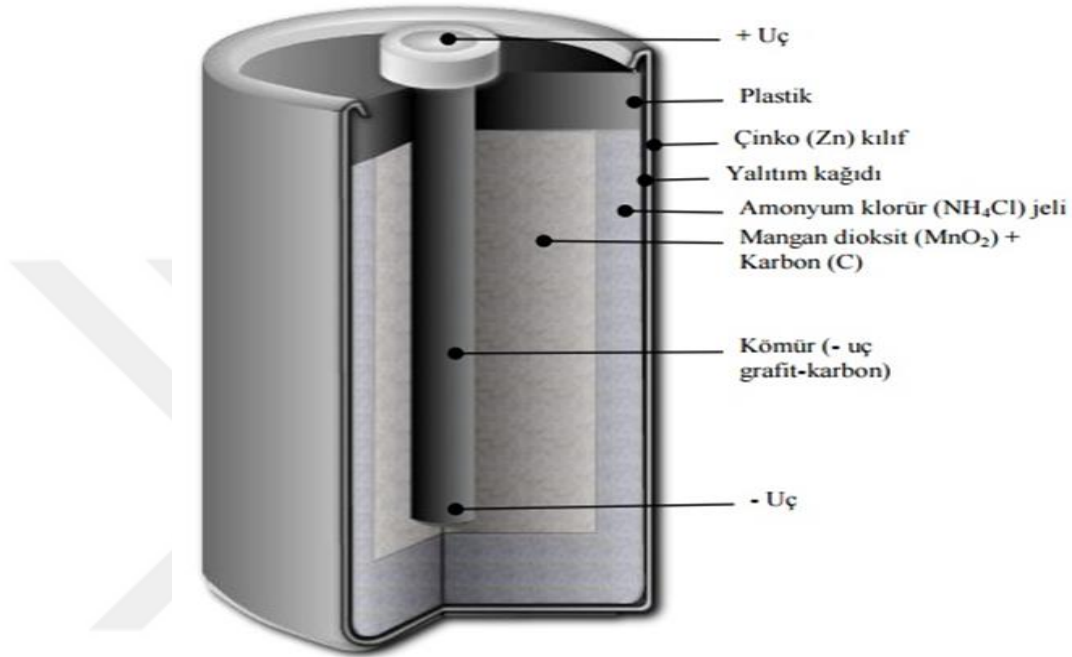
Pil kimyasal enerjinin depolanarak elektrik enerjisine dönüştürülmesinde kullanılan elektrokimyasal bir aygıttır. Genel olarak bir pil anot, katot, elektrolit ve dış kısımdan oluşmakta ve anottan katoda doğru bir elektron akımı meydana gelmesi ile elektrik enerjisi elde edilmektedir [42, 43].

Piller basit piller, tersinir piller ve yakıt pilleri olarak sınıflandırılabilir ve bunlar da kendi aralarında çeşitli gruplara ayrılabilir [44]. Bununla birlikte pilleri tek kullanımlık şarj edilemeyen piller ile tekrar tekrar kullanılabilen şarj edilebilir piller olarak sınıflandırmak da mümkündür.

Basit veya tek kullanımlık şarj edilemeyen pillere en genel örnekler çinko-karbon piller ve alkali çinko mangan dioksit pillerdir. Bu tip piller basit ve ucuz olmaları ve birçok elektronik cihaz için yeterli enerjiyi sağlayabilmelerinden dolayı yaygın olarak kullanılmaktadır. El fenerleri, çeşitli oyuncaklar, saatler, radyo ve fotoğraf makinası gibi düşük güç gerektiren birçok cihazda bu pillerden

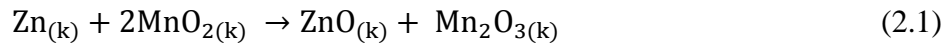
yararlanılmaktadır [45]. Bu tür pillerin üretiminde çeşitli metal ve metal bileşiklerinden faydalanılmakla birlikte esas olarak çinko ve mangan içerirler.

Çinko karbon piller anot olarak silindirik biçimde metalik çinko, katot olarak mangan dioksit toz ve elektrolit olarak sulu amonyum klorür ve/veya çinko klorürden oluşur. Şekil 2.3'te [46] bir çinko-karbon pilin yapısı gösterilmiştir.



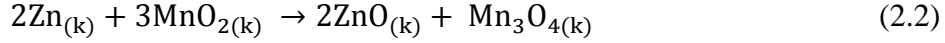
Şekil 2.3. Çinko karbon pilin yapısı.

Anot olarak kullanılan çinko aynı zamanda pil bileşenlerinin içine yerleştirilmiş olduğu bir kılıf vazifesi de görmektedir. Pilin kullanımı esnasında meydana gelen yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları neticesinde çinko yükseltgenerek çinko okside dönüşürken, katot olarak kullanılan mangan dioksit ise indirgenerek Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> türü oluşmaktadır [45, 47-49]. Bir çinko-karbon pilin kullanımı sırasında meydana gelen toplam reaksiyon basitçe Eşitlik (2.1)'de verilmiştir.



Çinko karbon pillerde olduğu gibi alkali çinko mangan dioksit pillerde de anot ve katot olarak aynı maddeler kullanılmaktadır. Ancak bu tip pillerde çinko metali toz halinde kullanılır ve elektrolit olarak ise potasyum hidroksitten yararlanır. Metalik toz çinko ve potasyum hidroksit çözeltisinden oluşan anot kısmı ile mangan dioksit ve karbon toz karışımından oluşan katot kısmı bir ayırıcı vasıtasıyla

birbirinden ayrılmış halde bulunur. Ayrıca bu pillerde bir bakır çinko alaşımı olan ve akım toplayıcı görevi gören pirinç malzeme anot karışımı ile temas halinde bulunmaktadır. Bu pillerin de deşarjı sırasında çinko yükseltgenmekte ve çinko okside dönüşmekteyken mangan dioksit indirgenerek  $Mn_3O_4$  türünü oluşturmaktadır [45, 47]. Bir alkali çinko mangan dioksit pilin kullanımını sırasında meydana gelen toplam reaksiyon basitçe Eşitlik (2.2)'de yazılmıştır.



Kullanım ömrünü tamamlamış veya uğramış olduğu fiziksel hasar sonucu kullanılmayacak duruma gelmiş piller atık pil olarak tanımlanır. Yukarıda ifade edildiği gibi çinko-karbon ve alkali mangan dioksit piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürürken meydana gelen indirgenme-yükseltgenme reaksiyonları neticesinde başlangıçta içerdikleri metal türler farklı yükseltgenme basamağına sahip kimyasal türlere dönüşür. Böylece ömrünü tamamlamış, bitmiş veya atık pil olarak ifade edilebilen çinko-karbon ve alkali mangan dioksit pillerden elde edilecek pil tozlarının önemli miktarda  $ZnO$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$  ve  $Mn_3O_4$  gibi metal oksitlerin yanı sıra metalik çinko ve elektrolitten kaynaklı türleri içerdiği söylenebilir [45, 47-50].

Çinko-karbon veya alkali mangan dioksit piller ömürlerini tamamladıktan sonra tekrar kullanılmadıklarından dolayı genellikle evsel atıklarla birlikte atılmaktadırlar. Bitmiş piller metal içerikleri sebebiyle tehlikeli atıklar sınıfında yer aldıkları için bunların evsel atıklarla birlikte alıcı ortama bırakılması ile mekanik etkiler veya atmosfer koşulları neticesinde su, toprak ve havaya geçerek çevresel sorunlara sebep olabilecekleri gibi dolaylı yollarla canlı sağlığını da tehdit edebilirler. İfade edilen olumsuzlukları sebebiyle atık pillerin evsel atıklardan ayrı bir alanda depolanmaları zorunluluğu söz konusu olmaktadır. Bu tip atıkların araziye gömme yoluyla bertaraf edilmesi çevre koruma açısından bir çözüm olabilir. Ancak hâlihazırda bu tür depolama sahalarının yetersiz oluşu atık pillerin bertaraf edilmesine kalıcı ve etkili bir çözüm yolu olmamaktadır. Pillerin fazla miktarda kullanıldıkları ve buna bağlı olarak ortaya çıkan atık miktarının büyüklüğü dikkate alındığı zaman daha makul bir yol atık pilleri metaller için ikincil hammadde kaynağı olarak değerlendirmek ve içerdikleri metal değerleri geri kazanmak olabilir. Böylece, pil yapımında kullanılan metallerin doğal kaynaklarının korunmasına yardımcı olunabileceği gibi, pil kaynaklı atık miktarı azaltılarak çevresel etkilerinin mümkün

olduğu kadar en aza indirilebilmesi ve ekonomiye katkı sağlanması da söz konusu olabilir [16, 29, 43, 51]. Böylece, atık pillerin çevresel etkilerini ve atık miktarını en aza indirebilmek amacıyla, bu atıkların pirometalurjik ve/veya hidrometalurjik yöntemlerle işlenmesi ve metal içeriklerinin kazanılmasına yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Atık çinko-karbon ve alkali mangan dioksit pillerden metal değerlerin kazanılmasına yönelik literatürdeki çalışmalar incelendiği zaman hidrometalurjik yöntemlerin tercih edildiği görülmektedir. Atık pil tozlarından hidrometalurjik metot ile çinko ve/veya mangan kazanılmak istendiğinde ilk basamak olarak katı pil tozunun liç işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Dolayısıyla literatürde mevcut olan çalışmalar daha çok pil tozlarının çeşitli çözücülerle liç işlemine tabi tutulması ve pil tozundaki çinko ve manganın çözelti ortamına alınması üzerine yoğunlaşmıştır.

Atık pil tozlarının liç işleminde ucuz olması kolay temin edilebilir olması ve çözme kabiliyetinin iyi olması sebebiyle daha çok sülfürik asidin sulu çözeltileri çözücü olarak kullanılmıştır. Alkali çinko mangan dioksit ve çinko-karbon pil tozlarından, çinko ve manganın kazanılmasıyla ilgili gerçekleştirilen bir çalışmada liç reaktifi olarak sülfürik asitten yararlanılmış ve pil tozundaki mangan oksitlerin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla indirgen madde olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Çalışmada sülfürik asit derişimi, hidrojen peroksit derişimi, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin liç verimi üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Asit derişiminin artmasının hem çinko hem de mangan liç veriminde bir artış sağladığı belirlenmiştir. Bununla birlikte mangan çözünürlüğünün artmasında hidrojen peroksidin önemli bir etkisinin olduğu tespit edilmiş ve reaksiyon sıcaklığının ise liç verimi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı vurgulanmıştır [52].

Sülfürik asidin sulu çözeltilerinin çözücü olarak kullanıldığı bir başka çalışmada atık alkali pil tozlarından çinko ve manganın kazanılması araştırılmıştır. Asit derişimi, katı/sıvı oranı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi gibi deney parametrelerinin çinko ve mangan liçi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Mangan liç kinetiğinin de incelendiği çalışmada elde edilen çözeltideki çinko ve mangan iyonları sodyum hidroksit çözeltileri kullanılarak hidroksit bileşikleri halinde çöktürülmüştür. Oluşan mangan hidroksit 800 °C'de ve çinko hidroksit ise 600 °C'de kalsinasyon işlemine tabi tutularak MnO<sub>2</sub> ve ZnO bileşikleri üretilmiştir [53].

Mangan çözünürlüğünü arttırmak için indirgen ajan olarak askorbik asit, okzalik asit ve sitrik asit içeren sülfürik asit çözeltilerinden faydalanılan bir başka çalışmada atık pil tozlarındaki çinko ve manganın geri kazanımı üzerine deneyler gerçekleştirilmiştir. Sülfürik asit derişiminin 0.5 M, katı/sıvı oranının 20 g/L, reaksiyon sıcaklığının 25 °C, askorbik asit miktarının 10 g/L olduğu deney şartlarında 2 saatlik liç süresi sonunda pil tozundaki çinkonun % 91 manganın ise % 94 oranında çözeltilmeye geçtiği belirlenmiştir. Liç sonunda oluşan çözeltideki çinko ve mangan iyonlarını kazanmak için sodyum hidroksit çözeltileri kullanılmıştır. Mangan iyonları pH 13 civarında mangan hidroksit ve çinko iyonları da pH 10 civarında çinko hidroksit olarak çöktürülmüş ve oluşan katı ürünler kalsine edilerek MnO<sub>2</sub> ve ZnO bileşikleri elde edilmiştir [54].

Sülfürik asit ve hidroklorik asidin çözücü olarak, askorbik asit, okzalik asit ve sitrik asidin indirgen madde olarak kullanıldığı bir araştırmada çinko-karbon ve alkali çinko mangan dioksit pil tozlarının liç koşulları incelenmiştir. Okzalik asit kullanılarak yapılan deneylerde çinko iyonlarının çinko oksalat olarak çöktüğü gözlenmiştir. Böylece liç işleminde sitrik asit ve askorbik asidin kullanılmasının gerektiği ifade edilmiştir. 3 saat süreyle gerçekleştirilen liç işlemi sonunda koşullara bağlı olarak pil tozundaki mangan ve çinkonun % 100'ünün kazanıldığı belirtilmiştir [55].

Atık alkali çinko mangan dioksit pil tozlarındaki çinkoyu seçimli olarak çözmek için amonyum klorürün liç ajanı olarak kullanıldığı bir çalışma yürütülmüştür. Pil tozundaki çinkonun % 70 civarında çözünerek çözeltilmeye geçtiği buna karşılık manganın hemen hemen hiç çözünmediği ve pil tozunda kaldığı ifade edilmiştir. Amonyum klorür derişimi, sıcaklık ve reaksiyon süresinin çözünme üzerinde etkili parametreler olduğu ve karıştırma hızının fazla bir etkisinin olmadığı ifade edilmiştir [56].

Atık çinko-karbon ve alkali çinko mangan dioksit pil tozlarından amonyum karbonat çözeltileri yardımıyla çinko kazanılması incelenmiştir. Deneyler sonunda çinko amonyum karbonat ürün olarak elde edilmiş ve bu ürün kalsinasyon işlemi ile çinko okside dönüştürülmüştür [57].

Alkali çinko mangan dioksit pillerde, pilin çinko ve mangan içeren kısımlarının mekanik olarak birbirinden ayrılabilmesinden yararlanarak elde edilen çinko oksit pil

tozunun sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünürlüğü ve kinetiği incelenmiştir. Çözelti derişimi, reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, katı/sıvı oranı ve katı parçacık boyutunun çözünme üzerindeki etkileri deneysel olarak belirlenmiştir. Sodyum hidroksit derişimi, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının artması ve katı/sıvı oranı ile parçacık boyutunun azalmasıyla çinko oksidin çözünürlüğünün arttığı gözlenmiştir. Çözünme işlemi sırasında çözünen çinkonun çinko hidroksit olarak önce çöktüğü ve daha sonra çinkat iyonu halinde tekrar çözüldüğü tespit edilmiştir. Çözünme kinetiğinin Avrami modeline uyduğu ifade edilmiştir. Oluşan çözeltiden çinko iyonları çinko hidroksi karbonat olarak kazanılmış ve kalsinasyon işlemi ile oldukça saf çinko oksit elde edilmiştir [58].

Atık pil tozları gibi katı bir maddeden istenen bir metalin liç işlemi ile kazanılmasına yönelik çalışmalarda, liç verimi üzerine bir parametrenin etkisi incelenirken genellikle diğer parametreler belli bir değerde sabit tutulur. Her bir deney parametresinin etkisinin incelenmesinde aynı yola başvurulduğundan birçok deney yapılması gerekmektedir ve aynı zamanda parametreler arasındaki karşılıklı ilişki de gözlenememektedir. Böylece deney sayısını azaltmak ve liç verimi üzerine etkisi olabilecek parametrelerin etkilerini belirlemek amacıyla çeşitli deneysel tasarım yöntemlerine başvurulabilir. Literatürde son yıllarda Taguchi, Box-Behnken ve merkezi karma tasarım (MKT) gibi çeşitli deneysel tasarım yöntemlerinin kullanıldığı liç çalışmalarının gerçekleştirildiği görülmektedir [49, 59-61].

Hidrometalurjik çalışmalarda deneysel tasarım yöntemlerinin kullanılmasının en önemli avantajları deneysel çalışmaları en aza indirmek, önemli parametreleri belirlerken önemsiz parametreleri elemek, hataların etkisini azaltmak, parametreler arasındaki etkileşimleri belirlemek, parametreler arasındaki matematiksel ilişkiyi ortaya çıkarmak ve sonuçların üç boyutlu grafiklerle gösterimini sağlamak olduğu söylenebilir [60].

#### **2.4. Yanıt Yüzey Yöntemi**

Yanıt yüzey yöntemi ilk kez 1951 yılında Box ve Wilson tarafından geliştirilmiş ve tanımlanmıştır. Box ve Wilson tarafından mümkün olan en az sayıda gözlem değeri ile yanıt yüzeyi üzerinde yanıt değişkeninin maksimum değerini aldığı noktaya ulaşılması arzulanan deneme düzenlerini ortaya konulmuştur [60, 62]. Myers ve Montgomery yanıt yüzey yöntemini proseslerin geliştirilmesi ve optimizasyonu için gerekli istatistiksel ve matematiksel tekniklerin birlikte

kullanıldığı bir yöntem olarak ifade etmişlerdir. Yanıt yüzey yöntemi (YYY), düzeyleri önceden belirlenmiş birden fazla bağımsız değişkenin bağımlı değişken (yanıt) üzerindeki etkilerini ortaya koymak için sıklıkla başvurulan deneysel tasarım yöntemlerinden birisidir. Proses değişkenlerinin deneysel uzayını araştırmak için deneysel stratejileri, sistemin yanıtı ve üzerinde etkili olan bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi belirlemek amacıyla kullanılan ampirik modelleme tekniklerini ve proses değişkenlerinin sistemin yanıtında istenilen etkiyi gösterdiği seviyelerinin bulunması için kullanılan optimizasyon tekniklerini içermektedir. Yanıt yüzey yöntemini oluşturma amacı, deneysel bir çalışmada sonuç üzerinde etkin olan çok sayıdaki parametreden oluşan bir tasarım düzleminde belirli özellikleri sağlayan bir aralığı ve bu aralığa sahip optimum noktayı tahmin etmektir [63, 64].

Deneysel tasarım içerisinde tam faktöriyel tasarım, merkezi kompozit tasarım, ve üç düzeyli tasarım gibi çok sayıda tasarım yöntemi bulunmaktadır [60].

En yaygın olarak kullanılan yanıt yüzey yöntemlerinden birisi merkezi kompozit tasarım (MKT) yöntemidir. Bu yöntemde iki düzeyli faktöriyel nokta, eksenel nokta ve merkezi nokta olmak üzere üç tür tasarım noktası bulunmaktadır. İki düzeyli faktöriyel nokta -1 ve +1 düzeylerinin tüm olası kombinasyonlarını içerir. Eksenel noktalar ise  $\pm \alpha$  ve merkezi nokta (0) değerlerini alarak oluşturulan noktalardır. Bu tasarım yöntemi üç boyutlu grafik oluşturmaya imkân tanır ve parametrelerin birbirleri ve yanıt üzerindeki etkileri hakkında bilgi verir [63].

Atık pillerden metal kazanımında yanıt yüzey yönteminin uygulandığı çeşitli çalışmalar literatürde mevcuttur. Atık nikel kadmiyum ve nikel metal hidrit pillerden biyoliç yönteminin uygulanmasıyla nikel, kadmiyum ve kobalt gibi ağır metallerin kazanımının istatistiksel değerlendirilmesi ve optimizasyonunun incelendiği bir çalışmada, yanıt yüzey yöntemlerinden birisi olan Box-Behnken yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada nikel, kadmiyum ve kobalt kazanımı üzerine etkili olan bağımsız değişkenler olarak pH,  $Fe^{3+}$  derişimi ve parçacık boyutu seçilmiş ve optimum deneysel koşulların belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Deneyler neticesinde pH,  $Fe^{3+}$  derişimi ve tane boyutunun sırasıyla 1.0, 9.7 g/mL ve 62.0  $\mu m$  olduğu deney koşulları optimum koşullar olarak belirlenmiştir. Bu değerler kullanılarak yapılan deneyler sonucunda nikel, kadmiyum ve kobalt için sırasıyla % 85.6, % 66.1 ve % 90.6 bir liç verimine ulaşılmıştır [65].

Alkali çinko mangan dioksit, çinko karbon, nikel kadmiyum, nikel metal hidrit ve lityum atık pillerinin karışımından metal değerlerin kazanılması amacıyla yapılan bir çalışmada, optimum koşulları belirlenmek için üç seviyeli tam faktöriyel tasarım yöntemi uygulanmıştır. Çalışmada çözücü ajan olarak sülfürik asit ve indirgen madde olarak sodyum metabisülfid kullanılmıştır. Sülfürik asit derişimi, katı/sıvı oranı, sodyum metabisülfid miktarı ve reaksiyon süresinin bağımsız değişkenler olarak alındığı çalışmada, atık pil tozu karışımındaki kadmiyum, kobalt, mangan, nikel ve çinkonun yüzde çözünürlük değerleri belirlenmiştir. Deneyler sonucunda sülfürik asit derişimi, katı/sıvı oranı, sodyum metabisülfid miktarı ve reaksiyon süresi için optimum değerler sırasıyla 1.34 mol/L, % 10.9 (w/v), 0.45 g ve 45 dakika olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşullarda çinko için % 99, kobalt için % 96, mangan için % 94, kadmiyum için % 81 ve nikel için % 68'lik bir liç verimi elde edilmiştir [66].

Yanıt yüzey yöntemlerinden birisi olan merkezi karma tasarımın uygulandığı başka bir çalışmada ise herhangi bir indirgeyici madde içermeyen sülfürik asit çözeltileri kullanılarak bitmiş çinko karbon pillerden seçimli liç yoluyla çinko çözünürlüğünü maksimum, mangan çözünürlüğünü ise minimum düzeyde tutacak deney şartlarının belirlenmesi araştırılmıştır. Yapılan deneyler neticesinde sülfürik asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının sırasıyla 1 mol/L, 70 °C ve 300 rpm olduğu koşullarda pil tozundaki çinkonun çözünmesinin maksimum olduğu (% 92) buna karşılık mangan çözünmesinin ise minimum düzeyde (% 15) kaldığı tespit edilmiştir [67].

İndirgen ajan olarak glikoz varlığından sülfürik asit çözeltilerinin çözücü olarak kullanıldığı çalışmada, atık çinko karbon pillerden mangan ve çinko kazanımı iki seviyeli tam faktöriyel deney tasarım yöntemiyle incelenmiştir. Bağımsız değişkenler olarak sülfürik asit derişimi, glikoz miktarı, çözelti hacmi ve reaksiyon sıcaklığının seçildiği çalışmada, çinko ve manganın çözünmesi için bağımsız değişkenler ve yanıtlar arasındaki ilişkiyi gösteren model denklemler önerilmiştir. Çözelti hacminin 250 mL, sülfürik asit derişiminin 2 mol/L, glikoz miktarının 0.5 g ve reaksiyon sıcaklığının 100 °C olduğu deney koşullarında, katı pil tozunda bulunan her iki metal türünde yaklaşık % 100 oranında çözeltiliye geçtiği belirlenmiştir [68].

Literatürde atık çinko-karbon pillerden metal değerlerin kazanılması ile ilgili olan çalışmalar incelendiği zaman, bu çalışmaların pil tozlarındaki çinko ve

manganın geri kazanılması ile ilgili olduğu görülmektedir. Bir çinko-karbon pilde daha öncede ifade edildiği gibi silindir biçiminde metalik çinko anot olarak kullanılır ve yükseltgenme neticesinde çinko okside dönüşür. Böylece atık bir çinko-karbon pil tozunda çinko, çinko oksit formunda bulunur. Bununla birlikte oksit formuna dönüşmeden metalik halde de önemli miktarda çinko atık bir pilde mevcut olabilmektedir. Atık pil tozlarının hidrometalurjik yöntemle değerlendirilerek içerdikleri metal değerlerin kazanılması ile ilgili olarak literatürde çok sayıda araştırma bulunmaktadır. Ancak atık çinko-karbon pillerde bulunan metalik çinkonun hidrometalurjik yolla değerlendirilerek bir bileşiği halinde kazanılmasına dair herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla gerçekleştirilen bu çalışma ile doğrudan ilişkili olan herhangi bir araştırma literatürde bulunmamaktadır. Atık çinko karbon pillerdeki metalik çinkonun çözüldürülerek bileşikleri halinde kazanılması ilk kez bu çalışmada incelenmiş ve literatürdeki bu eksiklik bir ölçüde giderilmeye çalışılmıştır.

Bu çalışmanın konusunu atık çinko-karbon pillerde mevcut olan ve metalik halde bulunan çinkonun hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi oluşturmaktadır. Bu amaçla atık çinko-karbon pillerden çinko metali elde edildikten sonra nitrik asit çözeltilerinde çözüldürülerek çinko iyonları içeren çözeltiler elde edilmiştir. Çinko metalinin çözünmesi üzerine deney parametrelerin etkileri detaylı bir şekilde incelenmiş ve çözünme prosesinin kinetiğini temsil eden bir matematiksel model önerilmiştir. Çözünme işlemi sonunda çözeltiliye geçmiş olan çinko iyonları sodyum bikarbonat ile çöktürülerek çinko hidroksi karbonat bileşiği halinde kazanılmış ve bu ürün kalsine edilerek çinko oksit üretilmiştir. Ayrıca çözünme üzerinde etkili olan parametrelerin optimum değerlerinin belirlenmesi için de deneyler yapılmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

###### Nitrik Asit

Nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ , Merck, % 65,  $d=1.39$  g/mL) kuvvetli bir asit olup suda kolayca çözünür ve % 100 iyonlaşır. Suda çözüldüğünde hidrojen ve nitrat iyonları oluşur. Nitrat iyonları yükseltgeyici bir özelliğe sahiptir. Deneysel çalışmada nitrik asit çözeltileri metalik çinkonun çözüldürülmesinde çözücü olarak kullanılmıştır. İstenen derişimde nitrik asit çözeltisi hazırlamak için hesaplanan hacimde % 65'lik nitrik asit çözeltisinden alınarak saf suyla litreye tamamlanmıştır.

Çalışmada esas olarak nitrik asit çözeltileri çözücü olarak kullanılmakla birlikte, çözücü türünün belirlenmesi deneylerinde hidroklorik asit (HCl, Sigma-Aldrich, % 36.5-38,  $d=1.2$  g/mL), sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Sigma-Aldrich, % 95-97,  $d=1.84$  g/mL), amonyak ( $\text{NH}_3$ , Merck, %25,  $d=0.9039$  g/mL), asetik asit ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ , Merck, %100,  $d=1.05$  g/mL), sodyum hidroksit (NaOH, Merck, % 97), askorbik asit ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ , Carlo-Erba, % 99.5), amonyum klorür ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Aklar Kimya, % 99.7) ve amonyum nitratın ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , Merck, % 98.5) sulu çözeltileri de kullanılmıştır.

###### Etilen Diamin Tetraasetik Asit Sodyum Tuzu (EDTA)

Etilen diamin tetraasetik asidin sodyum tuzu (EDTA-Titriplex III,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Merck, % 100) çözünme işleminden sonra metalden çözeltiliye geçen çinko iyonlarının miktarını kompleksometrik yöntemle belirlemek amacıyla titrant olarak kullanılmıştır. Yaklaşık 0.01 M EDTA çözeltisi hazırlamak için bir miktar Titriplex III etüvde  $90^\circ\text{C}$ 'de 1 saat süreyle kurutulduktan sonra oda sıcaklığına soğutulmuş ve bundan 7.445 g tartılarak saf suda çözmek suretiyle 2 L'lik bir çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan EDTA çözeltisini ayarlamak için primer standart bir madde olan kalsiyum karbonatın ( $\text{CaCO}_3$ , Merck, % 99) sulu hidroklorik asitte çözmesinden sonra elde edilen çözelti kullanılmıştır. Kalsiyum iyonlarını içeren çözeltilerden belirli miktarlarda örnekler alınarak puffer tablet indikatörü çözeltiye eklenmiş ve çözelti pH'ı amonyak/amonyum klorür tampon çözeltisi ile 10 olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra kalsiyum iyonları içeren çözelti yaklaşık 0.01 M

olarak hazırlanmış olan EDTA çözeltisi ile renk kırmızıdan yeşile dönünceye kadar titre edilmiş ve EDTA çözeltisinin gerçek derişimi hesaplanmıştır. Bu analizde titrasyon çözeltisinin 1 mL'si 0.40 mg Ca<sup>2+</sup>'a karşılık gelmektedir [69].

#### Puffer Tablet İndikatörü

Puffer tablet indikatörü (Heksametilen tetramin amonyum klorür, Merck) çözünme işleminden sonra çözeltideki çinko iyonlarının tespit edilmesinde kullanılmıştır.

#### Eriochrom Black T İndikatörü

Eriochrom black T indikatöründen (C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>SNa, Riedel-de Haen) 0.05 g tartılarak % 100'lük 15 mL etil alkolde çözüldükten sonra saf suyla 25 mL'ye tamamlanmıştır. Bu indikatör metalik çinkodaki çinko miktarının kompleksometrik yöntemle tespit edilmesinde kullanılmıştır.

#### Sodyum Bikarbonat

Sodyum bikarbonat (NaHCO<sub>3</sub>, Merck, % 99.5) çözünme işlemi sonucunda elde edilen çözeltideki çinko iyonlarını çöktürmek amacıyla kullanılmıştır.

### 3.1.2. Kullanılan alet ve cihazlar

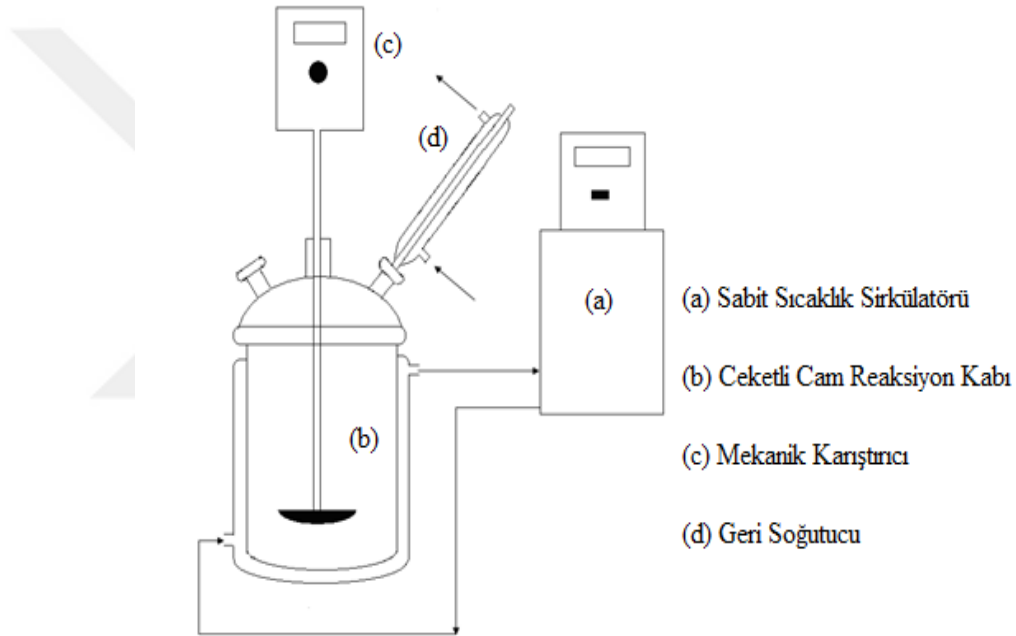
Çözünme, çöktürme ve optimizasyon deneylerini gerçekleştirmek için Şekil 3.1'de gösterilmiş olan deney düzeneğinden yararlanılmıştır.

Bu deney düzeneğinde reaksiyonlar 1 L hacimli ceketli bir cam reaktörde yapılmıştır. Reaksiyon süresince sıcaklığı sabit tutmak için sirkülatörlü su banyosundan (Poly Science Haake D8) yararlanılmış ve reaktör içeriğini karıştırmak için bir mekanik karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021 model) kullanılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda buharlaşmadan dolayı çözelti hacminin azalmasını önlemek için bir geri soğutucu reaktöre monte edilmiştir.

Kurutma işlemlerinde Nüve marka EN 400 model etüv, çözeltilerin pH değerlerinin belirlenmesinde WTW pMX 2000 pH-ion metre, tartımlar için Mettler Toledo AB204-S terazi kullanılmıştır. Kalsinasyon işlemlerinde Heraeus marka bir kül fırınından faydalanılmıştır. Deneylerde kullanılan saf su Milli Pore Milli-Q Water Purification System saf su cihazından elde edilmiştir.

Titrasyon işlemlerinde dijital büret ve çözeltilerin karıştırılmasında Ikamag RH manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Atık çinko-karbon pillerden elde edilen metalik çinkonun ve pil tozlarının kimyasal analizi Spectro Xcpus XRF spektrometre ile yapılmıştır. Çöktürme sonucunda üretilen katı çökeleğin ve kalsinasyon sonucunda elde edilen ürünün yapısal analizi için Rigaku RadB-DMAX II model X-Işınları Difraktometresi'nden yararlanılmıştır. Katı ürünlerin görüntülenmesi için Dijital LEO-EVO 40 XVP taramalı elektron mikroskobundan (SEM) istifade edilmiştir.



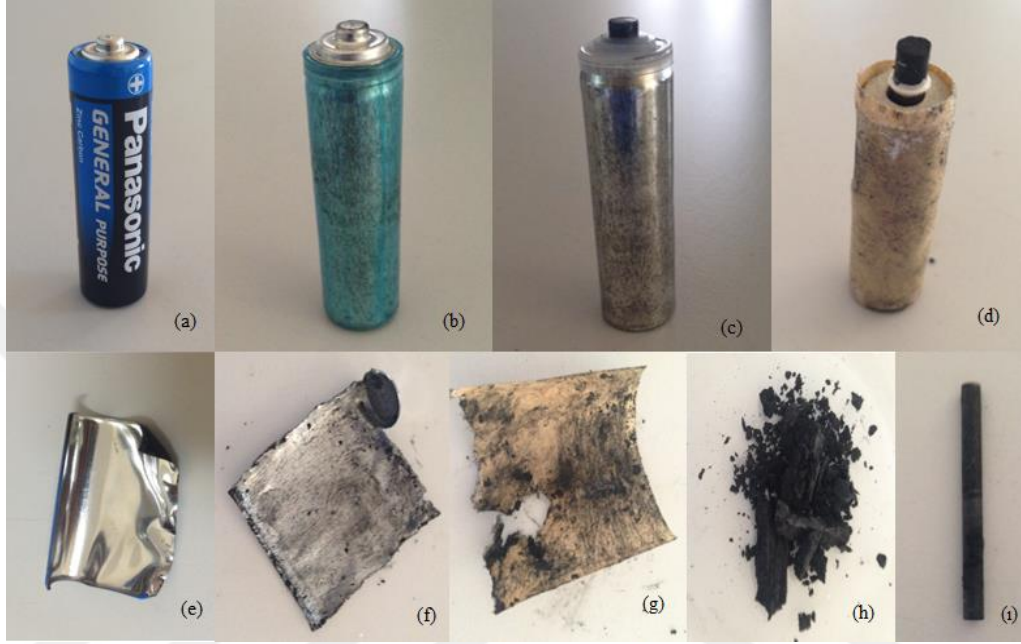
**Şekil 3.1.** Çalışmada kullanılan temsili deney düzeneği.

### 3.1.3. Deneylerde kullanılan hammadde

Çalışmada atık çinko-karbon piller hammadde olarak kullanılmıştır. Toplanan çinko-karbon piller el ile parçalanmış ve silindir şeklindeki metalik çinko pilin diğer bileşenlerinden ayrılmıştır. Çinko, levha haline getirildikten sonra yüzeyi zımpara ile mekanik olarak temizlenmiş ve ortalama 0.5x0.5 cm boyutlarında küçük parçalar halinde kesilmiştir. Bu metal parçalar kısa bir süre için seyreltik HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile yıkanarak kimyasal temizleme uygulandıktan sonra saf su ile durulanmış ve oda

sıcaklığında kurutulmuştur. Bu şekilde hazırlanan metal parçalar çözünme deneylerinde kullanılmıştır. Bu işlemler her bir deneyden önce kullanılacak olan miktarda çinko için tekrarlanmıştır.

Şekil 3.2’de bir atık çinko-karbon pilin başlangıçtan itibaren parçalanması ve bu işlem sonucunda ortaya çıkan pil bileşenleri gösterilmiştir.



**Şekil 3.2.** Çinko karbon pilin manuel olarak parçalanmış hali.

(a: Atık çinko-karbon pil, b: Dış metal kısım ayrıldıktan sonra atık pil, c: Plastik kısım ayrıldıktan sonra ve silindir şeklinde çinko metali içeren atık pil, d: Çinko metali ayrıldıktan sonra atık pil, e: Dış metal kısım, f: Deneylerde kullanılan metalik çinko, g: Kağıt kısım, h: Atık pil tozu, ı: Grafit çubuk)

Çizelge 3.1.’de aynı markaya ait dört farklı atık çinko-karbon pilin parçalanması sonucunda ortaya çıkan pil bileşenleri ve miktarları verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Atık çinko-karbon pilin bileşenleri ve miktarları

Atık pilin toplam kütlesi, g	Dış metal kısım, g	Plastik kısım, g	Metalik çinko, g	Kâğıt, g	Atık pil tozu, g	Grafit, g
16.930	3.038	0.477	2.546	0.634	8.337	1.033
16.980	3.000	0.475	2.432	0.608	8.459	1.357
16.716	2.977	0.457	2.010	0.568	8.957	1.098
17.030	3.033	0.398	1.919	0.399	9.445	1.039

Atık çinko-karbon pillerin parçalanmasından sonra elde edilen metalik çinkonun temizlenmeden önce, mekanik olarak temizlendikten sonra ve hem mekanik hem de kimyasal olarak temizlendikten sonraki XRF analiz sonuçları Çizelge 3.2’de gösterilmiştir. Atık çinko-karbon pilden hazırlanan ve herhangi bir temizleme işlemi uygulanmayan metalik çinkonun kompleksometrik yöntemle analizinde çinko miktarı % 98.07 olarak tespit edilmiştir.

**Çizelge 3.2.** Metalik çinkonun XRF analiz sonucu

Bileşen	Temizleme işlemi uygulanmamış çinko, %	Mekanik olarak temizlenmiş çinko, %	Mekanik ve kimyasal olarak temizlenmiş çinko, %
Çinko	98.58	98.84	96.67
Kurşun	0.42	0.63	3.09
Diğer	1.00	0.53	0.24

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Çözme işleminin yapılışı

Metalik çinkonun çözündürülmesi Şekil 3.1’de temsili olarak gösterilen deney düzeneğinde gerçekleştirilmiştir. Ceketli cam reaktöre derişimi bilinen nitrik asit çözeltisinden 500 mL konulduktan sonra sıcaklığın çalışılacak olan sıcaklık değerine ulaşması için bir süre beklenmiştir. Çalışılacak olan katı/sıvı oranına uygun miktarda metalik çinko tartılarak cam reaktöre ilave edildikten sonra reaktör içeriği mekanik karıştırıcı vasıtasıyla bilinen karıştırma hızı değeri uygulanarak karıştırılmıştır. Çözünme işlemi süresince reaksiyon sıcaklığı sirkülatörlü su banyosu yardımıyla sabit tutulmuştur. Belirli zaman aralıklarında çözeltilerden 4 mL hacminde örnekler alınarak çözeltiliye geçmiş olan çinko iyonlarının miktarı kompleksometrik titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Çözme işlemi neticesinde çözeltiliye geçmiş olan çinko miktarı aşağıda anlatıldığı gibi tayin edilmiştir.

#### Çinko Tayini

Her bir reaksiyon süresi için çözeltilerden alınmış olan örneğin 3 mL’lik kısmı üzerine bir miktar saf su ilave edilmiştir. Daha sonra bu çözeltilinin pH değeri seyreltik amonyak çözeltisi kullanılarak 10’a ayarlanmıştır. pH’ı ayarlanan çözeltiliye puffer tablet indikatörü eklendikten sonra çözünmesi sağlanmış ve çözeltilinin rengi kırmızıdan yeşile dönüncüye kadar ayarlanmış Titriplex III çözeltisiyle titre

edilmiştir [69]. Derişimi tam olarak 0.01 M olan Titriplex III çözeltisinin 1 mL'si 0.654 mg Zn(II) iyonuna karşılık gelmektedir. Ayarlanmış olan titrasyon çözeltisinin derişimi 0.009634 M olarak belirlenmiştir. Bu derişimdeki Titriplex III çözeltisinin 1 mL'si 0.6298 mg çinko iyonuna karşılık gelmektedir. Bu değerler dikkate alınarak çözeltideki çinko miktarı kompleksometrik yöntemle belirlendikten sonra çözünme kesri Eşitlik (3.1)'e göre hesaplanmıştır.

$$\text{Çözünme kesri } (X_{Zn}) = \left[ \frac{\text{Çözeltideki çinko iyonu miktarı}}{\text{Başlangıçta metaldeki çinko miktarı}} \right] \quad (3.1)$$

Çözünme deneylerinde asit derişimi, reaksiyon sıcaklığı, çinko miktarı (katı/sıvı oranı) ve karıştırma hızının çinkonun çözünmesi üzerine olan etkileri incelenmiştir. Deney parametreleri ve bunların değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

**Çizelge 3.3.** Çözünme deneylerinde kullanılan parametreler ve değerleri

Parametre	Değer									
Çözelti derişimi, M	0.025	0.050	0.075	0.100	0.150*	0.200	0.250	0.300	0.500	
Reaksiyon sıcaklığı, °C	25	30*	40	50	60	70				
Karıştırma hızı, rpm	50	100	200	300	400*	500	600			
Madde miktarı, g	0.10	0.20	0.30*	0.40	0.50	0.75	1.00	2.50	5.00	

\*Diğer parametreler incelenirken sabit tutulan değerler.

Hidroklorik asit, sülfürik asit, amonyak, asetik asit, sodyum hidroksit, askorbik asit, amonyum klorür ve amonyum nitrat çözeltilerinin kullanıldığı deneyler de benzer şekilde yürütülmüştür.

### 3.2.2. Çöktürme işleminin yapılışı

Çözünme sonucunda ortaya çıkan ve yüksek miktarda çinko iyonları içeren çözeltiden, çinko iyonlarının kazanılması incelenmiştir. Bunun için ilk olarak çinko iyonları içeren bir stok çözelti hazırlanmıştır. Bu çözeltiyi hazırlamak için derişimi 0.45 M olan 500 mL nitrik asit çözeltisine 9 g metalik çinko ilave edilerek 50 °C sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızında çözündürülmüştür. 120 dakika reaksiyon süresi sonunda çinkonun % 97.2'sinin çözündüğü belirlenmiştir.

Çöktürme deneyinde parametre etkileri incelenmemiştir. Literatürdeki benzer bir çalışmadan [70] faydalanarak çöktürme pH'ı, sıcaklık, karıştırma hızı ve çinko/sodyum bikarbonat mol oranı sırasıyla 8, 60 °C, 500 rpm ve 1/2.5 değerlerinde seçilerek çinko iyonları çöktürülmüştür.

Çöktürme deneyi çözünme işleminin yapıldığı deney düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Çöktürücü ajan olarak sodyum bikarbonat çözeltisi kullanılmıştır. Cam reaktöre 0.27 M derişimindeki stok çinko çözeltisinden 200 mL konulduktan sonra 1/2.5 çinko/sodyum bikarbonat mol oranına uygun olarak 200 mL sodyum bikarbonat çözeltisi bir büret vasıtasıyla yaklaşık 30 dk süresince reaktördeki çinko çözeltinin üzerine damla damla eklenmiştir. Çöktürme reaksiyonu süresince sıcaklık 60 °C’de ve karıştırma hızı 500 rpm’de sabit tutulmuştur. Çözelti pH değeri seyreltik sodyum hidroksit ile 8’e ayarlanmış ve reaksiyon 240 dk boyunca yürütülmüştür. Reaksiyon sonunda çözelti bir behere boşaltılarak 30 dk dinlendirme yapılmış ve beyaz çökeleğin beherin altında toplanması sağlanmıştır. Süzme işlemi ile oluşan çökelek ayrıldıktan sonra saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra çökelek etüvde 85 °C’de kurutulmuştur. Çöktürülen katı üründen çinko oksit üretmek amacıyla kalsinasyon işlemine başvurulmuştur. Bu amaç için kurutulmuş katı 4 saat süresince 300 °C’de kül fırınında kalsine edilmiştir. Gerek çöktürülen ürünün gerekse kalsinasyonla elde edilen ürünün kimyasal analizleri yapılmıştır.

### 3.2.3. Optimizasyon deneylerinin yapılışı

Optimizasyon deneylerinde kullanılan parametre aralığı, çözünme deneyleri dikkate alınarak belirlenmiştir. Optimizasyon deneylerinde nitrik asit derişimi, çinko miktarı ve zaman bağımsız değişkenler olarak seçilmiştir. Çinko çözünme yüzdesi ise bu değişkenlere bağılı olarak belirlenmiştir. Çizelge 3.4’te bağımsız değişkenler ve bunların seviyeleri verilmiştir. Bu çizelgede bağımsız değişkenlerin maksimum değerleri +1, minimum değerleri ise -1 olarak kodlanmıştır. Tekrar deneyleri ise sıfır (0) simgesiyle gösterilmiştir.

Çalışılan değişkenler için çeşitli düzeylerde bir merkezi kompozit tasarımı uygulanmıştır. 2<sup>3</sup> faktöriyel merkezi kompozit tasarımıyla, her biri 14 set deneyden oluşan ve merkez noktalarında altı yineleme deneyi içeren optimizasyon çalışması Design-Expert (versiyon 11.0.1.0) programıyla gerçekleştirilmiştir. Eksenel noktalar ( $\pm\alpha$ )  $\pm 1.68$  olarak aşağıda belirtildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\alpha = (2^n)^{0.25} = (2^3)^{0.25} = 1.68$$

**Çizelge 3.4.** Deneysel aralıklar ve bağımsız değişkenlerin seviyeleri

Bağımsız Değişken	Kod	Seviye		
		-1	0	+1
Nitrik asit derişimi, M	X <sub>1</sub>	0.15	0.325	0.50
Madde miktarı, g	X <sub>2</sub>	0.80	1.90	3.00
Reaksiyon süresi, dk	X <sub>3</sub>	10	20	30

Deneysel çalışmalar Şekil 3.1'deki deney düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Derişimi bilinen nitrik asit çözeltisinden 500 mL cam reaktöre konulduktan sonra sıcaklığın 25 °C olması için beklenmiştir. Çalışılacak olan miktarda çinko reaktöre ilave edildikten sonra 500 rpm karıştırma hızı uygulanarak çinkonun çözünmesi sağlanmıştır. Reaksiyon süresi sonunda çözeltiden alınan örneğin 3 mL'si kullanılarak çözeltideki çinko iyonları miktarı, yukarıda çinko tayini başlığı altında anlatıldığı gibi yapılmıştır. Çözmüş olan çinko miktarı Eşitlik (3.4) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\% \text{ Çözünen çinko} = \left[ \frac{\text{Çözeltideki çinko iyonu miktarı}}{\text{Metaldeki çinko miktarı}} \right] \times 100 \quad (3.4)$$

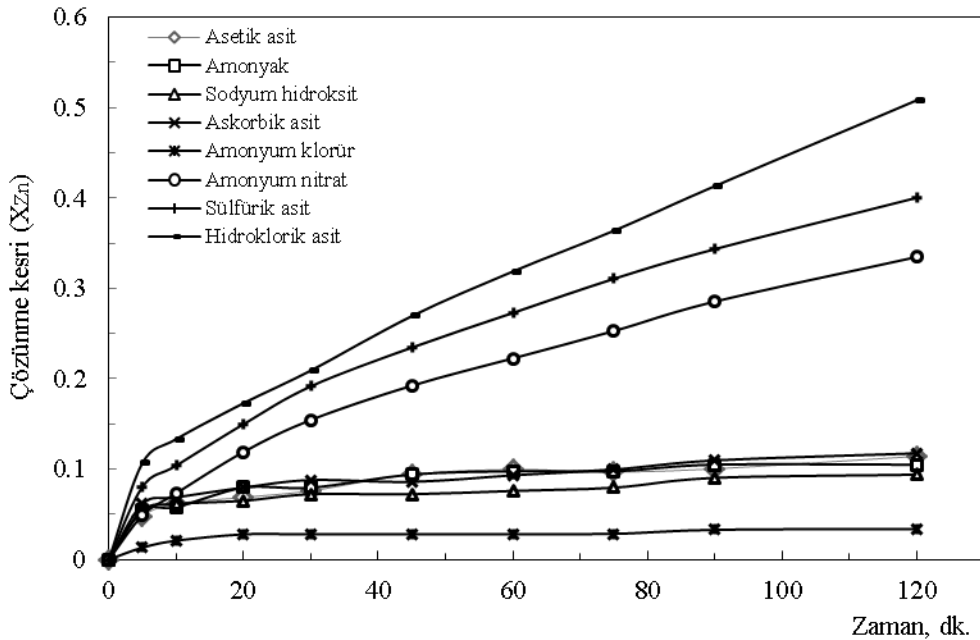
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Atık çinko-karbon pillerden temin edilen metalik çinkonun nitrik asit çözeltileri kullanılarak çözündürülmesi ile ilgili deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular; çinko çözünme deneyleri, çözünme kinetiği, çözeltilerden çinko kazanma deneyleri ve optimizasyon deneyleri olmak üzere dört başlık altında aşağıda anlatılmıştır.

### 4.1. Çinko Çözünme Deneyleri

#### 4.1.1. Çinko çözünmesi üzerine çözücü türünün etkisi

Metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerindeki çözünme deneylerinden önce farklı çözücülerdeki çözünme davranışını görmek için bazı deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde asetik asit, amonyak, sodyum hidroksit, askorbik asit, amonyum klorür, amonyum nitrat, sülfürik asit ve hidroklorik asidin sulu çözeltileri kullanılmıştır. Deneylerde her bir çözücünün 1 M derişime sahip çözeltileri kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı, madde miktarı ve karıştırma hızı sırasıyla 30 °C, 0.3 g ve 400 rpm değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerden elde edilen bulgular Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1. Metalik çinkonun çözünmesi üzerine çözücü türünün etkisi.

Farklı çözücüler için 120 dk reaksiyon süresi sonunda ulaşılan yüzde çözünme değerleri ise Çizelge 4.1’de belirtilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Farklı çözücülerde ulaşılan en yüksek çözünme değerleri

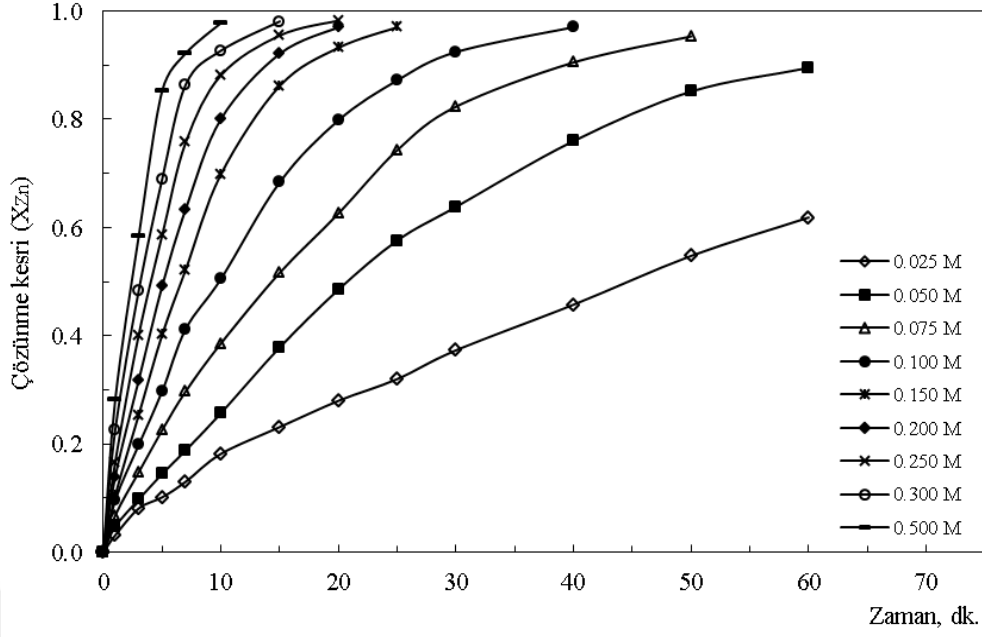
Çözücü	Asetik Asit	Amonyak	Sodyum Hidroksit	Askorbik Asit	Amonyum Klorür	Amonyum Nitrat	Sülfürik Asit	Hidroklorik Asit
Çözünme değeri, %	11.4	10.5	9.4	11.7	3.4	33.5	40.0	50.8

Şekil 4.1 ve Çizelge 4.1’den hidroklorik asit çözeltisinin diğer çözücülere göre daha etkili olduğu görülmektedir. 1 M nitrik asit çözeltisi kullanılarak yapılan deneyde 3 dk gibi kısa bir süre içerisinde metalik çinkonun tamamının çözüldüğü gözlenmiştir. Yapılan ön denemelerde en iyi çözünme değerlerine nitrik asit çözeltileri ile ulaşıldığından, metalik çinkoyu çözmek ve çinko iyonları içeren çözeltiler elde etmek için nitrik asit çözeltileri çözücü olarak seçilmiştir. Bununla birlikte nitrat anyonunun yükseltgen özelliğe sahip olması hidronyum iyonları ile birlikte çinkonun daha iyi çözünmesini sağlayabilir.

#### 4.1.2. Çinko çözünmesi üzerine nitrik asit derişiminin etkisi

Atık çinko-karbon pillerden elde edilen metalik çinkonun çözünürlüğü üzerine nitrik asit derişiminin etkisi 0.025-0.5 M aralığında farklı derişimlerde nitrik asit çözeltileri kullanılarak incelenmiştir. Bu deneylerde çinko miktarı 0.3 g, karıştırma hızı 400 rpm ve reaksiyon sıcaklığı 30 °C olarak alınmıştır. Deneylerden elde edilen sonuçlar Şekil 4.2’de zamana karşı çözünme kesri olarak gösterilmiştir. Farklı nitrik asit derişimleri için elde edilen en yüksek yüzde çözünme değerleri ise Çizelge 4.2’de gösterilmiştir. Gerek Şekil 4.2 gerekse Çizelge 4.2’den görüleceği üzere nitrik asit derişiminde bir artış olduğunda metalik çinkonun çözünme hızında da bir artış olmaktadır.

Amfoter özelliğe sahip olan çinko nitrik asitli ortamda bir baz olarak davranacaktır. Çözünme işleminde esas olarak ortamdaki hidronyum iyonları rol aldığından, çözünme olayı gerçekleştikçe bu hidronyum iyonlarının harcanması söz konusu olacak ve çözeltinin pH değerinde bir artış olacaktır. Çizelge 4.3’de her bir nitrik asit derişimi için başlangıçtaki ve reaksiyon süresi sonundaki pH değerleri verilmiştir.



Şekil 4.2. Metalik çinkonun çözünmesi üzerine nitrik asit derişiminin etkisi.

Çizelge 4.2. Farklı nitrik asit derişimlerinde ulaşılan en yüksek çözünme değerleri

Nitrik asit derişimi, M	0.025	0.050	0.075	0.100	0.150	0.200	0.250	0.300	0.500
Reaksiyon süresi, dk	60	60	50	40	25	20	20	15	10
Çözünme değeri, %	61.8	89.5	95.3	97.0	97.0	97.0	98.3	98.1	98.0

Çizelge 4.3. Farklı derişimdeki nitrik asit çözeltileri için başlangıçtaki ve reaksiyon sonundaki pH değerleri

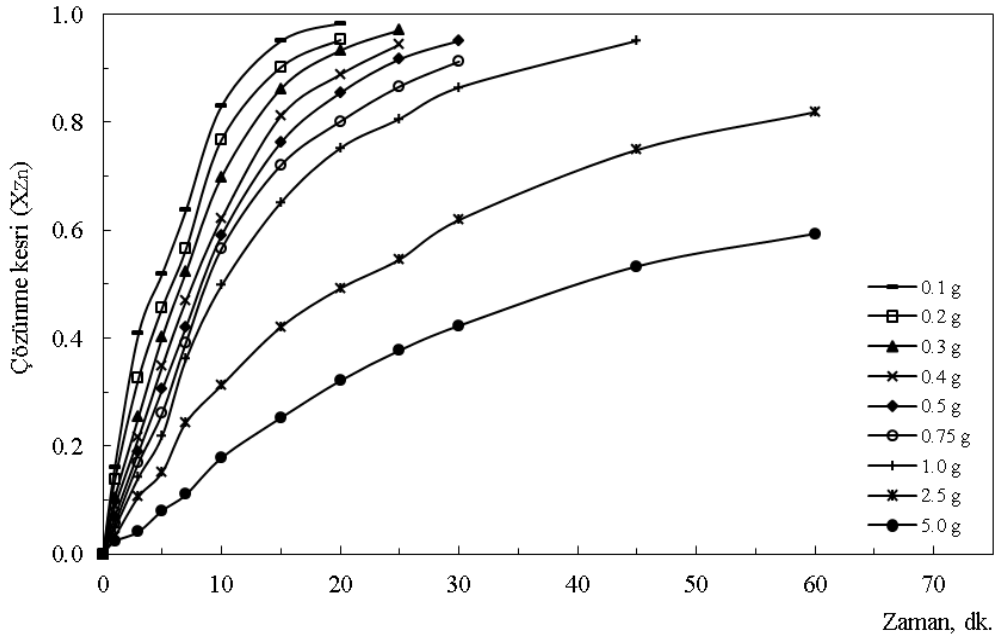
Derişim, M	0.025	0.05	0.075	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.5
Başlangıç pH değeri	2.31	2.15	2.01	1.92	1.64	1.45	1.38	1.32	1.23
Reaksiyon süresi, dk	60	60	40	40	30	20	20	15	10
Reaksiyon sonundaki pH değeri	3.37	3.21	3.14	2.9	2.61	2.33	2.15	2.05	1.85

Çizelge 4.3'den anlaşılacağı gibi farklı derişimdeki nitrik asit çözeltileri ile yapılan deneyler sonucunda çözeltilerin pH değerinde bir artış olmaktadır. pH değerindeki bu artışın özellikle düşük derişime sahip çözeltiler için daha önemli olduğu gözlenmektedir. Bunun neticesinde düşük derişime sahip nitrik asit çözeltilerinde yüksek çinko çözünürlüğüne ulaşmak için daha uzun süreler gerekmektedir. Şekil 4.2'den görüleceği gibi nitrik asit derişimi 0.025 M'dan 0.15 M'a arttırıldığında çözünme veriminde önemli bir artış olmaktadır. 0.15 M derişim değerinden daha yüksek nitrik asit derişimlerinde her ne kadar daha kısa sürelerde yüksek çözünme

verimlerine ulaşılmış olsa da kinetik analiz yapabilmek için sonraki deneylerde 0.15 M derişime sahip çözeltiler kullanılmıştır.

#### 4.1.3. Çinko çözünmesi üzerine madde miktarının etkisi

Metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğüne madde miktarının etkisi 0.1-5.0 g aralığında farklı miktarlarda çinko kullanılarak çalışılmıştır. Bu deneyler yapılırken nitrik asit derişimi 0.15 M, karıştırma hızı 400 rpm ve reaksiyon sıcaklığı 30 °C değerlerinde sabit tutulmuştur. Deneylerden elde edilen çözünme verileri zamana karşı çözünme kesri olarak Şekil 4.3’de gösterilmiştir. Bu şekle ilave olarak, farklı çinko miktarları kullanılarak yapılan deneylerden elde edilen en yüksek çözünme değerleri de Çizelge 4.4’de verilmiştir. Şekil 4.3 ve Çizelge 4.4’den gözleneceği gibi çözünme işleminde kullanılan atık çinko miktarının artmasıyla çözünme veriminde bir azalma olmaktadır. Çözünme reaksiyonlarında katı/sıvı oranının artması ile çözücünün birim hacmi başına düşen katı miktarı artacağından çözünme hızında bir azalma meydana gelmektedir.



Şekil 4.3. Metalik çinkonun çözünmesi üzerine madde miktarının etkisi.

Çizelge 4.4. Farklı madde miktarlarında ulaşılan en yüksek çözünme değerleri

Çinko miktarı, g	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.75	1.00	2.50	5.00
Reaksiyon süresi, dk	20	20	25	25	30	30	45	60	60
Çözünme değeri, %	98.3	95.2	97.0	94.4	95.0	91.2	95.1	81.8	59.3

Bununla birlikte, nitrik asit derişiminin çözünlük üzerine etkisinin açıklandığı kısımda ifade edilen pH etkisi, madde miktarı için de söz konusu olabilir. 0.15 M sabit nitrik asit derişiminde çinko miktarının arttırılmasıyla gerçekleştirilen deneyler için pH değişimleri Çizelge 4.5'te gösterilmiştir.

**Çizelge 4.5.** Farklı çinko miktarları için başlangıçtaki ve reaksiyon sonundaki pH değerleri

Madde miktarı, g	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.75	1.0	2.5	5.0
Başlangıç pH değeri	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
Reaksiyon süresi, dk	20	20	30	30	30	30	30	90	120
Reaksiyon sonundaki pH değeri	2.31	2.42	2.61	2.80	2.91	2.98	3.01	5.05	6.41

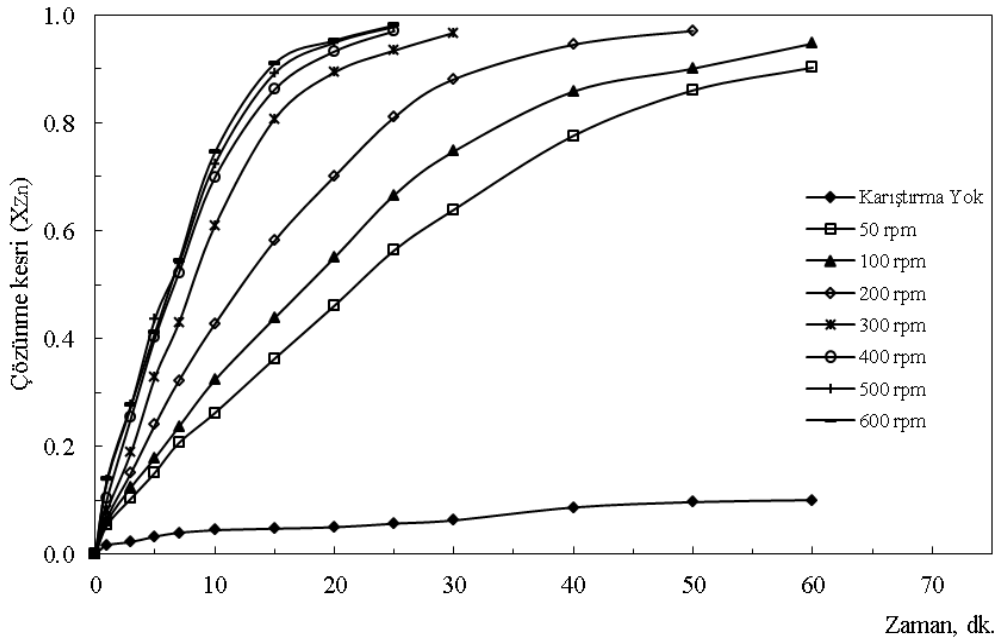
Bu çizelgeden görüleceği gibi özellikle 0.75-5 g çinko kullanılarak yapılan deneylerdeki pH artışı önemli olmaktadır. Dolayısıyla çözeltili ortamındaki hidronyum iyonlarının daha fazla harcanması söz konusu olacağından çinko miktarının artması çözünme hızında bir azalmayı beraberinde getirmektedir. Ayrıca çözeltilinin pH değerinin 5'ten büyük olması durumunda çözeltideki çinko iyonlarının  $Zn(OH)_2$  halinde çökmesi de söz konusu olabilir.

Bu olumsuzluklara rağmen 0.10-0.75 g aralığındaki farklı çinko miktarları ile gerçekleştirilen deneylerden elde edilen sonuçların birbirine oldukça yakın olduğu Şekil 4.2'den gözlenmektedir. Aynı derişime sahip nitrik asit çözeltilerinde daha fazla miktarda çinko çözünebileceği için bu durum bir avantaj olarak değerlendirilebilir ve işlemin ekonomisi bundan olumlu etkilenebilir.

#### 4.1.4. Çinko çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi

Karıştırma hızının metalik çinkonun çözünmesi üzerine olan etkisi 0-600 rpm aralığında farklı karıştırma hızlarında araştırılmıştır. Deneylerde reaksiyon sıcaklığı 30 °C, nitrik asit derişimi 0.15 M ve çinko miktarı 0.3 g olarak alınmıştır. Karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneylerden elde edilen sonuçlar zamana karşı çözünme kesri değerleri olarak Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Farklı karıştırma hızları uygulanarak gerçekleştirilen deneyler sonucunda ulaşılan en yüksek çözünme değerleri ayrıca yüzde değerler olarak Çizelge 4.6'da belirtilmiştir. Şekil 4.4 ve Çizelge 4.6'daki veriler incelendiği zaman karıştırma hızının çinkonun çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu gözlenmektedir. Karıştırma işlemi uygulanmadan yapılan deney sonucunda 60 dk reaksiyon süresi sonunda oldukça düşük bir çözünme değerine ulaşılmışken, 50 rpm gibi düşük bir karıştırma hızında aynı reaksiyon süresi sonunda

çözünme değerinde önemli bir artış sağlanmıştır. Yine karıştırma hızının 50 rpm değerinden 400 rpm değerine artmasıyla çinkonun çözünürlüğünün oldukça arttığı, 400 rpm değerinden sonraki karıştırma hızlarında ise önemli bir değişimin olmadığı gözlenmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla metal çözelti ara yüzeyinde oluşan akışkan filminin kalınlığı azalır ve yüzeye doğru çözücünün kütle transferi kolaylaşmış olur. Bunun neticesinde katı çinkonun çözünürlüğünde bir artış meydana gelir.



Şekil 4.4. Metalik çinkonun çözünmesi üzerine karıştırma hızının etkisi.

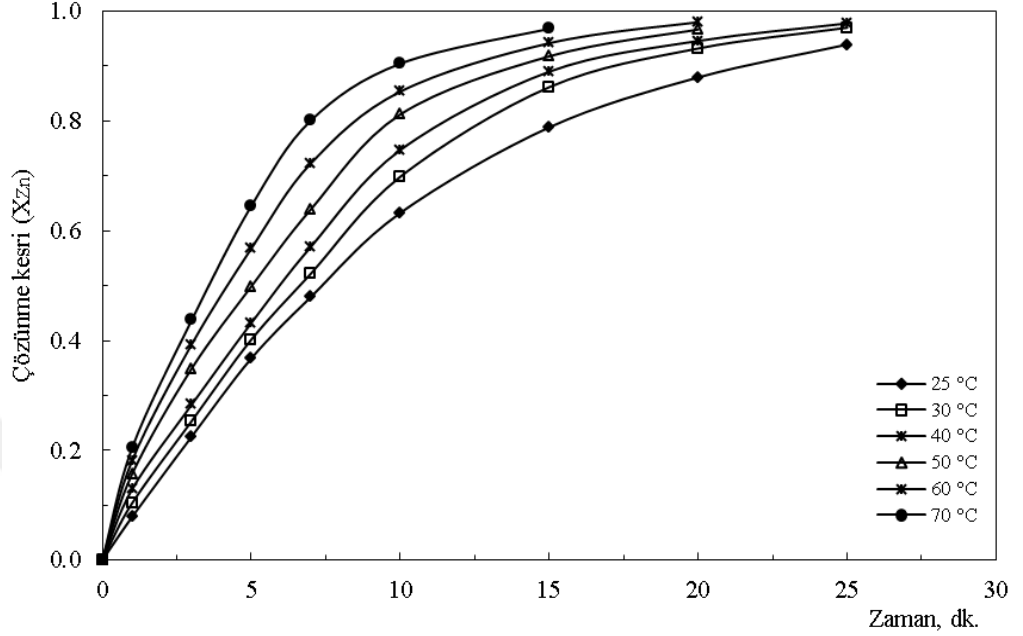
Çizelge 4.6. Farklı karıştırma hızlarında ulaşılan en yüksek çözünme değerleri

Karıştırma hızı, rpm	0	50	100	200	300	400	500	600
Reaksiyon süresi, dk	60	60	60	50	30	25	25	25
Çözünme değeri, %	10.0	90.2	94.7	97.1	96.7	97.0	97.8	98.0

#### 4.1.5. Çinko çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi

Atık çinko-karbon pillerden elde edilen metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğüne reaksiyon sıcaklığının etkisi 25-70 °C aralığındaki farklı sıcaklık değerleri uygulanarak incelenmiştir. Çözünme üzerine sıcaklığın etkisinin araştırıldığı deneylerde nitrik asit derişimi 0.15 M, karıştırma hızı 400 rpm ve madde miktarı ise 0.3 g değerlerinde sabit alınmıştır. Yapılan deneylerden elde

edilen çözünürlük değerleri zamana karşı çözünme kesri olarak Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Çizelge 4.7'de ise her bir sıcaklık değerinde ulaşılan en yüksek çözünürlük değerleri yüzde olarak verilmiştir.



Şekil 4.5. Metalik çinkonun çözünmesi üzerine sıcaklığın etkisi.

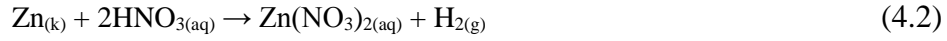
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıklarda ulaşılan en yüksek çözünme değerleri

Reaksiyon sıcaklığı, °C	25	30	40	50	60	70
Reaksiyon süresi, dk	25	25	25	20	20	15
Çözünme değeri, %	94.0	97.0	98.0	97.0	98.0	97.0

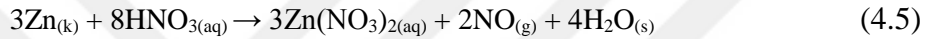
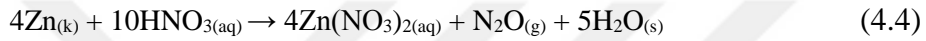
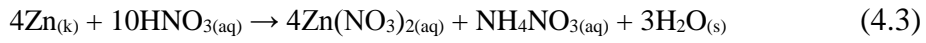
Şekil 4.5'den gözleneceği gibi sıcaklığın artmasıyla çinko çözünürlüğü de bir miktar artmaktadır. 25, 30 ve 40 °C sıcaklıklarda yapılan deneylerde 25 dk reaksiyon süresi sonunda birbirine oldukça yakın çözünme değerlerinin elde edildiği Çizelge 4.7'den görülmektedir. 50, 60 ve 70 °C sıcaklıklarda yapılan deneylerde reaksiyon süresi biraz azalmış olmakla birlikte yine birbirine oldukça yakın çözünme değerlerine ulaşılmıştır. Diğer deney parametreleri ile karşılaştırıldığı zaman sıcaklığın reaksiyon hızı üzerine önemli bir etkiye sahip olmadığı söylenebilir. Düşük reaksiyon sıcaklıklarında bile kısa sürelerde yüksek çözünme değerlerine ulaşılması prosesin enerji tasarrufu açısından önemli olabilir.

## 4.2. Çözünme Kinetiği

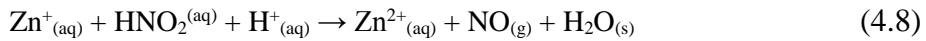
Nitrik asit çözeltilerinde metalik çinkonun çözünme reaksiyonu basitçe Eşitlik (4.1) veya (4.2)'de gösterildiği gibi yazılabilir.



Ancak literatürde metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözünmesinin karmaşık olduğu ve asit derişimine bağılı olarak farklı reaksiyon ürünlerinin oluşabileceği ifade edilmektedir [71, 72]. Önerilen reaksiyonlar aşağıda verilmiş olan Eşitlik (4.3)-(4.5)'teki gibi yazılabilir.



Bununla birlikte metalik bakırın nitrik asitte çözünmesi için olan reaksiyon mekanizmasının metalik çinkonun nitrik asitte çözünmesi içinde geçerli olduğu ifade edilmiş ve aşağıda verilmiş olan Eşitlik (4.6)-(4.9)'daki reaksiyon mekanizması önerilmiştir [72, 73].

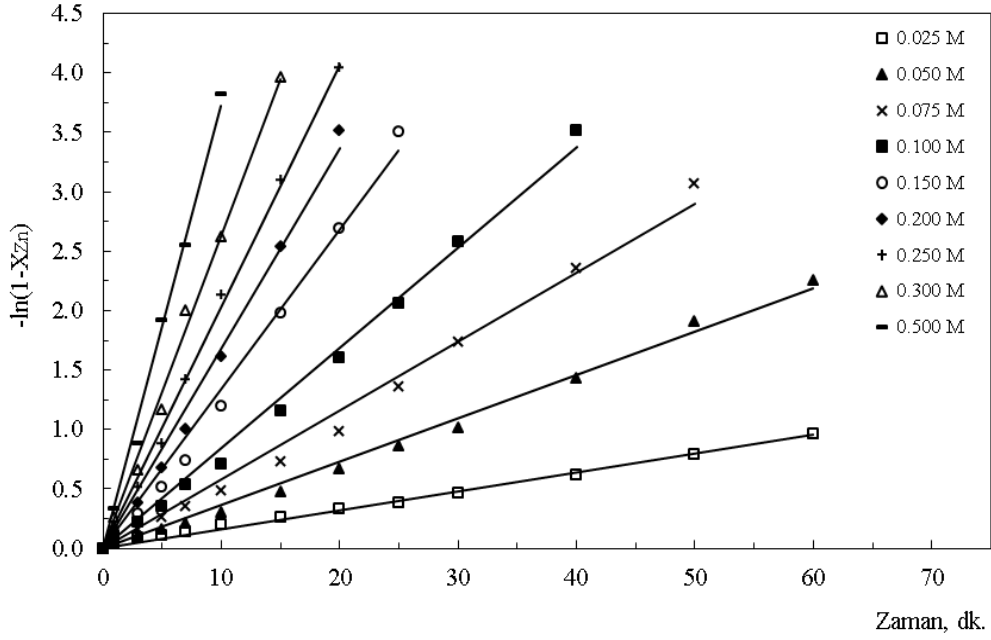


Atık çinko-karbon pillerden elde edilen metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerindeki çözünme reaksiyonu heterojen bir reaksiyondur. Metallerin bir asit çözeltilisinde çözünmesi çoğu zaman birinci mertebe kinetiğe uymaktadır [71, 72, 74]. Bu sebeple deneyler sonucunda elde edilen çözünme kesri değerlerine Eşitlik (4.10)'da verilmiş olan birinci mertebe kinetik model uygulanmak suretiyle metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözünmesi için kinetik analiz yapılmıştır.

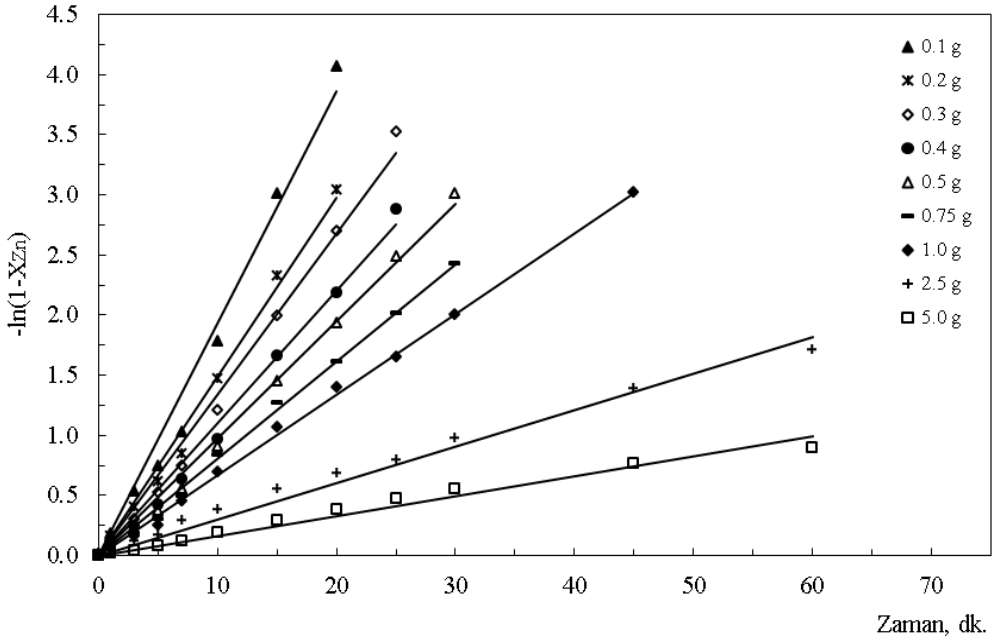
$$-\ln(1 - X_{Zn}) = k \cdot t \quad (4.10)$$

Deneyssel olarak belirlenen dönüşüm kesri değerleri kullanılarak Eşitlik (4.10)'un sol taraflarının t zamanına karşı grafikleri çizildiğinde orijinden geçen düz doğruların elde edilmesi gerekir. Nitrik asit derişimi, katı/sıvı oranı (çinko miktarı/çözelti hacmi), karıştırma hızı ve reaksiyon sıcaklığı için Eşitlik (4.10)'un sol

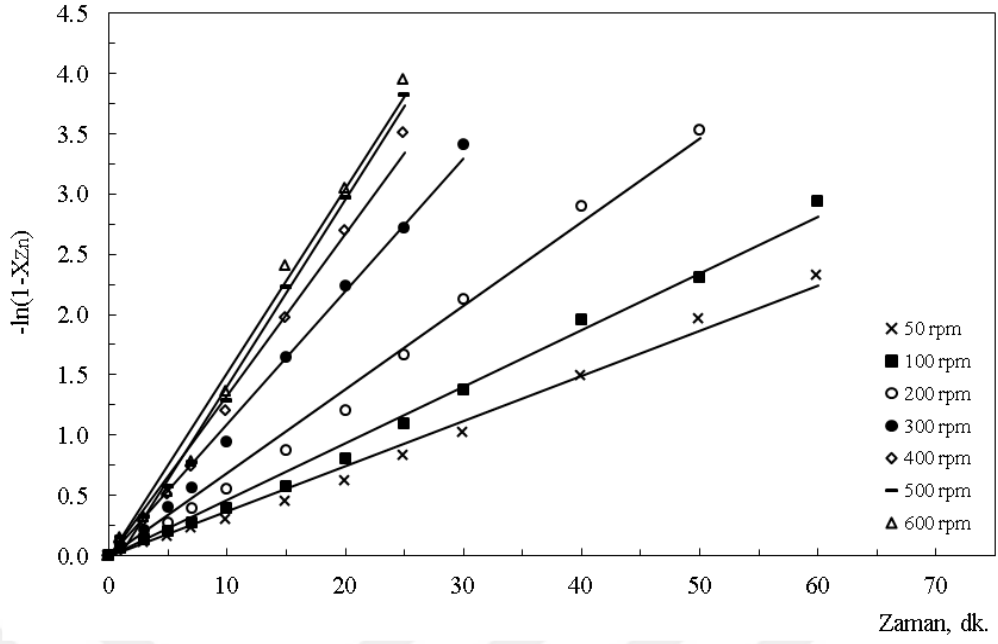
tarafının  $t$ 'ye karşı çizilen grafikleri sırasıyla Şekil 4.6-4.9'da verilmiştir. Sözü edilen şekillerden gözleneceği gibi orijinden geçen düz doğrular elde edilmiştir.



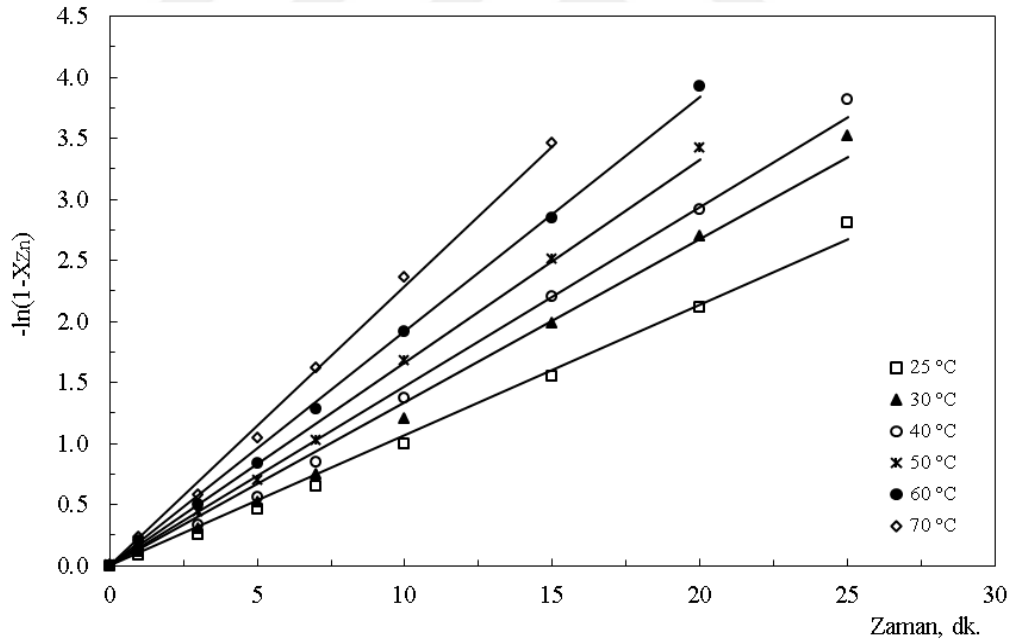
Şekil 4.6. Farklı nitrik asit derişimleri için zamana karşı  $-\ln(1-X_{Zn})$  grafiği.



Şekil 4.7. Farklı katı/sıvı oranları için zamana karşı  $-\ln(1-X_{Zn})$  grafiği.



Şekil 4.8. Farklı karıştırma hızları için zamana karşı  $-\ln(1-X_{zn})$  grafiği.



Şekil 4.9. Farklı sıcaklıklar için zamana karşı  $-\ln(1-X_{zn})$  grafiği.

Eşitlik (4.10)'daki hız sabitinin ( $k$ ) deneysel parametrelere bağlılığı aşağıda verilmiş olan Eşitlik (4.11)'deki gibi yazılabilir.

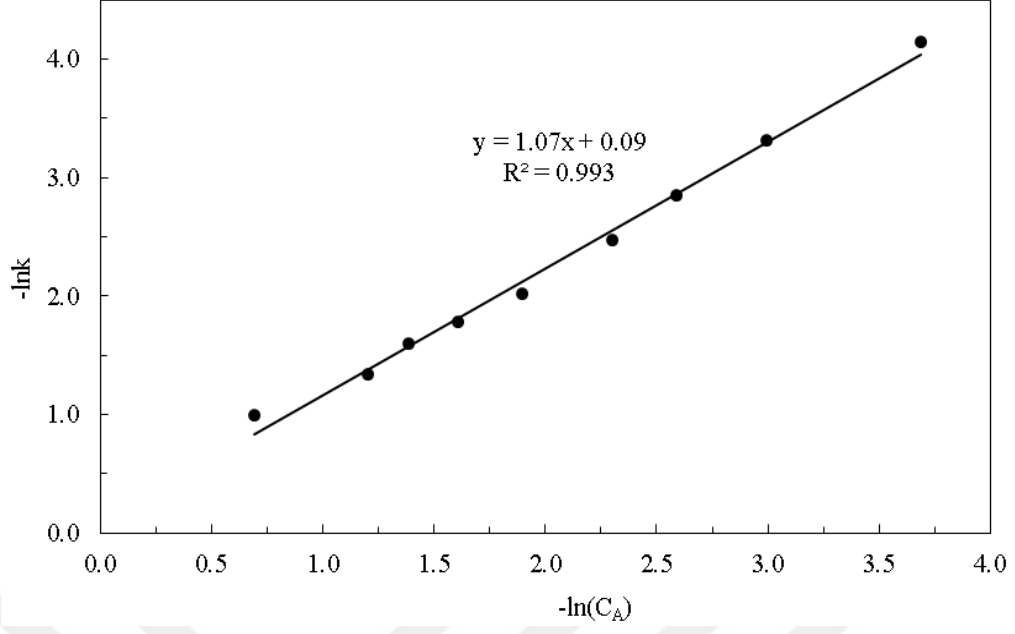
$$k = k_0 \cdot (C_A)^a \cdot (K/S)^b \cdot (KH)^c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (4.11)$$

Reaksiyon hızının ilgili parametreye bağlılığını gösteren  $a$ ,  $b$  ve  $c$  sabitleri ile aktivasyon enerjisi ( $E_a$ ) ve Arrhenius sabitini ( $k_0$ ) belirlemek için Şekil 4.6-4.9'da gözlenen düz doğruların eğimlerinden faydalanılmıştır. Bu şekillerdeki düz doğruların eğimleri her bir parametrenin değeri için görünür hız sabitini vermektedir. Şekil 4.6-4.9'daki düz doğruların eğimleri Çizelge 4.8'de verilmiştir.

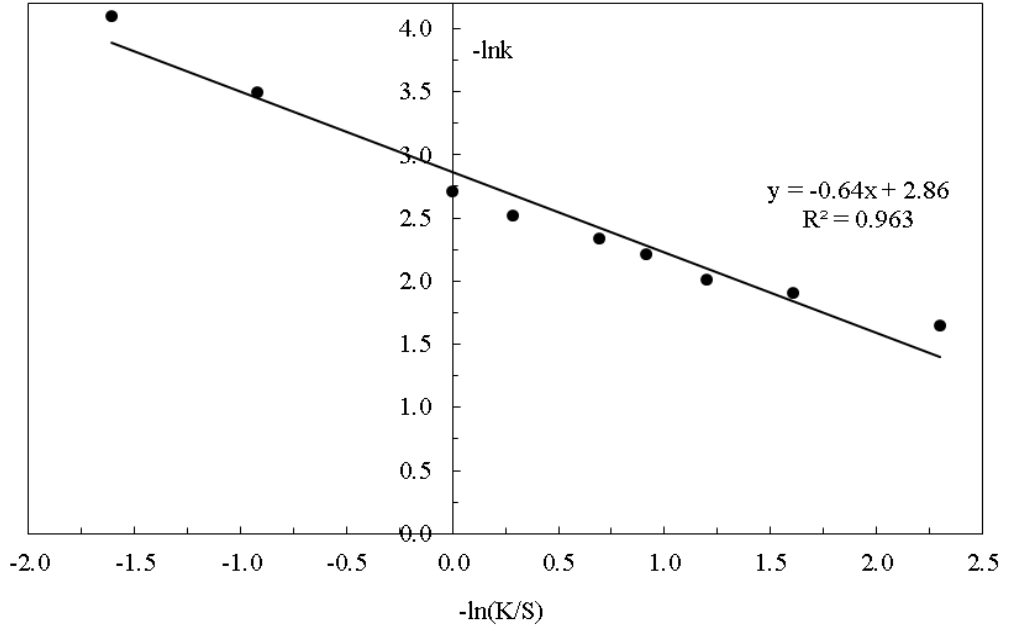
Görünür hız sabitleri değerleri kullanılarak  $a$ ,  $b$  ve  $c$  sabitlerini belirlemek için nitrik derişimi için  $\ln(C_A)$ 'ya karşı  $\ln k$ , katı/sıvı oranı için  $\ln(K/S)$ 'ye karşı  $\ln k$  ve karıştırma hızı için  $\ln(KH)$ 'ye karşı  $\ln k$  grafikleri oluşturulmuştur. Nitrik asit derişimi, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı için bu grafikler sırasıyla Şekil 4.10-4.12'de çizilmiştir.

**Çizelge 4.8.** Her bir parametre için görünür hız sabiti değerleri

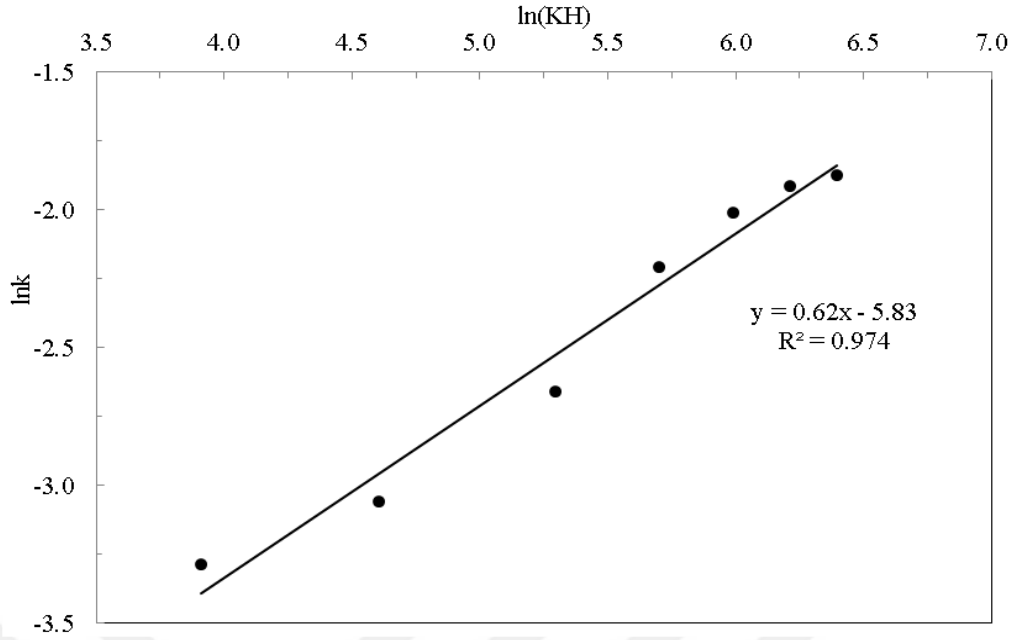
Parametre	Görünür hız sabitleri ( $k$ ), dk <sup>-1</sup>	Korelasyon katsayısı ( $R^2$ )
Nitrik asit derişimi, M		
0.025	0.0159	0.994
0.050	0.0364	0.994
0.075	0.0580	0.991
0.100	0.0844	0.994
0.150	0.1339	0.990
0.200	0.1684	0.991
0.250	0.2037	0.997
0.300	0.2633	0.995
0.500	0.3726	0.993
Katı/sıvı oranı, g/mL		
0.10/500	0.1932	0.983
0.20/500	0.1487	0.990
0.30/500	0.1339	0.990
0.40/500	0.1100	0.991
0.50/500	0.0974	0.994
0.75/500	0.0808	0.996
1.00/500	0.0669	0.998
2.50/500	0.0304	0.988
5.00/500	0.0166	0.980
Karıştırma hızı, rpm		
50	0.0373	0.990
100	0.0470	0.993
200	0.0700	0.992
300	0.1096	0.991
400	0.1339	0.990
500	0.1469	0.990
600	0.1530	0.987
Sıcaklık, °C		
25	0.1071	0.996
30	0.1339	0.990
40	0.1468	0.993
50	0.1663	0.994
60	0.1920	0.993
70	0.2291	0.995



Şekil 4.10. Nitrik asit derişimi için  $-\ln(C_A)$ 'ya karşı  $-\ln k$  grafiği.



Şekil 4.11. Katı/sıvı oranı için  $-\ln(K/S)$ 'ye karşı  $-\ln k$  grafiği.



**Şekil 4.12.** Karıştırma hızı için  $\ln(KH)$ 'ye karşı  $\ln k$  grafiği.

Nitrik asit derişimi, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızı için sırasıyla Şekil 4.10-4.12'de çizilen grafiklerdeki doğruların eğimleri  $a$ ,  $b$  ve  $c$  sabitlerini verir. Bu doğruların eğimlerinden  $a=1.07$ ,  $b=-0.64$  ve  $c=0.62$  olarak belirlenmiştir. Çözünme işlemi için aktivasyon enerjisi ve Arrhenius sabitini belirlemek için Eşitlik (4.12)'de verilen Arrhenius eşitliğinden yararlanılmıştır. Çizelge 4.8'de sıcaklık için verilen görünür hız sabitleri kullanılarak  $1/T$ 'ye karşı  $\ln k$  grafiği Şekil 4.13'de oluşturulmuştur.

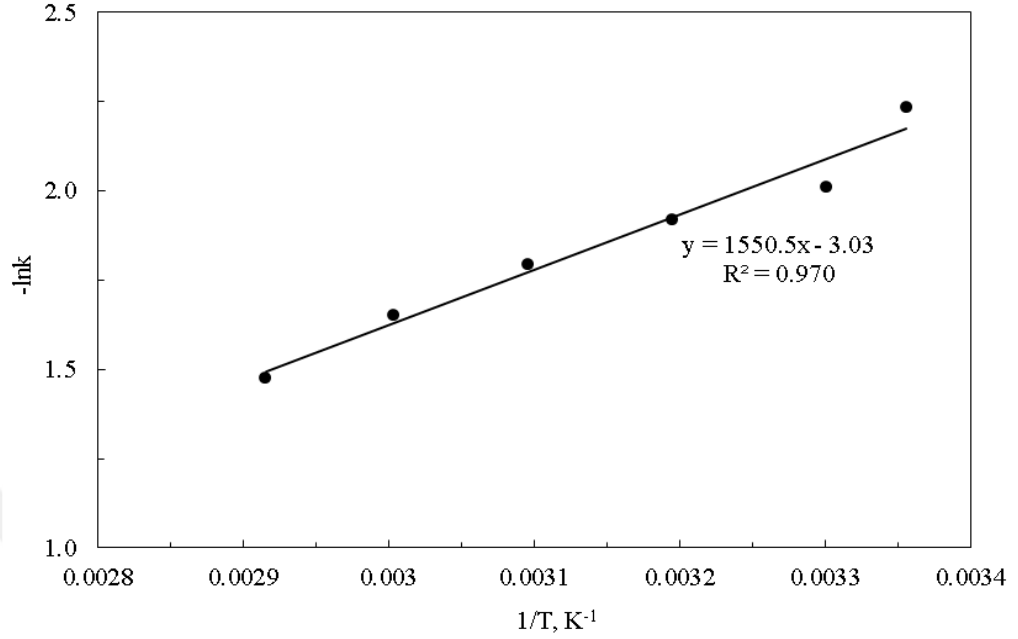
$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.12)$$

Şekil 4.13'deki doğrunun eğiminden faydalanarak aktivasyon enerjisi 12.89 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Yine bu doğrunun kaymasından ise Arrhenius sabiti  $20.70 \text{ dk}^{-1}$  olarak belirlenmiştir.

Aktivasyon enerjisinin değeri çözünme prosesinin difüzyon kontrollü olduğunu belirtmektedir. Literatürde 40 kJ/mol değerinden düşük aktivasyon enerjisine sahip proseslerin difüzyon kontrollü olduğu, bu değerden daha büyük aktivasyon enerjisine sahip proseslerin ise kimyasal reaksiyon kontrollü olduğu ifade edilmektedir [75-78].

Çözünme kinetiğini temsil etmek üzere Eşitlik (4.11)'de verilen  $k$  hız sabiti Eşitlik (4.10)'da yazıldığı zaman aşağıda verilmiş olan Eşitlik (4.13) elde edilir.

$$-\ln(1 - X_{Zn}) = k_0 \cdot (C_A)^a \cdot (K/S)^b \cdot (KH)^c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot t \quad (4.13)$$



**Şekil 4.13.** Metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözünme prosesi için Arrhenius grafiği.

Eşitlik (4.13)'de  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ve  $k_0$  değerleri ile aktivasyon enerjisi yazıldığında atık çinko-karbon pillerden elde edilen metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerindeki çözünme kinetiğini temsil eden matematiksel ifade Eşitlik (4.14)'deki gibi yazılabilir.

$$-\ln(1 - X_{Zn}) = 20,70 \cdot (C_A)^{1,07} \cdot (K/S)^{-0,64} \cdot (KH)^{0,62} \cdot \exp\left(-\frac{1550,5}{T}\right) \cdot t \quad (4.14)$$

### 4.3. Çözeltiden Çinko Kazanma Deneyleri

Metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözünmesi sonucunda çinko iyonları bakımından zengin bir çözelti elde edilir. Bu çözeltiden çinko iyonları çöktürme veya kristalizasyon yöntemlerinin uygulanmasıyla bileşikleri halinde kazanılabilir. Bu çalışmada çözme işlemi sonucunda elde edilen çözeltideki çinko iyonları sodyum bikarbonat çözeltisi kullanılarak çinko karbonat halinde çöktürülerek kazanılmıştır. Yukarıda da ifade edildiği gibi literatürde mevcut olan verilerden [70] faydalanarak çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Çinko iyonlarının sodyum bikarbonat çözeltileri

kullanılarak karbonat bileşiği halinde çöktürülmesine pH, sıcaklık, karıştırma hızı ve çinko/sodyum bikarbonat mol oranının yukarıda da belirtildiği gibi sırasıyla 8, 60 °C, 500 rpm ve 1/2.5 olacak şekilde deney yapılmıştır.

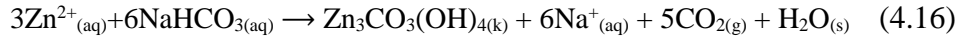
Sözü edilen çalışmada [70] pH değerinin 8'e kadar artmasıyla çökme veriminin arttığı ve bu pH değerinden sonra ise değişmediği, 6'dan düşük pH'larda ise pH değerine bağlı olarak çökmenin olmadığı veya çok az olduğu ifade edilmiştir. 10'dan daha yüksek pH değerlerinde ise çökeleğin tekrar çözünmesi söz konusu olduğu belirtilmiştir. Çöktürme sıcaklığının artmasıyla da çökme veriminin arttığının tespit edildiği ancak 80 °C'den yüksek sıcaklıklarda oluşan çökelekten karbondioksit çıkışı söz konusu olabileceği vurgulanmıştır. Çözeltideki çinko iyonlarını tam olarak çöktürmek için sodyum bikarbonat miktarının stokiometrik orandan daha fazla kullanılması gerektiği, sodyum bikarbonat/çinko mol oranı 2.5/1 oluncaya kadar çinko çökme veriminin arttığı, bu değerden sonra ise değişmediği belirtilmiştir. Bu bulgulardan faydalanarak çöktürme deneyi yukarıda belirtilmiş olan parametre değerleri kullanılarak yapılmıştır.

Çöktürme işlemi sırasında meydana gelebilecek reaksiyon basit olarak Eşitlik (4.15)'deki gibi yazılabilir.

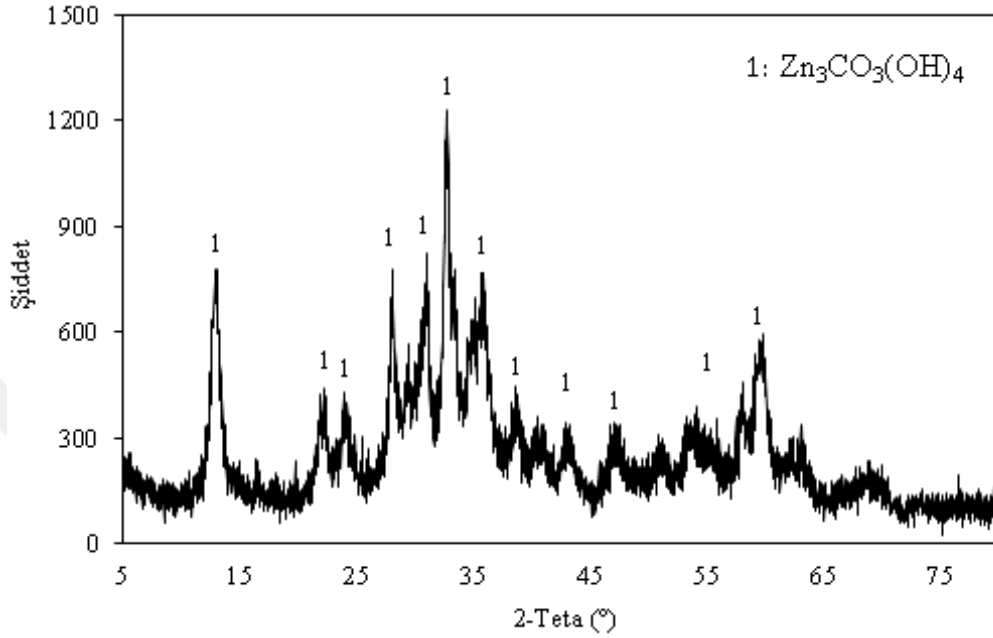


Ancak sulu bir çözeltideki çinko iyonlarının karbonat bileşiği halinde çöktürülmesi ile ilgili olarak literatürde mevcut olan çalışmalarda da ifade edildiği gibi çökme sonucunda oluşan katı ürün saf karbonat bileşiğinden ziyade  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$  ve  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  gibi hidroksi karbonat bileşikleri halinde olmaktadır [32, 70, 79-84]. Çöktürülen katı ürün için bir XRD analiz sonucu Şekil 4.14'te gösterilmiştir. Bu şekildeki pikler çöktürülen ürünün bir hidroksi-karbonat bileşiği olabileceğini göstermektedir ve literatürle uyum içerisindedir.

Yukarıda belirtilen çinko hidroksi karbonat bileşiklerinden  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$ 'ün teorik olarak çinko içeriği ve toplam kütle kaybı sırasıyla % 60.5 ve % 24.7 iken  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$  için aynı değerler sırasıyla % 59.5 ve % 25.8'dir. Çalışmada çöktürülen ürünün çinko içeriği % 61.4 ve izotermal kalsinasyon sonucunda toplam kütle kaybı ise % 24.4 olarak belirlenmiştir. Belirlenen bu değerlere göre elde edilen ürünün  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$  olduğu söylenebilir. Dolayısıyla çinko iyonları ile sodyum bikarbonat arasındaki çökme reaksiyonu Eşitlik (4.16)'daki gibi yazılabilir.

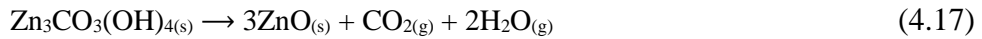


Çöktürülen katı ürün için SEM görüntüsü Şekil 4.15’de verilmiştir. Bu şekilden çinko hidroksi karbonat ürünün aglomera halde olduğu gözlenmektedir.

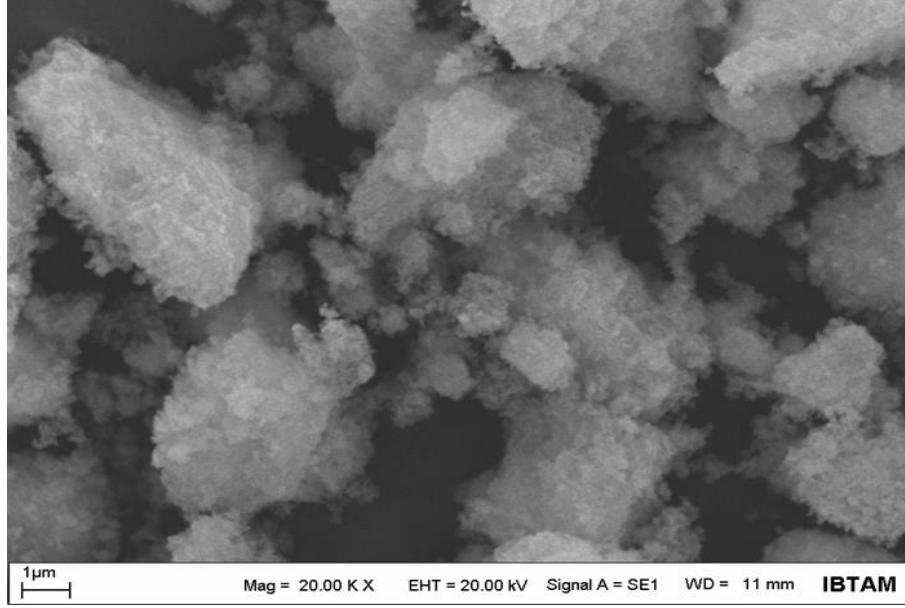


**Şekil 4.14.** Çöktürülen ürünün XRD analiz sonucu.

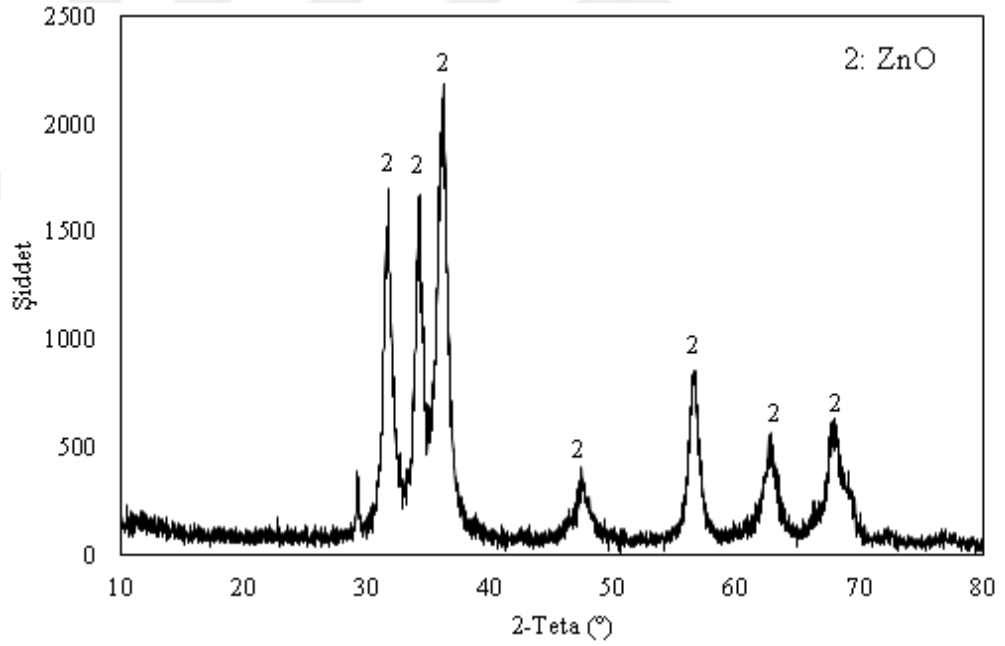
Atık çinko karbon pillerdeki metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözündürülmesi sonucu oluşan çözeltideki çinko iyonlarının sodyum bikarbonat ile çöktürülmesi neticesinde üretilen çinko hidroksi karbonatı diğer çinko bileşiklerinin üretiminde ham madde olarak kullanmak mümkündür. Bununla birlikte çinko hidroksi karbonat bileşikleri düşük kalsinasyon sıcaklıklarında dekompoze olabilirler. Kalsinasyon sonucunda karbondioksit ile su açığa çıkar ve daha geniş bir kullanım alanına sahip ve ticari olarak daha değerli olan çinko oksit bileşiği elde edilir [79, 81].  $\text{Zn}_3\text{CO}_3(\text{OH})_4$  bileşiği için termal dekompozisyon reaksiyonu Eşitlik (4.17)’deki gibi yazılabilir.



300 °C’de 4 saat süresince kalsinasyon işlemi sonucunda Eşitlik (4.17)’deki reaksiyona göre elde edilen çinko oksit için XRD grafiği ve SEM görüntüsü sırasıyla Şekil 4.16 ve Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



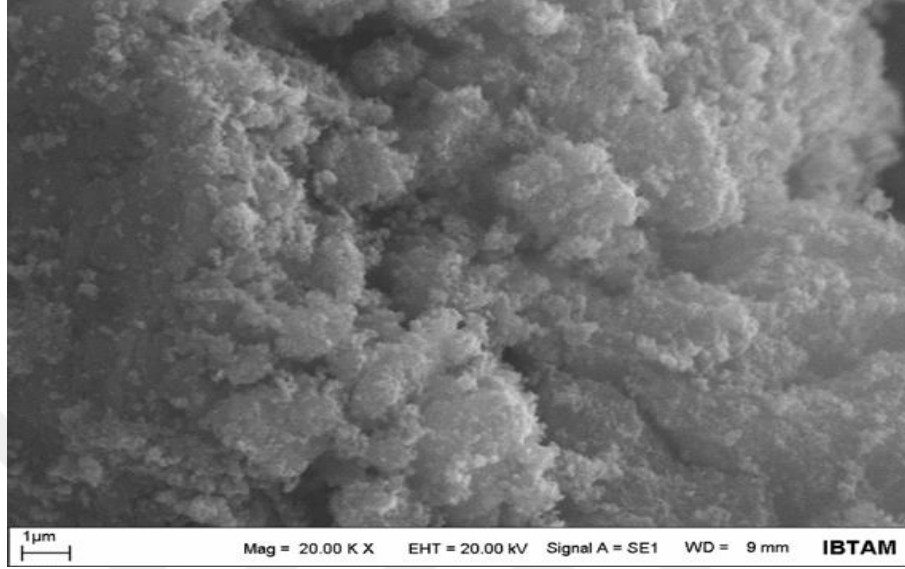
Şekil 4.15. Çöktürülen katı ürün için SEM görüntüsü.



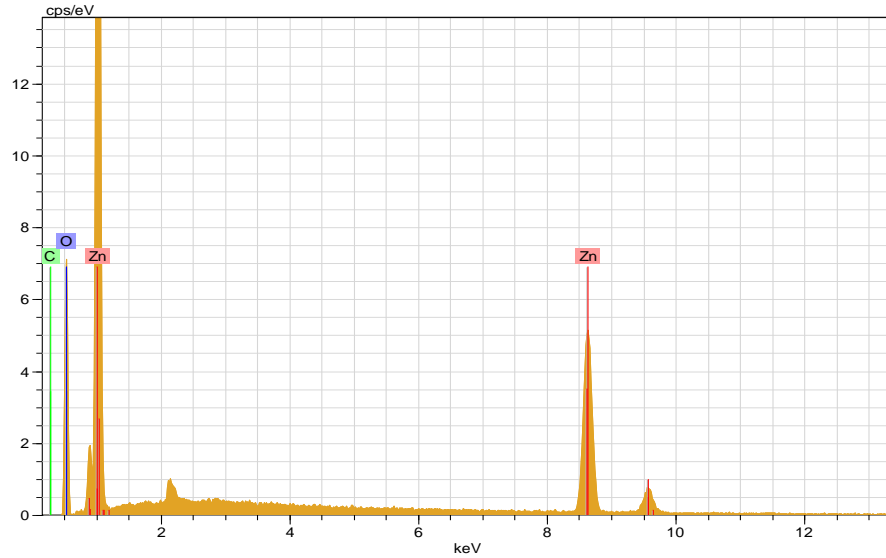
Şekil 4.16. Kalsine ürün (ZnO) için XRD analiz sonucu.

Şekil 4.16’da gözlenen pikler kalsinasyon sonucu elde edilen ürünün çinko oksit olduğunu göstermektedir. Kalsine ürünün çinko içeriği yaklaşık % 79 olarak belirlenmiştir. Saf çinko oksidin çinko içeriği teorik olarak % 80.3’dür ve kalsinasyon sonucu elde edilen ürünün çinko içeriği bu değere oldukça yakındır. Aynı zamanda çinko oksit ürünün kimyasal bileşimi EDX analizi ile de

belirlenmiştir. Şekil 4.18’de verilen EDX spektrumu kalsine üründe çinko ve oksijen varlığını göstermektedir. EDX analizi ile çinko oksit üründe çinko içeriği % 79.4 ve oksijen içeriği ise % 20.6 olarak tespit edilmiştir. Bu değerler de saf çinko oksidin teorik çinko ve oksijen içeriği değerlerine oldukça yakın değerlerdir.



Şekil 4.17. Kalsine ürün (ZnO) için SEM görüntüsü.



Şekil 4.18. Çinko oksit ürün için EDX spektrumu.

#### 4.4. Optimizasyon Deneyleri

Deneyel çalışmalarda bağımsız değişkenlerin yanıt veya bağımlı değişken üzerindeki etkilerini belirlemek ve optimum yanıtı elde etmek için yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılmıştır. Merkezi kompozit tasarım tarafından önerilen

deneysel çalışmaların planlanması ve bu deneylerden elde edilen yanıtlar Çizelge 4.9'da verilmiştir.

**Çizelge 4.9.** MKT yöntemine göre belirlenen deney planı ve elde edilen yanıtlar

Deney	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Deneysel çözünme değeri, % Zn	Model tarafından tahmin edilen yanıt (Y, % Zn)
1	0.325	1.9	3.18	55.00	59.55
2	0.031	1.9	20	26.00	33.48
3	0.325	1.9	20	96.64	96.12
4	0.325	1.9	20	96.2	96.12
5	0.500	0.8	10	96.72	92.37
6	0.325	1.9	20	96.22	96.12
7	0.325	0.005	20	99.99	99.99
8	0.500	3.0	10	90.27	93.66
9	0.500	0.8	30	98.43	99.99
10	0.150	3.0	30	64.34	65.27
11	0.325	1.9	20	96.15	96.12
12	0.325	1.9	20	96.17	96.12
13	0.325	1.9	36.82	96.81	97.09
14	0.325	1.9	20	96.19	96.12
15	0.500	3.0	30	99.90	99.99
16	0.619	1.9	20	98.18	95.53
17	0.150	0.8	30	98.43	91.62
18	0.150	0.8	10	57.00	53.39
19	0.150	3.0	10	35.00	29.13
20	0.325	3.75	20	85.44	84.60

Bu yöntemden elde edilen regresyon denklemi Eşitlik (4.18)'deki gibi yazılabilir.

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 \quad (4.18)$$

Model tarafından bağımsız değişkenlerin birbirlerine olan etkilerini görmek için yanıt ile bağımsız değişkenler arasındaki ampirik ilişkiyi gösteren ikinci dereceden bir denklem önerilmiştir. Bazı parametre etkileri göz önüne alınarak elde edilen ve yanıt ile bağımsız değişkenler arasındaki ilişkiyi gösteren kodlanmış kuadratik model denklemi Eşitlik (4.19)'da verilmiştir.

$$Y = 96.12 + 18.45X_1 - 6.26X_2 + 11.16X_3 + 6.39X_1X_2 - 7.43X_1X_3 - 0.5212X_2X_3 - 11.18X_1^2 - 0.3503X_2^2 - 6.29X_3^2 \quad (4.19)$$

Bağımsız değişkenlerin Çizelge 3.4'te verilmiş olan gerçek değerleri kullanıldığı zaman MKT tarafından önerilen model denklemi Eşitlik (4.20)'de yazılmıştır.

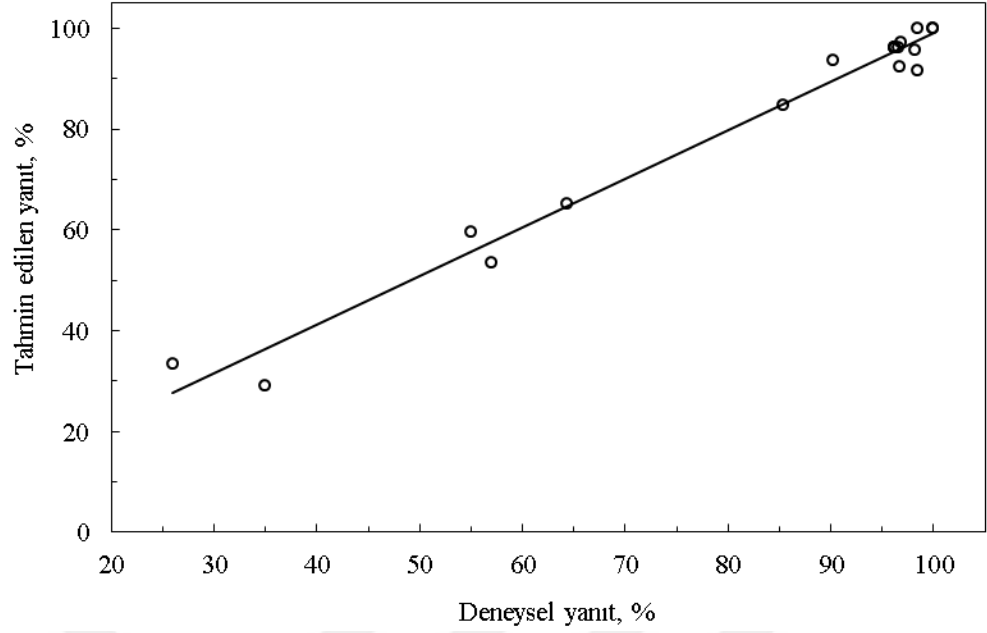
$$Y = -23.31139 + 364.50384X_1 - 14.43251X_2 + 5.10318X_3 + 33.18831X_1X_2 - 4.24500X_1X_3 - 0.047386X_2X_3 - 364.99142X_1^2 - 0.289495X_2^2 - 0.062935X_3^2 \quad (4.20)$$

Eşitlik (4.19)'daki modelin istatistiksel önemi ve uygunluğu varyans analizi (ANOVA) ve F-testi yapılarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 4.10'da gösterilmiştir. Çizelge 4.10'da görülen olasılık değerleri (Prob>F değerleri), her bir değişkenin önemini ve bunların etkileşimlerini kontrol etmek için kullanılır.

**Çizelge 4.10.** Varyans analiz (ANOVA) sonuçları

Kaynak	Katsayılar	Kareler Toplamı (SS)	Serbestlik Derecesi (DF)	Karelerin Ortalaması (MS)	F-değeri	Prob.>F
a <sub>0</sub>	96.12					
X <sub>1</sub>	18.45	4647.83	1	4647.83	187.29	< 0.0001
X <sub>2</sub>	-6.26	535.78	1	535.78	21.59	0.0009
X <sub>3</sub>	11.16	1701.24	1	1701.24	68.55	< 0.0001
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	6.39	326.53	1	326.53	13.16	0.0046
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>	-7.43	441.49	1	441.49	17.79	0.0018
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>	-0.5212	2.17	1	2.17	0.0876	0.7733
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	-11.18	1800.61	1	1800.61	72.56	< 0.0001
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	-0.3503	1.77	1	1.77	0.0713	0.7949
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>	-6.29	570.81	1	570.81	23.00	0.0007
Model		9868.87	9	1096.54	44.19	< 0.0001
Artık		248.17	10	24.82		
Uyum Eksikliği		247.99	5	49.60	1419.67	< 0.0001
Saf Hata		0.1747	5	0.0349		
Genel Toplam		10117.03	19			

Prob>F'nin 0.050'den küçük değerleri modelin anlamlı olduğunu ifade eder. Buna göre Çizelge 4.10'daki X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>, X<sub>1</sub>X<sub>3</sub>, X<sub>1</sub><sup>2</sup> ve X<sub>3</sub><sup>2</sup> terimleri önemli model terimleri olmaktadır. Model tarafından önerilen tahmini korelasyon katsayısı R<sup>2</sup> = 0.9755 olarak, düzeltilmiş korelasyon katsayısı ise R<sub>adj</sub><sup>2</sup> = 0.9534 olarak belirlenmiştir. Deneysel ve tahmin edilen yanıtlar arasındaki uyumu görmek için, deney yanıtlarına karşılık tahmin edilen yanıtların grafiği Şekil 4.19'da çizilmiştir. Bu şekilden deneysel yanıtlar ile tahmin edilen yanıtların uyum içerisinde olduğu gözlenmektedir.

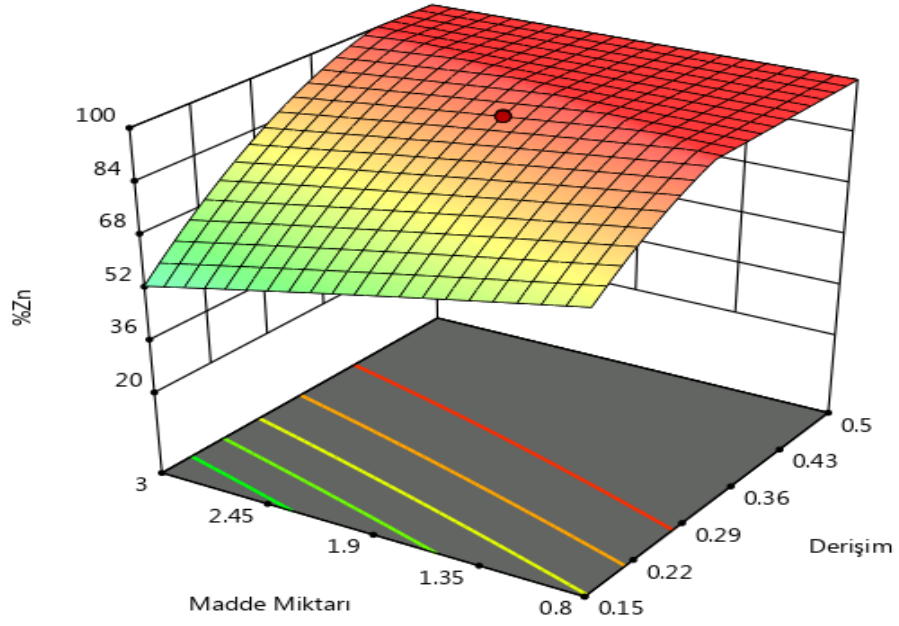


**Şekil 4.19.** Deneysel yanıtlara karşı modelden hesaplanan yanıtların grafiği.

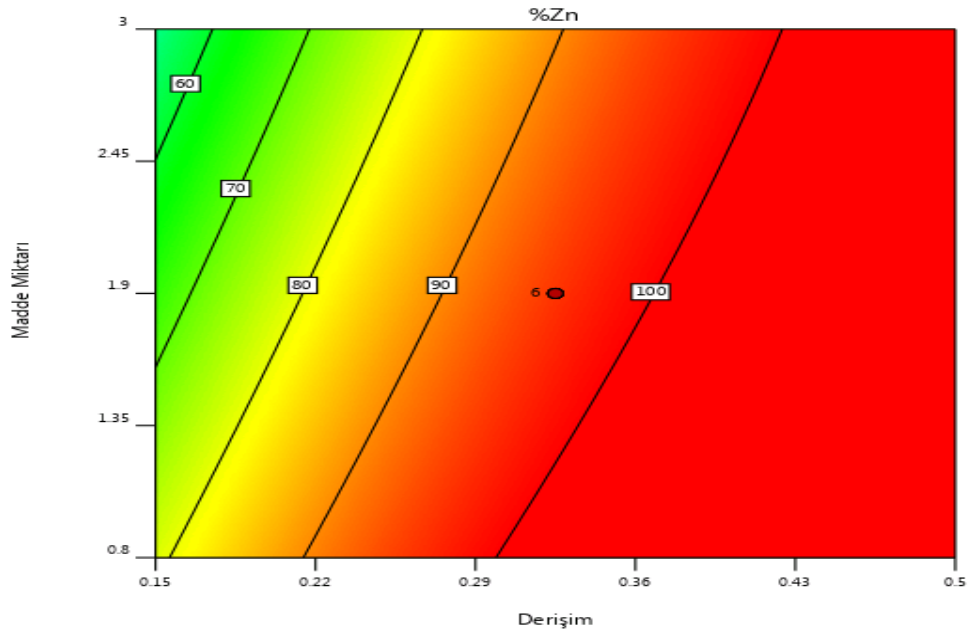
Model kullanılarak elde edilen üç boyutlu ve iz düşüm grafikleri Şekil 4.20-4.25’de gösterilmiştir. Bu grafiklerde bağımsız değişkenlerin çözünme verimi üzerine etkileri incelenirken, değişkenlerden biri sabit tutulmak suretiyle diğer iki değişkenin birbiriyle olan karşılıklı etkileşimleri belirlenmiştir.

#### **4.4.1. Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve madde miktarının etkisi**

Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve madde miktarının birlikte etkisini veren üç boyutlu yanıt yüzey grafiği Şekil 4.20’de gösterilmiştir. Bu şekilden nitrik asit derişiminin yüksek madde miktarının ise düşük olduğu şartlarda çözünme veriminin arttığı gözlenmektedir. Şekil 4.21’de çözünme verimi üzerine nitrik asit derişimi ile çinko miktarının birlikte etkisinin iz düşüm grafiği verilmiştir. Şekil 4.21’den nitrik asit derişiminin çözünme verimi üzerinde madde miktarından daha etkili bir parametre olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 4.20. Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve madde miktarının etkisi.

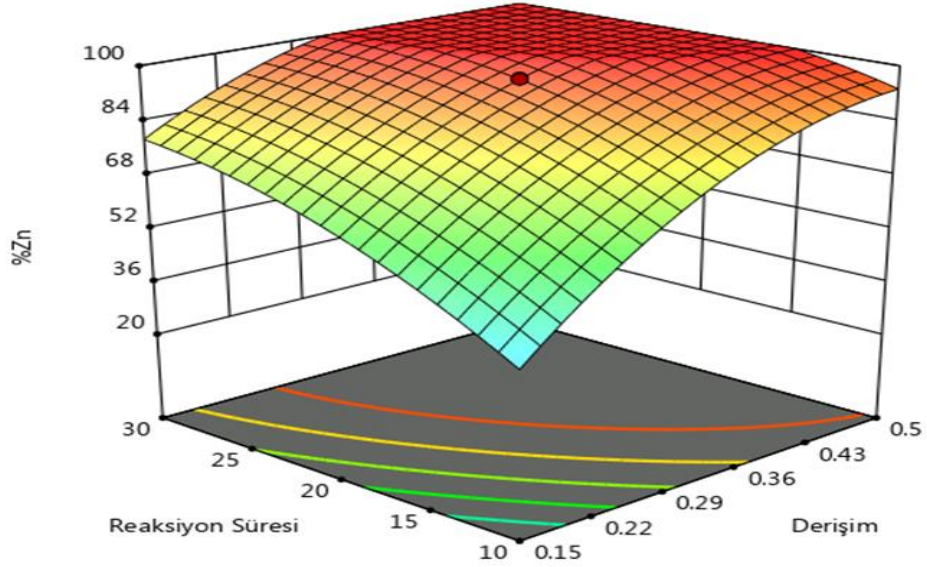


Şekil 4.21. Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve madde miktarının iz düşüm grafiğı.

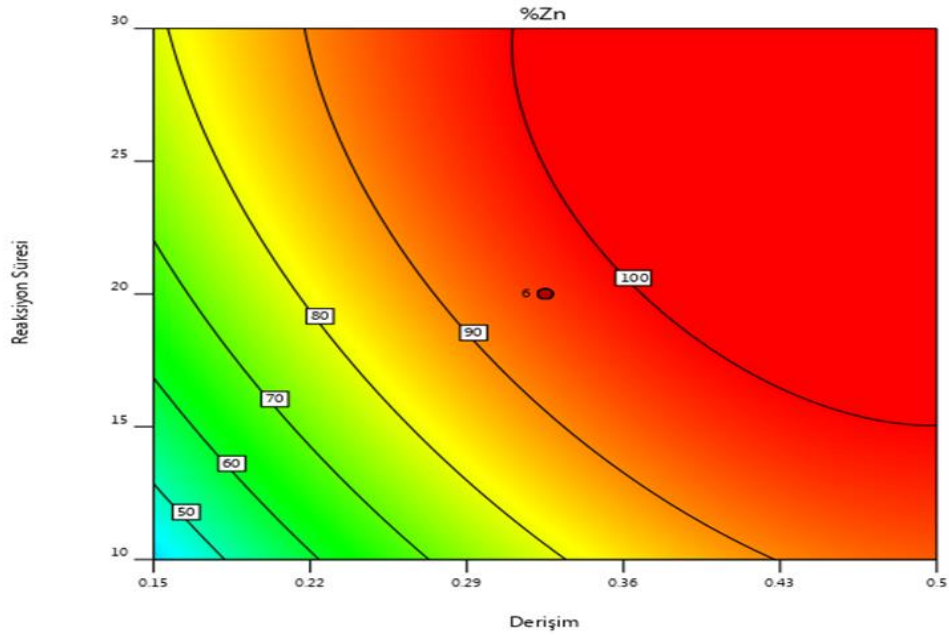
#### 4.4.2. Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresinin etkisi

Metalik çinkonun çözünmesi üzerine nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresinin birlikte etkisi incelenmiş ve elde edilen sonuçlar üç boyutlu yanıt yüzey grafiğı

olarak Şekil 4.22’de gösterilmiştir. Şekil 4.22 nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresi düşük iken çözünme veriminin de düşük seviyelerde olduğunu ancak bu iki parametrenin değerinin artmasıyla çözünme veriminin de arttığını göstermektedir. Çözünme verimi üzerine nitrik asit derişimi ile reaksiyon süresinin birlikte etkisini gösteren iz düşüm grafiğı Şekil 4.23’de verilmiştir. Bu şekilden nitrik asit derişimi ile sürenin çözünme verimi üzerinde etkili birer parametre oldukları anlaşılmaktadır.



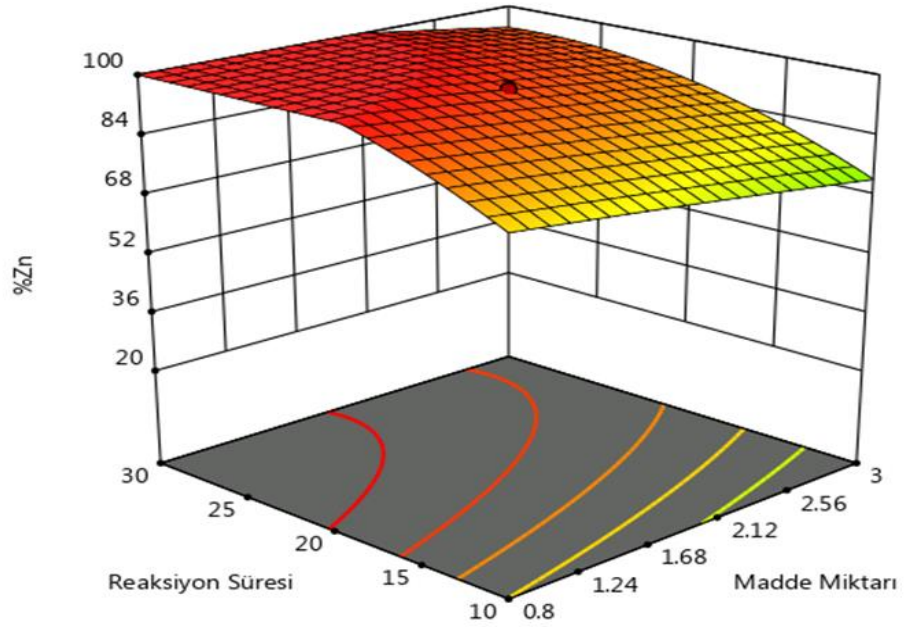
Şekil 4.22. Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresinin etkisi.



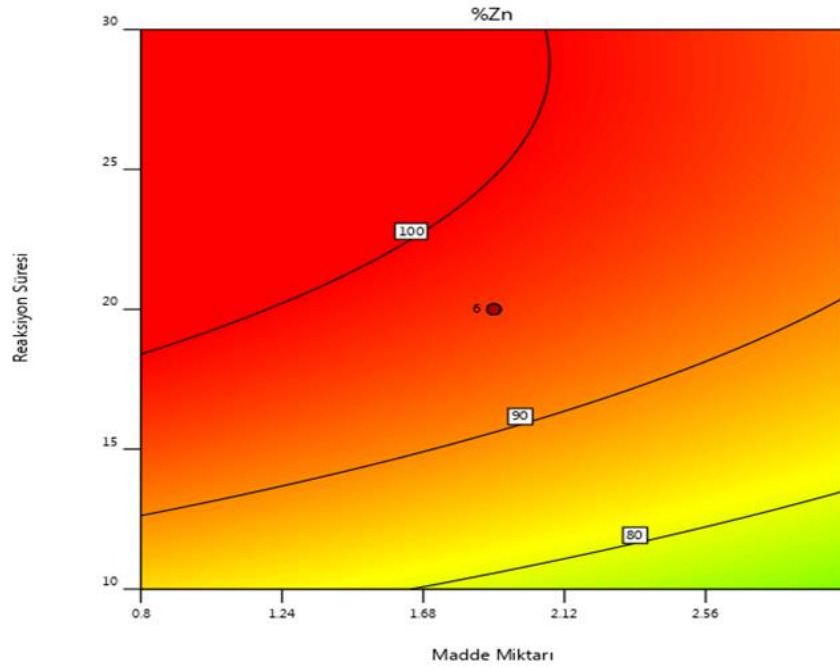
Şekil 4.23. Çinko çözünürlüğüne nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresinin iz düşüm grafiğı.

#### 4.4.3. Çinko çözünürlüğüne madde miktarı ve reaksiyon süresinin etkisi

Şekil 4.24’de verilen üç boyutlu yanıt yüzey grafiği çinko çözünürlüğü üzerine madde miktarı ve reaksiyon süresinin birlikte etkisini göstermektedir. Bu şekil madde miktarının azaldığı ve reaksiyon süresinin arttığı durumlarda çözünme veriminin de artacağını belirtmektedir. Şekil 4.25’de ise çözünme verimi üzerine çinko miktarı ile reaksiyon süresinin birlikte etkisinin iz düşüm grafiği gösterilmiştir. Söz konusu iz düşüm grafiği çözünme verimi üzerinde reaksiyon süresinin madde miktarından daha etkili bir parametre olduğunu ifade etmektedir.



Şekil 4.24. Çinko çözünürlüğüne madde miktarı ve reaksiyon süresinin etkisi.



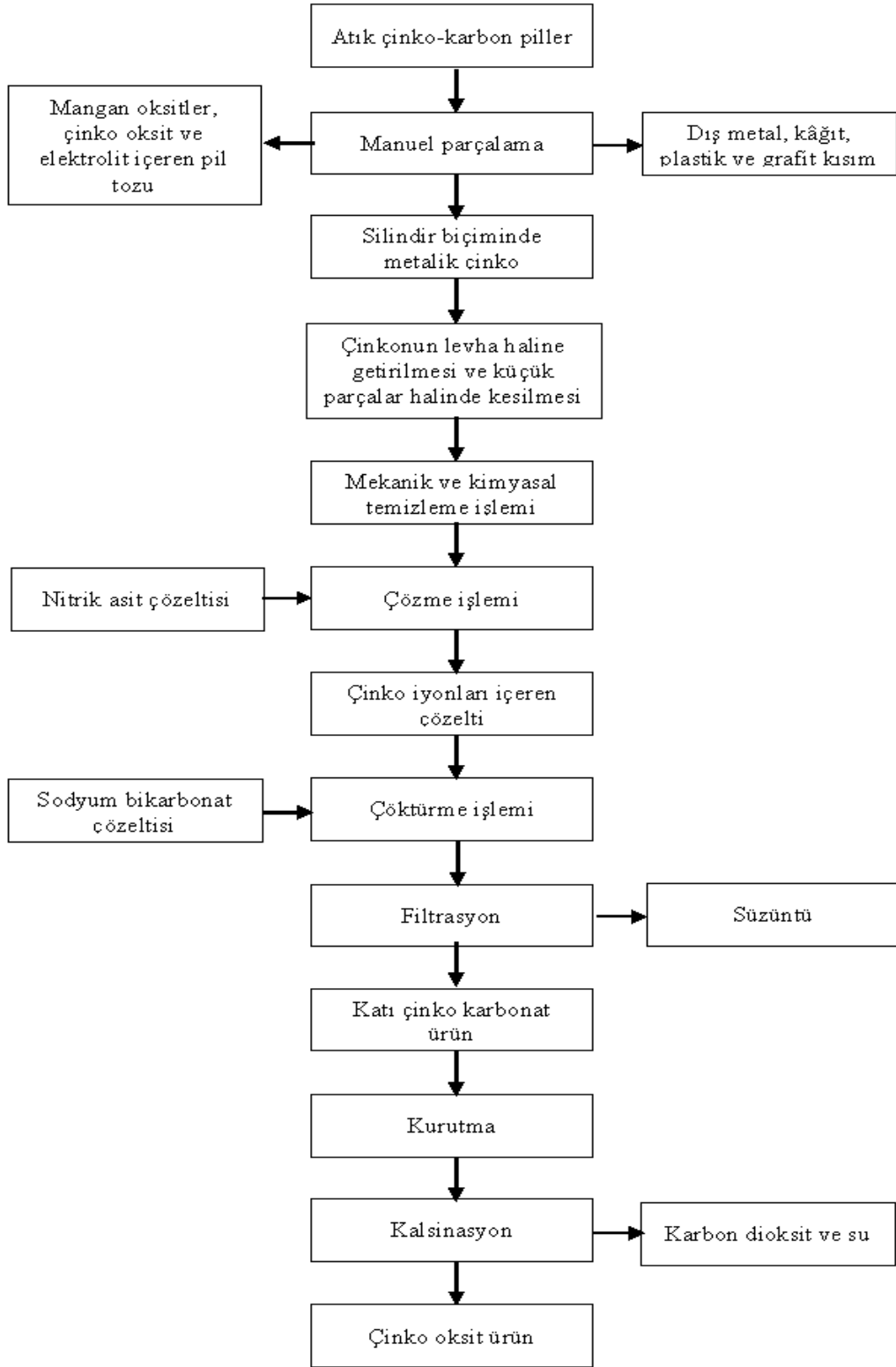
**Şekil 4.25.** Çinko çözünürlüğüne madde miktarı ve reaksiyon süresinin iz düşüm grafiği.

Optimum deney koşulları Design-Expert yazılımında yer alan optimizasyon modülü kullanılarak belirlenmiştir. Bu koşullar istenilen hedefe ulaşma fonksiyonu (desirability, d) yardımıyla tespit edilmiştir. Programda gösterilen d fonksiyonu, tüm sonuçların bir araya getirildiği ve istenilen sonuçları verecek şekilde maksimize edilebildiği bir değer olarak tanımlanır. Bu değer 0 ile 1 arasında değişen tek bir yanıt indeksi olup, d değerinin 1'e yaklaşması belirlenen kriterlerin sağlandığını belirtir. Deneysel çalışmalar neticesinde farklı optimum noktalar belirlenmiştir. Atık metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözünmesi için optimum çözünme koşulları ve bu koşullarda elde edilen yanıtlar Çizelge 4.11'de verilmiştir. Nitrik asit derişiminin 0.382 M, çinko miktarının 2.468 g ve reaksiyon süresinin 13.6 dk olduğu optimum deney şartlarında deneysel çinko çözünme verimi % 86 olarak belirlenmişken, model denkleminde aynı koşullar için çözünme verimi % 90.8 olarak hesaplanmıştır. Her üç bağımsız değişken için parametre değerlerinin 0.5 M, 3 g ve 30 dk olarak maksimum olduğu deney koşullarında, hem deneysel olarak hem de model denkleminde çinko çözünme verimi % 99.9 olarak belirlenmiştir.

**Çizelge 4.11.** MKT'ye göre elde edilen optimum çözüm noktaları.

Deney	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Optimum şartlarda model tarafından tahmin edilen yanıt, %	d
1	0.5	0.8	10	92.30	1
2	0.5	3	30	99.99	1
3	0.15	0.8	10	53.40	1
4	0.15	3	10	29.13	1
5	0.15	0.8	30	91.62	1
6	0.325	1.9	20	96.12	1
7	0.325	3	30	93.85	1
8	0.325	0.8	10	84.06	1
9	0.325	0.8	30	99.99	1
10	0.325	3	10	72.60	1
11	0.5	1.9	30	99.99	1
12	0.5	1.9	10	93.37	1
13	0.15	1.9	10	41.61	1
14	0.15	0.8	20	78.80	1
15	0.15	3	20	53.50	1
16	0.5	3	20	99.99	1
17	0.5	0.8	20	99.99	1
18	0.15	1.9	30	78.80	1
19	0.382	2.468	13.6	90.80	1

Atık çinko-karbon pillerdeki metalik çinkonun hidrometalurjik yöntemle değerlendirilerek bir bileşiği halinde kazanılması için yürütülen bu çalışmada uygulanan deney yöntem Şekil 4.26'daki gibi yazılabilir. Bu akış şeması izlenerek atık metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerinde çözünmesi sonucunda elde edilen çözeltideki çinko iyonları, karbonat bileşiği halinde kazanılabilir ve kalsinasyon işleminin uygulanmasıyla çinko okside dönüştürülebilir. Bununla birlikte çözünme işleminden sonra ortaya çıkan çözeltideki çinko iyonları buharlaştırma ve kristallendirme işleminin uygulanmasıyla çinko nitrat halinde de kazanılabilir. Nitrik asitten başka farklı çözücüler kullanarak çinko metalini çözmek ve farklı çinko bileşikleri elde etmek için de önerilen akış şeması uygulanabilir. Önerilen yöntemin uygulanmasıyla çinko iyonları bakımından zengin ve oldukça saf çözeltiler elde etmek mümkün olduğundan, ayırma ve saflaştırma işlemlerine gerek kalmadan yüksek saflıkta çinko bileşikleri üretmek söz konusu olabilir. Aynı zamanda söz konusu yöntemle elektroliz basamağının ilave edilmesiyle metalik çinko elde etmekte mümkün olabilir.



Şekil 4.26. Çalışmada uygulanan akış diyagramı.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, atık çinko-karbon pillerden elde edilen metalik çinkonun hidrometalurjik yöntemle kazanılması incelenmiştir. Bu amaçla, ilk olarak metalik çinkonun nitrik asit çözeltilerindeki çözünürlüğü üzerine deney parametrelerinin etkileri araştırılmış ve elde edilen deneysel verilerden faydalanarak çözünme kinetiği için bir model denklem önerilmiştir. Çözünme işleminde nitrik asit derişimi, metalik çinko miktarı (katı/sıvı oranı), reaksiyon sıcaklığı ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Deneyler sonucunda nitrik asit derişiminin, karıştırma hızının ve reaksiyon sıcaklığının artması, katı/sıvı oranının ise azalmasıyla çinko çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. Sözü edilen deney parametreleri arasında asit derişiminin diğerlerine nazaran daha etkili bir parametre olduğu gözlenmiştir. Karıştırma hızının etkisinin incelendiği deneylerde, karıştırma hızının 400 rpm'ye artmasıyla çözünme hızının arttığı bu değerden sonraki karıştırma hızlarında ise çözünme hızında önemli bir değişimin olmadığı belirlenmiştir. Katı/sıvı oranının 1/500 g/mL'den daha düşük olduğu deneylerde çinko miktarının artmasıyla çözünme veriminde bir azalma olduğu gözlenmekle birlikte, 1/500 g/mL katı/sıvı oranından itibaren daha yüksek çinko miktarlarının kullanıldığı deneylerde bu azalmanın daha belirgin olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çözünme veriminde de bir artış olduğu belirlenmiştir. Ancak diğer parametrelerle karşılaştırıldığı zaman çözünme hızı üzerinde reaksiyon sıcaklığının etkisinin fazla olmadığı gözlenmiştir.

Elde edilen deneysel veriler kullanılarak yapılan kinetik analiz sonucunda çözünme işleminin Eşitlik (4.10)'da gösterildiği gibi yalancı birinci mertebe kinetiğe uyduğu tespit edilmiştir. Proses için aktivasyon enerjisi 12.89 kJ/mol olarak belirlenmiş ve çözünme işleminin difüzyon kontrollü olduğu bulunmuştur. Reaksiyon sıcaklığının çözünme üzerinde fazla etkili olmaması ve karıştırma hızının ise çözünme hızını oldukça etkilemesi bu bulguyu desteklemektedir.

Çinkonun çözünürlüğüne deney parametrelerinin etkisi belirlendikten ve kinetik model oluşturulduktan sonra çözeltilerden çinko iyonlarının kazanılması incelenmiştir. Çözeltideki çinko iyonlarını kazanmak için çöktürme işlemi uygulanmıştır. Bu amaç için sodyum bikarbonat çözeltisi kullanılmış ve çöktürme işlemi neticesinde çinko iyonlarının çinko hidroksi karbonat bileşiği olarak

kazandığı belirlenmiştir. öktürme işleminde pH, çinko/sodyum bikarbonat mol oranı, reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı için 8, 1/2.5, 240 dk ve 60°C değerleri seçilmiş olup bu koşullarda yapılan deney sonucunda çözeltideki çinko iyonlarının tamamının geri kazandığı belirlenmiştir. Çöktürülen inko hidroksi karbonat bileşiği 300 °C sıcaklıkta 4 saat süreyle kalsinasyon işlemine tabi tutularak kullanım alanı daha geniş olan çinko oksit ürünü elde edilmiştir.

Optimum özünme koşullarını belirlemek için yapılan deneylerde, bağımsız değişkenler olarak nitrik asit derişimi, reaksiyon süresi ve çinko miktarı seçilmiştir. Metalik inkonun çözünürlüğüne etki eden parametre değerlerini optimize etmek için yanıt yüzey yöntemi (YYY) kullanılmıştır. Çözünme üzerinde parametrelerin etkilerini görebilmek için deneysel bulgulara çoklu regresyon analizi yapılmış ve model denklemi türetilmiştir. Deneyler sonucunda nitrik asit derişimi ve reaksiyon süresinde artma ve çinko miktarında ise azalma olması durumunda çözünme veriminde bir artış olduğu gözlenmiştir.

Atık inko-karbon pillerin üretimi aşamasında anot olarak kullanılan metalik çinko bitmiş bir pilde de önemli miktarda bulunmaktadır. Literatürde atık çinko-karbon pillerden hidrometalurjik yöntemle metal kazanılması ile ilgili çalışmaların daha çok atık pil tozlarındaki çinko ve manganın geri kazanılmasına odaklandığı görölmektedir. Bitmiş inko-karbon pillerdeki metalik çinkonun hidrometalurjik yöntem uygulanarak geri kazanılmasına dair bir çalışma bulunmamaktadır. Bu yönüyle mevcut çalışma literatürde bir ilk olma özelliğine sahiptir. Çözünme işlemini etkileyen çeşitli parametreler detaylı bir şekilde incelendiğinden, kinetik bir değerlendirme yapıldığından ve çözünme prosesi için optimizasyon deneyleri gerçekleştirildiğinden dolayı mevcut çalışmanın bu alanda yapılacak sonraki çalışmalar için bir yol gösterici araştırma olduğu söylenebilir. Çalışmada uygulanan yöntem özel ve pahalı ekipmanlar gerektirmediğinden atık çinko-karbon pillerdeki metalik çinkonun değerlendirilmesi ekonomik bir şeklide gerçekleştirilebilir. Farklı çözücülerin kullanılması neticesinde elde edilecek özeltiilerden evaporatif kristalizasyon ile çeşitli çinko bileşikleri üretilebileceği gibi, çinko iyonları içeren özeltiiler ve farklı çöktürücü ajanlar kullanılarak çöktürme yöntemi yardımıyla da çeşitli çinko bileşiklerini elde etmek mümkündür. Bunlara ilave olarak elektroliz yönteminin uygulanmasıyla saf metalik çinko da üretilebilir.

Metaller için temel hammadde kaynağı durumunda olan cevherler sınırsız değildir. Böylece gerek dünya genelinde gerekse ülkemizde metaller için ikincil kaynaklar olan ve metal değerleri içeren çeşitli atıkların uygun yöntemler aracılığı ile işlenerek ülkelerin ekonomisine kazandırılması, çevre kirliliğini önleme ve doğal kaynakları koruma bakımından son derece önemlidir.

Metalürjik yöntemlerin uygulanması suretiyle çeşitli atık pillerden metal değerlerin kazanılması ve bunların ekonomik değere sahip ürünlere dönüştürülmesi için ülkemizde gerçekleştirilen çalışmaların sayısı yeterli değildir. Yapılmış olan çalışmaların çoğu ise akademik düzeyde kalmaktadır. Bu çalışmaların üniversiteler, belediyeler ve araştırma kuruluşlarımız tarafından teşvik edilmesi ve uygulamaya yönelik olarak gerçekleştirilmesi ile metal ihtiyacı bakımından dışa bağımlılık azaltılabileceği gibi önemli çevre sorunlarının önüne geçilmesi de sağlanabilir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] C. K., Gupta, and T. K., Mukherjee, *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, Vol. 2. CRC Press, 1990.
- [2] F., Habashi, *Handbook of Extractive Metallurgy*, Vol. 2, Primary metals, secondary metals, light metals (pp: 641-679), Ed. by Fathi Habashi, Weinheim, 1997 New York, Chichester, Brisbane, Toronto.
- [3] S. Venkatachalam, *Hydrometallurgy*, Narosa Publishing House 1998, Delhi, India.
- [4] T. Havlík, *Hydrometallurgy: Principles and Applications*, Elsevier, 2014.
- [5] M.K., Jha, V., Kumar, R.J., Singh, *Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes*, **Resources Conservation and Recycling**, 33, 2001, 1-22.
- [6] M.A., Rabah, A.S., El-Sayed, *Recovery of zinc and some of its valuable salts from secondary resources and wastes*, **Hydrometallurgy**, 37, 1995, 23-32.
- [7] J., Maghaddam, R., Sarraf-Mamoory, Y., Yamini, M., Abdollahy, *Determination of the optimum conditions for the leaching of nonsulfide zinc ores (High-SiO<sub>2</sub>) in ammonium carbonate media*, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 44, 2005, 8952-8958.
- [8] R., Tezcan, H., Tezcan, *Metaller Kimyası*, Nobel Basımevi, 2007 Ankara, syf. 269-273.
- [9] Z., Ding, Z., Yin, X., Wu, H., Hu, Q., Chen, *Leaching kinetics of willemite in ammonia-ammonium chloride solutions*, **Metallurgical and Materials Transactions B**, 42B, 2011, 633-641.
- [10] R., Yılmaz, Z., Barlas, *Çinko Üretimi*, Sakarya Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Ders Notları, 2017, Sakarya.
- [11] <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/maden-yataklari> (14 Temmuz, 2019).
- [12] F.M.F., Santos, P.S., Pina, R., Porcaro, V.A., Oliveira, C.A., Silva, V.A., Leao, *The kinetics of zinc silicate leaching in sodium hydroxide*, **Hydrometallurgy**, 102, 2010, 43-49.
- [13] M.K., Tanaydın, *Hidrometalurjik yöntemlerin uygulanmasıyla malahit cevherinden metalik bakır üretilmesinin incelenmesi*, Doktora Tezi, İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2018.
- [14] A.A, Baba, A.F., Adekola, R.B., Bale, *Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc-carbon batteries*, **Journal of Hazardous Materials**, 171, 2009, 838-844.
- [15] A., Ekmekyapar, N., Demirkıran, A., Künkül, E., Aktaş, *Leaching of malachite ore in ammonium sulfate solutions and production of copper oxide*, **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 32, 2015, 155-165.
- [16] G.D.,Turhan-Özdemir, N., Demirkıran, *Atık alkali pillerden elde edilen çinko tozun sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünürlüğünün incelenmesi*, **Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 16, 2016, 61-67.

- [17] Y., Awakura, T., Hirato, A., Kagawa, Y., Yamada, H., Mahma, *Dissolution of malachite in aqueous ethylenediaminetetraacetate solutions*, **Metallurgical and Materials Transactions B**, 22B, 1991, 569–574.
- [18] M.K. Tanaydın, N. Demirkıran, *Investigation of selective leaching and kinetics of copper from malachite ore in aqueous perchloric acid solutions*, **Separation Science and Technology**, 54, 2019, 815–827.
- [19] M.K., Ghosh, R.P., Das, A.K., Biswas, *Oxidative ammonia leaching of sphalerite part I: Noncatalytic kinetics*, **International Journal of Mineral Processing**, 66, 2002, 241-254.
- [20] T., Pecina, T., Franco, P., Castillo, E., Orrantia, *Leaching of a zinc concentrate in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions containing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and complexing agents*, **Minerals Engineering**, 21, 2008, 23-30.
- [21] A.D., Souza, P.S., Pina, F.M.F., Santos, C.A., Da Silva, V.A., Leao, *Effect of iron in zinc silicate concentrate on leaching with sulphuric acid*, **Hydrometallurgy**, 95, 2009, 207-214.
- [22] E.A., Abdel-Aal, *Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore*, **Hydrometallurgy**, 55, 2000, 247–254.
- [23] N. Demirkıran, *Atık pillerden metal kazanılmasında amonyum asetatın liç reaktifı olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi*, **Çevre Bilim ve Teknoloji**, 3, 2012, 275-282.
- [24] M.K., Tanaydın, N., Demirkıran, *Malahit Cevherinin Perklorik Asit Çözeltilerindeki Çözünürlüğünün İncelenmesi*, **Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi**, 32, 2017, 175-185.
- [25] Z. Ding, Z. Yin, H. Hu, Q. Chen, *Dissolution kinetics of zinc silicate (hemimorphite) in ammoniacal solutions*, **Hydrometallurgy**, 104, 2010, 201-206.
- [26] N., Dhawan, M.S., Safarzadeh, M. Birinci, *Kinetics of hydrochloric acid leaching of smithsonite*, **Russian Journal of Non-Ferrous Metals**, 52, 2011, 209–216.
- [27] Y. Zhang, J. Deng, J. Chen, R. Yu, X. Xing, *Leaching of zinc from calcined smithsonite using sodium hydroxide*, **Hydrometallurgy**, 131-132, 2013, 89-92.
- [28] I., Ehsani, A., Üçyıldız, A., Obut, *Leaching behaviour of zinc from a smithsonite ore in sodium hydroxide solutions*, **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 55, 2019, 407-416.
- [29] A.G., Chmielewski, T.S., Urbanski, W., Migdal, *Separation technologies for metals recovery from industrial wastes*, **Hydrometallurgy**, 45, 1997, 333-344.
- [30] J. Cui, L. Zhang, *Metallurgical recovery of metals from electronic wastes: A review*, **Journal of Hazardous Materials**, 158, 2008, 228-256.
- [31] S.M., Seyed Ghasemi, A., Azizi, *Investigation of leaching kinetics of zinc from a low-grade ore in organic and inorganic acids*, **Journal of Mining and Environment**, 8, 2017, 579-591.
- [32] P. Drovak, J. Jandova, *Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash*, **Hydrometallurgy**, 77, 2005, 29-33.

- [33] H. Kurama, F. Göktepe, *Recovery of zinc from waste material using hydrometallurgical processes*, **Environmental Progress**, 22, 2003, 161-166.
- [34] H. Samaniego, M.F. San Roman, I. Ortiz, *Kinetics of zinc recovery from spent pickling effluents*, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 46, 2007, 907-912.
- [35] P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis, A. Katsiapi, S. Agatzini-Leonardous, *Hydrometallurgical process for zinc recovery from electric arc furnace dust (EAFD), Part II: Downstream processing and zinc recovery by electrowinning*, **Journal of Hazardous Materials**, 179, 2010, 8-14.
- [36] Ç., Güler, Z., Çobanoğlu, *Tehlikeli Atıklar, Çevre Sağlığı Temel Kaynak Dizisi*, T.C. Sağlık Bakanlığı, Birinci Baskı, 1994, Ankara.
- [37] H., Palabıyık, D., Altunbaş, *Kentsel katı atıklar ve yönetimi, Çevre Sorunlarına Çağdaş Yaklaşımlar: Ekolojik, Ekonomik, Politikve Yönetimsel Perspektifler*, 2004, 103-124. Beta, İstanbul.
- [38] Atık Yönetimi Genel Esasları Yönetmeliği, RG.05.07.2008 tarih ve 26927 Sayı.
- [39] Tıbbi Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, RG.22.07.2005 tarih ve 27555 Sayı.
- [40] Ş., Sayar, *Sakarya ili entegre atık yönetimi ve ambalaj atıklarının geri dönüşümü*, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2012.
- [41] E., Sapmaz-Veral, H., Yiğitbaşıoğlu, *Avrupa Birliği atık politikasında atık yönetiminden kaynak yönetimi yaklaşımına geçiş yönelimleri ve döngüsel ekonomi modeli*, **Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi**, 6, 2018, 1-19.
- [42] Yalçın, H. *Elektrokimya*, Palme Yayıncılık, Ankara, 1999.
- [43] A.M., Bernardes, D.C.R., Espinosa, J.A.S., Tenorio, *Recycling of batteries: A review of current processes and technologies*, **Journal of Power Sources**, 130/1-2, 2004, 291-298.
- [44] Zeren, A., *Elektrokimya*, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1997.
- [45] J., Gega, W., Walkowiak, *Leaching of zinc and manganese from used up zinc-carbon batteries using aqueous sulfuric acid solutions*, **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 46, 2011, 155-162.
- [46] S.M., Shin, G., Senanayake, J.S., Sohn, J.G., Kang, D.H., Yang, T.H., Kim, *Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide*, **Hydrometallurgy**, 96, 2009, 349-353.
- [47] I.D., Michelis, F., Ferella, E., Karakaya, F., Beolchini, F., Veglio, *Recovery of zinc and manganese from alkaline and zinc-carbon spent batteries*, **Journal of Power Sources**, 172, 2007, 975-983.
- [48] T., Buzatu, G., Popescu, I., Birloaga, S., Saceanu, *Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes*, **Waste Management**, 33, 2013, 699-705.
- [49] K., Tanong, L., Coudert, G., Mercier, C.F., Blais, *Recovery of metals from a mixture of various spent batteries by a hydrometallurgical process*, **Journal of Environmental Management**, 181, 2016, 95-107.
- [50] N. Demirkıran, *Examination of the use of ammonium acetate as lixiviant in recovery of zinc from waste batteries and kinetic analysis*, **Environmental Engineering and Management Journal**, 14, 2015, 51-56.

- [51] S., Karnchanawong, P., Limpiteprakan, P., *Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste*, **Waste Management**, 29, 2009, 550-558.
- [52] M., Buzatu, S., Sacenau, M.I., Petrescu, G.V., Ghica, T., Buzatu, *Recovery of zinc and manganese from spent batteries by reductive leaching in acidic media*, **Journal of Power Sources**, 247, 2014, 612-617.
- [53] B. Zeytuncu, *Dissolution of alkaline batteries in reductive acidic media*, **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, 52, 2016, 437-450.
- [54] W.S., Chen, C.T. Liao, K.Y. Lin, *Recovery zinc and manganese from spent battery powder by hydrometallurgical route*, **Energy Procedia**, 107, 2017, 167-174.
- [55] E., Sayilgan, T., Kukrer, N.O., Yigit, G., Civelekoglu, M., Kitis, *Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders using various reductants*, **Journal of Hazardous Materials**, 173, 2010, 137-143.
- [56] C.A., Nogueira, F., Margarido, *Selective process of zinc extraction from spent Zn-MnO<sub>2</sub> batteries by ammonium chloride leaching*, **Hydrometallurgy**, 157, 2015, 13-21.
- [57] F.A., Lopez, T., Cebriano, I., García-Díaz, P., Fernández, O., Rodriguez, A.L., Fernández, *Synthesis and microstructural properties of zinc oxide nanoparticles prepared by selective leaching of zinc from spent alkaline batteries using ammoniacal ammonium carbonate*, **Journal of Cleaner Production**, 148, 2017, 795-803.
- [58] N., Demirkıran, G.D., Turhan-Özdemir, *A kinetic model for dissolution of zinc oxide powder obtained from waste alkaline batteries in sodium hydroxide solutions*, **Metallurgical and Materials Transactions B**, 50B, 2019, 491-501.
- [59] M.A., Bezerra, R.E., Santelli, E.P., Oliveira, L.S., Villar, L.A., Escalera, *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*, **Talanta**, 76, 2008, 965-977.
- [60] M.D., Turan, H.S., Altundoğan, *Hidrometalurjik araştırmalarda yanıt yüzey yöntemlerinin (YYY) kullanımı*, **Madencilik**, 50, 2011, 11-23.
- [61] D., Azizi, S.Z., Shafaei, M., Noaparast, H., Abdollahi, *Modeling and optimization of low-grade mn bearing ore leaching using response surface methodology and central composite rotatable design*, **Transactions of Nonferrous Materials Society of China**, 22, 2012, 2295-2305.
- [62] R. Mead, D.J., Pike, *A biometrics invited paper: A review of response surface methodology form a biometric viewpoint*, **Biometrics**, 31, 1975, 803-851.
- [63] D.C., Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 5th Edition, Wiley, New York, 2001.
- [64] B., Koç, F., Kaymak-Ertekin, *Yanıt yüzey yöntemi ve gıda işleme uygulamaları*, **Gıda**, 35, 2010, 1-8.
- [65] İjadi Bajestani, M., Mousavi, S.M., Shojaosadati, S.A., *Bioleaching of heavy metals from spent household batteries using acidithiobacillus ferrooxidans: statistical evaluation and optimization*, **Separation and Purification Technology**, 136, 2014, 309-316.

- [66] Tanong, K., Coudert, L., Chartier, M., Mercier, G., Blais, J.F., *Study of the factors influencing the metals solubilisation from a mixture of waste batteries by response surface methodology*, **Environmental Technology**, 38, 2017, 3167-3179.
- [67] Shalchian, H., Rafsanjani-Abbasi, A., Vahdati-Khaki, J., Babakhani, A., *Selective acidic leaching of spent zinc-carbon batteries followed by zinc electrowinning*, **Metallurgical Materials Transactions B**, 46B, 2015, 38-47.
- [68] Biswas, R.K., Karmakar, A.K., Kumar, S.L., *Recovery of manganese and zinc from spent Zn-C cell powder: Experimental design of leaching by sulfuric acid solutions containing glucose*, **Waste Management**, 51, 2016, 174-183.
- [69] H., Gülensoy, H., *Kompleksometrenin esasları ve kompleksometrik titrasyonlar*, **Kimya Derneği Yayınları**, No:16, İstanbul, 2003.
- [70] N., Demirkıran, *Recovery of zinc ions from the resulting after copper cementation with metallic zinc*, **Separation Science and Technology**, 48, 2013, 827-832.
- [71] M., Mihit, M., Belkhaouda, L., Bazzi, R., Salghi, S., El Issami, E., Ait Addi, *Behaviour of brasses corrosion in nitric acid with and without PMT*, **Portugaliae Electrochimica Acta**, 25, 2007, 471-480.
- [72] S.A., Khalil, M.A., EI-Manguch, *The kinetics of zinc dissolution in nitric acid*, **Monatshefte für Chemie**, 118, 1987, 453-462.
- [73] FM., El-Cheikh, SA., Khalil, MA., EI-Mangueh, HA., Omar, *The role of intermediates in kinetics of copper dissolution in nitric acid*, **Annali di Chimica**, 73(1-2), 1983, 75-89.
- [74] A.J., Read, *Dissolution of copper in weakly acidic solutions*, **Journal of Physical Chemistry**, 76, 1972, 3656-3663.
- [75] B.K., Thomas, D.J., Fray, *Leaching of zinc and zinc alloy with chlorine and chlorine hydrate*, **Metallurgical Transactions B**, 12B, 1981, 559-560.
- [76] F., Habashi, *Dissolution of minerals and hydrometallurgical process*, **Naturwissenschaften**, 70, 1983, 403-411.
- [77] M., Ashraf, Z.I., Zafar, T.M., Ansari, *Selective leaching kinetics and upgrading of low-grade calcareous phosphate rock in succinic acid*, **Hydrometallurgy**, 80, 2005, 286-292.
- [78] N., Demirkıran, *Dissolution kinetics of ulexite in ammonium nitrate solutions*, **Hydrometallurgy**, 95, 2009, 198-202.
- [79] S., Zhang, H., Fortier, J.R., Dahn, *Characterization of zinc carbonate hydroxides synthesized by precipitation from zinc acetate and potassium carbonate solutions*, **Material Research Bulletin**, 39, 2004, 1939-1948.
- [80] N., Koga, Y., Matsuda, H., Tanaka, *An experimental approach to the precipitation reaction of basic zinc carbonate*, **Chemical Educator**, 10, 2005, 440 - 443.
- [81] S. Music, S., Popovic, M., Maljkovic, D., Dragčević, *Influence of synthesis procedure on the formation and properties of zinc oxide*, **Journal of Alloy Compounds**, 347, 2002, 324-332.

[82] A.H., Nobari, M. Halali, *An investigation on the calcination kinetics of zinc carbonate hydroxide and calsimin zinc carbonate concentrate*, **Chemical Engineering Journal**, 121, 2006, 79-84.

[83] H.G., Wiedemann, A.V., Test, R., Giovanoli, *Determination of activation energy in moist and dry conditions for the pyrolysis of  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$* , **Thermochimica Acta**, 203, 1992, 241-250.

[84] M., Bitenc, M., Marinsek, Z., Crnjak Orel, *Preparation and characterization of zinc hydroxide carbonate and porous zinc oxide particles*, **Journal of European Ceramic Society**, 28, 2008, 2915-2921.



## **ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Merve ŞENEL

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 18.08.1989

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Özdemir Sabancı Emirgan Lisesi-2006

Önlisans : Fırat Üniversitesi-2010

Lisans : İnönü Üniversitesi-2015

Yüksek Lisans : İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

## **TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR**

Merve Dardağan, Nizamettin Demirkıran, G. Deniz Turhan Özdemir, “Production of ZnO from the Resulting Aqueous Solution after Dissolution of Metallic Zinc in Spent Zinc-Carbon Batteries”, International Conference on Innovative Engineering Applications (CIEA 2018), Book of Full Text Proceedings, pp. 315-320, 20-22 September 2018, Sivas, Turkey.

## **PROJELER**

Atık Çinko Karbon Pillerdeki Metalik Çinkonun Hidrometalurjik Yöntemle Kazanılması (Destekleyen Kuruluş: İnönü Üniversitesi BAPB, Proje No: FYL-2017-915, Görevi: Araştırmacı)

## **YAYINLAR**

Merve Dardağan, Nizamettin Demirkıran, G. Deniz Turhan Özdemir, “Application of Response Surface Method to Copper Cementation by Metallic Aluminum Particles”, Chemistry and Chemical Technology, (Yayın için kabul edildi).

Merve Dardağan, Nizamettin Demirkıran, Gülistan Deniz Turhan Özdemir, Meltem Saraç, “Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Pyrolusite Ore” Mongolian Journal of Chemistry, 18, (2017), 5-11 (DOI: 10.5564/mjc.v18i44.880).

## **ULUSLARARASI BİLDİRİLER**

Merve Dardağan, Nizamettin Demirkıran, Gülistan Deniz Turhan Özdemir, “Optimization of Copper Cementation by Aluminum using Response Surface Methodology”, International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE), Poster Submissions Book, pp.137-141, 10-12 May 2017, Elazığ, Turkey.

Merve Dardağan, Nizamettin Demirkıran, Kübra Karadaş, Çiğdem Sarıcı Özdemir, G. Deniz Turhan Özdemir, Fatih Güleç, “Kinetic Behaviour of Methylene Blue onto Hazelnut Husk”, International Conference on Advances and Innovations in

Engineering (ICAIE), Poster Submissions Book, pp.106-108, 10-12 May 2017, Elazığ, Turkey.

Merve Dardağan, Çiğdem Sarıcı Özdemir, Kübra Karadaş, Nizamettin Demirkıran, G. Deniz Turhan Özdemir, “Equilibrium Studies for Adsorption of Methylene Blue onto Hazelnut Husk”, International Conference on Advances and Innovations in Engineering (ICAIE), Poster Submissions Book, pp.109-111, 10-12 May 2017, Elazığ, Turkey.

