

Atık kurşun asit akümülatörü pastasının NaOH ile çözümündendirilmesi

M. Şeref SÖNMEZ*, **M. Ercan AÇMA**

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Üretim Metalurjisi Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Zehirli malzeme olarak sınıflandırılan kurşunu içeren birçok ürün, son yıllarda, kullanım alanını kaybetmektedir. Kurşunun en yaygın kullanım alanını kurşun asit akümülatörleri oluşturmaktadır. Kurşun asit akümülatörlerinin kullanım ve tüketim miktarları, çevreye karşı etkileriyle birlikte göz önüne alındığında, geri kazanımının gerekliliğini ve önemini yansıtmaktadır. Nitekim son yıllarda, Avrupa'da, %95'in üzerinde hurda kurşun asit akümülatörü geri kazanılmaktadır. Geri kazanımda temel aşamalar, sırasıyla; akümülatör asidinin boşaltılması, plastik kısımların ayrılması, metalik kısımların değerlendirilmesi ve akümülatör pastasının geri kazanılması süreçleridir. Hurda kurşun asit akümülatörlerinin geri kazanımında hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemler içerisinde, doğrudan ergitmeye dayanan yöntemlerin, gerek düşük metal kazanma verimi gerekse çevre açısından olumsuz etkileri nedeniyle yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Geri kazanım sürecinde, karmaşık kimyasal yapıya sahip atık akümülatör pastasında bulunan, özellikle, zor çözünen PbO_2 ve kükürt içerikli $PbSO_4$ büyük sorun yaratmaktadır. Bu çalışmada, atık kurşun asit akümülatörlerinde bulunan akümülatör pastasının kimyasal ve fiziksel karakterizasyonu yapılmakta, ardından NaOH çözeltileriyle çözümlendirilmesi şartları incelenmektedir. NaOH ile çözümlendirmede en uygun işlem şartları; 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızında, 1/10 katı/sıvı oranı için 0.7 M NaOH başlangıç çözeltisiyle, 15 dakikalık çözümlendirme süresinde ve ortam sıcaklığında sağlanmaktadır. X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarına göre, işlem sonrasında akümülatör pastasındaki $PbSO_4$, kurşun oksit-hidroksit ($Pb_3O_2(OH)_2$) bileşiğine dönüşmektedir. İşlem sonrasında atık pastada %68.8 oranında bulunan $PbSO_4$, çözümlendirme sonrasında %0.5 oranında analiz edilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Geri kazanım, akümülatör pastası, kurşun akümülatörler, NaOH çözümlendirmesi.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: M. Şeref SÖNMEZ. ssonmez@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 33 77.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Üretim Metalurjisi Programı'nda tamamlanmış olan "Atık kurşun-asit akümülatörü pastasının değerlendirilmesi" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 10.03.2006 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 21.04.2006 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.06.2007 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Leaching of scrap lead acid battery paste by NaOH

Extended abstract

Many lead based products that are classified as toxic material have disappeared from use in recent years. Lead acid batteries constitute the most widespread usage area of lead. Lead is particularly suitable for batteries, because of its characteristics (conductivity, resistance to corrosion and the special reversible reaction between lead oxide and sulphuric acid). The majority of lead / acid batteries are used as SLI batteries (starting, lightning and ignition) for the purpose of starting the engines of cars and lorries. Another sort of lead acid battery is the traction battery, used to power electric vehicles such as milk floats, forklift trucks and airport support vehicles. This type of battery provides the best service for 'stop and start' conditions. A last sort of lead acid battery concerns stationary battery, which provides uninterrupted electrical power (e.g. in hospitals, telephone exchanges, companies etc.) The active mass, cathode, anode, connecting bridges, electrolyte, and casing are the main components of lead acid battery. The cathode (positive pole) consists of metallic lead, whereas anode (negative pole) consists of lead oxides. Connecting bridges are made of suitable lead-antimony, lead-calcium (tin, aluminium) alloys with additives in negligible quantities, such as copper, arsenic, tin and selenium. Sulphuric acid solution is used as an electrolyte in which lead-antimony plates are immersed. Casing is usually made of polypropylene, and, less frequently, of hard rubber, ebonite, bakelite etc. Other components of lead acid batteries are paper, rubber, fibre-glass and wood.

When a battery discharges, as it operates the starting motor of a car, the concentration of sulphuric acid decreases from the electrolyte and the lead from the electrodes is transformed into lead sulphate. As the concentration of the acid decreases, the density of the electrolyte also decreases, thus making it possible to know the level of charge of a battery by measuring the density of its solution. For each electron generated in an oxidation reaction occurring at the negative electrode, there is an electron consumed in the reaction of the reduction of the positive electrode. As the process continues, the active materials (the lead oxides paste and the porous lead) are depleted and the speed of the reaction decreases until the battery is no longer able to supply electrons. Most of the lead oxides paste and the po-

rous lead are converted into lead sulphate. When a battery is recharged, these reactions are inverted and the lead sulphate changes back into lead and lead oxide. In time, the lead oxide plates become contaminated by lead sulphate form sludge layer (55-60% PbSO₄; 20-25% PbO; 1-5% PbO₂; 1-5% metallic Pb). This mixture accumulates at the bottom of the battery. It is no longer possible for battery to recharge due to the high level of contamination. From this moment the battery becomes what is known to be a spent battery.

The usage amount and the consumption of lead acid batteries, considering the environmentally non-friendly effects, reflect the necessity and the importance of recycling. Likewise, in recent years more than 95% of scrap lead acid batteries have been recycled in Europe.

Basic stages in lead acid battery recycling processes are removal of the battery acid, separation of the plastic parts, processing of metallic parts, recycling of battery paste, respectively. Hydrometallurgical and pyrometallurgical methods are used in scrap lead acid battery recycling. During recycling process, particularly, because of non-soluble PbO₂ and sulphur containing PbSO₄, significant problems occur. The presence of lead sulphate complicates the environmentally acceptable treatment of the battery paste. The high temperatures required to decompose the sulphate generate lead fumes in addition to dilute SO₂ gas streams. PbO₂ can only be dissolved by using additional chemicals in hydroelectrometallurgical recycling processes.

In this study, lead acid batteries were defined, and some existing pyrometallurgical and hydroelectrometallurgical scrap lead acid battery treatment processes were comparatively investigated. The purpose of this study is to investigate the possibility for desulphurization of the paste with sodium hydroxide to verify the possibility for removal of sulphur ions in the form of sodium sulphate. Optimum process conditions for NaOH leaching of battery paste are achieved as follows; 400 rpm of stirring rate, 1/10 of solid/liquid ratio for 0.7 M NaOH starting solution, 15 minutes of leaching duration at room temperature. X-ray diffraction analysis show the transformation of PbSO₄ in the battery paste into lead oxi-hydroxide (Pb₃O₂(OH)₂) compound.

Keywords: Recycling, battery paste, lead batteries, NaOH leaching.

Giriş

Antik çağlardan beri kullanılmakta olan kurşun en temel demir dışı metallere dendir. Sosyalist ülkeler dışında dünyada, 1988 yılında, kurşun tüketiminin, kurşunun birincil yolla üretimi ve geri kazanımı kapasitesinden oldukça aşağıda, 4.2 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir. Zehirliliğinden dolayı kurşun, birçok uygulama alanında kullanılmaktan uzaklaştırılmıştır. Günümüzde kurşun pazarı kurşun asit akümülatörlerine bağımlıdır (Habashi, 1997).

Kurşun asit akümülatörlerinin 1970'li yıllarda dünya kurşun pazarındaki oranı %28 iken, 2000'li yıllara gelindiğinde bu oran %73'e çıkmıştır. Bu artış eğilimi tüketim ile de ilişkilidir. 1960 yılında 3.26 milyon ton olan kurşun tüketimi, 1997 yılında 6 milyon tona çıkmıştır. Aynı zaman aralığında akümülatörlerin miktarları 1 milyon tondan 4.4 milyon tona ulaşmıştır. Buna paralel olarak kurşun asit akümülatörlerinin geri kazanımı da artmış, 1960 yılında 1 milyon ton olan geri kazanım miktarı 1999 yılında 3 milyon tona çıkmıştır (Prengaman, 2000).

Üretim ve tüketimdeki bu artışı sağlayan teknolojik gelişmelerin başında akümülatörlerin performansındaki değişiklikler gelmektedir. Performansı etkileyen en önemli gelişme ise akümülatörlerin alaşımlarındaki değişikliklerdir. Yeni kullanılmaya başlayan kurşun-kalsiyum-kalay alaşımları daha iletken ve korozyona daha dirençlidirler.

Bununla birlikte, geri kazanım teknolojisindeki değişiklikler de kurşun üretimindeki artışı etkilemektedir. Atık akümülatörlerdeki tüm kurşunun kazanılmasına yönelik teknolojilerle yeni akümülatör üretimine uygun ürünler geliştirilmektedir.

Tüm ticari ürünler içerisinde kurşun asit akümülatörleri geri kazanım oranı en yüksek olan atıklardır. 1990'lı yılların sonlarında dünyadaki atık akümülatörlerin geri kazanımı %95-97 oranında gerçekleştirilmiştir (Lamm, 1998; Prengaman, 2000).

Yükleme ve boşalma prensibiyle çalışan akümülatörde aktif malzeme olarak tanımlanan kurşun

oksitlerden oluşan pasta ve gözenekli kurşun levhalarda reaksiyonlar meydana gelmektedir.

Zamanla kurşun oksit kaplı plakalar, bir tortu (çamur) tabakası oluşturacak şekilde kurşun sülfatla kaplanır ve akümülatör, yükleme yapmadığından ömrünü tamamlamış olur. Plakaları kaplayan ve pasta olarak tanımlanan bu çamur; %55-60 PbSO₄, %20-25 PbO, %1-5 PbO₂, %1-5 metalik Pb içeren ve akümülatörü tamamen pasifleştiren bir üründür (Habashi, 1997).

Hurda kurşun asit akümülatörlerinin geri kazanımında temel aşamalar; akümülatör asidinin boşaltılması, plastik kısımların ayrılması, metalik kısımların değerlendirilmesi ve akümülatör pastasının geri kazanılması süreçlerini içermektedir.

Hurda kurşun asit akümülatörlerinin geri kazanımında hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemler uygulanmaktadır. Atık akümülatör pastası, kimyasal yapısı nedeniyle karmaşık bir bileşime sahiptir. Atık akümülatör pastasında bulunan, özellikle, zor çözünen PbO₂ ve kükürt içerikli PbSO₄ geri kazanım sürecinde büyük sorun yaratmaktadır. Ürün kalitesi açısından antimonun giderilmesi de gerekmektedir.

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

Çeşitli hurda kurşun asit akümülatörü geri kazanım yöntemleri

Birçok hurda akümülatör geri kazanımı yönteminin avantaj ve dezavantajlarıyla genel bir karşılaştırması Ferracin vd. (2002) tarafından yapılmıştır (Tablo 1).

Hurda kurşun asit akümülatörlerinin pirometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesi, birincil kurşun üretimi kaynak alınarak şekillenmiştir. Geri kazanım sürecinde daha sonra reverber, döner fırın ve çeşitli rafinasyon yöntemleri geliştirilmiştir (Lamm, 1998).

Tablo 1. Hurda kurşun asit akümülatörlerinin bazı geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması

Geri kazanım yöntemi	Avantajlar	Dezavantajlar
Geleneksel termik yöntem	<ul style="list-style-type: none"> uzun yıllardır endüstriyel olarak kullanımı 	<ul style="list-style-type: none"> çevre sorunları, yüksek sıcaklık, maliyet
Asidik ortamda (HBF ₄) elektroliz	<ul style="list-style-type: none"> çevreye uygunluk, %99 akım randımanı, ton Pb başına 800 kWh enerji tüketimi, %99.98 verim, düşük maliyet 	<ul style="list-style-type: none"> anotta PbO₂ oluşumu, grafit anotların bozulması
Bazik ortamda (NaOH, gliserol) elektroliz	<ul style="list-style-type: none"> çevreye uygunluk, %85–90 akım randımanı, ton Pb başına 400–500 kWh enerji tüketimi, %99.98 verim, paslanmaz çelik anotlar, kükürt giderme aşaması yoktur 	<ul style="list-style-type: none"> anotta PbO₂ oluşumu, kimyasalların maliyeti
Bazik ortamda (NaOH, NaKC ₄ H ₄ O ₆) elektroliz	<ul style="list-style-type: none"> çevreye uygunluk, ≥98% akım randımanı, ton Pb başına 400–500 kWh enerji tüketimi, %99.99 verim, paslanmaz çelik anotlar, kükürt giderme aşaması yoktur 	<ul style="list-style-type: none"> anotta PbO₂ oluşumu, kimyasalların maliyeti
Asidik ortamda (Fe ²⁺ /Fe ³⁺ ile HBF ₄) elektroliz	<ul style="list-style-type: none"> çevreye uygunluk, yüksek akım randımanı, ton Pb başına 500 kWh enerji tüketimi, %99.99 verim, kükürt giderme aşaması yoktur 	<ul style="list-style-type: none"> membranlı diyafram hücre

Hurda kurşun asit akümülatörlerinin değerlendirilmesi amacıyla geliştirilen pirometalurjik yöntemlerden bir tanesi Varta yöntemidir (Bro ve Levy, 1994). Bu yöntemde atık akümülatörler, asidi boşaltıldıktan sonra indirgeyici şartlarda çalışan bir yüksek fırına beslenmektedir. Varta yüksek fırınında hurda akümülatörleri oluşturan kurşun bileşikler metalik kurşuna indirgenirken bağlı sülfat, demir sülfüre dönüştürülmektedir. Fırının alt kısmından birlikte alınan ergimiş kurşun, demir sülfür ve curuf soğutulduktan sonra

mekanik olarak birbirlerinden ayrılabilir. Antimon içeren ham kurşun rafinasyona amacıyla tekrar ergitilmektedir (Bro ve Levy, 1994).

Hurda kurşun asit akümülatörleri değerlendiren diğer bir yöntemde yüksek fırın ve döner fırın sistemleri kullanılmaktadır. Hurda gerekli şarj malzemeleri ile birlikte yüksek fırına beslenmektedir. Bu fırından alınan ana ürün kurşun bulyonu, temel yan ürün ise bileşimi PbS olan atıktır. Bu atık, kurşunun alaşımlandırma ve

rafine aşamasında oluşan droslarla birlikte döner fırınlara beslenerek yine değerlendirilmektedir (Guerrero vd., 1997).

Pirometalurjik yöntemle ikincil kurşun üreten bir diğer yöntemde ise kükürtsüz pastayla izgara malzemesinin ve diğer bileşenlerin kazanımı iki döner fırında gerçekleştirilmektedir. Petrol koku ve cüruflaştırıcı ilavesiyle yapılan ergitme işleminden sonra elde edilen kurşun bulyonu rafine aşamasına gönderilmektedir. (Behrendt, 2001).

Son yıllarda, gerek SO₂ gazı çıkışıyla oluşan çevre sorunları gerekse maliyet açısından pirometalurjik değerlendirme yöntemleri tercih edilmemektedir. Bunun yerine çeşitli hidrometalurjik yöntemler kullanılarak önce pasta bileşiminde bulunan kükürt uzaklaştırılmakta, ardından da elektrometalurjik yöntemlerle kurşun kazanılmaktadır. Özellikle hidroelektro-metalurjik geri kazanım yöntemlerinde çözünürlüğü düşük olan PbO₂ çeşitli katkılarla ya çözümlenmekte ya da kolay çözünen kurşun bileşiklerine dönüştürülmektedir. Ayrıca, son ürüne bağlı olarak, ürün bileşimindeki antimon miktarının kontrolü da geri kazanım sürecinde önemlidir.

Prengaman (1995) tarafından geliştirilen hidrometalurjik atık akümülatör pastası değerlendirme yönteminde kurşun sülfat, amonyum karbonat ile reaksiyona girerek kurşun karbonat ve amonyum sülfat oluşturmaktadır.

Potasyum karbonat yardımıyla akümülatör pastasında bulunan PbSO₄'a bağlı kükürdün uzaklaştırılması işlemi Soto ve Toguri (1985) tarafından da incelenmiştir. Geliştirilen geri kazanım yönteminde öncelikle, pasta bileşiminde bulunan çözünen PbO₂, sıcak sülfürik asit çözeltisiyle (H₂SO₄) PbSO₄'a dönüştürülmektedir. Yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilen bu işlem sonrasında oluşan PbSO₄ yapısı, karbonatlı çözeltilerle işlenerek kükürdü giderilmektedir. Süzme sonrası elde edilen karbonatlı katı faz çözümlenerek elektrolitik kurşun üretilmektedir.

Ginatta (1984) tarafından geliştirilen bir diğer geri kazanım süreci Ginatta yöntemi olarak tanımlanmaktadır. Bu yöntemde hurda kurşun-asit

akümülatörü PbSO₄'ın indirgenmesi için yeniden şarj edilmekte ve akümülatörden sülfürik asit uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra akümülatör bir elektrolite (floboratlar, flosilikatlar, ditiyonatlar perkloratlar, siyanürler, nitratlar, okzalıklar ve pirofosfatlar gibi) daldırılmaktadır.

Böylece atık akümülatörün tüm elektrotlarındaki ve tüm bağlantı kısımlarındaki kurşun elektrolit ile karmaşık bileşik yapmaktadır. Daldırılan her bir hurda akümülatör artı ve eksi elektrotlarla birbirine bağlanmış bir sistem oluşturmaktadır. Böyle bir sistemde eksi elektrot anodik olarak doğal bir şekilde çözünmekte, böylece de Pb⁴⁺, elektrolit içerisinde çözünen Pb²⁺'na indirgenmektedir. İşlem sonrasında yüksek saflıkta katot kurşunu üretilebilmektedir (Ginatta, 1984).

Doğrudan elektrolitik kazanım ile kurşun metali üretimini hedefleyen bir diğer değerlendirme yöntemi ise PbSO₄ çamuru yöntemi olarak adlandırılmaktadır. Bu yöntemde, pastada bulunan PbSO₄ ve PbO iyon seçici membranlar yardımıyla elektroliz hücresinin katot bölümüne geçmektedir. Katot bölümündeki elektrolit; etilen diamin tetra asetik asit (EDTA), asetik asit, okzalik asit gibi bileşik yapıcı ayırıcılarla birlikte PbSO₄, PbO, H₂SO₄, Na₂SO₄ ve NaOH içermektedir. Katot, akım toplayıcıya bağlı, tanecikleri taşıyan akışkan yatak tipindedir.

Elektroliz sırasında çamur halindeki tanecikler katoda temas ettiklerinde metalik kurşuna indirgenmektedir. Sülfat iyonları iyon seçici membranlar yardımıyla yayılarak H₂SO₄ oluşturmaktadır. PbO₂ tanecikleri ise SO₂ ya da Na₂SO₄ ile reaksiyona girerek PbSO₄ oluşturmakta ve katot bölümüne geçmektedir. Bu yöntemle metalik kurşun ile birlikte sülfürik asit de üretilmektedir (Agrawal vd., 2004).

Hurda akümülatörlerinin değerlendirilmesinde bir başka yöntem olan Placid yöntemi kurşunu çözümlenür hale getirmek için hidroklorik asit (HCl) çözümlendirmesi uygulamaktadır (Diaz vd., 2001). Kurşun klorür (PbCl) içeren elektrolitten metalik kurşun, katotta toplanarak kazanılmaktadır. İşlem sırasında oluşan klor anyon-

ları bir membran yardımıyla katolite geçmekte ve burada mevcut hidrojen iyonları ile birlikte HCl oluşturmaktadır. Oluşan hidroklorik asit çözündürme havuzuna geri döndürülmektedir.

Akümülatör pastasının çözündürülmesi sırasında çözülebilir kurşun klorürle birlikte sodyum sülfat da oluşmaktadır. Bu bileşik nötralizasyonla alçı taşına dönüştürülmektedir. Hidroklorik asit içeren çözeltiye kireç sütü ilave edilerek kalsiyum klorür ve su oluşturulmakta, kalsiyum klorür ile sodyum sülfatın reaksiyonuyla da alçı taşı çöktürülmektedir (Diaz vd., 2001).

Hurda kurşun asit akümülatörlerinin değerlendirilmesi konusunda son yıllarda en gelişmiş teknolojilerden birine de Engitec Technologies spa şirketi sahiptir (Olper ve Maccagni, 2005).

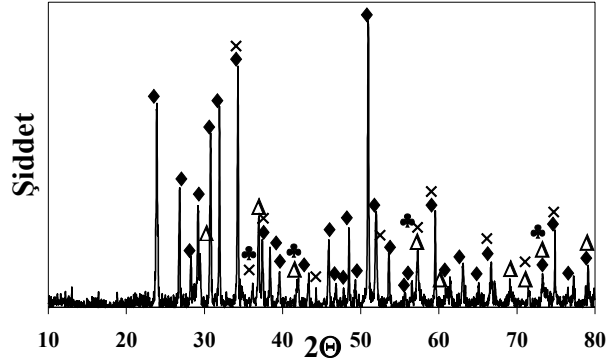
Kırılıp bileşenlerinden ayrıldıktan sonra pasta, kükürt giderme reaktörüne gönderilmektedir. Kostik soda ilave edilen bu reaktörden filtreler gönderilen çamur halindeki karışımdan kurşun oksitler ve sodyum sülfat çözeltisi ayrılmaktadır. Daha sonra kurşun oksitler elektroliz işlemini uygulamak amacıyla çözündürülmektedir. Sodyum sülfat çözeltisi ise elektrolitik hücrelerde işlenerek yeniden kostik soda ve sülfürik asite dönüştürülmektedir (Olper ve Maccagni, 2005).

Deneysel çalışmalar

Bu çalışmada; yeni bir atık akümülatör pastası geri kazanımı yöntemi geliştirmek üzere, pastanın bileşiminde bulunan $PbSO_4$ 'a bağlı sülfatın giderilmesi amacıyla NaOH çözeltisiyle çözündürülmesi şartları incelenmektedir.

Kullanılan hammadde Türkiye'de mevcut çeşitli hurda akümülatör işleme tesislerinden elde edilen akümülatör pastasıdır. Genel olarak metal, dioksit, monoksit ve sülfat şeklinde bağlı kurşun bileşiklerinden oluşan pastanın X-ışını difraksiyonu Şekil 1'de verilmektedir. Tablo 2, deneylerin gerçekleştirildiği 75 µm altı tane boyutundaki akümülatör pastasının kurşun ve bileşikleri açısından kimyasal analizini içermektedir. Akü-

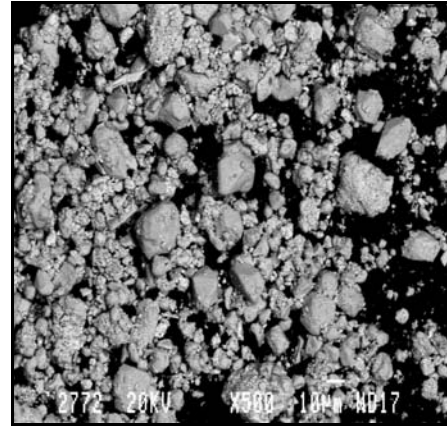
mülatör pastasının SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) görüntüleri ise Şekil 2'de verilmektedir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan akümülatör pastasının x-ışını difraksiyonu - ◆ $PbSO_4$ (36-1461), Δ PbO_2 (41-1492), × PbO (76-1796), ♣ Pb (04-0686)

Tablo 2. Deneylerin gerçekleştirildiği 75 µm altı tane boyutundaki akümülatör pastasının kurşun ve bileşiklerinin analizi

Toplam Pb (%)	$PbSO_4$ (%)	PbO (%)	PbO_2 (%)	Metalik Pb (%)
74.820	68.759	11.333	11.047	7.758



Şekil 2. Deneylerde kullanılan akümülatör pastasının SEM görüntüsü (büyütme: x500)

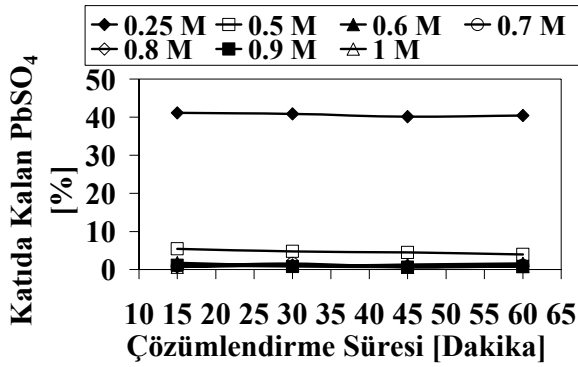
Deney sonuçları

Kimyasal ve fiziksel yöntemlerle tanımlanan atık akümülatör pastası; NaOH konsantrasyonu, çözündürme süresi, katı/sıvı oranı, karıştırma

hızı ve sıcaklık değişkenleri incelenerek çözümlendirilmiştir.

NaOH konsantrasyonunun ve çözümlendirme süresinin etkisi

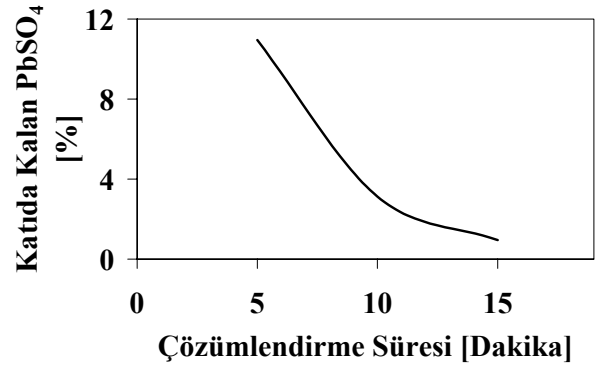
İlk aşamada farklı NaOH konsantrasyonlarında ve farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerle, bazik çözümlendirme işleminin en uygun şartları belirlenmiştir. 1/10 katı/sıvı oranında, 0.25 M NaOH ile gerçekleştirilen deneyler sonrasında katı fazdaki PbSO₄'ün ortalama %60'ı giderilmektedir. NaOH miktarı 0.5 M'a çıkartıldığında kükürt giderme etkisi artmaktadır (Şekil 3). Bu grup deneyler 1/10 katı/sıvı oranında, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızında ve ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 0.5 M NaOH çözeltisinden itibaren 1 M NaOH içeren başlangıç çözeltisine kadar incelenen çözümlendirme işlemleri sonrasında katı fazda kalan PbSO₄ miktarı azalmaktadır.



Şekil 3. Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı işlem süreleri için PbSO₄'ün değişimi

0.7 M NaOH çözeltileriyle 15 dakikaya kadar yapılan çözümlendirme deneylerinde katı fazda kalan PbSO₄ miktarındaki değişim Şekil 4 ile verilmektedir. Bu grup deneyler 0.7 M NaOH çözeltisiyle, 1/10 katı/sıvı oranı ile 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızında ve ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

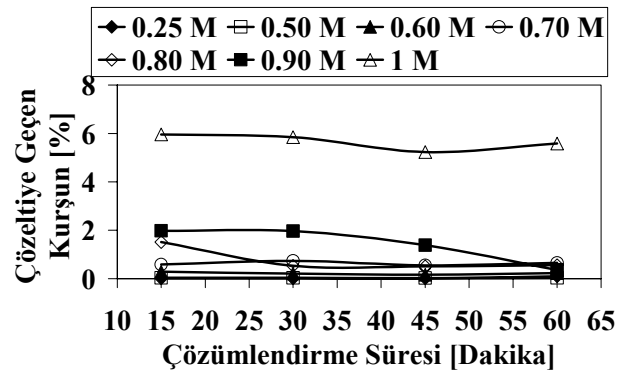
Çözümlendirme işleminin 5. dakikasından sonra katı fazda %10.95 oranında PbSO₄ bulunurken, 10 dakikalık işlem sonrasında katı fazın %3.13'ü PbSO₄'tür. 15 dakikalık çözümlendirme sonrasında katıdaki PbSO₄ miktarı %1'in altına inmektedir. Bu şartlarda çözültiye geçen kurşun miktarı ise ortalama %1.2'dir.



Şekil 4. Farklı işlem süreleri için süzme sonrası katıda bulunan PbSO₄'ün değişimi

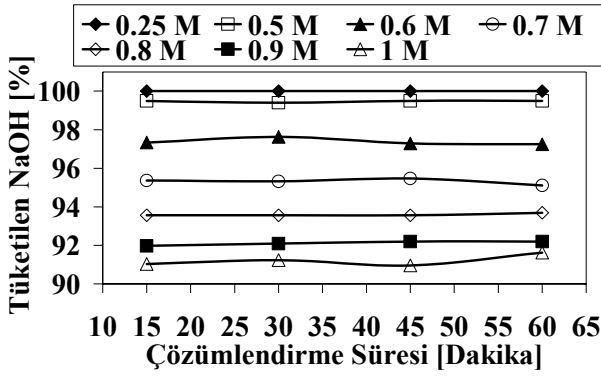
Farklı NaOH konsantrasyonlarında yapılan kükürt giderme deneyleri sonrasında çözeltideki kurşun miktarı, NaOH konsantrasyonunun artışıyla yükselmektedir (Şekil 5). Bu grup deneyler 1/10 katı/sıvı oranında, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızında ve ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

0.5 M NaOH çözeltisi ile yapılan deneyler sonrasında yaklaşık %0.04 oranında olan çözünme miktarı, 0.7 M NaOH konsantrasyonundan itibaren artmaya başlamaktadır. 15 dakikalık çözümlendirme sonrasında 1 M NaOH çözeltisiyle yapılan deneyler için yaklaşık %5.96 oranında kurşun çözültiye geçmektedir (Şekil 5).



Şekil 5. Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı işlem süreleri için çözültiye geçen kurşunun değişimi

1/10 katı/sıvı oranı için, harcanan NaOH miktarının çözümlendirme süresine göre değişimi Şekil 6 ile verilmektedir.



Şekil 6. Farklı NaOH konsantrasyonları ve farklı işlem süreleri için NaOH kullanma oranlarındaki değişim

0.25 M NaOH başlangıç çözeltisiyle yapılan deneyler sonrasında NaOH tamamen tüketilmektedir. Ancak bu miktar katı fazdaki sülfatı gidermek için yeterli değildir (Şekil 3). NaOH konsantrasyonu arttıkça tüketim miktarı azalmaktadır. NaOH tüketim miktarı çözümleme süresinden bağımsızdır.

Akümülatör pastasındaki kükürdü etkin olarak gidermek için yüksek oranda NaOH kullanıldığında, diğer bir deyişle, çözeltideki NaOH miktarı arttığında çözeltiye geçen Pb miktarı da artmaktadır.

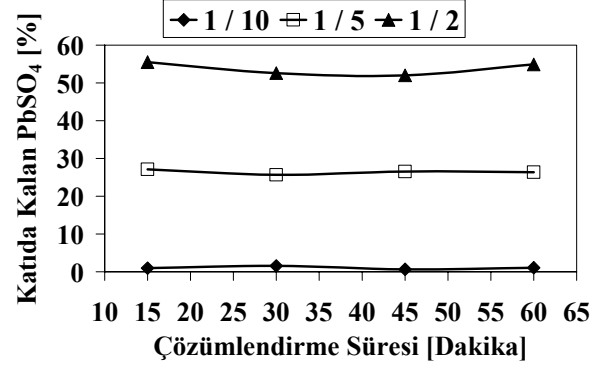
Katı/sıvı oranının etkisi

Katı/sıvı oranının kalıntı $PbSO_4$ miktarına etkisi Şekil 7 ile verilmektedir. Bu grup deneyler; 0.7 M NaOH çözeltisiyle, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızında ve ortam sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

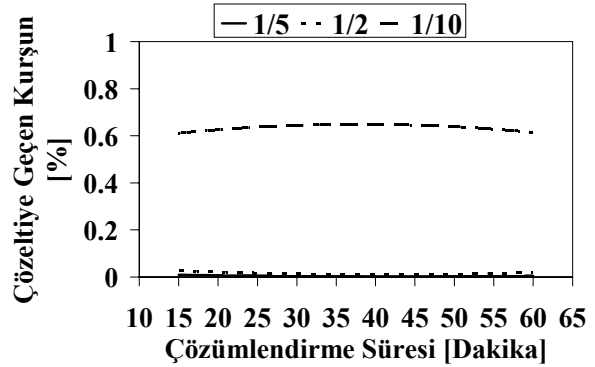
Belirli bir katı/sıvı oranı için çözümleme süresinin kükürt giderme sürecine bir etkisi görülmemektedir. 0.7 M NaOH çözeltileriyle gerçekleştirilen bu deneylerde, 1/10 katı/sıvı oranı, işlem sonrası katı fazda kalan $PbSO_4$ açısından en uygun orandır.

En uygun katı/sıvı oranının incelendiği kükürt giderme deneylerinde çözeltiye geçen kurşun miktarının çözümleme süresiyle değişimi Şekil 8 ile verilmektedir. 1/2 ve 1/5 katı/sıvı oranlarında çözeltiye geçen kurşun miktarı açısından tercih edilebilir sonuçlar alınmasına rağmen,

bu katı/sıvı oranları için işlem sonrasında katı fazdaki $PbSO_4$ miktarları (Şekil 7) sırasıyla ortalama %52 ve %26'dır. 1/10 katı/sıvı oranında gerçekleştirilen deneyler sonrasında ise katı fazdaki $PbSO_4$ miktarı düşük olmasına rağmen, çözeltiye ortalama %0.6–0.7 oranında kurşun geçişi olmaktadır.



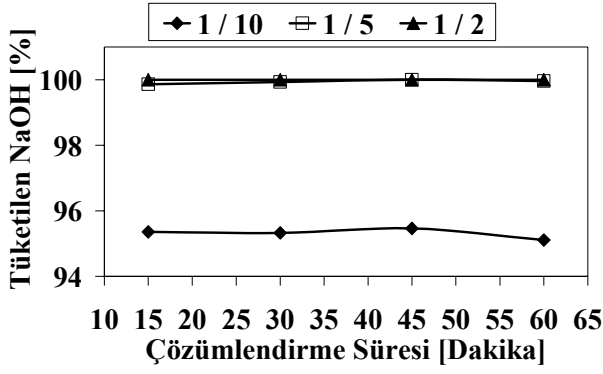
Şekil 7. Farklı katı/sıvı oranlarında ve işlem sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde $PbSO_4$ 'ün değişimi



Şekil 8. Farklı katı/sıvı oranlarında ve işlem sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde çözeltiye geçen kurşunun değişimi

Farklı katı/sıvı oranlarında gerçekleştirilen kükürt giderme deneylerinde tüketilen NaOH miktarı ise Şekil 9 ile verilmektedir.

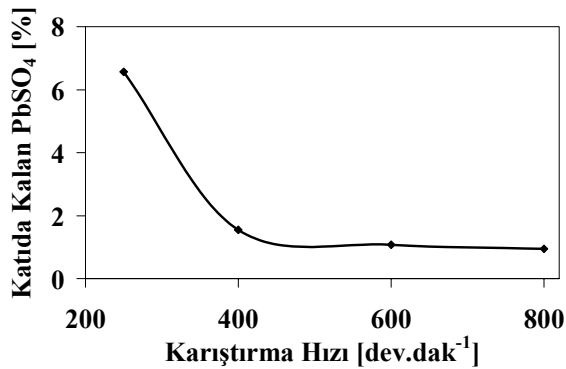
Sürecin süreden bağımsız olan, NaOH tüketimi incelemeleri 1/2 ve 1/5 oranları için tamama yakın NaOH tüketildiğini göstermektedir. 1/10 katı/sıvı oranında ise ortalama %95 NaOH tüketilmektedir.



Şekil 9. Farklı katı/sıvı oranlarında ve işlem sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde NaOH kullanma oranlarındaki değişim

Karıştırma hızının etkisi

Çözümleme işleminin karıştırma hızına göre davranışı Şekil 10 ile verilmektedir. Bu grup deneyler; 0.7 M NaOH çözeltisiyle, 1/10 katı/sıvı oranında ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızının kükürt giderme verimine etkisi sırasıyla 250, 400, 600 ve 800 dev.dak⁻¹ için incelenmektedir.



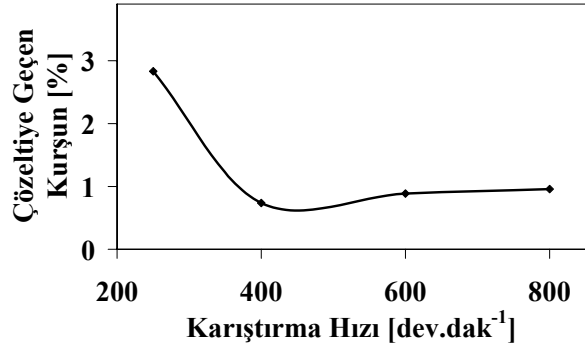
Şekil 10. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneylerde PbSO₄'ün değişimi

400 dev.dak⁻¹, deney şartlarına göre, katıda kalan PbSO₄ açısından bir sınır değer olarak alınabilmektedir. Benzer yaklaşım, çözeltiliye geçen kurşun oranı için de geçerlidir. Bu karıştırma hızından itibaren ortalama %0.8 kurşun çözeltiliye geçmektedir (Şekil 11).

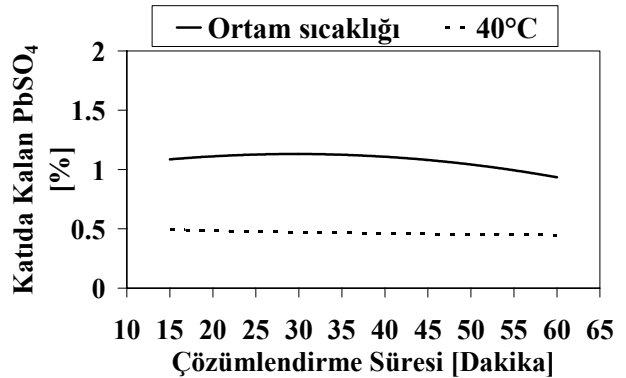
Çözümleme sıcaklığının etkisi

Kükürt giderme işleminin en uygun çözümleme sıcaklığını belirlemek amacıyla 0.7 M NaOH konsantrasyonu için 1/10 katı sıvı oranın-

da ve 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızlarında deneyler yapılmıştır. Ortam sıcaklığı ve 40°C için yapılan deneyler sürecin zamandan bağımsız olduğunu göstermektedir. Ancak 40°C için katıda kalan sülfat (Şekil 12) ve çözeltiliye geçen kurşunda (Şekil 13), ortam sıcaklığına göre %0.5 ile %1 arasında bir artış gözlenmektedir.



Şekil 11. Farklı karıştırma hızlarında gerçekleştirilen deneylerde çözeltiliye geçen kurşunun değişimi



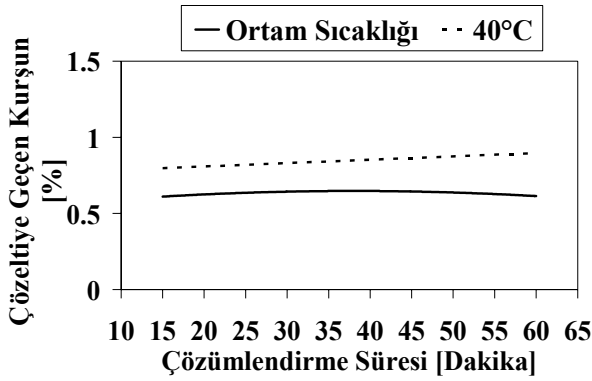
Şekil 12. 0.7 M NaOH çözeltisiyle, farklı sıcaklıklarda ve sürelerinde gerçekleştirilen deneylerde PbSO₄'ün değişimi

Tüketilen NaOH miktarı ise Şekil 14 ile verilmektedir.

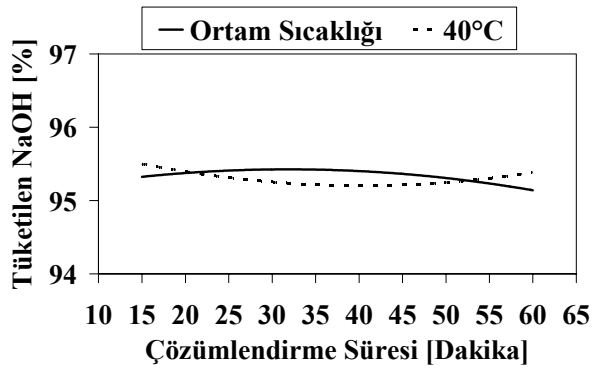
Deneysel çalışmaların sonuçlarına göre en uygun çözümleme şartları şöyledir: 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızı, 1/10 katı/sıvı oranı, 0.7 M, NaOH konsantrasyonu, 15 dakika çözümleme süresi.

İşlem sonrasında atık akümülatör pastasındaki PbSO₄, tamama yakın oranlarda giderilmekte ve

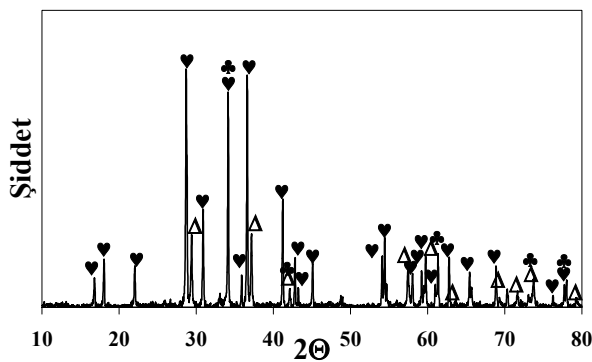
yapı X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarına göre büyük ölçüde kurşun oksit-hidroksit ($Pb_3O_2(OH)_2$) bileşiğine dönüşmektedir (Şekil 15).



Şekil 13. 0.7 M NaOH çözeltisiyle, farklı sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilen deneylerde çözeltiye geçen kurşunun değişimi



Şekil 14. 0.7 M NaOH çözeltisiyle, farklı sıcaklıklarda ve sürelerde gerçekleştirilen deneylerde NaOH kullanma oranlarındaki değişim



Şekil 15. Akümülatör pastasının NaOH ile çözümlenmesi sonrasında oluşan katı fazın x-ışını difraksiyonu analizi – ΔPbO_2 (41-1492), ♥ $Pb_3(OH)_2$ (77-1895), ♣Pb (04-0686)

Tablo 3. Akümülatör pastası ile NaOH çözümlenmesi sonrası oluşan katı fazın kurşun bileşikleri ve antimon açısından kimyasal analizi

Pasta Bileşeni (%)	Miktar (%)
Toplam Pb	90.620
PbSO ₄	0.505
PbO	79.669
PbO ₂	13.655
Metalik Pb	4.495
Sb	0.170

Sonuçlar ve irdeleme

Çalışmada elde edilen sonuçlar ve irdeleme aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir:

- Dünya’da ve Türkiye’de kurşun asit akümülatörlerinin kullanımı ve ömrü, ikincil kurşun metalurjisinin önemi ve kurşunun çevre sorunlarıyla ilişkisi göz önüne alındığında var olan yöntemlerin verimliliğinin artırılması ya da alternatif hurda kurşun-asit akümülatörleri geri kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi önemli bir gerekliliktir.
- Hurda kurşun asit akümülatörlerinde oluşan akümülatör pastasının kurşun ve bileşikleri açısından karmaşık bir yapısı vardır. Bu yapının özellikle incelenmesi gereken bileşenleri, zor çözünen PbO₂ ve yine zor çözünüp kükürt içeriğinden dolayı çevre sorunları yaratan PbSO₄’tır.
- Son yıllarda hurda akümülatörlerin değerlendirilmesi yöntemlerinde, pasta bileşimindeki kükürdün, metal üretimi ve rafinasyon aşamalarından önce giderilmesi hedeflenmektedir. Kükürt gidermenin en ekonomik ve çevre dostu yolu, kükürdü çözümlenmiş kimyasalların kullanımıyla uygulanan hidrometalurjik çözümlendirme işlemidir.
- Alkali ve toprak alkali metallerin sülfatları içinde oldukça geniş aralıkta çözünebilir ve ekonomik olan tuzlar sodyum bileşikleridir (Na₂CO₃ ve NaOH gibi). Bu sebeple deneysel çalışmalarda atık akümülatör pastasındaki kükürdün giderilmesi için NaOH kullanılmış ve çözümlendirme süreci detaylı olarak incelenerek en uygun şartlar belirlenmiştir.

- Pastanın NaOH ile çözümlendirilmesi 15 dakikada tamamlanmaktadır. 15 dakikadan sonra katıda kalan PbSO₄ miktarı, çözeltiliye geçen kurşun miktarı ve tüketilen NaOH miktarı açısından bir değişim olmamaktadır.
- Çözümlendirme deneyleri sonuçlarına göre başlangıç NaOH konsantrasyonu arttıkça sülfat giderme verimi artmaktadır.
- Ortam sıcaklığında, 400 dev.dak⁻¹ karıştırma hızıyla, 1/10 katı/sıvı oranında, 0.7 M NaOH başlangıç çözeltileriyle, 15 dakikalık çözümlendirme işlemi sonrasında; akümülatör pastasındaki PbSO₄ oranı %0.5'e düşürülmektedir.
- Akümülatör pastasındaki PbSO₄, NaOH çözümlendirmesi sonrasında, X-ışını difraksiyonu analizi sonuçlarına göre, büyük ölçüde kurşun oksihidroksit (Pb₃O₂(OH)₂) bileşiğine dönüşmektedir.
- Atık akümülatör pastasında PbO, %11.33 oranında bulunurken, kükürt giderme işlemi sonrasında toz %79.67 oranında PbO içermektedir.
- NaOH ile kükürdü giderilen pasta, yeni ve alternatif atık akümülatör pastası geri kazanım yöntemleri geliştirmek üzere bir ara ürün olarak işlenebilecek bileşimdedir.

Kaynaklar

- Agrawal, A., Sahu, K. K. ve Pandey, B. D., (2004). Recent trends and current practices for secondary processing of zinc and lead, part I: lead recovery, *Waste Management Research*, **22**, 240-247.
- Behrendt, H. P., (2001). Technology of processing of lead acid batteries, *Erzmetall*, **54**, 9, 439-445.
- Bro, P. ve Levy, S. C., (1994). *Batteries and the environment in environmental oriented electrochemistry*, in Sequeira, C. A. C., ed, *Studies in*

- Environmental Science*, Elsevier, 131-162, Amsterdam – London – New York – Tokyo.
- Diaz, G., Martin, D., Frias, C. ve Sánchez, F., (2001). Emerging applications of zincex and placid technologies, *Journal of Metals*, **53**, 30-31.
- Ferracin, L. C., Chácon-Sanhueza, E. C., Davoglio, R. A., Rocha, L. O., Caffeu, D. J., Fontanetti, A. R., Rocha-Filho, R. C., Biaggio, S. R. ve Bocchi, N., (2002). Lead recovery from a typical brazilian sludge of exhausted lead-acid batteries using an electrohydrometallurgical process, *Hydrometallurgy*, **65**, 137-144.
- Ginatta, M. V., (1984). Method for the electrolytic production of lead, *US Patent*, Patent No: 4451340 dated 29.05.1984.
- Guerrero, A., Romero, A., Morales, R. D. ve Chavez, F., (1997). Thermodynamic analysis of the soda ash smelting of lead acid battery residue in a rotary furnace, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **36**, 2, 121-130.
- Habashi, F., (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy*, 581-640, Wiley-VCH, Weinheim.
- Lamm, K. F., (1998). Secondary lead, *Erzmetall*, **51**, 6, 438-455.
- Olper, M. ve Maccagni, M., (2005). The green factory – eco-sustainable production of lead from batteries, *Proceedings, Lead & Zinc 2005*, International Symposium on Lead and Zinc Processing, The Mining and Materials Processing Institute of Japan, 921-932, Kyoto.
- Prengaman, R. D., (1995). Recovering lead from batteries, *Journal of Metals*, **47**, 31-33.
- Prengaman, R. D., (2000). Lead product development in the next millennium, *Proceedings, Lead & Zinc 2000*, The Minerals, Metals & Materials Society, 17-22, Pennsylvania.
- Soto, H. ve Toguri, J. M., (1985). Pollution-free hydrometallurgical process for the recovery of lead from battery scrap, *Proceedings, International Symposium on Recycle and Secondary Recovery of Metals*, 257-273, Warrendale.