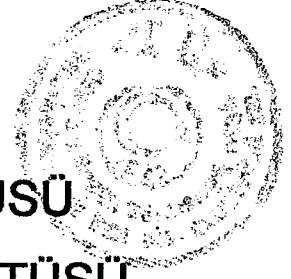


T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BATARYA ATIKLARININ GERİ KAZANIM
PROSESLERİ VE AKÜ ÜRETİM
ATIKSULARINDAN KURŞUN GİDERİMİ

Taşkın TORLAK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

109915

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEZ DANIŞMANI
Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA

GEBZE

2001

...Taslım...TORLAK...’ın tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 20.09.2001 tarih ve 2001/125 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından ...Geyre...Mühendisliği... Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.



JÜRİ

ÜYE
(Tez Danışmanı)

: Yrd. Doç. Dr. Mehmet KOBYA

M. Kobyay

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Erhan DEMİRBAŞ

E. Demirbaş

ÜYE

: Yrd. Doç. Dr. Salim ÖNCEL

S. Öncel

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun 30.11.2001 tarih ve 2001/135 sayılı kararı.



ÖZET



Günlük yaşamımızda gün geçtikçe daha sık kullanılmaya başlanılan bataryaların (pil ve akümülatörler) kolay taşınmaları ve pratiklikleri nedeniyle gün geçtikçe fazla üretilmekte, bunun sonucu da daha fazla tüketilmektedirler.

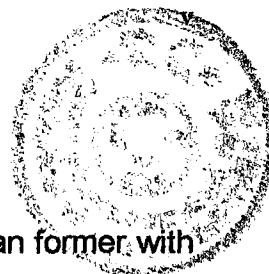
Bataryaların üretimi ve kullanımı sonunda oluşan atıkların çevreye minimum zarar verecek şekilde uzaklaştırılması ve geri dönüşümü sağlanmalıdır.

Bu çalışmada kurşun-asit, nikel-kadmiyum ve evsel bataryaların geri dönüşümü ve geri dönüşüm prosesleri incelenmiştir. Ni, Cd, Pb, Co gibi değerli elementlerin çevresel ve ekonomik açıdan geri kazanımının bu prosesleri ile mümkün olduğu görülmüştür. Ayrıca söz konusu prosesler sürekli geliştirilmekte olup sıvı ve diğer katı atıklarında değerlendirildiği belirlenmiştir.

Kurşun-asit bataryalarının üretiminde atıksularda gözlenen en önemli maddelerden biride kurşundur. Çalışma kapsamında Na_2S ve NaOH ile kurşunun PbS ve Pb(OH)_2 şeklinde kimyasal olarak çöktürülmesinde minimum çözünürlük, pH değerleri ve gerekli kimyasal madde miktarları hesaplanmıştır.

Diğer taraftan bu çalışma bataryaların geri kazanımı ve üretim atıksularının arıtılması konusunda yapılan çalışmalara ışık tutabilecek bir çalışmadır.

SUMMARY



In our life, batteries or accumulators using more often than former with the time are further more produced and consumed due to easily carrying and practicality of them. The disposal and the recycle of wastes that are generated by production and use of batteries must be realized to cause the minimum damage in environment.

In this study, the recycle of lead-acid, nickel-cadmium and domestic batteries and the recycle processes were investigated. It was showed that these processes render to environmentally and economically recovery of valuable elements like Ni, Cd, Pb, Co. In addition, it is determined that, liquid and other solid wastes are utilized as well as related proceses have been continuously developing.

One of the most important substances in wastewaters generated from production of lead-acid batteries is lead. At the space of the study minimum solubility pH values and requined chemical material amounts of chemically settlement of Na_2S and NaOH with lead as PbS and $\text{Pb}(\text{OH})_2$ was calculated. On the other hand, this study will be able to illuminate the studies which realize on the recovery and the treatment of production waste-waters of the batteries.

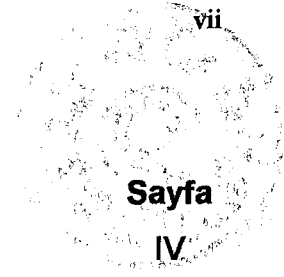
TEŞEKKÜR

Bataryalar ve üretim atıksularının uzaklaştırılmasını esas alan bu çalışmamda beni yönlendiren, teşvik eden değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Mehmet KOBYA'ya, sayın hocam Prof.Dr.Mehmet KARPUZCU ile Yrd.Doç.Dr. Salim ÖNCEL'e ve imkanlarını benden esirgemeyen İGDAŞ Gn.Müd.'ü Prof.Dr.Nejdet ARAL'a saygılarımı arz ederim.

Araştırmalarım hız katan, renk veren hafta sonları çalışmalarımda beni yalnız bırakmayan hocalarıma ve tüm bölüm arkadaşlarıma, internetin uzmanı mesai arkadaşım Çevre Yük. Müh. Züleyha KARAKUŞ'a teşekkürü borç bilirim.

Laboratuar çalışmalarımda yardımlarını ve bilgi birikimini esirgemeyen Kimya Müh. Orhan KURT'a ve şahsında MUTLU AKÜ A.Ş.'ye teşekkür ederim.

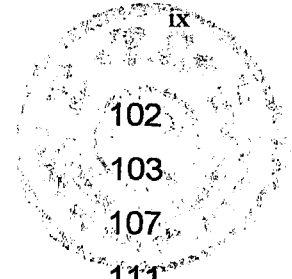
İÇİNDEKİLER DİZİNİ



ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	VII
SİMGELER VE KISALTMALAR	X
ŞEKİLLER DİZİNİ	XI
TABLolar DİZİNİ	XII
1. GİRİŞ	1
2. BATARYA VE BATARYALARIN ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ	4
2.1. Bataryaların Yapısı ve Özellikleri	4
2.1.1. Batarya Parçalarının Özellikleri	6
2.1.2. Akümülatörün Çalışma Prensipleri	12
2.2. Bataryaların Çevre Üzerine Etkileri	25
2.2.1. Bataryaların Sınıflandırılması	31
2.2.1.1. Ana Bataryalar	31
2.2.1.2. Ters Bataryalar	31
2.2.1.3. Termal Bataryalar	32
2.2.1.4. Yakıt Pilleri	32
2.2.1.5. Sekonder Bataryalar	32
2.2.1.6. İleri Bataryalar	32
2.2.2. Batarya Ömrü Döngüleri	33
2.2.3. Metaryallerine Göre Bataryalar	34
2.2.3.1. Çinko/Karbon Bataryalar (Düzenli ve Ağır Güç)	35
2.2.3.2. Alkali Manganez Bataryalar	35
2.2.3.3. Gümüşoksit Piller	35
2.2.3.4. Civa Piller	35
2.2.3.5. Çinko / Hava Piller	36
2.2.3.6. Lityum, Mangan Bataryaları	36
2.2.3.7. Tionil Klorit Bataryalar	36
2.2.3.8. Kurşun-Asit Bataryalar	36

2.2.3.9. Nikel-Kadmiyum Bataryalar	37
2.2.3.10. Nikel-Metal Hidrit Bataryalar	37
2.2.4. Bataryaların Çevre Üzerine Etkileri	38
2.2.5. Bataryaların Toksisitesi	40
2.2.6. Atıksulardaki Kurşun Konsantrasyonları ve Arıtımı	43
2.2.6.1. Atıksulardaki Kurşun Konsantrasyonları	43
2.2.6.2. Kurşun Arıtım Teknolojileri	45
2.2.6.2.1. Kimyasal Çöktürme	46
2.2.6.2.2. Koagülasyonla Kurşun Giderimi	55
2.6.2.3. Diğer Prosesler	57
3. MATERYAL VE METOD	59
3.1. Materyal	59
3.1.1. Akü Üretim Prosesi Atıksuları ve Özellikleri	65
3.2. Metod	67
4. TARTIŞMA VE SONUÇ	68
4.1. Bataryalar Konusundaki Düzenleyici Hususlar	68
4.2. Deşarj Edilen Bataryaların Yönetimi	72
4.3. Bataryaların Geri Dönüşümü ve Geri Dönüşüm Prosesleri	75
4.3.1. Kurşun-Asit Bataryalarının Geri Kazanımı	80
4.3.1.1. Termal Proses	80
4.3.1.2. Hidrometalurjik Proses	81
4.3.2. Nikel-Kadmiyum Bataryalarının Geri Kazanımı	82
4.3.2.1. Termal Proses	84
4.3.2.2. Hidrometalurjik Proses	86
4.3.3. Genel Evsel Bataryaların Geri Kazanımı	88
4.3.3.1. Termal Proses	90
4.3.3.2. Hidrometalurjik Proses	92
4.4. Bataryaların Değerlendirilmesi	94
4.4.1. İdari Yapı ve İmalat	96
4.4.2. Uzaklaştırma/ Geri Dönüşüm	96
4.5. Batarya Atık Problemiyle İlgili Genel Bilgi Kaynakları	98
4.6. Ülkemizde Batarya Atıklarının Geri Dönüşümü ve İlgili Yönetmelikler	98

4.7. Kiyasal Çöktürme ile Kurşun Giderim Mekanizması	
4.7.1. Kurşun Sülfür (PbS)-H ₂ O Sistemi	
4.7.2. Kurşun Hidroksit (Pb(OH) ₂)-H ₂ O Sistemi	
5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	



102

103

107

111

113

116



SİMGELER VE KISALTMALAR



A	Amper
AKM	Askıda katı madde
Be	Akü asitinin Bome derecesi
BOI _s	Biyolojik oksijen ihtiyacı
D	Akü asitinin yoğunluğu
EPA	Çevre Koruma Teşkilatı
KOI	Kimyasal oksijen ihtiyacı
MCL	Maksimum Kirlетici Konsantrasyonu
MSW	Belediye katı atıkları
PVC	Poli Vinil Klorür
SS	Süspanse katı
TLV	Eşik Limit değeri
TS	Türk Standartları
TSCA	Toksik maddeler kontrol yasası
TWA	Ağırlıklı maruz kalma değeri
V	Volt
WHO	Dünya Sağlık Örgütü



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil

Sayfa

2.1. Bir Oto Akümülatörünün Parçaları	5
2.2. Otomotiv Akülerinde Kullanılan Bazı Izgaralar	7
2.3. Şarjlı Plakların Görünümleri	8
2.4. Örnek Kutu ve Kapaklar	9
2.5. Çeşitli Separatörler	10
2.6. Araba Akülerinin Kutup Şekli ve İşaretleri (mm)	11
2.7. Örnek Buşon Şekilleri	12
2.8. Yoğunluk Ölçümü	18
2.9. 12V ile Çalışan Bir Yolcu (Binek) Aracının Elektrik Devreleri	24
3.1. Kurşun-Asit Akümülatör Üretim Prosesleri Blok Diyagramı	62
3.2. Plastik Seperatör Üretim Prosesleri Blok Diyagramı	63
3.3. Çelik Saç Kalorifer Radyatörü Üretim Prosesleri Blok Diyagramı	64
3.4. Enjeksiyon ve Ekstruzyon Plastik Mamulleri Üretim Blok Diyagramı	65
4.1. Basitleştirilmiş Varta Proses Akış Diyagramı	83
4.2. Basitleştirilmiş Engitec Proses Akış Diyagramı	85
4.3. NIFE Prosesinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı	87
4.4. TNO Prosesinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı	89
4.5. Sumitomo Prosesinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı	91
4.6. Recytec Prosesinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı	93
4.7. Dengede ($C_T=10^{-5}$ mol/l) PbS-H ₂ O Sisteminin Çözünürlük Diyagramı	105
4.8. Dengede Pb (OH) ₂ -H ₂ O Sisteminin Çözünürlük Diyagramı	108

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	Sayfa
2.1. Sıcaklıkla Yoğunluk Değişim Cetveli	16
2.2. Yüzde Deşarj Oranları	17
2.3. Elektrolit Donma Sıcaklıkları	17
2.4. Yoğunluğa Göre Su-Asit Karışım Miktarları	18
2.5. Amerika Birleşik Devletlerinde Pb, Cd ve Hg Tüketimleri	39
2.6. Batı Avrupa İçin Tüketilen Pb, Ca ve Hg Miktarları	39
2.7. Maden Proses Atıksularındaki Kurşun İçeriği	44
2.8. Endüstriyel Atıksulardaki Kurşun Seviyeleri (Patterson, 1985)	46
2.9. Kurşun Giderimi Üzerine pH'ının Etkisi	48
2.10. Çıkış Kurşun, Çinko ve Süspanse Katıların (SS) Arıtım pH'sı Üzerine Etkisi	49
2.11. Batarya Tesisleri Arıtım Uygulamaları ve Çıkış Kurşun Seviyeleri	51
2.12. Dökümhane Atıksularından Kireç ve Kireç + Soda Külü İle Kurşun Gideriminin Karşılaştırılması	52
2.13. Kurşunun Sülfid Olarak Çöktürülerek Arıtımı	53
2.14. Kurşun Atıksu Arıtım Kimyasal ve Maliyetlerinin Karşılaştırılması	54
2.15. Çöktürme ve Çökeltme + Filtrasyon ile Kurşun Giderimi	56
2.16. Literatürde Yeralan Kurşun Giderim Prosesleri ve Verimleri	57
3.1. Akü Üretim Tesisinin Üretim Kapasitesi	59
3.2. Kimyasal Maddelere Katkı Maddeleri	59
3.3. Ham Atıksu Analiz Sonuçları	66
4.1. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği	101

1. GİRİŞ

Sanayi ve diğer atıklardan kaynaklanan ağır metallerin çevre kirlenmesinde oynadıkları rol çok büyüktür. Bu atıklar toprak, hava ve suyu kirletmektedirler. Kirlenen toprak, hava ve su bünyesindeki canlı organizmalar için, ağır metal kirliliği büyük tehlikeler arz etmektedir. Bu nedenle günümüzün en önemli konularından biride, belki de en önemlisi, endüstrileşmenin ve hızlı nüfus artışının ortaya çıkardığı çevre kirlenmesine uygulanabilir, ekonomik ve kesin bir çözüm getirmektir. Kirlenmiş çevreyi temizlemek oldukça pahalı ve kompleks tesisler gerektiren uzun bir çalışma ile mümkündür. Bu sebeple; su, toprak ve havanın kirlenmesini önleyici tedbirlerin alınmasına çalışmak daha da önem kazanmaktadır.

Günümüzde en çok tehdit altında olan sistemlerden biri de sudur. Havadaki kirleticilerin yağışlarla yeryüzüne ve toprağa oradan da suya geçişi söz konusudur. Yüzeysel ve yer altı suları kirlilikten en çok etkilenen ekosistemlerdir. Ayrıca zararlı ve toksik maddelerin su ekosistemindeki dispersiyonu ve su canlıları tarafında asimilasyonu oldukça hızlıdır. Besin zincirinde bu bileşiklerin hareketi de o derece hızlı olacaktır. Suda bulunan bu kirleticilerin başında Hg, Pb, Cd, Ni, Cu, Pb, Al, Fe, Co, As, Zn gibi ağır metaller gelmektedir. Ağır metallerin; bitkiler, hayvanlar ve su ürünleri tarafından depo edilmeleri, sonuç olarak besin zinciri sayesinde insanlara ulaşmaları söz konusudur. Özellikle toksik organik atıkların metaller ile birleşerek veya başka bileşiklere dönüşerek daha toksik hale geçmeleri önemli sorunlar yaratmaktadırlar. Bu nedenle tarım, hayvancılık ve içme suyu olarak kullanılan suların ağır metal kirliliğini Çevre Koruma Teşkilatı (EPA) ve Dünya Sağlık Örgütü (WHO) gibi kuruluşların kabul ettiği limit değerlerine indirmek gerekmektedir.

Metal işleme ve elektrokaplama gibi bazı endüstriyel üretim proseslerinde değişik konsantrasyonlarda ağır metallere rastlanmaktadır. EPA'nın zararlı atık

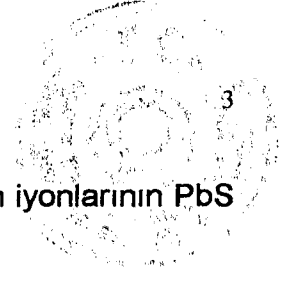
listesine göre metal işleme sanayinde elektrokaplama atıksuları arıtma camları, kaplama banyo çözeltileri, kaplama banyosu çamurları kaplamada sıyırma ve temizleme işlemleri, metal ısıtma işlemleri gibi bir çok zararlı atık oluşmaktadır.

En önemli üretim proseslerinden biri otomobil akü üretimidir. Üretim işlemi esnasında düşük pH'lı (1.35-3), içerisinde ağır metallerin bulunduğu bir atıksu oluşmaktadır. Oluşan bu atıksuların mevcut arıtım teknolojileriyle arıtılarak alıcı ortamlara deşarj edilmesi gerekmektedir.

EPA'nın arıtım tesisi çıkışlarında maksimum kirletici konsantrasyon (MCL) limitlerinde 0.005 mg Pb/l müsaade etmektedir, (EPA,1990). Diğer bir kaynaktan ise; Avrupa Birliği, İngiltere, İrlanda ve Danimarka'da içme sularında bulunabilecek maksimum kurşun konsantrasyon 50 mg Pb/l olması gerektiği ifade edilmiştir (Gray, 1994). Ülkemizdeki su kirliliği yönetmeliğine göre kıta içi su kaynaklarında su kalite sınıfına göre müsaade edilebilen kurşun konsantrasyonu 10-50 mg Pb/l arasındadır. Atıksuların alt yapı tesislerine deşarjında öngörülen kurşun konsantrasyonu 3 mg/l olarak kabul edilmiştir. Türk Çevre Mevzuatı'nda metal sanayii atıksularında 2 saatlik kompozit numunelerde müsaade edilen kurşun 2 mg/l'dir, (Türk Çevre Mevzuatı, 1999).

Günümüzde, atıksu arıtım teknolojileri oldukça gelişmiştir. Bir endüstrinin atıksuyunun standartlarda belirlenen düzeylere kadar arıtılması için fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler veya bunların kombinasyonlarına dayalı çok sayıda alternatif teknoloji bulmak mümkündür. Ayrıca, endüstri için gerekli suyun teminindeki zorluklar veya su maliyetinin yüksekliği, bir çok sanayiciyi atık sularını ileri derecede arıtarak tekrar kullanmaya yöneltmektedir.

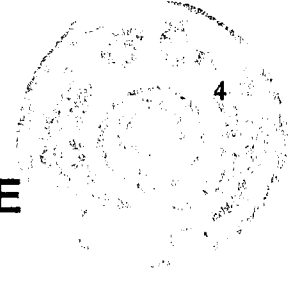
Bu çalışmanın birinci aşamasında Dünya'da ve Türkiye'de batarya konusunda düzenleyici hükümler, bataryaların geri dönüşümü ve geri dönüşüm prosesleri tartışılmıştır.



Bu çalışmanın ikinci aşamasında ise atıksularından kurşun iyonlarının PbS ve $Pb(OH)_2$ şeklinde kimyasal çöktürülmesi ele alınmıştır.



2. BATARYA VE BATARYALARIN ÇEVRE ÜZERİNE ETKİLERİ



2.1. Bataryaların Yapısı ve Özellikleri

Kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine, dönüşümlü olarak bir çok sefer çevirebilen cihazlara batarya veya akümülatör adı verilir.

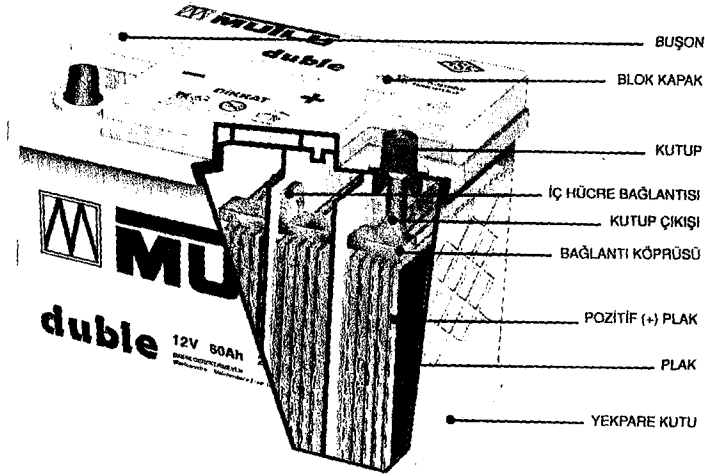
Elektriğin eldesi ve kullanımından itibaren depolama isteği insanların kafasını yormaya başlamıştır. Çünkü, ürettikleri elektrik enerjisini istedikleri zaman kullanmak üzere depolama olanağı yeni gelişmeler ve kolaylıklar getirmektedir. İşte bu araştırmaların sonucunda sorunun çözümü olarak akümülatör bulunmuştur. Temel prensip olarak pil ve akümülatörler aynı grup içindedirler. Ancak genel olarak pillerdeki reaksiyon dönüşümlü olmadığından bir defa kullanılabilirler.

Günümüzde şarj edilerek yeniden kullanılabilen pil çeşitleri de gelişmeye başlamıştır. Akümülatörler şarj olurken dışarıdan verilen elektrik enerjisini iç yapı değişimi ile kimyasal enerji olarak depolarlar. İstendiği zamanda kimyasal yapı değişikliği tersine döner ve akümülatörden elektrik enerjisi alınmaya başlanır. Akümülatör yapımı için, dışarıdan bir gelirim tatbiki ile geriye dönebilen herhangi bir elektrokimyasal olay kullanılabilir. Ancak ekonomiklik, verimlilik ve kullanıma uygunluk faktörleri arandığında elektrokimyasal olay çeşitleri oldukça sınırlı kalır.

Kullanılan elektrolitin özelliğine bağlı olarak bazlı ve asitli akümülatörler yapılır. Burada kurşunlu akümülatörü ele alacağız. Kurşunlu akümülatör ilk olarak 1859 yılında Plante tarafından yapıldı.

Akümülatörün Yapısı: Kurşun-asit akümülatörlerinde elektrotlar kurşun ve bileşikler, elektrolit ise sulu sülfirik asittir. Kapasitenin büyüklüğüne göre

elektrotların büyüklüğü de değişir. Kullanım amacına bağlı olarak elektrotlardaki plaka sayıları artırılıp azaltılır veya plaka büyüklükleri değiştirilir.



Şekil.2.1. Bir Oto Akümülatörünün Parçaları

Bir bölme içinde bulunan elektrotların kapasite ve büyüklükleri ne kadar olursa olsun voltajı değişmez. Her bölme için 2 volt olarak alınır. Dolayısıyla değişik voltajlarda akümülatör yapmak istenildiğinde, 2 voltluk gözler birbirlerine seri (artı-eksi) olarak bağlanır. Ticari ve özel nakil araçlarının akümülatörleri 6 veya 12 voltluktur. Bunun için üç ya da altı adet iki voltluk hücreler seri bağlanmıştır.

Oto akümülatörleri küçük boyutlu oldukları için genelde hücreler aynı kutu (mono blok) içinde kurşun köprülerle birbirlerine bağlanırlar. Endüstriyel alanda kullanılan çok değişik tipte ve büyüklükte kurşun-asit akümülatörleri vardır. 220 A'e kadar olan oto akümülatörlerine karşılık 12.000 A'e kadar olan endüstriyel akümülatör üretilmektedir. Büyük kapasitelerde batarya hücreleri tektir. Voltaja öre gerekli sayıda hücre seri olarak köprülerle bağlanır.



2.1.1. Batarya Parçalarının Özellikleri

Plaka Grupları: Hücrede, Şekil.2.1.'de görüldüğü gibi iç içe geçmiş pozitif ve negatif plakalar bulunur. Akümülatörün enerji vermesini sağlayan bu plaka gruplarıdır. Dolu bir akümülatörde pozitif plakalar üzerinde kurşun dioksit (PbO_2), negatif plakalar üzerinde ise süngerimsi kurşun, aktif kimyasal madde olarak görev yapar.

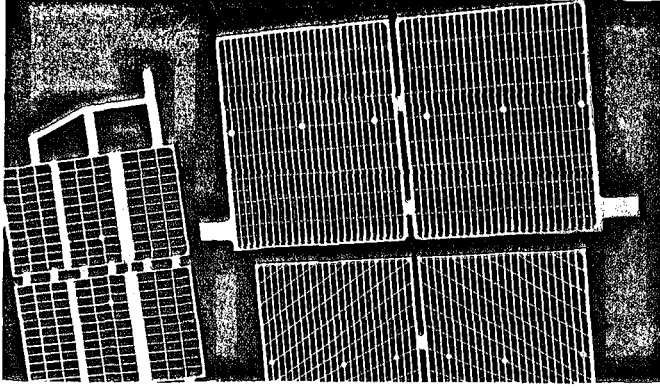
Plakalarda iskelet görevini üstlenen kurşun ızgaraların alaşım ve dökümleri özel bir öneme sahiptir. Çünkü, akımı toplayıp iletecek, aktif maddeyi üzerinde tutacak ve plakalara gerekli mukavemet gücünü verecek olan bu döküm parçalarıdır. Ayrıca günümüz akü teknolojisine egemen olan "bakım gerektirmeyen" akümülatör üretiminin temeli de kullanılan alaşımların özelliklerine dayalıdır.

Kurşunun içindeki safsızlıklar iç direnci yükseltirler. Bazı safsızlıklar ise iç direnci yükseltmenin yanında çabuk yıpranmaya da neden olurlar. Halen önemli bir alaşım elementi olan antimon, döküm kolaylıkları yanında kullanım sürecinde de önemli ölçüde mekanik ve kimyasal dayanıklılık verir. Ancak bütün bu önemli yararları yanında iç direnci ve gazlanmayı artırması akümülatörcüleri yeni arayışlara itmiştir. Düşük antimonlu alaşımlar yanında hiç antimon içermeyen dökümler de gerçekleştirilmiştir.

Antimon içermeyen alaşımların çabuk pasifleşmesi yeniden şarjda güçlük çıkması ve saykıl kapasitesinin düşmesi nedeniyle pozitif antimonlu negatif antimonsuz olan akümülatörler geliştirilmiştir. Yakın geleceğin aküsüne bu kombinasyon egemen olacak gibi görmektedir.

İstenen kurşun alaşımı kadarının kalıplarda dökülmesi de önemlidir. Günümüzde her kademesinde ısı kontrollü otomatik ızgara döküm makinaları ile üretim yapılmaktadır.

Kalıp dizaynından gelen ızgaranın yapısı da büyük öneme sahiptir. Zira aktif maddenin dökülmeden üzerinde taşındığı ve akımı en kısa yoldan çıkışta toplayabilen bir yapı gereklidir. Şekil.2.2'de örnek ızgara biçimleri görülmektedir.



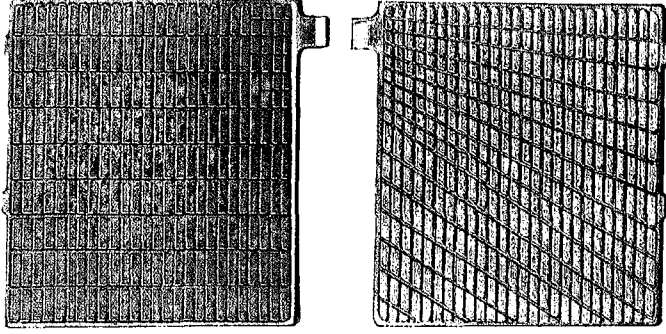
Şekil 2.2. Otomotiv Akülerinde Kullanılan Bazı Izzaralar

Aktif maddenin ızgaralar üzerinde tutulması değişik yöntemlerle sağlanır. İmalat teknikleri de bu yöntemlere göre adlandırılır:

- Gözlü ızgara üzerine sıvama (Faure)
- Petekli ızgara ve plak (Plante)
- Petekli ızgara üzerine sıvama (Semi Plante)
- Tüplü plak (Panzer tipi)

Izzaralara aktif madde dışarıdan bir karışım olarak verilir. Sadece plante tipi üretimde, artırılmış ızgara yüzeyinde şarj-deşarj ile aktif madde tabakası oluşturulur. Pozitif plakalar akım vermede esas alınan plaka grubudur. Sıvamalarda kurşun oksit, bazı katıklar, asit ve suyun muamelesi sonucu hazırlanan hamur ızgara yüzeyine yedirilir. Sıvanan plakalar "çiğ plak" diye anılır. Formasyon denilen uzun bir şarj ile, pozitif plak üzerindeki aktif madde kurşun dioksit (PbO_2) haline dönüşür. Bu dönüşüm sonucunda pozitif plaka akım vermeye hazır hale gelir. Akümülatörlerde genellikle önce yıpranan pozitif

elektrottur. Negatife göre erken yıpranmasının nedeni oksidasyon reaksiyonu ile çalışan plak olmasındandır.



Şekil.2.3. Şarjlı Plakların Görünümleri

Negatif plak aktif maddesi, kurşun oksit içine genleştirici katıklar konularak su ve asit ile hazırlanan karışımdır. Kullanılan kurşun oksidin yüksek saflıktaki saf kurşundan yapılmış olması ömür açısından önemlidir.

Negatif plaktaki aktif madde, formasyonda süngerimsi kurşun haline dönüşür. Sıkışık kurşun metali olmadığı için yeniden kolayca reaksiyona girebilir. Plakların sıvama teknikleri de ömür üzerinde önemli etkiye sahiptir. Basınç altında otomatik makinalarda sıvanan plaklar, ilkel yöntemlerle sıvanan plaklardan daha yüksek kapasiteli ve uzun ömürlü olurlar.

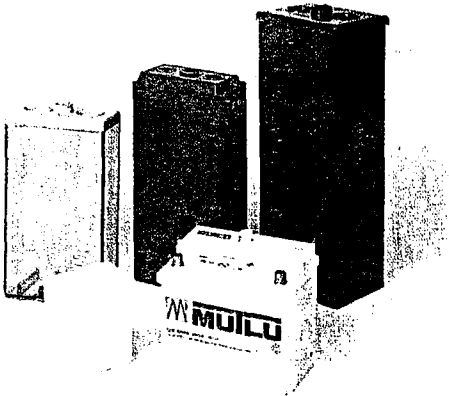
Pozitif ve negatif plakları formasyon şarjı yapılarak monte edilmiş akümülatörler, "Kuru Şarjlı Akümülatör" diye anılırlar. Plakların akü halinde şarj edilmesi de mümkündür. Bugün tam kapalı akülerin tamamı ve diğerlerinin de bir kısmı, çığ plaktan yapılan akülerin şarjı (sulu şarjlı akü) şeklinde üretilmektedir.

Şeki.2.1.'de de görüldüğü gibi istenen kapasiteye göre değişik sayıda plak kullanılır. Aynı hücredeki pozitif ve negatif elektrot plakları kendi aralarında paralel bağıdırlar. Plaklar kulaklarından bir kurşun köprü ile birleştirilirler.

Kutu ve kapaklar: Kutu ve kapaklar, sert ebonit veya plastik türü malzemelerden yapılır. Ebonit, yerini büyük ölçüde plastik kutu ve kapaklara bırakmıştır. Ebonit kutu ve kapaklar presleme, plastikler ise enjeksiyon yöntemi ile basılırlar. Oto akümülatörlerinde yaygın olarak polipropilen kutu ve kapaklar kullanılmaktadır.

Akümülatör kutu ve kapağından istenen, yeterli yalıtkanlığı sağlaması, sızdırmaması, uzun süre mekanik ve kimyasal özelliklerini koruyabilmesidir. Tabii olarak ebonit ve plastiklerin de kalite ve çeşitleri vardır. Ebonitlerde daha ziyade kapaklar tek tek düşünülerek dizayn yapılır. Günümüzün modern teknolojisinde ise kapak yekparedir. Yani birden fazla hücreli kutulara tek bir kapak kullanılmaktadır. Endüstriyel akümülatörlerin büyük çoğunluğu da plastik kutu ve kapaklı olup tek hücre olarak üretilir.

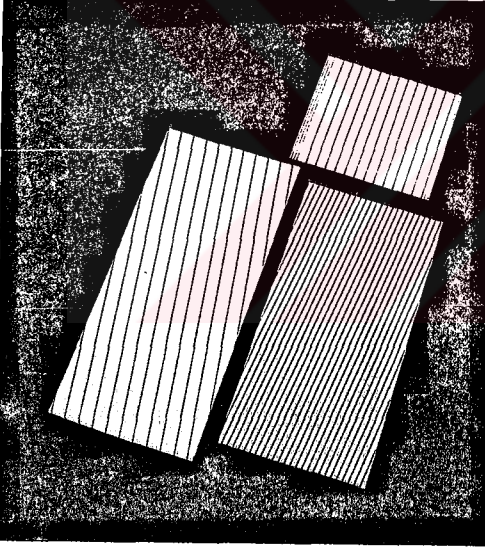
Sadece çok büyük kapasiteli hücreler ebonit olarak yapılmaktadır. Kutuların diplerinde zamanla olabilecek dökülmelerin kısa devre yapmadan birikmesi için belirli bir yüksek elektrolitin dışarıya çıkmaması ve bölmeler arası temasın önlenmesi için, kutu-kapak bağlantıları değişik yöntemler kullanılarak (ziftleme, yapıştırma, eriterek yapıştırma) yapılmaktadır.



Şekil.2.4. Örnek Kutu ve Kapaklar

Ayırıcılar (Separatör): Pozitif ve negatif plakların birbirine değerek kısa devre yapmasını önlemek için aralarına konan levha şeklindeki parçalara separatör adı verilir. Separatörlerin negatif ve pozitif plakları birbirinden ayırmış olması yeterli değildir. Aynı zamanda elektriği taşıyan iyonların geçişine engel olmamalı ve en azından plaklar kadar çalışma ömrüne sahip olmalıdırlar.

Separatör kalitesi direnç, su emme, porozite ve mekanik mukavemet gibi özelliklerin testi ile belirlenir. PVC ve kağıt yanında, kauçuk, cam elyafı... gibi değişik malzemelerden olan separatörler vardır. Oksidasyon reaksiyonu ile sürekli aşınmaya meyilli çalışan pozitif plak olduğu için, separatörlerin ripli tarafları pozitive doğru olacak şekilde montaj yapılır.

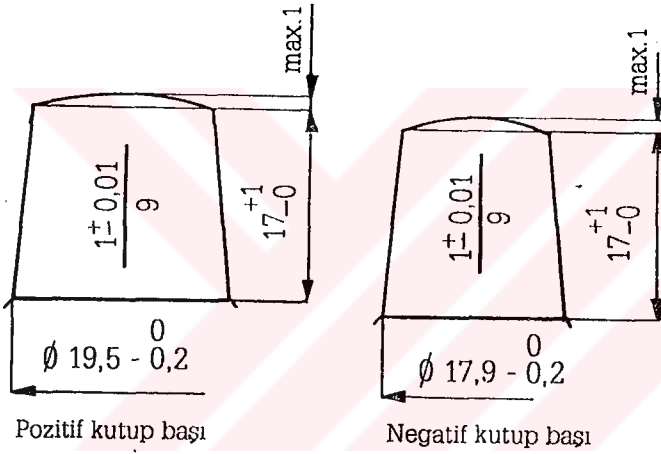


Şekil.2.5. Çeşitli Separatörler

Kutup Çıkışları: Her hücrede plakların bağlandığı bir pozitif bir de negatif çıkış bulunur. Daha önce de belirtildiği gibi bir kurşun-asit hücresi 2 voltur. İstenilen akü voltajına göre bu hücreler birbirine seri bağlanır. Bu bağlantının nihayetinde pozitif plak grubunun bağlı olduğu uç (+), negatif plak grubunun bağlı olduğu uç (-) işareti ile gösterilerek batarya çıkışı yapılır. Kutup üstüne veya yanlara (+) ve (-) işaretleri konulur.

Akümülatörden elektrik enerjisi çekilmesi veya şarj edilmesi bu uçlar aracılığı ile olur. Endüstriyel akümülatörlerde özel bağlantı çıkışları vardır. Otomotiv akülerinde ise genel olarak çıkışlar belirli ebat ve yapıdadırlar. Standart ölçülerle yapılan bu uçlardan (+) olanına pozitif kutup başı (-) olanına ise negatif kutup başı adı verilir.

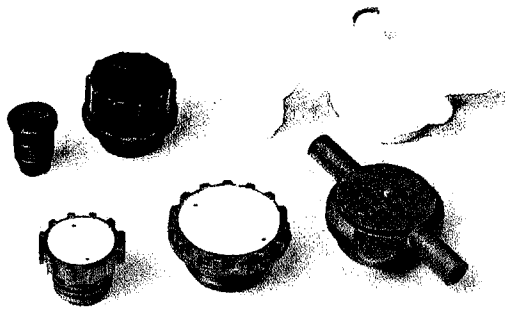
TS 1353'te starter aküler için verilen kutup ölçü ve işaretleri Şekil.2.6'da görülmektedir. Yıpranma pozitif kutupta daha fazla olduğundan negatiften bir miktar kalındır.



Şekil.2.6. Araba Akülerinin Kutup Şekli ve İşaretleri (mm)

Gaz Kapakları (Buşonlar): Kurşun-asit akümülatörleri kullanılan alaşımın özelliğine göre çalışma esnasında az veya çok H_2 ve O_2 gazı çıkartırlar. Çıkan gazların hücre içindeki basıncı belirli bir seviyenin üzerine çıkarmaması gerekir, aksi takdirde aşırı basıncı sonucu patlama olur. Bunu önlemek için oluşan gazların bir kısmının dışarıya çıkmasını sağlayan delikli kapaklara buşon adı verilir ve buşonlar değişik biçimlerde de yapılırlar. Temel amaç gazın çıkışının sağlanmasıyla birlikte sıvı elektrolit kaçışının engellenmesidir. Çıkan gazın bir kısmını yoğunlaştıracak kapak dizaynları da vardır. Ayrıca, patlamalara karşı akü içine alev girişini engelleyen buşonlar da yapılmaktadır.

Gazlanmayı minimize eden veya çıkan gazların (O_2 ve H_2) önemli bir kısmının yeniden suya dönüşümünü sağlayan akümülatörler bugün oldukça yaygın hale gelmiştir. Bu tür "bakım gerektirmeyen" akümülatörlerde yeni bir dizayn ile bütün hücrelerin merkezi gaz bağlantısı sağlanır ve bir çıkış düzeneği konulur. Aşırı gaz basıncı oluştuğunda buradan atılır.



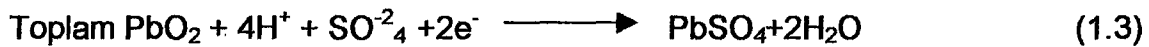
Şekil.2.7. Örnek Buşon Şekilleri

2.1.2. Akümülatörün Çalışma Prensibi

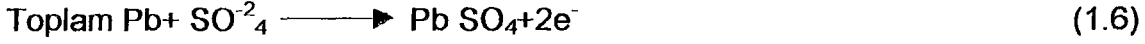
Elektrot olarak kurşun, elektrolit olarak ise sulandırılmış sülfürik asit kullanılan akülere Kurşun- Asit Akümülatörleri denir. Biz de konumuz açısından bu tip akümülatörlerin temel çalışma prensiplerini ele alacağız.

Daha önce açıklandığı gibi akümülatör plakları şarjlı iken, (+) artı elektrotta reaksiyona girmeye hazır kurşun dioksit (PbO_2), eksi (-) elektrotta ise süngerimsi kurşun bulunur. Deşarjda her iki elektrot kurşun sülfat ($PbSO_4$) tabakası ile kaplanır.

Deşarj sırasında (+) kutupta olan reaksiyon:

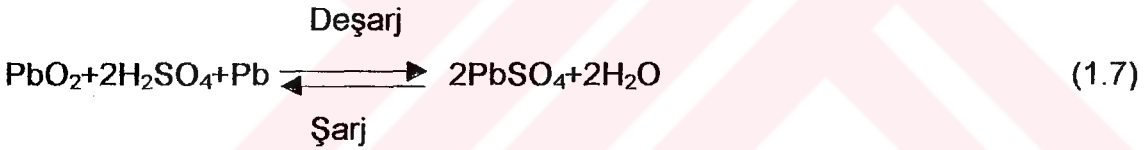


Deşarj esnasında (-) kutupta olan reaksiyon:



Reaksiyon sonuçlarında görüldüğü gibi her iki kutupta da sülfürik asit harcanması olarak kurşun sülfat meydana gelir. Bu reaksiyonlar sırasında (+) kutupta su meydana gelir.

Yukarıdaki reaksiyonların tersini düşünürsek şarj olmuş olur. Ancak reaksiyon yönünün tersine dönebilmesi için en azından akümülatör geriliminin biraz üzerinde bir voltaj dışarıdan ters yönde uygulanmış olmalıdır. Her iki kutuptaki şarj-deşarj reaksiyonlarını toplayacak olursak:



şeklinde hücre reaksiyonunu gösterebiliriz. Akümülatör hücresinde meydana gelen kimyasal reaksiyonlardan da görüleceği gibi, kurşun-asit akümülatörlerinde gerilim, sülfürik asit konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlıdır.

Bir hücrenin toplam voltajı, pozitif elektrot geriliminden negatif elektrot gerilimi çıkartılarak bulunur. Pozitif elektrotun gerilimi (+), negatif elektrotun gerilimi ise (-) işaretlidir. Elektrotları cinsine ve elektrolit olarak kullanılan maddeye göre voltaj değerleri değişir. Bir kurşun-asit hücresinde voltaj teorik olarak $V = V_p - V_n = 1.74 - (-0.27) \cong 2$ voltur. Pozitif ve negatif elektrotların voltajları ayrı ayrı kadmiyum voltmetresi ile doğrudan ölçülebilir.

Nominal olarak 2V kabul edilen bir kurşun-asit hücresindeki gerçek voltaj elektrolit yoğunluğuyla bağlantılı olarak 2.05-2.15 Volt/Hücre arasındadır. Nominal voltaj değerleri hücre başına 2V alınarak hesaplanır. Araçlarda kullanılan akümülatörler 6 veya 12 V'luk akümülatörler olup 3 veya 6 hücrenin seri bağlanmaları ile oluşmuşlardır.

Bir kurşun-asit akümülatöründe boşaldığı kabul edilen ortalama hücre gerilimi 1.75 voltur. Deşarj için limit voltaj, çekilen akımın oranına göre değişir. 1.75V/ hücre değeri kapasitenin 1/20'si ile yapılan deşarjlarda geçerlidir. Deşarj sonunda plaklardaki kimyasal maddenin tamamı dönüşüme uğramaz. Hücre içindeki toplam kimyasal enerjinin belirli bir oranı elektrik enerjisine dönüşür. Bunun değeri deşarj akımının miktarı ve alt limit voltajına göre değişir.

Akümülatörde deşarj yolu ile elektrik enerjisine dönüşen toplam miktara kapasite denir. Kurşun-asit akümülatörlerinde kapasite, elektrotların özelliklerine aktif maddeye, elektrolit yoğunluğuna, aktif maddenin dönüşüm yüzdesine, boşaltma akımının değerine, sıcaklığa ve boşaldığı kabul edilen minimum gerilime göre değişir. Aktif maddenin yüzey ölçüsü ve gözenekliliği de kapasiteyi etkiler. Oto akümülatörlerinde kapasite için minimum hücre geriliminin 1.75 V kabul edilmesinin nedeni, yeniden normal şarj yapılabilmesi içindir. Kapasitenin yirmide biri bir alkımla yapılan deşarjda 1.75 V/hücreye kadar oluşan $PbSO_4$ tanecikleri küçüktür. Bu voltajın daha altına inilir ise kurşun sülfat taneleri büyür. Büyüyen $PbSO_4$ taneleri şarjı zorlaştırdığından iç direnç yükselmiş olur. Yukarıda da belirtildiği gibi hücre voltajının 1.75 V'un altına düşmesi, reaksiyona girecek aktif madde kalmadığını göstermez. Ancak kalan aktif maddenin üzeri $PbSO_4$ taneleri ile kaplandığından akümülatörün gerilimi hızla düşer. Boşaltma akımının şiddetine göre minimum hücre gerilimi değişir.

Elektrolit: Elektrolit, pozitif ve negatif elektrotlardan oluşan elemanın içine batırıldığı, iyonları (+ ve - yükler) taşıyan sıvıdır. Kurşun-Asit Akümülatörlerinde elektrolit sulandırılmış sülfürik asittir. Çalışma prensibi ile ilgili bölüm de

anlatıldığı gibi elektrolitin reaksiyona doğrudan katılımı ile çalışırlar. Deşarj sırasında sülfat kökleri her iki plak cinsi üzerinde kurşunlara bağlanırken, elektrolitin yoğunluğu da buna paralel olarak azalır. Şarj sırasında ise plakların bünyesinde bulunan sülfat kökleri ortama çıkarak elektrolit yoğunluğunu artırır.

Plakların bünyesindeki sülfat köklerinin oranına göre ilk konulacak elektrolitin yoğunluğu değişir. Yani plakların formasyon şarj ölçülerine göre başlangıçta değişik elektrolit yoğunlukları kullanılır. Elektrolit yoğunluğu, birim elektrolit hacminin ağırlığıdır ve hidrometre (densitometre) ile ölçülür. Yoğunluk yerine bome deyimi ülkemizde sıkça kullanılmaktadır. Öz olarak aynı olmakla birlikte sayısal olarak farklı değerler ile ifade edilirler. Birbirlerine dönüşüm formülü şu şekilde verilebilir.

$$Be = \frac{144,38(d-1)}{d} \quad (1.8)$$

Bu eşitlikte; d asit çözeltisinin yoğunluğu, Be ise Bome derecesidir.

Yüksek elektrolit yoğunluğu daha yüksek voltaj ve hızlı çalışma sağlar. Ancak özellikle negatiftaki süngerimsi kurşunu çözerek plakların kısa sürede yıpranmasına neden olur. Çok düşük elektrolit yoğunluğu ise volt ve marş basma gücünün düşmesine neden olduğu gibi kapasite içinde daha fazla hacimde elektrolit gerektirir. Bu ve benzeri nedenlerle, elektrolit yoğunluğunun ve miktarının uzun denemeler sonucunda belirli sınırlar içinde olması gerektiği tesbit edilmiştir.

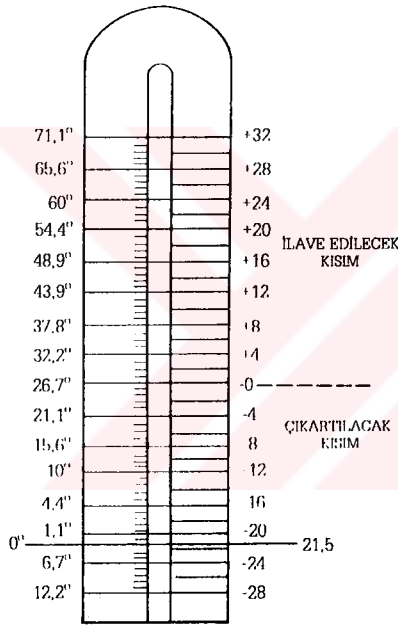
Türkiye'nin iklim koşullarına uygun olan elektrolit yoğunluğu 1.26-1.28 g/cm³ arasındır. Tropikal iklimlerde daha düşük elektrolit yoğunluğu kullanılır. Yoğunluk, çözelti içindeki asit miktarına bağlı olduğu gibi sıcaklık ile de değişir.



Taşıt akümülatörlerinde hidrometrelerin 26.7°C (80°F)'ta gösterdikleri değerler esas alınır.

26.7 °C'in alt ve üstündeki sıcaklıklarda yapılan ölçüm değerleri için cetvelde görülen düzeltmeler yapılır. Elektrolit yoğunluğundaki değişim normal sıcaklıklarda doğrusala oldukça yakındır. Ortalama olarak her bir derece için 0.0007'lik değişim olur.

Tablo.2.1. Sıcaklıkla Yoğunluk Değişim Cetveli



Doğru yoğunluk ölçmek için, yöntemin bilinmesi yanında kullandığımız ölçme araçlarının doğruluğu da önemlidir. Hidrometrelerde okuma hassasiyet aralığının beşer veya onar değişmesi ve kullanılan termometrenin 1°C hassasiyetinde ölçebilmesi doğru ölçüm olanağını artırır. Laboratuvar tipi ölçü aletleri ile elimizdeki aparatların doğruluğunun kontrol ettirilmesi yararlı olur. Çünkü ülkemizde doğru ölçüm yapmayan hidrometre ve termometrelere sıkça rastlanmaktadır.



Şekil.2.8'de; yoğunluk ölçümü için hidrometre ve ölçüm işlemi görülmektedir. Hidrometreye çekilen elektrolit içinde yüzen çekirdek üzerindeki elektrolit seviyesini okurken, kabarcığın üst seviyesi değil (çekirdeği saran yükseklik) yatay yüzey dikkate alınmalıdır. Hidrometre de okunan değerden sonra bir termometre ile °C olarak sıcaklık okunur. Akümülatörün sıcaklığı denilince elektrolitin sıcaklığı anlaşılır. Değişim tablosuna göre düzeltme yapılarak gerçek yoğunluk değeri bulunur. Her sıvının olduğu gibi, elektrolitin de bir donma derecesi vardır ve bu değer yoğunluğa göre değişir.

Tablo.2.2. Yüzde Deşarj Oranları

	1300	1280	1265
ŞARJ	Tam Şarjlı	Tam Şarjlı	Tam
100%	1.300	1280	1.265
75%	1.255	1.240	1.225
50%	1.215	1200	1.190
25%	1.180	1.170	1.155
DESARJ	1.160	1.140	1.120

Tablo.2.3. Elektrolit Donma Sıcaklıkları

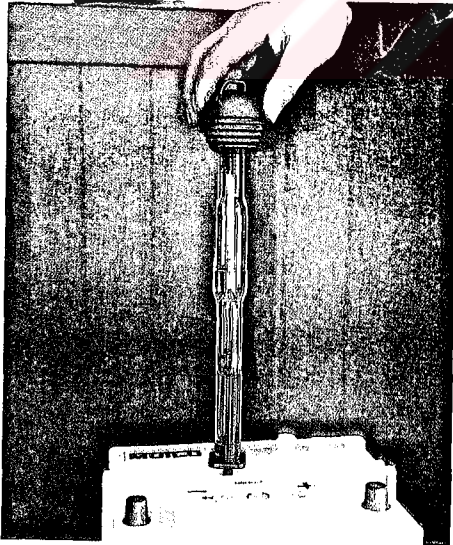
Yoğunluk (26.7 °C)	Donma (°F)	Sıcaklık (°C)
1.280	-92	(69)
1.265	-71.3	(-57.4)
1.250	-62	(-52.2)
1.200	-16	(-26.7)
1.150	+5	(-15)
1.100	+19	(-7.2)

Elektrolitin Hazırlanması ve Muayeneleri: Kullanılacak asit ve su saf olmalıdır. Önceden belirlenen yoğunlukta hazırlanmış (örneğin 1.400 g/cm³ gibi) asitlerde seyreltilerek istenen yoğunluğa getirilebilir.

Daima su içine asit konulur. Saf asit içine su koymak tehlikelidir. Temiz bir cam, ebonit veya kurşun kaplı bir havuz içine önce bir miktar saf su konulduktan sonra asit yavaş yavaş su içine dökülür. Fazla ısınma görüldüğünde ara verilir. Bu arada ebonit veya tahta bir çubukla karıştırmak gerekir. Karıştırma işleminde hava da kullanılabilir. İstenen yoğunluğa göre bir litre 1.84 gr/cm³ asite karşılık gelen su miktarları Tablo.2.4'de verilmiştir.

Tablo.2.4. Yoğunluğa Göre Su-Asit Karışım Miktarları

Litre Su	5.4	4.7	4.4	4.15	3.85	3.6	3.4	3.2	3	2.8	2.6
26,7 °C'da Yoğunluk	1.175	1.185	1.195	1.205	1.215	1.225	1.235	1.245	1.255	1.265	1.275
Be	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32



Şekil.2.8. Yoğunluk Ölçümü

Kullanılacak elektrolit yoğunluğu konusunda üretici firmanın tavsiyesini esas almak gerekir. Elektrolite asit ve sudan başka bir madde konulmamalıdır.

Bazı özel katıklar ilk anda yarar sağlasa da (özellikle soğuk ta donmayı önleme ve o an için marş yapmada) korozyonu ve direnci artıracığından süreç içinde daha çok zararı dokunur. Elektrolit içinde en çok rastlanan zararlı organik ve inorganik maddeler şunlardır: kloritler, nitratlar, arsenik, amonyak, demir, nikel, bakır ve kireçtir. Suyun saflığı için, klorit, amonyak, nitrit, nitrat, demir ve kireç testleri yapılır.

Saf asit için ise yoğunluk, klorit, amonyak, nitrat, demir ve arsenik gibi safsızlıklar için testler yapılır. Su, asit ve karışımların berrak ve renksiz görünümde olanlarına yukarıdaki testler uygulandığında olumlu neticeler alınır ise kullanılırlar. Aksi takdirde kullanılmamalıdır. Safsızlık oranlarına göre akümülatörde verimi düşürüp erken yıpranmaya neden olurlar. Testler ve safsızlıkların limit değerleri için TS 694 ve TS 696'da daha detaylı bilgiler verilmiştir.

Akümülatör Bakımı: Akümülatör temel prensibi ve yapımı basit görünen ancak kısa sürede yüksek akım vermesi ve uzun ömürlü olmasının sağlanması oldukça zor olan bir cihazdır. Modern teknik ve üretim yöntemleri gerektirir. Marş gücü yüksek akümülatör elde etmek, doğrudan imalatçısının kullandığı teknoloji ile ilgilidir. Ancak, uzun ömür için birinci koşul istenen özellikte bir akümülatör olması, bunun kadar önemli ikinci koşul da bakımdır.

Akü, arızaları ve giderilmesi yönünden makinalardan ziyade canlı organizmalara benzer. Beliren arıza sabit oranda kalmaz. Canlı bünyelerinde olduğu gibi, tedavisi yapılmaz ise sürekli gelişip artarak ölüme yol açar. Akümülatör "Şarj Edici-Akü-Deşarj Edici" üçlüsünün ortasındadır. Genel olarak aküdeki arızalar şarj ve deşarj ediciye geçemezler. Sadece akü yeterli görev yapamaz. Fakat şarj ve deşarj edicideki arızalar akümülatöre yansır. Belirli bir süre içinde hata giderilmez ise, aküde geri döndürülemeyecek ölçüde yıpranma ve arızalar görülür. Akümülatörler, hangi tipte ve hangi teknik ile üretilmiş olurlarsa olsunlar az veya çok bakım gerekir.

"Bakım Gerektirmeyen Akü" deyiminin anlamı belirli koşulları içeren kullanım sürecini kapsar. Araca takılırken şarjlı olacak, konjektör voltajı normal olacak, uzun süre kullanılmadan bekletilmeyecek...gibi. Bu koşulların yerine getirilmesi halinde kullanım sırasında su ilavesi gerektirmeyen (bir kısmında su koyma yeri kapalı olduğundan istense de konamaz), kendiliğinden kaybı çok düşük akümülatörler, "Bakım Gerektirmeyen" olarak adlandırılırlar. Bu tiplerde de kullanım sırasında olduğu gibi öncesinde de belirli koşullar getirilmiştir. Kuru bekleme şartlarının uygun olması, sulu olarak beklerken belirli süreden sonra yeniden şarj yapılması gibi.

Kuru Şarjlı Akümülatörlerde Bakım: "Kuru Şarjlı Akümülatör"

deyimi ile anlatılmak istenen, elektroliti konulmamış fakat plaka grupları şarjlı olan aküdür. İyi ambalaj yapılmış bir kuru şarjlı akümülatörü serin ve düşük rutubetli yerlerde bir kaç sene muhafaza etme olanağı vardır.

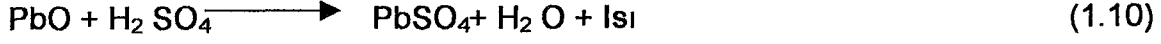
Kuru aküler, orijinal ambalajında saklanmalıdır. Üretici açısından kuru bekleme süresini uzatmak için bazı destekleyici tedbirler alınabilir. Bunlar, iyi ambalaj, göz deliklerinin bantlanması veya vakum ile dışarıdan içeriye basınç oluşturarak kapatılması şeklinde belirtilebilir.

Kuru olarak saklama süresinin uzatılması için gereken tedbirlerden de anlaşılacağı gibi, zaman içinde bozulmaya neden olan, akümülatör içine giren havadır. İçinde bulunan oksijen, süngerimsi kurşun olan negatif plak ham maddesi ile reaksiyona girerek kuru şarjlılık oranını düşürür.



Rutubet ve ısı, bu reaksiyonu hızlandırır. Görüldüğü gibi reaksiyon sonucunda da bir miktar ısı çıktığından oksidasyon, başladıktan sonra daha da hızlanır. Hava girişleri kapalı olduğunda, içerideki oksijen miktarı sınırlı olacağından çok az oksidasyon olur. Hava oksijeni ile PbO haline gelen negatif

aktif madde, elektrolit konulduğunda sülfürik asit ile hiç bir dış etki olmadan reaksiyona girer.



Yukarıdaki reaksiyon sonucunda asit harcanır, negatif plak sülfat ile kaplanır, asit harcanması nedeniyle elektrolit yoğunluğu düşer ve açığa çıkan ısı akümülatörün iç sıcaklığını artırır. Buradaki sıcaklık artışı oksidasyonun derecesine göre doğru orantılı olarak değişir. Aşırı sıcaklık yükselmeleri negatif aktif maddeyi çözer ve akümülatör ömrünü kısaltır.

Kuru şarjlı akümülatörler, uzun süre veya kötü koşullarda bekletilmişler ise ilk şarjlarına özen gösterilmelidir. Elektrolit konulmasından 20 dak. sonra sıcaklık ve yoğunluk ölçülür. Konulan elektrolitin yoğunluğunda 40'tan fazla düşüş varsa (1.280 için 1.240'ın altına inmiş ise) mutlaka ikmal şarjı yapıp sonra araca takılmalıdır.

Elektrolit konulmasından 20 dak. sonraki sıcaklık çok fazla yükselmiş ise, 2-4 saat dinlenme ve düşük akım ile ikmal şarj yapılması uygundur. Hücreler arası oksidasyon derecesi farklı olabileceğinden, şarj sonunda bütün gözlerin yoğunlukları kontrol edilmeli, düşük olan hücre var ise, toparlayana kadar şarja devam edilir. Bu tür durumlarda akü kapasitesinin 1/20'si ile şarj iyi sonuç verir. Kuru şarjlı akümülatörler üretilirken, üretenin teknolojik olanaklarına göre bir seri kontrolden geçirilip piyasaya verilirler. Ancak hatalı kontrol, gözden kaçma veya kuru olması nedeniyle arızanın açığa çıkmaması gibi nedenlerden dolayı, elektroliti konulan akümülatörlerin bir kısmında daha başlangıç ta teknik arıza görülebilir. Bunun için, sulandırılan akümülatör şarj öncesi kontrol edilir. Bir gözün ters olması halinde, 12 volt yerine 8 volt okunur. Hücrelerden birinde kısa devre olması halinde düşük voltaj ve o gözde yoğunluk düşmesi görülür. Göz kontrolunda da normal olan akümülatör ikmal şarjına alınır.

Depolama koşulları tam denetlenemeyeceğinden, kuru şarjlı olarak uzun süre bekleyen akümülatörlerin, ikmal şarjı yapıldıktan sonra kullanılmaları araç sahibine avantaj sağlar. Kuru şarjlı akümülatörler dışında, elektroliti konulmamış fakat ıslak şarjlı olan üretim tipleri de vardır. Bunlar mutlaka bantlı (hava sızdırmaz) olmak zorundadırlar. Aksi durumda akümülatör kullanılmaz hale gelir.

Islak şarjlı akümülatörlerde buşon delikleri üzerindeki bant veya kapaklar alındıktan sonra elektrolit konulup araca takılır. Akümülatörlerin üzerinde imalat tarihleri doğrudan veya bir kot olarak yazılıdır. Bu tarihler dikkate alınarak ilk üretilenin ilk kullanımı esas alınır. Akümülatörün kutu ve kapaklarında kırılmalara yol açmamak için üst üste istiften kaçınılmalıdır. Ayrıca, yükleme ve boşaltmalarda akümülatörlerin aşırı sarsıntı ve de darbe görmemesine özen gösterilmelidir.

Özetle, uygun koşullarda akümülatörleri kuru olarak saklamak bir avantajdır. Çünkü, elektroliti konulduğu anda yeni bir akümülatör gibi işlev görür. Ancak, bu sürenin çok uzun olması veya saklama koşullarının olumsuz olması hallerinde, iyi bir ikmal şarjından sonra araca takılması gereklidir.

Sulu Akümülatörlerin Bakımı: Elektroliti içinde olan akümülatörlere, "sulu akümülatörler" denir. Kullanılan malzeme ve üretim tekniklerine göre, farklı oranlarda olan bir bekleme kayıpları vardır. Kendi kendine deşarjdaki limit (yeniden şarj isteyecek seviyeye gelmesi), akümülatörün yapıım özelliklerine göre 1-12 ay arasında değışebilir.

Sulu şarjlı bir akümülatörün, kullanılsa da hi ömründen bir miktar kaybedeceği unutulmamalıdır. Tabii ki bu kayıp, "Bakım Gerektirmeyen" akümülatörlerde diğeri tiplere göre çok daha azdır. Sulu akümülatörler de ki bakım, göreceği işleme göre ikiye ayrılır:

A) Bekletilen Sulu Akümülatörlerin Bakımı: Bekleyen sulu akümülatörler, elektroliti konulup şarj edildikten sonra hemen araca takılmayan veya başlangıçta sulu şarjlı olarak üretilen ve henüz kullanıma girmemiş akümülatörlerdir. Sulu olarak bekleyecek akümülatörlerde aşağıdaki noktalara dikkat edilmelidir:

- 1) Bekletmeye alındığı anda şarjlı olmalı,
- 2) Üstü ile yanları temiz ve kurulanmış olmalı,
- 3) Buşonlu tiplerde; buşonları takılı olarak serin bir yerde saklanmalı, yani ortam sıcaklığını geçmeyen gölge bir yerde tutulmalı,
- 4) Bekleme kayıp oranları aylık kontrol edilerek gerektiğinde şarja alınmalıdır. Sulu şarjlı akümülatör kullanımı, başlangıç şarjının iyi yapılması koşulu ile kullanıcıya avantaj sağlayan bir sistemdir. Bazı kullanıcılar için ilave avantajları da vardır. Şöyle ki; araç üreticisi firmalar ayrı bir şarj ünitesi masrafına girmeden sulu olarak kullanabilirler. Çünkü, bu tür çalışmada akümülatör, araca takılır takılmaz kullanıma girmeyeceğinden, mutlaka sulandırılan akümülatöre ikmal şarj uygulaması yapmak gerekir. Araç üreticisi firmalar için, sulu "bakım gerektirmeyen" akümülatörler, uzun süre şarj istemedikleri için, önemli bir avantaja sahiptirler.

"Sulu şarjlı akümülatörler"de elektrolitin aşındırıcı asitli su olduğu unutulmamalıdır. Genellikle 45°nin üzerindeki eğimlerde buşon deliklerinden elektrolit çıkması olabilir.

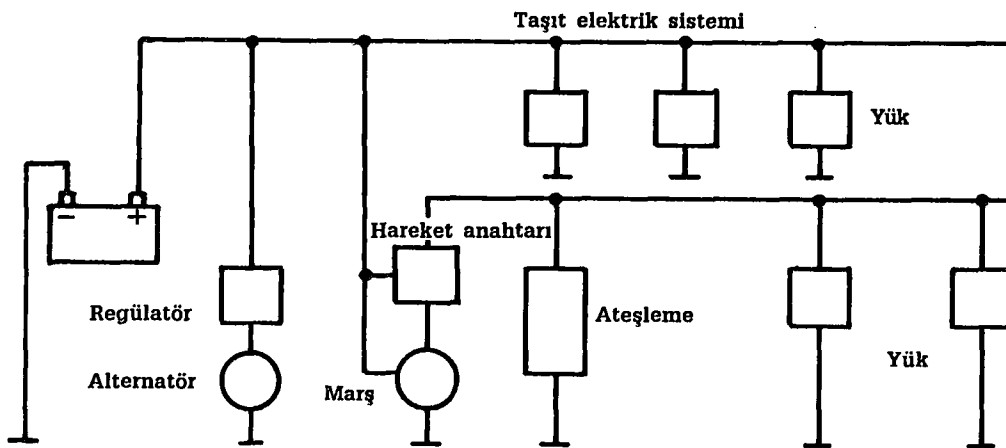
B) Araç Üzerindeki Akümülatörlerde Bakım: Araç sahibi yönünden en önemli bakım aracın kullanımı sırasında. Öncelikle, akümülatör üzerinde olarak bekleyen araçlardaki durumu ayırmak gerekir. Çünkü, depoda bekleyen sulu akümülatöre yapılacak bakım ne ise, araçta bekleyen akümülatör için de aynıdır. Uzun süre çalışmadan duran ve üreticiden satıcıya, oradan da müşteriye giden araçlarda, geçen zaman miktarı akümülatöre yeniden şarj gerektirebilir. Bu gibi durumlarda, akümülatör araçtan sökülerek şarja alınır.

Aşağıda bir otonun akümülatörle bağlantılı aksamalarının şeması görölüyor.
Verilen değler sadece bir örneğe ait olup araç tipine göre değışir.

Çeşitli Devrelerin Çektiği Akımlar:

Farlar	10 A
Ateşleme	2 A
Aletler Tablosu	1, 5 A
Kuyruk Lambaları	1, 0 A
İç Aydınlatma	1,2 A
Isıtıcı	7 A
Radyo	1 A
Marş Motoru	100-250 A

Marş motorunun çektiği akım, hava sıcaklığına göre değışir. Yazın daha düşük, kışın daha yüksektir. Verilen marş akımı benzinli araçlar için olup dizel tiplerinde yüzde elli daha yüksek olur. Bu nedenle bir benzinli aracın akümülatör kapasitesinin aynı aracın dizel tipi olduğunda yaklaşık yüzde elli artması gerekir.



Şekil.2.9. 12V ile Çalışan Bir Yolcu (Binek) Aracının Elektrik Devreleri

2.2. Bataryaların Çevre Üzerine Etkileri

Tarih sürecinde çok sayıda araştırmaya konu olan piller günümüzde hala geliştirilmeye çalışılmakta ve bu hususta pillerin güvenilirliğini, ömürlerini ve kütleli enerjilerini artırmaya yönelik çok sayıda proje çalışması yürütülmektedir. İncelenen konular arasında, lityumlu piller, civa oksit-kadmiyum pilleri, çinko-hava pilleri, organik elektrolitli piller ve katı elektrolitli piller sayılabilir.

Doğru akımda düşük bir güç vermelerine ve sağladıkları enerjinin şebeke enerjisinininkinden çok daha pahalı olmasına karşılık, pillerin kolayca taşınabilir özerk üreteçler olma üstünlüğü vardır. Uygulamaları, askeri alanda (güdümlü ve balistik mermilerin, torpidoların itme sistemleri) olduğu kadar sivil alanda da (radyo alıcıları, teypler, traş makineleri, kameralar, aydınlatma düzenekleri, oyuncaklar vb....'ni beslemede) oldukça yaygındır. Saatlerin, elektronik oyunların, cep hesap makinelerinin ve cep telefonlarının gelişmesiyle minyatür pillere yeni pazarlar açılmıştır.

Kadmiyum (Cd): Endüstriyel kullanımı 50 yıl öncesine dayanan kadmiyum zehirli bir metaldir. 1946 yılında Japonya'da "İtai-İtai" hastalığı olarak belirtilen epidemik olayın kadmiyumdan kaynaklandığı anlaşılmıştır (Castaing *et al*, 1986). Hastalığın görüldüğü bu bölgedeki nehrin maden ocakları atıksuları ile kirlendiği belirlenmiştir. Sanayi atık ve artık maddeleri yoluyla toprak ve suya geçen kadmiyum, su ve toprağı kirletir. Toprak ve suda biriken kadmiyum, önce sudaki mikroorganizmalara, buradan da besinlerle hayvan ve insanlara geçmektedir. Pil imalathaneleri civarında bulunan havadaki kadmiyum yoğunluğu 4-5 mg/m³ gibi yüksek düzeylere ulaşabilir.

Normalde havadaki yoğunluğu 0,02 mg/m³'tür. Yiyeceklerde 1-150 mg/m³ ve daha yoğun konsantrasyonlarda hayvan karaciğer ve böbreklerinde bulunur (Baş ve Demet,1992).

Gıdalarda yüksek düzeylerde kadmiyum alınması ani zehirlenmelere neden olur. 16 mg/l kadmiyum içeren suların içilmesi ile abdominal ağrı, kusma

ve bulantı gibi semptomlar tespit edilmiştir. Düşük miktarda kadmiyum alınmasına bağlı olarak kronik obstrüktif akciğer hastalıkları, anfizem ve kronik renal tübüler bozukluklar şekillenir. Ayrıca kardiovasküler sistem ve iskelet sisteminde de bozukluklar oluşmaktadır. 1965'te İngiltere'de pil yapımında çalışan işçilerde prostat karsinomlarının belirlenmesi üzerine yapılan araştırmalarda kadmiyumun karsinogenik etkiye sahip olduğunda tespit edilmiştir (Klassen *et al*, 1986).

Kurşun (Pb): Kurşun vucuda sindirim ve solunum yolları ile girer. Kurşunun en belirgin zehirli etkisi çocuklarda ve fotüşte izlenir. Erişkinlerde hemoglobin metabolizmasında aksamalar ve anemi meydana gelebilmektedir. Kurşunun merkezi sinir sistemi üzerine olan etkileri de insan sağlığı açısından çok önemlidir. Böbrekler üzerinde tubular fonksiyon bozukluklarına neden olan kurşunun karsinogenik etkisi olduğunda tespit edilmiştir.

Çinko (Zn): Çinko beslenme açısından zaruri bir metaldir. Yetersizliği neticesinde önemli sağlık problemleri oluşur. Diğer taraftan çinkonun aşırı maruziyetlerinin nadiren gastrointestinal sistem bozuklukları ve diare oluşturduğu bilinmektedir. Bir insanda böbrekler yoluyla günde 300-600 mg/m³ çinko atılabilmektedir.

Civa (Hg): Civa yer kabuğunun temel elementlerinden olduğundan su, toprak, hava ve canlılarda iz miktarda civaya rastlamak mümkündür. Su ortamındaki organik civa bileşikleri zehirlilik yönünden ayrı bir önem taşımaktadır. Bu bileşikler bitkisel ve hayvansal yağlarda kolaylıkla erimekte ve özellikle suda yaşayan ilkel canlıların üzerinde pasif adsorpsiyon yolu ile toplanarak besin zincirine girmektedir. Daha büyük canlılarda ise kolaylıkla absorbe edilmelerine karşılık çok zor metabolize olmaktadır. Bunun sonucu olarak da kirlenmiş sularda yaşayan canlılarda büyük bir hızla civa birikimi görülmektedir. Organik civalı bileşiklerin fungusit olarak tarımsal mücadelede kullanılması çevre ve besin kirlenmesi açısından ayrı bir önem taşır. Amerikan İlaç ve Gıda Örgütü (FDA) ve Dünya Sağlık Teşkilatı (WHO) tarafından " günlük

maksimum Hg alım sınırı" 0.3 mg/hafta veya 0.03 mg/gün olarak belirlenmiştir. Civanın çeşitli formlarının zehirliliği; çözünürlüğüne, biyotransformasyonuna ve dokuda dağılımına bağlı olarak değişiklik arz etmektedir. İnorganik civa tuzları ve civa buharı ile oluşan zehirlenmelerde en yoğun civa içeren organ böbreklerdir. Bununla birlikte organik civa zehirlenmelerinde görülen en önemli bulgular nörolojik bozukluklardır. Bunların başlıcaları parestezi, ataksi, dişartri ve sağırliktir. Organik civa kökenli (metil civa) zehirlenmelerinin en ciddiisi 1971-72 yıllarında Irak'ta meydana gelmiş ve 500'den fazla kişi ölmüştür. Bu olayın ithal buğdaylardan yapılan ekmeklerden kaynaklandığı ve bu ürünlerde fungusit kullanıldığı tespit edilmiştir (Klassen, 1986).

Hayatımızı kolaylaştıran her teknolojik üründe görülebildiği gibi pillerde bilhassa bilinçsiz kullanılması ve atıklarının gereği şekilde kontrol edilmemesi sonucunda çevreye oldukça önemli zararlar verebilmektedir. Günümüzde çeşitli kuruluşlar tarafından bu zararların minimuma indirilmesi için çalışılmaktadır. Bunun için pilin içinde bulunan zararlı kimyasal element ve bileşiklerin yeni teknolojiler geliştirilerek azaltılmasına hatta bulundurulmamasına uğraşılmaktadır.

Europile (Avrupa Pil Üreticileri Birliği) verilerine göre, 1985 yılında lityum pilleri hariç üretilen kuru pillerden çinkokarbon pili türünde % 0.01 oranında civaoksit pillerde %30 ve diğer pil türlerinde % 1 oranında civa metali kullanılmaktaydı (EB, 1991-92). Europile 10 Avrupa ülkesinde fabrikaları bulunan 12 şirket tarafından oluşturulmuş bir birliktir.

Bazı ülkelerdeki çevre araştırma kurumları, evde kullanılan pillerin çöpe atılması durumunda pillerdeki civanın su ve toprak kirlenmesine yol açtığını belirtmiş ve bu nedenle pillerin ayrı toplatılması gerektiğini savunmuşlardır. Ayrıca bu maksatla tüketim pazarının da kontrol edilmesini ve bu yönde kanuni düzenlemelerinin yapılmasını önermişlerdir. Buna paralel olarak, Avrupa Topluluğu da pillerle ilgili bir yönetmelik hazırlayarak topluluk üyesi ülkelerin farklı uygulamalara yönelerek pil ticaretinde meydana getirebilecekleri sorunları

ortadan kaldırmaya çalışmıştır. Bu maksatla, Avrupa topluluğunun 1 Ocak 1993 tarihinde uygulamaya konulmasını istediği şartlara göre; Civa oksit, nikel-kadmiyum ve kurşun-asit piller yeniden kullanma veya özel yöntemlerle bertaraf etme maksadıyla toplatılacaktır. Alkali mangan piller ise % 0.025 oranından fazla civa ihtiva etmeyecektir. Civa oksit pilleri haricindeki pil türlerinin üretiminde kullanılan civa miktarı oldukça azdır ve son yıllarda bu miktarın gittikçe daha da azaldığı aşağıda görülmektedir (EB,1991-92).

Pil tipi	Civa Oranı (%)	
	1985	1990
Civa oksit	30	30
Alkali mangan	1	0.025 max*
Gümüş oksit	1	0.5-1
Çinko-karbon	0.01	0.01 max*
Çinko-hava	1	0.5-1
Lityum	İz miktarda	

* Bazı pillerde civa bulunmamaktadır.

Civa oksit piller, çevreye önemli miktarda atık civa bırakmasına rağmen Avrupa pil piyasasında sadece % 2'lik bir paya sahiptir. Alkali mangan tipler % 38, çinko karbon tipleri % 54 ve diğer kalanlar % 6 pazar payına sahiptir. Civa oksitli piller bulunan civa oranı pilin ömrünü doğrudan etkilediğinden imalatla ancak uygun oranlarda azaltılabilmektedir. Çünkü, civa oksit pilin kimyasal yapı taşlarındandır. Civa metali diğer bütün pil türlerinde de, gaz oluşumunu azaltmak maksadıyla kullanılmakta olmasına rağmen son yıllardaki yeni teknolojik gelişmelerde birlikte pil içindeki kullanım oranı azaltılabilmektedir.

Pil atıklarının evsel atıklarla birlikte uzaklaştırılması halinde meydana gelebilecek muhtemel zararlar birçok ülkelerde yapılmakta olan çalışmalarda etraflıca araştırılmaktadır. Bu araştırmaların sonucunda uygulanabilecek basit önlemlerden sonra pillerin evsel atıklarla birlikte depolanması durumunda çevre kirliliğine neden olmadığı ortaya çıkmıştır. Bu değerlendirmede ayrıca

bahsedilen araştırmalardan sonra evlerde kullanılan pillerdeki civa oranının %70 kadar da azaltıldığı gözönünde tutulmuştur. Bu konuda en geniş araştırma Japon Pil ve Alet Endüstrisi Birliği tarafından 1985 yılında Fukuoka Üniversitesine yaptırılmış olan çalışmadır. Beş yıllık bu çalışmalar yukarıdaki bilgileri doğrulamaktadır.

Avrupa Birliđi her yıl 120 milyon ton evsel çöp üretmektedir. Pillerden (civa oksitli olanlar hariç) kaynaklanan civa miktarı bu miktarın içinde % 0.00002'lik (milyonda 0.2'lik) bir oran meydana getirmektedir. Hazırlanan programlara göre 1992 yılında bu oranın milyonda 0.1'e dūřürölmesi hedeflenmiştir. 1989 yılında evsel atıklardaki civanın sadece % 3'lük miktarı pillerden kaynaklanmıştır (EB, 1991-92).

Pillerin katı atıklar içindeki etkisinin bilinmesi için evre duyarlılığının artması neticesinde Europile tarafından temsil edilen Avrupa pil birliği, 1985 yılında pillerdeki civanın teknolojinin elverdiği oranda azaltılmasına karar vermiştir. Kademeli uygulama programı ile 1985 yılında alkali mangan pillerde ağırlıkça % 1 olan civa oranının 1990'da % 0.15'e ve 1992'de % 0.0025'e kadar dūřürölmesi planlanmıştır. Gerçekte ise civa oranı hedeflenenden çok daha hızlı dūřürölmüřtür. Bu nedenle Pil Birliđi 1994'ten itibaren genel maksatlı kullanılan bütön piller ve üretelerdeki civa miktarını azaltmayı da plana dahil etmiştir.

Avrupa'da 1994 yılından itibaren civanın sadece özel maksatlı pillerde (hesap makinası, fotoğraf makinası ve diğer teknik aletlerdeki pillerde) kullanılması hedeflenmiştir. Bu piller ise satılan toplam pil miktarının % 1'inden az bir oranı teşkil etmektedir. Pillerdeki civa miktarının % 94'ünü ihtiva eden bu özel kullanım maksatlı pillerin 1994 yılından sonra Avrupa topluluğu üyesi ölkelerde ayrı bir toplama sistemi ile biriktirilmesi ve özel depolama yöntemleri uygulanması planlanmıştır. evre kirliliğinin endüstriyel kaynakta azaltılması politikası çerçevesinde civa oksitli pillerin yerine teknolojinin elverdiği ölçüde daha dūřük civa ihtiva eden gümüş oksitli pillerin kullanılması da gerçekleştirilmeye çalışılmaktadır.

Çeşitli batarya materyallerin toksisitesi bilinmeye başlandığından beri, bataryaların çevre ve sağlık riskleri oluşturduğu kabul edilmektedir. Boya ve otomobil eksozundan kaynaklanan kurşun buharı ve kurşun bileşiklerinin solunması ve yutulmasının merkezi sinir sistemine zarar verebileceğinin ve herhangi bir kaynaktan (bataryaları kapsayan) ortaya çıkan kurşun içerikli materyallere maruz kalmaların azaltılması gerektiğinin farkına varılmıştır. Batarya üreticilerinin ekonomik amaçlardan dolayı zararlı etkileri tam olarak kabul edilmeden uzun süre önce kurşun geri kazanmaya başlamasına rağmen, toksisitesinin genel olarak farkında olunması işçilerin maruz kalma durumlarını azaltmaya ve fabrikalardan deşarj edilen kurşun miktarını azaltmaya götürmüştür. Civanın toksisitesi, civalı bataryalar geliştirilmeden önce bilinmektedir. Civa bataryaları ilk olarak ortaya çıktığı zaman endişelere neden olmuştur. Aslında dağılımları ve kullanımları oldukça sınırlıdır. Japonya'da Minamata Körfezin'deki, civa saçılması, civalı maddelerin fungusitleri öldürmek için kullanımı ve çeşitli ekosistemlerde geniş şekilde dağılmış olduğunu ve çeşitli yollarla besin zincirine girmiş olduğunu göstermektedir. Bataryaları içeren herhangi bir kaynaktan olası civanın buna neden olabileceği kaygısı gün geçtikçe artmaktadır. Kadmiyum, 1899'da keşfedilmiş olup Cd bataryalarda kullanımı ise yenidir. Kadmiyumun toksik bir metal olarak geç algılanmasının nedeni, Ni/Cd bataryalarının kullanımının oldukça geniş kapsamlı olmasından kaynaklanmaktadır.

Gerçekten, bataryaların muhtemel toksik etkileri hakkındaki halk endişesinin büyümesi, tüketiciye yönelik elektronik uygulamalar ve ardından artan miktarlarda belediye katı atıklarında görünmelerine göre bataryaların hızlı gelişmesi ve şimdiki genişleyen dağılımı ile yakından bağlantılıdır.

Bataryaların kontrol edilmeyen katı atıklarında uzaklaştırılmasının çevre üzerinde sahip olduğu etki çok büyük değildir. Doğrusu; birikimleri ve çevreye nihai girişlerinin zarara neden olabileceği kabul edilir. Meydana geldiği zamana aldirmeden, tercihen bataryaları geri kazanarak (zorlayıcı kısa vadeli ekonomik teşvikler olmasa bile), meydana gelebilecek böyle bir muhtemel sonucu



engellemek için en erken olasılığa sahip sürede gerekli adımlar atmak mantıklı görünmektedir.

Yüksek hacimli proseslerde yeniden işleme vasıtalarının tasarımında, en büyük hacim ihtimaline göre geleneksel metalurjik teknikler kullanılmaktadır. Hava, su ve katı madde deşarjları hakkında sınırlayıcı limitlerin sıkışması, daha özenli, daha etkin ve daha pahalı işlemler geri kazanımı kaçınılmaz kılmaktadır. Amaç, işlenecek materyallerden başka kapalı döngü vasıtalarını tam olarak çalıştırmaktır. Fakat pratikte bu imkansızdır.

* Tüm atık deşarjlarında toksik materyallerini konsantrasyonu tavsiye edilmiş limitlerden aşağıda olmalıdır.

* Bir fabrikadan belirli zaman periyotlarında deşarj edilen toksik materyallerin toplam miktarı tavsiye edilmiş limitlerden aşağıda olmalıdır. Ayrıca, deşarj hızları da önemlidir.

2.2.1. Bataryaların Sınıflandırılması

Çeşitli pazarlardaki değişik gereksinimlere sunmak üzere bir çok farklı batarya türü geliştirilmiştir . Aşağıdaki batarya tipleri arasında, işletme tarzlarına dayanarak ayırım yapılmaktadır.

2.2.1.1. Ana Bataryalar

Ana bataryalar diğerlerinden esasen şarj edilemez karakteristik özelliği ile ayırt edilirler. Elektrik enerjileri tüketildiği zaman ıskartaya çıkarılırlar. Çinko/Karbon, Alkali/Manganez, Gümüş/Çinko, Lityum/Manganez, Lityum/Sülfirdioksit, Lityum/Tionil Klorit gibi bataryalardır.

2.2.1.2. Ters Bataryalar

Ters bataryalar, tam kullanımdan önce mekanik veya piroteknik (fişeklerle ilgili) vasıtalar tarafından aktifleştirmeye ihtiyaç duyma özelliği (bu suretle,

bataryaların elektrot haznesi içine elektrolit enjekte edilir) ile ayırt edilen özel bir ana batarya tipidir. Bir kez kullanımdan sonra atılırlar. Gümüş/Çinko, su aktif Mağnezyum/kurşun Klorid, Amonyak Aktif Mağnezyum/Dinitrobenzen, Spin aktif kurşun/Fluoborik gibi bataryalardır.

2.2.1.3. Termal Bataryalar

Termal bataryalar dahili piroteknik vasıtalarla yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtılarak aktiveleştirilme özelliği ile ayırt edilen diğer bir ana ters batarya tipidir. Sadece yüksek sıcaklıklarda çalışır ve tek bir deşarjdan sonra atılırlar. Kalsiyum/Tungsten Oksit, Kalsiyum/Kalsiyum Kromat, Lityum /Demir Sülfid gibi bataryalardır.

2.2.1.4. Yakıt Pilleri

Yakıt pilleri, oksitleme maddesinin (katodik materyal) etraftaki havadan alınan oksijen özelliği ile ayırt edilen başka bir ana batarya tipidir. Bu bataryalar işlem boyunca havaya açık kalmalıdır. Metal/hava yakıt pilleri, negatif elektrotları deşarj edildiği zaman şarj edilirler. Alüminyum/Hava, Çinko/Hava, Metanol/Hava, Hidrojen/Oksijen gibi bataryalardır.

2.2.1.5. Sekonder Bataryalar

Sekonder bataryalar birçok kez yeniden kullanılabilen yeniden şarj edilebilir bataryalardır (tüketici bataryalar için yüzlerce kez ve özellikle tasarlanmış bataryalar için binlerce kez şarj edilebilirler). Nikel/Kadmiyum, Kurşun-Asit, Gümüş/Çinko, Nikel/Metal Hidrit gibi bataryalardır.

2.2.1.6. İleri Bataryalar

Farklı batarya tipleri geliştirilmiştir (fakat bazı önemli istisnalarla birlikte), bunlar henüz ticari öneme ulaşmıştır. Bunların arasında akım bataryaları ve

yüksek sıcaklık katı akış veya erimiş tuz bataryalarını söyleyebiliriz. Bu bataryaların bir kısmı yeniden şarj edilebilir ve bir kısmı sadece yüksek kapasite uygulamaları için uygundur. Çinko/Bromin, Sodyum/Sülfür, Katı Elektrolit ve Polimer sistemler gibi bataryalardır.

Çeşitli uygulamalar ile farklı batarya tiplerinin yaygınlaşması, çevreye atık olarak atılmaları bakımından önemli bir kaygıdır. Ters ve termal bataryalar sadece askeri organizasyonlar tarafından kullanılır ve onların uzaklaştırılması özeldir. Ana ve sekonder bataryaların uzaklaştırılmasında ise bir dereceye kadar kontrol edilmeleri oldukça yüksektir. Yeniden şarj edilebilen bataryalar için ayrıca bir sınıflama düşünülebilir. Hızlı operatörler tarafından kullanılan herhangi bir batarya türüne ek olarak hareketli alet ve otomotiv tipi bataryaların kullanımı ve uzaklaştırılması, kullanıcılar tarafından daha iyi kontrol edilmektedir. Gerçekte, bu kategoriye giren bataryaların büyük bir kısmı zaten, deşarj alanlarında katı atıklardan daha fazla geri kazanılmaktadır. Başlıca çevresel problemler daha küçük boyutlu bataryalar (hem ana hem de sekonder) ile yakından ilgilidir ki bunlar, genel halk tarafından çeşitli uygulamalarda yaygın olarak kullanılır ve kontrolsüz bir şekilde atılırlar.

Farklı şekillerdeki kullanılan batarya tiplerinin önemli dercede değişebildiği ilginç bir gözlemdir (Toshio,1990). Mesela, düşük maliyetli çinko/karbon bataryaları az gelişmiş ülkelerde, daha pahalı alkali mangan bataryalarından daha yaygındır. Alkali-mangan bataryalar gelişmiş ülkelerde oldukça önemlidir. Batarya kullanımının, tüketici-elektronik aygıtların kullanımıyla sıkıca bağlanacağı gözükmemektedir. Belli bir şekilde kullanılan bataryaların ürün karışımı, o ülke için batarya kazanma ve uzaklaştırma prosesleri tasarlandığı zaman ele alınmayı gerektirir.

2.2.2. Batarya Ömrü Döngüleri

Tüketim bataryalarının tipik ömür döngüsü onların kullanım miktarına bağlıdır. Portatif aygıtlarda kullanılan ana bataryalar çoğunlukla evsel çöplerle

atılmaktadır. Geri kazanma ve uygun uzaklaştırma amacıyla harcanmış bataryaların toplanması için iyice düşünülmüş çabaların sarf edildiği toplumlar bulunmaktadır. Harcanmış bataryaları üreticilere geri döndürmek ve ya geri kazanma, uygun uzaklaştırma amacıyla onları toplamak için batarya satıcılarının teşvik edici programlara katıldığı istisnai toplumlarda vardır. Böyle programların büyüklüğü henüz oldukça sınırlıdır ve harcanmış ana tüketim bataryalarının uzaklaştırılması ile ortaya çıkabilen çevresel problemleri azaltmaya çok az katkıda bulunmaktadır.

Küçük nikel/kadmiyum ve kurşun-asit bataryaları genellikle aynı şekilde geri kazanılır. Birkaç istisnaya birlikte daha büyük yeniden şarj edilebilir bataryalar (özellikle otomotiv bataryaları) üreticiler tarafından geri kazanma amacıyla ve ya onların gerçek metal değerlerinin yeniden elde edilmesi için hurda metal işletmecileri tarafından işlenerek geri döndürülmektedir.

Dikkatsiz ve ya su istimal nedeniyle ve ya çarpışmalar ve ya yangınlar gibi diğer olaylardan dolayı neden olunan batarya hasarları meydana gelmektedir. Bu tür oluşumlar, yakın kişiler ve ya lokal çevre üzerinde istenmeyen etkilerle birlikte asit ve ya alkali yanmalar, toksik buharlar ve ya patlamalar gibi aşırı toksik zararlı madde konsantrasyonlarını ve ya diğer tehlikeleri üretebilir. Lokal ve geçici etkilerden başka, bu tür olaylar nadirdir ve genel olarak çevre kirlenmesine önemli derecede katkı yapmamaktadır.

2.2.3. Metaryallerine Göre Bataryalar

Bugün mevcut bataryaların çoğu yüksek kalitede olup, sağlamdır. İçeriklerinin bozulması ve ya dökülme olmamaktadır. Bu yüzden bizim ilgilimiz normal kullanım esnasında ne olabileceğine karşı daha az bilgiye sahip olmamızdır. Fakat, bataryalar atık şekline dönüştürüldüğünde ve bozulduğu (dolgu alanlarında ve ya geri kazanma esnasında olup olmayan) ve onların içeriklerinin doğrudan doğruya çevreye girdiği zaman muhtemel olarak önemli tedbirler alınmalıdır. Uygun işleme, uzaklaştırma ve geri kazanma metodlarının

tasarımı için bataryalar içinde ihtiva edilen materyallerin ne olduğunu bilmek gereklidir. Aşağıda, en çok kullanılan bataryalarda mevcut belli başlı kimyasal türlerle ilgili bilgiler verilmiştir. Daha az kullanılan bataryaların içerikleri hakkındaki bilgi , üreticilerinden ve ya bataryalarda yapılan kimyasal analizler yoluyla elde edilebilir.

2.2.3.1. Çinko/Karbon Bataryalar (Düzenli ve Ağır Güç)

Demir kılıf, (zayıf, az miktarda bakır mevcut olabilir) çinko azot, (Kadmiyum ve kurşun içerebilir), bazı metal kirlilikleri olan mangandioksit katot, karbon, asetilen kasası ve grafit, amonyum klorit elektrolit, çinko klorit,(kromat mevcut olabilir), kola (nişasta), kağıtasfaltlı maddeler, polipropilenden oluşmaktadır.

2.2.3.2. Alkali Manganez Bataryalar

Nikel kaplı çelik kılıf (zayıf, az miktarda bakır mevcut olabilir). Özelleştirilmemiş aşınma inhibitörleri olan çinko azot çok az civa mangandioksit katot (yüksek saflık) karbon, iletken bileşken çözünmüş çinko oksitli potasyum hidroksit elektrolit selofan, naylon karboksimetil selülozdan oluşmaktadır.

2.2.3.3. Gümüşoksit Piller

Gümüş oksitin manganoksit yerine geçmesi hariç esasen alkali mangan pilleri gibi aynı bileşenlerden oluşmaktadır.

2.2.3.4. Civa Piller

Civa oksitin manganoksit yerine geçmesi hariç esasen, alkali mangan pilleri gibi aynı bileşenlerden oluşurlar. Katot gümüş mevcut olabilir.

2.2.3.5. Çinko / Hava Piller

Teflon tipi bağlayıcılara ilaveten katalizörler olarak karbon, az miktarda gümüş, mangandioksit ve bazı ağır metaller içerebilen katalitik bir elektrot ile mangandioksitin yer değiştirmesi hariç, alkali mangan pilleri gibi aynı özelliklerdedirler.

2.2.3.6. Lityum, Mangan Bataryaları

Nikel kaplı çelik, kılıf bir metal elekli ve ya eleksiz lityum azot mangandioksit (yüksek saflık), karbon iletken bileşen, teflon bağlayıcı poligropilen separatör ve yalıtkan organik çözücü elektrolit (halen kullanılan çözücüler farklı üreticilerden dolayı pillerde farklı olabilir) tipik olarak propilen karbonat, dimetoksietan ve ya benzer çözücüler içerirler.

Lityum perklorat, lityum hekzaflora arsenat ve lityum tetrafloraborat gibi elektrolitik tuzlardan oluşurlar.

2.2.3.7. Tionil Klorit Bataryalar

Paslanmaz çelik ve ya nikel kaplı çelik kılıf, tionil klorit aktif katot materyali, nikel ızgaralı teflon bağlanmış karbon akım kollektörü, lityum aliminyum I-klorit elektrolitik tuz, fiber-glas seperatörden oluşmaktadırlar.

2.2.3.8. Kurşun-Asit Bataryalar

Polipropilen ve ya sert kauçuk kılıf, antimon ve ya kalsiyum alaşımlı içeriklere sahip kurşun azot (düşük konsantrasyonlarda diğer metaller mevcut olabilir), kurşundioksit katot, sülfirik asit elektrolit, polivinil klorit, poliolofofinler, fenolik kaplı kağıt epoksi tıkaçlardan meydana gelmektedir.

2.2.3.9. Nikel-Kadmiyum Bataryalar

Naylon polipropilen ve ya paslanmaz çelik kılıf, nikel kaplı bakır uçlar, kadmiyum anotlar, nikel oksihidroksit elektrolit, naylon ve ya polipropilen separatörler (ıslatma meddeleri düşük konsatrasyonlarda mevcut olabilir) bataryalarında kadmiyum yerine kullanılan metal hidritlerin vanadyum (V), lantanyum (La), kobalt (Co) ve çoğu toksik olabilen çeşitli metal bileşikleri (58'den 71'e kadar değişen atom sayılarına sahip metaller) gibi ağır metalleri içermesi muhtemeldir.

Batarya probleminin en önemli yönü, batarya materyallerinin çeşitli ekosistemlerdeki davranışlarıdır. Dolgu alanlarından katıdan özütlenme yoluyla ve ya yakma fırınlarından atmosfer yoluyla ekosistemlere girip girmediğidir.

2.2.3.10. Nikel-Metal Hidrit Bataryalar

Kadmiyum ve kadmiyum hidroksitin nikel, kobalt, lantanyum ve çeşitli metal karışımli bileşikler (nadir yeryüzü metalleri) içere bilen bir metaller karışımı ve hidrojenden oluşan bir metal hidritin yerine kullanılması hariç, Ni/Cd bataryaları gibi aynı içeriklerden oluşurlar.

Çeşitli bataryaların ağırlık yüzdeleri bakımından yaklaşık metal içerikleri aşağıdaki gibidir (Sequeira, 1994).

Zn/c	Fe (25), Zn (20), Mn (20), Hg (< 0,01)
Alk/Mn	Mn (30), Fe (25), Zn (15), Hg (<0,025)
Zn/Ag ₂ O	Fe (40), Ag (30), Zn (10), Hg (< 1)
Zn/HgO	Fe (40), Hg (30), Zn (10)
Zn/O ₂	Fe (45), Zn (30) Hg (<1)
Li/MnO ₂	Fe (50), Mn (25), Li (2)
Pb-Asit	Pb (65)
Ni/Cd	Fe (35), Ni(20), Cd (20)

2.2.4. Bataryaların Çevre Üzerine Etkileri

Bataryaların kontrolsuzca uzaklaştırılmasından dolayı ortaya çıkarılan problem basit olarak şöyle ifade edilir. Bazı bataryalar, çevreye enjeksiyonu zarara neden olabilen toksik materyalleri içerir. Bölge alanına bırakıldığı zaman toksik materyaller bölgesel yeraltı su sistemine girebilir ve çeşitli yollarla besin zinciri içinde taşınır. Uygunsuz şekilde tasarlanmış ve ya çalıştırılmış yakma fırınlarında işlenirse toksik materyaller havada taşınma yoluyla çevreye girebilir. Lityum bataryalardaki organik çözücüler ve diğer materyaller şimdilik önemli bir problem arz etmemesine rağmen, atıldıktan sonra uygunsuzca işlenirse zarara neden olabilirler.

Toksik materyallerin ekosistemlerde izledikleri yolu etkileyen bir çok faktör iyice bilinmemektedir. Bu nedenle böyle materyallerin nasıl ve ne zaman besin zincirine girebildiğini tahmin etmek ve zararlı etkilerinin büyüklüğünü nicelendirmek zordur. Halk sağlığına karşı gerçek ve potansiyel tehdit olarak kabul edilirse çoğu idare, toksik materyallerin ekosistemlere muhtemel girişini kaynakta engelleme çalışacaktır.

Kurşunun uzun süreden beri bilinen toksisitesinden başka, kurşun asit bataryalarının uygunsuz işlenmesi ve uzaklaştırılması ile beraber gelen tehlikeleri azaltmak için alınan tedbirlerden başka son zamanlarda sadece, diğer toksik materyallerin bırakıldığı çevreyi kontrol etme gerekliliği üzerinde odaklanılmıştır. Bu materyallerin en kritiği kadmiyum ve civadır. Bugün birçok ülkede devam eden çabalar, gelecek yıllar boyunca çeşitli ekosistemlere deşarj edilme olasılığı olan civa ve kadmiyum miktarında önemli azalmalara ulaşılabileceğini akla getirmektedir. Bununla birlikte geçmiş yıllar boyunca alkali mangan ve nikel-kadmiyum bataryalarının kontrolsuzca uzaklaştırılması, daha eski dolgu alanlarına bilinmeyen bir miktarda civa ve kadmiyum eklenmiştir. Onların çeşitli eko sistemlerde dağılması, mevcut dolgu alanlarına herhangi bir civa ve kadmiyum eklemeleri yapılmassa bile, bir süre için devam etme olasılığı olan potansiyel bir tehdit ifade eder. Bu problemlerin kırsal alanlardan ziyade kentsel

alanlarda ve dolgu alanlarına yakın toplumlarda karşılaşılan olasılığı daha fazladır. Savunmasız toplumlarda uygulanan su arıtma metodlarının bataryalar ve diğer atıklardan kaynaklanan civa, kurşun, kadmiyum ve diğer toksik meteryalleri gidermede etkili olup olmayacağı açık bir sorudur. Biz, ne toksik materyallerin dolgu alanlarında sağlam kalmasıyla birlikte gelen önemli problemleri ne de zehir gideren dolgu alanlarının olabilirliğini tartışamayız (Royer et al, 1991).

Civa, kadmiyum ve kurşunun yutulmasıyla neden olunan ciddi sağlık problemlerinin doğası aşağıda söz konusudur. Bununla birlikte, bataryalardan başka kaynaklar da bu materyallerden muhtemel ve çevre sağlık problemlığının büyüklüğüne katkıda bulunur. Barnett ve Wolsky (6), batarya başlayan Birleşik Devletler'de üretilen toplam kurşun, kadmiyum ve civa miktarlarının oranı hakkında bilgi toplamış ve Tablo.2.5'de; Batı Avrupa için ise Tablo.2.6.'da verilmiştir (Barnett and Wolsky, 1990; Sequeira, 1994).

Tablo. 2.5. Amerika Birleşik Devletlerinde Pb, Cd ve Hg Tüketimleri

Materyal	Toplam Tüketim (Ton)	Bataryalardaki %Toplam
Kurşun	1.28×10^6	78.9
Kadmiyum	4.1×10^3	27.0
Civa	4.2×10^3	20.6

Tablo.2.6. Batı Avrupa İçin Tüketilen Pb, Ca ve Hg Miktarları

Materyal	Toplam Tüketim (Ton)	Bataryalardaki Toplam %
Kurşun	1.58×10^6	44
Kadmiyum	6.1×10^3	23
Civa	2.0	3

Harcanan kurşun-asit bataryaların önemli bir kısmının geri kazanıldığı ve deşarj edilmediği not edilebilir. ABD'de kurşun-asit bataryalarında kullanılan kurşunun yaklaşık % 55'i geri kazanılmıştır (1989) ve benzer şekillerin,

endüstrileşmiş diğer ülkelere şimdi değilse bile yakın zamanda uygulanması muhtemeldir. Ni/Cd bataryalara gelince, daha az bir kısmı geri kazanılır fakat bu durumun akarsular üzerindeki olumsuz etkileri daha fazla geri kazanma faaliyetleri olarak gelişmesi olasıdır. Batarya endüstrisi, ürünlerinden kaynaklanan civayı azaltmak için geçmiş on yıl boyunca bir birlik kurdu ve nisbeten başarılı çaba sarfetti ve civa geri kazanma ile birlikte bu çabaların bataryalardan kaynaklanan civanın ortak atık akıntılarının eklenmesini önemli derecede azaltması sağlanmıştır. Bütün probleme göre batarya katkılarının bir endişe konusu olduğu açık hale gelmektedir. Halk sağlığı probleminin çözümü bu halk kirleticilerinin bütün kaynaklarını kapsayacak ihtiyaç duyulan tasfiyeleri genişleterek bir bütün olarak yaklaşılmalı gerektirir.

Uygunsuz şekilde uzaklaştırılmış bataryalardan ve diğer kaynaklardan oluşan toksik materyaller ulusal sınırlardan öteye uzanan ekosistemlere girebildiğinden dolayı, çevre probleminin çözümü teknik işbirliğinden ziyade uluslararası işbirliğine ihtiyaç duyar. Avrupa Uluslar Topluluğu'nun çabaları (Bennett,1990; Eloy, 1991), daha yapılacak çok şey olmasına rağmen uluslar arası bir çatı içinde ne yapılabileceğinin iyi bir örneğidir.

2.2.5. Bataryaların Toksisitesi

Batarya üretimi esnasında ve işçilerin toksik ve zararlı batarya bileşikleriyle direkt temasa geçebildiği batarya uzaklaştırma/ geri kazanma işlemleri esnasında farklı bir durum vardır. Ek olarak, bir toplumun üyeleri batarya atıklarının uygunsuz uzaklaştırılması ve toksik batarya materyallerinin onların ekosistemlerine enjeksiyonu nedeniyle toksik batarya materyallerine farkında olmadan maruz kalabilirler. İkinci durum insan, hayvan ve bitki hayatını ters şekilde etkileyebilir. Genel olarak belirli bir materyalin toksik etkisi, maruz kalma tarzı ve onun konsantrasyonuna (temasla, yutmayla, solumayla veya bunların bir kombinasyonu ile olup olmadığı) bağlıdır.

Düzenli iklim bir ülkeden başka ülkeye değişmesine rağmen, bataryaların yapıldığı ülkelerin bir kaçında şimdi bir süre boyunca üretim çevresi fazla ve ya az bir dizi kontrole tabi tutulur. Yönetmelikler bilindiği kadarıyla kullanılan materyallerin tabiatını dikkate alır ve toksik atık materyallerin işlenmesi ve deşarjını düzenleyen prosedürler ve/veya kurallara ek olarak kısa süreli ve uzun süreli maruz kalma durumlarına uygulanabilir limitler sağlarlar. Bataryaların yapıldığı çoğu ülkelerde batarya üretim işlemleri akla uygun şekilde iyice kontrol edildiğinden dolayı ve üreticiler işlemleriyle ortak olan kazalardan haberdar olduklarından dolayı, çevre problemlerinin batarya üretim hususu burada tartışılmayacaktır. Genel olarak bataryaların uzaklaştırılmasıyla ilgili potansiyel toplum tehlikelerine ileride sadece dikkat çekilecektir. Genel toplum ile ilgili olabilen uzaklaştırma/geri kazanma hususları hakkındaki uyarıya odaklanacağız.

Günümüzde en önemli çevre kaygısı oluşturan batarya materyalleri civa, kurşun ve kadmiyumdan, son çabalar çevredeki dispersiyonlarının azalmasına önemli derecede katkıda bulunmuştur. Mesela, geçmişte farkedilir bir miktarda civa içeren alkali-mangan bataryaların yeniden tasarımı, pratik olarak civadan yoksun olan yeni bir alkali mangan bataryalarının oluşumunu doğurmuştur. Kurşun-asit bataryaların geri kazanılması bir süre için denenmiş çevreye girme ihtimali olan kurşun miktarında önemli bir azalma olmuştur. Kadmiyuma gelince, bir kısmı elde kalmakta fakat nikel/metal hidrit bataryalarının nikel/kadmiyum bataryalar için bir yedek olarak muallaktaki başlangıcı bu problemi daha fazla azaltabilir.

Hedeflerimizden dolayı, bataryalarda mevcut toksik maddelerin detaylı tıbbi ve halk sağlığı hususlarını tartışmaya gerek yoktur. Etkilerinin bir çok olduğunu ve değiştiğini ve toksik maddelerinin ve ya onların türevlerinin vücutta birikerek kalmaları yüzünden uzun süreli geciken etkilere ilaveten kısa süreli etkilere uzun süreli etkiler arasında değişebildiğini söylemek yeterlidir. Birçok batarya materyalinin insan sağlığı üzerindeki etkileri hakkındaki bilgi Sax ve Lewis (1989) tarafından hazırlanan etraflı listede ve onlar tarafından verilen referanslarda mevcuttur.

Bir materyalin rölatif toksisitesi, kısa süreli maruz kalmalar için zaman ağırlıklı ortalama maruz kalma (TWA) ve ya e ik limit değeri (TLV) bakımından maksimum izin verilif maruz kalma ile ifade edilir. Özellikle uzun süreli, düşük seviyeli maruz kalmaların etkileri hakkında daha fazla bilgi mevcut hızla geldiğinde, genel olarak kabul edilmiş değerlerin d   r lebilmesi ihtimali olup, seçilmiş bazı değerler şunlardır (Sax and Lewis, 1989).

Kurşun	TWA:	0.05	mg/m ³
Kadmiyum	TLV:	0.07	mg/m ³
Civa	TLV:	0.05	mg/m ³

Bu değerler imalat, geri kazanma ve ya uzaklaştırma işlemlerinin olduğu batarya proses işlemlerine maruz kalan işçilere uygulanır.   me suyuna uygulanabilen bu değerler genel halk ile daha fazla ilgili olabilir. Amerika Birleşik Devletlerin'deki ulusal düzenlemelerde aşağıdaki değerler bulunmuştur (Sequeira, 1994).

Kurşun:	0.050	mg/l
Kadmiyum:	0.010	mg/l
Civa:	0.002	mg/l

Lityum ve ya metal hidrit teknolojilerine dayanan ileri bataryaların ortaya  ıkı ı henüz bir  evre problemini üreten bir noktaya ula mamı tır. Fakat, kullanımları daha yaygın hale geldiğinde ek  evre problemlerine neden olacaktır. Özellikle tionil klorit (TLV= 1 ppm) ve ya sülfür dioksit (TLV=2 ppm) ve asetonitril (TWA=40 ppm) içeren lityum bataryaları sadece toksisitelerinden dolayı değil aynı zamanda lityum metali ile ortak olan yangın tehlikesinden dolayı uzaklaştırma problemi üretebilir.  abuk tutu abilen çeşitli organik çözücülere /örneğin; metil format, tetrahidrofuran ve diğerleri) ilaveten lityum bataryaları, kullanıcı düzeyinde uzaklaştırma / geri kazanma düzeyindeki kadar çok olmasa da tuzlar (lityum tetraflora borat, lityum hekzaflora arsenat, lityum perklorat ve diğerleri) ve çoğunun  evre problemi oluşturan çeşitli ağır metalleri içerir.

2.2.6. Atıksulardaki Kurşun Konsantrasyonları ve Arıtımı

2.2.6.1. Atıksulardaki Kurşun Konsantrasyonları

Kurşun; akümülatör bataryalar pigmentler, kurşunlanmış camlar, yakıtlar, kibritler, fotoğraf materyalleri ve patlayıcıların üretiminde bir endüstriyel hammadde olarak kullanılır.

Akümülatör batarya endüstrisi kurşunu çok fazla tüketmektedir. Ayrıca üretilen benzine ilave edilen petrol endüstrisinde de oldukça fazla kullanılmaktadır. Batarya üretiminde 11-77 galon/batarya arasında su kullanıldığı ve bunun sonucunda 4.54-6810 mg arasında kurşun kaybı/batarya üretimi olduğu incelenen 8 adet tesisten elde edilen verilerde görülmüştür (Hall, 1972; Haas and Miller, 1972). Batarya üretiminde en yüksek kurşun konsantrasyonları plaka hazırlama bölümünden kaynaklanmaktadır. Bu suyun pH'sı, 3'ün altındadır. Bu atık sularda yüksek konsantrasyonlarda çözünmüş kurşun bulunmaktadır. Eski bataryalarda kurşun geri kazanımında ikincil bir kurşun-batarya tesisinden kaynaklanan atıksularda 11.7 mg/l kurşun olduğu belirtilmiştir (Mezey, 1979; Patterson, 1985).

Petrol rafinasyonunda kurşun kullanımında (sodyum plumbite olarak) kurşun çamuru oluşur. Bu çamurdaki kurşun genellikle geri kazanılır. Kurşun ayrıca bir çok kaplama atıklarında da bulunur. Kurşun; civata somunları, civatalar, rulmanlar ve akümülatör batarya parçalarının üzerine bir koruyucu tabaka şeklinde kaplanır. Kaplama banyolarında fluorosilikat ve fluoroborat çok sıkça kullanılır. Kaplama işlemi durulama atıksularındaki kurşun konsantrasyonunun 98 mg/l'den daha yüksek olduğu rapor edilmiştir (Pinkerton, 1962; Patterson, 1985). Makine parçalarının kaplandığı bir tesisteki atık sulardaki kurşun içeriğinin 2-140 mg/l arasında değiştiği ifade edilmiştir (Patterson, 1985). Ayrıca kirlenmiş kaplama banyosu atıksularında, yani atılacak atıksularda yüksek konsantrasyonlarda kurşun bulunmaktadır.

Bir boya pigmenti olarak kullanılan kromat-sarı pigmentler kurşun asetat ve nitrat ile, Na_2CrO_4 ve $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ arasındaki reaksiyonla üretilir. Kromat sarı pigmentler çok fazla kullanılan pigmentlerdir. Diğer taraftan molibdat-kromat oranj pigmentinin daha az kullanıldığı görülmektedir. Molibdat kromat oranj pigmentinin içeriğinde PbSO_4 , kromat ve molibdat bulunmaktadır. Kromat-sarı pigmenti üretiminde çıkış kurşun seviyesi 0.2-172 mg/l arasında değişmektedir (Patterson, 1985). Molibdat kromat-oranj pigment üretiminde atık kurşun içeriğinin 843 mg/l olduğu görülmüştür. Buradaki kurşun çözünmeyen kurşun formundadır.

Cam üretiminde seyreltik asit çözeltileri ile cam üretim malzemesi karışımının çözünmesi sonucu asidik atıksularda kurşun ve flor bulunmakta olup, kurşun konsantrasyonunun 400 mg/l olduğu belirtilmiştir (Rohrer, 1971).

Kurşun madenleri, madencilik ve eritme işlemlerinde de kurşun kirliliği görülmektedir. Tablo 2.7'de maden proses atıksularının özellikleri verilmiştir.

Tablo 2.7. Maden Proses Atıksularındaki Kurşun İçeriği

Endüstri	Proses	pH	Kurşun Konsantrasyonu, mg/l
Kurşun	Ergitme	—	0.07-0.16
	Curuf Granülasyonu	7.6-8.3	0.30-0.85
	Fırçalayarak Temizleme Suyu	6.5-6.8	0.50-0.52
Bakır	Curuf Granülasyon	6.4-8.1	0.04-7.4
	Fırçalayarak Temizleme Suyu	1.8-2.5	0.91-9.77
	Arsenik Geri Kazanma	3.8-4.4	7.7

Asit maden drenaj işlemlerinde kurşun konsantrasyonlarına rastlanmaktadır. Maden filizi ayrıldıktan sonraki tortuların depolandığı atık havuzundaki kurşun içeriği 0.67 mg/l (pH=2) iken, maden drenajında ise 0.02-4.6 mg/l (pH=2-3.4) arasında değiştiği ifade edilmiştir (Hill, 1972; Huck and Leclair, 1975). Bu pH değerlerinde kurşun çözünür formdadır.

Bir çok atıkta kurşun inorganik kurşun formundadır. Diğer taraftan tetraetilkurşun atıksularında önemli derecede organik kurşun bileşikleri bulunmaktadır. Bu bileşikler çökmeyi engellemek için ilave edilmektedir.

Diğer kurşun içeren atıksuların kaynakları çelik üretimi, klor üretim işlemleri ve lastik hortum üretim işlemleridir. Tablo.2.8.'de endüstriyel atıksulardaki kurşun seviyeleri verilmiştir (Patterson, 1985).

2.2.6.2. Kurşun Arıtım Teknolojileri

Atıksulardaki çözünür kurşun iyonunun arıtımı, kimyasal çöktürme ile oluşan çöktürmelerin giderimi şeklinde düşünülmektedir. Çöktürme işleminde genellikle; kireç, kostik, soda külü, amonyak trisodyum fosfat, sodyum sülfür, demir sülfat gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Atıksudaki kurşun; $PbCO_3$, $Pb(OH)_2$, PbS , $Pb_3(PO_4)_2$, $PbSO_4$ şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılır. $Ca(OH)_2$ ve $FeSO_4$ gibi koagülantlar kullanılarak koagülasyonla giderilebilir. Ayrıca Alum, Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyon, iyon değişirme, adsorpsiyon gibi arıtım yöntemleriyle de atıksulardan giderilir ve geri kazanılabilir.

Tablo 2.8.Endüstriyel Atıksulardaki Kurşun Seviyeleri (Patterson, 1985)

Endüstri	Konsantrasyon, (mg/l)
Batarya üretimi	11,7
Partikül kurşun	0.4-66.5
Çözünür kurşun	0.5-25
Kaplama	0-140
Kaplama asitle temizleme sıvıları	10
Televizyon tüpü üretimi	380-400
Baskılı devre bord üretimi	1.65
Cam üretimi	0.43-100
Porselen emayeleme	2.9
Klor-alkali tesisi	1.160
Maden proses suyu	0.018-0.098
Cephane tesisi	6.5
Organik tetraetil kurşun üretimi	126.7-144.8
İnorganik tetraetil kurşun üretimi	66.1-84.9
Kullanılmış mürekkep	94
Boya ve mürekkep formülasyonu	1-200
Boya üretimi	1.1-10
Pigment üretimi	0.2-843
Tekstil boyama	8.4
Çelik üretimi (vakumla gaz giderim prosesi)	0.47-1.39
Lastik hortum üretimi (kurşun kaplama prosesi)	63
Dökümhaneler	7.7-170
Piston halka üretimi	94.6

2.2.6.2.1. Kimyasal Çöktürme

Atıksulardaki kurşun, genellikle kurşun karbonat ($PbCO_3$) veya kurşun hidroksit $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülerek giderilir. Kimyasal çöktürme işlemi; atıksuda bulunan karbonat miktarı ve ya ilave edilecek karbonat miktarı ve atıksuyun pH'sına bağlıdır. Kurşun içeren atıksular genellikle asidik karakterde olduklarından karbonat konsantrasyonları oldukça düşüktür. Bundan dolayı atık

sulara eğer dışardan karbonat ilave edilmezse kurşun iyonu $Pb(OH)_2$ şeklinde çökelecektir. Oluşan çamurun susuzlaştırılmasına ait özellikler ve istenen çökelmenin sağlanması açısından $PbCO_3$ 'ın çöktürülmesi $Pb(OH)_2$ 'den daha iyidir. Daha fazla çökelti oluşur. $pH=7$ civarında $PbCO_3$ genellikle $Pb(OH)_2$ 'den daha çok çözünmezdir, yani çözünürlüğü oldukça düşüktür. Kurşunun kurşun karbonat şeklinde çöktürülmesi için gerekli karbonat konsantrasyonu (optimum) 200 mg/l $CaCO_3$ olduğu belirtilmiştir (Naylor and Dague, 1975).

Aşırı miktarda karbonat ilavesi ve ya $pH=9$ 'un üzerine çıktığında arıtmada çöktürme verimi azalacaktır. Atıksulardan kurşunun $PbCO_3$ şeklinde çöktürülmesinde optimum $pH=7.5-9$ arasında olduğu bir çok araştırmacı tarafından ifade edilmiştir. (Rohrer, 1975; Naylor and Dague, 1975; Hem and Durum, 1973; Day et al, 1974; Patterson et al, 1977).

Kurşunun; $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülmesinde optimum çökeltme pH değeri üzerinde literatürde farklı görüşler mevcuttur. Bir çalışmada Pb^{2+} 'nin $Pb(OH)_2$ şeklinde çöktürülmesinde optimum $pH=6$ olduğu (Dean et al, 1972, diğer bir çalışmada ise optimum $pH=6-7$ arasında olduğu (Patterson, 1985) ileri sürülmüştür. Bir metal kaplama işleminden oluşan atıksuların etkili kurşun gideriminin $pH=8.7-9.3$ arasında gerçekleştiği, hatta yüksek pH 'lar bile ($pH=10$ 'ın üzerinde) tavsiye edilmektedir. (Nilson, 1971).

Tesis verileri ve teorik çözünürlük hesaplamalarının ikisinde en etkili $Pb(OH)_2$ çökeltmesinin $pH=10$ civarında meydana geldiğini göstermektedir (Hem and Durum, 1973; Day et al, 1974).

Bu pH aralığında çıkış kurşun konsantrasyonunun 0.01-0.03 mg/e arasında değiştiği ifade edilmiştir. $Pb(OH)_2$ 'in optimum çökeltme pH değerinin sınırlı olduğu gözlenmiştir. Daha büyük pH değerlerinde ise $Pb(OH)_2$ 'in oluşum veriminin hızlı bir şekilde azaldığı deneysel olarak saptanmıştır. Ayrıca çökelti çamurlarından kurşunun geri kazanabileceği rapor edilmiştir (Patterson, 1985).

Bir çok çöktürülerek arıtım sisteminde, özellikle çöktürerek kurşun gideriminde iki önemli faktör ön plana çıkmaktadır. Kurşunun kimyasal çöktürme ile kurşun giderimini etkileyen bu önemli faktörler; kurşunun çözünürlüğü ve çöktürülen kurşunun çökebilirliği. Burada çıkış filtrasyonu uygulanmıştır. Bu iki faktörün etkisi tablo 2.9'da görülmektedir.

Tablo.2.9. Kurşun Giderimi Üzerine pH'ının Etkisi

Çökelti Üst Fazı		Çözünür Konsantrasyon		
pH	Konsantyon (mg/l)	pH	(a) Pb (mg/l)	(b) Pb (mg/l)
5.2	107	--	--	--
--	--	6.3	24.6	1.30
--	--	6.6	1.10	--
7.1	37	7.1	--	0.035
--	--	7.4	0.131	0.025
--	--	7.6	--	0.040
8	11.9	8.5	0.055	0.075
9.2	10.7	9.4	0.215	4.10
10.5	2.9	10.50	0.150	--
10.8	1.5	10.80	--	8.36
11	4.2	--	--	--
11.6	8.9	--	--	--

* (a) İnorganik karbon 2 mg/l'den daha az

* (b) İnorganik Karbon 3-5 mg/l

Yapılan ilk çalışmada (Tablo.2.9) değişik pH'larda kurşunun çöktürülmesi incelenmiş olup, çökeltinin üstündeki duru fazdan alınan örneklerde kurşun analizi yapılmıştır. En düşük kurşun konsantrasyonuna pH=10.8'de (1.50 mg Pb/l) rastlanmıştır (Netzer *et al*, 1973). Aynı tablo üzerinde sonuçları verilen diğer bir çalışmada ise, değişik pH değerlerinde çözünür kurşun konsantrasyonları ölçülebilir karbonat varlığında tesbit edilmiştir (Mc Andrew, 1979).

Karbonat yoksa bu durumda $Pb(OH)_2$ 'in çökmesi mümkündür. Minimum çözünür kurşun $pH=8.50$ 'de oluşur ve pH 'ın yükselmesi ile artar. Ortamda düşük seviyelerde karbonun varlığından dolayı minimum çözülür kurşun konsantrasyonu $pH=7.40$ 'de meydana gelmektedir. Deneysel sonuçlar arıtım pH ve atıksu karbonat konsantrasyonu, ayrıca katı giderim verimi gibi kompleks etkileşimleri içeren gerçek arıtım tesis verilerini bir temel oluşturur. Sadece çöktürücü kullanılan bir tesiste düşük karbonatlı atıksuyun $pH=10.5-11$ 'de en iyi sonucu elde etmek mümkündür (Tablo.2.9). Aynı tesiste filtrasyon kullanılarak, $pH=8.50$ üzerindeki bir arıtımda en düşük kurşun konsantrasyonu elde edilmiştir. Eğer atıksu içerisinde düşük konsantrasyonlarda bile karbonat varsa optimum arıtım $pH=7-7.5$ olarak önerilebilir.

Sınırlı ve mümkün olan optimum pH 'da kurşunun çöktürülmesi, $Pb(OH)_2$ olarak özel bir problem teşkil eder. Çünkü atıksu içerisinde farklı optimum pH 'larda bazı metallerin çökmesi söz konusudur. Bu problemle ilgili farklı pH seviyelerinde işletilen tam ölçekli arıtım sistemlerinde elde edilen verileri içeren bir örnek Tablo.2.10'da verilmiştir.

Tablo.2.10. Çıkış Kurşun, Çinko ve Süspanse Katıların (SS)Arıtım pH 'sı Üzerine Etkisi

Arıtım pH	Çıkış Konsantrasyonu, mg/l		
	Pb	Zn	SS
8.5	1.67	2.93	87
9.2	1.05	1.91	43
9.8	1.00	2.80	27
10.50	0.62	2.88	28

Tablo.2.10. incelendiğinde en iyi kurşun arıtımı ve en iyi süspanse katı (SS) gideriminin $pH=10$ 'un üzerinde meydana geldiği görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar Tablo. 2.5.'deki veriler ile uyum içindedir. Bundan dolayı yüksek pH 'larda çinko çöktürme verimi önemli bir şekilde etkilenmektedir. Bir çok

meteryalin bulunduğu bir atıksudan en uygun metal giderme veriminin optimum pH değerlerinin de farklı olduğu görülmektedir. Bir çok sınırlı deşarj sınırlamasından dolayı optimum pH'da bile en iyi sonucu elde edecek şekilde arıtım sistemi optimize edilerek işletilmeye çalışılır.

Optimum olmayan pH'da $Pb(OH)_2$ olarak çöktürerek giderimin etkisi bir kaplama durulama atıksuları arıtım sistemi sonuçları ile ortaya konulmuştur. Atıksular kesikli bir sistemde $pH=7.7$ 'de arıtılmış ve 8 saat çöktürme uygulanmıştır. Bu arıtım pH değerinde; giriş konsantrasyonu 98 mg/l'den 39 mg/l'ye indirilmiştir. $pH=5.5-8$ arasında kireç ile arıtmada ortalama kurşun çıkış değeri 3 mg/l, pik deşarj değeri ise 100 mg/l olmuştur. Bu arıtım sonuçları optimum olmayan pH'da işletilen proseslerin verimini gösteren bir örnek olup, etkili olmayan katı çöktürme verimini azaltmaktadır. Kısmi bir çözümde; bazı tesislerde çıkış filtrasyonu ile indirgenen çıkış SS ile birleştirilir (Patterson, 1985). Kararsız durultucu verimi süresince bir filtrenin daha iyi çıkış kalite içeriği ve tamamen iyileşmesi sağlanır. Bir batarya üretim atık suyunun doğrudan filtrasyonunu gösteren bir çalışmada filtre çıkış kurşun konsantrasyonu 0.03-0.08 mg/l arasında değişmektedir (Patterson, 1985). Tam ölçekli bir radyatör üretim atıksu arıtım su arıtım tesisi filtrasyonunda durultucu çıkış kurşun konsantrasyonu 0.32-0.08 mg/l arasındadır (Knapp and Paulson, 1982).

Çözünmez $Pb(OH)_2$ şeklinde kurşunun çöktürülmesinde kostik kullanılmasına rağmen arıtmada kimyasal seçiminde kireç tercih edilir. Yapılan bir çalışmada NaOH (Kostik) ile kireç karşılaştırılmıştır (Naylor and Dague, 1975). Aynı çalışmada $Pb(OH)_2$ çökmesinin kalsiyum iyonu konsantrasyonu artmasından etkilendiği ifade edilmiştir. $pH=10.5$ 'de bir arıtmada 25-375 mg/l $CaCO_3$ olarak kalsiyum konsantrasyonunun artması ile kalıntı kurşun 0.4-0.8 mg/l olduğu bulunmuştur.

Sekiz batarya üretim tesisinde oluşan atıksulardan kurşun gideriminde basit sedimantasyon uygulanmış, partikül kurşun gideriminin nispeten etkisiz ve

çözölmüş kurşun giderimi veriminin de düşük olduğu görölmüşdür (Patterson, 1985). pH ayarlamasının yapıldığı beş tane tesisin dört tanesinde pH ayarlamasını takiben çöktürme uygulanmış elde edilen veriler Tablo.2.11'de verilmiştir. Arıtım tesis çıkış kurşun konsantrasyon seviyelerine bakıldığında en iyi verimin alkali pH seviyelerinde ve uzun çökelme zamanlarında meydana geldiği gözlenmiştir. Çökelme zamanı etkisini E tesisinin veriminde açıkça göstermektedir. Çökelme olmadığı için çok yüksek konsantrasyonda partikül kurşun içeriği çıkışta görölmektedir. E tesisinde en yüksek çözünür çıkış kurşunun bulunması, pH ayarlamalı bir kompleks ajanı olarak NH_4OH kullanılmasından ileri gelmektedir. Kurşunun amonyum iyonu ile kompleksleşmesi çökelme verimi etkisine engel olmaktadır. Tablo.2.11.'deki tesisler içinde en iyi çıkışın, kostik ile $\text{pH}=7$ 'ye ayarlanması ve bu işlemi takiben 24 saatlik çökeltmenin uygulandığı C tesisinden elde edildiği görölmüşdür.

Tablo.2.11.Batarya tesisleri Arıtım Uygulamaları ve Çıkış Kurşun Seviyeleri

Tesis	Arıtım Kimyasalı	pH	Çökelme Süresi (Saat)	Çıkış Kurşun Konsantrasyonu, mg/l		
				Çözünmüş	Partikül	Toplam
A	NaOH	5.5	1	0.6	1	1.6
B	Kireç	6.8	30	0.30	0.18	0.48
C	NaOH	7	24	0.02	0.02	0.04
D	Kireç	8.3	--- ^(b)	0.13	0.14	0.27
E	$\text{NH}_4\text{OH}^{(a)}$	7.8	0	1.9	22	23.9

* (a) pH Ayarlamada Susuz Amonyum Kullanıldı

* (b) Durultucuya İlave Olarak Lagünle İyileştirildi

Batarya atık sularından kurşunun karbonat şeklinde çöktürölmesi üzerine tesis çalışmaları yapılmış ve arıtım kimyasalı olarak Na_2CO_3 kullanılmıştır (Crandall et al, 1974). Çökelmeye ilave olarak kum filtrasyonu uygulanmış ve bu durumda çıkış toplam kurşun ve çözünür kurşun konsantrasyonları sırasıyla 0.2-3.8

mg/l ve 0.1 mg/l olmuştur. Arıtım işleminde pH=6.4-8.7'dir. Kesikli ölçekteki çalışmalardan en iyi verim yani çıkış çözünür kurşun konsantrasyonu 0.05 mg/l olduğu pH=8.5 ve toplam karbonat alkalinitesinin (CaCO_3 eşdeğeri olarak) 200 mg/l olduğu durumda rastlanılmıştır (Naylor and Dague, 1975).

Bir dökümhane atıksularının arıtılabilirlik çalışmaları karşılaştırılmasında; kireç için pH=10-10.50 arıtımda kireç + soda külü (50-500 mg/l Na_2CO_3) ile karşılaştırıldığında kireç + soda külü sisteminde durultucu çıkış kurşun seviyelerinin yüksek olduğu görülmüştür. Fakat iki sisteminde filtre çıkış kurşun seviyelerinin eşit olduğu tespit edilmiştir (Osantowski et al, 1984) Bu iki sistemin çıkış verimleri karşılaştırılması Tablo 2.12'de görülmektedir.

Tablo.2.12. Dökümhane Atıksularından Kireç ve Kireç + Soda Külü İle Kurşun Gideriminin Karşılaştırılması

Kurşun Atıksu, mg/l	Kireç Sistemi	Kireç + Soda Külü Sistemi
Giriş	60.50	58.10
Durultucu Çıkışı	1.80	2.40
Filtre Çıkışı	0.60	0.60

Çözünmüş kurşunun dolomit ile (Na_2CO_3 MgCO_3) kurşun karbonat şeklinde çöktürülebileceği belirtilmiştir (Voznesenskic et al, 1940). Kurşun içeren atıksu kalsine edilmiş dolomit yatak boyunca prosesde filtre edilmiş, reaksiyona giren kurşunun çökelediği görülmüştür. Dolomit filtreler; proseste oluşan PbCO_3 'ın giderimi için su ile geri yıkanarak rejenere edildi. Dolamitteki magnezyum iyonunun ortaya çıkması sonucu bir dereceye kadar kompleksleşmeyle PbCO_3 çökelmektedir. Yapılan bir çalışmada 150 mg/l de magnezyum seviyesinde CaCO_3 eş değeri olarak ifadesinde Pb(OH)_2 çökmesinin maksimum girişinin az olduğu görülmüştür (Naylor and Dague, 1975).

Dolomit ile kurşun arasındaki reaksiyonun sonucunda çok az kurşunun çözüldüğü ve kurşunun PbCO_3 şeklinde çökelediği bir kurşun madeni



atıksularının arıtımından elde edilmiştir (Wixson et al, 1969; Jennett and Wixson, 1971; Bolter et al, 1971).

Kurşun dolomit tortuları yarıklarında toplanır ve maden tortuları dolamitin iç kısımlarına etki yapmaktadır. Maden tortuları öncelikle gerçekleştirilen atıksu çıkışı çöktürme ile kanala deşarj edilerek, dolomit ilavesiyle $PbCO_3$ şeklinde giderilecek şekilde reaksiyonu gerçekleştirilmiş olur. Mevcut şartlar altında atıksulardaki ağır metaller atıktan önem vermiyecek şekilde $pH=7.5-8.2$ 'de çöktürme lagünlerinde çöktürülür.

Klor alkali endüstrisi atıksularının arıtımında kireç+ $FeCO_3$ kullanılması tavsiye edilmiştir (Patterson, 1985). Bazı arıtılabilirlik çalışmalarından elde edilen sonuçlar Tablo.2.13'de verilmiştir.

Tablo.2.13. Kurşunun Sülfid Olarak Çöktürülerek Arıtımı

Arıtım İşlemi	Arıtım pH	
	(8.4-9.1) ^a	(9.9-10) ^b
Ham Atıksu	578	468
Kireç, Durultucu		
Toplam	12.1	35.5
Çözünür	6.1	5.1
Sülfid Durultucu		
Toplam	8.5	11.4
Çözünür	5	5.1

* (a) Ortalama dört saat çalışma

* (b) Ortalama dokuz saat çalışma

Ham atıksuyun başlangıç $pH=11.4-11.7$ olup, karbonat alkanitesi de yüksektir. Asitlendirildikten sonra atıksu kireç ile nötralize edildi ve durultucuda durultuldu. Kalıntı çözünür kurşun seviyeleri (Tablo.2.13), Tablo.2.9'da verilen karbonat sistemi ile ilgili sonuçlar ile uyum içerisindedir. Kireç durultucu üst fazı daha sonra $PbCO_3$ ile arıtıldı ve durultucuda çöktürüldü. Sülfid arıtımı çözünür

kurşun giderimini artırmamaktadır. Toplam kurşun giderimi iyileşmekte çökeltme süresinin artması ile sülfat arıtımının arttığı görülmektedir.

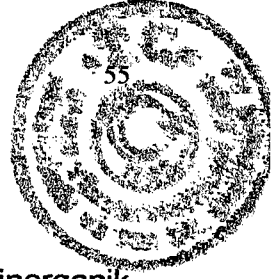
Kurşun gideriminde Na_3PO_4 'ün kullanılabileceği ve $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ şeklinde çöktürülerek giderilebileceği ifade edilmiştir (Crandall and Fondenberg, 1974; Rohrer, 1971). Kurşun fosfatın çözünürlüğünü arıtım pH'sı ve fosfat dozajı belirlemektedir. Genellikle bütün şartlardaki arıtlarda pH=7'nin üzerinde ve 3.7 Na_3PO_4 /lb kurşun olduğu belirtilmiştir. Ancak çıkıştaki fosfat, konsantrasyonları deşarj standartlarını aşmaktadır. pH=7.2-7.4'de Na_3PO_4 ile bir batarya atıksuyunun arıtımında toplam kurşun 0.2-0.6 mg/l ve çözünür kurşun ise 0.1 mg/l olduğu görülmüştür (Crandall and Rondenberg, 1974). Bir elektronik tüp üretim atıklarının fosfat ile arıtımının da kurşun arıtımına eşdeğer olduğu rapor edilmiştir (Rohrer, 1971). Tablo.2.14'de kurşun çöktürme ile arıtım maliyet karşılaştırması labaratuarda yapılan çalışmalardan elde edilen, sonuçlar verilmiştir. Na_3PO_4 ile pH=3 de tek bir kimyasal ile etkili bir şekilde arıtıldığı belirlendi ve çıkış kalıntı çözünür kurşun seviyesinin 0.1 mg/l olduğu tesbit edilmiştir. Tasarım arıtım maliyetlerinin aşırı yüksek olduğu görülmüştür. Kireç ve kostik ile çöktürmeyi takiben durultucu ve belki filtrasyon şeklindeki kurşun giderimi yani konvansiyonel arıtımı olabilir. İşletme maliyeti (100-200 \$/1000 gal) olduğu sonucuna varılmıştır.

Tablo.2.14. Kurşun Atıksu Arıtım Kimyasal ve Maliyetlerinin Karşılaştırılması

Arıtım Kimyasalları (a,b)	Optimum Dozaj (g/l)	Arıtım pH	Kalıntı Çözünür Kurşun (c) (mg/l)	Arıtım Maliyeti \$/1000
Kireç	2.8	10.2	0.20	0.52
Kostik	2.91	8.9	0.50	1.93
Soda Külü	6.40	7.1	2.50	3.84
Na_3PO_4	12	7	0.10	14.22
Kostik + Na_3PO_4	1.5+1	8.5	0.02	2.84

* (a) Atıksuyun başlangıç pH=1.6, kurşun konsantrasyonu=380 mg/l

* (b) Kireç= \$ =0.0221/lb, NaOH=0.0798/l, Na_3PO_4 =0.1420\$/lb, Na_2PO_3 =0.072\$/lb



2.2.6.2.2. Koagülasyonla Kurşun Giderimi

Bir tetraetil kurşun tesisi atıksuyu arıtımı incelenmiş, çözeltide inorganik kurşun tuzları içeren ve kolloidal, organik kurşun tuzlarının olduğu ve çıkış atıksuyunun alkali olduğu ifade edilmiştir (Patterson, 1985). PH=8-9 arasında ayarlanmış ve kireç ilavesi ile inorganik kurşun çökelmiştir. Koagülant olarak demir sülfat ilavesiyle çökelmeye yardımcı olarak kullanılmıştır. Arıtma çıkışına sedimentasyon tankı ilave edilmiştir. Sedimentasyon tankından alınan kurşun çamuru bir filtrede susuzlaştırılmış ve bir kurşun curuf rafinerasyonu ile geri kazanılmıştır.

Inorganik ve organik kurşun içeren atıksuların olduğu bir tetraetilkurşun üretim prosesi iki kategoride ele alınmıştır (Nozaki and Hatotani, 1967). Çöktürme ile katı kurşun ve kurşun oksit şeklinde tutularak geri kazanılır. İnorganik kurşun atıksuları (66.1 mg/l) Fe^{2+} ve Fe^{3+} sülfat koagülasyonu ile etkili bir şekilde arıtılmıştır. 13.3 mg/l ve 84.9 mg/l konsantrasyonlarda organik ve inorganik kurşun içeren atıksuların birlikte arıtımının etkili olmadığı belirtilmiştir. Çıkıştaki kurşunun eser-1.4 mg/l ve giriş organik kurşunun büyük olduğu ifade edilmiştir. Kesikli ölçekte bir arıtım prosesinde organik kurşun çıkışı değerlendirilmiştir. Organik kurşun bileşiklerinin kuvvetli bir kation değiştirici reçine ile etkili bir şekilde giderildiği görülmüştür. 126.7-144.8 mg/l aralığındaki organik kurşunun 0.020-0.53 mg/l'ye kadar giderildiği rapor edilmiştir. Lyon değiştirici reçine üzerine adsorblanan organik kurşun bileşiklerinin kostik soda ile rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir. Rejenerat 45 dakikada 95 °C'de klor gazının enjekte edildiği bir reaktörde toplanmıştır. Organik kurşun bileşikleri tamamen inorganik kurşun bileşiklerine dönüştürülmüştür. Son arıtım tesis çıkışında toplam kurşun 1 mg/l'nin altına düşürülmüştür. Bu işlemi takiben organik kurşun giderimi gerçekleştirilmiştir (Nozaki and Hatotani, 1967).

Bir tetraetil tesisi kurşunlu atıksularının arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada inorganik kurşunlu atıksuların benzer arıtım etkileri ifade edilmiştir.

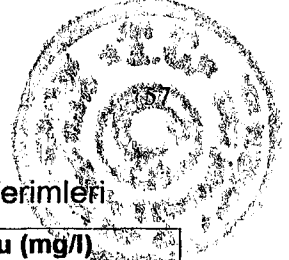
(Robb, 1961). Üretim prosesi çıkışındaki kurşun konsantrasyonu 45 mg/l olup; FeSO_4 ilavesiyle pH=10.4-10.8'de çöktürmeyle 1.7 mg/l'ye düşürülmüştür. Kurşun çamurundan kurşun; ekstrakte edilerek geri kazanılmış ve geriye döngüsü sağlanmıştır. Atıksu arıtım yatırım maliyeti toplam tesis maliyetinin %4.2'ni teşkil etmektedir. Atıksu arıtımında kurşun gideriminin yanısıra, çökebilir katı ve klor kontrolü yapılmıştır.

Aynı şekildeki bu arıtım bir kontrol su temininden kurşun giderimi içinde yapılmıştır (Patterson, 1985). Kireç ve FeSO_4 suda kurşunu çöktürmek için ilave edilmiştir. Terkedilmiş bir maden yakınından temin edilen sudaki koagüle olan kurşun filtre edildi. Pilot tesis çalışmaları Tablo.2.15' de gösterilmiştir. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ arıtım pH=6'da yapılmış olup; kurşun gideriminde kireç ile çöktürmeyle giderimde elde edilen sonuçlara yakın değerler saptanmıştır. Proses; koagülasyon, çökeltme ve filtrasyondan oluşmaktadır. Bu tesis çalışmalarında etkili bir katı giderimi gözlenmiştir. Başlangıç kurşun konsantrasyonu 5 mg/l olup, iki kattan oluşan bir ortamda filtre edildi. Tablo.2.15'deki veriler çöktürme + filtrasyon ile kurşunun başarılı bir şekilde giderildiğini göstermektedir.

Tablo.2.15. Çöktürme ve Çökeltme + Filtrasyon ile Kurşun Giderimi

Arıtım kimyasalı	Arıtım pH	Çıkış kurşun konsantrasyonu, (mg/l)	
		Çökeltme	Filtrasyon
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (45mg/l Fe)	6	0.25	0.030
Kireç (260mg/l) + $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (20mg/l Fe)	10	0.25	0.029
Kireç (600 mg/l)	11.5	0.20	0.019

pH=6.8-7 de akım koagülasyonunda kurşun 17 de 1.3 mg/l'ye düşürülmüştür. Akım ile yapılan diğer bir çalışmada akım dozajının artması ile kurşun gideriminin arttığı ifade edilmiştir. 50 mg/l akımda çıkış kurşun konsantrasyonu 1.3 mg/l iken, 200 mg/l'de ise 0.7 mg/l olmuştur (Naylor and Dague, 1975).

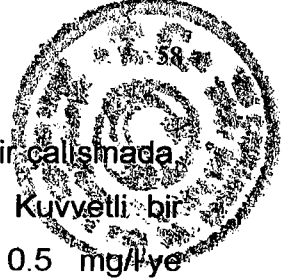


Tablo.2.16. Literatürde Yeralan Kurşun Giderim Prosesleri ve Verimleri

Arıtım Prosesi	Arıtım pH	Kurşun Konsantrasyonu (mg/l)		
		Giriş	Çıkış	% Giderim
İyon değişirme	5-5.2	0.1	0.01	90
İyon değişirme*	--	0.055	0.0015	97.3
Kireç + çöktürme	8.3	126.7-144.8	0.020-0.053	99.9
	7.1	11.7	0.27	97.7
	8.2	0.91	0.19	79.1
	--	1.2	0.15	87.5
	--	30	1	96
	--	6.5	0.1	98.5
Kireç + 8 saat çöktürme	7.7	0.31	0.1	97
Kireç + 30 saat çöktürme	6.8	98	39	40
Kostik (NaOH) +1 saat çöktürme		--	0.48	--
Kostik (NaOH) +24 saat çöktürme	5.5	--	1.6	--
NH ₄ OH	7.8	--	0.04	--
Kireç + Fe (SO ₄) ₃ + Filtrasyon*	10	5	23.9	95
Kireç + çöktürme + filtrasyon*	11.50	5	0.25	99.4
	9.5	0.9-4.6	0.029	96
	9.5	0.9-4.6	0.20	99.6
Kostik (NaOH) + soda külü*	9-9.5	5	0.019	82-99
Na ₂ CO ₃ + Filtrasyon*	6.4-8.7	10.20-70	0.11-0.21	83-93
Na ₃ PO ₄ + Filtrasyon*	7.2-7.5	3-5	0.10-0.17	95
Fe ₂ (SO ₄) ₃ + Çöktürme + filtrasyon*	6	5	0.01-0.03	99.4
	6	5	0.2-3.6	96.4
FeSO ₄ + çöktürme	10.4-10.8	45	0.2-0.6	96.2

2.6.2.3. Diğer Prosesler

Organik ve inorganik kurşunun iyon değişimiyle etkili bir şekilde arıtıldığı ifade edilmiştir (Shannon, 1967; Nozaki and Hatotani, 1967; Liebig *et al*, 1943) Cephane endüstrisi atıklarının arıtımı üzerine yapılan bir çalışmada, kurşun çöktürme ile 6.5 mg/l'den 0.1 mg/l'ye düşürülmüştür. Fosforik asit tipi bir reçine ile çıkış pH=5-5.2 olan iyon değişim sistemiyle arıtmada çıkış kurşun



konsantrasyonu 0.01 mg/l'ye indirgenmiştir (Shanon, 1967). Diğer bir çalışmada çıkış kurşun konsantrasyonu 0.002 mg/l olmuştur (Liebig,1943). Kuvvetli bir katyon değiştirici reçine ile organik kurşunun 100 mg/l'den 0.5 mg/l'ye düşürüldüğü rapor edilmiştir (Nozaki and Hatotani, 1967).

Aktif karbon ile organik kurşunun başarılı bir şekilde giderilebildiği, bunun tam ölçekli bir sistemde uygulanması yapılmamıştır (Otto, 1978; Edmondson,1977). Bir laboratuvar çalışmasında aktif karbon ile 6 mg/l'den, 0.4 mg/l'ye düşürülmüştür (Oho, 1970). Diğer bir çalışmada ise aktif karbon ile organik kurşun gideriminin % 58-96 oranında olmuştur (Edmondson, 1977). Kurşun içeren atıksuların arıtımı konusundaki bilgiler Tablo 2.16'da özet olarak verilmiştir. Kireç veya dolomit ile çöktürme ve çökeltme, atık çamur veya kurşunun geri kazanımının iyon değişiminin prosesinin etkili olduğu görülmüştür. Çöktürmeyi takiben çökeltmede arıtım verilerinin tam ölçekli sistemler için % 99 olduğu gözlemlenmiştir. Filtrasyon ile çıkış kurşun seviyeleri daha da düşmektedir. Uzun çökeltme tank kalış süresi (1 gün ve ya daha büyük) filtre verimlerinin aynı olduğu görülmüştür.



3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

Bu çalışmada kurşun-asit akümülatör (batarya) üretimi yapan bir tesisin üretim prosesi ve proseste oluşan atık su miktarları ele alınmıştır. Bu tesisin üretim kapasitesi Tablo.3.1.'de verilmiştir.

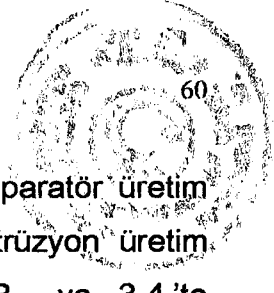
Tablo.3.1. Akü Üretim Tesisinin Üretim Kapasitesi

Özellik	Miktar
Yolverme aküsü	278905 adet
Sabit tesis ve cer tipi akü plakası	257100 adet
PVC Seperatör	13988570 adet
Plastik ekstrüzyon üretimi	480 ton
Plastik extrüzyon üretimi	135 ton
Çelik saç kalorifer	86400 m ²
Radyatör	

Üretim proseslerinde kullanılan kimyasal maddeler ve katkı maddeleri ise Tablo 3.2.'de verilmiştir.

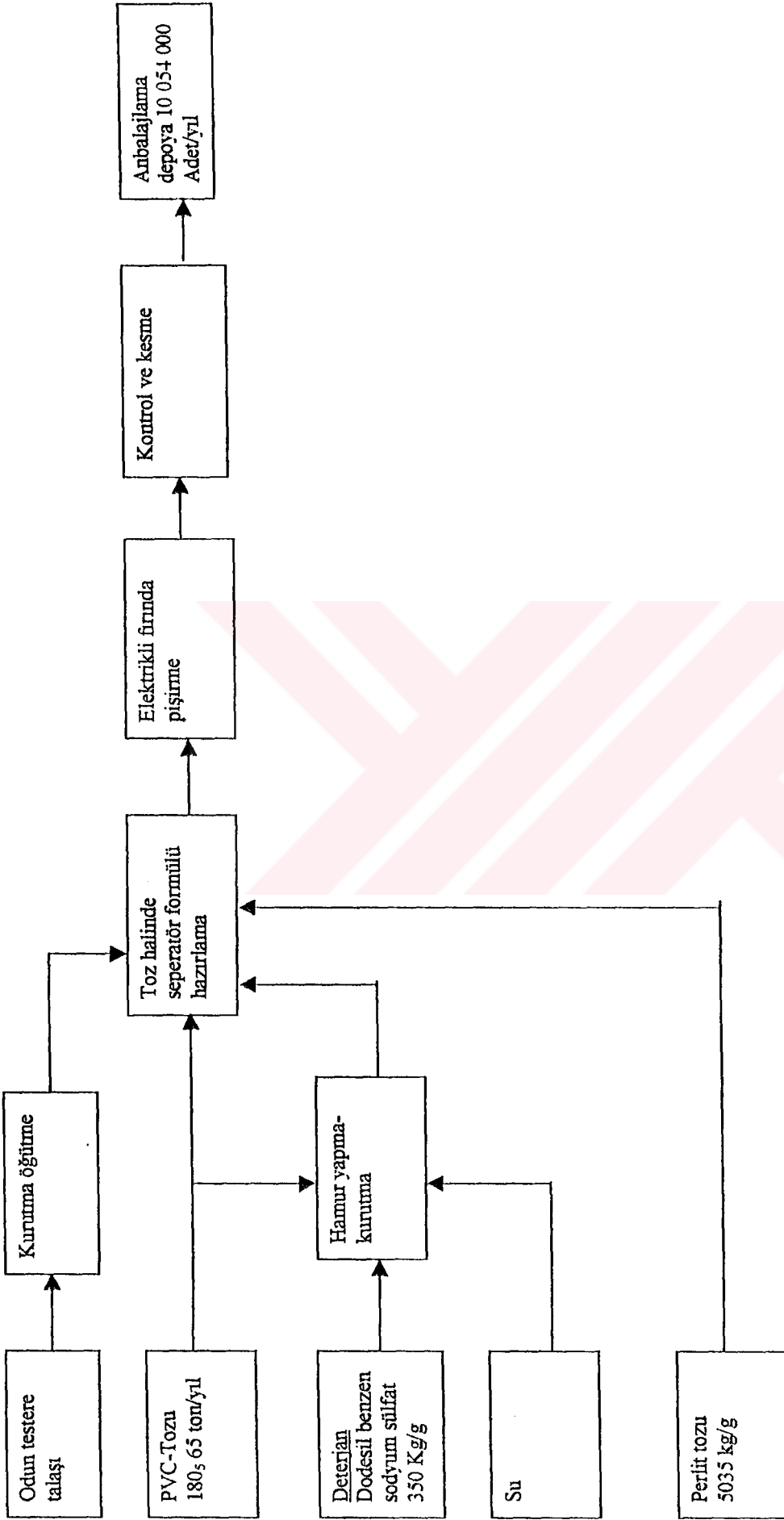
Tablo.3.2. Kimyasal Maddeler ve Katkı Maddeleri

1-) Saf kurşun	9-) Kömür tozu	17-) Plastik boya ve katkıları
2-) Antimon	10-) Kükürt	18-) Çelik saç
3-)Sülfirik Asit	11-) Ham tuz	19-) Yağlı boya
4-) Epoksi reçine	12-) PVC	20-) Tiner
5-)Epoksi sertleştirici	13-) Deterjan	21-) Baryumhidroksit
6-)İls karası	14-) Perlit tozu	22-) Odun talaşı
7-)Sentetik kauçuk	15-) Polipropilen	
8-)Tabii ham kauçuk	16-) Polietilen	

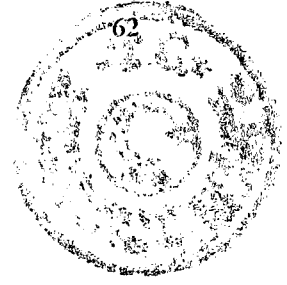


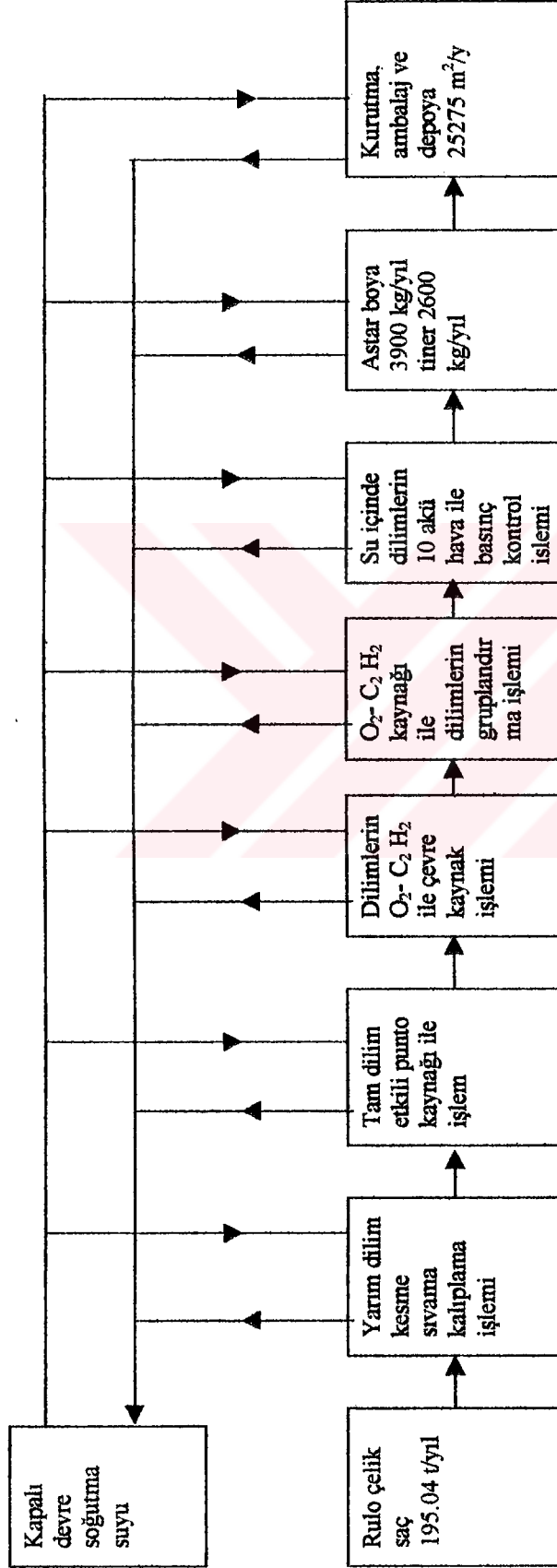
Ele alınan tesisteki kurşun asit batarya prosesi, plastik separator üretim prosesi, çelik saç radyatör üretim prosesi, enjeksiyon ve ekstrüzyon üretim prosesine ait akış diyagramları sırasıyla Şekil.3.1., 3.2., 3.3., ve 3.4.'te gösterilmiştir.





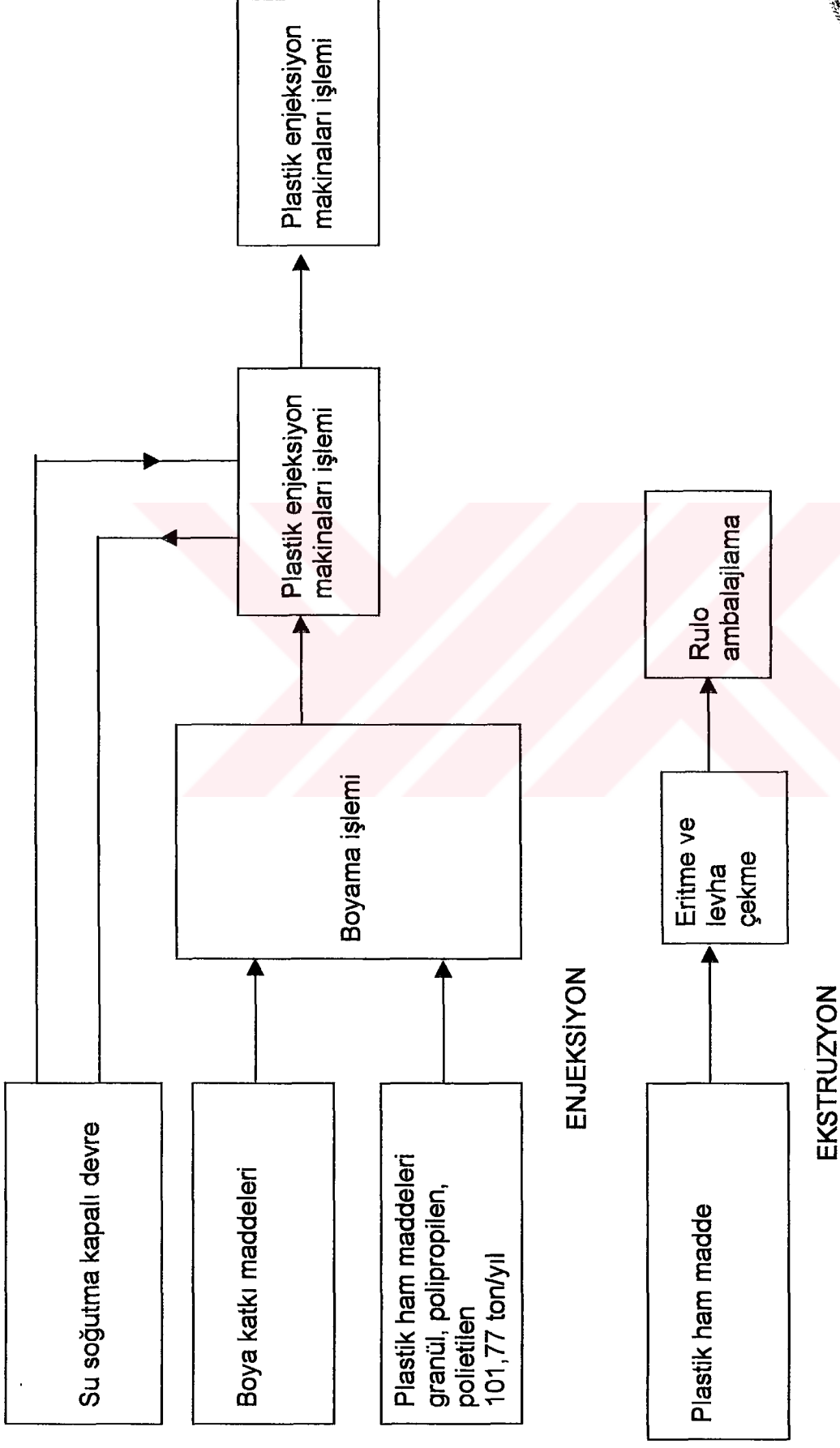
Şekil.3.2. Plastik Seperator Üretim Prosesleri Blok Diagramı



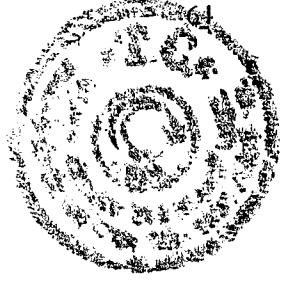


Şekil.3.3. Çelik Saç Kalorifer Radyatörü Üretim Prosesleri Blok Diyagramı





Şekil.3.4. Enjeksiyon ve Ekstrüzyon Plastik Mamulleri Üretim Blok Diagramı



İncelenen tesiste en önemli üretim proses adımı akü imalatı olup, bu konuyla ilgili kısım detaylı olarak ele alınmıştır.

3.1.1. Akü Üretim Prosesi Atıksuları ve Özellikleri

Üretimin muhtelif kademelerindeki proseslerde su kullanılmaktadır. Kullanılan bu sular atıksu olarak çıkmaktadır. Atıksu çıkan üniteler aşağıda verilmiştir.

- Pozitif plaka yıkama suyu
- Negatif plaka yıkama suyu
- Formasyon şarj tankları yıkama suyu
- Sulu şarj akü işlemi sıvı artıksuları
- Kurşun oksit hamur makinası sıvı artıksuları
- Sıvama makinası sıvı artıksuları

Yukarıdaki atıksu kaynaklarının dışında; fabrikada çalışanların kullandığı lavabo, duş ve wc den gelen atıksu özelliğinde sular ile atölye ve çeşitli makinaların temizlenmesinden gelen yağlı sular bulunmaktadır.

Fabrikada sürekli üretim yapılmakta olup, vardiyalı çalışma uygulanmaktadır. Ancak gündüz saatleri 8.00-18.00 arası tam çalışma olmasından dolayı bu saatlerde gece saatlerinden daha fazla su kullanılmaktadır. En az su kullanımı ise Cumartesi, Pazar günleri gerçekleşmektedir.

Üretimde mevsimlik, aylık ve haftalık değişim olmamakla birlikte Eylül-Şubat ayları arası yaklaşık tam kapasite yaz aylarında ise düşük kapasite ile çalışılmaktadır.

Bütün bu mülehazalar önünde tutulursa sonuç olarak fabrikadan dört değişik özellikte atıksu çıkmaktadır. Bunlar;

- Plaka yıkamadan ve asit havuzlarından gelen sülfirik asitli sular
- Kurşun oksit hamuru hazırlama ve plaka sıvamadan gelen kurşunlu sular
- Makine ve yerlerin temizlenmesinden oluşan yağlı sular
- Lavabo, duş ve mutfaktan gelen evsel atıksu özelliğindeki sulardır.

Bunların dışında, yılda 1-2 defa olmak üzere asit havuzların temizlenmesi esnasında yine yukarıda belirtilen atıksu özelliklerinde olup fakat kirlilik konsantrasyonları 1-2 misli daha yüksek olan ve kirlilik yönünden pik değere ulaşan atıksular çıkmaktadır.

İncelenen tesisin atıksuları iki ayrı kanal vasıtasıyla dışarı atılmaktadır. Bunlardan birincisi prosesten çıkan atık suların yaklaşık %40'ını oluşturan pozitif plaka yıkama atıksuları, ikincisi ise atıksuyun %60'ını oluşturan kurşun oksit hamuru hazırlama, plaka sıvama ve negatif yıkama ile zaman zaman atılan yağlı sulardır. Ham atıksu analiz sonuçları Tablo.3.3'de gösterilmiştir.

Tablo.3.3. Ham Atıksu Analiz Sonuçları

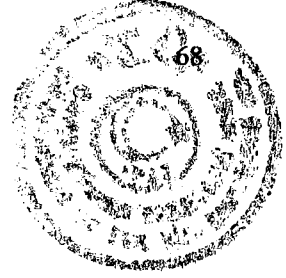
Parametereler	Konsantrasyon, (mg/l)
pH	2
KOI	890
BOI ₅	0
Toplam N	5.94
Yağ-Gres	147.4
Kurşun (Pb)	18.67
Askıdaki katı madde (AKM)	5635
Toplam katı madde (TKM)	11000
Bulanıklık (JTU)	310
Renk (APHA)	750
Toplam çökebilin madde (mg/l)	2.5



3.2. Metod

Batarya üretim proses atıksularında NaOH, Na₂S ile kurşun çöktürme işleminde optimum pH ve gerekli kimyasal madde miktarları hesaplanmıştır.





4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Öncelikle batarya konusundaki düzenleyici hükümler geri dönüşüm prosesleri tartışılmıştır. Daha sonra bir akü üretim prosesi akış diyagramı ifade edilerek atıksulardaki kurşunun PbS ve Pb(OH)₂ şeklinde çöktürülmesi araştırılmıştır.

4.1. Bataryalar Konusundaki Düzenleyici Hususlar

Dünya üzerindeki birçok ülke, imalattan uzaklaştırma ve geri kazanma faaliyetlerinin sonuna kadar, çeşitli batarya tiplerini düzenleyecek yasalar yapmaktadır. Çeşitli ülkeler ve eyaletlerdeki güç altındaki ve ya geçirilmiş yasayla ilgili iyi bir bilgi kaynağı, Ansum Enterprises and BDT, Inc" tarafından desteklenen "Batarya Atık Yönetimi" ili ilgili uluslararası seminer tutanaklarıdır (Sequeira, 1994).

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki eğilim, bölgesel hükümet seviyelerindeki artan ilgiye yakındır. Çok defa, eyalet ve belediye düzenlemeleri federal düzenlemelerden daha sert hale gelmektedir. Bir çok eyaletdeki son yasa, kullanılmış bataryaların belediyesel katı atık (MSW) içinde uzaklaştırılmasına engel olur ve belirlenmiş kurşun asit ve Ni/Cd bataryaları üreticilerinin atık bataryaların uygun toplanması, nakledilmesi ve işlenmesini temin etmesini gerektirir. Ek olarak, bu bataryaları içeren ürünler etiketlenmelidir ve tüketici tarafından kolayca uzaklaştırılabilir olmalıdır. Ev içinde kullanılan bataryaların çıkış yeri de adresle belirtilmektedir. Bu eğilim, bu bataryaların MSW içinde uzaklaştırılmasını engelleyecektir.

Eyalet düzenlemelerini standartlaştıracak bir teşebbüs olarak " Battery Council International" eyaletler için model yasa taslağı hazırladı. Bazı eyaletler bu usule uyarken diğerleri uymadığı görülmüştür (Sequeira, 1994).



Atık bataryaların uzaklaştırılması federal düzeyde bir çok tüzük ile düzenlenmiştir (Tisdale, 1989). "Katı atık Uzaklaştırma Yasası" için bir düzeltme olarak 1976'da kabul edilen "Doğal Kaynak Koruma ve Geri Kazanma Yasası'nın", zararlı atıkları başlangıç oluşumlarından son uzaklaştırılmasına kadar düzenleyeceği düşünülür. Bu yasa zararlı katı atığı iki genel kategoride (listelenmiş ve ya karakteristik) tanımlar. Katı atık Çevre Koruma Teşkilatı (EPA)'nın zararlı atık isteklerinde yer almazsa üretici, atığın bir zararlı atık karakteristiği gösterip göstermediğini belirlemelidir. EPA tarafından dört genel zararlı atık karakteristiği tanımlanmıştır. Bunlar;

- * Tutuşabilirlik
- * Aşındırıcılık
- * Yeniden aktifleşebilirlik
- * Ekstraksiyon süreci toksisitesi

Üretici öncelikle zararlı katı atığı belirler, bu atığın nasıl yönetileceğini tanzim eden özel düzenleyici koşulları karşılamalıdır.

İslah edilme, yeniden kullanım ve hammadde olarak geri dönüşüm olmaksızın bir bileşen olarak yeniden kullanım, yeniden üretime geri dönenler hariç tüm atık bataryalar "Doğal Kaynak Koruma ve Geri kazanma Yasası'nda" belirtilen katı atık olarak ele alınır. Uzaklaştırılmış bataryaların büyük kısmı ev halkı tarafından oluşturulan atıklardır. Bu yüzden düzenlemeden muaf tutulur. Elde kalan bataryaların, toksik bir tehlikeli atık olması nitelendirilip nitelendirilmedikleri üreticiler tarafından belirtilmelidir. Doğru olarak belirtilmezse cezalar verilmelidir.

1986 Süperfon düzeltmeleri ve tekrar yetkilenidme yasası (SARA) ile düzeltilmiş olan 1980 kapsamlı Çevre Mukabele Tazminatı ve Mükelleflliği Yasası (CERLLA) (süper fon olarak bilinir), tehlikeli maddelerin çevreye geçmişini ve şimdiki tahliyelerini düzenlemektedir (Sequeira, 1994). Geçmişteki



uzaklaştırma uygulamalarını düzeltmek için ilk tasarlanan başlıca çevre yasası budur. Çevreye bir deşarjın olduğu bölgelerde zararlı maddelerin sahipleri, işleticileri, üreticileri ve taşıyıcıları üzerindeki noksanlığı dikkate almaksızın sorumluluk yüklemeye çalışır. Bu yasa devletin ya temizleme için fonları harcamasına (ki ozaman sahipleri, işleticileri, üreticileri ve taşıyıcılarından masrafını ödetmeye çalışır) ya da bir bölgeyi temizlemek için sorumlu kişileri zorunda bırakmak için mahkemeye vermesine imkan tanımaktadır. Diğer münasip yasalar, Temiz Hava Yasası, Temiz Su Yasası ve Toksik Maddelerin Kontrolü Yasası'nı (TSCA) kapsamaktadır.

Avrupa Topluluğu'nunda 25 yönerge, düzenleme ve karar atık yönetimi ile ilgili olarak kabul edilmiştir (Eloy, 1991). Bunlar atığın engellenmesi ve azaltılmasını teşvik etmek için ya bütün yaşama süreleri boyunca tehlikeli atığın miktarını azaltmak için tasarlanmış ürünlerin pazarlanması yoluyla ya da geri dönüşüm, yeniden kullanım ve ya ıslah etme yoluyla atığın geri kazanılması yoluyla tasarlanırlar. Maliyeti atığın sahibi ve ya ilk sahibi ve ya yöneticisi tarafından karşılanacaktır.

Bataryalarla ilgili özel yasada, civa, kadmiyum ve kurşun öncelikle önem verilen toksik ve tehlikeli atık yönergesi kapsamına alınmıştır. Bu yönerge, bataryalar ve diğer elektrik pillerini özel olarak kapsamına alan bir tehlikeli atık yönergesi yerine kullanılmaktadır. Kapsama alınacak ek metaller nikel, kobalt, gümüş, çinko ve lityumdur. Böylece yaygın olarak kullanılan tüm bataryalar bu yönerge kapsamına dahil edilmiştir.

Bataryalar ve Akümülatörler hakkındaki yönerge kadmiyum, kurşun ve civa üzerine odaklanır. Amaç; pil başına 25 mg Hg'de fazlasını, ağırlıkça % 0.025 Cd'den fazlasını ve ağırlıkça % 0.4 Pb'den fazlasını içeren harcanmış bataryalar ve akümülatörlerin geri kazanılması ve uzaklaştırılması hakkında üye ülkelerin yasalarına yaklaşımdır. Ek olarak Ni/Cd ve Pb/asit bataryaları sadece, harcadıklarında tüketiciler tarafından kolaylıkla bertaraf edilebildikleri yerde



araçlara dahil edilebilir. Bataryalar ve araçlar (uygun yerde) ayrı toplama, geri dönüşüm (uygun yerde) ve ağır metal içeriğine işaret etmek için etiketlenmelidir. Atık bataryaların güvenli işlenmesi ve uzaklaştırılması ile ilgili diğer düzenlemeler şunları kapsamaktadır. Tehlikeli maddelerin sınıflaması hakkında yönerge, atığın hareketini belirleyen ana antlaşma, Dolgu Alanı atığı ile ilgili yönerge ve Ambalajlama ve Ambalajlama Atığı ile ilgili yönerge (Sequeira, 1994).

Avrupa Topluluğu'ndaki ferdi ülkeler batarya atık problemini farklı şekilde ele alır. Mesela İsviçre'de kullanılmış tüm atık bataryaların tehlikeli atık olduğu düşünülür ve ev halkı atığından ayrı olarak toplamak zorundadır. Bataryalar geri kazanılmalıdır ve ya büyük depolarda depolanmalıdır, alan doldurmada kullanılmalıdır. Geri dönüşüm maliyetini ödemeye yardım etmek için bütün yeni batarya alımlarında bir vergi toplanır. İtalya'da harcanmış kuru haldeki bataryalar tehlikeli atık olarak düşünülür ve ayrı olarak toplanır. İsveç'te (Kertesz, 1991), atık bataryalarla ilgili çevre sorunları, kimyasalların kontrolü poliçesinde çevreye tehlikeli bataryalar hakkındaki karnamede belirtilmelidir. Kadmiyum veya civa içeren kullanılmış bütün bataryalar devlet kontrolü altında ayrı olarak toplanılır. Sonra kadmiyum geri kazanılır. Düzenlemeler işçilerin maruz kalmasını ve toksik materyallerin emisyonlarını sınırlayarak nikel/kadmiyum pillerinin imalatı için uygundur.

Japonya 1960'ların sonundan beri çok sayıda yasa ve yönetmelikle tehlikeli materyalleri içeren bataryaların uzaklaştırılmasını düzenlemek için etkili olmuştur (Oda, 1989). Çevre Kirliliği Kontrol Yasası, Hava Kirliliği Kontrol Yasası, Su kirliliği Kontrol Yasası, Atık Uzaklaştırma ve Kamu temizleme Yasası, Kadmiyum hakkında sert kontroller konmuş ve N/Cd bataryaları kullanıcıları, uygun uzaklaştırmalarından sorumlu tutulmuştur.

Kanada'da bir çok yasa sözleşmesi, kullanılmış bataryaların işlenmesi ve uzaklaştırılması ile ilgilidir (Grach and Terry, 1991). 1980 Kanada Çevre Koruma



Yasası, Tehlikeli Malların Taşınması Yasası ve Ulusal atık Azaltma Planı, ek olarak Kanada, ana antlaşmada bir imza sahibidir. Çevreye dost ürünlerin nitelendirildiği çevresel seçme programı da etkilidir. Kurşun/Asit bataryaları % 50' den fazla geri kazanılmış kurşun içerirlerse ekonomik ambleme sahip olabilir ve güvenli uzaklaştırma için yönergelere sahiptir. Şu ana kadar endüstri grupları tarafından buna başarılı şekilde karşı konulmuştur.

İngiliz Taşra Teşkilatı; Pb/asit bataryalarının satın alımında, "sürdürülebilir çevre fonu" için kullanılacak 5 dolarlık bir ek yük veya "yeşil vergi" koymuştur. Başlatılan ve fondan teşvik edilen bir izleme ve takip etme sistemi, özellikle ücra alanlarda kullanılmış bataryaların geri dönüşümünü arttırmıştır. New South wales (Avustralya), bazı değişikliklerle birlikte Birleşik Devletler'in sistemine uymuştur.

4.2. Deşarj Edilen Bataryaların Yönetimi

Bir hayli yayılmış evsel kaynaklardan doğan ıskarta edilmiş bataryalarla olan problemler karışıktır. Sosyal yapıların, economicilerin, teknolojinin ve düzenleyici ortamların sorunlarını içerirler. Birinci problem, atılan bataryaların yeterince geri kazanılmasıdır. Cevaplanması gereken sonraki sorun hangi tür bataryaların tasfiye olmaksızın evsel atık akınlarına girmesine izin verileceğidir. Diğer bir sorun tüketicilerin bunu nasıl bilecekleridir. Bu aynı kirleticilerin diğer kaynaklarıyla ilgili olan belirli bataryalar ile katkıda bulunulan kirleticilerin miktarları sorunu ile ilgilidir. Diğer kaynaklar aynı kirleticilere ilaveten katkıda bulundukları zaman, yalnızca evsel katı atık (MSW) tasfiyeleri bakımından bir problem olarak bataryaları ele almak makul değildir. Nikel/kadmiyum bataryaları bir örnektir. Bataryalardan başka kaynaklar MSW'ye önemli miktarda kadmiyum eklerler. Nikel/ kadmiyum bataryalarının MS'den eliminasyonu veya kadmiyumun Ni/Cd/ bataryalardan eliminasyonu, MSW'deki kadmiyuma ilişkin problemleri çözmez.



Şimdiki başlıca endişe oluşturan bataryalar kurşun-asit bataryaları, nikel-kadmiyum bataryaları ve civa bataryalarıdır. Bataryalar diğer kaynaklardan daha az miktarda toksik kirleticileri MSW'ye ekleseler bile, toplu gayretler, besin zincirine girişinden ve bir sağlık riski halini almasından dolayı bu bataryalardan kaynaklanan kirleticileri engellemektir.

Besin zincirine girişinden dolayı kirleticileri oluşturan bataryayı engellemede ilk adım, etkili bir toplama ve işleme sisteminin ortaya konmasıdır. Toksik materyallerin hiçbiri (Pb, Cd, Hg), organik maddelere karşı, toksisiteleri giderilemediğinden dolayı, atılan bataryalardan ekstrakte edilmelidir ve geri kazanılmalıdır veya emniyetli dolgu alanlarında bertaraf edilmelidir.

Bataryaların seri işleticileri ve büyük ölçekli endüstriyel kullanıcıları, atılmış bataryaları toplamak için genel tüketici topluluklarından daha iyi pozisyonundadır. İlk grubu organizasyonel yapısından dolayı, var olan organizasyonlar içinde toplama sistemlerinin belirlenmesi nispeten kolaydır. Evsel kullanıcılar sahasında (özellikle kurşun-asit bataryalarından başka bataryaların yeniden kazanılması problemi) daha zor problem olarak ortaya çıkar. Evsel kullanıcılardan dolayı harcanmış lokomotif kurşun-asit bataryalarının (büyük bir farkla en önemli kurşun asit bataryaları kısmı) yeniden elde edilmesi nispeten etkilidir. Çünkü; bu bataryalar, çoğu durumda bir markayla satılır. Bununla birlikte çoğu tüketim bataryaları bu tarzda satılmamaktadır.

Düzenli tüketim bataryalarının toplanması için çeşitli projeler denenmiştir. Bu projeler kaldırım kenarı halk toplama kutularını ve çeşitli parasal teşvikleri içerir. Fakat toplama etkinlikleri, Almanya ve Japonya'da % 20'den daha az (Bvaum, 1999) İsviçre'de % 35'den daha az (Fiala-Goldiger et al, 1999) olmak üzere şaşırtıcı şekilde düşüktür. Hatta kullanılmış bataryaların ön ayırımı için evsel kullanıcıları ikna etmek daha zordur. Halk veya satıcı kanallar yoluyla harcanmış tüketim bataryalarının toplama veriminin uygun teşvikler ve düzenlemelere uymak için, cezalar ve sürdürülen eğitim yoluyla artırılabilir.

İsveç'te bu yöntemlerle oldukça gelişme göstermiştir (Kertesz, 1991). Bununla birlikte tüketim bataryalarının önemli bir kısmının böyle çabalara rağmen genel MSW içinde sonlanması muhtemel olduğu kabul edilmelidir. Diğer metodlarla birlikte tamamlayıcı halk toplamalarına ihtiyaç duyulur, bunların en önemlileri şunlardır:

- * Bataryalar ve diğer etik kategorileri ile eklenen toksik materyalleri bertaraf etmek için evsel katı atıkların işlenmesi

- * Bataryalardaki toksik materyal miktarında kaynakta yani imalat düzeyinde azaltma

Bataryaları MSW'den ayırma olasılığı, MSW projesinin genel durumu içinde bir bütün olarak ele alınmaya ihtiyaç duyar. 1988'de ortalama evsel katı atık biriktirme oranı günde kişi başına 1,8 kg miktarındaydı (Pillsbury, 1992) ve devam eden yıllar boyunca azalmaktan ziyade artacağı beklenmiştir. (Diğer bazı ülkelerde oluşan evsel atık miktarları şunlardır (Ribes *et al*, 1992); İspanya:1.08 kg/kişi,gün, Fransa: 0.99 kg/kişi gün, Almanya:0.66 kg/kişi gün). Bu atık miktarlarındaki batarya konsantrasyonu gözden kaçacak derecede küçüktür. Bataryaları MSW'den ayırmada sınırlı bir ölçekte az çok başarılı olacak çeşitli metodlar bulunmuştur. (Örneğin, Magnetik ayırma) (Freeman, 1990) fakat, bu ve diğer metodların büyük ölçekli yapılabilirliği ve ekonomik uygulanabilirliği kanıtlanması gereken konular olarak kalır. Wiaux ve Nguyen, ayırma problemini bazı detaylarla ele almıştır.

1988'de Birleşik Devletler'de, MSW'nin % 14'ü yakılmıştır. MSW oluşum hızıyla artması ve birikimleri (böyle atıkların kabul edilir bir usulde depolanması için çoğu ülkede faaliyetlerin ve yerlerin azalan mevcudiyetine bağlanır), gelecek yıllar boyunca artan bir miktarda MSW'nin yakılmasının pratik olacağını göstermektedir. Dolgu alanlarında depolanacak atıkların hacmini azaltmada nispeten etkili bir yolu ifade eder. Katı ve toksik atıkların az gelişmiş ülkelere ihracatı haklı görülemez bir uygulamadır.

Civa ve kadmiyum göz önünde tutulduğu sürece (ve daha az miktara kadar kurşun) yakma fırınlarının nasıl işletildiği önemli değildir. Uçucu kül çökeltmesi ve buhar yoğunlaştırma (büyük ölçekli MSW işlemlerine uygunluğu şüphe götürür metodlardır) yoluyla duman borularından geri kazanılmadıkça bu materyallerin önemli bir kısmı yakma esnasında buharlaştırılacak ve havuz yoluyla ekosisteme girecektir. Kadmiyum ve kurşunun arta kalanı yakma külü ve yakma fırını artığı içinde sonlanacaktır. Fakat bütün civanın buharlaştırılacağı beklenebilir. Bu durum; toksik materyallerin kaynakta azaltılması uygulanamazsa yakma fırını artıkları ve duman borularının, geri kazanma için veya diğer bir usulde güvenli uzaklaştırma için kurşun ve kadmiyumu bertaraf edecek şekilde işletilmeye ihtiyaç duyacağını ifade eder. Bataryalardan çevreye girişinden evvel civayı engelleyecek en etkili ve de en ekonomik yol, bataryalardaki civanın mümkün olan en son miktara kadar kullanımını sağlamak ve henüz kullanımdaki civa bataryaları için etkili bir toplama sistemini sürdürmektir.

4.3. Bataryaların Geri Dönüşümü ve Geri Dönüşüm Prosesleri

Özel maksatlı piller ile genel maksatlı pillerin beraber toplanması durumunda pil türlerinin ayrılması ve arıtımı işlemleri zorlaşacak ve maliyet artacaktır. Bu nedenle özel maksatla kullanılan pillerin; Mart 1993'ten itibaren üzerine konulacak belirgin bir Avrupa Topluluğu sembolü ve bu pillerin satılan toplam pil miktarının % 1'inden az bir oranı teşkil etmesi sayesinde ayrı olarak toplanması ve özel bir şekilde depolanmasının oldukça kolaylaştırılması hedeflenmiştir. Genel maksatlı kullanılan pillerin ise ayrı olarak toplanması çevre kirlenmesi açısından çok önemli faydalar sağlamaktadır (EB,1991-92).

Halihazırda bu piller AT'nin civa atığı için belirlediği sınır değerden daha az civa ihtiva etmektedir. 1994 yılından itibaren pillerde civanın hiç kullanılmaması plana dahil edilmemiştir. Mevcut teknoloji ile bu piller için ekonomik ve çevre

açısından önem taşıyan bir geri çevrim tekniği uygulanamamaktadır. Bu kısımda bahsedilenlerin bir özeti olarak Avrupa Pil Birliği, genel maksatlı pillerde 1994 yılından itibaren civanın kullanımdan tamamen kaldırılmasını üretim planına dahil ettiği için bu tür pillerin toplatılmasını tavsiye etmemektedir.

Uygun bir geriçevrim teknolojisi olmadığı için bu piller yine katı atık depolarına gömülerek bertaraf edilecektir. Daha da önemlisi Cd, Hg ve Pb içeren diğer tür (özel maksatlı) pilerin toplanmasını, depolanmasını, ayrımının yapılmasını ve arıtılmasını zorlaştıracaktır. Toplanması tavsiye edilen piller ise AT'nin özel bir sembol koyacağı civa oksitli, nikel-kadmiyumlu şarj edilebilir piller ve kurşun-asitli şarjlı üreteçlerdir.

Genel maksatlı pillerde uygulanan teknolojik yenilikler pil atıklarının geri çevrim yöntemlerinde değişiklik meydana getirmiştir. Bu nedenle atık pillerin toplanması ve geri çevriminin en ekonomik ve çevre kirlenmesi açısından önem taşıyan bir usulde yapılabilmesi için bu değişikliklerin göz önünde tutulması zorunludur. Pillerin geri çevrim uygulaması birincil ve ikincil maksatlar taşımaktadır. Bunlar:

- 1-)Civa, kadmiyum ve kurşundan dolayı ortaya çıkacak kirliliğin kontrolü,
- 2-) Madde kazanımı ve atıkların en aza indirilmesi.

Geçmiş yıllarda bazı ülkelerde birincil hedefe yönelinmiş ve kısıtlı sayıdaki civa, kadmiyum ve kurşunlu pillerin ayrı toplanması, geri çevrimi ve kontrollü bertarafı için özel yönetmelikler çıkarılmıştır. 1994 yılından itibaren civanın evsel kullanımlı tüm pillerden kaldırılması ile bu maksatlara ulaşılabilmesi planlanmıştır.

İkincil maksat olan kaynakları koruma ve atıkları en aza indirmek, ekonomik olarak uygulanabilmeye çalışılan bir gayedir. Pil sanayi de bu hedefin maliyet ve çevre açısından en uygun şekilde yapılabilmesi için gerekli çalışmaları yapmaktadır.

Bataryalardan kaynaklanan toksik materyallerin çevreye girişine ve etkisine izin verilmemesi gerektiği hakkında genel mutabakat sağlanmıştır. Sorun, harcanmış bataryaların ve batarya atıklarının zararsız hale getirilip getirilmemesi değil, bunu minimum maliyetle başarmaktır. Bu konuda üç yaklaşım önerilebilir.

- * Toksik olmayan bataryaların geliştirilmesi,
- * Kimyasal proses yoluyla zararsız hale getirilemeyen toksik materyallerin geri dönüşümü,
- * Kabul edilebilir bir geri dönüşüm prosesi geliştirilene kadar toksik batarya kalıntılarının zararlı atık uzaklaştırma bölgelerinde depolanması.

Bu alternatifler arasında, çevresel bir bakışla en arzu edilir olanı birincisidir, fakat bataryaların veriminde önemli bir azalmaya yol açabilir. Batarya şirketleri tarafından çevresel olarak güvenli bataryaların geliştirilmesi hakkında, özellikle bataryaların civa içeriğinin azaltılması ve Ni/Cd bataryalarında kadmiyumun metal hidritlerle yer değiştirmesine imkan verebilen bir teknolojinin geliştirilmesi konusunda hali hazırda bir çok proje yapılmıştır. Bununla birlikte toksik materyallere sahip bütün bataryaların yakın gelecekte ortada kalacağını düşünmek gerçekçi değildir. En uzun süre sürkülasyonda kalması muhtemel olan bataryalar kurşun-asit bataryalarıdır. Şaşırtıcı şekilde bu bataryalar, diğer herhangi bir bataryadan çok daha büyük miktarda geri kazanılan bataryalardır. Gelecek yıllarda çevreye uyumlu nikel/metal hidrit bataryaları ile bir miktara kadar yer değiştirilmeye başlama ihtimalleri olmasına rağmen, öncelikle mükemmel verimlerinden dolayı yakın zamanda ortadan kalkacakları şüphelidir. Civa içeren bataryalar uygun oldukları yerlerde kullanılmaktadır ve gelecekte çevresel bir iyileşme görünümü verecekleri beklenmez. Toksik batarya atıklarını güvenli dolgu alanlarında veya başka bir güvenli depolama sahasında depolama alternatifinin (3- Alternatif) şu anda çokça kabul edilebilir olabileceği gözükmemektedir. Fakat bu bir çözüm değil, çözümü sonraya bırakmaktır. Neticede, tehlikeli dolgu alanlarında depolama materyallerini yeniden işlemek zorunlu olacaktır. Toksik atıkları işleme sadece bir geçici metod olarak kabul

edilebilir bir alternatiftir. Toksik olmayan hale getirilemeyen bataryaların neden olabildiği muhtemel çevre problemleri için tercih edilmiş çözüm ikinci alternatiftir ve toksik materyaller içeren bataryalar yapıldıkça kabul edilmiş en genel çözümdür.

Çoğu tüketim bataryalarının geri kazanılması için işletme teşvikleri ekonomik olmaktan ziyade düzenleyicidir. Wallis ve Wolsky (1990), bataryaların geri kazanma maliyeti için (geri kazanılmış materyaller için herhangi bir kredi hariç) 0,8 US \$/libre ve tehlikeli atık dalga alanlarında uzaklaştırılmaları için 0,1 US \$/libre olduğunu ifade etmiştir. Açıkça ekonomistler geri kazanmadan değil uzaklaştırmadan yanadır. Bu yüzden bataryaların geri dönüşümü öncelikle düzenleyici baskılar ile sürdürülecektir.

Geri dönüşüm işleminin tarzı, farklı batarya sistemi ve batarya bileşiklerine göre değişir. Mevcut olduklarında metalik atıkların (Pb, Cd ve Hg) proseslenmesi kolaydır ve iyice tespit edilmiş metalurjik teknolojilere dayanır. Enerji ve diğer yeniden işleme maliyetlerini azalmak için geri dönüşüm mümkün olan en fazla miktara kadar bu gibi metalik atıkları korumalıdır yani metalik atıkları kimyasal olarak işlemeye ihtiyaç vardır. Çoğu durumda bu mümkün olmayabilir, bir metalik ve bu metalik materyallerin kombinasyonu (hem organik hem de inorganik) ve diğer atıklarla karıştırılır. Bu durum ve çeşitli batarya sistemlerinin farklı kimyasal kompozisyonları verilirse, belirli bir atığı geri kazanmak için kimyasal prosesleme atıklarının tabiatı göz önüne alınacak batarya tipine bağlı olacaktır. Geri dönüştürücü, üniform bir atık girişine sahip olması beklenemez, bu nedenle sağlam bir proses olmalıdır. Yani epeyce değişken giriş stoklarını istikrarlı bir işletme verimi ile işleyebilir olmalıdır.

Kurşun asit bataryalarına gelince; herhangi bir karışımli olmayan bataryaların geri dönüşümünü kolaylaştırır ve temelde satın alma durumundaki otomotiv tahliyeleri yoluyla satın alındığından dolayı (kurşun asit bataryalarının büyük kısmı) daha az problemlidir. Atık karıştırma problemi öncelikle genel

tüketim bataryalarına ortaktır. Merkez noktalarında öne ayrılmış atık olarak bataryaların toplanması uygunsuz birikene kadar (tercih edilmiş görüş) karışım problemini hafifletebilir. Fakat bununla birlikte genel ev çöpünün bataryalardan ayrılabilmesi arzu edilir, böyle karışımları olmayan bataryalar mevcut olacağını düşünmek gerçeğe uzaktır. Hem elde kullanılan hem de manyetik ayırıcıları kapsayan proses yerinde bataryaların diğer atıklardan ayrılması için çeşitli metodlar önerilmiştir. Metodlar çubuk kotlama ve ışını model tanııtma esasına dayanmıştır. Bununla birlikte herhangi bir tatmin edici metod henüz geliştirilmemiştir. Atık ayırma probleminin sürekli dikkat çekmesi olasıdır. Gerekli ayırma metodlarının tatminkar olmayan durumuna rağmen bizim geri dönüşüm metodlarını tartışmamız, hiç olmazsa daha az atık karışımı giriş stoklarının mevcut olduğu tahminine dayanmaktadır.

Ele alınan bataryanın tipi ne olursa olsun, gerçek geri dönüşüm işlemlerine girmelerine kadar biriktirildikleri andan itibaren güvenli depolanması ve nakledilmesine önem verilmesi gerekir. Çoğu bataryalar, batarya atıklarından çıkışına izin verilirse kişi, teşkilat ve çevre zararına yol açabilen agrasif elektrolitler içerirler. Muhtemel dökülüp saçılmaların bastırılması ve kontrollü depolama, işleme ve taşıma esnasında yeterli alıkoyma faaliyetlerinin sağlanmış olmasına ihtiyaç duyar. Açık hava koşullarında rast gele depolama yeterli bir metod değildir.

Batarya geri dönüşümü için kimyasal proses teknolojisi sürekli değişen bir durumdur. Kurulmuş arıtma işlemleri daha sıkı emisyon standartlarını karşılamak için geliştirilmeye ihtiyaç duyar, ve farklı batarya türleri için geri dönüşüm proseslerinin bir kısmı henüz gelişme safhalarından çıkmamıştır. Bir çok tam ölçekli tesisin yapımı son zamanlarda tamamlanmış veya yakında tamamlanacak ve işletme verileri mevcut hale gelirken, pilot tesis verilerine dayanan projelerden ziyade gerçek verilere dayanan çeşitli proseslerin daha gerçekçi değerlendirmesini yapmak mümkün olacaktır. Özellikle merak edilen bilgi, giriş stokları hakkındaki bilgiye ibareten bütün tesis çıkış sularının sürekli bir kurala göre nitelik ve niceliği, tesis bakımı ve işletme problemleri, tesis

ekonomileri, enerji verimi ile ilgilidir. Ne yazık ki, günümüzde tam ölçekli tesisler için bu bilgi türünün çok azı elde mevcuttur. Aşağıdaki kısımlarda, ya şimdi çalıştırılan ya da harcanmış bataryaların geri dönüşümü için önerilen temsili proseslerin basitleştirilmiş planı verilmiştir. İkincisinde tam ölçekli tesislerin tasarımının gelişmesini temin etmek için yeterince desteklenen sonuçlara sahip pilot aşamanın içinden proses adımlarının bir çoğu geçmiştir.

4.3.1. Kurşun-Asit Bataryalarının Geri Kazanımı

Batarya endüstrisi tarafından tüketilen toplam kurşunun sadece önemsiz bir kısmı (yaklaşık % 0.1) küçük tüketim tipi kurşun-asit bataryalarının üretimine girer ve onların genel ev içi atık kısım olarak tüketilmiş olması muhtemeldir. Bu kategorideki bataryaların geri dönüşümü aşağıda tanımlanan proseslerle işlenebilir. Batarya endüstrisi tarafından tüketilen hemen hemen bütün kurşun büyük prizmatik otomotiv ve endüstriyel tipteki bataryaların üretiminde kullanılır.

Tüketilmiş kurşun-asit bataryalar, şimdiki eğilim batarya üreticilerinin kendileri veya bağımsız yeniden işleyiciler tarafından çalıştırılan vakfedilmiş faaliyetler içinde batarya atıklarını geri kazanmaya doğru olmasına rağmen, geleneksel kurşun arıtıcı işlemlerinde işlenerek geri kazanılabilir.

4.3.1.1. Termal Proses

Kurşun-asit bataryalarından kurşunu geri kazanmanın en basit proseslerinden biri, Varta tarafından geliştirilen ve çalıştırılan termal proses (Eurobat Bulletin, 1991). Ana proses adımları şematik olarak Şekil.4.1'de gösterilmiştir. Tükenmiş bataryalar süzülür ve kurşun bileşikleri metalik kurşuna ve sülfatı demir sülfide dönüştürmek için indirgen koşullar altında işletilen bir yüksek fırınla beslenir. Fırından uzaklaştırılan dip birikintileri erimiş kurşun demir sülfid ve cüruf (ki bunların hepsi mekanik olarak ayrılabilir) karışımıdır. Antimon içerikli ham kurşun arıtım için bir eriticiye gönderilir. Demir sülfid böyle uzaklaştırılabilir veya demir ve sülfirik asiti geri kazanmak için yeniden işlenebilir



yüksek fırından gelen çıkış gazları organik buharları ve polivinil klorit bozunma ürünleri ve kurşun arasındaki reaksiyonla oluşan bir miktar kurşun kloriti içerir. Çıkış gazları, kurşun klorit geri kazanmak için kısmi bir soğutma ve filtrasyona maruz bırakılır. Kurşun klorit kurşun karbonata dönüştürülür ve kurşunu geri kazanmak için yüksek fırına tekrar gönderilir. Cürufun bir miktarının fırına geri dönme ihtimali olmasına rağmen çoğu proses akıntılarındaki inert materyallerin aşırı birikimini engellemek için prosesten uzaklaştırılır. Uygulanabilir düzenlemeler ve işlemlerin niteliğine bağlı olarak kurşun ve diğer materyallerin deşarjını kabul edilebilir düzeylere kadar indirmek için, atık debilerinin bir kısmının ayrıca yeniden işlenmesi gerekli olabilir.

4.3.1.2. Hidrometalurjik Proses

Engitec tarafından geliştirilen karmaşık bir prosestir (Reynolds *et al.*, 1989). Tükenmiş kurşun-asit bataryalardaki hemen hemen bütün materyalleri geri kazanmak için kimyasal proses tekniklerini kullanır ve proses debilerini ayrı geri kazanma halinde büyük ölçüde kullanma yeteneği ile en az düzeyde deşarj sağlar. Basitleştirilmiş proses diyagramı Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Batarya katı atıklarının elektroliz ve ızgara ile fiziksel ayrılması işlemini takiben, çeşitli katı atıkların flotasyon ve hidrodinamik ayırma teknikleriyle devam etmektedir. Böylece biriktirilen metalik kurşun eritilir ve yeniden kullanılabilir kurşun ızgara alaşımı üretmek için arıtılır. Izgara işleminden doğan bulamaçtaki kurşun bileşikleri yüksek saflıkta kurşun elde etmek için elektroliz edilen çözülebilir kurşun tuzu üretmek için kimyasal olarak ayrıştırılır. Bulamaç ayrıştırıcıda oluşan sodyum sülfat çözeltisi, batarya cinsi sülfanik asit ve bulamaç ayrıştırıcıya geri devrettirilen bir sodyum hidroksit çözeltisi üretmek için hidroliz edilir.

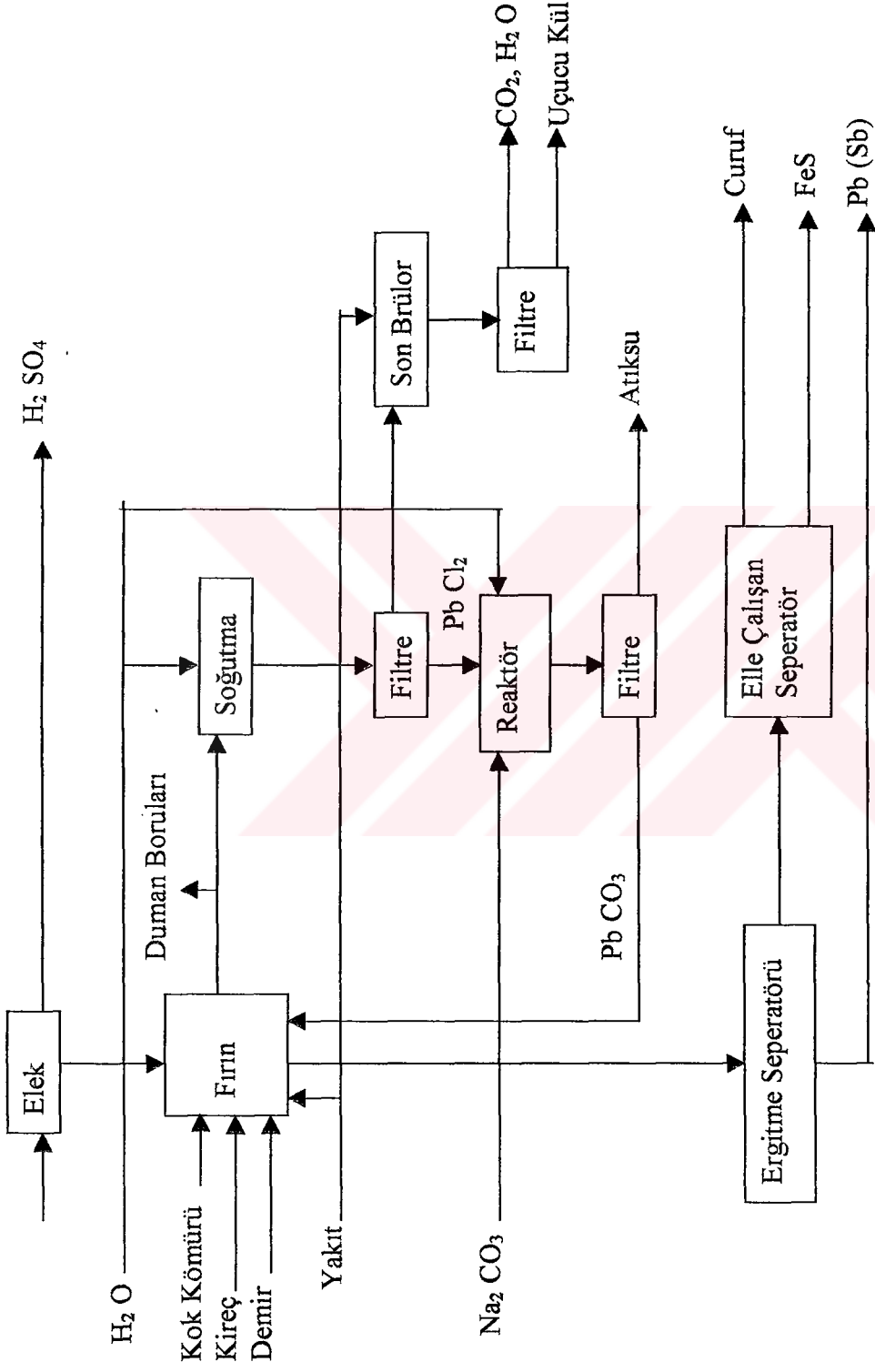
Hidrometalurjik proses termal prosesten daha karmaşık olmasına rağmen başlıca üstünlüğü harcanmış kurşun-asit bataryalarındaki (plastik materyalleri içeren) materyellerin hepsinin geri kazanılmasında ve en az düzeyde atık çıkışının olmasıdır. Gerçek veriler işletme karakteristiklerinde ve tam ölçekli tesislerin ekonomisinde mevcut hale gelirken kurşun-asit bataryalarının geri



kazanılması bakımından bu proses ve üstünlüğünün diğer proseslere ilgisinin anlamlı bir değerlendirilmesini yapmak mümkün olabilir.

4.3.2. Nikel-Kadmiyum Bataryalarının Geri Kazanımı

Ni/Cd bataryalarının geri dönüşümü, kurşun-asit bataryalarının tümünden daha yakın zaman orijinlidir. Kadmiyum ve bileşiklerinin çevreye ve insana zararından dolayı duyulan endişe nedeniyle ve nikelin ekonomik değeri bu bataryaların geri kazanımını teşvik etmektedir. Geri kazanılmış nikel ve kadmiyumun satılmasıyla bir miktar gelir sağlanmasına rağmen, çinko arıtımının bir yan ürünü olarak biraz mevcut olan kadmiyum paraya çevrilmelidir bu kazanç, geri dönüşüm maliyetini denge noktasından biraz fazla yapabilir. Ni/Cd bataryalarının geri dönüşümü çeşitli metodlarla yürütülebilir. Kurşun-asit bataryalarındaki gibi küçük Ni/Cd bataryaları genel olarak ev içi atığının bir kısmı olarak atılır. Ele aldığımız bu proses, herhangi bir başka atık karışımı olmayan giriş stoğu olarak tükenmiş bataryalara dayanır.



Şekil. 4.1. Basitleştirilmiş Varta Proses Akış Diyagramı



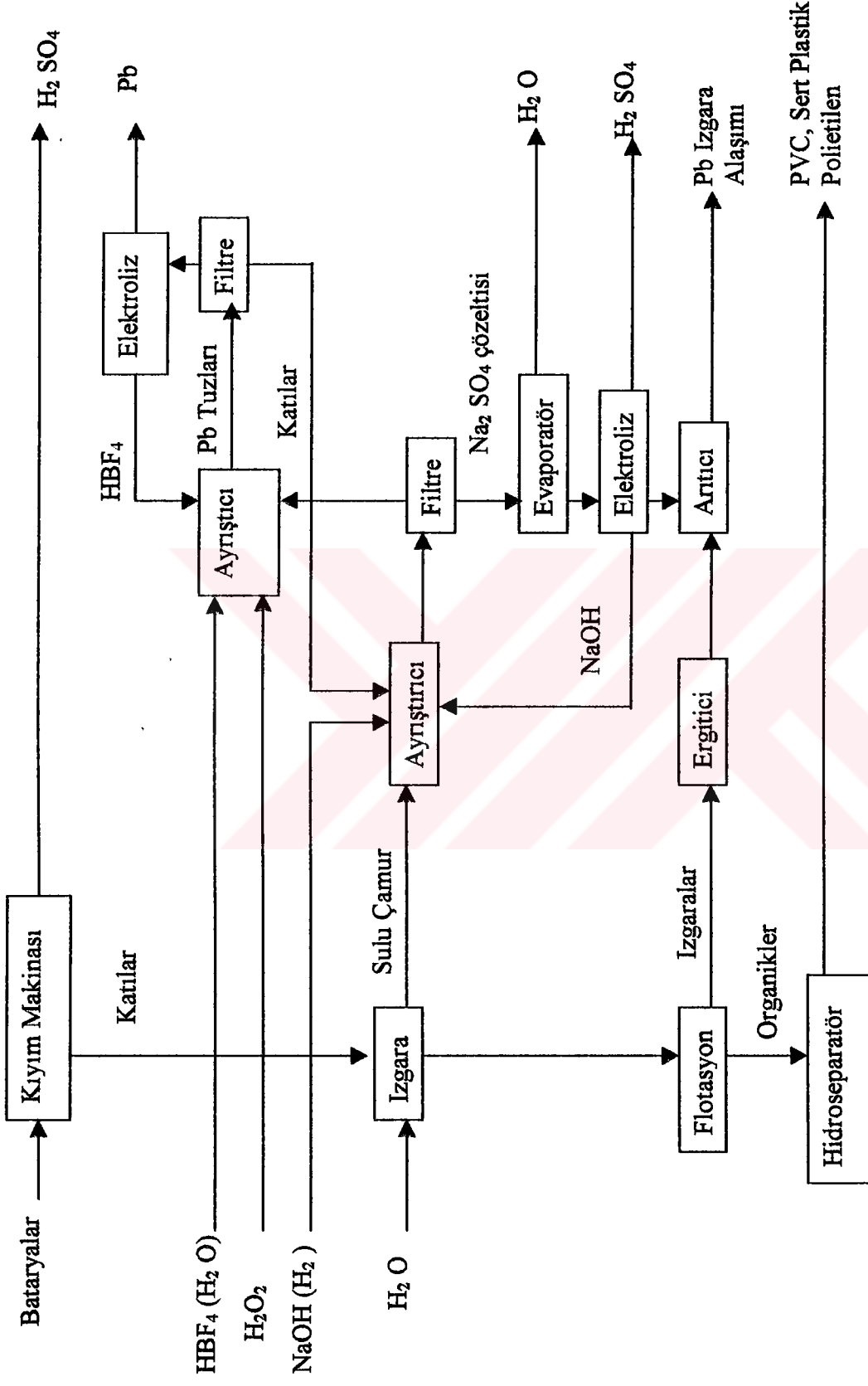


4.3.2.1. Termal Proses

NIFE tarafından İsveç'te geliştirilen ve çalıştırılan geri dönüşüm prosesi, hem büyük hem küçük Ni/Cd bataryalarını alan pirometalurjik bir prostestir (Anulf, 1989). Prosesin basitleştirilmiş bir diyagramı Şekil.4.3'de gösterilmiştir. Büyük bataryalar manuel olarak parçalara ayrılır ve ayrılmış parçalar farklı proses bölümlerine gönderilir. Plastik kısımlar hafifçe yıkanır, kurutulur ve plastik atık olarak bertaraf edilir veya yeniden işlenmek üzere plastik fabrikalarına satılır. Nikel elektrotlar ve metal kılıflarda, hafifçe yıkanır ve demir-nikel metal hurdası olarak biriktirilir ve böylece satılır. Kadmiyum elektrotları, bir kadmiyum kondensatı ve askıdaki katı maddeleri toplayacak filtrasyondan sonra atmosfere verilecek çıkış fazlarının üretecek indirgen koşullar altında yaklaşık 900 °C'de işletilen bir fırına verilir. Fırın kalıntıları metalik demir ve cüruflla karışık nikelden oluşur.

Küçük Ni/Cd bataryaları, başlangıç adımları büyük bataryalar olması halinde kullanılanlardan farklı olmak, NIFE prosesinde nisbeten basit tarzda işlenir. Küçük bataryalar, pilleri kırmak ve onların organik içeriğini piroliz etmek için bir damıtma fırınında yaklaşık 400 °C' ye kadar ısıtılır. Katı madde kalıntıları büyük bataryalardan beslenen kadmiyumlu proses için beslenen yüksek sıcaklıktaki fırına verilir. Organik buharlar bir son brulörde oksitlenir ve genelde karbondioksit ve su buharları olarak atmosfere verilmeden önce filtre edilir.

Filtrede ve diğer tesis kaynaklarından arta kalan katı maddeler demir, nikel ve kobalta ilaveten bir miktar kadmiyum oluşur. Atık olarak atılamadıklarından dolayı bir dizi seçici eritme adımları, elektroliz ve metalik kadmiyum geri kazanmak ve geri dönüşüm için metal rafinelerine satılan kadmiyum sülfat, nikel sülfat ve kobalt sülfat çözeltilerini ayırmak için ayırıcı çökeltme yoluyla ayrıca işlenirler. Kompozisyonlarına bağlı olarak, durulama ve nötralleme sıvıları atık olarak atılabilirler veya metal değerlerine göre geri kazanmak ve tesis emisyonlarını kabul edilebilir seviyelere kadar düşürmek için yeniden işlenirler.



Şekil 4.2. Basitleştirilmiş Engitec Proses Akış Diyagramı

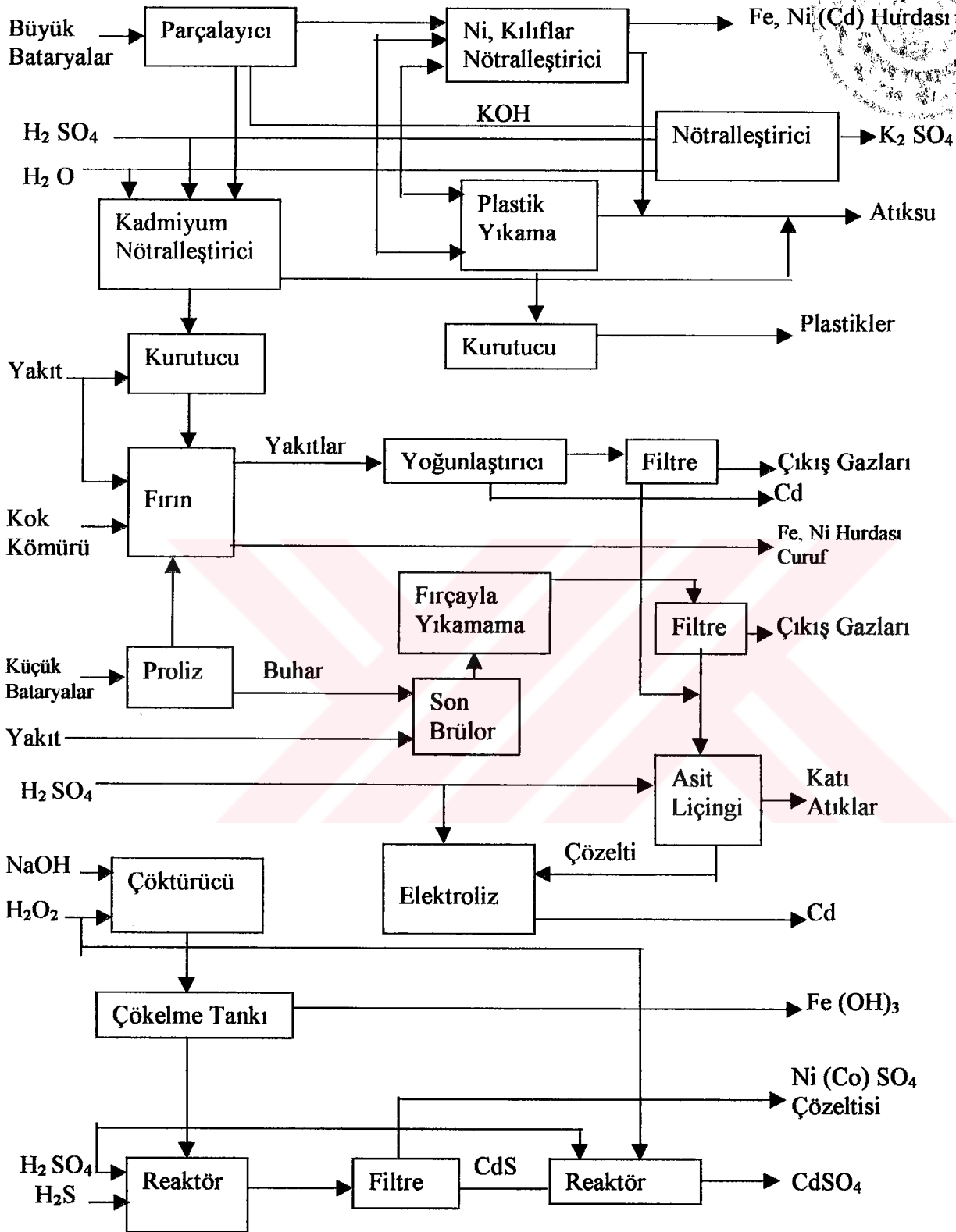


NIFE prosesi uzun yıllar işletmede kalmıştır. Çok düşük emisyonlar ve batarya endüstrisi tarafından yeniden kullanılabilen veya kimyasal ve/veya metalurjik imalatçılara satılabilen ürünler üretmek için yılarca kullanılmıştır.



4.3.2.2. Hidrometalurjik Proses

Hollanda Çevre Teknoloji Bölümü tarafından geliştirilen proses, pirometalurjik metodlardan dolayı ilginç bir değişiklik arz eder (Van Erkel, 1990). Diğer atıklara karışımın olmadığı bir beslemeyi gerektirir. Prosesin basitleştirilmiş diyagramı Şekil 4.4'de gösterilmiştir. Atılmış bataryalar öncelikle dilimlenir, kaba ve ince kısımları ayrılır. Plastik içeriklerin çoğu ve metal kısımların bir kısmı kaba kısımda tutulur. Kaba kısım magnetik araçla iki kısma bir kez daha bölünür ve her iki bölünmüş kısım atık olarak atılmadan evvel kalıntı kadmiyumu çözmek için hidroklorik asit ile liç edilir. Asidik kadmiyum ekstrat, dilimleyiciden gelen ince kısımları yıkamak için kullanılarak ayrıca zenginleştirilir. İnce maddelerin ve liç çözeltisinin filtrasyonundan sonra kalıntı maddeler (çoğunluğu demir ve nikel) atılır. Filtrat; çözünmüş kadmiyum demir ve nikel içerir. Çözünmüş kadmiyumu bertaraf etmek için tributil fosfat (TBP) ile ekstrakte edilir ve kadmiyum tuzu ekstraktan asit ekstraksiyonu yoluyla alınır. TBP çözücü ekstraktöre geri devrettirilir. Kadmiyum klorat ekstraktının asititesi kalıntı demirin çökmesi ve/veya filtrasyon ile biriktirilen demir hidroksit olarak çöktürmek üzere ayarlanır. Metalik kadmiyum elektroliz ile geri kazanılır ve kadmiyumu alınmış çözelti atılır. Çözücü ekstraktöründen kaynaklanan sulu faz çözünmüş demir ve nikel kloritler ve bir miktar kobalt klorit içerir. Sedimentasyon/ filtrasyon yoluyla uzaklaştırılan demir hidroksiti çöktürmek için kontrol edilmiş bir asiditede oksidize edilir ve biraz kobalt ile nikel, filtratdan elektroliz yoluyla alınır. Atık sıvıları nispeten zararsız atık olarak atılır.



Şekil 4.3. NIFE Prosesinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı

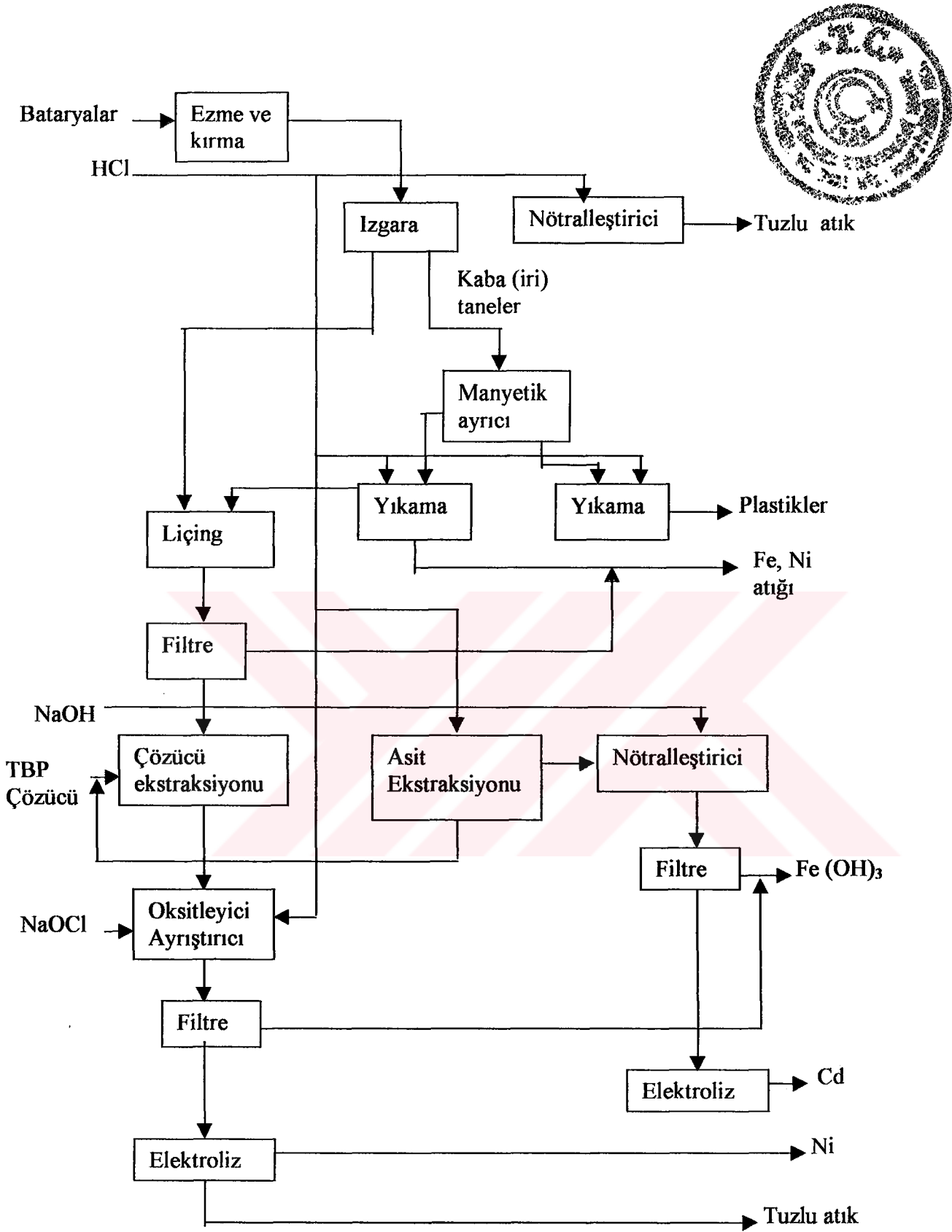


TNO prosesi elektroliz edicilerden doğan bir miktar oksijen haric hiç çıkış fazı üretmez fakat çeşitli katı maddeler ve sıvı atıklar küçük miktarlarda kalıntı kadmiyum içerir. Tam ölçekli TNO tesisleri işletilirken bütün atıkları konu ile ilgili emisyon düzenlemelerine göre uygun hale getirmek için değişikliklerin yapılması zorunludur. Yakın gelecekte tam ölçekli bir TNO tesisinde elverişli işletme verilerinin mevcut olacağı, prosesin göreceli teknik ve ekonomik üstünlükleri değerlendirilebilir.

4.3.3. Genel Evsel Bataryaların Geri Kazanımı

Evsel kaynaklardan gelen bataryaların geri dönüşümünde iki ciddi problem vardır. En önemli olanı, bataryaların diğer çöplerden verimli toplanması ve ayrı tutulmasıdır. İlave bir karışıklık da hem evsel hem diğer kaynaklardan gelen bir çok bataryanın geçici olarak çeşitli aygıtlara takılmış olabilmesi ve uzaklaştırma için kolayca yeniden elde edilebilir olmama ihtimalidir. Ayrılan atıkların maliyetinin yaklaşık 0,5 US \$/kg olacağı hesaplanmıştır (David, 1989) ki, batarya maliyetinin önemli bir kısmıdır. Batarya geri dönüşüm faaliyetlerine göre stok maddelerini kompozisyonlarının zaman zaman ve yere göre değişme ihtimali diğer bir ciddi problemdir. Özellikle sürekli çalıştırmak için iyice kontrol edilmeye ihtiyaç duyan daha az sağlam hidrometalurjik prosesler için gerçek bir tasarım problemi bulunmaktadır. Temel prosesler daha sağlam olmaya ve stok maddelerdeki değişikliklere toleranslı olmaya meyillidir.

Evsel batarya atıklarını geri kazanmak için bir çok prosesler önerilmiştir. Muhtemel yararlılıklarından dolayı çeşitli teknikleri açıkladıkları için seçilmişlerdir. Her ikisi de diğer atıkların herhangi bir karışımı olmaksızın ayrılmamış bataryaların stoklanmalarına dayandırılır. Bununla birlikte bir miktar atığın besin stoklarında mevcut olmasında bile iyice makul şekilde her ikisinin de işletilebilmesi muhtemeldir.



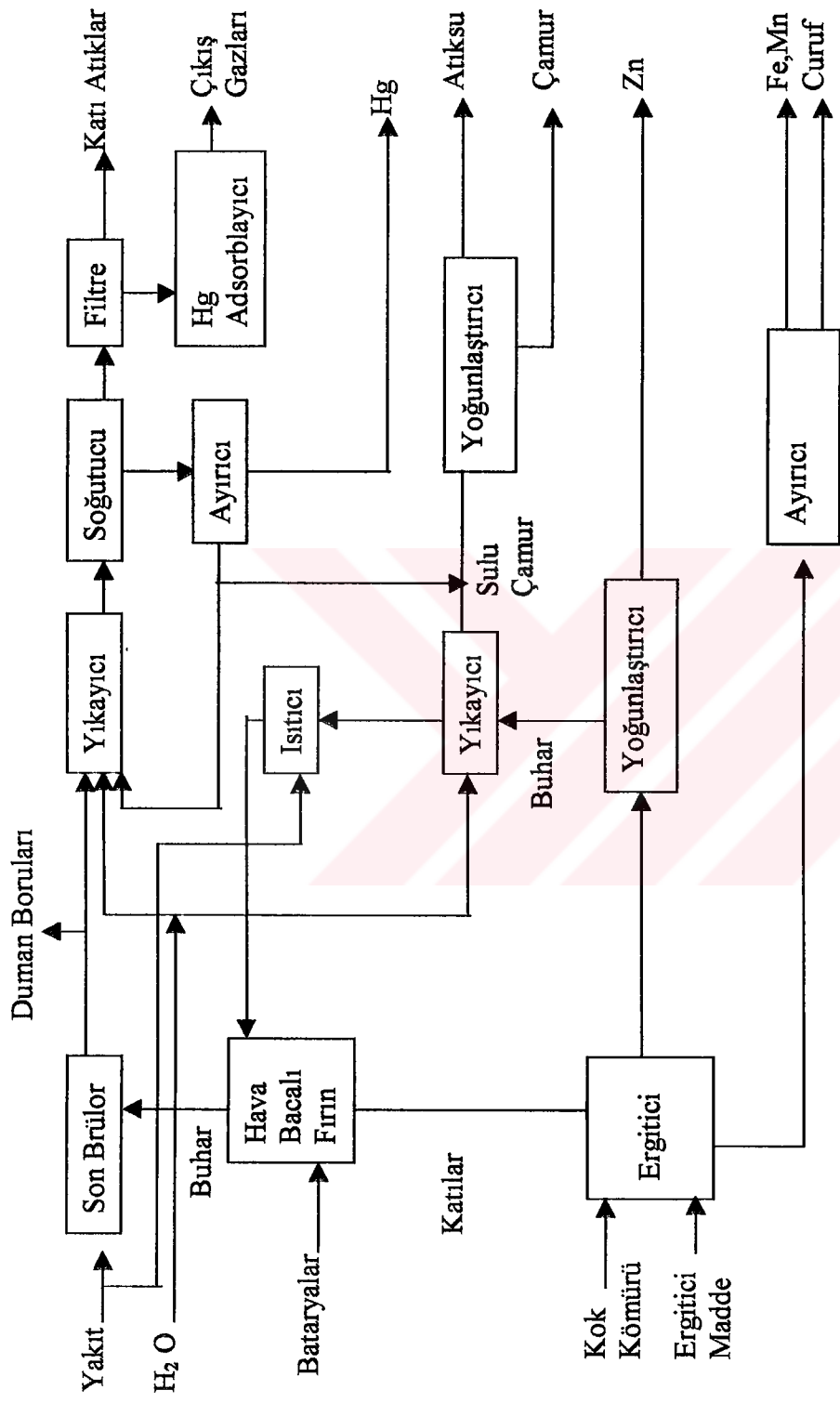
Şekil .4.4. TNO Prosesinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı

4.3.3.1. Termal Proses

Japonya'daki "Sumitomo Heavy Industries" Şirketi tarafından geliştirilen proses, harcanmış evsel bataryaların geri dönüşümü için uygulanmış iyi bir termal proses örneğidir (Toshio,1990). Sadece çinko, karbon, alkali mangan ve çinko civa oksit bataryaları işlemek için tasarlanmış olmasına rağmen nikel/kadmiyum, kurşun-asit, gümüş/çinko, çinko/hava ve lityum bataryalarını da işlemek içinde muhtemel olarak ayarlanabilir. Prosesin basitleştirilmiş bir diyagramı Şekil.4.5'de gösterilmiştir. İkincil işlemlerin bazıları ve ayrı işleme döngüleri, kolaylık olsun diye bu diyagramda gösterilmemiştir.

Diğer çöplerin karışımı olmayan harcanmış evsel bataryalar, organik batarya içeriklerinin ayrıştırıldığı ve metalik civa ve elektrolit buharlarıyla buharlaştırıldığı 500 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda çalıştırılan bir hava bacalı fırına verilirler. Pratik olarak atıktaki bütün bu civa fırında buharlaştırılır. Gaz çukurları ve buharlar organik maddeleri oksitlemek için bir son brülörden sonra civa ve atık suyu bertaraf etmek için bir yıkayıcı ve yoğunlaştırıcıdan geçirilir. Atık su kısmı yıkayıcıya geri devretilir ve geri kalan madde ise çamurun bir yoğunlaştırıcıda giderilmesinden sonra atık olarak deşarj edilir. Civa gaz akıntısından uzaklaştıktan sonra çıkış gazları çoğunlukla su buharı ve karbondioksit içerir. Bu akıntı askıdaki katı maddeleri gidermek için filtre edilir ve kalıntı civayı gidermek için bir adsorblayıcıdan geçirilir ve atmosfere salınır.

Hava bacalı fırından gelen katı madde kalıntısı mangan ve çinko oksitlerin metallerle dönüştürüldüğü yaklaşık 1400 °C'de indirgen koşullar altında çalıştırılan bir eriticiye gönderilir ve çinko buharlaştırılır ve kondenzasyon ile baca gazlarından ayrılır. Çinkodan yoksun dumanlar yıkama ve tekrar ısıtmadan sonra hava bacalı fırına geri devretilir. Yıkama çıkış suları bertaraf etmeden evvel çamur ve atık suya ayrılır eritici dibinde birikenler demir, mangan alaşımı ve cüruf içerirler. Bu iki kısım ayrılır ve sırasıyla ekonomik değerlendirme ve uzaklaştırma için biriktirilir.



Şekil 4.5. Sumitomo Prosesinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı

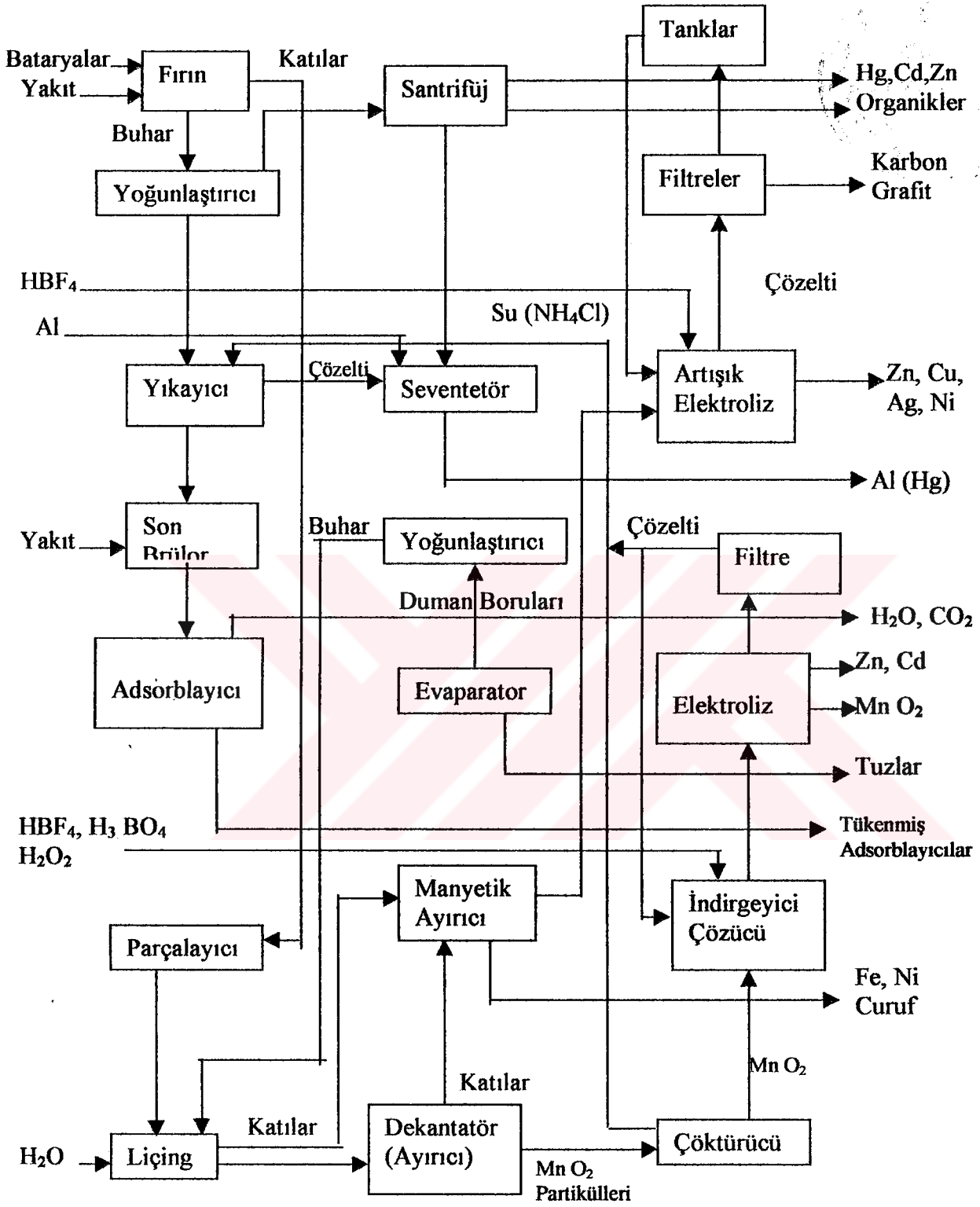


Bu proses hakkındaki mevcut bilgi çok az sınırlı olmasına rağmen batarya atıklarını iyi derecede işleyecek gözükmemektedir. Fakat atık akıntılarının bir miktarının kalitesini iyileştirmek için ve genel evsel atıklarda mevcut olması muhtemel tüm batarya tiplerinin işlenmesine yetenekli proses haline getirmek için ek prosesleme adımlarını kurmak zorunlu olabilir. Kuşkusuz böyle değişiklikler ve gelişmeler öncelikle tam ölçekli tesislerin işletilmesinde kazanılan yeterli tecrübe ile yapılacaktır.

4.3.3.2. Hidrometalurjik Proses

İsviçre'deki Recytec şirketi tarafından Zürih'teki ETH işbirliği ile ilginç bir geri dönüşüm prosesi geliştirilmiştir (Fiala-Goldiger *et al.*,1989). Bu proses, tükenmiş evsel bataryalardan kaynaklanan ayrılmış metalleri geri kazanmak için, termal tasfiye işlemini takiben bir elektrokimyasal prosesle birleştirilmiştir. Evsel atıklarda bulunması, hemen hemen yaklaşık tüm batarya tiplerinin ayrılmış kısımlarını kabul etmesi ve muhtemelen batarya olmayan bir kısım atıklarının karışmasına da toleranslı olabilmesi bu prosesin üstünlüğüdür. Kurşun-asit bataryalarını işlemek için tasarlanmış olmasına rağmen, bir takım proses değişiklikleriyle atıkların işlenmesiyle oldukça başarılıdır.

Prosesin basitleştirilmiş bir diyagramı Şekil 4,6,'da gösterilmiştir. Ayrılmış bataryalar doğrudan ön-parçalama olmaksızın bir piroliz fırınına gönderilir. Organik materyaller fırında ayrılır (elektrolit çözücüler buharlaştığı ve civa bileşiklerinin civa buharı elde etmek için ayrıştığı fırında). Buharlaştırılmış materyaller; civa ve çoğunlukla su ve bazı organiklerden oluşan yoğunlaştırılabilir sıvıları geri kazanmak için bir yoğunlaştırıcıdan geçirilir. Yoğunlaştırma santrifüjleme yoluyla civa, atıksu ve bir organik faza ayrılır. Besleme stoklarına bağlı olarak, deşarj edilmiş civa, ve kadmiyum da içerebilir. Santrifüjden dolayı biriken su kalıntı civayı bir aliminyum civa alaşımı olarak ayırmak için bir alüminyum yapışkan içerisinden geçirilir ve bu sementörden (yapıştırıcı) elde edilen çıkış suyunun bir kısmı, fırından gelen yoğunlaştırılmayan gazlar için yıkayıcıya geri devretilir. Çıkış suyunun geri



Şekil 4.6. Recytec Prosesinin Basitleştirilmiş Akış Diyagramı

kalanı proses buharı,suyu ve prosesdeki aşırı tuz çoğalmasını engellemek için uzaklaştırılabilir bir tuz karışımı oluşturmak amacıyla bir evaporatöre (buharlaştırıcı) gönderilir. Sıvı yıkayıcı atığı sementör içinden geri devrettirilir, yıkamadan sonra kalıntı fazlar ve organik buharlar bir son brülörde oksidize edilir son civa eserlerini bertaraf etmek için adsorplayıcı bir adımdan sonra su buharı ve karbondioksit olarak atmosfere verilir.

Fırından gelen katı maddeler parçalanır ve magnetik olmayan katı maddelerden doğan demir ve nikel cürufunun magnetik ayrılmasından önce liçinglenir. Liçing çözeltisindeki askıda mangan oksitleri, karbon, çözünmeyen çinko tuzları ve bazı çözünmüş tuzları içerir. Çoğunlukla mangan oksitlerde oluşan askıda katı maddeler süzme yoluyla toplanır, asidik koşullar altında indirgen bir adımda çözünür ve anotsal olarak mangandioksit edilir. Süzücüden elde edilen dipteki katı maddeler ayrıca işlenmek üzere magnetik ayırıcıyla gönderilir. Magnetik ayırıcıdan elde edilen magnetik ayırıcıya gönderilir. Magnetik saf metallerin zincirleme olarak (çinko, bakır, nikel düzeyinde) toplandığı nadir bir çözünme- tortulaşma kesikli prosesi vasıtasıyla elektrokimyasal olarak ayrılır. Çoğunlukla karbon ve grafikten oluşan kalıntı katı maddeler filtrasyon yoluyla toplanır.

Recytec prosesi oldukça karmaşıktır ve tükenmiş bataryaların tesis ölçekli geri dönüşümü için uygulanabilir bir proses olarak kabul edilmesine önce modifiye edilmeye ihtiyaç duyabilir. Tesis ölçekli veriler mevcut hale geldiğinde tesis ekonomisi hem de geri dönüşüm verimleri bakımından gerekli değerlendirmeleri yapmak mümkün olacaktır.

4.4. Bataryaların Değerlendirilmesi

Batarya üretici topluluğu artan çevresel kaygılara ve tüketim bataryalarındaki bileşenler ile üretim proseslerinde çok sayıda değişikliğe sahip düzenlemelere tepki vermektedir. En önemlisi civayı bu sistemden tamamen gidermek için devam eden bir çabayla birlikte alkali pillerdeki civanın % 0,025'e

kadar azaltılmasıdır. Ni/Cd bataryaları alanındaki çalışmalar kadmiyumü elimine etmek için bir Ni/metal hidrit sistemi geliştirmek için devam etmektedir. Bununla birlikte Ni/Cd sistemi uygulamalarda çok yüksek hız veya seri (tekrar şarj olma), Ni/metal hidrit sisteminin Ni/Cd ' un performansını kopya edebileceği açık değildir.

Ni/metal hidrit bataryalarında kullanılan alaşımların, Ni/Cd veya Pb/asit sistemlerine karşı daha az bir çevresel risk ortaya aktardığına çalışmalar işaret etmiştir (Knoll et al., 1991). Bununla birlikte bir yasa (tehlikeli atıklar hakkındaki ek yönergesi) özel olarak bu bataryalarda (Ni ve Co) kullanılır materyallerin bir kısmını içerir. Ek olarak alaşım atıklarında çeşitli ağır metaller kullanılır. Geriye nasıl görüneceği veya yapılacaksa nasıl düzenleneceği kalır. Bir çok araştırma, yeniden şarj edilebilir lityum bataryalar üzerine çalışmaktadır. Bu sistemler, seçilmiş katot ve elektrolite bağlı olarak çevresel olarak zamansız bir sistem (özellikle daha yeni 'lityum iyonlu' sistemler) ihtimalini vaat eder. Bu çabaların herhangi biri başarılı olursa azot olarak karbonlu bir materyal kullanan yeniden şarj edilebilir, lityum iyonu bataryası neticede, Ni/Cd ve Ni/metal hidrit sistemlerinin yerini ala bilir.

Birçok batarya üreticisi üretim prosesi boyunca toksik deşarjları azalmak veya elimine etmek için uygun programlara sahiptir. Yağ almak için halojenli solvetlerin eliminasyonu ve gelişmiş üretim prosesleri (lehimleme ve kaynak yapma) cüruf miktarını azaltacak örneklerdir.

Kurşun/asit bataryası çalıştırma aydınlatma ve ateşleme (SL1) uygulamaları için birincil sisteme kalacaktır. Bu durum, bataryanın, % 85 'ten fazlası hazır olarak geri dönüştüğünden dolayı, çevreye ciddi bir iyileşme sağlamaktadır. Bununla birlikte birçok tüketim araçlarında kullanılan satılmış Pb/asit pilleri muhtemelen Ni/Cd akıbetine uğrayacaktır ve yakın gelecekte Ni/Cd metal hidrit ile uzun sürede lityum iyonu ile değiştirilecektir.

4.4.1. İdari Yapı ve İmalat

Bataryalarda kaynaklanan tehlikeli atığı minimize etmeyi başarmak için detaylı bir plan geliştirilmelidir ve hem imalatsız ve hem de batarya ömür döngüsünün uzaklaştırma /geri dönüşüm uçlarında yerine konmalıdır.

Amaç, fabrika işlemlerinde atık azaltımı ve minimizasyonudur. Arzu edilen sonuçları başarmak için adımların kombinasyonuna ihtiyaç duyulur (Balfour and Anderson, 1991). Bunlar aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır.

1-) Atık alanlarını tanımlamak ve önceliklendirmek ve bu problemlere karşı çözümler geliştirmek için çevresel denetlemeleri sıkılaştırmak.

2-) Ürünlerdeki tehlikeli materyallere ve kazanılmış materyallere sahip olan satıcılarda azaltma, satıcılarla yakından çalışmak ve onların fabrikalarını teftiş etmek.

3-) İyi ev içi idare ve gelişmiş kalite için eğitim ve teşvikler yoluyla memur istihdamını sağlamak.

4-) Kirlilik kontrolü ve koruma için acil tepki ekibi kurmak.

5-) Materyallerin ve paketlemenin yeniden kullanımı ve geri dönüşümünü sağlamak. Belirlenmiş materyallerin temiz ve iyi şekilde koruma böylece, üretim proseslerine yeniden sunulabilir. Bileşiklerin içine alındığı konteynerlerin biçim ve yapımını açıkça belirme. Böylece onlar yeniden kullanılabilirler ki kullanılan konteyner atık giderme hacmi azalacaktır.

6-) Kağıt karton, plastik ve metalleri geri kazanma.

7-) Kaynakta azaltma ve atık minimizasyon prosesi ile ilgili tesisteki tüm bölümlerin yerleştirilmesi.

4.4.2. Uzaklaştırma/ Geri Dönüşüm

Başarılı bir batarya uzaklaştırma veya geri dönüşüm programını başarmak için çok sayıda adım gereklidir. Bir toplumun bu probleme yaklaşabildiği bir çok yol vardır (England, 1991).

1-) Bataryalar atık gidişatına bırakıldıktan sonra merkezileştirilmiş faaliyetlerde ayırt edilmelidir.

2-) Kaldırım kenarı toplama sistemleri oluşturma

3-) Gönüllü merkezi toplama (yani, azaltma merkezleri) oluşturma

4-) Günlük toplama olayları düzenleme

5-) Orjinal teşkilat üreticileri ters dağılımı

6-) Odaklanmış parekende satış programları düzenleme

Bataryalar toplam atık sıvısının küçük bir kısmını tamamladığı için, toplamaları ve evsel atık akıntısında ayrılmaları pahalıdır. Bu nedenle bu program tipinin başarılması için bir çok adımın uygun yere konması gerekir. Bunlar;

a-) Yukarıda listelenmiş fikirlere dayanan batarya toplama ve ıslah etme programlarının geliştirilmesi

b-) Gazete, tv, radyo, ilan tahtaları yoluyla bilginin halka yayılması

c-) Yasamaya ilişkin ve çevresel forumlardaki ifadelerin yagınlaşması

d-) Bataryaların güvenli işlenmesi, uzaklaştırma ve /veya geri dönüşümü için mevcut çeşitli seçenekler hakkındaki bilgiyi değiştirecek farklı gruplar için sağlanan fırsatlar.

Geri kazanılan harcanmış bataryalar için bir çok iyi neden vardır. Bununla birlikte, belirli temel koşullar başarılı bir programı karşılamalıdır (Firicke, 1891). Elverişli miktarda harcanmış batarya mevcut olmalıdır (yeterince yüksek konsantrasyonda geri kazanılabilen maddeler içeren bataryalar) ki böylece, ekonomik olarak uygun olacaktır. Basit bir teknik, ayarlanabilir enerji ihtiyaçları ve düşük emisyonlar ve kalıntı maddeler ile birlikte mevcut olmalıdır. Son olarak geri kazanılmış materyallerin bir pazarı olmalıdır. Aynı zamanda, batarya geri dönüşümünün uzaklaştırma üzerinde önemli ekolojik avantaja sahip olması sağlanmalıdır.

4.5. Batarya Atık Problemiyle İlgili Genel Bilgi Kaynakları

Florida'da Deerfield Beach'de yıllık olarak düzenlenen "Batarya Atığı Yönetimi" hakkındaki uluslararası seminerler, batarya geri dönüşümüne ilişkin durumlar hakkında mükemmel bir bilgi kaynağıdır. Seminerlerde sunulan makaleler; Ansun Enterprises, Inc., 1900 Coconut Road, Boca Raton, Florida 33432, U.S.A.'den elde edilebilen toplantı tutanaklarında yayınlanır.

Hiçbir dergi sadece bataryaların uzaklaştırılması ve geri dönüşümüne ayrılmadığından dolayı, bu raporlarda mevcut olmayan teknik bilginin araştırmasıyla ilgili okuyucular, metalurji ve kimya mühendislerine tahsis edilen genel çevre literatürü ve dergilerine bakmak için onu faydalı bulabilirler. Batarya işleyicileri ve geri kazanıcıları ile ilgili olabilen ekosistem dinamikleri hakkında bilgi içerip, genel olarak çevre teknolojileri ve problemleri hakkında bilgiyi kapsayan sınırlı bir dergi seçimidir. Başka bir çok dergide mevcuttur, özellikle sivil mühendislik dergileri ki bunlar atık yönetim mühendisleri ile ilgili teknik maddeleri kapsar.

4.6. Ülkemizde Batarya Atıklarının Geri Dönüşümü ve İlgili Yönetmelikler

Ülkemizde de pil üretimi yapılmaktadır. Bu üretimler devlet teşekküllü olarak iki yerde yapılmaktadır.; Aselsan ve Makine Kimya Endüstrisi. Devlet üretimleri her üç ayda bir açıklanmaktadır. Özel sektör olarak ise iki firma üretim yapmaktadır. Özel sektör verileri gizlilik ilkesi nedeniyle elde edilememiştir. Devlet İstatistik Enstitüsünden alınan verilere göre; 1994 yılının ilk üç ayındaki üretimler aşağıda belirtilen miktarlarda gerçekleşmiştir (DİE, 1994-95).

1994 yılı	Adet	Değer (TL)
1.Dönem	9.152.501	33.441
2.Dönem	5.712.077	24.430



3.Dönem	2.589.558	18.605
4.Dönem	6.625.628	67.675
1.Dönem (1995)	3.000.770	31.798

Yine Devlet İstatistik Enstitüsün'den alınan ithalat bilgilerine göre ülkemize altı ayrı ülkeden ithalat yapılmaktadır ve bunların miktarları toplam olarak belirtilmektedir. Ayrıca ülkemize çeşitli yollarla uzak doğu ülkelerinden oldukça büyük miktarlarda piller girmektedir. İthal pillerin içinde civa oksitli piller gayet az bir yer tutmaktadır. Bunlarda genelde düğme tipli hesap makinası ve saat pillerinden oluşmaktadır.

İstanbul'da pil tüketimi, yılda 5 milyon ile 18 milyon adet arasında değişmektedir. A.B.D.'de ise bir yılda tüketilen pil miktarı 3 milyar adettir. Bu pillerin % 75'i alkaline, %15'i çinko, karbonlu pillerdir. Nikel-kadmiyumlu piller ise % 1 oranındadır.

İstanbul Büyükşehir Belediyesi, kentin temizlenmesine verdiği önem kadar, çöplerin toplanmasına ve değerlendirilmesine de gerekli önemi vermektedir. Hatırlanacağı üzere geçmişte bu konuda yaşanan ihmaller sonucu, Türkiye, bu ihmali çok pahalıya ödemiş ve dünyanın "çöplüğü patlayan" nadir ülkelerinden biri olmuştur. Bu tür olaylara neden olan etkenlerden biri; çöplerin sağlıksız olarak ve yeniden değerlendirme ihtimali bulunmadan toplanmasıyla; bir diğeri de çöp toplanmasında yaşanan dikkatsizliklerdir. Bu çerçevede, belediyeçilik hizmeti yapan bir kurumun yapması gereken işlerden biri, çöpleri sağlıklı ve modern bir şekilde toplamaktır.; ama bunun yanında halkın da çöplerin nasıl toplanması gerektiği konusunda bilgilendirilmesi gerekmektedir. İstanbul Büyükşehir Belediyesi'nin bu konuda yürüttüğü çabalardan biri de, kullanılmış pillerin kent sağlığı açısından yaptığı zararlar konusunda gerekli dikkati sergilemek ve halkı da bu konuda bilgilendirmektir. Çeşitli türleri bulunan pillerin kent sağlığına yaptığı zararlar da türlerine göre değişmektedir. Bu çerçevede, çevreye en zararlı piller, içinde civa ve kadmiyum bulunan pillerdir.

İstanbul Büyükşehir Belediyesi, bu tehlikelerin bilincinde olarak, kentin çeşitli yerlerine özel pil toplama kutuları yerleştirmiştir. İstanbul halkının, pillerden gelebilecek herhangi bir tehlikeye karşı bilgilendirilmesi amacıyla da çeşitli çalışmalar yürüten Büyükşehir Belediyesi; bu amaçla kentin görülebilir bir çok yerine piller konusunda uyarıcı ilanlar yerleştirmiştir. Doğaldır ki Büyükşehir Belediyesi'nin aldığı bu önlemler bir başlangıçtır, fakat yeterli değildir. Öncelikle yapılması gerekli şey; Çevre Bakanlığı'nın bu konuya eğilerek üretilen, ya da ithal edilen piller konusunda çeşitli önlemler almasıdır. Bu çerçevede, civa ya da kadmiyum içeren pillerin üretilmesi ya da ithal edilmesinin önüne geçilmesi ya da en azından sıkı bir şekilde takip edilmesi gerekmektedir. Bu tür pillerin üretici firma tarafından toplanması için çalışmalar yapılmalıdır. Yine üretici firmaların pillerin üzerlerine ne tür bir pil olduklarını yazmaları gerekmektedir; böylece halkımız, kullandığı piller konusunda daha dikkatli davranarak onların toplanması konusunda gerekli önlemleri alabileceklerdir. İstanbul Büyükşehir Belediyesi halen; 315 merkez noktada yer alan kırmızı pil kutularıyla, atık pilleri ayrı olarak özel araçlarla toplamaktadır.

Türk çevre mevzuatının 2 Kasım 1986 tarihli ve 19269 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanmış olan "Hava Kalitesinin Korunması Yönetmeliği'nin" EK'de izne tabi tesisler listesinde; 3.24: günde 1500 ve üzerinde kurşunlu akümülatör ile endüstriyel akümülatör hücreler üreten tesisler (Liste A). Günde 1500'den az kurşunlu akümülatör ile endüstriyel akım hücreleri üreten tesisler.

Türk çevre mevzuatının 4 Eylül 1988 tarihli ve 19919 sayılı Resmi Gazete'de yayınlanmış olan "Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği'nin" Tablo 15-10'da sektör metal sanayii (akü imalatı) (Tablo.4.1).

Türk çevre mevzuatının; 24 Ağustos 1995 tarih ve 22387 sayılı Resmi Gazete'de yayımlanmış olan "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'nin" EK-'de Tehlikeli atık üretimlerine neden olan aktiviteler listesinde metalurji-makine ve elektrik mühendisliği (A246) Batarya ve Kuru Pillerin Üretimi) ve kontrol edilecek atıklar (Kod no: T-Y3105 kurşun ve kurşun bileşikleri içeren atıklar).

Tablo.4.1. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği

Parametre	Kompozit Nümuneye 2 Saatlik (mg/l)
KOI	250
AKM	125
Yağ ve Gres	20
NH ₄ -N	150
S ²⁻	2
Pb ²⁺	2
Hg ²⁺	0.05
Cd ²⁺	0.5
Fe ³⁺	3
Cu ²⁺	2
Ni ²⁺	3
Zn ²⁺	5
Ag ²⁺	0.1
Z SF	8
pH	6-9

Ayrıca aynı yönetmeliğin; evlerden toplam tehlikeli atıklar Y.46'da kontrol edilerek atıklar listesinde T- Y4601 kullanılmış piller ve diğer elektrikli eşyalar, H11 toksik özellikte yasal yükümlülükte ise metallerin ve metal bileşiklerinin ıslah yeniden işlemi (R₄) ve fizibilite kimyasal arıtım (D9) ve atıkların düzenli depo tesislerine depolanarak EK-11A'da (1.04 kurşun 0.4-2 mg/l)

Çevre mevzuatının; 12 Mart 1989 tarih ve 20106 sayılı Resmi Gazete'de "su kirliliği kontrolü yönetmeliği suda tehlikeli ve zararlı maddeler tebliği'nin EK-2'de toksik ağır metal ve bileşikler eden atıklar (kurşun vd.)

Çevre mevzuatının; 26 Mayıs 1991 tarih ve 20882 sayılı Resmi Gazete'de "çevre kirliliğine yol açan işletmelerin faaliyet kolları itibariyle gruplandırılması hakkında karar"

I. Grup 22. sırada pil ve akü üreten fabrikalar

III. Grup 24. sırada akü şarj ve tamir atölyeleri

4.7.Kimyasal Çöktürme ile Kurşun Giderim Mekanizması

Ağır metal iyonları çevrede, zehirlilik, birikim gibi önemli tehlikeli etkileri olan kirletici parametrelerdir. Ağır metallerin başlıca kaynağı endüstriyel atıksulardır. Kirlenme açısından önem taşıyan başlıca ağır metal iyonları; kadmiyum, krom, kurşun, bakır, civa, nikel, çinko, arsenik ve kalaydır. Ayrıca altın, gümüş, platin, paladyum ve antimon da zaman zaman ön plana çıkan kirleticilerdir.

Ağır metallerin arıtılmasında kimyasal çöktürme en yaygın uygulamadır. Atıksu deşarj sınırlamalarına göre arıtım seçimi yapılmaktadır. İleri arıtım teknolojileri ile daha iyi çıkış değerleri elde edilebilmektedir. Değerli metaller ise daha çok geri kazanım prosesleri ile geri kazanılarak değerlendirilmektedir.

Atıksularda bulunan ağır metaller genellikle çözünmeyen metal formlarına dönüştürülerek çöktürülüp ayrılma prensibine dayanmaktadır. Hemen hemen bütün ağır metallerin hidroksit, sülfür ve karbonat formları kimyasal olarak çöktürülüp atıksulardan ayrılabilir. Bunlardan hidroksit çöktürmesi uygulama kolaylığı, ekonomik olması ve çamur uzaklaştırma kolaylığı açısından daha yaygın bir uygulamaya sahiptir.

Akü veya batarya üretim atıksularında bulunan en önemli kirleticilerden biride kurşundur. Kurşun bu atıksulardan genellikle; hidroksit, sülfür ve karbonat şeklinde çöktürülerek giderilmektedir. Burada atıksulardan kurşunun kurşun sülfür ve hidroksit şeklinde çöktürülmesi irdelenmiştir. Kurşunun maksimum kurşun giderim pH aralığı teorik olarak ortaya konulmuştur. Ayrıca; kurşun çökelme mekanizması ve harcanacak hidroksit ve sülfür miktarları; yani kullanılacak kimyasal madde dozajları hesaplanmıştır.

4.7.1.Kurşun Sülfür(PbS)-H₂O Sistemi

Metal sülfürlerinin çözünürlükleri metal hidroksitlerinden daha azdır. Suyu sülfür iyonları ilave edilince metal sülfürleri çökeler. Metal sülfürlerin çözünürlüğü pH 'ya bağlıdır. Ancak metal sülfürlerin çözünürlüğü artan pH ile azalır ve hidroksitlerin aksine optimum pH oluşumu gözlenmeyebilir. Kurşunun PbS şeklinde çöktürülerek gideriminde aşağıdaki reaksiyonlar (25 °C 'de) gözönüne alınır. İyonik kuvvet etkileşimleri ihmal edilmiş olup, atıksu sıcaklığı 25 °C 'dir. Bu şartlar altında minimum çözünür kurşun konsantrasyonunda kurşunun PbS şeklinde çöktüğü pH değerini tespit edelim (Reynolds and Richards, 1995).

$$(K_s)_{PbS} = 10^{-28.16} = [Pb^{2+}][S^{2-}] \quad (4.1)$$

$$[PbOH^+] = 10^{4.90} [H^+] \quad (4.2)$$

$$[PbOH_2^0] = 10^{-4.50} \quad (4.3)$$

$$[Pb(OH)_3^-][H^+] = 10^{-15.40} \quad (4.4)$$

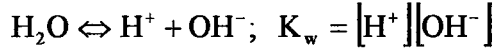
$$K_1 = 10^{-7} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S]} \quad (4.5)$$

$$K_2 = 10^{-12.90} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (4.6)$$

H₂S 'nin iyonlaşma kesri eşitliklerini yazalım. H₂S sulu çözeltilerde iki proton veren asid gibi düşünülür, bu durumda ise aşağıdaki reaksiyonlar yazılır:

$$H_2A \rightleftharpoons H^+ + HA^- ; K_{a1} = \frac{[H^+][HA^-]}{[H_2A]} \quad (4.7)$$

$$HA^- \rightleftharpoons H^+ + A^{2-}; K_{a2} = \frac{[H^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \quad (4.8)$$



(4.9)

Yukarıdaki tanımlamalara göre iyonlaşma kesri eşitliklerini yazalım:

$$\alpha_0 = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}} = \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{C_T} \quad (4.10)$$

$$\alpha_1 = \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]}} = \frac{[\text{HS}^-]}{C_T} \quad (4.11)$$

$$\alpha_2 = \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2}} = \frac{[\text{S}^{2-}]}{C_T} \quad (4.12)$$

Bu eşitliklerde K_1 ve K_2 H_2S 'in iyonlaşma sabitleri, C_T ise atıksudaki toplam denge sülfid türleri konsantrasyonudur. Tüm bu tanımlamalardan sonra; toplam çözünür kurşun konsantrasyonu için kütle balansı eşitliğini yazalım:

$$[\text{Pb}]_T = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] + [\text{Pb}(\text{OH})_2^0] + [\text{Pb}(\text{OH})_2^-] \quad (4.13)$$

Denge sabiti tanımları bu denklemde yerine yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir:

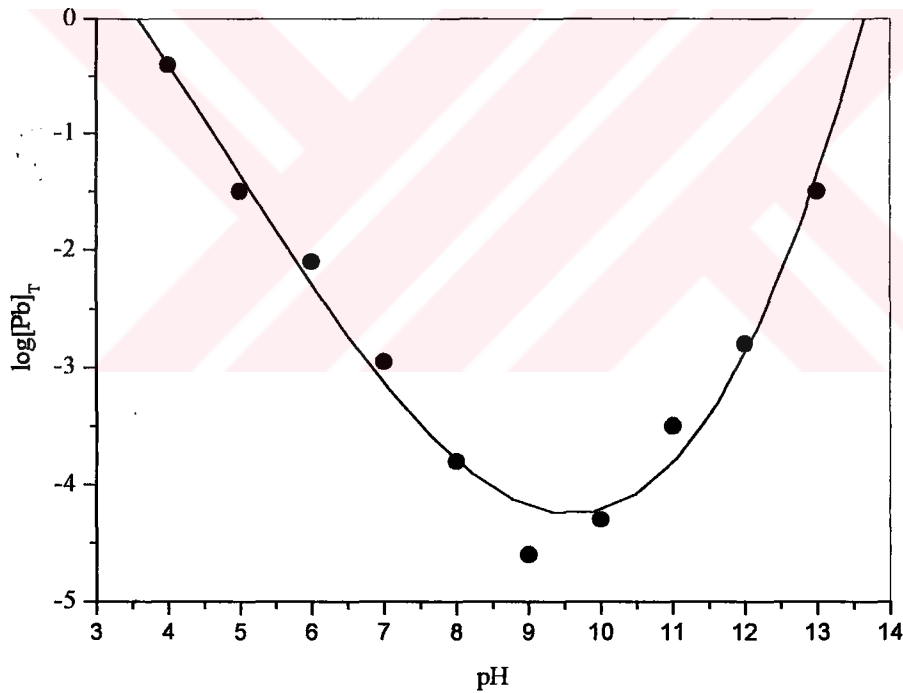
$$[\text{Pb}]_T = \frac{10^{-28.16}}{[\text{S}^{2-}]} + (10^{4.90})([\text{H}^+]) + 10^{-4.50} + \frac{10^{-15.40}}{[\text{H}^+]} \quad (4.14)$$

Yukarıdaki denklemde $[\text{S}^{2-}]$ değeri yerine yazılırsa;

$$[\text{S}^{2-}] = \alpha_2 C_T \quad (4.15)$$

$$[Pb]_T = \frac{10^{-28.16}}{\alpha_2 C_T} + (10^{4.90})[H^+] + 10^{-4.50} + \frac{10^{-15.40}}{[H^+]} \quad (4.16)$$

eşitliği elde edilir. Belli bir C_T değerinde $\log(Pb)_T$ -pH diyagramı oluşturulursa minimum PbS 'nin çözünürlük pH değeri bulunur. $C_T = 10^{-5}$ mol/l denge değerinde minimum PbS 'in çözünürlük-pH arasındaki ilişkisi Şekil 4.7 'de verilmiştir.



Şekil 4.7. Denge ($C_T = 10^{-5}$ mol/l) PbS-H₂O sisteminin Çözünürlük Diyagramı

Şekilden de görülebileceği gibi pH = 10.5 'de minimum çözünür kurşun konsantrasyonu $10^{-4.60}$ mol/l veya 5.2 mg/l 'dir. Denge C_T değeri, toplam çözünür kurşun konsantrasyonu 10^{-17} mol/l 'den daha büyük C_T değerinde gözlenir ve tüm uygulamalarda amaç C_T 'nin bağımsız olmasıdır. Atıksuya ilave

edilecek sülfür bileşiği olarak Na_2S kullanılması halinde gerekli olacak sülfid miktarı için kütle balans eşitliğini yazalım:

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{dozaj}} = [(\text{Pb})_{\text{başlangıç}} - (\text{Pb})_{\text{son}}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}] \quad (4.17)$$

veya

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{dozaj}} = [(\text{Pb})_{\text{başlangıç}} - (\text{Pb})_{\text{son}}] + [\alpha_1 C_T] + [\alpha_2 C_T] \quad (4.18)$$

Denge C_T değeri çok küçük olduğundan, eşitliğin sonundaki terim ihmal edilir ve yeniden yazılırsa;

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{dozaj}} = [(\text{Pb})_{\text{başlangıç}} - (\text{Pb})_{\text{son}}] \quad (4.19)$$

Atıksudaki başlangıç ve çıkış Pb miktarları sırasıyla; $4.85 \times 10^{-5} \text{ M}$ ve $2.50 \times 10^{-5} \text{ M}$ olduğuna göre gerekli S^{2-} dozajı $2.30 \times 10^{-5} \text{ M}$ olacaktır.

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{dozaj}} = (4.85 \times 10^{-5} \text{ M}) - (2.50 \times 10^{-5} \text{ M}) \quad (4.20)$$

$$[\text{S}^{2-}]_{\text{dozaj}} = 2.30 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (4.21)$$

Atıksu arıtım sistemi için gerekli Na_2S 'i hesaplayalım ($M_{\text{Na}_2\text{S}} = 78 \text{ g/mol}$)

$$\text{Na}_2\text{S dozajı} = (2.30 \times 10^{-5}) (78 \times 10^3) = 1.80 \text{ mg/l} \quad (4.22)$$

$1000 \text{ m}^3/\text{gün}$ atıksu oluştuğunu gözönüne alırsak 18 kg/gün Na_2S 'e ihtiyaç bulunmaktadır.

4.7.2. Kurşun Hidroksit (Pb(OH)₂)-H₂O Sistemi

Atıksulardan kurşun giderme metodlarından biride kostik veya kireç kullanılarak kurşunun Pb(OH)₂ şeklinde çöktürülerek giderimidir. Pb(OH)₂ çözünürlüğü pH 'ya bağlıdır. 100 mg/l çözünür kurşun konsantrasyonuna sahip bir atıksudan kurşunun hidroksit şeklinde giderimini ele alalım. Atıksuyun pH = 6 ve alkalitesi 200 mg/l CaCO₃ (alkalitenin sadece karbonik asit sisteminden kaynaklandığı kabul edilmiştir) olduğunda Pb(OH)₂ minimum çözünürlük pH değerini tespit edelim. Bunun için aşağıdaki reaksiyonlar dikkate alınmalıdır (Reynolds and Richards, 1995).

$$(K_s)_{\text{Pb(OH)}_2} = 10^{-14.90} = [\text{Pb}^{2+}][\text{OH}^-]^2 \quad (4.23)$$

$$[\text{PbOH}^+] = 10^{4.90} [\text{H}^+] \quad (4.24)$$

$$[\text{PbOH}_2^0] = 10^{-4.50} \quad (4.25)$$

$$[\text{Pb(OH)}_3^-][\text{H}^+] = 10^{-15.40} \quad (4.26)$$

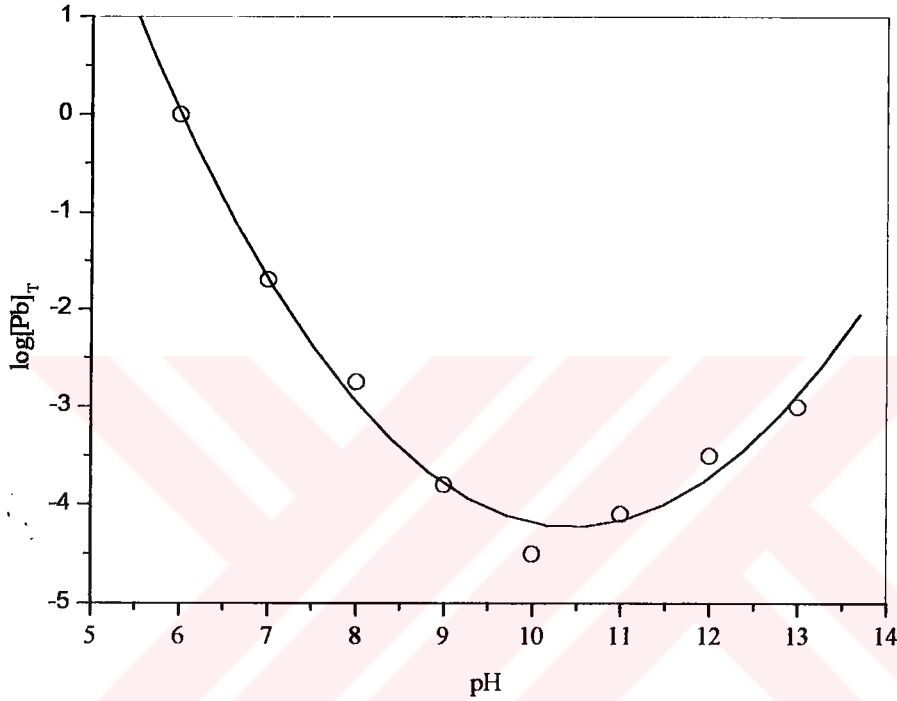
Tüm bu tanımlamalardan sonra; toplam çözünür kurşun konsantrasyonu için kütle balansı eşitliğini yazalım:

$$[\text{Pb}]_T = [\text{Pb}^{2+}] + [\text{PbOH}^+] + [\text{Pb(OH)}_2^0] + [\text{Pb(OH)}_3^-] \quad (4.27)$$

Denge sabiti tanımları bu denklemde yerine yazılırsa aşağıdaki denklem elde edilir:

$$[\text{Pb}]_T = \frac{10^{-14.90}}{[\text{OH}^-]^2} + (10^{4.90})([\text{H}^+]) + 10^{-4.50} + \frac{10^{-15.40}}{[\text{H}^+]} \quad (4.28)$$

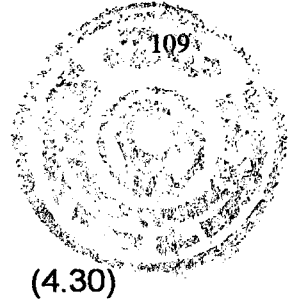
Belli bir C_T değerinde $\log(Pb)_T$ -pH diyagramı oluşturulursa minimum $Pb(OH)_2$ 'nin çözünürlük pH değeri bulunur. C_T denge değerinde minimum $Pb(OH)_2$ 'in çözünürlük-pH arasındaki ilişkisi Şekil 4.8 'de verilmiştir.



Şekil. 4.8. Denge $Pb(OH)_2$ - H_2O sisteminin Çözünürlük Diyagramı

Şekilden de görülebileceği gibi $pH = 10$ 'da minimum çözünür kurşun konsantrasyonu $10^{-4.50}$ mol/l veya 6.5 mg/l 'dir. Atıksu içerisindeki karbonik türlerin konsantrasyonu önemlidir. Aritılmadan önce atıksu içerisinde bulunan karbonik türlerin konsantrasyon durumunu gözönüne alalım:

$$C_T = \frac{1}{\alpha_0} \left[\frac{2(Alk) - \frac{K'_w}{[H^+]} + [H^+]}{\frac{2K'_1 K'_2}{[H^+]^2} + \frac{K'_1}{[H^+]}} \right] \quad (4.29)$$



Atksuyun alkalinite değerini mol/l CaCO_3 çevirelim:

$$[\text{Alk.}] = \frac{200 \times 10^{-3}}{100} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

(4.30)

$K_w = 10^{-14}$, $[\text{H}^+] = 10^{-6}$, $K_1' = 4 \times 10^{-7}$ ve $K_2' = 5 \times 10^{-11}$ ve $\alpha_0 = 0.692$ ise bu durumda $C_T = 1.44 \times 10^{-2}$ mol/l olarak hesaplanır.

İstenen pH değerindeki alkaliniteyi hesaplayalım; eğer atıksuya kuvvetli bir baz (NaOH, kireç gibi) ilave edilecek olursa pH artacaktır. Alkalinitenin karbonat ve hidroksil türlerini de içine alan aşağıdaki eşitliğine göre karbonat ve hidroksil gibi türler çökelmeyecektir. Kireç ilavesi ile pH 'nın oluşturduğu alkalinite bu eşitlikten hesaplanır. Burada $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 'in sonsuz çözündüğü kabul edilir.

$$[\text{Alk.}] = \frac{1}{2} \left\{ C_T \alpha_1 \left[\frac{2K_2'}{[\text{H}^+]} + 1 \right] + \frac{K_w'}{[\text{H}^+]} - [\text{H}^+] \right\} \quad (4.31)$$

$$[\text{Alk.}] = \frac{1}{2} \left\{ (1.44 \times 10^{-2}) (0.681) \left[\frac{2(5 \times 10^{-11})}{10^{-10}} + 1 \right] + \frac{10^{-14}}{10^{-10}} - 10^{-10} \right\} \quad (4.32)$$

(4.27) eşitliğinden alkalinite 9.80×10^{-3} olarak hesaplanır. Burada C_T değeri mol/l 'dir. pH =10 'da kurşunun $\text{Pb}(\text{OH})_2$ şeklinde çökmesi için gerekli kireç miktarını bulalım: Bunun için öncelikle atıksuyun başlangıç ve son pH seviyeleri arasındaki alkalinite değişiminin tespit edilmesi gerekir.

$$\text{Kireç miktarı (mol/l)} = [\text{Alk.}]_{\text{son}} - [\text{Alk.}]_{\text{başlangıç}} = \Delta[\text{Alk.}] \quad (4.33)$$

$[\text{Alk.}]_{\text{son}} = 9.80 \times 10^{-3}$ ve $[\text{Alk.}]_{\text{başlangıç}} = 2 \times 10^{-3}$ mol/l olduğundan kireç miktarı 7.80×10^{-3} mol/l olarak hesaplanır.

pH ayarlamasında NaOH kullanılmış ise 1 mol NaOH başına ($\frac{1}{2}$) mol CaCO_3 alkalinitesi gerekir. NaOH miktarı kireç için hesaplananın iki katı olacaktır.

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ 'nin çöktüğü kabul edilirse; çökelen kurşun miktarı kütle balans eşitliği aşağıdaki şekilde olacaktır:

$$[\text{Pb}]_{\text{çöken}} = [\text{Pb}]_{\text{başlangıç}} - [\text{Pb}]_{\text{son}} = \Delta[\text{Pb}] \quad (4.34)$$

Çökelme esnasında çözeltideki hidroksil iyonları azalacaktır ve bu durumda pH ve alkalinite de azalmış olacaktır. Kireç veya NaOH ilavesi önlenerek ve $\text{Pb}(\text{OH})_2$ çökelecektir. Bu durumda $\Delta[\text{Pb}]$ iyonu iki katı hidroksil iyonu çökelecektir. Çökelecek 1 mol Pb karşın gerekli olan 2 mol hidroksil iyonu kireç veya NaOH 'den sağlanacaktır. Gerekli kireç ve NaOH miktarı $\Delta[\text{Pb}]$ değişimine eşit olacaktır. Bu durumda kireç ihtiyacı:

$$\text{Toplam Kireç miktarı (mol/l)} = \Delta[\text{Alk.}] + \Delta[\text{Pb}] \quad (4.35)$$

Başlangıç Pb konsantrasyonu 100×10^{-3} mol/l, çıkış Pb konsantrasyonu ise 6.50×10^{-3} mol/l, $\Delta[\text{Alk.}] = 7.80 \times 10^{-3}$ mol/l ve $M_{\text{Pb}} = 207$ g ise bu durumda toplam kireç miktarı 8.20×10^{-3} mol/l veya 0.6068 g/l olacaktır (Kirecin molekül ağırlığı 74 g/mol 'dür). 1000 m³/gün atıksu oluştuğunu gözönüne alırsak 606.80 kg/gün kireç ve 1213.60 kg/gün NaOH 'e ihtiyaç bulunmaktadır.



5. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Günlük hayatta gün geçtikçe daha sık kullanılmaya başlanan bataryaların (pil ve akümülatörlerin) içerdikleri toksik materyallerin çevreye girişi ve etkisi sebebiyle geri dönüşümleri ve ya zararlı etkilerinin minimize edilmesi zorunludur. Bundan dolayı gelişmiş ülkelerde batarya ve batarya atıklarının geri kazanımı ve değerlendirilmesi üzerine bir çok prosesin geliştirildiğini görmekteyiz.

Kurşun-asit bataryalarının geri kazanımı konusunda Varta ve Engitec şirketleri tarafından geliştirilen proseslerin içermiş olduğu fiziksel ve kimyasal aşamaları neticesinde tüm metalik (kurşun) sıvı ve katı atıkların çevreye minimum zarar verecek şekilde geri kazanıldığı görülmüştür.

NIFE ve TNO prosesleriyle Ni-Cd bataryalarının fizikokimyasal işlemler sonucunda Ni, Cd, Co, ... gibi değerli elementlerin geri kazanımının çevresel ve ekonomik açıdan iyi geliştirilmiş prosesler olduğu görülmüştür.

Jabon Sumitomo Heavy Endüstrisi ve Recytec tarafından geliştirilen prosesler ile genel evsel bataryaların etkili bir şekilde geri kazanıldığı işletme proseslerinin oldukça basit adımlardan oluştuğu tespit edilmiştir.

Batarya atıklarının geri dönüşümünü sağlamak, üreten-kullanıcı arasındaki işbirliği ile mümkün olduğu görülmektedir. Bunun için gerçekçi toplama ve ıslah etme programların geliştirilmesi iletişim araçlarının etkili bir şekilde kullanımı ve geniş kitlelere duyurulması, çevreye zarar vermiyecek şekilde bataryaların üretimini teşvik etmek ve yasal hükümlerin sıkı bir şekilde uygulanması gerekmektedir.

Ülkemizde, Çevre Mevzuatında belirtilen, yönetmelikler çerçevesinde yerel yönetimler ve Valilik bünyesinde oluşturulan Çevre İl Müdürlükleri ve Sağlık İl Müdürlükleri ile katı ve tehlikeli atıkların toplanması, depolanması ve yerinde

geri kazanılması konusunda çalışmalarına gerekli önemi vermeli ve hız kazandırmalıdır.

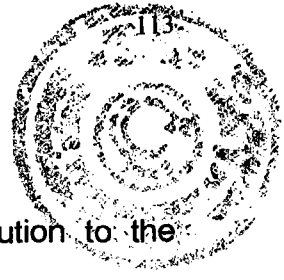


Batarya üretim proseslerinde kullanılan ağır metallerin (kurşun, civa, nikel, kadmiyum gibi....) çevreye olan etkileri ve ekonomik değerlerinden dolayı deşarjları en az veya hemen hemen yok denecek derecede düşüktür. Kurşun bataryalarının üretiminde çalışmanın materyal ve metod kısmında ele aldığımız bir batarya üretim proses adımlarında da görülebileceği gibi atıksularda yaklaşık 0-20 mg/l düzeylerinde kurşun görülebilmektedir.

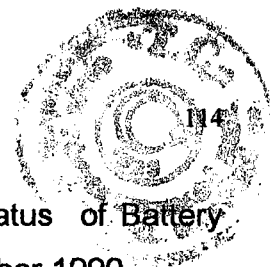
Bu atıksulardan kurşunun NaOH ve Na₂S ile kimyasal olarak çöktürülmesi ele alınmıştır. Buradan PS ve Pb(OH)₂'nin minumum çözünürlük pH değerleri 10.5 ve 10 olduğu hesaplanmıştır. 1000m³/gün atıksu için 18 kg/gün Na₂S'e ihtiyaç varken (başlangıç Pb konsantrasyonu 4.85x10⁵m) atıksu pH'sı 6, 100mg çözünür kurşun ve 200 mg CaCO₃ alkalinitesine sahip 1000m³/gün atıksu için 606,8kg/gün kireç ve 1213,6kg/gün NaOH gerektiği tespit edilmiştir.

Sonuç olarak; Avrupa Birliği geçiş sürecinde en önemli konulardan biri de çevreyle uyumlu ve en az zarar veren teknolojilerin geliştirilmesi ve uygulanmasıdır. Ülkemizde gerek teknolojik gerekse bilimsel olanlarda kamu oyunun aydınlatılması ve bilinçlendirilmesi açısından bataryaların geri kazanımı ve batarya üretim atıksularının arıtımı konusundaki bilgileri ortaya koyması açısından yapmış olduğum bu çalışmadan faydanılacağı kanaatindeyim

KAYNAKLAR



1. Anulf, T. 'Recycling of NiCd Batteries – An Economic Solution to the Cadmium Dilemma. 'Proc. 1st ISBWM, Florida, November, 1989.
2. Balfour, R.L. and Anderson.T.J.' Source Reduction and Waste Minimization at Rayovac Corporation.' Proc. 3rd ISBWM, Florida,1991.
3. Barnett, B.M. and Wolsky, S.P. "The Battery Waste Problem and Alternatives to Small Sealed Rechargeable Lead Acid and NiCd Batteries." Proc.2nd ISBWM, Florida, November 1990.
4. Baş, A.L. ve Demet, Ö., Çevresel teknoloji Yönünden Bazı Ağır Metaller, Ekoloji Çevre Dergisi, 2 (5), 1992, P:42-46
5. Baum, G.B. ' Model Legislation for Nickel Cadmium and Small Lead Battery Recycling. ' Porc. 2nd ISBWM, Florida, November 1990.
6. Bennett,E. "European Community Waste Management and Its Application to Used Batteries. "Proc. 2nd ISBWM, Florida, November 1990
7. Castaing, P., Assor, R., et al Heavy metal origin and concentration in the sediments of the pointe a pitre bay, Environ. Geo wter sci., 8 (4), 1986, P:175-184
8. DİE (Devlet İstatistik Enstitüsü), (1994-95) Rasıları, Ankara
9. Dvid,J.'CADMIUM Nickel Battery Treatment –An Economic Point of View.'Proc. 1st ISBWM, Florida, November1989.
- 10.EB (Europile Brochure), (1991-92) European primary Dry Batteries Manufactures Assosiation, Bern-Switzerland
- 11.Eloy, R. 'Battery Waste Management Legislation in the European Communities. Proc.3rd ISBWM, Florida, November 1991.
- 12.EPA (Environmental Protection Agency), 1990, Environmental Polution Control Alternatives: Drinking Water Treatment for Small Coumunities, EPA/625/5-90/025, Cincinnati, USA., pp:1-82
- 13.Eurobat Bulletin. ÉRealized and Projected Recycling Processes for Used Batteries," June 1991.



14. Fiala- Goldider, J. M Rollor, A. and Hanulik, J. 'The status of Battery Recycling in Switzerland. ' Proc. 2nd ISBWM, Florida, November 1990.
15. Fiala-Goldiger, J. Hanulik Nguyen, J. and King, G.C. 'The Recytectm Process for spent Dry Cell Batteries.'Proc. 1st ISBWM, Florida, November 1989.
16. Freeman, D. E. 'Batteries in Garbage. Treatment by Mineral Dressing Technigues.2 Proc. 2nd SBWMI Florida, November 1990.
17. Grach J. And Terry, B. G. 'Battery Recyling In Canada. 'Proc. 3rd Isbwm, Florida, November 1991
18. Kertesz, T. ' Battery Collection in Swedish Municipalities. ' Proc. 3rd ISBWM, Florida, November 1991.
19. Klassen, C.D., Amdur, M.O. and Doull, J., (1986), Toxicology 3 th ad., Macmillan Publ. Company, Newyork
20. Knoll, R. Tuominen, S.M. Metz, L. M. and Mc Oueary, T.R. ' Environmental Impact Status of Select Battery Alloys in 1991.' Proc. 3rd ISBWM. Florida, 1991.
21. Oda, S. 'The Disposal of Ni- Cd Batteries in Landfills and the Affect of Cadmium on the Human Systems. 'Proc. 1st ISBWM, Florida, November 1989.
22. Pillsbury, H.' Battery Recycling and Disposal in the United States. 'Proc. 2nd ISBWM, Florida, November 1990.
23. Reynolds, R. M. Hudson, E. K. and OLPPer, M., 'The Engitec CX Lead – Acid Battery Recovery. '1st ISBWM, Filorida, November, 1989.
24. Reynolds, T.D. and Richards, P.A., (1995), Unit operations and processes in environmental engineering, Second edition, PWS publ. Comp., Newyork
25. Ribes, J.P. Mendel, F. Zeboulon, J. and C. Denis in L' Express Nr. 2119, February 21, 1992
26. Royer, M.D Selvakumar, A. and Gaire, R. "Control Technologies for Defunct Lead Battery Recycling Sites."Proc.3rd ISBWM, Florida, November 1991.
27. Sax, N. I. and Lewis, Jr., R.J. "Dangerous Properties of Industrial Materials." Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.



28. Sequeira, C.A.C., (1994) Environmental oriented Electro Chenry Studies, in Environ Sci:59, Elsevier, Amsterdam, P:131-170
29. Tisdale, C.H. Jr., "Legal Issues Associated With Battery Disposal. 'Proc. 1st ISBWM, Florida, November 1989.
30. Toshio, M. "Sumitomo Used Dry Battery Recycling Process. Process Concept an Pilot Plant Results." Proc. 2nd ISBWM, Florida, November 1990.
31. Türk Çevre mevzuatı, (1999), Türk çevre Vakfı yayını No: 134, Cilt:2, Ankara, pp; 557-1204
32. United States Code of Federal Regulations. ÉPrimary Drinking Water Regulations. " 40 CFR 141.11
33. Wallis, G. and Wolsky, S. P. ' Options for Household Battery Waste Management. ' Proc. 2nd ISBWM, Filorida, November1990.
34. Wiaux, J.-P. and Nguyen, T., 'The Sorting- Out of Spent Batteries:From Pilot Scale to Industrial Application. ' Proc. 3rd ISBWM, Florida, November, 1991.

ÖZGEÇMİŞ



Taşkın TORLAK, 1974 Trabzon/Araklı doğumludur. Trabzon Affan Kitabcıoğlu Lisesini 1991 yılında, Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünü 1995 yılında bitirdi. Daha sonra İzmir ve İzmit'te kısa dönem Deniz Er'i olarak vatani görevini 28.07.1996 tarihinde tamamladı.

1997 yılında İst.B.Şhr. Bld'si çevre Koruma Geliştirme Daire Bşk.lığı Ruhsat Müdürlüğü'nde göreve başladı. 1998'de G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı yüksek lisans programına başladı.

