

Derleme

Primer Pillerin Geri Dönüşüm Prosesleri Hakkında Genel Değerlendirme

Selçuk Yeşiltepe ^{*a}, M. Kelami Şeşen ^a

^a İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
İTÜ Ayazağa Kampüsü, Kimya Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Müh. Bölümü, 34469,
Maslak-İSTANBUL

Öz

Elektronik aletlerin yaygınlaşması ile birlikte pil kullanım oranları da artmaktadır. Elektrikli ve elektronik aletlerin kablosuzlaşmasını takip eden süreçte pil kullanımı ciddi boyutlara ulaşmıştır. Bu süreçte pillerin çeşitleri ve farklı amaçlar için kullanılmak üzere farklı dizaynları ortaya çıkmıştır. Piller çalışma prensibine göre iki ana sınıfa ayrılırlar; primer, kullan – at piller, sekonder, yeniden şarj edilebilir piller. Yeniden şarj edilebilen pillerde gerçekleşen reaksiyonlar dışarıdan elektrik enerjisi verilerek geri döndürülebilmekteyken kullan – at pillerde reaksiyonlar tek yönlü olarak gerçekleşmektedir. Tek kullanımlık pillerdeki bu durum atık pil sorununu da beraberinde getirmektedir. Bu durum sadece atık sorunu açısından değil aynı zamanda doğal kaynakların ekonomik kullanılması açısından da önemlidir. Bu çalışmada atık primer pillerin geri dönüşümü için uygulamada bulunan prosesler incelenmiştir. Geri dönüşüm proseslerinin temel ilkeleri, atık pil miktarları, dünya atık durumu ile birlikte incelenmiş ve genel bir değerlendirme ortaya konulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Atık, Atık piller, Geri dönüşüm, Atık pillerin geri dönüşümü.

Review of Primary Battery Recycling Processes

Abstract

Increasing use of electronical devices triggered battery consumption amounts. With wireless technological advancement in electrical and electronic devices battery consumption increased seriously. Meanwhile, different kind of batteries and different designs for various applications developed. Batteries are classified in two groups according to working principle, primary, use – dispose, secondary, rechargeable batteries. Reactions in rechargeable batteries are reversible via applying electrical energy; on the other hand reactions in primary batteries are irreversible. Irreversible reactions in primary batteries lead to a problem; waste batteries. This problem is not only related with waste problem but also with economic use of natural resources. In this study, processes for waste primary batteries are studied. Principles of recycle processes, waste battery quantity, world waste situation are evaluated together then a review of processes is given.

Keywords: Waste, Waste batteries, Recycling, Recycling of waste batteries.

Giriş

Kullanılan madde ve malzemelerin kullanım ömrünü tamamlaması bu madde

ve malzemeleri “atık” durumuna getirir. Genel olarak “atık” şeklinde değerlendirilen bu madde ve malzemeler günümüzde dünyanın ortak problemidir. Atıklar bir

* Corresponding author
e-mail: yesiltepes@itu.edu.tr

Received: 22.06.2016
Accepted: 27.07.2016

kaynaktır. Ancak değerlendirilmeyen atıklar için de dünyada güvenli alanlar yaratılmalıdır.

Her geçen gün artan atık miktarı günümüzde dünyada atık ekonomisini yaratmıştır. Dünyada oluşan atık miktarları ciddi boyutlara ulaşmıştır. Atık piyasası

günümüzde yaklaşık 300 milyar Euro'luk bir sektör haline gelmiştir. Avrupa Birliği'nde ve ülkemizde yıllık olarak önemli sektörler bazında ortaya çıkan atık miktarları Tablo 1'de verilmiştir. Bu yüksek miktardaki atıkların değerlendirilmesi zorunludur. [1]

Tablo 1. Avrupa ve Türkiye Atık Miktarları (1000 ton)[2].

Ülke	Madencilik	Üretim	Enerji	İnşaat	Diğer	Evsel	Toplam
Almanya	8.625	56.596	8.050	197.528	60.752	36.472	368.022
Fransa	2.477	21.431	2.100	246.702	42.024	29.996	344.732
İtalya	720	34.142	3.616	52.966	41.708	29.613	162.765
İngiltere	24.044	13.596	4.965	100.230	70.759	27.506	241.101
AB Toplam	733.980	269.630	96.480	821.160	379.560	213.410	2.514.220
Türkiye	950.587	13.141	18.424	0	289	30.785	1.013.226

Atık miktarları dünyamızın karşı karşıya olduğu atık problemini gözler önüne sermektedir. Bu atıkların uygun şekilde değerlendirilmesi ve yeniden çevreci yollarla kullanımının sağlanması gerekmektedir.

Atıkların bu derece ciddi boyutlara ulaştığı dönemde atık pil problemi de dünyamızın önemli bir problemi haline gelmiştir. Elektronik ve elektrikli aletlerin kullanımının artması ile pil tüketimi de önemli oranda artmıştır. Zararlı atıklar

kategorisine giren atık pillerin uygun biçimde değerlendirilmesi gerekmektedir. Atık piller sadece çevre zararlarından dolayı değil içerdikleri ekonomik değeri yüksek malzemelerden dolayı da geri dönüştürülmesi ve değerlendirilmesi zorunlu atıklardandır. Tablo 2'de pil tüketiminin pil çeşitlerine göre dağılımı verilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi primer piller pil piyasasında önemli yer tutmaktadır. Tüketilen pillerin miktarına orantılı olarak atık pil oluşmaktadır. [3]

Tablo 2. Pil Çeşidinin Piyasa Dağılımı[3].

Pil Çeşidi	Piyasa Payı, %
Primer Piller	37
Sekonder Piller	63
- Otomotiv Aküsü	47
- Endüstriyel Aküler	27
- Diğer Sekonder Piller	26

Primer pillerin çeşitlerine göre piyasa dağılım verileri de Tablo 3'de verilmiştir. Tablodaki verilerde alkali pillerin primer piller içerisinde önemli bir

paya sahip olduğu görülmektedir. Daha yüksek enerji depolayabildiklerinden alkali piller daha çok tercih edilmektedir. [4]

Tablo 3. Primer Pillerin Piyasa Dağılımı (2003)[4].

Pil Çeşidi	Piyasa Payı, %
Alkali	75
Zn - C	23,5
Diğer (Zn - Air, AgO, etc.)	1,5

Atık Pil Miktarları

Atık pillerin içerdiği değerli metal ve bileşikler atık pillerin değerlendirilmesini karlı kılmaktadır. Ayrıca atık pillerin içerdiği ağır metaller, elektrolit olarak kullanılan asit ve baz çözeltiler doğa için zararlı maddelerdir. Bu atıkların kontrollü bir şekilde bertaraf edilmeleri

gerekmektedir. Her yıl ortaya çıkan atık pil miktarları geri dönüşüm proseslerinin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir.

Avrupa Birliği'ni kapsayan 2012 tarihli raporda atık pillerin ve toplanan atık pillerin miktarları Tablo 4'de verilmiştir. Tabloda yer alan veriler atık pillerin ne kadar önemli bir atık çeşidini oluşturduğunu göstermektedir. [5]

Tablo 4. Avrupa Ülkelerinin Atık Pil Toplama Oranları. [5]

Ülke	Piyasa Sürülen Pil Miktarı (t)	Toplanan Atık Pil Miktarı (t)	Toplama Oranı %	Veri Yılı
Avusturya	3600	1800	50	2011
Belçika	4230	2200	52	2012
Çek Cumhuriyeti	3450	1000	29	2012
Danimarka	3200	1500	47	2011
Finlandiya	2400	850	35	2011
Fransa	33300	12000	36	2012
Almanya	42850	18000	42	2012
İtalya	30000	8000	27	2012
Hollanda	8350	3500	42	2011
Norveç	3350	1300	39	2012
Polonya	7000	3000	43	2011
İspanya	12500	3750	30	2011
İsveç	3650	2800	44	2010
İsviçre	3600	2600	72	2012
Birleşik Krallık	40750	11000	21	2012
Genel Toplam	230000	72000	32	2011

2002 yılı verilerine göre atık primer pillerden doğan metal kayıpları Tablo 5'de verilmiştir. Özellikle Pb, Cd ve Hg ağır metallerinin diğer katı atıklarla muamele edilmesi ciddi ekolojik sonuçlar doğurmaktadır. Aynı zamanda bu metaller ekonomik değeri olan ve geri dönüşümü

mümkün olan metallerdir. Azalan doğal kaynaklar da bu metallerin geri dönüşümünü zorunlu kılmaktadır. 2002 yılından günümüze kullanılan pil miktarları artmıştır ve bunun bir sonucu olarak da kayıp metal miktarlarının da arttığı öngörülmektedir. [6].

Tablo 5. 2002 Yılı Verilerine Göre Atık Pillerden Kayıp Metal Miktarı[6].

Element	Kayıp Metal Miktarı (ton)
Mn	20.000
Zn	20.000
Fe	15.000
Pb	7.500
Cd	1.500
Hg	28
Toplam	64.028

Primer Pillere Uygulanan Geri Dönüşüm Prosesleri

Primer piller genel olarak Zn ve Mn metalleri içerirler. Zn metalik toz halinde anot olarak kullanılırken Mn ise MnO_2 formunda katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. En çok kullanılan alkali pillerde elektrolit olarak KOH, diğer primer pillerde ise $ZnCl_2$ kullanılmaktadır. Primer pillerde gerçekleşen ve potansiyel farkının oluşmasını sağlayan reaksiyonlar sonucunda metallere ve metal oksitlere daha üst kademelere oksidasyon gerçekleşmektedir. Gerçekleşen reaksiyonlar ile birlikte oluşan elektrik potansiyel farkı elektrik enerjisinin üretimini sağlamaktadır.

Primer pillerin geri dönüşüm prosesleri pirometalurjik proseslerdir. İçerdiği metal oksitlerin karbotermik redüksiyona uygun olması dolayısıyla pirometalurjik prosesler tercih edilmektedir. ZnO 'in karbotermik redüksiyonu sırasında gaz fazda olması da selektif olarak Zn eldesine olanak sağlamaktadır.

Sumitomo Prosesi

Sumitomo prosesi Ni – Cd piller hariç taşınabilir tüm pillere uygulanabilmektedir. İşlem iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada döner fırında Hg ve klorürlerin uçurulması işlemi gerçekleştirilir. 750 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen bu aşamada Hg buharı ile birlikte pillerin içerdiği organik ve klorür gazları fırın dışına alınır. Daha sonra bu gaz yakılır ve Hg gazı kondanse edilir. Geri kalan Hg ve klorür içermeyen kütle 1500 °C sıcaklıkta ergitilerek pilin içerdiği karbon redükleyici olarak kullanılır ve ferromangan alaşımı elde edilir. [7]

Recytec

Recytec prosesi Sumitomo prosesi ile benzerlik göstermektedir. 600 °C sıcaklıkta Hg ve klorürler uçurulur. Atık gazlar yakılarak gaz temizleme işlemine girerken Hg buharı kondanse edilir. Geriye kalan pil kütlelerine öğütme ve eleme

işlemleri uygulanır. Manyetik ayırma ile çelik gövde kısmı, Eddy akımları ile grafit kısmı ayrılır. Geri kalan kütledeki Zn ve Cu içerikli tozlar hidrometalurjik olarak değerlendirilir. [7]

Waelz Prosesi

Waelz prosesinde döner fırın sistemi kullanılmaktadır. 1200 °C sıcaklıkta buhar basıncı yüksek olan Pb, Zn, Cd metalleri uçurulur, sonrasında oksitlenerek filtre sisteminde tutulur. Oksitler filtrelerden alınarak rafinerilere gönderilir. Fırında kalan demirce zengin oksit kısım asfalt dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadır. Bu proses Hg içeren piller için uygun değildir. Hg giderimi yapılan piller için uygulanabilir. [7]

Oxyreducer

Oxyreducer sistemi pillerin içerdiği yüksek buhar basıncına sahip metallerin uçurulması ilkesine dayanmaktadır. 1350 °C sıcaklıkta çalışan Oxyreducer sisteminde Hg, Pb, Cd, Zn metalleri uçurulur. Hg içeren çamurlar Hg rafinerilerine satılmaktadır. Cd, Zn, Pb metalleri oksitlenerek siklonlarda çöktürülür. Zn olarak zengin olan bu toz Zn rafinerilerine satılmaktadır. Fırın sıcaklığında katı halde bulunan Fe, Ni, Cu, Mn ve Cr katı halde fırın dışına alınır. İnce toz halinde bulunan mangan oksit eleme ile ayrılarak yeniden pil üretiminde kullanılmak üzere proses dışına alınır. Fe açısından zengin olan çelik kalıntı da çelik üreticilerine satılmaktadır. [8]

Endüstriyel olmayan çalışmalar

Endüstriyel uygulamada olmayan fakat primer pillerin geri dönüşümünü inceleyen çalışmalar bu bölümde değerlendirilmiştir. Atık primer piller için öngörülen proseslerden biri atık pillerin direkt olarak elektrik ark fırınına şarj edilmesidir. Alkali ve Zn – C piller için önerilen bu processte ferromangan üretimi amaçlanmıştır. Pillerin içerdiği grafit redüktan malzeme olarak kullanılarak elektrik ark fırınında ergitme yapılmıştır. Zn uçurularak baca tozunda ZnO olarak

tutulması planlanan çalışmanın sonuçları umut vadetmesine rağmen ticari ferromangan üretimi yapılamamıştır. [9]

Yapılan bir diğer çalışmada vakum ortamının yüksek sıcaklıkta gerçekleşen etkileri incelenmiştir. Alkali piller için yapılan çalışmada vakumun Zn uçurma işlemine yardımcı olduğu ve KOH elektrolitin giderilmesinde de kullanılabilecek bir proses olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma ayrıca pili oluşturan malzemelerin sıcaklığını arttırmak için gerekli ısı miktarlarını da göstermesi açısından önemlidir. [10]

Alkali pillerin geri dönüşümünün incelendiği tez çalışmasında ise mekanik ayırma işlemleri yapılmış sonrasında elde edilen parçalanmış piller yıkanarak KOH kazanılmıştır. Sonrasında karbotermik ZnO redüksiyonu ve H₂SO₄ liçi ile Zn elde edilmiştir. Geri kalan Mn₂O₃ ile birlikte çelik gövdesi endüstriyel koşullarda ergitilerek ferromangan üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada pildeki Mn ve çelik gövdesi ile üretilen ferromangandaki Mn oranının standartlarda öngörülen değer altında olduğu görülmüştür. [11]

Hidrometalurjik prosesler primer pillerin geri dönüşümünde endüstriyel olarak kullanılmamasına karşın patent altına alınmış hidrometalurjik prosesler bulunmaktadır. Hidrometalurjik proseslerde asidik veya nötr liç, solvent ekstraksiyon, redüktif liç ve elektro kazanım aşamalarından bir veya bir kaç birliktedir uygulanmaktadır. Boyut küçültme işlemi ve ön hazırlık işlemleri hidrometalurjik proseslerin başarılı olmasında önemli bir yer tutmaktadır. Pirometalurjik işlemlerin ön hazırlığa ihtiyaç duymaması, uygulama açısından daha basit ve hızlı uygulanabilir olması primer pillerin geri dönüşümünde pirometalurjik işlemleri avantajlı konuma getirmektedir. [12]

Sonuçlar ve Tartışma

İncelenen çalışmalarda ve istatistiki bilgilerde atık pillerin çevreye verdiği zarar ve içerdiği ekonomik değerden dolayı geri dönüşümünün bir zorunluluk olduğu görülmektedir. Yapılan geri dönüşüm çalışmalarında atık primer piller genellikle yüksek sıcaklık işlemleri ile değerlendirilmektedir. Hidrometalurjik işlemler çoğunlukla yardımcı proseslerdir. Primer pillerde kullanılan malzemelerin karbotermik işlemler ile geri dönüşümünün mümkün olması ve bu işlemlerin basit ve kolaylıkla gerçekleştirilebilir olması, primer pillerin geri dönüşümünde karbotermik prosesler öne çıkmaktadır.

Karbotermik proseslerde Hg, klorürler, organik bileşenler uçurulduktan sonra geri kalan bileşenler sistemde mevcut karbon veya ilave edilen karbonla birlikte ergitilerek çeşitli alaşımlar elde edilmektedir. Bazı proseslerde uçurma işleminden sonra geri kalan kütle hidrometalurjik yöntemler kullanılarak ayrıştırılmaktadır.

Uygulanmakta olan prosesler içerisinde her türden atık pillerin değerlendirilebildiği proses Oxyreducer prosesidir. Bu proseste uçurulabilecek bileşenler sistemden ayrılarak değerlendirilmektedir. Uçucu olmayan bileşenler de ara madde olarak değerlendirilmektedir.

Atık pillerin değerlendirilmesi konusunda yönetimler de önlem almak ve yapılan çalışmalarını desteklemek durumundadır. Atık pillerin geri dönüşümü kadar atık pillerin toplanması ve diğer atıklardan ayrı işlem görmesi önemlidir. Günümüzde artan atık problemi ve azalan doğal kaynaklar, daha çevreci, daha etkili geri dönüşüm yöntemlerini zorunlu kılmaktadır.

Kaynaklar

- [1] Saraç, M., Uludağ, O., Dünyada ve Türkiye’de atıktan enerji üretimi,(2011).
4. Enerji Verimliliği ve Kalitesi

Sempozyumu, Türkiye, Kocaeli, 12 – 13 Mayıs.

[2] URL<<http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/show.do>>, Alındığı Tarih (30.05.2016)

[3] Atık Pil ve Akümülatörlerin Yönetimi, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2009, Ankara

[4] Fisher, K., Wallén, E., Laenen, P.P., Collins, M., Battery Waste Management Life Cycle Assessment, 2006, DEFRA - Battery LCA.

[5] Perchards&Sagis. (2013). The collection of waste portable batteries in Europe in view of the achievability of the collection targets set by batteries directive 2006/66/EC

[6] Cruz – Diaz, M.R., et al. (2015). Recovery of MnO₂ from spent alkaline battery leach solution via ozone treatment, Journal of Power Sources, 274, 839-845

[7] Espinosa, D.C.R, Bernardes, A.M., Tenorio, J.A.S., (2004). An overview on the current processes for the recycling of batteries, Journal of Power Sources, 135, 311-319

[8] Cheret, D. (2007). Industrial Application of Batteries. Pistoia C, Broussely M, (Eds.), Battery recycling and collection (631-736)

[9] Friedrich, B., Klammer, H., Sanchez, R., (2004). Ferromanganese production from spent primary batteries – feasibility of an EAF process, International Congress for Battery Recycling, İtalya, Como, 2 – 4 Haziran

[10] Saotome, Y., Nakazawa, Y., Yamada, Y., (1999). Disassembling and materials recovering process of alkaline manganese dry batteries by vacuum-aided recycling systems technology, Vacuum, 53, 101-104

[11] Yeşiltepe, S., (2015). Atık Alkali Pillerden Pirometalurjik Yöntem İle Ferromangan Ve Çinko Üretimi, İstanbul

Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

[12] Sayılğan. E., et al.(2009). A review of Technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc – carbon batteries, Hydrometallurgy, 97, 158-166