



Kahramanmaraş Sutcu Imam University

Journal of Engineering Sciences



Akü Cüruflarının Killerle İmmobilizasyonu: Full Faktoriyel Dizayn Analiz

Immobilization With Clay of Battery Slag: Full Factorial Design

Yusuf TİBET, Semra ÇORUH

Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Samsun, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yusuf TİBET, yutibet@hotmail.com

ÖZET

Kurşun asit akülerin büyük bir kısmı kurşun ve sülfürik asitten meydana gelir. Asit korozyon olmasının yanında çözünmüş halde kurşun içerdiğinden oldukça tehlikelidir. Kurşun toksik bir metal olup çevre ve insan sağlığı açısından kontrol altında tutulması gerekir. Bu sebeple ömrünü tamamlamış aküler uygun yöntemlerle toplanmalı ve geri kazanılmalıdır. Bu çalışmada kurşun geri kazanımı sonucu oluşan cürufun tehlikelilik arz eden özelliklerinin iyileştirilmesi için doğal bir materyal olan kil kullanılmıştır. 2³ faktoriyel dizayn kullanılarak kilin kurşun adsorplama yeteneği araştırılmıştır. Bu amaçla standart türü, adsorbent dozajı ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Faktoriyel dizayn yönteminde iki aşamalı üç faktör standart türü olarak TS EN 12457-4 – TCLP, dozaj olarak %10 - %50 ve sıcaklık olarak 20 °C – 60 °C olarak denenmiştir. Sonuçlar istatistiksel olarak değerlendirilmiş olup standart-sıcaklık etkileşiminin en etkin parametre olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Akü cürufu, liçing çözeltisi, immobilizasyon, tam faktoriyel dizayn analiz

ABSTRACT

A large part of the lead-acid battery consists of lead and sulfuric acid. Acid is corrosive and very dangerous because it contains dissolved lead. It must be kept under control in terms of environmental and human health because of lead is a toxic substance. The present study includes the safe disposal of lead-acid battery slag using clay material. The aim of this study is to investigate the adsorption of lead removal from lead acid-batteries slag on clay using 2³ full factorial design. The combined effects of adsorbent amount, temperature, adsorbent type and leachate solution on the lead removal adsorption were studied. Factorial design of experiments is employed to study the effect of three factors leachant solution type (TS EN 12457-4 – TCLP), adsorbent amount (10% and 50%), temperature (20 and 60 °C), and leachate solution (TCLP DIN), at two levels low and high. The results were statistically analyzed by using the student's t-test, analysis of variance (ANOVA) and an F-test to define important experimental factors and their levels. The results showed that the most effective parameters of the standard-temperature interaction is evaluated statistically.

Keywords: Lead-acid batteries slag, leachate solution, immobilisation, full factorial design analysis

1. GİRİŞ

Kurşun madenciliği ve metalürjisi dünya çapında önemli bir sanayi kolu olup 1970'li yıllarda toplam kurşun metal üretimi; çelik, alüminyum, bakır ve çinkodan sonra beşinci sırada yer almıştır (Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu, 2001). Günümüzde, Dünya kurşun üretiminde, primer kaynaklardan üretimin yanı sıra eski hurda kaynaklardan da %40 oranında kurşun üretimi (ikincil kaynaklar) gerçekleştirilmektedir (Smaniotto ve ark., 2009).

Kurşunun çeşitli özelliklerinden (iletkenlik, korozyona direnci ve kurşun oksit ile sülfürik asit arasındaki özel tersinir reaksiyon) dolayı aküler için uygun olduğundan aküler genellikle kurşundan yapılır. Yoğun olarak kullanılan otomobil aküleri yaklaşık 15 kg ağırlığında olup bileşenlerine bakıldığında ağırlıkça % 60'ı kurşun içeren bileşikler, % 12'si plastik ve % 28'i elektrolitten meydana gelir. Akü içerisindeki elektrolitin de % 55 - 60'ı su, % 40 – 45'i de asitten meydana gelir (Ogundiran ve ark., 2013; Kaksonen ve ark., 2016).

Geri dönüşümden kullanılan kurşun ile cevherden elde edilen kurşun arasında fark yoktur. Atık akümülatörlerden de % 60 oranındaki kurşun geri dönüştürülerek yeniden akü yapımında kullanılmaktadır. Metallerin geri dönüştürülerek kullanılması cevherden üretilmesine oranla daha kolay olması ve daha az enerji gerektirdiği için daha avantajlıdır. 1 ton kurşunun cevherden elde edilmesi için 345 kwh enerji harcanırken aynı miktar kurşun geri dönüşüme gelen atık akümülatörlerden elde edildiğinde 115 kwh enerji harcanmaktadır (Atık pil ve Akümülatörlerin Yönetimi, 2009). İşletmelere enerji tasarrufu da sağlayan bu sistem firmalarca da tercih edilmektedir. Batıda 1995 yılında araç akülerinin geri dönüşümünden elde edilen ikincil kurşun oranı %55 iken bu oran 2011 yılında Avrupa'da %70'e Amerika'da da %90'ın üstüne çıkmıştır (Ogundiran ve ark., 2013). Mutlu akü firması akü yapımında kullanmış olduğu kurşunun % 80 - 85'ini geri dönüşümden karşılamaktadır (Kurt, 2012).

Kurşun geri kazanımında pirometalürji yöntemi kullanılır. Bu yöntemde sıcaklık ve yardımcı maddeler ile çeşitli reaksiyonlar gerçekleştirilerek kurşun geri kazanılır. Bu reaksiyonlar ergitme fırınında yüksek sıcaklıklarda (900 – 1200 °C)

meydana gelmektedir. Kurşun oksitler karbon ile tepkimeye girerek kurşun ve karbondioksit; kurşun sülfür ise demir ile tepkimeye girerek kurşun ve demir sülfüre dönüşür. Bu reaksiyonlarda karbon ihtiyacı kömürden, demir ihtiyacı da demir talaşından elde edilir. Erimeyi kolaylaştırmak için soda külü ilave edilerek diğer bileşenlerin cürufu toplanması sağlanır. Eritme işlemi ürünleri; tasfiye işlemi gerektiren ham kurşun ve atık olarak soda cürufudur. Soda cürufu suda çözülebilir olduğundan açık alanlara bırakılmamalıdır.

1 ton metalik kurşun üretildiğinde 100 - 400 kg cüruf oluşmaktadır (Ogundiran ve ark., 2013; Özel Atık İstatistikleri, 2011; Kreusch ve ark., 2007). Düşük kaliteli kömür kullanıldığında kurşun geri kazanımını etkilemekte, uygun oranda karıştırılmayan hammaddelerde cüruf miktarını arttırmaktadır (Ogundiran ve ark., 2013; Kreusch ve ark., 2007). Cüruf demir oksitçe zengin olup prosede kullanılan hammaddeye göre çeşitli bileşikler halinde bulunur. Cüruf bileşimi içerisinde %5 ile %10 arasında kurşun bulunmaktadır (Smaniotto ve ark., 2009). Siyah renge sahip olan bu cüruf açık havada bırakılınca demir iyonları oksitlenir ve +2'den +3'e yükseltgenerek rengi kahverengiye dönüşür (Gomes ve ark., 2011).

Art arda gerçekleşen üretimlerden sonra fırın içindeki cüruf miktarı üretime devam etmek için çok fazla olacaktır. Yeniden kömür ve soda külü ilavesiyle cüruf içerisindeki kurşun çekilir ve az miktarda kurşun içeren cüruf elde edilir. Kurşun metali, arıtım için gönderilirken cüruf sistemden uzaklaştırılır. Cüruf sistem içerisinde defalarca kullanılabilir. Geri dönüşümün mümkün olmadığı durumlarda ise içerdiği ağır metallere dolaylı tehlikeli nitelik arz eder. Bu cüruf özel olarak oluşturulan depolarda bertaraf edilmeli veya lisanslı tehlikeli atık bertaraf tesislerine gönderilmelidir.

Faktöriyel dizayn; faktörlerin düzeylerinin oluşturduğu tüm deneme kombinasyonları üzerine kurulan sistemdir. Faktöriyel tasarımlar bir tasarım değil denemeler arasında anlamlı bir fark olup olmadığını test eden bir deneydir. İlk defa Fisher (1935) ve Yates (1937) tarafından önerilen yöntem iki yada ikiden fazla faktörün ana etkileri (main effect) ve etkileşim etkilerini (interaction) aynı anda araştırmak için kullanılır.

Yanıt değişkeninde oluşan değişim üzerinde her bir faktörün ayrı ayrı etkisine ana etki denilmekte olup bir faktörün etkisi diğer bütün faktörün düzeylerinde aynı değilse etkileşimden bahsetmek mümkündür. Etkileşim grafikleri incelendiğinde etkileşimin olmadığı durumlarda faktörlerin düşük ve yüksek düzeyleri için elde edilen doğrular birbirine paraleldir. Eğer doğrular paralel değil ise faktörler arasında etkileşim var demektir.

2 düzeyli veya 3 düzeyli deney tasarımları özel tasarımlar olup düzey sayısına göre adlandırılırlar. Faktör sayısı k olarak alındığından bu sistemler 2^k veya 3^k faktöriyel düzen olarak tanımlanırlar. (Erbaş ve Olmuş, 2006; Şenoğlu ve Acıtaş, 2014).

Bu çalışmada 2^3 faktöriyel dizayn yöntemi kullanılarak kil ile cürufun güvenli bir şekilde bertarafı amaçlanmıştır.

2. YÖNTEM

Liçing testleri uygulanarak atığın kirletici potansiyeli belirlenir. Kil gibi adsorplayıcı maddeler atığa ilave edilerek atıktan çözünerek yayılan kirletici madde miktarı azaltılabilir. Kilin salınım üzerindeki etkisinin belirlenmesine yönelik olarak kil %10 ve %50 oranında cürufa ilave edilerek dozajın etkisine; deneyler 20 °C ve 60 °C'de gerçekleştirilerek de sıcaklığın kilin adsorplama üzerindeki etkisine bakılmıştır.

Atığın temel özelliklerinin tanımlanması ve nitelendirilmesi amacıyla uygulanan liçing testlerinden ülkemizde TS EN 12457-4 testi uygulanmaktadır. Çözücü sıvı olarak saf su kullanılan teste Sıvı / Katı oranı 10:1 olacak şekilde maksimum 4 mm çapında malzeme kullanılarak 24 saatlik karıştırma uygulanır. Bu sürenin sonunda karışım süzülerek katı madde içerisindeki kirleticilerin saf suya geçen miktarının tespiti amacıyla uygun yöntemle analizler gerçekleştirilir.

Yaygın olarak kullanılan diğer yöntem ise TCLP yöntemidir. Bu yöntemde çözücü sıvı olarak 5.7 mL glacial asetik asit ve 64.3 mL 1 N NaOH saf suya eklenerek 1 litreye tamamlanır. Oluşan karışım pH değişimine dirençli bir tampon çözelti olup pH'sı 4.93 ± 0.05 'dir. Sıvı / Katı oranı 20:1 olacak şekilde maksimum 9.5 mm çapında malzemenin kullanıldığı teste numuneler 30 rpm'de 18 saat karıştırılır. Elde edilen karışım süzülerek kurşun konsantrasyonu ölçülür (USEPA, 1992).

Standardın gerektirdiği parça boyutuna ulaşmak amacıyla cüruf örnekleri havanda öğütülerek parçalara ayrılmıştır. Elek analizi yapıldıktan sonra %10 ve %50 oranında kil ile karıştırılmıştır. Uygulanacak liçing testinin türüne göre çözeltiler hazırlanmış ve belirtilen süre boyunca çalkalayıcıda karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda karışım süzülerek çözeltilere geçen kurşun miktarının tespiti amacıyla analizi yapılmıştır.

DeneySEL çalışmalarda "Sortorius CP224S" marka hassas terazi, "New Brunswick Scientific Innover 2003 Platform Shaker" marka çalkalayıcı, "Orion" marka pH metre ve "Unicam 929" marka atomik adsorpsiyon spektrofotometresi kullanılmıştır.

Kullanılan cüruf ve kile ait kimyasal bileşimler Tablo 1'de gösterilmiş olup ağırlıklı olarak cüruf %40.77 oranında demir, kil ise %50.3 oranında silisyum içermektedir. Doğal bir materyal olan kil Artvin ilinden temin edilmiştir.

Tablo 1: Cüruf ve kilin kimyasal bileşimi (Ağırlıkça %).

Bileşik	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	SO ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅	PbO	Diğer
Cüruf	15.41	40.77	3.01	0.24	2.08	0.61	0.46	0.42	5.35	0.46	-	11.50	13.37
Kil	50.3	6.0	13.7	0.6	7.1	-	2.8	2.3	0.6	-	0.2	-	16.4

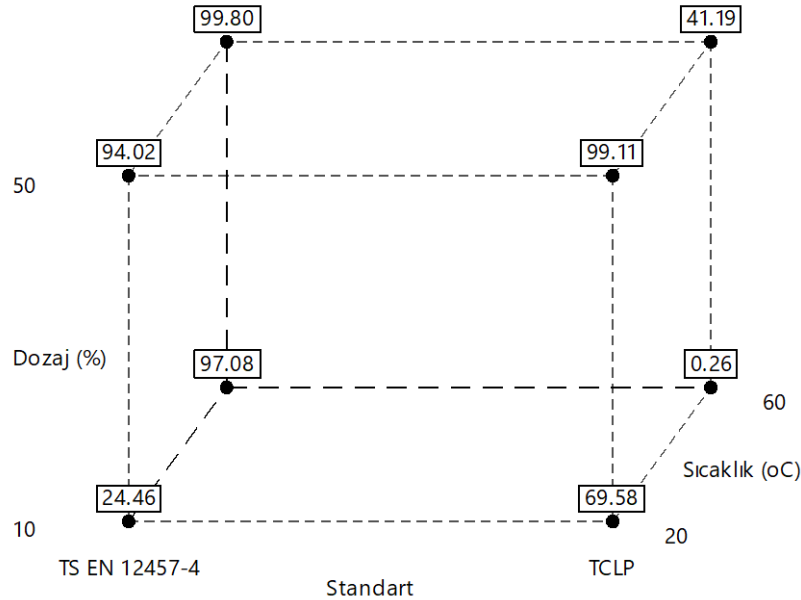
Adsorpsiyon verimliliğini değerlendirirken liçing yöntemi, sıcaklık ve dozaj sonuca etki edecektir. Tüm bu parametrelerin etkisinin ayrı ayrı tespiti zaman kaybına neden olduğu gibi kaynak kaybına da neden olmaktadır. Faktöriyel dizayn yöntemi bu kayıpları minimize ederek bir dizi deney grubu oluşturup optimum sonuç elde etmeye yardımcı olmaktadır (Montgomery, 1997; Box ve ark., 1978; Brasil ve ark., 2005). Her bir faktörün etkisinin belirlenmesi amacıyla çeşitli düzeyler belirlenerek sonuca etkileri ayrı ayrı tespit edilir (Brasil ve ark., 2005; Arenas ve ark., 2006; Montgomery ve ark., 2001). Genellikle her bir faktör için iki seviye belirlenir. Çeşitli şekillerde kodlanabilen bu seviyeler için yaygın olarak düşük (-1) ve yüksek (+1) kodları kullanılır. Bu yöntemle göre kullanılan parametreler ve seviyeleri tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2: Faktörlerinin seviyeleri

Faktor	Düşük (-1)	Yüksek (+1)
Standart (A)	TS EN 12457-4	TCLP
Dozaj (%) (B)	10	50
Sıcaklık (°C) (C)	20	60

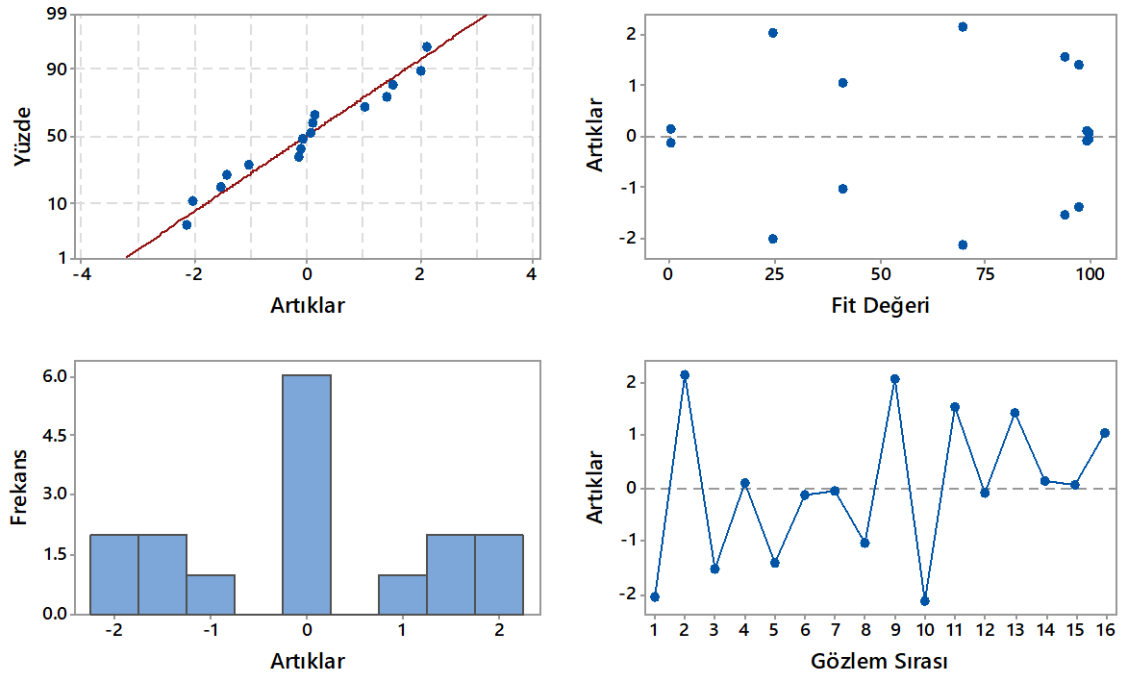
3. BULGULAR

Deneyler çift tekrarlı olarak gerçekleştirmiş olup elde edilen ortalama deney sonuçlarına göre oluşturulan küp grafik Şekil 1’de gösterilmiştir. Şekil 1 incelendiğinde ilave edilen kilin artırılmasıyla kurşun salınımının azalarak verimin arttığı görülmektedir. Sıcaklığın artması ise TS EN 12457-4 standardına göre yapılan deneylerde verimi artırmış, TCLP standardına göre yapılan deneylerde de verimi azaltmıştır.

**Şekil 1.** Adsorpsiyon verimi küp grafiği

Artıkların, kalıntıların ve tahmin değerlerinin dağılım grafikleri Şekil 2’de gösterilmiş olup artıkların normal ve rastgele dağılım gösterdiği, kalıntılar ve tahmin değerleri arasında ilişki olmadığı görülmektedir.

Artıkların Analizi



Şekil 2. Artıkların dağılım grafiği

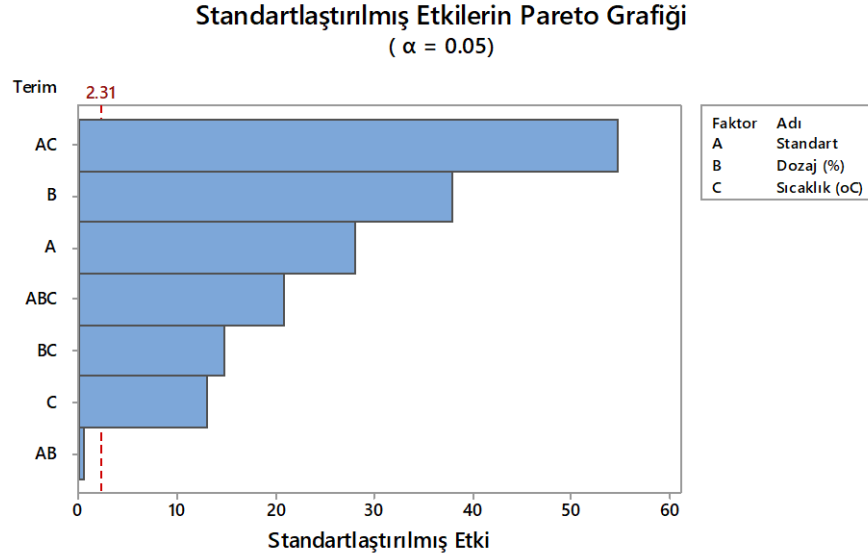
Çift tekrarlı olarak gerçekleştirilen deneylerin Minitab 17.1.0 programı kullanılarak $\alpha=0.05$ anlamlılık düzeyinde gerçekleştirilen analiz sonuçları Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. Giderim veriminin varyans analizi sonuçları

Kaynak	S.D.	Düz.K.T.	Düz.K.O.	F	P
Model	7	21329.4	3047.1	860.96	0.000
Doğrusal	3	8457.8	2819.3	796.60	0.000
Standart	1	2767.8	2767.8	782.06	0.000
Dozaj	1	5093.7	5093.7	1439.25	0.000
Sıcaklık	1	596.3	596.3	168.50	0.000
2 Yönlü Etkileşim	3	11341.2	3780.4	1068.17	0.000
Standart * Dozaj	1	0.8	0.8	0.23	0.642
Standart * Sıcaklık	1	10572.0	10572.0	2987.17	0.000
Dozaj * Sıcaklık	1	768.4	768.4	217.12	0.000
3 Yönlü Etkileşim	1	1530.4	1530.4	432.42	0.000
Standart * Dozaj * Sıcaklık	1	1530.4	1530.4	432.42	0.000
Hata	8	28.3	3.5		
Toplam	15	21357.7			
S=1.88126 $R^2 = \%99.87$ $R^2(\text{düzeltilmiş}) = \%99.75$ $R^2(\text{tahmin}) = \%99.47$					

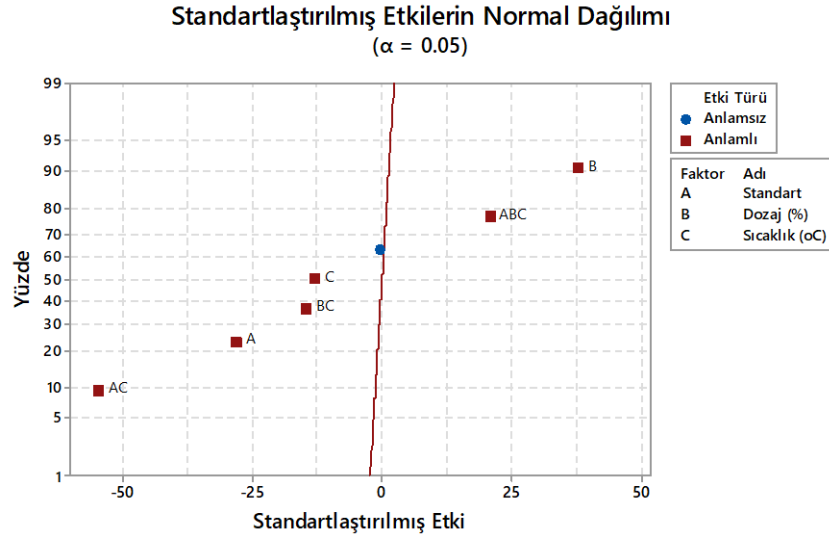
S.D=Serbestlik Derecesi, Düz.K.T.=Düzeltilmiş Kareler Toplamı, Düz.K.O.=Düzeltilmiş Kareler Ortalaması

Tablo 3 incelendiğinde ana etki, ikili etkileşim ve üçlü etkileşimin istatistiksel olarak anlamlı çıktığı, standart * dozaj etkileşiminin ise istatistiksel olarak anlamlı çıkmadığı görülmüştür. Regresyon analizi sonuçlarına göre kullanılan parametreler sistemdeki değişkenliğin %99.75'ini açıklamaktadır. Sisteme etki eden faktörlerin etkinlikleri Şekil 3 ve Şekil 4'de gösterilmiştir.



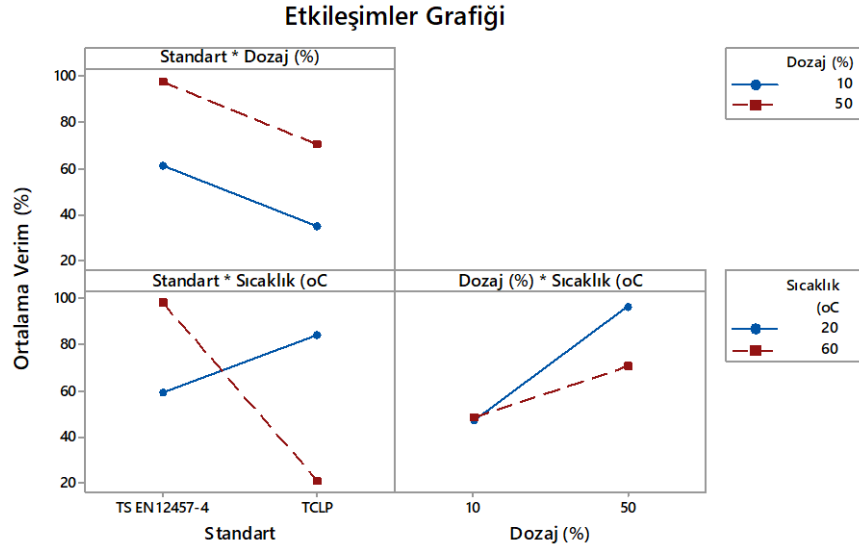
Şekil 3. Pareto grafiği

Şekil 3 incelendiğinde sistemi etkileyen en önemli faktörün standart * sıcaklık etkileşimi olduğu görülmektedir. Dozaj, Standart türü, Standart * Dozaj * Sıcaklık etkileşimi, Dozaj * Sıcaklık etkileşimi ve Sıcaklık da sistem üzerinde etkili olup Standart * Dozaj etkileşiminin ise sistem üzerinde etkisinin olmadığı görülmektedir.



Şekil 4. Etkilerin dağılım grafiği

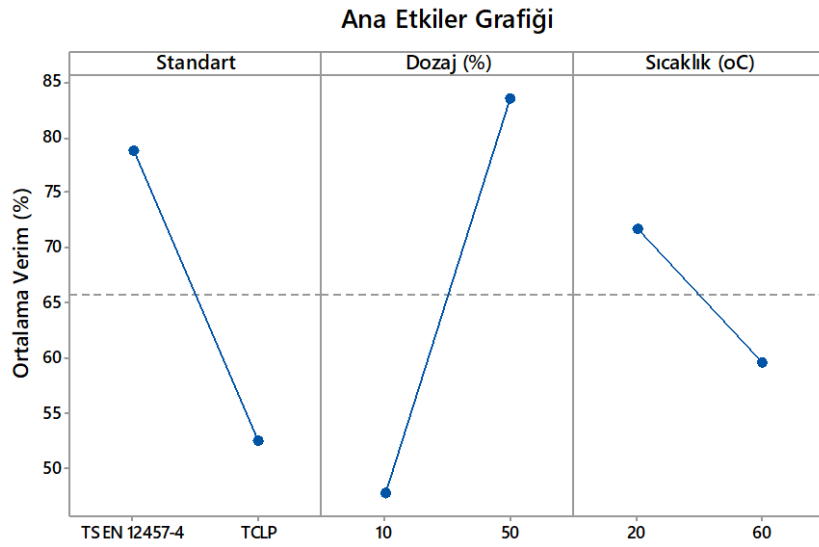
Şekil 4 incelendiğinde Dozaj ve Standart * Dozaj * Sıcaklık etkileşimi verimi pozitif yönde etkilemekte olduğu Sıcaklık, Standart, Standart * Dozaj etkileşimi ve Standart * Sıcaklık etkileşimi ise verimi negatif yönde etkilemekte olduğu görülmektedir. Etkileşimlerin etkinliğini gösteren grafikler Şekil 5'de sunulmuştur.



Şekil 5. Etkileşimler grafiği

Şekil 5 incelendiğinde Standart * Dozaj etkileşim grafiğinin doğruları birbirine paralel seyrettiği ve etkileşimin olmadığı görülmekte olup Standart * Sıcaklık ve Dozaj * Sıcaklık etkileşim grafiklerinde ise doğrular kesişerek etkileşimin olduğunu göstermektedir. Etkileşim grafiklerindeki doğruların kesişim açılarına bakıldığında Standart * Sıcaklık etkileşiminin Dozaj * Sıcaklık etkileşiminden daha etkin olduğu görülmektedir.

Standart türü, dozaj ve sıcaklığın kilin kurşun giderimindeki etkilerini gösterir grafik Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6. Ana etkiler grafiği

Şekil 6 incelendiğinde sistemi en çok etkileyen faktörün Dozaj olduğu görülmekte olup TS EN 12457-4 standardının TCLP standardına göre daha yüksek verim elde ettiği, dozajın artması ile verimin arttığı, sıcaklığın artması ile kurşun giderim veriminin azaldığı görülmektedir.

Tüm bu veriler ışığında oluşan regresyon eşitliği;

$$\text{Verim (\%)} = 30.34 + 67.94 \text{ Standart} + 1.5851 \text{ Dozaj (\%)} + 0.2145 \text{ Sıcaklık (°C)} - 0.9894 \text{ Standart} * \text{Dozaj (\%)} - 2.0188 \text{ Standart} * \text{Sıcaklık (°C)} - 0.01733 \text{ Dozaj (\%)} * \text{Sıcaklık (°C)} + 0.02445 \text{ Standart} * \text{Dozaj (\%)} * \text{Sıcaklık (°C)}$$

4. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada cüruf içindeki kurşunun çeşitli liçing koşullarında sıvıya geçişi değerlendirilmiştir. Yapılan istatistiksel çalışmada regresyon analiz sonuçlarının %99.75 gibi çok yüksek bir değerde çıkararak değişkenlerin iyi açıklandığını göstermiştir. Yapılan çalışmada kurşun salınımı üzerinde Standart türü, Sıcaklık ve Dozajın etkin olduğu, Dozaj * Sıcaklık, Standart * Dozaj ve Standart * Sıcaklık * Dozaj etkileşiminin sistemde sonucu etkilediği, Standart * Dozaj etkileşiminin ise istatistiksel olarak sonucu etkilemediği görülmüştür.

5. KAYNAKLAR

Arenas, L.T., Lima, E.C., Santos, A.A.D., Vaghetti, J.C.P., Coasta, T.M.H., Benvenuti, E.V. (2006). Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octane silica chloride for Cr(VI) adsorption, *Colloids and Surfaces A*, 297, 240–248.

Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S.(1978). Statistics for Experimenters—An Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, *John Wiley and Sons*, New York.

Brasil, J.L., Martins, L.C., Ev, R.R., Dupont, J., Dias, S.L.P., Sales, J.A.A., Airolti, C., Lima, E.C. (2005). Factorial design for optimization of flow injection preconcentration procedure for copper(II) determination in natural waters, using 2-aminomethylpyridine grafted silica gel as adsorbent and spectrophotometric detection, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 15, 475–491.

Çevre ve Orman Bakanlığı. (2009). Atık Pil ve Akümülatörlerin Yönetimi. *Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı*, Ankara.

Çevre ve Orman Bakanlığı. (2011). Özel Atık İstatistikleri (2003-2009), *Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü*, Ankara.

Erbaş, S.O., Olmuş, H., (2006). Deneysel Düzenleri ve İstatistik Analizleri, Gazi Kitabevi, Ankara.

Gomes G.M.F., Mendes T.F., Wada K.. (2011). Reduction in toxicity and generation of slag in secondary lead process, *Journal of Cleaner Production*, 19, 1096-1103.

Kaksonen A.H., Särkijärvi S., Puhakka J., Peuraniemi E., Junnikkala S, Tuovinen O. (2016). Chemical and bacterial leaching of metals from a smelter slag in acid solutions, *Hydrometallurgy*, 159, 46-53.

Kreusch M.A., Ponte M.J.J.S., Ponte H.A., Kaminari N.M.S., Marino C.E.B., Mymrin V. (2007). Technological improvements in automotive battery recycling, *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 368-380.

Kurt, O. (2012). Sözlü Görüşme, Mutlu Akü ve Malzemeleri San.A.Ş., Tuzla, 34940, İstanbul.

Madencilik Özel İhtisas Komisyon Raporu. (2001). *Devlet Planlama Teşkilatı*, Ankara.

Montgomery, D.C.(1997). Design and Analysis of Experiments, to Design, Data Analysis and Model Building, *John Wiley and Sons*, New York.

Montgomery D.C., Runger G.C. and Hubele N.F.(2001). Engineering Statistics, *John Wiley & Sons, Inc.*, New York.

Ogundiran M.B., Nugteren H.W., Witkamp G.J. (2013). Immobilisation of lead smelting slag within spentaluminate – fly ash based geopolymers, *Journal of Hazardous Materials*, 248-249, 29-36.

Smaniotta A., Antunes A., Filho I.D.N., Venquiaruto L.D., Oliveira D., Mossi A.,Luccio M.D., Treichel H., Dallago R. (2009). Qualitative lead extraction from recycled lead-acid batteries slag, *Journal of Hazardous Materials*, 172, 1677-1680.

Şenoğlu, B., Acıtaş, Ş., (2014). İstatistiksel Deneysel Tasarımı Sabit Etkili Modeller, Nobel, Ankara.

USEPA. (1992). Method 1311 Toxicity Characteristic Leaching Procedure, *United States Environmental Protection Agency*.