

Atık Alkali Pillerden Elde Edilen Çinko Tozun Sodyum Hidroksit Çözeltilerindeki Çözünürlüğünün İncelenmesi

Gülistan Deniz Turhan ÖZDEMİR, Nizamettin DEMİRKIRAN*İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Malatya.
gulistan.turhan@inonu.edu.tr, nizamettin.demirkiran@inonu.edu.tr*

Geliş Tarihi:23.01.2016; Kabul Tarihi:08.04.2016

Özet

Atık pillerin metal içerikleri metallürjik yöntemler yardımıyla geri kazanılabilir. Bu yöntemlerden birisi hidrometalürjik metottur ve sulu çözeltilerde kimyasal reaksiyonlar yardımıyla metal, metal tuzları ve bileşiklerinin üretimini kapsar. Metodun ilk aşaması katı sıvı kütle transferini içeren liç prosesidir. Liç işleminde katı madde bir çözücü ile çözündürülür ve metal değerler çözelti ortamına transfer edilir. Bu çalışmada, atık alkali pillerdeki çinko pil tozunun sodyum hidroksit çözeltilerindeki çözünürlüğü incelenmiştir. Deneylerde pil tozunun çözünürlüğü üzerine çözelti derişimi, reaksiyon sıcaklığı, katı tanecik boyutu, katı/sıvı oranı ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır. Derişim, sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla, katı/sıvı oranı ve katı tanecik boyutunun ise azalmasıyla çözünürlüğün arttığı tespit edilmiştir. Elde edilen deneyel bulgulara göre, diğer parametrelere nazaran reaksiyon sıcaklığı ve çözelti derişiminin çinko tozun çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu söylenebilir. Çözelti derişimi 0,5 mol/L iken 120 dakikalık liç süresinden sonra pil tozundaki çinkonun %19'unun çözündüğü, derişim 2,5 mol/L değerine arttırıldığında ise sadece 20 dakikalık liç süresinde çinkonun %99'unun çözündüğü belirlenmiştir. Sıcaklık 20 °C den 60 °C'ye yükseldiğinde sırasıyla 120 dakika ve 30 dakika liç süresinden sonra pil tozundaki çinkonun çözünürlüğünün %96,7 ve %98,3 olduğu tespit edilmiştir.

Investigation of Dissolution of Zinc Powder Obtained Waste Alkaline Battery in Sodium Hydroxide Solutions

Abstract

Metal contents of waste batteries can be recovered by metallurgical methods. One of these methods is hydrometallurgical route, and it involves the production of metal, metal salts and compounds by means of chemical reactions in aqueous solutions. First step of hydrometallurgy is leaching process containing a solid to liquid mass transfer. In the leaching process, solid material is dissolved by a solvent, and metal values are transferred into solution medium. In this study, it was investigated dissolution of zinc powder in waste alkaline batteries in sodium hydroxide solutions. In the experiments, the effects of solution concentration, reaction temperature, particle size of solid, solid to liquid ratio, and stirring speed on dissolution of battery powder were studied. It was found that the dissolution increased with an increase in concentration, reaction temperature and stirring speed, and with a decrease solid-to-liquid ratio and in particle size. According to the experimental results obtained, it can be said that the reaction rate and solution concentration compared to other parameters have an important effect on dissolution of zinc powder. At a solution concentration of 0,5 mol/L, it was determined that 19% of zinc in battery powder dissolved after 120 min of leaching time, while at a concentration of 2,5 mol/L, 99% of zinc dissolved only after 20 min of leaching time. It was found that the extent of leaching of zinc in battery powder was 96,7% to 98,3% when the temperature rose from 20 °C to 60 °C after 120 min and 30 min of leaching time, respectively.

Keywords

Waste battery, zinc, dissolution, sodium hydroxide

1. Giriş

Metallerin doğal kaynakları olan cevherlerin teknolojik gelişme ile birlikte yoğun bir şekilde kullanılması ve yüksek tenörlü olanların miktarının azalması, çevreye bırakılan ve metal içeren atık miktarlarının artması gibi sebepler; ikincil kaynaklar olarak düşünülen ve metal içeren atıkların değerlendirilmesine yönelik olan çalışmalara ilgiyi arttırmıştır (Baba et al. 2009, Safari et al. 2009)

Basit ve ucuz olmaları ve birçok elektronik cihaz için yeterli enerjiyi sağlayabilmelerinden dolayı çinko-karbon ve alkali çinko-mangan piller yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu tür pillerin üretiminde çeşitli metallerden ve metal bileşiklerinden faydalananır. Kullanımları esnasında piller kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürken indirgenmeye yükseltgenme reaksiyonları meydana gelmektedir. Bu reaksiyonlar sonucunda ömrünü tamamlamış olan piller üretilmeleri sırasında kullanılan kimyasal türleri farklı türlere dönüşmüş olarak barındırlar. Bitmiş piller metal içerikleri sebebiyle tehlikeli atık olarak değerlendirilirler ve evsel atıklarla birlikte depolanmaları durumunda toprak ve su kirliliklerine sebep olabilirler. Bu yüzden atık pillerin ayrı bir alanda depolanmaları gerekliliği söz konusudur. Fakat bu tür depolama sahalarının yetersiz oluşu veya gerekli şartları sağlayacak biçimde olmamaları, sözü edilen sorunların yaşanmasına sebep olabilir. Böylece bitmiş pillerin çevreye olan etkilerini ve atık miktarını en aza indirmek için alternatif bir yol olarak, bu tür atıkların metalurjik yöntemlerle işlenmesi ve içerdikleri metallerin kazanılması düşünülebilir (Chmielewski et al. 1997, Jha et al. 2001, De Souza et al. 2001, Bernardes et al. 2004, Karnchanawong and Limpiteeprakan 2009, Gega and Walkowiak 2011).

Çinko-karbon ve alkali çinko-mangan piller fazla miktarlarda kullanılması sebebiyle, bu pillerden oluşan atıklardan pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerle metaller kazanılabilir. Proses maliyetinin düşük olması, az enerji gerektirmesi, işlem sonunda oluşacak atıkların daha kolay kontrol edilebilmesi, hava kirliliğine daha az sebep olmaları gibi yönleriyle hidrometalurjik yöntemlerin daha çevre dostu olduğu söylenebilir (Jha et al. 2001,

Baba et al. 2009, Gega and Walkowiak 2011, Demirkiran 2012).

Atık pillerden hidrometalurjik olarak metal kazanılmasında ilk basamak, bir çözücü vasıtıyla metal değerlerin katı fazdan sıvı faza alınmasıdır. İkinci basamakta metal iyonlarını içeren çözeltiye ayırma ve saflaştırma işlemleri uygulanarak temiz bir çözelti elde edilir. Son aşamada ise saflaştırılmış çözeltiden metal değer, metalik halde veya bileşiği halinde kazanılabilir (Venkatachalam 1998).

Atık pil tozlarının hidrometalurjik yöntemlerle değerlendirilmesinde, sülfürik asit (De Souza et al. 2001, Ferella et al. 2006, Gega and Walkowiak 2011), hidroklorik asit (Baba et al. 2009), amonyak (Senanayake et al. 2010), sodyum hidroksit (Shin et al. 2009) ve amonyum asetatin (Demirkiran, 2015) sulu çözeltileri çözücü olarak kullanılmıştır. Pil tozundaki manganı çözmek için okzalik asit, hidrojen peroksit gibi indirgen ajanları içeren çözüçülerin kullanıldığı çalışmalar da yapılmıştır (Karakaya et al. 2007, El-Nadi et al. 2007, Saylıgan et al. 2010).

Alkali pillerde çinko anot, mangan ise katot olarak kullanılır. Toz halindeki metalik çinko, elektrolit olarak görev yapan potasyum hidroksit ile birlikte pasta halindedir. Mangan ise mangan (IV) oksit bileşiği halinde kullanılır. Anot ve katot materyalleri bir ayırcı materyal ile ayrılmışlardır ve birbirleriyle karışmazlar. Dolayısıyla bitmiş bir alkali pilde mangan ve çinko içeren pil tozları ayrı ayrı elde edilebilir.

Literatürde genellikle alkali pillerden metal geri kazanımında mangan ve çinko içeren pil tozları birlikte liç işlemeye tabi tutulmuştur. Ayrıca, liç prosesini temsil eden bir kinetik ifadenin türetilmesine dair çalışmalar da oldukça sınırlıdır. Mangan içeren pil tozu ve çinko içeren pil tozlarının ayrı ayrı çözünürlüklerinin incelenmesi bu türlerin çözünme davranışlarının belirlenmesi bakımından önemlidir. Prosesi temsil edecek bir kinetik ifadenin oluşturulması da, atık pil tozlarının hidrometalurjik olarak işlenmesinde kullanılacak olan reaktörün tasarımında gereklidir.

Bu makalede, literatürdeki çalışmalarдан farklı olarak bitmiş alkali pil tozunda bulunan ve sadece çinko içeren kısmın bazik ortamda çözünürlüğüne ilişkin deneyel bulgular sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

2.1. Materyal

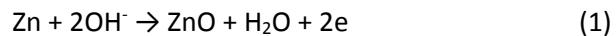
Toplanan atık alkali piller el ile parçalanmış ve çinko içeren kısım diğer kısımlardan ayrılmıştır. Çinko ve elektrolit içeren pasta oda sıcaklığında kurutulmuş ve öğütülerek farklı tanecik boyutları elde etmek için elenmiştir. Boyutlandırılan çinko pil tozları liç işleminde kullanılmıştır. Pil tozunun XRD analizi Rigaku RadB-DMAX II model X-ray difraktometresi ile yapılmıştır. Şekil 1'de verilen X-ray analiz sonucuna göre, çalışmada kullanılan atık pil tozu çinko oksitten ibarettir. Çinko pil tozunun kimyasal analizinden yaklaşık %85 çinko oksit içeriği belirlenmiştir. Pil tozlarının çözündürülmesinde liç reaktifi olarak sodyum hidroksit (Merck, %97 saflıkta) çözeltileri kullanılmıştır.

2.2. Metot

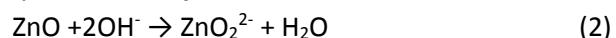
Çinko tozun çözündürülmesi 1 L hacimli ceketli bir cam reaksiyon kabıda gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığı sabit tutmak için sabit sıcaklık sirkülatörü kullanılmış ve karıştırma için mekanik bir karıştırıcıdan faydalanyılmıştır. Temsili deney düzeneğini Şekil 2'de gösterilmiştir. Derişimi bilinen sodyum hidroksit çözeltisinin 500 mL'si reaksiyon kabına konulduktan sonra sıcaklık değerinin çalışılacak olan sıcaklık değerine ulaşması için beklenmiştir. Belirli miktarda katı haldeki çinko içeren pil tozu çözeltiye eklenmiş ve mekanik karıştırıcı ile karıştırılarak çözünmesi sağlanmıştır. Farklı zamanlarda çözeltiden örnekler alınarak çözünerek çözeltiye geçmiş olan çinko miktarı kompleksometrik titrasyon yöntemiyle belirlenmiştir. Çözeltiye geçmiş olan ve pil tozundaki çinko miktarları arasındaki orandan çinkonun çözünme kesri hesaplanmıştır (Buzatu et al. 2013, Demirkiran 2015). Deneylerde çözücü konsantrasyonu, reaksiyon sıcaklığı, katı/sıvı oranı, ortalama tanecik boyutu ve karıştırma hızının çinko pil tozun çözünmesi üzerine olan etkileri incelenmiştir.

3. Bulgular

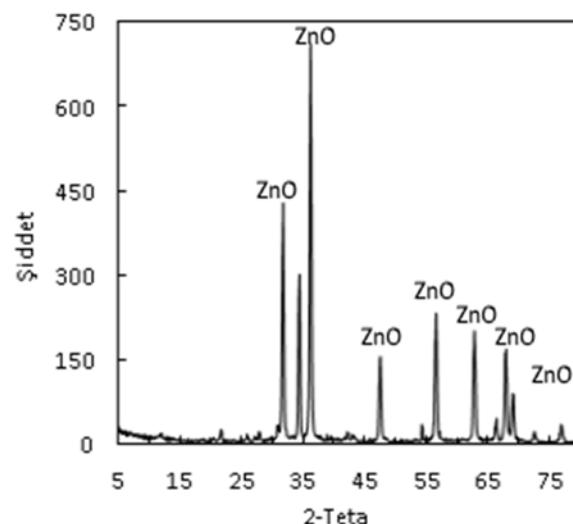
Alkali pillerde anot olarak kullanılan toz halindeki çinko metali pilin deşarjı sırasında denklem (1)'de gösterilen toplam reaksiyona göre çinko oksit formuna yükseltgenmektedir.



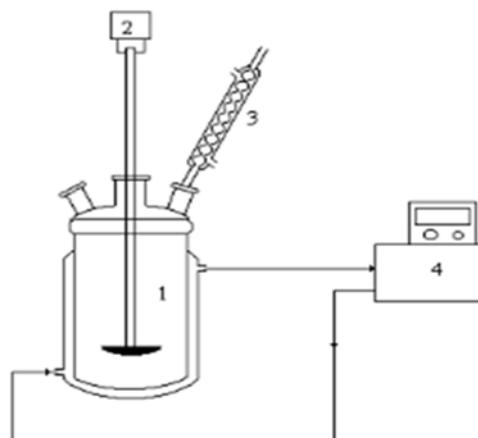
Çinko oksit içeren atık pil tozu sodyum hidroksit çözeltilerinde liç işlemeye tabi tutulduğunda ise denklem (2)'de verilmiş olan reaksiyona göre bazik ortamda çözünürlüğü yüksek olan kompleks çinkat iyonu halinde çözünür.



Böylece katı fazdan sıvı faza kütle transfer olayı sonucunda atık pil tozundaki çinko, çözelti ortamında çözünür halde bulunur.



Şekil 1: Çinko pil tozunun XRD grafiği



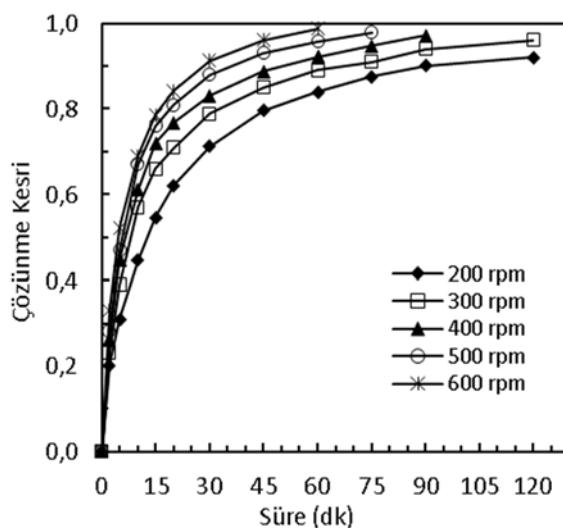
Şekil 2: Deney düzeneği.

(1-Cam reaksiyon kabı, 2-Mekanik karıştırıcı, 3-Geri soğutucu, 4-Sabit sıcaklık sirkülatörü)

3.1. Çözünme Üzerine Parametrelerin Etkisi

Çinko içeren atık pil tozu ile çözücü arasındaki reaksiyon heterojen bir reaksiyondur ve katı fazdan sıvı faza kütle transferini içerir. Böyle bir reaksiyonda reaktör içeriğinin karıştırılması katı ile sıvı arasındaki

kütle transferinin kolaylaşmasını sağlayabilir ve bu da çözünmenin artmasına yol açabilir. Çinko tozun çözünürlüğüne karıştırma hızının etkisi 200, 300, 400, 500 ve 600 rpm değerlerinde incelenmiştir. Karıştırma hızı deneyleri yapıldıken reaksiyon sıcaklığı, çözelti derişimi, ortalama katı parçacık boyutu ve katı/sıvı oranı sırasıyla $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1,5 mol/L, 0,180 mm ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Elde edilen deneysel veriler Şekil 3' de gösterilmiştir. Karıştırma hızının artmasıyla katı tanecikler çözeltide süspansel olur ve akışkanla daha iyi temas eder, bu da çözünmenin artmasını sağlar.

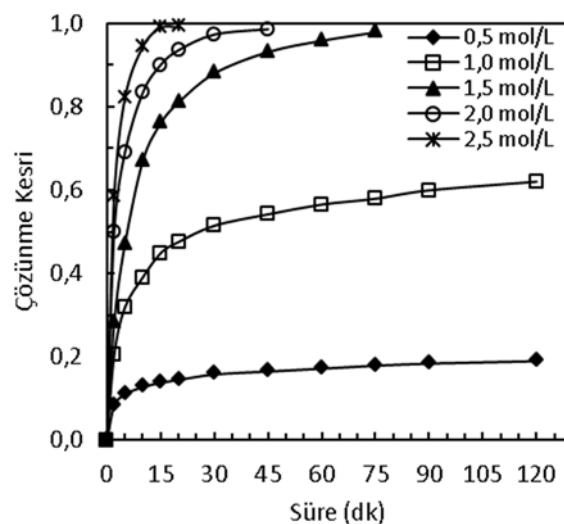


Şekil 3: Çözünme üzerinde karıştırma hızının etkisi.

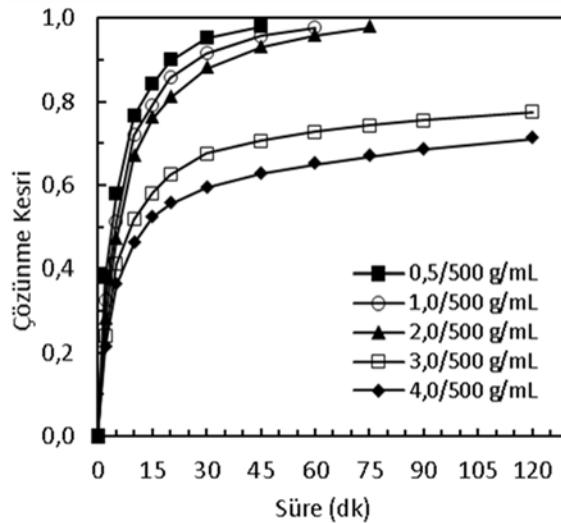
Çözücü derişiminin çinko tozun çözünürlüğüne olan etkisi 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 ve 2,5 mol/L değerlerinde incelenmiştir. Bu deneyler sırasında sıcaklık $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, karıştırma hızı 500 rpm, ortalama katı tanecik boyutu 0,180 mm, ve katı/sıvı oranı 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Zamana karşı çinko tozun çözünme kesri Şekil 4'deki grafikte verilmiştir. Bu şekilde anlaşılabileceği gibi çözelti derişiminin artmasıyla çinko tozun çözünürlüğü artmıştır.

Çözünürlük veya liç çalışmalarında prosesin ekonomisini etkileyebilecek parametrelerden birisi katı/sıvı oranı olup, çözücüün birim hacmi başına olan katı miktarıdır. Genellikle katı/sıvı oranının artması çözünürlükte bir azalmaya sebep olur. Mevcut çalışmada katı/sıvı oranının çözünürlük üzerine olan etkisi 0,5/500 ile 4/500 g/mL aralığında değişen farklı oranlarda incelenmiştir. Çözücü derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve ortalama katı tanecik boyutu ise sırasıyla 1,5 mol/L, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 500 rpm

ve 0,180 mm değerlerinde sabit olarak alınmıştır. Şekil 5'de verilen sonuçlardan katı/sıvı oranının artmasıyla çinko tozun çözünürlüğünün azaldığı gözlenmektedir.



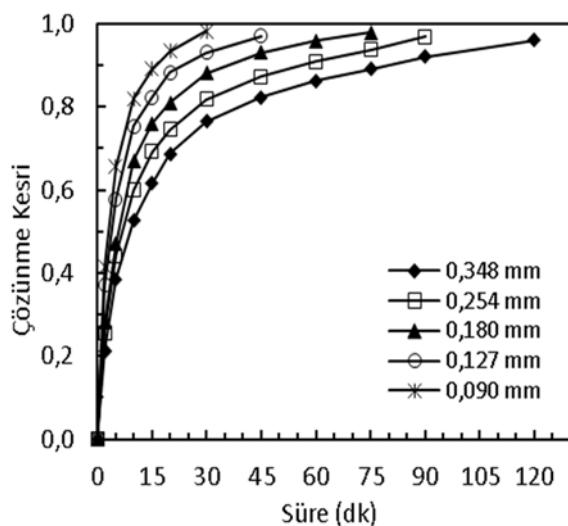
Şekil 4: Çözünme üzerine derişimin etkisi.



Şekil 5: Çözünme üzerine katı/sıvı oranının etkisi.

Katı tanecik boyutunun azalması yüzey alanının büyümeye sebep olur. Bu durumda çözünme reaksiyonun hızı genellikle artar. Atık alkali pillerden elde edilen çinko tozun tanecik boyutunun çözünürlüğe olan etkisi 0,348, 0,254, 0,180, 0,127 ve 0,090 mm ortalama tanecik boyutlarında incelenirken; çözücü derişimi, sıcaklık, karıştırma hızı ve katı/sıvı oranı sırasıyla 1,5 mol/L, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 500 rpm ve 2/500 g/mL değerlerinde sabit tutulmuştur. Bu deneylerden tespit edilen sonuçlar Şekil 6'da zamana karşı çözünme kesri olarak gösterilmiştir.

Şekil 6'dan görüldüğü gibi katı tanecik boyutu azaldıkça çözünme artmaktadır.

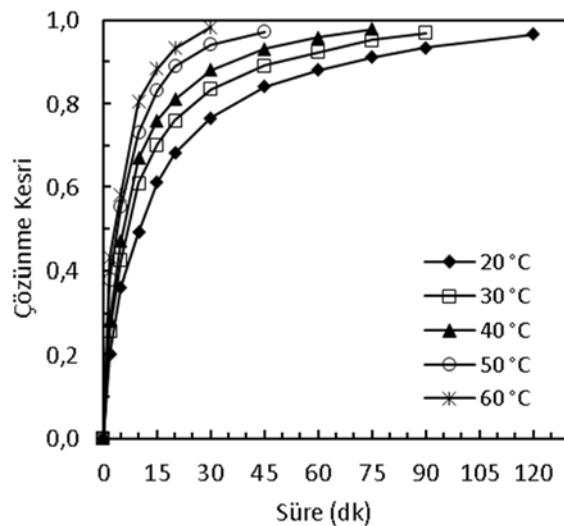


Şekil 6: Çözünme üzerine ortalama tanecik boyutunun etkisi

Reaksiyon sıcaklığının artmasının genellikle kimyasal reaksiyonların hızı üzerinde artırmacı bir etkisinin olduğu bilinmektedir. Sıcaklıktaki artma ile enerjili taneciklerin sayısı ve çarpışma sıklıkları artar. Böylece sıcaklık artınca reaksiyon hızı artmış olur. Çinko pil tozunun çözünürlüğünün sıcaklık değişiminden nasıl etkilendiğini görmek amacıyla 20-60 °C aralığında değişen sıcaklıklarda deneyler yapılmıştır. Bu deneyler esnasında çözücü derişim 1,5 mol/L, karıştırma hızı 500 rpm, ortalama tanecik boyu 0,180 mm ve katı/sıvı oranı 2/500 g/mL olarak alınmıştır. Deney sonuçları Şekil 7'de verilmiştir. 20 °C'de 120 dakikalık deney süresinde yaklaşık %98'lük bir çözünme elde edilmişken, 60 °C'de gerçekleştirilen deneyde 30 dakikalık deney süresinde yaklaşık %99'luk bir çözünme değerine ulaşılmıştır. Böylece reaksiyon sıcaklığının artmasıyla çinko pil tozunun çözünürlüğünün önemli oranda arttığı söylenebilir.

Deneylede kullanılan her bir parametre için en yüksek çözünürlük değerinin elde edildiği süre ve çözünme değerleri Tablo 1'de verilmiştir. Bu tablodan ve yukarıda verilen Şekil 3-7'deki grafiklerden görüldüğü gibi derişim, sıcaklık ve karıştırma hızının artması, katı/sıvı oranı ve ortalama tanecik boyutunun ise azalması ile daha

kısa sürelerde yüksek çözünme değerlerine ulaşılmıştır.



Şekil 7: Çözünme üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi

Tablo 1. Pil tozundaki çinkonun çözünürlüğü üzerine parametrelerin etkisi

Parametre	Süre, dk	% Çözünme
Karıştırma Hızı, rpm		
200	120	92,1
300	120	96,0
400	90	97,1
500	75	97,8
600	60	98,7
Derişim, mol/L		
0,5	120	19,0
1,0	120	62,3
1,5	75	97,8
2,0	45	98,6
2,5	20	99,0
Katı/Sıvı Oranı, g/mL		
0,5/500	45	98,1
1,0/500	60	98,0
2,0/500	75	97,8
3,0/500	120	77,5
4,0/500	120	71,2
Parçacık Boyutu, mm		
0,348	120	96,0
0,254	90	96,8
0,180	75	97,8
0,127	45	97,0
0,090	30	98,1
Sıcaklık, °C		
20	120	96,7
30	90	97,2
40	75	97,8
50	45	97,3
60	30	98,3

4. Tartışma ve Sonuç

Atık alkali pillerden elde edilen çinko tozun sodyum hidroksit çözeltilerinde çözünürlüğünün incelendiği bu çalışmada; çözücü derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızının artmasıyla, katı/sıvı oranı ve ortalama katı tanecik boyutunun ise azalmasıyla çinko içeren pil tozunun çözünürlüğünün arttığı belirlenmiştir. Deneyel çalışmada kullanılan her bir parametrenin çinko çözünürlüğü üzerinde belli bir etkisinin olduğu gözlenmiştir. Bununla birlikte, özellikle reaksiyon sıcaklığı ve çözelti derişiminin çinko tozun çözünürlüğü üzerinde diğer parametrelere nazaran daha önemli bir etkiye sahip oldukları söylenebilir. Derişim 0,5 mol/L iken 120 dakika liç süresinde çinkonun %19'u çözünmüşken, çözelti derişimi 2,5 mol/L değerine arttırıldığında sadece 20 dakikada %99 çözünme değerine ulaşmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 20 °C iken 120 dakikada %96,7 çözünme sağlanmışken, sıcaklık 60 °C olduğunda ise %98,3'lük bir çözünme değerine 30 dakikalık liç süresinde ulaşılmıştır. Katı/sıvı oranının artmasıyla her ne kadar çözünürlük değeri azalmışsa da, 4/500 g/mL katı/sıvı oranında 120 dakika sonunda %71,2 gibi önemli bir çözünme yüzdesi belirlenmiştir. Katı taneciklerin ortalama boyutunun azalmasının da çinko içeren pil tozunun çözünürlüğü üzerinde önemli bir etkisinin olduğu gözlenmiştir. Bütün parametreler içerisinde karıştırma hızının çözünme üzerine etkisinin diğerlerine göre daha az olduğu tespit edilmiştir.

Çözündürme işlemi neticesinde çözeltiye geçmiş olan çinko iyonları çeşitli çöktürücü ajanlar kullanılarak bileşikleri halinde kazanılabilir. Bu bileşiklerde başka çinko bileşiklerinin üretiminde hammadde olarak kullanılabilirler. Liç aşamasında elde edilen deneyel veriler kinetik açıdan analiz edilerek, çözünme davranışını temsil eden bir kinetik ifade elde edilebilir. Böylece, bu tip bir atığın hidrometalurjik olarak değerlendirilmesi istendiğinde, kullanılacak reaktör tasamı için gerekli olan hız ifadesi oluşturulabilir.

Kaynaklar

- Baba, A.A., Adekola, A.F. and Bale, R.B., 2009. Development of a combined pyro- and hydro-metallurgical route to treat spent zinc-carbon batteries. *Journal of Hazardous Materials*, **171**, 838-844.
- Bernardes, A.M., Espinosa, D.C.R. and Tenorio, J.A.S., 2004. Recycling of batteries: A review of current processes and technologies. *Journal of Power Sources*, **130**, 291-298.
- Buzatu, T., Popescu, G., Birloaga, I. and Saceanu, S., 2013. Study concerning the recovery of zinc and manganese from spent batteries by hydrometallurgical processes. *Waste Management*, **33**, 699-705.
- Chmielewski, A.G., Urbanski, T.S. and Migdal, W., 1997. Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy*, **45**, 333-344.
- De Souza, C.C.B.M., De Oliveria, D.C. and Tenorio, J.A.S., 2001. Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc recovery by acid leaching. *Journal of Power Sources*, **103**, 120-126.
- Demirkiran, N., 2012. Atık pillerden metal kazanılması amonyum asetatın liç reaktifi olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi. *Çevre Bilim ve Teknoloji*, **3**, 275-282.
- Demirkiran, N., 2015. Examination of the use of ammonium acetate as lixiviant in recovery of zinc from waste batteries and kinetic analysis. *Environmental Engineering and Management Journal*, **14**, 51-56.
- El-Nadi, Y.A., Daoud, J.A. and Aly, H.F., 2007. Leaching and separation of zinc from the black paste of spent MnO₂-Zn dry cell batteries. *Journal of Hazardous Materials*, **143**, 328-334.
- Ferella, F., Michelis, I.D., Pagnanelli, F., Beolchini, F., Furlani, G., Navarra, M., Veglio, F. and Toro, L., 2006. Recovery of zinc and manganese from spent batteries by different leaching systems. *Acta Metallurgica Slovaca*, **12**, 95-104.
- Gega, J. and Walkowiak, W., 2011. Leaching of zinc and manganese from used up zinc-carbon batteries using aqueous sulfuric acid solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, **46**, 155-162.
- Jha, M.K., Kumar, V. and Singh, R.J., 2001. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources, Conservation and Recycling*, **33**, 1-22.
- Karakaya, E., Kükrer, T., Veglio, F., Akçıl, A.U. and Kitis, M., 2007. Atık alkali ve çinko-karbon pillerden mangan ve çinko geri kazanımı-inorganik ve organik asitlerle liç testleri. *Yedinci Ulusal Çevre Mühendisliği Kongresi*, İzmir, Türkiye.
- Karnchanawong, S. and Limpiteeprakan, P., 2009. Evaluation of heavy metal leaching from spent household batteries disposed in municipal solid waste. *Waste Management*, **29**, 550-558.
- Safari, V., Arzpeyma, G., Rashchi, F. and Mostoufi, N., 2009. A shrinking particle-shrinking core model for leaching of a zinc ore containing silica. *International Journal of Mineral Processing*, **93**, 79-83.
- Sayılgan, E., Kukrer, T., Yigit, N.O., Civelekoglu, G., Kitis, M., 2010. Acidic leaching and precipitation of zinc and

manganese from spent battery powder using various reductants. *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 137-143.

Senanayake, G., Shin, S.M., Senaputra, A., Winn, A., Pugaev, D., Avraamides, J., Shon, J.S. and Kim, D.J., 2010. Comparative leaching of spent zinc-manganese-carbon batteries using sulfur dioxide in ammoniacal and sulfuric acid solutions. *Hydrometallurgy*, **105**, 36-41.

Shin, S.M., Senanayake, G., Sohn, J., Kang,, J., Yang, D. and Kim, T., 2009. Separation of zinc from spent zinc-carbon batteries by selective leaching with sodium hydroxide. *Hydrometallurgy*, **96**, 349-353.

Venkatachalam, S., 1998. *Hydrometallurgy*, Narosa Publishing House, India.