



**ATIK LİTYUM İYON PİL KATOTLARINDAKİ
METALLERİN BACA GAZI İLE DOYURULMUŞ
SULU ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ**

Merve Nida DURSUNOĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Doç. Dr. Hakan TEMUR
2022
Her hakkı saklıdır**

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ATIK LİTYUM İYON PİL KATOTLARINDAKİ METALLERİN BACA GAZI İLE
DOYURULMUŞ SULU ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ**

(Dissolution of Metals in Waste Lithium-Ion Battery Cathodes in Flue Gas Saturated Aqueous Solutions)

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Merve Nida DURSUNOĞLU

Danışman: Doç. Dr. Hakan TEMUR

Erzurum
Nisan 2022

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Merve Nida DURSUNOĞLU tarafından hazırlanan “Atık Lityum İyon Pil Katotlarındaki Metallerin Baca Gazı ile Doyurulmuş Sulu Çözeltilerde Çözündürülmesi” başlıklı çalışması 12 / 04 / 2022 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Kimya Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Proses ve Reaktör Tasarımları Bilim Dalında yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı: Prof. Dr. Soner KUŞLU
Atatürk Üniversitesi Aslı ıslak imzalıdır

Danışman: Doç. Dr. Hakan TEMUR
Atatürk Üniversitesi Aslı ıslak imzalıdır

Jüri Üyesi: Dr. Öğr. Üyesi Ertuğrul ERKOÇ
Bursa Teknik Üniversitesi Aslı ıslak imzalıdır

Enstitü Yönetim Kurulunun
.../.../.... tarih ve sayılı
kararı.

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Saltuk Buğrahan CEYHUN

Enstitü Müdürü

Aslı ıslak imzalıdır

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Yüksek Lisans Tezi olarak Doç.Dr. Hakan TEMUR danışmanlığında sunulan “Atık Lityum İyon Pil Katotlarındaki Metallerin Baca Gazı ile Doyurulmuş Sulu Çözeltilerde Çözündürülmesi” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	12	30
Kuramsal Temeller	19	30
Materyal ve Yöntem	1	35
Bulgular	6	20
Tartışma	0	20
Tezin Geneli	10	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)	Tez Danışmanı
Merve Nida DURSUNOĞLU	Doç. Dr. Hakan TEMUR
12.4.2022	12.4.2022
İmza: Aslı ıslak imzalıdır	İmza: Aslı ıslak imzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayımlanmasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

Enstitü Yönetim Kurulunun .../.../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitiminin boyunca benden emek ve desteğini esirgemediğini bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana yol gösterip çalışmamı farklı açılardan bakmamı sağlayan, beni her zaman cesaretlendiren ve beraber çalışmaktan ve öğrencisi olmaktan onur duyduğum saygıdeğer danışmanım Doç. Dr. Hakan TEMUR'a sonsuz teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi manevi desteklerini hep hissettiğim annem Zeynep DURSUNOĞLU, babam Göksel DURSUNOĞLU, kardeşim Arda DURSUNOĞLU ve yüksek lisans eğitiminin boyunca maddi ve manevi desteğiyle beni her zaman motive eden halam Işık DURSUNOĞLU'na teşekkürlerimi borç bilirim.

Merve Nida DURSUNOĞLU

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ATIK LİTYUM İYON PİL KATOTLARINDAKİ METALLERİN BACA GAZI İLE DOYURULMUŞ SULU ÇÖZELTİLERDE ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ

Merve Nida DURSUNOĞLU

Danışman: Doç. Dr. Hakan TEMUR

Amaç: Atık lityum iyon bataryalardaki katot materyali oldukça yüksek ekonomik değere sahip lityum ve kobalt gibi değerli metalleri içermekte olup bunların kontrolsüzce çevreye bırakılması aynı zamanda ciddi çevresel kirliliğe yol açabilir. Bu çalışmada bu değerli metallerin liçing yöntemiyle geri kazanılması üzerine alternatif bir yaklaşım incelenmiştir. Liç reaktifi olarak baca gazı ile doyurulmuş sulu çözeltiler kullanılmıştır. Ayrıca bu yolla başka bir kirlilik kaynağı olan baca gazı, bir liç reaktifi olarak değerlendirilmiştir.

Materyal ve Metot: Atık lityum iyon bataryalardan çıkarılan katot materyalleri bir kalsinasyon işleminden geçirildikten sonra alüminyum folyodan ayrılmış ve toz hale getirilmiştir. Daha sonra baca gazı ile doyurulan sulu çözelti bir liç reaktifi olarak bu materyalin çözündürülmesinde kullanılmıştır. Çözündürme işlemi üzerine gaz akış hızı, karıştırma hızı, sıcaklık ve katı/sıvı oranı gibi parametrelerin etkileri incelenmiştir. Kalsinasyon işleminden önce ve sonra katot materyalinin morfolojik yapısı XRD ve SEM analizleriyle irdelenmiştir.

Bulgular: Bu çalışmada katot materyalinin kalsinasyonu sonucunda ortamda bulunan karbon siyahı ve bağlayıcının büyük ölçüde uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Geri kalan metal içeriği baca gazı ile doyurulmuş sularda çözündürülmüştür. Çözündürme işleminde incelenen parametrelerden sıcaklık ve gaz akış hızının artmasıyla çözünen metal içeriğinin arttığı; karıştırma hızı ve katı/sıvı oranının artmasıyla ise çözünen metal içeriğinin azalma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir.

Sonuç: Atık bataryalardan katot aktif maddesinin geri kazanılması için yapılan kalsinasyon işlemi bu maddenin bileşenlerine ayrılmasını kolaylaştırmıştır. Sonuç olarak baca gazı ile doyurulmuş sulu çözeltinin, katot aktif materyalinin çözündürülmesinde bir liç reaktifi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir. 60 °C’de yapılan denemelerde 240 dakika sonunda metallerin çözünme yüzdeleri %95,54 Li, %72,76 Co, %97,19 Mn, %88,70 Ni, %90,57 Fe ve %90,20 Al değerlerine ulaşmıştır.

Anahtar Kelimeler: Atık lityum iyon pil, baca gazı, liçing, metal geri kazanımı

Nisan 2022, 85 sayfa

ABSTRACT

MASTER THESIS

DISSOLUTION OF METALS IN WASTE LITHIUM-ION BATTERY CATHODES IN FLUE GAS SATURATED AQUEOUS SOLUTIONS

Merve Nida DURSUNOĞLU

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Hakan TEMUR

Aim: The cathode material in waste lithium-ion batteries contains valuable metals such as lithium and cobalt, which have very high economic value, and their uncontrolled release into the environment can also cause serious environmental pollution. In this study, an alternative approach to the recovery of these important metals by leaching method has been investigated. Aqueous solutions saturated with flue gas were used as leaching reagents. Flue gas, which is another source of pollution, was evaluated as a leaching reagent in this way.

Material and method: The cathode materials extracted from the waste lithium-ion batteries were separated from the aluminum foil and powdered after a calcination process. Then, the aqueous solution saturated with flue gas was used as a leaching reagent to dissolve this material. The effects of parameters such as gas flow rate, mixing speed, temperature and solid/liquid ratio on the dissolution process were investigated. The morphological structure of the cathode material before and after the calcination process was examined by XRD and SEM analysis.

Results: In this study, it was observed that as a result of the calcination of the cathode material, the carbon black and binder in the material were largely removed. The remaining metal content was dissolved in water solutions saturated with flue gas. Among the parameters examined in the dissolution process, it was found that the dissolved metal content increased with the increase in temperature and gas flow rate; It was determined that the dissolved metal content tended to decrease with increasing stirring speed and solid-to-liquid ratio.

Conclusion: The calcination process for the recovery of the cathode active material from waste batteries facilitated the separation of this material into its components. As a result, it has been determined that the aqueous solution saturated with flue gas can be used as a leaching reagent to dissolve the cathode active material. In the experiments carried out at 60 °C, the dissolution percentages of the metals reached 95.54% Li, 72.76% Co, 97.19% Mn, 88.70% Ni, 90.57% Fe and 90.20% Al in 240 minutes.

Key Words: Waste lithium-ion battery, flue gas, leaching, metal recovery

April 2022, 85 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	7
Pil (Batarya)	7
Bataryanın çalışma prensibi	7
Bataryayı Oluşturan Temel Bileşenler	8
Katot (Pozitif Elektrot).....	8
Anot (Negatif Elektrot)	9
Elektrolit (İyonik İletken)	10
Seperatör (Ayırıcı)	10
Pil Çeşitleri.....	11
Birincil piller	11
İkincil piller.....	11
Lityum iyon batarya	12
Atık Pillerin Geri Kazanımı	15
Pirometalurjik Süreçler	15
Hidrometalurjik Süreçler.....	15
Liç İşlemi	17
Çözünme Derecesi	18
Liç Reaksiyonlarının Seçiciliği.....	19
Liç Kinetiği	19
Tanecik Boyutu	20
Difüzyon Hızları	20

Kimyasal Reaksiyon Hızı.....	21
Liç Maddesi Konsantrasyonu.....	21
Katı /Sıvı Oranı	21
Çözünmeyen Ürünler	21
Baca Gazı	21
Literatür Özeti	23
MATERYAL VE METOD	31
Materyallerin Temini ve Hazırlanması	31
Atık Bataryaların Sökülmesi ve Çözündürme İşlemine Hazırlanması	31
Deşarj	32
Sökme.....	32
Ayırma	36
Liç İşlemi	39
Çalışmada İncelenen Parametreler ve Seviyeleri.....	40
Deney Düzeneği.....	41
Baca Gazında SO ₂ ve CO ₂ 'nin Su ile Etkileşimi.....	41
ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	43
Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler	43
Gaz Akış Hızının Etkisi	43
Karıştırma Hızının Etkisi	47
Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi	50
Katı/Sıvı Oranının Etkisi.....	53
TARTIŞMA VE SONUÇ.....	63
KAYNAKÇA	65
ÖZGEÇMİŞ.....	71

TABLolar DİZİNİ

Tablo 1. Bir Pilin Yükseltgenme ve İndirgenme Yarı Reaksiyonları.....	8
Tablo 2. Bazı Katot Malzemelerinin Özellikleri.....	9
Tablo 3. Bazı Anot Malzemelerinin Özellikleri	10
Tablo 4. Lityum İyon Bataryaların Avantaj ve Dezavantajları.....	13
Tablo 5. Atık LIB'ler Üzerine Daha Önce Yapılmış Liç Çalışmaları	29
Tablo 6. Atık Bataryaların Üretici Firmalar Açısından Sınıflandırılması	31
Tablo 7. Demonte Edilen Batarya Bileşenlerinin Kütleleri ve Kütlece Yüzdeleri.....	33
Tablo 8. Katot Aktif Maddesinin Nicel Analizi.....	40
Tablo 9. Denemelerde Kullanılan Baca Gazının Bileşimi.....	40
Tablo 10. Çalışılan Parametre ve Parametre Seviyeleri	40

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Bataryanın genel yapısı	7
Şekil 2. Bataryalarda şarj – deşarj mekanizması.....	8
Şekil 3. Lityum iyon bataryalar	12
Şekil 4. Hidrometalurjide temel birim süreçler	16
Şekil 5. Tek aşamalı bir liç işleminin şematik diyagramı	18
Şekil 6. Liç hızı üzerine bazı proses değişkenlerinin etkisi	20
Şekil 7. Sulu ortamda bacı gazının reaksiyonları	23
Şekil 8. Çalışmada kullanılan atık LIB'ler	31
Şekil 9. (a) Atık bataryaların deşarj edilmesi, (b) deşarj edilen bataryaların kurutulması.....	32
Şekil 10. (a) Kasanın açılması, (b) - (c) rulonun çıkarılması, (d) rulonun açılması, (e) bileşenlerin birbirinden ayrılması	33
Şekil 11a. Katot materyalinin yanmadan önceki 1000 x büyütülmüş SEM görüntüsü	34
Şekil 11b. Katot materyalinin yanmadan önceki 5000 x büyütülmüş SEM görüntüsü	34
Şekil 11c. Katot materyalinin yanmadan önceki 10 000 x büyütülmüş SEM görüntüsü.....	35
Şekil 11d. Katot materyalinin yanmadan önceki 20 000 x büyütülmüş SEM görüntüsü	35
Şekil 12. Yakma işleminin gerçekleştirildiği kül fırını	36
Şekil 13. (a) PVDF bağlayıcı maddesi yanmadan önce, (b) 350 °C'de yakılmış PVDF kalıntısı , (c) 450 °C'de yakılmış PVDF kalıntısı , (d) 550 °C'de yakılmış PVDF	37
Şekil 14. 550 °C'de PVDF'in yakılmasıyla alüminyum folyodan ayrılan katot materyali.....	37
Şekil 15. (a) Katot materyalinin kül fırınında 550 °C'de yakılması, (b) yakma işleminden sonra katot materyali, (c) yakılan katot materyalinin saf su ile yıkanarak alüminyum folyodan ayrılması, (d) katot materyalinden ayrılmış alüminyum folyo, (e) alüminyum folyodan ayrılan katot tozlarının kurumaya bırakılması, (f) kurutulmuş toz haldeki katot aktif maddesi	38
Şekil 16. (a) Katot tozunun 200 mikronluk elekten elenmesi, (b) Eleme işleminden sonra katot.....	38
Şekil 17. Atık LIB'lerden katot materyalinin geri kazanılması için akış şeması	39
Şekil 18. Deney düzeneği.....	41
Şekil 19. 50 mL/dk'lık gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri	44
Şekil 20. 75 mL/dk'lık gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri	44

Şekil 21. 100 mL/dk'daki gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri.....	45
Şekil 22. 200 mL/dk'lık gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri	45
Şekil 23. 300 mL/dk'lık gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri	46
Şekil 24. Farklı sürelerde lityumun çözünme yüzdesinin gaz akış hızıyla değişimi.....	46
Şekil 25. Farklı sürelerde kobaltın çözünme yüzdesinin gaz akış hızıyla değişimi	47
Şekil 26. 200 rpm karıştırma hızında metallerin çözünme yüzdeleri.....	47
Şekil 27. 300 rpm karıştırma hızında çözündürülmüş metal çözünme yüzdeleri	48
Şekil 28. 400 rpm karıştırma hızında çözündürülmüş metal çözünme yüzdeleri	48
Şekil 29. 500 rpm karıştırma hızında çözündürülmüş metal çözünme yüzdeleri	49
Şekil 30. Farklı sürelerde lityumun çözünme yüzdesinin karıştırma hızıyla değişimi	50
Şekil 31. Farklı sürelerde kobaltın çözünme yüzdesinin karıştırma hızıyla değişimi.....	50
Şekil 32. 25 °C'de metallerin çözünme yüzdeleri.....	51
Şekil 33. 40°C'de metallerin çözünme yüzdeleri.....	51
Şekil 34. 60°C'de metallerin çözünme yüzdeleri.....	52
Şekil 35. Farklı sürelerde lityumun çözünme yüzdesinin sıcaklıkla değişimi	52
Şekil 36. Farklı sürelerde kobaltın çözünme yüzdesinin sıcaklıkla değişimi.....	53
Şekil 37. 1 g/100mL katı/sıvı oranında yapılan çözündürme işlemi sonunda metallerin çözünme yüzdeleri	53
Şekil 38. 2 g/100mL katı/sıvı oranında yapılan çözündürme işlemi sonunda metallerin çözünme yüzdeleri	54
Şekil 39. 5 g/100 mL katı/sıvı oranında yapılan çözündürme işlemi sonunda metallerin çözünme yüzdeleri	54
Şekil 40. 10 g/100 mL katı/sıvı oranında yapılan çözündürme işlemi sonunda metallerin çözünme yüzdeleri	55
Şekil 41. Farklı sürelerde lityumun çözünme yüzdesinin katı/sıvı oranı ile değişimi	55
Şekil 42. Farklı sürelerde kobaltın çözünme yüzdesinin katı/sıvı oranı ile değişimi.....	56
Şekil 43. Katot aktif maddesinin yakma işleminden önceki XRD difraktogramı.....	57
Şekil 44a. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (5000 x).....	58
Şekil 44b. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (10 000 x)	58
Şekil 44c. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (20 000 x).....	59
Şekil 44d. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (30 000 x)	59
Şekil 44e. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (50 000 x).....	60
Şekil 45a. Katot materyalinin yandıktan sonraki SEM görüntüsü (25 000 x)	61
Şekil 45b. Katot materyalinin yandıktan sonraki SEM görüntüsü (50 000 x).....	61
Şekil 45c. Katot materyalinin yandıktan sonraki SEM görüntüsü (100 000 x)	61

Şekil 46. Katot aktif maddesinin yakma işleminden sonraki XRD difraktogramı..... 62



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Co	:	Kobalt
LIB	:	Lityum iyon batarya
Li	:	Lityum
LiCoO₂	:	Lityum kobalt dioksit
Mn	:	Mangan
Ni	:	Nikel
NMP	:	N-Metil-2-pirolidon
PVDF	:	Poliviniliden florür
SEM	:	Taramalı elektron mikroskobu
XRD	:	X-Işınları Difraktometresi

GİRİŞ

Lityum iyon bataryalar (LIB), yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çalışma ömrü gibi avantajlarından dolayı akıllı telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, elektrikli otomobiller ve pek çok taşınabilir elektronik cihazda yaygın olarak kullanılmaktadır.

1990'ların başında piyasaya girişlerinden bu yana, lityum iyon piller, diğer sistemlere göre çok yüksek bir enerji yoğunluğuna sahip olduklarından, giderek daha önemli bir enerji depolama teknolojisi haline gelmiştir (Melin 2019). Lityum-iyon piller, mobil sistemlerde zaten en yaygın güç kaynağı olduğu halde son yıllarda elektrikli araçlara olan talebi karşılamak üzere otomotiv endüstrisinde giderek artan bir küresel kullanım alanı edinmiştir (Deng 2015). Buna ek olarak, teknoloji, enerji arz ve talebini karşılamak için yenilenebilir kaynaklardan aralıklı enerji arzı taşıyan bir tampon enerji kaynağı görevi görür. (Deng 2015). Sonuç olarak, lityum iyon pillere olan ilgi dünya çapında artmaktadır (LeVine 2010). Bununla birlikte, lityum pillerin üretimi için çok çeşitli hammaddeler ve endüstriyel süreçler gereklidir (Lebedeva *et al.* 2016). Bu ise tedarik riskleri ve üretim zincirine yüksek bir ekonomik önem kazandırmaktadır (Steward *et al.* 2019). Yüksek ekonomik öneme sahip ancak şu anda, lityum iyon piller için hammadde üretimi dünya çapında birkaç bölge ile sınırlıdır. Bu, bulunabilirlik ve fiyat sorunları yaratabilir (Steward *et al.* 2019). Yüksek ekonomik öneme sahip ancak aynı zamanda yüksek tedarik riski olan malzemeler, kritik hammaddeler (CRM'ler) olarak adlandırılır. CRM ayrıca kobalt (Co), mangan (Mn), nikel (Ni) ve doğal grafit içerir. Lityum (Li) şu anda CRM listesinde olmamasına rağmen, artan talebi yakın gelecekte arz sorunlarına neden olabilir (Hill *et al.* 2019). Lityum geniş bir kullanım alanına sahiptir. 2017'de piller, lityum kullanımının yaklaşık yarısını (%46) oluşturuyordu. Bunu seramik ve cam (%27), yağlama gresleri (%7), polimer üretimi (%5), sürekli döküm kalıp tozu (%4), hava işleme (%2) ve diğer kullanımlar (%9) izlemektedir (Hill *et al.* 2019 and Lederer & McCullough 2018). Bu nedenle, elektrikli araçlar ve büyük depolama sistemleri için artan pil talebi, bu malzemelerin fiyatlarındaki ani değişimlerle birleştiğinde piyasa üstünde baskı oluşturabilir. Potansiyel olarak bu, elektrikli araç üretimi için üretim planlarının kesintiye uğramasına neden olabilir (Steward *et al.* 2019). Sonuç olarak, faydalı metallerin geri kazanılması için Lityum iyon pillerin geri dönüştürülmesi büyük önem taşımaktadır. Kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) veya cıva (Hg) içeren diğer pillerin aksine, kullanılan lityum iyon piller çevreye zararlı olmayan atıklar olarak sınıflandırılabilse de, yanıcı ve toksik elementlerin varlığı bunların güvenli bir şekilde imha edilmesini ciddi bir sorun haline getirmektedir (Bankole *et al.* 2013).

Ayrıca, etken elektrot malzemelerinin (katot ve anot) imalatı için yaygın halde çözücü olarak kullanılan N-Metil-2-pirolidon (NMP) toksik olarak sınıflandırılmıştır. Bu yüzden, NMP potansiyel olarak çevre için zararlıdır (Bankole *et al.* 2013 and Roth & Orendorff 2012). Bu sebeple, lityum iyon pillerin geri dönüşümünün teknik süreçleri, atık yönetiminin sürdürülebilirliği açısından büyük önem taşımaktadır

Endüstride kullanılmış lityum iyon pillerin geri dönüşümü için hem fiziksel hem de kimyasal işlemler kullanılmaktadır (Bankole *et al.* 2013). Bununla birlikte, şimdiye kadar geniş formatlı Li iyon pillerin geri dönüşümü ile ilgili dünya çapında geçerli düzenlemeler olmamıştır (Gaines 2014). Otomotiv endüstrisinde kullanılan lityum iyon pillerinin ortalama ömrü genellikle 3-10 yıl arasındadır. Lityum iyon pil üretiminde önde gelen ülkelerden biri olan Çin, tek başına 2020'de 500000 tonun üzerinde bir kapasiteye sahiptir. 2015 yılında Çin'in lityum tüketimi, küresel toplamın %50'sini oluşturan 86700 ton lityum karbonat eşdeğeri idi (LCE). 2015 yılında Çin'in lityum karbonat üretimi 42000 ton idi ve lityum karbonatın çoğunluğu (%73) pil malzemelerinin üretiminde kullanılmıştır (Hao *et al.* 2017). Son zamanlarda, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve elektrikli araçlar dahil olmak üzere lityum iyon pille çalışan ürünler fosil yakıtların tükenmesi ve iklim değişikliği gibi tehditleri hafifletmek için küresel popülerlik kazanmıştır (Lu *et al.* 2017; Hu *et al.* 2016). LIB'lerin hızla genişlemesiyle lityum, enerji depolamadaki mükemmel özellikleri sayesinde büyük bir ilgi odağı haline gelmiştir (Scrosati *et al.* 2010; Armand *et al.* 2008).

Lityum iyon pillerin geri dönüşümü enerji tüketimini azaltmakta ve %51,3 oranında doğal kaynak tasarrufu sağlamaktadır (Boyden *et al.* 2016 and Dewulf *et al.* 2010). Ayrıca, lityum iyon pillerin geri dönüştürülmesinin başka bir faydası, gelişmekte olan ülkelerden ham maddelerin çıkarılmasını azaltmasıdır (Boyden *et al.* 2016 and Fisher *et al.* 2006).

Lityum iyon pillerin çevreye herhangi bir zararı olmadan geri dönüştürülmesi mümkün değildir. Bu nedenle, lityum iyon pillerin geri dönüşüm süreçlerinin ekolojik etkisi üzerine yoğun bir tartışma halen devam etmektedir (Boyden *et al.* 2016 and Hischer *et al.* 2005).

Pil geri dönüşümünden elde edilen maliyet tasarrufu, tamamen saf malzemelerden yapılmış bir pil ile karşılaştırıldığında %43 ile %90 aralığında olabilmektedir (Steward 2019 and Pagliaro and Meneguzzo 2019). Bir pildeki temel unsurların (kobalt, lityum, bakır, grafit, nikel, alüminyum ve mangan) harcanmış atık bir lityum iyon pilin ekonomik değerinin %90'ından fazlasını oluşturduğu bildirilmiştir: Kobalt (%39), lityum (%16), bakır (%12), grafit (%10), nikel (%9), alüminyum (%5) ve mangan (%2). Bu veriler lityum iyon piller için geri dönüşümün önemini ortaya koymaktadır (Pagliaro *et al.* 2019 and Kochbar *et al.* 2018).

Lityum, litosferde en çok bulunan 27. elementtir (Chagnes and Swiatowska 2015). Nitekim Dünya'da bulunan toplam lityum miktarına ilişkin tahminler, küresel kaynaklar ve rezervler için sırasıyla 45,2 milyon ton ve 12,2 ile 14 milyon ton arasında olduğunu göstermektedir (Reuter *et al.* 2014 and Sun *et al.* 2018). Lityum, içerdiği elementlerin değişen yüzdeleri ile çeşitli mineral formlarında ve bileşiklerinde bulunur. Bu nedenle lityum miktarı, minerallerde veya bileşiklerde bulunan element miktarını temsil eden lityum metal eşdeğerleri cinsinden değerlendirilir. Ana lityum kaynakları Güney Amerika (%55), Asya (%17) ve Kuzey Amerika'da (%13) bulunmaktadır. Lityum rezervleri Güney Amerika (%69), Asya (%17) ve Kuzey Amerika'da (%7) bulunur (Chagnes and Swiatowska 2015). Güney Amerika'daki ana üreticiler Arjantin, Şili, Bolivya ve Brezilya'dır.

Öte yandan Çin, Asya'nın küresel kaynaklar ve küresel rezervlerin ana tedarikçisidir. Kuzey Amerika üretiminin yarısından fazlası, küresel rezervlerin ve kaynakların sırasıyla %8 ve %5'ine sahip olan Amerika Birleşik Devletleri'nden gelmektedir (Chagnes and Swiatowska 2015).

Tahminler, elektrikli araçlara olan talebin artmasıyla 2050 yılına kadar lityum üretiminin geri dönüşüm olmadan yeterli olacağını göstermiştir. Bugün, lityumun geri dönüştürülmesi teknik olarak mümkün, ancak maliyet açısından yüksek olmaktadır. Bununla birlikte, uzun vadeli lityum fiyatları veya siyasi ve sosyal değişiklikler, maliyetleri azaltan ve lityum geri dönüşümünü daha uygun hale getiren yeni uygulamaların geliştirilmesini zorlayabilir (Reuter *et al.* 2014).

Pillere olan talebin artmasının en kritik yönlerinden biri kobalt fiyatında görülebilir. 2001'de 20000 \$/tondan 2017'de 80000 \$/tona yükseldi ve yılda ortalama %3'lük bir talep artışı oldu. Kongo'daki siyasi durum istikrara kavuştuktan sonra finansal spekülasyonların ilgisinin düşmesiyle birlikte fiyat düştü ve bugün 29000 \$/ton civarında bulunuyor. Kongo dünyanın en büyük kobalt madenciliği rezervlerine sahip (2019'da 3,6 milyon mt), ancak siyasi durumu iç çatışmalara, yasadışı madencilik, insan hakları ihlallerine ve zararlı çevresel uygulamalara neden oluyor (Alves Dias *et al.* 2018).

Pilin katodunun en önemli bileşeni olan kobalt, dünyanın kobalt üretiminin %51'ini sağlayan Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nde (DRC) üretilmektedir. Bölgedeki siyasi sorunlar ve bu hammaddeye aşırı bağımlılık şu anda piyasa fiyatları için ciddi bir sorun haline gelebilmektedir.

Kobaltın ancak %16'sı geri dönüştürülebilmektedir (European Commission 2014). Kobalta olan talep 2020 yılı itibariyle karşılanmış olsa bile tahminler mevcut tüketim hızı ile 2050 yılına gelindiğinde bu talebin karşılanamayacağını göstermektedir (ENTR 2014). Bu

nedenle pazarın yeni çözümler veya alternatifler geliştirmesi önem taşımaktadır (Reuter *et al.* 2014).

Grafit fiyatı ise 2007'de 1000 \$/ton iken 2020 yılı itibariyle 2500 \$/tona çıkmıştır. Manganez ise kuru ton birimi (dmu) başına 2 \$'dan (2016) 6,2 \$/dmu'ya (2018) çıkmıştır (Filomeno and Feraco 2020).

Ticari LIB'ler için kullanılan katot aktif materyali tüm pil ağırlığının % 27,5'ine karşılık gelmektedir ve bunun içerisinde de ağırlıkça % 5-20 Co ve % 5-7 Li metal içeriği mevcuttur (Lee and Rhee 2002; Shun Myung Shin *et al.*).

Atık LIB'lerin geri dönüşümüyle ilgili çeşitli yöntemler teklif edilmiştir. Bunlar temel olarak hidrometalurjik, pirometalurjik ve biyolojik geri dönüşüm teknolojileri adı altında incelenir. Son zamanlarda, pirometalurji, hidrometalurji veya biyohidrometalurji süreçlerine odaklanılarak, harcanan LIB'lerden Co ve Li'nin geri dönüşümü için çeşitli çalışmalar ortaya atılmıştır. Pirometalurjik teknolojide salınan toksik gaz emisyonunun dezavantajları ve yoğun enerji tüketimi dikkate alındığında, biyohidrometalurjik/ hidrometalurjik yaklaşımlar daha verimli, daha düşük maliyetli ve daha az endüstriyel gereksinimi içerdiği için daha uygun görünmektedir.

Diğer taraftan biyohidrometalurjik işlemin geri kazanım süresi çok uzundur. Buna karşılık, kullanılmış LIB'lerden değerli metallerin yüksek saflıkta geri kazanımı için, düşük enerji tüketiminde ve minimum gaz emisyonunda daha yüksek metal geri kazanım oranları sağlayan yaygın hidrometalurjik süreçlerin daha üstün olduğu söylenebilir. Bu süreçler esas olarak asit liçingi, kimyasal yer değiştirme reaksiyonu, solvent ekstraksiyonu, hidrotermal reaksiyon, kristalizasyon, elektrokimyasal birikim ve kimyasal çökeltme adımlarından oluşmaktadır (Lee and Rhee 2002).

Ancak geri dönüşüm zorluğu söz konusudur ve geri dönüştürülen katot malzemelerinden bu metalleri ayırmak karmaşık ve maliyetli bir işlemdir. Bu nedenle bu adımları basitleştirip aynı zamanda ekonomik maliyeti azaltarak geri dönüşüm süreçlerini yeniden düzenlemek büyük önem taşımaktadır. Son zamanlarda LIB'lerin yeniden geri kazanılması için bir strateji geliştirilmiştir. Rejenerasyon stratejisi adı verilen bu strateji harcanan LIB'lerde bulunan metalik elementlerin tekrar kullanılabilirliğini üst seviyeye çıkarmada büyük avantajlar sağlar (Zhao *et al.* 2020). Ayrıca sık kullanılan katot malzemelerinin tümü yeni bataryalar üretmek için kullanılmış LIB'lerden doğrudan rejenere edilebilir. Rejenerasyon yöntemi geleneksel geri dönüşüm yöntemlerine kıyasla daha ekonomik ve çevre dostudur (Zhao *et al.* 2020). Tipik olarak katot aktif malzemeleri, hedef metalleri çözeltiye geçirmek için bir asit çözeltisi ile yıkanmadan önce mekanik ayırma ve ısı

işlem gibi bir dizi ön işlem adımıyla ayrılmaktadır. Daha sonra asit süzüntü suyundaki değerli metalleri geri kazanmak için kimyasal çökeltme, kimyasal yer değiştirme, çözücü ekstraksiyonu, elektrokimyasal birikim vb. gibi adımlar izlenir. Harcanan LIB'lerden çıkarılan $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z$ katot materyalinin çözündürülmesi işlemi genellikle liç maddesi olarak sülfürik, hidroklorik ve nitrik asit gibi inorganik asitler kullanılarak gerçekleştirilir ve bunların arasında liç ortamı olarak hidroklorik ve nitrik asitlerle daha yüksek Co ve Li ekstraksiyonları elde edilebilmektedir.

Bununla birlikte, $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z$ katot materyalini çözdürmek için kullanılan hidroklorik asit (HCl) maliyetli bir seçimdir. Çünkü HCl kullanımında oksidasyondan kaynaklanan klorun (Cl_2) işlenmesi için özel bir arıtıcı ekipmanın kurulması gerekir. Bu tür bir ekipman mevcut değilse çok daha fazla geri dönüşüm maliyeti veya ciddi çevresel sorunlara yol açar (Lee *et al.* 2002, Shin *et al.* 2005, Lee *et al.* 2003, Ferreira *et al.* 2009) .

Liç işlemi için kullanılan asitlerle birlikte bazen indirgeyici ajan da kullanılmaktadır. İndirgeyici ajanın kullanılmasının amacı çözünmeyi artırarak daha verimli bir liç işlemi sağlamaktır. En yaygın kullanılan indirgeyici madde genellikle H_2O_2 (hidrojen peroksit)'dir. Askorbik asit de indirgeyici olarak kullanılmaktadır. Örneğin, H_2O_2 LiCoO_2 'de Co^{+3} 'ü Co^{+2} 'ye indirger ve bu da çözünmeyi artırır (Lee and Rhee 2003; Li *et al.* 2010). Son zamanlarda, Zhao *et al.* 2019, Co^{+3} 'ü Co^{+2} 'ye, etanol kullanarak indirgemişlerdir. Askorbik asit varlığında hafif organik asitler, yani sitrik asit, iminodiasetik asit, maleik asit, tartarik asit, glisin, nitrilotriasetik asit ve asit karışımları kullanılarak harcanan LIB'lerden LiCoO_2 'nin çözüldüğünü belirlemişlerdir. Askorbik asit, asidik ortamdaki H_2O_2 'ye benzer şekilde Co^{+3} 'ü Co^{+2} 'ye indirgeyerek LiCoO_2 'nin çözünmesini başlatan bir indirgeme ajanı görevi görmektedir (Nayaka *et al.* 2015, 2016a, 2016b, 2016c, 2019).

Lee *et al.* 2003, H_2O_2 ilavesi ile liç veriminin, indirgeyici madde içermeyen nitrik asitli liçing işlemine göre Co için %45 ve Li için %10 arttığını gözlemlemişlerdir. Ayrıca, H_2O_2 nitrik asit ile liçing işleminde $75\text{ }^\circ\text{C}$ 'den daha yüksek bir sıcaklığa ihtiyaç duyulur. H_2O_2 veya yüksek sıcaklık uygulaması, nitrik asit ekstraksiyonu için destekleyici veya aktive edici prosesler olarak kabul edilebilir. Bu nedenle, Co ve Li'nin atık LIB'lerden ekonomik ve güvenli bir şekilde geri kazanılması işlemi oldukça büyük önem taşır (Guan *et al.* 2017).

Literatürde lityum iyon katot materyalinin geri kazanılmasında liç reaktifi olarak H_2SO_4 (Danuza Pereira Mantuano *et al.* 2005), HCl (Zhang *et al.* 1998) ve HNO_3 (Lee *et al.* 2003) gibi kuvvetli mineral asitler kullanılmış ve sonuç olarak atık bir bataryanın LiCoO_2 katot materyalinden yaklaşık olarak %99 Li ve %99 Co geri dönüştürülebilmiştir. Benzer şekilde malik asit (Li *et al.* 2010), süksinik asit (Li *et al.* 2015), askorbik asit (Li *et al.* 2012),

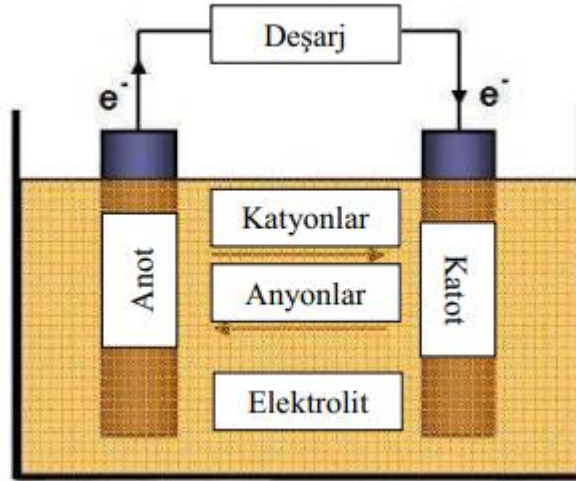
sitrik asit (Li *et al.* 2010), aspartik asit (Li *et al.* 2013), oksalik asit (Zeng *et al.* 2015), formik asit (Gao *et al.* 2017), asetik asit (Golmohammadzadeh *et al.* 2017), benzensülfonik asit (Fu *et al.* 2019) ve tartarik asit (He *et al.* 2017) gibi organik asitler değerli metallerin hidrometalurjik geri kazanımı için kullanılmıştır (Bin Wang *et al.* 2019).

Bu çalışmada atık durumundaki lityum iyon bataryaların içerdiği $\text{LiCo}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z$ şeklindeki katot materyalinin liç işlemi ile çözündürülmesi amaçlanmıştır. Bu sayede atık bataryaların yol açtığı çevresel kirliliğin azaltılması ve atık malzemelerin geri kazanılması hedeflenmiştir. Bu çalışmada liçing işleminde reaktif olarak baca gazındaki SO_2 ve CO_2 gibi gazların suda çözündürülmesi ile elde edilen sulu çözeltilerin kullanılması araştırılmıştır.

KURAMSAL TEMELLER

Pil (Batarya)

Pil, güç üretimi için statik bir potansiyel sağlamak üzere, bir elektrokimyasal yükseltgenme-indirgenme tepkimesi yoluyla kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştürebilen bir elektrokimyasal hücredir. Bir pil paralel, seri veya her ikisine bağlı bir veya daha fazla hücreden oluşmaktadır. Pil bileşenlerinin performansı, spesifik enerji, spesifik güç, ömür ve maliyet gibi terimler kullanılarak belirlenebilir. Bu terimler pilin kriterlerini oluşturmaktadır. Ancak, hiçbir pil bu kriterlerin tümünü en iyi şekilde karşılayamaz. Bir pilin performansı, hücresel bileşenler tarafından belirlendiği için, bu bileşenlerin test edilmesi gerekir (Cui *et al.* 2010 and Lin *et al.* 2010).



Şekil 1. Bataryanın genel yapısı (Annamalai and Kumar 2007).

Bataryanın çalışma prensibi

İki elektrot (katot ve anot), elektrolit ve bir ayırıcıdan (seperatör) oluşan hücre elektrokimyasal hücre olarak adlandırılır.

Bir pili şarj ederken, anotta bir yükseltgenme (oksidasyon) yarı reaksiyonu, katotta bir indirgenme (redüksiyon) yarı reaksiyonu meydana gelir ve iyonlar pozitif elektrottan negatif elektrota aktarılır.

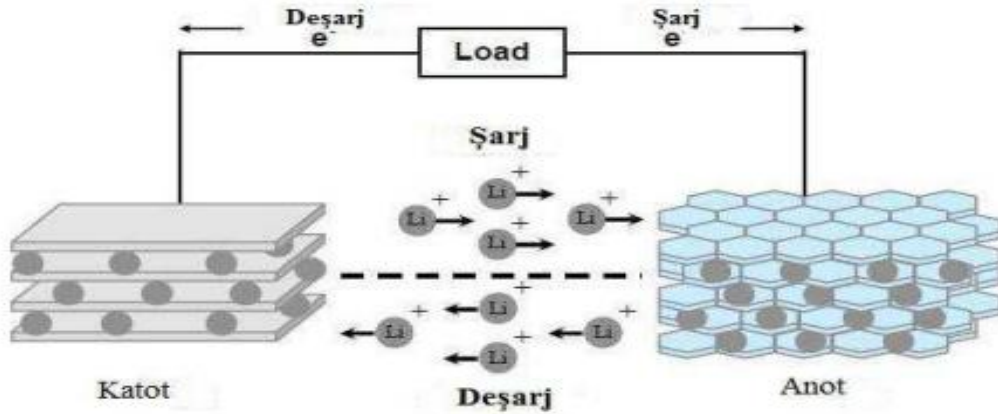
Deşarj durumunda, oksidasyon ile elektron kaybı her zaman anotta meydana geldiği için, anot negatif elektrot olmaktadır. Bununla beraber katot, elektron kazancı ile indirgenme yarı reaksiyonunun gerçekleştiği pozitif elektrot durumundadır. Herhangi bir pilin şarj

edilmesi durumunda pozitif elektrot anot olurken negatif elektrot ise katot olacaktır. Şarj ve deşarj sırasında yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonları aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Tablo 1. Bir Pilin Yükseltgenme ve İndirgenme Yarı Reaksiyonları (Linden, D. and T.B. Reddy, 2002)

	Deşarj	Şarj
Negatif elektrot	$A \longrightarrow A^+ + e^-$	$A^+ + e^- \longrightarrow A$
Pozitif elektrot	$B + e^- \longrightarrow B^-$	$B^- \longrightarrow B + e^-$
Genel tepkime	$A + B \longrightarrow A^+ + B^-$	$A^+ + B^- \longrightarrow A + B$

Şekil 2 şarj ve deşarj işlemleri sırasında meydana gelen elektriksel ve iyonik akışı göstermektedir. Deşarj sırasında elektronlar anottan katoda doğru akarken, şarj sırasında ise elektron akışı katottan anoda doğru gerçekleşir.



Şekil 2. Bataryalarda şarj – deşarj mekanizması (Choi 2007).

Elektrokimyasal reaksiyonlar deşarj sırasında kendiliğinden gerçekleşir. Şarj sırasında herhangi bir elektrokimyasal reaksiyon meydana gelmediği için ters akıma ihtiyaç duyulur ve bu da harici devredeki güç kaynağı tarafından sağlanır.

Bataryayı Oluşturan Temel Bileşenler

Bataryayı oluşturan temel bileşenler anot, katot, seperatör ve elektrolittir.

Katot (Pozitif Elektrot)

Katot verimli bir oksitleyici bileşendir. Elektrolit ile temas halindeyken faydalı bir çalışma voltajına sahip olması gerekir. En yaygın katot malzemeleri metal oksitlerdir. Halojenler ve bunların oksitleri, kükürt ve oksitleri gibi diğer katot malzemeleri de özel pil sistemleri için kullanılabilir (Reddy 2011). Tablo 2 bazı katot malzemelerinin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini vermektedir.

Tablo 2. Bazı Katot Malzemelerinin Özellikleri (Reddy 2011)

Materyal	Moleküler ağırlık, g	Standart indirgeme potansiyeli, V	Değerlik değişimi	Erime noktası, °C	Yoğunluk, g/cm ³	Elektrokimyasal eşdeğerler		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³
Katot materyalleri								
CuF ₂	101.5	3.55	2	—	—	0.528	1.89	—
O ₂	32.0	1.23	4	—	—	3.35	0.30	—
		0.40 [†]						
Cl ₂	71.0	1.36	2	—	—	0.756	1.32	—
SO ₂	64.0	—	1	—	—	0.419	2.38	—
MnO ₂	86.9	1.28 [‡]	1	—	5.0	0.308	3.24	1.54
NiOOH	91.7	0.49 [†]	1	—	7.4	0.292	3.42	2.16
CuCl	99.0	0.14	1	—	3.5	0.270	3.69	0.95
FeS ₂	119.9	—	4	—	—	0.89	1.12	4.35
AgO	123.8	0.57 [†]	2	—	7.4	0.432	2.31	3.20
Br ₂	159.8	1.07	2	—	—	0.335	2.98	—
HgO	216.6	0.10 [†]	2	—	11.1	0.247	4.05	2.74
Ag ₂ O	231.7	0.35 [†]	2	—	7.1	0.231	4.33	1.64
PbO ₂	239.2	1.69	2	—	9.4	0.224	4.45	2.11
LiFePO ₄	163.8	-0.42	1	—	3.44	0.160	6.25	0.554
LiMn ₂ O ₄ (spinel)	148.8	-1.2	1	—	4.1	0.120	8.33	0.492
Li _x CoO ₂	98	-1.25	0.5	—	5.05	0.155	6.45	0.782
I ₂	253.8	0.54	2	—	4.94	0.211	4.73	1.04

Anot (Negatif Elektrot)

Anot bir elektrokimyasal pil hücrelerinde yükseltgenmenin gerçekleştiği elektrottur. Uygulamada anot olarak kullanılacak bileşenin verimlilik, yüksek kulombik verim (Ah/g), yüksek iletkenlik, kararlılık, üretim kolaylığı ve düşük maliyet gibi özelliklere sahip olması gerekir. Aslında anot malzemesi olarak genellikle metal kullanılmaktadır. Örneğin çinko olumlu özelliklere sahip olduğundan baskın bir anottur. Lityum, elektrokimyasal enerji depolama kabiliyeti yüksek olan en hafif metaldir. Bu sebeple son yıllarda önemli bir anot malzemesi haline gelmiştir. Elektrot çeşitlerinin geliştirilmesiyle, lityumlu karbonlar lityum iyon teknolojisinde geniş kullanım alanı bulmaktadır. Tablo 3'te bazı anot malzemelerinin fiziksel ve elektrokimyasal özellikleri verilmektedir.

Tablo 3. Bazı Anot Malzemelerinin Özellikleri (Reddy 2011)

Materyal	Moleküler ağırlık, g	Standart indirgeme potansiyeli, V	Değerlik değişimi	Erime Noktası, °C	Yoğunluk, g/cm ³	Elektrokimyasal Eşdeğerler		
						Ah/g	g/Ah	Ah/cm ³
Anot materyalleri								
H ₂	2.01	0 -0.83 [†]	2	—	—	26.59	0.037	—
Li	6.94	-3.01	1	180	0.54	3.86	0.259	2.06
Na	23.0	-2.71	1	98	0.97	1.16	0.858	1.14
Mg	24.3	-2.38 -2.69 [†]	2	650	1.74	2.20	0.454	3.8
Al	26.9	-1.66	3	659	2.69	2.98	0.335	8.1
Ca	40.1	-2.84 -2.35 [†]	2	851	1.54	1.34	0.748	2.06
Fe	55.8	-0.44 -0.88 [†]	2	1528	7.85	0.96	1.04	7.5
Zn	65.4	-0.76 -1.25 [†]	2	419	7.14	0.82	1.22	5.8
Cd	112.4	-0.40 -0.81 [†]	2	321	8.65	0.48	2.10	4.1
Pb	207.2	-0.13	2	327	11.34	0.26	3.87	2.9
(Li)C ₆ [§]	72.06	-2.8	1	—	2.25	0.372	2.69	0.837
MH [†]		-0.83 [†]	2	—	—	0.305	3.28	—
CH ₃ OH	32.04	—	6	—	—	5.02	0.20	—

Elektrolit (İyonik İletken)

Fiziksel olarak, anot ve katot elektrotları dahili kısa devreyi önlemek için hücrede elektronik olarak izole edilmiş, ancak elektrolit ile çevrelenmiştir. Pratik hücre tasarımında, anot ve katodu mekanik olarak ayırmak için bir ayırma malzemesi kullanılır. Ayrıca ayırıcı, istenen iyonik iletkenliği sağlamak amacıyla elektrolit açısından geçirgendir. Belirli koşullarda elektrolit, tasarımlar için hareketsiz hale getirilebilir. İç direnci azaltmak için elektrotlara elektrik iletken ızgara (mesh) yapıları veya malzemeleri de eklenebilir.

Hücrelerin kendileri, silindirik, düğme şekilli, düz ve prizmatik gibi çeşitli şekil ve konfigürasyonlardan oluşturulabilir ve hücre bileşenleri, hücrenin özel şekline uyacak şekilde tasarlanmaktadır. Hücreler, sızıntıları ve kurumayı önlemek amacıyla çeşitli şekillerde kapatılabilmektedir. Bazı hücrelerde biriken gazların dışarı çıkmasına izin vermek için havalandırma delikleri veya başka yollar bulunur. Hücre ve pilin üretimini tamamlamak için uygun kutular veya kaplar, terminal bağlantısı için de çeşitli araçlar ve etiketler kullanılır (Reddy 2011).

Seperatör (Ayırıcı)

Ayırıcı, pil içinde serbest iyonik taşımaya izin verirken pozitif ve negatif elektrotların fiziksel temasını engellediği için pil hücresinin önemli bir bileşenidir (Weng *et al.* 2015). Bu sebeple güvenlik, ayırıcının termal kararlılığı ile ilgilidir. Ayırıcı üretmek için polietilen (PE),

polipropilen (PP) veya çeşitli kombinasyonlar (Xiao *et al.* 2015) kullanılmıştır. Polimerlerin yüksek sıcaklıklarda zayıf termal stabilitesi nedeniyle, mevcut polimerlerin yerini alması için çeşitli malzemeler değerlendirilmektedir. Bir kısım elektrolitlerle bazı ayırıcı çeşitleri uyumlu olmayabilir. Örneğin poliolefinler, yüksek hidrofobikliğe ve düşük yüzey enerjisine sahip oldukları için çevrim sırasında verim düşüklüğü gözlenebilir (Wakihara 2001).

Pil Çeşitleri

Piller şarj edilebilirlik açısından birincil (primer) ve ikincil (sekonder) piller olarak ikiye ayrılabilir. Birincil piller söz konusu olduğunda, hücredeki elektrokimyasal reaksiyonlar geri döndürülemez. Bu ise deşarj sırasında hücredeki kimyasal türlerin tükendiği ve pilin yalnızca bir kez kullanılabilceği anlamına gelir. İkincil pillerde ise ters akım geçirilerek elektriksel olarak orijinal hale döndürülebilirler (Reddy 2011).

Birincil piller

Bu piller elektriksel olarak kolayca veya etkili bir şekilde yeniden şarj edilemezler ve bu nedenle bir kez deşarj edilip atılırlar. Elektrolitin emici veya ayırıcı bir malzeme tarafından tutulduğu birincil hücrelere “kuru hücreler” denir. Birincil pil, taşınabilir elektronik ve elektrikli cihazlar, aydınlatma, dijital kameralar, oyuncaklar, bellek yedekleme cihazları, küresel konumlandırma sistemi cihazları ve sayısız başka uygulama için uygun, genellikle ucuz, hafif bir enerji depolama kaynağıdır. Birincil pillerin en önemli avantajları, düşük/orta deşarj oranlarında yüksek enerji yoğunluğa sahip olması, uzun ömürlü olması ve kullanım kolaylığıdır. Askeri uygulamalarda, sinyal sistemlerinde ve yedek güç panellerinde yüksek kapasiteye sahip birincil piller kullanılmasına rağmen, birincil pillerin büyük kısmı, bilinen tek hücreli silindirik ve düz düğme piller veya çok hücreli pillerdir (Reddy 2011).

İkincil piller

Bu piller deşarj akımına zıt yönde akım uygulanarak deşarj olduktan sonra eski haline döndürülebilir. Elektrik enerjisini depolayan cihazlardır ve ‘depolama pilleri’ veya ‘akümülatörler’ olarak da bilinmektedirler. İkincil piller (yeniden şarj olma yeteneklerine ek olarak) yüksek güç yoğunluğu, yüksek deşarj hızı, düz deşarj eğrileri ve çoğu durumda düşük sıcaklıkta yüksek performans gibi özellikleri ile karakterize edilirler. İkincil pillerin enerji yoğunluğu birincil pillere göre daha düşük olmaktadır. Şarj tutmaları aynı zamanda çoğu birincil pilinkinden daha zayıftır ancak kullanılmazken kaybolan ikincil pilin kapasitesi yeniden şarj edilerek geri kazanılabilir. ‘Mekanik olarak yeniden şarj edilebilen piller’ olarak bilinen bazı piller, boşalmış veya bitmiş elektrodun (genellikle metal anot) yenisiyle değiştirilmesiyle şarj edilmektedir. Metal/hava pillerinden bazıları bu tip pilleri temsil

etmektedir (Reddy 2011). İkincil piller uzun kullanım ömrü, yüksek enerji ve güç yoğunluğu, düşük kendiliğinden deşarj olma hızı gibi avantajları nedeniyle lityum iyon piller giderek artan bir şekilde kullanılmaya devam etmektedir.

Lityum iyon batarya

Lityum iyon piller, elektrokimyasal özelliklerinde yıllar içinde yaşanan büyük gelişmeler nedeniyle en önemli ikincil (şarj edilebilir) pil türlerinden biri haline gelmiştir. Lityum iyon pillerin diğer pil sistemlerine göre daha avantajlı olmasını sağlayan en önemli özellik yüksek enerji yoğunluğuna sahip olmasıdır. Neredeyse tüm lityum iyon pil sistemleri, diğer pil çeşitlerinden daha yüksek spesifik enerjiye sahiptir (Şekil 3).



Şekil 3. Lityum iyon bataryalar

Lityum sadece $0,53 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğu ile en elektropozitif ve en hafif metal olduğu için yüksek enerji yoğunluğuna sahip depolama sistemlerinin tasarımına çok uygundur. Lityum iyon piller ilk kez 1970'lerde birincil lityum hücrelerinin bir araya getirilmesi ile tanıtılmıştır. Yüksek kapasiteleri ve çok taraflı deşarj oranları sebebiyle, hesap makineleri, saatler ve implante edilebilir tıbbi cihazlar için güç kaynağı olarak kullanılmıştır. Daha sonra şarj edilebilir lityum iyon piller hem temel çalışmalarda hem de pratik uygulamalarda büyük ilgi görmüştür (Tarascon ve Armand,2001). Lityum iyon piller, nikel-kadmiyum, nikel-metal hidrit veya kurşun asit pillere göre daha fazla enerji depolamaktadır. Lityum iyon pilleri rakiplerinden üstün kılan çok yönlü özellikleri vardır: Yüksek spesifik enerji yoğunluğu, daha uzun çevrim ömrü, düşük kendi kendine deşarj hızı, termal kararlılık ve hafıza etkisi olmaması. Bu özellikleri sebebiyle lityum iyon piller son yıllarda en çok tercih edilen şarj edilebilir piller olarak kabul edilmektedir (Cui *et al.* 2010). Tablo 4 lityum iyon pillerin bazı avantaj ve dezavantajlarını vermektedir.

Tablo 4. Lityum İyon Bataryaların Avantaj ve Dezavantajları (Linden and Reddy 2002)

Avantajlar	Dezavantajlar
<ul style="list-style-type: none">• Kapalı hücre bakım gerektirmez• Uzun çevrim ömrü• Geniş sıcaklık çalışma aralığı• *Uzun raf ömrü• Düşük kendi kendine deşarj hızı• Hızlı şarj özelliği• Yüksek güç deşarj kabiliyeti• Yüksek enerji yoğunluğu• Yüksek kulombik ve enerji verimliliği	<ul style="list-style-type: none">• Orta başlangıç maliyeti• Yüksek sıcaklıkta bozunma• Koruyucu devre ihtiyacı• Aşırı şarj edildiğinde kapasite kaybı veya termal kaçak.• Hava ile temasında ve ezildiğinde olası termal kaçak• Silindirik tasarımlarda tipik olarak NiCd veya NiMH'den daha düşük güç yoğunluğu

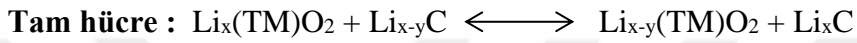
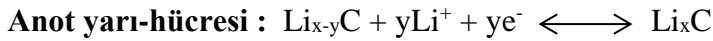
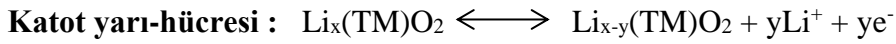
Diğer pil sistemlerinden farklı olarak özellikle katot malzemeleri için kimyasal yapı çeşitliliği nedeniyle lityum iyon pillerin kullanılması oldukça avantajlıdır. Ticari uygulamalarda kullanılan katot malzemeleri daha detaylı incelemek için yapısal özellikleri dikkate alınarak katmanlı, spinel ve olivin olmak üzere üç başlığa ayrılabilir. LiCoO_2 (LCO), LiNiO_2 (LNO), $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ (NCA) ve $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ (NMC), katmanlı yapılara sahip katot malzemelerine örnek verilebilir. LiMn_2O_4 (LMO) saf ve alaşımlı varyantları ile spinel yapıya sahip iken, LiFePO_4 (LFP) ise saf ve alaşımlı varyantları ile olivin yapıya sahiptir.

Bu malzemeler güç, enerji, maliyet, güvenlik ve performans gibi pil kriterleri dikkate alınarak kullanılmaktadır. Ancak şu ana kadar hiçbir katot materyali bu kriterleri tam olarak karşılayamadığından alaşımlama ve nanoteknoloji yöntemleri ile iyileştirmeler sağlanması hedeflenmekte ve bu konudaki çalışmalar halen devam etmektedir (Chung *et al.* 2006).

Lityum iyon pillerde en yaygın şekilde kullanılan negatif elektrot grafit anottur. Lityum pillerde lityum metal anot olarak kullanılan ilk materyal olmuştur ancak bunun yerine grafit anot kullanılması daha avantajlı görülmüştür. Lityum metalinin anot olarak kullanılmamasının sebebi, lityum metali üzerinde katı elektrolit ara yüzünün (SEI) oluşması ve pozitif elektrot aracılığıyla dendrit (dallanmış kristal yapılar) olarak büyümesidir. Bu dendritler pozitif elektroda ulaştığında, önemli bir güvenlik sorunu oluşturan ve kaçınılması gereken bir durum haline gelen pilin kısa devre yapmasına neden olurlar (Lin *et al.* 2017). Bu durumda katı elektrolit ara yüzünün oluşumunu açıklamak fayda sağlayacaktır. SEI, elektrolitin geri dönüşümsüz ayrışması nedeniyle oluşan bir tür pasivasyon tabakasıdır. Lityum iyon pillerde, ayrılmış bu katman genelde negatif elektrot üzerinde oluşmaktadır. Çünkü bu elektrodun çalışma voltajında bir pilin şarj edilmesi sırasında elektrolitlerin çoğu stabil değildir. Çoğu durumda, bu pasivasyon tabakası, elektronları iletmeyen ve elektrolit moleküllerinin geçmesine izin vermeyen bir tabaka olduğundan daha fazla bozunmayı

önleyerek elektrot malzemesini korumaktadır. Ancak, lityum iyonları SEI katmanından geçebildiği için pilin çevrim ömrü bu pasivasyon tabakasından etkilenmez (An *et al.* 2016).

Lityum iyon pillerde, lityum iyonlarının negatif elektrot tarafından tutulmasıyla elektrik enerjisi depolanır ve bu olaya interkalasyon denir. Negatif elektroda bu iyon göçü şarj olarak adlandırılır. Lityum iyonları negatif elektrottan göç ettiğinde ise pil boşalır. Lityum iyonlarının negatif elektrottan ayrılması ise deinterkalasyon olarak adlandırılır. Lityum iyonlarının interkalasyon/deinterkalasyon süreci, anot yarı-hücre, katot yarı-hücre ve tam hücre reaksiyonları aşağıda verilen denklemlerde görülmektedir (Savaş 2017).



Burada TM geçiş metalini (Transition Metal) göstermektedir. Bir hücrenin uygulama alanının performansına bağlı olarak değiştiği bilinmektedir. Bu nedenle hücrenin açık devre gerilimi, çalışma potansiyeli, kapasitesi, kulombik verimi ve enerji yoğunluğunun bilinmesi gerekir. Bir yük bağlı değilken elektrotların iki ucu arasındaki voltajı temsil eden açık devre voltajı (V_{oc}), elektrotlar arasındaki elektrokimyasal potansiyellerin ($\mu_{\text{katot}} - \mu_{\text{anot}}$) farkıyla orantılıdır (Linden and Reddy 2002).

V_{oc} , elektrotlar temas halindeyken dengeyi sağlamak için itici güçleri tanımlar. LIB'in V_{oc} değeri 3-4 V arasındadır. Aslında, V_{oc} iki elektrot reaksiyonunun teorik bilgisi ile hesaplanır, ancak elektrotların denge durumundaki bu değerleri pratikte asla elde edilemez.

Hücrenin teorik spesifik kapasitesi de önemlidir. Hücredeki maddenin gramı başına ne kadar yükü olduğunu gösterir. Daha genel olarak, aktif malzemelerin kütlesi (spesifik kapasite, mAh.g^{-1}) veya hacmi (hacimsel kapasite, mAh.cm^{-3}) ya da ayak izi alanı açısından elektrokimyasal reaksiyonda yer alan (alan kapasitesi, mA.cm^{-2}) toplam elektrik miktarını temsil eder.

Bir elektrodun teorik kapasitesi aşağıdaki formülden hesaplanabilir, burada n , Li' nin molü başına transfer olan elektronun mol sayısı, F Faraday sabiti (96500), M_w elektrotta kullanılan aktif materyalin molekül ağırlığı ve y elektrottaki aktif maddenin kütle oranıdır.

$$\text{Hücrenin teorik kapasitesi} = \frac{n * F * 1000}{3600 * M_w} * y$$

Bununla birlikte, gerçek hayatta test edilen hücrenin teorik kapasitesinin sadece bir kısmı kullanılabilir. Çünkü sadece uygulanan test akımı litiasyon kinetiğini etkiler, aynı zamanda diğer hücre bileşenleri de pilin ağırlığını ve hacmini artırır. Ancak, litiasyonun

tersinirliğinin de uzun çevrim ömrüne sahip olduğu düşünüldüğünden, yüksek kapasiteye sahip olmak yeterli değildir. Burada hücrenin kulombik verimi de önem kazanmaktadır.

Her çevrimin deşarj ve şarj kapasitesi arasındaki yüzde oran kulombik verim olarak ifade edilir. Pratikte, elektrolit-elektrot kimyasal yan reaksiyonları ve/veya elektrotun yapı değişikliklerinin neden olduğu geri döndürülemez kapasite kaybı nedeniyle kulombik verim her zaman %100'den azdır. Son olarak, enerji yoğunluğu da bilinmelidir. Çünkü elektrodun kütlesi (Wh.kg^{-1}) veya hacmi (Wh.L^{-1}) cinsinden ne kadar enerji depolanabileceğini tanımlar (Linden and Reddy 2002).

$$\text{Kulombik verim} = \frac{\text{Deşarj kapasitesi}}{\text{Şarj kapasitesi}} \times 100$$

$$\text{Enerji yoğunluğu} = \text{Hücrenin spesifik kapasitesi} \times V_{oc} = \frac{n \cdot 96500 \cdot 1000}{3600 \cdot Mw} V_{oc}$$

Atık Pillerin Geri Kazanımı

Atık lityum iyon pillerdeki katot malzemeleri genellikle Li, Co, Ni, Mn, Al ve Fe gibi metallerin oksitlerinden ibaret olup geri kazanılmaları sırasında bu metallerin oksitli cevherlerinden üretimi için kullanılan yöntemlerden yararlanılır. Bu yöntemler genellikle pirometalurjik ve hidrometalurjik geri kazanım adımlarını içerir. Lityum iyon bataryaların katot materyalini geri kazanmak için uygulanan bu adımların bazı temel ilkelerinin açıklanması uygun olacaktır.

Pirometalurjik Süreçler

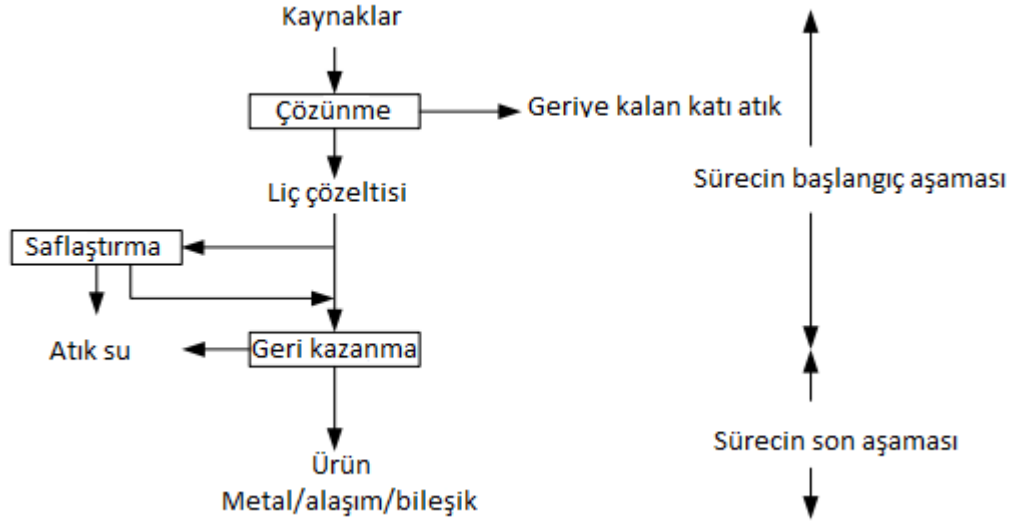
Kimyasal metalurjide pirometalurji, metallerin ekstraksiyonu ve rafine edilmesi için yüksek sıcaklık reaksiyonlarının ve işlemlerinin kullanımını ifade etmektedir. Pirometalurjide anahtar parametreler, sıcaklık ve işlemin yapıldığı ortamdır. Yüksek sıcaklıkların kullanılmasından elde edilen faydalar arasında, uygun kimyasal dengeler ve yüksek reaksiyon hızları ve metalin diğer reaksiyon ürünlerinden kolayca ayrılmasını sağlayan erimiş veya gaz halindeki ürünlerin elde edilmesi olasılığı yer alır. Hava, indirgeyici gaz karışımları, halojenler içeren reaktif atmosferler, inert gazlar ve hatta vakum gibi ortamlar pirometalurjik reaksiyonların ve proseslerin meydana gelebileceği ortamlar olabilir (Gupta 2017).

Hidrometalurjik Süreçler

Hidrometalurji, çoğunlukla minerallerden veya başka maddelerden metallerin ve bileşiklerin üretimi için kullanılan bir yöntemdir. Hidrometalurjide meydana gelen reaksiyonların en azından bir kısmı sulu bir ortamda gerçekleştirilir. Hidrometalurji hiçbir şekilde pirometalurjinin rakibi değildir; aslında, pirometalurjik ve hidrometalurjik süreçler,

her ikisinin de en iyi özelliklerinden yararlanmak için pratikte çok sık birleştirilir. Modern maden çıkarma metalurjisinin genel eğiliminin genellikle entegre pirometalurjik ve hidrometalurjik yaklaşımları kullanma yönünde olduğuna dair pek çok örnek mevcuttur.

Temel hidrometalurjik süreçleri gösteren geliştirilmiş bir akış diyagramı Şekil 5'te gösterilmektedir.



Şekil 4. Hidrometalurjide temel birim süreçler (Gupta 2017)

Hemen hemen tüm hidro-bazlı proses akış şemalarında liçing işlemine tabi tutulacak olan materyal çözünmeye veya bir ısıl işleme maruz bırakılmadan önce kırma veya öğütme aşamalarını içeren bir boyut küçültme işlemine tabi tutulur. Daha sonra liç sıvısı genellikle doğrudan ürün geri kazanımı için bir kısım işlemlerden geçer. Ancak çözüldürme aşaması seçici değildir ve kaynağın istenmeyen birçok bileşeni istenen bileşenlerle beraber çözeltiliye girer. Bu nedenle, liç işlemini zorunlu bir saflaştırma süreci takip eder ve bu genellikle çözeltilinin yüksek konsantrasyonuna yol açar. Bu nedenle işlenecek çözeltilinin hacmi sonraki adımlarda tekrardan azaltılır. Sürecin son aşamasında, esas olarak süzülen çözeltilerden değerli metallerin geri kazanılmasına imkan veren farklı çöktürme süreçleri yer almaktadır.

Katıların sıvılardan ayrılması, hidrometalurjide hemen hemen tüm başlangıç ve son işlemlerin önemli bir bölümünü oluşturur. Bu, gang veya reaksiyona girmemiş materyalin çözeltiliden uzaklaştırılması iyon değişimi için saf sıvı ihtiyacı, çözücü ekstraksiyonu, çöktürme veya kristalizasyon sonrası değerli metallerin geri kazanılması gibi farklı amaçlar için yapılır. Katı-sıvı ayrımı, süspansiyon katı maddelerin konsantrasyonu, parçacık boyutu dağılımı, bileşim, liç maddesinin kararlılığı ve kullanılan çöktürme yöntemi gibi birçok faktörden etkilenir.

Günümüzde liçing hidrometalurjide en önemli ön işlemlerden biridir, ancak ikincil metal geri kazanımı, düşük tenörlü ve karmaşık cevherlerin işlenmesi ve yüksek sıcaklık ve basınçlı proseslere yönelik araştırma ve geliştirme için gelecekte hidrometalurjik prosesler giderek daha önemli hale gelecektir. Sulu metal çözeltilerine ek olarak, organik çözeltiler hidrometalurjide özel bir yere sahiptir. Hidrometalurjik proseslerde önemli bir husus, atık reaktifleri geri kazanma olasılığıdır (Gupta 2017).

Liç İşlemi

Katı bir malzemede bulunan çözünebilir bileşenlerin bir çözücü ile çözünme işlemi liçing olarak isimlendirilir. En yaygın biçiminde, liçing, bir cevher veya konsantrenin değerli mineral(ler)ini, genellikle ayrıştırıcı maddenin sulu bir çözeltisi ile çözme işlemidir. Liç terimi, hurda, kalıntılar ve atıklar gibi ikincil maddelerin çözünmesini içerecek şekilde genişletilebilir. İdeal bir durumda, liç iki fraksiyona yol açar: biri, değerli minerallerden büyük ölçüde arınmış ve çoğunlukla atık olarak uzaklaştırmaya yönelik değersiz malzemedir, diğeri ise daha sonraki saflaştırma işlemleri için kullanılacak olan metal ağırlıklı çözeltilerdir. Bazı özel koşullar altında, bir konsantreden başka türlü çıkarılamayan safsızlıkları gidermek için liç işlemi ekonomik bir seçenek olabilir. Bu özel durumu en iyi şekilde açıklayan terminoloji hidrometalurjik zenginleştirmedir. Çözünmeyi destekleyen olası genel koşullar, Pourbaix diyagramları şeklinde sunulan termodinamik verilerden türetilir. Aslında bu diyagramlar korozyon çalışmaları için geliştirilen diyagramlardır. Jeoloji de dahil olmak üzere sulu sistemlerin termodinamiği ile ilgili çeşitli disiplinlerde kullanımının ve uygulamalarının yaygın olduğu kabul görmüştür (Gupta 2017).

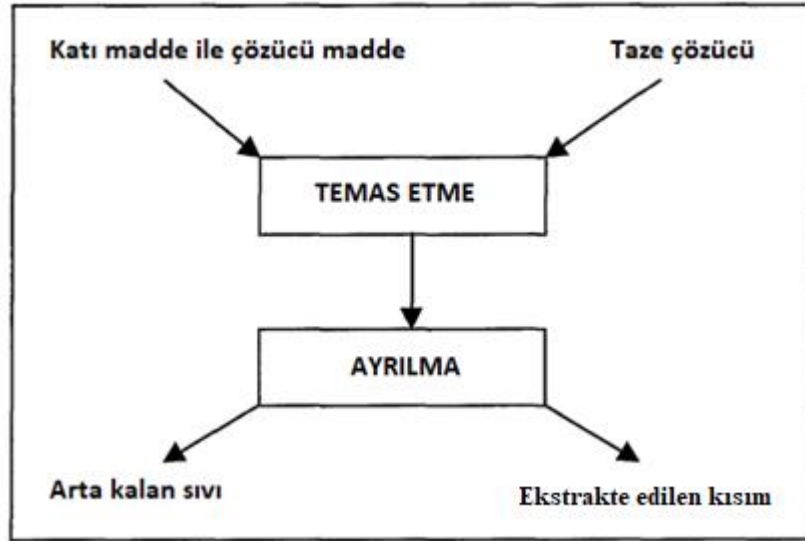
Kullanılan proseslerin nispeten düşük sıcaklıkları nedeniyle, hidrometalurjik prosesler tipik olarak düşük reaksiyon hızları ile ilişkilendirilirler ve bu durum reaksiyonların hızlı olduğu ve yüksek sıcaklıkların kullanıldığı pirometalurjiden farklıdır. Bu nedenle, hidrometalurjide, belirli bir metal verimi elde etmek için daha büyük bir reaktör hacmi gereklidir ve yüksek hacimli proses akışları genellikle düşük metal konsantrasyonlarına sahiptir. Bu işlem akışlarında önemli miktarda metal çözünmeden kalır ve bu, işlemin envanterini ve maliyetini artırır. İşlem ne kadar yavaşsa, reaktörün boyutu o kadar büyük olur ve reaktörde tutulan malzeme o kadar fazla tutulur. Bir hidrometalurjik tesis bu nedenle bir pirometalurjik prosese dayalı olan tesise göre daha büyüktür.

Liçing, her biri iyi tanımlanmış belirli özelliklere sahip olan fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal ve elektrolitik işlemler altında gruplandırılabilen çeşitli işlemler yoluyla gerçekleştirilebilir. Katı bir maddeyi çözmek için en basit işlem, kimyasal dönüşüm içermeyen bir fiziksel işlemin olduğu ve sıvı faz olarak ise suyun kullanıldığı işlemidir. Su, en yaygın

çözücü olmakla birlikte, yaygın olarak bilinen ve kullanılan tüm reaktiflerin en ucuzu ve aşındırıcı olmayan ideal bir çözücüdür (Gupta 2017).

Bu nedenle yapılan bu çalışmada su baca gazı içerisindeki gazlar ile doyurularak liç işlemi için hazır hale getirilmiştir.

Bir liç işleminin hızını, mineral yüzeyde reaktiflerin dağılımı, reaktiflerin yüzeyde adsorplanması, kimyasal reaksiyonun yüzeyde gerçekleşmesi, reaksiyon sonucu oluşan ürünlerin yüzeyden ayrılması, yüzeyden çözeltinin ana kütesine doğru reaksiyon ürünlerinin yayılması gibi adımlar belirler. Liç işleminin genel hızını bu koşullardan en yavaş olanının hızı, kontrol eder. Bu nedenle, bu mekanizmalardan birinin meydana gelme hızını artırmaya yönelik herhangi bir çaba, ancak bu adım hızı kontrol ediyorsa başarılı olacaktır.



Şekil 5. Tek aşamalı bir liç işleminin şematik diyagramı (Woollacott and Eric 1994)

Bir liç işleminde metalik türlerin çözünmesiyle sonuçlanan kimyasal reaksiyonlara odaklanılır. Aşağıdaki dört önemli faktör, bir liç işleminin uygulanabilirliğini etkiler:

- 1) Ulaşılabilecek çözünme derecesi
- 2) Liç reaksiyonlarının seçiciliği
- 3) Liç çözücülerinin maliyeti
- 4) Liç ekipmanının maliyeti

Çözünme Derecesi

Bir cevherden yüksek derecede metal ekstraksiyonu için, değerli metallerin çözünme derecesi mümkün olduğunca tam olmalıdır. Cevherde liçten sonra reaksiyona girmeden kalan herhangi bir değerli metal, değer kaybını oluşturur (Woollacott and Eric 1994).

Liç Reaksiyonlarının Seçiciliği

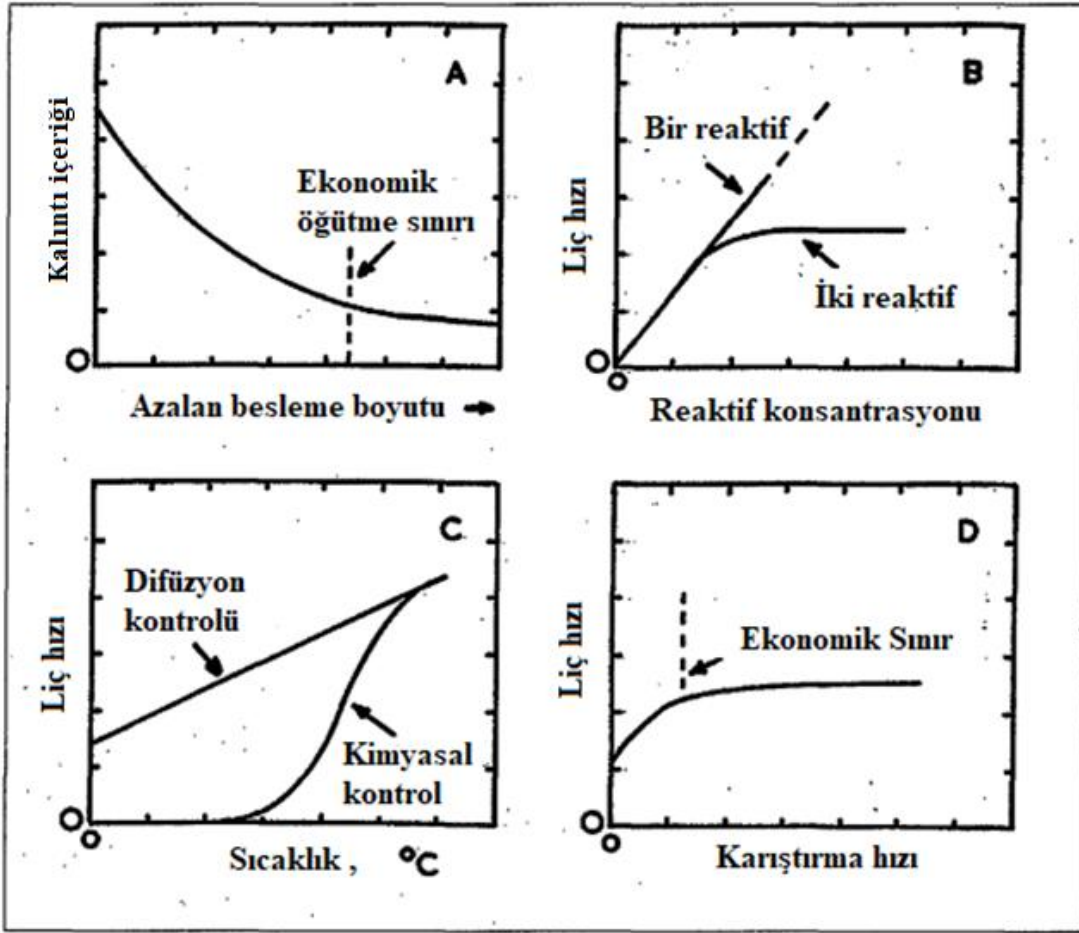
Liç verimini etkileyen ikinci faktör, çözünme reaksiyonlarının seçiciliğidir. Bu önemli bir faktördür. Çünkü tüm cevherler, ilgilenilen metale ek olarak çeşitli mineraller de içermektedir. Bunların bazıları liç çözültisi tarafından çözündürülecek ve bunun sonucunda istenmeyen türler liç çözültisinde kalacak ve çözültiden alınacaktır. Liçing reaksiyonlarının seçiciliği liçing işleminde üretilen metal içeren çözültinin saflığını belirler (Woollacott and Eric 1994).

Liç işleminin maliyeti, kullanılan çeşitli reaktiflerin maliyetlerine bağlı olarak değişir (Woollacott and Eric 1994). Liç ekipmanının kurulum maliyeti çalışma koşullarına bağlı olarak seçilen malzemeler göz önüne alındığında önemli ölçüde değişebilir. Liç ekonomisi, özellikle liç tesislerinin sermaye maliyetleri, ekipmanın proses verimliliği üzerindeki etkisinden dolayı bir dereceye kadar liçing hızının bir fonksiyonudur.

Liç Kinetiği

Liçing işlemi genel olarak yavaş bir süreçtir. Sonuç olarak, hedeflenen mineralin liç derecesi sadece sistemin termodinamiği ile değil, aynı zamanda kinetik faktörler tarafından da belirlenir. Önemli olan, liç sisteminin denge durumuna yaklaşmasının ne kadar sürdüğü ve işlemin buna ne kadar zaman tanıdığıdır. Bazı durumlarda, denge mümkün değildir. Yüzeydeki veya çatlaklar arasındaki mineralin herhangi bir kısmı liç çözültisi ile fiziksel temasa girmediğinde hiç liç yapılamaz. Bu nedenle çözünme bir parçacığın yüzeyinde başlamalı ve içeriye doğru ilerlemelidir (Woollacott and Eric 1994).

Difüzyon kontrollü reaksiyonlar için (mol başına aktivasyon enerjisi yaklaşık 4 kcal), sınırlı bir sıcaklık aralığında sıcaklık artışı, genellikle reaksiyon hızını az çok doğrusal olarak artırır. Ortam sıcaklığında kimyasal olarak kontrol edilen reaksiyonlar için sıcaklıktaki bir artış, reaksiyon hızında fazla bir artış sağlar ve proses difüzyon tarafından kontrol edilir. Şekil 6'da liç hızı üzerine bazı proses değişkenlerinin etkisi verilmektedir (Gupta 2017).



Şekil 6. Liç hızı üzerine bazı proses değişkenlerinin etkisi (Gupta 2017).

En uygun çalışma koşulları hakkında kararların rasyonel bir şekilde verilebilmesi kinetiğin anlaşılmasına dayalıdır. Bir liç işleminde aşağıdaki parametreler önemlidir (Woollacott and Eric 1994), (Habashi 1970) and (Weiss 1985).

Tanecik Boyutu

Cevher veya konsantre taneciklerden içerdikleri değerli metalleri elde etmek için küçük tanecikler haline getirilmelidir. Mineralin reaktife maruz kalma derecesi liçingün ilerleme hızını etkiler. Genellikle partikül boyutu küçüldükçe liçingün hızı artar.

Difüzyon Hızları

Reaktantların veya ürünlerin difüzyon hızı, bir liç işleminin hızını kontrol edebilir. Çözelti fazındaki bir türün mineral yüzeyine ve mineral yüzeyinden difüzyonu yavaş olduğunda, çözeltinin karıştırma derecesindeki bir artış, türlerin taşınma hızını artıracaktır. Hız kontrol mekanizması, bazı türlerin mineral parçacıklarının etrafındaki gözenekli bir tabaka yoluyla veya parçacıklardaki çatlaklar ile difüzyonuyla oluyorsa karıştırma derecesi liç hızını çok fazla etkilemez. Bu gibi durumlarda, taneciklerin boyutunu küçültmek, liç çözeltisindeki reaktiflerin sıcaklığını ya da konsantrasyonunu artırmak liç hızını artırmak için

mevcut seçeneklerdir. Öte yandan kimyasal kontrollü ise -katıların çökmesini önlemek için yeterli karıştırma yapılması şartıyla- karıştırmadan etkilenmez.

Kimyasal Reaksiyon Hızı

Bazı durumlarda, mineral yüzeyinde liç reaksiyonlarının ilerleme hızı liç kinetiğini belirler. Kimyasal reaksiyon hızını arttırmak için liç sisteminin sıcaklığı veya basıncı artırılabilir, değerli metalin çözeltide kalma derecesi artırılabilir veya bir katalizör kullanılabilir. Difüzyon kontrollü bir proses için, sıcaklıktaki bir artıştan dolayı liç hızındaki artış, kimyasal olarak kontrol edilen bir prosesinkinden çok daha az olacaktır.

Liç Maddesi Konsantrasyonu

Liç maddesinin konsantrasyonu arttıkça liç hızı da buna bağlı olarak artmaktadır.

Katı /Sıvı Oranı

Katı/sıvı oranı azaldıkça liç hızı artar. Yüksek katı/sıvı oranları, düşük miktarda çözelti ve yüksek konsantrasyonlar olması durumunda, bu dengenin değişmesine ve reaksiyon hızlarının düşmesine neden olacaktır.

Çözünmeyen Ürünler

Liçing sırasında çözünmeyen bir reaksiyon ürünü oluşursa, hız bu ürünün doğasına bağlı olacaktır. Gözeneksiz bir tabaka oluşturursa, liç hızı büyük oranda azalacaktır. Ancak katı ürün gözenekli ise, oranı çok az etkileyecek veya hiç etkilemeyecektir.

Baca Gazı

Baca gazları, atıktan türetilmiş yakıtlar (RDF) veya ara sentez gazının doğrudan (yakma) veya dolaylı (gazlaştırma ve piroliz) oksidasyonundan üretilen su buharı, karbon dioksit, partiküller, ağır metaller ve asidik gazlar gibi yanma ürünlerinin bir karışımıdır. Uçucu organik bileşikler (VOC'ler) ve karbon monoksit de yanma ürünleridir. Ana emisyonlar partiküller (genellikle karbon gibi katı kısmi yanma ürünlerinin yanı sıra genellikle yanmayan maddeler), organik karbon bileşikleri (dioksinler, furanlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar gibi organik bileşiklerin kısmi yanma veya reform ürünleri), asit gazları (hidrojen klorür (HCl), hidrojen florür (HF), kükürt dioksit (SO₂), hidrojen sülfür (H₂S) ve azot oksitler (NO_x) gibi aşındırıcı ve toksik asit gazlar), ağır metal bileşikleri ve dioksinler (çoğunlukla yanma sırasında yan ürün olarak üretilen klorlu kimyasal bileşikler) şeklinde sıralanabilir (Lettieri *et al.* 2010).

Baca gazı bileşimi, yanma koşullarından büyük ölçüde etkilenir. Yanma işleminin hava-yakıt oranının 10'dan fazla olması gibi hava fazlalığı koşullarında gerçekleştiği durumlarda, O₂, SO₂ ve NO gibi oksitleyici gaz türlerinin oluşumu baskındır. Buna karşılık, hava-yakıt oranının 10'dan az olduğu yani, havanın yetersiz olduğu koşullarda yanma reaksiyonları gerçekleştiğinde CO, H₂ ve H₂S gibi indirgeyici gaz türleri, O₂, SO₂ ve NO gibi ürünlerin yerini alır. Buna kısmi yanma denir. CO₂ ve H₂O konsantrasyonu, hava-yakıt oranından çok fazla etkilenmez. Normal olarak, yanma verimliliği açısından yakıt, hafif hava fazlalığı olan koşullarda yakılır. Bu nedenle, dengenin kurulmadığı yerler dışında, baca gazı genellikle metal bileşenleri yükseltger (Van Geem 2016).

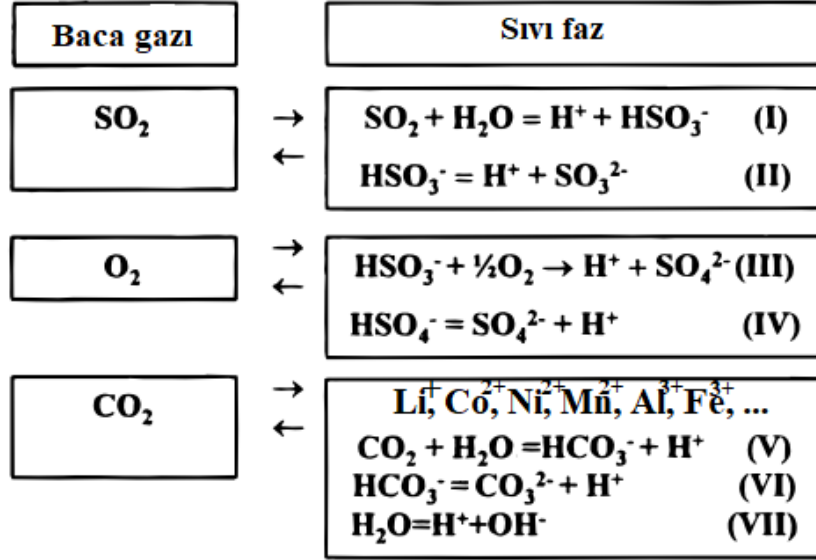
Baca gazı akımlarında veya sentez gazında bulunan kirleticilerin ve partiküllerin uzaklaştırılmasında kullanılan bir takım fiziksel ve kimyasal işlemler vardır. Bunlar genellikle 5 temel adıma dayanır: soğutma, asit nötralizasyonu, filtrasyon, yanma odasına amonyak ilavesi, aktif karbon ilavesi (Materazzi and Lettieri 2017).

Doğal gazla çalışan elektrik santrallerinden çıkan baca gazları %8-10 CO₂, %18-20 H₂O, %2-3 O₂ ve %67-72 N₂ içerebilir; kömürle çalışan kazanlardan çıkan baca gazları ise hacimce %12-14 CO₂, %8-10 H₂O, %3-5 O₂ ve %72-77 N₂ içerebilir. Baca gazlarının fırın çıkış sıcaklığı genellikle 1200 °C civarında olup, ısı transferi yolu boyunca kademeli olarak azalır. Baca gazlarının sıcaklığı ise baca çıkışında 150 °C civarındadır. Kirlilik kontrol teknolojileri partikül madde, SO_x ve NO_x'i etkili bir şekilde ortadan kaldırabilir. Ancak H₂O ile O₂ ve CO₂ büyük ölçüde değişmeden kalmaktadır (Park *et al.* 2004).

Farklı yakıtların içerdiği kükürt miktarı büyük ölçüde değişir. Kömür, örneğin, % 0,5 ile %5 arasında değişirken fuel oil %1 ile %4 arası bir kükürt içeriğine sahip olabilir. Kazanlarda yakılan doğal gaz genellikle az miktarda kükürt içerir. Bazı sahalardan gelen doğal gaz kayda değer miktarda H₂S içermesine rağmen, bu genellikle üretici tarafından giderilir. Genel bir kural olarak, yakıttaki kükürdün %90'ı veya daha fazlası baca gazında kükürt oksit şeklinde bulunur. Tipik olarak, SO₂'nin baca gazı konsantrasyonu hacimce %0,1 ile %0,25 arasındadır. Ayrıca SO₂'nin bir kısmı SO₃'e dönüşür. Dönüşüm oranının genel olarak, %1 ile %5 arasında olduğu ifade edilmektedir (Coykendall 1962).

Baca gazındaki SO₂ sulu ortamlarda çözündüğünde, sıvı faz boyunca dengede olan Şekil 7'deki I ve II reaksiyonları gerçekleşir. Bu iki ani, tersinir reaksiyon, SO₂(aq)'nın HSO₃⁻ ve SO₃²⁻ formlarında taşınmasına izin vererek SO₂'nin sıvı faz kütle taşınımını artırır. Üretilen HSO₃⁻ iyonları, yeterli O₂ (aq) bulunması durumunda, reaksiyon III'te verilen SO₄²⁻ iyonlarına oksitlenebilir. Buradaki oksijen emicideki baca gazından ve/veya havadan çekilir (Kiil *et al.* 1998).

Proses koşullarına bağlı olarak, reaksiyon hızı O₂ sıvı fazda kütle transferi ve/veya reaksiyon kontrollü olabilir. SO₂ absorpsiyonundan ve HSO₃⁻ oksidasyonundan üretilen H⁺ iyonları oksitli bileşikler ile reaksiyona girer, böylece çözülmüş katyonlar üretilir. Çözünme süreci, çoğunlukla sıvı yığında bulunan çeşitli iyonların katılımıyla kütle transferi kontrollüdür. Reaksiyon V'de verilen CO₂'nin ayrışması reaksiyonu düşük bir hıza sahiptir. CO₂ ve O₂'nin nispeten düşük çözünürlükleri nedeniyle bu proses sıvı fazda kütle transfer kontrollü olarak kabul edilebilir (Levenspiel 1993).



Şekil 7. Sulu ortamda bacı gazının reaksiyonları (Kiil *et al.* 1998)

Literatür Özeti

Bu kısımda, katot materyallerinin farklı reaktiflerle çözüldürülmesi ile ilgili çalışmalar özetlenmiştir.

Lityum iyon pillerin katot aktif maddelerinden Co, Mn, Ni ve Li gibi değerli metallerin geri kazanımına yönelik yapılan bir çalışmada 4 M hidroklorik asit çözeltisi, 80 °C liç sıcaklığı, 1 saat liç süresi ve 0,02 gmL⁻¹ katı-sıvı oranı ile %95'in üzerinde bir liç verimine ulaşılmıştır. Karışımın geri kazanım işlemi için önce liç çözeltisindeki Mn seçici olarak reaksiyona sokulmuş ve bir KMnO₄ reaktifi ile de reaksiyon tamamlanmıştır. Ortamdaki Mn, MnO₂ ve mangan hidrosit olarak geri kazanılmıştır. Daha sonra liç çözeltisindeki Ni seçici olarak ekstrakte edilmiş ve dimetilglioksim ile ayrılmıştır. Son olarak, pH=11 yapmak için sulu çözeltiliye 1 M sodyum hidrosit çözeltisi eklenmiştir. Sulu çözeltilide kalan Li, doymuş bir Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilerek Li₂CO₃ olarak geri kazanılmıştır. Lityum, mangan, kobalt ve nikel geri kazanım verimleri sırasıyla ağırlıkça %96,97; %98,23; %96,94 ve %97,43 olarak bulunmuştur (Wang *et al* 2009).

Huang *et al.* (2016) tarafından yapılan bir çalışmada, atık Li-iyon pilin farklı katot çeşitlerinden Fe, Mn ve Li'nin geri kazanılması için üç aşamalı bir süreç önerilmiştir. İlk adımda metaller, 6,5 M HCl kullanılarak katottan ekstrakte edilmiştir. Hacimce %15'lik H₂O₂ yardımıyla, L16 ortogonal tasarımı ile elde edilen optimize edilmiş koşullar şu şekilde bulunmuştur: Çözünme sıcaklığı 60 °C, liç süresi 2 saat, katı/sıvı oranı 1:5 ve karıştırma hızı 1000 devir/dakika şartlarında Li, Fe ve Mn'nin liç verimliliği sırasıyla %92,15±0,25, %91,73±0,17 ve %89,95±0,11 olarak elde edilmiştir. İkinci adımda ise Fe iyonları seçici olarak ayrılmış ve iyon flotasyonu ile geri kazanılmıştır. Üçüncü adım için, Mn ve Li iyonları sırasıyla KMnO₄ ve Na₃PO₄ kullanılarak seçici olarak çöktürülmüştür. Mn için tavsiye edilen çöktürme koşulları, denge pH'ı 2 ve KMnO₄ miktarı 0,35 M iken Li'nin uygun çökelme koşulları ise denge pH'ı 7 ve Na₃PO₄ miktarı 0,20 M olarak bulunmuştur. Li, Fe ve Mn'nin geri kazanımları sırasıyla %80,93±0,16, %85,40±0,12 ve %81,02±0,08 olarak bulunmuştur. Bu metal ürünlerin (FeCl₃, MnO₂/Mn₂O₃ ve Na₃PO₄) dikkate değer ekonomik ve çevresel faydalar sağlayabileceği ifade edilmiştir.

Diğer bir çalışmada konsantre sülfürik asit (18,4 M H₂SO₄) çözeltisi hem liç maddesi hem de ayırma maddesi olarak kullanılmıştır. Katot malzemelerinin Al folyolardan tamamen ayrılması ve Li'nin tamamen liç edilmesi 80 °C'de 1 saat süreyle ve 800 g/L katı/sıvı oranı koşullarında gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar altında, Co, Ni ve Mn'nin liç verimleri sırasıyla %23,2, %25,6 ve %18,3'e ulaşmıştır. Konsantre sülfürik asit, katot malzemelerinin ve bağlayıcı olarak kullanılan PVDF'in (poliviniliden diflorür) yapılarını bozar ancak pasivasyon filmi oluşturarak Al'nin çözünmesini önler, bu ise katot malzemelerinin Al folyolarından ayrılmasına ve Al folyo kaybı olmamasına katkıda bulunur. Al folyoların çıkarılmasından sonra kalan süspansiyonu daha fazla çözmek için hacimce %4,5 H₂O₂ çözeltisi eklenmiştir. Katot malzemelerindeki Ni, Co ve Mn metallerini tamamen çözüme almak için 70 °C'de 70 dakika boyunca liç işlemi yapılmıştır. 1 kg katot parçasının liç edilmesi için tüketilen H₂SO₄ miktarı 23 mol olup, geleneksel asit liç işlemi için gerekli asit tüketiminden daha azdır. Yüksek saflıkta Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂ ve Li₂CO₃ elde etmek için liç çözeltisi adım adım çöktürülür. Elde edilen Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}(OH)₂ ve Li₂CO₃, çok iyi bir elektrokimyasal performansla LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ malzemelerine rejenere edilebilmiştir (Fan et al 2021).

Wang *et al.* (2019) LiCoO₂ katot materyalinin metansülfonik asit ile çözündürülmesini incelemiştir. Bu çalışmada biyolojik olarak parçalanabilen ve kuvvetli bir asit olan metansülfonik asidin atık LiCoO₂ pil malzemelerinin geri dönüştürülmesi için etkili bir liç reaktifi olduğu gösterilmiştir. 20 gL⁻¹lik LiCoO₂ tozlarını işlemek için hacimce %0,9 H₂O₂, 1 M organik asit konsantrasyonu ve 70 °C sıcaklık optimum değerleri uygulandığında, lityum

ve kobalt dahil değerli metaller 60 dakika sonra yaklaşık %100' lük liç verimliliği ile tamamen geri kazanılabilmektedir. Önerilen organik asit ayrıca diğer birçok organik asitle (örn. sitrik asit, malonik asit, süksinik asit, oksalik asit) karşılaştırıldığında mükemmel liç performansı sergilemiştir. Bu da asitliğin liç prosesinde çok önemli bir rol oynadığını düşündürmektedir. Yazarlara göre, organik asitlerin pKa değerleri, gelecekteki çalışmalarda uygun liç maddelerinin seçilmesi için önemli göstergelerden biri olarak kabul edilebilir. Önemli bir başka avantaj hidrotermal yöntem ve ısı işlem sayesinde liç çözeltisi, lityum iyon piller için yüksek performanslı elektrot malzemeleri olarak Co_3O_4 ve LiCoO_2 'yi yeniden üretmek için doğrudan kullanılabilir.

Nayaka *et al.* (2016a) tarafından 0,5 M glisin ve 0,02 M askorbik asit karışımı liç reaktifi olarak kullanılmış ve LiCoO_2 katot materyalinin çözündürülmesi araştırılmıştır. Hem glisin hem de askorbik asit kullanıldığında Co'nun yüksek verimle geri kazanılması mümkün olmuştur. 0,5 M glisin, 0,02 M askorbik asit ve 0,2 g LiCoO_2 ile 80 °C ve 6 saatte yapılan deneyler Co'nun %95'ten fazlasının geri kazanımı ile sonuçlanmıştır. Bu hidrometalurjik işlemin basit, çevre dostu ve kullanılmış LIB'lerden kobaltın geri kazanılması için tatmin edici olduğu ifade edilmiştir.

Nayaka *et al.* (2018) tarafından etkili ve çevre dostu bir geri dönüşüm süreci olduğu düşünülen değerli metalleri geri kazanmak için 0,1 M sitrik asit (CA), 0,1 M tartarik asit (TA) ve 0,02 M askorbik asit (AA) karışımı gibi hafif organik asitlerin lityum iyon pillerin LiCoO_2 katot tozlarından elde edilmesi incelenmiştir. 80°C'de 6 saatte Li'nin neredeyse tamamının ve Co'nun da yaklaşık %90'ının çözündüğü tespit edilmiştir. İndirgeyici ajan askorbik asit (AA), çözünmüş Co(III)'ü Co(II)'ye dönüştürmüş böylece Co'nun Co(II)-oksalat şeklinde seçici olarak geri kazanılması mümkün olmuştur. Bu hafif organik asitler, mineral asitlerin aksine çevreye zararsızdır.

Patil *et al.* (2020) tarafından 0,1 M sitrik asit ve 0,02 M askorbik asidin karışımından elde edilen asit çözeltisi ile atık LIB'lerin LiCoO_2 katot materyalinden Li ve Co'nun geri kazanılması için mikrodalga destekli çözünme işlemi incelenmiştir. Geleneksel yöntemde, 80 °C'de bir askorbik asit (AA) ve sitrik asit (CA) karışımı kullanarak Li ve Co'nun yaklaşık %90'ını geri kazanmak için yaklaşık 6 saat gerekmektedir. Bu çalışmada ise mikrodalga (180 W) destekli çözünme ile yaklaşık 25 dakikada Li ve Co'nun %85'inden fazlası elde edilmiştir. Böylece, mikrodalga destekli hidrometalurjik yöntemin, harcanan LIB'lerden Li ve Co'yu geri kazanmak için basit ve hızlı bir proses olduğu bulunmuştur.

Başka bir çalışmada fosforik asit ve sitrik asit karışımından elde edilen bir asit çözeltisi kullanılarak Li-iyon bataryalardan çıkarılan $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ katot

malzemelerinin geri dönüştürülmesi için yeni bir hidrometalurjik süreç oluşturulmuştur. Katot malzemesi ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$) 0.2 M fosforik asit (liç maddesi) ve 0.4 M sitrik asit (liç maddesi ve indirgeyici) içeren karışık bir asit çözeltisi içinde 30 dakika boyunca 90°C 'de çözdürülmüştür ve liç verimlilikleri sırasıyla Li için % 100, Ni için % 93,38, Co için % 91,63 ve Mn için % 92,00 olarak bulunmuştur. Bu liç yöntemi, düşük asit tüketimi, kısa liç süresi ve ekstra indirgeyici eklemeye gerek olmaması gibi avantajlara sahiptir (Zhuang *et al.* 2019).

Zhang *et al.* (2015) tarafından yapılan bir çalışmada hacimce % 4 hidrojen peroksit (H_2O_2) ve biyolojik olarak parçalanabilen hacimce 3 M trikloroasetik asidin (TCA) karıştırılmasıyla elde edilmiş yeni asit karışımı ile $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 'yi çözdürmek amaçlanmıştır. 3,0 M TCA, hacimce %4 H_2O_2 , 60°C 'de 30 dakikalık optimal liç koşulları altında yapılan bir denemede Ni, Co, Mn ve Li'nin liç verimlilikleri sırasıyla %93,0, %91,8, %89,8 ve %99,7 olarak bulunmuştur. Ni, Co, Mn ve Li'nin liçi için görünen aktivasyon enerjileri sırasıyla 44,51, 44,79, 43,81 ve 28,00 kJ/mol olarak belirlenmiştir ve bu liç işlemi sırasında yüzey kimyasal reaksiyonunun, hızı kontrol eden adım olduğu tespit edilmiştir.

Kullanılmış lityum iyon pillerden (LIB'ler) kobalt oksalatın geri kazanılması için alkali liç ve ardından indirgeyici asit liç, solvent ekstraksiyonu ve kobalt oksalatın kimyasal birikimi aşamalarını içeren bir hidrometalurjik proses teklif edilmiştir (Chen *et al.* 2011). Bu çalışmada toz haldeki aktif katot malzemesi ilk olarak alüminyumun seçici olarak ayrılması için ağırlıkça %5 NaOH çözeltisi ile daha sonra geriye kalan kalıntı 4 M H_2SO_4 + %10 v/v H_2O_2 çözeltisi ile liç edilmiştir. Optimum şartlar katı/sıvı oranı 1:10, liç süresi 120 dakika ve sıcaklık 85°C tutulduğunda kobaltın ve lityumun liç verimleri sırasıyla %95 ve %96 olarak bulunmuştur. Liç çözeltisindeki Fe(III), Cu(II) ve Mn(II) gibi safsızlıklar pH değeri ayarlanarak çöktürülmüştür. Kobalt(II) daha sonra sabunlaştırılmış P507 (2-etilheksil fosfonik asit mono-2-etilheksil ester) ile seçici olarak saflaştırılmış ve %93 verim ve %99,9 saflık ile liç çözeltisinden oksalat şeklinde kimyasal olarak çöktürülmüştür.

Bir başka çalışmada (Nayaka *et al.* 2016b) kullanılmış LIB'lerdeki LiCoO_2 'yi çözmek için bir askorbik asit ve tartarik asit karışımı kullanılmıştır. 0,4 M tartarik asit ve 0,02 M askorbik asit karışımı ile 80°C 'de yaklaşık 5 saatteki çözündürme işlemi %97 Li ve %100 kobalt verimliliği ile sonuçlanmıştır. Çözünmüş çözeltinin UV-vis spektrumu, Co(III)-tartaratın ($\lambda_{\text{max}} \approx 512 \text{ nm}$) indirgenmesi yoluyla Co(II) tartaratın ($\lambda_{\text{max}} \approx 300 \text{ nm}$) oluşumunu doğrulamıştır. Kobalt, Co(II)-oksalat şeklinde seçici olarak çöktürülmüştür ve çözeltiden Co'nun tam bir kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Kullanılmış lityum iyon bataryalardaki $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ katot materyalinden değerli metallerin geri dönüştürülmesi için liç maddesi olarak laktik asit ve indirgeyici olarak

da H₂O₂'nin kullanıldığı bir başka çalışmada (Li *et al.* 2017) optimum çalışma şartları 1,5 M laktik asit konsantrasyonu, 20 g L⁻¹ lik katı/sıvı oranı, 70 °C'lik liç sıcaklığı, hacimce %0,5 H₂O₂ içeriği ve 20 dakikalık reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak Li, Ni, Co ve Mn'nin liç verimlerinin sırasıyla %97,7, %98,2, %98,9 ve %98,4'e ulaştığı gösterilmiştir. Elektrokimyasal analiz sonucunda rejenere edilen LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3} O₂ katot malzemesi 0,5 C'de 100 çevrim sonunda 138,2 mAh/g kadarlık yüksek bir özgül kapasiteye ve %96'lık mükemmel bir döngü performansına sahip olduğu gözlenmiştir. Daha da önemlisi, sentezlenen yeni katot materyali sol- jel yöntemi ile rejenere edildiğinden laktik asidin sol-jel yöntemi için etkili bir şelatlama maddesi olduğu kanıtlanmıştır.

Başka bir çalışmada Lee et al (2003) tarafından LiCoO₂ katot materyalinin 1 M HNO₃ ve hacimce % 1,7 H₂O₂ ile çözündürme işlemi araştırılmıştır. LiCoO₂'nin liç verimliliğinin, artan sıcaklık ve HNO₃ konsantrasyonu ile arttığı fakat artan katı/sıvı (S/L) oranıyla azaldığı gözlenmiştir. LiCoO₂'den Li ve Co, indirgeyici ajan olarak hacimce %1,7 H₂O₂ ilavesiyle %95'in üzerinde çözülmüştür. Bunun nedeni, Co³⁺'ün kolaylıkla çözülebilen Co²⁺'ye indirgenmesidir. Li ve Co için sırasıyla 11,4 ve 12,5 kcal/mol'lük aktivasyon enerjileri elde edilmiştir. Bu, LiCoO₂'nin çözünmesinin yüzey kimyasal reaksiyonu ile kontrol edildiğini gösterir. İndirgeyici ajan olarak hidrojen peroksit ilavesi ile liç verimliliği Co için % 45 ve Li için % 10 artmıştır. Bu davranışın Co³⁺'ün Co²⁺'ye indirgenmesinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Co ve Li'nin liç verimi, artan HNO₃ konsantrasyonu, sıcaklık ve hidrojen peroksit konsantrasyonu ve azalan S/L oranı ile artmıştır. Liç için optimum koşullar, 1 M HNO₃, 10 ile 20 g/L S/L oranı, 75 °C sıcaklık ve hacimce %1,7 H₂O₂ ilavesi olmuştur.

Katot malzemelerinden LiCoO₂, Co ve Li'nin ultrasonik yıkama, kalsinasyon ve organik asit liç kombinasyonu ile geri kazanılması için yeni bir proses araştırılmıştır (Li et al 2012). Askorbik asit, Co geri kazanım verimliliğini artırmak için hem indirgeyici madde hem de liç reaktifi olarak kullanılmıştır. 1,25 M askorbik asit çözeltisi, 70 °C' lik liç sıcaklığı, 20 dakikalık liç süresi ve 25 g/L'lik katı-sıvı oranı ile Co için %94,8 ve Li için %98,5'e varan liç verimlilikleri elde edilmiştir. Askorbik asidin yapısı temel alınarak asit liç reaksiyon mekanizması öncelikle incelenmiştir. Kullanılmış LIB'lerden değerli metalleri geri dönüştürmek için bu çalışma verimli bir yol sunmaktadır.

Li *et al.* (2010), kullanılmış LIB'lerdeki LiCoO₂ katot materyalinden Li ve Co'nun geri kazanılması için hidrojen peroksit ilavesiyle DL-malik asiti reaktif olarak kullandıkları bir hidrometalurjik yöntem araştırmışlardır. Bulgularına göre, DL-malik asit konsantrasyonu hem Co hem de Li'nin liç verimini büyük ölçüde etkilemiştir. Reaksiyon süresi ve sıcaklıktaki artış, Li ve Co'nun liç verimini de artırmıştır. Çözünmeyi hızlandırmak için H₂O₂ gibi

indirgeyici bir reaktifin kullanılmasının gerekli olduğu bulunmuştur. Kimyasal tüketimi ve liç verimi göz önünde bulundurularak atık LiCoO_2 'den kobalt ve lityum liçingi için en iyi koşullar şu şekilde belirlenmiştir: 1,5 M DL-malik asit, hacimce %2,0 hidrojen peroksit, 90 °C liç sıcaklığı, 20 g/L'lik katı/sıvı oranı ve 40 dakika liç süresi. Bu şartlarda liç verimlilikleri sırasıyla Li ve Co için ağırlıkça %100 ve %90 olarak bulunmuştur.

Bir başka çalışmada, 1M okzalik asit ve hacimce %15 hidrojen peroksitten oluşan bir karışımla yapılan liç işleminde, kullanılmış LIB'lerdeki LiCoO_2 katot materyalinden kobalt ve lityumun geri kazanılması araştırılmıştır. Liç işlemi için en uygun parametreler 150 dk liç süresi, 95 °C liç sıcaklığı, 15 g/L katı/sıvı oranı ve 400 devir/dakika karıştırma hızı olarak tespit edilmiş olup bu şartlarda atık LIB'lerden lityum ve kobalt geri kazanım oranı sırasıyla yaklaşık %98 ve %97 olarak bulunmuştur (Zeng et al 2015).

Atık lityum iyon pillerdeki LiCoO_2 katot materyalinden lityum ve kobaltın geri kazanılması için doğal organik asit liçi içeren bir hidrometalurjik yöntem (Li et al 2015) geliştirilmiştir. Bu çalışmada süksinik asit liç maddesi olarak, H_2O_2 ise indirgeyici olarak kullanılmıştır. Liç reaktifi 1,5 M süksinik asit ile hacimce %4 H_2O_2 karıştırılarak hazırlanmıştır. Bu liç işleminin optimum koşulları 15 g/L katı/sıvı oranı, 70 °C sıcaklık ve 40 dakika liç süresi olarak belirlenmiştir. Sonuçlar, kobaltın neredeyse tamamının ve lityumun ise %96'sından fazlasının optimum koşullar altında geri kazanıldığını göstermektedir. Bu koşullar altında daha düşük enerji tüketimi ve daha az kimyasal madde tüketimi ile daha iyi liç yüzdesine ulaşıldığı ifade edilmiştir.

Başka bir çalışmada kullanılmış Li-iyon pillerden (LIB'ler) toplanan katodik aktif malzemenin (LiCoO_2) geri kazanımı için 0,1 M iminodiasetik asit (IDA) ve 0,01 M maleik asit (MA) gibi hafif organik asitler kullanılmıştır. IDA veya MA'nın biraz fazlasında (stoikiometrik gereklilikten daha fazla) 80°C'de 6 saat boyunca yapılan deneyde Co ve Li'nin neredeyse tamamının çözüldüğü gözlenmiştir. İndirgeyici ajan olarak 0,02 M askorbik asit (AA) kullanılmış ve kullanılan AA'nın, çözülmüş Co(III)'ü Co(II)-L'ye (L = IDA veya MA) dönüştürdüğü tespit edilmiştir. Böylece Co'nun, Co(II) okzalat şeklinde seçici olarak geri kazanılması mümkün olmuştur. Co(III) ve Co(II)-L'nin oluşumunun çözünme süresinin bir fonksiyonu olduğu, çözülmüş çözeltinin UV-vis. spektrumlarından açıkça görülmüştür. Bu nedenle, burada indirgeyici-kompleksleştirici çözünme mekanizmasının gerçekleştiği öngörülmüştür. Bu çalışma için en uygun parametreler 80 °C sıcaklık ve 360 dakika liç süresi olarak belirlenmiştir. Bu hafif organik asitler, mineral asitlerin aksine çevreye zararsız olduğundan tercih edilmiştir (Nayaka et al 2016).

Yukarıda bahsi geçen çalışmaların tamamının bir özeti Tablo 5’te verilmiştir. Tabloda her bir çalışmada kullanılan reaktifler ve çalışma sonunda ulaşılan çözünme yüzdeleri gösterilmiştir.

Tablo 5. Atık LIB’ler Üzerine Daha Önce Yapılmış Liç Çalışmaları (Reaktifleri ve Koşulları)

Katot materyali	Reaktifler	Koşullar	Sonuç liç verimliliği (%)	Referanslar
LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄ ve LiCo _{1/3} Ni _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	4 M HCl S/L= 0,02 g/ml	80 °C, 60 dk	%96.97 Li %98.23 Mn %96.94 Co %97.43 Ni	Wang R. C. et al 2009
LiFePO ₄ ve LiMn ₂ O ₄	6.5 M HCl + 5 vol. % H ₂ O ₂	30 °C, 60 dk	% 74.1 Li	Huang, Y. et al 2016
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	18,4 M H ₂ SO ₄ S/L = 800 g/L	80 °C, 60 dk	% 100 Li % 25,6 Ni %23,2 Co % 18,3 Mn	Fan, X. et al 2021
LiCoO ₂	1 M Metansülfonik asit % 0.9 H ₂ O ₂ , S/L= 20 g/L	70 °C , 60 dk	%100 Li %99.4 Co	Wang <i>et al.</i> 2019
LiCoO ₂	0.1 M Sitrik asit 0.02 M Askorbik asit , S/L =20 g/L	80 °C , 360 dk	%91 Co %94 Li	Patil <i>et al.</i> 2020
LiCoO ₂	0.1 M Sitrik asit 0.1 M Tartarik asit 0.02 M Askorbik asit	80 °C , 360 dk	%86 Co %98 Li	Nayaka <i>et al.</i> 2018
LiCoO ₂	0.5 M Glisin 0.02 M Askorbik asit, S/L= 20 g/L	80 °C , 360 dk	>%95 Co	Nayaka <i>et al.</i> 2016a
LiNi _{0.5} Co _{0.2} Mn _{0.3} O ₂	0.2 M Fosforik asit 0.4 M Sitrik asit S/L= 20 g/L	90 °C , 30 dk	%100 Li %93.38 Ni %91.63 Co %92 Mn	Zhuang <i>et al.</i> 2019
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	3 M Trikloroasetik asit 0.4 M Sitrik asit %4 H ₂ O ₂ +1.5 M Sodyum sülfat + 2M Sodyumtiyosülfat	60 °C , 30 dk	%99.7 Li %93 Ni %91 Co %89.8 Mn	Zhang <i>et al.</i> 2015
LiCoO ₂	0.02 M Askorbik asit 0.4 M Tartarik asit	80 °C , 300 dk	%100 Co %97 Li	Nayaka <i>et al.</i> 2016b
LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂	1.5 M Laktik asit %0.5 H ₂ O ₂ S/L=20 g/L	70 °C , 20 dk	%97.7 Li %98.2 Ni %98.9 Co %98.4 Mn	Li <i>et al.</i> 2017
LiCoO ₂	0.7 M hafif fosforik asit % 4 H ₂ O ₂ S/L=20 g/L	40 °C , 60 dk	%99 Co	Pinna <i>et al.</i> 2017
LiCoO ₂	1 M HNO ₃ %1.7 H ₂ O ₂ S/L=20 g/L	75 °C , 60 dk	%85 Co %85 Li	Lee and Rhee 2003
LiCoO ₂	4 M H ₂ SO ₄ %10 H ₂ O ₂ S/L = 10 g/L	85°C , 120 dk	%96 Li %95 Co	Chen <i>et al.</i> 2011
LiCoO ₂	1.25 M Askorbik asit	70°C , 20 dk	%98 Li %95 Co	Li <i>et al.</i> 2012
LiCoO ₂	1.25 M Sitrik asit % 1 H ₂ O ₂	90°C , 30 dk	% 100 Li % 90 Co	Li <i>et al.</i> 2010

Tablo 5. (Devamı)

LiCoO ₂	1.5 M Malik asit %2 H ₂ O ₂	90°C , 40 dk	% 100 Li % 90 Co	Li & Zhang 2010
LiCoO ₂	1.5 M Aspartik asit % 4 H ₂ O ₂	90°C , 120 dk	% 60 Li % 60 Co	Li <i>et al.</i> 2013
LiCoO ₂	1 M okzalik asit % 15 H ₂ O ₂	80°C , 120 dk	% 98 Li % 68 Co	Zeng & Shen 2015
LiCoO ₂	1.5 M süksinik asit % 4 H ₂ O ₂	70°C , 40 dk	%96 Li %100 Co	Li <i>et al.</i> 2015
LiCoO ₂	0.1 M iminodiasetik asit 0.02 M Askorbik asit 0.01 M maleik asit	80 °C , 360 dk	%99 Li %91 Co	Nayaka <i>et al.</i> 2016

MATERYAL VE METOD

Materyallerin Temini ve Hazırlanması

Yapılan çalışmada, farklı ticari markalara ait (Tablo 6) atık cep telefonu bataryaları kullanılmıştır. Bataryalar lokal telefon tamircilerinden temin edilmiştir. Çalışmada toplam ağırlıkları 16,540 kilograma ulaşan 505 adet atık LIB kullanılmıştır (Şekil 8).



Şekil 8. Çalışmada kullanılan atık LIB'ler

Tablo 6. Atık Bataryaların Üretici Firmalar Açısından Sınıflandırılması

Batarya Markası	Batarya Sayısı
Samsung	142
Iphone	100
Huawei	16
LG	13
Nokia	14
General Mobile	9
Ferro(Ultra Power by Ferro)	49
Original	22
ACL	16
Vestel	4
Diğer Markalar	120

Atık Bataryaların Sökülmesi ve Çözündürme İşlemine Hazırlanması

Atık lityum iyon bataryalardaki katot aktif maddesini elde etmek amacıyla bir dizi ön işlem uygulanmıştır. Ön işlem üç ana adımdan oluşur: Deşarj, sökme ve ayırma.

Deşarj

Kullanılmış atık LIB'ler güvenlik sorunlarına neden olabilecek artık enerjiyi içlerinde barındırırlar. Kısa devre veya kendi kendine ateşleme gibi sorunlar ortaya çıkabilir. Bu nedenle pilleri deşarj etmek gerekir. En yaygın deşarj etme yöntemlerinden biri pilleri bir tuz çözeltisinde bekletmektir. Bu çalışmada kullanılmak üzere % 2'lik NaCl çözeltisi hazırlanmıştır. Bataryalar bu tuz çözeltisi içerisinde 24 saat boyunca bekletilerek deşarj edilmiştir (Şekil 9a).

Belirlenen süre sonunda tuz çözeltisinden çıkarılarak 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır (Şekil 9b).



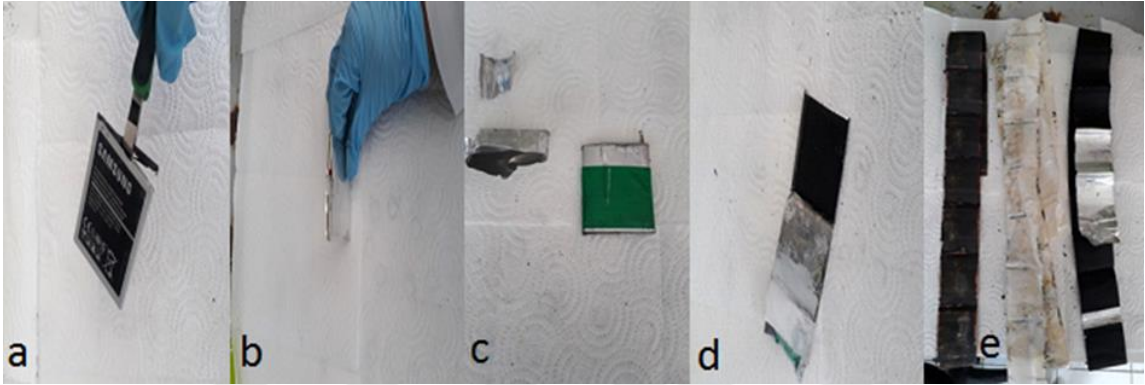
Şekil 9. (a)Atık bataryaların deşarj edilmesi, (b) deşarj edilen bataryaların kurutulması

Sökme

Açık havada kurutma işleminden sonra sökme işlemine geçilmiştir. Bu aşamada bataryaların metal kasaları manuel olarak açılmıştır. İçerideki rulolar kasadan çıkarılarak anot, katot ve seperatör parçaları birbirinden ayrılmış ve bu sürece ait görsel Şekil 10'da verilmiştir. Ayrılan bileşenler katot, anot, seperatör, batarya yönetim sistemi (BMS) ve kasa olarak ayrı ayrı sınıflandırılmıştır. Her bir bileşenin ağırlıkları tartılmış ve demonte işleminden önce ölçülen toplam ağırlıktan çıkartılarak elektrolit kütlesi yaklaşık olarak hesaplanmıştır. Batarya bileşenlerinin kütleleri ve kütlece oranları Tablo 7' de verilmiştir.

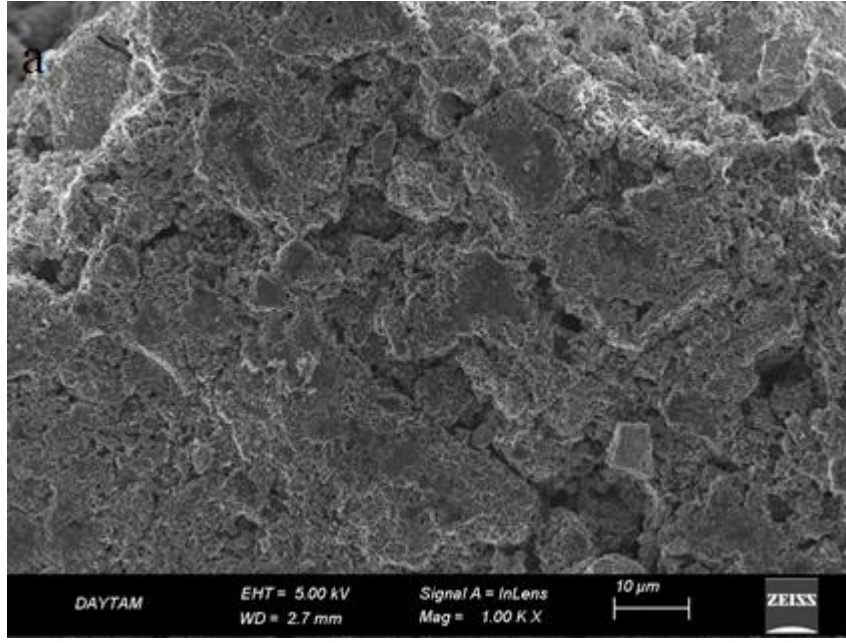
Tablo 7. Demonte Edilen Batarya Bileşenlerinin Kütleleri ve Kütlece Yüzdeleri

Batarya bileşenleri	Ağırlık oranı(kg)	% Oranları
Katot	6,18	% 37,36
Anot	5,94	% 35,91
Seperatör	0,80	% 4,84
BMS	0,60	% 3,63
Dış kasa	1,88	% 11,37
Elektrolit kütlesi	1,14	% 6,89
Toplam	16,54	-

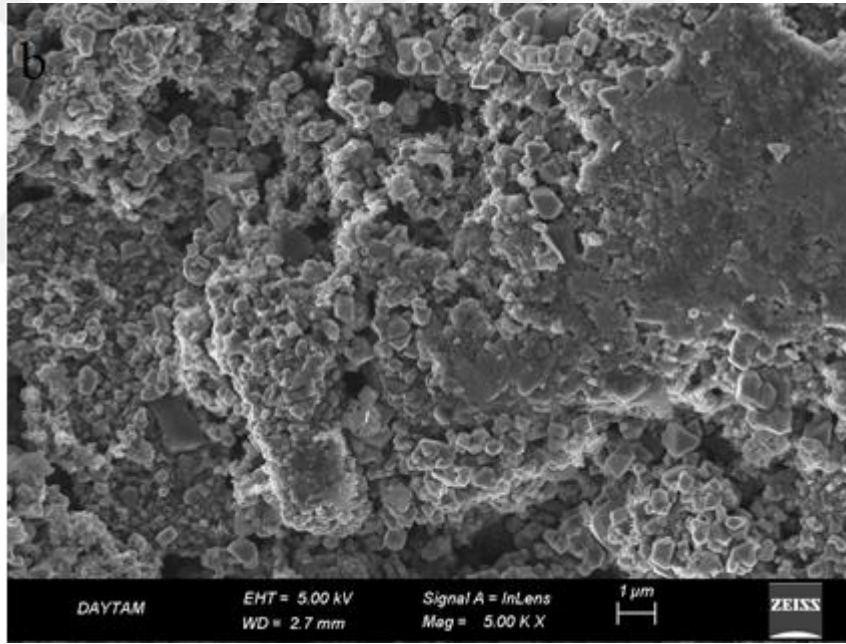


Şekil 10. (a) Kasanın açılması, (b) - (c) rulonun çıkarılması, (d) rulonun açılması , (e) bileşenlerin birbirinden ayrılması

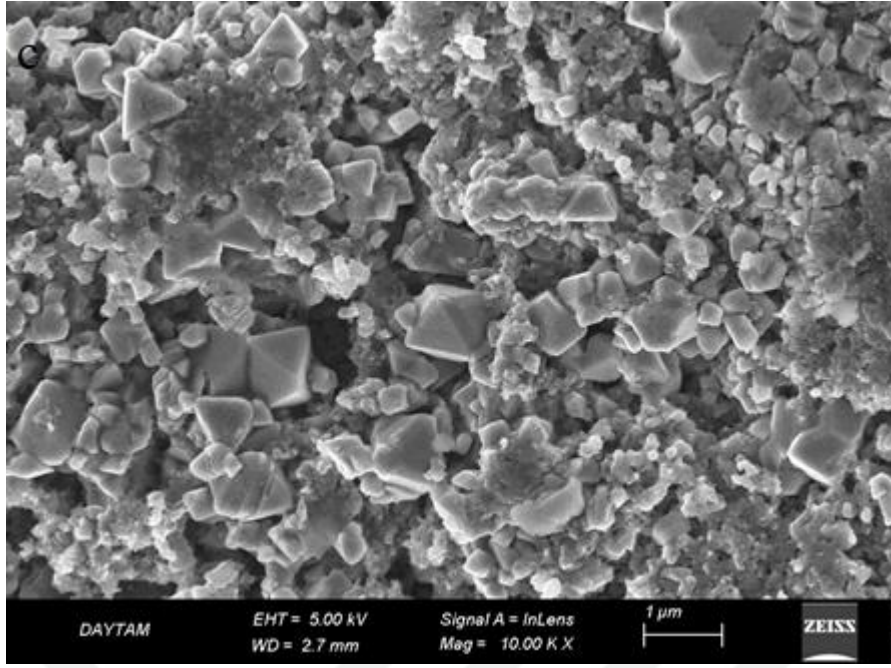
Sökme ve sınıflandırma işleminin ardından katot aktif maddesi, morfolojisini gözlemek amacıyla X-ray ve SEM analizlerine tabi tutulmuştur. Şekil 11 (a-d)'de büyütme oranı giderek artan şekilde verilen SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi mikro boyutta katot materyali büyük hacimli kübik kristaller ve daha küçük hacimli küresel yapıların heterojen bir şekilde birleşiminden oluşmaktadır. Şekillerde görülen hedral kristaller LiMO_2 ($M=\text{Co, Ni, Mn, Al vb.}$) gibi metal oksitlerdir. Daha küçük küresel yapılar ise bağlayıcı (binder), grafit ve karbon siyahı gibi katkı maddeleri olup şekillerde bu maddelerin kısmen aglomera oldukları gözlenmektedir.



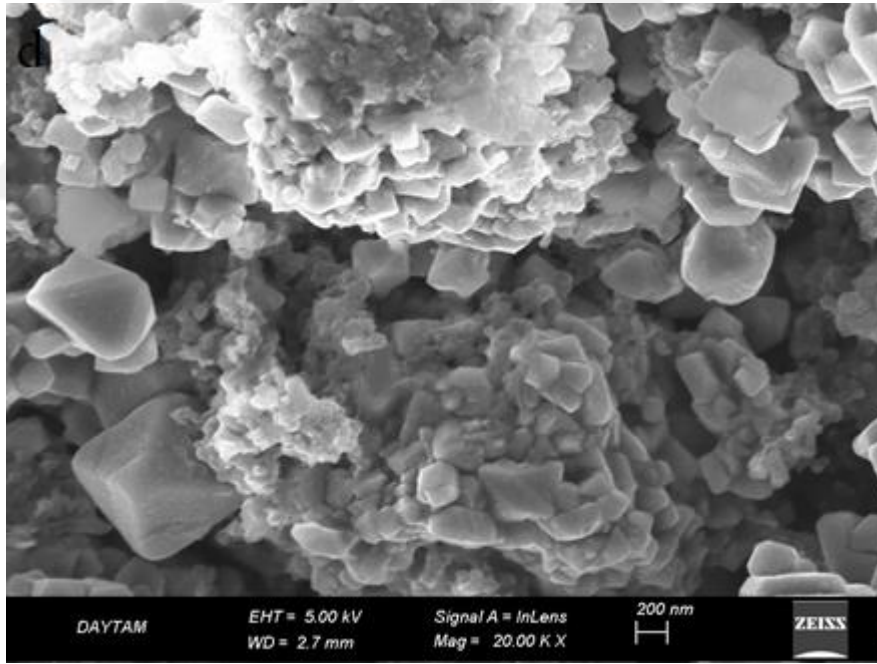
Şekil 11a. Katot materyalinin yanmadan önceki 1000 x büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 11b. Katot materyalinin yanmadan önceki 5000 x büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 11c. Katot materyalinin yanmadan önceki 10 000 x büyütülmüş SEM görüntüsü



Şekil 11d. Katot materyalinin yanmadan önceki 20 000 x büyütülmüş SEM görüntüsü

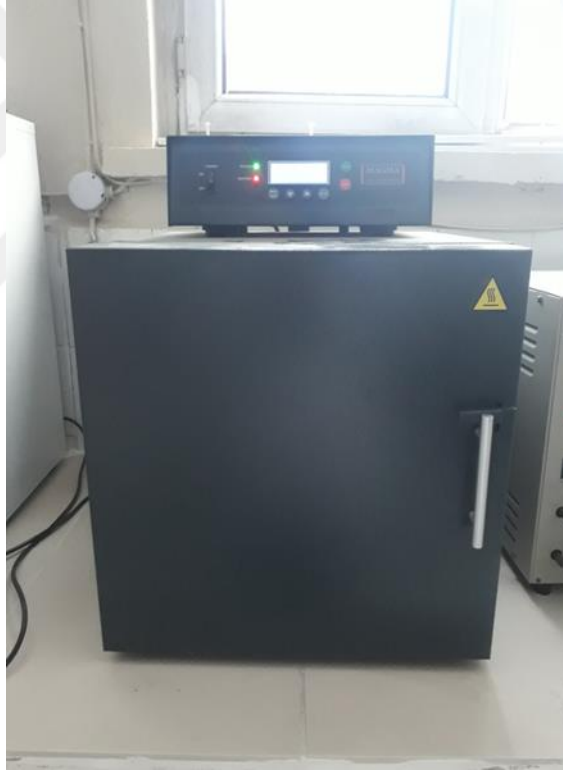
İlk olarak atık pillerden elde edilen katot materyalinin alüminyum folyodan ayrılması yoluna gidilmiştir. Bu amaçla piller tek tek sökülerek anot, katot gibi bileşenlerin işlemin başlangıcında birbirinden ayrılması tercih edilmiştir. Burada geliştirilecek olan proseste katodun reaktifte karşı tek başına davranışının incelenmesi amaçlanmıştır.

Ayırma

Katot aktif maddesinin folyodan ayrılması

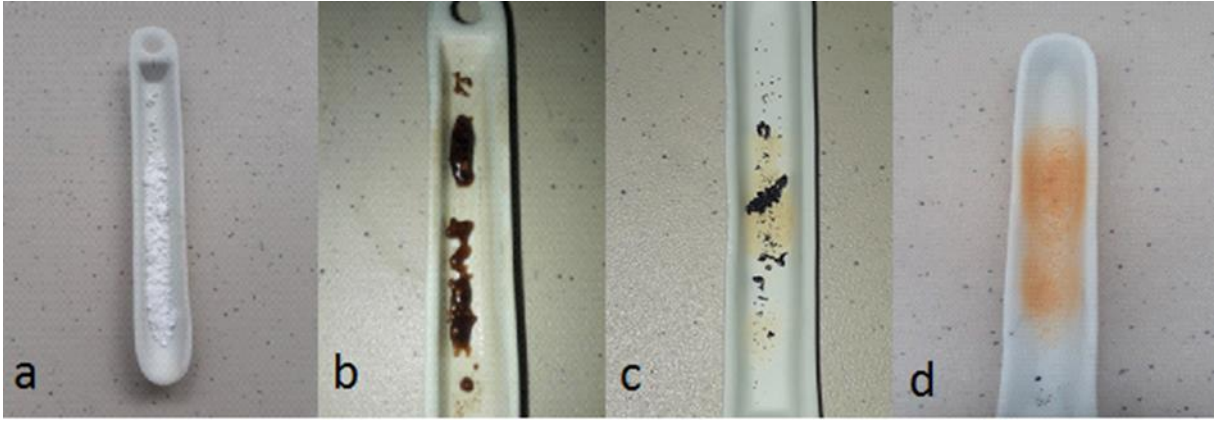
Ticari LIB'lerde katot materyali ince bir tabaka halinde alüminyum folyoya lamine edilmiştir. Batarya üretiminde aktif maddenin folyoya tutturulması için yapıştırıcı olarak (binder) genellikle iletken bir polimer olan poliviniliden florür (PVDF) kullanılır. Aktif materyalin alüminyum folyodan ayrılması için bu yapıştırıcının uzaklaştırılması gerekir. Bu işlem için genellikle bir organik ya da alkali çözücü ile çözme veya ısı ile ayırma olmak üzere başlıca üç yöntem kullanılmaktadır.

Bu çalışmada katot materyalini alüminyum folyodan ayırmak için ısı ile işlem kullanılmıştır. Bu yöntemde katot materyalini alüminyum folyoya bağlayan poliviniliden florür (PVDF) bağlayıcı (binder), kül fırınında yakılarak ortamdan uzaklaştırılmıştır (Şekil 12).



Şekil 12. Yakma işleminin gerçekleştirildiği kül fırını

Bu amaçla ilk olarak PVDF'in hangi sıcaklıkta tamamen yandığını tespit etmek amacıyla saf PVDF alınarak farklı sıcaklıklarda yakılmıştır. Şekil 13'te farklı sıcaklıklarda PVDF'in yakma işlemi sonrası görüntüleri verilmiştir.



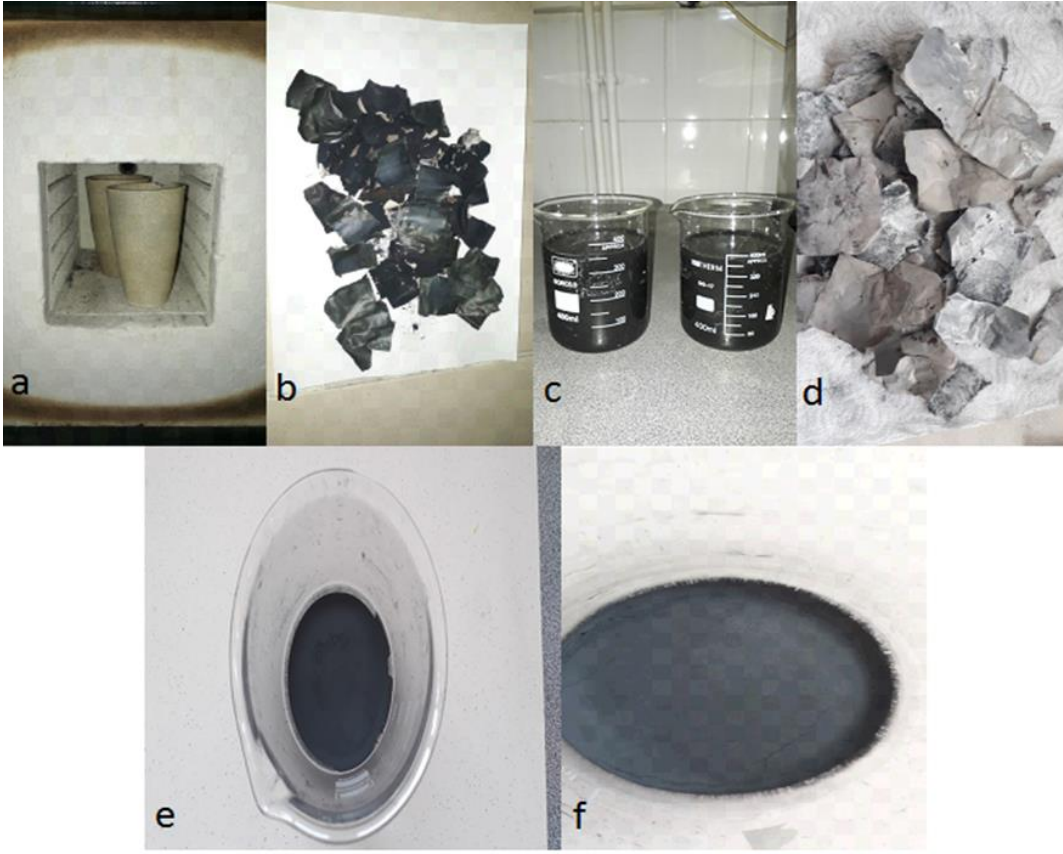
Şekil 13. (a) PVDF bağlayıcı maddesi yanmadan önce, (b) 350 °C’de yakılmış PVDF kalıntısı, (c) 450 °C’de yakılmış PVDF kalıntısı , (d) 550 °C’de yakılmış PVDF

Şekil 13’te görüldüğü gibi bağlayıcı PVDF 350, 450 ve 550 °C’lerde 3 saat süreyle yakılmıştır. İşlem sonunda 350 ve 450 °C’de PVDF tamamen yanmadığı için termal uzaklaştırma işleminde daha yüksek bir sıcaklığa ihtiyaç duyulmuştur. 550 °C ise Şekil 13 (d)’ de görüldüğü gibi 3 saat içerisinde PVDF’ in tamamı yakılarak uzaklaştırılabilmektedir. Termal ayırma işleminde katot aktif maddesinin alüminyum folyodan uzaklaştırılabilmesi için yakma işleminin, alüminyum metalinin erime sıcaklığı olan 660 °C’den daha düşük bir sıcaklıkta yapılması gerekmektedir. PVDF 550 °C’de tamamen yandığı için bu sıcaklık alüminyum folyoyu eritmeden PVDF’ in yakılması için yeterli olmuştur (Şekil 14).



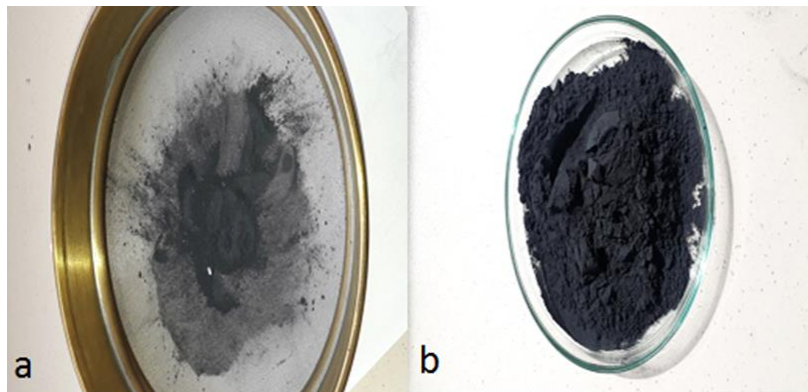
Şekil 14. 550 °C’de PVDF’in yakılmasıyla alüminyum folyodan ayrılan katot materyali

PVDF’ i yakarak uzaklaştırma işleminden sonra geri kalan kalıntı bir behere alınarak saf su ile yıkanmıştır. Yavaş bir karıştırma işlemiyle alüminyum folyo üzerindeki katot aktif maddesinin suya geçmesi sağlanmıştır. Beherdeki su buharlaştırılarak katot aktif maddesi elde edilmiştir (Şekil 15).



Şekil 15. (a) Katot materyalinin kül fırınında 550 °C'de yakılması, (b) yakma işleminden sonra katot materyali, (c) yakılan katot materyalinin saf su ile yıkanarak alüminyum folyodan ayrılması, (d) katot materyalinden ayrılmış alüminyum folyo, (e) alüminyum folyodan ayrılan katot tozlarının kurumaya bırakılması, (f) kurutulmuş toz haldeki katot aktif maddesi

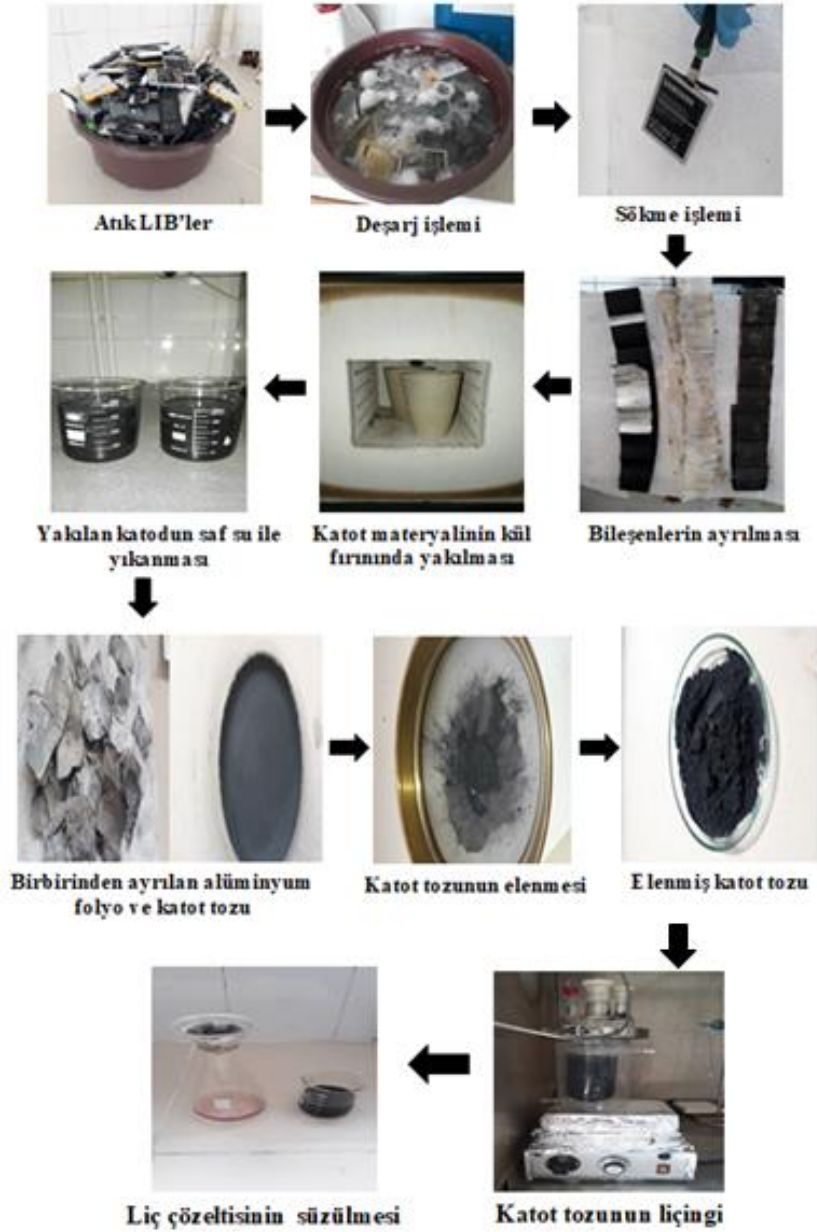
Açık havada kurutulan toz haldeki katot aktif maddesi 200 mikrometrelik elekten elenmiştir. Bazı küçük alüminyum folyo parçacıkları elek üzerinde kalmış ve katot aktif maddesinin tamamı 200 mikrometrelik elekten geçmiştir (Şekil 16).



Şekil 16. (a) Katot tozunun 200 mikronluk elekten elenmesi, (b) Eleme işleminden sonra katot

Ticari LIB'lerde katot aktif maddesinin yanı sıra PVDF, iletken karbon siyahı ve bir miktarda grafit bulunmaktadır. 550°C'de gerçekleştirilen yakma işlemi sırasında PVDF'in yanı sıra ortamda bulunan karbon siyahının da yandığı ilave denemelerle tespit edilmiştir. Bu

durumda yanmadan geri kalan maddelerin katot aktif maddesi ve çok az miktardaki grafit olacağı düşünülmüştür. Ortamda grafitin mevcut olduğu yanmadan sonra alınan SEM görüntülerinden anlaşılmıştır (Şekil 45 a-c). Şekil 17’de ise bu çalışmaya ait akış diyagramı verilmiştir.



Şekil 17. Atık LIB'lerden katot materyalinin geri kazanılması için akış şeması

Liç İşlemi

Liç işlemi öncesinde katot materyalinin bileşimini nicel olarak belirlemek amacıyla katot aktif maddesi kral suyunda çözülerek elementel olarak analiz edilmiştir. Bu işlem için 2 g katot tozu alınarak 200 mL kral suyunda 2 saat süreyle oda sıcaklığında cam bir reaktörde çözdürülmüştür. Elde edilen süzüntü 1/1 oranında seyreltilerek süzgeç kağıdı ile süzölmüş

ve süzüntüdeki metal muhtevası Agilent 7800 Qadrupole ICP–MS cihazıyla tayin edilmiştir. Test sonunda katot aktif materyalinin nicel bileşimi Tablo 8’deki gibi bulunmuştur.

Tablo 8. Katot Aktif Maddesinin Nicel Analizi

Element	Li	Co	Mn	Ni	Fe	Al
Kütlece %	4,35	23,2	11,43	3,48	0,02	0,09

Isıl işlemler sonunda elde edilen katot materyalindeki değerli metal içeriğinin kazanılması amacıyla uygun çözücüü belirlemek için ön çalışmalar yapılmıştır. Liçing işlemi için literatürde çoğu asit esaslı farklı liç reaktifleri kullanılmıştır. Bu çalışmada ise daha önce liç reaktifi olarak kullanılmamış olan farklı bir çözücü denenmiştir.

Bu işlem için kullanılan liç reaktifi baca gazının su içerisinde çözüldürülmesi ile elde edilmiştir. Kullanılan baca gazı SO₂, CO₂, O₂ ve N₂ içermektedir. Denemelerde kullanılan baca gazının bileşimi Tablo 9’da verilmiştir.

Tablo 9. Denemelerde Kullanılan Baca Gazının Bileşimi

Bileşen	% Oran (v/v)
CO ₂	13
SO ₂	3
O ₂	6,81
N ₂	77,19

Çalışmada İncelenen Parametreler ve Seviyeleri

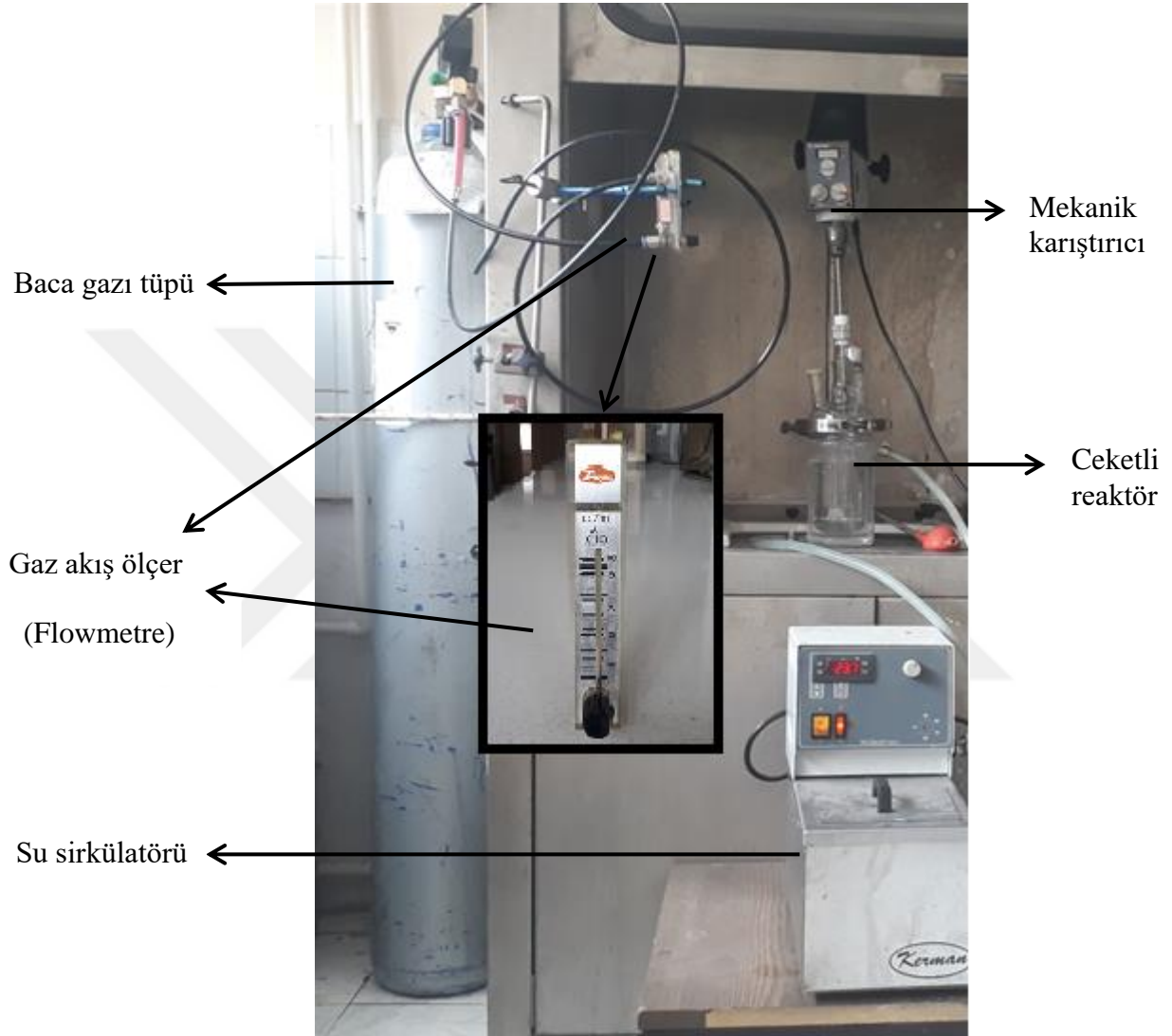
Çalışma kapsamında ön denemeler sonunda katot materyalinde bulunan değerli metallere liçing işlemi için etkin parametreler olarak reaksiyon sıcaklığı, karıştırma hızı, gaz akış hızı ve katı/sıvı oranı tespit edilmiştir. Bu parametreler ve incelenen parametre seviyeleri Tablo 10’da verilmiştir. Farklı parametre seviyelerinde elde edilen çözünme oranları farklı zamanlarda alınan numunelerle belirlenmiştir. Liçing işlemi parametrelerin etkinlik seviyesini görebilmek amacıyla elde edilen çözünme oranları grafik edilmiştir.

Tablo 10. Çalışılan Parametre ve Parametre Seviyeleri

Parametre	Parametre seviyesi
Sıcaklık, °C	25, 40, 60
Karıştırma hızı, devir/dk	200, 300, 400, 500
Gaz akış hızı, mL/dk	50, 75, 100, 200, 300
Katı /sıvı oranı, g/100 mL	1, 2, 5, 10

Deney Düzenegi

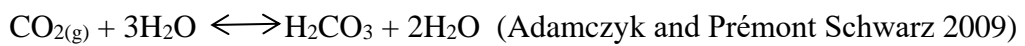
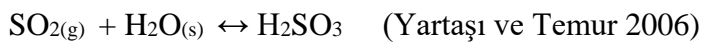
Çözündürme işleminde kullanılan deney düzenegi Şekil 18’de görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi deney düzenegi ceketli reaktör, sabit sıcaklık su sirkülatörü, mekanik karıştırıcı, baca gazı tüpü ve gaz akış hızını ölçmek için kullanılan debimetreden oluşmaktadır.



Şekil 18. Deney düzenegi

Baca Gazındaki SO₂ ve CO₂'nin Su ile Etkileşimi

Baca gazındaki SO₂ ve CO₂ sulu ortamda aşağıdaki gibi tepkimeye girer:



Baca gazının sulu ortamda çözünmesi halinde açığa çıkan sülfüroz ve karbonik asitler katot materyalini çözebilecek asidik bir ortam oluşturmaktadır. Katot materyalinde mevcut metallerin farklı parametre seviyelerinde çözünme yüzdeleri 15, 30, 60, 120, 180 ve 240. dakikalarda alınan numunelerde yapılan elementel analizlerle belirlenmiştir. Numuneler bir miktar seyreltikten sonra ICP-MS cihazında analiz edilmiştir.



ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Çözünme İşlemlerinde Kullanılan Parametreler

Yapılan ön denemeler ve literatür taraması sonucu çözünme işlemlerinde kullanılan parametreler ve seviyeleri Tablo 11’de görüldüğü gibi belirlenmiştir. Denemelerde ilgili parametre seviyelerinde çözünen metal yüzdeleri belli zaman aralıklarında tayin edilmiştir.

Tablo 11. Çözündürme işleminde incelenen parametreler ve parametre seviyeleri

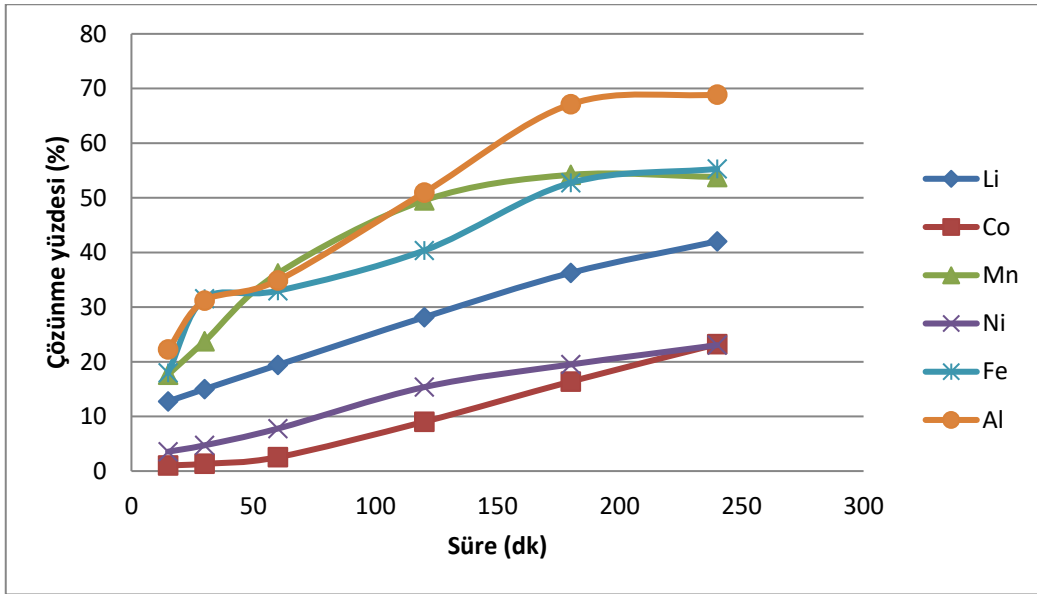
Parametreler	Değerleri
Gaz akış hızı (mL/dk)	50, 75, 100, 200, 300
Karıştırma hızı (rpm)	200, 300, 400, 500
Reaksiyon sıcaklığı (°C)	25, 40, 60
Katı/sıvı oranı (g/mL)	2/200, 4/200, 10/200, 20/200
Zaman (dk)	15, 30, 60, 120, 180, 240

Gaz Akış Hızının Etkisi

Gaz akış hızının katot materyalinin çözünme yüzdesi üzerine etkisini gözlemlemek için 50, 75, 100, 200, 300 mL/dk olmak üzere 5 farklı gaz akış hızı incelenmiştir. Gaz akış hızına ait deneysel çalışmalardan elde edilen veriler Şekil 19-23’de grafik edilmiştir. Gaz akış hızının çözünme yüzdesi üzerine etkisi incelenirken sabit tutulan parametreler sıcaklık 25 °C, katı/sıvı oranı 2/200 g/mL ve karıştırma hızı 300 rpm olarak belirlenmiştir.

Gaz akış hızının etkisi incelenirken katot materyalinde bulunan 6 metal iyonunun (Li, Co, Mn, Ni, Fe ve Al) farklı sürelerde alınan numunelerdeki çözünme yüzdeleri analiz edilmiştir.

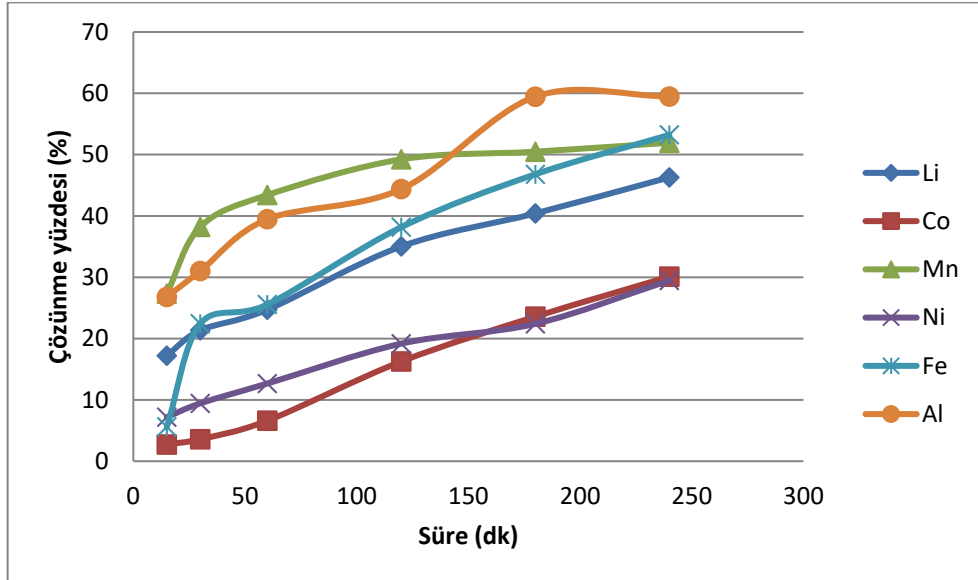
Gaz akış hızı 50 mL/dk’da sabit tutulduğunda metallerin çözünme yüzdeleri Şekil 19’da verilmiştir.



Şekil 19. 50 mL/dk'lık gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri

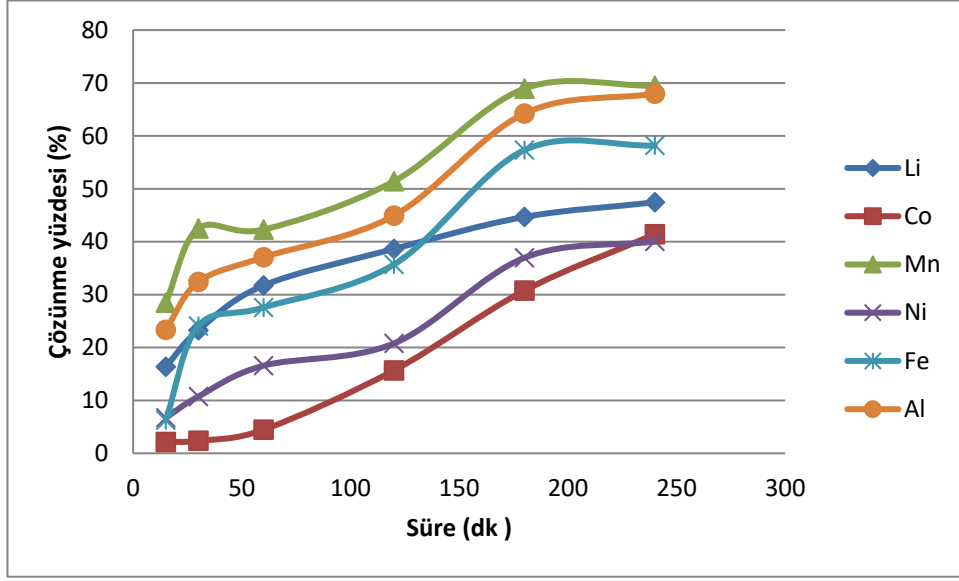
Şekil 19 incelendiğinde Al, Mn ve Fe metallerinin 240 dakika sonunda %50'nin üzerinde bir çözünme yüzdesine ulaştıkları görülmektedir. Buna karşılık Li yaklaşık %40 civarında çözünürken Co ve Ni yaklaşık %23 kadarlık bir çözünmeye ulaşmıştır.

Gaz akış hızı 75 mL/dk'ya çıkartıldığında Co, Ni ve Li metallerinin çözünme yüzdelerinde küçük miktarlarda artışlar meydana gelirken (Şekil 20) Al'nin çözünme yüzdesinde bir düşüş gözlenmektedir. Mn ve Fe'in çözünme yüzdelerinde ise bir değişim gözlenmemiştir.



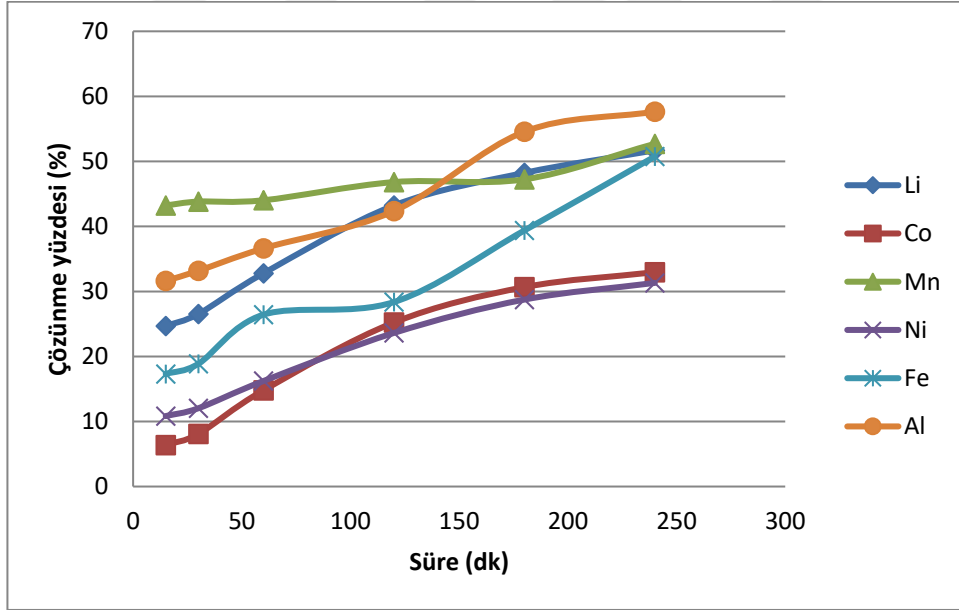
Şekil 20. 75 mL/dk'lık gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri

Gaz akış hızı 100 mL/dk'ya çıkartıldığında Co ve Ni'nin çözünme yüzdeleri %40 civarına ulaşırken Li'nin çözünme yüzdesinde bir değişiklik meydana gelmemiştir. Al, Mn ve Fe'in çözünme yüzdelerinde bir miktar artış gözlenmiştir (Şekil 21).



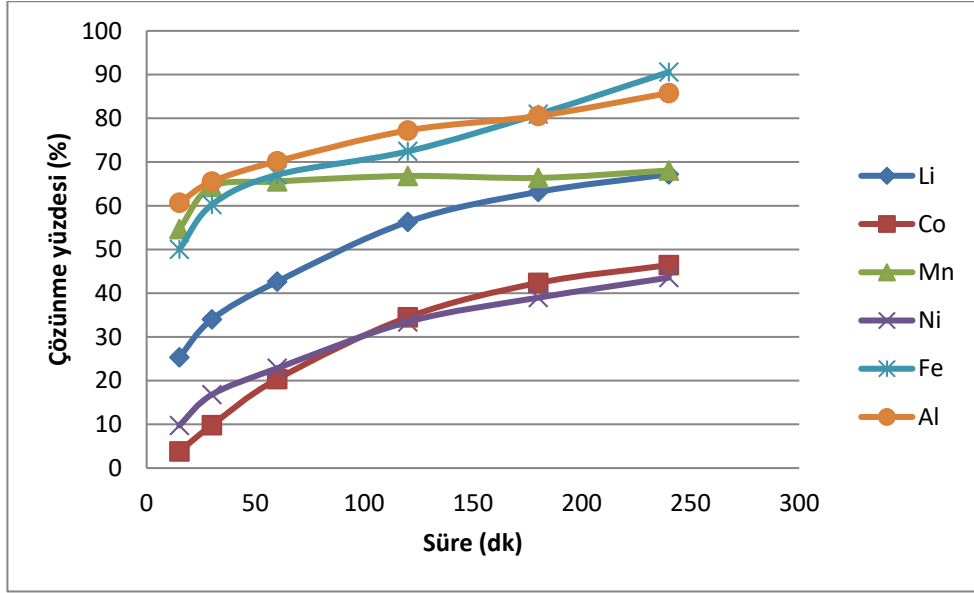
Şekil 21. 100 mL/dk'daki gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri

Gaz akış hızı 200 mL/dk'ya artırıldığında Co ve Ni'in çözünme yüzdelerinde küçük bir düşüş gözlenirken Li'nin çözünme yüzdesinde bir miktar artış, Al, Mn ve Fe'nin çözünme yüzdelerinde ise bir miktar düşüş gözlenmiştir (Şekil 22).



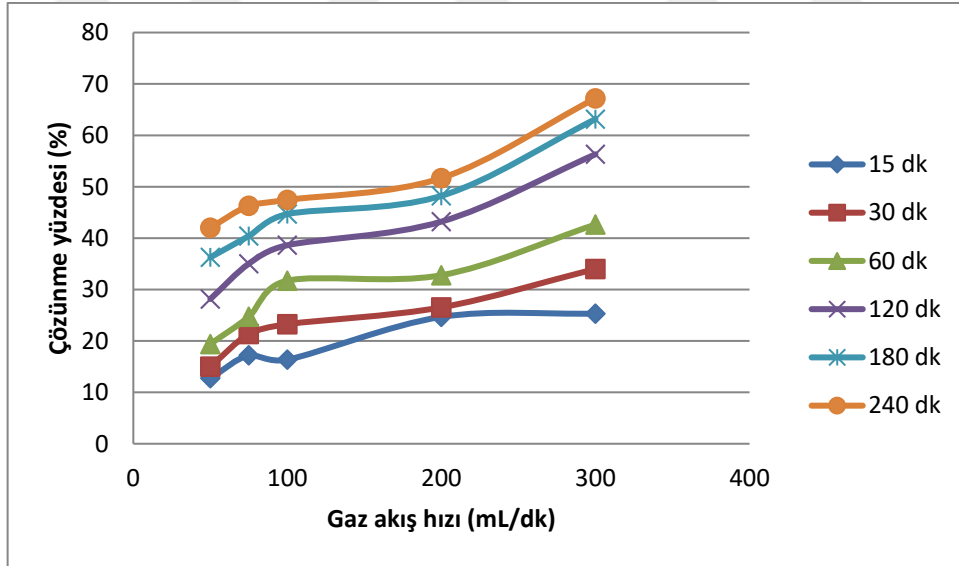
Şekil 22. 200 mL/dk'lık gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri

Gaz akış hızı 300 mL/dk'ya geldiğinde ise tüm metallerin çözünme hızlarında önemli artışların meydana geldiği gözlenmiştir. Bu seviyede Co ve Ni'nin çözünme yüzdeleri %43 civarına ulaşırken, Li %65, Al %83, Mn %65 ve Fe ise %100'e yakın bir çözünme yüzdesine ulaşmıştır (Şekil 23).

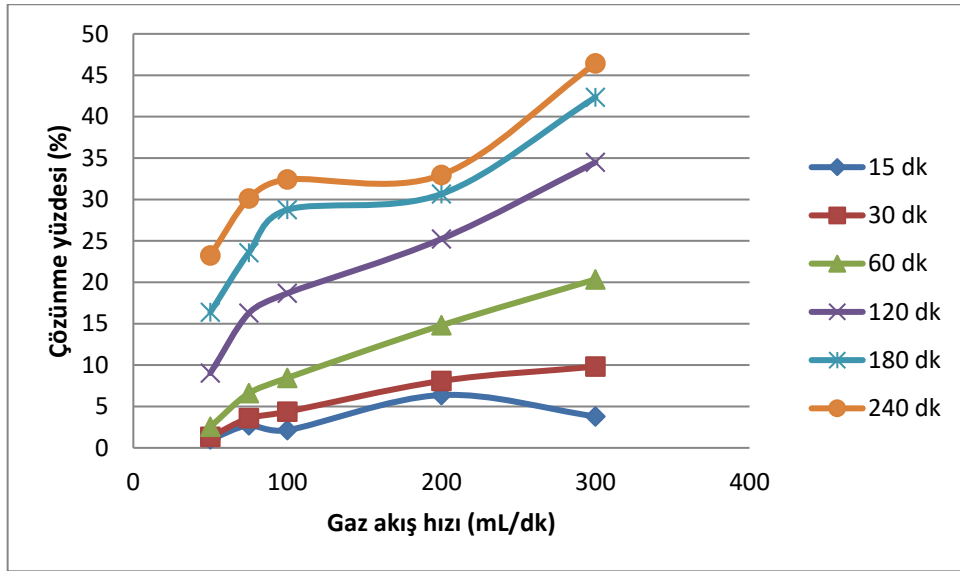


Şekil 23. 300 mL/dk'lık gaz akış hızında metallerin çözünme yüzdeleri

Grafikler incelendiğinde gaz akış hızındaki artışın genel olarak metallerin çözünme yüzdelerini arttıracak yönde etki ettiği anlaşılmaktadır. Ayrıca belli sürelerde Li ve Co metallerinin çözünme eğilimini gözlemleyebilmek amacıyla bu iyonların aynı süre içerisinde ulaştığı çözünme yüzdesi grafik edilmiştir (Şekil 24 ve 25). Bu grafikler incelendiğinde tüm sürelerde gaz akış hızının artışıyla çözünme yüzdesinin de arttığı açıkça görülmektedir.



Şekil 24. Farklı sürelerde lityumun çözünme yüzdesinin gaz akış hızıyla değişimi

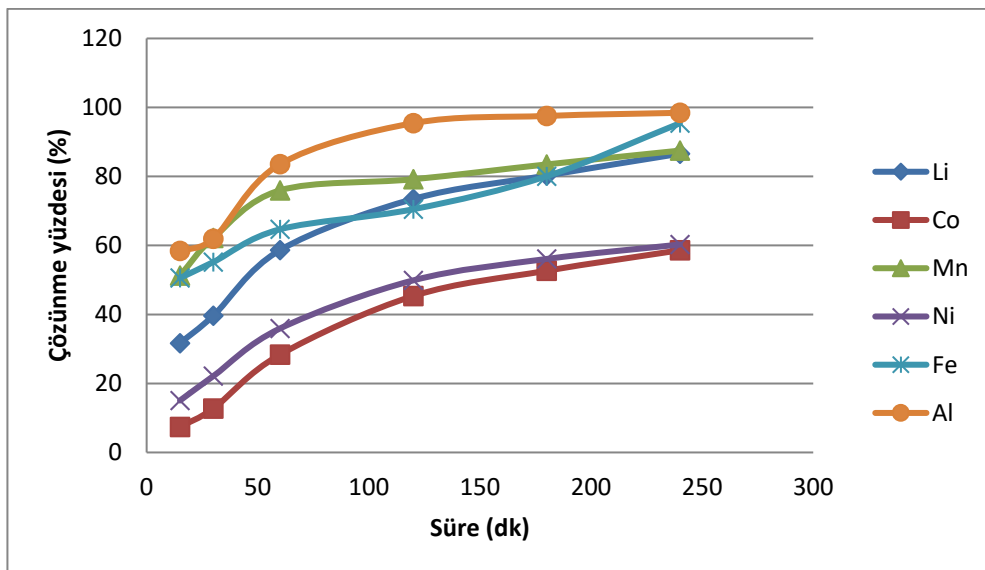


Şekil 25. Farklı sürelerde kobaltın çözünme yüzdesinin gaz akış hızıyla değişimi

Karıştırma Hızının Etkisi

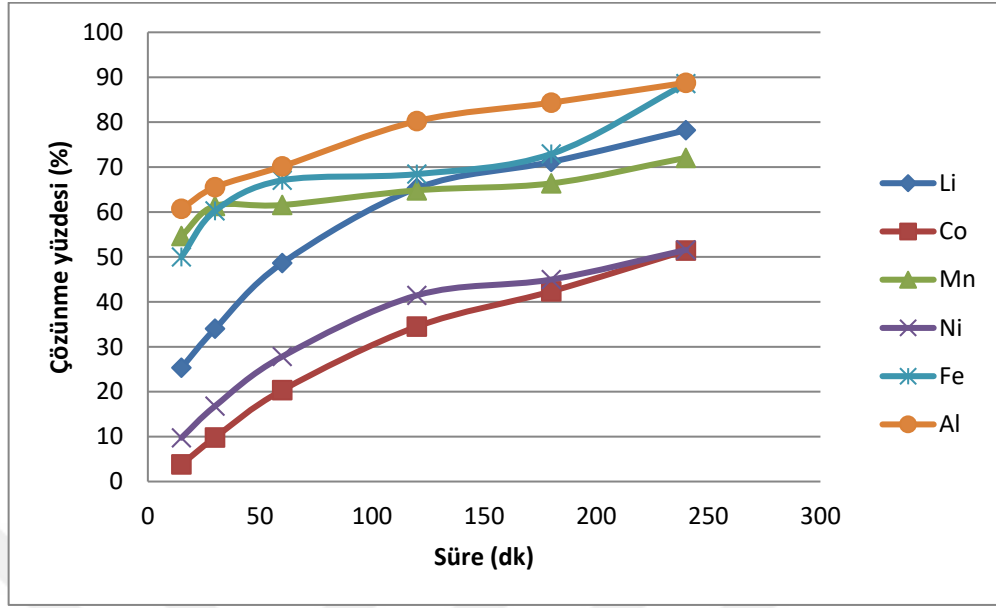
Karıştırma hızının katot materyalinin çözünme yüzdesi üzerine etkisini incelemek için 200, 300, 400, 500 devir/dakika olmak üzere 4 farklı karıştırma hızı seçilmiştir. Denemeler sonunda elde edilen çözeltilerde katotta bulunan Li, Co, Mn, Ni, Fe ve Al metallerinin çözünme yüzdeleri analiz edilmiş ve karıştırma hızına ait deneysel çalışmalardan elde edilen veriler Şekil 26-29'da grafik edilmiştir. Karıştırma hızının etkisi incelenirken sabit tutulan parametreler sıcaklık 25 °C, katı/sıvı oranı, 1/100 g/mL ve gaz akış hızı 300 mL/dk olarak belirlenmiştir.

Şekil 26 incelendiğinde, 200 rpm karıştırma hızında karıştırma süresi sonunda (240. dakikada) Al ve Fe'nin %95'in üzerinde çözüldüğü görülmektedir. Denemeler sonunda Li ve Mn yaklaşık %83; Ni ve Co ise %60 civarında çözünme yüzdelerine ulaşmıştır.



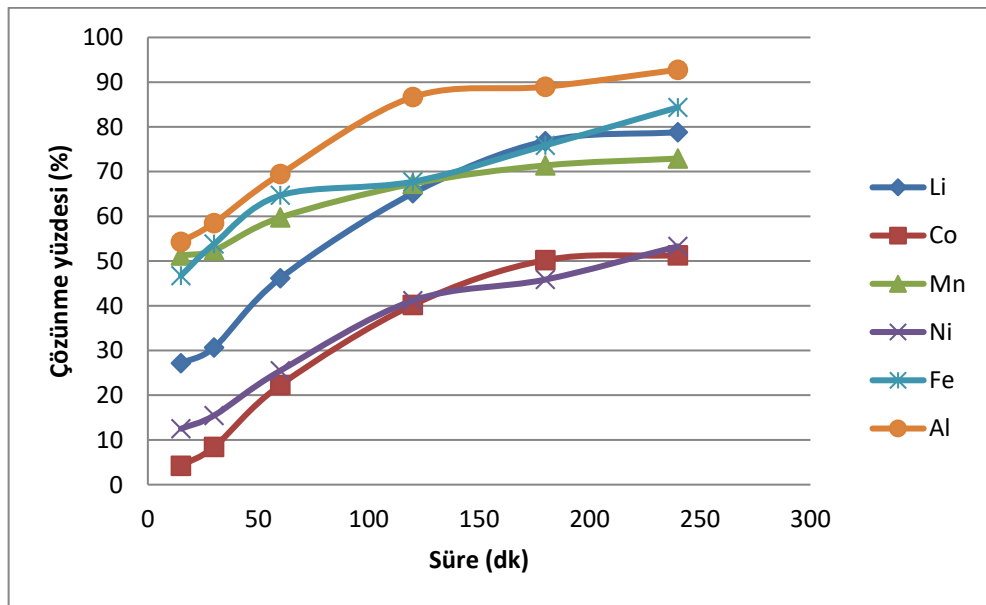
Şekil 26. 200 rpm karıştırma hızında metallerin çözünme yüzdeleri

Şekil 27 incelendiğinde 300 rpm karıştırma hızında metallerin çözünme yüzdelerinde 200 rpm'e göre az miktarda bir miktar düşüş gözlenmiştir.



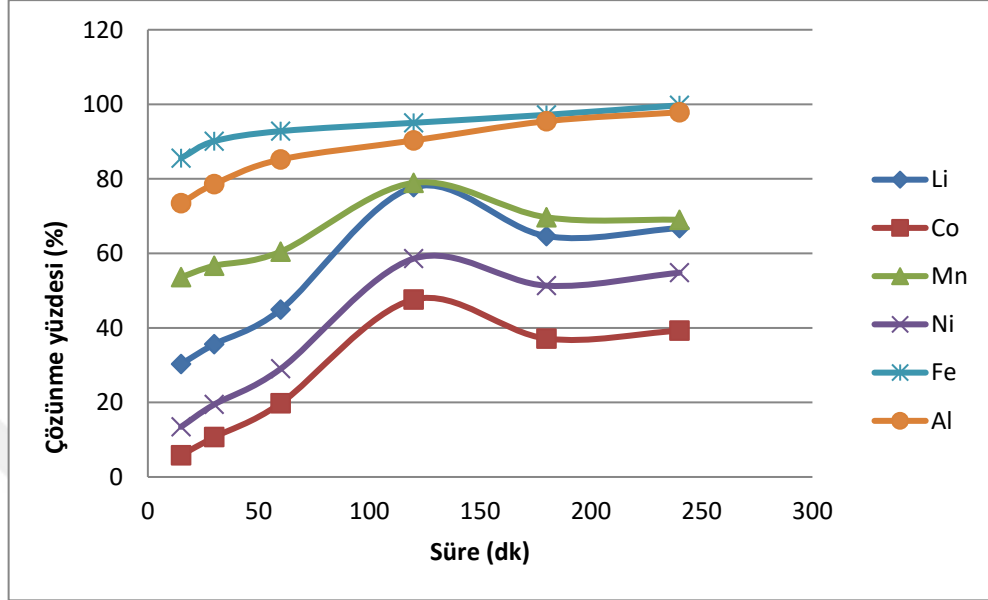
Şekil 27. 300 rpm karıştırma hızında çözündürülmüş metal çözünme yüzdeleri

400 rpm karıştırma hızında Al'nin çözünme yüzdesi yaklaşık %90, Fe'nin çözünme yüzdesi %85, Li %80, Mn %70 iken Ni ve Co ise yaklaşık %50'lik bir çözünme yüzdesine ulaşmıştır. 200 rpm'deki oranlarla karşılaştırıldığında metallerin çözünme yüzdelerinde yine bir düşüş söz konusu olmuştur. 300 rpm ile karşılaştırıldığında ise Al'nin çözünme yüzdesinde küçük bir artış olurken Fe'nin çözünme yüzdesinde düşüş gözlenmiştir. Li'nin çözünme yüzdesi sabit kalmış Ni, Co ve Mn'nin çözünme yüzdeleri çok az artış göstermiştir (Şekil 28).



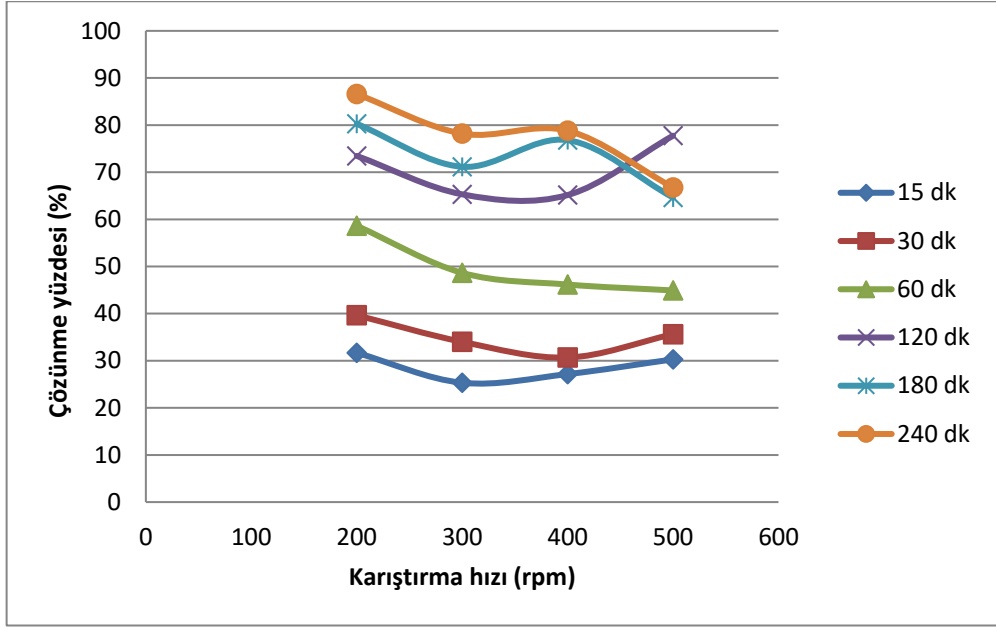
Şekil 28. 400 rpm karıştırma hızında çözündürülmüş metal çözünme yüzdeleri

Şekil 29 incelendiğinde 500 rpm karıştırma hızında Fe ve Al tamamen çözünürken; Li, Mn, Ni ve Co'nun çözünme yüzdelerinde bir düşüş gözlenmektedir. Diğer tüm karıştırma hızlarıyla karşılaştırıldığında 500 rpm' de genel olarak en düşük çözünme oranları gerçekleşmiştir.

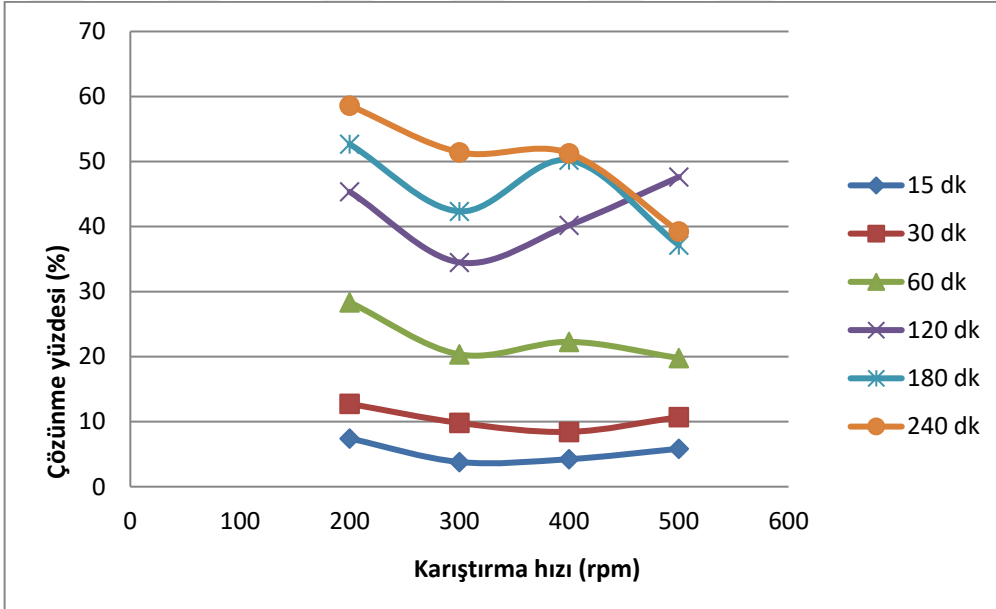


Şekil 29. 500 rpm karıştırma hızında çözündürülmüş metal çözünme yüzdeleri

Çözünme üzerine karıştırma hızının etkisini daha iyi gözlemleyebilmek için Li ve Co metallerinin farklı sürelerde karıştırma hızındaki artışa karşılık çözünme yüzdeleri Şekil 30 ve 31'de grafik edilmiştir. Buna göre karıştırma hızı arttıkça lityumun ve kobaltın çözünme yüzdelerinde bir miktar düşüş açıkça gözlenmektedir. 500 rpm'de yapılan deneyin başlangıcında (15 ve 30. dakikalarda) çözünmede bir miktar artış görünse bile deneyin ilerleyen vakitlerinde karıştırma hızındaki artışın çözünme yüzdesinde bir düşüşe yol açtığı anlaşılmaktadır.



Şekil 30. Farklı sürelerde lityumun çözünme yüzdesinin karıştırma hızıyla değişimi

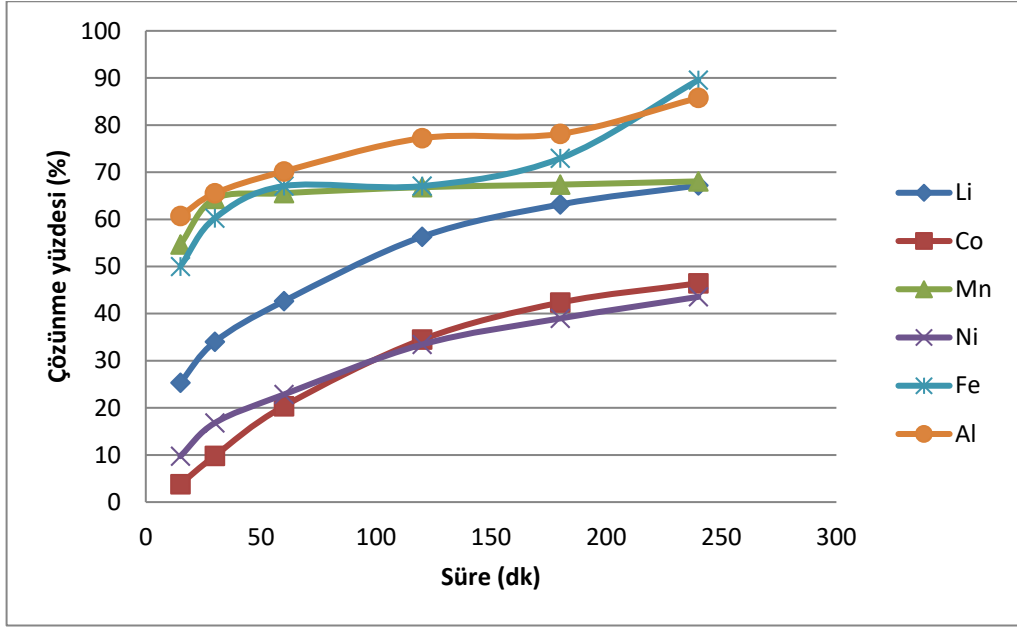


Şekil 31. Farklı sürelerde kobaltın çözünme yüzdesinin karıştırma hızıyla değişimi

Reaksiyon Sıcaklığının Etkisi

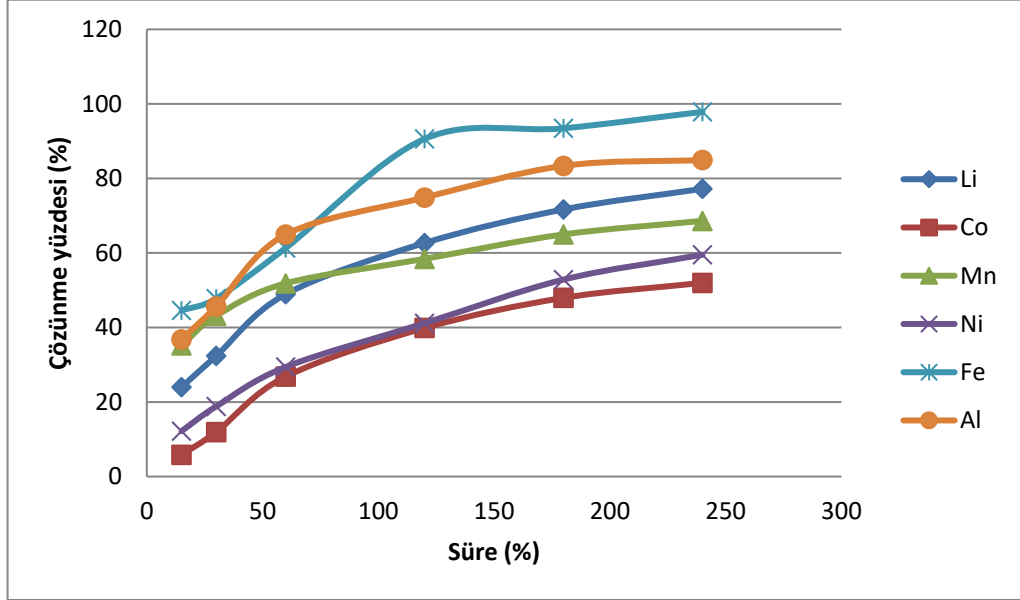
Katot materyalinin çözünme yüzdesine sıcaklığın etkisini araştırmak için 25, 40, 60 °C olmak üzere 3 farklı sıcaklıkta denemeler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 32-34'te grafik edilmiştir. Sabit tutulan parametreler karıştırma hızı 300 rpm, katı/sıvı oranı 1/100 g/mL, gaz akış hızı 300 mL/dk olarak seçilmiştir.

25 °C'de Fe ve Al'nin çözünme yüzdeleri yaklaşık %90, Mn ve Li'nin çözünme yüzdeleri %69, Co ve Ni'nin çözünme yüzdesi %45 civarında gerçekleşmiştir (Şekil 32).



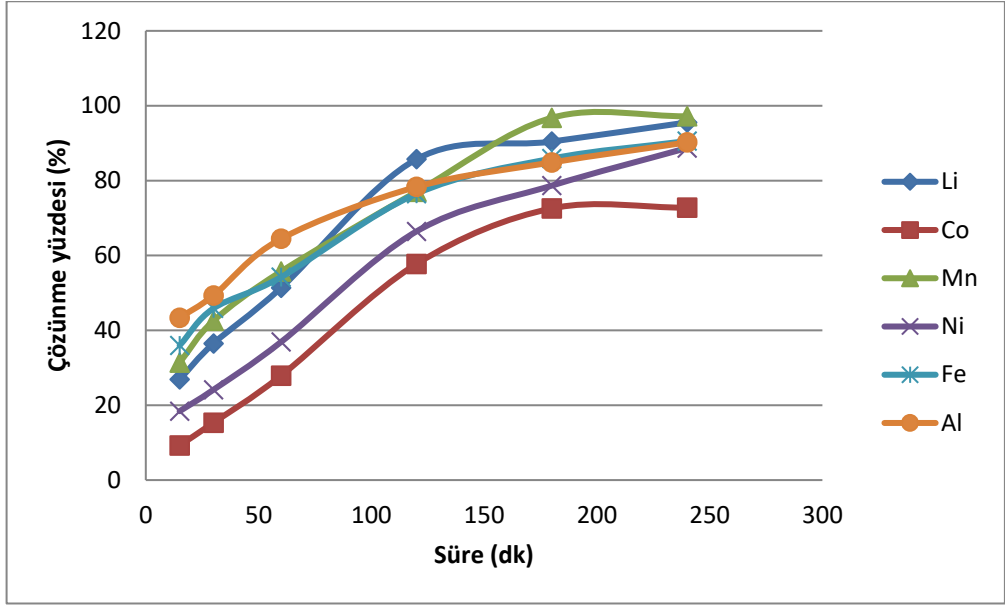
Şekil 32. 25 °C’de metallerin çözünme yüzdeleri

Şekil 33’de görüldüğü üzere 40 °C’de metallerin çözünme yüzdeleri 25 °C’ye göre genel olarak daha yüksek gerçekleşmiştir. 40 °C’de Li yaklaşık %79, Co %55, Mn %69, Ni %60 ve Al %83’lük bir çözünme yüzdesine ulaşırken Fe’in tamamen çözündüğü görülmektedir.



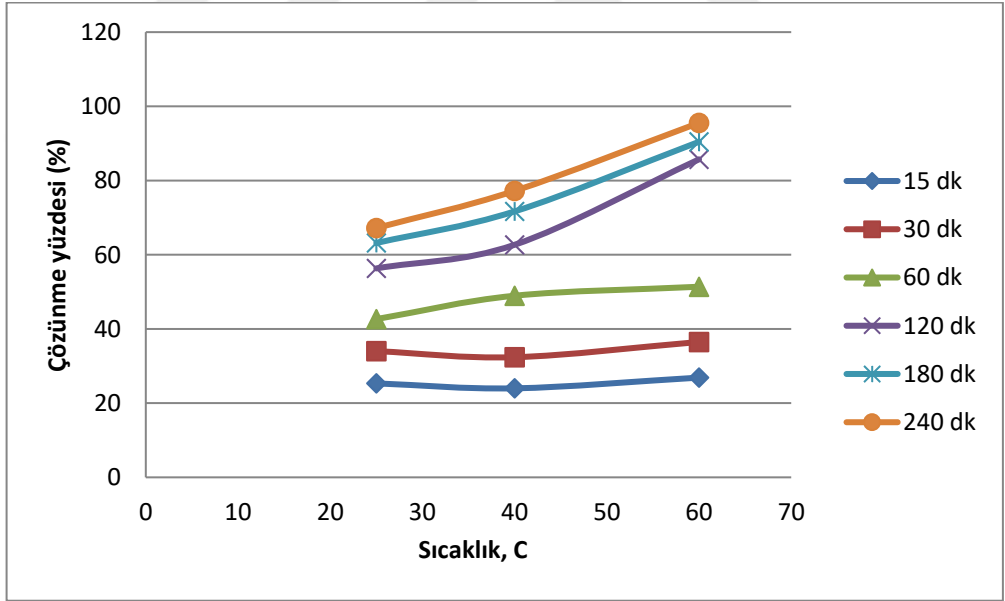
Şekil 33. 40°C’de metallerin çözünme yüzdeleri

60°C’de metallerin çözünme yüzdelere dikkate alındığında tüm metallerin çözünme yüzdelere bu sıcaklıkta bir artışın gerçekleştiği gözlenmiştir. Co’nun çözünme yüzdesi yaklaşık %78E ulaşırken diğer tüm metallerin çözünme yüzdelere %85’in üzerinde olduğu görülmektedir (Şekil 34).

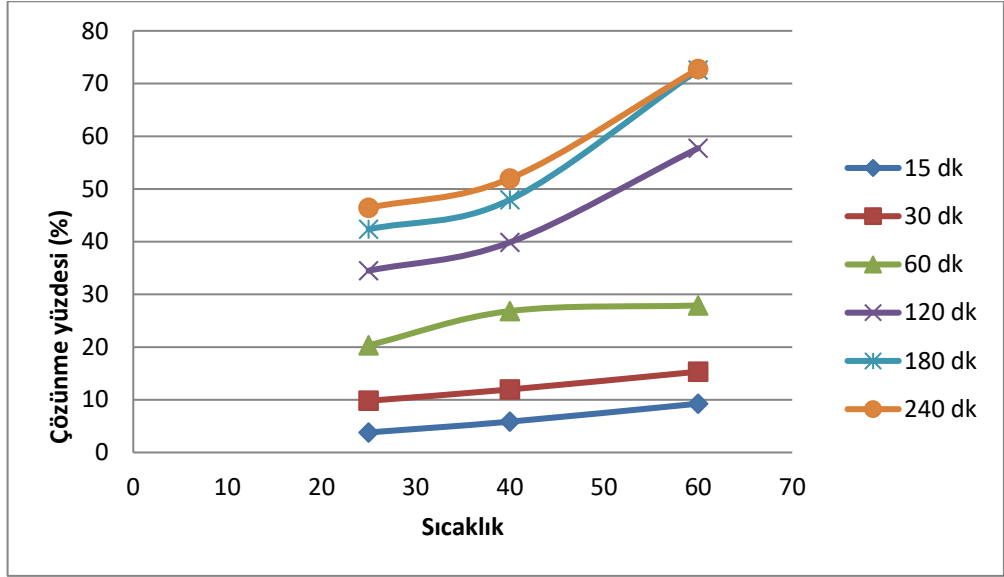


Şekil 34. 60°C’de metallerin çözünme yüzdeleri

Farklı sürelerde sıcaklıktaki artışla çözünme yüzdesinin değişimi Li ve Co için grafik edildiğinde (Şekil 35 ve 36) çözünme prosinin ilerleyen sürelerinde çözünme oranının artan sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir.



Şekil 35. Farklı sürelerde lityumun çözünme yüzdesinin sıcaklıkla değişimi

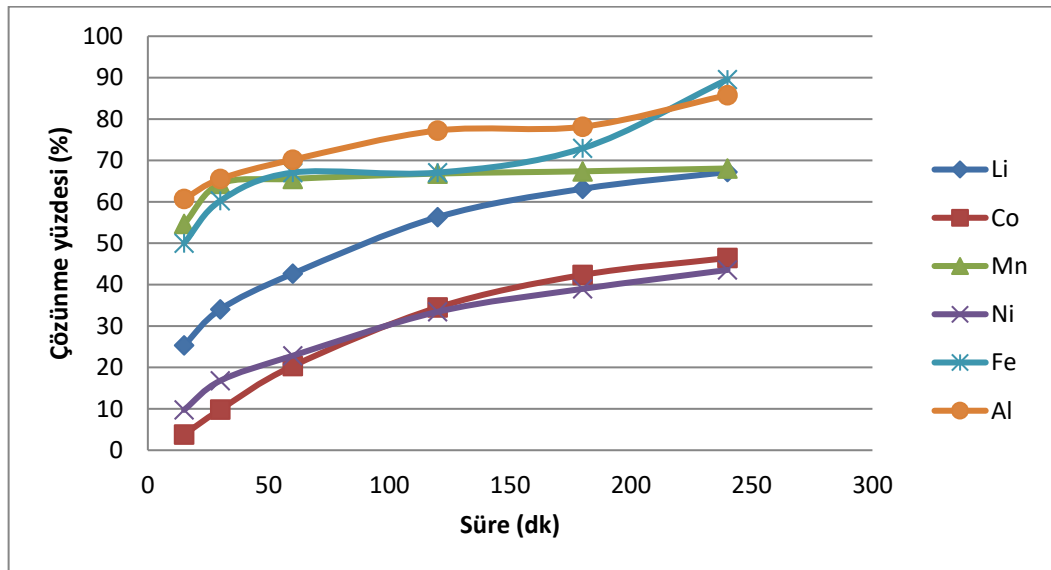


Şekil 36. Farklı sürelerde kobaltın çözünme yüzdesinin sıcaklıkla değişimi

Katı/Sıvı Oranının Etkisi

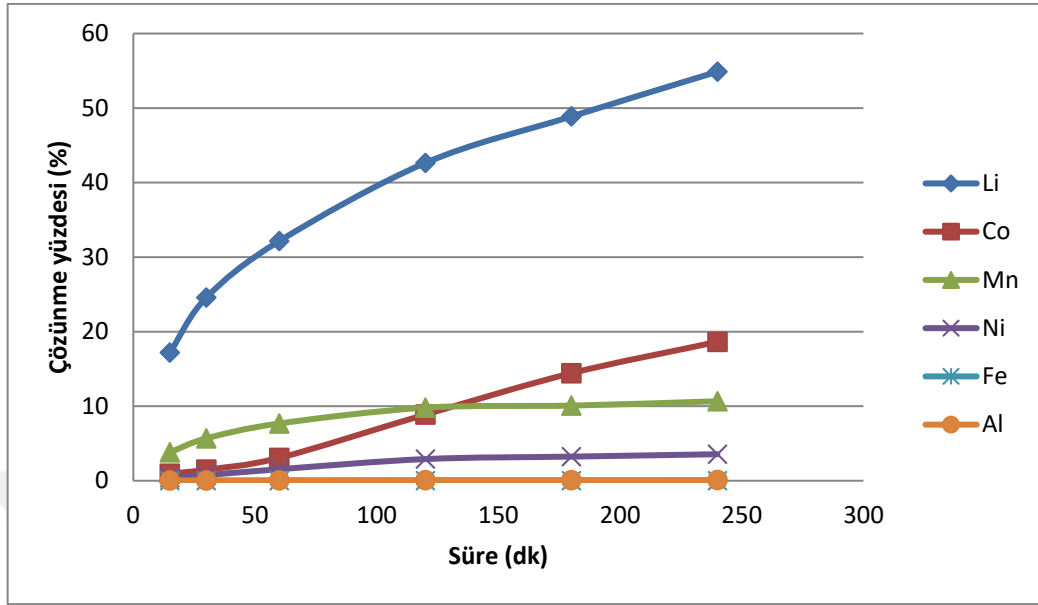
Katı sıvı oranının katot materyalinin çözünmesi üzerindeki etkisini araştırmak için 1/100, 2/100, 5/100, 10/100 g.mL⁻¹ aralığında 4 farklı deney yapılmıştır. Denemelerde her seferinde 200 mL sulu çözelti hazırlanmış ve buna uygun oranda katı, reaktöre eklenerek işlem gerçekleştirilmiştir. Katı sıvı oranının etkisi incelenirken sıcaklık 25 C, karıştırma hızı 300 rpm ve gaz akış hızı 300 mL/dk seviyelerinde tutulmuştur. Yapılan denemelerden elde edilen sonuçlar Şekil 37-40'ta grafik edilmiştir.

1 g/100 mL'lik katı/ sıvı oranında bulunan sonuçlar Şekil 37'de grafik edilmiştir. Çözünme yüzdeleri Li %68, Co %48, Mn %68, Ni %45, Al %86 ve Fe ise %90 seviyesine ulaşmıştır.



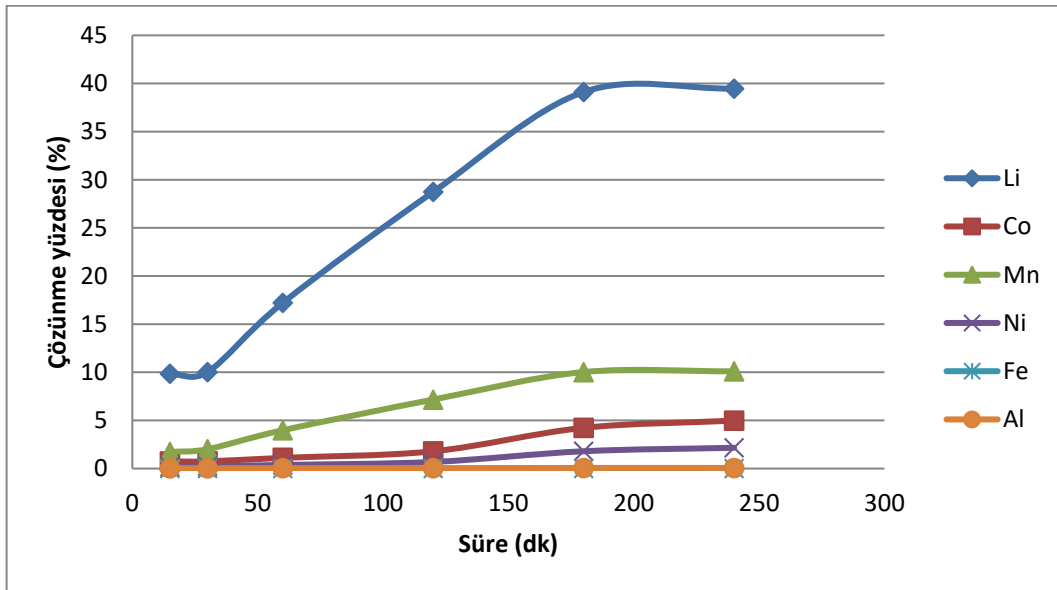
Şekil 37. 1 g/100mL katı/sıvı oranında yapılan çözündürme işlemi sonunda metallerin çözünme yüzdeleri

2 g/100 mL'lik katı sıvı oranında ise çözünme yüzdelerinde bir düşüş gözlenmiştir. Li %55, Co %20, Mn %10, Ni %3 oranında çözünürken Al ve Fe'nin hemen hemen hiç çözünmediği gözlenmiştir (Şekil 38).



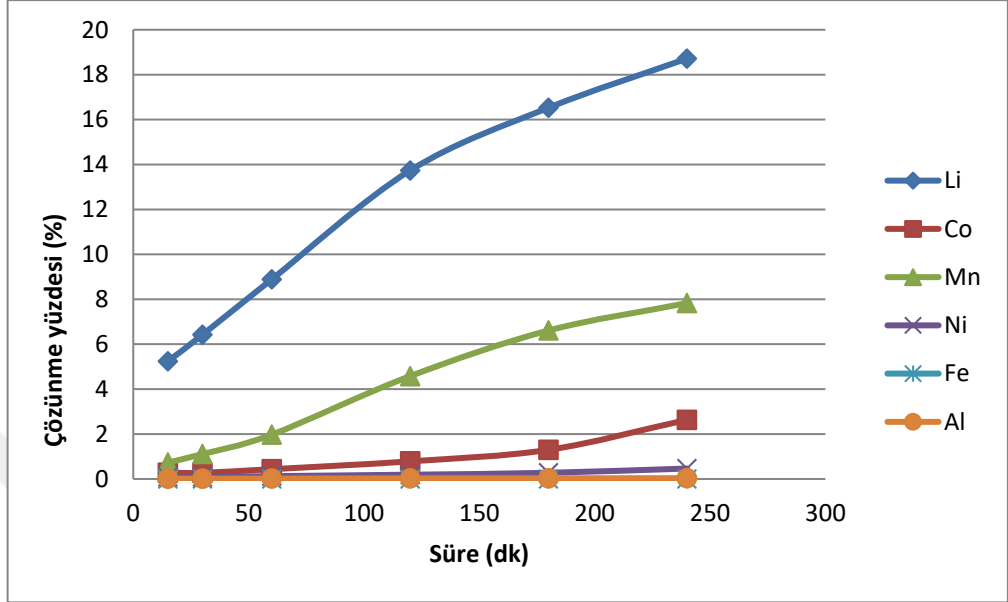
Şekil 38. 2 g/100mL katı/sıvı oranında yapılan çözündürme işlemi sonunda metallerin çözünme yüzdeleri

Şekil 39'da 5 g/100 mL'lik bir katı sıvı oranında ortaya çıkan sonuçlar grafik edilmiş ve metallerin çözünme yüzdelerinde genel anlamda bir düşüş gözlenmiştir. Çözünme yüzdeleri Li'nin %40, Mn'nin %10, Co'nun %5, Ni'nin %3 olarak bulunurken Al ve Fe'nin ise hiç çözünmediği görülmektedir.



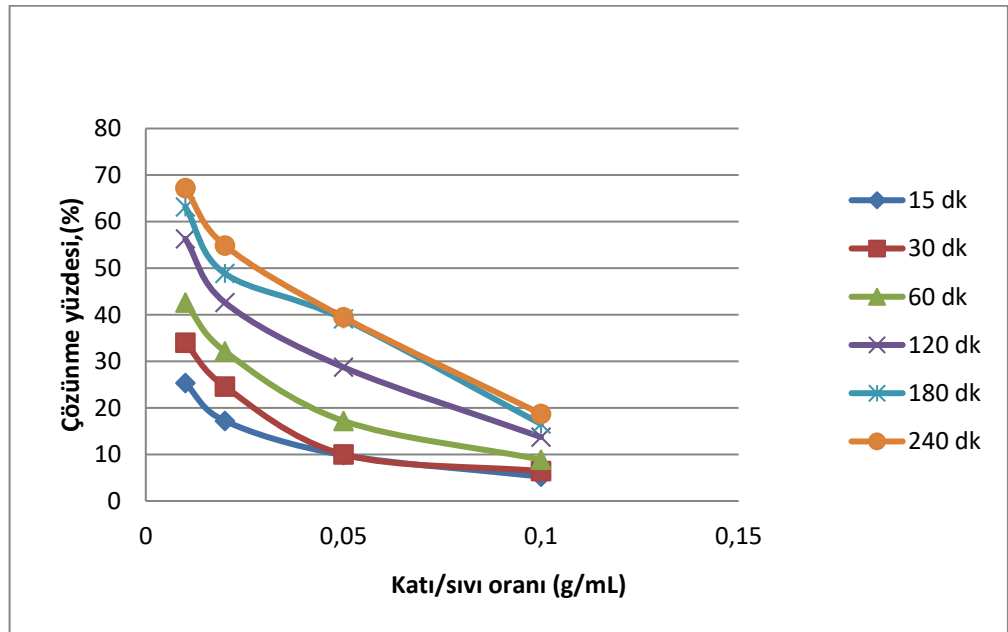
Şekil 39. 5 g/100 mL katı/sıvı oranında yapılan çözündürme işlemi sonunda metallerin çözünme yüzdeleri

10 g/100 mL'lik katı/sıvı oranında yapılan deney sonuçlarına göre metallerin çözünme yüzdelerinde önemli bir düşüş söz konusu olmuştur. Li'nin çözünme yüzdesi %19 civarında gözlenirken diğer metallerin çözünme yüzdeleri %8'in altında kalmıştır. Sonuçlar Şekil 40'ta grafik edilmiştir.

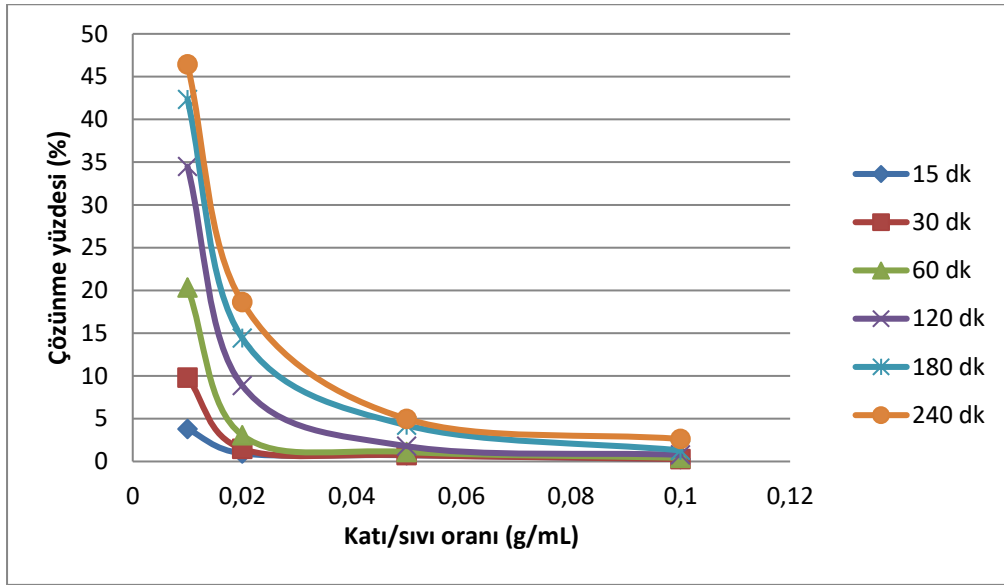


Şekil 40. 10 g/100 mL katı/sıvı oranında yapılan çözündürme işlemi sonunda metallerin çözünme yüzdeleri

Farklı zamanlarda katı/sıvı oranıyla çözünme yüzdelerinin değişimi grafik edildiğinde (Şekil 41 ve 42) tüm metallerin çözünme yüzdelerinin artan katı/sıvı oranıyla önemli ölçüde düşüş gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 41. Farklı sürelerde lityumun çözünme yüzdesinin katı/sıvı oranı ile değişimi

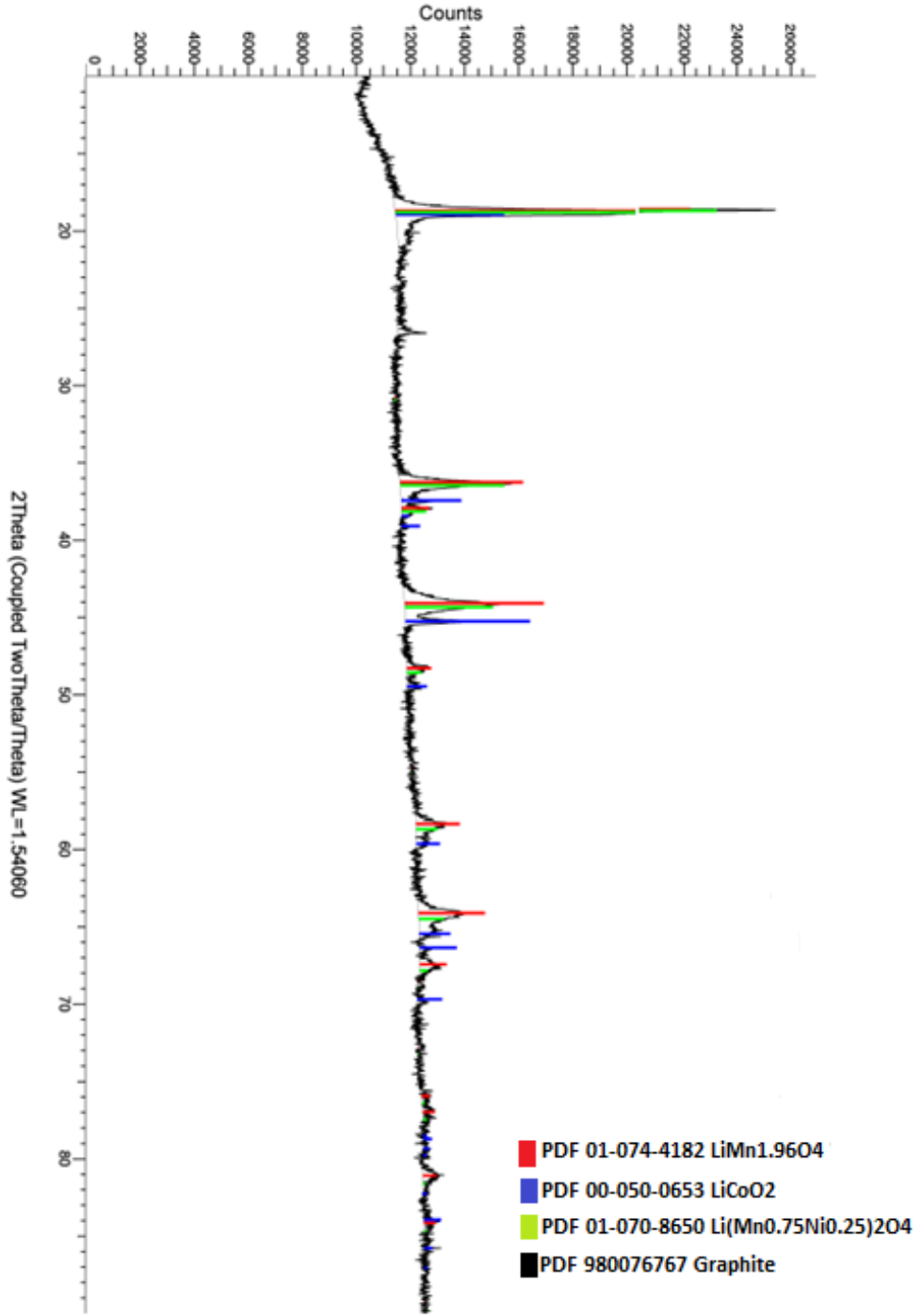


Şekil 42. Farklı sürelerde kobaltın çözünme yüzdesinin katı/sıvı oranı ile değişimi

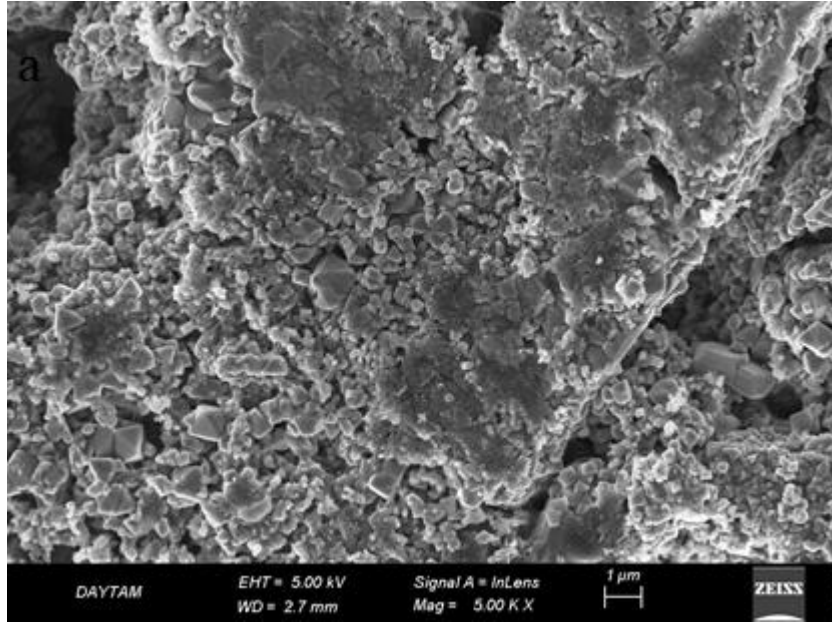
Atık LIB'den elde edilen katot materyali alüminyum folyodan kazınarak SEM ve XRD analizine tabi tutulmuştur.

Şekil 43'te katot materyalinin herhangi bir işleme tabi tutulmadan önce çekilen X-ray difraktogramı verilmiştir. Bu şekil incelendiğinde aktif materyalin $\text{LiMn}_{1.96}\text{O}_4$, LiCoO_2 ve $\text{Li}(\text{Mn}_{0.75}\text{Ni}_{0.25})_2\text{O}_4$ gibi katot üretiminde yaygın olarak kullanılan metal oksit bileşiklerinden oluştuğu görülmektedir.

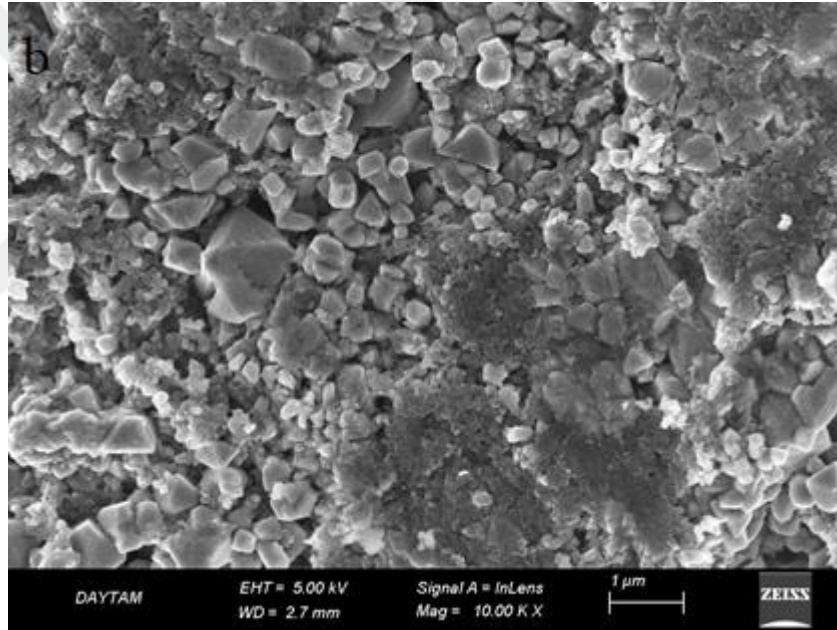
Şekil 44(a-e)'de ise herhangi bir ön işleminden geçirilmemiş katot materyalinin SEM görüntüleri giderek artan büyütme oranları ile verilmiştir. Şekiller incelendiğinde lityum metal oksitlerin ortamda bulunan bağlayıcı, grafit ve karbon siyahı gibi bileşenlerle büyük ölçüde kompakt, heterojen karışımlar oluşturduğu görülmektedir. Daha yüksek büyütme oranlarındaki fotoğraflardan (Şekil 44d-e) görülen daha büyük hedral yapılar katot aktif maddesini oluşturan metal oksitlerin karışımından ibaret olduğu değerlendirilmiştir. Bunların etrafını çevreleyen daha küçük küresel ve kübik yapılar ise katot aktif maddesinde daha az oranlarda bulunan bağlayıcı, grafit ve karbon siyahını göstermektedir. İncelenen malzeme kesitlerinde bu bileşenlerin heterojen bir şekilde dağıldıkları görülmektedir.



Şekil 43. Katot aktif maddesinin yakma işleminden önceki X-ray difraktogramı

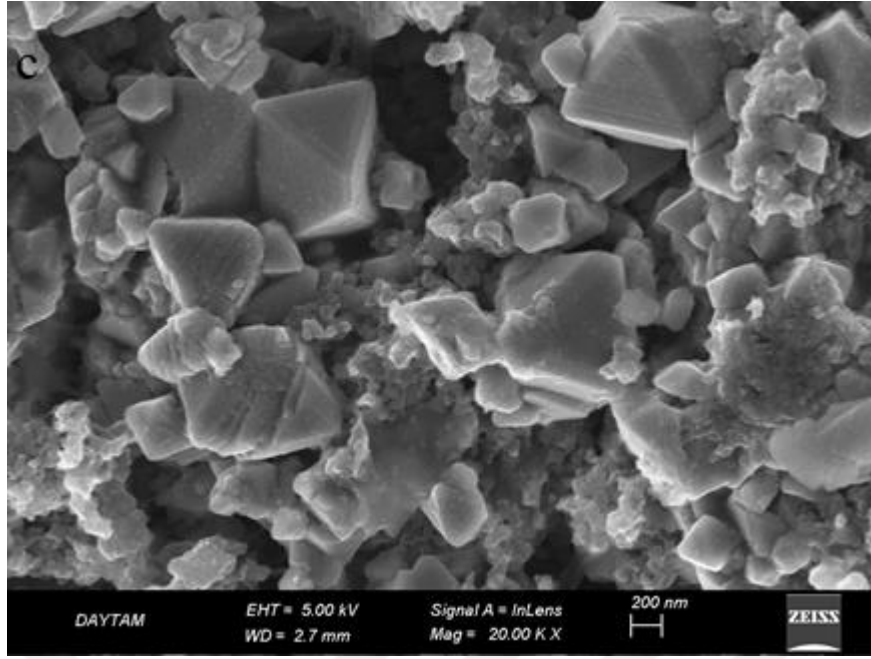


Şekil 44a. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (5000 x)

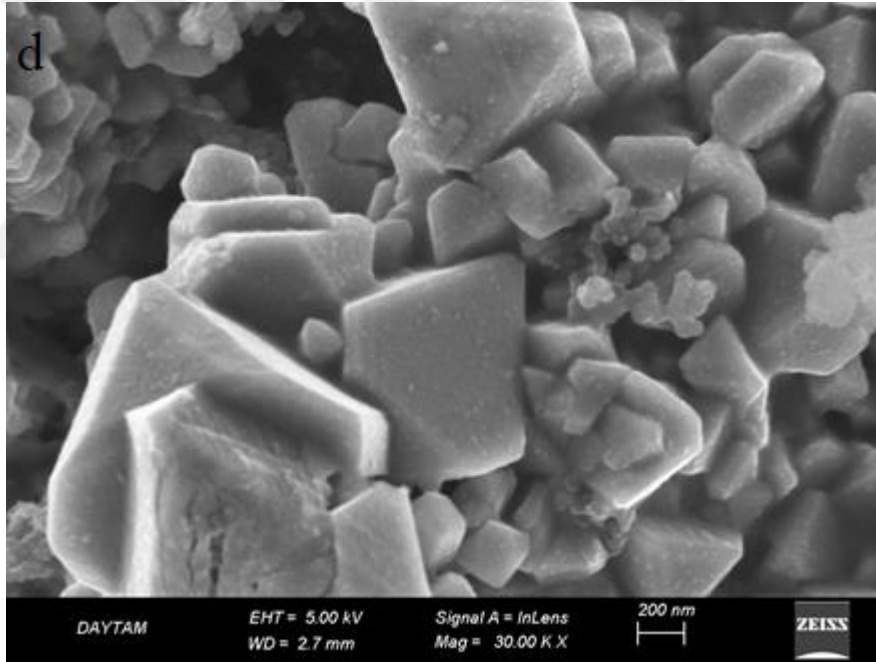


Şekil 44b. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (10 000 x)

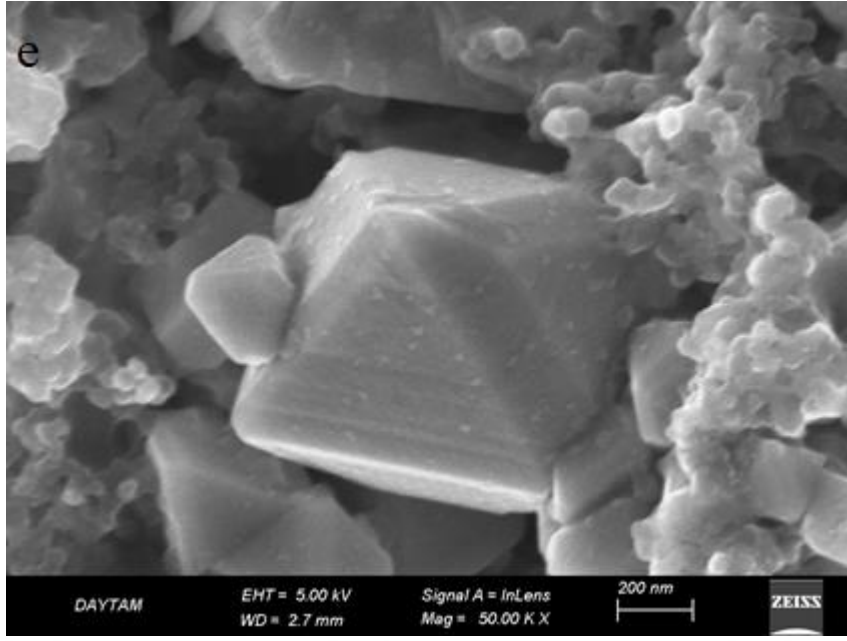
Ayrıca SEM fotoğraflarında karbon siyahı ve bağlayıcı gibi bileşenler daha koyu tonlarda görünürken hedral metal oksit bileşenlerinin daha açık tonlarda olduğu gözlenmektedir. Bu fotoğraflarda incelenen katot aktif maddesi alüminyum folyodan bir spatula ile kazındığı şekliyle analize gönderilmiş, herhangi bir ön işlem görmemiştir.



Şekil 44c. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (20 000 x)



Şekil 44d. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (30 000 x)



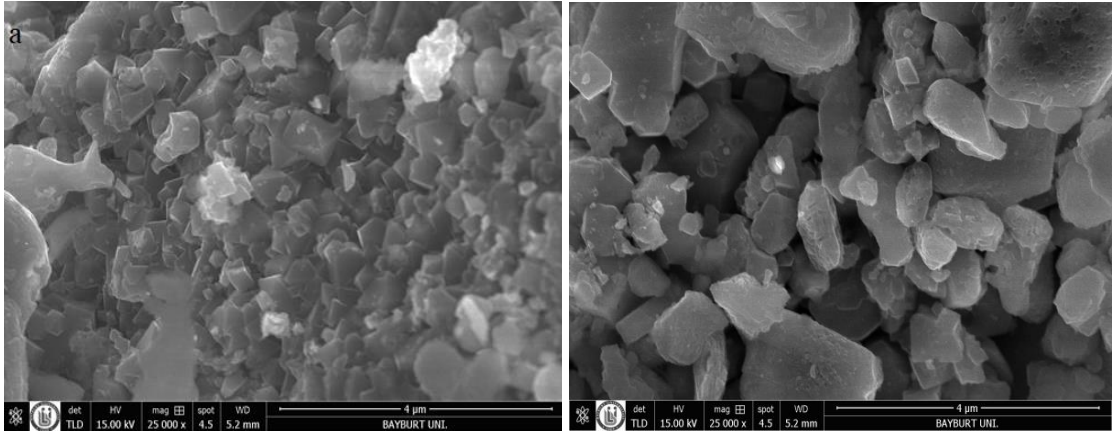
Şekil 44e. Katot materyalinin yanmadan önceki SEM görüntüsü (50 000 x)

Çalışma kapsamında geri kazanılan katot materyali yukarıdaki şekillerden de anlaşılacağı gibi büyük ölçüde LIB üretiminde kullanılan Li, Co, Mn, Ni, Fe ve Al gibi metal oksitlerin bir karışımından oluşmaktadır. Ticari LIB üretiminde metal oksit içeriğinin yanı sıra ortama iletkenliği artırmak için karbon siyahı ile birlikte az miktarda grafit eklenmektedir.

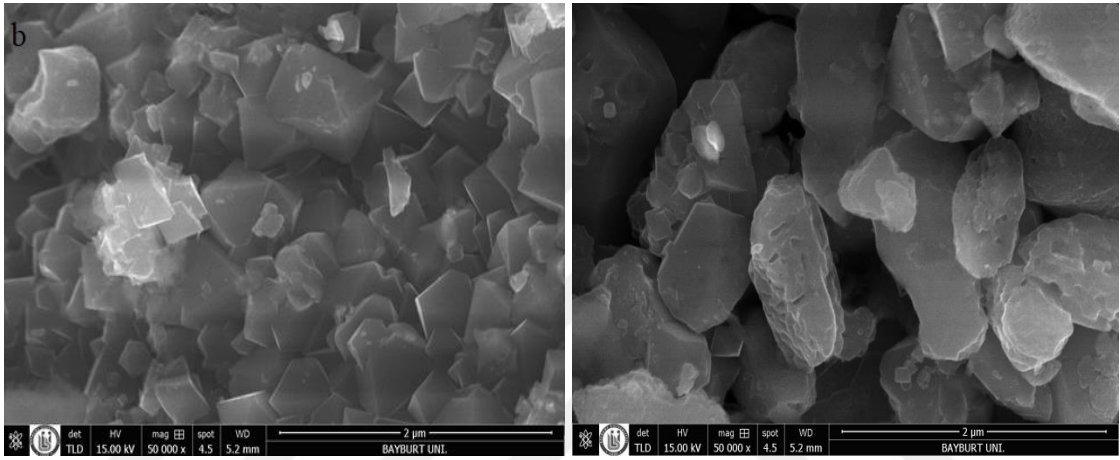
Bu çalışmada atık LIB'ler içerisindeki metal oksit bileşenlerini geri kazanmak için bağlayıcı PVDF'in ve karbon siyahının yakılarak ortamdaki uzaklaştırılması tercih edilmiştir. Bu işlem katot materyalinin 550 °C'de 3 saat boyunca bir kül fırınında kalsine edilmesiyle gerçekleştirilmiştir. İşlem sonunda katot materyali alüminyum folyodan kolayca uzaklaştırılabilmiştir. Herhangi bir kalsinasyon işleminde karbon siyahı ve PVDF yüksek sıcaklıklarda yanarak ortamdaki uzaklaşırken grafit 1000 °C'nin altındaki sıcaklıklarda termal bir bozunmaya uğramadığı için ortamda kalabilir.

Kalsinasyon işlemi sonunda elde edilen katot materyalinin SEM ve XRD analizleri yapılmış ve elde edilen SEM görüntüleri Şekil 45 a-c'de, X-ray difraktogramı ise Şekil 46'da verilmiştir.

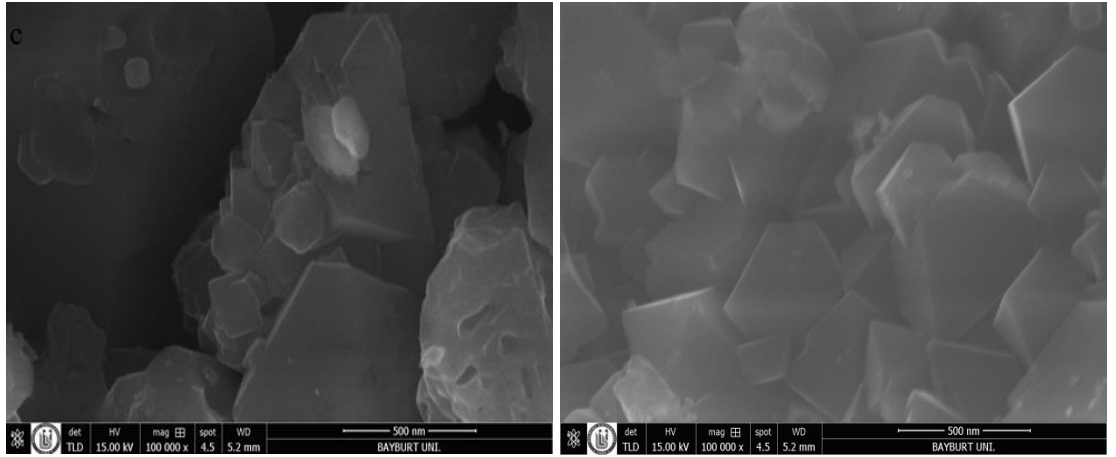
SEM fotoğrafları dikkatle incelendiğinde kalsinasyondan önceki örneklerin fotoğraflarında görülen küresel kümelerin büyük ölçüde kaybolduğu gözlenmektedir. Bu sonuç, bahsi geçen küresel yapıların bağlayıcı ve karbon siyahı tanecikleri olma ihtimalini güçlendirmiştir. Şekil 45 a-b'de görülen kristal yapıların katot aktif maddesinin ana bileşenini oluşturan Co, Ni, Li ve Mn gibi metal oksitlerden ibaret olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 45a. Katot materyalinin yandıktan sonraki SEM görüntüsü (25 000 x)



Şekil 45b. Katot materyalinin yandıktan sonraki SEM görüntüsü (50 000 x)

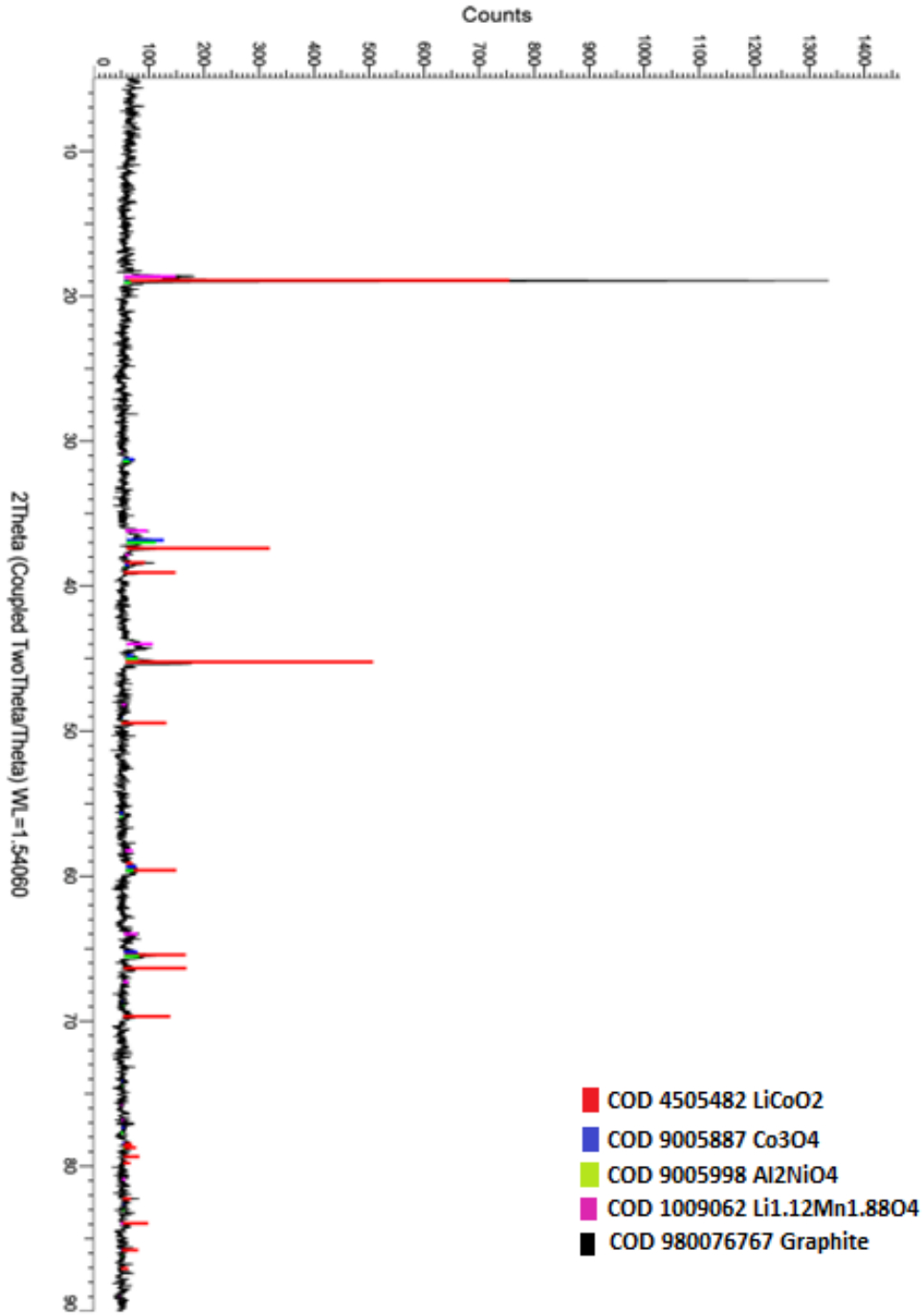


Şekil 45c. Katot materyalinin yandıktan sonraki SEM görüntüsü (100 000 x)

Şekil 45 a-c’de verilen SEM fotoğrafları dikkatle incelendiğinde bazı noktalarda daha aydınlık parlak yapılar dikkat çekmektedir. Bu yapıların kalsinasyon işlemi sırasında herhangi bir bozunmaya uğramayan grafit tabakaları olduğu değerlendirilmektedir.

Analiz sonucu elde edilen X-ray difraktogramı (Şekil 46) ortamda LiCoO_2 , Co_3O_4 , Al_2NiO_4 ve $\text{Li}_{1.12}\text{Mn}_{1.88}\text{O}_4$ gibi metal oksitlerin kalsinasyondan sonra da mevcut olduğunu

göstermektedir. Kalsinasyon öncesinde görülmeyen Co_3O_4 gibi oksitlerin ise yüksek sıcaklıkta kobaltın indirgenmesi sonucu oluşmuş olma ihtimali yüksektir.



Şekil 46. Katot aktif maddesinin yakma işleminden sonraki X-ray difraktogramı

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada yapılan bir dizi deney sonucunda elde edilen verilere göre atık LIB'lerden çıkarılan katot materyallerinin içerdiği metallerin (Li, Co, Mn, Ni, Fe ve Al) baca gazının su ile doyurulmasıyla elde edilen çözeltilerde çözünürlüğü incelenmiştir.

Çözündürme işlemlerine geçmeden önce katot materyalindeki bağlayıcı ve karbon siyahı gibi bileşenlerin uzaklaştırılması ve katot materyalinin alüminyum folyodan ayrılması için 550 °C'de bir kalsinasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Kalsinasyon sırasında bu sıcaklıkta bazı metal oksitlerin daha kararlı oksit bileşiklerine dönüştüğü XRD analizlerinden anlaşılmaktadır. SEM görüntüleri birlikte değerlendirildiğinde katot materyalinde bulunan metal oksitlerin büyük ölçüde yapılarını korumaya devam ettiği ve ortamda az miktarda bulunan grafitin bu sıcaklıkta bir bozunmaya uğramaksızın ortamda kaldığı tespit edilmiştir.

Baca gazıyla doyurulan sulu çözeltide oluşan HSO_3^- ve HCO_3^- gibi iyonlar ortamın asitliğini artırarak katot aktif materyalinin çözündürülmesi için gerekli yükseltgeyici etkiyi sağlamışlardır. Bir liç reaktifi olarak bu çözeltilerin katot aktif materyalindeki metallerin çözündürülmesi için etkin bir şekilde kullanılabilmesi gözlenmiştir.

Deney sonuçları değerlendirildiğinde baca gazı akış hızındaki artışın çözünürlüğün artmasına yol açtığı gözlenmiştir. En iyi metal çözünürlüğü en yüksek gaz akış hızı olan 300 mL/dk'lık gaz akış hızında elde edilmiştir. Bu şartlarda her bir metalin ulaştığı çözünme yüzdeleri Li %67,20; Co %46,43; Mn %68,06; Ni %43,55; Fe %90,56 ve Al %85,77 olarak bulunmuştur. Literatürde yapılan çalışmalarda katot aktif maddesinin liç işlemi genellikle doğrudan sıvı asit çözeltileri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Mineral asitlerle yapılan liçing işlemlerinde yüksek çözünme oranlarına ulaşılmıştır. Bu çalışmada ise ilk defa bir atık gaz karışımının sulu çözeltisi katot aktif maddesinin çözündürülmesinde liç reaktifi olarak kullanılmış ve yüksek çözünürlük oranlarına ulaşılmıştır. Bu yöntemle herhangi bir asit çözeltisi kullanmaksızın sadece atık baca gazındaki bileşenlerin suda çözündürülmesi ile çözünme işleminin gerçekleştirilebileceği gözlenmiştir.

Çalışmada kullanılan baca gazının bileşimi incelendiğinde (Tablo 9) %13 CO_2 ve %3 SO_2 içerdiği görülmektedir. CO_2 'nin sulu çözeltisinde oluşan HCO_3^- ve SO_2 'nin sulu çözeltisinde oluşan HSO_3^- iyonları katot aktif materyalinde bulunan metal oksitlerin çözündürülmesinde fonksiyonel olan reaktiflerdir. Gaz akış hızının artırılması ortamdaki birim katı başına reaktif miktarını arttırdığından dolayı çözünme yüzdesini artırmıştır.

Karıştırma hızı 200-500 devir/dakika aralığında incelendiğinde karıştırma hızındaki artışın farklı metallerin çözünme yüzdelerinde kısmen farklı etkiler gösterdiği anlaşılmaktadır. 200 rpm karıştırma hızındaki metal çözünme yüzdelerinin diğer hızlara göre daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Yüksek karıştırma hızlarında çözünme yüzdelerinde gözlenen düşüşün bu hızlarda katı taneciklerin aglomerasyonundan kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir.

Sıcaklığın artması metal oksitlerin çözünme yüzdelerini arttırmıştır. Sıcaklıktaki artış reaksiyon hızını arttıracığı için bu durum beklenen bir sonuçtur. Çözünme yüzdeleri üzerine sıcaklığın etkisi incelendiğinde, sıcaklık artışının çözünme yüzdelerini önemli ölçüde artırdığı gözlenmektedir. Buradan reaksiyon sıcaklığının reaksiyon hızı üzerinde diğer parametrelere göre daha etkili olduğu anlaşılmaktadır.

Katı/sıvı oranının artırılması çözünme yüzdesini önemli ölçüde düşürmektedir. Çözücü hacmi başına düşen katı miktarının artması katot materyalinin çözünme yüzdesini azaltmıştır. Grafikler incelendiğinde en iyi çözünmenin %1'lik katı/sıvı oranında (en düşük seviyede) gözlendiği görülmektedir.

Bu çalışma ile doğrudan atık baca gazının sulu çözeltileri kullanılarak atık lityum iyon pillerdeki değerli metallerin geri kazanılabileceği gösterilmiştir. 60 °C'de yapılan denemelerde 240 dk sonunda %95,54 Li; %72,76 Co, %97,19 Mn; %88,70 Ni; %90,57 Fe ve %90,20 Al çözünme oranlarına ulaşılmıştır.

Literatürde katot materyalinin liçinginde liç reaktifi olarak farklı organik ve inorganik asitler kullanılırken bu çalışmada baca gazından elde edilen asidik sulu çözelti ile liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Atık baca gazının bir liç reaktifi olarak değerlendirilmesi açısından bu çalışmanın literatüre önemli bir katkı sağlayacağı değerlendirilmektedir.

Bu çalışmada yapılan denemeler pilot ölçekteki bir tesiste yeniden çalışılarak endüstriyel ölçekteki uygulamalar için deneysel veriler yeniden üretilebilir. Bu yöntemle lityum iyon pil katotlarının geri kazanım sürecinde pahalı ve çevresel açıdan zararlı liç reaktiflerinin tüketimi azaltılabilir.

KAYNAKÇA

- Adamczyk, K., Prémont-Schwarz, M., Pines, D., Pines, E., & Nibbering, E. T. (2009). Real-time observation of carbonic acid formation in aqueous solution. *Science*, 326(5960), 1690-1694.
- Alves Dias, P., Blagoeva, D., Pavel, C., & Arvanitidis, N. (2018). Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility. *European Commission, Joint Research Centre, EUR-Scientific and Technical Research Reports Publications Office of the European Union*, 10, 97710.
- An, S. J., Li, J., Daniel, C., Mohanty, D., Nagpure, S., & Wood III, D. L. (2016). The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, 105, 52-76.
- Annamalai, T., & Kumar, A. (2007). Chemical, structural, and electrochemical characterization of 5 V spinel and complex layered oxide cathodes of lithium ion batteries (Vol. 68, No. 09).
- Armand, M., & Tarascon, J. M. (2008). Building better batteries. *nature*, 451(7179), 652-657.
- Bankole, O. E., Gong, C., & Lei, L. (2013). Battery recycling technologies: Recycling waste lithium ion batteries with the impact on the environment in-view. *Journal of Environment and Ecology*, 4(1), 14-28.
- Boyden, A., Soo, V. K., & Doolan, M. (2016). The environmental impacts of recycling portable lithium-ion batteries. *Procedia Cirp*, 48, 188-193.
- Chagnes, A., & Swiatowska, J. (Eds.). (2015). *Lithium process chemistry: Resources, extraction, batteries, and recycling*. Elsevier.
- Chen, L., Tang, X., Zhang, Y., Li, L., Zeng, Z., & Zhang, Y. (2011). Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, 108(1-2), 80-86.
- Choi, N. S., Chen, Z., Freunberger, S. A., Ji, X., Sun, Y. K., Amine, K., ... & Bruce, P. G. (2012). Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(40), 9994-10024.
- Choi, W. C. (2007). *Understanding the capacity fade mechanisms of spinel manganese oxide cathodes and improving their performance in lithium ion batteries*. The University of Texas at Austin.
- Coykendall, L. H. (1962). Formation and control of sulfur oxides in boilers. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 12(12), 567-591.
- Cui, L. F., Hu, L., Choi, J. W., & Cui, Y. (2010). Light-weight free-standing carbon nanotube-silicon films for anodes of lithium ion batteries. *ACS nano*, 4(7), 3671-3678.
- Deng, D. (2015). Li-ion batteries: basics, progress, and challenges. *Energy Science & Engineering*, 3(5), 385-418.
- Dewulf, J., Van der Vorst, G., Denturck, K., Van Langenhove, H., Ghyoot, W., Tytgat, J., & Vandeputte, K. (2010). Recycling rechargeable lithium ion batteries: Critical analysis of natural resource savings. *Resources, Conservation and Recycling*, 54(4), 229-234.
- ENTR, D. (2014). Report on critical raw materials for the EU. *Ares (2015)*, 1819503.

- European Commission. (2014). On the Review of the List of Critical Raw Materials for the EU and the Implementation of the Raw Materials Initiative.
- Fan, X., Song, C., Lu, X., Shi, Y., Yang, S., Zheng, F., ... & Li, Q. (2021). Separation and recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries via concentrated sulfuric acid leaching and regeneration of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. *Journal of Alloys and Compounds*, 863, 158775.
- Ferreira, D. A., Prados, L. M. Z., Majuste, D., & Mansur, M. B. (2009). Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 187(1), 238-246.
- Filomeno, G., & Feraco, S. (2020). Economic, Technical and Environmental Aspects of Recycling Lithium Batteries: A Literature Review. *Global Journal of Research In Engineering*.
- Fisher, K., Wallén, E., Laenen, P. P., & Collins, M. (2006). Battery waste management life cycle assessment. *Environmental Resources Management ERM, Ltd.*
- Fu, Y., He, Y., Qu, L., Feng, Y., Li, J., Liu, J., ... & Xie, W. (2019). Enhancement in leaching process of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using benzenesulfonic acid system. *Waste management*, 88, 191-199.
- Gaines, L. (2014). The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course. *Sustainable Materials and Technologies*, 1, 2-7.
- Gao, W., Zhang, X., Zheng, X., Lin, X., Cao, H., Zhang, Y., & Sun, Z. H. I. (2017). Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: a closed-loop process. *Environmental science & technology*, 51(3), 1662-1669.
- Gao, W., Zhang, X., Zheng, X., Lin, X., Cao, H., Zhang, Y., & Sun, Z. (2017). Lithium carbonate recovery from cathode scrap of spent lithium-ion battery: a closed-loop process. *Environmental Science & Technology*, 51(3), 1662-1669.
- Golmohammadzadeh, R. , Rashchi, F. , & Vahidi, E. (2017). Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. *Waste Management*, 64, 244-254.
- Guan, J., Li, Y., Guo, Y., Su, R., Gao, G., Song, H., ... & Guo, Z. (2017). Mechanochemical process enhanced cobalt and lithium recycling from wasted lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 1026-1032.
- Gupta, C. K., & Mukherjee, T. K. (2017). *Hydrometallurgy in extraction processes*. CRC press.
- Habashi, F. (1970). Hydrometallurgy in the Past Decades. A Personal View.
- Hao, H., Liu, Z., Zhao, F., Geng, Y., & Sarkis, J. (2017). Material flow analysis of lithium in China. *Resources Policy*, 51, 100-106.
- He, L. P., Sun, S. Y., Mu, Y. Y., Song, X. F., & Yu, J. G. (2017). Recovery of lithium, nickel, cobalt, and manganese from spent lithium-ion batteries using L-tartaric acid as a leachant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 714-721.
- Hill, N., Clarke, D., Blair, L., & Menadue, H. (2019). Circular economy perspectives for the management of batteries used in electric vehicles. *Final Project Report by Ricardo Energy & Environment for the JRC, Publications Office of the European Union, Luxembourg. doi, 10, 537140.*
- Hischier, R., Wäger, P., & Gauglhofer, J. (2005). Does WEEE recycling make sense from an environmental perspective?: The environmental impacts of the Swiss take-back and

- recycling systems for waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Environmental Impact Assessment Review*, 25(5), 525-539.
- <https://cev-muhendislik.omu.edu.tr/tr/arastirmalar/laboratuvar/laboratuvar-dersleri-deney-foeyleri/%C3%87evre%20Kimyas%C4%B1%20I.pdf>
- Hu, X., Zou, Y., & Yang, Y. (2016). Greener plug-in hybrid electric vehicles incorporating renewable energy and rapid system optimization. *Energy*, 111, 971-980.
- Huang, Y., Han, G., Liu, J., Chai, W., Wang, W., Yang, S., & Su, S. (2016). A stepwise recovery of metals from hybrid cathodes of spent Li-ion batteries with leaching-flotation-precipitation process. *Journal of Power Sources*, 325, 555-564.
- Kiil, S., Michelsen, M. L., & Dam-Johansen, K. (1998). Experimental investigation and modeling of a wet flue gas desulfurization pilot plant. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(7), 2792-2806.
- Kochhar, A., & Johnston, T. G. (2021). *U.S. Patent No. 11,077,452*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Lebedeva, N., Di Persio, F., & Boon-Brett, L. (2016). Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe. *European Commission, Petten*.
- Lederer, G. W., & McCullough, E. (2018). Meeting the mineral needs of the United States. *Eos, Earth and Space Science News*, 99.
- Lee C.K. *et al.*, "Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries", *J. of power sources*, 109 (2002), 17-21
- Lee, C. K., & Rhee, K. I. (2002). Preparation of LiCoO₂ from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 109(1), 17-21.
- Lee, C. K., & Rhee, K. I. (2003). Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. *Hydrometallurgy*, 68(1-3), 5-10.
- Lee, C. K., & Rhee, K. I. (2003). Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes. *Hydrometallurgy*, 68(1-3), 5-10.
- Lettieri, P., Yassin, L., & Simons, S. J. R. (2010). Advanced thermal treatment of composite wastes for energy recovery. In *Management, Recycling and Reuse of Waste Composites* (pp. 152-191). Woodhead Publishing.
- Levenspiel, O. (1993). Thermodynamics and Common Sense. *Chemical Engineering Education*, 27(4), 206-207.
- LeVine, S. (2010). The great battery race. *Foreign Policy*, (182), 88.
- Li, L. G., Pui-Lam, N. G., HUANG, Z. H., Jiang, Z. H. U., & Kwan, A. K. H. (2017). Effects of Micro-silica and Nano-silica on Fresh Properties of Mortar. *Materials Science*, 23(4), 362-371.
- Li, L., Dunn, J. B., Zhang, X. X., Gaines, L., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K. (2013). Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *Journal of Power Sources*, 233, 180-189.
- Li, L., Fan, E., Guan, Y., Zhang, X., Xue, Q., Wei, L., ... & Chen, R. (2017). Sustainable recovery of cathode materials from spent lithium-ion batteries using lactic acid leaching system. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6), 5224-5233.
- Li, L., Ge, J., Chen, R., Wu, F., Chen, S., & Zhang, X. (2010). Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste management*, 30(12), 2615-2621.

- Li, L., Ge, J., Chen, R., Wu, F., Chen, S., & Zhang, X. (2010). Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste management*, 30(12), 2615-2621.
- Li, L., Ge, J., Wu, F., Ch, enR., Chen, S., & Wu, B. (2010). Sızdırıcı olarak organik sitrik asit kullanılarak kullanılmış lityum iyon pillerden kobalt ve lityumun geri kazanılması. *Tehlikeli maddeler dergisi* , 176 (1-3), 288-293.
- Li, L., Lu, J., Ren, Y., Zhang, X. X., Chen, R. J., Wu, F., & Amine, K. (2012). Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 218, 21-27.
- Li, L., Qu, W., Zhang, X., Lu, J., Chen, R., Wu, F., & Amine, K. (2015). Succinic acid-based leaching system: a sustainable process for recovery of valuable metals from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 282, 544-551.
- Lin, D., Liu, Y., & Cui, Y. (2017). Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nature nanotechnology*, 12(3), 194-206.
- Lin, Z., Ji, L., Woodroof, M. D., & Zhang, X. (2010). Electrodeposited MnOx/carbon nanofiber composites for use as anode materials in rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(15), 5025-5031.
- Linden, D. and T.B. Reddy, *Handbook of batteries*. 2002: McGraw-Hill
- Linden, D., and Reddy, B. T., 2001: *Handbook of Batteries*, Third Edition, McGraw-Hill, p. 1.3-1.5, 1.7-1.10, 35.1, 35.2, 35.4, 35.5, 35.8, 35.21, 35.22.
- Lu, B., Liu, J. ve Yang, J. (2017). Çin anakarasında sürdürülebilir yönetim için lityumun madde akış analizi: 2007–2014. *Kaynaklar, Koruma ve Geri Dönüşüm*, 119,109-116.
- Materazzi, M., & Lettieri, P. (2017). Fluidized beds for the thermochemical processing of waste,” in reference module in chemistry, molecular sciences and chemical engineering. *Elsevier*.
- Melin, H. E. (2019). State-of-the-art in reuse and recycling of lithium-ion batteries—A research review. *The Swedish Energy Agency: London, UK*.
- Nayaka, G. P., Manjanna, J., Pai, K. V., Vadavi, R., Keny, S. J., & Tripathi, V. S. (2015). Recovery of valuable metal ions from the spent lithium-ion battery using aqueous mixture of mild organic acids as alternative to mineral acids. *Hydrometallurgy*, 151, 73-77.
- Nayaka, G. P., Pai, K. V., Manjanna, J., & Keny, S. J. (2016). Use of mild organic acid reagents to recover the Co and Li from spent Li-ion batteries. *Waste management*, 51, 234-238.
- Nayaka, G. P., Pai, K. V., Santhosh, G., & Manjanna, J. (2016a). Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent. *Journal of environmental chemical engineering*, 4(2), 2378-2383.
- Nayaka, G. P., Pai, K. V., Santhosh, G., & Manjanna, J. (2016b). Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to recover Co. *Hydrometallurgy*, 161, 54-57.
- Nayaka, G. P., Zhang, Y., Dong, P., Wang, D., Pai, K. V., Manjanna, J., ... & Xiao, J. (2018). Effective and environmentally friendly recycling process designed for LiCoO₂ cathode powders of spent Li-ion batteries using mixture of mild organic acids. *Waste Management*, 78, 51-57.

- Nayaka, G. P., Zhang, Y., Dong, P., Wang, D., Pai, K. V., Manjanna, J., ... & Xiao, J. (2018). Effective and environmentally friendly recycling process designed for LiCoO₂ cathode powders of spent Li-ion batteries using mixture of mild organic acids. *Waste Management*, 78, 51-57.
- Orendorff, C., & Roth, E. P. (2012). *How Electrolytes Influence Battery Safety* (No. SAND2012-5426J). Sandia National Laboratories.
- Pagliaro, M., & Meneguzzo, F. (2019). Lithium battery reusing and recycling: A circular economy insight. *Heliyon*, 5(6), e01866.
- Park, S. E. P., Chang, J. S., & Lee, K. W. (2004). Carbon dioxide utilization for global sustainability.
- Patil, D., Chikkamath, S., Keny, S., Tripathi, V., & Manjanna, J. (2020). Rapid dissolution and recovery of Li and Co from spent LiCoO₂ using mild organic acids under microwave irradiation. *Journal of Environmental Management*, 256, 109935.
- Pinna, E. G., Ruiz, M. C., Ojeda, M. W., & Rodriguez, M. H. (2017). Cathodes of spent Li-ion batteries: Dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors. *Hydrometallurgy*, 167, 66-71.
- Reddy, T. B. (2011). *Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill Education.
- Reuter, B., Riedl, J., Hamacher, T., Lienkamp, M., & Bradshaw, A. M. (2014). Future resource availability for the production of Lithium-ion vehicle batteries. In *CoFAT*.
- Savaş, C. (2017). Ultrasonic sound assisted processing and characterization of Li (Ni-Co-Al) oxide as cathode active material for Li-Ion Batteries (Master's thesis).
- Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of power sources*, 195(9), 2419-2430.
- Shin, S. M., Kim, N. H., Sohn, J. S., Yang, D. H., & Kim, Y. H. (2005). Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy*, 79(3-4), 172-181.
- Steward, D., Mayyas, A., & Mann, M. (2019). Economics and challenges of Li-ion battery recycling from end-of-life vehicles. *Procedia Manufacturing*, 33, 272-279.
- Sun, X., Hao, H., Zhao, F., & Liu, Z. (2018). Global lithium flow 1994–2015: implications for improving resource efficiency and security. *Environmental science & technology*, 52(5), 2827-2834.
- Van Geem, K. (2016). *Thermochemical Process Engineering*. Academic Press.
- Wakihara, M. (2001). Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 33(4), 109-134.
- Wang, B., Lin, X. Y., Tang, Y., Wang, Q., Leung, M. K., & Lu, X. Y. (2019). Recycling LiCoO₂ with methanesulfonic acid for regeneration of lithium-ion battery electrode materials. *Journal of Power Sources*, 436, 226828.
- Wang, R. C., Lin, Y. C., & Wu, S. H. (2009). A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 99(3-4), 194-201.
- Weiss, N. L., 1985, "SME Mineral Processing Handbook", Society of Mining Engineering, American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, NY, Section 28.

- Weng, B., Xu, F., Alcoutlabi, M., Mao, Y., & Lozano, K. (2015). Fibrous cellulose membrane mass produced via forcespinning® for lithium-ion battery separators. *Cellulose*, 22(2), 1311-1320.
- Wilkes, E. (2018). Sulfur dioxide measurement: Practical measurement of total SO₂ in wine. *Wine & Viticulture Journal*, 33(4), 32-34.
- Woollacott, L. C., & Eric, R. H. (1994). Mineral and metal extraction. An Overview. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg.
- Xiao, W., Zhao, L., Gong, Y., Liu, J., & Yan, C. (2015). Preparation and performance of poly (vinyl alcohol) porous separator for lithium-ion batteries. *Journal of Membrane Science*, 487, 221-228.
- Yartaşı, A., Abalı, Y., Temur, H., & Kocakerim, M. M. Sulu Ortamda SO₂ Gazı İle Fosfat Kayasındaki Kalsitin Çözünme Kinetiği. *Celal Bayar University Journal of Science*, 3(1), 29-40.
- Zeng, X., Li, J., & Liu, L. (2015). Solving spent lithium-ion battery problems in China: Opportunities and challenges. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 52, 1759-1767.
- Zeng, X., Li, J., & Shen, B. (2015). Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid. *Journal of hazardous materials*, 295, 112-118.
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Wakui, Y., Suzuki, T. M., & Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 50(1), 61-75.
- Zhang, X., Cao, H., Xie, Y., Ning, P., An, H., You, H., & Nawaz, F. (2015). A closed-loop process for recycling LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis. *Separation and purification technology*, 150, 186-195.
- Zhang, Z., He, W., Li, G., Xia, J., Hu, H., & Huang, J. (2015). Renovation of LiCoO₂ crystal structure from spent lithium ion batteries by ultrasonic hydrothermal reaction. *Research on Chemical Intermediates*, 41(6), 3367-3373.
- Zhao, J., Zhang, B., Xie, H., Qu, J., Qu, X., Xing, P., & Yin, H. (2020). Hydrometallurgical recovery of spent cobalt-based lithium-ion battery cathodes using ethanol as the reducing agent. *Environmental research*, 181, 108803.
- Zhuang, L., Sun, C., Zhou, T., Li, H., & Dai, A. (2019). Recovery of valuable metals from LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant. *Waste Management*, 85, 175-185.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Merve Nida Dursunoğlu
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	
Medeni Hali:	
Uyruğu:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	İzmir Menemen Lisesi
Lisans:	Süleyman Demirel Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği
Yüksek lisans:	Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı (2019)
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi