



**T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**



YÜKSEK LİSANS TEZİ

**KULLANILMIŞ LİTYUM İYON PİLLERDEKİ METALİK DEĞERLERİN
MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE GERİ KAZANIMI**

Ayça SÖNMEZ

**DANIŞMAN
Dr. Öğr. Üyesi Mert ZORAĞA**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

Mayıs, 2023

TEZ KABUL VE ONAYI

Ayça SÖNMEZ tarafından, Dr. Öğr. Üyesi Mert ZORAĞA danışmanlığında hazırlanan "**Kullanılmış Lityum İyon Pillerdeki Metalik Değerlerin Mekanokimyasal Yöntemle Geri Kazanımı**" başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından 23/05/2023 tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.



BÜTÇE DESTEKLERİ

KULLANILMIŞ LİTYUM İYON PİLLERDEKİ METALİK DEĞERLERİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE GERİ KAZANIMI

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon
Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası: FYL-2021-36181



İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI.....	ii
BÜTÇE DESTEKLERİ	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
TABLO LİSTESİ.....	viii
SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE	3
2.1. PİLLERİN TARİHÇESİ.....	3
2.1.1.Genel Pil Tanımı	3
2.1.2. Bağdat Piller.....	5
2.1.3.Voltaik Piller	5
2.1.4.Daniell Piller	5
2.1.5. Nikel-Kadmiyum (Ni-Cd) Piller	5
2.1.6. Nikel-Metal Hidrit (Ni-MH) Piller.....	5
2.2. LİTYUM İYON (Lİ-İYON) PİLLERİN TARİHÇESİ	6
2.3. DÜNYA LİTYUM REZERVLERİ	7
2.3.1. Pegmatit Tip Lityum Yatakları	7
2.3.2. Sedimanter Tip Lityum Yatakları	7
2.3.3. Türkiye’de Lityum Rezervi.....	7
2.4. DÜNYA KOBALT CEVHERLERİ.....	8
2.4.1. Türkiye’de Kobalt	8
2.5. DÜNYA MANGAN CEVHERLERİ	8
2.5.1. Türkiye’de Mangan Cevherleri	8
2.6. ATIK PİLLERİN ÇEVREYE ETKİSİ	9
2.7. ATIK YÖNETMELİĞİ	10

2.8. ATIK LİTYUM İYON PİLLER.....	10
2.9. LİTYUM İYON PİLLERİN ÇALIŞMA PRENSİBİ	11
2.10. ATIK LİTYUM İYON PİLLERİN GERİ KAZANIMI	12
2.10.1. Pirometalurjik Yöntem.....	13
2.10.2.Hidrometalurjik Yöntem	14
2.10.3. Mekanokimyasal Yöntem	15
2.11.KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE BULUNAN ÇALIŞMALAR.....	17
3. YÖNTEM	30
3.1. HAZIRLIK AŞAMASI.....	30
3.1.1. Kullanım Ömrünü Tamamlamış Pillerin Temini	30
3.1.2. Atık Pillerin Deşarj Edilmesi	30
3.1.3. Mekanik Ayırım	31
3.1.4. Hammadde Karakterizasyonu	32
3.2. MEKANOKİMYASAL DENEYLERİN YAPILIŞI.....	32
4. BULGULAR	36
4.1.MEKANOKİMYASAL LİÇ DENEYLERİ.....	36
4.1.1.Dönme Hızının Liç Verimine Etkisi	37
4.1.2 Bilye / Numune Oranının Liç Verimine Etkisi	38
4.1.3. Asit Konsantrasyonunun ve Sürenin Liç Verimine Etkisi	39
4.1.4. Reaksiyon Ürünlerinin Karakterizasyonu	42
5. TARTIŞMA.....	43
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	46
KAYNAKLAR.....	47

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Lityum iyon pil iç yapısı.....	6
Şekil 2.2: İkincil lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması	11
Şekil 3.1. Lityum-iyon pillerindeşarj edilmesi.....	30
Şekil 3.2. Pillerden elde edilen katot plakaları.....	31
Şekil 3.3. Katot plakalarından kazıma ile ayrıştırılmış katot tozları.....	32
Şekil 3.4. Mekanokimyasal çözümlendirme deneylerinin gerçekleştirildiği gezegensel tip bilyeli değirmen.....	33
Şekil 3.5. Mekanokimyasal liç sonrası katot tozu- $H_2C_2O_4$ çözeltisi.....	33
Şekil 3.6. Santrifüj işleminden sonra elde edilen katot tozu- $H_2C_2O_4$ çözeltisi	34
Şekil 3.7. Çözelti içerisindeki katının süzülerek çökeltilmesi.....	34
Şekil 3.8. Süzgeç kağıdına çökelen katı.....	35
Şekil 4.1. Katot aktif tozunun XRD analizi.	36
Şekil 4.2. Katot aktif tozunun TG analizi.....	37
Şekil 4.3. Dönme hızının ekstraksiyon verimine etkisi.....	38
Şekil 4.4. Bilye/numune oranına göre ekstraksiyon veriminin değişimi	39
Şekil 4.5. $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun Li ekstraksiyon (%) verimine etkisi.	40
Şekil 4.6. $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun Co ekstraksiyon (%) verimine etkisi.	40
Şekil 4.7. $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun Mn ekstraksiyon (%) verimine etkisi.	41
Şekil 4.8. $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun Ni ekstraksiyon (%) verimine etkisi.	41
Şekil 4.9. Deney sonu katı çözeltinin XRD analizi.....	42

TABLO LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 2.1. Primer Pillerin Özellikleri	4
Tablo 2.2. Sekonder Pillerin Özellikleri	4
Tablo 2.3. Lityum iyon pillerdeki değerli metaller.....	13



SİMGE VE KISALTMA LİSTESİ

Simgeler	Açıklama
----------	----------

V	: Potansiyel fark(gerilim)
---	----------------------------

θ	: Bragg kırınım açısı
----------	-----------------------

Kisaltmalar	Açıklama
-------------	----------

TAP	: Taşınabilir Pil Üreticileri ve İthalatçıları Derneği
-----	--

Ni-MH	: Nikel Metal Hidrit
-------	----------------------

APAK	: Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü
------	--

INCO	: International Nickel Company
------	--------------------------------

ODS	: Oksit dispersiyon güçlendirmesi (Oxide Dispersion Strengthening)
-----	---

PVC	: Polivinil klorür
-----	--------------------

ITO	: İndiyum kalay oksit
-----	-----------------------

XRD	: X ışını difraksiyonu
-----	------------------------

ICP	: İndüktif eşleşmiş plazma
-----	----------------------------

K/S	: Katı-sıvı oranı
-----	-------------------

SEM-EDS	: Taramalı elektron mikroskobu enerji dispersiv spektrum
---------	--

EDTA	: Etilendiamin tetraasetik asit
------	---------------------------------

ICP-AES	: İndüktif eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi
---------	--

SX	: Solvent ekstraksiyon
----	------------------------

DES	: Derin ötektik çözücü
-----	------------------------

LFP	: Lityum demir fosfat
-----	-----------------------

RSM	: Yanıt yüzeyi metodu
-----	-----------------------

OFAT	: Her seferinde bir faktör metodu
------	-----------------------------------

XPS	: X ışını fotoelektron spektroskopisi
-----	---------------------------------------

ICP-MS	: İndüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometresi
--------	---

TG	: Termal gravimetri
----	---------------------

PVDF	: Polivinilidin florür
------	------------------------

ÖZET

[YÜKSEK LİSANS TEZİ]

[KULLANILMIŞ LİTYUM İYON PİLLERDEKİ METALİK DEĞERLERİN MEKANOKİMYASAL YÖNTEMLE GERİ KAZANIMI]

[Ayça SÖNMEZ]

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı

[Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Mert ZORAĞA]

Lityum iyon piller geniş kullanım alanları ile günümüzde önemli rol oynamaktadır. Lityum iyon pillerin kullanım alanlarının artması, kullanım ömürlerinden sonra ortaya çıkacak atık pil sorununu da arttırmaktadır. Hem artan atık lityum iyon pillerin neden olacağı çevre kirliliğini azaltmak hem de lityum iyon pillerinin içerisinde bulunan çeşitli değerli metallerin geri kazanılabilmesi için lityum iyon pillerin geri dönüşümü önemli rol oynamaktadır.

Lityum iyon pillerin geri kazanımı hakkında hem pirometalurjik hem de hidrometalurjik çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Bu çalışmada kullanılmış lityum iyon pil katot aktif tozlarının hidrometalurjik temelli mekanokimyasal liç yöntemi ile maksimum metal geri kazanımı ve safiyetini sağlayan asit konsantrasyonu, bilye/toz oranı, deney süresi ve karıştırma hızı parametreleri incelenmiştir. Tüm liç çözeltilerine kimyasal analiz ICP-MS cihazı ile gerçekleştirilmiş, gerekli görülen liç atıklarına ise XRD analizleri yapılmıştır.

Yapılan deneyler sonucunda, 240 dk deney süresi, 1 M okzalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) konsantrasyonunda, 500 dakika^{-1} karıştırma hızında ve bilye/numune oranının: 20 olduğu şartlarda sıvı çözeltiden Li geri kazanım verimi %70, Co için %0,47, Mn için % 25 ve Ni için %2,3 olmuştur. Kobalt, nikel ve mangan büyük oranda çözelti sonunda çöken katı reaksiyon ürününde kalmıştır.

Lityumun sulu çözeltiye alınarak geri kazanılması, kobaltın büyük bir kısmının liç atığına geçmesi, iki değerli metalin geri kazanımını kolaylaştıracaktır. Co'ın yanı sıra Ni ve Mn'da katı reaksiyon ürüne geçmektedir. |

Mayıs 2023 , |71| sayfa.

Anahtar kelimeler: |lityum iyon pil, hidrometalurji, mekonakimyasal liç, geri kazanım, okzalik asit |

ABSTRACT

[M.Sc. THESIS]

[RECOVERY OF METAL VALUES FROM SPENT LITHIUM-ION BATTERIES BY MECHANOCHEMICAL PROCESS]

[Ayça SÖNMEZ]

İstanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Programme of Metallurgy and Materials Engineering

[Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mert ZORAĞA]

Lithium-ion batteries play an important role these days with their wide range of uses. The increase in the usage areas of lithium-ion batteries also increases the waste battery problem that will occur after their useful life. Recycling of lithium-ion batteries plays an important role both to reduce the environmental pollution caused by the increasing waste lithium-ion batteries and to recover various valuable metals in lithium-ion batteries.

In this study, acid concentration, ball/powder ratio, experiment time and mixing speed parameters, which provide maximum metal recovery and purity, were investigated by hydrometallurgical based mechanochemical leaching method of spent lithium ion battery cathode active powders. Chemical analysis of all leaching solutions was performed with an ICP-MS. XRD analyzes were performed on the required leach solids.

As a result of the experiments, in conditions where 240 min experiment time, 1 M oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) concentration, 500 min^{-1} mixing speed, ball/powder ratio: 20, recovery efficiency of Li from the liquid solution was 70%, 0.47% for Co, 25% for Mn, and 2.3% for Ni.

Cobalt, nickel and manganese largely remained in the solid reaction product, which precipitated at the end of the solution.

Recovery of lithium by incorporation into liquid solution will facilitate recovery of the two valuable metals as most of the cobalt will pass into the solid precipitate. In addition to Co, Ni and Mn also pass into the solid reaction product. |

May 2023, |71| pages.

Keywords: |lithium ion battery, hydrometallurgy, mechanochemical leaching, recovery, oxalic acid|



1. GİRİŞ

Günümüzde elektronik cihazlara duyulan gereksinimler ve çok yönlü kullanımları sebebiyle pil tüketiminde önemli artışlar yaşanmaktadır [1]. Pili oluşturan bileşenler özellikle metalik içeriğinden dolayı uygunsuz biçimde uzaklaştırıldığında tehlikeli atık olarak göz önüne alınmaktadır. Bu tehlikeli atık çevre kirliliğine neden olmaktadır. Pillerdeki potansiyel tehlikeli bileşenler olan cıva, kurşun, bakır, çinko, kadmiyum, mangan, nikel ve lityumun uzaklaştırılması gerekmektedir [2].

Ülkemizde Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolünü sağlayan yönetmelik 31.08.2004 tarihinde yayımlanmış olup 01.01.2005 tarihinde yürürlüğe girmiştir. Avrupa Birliğin Atık Pil Yönetmeliği ile uyumlu olması bakımından 03.03.2005 tarihinde revize edilmiştir. Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliğinde atık pil ve akümülatörlerin çevreye zarar verecek şekilde kullanımları yasaklanmıştır [3]. Bu bağlamda çeşitli atık pil uzaklaştırma yöntemleri geliştirilmesi gereksinimi ortaya çıkmıştır. Atık pillerin uzaklaştırma yöntemleri araziye depolama, stabilizasyon, yakma ve geri kazanım olarak sıralanmaktadır. Belirtilen depolama, stabilizasyon ve yakma prosesleri maliyet ve çevresel açıdan etkili bir yöntem olmadıkları için geri kazanım konusunda yeni yöntemler geliştirilmesi yoluna gidilmiştir. Dolayısıyla atık pillerin geri kazanımı ile ilgili gerekli olan hidrometalurjik ve pirometalurjik prosesler geliştirilmiştir. Atık pillerin geri kazanım prosesleri, atık pil uzaklaştırma proseslerine bir alternatif olmalarının yanı sıra, arazide toplanacak atık miktarının da azalmasına sebep olmaktadır [1].

Bu anlamda, çevre kirliliğini azaltmanın yanı sıra, değerli metallerin ikincil hammadde olarak geri kazanılması ekonomik olarak fayda sağlayacaktır. Geri kazanım ülkemizde de son yıllarda önem kazanmış olup çeşitli kuruluşlar tarafından uygulanmaktadır. Atık pillerin geri kazanımı, içindeki değerlendirilebilir metaller ve atık pillerin doğaya karışmasının zorlukları sebebiyle çok önemli bir noktada yer almaktadır. Resmi gazetede atık pillerin geri kazanımı ile ilgili düzenlemeler yayınlanmıştır.

Taşınabilir Pil Üreticileri ve İthalatçıları Derneği (TAP) atık pil toplama konusunda ülkemizdeki yetkili tek kuruluş olmaktadır. [4].

Bu çalışmada kullanılmış lityum iyon pillerdeki metalik değerlerin mekanokimyasal yöntemle geri kazanımı incelenmiştir. Ayrıca pil içeriğinde bulunan metalik değerlerin çözünme davranışına dönme hızı, asit konsantrasyonu, süre ve bilye/numune oranının etkisi belirlenmeye çalışılmıştır.



2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

2.1. PİLLERİN TARİHÇESİ

2.1.1.Genel Pil Tanımı

Pil, kimyasal enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren elektrokimyasal bir enerji kaynağıdır. Anot, katot, elektrolit, ayırıcı ve dış kaptan oluşan bir yapısı vardır. Pillerde ayırıcılar genellikle polimer malzemelerden yapılmaktadır. Dış kap ise demir veya kaplama yapılmış demirden oluşmaktadır. İçerisindeki elektrotlar ise, pil çeşidine göre değişmektedir [4].

Piller kimyasal reaksiyonun geri dönüşümlü olup olmamasına göre sınıflandırılmaktadır. Buna göre kimyasal reaksiyonu geri dönüşümsüz olan tek kullanımlık primer(birincil) piller olarak, kimyasal reaksiyonların dışarıdan verilen enerji ile geri dönüştürülebildiği piller ise sekonder(ikincil) piller olarak adlandırılmaktadırlar [5].

Primer piller, kolaylıkla şarj edilemezler ve deşarj olduktan sonra bertaraf edilirler. Pil içerisindeki elektrokimyasal reaksiyonlar geri dönüştürülebilen reaksiyon değildir bu nedenle pil elektrottaki aktif bileşen tükenene kadar çalışmaktadır [6].

Sekonder piller, elektrokimyasal reaksiyon geri dönüştürülebilir olduğu için ters akım uygulanarak tekrar şarj edilebilmektedir. Sekonder piller birçok defa şarj edilebilmekte ve enerji depolama cihazı olarak kullanılabilir. Depo ettiği enerjiyi ihtiyaç olduğunda serbest bırakabilir [6].

Primer piller el fenerleri, çalar saat, fotoğraf makinası, televizyon kumandası gibi elektronik aletlerde kullanılmaktadır. Primer piller; Zn-C, alkali piller ve Zn-Hava pilleridir [5]. Primer pillerin kullanım alanları ve özellikleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1: Primer Pillerin Özellikleri [5]

Primer Piller	Kimyasal Kompozisyon	Kullanım Alanları
Zn - C	Anot: Zn Katot: MnO ₂ Elektrolit: ZnCl	Basit elektrikli aletler, el feneri, müzik çalarlarda kullanılır. Teorik Voltajı: 1,6 V
Alkali	Anot: Zn Katot: MnO ₂ Elektrolit: KOH	Basit elektrikli aletler, el feneri, müzik çalarlarda kullanılır. Teorik Voltajı: 1,5 V
Zn-Hava	Anot: Zn Katot: O ₂ Elektrolit: KOH	İşitme cihazlarında kullanılır. Teorik Voltajı: 1,6 V

Sekonder piller ise otomobil aküleri, tablet, dizüstü bilgisayar, cep telefonu bataryası olarak kullanılırlar. Tekrar şarj edilebildikleri için kullanım ömürleri primer pillere göre uzundur. Akıllı telefon, tablet gibi taşınabilir elektronik aletlerin ve elektrikli otomobillerin geliştirilmesi ile sekonder pillerin çeşitliliği ve kullanım alanları artmıştır. Günümüzde kullanılan sekonder piller nikel esaslı ve lityum esaslı olmak üzere ayrılmaktadır [5]. Sekonder pillerin kullanım alanları ve özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Sekonder Pillerin Özellikleri [5]

Sekonder Piller	Kimyasal Kompozisyon	Kullanım Alanları
Li	Temel olarak Li içerir.	Yüksek gerilim ve uzun depolama süresi ile askeri ve uzay uygulamalarında kullanılırlar. Teorik Voltaj: 1,7 - 3,6 V
Lityum İyon	Anot: Grafit Katot: Co,Mn Elektrolit: Li iyonu içeren kimyasallar	Cep telefonları, kameralar, elektrikli cihazlarda kullanılırlar. Teorik Voltaj: 3,2-3,7 V
Lityum Polimer	Li esaslı polimerler içerir	Cep telefonu ve bilgisayarlarda kullanılırlar. Teorik Voltaj: 3,3-3,7 V
Ni-Cd	Anot : Cd Katot : Ni Elektrolit : KOH	Çeşitli elektrikli ev aletlerinde kullanılırlar. Teorik Voltajı : 1,2 V
Ni-MH	Anot : Metal Hidrit Katot : Ni Elektrolit : KOH	Ses ve görüntü cihazlarında,elektrikli aletlerde kullanılırlar. Teorik Voltajı : 1,2 V

2.1.2. Bağdat Piller

Alman arkeolog Wilhelm Konig tarafından 1930'lu yıllarda, Bağdat yakınlarında bir bölgede bulunmuştur. Bağdat pili 2000 yıl öncesine ait kilden yapılmış 13 cm uzunluğunda bir çömlektir. Çömleğin içinde, demir bir çubuk etrafına sarılmış bakır bir silindir bulunmaktadır. Bu pil düzeneği içine konulan sıvının özelliğine göre elektrik üretebilmektedir [7].

2.1.3. Voltaik Piller

Alessandro Volta'nın ürettiği, devreye devamlı olarak elektrik akımı sağlayan ilk batarya olarak bilinmektedir. Pilin çalışma prensibi sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisine batırılmış, bakır ve çinko levhalarla akım üretilmesidir [8].

2.1.4. Daniell Piller

Daniell pili 1836 yılında, John F. Daniell tarafından bulunmuştur. Daniell pilinin anodu derişik bakır sülfat ($CuSO_4$) çözeltisine daldırılmış Cu çubuk, katodu ise çinkosülfat ($ZnSO_4$) ya da seyreltik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisine daldırılmış Zn çubuktan oluşmaktadır [9].

2.1.5. Nikel-Kadmiyum (Ni-Cd) Piller

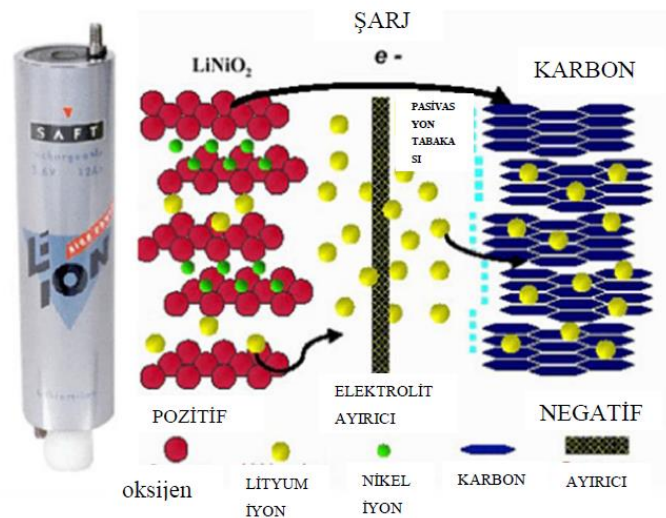
1901 yılında, Waldmar Jungner tarafından ilk şarj edilebilen pil olarak Ni-Cd pilleri keşfedilmiştir. Ni-Cd pillerde Cd oranı % 11-20 arasında değişmektedir. Bu piller taşınabilir aletler için güç kaynağı olarak kullanılmakta olup Ni- Cd piller günümüzün ticari pillerinin de temeli olarak sayılmaktadır. Ni- Cd pillerin dezavantajı olarak pil hafıza etkisidir. Pil hafıza etkisi pilin son şarj seviyesini hatırlayıp bir dahaki şarjda sadece son şarj seviyesine kadar şarj edilebilmesini sağlayan sistemdir. Bu nedenle Ni-Cd piller artık kullanılmamaktadır [10].

2.1.6. Nikel-Metal Hidrit (Ni-MH) Piller

Nikel Metal Hidrit (Ni-MH) pil sistemi şarjlı durumda, pozitif nikel hidroksit elektrot, negatif elektrotu teşkil eden bir hidrojen alaşımı ve bazik esaslı bir elektrolitten oluşmaktadır. Nikel kadmiyum(Ni-Cd) pillerinden temel farkı kadmiyum maddesinin yerini hidrojen alaşımının almasıdır. Pil sistemi üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda Ni-MH pillerinin birim hacim esasına göre enerji yoğunlukları Ni-Cd pillerinin çok üzerine çıkartılmıştır. Ni-MH pillerinin geliştirilmesi çok yönlü boyutlarda gerçekleştirilmiş olup, elektrot ve elektrolit bileşenleri farklılaştırılmış, pillerin çevrim ömürleri arttırılmış ve Ni-Cd pillerine yakın bir seviyeye getirilmiştir [7].

2.2. LİTYUM İYON (Lİ-İYON) PİLLERİN TARİHÇESİ

Lityum iyon piller 1912 yılında Gilbert N. Lewis tarafından keşfedilmiştir. İlk Li-iyon pil Sony tarafından ticari amaçla 1991’de piyasaya sürülmüştür. Nikel-kadmiyum(Ni-Cd)’un çevreye verdiği zarardan dolayı Lityum iyon pillere geçiş başlamıştır. Exxon tarafından ilk defa 1972 yılında TiS_2 (Titanyum disülfid) yapısında katot üretilerek, lityum metalini anot olarak kullanarak lityum pili üretilmiştir. 1980 yılında katmanlı yapıdaki sülfür içeren katot malzemelerinin uzun çevrimler boyunca kararlı kalmadığı keşfedilmiş, Goodenough ve çalışma arkadaşları tarafından katot için alternatif malzeme metal oksitlerin kullanılması önerilmiştir. Sony tarafından ticari olarak üretilen ilk Lityum iyon pillerinde $LiCoO_2$ ’in katot, karbon ise anot olarak kullanılmış, 3.6 V üstünde potansiyel elde edilmiştir. Böylece uzun çevrimler boyunca kararlı olan lityum iyon pillerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Lityum iyon pillerde hafıza problemi yoktur. Bu nedenle Lityum iyon pillerin şarj edilmesi için tam olarak boşalmalarını beklemeye gerek kalmamaktadır. Li-iyon pillerin kullanılmadıkları zaman enerjilerini kaybetmeleri uzun sürmektedir. Lityum iyon pillerde, hücreler diğer pil sistemlerindeki gibi enerjiyi üretip depolamaktan sorumlu üç temel bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenler; anot, katot ve elektrolittir. Katot malzeme pozitif elektrot, anot malzeme ise negatif elektrot olarak pil içerisinde görev almaktadır. Pozitif elektrotlar (katot malzeme) genel olarak tabakalı veya tünel yapılara sahip olan metal oksitlerden oluşurlar. Negatif elektrot olan anot malzemeler ise tabakalı yapılara sahiplerdir [12]. Şekil 2.1’de lityum iyon pilin iç yapısı gösterilmiştir.



Şekil 2.1: Lityum iyon pil iç yapısı [13].

2.3. DÜNYA LİTYUM REZERVLERİ

Dünyadaki lityum rezervleri, pegmatitler, tuzlu su rezervuarları, kayaçlar olarak üç temel yatak tipinden oluşmaktadır. Lityum üretimi ağırlıklı olarak tuzlu su rezervuarlarında gerçekleştirilmektedir. Küresel lityum rezervlerinin %66'sını bu yatak tipinde yer alan lityum oluşumları oluşturmaktadır. Tuzlu su rezervuarları çoğunluk olarak Arjantin, Bolivya, Çin, Şili ve Tibet bölgelerinde bulunmaktadır. Dünyadaki en büyük lityum tuz havzası yaklaşık 1400 ppm konsantrasyon ile 6,3 milyon ton olan Şili'nin kuzeyinde yer alan 3000 km² büyüklüğündeki Salar de Ataca bölgesindedir. Dünya rezervinin yaklaşık % 50' si bu bölgede yer almaktadır [14].

2.3.1. Pegmatit Tip Lityum Yatakları

Dünya lityum rezervlerinin %26'sı pegmatit tip lityum yatakları oluşturmaktadır. Diğer yatak türlerine göre pegmatit tip lityum yataklarındaki lityum konsantrasyonları daha yüksektir. Lityum genellikle pegmatit yataklarda spodümen minerali içerisinde bulunmaktadır. Pegmatit tip lityum yataklarında açık ocak veya yer altı üretim teknikleri kullanılmaktadır. Pegmatit tip yataklardan lityum çıkarılması tuzlu su rezervuarlarına göre çok daha maliyetlidir. Bu tip yataklar, Alaska, Kuzey Ontario, İrlanda ve Finlandiya'da bulunmaktadır. Dünyadaki en büyük pegmatit tip yatağı yaklaşık %1,6 konsantrasyon ile 560.000 ton olan Avustralya, Greenbushes'de yer almaktadır [14].

2.3.2. Sedimanter Tip Lityum Yatakları

Dünya lityum rezervlerinin %8'i killerin içerisinde genelde smektit minerali olarak bulunmaktadır. Bunun yanı sıra Kaliforniya'nın Hektor bölgesinde keşfedilmesinden dolayı ismini bu bölgeden alan Hektorit minerali de bir diğer yaygın olan cevher mineralidir. Ayrıca bu mineral magnezyumca da zengindir. Dünyada bilinen büyük sedimenter tip lityum yatakları; %0,27 konsantrasyonlu 48 milyon ton rezerv ile Nevada Krallar vadisinde, %0,3 konsantrasyonlu 43,3 milyon ton rezerv ile Meksika'nın Sonora bölgesindeki bulunmaktadır [14].

2.3.3. Türkiye'de Lityum Rezervi

Ülkemizde ekonomik değere sahip lityum kaynağı bulunmamaktadır. Bazı göllerde çalışmalar yapılmış ancak lityum içeriğinin 40 ppm'i aşmadığı görülmüştür. Magnezyum içeriği 38.000 ppm olan Tuz Gölü'nde 325 ppm lityum tespit edilmiştir[14].

Yapılan diğ er çeşitli araştırmalar sonucunda kill er içerisinde, bor sahalarında yaklaşık 2000 ppm lityum içeriğinin olduğunu göstermektedir [14].

2.4. DÜNYA KOBALT CEVHERLERİ

Dünyada kobalt üretiminin %55'i nikel cevherlerinden karşılanmaktadır. Bunun nedeni kobaltın nadir bulunan bir element olmasıdır. Kobalt, derin deniz kabukları ve nodüllerinde önemli miktarda bulunmaktadır. Bu kobalt rezervlerinin neredeyse 100 yıllık kobalt ihtiya ını karşılayabileceği öngörülmektedir.[15]. Dünyadaki kobalt üretimi yıllık 110 bin ton civarında olup bunun %60'ı Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nde bulunan kobalt kaynaklarından sağlanmaktadır. Kobalt  retiminde ikinci sırada yaklaşık 1,2 milyon ton ile Avustralya yer almaktadır. Kobalt üretiminin en fazla gerçekleştiği  lkeler; Belçika,  in, Brezilya, Küba, Finlandiya, Kanada, Hindistan, Japonya, Fransa, Madagaskar, Zambiya, Norveç, Uganda, Güney Afrika, Rusya ve Fas'tır [15,16].

2.4.1. Türkiye'de Kobalt

Türkiye'de 8'i arama 5'i işletme olmak üzere toplamda 13 adet ruhsatlı kobalt işletmesi bulunmaktadır. Kobalt madenleri, Adana'nın Tufanbeyli, Elazığ'ın Keban, Gümüşhane'nin şiran, Manisa'nın Merkez ve Turgutlu, Sivas'ın Suşehri, Kastamonu'nun Küre, Uşak'ın Banaz, Balıkesir'in Dursunbey, bölgelerinde bulunmaktadır [16].

2.5. DÜNYA MANGAN CEVHERLERİ

Dünyada yaklaşık olarak 5 milyon ton mangan cevheri bulunmaktadır. Dünya mangan ihtiya ını  in başta olmak üzere Avusturalya, Brezilya, Hindistan ve Güney Afrika'da bulunan mangan cevherleri karşılamaktadır [16].

2.5.1. Türkiye'de Mangan Cevherleri

Türkiye mangan potansiyel olarak %0,11'lik bir paya sahiptir. Türkiye'deki mangan yataklarında da tenör fazla yüksek değildir. Türkiye'de mangan rezervlerinin büyük bir kısmını Demirli-mangan (%10–35 Mn) cevherleri oluşturmaktadır. Türkiye'de bulunan Manganlı demir cevherleri (%5–10 Mn) demir  elik fabrikalarında hammadde olarak kullanılmakta olup mangan cevheri kullanımında tasarruf sağlanmaktadır [16].

2.6. ATIK PİLLERİN ÇEVREYE ETKİSİ

1990 yılı öncesinde, alkali-mangan ve çinko-karbon türü pillerin içerisinde yaklaşık %2 oranında performans arttırıcı olarak cıva bulunmaktaydı. Cıvanın insan sağlığına olan ciddi zararları düşünülerek, cıvanın pil içerisine ilave edilmesi 1991 yılından itibaren azaltılmaya başlanmış, günümüzde pil içerisindeki cıva için kabul edilen azami oran Dünya Sağlık Örgütüncü % 0,0005' e kadar düşürülmüştür. Aynı zamanda, içeriğinde cıva bulunmayan pillerin de üretimine başlanmıştır. Alkali-mangan ve çinko-karbon haricindeki diğer tür piller ve akümülatörlerin içerisinde cıva bulunmamaktadır. Nikel-kadmiyum pillerinde de insan sağlığına olumsuz etkiler yaratan kadmiyum maddesi bulunmaktadır. Bu pillerde teknolojiye göre kullanılan kadmiyum oranı %15-25 arasındadır. Bu pillerde kadmiyum miktarının düşürülmesi teknik olarak pek mümkün olmadığından bu tür pillere alternatif olarak nikel metal hidrit (Ni-MH) pilleri geliştirilmiştir. Nikel-kadmiyum pillerinin kullanımı tıbbi cihazlar, uzay araçları, askeri amaçlı cihazlar olmak üzere belli alanlarda sınırlandırılmıştır. Bu sınırlama doğrultusunda 2012 yılından itibaren kullanım alanları daha da daraldığından zamanla nikel-kadmiyum pillerinin pazar payı da azalmıştır. Günümüzde Avrupa Birliği ülkelerinde pillerin içeriğinde en fazla %0,002 oranında kadmiyum bulunmasına izin verilmektedir. İnsan sağlığına oldukça zararlı olan kurşun maddesi taşınabilir pil ve bataryaların bünyesinde bulunmaz ancak otomotiv aküleri ve kurşun-asit esaslı endüstriyel akümülatörlerin üretiminde kullanılmaktadır. Avrupa direktifinde, batarya ve akümülatörlerin içeriğinde izin verilen kurşun miktarı %0,004 oranındadır [17]. Atık pil ve akümülatörlerin kontrolü yönetmeliğinde, pillerin geri dönüşümünün yapılabilmesi ve çöpe atılmaması için pil ve akümülatörlerin ambalaj veya üstlerinde, üzerinde çarpı işareti bulunan çöp kutusu şeklinde bir sembolün bulunması kuralı zorunlu hale getirilmiştir. Aynı zamanda, pil ve akümülatörlerde bulunan tehlikeli maddelerin (cıva (Hg), kadmiyum (Cd), kurşun (Pb)) miktarlarının yukarıda belirtilen azami oranlarının üzerinde olması durumunda çöp kutusu sembolünün altına bu tehlikeli maddelerin kimyasal sembollerinin yazılması gereklidir [17]. Taşınabilir pil ve bataryaların içeriğinde radyoaktif madde bulunmamaktadır. Bu piller, bataryalar ve farklı türde akümülatörlerin içerisinde yüksek oranlarda demir, mangan, çinko, kobalt, nikel ve nadir toprak elementleri bulunmaktadır. Avrupa Birliğine bağlı ülkelerde metal üretiminin % 80' den fazlası maden filizleri, maden alaşımları veya birincil metallerin ithalatına bağımlı olmaktadır. Yapılan araştırmalar sonucunda, pillerin metal içeriği bakımından maden filizleri ve maden alaşımlarından sonra yüksek metal içeren kaynaklardan biri olduğu ortaya konulmuştur[17].

Aynı zamanda pillerin içerdği değerli metallerin geri kazanılma maliyetlerinin bu değerli metallerin maden filizi ve alaşımlarından kazanılması maliyetlerine göre özellikle enerji bakımından çok daha düşük olduğu ortaya konulmuştur. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda atık pillerin çöpe atılmayacak kadar ekonomik bir değere sahip olduğu görülmektedir. Avrupa’da son 10 yıl içerisinde birden fazla pillerin geri kazanımı için tesisler kurulmuştur. Günümüzde yapılan çalışmalar, pillerin bünyesindeki zararlı maddelerin kontrolü sağlanarak, değerli metallerin pillerin bünyesinden geri kazanılarak bu değerli metallerin ikincil üretimine yönlendirilmiş durumdadır [17].

2.7. ATIK YÖNETMELİĞİ

Türkiye’de atık piller ve akümülatörlerin yönetilmesi ile ilgili kanunlar, 25569 sayılı Resmi Gazete’ de 31 Ağustos 2004 tarihinde yayınlanmıştır [18]. Çevre ve Şehircilik bakanlığı tarafından belirlenen Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği (APAK) 01 Ocak 2005 tarihinde yürürlüğe girmiştir.(Değişiklik Yönetmeliği: 03.03.2005 tarih ve 25744 sayılı R.G.) Bu yönetmelik ile birlikte, atık pillerin içerdği bileşenler sebebiyle çevreye ve insan sağlığına verebileceği zararları minimuma indirmek temel amaç olmuştur. Yönetmelik uyarınca ülkemizde 500’den fazla belediye, bazı pil satışı gerçekleştiren marketler, üniversite ve bazı devlet kurumları atık pillerin çöpe atılmadan toplanması ve geri dönüşümü için çalışmalar yapmaktadır. Ülkemizde atık pillerin toplanması konusunda sorumlu olan Taşınabilir Pil Üreticileri ve İthalatçıları Derneği (TAP)’nin internet sitesine başvurarak pillerin toplanması için gerekli geri dönüşüm kutuları alınabilmektedir. TAP tarafından gönderilen bu geri dönüşüm kutularında toplanan atık piller, geri kazanımın ilk adımını oluşturmaktadır. Bundan sonraki aşamalarda hem pillerin içinde bulunan değerli metallerin kazanımının birincil metal üretimine göre daha az maliyetli olmasıyla ekonomiye olan katkısı ve çevreye verilen zararın azaltılması adına yapılan anlamlı bir adım olacaktır [19].

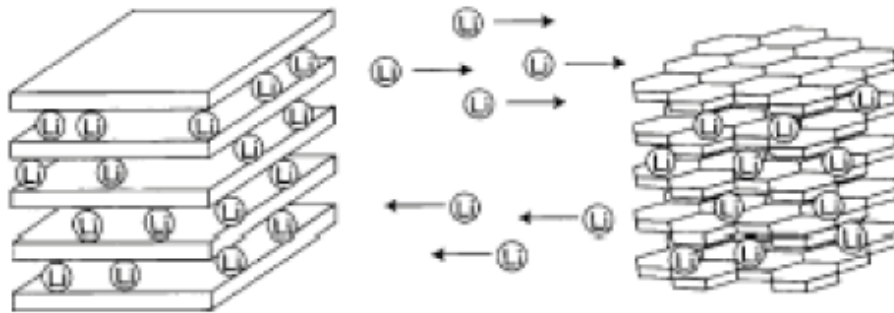
2.8. ATIK LİTYUM İYON PİLLER

TAP, 2004 yılında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı’ndan yetki alarak kurulmuş olan ve o günden bu yana atık pillerin toplanıp taşınması ve bertaraf edilmesi konusunda yetkilendirilmiş tek kuruluştur [20].

Yaptıkları çeşitli çalışmalarda eğitim ve bilinçlendirmeye öncelik vererek ülkemizde atık pillerin toplanmasına karşı olan duyarlılığı arttırmakta ve çeşitli kampanya ve yarışmalar da yaparak atık pillerin daha fazla miktarda toplanmasını sağlamaktadırlar [20]. Toplanan pillerin yılda %45'i okulda yapılan kampanyalarla sağlanmaktadır. TAP tarafından toplanan tüm bu atık piller Çevre ve Şehircilik Bakanlığına ait olan ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) projesi kapsamında yapılmış olan Exitcom tarafından yönetilen geri dönüşüm tesisine verilmektedir. Bu tesiste piller kimyasal bileşenlerine göre ayrılmaktadır. Çinko-karbon ve alkali pilleri öncelikle kırılarak metal kaplarından ve içerlerinde bulunan siyah toz kütle ayrıştırılmaktadır. Ülkemizde lityum iyon pillerinin geri kazanımı yapılamamaktadır[20].

2.9. LİTYUM İYON PİLLERİN ÇALIŞMA PRENSİBİ

Lityum iyon piller yeniden şarj edilebilir olan, diğer pillerde olduğu gibi enerjiyi üretmek ve depolamaktan sorumlu anot, katot ve elektrolit bileşenlerinden oluşmaktadır[20]. Negatif elektrot olarak anot malzeme, pozitif elektrot olarak ise katot malzeme görev almaktadır. Katot malzemeler genel olarak tünel veya tabakalı yapılara sahip olan metal oksitlerden (LiMO_x) oluşmaktadırlar. Anot malzemeler ise tabakalı yapılara sahiplerdir. Bu negatif pozitif elektrot yapıları sayesinde pilin şarjı ve deşarjı sırasında Li iyonları pozitif ve negatif elektrotlar arasında karşılıklı olarak yer değiştirmektedir. Gerçekleşen bu yer değiştirme reaksiyonuna topotaktik reaksiyon denir. Bu reaksiyon için aktif malzemeler negatif ve pozitif elektrotlar olup lityum için ev sahipliği görevindedirler [21-23]. Lityum ise misafir görevindedir ve elektrotlar arasında yer değiştirmektedir [23]. Şekil 2.2'de şematik olarak Lityum –iyon pil hücresi ve anot, katotlarda oluşan reaksiyonlar verilmiştir.



Şekil 2.2: İkincil lityum pillerin şarj-deşarj mekanizması [23].

Katot reaksiyonu (M: Ni,Co,Mn) [23];



Anot reaksiyonu[23];



Pil hücresinde, yukarıda belirtilen Reaksiyon 2.1 ve Reaksiyon 2.2' nin oluşması için anot ve katot malzemelerinin elektrik iletkenliğinin sağlanması gerekmektedir. Bu nedenle, anot ve katot malzemeleri yüksek iletken metal folyolar üzerine lamine edilmekte veya folyo üzerine biriktirilmektedir. Folyoların üzerindeki elektrotlar arasında gerçekleşmesi beklenen muhtemel kısa devrenin önlenmesi için mikro gözenekli seperatörler ve iletkenliği sağlamak için sıvı/jel/ katı elektrolitler kullanılarak pil hücresinin içerisindeki lityum iyonlarının yer değiştirmesi sağlanmaktadır [22,23].

2.10. ATIK LİTYUM İYON PİLLERİN GERİ KAZANIMI

Taşıyabilir elektronik cihazların kullanımının artmasının yanı sıra elektrikli otomobillere olan talep ve taşıma sektöründe elektrikli araçların öneminin artmasıyla tekrar şarj edilebilir piller olan lityum iyon piller üzerinde yapılan araştırma geliştirme çalışmaları gün geçtikte artmaktadır. Lityum iyon pillerinin kullanımının artmasıyla, kullanım ömrünü tamamlamış atık lityum iyon pillerin geri kazanımı zorunlu hale gelmiştir. Bu atık pillerin çevreye vereceği tehlikenin yanı sıra lityum iyon pillerin bünyesinde bulunan metallerin kazanılıp pazarlanmasıyla ekonomiye fayda sağlayabilecek olması pillerin geri kazanımını önemli kılmaktadır. Lityum iyon piller genel olarak % 5-20 Co, % 5-10 Ni, % 5-7 Li, % 15 organik kimyasallar ve %7 plastik içermektedir [23]. Tablo 2.3'te lityum iyon pillerin içerdiği değerli metal miktarları belirtilmiştir [24].

Tablo 2.3: Lityum iyon pillerin içerdği metaller [15].

Katot Malzemesi	İçerik	Co	Li	Mn	Ni	Cu	Al	Fe
$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$		14.88	5,75	16.96	21.87	0.05	10.82	
LiCoO_2		16	2	-	-	10	3	19
LiCoO_2		5-20	5-7	-	5-10	-	-	-
LiCoO_2		16.5	2	-	-	7.1	4.1	-
LiCoO_2		29.49	3.14		0.02	16.48	8.02	-
LiCoO_2		27.5	14.5	-		24.5	14	-
LiNiMnCoO_2		8.45	1.28	5.86	14.84	16.6	22.72	8.79

Lityum iyon pillerinin geri kazanımı için pirometalurjik, hidrometalurjik ve biyometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Lityum iyon piller hidrometalurjik ve pirometalurjik prosese tabi tutulmadan önce bazı ön işlemler yapılmaktadır. Bu ön işlemler geri kazanım veriminin artmasını sağlamaktadır. Pirometalurjik yöntem hidrometalurjik yöntemle göre daha eski bir metottur. Pirometalurjik yöntem ateşle ısıtma esasına dayanmaktadır. Hidrometalurjik yöntem ise liç yöntemi ile geri kazanım esasına dayanmaktadır. Biyometalurjik yöntemde ise organik canlılar kullanılmaktadır [24].

2.10.1. Pirometalurjik Yöntem

Geri kazanım proseslerinde genel olarak pirometalurjik yöntemler kullanılmaktadır. Pirometalurjik yöntemler yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmekte olup yüksek enerji

sarfiyatına neden olmaktadır. Kısa işlem sürelerinde gerçekleşmektedir. Pirometalurjik prosesler genel olarak atık pillerin içerdiği uçucu metallerin uçurulması ile gerçekleşmektedir. Kadmiyum, çinko, civa gibi uçucu metaller yüksek sıcaklıklarda uçurulup oksitlenerek yada metal formunda yoğunlaştırılır. Pirometalurjik geri kazanım proseslerinde metal gazlarıyla pildeki organik ve inorganik maddelerin yanması veya gazlaşmasıyla ortaya çıkan gaz emisyonu için gaz temizleme ünitelerine ihtiyaç duyulmaktadır. Pirometalurjik prosesler basit proseslerdir ancak çok yönlü kullanımları yoktur [25].

2.10.2.Hidrometalurjik Yöntem

Hidrometalurjik yöntem ile metal üretimi, pirometalurjik yöntemle göre yeni ve gelişime daha açık bir yöntemdir. Yüz yıllar önce insanlar cevheri eritip metal üretmeyi öğrenirken sulu çözeltilerin cevher işlenmesinde kullanılması çok daha sonra öğrenilmiştir. Hidrometalurji simyacılar dönemine kadar uzansada modern hidrometalurji ancak 19. yüzyılda siyanür prosesi ve Bayer prosesinin keşfedilmesiyle önem kazanmıştır. Siyanür prosesi, altın madenlerinin işlenmesinde kullanılmaktadır. Bayer prosesi ise alümina üretmek için kullanılan yüksek basınç altında çalışan reaktör ile boksitin sodyum hidroksit ile liç edilmesi ile gerçekleşen prosestir. Bu önemli iki hidrometalurjik prosesin gelişiminden sonra Manhattan Projesi ile bağlantılı olarak 1940 yıllarında geliştirilen uranyum zenginleştirme ve solvent ekstraksiyon prosesleri kullanılmaya başlanmıştır [26-28].

Hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Bu avantaj ve dezavantajlara bakıldığında hidrometalurjik yöntemler pirometalurjik yöntemlere karşı önemli alanlarda başarılı bir rekabet göstermektedir. Hidrometalurji, düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinde pirometalurjik yöntemlere göre maliyet açısından daha avantajlı olmaktadır. Aynı zamanda kompleks cevherlerin değerlendirilmesinde de aranan bir yöntem konumundadır. Hidrometalurjik yöntemlerde bazı durumlarda liç prosesinden önce tabi tutulan kırma, öğütme ve flotasyon gibi işlemlere gerek duyulmaksızın metallerin geri kazanımına olanak sağlayan tek yöntemdir. Böyle durumlarda cevher sadece parçalanır, sulu çözeltilerle liç işlemlerine tabi tutulur ve böylece ön işlem maliyetlerinden kaçınılmış olmaktadır. [27,28].

Hidrometalurji, pirometalurji ile karşılaştırıldığında enerji tüketiminde tasarruf için bir çözüm olarak önerilmektedir. Hidrometalurjik çalışmaların çoğu pirometalurjik çalışmaların aksine düşük sıcaklıklarda ve oda sıcaklığında gerçekleşmektedir. [27,28].

Hidrometalurji ile geri kazanım prosesleri açığa çıkan atık miktarının düşük olması nedeni ile çevre dostudur. Hidrometalurjik yöntemler pillerin geri kazanımında etkin ve faydalı bir rol oynamaktadır. Enerji kullanımının düşük olması hidrometalurjik proseslerin önemli avantajlarından biridir. Hidrometalurjik yöntemlerde yapılan ön hazırlık işlemleri liç işlemine tabi tutulacak pillerin fiziksel olarak boyutlarının küçültülerek yüzey alanlarının artmasına neden olmakta ve böylece asit içerisinde çözünmenin hızlanmasına neden olmaktadır. Hidrometalurjik proseslerde asidik liç, asidik redüktif liç, nötr liç, solvent ekstraksiyon, elektro kazanım adımlarının biri veya birkaçı uygulanmaktadır [29].

2.10.3. Mekanokimyasal Yöntem

Mekanokimyasal yöntem, 1960'lı yılların sonunda ileri teknoloji alanında, özellikle uzay sanayinin malzeme ihtiyacının karşılanması amacı ile International Nickel Company(INCO) tarafından geliştirilmiş yeni yöntemlerinden biridir. Mekanokimyasal yöntem ile ilgili yapılan çalışmalar çoğunlukla ticari olarak uygulamaya sahip olan Ni,Al,Fe esaslı alaşımlar üzerinde yoğunlaşmış ve zamanla mekanik öğütme ile oksitleyerek sertleştirme (ODS, Oxide Dispersion Strengthening), alaşımların ve intermetalik bileşiklerin geliştirilmesi gibi çalışmalar hızla artmıştır [30].

Smekal adlı bilim adamı mekanik aktivasyon terimini ortaya koymuştur. Bir değirmende kalan katı malzemenin reaksiyona girme yeteneğinde artış sağlanması yöntemi Mekanik aktivasyon terimi olarak ifade edilmektedir. Bu yapıda ya da kompozisyonda herhangi bir değişim var ise, bu mekanokimyasal proses olarak adlandırılmaktadır. Yani mekanik aktivasyon reaksiyonu ilerletmekte olup reaksiyonun oluşumu esnasında herhangi etkisi bulunmamaktadır. Ostwald adlı bilim adamı mekanokimyayı “Mekanokimya, mekanik enerjinin etkisiyle malzemelerin kimyasal ve fiziko-kimyasal dönüşümleri ile ilgili kimyanın bir dalıdır” diye tanımlamaktadır. Mekanokimya için yapılan bu tanımlama günümüzde büyük ölçüde kabul görmektedir. Ayrıca geniş potansiyel uygulama alanına sahip bir bilimdir [30].

Mekanokimyasal yöntem, ticari olarak suni gübre üretimi, tıbbi ilaç üretimi, reaksiyon kontrolü, ileri teknoloji malzemelerinin üretimi, yapı malzemelerinin özelliklerinin modifikasyonu gibi alanlarda kullanılmaktadır [30].

Mekanokimyasal öğütme işleminde yüksek enerjiye sahip bir bilyeli öğütücü kullanılarak, tekrarlanan soğuk birleşme, kopma ve yeniden birleşme sonucu kontrollü ve ince bir yapıya

sahip kompozit tozlarının üretilebildiği bir toz metalurjisi yöntemidir. Mekanokimyasal öğütme işleminin ilk adımını mekanik alaşımlama oluşturmaktadır. Mekanik alaşımlamada hammadde bir değirmen veya öğütücü yardımıyla öğütücü ortam (inert veya hava) ve bilye varlığında mekanik bir etki yardımıyla istenilen tane boyutu ve mikroyapıya dönüşmektedir. İkinci adım ise kimyasal çözündürme olarak adlandırılan mekanik alaşımlama sonrası oluşabilecek istenmeyen madde ve yan ürünlerin uzaklaştırılmasını sağlayan saflaştırma işlemi olan mekanik etki ile istenilen tane yapıya getirilen hammaddenin asit liğine maruz bırakılmasıdır. Yani liç işleminde çözücü asit yardımı ile karışım içerisindeki hedef metalin geri kazanılması sağlanmakta ya da hedef metali saflaştırmak için istenmeyen madde ve yan ürünlerin çözeltiye alınması işlemidir. Mekanokimyasal öğütme işlemi, karmaşık bir işlemdir ve işleminin gerçekleştiği değirmenler farklı çalışma prensiplerine sahiplerdir. Yapılan öğütme işlemlerine; öğütücü tipi, öğütme süresi, öğütme hızı, öğütme haznesi, öğütücü malzemenin şekli, malzemenin türü, boyutu, bilye/partikül oranı, öğütme sıcaklığı ve atmosferi gibi birçok faktörün etkisi bulunmaktadır [29]. Bu parametrelerin en uygun şekilde ayarlanması ve kontrol altına alınması elde edilmesi istenen ürünün istenen faz ve mikro yapısını elde etmek için önemlidir [31,32].

2.10.3.1. Mekanokimyasal Yöntemin Avantajları

Bir katı-hal difüzyon işlemi olan öğütme işlemi, sıvı halde bulunmayan karışımlarda uygulanabilmektedir. Mekanik alaşımlama yöntemi ile alaşımı oluşturacak elementlerin eritilmesine gerek duyulmamaktadır. Gelişmiş malzemelerin tasarımında, diğer yöntemler kullanılarak üretilmesi mümkün olmayan ya da zor olan alaşımların üretiminde, nano kristal malzeme üretiminde bu yöntemin kullanılması mümkündür. Ayrıca bu yöntem ile farklı erime sıcaklıklarına sahip elementler ile intermetalik fazların oluşturulabilmesi mümkündür. Diğer üretim metotları ile karşılaştırıldığında termodinamik olarak alaşım oluşturmada kompozisyon sınırlaması olmamaktadır [33,34].

Mekanokimyasal yöntem bir kerede fazla miktarda alaşım ve ince öğütülüş malzeme üretimini ve sinterleme işlemleriyle yaklaşık %100' e yakın yoğunlukta malzeme üretimini mümkün kılmak ile birlikte bu malzeme ve alaşımların üretim maliyetlerini azaltarak üretilmesini sağlayarak ucuz malzeme üretimini de mümkün kılmaktadır [33,34].

2.11.KONU İLE İLGİLİ LİTERATÜRDE BULUNAN ÇALIŞMALAR

Saeki ve diğ., lityum iyon pillerden Co ve Li geri kazanımı için mekanokimyasal yöntemin kullanıldığı etkili bir proses geliştirmiştir. Bu proses, bir bilyeli değirmen içinde hava ortamında LiCoO_2 ile polivinilklorürün (PVC) birlikte öğütülmesinden ve bunu takiben öğütülen ürünün Co ve Li ekstrakte etmek üzere su ile liç işleminden geçirilmesinden ibarettir. Öğütme aşamasında, LiCoO_2 ve PVC arasında mekanokimyasal reaksiyon meydana gelmekte ve suda çözünebilen klorürler oluşmaktadır. Bu nedenle, öğütme aşaması verimin artırılması açısından önemlidir. PVC, mekanokimyasal reaksiyon için klorür kaynağı olarak önemli bir rol oynamaktadır. Öğütme işlemi, mekanokimyasal reaksiyonunu hızlandırmakta ve hem Co hem de Li ekstraksiyon verimini arttırmaktadır. 30 dakikalık öğütme işlemi sonucunda Co ve Li geri kazanım verimleri sırasıyla % 90' a ve hemen hemen % 100' e ulaşmaktadır. Buna göre, PVC örneğindeki klorun yaklaşık % 90' ı bu süre içinde inorganik klorürlere dönüşmektedir. Bu prosesteki temel yaklaşım, yararlı malzemelerin hem atık pillerden hem de PVC'den geri dönüştürülmesidir [35].

Shin ve diğ., çalışmalarında H_2SO_4 (sülfürik asit) ve H_2O_2 (hidrojen peroksit) kullanarak atık lityum iyon pillerinden Li ve Co geri kazanımı için metal liç performansını incelemiştir. Liç işleminden önce yapılan mekanik ayırma işlemleri, istenmeyen metal parçacıkların atık pillerden tatmin edici şekilde ayrılması ile sonuçlanmıştır. Liç işlemi 75°C 'de 50 g/L pülp yoğunluğunda, 300 rpm karıştırma hızı ile gerçekleştirilmiştir. Hacimce %15 konsantrasyonda hidrojen peroksit ile 2 mol/L H_2SO_4 liçi 10 dakikalık işlem süreci içinde metallerin tam olarak geri kazanılmasını sağlamıştır. Ayrıca kimyasal liç işleminden önce karbon ve bağlayıcıyı ortadan kaldırmak için LiCoO_2 partiküllerinin yakılmasının liç verimliliğini önemli ölçüde azalttığı bulunmuştur [36].

Li ve diğ., bu çalışmada geri kazanımı iyileştirmek için alternatif bir işlem olarak ilk kez ultrasonik yıkamanın kullanıldığı kırma, ultrasonik yıkama, asit liçi ve çökelme işleminin kombinasyonu ile kobaltın kullanılmış Li-iyon pillerden geri kazanılması için yeni bir işlem önermektedir. Atık lityum iyon piller 12 mm' lik bir açıklık eleği ile ezilmiş ve küçük boyutlu ürünleri ayırmak için ultrasonik bir yıkama kabına konulmuştur. Yıkamış malzemeler ve geri kazanılmış elektrotlar olmak üzere Co' nun % 90' ı geri kazanılmış elektrotlara aktarılmaktadır. Burada Co kütlenin % 28'ini oluşturmuş olup Al, Fe ve Cu da dahil olmak üzere safsızlıkların % 2'yi oluşturduğu görülmektedir. Cu, Al ve Fe dahil olmak üzere 2–12 mm ürünlerde kalan değerli malzemeler ince tabakalar halinde kolayca ayrılabilir hale

getirilmektedir. Geri kazanılan elektrotlar, eş zamanlı çalkalama işlemi ile birlikte 2 saat boyunca 80° C' de 4 M HCl asit ile çözömlenmektedir. Geri kazanılmış elektrotlardaki lityumun % 97' si ve kobaltın % 99'u çözölebilir hale getirilmektedir [37].

Kano ve diğ., tarafından yapılan çalışmada lityum nitrür (Li_3N) ile NH_3 veya nitrojen (N_2) gaz ortamında öğütölerek indiyum(III) oksit (In_2O_3) ve/veya indiyum kalay oksitin (ITO) indiyum-metale indirgenmesi için termal olmayan bir işlem önerilmiştir. Öğütme işlemi, In_2O_3 /ITO ve Li_3N sistemlerinde In ve LiOH oluşturmak üzere mekanokimyasal reaksiyona neden olmaktadır. İkincisi suda çözönmektedir, böylece öğütölmüş numune su ile yıkamaya tabi tutularak indiyum-metalı geri kazanmamızı sağlamıştır. Öğütölmüş ürünlerin X-ışını kırınımı(XRD) ile karakterizasyonuna göre, In_2O_3 /ITO'nun azaltılması kısa sürede elde edilebilmektedir. Peletlerin asidik çözelti içinde çözölmelerinden elde edilen endüktif eşleşmiş plazma (ICP) ile elde edilen analitik veriler, öğütme koşuluna bağılı olarak indiyum-metal konsantrasyonunun % 95'in üzerinde olduğunu ve başlangıç oksit numunesinden In veriminin % 97'den fazla olduğunu açıkça göstermiştir. In_2O_3 / Li_3N ve NH_3 / N_2 arasındaki reaksiyon mekanizması da makalede tartışılmıştır ve bu, ITO içeren elektrikli cihaz atıklarından indiyum-metalın geri kazanılması için uygulanabileceğı sonucuna ulaşılmıştır [38].

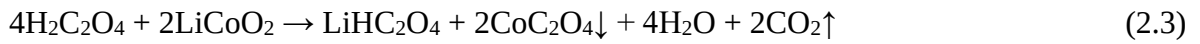
Li ve diğ., bu çalışmada hammadde olarak kullanılmış lityum iyon piller kullanılmıştır. Liç ajanı olarak sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ortamında yapılmıştır. Uygun koşullar sağlandığında Li ve Co'nın geri kazanılmasının mümkün olduğu görölmüştür. 1.25 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, % 1 hacim H_2O_2 , bir toplu ekstraktörde 300 rpm' de çalkalama ile katı/sıvı 20g/L ile liç işlemi, 90° C' deki işlem süresinin 30 dakika içinde metallerin oldukça etkili bir şekilde geri kazanılması ile sonuçlanmıştır. Bu hidrometalurjik işlem basit, çevre dostu ve değerli lityum iyon pillerden değerli metallerin geri kazanımı için yeterli bulunmuştur [39].

Li ve diğ., tarafından yapılan bu çalışma, katot materyallerinden Li ve Co' ın geri kazanımı için bir kombinasyon önermektedir. Bunlar ultrasonik yıkama, kalsinasyon ve organik asit liçidir. Liç ajanı olarak askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) kullanılmıştır. Liç sıcaklığı 70° C ve liç süresi 20 dakikadır. Liç verimi 1,25 mol/L de en yüksek Co için % 94,8, Li için % 98,5'e ulaşmıştır [40].

Meshram ve diğ., tarafından yapılan bu çalışmada, kullanılmış lityum iyon pillerin katodik aktif maddesinden bir indirgeyici madde olan sodyum bisülfıt (NaSO_3) varlığında Li, Co, Ni ve Mn'nin geri kazanılması için H_2SO_4 liçi uygulanmıştır. Asit konsantrasyonu, liç süresi,

sıcaklık ve pulp yoğunluğu gibi parametreler değiştirilirken değerli metallerin çözünmesi için koşullar optimize edilmiştir. İndirgeyici ajan olarak 1 M H₂SO₄ ve 0,075 M NaHSO₃ ile %96,7 Li, %91,6 Co, %96,4 Ni ve %87,9 Mn'nin 368 K' de 4 saatte ve 20 g/L'lik bir pulp yoğunluğunda geri kazanıldığı bulunmuştur. 308–368 K sıcaklık aralığında Li, Co ve Ni gibi metallerin çözünmesi için kinetik veriler, ampirik logaritmik hız yasası tarafından yönetilen kinetik modele en iyi uyumu göstermiştir. Metallerin liçi, XRD faz analizleri ve işlenmemiş numunenin ve liç kalıntılarının SEM-EDS analizi ile doğrulanan, altlık partiküllerinin yüzeyinde çözücünün difüzyonu yoluyla ilerlemiştir. Süzme sıvısından >%98 Co, okzalik asit (H₂C₂O₄) ile çökeltme yoluyla kobalt oksalat (CoC₂O₄.2H₂O) olarak geri kazanılmıştır. Kobaltsız çözültiden MnCO₃, NiCO₃ ve Li₂CO₃ çöktürülmüştür. Bu işlemle, çözültide ve daha sonra sırasıyla karbonat ve okzalit formunda, Mn ve Ni' in geri kazanılmasıyla birlikte yüksek Li ve Co geri kazanımı elde edilebileceği ispat edilmiştir [41].

Zeng ve diğ., tarafından yapılan bu çalışmada, yalnızca H₂C₂O₄ liç ve filtreleme ile birleştirilmiş yeni bir geri kazanım işlemi geliştirilmiştir. Liç işlemi için en uygun parametreler 150 dk bekletme süresi, 95° C ısıtma sıcaklığı, 15 g/L katı-sıvı oranı ve 400 rpm dönüş hızında kontrol edildiğinde, harcanan lityum iyon pillerden Li ve Co' ın geri kazanım oranı sırasıyla yaklaşık %98 ve %97' ye ulaşabilmektedir. Elde edilen tüm sonuçlar, kullanılmış lityum iyon pillerin sağlam bir kapalı döngüsüne doğru geri dönüşümünün kısa yollu ve yüksek verimli sürecine katkıda bulunabildiğini kanıtlamıştır. Katot aktif tozu bileşenlerinin H₂C₂O₄ ile reaksiyonları Reaksiyon 2.3-2.7' de gösterilmiştir [42].



Fan ve diğ., tarafından yapılan bu çalışmada, kullanılmış lityum iyon pillerden kobalt ve lityumun geri kazanılması için ön arıtma, C₆H₈O₇ liçi, seçici kimyasal çökeltme ve dolaşım liçi içeren çevre dostu ve hidrometalurjik bir süreç önerilmiştir. Ön işlemten sonra (manuel sökme, N-metil pirolidon daldırma ve kalsinasyon), Cu ve Al folyolar doğrudan geri dönüştürülmüştür ve katot aktif malzemeleri katottan verimli bir şekilde ayrılmıştır. Daha

sonra elde edilen katot aktif maddeleri (atık LiCoO_2) önce $1,25 \text{ mol.L}^{-1}$ sitrik asit ve hacimce % 1 H_2O_2 solüsyonu ile liç edilmiştir. Daha sonra Co, 1:1,05 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: Co^{2+}) molar oranı altında oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) kullanılarak çökeltilmiştir. Süzme işleminden sonra süzöntü (Li^+ içeren) ve H_2O_2 liç ajanı olarak kullanılmış ve optimum koşullar detaylı olarak incelenmiştir. 90°C 'lik süzme sıcaklığı, hacimce %0,9 H_2O_2 ve 35 dakika boyunca 60 ml.g^{-1} 'lik bir sıvı/katı oranı koşulları altında süzme reaktifi olarak filtre likörü kullanılarak Li için %98 ve Co için %90,2 gibi yüksek liç verini değerlerine ulaşılabilir. Üç döngüsel liçten sonra, aynı liç koşulları altında %90' dan fazla Li ve %80 Co' dan fazlası liç edilebilmektedir. Bu şekilde, Li ve Co verimli bir şekilde geri kazanılabilmekte ve hem ekonomik hem de çevresel faydalar vaat edebilecek bu hidrometalurjik işlemle atık likörün yeniden kullanımı sağlanabilmektedir [43].

Nayaka ve diğ., bu çalışmada hammadde olarak kullanılmış lityum iyon pilleri kullanmıştır. Liç ajanı olarak tartarik asit ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) ve askorbik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) karışımı kullanılmış lityum iyon pillerden LiCoO_2 çöktürülmesi için kullanılmıştır. İndirgeyici kompleks mekanizması, 80°C 'de yaklaşık 5 saatte 0,4 M $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ve 0,02 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ile % 95 çözünmeye yol açmış olup çözülmüş Co, karışımdan $\text{Co}_2\text{C}_2\text{O}_4$ olarak geri kazanılmaktadır [44].

Wang ve diğ., tarafından yapılan bu çalışmada kullanılmış lityum iyon pillerden Co ve Li geri kazanımı için mekanik kimyasal bir yaklaşım olan çevresel açıdan iyi huylu bir süreç geliştirilmiştir. İşlemin ana değeri, ne aşındırıcı asit ne de güçlü oksitleyici uygulanmamıştır. Önerilen işlemde, LiCoO_2 ilk olarak bilyeli öğütme sisteminde NaOH ve Na_2CO_3 kullanılarak öğütülmekte, ardından Co ve Li bir su liçi kolayca geri kazanılabilmektedir. EDTA' nın en uygun birlikte öğütme reaktifi olduğu ve optimum koşullar (LiCoO_2 / EDTA kütle oranı 1:4, öğütme süresi 4 saat, dönme hızı 600 rpm ve bilye/toz kütle oranı 80:1) altında sırasıyla Co'nun % 98' i ve Li'nin % 99' unun geri kazanıldığı bulunmuştur. Mekanizmalar çalışması, EDTA' nın iki nitrojen atomu ve dört hidroksil oksijen atomu tarafından sağlanan yalnız çift elektronların, katı-katı reaksiyonu ile Co ve Li'nin boş yörüngesine girebileceğini, böylece kararlı ve suda çözünür metal şelatları Li-EDTA ve Co-EDTA'yı oluşturabileceğini kastetmiştir. Ayrıca, Co ve Li' un ayrılması, kimyasal bir çökeltme yaklaşımıyla sağlanabilmektedir. Bu çalışma, kullanılmış lityum iyon pillerden Co ve Li geri kazanımı için yüksek verimli ve çevre dostu bir süreç sağlamaktadır [45].

Wang ve diğ., tarafından yapılan bu çalışmada, kullanılmış lityum iyon pillerin ve atık polivinil klorürün (PVC) katot malzemeleri (C/LiCoO_2) yenilikçi bir mekanokimyasal

yöntemle birlikte işlenmiştir, yani, $\text{LiCoO}_2/\text{PVC}/\text{Fe}$ birlikte öğütülmüş ve ardından suyla süzölmüştür. Bu prosedür, PVC'nin klorusuzlaştırılmasıyla, Li' dan geri kazanılabilir LiCl ve ayrıca Co' dan manyetik CoFe_4O_6 üretilmiştir. Farklı katkı maddelerinin (örn. alkali metaller, metal olmayan oksitler ve sıfır değerlikli metaller) Li ve Co dönüşüm oranları ve PVC'nin klorusuzlaştırma hızı üzerindeki etkileri incelenmiş ve reaksiyon mekanizmaları araştırılmıştır. PVC'deki klor atomlarının, LiCl ' u oluşturmak üzere LiCoO_2 ' deki Li' a bağlanan klorür iyonlarına mekanokimyasal olarak dönüştürüldüğü bulunmuştur. CoFe_4O_6 manyetik malzemesini oluşturmak için Co ve Fe kristallerinin yeniden düzenlenmesiyle sonuçlanmıştır. Optimal birlikte öğütme katkı maddesi, Li' un suda çözünür LiCl ' e yaklaşık % 100 dönüşümünü, bir ligand olarak organik klorun inorganik klorür iyonuna % 96,4 dönüşümünü ve Co' ın CoFe_xO_y 'a dönüşümünü sağlayan sıfır değerli Fe olmuştur. Bu çalışma, geleneksel işlemlere kıyasla kullanılmış lityum iyon pillerin ve atık PVC'nin geri dönüşümü için daha çevre dostu, ekonomik ve basit bir yaklaşım sağlamaktadır [46].

Yang ve diğ., tarafından yapılan bu araştırmada, kullanılmış LiFePO_4 pillerin katot hurdalarından Fe ve Li' u seçici olarak geri dönüştürmek için mekanokimyasal aktivasyon geliştirilmiştir. Fe ve Li ekstraksiyon sürecini ve mekanokimyasal aktivasyon mekanizmalarını anlamak için, aktivasyon süresi, katot tozunun katkı kütle oranına, asit konsantrasyonu, sıvı-katı oranı ve liç süresi dahil olmak üzere Fe ve Li geri kazanımı sırasında çeşitli parametrelerin etkileri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Mekanokimyasal aktivasyon ön işlemi ve seyreltilmiş H_3PO_4 liç çözeltisi ile aktivasyon süresinin 2 saat, katot tozunun EDTA-2Na'ya kütle oranının 3:1, asit konsantrasyonunun 0,6 M H_3PO_4 , katı/sıvı oranının 50 g/L ve liç süresinin 20 dakika olması durumunda Fe ve Li'nin liç verimliliği, sırasıyla % 97,67 ve % 94,29 olacak şekilde önemli ölçüde iyileştirilebilmektedir. Liç işleminden sonra metal iyonları seçici çöktürme ile geri kazanılmıştır. Tüm süreçte, yaklaşık % 93,05 Fe ve % 82,55 Li, $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve Li_3PO_4 olarak geri kazanılmıştır [47].

Pinna ve diğ., bu çalışmada hammadde olarak telefon bataryalarını kullanmıştır. Analitik derecede oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), fosforik asit (H_3PO_4), hidrojen peroksit (H_2O_2) ve sodyum hidroksit (NaOH) liç ajanı olarak kullanılmıştır. 800 ml'lik reaktörde deneyler gerçekleştirilmiştir. H_3PO_4 'ün liç ajanı H_2O_2 'nin ise redükleyici olarak kullanıldığı deneylerde maksimum verim görölmüştür. 383 K, %2 H_3PO_4 %2 H_2O_3 konsantrasyonları ve 60 dk, 330 rpm karıştırmada, 8 g/L K/S oranında Li, Li_3PO_4 olarak %88 verimle geri kazanılmıştır [48].

Li ve diğ., tarafından yapılan bu çalışmada, düşük doğal etkilerinden yararlanarak, bir kaynak olarak Li' u geri kazanmak ve LiFePO_4 pillerinden P'yi çıkarmak için bir liç reaktifi olarak $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ seçilmiştir. Kullanılmış katot malzemelerinin (süzdürmeden önce) ve kalıntıların (süzmeden sonra) fiziksel özellikleri, X-ışını kırınımı (XRD) ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ile taramalı elektronik mikroskopi (SEM) ile tanımlanmıştır. Toplam Li ve Fe miktarları, endüktif olarak eşleştirilmiş plazma-atomik emisyon spektroskopisi (ICP-AES) ile analiz edilmiştir. İşlem, $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonu, 80°C sıcaklık, 60 dakikalık reaksiyon süresi ve 60 g.L^{-1} katı/sıvı oranı koşulları altında gerçekleşmiştir. LiFePO_4 tan $\text{FeC}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$ olarak yaklaşık % 92 Fe etkin bir şekilde çökeltebilmekte ve Li' un liç verimi % 98' e kadar ulaşmaktadır. Bu yöntem, düşük maliyetli ve düşük çevresel etkiye sahip kullanılmış LiFePO_4 pillerle başa çıkmak için yeni bir strateji göstermektedir [49].

Fan ve diğ., kullanılmış LiFePO_4 tan Li ve Fe' in seçici liç için yenilikçi bir yöntem geliştirilmiştir, bu yöntem mekanik kimyasal arıtmayı oksalik asit ve su liç ile birleştirilmektedir. 500 rpm dönüş hızı, 2 saatlik öğütme süresi, LiFePO_4 'ün oksalik aside kütle oranı 1:1 olan optimal koşullar altında, Li' un yaklaşık %99' u ve Fe' in % 94'ü, 20:1'lik bilye: toz kütle oranı ve 30 dakikalık su liç süresi altında geri kazanılmıştır. XRD ve SEM karakterizasyonuna dayanarak, bir mekanokimyasal mekanizma önerilmiştir. Ortalama partikül boyutunun küçültülmesi, kimyasal bağların kırılması ve mekanik aktivasyon ile yeni kimyasal bağların üretilmesi, Li' un seçici liç veriminde önemli bir artışa yol açmıştır. Fe- H_2O sistemi ve Li-P- H_2O sisteminin termodinamik diyagramları hesaplanmıştır. Sonuç olarak, Fe' in yaklaşık %94'ü ve Li' un % 93'ü sırasıyla $\text{FeC}_2\text{O}_4.2\text{H}_2\text{O}$ ve Li_3PO_4 olarak geri kazanılabilmektedir. Bu çalışma, kullanılmış LiFePO_4 pillerden değerli metallerin seçici olarak geri dönüştürülmesi için basit ve çevre dostu bir teknoloji sunmaktadır [50].

Chen ve diğ., bu çalışmada hammadde olarak voltajları 3,7-4,3 V arası değişen cep telefonu pillerini kullanmışlardır. Piller ön işlem için sodyum sülfat çözeltisinde 24 saat boyunca bekletilmiş ardından 60°C 'de kurutulmuştur. Katot malzemeleri küçük parçalara ayrılarak ultrasonik temizleyicide 70°C ' de 240 W güçte 90 dk' da temizlenmiştir. Elde edilen atık katot malzemeleri ile grafit karıştırılarak kamara tipi fırında 700°C ' de 2 saat boyunca bekletilmiştir. Proses sonunda elde edilen LiCoO_2 , 1 saat boyunca bilyeli değirmen ile öğütülmüştür. Liç işlemi 200 mL' lik reaktörlerde ve sıcaklığı kontrol etmek amacıyla su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Tartarik asit ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) liç

çözeltisi oluşturmak amacıyla kullanılmıştır. Hazırlanan çözeltiye belirlenen miktarda katot karışımı eklenmiştir. Liç süresi (10-50 dk), asit konsantrasyonu (0.2-1.0 mol/L), redüktant konsantrasyonu (hacimce % 1-5 H_2O_2), pulp yoğunluğu (10-50 mL/g) gibi değişkenler incelenmiştir. Deneyler sonucunda Co ve Li, $C_4H_4O_6Co$ ve Li^+ iyonu şeklinde geri kazanılmıştır. Optimum liç koşullarında (0,6 mol/L asit konsantrasyonu, 30 dk süre, hacimce %3 H_2O_2 , pulp yoğunluğu 30 mL/g ve 80° C) Li % 98, Co %97 oranında liç çözeltisine alınıp geri kazanılmıştır [51].

Peng ve diğ., bu çalışmada Li_2CoO_2 bataryalarından nitrasyon, kavurma ve su liçiyle birlikte Li' un geri kazanılması hakkında çalışmalar yapılmaktadır. Lityum iyon pil atıklarındaki metalik bileşenler ilk olarak karşılık gelen nitratlara dönüştürülmektedir. Daha sonra kavurma sırasında çözünmeyen oksitlere ayrıştırılmaktadır. Optimum nitrasyon koşullarında çapraz akım, su liçi 25° C ile, % 93'e kadar Li ekstraksiyonu sağlanmaktadır. Ancak bu çözeltideki Co, Ni, Cu gibi diğer metallerin ekstraksiyonu <% 0,1 'dir. Elde edilen Li açısından zengin çözelti daha sonra, arzu edilen Li_2CO_3 ü oluşturmak için 30 dakika boyunca 95° C' de bir karbonatlama işlemine tabi tutulmaktadır. Bu yeni işlemin uygulanması, atık lityum iyon pillerden elde edilen Li' un % 90' ının genel geri kazanımı, daha önce bildirilen atık lityum iyon pillerden % 60-80' lik Li' un geri kazanımından çok daha yüksek olduğundan, atık lityum iyon pillerden Li geri kazanımını önemli ölçüde iyileştirebilmektedir [52].

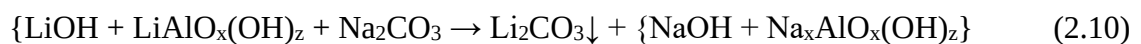
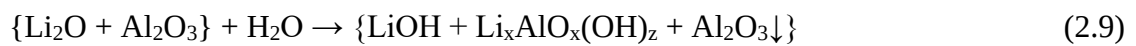
Zhang ve diğ., bu çalışmada organik bağlayıcıları çıkararak kullanılmış lityum iyon bataryalardan katot ve anot malzemelerinin geri kazanımını geliştirmek için piroliz teknolojisi kullanılmaktadır. Elektrot materyallerindeki organik maddelerin piroliz özellikleri araştırılmış ve bu temelde piroliz parametrelerinin elektrot materyallerinin serbest bırakma etkinliği üzerindeki etkileri incelenmektedir. Daha sonra yüzdürme teknolojisiyle katot malzemesi anot malzemesinden ayrılmaktadır. Sonuçlar, elektrot malzemelerinin optimum serbestlik verimliliğinin 500° C' lik bir piroliz sıcaklığında, 15 dakikalık bir piroliz süresinde ve 10°C / dakikalık bir piroliz ısıtma hızında elde edildiğini göstermektedir. Sonuç olarak katot malzeme kalitesi % 93,89' a kadar çıkmış ve yüzdürme prosesinde % 96,88' lik bir iyileşme sağlanmıştır [53].

Porvali ve diğ., kırma-eleme-manyetik ayırma yöntemlerini art arda kullanarak ömrünü tamamlamış bataryaları bileşenlerine ayırmış ve işlem sonrası toplanan katot pastasına 1/10 katı/sıvı oranında 4 M HCl çözeltisi içerisinde ve farklı sıcaklıklarda liç işlemi uygulayarak pastadaki metalik değerleri çözeltiye almıştır. Sonrasında çözelti pH değeri NaOH ile

ayarlanarak öncelikle Fe olmak üzere empüriteler çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Yüklü çözeltiden SX (solvent ekstraksiyon) yöntemi ile (Cyanex 272) Ni, Mn ve Co selektif alınmış ve son olarak kalan çözeltiye Na_2CO_3 eklenerek %95 saflıkta Li_2CO_3 çöktürülmüştür [54].

Chu ve diğ., bu çalışmada harmanlanmış lityum iyon pillerden karışık katot malzemelerinin geri dönüştürülmesi için sürdürülebilir bir kapalı döngü yolu amaçlanmıştır. Karışık katot tozlarını süzmek için H_2SO_4 ve H_2O_2 kullanılmıştır. Sıcaklık, asit konsantrasyonu ve zaman gibi parametreler incelenmiş olup her bir metalin liç veriminin % 99'un üzerinde olduğu gözlemlenmiştir. Üçlü katot öncüsü doğrudan sızıntı sularından hazırlanmıştır. Li_2CO_3 'a doymuş Na_2CO_3 ilave edilerek çözeltiden geri kazanılmıştır. Prekürsör ve Li_2CO_3 karışımı, üçlü katot materyallerini ($\text{LiNiO.6CoO.2MnO.2O}_2$) yeniden sentezlemek için kavrulmuştur. $\text{LiNiO.6CoO.2MnO.2O}_2$ 'nin karakterizasyonu ve bunun elektrokimyasal performansı araştırılmıştır. $\text{LiNiO.6Co.2MnO.2O}_2$ katmanlı bir yapıya sahiptir ve mükemmel bisiklet stabilitesi ve hız kapasitesi göstermektedir. İkinci döngüden sonraki verimin yaklaşık % 99 olduğu gözlemlenmiştir [55].

Dolotro ve diğ., yaptıkları çalışmada ticari lityum iyon pillerde katot malzemesi olarak görev yapan lityum kobalt oksitten (LiCoO_2) Co ve Li'nin mekanokimyasal ekstraksiyonunu araştırmışlardır. İndirgeyici ajan olarak Al, Li ve Ca metalleri kullanılmıştır. Manyetik yapısı nedeniyle, metalik Co uygun bir manyetik ayırma tekniği kullanılarak mekanik olarak üretilen toz karışımlarının manyetik olmayan bileşenlerinden kolayca ayrılabilirken, Li ek bir sıvı faz işleminden sonra Li_2CO_3 olarak geri kazanılabilmektedir. İndirgeme ajanları manyetik olmayan oksit / hidroksit bileşiklerine dönüşmüştür. Saf LiCoO_2 'in deneyleri sırasında elde edilen geri kazanım oranları Co için ~% 90 ve Li için ~% 70 olmuştur. Ayrıca ticari olarak lityum iyon pillerin geri kazanımı için uygulanabileceğini göstermişlerdir. LiCoO_2 'nin indirgeme ajanı olarak Al, Ca ve Li kullanılarak mekanokimyasal dönüşümü Reaksiyon 2.8-2.12'de gösterilmiştir. Reaksiyon ara ürünleri parantez içinde verilmiştir [56].



Xie ve diğ., yaptıkları bu çalışmada atık lityum iyon pillerin katot malzemesinden değerli metallerin (Li, Co, Ni ve Mn) geri kazanımını iyileştirmek için bir mekanokimyasal indirgeme tekniği önermişlerdir. Katot malzemesi, ön işlem olarak çeşitli indirgeyici maddelerle mekanik olarak bilyalı öğütülmüş ve daha sonra değerli metallerin geri kazanılması için kimyasal bir süzme işlemine tabi tutulmuştur. Mekanokimyasal bilyeli öğütme parametrelerinin ve liç koşullarının metal geri kazanımı üzerindeki etkisi ve mekanokimyasal bilyeli öğütme öncesi ve sonrasında katot malzemelerinin fizikokimyasal özelliklerindeki değişiklikler araştırılmıştır. Zn tozunun katot malzemelerinden değerli metallerin geri kazanımını iyileştirmek için etkili bir birlikte öğütme reaktifi olduğunu ortaya koymuşlardır. Katot malzemesinin kristal yapısı, bilyeli öğütme hızı ve süresindeki artışla kademeli olarak amorf bir duruma kaydığını gözlemlemişlerdir. Li, Ni, Co ve Mn'nin liç oranları sırasıyla, bir katot malzemesinin optimum koşulları altında Zn tozuna 7:3 kütle oranı, 500 rpm dönme hızı, 2 saat öğütme süresi ve 19:1 bilye/toz kütle oranında % 72,0, % 42,5, % 31,2 ve % 15,2' den % 99,9, % 96,2, % 94,3 ve % 91'e yükseldiğini ortaya koymuşlardır [57].

Schiavi ve diğ., tarafından yapılan bu çalışmada karışık LIB elektrot malzemelerinden kobaltın seçici geri kazanımı için bir yöntem araştırılmıştır. Yöntem, yeşil derin ötektik çözücünün (DES) uygulanmasına dayanmaktadır ve kobalt için %90 ve nikel için yalnızca %10'luk bir ekstraksiyon sağlamaktadır. Lityum kobalt oksit (LiCoO_2) katot materyali üretmek için kullanılan CoC_2O_4 olarak Co'nun geri kazanılması için bir solvent ekstraksiyon prosedürü optimize edilmiştir. Üretilen bu katot malzemesi, 150 mAh.g^{-1} deşarj kapasitesi ve 10 ila 100 galvanostatik döngü arasında % 83' lük bir kapasite muhafazası sağlamıştır. Dikkat çekici bir şekilde artık DES çözeltisi, taze DES kullanılarak elde edilen ile aynı Co ekstraksiyonu sağlayarak yeniden kullanılmıştır. Co ayırma, maliyetli ve karmaşık hidrometalurjik işlemler gerektiren lityum iyon pillerin geri dönüşümü sırasında en büyük dar boğazlardan birini oluşturmaktadır. Uygulanan liç yönteminin kanıtlanmış seçiciliği, kalan DES çözeltisini yeniden kullanma olasılığı ile birlikte, stratejik malzemelerin lityum iyon pillerin üretim zincirine yeniden dahil edilmesine izin veren yeşil bir geri dönüşüm alternatifinin yolunu açmakta olduğunu öne sürmektedir [58].

Liu ve diğ., yaptıkları bu çalışmada, kullanılmış lityum demir fosfat (LiFePO_4) pillerin katot malzemelerinden, mekanokimyasal katı faz oksidasyonu yoluyla Li' un seçici ve hızlı bir şekilde geri kazanımı için yeşil bir süreç önermişlerdir. Tasarlanan sürecin avantajları; asit/baz içermemesi, son derece kısa süre (5 dk) ve susuz deşarj yapılarak, üç yeni kimyasal

ürün eldesi ile yüksek ekonomik kârlılığı olarak sıralanabilir. Sonuç olarak, mekanokimyasal öğütme maddesi olarak katı faz oksidan sodyum persülfatın ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) kullanılması ve mekanokimyasal reaksiyonun optimal koşullar altında (600 rpm dönüş hızı, 5 dk reaksiyon süresi ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$: LiFePO_4 kütle oranı 2:1) gerçekleştirilmesiyle, LiFePO_4 taki Li'un ağırlıkça % 99,7' sinin seçici olarak salınabileceğini ve lityum sülfata (Li_2SO_4) dönüştürülebileceğini göstermiştir. Li_2SO_4 , demir fosfat (FePO_4) ise olivin kristal yapısını korumaktadır. Lityum daha sonra entegre su liçi ve kimyasal çöktürme ile bir lityum fosfat (Li_3PO_4) ürünü olarak geri kazanılabilmektedir. Mekanizma analizi, mekanokimyasal destekli katı faz oksidasyonunun, lityumun LiFePO_4 tan seçici geri kazanımı için yeni bir yaklaşım olabileceğini göstermektedir. Li bu süreçte sıvı faz oksidasyonuna göre farklı davranmaktadır. Bu çalışma, kullanılmış LiFePO_4 pillerde Li'un seçici ve yeşil geri kazanımına yeni bir yaklaşım sunmaktadır [59].

Li ve diğ., bu çalışmada, bir karışık asit sistemi kullanılarak kullanılmış lityum demir fosfat pilden (LiFePO_4 , LFP) Li ve Fe'nin verimli bir şekilde liçi için short-flow geri kazanım işlemi önerilmiştir. Yanıt yüzey metodolojisi (RSM), optimum liç işlemi koşullarını belirlemek için kullanılmıştır. Sonuçlar, $0,65 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$, $0,33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ katı/sıvı oranı ve 51 dakika deney süresi koşullarında Li ve Fe'nin liç oranlarının sırasıyla %97,72 ve %98,24 olduğunu göstermiştir. Liç mekanizması analizi, H_3PO_4 kullanımının olivin kristallerinde Li ve Fe saldıgını ve $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 'ün Fe (III) ile çözelti içinde şelat yapıcı LFP yapısının daha fazla yıkımını desteklediğini göstermektedir. Karışık asidin sinerjistik etkisinden dolayı, kullanılmış katottaki Li ve Fe'in neredeyse tamamı çözeltiye geçmektedir. Liç çözeltisindeki Li:Fe:P molar oranını ayarlayarak, püskürtürerek kurutma işlemiyle yeni bir LFP sentezlenmektedir. Yenilenen LFP, yaklaşık 300-800 nm' lik bir tane boyutuna ve pilin elektrokimyasal performansına faydalı olan parçacıklar arasında bol miktarda Li^+ difüzyon kanallarına sahip küresel benzeri bir yapıya sahip olmaktadır. Bu çalışma, kullanılmış LFP katotlarından değerli metallerin tam bileşenli geri kazanımı ve LFP elektrot malzemelerinin düşük maliyetli rejenerasyonu için basit ve etkili bir teknik sağlamaktadır [60].

Sethurajan ve diğ., yaptıkları bu çalışmanın ana amacı, bir amino asidin (glisin) Co'ı lityum iyon pillerden ayırma yeteneğini test etmek olmuştur. Sıcaklık, pulp yoğunluğu ve glisin konsantrasyonu gibi işlem parametreleri, Co' ın katodik malzemeden liç verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için optimize edilmiştir. Farklı faktörler arasındaki etkileşim etkilerini tespit etmek için geleneksel her seferinde bir faktör (OFAT) yaklaşımı yerine deneysel koşulları

belirlemek için yanıt yüzey metodolojisi (RSM) uygulanmıştır. Böylece, RSM'ye dayalı optimum liç değeri ve lityum iyon pillerden maksimum Co liç potansiyeli elde edilmiştir. Parametreler için optimum değerler; sıcaklık: 74° C, pulp yoğunluğu: 19,9 g/L ve glisin konsantrasyonu: 0,936 M olarak belirlenmiştir. Bu optimum koşul altında, Co liç verimliliği % 61,8 iken, sıcaklık: 100° C, pulp yoğunluğu: 13,8 g/L ve glisin konsantrasyonu: 1,24 M olduğu koşullarda maksimum Co liç verimliliği % 89,7 elde edilmiştir. $H_2C_2O_4$, $H_2C_2O_4$ ve Co iyonlarının pH' ını ve molar oranını değiştirerek liç solüsyonundan Co' ı geri kazanmak için kullanılmıştır. Co geri kazanım verimlilikleri, pH 7'de, 2,5:1 $H_2C_2O_4$:Co iyon molar oranında % 88 olmuştur [61].

Rao ve diğ., bu araştırmada, dış reaktifler, mekanokimya kaynaklı faz geçişi eklemeyen kullanılmış lityum iyon pillerin malzemesini kullanarak Li'nin seçici geri kazanımı için yeşil bir süreç önermektedir. Harcanan $LiCoO_2$ 'in bakır folyoya kütle oranı 15:1, bilyeli öğütme hızı 800 rpm, bilyeli öğütme süresi 2 saat, 60° C'de su liçi 1 saat olduğu optimum koşullar altında % 94 oranında Li liç verimliliği elde edilebilmektedir. Mekanokimyasal reaksiyon işlemi sırasında birlikte öğütme katkı maddesi olarak kullanılmış lityum iyon pillerden ayrılan bakır folyo kullanılarak Li' un liç verimi % 94'e ulaşabilmektedir. Ardından, yüksek değerli $LiOH.H_2O$, herhangi bir çöktürücü eklenmeden doğrudan buharlaştırma ve kristalleştirme yoluyla hazırlanabilmektedir. Bu arada, adım adım ayırma işlemiyle Co' ın neredeyse tümü geri kazanılabilen liç kalıntısında kalmıştır. X-ışını difraktometre cihazı (XRD), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ve taramalı elektron mikroskobu-enerji dispersiv spektrum (SEM-EDS) karakterizasyonları, $LiCoO_2$ ve bakır folyonun mekanik kuvvet altında çözünür Li_2O ve çözünmez CuO ve CoO e dönüştüğünü göstermektedir. Son olarak, çözünür Li_2O , $LiOH$ çözeltisini hazırlamak için suda çözülmemektedir ve çözünmeyen CuO ve CoO , Cu_2O ve $Co(OH)_2$ 'e dönüştürülmektedir. Deneysel araştırmaya dayanarak, önerilen prosesin, tuzlu atık su üretmeden veya kimyasal reaktifler eklemeyen her tür katot malzemesinden seçici olarak Li geri kazanımı için uygun olduğu kanıtlanmıştır. Bu nedenle, önerilen yaklaşım, çevre ve insan sağlığına yönelik potansiyel tehditlerden kaçınılırken, kullanılmış lityum iyon pillerden değerli metallerin verimli bir şekilde geri kazanılmasını sağlayabileceği öne sürülmüştür [62].

Li ve diğ., bu çalışmada kullanılmış lityum pillerden Co ve Li'un liç verimliliğini artırmak için öğütme yardımcısı olarak SiO_2 ile bir mekanokimyasal yöntem kullanılmıştır. Deney sonuçları, sitrik asitte ($C_6H_8O_7$) $SiO_2/LiCoO_2$ kütle oranı 1:1, öğütme hızı 500 dev/dk ve 30 dakika öğütme süresi parametreleri altında Co için % 94,91 ve Li için % 97,22' lik optimum

liç verimlerinin elde edildiğini göstermektedir. Karakterizasyon sonuçları, LiCoO_2 üzerinde yeni oluşan yüzeyler nedeniyle mekanokimyasal öğütme işleminden sonra LiCoO_2 'in yüzeysel özelliklerinin değiştiğini göstermektedir. Aynı zamanda, eksik koordine edilmiş atomik yapı ve kusurlu kafes yapısı, LiCoO_2 'in aktivasyonuna yol açmaktadır. Karbon siyahının mekanik kuvvetlerin etkisi altında Co^{3+} üzerindeki indirgeme etkisi, sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) çözeltisindeki liç verimini arttırmaktadır. Önerilen süreç, Co ve Li'yi LiCoO_2 'den verimli bir şekilde geri kazanmak için bulunmuştur [63].

Liu-ye ve diğ., bu çalışmada Li ve Co'nun 1 mol/L organik asit (maleik asit) ve 0,3 mol/L SnCl_2 ile 60°C de ve 40 dk reaksiyon süresinde liç verimleri sırasıyla %98,67 ve %97,5 olarak bulunmuştur. Liç işleminin mekanizmasını daha iyi anlamak için bu çalışmada liç işleminin kinetiği ve termodinamiği incelenmiştir. Liç verimliliği, optimum liç parametreleri ve aktivasyon enerjisi açısından H_2O_2 ile yapılan karşılaştırmaya dayanarak, liç işleminde H_2O_2 'in indirgeyici olarak SnCl_2 ile değiştirilmesinin mümkün olduğu belirlenmiştir. Ayrıca asitle liç işleminde SnCl_2 kullanıldığında, sıvı çözeltideki Sn kalıntısı, Ni açısından zengin katot malzemelerinin yeniden sentezi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olabilmektedir. Bu nedenle, bu çalışmanın sonuçları, kullanılmış lityum iyon pillerden değerli metallerin hidrometalurjik geri kazanımında indirgeyicilerin seçimi için potansiyel bir yön sağlamaktadır [64].

Wang ve diğ., yaptıkları bu çalışmada kullanılmış lityum iyon pillerin organik asitler kullanılarak süzülmesinin, bu metalleri geri kazanmak için etkili ve uygulanabilir bir yöntem olduğunu öne sürmüşlerdir. Aynı zamanda bir çözeltide Li, Co, Ni ve Mn'nin ayrılmasını sağlamak zor olmaktadır. Bu çalışmada, kullanılmış lityum iyon pillerin arıtılması için hidrometalurjik süreçlerin potansiyelini göstermekte ve ikincil kaynakların kullanımına yönelik stratejiler hakkında fikir vermektedir. %15 Cyanex272, %10 tribütil fosfat ($\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{P}$) ve %75 sülfonatlı gazyağı (h/h) ve 1:1 organik:sulu faz oranından oluşan bir çözelti karışımı kullanarak, % 90,13 üzerinde Al, %95.72 Co ve %98.93 Mn ekstrakte edilmiştir. Li'nin sadece % 2,05'i ve Ni'nin % 2,68'i birlikte ekstrakte edilmiştir. Eğim yöntemi ve kızılötesi spektrum analizi, Al, Co ve Mn'nin Cyanex272 ile ekstraksiyon işlemlerinin katyonik değişim mekanizmalarını takip ettiğini göstermiştir. Liç sırasında ortaya çıkan asetat anyonları, Co' ın ekstraksiyon mekanizmasına katılmıştır. Ekstraksiyon reaksiyonları için Gibbs serbest enerjisi, entalpi değişimi ve entropi değişiminin termodinamik parametrelerinin tümü sıfırdan düşük olduğu görülmüş, bu da ekstraksiyon

reaksiyonlarının ekzotermik ve kendiliğinden olduğunu ve bozukluğu artırdığını göstermiştir. NH_4HSO_4 1 M ile yıkandıktan sonra Co ve Mn' nin çoğu uzaklaştırılmış ve önemsiz miktarda Al kaybolmuştur. Yıkama solüsyonuna stokiyometrik miktarın 2,5 katı $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ilave edilerek ve 363,15 K'de 40 dakika ısıtılarak Mn'nin %99,3'ü, %96,73 saflıkta MnO_2 olarak çöktürülmüştür. Mn' nin ayrıştırılmasından sonra Co^{2+} , susuz oksalik asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) kullanılarak $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olarak çökeltilmiştir. Daha sonra kalsinasyon ile %98,13 saflıkta Co_3O_4 elde edilmiştir [65].



3. YÖNTEM

3.1. HAZIRLIK AŞAMASI

3.1.1. Kullanım Ömrünü Tamamlamış Pillerin Temini

Bu çalışmada kullanılacak olan kullanılmış Lityum iyon pillerin temini kısa adı TAP olarak bilinen Taşınabilir Pil Üreticileri ve İthalatçıları Derneği tarafından yapılmıştır.

3.1.2. Atık Pillerin Deşarj Edilmesi

Deşarj işlemi, pillerin mekanik olarak ayrılması sırasında olası kısa devre problemini ortadan kaldırmak amacıyla uygulanmaktadır [66]. TAP' tan temin edilen ömrünü tamamlamış lityum-iyon pillerin 90 tanesi, deşarj yönteminin geri kazanılan metalik değerlerden yeniden üretilmiş pillerin endüstriyel kullanımı sırasında karşılanması gereken elektrokimyasal özelliklere etkisinin olabileceği öngörüldüğünden asetik asit ($\text{CH}_3\text{COOH}:\text{H}_2\text{O}$ 1:1) çözeltileri içinde 24 saat bekletilerek deşarj edilmiştir. Deşarj yöntemi Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



Şekil 3.1. Lityum-iyon pillerin deşarj edilmesi.

3.1.3. Mekanik Ayırım

Tipik bir lityum-iyon pilin ağırlıkça bileşimi literatürle uyumlu olarak: %39,1 $\pm$ 1,2 katot+anot+elektrolit, %22,9 $\pm$ 0,9 plastik, %10,1 $\pm$ 1,1 çelik, %8,9 $\pm$ 0,4 bakır plaka, %6,1 $\pm$ 0,8 alüminyum plaka, %2,0 $\pm$ 0,7 elektriksel bağlantılar şeklindedir [67].

Pilin herhangi bir ayırım işlemine tabi tutulmaksızın kırılarak, direk liç işlemine tabi tutulması durumunda; plastik, grafit gibi pil bileşenleri, liç ortamının viskoz, yoğun-çamurumsu bir hale gelmesine neden olmaktadır. Bu nedenle özellikle hidrometalurjik temelli geri kazanım öncesi pil yapısındaki plastik-anot-katot ve elektrolit bileşenlerinin birbirlerinden ayrılması yüksek verimli bir liç adına gereklidir [54]. Bu çalışmada literatürde [53,68] sıkça görülen mekanik ayırma yöntemi kullanılarak pil de-montajı yapılmıştır. Deşarj edilen lityum iyon piller mekanik olarak bileşenlerine ayrılmıştır. Anot ve katot levhaları, seperatörleri ve çelik kılıfları ayrı ayrı stoklanmıştır. Bileşenler terazide ayrı ayrı tartılarak pil yapısındaki kütleli dağılımları oransal olarak belirlenmiştir. Pillerden elde edilen katot levhaları çalışmanın hammaddesi olarak kullanılacağından (Şekil 3.2), bu aşamadan sonraki işlemlere yalnızca katot levhası ile devam edilmiş ve ilgili katot tozu levhalarda mekanik kazıma ile (Şekil 3.3) ayrıştırılmıştır.



Şekil 3.2. Pillerden elde edilen katot plakaları.



Şekil 3.3. Katot plakalarından kazıma ile ayrıştırılmış katot tozları.

3.1.4. Hammadde Karakterizasyonu

Katot aktif tozu eldesi işlemlerinden tozların kendi içlerinde homojenliğin ve tane serbestleşmesinin sağlanması için MSE Teknoloji marka karıştırıcıda Zr bilye ilave edilerek 1 saat süre ile karıştırılmıştır. Tozlar, hammadde karakterizasyonunun yapılması için XRD analizi ve kimyasal analiz işlemlerine tabi tutulmuştur. Tozların ICP-MS cihazında yapılacak analiz için %100 çözeltiye alınması gerekmektedir. Bu amaçla, 100 mg katot tozu sodyum peroksit eritisi yapılmıştır. Sodyum peroksit ile kaplanan katot tozu fırında 800° C sıcaklıkta 30 dakika bekletilmiş, daha sonra kral suyu ($\text{HNO}_3\text{:HCl}$ 1:3) içerisinde çözündürülmüştür. Her çözeltilerden kimyasal analizi Thermo Scientific X Series 2 marka ICP-MS cihazında yapılmıştır. Başlangıç hammaddesinin faz yapısının belirlenmesi amacıyla XRD analizi yapılmıştır.

3.2. MEKANOKİMYASAL DENEYLERİN YAPILIŞI

Mekanokimyasal yöntemin kullanıldığı deneyler 500 mL hacimli teflon haznede (jar) ve zirkonya bilyeler kullanılarak Retsch 100 PM marka gezegensel tip bilyalı değirmende (Şekil 3.4) gerçekleştirilmiştir. Jar içerisinde bilye, toz karışımı ve jar duvarları arasındaki çarpışma ile oluşan yüksek enerji, sürtünme ve darbe kuvvetleri reaksiyonun itici gücüdür.



Şekil 3.4. Mekanokimyasal çözümlendirme deneylerinin gerçekleştirildiği gezegensel tip bilyeli değirmen.

Mekanokimyasal yöntemin kullanıldığı deneylerde 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonlarında çözeltiler hazırlanmış, hazırlanan çözeltiden 250 mL çözelti ve 5 gram katot tozu 10, 20, 30 ve 40 bilye/numune oranlarında, 200, 300, 400, 500 dakika⁻¹ dönme hızlarında ve 15, 30, 60, 120, 180, 240 dakikalık sürelerde, oda sıcaklığında (Şekil 3.5) kesikli olarak liç işlemlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.5. Mekanokimyasal liç sonrası katot tozu- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltisi.

Mekanokimyasal liç işleminden sonra, 20 dakika boyunca 3000 devirde santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. Santrifüj işleminden sonra elde edilen sıvı özeltiden (Şekil 3.6) 5 mL çekilerek balon jojede 1000 mL saf su ile seyreltilmiştir ve analiz numuneleri hazırlanmıştır.



Şekil 3.6. Santrifüj işleminden sonra elde edilen katot tozu- $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ özeltisi

Santrifüj işleminden sonra kalan sıvı çözeltinin katısı süzgeç kağıdı yardımıyla öktürülmüş (Şekil 3.7 ve 3.8). Elde edilen liç atıkları XRD analizine tabi tutulmuştur.



Şekil 3.7. Çözelti içerisindeki liç atığının süzülerek çökeltilmesi.

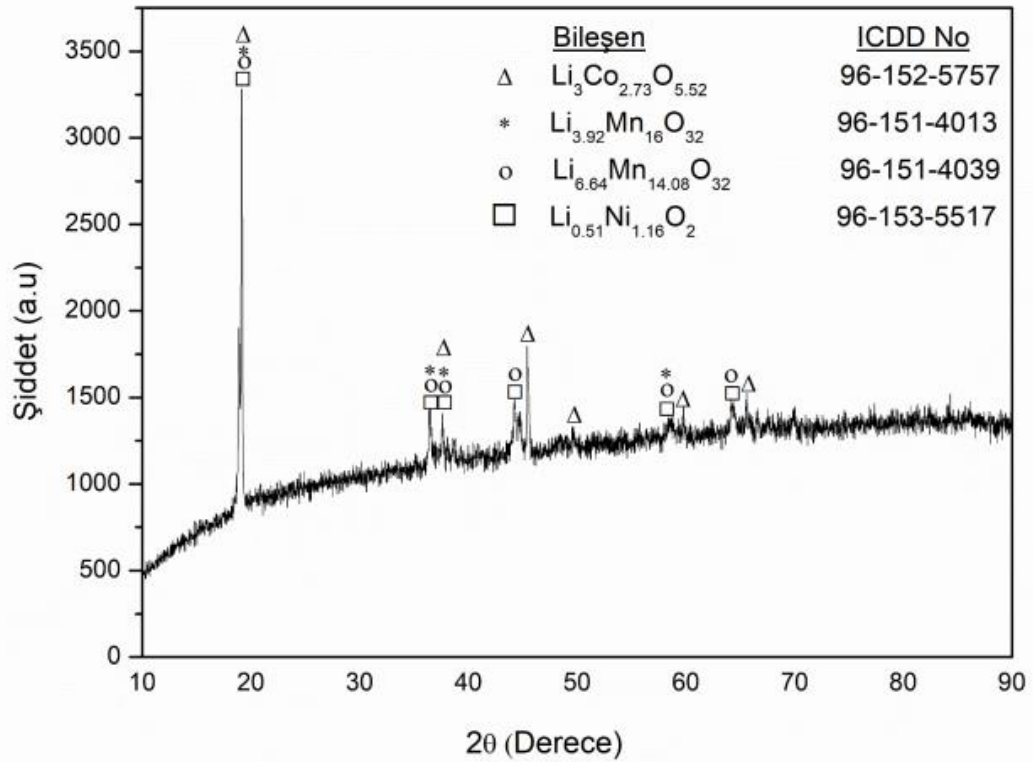


Şekil 3.8. Süzgeç kağıdına çökelen lityum atığı.

4. BULGULAR

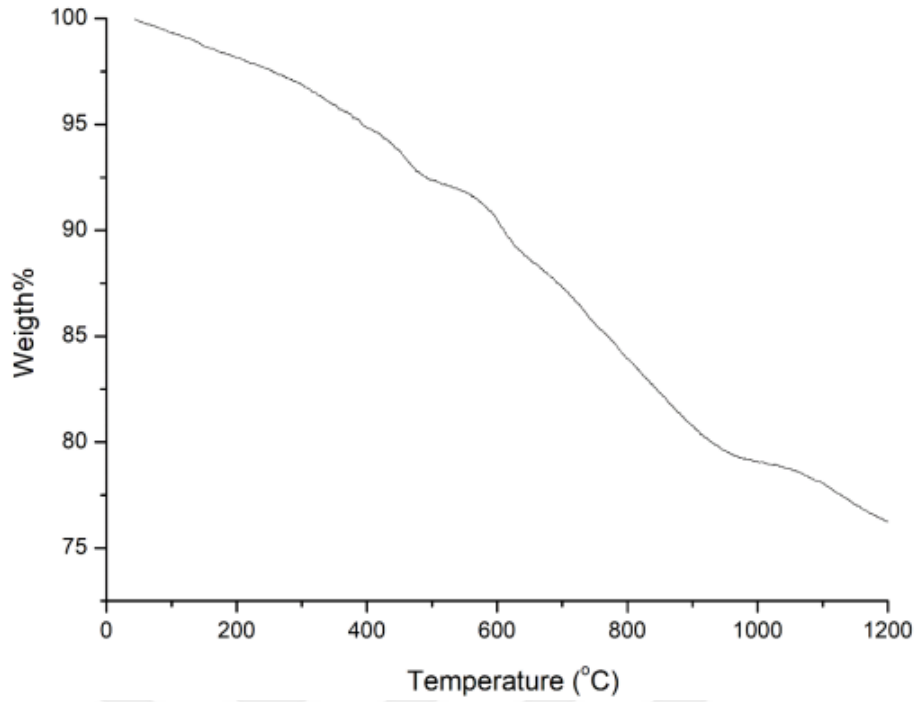
4.1.MEKANOKİMYASAL LİÇ DENEYLERİ

Mekanokimyasal liç deneylerinde kullanılan katot aktif pastasından elde edilen katot tozunun Thermo Scientific X Series 2 marka ICP-MS cihazında yapılan kimyasal analizine göre yaklaşık olarak % 30 Mn, % 25 Co, % 6.4 Li, %3.5 Ni içerdiği belirlenmiştir. Katot aktif tozunun XRD analizi, içerdiği fazlar ve en yüksek şiddetli ilk üç pike ait 2θ değerleri Şekil 4.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Katot aktif tozunun XRD analizi.

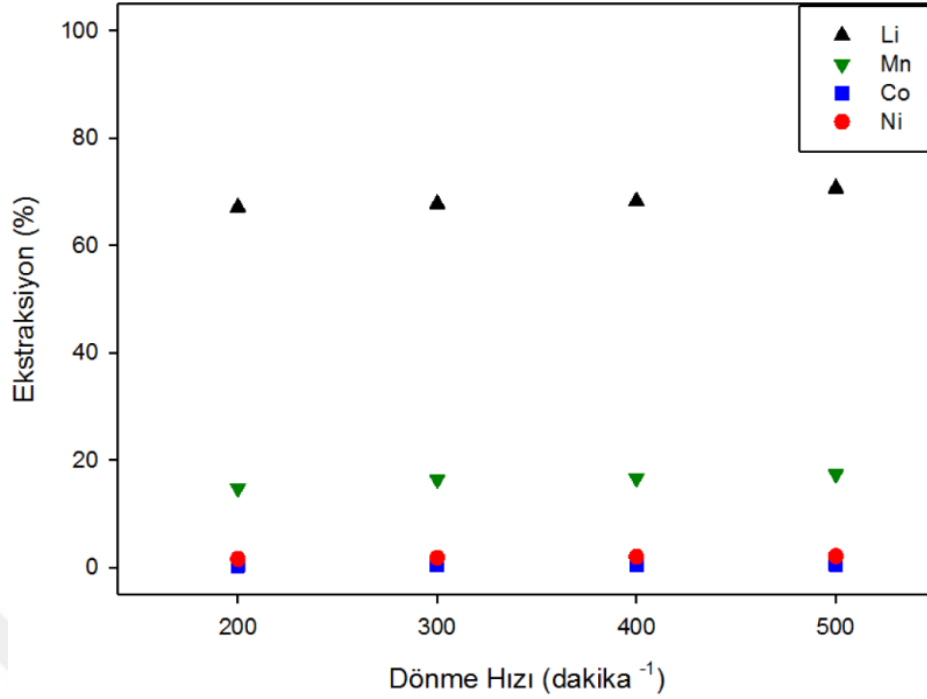
Katot aktif tozuna hava atmosferinde 5°C/dk ısıtma hızı ile termokimyasal analiz uygulanmıştır. Yapılan TG analizine ait sıcaklığa bağlı %ağırlık değişimi Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Buna göre, nemin uzaklaşması, katot levhası yapısında bulunan karbon karasının yanması, bağlayıcı olan PVDF’ nin bozunması aşamalarının elde edildiği analiz, literatürde daha önce yapılan çalışmalarla uyum içerisinde olduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. Katot aktif tozunun TG analizi.

4.1.1.Dönme Hızının Liç Verimine Etkisi

Katot aktif tozunun $H_2C_2O_4$ içeren sulu çözeltilerde mekanokimyasal yöntemle çözünmesi üzerine dönme hızının etkisinin belirlenmesi amacıyla seçilen en yüksek deney süresi olan 240 dakikada, bilye / numune oranı 20 olan şartlarda ve en yüksek konsantrasyon olan 1 M $H_2C_2O_4$ kullanılarak 200, 300, 400 ve 500 dakika⁻¹ dönme hızlarında ve oda sıcaklığında deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney sonuçları kullanılarak Li, Co, Mn ve Ni için oluşturulan ekstraksiyon (%) – dönme hızı diyagramı Şekil 4.3.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. Dönme hızının ekstraksiyon verimine etkisi.

(H₂C₂O₄ konsantrasyonu: 1 M, çözelti hacmi: 250 mL, bilye/numune oranı: 20, deney süresi: 240 dakika)

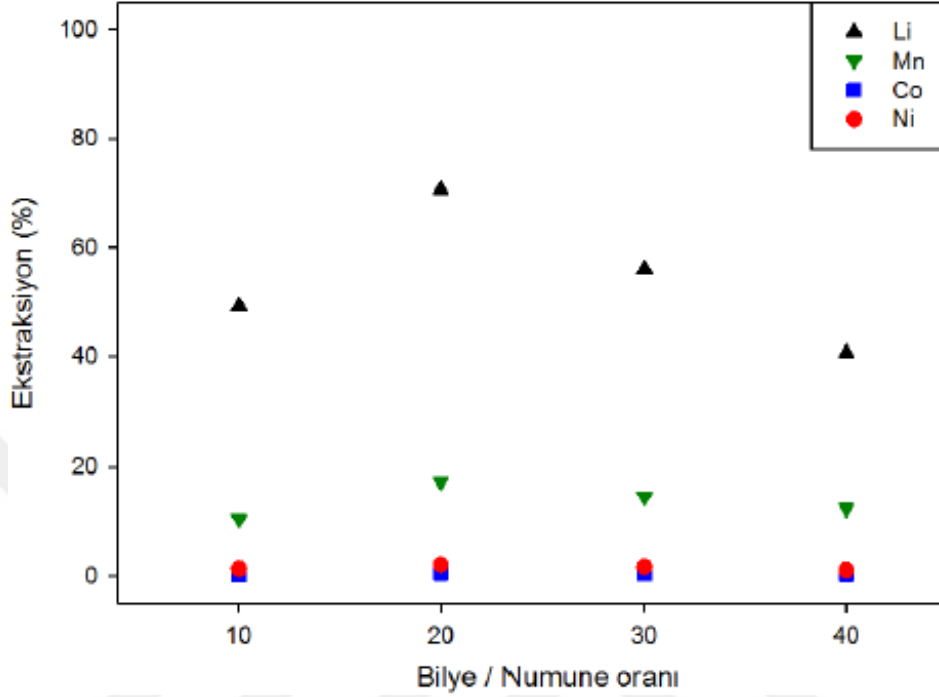
Şekil 4.3’ de görüldüğü gibi katot aktif tozunda bulunan Ni ve Co çözünmesi üzerine dönme hızının etkisi sınırlı düzeyde olmaktadır.

Daha önce Zeng ve diğ., [42] tarafından yapılan çalışmada da karıştırma hızının liç işlemi üzerindeki etkisinin diğer parametrelere göre daha az etkili olduğu ortaya konmuştur. 500 dakika⁻¹’ lik dönme hızının bilye / numune oranının ve H₂C₂O₄ konsantrasyonun katot aktif tozundaki Li, Co, Mn ve Ni’in çözünmesi üzerine etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerde 500 dakika⁻¹’ lik dönme hızının kullanılmasının yeterli olduğu belirlenmiştir.

4.1.2 Bilye / Numune Oranının Liç Verimine Etkisi

Katot aktif tozunda bulunan Li, Co, Mn, Si ve Ni’in H₂C₂O₄ içeren sulu çözeltilerde mekanokimyasal yöntemle çözünmesi üzerine bilye / numune oranının etkisinin belirlenmesi amacıyla seçilen en yüksek deney süresi olan 240 dakikada, 500 dakika⁻¹’ lik dönme hızında, oda sıcaklığında ve en yüksek konsantrasyon olan 1 M H₂C₂O₄ kullanılarak bilye / numune: 10, 20, 30 ve 40 olduğu şartlarda deneyler gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçları kullanılarak oluşturulan diyagramlar Şekil 4.4’ de gösterilmiştir. Deney sonuçları, literatürde Fan ve diğ., [50] tarafından yapılan çalışmada bilya toz oranının 10:1’den 10:2 ye arttırıldığında ekstraksiyon veriminin arttığı, bilye/numune oranı 40:1’e arttırıldığında ekstraksiyon

verimlerinin neredeyse değişmeden kaldığı ve optimum bilye/numune oranının 20:1 olarak belirlendiği çalışma ile uyumlu olarak elde edilmiştir.

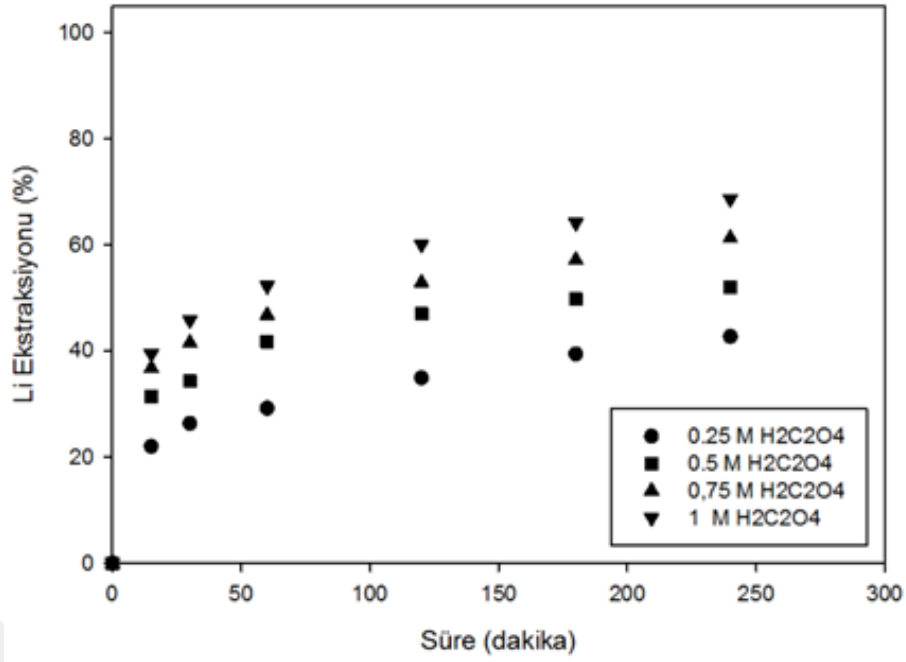


şekil 4.4. Bilye/numune oranına göre ekstraksiyon veriminin değişimi.

($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonu: 1 M, özelti hacmi: 250 mL, dönme hızı: 500 dakika⁻¹, deney süresi: 240 dakika)

4.1.3. Asit Konsantrasyonunun ve Sürenin Liç Verimine Etkisi

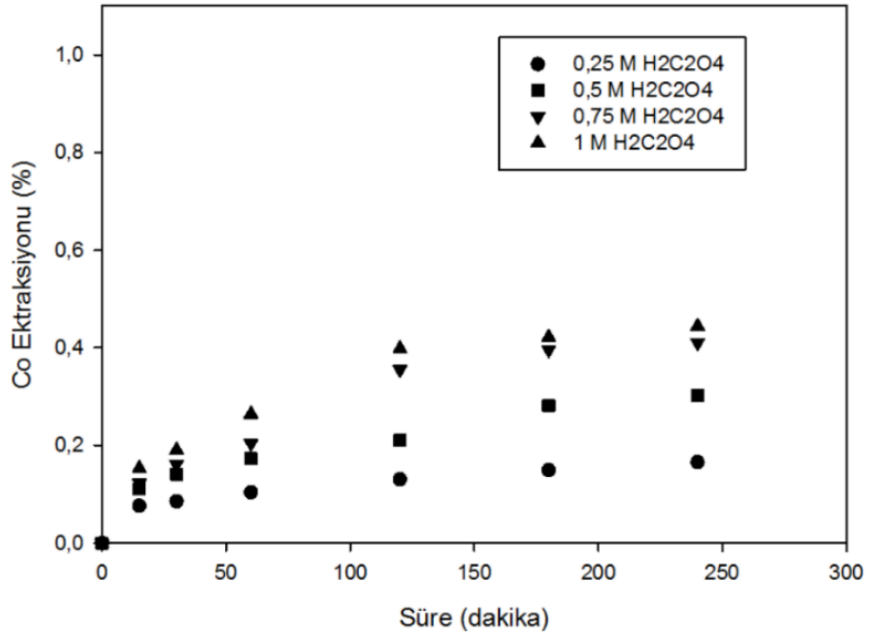
0.25, 0.5, 0.75 ve 1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ çözeltileri kullanılarak 500 dakika⁻¹ lik dönme hızında, oda sıcaklığında, bilye/numune: 20 olan şartlarda ve her bir çözelti konsantrasyonu için 15, 30, 60, 120, 180 ve 240 dakikalık sürelerde özömlendirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda çözeltiye geçen Li, Co, Mn, ve Ni için ekstraksiyon (%) – süre (dakika) diyagramları oluşturulmuş ve sırasıyla şekil 4.5- 4.8'de gösterilmiştir.



Şekil 4.5. H₂C₂O₄ konsantrasyonunun Li ekstraksiyon (%) verimine etkisi.

(Çözelti hacmi: 250 mL, dönme hızı: 500 dakika⁻¹, bilye/numune oranı: 20)

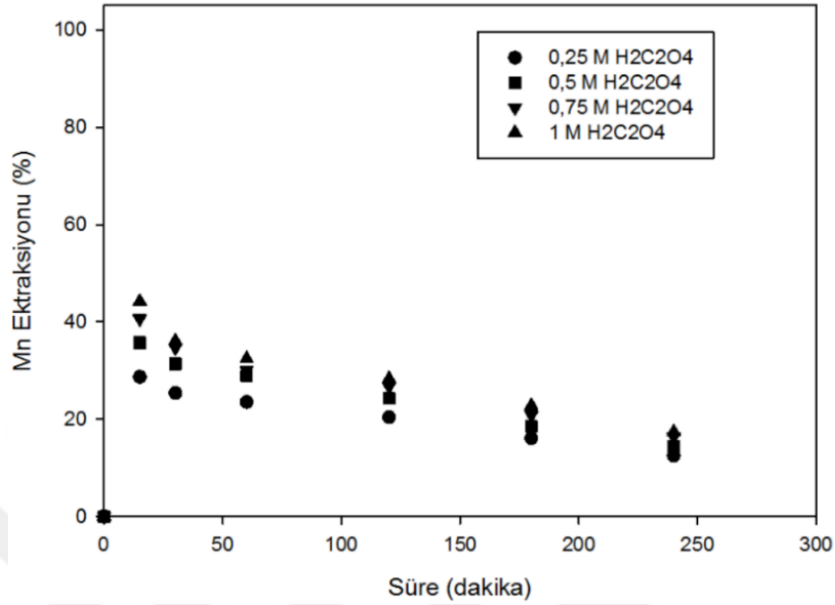
Şekil 4.5.' de asit konsantrasyonu arttıkça süreye bağlı olarak verimin de arttığı görülmektedir. En yüksek Li verimi ise 1 M ve 240 dakikada yaklaşık %70 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.6. H₂C₂O₄ konsantrasyonunun Co ekstraksiyon (%) verimine etkisi.

(Çözelti hacmi: 250 mL, dönme hızı: 500 dakika⁻¹, bilye/ numune oranı: 20)

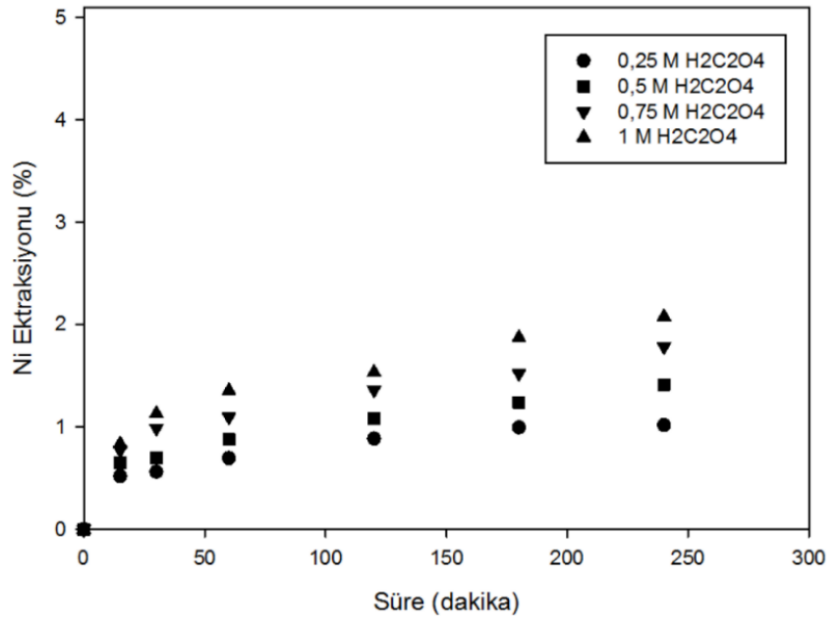
Şekil 4.6' da asit konsantrasyonu arttıkça süreye bağlı olarak verimin de arttığı görülmektedir. En yüksek Co verimi ise 1 M ve 240 dakikada % 0,47 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.7. H₂C₂O₄ konsantrasyonunun Mn ekstraksiyon (%) verimine etkisi.

(Çözelti hacmi: 250 mL, dönme hızı: 500 dakika⁻¹, bilye/ numune oranı: 20)

Şekil 4.7'de asit konsantrasyonu arttıkça Mn çözünürlüğünün arttığı bunun yanı sıra liç süresi arttıkça Mn'in çözelti içerisindeki çözünürlüğünün azaldığı görülmüştür. En yüksek Mn verimi 1 M ve 15 dakikada % 45 olarak elde edilmiştir.



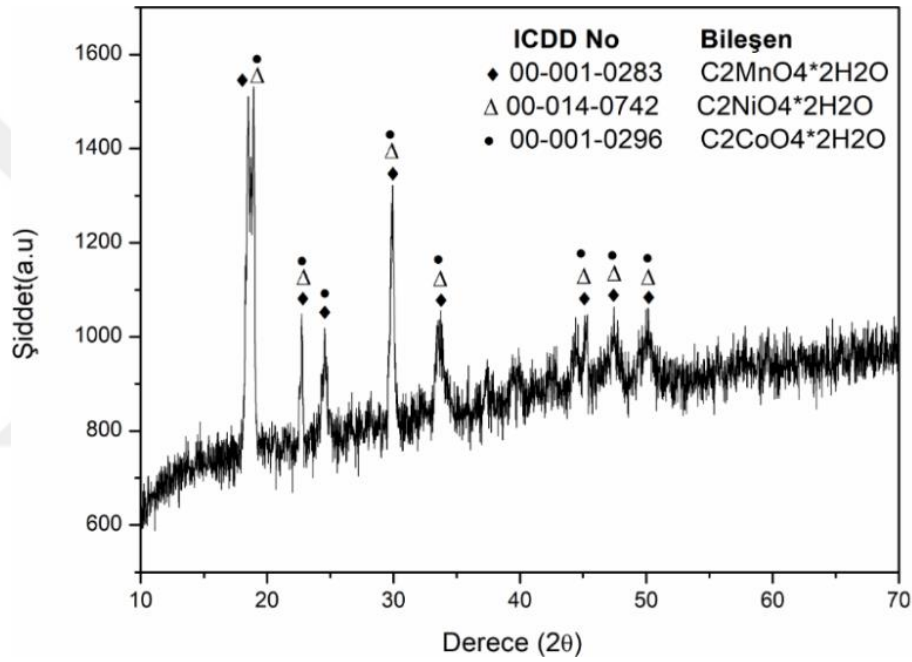
Şekil 4.8. H₂C₂O₄ konsantrasyonunun Ni ekstraksiyon (%) verimine etkisi.

(Çözelti hacmi: 250 mL, dönme hızı: 500 dakika⁻¹, bilye/ numune oranı: 20)

Şekil 4.8’ de asit konsantrasyonu arttıkça süreye bağlı olarak verimin de arttığı görülmektedir. En yüksek Ni verimi ise 1 M ve 240 dakikada % 2,3 olarak elde edilmiştir.

4.1.4. Reaksiyon Ürünlerinin Karakterizasyonu

Şekil 4.9’da oda sıcaklığında, 1 M $H_2C_2O_4$, 240 dk boyunca, 500 dakika⁻¹ karıştırma hızı, bilye/numune oranı:20 olduğu durumda deney sonunda elde edilen katı çözeltinin XRD diyagramı verilmiştir. Deney sonunda elde edilen liç atığının XRD diyagramına bakıldığında Li’un neredeyse tamamının sıvı çözeltiye geçtiği görülmektedir. Co, Mn ve Ni’in büyük bir kısmının liç atığı içerisinde kaldığı görülmektedir.



Şekil 4.9. Deney sonu liç atığının XRD analizi.
(1M $H_2C_2O_4$, 240 dk, 500 dakika⁻¹, bilye/numune oranı:20)

5. TARTIŞMA

Katot aktif tozunun $H_2C_2O_4$ içeren çözeltilerde mekanokimyasal yöntemle çözündürülme deneylerinde oda sıcaklığında, 240 dk deney süresi, 1M $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunda 500rpm karıştırma hızında ve bilya/numune oranının:20 olduğu şartlarda sıvı çözeltiden lityum geri kazanım verimi %70, Kobalt için %0,47, Mangan için %25 ve Nikel için %2,3 olmuştur.

Zeng ve diğ., [42] yaptıkları çalışmalarda elde ettikleri sonuçlara dayanarak liç süresini etkileyen öncelik sırasını; liç süresi, sıcaklık, katı-sıvı oranı ve karıştırma hızı olarak belirtmişlerdir. Yaptığımız bu çalışmada da liç deneylerinde asit konsantrasyonunun ve deney süresinin liç verimine etkisinin oldukça önemli olduğunu karıştırma hızının etkisinin çok daha düşük olduğu yapılan deneyler ile ortaya koyulmuştur ve bu sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Kobalt, nikel ve mangan büyük oranda çözelti sonunda çökeltileli liç atığında kalmıştır.

Literatürde daha önce Li ve diğ., [41] tarafından yapılan çalışmada süzülen sıvı çözeltiden oksalik asit ile çökeltme yoluyla kobalt oksalat ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$) olarak %98 verimle geri kazanılmıştır. Kobaltsız çözeltiden $MnCO_3$, $NiCO_3$ ve Li_2CO_3 çöktürülmüştür. Bir diğeri çalışma ise Fan ve diğ., [40] tarafından yapılmış $LiCoO_2$, sitrik asit($C_6H_8O_7$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ile liç edilmiş daha sonra Co oksalik asit($H_2C_2O_4$) kullanılarak çökeltilemiştir.

Literatür ile yaptığımız çalışmaya baktığımızda metal geri kazanım veriminin yüksek olduğu şartlarda Lityumun sulu çözeltiliye alınarak geri kazanılması, kobaltın büyük bir kısmının liç atığına geçmesi, iki değerli metalin geri kazanımını kolaylaştıracaktır. Co'nun yanı sıra Ni ve Mn'de liç atığından geri kazanılabilir.

Shin ve diğ., [36] yaptıkları çalışmada H_2SO_4 ve liç işleminin verimini arttırmak için liç ajanı olarak H_2O_2 kullanmışlardır. Çalışmaya bakıldığında asit konsantrasyonunun yüksek olmasına rağmen liç ajanı kullanılarak yüksek Li ve Co geri kazanımının elde edildiği görülmüştür. Zeng ve diğ., [42] yaptıkları çalışmada $LiCoO_2$ 'nin liç ajanı(H_2O_2) kullanmadan yalnızca oksalik asit kullanarak liç edilebileceğini teori ve deneylerle ortaya koymuşlardır.

Liç verimliliğinin, asit tipi ve konsantrasyonu ile güçlü bir şekilde ilişkili olduğunu ve oksalik asitin LiCoO_2 liç işleminde çok daha üstün olduğunu ortaya koymuşlardır. Literatürdeki bu çalışmaları ve yaptığımız çalışmaya bakıldığında $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ kullanımının H_2SO_4 kullanımına göre daha uygun olduğunu, liç ajanına gerek kalmadığını daha düşük asit konsantrasyonunda liç işleminin verimli olarak gerçekleştiği görülmektedir.

Literatürde Zeng ve diğ.,[42] tarafından yapılan çalışmada $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonunun 0,1 mol/L ile 0,5 mol/L aralığında incelenmiş, 0,3 mol/L'ye kadar artan asit konsantrasyonu ile Li ekstraksiyon verimi önemli ölçüde artmış, 0,3 mol/L'den 1,25 mol/L'ye kadar Li ekstraksiyon verimi sabit kalmıştır. Daha sonra ise çözeltideki yüksek konsantrasyonundaki iyonlardan kaynaklı direnç nedeniyle daha yüksek konsantrasyonda verim oldukça düşmüştür. Bu çalışmada 240 dk reaksiyon süresinde 500 rpm karıştırma hızı ve bilya/numune oranının 20 olduğu durumda 0.25, 0.5, 0.75 ve 1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonlarında liç işlemleri gerçekleştirilmiş, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonu arttıkça ekstraksiyon veriminin arttığı görülmüştür. Optimum liç veriminin 1 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ konsantrasyonunda gerçekleştiği ortaya konmuştur.

Fan ve diğ., [50] tarafından yapılan çalışmada Li ve Fe'in $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ile mekonakimyasal geri kazanım süreci incelenmiştir. Bilya toz oranı 10:1'den 20:1'e yükseldikçe Li ve Fe liç veriminin yükseldiğini, 40:1'e arttırıldığında ise Fe ve Li'nin liç verimlerinin değişmeden kaldığı görülmüştür. Literatürdeki bu çalışma ile paralel olarak yaptığımız çalışmada da bilya toz oranının 10:1'den 20:1'ye yükseldikçe ekstraksiyon veriminin arttığı, bilya/numune oranı 40:1'e arttırıldığında ise ekstraksiyon veriminin azaldığı görülmektedir. Optimum liç veriminin 20:1 bilya/numune oranında elde edildiği ortaya koyulmuştur.

Literatürde lityum iyon pillerin geri kazanımında az sayıda pirometalurjik yöntem kullanılmıştır. Kullanılan pirometalurjik işlemlerden termal redüksiyon işlemi, elektrolitleri ve organik çözücüyü uzaklaştırmak için düşük sıcaklıklı fırında (150-500 °C) ısıtma ile başlamak ve bunu alaşım (Co alaşımı olarak) ve cüruf (Li_2O veya Li_2CO_3 olarak) ürünleri oluşturmak için yüksek sıcaklıkta (1400-1700°C) bir işlem izlemektedir. Elde edilen alaşımlar ve cüruf, hidrometalurji ile daha fazla işlenmeye ihtiyaç duymaktadır[24]. Literatürden elde edilen bu verilerle yaptığımız çalışmaları ve daha önce yapılan hidrometalurjik çalışmaları karşılaştırdığımızda, hidrometalurjik yöntemle geri kazanımın, pirometalurjik yöntemde yüksek sıcaklığa duyulan gereksinim ve buna bağlı olarak fırın ısıtma maliyetinin yüksek olması nedeniyle daha verimli olduğu yorumu yapılabilir.

Ayrıca pirometalurjik proses sonrası oluşan cüruf ve/veya alaşımdan metal geri kazanımını sağlamak için yeniden hidrometalurjik prosese ihtiyaç duyulması da hidrometalurjik yöntemle geri kazanımın pirometalurjik yöntemle geri kazanımından daha avantajlı olduğu yorumu yapılabilir.



6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Katot aktif tozunun $H_2C_2O_4$ içeren çözeltilerde mekanokimyasal yöntemle çözündürülme deneylerinde asit konsantrasyonu, bilye/numune oranı, karıştırma hızı, deney süresi gibi parametrelerin incelenmesi sonucunda;

Artan asit konsantrasyonu ve deney süresi ile birlikte Lityum, Kobalt, Nikel geri kazanım veriminin arttığı, Mn ekstraksiyon veriminin artan konsantrasyon ile azaldığı görülmüştür. Optimum asit konsantrasyonu 1M $H_2C_2O_4$, optimum deney süresi 240 dk olarak belirlenmiştir.

Bilya numune oranının 10:1'den 20:1'ye arttırıldığında ekstraksiyon verimlerinin arttığı, bilya/numune oranı 40:1'e arttırıldığında ekstraksiyon verimlerinin neredeyse değişmeden kaldığı ve optimum bilye/numune oranının 20:1 olarak belirlenmiştir.

Dönme hızının, bilye / numune oranının ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonun katot aktif tozundaki Li, Co, Mn ve Ni'in çözünmesi üzerine etkisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerde 500 dakika⁻¹'lik dönme hızının kullanılmasının yeterli olduğu belirlenmiştir.

Karıştırma hızındaki değişimin, metal geri kazanımını etkileyen diğer parametrelere göre etkisinin daha az olduğu görülmüştür.

Katot aktif tozunun $H_2C_2O_4$ içeren çözeltilerde mekanokimyasal yöntemle çözündürülme deneylerinde oda sıcaklığında, 240 dk deney süresi, 1M $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunda herhangi bir liç ajanı kullanılmadan, 500rpm karıştırma hızında ve bilya/numune oranının:20 olduğu şartlarda sıvı çözeltilerden lityum geri kazanım verimi %70, Kobalt için %0,47, Mangan için %25 ve Nikel için %2,3 olmuştur. Kobalt, nikel ve mangan büyük oranda çözelti sonunda çökeltilen liç atığında kalmıştır. Yapılan bu çalışma, pirometalurjik yöntemlere göre daha çevre dostu olan, yüksek sıcaklık gerektirmeyen, hidrometalurjik bir yöntem olan mekanokimyasal liç yöntemi ile lityum iyon pillerin geri kazanımında verimli bir şekilde metal geri kazanımı elde edilebildiğini göstermiştir.

KAYNAKLAR

- [1]. De Souza, C.C.B.M, Oliveira, D.C., Tenorio, J.A.S., 2001, Characterization of used alkaline batteries powder and analysis of zinc by acid leaching, *Journal of Power Sources*,103, 120-126.
- [2]. Bernandes,A.M., Espinosa, D.C.R., Tenorio, J.A.S., 2004, Recycling of batteries a review of current processes and Technologies, *Journal of Power Sources*,130, 291-298.
- [3]. APAK Yönetmeliği, 2005 , *Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrol Yönetmeliği*, Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara, Türkiye.
- [4]. Özdoğan E.,2010, *Atık Nikel Kadmiyum Pillerin Geri Kazanımına Yönelik Proses Geliştirilmesi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.
- [5]. *Atık Pil ve Akümülatörlerin Yönetimi*, 2009, T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, Ankara,Türkiye.
- [6]. Dönmez M., 2011, *Türkiye’de Atık Pillerin Değerlendirilmesi ve Örnek Bir Tesiste İncelenmesi*, Yıldız Teknik Üniversitesi , Çevre Mühendisliği,Yüksek Lisans Tezi.
- [7]. Wikipedia, *Bağdat Pil*, https://tr.wikipedia.org/wiki/Ba%C4%9Fdat_pili
- [8]. Usta K., 2019, *Voltaik Pil*, <https://www.kerimusta.com/voltaik-pil-hakkinda-bilgi/>
- [9]. Wikipedia, *Daniell Pil*, https://tr.wikipedia.org/wiki/Daniell_pili
- [10]. Wikipedia, *Ni-Cd Pil*, https://tr.wikipedia.org/wiki/Nikel-kadmiyum_pil
- [11]. Linden, D., ve Magnusen, D., 2001. *Portable Sealed Nickel-Metal Hydride Batteries*, Handbook of Batteries, Chapter 29: 861-895.
- [12]. Ebin B, 2009, *Lityum iyon pilleri için nanoyapılı ve yüksek kapasiteli katot malzemelerinin aerosol tekniği ile üretimi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Doktora Tezi.
- [13]. Özdal E., 2019 *Lityum iyon bataryalar*, <https://malzemebilimi.net/lityum-iyon-bataryalar.html>
- [14]. Akgök Y.Z, Şahiner M., 2017, *Dünyada ve Türkiye’de Lityum*, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, MTA Genel Müdürlüğü.
- [15]. MTA Genel Müdürlüğü, *Kobalt*, <https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/kobalt>
- [16]. Şimşek Ş., 2011, *Düşük Tenörlü Mangan Cevherlerinin zenginleştirilmesinin Araştırılması*, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [17]. TAP, *Atık pillerin çevreye etkileri*, <https://tap.org.tr/pil-atik-pil/sss/atik-pillerin->

[cevreye-etkileri/](#)

- [18]. Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği (APAK), 2004 , *Resmi Gazete*, <https://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2004/08/20040831.htm#6>
- [19]. *Ulusal Geri Dönüşüm Strateji Belgesi ve Eylem Planı*, 2014-2017, Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı, Sanayi Genel Müdürlüğü.
- [20]. TAP, *Atık pillerin bertaraf ve geri dönüşümü*, <https://tap.org.tr/pil-atik-pil/sss/atik-pillerin-bertaraf-ve-geri-donusumu/>
- [21]. Nazri, G.A. and Pistoia, G., 2009. Lithium Batteries: Science and Technology, *Springer Science and Business Media*, Newyork, 8-11.
- [22]. Ozawa, K., 2009, *Lithium Ion Rechargeable Batteries*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 5-8.
- [23]. Polat Deniz B., Keleş Ö., 2012, Lityum İyon Pil Teknolojisi, *Metalurji Dergi*, TMMOB Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Odası, İstanbul Teknik Üniversitesi, 42-48
- [24]. Assefi M., 2020, Pyrometallurgical recycling of Li-ion, Ni-Cd and Ni-MH batteries, A mini review, *Current Opinion in Green and sustainable Chemistry*, Volume 24, 26-31.
- [25]. Uysal M., Karşıoğlu R., Guler M.O., Alp A., Akbulut H., 2009, Rod and wire like morphologies of thin oxide developed with plasma oxidation after electro deposition, *Materials Letters*, Volume 63, Issues 3-4, 422-424.
- [26]. Habashi F., 2005, A Short History of Metallurgy, *Hydrometallurgy*, 79, 15-22.
- [27]. Habashi F., Çeviren; Canbazoglu, M., 1986, *Hidrometalurji*, TMMOB Madencilik Dergisi.
- [28]. Zorağa M., *SrSO₄'(Selestit)'in karbonatlı çözeltide çözündürülmesi*, 2009, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [29]. Sayılğan E., 2009, A review of Technologies for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries, *Hydrometallurgy*, 97, 158-166.
- [30]. Balcı Ö., Ağaoğulları D., *Çeşitli Metal Borürlerin Mekanokimyasal Sentezleme ve Mekanik Alaşımlama Yöntemleri ile Üretimi*, TMMOB, Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası.
- [31]. Balaz P., 2000, Extractive Metallurgy of Activated Minerals, Elsevier, *Mechanical activation in technology*, 213-258.
- [32]. Balaz P., 2000, *Mechanical activation in technology of metals extraction*, Metall, Vol 54, Num 4, 190-195, Berlin, West.

- [33]. Bloor, D., Brook, R.J., Flemings, M.C., Mahajan, S., 1999, *The Encyclopedia of Materials*, Pergamon Press, Oxford, U.K.
- [34]. Evin, E., 2003, *Nikel Esaslı Bir Süper Alaşımın Mekanik Alaşımlama Yöntemiyle Üretilmesi ve Mikroyapı-Oksitlenme Özelliklerinin Araştırılması*, Fırat Üniversitesi, Doktora Tezi, 144.
- [35]. Saeki S., Lee J., Zhang Q., Saito F., 2004, Co-grinding LiCoO_2 with PVC and water leaching of metal chlorides formed in ground product, *International Journal of Mineral Processing*, Volume 74, 373-378.
- [36]. Shin S.M., Kim N.H., Sohn S.J., Yang D.H., 2005, Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes, *Hydrometallurgy*, Volume 79, Issues 3-4, 172-182.
- [37]. Li J., Shi P., Wang Z., Chen Y., Chang C., 2009, A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries, *Chemosphere*, Volume 77, Issue 8, 1132-1136.
- [38]. Kano J, Kobayashi E., Tongamp W., Miyagi S., Saito F., 2009, Non-thermal reduction of indium oxide and indium tin oxide by mechanochemical method, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 484, Issues 1-2, 422-425.
- [39]. Li L., Ge J., Wu F., Chen R., Chen S., Wu B., 2010, Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 176, Issues 1-3, 288-293.
- [40]. Li L., Lu J., Ren Y., Zhang X.X., Chen R.J., Wu F., 2012, Ascorbic-acid-assisted recovery of cobalt and lithium from spent Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 218, 21-27.
- [41]. Meshram P., Pandey B.D., Mankhand T.R., 2015, Recovery of valuable metals from cathodic active material of spent lithium ion batteries: Leaching and kinetic aspects, *Waste Management*, Volume 45, 306-313.
- [42]. 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*, Volume 295, 112-118.
- [43]. Fan B., Chen X., Zhou T., Zhang J., Xu B., 2016, A sustainable process for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries, *Waste Management & Research*, 1-8.
- [44]. Nayaka G.P., Pai K.V., Santhosh G., Manjanna J., 2016, Dissolution of cathode active material of spent Li-ion batteries using tartaric acid and ascorbic acid mixture to

- recover Co, *Hydrometallurgy*, Volume 161, 54-57.
- [45]. Wang M.M., Zhang C.C., Zhang F.S., 2016, An environmental benign process for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries by mechanochemical approach, *Waste Management*, Volume 51, 239-244.
- [46]. Wang M.M., Zhang C.C., Zhang F.S., 2017, Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process, *Waste Management*, Volume 67, 232-239.
- [47]. Yang Y., Zheng X., Cao H., Zhao C., Lin X., Ning P., Zhang Y., Jin W., Sun Z., 2017, A Closed-Loop Process for Selective Metal Recovery from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries through Mechanochemical Activation, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5, 9972-9980.
- [48]. 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*, Volume 167, 66-71.
- [49]. Li.L., Lu J., Zhai L., Zhang X., Curtiss L., Jin Y., Wu F., Chen R., Amine K., 2018, A Facile Recovery Process for Cathodes from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries by using Oxalic Acid, *CSEE Journal of Power and energy systems*, Vol.4, No.2, 219-225.
- [50]. Fan E., Li L., Zhang X., Bian Y., Xue Q., Wu J., Wu F., Chen R., 2018, Selective Recovery of Li and Fe from Spent Lithium-ion Batteries by an Environmentally Friendly Mechanochemical Approach, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(8), 11029-11035.
- [51]. Chen X., Kang D., Cao L., Li J., Zhou T., Ma H., 2019, Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step, *Separation and Purification Technology*, Volume 210, 690-697.
- [52]. Peng C., Liu F., Wang Z., Wilson B.P., Lundström M., 2019, Selective extraction of lithium(Li) and preparation of battery grade lithium carbonate(Li_2CO_3) from spent Li-ion batteries in nitrate system, *Journal of Power Sources*, Volume 415, 179-188.
- [53]. Zhang G., Du Z., He Y., Wang H., Xie W., Zhang T., 2019, A sustainable Process for the Recovery of Anode and Cathode Materials Derived from Spent Lithium-Ion Batteries, *Sustainability*, 11(8), 2363.
- [54]. Porvali A., Aaltonen M., Ojanen S., Velazquez-Martinez O., Eronen E., Liu F., Wilson B.P., Serna Guerrero R., Lundström M., 2019, Mechanical and hydrometallurgical processes in HCl media for the recycling of valuable metals from Li-ion battery waste,

- Resources, Conservation and Recycling*, Volume 142, 257-266.
- [55]. Chu W., Zhang Y., Chen X., Huang Y., Cui H., Wang M., Wang J., 2020, Synthesis of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ from mixed cathode materials of spent lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, Volume 449, 257-266
 - [56]. Dolotko O., Hlova I.Z., Mudryk Y., Gupta S., Balema V.P., 2020, Mechanochemical recovery of Co and Li from LCO cathode of lithium-ion battery, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 824, 153876.
 - [57]. Xie J., Huang K., Nie Z., Yuan W., Wang X., Song Q., Zhang X., Wang J., Crittenden J.C., 2021, An effective process for the recovery of valuable metals from cathode material of lithium-ion batteries by mechanochemical reduction, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 168, 105261.
 - [58]. Schiavi P.G., Altimari P., Branchi M., Zanoni R., Simonetti G., Navarra M.A., Pagnanelli F., 2021, Selective recovery of cobalt from mixed lithium ion battery wastes using deep eutectic solvent, *Chemical Engineering Journal*, Volume 417, 129249.
 - [59]. Liu K., Liu L., Tan Q., Li J., 2021, Selective extraction of lithium from a spent lithium iron phosphate battery by mechanochemical solid-phase oxidation, *Royal Society of Chemistry, Green Chemistry*, 23, 1344.
 - [60]. Li P., Luo S., Zhang L., Wang Y., Zhang H., Wang J., Yan S., Hou P., Wang Q., Zhang Y., Liu X., Lei X., Mu W., 2022, Study on efficient and synergistic leaching of valuable metals from spent lithium iron phosphate using the phosphoric acid-oxalic acid system, *Separation and Purification Technology*, Volume 303, 122247.
 - [61]. Sethurajan M., Shirodker M.G., Rene E.R., Hullebusch E.D., 2022, Hydrometallurgical leaching and recovery of cobalt from lithium ion battery, *Environmental Technology & Innovation*, Volume 28, 102915.
 - [62]. Rao F., Sun Z., Lv W., Zhang X., Guan J., Zheng X., 2023, A sustainable approach for selective recovery of lithium from cathode materials of spent lithium-ion batteries by induced phase transition, *Waste Management*, Volume 156, 247-254.
 - [63]. Qu, L., He Y., Fu Y., Xiw W., Ye C., Lu Q., Li j., Li J., Pang Z., 2022, Enhancement of leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries by mechanochemical process, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 32, Issue 4, 1325-1335.
 - [64]. Sun L., Liu B., Wu T., Wang G., Huang Q., Su y., Wu F., 2021, Hydrometallurgical

recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries by reductive leaching with stannous chloride, *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, Volume 28, Number 6, 991-1000.

- [65]. Wang K., Zhang G., Luo M., Zeng M., 2022, Separation of Co and Mn from acetic acid leaching solution of spent lithium-ion battery by Cyanex272, *Journal Environmental Chemical Engineering*, Volume 10, Issue 5, 108250.
- [66]. Shaw-Stewart J., Alvarez-Reguera A., Greszta A., Marco J., Masood M., Sommerville R., Kendrick E., 2019, Aqueous solution discharge of cylindrical lithium-ion cells, *Sustainable Materials Technologies*, Volume 22.
- [67]. Paulino J.F., Busnardo N.G., Afonso J.C., 2008, Recovery of valuable elements from spent Li-batteries, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 150, Issue 3, 843-849.
- [68]. Zhuang L., sun C., Zhou T., Li H., Dai A., 2019, Recovery of valuable metals from $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ cathode materials of spent Li-ion batteries using mild mixed acid as leachant, *Waste Management*, Volume 85, 175-18