T.C.
İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ-CERRAHPAŞA
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KULLANILMIŞ LİTYUM-İYON PİL KATOT MALZEMESİNDEKİ DEĞERLİ METALLERİN OKZALİK ASİT ÇÖZELTİSİNDEKİ LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Safiye TANRIVERDİ TERZİOĞLU

DANIŞMAN
Doç. Dr. Sedat İLHAN

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Tezli Yüksek Lisans Programı

Ağustos, 2024

TEZ KABUL VE ONAYI

Safiye TANRIVERDİ TERZİOĞLU tarafından, **Doç. Dr. Sedat İLHAN** danışmanlığında hazırlanan **"KULLANILMIŞ LİTYUM-İYON PİL KATOT MALZEMESİNDEKİ DEĞERLİ METALLERİN OKZALİK ASİT ÇÖZELTİSİNDEKİ LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ "** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından **13/08/2024** tarihinde yapılan sınav sonucunda **oy birliği** ile başarılı bulunarak **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

		İmza	**Sonuç**
DANIŞMAN	Doç. Dr. Sedat İLHAN İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Prof. Dr. Cem KAHRUMAN Bursa Teknik Üniversitesi Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret
ÜYE	Doç. Dr. Ahmet Orkun KALPAKLI İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı		☒ Kabul ☐ Ret

BÜTÇE DESTEKLERİ

KULLANILMIŞ LİTYUM-İYON PİL KATOT MALZEMESİNDEKİ DEĞERLİ METALLERİN OKZALİK ASİT ÇÖZELTİSİNDEKİ LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından desteklenmiştir. Proje numarası:37163

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans sürecimin başından bu zamana kadar geçen uzun süreçte ve tez çalışmamın hazırlanmasında ve tamamlanmasında emeği geçen birçok değerli kişiye teşekkürlerimi sunmak isterim.

Öncelikle, tez danışmanım Sayın Doç. Dr. Sedat İLHAN'a, çalışmam boyunca gösterdiği ilgi, destek ve değerli yönlendirmeleri için sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Kendisinin rehberliği ve bilgisi olmadan bu çalışmayı tamamlamam mümkün olmazdı. Sabrı ve bana inandığı için kendisine teşekkür ederim.

Yüksek lisans sürecim boyunca yardımı dokunan, bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren Sayın Prof. Dr. İlven MUTLU'ya ve analiz sürecim boyunca değerli katkılarıyla desteğini ve yardımlarını eksik etmeyen Sayın Doç. Dr. Ahmet Orkun KALPAKLI'ya teşekkür ederim.

Sürecimin başlangıcında danışmanlığımı yapmış olan Sayın Prof. Dr. Cem KAHRUMAN'a da minnettarım. Lisans dönemimden bu yana hayatımın her döneminde verdiği katkılar ve destekler için kendisine teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve beni destekleyen anneme ve babama sonsuz teşekkürler. Hayatımın her anında yanımda olan sevgili eşim Samet'e, bana sürekli destek veren ve teşvik eden sevgili abim Alican'a ve Elvan'a teşekkür ederim. Onların sevgisi, desteği ve sabrı olmasaydı, bu çalışmayı tamamlamak çok daha zor olurdu.

Son olarak, bu tez çalışmasının tamamlanmasında katkısı bulunan ve bana destek veren herkese, tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Ağustos 2024 Safiye TANRIVERDİ TERZİOĞLU

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ KABUL VE ONAYI ..... **ii**
BEYAN ..... **iii**
BÜTÇE DESTEKLERİ ..... **iv**
TEŞEKKÜR ..... **v**
İÇİNDEKİLER ..... **vi**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **ix**
TABLO LİSTESİ ..... **xi**
ÖZET ..... **xii**
ABSTRACT ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE **2**
2.1. LİTYUM İYON PİLLER 2
2.2. LİTYUM 5
2.2.1. Lityumun Fiziksel Özellikleri 5
2.2.2. Lityumun Kimyasal Özellikleri 5
2.2.3. Lityum Mineralleri 6
2.2.4. Lityumun Üretim ve Rezerv Miktarları 8
2.2.5. Lityumun Üretim Yöntemleri 9
2.2.6. Lityumun Kullanım Alanları 10
2.3. KOBALT 12
2.3.1. Kobaltın Fiziksel Özellikleri 12
2.3.2. Kobaltın Kimyasal Özellikleri 12
2.3.3. Kobalt Mineralleri 13
2.3.4. Kobalt Üretim ve Rezerv Miktarları 13
2.3.5. Kobalt Üretim Yöntemleri 14
2.3.6. Kobalt Kullanım Alanları 15
2.4. NİKEL 15
2.4.1. Nikelin Fiziksel Özellikleri 15

2.4.2. Nikelin Kimyasal Özellikleri 16
2.4.3. Nikel Mineralleri 16
2.4.4. Nikel Üretim ve Rezerv Miktarları 18
2.4.5. Nikel Üretim Yöntemleri 19
2.4.6. Nikel Kullanım Alanları 20
2.5. MANGAN 20
2.5.1. Manganın Fiziksel Özellikleri 20
2.5.2. Manganın Kimyasal Özellikleri 21
2.5.3. Mangan Mineralleri 21
2.5.4. Mangan Üretim ve Rezerv Miktarları 21
2.5.5. Mangan Üretim Yöntemleri 22
2.5.6. Mangan Kullanım Alanları 22
2.6. KULLANILMIŞ LİTYUM İYON PİLLERİNDEN DEĞERLİ METALLERİN GERİ KAZANIMINA YÖNELİK LİTERATÜR ÇALIŞMALARI 22
3. YÖNTEM 26
3.1. NUMUNE HAZIRLAMA 26
3.2. KATOT TOZUNUN ELEK ANALİZİ VE TANE BOYUT DAĞILIMININ BELİRLEMESİ 26
3.3. LİÇ DENEY DÜZENEĞİ VE LİÇ DENEYLERİ 26
3.4. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZİ 28
3.5. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES) KANTİTATİF ANALİZİ 28
3.6. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)-ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS) ANALİZLERİ 28
4. BULGULAR 29
4.1. LİÇ DENEYLERİNDE KULLANILAN KATOT TOZUNUN KARAKTERİZASYONU 29
4.2. KATOT TOZUNUN OKZALİK ASİT İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ 33
4.2.1. Karıştırma Hızının Katot Tozunun Liçine Etkisi 33
4.2.2. Tane Boyutunun Katot Tozunun Liçine Etkisi 34
4.2.3. $H_2C_2O_4$ Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Katot Tozunun Liçine Etkisi 35
4.2.4. Katı Sıvı Oranının Katot Tozunun Liçine Etkisi 52
4.2.5. Liç Artıklarının Karakterizasyonu 53
5. TARTIŞMA 56
5.1. LİÇ DENEYLERİNDE KULLANILAN KATOT TOZUNUN KARAKTERİZASYONU 56

5.2. KATOT TOZUNUN OKZALİK ASİT İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ 57
5.2.1. Karıştırma Hızının Katot Tozunun Liçine Etkisi 57
5.2.2. Tane Boyutunun Katot Tozunun Liçine Etkisi 57
5.2.3. $H_2C_2O_4$ Konsantrasyonunun Katot Tozunun Liçine Etkisi 58
5.2.4. Katı Sıvı Oranının Katot Tozunun Liçine Etkisi 59
5.2.5. Liç Artıklarının Karakterizasyonu 60
5.3. LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ 60
6. SONUÇ VE ÖNERİLER 69
KAYNAKLAR 72
İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI 77
ETİK KURUL İZİN YAZISI 78
KURUM İZNİ YAZILARI 79
ÖZGEÇMİŞ 80

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Şarj ve deşarj sırasında lityum iyonlarının hareketi [3]. 3

Şekil 2.2: Spodumen mineralleri [14]. 7

Şekil 2.3: Lityum üretim yöntemleri [16]. 9

Şekil 2.4:Tuzlu sulardan lityum üretim yöntemi [16]. 10

Şekil 2.5: Lityum kullanım alanları [16]. 11

Şekil 2.6: 2020 yılı lityum kullanım alanları yüzde dağılımı [16]. 11

Şekil 2.7: Kobalt üretim yöntemleri [23]. 15

Şekil 2.8: Nikel mineralleri [26]. 18

Şekil 2.9: Nikel üretim yöntemleri [28]. 19

Şekil 2.10: Nikelin kullanım alanları [28]. 20

Şekil 3.1: Deney düzeneği (1- termostat 2- reaktör 3- sıcaklık ölçer 4- mekanik karıştırıcı 5- karıştırma kolu ve kanatları 6- bullu soğutucu 7- numune alma aparatı 8- sıcaklık sensörü). 27

Şekil 4.1: -90+53 μm (a), -125+90 μm (b), -150+125 μm (c) ve -180+150 μm (d) elek açıklığında elde edilen katot tozlarına ait SEM görüntüsü. 31

Şekil 4.2: Tane boyut analizi. 32

Şekil 4.3: Katot tozuna ait XRD diyagramı. 32

Şekil 4.4: Karıştırma hızının lityum liç hızına etkisi. 34

Şekil 4.5: Tane boyutunun lityum liç hızına etkisi. 34

Şekil 4.6: $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun lityumun liç hızına etkisi [298 (a), 313 (b), 328 (c), 343 (d) ve 358 K (e)]. 37

Şekil 4.7: Sıcaklığın lityumun liç hızına etkisi [0,25 (a), 0,5 (b), 0,75 (c) ve 1 (d) M $H_2C_2O_4$]. 39

Şekil 4.8: $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun kobaltın liç hızına etkisi [298 (a), 313 (b), 328 (c), 343 (d) ve 358 K (e)]. 41

Şekil 4.9: Sıcaklığın kobaltın liç hızına etkisi [0,25 (a), 0,5 (b), 0,75 (c) ve 1 M $H_2C_2O_4$ (d)]. 43

Şekil 4.10: $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun manganın liç hızına etkisi [298 (a), 313 (b), 328 (c), 343 (d) ve 358 K (e)]. 46

Şekil 4.11: Sıcaklığın manganın liç hızına etkisi [0,25 (a), 0,5 (b), 0,75 (c) ve 1 M $H_2C_2O_4$ (d)]. 48

Şekil 4.12: $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun nikelin liç hızına etkisi [298 (a), 313 (b), 328 (c), 343 (d) ve 358 K (e)]. 50

Şekil 4.13: Sıcaklığın nikelin liç hızına etkisi [0,25 (a), 0,5 (b), 0,75 (c) ve 1 M $H_2C_2O_4$ (d)]. 52

Şekil 4.14: Katı/sıvı oranın katot tozunun liç hızına etkisi. 53

Şekil 4.15: Liç artıklarına ait SEM (1 M $H_2C_2O_4$, 358 K: a ve b– 0,25 M $H_2C_2O_4$, 298 K: d ve e)-EDS (1 M $H_2C_2O_4$, 358 K: c – 0,25 M $H_2C_2O_4$, 298 K: f) analizi. (1 M $H_2C_2O_4$, 358 K: a, b ve c – 0,25 M $H_2C_2O_4$, 298 K: d, e ve f). 54

Şekil 4.16: Katot tozu ve liç artıklarına ait XRD analizi (a: Katot tozu, b: 0,25 M $H_2C_2O_4$, 298 K, c: 1 M $H_2C_2O_4$, 358 K). 55

Şekil 5.1: 1 – (1 – Xs)1/3 – t diyagramları (a: 0,25, b:0,5, c:0,75 ve d:1 M). 64

Şekil 5.2: $\ln K_s$ – lnC grafiği. 65

Şekil 5.3: ln(bksRρ) – 1T grafiği. 66

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1: Lityumun Fiziksel Özellikleri [13]..... 5

Tablo 2.2: Lityum Mineralleri [14]. 6

Tablo 2.3: Kobaltın fiziksel özellikleri [18-20]. 12

Tablo 2.4: Kobalt Mineralleri [18]. 13

Tablo 2.5: Nikelin fiziksel özellikleri [25]. 16

Tablo 2.6: Nikel mineralleri [26]..... 16

Tablo 2.7: Manganın fiziksel özellikleri [30]. 21

Tablo 3.1: Liç deney parametreleri..... 27

Tablo 4.1: Katot tozunun elek analizi. 29

Tablo 4.2: Katot tozunun kimyasal bileşimi. 30

Tablo 5.1: Kinetik Modeller. 61

Tablo 5.2: Lityum iyon pil katot malzemesinin farklı çözeltilerdeki liç kinetiğinin incelenmesiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri. 67

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KULLANILMIŞ LİTYUM-İYON PİL KATOT MALZEMESİNDEKİ DEĞERLİ METALLERİN OKZALİK ASİT ÇÖZELTİSİNDEKİ LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Safiye TANRIVERDİ TERZİOĞLU

İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Metalürji ve Malzeme Mühendisliği, Tezli Yüksek Lisans Programı

Danışman : Doç. Dr. Sedat İLHAN

Lityum iyon piller günümüzde hemen her alanda kullanılan şarj edilebilir pil türüdür. Bir lityum iyon pilinin yapısı anot, katot, elektrolit, bağlayıcı ve plastikten oluşmaktadır. Anot, genellikle bakır folyo üzerine kaplı grafitten oluşurken katot malzemesi, alüminyum folyo üzerine kaplı metal oksitlerden oluşmaktadır. Kullanılan metal oksit çeşidine göre ise pillerin elektrokimyasal özellikleri belli olmakta ve lityum iyon pil, kullanılan metal oksit türüne göre adlandırılmaktadır. Katot malzemesi nikel, mangan ve kobalt oksitten oluşuyorsa NMC, lityum demir fosfattan oluşuyorsa LFP, kobalt oksitten oluşuyorsa LCO gibi isimlendirmeler yapılmaktadır. Birçok metali bünyesinde bulunduran ve arz-talebin yüksek olduğu lityum pil endüstrisinde, geri dönüşüm ve metallerin geri kazanımı hem çevresel hem de ekonomik olarak yüksek öneme sahiptir.

Bu tez çalışmasında ömrünü doldurmuş cep telefonu pilleri deşarj edilip mekanik olarak açıldıktan sonra katot tozunun üzerinde bulunduğu alüminyum folyo çözündürülüp katot tozu

elde edilmiştir. Katot tozu ile yapılan liç deneylerinde okzalik asit konsantrasyonunun, sıcaklığın, katot tozu tane boyutunun, karıştırma hızının, katı-sıvı oranının ve liç süresinin lityum, kobalt, nikel ve manganın çözünmesine etkisi ve liç reaksiyonlarının kinetiği incelenmiştir. Elde edilen numunelerin karakterizasyonu XRD, ICP-OES, SEM-EDS analiz yöntemleri ile yapılmıştır.

Çözeltideki lityum, okzalik asit konsantrasyonu ve sıcaklık ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Karıştırma hızının 200 rpm'den 250 rpm'e çıkılması durumunda %4'lük bir artış yaratmıştır. Tane boyutunun artışı çözünme üzerinde ters etki yaparken bu fark büyük bir etki yaratmamıştır. Katı-sıvı oranı arttıkça ise tüm metallerin çözünme miktarı azalmaktadır.

Değişen liç parametrelerine bağlı olarak kobalt ve nikel benzer çözünme ve çökme davranışı göstermektedir. Okzalik asit konsantrasyonu artışı ile çözünen kobalt ve nikel değeri artmıştır. Ancak çözünen kobalt ve nikel, kobalt okzalat ve nikel okzalat bileşiğini oluşturmaktadır. Oluşan okzalat tabakası ise liç reaksiyonlarının yavaşlamasına ve durmasına neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda okzalat oluşumu daha yavaş gerçekleşirken yüksek sıcaklıklarda hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Mangan da kobalt ve nikele benzer bir davranış göstermekte olup mangan okzalat bileşiği oluşturmaktadır. Ancak liç deneylerinin gerçekleştirildiği yüksek okzalik asit konsantrasyonları mangan okzalat bileşiğinin çözünmesine neden olmaktadır. Bu nedenle liç çözeltisindeki mangan miktarı nikel ve kobalt değerlerinden daha fazla olmaktadır.

Liç deneylerinden elde edilen veriler lityumun liçi için en uygun kinetik modelin Daralan Çekirdek Modeli olduğunu göstermiştir. Model kinetik bağıntının X_{Li} değerinin süreye bağlı değişimini verecek şekilde düzenlenerek hesaplanan parametrelerin bu eşitlikte kullanılması ile model kinetik bağıntı $X_{Li} = 1 - [1 - 0{,}0139\, C_o^{0.15} \exp\left(-\frac{14049}{8.314T}\right) t]^3$ şeklinde türetilmiştir.

Ağustos 2024 , 95. sayfa.

Anahtar kelimeler: Lityum-iyon Pil, Katot Tozu, Okzalik Asit, Geri Kazanım, Liç Kinetiği

ABSTRACT

M.Sc. THESIS

INVESTIGATION OF LEACHING KINETICS OF VALUABLE METALS IN SPENT LITHIUM-ION BATTERY CATHODE MATERIAL IN OXALIC ACID SOLUTION

Safiye TANRIVERDİ TERZİOĞLU

Istanbul University-Cerrahpaşa

Institute of Graduate Studies

Department of Metallurgy and Materials Engineering

Metallurgy and Materials Engineering, Masters with Thesis Programme

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Sedat İLHAN

Lithium-ion batteries are a type of rechargeable battery used in almost every field today. The structure of a lithium-ion battery consists of an anode, cathode, electrolyte, binder, and plastic. The anode typically consists of graphite coated on copper foil, while the cathode material consists of metal oxides coated on aluminum foil. The electrochemical properties of the batteries are determined by the type of metal oxide used, and lithium-ion batteries are named according to the type of metal oxide used. If the cathode material consists of nickel, manganese, and cobalt oxide, it is called NMC; if it consists of lithium iron phosphate, it is called LFP; if it consists of cobalt oxide, it is called LCO. In the lithium battery industry, which contains many metals and has high supply-demand, recycling and recovery of metals are of high environmental and economic importance.

In this thesis, after discharging and mechanically opening end-of-life mobile phone batteries, the aluminum foil on which the cathode powder is located was dissolved, and cathode powder was obtained. In the leaching experiments conducted with cathode powder, the effects of oxalic acid concentration, temperature, cathode powder particle size, stirring speed, solid-liquid ratio, and leaching time on the dissolution of lithium, cobalt, nickel, and manganese and the kinetics

of the leaching reactions were investigated. The characterization of the obtained samples was performed using XRD, ICP-OES, and SEM-EDS analysis methods.

Lithium in the solution increases proportionally with oxalic acid concentration and temperature. Increasing the stirring speed from 200 rpm to 250 rpm created a 4% increase. While the increase in particle size had an inverse effect on dissolution, this difference did not create a significant impact. As the solid-liquid ratio increased, the dissolution amount of all metals decreased.

Cobalt and nickel showed similar dissolution and precipitation behavior depending on the changing leaching parameters. The amount of dissolved cobalt and nickel increased with the increase in oxalic acid concentration. However, the dissolved cobalt and nickel formed cobalt oxalate and nickel oxalate compounds. The formed oxalate layer caused the leaching reactions to slow down and stop. It was determined that oxalate formation occurred more slowly at low temperatures and rapidly at high temperatures.

Manganese also showed similar behavior to cobalt and nickel, forming manganese oxalate compounds. However, the high oxalic acid concentrations used in the leaching experiments caused the dissolution of manganese oxalate compounds. Therefore, the amount of manganese in the leach solution was higher than that of nickel and cobalt.

The data obtained from the leaching experiments showed that the most suitable kinetic model for the leaching of lithium was the Shrinking Core Model. The kinetic equation was derived in the form $X_{Li} = 1 - [1 - 0{,}0139\ C_o^{0.15} \exp\left(-\frac{14049}{8.314T}\right) t]^3$, using the calculated parameters in this equation to provide the variation of X_{Li} with time.

August 2024, 95. pages.

Keywords: Lithium-ion Battery, Cathode Powder, Oxalic Acid, Recovery, Leaching Kinetics

1. GİRİŞ

Günümüzde, sürdürülebilir enerji kaynaklarına yönelik artan talep, lityum-iyon piller gibi yenilenebilir enerji depolama sistemlerine olan ilgiyi artırmıştır. Bu piller, elektrikli araçlardan taşınabilir elektronik cihazlara kadar geniş bir uygulama yelpazesine sahiptir. Genel olarak bir lityum-iyon pilin içerisinde başlıca lityum, alüminyum, bakır, kobalt, nikel, mangan ve demir gibi metaller bulunabilmektedir. Bu metallerin pillerde bulunup bulunmaması ve bulunma yüzdeleri ise lityum-iyon pil türüne göre değişiklik gösterir.

Lityum-iyon pillerin performansını ve ömrünü artırmak için katot malzemesinde kullanılan değerli metallerin kaynaklarının verimli bir şekilde kullanılması önemlidir. Özellikle lityum, kobalt, nikel ve mangan gibi stratejik öneme sahip metallerin sürdürülebilir bir şekilde tedarik edilmesi ve geri dönüştürülmesi, bu pillerin endüstriyel ölçekte kullanımını sürdürülebilir hale getirmenin anahtarını oluşturmaktadır.

Bu bağlamda, lityum-iyon pil teknolojisindeki araştırmalar, katot malzemesinde bulunan değerli metallerin, özellikle kobaltın yerini alabilecek alternatif malzemelerin keşfi ve geliştirilmesi üzerine odaklanmaktadır. Ancak, kullanılmış lityum-iyon pillerden değerli metallerin geri kazanımı ve yeniden kullanımı sürecindeki teknolojik ve ekonomik zorluklar hala mevcuttur. Bu nedenle, geri dönüşüm süreçlerinin etkinliğini artırmak ve kaynakları daha verimli bir şekilde kullanmak için geri dönüşüm ve geri kazanım da yeni stratejilerin geliştirilmesi önemlidir.

Bu tez çalışması, kullanılmış lityum-iyon pil katot malzemelerindeki değerli metallerin geri kazanımı ve yeniden kullanımı üzerine odaklanmaktadır. Özellikle, okzalik asit gibi çevre dostu ve ekonomik bir çözelti kullanılarak değerli metallerin geri kazanım sürecinin kinetik olarak incelenmesi, geri dönüşüm etkinliği ve verimliliği açısından kritik öneme sahiptir. Bu çalışma, lityum-iyon pil teknolojisinin sürdürülebilirliğine katkı sağlamak amacıyla, geri dönüşüm süreçlerinin optimize edilmesine yönelik bir adım olarak tasarlanmıştır. Bu süreçte elde edilecek bulgular, endüstriyel uygulamalara ve çevresel sürdürülebilirlik stratejilerine rehberlik edebilecek önemli bir bilgi kaynağı olacaktır.

2. KAVRAMSAL ÇERÇEVE

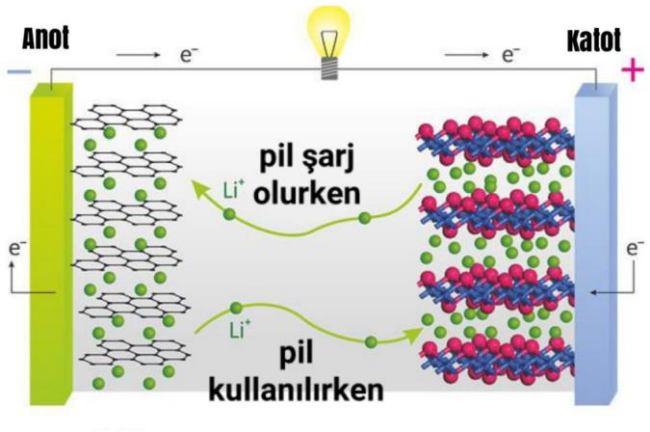
2.1. LİTYUM İYON PİLLER

Lityum iyon piller günümüzde enerji depolama çözümlerinin vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Eğlence, bilgi işlem, telekomünikasyon ekipmanlarının ve birçok taşınabilir cihazların temel bileşenidir. Yaygın olarak kullanılan pillerin çalışma prensibi, lityum iyonlarının pozitif ve negatif elektrotlar arasında geri dönüşümlü olarak hareket etmesine dayanır. Bu nedenle lityum iyon pil adını almıştır [1, 2].

Bir pil, istenilen özellikleri; gerekli voltajı ve kapasiteyi sağlamak için seri ve/veya paralel bağlanan birkaç elektrokimyasal hücreden oluşur. Her bir lityum iyon pil hücresinde temel olarak anot, katot, elektrolit ve ayırıcı bulunmaktadır. Anot malzemesi genellikle grafitten yapılırken katot malzemesi çeşitli lityum metal oksitler kullanılarak oluşturulur. Elektrolit ise lityum iyonlarının hareketini sağlayan bir sıvı veya jeldir. Elektrotlar arasındaki fiziksel teması önleyerek kısa devre riskini ortadan kaldırmak için ise ayırıcı kullanılır [1, 2]

Piller şarj olduğunda, lityum iyonları katottan anota hareket eder ve burada depolanır. Deşarj sırasında ise durum tam tersidir; iyonlar anottan katota geri döner ve bu hareket elektrik enerjisi üretir. Pillerin enerji depolama ve salınım kapasitesi bu süreç ile belirlenir [2]. Pil şarj olurken lityum iyonlarının hareketi Şekil 2.1.de gösterilmiştir [3].

Bir lityum pil hücresinde anot, negatif elektrot olarak işlev görür. Katot ise pozitif elektrot olarak işlev görmektedir. Negatif elektrotlar tabakalı bir yapıya sahipken pozitif elektrotlar tünel veya tabakalı yapıya sahip olabilmektedir. Sahip oldukları bu yapı sayesinde şarj ve deşarj sırasında hareket eden lityum iyonları elektrotlar arasında yer değiştirebilmektedir. Şarj sırasında katottan anoda hareket eden lityum iyonları, anotta tabakalı yapı içerisine transfer olur. Böylelikle enerji depolanmış olur. Pil kullanılmaya başladıktan sonra ise anoda yerleşen lityum iyonları geri katot yapısına döner. Transferin gerçekleştiği ortam ise elektrolitten oluşmaktadır. Genel olarak bu süreçle enerji depolanması ve salınımı gerçekleşmiş olur [4].



Şekil 2.1: Şarj ve deşarj sırasında lityum iyonlarının hareketi [3].

Lityum pillerin katot yapısı lityum metal oksitlerden (LiMOx) oluşmaktadır. Bu malzemeye katot aktif malzeme denir. Bir lityum iyon pilinin ismi, katot bileşiminde kullanılan aktif malzemenin adını alır. Örneğin katot malzemesi olarak lityum demir fosfat ($LiFePO_4$) kullanıyorsa, pil lityum demir fosfat (LFP) adını alır.

Bir pil de kullanılacak olan katot malzemesi, o pilin kullanılacağı sektöre; istenilen pil performansı ve dayanıklılığına göre seçilmektedir. Bu nedenle lityum iyon pillerin farklı türleri vardır ve her biri belirli avantajlar ve dezavantajlar sunar. Lityum iyon pil türleri, farklı uygulamalarda kullanılmak üzere optimize edilmiştir.

Lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$ veya LCO) piller, yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler, ancak güvenlik açısından dikkatli kullanılması gerekmektedir. Genellikle dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları ve kameralar gibi taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılırlar. Lityum demir fosfat ($LiFePO_4$) piller, uzun ömürlüdürler ve yüksek güvenlik sunarlar, ancak enerji yoğunlukları daha düşüktür. Elektrikli araçlar ve güç araçları gibi uygulamalarda yaygındır. Lityum nikel mangan kobalt oksit ($LiNiMnCoO_2$ veya NMC) piller, enerji ve güç yoğunluğu açısından dengeli performans sunarlar ve iyi termal stabiliteye sahiptirler. Elektrikli araçlar, elektrikli bisikletler ve enerji depolama sistemlerinde kullanılırlar. Lityum nikel kobalt alüminyum oksit ($LiNiCoAlO_2$ veya NCA) piller, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun ömür sunar. Elektrikli araçlar ve endüstriyel uygulamalarda tercih edilir. Lityum titanat ($Li_4Ti_5O_{12}$ veya LTO) piller, yüksek güvenlik, uzun döngü ömrü ve düşük enerji yoğunluğu sunar. Enerji depolama sistemleri, elektrikli otobüsler ve güneş enerjisi uygulamaları için idealdir. Lityum iyon pillerin sürekli geliştirilmesi, özellikle enerji yoğunluğu ve güvenlik konularında yapılan araştırmalar ile

devam etmektedir. Bu gelişmeler, lityum iyon pillerin gelecekte daha geniş bir yelpazede ve daha verimli bir şekilde kullanılmasına olanak tanımaktadır [1,2, 5-9].

Lityum iyon piller farklı türleriyle, çok geniş geniş kullanım alanına sahiptirler pazar değeri de son yıllarda hızla artmaktadır. 2020 yılında yaklaşık 44,2 milyar Amerikan doları olan küresel lityum iyon pil pazarının 2026 yılına kadar 94,4 milyar Amerikan dolarına ulaşarak iki katından daha fazla artması beklenmektedir [10].

Lityum iyon pillere olan talep, teknolojik gelişmeler ve sürdürülebilir enerji çözümlerine olan ihtiyacın artmasıyla birlikte hızla yükselmektedir. Elektrikli araç satışlarının artması ve yenilenebilir enerji kaynaklarının yaygınlaşması, bu pillerin pazarını genişletmektedir. Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre, 2021 yılında dünya genelinde elektrikli araç sayısı 10 milyona ulaşmıştır ve bu sayının 2030 yılına kadar 145 milyona çıkması beklenmektedir. Bu durum lityum iyon pil talebinin artışını da beraberinde getirecektir. [11].

Lityum pillerin yaygın kullanımı, geri dönüşüm ve geri kazanım süreçlerinin önemini arttırmaktadır. Bu pillerin içerdiği lityum, kobalt, nikel, mangan ve diğer değerli metallerin geri kazanımı, sürdürülebilir bir üretim ve tüketim döngüsü için gereklidir. Geri dönüşüm süreçleri hem çevresel hem de ekonomik açıdan önemli avantajlar sunmaktadır. Çevresel olarak, geri dönüşüm atıkların azaltılmasına ve doğal kaynakların korunmasına katkı sağlarken, ekonomik olarak geri kazanılan malzemeler yeni pillerin üretim maliyetlerini düşürmektedir.

IEA'ya göre, geri dönüşüm teknolojilerinin gelişimi ve uygulanması, lityum iyon pillerin sürdürülebilir yönetimi için kritik öneme sahiptir. 2020 yılında dünya genelinde kullanılan lityum iyon pillerin yalnızca %5'i geri dönüştürülürken bu oranın 2030 yılına kadar %50'ye çıkarılması hedeflenmektedir [12].

Sürdürülebilir bir lityum iyon pil endüstrisi oluşturmak için, geri dönüşüm ve geri kazanım süreçlerinin büyüyen lityum iyon pazarıyla paralel olarak geliştirilmesini zorunlu kılmaktadır.

2.2. LİTYUM

2.2.1. Lityumun Fiziksel Özellikleri

Lityum periyodik tabloda 1A grubunda bulunan, 3 atom numarasına sahip alkali metaldir. Gümüşü-beyaz renkli lityum elementi en hafif metaldir. Elektron konfigürasyonu 1 s^2 2 s^1 olarak yazılmaktadır. Genel fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir [13].

Tablo 2.1: Lityumun Fiziksel Özellikleri [13].

Atom Ağırlığı	6.94
Yoğunluk (25 ℃'de)	0.534 g cm^{-3}
Erime Noktası	180.54 ℃
Kaynama Noktası	1342 ℃
Füzyon Isısı	431.4 J/g
Buharlaşma Isısı	22705 J/g
İyonlaşma Enerjisi	5.37 eV
Kristal Formu	Hacim merkezli kübik

2.2.2. Lityumun Kimyasal Özellikleri

Lityum (Li) elementi, reaktif bir alkali metaldir. Ancak diğer alkali metallere kıyasla daha az reaktif bir metaldir. Lityum kesildiğinde, kesilen yüzeyin gümüşi bir parlaklığı vardır. Lityum, kuru havada bu parlaklığını 1-2 gün koruyabilir. Ancak bağıl nem %1'den fazla olmamalıdır ve oda sıcaklığında kalmalıdır. Nemli ortamda ise lityum, oksitlenerek yüzeyi gri bir kaplamaya dönüşür. Lityum nitrür, lityum oksit ve lityum hidroksit oluşumu bu gri kaplamaya neden olur [13].

Azotun kuru havada varlığında dahi lityum metali ile reaksiyona girer. Lityumun azot ile reaksiyonu sonucu lityum nitrür oluşur. Lityum su ile de reaksiyona girer ancak kontrollü bir şekilde gerçekleştirilmezse çok tehlikeli olabilir. Bu reaksiyon sonucunda hidrojen gazı açığa çıkar ve yanma, tutuşma riski vardır. Lityum hidrür ise lityumun hidrojenle reaksiyona girmesi

sonucu elde edilir. Bu işlem yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Lityum amid ise lityumun oluşturabileceği başka bir bileşiktir. Yüksek sıcaklıklarda amonyak gazı varlığında lityum, lityum amid oluşturur. Sıcaklık etkisiyle bor, silisyum, fosfor, arsenik, antimon ve kükürt ile de reaksiyona girmektedir. [13]

2.2.3. Lityum Mineralleri

Lityum birçok mineralde bulunmaktadır. Başlıca lityum mineralleri Tablo 2.2'de verilmiştir.

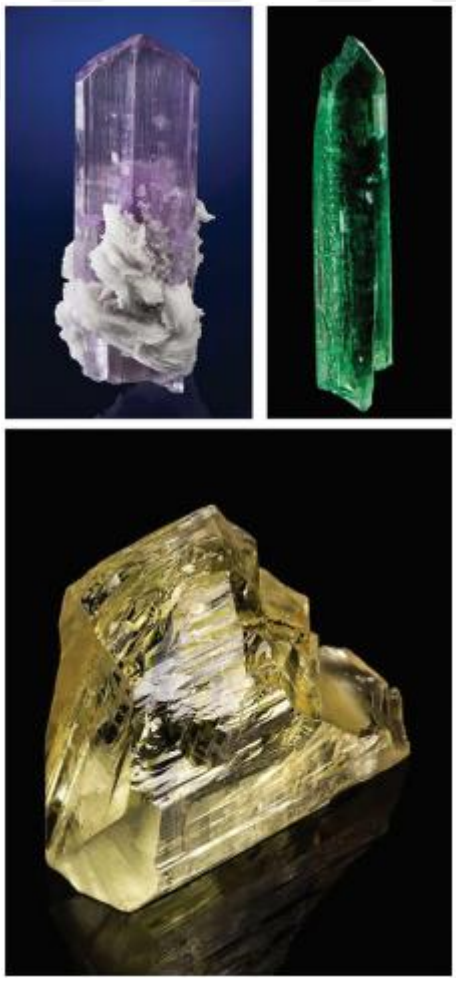
Tablo 2.2: Lityum Mineralleri [14].

Mineral	Kimyasal Formülü
Spodumen	$LiAl(SiO_3)_2$
Holmquistit	$Li_2(Mg,Fe)_3Al_2Si_8O_{22}(OH)_2$
Lepidolit	$K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$
Polilityonit	$KLi_2AlSi_4O_{10}(F,OH)_2$
Hektorit	$Na_{0.3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2$
Kokeyit	$(LiAl_2)Al_2(AlSi_3O_{10})(OH)_8$
Petalite	$LiAlSi_4O_{10}$
Ökriptit	$Li(AlSiO_4)$
Ambligonit	$(LiNa)Al(PO_4)(F,OH)$
Lityofilit	$LiMn(PO_4)$
Trifilit	$LiFe(PO_4)$
Elbait	$Na(Li_{1.5}Al_{1.5})Al_6Si_6O_{18}(BO_3)_3(OH)_4$
Jadeite	$NaSiB_3O_7OH$

Pegmatitler, tortul kayaçlar ve tuzlu sular, lityumun dünyadaki ana kaynaklarıdır. Yaygın kayalarda genellikle 100 ppm'in altındaki az miktarlarda oluşur. Tatlı sularda konsantrasyonu

1 ppm'in altındayken deniz suyunda 0.2 ppm'in altındadır. Kayaçlara göre sularda daha az miktarlarda bulunmaktadır [14].

Spodumen, en önemli lityum minerallerinden biridir. Gri renkli spodumen minerali yalnızca bir taş değil, aynı zamanda önemli bir lityum kaynağıdır. Ökriptit, lepidolit ve petalite mineralleri de spodumen ve granit pegmatitlerle ilişki lityum ana kaynaklarındandır. Ancak zamanla daha ucuz olan tuzlu su kaynaklarından elde edilen lityumun önemi arttıkça bu durum değişmiştir. Halen, spodumen %8 Li_2O içeriğiyle önemli bir lityum kaynağı olmaktadır. Temel yapısı SiO_4 tetrahedron zincirlerinden oluşan bir piroksen türüdür ve bu zincirler Li^+ ve Al^{3+} iyonları tarafından bir arada tutulur. Normalde monoklinik olan α-spodumen, 900°C üzerinde tetragonal bir forma (β-spodumen) dönüşür. Mücevher kalitesinde spodumen, pempe-mor renklerde olan kunzit, yeşil renkli hiddenite ve sarı renkli triphane gibi çeşitlere sahiptir. Renk farklılıkları iz miktardaki geçiş elementlerinden kaynaklanır. Farklı renkteki spodumen mineralleri Şekil 2.2'de gösterilmiştir [14].



Şekil 2.2: Spodumen mineralleri [14].

Sırbistan'ın Jadar Havzası'nda 2004 yılında yapılan sondajlar sonucu yeni bir mineral olan jadarit keşfedilmiştir. Jadarit ticari açıdan önemli bir yer teşkil etmektedir çünkü lityum ve bor gibi ekonomik değeri oldukça yüksek olan iki elementi içermektedir. Bu yatağın kökeni tam olarak bilinememekle birlikte 125,3 milyon ton rezervde %1,8 lityum oksit ve %13,1 bor oksit içerdiği raporlanmıştır. Madenin 50 yıllık bir ömre sahip olması beklenmektedir. Bu madenin, küresel lityum arzının %10'unu sağlayacağı öngörülmektedir [14].

2.2.4. Lityumun Üretim ve Rezerv Miktarları

Bugün lityumun en önemli kaynaklarından biri tuzlu sulardır. Yıllık üretilen yaklaşık 31 milyon ton lityumun %60'tan fazlası bu tuzlu sulardan elde edilmektedir. %34'ü ise lityum minerallerinden gelmektedir. Batı Amerika Birleşik Devletlerindeki (ABD) petrol sahası ve jeotermal tuzlu sulardan ise küçük bir miktar elde edilmektedir. Tuzlu su birikintileri, lityum açısından zenginleşmiş yüzey ve yeraltı sularının biriktiği havzalarda bulunur. Bu havzalarda suyun çıkışının olmaması durumunda, suyun buharlaşmasıyla yüksek konsantrasyonlu tuzlu göller ve tuz düzlükleri oluşur ve buradan lityum ve potasyum, bor gibi diğer maddeler de elde edilebilir. Önemli bölgeler arasında Batı ABD, Şili, Bolivya, Arjantin ve Tibet'teki Altiplano-Puna yer alır. Şili'deki Salar de Atacama, dünyanın en büyük tuz düzlüklerinden biridir ve burada lityum üretimi 1984'te başlamıştır. Tibet Platosu'ndaki Qaidam Havzası da önemli bir lityum çıkarım bölgesidir. Bu bölgelerdeki lityumun kaynağı genellikle yaygın volkanik aktiviteye bağlanmaktadır [14].

2023 yılı itibariyle dünya lityum rezervleri ABD Jeoloji Araştırmaları Kurumu'na göre 26,000 kiloton olarak tahmin edilmektedir. Dünyanın en büyük rezervleri, tuzlu su formunda 9200 kiloton ile Şili'de ve sert kayaç formunda 4700 kiloton ile Avustralya'da bulunur. Avrupa'da ise lityum rezervi, Portekiz'de 60 kiloton ve Çek Cumhuriyeti'nde 1,5 kiloton bulunmaktadır. Avrupa'nın en büyük lityum yatağı ise Sırbistan'daki Adriyatik'te olup 125 kiloton rezervi vardır [15].

2020 yılında yıllık lityum üretimi 82,2 kiloton idi. En büyük üreticiler Avustralya (40 kiloton), Şili (18 kiloton) ve Çin (14 kiloton) olarak sıralanmaktadır [15].

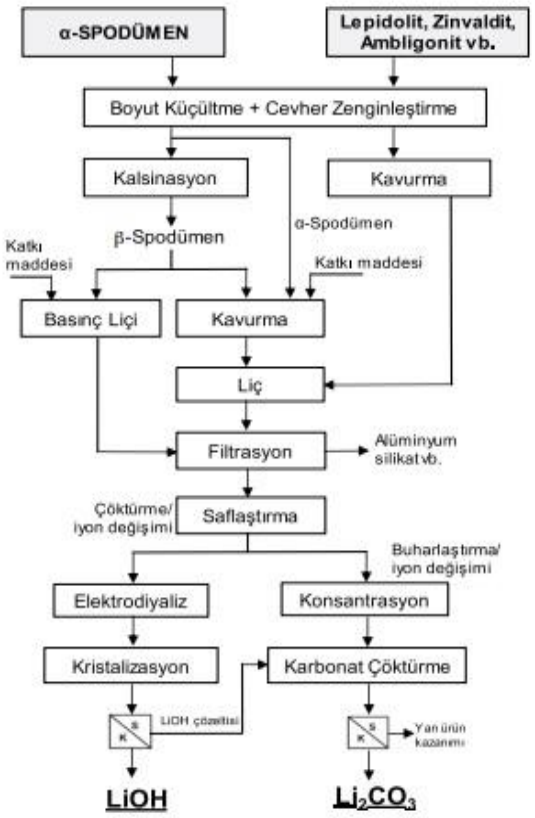
Lityum kaynakları dünyada sınırlı miktarda bulunmakta ve sürekli artan insan nüfusunun talebini sonsuza kadar karşılamasının mümkün olmadığı belirtilmiştir. ABD Jeoloji Araştırmaları Kurumu, dünya genelindeki lityum kaynaklarının 2100 yılına kadar tahmini talebi karşılamaya yeteceğini öngörmektedir. Gerçek talebin bu tahmini aşması muhtemeldir ve geri

dönüşüm; çevresel ve ekonomik açıdan ne kadar bir gereklilik olsa da talebi karşılamak adına da kaçınılmaz bir zorunluluk haline gelecektir [14].

2.2.5. Lityumun Üretim Yöntemleri

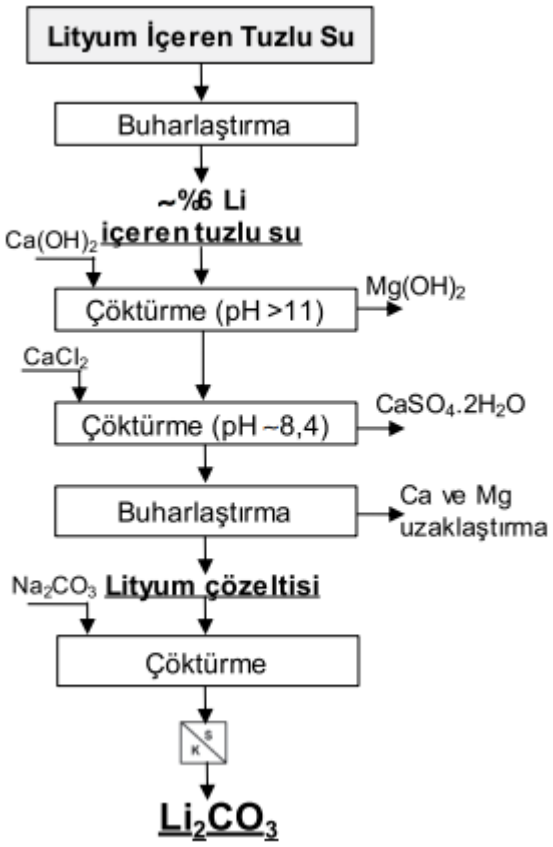
Günümüzde lityum temel hammadde olan tuzlu sulardan ve minerallerden üretilmektedir. Başlıca mineraller spodumen ve petalittir. En verimli ve maliyet etkin lityum üretim yöntemi tuzlu sulardan elde edilmesidir. Ancak tuzlu sudan lityum üretimi büyük miktarda su tüketimi ve yeraltı içme suyu kaynaklarının kirlenmesi nedeniyle büyük çevresel riskler taşır. Bu nedenle, döngüsel ekonomi kavramını desteklemek amacıyla lityum birincil kaynaklarının bir kısmının harcanmış lityum iyon piller gibi ikincil kaynaklarla değiştirilmesi önerilmektedir [15].

Spodumen ve diğer minerallerden lityum üretimi prosesleri genel akış olarak birbirine benzemektedir. Genel olarak mineral içeriğine göre fiziksel zenginleştirme işlemleri uygulanarak hidrometalurjik ve pirometalurjik işlemlerle lityum üretimi gerçekleştirilir. Şekil 2.3'te lityum üretim yöntemleri gösterilmektedir [16].



Şekil 2.3: Lityum üretim yöntemleri [16].

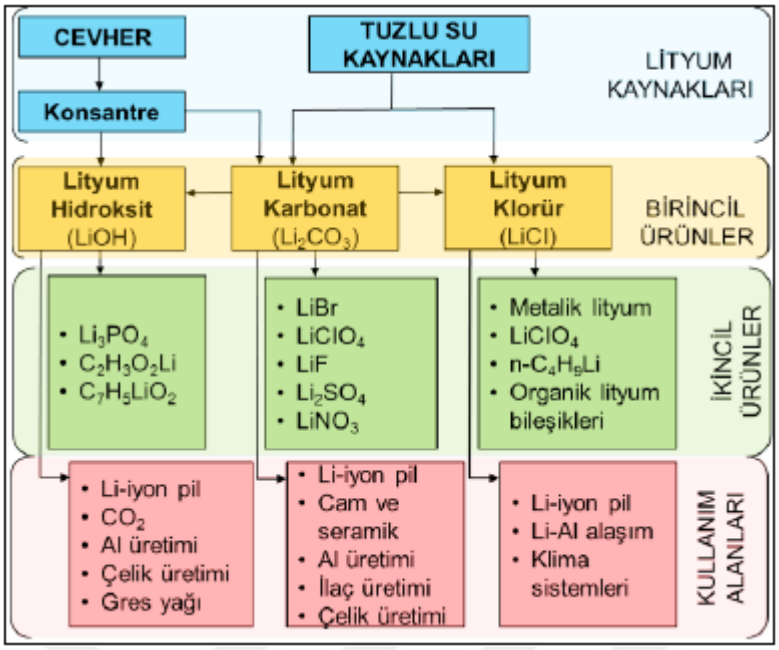
Tuzlu sulardan lityum üretimi ise ilk olarak çözeltinin daha konsantre edilmesiyle başlar. Hidrometalurjik yöntemlerle lityum üretilir. Tuzlu sulardan lityum üretim yöntemi Şekil 2.4'te verilmiştir [16].



Şekil 2.4: Tuzlu sulardan lityum üretim yöntemi [16].

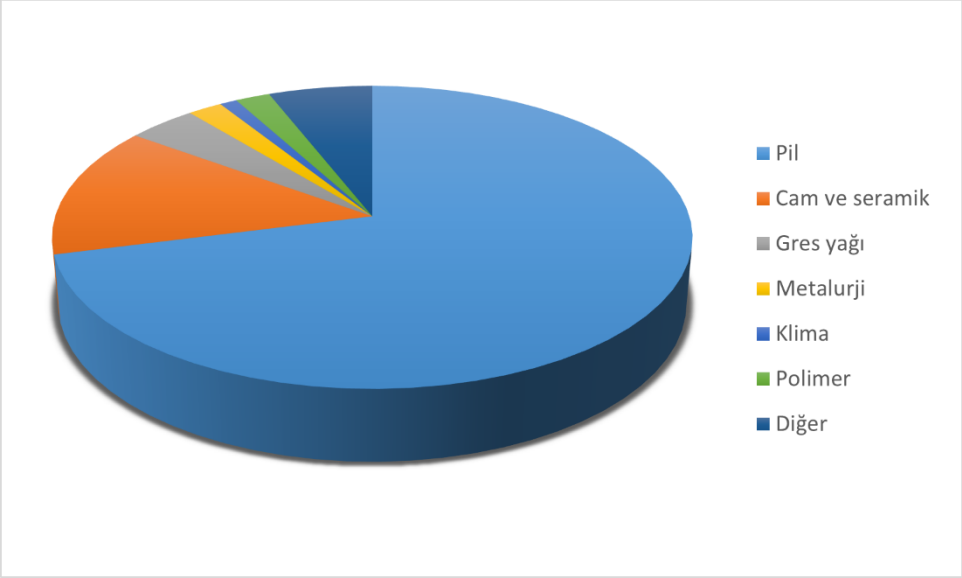
2.2.6. Lityumun Kullanım Alanları

Lityum, günümüzde ağırlıklı olarak pillerde, cam ve seramik endüstrilerinde ve yağlayıcılarda kullanılmaktadır [15]. Bu alanların yanı sıra tıp ve eczacılıkta, nükleer enerji endüstrisinde ve ileri teknolojik uygulamalarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Lityumun geniş bir kullanım alanı vardır çünkü sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle birçok alanda tercih edilmektedir [17]. Birincil kaynaklardan elde edilen lityum bileşiklerinin hangi ikincil ürüne dönüştürüldüğü ve kullandığı detaylı bir anlatımla Şekil 2.5'te gösterilmiştir [16].



Şekil 2.5: Lityum kullanım alanları [16].

2020 verilerine göre lityumun kullanıldığı alandaki yüzdelerine bakıldığında, %71 ile pil üretiminde kullanıldığı görülmektedir. Pil endüstrisi lityum tüketiminin büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Bir sonraki üstünlüğü %14 ile cam ve seramik endüstrisi takip etmektedir. Gerisi yağlayıcılarda ve metalürjik uygulamalarda kullanılmaktadır [16].



Şekil 2.6: 2020 yılı lityum kullanım alanları yüzde dağılımı [16].

2.3. KOBALT

2.3.1. Kobaltın Fiziksel Özellikleri

Kobalt (Co) elementi 27 atom numarasına sahiptir ve periyodik tablo da 4. periyot 9. grupta bulunan bir geçiş metalidir. Parlak ve grimsi bir gümüş rengine sahiptir. Kobalt, kırılgandır ancak aynı zamanda sert bir metaldir. Düşük ısı ve elektrik iletkenliği özellikleri nedeniyle birçok elektronik cihazda tercih nedeni olmaktadır. Kobalt, ferromanyetik bir metaldir ve mıknatıslanma özelliği vardır. Birçok metalle alaşım oluşturarak yüksek sıcaklıklarda manyetik özelliğini koruyabilmektedir. Aynı zamanda yüksek sıcaklıklarda alaşımların mukavemet kazanmasını sağlar. Tablo 2.3'te kobaltın genel fiziksel özellikleri yer almaktadır. [18]

Tablo 2.3: Kobaltın fiziksel özellikleri [18-20].

Atom Ağırlığı	58.933195
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^7\ 4s^2$
Yoğunluk (25 °C'de)	8.85 g cm^{-3}
Erime Noktası	1495 °C
Kaynama Noktası	2927 °C
İyonlaşma Enerjisi	7.88 eV
Kristal Formu	Hekzagonal Sıkı Paket
Sertlik (Moh Sertliği)	5.0-5.5

2.3.2. Kobaltın Kimyasal Özellikleri

Bir geçiş grubu olan kobalt +2 ve +3 yükseltgenme basamaklarına sahiptir. Kobalt, birçok asit ile çözünebilmektedir. Örneğin seyreltik sülfürik ve hidroklorik asitte yavaşça çözünürken nitrik asit ile çok hızlı bir şekilde çözünür. Nitrik asit ile çözünmesinde kobalt (II) iyonlarını oluşturur. Ancak konsantre sülfürik asit ve konsantre nitrik asitte kobalt çözünmez. Bunun yanı sıra tüm kobalt oksitler hidroklorik asitte çözünebilmektedirler [21].

Kobalt (II) ve kobalt (III) dışında 4+, 1+, 0, 1- yükseltgenme basamaklarına sahip kobalt bileşikleri de bulunmaktadır. Bu bileşikler kobalt-III bileşiklerine göre daha stabil kalabilmektedir. Kobalt-II bileşikleri ise suda çözünebilmektedir. Ancak CoS, $CoCO_3$, $Co(OH)_2$, $Co(CN)_2$ ve CoC_2O_4 bileşikleri suda çözünemezler [21].

2.3.3. Kobalt Mineralleri

Kobalt mineralleri belirli bölgelere özgüdür. Ancak yine de onlarca farklı mineralde kobalt içeriği vardır [18]. Tablo 2.4'te en çok bilinen kobalt mineralleri verilmiştir [18].

Tablo 2.4: Kobalt Mineralleri [18].

Mineral	Kimyasal Formülü
Eritrit	$Co_3(AsO_4)_2.8H_2O$
Skutterudit	$(Co,Ni)As_3$
Kobaltit	CoAsS
Karolit	$Cu(Co,Ni)_2S_4$
Linnait	$Co^{2+}Co_2^{3+}S_4$
Asbolite	$(Ni,Co)_{2-x}Mn^{4+}(O,OH)_4.nH_2O$

Kobalt mineralleri, yaygın olarak sülfitler, sülf arsenitler ve oksitler olarak doğada bulunmaktadır. Ancak kobalt çoğu zaman nikel veya bakır madenciliğinde bir yan ürün olarak üretilmektedir [18].

En yaygın olarak çıkarılan birincil kobalt cevherleri, Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nde (DRC) bulunan kobalt sülfürleridir. Zambiya, Kanada ve ABD'de ise sülfarsenit kaynakları bulunur. Eritrit minerali ise Fas'taki Bou Azzer yatağında bulunmaktadır [22].

2.3.4. Kobalt Üretim ve Rezerv Miktarları

Son yıllarda kobaltın kullanım alanlarının artmasıyla, talep artışını da beraberinde getirmiştir. Bunula birlikte kobaltın üretimi de artmıştır. 2019 yılındaki verilere göre, 140 bin tondan fazla kobalt birincil kaynaklardan üretilmiştir. Üretimin büyük çoğunluğu %70 ile Demokratik

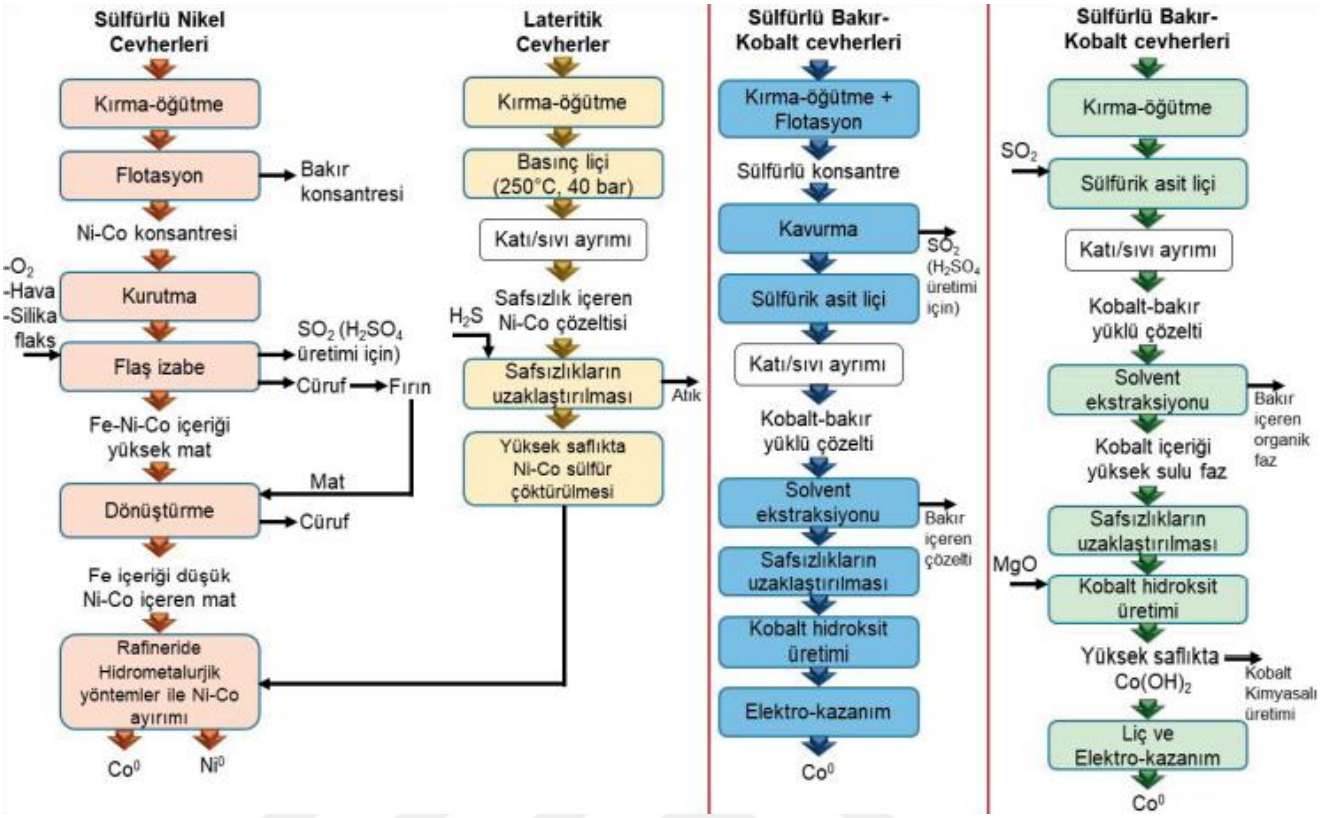
Kongo Cumhuriyeti'nde yapılmıştır. DRC, uzun zamandır birincil kaynaklardan kobalt üretiminin liderliğini üstlenmektedir [22].

Dünya genelindeki toplam kobalt rezervi yaklaşık 7 milyon tondur. En büyük kobalt rezervi %51 ile Afrika'da bulunmaktadır. %12'lik payı Amerika'da bulunurken %21'i Avustralya'da, %5'i ise Asya'da bulunmaktadır. En büyük kobalt üreticilerinin başında DRC gelirken ikinci sırada Rusya yer almaktadır [23].

Metalik kobalt, nikel ve bakır sülfit cevherlerinden ve nikel lateritlerinden elde edilmektedir. Kobalt metalinin saflaştırılması %67 oranında Çin, %11 Finlandiya ve %5 Kanada tarafından gerçekleştirilmektedir. Kobaltın yarısından fazlası, birincil kaynaklardan çıkarılmadığı ülkede rafine edilmektedir. Kobalt metalinin küçük bir kısmı Fas, Kanada, ABD ve Avustralya'daki madenlerden gelmektedir. Genel olarak kobalt, yan ürün olarak kabul edilir ve bakır, nikel üretim tesislerinde çıkartılır [22].

2.3.5. Kobalt Üretim Yöntemleri

Kobalt birçok mineralde, birçok cevherde bulunmaktadır. İçerdiği diğer bileşiklere ve metallere göre her tür minerali için farklı bir üretim yöntemi izlenebilmektedir. Ancak birincil üretim yöntemlerinin genelinde olduğu gibi ilk işlemler cevher zenginleştirme aşamalarıdır. Zenginleştirme adımlarından sonra gelen proses sırası, mineral türüne göre değişmektedir. Şekil 2.7'de farklı kobalt cevherleri için proses akışları verilmiştir [23].



Şekil 2.7: Kobalt üretim yöntemleri [23].

2.3.6. Kobalt Kullanım Alanları

Kobalt, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü birçok alanında kullanılmaktadır. Düşük elektrik iletkenliği, ferromanyetik özellik göstermesi ve yüksek erime noktasına sahip olması sebebiyle güçlü bir alaşım elementli olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı seramik, cam ve kimya sektöründe fazlaca kullanılmaktadır [22].

Kobaltın kullanım alanları katalizörlerden protezlere kadar birçok farklı sektöre yayılmıştır. Tıbbi alanda radyoterapilerde, B12 vitaminlerinde dahi kullanılmaktadır. Ve son zamanların gelişen teknolojisiyle birlikte her alanda karşımıza çıkan lityum iyon pillerin üretiminde de kullanılmaktadır [22].

2.4. NİKEL

2.4.1. Nikelin Fiziksel Özellikleri

Nikel (Ni) elementi 28 atom numarasına sahip periyodik tabloda 8B grubunda bulunan bir geçiş elementidir [24]. Nikelin fiziksel özellikleri Tablo 2.5'te verilmiştir [25].

Tablo 2.5: Nikelin fiziksel özellikleri [25].

Atom Ağırlığı	58.6934
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^8\ 4s^2$
Yoğunluk (25 ℃'de)	8.9 g cm^{-3}
Erime Noktası	1455 ℃
Kaynama Noktası	2730 ℃
Kristal Formu	Yüzey merkezli kübik
Sertlik (Moh Sertliği)	3.8

2.4.2. Nikelin Kimyasal Özellikleri

Nikel elementi kimyasal özellik olarak demir, bakır ve kobalt ile benzerlik göstermektedir. Nikelin +3 ve +4 yükseltgenme basamakları yaygın olarak bilinmesine rağmen +2 yükseltgenme basamağı da sıklıkla görülmektedir. Bununla birlikte nikel, yalnızca +2 basamağında sulu çözeltilerde stabildir. Kobalt ve demirde görülen durumun tam tersidir [26].

2.4.3. Nikel Mineralleri

Nikel mineralleri Tablo 2.6'da verilmiştir [26].

Tablo 2.6: Nikel mineralleri [26].

Pentlandit	$(Ni,Fe)_9S_8$
Millerit	NiS
Hazelwoodit	Ni_3S_2
Polidimit	Ni_3S_4
Siegenit	$(Co,Ni)_3S_4$
Violarit	$NiFe_2S_4$

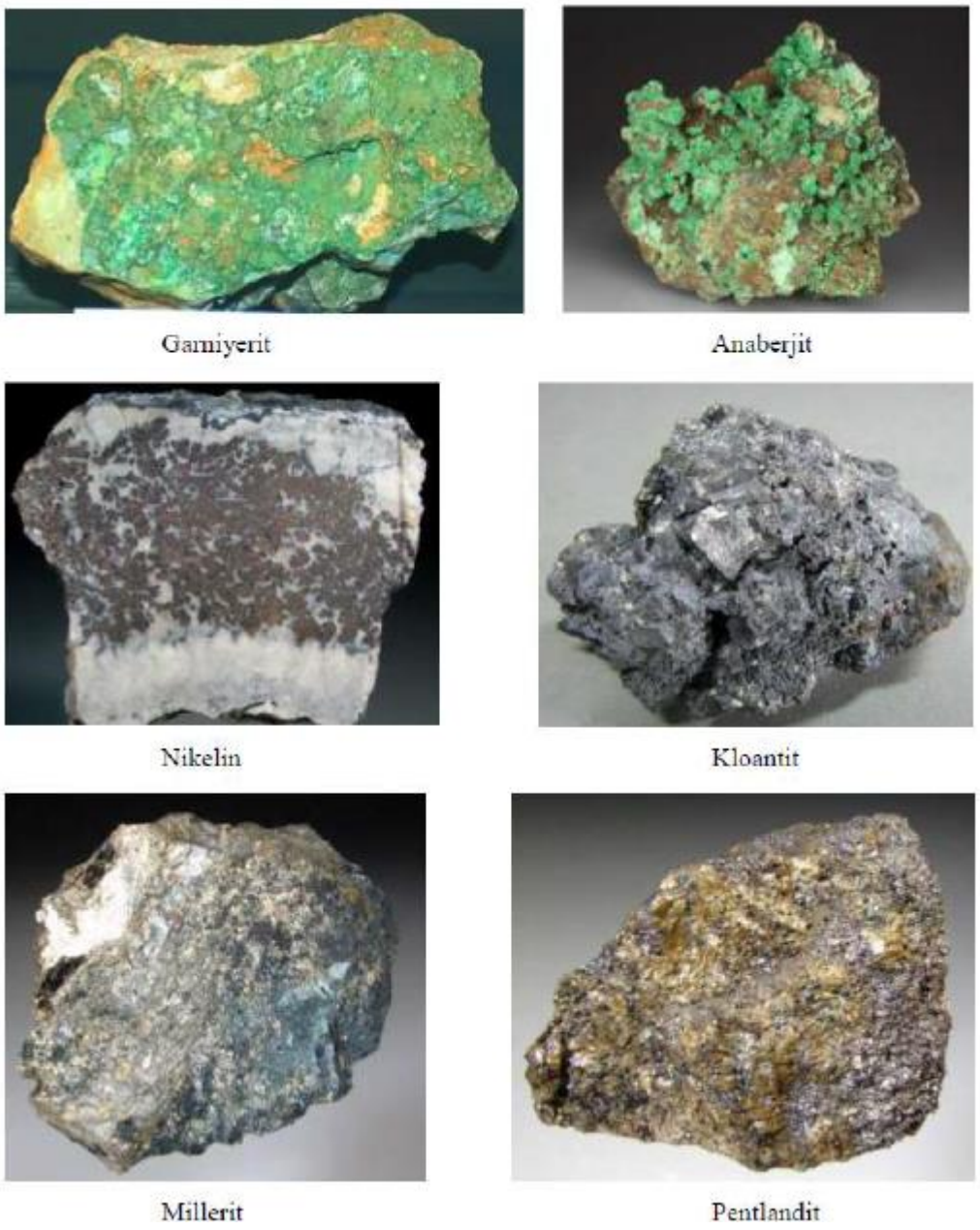
Nikelin	NiAs
Kloantit	$NiAs_2$
Gersdorfit	NiAsS
Breithaupite	NiSb
Garniyerit	$(Ni,Mg)_6Si_4O_{10}(OH)_8$
Nickeliferous limonit	$(Fe,Ni)O(OH)\cdot nH_2O$

Tablo 2.6'da verilen mineraller, genel nikel mineralleridir. Ancak ekonomik açıdan tüm mineral çeşitlerini işlemek önemli bir yere sahip değildir. Pentlandit, garniyerit ve nickeliferous limonit mineralleri ekonomik olarak önemli bir yere sahiptir [26].

Pentlandit, sülfürlü bir mineraldir ve dünyadaki nikel üretiminin %60'lık payını almaktadır [26].

Peridotit kayacının lateritik ayrışması sonucu oksitli nikel cevherleri oluşmaktadır. Peridotit, olivin adı verilen ve %0,3'e kadar nikel içeren bir magnezyum demir silikattan meydana gelir. Zamanla, peridotit hava koşullarına maruz kalmadan önce serpantine dönüşür. Olivin ve serpantin, yeraltı sularının etkisiyle çözünerek magnezyum, demir ve nikel ile kolloidal silika oluşturur. Demir oksitlenerek götit ve hematit oluşturur. Çözünmüş nikel, magnezyum ve silika, laterit tortusunda süzülür ve asidik çözeltide kalır. Çözelti nötralize olduğunda, bu elementler hidratlı silikatlar olarak çökelir [26].

Şekil 2.8'de nikel minerallerinin resimleri verilmiştir [26].



Şekil 2.8: Nikel mineralleri [26].

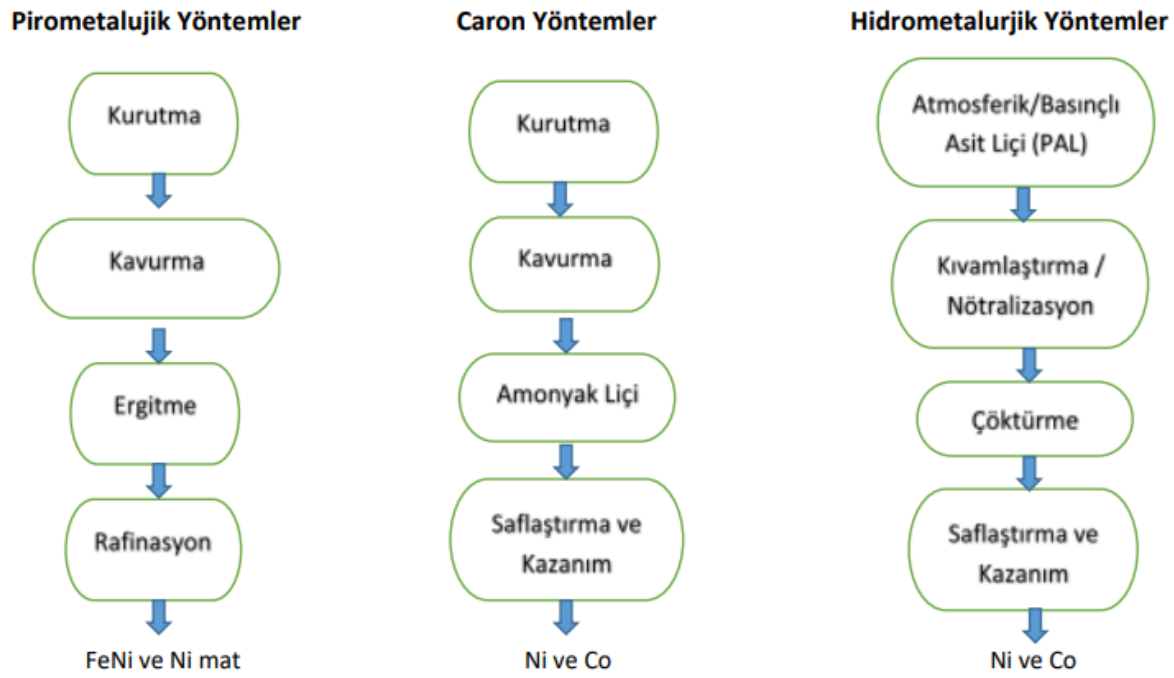
2.4.4. Nikel Üretim ve Rezerv Miktarları

Dünya üzerindeki en büyük nikel rezervleri Endonezya (21 milyon ton), Avustralya (20 milyon ton), Brezilya (11 milyon ton), Rusya (6,9 milyon ton), Küba (5,5 milyon ton), Filipinler (4,8 milyon ton), Çin (2,8 milyon ton) ve Kanada'da (2,6 milyon ton) bulunmaktadır. Rusya, Kanada, Avustralya ve Çin'de bulunan nikel cevherleri genellikle sülfid yataklarıdır. Endonezya, Filipinler, Brezilya ve Küba'da bulunan nikel cevherleri ise çoğunluk olarak lateritik yataklarıdır [27].

Uluslararası Nikel Çalışma Grubu'na göre, 2020 yılında 27 ülkede nikel madenciliği yapılmıştır. 2021 yılında en büyük nikel üreten madenler Rusya'da, ikici sırayı ise Filipinler almaktadır. Ara ürünlerin üreticisi olarak Rusya birinci sırayı almaktadır. 2020 yılında toplam ara üretimin 1,1 milyon ton olması beklenirken 2040 yılında bunun 1,7 milyon tona çıkması beklenmektedir. 2021 yılında, Çin ve Endonezya dünyadaki toplam rafine nikelin %60'ını rafine eden nikel üreticileridir. Günümüzde ise Endonezya ve Filipinler küresel maden üretiminin yaklaşık %55'ini oluşturmaktadır [27].

2.4.5. Nikel Üretim Yöntemleri

Nikel üretiminde, çıkarılan cevherlerin zenginleştirilmeleri gerekmektedir. Zenginleştirme işlemleri cevherin mineralojik yapısına ve cevherin çıkarıldığı yatağın tipine göre farklılık göstermektedir. Lateritik yataklarda demir ve magnezyumun nikelden ayrılması için hidrometalurjik, pirometalurjik ve caron yöntemleri kullanılmaktadır. Şekil 2.9'da nikel üretim yöntemleri gösterilmiştir [28]. Nikel içeriği düşük cevherlerde düşük maliyetli olduğu için hidrometalurjik yöntemler tercih edilmektedir. Sülfür içeren nikel cevherleri ise fiziksel yöntemlerle zenginleştirilmektedir. Öğütme, flotasyon, manyetik ayırma yöntemleri kullanılmaktadır [28].

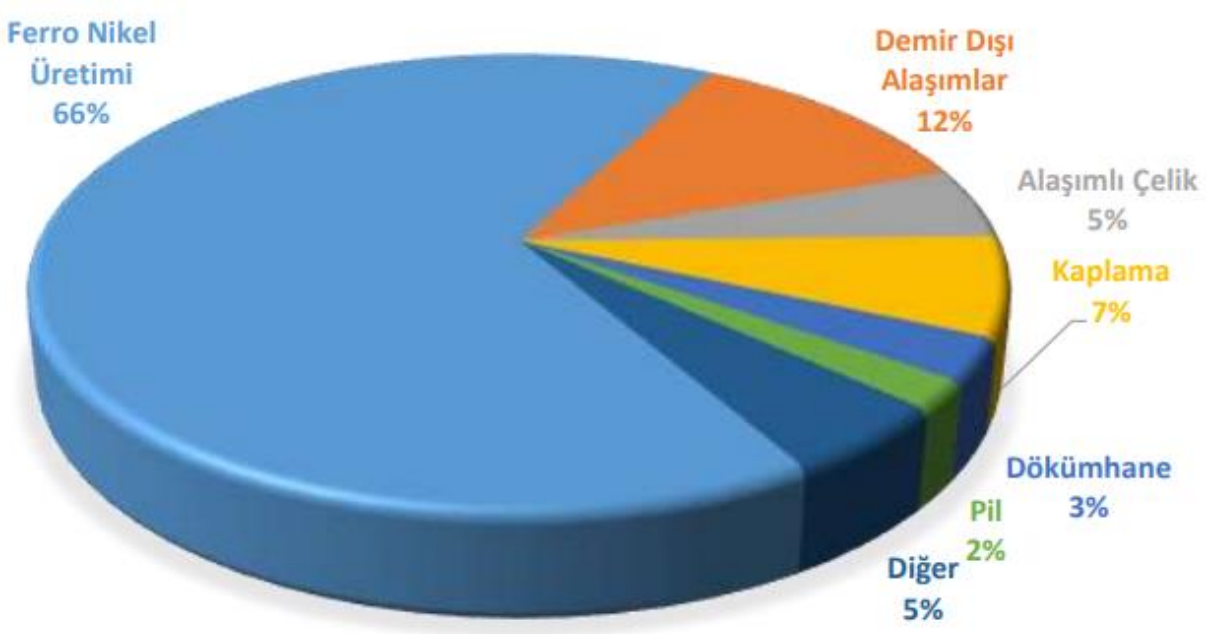


Şekil 2.9: Nikel üretim yöntemleri [28].

2.4.6. Nikel Kullanım Alanları

Nikel, fiziksel ve kimyasal nitelikleri sayesinde çok çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Nikel, alaşım oluşturma kapasitesi yüksek bir metaldir. Bu nedenle, paslanmaz çelik üretiminde ve korozyona dayanıklı alaşımların üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır, krom, alüminyum, kurşun, kobalt, gümüş, altın gibi metallerle çeşitli alaşımlar oluşturabilir [28].

Nikel hem yüksek hem de düşük sıcaklıklarda dayanıklılık gösteren bir metaldir. Bu nedenle motor parçalarının üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır. Madeni paralarda, pillerde, ulaşım ve inşaat sektöründe kullanılan nikel yüz binlerce farklı üründe bulunmaktadır [28]. Şekil 2.10'da nikelin kullanım alanlarının yüzde olarak dağılımı verilmiştir.



Şekil 2.10: Nikelin kullanım alanları [28].

2.5. MANGAN

2.5.1. Manganın Fiziksel Özellikleri

Mangan (Mn) elementi gümüş beyazı renkte olup sert bir metaldir. Kırılgandır ancak çelik üretiminde önemli bir elementtir. Kükürt ve oksijen safsızlıklarını giderir [29]. Manganın fiziksel özellikleri Tablo 2.7'de verilmiştir [30].

Tablo 2.7: Manganın fiziksel özellikleri [30].

Atom Ağırlığı	54.938
Elektron Konfigürasyonu	$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^5\ 4s^2$
Yoğunluk (25 ℃'de)	7.47 g cm^{-3}
Erime Noktası	1244 ℃
Kaynama Noktası	2095 ℃

Manganın kristal yapısı sıcaklığa göre değişmektedir, yani mangan allotropik bir metaldir. Erimiş haldeki mangan, 1138 ℃'ye soğurken hacim merkezli kübik delta (δ) fazını oluşturur. Bu sıcaklıktan 1100 ℃'ye kadar ise yüzey merkezli kübik gama (γ) fazına geçer. Oda sıcaklığına kadar soğurken ise beta (β) ve alfa (α) fazlarından geçer. Beta ve alfa fazları karmaşık kübik yapıları nedeniyle sert ve kırılgandır. Gama fazı ise daha sünektir [30].

2.5.2. Manganın Kimyasal Özellikleri

Mangan elementi havada yüzeysel bir şekilde oksitlenir. Nemli hava ortamında paslanır. Mangan suyu ayrıştırır. Soğuk su varlığında yavaşça, ısıtıldığında hızlıca hidrojen gazı ve mangan hidroksit oluşturur. Mangan, seyreltik asitlerde de çözünerek hidrojen ve manganez tuzları üretir [29].

2.5.3. Mangan Mineralleri

Mangan cevherleri; oksitler, karbonatlar veya silikat halinde bulunurlar. Oksitler; piroluzit, romanechit, manganit ve hausmannit cevherleridir. Rodokrozit bilinen en önemli karbonat cevheridir. Silikatlar ise rodonit ve braunittir. Bu silikat cevherleri genellikle oksitlerle beraber bulunur. Cevher içerisindeki mangan içeriği %35'ten fazla olduğu takdirde, ticari olarak işletilebilmektedir. Mangan cevherlerinde safsızlıklar olarak çeşitli metal oksitler, ametalik elementler ve metalik gang oksitler bulunur [29].

2.5.4. Mangan Üretim ve Rezerv Miktarları

Manganın dünyadaki rezervleri Çin'de 310 milyon ton, Güney Afrika'da 670 milyon ton, Avustralya'da 110 milyon ton, Gabon'da 182 milyon ton ve Rusya'da 76 milyon tondur. 2018

verilerine göre Çin 20 milyon ton üretim ile dünya üretiminin %35'ini, Güney Afrika 14,9 milyon ton ile %26'sını, Avustralya 6,6 milyon ton ile %11'ini oluşturmaktadır [31].

2.5.5. Mangan Üretim Yöntemleri

Madenlerden çıkarılan mangan cevheri, düşük tenörlü olduğunda zenginleştirme işlemleri uygulanarak ekonomik değeri arttırılır. Hidrometalurjik, pirometalurjik veya elektrolitik yöntemler yüksek tenörlü mangan cevheri elde etmek için kullanılır [32].

Mangan cevherlerinin zenginleştirilmesinde ayıklama, kırma-öğütme ve eleme-sınıflandırma adımları ön işlemler olarak uygulanır. Cevherin türüne göre gravite, manyetik ve elektrostatik ayırma yapılır. Sonrasında flotasyon, kalsinasyon, liç yöntemleri uygulanarak safsızlıkların ayrılması sağlanır. Bu işlemlerin sonucunda saf manganez elde edilebilmektedir. Konsantre cevher olarak ürünün satışı yapılmaktadır [32].

2.5.6. Mangan Kullanım Alanları

Manganez, en çok demir-çelik sektöründe kullanılır (%90). Çelik üretiminde oksijen ve kükürdü uzaklaştırmak için kullanılır. Manganın elektrikli araç pillerinde de önemli bir yeri vardır bu nedenle talebi artmaktadır. Lityum iyon ve alkali pillerin katot malzemesi olarak kullanılmaktadır [32].

Manganez sülfat ve permanganatlar; su arıtma, tarım, oto boyaları, yem sanayisinde katkı maddesi olarak ve kimyasal işlemlerde kullanılmaktadır [32].

Mangan cam ve seramik sanayinde, tıbbi ilaç endüstrisinde, metal kaynak yapımında ve uranyum zenginleştirilmesinde de kullanılmaktadır [32].

2.6. KULLANILMIŞ LİTYUM İYON PİLLERİNDEN DEĞERLİ METALLERİN GERİ KAZANIMINA YÖNELİK LİTERATÜR ÇALIŞMALARI

Golmohammadzadeh ve diğ. [33], deşarj edilen lityum iyon pillere mekanik ön işlemler uygulayarak anot ve katodu el ile ayırmışlardır. Katot üzerindeki aktif malzeme, katot tozu, ayrılarak öğütülmüş ve elenmiştir. Elenen malzeme, organik asit olan sitrik asit ile liç edilmiştir. 60°C'deki liç çalışmaları sonucunda, optimum şartlarda %92,53 Li ve %81,50 Co geri kazanmışlardır. Liç süresinin iki saatten beş saate artırılması ile bu geri kazanım oranları lityum ve kobalt için sırasıyla %99,80 ve %96,46' ya ulaşmışlardır.

Nayaka ve diğ. [34], lityum iyon pillerden kobalt okzalat geri kazanımı için öncelikle kullanılmış pilleri deşarj ederek anot ve katot folyoları birbirinden ayırmışlardır. Ardından katot malzemesindeki alüminyumu katot tozundan ayırmak için ultrasonik banyoda n-methyl-2-pyrrolidone (NMP) ile işlemişlerdir. Organik bileşiklerden kurtulmak için ise pirometalurjik yöntem kullanmışlardır. Liç verimini arttırması adına elde edilen toz öğütülmüştür. Glisin ve askorbik organik asitleri ile 80℃'de altı saat liç yapmışlardır. Liç işlemi sonucunda %95'ten fazla kobalt iyonu ekstrakt edilmiştir. Kobalt iyonu içeren liç çözeltisine okzalat ilavesi ile kobalt okzalat elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda çözeltide kobalt iyonun kalmadığı belirtilmiştir.

Wang ve diğ. [35], harcanmış lityum iyon pilleri sırasıyla parçalayarak, kalsine ederek ve öğüterek hidrometalurjik proses için uygun hale getirmişlerdir. Hidrojen peroksit ve asetik asit konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, sıcaklık ve liç süresi etkilerini incelemek adına çalışmalar yapmışlardır. Optimum şartların sonucunda liç oranları alüminyum, kobalt, lityum, mangan ve nikel için sırasıyla %94,7, %94,61, %98,56, %97,47 ve %96,39'dur.

Zeng ve diğ. [36], çeşitli alanlarda kullanılarak ömrünü doldurmuş lityum iyon pilleri deşarj edip parçalayarak liç deneyleri için numune elde etmişlerdir. Bu çalışmada iki farklı malzeme ile çalışılmıştır. Birincisi kullanılmış lityum iyon pil katot tozu iken ikinci malzeme standart lityum kobalt oksittir. Sıcaklık, karıştırma hızı, katı-sıvı oranı ve liç süresi etkileri bu çalışma da değerlendirilen parametrelerdir. Liç çözeltisi olarak ise okzalik asit kullanılmıştır. Lityum ve kobalt için sırasıyla %98 ve %97 liç verimlerine ulaşılmıştır.

Chen ve diğ. [37], deşarj yöntemi olarak ağırlıkça %10'luk sodyum klorür (NaCI) çözeltisi kullanmış sonrasında pilleri parçalayarak elemişlerdir. Liç işleminde 0.45 mm altındaki tozları kullanmışlardır. Liç çözeltisi olarak glisin konsantrasyonun kobalt ve lityum üzerindeki liç verimini araştırmışlardır. Kobalt için ulaşılan liç verimi %97,07, lityum liç verimi ise %90,95'tir.

Natarajan ve diğ. [38], atık haline gelen ömrünü tamamlamış cep telefonu pillerini el ile açarak bileşenlerine (anot, katot ve plastik) ayırmışlardır. Katot malzemesinin, asetik asit ve hidrojen peroksit kullanarak geri kazanılması üzerine liç çalışmaları yapmışlardır. Katot malzemesindeki metallerin liç işleminde çözünmesi üzerine çeşitli parametreleri incelemişlerdir. Parametreler; katı-sıvı oranının liç üzerine etkisi, asetik asit konsantrasyonunun etkisi, değişen liç sıcaklığının liç verimine etkisi, kullanılan hidrojen peroksit miktarının etkisi

ve liç süresinin çözünmeye etkisi olarak çalışılmıştır. Optimum deney şartlarının neticesinde lityum, kobalt ve manganın liç verimleri sırasıyla %98,70, %97,43 ve %99,60'tır.

Chen ve diğ. [39], lityum iyon pil endüstrisinden NMC katot malzemesi atığına çeşitli hidrometalurjik yöntemler uygulayarak lityum, nikel, mangan ve kobalt metallerini geri kazanmışlardır. NMC katot malzemesi sülfürik asit ile liç edilmiştir. Daha sonra çözeltideki metal iyonları solvent ekstraksiyon, sıyırma, seçici ve kimyasal çöktürme adımlarından sonra yüksek saflıkta geri kazanılmıştır. Lityum, nikel ve kobalt ürünlerinin saflığı %95'in üzerinde elde edilirken mangan ürünün saflığı %90'ın üzerindedir.

He ve diğ. [40], katot aktif malzemenin alüminyum folyo üzerinden ayrılması üzerine çalışmalar yapmıştır. Lityum iyon pillerin katotlarındaki alüminyum folyodan katot malzemenin ayrılma verimliliğini artırmak amacıyla ultrasonik temizleme ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir. Bu çalışmada, ayrılmayı sağlayan en verimli kimyasalın NMP olduğu bulunmuştur. Optimum koşullar altında, katot malzemenin alüminyum folyodan ayrılma verimliliği %99'a ulaşmıştır.

Li ve diğ. [41], farklı metal oranlarındaki karışık NMC katot malzemesini okzalik asit ile liç ederek metallerin seçici olarak çözünmesi üzerine çalışmalar yapmışlardır. Lityum ve manganın büyük bir kısmı okzalik asit ile liç sırasında çözünerek çözeltide kalmaya devam ederken nikel ve kobalt okzalat olarak liç esnasında çökmektedir. Lityum ve mangan içeren liç çözeltisine kimyasal çöktürme adımları uygulanarak önce mangan çözeltiden uzaklaştırılmıştır. Ardından sadece lityum metali içeren çözeltiden kimyasal çöktürme ile lityum karbonat elde edilmiştir.

Wang ve diğ. [42], farklı tipteki katot aktif malzemeyi kullanarak hidrometalurjik olarak geri kazanım çalışmaları yapmışlardır. Hidroklorik asit konsantrasyonu, liç süresi, sıcaklık, katı-sıvı oranı bu çalışmada ayrıntılı olarak incelenmiştir. Lityum, kobalt, nikel ve manganı içeren liç çözeltisinden tüm metaller seçici ayırma yöntemleri ve çöktürme yöntemi kullanılarak ürünler elde edilmiştir. Sırasıyla elde edilen lityum, mangan, kobalt ve nikel tozlarının saflıkları %96,97, %98,23, %96,94 ve %97,43'tür.

Rouquette ve diğ. [43], endüstriyel ölçekte elde edilen katot tozunu kullanarak metallerin geri kazanımı üzerine çalışmalar yapmışlardır. Katot tozu elektrikli araç pilinin deşarj edilip önce hücrelere ayrılması daha sonra da parçalanması, elenmesi ve çeşitli fiziksel zenginleştirme

yöntemleri uygulanarak elde edilmiştir. Okzalik asit konsantrasyonu, sıcaklık, liç süresi parametreleri değiştirilerek lityum, mangan, kobalt, nikel, alüminyum ve bakır metalleri üzerindeki liç verimi etkisi incelenmiştir. Lityumun %98,8'i ve alüminyumun %100'ü liç edilirken kobalt ve nikelin %0,5'inden azı, manganın ise %1,5'inden azı çözülmüştür.

Nair ve diğ. [44], bozulmuş bir dizüstü bilgisayar pilini argon altındaki inert bir ortamda açarak anot ve katotları birbirinden ayırmışlardır. Katot malzemesinden bağlayıcıyı ayırmak için NMP solventini kullanmışlardır. Bu çalışmada harcanmış NMC katodunun liç edildikten sonra karışık metal fosfitler ve oksitler olarak geri dönüştürülmesine odaklanılmıştır. Ptoluensülfonik asit ve sülfamik asit kullanılarak harcanmış NMC başarılı bir şekilde liç edilip karışık metal oksalatlara dönüştürülmesi sağlanmıştır.

Li ve diğ. [45], harcanmış silindirik LFP pillerin katot malzemesinin okzalik asit ile geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Deşarj edilen piller el ile anot, katot ve plastik bileşenlerine ayrılmıştır. Katot tozunun alüminyumdan tamamen ayrılması için NMP kullanmışlardır. Ardından poliviniliden florür (PVDF) ve asetilen siyahından kurtulmak için ise katot tozu kalsine edilmiştir. Öğütülen toz okzalik asit ile liç edilmiştir. Katı-sıvı oranı, okzalik asit konsantrasyonu, sıcaklık ve liç süresinin etkisi incelenmiştir. Yaklaşık %98 lityum ekstraksiyon verimine ulaşılmıştır.

Verma ve diğ. [46], lityum iyon pillerden lityum ve kobalt gibi kritik metallerin geri kazanım için kapalı döngü, ekonomik ve çevre dostu bir süreç oluşturma potansiyeline sahip olan okzalik asit ile çalışma yapmışlardır. Okzalik asit ile liç yapılırken aynı zamanda indirgeme ajanı olarak hidrojen peroksit kullanılmıştır. Okzalik asit liç işlemi ile lityum ve kobaltın verimli bir şekilde ekstraksiyonunu ve ayrımını sağlamışlardır. Lityum okzalik asit ile liç sırasında çözünüp çözeltiye geçerken kobalt, ilk olarak çözünüp ardından kobalt okzalat olarak tekrar liç esnasında çökmektedir. Bu nedenle ayrımları kolay bir şekilde sağlanmaktadır.

3. YÖNTEM

3.1. NUMUNE HAZIRLAMA

Liç deneylerinde kullanılan katot tozu, ömrünü tamamlamış cep telefonlarının lityum iyon pillerinden elde edilmiştir. Samsung marka GB/T 18287 model lityum iyon piller kullanılmıştır. 100 adet ömrünü doldurmuş lityum iyon pil, %10'luk NaCI çözeltisinde 48 saat bekletilerek deşarj edilmiştir. Deşarj işleminden sonra piller el ile açılarak dış katmanından ayrılmıştır. Dış kabuğundan ayrılmış piller etüv içinde gaz yıkama şişesine hortum ile bağlanmış kapalı bir sistemde 120℃'de 24 saat boyunca kurutulmuş ve buharlaşan elektrolit şişede toplanmıştır. Elektrolit buharlaştırıldıktan sonra kuruyan pil el ile açılarak bileşenlerine ayrılmıştır.

Alüminyum folyo üzerindeki katot tozu alüminyum folyonun 5M NaOH (sodyum hidroksit) çözeltisinde çözündürülmesiyle ayrılmış ve süzülerek çözünmüş alüminyumdan ayrılmıştır. Katot tozu öğütülerek sulu eleme işlemine tabi tutulmuştur. Eleme sonrası etüvde 90℃'de kurutulmuştur.

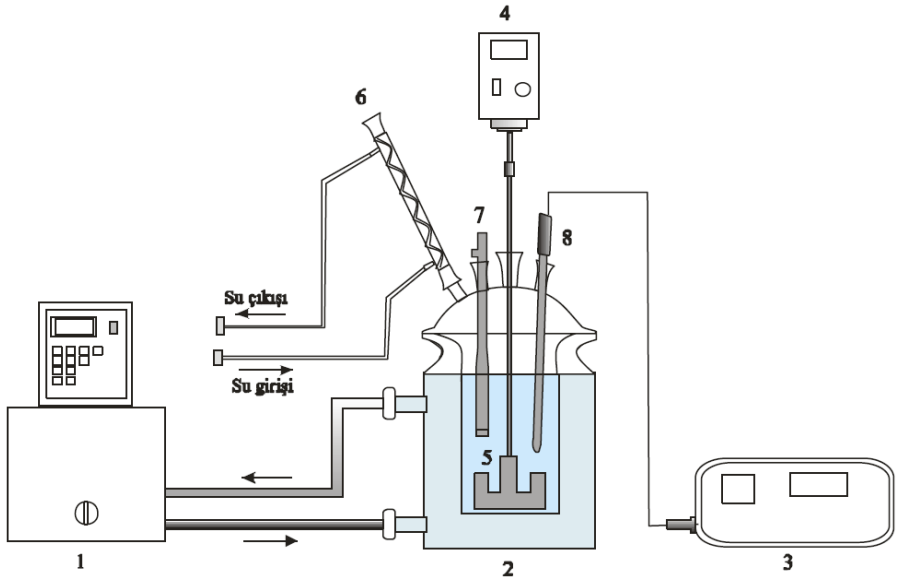
3.2. KATOT TOZUNUN ELEK ANALİZİ VE TANE BOYUT DAĞILIMININ BELİRLEMESİ

Katot tozunu -90+53, -125+90, -150+125 ve -180+150 μm elek açıklıklarında toplamak için destile su kullanılarak yaş eleme işlemi gerçekleştirilmiştir. -180+150 μm elek açıklığında toplanan katot tozunun tane boyut analizi Mastersizer 3000 lazer difraksiyonu partikül boyut cihazında (Malvern - Mastersizer 3000E) yapılmıştır.

3.3. LİÇ DENEY DÜZENEĞİ VE LİÇ DENEYLERİ

Liç deneylerinin yapıldığı reaktör sistemi Şekil 3.1'de gösterilmektedir. Deneylerde kullanılan reaktör çift cidarlı, su ısıtmalı ve 0,5 L hacme sahip borosilikat camdan üretilmiştir (HWS DN 100). Sirkülasyonlu su banyosu (Julabo MV4) ile reaktör içerisindeki çözelti deney sıcaklığına çıkarılmakta ve deney süresinde izoterm şartlar sağlanmaktadır. PT100 sıcaklık sensörü ile deney boyunca sıcaklık sürekli takip edilmiştir. Reaktör içerisindeki çözeltinin sürekli karıştırılması için mekanik karıştırıcı (IKA RW 20 DZM) kullanılmıştır. Bullu soğutucu ile

deney süresince reaktörden çözelti kaybı engellenmiştir. Reaktörden sıvı numune almak için silindirik cam boru ucunda G-3 seramik filtreye sahip aparat kullanılarak alınan çözeltiye katı taneciklerin geçişi engellenmiştir.



Şekil 3.1: Deney düzeneği (1- termostat 2- reaktör 3- sıcaklık ölçer 4- mekanik karıştırıcı 5- karıştırma kolu ve kanatları 6- bullu soğutucu 7- numune alma aparatı 8- sıcaklık sensörü).

Liç deneyleri Tablo 3.1'de gösterilen sıcaklık, okzalik asit ($C_2H_2O_4$) konsantrasyonu, tane boyutu ve karıştırma hızı kullanılarak 2,5 g numunenin 0.5 L $C_2H_2O_4$ çözeltisi içinde 3 saat süre boyunca çözündürülmesi ile gerçekleştirilmiştir.

Tablo 3.1: Liç deney parametreleri.

Sıcaklık (K)	**$C_2H_2O_4$ Konsantrasyonu (M)**	**Tane Boyutu (µm)**	**Süre (dk)**	**Karıştırma Hızı (dak^{-1})**	**Katı/Sıvı (g/L)**
298	0,25	-180 +150	180	200	20
313	0,5	-150 +125		250	50
328	0,75	-125 +90		300	100
343	1,00	-90 +53			
358					

0.5 L hacimdeki $C_2H_2O_4$ çözeltisi reaktör içerisine alınarak istenilen deney sıcaklığına geldiğinde tartılarak hazırlanan 2,5 g katot tozu çözeltiye tek seferde ilave edilmiştir. 2.5, 5, 15, 30, 60, 90, 120 ve 180. dakikalarda çözünmüş elementlerin kantitatif analizi için reaktör içindeki çözeltiden 5 mL'lik çözeltiler alınmıştır. Alınan çözelti miktarı kadar $C_2H_2O_4$ çözeltisi reaktöre eklenerek reaktörün içindeki çözeltinin hacmi sabit tutulmuştur. Farklı deney sürelerinde alınan çözeltiler belirli oranlarda balon joje de seyreltilmiş ve çözünmüş elementler ICP-OES (indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi) cihazında kantitatif olarak analiz edilmiştir. Liç deneyi tamamlanınca reaktör içerisindeki liç çözeltisi Gooch krozesinden (G-3) süzülmüş ve çözünmeden kalan katı, liç artığı, liç çözeltisinden ayrılmıştır. Liç artığı daha sonra 378 K sıcaklıkta 24 saat boyunca etüvde kurutulmuş ve analizler için saklanmıştır.

3.4. X-IŞINLARI TOZ DİFRAKSİYON (XRD) ANALİZİ

Liç deneylerinde kullanılan -180+150 μm elek açıklığında toplanan katot tozunun faz analizi Cu-Kα (λ=1.54056 Å) monokromatik ışını kullanılarak XRD (Rigaku D/Max-2200) cihazında gerçekleştirilmiştir.

3.5. İNDÜKTİF EŞLEŞMİŞ PLAZMA-OPTİK EMİSYON SPEKTROMETRESİ (ICP-OES) KANTİTATİF ANALİZİ

Liç deneylerinde belirli sürelerde alınan numune çözeltilerdeki çözünmüş elementlerin kantitatif analizi için ICP-OES (Spectro Ciros Vision) cihazı kullanılmıştır. Cihazda plazma kaynağı olarak Argon gazı kullanılmaktadır. Numune çözeltilere elementel analiz yapılmadan önce standart çözeltiler kullanılarak cihazın kalibrasyonu yapılmıştır. Tanımlamalar sonrasında numune çözeltiler için kantitatif elementel analiz gerçekleştirilmiştir.

3.6. TARAMALI ELEKTRON MİKROSKOBU (SEM)-ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ (EDS) ANALİZLERİ

Liç deneylerinde kullanılan katot tozu ve bu katot tozunun kullanılmasıyla gerçekleştirilen liç deneyleri sonrasında elde edilen katı liç artıklarının morfolojisi SEM (Jeol JSM 5600) cihazında, kantitatif elementel analizleri ise EDS (iXRF 550) cihazında yapılmıştır.

4. BULGULAR

4.1. LİÇ DENEYLERİNDE KULLANILAN KATOT TOZUNUN KARAKTERİZASYONU

Deneylerde kullanılan katot tozunu elde etmek için atık hale gelmiş piller 24 saat süre ile % 10' luk NaCl çözeltisinde bekletilerek deşarj işlemine tabi tutulmuştur. Deşarj işlemi sonucunda piller mekanik olarak açılmadan önce tek tek multimetre ile kontrol edilerek kısa devre oluşmasının önüne geçilmiştir. Piller açıldıktan sonra pil bileşenleri tek tek ayrılarak sınıflandırılmıştır. Alüminyum folyo üzerinde bulunan katot tozunun alüminyum folyodan ayrılmasının mekanik yöntemlerle çok zor olmasından dolayı alüminyum folyo 5 M NaOH çözeltisi içerisinde çözündürülmüş ve katot tozu süzülerek ayrılmıştır. Bu işlem sonucunda elde edilen katot tozu çok geniş tane boyut dağılımına sahip olduğundan yaş eleme işlemine tabi tutularak belli tane boyut aralıklarında sınıflandırılmış ve etüvde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Liç kinetiğinin incelenmesi için geçekleştirilen deneylerde farklı tane boyut aralığındaki katot tozları kullanılmıştır. Katot tozunun elek analizi sonucu Tablo 4.1'de gösterilmiştir.

Tablo 4.1: Katot tozunun elek analizi.

Elek açıklığı (μm)	Miktar		Toplam (Kümülatif)	
	Gram	%	Elek Üstü (%)	Elek Altı (%)
-180 +150	83,04	30,97	30,97	100,00
-150 +125	23,2	8,65	39,62	69,03
-125 +90	55,8	20,81	60,43	60,38
-90 +53	33,3	12,42	72,85	39,57
-53	72,79	27,15	100,00	27,15
Toplam	268,13	100,00		

Katot tozunun kimyasal bileşiminin belirlenmesi için sodyum peroksit eritiş yöntemi kullanılmıştır. 100 mg katot tozu platin kroze içerisinde 1 g Na_2O_2 (sodyum peroksit) ile

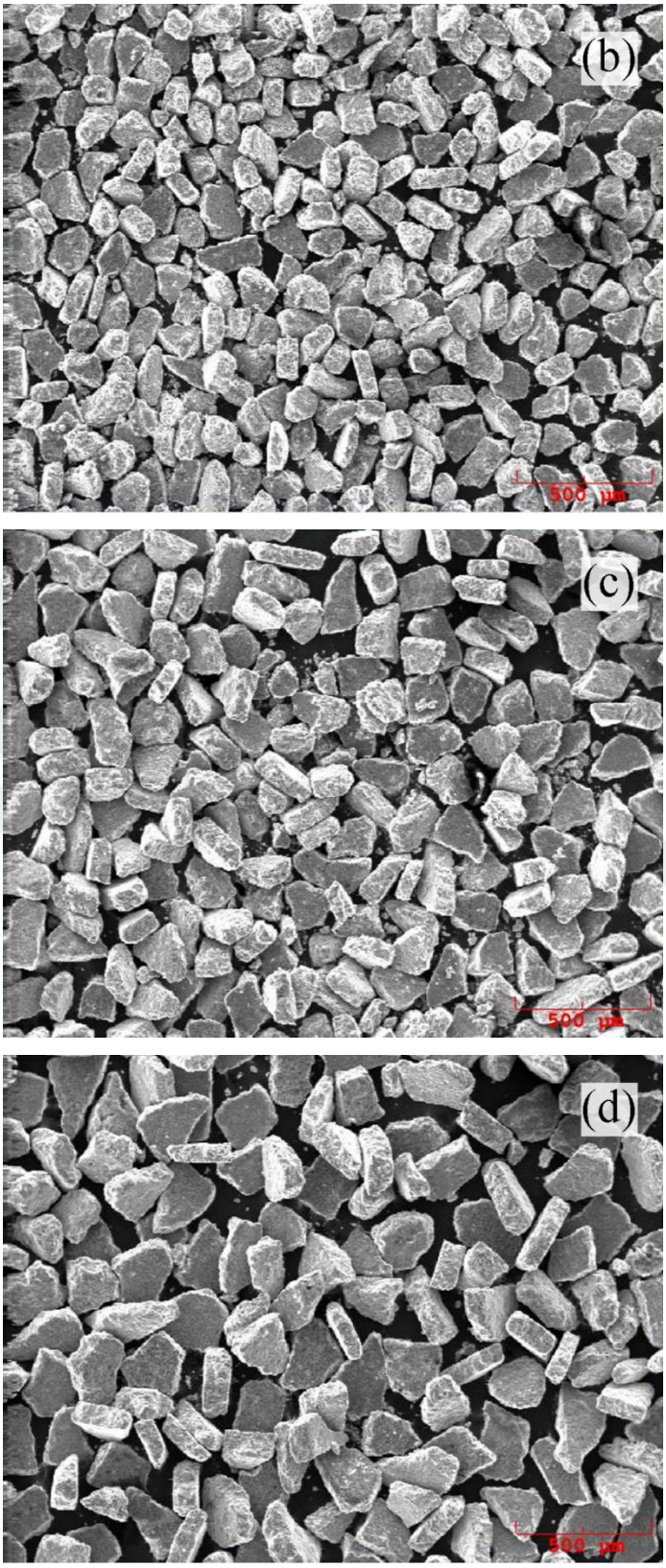
karıştırılarak 500 ºC sıcaklıkta 1 saat bekletilmiştir. Platin kroze 100 mL HCl çözeltisine daldırılmış ve içindeki katot tozunun tamamen çözünmesi beklenmiştir. Elde edilen çözelti daha sonra 1000 mL'ye tamamlanmış ve ICP-OES analizi için ayrılmıştır. Katot tozunun kimyasal bileşimi Tablo 4.2'de gösterilmiştir.

Tablo 4.2: Katot tozunun kimyasal bileşimi.

Element	Li	Mn	Ni	Co	Al
Ağırlıkça (%)	4,29	28,39	5,83	13,67	3,19

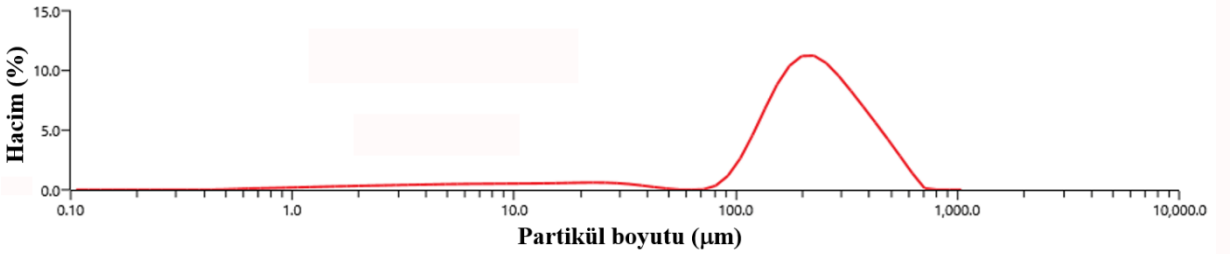
Farklı tane boyut aralıklarında elde edilen katot tozlarına ait SEM-EDS analizi sonuçları Şekil 4.1'de gösterilmiştir.





Şekil 4.1: -90+53 µm (a), -125+90 µm (b), -150+125 µm (c) ve -180+150 µm (d) elek açıklığında elde edilen katot tozlarına ait SEM görüntüsü.

Liç kinetiğinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneylerde -180+150 µm elek açıklığında toplanan katot tozu kullanılmıştır. Bu katot tozuna ait tane boyut dağılımı analizi sonucu Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

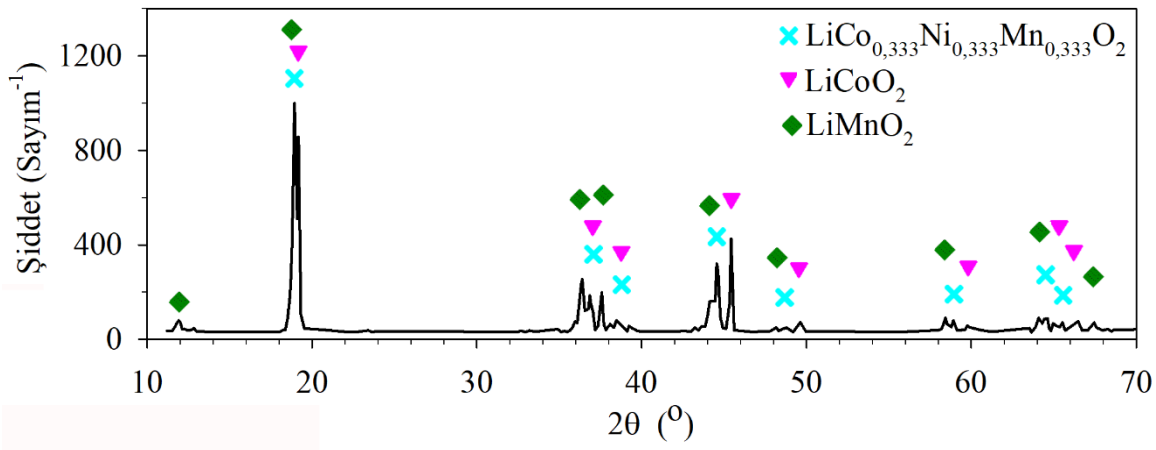


Şekil 4.2: Tane boyut analizi.

Analiz sonucunda ortalama tane boyutu 230 µm, span değeri 1,834, D (10), D (50) ve D (90) değerleri sırasıyla 28,3, 213 ve 419 µm bulunmuştur.

Katot tozunun spesifik gravitesi piknometre yöntemi ile 3,75 olarak hesaplanmıştır. Ölçüm deneyi üç kere tekrarlanmış ve sonuçların aritmetik ortalaması alınmıştır. Deneyler sırasında termometre ile saf suyun sıcaklığı 22 ^{o}C olarak ölçülmüştür.

Katot tozuna ait XRD analiz sonucu Şekil 4.3'te gösterilmiştir.



Şekil 4.3: Katot tozuna ait XRD diyagramı.

4.2. KATOT TOZUNUN OKZALİK ASİT İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ

Okzalik asit diprotik bir asit olup Reaksiyon 4.1 ve 4.2' de gösterildiği gibi iki kademede çözünmektedir.

$$H_2C_2O_4 \leftrightarrow H^+_{(aq)} + HC_2O^-_{4,\ (aq)} \qquad \text{Reaksiyon (4.1)}$$

$$HC_2O^-_{4,\ (aq)} \leftrightarrow H^+_{(aq)} + C_2O^{=}_{4,\ (aq)} \qquad \text{Reaksiyon (4.2)}$$

Katot tozu okzalik asit içeren çözeltiler içerisinde Reaksiyon 4.3-5'e göre çözünmektedir.

$$\frac{1}{2}LiCo_{0.33}Ni_{0.33}Mn_{0.33}O_{2(k)} + H_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow \frac{1}{4}Li_2C_2O_{4(aq)} + \frac{1}{6}CoC_2O_4{\cdot}2H_2O_{(k)} + \frac{1}{6}NiC_2O_4{\cdot}2H_2O_{(k)} + \frac{1}{6}MnC_2O_4{\cdot}2H_2O_{(k)} + \frac{1}{2}CO_2 \qquad \text{Reaksiyon (4.3)}$$

$$\frac{1}{2}LiCoO_{2(k)} + H_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow \frac{1}{4}Li_2C_2O_{4(aq)} + \frac{1}{2}CoC_2O_4{\cdot}2H_2O_{(k)} + \frac{1}{2}CO_2 \qquad \text{Reaksiyon (4.4)}$$

$$\frac{1}{4}LiMn_2O_{4(k)} + H_2C_2O_{4(aq)} \rightarrow \frac{1}{8}Li_2C_2O_{4(aq)} + \frac{1}{2}MnC_2O_4{\cdot}2H_2O_{(k)} + \frac{3}{4}CO_2 \qquad \text{Reaksiyon (4.5)}$$

Liç reaksiyonları sonucunda çözeltiye geçen elementlerin miktarları kantitatif olarak ICP-OES cihazında belirlenmiştir. Belirlenen miktarlar ve katot tozunun kimyasal bileşimi kullanılarak her bir element için çözünen fraksiyon (X) değerleri hesaplanmıştır. Çözünen fraksiyon değerleri Eşitlik 4.1 yardımı ile hesaplanmıştır.

$$X_i = \frac{n_{i,o} - n_i}{n_{i,o}} \qquad \text{Eşitlik (4.1)}$$

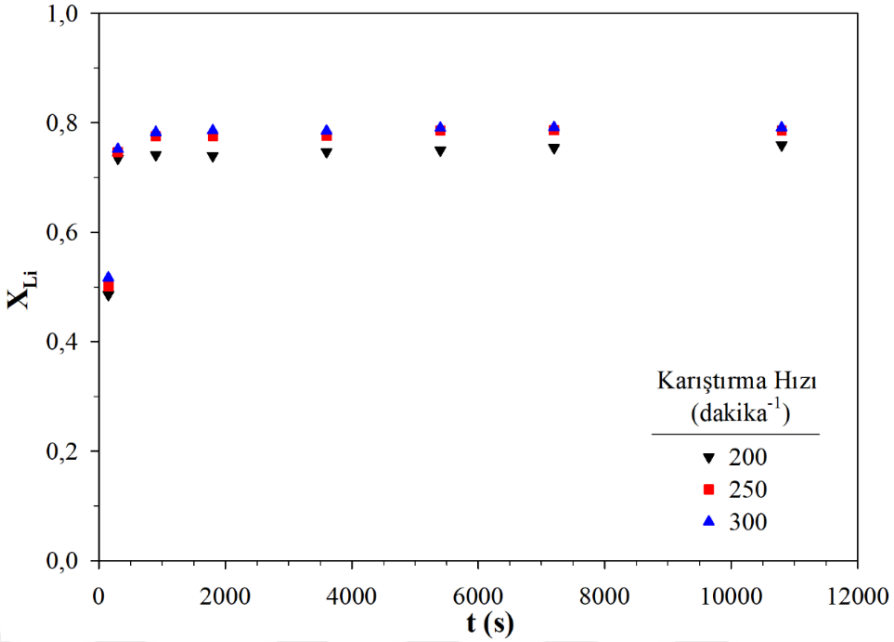
X_i = i maddesinin çözünen fraksiyonu

$n_{i,o}$ = Liç işlemi öncesi i maddesi mol miktarı

n_i = Liç işleminde herhangi bir andaki i maddesi mol miktarı

4.2.1. Karıştırma Hızının Katot Tozunun Liçine Etkisi

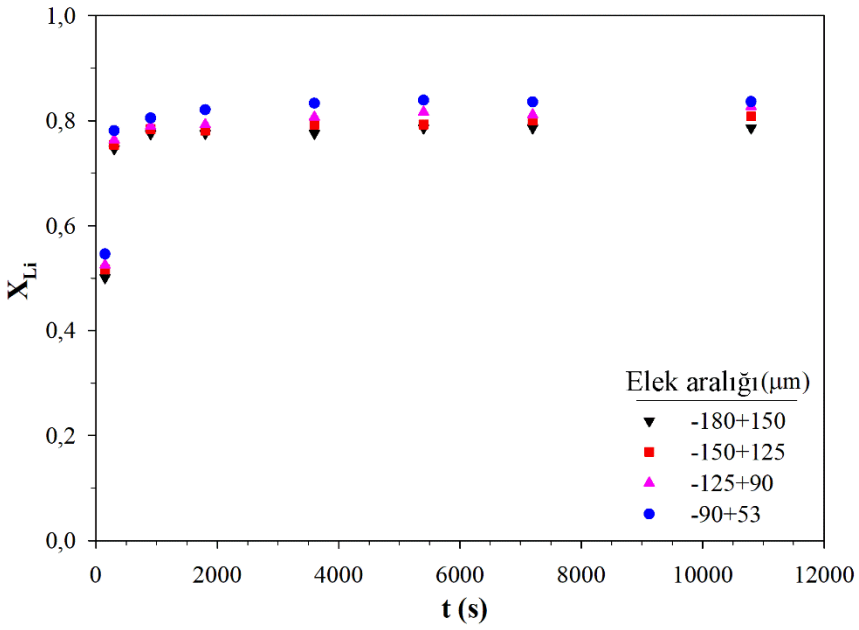
Katot tozunun liç hızına karıştırma hızının etkisinin belirlenmesi için -180+150 μm elek açıklığında toplanan 2,5 g numune kullanılarak 358 K sıcaklıkta 500 mL 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 200, 250 ve 300 rpm karıştırma hızlarında 3 saat süre ile liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak lityumun zamana göre liç hızını gösteren lityum için çözünen fraksiyon (X_{Li}) – t (s) grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.4: Karıştırma hızının lityum liç hızına etkisi.

4.2.2. Tane Boyutunun Katot Tozunun Liçine Etkisi

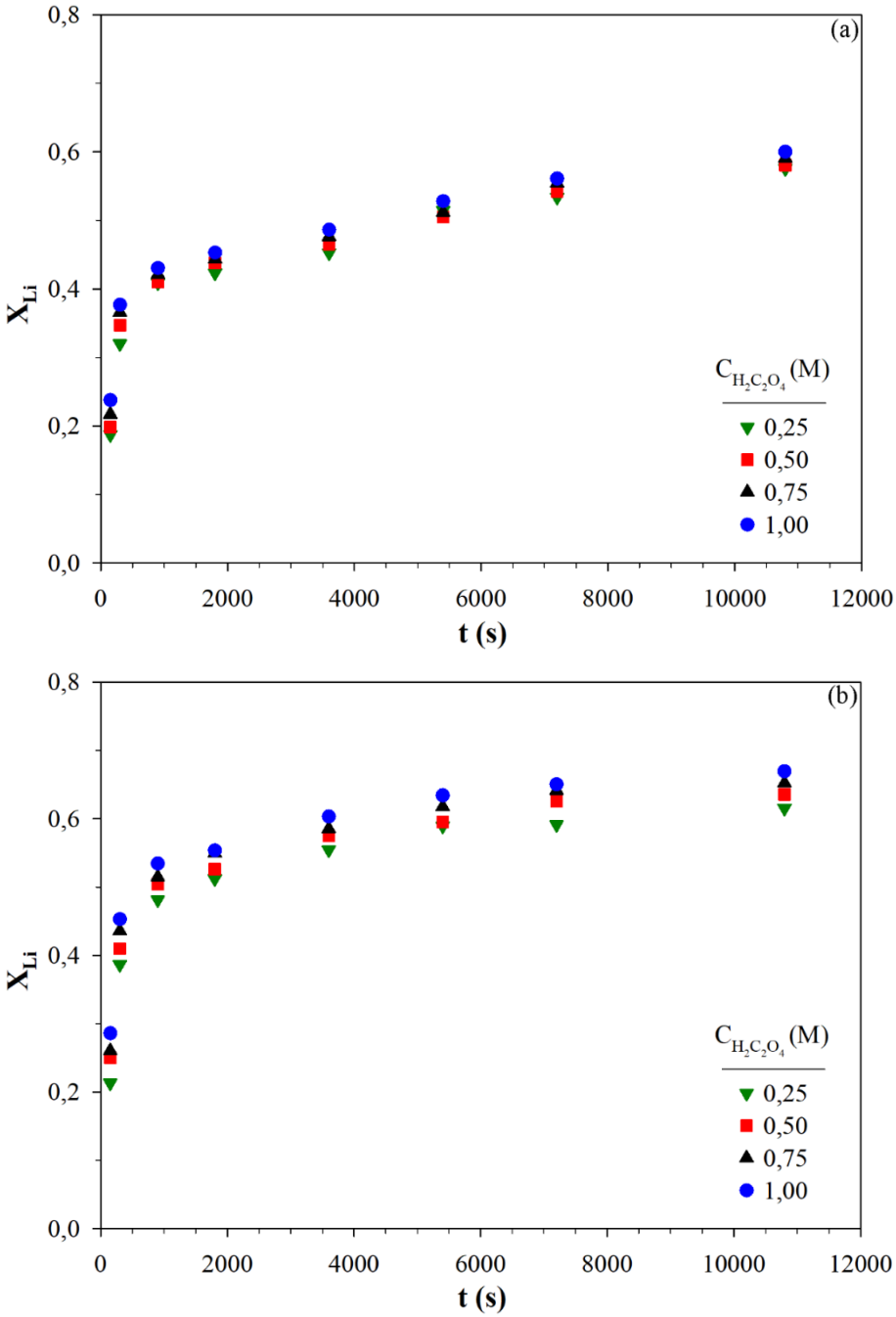
Katot tozunun liç hızına tane boyutunun etkisinin belirlenmesi için -90+53, -125+90, -150+125 ve -180+150 µm elek açıklığında toplanan 2,5 g numune kullanılarak 358 K sıcaklıkta 500 mL 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 250 rpm karıştırma hızlarında 3 saat süre ile liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak lityum için çözünen fraksiyon (X_{Li}) – t (s) grafikleri çizilmiştir (Şekil 4.5).

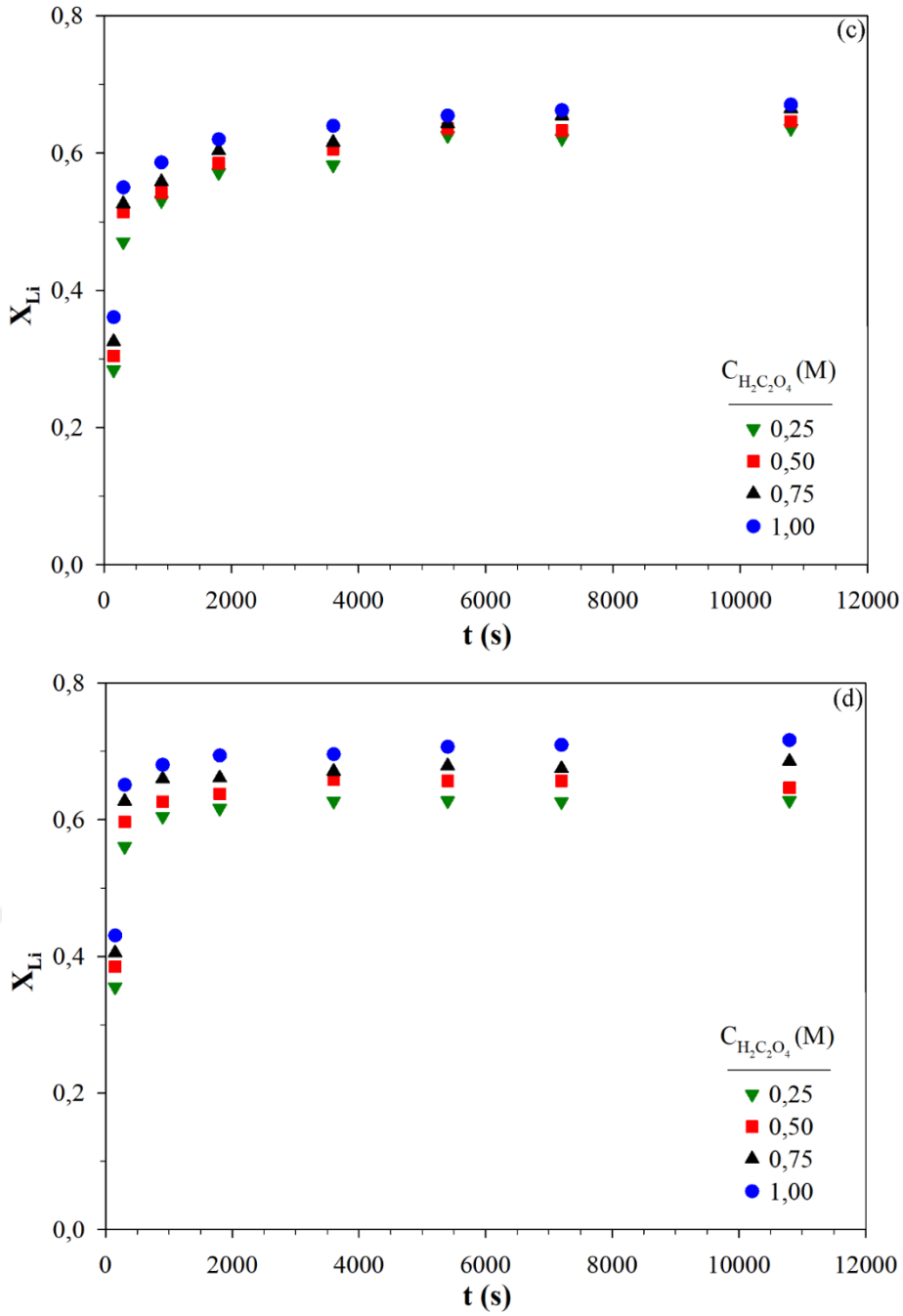


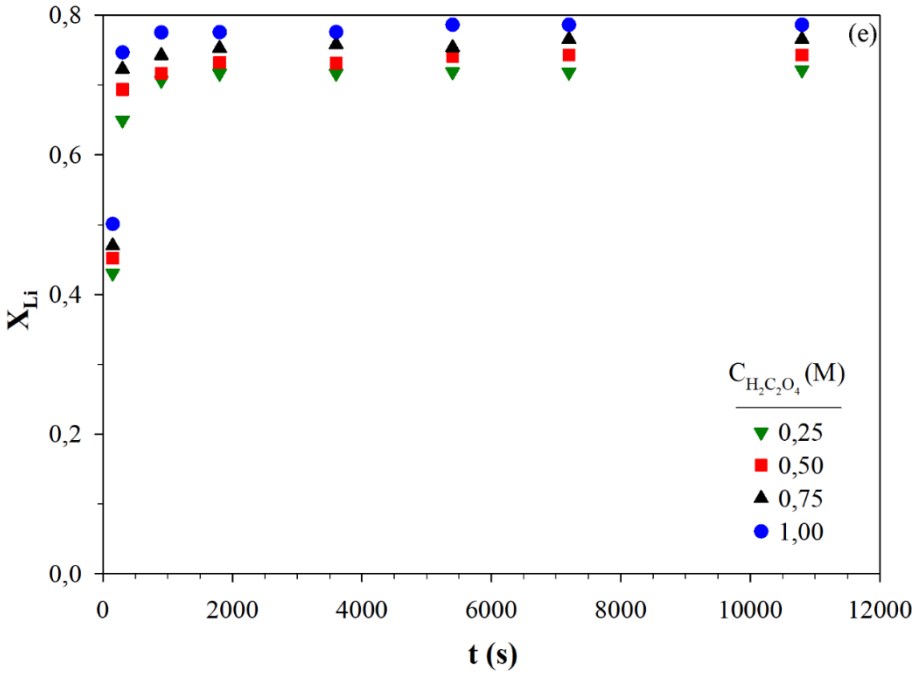
Şekil 4.5: Tane boyutunun lityum liç hızına etkisi.

4.2.3. $H_2C_2O_4$ Konsantrasyonu ve Sıcaklığın Katot Tozunun Liçine Etkisi

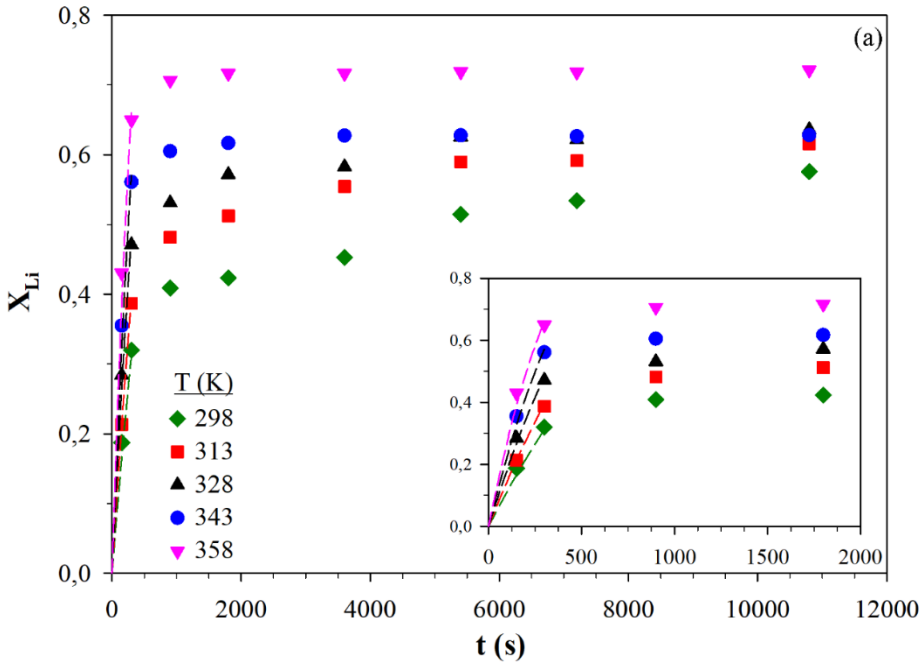
Katot tozunun liç hızına $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu ve sıcaklığın etkisinin belirlenmesi için -180+150 µm elek açıklığında toplanan 2,5 g numune kullanılarak 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklıklarda 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 M $H_2C_2O_4$ konsantrasyonlarında 500 mL asit çözeltisi ile 250 rpm karıştırma hızında 3 saat süre ile liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak X_{Li} – t (s) (Şekil 4.6-4.7), X_{Co} – t (s) (Şekil 4.8-4.9), X_{Mn} – t (s) (Şekil 4.10-4.11) ve X_{Ni} – t (s) (Şekil 4.12-4.13) grafikleri çizilmiştir.

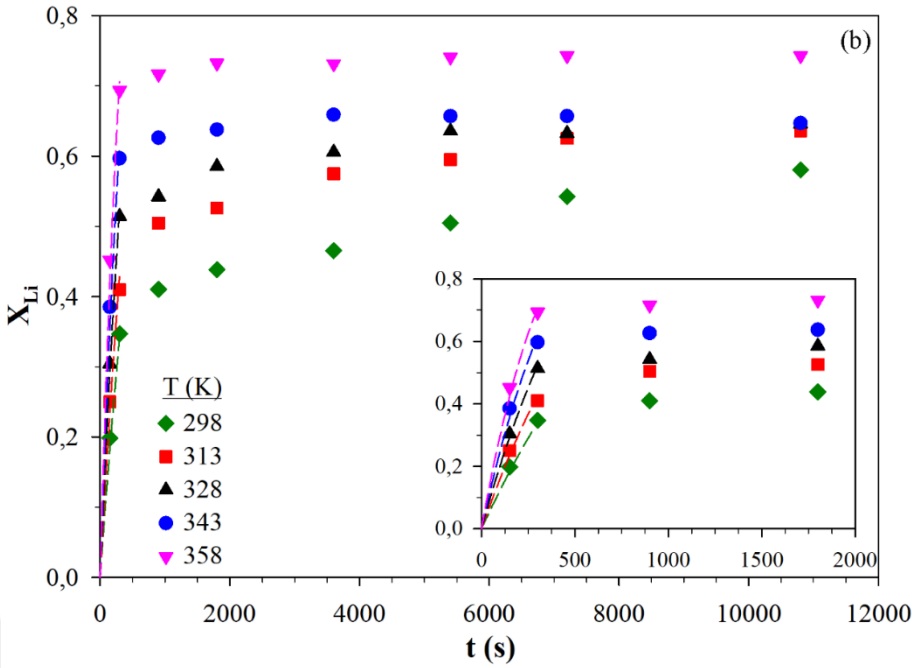


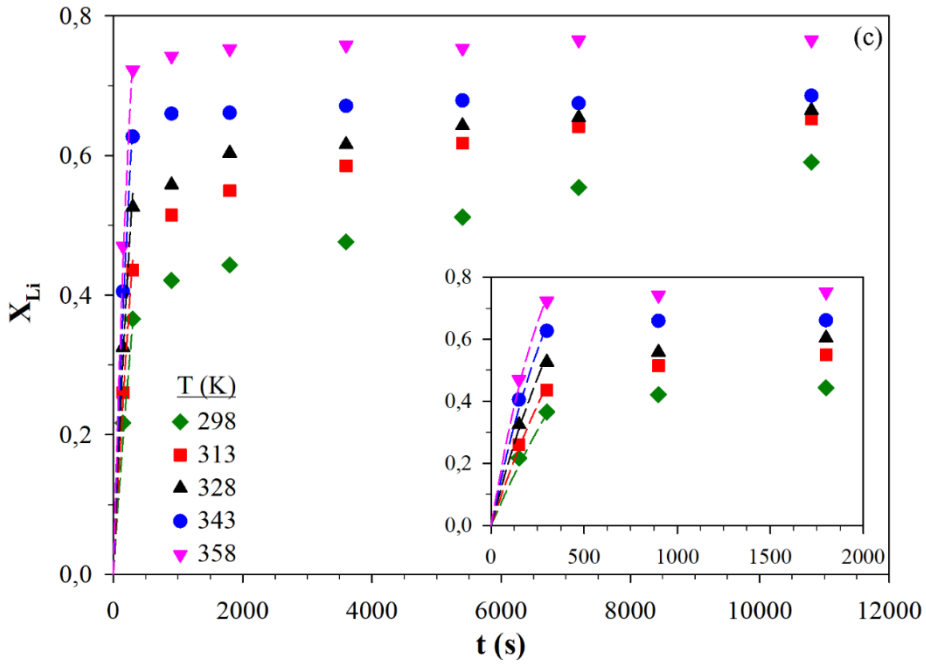

(c)
X_{Li}
t (s)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00
(d)
X_{Li}
t (s)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00

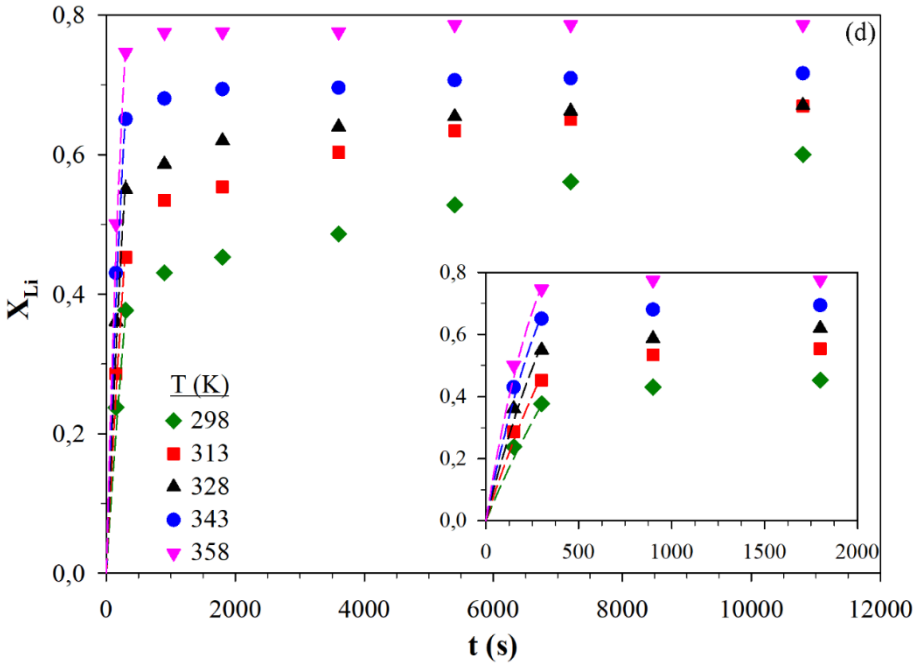


Şekil 4.6: $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun lityumun liç hızına etkisi [298 (a), 313 (b), 328 (c), 343 (d) ve 358 K (e)].

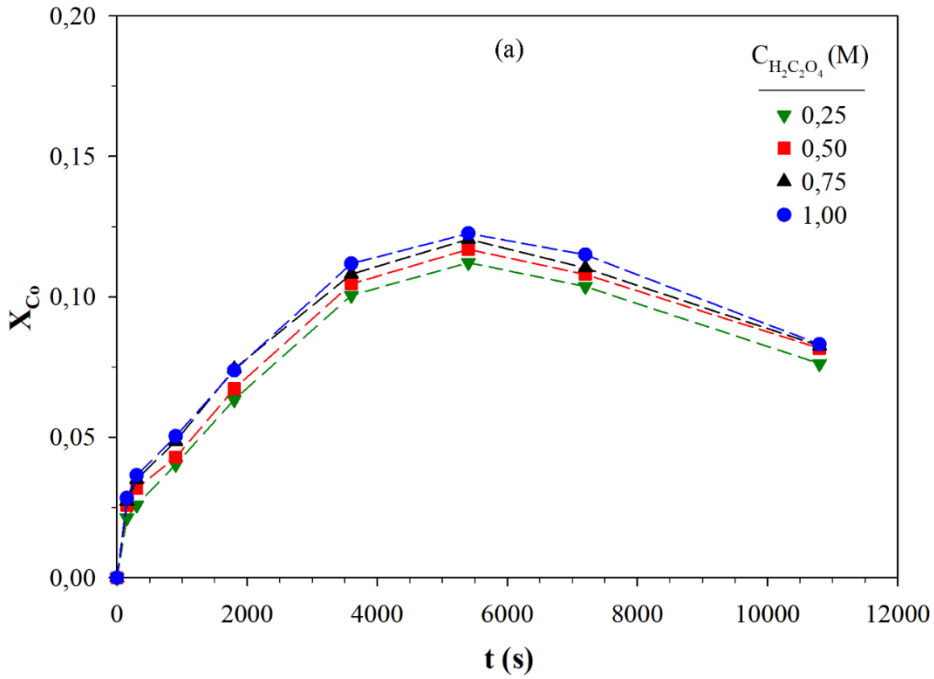


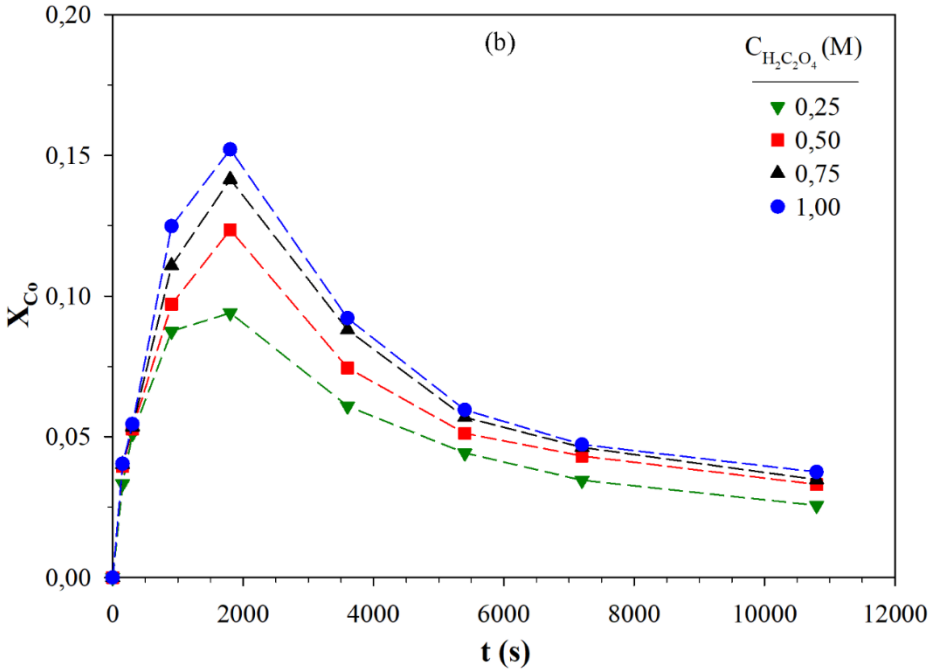

(b)
X_{Li}
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358

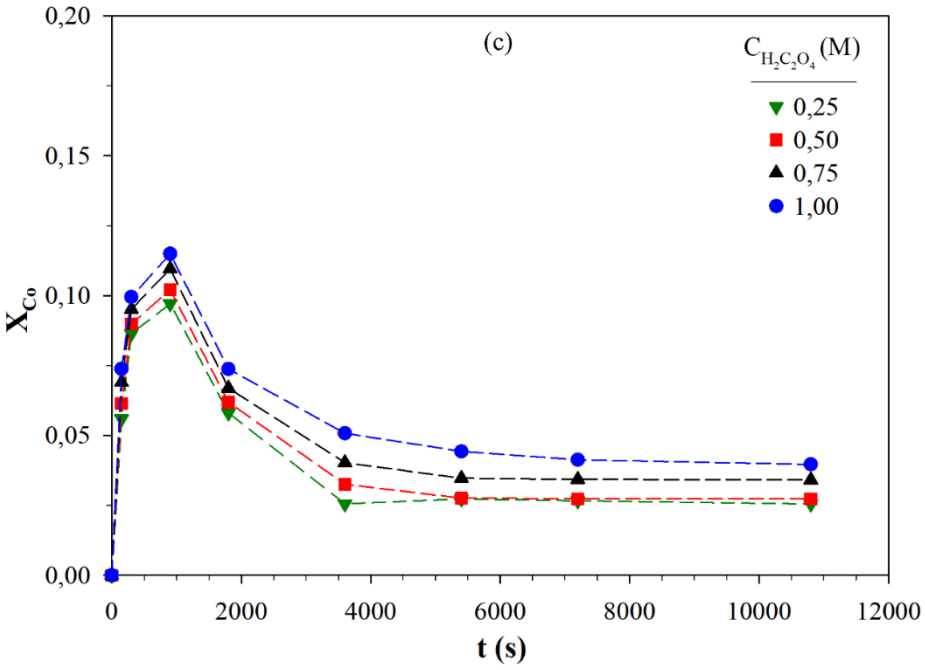

(c)
X_{Li}
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358

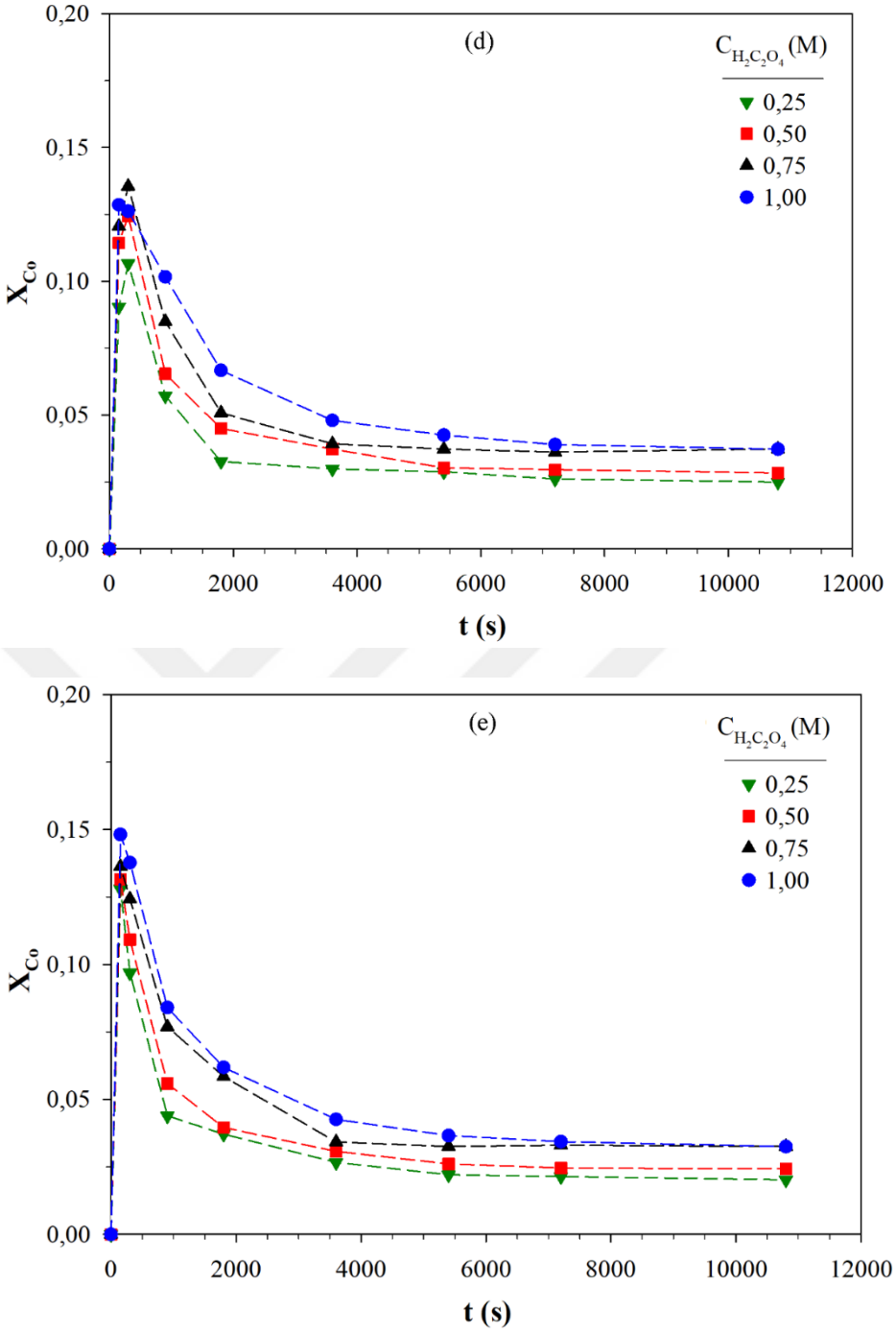


Şekil 4.7: Sıcaklığın lityumun liç hızına etkisi [0,25 (a), 0,5 (b), 0,75 (c) ve 1 (d) M $H_2C_2O_4$].

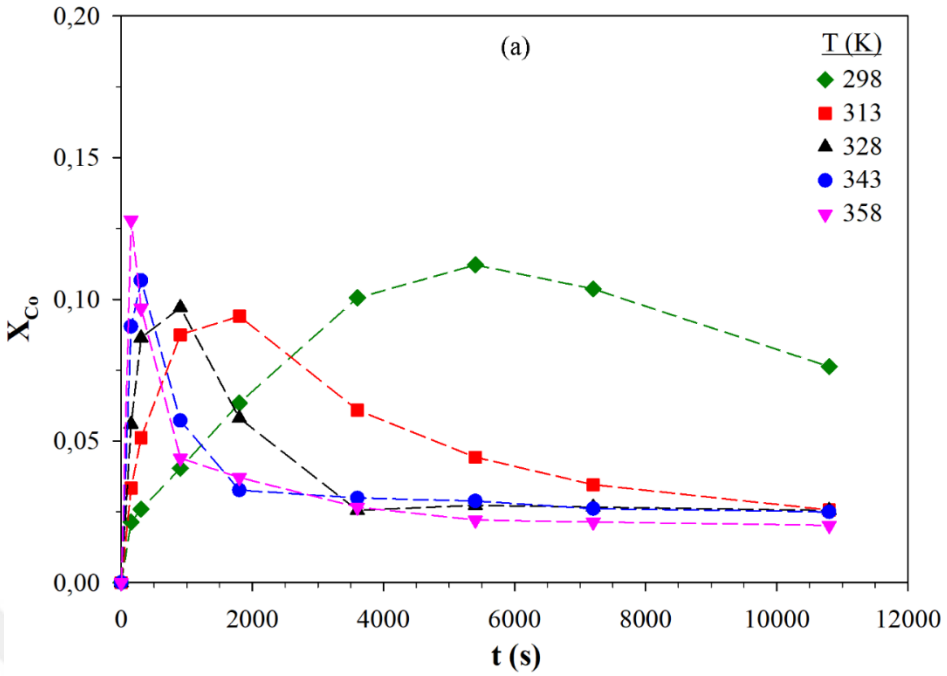


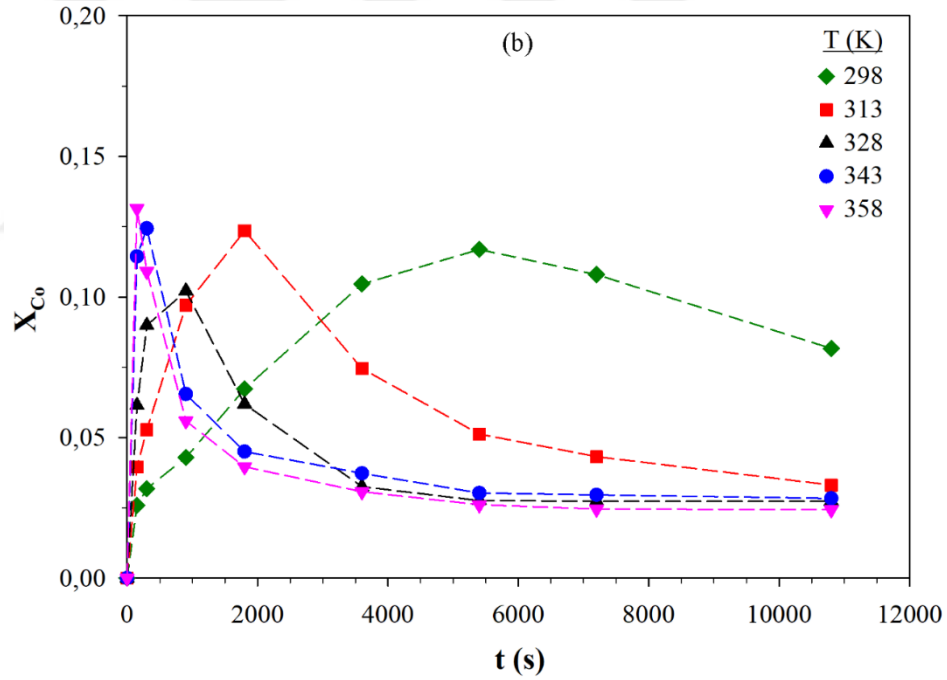

(b)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00
X_{Co}
0,00
0,05
0,10
0,15
0,20
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)

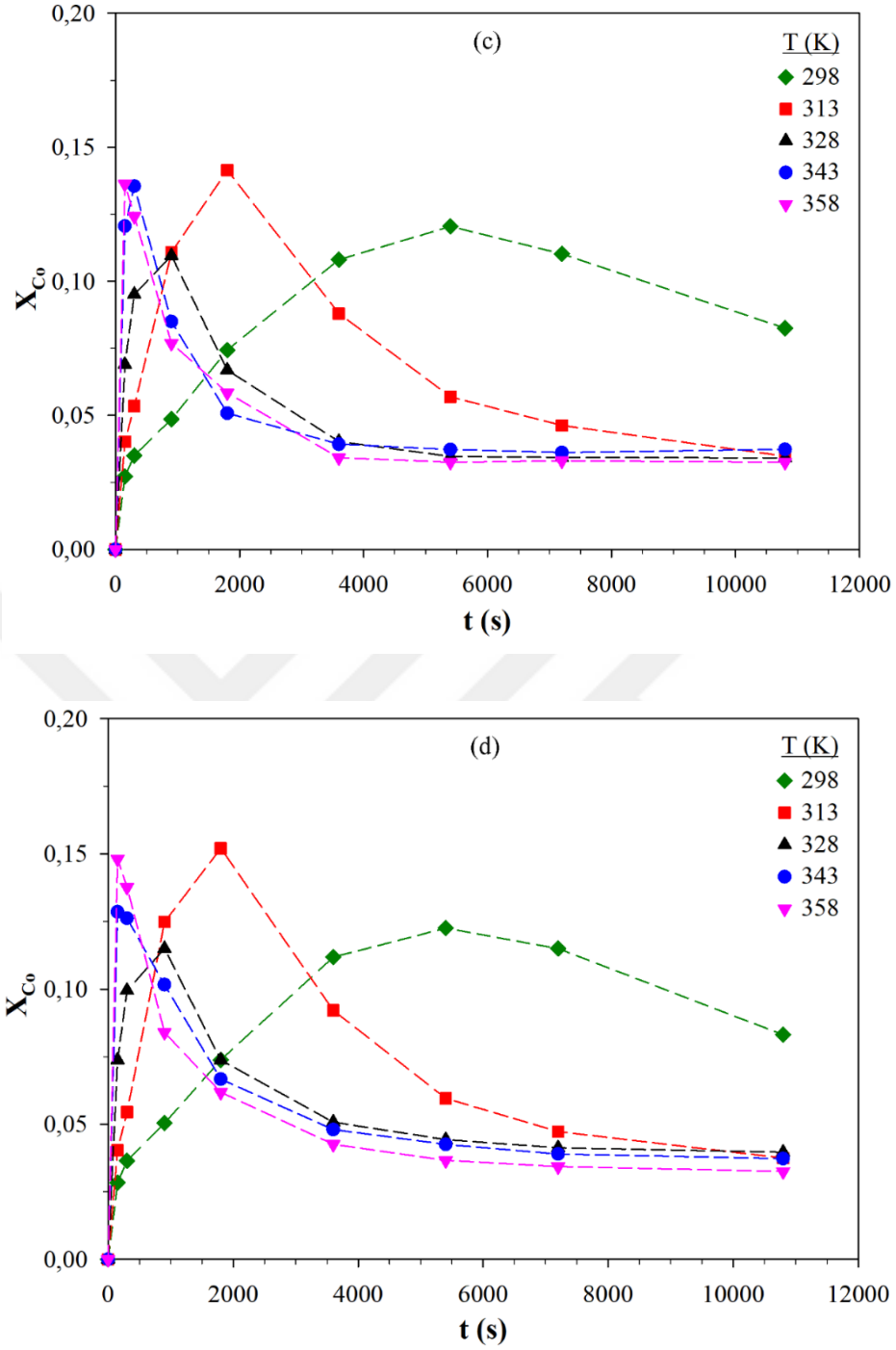

(c)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00
X_{Co}
0,00
0,05
0,10
0,15
0,20
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)



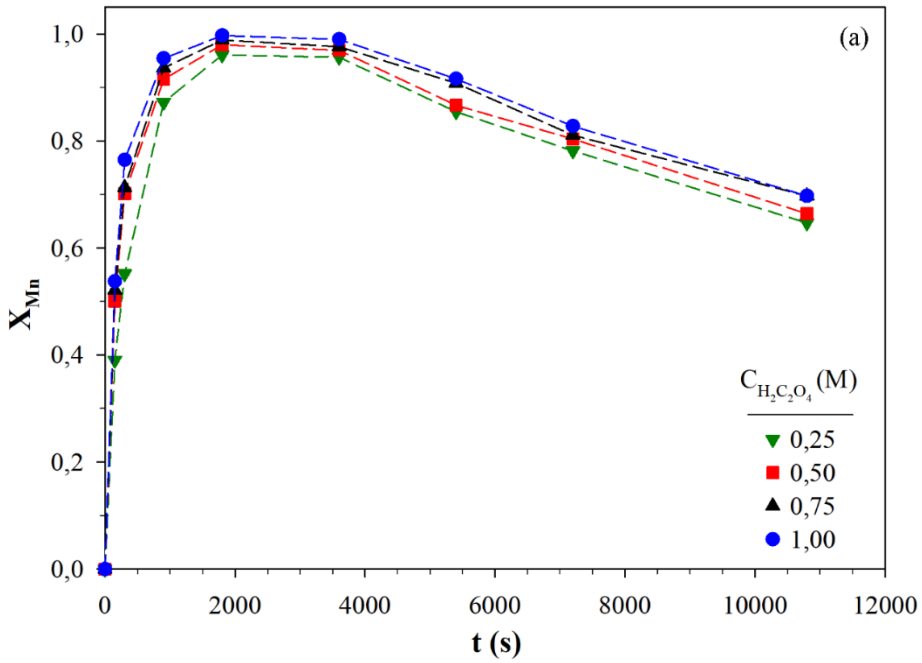
Şekil 4.8: $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun kobaltın liç hızına etkisi [298 (a), 313 (b), 328 (c), 343 (d) ve 358 K (e)].

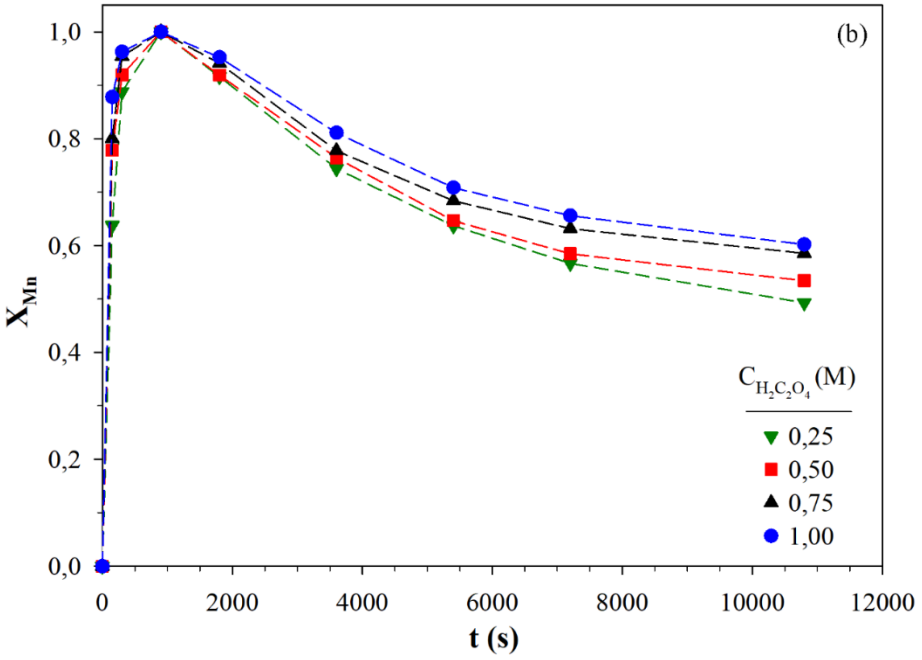

(a)
T (K)
298
313
328
343
358
X_{Co}
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)

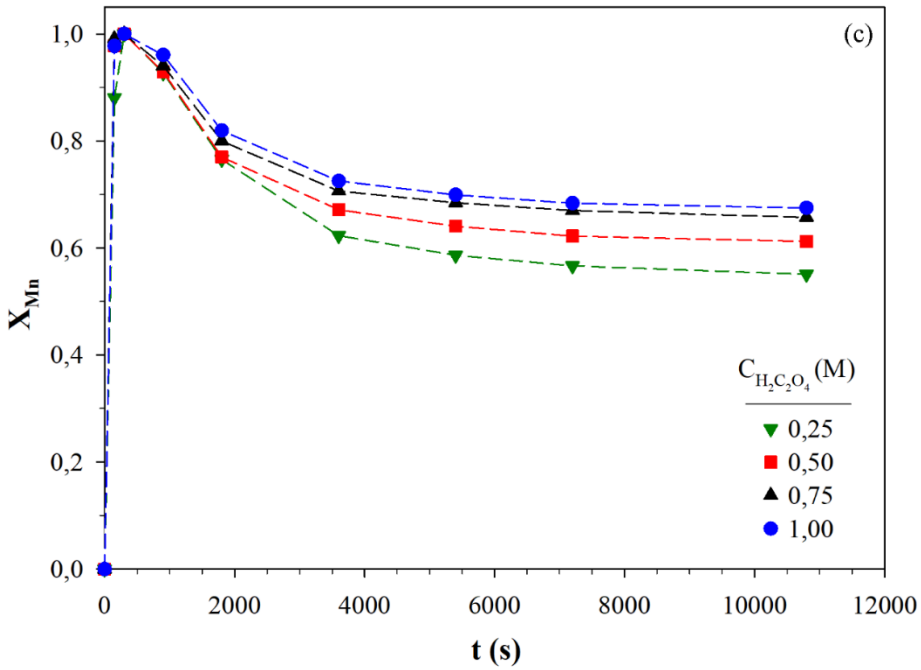

(b)
T (K)
298
313
328
343
358
X_{Co}
0,20
0,15
0,10
0,05
0,00
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)

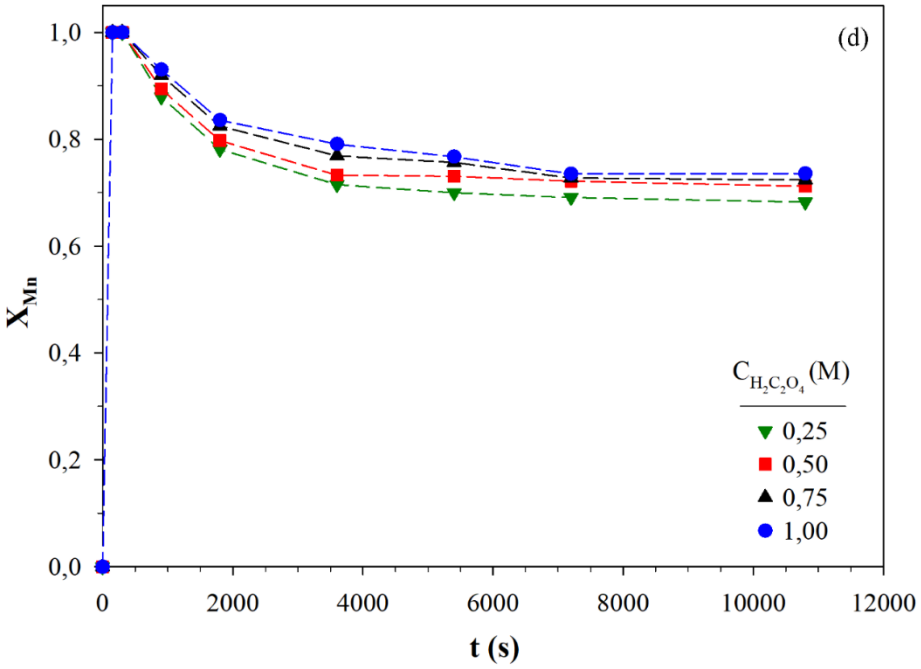


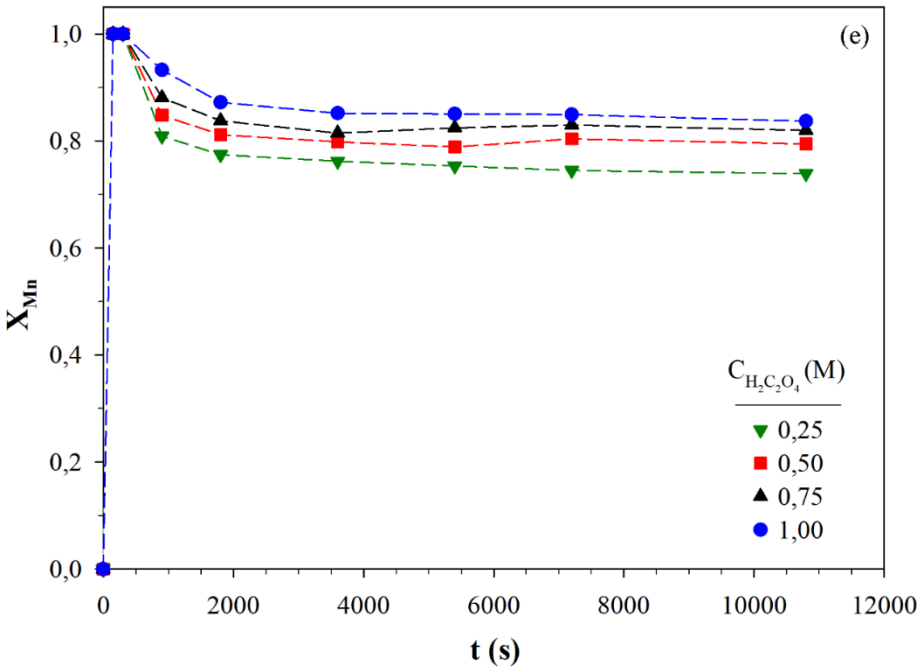
Şekil 4.9: Sıcaklığın kobaltın liç hızına etkisi [0,25 (a), 0,5 (b), 0,75 (c) ve 1 M $H_2C_2O_4$ (d)].


(a)
X_{Mn}
t (s)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00

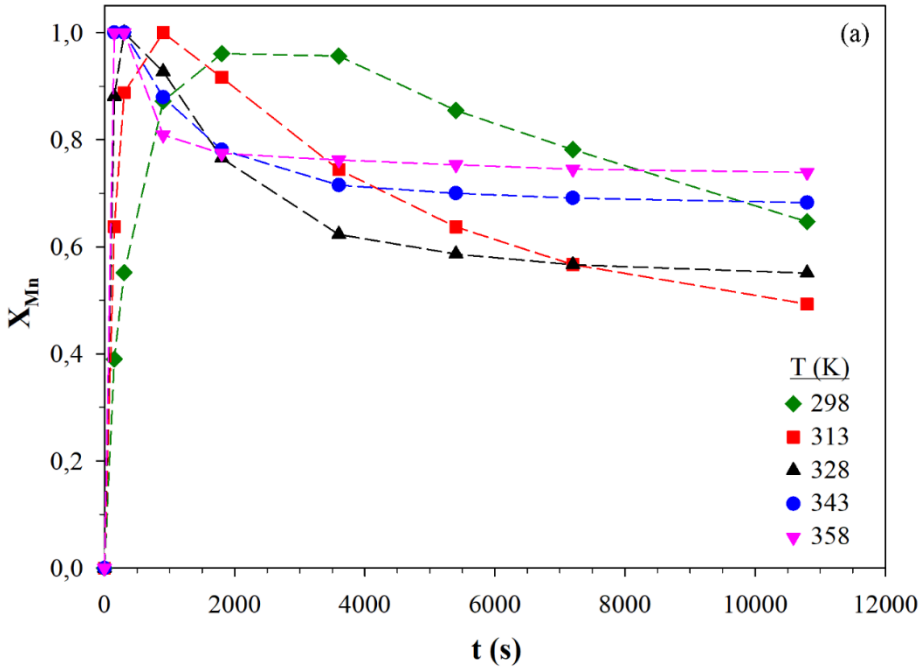

(b)
X_{Mn}
t (s)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00

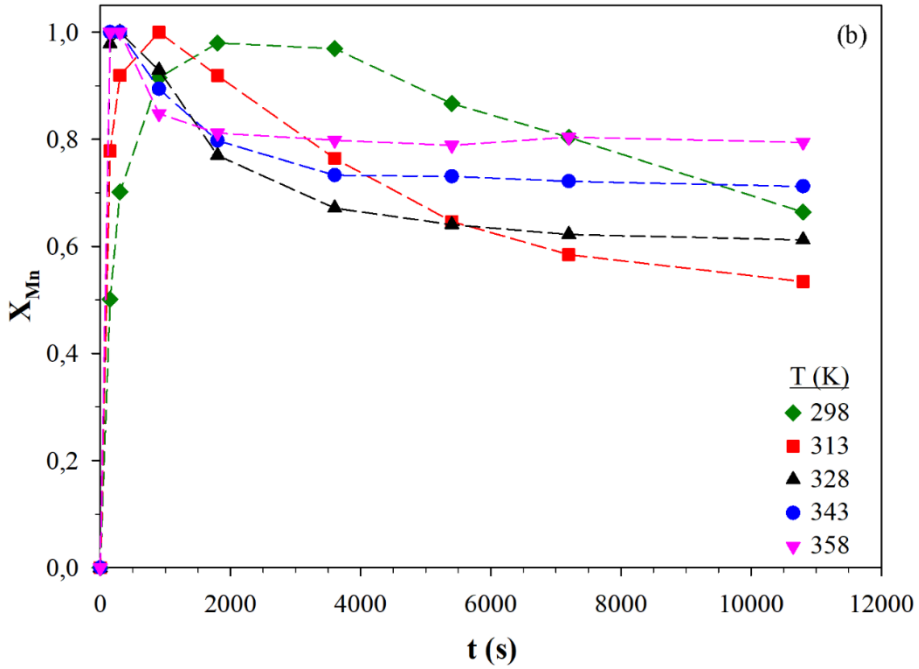

(c)
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
X_{Mn}
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00

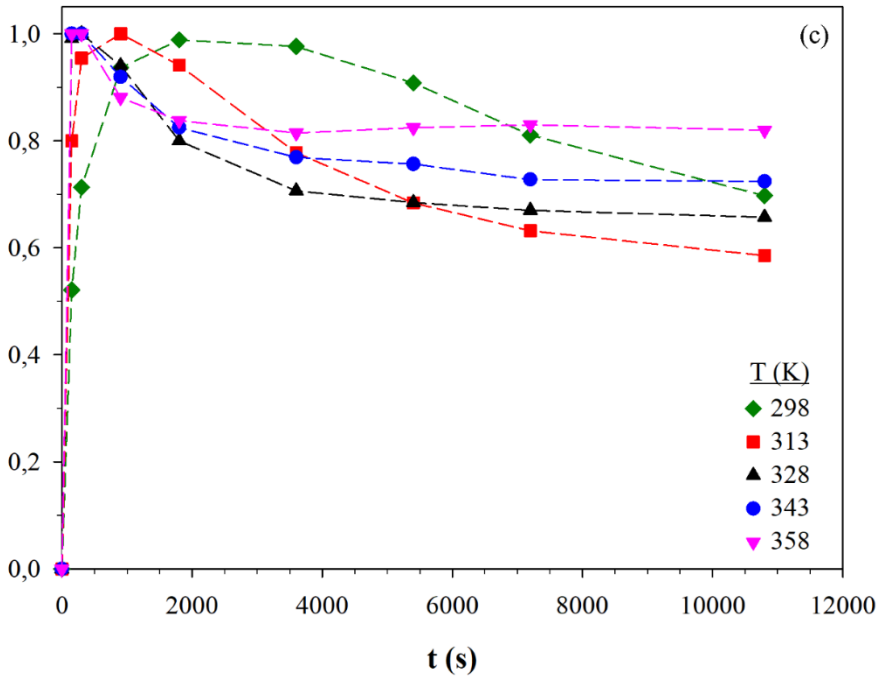

(d)
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
X_{Mn}
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00

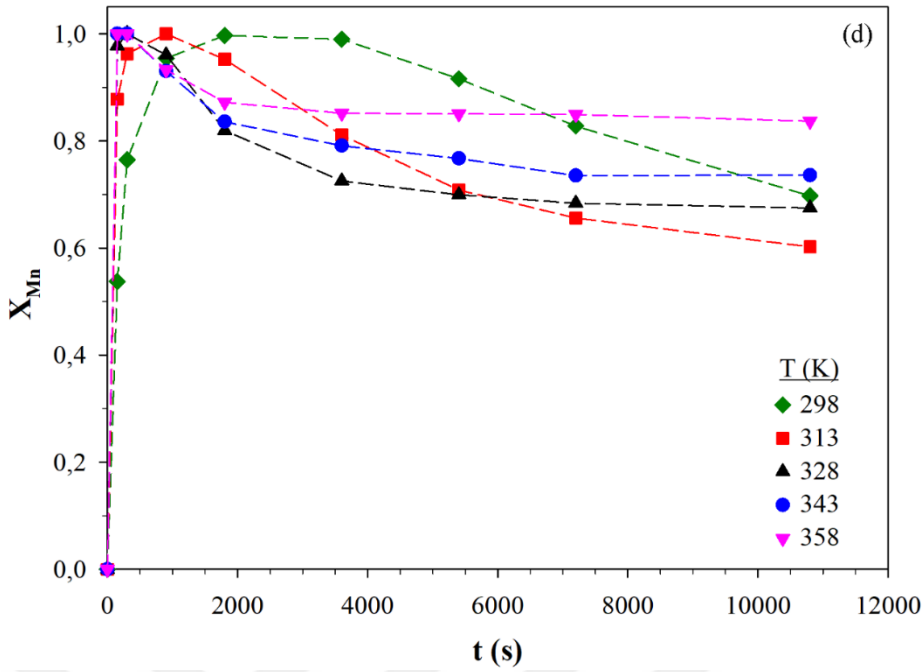


Şekil 4.10: $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun manganın liç hızına etkisi [298 (a), 313 (b), 328 (c), 343 (d) ve 358 K (e)].

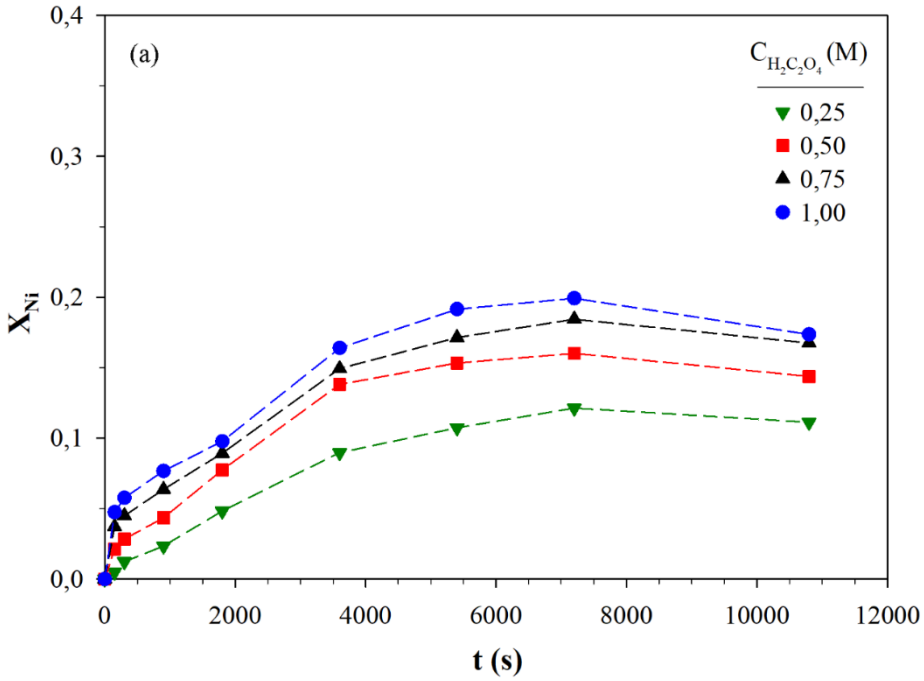


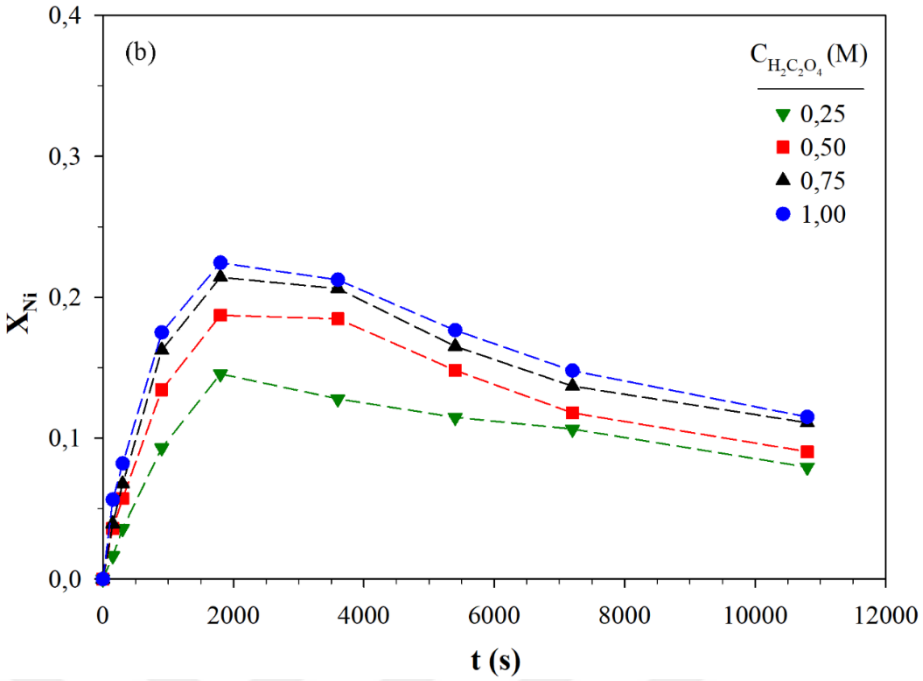

(b)
X_{Mn}
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358

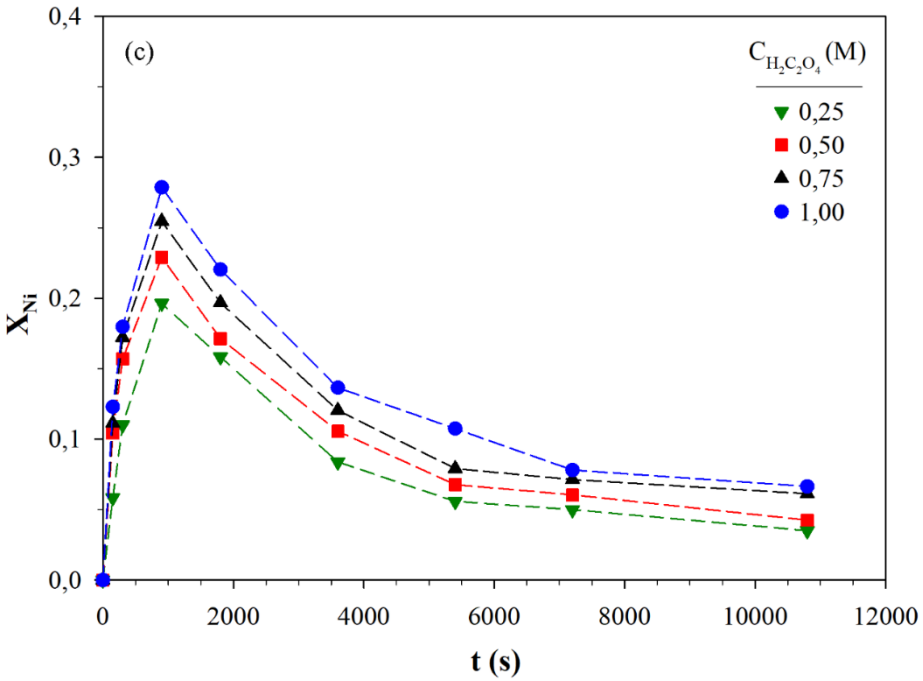

(c)
1,0
0,8
0,6
0,4
0,2
0,0
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)
T (K)
298
313
328
343
358

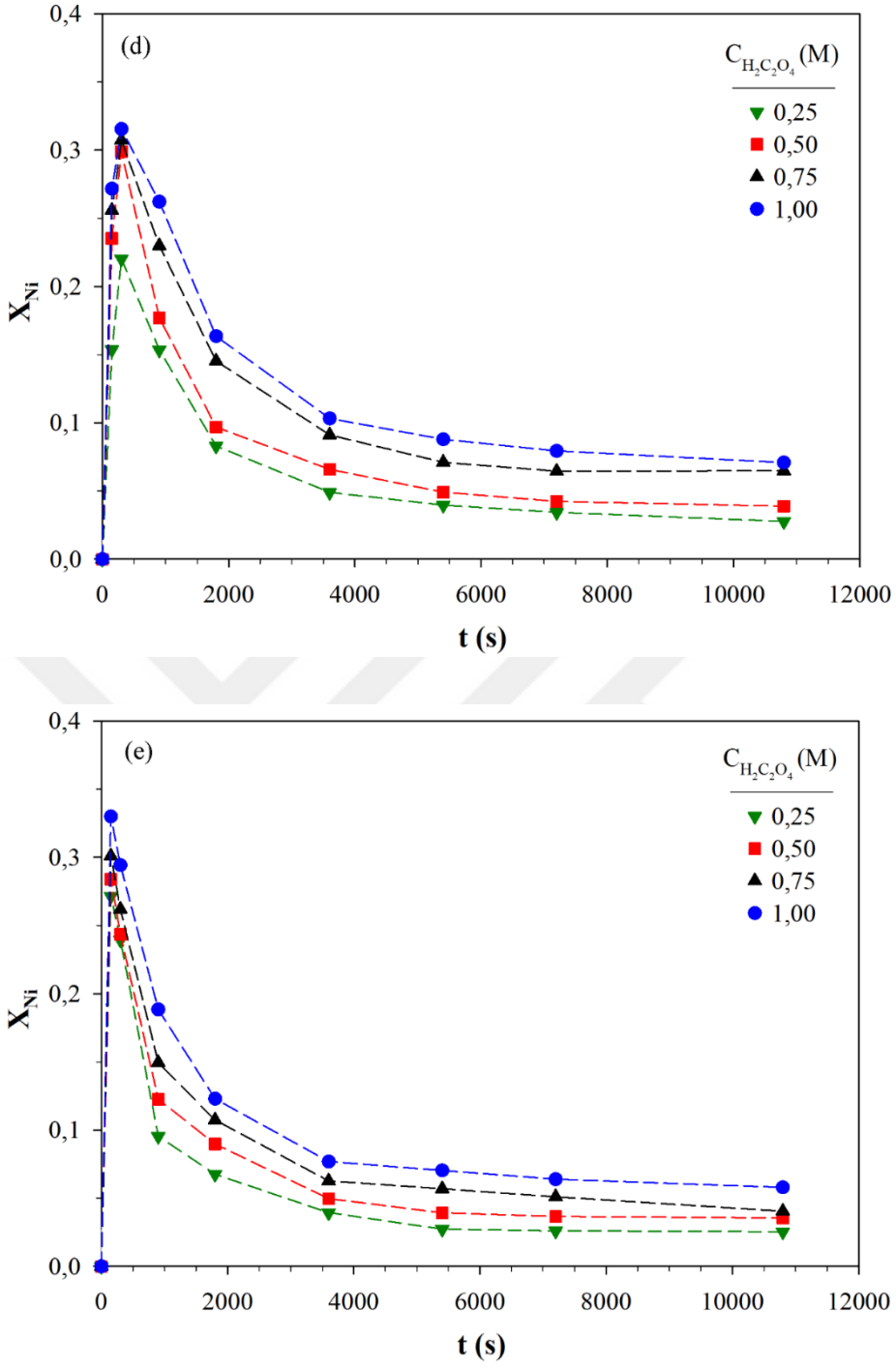


Şekil 4.11: Sıcaklığın manganın liç hızına etkisi [0,25 (a), 0,5 (b), 0,75 (c) ve 1 M $H_2C_2O_4$ (d)].

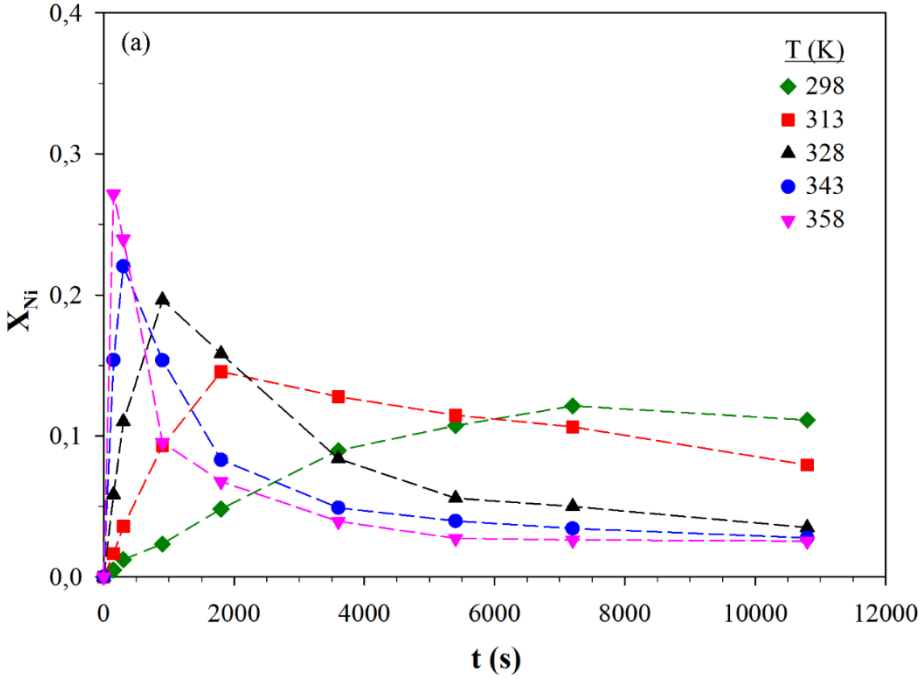


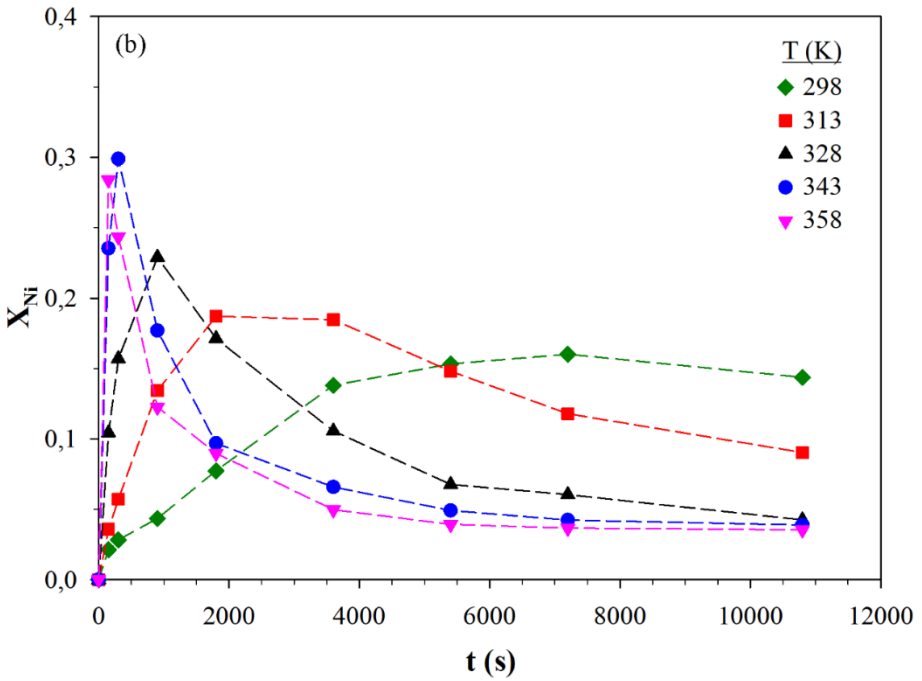

(b)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00
X_{Ni}
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)

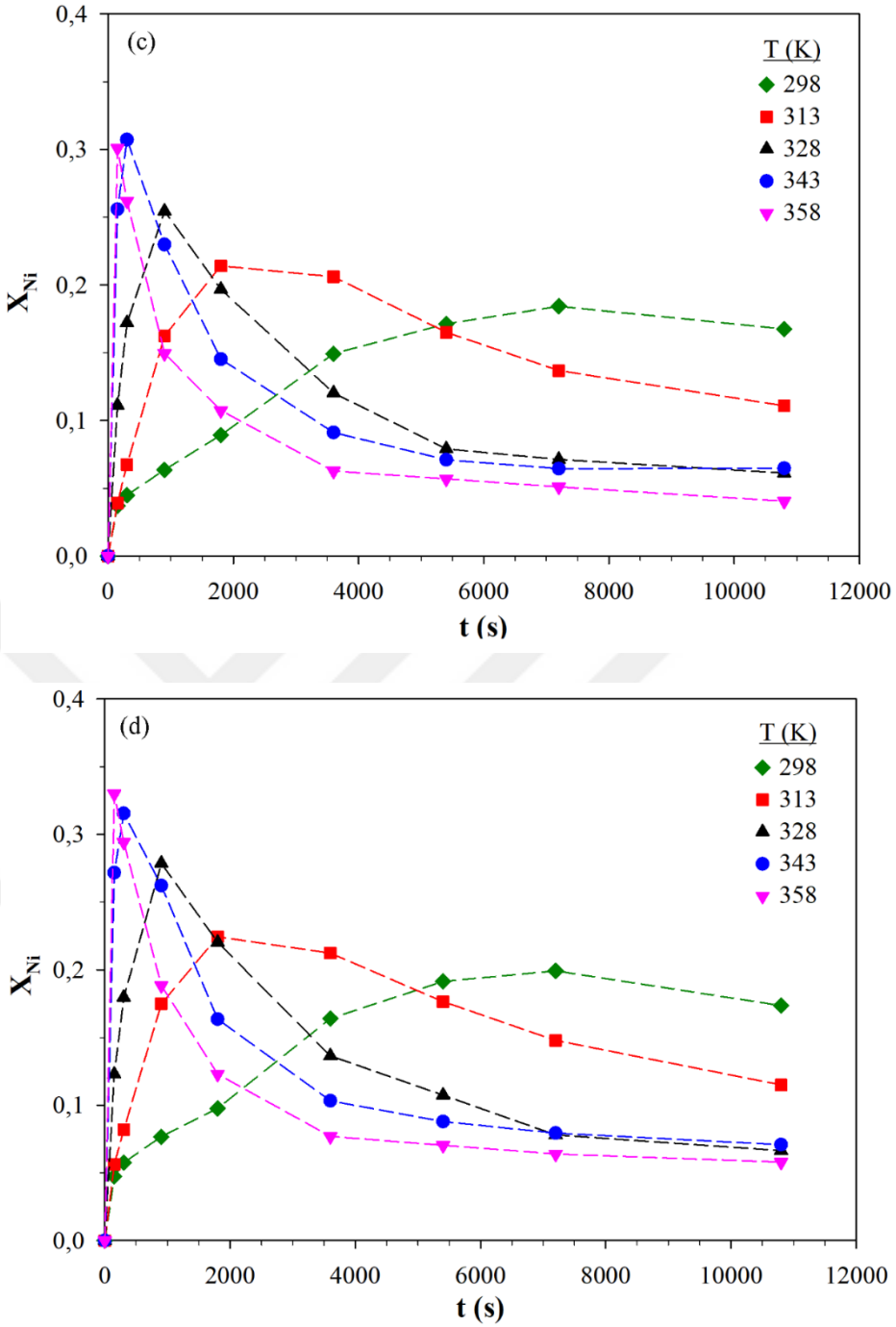

(c)
$C_{H_2C_2O_4}$ (M)
0,25
0,50
0,75
1,00
X_{Ni}
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)



Şekil 4.12: $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun nikelin liç hızına etkisi [298 (a), 313 (b), 328 (c), 343 (d) ve 358 K (e)].


(a)
T (K)
298
313
328
343
358
X_{Ni}
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)


(b)
T (K)
298
313
328
343
358
X_{Ni}
0,0
0,1
0,2
0,3
0,4
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
t (s)

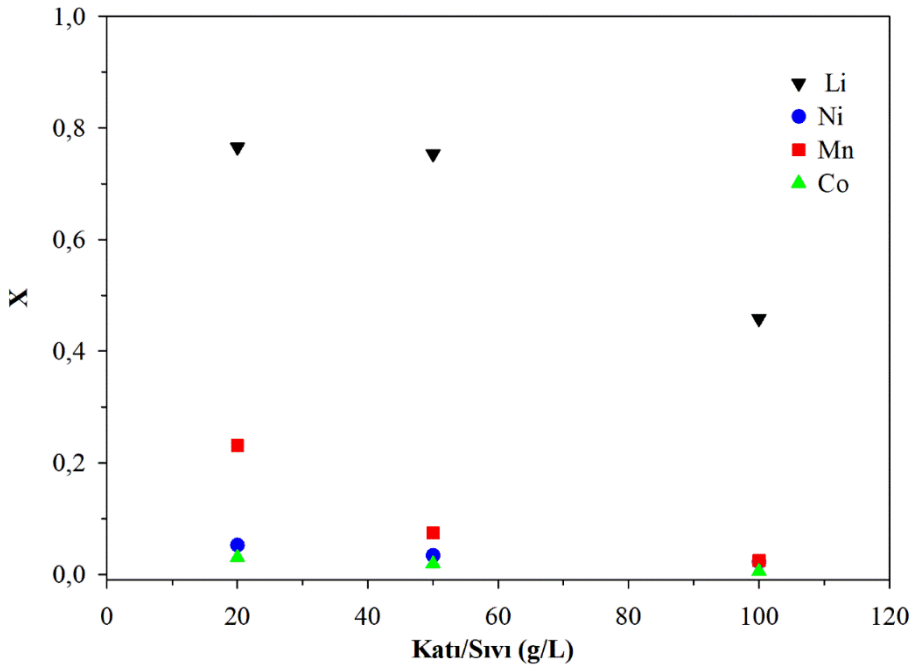


Şekil 4.13: Sıcaklığın nikelin liç hızına etkisi [0,25 (a), 0,5 (b), 0,75 (c) ve 1 M $H_2C_2O_4$ (d)].

4.2.4. Katı Sıvı Oranının Katot Tozunun Liçine Etkisi

Katot tozunun liç hızına katı/sıvı oranının etkisinin belirlenmesi için 20, 50 ve 100 g/L katı/sıvı oranlarında -180+150 µm elek açıklığında toplanan numune kullanılarak 358 K sıcaklıklarda 1 M $H_2C_2O_4$ konsantrasyonlarında 500 mL asit çözeltisi ile 250 rpm karıştırma hızında 3 saat

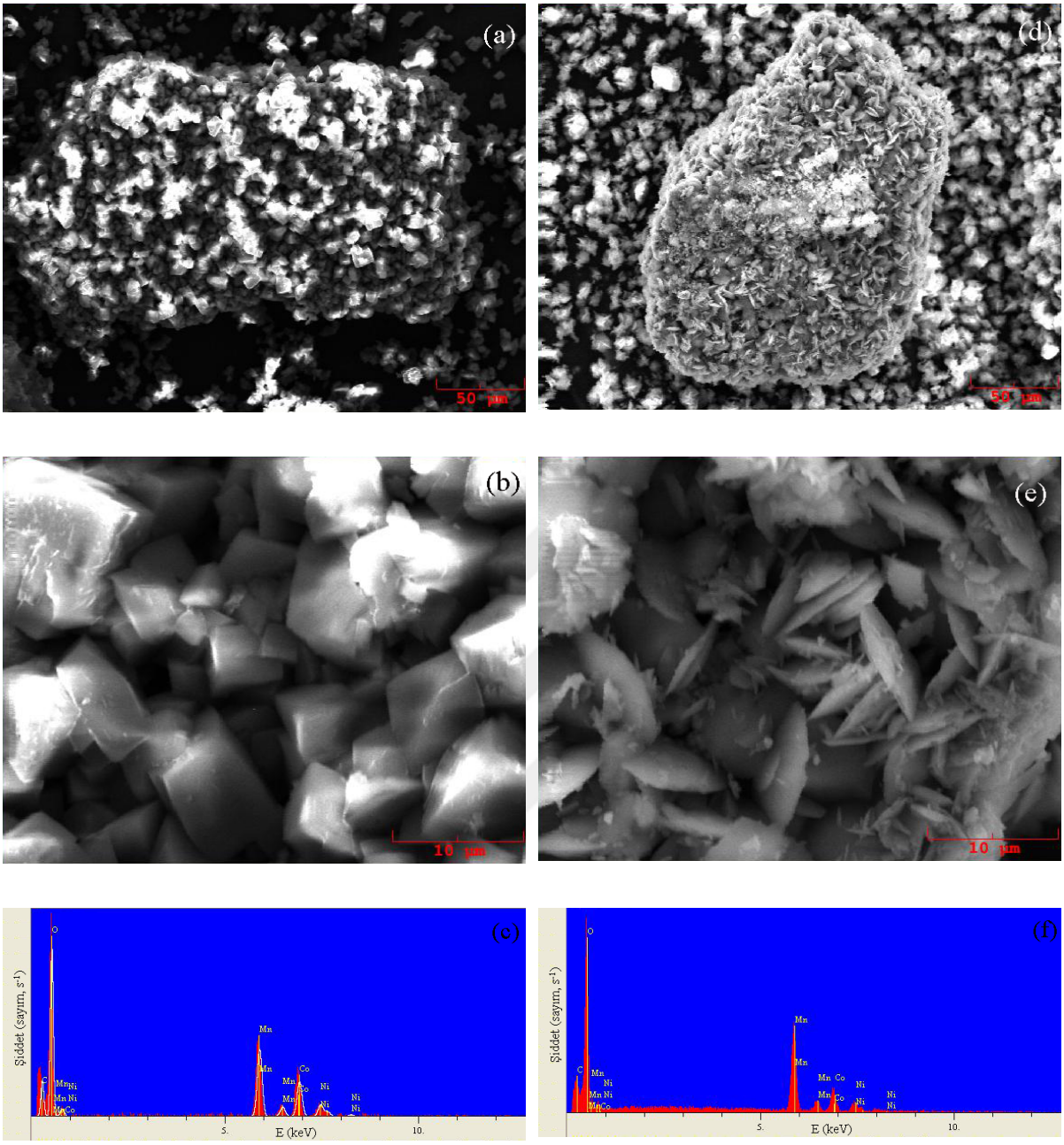
süre ile liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler kullanılarak Li, Co, Mn ve Ni için X – t (s) grafiği çizilmiştir (Şekil 4.14).



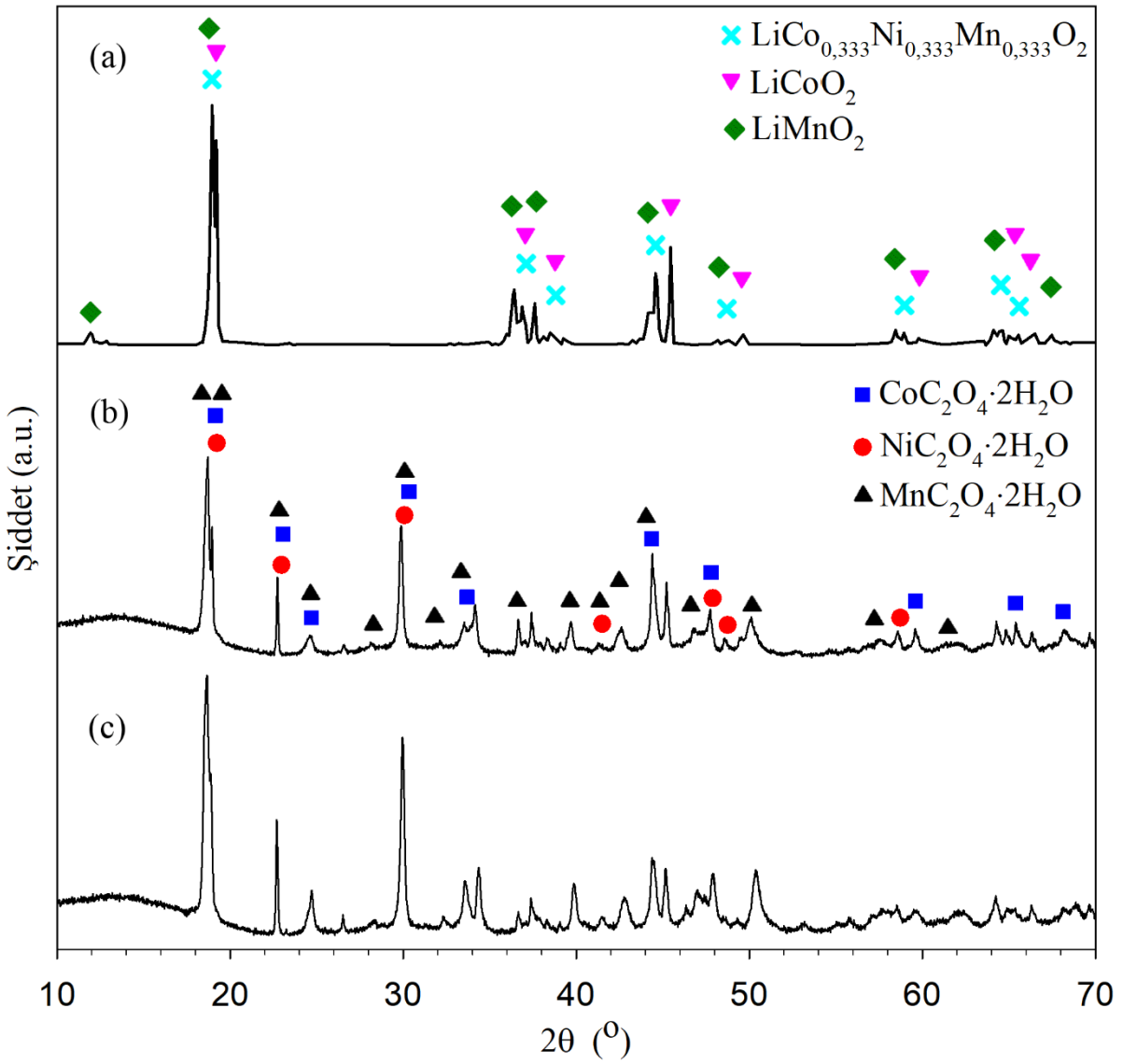
Şekil 4.14: Katı/sıvı oranın katot tozunun liç hızına etkisi.

4.2.5. Liç Artıklarının Karakterizasyonu

-180+150 µm elek açıklığında toplanan 2,5 g numune kullanılarak 500 mL asit çözeltisi ile 250 rpm karıştırma hızında 3 saat süre 1 M $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu, 358 K sıcaklıkta ve 0,25 M $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu, 298 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen liç artıklarına ait SEM-EDS ve XRD analizi sonuçları sırasıyla Şekil 4.15 ve 4.16'da gösterilmiştir.



Şekil 4.15: Liç artıklarına ait SEM (1 M $H_2C_2O_4$, 358 K: a ve b– 0,25 M $H_2C_2O_4$, 298 K: d ve e)-EDS (1 M $H_2C_2O_4$, 358 K: c – 0,25 M $H_2C_2O_4$, 298 K: f) analizi. **(**1 M $H_2C_2O_4$, 358 K: a, b ve c – 0,25 M $H_2C_2O_4$, 298 K: d, e ve f).



Şekil 4.16: Katot tozu ve liç artıklarına ait XRD analizi (a: Katot tozu, b: 0,25 M $H_2C_2O_4$, 298 K, c: 1 M $H_2C_2O_4$, 358 K).

5. TARTIŞMA

5.1. LİÇ DENEYLERİNDE KULLANILAN KATOT TOZUNUN KARAKTERİZASYONU

Mekanik yöntemle katot tozunu alüminyum folyodan ayırmak çok zor olduğundan katot tozunu içeren alüminyum folyo 5 M NaOH çözeltisi içinde tamamen çözündürülmüştür. Elde edilen çözelti Gooch (G-4) krozeden süzülerek katot tozu çözünmüş olan alüminyumdan ayılmıştır. Katot tozunun yüzeyinde kalan sodyum hidroksit ve alüminyum miktarını en aza indirmek için katot tozu destile su ile defalarca yıkanmıştır. Elde edilen katot tozu çok geniş tane boyut aralığındaki partiküllerden oluştuğundan liç kinetiğinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneylerde kullanılması mümkün değildir. Kuru eleme işlemi sırasında büyük partiküllerin yüzeyine tutunan çok küçük boyutlu partiküllerin ayrılması mümkün olmamaktadır. Suda çözünen fazların bulunmadığı durumlarda yaş eleme işlemi daha iyi sonuç vermektedir. Bundan dolayı daha dar tane boyut aralığındaki katot tozu elde etmek için yaş eleme işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda katot tozu Tablo 4.1'de görüldüğü gibi -53, -90+53, -125+90, -150+125 ve -180+150 μm elek açıklıklarında toplanmıştır.

Katot tozunun kimyasal bileşiminin belirlenmesi için sodyum peroksit eritiş yöntemi kullanılmıştır. Katot tozu 500 °C sıcaklıkta oldukça reaktif olan sodyum peroksit ile reaksiyona girerek HCl çözeltisinde çözünebilir hale gelmektedir. Bu işlem için alümina kroze yerine platin kroze kullanılmıştır. Sodyum peroksit alümina kroze ile reaksiyona girerek bir miktar alüminanın çözünmesine neden olabilmektedir. Alüminyum folyodan katot tozuna geçebilecek alüminyum miktarının doğru bir şekilde belirlemesi için platin kroze kullanılmıştır. Katot tozunun kimyasal bileşiminin belirlenmesi için üç farklı numune alınarak eritiş işlemine tabi tutulmuş ve elde edilen çözeltilerin kimyasal bileşim ICP-OES cihazında belirlenmiştir. Üç farklı deney sonucunda elde edilen sonuçların aritmetik ortalaması alınarak katot tozunun kimyasal bileşimi belirlenmiştir (Tablo 4.2). Katot tozu ağırlıkça %4,29 Li, 28,39 Mn, 5,83 Ni ve 13,67 Co içermektedir. Ayrıca katot tozunda %3,19 Al bulunduğu belirlenmiştir. Katot tozunun NaOH çözeltisinde çözünmüş alüminyumun tamamının ayrılması mümkün olmamıştır.

Yaş eleme sonrası dört farklı tane boyut aralığında elde edilen katot tozuna ait SEM analizi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Tane boyut dağılımlarının homojen olduğu ve partiküller etrafında tutunmuş çok küçük taneli partiküllerin olmadığı görülmektedir.

Liç deneylerinde kullanılan katot tozunun tane boyut dağılımı Şekil 4.2' de gösterilmiştir. Ortalama tane boyutu 230 μm olarak belirlenmiştir. Liç kinetiği ile ilgili yapılan hesaplamalarda bu değer kullanılmıştır. Span değerinin 1'e yakın olması tane boyut dağılımının homojen olduğu göstermektedir. D (10), D (50) ve D (90) değerleri 28,3, 213 ve 419 μm olarak belirlenmiştir.

Katot tozuna ait XRD analizi sonucu Şekil 4.3'te görülmektedir. Katot tozunun $LiCo_{0,333}Ni_{0,333}Mn_{0,333}O_2$ (ICDD 96-400-2444), $LiCoO_2$ (ICDD 01-082-0340) ve $LiMnO_2$ (ICDD 96-151-4010) fazları içerdiğini ve NMC111 tipindeki katot tozuna ait karakteristik pikleri içerdiği görülmektedir.

5.2. KATOT TOZUNUN OKZALİK ASİT İÇEREN ÇÖZELTİLERDE LİÇİ

5.2.1. Karıştırma Hızının Katot Tozunun Liçine Etkisi

Karıştırma hızı liç kinetiği ile ilgili yapılan çalışmalarda en önemli parametrelerden birini oluşturmaktadır. Karıştırma hızının gerekenden yavaş olması durumunda partiküllerin etrafında oluşan sıvı film tabakasının etkisi nedeniyle liç hızı yavaş olmaktadır. Yüksek hızlarda gerçekleştirilen karıştırma hızlarında partiküller vorteks etkisi ile reaktörün kenarlarına savrulmakta ve sıvı reaktanla katı partiküllerin teması azalmaktadır. Karıştırma hızının katot tozunun $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki liç hızına etkisini incelemek için 200, 250 ve 300 rpm karıştırma hızlarında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi artan karıştırma hızı ile birlikte X_{Li} artmaktadır. Karıştırma hızının 200 rpm den 250 rpm e çıkarılması X_{Li} değerini %4 civarında artırırken, 250 rpm den 300 rpm'e çıkarılması % 1'in altında artırmaktadır. Karıştırma hızının 300 rpm in üzerine çıkarılması vorteks oluşumuna neden olduğundan 300 rpm den yüksek karıştırma hızlarını ile deneyler geçekleştirilmemiştir. Katot tozunun liçi için en uygun karıştırma hızı 250 rpm olarak seçilmiştir ve sonraki deneylerde bu karıştırma hızı kullanılmıştır.

5.2.2. Tane Boyutunun Katot Tozunun Liçine Etkisi

Tane boyutunun katot tozunun liç hızına etkisinin belirlenmesi için 4 farklı elek açıklığında toplanan katot tozu ile liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Artan elek açıklığı ile birlikte -90+53, -125+90, -150+125 ve -180+150 μm X_{Li} değeri sırasıyla 0,84, 0,83, 0,81 ve 0,79' a düşmektedir (Şekil 4.5). Beklendiği gibi artan tane boyutu ile birlikte çözünen lityum miktarı azalmaktadır. Tane boyutunun liç hızına çok önemli etkisinin olmaması ve büyük tane boyut aralığındaki

katot tozunun liç hızının daha yavaş olmasından dolayı liç kinetiği ile ilgili yapılan deneylerde -180+150 μm elek açıklığında toplanan katot tozu kullanılmıştır.

5.2.3. $H_2C_2O_4$ Konsantrasyonunun Katot Tozunun Liçine Etkisi

Şekil 4.6'da gösterilen X_{Li} – t diyagramlarından X_{Li} değerinin ilk 15 dakikalık liç süresi boyunca hızlı bir şekilde arttığı daha sonra bu artışın yavaşladığı görülmektedir. $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun 0,25 M'dan 1 M'a artışı Li çözünme davranışı üzerinde benzer şekilde artışa neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda (Şekil 4.6 a ve b) artış yavaş bir şekilde sürerken, 328 K'nin üzerinde sıcaklıklarda (Şekil 4.6 c-e) X_{Li} değeri hemen hemen sabit kalmaktadır. Katot tozu üzerinde oluşan okzalat tabakası X_{Li} değerinin 1'e ulaşmasını engellemektedir. Artan $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu ile birlikte X_{Li} değeri artmakla birlikte yüksek sıcaklıklarda X_{Li} değerinin konsantrasyona bağımlılığı biraz daha fazla olmaktadır (Şekil 4.7 a-d). 0,25 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 298 ve 358 K sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen X_{Li} değerleri sırasıyla 0,58 ve 0,72 olurken 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 298 ve 358 K de sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde elde edilen X_{Li} değerleri sırasıyla 0,60 ve 0,79 olmuştur.

Kobaltın liç çözeltilerindeki çözünme davranışı lityumdan farklı olmaktadır. Artan $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunu ile birlikte bütüne deneylerde X_{Co} değerinin arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.8 a-e). Çözünen kobalt okzalik asit ile raksiyona girerek liç deneylerinin gerçekleştirildiği şartlarda çözünmeyen $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ bileşiğini oluşturmaktadır. Ayrıca katot tozu üzerinde oluşan okzalat tabakası liç reaksiyonlarının yavaşlamasına ve durmasına neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ oluşum hızının daha yavaş olduğu, 343 ve 358 K de ise oldukça hızlı olduğu belirlenmiştir (Şekil 4.9 a-d). 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde X_{Co} değerini 2,5 dakikalık liç süresinde yaklaşık 0,15 değerine ulaşmakta ve sonra hızla azalarak 60. Dakikada 0,04 civarına düşmekte ve 3 saatlik deney sonucuna kadar yaklaşık olarak sabit kalmaktadır (Şekil 4.9 d).

Nikelin çözünme davranışı kobalta benzer şekilde olmaktadır. Artan $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu ile birlikte X_{Ni} değeri belli bir maksimum değer kadar atmakta daha sonra azalmaktadır (Şekil 4.10). Bu azalma 298 ve 313 K sıcaklıklarda (Şekil 4.10 a-b) yavaş bir şekilde olurken, 328 K' nin üzerindeki sıcaklıklarda çok hızlı olmakta ve belli bir değerde deney süresince yaklaşık olarak sabit kalmaktadır (Şekil 4.10 c-e). 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde (Şekil 4.11 d) elde edilen maksimum X_{Ni} değeri 0,33'tür. X_{Ni} değeri maksimum değerden deney sonucunda 0,06'ya düşmektedir. Liç deneyleri sırasında çözünen nikel hızlı bir şekilde okzalik asit ile reaksiyona girerek $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$ olarak çökmektedir.

Kobalt okzalata benzer şekilde katot tozu partiküllerinin etrafında oluşan nikel okzalat liç reaksiyonlarının yavaşlamasına veya durmasına neden olmaktadır. Bundan dolayı katot tozu tamamen çözünmemektedir.

Şekil 4.12 a-e den görüldüğü gibi liç deneyleri sırasında X_{Mn} değeri çok hızlı bir şekilde en yüksek değere ulaşmakta sonra $H_2C_2O_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak belli değere düşmektedir ve 328 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda yaklaşık olarak sabit kalmaktadır. 328 K ve üzerindeki sıcaklıklarda (Şekil 4.12 a-c) X_{Mn} değerinin düşüş hızı yüksek olurken, 298 ve 313 K' de gerçekleştirilen deneylerde (Şekil 4.12 d ve e) düşüş hızının daha yavaş olduğu görülmektedir. Artan $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu ile birlikte deney sonunda liç çözeltinde çözünmüş bulunan mangan miktarı artmaktadır. 0,25, 0,5 ve 0,75 ve 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deney sonucunda X_{Mn} değeri sırasıyla 0,74, 0,79, 0,82 ve 0,84 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.13 a-d). Kobalt ve nikele benzer olarak manganda okzalik asit içeren çözeltilerde çözünürlüğü düşük olan okzalat bileşiği ($MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$) oluşturmaktadır. Fakat liç deneylerinin gerçekleştirildiği şartlardaki yüksek $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$'ın çözünmesine neden olmaktadır. Literatürde yapılan çalışmada stokiyometrik olarak gerekenden %15'ten fazla okzalik asit kullanımının artan okzalik asit miktarına göre $MnC_2O_4 \cdot 2H_2O$ çözünürlüğünü artırdığı belirtilmiştir. Liç kinetiği için yapılan deneylerde okzalik asit konsantrasyonunun liç deneyleri süresi boyunca yaklaşık olarak sabit kalması için okzalik asit miktarı stokiyometrik olarak gereken değerden oldukça yüksek olacak şekilde seçilmiştir [47].

5.2.4. Katı Sıvı Oranının Katot Tozunun Liçine Etkisi

Katı/sıvı oranının artışı ile birlikte X_{Li} X_{Co} X_{Ni} ve X_{Mn} değerlerinin azaldığı görülmüştür. Katı/sıvı oranının 20 g/L'de 50 g/L'ye artırılması ile X_{Li} değeri 0,77'den 0,75'e düşmüştür. Katı/sıvı oranının 100 g/L'ye artışı ile ise X_{Li} değeri 0,46 olmaktadır. Katı/sıvı oranın 20 g/L'den 50 g/L'ye artışı X_{Li} değerini çok fazla değiştirmese de katı/sıvı oranının 100 g/L'ye çıkarılması X_{Li} önemli oranda düşürmektedir.

Katı/sıvı oranının artışı sırasında kobalt ve nikelin çözünme davranışı benzer şekilde olmaktadır. Artan katı/sıvı oranı ile X_{Co} değerleri 0,03, 0,02 ve 0,005 olurken X_{Ni} değerleri 0,05, 0,035 ve 0,023 olmuştur. Elde edilen değerler kinetik inceleme için gerçekleştirilen deneylerdekine benzer şekildedir. Liç deneyleri sırasında çözünen kobalt ve nikel okzalik asit ile reaksiyona girerek $CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$ ve $NiC_2O_4 \cdot 2H_2O$ bileşikleri şeklinde çökmektedir.

Katı/sıvı oranının artışı sırasında X_{Mn} değerleri 0,23, 0,07 ve 0,02 olmaktadır. Manganın çözünme davranışı liç kinetiğinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneylerden farklı olmaktadır. Bu deneylerde X_{Mn} değeri 0,55 ve üzerinde olurken, 20 g/L katı/sıvı oranı ile gerçekleştirilen deneyde X_{Mn} değeri 0,23'e ve sonra artan katı/sıvı oranlarında 0,07 ve 0,02'ye düşmektedir. Katı/sıvı oranının artması katot tozunun liçi için stokiyometrik olarak gereken okzalik asit miktarını azaltmakta oluşan $MnC_2O_4{\cdot}2H_2O$ bileşiğinin çözünmesi için yeterli okzalik asit olmaması nedeniyle çözünen mangan $MnC_2O_4{\cdot}2H_2O$ bileşiği şeklinde çökmektedir.

5.2.5. Liç Artıklarının Karakterizasyonu

Şekil 4.15 a ve d'de görüldüğü gibi katot tozunun etrafında oluşan okzalat tabakası görülmektedir. Oluşan okzalat tabakasının yapısı 1M $H_2C_2O_4$ ve 358 K sıcaklıkta elde edilen liç artığında kübik yapıdayken (Şekil 4.15 b), 0,25 M $H_2C_2O_4$ ve 298 K sıcaklıkta elde edilen liç artığının yapısı plaka şeklindedir (Şekil 4.15 e). Sıcaklığa bağlı olarak oluşan okzalat tabakasının morfolojisi değişmektedir. EDS analizi sonuçlarından okzalat tabakasında Co, Ni ve Mn bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 4.15 c ve f).

Liç deneylerinde kullanılan katot tozu (Şekil 4.16 a) ile 298 K sıcaklıkta 0,25 M $H_2C_2O_4$ (Şekil 4.16 b) ve 358 K sıcaklıkta 1 M $H_2C_2O_4$ (Şekil 4.16 c) çözeltisi ile gerçekleştirilen deneylerden edilen liç artıklarının XRD analizi sonuçlarından liç deneyleri sonucunda çözünmeden kalan katot tozu ile oluşan $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ (ICDD 00-001-0296), $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$ (ICDD 00-001-0299) ve $MnC_2O_4{\cdot}2H_2O$ (ICDD 00-025-0544) bileşiklerinin oluştuğunu göstermektedir. Katot tozuna ait XRD diyagramı liç artıklarına ait XRD analizi ile karşılaştırma amacıyla tekrar verilmiştir (Şekil 4.16 a). 358 K sıcaklıkta 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile gerçekleştirilen deney sonucunda elde edilen liç artığındaki okzalat bileşiklerine ait piklerin daha şiddetli olması oluşan okzalat miktarının biraz daha fazla olduğunu göstermektedir (Şekil 4.16 c).

5.3. LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ

Liç reaksiyonları katı sıvı heterojen tipteki reaksiyonlar olup Reaksiyon 5.1'de gösterilen genel reaksiyondaki gibi gerçekleşmektedir.

$$A\ (sıvı) + b\ B\ (katı) \rightarrow c\ C\ (sıvı) \qquad \text{Reaksiyon (5.1)}$$

Liç kinetiğinin incelenmesi için gerçekleştirilen deneylerde reaksiyon hızlarının kontrol edilemeyecek kadar hızlı olmaması gerekmektedir. Ayrıca tane boyut dağılımı aralığının çok

geniş olması durumunda tanelerin liç hızları çok farklı olacağından kinetik model ile ilgili çalışmalarda hatalı sonuçlar bulunmasına yol açacaktır.

Liç reaksiyonları katı maddenin türüne ve reaksiyon tipine göre farklılık göstermektedir. Liç reaksiyonları sırasında oluşan ürün tabakasının özellikleri liç proseslerini doğrudan etkilemektedir. Oluşan ürün tabakası gözeneksiz ise reaksiyona girmemiş katı madde ile liç çözeltisinin teması kesilmekte ve liç reaksiyonları durmaktadır. Ürün tabakasının gözenekli olması durumunda ise liç reaksiyonları gözenekler arasından gerçekleşen difüzyon hızının kontrolünde gerçekleşmektedir. Liç reaksiyonlarının matematiksel modellenmesi sırasında yapılan kinetik hesaplama ve değerlendirmelerde bu adımlar dikkate alınmaktadır [48].

Literatürde belirtilen kinetik modellerin (Tablo 5.1) elde edilen deney sonuçlarına uygunluğunun değerlendirilmesi sonucundan en uygun kinetik modelin Daralan Çekirdek Modeli olduğu belirlenmiştir. Kinetik model seçiminde -180+150 μm elek açıklığında toplanan katot tozunun yaklaşık olarak küresel yapıda olduğu ve liç reaksiyonlarında hızı kontrol eden adımın kimyasal reaksiyon adımının olduğu kabul edilmiştir. Model bağıntı Eşitlik 5.1'de verilmiştir.

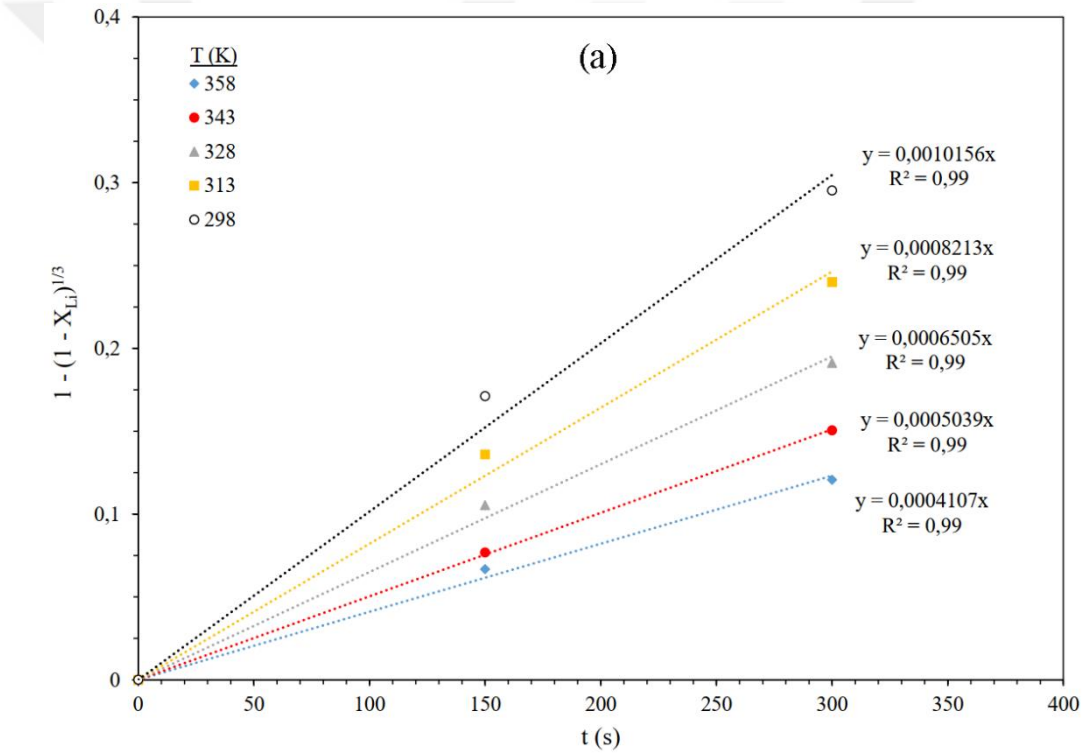
Tablo 5.1: Kinetik Modeller.

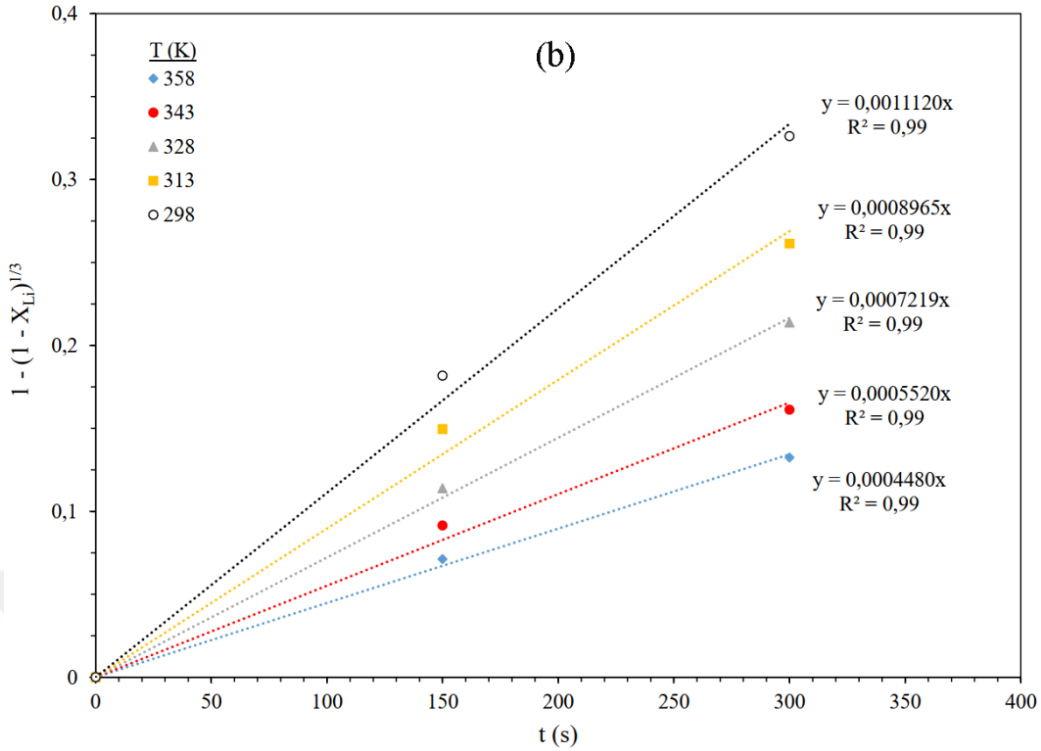
Hız Bağıntısı	Model
Daralan Çekirdek Modeli – Küresel Partikül	
$1 - (1 - X_s)^{1/3} = kt$	Kimyasal reaksiyon kontrolü
$1 - 3(1 - X_s)^{2/3} + 2(1 - X_s) = kt$	Kül tabakasından difüzyon
$X_s = kt$	Film difüzyon kontrol
Daralan Çekirdek Modeli – Silindirik Partikül	
$1 - (1 - X_s)^{1/2} = kt$	Kimyasal reaksiyon kontrolü
$X_s + (1 - X_s)\ln(1 - X_s) = kt$	Kül tabakasından difüzyon
$X_s = kt$	Film difüzyon kontrol
Alternatif Kinetik Modeller	
$[-\ln(1 - X_s)]^{1/n} = kt$	Avrami Kinetik Modeli
$X_s = kt$	Sıfırıncı mertebe
$-\ln(1 - X_s) = kt$	Pseudo homojen birinci mertebe
$(1 - X_s)^{-1} = kt$	Pseudo homojen ikinci mertebe
$X_s^{1/2} = kt$	Üs kanunu (P2)
$X_s^{1/3} = kt$	Üs kanunu (P3)
$X_s^{1/4} = kt$	Üs kanunu (P4)
$\ln X_s = kt$	Üstel
$\exp[-(1 - X_s)] - \exp(-1) = kt$	Üstel
$\ln[X_s/(1 - X_s)]=kt$	Prout-Tompkins

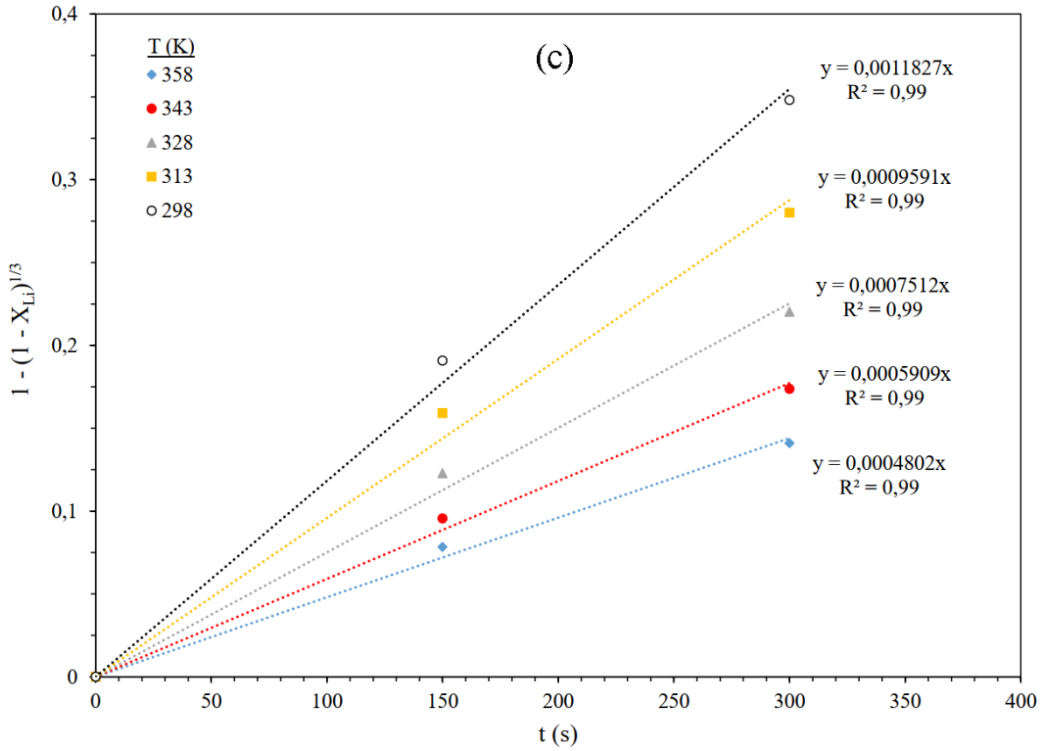
$$1-(1-X_s)^{1/3}=K_s t, \quad K_s=\frac{bk_s C^m}{R\rho} \qquad \text{Eşitlik (5.1)}$$

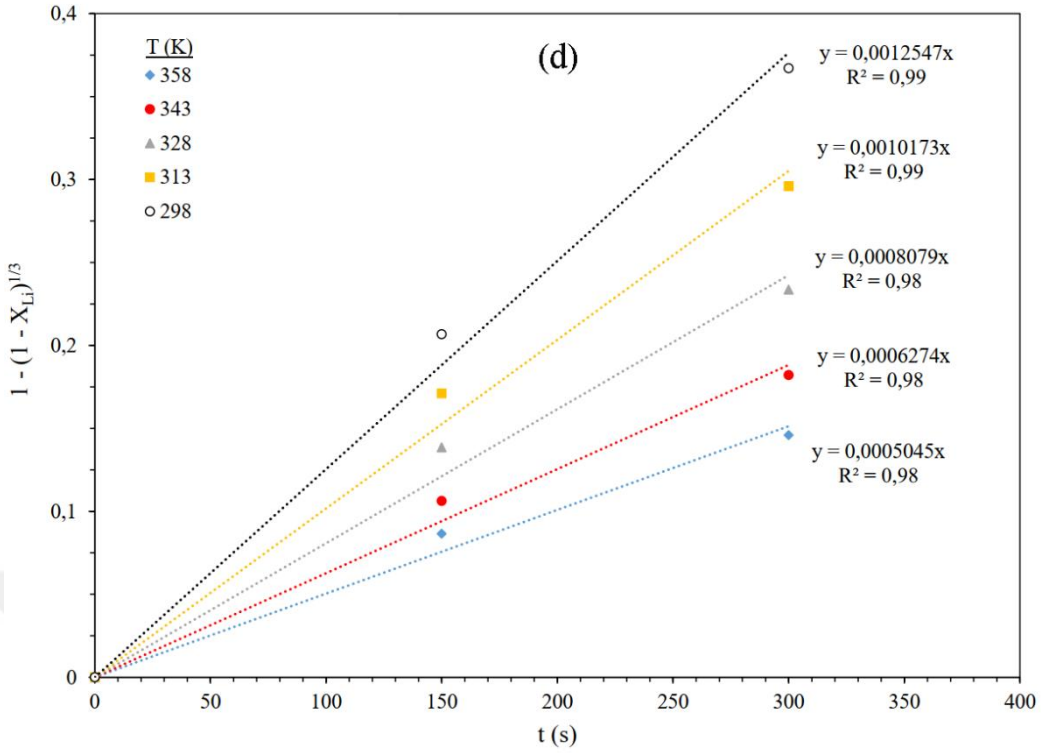
Eşitlik 5.1'de, X_s çözünen fraksiyon, t süre (s), K_s toplam hız sabiti (s^{-1}), b stokiometrik katsayı, k_s kimyasal reaksiyon hız sabiti [(m s^{-1})(mol L^{-1})$^{1-m}$], C okzalik asit konsantrasyonu (mol L^{-1}), m reaksiyon mertebesi, R katı partiküllerin başlangıç yarıçapı (m) ve ρ katı partiküllerin molar yoğunluğu (mol L^{-1}).

Şekil 4.6 a-e'de gösterilen (X_{Li}) – t (s) diyagramı kullanılarak 298, 313, 328, 343 ve 358 K sıcaklık ve 0,25, 0,5, 0,75 ve 1 M $H_2C_2O_4$ konsantrasyonları için Eşitlik 5.1 ile $1-(1-X_s)^{1/3}$ ve t (s) arasında grafik çizilmiştir.




(b)
T (K)
358
343
328
313
298
y = 0,0011120x
R² = 0,99
y = 0,0008965x
R² = 0,99
y = 0,0007219x
R² = 0,99
y = 0,0005520x
R² = 0,99
y = 0,0004480x
R² = 0,99
1 - (1 - X_Li)^1/3
t (s)
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0
50
100
150
200
250
300
350
400


(c)
T (K)
358
343
328
313
298
y = 0,0011827x
R² = 0,99
y = 0,0009591x
R² = 0,99
y = 0,0007512x
R² = 0,99
y = 0,0005909x
R² = 0,99
y = 0,0004802x
R² = 0,99
1 - (1 - X_Li)^1/3
t (s)
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0
50
100
150
200
250
300
350
400

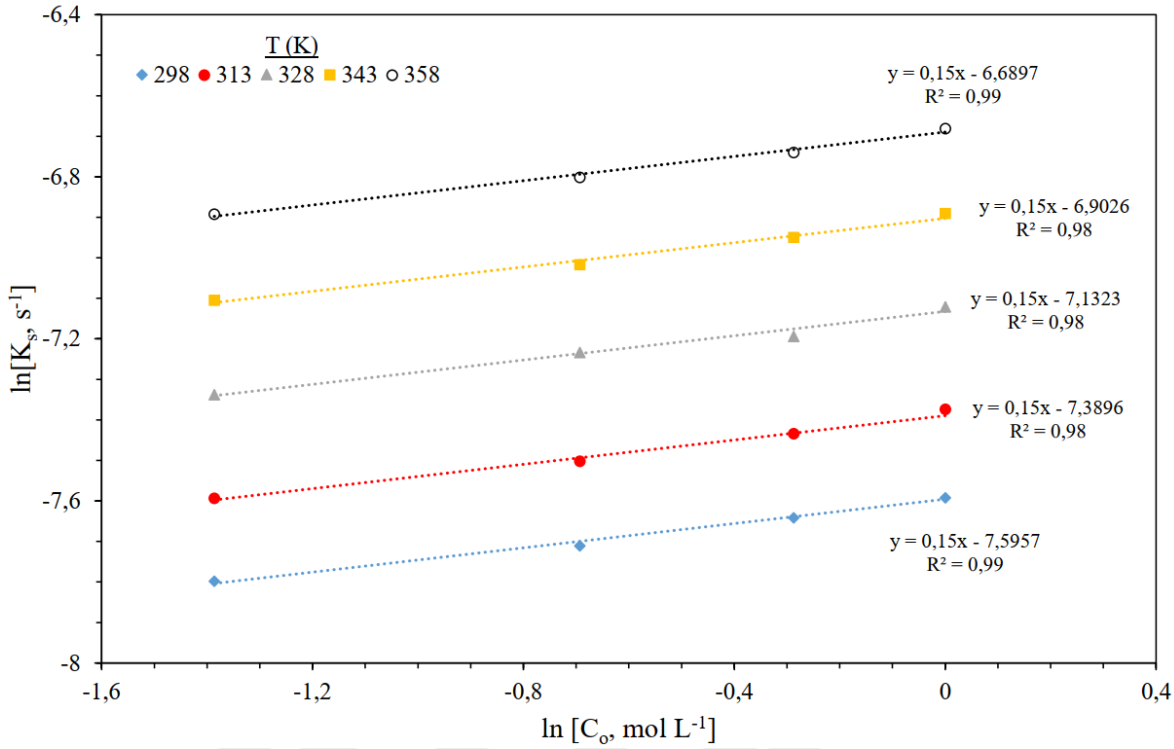


Şekil 5.1: $1-(1-X_s)^{1/3}$ – t diyagramları (a: 0,25, b:0,5, c:0,75 ve d:1 M).

Şekil 5.1 a-d'deki grafiklerin eğiminden her bir deneysel sıcaklık ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu için K_s değerleri hesaplanmıştır. K_s'nin doğal logaritması alındığında Eşitlik 5.2 elde edilmektedir.

$$\ln K_s = \ln \frac{bk_s}{R\rho} + m\ln C_o \qquad \text{Eşitlik (5.2)}$$

Şekil 5.1 a-d'de hesaplanan $\ln K_s$ değerleri ile $\ln C_o$ değerleri arasında çizilen grafik Şekil 5.2'de gösterilmiştir. Bu grafiğin eğiminden $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun mertebesi (m) 0,15 olarak bulunurken, paralel doğruların y eksenini $\ln C_o = 0$'da kestiği noktalardan da $\ln(\frac{bk_s}{R\rho})$ değerleri hesaplanmıştır.

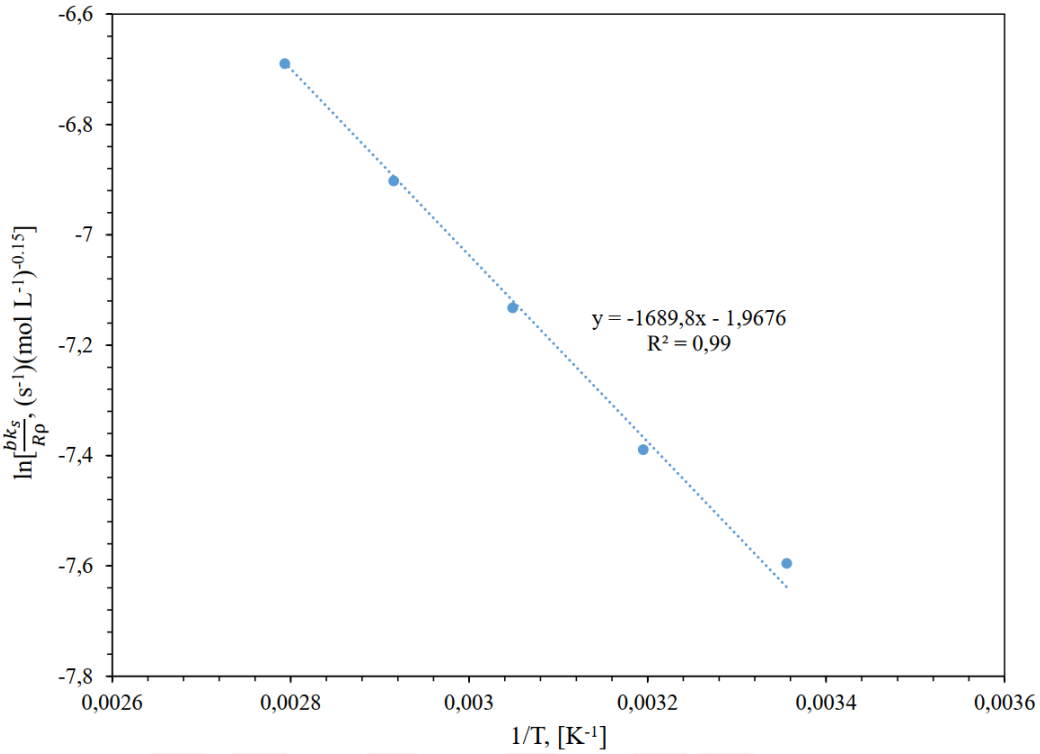


Şekil 5.2: $\ln K_s$ – $\ln C_o$ grafiği.

$\ln(\frac{bk_s}{R\rho})$ ifadesinde bulunan k_s değeri $k_s = k_o \exp(-\frac{E}{RT})$ şeklinde yazılıp düzenlenirse Eşitlik 5.3 elde edilmektedir.

$$\ln(\frac{bk_s}{R\rho}) = \ln\frac{bk_o}{R\rho} - \frac{E}{RT} \qquad \text{Eşitlik (5.3)}$$

$\ln\frac{bk_s}{R\rho}$ ile $\frac{1}{T}$ arasında çizilen grafik Şekil 5.3'te gösterilmiştir. Grafiğin eğimi $-\frac{E}{R}$ değerini vermektedir. Burdan görünür aktivasyon enerjisi (E) 14,049 kJ mol^{-1} olarak hesaplanmıştır. $\ln\frac{bk_o}{R\rho}$ değeri ise Şekil 5.3'teki doğrunun $\frac{1}{T}$=0 da y eksenini kestiği noktadan bulunmuştur. Bu değer yardımı ile ve b, R ve ρ değerlerinin sırasıyla $\frac{1}{2}$, 2,3x10^{-4} m ve 38,87 mol L^{-1} alınmasıyla k_o 2,49x10^{-3} [(m s^{-1})(mol L^{-1})^{0,85}] olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.3: $\ln(\frac{bk_s}{R\rho}) - \frac{1}{T}$ grafiği.

Aktivasyon enerjisi (E) reaksiyon mekanizması hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. Genellikle aktivasyon enerjisi değerinin 40 kJ/mol'den büyük olduğu reaksiyonlarda reaksiyon hızını kimyasal reaksiyon adımı kontrol ederken, aktivasyon enerjisi değerinin 20 kJ/mol'den küçük olduğu reaksiyonlarda reaksiyon hızını difüzyon adımını kontrol etmektedir [49]. Görünür aktivasyon enerjisi değerinin 14,049 kJ mol^{-1} olması, liç reaksiyonun difüzyon kontrolünde gerçekleştiğini göstermektedir.

Eşitlik 5.1'in X_{Li}'nin zamana göre değişimini verecek şekilde düzenlenmesi ile Eşitlik 5.4 ve hesaplanan kinetik parametrelerin Eşitlik 5.4'te kullanılması ile Eşitlik 5.5 elde edilmiştir.

$$X_{Li} = 1 - [1 - \frac{bk_o C_o^m}{R\rho} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t]^3 \qquad \text{Eşitlik (5.4)}$$

$$X_{Li} = 1 - [1 - 0{,}0139\ C_o^{0.15} \exp\left(-\frac{14049}{8.314T}\right) t]^3 \qquad \text{Eşitlik (5.5)}$$

Eşitlik 5.5'te X_{Li}' nin zamana göre değişiminin belirlenmesi için C_o, T ve t' nin birimlerinin mol L^{-1}, K ve s olarak kullanılması gerekmektedir.

Eşitlik 5.5'in kullanılması ile çizilen X_{Li} – t diyagramları (Şekil 4.7 a-d), okzalat bileşiklerinin örtücü özellik göstererek liç reaksiyonlarının yavaşlamasına veya durmasına yol açtığı zamana kadar deneysel verilerle uyum içerinde olduğu görülmektedir. Bu zaman aralığındaki (0 – 2000 s) sonuçlar deneysel veriler ve model eşitlik yardımıyla çizilen grafiklerin uyumunun daha iyi görülmesi için Şekil 4.7 a-d'deki grafiklerin içerisinde küçük grafikler olarak verilmiştir.

Tablo 5.2: Lityum iyon pil katot malzemesinin farklı çözeltilerdeki liç kinetiğinin incelenmesiyle hesaplanan aktivasyon enerjisi değerleri.

Katot malzemesi	**Liç çözeltisi**	**Kinetik model (Hızı kontrol eden adım)**	**Element**	**Aktivasyon enerjisi (kJ mol^{-1})**	**Referans**
NMC	Malik asit + H_2O_2	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	21,3	[62]
			Co	30,4	
			Ni	27,9	
			Mn	26,2	
NMC	H_2SO_4+ H_2O_2	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	64,69	[50]
			Co	66,12	
			Ni	65,16	
			Mn	66,04	
NMC	Malik asit	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	41,71	[51]
			Co	44,38	
			Ni	42,83	
			Mn	43,17	
NMC	Trikloroasetik asit	Avrami Eşitliği (Kimyasal reaksiyon)	Li	28,00	[52]
			Co	44,79	
			Ni	44,51	
			Mn	43,81	
NMC	Formik asit	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	43,61	[53]
			Co	41,52	
			Ni	41,16	
			Mn	41,64	
NMC	Laktik asit	Avrami Eşitliği (Kimyasal reaksiyon)	Li	62,81	[54]
			Co	62,83	
			Ni	63,96	
			Mn	70,62	
NMC	Asetik asit+ H_2O_2	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	41,33	[55]
			Co	41,20	
			Ni	42,29	
			Mn	41,47	

NMC	Tartarik asit + H_2O_2	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	54,03	[56]
			Co	58,18	
			Ni	73,28	
			Mn	66,00	
NMC	H_2SO_4+ NH_4Cl	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	27,5	[57]
			Co	22,91	
			Ni	23,52	
			Mn	24,12	
NMC	H_2SO_4+ Nişasta	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	-	[58]
			Co	102,84	
			Ni	93,32	
			Mn	95,68	
NMC	H_2SO_4+ Ginkgo biloba	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	23,43	[59]
			Co	79,33	
			Ni	76,43	
			Mn	73,14	
LCO	Sitrik asit + salisik asit	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	25,82	[60]
			Co	37,95	
			Ni	-	
			Mn	-	
NMC	Malonik asit+ H_2O_2	Daralan Çekirdek Modeli (Kimyasal reaksiyon)	Li	38,91	[61]
			Co	49,49	
			Ni	48,4	
			Mn	60,19	

Literatürde lityum iyon pil katot malzemesinin farklı çözeltilerdeki liç kinetiğinin incelenmesiyle hesaplanan görünür aktivasyon enerjisi değerleri Tablo 5.2'de gösterilmiştir. Bu tez çalışmasındakine benzer bir liç çözeltisi ile gerçekleştirilmiş bir çalışma bulunamadığından lityum için hesaplanan görünür aktivasyon enerjisi değerinin karşılaştırılması mümkün olmamıştır. Bununla beraber farklı katot malzemesi ve liç çözeltilerindeki aktivasyon enerjisi değerlerine bakıldığında çoğunlukla liç reaksiyonlarının açıklanmasında bu tez çalışmasında olduğu gibi Daralan Çekirdek Modeli kullanılmıştır. Diğer taraftan lityum için hesaplanan aktivasyon enerjisi değerlerinin Co, Ni ve Mn için hesaplanan değerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç lityumun çözünmesi için gereken enerji miktarının Co, Ni ve Mn için gerekli değerden daha düşük olduğunu göstermektedir. Lityum için en düşük aktivasyon enerjisi değeri malik asit + H_2O_2 liç çözeltisinde [62] 21,3 kJ mol^{-1} olurken, en yüksek aktivasyon enerjisi değeri H_2SO_4+H_2O_2 liç çözeltisinde 64,69 kJ mol^{-1} [50] olarak hesaplanmıştır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kullanılmış lityum iyon pillerden elde edilen katot malzemesi çok geniş aralıkta tane boyut dağılıma sahip olduğundan liç kinetiği ile ilgili deneyler öncesinde yaş eleme işlemi ile -90+53, -125+90, -150+125 ve -180+150 μm elek açıklığına sahip eleklerle dört farklı boyut aralığında toplanmıştır.

Liç kinetiği ile ilgili deneylerde kullanılan -180+150 μm elek açıklığında toplanmış katot tozunun tane boyut analizi ortalama tane boyutunun 230 μm, span değerinin 1,834, D (10), D (50) ve D (90) değerleri sırasıyla 28,3, 213 ve 419 μm olduğunu göstermiştir.

Katot tozunun ağırlıkça % 4,29 Li, % 28,39 Mn, % 5,83 Ni, % 13,67 Co ve % 3,19 Al içerdiği belirlenmiştir. Katot tozunun spesifik gravitesi piknometre yöntemi ile 3,75 olarak hesaplanmıştır. XRD analizi katot tozununun yapısında $LiCo_{0,333}Ni_{0,333}Mn_{0,333}O_2$, $LiCoO_2$ ve $LiMnO_2$ bileşiklerin bulunduğunu göstermiştir.

En uygun karıştırma hızının 250 rpm olduğu, artan elek açıklığı (-90+53, -125+90, -150+125 ve -180+150 μm) ile birlikte X_{Li} değerinin sırasıyla 0,84, 0,83, 0,81 ve 0,79' a düştüğü belirlemiştir.

X_{Li} değerinin ilk 15 dakikalık liç süresi boyunca hızlı bir şekilde arttığı daha sonra bu artışın yavaşladığı belirlenmiştir. 328 K' nin altındaki sıcaklıklarda X_{Li} değerindeki artış yavaş şekilde devam ederken, 328 K' nin üzerindeki sıcaklıklarda 15 dakika sonunda X_{Li} değeri hemen hemen sabit kalmıştır. Katot tozu üzerinde oluşan okzalat tabakası X_{Li} değerinin 1'e ulaşmasını engellemektedir. $H_2C_2O_4$ konsantrasyonunun artışının X_{Li} değerini artırdığı yüksek sıcaklıklarda X_{Li} değerinin konsantrasyona bağımlılığının biraz daha fazla olduğu belirlenmiştir. En yüksek X_{Li} değeri 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 358 K de sıcaklıkta 0,79 olarak elde edilmiştir.

Artan $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu ile birlikte bütüne deneylerde X_{Co} değerinin arttığı belirlenmiştir. Çözünen kobalt, okzalik asit ile raksiyona girerek $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ bileşiğini oluşturmakta oluşan okzalat tabakası liç reaksiyonlarının yavaşlamasına ve durmasına neden olmaktadır. Düşük sıcaklıklarda $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$ oluşum hızının daha yavaş olduğu, 343 ve 358

K' de ise oldukça hızlı olduğu belirlenmiştir. 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 358 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde X_{Co} değerini 2,5 dakikalık liç süresinde yaklaşık 0,15 değerine ulaşmakta ve sonra hızla azalarak 60. dakikada 0,04 civarına düşmekte ve sabit kalmaktadır.

Nikelin çözünme davranışı kobalta benzer şekilde olmaktadır. Artan $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu ile birlikte X_{Ni} değeri belli bir maksimum değere kadar atmakta sonra $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$ oluşumu nedeniyle azalmaktadır. Bu azalma 298 ve 313 K sıcaklıklarda yavaş bir şekilde olurken, 328 K'nin üzerindeki sıcaklıklarda çok hızlı olmaktadır. 1 M $H_2C_2O_4$ çözeltisi ile 328 K sıcaklıkta gerçekleştirilen deneyde X_{Ni} değeri 0,33'e kadar hızla artmış sonra 0,06'ya düşmüştür. Oluşan $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$ tabakası nedeniyle X_{Ni} değeri 1'e ulaşamamaktadır.

Liç deneylerinin başlangıcında mangan çok hızlı bir şekilde tamamen çözünmekte ve sonra sıcaklık ve $H_2C_2O_4$ konsantrasyonuna bağlı olarak X_{Mn} değerinin 0,74 (1 M $H_2C_2O_4$, 343 K) – 0,84 (1 M $H_2C_2O_4$, 358 K) arasına düşerek sabit kaldığı belirlenmiştir. Kobalt ve nikele benzer olarak manganda okzalik asit içeren çözeltilerde çözünürlüğü düşük olan $MnC_2O_4{\cdot}2H_2O$ bileşiği oluşturmaktadır. Fakat liç deneylerinin gerçekleştirildiği şartlardaki yüksek $H_2C_2O_4$ konsantrasyonu $MnC_2O_4{\cdot}2H_2O$'ın çözünmesine neden olmakta ve liç çözeltisindeki X_{Mn} değeri X_{Co} ve X_{Ni} değerlerinden daha yüksek olmaktadır.

Katı/sıvı oranının artışı ile birlikte X_{Li} X_{Co} X_{Ni} ve X_{Mn} değerlerinin azaldığı, katı/sıvı oranının sırasıyla 20, 50 ve 100 g/L'ye artırılması ile X_{Li} değeri 0,77, 0,75 ve 0,45'e, X_{Co} değeri 0,03, 0,02 ve 0,005, X_{Ni} değeri 0,05, 0,035 ve 0,023 ve X_{Mn} değeri 0,23, 0,07 ve 0,02'ye düşmüştür. Li, Co ve Ni'in çözünme davranışı liç kinetiği ile ilgili yapılan deneylerdekine benzer olurken stokiometrik olarak gereken okzalik asit miktarının artan katı/sıvı oranın ile azalmasından dolayı oluşan $MnC_2O_4{\cdot}2H_2O$ bileşiği çözünememekte ve $MnC_2O_4{\cdot}2H_2O$ olarak çökmektedir. Bundan dolayı X_{Mn} değeri çok düşük olmaktadır.

SEM-EDS analizi katot tozunun üzerinde oluşan okzalat tabakasının yapısının 1 M $H_2C_2O_4$ ve 358 K sıcaklıkta elde edilen liç artığında kübik yapıdayken, 0,25 M $H_2C_2O_4$ ve 298 K sıcaklıkta elde edilen liç artığının yapısı plaka şeklinde olduğunu göstermiştir. XRD analizi liç artıklarının liç reaksiyonları ile oluşan $CoC_2O_4{\cdot}2H_2O$, $NiC_2O_4{\cdot}2H_2O$ ve $MnC_2O_4{\cdot}2H_2O$ fazları ile çözünmeden kalan katot tozunun bileşimindeki $LiCo_{0,333}Ni_{0,333}Mn_{0,333}O_2$, $LiCoO_2$ ve $LiMnO_2$ fazlarından oluştuğu belirlenmiştir.

Liç kinetiği ile ilgili yapılan deney sonuçlarına en uygun kinetik modelin Daralan Çekirdek Modeli olduğu belirlenmiştir. Görünür aktivasyon enerjisi lityum için 14,049 kJ mol^{-1} olarak bulunmuştur. Model kinetik bağındaki b, R, ρ ve k_o parametreleri sırasıyla $\frac{1}{2}$, 2,3x10^{-4} m, 38,87 mol L^{-1} ve k_o 2,49x10^{-3} [(m s^{-1})(mol L^{-1})^{0,85}] olarak hesaplanmıştır. Bu parametrelerin kullanılmasıyla X_{Li} değerinin süreye göre değişimi veren model kinetik bağıntı elde edilmiştir.

$$X_{Li}= 1 - \ [1 - \ 0{,}0139\ C_o^{0.15} \exp\left(- \frac{14049}{8.314T}\right) t\ ]^3$$

Tez kapsamında gerçekleştirilen deneyler sonucunda katot tozunun $H_2C_2O_4$ çözeltisindeki çözünme davranışı detaylı olarak belirlenmiştir. Oluşan okzalat tabakası liç veriminin düşük olmasına neden olmaktadır. Liç veriminin artırılması için farklı katkıların etkisinin incelenmesi bu çalışmanın devamı için faydalı olacaktır. Ayrıca liç çözeltisinin saflaştırılması ve liç çözeltisinde çöktürme yöntemi ile elde edilecek ürünler ile yeni katot tozunun sentezi ile ilgili çalışmalarda yapılabilecek diğer çalışmalardır.

KAYNAKLAR

[1] D. T. Dan, «Empowering the Future: Exploring the Construction and Characteristics of Lithium-Ion Batteries,» *Scientific Research Publishing,* cilt Advances in Chemical Engineering and Science, no. 14, pp. 84-111, 2024.

[2] M. A. J.-M. Tarascon, «Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries,» *Insight Review Articles,* cilt 414, no. Nature, pp. 359-367, 2001.

[3] H. Arıbaş, «BİLİSİM İO,» 23 Ocak 2019. [Çevrimiçi]. Available: https://bilisim.io/2019/01/23/elektronik-cihazlarin-can-damari-lityum-iyon-piller-ve-alternatifleri/. [Erişildi: 1 Temmuz 2024].

[4] B. D. Polat ve Ö. Keleş, «LİTYUM İYON PİL TEKNOLOJİSİ,» *Metalurji,* no. 162, pp. 42-48, 2012.

[5] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee ve G. Yushin, «Li-ion battery materials: present and future,» *Materials Today,* cilt 18, no. 5, pp. 252-264, 2015.

[6] Y. Song, H. Wang, W. Yu, J. Wang, G. Liu, D. Li, T. Wang, Y. Yang, X. Dong ve Q. Ma, «Synergistic stabilizing lithium sulfur battery via nanocoating polypyrrole on cobalt sulfide nanobox,» *Journal of Power Sources,* cilt 405, pp. 51-60, 2018.

[7] G. E. Blomgren, «The Development and Future of Lithium Ion Batteries,» *Journal of The Electrochemical Society,* cilt 164, no. 1, 2017.

[8] J. B. Goodenough ve K.-S. Park, «The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective,» *Journal of the American Chemical Society,* cilt 135, no. 4, pp. 1167-1176, 2013.

[9] B. Scrosati ve J. Garche, «Lithium batteries: Status, prospects and future,» *Journal of Power Sources,* cilt 195, no. 9, pp. 2419-2430, 2010.

[10] MarketsandMarkets, «Lithium-Ion Battery Market by Type, Power Capacity, Industry, and Region - Global Forecast to 2026,» 2021.

[11] International Energy Agency, «Global EV Outlook 2021,» 2021.

[12] International Energy Agency, «The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions,» 2021.

[13] F. Habashi, «Lithium, Physical and Chemical Properties,» %1 içinde *Encyclopedia of Metalloproteins,* 2013, pp. 1222-1223.

[14] K. Brooks, «Lithium minerals,» *Geology Today,* cilt 36, no. 5, pp. 192-197, 2020.

[15] V. Marcinov, J. Klimko, Z. Takácová, J. Pirošková, A. Miškufová, M. Sommerfeld, C. Dertmann, B. Friedrich ve D. Orác, «Lithium Production and Recovery Methods: Overview of Lithium Losses,» *Metals,* cilt 13, no. 1213, 2023.

[16] O. Celep, E. Y. Yazıcı ve H. Deveci, «Cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı,» *BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ,* cilt 2, no. 61, pp. 105-120, 2022.

[17] M. A. Ertürk ve C. Yalçın, «GELECEĞİN ENERJİ KAYNAĞI: LİTYUM,» *ResearchGate,* 2022.

[18] MineralsUK, «Cobalt,» *British Geological Survey,* 2009.

[19] O. Pourret ve M.-P. Faucon, «Cobalt,» *ResearchGate,* 2016.

[20] Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, «Kobalt,» [Çevrimiçi]. Available: https://www.mta.gov.tr/v3.0/metalik-madenler/kobalt#:~:text=Erime%20noktas%C4%B1%201495%C2%B0C,oksitlenir%3B%20oksitlenme%20kabiliyeti%20demirden%20azd%C4%B1r. [Erişildi: 4 Temmuz 2024].

[21] Y. Yıldız, «General Aspects of the Cobalt Chemistry,» *INTECH.*

[22] N. G. Picazo-Rodríguez, N. Toro, M. R. Garza Román, D. A. Tamayo Soriano, F. M. Galleguillos Madrid, I. Jamett, E. Gálvez ve J. G. Moreno Cedillos, «Cobalt Metal: Overview of Deposits, Reserves, Processing, and Recycling,» 2023.

[23] B. Yaylalı, E. Y. Yazıcı, O. Celep ve H. Deveci , «KRİTİK METAL KONUMUNDAKİ KOBALTIN BİRİNCİL VE İKİNCİL KAYNAKLARDAN ÜRETİMİ,» *BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ,* cilt 1, no. 59, pp. 35-50, 2020.

[24] P. E. John L. Everhart, Engineering Properties of Nickel and Nickel Alloys, New Jersey: Plenum Press, 1971.

[25] MineralsUK, «Nickel,» *British Geological Survey,* 2008.

[26] B. Gümüş Aslan, «KULLANILMIŞ Ni-Mo HİDRODESÜLFÜRİZASYON KATALİZÖRÜNÜN HCl ÇÖZELTİLERİNDEKİ LİÇ KİNETİĞİNİN İNCELENMESİ,» *Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü,* 2022.

[27] A. Specker, R. S. Gilli, E. Di Francesco, S. Manoochehri, R. Zoboli, G. Marin, S. Tagliapietra, P. Jensen ve B. Vidal, «Environmental Impact of Material Supply Chain Disruptions,» European EnvironmentAgency, 2024.

[28] G. Eroğlu ve Y. Z. Akgök, «DÜNYADA VE TÜRKİYE'DE NİKEL,» 2018.

[29] Britannica Online Encyclopedia, «manganese processing,» 23 Ağustos 2013. [Çevrimiçi]. Available:

https://www.britannica.comhttps://www.britannica.com/technology/manganese-processing. [Erişildi: 14 Temmuz 2024].

[30] G. T. Meaden, «The general physical properties of manganese metal,» *Metallurgical Reviews,* no. 125, pp. 97-114, 1968.

[31] V. Y. Dashevskii, A. Aleksandrov, V. Zhuchkov ve L. Leont'ev, «Manganese Problem in Russian Metallurgy,» *Steel in Translation,* cilt 50, no. 8, pp. 515-525, 2020.

[32] G. Eroğlu ve M. Şahiner, «DÜNYADA VE TÜRKİYE'DE MANGANEZ,» 2019.

[33] R. Golmohammadzadeh, F. Rashchi ve E. Vahidi, «Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects,» *ELSEVIER,* 2017.

[34] K. P. G. S. J. M. G.P. Nayaka, «Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent,» *ELSEVIER,* pp. 2379-2383, 2016.

[35] K. Wang, G. Zhang ve M. Luo, «Recovery of Valuable Metals from Cathode—Anode Mixed Materials of Spent Lithium-Ion Batteries Using Organic Acids,» *MDPI,* cilt 9, no. 259, 2022.

[36] B. Shen, J. Li ve X. Zheng , «Novel approach to recover cobalt and lithium from spent lithium-ion battery using oxalic acid,» *ELSEVIER,* 2015.

[37] M. Chen, R. Wang, Y. Qi, Y. Han, R. Wang , J. Fu, F. Meng, X. Yi, J. Huang ve J. Shu, «Cobalt and lithium leaching from waste lithium ion batteries by glycine,» *ELSEVIER,* cilt 482, no. 228942, 2021.

[38] S. Natarajan, A. B. Boricha ve H. C. Bajaj, «Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries,» *ELSEVIER,* 2018.

[39] W.-S. Chen ve H.-J. Ho, «Recovery of Valuable Metals from Lithium-Ion Batteries NMC Cathode Waste Materials by Hydrometallurgical Methods,» *Metals,* cilt 8, no. 321, 2018.

[40] L.-P. He, S.-Y. Sun, X.-F. Song ve J.-G. Yu, «Recovery of cathode materials and Al from spent lithium-ion batteries by ultrasonic cleaning,» *ELSEVIER,* 2015.

[41] Q. Li, K. Y. Fung, L. Xu, C. Wibowo ve K. M. Ng, «Process Synthesis: Selective Recovery of Lithium from Lithium-Ion Battery Cathode Materials,» *I&EC Research,* no. 58, pp. 3118-3130, 2019.

[42] R.-C. Wang, Y.-C. Lin ve S.-H. Wu, «A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries,» *ELSEVIER,* no. 99, pp. 194-201, 2009.

[43] L. M. Rouquette, M. Petranikova ve N. Vieceli, «Complete and selective recovery of lithium from EV lithium-ion batteries:,» *ELSEVIER,* cilt 124143, no. 320, 2023.

[44] A. V. Nair, S. S. Jayasree, D. S. Baji, S. Nair ve D. Santhanagopalan, «Environment-friendly acids for leaching transition metals from spent-NMC532 cathode and sustainable conversion to potential anodes,» *Royal Society of Chemistry,* 2024.

[45] L. Li, J. Lu, L. Zhai, X. Zhang, L. Curtiss, Y. Jin, F. Wu, R. Chen ve K. Amine, «A Facile Recovery Process for Cathodes from Spent Lithium Iron Phosphate Batteries by Using Oxalic Acid,» *CSEE JOURNAL OF POWER AND ENERGY SYSTEMS,* cilt 4, no. 2, pp. 219-225, 2018.

[46] A. Verma, D. R. Corbin ve M. B. Shiflett, «Lithium and cobalt recovery for lithium-ion battery recycle using an improved oxalate process with hydrogen peroxide,» *ELSEVIER,* cilt 203, no. 105694, 2021.

[47] G. Georgeta, . S. Marcela, S. O. Delia ve P. A. Ioana Gratiela, «RECOVERING OF MANGANESE CATIONS FROM INDUSTRIAL WASTEWATER USING OXALATE PRECIPITATION,» *Protecţia Mediului,* cilt XXVIII, pp. 253-260, 2017.

[48] M. Free, Hydrometallurgy: fundamentals and applications, 2014.

[49] F. Crundwell, «The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings,» *ScienceDirect,* cilt 139, pp. 132-148, 2013.

[50] L.-P. He, S.-Y. Sun, X.-F. Sun ve J.-G. Yu, «Leaching process for recovering valuable metals from the LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 cathode of lithium-ion batteries,» *ELSEVIER,* cilt 64, pp. 171-181, 2017.

[51] Q. Meng, Y. Zhang, P. Dong ve F. Liang, «A novel process for leaching of metals from LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 material of spent lithium ion batteries: Process optimization and kinetics aspects,» *ScienceDirect,* cilt 61, pp. 133-141, 2018.

[52] X. Zhang, H. Cao, Y. Xie, P. Ning, H. An, H. You ve F. Nawaz, «A closed-loop process for recycling LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis,» *ScienceDirect,* cilt 150, pp. 186-195, 2015.

[53] W. Gao, X. Zhang, X. Zheng, X. Lin, H. Cao, Y. Zhang ve Z. Sun, «Lithium Carbonate Recovery from Cathode Scrap of Spent Lithium-Ion Battery: A Closed-Loop Process,» *ACS Publications,* cilt 51, no. 3, p. 1662–1669, 2017.

[54] L. Li, E. Fan, Y. Guan, X. Zhang, Q. Xue, L. Wei, F. Wu ve R. Chen, «Sustainable Recovery of Cathode Materials from Spent Lithium-Ion Batteries Using Lactic Acid Leaching System,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering,* cilt 5, no. 6, pp. 5224-5233, 2017.

[55] W. Gao, J. Song, H. Cao, X. Lin, X. Zhang, X. Zheng, Y. Zhang ve Z. Sun, «Selective recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries – Process development and kinetics evaluation,» *ScienceDirect,* cilt 178, pp. 833-845, 2018.

[56] L.-P. He, S.-Y. Sun, Y.-Y. Mu, X.-F. Song ve J.-G. Yu, «Recovery of Lithium, Nickel, Cobalt, and Manganese from Spent Lithium-Ion Batteries Using l-Tartaric Acid as a Leachant,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering,* cilt 5, no. 1, pp. 714-721, 2017.

[57] W. Lv, Z. Wang, H. Cao, X. Zheng, W. Jin, Y. Zhang ve Z. Sun, «A sustainable process for metal recycling from spent lithium-ion batteries using ammonium chloride,» *ScienceDirect,* cilt 79, pp. 545-553, 2018.

[58] W.-l. LI, Y.-m. Chen, S. LI, C.-h. Wang, Y. Li, T.-y. Zhao, M. Traversy, C. Chang, J. Ya-fei, J. He, C.-b. Tang ve S.-h. Yang, «Leaching kinetics of de-lithium residue from spent ternary lithium-ion battery cathodic materials with starch as reductant,» *ScienceDirect,* cilt 33, no. 2, pp. 619-631, 2023.

[59] B. Zhu, Y. Zhang, Y. Zou, Z. Yang, B. Zhang, Y. Zhao, M. Zhang, Q. Meng ve P. Dong, «Leaching kinetics and interface reaction of LiNi0.6Co0.2Mn0.2O2 materials from spent LIBs using GKB as reductant,» *ELSEVIER,* cilt 300, 2021.

[60] M. Xu, S. Kang, F. Jiang, X. Yan, Z. Zhu, Q. Zhao, Y. Teng ve Y. Wang, «A process of leaching recovery for cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries by citric acid and salicylic acid,» *RSC Advances,* no. Issue 44, 2021.

[61] E. Fan, J. Yang, Y. Huang, J. Lin, F. Arshad, F. Wu, L. Li ve R. Chen, «Leaching Mechanisms of Recycling Valuable Metals from Spent Lithium-Ion Batteries by a Malonic Acid-Based Leaching System,» *ACS Publicatians,* cilt Volume 3 , no. Issue 9, 2020.

[62] C. Sun, L. Xu, X. Chen, T. Qiu ve T. Zhou, «Sustainable recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries using DL-malic acid: Leaching and kinetics aspect,» *SageJournals,* cilt Volume 36 , no. Issue 2, 2017.

İNTİHAL RAPORU İLK SAYFASI