



# ETANOL SÜLFAT ÇÖKTÜRME TEKNİĞİ İLE BİTMİŞ Lİ-İYON PİLLERİNDEN METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI

M. Ercan AÇMA Serdar AKTAŞ

İ.T.Ü., Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü,

m a k a l e

## ÖZET

Bu çalışmada, etanol sülfat çöktürme tekniği ile bitmiş lityum iyon ikincil pillerinden metalik değerlerin geri kazanım şartları incelenmiştir. Yeniden kullanılabilir malzemeleri maksimum seviyede geri kazanmak ve böylece bitmiş pillerin çevreye yapacağı kirliliği minimuma indirmek amaçlanmıştır. 3:1 etanol/çözelti oranında etanol ilavesiyle bakır, bakır sülfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) şeklinde %96 verim ile geri kazanılmıştır. Kobalt iki aşamada geri kazanılmıştır. Birinci adımda, çözeltideki kobalt iyonları, 3:1 etanol/çözelti oranında etanol ilavesiyle  $\text{CoSO}_4$  şeklinde %92 verim ile çöktürülmüştür. Etil alkol çözeltideki sülfat ligant bağlarının kırılmasını sağlayarak kobaltın, kobalt sülfat tuzu ( $\text{CoSO}_4$ ) şeklinde çökmesini sağlamıştır. İkinci adımda etanol ile çökmeyip çözeltide bulunan kobalt iyonları, lityum hidroksit ile pH'nin 10'a getirilerek kobalt hidroksit ( $\text{Co(OH)}_2$ ) şeklinde çöktürülmüştür. Çözeltideki lityum iyonları da sülfürik asit ile asitlendirildikten sonra 3:1 etanol/çözelti oranında etanol ilavesiyle %90 verim ile lityum sülfat ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) şeklinde çöktürülmüştür. Alüminyum ise %99'luk bir verim ile alüminyum hidroksit ( $\text{Al(OH)}_3$ ) şeklinde çöktürülmüştür. Etanol sülfat çöktürme tekniği ile metallerin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak selektif olarak çöktürüldükleri gösterilmiştir. Önerilen prosesin kolaylığı deneyler ile gösterilmiştir

## RECOVERY OF METALLIC VALUES FROM SPENT LI-ION SECONDARY BATTERIES BY ETHANOL SULPHATE PRECIPITATION TECHNIQUE

### ABSTRACT

The possibility of recovering metallic values from end-of-life Li-ion secondary batteries by ethanol sulphate precipitation technique was investigated. It was aimed to maximise the recovery of the reusable

materials and thereby minimise the environmental impact resulting from end of life batteries. After digestion in sulphuric acid, copper was recovered with 96% recovery efficiency as copper sulphate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) with the addition of ethanol at 3:1 volume ratio. Cobalt was recovered in two steps. During the first step, 92 % of the cobalt is recovered as  $\text{CoSO}_4$  by the use of a 3:1 ethanol: solution volume ratio. The ethyl alcohol removes water ligands from the  $\text{Co}^{2+}$  cation, and caused the precipitation of cobalt as cobalt sulphate monohydrate. In the second step, the remaining cobalt was precipitated as cobalt hydroxide ( $\text{Co(OH)}_2$ ) by increasing the pH value up to 10 with the addition of lithium hydroxide (LiOH). Lithium, which remained in the solution, was then recovered as lithium sulphate ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) with up to 90% recovery efficiency by the addition of ethanol 3:1 volume ratio. Aluminium was recovered as aluminium hydroxide ( $\text{Al(OH)}_3$ ) with 99% recovery efficiency. It was shown that metals could be precipitated separately by the ethanol precipitation technique depending on their concentrations present in the solution. The proposed process proved to be conceptually straightforward.

### 1.GİRİŞ

Son yıllarda daha küçük ve daha güçlü elektronik cihazlara olan yoğun talepten dolayı tüm dünyada pil tüketimi hızla artmaktadır. Dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonları gibi sofistike elektronik cihazlardaki teknolojik gelişmeler, pilleri daha dayanıklı, küçük ve hafif olmalarını zorunlu kılmıştır. Gravimetrik enerji yoğunluğu Akım/ağırlık oranı lityum iyon ve kurşun asit pilleri için sırasıyla 110-160 Wh/kg ve 30-50 Wh/kg'dir. [1].

Elektronik endüstrisindeki bu devrim, beraberinde bu pillerin bertaraf edilmesi ve çevreye olan zararı açısından tüm dünyada büyük sorunlar getirmektedir. [2].



Lityum iyon pilleri; yüksek elektriksel yoğunluk, yüksek çalışma voltajı, uzun çevrim ömrü ve hafıza kaybının olmaması gibi üstün özelliklerinden dolayı araştırma ve geliştirme için yüksek bir potansiyele sahip bir pil sistemi olarak kabul edilmektedir. Taşınabilir sistemler için lityum iyon pillerinin kullanımı ile bu pillerin tüketimi hızla artış gösterecektir. Bu nedenle atık lityum iyon pillerinin geri dönüşümü ve geri kazanımına yönelik çalışmaların yapılması hem ekonomi hem de çevre açısından büyük önem arz etmektedir [2-4].

Lityum iyon ikincil pillerinde, lityum iyon birincil pillerinin aksine elektrot malzemesi olarak lityum metali değil, daha iyi kararlılığa sahip lityum oksit kullanılmaktadır. Lityum metalinin patlayıcı karakterinden dolayı metalik lityum uygun bir şekilde uzaklaştırılmadan bitmiş lityum birincil pillerini bertaraf etmek mümkün değildir. Lityum iyon ikincil pillerinde katodik aktif malzeme olarak lityum kobalt oksit kullanılmaktadır [5]. Doğada kobaltın az bulunması ve bir çok uygulamalar için değerli bir metal olmasından dolayı bu tür pillerin geri dönüşümü ekonomik anlamda büyük önem arz etmektedir. [6].

Günümüzde ticari lityum iyon ikincil piller kullanım alanlarına bağlı olarak silindirik ve kare şeklinde olmak üzere iki türde üretilmektedir. Ancak, konfigürasyonu nasıl olursa olsun, çoğu lityum iyon pilleri katodik aktif malzeme olan lityum kobalt oksidin, elektrot plakası olarak kullanılan alüminyum folyo üzerine, karbonun ise bakır folyo üzerine kaplanması ile üretilmektedir. Pil malzemesi, çelik ya da alüminyum gövde ile ve daha sonra plastik kılıf ile kaplanarak tüketicinin kullanıma sunulur. Pili oluşturan elementler demir, alüminyum, bakır, kobalt, lityum ve grafitir ve tipik lityum-iyon ikincil pilinin kimyasal kompozisyonu Tablo 1’de yer almaktadır. [5].

Komponent	%Ağırlık
LiCoO <sub>2</sub>	27.5
Çelik/Ni	24.5
Karbon	16.0
Cu/Al	14.5
Polimer	14.0
Elektrolit	3.5

**Tablo 1.** Lityum-iyon ikincil pilinin kimyasal kompozisyonu [5]

Sony prosesindeki temel yaklaşım yüksek sıcaklıklarda pillerin yakılması ve daha sonra metalik bileşiklerin hidrometalurjik proseslerle geri kazanılmasıdır.

2003 Ekim’de AEA Technology (AEAT), lityum-iyon pillerinin geri dönüşümü için kuzey İskoçya’daki Sutherland’da 2 milyon £’luk araştırma geliştirme merkezi açtı. Bitmiş Li-iyon pillerinin geri dönüşümü amacıyla sulu çözeltilere dayanan bir metot geliştirdi. Bu proses 3 adımdan oluşmaktadır:

- Mekanik öğütme
- Sulu çözelti içindeki elektrolit ve elektrot malzemelerinin ayrılması
- Elektroliz ile LiCoO<sub>2</sub> ‘nin redüksiyonu

Sulu çözeltiler ile çalışmanın faydası düşük sıcaklık aralıklarında çalışıldığı için enerji sarfiyatının nispeten daha düşük olması olarak ifade edilebilir. [7].

Ayrıca Norveç’te bulunan Falconbridge adlı bir tesis bakır sülfat ve kobalt klorür içeren sulu çözeltilerden elektroliz ile bakır ve kobalt üretmektedir, bitmiş lityum pillerinin bu şekilde değerlendirilmesi düşünülebilir. [8].

Bu çalışmanın amacı, etanol sülfat çöktürme tekniği ile bitmiş lityum iyon ikincil pillerinden başta kobalt olmak üzere metalik değerlerin geri kazanılmasına yönelik etkin hidrometalurjik bir proses geliştirmek ve tatbik etmektir. Etanol çöktürme yönteminin diğer klasik kristalizasyon tekniklerine olan avantajı sıcaklık değişimine ihtiyaç yoktur ve çöktürülen ürün düşük miktarda kristal suyu içermektedir.

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMA

### 2.1 Kullanılan Kimyasallar

Deneylerde kullanılan sarf malzemeleri Aldrich’ten temin edilen analitik ve teknik kalitede kimyasallardır.

### 2.2 Kullanılan Cihazlar

Varian Liberty AX sequential ICP-AES marka spektrofotometre kullanılarak çözelti içerisindeki metal iyonları konsantrasyonları tespit edilmiştir.

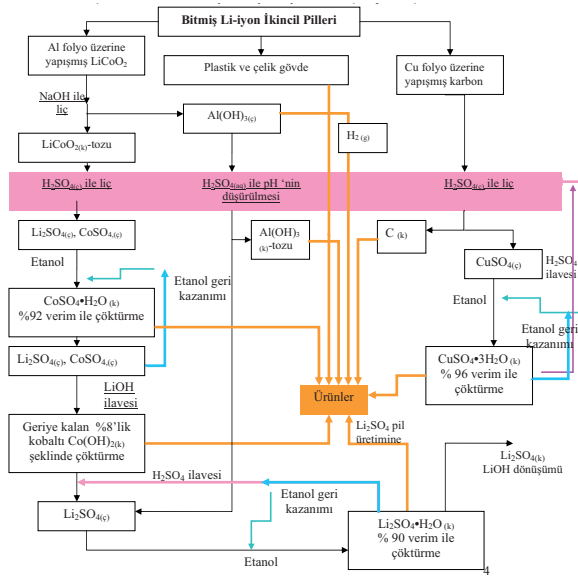
Philips X'Pert PW3020 x-ışınları difraktometresi kullanılarak üretilen metal tozlarının faz analizleri yapılmıştır.

Üretilen tozların kompozisyonunun belirlenmesi ve tane büyüklüğünün incelenmesi amacıyla JEOL JSM-5800 LV marka SEM-EDS kullanılmıştır.

### 2.3 Deneylerin Yapılışı

Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinin geri dönüşüm prosesi aşağıdaki adımları içermektedir. Bu çalışma çerçevesinde geliştirilen, bitmiş lityum iyon pilinin geri dönüşüm proses akış diyagramı Şekil 1'de yer almaktadır.

Bu çalışmada, Nokia marka BLB-2 model 3,6 voltluk bitmiş Li-iyon pilleri kullanılmıştır. Piller, önce testere yardımıyla ikiye bölünmüş ve pili oluşturan elektrotlar ve elektrolit çelik gövdeden ayrılmıştır. Çelik fraksiyon demir-çelik endüstrisinde tekrar kullanılabilir.



Şekil 3.1. Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinin geri dönüşüm akış diyagramı

Alüminyum üzerine kaplanmış katodik aktif malzeme olan lityum kobalt oksit ( $\text{LiCoO}_2$ ) tozu, alüminyum folyodan sıyrılamamaktadır. Bu iki komponenti birbirinden ayırmak amacıyla katodik aktif malzeme alümina bilye ile 2 saat boyunca öğütme işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra 2 saat boyunca eleme işlemine tabi tutulmuştur. Ancak alümina bilye ile yapılan öğüt-

me işlemi, alüminyum ile beraber tüm katodik aktif malzemeyi çok ince toz haline getirmiştir. SEM analizi, alüminyum partiküllerinin mikron altı seviyesinde olduğunu göstermiştir ki, bu da etkin bir separasyonu mümkün kılmamaktadır. Bu nedenle başka bir ayırım metoduna başvurulmuştur.

Bazı pil modelleri için  $\text{LiCoO}_2$  tozunun alüminyum elektrottan ayırmada 1-Methyl-2-pyrrolidinone'nin kullanıldığı literatürde bildirilmiştir. [11]. Ancak, bu çalışmada kullanılan pil modeli için başarılı bir sonuç vermemiştir. Daha sonra  $\text{LiCoO}_2$  tozunun alüminyum elektrottan ayırmada güçlü bir baz olan sodyum hidroksit kullanılmıştır. Yüksek pH ( $\text{pH} > 14$ ) değerlerinde alüminyum kolaylıkla sodyum hidroksit medyası içerisinde kolaylıkla çözünürken az bir miktar lityum çözeltiliye geçmiştir ama kobalt hiç çözünmemiştir. Alüminyum, daha sonra sülfürik asit ilavesiyle çözelti pH'sinin 7 civarına getirilmesi suretiyle alüminyum hidroksit olarak çöktürülmüştür. Bu şekilde alüminyumun  $\text{LiCoO}_2$  bileşiğinden ayrılması başarıyla gerçekleştirilmiştir.

20 gr. alüminyum içermeyen  $\text{LiCoO}_2$  tozu 4M sülfürik asit çözeltisi içinde  $80^\circ\text{C}$ 'de 4 saat boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) tozunun çözünme hızını arttırmak amacıyla çözeltiliye ilave edilmiştir. Sülfürik asit ve Hidrojen peroksit kombinasyonu ile kobaltın oksidasyon seviyesi  $\text{Co}^{3+}$  'den  $\text{Co}^{2+}$  'ya indirgeniği ispatlanmıştır[5]. Çözünmeyen fraksiyon daha sonra filtrasyon ile uzaklaştırılmıştır. etanol/çözelti oranı 3:1 olacak şekilde liç çözeltilisine etanol ilave edilerek kobalt, kobalt sülfat şeklinde çöktürülmüştür. Çözeltinin pH değeri daha sonra lityum hidroksit ilavesi ile 10 getirilmiş ve böylece kobalt sülfat olarak çökmemiş kobalt iyonları, kobalt hidroksit olarak çöktürülmüştür. Böylece kobalt çöktürme verimi yaklaşık %100 olmuştur. Geriye kalan lityum içeren çözeltiliye, etanol/çözelti oranı 3:1 olacak şekilde etanol ilavesiyle lityum sülfat çöktürülmüştür.

Piller kesildikten sonra katodik aktif malzeme, bakır folyoya yapışmış grafit anodik aktif malzemeden



el yordamıyla ayrılmıştır. Yaklaşık 15gr anodik aktif malzeme 4M sülfürik asit çözeltisi içinde 80°C'de 4 saat boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç işlemi esnasında bakır çözeltiye nispeten soy elektrokimyasal özelliğinden dolayı yavaş yavaş geçerken karbon çözümlenmeden beherin dibine çökmüştür. Bakır oksitleyerek çözünme hızını arttırmak amacıyla çözeltiye daha sonra hidrojen peroksit ilave edilmiştir. Çözünmeyen karbon, filtrasyon ile uzaklaştırılmıştır. Bakır iyonları içeren çözeltiye 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranında etanol ilavesiyle bakır sülfat, 15 dakika gibi kısa sürede başarılı bir şekilde çöktürülmüştür.

### 3. DENEY SONUÇLARI VE İRDELENMESİ

Bu makalede önerilen proses ile, bitmiş lityum iyon ikincil pillerinde bulunan metalik komponentlerin geri dönüşümü yapılarak metalik değerlerin geri kazanımı sağlanmıştır.

#### 3.1 Lityum Kobalt Oksidin Asidik Medya İçerisinde Çözünmesi

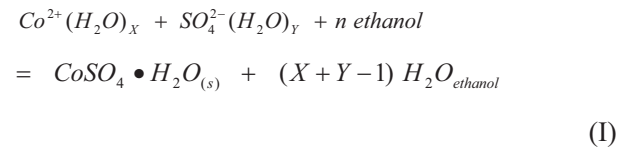
Bu çalışmada kobalt geri kazanımına özel bir önem verilmiştir. Çünkü kilosu 40\$ olduğu düşünülürse kobaltın atık pil içinde yer alan en değerli metal olduğu açıkça görülmektedir [9]. Li iyon ikincil pillerin geri dönüşümünde optimum şartları belirlemek amacıyla önce saf kimyasallar kullanılmış, optimum şartlar tayin edildikten sonra bitmiş piller kullanılmıştır.

LiCoO<sub>2</sub> tozunu çözeltiye almak amacıyla 80°C'de 4 saat boyunca derişik sülfürik asit ile liç işlemi yapılmıştır. Lee ve arkadaşlarının[5] uyguladığı gibi hidrojen peroksit, kobalt ve lityumun asidik medya içerisinde çözünme hızını arttırmak amacıyla çözeltiye ilave edilmiştir. LiCoO<sub>2</sub> bileşiği içinde +3 değerlikli olan kobalt hidrojen peroksit yardımıyla +2 değerlikli duruma indirgenmiştir [5].

#### 3.2 Kobalt Sülfat Çöktürme

Zayıf bir asit olan etanol, sülfürik asit çözeltilerinden metal sülfatları çöktürme yeteneğine sahiptir [10]. Ancak düşük metal konsantrasyonlarında metal çöktürmede başarılı değildir. Bu özelliği yardımıyla kobalt sülfatın lityum sülfattan selektif olarak ayırımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Kobalt

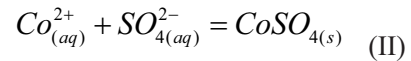
sülfatın maksimum, lityum sülfatın ise minimum seviyede çöktürülebileceği şartlar araştırılmıştır. Bu amaçla kobalt konsantrasyonunun, çözelti pH'sının ve etanol/çözelti hacimsel oranının kobalt çöktürme verimine etkisi incelenerek deney şartları optimize edilmiştir. Etanolün çözeltiye ilavesiyle Co<sup>2+</sup> ve SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>'nin aktiviteleri artmaktadır. Böylece, eşitlik(I)'den görülebileceği üzere çözeltiye fazla miktarda etanol ilave edildiğinde çözeltideki kobalt iyonları, sülfat iyonları ile birleşerek kobalt sülfat şeklinde çökmektedir.



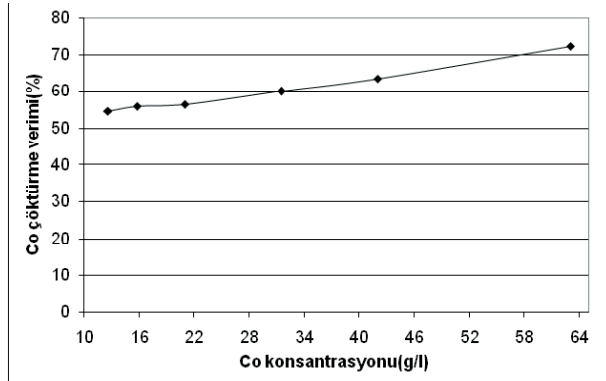
Etanol çöktürme yönteminde sıcaklık değişimine ihtiyaç yoktur ve çöktürülen ürün düşük miktarda kristal suyu içermektedir, halbuki diğer çöktürme yöntemlerinde sıcaklık kontrolü şarttır ve ürün yüksek miktarda kristal su içermektedir.

#### 3.2.1 Kobalt Konsantrasyonunun Kobalt Çöktürme Verimine Etkisi

Şekil 2'de değişen kobalt konsantrasyonlarında kobalt çöktürme verimleri yer almaktadır. Şekilden görüleceği üzere kobalt çöktürme verimi, çözeltideki artan kobalt konsantrasyonu ile beraber artmaktadır. Bu nedenle, çözeltinin kobalt konsantrasyonunu arttırmak amacıyla fazla suyu buharlaştırarak uzaklaştırmak faydalıdır. Etanolün çözelti içinde suyu uzaklaştırıcı bir ajan olarak görev yaptığı düşünülmektedir. Ancak, bu etki polarize olmuş iyonik Co<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> komponentlerinin arasındaki etkileşimi arttırarak etanolün protolizasyonundan dolayı düşük pH değerlerinde zayıflamaktadır. Bu etki Şekil 6'da görülmektedir.

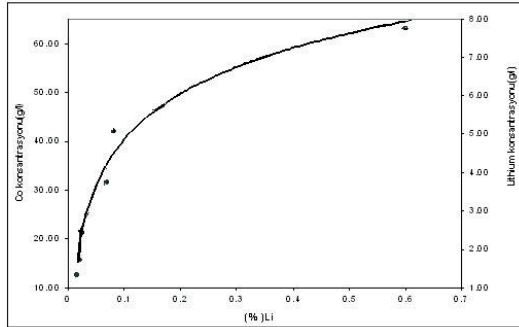


$$Q_{eq} = \frac{a_{CoSO_4}}{a_{Co^{2+}} a_{SO_4^{2-}}}$$



**Şekil 2.** Çözeltideki değişen kobalt konsantrasyonlarında kobalt çöktürme verimleri. (Karıştırma hızı: 300 rpm, pH=5,5, etanol/çözelti oranı: 1:1, süre:15dak, oda sıcaklığında)

Bir miktar çöktürülen kobalt sülfat tuzundan alınan numune, nitrik asit ile muamele edilerek çözeltiliye alındıktan sonra lityum içeriğini belirlemek amacıyla ICP ile analiz edilmiştir. Nitrik asit kullanılmasının sebebi ICP’de kullanılan kalibrasyon çözeltilerinin nitrik asit ile hazırlanmış olmalarıdır. Şekil 3’de artan kobalt ve lityum konsantrasyonu ile beraber üretilen tuzlardaki % lityum miktarları yer almaktadır.



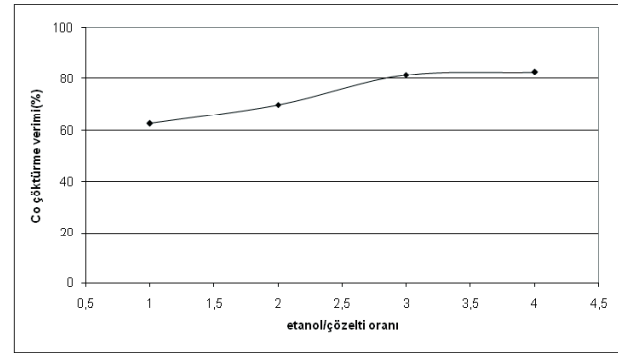
**Şekil 3.** Değişen kobalt ve lityum konsantrasyonlarına göre üretilen tuzlardaki yüzde lityum miktarları

Şekil 3’den görüleceği üzere, kobalt ve lityum konsantrasyonları orantılı olduğu için artan kobalt konsantrasyonu ile beraber üretilen tuzlardaki lityum miktarı artmaktadır. Lityum sülfatın çökmesini teşvik etmemek amacıyla kobalt konsantrasyonunu 60g/l’den daha düşük değerlerde tutmak faydalıdır. Çok yüksek kobalt konsantrasyonlarında %99 verim ile kobaltı çöktürmek mümkündür. Ancak bu yüksek kobalt çök-

türme verimlerinde arzu edilmeyen lityum sülfat da çökeceği için elde edilen tuzun safiyetini önemli ölçüde düşürecektir. Bu nedenle lityumun çökme şartları, kobaltın çökme verimindeki optimum koşulları belirlemede önemli bir rol oynamaktadır.

### 3.2.2 Etanol/Çözelti Oranının Kobalt Çöktürme Verimine Etkisi

Şekil 4’de değişen etanol/çözelti oranlarında kobalt çöktürme verimleri yer almaktadır. Şekilden de görüleceği üzere etanol/çözelti hacim oranı 3’e kadar kobalt çöktürme verimi artmaktadır. Bu orandan daha yüksek değerlerde etanol ilavesinin kobaltın çöktürme verimine bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.** Etanol/çözelti oranının kobalt çöktürme verimine olan etkisi. (Karıştırma hızı: 300 rpm, pH=0,8, başlangıç Co ve Li konsantrasyonları sırasıyla 26,5 g/l, 3,5 g/l, süre:15dak., oda sıcaklığında)

Aynı şekilde bir miktar çöktürülen kobalt sülfat tuzu, nitrik asit ile muamele edilerek çözeltiliye alındıktan sonra lityum içeriğini belirlemek amacıyla ICP ile analiz edilmiştir.

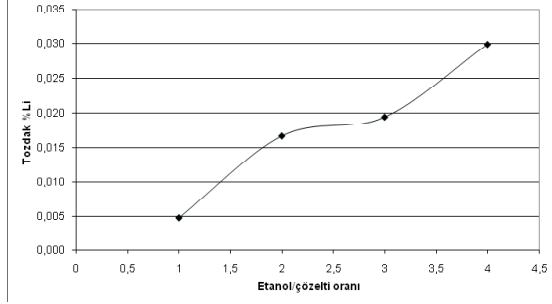
Şekil 5’de, Şekil 4’e karşılık gelen tuzlardaki % lityum miktarları yer almaktadır. Şekil 5’den görüleceği üzere artan Etanol/çözelti hacim oranı ile kobalt sülfat tuzundaki lityum miktarı artmaktadır. Ancak bu deney serisinde lityum başlangıç konsantrasyonu 3,5 g/l gibi küçük bir değer olduğu için çöktürülen kobalt sülfat tuzundaki lityum miktarı maksimum %0,03 olmuştur. Bu sonuç aynı zamanda etanolün düşük konsantrasyondaki metal iyonlarını çöktürmede başarılı olmadığı tezimizi teyit eder niteliktedir. Bu teknik ile yüksek miktarda verim elde etmek için çözelti içindeki metal konsantrasyonunun doygunluğa yakın bir seviyeye geti-





rilmesi şarttır.

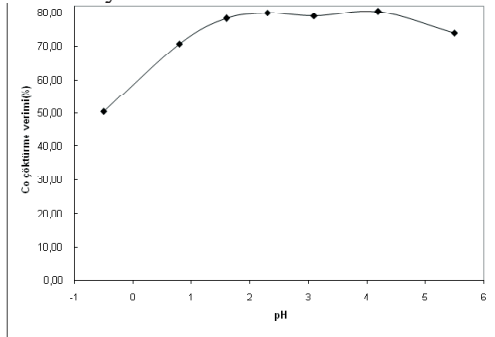
Şekilden de görüleceği üzere aşırı miktarda etanol kullanımı çözeltilerde bulunan iyonların aktivitelerini çok az miktarda arttırabilmektedir. Böylece 4:1 etanol/çözelti oranında bile çöktürülen kobalt tuzundaki lityum miktarı %0,030 ile sınırlı kalmıştır.



**Şekil 5.** Değişen etanol/çözelti oranlarında çöktürülen kobalt sülfat tuzundaki % lityum miktarları

### 3.2.3 Çözelti pH'sinin Kobalt Çöktürme Verimine Etkisi

Şekil 6'da değişen pH değerlerinde kobalt çöktürme verimleri yer almaktadır.



**Şekil 6.** Değişen pH değerlerinde kobalt çöktürme verimleri

(Karıştırma hızı: 300rpm, etanol/çözelti oranı: 2:1, başlangıç Co ve Li konsantrasyonları sırasıyla 15,16 g/l, 1,77 g/l, süre:15 dak, oda sıcaklığı)

Şekil 6'dan görülebileceği üzere, çözeltinin pH'ı düşürüldükçe kobalt çöktürme verimi önemli ölçüde düşmektedir. Bu nedenle daha önceden de açıklandığı gibi etanol çöktürme deneyleri negatif pH değerlerinde tatbik edilmemelidir. Ancak 1-5 arasındaki pH değerlerindeki kobalt çöktürme verimleri arasında çok büyük farklılıklar bulunmamaktadır.

Yüksek kobalt çöktürme verimi ve bu çöktürülen

tuzlarda minimum lityum elde etmek amacıyla optimum koşullar tayin edilmiştir. Bu optimum koşullar ışığında, liç çözeltilesindeki fazla su buharlaştırarak çözeltilerdeki Co ve Li konsantrasyonları sırasıyla 55g/l g/l, 6 g/l'ye yükseltilmiştir. 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranı kullanılarak pH=0.5'de oda sıcaklığında 300 rpm karıştırma hızında 15 dakika içerisinde %92'lik bir kobalt çöktürme verimi elde edilmiştir. Elde edilen kobalt sülfat tuzunun XRD paterni bu tozun  $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  olduğunu teyit etmiştir. Bu tozun ICP ile analizi neticesinde lityum miktarı %0,1'den daha düşük olduğu belirlenmiştir.

### 3.3 Kobalt Hidroksit Çöktürme

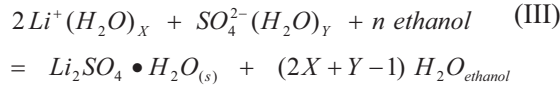
Etanol sülfat çöktürme metoduyla çökmemiş kobalt iyonlarını kobalt hidroksit şeklinde çöktürmek amacıyla çözeltinin pH'si 10 olacak şekilde çözeltiye lityum hidroksit ilave edilmiştir ve çökmemiş olan %8'lik fraksiyon da kobalt hidroksit şeklinde çöktürülerek kobalt %100'lük bir verim ile geri kazanılmıştır. Şekil 6'da verilen XRD paterni üretilen tozun  $\text{Co}(\text{OH})_2$  olduğunu teyit etmektedir. Geriye kalan lityum sülfat içeren çözelti daha sonra etanol çöktürme metodu ile lityum sülfat şeklinde çöktürülmüştür.

### 3.4 Lityum Sülfat Çöktürme

Bu deney serisinde, çözeltilerdeki lityum iyonları, etanol/çözelti oranı 3:1 olacak şekilde etanol ilavesiyle lityum sülfat tuzu şeklinde çöktürülmüştür. Lityum hidroksit kobalt hidroksit çöktürmede kullanılmıştır. Böyle yapılarak çözeltinin pH'si 10 olmuştur ve çözeltilerdeki lityum konsantrasyonu yaklaşık 12g/l'ye çıkmıştır. Bu konsantrasyon sülfat çöktürme tekniği için yeterli değildir. Bu nedenle fazla suyun buharlaştırılıp çözeltinin sülfürik asit ile pH'sini düşürerek çözelti etanol çöktürme tekniği ile sülfat çöktürmeye uygun hale getirilmiştir (Nihai Li konsantrasyonu 38g/l'ye getirilmiştir.) Yukarıda anlatıldığı şekilde, etanol/çözelti hacimsel oranı 3:1 olacak şekilde etanol ilavesiyle, pH yaklaşık 5, 300 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında 15 dakikalık bir karıştırma ile %90 verimde lityum sülfat başarılı bir şekilde çöktürülmüştür. Sonuç çözeltisi, sadece lityum içerdiği

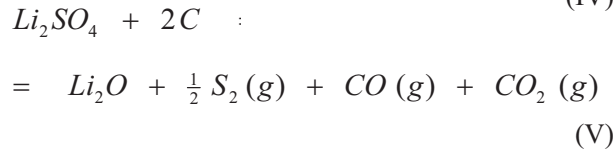
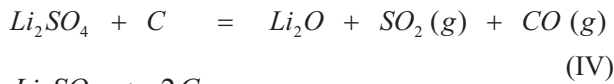


için Şekil 1'den görüleceği üzere bu çözeltiyi tekrar sisteme beslemek mümkündür. Sodyum hidroksit yerine lityum hidroksitin kullanılmasının ana nedeni çözeltinin başka iyonlarla kirlenmemesidir. Etanolün çözeltiliye ilavesiyle  $Li^+$  ve  $SO_4^{2-}$ 'nin aktiviteleri artmaktadır. Böylece, eşitlik(III)'den görülebileceği üzere çözeltiliye fazla miktarda etanol ilave edildiğinde çözeltideki lityum iyonları, sülfat iyonları ile birleşerek lityum sülfat şeklinde çökmektedir.



Şekil 6'da verilen lityum sülfata ait X-ışınları difraksiyonu üretilen bu tozun  $Li_2SO_4 \cdot H_2O$  olduğunu teyit etmektedir.

Sistemi sürekli hale getirmek için, redüktif kalsinasyon ile  $Li_2SO_4$ 'den  $LiOH$  ve  $H_2SO_4$  üretmek mümkün olabilir.



Bu adım pirometalurjik bir işlem olacağından bu çalışma kapsamının dışında yer almaktadır.

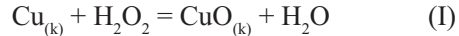
### 3.5 Alüminyum Hidroksit Çöktürme

Katodik aktif malzemenin üzerine kaplandığı alüminyum folyo, pH'si 14 civarında olan kostik çözeltisinde liç işleminde tabi tutulmuştur. Alüminyumun çözeltiliye alınarak katodik aktif malzemenin serbest kalması sağlanmıştır. Kostik medya içerisinde çözünmeyen katodik aktif malzeme filtrasyon ile alınmıştır. Sülfürik asidin kostik çözeltilisine dikkatlice ilavesiyle çözelti pH'si 7 civarına getirilerek alüminyum hidroksit %99'luk bir verim ile başarılı bir şekilde çöktürülmüştür. Şekil 6'da verilen XRD paterni üretilen tozun  $Al(OH)_3$  olduğunu teyit etmektedir.

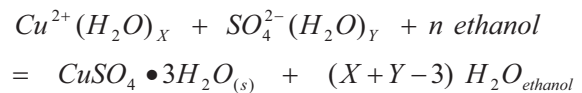
Bu proses adımında,  $LiOH$ 'in  $NaOH$  ile aynı fonksiyonu görebileceği düşünülmektedir. Böylece sodyum sülfat yerine lityum sülfat üretilerek atık çözelti (IV) ve (V) eşitlikleri gereğince  $LiOH$  üretmek amacıyla tekrar işlenebilir.

### 3.6 Bakır Sülfat Çöktürme

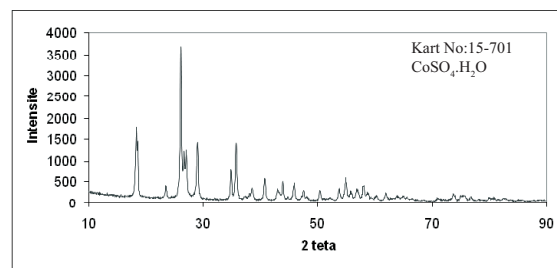
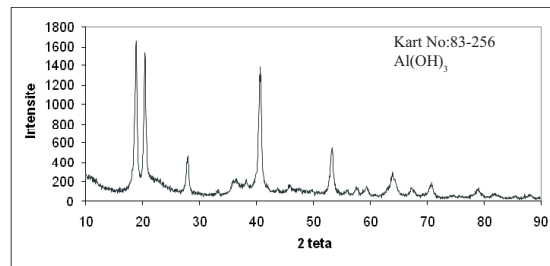
Yaklaşık 15gr anodik aktif malzeme 4M sülfürik asit çözeltisi içinde  $80^\circ C$ 'de 4 saat boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlem ile bakır çözeltiliye alınırken karbon çözünmeden kalmıştır. Aşağıdaki eşitlikten görüleceği üzere bakır hidrojen peroksit yardımıyla önce oksitlenmiş, daha sonra sülfürik asit yardımıyla çözeltiliye alınmıştır.



Çözünmeyen karbon daha sonra filtrasyon ile uzaklaştırılmıştır. Yukarıda anlatıldığı şekilde etanol/çözelti hacimsel oranı 3:1 olacak şekilde 39g/l Cu içeren çözeltiliye etanol ilavesiyle 15 dakika 300rpm karıştırma şartlarında %96'lık bir verim ile bakır sülfat tuzu çöktürülmüştür. Kobalt sülfatın çöktürülme mekanizmasında olduğu gibi etanolün çözeltiliye ilavesiyle  $Cu^{2+}$  ve  $SO_4^{2-}$ 'nin aktiviteleri artmaktadır. Böylece eşitlik(V)'den görülebileceği üzere çözeltiliye fazla miktarda etanol ilave edildiğinde çözeltideki bakır iyonları, sülfat iyonları ile birleşerek bakır sülfat şeklinde çökmektedir.



Şekil 6'da verilen bakır sülfat tuzuna ait X-ışınları difraksiyonu üretilen bu tozun  $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ 'ya ait olduğunu teyit etmektedir.



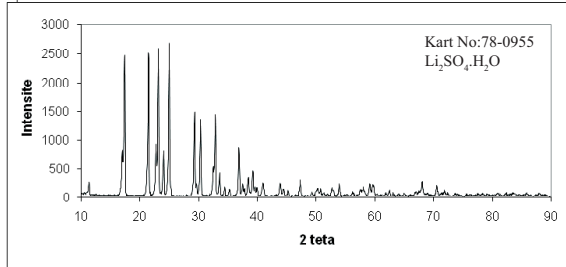
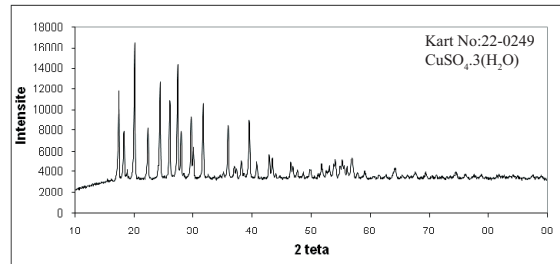
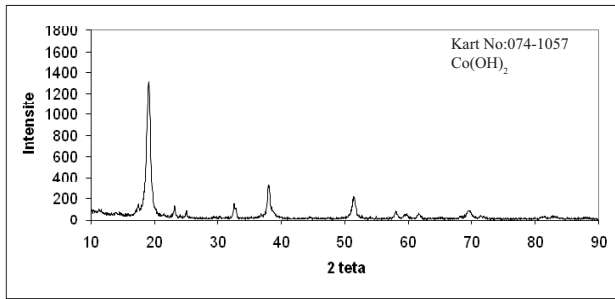


#### 4.SONUÇLAR

Bu çalışmada, lityum-iyon ikincil pillerinde bulunan tüm kobaltın %100 çöktürme verimi ile geri kazanılabileceği gösterilmiştir. Kobalt,  $\text{CoSO}_4$  (92%) ve  $\text{Co(OH)}_2$  (8%) olmak üzere sırasıyla etanol ve lityum hidroksit yardımıyla iki farklı bileşiği şeklinde geri kazanılmıştır.

Lityum, 3:1 etanol/çözelti oranında etanol ilavesiyle %90'lık bir verim ile lityum sülfat şeklinde geri kazanılmıştır.

Bakır ise aynı şekilde 3:1 etanol/çözelti oranında etanol ilavesiyle %96'lık bir verim ile bakır sülfat şeklinde geri kazanılmıştır.



**Şekil 6:** Bu çalışmada çöktürülen tozlara ait XRD paternleri

Sodyumhidroksitliçi ile çözeltiye alınan alüminyum ise çözelti pH'sinin yaklaşık 7'ye getirilmesi ile %99'luk bir verim ile alüminyum hidroksit şeklinde geri kazanılmıştır.

Liç işleminde kullanılan asit sisteme tekrar beslenebilir. Çöktürme deneylerinde kullanılan etanolü destilasyon ile geri kazanmak mümkündür.

Böyle yapılarak, geri kazanılmış etanol sülfürik asit çözeltilerinden sülfat tuzu çöktürmede tekrar kullanılabilir. Ancak bu çalışma çerçevesinde etanolün geri kazanımı gerçekleştirilmemiştir. Zayıf bir asit olan etanol, çözeltide bulunan metal sülfatın liganv bağının kırılmasına yol açmakta ve böylece selektif bir çöktürme sağlamaktadır. Bu şekilde liç çözeltisinden kobalt sülfatın maksimum, lityum sülfatın ise minimum seviyede çöktürülmesi başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Hali hazırda sülfat çöktürme tekniğinin modellenmesi üzerine çalışma yapılmaktadır.

Önerilen bu proses, faktoriyel deneysel tasarım çalışmaları ile daha iyi optimize edilebilir. Sonuç itibariyle geliştirilen bu proses, böylece bitmiş lityum iyon ikincil pillerin yaratacağı çevre kirliliğini önlemekte ve bu pillerde bulunan metalik değerlerin geri kazanımını başarılı bir şekilde sağlamaktadır.

#### KAYNAKLAR

- [1] Isidor Buchmann, Batteries in a Portable World, 2nd edition (May, 2001)
- [2] [http://www.accentus.co.uk/li-ion\\_bat\\_recycling\\_overview.htm](http://www.accentus.co.uk/li-ion_bat_recycling_overview.htm)
- [3] Lin et al, United States Patent number: 6835228
- [4] P.Zhang et al, Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, Hydrometallurgy 47 (1998) 259-271
- [5] C.K.Lee, K.I.Rhee, Preparation of  $\text{LiCoO}_2$  from spent lithium ion batteries, Journal of Power Sources, 4734 (2002) 1-5
- [6] Lin et al, United States Patent number: 6514311
- [7] M.J.Lain, Recycling of lithium ion cells and batteries, Journal of Power Sources 97-98 (2001), 736-738
- [8] J.Thonstad, FAG 53541, Elektrolyseprosesser, Institutt for teknisk elektrojemi Norges teknisk-naturvitenskapelige universitet, NTNU, 1998
- [9] <http://www.metalprices.com>
- [10] S Sonmez, S.Aktas, E.Acma, A study on the treatment of wastes in hot dip galvanizing plants, Canadian Metallurgical Quarterly, vol.42 (2003), No:3 p.289-300
- [11] M. Contestabile, S. Panero, B. Scrosati, A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process, Journal of Power Sources 92 (2001) 65-69