



LİTYUM İYON PİLLERDEN

KOBALT GERİ KAZANIMI

Yüksek Lisans Tezi

Damla Nur BİRLİK

Eskişehir 2025

LİTYUM İYON PİLLERDEN KOBALT GERİ KAZANIMI

Damla Nur BİRLİK

Yüksek Lisans Tezi

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Müfide BANAR

Eskişehir

Eskişehir Teknik Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Nisan 2025

Bu tez çalışması TÜBİTAK 2211 Yurtiçi Lisansüstü Burs Programı tarafından 164B022314782 no'lu 2210-C projesi kapsamında ve Eskişehir Teknik Üniversitesi BAP Komisyonu tarafından kabul edilen 23LÖT 177 no.lu proje kapsamında desteklenmiştir.

JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI

Damla Nur BİRLİK'in LİTYUM İYON PİLLERDEN KOBALT GERİ KAZANIMI başlıklı çalışması 07/04/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından değerlendirilerek "Eskişehir Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliği"nin ilgili maddeleri uyarınca, Çevre Mühendisliği Anabilim dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Unvan Adı Soyadı

İmza

Üye

: Prof. Dr. Müfide BANAR

Üye

: Prof. Dr. Aysun ÖZKAN

Üye

: Doç Dr. Yapıncak GÖNCÜ

Prof. Dr. Harun BÖCÜK

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

07/04/2025

DANIşMAN ONAYI

Danişmanlığını yürüttüğüm Yüksek Lisans ğrencisi Damla Nur BİRLİK, LİTYUM İYON PİLLERDEN KOBALT GERİ KAZANIMI başlıklı tez çalışmasını tamamlamıştır. Hazırlamış olduğu tez tarafımca incelenmiş ve öğrencinin tez savunma sınavına alınması bilimsel ve etik açıdan uygun görülmüştür.

Tez Danişmanı

Prof. Dr. Müfide BANAR

ÖZET

LİTYUM İYON PİLLERDEN KOBALT GERİ KAZANIMI

Damla Nur BİRLİK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Nisan 2025

Danışman: Prof. Dr. Müfide BANAR

Günümüzde kullanımı giderek daha da yaygın hale gelen lityum iyon piller, NMC (Nikel Manganez Kobalt), LCO (Lityum Kobalt Oksit), LMO (Lityum Manganez Oksit), NCA (Nikel Kobalt Alüminyum) ve LFP (Lityum Demir Fosfat) gibi çeşitli katot malzemelerine sahip olup, enerji depolama sistemleri, elektrikli araçlar gibi alanlarda kullanım süresince kolaylıklar sağlasa da beraberinde kısa ömürlü olmaları, içerisinde bulundurduğu malzemelerin temini ve oluşan atıkların yönetimi gibi birtakım sorunları beraberinde getirmektedir. Bu sorunların giderilmesi, atıkların teknik, çevresel ve ekonomik yönden dikkatli bir şekilde yönetilmesi gerekmektedir. Bu tezde, lityum iyon pillerin bir türü olan NMC pillerin içindeki kobaltın geri kazanımı üzerine yoğunlaşmıştır. Çalışma içerisinde, temin edilen NMC tipi atık LIB'lerin katot malzemesi üzerine yoğunlaşarak katot malzeme içerisinde bulunan bağlayıcı ve organiklerin giderimi için 10°C/dk ısıtma koşulunda 450°C sıcaklığa kadar azot (N₂) atmosferinde piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz sonunda eleme yöntemi ile elde edilen NMC Black Mass adı verilen siyah kütlenin içerisinden Co'nun geri kazanımı için inorganik indirgeyici olarak hidrojen peroksit (H₂O₂) ve organik bir indirgeyici olarak da üzüm çekirdekleri kullanılarak 90 g/L katı-sıvı oranında iki farklı yöntemle liç işlemi uygulanmıştır. Kobalt geri kazanımı I. Yöntemde %52,25, II. Yöntemde %45,15 bulunmuştur.

Anahtar Sözcükler: Hidrotermal, Kobalt, Lityum İyon Piller, Piroliz

ABSTRACT
RECOVERY OF COBALT FROM LITHIUM-ION BATTERIES

Damla Nur BİRLİK

Department of Environmental Engineering

Programme in Environmental Sciences

Eskişehir Technical University, Institute of Graduate Programs, April 2025

Supervisor: Prof. Dr. Müfide BANAR

In recent years, lithium-ion batteries (LIBs) have become increasingly prevalent due to their diverse applications in energy storage systems and electric vehicles. These batteries utilize various cathode materials, including NMC (Nickel Manganese Cobalt), LCO (Lithium Cobalt Oxide), LMO (Lithium Manganese Oxide), NCA (Nickel Cobalt Aluminum), and LFP (Lithium Iron Phosphate). While LIBs offer significant advantages, their relatively short lifespan, the challenges associated with the sourcing of raw materials, and the management of battery waste present notable concerns. Addressing these challenges necessitates a comprehensive approach to waste management, considering technical, environmental, and economic aspects. This study focuses on the recovery of cobalt from NMC-type lithium-ion batteries. The research involves the processing of cathode materials obtained from spent NMC LIBs. To remove binders and organic compounds from the cathode material, a pyrolysis process was conducted under a nitrogen (N₂) atmosphere, with a heating rate of 10°C/min up to a temperature of 450°C. Following pyrolysis, the resulting black mass, referred to as "NMC Black Mass," was separated using a sieving method. The recovery of cobalt from this black mass was carried out through two different leaching processes. An inorganic reducing agent, hydrogen peroxide (H₂O₂), and an organic reducing agent, grape seed extract were employed at a solid-to-liquid ratio of 90 g/L. Cobalt recovery was found to be 52.25% in Method I and 45.15% in Method II.

Keywords: Cobalt, Hydrothermal, Lithium Ion Batteries, Pyrolysis.

TEŞEKKÜR

Bu tezin yazılma süreci boyunca katkılarından dolayı, çalışmam süresince bütün bilgi, yardım ve desteklerini esirgemeyerek çalışmanın ortaya çıkmasını sağlayan başta danışman hocam Prof. Dr. Müfide BANAR olmak üzere, Prof. Dr. Aysun ÖZKAN ve Doç. Dr. Zerrin GÜNKAYA'ya;

Deneysel çalışmalarında ICP-OES Analizi için yardımlarını esirgemeyen Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi (ÇEVMER), Dr. Merve ŞAHİN ve Aysun AKSAKAL'a;

Tez çalışmam içerisinde yardımlarını ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Mahmut ÖZTÜRK, Hasret AKGÜN ve Ayşenur ÜST UYAV'a;

Süreç boyunca desteklerini daima hissettiren arkadaşlarım İlayda ÇELİK, İrem DİLCİOĞLU ve Nazlıcan ÜNAL DURAN'a;

Maddi ve manevi her koşulda benden desteklerini eksik etmeyen, hayatımın her anında yanımda olan sevgili annem Meral BİRLİK ve babam Bülent BİRLİK'e;

Sonsuz sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Damla Nur BİRLİK

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi; bu çalışmanın Eskişehir Teknik Üniversitesi tarafından kullanılan “bilimsel intihal tespit programı”yla tarandığını ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

Damla Nur BİRLİK

İÇİNDEKİLER

Sayfa

BAŞLIK SAYFASI	I
JÜRİ VE ENSTİTÜ ONAYI.....	II
DANIŞMAN ONAYI	III
ÖZET	IV
ABSTRACT.....	V
TEŞEKKÜR	VI
ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	VIII
TABLolar DİZİNİ.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	XIII
1. GİRİŞ	1
2. LİTYUM İYON PİLLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	6
2.1. Lityum İyon Pil Geri Dönüşüm Tesisleri	13
3. KOBALT HAKKINDA GENEL BİLGİ	16
3.1. Dünya’da ve Türkiye’de Kobalt Rezervlerinin Durumu	17
4. GERİ KAZANIM PROSESLERİ	20
4.1. Pirometalurjik Yöntemler	24
4.2. Hidrometalurjik Yöntemler	25
4.3. Doğrudan Geri Kazanım	26
5. KONUyla İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR	28
6. MATERYAL VE METOT.....	38
6.1. Atık NMC Pillerin Temini ve Hazırlanması.....	39
6.1.1. Atık NMC pil katot malzemesinde başlangıç analizleri	40
6.1.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri.....	40

6.1.1.2. <i>Elementel analiz</i>	42
6.1.1.3. <i>ICP – OES analizi</i>	43
6.2. Katot Malzemenin Pirolizi	45
6.2.1. Sıvı ürün analizleri.....	47
6.3. Geri Kazanım İşlemleri	48
7. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME	53
7.1. NMC Pil Katot Malzemesi’nde Başlangıç Analizleri Sonuçları	53
7.2. ICP-OES Analiz Sonuçları.....	53
7.3. Piroliz Sonuçları.....	54
7.4. Sıvı Ürün Karakterizasyon Sonuçları	55
7.5. Geri Kazanım Çalışmaları Sonuçları.....	56
7.6. FT-IR Analizi Sonuçları	58
8. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKÇA.....	62
ÖZGEÇMİŞ	

TABLÖLER DİZİNİ

Sayfa

Tablo 2.1. Pil türleri ve örnekleri	8
Tablo 2.2. Pil türlerinin birbirleriyle kıyaslanması	8
Tablo 2.3. Dünya'daki LIB geri dönüşüm tesisleri ve yatırımları	15
Tablo 4.1. Hidrometalurji, pirometalurji ve doğrudan geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması	24
Tablo 4.2. Doğrudan geri kazanım yönteminin avantaj ve dezavantajları.....	27
Tablo 5.1. Batarya üretiminde katot malzemelerin karbon ayak izi	35
Tablo 6.1. GCMS analizi çalışma koşulları	48
Tablo 6.2. Liç koşulları	49
Tablo 7.1. NMC katot malzemenin başlangıç ve elementel analiz sonuçları	53
Tablo 7.2. Çalışma içerisindeki ve literatürdeki ICP-OES Analiz sonuçları.....	54
Tablo 7.3. Piroliz katı, sıvı ve gaz ürün verimleri.....	54
Tablo 7.4. NMC Black Mass için ICP-OES Analiz sonuçları	54
Tablo 7.5. Sıvı ürün GC-MS analiz sonuçları.....	55
Tablo 7.6. Yöntem I ve Yöntem II için Co liç verimleri.....	56
Tablo 7.7. Co geri kazanım verimleri	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Ülkelerin 2022 ve 2027 yıllarındaki LIB üretim yüzdeleri	2
Şekil 1.2. Batarya pasaportu yol haritası	3
Şekil 2.1. Bataryaların evrimsel süreci	6
Şekil 2.2. LIB bileşenlerinin detaylı gösterimi	9
Şekil 2.3. Bir LIB'in iç yapısı	10
Şekil 2.4. a) Tabakalı LCO, b) Spinel LiMn_2O_4 , c) Olivin LiFePO_4 kristal yapıları	10
Şekil 2.5. Katot aktif malzemelerin formülleri, kristal yapıları ve deşarj eğrileri	11
Şekil 2.6. Katot malzemelerin güç, kapasite, maliyet, güvenlik, performans ve kullanım ömrü özellikleri açısından karşılaştırılması	13
Şekil 3.1. Dünya'da öngörülen kobalt ihtiyacının yıllara göre değişimi	17
Şekil 3.2. Dünya'da kullanım alanlarına ve ürün türüne bağlı olarak kobalt talebi	18
Şekil 4.1. Ömrünü tamamlamış LIB'lerde geri kazanım prosesi	20
Şekil 4.2. Lityum iyon pillerde geri kazanım süreçleri	23
Şekil 4.3. LIB geri kazanım süreçlerinin karşılaştırılması	24
Şekil 5.1. Farklı katot malzemelerin kg CO_2 cinsinden karbon ayak izleri	35
Şekil 6.1. Deneysel çalışmanın genel akış şeması	38
Şekil 6.2. Bütün olarak tartımı alınan atık NMC LIB	39
Şekil 6.3. Kısımlarına ayrılmış atık NMC LIB	39
Şekil 6.4. 1 cm x 1 cm boyutlarında kesilmiş atık NMC LIB katodu	40
Şekil 6.5. LECO TruSpec CHNS Elementel Analiz Cihazı	43
Şekil 6.6. 100 μm boyutunda katot malzeme	44
Şekil 6.7. CEM MARS6 Mikrodalga sistemi	45
Şekil 6.8. ICP – OES analiz cihazı	45
Şekil 6.9. Piroliz reaktörü	46
Şekil 6.10. a) NMC Black Mass b) Al folyo	46
Şekil 6.11. Shimadzu GCMS-QP2010 cihazı	47
Şekil 6.12. İndirgeyici olarak kullanılan üzüm çekirdekleri ve öğütülmüş üzüm çekirdekleri	49
Şekil 6.13. Liç deneyi	50
Şekil 6.14. Paslanmaz çelik hidrotermal reaktör	50
Şekil 6.15. Shimadzu IRTracer FT-IR Analiz cihazı	52

Şekil 7.1. Yöntem I için liç tortusu FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 7.2. Yöntem II için liç tortusu FT-IR spektrumu	59



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$	: Amonyum sülfid
$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	: Amonyum oksalat
AB	: Avrupa Birliği
Al	: Alüminyum
ASTM	: Amerikan Test ve Malzeme Enstitüsü
BOPA	: İki Eksenli Yönlendirilmiş Poliamid (Biaxially Oriented Polyamide)
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	: Oksalik asit
Co	: Kobalt
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	: Üre
Co_3O_4	: Kobalt oksit
CTAB	: Setil trimetil amonyum bromür
Cyanex 272	: bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfonik asit
DCM	: Diklorometan
EDS-MAP	: Element Haritalama (Elemental Mapping)
FT-IR	: Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrumu (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
He	: Helyum
H_2O_2	: Hidrojen peroksit
HNO_3	: Nitrik asit
H_2SO_4	: Sülfürik asit
HSP	: Hekzagonal Sıkı Paket
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı (International Energy Agency)
ICP	: İndüktif Eşleşmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma)
ICP-OES	: İndüktif Eşleşmiş Plazma – Optik Emisyon Spektrometresi (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry)
GC-MS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrofotometresi (Gas Chromatography-Mass Spectrometry)
GWh	: Giga Watt Saat
kHz	: Kilohertz
LCA	: Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi (Life Cycle Assessment)
LCI	: Yaşam Döngüsü Envanteri (Life Cycle Inventory)
LCO	: Lityum Kobalt Oksit

LFP	: Lityum Demir Fosfat
LIB	: Lityum İyon Pil
Li	: Lityum
LMO	: Lityum Manganez Oksit
MIBC	: Metil izobütil karbinol
Mn	: Manganez
N ₂ H ₆ SO ₄	: Hidrazin sülfat
Na ₂ CO ₃	: Sodyum karbonat
Na ₂ SO ₃	: Sodyum sülfat
NaCl	: Sodyum klorür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NCA	: Nikel Kobalt Alüminyum
NH ₃	: Amonyak
Ni	: Nikel
NiMnCoC ₂ O ₄	: Nikel Mangan Kobalt Oksalat
NMC	: Nikel Manganez Kobalt
NMP	: n-metil-2-pirolindon
P-204	: di(2-etilheksil) fosforik asit
P-507	: 2-etil(heksil)fosfonik asit mono-2-etilheksil ester
PET	: Polietilen Tereftalat (Polyethylene Therephthalate)
PVDF	: Poliviniliden florür
PVP	: Polivinilpirolidon
rpm	: Dakika başına devir sayısı (Rotation per minute)
Samsung SDI	: Samsung Screen Digital Internet
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskopu (Scanning Electrode Microscope)
TBA	: Tert bütil alkol
W	: Watt
XRD	: X Işını Kırınımı (X-Ray Diffraction)
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik Yapı

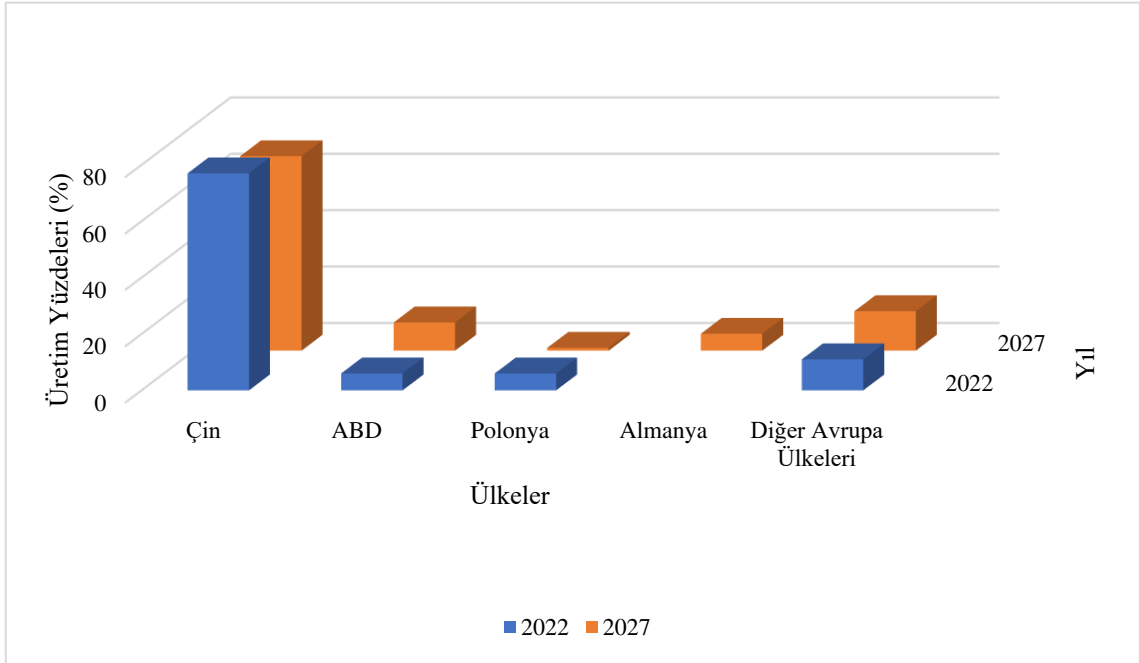
1. GİRİŞ

Son yıllarda küresel enerji krizi ve iklim değişikliği kaynaklı sorunlar, insanların mevcut enerji türlerinde daha etkin ve döngüsel ekonomi modeline uygun kullanım şekillerine ve yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelmelerine neden olmuştur. Bu yönelim sonucunda güneş, biyokütle, rüzgâr, dalga ve jeotermal gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen enerjinin depolanıp, daha sonra diğer uygulama alanlarına aktarılabilmesi için enerji depolama sistemlerine olan talep artmıştır (Zhang vd., 2022).

Yaklaşık 30 yıl önce dünyaya tanıtılan ve günümüzde kullanım alanı oldukça genişleyen lityum iyon piller (LIBs), en yaygın enerji depolama sistemleri olarak kabul edilmektedir (Zhang vd., 2022). LIB'lerin tarihsel sürecine bakıldığında ilk olarak 1972 yılında, Exxon'da çalışan M. Stanley Whittingham'ın araştırmaları sonucunda 2,4 V'luk LIB üretildiği görülmektedir. Whittingham'ın buluşunu Exxon öncelikle İsviçre kökenli bir kol saati firması olan Ebauches'e satmış ve ardından Asya, Avrupa ve ABD'deki üç firmaya lisanslamıştır (Keleş vd., 2024).

LIB'ler, sahip oldukları yüksek enerji kapasitesi, yüksek açık devre voltajları, düşük deşarj oranları ve aktif olmadıklarında düşük şarj kaybı oranı ile elektrikli araçlar ve taşınabilir elektronik pazarında önemli bir konuma gelmişlerdir (Windisch-Kern vd., 2022). Küresel pazarda, üretilen LIB'lerin depolama kapasitesi 2019 yılı verilerine göre 1,2 milyon tonun üzerine (~218 GWh) çıkmıştır. Bu değer 2009 yılındaki 134.000 ton (25,6 GWh) kapasiteden 9 kat daha fazladır ve bu sayının yıllar içerisinde 12,7 milyon tonun (2500 GWh) üzerine çıkması beklenmektedir (Birlik vd., 2024). Elektrikli araç alanında ise Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)'na göre, 2023 yılı sonunda dünyada bulunan 40 milyon elektrikli araç sayısının 2030 yılına kadar 200 milyona ulaşacağı ve elektrikli araçların dünyadaki tüm araçların %20'sini oluşturacağı öngörülmektedir (Lin vd., 2023; IEA, 2024). 2023 yılında gerçekleştirilen elektrikli araç satışları, bir önceki yıla göre 3,5 milyon artış göstermiştir. Elektrikli araçlar, 2022 yılında satışı yapılan tüm araçların %14'ünü, 2023 yılında ise yaklaşık %18'ini oluşturmuştur (IEA, 2024).

LIB'lerin günümüzde en çok üretiminin gerçekleştirildiği ülkelere bakılacak olursa, 2022 yılı verilerine göre Çin Halk Cumhuriyeti'nin %77'lik bir oranla (893 GWh) ilk sırada yer aldığı görülmektedir. İkinci sırada ise %6 oranlarıyla ABD ve Polonya bulunmaktadır (Şekil 1.1). 2027 yılına ait bir öngörüye göre ise Çin Halk Cumhuriyeti %69 (6197 GWh), ABD %10 (908 GWh) ve Almanya %6'luk (503GWh) bir orana sahip olacaktır.



Şekil 1.1. Ülkelerin 2022 ve 2027 yıllarındaki LIB üretim yüzdeleri (<http-1>)

LIB'ler diğer pillere göre daha kısa süreli kullanım ömrüne sahiptirler. Genellikle küçük elektrikli ve elektronik cihazlar içerisinde bulunan LIB ömrü 3-5 yıldır. Bu süre, daha büyük hacimli cihazlarda 5–10 yıldır. Bunun sonucunda oluşan atık miktarı giderek artış göstermekte olup, 2012 yılında dünyada 10,7 ton LIB atığı oluşurken, 2020 yılında bu değer 250 tona ulaşmış olup, 2025 yılında atık miktarının 464 ton olacağı tahmin edilmektedir (Kaya, 2022). Güncellenmemiş yasal düzenlemeler, atık LIB'lerin toplama sistemleri için bir düzenlemenin olmaması ve LIB'lerin geri dönüştürülmesinde çevre dostu olmayan yöntemlerin kullanılması, hükümetlerin geri dönüşüm endüstrisinde yatırımlar yapmasına rağmen geri dönüşüm oranının düşük kalmasına neden olmaktadır (Kaya, 2022; Mishra vd.,2022).

Genel anlamda bataryalarla ilgili olarak, Avrupa Komisyonu, Döngüsel Ekonomi Eylem Planı dahilinde 10 Aralık 2020 tarihinde yayımlanan Batarya ve Batarya Atıkları Tüzüğü taslağının yasalaşma sürecini tamamlamış ve 28 Temmuz 2023 tarihinde AB Resmî Gazetesi'nde yayımlanmıştır.

Farklı türdeki bataryalara göre geçiş süreleri olmak üzere, bataryaların sahip olduğu karbon içeriğine dair bildirim yükümlülüğü, etiketlenme zorunluluğu, AB pazarlarında satılabilecek bataryalar için “karbon üst sınırı” belirlenecektir. Elektrikli araç bataryaları için karbon ayak izi beyan zorunluluğu 18 Şubat 2025, karbon ayak izi performans

sınıflandırması zorunluluğu 18 Ağustos 2026, karbon üst limite uyum zorunluluğu tarihi ise 18 Şubat 2028 olarak belirlenmiştir (http-2).

Bataryaların içeriğine ve geri dönüşüm oranlarına ilişkin etiketleme kuralları ise 18 Ağustos 2026 tarihiyle ve 18 Şubat 2027 tarihiyle de bataryalarda QR kodu bulunma zorunluluğu yürürlüğe girecektir. Bataryalarda bulunacak olan bu QR kod sayesinde ulaşım araçları, endüstriyel, elektrikli araç bataryaları için oluşturulacak “Dijital Batarya Pasaportu”na kolay bir şekilde erişim sağlanacaktır (http-2).

Avrupa Birliği’nin Batarya Yönetmeliği’nin 77. Maddesi’ne göre batarya pasaportu, “bir bataryaya ait elektronik bir kayıt” olarak tanımlanmıştır. Batarya pasaportu içerisinde bataryaların sürdürülebilirliğine dair önemli bilgiler sağlamak ve döngüsel ekonomi stratejilerini geliştirmek amacıyla, üretimi, kullanımı ve geri dönüşümüne kadar bütün bilgiler içerilmelidir (EU, 2023). Batarya pasaportları, cihazların izinlerine göre taranabilir ve batarya bertaraf yöntemleri, kimyasal bileşimleri gibi hassas bilgilere kadar farklı içerikler bulundurabilir (Lin vd., 2023).

Batarya pasaportlarında, bataryaya ait performans ve dayanıklılık parametreleri ile bataryanın durumundaki değişikliklere ait bilgilerin kaydı yapılacaktır. Batarya pasaportu ekosistemi kapsamında “elektronik aktarım sistemi, batarya pasaport sistemi ve akıllı etiketleme” bilgileri yer alacaktır. Bu üç faktör batarya pasaport sisteminde birleştirilecek ve sistemler arasında gerekli olacak olan koordinasyonu sağlayacaktır. 1 Ocak 2026 tarihinden itibaren 2 kWh’in üzerindeki kapasiteye sahip endüstriyel ve elektrikli araçlardaki piller üzerinde geçerli olacak batarya pasaportunun yol haritası Şekil 1.2’de gösterilmiştir (Keleş vd., 2024).



Şekil 1.2. Batarya pasaportu yol haritası (Keleş vd., 2024)

Bataryaların kademeli olarak kullanımının uygulanabilirliği, henüz olgunlaşmamış endüstri standartları, etkili batarya tespit ve ayırma teknolojilerinin eksikliği ile yetersiz denetimlerden kaynaklanan güvenlik riskleri nedeniyle hala tartışmalı bir konudur. Ancak batarya pasaportunun geliştirilip yaygınlaştırılması sayesinde, bataryaların yaşam döngüsüne ait bütün veriler kaynağına kadar izlenebilir duruma gelecektir. Bu durum, kademeli kullanım endüstrisinde standartlaştırılmış ve büyük ölçekli piyasa faaliyetleri için sağlam bir temel oluşturacaktır. Kademeli kullanım endüstrisi gelecekte ömrünü tamamlamış LIB'lerin geri kazanımında önemli bir rol üstlenecektir. Bu teknoloji, sökme ve geri dönüşüm süreçleriyle bütünleşik bir şekilde çalışarak yeni enerji araçları endüstrisi zincirinin yeşil, düşük karbonlu ve sürdürülebilir gelişimine katkı sağlayacaktır (Lin vd., 2023; Keleş vd., 2024).

Bunun yanında, atık LIB'ler "Diğer pil ve akümülatörler" kategorisine giren tehlikesiz atık kapsamında 16 06 05 atık kodu ile yönetilmekte ancak Avrupa Birliği, atık LIB'lerin tehlikeli atık kapsamında değerlendirilmesini talep etmektedir. Bu talebin iki nedeni bulunmaktadır; birincisi "*Uluslararası Tehlikeli Malların Taşınması Yönetmeliği'ne göre uygunsuz paketlemeden kaynaklanan taşınma sürecinde çıkabilecek risklerin bertarafı*", ikincisi ise "*atık LIB'lerin içerdiği kritik hammaddelerin LIB'lerin Avrupa Birliği sınırları dışına çıkmasını zorlaştırmak*" olarak belirtilmiştir. Bu nedenlere bağlı olarak LIB'lerin içerisinde bulunan Li, Ni, Mn ve Co gibi kritik metallerin Avrupa Birliği sınırları dışına çıkması engellenerek; Avrupa Birliği'nin dışa bağımlılığının azaltılması, LIB'ler için gerekli olan malzeme üretiminin arttırılması ve kritik hammaddelerin geri kazanılması hedeflenmektedir. Böylece Avrupa Birliği ülkeleri döngüsel ekonomiye katkı sağlayacak ve Yeşil Mutabakat kapsamında belirtilmiş hedeflere ulaşmaya çalışacaklardır (Keleş vd., 2024).

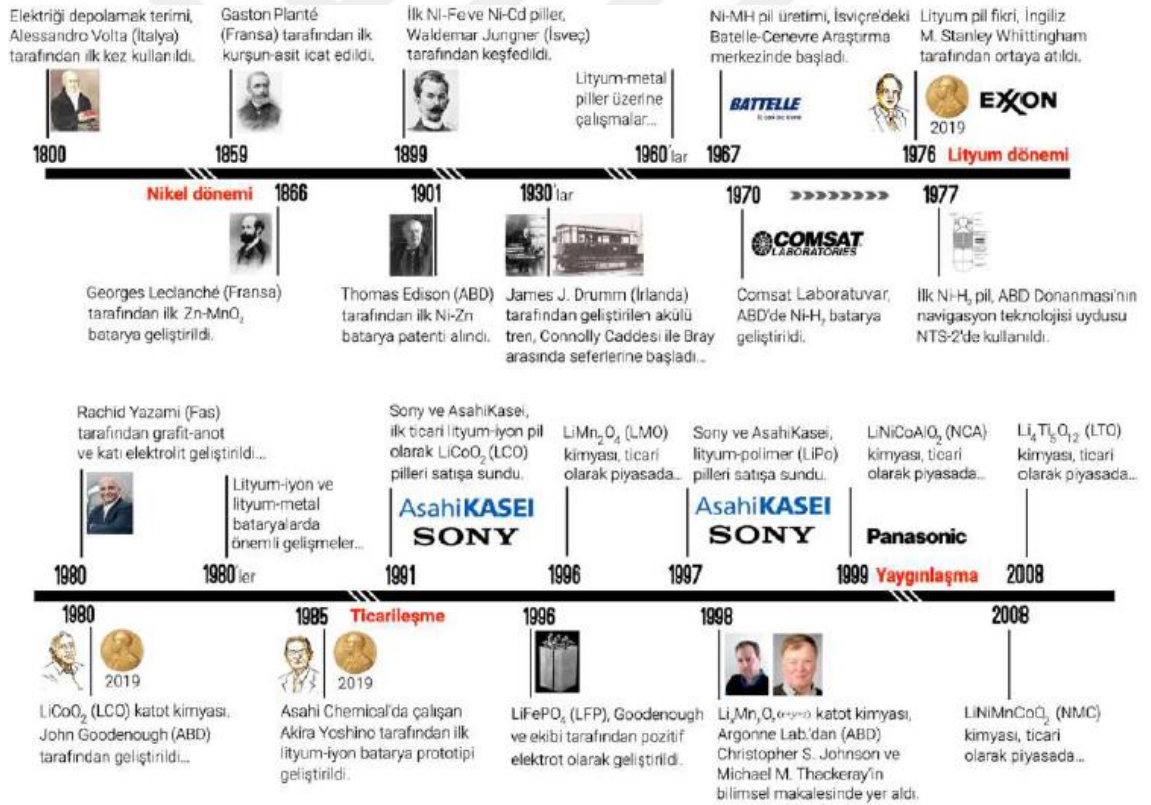
Avrupa Birliği Komisyonu, LIB'leri ayrı bir atık kodu altında yönetmek ve bu atık kodunu Avrupa Atık Kataloğu'na eklemek için çalışmalar yapmaktadır. Avrupa Birliği ülkelerinin ortak yaklaşımı, LIB'lerin tehlikeli atık kategorisine alınmasıdır. Her Avrupa Birliği ülkesinin kendine ait atık kodu bulunmaktadır. Almanya atık LIB'ler için 16 01 21* ve 16 02 15 kodunu kullanırken, Yunanistan 16 06 02* kodunu kullanmaktadır. İspanya'nın kullanmış olduğu 16 06 07* kodu ise Avrupa Birliği Atık Kataloğu'nda yer almamaktadır. İtalya ise tehlikesiz atık kodu olan 16 06 05 kodunu kullanmaktadır. Ülkelerin atık kodlarında birbirlerinden farklı kodlar tercih etmesi, LIB'lerin taşınma, transfer süreçlerinde sorunlara neden olabilmektedir.

AB ülkelerinin LIB'ler üzerinde birbirlerinden farklı yaklaşımlara sahip olmalarına rağmen, bataryalar ve atık bataryaları ilgilendiren 2006/66/EC sayılı direktifin yürürlükten kaldırılması ve 2019/1020 sayılı AB Yönetmeliği'nin değiştirilmesi çerçevesinde alınmış olan tedbirler tüm AB ülkelerinde ortaktır. Alınan bu ortak tedbirlerden en önemlisi "LIB'lerin geri dönüşüm verimliliğinin 2025 yılına kadar %65'e, 2030 yılına kadar %70'e yükselmesi için gerekli tedbirlerin alınması"dır. Ayrıca 2030 ve 2035 yılları için metallerin geri dönüşüm seviyeleri Co için %16 ve %20, Li için %6 ve %10, Ni için %6 ve %12 olarak belirlenmiştir (Keleş vd., 2024).

Bu bağlamda bu tez çalışmasında, doğadan temini zor ve maliyeti yüksek olan, bu yüzden kritik metaller arasında yer alan kobaltın geri kazanımı üzerine yoğunlaşmış ve iki farklı yöntemle çalışma yapılmıştır.

2. LİTYUM İYON PİLLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Bataryaların evrimi (Şekil 2.1), Alessandro Volta'nın icatlarıyla başlayıp lityumun bu sürece katılmasıyla ivme kazanmıştır. 1970'li yıllarda Exxon'un bilim insanları, o dönemde petrolün zirveye ulaşmasından sonra durağanlaşacağını öngörmüş ve alternatif enerji kaynaklarını araştırmaya başlamışlardır. 1970 yılında M. Stanley Whittingham, TiS_2 katot ve lityum anot kullanarak ilk lityum iyon pili üretmiştir. 1980'li yıllarda ise John Goodenough, daha yüksek voltaja sahip bir lityum iyon pil tasarlamıştır. Akira Yoshino ise karbon bazlı anot malzeme kullanarak LIB'i daha güvenli hale getirmiştir. Japonya kökenli firma olan Sony, 1991 yılında ilk ticari lityum iyon pili tanıtarak piyasaya sürmüştür ve bu çalışma benimsenerek diğer firmaları da lityum iyon pil üretimine teşvik etmiştir. Yoshino, Goodenough ve Whittingham, bu alandaki çalışmalarından dolayı 2019 yılında Nobel Kimya Ödülü almışlardır (Keleş vd. 2024).



Şekil 2.1. Bataryaların evrimsel süreci (Keleş vd., 2024)

Lityum iyon piller, kullanım alanlarına ve üreticilerine bağlı olarak, silindirik, prizmatik ya da kese tipi olarak üretilirler (Tablo 2.1). **Silindirik piller**, piyasada AA ya da AAA kalem pil olarak bilinen pil türleridir. Uzaktan kumandalar başta olmak üzere birçok kablosuz ev aletinde kullanılmaktadır ve geleneksel olarak tanımlanabilecek ilk üretim

teknolojilerini barındırması ve seri üretime uygun olması nedeniyle çok yaygındırlar. Araç bataryalarında ise en yaygın olan modelleri 18650 (18 mm çap, 65 mm yükseklik 0 dairesel şekli temsil etmektedir), 21700 ve 4680 modelleridir. Silindir yapıllı pillerde şerit halindeki anot, ayırıcı ve katot malzemeler silindir şeklinde sarılarak silindir kalıp içine yerleştirilerek sıvı elektrolitle doldurulur ve sızdırmaz şekilde paketlenir (Keleş vd., 2024). **Prizmatik piller**, şekil olarak dikdörtgenler prizması formunda olup cep telefonları, tabletler ve tıbbi cihazlarda kullanılmaktadır. Şerit halinde bulunan anot, katot ve ayırıcı, dikdörtgenler prizması şeklinde sarılarak dikdörtgen metalik ya da dayanıklı sert plastik kasa içine yerleştirilerek sıvı elektrolit ilavesiyle paketlenir. Sert muhafaza, olası bir iç basınç oluşması halinde meydana gelebilecek şişkinliğin riskini azaltmaktadır. Geniş yüzey alanına sahip olmaları ve silindir pillere göre daha yoğun olmaları nedeniyle elektrikli araçlar veya daha büyük boyutlu cihaz ve araçlara entegre edilmeye daha uygundurlar (Keleş vd., 2024). **Kese tipi pillerde** ise anot, ayırıcı ve katot malzeme, tasarlanmış boyutta istiflenir ve sıvı elektrolit ilavesiyle sert malzemeli kasa yerine Al lamine folyo keseler içine yerleştirilerek sızdırmayacak şekilde paketlenir. Sızmayı önleyici malzeme olarak “iki eksenli yönlendirilmiş poliamid (BOPA)” ya da “polietilen tereftalat (PET)” tercih edilmektedir. Diğer pil türlerine göre yeni tasarım olarak kullanılmaya başlanan kese tipi piller, kullanım amaçlarına göre değişik en ve boylarda üretilebilmektedir (Keleş vd., 2024). Her bir pil türünün özelliği olmakla birlikte birbirleriyle kıyaslandıklarında ısı dağılımı, mekanik stabilite, paketleme yoğunluğu, enerji, maliyet, tasarım ve montaj, performans, standardizasyon, dayanıklılık ve geri dönüşüm konularında birbirlerinden farklı özellikler göstermektedirler (Tablo 2.2) (Keleş vd., 2024).

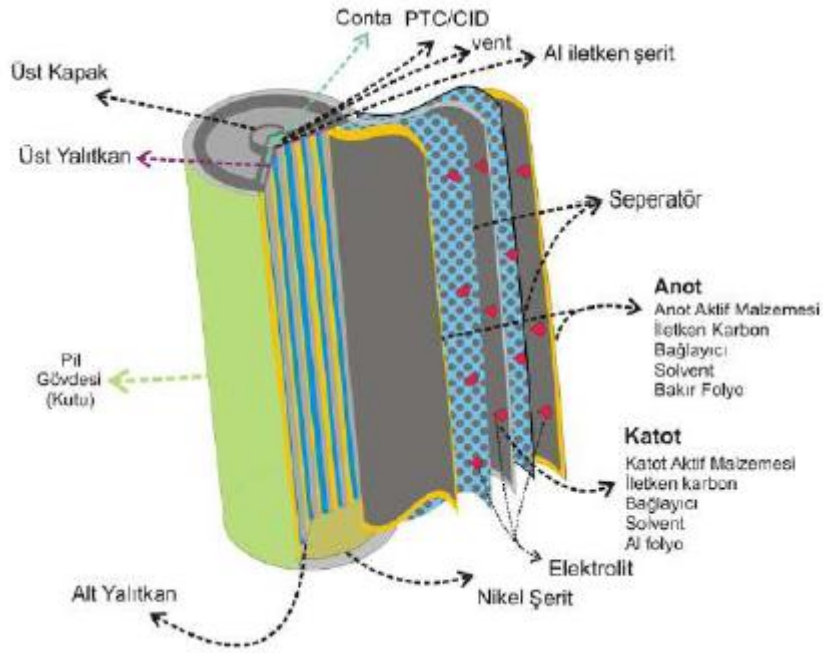
Tablo 2.1. *Pil türleri ve örnekleri (Keleş vd., 2024)*

Pil Türü	Örnekler
Silindirik	
Prizmatik	
Kese	
Batarya Modülü	

Tablo 2.2. *Pil türlerinin birbirleriyle kıyaslanması (Keleş vd., 2024)*

Özellik	Silindirik Pil	Prizmatik Pil	Kese Tipi Pil
Isı Dağılımı	Yüksek	Düşük	Düşük
Stabilite	Yüksek	Orta	Düşük
Paketleme Yoğunluğu	Düşük	Yüksek	Yüksek
Enerji Yoğunluğu	Yüksek	Düşük	Yüksek
Maliyet	Düşük	Orta	Düşük
Tasarım ve Montaj	Zor	Kolay	Zor
Kimya ve Performans	Yüksek	Orta	Düşük
Standardizasyon	Yüksek	Düşük	Düşük
Geri Dönüşüm ve Çevre Dostu Olma	Kolay	Zor	Kolay
Dayanıklılık ve Güvenlik	Yüksek	Orta	Düşük

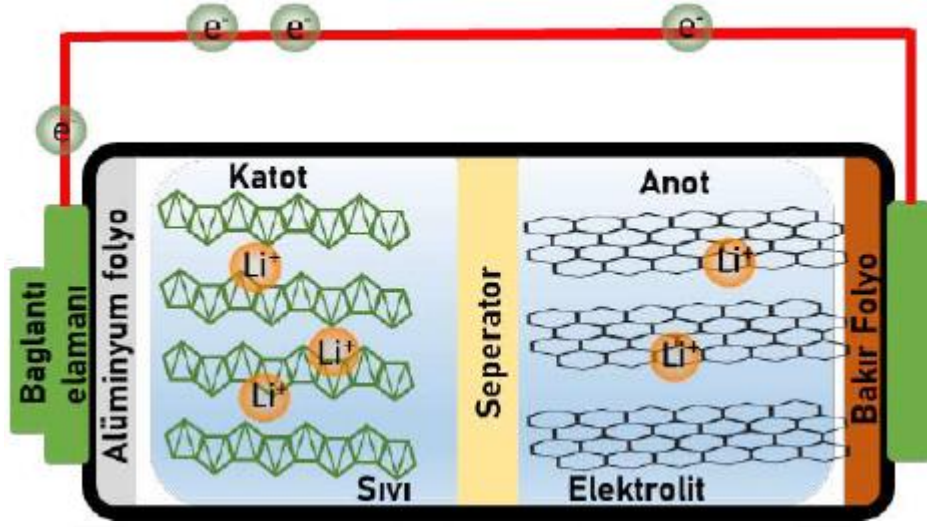
LIB'ler içerisindeki bileşenler hücre tiplerine göre değişiklik gösterse de 20'den fazla bileşenin bulunduğu, katot malzemelerin hammaddeleriyle birlikte bu sayı daha da artış göstermektedir (Şekil 2.2). Katot malzemeler, pil hücrelerinin hammadde maliyetlerinin içerisinde en büyük paya sahipken, katot malzemesini anot, elektrolit ve separator takip etmektedir (Keleş vd., 2024).



Şekil 2.2. LIB bileşenlerinin detaylı gösterimi (Keleş vd., 2024)

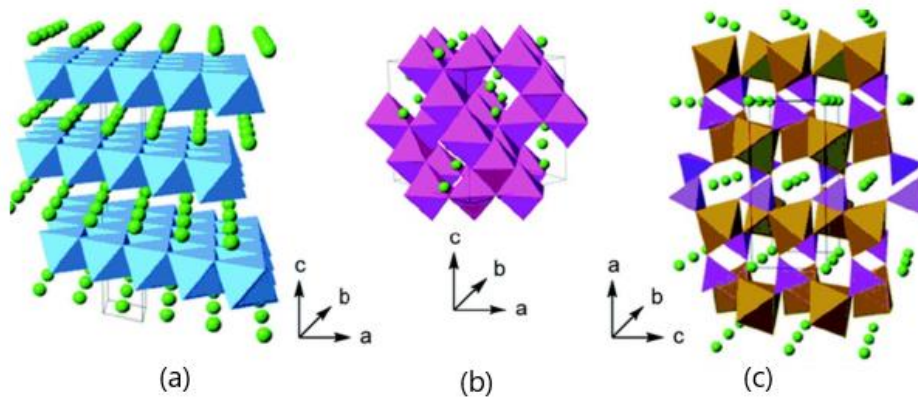
Genel olarak yapıları incelendiğinde, yaklaşık %4 oranında polivinilden florür (PVDF) “bağlayıcı”, %4–10 oranında katot ve anodu birbirinden ayırma görevi gören “ayırıcı”, %10–15 oranında lityum tuzları içeren “sıvı elektrolit”, yaklaşık %17 oranında grafitten oluşmuş “anot”, yaklaşık %27 oranında lityum ve metal oksitlerden oluşan “katot” ve %20–26 oranında LIB’lerin dış katmanını oluşturan demir nikel alaşımlı ya da alüminyum içerikli kasa bulunmaktadır (Botelho Junior vd., 2021; Kaya, 2022) (Şekil 2.3). LIB’lerin üretiminde anot malzeme olarak ilk önce lityum metali tercih edilmiş ancak lityum metalinin oluşturabileceği güvenlik risklerinden dolayı kullanımından vazgeçilmiş ve yerine karbon bazlı malzemeler alınmıştır. Günümüzde ise en yaygın olarak kullanılan anot “grafit”tir. Henüz anot olarak tercih edilen grafitin sergilemiş olduğu kapasiteye ulaşan katot malzeme geliştirilememiştir (Keleş vd., 2024).

Lityum iyon piller, yapısında bulundurduğu lityum iyonlarının iki elektrot arasında hareket edebilmesi özelliğiyle tekrar tekrar şarj edilebilir özelliğe sahiptir (Keleş vd., 2024). Lityum tuzlarındaki lityum iyonları, pile verilen akım aracılığıyla (+) değerdeki lityum iyonlarını anottan katota doğru hareket ettirir. Bu süreçte oluşan tepkime ile elektron akışı sağlanır. Kullanım sonucunda içi boşalan LIB’lerin tekrar kullanıma hazır hale gelebilmesi için şarj durumunda bir güç kaynağından pile elektron verilerek katotta oluşan reaksiyonlar ile lityum iyonlarının anota geçişi gerçekleşir (Birlik vd., 2024; Keleş vd., 2024).

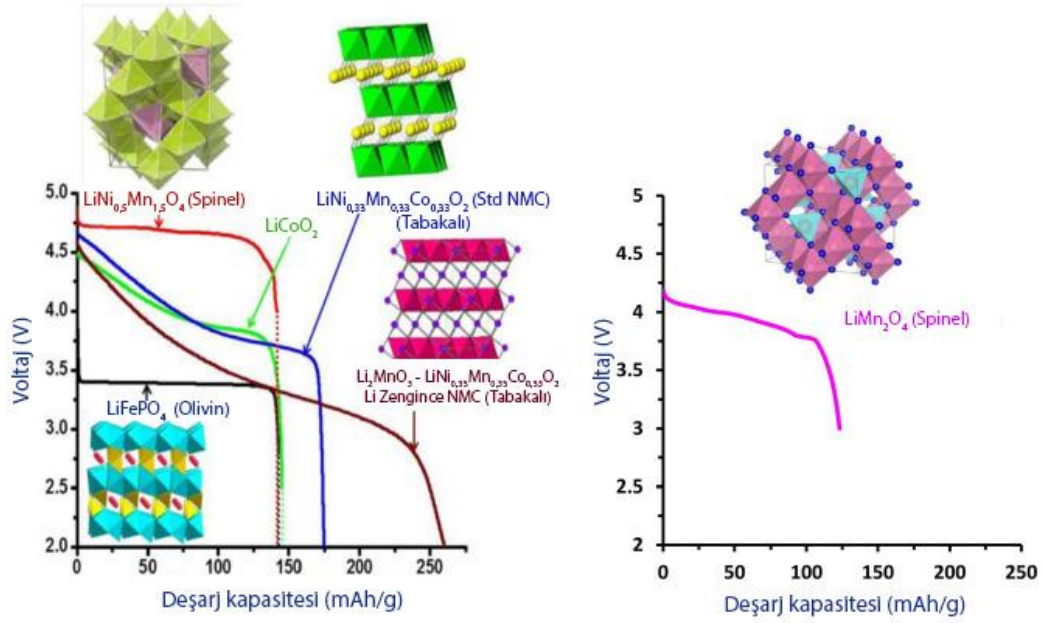


Şekil 2.3. Bir LIB'in iç yapısı (Keleş vd., 2024)

LIB'lerde kullanılan katot malzemeler, tabakalı, spinel ve olivin olmak üzere üç farklı kristal yapıya sahiptir (Şekil 2.4). Kristal yapıların temel alınarak yapıldığı bu sınıflandırmada, aynı zamanda lityum iyonlarının taşınmasını sağlayan iyon difüzyon yollarını ve bu taşınım sürecinin gerçekleşmesi için gereken aktivasyon enerjisini de belirlemektedir (Şekil 2.5). Bu durumda incelenen tabakalı, olivin ve spinel yapılar lityum iyon difüzyonunu sırasıyla bir, iki ve üç boyutlu olarak sağlamaktadır (Keleş vd., 2024).



Şekil 2.4. a) Tabakalı LCO, b) Spinel LiMn_2O_4 , c) Olivin LiFePO_4 kristal yapıları (Pateriya vd., 2023)



Şekil 2.5. Katot aktif malzemelerin formülleri, kristal yapıları ve deşarj eğrileri (Markevich vd., 2019)

Tabakalı katot malzemeler, LiMO_2 (M: Co, Mn, Ni) bileşiminde ve R3m uzay grubunda olup trigonal simetriye sahip olan $\alpha\text{-NaFeO}_2$ yapısına benzerlik göstermektedir. Bu yapı içerisinde de Na iyonlarının yerini Li^+ iyonları, Fe^{+3} iyonlarının yerini ise Co^{+3} , Ni^{+2} ve Mn^{+4} gibi geçiş metallerinin iyonları alır. Bu tabakalı yapılar, LIB'in çalışma anında Li iyonlarının geçiş metal oksit tabakaları arasında iki boyutlu hareketini sağlar. Ancak, tabakalar arasındaki zayıf bağlar nedeniyle bu tür malzemelerin çevrimsel kararlılıkları düşüktür.

LIB'lerin en yaygın gruplandırılma şekli “katot malzemelerine göre” olan gruplandırma olup her bir katot malzemenin kendine özgü kapasite, maliyet, güç, güvenlik ve performans özellikleri bulunmaktadır (Şekil 2.6) (Keleş vd., 2024). Buna göre LIB'ler, Lityum Kobalt Oksit (LCO), Lityum Demir Fosfat (LFP), Nikel Manganez Kobalt (NMC), Lityum Manganez Oksit (LMO) ve Nikel Kobalt Alüminyum (NCA) olarak adlandırılmaktadırlar (Botelho Junior vd., 2021).

Lityum Kobalt Oksit (LCO) tipi pillerin formülü LiCoO_2 şeklinde olup, ilk üretilen LIB türlerindendir. Katmanlı yapıya sahip olan LCO piller, düşük maliyetlidirler ve yüksek enerji yoğunluğuna sahiptirler. Daha çok, akıllı telefonlar, dizüstü bilgisayarlar ve elde taşınması kolay olan aletlerde tercih edilirler (Botelho Junior vd., 2021).

Lityum Demir Fosfat (LFP)'ın kimyasal formülü LiFePO_4 'tür. LiFePO_4 yapısında, tetrahedral $(\text{PO}_4)^{-3}$ polianyon oluşturmak üzere oksijen ve fosfor (P) arasında güçlü bir kovalent bağ vardır; bu nedenle oksijen ayrımı zordur ve aşırı şarjdan sonra oksijen kaçmaz. LiFePO_4 katot elektrot malzemesi olarak kullanıldığında pil güvenliği garanti edilebilir (Lin vd., 2023).

Lityum nikel kobalt mangan oksit (NMC) üçlü katot malzemesinin moleküler formülü $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 'dir. Üç elementin farklı oranları, NMC katot malzemesine farklı uygulamaların ihtiyaçlarını karşılayabilecek farklı özellikler kazandırır. Geçiş metali elementlerinin oranı ayarlanarak katot malzemenin performansı etkili bir şekilde düzenlenebilir ve katot malzemesinin maliyeti azaltılabilir. Bunlar arasında Ni elementi katot malzemesinin özgül kapasitesinin artırılmasına faydalıdır, ancak termal stabilitesine zararlıdır, Co elementi malzemenin elektriksel iletkenliğini ve hız performansını arttırmaya faydalıdır, ancak pahalıdır; Mn'nin varlığı, polikristalin kristal yapısının stabilize edilmesinde rol oynar, ancak aynı zamanda aşırı miktarda kullanıldığında katot malzemesinin spesifik kapasitesini de azaltacaktır (Lin vd., 2023).

İlk NMC türü, mol oranı olarak içerisinde %33 Co içeren, NMC 111 ya da NMC 333 olarak tanımlanan türdür. Ancak zaman içerisinde giderek artış gösteren enerji ihtiyacı, dünyada etik olmayan üretim şartları, coğrafi şartlardan kaynaklı üretim kısıtlılığı ve yüksek maliyetler gibi engeller Co'nun sürdürülebilirliğini olumsuz etkilemiş ve yüksek Ni ve düşük oranda Co içeren NMC türlerinin araştırılmasına yol açmıştır ve ilerleyen yıllarda NMC 532, NMC 622, NMC 721 ve NMC 811 gibi katot malzemeler geliştirilmiştir (Keleş vd., 2024).

Lityum nikel mangan oksidin (LMO) moleküler formülü, spinel yapısına ait olan $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 'tür. LMO, yüksek çalışma voltajına, yüksek enerji yoğunluğuna ve düşük üretim maliyetine sahiptir. Yeni nesil katot malzemelerinin hedefi olan NMC malzemelerinin ve LFP malzemelerinin avantajlarını birleştirir (Lin vd., 2023).

LCO ve NMC, yaygın olarak kullanılan tabakalı katot malzemelerdir. NMC'nin yapısında bulunan her bir geçiş metali iyonunun avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Co, yüksek sekiz yüzlü konum kararlılık enerjisiyle yapısal kararlılık sağlar ve bu da yüksek kapasitelere yapısal bozulma olmadan ulaşabilmesini sağlamaktadır. Ancak Ni^{+2} ve Li^+ iyonlarının iyonik yarıçaplarının benzerliği nedeniyle Ni^{+2} , Li konumuna kolayca yerleşebilir, bu da Li^+ difüzyonunu engelleyerek kısa ömür döngüsüne neden olmaktadır. Mn^{+3} ise sentez sırasında Ni^{+3} 'ü indirgerken kendisi Mn^{+4} 'e yükseltgenir ve nikelin

kararlı bir şekilde Ni^{+2} formunda kalmasını sağlayarak enerji yoğunluğunu artırır. Bir diğer yandan yapısında yalnızca Co içeren LCO yapısından, %50'den fazla oranda Li iyonu ayrıldığında Co^{+3} yapıyı kararsız hale getirebilir ve bu da NMC kimyasının LCO'ya göre daha yüksek kapasite ve korunumuna sahip olduğunu açıklamaktadır (Keleş vd., 2024).

Lityum nikel kobalt alüminyum oksit (NCA), nikel, kobalt ve alüminyumdan oluşan üç ana elementten oluşur. LiNiO_2 ve LiCoO_2 'nin birleştirilmesiyle sadece tersine çevrilebilirlik kapasitesi artmaz, aynı zamanda maliyet de düşer. Son yıllarda, alüminyumun metal okside eklenmesi ve manganezin Al (geçiş metali) ile değiştirilmesi, ticari katot malzemelerindeki en popüler uygulamalardan birisidir. Yüksek nikel içerikli malzemeler iki kategoriye ayrılabilir: NCM811 ve NCA malzemeleri. Ancak alüminyum amfoterik bir metal olduğu için çöktürülmesi kolay değildir (Lin vd., 2023). Panasonic ve Samsung SDI firmaları NCA katotlu pil üretiminde ön plana çıkan firmalardır. 2024 yılında Leclanche yüksek Ni içerikli tabakalı yapıda katot malzemenin üretimine geçeceğini açıklarken, LG ve CATL 2025 yılında üretime geçeceğini açıklamıştır (Keleş vd., 2024).



Şekil 2.6. Katot malzemelerin güç, kapasite, maliyet, güvenlik, performans ve kullanım ömrü özellikleri açısından karşılaştırılması (Keleş vd., 2024)

2.1. Lityum İyon Pil Geri Dönüşüm Tesisleri

1990'lı yıllardan günümüze kadar kullanımı artış gösteren ve daha da artmaya devam etmekte olan LIB endüstrisinin, mevcut teknoloji seviyesinde 2025 yılında geri dönüşüm pazarında yaklaşık 25 milyar \$ hacme sahip olacağını göstermektedir.

Uluslararası boyutta bakıldığında ise Asya, Avrupa ülkeleri ve Kuzey Amerika’da LIB geri dönüşüm firmalarının bulunduğu, Japonya, Kore ve Amerika’da ise LIB geri dönüşüm oranının sadece bu ülkelerde kullanılan LIB’lerin %5 ila 7’sine denk geldiği görülmektedir. Bu oran 2030 yılında ihtiyaç duyulması öngörülen 4 milyon LIB hedefinin çok altında kalmaktadır. Buna göre, geri kazanım işlem maliyetlerini düşürmek, karbon ayak izi düşük olan süreçler geliştirmek ve yüksek saflıkta malzeme elde edebilmek için LIB geri kazanım alanında daha çok çalışılması gerektiği gözlemlenmiştir (Keleş vd., 2024).

LIB kullanımındaki artış hızına bağlı olarak, atık LIB miktarının 2025 yılında 80×10^3 ton, 2030 yılı için 200×10^3 ton olacağı tahmin edilmektedir (Tawonevzi vd., 2023). Avrupa’daki LIB geri dönüşüm tesisleri 2022 yılındaki atık LIB’lerin sadece %45’ini geri dönüştürebilmiştir ve kurulu geri dönüşüm tesis kapasitesinin aynı kalması durumunda bu oranın 2030 yılında %27’ye düşeceği öngörülmektedir. Bu nedenle 2030 yılına kadar tahmin edilen LIB geri dönüşümünü karşılayabilmek için önemli ölçüde mevcut tesislerde kapasite artışı ve yeni tesisler kurulması gerekmektedir. Bu ilaveler sonunda Avrupa’da hidrometalurji temelli tesislerin, mevcut tesislerin (Tablo 2.3) %82’sini, pirometalurji temelli tesislerin %10’unu ve mekanik işlem yapan tesislerin %8’ini oluşturması beklenmektedir (Latini vd., 2022).

Tablo 2.3. Dünya'daki LIB geri dönüşüm tesisleri ve yatırımları (Keleş vd., 2024)

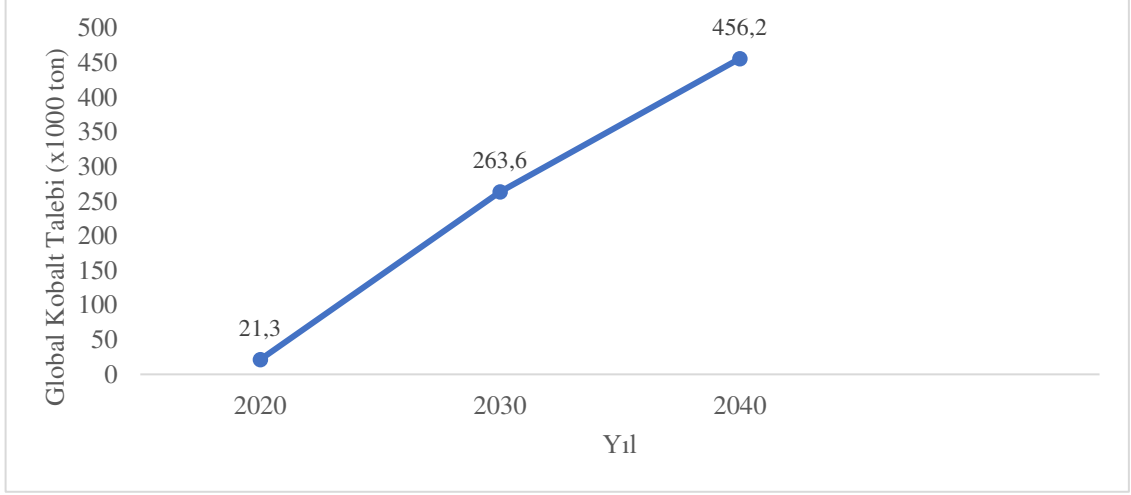
Geri Dönüşüm Yatırımları			
Şirket	Ülke	Yatırım Miktarı	Detaylar
Glencore	Norveç	200 milyon \$	Li-Cycle'a yatırım
Umicore	Belçika	525 milyon \$	
Arurubis AG	Almanya	200 milyon €	
Redwood Materials	ABD	3,5 milyar \$	
Pil Üretimindeki Yatırımlar			
Şirket	Ülke	Yatırım Miktarı	Detaylar
LG Energy Solutions	Güney Kore	3,1 milyar \$	Güney Kore'de pil üretimi
BYD	Çin	4,4 milyar \$	Honda Motors ile
		4,2 milyar \$	Stellantis ile
		1,4 milyar \$	Çin'de pil üretimi
Panasonic	Japonya	4 milyar \$	ABD'de pil üretimi
SK ON	Güney Kore	8,9 milyar \$	ABD'de pil üretimi
SVOLT	Çin	5 milyar \$	Hyundai ile
		2 milyar \$	Avrupa'da pil üretimi
Geri Dönüşüm Destekleri			
Şirket/Proje	Ülke	Destek Miktarı	Destek Sağlayan Kurum/Tipi
Stena	İsveç	7,7 milyon \$	Swedish Energy Agency (Hibe)
LiBinfinity Projesi	Almanya	16,66 milyon €	Alman Ekonomi ve Çevre
Redwood Materials	ABD	700 milyon \$	Koruma Bakanlığı
Consortium	Almanya	24,1 milyon €	Özel yatırımcılar (Hibe)
			Alman Ekonomi ve Çevre Bakanlığı
Pil Üretimindeki Destekler			
Şirket	Ülke	Destek Miktarı	Destek Sağlayan Kurum/Tipi
SK On	Güney Kore	1,5 milyar \$	Özel hibe
Northvolt	İsveç	620 milyon \$	Volkswagen (Özel Hibe)

3. KOBALT HAKKINDA GENEL BİLGİ

Kobalt (Co), periyodik tabloda 27 atom numarasıyla ve 58,93 g/mol atom ağırlığıyla yer alan bir elementtir. Kristal bir yapıya sahiptir ve kübik, kompakt, masif, hekzagonal ve taneseli olarak bulunmaktadır ve Mohs skalasına göre sertliği 5-5,5 arasında olup yoğunluğu 8,9 gr/cm³'tür (Keleş vd., 2024). Erime noktası 1495°C, kaynama noktası 2927°C, oksitlenme sıcaklığı ise demirden düşük olmak üzere 300°C'dir (Arıkan, 2022). Kobalt yer kabuğunda 25 ppm düzeyinde ve daha sıklıkla Fe, Ni, Cu, Zn ve Mn minerallerinin bulunduğu yerlerde görülür. Saf halde maden olarak çok az alanda görülürken, yüksek oranda alaşımların bileşimlerinde bulunmaktadır (Birlik vd., 2024). En bilinen kaynakları derin deniz nodül tabanları, tortul kaya Cu-Co yatakları, Ni-Co lateritleri, magmatik Ni-Co sülfür yatakları, deniz tabanı masif sülfür yatakları, demir oksit Cu-Au yatakları, meta sedimanter Co-Cu-Au yatakları olarak sıralanmaktadır (Arıkan, 2022).

Kobalt, iki allotropik özelliğe sahiptir. İlk olarak 417°C sıcaklık altında baskın olan Hekzagonal Sıkı Paket (HSP) yapılı β -formudur. Bir diğer formu ise Yüzey Merkezli Kübik (YMK) yapılı α -formudur ve 417°C ile 1495°C sıcaklık aralığında baskın olmaktadır (Ndlovu vd., 2009).

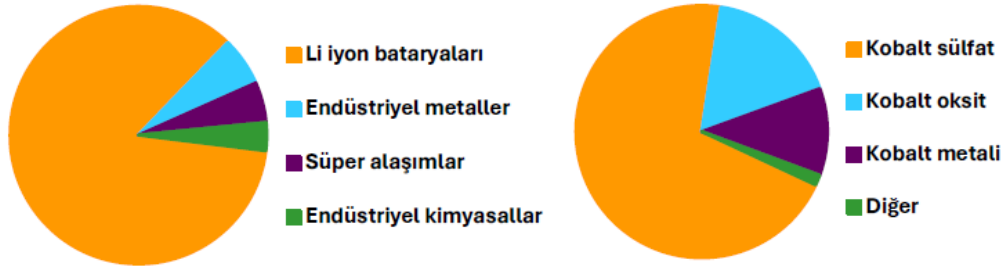
Kobalt, lityum iyon piller için önemli bir bileşendir. Yüksek iletkenliği ve batarya döngüsündeki stabil yapısı sayesinde tercih edilmektedir. LIB'lerin katot malzemesinde bulunan diğer metaller olan Mn ve Ni ile kıyaslandığında daha az bulunur ve daha pahalıdır. Diğer metallerin de beraber kullanılmasıyla üretilen bataryalarda oluşan sorunlar kobalt ile çözülmektedir. Pillerin sahip oldukları kısa ömür döngüleri, aşınmalar, yüksek reaktiviteden kaynaklanabilecek yangın çıkma riskleri, LIB'lerin içeriğinde kobalt bulunmasıyla azaltılmıştır (Birlik vd., 2024). LIB'lere olan talebin, enerji depolama sistemleri ile artış gösteren rüzgâr ve güneş enerjisi üretimi nedeniyle 2030 yılına kadar 15 kat artış göstermesi beklenmektedir (Şekil 3.1). Uluslararası Enerji Ajansı (IEA), Paris İklim Anlaşması'nda 2025 yılına kadar belirtilen hedeflere ulaşılabilmesi için LIB talebindeki artış sonucunda oluşacak kobalt ihtiyacının %2500 oranında artabileceğini öngörmektedir (Das vd., 2024). Küresel boyutta elektrikli araç üretimi incelendiğinde ise 2019 yılında 19000 ton kobalt tüketimi gerçekleşmiştir. Bu sayının 2030 yılına kadar 245 milyon elektrikli araç üretimi tahminine göre yaklaşık 180000 ton/yıl olacağı öngörülmektedir (Birlik vd., 2024).



Şekil 3.1. Dünya’da öngörülen kobalt ihtiyacının yıllara göre değişimi (Das vd., 2024)

3.1. Dünya’da ve Türkiye’de Kobalt Rezervlerinin Durumu

Dünya genelinde kobalt üretiminin %98’i bakır ve nikel madenciliğinin yan ürünü olarak gerçekleştiğinden, kobalta olan talebin artışı, arzda sıkıntıya ve 2016–2018 yılları arasında da %311 oranında fiyat artışına neden olmuştur (Jung vd., 2021). ABD İçişleri Bakanlığı’nın 2021 yılında yayımladığı Jeoloji Araştırması Maden Emtia Raporu’nda kobalt “en kritik 83 hammadde” arasında ilk on sırada yer almıştır (Botelho Junior vd., 2021). Kobaltın en yaygın tüketicileri olan ilk üç ülke ise sırasıyla %32 oranında Çin Halk Cumhuriyeti, %23 oranında Avrupa ülkeleri ve %18 oranı ile ABD’dir (USGS, 2022). Dünya’da kobalt lityum iyon piller, endüstriyel metaller, süper alaşımlar ve endüstriyel kimyasallarda kullanılmak üzere kobaltın türüne bağlı olarak (metalik, oksit veya sülfat) oldukça rağbet görmektedir (Şekil 3.2) (Keleş vd., 2024). Dünya’da kobaltın %57’si pil üretimi için kullanılırken, %13’ü nikel alaşımları ve %8’i de aletlerin üretimi için kullanılmaktadır. ABD’de ise kobaltın %43’ü süper alaşımların üretiminde, %10’u sementte karbürlerde, %16’sı diğer metal ürün üretimlerinde ve %31’i de bazı kimyasal uygulamalarda kullanılmaktadır (Botelho Junior vd., 2021).



Şekil 3.2. Dünya'da kullanım alanlarına ve ürün türüne bağlı olarak kobalt talebi (Keleş vd., 2024)

Kobalt, LIB'lerde bir bileşen olarak öne çıkmaktadır. Özellikle enerji depolama sistemleri ve elektrikli araçlarda kullanılmaktadır. Kobaltın önemli bir kısmı Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nde bulunmakta, Demokratik Kongo Cumhuriyeti'ni Avustralya, Rusya ve Kanada takip etmektedir (Keleş vd., 2024). Kobalt üretilirken %60 oranında bakır madenciliğinden, %38 oranında ise nikel madenciliğinden yan ürün olarak sağlanmaktadır. Kobalt tek başına Fas ve Kanada'da arsenit cevherlerinden türetilmektedir. Maden yatağı ve cevher türüne göre farklı yöntemlerle zenginleştirilen kobalta, sülfürlü cevherlerde flotasyon ve pirometalurjik yöntemlerin ardarda uygulanmasıyla; oksitli cevherlerde ise liç-çözücü ekstraksiyonu-elektroliz yöntemleri uygulanmaktadır (Keleş vd., 2024). Kobalt üretim verileri incelendiğinde ise ABD'nin hazırlamış olduğu rapora göre en büyük kobalt rezervine sahip olan ülke %48,72 ile Demokratik Kongo Cumhuriyeti'dir ve dünyadaki kobalt üretiminin %68,42'si Demokratik Kongo Cumhuriyeti tarafından sağlanmaktadır. İkinci sırada ise %18,07 rezerv oranı ile Avustralya yer almakta olup %3,1 üretim oranına sahiptir. Üçüncü sıradaki ülke olan Rusya Federasyonu %3,01 rezerve sahiptir ve %4,68 oranında kobalt üretimi gerçekleştirmektedir (USGS, 2023).

Türkiye'de ise kobalt rezervi düşük orandadır ve daha çok laterit ve sülfat yatakları halinde bulunmaktadır. Türkiye'de kobalt, Bursa, Gümüşhane, Kastamonu, Sivas, Manisa ve Uşak'ta olmak üzere dünya rezervinin %0,43'ünü oluşturmaktadır ve %1,42 oranında üretime sahiptir. 2020 yılında Türkiye'de 991 kg kobalt ithalatına karşılık olarak 7 kg kobalt ihracatı gerçekleştirilmiştir. Bu değerler 2021 yılında ise 1000 kg kobalt ithalatı ve 2 kg ihracat olarak şekillenmiştir (Arıkan, 2022).

Kobaltın maden olarak çıkarılması ve ticareti sürecinde yaşanan birtakım etik ve çevresel sorunlar, rezervlerin azlığı ve Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nde kobaltın maden olarak çıkarılma sürecinde çocuk işçilerin çalıştırılması, araştırmacıları LIB

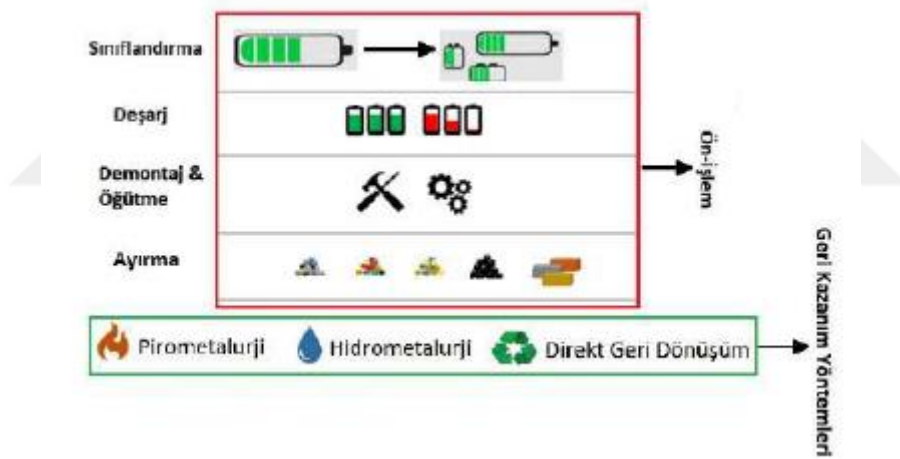
sektöründe alternatif batarya teknolojilerinin ve hammadde kullanımının araştırılmasına yönlendirmiştir. Buna bağlı olarak da enerji depolama sistemleri ve elektrikli araçların üretiminde kobalt kullanımını azaltma veya kobalt yerine alternatif olabilecek başka malzemeleri araştırmaya devam etmektedirler (Keleş vd., 2024).



4. GERİ KAZANIM PROSESLERİ

Geri kazanım, bir atık içerisindeki metalik veya metal dışı değerlerin, aynı amaçlar doğrultusunda tekrar kullanılmak üzere değerlendirilmesi olarak tanımlanmaktadır. Geri dönüşüm ise atığın başlangıç ürününe ya da farklı ürünlere tekrar işlenmesi süreçleridir. Ömrünü tamamlamış LIB'ler üzerinden açıklamak gerekirse, LIB içerisindeki katot malzemede bulunan değerli metallerin yeniden LIB'lerde kullanılabilmesi için yapılan işlemler “geri kazanım” olarak tanımlanır. Yine LIB içerisindeki çelik kasa veya plastik kasanın farklı alanlarda kullanılmak üzere değerlendirilmesi “geri dönüşüm” olarak tanımlanmaktadır (Keleş vd., 2024).

Gelişmiş bir geri kazanım prosesi genel hatlarıyla incelendiğinde, “ön işlemler” ve “geri dönüşüm” olmak üzere iki temel adımdan oluşmaktadır. Ön işlemler, mekanik geri dönüşüm veya fiziksel işlem olarak tanımlanmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Ömrünü tamamlamış LIB'lerde geri kazanım prosesi (Keleş vd., 2024)

Ön işlemler aşaması, öncelikle ömrünü tamamlamış olan LIB'lerin belirlenen toplama noktalarında toplanarak geri kazanım tesislerine nakil işlemiyle başlamaktadır. Deşarj, demontaj, ayırma, öğütme yöntemlerinin ön işlem aşamasında uygulanabilirliği, sürecin verimini etkileyen önemli bir parametredir. Ön işlem aşamasında pillerin güvenli olarak depolanması ve geri dönüşümleri sağlanır. Verimli bir ön işlem süreci ile hem oluşacak hurda hacminin azaltılması hem de ürün geri kazanım veriminin artışı sağlanır. Günümüzde ayırma işlemleri “batarya tipi, fiziksel görünüm ve pillerin kimyası”na göre gerçekleştirilmektedir. Ancak bu sınıflandırma yeterli olmamaktadır. Bataryanın

içerisinde bulunan katot, anot, elektrolit malzemelerin daha detaylı bir şekilde tanımlanabilmesi için “Batarya Pasaportu” çalışmaları üzerine yoğunlaşmaktadır. Hala çalışmaları devam eden Batarya Pasaportu’nda pillerin voltajları sınıflandırma sürecinde bir parametre olarak kabul edilmektedir. Pillerin enerji seviyeleri incelenerek %70 oranının üzerinde olanlar enerji depolama kaynağı olarak kullanıma geçilirken bu oranın altında olan piller geri kazanım işlemlerine yönlendirilmektedir (Keleş vd., 2024).

Deşarj işlemlerinde pil içerisinde elektrolit, anot ve katodun etkisiz hale getirilmesi ve ayırma işlemlerinde olası bir kısa devre durumunda meydana gelebilecek yangınların oluşmasının önlenmesi hedeflenmektedir. Bu aşamada bileşenlerin etkisiz hale getirilebilmesi için “Kriyojenik” veya “Termal” süreçler tercih edilmektedir. Kriyojenik soğutma yönteminde sıvı azot tercih edilerek piller inert hale getirilir. Termal yöntemler ise aslında deşarj ile aynı amaca sahiptir ve bu aşamada asıl amaç Li’nin oksidasyonunu ve kısa devre sonucu oluşabilecek, söndürülmesi zor yangınların önlenmesidir. Olası bir yangın durumunda geleneksel söndürme yöntemleri yetersiz kalacağı için kum havuzları veya kuru toz uygulamaları ile söndürme işlemleri gerçekleştirilir. Termal işlemlerin hızlı olması aslında bir avantaj sayılırken, ilk yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksek olması bu işlemin tercih edilmesini sınırlamaktadır (Keleş vd., 2024).

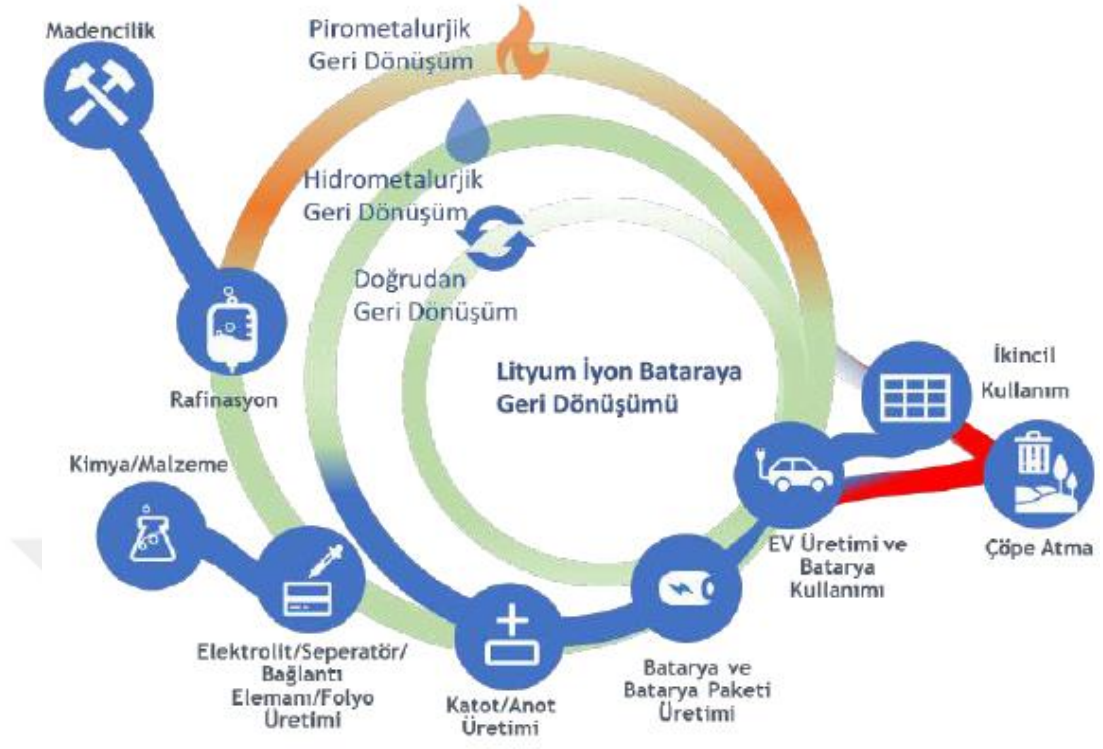
Demontaj işlemlerinde batarya modülünün çıkarımı, bağlantı elemanlarının çıkarımı, boyut küçültme işlemleri gerçekleştirilmektedir. Demontaj işlemlerinden sonra kırma, öğütme, boyut küçültme ve ayırma işlemleri gerçekleştirilir. Boyut küçültme işleminden sonra yapılan elek ile ayırma sonucu, elek altından elde edilen katot malzeme tozunda bulunan değerli metaller ve anottan gelen grafit ile karışan, ayrıca ekonomik olarak içerisinde değerli metaller bulunduğundan yüksek ekonomik değere sahip olan bu karışım “siyah kütle (black mass)” ya da “pil tozu” olarak adlandırılmaktadır. Bu aşamada, siyah kütlede bulunan Li, Ni, Mn, Co gibi değerli metallerin ve grafitin geri kazanımı önem kazanmaktadır (Keleş vd., 2024). Seçici ve kademeli boyut küçültme işlemlerinin sonunda anot ve katot malzeme içeren pil tozları elek altından alınırken; bakır ve Al folyo eleğin üzerinde kalır ve toplanır. Katot malzemenin eleme sonunda en yüksek verim alındığı elek boyutu 0,2 mm olarak belirlenmiştir (Çuhadar, 2023). Daha küçük elek boyutları geri kazanım veriminde düşüşe neden olmaktadır. Bakır elektrot üzerindeki grafit, kırma işlemleri ile kolayca alınmaktadır (Keleş vd., 2024).

Mekanik ayırma işlemleri düzgün bir şekilde yürütülmezse, elektrotlardaki folyolar ve ayırıcı kalıntıları siyah kütleyle kirletir ve kimyasal süreçlerde kritik sorunlara neden

olabilir. LIB içerisindeki Li, Ni, Mn, Co metallerinin bulunduğu siyah kütlenin geri kazanımında piro-hidrometalurjik yöntemler ön plana çıkmaktadır. Bakır, alüminyum ve demir gibi metallerin ve plastiklerin geri kazanımı ise fiziksel veya mekanik yöntemlerle gerçekleştirilebilmektedir. Bu nedenle LIB'ler, metaller için birinci sınıf ikincil kaynak konumunda yer almaktadır. Ön işlem sonunda elde edilen siyah kütle bileşiminde yer alan değerli metallerin geri kazanımı farklı geri kazanım yöntemlerinin ayrı ayrı ya da bir arada kullanıldığı prosesler içerisinde gerçekleştirilir (Keleş vd., 2024).

LIB'lerden değerli metallerin ve özellikle kobaltın geri kazanımında, hidrometalurji, pirometalurji, elektro geri kazanım ve vapometalurji olmak üzere başlıca 4 ekstraktif metalurji yöntemi bulunmaktadır (Birlik vd., 2024; Keleş vd., 2024). **Hidrometalurji yönteminde**, düşük miktarda asit kullanımı ile liç yaygın olarak tercih edilmektedir. Liçte çıkarılan cevherler; belirli sıcaklıkta ısıtılarak inorganik asitler (sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit) ile karıştırılmakta ve oksit içerikli kimyasallar ile çöktürülerek endüstriyel alanlarda kullanılabilme üzere hazır hale getirilmektedir (Farjana vd., 2019). **Pirometalurji yönteminde**, cevherlerin içerisinde metallerin ısı yoluyla ayrılarak elde edilmesi gerçekleştirilir. Yaygın olarak eritme yoluyla geri kazanımın mümkün olduğu sülfür cevherlerinde, karbonatlı ve oksit bazlı kobaltlar üzerinde uygulanabilen bir yöntemdir (Farjana vd., 2019). **Elektro geri kazanım yönteminde**, metal bakımından zengin çözeltinin süzülmesi işlemi gerçekleştirilir. Süzme işleminden sonra ısıtma ve elektroliz işlemleri ile kobaltın çelik tabaka üzerine çökmesi sağlanır (Farjana, vd. 2019). **Vapometalurji yönteminde** ise laterit cevherlerindeki kobaltın atmosfer basıncında çıkarılması sağlanmaktadır. Cevher içerisinde bulunan metal içerik, CO ve diğer gazlardan geçirilerek buharlaştırılır ve gazlar, kobalt birikimi için başka bir haznede toplanır (Farjana vd., 2019).

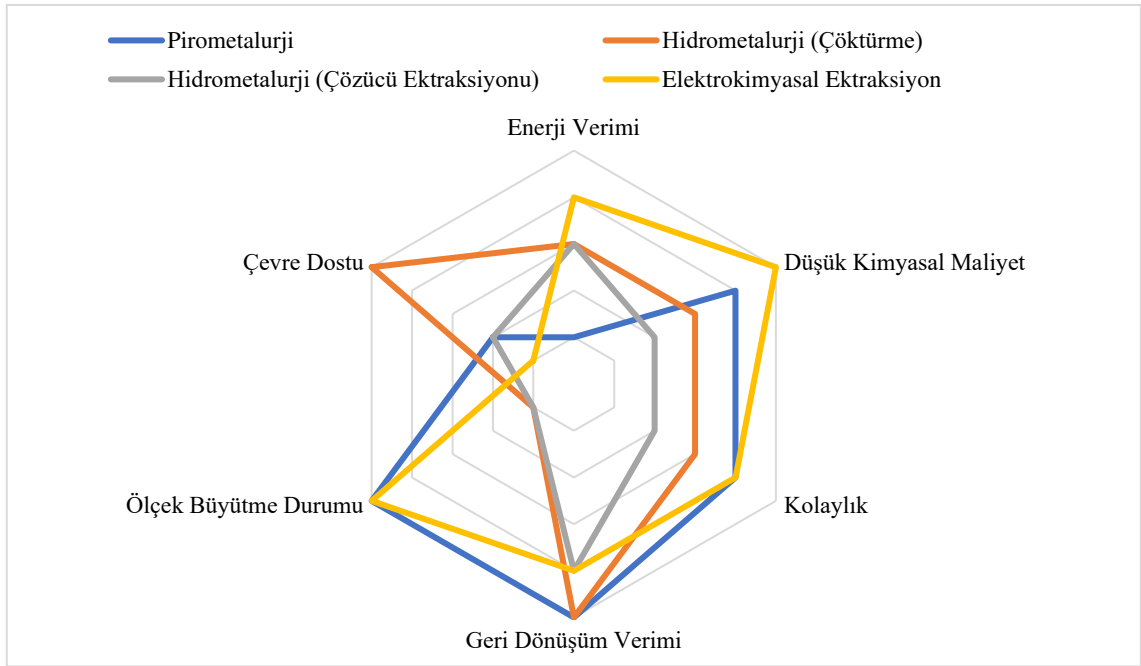
Ekstraktif metalurji yöntemlerinin dışında kobaltın geri kazanım şekillerinde, özellikle NMC ve LCO katotlu lityum iyon pillerde pirometalurji, hidrometalurji ve henüz laboratuvar ölçekli de olsa doğrudan geri kazanım yöntemlerinin tercih edildiği görülmüştür (Şekil 4.2). Ancak her bir yöntemin kendine özgü avantaj ve dezavantajları bulunduğundan (Tablo 4.1), geri kazanım çalışmalarında belirli faktörler incelenerek yöntem seçimi yapılmaktadır (Şekil 4.3).



Şekil 4.2. Lityum iyon pillerde geri kazanım süreçleri (Keleş vd., 2024)

Tablo 4.1. Hidrometalurji, pirometalurji ve doğrudan geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması (Asadi Dalini vd., 2020; Zhou vd., 2020; Junior Botelho vd., 2021; Dobó vd., 2023)

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Pirometalurji	Bütün LIB'ler üzerinde uygulanabilir İşlem kolaylığı Yüksek verim	Li ve Mn geri kazanımı olmaması Yüksek enerji gereksinimi Zehirli gaz oluşumu İşlem süresinin uzunluğu
Hidrometalurji	Yüksek geri kazanım oranı Yüksek saflık Düşük enerji gereksinimi Az miktarda atık gaz oluşumu	Atık su oluşumu ve bundan kaynaklı maliyet artışı Yüksek enerji tüketimi Çalışmaların laboratuvar ölçekli olması
Doğrudan Geri Kazanım	Elde edilen malzemenin doğrudan kullanılabilmesi Daha az çevresel etki Düşük enerji tüketimi	Belirli LIB türlerinde uygulanabilirlik Yüksek saflıkta ürün elde etme zorluğu



Şekil 4.3. LIB geri kazanım süreçlerinin karşılaştırılması (Keleş vd., 2024)

4.1. Pirometalurjik Yöntemler

Pirometalurjik yöntemler, redoks reaksiyonlarını tetiklemek ve değerli metallerin saflaştırılarak içerisindeki organik bileşenleri ve karbonu yakmak için yüksek sıcaklıkların (400–900°C) kullanıldığı yöntemlerdir (Lombardo vd., 2021). Yakma, kalsinasyon ve piroliz, katot malzemenin geri kazanımı için gerçekleştirilen pirometalurjik yöntemlerden bazılarıdır (Mishra vd., 2022).

Pirometalurjik prosesler, LIB'lerin içerisinde bulunan ve reaksiyonlarda engel oluşturabilecek PVDF ve grafit gibi organik bileşenlerin uzaklaştırılması için bir ön işlem olarak kabul edilebilir. Bu amaç doğrultusunda n-metil-2-pirolindon (NMP) ve benzeri kimyasallar da kullanılabilen ancak bu kimyasalların yüksek maliyetli olması ve kullanım sonucunda oluşturduğu olumsuz çevresel etkiler kısıtlamalara neden olmaktadır (Liu vd., 2019). Pirolizde yaklaşık 300°C sıcaklıkta yapılan işlemde LIB'lerin içerisindeki organik bileşenler, PVDF ve ayırıcı uzaklaştırılmaktadır. Süreç içerisinde oluşan toksik gazlar ve buharlaşan bileşenler toplanarak çevresel etki azaltılır. Pilin içerisindeki Co, Ni ve Cu gibi metaller alaşım oluşturarak hidrometalurjik proseslerde geri kazanılırken; Li, Al ve Fe cüruf fazına geçmektedir (Keleş vd., 2024).

Pirometalurjik yöntemler, sıcaklık, ısıtma hızı, işlem süresi ve kullanılacak olan gaz atmosferinin türü ve akış hızına bağlıdır. Hızlı olması, basit kullanımı sayesinde yaygın

olarak kullanılmaktadır (Dobó vd., 2023). Ayrıca atık LIB'lerden kaynaklanabilecek olan sızıntı problemiyle pirometalurjik yöntemlerde karşılaşılmemakta ve farklı LIB türlerine de uygulanabilirliğiyle büyük ölçekli çalışmalarda tercih edilebilmektedir (Keleş vd., 2024).

4.2. Hidrometalurjik Yöntemler

Hidrometalurjik geri kazanım yöntemi, LIB'lerin kompleks oksit formundaki katot malzemenin ya da siyah kütledeki değerli metallerin liç işlemine tabi tutulması ve elde edilen liç sıvısı içerisinde değerli metallerin birlikte ya da ayrı ayrı geri kazanılması yöntemidir (Dobó vd., 2023; Keleş vd., 2024). Liç sürecinde yaygın olarak alkalik, organik ve inorganik asitler, indirgeyici malzemelerden oluşmaktadır. Liç sıvısında bulunan değerli metaller de çözücü ekstraksiyonu, çöktürme, elektroliz ve iyon değişimi gibi çeşitli yöntemlerle ayrılır ve geri kazanımı gerçekleştirir (Dobó vd., 2023).

Liç işleminde sıcaklık, zaman, kullanılan asit türü ve hacmi, eğer kullanılıyorsa indirgeyici maddenin hacmi ve türü ile katı-sıvı oranı liç verimliliğini etkilemektedir (Zhou vd., 2020; Kaya, 2022).

Liç işlemlerinde yaygın olarak yüksek çözündürme özellikleri sayesinde inorganik asitler tercih edilmektedir (Keleş vd., 2024). Bunlara örnek olarak sülfürik asit (H_2SO_4), nitrik asit (HNO_3) ve hidroklorik asit (HCl) gösterilebilir. Tercih edilen organik asitler ise malik asit, sitrik asit ve askorbik asittir. Ayrıca liç kinetiğinin artırılması için indirgeyici maddeler de kullanılabilir. Yaygın olarak tercih edilen indirgeyici ise hidrojen peroksit (H_2O_2)'dir. Hidrojen peroksitin dışında askorbik asit, laktoz ve glikoz gibi organikler de tercih edilmektedir (Birlik vd., 2024). Organik asitlerin ayrı ayrı ya da bir arada kullanıldığı çalışmalar sonucunda elde edilen bulgular, inorganik asitlerin sağladığı avantajları da göz önünde bulundurduğunda, yakın bir gelecekte endüstriyel boyutta yapılacak çalışmalarda kullanılabileceğini göstermiştir (Keleş vd., 2024).

Liç işlemi sonunda çözelti içerisinde alınmış metallerin geri kazanımı için çöktürme, solvent (çözücü) ekstraksiyonu veya elektrokimyasal işlemler uygulanmaktadır. **Çöktürme yönteminde** liç işlemi sonunda elde edilen değerli metallerle yüklü çözelti içerisinde çöktürücü malzeme eklenerek pH ayarı yapılarak çökme şartları sağlanır ve metaller çözeltiden ayrılarak katı faza aktarılır. **Çözücü ekstraksiyonu** yönteminde geri kazanılması hedeflenmiş metaller organik bir faza aktarılacak şekilde bir şekilde sıvı faza aktarılırlar. **Elektrokimyasal uygulamalarda** ise elektroliz ve hidrometalurjik süreçler

içerisinde asidik ve bazik çözeltiler çözücü ortam olarak kullanılmaktadır. Yine aynı uygulama türünde sülfür oksitleyici ve demir oksitleyici bakteriler ve çeşitli mantar türlerinin kullanıldığı biyoliç yöntemi de ilgi görmektedir. Bu yöntem üzerinde çalışmalar halen devam etmektedir (Keleş vd., 2024).

4.3. Doğrudan Geri Kazanım

Kapasitesi %70'in altına düşmüş ya da iç direnci %30'a çıkan piller "ömrünü tamamlamış piller" olarak adlandırılmaktadır. Elektrotlardaki hasarlar, dendrit oluşumu ve Li^+ iyonunun tüketimi, tersinir olmayan kapasite veya voltaj kayıpları, LIB'lerin performanslarında düşüşe neden olan faktörlerdir (Keleş vd., 2024). Doğrudan geri kazanım yönteminde, LIB'lerin fiziksel yapılarının korunarak, enerji düşüşünü engellemek amacıyla aktif malzemelerinin doğrudan toplanıp geri kazanımı hedeflenmektedir. Bu yöntem içerisinde, hedef olan geri kazanılacak malzemenin kimyasal olarak parçalanmasını önlemek için pil bileşenleri öncelikle fiziksel, manyetik veya termal işlem yardımıyla ayrıştırılır (Birlik vd., 2024).

Doğrudan geri dönüşüm tipik olarak elektrot malzemelerinin ön işlemlerini ve rejenerasyonunu içerir. Ön işlemler pil bileşenlerinin boşaltılmasını, sökülmesini ve ayrılmasını kapsamaktadır. LIB bileşenlerinin ayrılması, hedef maddelerin kimyasal parçalanmasını önlemeyi amaçlayan fiziksel, manyetik ve orta düzeyde termal işlemler kullanılarak yapılabilir. Aktif malzemelerin yenilenmesi, hidrotermal relithitasyon, katı fazda relithitasyon, elektrokimyasal relithitasyon ve kimyasal relithitasyon yoluyla gerçekleştirilebilir (Dobó vd., 2023).

Doğrudan geri kazanım yönteminin diğer yöntemlerle kıyaslandığında birtakım avantaj ve dezavantajları (Tablo 4.2) bulunmaktadır (Birlik vd., 2024).

Tablo 4.2. Doğrudan geri kazanım yönteminin avantaj ve dezavantajları (Birlik vd., 2024)

Avantajlar	Dezavantajlar
Nispeten basit bir süreç olması	Aktif malzemenin kimyasına bağlı olarak detaylı bir ön işlem gereksinimi
Elde edilen aktif malzemenin rejenerasyondan sonra doğrudan kullanılabilmesi	Yüksek saflık ve bozulmamış kristal yapının eldesinin garanti olmaması
Pirometalurji ve hidrometalurji yöntemlerine göre daha düşük emisyon ve ikincil bir kirliliğe sahip olması	Çalışmaların laboratuvar ölçekli olması
	Girdi akışı değişikliklerine karşı hassas olması
	Esnek bir süreç olmaması

5. KONUSYLA İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Husin vd., 2024 tarafından yapılan çalışmada, atık LIB'lerin köpük yüzdürme, asit liçi ve solvent ekstraksiyonu yöntemlerini içeren bir geri kazanım yöntemi incelenmiştir. Çalışma sonunda %78,2 oranında katot malzeme, %99,3 oranında anot malzeme geri kazanımı elde edilirken, %99,7 oranında Ni, %64,69 oranında Mn ve %59,35 oranında Co geri kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Schmitz vd., 2024 tarafından yapılan çalışmada, atık LIB'lerin organik asit ile liçi işlemi sonucunda Co, Ni ve Mn'nin metal oksalatlarla birlikte çöktürülerek geri kazanılması hedeflenmiştir. Öncelikle atık NMC piller bütün olarak yaklaşık 3 saat boyunca 550°C sıcaklıkta içerisinde bulunan organik malzemelerin ve bağlayıcıların giderilmesi için piroliz edilmiştir. Piroliz sonunda ise manuel olarak ayrılan pilin içerisinden katot kısmı alınarak organik asitler olan sitrik, DL-malik ve süksinik asit ile H₂O₂'nin de indirgeyici olarak kullanılmasıyla liçi denemeleri yapılmıştır. Oksalik asit eklemesi ile çöktürme işlemi yapılarak katot malzeme içerisindeki pillerin metal tuzları olarak geri kazanımı gerçekleştirilmiş, %99,26 oranında Co, %98,93 oranında Ni ve %94,01 oranında Mn geri kazanımı gözlemlenmiştir.

Wei vd., 2023 tarafından yapılan çalışmada, atık LIB'ler içerisinden değerli metalleri geri kazanabilmek için harici karbon yokluğunda indirgeyici olarak atık membran kullanılarak kavurma ve liçi işlemi uygulanmıştır. Atık membran ve katot malzeme 600°C sıcaklıkta 2 saat boyunca kalsine edilmiş, elde edilen ürün H₂SO₄ ile liçi işlemine tabi tutulmuştur. NaOH eklemesiyle çöktürme yapılmış, Li geri kazanımı ise Na₂CO₃ eklemesi ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma sonunda %99,3 oranında Li, %99,2 oranında Ni, %99,4 oranında Co ve %99,2 oranında Mn geri kazanımı gözlemlenmiştir.

Cao vd., 2022 tarafından yapılan çalışmada, atık LIB katot malzemeleri içerisinden, indirgeyici kavurma, Na₂CO₃ liçi ve amonyak liçi yöntemleriyle değerli metallerin geri kazanımı hedeflenmiştir. Öncelikle katot malzeme üzerinde bulunan Al folyo ve bağlayıcının giderilmesi için (NH₄)₂SO₃ ile karıştırılarak 550°C sıcaklıkta N₂ atmosferinde 150 dakika kavurma işlemi gerçekleştirilmiş, lityumun öncelikli olarak geri kazanılması için Na₂CO₃ ile liçi işlemi uygulanmıştır. Diğer metallerin geri kazanımı için süzme işleminden sonra tekrar amonyak ile liçi işlemi yapılmış ve Na₂CO₃ liçi sonunda %99 oranında Li geri kazanımı, amonyak liçi sonunda ise %99,9 oranında Co, %99,7 oranında Ni geri kazanımı elde edilmiştir.

Choi vd., 2022 tarafından yapılan çalışmada, NMC pillerden yüksek performanslı pseudo kapasitörler için $\text{NiMnCoC}_2\text{O}_4$ elektrot malzemesinin geri kazanımında basit ve çevreci bir yaklaşım önerilmiştir. NMC pillere, sitrik asit ve glikoz ile liç işlemi yapılmış ve ardından liç çözeltisine oksalik asit eklemesi yapılarak $\text{NiMnCoC}_2\text{O}_4$ 'ün geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Liç sonucunda $90,7 \pm 1,6$ Ni, $98,3 \pm 2,4$ Li, $94,9 \pm 4,9$ Mn ve $95,6 \pm 1,4$ Co liç verimi elde edilmiştir. Geri kazanılan $\text{NiMnCoC}_2\text{O}_4$ elektrot malzemesi de 1641 F/g spesifik kapasitans ve 4000 şarj deşarj döngüsü sağlamıştır.

He vd., 2022 tarafından yapılan çalışmada, hidrometalurji ve pirometalurji yöntemlerinin bir arada kullanılarak Li, Ni, Mn ve Co geri kazanımı hedeflenmiştir. İlk olarak katot malzeme içerisindeki metallerin oksalat halinde elde edilmesi için, oksalik asit ve H_2O_2 ile liç işlemi uygulanmıştır. Ardından elde edilen oksalatların içerisindeki karbonlu materyallerin giderimi için 450°C 'de atmosferik ortamda kalsinasyon yapılmıştır. Seçici olarak metal oksitlerin geri kazanılabilmesi için kalsinasyon sonunda çökelen oksalatlar H_2SO_4 'ten geçirilmiştir. Çalışma sonunda lityumun %98'i çözünmüş ve nikel, manganez ve kobalt ortalama %93 verimle çözünmüş ve oksalat formda çökelmiştir.

Rostami vd., 2022 tarafından yapılan çalışmada, Li izolasyonunun optimize edilmesi için sıcaklık, tutma süreleri ve grafit dozajları üzerinde çalışılmıştır. Li geri dönüşümü için liç işlemi uygulanmış; liç sonrasında kalan tortular kurutulmuş, 700 ve 800°C sıcaklıklarda 30 dakika bekleme süresi için 900°C sıcaklıkta 120 dakika vakum koşullarında ısıtma yapılmıştır. Elde edilen ürün, XRD, EDS-MAP, ICP analizlerine tabi tutulmuştur. Analizler sonucunda %100 Co, %100 Ni ve %46 Mn geri kazanımı olmuştur.

Lombardo vd., 2021 tarafından yapılan çalışmada, LiNiMnCo bazlı katot hurdalar üzerinde en iyi geri kazanıma yaklaşabilmek için 30-60-90-150 dakika boyunca 450 - 550 - 650°C sıcaklıklarda vakum altında piroliz ve yakma işlemleri uygulanmıştır. LIB'lerin şerit halindeki malzemeleri 5 cm^2 'lik parçalara ayrılmıştır. Tüp şeklindeki fırında piroliz işlemleri gerçekleştirilmiştir. Gaz akışı için 340 mL/dk akış ile %99,9 saflıkta N_2 gazı piroliz için ve yakma işlemi için hava pompalanmıştır. Yakma işlemi sonucunda numunelerin bileşiminde herhangi bir değişiklik gözlenmezken, dinamik piroliz koşullarında Co_3O_4 , NiO , Mn_3O_4 ve Li_2CO_3 elde edilmiştir. Ayrıca katot malzeme içerisindeki bağlayıcı olan PVDF'nin de ayrıştığı da gözlemlenmiştir.

Roy vd., 2021 tarafından yapılan çalışmada, ototrofik bir bakteri türü olan *Acidithiobacillus ferrooxidans* ile NMC katotlu pillerde metal geri kazanımı

hedeflenmiştir. Çelik ve plastik kısımları ayrılan katot malzeme için öncelikle *A.ferrooxidans* kütür ortamı hazırlanmış, hazırlanan kültür 50 mL alınarak, 30°C sıcaklıkta ve belirlenen katı-sıvı oranlarında liç denemeleri yapılmıştır. ICP – OES analizi sonucunda %90 Ni, %92 Mn, %82 Co ve %89 Li geri kazanım verimleri elde edilmiştir.

Tang vd., 2021 tarafından yapılan çalışmada, kullanılmış LIB’lerde hidrotermal liç ve Na-F ile tekrar şekillendirilerek katot malzemenin elde edilmesi hedeflenmiştir. Katot malzeme üzerinde H_2SO_4 , Na_2SO_3 kullanılarak 120°C’de 8 saat süre liç işlemi uygulanmıştır. Liç işlemi sonunda, %93,11 Ni, %92,84 Co ve %90,18 Mn çözünmesi gözlemlenmiştir. Na-F katkı malzemesi ile birleştirilen liç tortusunun kapasitesi ve elektrokimyasal performansı incelenmiştir. Na-F ile birleştirilerek elde edilen katot malzemelerde daha eksiksiz tabakalı bir yapı, üstün elektrokimyasal performans ve 176,37 mAh/g yüksek deşarj kapasitesi elde edilmiştir.

Tao vd., 2021 tarafından yapılan çalışmada NMC LIB’lerin içerisindeki metallerin geri kazanım veriminin artırılması hedeflenmiştir. Katot malzemenin 450°C, 0,1 L/dk akış hızında 60 dakika boyunca piroliz edilmesiyle katot malzeme içerisindeki ayırıcı ve bağlayıcılar pirolitik yağ ve gaz formunda ayrılmıştır. İndirgeyici kullanılmadan H_2SO_4 ile liç işlemi uygulanmıştır. Çalışma sonunda her bir metalde %99,5’un üzerinde liç verimi elde edilmiştir.

Vieceli vd., 2021 tarafından yapılmış çalışmada, yakma işleminin liç verimine olan etkisi gözlemlenmiştir. 6 gr olarak hazırlanan katot malzeme, 340 mL/dk hava akışıyla 400°C sıcaklıkta 90 dakika boyunca yakılmış, yakma sonucunda elde edilen ürün 2 M H_2SO_4 ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Çalışma sonunda ~%78 oranında Mn, ~%90 Ni ve ~%85 oranında Co liç verimi elde edilmiştir.

Yan vd., 2021 tarafından yapılmış çalışmada, organik asitlerden asetik ve askorbik asit karışımı ile indirgeyici madde olarak şeker kamışı küspesi kullanılarak NMC katot malzeme ile ultrasonik liç işlemi yapılmıştır. Manuel ayırma sonunda NMP ile Al folyo, Cu ve karbon malzeme giderimi yapılarak ultrasonik liç işlemine geçilmiştir. Çalışma sonunda metallerin geri kazanımının %98’den fazla olduğu gözlemlenmiştir.

Zheng vd., 2021 tarafından yapılan çalışmada, sitrik asit konsantrasyonunun liç verimine etkisini incelemek için hidrotermal yöntemle liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Öncelikle katot malzeme içerisinde bulunan karbon ve plastiklerin giderilmesi için kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. 0,4 mol/L sitrik asit ile liç için ortam koşulları

hazırlanarak liç işlemi uygulanmıştır. Çalışma sonunda %96 oranında Li, %91 oranında Co, %98 oranında Ni ve %94 oranında Mn geri kazanımı elde edilmiştir.

Mao vd., 2020 tarafından yapılmış çalışmada, solvotermal ve kalsinasyon yöntemleriyle atık LIB'lerin geri dönüştürülmesiyle nano yapıli kobalt oksit elde edilmesi hedeflenmiştir. Katot malzeme, HNO_3 ve H_2O_2 ile liç edilmiştir. Süzme işleminden sonra kobalt ve lityum içerikli çözeltilerin kullanılmasıyla Co_3O_4 nanoyapılar hazırlanmıştır. İçi boş olan Co_3O_4 mikroküreler, PVP ve $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, etanol ve liç çözeltisi içerisinde çözdürülmüş, çözdürülen karışım çelik otoklav içerisinde tutulmuştur. Solvotermal yöntem sonunda çökeltiler santrifüj ile ayrılmıştır. Son aşamada ise numuneler hava atmosferinde $2^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızı ile 2 saat 300°C boyunca kalsine edilmiştir. Çalışma sonunda, elde edilen kobalt oksitlerin 400 nm kalınlıkta olduğu ve süperkapasitör olarak kullanımda başarılı sonuçlar elde edilmiştir.

Ning vd., 2020 tarafından yapılmış çalışmada liç çözeltisinden $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ 'nin yeniden üretilebilmesi için DL-malik asit ve H_2O_2 kullanılarak ultrasonik liç işlemi uygulanmıştır. Süzme sonunda karbonat ilavesi ile çöktürme yapılmıştır. Çalışma sonunda %97,8 Ni, %97,6 Co, %97,3 Mn ve %98 Li geri kazanımı elde edilmiştir. Ayrıca elektrokimyasal analiz sonucunda elde edilen yeni $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ 'nin pH 8,5'ta en iyi elektrokimyasal performansa sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Wang vd., 2020 tarafından yapılmış çalışmada, amonyak tuzlarının lityum iyon piller üzerinde yapılan liç işleminin üzerindeki etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Liç işlemleri 50 mL hacmindeki bir otoklavda gerçekleştirilmiştir. Katot tozları, amonyum tuzları ve indirgeyici 10 g/L katı sıvı oranında, 150°C sıcaklıkta ve 30 dakika süre ile 500 rpm hızda karıştırılmış, liç sonunda elde edilen karışım liç tortusu ve liç sıvısı olarak 5 dakika 10000 rpm hızda santrifüj ile ayrılmıştır. Çalışma sonunda %100 Co, %98,3 Ni ve %90,3 oranında Li geri kazanımı gerçekleşmiştir.

Wang vd., 2020 tarafından yapılan çalışmada, LIB'lerin katot malzemelerinden kobalt için seçici bir geri kazanım süreci uygulanmaya çalışılmıştır. İlk olarak, metalleri lityum metal oksitlerden çözmek için asit liçi uygulanmıştır. Prob tipi ultrasonikatör 800 W güce, 20 kHz frekans ve $\frac{1}{2}$ inç prob boyutuna sahiptir. Tipik deneme ile 5 gr katot malzeme tozu ile 250 mL şişe içerisinde H_2SO_4 çözeltisi ilave edilerek probun ucu yarım şekilde çözeltiye daldırılmıştır. Ultrason gücü %50'ye ayarlanarak toplam 4 saatte, her biri 5 saniyelik açma kapama süresinde 65°C sıcaklıkta liç işlemi uygulanmıştır. Liç

işlemi ile aynı anda manganezin çökeltme ile ayrılabilceği gözlemlenmiştir. Daha sonra, kobaltın diğer metallere doğrudan ekstraksiyonu için yağda su mikroemülsiyon ekstraksiyonu uygulanmış, deneme sürecinde, toplam hacmi 100 mL olan mikroemülsiyon yağ fazının hazırlanması için heptan, setil trimetil amonyum bromür (CTAB) yüzey aktif madde ve yardımcı yüzey aktif madde olarak amil alkol eklenmiştir. Amonyum tiyosiyanat ultrasonik liçten elde edilen sızıntı suyuna ilave edilerek 100 mL hacim olarak mikroemülsiyon sıvısına “dış su fazı” olarak eklenmiştir. Toplam çözelti manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Kobaltı çöktürme işlemi için Na_2CO_3 kullanılmıştır. Çalışma sonunda %96 saflıkta ve %98 oranında Co geri kazanılmıştır.

Yang vd., 2020 tarafından yapılmış çalışmada, hidrazin sülfatın ($\text{N}_2\text{H}_6\text{SO}_4$) indirgeyici madde olarak kullanılarak liç verimine etkisi incelenmiştir. Atık LIB içerisindeki katot malzeme içerisinde bulunan aktif malzeme ve Al folyonun giderilmesi için öncelikle 2 saat 400°C sıcaklıkta yakma işlemi uygulanmıştır. Yakma sonunda elde edilen katot, H_2SO_4 , hidrazin sülfat ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Çalışma sonunda %97 oranında Li, %96 oranında Ni, %95 oranında Co geri kazanımı elde edilmiştir.

Chen vd., 2019 tarafından yapılmış çalışmada, LCO katotlu LIB’lerden Li ve Co geri kazanımı hedeflenmiştir. Çalışma içerisinde asit ve çöktürücü olarak tartarik asit tercih edilmiştir. Tartarik asit, H_2O_2 kullanılarak gerçekleştirilen liç işlemleri sonucunda %98 ve %96,4 saflıkta Co ve %97 Li geri kazanımı gerçekleştirildiği gözlemlenmiştir.

Musariri vd., 2019 tarafından yapılan çalışmada, Li, Co ve Ni geri kazanımlarında sıvılaştırıcı olarak mineral asitlerinden daha düşük çevresel etkiye sahip olan organik asitlerin kullanılması incelenmiştir. 2 cm x 2 cm boyutlarında katot malzemeler kesilmiş, oda sıcaklığında %10’luk NaOH çözeltisinde 2 saat karıştırılmış ve süzölmüştür. Süzme deneyleri için 1 M ve 1,5 M konsantrasyonda 250 mL organik asit ilavesi yapılmış ve düşük çalışma hızında karıştırılarak uygun sıcaklıkta ısıtılmıştır. Katot aktif toz ve H_2O_2 eklemesi yapılmıştır. Bu aşama, deneyin başlangıç anı olarak kabul edilmiş, 10-20-30-60-90-120. dakikalarda 2’şer mL numune alınarak şırınga ile süzölmüş ve karakterizasyon analizinden önce saf su ile seyreltilmiştir. Çalışma sonunda 1 M sitrik asit kullanılarak %95 Co, %97 Li ve %99 Ni geri kazanımı elde edilirken, 1,5 M sitrik asit kullanıldığında %98 Co, %96 Li ve %99 Ni geri kazanımı elde edilmiştir.

Li vd., 2019 yaptıkları çalışmada, kullanılmış pillerdeki NMC katot malzemesinden Li’nin oksalik asit kullanılmasıyla çözülmesinden sonra toplanan karışık

oksalatlardan değerli metalleri geri kazanmak için iki aşamalı seçici çözünme işlemini geliştirmişlerdir. Karışık metal oksalatların hazırlanması, bir geri akış kondansatöründe manyetik karıştırıcı ve bir ısıtma örtüsü bulunan 100 mL hacminde üç boyunlu yuvarlak tabanlı şişede gerçekleştirilmiştir. 1,5 gram katot tozu 95°C sıcaklıkta 50 mL ve 1 M oksalik asit ile tepkimeye sokulmuştur. 30 saat sonunda katotlar toplanarak yıkanmış ve 70°C fırında kurutulmuştur. İlk adımda karışık oksalatlardan seçici Ni çözünmesi gerçekleştirilmiştir. Çözünme işlemi için 30 mL solvent kullanılmıştır. Çözücü (5 M NH_3 ve 0,2 M $(\text{NH}_4)\text{C}_2\text{O}_4$) belirli miktarda amonyum oksalat hidratin amonyak içerisinde çözünmesiyle hazırlanmıştır. Buharlaştırılarak kristalize hale getirilmiştir. İkinci adımda ise ilk adımdan kalan kalıntı katı malzemeden seçici Co çözünmesi gerçekleştirilmiştir. Bu adımda da ilk adımda elde edilen kalıntıdan 0,3 gram alınmış, belirli miktarlarda amonyum bikarbonatın amonyak çözeltileri içinde çözünmesiyle hazırlanan 30 mL çözücü kullanılmıştır. Ardından buharlaştırılarak kristalize hale getirilmiştir. Çalışma sonunda %94,4 Ni, %90,9 Co ve %99,4 Mn geri kazanımı elde edilirken, elde edilen tuzların içerisindeki saflıkları %99,7 Ni, %96,5 Co, %93,5 Mn olarak hesaplanmıştır.

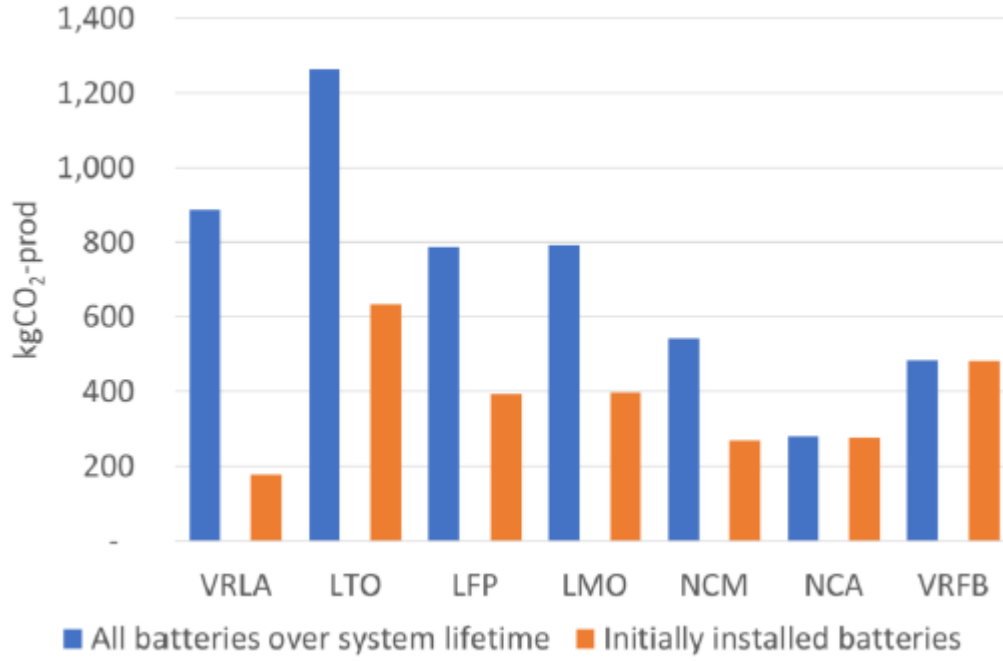
Kim vd., 2019 tarafında yapılan çalışmada, NMC katotlu LIB'ler için, deniz yosunundan türetilen mezo gözenekli karbon katkı maddesi ve bağlayıcı (sodyum aljinat) kullanılarak çevre dostu ve ucuz lityum iyon pil elektrot işleme yöntemi geliştirilmiştir. Bir aljinik çözeltisi (suda ağırlıkça %4,8), 2,5 saat boyunca 90°C'de ısıtılarak jelleştirilmiş ve 24 saat boyunca 4°C'de tutulmuştur. Daha sonra ötektik bir bileşime (ağırlıkça %30 tert bütül alkol (TBA), ağırlıkça %70 su) ulaşabilmek için jele TBA eklemesi yapılmıştır. Karışım tutma süresi olarak 1 saat karıştırılmış, daha sonra karıştırılmadan 24 saat bekletilmiş ve en son dondurularak kurutulmuştur (55°C). Elde edilen kurutulmuş ve genleşmiş olan aljinik asit jeli daha sonra 3 saat boyunca 800°C'de Ar atmosferinde piroliz edilerek ağırlıkça yaklaşık %25'lik verimle mezo gözenekli karbon malzeme olan A800 elde edilmiştir (A, aljinik asiti, 800 ise °C cinsinden karbonizasyon sıcaklığını simgeler). Çalışma sonunda çevre dostu elektrotların geleneksel elektrot malzemelerden daha yüksek bir kapasiteye ulaştığı (geleneksel elektrotlar 96 mAh/g iken yeşil elektrotlar 147 mAh/g kapasiteye sahiptir), 100 döngü sonunda ise çevre dostu elektrotların kapasitesinin %98'inden fazlasının korunduğu sonucu elde edilmiştir (geleneksel elektrotlarda bu oran %95'tir).

Wang vd., 2019 tarafından yapılan bir diğer çalışmada, katot malzemesi olarak lityum nikel manganez kobalt oksit kullanan NMC tipi LIB'den yüksek saflıkta metalik

kobaltın geri kazanılması için gerçekleştirilen süreç ele alınmıştır. İlk olarak, kobalt ve diğer metallerin liç verimini karşılaştırmak için farklı asit ve baz çözeltileri ile katot malzemesinin liç deneyleri yapılmıştır. Ön arıtım işlemi için boşaltılan pillerden Al folyo içeren 50 gr katot malzeme 250 mL %10'luk NaOH çözeltisi içeren şişeye konularak 5 saat 90°C'de karıştırılmıştır. Reaksiyon sonunda NMC tozları süzülerek kurutulmuştur. Liç sürecinde ise katı/sıvı oranı olan 40 gr/L için 10 gr NMC katot tozu 250 mL 4 N H₂SO₄ içerikli şişeye aktarılmıştır. Üç saat boyunca 50°C'de karıştırılmış, her saat başında şişeye 2,5 mL olmak üzere toplamda 7,5 mL H₂O₂ eklemesi yapılarak soğumaya bırakılmıştır. İkinci adımda, sızıntı suyu çözeltisinden farklı metalleri çıkarmak için farklı ekstraktlar kullanılarak ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. İlk olarak manganez ve ikinci olarak kobaltın ardışık ve seçici bir şekilde ayrılmasının, kobaltın en yüksek verimine ve seçiciliğine yol açabileceği belirtilmiştir. Seçici ekstraksiyonda, manganın özütlenmesi için P-204 (di(2-etilheksil) fosforik asit) (>%90 geri kazanım) ve kobaltın özütlenmesi için P-507 (2-etil(heksil)fosfonik asit mono-2-etilheksil ester) kullanılmıştır (> %96 geri kazanım). Son olarak, kobaltı metalik formuna geri döndürmek için geri ekstraksiyondan sonra kobalt çözeltisi kullanılarak elektro-kazanma uygulanmıştır.

Billy vd., 2018 tarafından yapılan çalışma, katmanlı NMC katotlu LIB'nin asidik çözeltide çözünmesine ilişkin mekanik ve sınırlayıcı yönlerini ele almaktadır. Kısa ve uzun zamanlı olacak şekilde iki aşamalı olarak gerçekleştirilen liç işleminde, pozitif elektrot malzemesi, sıcaklığın kontrol edilebilmesi için yağ banyosuna yerleştirilmiş; 0,1 L hacimdeki tek boyunlu cam reaktörde süzölmüştür. Çözelti manyetik karıştırıcı yardımıyla 500 rpm hızda karıştırılmıştır. Çözelti içerisindeki Li, Ni, Mn ve Co içeriklerini ICP – OES analizi ile gözlemleyebilmek için çözeltiden 1 mL alınır ve 0,2 µm şırınga filtresinden süzülerek analize hazırlanır. Tek boyunlu cam reaktörde süzme işlemi sonunda filtre kâğıdı üzerinde kalan katı malzemeler, XRD ve SEM analizlerinde incelenmiştir. Çalışma sonunda %100 Li, %57 Ni, %56 Co ve %0 Mn geri kazanımı elde edilmiştir.

Charles, 2018 tarafından yapılmış bir çalışmada, farklı pillerin katot malzemelerinin hammaddeden itibaren üretimi ve devamı boyunca yaşam döngülerinin karbon ayak izleri karşılaştırılmıştır. En yüksek karbon ayak izi kurşun-asit pillere ait iken NCA katotlu LIB'lerde en düşük karbon ayak izi gözlemlenmiştir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Farklı katot malzemelerin kg CO₂ cinsinden karbon ayak izleri (Charles, 2018)

Farklı katot aktif malzemelere sahip LIB'lerin üretiminde karbon ayak izi hesaplamaları yaşam döngüsü envanteri (LCI) kullanılarak hesaplanmıştır. LCI verileri, hammadde çıkarımı, taşınımı, malzemenin işlenmesi, katot malzemenin üretimi, kullanımı ve atık yönetimi aşamalarını içermektedir (Charles, 2018). Çalışma sonunda 1 kg pil üretimi için farklı türdeki katot malzemelerin karbon ayak izlerinin birbirine yakın değerler çıktığı görülmüştür (Tablo 5.1).

Tablo 5.1. Batarya üretiminde katot malzemelerin karbon ayak izi (Charles, 2018)

Katot Aktif Malzeme	Karbon Ayak İzi (kg CO ₂ /kg Katot)	Enerji Yoğunluğu (Wh/kg Katot)	Karbon Ayak İzi (kg CO ₂ /kWh)
LFP	16,11	109	147,41
	13,98	83	168,56
LTO	14,19	52	270,99
LMO	13,80	116	118,90
NMC	14,12	130	108,30
	16,13	139	115,98
NCA	15,40	133	115,74

Zhang vd., 2018 tarafından yapılan çalışmada, LCO katotlu LIB'ler için liç işlemi sürecinde üzüm çekirdeklerinin indirgeyici malzeme olarak kullanılması hedeflenmiştir. 1,5 M malik asit, 0,6 g/g üzüm çekirdekleri ile 180 dakika boyunca 80°C sıcaklık ve 20 g/L katı-sıvı oranında liç işlemi uygulanmıştır. Çalışma sonunda %92 Co ve %99 Li geri kazanımı elde edilmiştir.

Nayl vd., 2017 tarafından yapılan çalışmada, karışık batarya tozları öncelikle NH_4OH kullanılarak bozundurulmuştur. Bozundurulmuş tozlar H_2SO_4 ve H_2O_2 ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç işlemi sonunda geri kazanılmış olan Mn, Ni, Co ve Li NaOH çözeltileri ve Na_2CO_3 kullanılarak çöktürülmüştür. pH 7,5'ta MnCO_3 , pH 9'da NiCO_3 pH 11-12 aralığında ise Co(OH)_2 çöktürülmüş ve Li, Na_2CO_3 kullanılarak çöktürülmüştür. Çalışma sonunda %97,8 Mn, %99,4 Ni, %99,6 Co ve %98,8 oranında Li geri kazanımı elde edilmiştir.

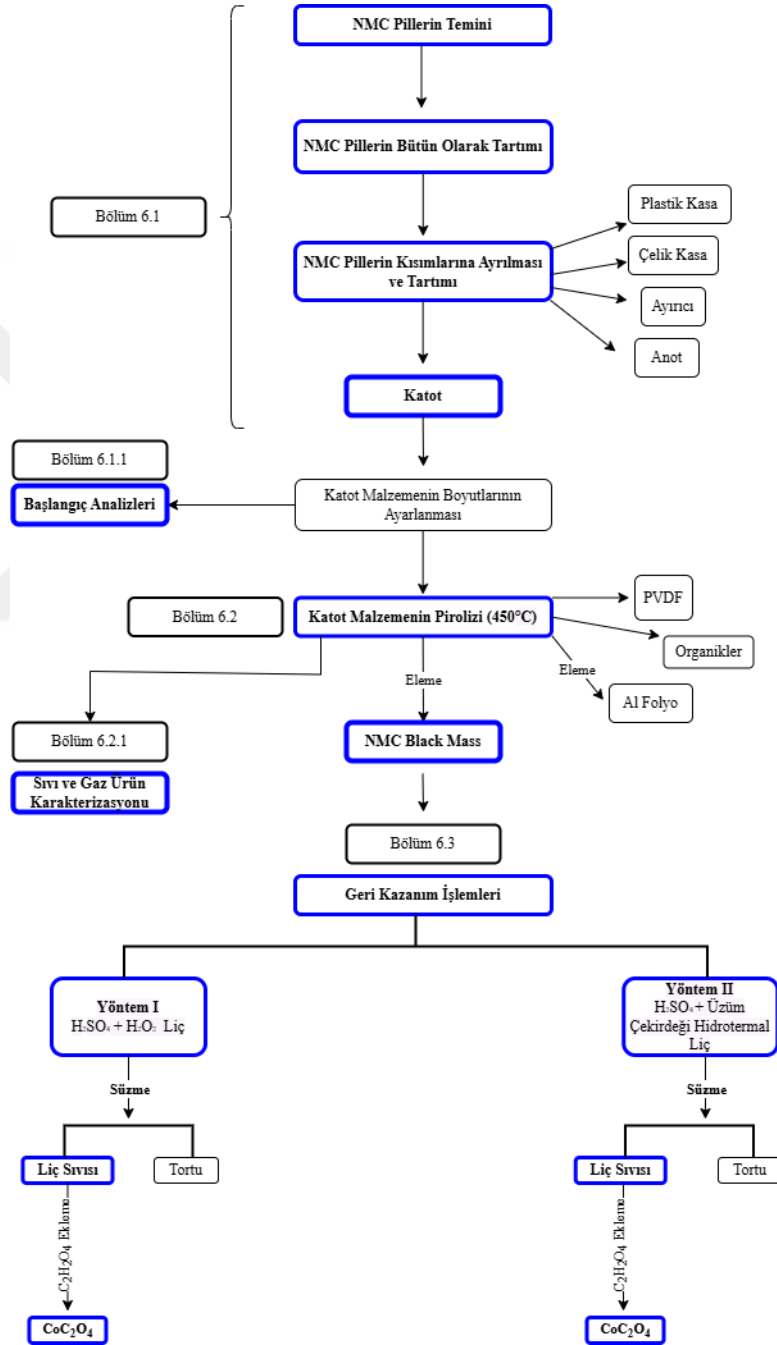
Granata vd., 2012 tarafından yapılan bir çalışmada, lityum-iyon pillerden lityum ve kobaltın geri kazanılması için iki hidrometalurjik süreç analiz edilmiştir. Çözücü ekstraksiyonu ile ikincil bir saflaştırma adımı eklemenin etkisi, ürün saflığı ve işlemin ekonomik uygulanabilirliği açısından değerlendirilmiştir. Süreç adımları şu şekildedir: mekanik ön arıtma, liç, birincil (ve ikincil) saflaştırma ve ürün geri kazanımı. Mekanik ön arıtım sürecinde girdi materyalleri altı farklı boyutta elenmiştir. Her ölçüden 2 gr numune alınarak 40 mL kral suyu (3/1 oranda formüle edilmiş %35'lik HCl , (w/w) ve %65 HNO_3 (w/w)) kullanılarak çözünmüştür. Liç deneyleri, pervaneli karıştırıcı, buhar kondenser ve termometreden oluşan 0,5 L hacimdeki reaktörde yapılmıştır. Isıtma, harici termostat aparatı ile sağlanmıştır. Reaktöre 90°C'de H_2SO_4 çözeltisi eklenmiş, girdi malzemeler ve (varsa) indirgeyici madde eklenerek karıştırılmıştır. Birincil saflaştırmada demir, bakır ve alüminyum pH=5'te NaOH pelletlerinin eklenmesiyle karıştırılıp çökelti olarak hidrosit formunda uzaklaştırılmıştır. Çözücü ekstraksiyonunda Cyanex 272 ve D2HEPA (özütleyici) kullanılmıştır. Co geri kazanımı için saflaştırma çözeltilerine pH 9-10 olana kadar Na_2CO_3 ilave edilmiştir. Oda sıcaklığında karıştırılıp süzümüştür. Katı çökeltiler, Na_2SO_4 olarak çözünür tuzu uzaklaştırmak için yıkanmış, 24 saat kurutulmuştur. Çökeltme yoluyla yüksek saflıkta "kobalt karbonat (%47 w/w)" elde edilmiştir. Aynı işlemler ekstraksiyon olmadan yapıldığında ise %36-37 (w/w) Co içerikli ürün elde edilmiştir. Çözücü ekstraksiyonu yönteminin yüksek saflıkta ürün eldesi sağladığı ancak maliyeti en yüksek yöntem olduğu değerlendirilmiştir.

Chen vd., 2011 tarafından yapılan çalışmada, LIB'lerden kobaltın oksalat formunda geri kazanımı hedeflenmiştir. Sırasıyla alkali liç, indirgeyici madde ile asit liçi ve çözücü ekstraksiyonu yöntemleri kullanılarak bir yöntem geliştirilmiştir. Al giderimi için alkali liç aşamasında NaOH kullanılmış, asit ile liç işleminde H₂SO₄ ve H₂O₂ kullanılmıştır. Kobaltın liç verimi %95 olarak hesaplanmıştır. Sabunlaştırılmış P507 ile seçici olarak %93 verim ve %99 saflıkla kobalt oksalat seçici olarak geri kazanılmıştır.



6. MATERİYAL VE METOT

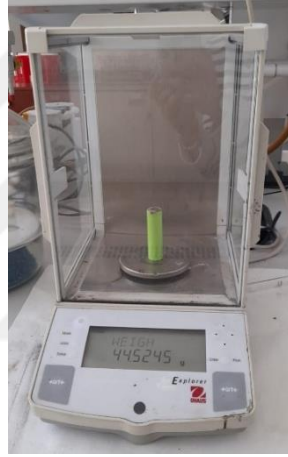
Bu tez çalışmasında, NMC tipi LIB'lerden kobalt geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Çalışmada öncelikle, temin edilmiş olan LIB'lerin tartımları ve ayırma işlemleri yapılarak LIB içerisindeki katot malzeme ayrılmış, sonraki aşamalarda kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Deneysel akış şeması Şekil 6.1'de verilmiştir.



Şekil 6.1. Deneysel çalışmanın genel akış şeması

6.1. Atık NMC Pillerin Temini ve Hazırlanması

Elektrik-elektronik cihaz tamirâtı üzerine çalışan yerlerden temin edilen atık NMC (Nikel, Manganez, Kobalt) pillerin voltmetre ile yük kontrolleri, temin edildikleri yerde sağlanmışır. Atık NMC LIB'lerin manuel olarak ayrılmasından önce, bütün olarak tartımı yapılmıştır (Şekil 6.2). Ardından koruyucu gözlük ve eldiven ile gerekli güvenlik önlemleri alınarak metal kesme bıçağı yardımıyla plastik kılıf, çelik kasa, anot, katot ve ayırıcı olmak üzere atık NMC pil kısımlarına ayrılarak her bir kısmın tartımı yapılmıştır (Şekil 6.3). Kobalt geri kazanımına yönelik çalışmalar, atık NMC pilin katot kısmı üzerinde gerçekleştirileceğinden, katot malzemesi 1 cm × 1 cm boyutlarında kesilerek deneysel çalışmalara uygun hale getirilmiştir (Şekil 6.4).



Şekil 6.2. Bütün olarak tartımı alınan atık NMC LIB



Şekil 6.3. Kısımlarına ayrılmış atık NMC LIB



Şekil 6.4. 1 cm x 1 cm boyutlarında kesilmiş atık NMC LIB katodu

6.1.1. Atık NMC pil katot malzemesinde başlangıç analizleri

Tez kapsamında yürütülen deneysel çalışmalar, plastik kılıf, çelik kasa, anot katot ve ayırıcı kısımlarına ayrılan atık NMC pilin katot kısmı üzerinde gerçekleştirilmiştir. Bu doğrultuda, atık NMC pil katodunun nem, kül, uçucu madde, elementel analiz ve Li, Ni, Mn ve Co içeriklerini görebilmek için ICP-OES analizinden oluşan başlangıç analizleri gerçekleştirilmiştir.

6.1.1.1. Nem, kül, uçucu madde ve sabit karbon analizleri

Atık NMC LIB katodunun **nem** tayininin gerçekleştirilmesinde ASTM D-3173 standardı kullanılmıştır. Atık NMC LIB katot malzemesinden 1 gram tartılarak öncesinde sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış krozeye yerleştirilmiştir. Kroze etüvde 110°C’de 1 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda etüvden alınan kroze, desikatörde soğutularak tekrar tartılmıştır. Sonuçların güvenilirliğini sağlamak için işlem iki defa tekrar edilmiştir. Nem tayini aşağıda gösterilen eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Nem (\%) = [(A - B)/A] \times 100 \quad (6.1)$$

A: Numune ağırlığı, gram

B: Etüv sonrası numune ağırlığı, gram

Kül miktarı tayini ASTM D-3174 standardı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kül miktarı tayininde, nem tayininde kullanılan kroze ve numune, soğuk kül fırınına yerleştirilmiştir. İlk 1 saat boyunca sıcaklık kademeli olarak 450-500°C'ye kadar çıkarılmıştır. Sonrasında sıcaklık 700-750°C olana kadar numune bir saat daha kül fırınında bekletilmiştir. Bu 2 saatin sonunda ısıtma işlemi 750°C sıcaklıkta 2 saat daha devam etmiştir. Toplam 4 saat süren ısıtma işlemi tamamlanınca kroze ve numune desikatör içerisinde soğumaya bırakılarak tekrar tartılmıştır. Nem tayininde yapıldığı gibi sonuçların güvenilirliğini sağlamak için işlem iki kere tekrar edilmiştir. Numunenin kül miktarı aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Kül (\%) = [(A - B)/C] \times 100 \quad (6.2)$$

A: Kül fırınından çıkan kroze ve kül ağırlığı (g)

B: Boş kroze ağırlığı, gram

C: Numune ağırlığı, gram

Uçucu madde tayininin gerçekleştirilmesinde ASTM D-3175 standart metodu kullanılmıştır. Atık NMC LIB katot malzemesinden 1 gram alınarak, sabit tartıma getirilip darası alınmış krozeye konulmuştur. Kapağı kapatılan kroze soğuk kül fırınına yerleştirilmiş ve kül fırını 950°C sıcaklığa ulaşana kadar ısıtılmıştır. Sıcaklık 950°C'ye ulaştığında kroze, kül fırını içerisinde 7 dakika daha bekletilmiş ve sonrasında desikatöre alınarak soğutulmuştur. Krozenin tekrar tartımı yapılmıştır. İşlem iki defa tekrar edilmiştir. Aşağıda verilmiş formül ile uçucu madde miktarı belirlenmiştir.

$$\text{Ağırlık Kaybı (\%)} = [(A - B)/A] \times 100 \quad (6.3)$$

A: Numune ağırlığı (g)

B: Numunenin kül fırınında ısıtıldıktan sonraki ağırlığı (g)

$$\text{Uçucu Madde (\%)} = C - D \quad (6.4)$$

C: Ağırlık kaybı, %

D: Nem, %

6.1.1.2. Elementel analiz

Elementel analiz yöntemiyle katı ya da sıvı numunelerin yüzde cinsinden karbon, hidrojen, oksijen, azot ve kükürt miktarları belirlenmektedir. Belli miktarlarda tartılan numune otomatik örnekleyiciye yerleştirilerek yüksek sıcaklıktaki yanma fırınına aktarılmaktadır. Bu yanma sonucunda karbon CO₂'ye hidrojen H₂O'ya, azot N₂'ye ve kükürt SO₂'ye dönüşür. Yanma sonucunda oluşan bu gazlar, temizleme reaktifleri aracılığıyla fırından süpürülür ve salınırken algılama sistemlerine doğru sürüklenmektedir.

Karbon, hidrojen ve sülfürün eşzamanlı tespitinde bağımsız kızılötesi dedektörler kullanılmaktadır. Azot ise termal iletkenlik dedektörü sistemi kullanılarak ölçülür. NMC katot malzemesinin analizi için 2 miligram örnek kullanılmıştır. Analiz, Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan LECO marka TruSpec CHNS Elementel Analiz cihazı ile yapılmıştır.



Şekil 6.5. LECO TruSpec CHNS Elementel Analiz Cihazı

6.1.1.3. ICP – OES analizi

Bir LIB'nin performansı büyük ölçüde içerisinde bulundurduğu katot malzemesinin bileşimine bağlıdır ve hassas bir oran gerektirmektedir. Yüksek hassasiyetli ICP – OES analiz cihazları ile çeşitli katot malzemelerin bileşimleri doğru bir şekilde belirlenebilmektedir. Pillerin geri dönüşüm sürecinde ICP – OES, karışık matrisleri kolaylıkla işleyebilir, geniş aralığı, sağlam plazması ve aynı anda birden fazla dalga boyu okuyabilmesi özelliği sayesinde LIB geri dönüşümü veya LIB üretimi sürecinde katot malzemenin karakterizasyonu için gerekli olan tutarlı ve yüksek hassasiyetli element oranlarını sağlamaktadır (Neubauer, 2023).

Deney sürecinde kullanılacak olan katot malzeme, deneyde kullanılmış boyutundan daha küçük boyutlara getirilerek (100 μm) (Şekil 6.6) EPA 3051A Metodu'na göre hazırlanmıştır. Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan CEM MARS6 Mikrodalga sisteminde (Şekil 6.6) 1 mL HCl ve 9 mL HNO₃ ile karıştırılarak ICP – OES için hazır hale getirilmiştir (EPA, 2007). ICP – OES için hazır hale getirilen numunelerin analizi Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi (ÇEVMER)'de bulunan Varian 720 ES (Şekil 6.8) analiz cihazında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.6. *100 μm boyutunda katot malzeme*



Şekil 6.7. *CEM MARS6 Mikrodalga sistemi*



Şekil 6.8. ICP – OES analiz cihazı

6.2. Katot Malzemenin Pirolizi

Lityum iyon pillerden kobalt geri kazanımı için, temin edilen atık NMC LIB'ler parçalarına ayrıldıktan sonra 1 cm x 1 cm boyutuna getirilmiş ve öncelikle içerisindeki organiklerin ve PVDF gibi bağlayıcıların giderilmesi için piroliz işlemi uygulanmıştır. Piroliz işlemleri, Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü Katı Atık Yönetimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan paslanmaz çelikten yapılmış 240 cm³ hacimli sabit yataklı Heinze tipi piroliz reaktöründe gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.9). NMC katot malzeme 10 gram tartılarak piroliz reaktörüne yerleştirilmiştir. Piroliz işlemi, 10°C/dk ısıtma hızında 450°C sıcaklığa varana dek 0,34 L/dk N₂ atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Literatür incelemesinde piroliz ve yakma işlemleri sırasında emisyonların gözlemlenebildiği görülmüş ve işlem sürecinde Tedlar Bag ile gaz toplaması gerçekleştirilmiştir.



Şekil 6.9. *Piroliz reaktörü*

Piroliz işlemlerinin sonunda elde edilen katı ürünün tartımı yapıldıktan sonra, içerisinde bulunan Al folyonun ayrılması için katı ürün 1 mm çaplı ve 100 μ m elekten geçirilmiştir. Bu işlem sonucunda, malzeme NMC Black Mass olarak adlandırılan katot tozu (Şekil 6.10 (a)) ve Al folyo (Şekil 6.10 (b)) olarak iki fraksiyona ayrılmıştır.



Şekil 6.10. a) *NMC Black Mass* b) *Al folyo*

Piroliz sonucunda toplanan katı ve sıvı ürün miktarları tartılarak, gaz ürün verimi ise başlangıç kütlesi ile katı ve sıvı ürünlerin farkı alınarak hesaplanmıştır.

$$\text{Organik Madde Miktarı (OMM)} = 10 \text{ g} - 10 \text{ g} \times (\%K\ddot{u}l + \%Nem) \quad (6.5)$$

$$\text{Katı \ddot{U}r\ddot{u}n Verimi (\%)} = \left[\frac{NMC \text{ Black Mass (g)}}{Katot \text{ Malzeme (g)}} \right] \times 100 \quad (6.6)$$

$$\text{Sıvı \ddot{U}r\ddot{u}n Verimi (\%)} = (a/OMM) \times 100 \quad (6.7)$$

a: Piroliz sonunda elde edilen sıvı \ddot{u}r\ddot{u}n miktarı

6.2.1. Sıvı \ddot{u}r\ddot{u}n analizleri

Piroliz işlemi sonunda toplanan sıvı \ddot{u}r\ddot{u}n içerisindeki alkanları tayin edebilmek için Eskişehir Teknik \ddot{U}niversitesi evre M\ddot{u}hendisliği B\ddot{o}l\ddot{u}m\ddot{u} Katı Atık Y\ddot{o}netimi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Shimadzu GCMS-QP2010 Plus (Kyoto, Japonya) cihazı kullanılarak analiz gerçekleştirilmiştir (şekil 6.11).



şekil 6.11. Shimadzu GCMS-QP2010 cihazı

Analizi yapılacak sıvı \ddot{u}r\ddot{u}n \ddot{o}ncelikle DCM ile \ddot{o}zd\ddot{u}r\ddot{u}lm\ddot{u}řt\ddot{u}r. \ddot{o}zd\ddot{u}r\ddot{u}len numune 1:20 oranında seyreltilerek analiz için uygun çalışma koşullarına (Tablo 6.1) hazır hale getirilmiştir.

Tablo 6.1. GCMS analizi çalışma koşulları

Parametre	Değer
Kolon Sıcaklığı (°C)	40
Enjeksiyon Sıcaklığı (°C)	310
Örnekleme Süresi (dk)	1
Taşıyıcı Gaz	He
Toplam Akış (mL/dk)	17
Basınç (kPa)	51,5

6.3. Geri Kazanım İşlemleri

Piroliz aşaması sonunda elde edilen NMC Black Mass içerisinde Co'yu geri kazanabilmek için liç işlemi uygulanmıştır. Liç için iki farklı yöntem belirlenmiş olup, literatür çalışmalarında en iyi geri kazanım verimi elde edilen asitin sülfürik asit (H_2SO_4) olduğu ve en uygun derişimin de 2 M olduğu belirtilmiştir. Liç işlemi süresince indirgeyici maddelerin metal geri kazanım verimi üzerine etkisini inceleyebilmek için organik indirgeyici malzeme olarak “üzüm çekirdeği” ve inorganik indirgeyici madde olarak “hidrojen peroksit (H_2O_2)” tercih edilmiştir. Hacimce %10'luk H_2O_2 çözeltisi hazırlanmış ve üzüm çekirdekleri de öğütülerek liç deneylerine hazır hale getirilmiştir. Bu tez çalışması içerisinde liç aşamasında uygulanan deney koşulları Tablo 6.2'de verilmiştir.

Tablo 6.2. *Liç koşulları*

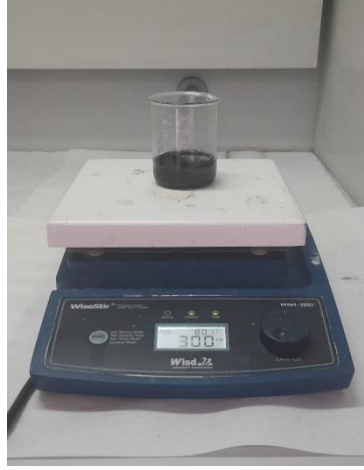
Liç Yöntemleri		İndirgeyici Miktarı (gr/gr)	Katı-Sıvı Oranı (gr/L)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	Süre (dk)
Yöntem I	2 M H ₂ SO ₄ + (v/v) %10 H ₂ O ₂ + NMC Black Mass	-	90	80	300	60
Yöntem II	2 M H ₂ SO ₄ + Üzüm Çekirdeği + NMC Black Mass + Hidrotermal	0,6	90	100	-	60

Deneysel çalışmalar yürütülürken, asit türü, katı-sıvı oranı ve süre sabit tutularak, liç ortamının ve indirgeyici maddelerin metal geri kazanım sürecine etkisini gözlemlemeyi amaçlayan bir yaklaşım benimsenmiştir.

Yöntem I’de asit olarak kullanılmak üzere 2 M H₂SO₄ (Sigma-Aldrich, %99,9 pure) çözeltisi hazırlanmış, inorganik indirgeyici olarak hacimce (v/v) %10’luk H₂O₂ çözeltisi ve organik indirgeyici olarak kullanılacak olan üzüm çekirdekleri de öğütülerek liç işlemine hazır hale getirilmiştir (Şekil 6.12). 90 g/L katı-sıvı oranına uygun bir şekilde hazırlanan H₂SO₄ ve NMC Black Mass karışımı WiseStir MSH-20D marka dijital ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda 80°C sıcaklık, 300 rpm karıştırma hızıyla 60 dakika boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur (Şekil 6.13).



Şekil 6.12. *İndirgeyici olarak kullanılan üzüm çekirdekleri ve öğütülmüş üzüm çekirdekleri*



Şekil 6.13. *Liç deneyi*

Yöntem II’de ise liç deneyi, teflon astarlı, asitte çözünme ve bozundurma, numune hazırlama ve hidrotermal sentez gibi çalışmaların yapılabilmesi için uygun tasarıma sahip, 50 mL iç hacimli ve 250°C sıcaklık ile 1800 psi basınca dayanıklı paslanmaz çelik hidrotermal reaktör içerisinde gerçekleştirilmiştir. 2 M H₂SO₄ ve NMC Black Mass, 90 g/L katı-sıvı oranına uygun olarak ve 1 g NMC Black Mass’e karşılık 0,6 g öğütülmüş üzüm çekirdeği eklenerek teflon kaba yerleştirilmiştir. Hazırlanan teflon kap ise çelik reaktör içerisine konulmuş ve Nüve marka FN 500 model etüv içerisinde 100°C sıcaklıkta 60 dakika boyunca bekletilmiştir (Şekil 6.14).



Şekil 6.14. *Paslanmaz çelik hidrotermal reaktör*

Her bir liç uygulamasının sonunda süzme işlemi yapılarak, liç sıvısı ve çökelek elde edilmiştir. Elde edilen liç sıvısının pH değeri 2’nin altında olduğundan, NaOH ilavesi

ile pH artışı gerçekleştirilmiştir (Zhu vd., 2012). pH 3'e ulaşıldığında, liç sıvısı içerisine oksalik asit ($C_2H_2O_4$) ilavesi yapılarak 50°C sıcaklıkta 2 saat süreyle karıştırılmış Co, pH 1,5-2 aralığında oksalat formunda (CoC_2O_4) geri kazanılmıştır.

Liç sıvısı içerisindeki metal miktarını belirlemek için örnek alınarak Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi (ÇEVMER)'nde ICP-OES analizi gerçekleştirilmiştir. İndirgeyici malzemenin oksitlenebilirliğini ve fonksiyonel grupların piklerini görebilmek için öğütülen üzüm çekirdekleri üzerinde FT-IR analizi gerçekleştirilmiştir (Zhang vd. 2018). Liç deneylerinin verimini gözlemleyebilmek için aşağıdaki formül yardımıyla liç verimi hesaplanmıştır.

$$E_i = \frac{c_i \times v_i}{m \times w} \times 100 \quad (6.8)$$

E_i : Liç verimliliği (%)

c_i : Hesaplaması yapılan metalin konsantrasyonu (gr/L)

v_i : Liç çözeltisinin hacmi (L)

m : Katot malzemenin kütlesi (gr)

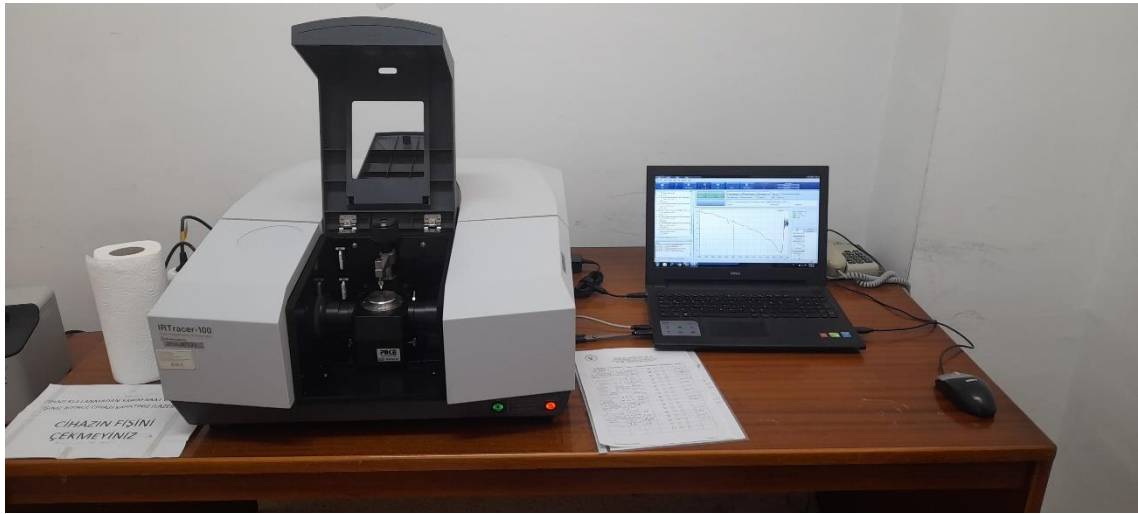
w : Hesaplaması yapılan metalin ağırlığı (ağ. %)

Liç işlemi sonunda metal geri kazanımı ise aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$Geri\ Kazanım\ (\%) = \left(\frac{NMC\ Black\ Mass\ Konsantrasyonu}{Liç\ sonundaki\ Co\ Konsantrasyonu} \right) \times 100 \quad (6.9)$$

6.4. FT-IR Analizi

Liç deneylerinin sonunda süzme ile filtre kağıdının üzerinde elde edilen çökelek içerisindeki fonksiyonel grupların incelenmesi ve kullanılan indirgeyici maddelerin oksitlenebilirliğini görebilmek için Eskişehir Teknik Üniversitesi Çevre Sorunları Uygulama ve Araştırma Merkezi (ÇEVMER)'nde bulunan Shimadzu marka IRTracer 100 cihazı (Şekil 6.15) ile analizler gerçekleştirilmiştir. FT-IR spektrum aralığı 400 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} 'dir.



Şekil 6.15. Shimadzu IRTracer FT-IR Analiz cihazı

7. BULGULAR VE DEĞERLENDİRME

Tezin bu bölümünde NMC tipi atık LIB'lerin katot malzemesinden hazırlanmış olan numunelerin başlangıç analizleri, ICP-OES Analizi, katot malzemenin pirolizi sonucu elde edilen katı, sıvı ve gaz ürünlerin karakterizasyonu ve geri kazanım çalışmaları sonunda elde edilen sonuçlar verilmiştir.

7.1. NMC Pil Katot Malzemesi'nde Başlangıç Analizleri Sonuçları

Manuel ayırma işlemleri sonunda elde edilen NMC katot malzemesi üzerinde gerçekleştirilen nem, kül uçucu madde ve elementel analiz sonuçları Tablo 7.1'de listelenmiştir.

Tablo 7.1. NMC katot malzemenin başlangıç ve elementel analiz sonuçları

Parametre	Değer
Nem (%)	-
Uçucu Madde (%)	10,07
Kül (%)	87,82
8. Sabit Karbon (%)	2,11
Elementel Analiz	
Karbon (%)	3,005
Hidrojen (%)	0,204
Kükürt (%)	0,31258
Oksijen ^a (%)	8,658
9. Azot (%)	-

a.Farktan bulunmuştur.

7.2. ICP-OES Analiz Sonuçları

Atık NMC katot malzemesinin içeriğini öğrenmek üzere gerçekleştirilmiş olan ICP-OES analizi sonuçları Tablo 7.2'de verilmiştir. Tablo incelediğinde, Ni içeriğinin diğer elementlere göre daha yüksek olduğu; Li içeriğinin ise diğer metaller içerisinde ağırlıkça yüzde olarak daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda Co, Mn ve Ni ağırlıkça yüzde içeriklerinde birbirlerine yakın sonuçlar elde edilmesi çalışmalarda kullanılan NMC türü LIB'lerin NMC111 modeli olduğunu göstermektedir.

Tablo 7.2. Çalışma içerisindeki ve literatürdeki ICP-OES Analiz sonuçları

Element (Ağırlıkça %)	Bu Çalışma	Schmitz vd., 2024	Lombardo vd., 2021	Tao vd., 2021	Tang vd., 2021	Vieceli vd., 2021	Gu vd., 2020	Yang vd., 2020
Li	5,2276	3,20	7	6,82	5,56	3,04	6,07	7,03
Ni	30,098	8,8	51,3	22,39	38,56	8,2	28,546	29,6
Mn	9,04055	8,17	3,3	19,61	11,45	7,5	14,93	16,7
Co	7,607993	8,8	7	21,29	12,25	10,5	10,411	11,5

7.3. Piroliz Sonuçları

1 cm x 1 cm boyutlarında kesilmiş olan atık NMC katot malzemesi 10°C/dk ve 450°C sıcaklıkta 0,34 L/dk akış hızında N₂ atmosferinde piroliz işlemine tabi tutularak içerisinde PVDF ve benzeri istenmeyen kimyasalların giderimi hedeflenmiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde PVDF'nin 450°C ve daha yüksek sıcaklıklarda bozunduğu gözlemlenmiştir; bu nedenle daha az enerji harcanması için 450°C sıcaklık uygun olarak görülmüştür. Piroliz işlemi sonunda elde edilen katı, sıvı ve gaz ürün verimleri Denklem 6.5, Denklem 6.6 ve Denklem 6.7 ile hesaplanarak Tablo 7.3'te listelenmiştir.

Tablo 7.3. Piroliz katı, sıvı ve gaz ürün verimleri

Parametre	Sıcaklık (°C)	Isıtma Hızı (°C/dk)	Akış Hızı (L/dk)	NMC Katot Kütlesi (gr)	Katı Ürün Verimi (%)	Sıvı Ürün Verimi (%)	Gaz Ürün Verimi (%)
Veriler	450	10	0,34	10	71,275	7,735	20,99

Piroliz sonunda eleme yöntemiyle %71,275 katı ürün verimi ile elde edilen NMC Black Mass, içerisindeki metal konsantrasyonlarını belirlemek için yapılan ICP-OES analizi sonuçları Tablo 7.4'te verilmiştir.

Tablo 7.4. NMC Black Mass için ICP-OES Analiz sonuçları

Element	Co	Li	Mn	Ni
Ağırlıkça %	4,177285	0,068	1,1159	5,07362

Piroliz sonunda elde edilen NMC Black Mass'in içerisindeki metallerin yüzdece ağırlıklarında azalma olduğu gözlemlenmiştir. Bu azalmanın nedeni, piroliz sürecinde metallerin piroliz sürecinde reaksiyona girip uçucu bileşiklere dönüşüp gaz ürüne karışması veya sıvı faza geçerek sıvı ürün içerisinde çözünmesi olarak yorumlanabilmektedir.

7.4. Sıvı Ürün Karakterizasyon Sonuçları

Piroliz sonunda toplanan sıvı ürün, DCM içerisinde çözdürülmüş ve hazırlanarak GC-MS Analizi yapılmıştır. Analizde sıvı ürün içerisindeki alkan bileşikleri incelenmiş ve hacimce yüzdeleri hesaplanmıştır. Sıvı ürünün GC-MS analiz sonuçları Tablo 7.5 ve Tablo 7.5 (Devam)'te verilmiştir.

Tablo 7.5. Sıvı ürün GC-MS analiz sonuçları

Alkan	Bileşik Formülü	Hacimce %
n-Decane	C ₁₀ H ₂₂	2,1859436
n-Undecane	C ₁₁ H ₂₄	2,1322793
n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	2,0600988
n-Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	1,9476875
n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	2,0370063
n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	2,023277
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	2,2165739
n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	2,7570503
n-Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	3,4621316
n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	4,0937626
n-Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	4,2713116
n-Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	4,5083802
n-Docosane	C ₂₂ H ₄₆	4,3866066
n-Tricosane	C ₂₃ H ₄₈	4,4160846
n-Tetracosane	C ₂₄ H ₅₀	4,4192356
n-Pentacosane	C ₂₅ H ₅₂	4,4342381
n-Hexacosane	C ₂₆ H ₅₄	4,1875946
n-Heptacosane	C ₂₇ H ₅₆	3,8087707
n-Octacosane	C ₂₈ H ₅₈	4,1091456
n-Nonacosane	C ₂₉ H ₆₀	4,1385702

Tablo 7.5.(Devam) Sıvı ürün GC-MS analiz sonuçları

Alkan	Bileşik Formülü	Hacimce %
n-Triacontane	C ₃₀ H ₆₂	4,5406364
n-Hentriacontane	C ₃₁ H ₆₄	3,9227446
n-Dotriacontane	C ₃₂ H ₆₆	4,4364639
n-Tritriacontane	C ₃₃ H ₆₈	7,788694
n-Tetratriacontane	C ₃₄ H ₇₀	6,3643013
n-Pentatriacontane	C ₃₅ H ₇₂	5,3514112

Literatürde sıvı ürün üzerinde yapılan GC-MS analizleri incelendiğinde, Tao vd., 2021 çalışmasında NMC tipi LIB ile gerçekleştirilmiş piroliz işlemi sonunda elde edilen sıvı üründe alkan gruplarından heptadekan (C₁₇H₃₆), heneikosan (C₂₁H₄₄), heptakozan (C₂₇H₅₆) ve hentriyakontan (C₃₁H₆₄) görülmüştür.

7.5. Geri Kazanım Çalışmaları Sonuçları

Denklem 6.8 ile hesaplanmış olan liç verimleri, yüzdesel olarak Tablo 7.6'da verilmiştir.

Tablo 7.6. Yöntem I ve Yöntem II için Co liç verimleri

Yöntem	Co Liç Verimi (%)
Yöntem I	70,32
Yöntem II	67,35

Denklem 6.9 ile hesaplanmış olan Co geri kazanım verimlerinin sonuçları ise Tablo 7.7'de verilmiştir.

Tablo 7.7. Co geri kazanım verimleri

Yöntem	Co Geri Kazanım Verimi (%)
Yöntem I	52,25
Yöntem II	45,15

Tablo 7.7 ve Tablo 7.8 incelendiğinde Yöntem I koşullarında uygulanan liç işleminde Co için %70,32 liç verimi ve %52,25 oranında Co geri kazanımı elde edilmiştir. Yöntem II koşullarında uygulanan liç işleminde ise Yöntem I'den farklı olarak sıcaklık,

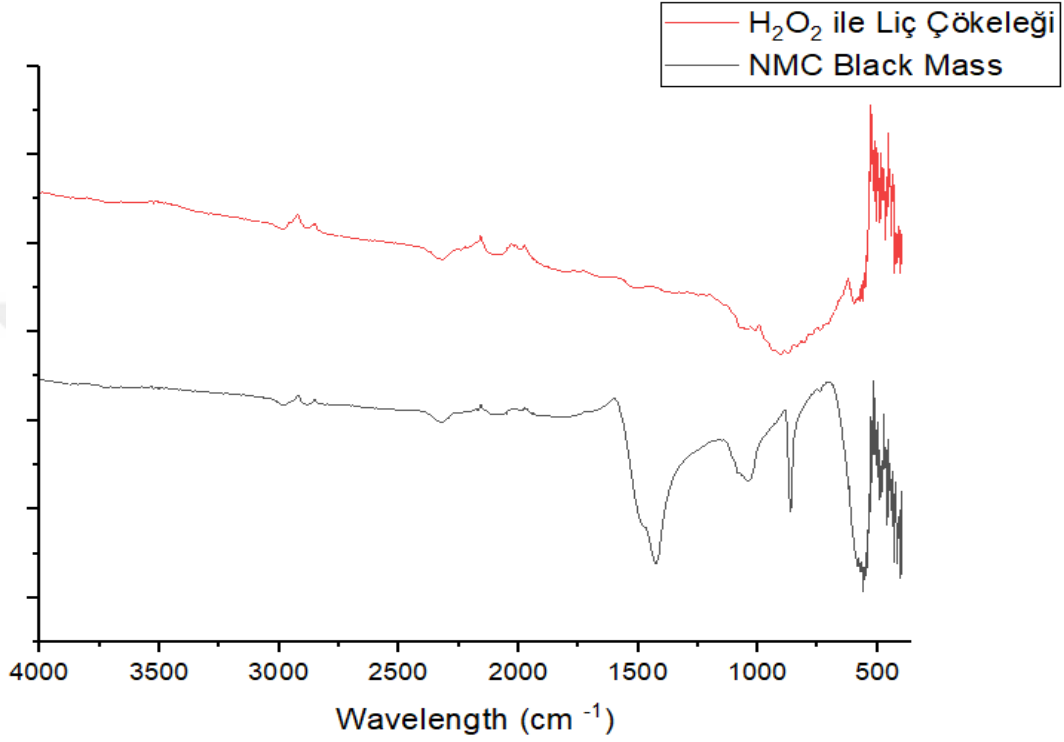
ortam ve indirgeyici madde faktörleri farklılık göstermektedir. Yöntem II koşullarında ise Co için %67,35 oranında liç verimi elde edilirken; %45,15 oranında o geri kazanımı elde edilmiştir.

Elde edilen bu bulgular sonucunda hidrojen peroksit ile uygulanan liç işleminde (Yöntem I) daha yüksek liç verimi ve Co geri kazanımı elde edilmiştir. Ancak, organik bir indirgeyici madde olarak üzüm çekirdeğinin kullanımı (Yöntem II), liç ortamının kapalı ve basınçlı bir ortamda olması ve liç uygulanma sıcaklığının farklı olması, Yöntem I'e yakın bir liç verimi elde edilirken, daha düşük Co geri kazanımı elde edilmiştir.



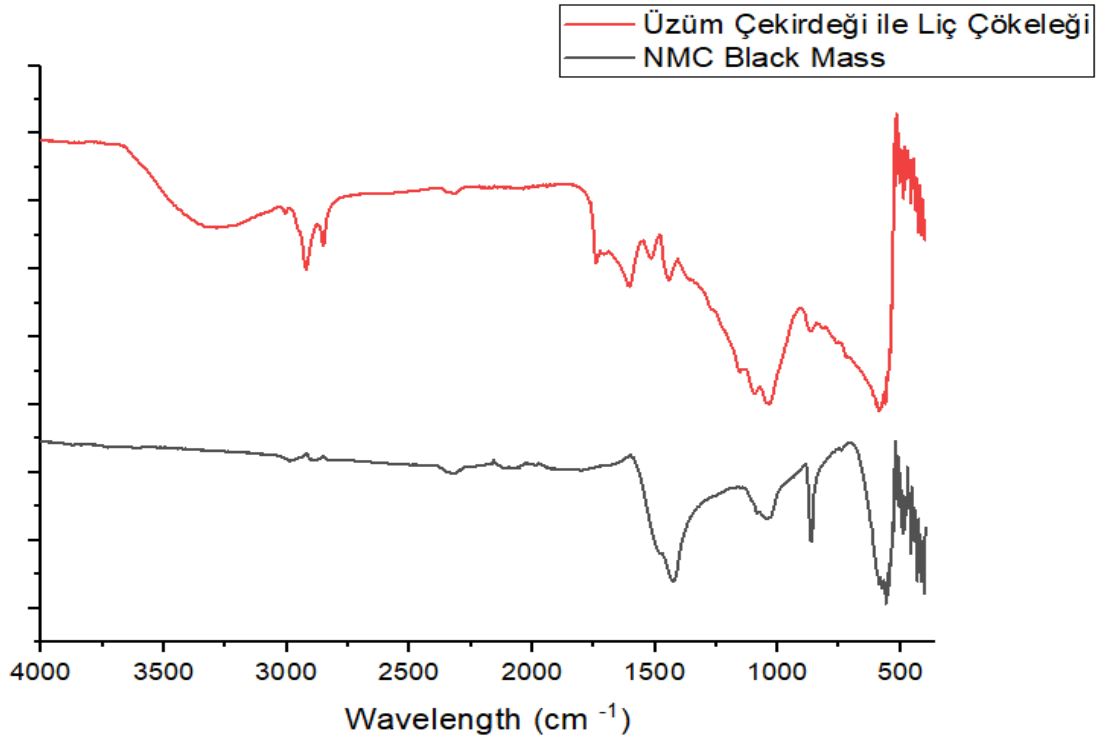
7.6. FT-IR Analizi Sonuçları

Piroliz işlemi sonunda elde edilen NMC Black Mass ile Yöntem I ve Yöntem II’de uygulanan liç sonucunda elde edilen liç tortusunun FT-IR Analizi spektrumları Şekil 7.1 ve Şekil 7.2’de gösterilmiştir.



Şekil 7.1. Yöntem I için liç tortusu FT-IR spektrumu

Şekil 7.1’deki spektrumda elde edilen pikler incelendiğinde, C=O ($1750-1500\text{ cm}^{-1}$) ve C=C ($1750-1500\text{ cm}^{-1}$) bağlarının piklerinin liç işlemi sonunda değişime uğrayarak düşüş gösterdiği görülmüştür. Bu düşüş doğrultusunda hidrojen peroksit ile uygulanan liç işlemi sonunda hidroksil grupların çözünerek azaldığı, ayrıca NMC Black Mass eğrisinde $1000-500\text{ cm}^{-1}$ dalga boyunda metal oksitlerin yoğun bir şekilde gözükerek ancak süzme işlemi sonunda elde edilen tortu eğrisinde piklerin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durumda NMC Black Mass içerisindeki Co-O, Ni-O ve Mn-O bağlarının çözünerek metallerin sıvı faza geçtiği açıklanabilmektedir (Nisa vd., 2022).



Şekil 7.2. Yöntem II için liç tortusu FT-IR spektrumu

Şekil 7.2'deki spektrumda elde edilen pikler incelendiğinde, üzüm çekirdeğinin içerisindeki farklı fonksiyonel gruplara ait piklerde değişiklik gözlemlenmiştir. 3500-3000 cm^{-1} ve 3000-2750 cm^{-1} dalga boylarında -OH bağlarının bulunduğunu, -OH bağlarının aldehit ya da karboksilik gruplara oksitlendiğini göstermektedir (Zhang vd., 2018). 1750-1500 cm^{-1} dalga boyu aralığında C=O bağları (1743,64 cm^{-1}) ve C=C bağları (1612,5 cm^{-1}) bulunduğu gözlemlenmiştir.

Bu bağlamda, üzüm çekirdeği içerisinde kateşin, epikateşin, gallik asit ve oligoprosiyonidler gibi maddelerin bulunmasıyla üzüm çekirdeğinin indirgeyici madde olarak kullanılabilirliği incelenmiş; piklerdeki değişimler incelendiğinde fenolik bileşenlerin oksitlenmesiyle farklı karbonil ve karboksilik türevlere dönüştüğü doğrulanarak üzüm çekirdeğinin liç yöntemlerinde indirgeyici madde olarak kullanıldığında Co verimi üzerinde etkili olduğu görülmüştür.

9. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gelecekte, lityum-iyon bataryaların (LIB) kullanım alanlarının ve kullanım miktarının artış göstereceği öngörülmekte olup, bu durum metal geri kazanımının önemini daha da artırmaktadır. Özellikle enerji depolama sistemleri, taşınabilir elektronik cihazlar, endüstriyel uygulamalar ve elektrikli araçlarda yaygın olarak tercih edilen NMC tipi LIB'ler, içerdiği değerli metaller sayesinde geri kazanım süreçlerinde önemli bir yere sahiptir. Bu bataryaların içinde yer alan Co elementi, elektriksel iletkenliği artırırken; Ni'nin NMC tipi LIB'nin termal stabilitesine zarar vermesini engellemektedir. Ancak Co elementinin düşük rezerv miktarı, etik olmayan üretim şartları ve enerji ihtiyacındaki artış nedeniyle bu metal kritik bir konumda yer almaktadır.

Bu kapsamda, bu tez çalışması içerisinde atık NMC tipi LIB'lerin katotlarının içerisinden kritik konumda ve değerli bir metal olan Co'nun pirometalurjik ve hidrometalurjik olmak üzere iki farklı yöntem kullanılarak geri kazanımı hedeflenmiştir. Çalışma içerisinde öncelikle ayrılan katot malzeme içerisinden pirometalurjik yöntemle 450°C sıcaklıkta PVDF ve organiklerin uzaklaştırılmasıyla NMC Black Mass, %71,27 katı ürün verimiyle hidrometalurjik yöntemle hazır hale getirilmiştir. Piroliz aşamasında aynı anda kolonda toplanan sıvı ürün üzerinde GC-MS Analizi yapılarak sıvı ürün içerisindeki alkan bileşenleri gözlemlenmiştir.

Hidrometalurjik yöntem aşamasında inorganik asit kullanımıyla, inorganik ve organik indirgeyici madde iki farklı liç yöntemi uygulanarak ve oksalik asit kullanılarak Co çöktürme işlemleri gerçekleştirilmiştir. İndirgeyici maddeler, inorganik indirgeyici olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) ve organik indirgeyici olarak üzüm çekirdeklerinin tozu kullanılmış olup, yeşil bir geri kazanım yöntemi hedeflenmiştir. Çalışma içerisinde verilen liç verimi formülü kullanılarak yöntemlerin metaller üzerindeki liç verimi ve ayrıca Co geri kazanımı hesaplanmıştır.

Birinci yöntem (Yöntem I) olan H_2SO_4 ile indirgeyici madde olarak H_2O_2 kullanılarak gerçekleştirilen liç işleminde, 2 M H_2SO_4 ve hacimce 10'luk H_2O_2 çözeltisi kullanılarak 90 g/L katı-sıvı oranı, 80°C sıcaklık ve 300 rpm hızda 60 dakika liç işlemi uygulanmıştır. Liç işlemi sonunda süzme yapılarak çökelek ve liç sıvısı elde edilmiş sıvı içerisinden Co geri kazanımı oksalit asit kullanılarak ($C_2H_2O_4$) gerçekleştirilmiştir. Co için %70,32 liç verimi ve %52,25 oranında Co geri kazanımı elde edilmiştir.

İkinci yöntem olan hidrotermal liç işleminde (Yöntem II), ilk yöntemdeki liç işleminden farklı olarak yüksek sıcaklık ve basınçlı çelik hidrotermal reaktör içerisinde

ve organik bir indirgeyici olarak tercih edilen üzüm çekirdekleri kullanılarak liç işlemi uygulanmıştır. Bu yöntem içerisinde de 2 M H_2SO_4 ve 0,6 g/g oranında üzüm çekirdeklerinin tozu kullanılarak kapalı hidrotermal reaktör ile etüv içerisinde $100^\circ C$ sıcaklıkta, 60 dakika boyunca liç işlemi gerçekleştirilmiştir ve liç işlemi sonunda süzme yapılarak liç sıvısı içerisinde oksalik asit kullanılarak ($C_2H_2O_4$) Co geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Co için %67,35 liç verimi ve %45,15 oranında geri kazanım elde edilmiştir.

Liç işlemleri sonunda elde edilen çökelek üzerinden indirgeyici maddelerin etkinliği FT-IR analizi ile incelenmiş olup, elde edilen bulgular sonunda çökelekler üzerinde piklerin incelenerek indirgeyici maddelerin NMC Black Mass içerisinde bulunan Co, Li, Mn ve Ni metallerinin çöktürme işlemi yapılacak olan sıvıya geçebilmesinde etkili olduğu görülmüştür.

Elde edilen bulgular incelendiğinde, pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin beraber uygulanarak gerçekleştirilen bir geri kazanım yönteminin uygulanabilirliği incelenmiş olup, Yöntem II'de indirgeyici madde olarak H_2O_2 yerine organik bir malzeme olan üzüm çekirdeklerinin kullanımının, deneysel çalışmalarda kimyasal kullanımının azaltılmasını sağlayarak kimyasal kullanımıyla oluşabilecek olumsuz çevresel etkinin önüne geçme potansiyelinin olabileceği gösterilmiştir.

KAYNAKÇA

- Arıkan, F. (2022). *Dünyada ve Türkiye’de Kobalt*. Ankara: MTA Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı
- Asadi Dalini, E., Karimi, G., Zandevakili, S., and Goodarzi, M. (2020). A review on environmental, economic and hydrometallurgical processes of recycling spent lithium-ion batteries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42(7), 1–22.
- ASTM. (2017). *Test Method for Moisture in the Analysis Sample of Coal and Coke*.
- ASTM. (2018). *Test Method for Ash in the Analysis Sample of Coal and Coke from Coal*.
- ASTM. (2020). *Test Method for Volatile Matter in the Analysis Sample of Coal and Coke*.
- Billy, E., Joulié, M., Laucournet, R., Boulineau, A., De Vito, E., Meyer, D. (2018). Dissolution mechanisms of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ positive electrode material from lithium-ion batteries in acid solution. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 10(19), 16424–16435.
- Birlik, D. N., Özkan, A., Günkaya, Z., and Banar, M. (2024). A review on cobalt recovery from waste lithium ion batteries. *Gazi Journal of Engineering Sciences*, 10(2), 251–263.
- Botelho Junior, A. B., Stopic, S., Friedrich, B., Tenório, J. A. S., Espinosa, D. C. R. (2021). Cobalt recovery from li-ion battery recycling: a critical review. *In Metals MDPI*. 11(12).
- Charles, R. G. (2018). *Assessment and exploitation of the inherent value of waste electrical and electronic equipment (WEEE) for circular economy*. Doctoral Thesis. United Kingdom: Swansea University
- Cao, N., Zhang, Y., Chen, L., Jia, Y., Huang, Y. (2022). Priority recovery of lithium and effective leaching of nickel and cobalt from spent lithium-ion battery. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 32(5).
- Chen, L., Tang, X., Zhang, Y., Li, L., Zeng, Z., Zhang, Y. (2011). Process for the recovery of cobalt oxalate from spent lithium-ion batteries. *Hydrometallurgy*, 108(1–2), 80–86.
- Chen, X., Kang, D., Cao, L., Li, J., Zhou, T., Ma, H. (2019). Separation and recovery of valuable metals from spent lithium ion batteries: Simultaneous recovery of Li and Co in a single step. *Separation and Purification Technology*, 210, 690–697.
- Choi, J. W., Kim, J., Kim, S. K., & Yun, Y. S. (2022). Simple, green organic acid-based hydrometallurgy for waste-to-energy storage devices: Recovery of $\text{NiMnCoC}_2\text{O}_4$ as an electrode material for pseudocapacitor from spent LiNiMnCoO_2 batteries. *Journal of Hazardous Materials*, 424(B).
- Ciez, R. E., and Whitacre, J. F. (2019). Examining different recycling processes for lithium-ion batteries. *Nature Sustainability*, 2(2), 148–156.
- Çuhadar, İ. E., Mennik, F., Dinç, N. İ., Gül, A., Burat, F. (2023). Characterization and recycling of lithium nickel manganese cobalt oxide type spent mobile phone batteries based on mineral processing technology. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 25(3), 1746–1759.

- Das, J., Kleiman, A., Rehman, A. U., Verma, R., Young, M. H. (2024). The cobalt supply chain and environmental life cycle impacts of lithium-ion battery energy storage systems. *Sustainability (Switzerland)*, 16(5).
- Dobó, Z., Dinh, T., & Kulcsár, T. (2023). A review on recycling of spent lithium-ion batteries. *Energy Reports*, 9, 6362–6395.
- EPA (Environmental Protection Agency). (2007). *Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils*.
- Farjana, S. H., Huda, N., & Mahmud, M. A. P. (2019). Life cycle assessment of cobalt extraction process. *Journal of Sustainable Mining*, 18(3), 150–161.
- Granata, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., Trabucco, F., Toro, L. (2012). Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. *Journal of Power Sources*, 206, 393–401.
- Hao, H., Mu, Z., Jiang, S., Liu, Z., Zhao, F. (2017). GHG emissions from the production of lithium-ion batteries for electric vehicles in China. *Sustainability (Switzerland)*, 9(4).
- He, H., Feng, J., Gao, X., Fei, X. (2022). Selective separation and recovery of lithium, nickel, MnO_2 , and Co_2O_3 from $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ in spent battery. *Chemosphere*, 286.
- Husin, S., Saudi, A. U., Taqwatomo, G., Gumelar, M. D., Raharjo, J., Rahayu, S., Prasetyo, H., Yuliani, H., Saputra, D. A., Arjasa, O. P., Agustanhakri, Utami, W. T., Saputra, H. A., Putri, A. R. R., Syahril, A. Z. (2024). Recovery of valuable metals from NMC-811 li-ion battery waste with froth flotation and hydrometallurgical extraction. *Engineering and Applied Science Research*, 51(1),
- International Energy Agency. (2024). *Global EV Outlook 2024 Moving Towards Increased Affordability*. France: IEA Publications
- Jegan Roy, J., Srinivasan, M., and Cao, B. (2021). Bioleaching as an eco-friendly approach for metal recovery from spent nmc-based lithium-ion batteries at a high pulp density. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(8), 3060–3069.
- Jung, J. C. Y., Sui, P. C., and Zhang, J. (2021). A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. *Journal of Energy Storage*, 35.
- Kaya, M. (2022). State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies. *Circular Economy*, 1(2).
- Keleş, Ö., Karahan, B. D., and Bayar, K. C. (2024). *Elektrikli Araçlarda Lityum İyon Bataryalar*. İstanbul: Otomotiv Teknoloji Platformu (OTEP)
- Kim, S., De Bruyn, M., Louvain, N., Alauzun, J. G., Brun, N., Macquarrie, D. J., Boury, B., Stievano, L., Mutin, P. H., Monconduit, L. (2019). Green electrode processing using a seaweed-derived mesoporous carbon additive and binder for LiMn_2O_4 and $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ lithium ion battery electrodes. *Sustainable Energy and Fuels*, 3(2), 450–456.
- Latini, D., Vaccari, M., Lagnoni, M., Orefice, M., Mathieux, F., Huisman, J., Tognotti, L., Bertei, A. (2022). A comprehensive review and classification of unit operations

- with assessment of outputs quality in lithium-ion battery recycling. *Journal of Power Sources*, 546.
- Li, Q., Fung, K. Y., Ng, K. M. (2019). Separation of Ni, Co, and Mn from spent $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials by ammonia dissolution. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 7(15), 12718–12725.
- Lin, X., Wang, X., Liu Gangfeng, Zhang, G. (2023). *Recycling of Power Lithium-Ion Batteries*. Germany: Wiley-WCH
- Lombardo, G., Ebin, B., Steenari, B. M., Alemrajabi, M., Karlsson, I., Petranikova, M. (2021). Comparison of the effects of incineration, vacuum pyrolysis and dynamic pyrolysis on the composition of NMC-lithium battery cathode-material production scraps and separation of the current collector. *Resources, Conservation and Recycling*, 164.
- Mao, Y., Shen, X., Wu, Z., Zhu, L. P., & Liao, G. H. (2020). Preparation of Co_3O_4 hollow microspheres by recycling spent lithium-ion batteries and their application in electrochemical supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 816.
- Markevich, E., Salitra, G., Hartmann, P., Kulisch, J., Aurbach, D., Park, K.-J., Yoon, C. S., Sun, Y.-K. (2019). New insights related to rechargeable lithium batteries: Li metal anodes, Ni rich $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ cathodes and beyond them . *Journal of The Electrochemical Society*, 166(3), 5265–5274.
- Mishra, G., Jha, R., Meshram, A., Singh, K. K. (2022). A review on recycling of lithium-ion batteries to recover critical metals. In *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(6).
- Musariri, B., Akdogan, G., Dorfling, C., Bradshaw, S. (2019). Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries. *Minerals Engineering*, 137, 108–117.
- Nayl, A. A., Elkhatab, R. A., Badawy, S. M., a El-Khateeb, M. A. (2017). Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3632–S3639.
- Ndlovu, S. (2009). *The wear properties of tungsten carbide-cobalt hardmetals from the nanoscale up to the macroscopic scale*. Doctoral Thesis. Germany: Erlangen-Nürnberg University, Faculty of Engineering
- Neubauer, K. (2023). Using ICP-OES to improve lithium-ion battery performance and reduce waste. *Spectroscopy Supplements*, 38(S9), 6-11.
- Ning, P., Meng, Q., Dong, P., Duan, J., Xu, M., Lin, Y., Zhang, Y. (2020). Recycling of cathode material from spent lithium ion batteries using an ultrasound-assisted DL-malic acid leaching system. *Waste Management*, 103, 52–60.
- Nisa, S. S., Rahmawati, M., Yudha, C. S., Nilasary, H., Nursukatmo, H., Oktaviano, H. S., Muzayanha, S. U., and Purwanto, A. (2022). Fast approach to obtain layered transition-metal cathode material for recchargeable batteries. *Batteries*, 8(1).
- Pateriya, R. V., Tanwar, S., and Sharma, A. L. (2023). A critical review on orthosilicate Li_2MSiO_4 (M = Fe, Mn) electrode materials for Li ion batteries. *Journal of Physics Condensed Matter* 35(34).

- Rostami, T., Khoshandam, B., and Maroufi, S. (2022). Recovery of lithium, cobalt, nickel, and manganese from spent lithium-ion batteries through a wet-thermal process. *Materials Research Bulletin*, 153.
- Schmitz, D., Prasetyo, H., Birich, A., Yeetsorn, R., Friedrich, B. (2024). Co-precipitation of metal oxalates from organic leach solution derived from spent lithium ion batteries (LIBs). *Metals*, 14(1).
- Tang, X., Tang, W., Duan, J., Yang, W., Wang, R., Tang, M., Li, J. (2021). Recovery of valuable metals and modification of cathode materials from spent lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 874.
- Tao, R., Xing, P., Li, H., Wu, Y., Li, S., Sun, Z. (2021). Full-component pyrolysis coupled with reduction of cathode material for recovery of spent LiNixCoyMnzO₂ lithium-ion batteries. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9(18), 6318–6328.
- Tawonezvi, T., Nomnqa, M., Petrik, L., Bladergroen, B. J. (2023). Recovery and recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries: a comprehensive review and analysis. *MDPI Energies*, 16(3).
- U.S. Department of Interior. (2023). *Mineral commodity summaries 2023*. USA: U.S. Geological Survey
- Vieceli, N., Casasola, R., Lombardo, G., Ebin, B., Petranikova, M. (2021). Hydrometallurgical recycling of EV lithium-ion batteries: Effects of incineration on the leaching efficiency of metals using sulfuric acid. *Waste Management*, 125, 192–203.
- Wang, S., Wang, C., Lai, F., Yan, F., Zhang, Z. (2020). Reduction-ammoniacal leaching to recycle lithium, cobalt, and nickel from spent lithium-ion batteries with a hydrothermal method: Effect of reductants and ammonium salts. *Waste Management*, 102, 122–130.
- Wang, W. Y., Yen, C. H. and Hsu, J. K. (2020). Selective recovery of cobalt from the cathode materials of NMC type Li-ion battery by ultrasound-assisted acid leaching and microemulsion extraction. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 55(16), 3028–3035.
- Wang, W. Y., Yen, C. H., Lin, J. L., & Xu, R. Bin. (2019). Recovery of high-purity metallic cobalt from lithium nickel manganese cobalt oxide (NMC)-type Li-ion battery. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21(2), 300–307.
- Wei, N., He, Y., Zhang, G., Feng, Y., Li, J., Lu, Q., & Fu, Y. (2023). Recycling of valuable metals from spent lithium-ion batteries by self-supplied reductant roasting. *Journal of Environmental Management*, 329.
- Windisch-Kern, S., Gerold, E., Nigl, T., Jandric, A., Altendorfer, M., Rutrecht, B., Scherhauser, S., Raupenstrauch, H., Pomberger, R., Antrekowitsch, H., Part, F. (2022). Recycling chains for lithium-ion batteries: A critical examination of current challenges, opportunities and process dependencies. *Waste Management* 138, 125–139.
- Yan, S., Sun, C., Zhou, T., Gao, R., Xie, H. (2021). Ultrasonic-assisted leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using organic additives. *Separation and Purification Technology*, 257.

- Yang, J., Jiang, L. Xing, Liu, F. Yang, Jia, M., Lai, Y. Qing. (2020). Reductive acid leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using hydrazine sulfate as reductant. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 30(8), 2256–2264.
- Zhang, R., Shi, X., Esan, O. C., An, L. (2022). Organic electrolytes recycling from spent lithium-ion batteries. *Global Challenges*, 6(12).
- Zhang, Y., Meng, Q., Dong, P., Duan, J., Lin, Y. (2018). Use of grape seed as reductant for leaching of cobalt from spent lithium-ion batteries. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66, 86–93.
- Zhou, L. F., Yang, D., Du, T., Gong, H., & Luo, W. Bin. (2020). The Current Process for the Recycling of Spent Lithium Ion Batteries. *Frontiers in Chemistry*, 8.
- Zhu, S., He, W., Li, G. Zhou, X., Zhang, X., & Huang, J. (2012). Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(9), 2274-2281.
- http-1: <https://about.bnef.com/blog/chinas-battery-supply-chain-tops-bnef-ranking-for-third-consecutive-time-with-canada-a-close-second/> (Erişim tarihi: 05.10.2024)
- http-2: <https://ticaret.gov.tr/dis-iliskiler/yesil-mutabakat/ab-dongusel-ve-surudurlebilir-sanayi-politikalari/ab-batarya-mevzuati> (Erişim tarihi: 02.11.2024)

ÖZGEÇMİŞ

ORCID NO: 0009-0005-3891-9762

Ad Soyad : Damla Nur BİRLİK

Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim ve Mesleki Geçmişi:

Y. Lisans: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Bilimleri Bilim Dalı

Lisans: Eskişehir Teknik Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü (30.06.2021)

Anadolu Üniversitesi, İktisat Fakültesi, Uluslararası İlişkiler (İngilizce) (2018-Devam)

Anadolu Üniversitesi, Edebiyat Fakültesi, Arkeoloji (2024-Devam)

Yayınları ve/veya Bilimsel/Sanatsal Faaliyetleri:

Yayınlar:

- Birlik, D., N., Özkan, A., Günkaya, Z., Banar, M.** “Atık Lityum İyon Pillerden Kobalt Geri Kazanımı Üzerine Bir Değerlendirme/A Review on Cobalt Recovery from Waste Lithium Ion Batteries,” Gazi Journal of Engineering Sciences, 10(2), 251-263, 2024.

Bildiriler:

- Birlik, D. N., Özkan, Günkaya, Z., A., Banar, M.,** “Lityum İyon Pillerden Kobalt Geri Kazanımı”, 12. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi (UKAY 2024), 11-13 Aralık 2024, Sakarya.

Projeler:

- Eskişehir Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi “Lityum İyon Pillerden Kobalt Geri Kazanımı”, (**Araştırmacı**), Proje No: 23LÖT177 Proje Süresi: Eylül 2023-Mart 2025.
- 2023/2 TÜBİTAK 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Bursiyeri, Proje Süresi: Ekim 2023-Ekim 2024.