

Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinden lityum ve kobalt geri kazanımı

Serdar AKTAŞ^{*}, M. Ercan AÇMA

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Bu çalışmada, lityum iyon ikincil pillerinde katodik aktif malzeme görevi gören lityum kobalt oksit (LiCoO_2) bileşiğinin sülfürik asit ile liç davranışları optimize edilerek, çözeltiye geçen lityum ve kobaltın etanol sülfat çöktürme tekniği ile sülfatları şeklinde çöktürülme şartları incelenmiştir. Yeni den kullanılabilir malzemeleri maksimum seviyede geri kazanmak ve böylece bitmiş pillerin çevreye yapacağı kirliliği minimuma indirmek amaçlanmıştır. 80°C sıcaklıkta 1 saat boyunca çözümlendirme işlemi için kullanılan %5 hidrojen peroksit içeren 4M sülfürik asit çözeltisi ile lityum ve kobaltın tamamı çözeltiye geçmiştir. Çözeltiye geçen kobalt iki aşamada geri kazanılmıştır. Birinci adımda, çözeltideki kobalt iyonları, 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranında etanol ilavesiyle CoSO_4 şeklinde %92 verim ile çöktürülmüştür. Etanol, çözeltideki sülfat ligant bağlarının kırılmasını sağlayarak kobaltın, kobalt sülfat tuzu (CoSO_4) şeklinde çökmesini sağlamıştır. İkinci adımda, etanol ile çökmeyen kobalt iyonları, lityum hidroksit ile pH 10'a getirilerek kobalt hidroksit (Co(OH)_2) şeklinde çöktürülmüştür. Çözeltideki lityum iyonları da sülfürik asit ile asitlendirildikten sonra 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranında etanol ilavesiyle %98 verim ile lityum sülfat (Li_2SO_4) şeklinde çöktürülmüştür. Etanol sülfat çöktürme tekniği ile metallerin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak selektif olarak çöktürüldükleri gösterilmiştir. Ayrıca diğer metotların aksine etanol sülfat çöktürme metodu ile yapılan çöktürme işleminde sıcaklık değişimine ihtiyaç yoktur ve elde edilen ürün düşük miktarda kristal su içermektedir.

Anahtar Kelimeler: *Li-iyon pilleri, geri dönüşüm, etanol sülfat çöktürme, Li ve Co kazanımı.*

^{*}Yazışmaların yapılacağı yazar: Serdar AKTAŞ. aktass@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 33 77.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Programında tamamlanmış olan " Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinden metalik değerlerin geri kazanımı ve FFC Cambridge prosesi ile metalik kobalt üretimi " adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.01.2007 tarihinde dergiye ulaştırılmış, 21.03.2007 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 01.02.2009 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Recovery of Lithium and Cobalt from spent Li-ion secondary batteries

Extended abstract

In recent years, consumer demand for smaller and more powerful electronic devices has led to a large increase in the usage of batteries worldwide. Advances in sophisticated electronic items such as laptop computers and mobile phones require these batteries to be more sustainable, smaller and light-weight. The gravimetric energy density is 110–160 and 30–50 Wh/kg for lithium ion and lead acid batteries respectively.

Owing to its merit, such as a high energy density, a high working voltage, a long cyclic life and negligible memory loss effects, the lithium ion batteries are state of the art and also remain the battery system with the highest potential for future development. With increasing use of such batteries in the developed countries for transportable applications, and large untapped markets in the developing countries, the need for lithium ion batteries will increase by orders of magnitude. This has led to growing concerns worldwide about the disposal of batteries and the potentially harmful impact they may have on the environment. However, spent batteries also represent a concentrated source of high value metal. Therefore, it is important that a system for recycling and regenerating waste lithium ion batteries is developed.

Owing to the explosive nature of metallic lithium, spent lithium primary batteries cannot be disposed safely unless metallic lithium is properly removed from them. In contrast, lithium ion secondary batteries use a lithium conducting cathode made from a non-explosive 'mixed oxide', allowing a wider selection of recycling techniques. These mixed oxides often contain valuable cobalt, which has a high economic value for recycling owing to the fact that natural sources for cobalt are limited, and its uses are diverse and steadily increasing.

The objective of the present work is to outline the dissolution characteristics of the cathodic active materials from spent lithium ion secondary batteries in sulfuric acid media, and to recover cobalt and lithium separately as their sulfates by sulfate precipitation method using ethanol.

Despite long leaching time and high leaching temperature, it was observed that cobalt, which is

present in the LiCoO_2 compound, dissolved into concentric sulfuric acid media with poor dissolution efficiency. The reason for this is that the oxidation level of the cobalt in the LiCoO_2 compound is +3, so it should be reduced to +2. Hydrogen peroxide, known as both good oxidizer and reducer, is an ideal option for this reduction. Using 5% H_2O_2 , at 80°C, at 300 rpm, the LiCoO_2 compound was found to dissolve into 4M H_2SO_4 in an hour with 100% dissolution efficiency.

Cobalt was recovered in two steps. During the first step, 92% of the cobalt is recovered as CoSO_4 by the use of ethanol at a volume ratio of 3:1. Ethanol removes water ligands from the Co^{2+} cation, and caused the precipitation of cobalt as cobalt sulfate monohydrate. In the second step, the remaining cobalt was precipitated as cobalt hydroxide ($\text{Co}(\text{OH})_2$) by increasing the pH value up to 10 with the addition of lithium hydroxide (LiOH). Lithium, which remained in the solution, was then recovered as lithium sulfate (Li_2SO_4) with up to 98% recovery efficiency by the addition of ethanol at a 3:1 volume ratio.

It was shown that metals could be precipitated separately by this technique depending on their concentrations present in the solution. Using this selective precipitating characteristic of ethanol, it was managed to precipitate the cobalt with high efficiency without promoting the precipitation of the lithium.

The advantage of this technique over more classical techniques for salt crystallization is that no temperature shift is needed, and the product will be intrinsically low in water, unlike the more classical separation by crystallization, which requires heat (or at least temperature control) and tends to yield a metal sulfate with a high amount of crystalline water.

The leach acids may be reused in feedback loops. Also, it is possible to recover ethanol by distillation. By doing so, the recovered ethanol could be reused for precipitating sulfates from sulfuric acid solutions. The proposed process can be used to treat spent Li-ion secondary batteries, and to recover valuable cobalt and lithium without posing environmental problem.

Keywords: Li-ion batteries, recycling, precipitation method with ethanol, Li and Co recovery.

Giriş

Son yıllarda daha küçük ve daha güçlü elektronik cihazlara olan yoğun talepten dolayı tüm dünyada pil tüketimi hızla artmaktadır. Dizüstü bilgisayarlar ve cep telefonları gibi sofistike elektronik cihazlardaki teknolojik gelişmeler, pillerin daha dayanıklı, daha küçük ve hafif olmalarını zorunlu kılmıştır. Örneğin, birim ağırlık başına enerji yoğunluğu lityum iyon pilleri için 110–160 Wh/kg, kurşun akü pilleri için 30–50 Wh/kg'dir (Buchman, 2001).

Elektronik endüstrisindeki bu devrim, berabere bu pillerin bertaraf edilmesi ve çevreye olan zararı açısından tüm dünyada büyük sorunlar meydana getirmektedir (Aktas vd., 2006).

Lityum iyon pilleri; yüksek enerji yoğunluğu, yüksek çalışma voltajı, uzun çevrim ömrü ve hafıza kaybının olmaması gibi üstün özelliklerinden dolayı araştırma ve geliştirme için yüksek bir potansiyele sahip bir pil sistemidir (Zhang vd., 1998). Taşınabilir sistemler için lityum iyon pillerinin kullanımı ile bu pillerin tüketimi hızlı bir artış göstermektedir. Bu nedenle atık lityum iyon pillerinin geri dönüşümü ve geri kazanımına yönelik çalışmaların yapılması hem ekonomi hem de çevre açısından büyük önem arz etmektedir (Lin vd., 2004).

Lityum iyon ikincil pillerinde, lityum iyon birincil pillerinin aksine elektrot malzemesi olarak lityum metali değil, daha iyi kararlılığa sahip lityum oksit kullanılmaktadır. Lityum metalinin patlayıcı karakterinden dolayı metalik lityum uygun bir şekilde uzaklaştırılmadan bitmiş lityum birincil pillerini bertaraf etmek mümkün değildir. Lityum iyon ikincil pillerinde ise katodik aktif malzeme olarak lityum kobalt oksit kullanılmaktadır (Lee ve Rhee, 2002). Doğada az bulunan kobaltın kilosunun 40\$ (www.metalprices.com) civarı olduğu göz önüne alınırsa bu tür pillerin geri dönüşümünün ekonomik anlamda büyük bir öneme sahip olduğu görülmektedir (Lin vd., 2003).

Bu çalışmanın amacı, bitmiş Li-iyon ikincil pillerinde bulunan katodik aktif malzemenin sülfürik asit ile çözümlendirme davranışının ince-

lenmesi ve lityum ve kobaltın etanol sülfat çöktürme tekniği ile sülfat bileşikleri şeklinde selektif olarak geri kazanımının gerçekleştirilmesidir.

Deneysel çalışma

Günümüzde ticari lityum iyon ikincil pilleri, kullanım alanlarına bağlı olarak silindirik ve kare şeklinde olmak üzere iki türde üretilmektedir. Ancak, tasarımı nasıl olursa olsun, çoğu lityum iyon pilleri katodik aktif malzeme olan lityum kobalt oksidin, elektrot plakası olarak kullanılan alüminyum folyo üzerine, karbonun ise bakır folyo üzerine kaplanması ile üretilmektedir.

Pil malzemesi, çelik ya da alüminyum gövde ile ve daha sonra plastik kılıf ile kaplanarak tüketicinin kullanıma sunulmaktadır. Pili oluşturan bileşenler demir, alüminyum, bakır, kobalt, lityum ve grafitir. Tipik lityum-iyon ikincil pilinin kimyasal kompozisyonu Tablo 1'de yer almaktadır (Lee ve Rhee, 2002).

Tablo 1. Lityum-iyon ikincil pilinin kimyasal kompozisyonu

Bileşen	%Ağırlık
LiCoO ₂	27.5
Çelik/Ni	24.5
Karbon	16.0
Cu/Al	14.5
Polimer	14.0
Elektrolit	3.5

Bu çalışmada, Nokia marka BLB-2 model 3.6 voltluk bitmiş Li-iyon ikincil pilleri kullanılmıştır. Piller, önce testere yardımıyla ikiye bölünmüş ve pili oluşturan elektrotlar ve elektrolit çelik gövdeden ayrılmıştır. Çelik fraksiyon demir-çelik endüstrisinde tekrar kullanılabilir niteliktedir. Alüminyum üzerine kaplanmış katodik aktif malzeme olan lityum kobalt oksit (LiCoO₂) tozu, alüminyum folyodan sıyrıldıktan sonra liç deneylerinde kullanılmıştır.

20 g alüminyum içermeyen LiCoO₂ tozu 4M sülfürik asit çözeltisi içinde 80°C'de 1 saat bo-

yunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Hidrojen peroksit (H_2O_2) tozun çözünme hızını arttırmak amacıyla çözeltiliye ilave edilmiştir. Sülfürik asit ve %5'lik hidrojen peroksit kombinasyonu ile kobaltın oksidasyon seviyesinin Co^{3+} 'den Co^{2+} 'ya indirgenliği ispatlanmıştır (Lee ve Rhee, 2002).

Etanol/çözelti hacimsel oranı 3:1 olacak şekilde liç çözeltilisine etanol ilave edilerek kobalt, kobalt sülfat şeklinde çöktürülmüştür. Çözeltinin pH değeri daha sonra lityum hidroksit ilavesi ile 10'a getirilmiş ve böylece kobalt sülfat olarak çökmemiş kobalt iyonları, kobalt hidroksit olarak çöktürülmüştür. Böylece %100'lük kobalt çöktürme verimi elde edilmiştir. Geriye kalan lityum içeren çözeltilide, etanol/çözelti hacimsel oranı 3:1 olacak şekilde etanol ilavesiyle lityum sülfat çöktürülmüştür.

Kullanılan kimyasallar

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

Kullanılan cihazlar

Varian Liberty AX sequential ICP-AES marka spektrofotometre kullanılarak çözeltili içerisindeki metal iyon konsantrasyonları tespit edilmiştir. Philips X'Pert PW3020 X-ışınları difraktometresi kullanılarak üretilen metal tozlarının faz analizleri yapılmıştır.

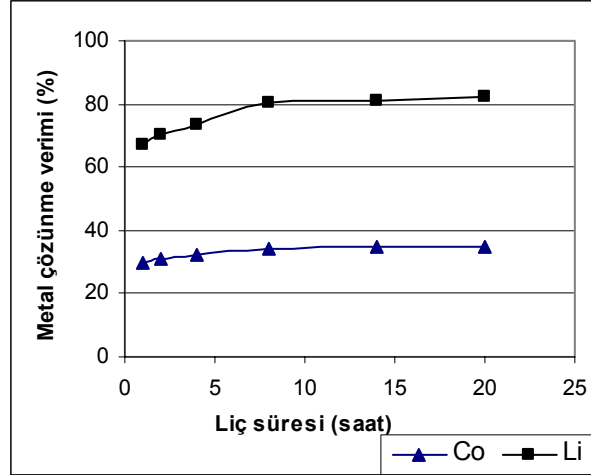
Deney sonuçları ve irdelenmesi

Bu çalışmada, bitmiş lityum iyon ikincil pillerinde yer alan katodik aktif malzeme olan $LiCoO_2$ bileşiğinin sülfürik asit içerisindeki çözünme davranışları incelenmiş, optimum şartlar tayin edildikten sonra bu bileşiğin çözeltiliye %100 verim ile alınması sağlanmıştır. Daha sonra çözeltilideki kobaltın ve lityumun sülfatları şeklinde selektif olarak çöktürülme koşulları optimize edilerek kobalt sülfat, kobalt hidroksit ve lityum hidroksit başarılı bir şekilde çöktürülmüştür.

Lityum kobalt oksidin asidik ortam içerisinde çözümlendirilmesi

Bu deney serisinde; %99.8 safiyete sahip Aldrich marka lityum kobalt oksit bileşiğinin,

oda sıcaklığında 4M sülfürik asit içeren liç çözeltilisi içindeki çözünme davranışları süreye bağlı olarak incelenmiştir. Şekil 1'de değişen liç sürelerinde elde edilen farklı kobalt ve lityum çözünme verimleri yer almaktadır.



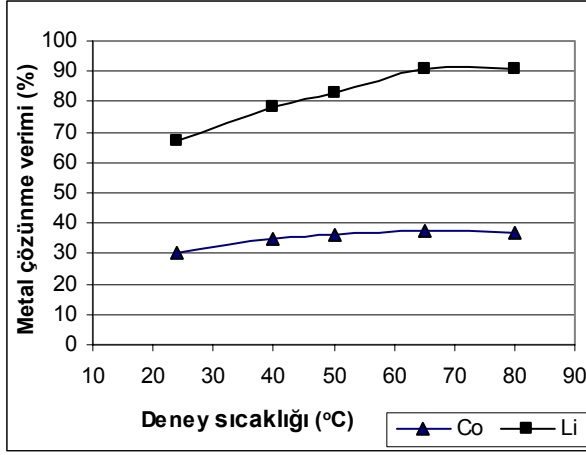
Şekil 1. Değişen liç sürelerinde elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, oda sıcaklığı, 300 rpm ve 4M H_2SO_4)

Şekil 1'den görüldüğü gibi ortam sıcaklığında yapılan deney süresi 20 saate kadar uzatılsa bile lityum kobalt oksit tozundaki kobaltın çözünme verimi %35, lityumun çözünme verimi ise %80 civarında kalmaktadır. Bu düşük çözünme verimi nedeniyle bir sonraki deney serisinde; yüksek sıcaklıkta çözümlendirme deneyleri yapılarak sıcaklığın kobalt ve lityumun çözünme verimine olan etkisi belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Şekil 2'de yer almaktadır.

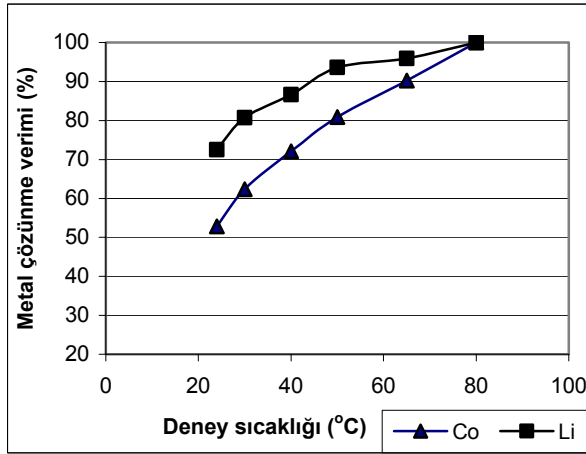
Şekil 2'den görüldüğü gibi 1 saat liç süresi için sıcaklığın $65^\circ C$ 'den sonra Li ve Co çözünürlüğüne fazla etkisi görülmemektedir. $80^\circ C$ gibi yüksek sıcaklık uygulanmasına rağmen Co çözünürlüğü %37, Li çözünürlüğü ise %91 civarında kalmaktadır.

$LiCoO_2$ 'den Li ve Co'nun tam olarak çözeltiliye alınabilmesi için takip eden deney serisinde yüksek sıcaklıkla birlikte %5'lik hem redüktan hem de oksidan madde görevi gören hidrojen peroksit ilaveli deneyler yapılmıştır. Şekil 3'te hidrojen peroksit yardımıyla yapılan liç deney-

lerinde elde edilen kobalt ve lityum çözünme verimleri yer almaktadır.



Şekil 2. Farklı deney sıcaklıklarında elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm ve 4M H₂SO₄)



Şekil 3. Hidrojen peroksit kullanılarak değişen liç sıcaklıklarında elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm, %5H₂O₂ ve 4M H₂SO₄)

Şekil 3’ten görüldüğü gibi saf LiCoO₂’deki lityumun ve kobaltın sülfürik asitli ortamda tamamıyla çözeltiye geçmesi 80°C gibi yüksek sıcaklıkta ve kobaltın oksidasyon derecesini +2’ye indirgeyen H₂O₂ ilavesiyle 1 saatte tamamlanmaktadır. Böylece hidrojen peroksit kullanılarak redükleyici liç yapılmasının zorunlu olduğunu görülmüştür. Bu sonuç literatür ile de uyum içerisinde (Lee ve Rhee, 2002).

Katodik aktif malzeme olan lityum kobalt oksit bileşiğinin sülfürik asit ile liç edilmesi yapılan deneylerle optimize edildikten sonra atık pillerden elde edilmiş orijinal lityum kobalt oksit (LiCoO₂) tozunun çözümlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Pilden sıyrılan orijinal LiCoO₂’te %8.52 Li, %63.11 Co olduğu ICP ile yapılan analiz sonucunda belirlenmiştir. Bu bileşiği çözeltiye almak amacıyla 80°C’de 1 saat boyunca %5 H₂O₂ içeren 4 molar sülfürik asit çözeltisi içerisinde liç işlemi yapılmıştır. Liç işlemi sonunda katıdan çözeltiye geçen Co miktarı 12.6 g, Li ise 1.6 g’dır. Orijinal liç çözeltisi, 15.7 g/l Co, 1.7g/l Li içeriklidir. Bu çözelti, içerisindeki suyun buharlaştırılmasıyla değiştirilerek Co konsantrasyonu 55 g/l, Li konsantrasyonu ise 6 g/l’ye yükseltilmiştir. Bu derişik çözelti, daha sonraki lityum ve kobalt çöktürme deneylerinde kullanılmıştır.

Kobalt sülfat çöktürme

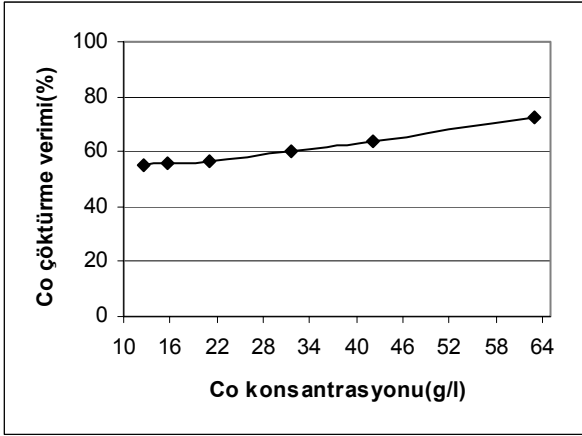
Zayıf bir asit olan etanol (Petrucci ve Harwood, 1993), metal sülfat çözeltilerinden metal sülfatları çöktürme yeteneğine sahiptir (Zaromb ve Lawson, 1994). Ancak, düşük metal konsantrasyonlarında etanolle metal sülfat çöktürme başarılı değildir (Aktas vd., 2006). Etanolün bu özelliği yardımıyla kobalt sülfatın, lityum sülfattan selektif olarak ayrımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Kobalt sülfatın maksimum, lityum sülfatın ise minimum seviyede çöktürülebileceği şartlar araştırılmıştır. Bu amaçla, kobalt konsantrasyonunun, çözelti pH’sinin ve etanol/çözelti hacimsel oranının kobalt çöktürme verimine etkisi incelenerek deney şartları optimize edilmiştir.

Kobalt konsantrasyonunun kobalt çöktürme verimine etkisi

Literatürde, etanol sülfat çöktürme metodu ile metal sülfat çöktürmede başlangıç metal konsantrasyonunun çökme verimine büyük etkisi olduğu bildirilmiştir (Sonmez vd., 2003) . Bu amaçla çözeltideki kobalt konsantrasyonunun kobalt çöktürme verimine olan etkisi bu deney serisi ile incelenmiştir. 5ml’lik kobalt içeren çözeltiler hazırlanarak deneyler yapılmıştır.

Şekil 4'te değişen kobalt konsantrasyonlarında kobalt çöktürme verimleri yer almaktadır. Bu deney serisinde, belli bir konsantrasyona sahip kobalt çözeltisi (63.04 g/l) saf su ile seyreltilmek suretiyle farklı konsantrasyonlar elde edilmiştir. Şekil 4'ten görüleceği üzere kobalt çöktürme verimi, çözeltideki artan kobalt konsantrasyonu ile beraber artmaktadır. Bu nedenle, çözeltinin kobalt konsantrasyonunu arttırmak amacıyla fazla suyu buharlaştırarak uzaklaştırmak faydalıdır. Böyle yapmak suretiyle çözeltide bulunan kobalt sülfat doygunluk sınırına yaklaşmakta ve yeterli miktarda etanol ilavesi ile hedeflenen çöktürme verimi kolaylıkla elde edilebilmektedir.



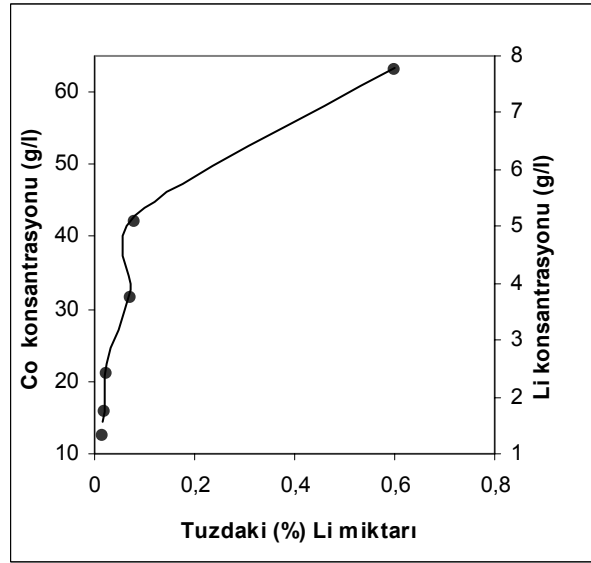
Şekil 4. Çözeltideki farklı kobalt konsantrasyonlarının kobalt çöktürme verimine etkisi (Karıştırma hızı: 300 rpm, pH~5.5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 1:1, süre:15dk., oda sıcaklığı)

Bir miktar çöktürülen kobalt sülfat tuzundan alınan numune, nitrik asit ile muamele edilerek çözeltiye alındıktan sonra lityum içeriğini belirlemek amacıyla ICP ile analiz edilmiştir. Nitrik asit kullanılmasının sebebi, ICP'de kullanılan standart çözeltilerinin nitrik asit ile hazırlanmış olmalarıdır. Şekil 5'te artan kobalt ve lityum konsantrasyonu ile beraber üretilen tuzlardaki % lityum miktarları yer almaktadır.

Etanol/çözelti hacimsel oranının kobalt çöktürme verimine etkisi

Literatürde, etanol sülfat çöktürme metodu ile metal çöktürmede kullanılan etanol miktarının büyük rolü olduğu bildirilmiştir (Aktaş, 2001).

Bu amaçla etanol/çözelti hacimsel oranının kobalt çöktürme verimine etkisi bu deney serisi ile incelenmiştir.



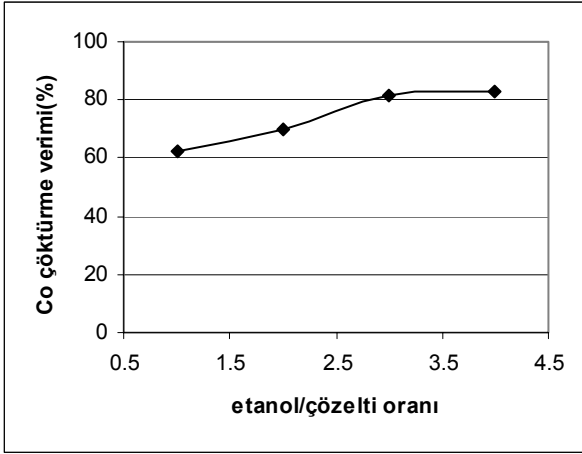
Şekil 5. Değişen kobalt ve lityum konsantrasyonlarında çöktürülen tuzlardaki yüzde lityum miktarları

Şekil 6'da değişen etanol/çözelti hacimsel oranlarında kobalt çöktürme verimleri yer almaktadır. Şekilden de görüleceği üzere etanol/çözelti hacimsel oranı 3'e kadar kobalt çöktürme verimi artmaktadır. Bu orandan daha yüksek değerlerde ise etanol ilavesinin kobaltın çöktürme verimine bir etkisi olmadığı gözlenmiştir.

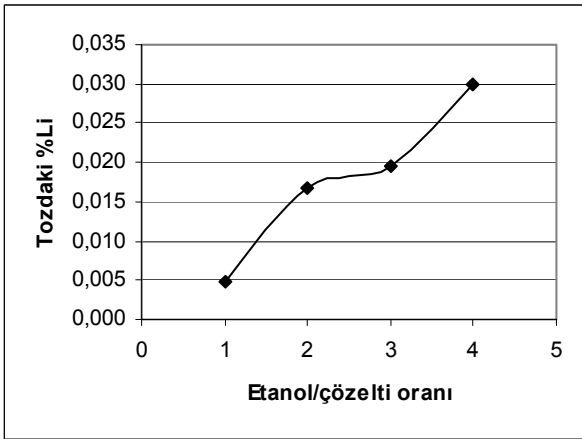
Aynı şekilde bir miktar çöktürülen kobalt sülfat tuzu, nitrik asit ile muamele edilerek çözeltiye alındıktan sonra lityum içeriğini belirlemek amacıyla ICP ile analiz edilmiştir. Şekil 7'de üretilen bu tuzlardaki %lityum miktarları yer almaktadır.

Çözelti pH'sinin kobalt çöktürme verimine etkisi

Literatürde, etanol sülfat çöktürme metodu ile metal çöktürmede kullanılan çözeltinin pH'sinin metal sülfat çöktürmede bir etkisi olduğu bildirilmiştir (Aktaş, 2001) Bu amaçla çözelti pH'sinin kobalt çöktürme verimine etkisi bu grup deney serisi ile incelenmiştir. Bu deney serisinde etanol/çözelti hacimsel oranı 2 olacak şekilde çözeltiye etanol ilave edilmiştir.



Şekil 6. Etanol/çözelti hacimsel oranının kobalt çöktürme verimine olan etkisi. (Karıştırma hızı: 300 rpm, pH~0,8, başlangıç Co ve Li konsantrasyonları sırasıyla 26.5 g/l, 3.5 g/l, süre: 15dk., oda sıcaklığı)

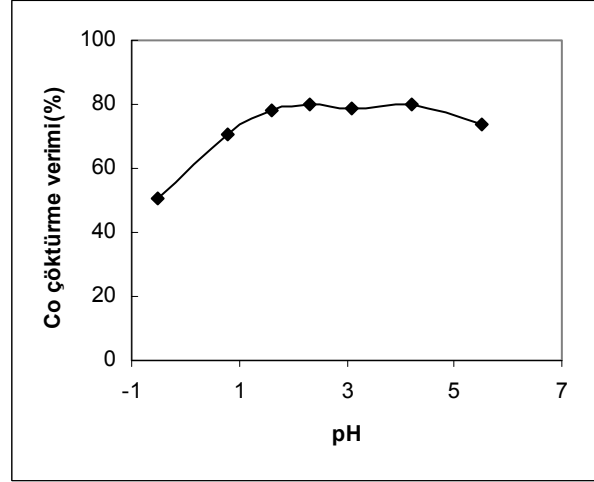


Şekil 7. Değişen etanol/çözelti hacimsel oranlarında çöktürülen kobalt sülfat tuzundaki % lityum miktarları

Şekil 8'de değişen pH değerlerinde kobalt çöktürme verimleri yer almaktadır. Şekil 9'da ise çöktürülen kobalt bileşiğine ait XRD paterni yer almaktadır.

Etanol, çözelti içinde suyu uzaklaştırıcı bir ajan olarak görev yaptığı için çözelti içerisindeki metal iyonlarının doygunluğa ulaşarak çökmelerini sağlamaktadır. Ancak, asidik (düşük) pH değerlerinde sülfürik asit, etanolün dehidratasyonuna neden olmakta ve etil kökü oluşumu teşvik edilmektedir (www.ucc.ie) ve dolayısıyla

etanolün çöktürücü etkisi zayıflamaktadır (Aktas vd., 2006).



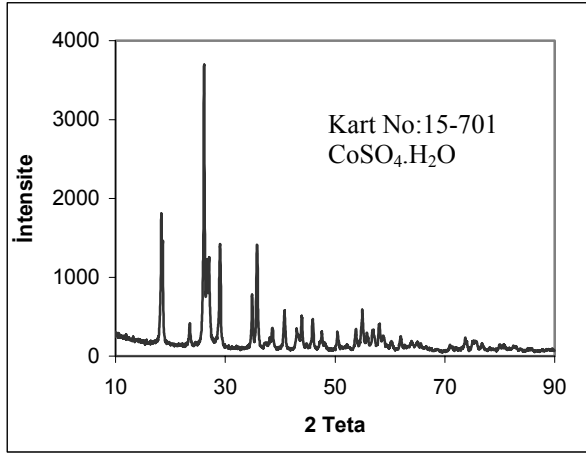
Şekil 8. Değişen pH değerlerinde kobalt çöktürme verimleri (Karıştırma hızı: 300rpm, etanol/çözelti hacimsel oranı: 2:1, başlangıç Co ve Li konsantrasyonları sırasıyla 15.16 g/l, 1.77 g/l, süre: 15 dk., oda sıcaklığı)

Şekil 8'den de görülebileceği üzere, çözeltinin pH değeri sıfırın altına indiği zaman kobalt çöktürme verimi önemli ölçüde düşmektedir. Örneğin pH negatif değerlerde iken kobalt çöktürme verimi %50 civarında iken, pH=2'de %80 civarındadır. Verimdeki bu %30'luk fark, çözelti pH'sinin metal sülfat çöktürmede önemli bir rolünün olduğunu göstermektedir. pH=1-5 arasındaki değerlerde kobalt çöktürme verimleri arasında çok büyük farklılıklar bulunmamaktadır.

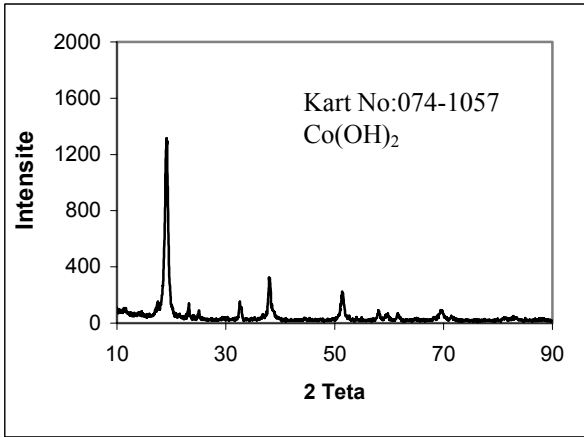
Bu ölçümler, etanol ile yapılan çöktürme deneylerinin, 1'den düşük pH değerlerinde yapılması gerektiğini göstermektedir.

Kobalt hidroksit çöktürme

Etanol sülfat çöktürme metoduyla çökmemiş kobalt iyonlarını kobalt hidroksit şeklinde çöktürmek amacıyla çözeltinin pH'si 10 olacak şekilde çözeltiye lityum hidroksit ilave edilmiş ve çökmemiş olan %8'lik kobalt fraksiyonu da kobalt hidroksit şeklinde çöktürülerek kobalt, %100'lük bir verim ile geri kazanılmıştır. Şekil 10'da çöktürülen kobalt bileşiğine ait XRD paterni yer almaktadır.



Şekil 9. Çöktürülen kobalt bileşiğinin 1 mol kristal su içeren $CoSO_4$ olduğunu gösteren XRD paterni

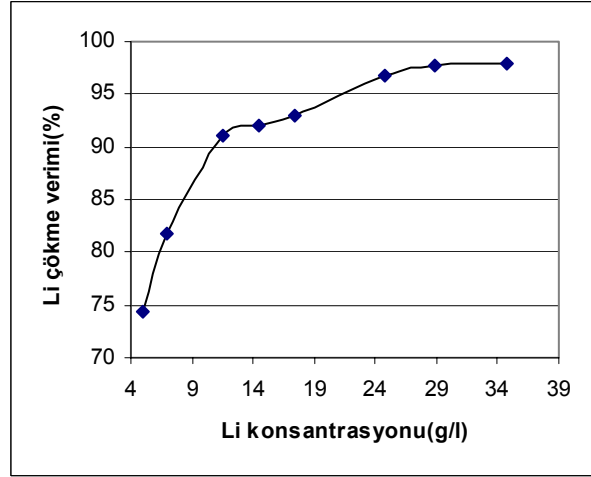


Şekil 10. Çöktürülen kobalt bileşiğinin $Co(OH)_2$ olduğunu gösteren XRD paterni

Lityum sülfat çöktürme

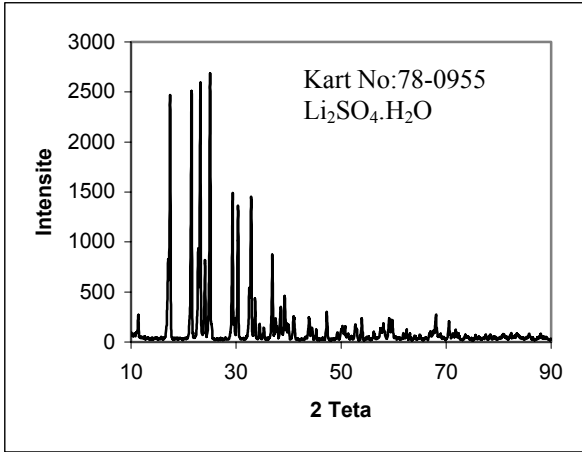
Bu deney serisinde, çözeltideki lityum konsantrasyonunun lityum çöktürme verimine olan etkisi incelenmiştir. 5 ml'lik lityum içeren çözeltiler hazırlanarak deneyler yapılmıştır. Şekil 11'de lityum çöktürme verimlerinin farklı lityum konsantrasyonlarına göre değişimi görülmektedir. Bu deney serisinde, belli bir konsantrasyona sahip lityum çözeltisi (34.67g/l) saf su ile seyreltilmek suretiyle farklı konsantrasyonlar elde edilmiş ve etanol/çözelti hacimsel oranı 3 olacak şekilde etanol ilave edilerek elde edilen yeni karışım 300 rpm hızında oda sıcaklığında 15 dakika boyunca karıştırılmıştır. Çökme işlemi tamamlandıktan sonra katı/sıvı ayrımı yapılmıştır.

ve sonra geri kalan çözeltideki metal iyon konsantrasyonu ICP kullanılarak tespit edilmiştir. Şekilden görüleceği üzere lityum çöktürme verimi, çözeltideki artan lityum konsantrasyonu ile beraber artmaktadır.



Şekil 11. Çözeltideki değişen lityum konsantrasyonlarında lityum çöktürme verimlerinin değişimi (Karıştırma hızı: 300 rpm, pH~8.5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 3:1, süre: 15dk., oda sıcaklığı)

Kobalt sülfat çöktürüldükten sonra geriye kalan kobalt, lityum hidroksit yardımıyla kobalt hidroksit şeklinde %100'lük bir verim ile çöktürülmüştür. Bu basit hidroksit çöktürme metoduyla hem çözeltinin pH'si 10'a ayarlanmış hem de lityum konsantrasyonu 38 g/l'ye getirilmiştir. İçerdiği fazla suyun buharlaştırılıp sülfürik asit ilavesi ile pH'si düşürülen çözelti, etanol çöktürme metodu ile sülfat çöktürmeye uygun hale getirilmiştir. Yukarıda anlatıldığı şekilde, etanol/çözelti hacimsel oranı 3:1 olacak şekilde çözeltiye etanol ilavesiyle, pH yaklaşık 5, 300 rpm karıştırma hızında ve oda sıcaklığında 15 dakikalık bir karıştırma ile %98 verim ile lityum sülfat başarılı bir şekilde çöktürülmüştür. Nihai çözelti, sadece lityum içerdiği için bu çözeltiyi tekrar sisteme beslemek mümkündür. Başka bir güçlü baz olan sodyum hidroksit (NaOH) yerine lityum hidroksitin (LiOH) kullanılmasının ana nedeni çözeltinin başka iyonlarla kirlenmesinin önlenmesidir. Çöktürülen lityum bileşiğine ait XRD paterni Şekil 12'de yer almaktadır.



Şekil 12. Çöktürülen lityum bileşiğinin 1 mol kristal su içeren Li_2SO_4 olduğunu gösteren XRD paterni

Sonuçlar

Bu çalışmada, lityum iyon ikincil pillerinde katodik aktif malzeme görevi gören LiCoO_2 bileşiğinin sülfürik asit ile liç davranışları optimize edilmiştir. Uzun liç sürelerine ve yüksek liç sıcaklıklarına rağmen LiCoO_2 bileşiği içindeki kobalt, 4M gibi oldukça derişik sülfürik asit ortamı içerisinde çok düşük bir verim ile çözülmüştür. Bunun başlıca nedeni LiCoO_2 bileşiği içerisinde bulunan kobaltın değerliğinin +3 olmasıdır. +3 değerlikli olan kobaltın sülfatlaştırılmadan evvel redükleyici bir ajan ile +2 değerlikli hale redüklenmelidir. Bu nedenle redükleyici bir liç yapılması zorunlu olmuştur. Bunun için de en ideal ajan hidrojen peroksittir. Bu veriler ışığında, LiCoO_2 bileşiği %5'lik H_2O_2 ilavesi ile 4M H_2SO_4 içerisinde 80°C sıcaklıkta, 300 rpm karıştırma şartlarında 1 saat içinde %100 verim ile çözeltilmiştir. LiCoO_2 bileşiği tamamıyla çözeltilen sonra çözeltideki kobaltın tamamını geri kazanmak mümkündür. Elde edilen liç çözeltilisine 3:1 oranında etanol ilavesi ile Co, CoSO_4 şeklinde %92 çöktürme verimi ile geri kazanılmıştır. Geriye kalan %8'lik fraksiyon da çözeltiliye LiOH ilavesi ile Co(OH)_2 şeklinde geri kazanılmıştır. Kobalt çöktürme işleminden sonra çözeltide bulunan lityum da benzer şekilde çözeltiliye 3:1 etanol ilavesi ile %98'lik bir verim ile Li_2SO_4 şeklinde geri kazanılmıştır.

Etanolün selektif çöktürme özelliğinden yararlanılarak liç çözeltilisinden kobalt sülfatın maksimum, lityum sülfatın ise minimum seviyede çöktürülmesi başarılı bir şekilde sağlanmıştır. Etanolün yüksek metal konsantrasyonlarında yüksek verimle metal çöktürme özelliği yapılan deneylerle ispatlanmıştır. Elde edilen sonuçlar, literatür ile de uyum içerisindedir. Etanol sülfat çöktürme metodunun modellenmesi diğer metal sülfatların başarılı bir şekilde çöktürülmesi açısından çok önemli bir çalışma olacaktır.

Klasik tuz kristallendirme tekniği, çözeltilinin ısıtılması, suyun buharlaştırılması ve tekrar soğutma ile kristal oluşumu adımlarını içermektedir. Özellikle bu teknik ile tuz kristallendirmede yüksek miktarda kristal su içeren tuzlar üretilmektedir. Hâlbuki etanol sülfat çöktürme metodu ile sıcaklık değişimine ihtiyaç yoktur ve elde edilen ürün düşük miktarda kristal su içermektedir.

Çöktürme deneylerinde kullanılan etanolü destilasyon ile geri kazanmak mümkündür. Böyle yapılarak, geri kazanılmış etanol, sülfürik asit çözeltilerinden sülfat tuzu çöktürmede tekrar kullanılabilir. Bu çalışma çerçevesinde deneylerle optimize edilmiş bu proseste liç asitleri tekrar sisteme geri beslenebilir. Aynı şekilde önerilen bu proses, bitmiş lityum iyon ikincil pillerin yaratacağı çevre kirliliğini önlemekte ve bu pillerde bulunan değerli LiCoO_2 bileşiğinin verimli ve etkin bir şekilde geri dönüşümünü sağlamaktadır.

Kaynaklar

- Aktas S., Fray D.J., Burheim O., Fenstad J., Acma E., (2006). Recovery of metallic values from spent Li ion secondary batteries, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **115**, 2, 95-100.
- Aktaş, S., (2001). Galvanizli hurdalardan çinkonun geri kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Buchmann, I., (2001). *Batteries in a portable world*, 2nd edition, Richmond, British Columbia, Cadex Electronics Inc.
- Lee, C.K., Rhee, K., (2002). Preparation of LiCoO_2 from spent lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*, **109**, 17-21.

- Lin, J. R., Fan, C., Chang I. L., Shiu, J. Y., (2003). Clean process of recovering metals from waste lithium ion batteries, US Patent No: 6514311.
- Lin, J. R., Chang, I. L., Jiang Y. L., Shiu, J. Y., (2004). Process of recovering valuable metals from waste secondary batteries, US Patent No: 6835228.
- Petrucci R.H., Harwood W.S., (1993). *General Chemistry, Principles and Modern Applications*, 6th edition, Macmillan, New York.
- Sonmez S., Aktas S., Acma E., (2003). A study on the treatment of wastes in hot dip galvanizing plants, *Canadian. Metallurgical. Quarterly*, **42**, 3, 289.
- Zaromb, S., Lawson, D.B., (1994). Hydrometallurgical Process for recovering iron sulfate and zinc sulfate from baghouse dust, US Patent No: 528465.
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T.M., Inoue, K., (1998). Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries, *Hydrometallurgy*, **47**, 259-271.
-
- <http://www.metalprices.com>(20.05.2005)
- <http://www.ucc.ie/academic/chem/dolchem/html/comp/ethanol.html#Ethanol>(20.09.2006)