İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTMİŞ LİTYUM İYON İKİNCİL PİLLERİNDEN METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI VE FRAY-FARTHING-CHEN (FFC) CAMBRIDGE PROSESİ İLE METALİK KOBALT ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

Y. Müh. Serdar AKTAŞ

Anabilim Dalı : İLERİ TEKNOLOJİLER

Programı : MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

OCAK 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİTMİŞ LİTYUM İYON İKİNCİL PİLLERİNDEN METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI VE FRAY-FARTHING-CHEN (FFC) CAMBRIDGE PROSESİ İLE METALİK KOBALT ÜRETİMİ

DOKTORA TEZİ

Y.Müh. Serdar AKTAŞ
(706012003)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 16 Ekim 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Ocak 2007

Tez Danışmanı :	**Prof.Dr. M. Ercan AÇMA**
Diğer Jüri Üyeleri	**Prof.Dr. Onuralp YÜCEL (İTÜ)**
	Prof.Dr. Fatma ARSLAN (İTÜ)
	Prof.Dr. Enver OKTAY (İÜ)
	Doç.Dr. Nilgün KUŞKONMAZ (YTÜ)

OCAK 2007

ÖNSÖZ

Bu çalışma, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Bölümü, Mühendislikte İleri Teknolojiler Malzeme Bilimi ve Mühendisliği ile University of Cambridge, Materials Science and Metallurgy Bölümü'nde hazırlanmış doktora tez çalışmasıdır. Tezin hazırlanmasında her türlü imkanı sağlayan değerli danışmanlarım Prof.Dr. M. Ercan Açma'ya ve Prof.Derek J. Fray'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneylerin yapılmasında büyük desteğini gördüğüm değerli arkadaşım Dr.Kamal T. Kilby'e ve tezi baştan sona okuyarak Türkçe hataları düzelten lise arkadaşım Y.Müh. Ömer Tayfur'a da teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman teknik anlamda yardımlarını gördüğüm Y.Müh. Mahpare Demirkesen ve Kimya Müh. İnci Kol'a ve University of Cambridge, Materials Science and Metallurgy Bölümü'nde bana yardım eden tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tezin bu hale gelmesi için her türlü desteği veren aileme ve tezimi yurtdışında hazırlayabilmem için maddi destek veren sevgili ağabeyim Av.Tayfun Aktaş'a; beni seven, bana değer veren tüm dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ekim, 2006

Serdar AKTAŞ

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ vi
ŞEKİL LİSTESİ vii
ÖZET xi
SUMMARY xii

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ 1

BÖLÜM 2. TEORİK İNCELEMELER 5
2.1. Pilin Tanımı ve Pil Sistemleri 5
2.1.1. Nikel kadmiyum (NiCd) Pilleri 5
2.1.2. Nikel-Metal Hidrür (NiMH) Pilleri 6
2.1.3. Kurşun Asit (Akü) Pilleri 7
2.1.4. Şarj Olabilen Alkali Piller 8
2.1.5. Lityum İyon Polimer Pilleri 9
2.2. Lityum İyon Pilleri 11
2.2.1. Farklı Kompozisyona Sahip Li-iyon Pilleri 13
2.3. Pil Geri Dönüşümü 17
2.3.1. Batrec 18
2.3.2. Bitmiş gümüş oksit düğme pillerinden gümüş geri kazanımı 26
2.3.3. Bitmiş Lityum İyon İkincil Pillerinin Geri Kazanımına Yönelik Literatürde Önerilen Prosesler 27
2.4. Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Metal Oksitlerden Oksijenin Uzaklaştırılması 33
2.5. Metal Oksitlerden Oksijen Gidermenin Termodinamik Yönden İncelenmesi 35
2.6. Ergimiş Tuz Ortamında Oksijen Giderme 37
2.7. Katı Haldeki Metal Oksitlerden Oksijenin Giderilmesi 40
2.8. FFC (Fray Farthing Chen) Cambridge Prosesi 45
2.8.1. FFC Cambridge Prosesi'ndeki Elektro-Deoksidasyon Mekanizması 46
2.8.2. FFC Cambridge Prosesinin Önemli Özellikleri 50
2.8.3. FFC Cambridge Prosesinin Deneysel Şartları 51
2.8.3.1. Kalsiyum Klorürün Susuzlaştırılması 51
2.8.3.2. Elektrolitin Konulduğu Reaktör 52
2.8.3.3. Elektrotlar 52
2.9. Örnek Deneyler 52

2.10. Titanyum Üretiminde FFC Cambridge Prosesi'nin Geliştirilmesi 54
2.11. İnert Anotlar 57

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 59
3.1. Kullanılan Hammaddeler 59
3.2. Kullanılan Cihaz, Alet ve Malzemeler 60
3.3. Deneylerin Yapılışı 61
3.4. FFC (Fray Farthing Chen) Cambridge Prosesi ile Metalik Kobalt Üretimi 66
3.5. Ürün Karakterizasyonu 73

BÖLÜM 4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI 76
4.1. Çözümlendirme Deneyi Sonuçları 76
4.1.1. Lityum Kobalt Oksidin Asidik Ortam İçerisinde Çözümlendirilmesi 76
4.1.2. Kobalt Sülfat Çöktürme 80
4.1.2.1. Kobalt Konsantrasyonunun Kobalt Çöktürme Verimine Etkisi 81
4.1.2.2. Etanol/Çözelti Hacimsel Oranının Kobalt Çöktürme Verimine Etkisi 83
4.1.2.3. Çözelti pH'sinin Kobalt Çöktürme Verimine Etkisi 84
4.1.3. Kobalt Hidroksit Çöktürme 86
4.1.4. Lityum Sülfat Çöktürme 86
4.1.5. Alüminyum Hidroksit Çöktürme 88
4.1.6. Bakır Sülfat Çöktürme 89
4.1.7. Yüksek Sıcaklıklarda Kobalt Sülfat/Kobalt Oksit Dönüşümü 90
4.1.8. Lityum Kobalt Oksit ($LiCoO_2$) Bileşiğinin Sentezlenmesi 93
4.2. FFC Yöntemiyle Yapılan Kobalt Elektrolizi Deney Sonuçları 95
4.2.1. Deneylerde Kullanılan Kobalt Oksit Tozunun Karakterizasyonu 95
4.2.2. Porozite Ölçümleri 97
4.2.3. Numunelerdeki Kalıntı Oksijen Miktarı 98
4.2.4. Akım Verimleri 99
4.2.5. Kobalt Numunelerinin Karakterizasyonu 99

BÖLÜM 5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ 101
5.1. Çözümlendirme Ve Çöktürme Deneyleri Sonuçlarının İrdelenmesi 101
5.1.1. Lityum Kobalt Oksidin Asidik Ortam İçerisinde Çözümlendirilmesinin İrdelenmesi 101
5.1.2. Kobalt Sülfat Çöktürmenin İrdelenmesi 103
5.1.2.1. Kobalt Konsantrasyonunun Kobalt Çökme Verimine Ve Ürün Kalitesine Etkisinin İrdelenmesi 105
5.1.2.2. Etanol/Çözelti Hacimsel Oranının Kobalt Çökme Verimine Ve Ürün Kalitesine Etkisinin İrdelenmesi 106

5.1.2.3. Çözelti pH'sinin Kobalt Çökme Verimine Ve Ürün Kalitesine Etkisinin İrdelenmesi 107
5.1.3. Kobalt Hidroksit Çöktürmenin İrdelenmesi 108
5.1.4. Lityum Sülfat Çöktürmenin İrdelenmesi 109
5.1.5. Alüminyum Hidroksit Çöktürmenin İrdelenmesi 110
5.1.6. Bakır Sülfat Çöktürmenin İrdelenmesi 111
5.1.7. Yüksek Sıcaklıklarda Kobalt Sülfat/Kobalt Oksit Dönüşümünün İrdelenmesi 113
5.2. FFC Yöntemiyle Yapılan Kobalt Elektrolizi Deney Sonuçlarının İrdelenmesi 115
5.2.1. Deneylerde Kullanılan Kobalt Oksit Tozunun Karakterizasyonunun İrdelenmesi 115
5.2.2. Porozite Ölçümlerinin İrdelenmesi 115
5.2.3. Numunelerdeki Kalıntı Oksijen Miktarının İrdelenmesi 117
5.2.4. Akım Verimlerinin İrdelenmesi 118
5.2.5. FFC Kobalt Elektrolizinde Elektroliz Şartlarının ve Metal Yapısının İrdelenmesi 118

BÖLÜM 6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER 122

KAYNAKLAR 124

EKLER 133

ÖZGEÇMİŞ 155

TABLO LİSTESİ

		Sayfa No
Tablo 2.1.	En çok kullanılan pillerin çeşitli özelliklerinin birbirleriyle kıyaslanması	11
Tablo 2.2.	Li-iyon pillerinde pozitif elektrot olarak kullanılan kobaltlı ve manganezli yapıların birbirleriyle kıyaslanması	15
Tablo 2.3.	Li-iyon pillerinin avantajları ve dezavantajları	16
Tablo 2.4.	Batrec'te işlenen atıklar ve çıkan ürünler	24
Tablo 2.5.	Tipik gümüş oksit düğme pillerinin kimyasal kompozisyonu	27
Tablo 2.6.	973 K'de ergimiş kalsiyum klorür içindeki çeşitli metal oksitlerin elektrot potansiyelleri ($E_{Na+/Na}$=0V)	48
Tablo 3.1.	Tipik lityum iyon pilinin yapı bileşenleri	60
Tablo 4.1.	Değişen voltajlarda elde edilen akım verimleri	97
Tablo 4.2.	FFC deney şartları	100
Tablo A.1.	Değişen liç sürelerindeki kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, oda sıcaklığı, 300 rpm ve 4M H_2SO_4)	133
Tablo A.2.	80^oC sıcaklığında yapılan liç deneylerinde süreye bağlı olarak kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, 300 rpm ve 4M H_2SO_4)	133
Tablo A.3.	Farklı deney sıcaklıklarındaki kobalt ve lityumun çözünme Verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm, 4M H_2SO_4)	134
Tablo A.4.	Hidrojen peroksit kullanılarak farklı deney sıcaklıklarındaki kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm, %5H_2O_2 ve 4M H_2SO_4)	134
Tablo A.5.	Değişen kobalt konsantrasyonlarındaki kobalt çöktürme verimleri (Çözelti hacmi:5ml, karıştırma hızı: 300 rpm, pH~5,5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 1:1, süre:15dk., oda sıcaklığı)	135
Tablo A.6.	Değişen lityum konsantrasyonlarında lityum çöktürme verimleri (Çözelti hacmi:5ml, karıştırma hızı: 300 rpm, pH~8,5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 3:1, süre:15dk., oda sıcaklığı)	135
Tablo A.7.	Değişen bakır konsantrasyonlarındaki bakır çöktürme verimleri (Çözelti hacmi:5ml, karıştırma hızı: 300 rpm, pH~1,5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 3:1, süre:15dk., oda sıcaklığı)	136
Tablo A.8.	Çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiş numunelere ait % porozite değerleri	136
Tablo A.9.	Uygulanan Voltaj-Kalıntı oksijen miktarı değişimi	136

ŞEKİL LİSTESİ

		Sayfa No
Şekil 1.1	: Türkiye'nin senelere göre dolar bazında pil ithalatı	2
Şekil 1.2	: Türkiye'nin senelere göre ithalat ettiği pil miktarı	2
Şekil 2.1	: Li-iyon pillerinde kullanılan negatif elektrotların deşarj özellikleri	14
Şekil 2.2	: Inobat tarafından geliştirilen pil toplama sisteminin şematik gösterimi	19
Şekil 2.3	: Pil ayıklama ünitesi (Logistic)	20
Şekil 2.4	: Cıva içeren atıkların ayıklandığı ünite	21
Şekil 2.5	: Ferro-manganez, çinko ve cıvanın geri kazanıldığı ergitme fırını	21
Şekil 2.6	: Batrec tesisine ait üretim şeması	23
Şekil 2.7	: Cıva destilasyon ünitesi	25
Şekil 2.8	: Lityum pillerinin geri kazanımına yönelik olarak geliştirilmiş ve Batrec tarafından patenti alınmış prosesin şematik gösterimi	25
Şekil 2.9	: Batrec tarafından patenti alınmış proses ile işlenen lityum pilleri ve bunlardan elde edilen ürünler	26
Şekil 2.10	: Düğme pilleri ve iç yapısı	27
Şekil 2.11	: Lee ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve bitmiş Li iyon ikincil pillerinin geri kazanımını amaçlayan prosesin akış şeması	29
Şekil 2.12	: Zhang ve arkadaşları tarafından önerilen bitmiş lityum iyon pillerinin geri kazanım proses akım şeması	30
Şekil 2.13	: Contestabile ve arkadaşları tarafından geliştirilen Li-iyon pillerinden metalik değerlerin geri kazanımına yönelik prosesin akım şeması	32
Şekil 2.14	: $CaCl_2$-CaO 'ya ait faz diyagramı	38
Şekil 2.15	: $CaCl_2$-Ca'ya ait faz diyagramı	38
Şekil 2.16	: TiO_2'nin kalsiyo-termik redüksiyon mekanizmaları	39
Şekil 2.17	: Sıcaklığa bağlı olarak CaO ve $CaCl_2$'nin parçalanma reaksiyonları ve C ile yaptığı reaksiyonların elektrokimyasal potansiyelleri	40
Şekil 2.18	: Katodik saflaştırma prosesi ile bakırın rafinasyonu	41
Şekil 2.19	: Elektro-deoksidasyon deneyinin farklı iki tasarımı	53
Şekil 2.20	: Elektro-deoksidasyon ile üretilmiş titanyum metalinin SEM altındaki mikroyapısı	54
Şekil 2.21	: FFC Cambridge prosesi ile titanyum üretimindeki proses adımları	55
Şekil 3.1	: Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinin geri dönüşümünde kullanılan deneysel metodun akış diyagramı	62
Şekil 3.2	: Alümina bilyeli öğütme ve elekle eleme ünitesi	63
Şekil 3.3	: Alümina bilyeli değirmenle ince toz halinde getirilmiş numunenin 4000 büyütmedeki SEM görüntüsü	63
Şekil 3.4	: Alümina bilyeli değirmenle ince toz haline getirilmiş	

numunenin X ışınları enerji spektrumu 64
Şekil 3.5 : Peletlemeden önce numunenin ince toz haline getirilmesinde kullanılan bilyeli değirmen 67
Şekil 3.6 : Kalsiyum klorürden, kristal suyun ve nemin giderilmesinde kullanılan vakumlu etüv fırını 68
Şekil 3.7 : Kobalt oksit peletlerinin hazırlandığı peletleme makinesi 70
Şekil 3.8 : Metal oksit peletlerinin porozite ölçümünün gerçekleştirildiği terazi 71
Şekil 3.9 : FFC reaktöründe reaksiyona girmeden önceki ve girdikten sonraki numunenin fotoğrafı 72
Şekil 3.10 : FFC reaktöründe reaksiyona girmeden önceki ve girdikten sonraki grafit anodun fotoğrafı 72
Şekil 3.11 : FFC Cambridge prosesinde kullanılan fırının şematik görünümü 74
Şekil 3.12 : FFC Cambridge prosesinde kullanılan FFC reaktörü 75
Şekil 4.1 : Değişen liç sürelerinde elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı:1/40, oda sıcaklığı, 300 rpm ve 4M H_2SO_4) 76
Şekil 4.2 : 80^oC sıcaklığında yapılan liç deneylerinde kobalt ve lityumun çözünme verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi (Katı/sıvı oranı: 1/40, 300 rpm ve 4M H_2SO_4) 77
Şekil 4.3. : Farklı deney sıcaklıklarında elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri(Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm ve 4M H_2SO_4) 78
Şekil 4.4 : Hidrojen peroksit kullanılarak değişen liç sıcaklıklarında elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm, %5H_2O_2 ve 4M H_2SO_4) 79
Şekil 4.5 : Orijinal lityum kobalt oksit tozunun 2300 büyütmedeki SEM görüntüsü ve EDS analizi 80
Şekil 4.6 : Çözeltideki farklı kobalt konsantrasyonlarının kobalt çöktürme verimine etkisi (Karıştırma hızı: 300 rpm, pH~5,5, etanol/çözelti oranı: 1:1, süre:15dk., oda sıcaklığı) 82
Şekil 4.7 : Değişen kobalt ve lityum konsantrasyonlarında çöktürülen tuzlardaki yüzde lityum miktarları 82
Şekil 4.8 : Etanol/çözelti hacimsel oranının kobalt çöktürme verimine 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 sıcaklığında) 83
Şekil 4.9 : Değişen etanol/çözelti hacimsel oranlarında çöktürülen kobalt sülfat tuzundaki % lityum miktarları 84
Şekil 4.10 : 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) 85
Şekil 4.11 : Çöktürülen kobalt bileşiğinin 1 mol kristal su içeren $CoSO_4$ olduğunu gösteren XRD paterni 85
Şekil 4.12 : Çöktürülen kobalt bileşiğinin $Co(OH)_2$ olduğunu gösteren XRD paterni 86
Şekil 4.13 : 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) 87

Şekil 4.14 : Çöktürülen lityum bileşiğinin 1 mol kristal su içeren Li_2SO_4 olduğunu gösteren XRD paterni 88
Şekil 4.15 : Çöktürülen alüminyum bileşiğinin $Al(OH)_3$ olduğunu gösteren XRD paterni 88
Şekil 4.16 : Çözeltideki değişen bakır konsantrasyonlarında bakır çöktürme verimlerinin değişimi. (Karıştırma hızı: 300 rpm, pH~1,5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 3:1, süre:15dk, oda sıcaklığı) 89
Şekil 4.17 : Çöktürülen bakır bileşiğinin 3 mol kristal su içeren $CuSO_4$ olduğunu gösteren XRD paterni 90
Şekil 4.18 : Üretilen kobalt sülfatın inert gaz altındaki sıcaklık-ağırlık kaybı değişimini gösteren SDT diyagramı 91
Şekil 4.19 : SDT cihazı kullanılarak üretilen kobalt bileşiğinin CoO olduğunu gösteren XRD paterni 92
Şekil 4.20 : Sinterleme fırınında normal atmosfer altında 1100^oC'de oluşturulan kobalt bileşiğinin Co_3O_4 olduğunu gösteren XRD paterni 92
Şekil 4.21 **:** Bitmiş lityum iyon ikincil pillerinden elde edilen lityum sülfat bileşiğinden üretilen lityum karbonata ait XRD paterni 93
Şekil 4.22 : Bitmiş pillerden sentezlenen lityum kobalt oksit bileşiğinin $LiCoO_2$ olduğunu gösteren XRD paterni 94
Şekil 4.23 : FFC deneylerinde kullanılan kobalt oksit tozunun sinterlemeden önceki XRD paterni 95
Şekil 4.24 : 1000^oC'de 1 saat sinterlenmiş peletin XRD paterni 95
Şekil 4.25 : Kobalt oksit tozunun SEM mikroyapı fotoğrafı 96
Şekil 4.26 : Kobalt oksit tozunun X ışınları enerji diyagramı 96
Şekil 4.27 : Çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiş numunelere ait % porozite değerleri 98
Şekil 4.28 : Uygulanan voltaj-kalıntı oksijen miktarı değişimi 98
Şekil 4.29 : Farklı voltaj değerlerindeki % akım verimleri 99
Şekil 5.1 : Aynı sürelerde ancak farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin % porozite değerlerinin kıyaslanması 116
Şekil A.1 : 1B nolu numuneye ait XRD paterni 137
Şekil A.2 : 1B nolu numuneye ait akım zaman profili 137
Şekil A.3 : 1B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı 138
Şekil A.4 : 1B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı 138
Şekil A.5 : 2B nolu numuneye ait XRD paterni 139
Şekil A.6 : 2B nolu numuneye ait akım zaman profili 139
Şekil A.7 : 2B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı 140
Şekil A.8 : 2B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı 140
Şekil A.9 : 3B nolu numuneye ait XRD paterni 141
Şekil A.10 : 3B nolu numuneye ait akım zaman profili 141
Şekil A.11 : 3B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı 142
Şekil A.12 : 3B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı 142
Şekil A.13 : 4B nolu numuneye ait XRD paterni 143
Şekil A.14 : 4B nolu numuneye ait akım zaman profili 143
Şekil A.15 : 4B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı 144
Şekil A.16 : 4B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı 144
Şekil A.17 : 5A nolu numuneye ait XRD paterni 145
Şekil A.18 : 5A nolu numuneye ait akım zaman profili 145
Şekil A.19 : 5A nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı 146

Şekil A.20 : 5A nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı 146
Şekil A.21 : 6A nolu numuneye ait XRD paterni 147
Şekil A.22 : 6A nolu numuneye ait akım zaman profili 147
Şekil A.23 : 6A nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı 148
Şekil A.24 : 6A nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı 148
Şekil A.25 : 7A nolu numuneye ait XRD paterni 149
Şekil A.26 : 7A nolu numuneye ait akım zaman profili 149
Şekil A.27 : 7A nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı 150
Şekil A.28 : 7A nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı 150
Şekil A.29 : 8B nolu numuneye ait XRD paterni 151
Şekil A.30 : 8B nolu numuneye ait akım zaman profili 151
Şekil A.31 : 8B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı 152
Şekil A.32 : 8B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı 152
Şekil A.33 : 9A nolu numuneye ait XRD paterni 153
Şekil A.34 : 9A nolu numuneye ait akım zaman profili 153
Şekil A.35 : 9A nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı 154
Şekil A.36 : 9A nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı 154

BİTMİŞ Lİ-İYON İKİNCİL PİLLERİNDEN METALİK DEĞERLERİN GERİ KAZANIMI VE FRAY-FARTHING-CHEN (FFC) CAMBRIDGE PROSESİ İLE METALİK KOBALT ÜRETİMİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, bitmiş lityum iyon ikincil pillerinden metalik değerlerin geri kazanım şartları incelenmiştir. Yeniden kullanılabilir malzemeleri maksimum seviyede geri kazanmak ve böylece bitmiş pillerin çevreye yapacağı kirliliği minimuma indirmek amaçlanmıştır. Sülfürik asit ve hidrojen peroksit ortamı içerisinde çözümlendirilen kobalt, iki aşamada geri kazanılmıştır. Birinci aşamada, çözeltideki kobalt iyonları, 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranında etanol ilavesiyle $CoSO_4$ şeklinde %92 verim ile çöktürülmüştür. Etil alkol, çözeltideki sülfat ligant bağlarının kırılmasını sağlayarak kobaltın, kobalt sülfat tuzu ($CoSO_4$) şeklinde çökmesini sağlamıştır. İkinci aşamada etanol ile çökmeyip çözeltide bulunan kobalt iyonları, lityum hidroksit ile pH'nin 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. Benzer şekilde çözeltideki bakır iyonları 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranında etanol ilavesiyle %96'lık bir verim ile bakır sülfat ($CuSO_4.3H_2O$) şeklinde geri kazanılmıştır. Etanol katkılı sülfat çöktürme tekniği ile metallerin başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak seçimli olarak çöktürüldükleri gösterilmiştir. Alüminyum ise %99'luk bir verim ile alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) şeklinde çöktürülmüştür. Tez çerçevesinde deneylerle optimize edilmiş bu proses, satılabilir kalitede ürün üreten ve çevre sorunu yaratmayan bir prosestir. Üretilen kobalt sülfat, daha sonra 1100^oC'de ısıl işlem görerek kobalt okside dönüştürülmüştür. Bu üretilen kobalt oksit de çeşitli numune hazırlama işlemlerinden geçirildikten sonra Fray-Farthing-Chen (FFC) Cambridge prosesinde işlem görmüştür. Katodun kobalt oksit, anodun grafit, elektrolitin %1'den az CaO içeren $CaCl_2$ olan ve işlem sıcaklığı 900^oC olan FFC Cambridge prosesinde çeşitli voltaj değerleri tatbik edilerek kobalt oksitten metalik kobalt üretimi optimize edilmiştir. Akım verimleri ve içerdiği kalıntı oksijen miktarları göz önüne alındığında 0,7-1,1voltaj değerlerinde en iyi sonuç elde edilmiştir. Bu voltaj değerlerinde 1000 ppm'in altında kalıntı oksijen içeren ve %80 ve üstü akım verimleri ile metalik kobalt başarılı bir şekilde üretilmiştir. Bu yöntemle kobalt oksitten kobalt üretimi, ilk defa bu tez çerçevesinde gerçekleştirilmiştir.

RECOVERY OF METALLIC VALUES FROM SPENT Li-ION SECONDARY BATTERIES AND METALLIC COBALT PRODUCTION BY FRAY-FARTHING-CHEN (FFC) CAMBRIDGE PROCESS

SUMMARY

In this PhD work, the possibility of recovering metallic values from end-of-life Li-ion secondary batteries was investigated. It was aimed to maximise the recovery of the reusable materials and thereby minimise the environmental impact resulting from end of life batteries. Cobalt, which was digested using a combination of hydrogen peroxide and sulphuric acid, was recovered in two steps. During the first step, 92 % of the cobalt is recovered as $CoSO_4$ by the use of a 3:1 ethanol: solution volume ratio. The ethyl alcohol removes water ligands from the Co^{2+} cation, and caused the precipitation of cobalt as cobalt sulphate monohydrate. In the second step, the remaining cobalt was precipitated as cobalt hydroxide ($Co(OH)_2$) by increasing the pH value up to 10 with the addition of lithium hydroxide (LiOH). Upon acidified by sulphuric acid, lithium, which remained in the solution, was then recovered as lithium sulphate (Li_2SO_4) with up to 98% recovery efficiency by the addition of ethanol 3:1 volume ratio. Following digestion in sulphuric acid, copper was recovered with 96% recovery efficiency as copper sulphate ($CuSO_4.3H_2O$) with the addition of ethanol at 3:1 volume ratio. It was demonstrated that metals could be precipitated separately by the ethanol precipitation technique depending on their concentrations present in the solution. Aluminium was recovered as aluminium hydroxide ($Al(OH)_3$) with 99% recovery efficiency. The proposed process has the potential to generate commercial products without affecting the environment. The cobalt sulphate was subsequently converted into cobalt (II,III) oxide at 1100^{o}C. Following the preparation procedure, the cobalt (II,III) oxide was subjected to Fray-Farthing-Chen (FFC) Cambridge Process. In this process, a preformed oxide pellet was used as a cathode, a graphite rod as an anode, and a $CaCl_2$ salt containing less than 1% CaO as an electrolyte. The operating temperature used was 900^{o}C. The process was optimised with respect to varying cell voltages. Within a cell voltage range of 0.7-1.1 V, the best results were achieved in terms of current efficiency and the residual oxygen content in the pellets. In this voltage range, metallic cobalt was successfully produced with an oxygen content of less than 1000 ppm, and with a current efficiency of at least 80 %. In this PhD work, it was demonstrated that cobalt could be produced from its oxide for the first time.

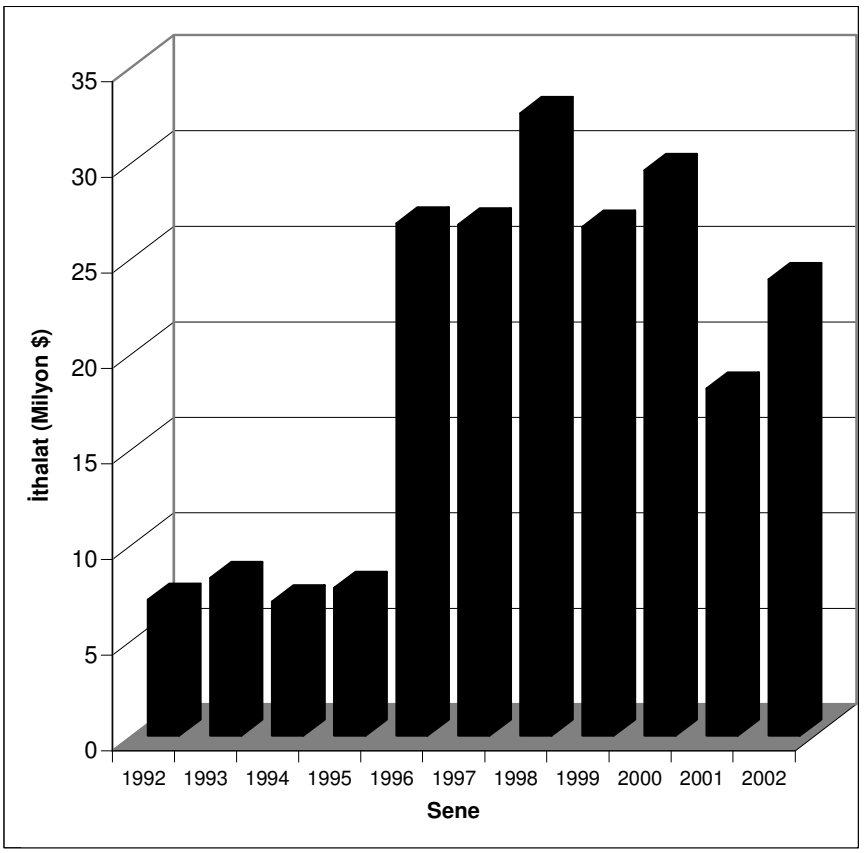
1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya, yükselen ekolojik bilincin bir sonucu olarak geri dönüşümü mümkün olmayan ve sağlığa zarar veren ürünlerin üretimine karşı savaş açmıştır. Maalesef elektrokimyasal güç kaynakları çevreyi kirleten kimyasalların başında yer almaktadır. Bu nedenden dolayı daha temiz bir çevre için mücadele veren organizasyonlar, bu güç kaynaklarının kullanımına ve üretimine özel bir önem vermektedirler. Gelişmiş ülkelerde kanunlar ile bu kimyasal güç kaynaklarının üretimi, kullanımı, toplatılması ve geri dönüştürme adımları kontrol altına alınmıştır. Avrupa Birliği üye ülkeleri, uzunca bir süreden beri atık pillerin geri toplanması ve bu atıklardan metalik değerlerin geri kazanılması konusunda yoğun çalışmalarda bulunmaktadır [1]. Bununla ilgili detaylı bilgi, Teorik İncelemeler Bölümü'nde sunulmuştur.

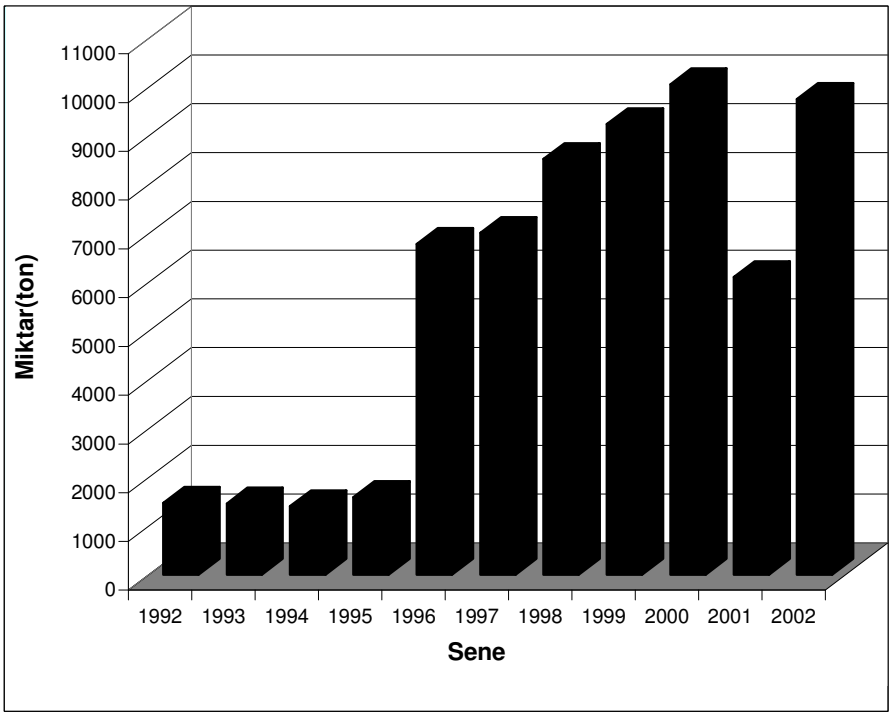
Türkiye, son teknolojilerin sıklıkla kullanıldığı, buna bağlı olarak pil tüketiminin hızla arttığı gelişmekte olan bir ülkedir. Piller, kullanımı kolay, taşınabilir enerji kaynağı olduğu için sadece Türkiye'de değil tüm dünyada tüketimi hızla artmaktadır [2].

Her ne kadar pil geri dönüşümü Türkiye'de iyi bilinen bir kavram olmasa da Türkiye, Avrupa Birliği'ne girmeyi amaçladığı için Avrupa Birliği tarafından hazırlanmış pil geri dönüşüm tüzüğüne göre hareket etmek durumundadır.

Türkiye'nin pil tüketimi yıllık 250 milyon adet olup, toplam tüketim hacmi yaklaşık 30 milyon $ civarındadır. Türkiye'nin 1992-2002 yılları arasındaki pil ithalatı Şekil 1.1 ve Şekil 1.2'de yer almaktadır [2].



Şekil 1.1: Türkiye'nin senelere göre dolar bazında pil ithalatı



Şekil 1.2: Türkiye'nin senelere göre ithalat ettiği pil miktarı

İlgili şekillerden de görüldüğü üzere 1996'dan itibaren Türkiye'nin pil tüketimi hızlı bir şekilde artmakta ve bu ihtiyacı karşılamak amacıyla pil ithalatı önemli ölçüde artış göstermektedir.

1 Haziran 2000 tarihi itibariyle pillerle alakalı bir direktif, Avrupa Birliği üye ülkeleri tarafından yayınlanmıştır. Bu direktife göre Avrupa Birliği üye ülkeleri sınırları içerisinde birim başına 25mg cıva içeren pillerin kullanımı yasaklanmaktadır. T.C. Çevre Bakanlığı da bu direktifin eş zamanlı olarak Türkiye'de yürürlüğe gireceğini duyurmuştur [2].

Türkiye, atık pillerin geri dönüşümü konusunda ne yazık ki önemli bir faaliyette bulunmamaktadır. Sadece bazı illerde, bazı belediyelerde pil toplama kampanyaları düzenlenmekte, ama bu kampanyalar, halk yeterince bilinçlendirilemediği için beklenen ilgiyi görmemektedir. İstanbul Büyükşehir Belediyesi tarafından başlatılmış olan bir kampanya çerçevesinde 1000 adet atık pil toplama kumbaraları şehrin muhtelif yerlerine yerleştirilmiştir. Bu atık kumbaralarında biriken ve bazı firmaların kendi bünyelerinde biriktirdikleri atık pillerin toplanması ile yıllık toplam atık pil miktarı yaklaşık 12 tonu bulmaktadır. Bu rakam, elbette Avrupa Birliği üye ülkeleri ile kıyaslanamayacak kadar küçüktür. Bu proje çerçevesinde bazı pilot okullara pil toplama kumbaraları İstanbul Büyükşehir Belediyesi tarafından verilmekte ve biriken bu atık piller, aynı şekilde belediye tarafından düzenli olarak alınmakta ve atık havzalarında biriktirilmektedir. Bu proje, sadece okullarla sınırlı tutulmamış bazı caddelere de atık pil toplama kumbaraları konulmuştur. Ne yazık ki, birçok kişi bunların atık pil toplama üniteleri olduğunu bilmedikleri için çöp gibi kullanmaktadır. Bu tür davranışlar, projenin asıl amacından sapmasına yol açarak atık pil toplama ile görevli belediye çalışanlarına ekstra zahmet çıkarmaktadır.

İstanbul'da bu atık toplama ünitelerinde haftalık yaklaşık 250kg atık pil birikmektedir. Düzenli olarak toplanan bu atık piller, atık pil biriktirme havzalarına götürülüp özel dizayn edilmiş iki bölmeli bir depoya konulmaktadır. 1998 yılında bina edilen bu özel depo 5x7x5 metre ebadındadır. Yüksek mukavemetli betondan imal edilen duvarların et kalınlığı 30cm'dir. Deponun inşası, tabii zeminin 5,5m altına gömülmek suretiyle yapılmıştır. Atık pillerin akıntı yapmaları sonucunda oluşabilecek çevre kirliliğini engellemek amacıyla duvarlar ve zemin, 1,8mm

kalınlığında geo-membran ile izole edilmiştir. Özel kaynak sistemi ile ısıl işlem yapılarak membranın temas alanları yapıştırılmıştır. Deponun dışarıyla irtibatı ise çelik bir kapak vasıtası ile sağlanmıştır [3].

İstanbul Büyükşehir Belediyesi tarafından gerçekleştirilen bu proje iyi bir başlangıç olarak değerlendirilebilir, ancak AB üye ülkeleriyle kıyaslandığında oldukça yetersiz olduğu da aşikardır. Türkiye'de başarılı bir atık pil geri dönüşümü için halkın bilinçlendirilmesi ve iyi bir organizasyon ile atık pillerin düzenli olarak toplanması ve bu pillerden metalik değerlerin kazanılmasına çalışılmalıdır.

Bu tez çalışmasında, lityum iyon ikincil pillerinin geri dönüşümü anlatılmıştır. Başlıca iki nedenden dolayı bu pillerin geri dönüşümü üzerine çalışma yapılmıştır:

1) Üstün elektrokimyasal özelliklerinden dolayı diğer pillerin kısa sürede yerini alması, artan tüketim ile beraber atık pillerin sayısının hızla artması ve geri dönüşüm açısından büyük bir potansiyel teşkil etmesi,

2) Lityum iyon pilleri önemli miktarda kobalt içermektedir. Kobaltın kilosunun 40$ civarında olduğu düşünülürse geri dönüşüm açısından oldukça cazip bir tercih olduğu açıkça görülmektedir [4].

Tez çalışmasında, lityum iyon ikincil pillerinden kolay ve etkin bir şekilde metalik değerlerin (Li, Co, Al ve Cu) nasıl kazanılabileceği anlatılmış ve buna yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca yeni bir proses olan ve ilk defa Cambridge Üniversitesi tarafından geliştirilen Fray-Farthing-Chen (FFC) Cambridge Prosesi ile atık pillerden geri kazanılan kobalt sülfat bileşiğinden metalik kobalt üretimi deneysel olarak incelenmiş ve yine bu tez çalışması ile ilk defa kobalt bileşiğinden metalik kobalt üretimi optimize edilmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Pilin Tanımı ve Pil Sistemleri

Elektrokimyasal güç kaynakları ya da piller, kimyasal reaksiyon sonucu açığa çıkan enerjiyi doğrudan elektrik enerjisine dönüştürebilen cihazlardır [5]. Bu tür reaksiyonlar, elektronların bir malzemeden ötekine elektrik devresi yardımıyla taşınması ile gerçekleşir [6]. Performansı yüksek, uzun ömürlü ve düşük maliyetli pil üretmek amacıyla çeşitli pil sistemleri üzerine sürekli olarak araştırma yapılmaktadır. En çok kullanılan pil türleri ise nikel kadmiyum, nikel metal hidrür, kurşun asit (akü), alkali piller ve lityum bazlı pillerdir.

2.1.1 Nikel-kadmiyum (NiCd) Pilleri

Oldukça gelişmiş ve kimyası iyi anlaşılmış bir sistemdir. Düşük enerji yoğunluğuna sahip bu piller; uzun ömür, yüksek deşarj olma hızı ve düşük maliyetin ön plana çıktığı durumlarda kullanılmaktadır.

NiCd piller, zorlu çalışma şartlarında en iyi performans sergileyen yegane pil türüdür. Kısa periyotlarda kullanıma ve günlerce şarj cihazında bekletilmeye uygun değillerdir. Periyodik olarak deşarj edilmesi önemlidir, şayet ihmal edilirse; hafıza diye adlandırılan hücre plakaları üzerinde iri kristaller teşekkül etmekte ve böylece giderek performansta bir azalma görülmektedir. Aslında hafıza etkisi (memory effect) pilin, tamamıyla deşarj olmadan şarj edildiğinde şarj çevrimindeki noktayı hatırlaması ve sonraki kullanımlarda o noktaya gelindiğinde pilin tamamıyla deşarj olmuş gibi davranarak ani bir performans düşüşü göstermesidir. NiCd pillerle çalışan bazı elektronik cihazlar, voltaj normale gelene kadar bu düşen voltaja uzun süre dayanabilmektedir; ancak cihaz, düşen voltaj dönemi boyunca çalıştırılmaz ise pilden gerekli enerji alınamamakta ve pilin kapasitesinde bir azalma görülmektedir [7].

Bu tür pillerin ana kullanım yerleri, alıcı ve verici radyo cihazları, bio-medikal cihazlar, profesyonel video-kamera ve güç kaynaklarıdır. NiCd piller, toksik maddeler içeren ve bu nedenle çevre dostu olmayan enerji vericilerdir. Bunun sonucu olarak kullanımları giderek azalmaktadır [8].

2.1.2 Nikel-Metal Hidrür (NiMH) Pilleri

Düşük çevrim ömrüne sahip olmasına rağmen NiCd pillerle kıyaslandıklarında daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip enerji kaynaklarıdır. Nikel hidrojen pillerinde hidrojenin nasıl depolanacağının keşfedilmesinden sonra NiMH sistemleri ile ilgili araştırmalar 1970'li yıllarda başlamıştır. Bugün nikel hidrojen pilleri çoğunlukla uydu uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu piller, yüksek hacim kaplamakta, yüksek basınç çelik muhafazalar içermektedir. Bu pillerin her biri binlerce dolar değerindedir. NiMH pillerinin deneme sürecinde; metal hidrür alaşımlarının hücre içerisinde stabil olmaması nedeniyle ilk başlarda arzu edilen performans karakteristiklerine ulaşılamamıştır. Bunun sonucu olarak, NiMH pillerinin geliştirilme çalışmaları yavaşlamıştır. 1980'li yıllarda yeni metal hidrür alaşımları geliştirilerek hücre içerisinde yeterli kararlılık sağlanmıştır. 1980'li yılların sonundan itibaren ise enerji yoğunluğu açısından performansı yüksek NiMH pilleri piyasaya sürülmüştür.

Yüksek enerji yoğunluğu ve içerisindeki çevre dostu metallerden dolayı NiMH pilleri oldukça popüler enerji vericilerdir. Modern NiMH pilleri; NiCd pilleri ile kıyaslandığında, %40'a varan daha yüksek enerji yoğunluğuna sahiptir. Bu pillerde daha yüksek kapasiteler elde etmek mümkündür, ama bu da bir takım olumsuz yan etkileri beraberinde getirmektedir.

Hem NiMH hem de NiCd pillerinde görülen en önemli dezavantaj yüksek oranlı kendiliğinden-deşarj (self-discharge) etkisidir. NiCd pilleri, ilk 24 saat içerisinde kapasitesinin %10'unu kaybetmekte ve daha sonra her ay kapasitesinin %10'unu yitirmektedir. NiMH pillerin kendiliğinden-deşarjı, NiCd pillerden 1,5-2 kat daha fazladır. Hidrojen bağını iyileştiren ve alaşım elemanlarının korozyonunu yavaşlatan hidrür malzemesi seçimi kendiliğinden-deşarj'ı düşürmekte, fakat enerji yoğunluğunda bir azalmaya yol açmaktadır.

NiMH pilleri, telsiz haberleşmelerinde ve dizüstü bilgisayarlarda NiCd pillerin yerini almıştır. Dünyanın birçok yerinde tüketiciler, NiCd pillerinden ziyade NiMH pillerinin kullanımı yönünde teşvik edilmektedir. Bu durumun başlıca nedenlerinden biri, bitmiş NiCd pillerinin dikkatsiz bir şekilde çevreye atılması ve kirlilik yaratmasıdır.

Son yıllarda NiMH sisteminde büyük gelişmeler olmuştur. Bununla beraber bu tür pillerde yüksek kendiliğinden-deşarj olma oranı ve sistemin özel bakım gerektirmesi gibi sınırlamalar mevcuttur. Bu sınırlamalar nedeniyle söz konusu pil sistemi, lityum pil teknolojisine alternatif olmaktan ziyade bir geçiş dönemi olarak kabul edilmektedir [8].

2.1.3 Kurşun Asit (Akü) Pilleri

Yüzyılı aşkın bir süredir bilinen bu pil sistemi, [9] ağırlığın önemi olmadığı yerlerde ve yoğun enerji uygulamalarında ekonomik olarak kullanılabilmektedir. Oldukça ağır olmaları ve düşük sıcaklıklarda kötü performans göstermeleri en büyük dezavantajlarıdır ([12]. Bu piller, hastane ekipmanlarında, tekerlekli sandalyelerde, acil aydınlatma ve UPS sistemlerinde tercih edilmektedir [8].

1859 yılında Fransız Fizikçi Gaston Planté tarafından icat edilen kurşun asit pilleri, ticarileşmiş ilk şarj olabilen pil sistemidir. Bugün yaş kurşun asit pilleri; otomobillerde, forkliftlerde ve kesintisiz güç kaynaklarında (UPS) kullanılmaktadır. 1970'li yılların ortalarında araştırmacılar, her durumda çalışabilen bakım gerektirmeyen kurşun asit pilleri geliştirmişlerdir. Sıvı elektrolit nemlendirilmiş separatöre dönüştürülmüş ve muhafazası, sızdırmaz hale getirilmiştir. Şarj/deşarj sırasında gaz çıkışını sağlamak için güvenlik valfleri de eklenmiştir.

Çeşitli uygulamalar için sızdırmaz kurşun asit (sealed lead acid-SLA) ve valf ayarlı kurşun asit (valve regulated lead acid-VRLA) pilleri olmak üzere iki farklı pil tasarımı geliştirilmiştir. Teknik olarak iki sistem de aynıdır. Ancak sızdırmaz kurşun asit pilleri çok sayıda (yoğun olarak) kullanıldıklarında valf ayarlı kurşun asit pilleri daha çok tercih edilmektedir.

SLA tipi kurşunlu aküler; 0,2-30 amper.saat'lik kapasite aralığına sahiptir. Bu aküler, PC yedeklemede kesintisiz güç kaynağı, acil durum ışıklandırma üniteleri, hastalar

için sağlık bakım vantilatörleri ve tekerlekli sandalyeler için enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Düşük maliyete sahip olmaları, güvenilir servis ve minimum bakım gerektirmelerinden dolayı, SLA pilleri, hastane ve huzurevlerinde bio-medikal ve sağlık bakım cihazlarında tercih edilen bir akü türüdür.

VRLA tipi piller ise genellikle sabit uygulamalarda kullanılmaktadır. Kapasiteleri 30 amper.saatten başlayıp birkaç bin amper.saate kadar çıkabilmektedir. Daha büyük kesintisiz güç kaynağı uygulamaları için bu tür aküler tercih edilmektedir. Tipik kullanım yerleri, mobil telefon yineleyicileri (repeaters), internet hub ve ekipmanları, kablo dağıtım merkezleri, banka, hastane, havalimanı ve askeri üslerde güç yedekleme sistemleridir. SLA ve VRLA tipi aküler, yaş kurşun asit pillerinden farklı olarak, şarj boyunca gaz oluşumunu engellemek amacıyla düşük fazla voltaj potansiyeli ile dizayn edilmişlerdir. Aşırı şarj, gazlaşmaya ve su kaybına yol açmaktadır. Sonuç itibariyle SLA ve VRLA pilleri tam manasıyla şarj edilemezler.

SLA pillerinde hafıza kaybı etkisi yoktur. Bu pilleri uzunca bir süre şarjda bırakmak hasar vermemektedir. NiCd pilleri, 3 ay içerisinde depolanmış enerjisinin %40'ını kendiliğinden-deşarj ederken aynı miktarda deşarjı SLA pilleri 1 yıl içerisinde yapmaktadır. SLA pilleri, hızlı şarja uygun değildirler ve tipik şarj süresi 8 ila 16 saat civarındadır. Bu piller, daima şarj edilmiş durumda saklanmalıdır. Bu pilleri, deşarj olmuş durumda bırakmak sülfatlaşmaya yol açar ve akabinde pilin yeniden şarj olmasını güçleştirir. SLA pilleri oldukça ucuzdur, ancak düzenli olarak tam çevrim gerektiği durumlarda çalıştırma masrafları NiCd pillere göre daha pahalıdır [8].

2.1.4 Şarj Olabilen Alkali Piller

Bu piller, evlerde kullanılmakta olan pillerin yerini almaktadır. Düşük enerji gerektiren uygulamalar için elverişlidir. Sınırlı çevrim ömrü, düşük kendiliğinden-deşarj ile dengelenmekte ve bu özellik dolayısıyla alkali piller taşınabilir eğlence cihazları ve el fenerleri için ideal olmaktadır [8].

Şarj edilebilen alkali pil fikri aslında yeni değildir. Üreticiler tarafından tavsiye edilmemelerine rağmen sıradan alkali piller uzun yıllardan beri evlerde şarj edilmektedirler. Ancak bu pilleri şarj etmek total kapasitesinin %50'sinden daha azına kadar deşarj edildiğinde etkilidir. Yeniden şarj etme sayısı, sadece deşarjın

derinliğine bağlıdır ve en iyi durumda birkaç seferle sınırlıdır. Her bir yeniden şarj etme ile daha düşük kapasite elde edilebilmektedir. Ancak, sıradan alkali pilleri şarj etmek hidrojen gazı oluşumuna yol açmaktadır ki, bu da patlamalara yol açabilmektedir.

Şarj olabilen alkali pilleri, tekrar şarj edilebilmek üzere dizayn edilmiştir. Bununla beraber, her bir şarj ile şarj edilebilme gücü azalmaktadır. Şarj olabilen alkali pillerin kullanım ömrü, deşarjın derinliği ile doğrudan orantılıdır. Deşarj ne kadar derinse, pil o kadar az sayıda çevrime dayanabilmektedir. Enerji yoğunluğu açısından NiMH pillerle benzerlik göstermektedir. Bu pillerin en önemli dezavantajı 400 mili amper gibi düşük seviyedeki yük akım kapasitesidir. 400 mili amperlik bir kapasite AM/FM radyoları, CD ve kaset çalarları, el fenerleri için yeterli olmasına rağmen birçok cep telefonu ve video kameraları için yeterli olmamaktadır.

Birçok uygulama için şarj olabilen alkali piller, yüksek maliyetli görünse de yeniden kullanılamayan alkali pillerle kıyaslandıklarında ekonomiktirler. Standart alkali piller, maksimum enerji yoğunluğu verseler de şarj olabilen alkali piller, tekrar şarj olabilme olanağı sağladığı için genel itibariyle daha avantajlıdır [8].

2.1.5 Lityum İyon Polimer Pilleri

Bu piller, lityum iyon pillerinin daha az maliyetle üretilmiş bir türevidir. Enerji yoğunluğu açısından Li-iyon pillerine benzerlik göstermektedirler. İnce geometrinin istendiği yerlerde çok elverişlidir ve kolay paketlenmeye olanak sağlar. Ana kullanım yerleri cep telefonlarıdır [8].

Lityum polimer pilleri, kullanılan elektrolit türü itibariyle diğer pil sistemlerinden farklılık göstermektedir. 1970'li yıllardaki orijinal tasarımında, sadece kuru katı polimer elektrot kullanılmıştır. Bu kuru katı polimer elektrot, elektriği iletmeyen, ama iyonların yer değişimine izin veren plastik türü bir filme benzemektedir. Polimer elektrot, elektrolitle doldurulan geleneksel gözenekli (poroz) seperatörün yerini almıştır. Üretim, dayanım, güvenlik ve ince profil geometrisi açısından kuru polimer tasarımı bir takım avantajları beraberinde getirmektedir. Örneğin, sıvı ya da jelleşmiş elektrolit kullanılmadığı için alev alma tehlikesi bulunmamaktadır.

1 mm'ye kadar incelebilen hücre kalınlığına sahip bu pillerin form, şekil ve büyüklüğünün nasıl olacağı cihaz tasarımcılarının kendi hayal gücüne kalmıştır. Koruyucu muhafazadan oluşan, sarılabilen, paspas şeklinde veya hatta bir parça kumaş ya da taşıma kutusunun içine yerleştirilebilir tasarımlar yaratmak mümkündür.

Kuru Li-polimer piller, kötü iletkenlik göstermektedirler. İç direnci çok yüksek olduğundan modern iletişim cihazları için gerekli ani akım artışı sağlayamazlar. Bu pillerin iletkenliğini belli bir oranda arttırmak için 60°C'nin üzerine bir ısıtma yapmak faydalıdır, ancak bu ısıtma işlemi endüstriyel uygulamalar için uygun değildir.

Oda sıcaklığında çalışabilen kuru katı lityum polimer pillerinin geliştirilmesine yönelik araştırmalar devam etmektedir. Bu kuru katı lityum polimer versiyonun; daha kararlı olacağı, 1000 çevrim gibi yüksek sayıda çevrim yapabileceği ve günümüzde çok sık kullanılan lityum iyon pillerinden daha fazla enerji yoğunluğuna sahip olacağı öngörülmektedir.

Lityum polimer piller, sıcak iklimlerde yedek pil olarak kullanılmaktadır. Bir üretici firma, pili iletken sıcaklık aralığında sürekli koruyan ısıtıcı elementler ilave etmiştir. Bu tür piller amaçlanan uygulama için iyi bir performans sergilemiştir. Çünkü yüksek çalışma sıcaklığı bu pilin ömrünü olumsuz yönde etkilememektedir. Halbuki valf ayarlı kurşun asit (VRLA) pilleri aynı şartlarda olumsuz yönde etkilenebilmektedir.

Li polimer pillerinin iletkenliğini arttırmak için jelleşmiş elektrolit ilave edilmektedir. Günümüzde cep telefonlarında kullanılan ticari Li polimer pillerinin birçoğu hibrittir ve jelleşmiş elektrolit içermektedir.

Elektrotlar kolaylıkla istiflenebildiği için Li-iyon polimer pilleri kolaylıkla ambalajlanabilmektedir. Gıda endüstrisinde olduğu gibi folyo ambalajlama kullanılmaktadır. Endüstri tarafından belirlenmiş belli bir hücre büyüklüğü standardı bulunmamaktadır [8].

Tablo 2.1'de en çok kullanılan şarj edilebilir pil sistemlerinin birbirleriyle kıyaslanması yer almaktadır.

Tablo 2.1: En çok kullanılan pillerin çeşitli özelliklerinin birbirleriyle kıyaslanması

Pil Türleri	**NiCd**	**NiMH**	**Kurşun Asit**	**Yeniden Kullanıla-bilen Alkali**	**Li-iyon Polimer**	**Li-iyon**
Birim ağırlık Başına Enerji Yoğunluğu (W.saat/kg)	45-80	60-120	30-50	80 (başlangıç)	100-130	110-160
İçdirenç (mΩ) (ilgili devreler dahil)	100-200	200-300	<100	200-2000	200-300	150-250
Çevrim Ömrü (başlangıç kapasitesinin %80'ine kadar)	1500	300-500	200-300	50 (%50'ye kadar)	300-500	500-1000
Hücre Voltajı	1,25 V	1,25 V	2 V	1,5 V	3,6 V	3,6 V
Aşırı Şarj Töleransı	Orta	Düşük	Yüksek	Orta	Düşük	Çok Düşük
Çalışma Sıcaklığı (sadece deşarj)	-40 - 60°C	-20 - 60°C	-20 – 60°C	0 - 65°C	0 - 60°C	-20 - 60°C
Bakım İhtiyacı	30-60 gün	60-90 gün	3-6 ay	Gerekmez	Gerekmez	Gerekmez
Çevrim Başına Maliyet ($)	0,04	0,12	0,10	0,10-0,50	0,29	0,14
Hızlı Şarj Süresi (saat)	1	2-4	8-16	2-3	2-4	2-4
Ticarileşmeye başladığı zaman	1950	1990	1970	1992	1999	1991

2.2 Lityum İyon Pilleri

En hızlı gelişen pil sistemidir. Yüksek enerji yoğunluğu ve hafifliğin gerektiği yerlerde çok idealdir [13]. Diğer pil sistemlerine göre daha pahalıdır [14] ve güvenliği sağlamak için bir takım prosedürleri takip etmek zorunludur. Ana kullanım alanları, cep telefonları ve dizüstü bilgisayarlardır [8].

Lityum; diğer metallerle kıyaslandığında en hafif yoğunluğa (0,534 g/cm^3)[15], en aktif elektrokimyasal potansiyele (E_0= -3,01V) ve ağırlık başına en yüksek enerji yoğunluğuna (3860 A.saat/kg) [16] sahip bir metaldir [17]. Bu nedenle lityum, yüksek enerji yoğunluğunun arandığı pil sistemleri için çok idealdir [17], ancak lityum çok aktif bir metal olduğundan kimyasal olarak kararlı değildir ve bu nedenle lityum esaslı piller uygulaması dikkat gerektiren bir sistemdir [15], [18].

Lityum pilleri ile ilgili ilk çalışmalar 1912 yılında G.N. Lewis ile başlamıştır, ancak ilk olarak 1970'li yıllarda şarj olmayan lityum piller ticari olarak üretilmeye başlanmıştır. 1980'li yıllarda şarj olabilen lityum pillerin geliştirilmesine çalışılmış, fakat kullanım güçlüklerinden (patlama vs.) dolayı başarısızlıkla sonuçlanmıştır [8].

1980'li yıllarda şarj olabilen lityum pilleri ile ilgili yapılan çalışmalar ışığında, çevrimin (cycling), lityum elektrot üzerinde dönüşümlere sebebiyet verdiği ortaya çıkmıştır. Normal aşınma ve yırtılma ile sonuçlanan bu dönüşümler nedeniyle pilin termal kararlılığında azalmalar meydana gelmiştir. Isınan pilin soğumasını engelleyen bu dönüşümler nedeniyle pil hücresinin sıcaklığı ani olarak ergime noktasına yaklaşmış ve bu nedenle de alevli patlama (venting with flame) diye adlandırılan şiddetli bir reaksiyon ortaya çıkmıştır. Bunun sonucu olarak lityumlu pillerin alev alması nedeniyle önemli sayıda cep telefonu patlaması meydana gelmiştir. Bu nedenle 1991 senesinde Japonya'ya gönderilen önemli miktardaki şarj olabilen lityum piller, tekrar geri iade alınmıştır.

Şarj sırasında pildeki lityum metalinin karasız davranmasından dolayı 1990 yılından sonraki araştırmalar, pilde metal yerine lityum iyonlarının kullanılmasını öngören lityum iyon pillerinin geliştirilmesine doğru kaymıştır. Li-iyon pilleri, lityum metali içeren pillerden daha az enerji yoğunluğuna sahip olmasına rağmen, şarj ve deşarj sırasında güvenle kullanılabilen pil türleridir. 1991'de Sony, ilk ticari Li-iyon pilini

piyasaya sürmüştür. Daha sonra diğer üreticiler bunu takip etmişlerdir. Bugün Li-iyon pillerinin kullandığı enerji verme sistemi gelişmeye açık bir sistem olduğundan bu tür pillerin kullanımı gittikçe artmaktadır.

Li-iyon pilinin enerji yoğunluğu, standart NiCd pillerinin iki katı kadardır (Tablo 2.1). Yeni "elektrot aktif malzemeler" konusundaki araştırmalar, enerji yoğunluğunun NiCd pillerinin 3 katına kadar yaklaşacağı yönünde olduğunu göstermektedir. Yüksek enerji kapasitesinin yanı sıra, bu pillerin yükleme karakteristiği oldukça iyi seviyededir. Deşarj karakteristiği yönünden lityum iyon pilleri NiCd pillerle benzerlik arz etmektedir. Karakteristik deşarj eğrilerinin düz olması, arzu edilen voltaj aralığında depolanmış enerjinin etkin kullanıldığını göstermektedir.

Li-iyon pili, fazla bakım gerektirmeyen bir pil tipidir. Hafıza etkisi yoktur ve pil süresini uzatmak için önceden programlanmış bir çevrim gerekli değildir. Ayrıca kendiliğinden-deşarj, NiCd ve NiMH pillerine kıyasla yarı yarıyadır ve bu özelliği; onu, modern yakıt sayaç uygulamaları için ideal kılmaktadır.

Li-iyon pilinin yüksek hücre voltajı, tek bir hücreden oluşan pil paketinin üretilmesini mümkün kılmaktadır. Günümüzde birçok cep telefonu tek bir hücre ile çalışmakta ve bu da pil tasarımını basitleştirmektedir. Elektronik cihazlar, artık daha düşük voltajlarla çalışabilmektedir ki, bu da pil başına gerekli olan hücre sayısını azaltmaktadır. Fakat, aynı enerjiyi verebilmek için daha yüksek akıma ihtiyaç vardır. Böylece kesintisiz akım sağlayabilmede çok düşük dirence sahip hücrelerin ne derece önemli oldukları ortaya çıkmaktadır [8].

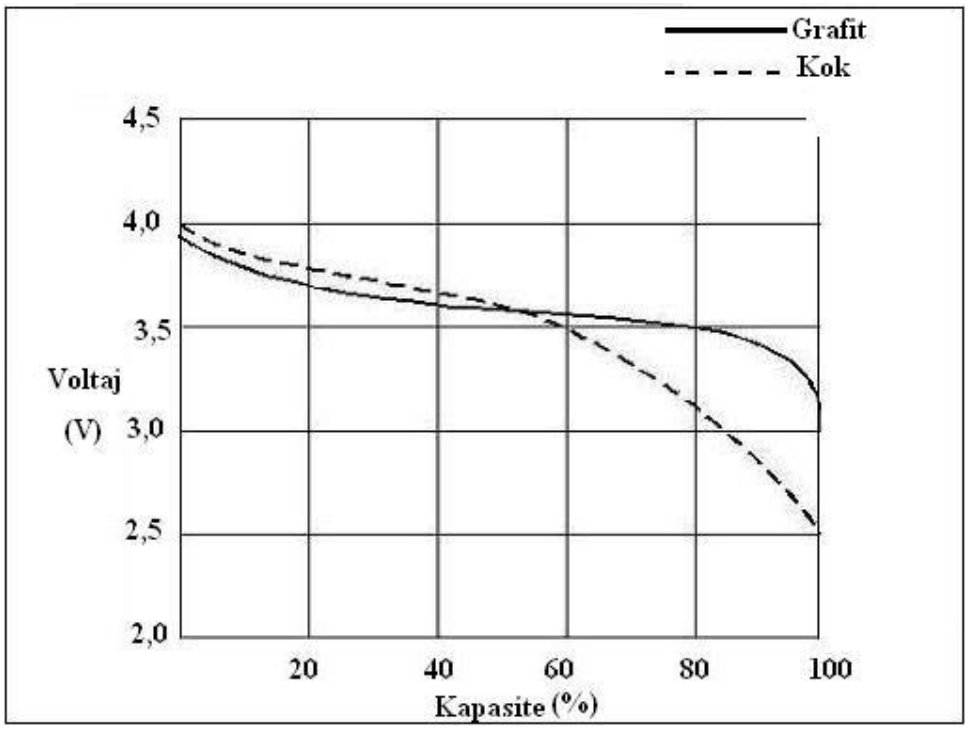
2.2.1 Farklı Kompozisyona Sahip Li-iyon Pilleri

Son yıllarda, isimlerinin lityum olması dışında başka bir ortak özelliği olmayan çeşitli türlerde Li-iyon pilleri piyasaya sürülmüştür. Dış görünümleri çok benzer olmasına rağmen lityum bazlı piller geniş bir yelpazede değişim göstermektedir.

Sony'nin ürettiği ilk Li-iyon pilinde, negatif elektrot (anot) olarak kok kömürü kullanılmıştır. Ancak daha sonra Sony'nin ürettikleri de dahil olmak üzere 1997'den bu yana Li-iyon pillerinde negatif elektrot olarak grafit kullanılmaktadır. Şekil

2.1'de Li-iyon pillerinde kullanılan negatif elektrotların deşarj özellikleri verilmektedir.

Şekilden görüleceği üzere tam kapasite için grafit elektrodun 3V'ye kadar deşarj edilmesi gerekirken, aynı kapasiteyi elde etmek için kok elektrot kullanıldığında 2,5V'ye kadar deşarj etmek gerekli olmaktadır. Grafit, kokun verdiğinden daha düzgün deşarj-voltaj eğrisi sağlamakta ve deşarjın sonunda keskin bir eğim vermektedir. Sonuç olarak, grafit sistemi, biriken enerjiyi hücre başına 3,0 V'ye kadar deşarj olarak vermektedir. Kok elektrotta ise aynı performansı elde etmek için 2,5 V'ye kadar deşarj gerekmektedir. Ayrıca, grafit elektrot daha yüksek deşarj akımı verebilmekte ve şarj-deşarj boyunca kok elektrottan daha soğuk kalabilmektedir.



Şekil 2.1: Li-iyon pillerinde kullanılan negatif elektrotların deşarj özellikleri [8]

Pozitif elektrot (katot) olarak kobaltlı ve manganez içeren spinelli sistem olmak üzere temel olarak iki farklı katot uygulaması ortaya çıkmıştır. Katot malzemesi olarak lityum kobalt oksit içeren sistem daha uzun süreden beri kullanımdadır. Ancak bu sistem, spinel sistemi kadar güvenli ve kötü kullanımlara karşı toleranslı değildir. Sadece cep telefonlarında kullanılan küçük prizmatik spinel paketlerde, termal sigorta ve sıcaklık sensörü bulunabilmektedir. Spinel sisteminde kullanılan

basitleştirilmiş koruma devresi maliyeti düşürmektedir. Ayrıca bu sistemde kullanılan hammaddeler, kobalt sistemininkinden daha ucuzdur [8].

Tablo 2.2'de farklı kompozisyona sahip Li-iyon pillerinin birbirleriyle kıyaslanması yer almaktadır.

Yüksek enerji yoğunluğu, uzun depolama süresi, arttırılmış çevrim sayısı ve güvenlik arasındaki denge uygun hammadde seçimi ile sağlanmaya çalışılmaktadır. Fakat bu dengeyi sağlamak oldukça zordur. Yüksek enerji yoğunluğu nispeten kolay elde edilebilmektedir. Örnek vermek gerekirse; Li-iyon pillerinde, kobalt yerine fazla nikel kullanmak amper/saat oranını arttırır ve üretim maliyetini azaltır, ama hücreyi daha az güvenli kılmaktadır. Bu nedenle bazı büyük firmalar, yüksek maliyet pahasına güvenliğe daha fazla önem vermektedirler.

Tablo 2.2: Li-iyon pillerinde pozitif elektrot (katot) olarak kullanılan kobaltlı ve manganezli yapıların birbirleriyle kıyaslanması [8]

Özellikler	**Kobalt**	**Manganez (spinel)**
Enerji Yoğunluğu (Wh/kg)	140	120
Güvenlik	Aşırı şarj olma durumunda, kobalt elektrot, metalik lityuma dönüşebilen ekstra lityum verir, ki bu da güvenlik devresi ile korunmaz ise tehlikeli olabilir.	Aşırı şarj olma durumunda, manganez elektrot lityumu tüketir, bu da hücrenin ısınmasına yol açar. Güvenlik devreleri küçük 1-2 hücre paketi için elimine edilebilir.
Sıcaklık	Geniş sıcaklık aralığı. Yüksek sıcaklıklarda daha başarılıdır.	40^{o}C'nin üzerinde kapasite kayıpları söz konusudur. Yüksek sıcaklıklara dayanıklı değildir.
Yaşlanma	Kısa süreli depolama mümkündür. Empedans zamanla artar. Yeni versiyonları daha uzun depolama imkanı sunar.	Kobalttan çok daha az düşüktür. Empedans, hücrenin ömrü boyunca çok az değişmektedir.

Çalışma Ömrü	300 çevrim, 500 çevrimde %50 kapasite	Kobalttan daha düşük
Maliyet	Hammadde oldukça pahalı. Koruma devresi maliyeti arttırmaktadır.	Kobalttan %30 daha az maliyetli. Basitleştirilmiş koruma devresi maliyeti düşürmektedir.

Li-iyon pilleri, kurşun ve kadmiyum bazlı pillere nazaran daha az zararlıdır. Spinel yapı, Li-iyon ailesi içinde en çevre dostu olanıdır. Li-iyon pillerinin birçok avantajına rağmen bir takım dezavantajları bulunmaktadır. Kırılgandır ve güvenliğin sağlanabilmesi için koruma devresine ihtiyaç vardır. Maksimum şarj ve deşarj akımı sınırlıdır ve hücre sıcaklığı, aşırı sıcaklığı önlemek için kontrol edilir. Tablo 2.3'de Li-iyon pillerinin avantajları ve dezavantajları görülmektedir.

Tablo 2.3: Li-iyon pillerinin avantajları ve dezavantajları [8]

Avantajları	• Yüksek enerji yoğunluğu, daha yüksek kapasiteler için kullanım. • Nispeten düşük kendiliğinden-deşarj. (Kendiliğinden deşarj NiCd ve NiMH pillerinin yarısı seviyesindedir.) • Düşük bakım gerektirir. Periyodik deşarj gerekmez. • Hafıza kaybı yoktur.
Dezavantajları	• Koruma devresine ihtiyaç vardır. Koruma devresi de voltaj ve akımı sınırlar. • Kullanılmasa bile yaşlanmaya maruz kalır. • Vasat deşarj akımına sahiptir. • Nakliyesi kurallara tabidir. Büyük miktarlardaki Li-iyon pillerinin taşınması kontrolü gerektirir. • Üretimi maliyetlidir. NiCd pillerinden %40 daha pahalıdır. • Tamamıyla oturmuş kimyasal bir sisteme sahip bulunmamaktadır. Metal ve kimyasal kompozisyondaki değişim, pil test sonuçlarını olumsuz etkilemektedir. Her 6 ayda bir yeni versiyonu piyasaya sürülmektedir.

Yaşlanma birçok Li-iyon pilleri için problemdir. Pil kullanılsın ya da kullanılmasın bir yıl sonra kapasitede bir azalma görülmektedir. İki ya da üç yıldan sonra pil, sık sık problem çıkartmaktadır. Bu durum diğer pil sistemleri için de geçerlidir. Örneğin NiMH pilleri, yüksek ortam sıcaklıklarına maruz kaldığı zaman zarar görmektedir.

Li-iyon pilini serin bir yerde muhafaza etmek bu pilin yaşlanma sürecini yavaşlatmaktadır. Üreticiler muhafaza sıcaklığı olarak 15°C'yi tavsiye etmektedirler. Ayrıca, pil bir yerde muhafaza edilmeden önce sadece kısmen şarj edilmelidir. Li-iyon pillerini uzun süre saklamak önerilmemektedir. Pil üreticileri, Li-iyon pillerinin özelliklerini geliştirmek amacıyla sürekli olarak araştırmalar yapmaktadırlar. Her 6 ayda bir yeni ve geliştirilmiş kimyasal kombinasyonlar denenmektedir [8].

2.3 Pil Geri Dönüşümü

Son yıllarda çevresel hassasiyet, giderek artmakta ve bireyler çevreye daha duyarlı hale gelmektedirler. Bunun bir sonucu olarak, pilleri de kapsayan atıkların bertaraf edilmesine veya değerlendirilmesine yönelik kanunlar yürürlüğe konulmaktadır. 1980'li yılların sonunda cıva, kadmiyum ve kurşun gibi ağır metallerin kullanımının sınırlandırılmasına ilişkin yasalar çıkartılmıştır. Bu ise üreticileri "yeşil pil" üretimi konusunda harekete geçirmiştir. Bu yasaların ilk sonucu olarak, 1990'lı yılların başından itibaren kuru pil pazarının neredeyse tamamı cıva kullanımından vazgeçmiştir. Günümüzde ise çevresel hassasiyetin son derece artması nedeniyle, ağır metal içerikleri düşük olsa bile her türden pilin toplanması ve geri dönüştürülmesi yoluna gidilmektedir [1].

Avrupa'da atık pillerin toplanması ve uygun şekilde bertaraf edilmesiyle ilgili ciddi çalışmalar yapılmakta ve çeşitli sivil toplum örgütleri kurulmaktadır. Cobat [19], AS Batteriretur [21], Inobat [22] bunlara örnek verilebilir.

1988 yılında kurulmuş, İtalyan kanunları ile yetkilendirilmiş bir konsorsiyum olan Cobat'ın görevi, bitmiş kurşun asit pilleri ve hurda kurşun toplanmasını ve bunların geri dönüştürülmesini organize etmektir. Cobat, 1990 yılında İtalyan Çevre Bakanlığı ve Sanayi Bakanlığı tarafından onaylanmış ve kanun ile 1991 yılının sonunda görevini ifa etmeye başlamıştır. Kâr amacı gütmeyen Cobat, tüm İtalya'da aşağıda maddeler halinde sunulan görevleri icra etmektedir:

1) Bitmiş kurşun-asit pilleri ve hurda kurşun toplanmasını ve depolanmasını organize eder.

2) Bahsedilen bu ürünler, geri dönüşüm amacıyla ulusal ya da yabancı sanayilere verilir.

3) Şayet atık geri dönüştürülemiyorsa ya da geri dönüştürülmesi kar sağlamıyorsa Cobat, en sıkı çevre şartnameleri ile uyum içinde bu atıkların bertaraf edilmesini temin eder.

4) Kurşun sistemlerinin daha gelişmiş geri dönüşümünü ve kullanımını teşvik eder [23].

Piller genel olarak ele alındıklarında, içinde kullanılan elektrolit, anot ve katot açısından büyük farklılıklar arz etmektedirler. Dolayısı ile farklı kimyasal kompozisyona sahip pilleri farklı prosesler ile işleme tabi tutmak zorunludur. Örneğin, lityum bazlı piller hidrometalürjik olarak geri kazanılabilirken cıva içeren pillerin pirometalürjik olarak geri kazanılması öngörülmektedir. Bu nedenle farklı kompozisyona sahip piller, geri dönüşüm adımında farklı proseslere tabi tutulmaktadırlar. Bu yüzden Avrupa'daki birçok ülkede birden fazla pil geri dönüşüm fabrikası bulunmaktadır. Bu tez çerçevesinde pil geri dönüşüm fabrikası olan Batrec'de staj ve araştırma yapılmış olup bununla ilgili kısa bir bilgi aşağıda sunulmuştur.

2.3.1 Batrec

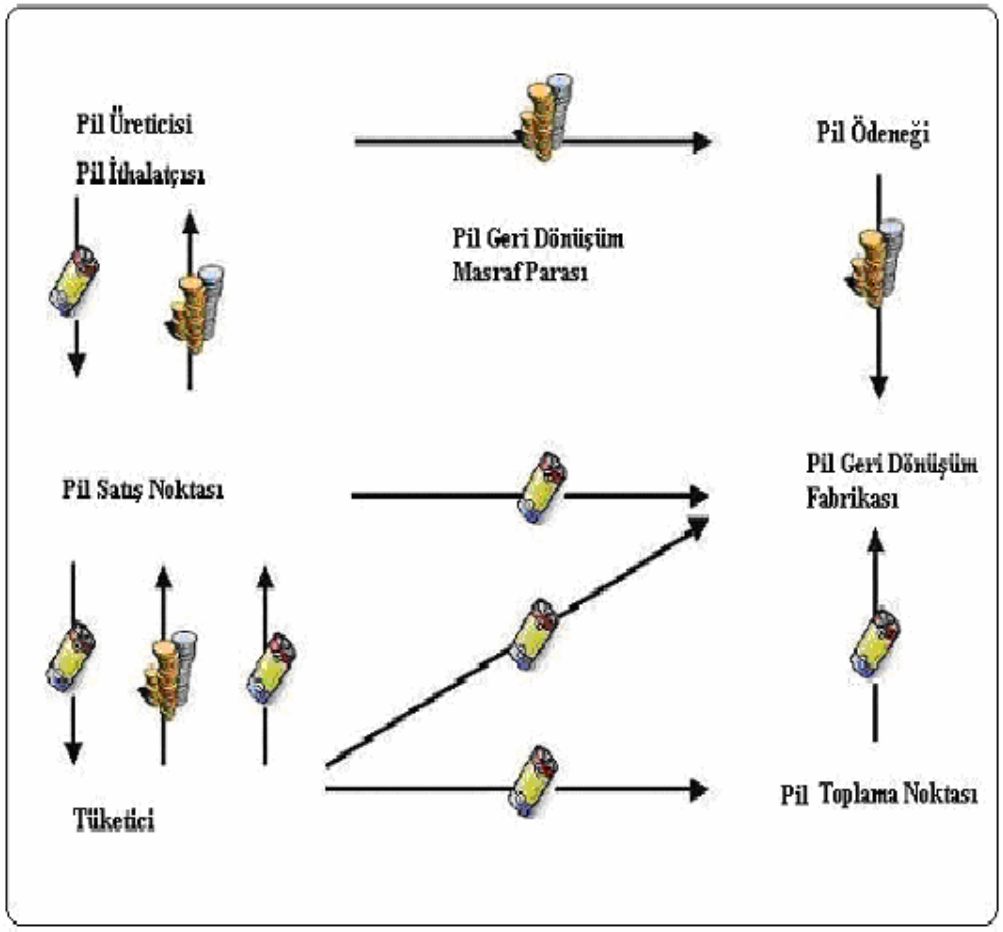
Batrec, 1989 yılında İsviçre'nin Bernese Oberland'a bağlı Wimmis kentinde kurulmuş ve 1992 yılında faaliyete geçmiş bir geri dönüşüm fabrikasıdır [24]. Bu pil geri dönüşüm fabrikası, kurşun asit (akümülatör) pilleri de dahil olmak üzere hemen her türlü pil atığını toplamakta; ancak toplanan pillerin tümünü kendi bünyesinde işlememektedir [25].

Atık piller Batrec'e, kar amacı gütmeyen bir kuruluş olan Inobat tarafından sevk edilmektedir. Inobat tarafından geliştirilen bir sisteme göre tüketici, daha pili satın alırken geri dönüşüm parasını peşinen ödemektedir. Bu geri dönüşüm parası 1 kg pil

başına 2,5$ civarındadır [26]. Şekil 2.2'de Inobat tarafından geliştirilen sistemin şematik gösterimi yer almaktadır.

2004 yılı itibariyle İsviçre'de yılda ortalama satılan 3800 ton pilin 2500 tonu geri toplanmakta (%66 civarında) ve geri dönüştürülmektedir. Böylece toplanan bu paralarla, atık pillerin geri dönüşümü garanti altına alınmaktadır. Bununla beraber Batrec, sadece İsviçre'deki değil, İsveç ve Hollanda gibi diğer Avrupa ülkelerinden de atık pil toplamakta ve bunları çevre dostu bir şekilde işleyerek ekonomiye kazandırmaktadır [28].

Piller Batrec'e karışık bir şekilde getirilmektedir. Atık piller ilk önce, çok farklı kimyasal yapılarda olduklarından elle seçme (klibaj-tavuklama) yöntemi ile birbirlerinden ayrılmaktadır.



Şekil 2.2: Inobat tarafından geliştirilen pil toplama sisteminin şematik gösterimi [27]

Şekil 2.3'te pillerin elle ayrıldığı pil ayıklama ünitesi yer almaktadır. Şekil 2.4'te ise cıva içeren atıkların ayıklandığı ünite gösterilmektedir.

Batrec yetkilileri; atık pilleri, kimyasal içeriklerine göre elle ayırmanın (klibaj) bazı Avrupa ülkelerinde uygulandığı gibi X-ışınları yardımı ile ayırmaktan daha etkin olduğunu savunmaktadır [28]. Batrec, Japonların atık pil geri dönüşümü için geliştirdiği ve tamamıyla pirometalürjik proseslere dayanan Sumimoto prosesinin modifiye edilmiş halini kullanmaktadır. Bu proses, cıvanın destile edilerek uzaklaştırıldığı, çinkonun toz halinde geri kazanıldığı ve ferro-manganez alaşımının üretildiği pirometalürjik işleme dayanmaktadır [29]. Uygulanan bu prosesin maliyetinin çok yüksek olmasına rağmen nikel kadmiyum (NiCd) pilleri hariç tüm taşınabilir pil türlerinin geri kazanımına cevap verebilecek potansiyele sahip bir prosestir [30].



Şekil 2.3: Pil ayıklama ünitesi (Logistic)



Şekil 2.4: Cıva içeren atıkların ayıklandığı ünite

Şekil 2.5'de Batrec'te geri dönüşümün gerçekleştirildiği ergitme fırını yer almaktadır.



Şekil 2.5: Ferro-manganez, çinko ve cıvanın geri kazanıldığı ergitme fırını

Şekil 2.6'da fabrika ana şeması yer almaktadır. Bu şemaya göre fabrika 5 kısımdan oluşmaktadır. Aşağıda her bir kısma ait kısa bir bilgi verilmektedir.

1.Kısım (Yakma): Bitmiş piller içeriklerine göre elle ayrıldıktan sonra ergitme fırınına beslenir. Piller 700^{o}C'de yakma işlemine tabi tutulmaktadır. Bu proses sonucu su ve cıva buharlaşır ve karbonize organik bileşiklerle (kağıt, plastik, karton v.s.) beraber son yakma sistemine (after-burner) taşınır. Burada gazlar 1000^{o}C'de yanar ve böylece dioksin ve furanlar parçalanır.

Atık gazlar, daha sonra atık gaz arıtma ünitesine beslenir.

2. Kısım (Atık gaz arıtma): Atık gaz temizleme ünitesinde, atık gazlar, sistem içerisinde sirküle olan su ile yıkanır ve 4^{o}C'ye soğutulur. Katı malzemeler yıkanarak ayrılır ve cıva metalik halde kondense edilerek geri kazanılır.

Elde edilen çamur daha sonra cıva destilasyon ünitesinde tekrar işleme sokulur.

3. Kısım (Metal geri kazanımı): Metalik bileşikler redüklenir ve 1500^{o}C'de endüksiyon fırınında ergitilir. Demir ve manganez eriyik içerisinde kalarak ferro-manganez alaşımını oluşturur. Bu esnada çinko, kadmiyum ve kurşun buharlaşır ve çinko kondansatöründe geri kazanılır.

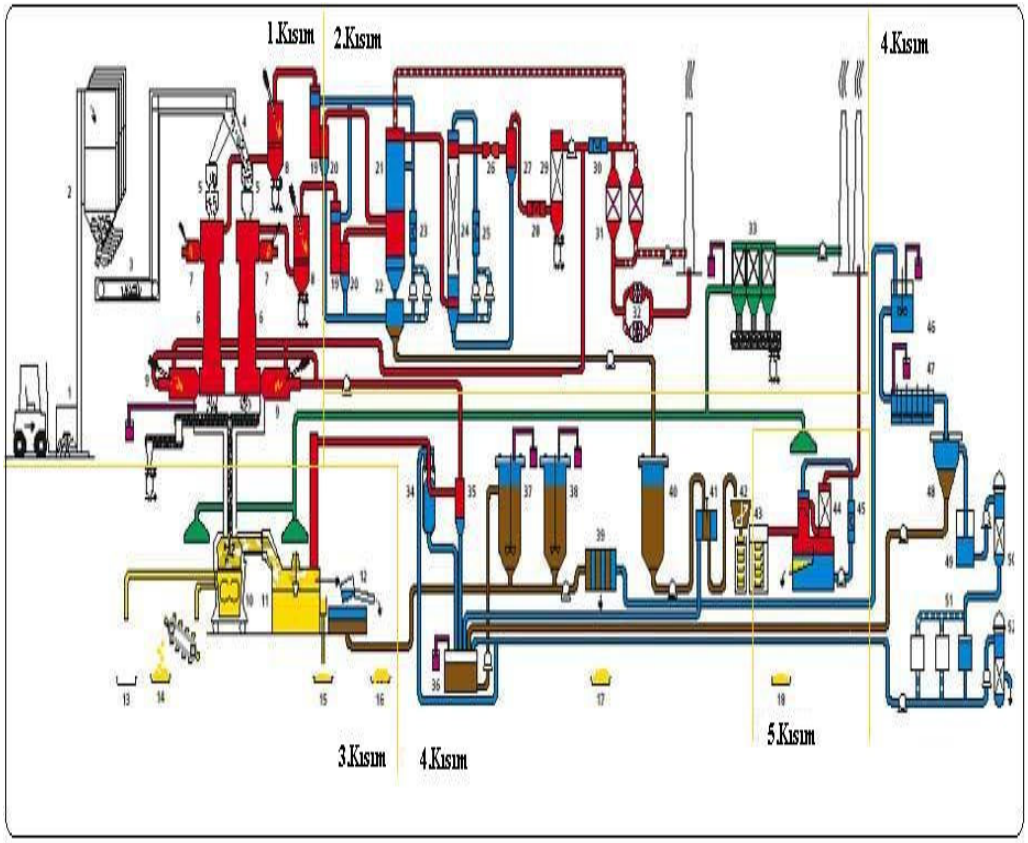
Çinko daha sonra kalıplara dökülür. Üretilen ferro-manganez ve cüruf her 4 saatte bir deşarj edilir. Yan ürün olarak elde edilen karbon monoksit, çinkonun kondense edilmesinden sonra yıkanır ve şaft fırınına yakıt olarak geri beslenir. Sonuç itibariyle, redüklenemeyen oksitler cürufta kalır.

4. Kısım (Atık su arıtma): Atık gaz işlemede oluşan atık su, filtre edilir ve siyanür, florür ve ağır metallerden temizlenir. Elde edilen katı malzeme tekrar yakma işlemine geri döndürülür ve arıtılmış atık su kanalizasyona verilir.

5. Kısım (Cıva destilasyonu): Bu ünitede cıva destilasyonu gerçekleştirilmektedir. Sıcaklığın 360^{o}C civarına getirilmesiyle atık içerisinde bulunan cıva buharlaştırılır ve daha sonra kondensasyon ünitesine aktarılıp saf cıva tekrar kondense edilerek geri kazanılır. Kondensasyon ünitesinde aktif karbon kullanılarak atık gaz içerinde bulunan eser miktardaki cıva dahi yakalanır. Destilasyon işlemi, süreksiz (batch) bir

proses olarak uygulanır ve de bu uygulama, çevreyi ve işçilerin sağlığını garanti eden tarzda icra edilir.

Elde edilen cıvanın safiyeti %99,995-99,9995 arasındadır. Destilasyon artığı tekrar işlenebilir ya da müşteriye geri verilebilir [26].



Şekil 2.6: Batrec tesisine ait üretim şeması

NiCd ve NiMH pilleri Almanya'da bulunan Batrec'in bir yan kuruluşu olan Accurec'e gönderilmektedir. Kurşun aküleri, İsviçre'deki başka bir kurşun üreticisine gönderilmektedir. Düğme piller gümüş içeriğinden dolayı ayrı bir şekilde işlenmektedir. Cıva, destilasyon ile uzaklaştırıldıktan sonra düğme piller Almanya'da bulunan gümüş fabrikasına gönderilmektedir. Batrec, gümüş üretmemektedir. Cıvayı uzaklaştırdıktan sonra kalan atığın gümüş içeriği düşük ise işleyici fabrikaya para ödenmekte; yüksek ise işleyici fabrikadan para alınmaktadır.

Batrec'de işlenen atıklar ve ürünler Tablo 2.4'de yer almaktadır. Şekil 2.7'de cıva destilasyon ünitesi yer almaktadır.

Batrec'te yürütülen prosesler sonucu oluşan katı atıklar ya da gazlar hiçbir surette çevreye verilmemektedir. Ayrıca son yıllarda lityum bazlı pillerin işlenmesine yönelik çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Şekil 2.9'da Batrec tarafından patenti alınmış, lityum pillerinin geri kazanımına yönelik olarak geliştirilmiş prosesin şematik gösterimi yer almaktadır.

Tablo 2.4: Batrec'te işlenen atıklar ve çıkan ürünler

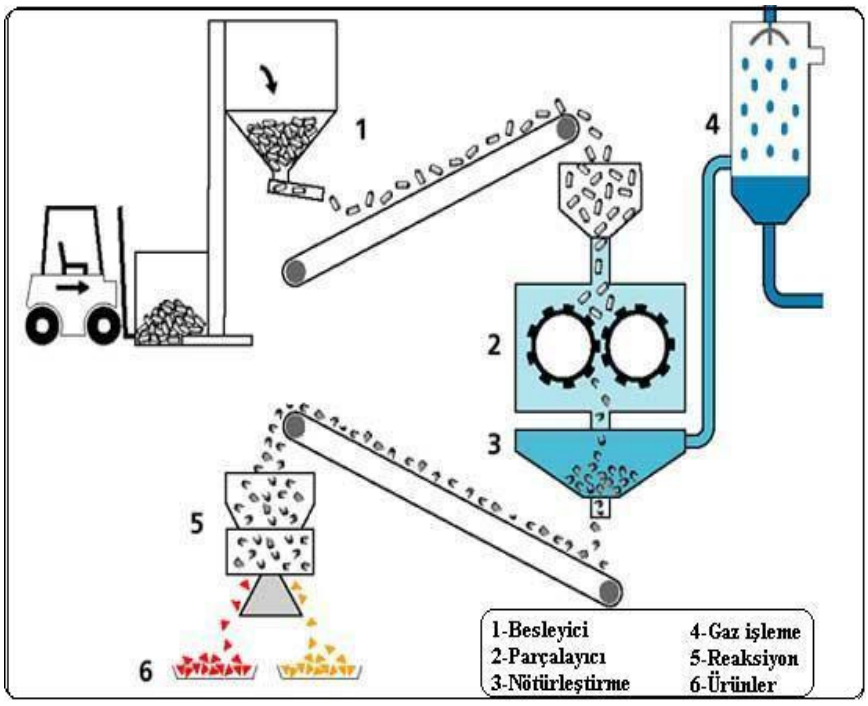
Atık Ürünler	Üretilen Ürünler
Çinko hava pilleri	Metalik Çinko
Alkali piller	Çinko oksit
Cıvalı düğme pilleri	Metalik cıva
Cıva içeren atık sular	Ferro-manganez alaşımı
Lityum bazlı piller	İnert cüruf
Tıbbi atıklar ve amalgam atıkları	Kobalt oksit tozu
İyon değiştirici reçineler	
Kırık ya da eski termometreler ve cıva atıkları	

Atık lityum bazlı piller, ilk olarak ön-ayırım işlemine tabi tutulur ve daha sonra kırıcıya beslenirler. Burada atık piller, atmosferi kontrol altında tutulabilen değirmenlerde kontrollü bir şekilde parçalanır. Öğütülmüş lityumlu ürün nötralize edilir. Böylelikle pil geri kazanım prosesi atmosferik kirlenme olmadan uygulanabilmektedir.

Nikel ve krom esaslı çelik, kobalt ve demir dışı metaller, manganez oksit ve plastik kısımlar çok adımlı ayırma ünitesinde birbirinden ayrılarak doğal hammadde çevrimine geri döndürülür. Bahsedilen prosesin patent hakkı Batrec tarafından alınmıştır. Şekil 2.8'de prosesin şematik gösterimi verilmektedir.



Şekil 2.7: Cıva destilasyon ünitesi



Şekil 2.8: Lityum pillerinin geri kazanımına yönelik olarak geliştirilmiş ve Batrec tarafından patenti alınmış prosesin şematik gösterimi [31]

Şekil 2.9'da lityum pillerinin prosesten önceki ve sonraki durumu yer almaktadır.



Şekil 2.9: Batrec tarafından patenti alınmış proses ile işlenen lityum pilleri ve bunlardan elde edilen ürünler [28]

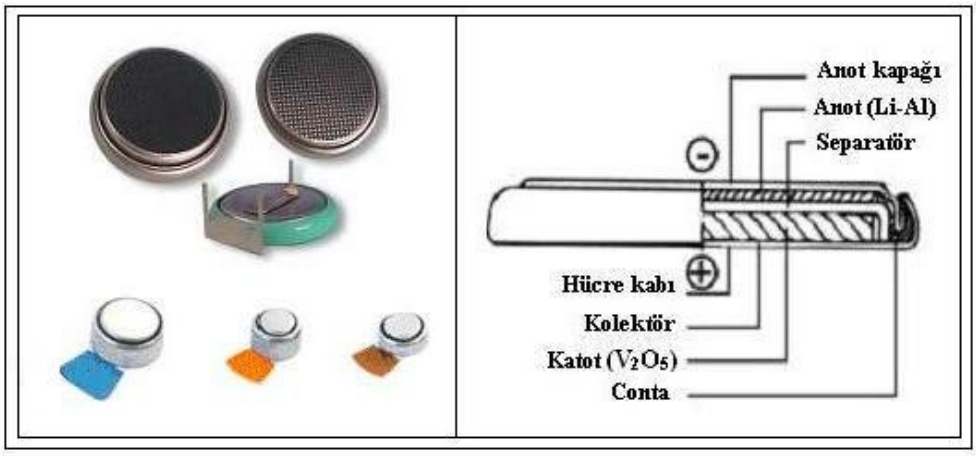
Bu proses sonucu saf ürün üretilememekte ve lityum tüm bu fraksiyonlar içinde dağılmış durumda bulunmaktadır. Ancak bu dezavantaja rağmen ürünler satılabilir kalitededir [28].

2.3.2 Bitmiş gümüş oksit düğme pillerinden gümüş geri kazanımı

Düğme pilleri, pil paketini küçültmek ve istif problemini çözmek amacıyla geliştirilmiş hücrelerdir. Bugün, bu minyatür hücreler, küçük bir pazar ile sınırlıdır. Düğme pillerin şarj olmayan versiyonları popülerliğini sürdürmektedir ve kol saatlerinde, işitme cihazlarında ve bellek yedekleme cihazlarında kullanılmaktadırlar.

Şarj olabilen düğme pillerin ana kullanım alanları, eski telsiz telefonlar, bio-medikal ve endüstriyel cihazlardır. Tasarımlarının küçük ve üretimlerinin ucuz olmasına rağmen bu piller çok hızlı şarj edildiklerinde şişmektedirler. Bu tip pillerde güvenlik çıkışı yoktur ve sadece 10-16 saat gibi uzun sürelerde şarj edilebilirler.

Şekil 2.10'da düğme pilleri ve iç yapısı görülmektedir.



Şekil 2.10: Düğme pilleri ve iç yapısı [8]

Bu tür gümüş oksit pillerinin değerlendirilmesine yönelik örnek bir çalışma Cambridge Üniversitesi'nde (University of Cambridge) gerçekleştirilmiştir. Hidrometalürjik esaslı olan bu çalışmada asidik liç, selektif çöktürme ve sementasyon tekniği ile atık gümüş pillerindeki gümüş ve cıva ayrı ayrı geri kazanılabilmektedir.

Deneysel çalışmada kullanılan pillere ait kimyasal bileşim Tablo 2.5'de yer almaktadır.

Tablo 2.5: Tipik gümüş oksit düğme pillerinin kimyasal kompozisyonu

Bileşim	**% Ağırlık**
Gümüş	27,07
Grafit	1,18
Çinko	7,03
Kadmiyum	< 0,01
Cıva	0,75
Kurşun	< 0,05
Potasyum Hidroksit	2,02

2.3.3 Bitmiş Lityum İyon İkincil Pillerinin Geri Kazanımına Yönelik Literatürde Önerilen Prosesler

Lee ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada; mekanik, hidrometalürjik işlem ve amorf sitrat nüveleme prosesi (amorphous citrate precursor process) ile bitmiş Li-iyon ikincil pillerinden lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) bileşiği elde edilmiştir. Pil kabından birim hücrenin ayrılması için termal ön işlemin yapılması gerekmektedir;

fakat bu işlem, plastik kutunun sertleşmesine ve metalik lityumun kısmen oksitlenmesine yol açmaktadır. Isıl işleme tabi tutulmuş piller daha sonra elektrot malzemelerin ayrılması için dilimlenerek parçalanmıştır. Kobalt ve lityumun çözünebilirliğini arttırmak amacıyla hidrojen peroksit ilavesiyle nitrik asit ortamı içerisinde çözümlendirme işlemi yapılmıştır. Amorf sitrat nüveleme prosesi, tam stokiyometri ve yüksek spesifik yüzey alanına sahip tozları sentezlemek amacıyla uygulanmıştır [33].

Bu uygulamada, öncelikle bitmiş lityum iyon ikincil pilleri 1 saat boyunca 100-150^{o}C sıcaklığında fırında ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu amaç için özel olarak tasarlanmış yüksek hızlı dilimleme makinesi ile numuneler parçalanmıştır. Ayrılan parçalar, 1-50 mm aralığına sınıflandırılmıştır. Daha sonra, bir fırın içinde iki aşamalı termal işlem gerçekleştirilmiş ve elektrot malzemeleri titreşimli elek ile akım toplayıcısından ayrılmıştır.

Daha sonra 500-900^{o}C sıcaklıkları aralığında 0,5-2 saat boyunca yakma işlemi yapılarak karbon ve bağlayıcılar giderilmiş ve böylelikle pilin katodik aktif kısmını teşkil eden lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) bileşiği elde edilmiştir. Bu işlemi takiben lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) bileşiği, sabit sıcaklık su banyosuna yerleştirilmiş bir reaktör içinde nitrik asit çözeltisinde çözümlendirme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin ardından elde edilen çözeltiye sitrik asitli amorf nüveleme metodu tatbik edilerek yüksek yüzey alanına sahip ve yüksek performanslı toz üretimi amaçlanmıştır.

Metal nitrat içeren liç çözeltisi ve sitrik asitten oluşan sulu karışım; amorf jel nüvesi hazırlamak amacıyla döner bir vakum kurutucu içinde işleme tabi tutulmuştur. Bu işlem, 65^{o}C sıcaklıkta 2 saat boyunca gerçekleştirilmiştir. Li/Co mol oranı 1,1 olacak şekilde orijinal liç çözeltisine, önceden hazırlanmış lityum nitrat ($LiNO_3$) çözeltisi ilave edilmiştir. Hazırlanan jel paslanmaz çelik potanın içine yerleştirilip 500-1000^{o}C sıcaklık aralığında 2 saat boyunca havada kalsine edilerek toz haline getirilmiştir.

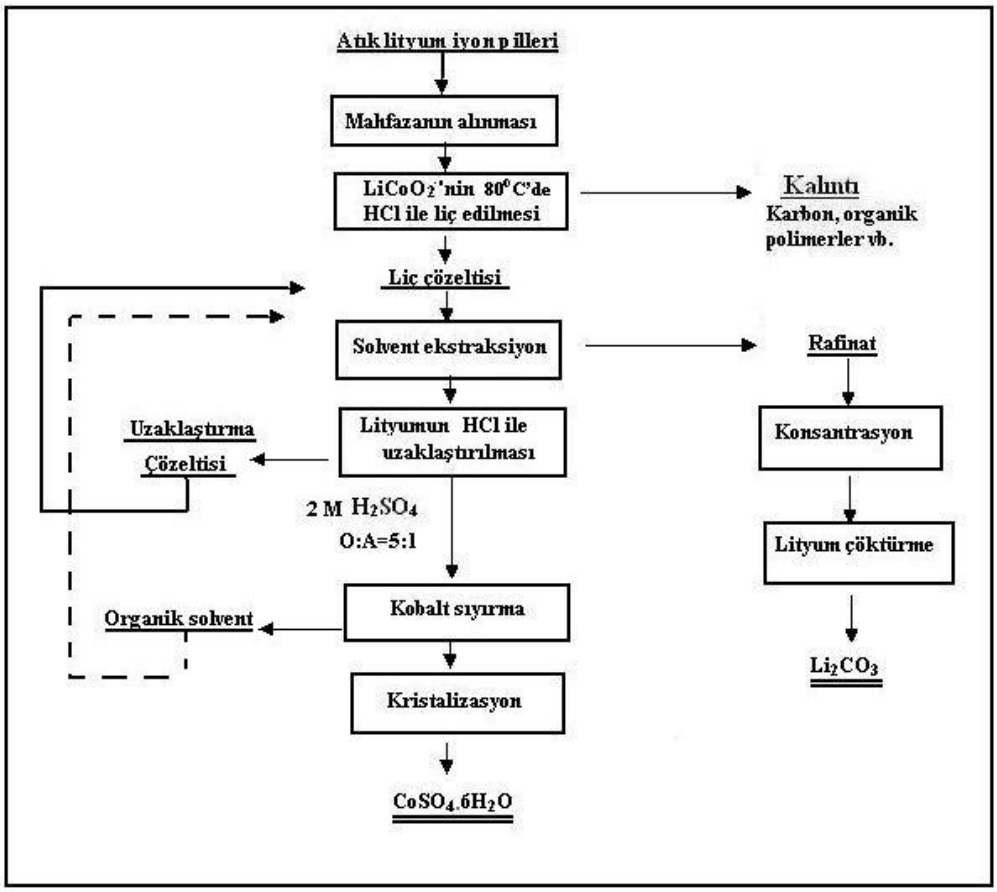
Lee ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve Li-iyon ikincil pillerinin geri kazanımını amaçlayan bu prosesin akım şeması Şekil 2.11'de verilmiştir.



Şekil 2.11: Lee ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve bitmiş Li-iyon ikincil pillerinin geri kazanımını amaçlayan prosesin akım şeması [34]

Zhang ve arkadaşları tarafından geliştirilen proseste, bitmiş piller önce ikiye parçalanmakta ve anot, katot ve elektrolitten oluşan iç kısım metalik muhafazadan ayrılmaktadır. Bu çalışmada liç verimini etkileyen çeşitli parametreler incelenmiştir. Kullanılan asit konsantrasyonu, sıcaklık, zaman ve katı/sıvı oranı ölçülen parametrelerdir. Liç işlemi tamamlandıktan sonra liç çözeltisi ve çözünmeyen kısım filtrasyon işlemi ile birbirinden ayrılmıştır. Çözeltideki kobalt ve lityum konsantrasyonları ICP (Inductively Coupling Plasma) ile ölçülmüştür. Çözeltideki kobaltın lityumdan ayrılmasını amaçlayan solvent ekstraksiyon deneylerinde, organik fazla sulu fazın birbiriyle karıştırılması santrifüjleme ile yapılmıştır. Karıştırma süresi 30 dakika olarak seçilmiştir. Çözeltinin pH değeri, doymuş sodyum

hidroksit çözeltisi ile istenilen seviyeye getirilmiştir. Lityum çöktürme deneyleri 96-100^{o}C sıcaklıkları arasında doymuş sodyum karbonat ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Uygulanan işlem detaylı olarak şöyledir: Liç işlemi için hidroklorik asit kullanılmıştır. 4M HCl, 80^{o}C, 1/10 katı/sıvı oranı ve 1 saat reaksiyon süresi tatbik edilerek, kobalt ve lityumun %99'dan yüksek bir verimle çözeltiye alınması sağlanmıştır. Daha sonra solvent ekstraksiyon ile kobalt, lityumdan ayrılmıştır. 0,9 M konsantrasyonunda PC-88A solventi kullanılarak kobaltın tamamına yakını geri kazanılmıştır. Artık çözeltide kalan lityum, sodyum karbonat ilavesi ile lityum karbonat şeklinde %80 verimle geri kazanılmıştır. Zhang ve arkadaşları tarafından geliştirilen bu prosesin akım şeması Şekil 2.12'de gösterilmektedir.



Şekil 2.12: Zhang ve arkadaşları tarafından önerilen bitmiş lityum iyon pillerinin geri kazanım proses akım şeması [35]

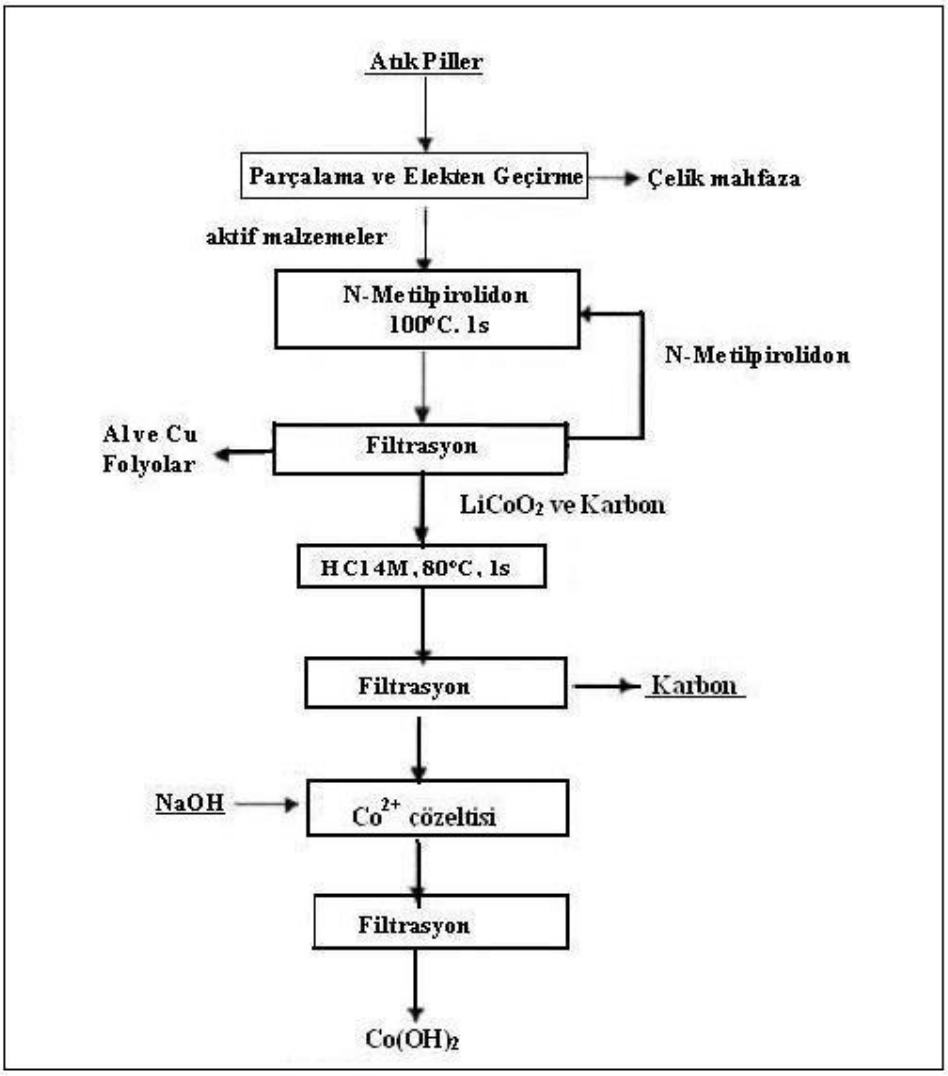
Contestabile ve arkadaşları tarafından geliştirilen bir diğer proseste ise; kompozisyonu belli, standardize edilmiş 18650 model silindirik şekilli bitmiş Li-iyon pilleri kullanılmıştır. Piller önce basitçe kesilerek içindeki aktif malzemeler

çıkartılmıştır. Kesme işlemi esnasında hücrenin kısa devre yapması sonucu fark edilir ölçüde ısınma hissedilmiştir. Endüstriyel uygulamalarda, alev ve patlamaların meydana gelmemesi için bu parçalama işleminin sıvı azot altında yapılması tavsiye edilmektedir. Aktif malzemeler, 1 saat boyunca N-metilpirolidon ile 100^{o}C'de muameleye tabi tutulmuştur. 200^{o}C civarında kaynama noktasına sahip bulunan N-metilpirolidon, elektrot filmlerini bir arada tutan organik bağlayıcıyı (PVDF: polivinildimetilfenol) çözme yeteneğine sahiptir. PVDF N-metilpirolidon ile çözeltiye alındıktan sonra pilin aktif malzemesi için altlık görevi gören bakır ve alüminyum metalik halde geri kazanılabilmiştir.

Çok küçük tane boyutundan (1 mikron mertebesinde) dolayı karbon ve lityum kobalt oksit bileşiğinin birbirinden ayrılması güçlük arz etmiştir. Bu ayırım, çözeltinin sürekli olarak bir kaptan diğerine boşaltılması (dekantasyon) ve ayrılan tozların su ile yıkanması ile gerçekleştirilmiştir. İşlemden çıkan N-metilpirolidon çözeltisi, yüksek çözme kabiliyetine sahip olduğu için tekrar PVDF'nin çözümlendirilmesinde kullanılabilir.

Uygulanan bu proseste lityum kobalt bileşiğini çözeltiye almak için 4M hidroklorik asit kullanılmıştır. Liç işlemi 1 saat boyunca 80^{o}C sıcaklıkta tatbik edilmiştir. Çözeltideki lityum ve kobalt konsantrasyonlarını ölçmek için ICP kullanılmıştır. Çözeltideki kobalt 4M sodyum hidroksit çözeltisinin ilave edilmesi ile kobalt hidroksit olarak geri kazanılmıştır. Kobalt hidroksidin çözünürlük sabiti 10^{-16} civarındadır, yani çökme işlemi pH=6'da başlamaktadır. Bu hassas pH aralığı endüstriyel ölçekte uygulama aşamasında pH sensörü yardımıyla kontrol edilmelidir.

Geri kazanılan kobalt hidroksit, 3 saat boyunca 450^{o}C'de ısıl işleme tabi tutularak kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) elde edilmiştir. Bu bileşik daha sonra stokiyometrik oranda lityum karbonat (Li_2CO_3) ile karıştırılmıştır. Bu karışım önce 400^{o}C'de 5 saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. Daha sonra homojenizasyon işlemi yapılmıştır. Bu işlemi takiben homojenize ürün 700^{o}C sıcaklıkta 20 saat boyunca tavlanarak lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) bileşiği üretilmiştir. Şekil 2.13'te Contestabile ve arkadaşları tarafından geliştirilen prosesin akım şeması yer almaktadır.



Şekil 2.13: Contestabile ve arkadaşları tarafından geliştirilen Li-iyon pillerinden metalik değerlerin geri kazanımına yönelik prosesin akım şeması [36]

Lupi ve arkadaşları, katot malzemesi olarak lityum-kobalt-nikel oksit içeren ($LiCo_xNi_{1-x}O_2$ $0<x<1$) bitmiş lityum iyon pillerinden elektrolitik olarak nikel kazanımı üzerine araştırma yapmışlardır. Bitmiş piller önce hidrojen peroksitli sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulmuştur.

Kobalt, elektroliz esnasında nikel ile beraber katotta toplandığı için kobalt ve nikelin elektrolizden önce birbirinden ayrılması şarttır. Çözeltideki kobalt, solventi kerosen olan Cyanex 272 ile organik faza alınarak nikelden ayrılmıştır. Geriye kalan çözeltideki nikel ise elektrolitik kazanım yolu ile metalik hale çevrilmiştir.

En iyi katodu belirlemek amacıyla 50g/l nikel içeren sentetik çözeltilerle elektroliz deneyleri yapılmıştır. Titanyum, alüminyum ve AISI 316L kalite çelikten yapılmış katotlar 25-50^{o}C aralığında, pH=4,2'de test edilmiştir. Sonuç olarak, AISI 316L kalite çelikten yapılmış katotlar en iyi elektroliz performansı vermiş ve deneyler bu katot malzemesi ise sürdürülmüştür. Çözeltiden nikelin %87'lik akım randımanı ile kazanılabilmesi için 250 A/m^2 akım yoğunluğu, 50^{o}C elektrolit sıcaklığı kullanılmış ve elektrolitin pH değeri 3-3,2 aralığında tutulmuştur. Elektrolit, 50g/l nikel, 20g/l borik asit içermektedir [37].

2.4 Ergimiş Tuz Elektrolizi İle Metal Oksitlerden Oksijenin Uzaklaştırılması

Metaller genellikle, kendi oksitlerinin indirgenmesi ile üretilmektedir. Bu indirgeme işlemi, farklı yöntemler ile yapılabilmekte ve hangi yöntemin kullanılacağını metal oksidin ve empürite oksitlerin kararlılıkları belirlemektedir [38].

Gümüş oksit [39], cıva oksit [38] gibi metal oksitler kararsız olduklarından düşük parçalanma sıcaklıklarında doğrudan ısıtma ile metale indirgenirler [40]. T1 grubu metallerin oksitleri (NiO, CoO, V_2O_5 vb.) karbonla redüklendiklerinde metal yerine doğrudan karbürlerini oluştururlar. Bu yüzden T1 grubu metallerin oksitleri[41] hidrojen ile redüklenirlerse metale dönüşürler [42].

En yaygın olarak kullanılan redüktan karbondur. Karbon ile redüksiyon ya doğrudan (elementel karbon ile) ya da dolaylı olarak (karbon monoksit ile) yapılmaktadır. Karbon ile teorik olarak tüm metal oksitleri redüklemek mümkündür. Ancak alüminyum ve alüminyumdan daha aktif metallerin redüksiyonu için çok yüksek sıcaklıklar (>3000^{o}C) gerekmektedir. Karbon ile redüksiyonda yüksek sıcaklık metalleri karbürlerini oluşturmaktadır. Bu denge durumları, karbonla yapılacak metal redüksiyonlarını sınırlayan temel etmenlerdir.

Karbonun redükleyemediği metal oksitlerin indirgenmesinde ya metalo-termik redüksiyon işlemleri ya da ergimiş tuz elektrolizi kullanılmaktadır. Termik prosesleri (alümina-termik, magnezyo-termik, kalsiyo-termik vb) [43] ve pidegon prosesi gibi yöntemler tipik metalo-termik redüksiyon prosesleridir. Alüminyum, alkali ve toprak alkali metallerin üretimi de genellikle ergimiş tuz elektrolizi ile yapılmaktadır [44].

Sulu çözeltilerde deşarj potansiyelleri mangandan (-1,18V) daha negatif olan metallerin çoğu ergimiş tuz elektrolizi ile üretilmektedir. Ancak ergimiş tuz elektrolizini sınırlayan bazı faktörler vardır . Bu elektroliz türünde oluşan ergimiş metalin ergime noktası oksidinin redüklenme sıcaklığından daha yüksek olması durumunda başarı sağlanamamaktadır. Bunun en tipik örneği titanyum metalürjisidir. Ti metali oksidinin redüksiyon sıcaklığından daha yüksek sıcaklıkta ergidiği için Ti metal üretimi [45], $TiCl_4$'ün magnezyo-termik redüksiyonu (Kroll Prosesi) ile üretilmektedir.

Titanyum metalinin üretimi amacıyla titanyum dioksit'in doğrudan elektrolizi ile metal elde edilmeye çalışılmış, ancak sonuçlar tatmin edici bulunmamıştır. Çünkü ürün, metal ve metal oksit arasındaki dengeden kaynaklanan fazla miktardaki oksijen ile kirlenmiştir.

Metalin ergime sıcaklığının kendi oksidinin ergime sıcaklığından yüksek olması durumunda, metal oksidin doğrudan indirgenebilmesi için ergimiş tuz elektrolizi olarak isimlendirilen uygulamanın değişik şartlarda icra edilmesi gerekmektedir.

Ergimiş tuz elektrolizi ile metal oksitlerden metal eldesine yönelik olan ve yukarıdaki paragrafta açıklanan dezavantajlı duruma sahip sistemler için geliştirilen proseslerden en yaygın kullanılanı Fray-Farthing-Chen (FFC) Cambridge [46] isimli prosestir [47]. 1997 senesinde geliştirilen prosesin ismi, araştırmacıların soy isimleri olan Fray, Farthing ve Chen'in ilk harflerinin ve de Cambridge Üniversite'sinin bir araya getirilmesiyle ortaya çıkmıştır. FFC Cambridge prosesinin geliştirilmesinde ilk önemli bulgu ergimiş kalsiyum klorür banyosunda katot olarak kullanılan TiO_2 tabakalarının redüklenmesinin tespitidir. Daha sonraki aşamalarda, poroz yapıdaki katı TiO_2 peletlerinin redüklenmesinin mümkün olduğu gösterilmiştir. Bu gelişmelerden sonra çeşitli metal oksitlerin elektro-deoksidasyonunu kapsayan laboratuar ve fizibilite çalışmaları yapılarak 1998'de ilgili prosesin patenti alınmıştır [48].

Bu proses ile yüksek ergime noktasına sahip geçiş metal oksitlerinin ve aktinitlerin elektro-redüksiyon ile metal haline dönüştürülebilecekleri belirtilmektedir. FFC Cambridge prosesi, geleneksel titanyum metalürjisine göre titanyum metalini daha düşük maliyetle ve çevreye daha az zararsız şekilde üretilebileceğini iddia

etmektedir. Halen bilimsel çevrelerde bu prosesin, ekstraktif metalürjinin temel proseslerini değiştirebilecek bir potansiyele sahip olup olmadığı tartışılmaktadır.

FFC Cambridge prosesinde uygulanan elektro-deoksidasyon işlemi ile klasik elektrolitik kazanım tekniği arasında benzerlikler bulunmaktadır. Bu iki teknik arasındaki temel benzerlik metalin katotta toplanmasıdır. Ancak klasik elektrolitik kazanım proseslerinde katotta biriktirilen metal iyon halinde çözeltide bulunur. Yine klasik anlamda ergimiş tuz elektrolizi ele alındığında, ergimiş tuz içerisinde çözünen metal oksidin redüksiyon elektrolizi ile katotta metal birikmesi meydana gelmektedir. FFC prosesinde ise metal, katoda metal oksit olarak asılmakta ve katottaki oksijen elektrolite geçirilerek anot vasıtasıyla sistemden uzaklaştırılmakta ve böylelikle metal eldesi mümkün olmaktadır [47]. Dolayısıyla FFC prosesini açıklayabilmek için klasik elektrolitik metal kazanım proseslerinde açıklanan termodinamik ilişkilerden daha ileri termodinamik incelenme yapılmalıdır.

2.5 Metal Oksitlerden Oksijen Gidermenin Termodinamik Yönden İncelenmesi

Oksijen, bir metal ile iki türlü etkileşime girmektedir. Bunlardan birincisi oksijenin metali yükseltgeyerek metal oksit meydana getirmesi, diğer bir değişle metal-oksit bileşiğinin oluşmasıdır. İkinci etkileşim ise oksijenin atomal halde metal içinde çözünmesidir. Bu ikinci hal metalürji işlemlerinde oksijen safsızlığı, iç oksidasyon, inklüzyon gibi terimlerle tariflenmektedir. Oksijenin, metal içinde atomal şeklinde çözünmesinde de aslında bir metal oksit bileşiği meydana gelmektedir. Çözünen oksijen miktarı tüm metali oksitleyecek miktardan az olduğundan veya ana metalin oksitlenme kabiliyeti olmadığından seyreltik olarak oluşan ana metal oksit veya diğer bir metal oksit ana yapı içinde dağılarak (yer alan veya arayer katı eriyiği şeklinde) safsızlık oluşturmaktadır.

FFC (Fray-Farthing-Chen) Cambridge prosesindeki elektrokimyasal olayı açıklamaya yönelik olarak yapılacak termodinamik incelemelerde esas alınması gereken etkileşim, oksijenin metalle kimyasal bileşik oluşturması şeklidir. Nitekim FFC prosesi oluşturulurken katot olarak asılan metal oksitten oksijenin bir ergimiş tuz ortamında nasıl giderilebileceği termodinamik yolla incelenmiştir.

FFC sisteminde meydana gelen oksijen giderme temel olarak de-oksidasyon işlemidir. Bir metalin de-okside edilebilmesi için oksijene karşı afinitesi daha yüksek bir metalin (örneğin Ca) kullanılması gerekmektedir [49]. Okabe ve arkadaşları, reaktif bir metal ile katı metal oksitlerden oksijenin giderilmesi ve bu sırada oluşan reaksiyonlar ile ilgili termodinamik incelemeler yapmışlardır [50].

Bir metal oksidin deokside edilebilmesi için meydana gelecek reaksiyonun oluşması, oksijene afinitesi bu metalden daha yüksek olan bir ortamın yaratılması gerekmektedir. Aşağıda verilen reaksiyon, bu durumu göstermektedir:

$$M(O) + R = RO + M \quad \textbf{(2.1)}$$

M(O), içinde oksijenin çözündüğü metali(M) temsil etmektedir; R: redüktan ve RO ise oksit ürünüdür.

Örneğin Ca metali kullanıldığında titanyum oksit (Ti(O)) aşağıdaki reaksiyon sonucu de-okside olmaktadır.

$$Ti(O) + Ca = CaO + Ti \quad \textbf{(2.2)}$$

Denge durumunda metal içinde çözünmüş O konsantrasyonunu [O] veren termodinamik eşitlik aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır:

$$[O] = (a_{CaO} / a_{Ca})(1/\gamma_o).\exp(\Delta G^o/RT) \quad \textbf{(2.3)}$$

ΔG^o, reaksiyonun standart serbest enerji değişimini, a_{CaO} ve a_{Ca}, sırasıyla kalsiyum oksit ve kalsiyumun aktivitelerini, γ_o ise metal içindeki oksijenin aktivite katsayısını temsil etmektedir. (2.3) eşitliğinden görüldüğü gibi sabit bir sıcaklıkta ulaşılabilecek oksijen konsantrasyonunun seviyesi a_{CaO} / a_{Ca} oranı ile doğru orantılıdır. Bu oran ne kadar küçük olursa deoksidasyon prosesi de o kadar verimli olmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda oluşan CaO, metal yüzeyinde birikmekte ve kalın bir tabaka oluşturmaktadır. Bu kalın tabaka, oksijenin redüktan metale doğru geçişini ve de redüktan metalin içe doğru difüzyonunu engellemektedir. Bunun sonucu olarak tabaka içinde a_{CaO} / a_{Ca} oranı aşırı yükselmektedir. Bu kinetik engel, aşağıdaki gibi açıklanabilmektedir:

TiO_2'nin kalsiyo-termik olarak redüklenmesi durumunda; 1000^oC sıcaklıkta termodinamik olarak ulaşılan oksijen içeriği 500ppm civarındadır, ancak engelleyici kinetik faktörler dolayısıyla pratik oksijen içeriği birkaç bin ppm civarındadır [47].

Yukarıdaki açıklamalar ışığında, kalsiyum metali ile yapılan herhangi bir deoksidasyon işleminin verimi reaksiyon ara yüzeyindeki a_{CaO} / a_{Ca} oranına bağlıdır. Ara yüzeydeki CaO'nun aktivitesini düşüren ve Ca'nın aktivitesini birim aktiviteye yükseltebilen proses şartları sağlanarak teorik dengeye yakın oksijen giderimi gerçekleştirilebilir.

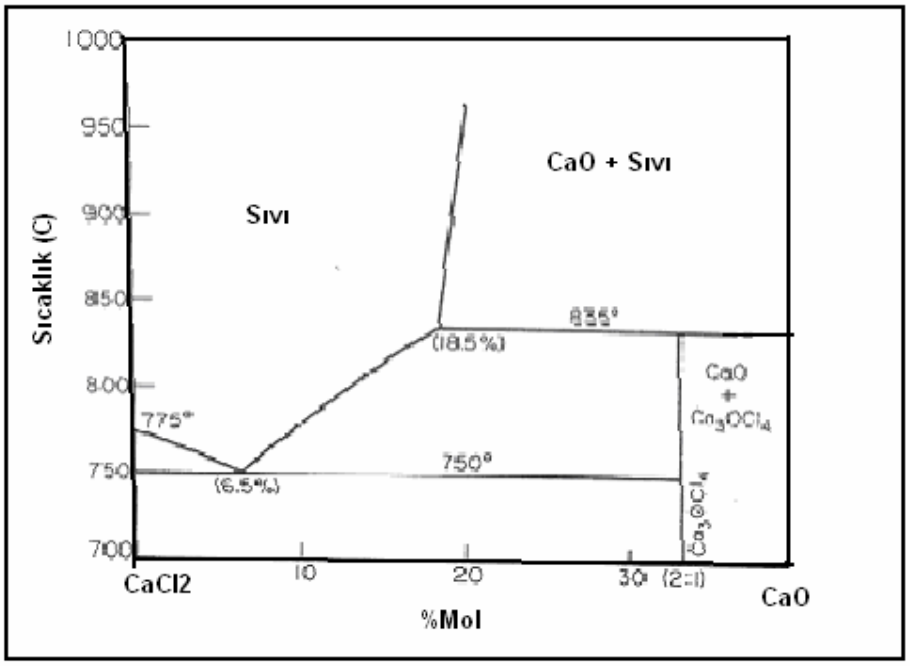
2.6 Ergimiş Tuz Ortamında Oksijen Giderme

Kalsiyo-termik olarak verimli bir oksijen giderme için gerekli olan düşük a_{CaO} / a_{Ca} oranı; hem kalsiyum oksidin (CaO) hem de kalsiyumum (Ca) çözünebildiği bir ortam içinde sağlanabilir. Kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ve baryum klorür ($BaCl_2$)gibi toprak alkali metal klorürleri [51] ergimiş durumda kendi oksitlerini yüksek oranda çözebilme özelliğine sahiptirler [52].

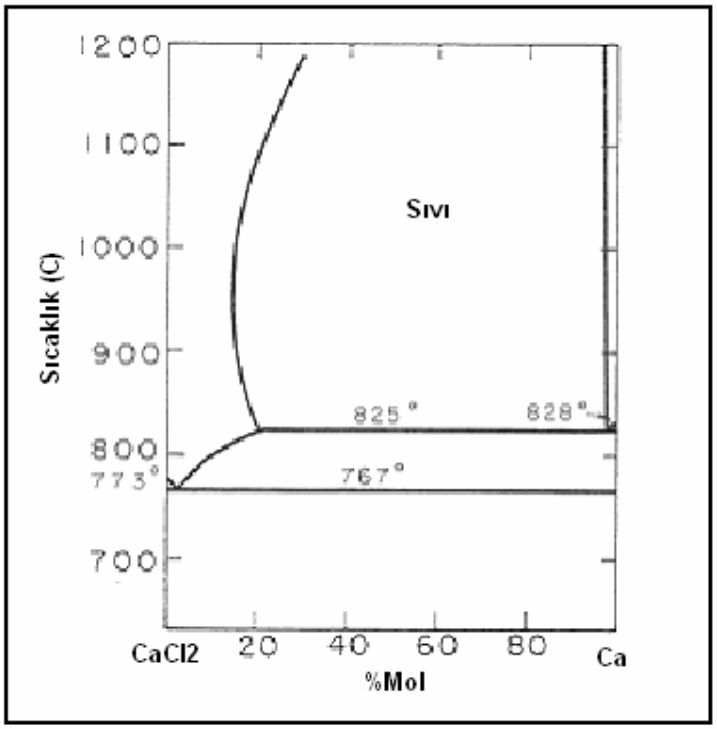
Şekil 2.14'te $CaCl_2$-CaO 'ya ait faz diyagramı, Şekil 2.15'de ise $CaCl_2$-Ca'ya ait faz diyagramı yer almaktadır. İlgili şekillerden görüleceği üzere, ergimiş kalsiyum klorür[53], 900^oC'de [54] %20 mol CaO [55]ve %2-4 mol civarında Ca [56] çözebilmektedir [57].

Ergimiş tuz banyosu şeklinde oluşturulan kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ortamında deoksidasyon işlemi gerçekleştirildiğinde, oluşan reaksiyon ürünü kalsiyum oksit (CaO) ergimiş tuz içerisinde çözünmekte [58] ve bu da reaksiyon ara yüzeyindeki kalsiyum oksidin aktivitesini düşürmektedir ($a_{CaO}< 1$) ve böylelikle atomal oksijenin ve kalsiyum metalinin (Ca) karşılıklı difüzyonunu önleyen bu engel ortadan kalkmaktadır [59].

Diğer taraftan metalik kalsiyumun da ergimiş tuz ortamında çözünürlüğü olduğundan zamanla doymuşluğa ulaşmakta ve a_{Ca} =1 olmaktadır. Bu durumda a_{CaO} / a_{Ca} oranı 1'den çok küçük kılınması ve deoksidasyon reaksiyonunun daha verimli gerçekleşmesi mümkün olmaktadır.

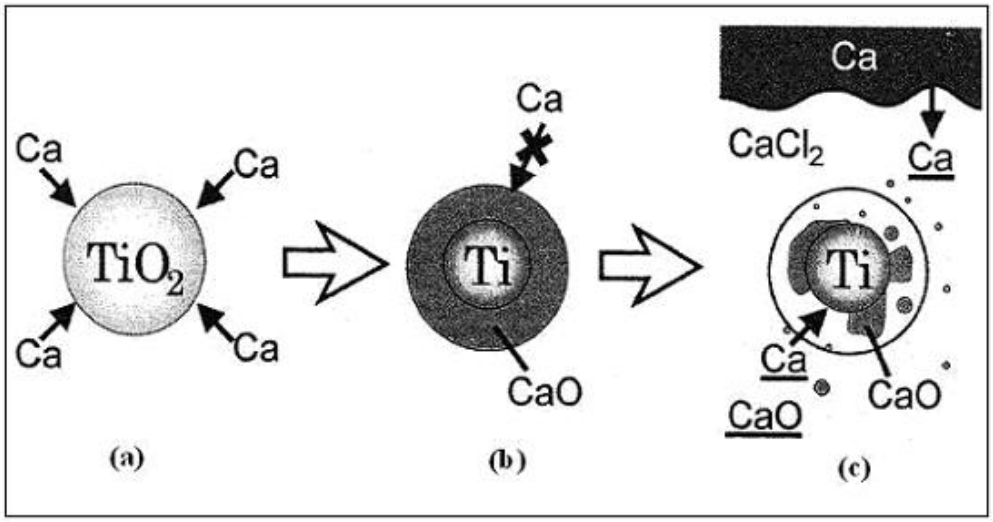


Şekil 2.14: $CaCl_2$-CaO 'ya ait faz diyagramı,



Şekil 2.15: $CaCl_2$-Ca'ya ait faz diyagramı

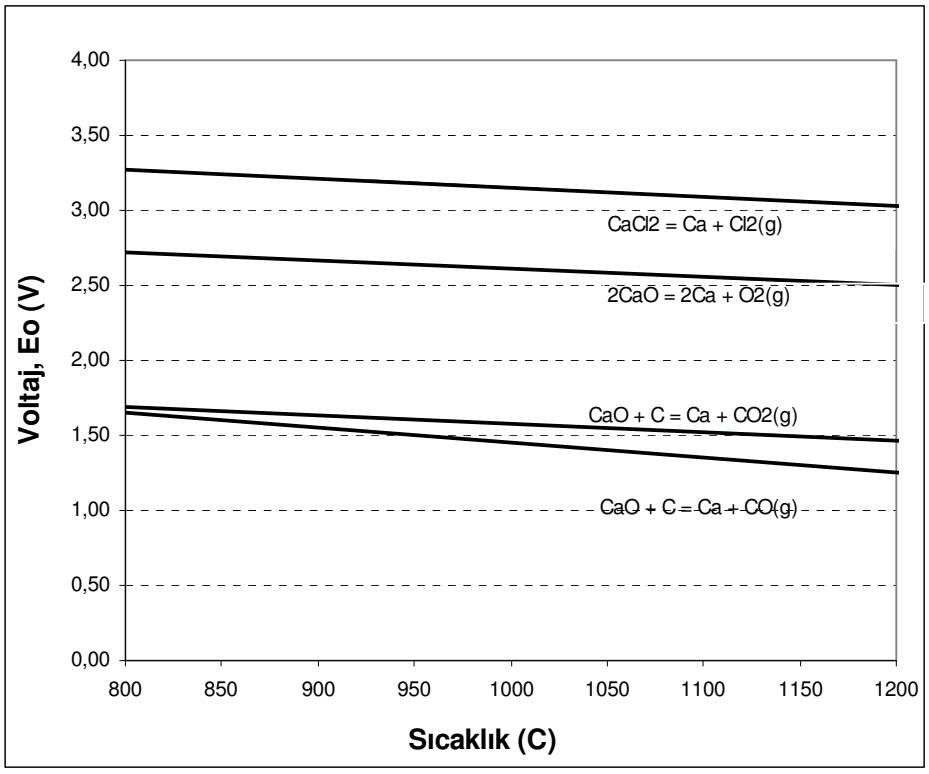
TiO_2'nin kalsiyo-termik olarak redüksiyonu Şekil 2.16'da şematik olarak gösterilmektedir [60].



Şekil 2.16: TiO_2'nin kalsiyo-termik redüksiyon mekanizmaları (a) Ca ve TiO_2 arasındaki direkt reaksiyon, (b) CaO tabakasının oluşması ve deoksidasyonun engellenmesi (c) $CaCl_2$ eriyiği içerisinde deoksidasyon reaksiyonu [60].

Ergimiş kalsiyum klorür tuzu içerisinde yapılan deoksidasyon işlemini sınırlayan diğer bir faktör ise ergimiş kalsiyum klorürün kalsiyum oksitçe doymasıdır. Çalışma sıcaklığında eğer gerekli tedbirler alınmazsa CaO doymuşluğundan dolayı banyo, deoksidasyonda sürekli açığa çıkan CaO'yu tekrar çözemediğinden yeniden reaksiyon kilitlenmesi meydana gelecektir. Bu nedenle ergimiş $CaCl_2$ içerisinde çözünen CaO'nun sürekli giderilmesi gerekmektedir. Bu da ergimiş tuz banyosunda elektrokimyasal bir işlemi yani ergimiş tuz elektrolizinin uygulanmasını zorunlu kılmaktadır. Nitekim Suzuki ve arkadaşları, ergimiş kalsiyum klorür ortamında titanyum-oksijen sisteminin deoksijenasyon/deoksidasyon mekanizmalarını[60] kimyasal ve elektrokimyasal olarak etüt etmişlerdir [61].

Kalsiyum klorür, FFC Cambridge prosesinde elektrolit olarak kullanılmaktadır. Ancak bu tuz, son derece nem çekici olduğu için elektrolizden önce bir miktar kalsiyum oksidi bünyesinde barındırır. Şekil 2.17'de sıcaklığa bağlı olarak CaO ve $CaCl_2$'nin parçalanma reaksiyonları ve C ile yaptığı reaksiyonların elektrokimyasal potansiyelleri yer almaktadır. Şekilden görüldüğü üzere kalsiyum oksidin parçalanma voltajı kalsiyum klorürünkinden daha düşüktür. Ayrıca geleneksel karbon anotlar kullanıldığında kalsiyumun parçalanması için gereken voltaj, yaklaşık 1,0 V kadar düşmektedir.



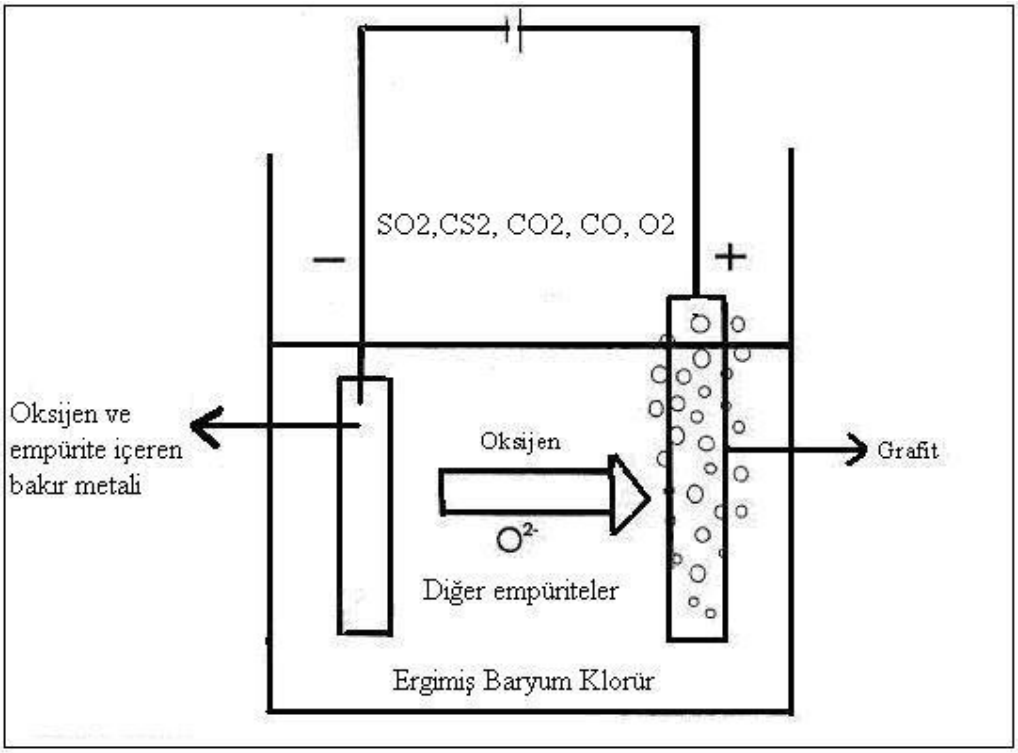
Şekil 2.17: Sıcaklığa bağlı olarak CaO ve $CaCl_2$'nin parçalanma reaksiyonları ve C ile yaptığı reaksiyonların elektrokimyasal potansiyelleri [45]

Karbon anot kullanılması durumunda standart FFC Cambridge prosesinde tatbik edilen voltaj($\sim 3,0\,V$) ile kalsiyum metalinin teşekkülü muhtemeldir. Bu oluşan metalik kalsiyum, kalsiyum klorür ortamı içinde çözünerek metal oksit ile kalsiyotermik olarak reaksiyona girebilir. Ayrıca kalsiyum oksidin sistemde bulunması klor gazı oluşumunu engellemektedir. Çünkü kalsiyum oksidin dekompozisyonu sonucu açığa çıkan oksijenin oluşumu, klor gazı oluşumundan termodinamik olarak daha önceliklidir.

2.7 Katı Haldeki Metal Oksitlerden Oksijenin Giderilmesi

Bir metal bileşiğinin sulu çözeltilerden ya da ergimiş tuz çözeltisinden elektroliz ile kazanımı bir asırdan fazla bir süreden beri bilinmektedir. Elektroliz işleminde, metal katotta toplanırken diğer bileşen ise çoğu zaman gaz olarak anottan açığa çıkmaktadır. 1960 yılında Ward ve Hoar ilk olarak oksijen gibi ametalik empüritelerin katodik saflaştırma tekniği ile metalden uzaklaştırılabileceğini göstermişlerdir [62]. Bu araştırmacılar, elektrokimyasal olarak ergimiş bakırda

çözünmüş olan oksijen, kükürt, selenyum ve tellürü başarıyla uzaklaştırmışlardır. Bu uygulamada ergimiş baryum klorür elektrolit ve karbon anot olarak kullanılmıştır. Oksijeni ve diğer empüriteleri katottan uzaklaştırmak için hücreye $BaCl_2$'nin parçalanma voltajının üzerinde bir voltaj uygulanmıştır. Bu katodik saflaştırma prosesine ait şema Şekil 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2.18: Katodik saflaştırma prosesi ile bakırın rafinasyonu

Uygulanan potansiyelde bakır katot üzerinde toplanan baryum metali ile oksijen arasındaki kimyasal reaksiyon, oksijenin giderilme mekanizması olarak kabul edilmiştir. Toplam hücre reaksiyonu aşağıda verilmiştir:

$$Cu_2X + BaCl_2 = 2\,Cu + BaX + Cl_2(g) \qquad \textbf{(2.4)}$$

Burada X; O, S, Se ya da Te'yi temsil etmektedir.

Chen ve Fray [63]; oksijen, selenyum ve tellür ile kirlenmiş ergimiş bakır ile benzer deneyler yapmışlardır. Uygulanan voltaj, Ward ve Hoar'ın yaptıklarının aksine $CaCl_2$ ve $BaCl_2$'nin parçalanma voltajının altında tutulmuştur, ama yine de ergimiş bakırdan oksijenin uzaklaştırılmasını başarı ile gerçekleştirebilmişlerdir.

Deoksijenasyon elektrot potansiyeli sonuçlarına ve diğer gözlemlerine dayanarak bakır katot üzerinde kalsiyum ya da baryumun elektrokimyasal üretimi ve bunların oksijen ile olan kimyasal reaksiyonunun deoksijenasyon için gerekli olmadığı sonucuna varmışlardır. Empürite elementleri uzaklaştırmanın, katodik iyonizasyon ve daha sonra anotta deşarj olma yoluyla gerçekleşebileceğini göstermişlerdir. İlgili reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.

$X + 2e^- = X^{2-}$ (Katot reaksiyonu) **(2.5)**

$X^{2-} = X + 2e^-$ (Anot reaksiyonu) **(2.6)**

Burada X; O, S, Se ya da Te'ü temsil etmektedir.

Elektronik uygulamalar ve özellikle yüksek performans gerektiren iletişim cihazlarının üretimi için yüksek safiyetteki metaller kullanılmaktadır. Örneğin, Kroll prosesi ile üretilmiş titanyum metali, birkaç yüz ppm çözünmüş oksijen içermektedir ve bu nedenle bu tür uygulamalar için saflaştırma kaçınılmazdır. Titanyumdan oksijenin giderilmesi, titanyumun oksijene olan yüksek afinitesinden dolayı çok zordur. Okabe ve arkadaşları, titanyum [64] ve titanyum alüminattan [65] oksijenin uzaklaştırılmasıyla ilgili birçok metot geliştirmişlerdir [66]. Bu teknikler temel olarak 1000-1200^oC sıcaklıklarında kalsiyuma doymuş kalsiyum klorür eriyiği içinde oksijenin kalsiyum ile olan kimyasal reaksiyonuna dayanmaktadır. Bu araştırmacılar, kalsiyum halidli deoksidasyon adı verilen bir metot ile titanyum içindeki oksijen miktarını 20 ppm'e kadar indirmeyi başarmışlardır Daha sonra aynı araştırma grubu, elektrokimyayı kullanarak kalsiyum halidli deoksidasyon metodunu modifiye etmişlerdir [67]. Bu elektrokimyasal deoksidasyon metodunda hücre tasarımı, yukarıda bahsedilen katodik saflaştırma tekniğindekinin aynısıdır. Bu hücrede saflaştırılacak olan metal, katodu; grafit, anodu ve ergimiş kalsiyum klorür ise elektroliti oluşturmaktadır. Deoksidasyon için gerekli metalik kalsiyum, Ward ve Hoar'ın geliştirdiği bakırın katodik saflaştırma prosesinde olduğu gibi, kalsiyum oksit içeren ergimiş kalsiyum klorür banyosunun elektroliz edilmesi ile üretilmiştir [62]. Bu şekilde katot üzerinde birim aktivitede üretilen kalsiyum, CaO verecek şekilde oksijen ile reaksiyona girer. CaO, eriyik içerisinde çözünür ve daha sonra elektroliz ile tekrar kalsiyum metali haline döner. Bu metot ile Okabe ve arkadaşları,

titanyum içindeki oksijen miktarını yaklaşık 10 ppm'ye kadar indirmeyi başarmışlardır. Teşekkül eden reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:

$$O(\text{Ti içinde}) + Ca(\text{banyo içinde}) = O^{2-}(\text{banyo içinde}) + Ca^{2+}(\text{banyo içinde}) + Ti \quad \textbf{(2.7)}$$

$$Ca^{2+}(\text{banyo içinde}) + 2e^{-} = Ca \text{ (Ti katot üzerinde, banyoda)} \quad \textbf{(2.8)}$$

$$O(\text{Ti içinde}) + 2e^{-} = O^{2-}(\text{banyo içinde}) + Ti \quad \text{(katot reaksiyonu)} \quad \textbf{(2.9)}$$

$$O^{2-}(\text{banyo içinde}) + C \text{ (anot)} = CO(g) + 2e^{-} \quad \text{(anot reaksiyonu)} \quad \textbf{(2.10)}$$

$$O(\text{Ti içinde}) + C \text{ (anot)} = CO(g) + Ti \quad \text{(net reaksiyon)} \quad \textbf{(2.11)}$$

Kalsiyum halidli elektro-deoksidasyon metodu, katı yitriyum ve nadir toprak metallerinden oksijeni uzaklaştırmada da kullanılmıştır. Uygulanan birkaç saatlik elektroliz ile 5700 ppm oksijen içeren yitriyum [68] ve 2000 ppm'den fazla oksijen içeren nadir toprak metallerindeki (La, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Er) [69] oksijen seviyesi toplam 100 ppm'nin altına indirilmiştir [70].

Bu kalsiyum halidli elektro-deoksidasyon metodunun aynı tuzla yapılan ancak elektroliz içermeyen deoksidasyon metoduna göre bir takım üstünlükleri bulunmaktadır. İlkin, banyoya deoksidan olarak metalik kalsiyum ilave etmeye gerek yoktur. İkinci olarak; CaO, kalsiyum klorür içerisinde çözündüğü ve elektrolize maruz kaldığı için eriyikteki aktivitesi çok düşük seviyelerde tutulabilmektedir. Diğer bir üstünlük ise kalsiyum elektroliz ile üretildiği için safsızlık içermemektedir. Kalsiyum halidli elektro-deoksidasyon metodu, incelendiğinde deoksidasyonu gerçekleştiren ve katot üzerinde oluşan kalsiyum metali bir katalizör gibi davranmaktadır. Dolayısıyla prosesi tanımlayan toplam reaksiyonda kalsiyum reaktan olarak gösterilmemektedir.

Okabe ve arkadaşları [67], elektroliz destekli bu de-oksidasyon işlemini 950^{o}C sıcaklığında kalsiyum klorürün parçalanma potansiyeli (3220 mV)'den 720 mV daha düşük bir değer olan 2500 mV'de gerçekleşebileceğini göstermişlerdir. Bu hücre potansiyeli kalsiyum halidli elektro-deoksidasyon prosesinde kalsiyum klorürün değil kalsiyum oksidin (950^{o}C'de E_o=2600 mV) parçalandığını göstermiştir.

Chen ve Fray de kalsiyum klorür eriyiğinde Ti(O)x'in kısmi de-oksijenasyonunun 950 ^{o}C'de, 2,5 V'de bile başarılabileceğini bildirmişlerdir [71]. Chen ve Fray, oksijen, kükürt ve tellür ile kirlenmiş ergimiş bakırın katodik saflaştırılmasında benzer gözlemlerde bulunmuşlar ve oksijenin (Se veya Te) giderilmesinin oksijenin kendi katodik iyonizasyonu ile gerçekleştiği sonucuna varmışlardır [63]. Böylece, benzer mekanizma kalsiyum halidli elektro-deoksidasyon prosesindeki titanyum metalinin deoksijenasyon durumu için de geçerli olabilmektedir. (2.11) eşitliği katodik iyonizasyonu, oksijen giderme mekanizması olarak göstermektedir ki, bu da bu gözlemi desteklemektedir. FFC (The Fray Farthing Chen) araştırma grubu tarafından bildirilen TiO_2'nin elektrokimyasal redüksiyonu ile metal-oksijen katı çözeltilerinin deoksijenasyonu arasında çok yakın benzerlik gözden kaçmamaktadır. Tek fark, sistemdeki oksijenin kimyasal durumunun bu iki proseste farklı olmasıdır.

Elektriksel potansiyelin, oksijen gidermede her iki proses için itici güç olduğu kabul edilirse; bu reaksiyonlar için gerekli potansiyellerin büyüklüğü metal-oksijen katı çözelti oluşumu ele alınarak elde edilebilir. $Ti(O)_x$ durumu etüt edilirse,

$$Ti + x/2\ O_2 = Ti(O)_x \qquad \textbf{(2.12)}$$

$$E = E^{o} - RT/n.F.\ln(a_{Ti(O)x} / p_{O2}{}^{x/2}) \qquad \textbf{(2.13)}$$

olduğu görülmektedir. Burada E, Ti(O)'nun oluşum potansiyeli, E^{o} oluşum reaksiyonunun standart potansiyeli; R, gaz sabiti; T, sıcaklık(K); $a_{Ti(O)}$, oksijenin Ti(O) içerisindeki aktivitesi; p_{O2}, oksijenin denge kısmi basıncı; n ise reaksiyonda yer alan elektronların sayısıdır.

(2.13) eşitliğinden görüleceği üzere $a_{Ti(O)x}$, artarken E artmaktadır. Bu, oksijenin azalması ile $Ti(O)_x$'in ayrışması için daha fazla enerjiye ihtiyaç olduğu manasına gelmektedir. Böylece, katı çözelti içindeki oksijenin redüksiyon potansiyeli, oksijenin aktivitesi azalırken daha çok katodik olur. Başka bir deyişle, elektro-deoksidasyon metodu ile metal-oksijen katı çözeltilerinden oksijenin çok düşük seviyelere kadar indirilmesi için daha fazla bir enerjinin harcanması gerekmektedir. Oksijenin iyonizasyonu ve böylece TiO_2'nin elektro-deoksidasyonunun, katı çözeltininkinden [$Ti(O)_x$], daha düşük katodik potansiyellerde gerçekleşeceği açıktır. Sabit akımda titanyum dioksidin elektro-deoksidasyonu, sistemdeki alt-oksitlerin

varlığından dolayı sabit voltaj adımları ile gerçekleşir. Elektro-deoksijenasyon, metal içindeki oksijenin aktivitesine bağlı olarak çeşitli potansiyel aralığında cereyan etmektedir.

2.8 FFC (Fray Farthing Chen) Cambridge Prosesi

FFC Cambridge prosesi, yüksek sıcaklıkta yapılan bir ergimiş tuz elektrolizi prosesidir [46]. Bu proses için alınan patente göre oksit, sülfür, karbür ya da nitrür bileşiklerinden hareketle Ti, Si, Ge, Zr, Hf, Sm, U, Al, Nd, Mo, Cr [72] , Nb metallerini ya da bu metallerin alaşımlarını bu yöntemle üretmek mümkün olmaktadır [48]. FFC Cambridge prosesi ile ilgili olarak yapılmış yayın ve çalışmaların çoğu titanyum dioksidin deoksidasyonu ile ilgili olmuştur. Bu nedenle ilgili prosesin incelenmesi Ti metali göz önüne alınarak yapılmıştır.

FFC Cambridge prosesinde, titanyum dioksit katot; grafit anot [71] ve ergime noktası 775^{o}C olan kalsiyum klorür elektrolit olarak kullanılmış ve çalışma sıcaklığı 900-950^{o}C olarak seçilmiştir. Elektroliz süresince katottaki katı TiO_2 içindeki oksijen elektron kaybetmekte ve oksijen iyonlarına dönüşmektedir. Yüksek sıcaklık ve uygulanan elektrik potansiyelinin etkisi altında katodu terk eden oksijen iyonları ergimiş elektrolit vasıtasıyla grafit anoda doğru hareket eder. Bu iyonlar grafit anotta deşarj olmakta ve karbon monoksit ya da karbon dioksit gazları teşekkül etmektedir. Basitleştirilmiş elektrot reaksiyonları aşağıda verilmiştir.

Katot: $TiO_2 + 4e^- = Ti + 2O^{2-}$ **(2.14)**

Anot: $C + 2O^{2-} = CO_2 + 4e^-$ **(2.15)**

Net reaksiyon: $TiO_2 + C = Ti + CO_2$ **(2.16)**

İnert anot kullanılırsa, anotta sadece oksijen gazı ortaya çıkacaktır. Bu durumda hücredeki toplam reaksiyon aşağıdaki şekilde olacaktır.

$TiO_2 = Ti + O_2$ **(2.17)**

Al, B, Cr, Co, Fe, V, Nd, Nb, Zr, U, Hf, Ce, Ge, Si, Mn ve Ni gibi metal oksitlerinin [47] tek tek ya da karışımı ile hazırlanan sinterlenmiş peletler üzerindeki çalışmalar ve araştırmalar laboratuar ölçeğinde devam etmektedir [73]. Bu proseste oksijenin giderilme verimi, uygulanan potansiyele ve elektrolizin süresine bağlıdır. Elektroliz şartlarını ayarlayarak çok düşük oksijen seviyelerine ulaşmak mümkün olabilmektedir. Elektro-deoksijenasyon metoduyla, titanyum metali üzerindeki Ti(O) tabakasından (the alpha case) oksijen başarılı bir şekilde uzaklaştırılabilmektedir [71].

2.8.1 FFC Cambridge Prosesi'ndeki Elektro-Deoksidasyon Mekanizması

Deoksidasyon prosesinde meydana gelen elektrokimyasal olayları açıklamak amacıyla Chen ve Fray 800-900^{o}C sıcaklıkları arasında ergimiş kalsiyum klorür ortamı içinde katot malzemesi olarak oksit kaplı titanyum folyo kullanmışlar ve bu sistemde çevrimli voltametrik (cyclic voltametric) deneyler yapmışlardır [74]. Voltametrik ölçümler, TiO_2 tabakasından oksijenin iyonizasyonunun, kalsiyumun toplanmasından daha düşük potansiyellerde vuku bulduğunu göstermiştir. Fray ve Chen, kalsiyum klorür eriyiği içinde çeşitli oksitlere ait oksijen iyonizasyon potansiyellerini [47] termodinamik verilerden yararlanarak hesaplamışlar [75]. Bu hesaplamalar, kalsiyum toplanmasının ($Ca^{2+} + 2e^{-} = Ca$) oksijen iyonizasyonundan ($O+2e^{-}=O^{2-}$) çok daha negatif potansiyellerde olduğunu kanıtlamıştır. Tablo 2.6'da ergimiş kalsiyum klorür banyosundaki metal oksitlerin elektrot potansiyelleri ($E_{Na+/Na}$=0V) gösterilmektedir. Oksijeni giderilmiş titanyum katotların üzerinde kalsiyum metalinin bulunmadığı yapılan kimyasal analizlerle saptanmıştır. Aynı şekilde anot gazlarında klorun [46] bulunmadığı da tespit edilmiştir [71]. Kalsiyum ve klor gazının teşekkül etmemesi hücre içerisinde kalsiyum klorür dekompozisyonunun vuku bulmadığını göstermektedir. Elektroliz sırasında uygulanan 3,0 V'lik hücre potansiyeli 900^{o}C'de $CaCl_2$'nin (3,2V) tersinir dekompozisyon potansiyelinden daha düşüktür.

Bu gözlemlere dayanarak Chen ve Fray [63], oksit katot üzerindeki kalsiyum metalinin oluşma olasılığının olmadığını ve böylece deoksidasyon prosesinde [71] bir rolünün bulunmadığını bildirmişlerdir [74]. Oksijenin iyonizasyonu, oksijen iyonunun kalsiyum klorür elektrolit içinde çözünmesi, uygulanan potansiyel ile

anoda taşınması ve anotta deşarj olması, FFC Cambridge prosesindeki deoksidasyon reaksiyonlarının adımları olarak kabul edilmektedir.

Ancak, kalsiyum klorürün dekompozisyon potansiyeline dayanarak deoksijenasyon olayında kalsiyumun rolünün olmadığı savı bazı araştırmacılar tarafından kabul edilmemektedir. Kimyasal bir bileşiğin elektrokimyasal olarak dekompoze olması, standart şartlar altında katodik ve anodik reaksiyonların tersinir olarak cereyan etmesini zorunlu kılmaktadır. Saf kalsiyum klorür ele alındığında, şayet dekompozisyon reaksiyonunda inert elektrotlar kullanılırsa birim aktivitedeki kalsiyum ve klorüre dekompoze olabilmektedir. Ancak iki elektrottan birinin ya da ikisinin de reaktif olması durumunda deoksidasyon/deoksijenasyon deneylerinde olduğu gibi kalsiyum klorürün tersinir dekompozisyonu mümkün olmamaktadır. Bu nedenle hücrede kalsiyum klorürün tersinir dekompozisyon potansiyeli geçerliliğini yitirmektedir.

FFC Cambridge prosesinde kullanılan kalsiyum klorür eriyiği içerisinde bulunan oksit katot elektrokimyasal olarak reaktiftir ve bu nedenle katot üzerinde kalsiyum birikmesi ($Ca^{2+} + 2e^- = Ca$) söz konusu değildir. Bunun nedeni kalsiyum ve oksit katot arasındaki elektrokimyasal ve kimyasal reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar, kalsiyum metalinin birikim potansiyelinden daha düşük potansiyellerde meydana gelmektedir.

Kalsiyum metalinin katotta toplanması ve sistemdeki oksijen ile kimyasal reaksiyonunu içeren mekanizma, kalsiyum halidli elektro-deoksidasyon metodunda farz edildiği gibi mümkün görünmese de kalsiyum metalinin katotta birikme potansiyelinden daha düşük potansiyellerde kalsiyum oksit/kalsiyum-oksijen–titanyum üçlü bileşiğinin elektrokimyasal olarak teşekkül etmesi mümkün olabilmektedir.

FFC Cambridge prosesindeki toplam hücre reaksiyonunun,

$$TiO_2 + C = Ti + CO_2 \qquad \textbf{(2.18)}$$

950^oC'deki serbest enerji değişimi ΔG^o_{TiO2}= -326,5 kJ/mol'dür ve bu reaksiyon için teorik potansiyel 0,85 V olarak hesaplanmıştır.

Tablo 2.6: 973 K'de ergimiş kalsiyum klorür içindeki çeşitli metal oksitlerin elektrot potansiyelleri ($E_{Na+/Na}$=0V)

Elektrot Reaksiyonu	**Potansiyel (E^o)(V)**
$O_2 + 4e^- = 2O^{2-}$	2,713
$2PbO + 4e^- = 2O^{2-} + 2Pb$	2,082
$SnO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + Sn$	1,734
$MoO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + Mo$	1,650
$2/5\ Nb_2O_5 + 4e^- = 2O^{2-} + Nb$	1,209
$2/3\ Cr_2O_3 + 4e^- = 2O^{2-} + 4/3\ Cr$	1,189
$2/5\ Ta_2O_5 + 4e^- = 2O^{2-} + 4/5\ Ta$	1,038
$TiO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + Ti$	0,750
$ZrO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + Zr$	0,349
$2/3\ Al_2O_3 + 4e^- = 2O^{2-} + 4/3Al$	0,348
$2\ TiO + 4e^- = 2O^{2-} + Ti$	0,338
$UO_2 + 4e^- = 2O^{2-} + U$	0,337
$3/4\ Co_3O_4 + 4e^- = 3\ O^{2-} + 9/4\ Co$	1,611
$2\ MgO + 4e^- = 2O^{2-} + 2\ Mg$	0,143
$2\ Ca^{2+} + 4e^- = 2\ Ca$	-0,060

Grafit yerine inert anot kullanıldığında teorik hücre voltajı 1,87 V olacaktır (950^oC'de ΔG^o_{TiO2}= -722 kJ/mol). Fakat elektrotlarda ve elektrolitteki IR (V) düşüşünü ve polarizasyon kayıplarını telafi edebilmek için uygulanacak voltaj, teorik voltajdan daha yüksek olmak zorundadır. Deoksidasyon prosesini hızlandırmak için hücre içindeki IR düşüşünün altında ve üstünde uygulanacak voltaj, oksijen

iyonlarının katottan elektrot-elektrolit ara yüzeyine difüzyonuna yardımcı olabilmektedir.

Uygulanacak hücre voltajı ne olursa olsun, katotta oksijen iyonizasyonu, eriyik vasıtasıyla oksijenin taşınımı ve anotta deşarj olması gerekmektedir. Katodik olarak üretilen oksijen iyonlarının eriyik içerisinde çözündüğünü ve CaO oluşturduğunu ve bu şekilde anoda taşınarak mekanizmayı tamamladığını tasavvur etmek mümkündür. Burada ergimiş kalsiyum klorürün, oksijen iyonlarının çözünmesinde ve taşınmasında önemli bir rol oynadığı görülmektedir. Elektroliz sırasında oluşan ve metal oksitten daha stabil olan CaO'nun teşekkülü ve bunun kalsiyum klorür ortamı içinde çözünmesi gibi önemli adımlar deoksidasyon prosesini etkilememektedir. Ancak bu mekanizmada, oksijen iyon akımı ve böylece deoksidasyon hızı, eriyik içerisindeki çözünmüş oksijen iyonlarının miktarı ile sınırlıdır. Çok düşük seviyede oksijen içeren bir eriyik ile yapılan deoksidasyonun verimi de çok düşük olacaktır. Ancak elektroliz sisteminde deoksidasyonun meydana gelmesi, diğer bir değişle ölçülen yüksek hücre akımını açıklamak için başka bir elektroliz mekanizmasını tariflemek gerekmektedir. Bu mekanizma katottan çözünen oksijenin katoda ulaşan metalik kalsiyumla kalsiyum oksit oluşturması, oluşan kalsiyum oksidin oksijeni anoda taşıması ve anotta oksijenin deşarjıdır. Dolayısıyla kalsiyum metali bu sistemde katalizör olarak davranmaktadır. Nitekim daha yüksek akım yoğunlukları kullanıldığı zaman hücre voltajı da artmakta bununla beraber anottan klor gazının çıktığı görülmektedir. Bu da söz konusu deoksidasyon mekanizmasının kalsiyum oksit üzerinden ilerlediğini göstermekte ve CaO'nun sürekli şarj ve deşarjı ile işlemin yürüdüğünü kanıtlamaktadır. Suzuki ve arkadaşları, elektro-deoksidasyonda kalsiyum iyonlarının belli bir rolünün olduğunu vurgulamışlar ve ergimiş tuz elektrolizinde [61] birçok ara reaksiyonların oluşabileceğini öngörmüşlerdir [77].

FFC Cambridge prosesinde katot olarak asılan metal oksitlerin nasıl iletken hale geldikleri yapılan araştırmalarla açıklanmıştır. Aslında metal oksitlerin birçoğu yalıtkan özellik göstermektedir. Ancak ergimiş tuz elektrolizinde katot olarak asılan metal oksitler stokiyometrik bozunmaya uğrayarak yarı iletken hale gelmektedir. Nitekim TiO_2'nin elektrolizinde, uygulanan voltaj nedeniyle bir miktar oksijenin katottan uzaklaşması, yarı iletken olan magnelli fazının (TiO_{2-x}) [78] oluşmasına yol açmaktadır [79]. Bu durumda, elektrokimyasal reaksiyonun; katı oksit ve ergimiş tuz

ara yüzeyinde olduğu ortaya çıkmakta ve de elektronlar ve oksijen, oksit içinden ara yüzeye doğru hareket etmektedir.

$$TiO_x + 2xe^- \text{ (oksit içinden)} = Ti + xO^{2-} \quad \textbf{(2.19)}$$

$$O \text{ } (TiO_2 \text{ yığını içinde }) \rightarrow O \text{ (ara yüzeyde)} \quad \textbf{(2.20)}$$

Chen ve Fray, ergimiş kalsiyum bileşikleri ile yapılan bu tür elektroliz işlemlerinde ZrO_2 ve SiO_2 gibi oksitlerin de deoksidasyonunun gerçekleşebileceğini göstermişlerdir. [47]. Nohira ve arkadaşları, ergimiş kalsiyum klorür içinde SiO_2'nin elektro-deoksidasyonu ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [80]. Bu çalışmalar neticesinde elde edilen bulgular, FFC Cambridge prosesine benzer elektrolizlerde yalıtkan oksitlerden oluşmuş katotların stokiyometrik bozunmaya uğrayarak iletken hale geldiklerini göstermiştir.

2.8.2 FFC Cambridge Prosesinin Önemli Özellikleri

FFC Cambridge prosesinin temel amacı bir metal bileşiğinden ametal bileşeninin elektrokimyasal olarak uzaklaştırılarak metalin üretilmesidir. Bu proseste metal bileşiği ve oluşan metal işlem süresince katı halde kalmaktadır. Diğer bir değişle FFC prosesi, geleneksel elektrolitik kazanım proseslerinden farklılık arz etmektedir. [81].

FFC prosesi aynı çalışma prensibi ile birçok metal okside uygulanabilmektedir. Uygulamada katottan sadece oksijen uzaklaştırıldığı için katot malzemesi olarak bir metal oksit veyahut da çoklu metal oksit karışımı kullanılabilir. Böylelikle bu proseste tek bir metal üretiminin yanında metal alaşımlarının oluşturulması da mümkündür.

Uygulama sırasında çeşitli metal oksitler karıştırılmakta, peletlenmekte, sinterlenmekte ve FFC prosesinde elektroliz edilmektedir. Elektroliz sırasında katodu teşkil eden değişik metaller yüksek sıcaklıkta birbiri içinde difüze olarak ön alaşımı teşkil etmektedirler. Bu yöntemle, ergime noktası birbirinden çok farklı metallerden ve reaktif metallerden alaşımların oluşturulması mümkün olabilmektedir. Alaşımlandırma sırasında oksidasyon ve segregasyon gibi problemler yaşanmamakta

ve geleneksel metotlar ile üretilemeyen birçok alaşım elde edilebilmektedir. Ti-Al, Ti-Al-V, Ti-Ni, Ti-Fe ve Nb_3Sn gibi alaşımlar bunlara örnektir. [75]. Tekrarlı elektroliz ile üçlü alaşım üretimi ve de metal karbürlerin eldesi FFC Cambridge prosesi ile mümkün görülmektedir [82].

FFC elektrolizinde katotta elde edilen metal uygun tasarımlar kullanılarak toz halinde elde edilebilmektedir. Bu özellik, pahalı yöntemler olan metal toz üretim yöntemlerine bir alternatiftir. Dolayısıyla FFC prosesi toz metal üretiminde de bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. FFC Cambridge prosesi ile çevreye duyarlı metal üretimi yapılabileceği de belirtilmektedir [82].

2.8.3 FFC Cambridge Prosesinin Deneysel Şartları

FFC Cambridge prosesi yüksek sıcaklık ergimiş tuz elektrolizi prosesi olduğu için reaktör tasarımı ve yapımında, sistemin operasyonunda özel bir ihtimam gereklidir. Ucuz bir kimyasal olan kalsiyum klorür ($CaCl_2$) FFC Cambridge prosesinde en çok tercih edilen elektrolittir [83]. 775^oC sıcaklığında ergiyen kalsiyum klorür elektroliti neme karşı son derece duyarlıdır. Bununla beraber ürün metal de oksijenle tepkimeye girmeye meyillidir. Bu nedenle argon gibi bir inert gaz kullanılarak elektro-deoksidasyon prosesinin sızdırmaz bir hücre içerisinde yürütülmesi zorunlu olmaktadır. Ergimiş elektrolit ve katı oksitlerin içine konulacağı elektrolitik hücrenin ve potanın seçiminde çok dikkatli olunmalıdır [71].

2.8.3.1 Kalsiyum Klorürün Susuzlaştırılması

Ticari kalsiyum klorür ($CaCl_2$) genellikle su içermekte ve bu nedenle hücrede kullanılmadan evvel susuzlaştırılması gerekmektedir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılan kalsiyum klorür, $CaCl_2.2H_2O$ şeklindedir. Elektrolizden önce kristal su içeren kalsiyum klorür, vakumlu bir fırında 200^oC civarı sıcaklıklarda birkaç gün ısıtılarak susuzlaştırılmaktadır. Elektroliz sırasında tungsten ya da molibden elektrot kullanılarak erimiş kalsiyum klorürün safiyeti kontrol edilebilmektedir. Susuzlaştırılmış ancak saf olmayan $CaCl_2$ için gerektiğinde ön elektroliz yapılmakta ve istenmeyen empüriteler giderilmektedir [74].

2.8.3.2 Elektrolitin Konulduğu Reaktör

Elektrolitin içine yerleştirildiği reaktör; grafit, titanyum, paslanmaz çelik, inconel, alümina ya da magnezyum oksit gibi refrakter malzemelerden imal edilebilir. Kullanılacak malzemelerin kalsiyum klorür içinde çözünmemesi gerekmektedir. Grafit, kullanıldığında elektroliz sırasında oluşan kalsiyum oksidin kısmi redüklenmesi mevzubahis olabilmektedir, bu nedenle elektroliz potalarında kullanılan ana malzemeler alümina ve yüksek sıcaklığa dayanıklı paslanmaz çelik ve inconel alaşımlarıdır.

2.8.3.3 Elektrotlar

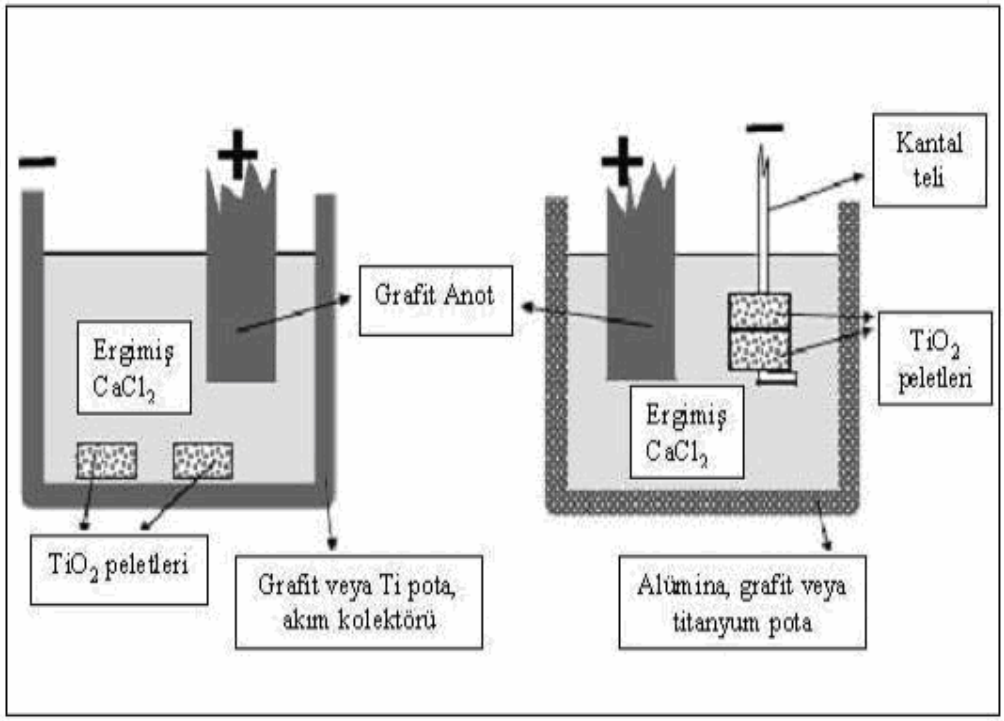
Bu proseste, sinterlenmiş katı oksit pelet, katot görevi görmektedir. Laboratuar deneylerinde 5-10mm çapında 2-10mm kalınlığında peletler kullanılmaktadır. Genellikle yüksek kalitede pelet elde etmek amacıyla oksit tozlar peletleme makinesinde preslenir, kurutulur ve 1000^{o}C civarında birkaç saat sinterleme işlemine tabi tutulur. Katodun kompakt olmasından ziyade poroz olması tercih edilir, çünkü bu şekilde elektrolit yığın malzemenin içine nüfuz eder ve daha geniş temas alanı yaratır. Bu, aynı zamanda oksijen atomlarının elektrot-elektrolit ara yüzeyine doğru kat edeceği difüzyon mesafesini kısaltmakta ve daha hızlı bir deoksidasyon sağlamaktadır.

Bu proses ile alakalı şimdiye değin yapılan deneylerin hemen hepsinde anot olarak grafit çubuklar kullanılmıştır. Ancak, alüminyum metalinin elektrolitik olarak üretiminde olduğu gibi yaratacağı çevre kirliliğinden dolayı grafit elektrotlar ticari FFC hücrelerinde kabul görmeyebilir. İnert anotlar, grafit anotların yerine kullanılabilir ve bahsedilen bu problemin çözümü olabilir [84]. Nitekim bu konuda kalay oksit bazlı inert anotların geliştirilmesine yönelik deneysel çalışmalar yürütülmektedir.

2.9 Örnek Deneyler

Laboratuar ölçeğinde yapılan örnek (demonstrasyon) deneylerde; 5-10mm çapında 2-10mm kalınlığında katı, sinterlenmiş TiO_2 peletler katot olarak kullanılmıştır [46]. Şekil 2.19'da elektro-deoksidasyon deneyinin farklı iki tasarımı görülmektedir.

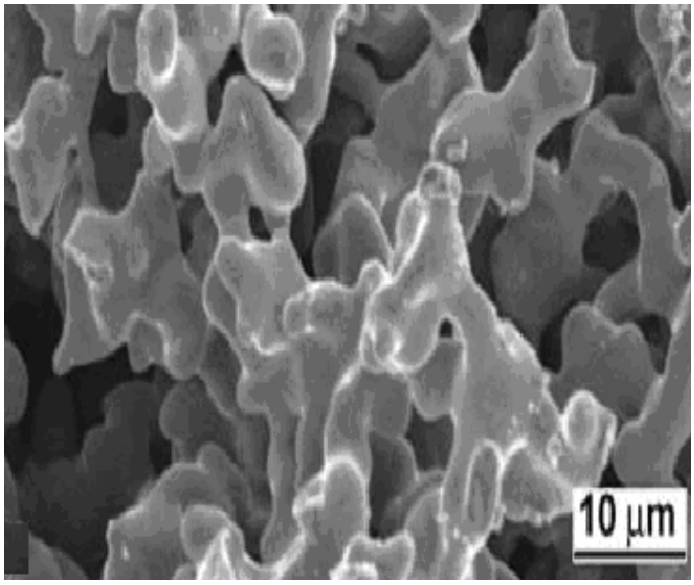
Peletler ya döküm ile ya da toz kompaktlama metodu ile hazırlanmıştır. Bu peletler, ya potanın içine yerleştirilir ya da katot akım kolektörü olarak da vazife gören kantal teli yardımıyla hücrenin üstünde askıda tutulur. 6-10mm çapındaki grafit çubuklar, 950^{o}C civarı bir sıcaklıkta tutulan ergimiş kalsiyum klorürlü hücrenin içerisinde anot olarak kullanılmıştır. Deneyler, yüksek saflıkta argon gazının sürekli olarak beslendiği sızdırmaz inconel reaktörde gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.19: Elektro-deoksidasyon deneyinin farklı iki tasarımı [46]

IR düşüşü de dahil 2,8–3,2 V aralığındaki voltajlar hücreye tatbik edilmiştir. Kullanılan peletlerin sayısına ve boyutuna bağlı olarak elektroliz süresi 5–24 saat arasında bir değişim göstermiştir. Elektrolizin bitimini müteakip 0,25mm tane boyutuna sahip TiO_2 elektrot yaklaşık 12mm tane boyutuna sahip titanyum metaline dönüştürülmüştür. Bu şekilde üretilen titanyum metalinin mikroyapısı Kroll yöntemi ile üretilmiş süngerimsi titanyumun mikroyapısına benzemektedir.

Şekil 2.20'de 950^{o}C'de ergimiş kalsiyum klorür içindeki TiO_2 peletinden elektro-deoksidasyon ile üretilmiş titanyum metalinin SEM altındaki mikroyapısı gösterilmektedir.



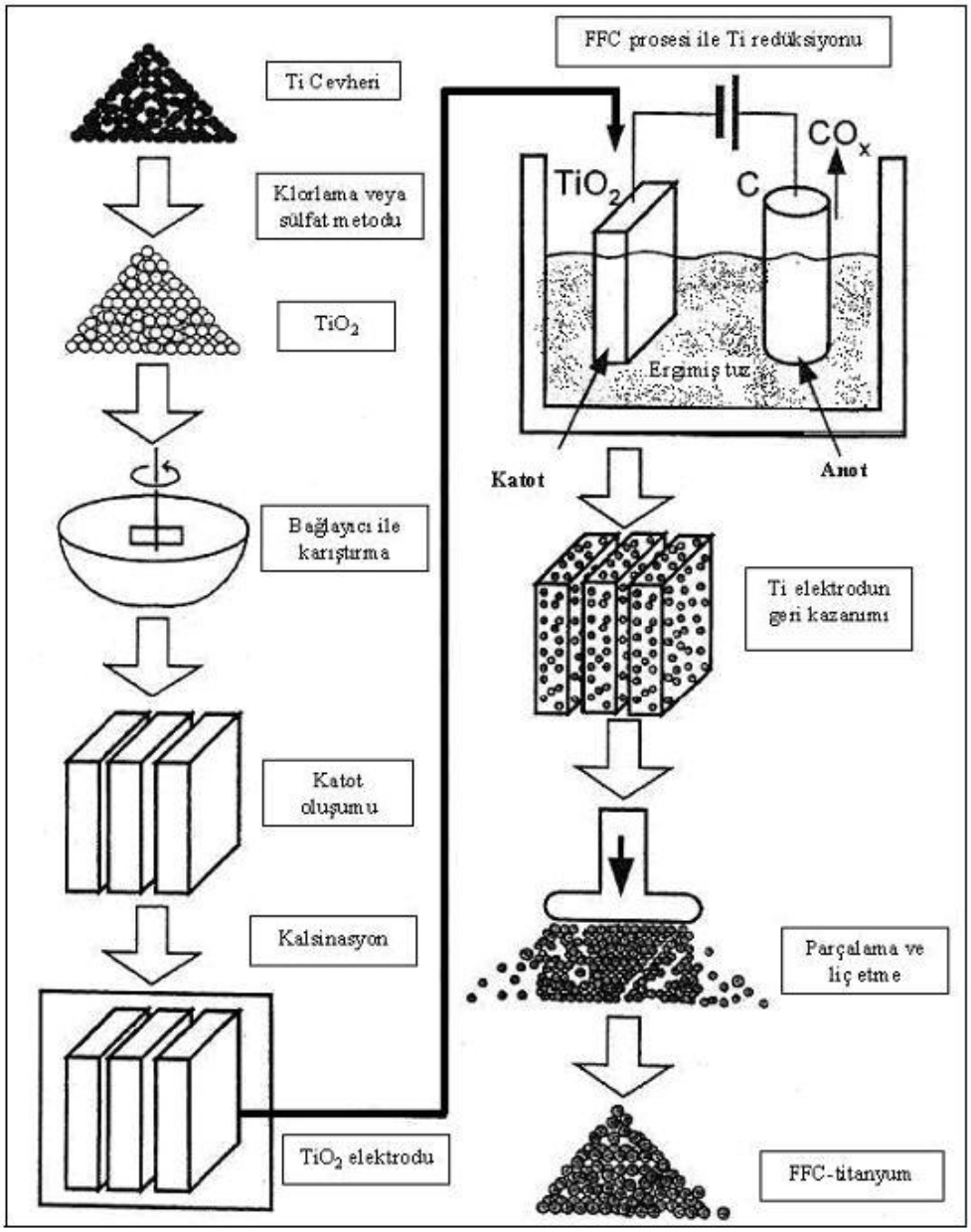
Şekil 2.20: Elektro-deoksidasyon ile üretilmiş titanyum metalinin SEM altındaki mikroyapısı [46]

2.10 Titanyum Üretiminde FFC Cambridge Prosesi'nin Geliştirilmesi

FFC Cambridge prosesi, titanyum üretiminde kullanılan Kroll prosesine bir alternatif olarak geliştirilmiştir [84]. Zaten William Kroll da titanyum üretimini öngören [86] bu prosesin 15 sene içerisinde elektrolitik bir proses ile ikame edileceğini tahmin etmiştir[87] . Şekil 2.21'de titanyum üretimini amaçlayan çeşitli proses adımları gösterilmiştir. Titanyum direkt olarak TiO_2'den elde edilebildiği için Kroll prosesinde olduğu gibi oksidin klorüre dönüştürülmesine gerek yoktur. Prosesteki bu kolaylık, uçucu $TiCl_4$'ün yaratacağı risk faktörünü önleyecek ve enerji sarfiyatını da önemli ölçüde düşürecektir [88]. FFC Cambridge prosesi karbo-termik reaksiyon içermediği için bu prosesin konvansiyonel pirometalürji proseslerine nazaran çok daha az oranda kirlilik yaratması beklenmektedir.

Ergimiş kalsiyum klorür az toksik bir kimyasal olduğu için prosesin geneli için güvenli olduğu söylenebilir. Kalsiyum klorür suda çözünür ve böylece kolaylıkla yıkanır ve sistemden uzaklaştırılabilir. Hepsinden önemlisi, oksijen iyonlarının kalsiyum klorür içerisinde çok yüksek bir çözünürlüğü vardır. Bu da deoksidasyon reaksiyonu için önemli bir gerekliliktir.

FFC Cambridge prosesi, birçok metal oksitten metal üretiminde kullanılabilir. Titanyumdan başka metallerin üretilmesi amacıyla kurulan Metalysis Ltd adlı şirket diğer metallerin üretimi üzerine çalışmaktadır.



Şekil 2.21: FFC Cambridge prosesi ile titanyum üretimindeki proses adımları

FFC Cambridge prosesi ile endüstriyel boyutta metal üretiminde aşağıdaki hususlar büyük önem arz etmektedir:

1) Oksijen iyonizasyonu ve deoksidasyon katı oksit-ergimiş elektrolit ara yüzeyinde meydana gelir ve bunu sağlamak için yığındaki oksijen iyonları ara yüzeye doğru difüze olmalıdır. Hız sınırlayıcı adım, muhtemelen katı oksitteki oksijenin difüzyonudur. Endüstriyel boyutta metal üretiminde bu yığın halindeki katı oksitlerin kullanılması gerekecektir ve bu da yığın içindeki oksijenin difüzyon mesafesini ve böylece elektroliz süresini uzatabilir. Bu durumda, katı metal oksit elektrodun tasarımı önemli bir faktör olacaktır.

2) FFC Cambridge prosesi ile titanyum metali üretiminde klorlama adımı olmadığı için başka yollarla rutili saflaştırmak gerekebilir. Katı oksit katotlar toz kompaktlama ya da döküm ile hazırlanmak zorundadır. Bu oksit katotlar mukavemeti arttırmak amacıyla yaklaşık 1000-1200^{o}C'de birkaç saat boyunca sinterlenirler. İyi kalite elektrot elde etmek için ince metal oksit tozu kullanmak zorunluluğu doğabilir. Katı oksit elektrotun hazırlanma masrafı, titanyumun ekonomikliğinin belirlenmesinde önemli bir faktördür.

3) FFC Cambridge prosesi ile üretilen reaktif metaller poroz ya da ince mikroyapıda ya da toz halinde olabilir. Havayla temas ettiği vakit oda sıcaklığında bile metal kolaylıkla oksitlenebilir. Bu nedenle metalin oksitlenmeden alınması önemli bir husustur. Metal etrafındaki katılaşmış elektrolit metali oksidasyondan korur, ama bu katılaşmış yapının bertaraf edilmesi sanayi ölçeğinde metal üretiminde sıkıntı yaratabilir.

4) Laboratuarda yapılan deneylerde FFC Cambridge prosesi ile elde edilen akım verimi %50 civarındadır, endüstriyel uygulamalar için bu değer daha yüksek olmak zorundadır.

5) Hall-Heroult prosesinde olduğu gibi FFC Cambridge prosesi ile üretilen CO, CO_2 ve klorokarbon gazları çevresel kirlilik yaratmaktadır. İnert anotlar geliştirilmeli ve FFC Cambridge prosesinde kullanılmalıdır. Fakat inert anotların kullanılması hücre voltajını 1V kadar arttıracaktır, bu da haliyle enerji sarfiyatının artması anlamına gelmektedir [47]. Bunun diğer bir dezavantajı da hücre voltajının kalsiyum klorürün parçalanmasını teşvik etmesi ve anotta oksijenle beraber klor gazının da çıkmasıdır.

2.11 İnert Anotlar

Elektrokimyasal proseslerde inert anotlar, harcanabilir anotlardan çok daha fazla arzu edilmektedir. İnert anotların, standart harcanabilir anotlara göre üstünlükleri aşağıda verilmiştir:

- Yüksek enerji tasarrufu sağlarlar ve dolayısıyla ekonomiktirler [84]
- Karbon dioksit ve karbon monoksit gazları elimine edildiği için çevre dostudur [89]
- Katot ürününde daha az kirlilik meydana getirmektedirler [90]

Yukarıda sıralanan üstünlüklerinden dolayı inert anotlar, halihazırda FFC-Cambridge prosesinde de denenmektedir.

FFC-Cambridge prosesinde, genel kalite grafit anotlar kullanılmaktadır. Ne yazık ki, bu tür anotların kullanılması ile CO ve CO_2 gazlarının teşekkülü söz konusudur [91]. Çevre dostu olmayan bu sera gazları (green-house gases), ergimiş tuz ile reaksiyona girerek elektrolit ortamında Boudouard reaksiyonu gereğince karbon siyahı çökeleğine neden olmaktadırlar [76]. Ayrıca grafit anotların bir diğer olumsuz etkisi de banyodaki oksijen miktarı azaldığında anot tesiri oluşturmalarıdır. Bu olumsuzluklar, hem katot ürününü kirletmekte ve hem de akım randımanını düşürmektedir. Bazen elektrolizin imkansız hale geldiği durumlar da ortaya çıkabilmektedir. Ayrıca karbon anotların harcanabilir yapısından dolayı bu anotların sürekli olarak yenilenmesi gerekmektedir ki, bu da maliyeti arttırmakta ve hücrenin bakım süresini uzatmaktadır.

Sadoway, inert anotlarla ilgili olarak genel bir liste hazırlamıştır. Buna göre ergimiş tuz elektrolizinde seçilecek anot malzemesi aşağıdaki şartları yerine getirmelidir.

- Çalışma sıcaklığında yeterli fiziksel kararlılık
- Ergimiş tuz elektrolitine karşı dayanım
- Elektrokimyasal stabilite
- Elektriksel iletkenlik

- Termal şoklara dayanım
- Sağlamlık
- Kullanım kolaylığı

FFC Cambridge prosesinde bu şartları yerine getirebilecek aday inert anotlar halihazırda denenmektedir. Fray, Farthing ve Chen; nikel, molibden ve platin gibi metalleri anot olarak denemişlerdir [71]. Ancak bahsedilen bu anotlar ergimiş kalsiyum klorür ortamı içerisinde çözünerek elektrolizi imkansız kılmışlardır. Karbon yerine sermet diye adlandırılan seramik-metal gibi kompozit malzemelerin kullanılması durumunda anotta saf oksijen gazı üretilerek karbonun yaratacağı kirlilik elimine edilebilir [92]. Kalay bazlı ve altın kaplamalı inert anotlar halen denenmekte ve araştırmalar devam etmektedir.

Ergimiş tuz elektroliz sistemlerinde inert anot kullanmanın bazı dezavantajları bulunmaktadır. Termodinamik açıdan hücrede oluşan reaksiyonların birçoğu endotermik karakterlidir. Elektroliz işleminin gerçekleştirilebilmesi için hücreye verilmesi gereken enerjinin asıl kaynağı redresörlerdir. Ancak karbon bazlı anotlarda oluşan CO veya CO_2 esaslı gazlar yanma gazlarıdır ve ısıveren reaksiyonlar sonucunda oluşur. Dolayısıyla ergimiş tuz elektrolizi kullanılan birçok tesiste hücre için kullanılan enerjinin hemen hemen yarısı bu gazların oluşumu ile sağlanmaktadır. İnert anot kullanılması durumda hücrelerin ürettiği bu enerjiden vazgeçmek çok büyük bir dezavantajdır [93].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Teorik İncelemeler Bölümü'nde bitmiş lityum iyon ikincil pillerinden metalik değerlerin (lityum, kobalt, alüminyum ve bakır) geri kazanımına yönelik çeşitli prosesler anlatılmıştır. Yapılan bu tez çalışmasında Li-iyon pili içerisinde bulunan tüm bileşenlerin metalik formda ya da metal bileşikleri şeklinde geri kazanılması amaçlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda, bu amaca yönelik olarak ilkin bitmiş piller elle testere yardımıyla parçalanarak elektrot görevi gören alüminyum folyonun, katodik aktif malzeme olan lityum kobalt oksit bileşiğinden ayrılması ve alüminyumun, alüminyum hidroksit şeklinde çöktürülmesi, lityum kobalt oksidin sülfürik asitte liç işlemine tabi tutulması ve etanol sülfat çöktürme metodu ile lityum ve kobaltın, sülfatları şeklinde çöktürülmesi ve benzer şekilde anot plaka üzerine yapışmış olan grafitin, sülfürik asit çözeltisi ile bakırdan uzaklaştırılıp; bakırın, etanol sülfat çöktürme metodu ile bakır sülfat şeklinde çöktürülerek geri kazanımına yönelik deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Metal bileşikleri ayrı ayrı geri kazanıldıktan sonra bir mol kristal su içeren kobalt sülfat tuzundan, yeni bir proses olan ve ilk defa Cambridge Üniversitesi'nde geliştirilen Fray-Farthing-Chen (FFC) Cambridge prosesi ile metalik kobalt üretimine yönelinmiştir.

Deneylerde kullanılan alet, cihaz ve malzemeler ile deneylerin yapılış tarzı, analiz yöntemleri ve temel deney parametreleri aşağıda detaylı olarak anlatılmaktadır.

3.1 Kullanılan Hammaddeler

Bu tez çalışmasında, cep telefonu bayilerinden temin edilen Nokia marka BLB–2 model 3,6 voltluk bitmiş lityum iyon ikincil pilleri kullanılmıştır. Tipik Li iyon pilinin yüzde ağırlıkça yapı bileşenleri Tablo 3.1 'de yer almaktadır.

Tablo 3.1: Tipik lityum iyon pilinin yapı bileşenleri [33]

Bileşen	%Ağırlık
$LiCoO_2$	27,5
Çelik/Ni	24,5
Karbon	16,0
Cu/Al	14,5
Polimer	14,0
Elektrolit	3,5

3.2 Kullanılan Cihaz, Alet ve Malzemeler

Açık alanda deney yapmak yasak olduğu için deneylerin büyük kısmı HME marka havalandırmalı çeker ocakta (fume cupboard) yapılmıştır.

Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinin geri dönüştürülmesi amacıyla yapılan deneylerde analitik safiyette (Aldrich ve Fischer) H_2SO_4 (sülfürik asit), HCl (hidroklorik asit), HNO_3 (nitrik asit) kullanılmıştır. Aldrich ve Fisher'den temin edilen analitik safiyette çeşitli kimyasallar ile etanol, aseton, isopropanol, metanol gibi uçucu organik sıvılar, destile ve de-iyonize su kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan cihazlar: Mettler AT261 Delta Range marka hassas terazi, porozite tayininde kullanılan Sartorius marka hassas terazi, kontakt termometre kontrollü Ika marka ısıtıcı + manyetik karıştırıcı, katı/sıvı ayrımında kullanılan Fischer marka kuru vakum pompası ve kompresör, kalsiyum klorürden kristal suyun ve nemin giderilmesinde kullanılan Memmert marka vakumlu etüv fırını, tozların kurutulduğu Gallenkamp marka vakumlu etüv, Merit W4000 marka saf su ünitesi, InoLab marka pH metre, Fritsch marka bilyeli değirmen ve elek ünitesi, tozların peletlenmesinde kullanılan Specac marka peletleme ünitesi, Vecstar marka argon ve hidrojen gaz beslemeli tüp fırın.

Varian Liberty AX sequential ICP-AES marka spektrofotometre kullanılarak çözelti içerisindeki metal iyonları konsantrasyonları tespit edilmiştir. Philips X'Pert PW3020 X-ışınları difraktometresi kullanılarak üretilen metal bileşiklerinin faz analizleri yapılmıştır. Üretilen tozların kompozisyonunun belirlenmesi ve tane büyüklüğünün

incelenmesi amacıyla Jeol JSM-5800 LV marka SEM-EDS kullanılmıştır. Yüksek büyütmelere çıkmak ve daha net görüntü alabilmek amacıyla Jeol JSM-6340F marka FEG-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) kullanılmıştır.

DTA analizi için Netzsch STA 409 EP marka cihaz kullanılmıştır. Üretilen tozların dönüşüm/parçalanma sıcaklıklarını belirlemek amacıyla yüksek sıcaklıklara çıkabilen (1500°C) DSC ve TGA özelliğine sahip SDT Q 600 marka cihaz kullanılmıştır.

Numunelerin oksijen içeriğinin belirlenmesi amacıyla ELTRA ONH – 2000 marka oksijen / azot / hidrojen analizörü kullanılmıştır. İleriki bölümlerde oksijen analizörü ile ilgili kısa bir bilgi sunulmuştur.

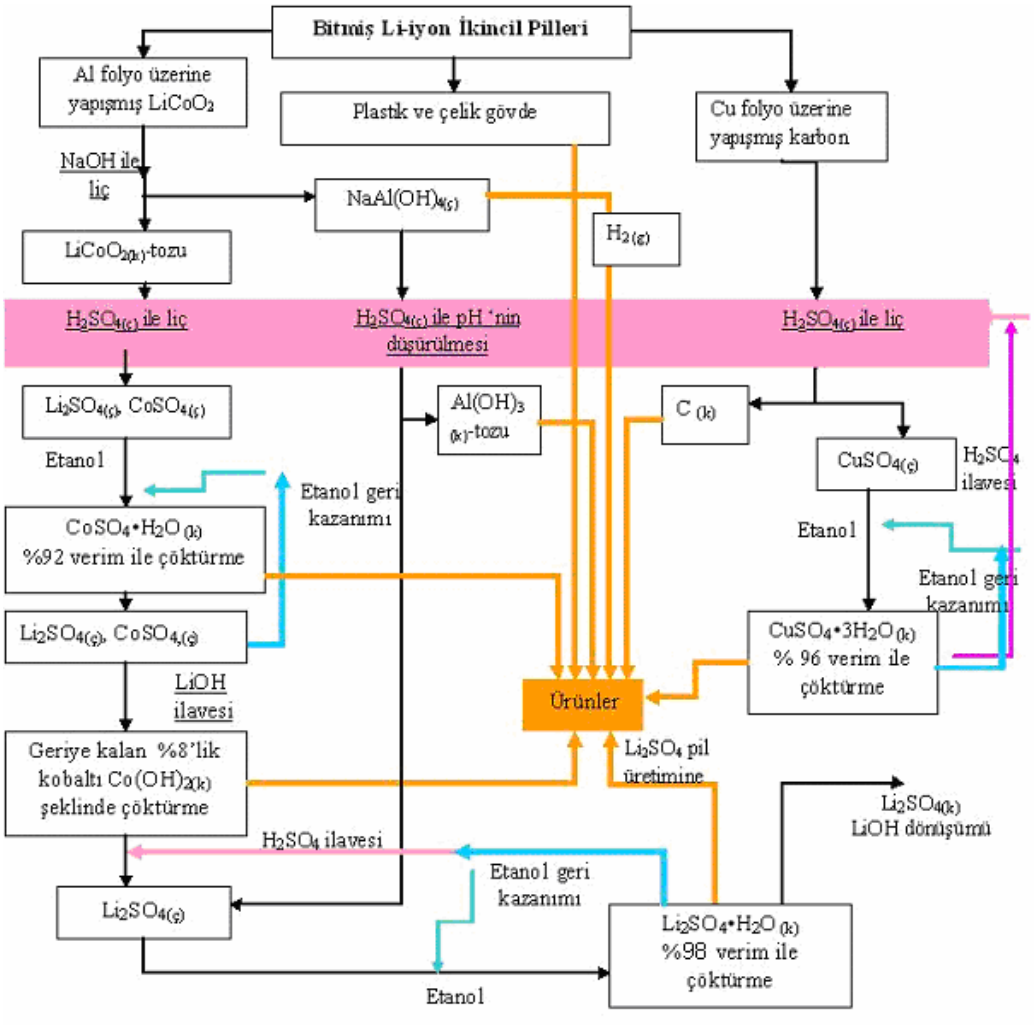
3.3 Deneylerin Yapılışı

Bitmiş lityum iyon ikincil pillerinin geri dönüşümünde kullanılan deneysel metot Şekil 3.1'de akış diyagramı olarak verilmiştir.

Bitmiş lityum iyon ikincil pilleri, önce testere yardımıyla ikiye bölünmüş; pili oluşturan elektrotlar ve elektrolit, çelik gövdeden ayrılmıştır. Çelik fraksiyon, demir-çelik endüstrisinde tekrar kullanılabilir niteliktedir. Piller kesildikten sonra katodik aktif malzeme, bakır folyoya yapışmış grafit anodik aktif malzemeden elle ayrılmıştır.

Alüminyum üzerine kaplanmış katodik aktif malzeme olan lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) tozu, alüminyum folyodan sıyrılamamaktadır. Bu iki bileşen, birbirinden ayırmak amacıyla kaynar suda 5-6 saat boyunca bekletilmiş, ancak lityum kobalt oksit tozu alüminyum folyoya çok sıkı bir şekilde yapışmış olduğu için bu yöntem işe yaramamıştır. Bu işlemi müteakip öğütme-eleme işlemi denenmiştir. Şekil 3.2'de öğütmede kullanılan düzenek yer almaktadır.

Katodik aktif malzeme, alümina bilye ile 2 saat boyunca öğütme işlemine ve daha sonra 2 saat boyunca eleme işlemine tabi tutulmuştur. Ancak alümina bilye ile yapılan öğütme işlemi, alüminyum ile beraber tüm katodik aktif malzemeyi çok ince toz haline getirmiştir.



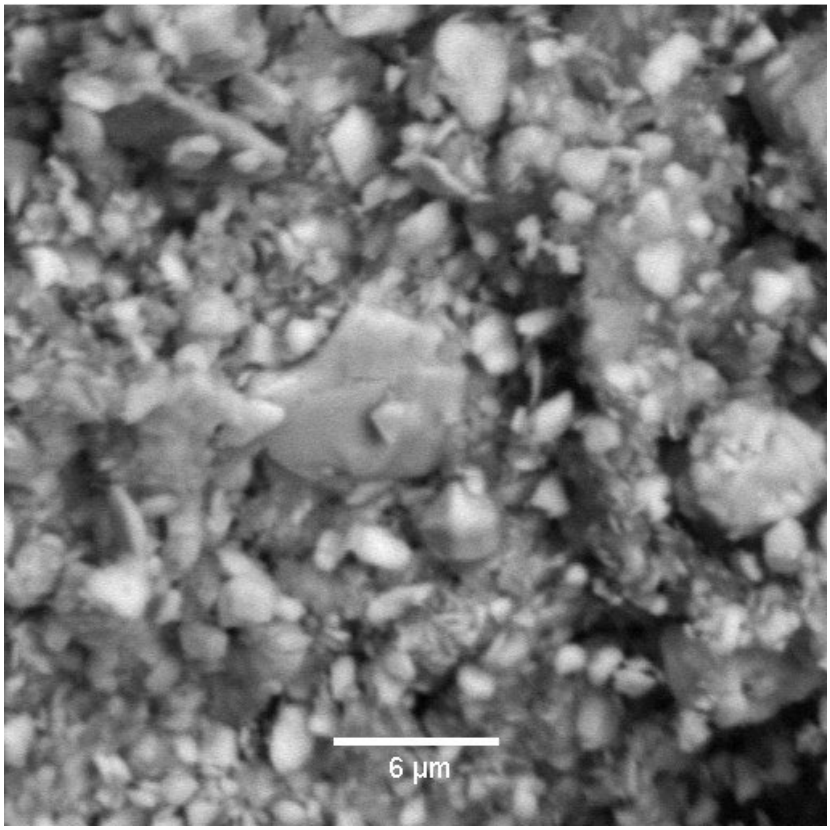
Şekil 3.1: Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinin geri dönüşümünde kullanılan deneysel metodun akış diyagramı

SEM/EDS analizi, bazı alüminyum partiküllerinin mikronaltı seviyesinde olduğunu göstermiştir ki, bu da etkin bir ayrımı mümkün kılmamaktadır. Şekil 3.3'de SEM mikroyapı fotoğrafı yer almaktadır. Şekil 3.4'de bu toza ait X ışınları enerji spektrumu görülmektedir.

Toz haline getirilmiş alüminyum tozu mikronüstü olsaydı bile bu iki bileşeni birbirinden ayırabilecek elek piyasada mevcut bulunmamaktadır. Bu nedenle başka bir ayırım metoduna başvurulmuştur. Bazı pil modelleri için lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) tozunu alüminyum elektrottan ayırmada 1-metil-2-pirolidon'un kullanıldığı literatürde bildirilmiştir [36].

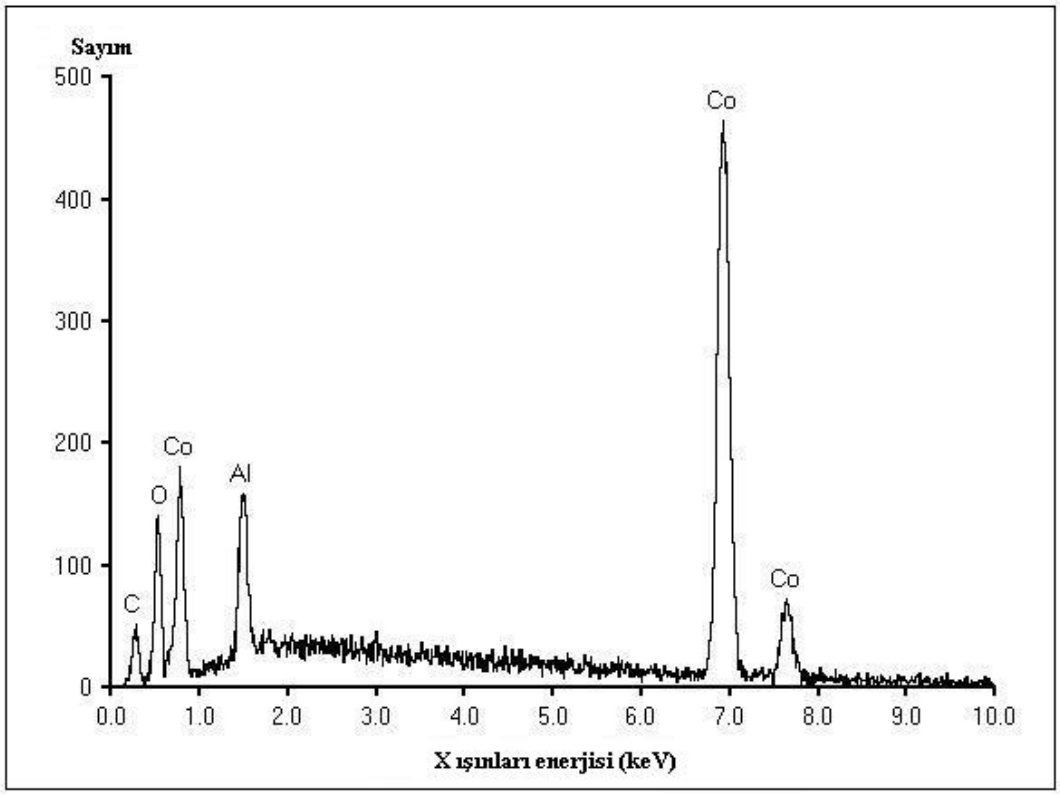


Şekil 3.2: Alümina bilyeli öğütme ve eleme ünitesi



Şekil 3.3: Alümina bilyeli değirmenle ince toz halinde getirilmiş numunenin 4000 büyütmedeki SEM görüntüsü

Ancak, bu organik çözelti, çalışmada kullanılan pil modeli için başarılı bir sonuç vermemiştir. Daha sonra $LiCoO_2$ tozunu alüminyum elektrottan ayırmada sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılmıştır. Alüminyum yüksek pH değerlerinde 1M sodyum hidroksit (NaOH) ortamında kolaylıkla çözünürken az bir miktar lityum çözeltiye geçmiştir. Ama kobalt hiç çözünmemiştir. Yapılan alüminyum çözümlendirme deneyinden elde edilen çözelti 14,52 g/l Al 0,32g/l Li içermektedir. Alüminyum, daha sonra sülfürik asit ilavesiyle çözelti pH'sinin 7 civarına getirilmesi suretiyle alüminyum hidroksit ($Al(OH)_3$) olarak çöktürülmüştür. Kalan çözeltide 0,14g/l Al ve 0,28 g/l Li bulunduğu ölçülmüştür. Sodyum hidroksit liçinin artığı $LiCoO_2$'dir. Bu şekilde alüminyumun $LiCoO_2$ bileşiğinden ayrılması başarıyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4: Alümina bilyeli değirmen ile ince toz haline getirilmiş numunenin X ışınları enerji spektrumu

Taramalı elektron mikroskobu lityum metalinden itibaren elementleri detekte edebildiği için sistemde lityum bulunmasına rağmen tespit edilememiştir.

Alüminyum içermeyen 20g $LiCoO_2$ tozu 4M sülfürik asit çözeltisi içinde 80^oC'de 1 saat boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Tozun çözünme hızını arttırmak amacıyla çözeltiye %5 oranında hidrojen peroksit (H_2O_2) ilave edilmiştir.

Hidrojen peroksit kullanılmadığı durumlarda çözeltiye çok düşük oranlarda geçen kobaltın çözeltiye alınabilmesi için indirgeyici liç yapılması zorunlu olmuştur. Bu nedenle hidrojen peroksit kullanılmıştır. Böylece sülfürik asit ve hidrojen peroksit kombinasyonu ile kobaltın oksidasyon seviyesi Co^{3+} 'dan Co^{2+} 'ya indirgenerek [33] yüksek liç verimleri elde edilmiştir.

Çözünmeyen fraksiyon daha sonra filtrasyon ile uzaklaştırılmıştır. Etanol/çözelti hacimsel oranı 3:1 olacak şekilde liç çözeltisine etanol ilave edilerek kobalt, kobalt sülfat şeklinde çöktürülmüştür. Bu şekilde çöktürülen kobalt sülfatın 1 mol kristal su içerdiği XRD ile yapılan analiz sonucu tespit edilmiştir. Çözeltinin pH değeri daha sonra lityum hidroksit ilavesi ile 10'a getirilmiş ve etanol sülfat çöktürme metodu ile çökmeyen kobalt, bu basit hidroksit çöktürme metodu ile kobalt hidroksit şeklinde çöktürülmüştür. Böylece %100'lük bir kobalt çöktürme verimi başarıyla elde edilmiştir.

Geriye kalan lityum içeren çözeltiye, asitlendirmek amacıyla sülfürik asit ilave edilerek bu çözelti, etanol sülfat çöktürme metoduna uygun hale getirilmiştir. Daha sonra, etanol/çözelti hacimsel oranı 3:1 olacak şekilde etanol ilavesiyle lityum sülfat %98 verimle çöktürülmüştür. Bu şekilde üretilen lityum sülfatın, 1 mol kristal su içerdiği XRD ile yapılan analiz sonucu tespit edilmiştir.

Bakır içerikli 15g ağırlığındaki anodik aktif malzeme 4M sülfürik asit çözeltisi içinde 80^oC sıcaklığında 4 saat boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Liç işlemi esnasında bakırın, soy elektrokimyasal özelliğinden dolayı sülfürik asit çözeltisi içinde çözünmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, bakırın (3.1) ve (3.2) eşitliklerine uygun olarak %5'lik hidrojen peroksit (H_2O_2) ile oksitlenerek çözeltiye alınma işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözünmeyen karbon ise filtre edilerek çözeltiden uzaklaştırılmıştır.

$$Cu_{(k)} + H_2O_2 = CuO_{(k)} + H_2O \quad \textbf{(3.1)}$$

$$CuO_{(k)} + H_2SO_{4\,(ç)} = CuSO_{4(ç)} + H_2O \quad \textbf{(3.2)}$$

Bakır iyonları içeren çözeltiye 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranında etanol ilavesiyle bakır sülfat, 15 dakika gibi kısa sürede %96 verimle çöktürülmüştür. Elde edilen çökeleğin XRD ile yapılan analiz sonucu 3 mol kristal su içerdiği tespit edilmiştir.

3.4. FFC (Fray Farthing Chen) Cambridge Prosesi ile Metalik Kobalt Üretimi

Kobalt sülfat yüksek sıcaklıklarda kobalt oksit (CoO) ve kükürt dioksit (SO_2) gazına parçalanmaktadır.

$$CoSO_4 = CoO + SO_2(g) + ½\ O_2(g) \quad G_{1100^oC} = -5{,}824\ Kcal/mol \qquad \textbf{(3.3)}$$

Ancak bu reaksiyon ya vakumlu ortamda ya da argon gibi inert gaz atmosferlerinde gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm için vakumsuz, normal sinterleme fırını kullanıldığında aşağıdaki reaksiyon sonucu kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) elde edilmektedir.

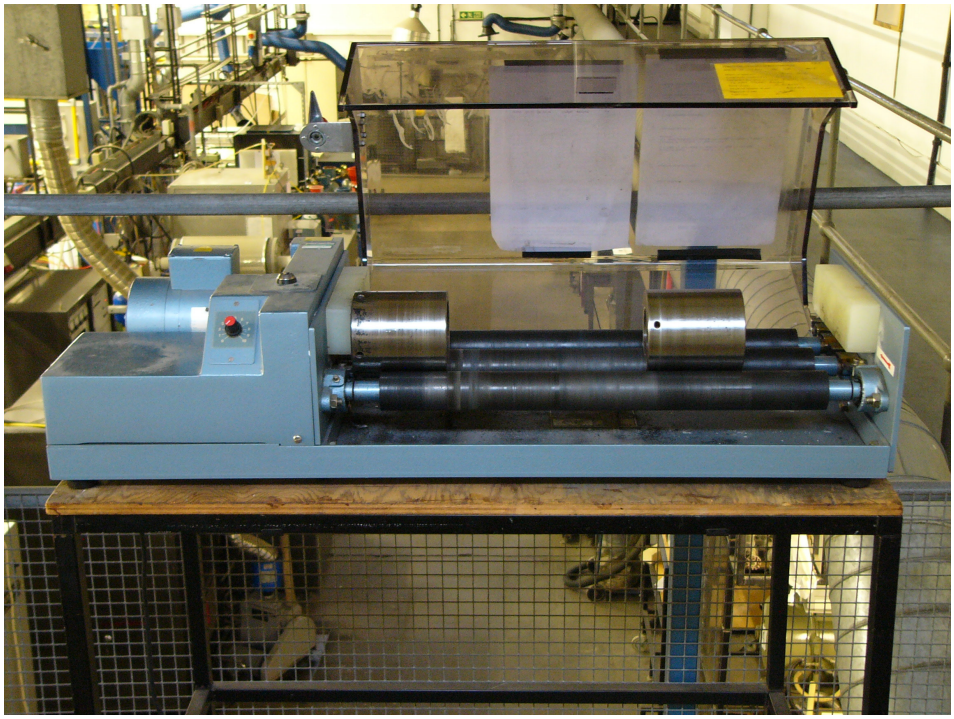
$$CoSO_4 = 1/3\ Co_3O_4 + SO_2(g) + 1/3\ O_2(g) \quad G_{1100^oC} = -3{,}735\ Kcal/mol \qquad \textbf{(3.4)}$$

Bitmiş lityum iyon ikincil pillerinden üretilen kobalt sülfat bileşiği, 1100^{o}C sıcaklığında atmosferik şartlarda sinterleme işlemine tabi tutularak kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) elde edilmiştir. X-ışınları ile üretilen tozun Co_3O_4 olduğu kanıtlanmıştır.

Elde edilen bu kobalt bileşiği, FFC reaktöründe reaksiyona sokulmadan önce numune hazırlama işlemine tabi tutulmuştur. Kobalt sülfattan elde edilen kobalt oksit bileşiğine, peletlemeyi kolaylaştırması amacıyla ağırlıkça %1 oranında polivinil alkol ve 3-4 damla kadar polietilen glikol ilave edilmiştir. Bu karışım plastik şişe içerisine yerleştirilip şişenin yarısına kadar isopropanol ($CH_3CHOHCH_3$) ilave edilerek Şekil 3.5'de gösterilen bilyeli değirmende küçük bilyeler vasıtasıyla 6 saat kadar karıştırılarak öğütülmüş ve ince toz haline getirilmiştir.

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra elde olunan karışım etüvde 150^{o}C 'de en az 6 saat kalacak şekilde bekletilmiş ve bu süre zarfında kullanılan tüm isopropanolün giderilmesi sağlanmıştır.

Şekil 3.6'da kalsiyum klorürden ($CaCl_2.2H_2O$), kristal suyun ve nemin giderilmesinde kullanılan vakumlu etüv fırını verilmiştir. Vakum altında kurutma



Şekil 3.5: Peletlemeden önce numunenin ince toz haline getirilmesinde kullanılan bilyeli değirmen

işlemi yapılarak kalsiyum klorür tuzundan kristal suyun ve nemin giderilmesinin, FFC Cambridge prosesinde çok kritik bir önemi bulunmaktadır. Bu kristal suyun ve nemin giderilme işlemi, 25-30mm cıva basıncına sahip vakum atmosferi altında yapılmaktadır. Dehidratasyon için kullanılan ısıtma programı ise aşağıdaki gibi uygulanmaktadır [94]:

1.Gün: Oda sıcaklığından 100^{o}C'ye dakikada 2^{o}C'lik artış ile ısıtma

2.Gün: 100-150^{o}C'ye dakikada 2^{o}C'lik artış ile ısıtma

3.Gün: 150-200^{o}C'ye dakikada 2^{o}C'lik artış ile ısıtma

4.Gün: Oda sıcaklığına soğutma

Burada amaç, kalsiyum klorürden suyun yavaş yavaş uzaklaştırılmasıdır. Çünkü sıcaklığın birden yükseltilmesi tuzun aglomerasyonuna neden olduğundan kaliteyi önemli ölçüde düşürmekte ve verimi etkilemektedir. Kolay peletlemeyi sağlamak amacıyla çok ince toz haline getirilmiş kobalt oksit tozları, Şekil 3.7'de gösterilen peletleme makinesinde peletlenmiştir. Makineye 3-4 g kobalt oksit tozu konulduktan sonra bir miktar isopropanol ilave edilerek sistem kapalı devre haline getirilip 1-2 dakika kadar 4 ton civarı yük uygulanmıştır.



Şekil 3.6: Kalsiyum klorürden, kristal suyun ve nemin giderilmesinde kullanılan vakumlu etüv fırını

Normalde 1 ton civarında yük uygulamak yeterli olurken, kullanılan kobalt tozu için 4 ton civarı bir yük uygulamak gerekli görülmüştür. Çünkü peletler belli bir mukavemete sahip değillerse sinterleme aşamasında ya da sinterlendikten sonra çok kolay parçalanmakta ki, bu da duruma göre deneyin tekrar yapılmasını zorunlu kılmaktadır. Peletlenen numuneler, 1000-1200^{o}C sıcaklıkları arasında 1-3 saat boyunca sinterleme işlemine tabi tutulmaktadır. Ayrıca FFC reaktöründe peletler reaksiyona sokulmadan evvel peletlere 3mm çapında ortasından delik açılmaktadır ve belli bir mukavemete sahip olmayan sinterlenmiş peletler, delik açma işlemi esnasında parçalanmaktadır. Sonuç itibariyle, peletlerin yeterli mukavemete sahip olmasında; peletlemede kullanılan bağlayıcının cinsi ve miktarı, peletleme makinesinde uygulanan süre ve yük, sinterleme sıcaklığı ve sinterleme süresi önemli rol oynamaktadır.

Anot malzemesi (grafit); ortasına diş açılıp, 3mm çapındaki paslanmaz çelikten yapılma çubuğa vidalanmıştır. Yukarıda izah edildiği şekilde vakum altında kristal suyunun ve neminin giderildiği 150-200g ağırlığına sahip kalsiyum klorür tozu, 7cm iç çapa, 10 cm yüksekliğe sahip alümina potanın içerisinde yerleştirilir. Reaktörün kapağının içeriye hava almayacak şekilde iyice kapatılması önemlidir. Hava ile

temasın tamamen kesildiği, argon gazının sülfürik asit içerisinden geçerken baloncuk (bubbling) yapması ile anlaşılmaktadır. Pota, reaktörün içerisine yerleştirildikten sonra 100cm^3/dak civarı bir debiye sahip argon gazı yardımıyla reaktörün içerisindeki havanın dışarı atılması sağlanmaktadır. Bu argon gazı, içinde kalsiyum sülfat tuzu olan cam beherden geçirilerek sisteme beslenir.

Bu işlemin yapılmasının sebebi, her ne kadar saf argon gazı kullanılsa da içinde bulunabilecek çok küçük miktar nemin, kalsiyum sülfat tarafından absorblanmasını temin etmektir. Böyle yapılarak sisteme saf argon gazı beslenmektedir. Sistemden çıkan argon gazı daha sonra içinde sülfürik asit bulunan başka bir cam beherden geçirilir. Bu işlemin amacı, oksijenin ve suyun sisteme girmesini engellemektir.

Fırın sıcaklığı 900^oC'ye geldiğinde anot ve katot, ergimiş kalsiyum klorür tuzunun içerisine daldırılmaktadır. Daha sonra redresör yardımıyla redüksiyon için gerekli gerilim uygulanarak reaksiyon başlatılır. Elektrolizin uygulanma süresi kullanılan katot malzemesine göre 16-48 saat arasında değişim göstermektedir. Deneylerde kullanılan kobalt oksit peletleri için 16 saatlik bir elektroliz süresinin yeterli olduğu görülmüştür. Elektroliz işlemi sona erdikten sonra redresör devre dışı edilmekte ve fırın oda sıcaklığına kadar soğutulmaktadır. Reaktörün sıcaklığı oda sıcaklığına geldiği zaman anot ve katot, donmuş kalsiyum klorür içinde kalmasın diye anot ve katot çubukları dikkatlice reaktörün soğuk zonuna alınmaktadır. Bu işlem 900^oC'de yapılır ve daha sonra fırın oda sıcaklığına soğutulur.

Peletlenmiş kobalt oksit tozundan kullanılan bağlayıcıyı uzaklaştırmak ve mukavemetini arttırmak amacıyla 1000-1200^oC sıcaklıkları arasında bu peletler sinterlenmiştir. Sinterlenen metal oksit peletlerin, XRD yardımıyla faz analizleri yapılmıştır. Çeşitli sıcaklıklarda üretilen peletlere daha sonra porozite ölçümleri yapılmıştır.

Porozite ölçümleri şu şekilde yapılmaktadır: Önce sinterlenmiş peletin ağırlığı (W1) tartılır, daha sonra vakum ortamında saf su içerisinde 2-3 saat kadar bekletilir. Bu sürenin suyun gözeneklere nüfuz etmesi için yeterli bir süre olduğu tespit edilmiştir. Vakum ortamının kullanılmasının sebebi, suyun gözeneklere iyice nüfuz edebilmesini sağlamaktır. Daha sonra porozite ölçümü için özel dizayn edilmiş terazide yaş ağırlığı (W_2) tartılır, kağıt havlu ile ıslaklığı giderilen pelet tekrar tartılır (W_3) ve aşağıdaki formül yardımıyla % porozite hesaplanır.

$$\% \text{ Porozite} = \frac{W_3 - W_1}{W_3 - W_2} \times 100 \qquad \textbf{(3.5)}$$



Şekil 3.7: Kobalt oksit peletlerinin hazırlandığı peletleme makinesi

Şekil 3.8'de porozite ölçümünün yapıldığı terazi yer almaktadır.

Bu işlem, porozite farkını belirlemek için elektroliz deneylerinden çıkan numuneler için aynen uygulanmaktadır. FFC Cambridge prosesi ile üretilen metalik kobaltın, deney boyunca oksijen kaybettiği için yüksek miktarda porozite içermesi

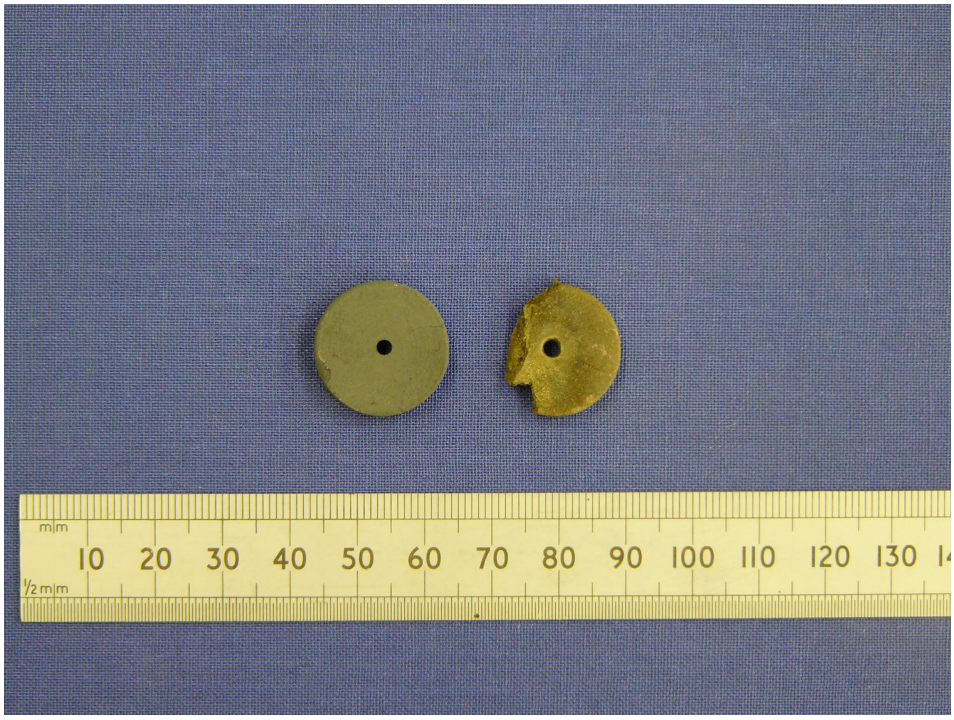
beklenmektedir. Sonuç ürünün yüksek miktarda porozite içermesi bir anlamda deneyin başarılı geçtiğine işaret etmektedir.

Porozite mukayesesi; XRD, SEM-EDS, ICP ve oksijen analizleri yapılmadan önce bir fikir vermesi açısından faydalıdır.

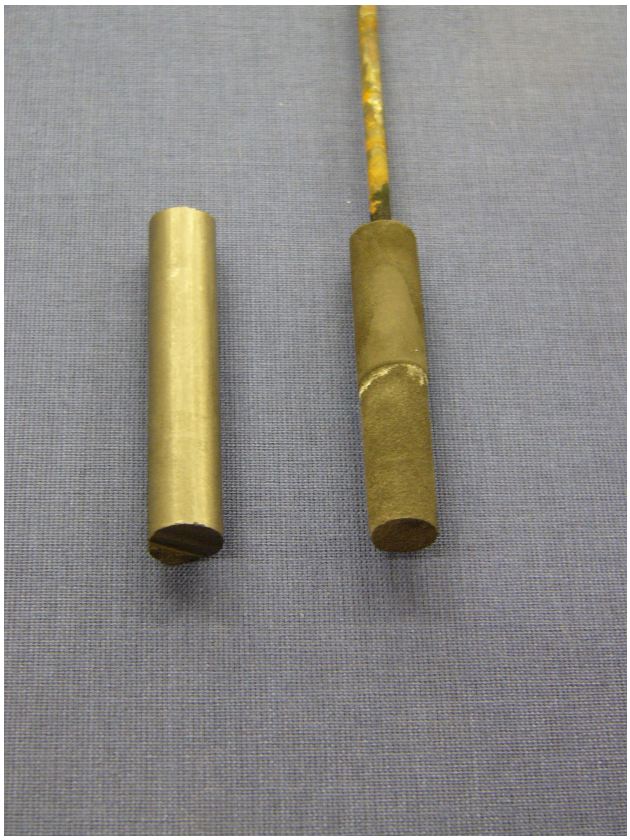


Şekil 3.8: Metal oksit peletlerinin porozite ölçümünün gerçekleştirildiği terazi

Şekil 3.9'da FFC reaktöründe reaksiyona girmeden önceki ve girdikten sonraki numunenin fotoğrafı yer almaktadır. Şekil 3.10'da FFC Cambridge prosesinde kullanılan grafit anodun reaksiyona girmeden önceki ve girdikten sonraki fotoğrafı görülmektedir.



Şekil 3.9: FFC reaktöründe reaksiyona girmeden önceki ve girdikten sonraki numunenin fotoğrafı



Şekil 3.10: FFC reaktöründe reaksiyona girmeden önceki ve girdikten sonraki grafit anodun fotoğrafı

3.5 Ürün Karakterizasyonu

FFC Cambridge prosesi ile elde edilen ürünün karakterize edilmeden önce temizleme işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Peletler, potadan alındıktan sonra yüksek poroziteden dolayı gözenekleri $CaCl_2$ ve CaO ile dolmaktadır [83]. Bu nedenle, numuneyi suda 1 gün kadar bekletmek faydalıdır. Sıcak su ile yıkama işlemini müteakip numune, vakum altında %33'lük asetik asit ile bir gün boyunca liç işlemine tabi tutulur. Vakum kullanılmasının sebebi, asetik asidin gözeneklere nüfuz ederek, sıcak su ile giderilemeyen CaO ve $CaCl_2$'nin giderilmesidir. Asetik asit gibi zayıf bir asit kullanılmasının sebebi ise ürünün asit tarafından liç olunmasını engellemektir. Liç işlemi tamamlandıktan sonra numuneler saf su ve etanol veya aseton ile yıkanmaktadır.

XRD ile üretilen numunelere faz analizleri yapılmıştır. Bu metodu kullanmanın asıl amacı, elektroliz süresince metalik kobaltın yanı sıra başka fazların teşekkül edip etmediğini belirlemektir. Ancak bu metot kantitatif analiz yapmamaktadır ve algılama limiti düşüktür. Herhangi bir fazın detekte edilebilmesi için o fazın ağırlıkça %1'den büyük olması gerekmektedir.

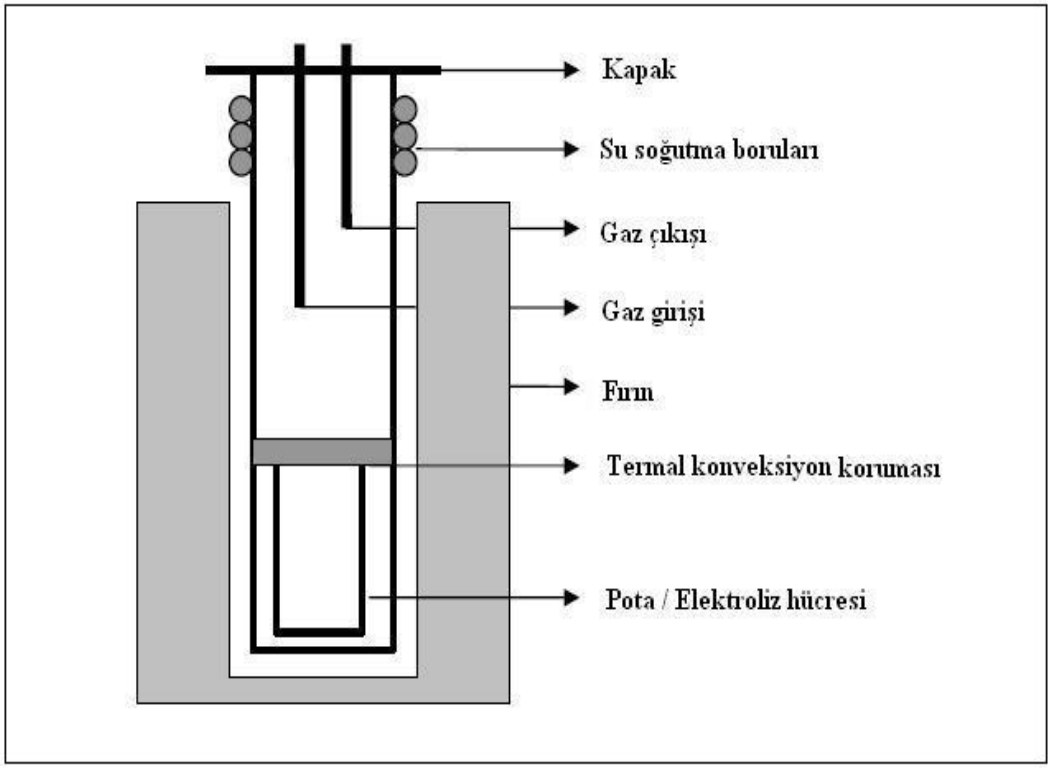
ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) tekniği ile ürünlerin kompozisyonu belirlenmiştir. Bu teknik ile sadece sulu çözeltiler analiz edilebilmektedir. Bu nedenle analiz edilecek numune, nitrik asitte çözümlendirilerek sulu çözelti elde edilmektedir. Cihaz, çözeltiyi 10.000 K'de iyonize etmektedir. Bu sıcaklıkta numune elektromanyetik radyasyon yaymaktadır. Yayılan ışığın intensitesi, numunenin kütle fraksiyonunu temsil etmektedir. Konsantrasyonu belirlenecek çözelti plazmalaştırılarak argon atmosferi altında analiz gerçekleştirilmektedir. Plazma, daha sonra radyo frekansı jeneratörü yardımıyla yakılmakta ve 10.000 K'de sistemi terk etmektedir. Bu esnada argon dahil tüm elementler iyonize olmakta ve yayınma meydana gelmektedir. Elde edilen spektrum önceden hazırlanmış standart çözelti ile kıyaslanarak analiz tamamlanmaktadır. ICP ile elementlerin konsantrasyonu belirlenmektedir, ancak metal ya da ametallerin oksidasyon durumları bu metot ile belirlenememektedir.

Numunelerin temizlenme işlemi bittikten sonra oksijen içeriğinin belirlenmesi amacıyla oksijen analizörü kullanılmıştır. 100 mg civarı bir ağırlığa sahip numuneler, oksijen içeriği hemen hemen sıfır olan nikel kapsülün içerisine

yerleştirilir. Bu kapsül daha sonra cihazın üst bölmesinden cihazın içinde bulunan grafit potanın içerisine bırakılır. Burada numune ve kapsül yüksek akım sonucu ergimektedir. Numunedeki oksijen, sıcak potanın yüzeyinde karbon monoksite dönüştürülmektedir ve daha sonra karbon monoksitin, karbon dioksite dönüştürüldüğü katalist fırını boyunca taşınır. Infrared spektrometre ile CO_2 seviyesi tayin edilmektedir. Bu cihaz, numunede bulunan oksijenin nasıl bağ yaptığı hakkında herhangi bir bilgi vermemektedir. Kaydedilmesi gereken bir önemli husus da, oksijen içeriği %2'den yüksek olan numunelerde doğru bir sonuç alınamamaktadır [95].

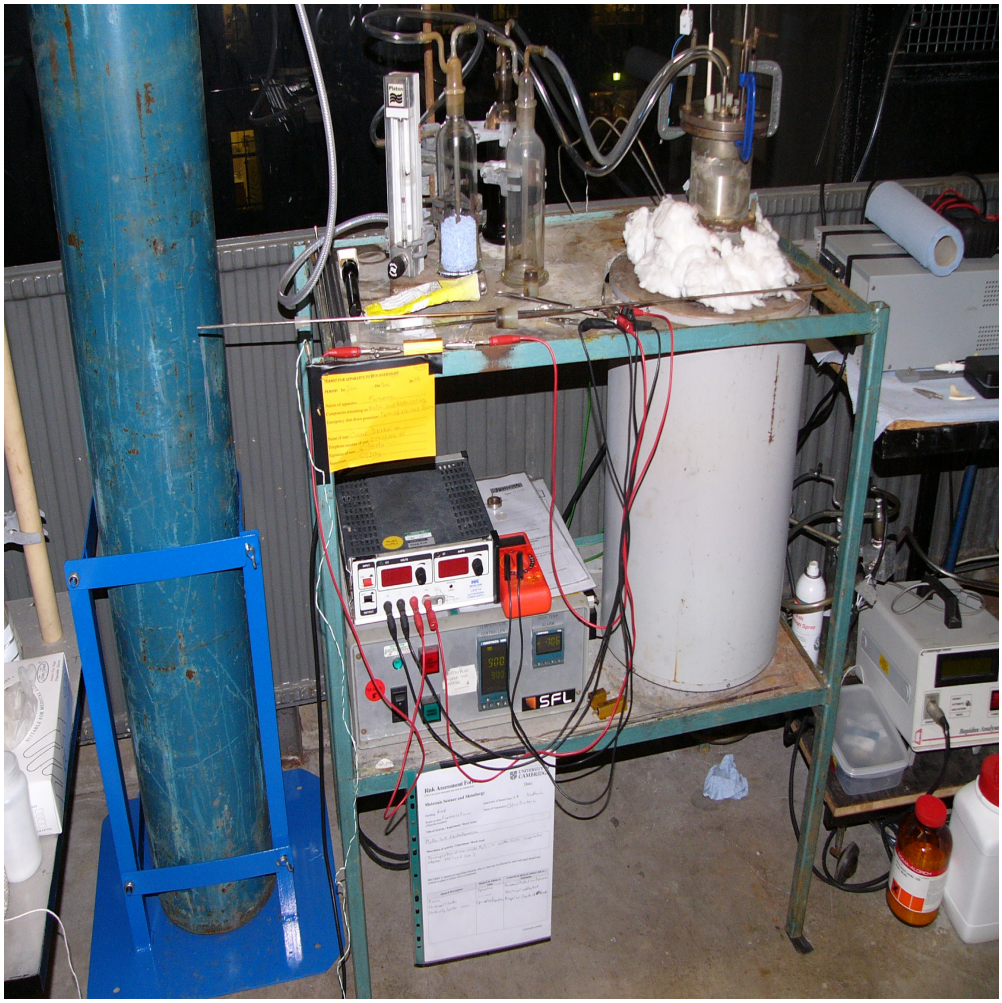
Üretilen numunelerin kompozisyonunun belirlenmesi ve tane büyüklüğünün incelenmesi amacıyla Jeol JSM-5800 LV marka SEM-EDS kullanılmıştır. EDS %0,1 hassasiyetle elementel kompozisyon hakkında bilgi verebilmektedir.

Şekil 3.11'de FFC Cambridge prosesinde kullanılan fırının şematik görünümü sunulmaktadır.



Şekil 3.11: FFC Cambridge prosesinde kullanılan fırının şematik görünümü

Şekil 3.12'de ise deneylerin gerçekleştirildiği reaktörün fotoğrafı yer almaktadır.



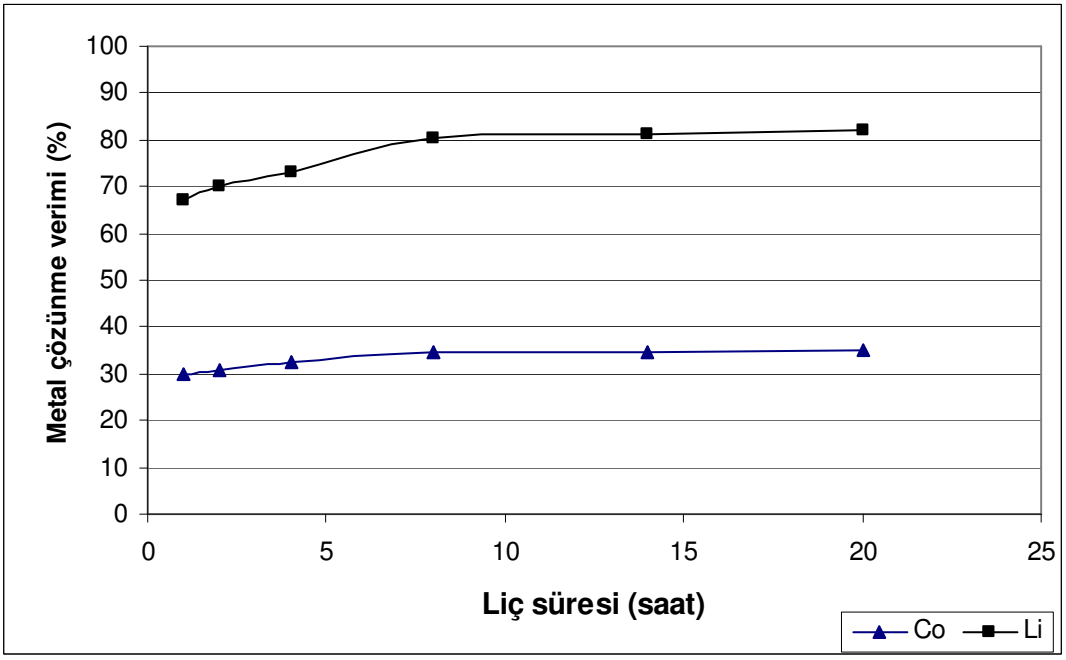
Şekil 3.12: FFC Cambridge prosesinde kullanılan FFC reaktörü

4. DENEYSEL ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

4.1. ÇÖZÜMLENDİRME DENEYİ SONUÇLARI

4.1.1. Lityum Kobalt Oksidin Asidik Ortam İçerisinde Çözümlendirilmesi

Bu deney serisinde; %99,8 safiyete sahip Aldrich markalı lityum kobalt oksit bileşiğinin, oda sıcaklığında 4M sülfürik asit içeren liç çözeltisi içindeki çözünme davranışları süreye bağlı olarak incelenmiştir. Şekil 4.1'de değişen liç sürelerinde elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri yer almaktadır.



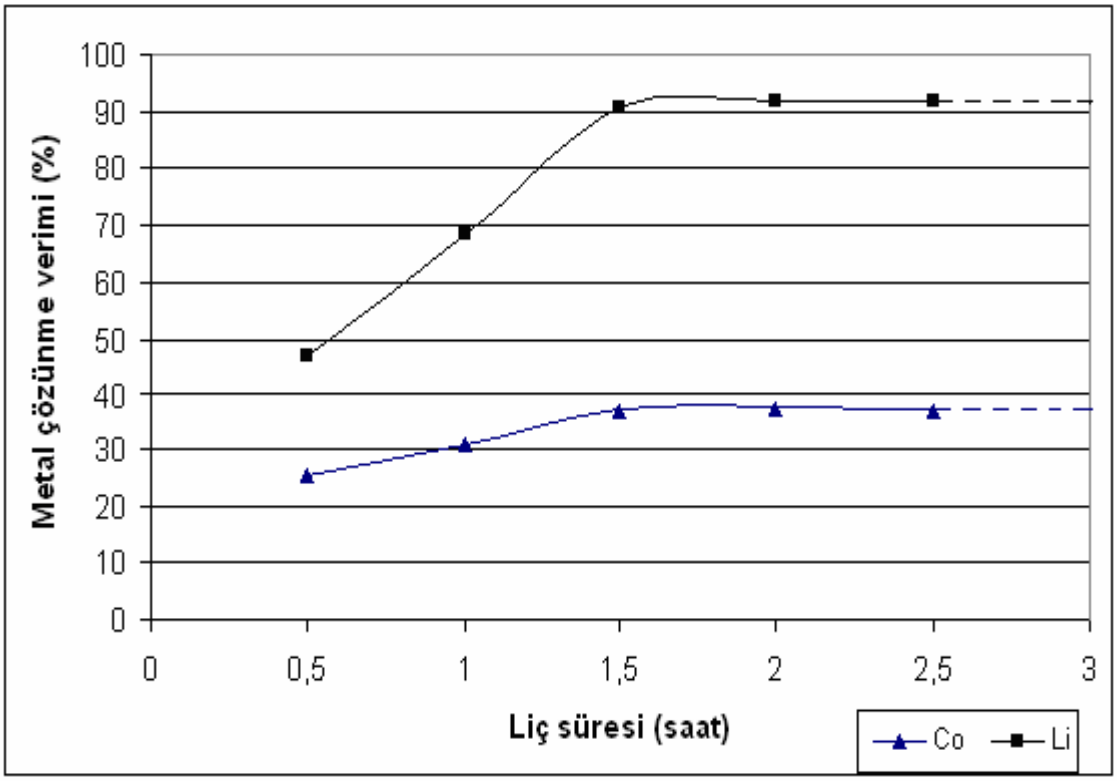
Şekil 4.1: Değişen liç sürelerinde elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, oda sıcaklığı, 300 rpm ve 4M H_2SO_4)

İlgili şekilden görüldüğü gibi ortam sıcaklığında yapılan deney süresi 20 saate kadar uzatılsa bile lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) 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.

Yüksek sıcaklık çözümlendirme deneyleri için 80^{o}C sıcaklığı seçilmiş ve bu sıcaklıkta sürenin kobalt ve lityumun 4 molar sülfürik asit içerindeki çözünme verimlerine etkisi etüt edilmiştir.

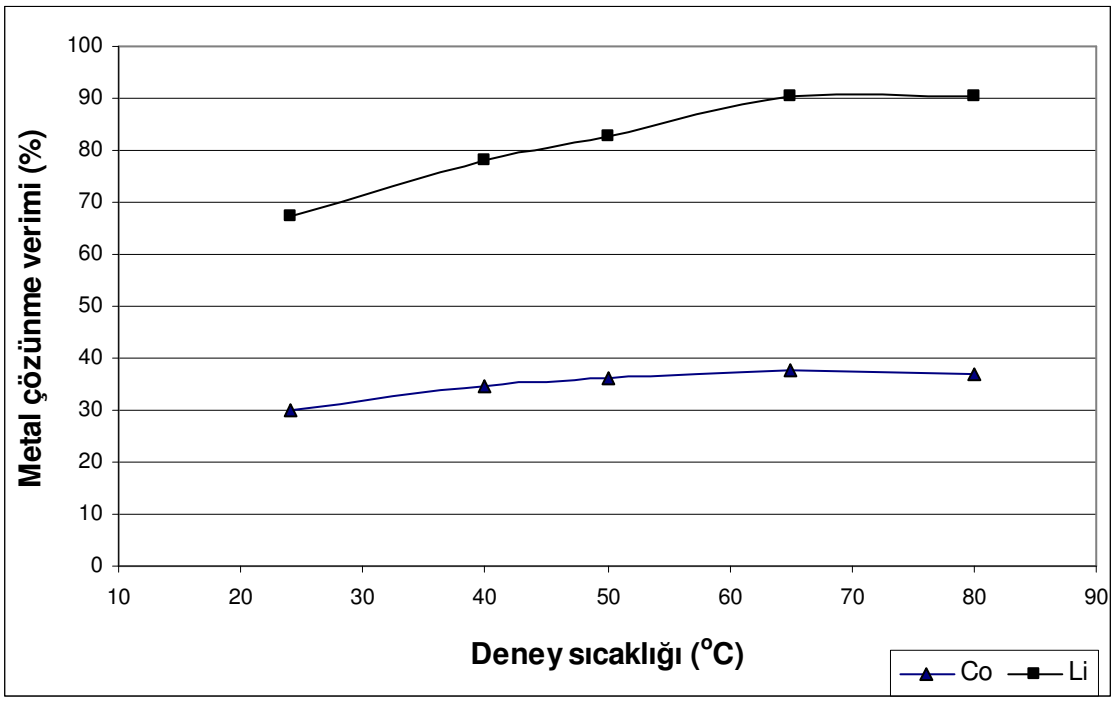
Şekil 4.2'de 80^{o}C sıcaklığında yapılan liç deneylerinde kobalt ve lityumun çözünme verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi gösterilmiştir.



Şekil 4.2: 80^{o}C sıcaklığında yapılan liç deneylerinde kobalt ve lityumun çözünme verimlerinin süreye bağlı olarak değişimi (Katı/sıvı oranı: 1/40, 300 rpm ve 4M H_2SO_4)

Bu sıcaklıkta lityum ve kobaltın 4 molar sülfürik asit içerisinde çözünme verimleri 1 saatlik liç süresinden sonra fazla değişmemektedir. Optimal süre tespitinden sonra

sadece liç sıcaklığının değiştirildiği çözümlendirme deneylerinin sonuçları Şekil 4.3'te yer almaktadır.

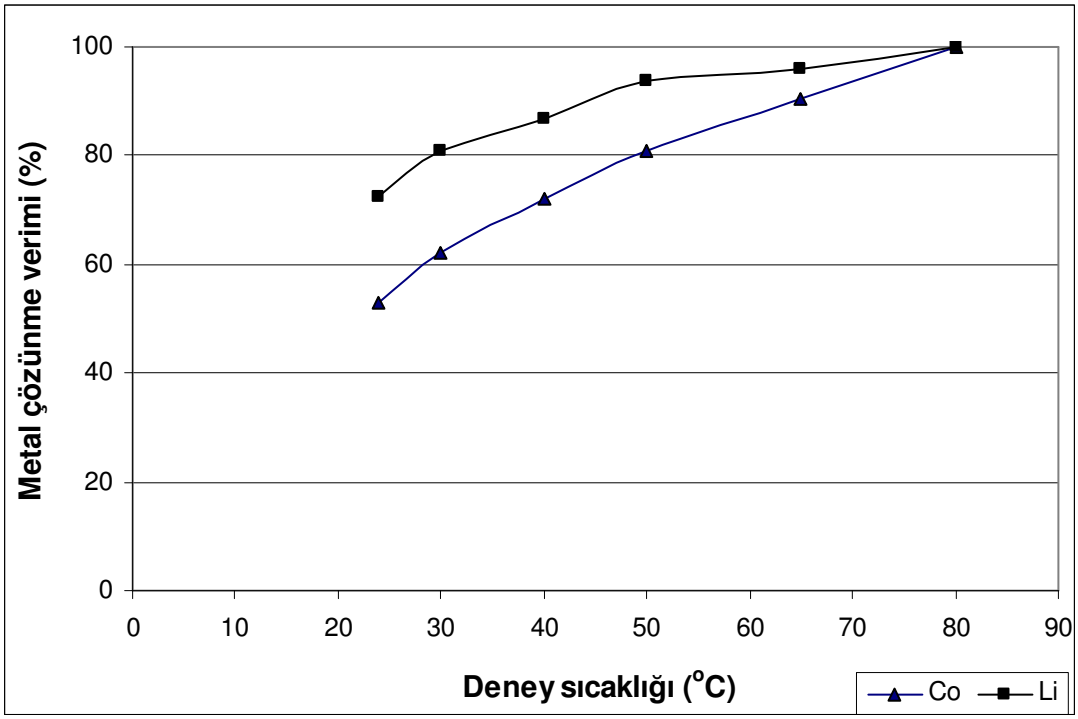


Şekil 4.3: Farklı deney sıcaklıklarında elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm ve 4M H_2SO_4)

Şekil 4.3'ten görüldüğü gibi 1 saatlik çözümlendirme süresi için sıcaklığın 65°C'den sonra Li ve Co çözünürlüğüne fazla etkisi görülmemektedir. 80°C gibi yüksek sıcaklık uygulanmasına rağmen Co çözünürlüğü %37, Li çözünürlüğü ise %91 civarında kalmaktadır.

$LiCoO_2$'den Li ve Co'nun tam olarak çözeltiye alınabilmesi için takip eden deney serisinde yüksek sıcaklıkla birlikte %5'lik hem redüktan hem de oksidan madde görevi gören hidrojen peroksit ilaveli deneyler yapılmıştır.

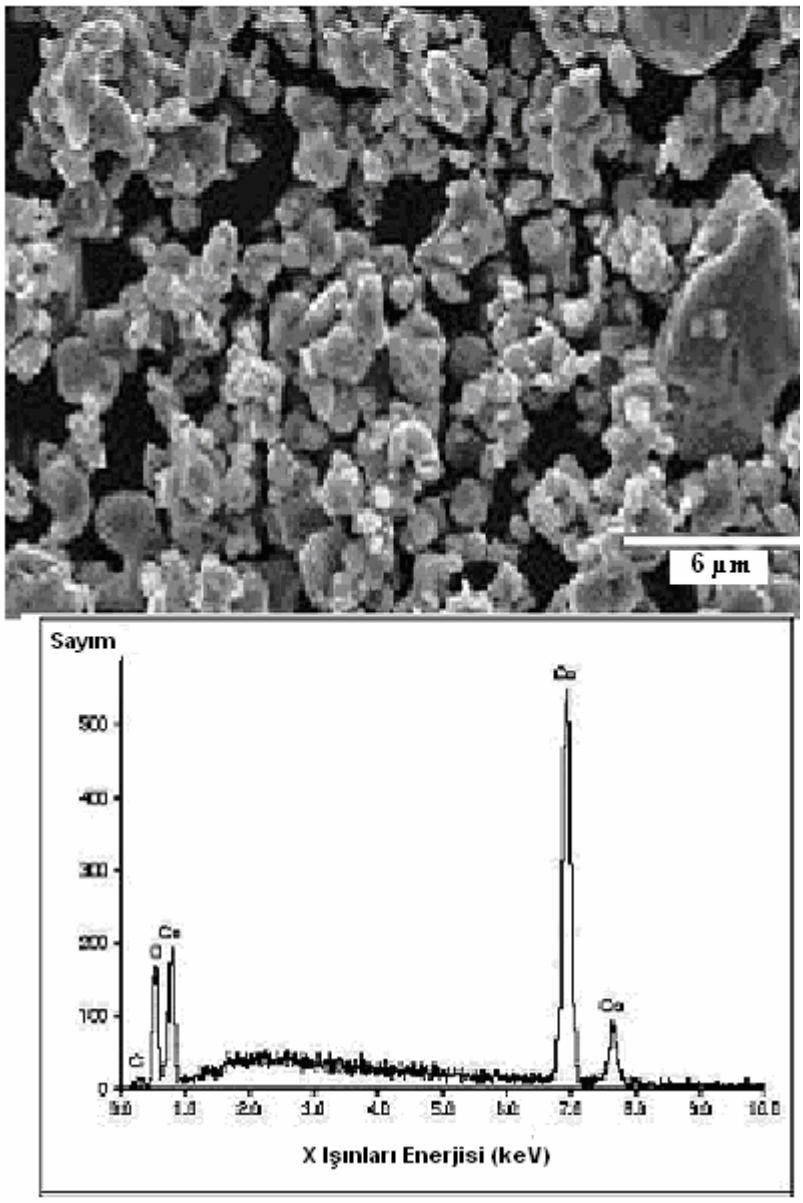
Şekil 4.4'de hidrojen peroksit yardımıyla yapılan liç deneylerinde elde edilen kobalt ve lityum çözünme verimleri yer almaktadır. Şekil 4.4'ten görüldüğü gibi saf $LiCoO_2$'deki lityumun ve kobaltın sülfürik asitli ortamda tamamıyla çözeltiye geçmesi 80°C gibi yüksek sıcaklıkta ve kobaltın oksidasyon derecesini +2'ye indirgeyen H_2O_2 ilavesiyle 1 saatte tamamlanmaktadır.



Şekil 4.4: Hidrojen peroksit kullanılarak değişen liç sıcaklıklarında elde edilen kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm, %5H_2O_2 ve 4M H_2SO_4)

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 tozunun ($LiCoO_2$) çözümlendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5'de liçe tabi tutulan orijinal lityum kobalt oksit tozunun SEM görüntüsü ve EDS analizi görülmektedir.

Pilden sıyrılan orijinal lityum kobalt oksitte ($LiCoO_2$) %8,52 Li, %63,11 Co olduğu yapılan analiz neticesinde belirlenmiştir. Orijinal tozu çözeltiye almak amacıyla 80°C'de 1 saat boyunca %5 H_2O_2 içeren 4 molar sülfürik asit çözeltisi içerisinde liç işlemi yapılmıştır. Liç işlemi sonunda katıdan çözeltiye geçen Co miktarı 12,6 g, Li ise 1,6g dır. Orijinal liç çözeltisi, 15,7g/l Co, 1,7g/l Li içeriklidir. Bu çözelti buharlaştırma yoluyla 3,5 kez deriştirilerek Co konsantrasyonu 55g/l, Li konsantrasyonu ise 6g/l'ye yükseltilmiştir. Bu derişik çözelti, daha sonraki lityum ve kobalt çöktürme deneylerinde kullanılmıştır.



Şekil 4.5: Orijinal lityum kobalt oksit tozunun 4000 büyütmedeki SEM görüntüsü ve EDS analizi

4.1.2. Kobalt Sülfat Çöktürme

Zayıf bir asit olan etanol [96], meta l sülfat çözeltilerinden metal sülfatları çöktürme yeteneğine sahiptir [97]. Ancak, düşük metal konsantrasyonlarında etanolle metal sülfat çöktürme başarılı değildir [13]. 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.

4.1.2.1. Kobalt Konsantrasyonunun Kobalt Çöktürme Verimine Etkisi

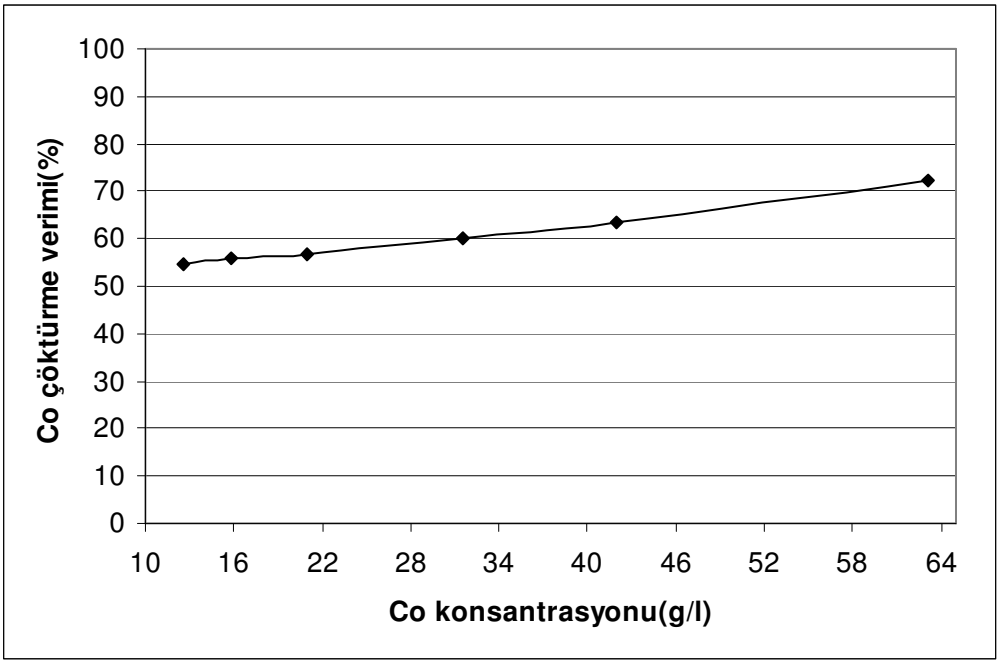
Literatürde, etanol sülfat çöktürme metodu ile metal sülfat çöktürmede başlangıç metal konsantrasyonunun metal çökme verimine büyük etkisi olduğu bildirilmiştir [101]. Bu amaçla çözeltideki kobalt konsantrasyonunun kobalt çöktürme verimine olan etkisi bu deney serisi ile incelenmiştir. 5ml'lik kobalt içeren çözeltiler hazırlanarak deneyler yapılmıştır.

Şekil 4.6'da etanol ile gerçekleştirilen çöktürme işleminde değişen başlangıç kobalt konsantrasyonlarına bağlı olarak kobalt çöktürme verimlerinin değişimi görülmektedir. Bu deney serisinde; belli bir konsantrasyona sahip kobalt çözeltisi, (63,04g/l) saf su ile seyreltme yapılarak farklı konsantrasyonlar elde edilmiştir.

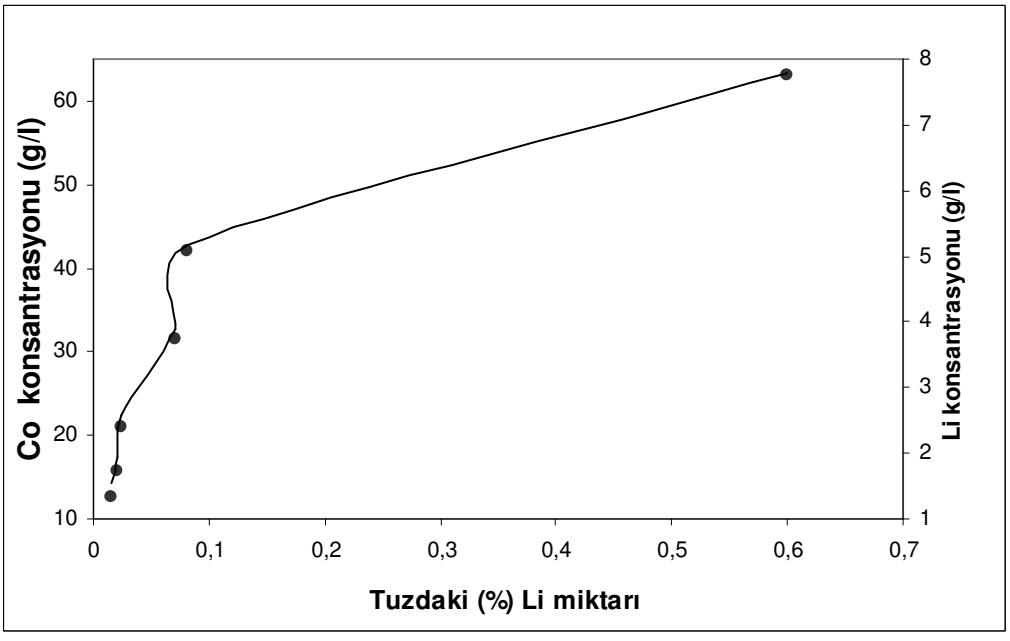
İlgili şekilden görüleceği üzere kobalt çöktürme verimi, çözeltideki artan kobalt konsantrasyonu ile beraber artmaktadır. Bu nedenle, çözeltinin kobalt konsantrasyonunu arttırmak amacıyla fazla suyu buharlaştırarak uzaklaştırmak faydalıdır. Böyle yapmak suretiyle çözeltide bulunan kobalt sülfat doygunluk sınırına yaklaşmakta ve yeterli miktarda etanol ilavesi ile hedeflenen çöktürme verimi kolaylıkla elde edilebilmektedir.

Bir miktar çöktürülen kobalt sülfat tuzundan alınan numune, nitrik asit ile muamele edilerek çözeltiye alındıktan sonra lityum içeriğini belirlemek amacıyla ICP-AES (Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy) ile analiz edilmiştir. Nitrik asit kullanılmasının sebebi, ICP'de kullanılan standart çözeltilerinin nitrik asit ile hazırlanmış olmalarıdır.

Şekil 4.7'de artan kobalt ve lityum konsantrasyonu ile beraber üretilen tuzlardaki % lityum miktarları yer almaktadır.



Şekil 4.6: 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)

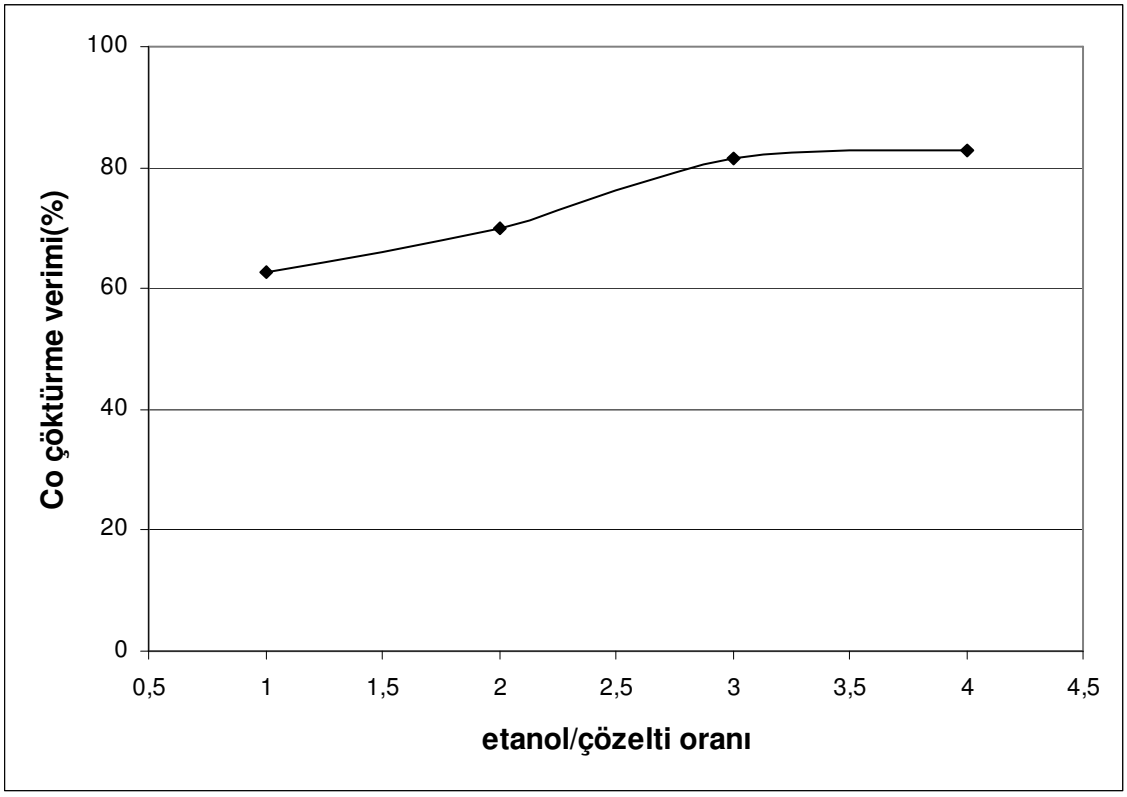


Şekil 4.7: Değişen kobalt ve lityum konsantrasyonlarında çöktürülen tuzlardaki yüzde lityum miktarları

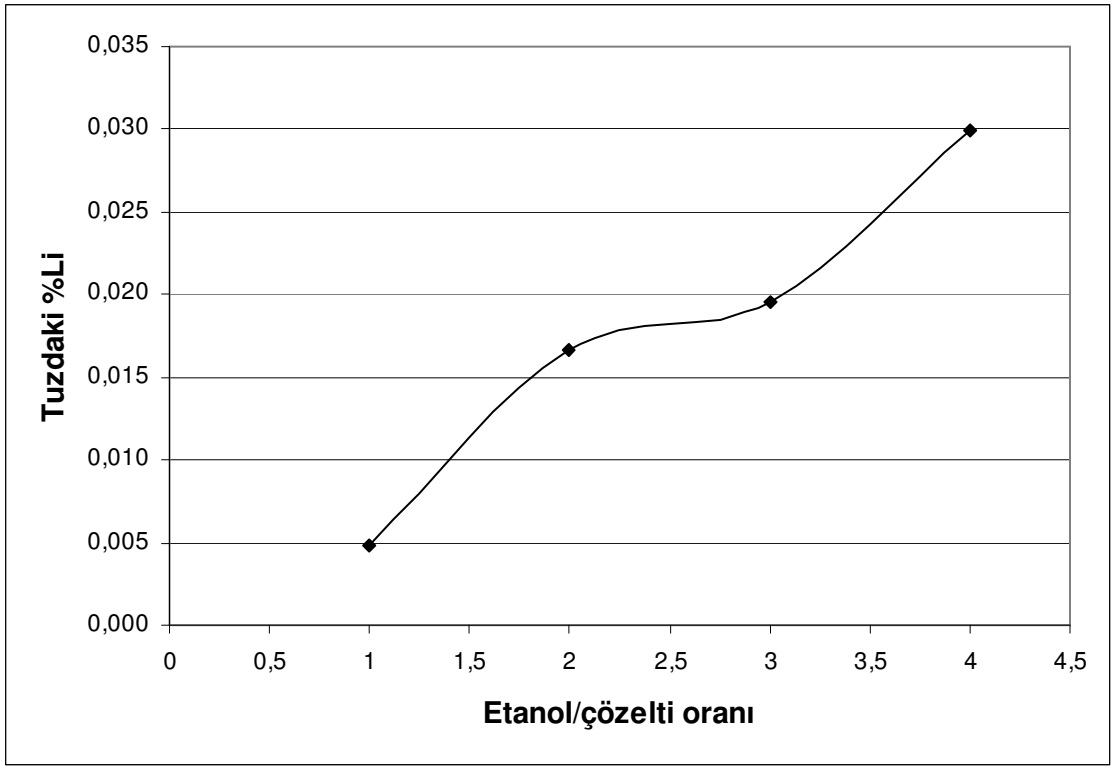
4.1.2.2. Etanol/Çözelti Hacimsel Oranının Kobalt Çöktürme Verimine Etkisi

Literatürde, etanol sülfat çöktürme metodu ile metal çöktürmede kullanılan etanol miktarının büyük rolü olduğu bildirilmiştir [101]. Bu amaçla etanol/çözelti hacimsel oranının kobalt çöktürme verimine etkisi bu deney serisi ile incelenmiştir.

Şekil 4.8'de 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 4.9'da üretilen tuzlardaki %lityum miktarları yer almaktadır.



Şekil 4.8: 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)



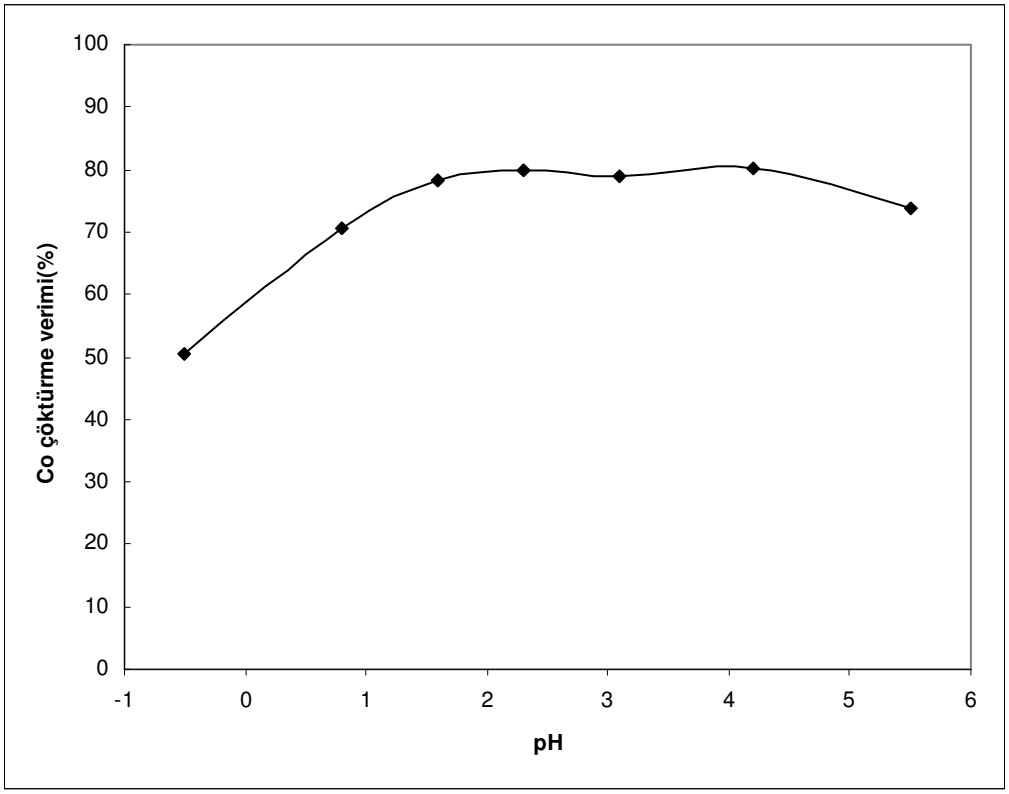
Şekil 4.9: Değişen etanol/çözelti hacimsel oranlarında çöktürülen kobalt sülfat tuzundaki % lityum miktarları

4.1.2.3. Çözelti pH'sinin Kobalt Çöktürme Verimine Etkisi

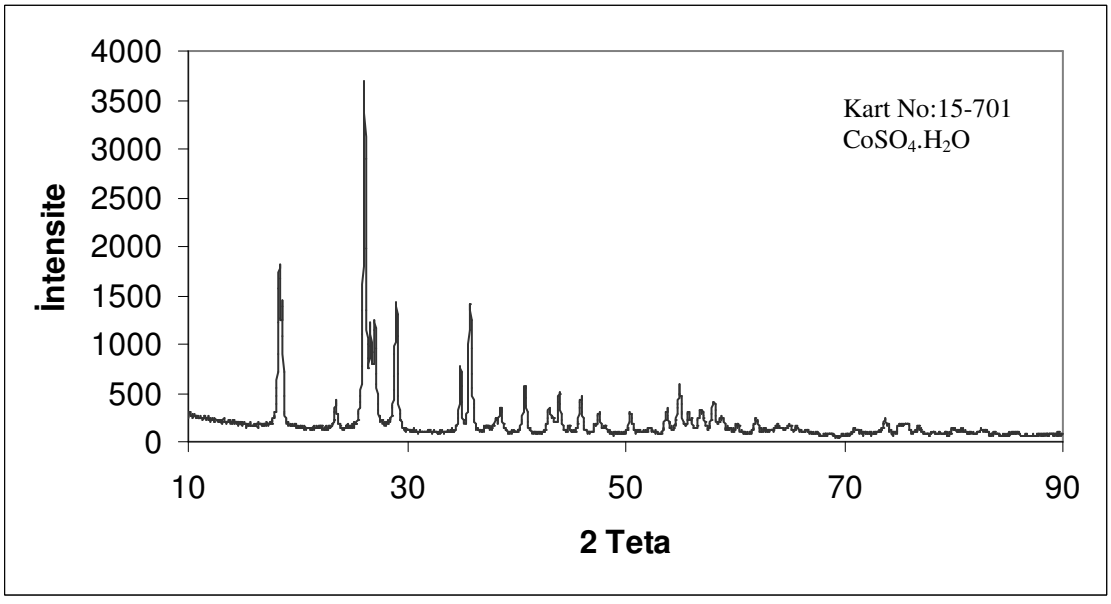
Literatürde, etanol sülfat çöktürme metodu ile metal çöktürmede kullanılan çözeltinin hidrojen iyon konsantrasyonunun yani çözelti pH'sinin metal sülfat çöktürmede bir etkisi olduğu bildirilmiştir [101]. Bu amaçla çözelti pH'sinin kobalt çöktürme verimine etkisi bu grup deney serisi ile incelenmiştir. Bu deney serisinde etanol/çözelti hacimsel oranı 2 olacak şekilde çözeltiye etanol ilave edilerek metal sülfat çöktürme değişimi etüt edilmiştir.

Şekil 4.10'da değişen pH değerlerinde kobalt çöktürme verimleri yer almaktadır. Şekilden görüldüğü gibi kobalt çökme verimleri pH=2'ye kadar artmakta, pH=2-4 arasında pH'den etkilenmemektedir.

Şekil 4.11'de ise çöktürülen kobalt bileşiğine ait XRD paterni yer almaktadır. Elde edilen paternden kobalt sülfat bileşiğinin 1 mol kristal su içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.10: 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)

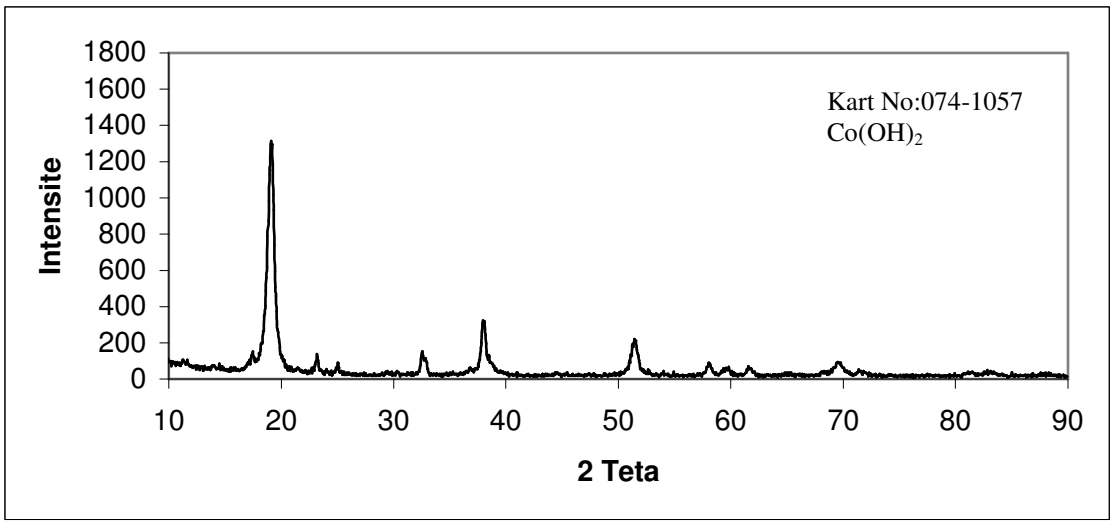


Şekil 4.11: Çöktürülen kobalt bileşiğinin 1 mol kristal su içeren $CoSO_4$ olduğunu gösteren XRD paterni

4.1.3. Kobalt Hidroksit Çöktürme

Etanol sülfat çöktürme metoduyla çökmemiş kobalt iyonlarını kobalt hidroksit şeklinde çöktürmek amacıyla çözeltinin pH'si 10 olacak şekilde çözeltiye lityum hidroksit ilave edilmiş ve çökmemiş olan %8'lik kobalt fraksiyonu da kobalt hidroksit şeklinde çöktürülerek kobalt, %100'lük bir verim ile geri kazanım sağlanmıştır.

Şekil 4.12'de çöktürülen kobalt bileşiğine ait XRD paterni yer almaktadır.

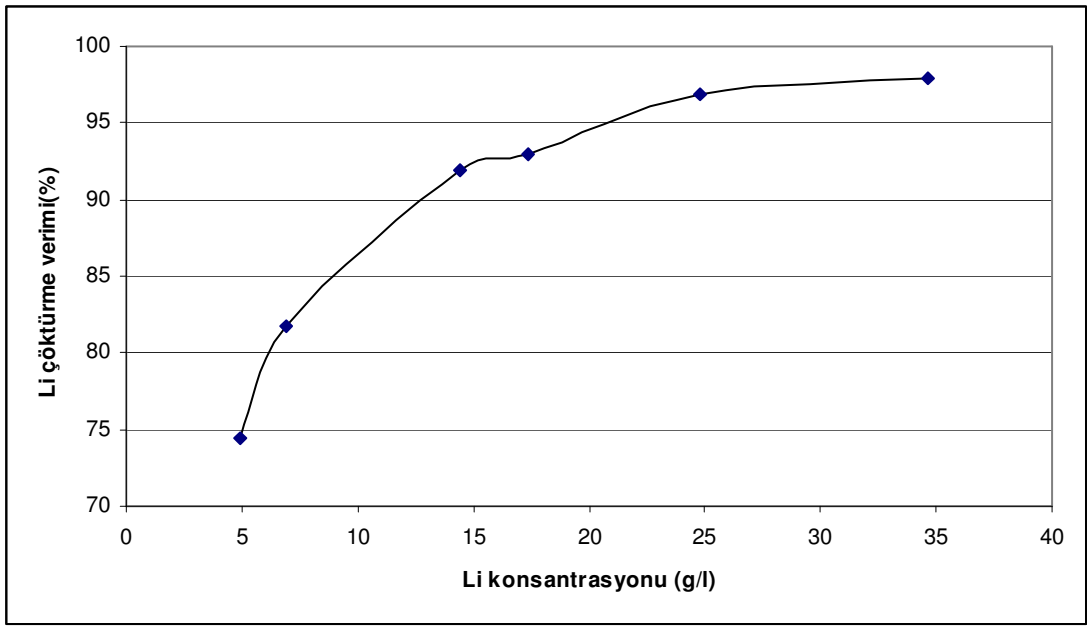


Şekil 4.12: Çöktürülen kobalt bileşiğinin $Co(OH)_2$ olduğunu gösteren XRD paterni

4.1.4. Lityum Sülfat Çöktürme

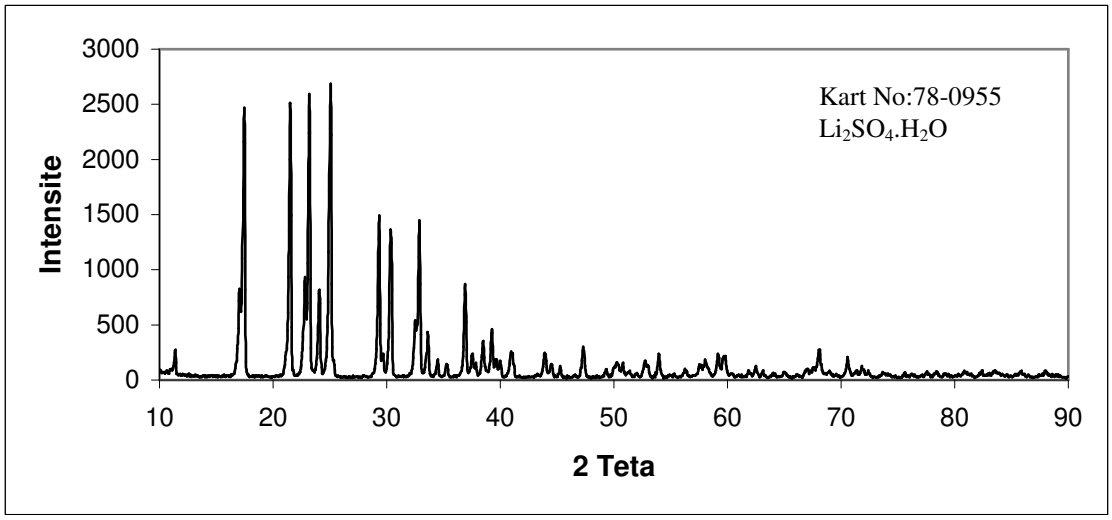
Bu deney serisinde, çözeltideki lityum konsantrasyonunun lityum çöktürme verimine olan etkisi incelenmiştir. 5ml'lik lityum içeren çözeltiler hazırlanarak deneyler yapılmıştır. Şekil 4.13'de lityum çöktürme verimlerinin farklı lityum konsantrasyonlarına göre değişimi görülmektedir. Bu deney serisinde, 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 yapılmış 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 4.13: 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)

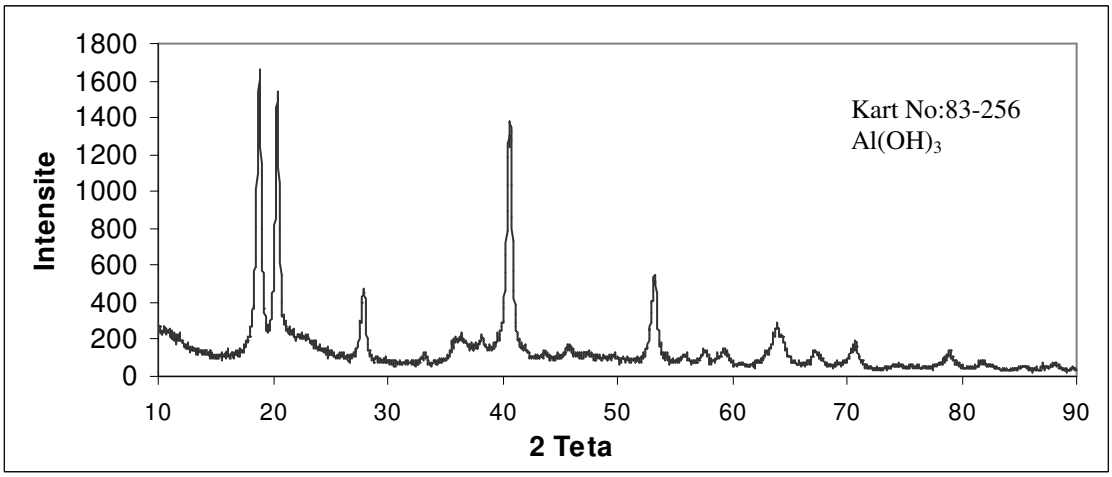
Kobalt sülfat çöktürüldükten sonra geriye kalan kobalt, lityum hidroksit yardımıyla kobalt hidroksit şeklinde %100'lük bir verim ile çöktürülmüştür. Bu basit hidroksit çöktürme metoduyla hem çözeltinin pH'si 10'a ayarlanmış hem de lityum konsantrasyonu 38g/l'ye getirilmiştir. İçerdiği fazla suyun buharlaştırılıp 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 sonucunda %98 verim ile lityum sülfat başarılı bir şekilde çöktürülmüştür. Nihai çözelti, sadece lityum içerdiği için Şekil 3.5'den görüleceği üzere bu çözeltiyi tekrar sisteme beslemek mümkündür. Sodyum hidroksit (NaOH) yerine lityum hidroksitin (LiOH) kullanılmasının ana nedeni çözeltinin başka iyonlarla kirletilmesinin önlenmesidir. Çöktürülen lityum bileşiğine ait XRD paterni Şekil 4.14'de yer almaktadır.



Şekil 4.14: Çöktürülen lityum bileşiğinin 1 mol kristal su içeren Li_2SO_4 olduğunu gösteren XRD paterni

4.1.5. Alüminyum Hidroksit Çöktürme

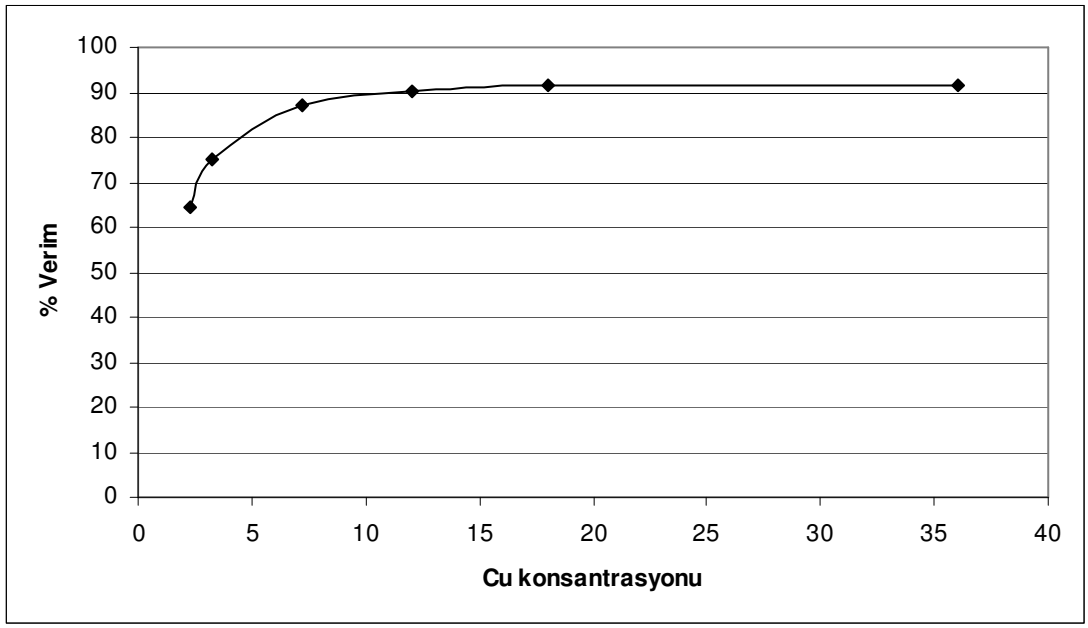
Katodik aktif malzemenin üzerine kaplandığı alüminyum folyo, pH'si 14 civarında olan kostik çözeltisinde liç işlemine tabi tutulmuştur. Alüminyumun çözeltiye alınarak katodik aktif malzemenin serbest kalması sağlanmıştır. Kostik ortam içerisinde çözünmeyen katodik aktif malzeme filtrasyon ile alınmıştır. Sülfürik asidin kostik çözeltisine kontrollü ilavesiyle çözelti pH'si 7 civarına getirilerek alüminyum hidroksit %99'luk bir verim ile başarılı bir şekilde çöktürülmüştür. Şekil 4.15'de çöktürülen alüminyum bileşiğine ait XRD paterni yer almaktadır.



Şekil 4.15: Çöktürülen alüminyum bileşiğinin $Al(OH)_3$ olduğunu gösteren XRD paterni

4.1.6. Bakır Sülfat Çöktürme

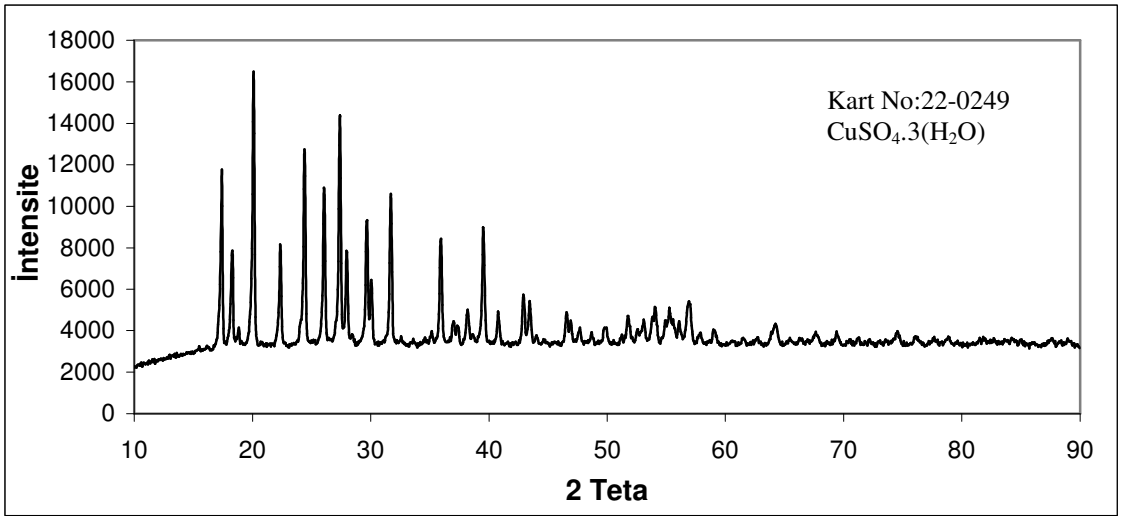
Bu deney serisinde, çözeltideki bakır konsantrasyonunun bakır çöktürme verimine olan etkisi incelenmiştir. 5ml'lik ve 1ml'lik bakır içeren çözeltiler hazırlanarak deneyler yapılmıştır. Şekil 4.16'da ise değişen bakır konsantrasyonlarında elde edilen bakır çöktürme verimlerinin değişimi gösterilmiştir. Bu deney serisinde, belli bir konsantrasyona sahip bakır çözeltisi (36 g/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 yapılmış ve sonra geri kalan çözeltideki metal iyon konsantrasyonu ICP kullanılarak tespit edilmiştir. Şekilden görüleceği üzere bakır çöktürme verimi, çözeltideki artan bakır başlangıç konsantrasyonu ile beraber artmakta, 20g/l'den sonra çökme verimine bir etkisi görülmemektedir.



Şekil 4.16: Çözeltideki değişen bakır başlangıç konsantrasyonlarında bakır çöktürme verimlerinin değişimi (Karıştırma hızı: 300 rpm, pH~1,5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 3:1, süre:15dk., oda sıcaklığı)

Yaklaşık 15g ağırlığındaki bakır folyo üzerine kaplı karbondan oluşan anodik aktif malzeme 4M sülfürik asit çözeltisi içinde 80^{o}C'de 4 saat boyunca çözümlendirme

işlemine tabi tutulmuştur. Bu çözümlendirme işlemi esnasında bakırın, soy elektrokimyasal özelliğinden dolayı sülfürik asit çözeltisi içinde çözünmediği gözlemlenmiştir. Bu nedenle, bakırın (3.1) ve (3.2) eşitliklerine uygun olarak hidrojen peroksit (H_2O_2) yardımı ile oksitlenip sülfürik asit ile de çözeltiye alma işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlem sonucunda bakır çözeltiye geçerken karbon çözünmeden kalmıştır. Çözünmeyen karbon daha sonra filtrasyon ile uzaklaştırılmıştır. Elde edilen çözelti ICP'de analiz edildikten sonra bakır konsantrasyonunun 39g/l olduğu görülmüştür. Bu konsantrasyon, etanol sülfat çöktürme metoduyla bakır sülfat çöktürmeye uygundur. Yukarıda anlatıldığı şekilde etanol/çözelti hacimsel oranı 3:1 olacak şekilde çözeltiye etanol ilavesiyle 15 dakikada 300rpm karıştırma şartlarında %96'lık bir verim ile bakır sülfat tuzu çöktürülmüştür. Elde edilen bu bileşiğe ait XRD paterni Şekil 4.17'de yer almaktadır.



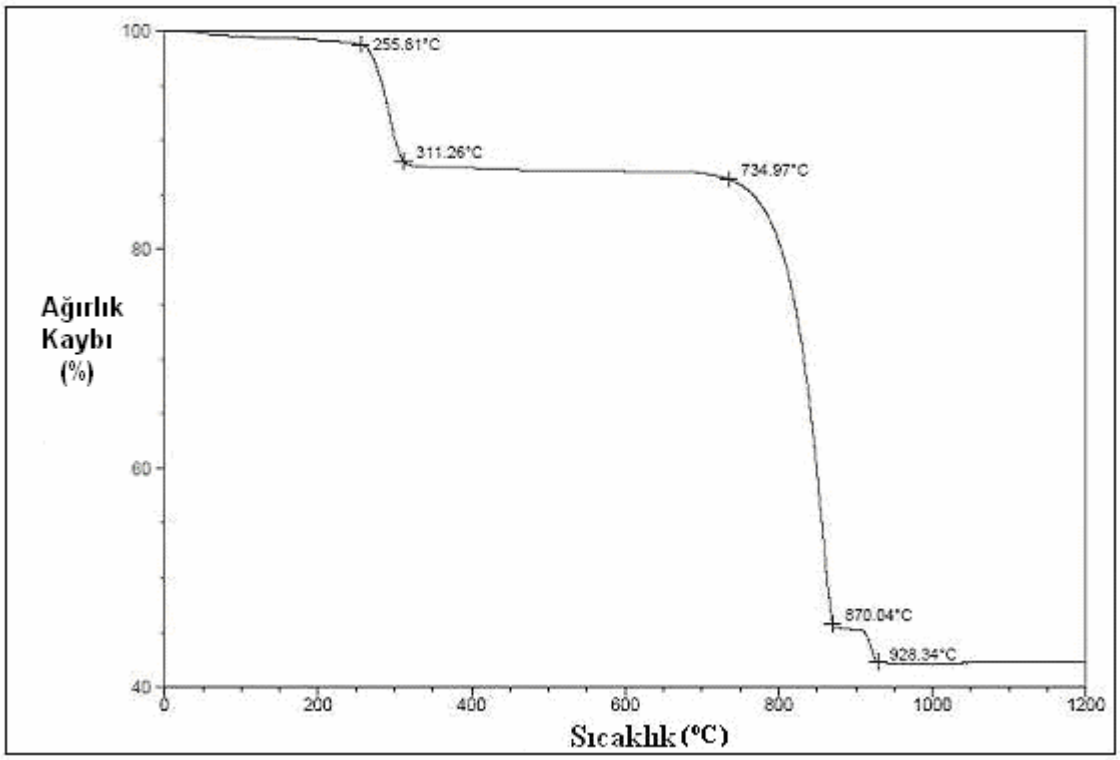
Şekil 4.17: Çöktürülen bakır bileşiğinin 3 mol kristal su içeren $CuSO_4$ olduğunu gösteren XRD paterni

4.1.7. Yüksek Sıcaklıklarda Kobalt Sülfat/Kobalt Oksit Dönüşümü

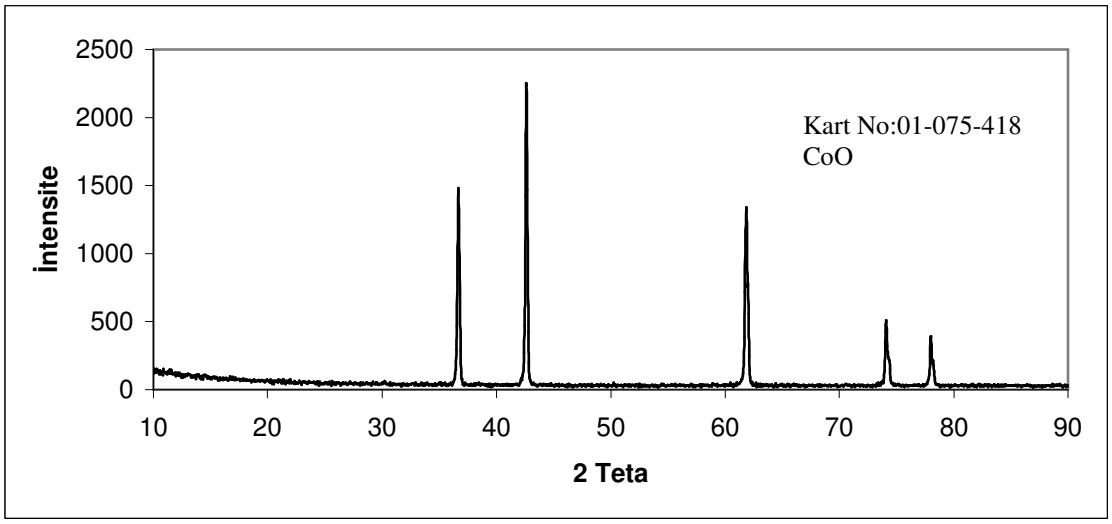
Etanol sülfat çöktürme metodu ile kobaltın, kobalt sülfat 1 mol kristal su şeklinde çöktürülmesini öngören deneyler optimize edildikten sonra üretilen bu kobalt sülfat bileşiğinden kobalt oksit üretimine gidilmiştir. Kobalt oksit üretilmesinin nedeni daha

önceden de belirtildiği gibi FFC Cambridge prosesinde katot olarak metal oksitlerin kullanılmasıdır.

Şekil 4.18'de etanol sülfat çöktürme metodu ile üretilmiş kobalt sülfatın sıcaklığa bağlı olarak inert gaz altındaki % ağırlık kaybı değişimini gösteren SDT diyagramı yer almaktadır. Bu deney Helyum gazı atmosferinde gerçekleştirildiği için elde edilen ürün kobalt oksit (CoO) olmuştur. Şekil 4.19'da ise bu kobalt oksit bileşiğine ait XRD paterni gösterilmektedir. Argon ya da helyum gibi asal gazlar kullanılmadığı durumlarda kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) bileşiği elde edilmektedir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda teşekkül eden CoO'nun, oda sıcaklığına soğurken kobaltın oksijene olan afinitesi nedeniyle havadaki oksijen ile tekrar reaksiyona girerek kobalt (II,III) oksit şekline geri dönmesidir.

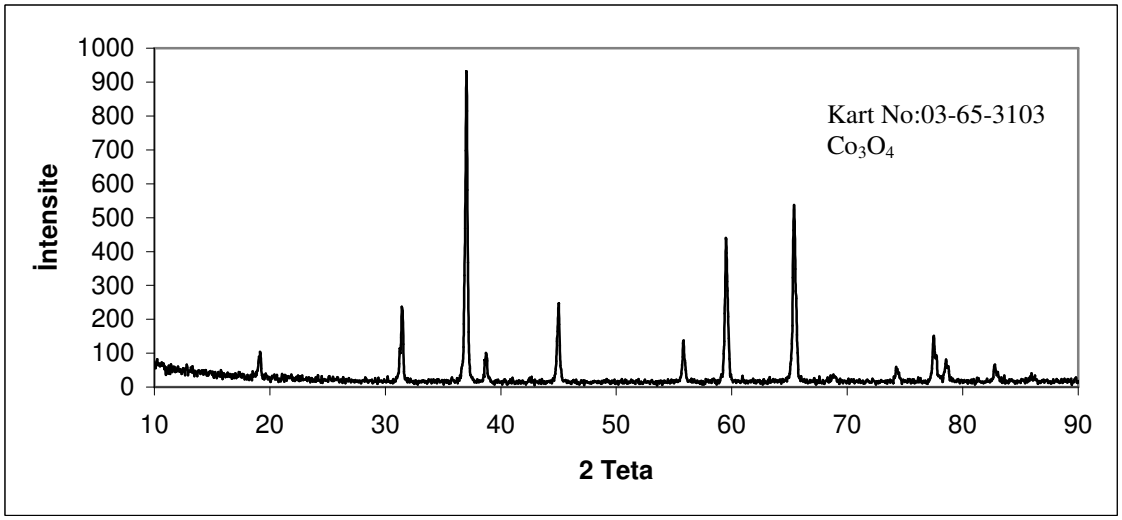


Şekil 4.18: Üretilen kobalt sülfatın inert gaz altındaki sıcaklık-ağırlık kaybı değişimini gösteren SDT diyagramı



Şekil 4.19: SDT cihazı kullanılarak üretilen kobalt bileşiğinin CoO olduğunu gösteren XRD paterni

Şekil 4.20'de sinterleme fırınında normal atmosfer altında 1100°C'de oluşturulan bu kobalt oksit bileşiğine ait XRD paterni verilmektedir.

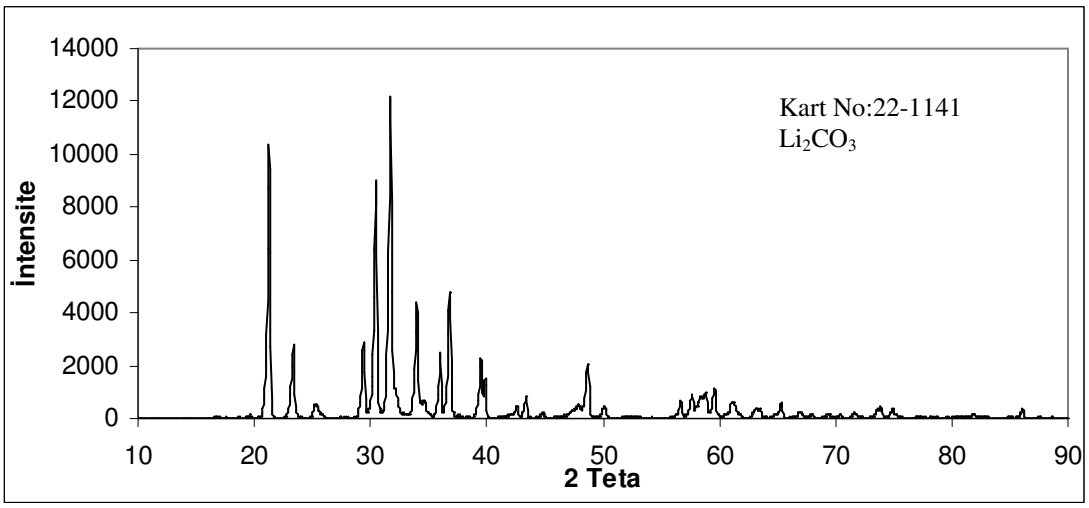


Şekil 4.20: Sinterleme fırınında normal atmosfer altında 1100°C'de oluşturulan kobalt bileşiğinin Co_3O_4 olduğunu gösteren XRD paterni

FFC Cambridge prosesinde yapılan elektroliz deneylerinde başlangıç malzemesi olarak sinterleme fırınında normal atmosfer altında üretilen Co_3O_4 kullanılmıştır.

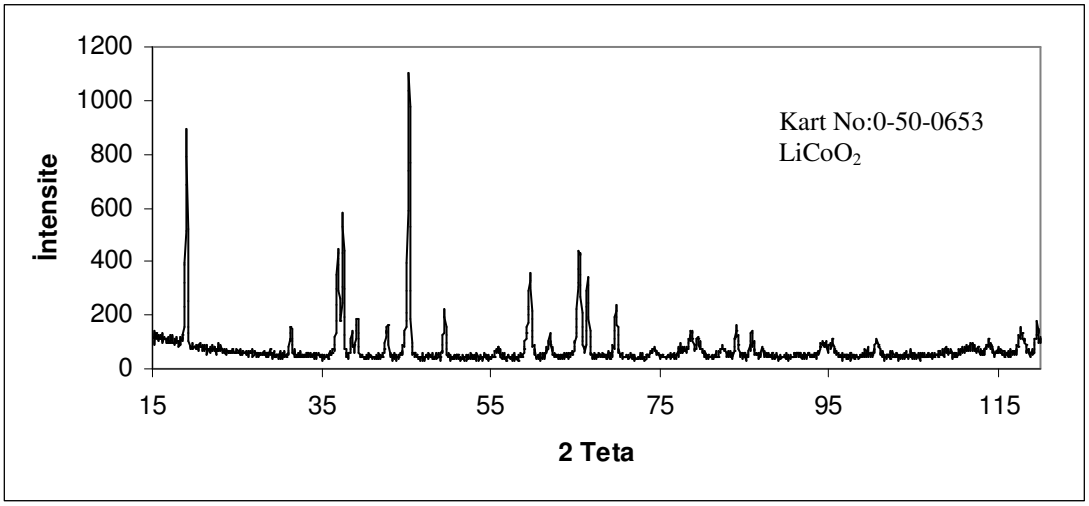
4.1.8. Lityum Kobalt Oksit ($LiCoO_2$) Bileşiğinin Sentezlenmesi

Bu deney serisinde, bitmiş lityum iyon ikincil pillerinin deneysel olarak değerlendirilmesiyle elde edilen kobalt sülfat ve lityum sülfattan hareketle pildeki katodik aktif malzemeyi oluşturan lityum kobalt oksit ($LiCoO_2$) bileşiğinin sentezlenmesine çalışılmıştır. Bu bileşiğin sentezlenmesinden önce lityum sülfattan lityum karbonat üretilmiştir. Lityum karbonatın, nispeten düşük çözünürlük sabitine (Li_2CO_3 için Kç=2,5.10^{-2}) [96] sahip olduğu bilindiği için doymuş sodyum karbonat çözeltisinin, lityum sülfat çözeltisine ilavesiyle lityum karbonat çöktürülmüştür. Kurutmadan sonra elde edilen lityum karbonat bileşiğine ait XRD paterni Şekil 4.21'de gösterilmektedir.



Şekil 4.21: Bitmiş lityum iyon ikincil pillerinden elde edilen lityum sülfat bileşiğinden üretilen lityum karbonata ait XRD paterni

Yukarıda bahsedildiği üzere etanol çöktürme metodu ile kobalt çöktürme deneyleri optimize edildikten sonra üretilen kobalt sülfat bileşiğinden kobalt oksit elde edilmiştir. Bu kobalt oksit (Co_3O_4), üretilen lityum karbonat (Li_2CO_3) ile Co:Li mol oranı 0,9 olacak şekilde karıştırılmış ve bilyeli değirmende 24 saat boyunca öğütülmüştür. Daha sonra elde edilen bu karışım sinterleme fırınında 1000^oC'de 10 saat boyunca sinterlenmiştir. X-ışınları ile yapılan analiz sonucu elde edilen sinter ürünün $LiCoO_2$ olduğu görülmüştür (Şekil 4.22).

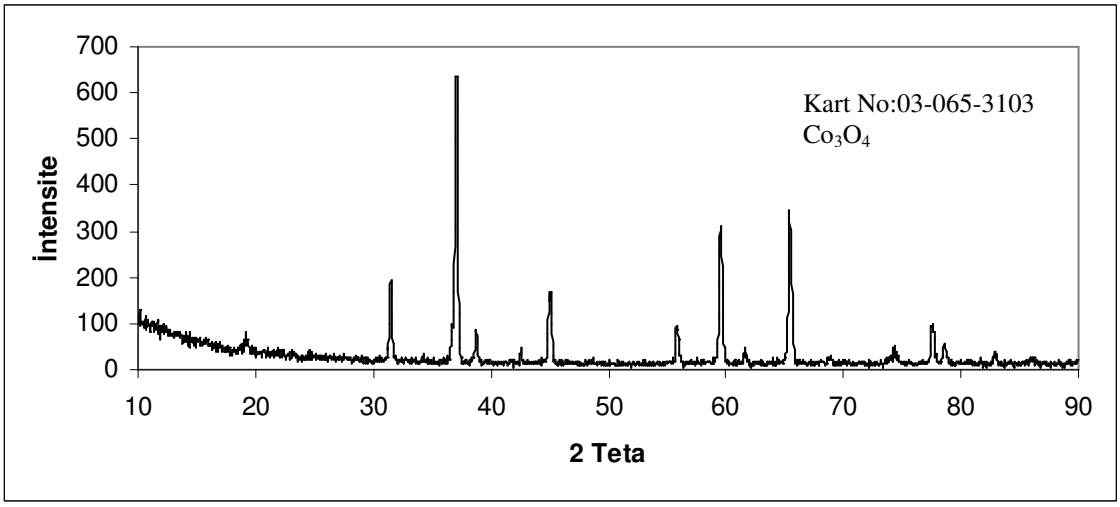


Şekil 4.22: Bitmiş pillerden sentezlenen lityum kobalt oksit bileşiğinin $LiCoO_2$ olduğunu gösteren XRD paterni

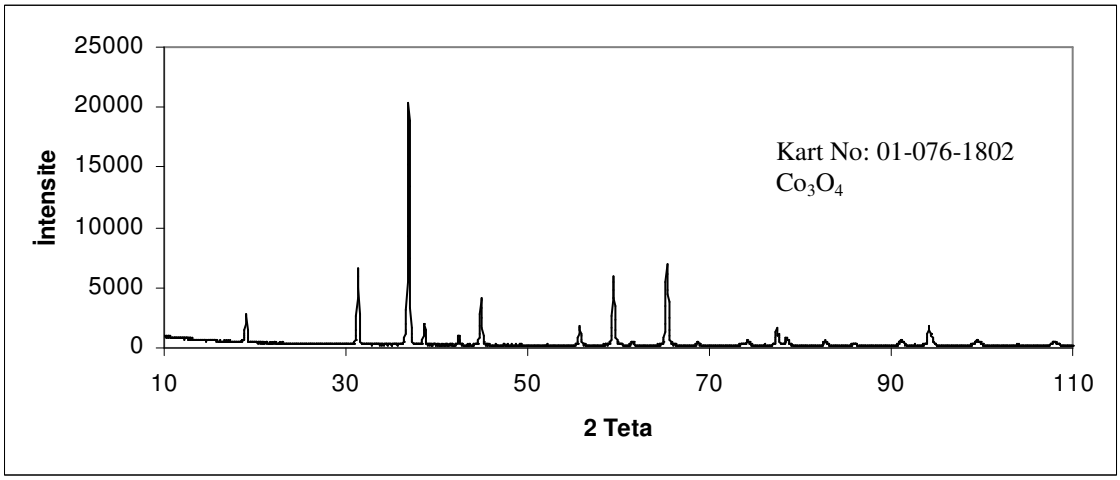
4.2 FFC YÖNTEMİYLE YAPILAN KOBALT ELEKTROLİZİ DENEY SONUÇLARI

4.2.1 Deneylerde Kullanılan Kobalt Oksit Tozunun Karakterizasyonu

Şekil 4.23'te deneylerde kullanılan kobalt oksit tozunun sinterlemeden önceki XRD paterni yer almaktadır. Şekil 4.24'te ise aynı tozun elektrolize hazırlık amacıyla 1000°C'de 1 saat sinterlendikten sonraki XRD paterni görülmektedir.

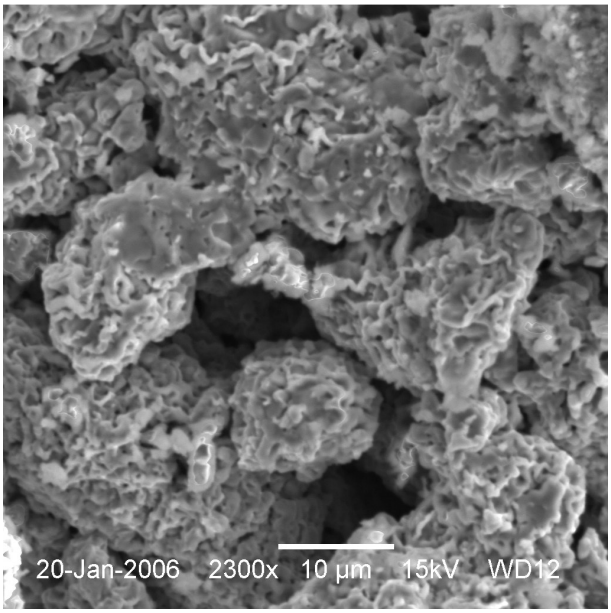


Şekil 4.23: FFC deneylerinde kullanılan kobalt oksit tozunun sinterlemeden önceki XRD paterni

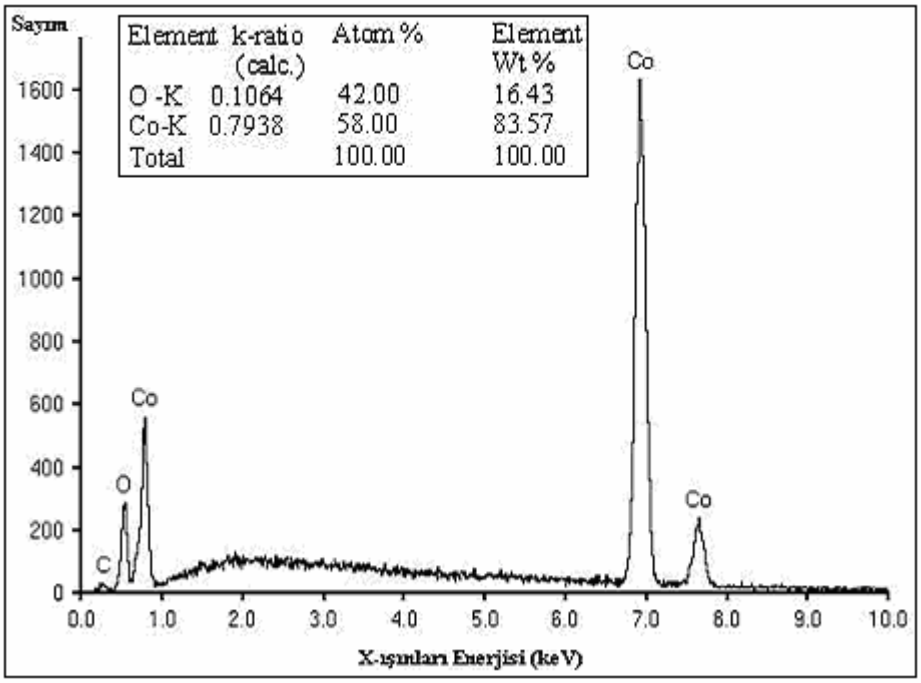


Şekil 4.24: 1000°C'de 1 saat sinterlenmiş peletin XRD paterni

Şekil 4.25'de deneylerde kullanılan kobalt oksit tozunun SEM mikroyapı fotoğrafı görülmektedir. Şekil 4.26'da ise aynı toza ait EDS nokta analizi ile elde edilen X ışınları enerji diyagramı yer almaktadır.



Şekil 4.25: Kobalt oksit tozunun SEM mikroyapı fotoğrafı



Şekil 4.26: Kobalt oksit tozunun X ışınları enerji diyagramı

SEM/EDS kombinasyonu ile yapılan nokta analizi sonucu tozun ortalama kompozisyonunun % 16,43 oksijen ve % 83,57 kobalt olduğu saptanmıştır.

4.2.2 Porozite Ölçümleri

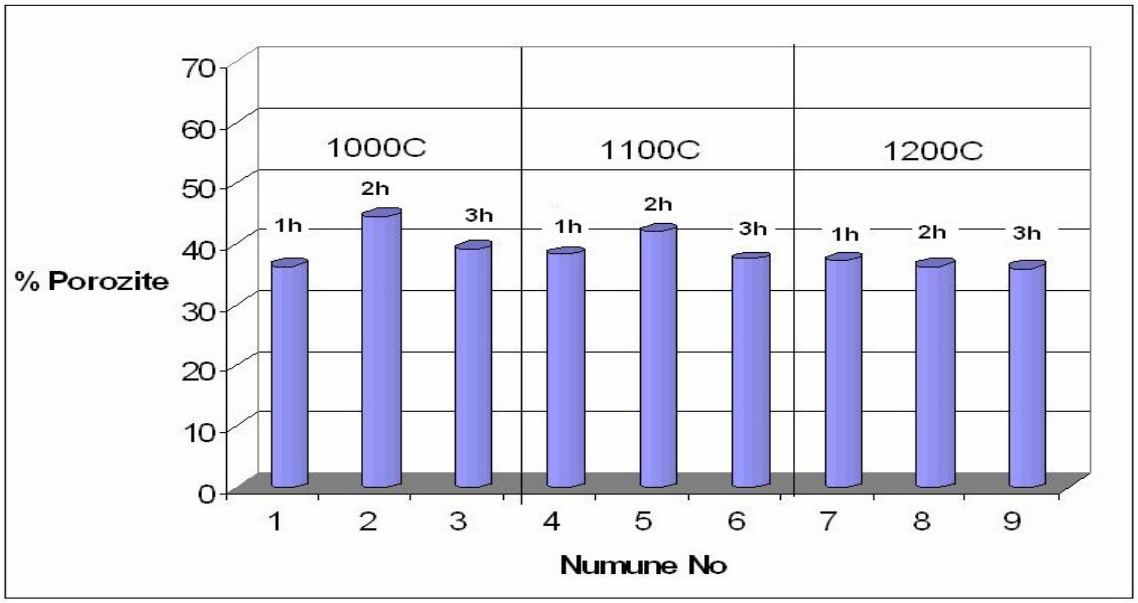
Peletlemeyi kolaylaştırması amacıyla ağırlıkça %1 oranında polivinil alkol ve 3-4 damla kadar polietilen glikol ilave edilen peletler yüksek sıcaklıkta sinterleme işlemine tabi tutulmuştur. Sinterleme süre ve sıcaklığının numunelerdeki poroziteye etkisini belirlemek amacıyla porozite ölçüm deneyleri yapılmıştır.

Tablo 4.1'de çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiş numunelere ait % porozite değerleri yer almaktadır. Şekil 4.27'de ise bu numunelere ait % porozite değişimini gösteren grafik görülmektedir.

% Porozite değerleri, 3.Bölüm'de yer alan (3.5) formülü kullanılarak hesaplanmıştır.

Tablo 4.1: Çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiş numunelere ait % porozite değerleri

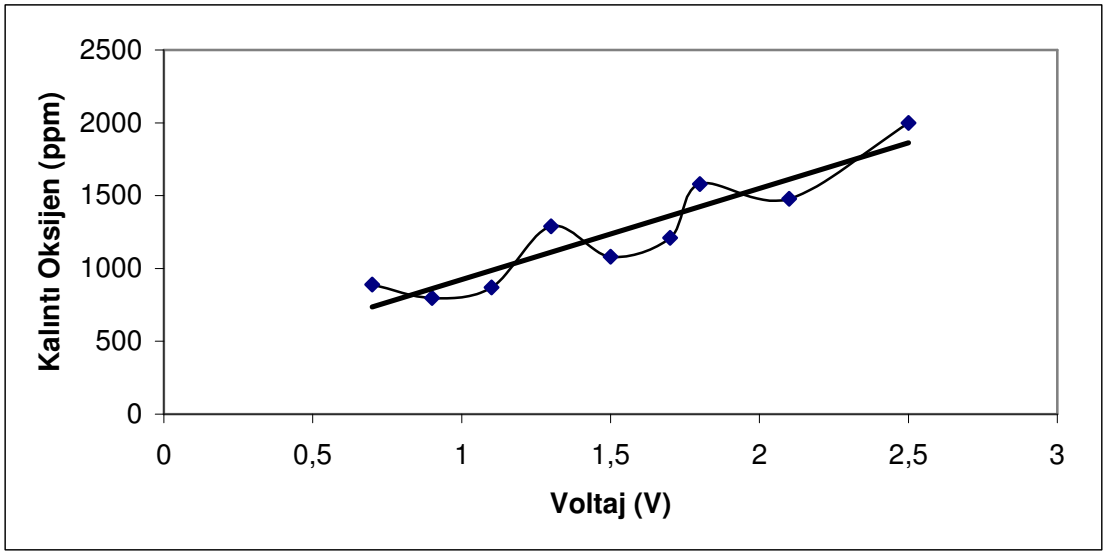
Numune No	Sinterleme Sıcaklığı (^oC)	Sinterleme Süresi (saat)	Sudaki Ağırlığı (gr)	Kuru Ağırlığı (gr)	Yaş Ağırlığı (gr)	(%) Porozite
1B	1000	1	3,117	3,728	4,077	36,35
2B	1000	2	3,349	4,029	4,577	44,63
3B	1000	3	3,411	4,097	4,541	39,26
4B	1100	1	3,314	3,981	4,396	38,35
5A	1100	2	3,366	4,044	4,536	42,05
6A	1100	3	3,469	4,162	4,578	37,51
7A	1200	1	3,215	3,852	4,232	37,36
8B	1200	2	3,368	4,034	4,413	36,27
9A	1200	3	3,465	4,148	4,532	35,99



Şekil 4.27: Çeşitli sıcaklıklarda ve sürelerde sinterlenmiş numunelere ait Tablo 4.1'de verilen % porozite değerleri

4.2.3 Numunelerdeki Kalıntı Oksijen Miktarı

Her bir numune FFC reaktöründe redüklendikten sonra kalıntı oksijen miktarının belirlenmesi amacıyla ELTRA marka O/H/N analizörü kullanılmıştır. Şekil 4.28'de uygulanan voltaj ile kalıntı oksijen miktarı değişimi yer almaktadır.

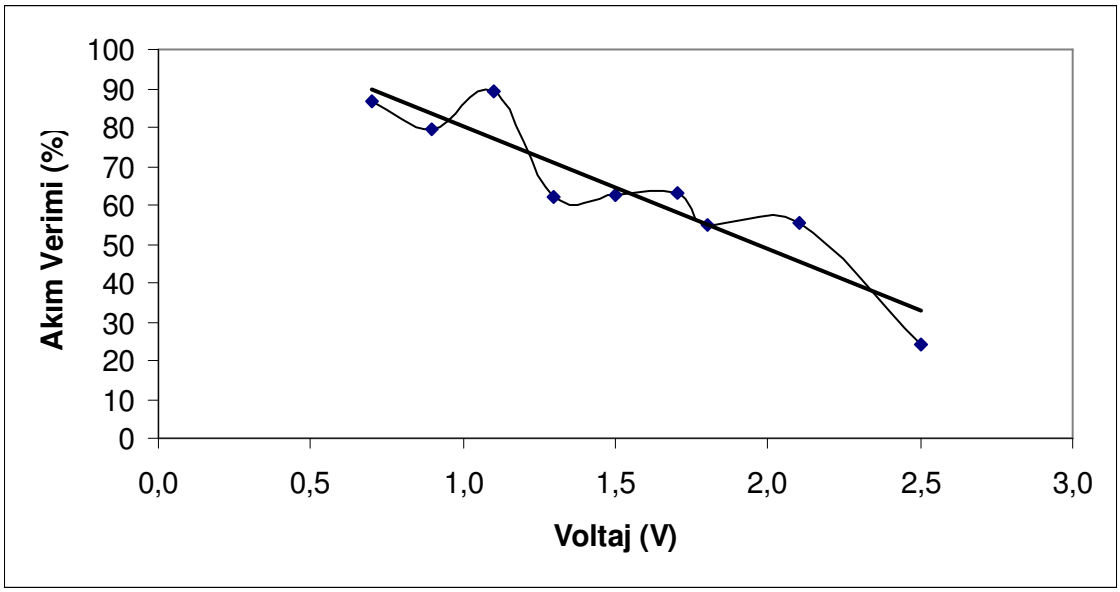


Şekil 4.28: Uygulanan voltaj-kalıntı oksijen miktarı değişimi

İlgili şekilden görüldüğü gibi uygulanan hücre voltajı azaldıkça kobaltta kalan oksijen miktarı da azalmaktadır.

4.2.4 Akım Verimleri

Her bir numuneye ait akım verimi; numunenin redüklenmesi için harcanan yükün, teorik yüke bölünmesi ile hesaplanmıştır. Harcanan yük, akım-zaman grafiğinin altındaki alanın entegre edilmesi ile elde edilmiştir. Teorik yük ise Faraday Kanunu ile belirlenmiştir. Şekil 4.29'da uygulanan voltaj ile % akım verimi arasındaki ilişkisi yer almaktadır.



Şekil 4.29: Farklı voltaj değerlerindeki % akım verimleri

İlgili şekilden görüldüğü gibi hücre voltajı arttıkça elde edilen akım verimlerinde de düşüş kaydedilmektedir.

4.2.5 Kobalt Numunelerinin Karakterizasyonu

Her bir numunenin FFC reaktöründe elektroliz edilirken oluşturulan akım zaman profili ve elektrolizden sonra da XRD paterni, SEM mikroyapı fotoğrafı ve de EDS ile yapılan nokta analizi sonucu elde edilen X ışınları enerji diyagramı EKLER Bölümünde verilmiştir. Tablo 4.2'de ise FFC deney şartları yer almaktadır.

Tablo 4.2: FFC deney şartları

Deney No	**Ön-elektroliz**	**$CaCl_2$ Miktarı(g)**	**CaO Miktarı(g)**	**Pelet Ağırlığı(g)**	**Sıcaklık (^oC)**	**Süre (saat)**	**Voltaj (V)**
1B	Yok	204,0	1,303	3,673	900	16	2,5
2B	Yok	204,5	1,411	3,703	900	16	2,1
3B	Yok	202,5	1,453	3,916	900	16	1,8
4B	Yok	194,5	1,307	3,740	900	16	1,7
5A	Yok	199,0	1,376	4,050	900	16	1,5
6A	Yok	222,0	1,415	3,825	900	16	1,3
7A	Yok	196,5	1,350	3,802	900	16	1,1
8B	Yok	195,5	1,404	3,808	900	16	0,9
9A	Yok	200,0	1,393	3,956	900	16	0,7

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1 ÇÖZÜMLENDİRME VE ÇÖKTÜRME DENEYLERİ SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1.1 Lityum Kobalt Oksidin Asidik Ortam İçerisinde Çözümlendirilmesinin İrdelenmesi

Bu deney serisinde; Aldrich'ten temin edilen %99,8 safiyete sahip lityum kobalt oksit tozundaki kobalt ve lityumun, ilk olarak oda sıcaklığında 4M sülfürik asit içeren liç çözeltisi içindeki çözünme davranışları, süreye bağlı olarak incelenmiştir. Tablo 4.1 ve Şekil 4.1'den görüleceği üzere kobaltın çözünme verimi oldukça düşüktür. Lityum ise kobalta göre daha kolay çözeltiye geçmektedir. 1 saatlik liç işlemi sonucunca kobalt %29,95, lityum ise %67,27'lik bir liç verimi ile çözeltiye geçmiştir. Ancak çok uzun sürelerde bile kobaltın liç veriminde büyük bir artış görülmemektedir. Nitekim 20 saat sonunda kobalt %34,93, lityum ise % 82,06'lık bir liç verimi ile çözeltiye geçmiştir. Bu deneyler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bir sonraki deney serisinde, liç verimini arttırmak amacıyla yüksek sıcaklıklarda liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın arttırılması, lityumun çözeltiye geçişini hızlandırırken kobaltın çözeltiye geçişine pek bir etki etmemiştir. Nitekim 50^{o}C'de 1 saatlik liç işlemi sonunda lityumun %82,83'ü çözeltiye geçerken kobalt'ın ancak %36,29'u çözeltiye geçebilmiştir. 80^{o}C'de yapılan liç işleminde bile kobaltın çözünme verimi %40'ı geçememiştir; halbuki, lityum %90,52'lik bir çözünme verimi ile yüksek oranda çözeltiye geçmiştir.

Sonuç itibariyle, uzun liç sürelerine ve yüksek liç sıcaklıklarına rağmen kobalt, 4M gibi oldukça derişik sülfürik asit ortamı içerisinde çok düşük bir verim ile çözünmüştür. Bunun başlıca nedeni $LiCoO_2$ bileşiğinde kobaltın spinel yapıda olması ve +3 değerlikli halde bulunmasıdır. Dolayısıyla kobaltın çözeltiye alınabilmesi için redükleyici bir liç

yapılması zorunlu olmuştur. Hidrojen peroksitin (H_2O_2), hem oksitleyici ve hem de redükleyici bir ajan olduğu iyi bilindiği için bir sonraki deney serisi %5'lik hidrojen peroksit kullanılarak gerçekleştirilmiştir [33]. Böylece, $LiCoO_2$ bileşiği içerisinde, +3 değerlikli olan kobaltın, hidrojen peroksit yardımıyla +2 değerlikli duruma indirgendiği gösterilmeye çalışılmıştır. Gerçekten de Tablo 4.4 ve Şekil 4.4 incelendiğinde hidrojen peroksitin kullanılmasının kobaltın liç verimine olan büyük etkisi göze çarpmaktadır. Oda sıcaklığında 1 saat gibi kısa liç süresinde, kobalt %52,80, lityum da %72,50 gibi bir liç verimi ile çözeltiye geçmiştir. Hidrojen peroksit kullanılmadığı durumda oda sıcaklığında 20 saat liç işlemi sonucunda kobalt %34,93'lük bir liç verimi ya da 80^oC'de 1 saatlik liç işlemi sonucunda kobalt %37,02'lik liç verimi ile çözeltiye geçerken 40^oC'gibi çok yüksek olmayan 1 saatlik H_2O_2'li liç işlemi sonucunda kobaltın %72,14'ü çözeltiye geçmiştir. Nitekim 80^oC'de %5'lik hidrojen peroksit kullanılarak 1 saatlik işlem sonucunda kobalt ve lityumun tamamı çözeltiye geçmiştir. Bu sonuç, lityum kobalt oksit bileşiğinin sülfürik asit ile liç edilmesinde hidrojen peroksitin kullanılmasının zaruri olduğunu göstermektedir. Ferrit yapısında olan metallerin çözeltiye alınabilmesi için liç işleminde redükleyici ajanın gerekli olduğu daha önceki çalışmalardan da bilinmektedir. Örneğin EAF baca tozlarındaki çinko ferrit haldeki bağlı çinkonun çözeltiye alınabilmesi için ya çözeltide metalik demir katkısıyla ya da daha önceden termik redüksiyon işlemi ile Fe^{+3}'ün Fe^{+2}'ye indirgenmesi uygulana gelen bir işlemdir [103].

Optimum koşullar belirlendikten sonra cep telefonu bayilerinden temin edilen Nokia marka BLB-2 model 3,6 voltluk bitmiş lityum-iyon ikincil pilleri kullanılmıştır. Deneyler esnasında yaşanan en önemli problem, lityum kobalt oksit bileşiğinin alüminyum folyodan ayrılamamasıdır. Fiziksel ayırım yöntemleri denenmiştir, ancak başarılı bir sonuç elde edilememiştir. Bu nedenle kimyasal ayırım yöntemine başvurulmuştur. Sodyum hidroksit yardımıyla alüminyum, çözeltiye alınırken [104] lityum kobalt oksit bileşiği filtrasyon ile geri kazanılarak sülfürik asit ile liç işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürik asit ile liç yapılmasının nedeni çözeltiyi sülfatlaştırarak etanol sülfat çöktürme tekniğine uygun hale getirmektir [101].

Yukarıda açıklandığı üzere tek başına sülfürik asit, lityum kobalt oksit bileşiğinin çözeltiye alınmasında yeterli olmadığı için hidrojen peroksit de ilave edilmiştir. Böylece hidrojen peroksit + sülfürik asit kombinasyonu ile lityum kobalt oksit bileşiği tamamen çözeltiye alınmıştır. Literatürde de belirtildiği gibi hidrojen peroksit kullanılmadığı durumlarda lityum ve kobaltın çözeltiye geçme süreleri hem oldukça uzamakta hem de düşük liç verimleri elde edilmektedir [100].

Sonuç itibariyle, sülfürik asit ile lityum kobalt oksitin sülfatlaştırılması sağlanmış, hidrojen peroksit yardımıyla da kobalt, +3 değerlikten +2 değerliğe indirgenmiştir [33]. 80^{o}C'de %5 hidrojen peroksit + 4M sülfürik asit kombinasyonu ile 1/40 katı/sıvı oranı kullanılarak pilden elde edilen lityum kobalt oksit bileşiğindeki Li ve Co tamamıyla çözeltiye alınmış ve etanol sülfat çöktürme tekniğine uygun bir çözelti elde edilebilmiştir [13].

Bu tez çalışması çerçevesinde gerçekleştirilen ve pildeki lityum ve kobaltın sülfat bileşikleri olarak kazanılmasını öngören liç işlemine benzer atık pilleri değerlendirmeye yönelik olarak kullanılan ve önerilen diğer proseslere ve araştırmalara da rastlanmaktadır. Sülfürik asit liçine alternatif olarak bazı uygulamalarda HNO_3 ya da HCl liçi kullanılmaktadır. Genel olarak elde edilen nitratlı ve klorür çözeltilerinin metal ya da metal bileşiğine yönelik olarak işlenmesinde kimyasal çöktürme veya sol-jel gibi teknikler kullanılmaktadır. Ancak tüm araştırmalarda bu teknikler kullanılarak yeniden elde edilen $LiCoO_2$ bileşiğinin elektrokimyasal özelliklerinin saf maddelerden sentezlenen $LiCoO_2$'ye göre daha düşük olduğu kaydedilmektedir. Dolayısıyla liçten sonra çözeltideki lityum ve kobaltın ayrı ayrı saf bileşikler olarak eldesi ve bu bileşiklerden $LiCoO_2$'nin yeniden sentezlenmesi pillerin geri değerlendirilmesinde daha akılcı bir yaklaşımdır.

5.1.2 Kobalt Sülfat Çöktürmenin İrdelenmesi

Etanol, sülfat çözeltilerinden metal sülfatların çöktürülmesinde bir ajan olarak kullanılmaktadır. Bu uçucu organik sıvının metal sülfat çözeltisine ilave edilmesi ile suyun ligant yapısı bozulmakta ve su etanol bünyesinde bağlanmaktadır. Böylelikle metal sülfat tuzu, doygunluğa gelmekte ve metal sülfat çökmesi gerçekleşmektedir.

Etanolle sülfat çöktürme olayının, kristalizasyonla metal vitriol (doymuş kristal suyu içeren metal sülfat) çöktürülmesinden en önemli farkı oluşan metal sülfatın içerdiği kristal su miktarıdır. Buharlaştırma yoluyla sistemden suyun uzaklaştırılarak yapılan kristalleştirmede metal sülfat yeteri kadar kristal suyunu bünyesine alabilmektedir. Bu yüzden buharlaştırma yoluyla elde edilen metal vitriol bileşikleri 5 veya 7 mol gibi yüksek oranda kristal suyu içerebilmektedir. Etanolle çöktürmede ise bu organik madde suyun ligant yapısını bozarak su moleküllerini sistemden çektiği için çöken metal sülfat yeterli kristal suyunu bulamamakta ve mono-hidrat veya tri-hidrat gibi metal sülfatlar oluşturmaktadır. Bu mekanizma aşağıdaki gibi açıklanabilir.

Etanolün çözeltiye ilavesiyle suyun ligant yapısı bozularak Co^{2+} ve SO_4^{2-}'nin aktiviteleri artmaktadır. Böylelikle eşitlik (5.1)'den görülebileceği üzere çözeltiye fazla miktarda etanol ilave edildiğinde ligandı oluşturan su molekülleri tükendiği için konsantrasyonları artan çözeltideki kobalt iyonları, sülfat iyonları ile birleşerek kobalt sülfat oluşturmakta ve bu bileşik çözünecek ortam bulamadığı için çökmektedir.

$$Co^{2+}_{(ç)} + SO_4^{2-}{}_{(ç)} = CoSO_{4(k)} \qquad \textbf{(5.1)}$$

$$K = a_{CoSo4} \,/\, (a_{Co})(a_{SO4})$$

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

Aşağıda sunulan reaksiyon, etanol ile metal sülfat çöktürme mekanizmasını açıklamaktadır:

$$Co^{2+}(H_2O)_x + SO_4^{2-}(H_2O)_y + n\ \text{etanol} = CoSO_4.H_2O_{(k)} + (x + y - 1)\ H_2O_{(etanol)} \qquad \textbf{(5.2)}$$

Bu reaksiyon sonucunda etanol, çözelti içerisindeki suyu kendi bünyesine alarak metal ve sülfat iyonlarının aktivitelerini arttırarak metal sülfat çökmesini sağlamaktadır [13]. Nitekim Şekil 4.11'de verilen XRD paterni, çöktürülen kobalt bileşiğinin 1 mol kristal su içeren $CoSO_4$ olduğunu kanıtlamaktadır.

5.1.2.1 Kobalt Konsantrasyonunun Kobalt Çökme Verimine ve Ürün Kalitesine Etkisinin İrdelenmesi

Bu grup deneylerde, başlangıç kobalt konsantrasyonunun kobalt çöktürme verimine etkisi incelenmiştir. Literatürde, etanol sülfat tekniği ile artan metal konsantrasyonları ile metal çöktürme veriminin arttığı belirtilmiştir.

Şekil 4.6'da çözeltideki değişen kobalt konsantrasyonlarında kobalt çöktürme verimleri verilmiştir. İlgili grafikten görüleceği üzere, artan kobalt konsantrasyonları ile birlikte kobalt çöktürme verimleri de artmaktadır. Bu sonuç, literatür ile uyum içerisindedir [99]. Örneğin etanol / çözelti hacimsel oranı 1 olacak şekilde etanol ilavesi ile kobalt konsantrasyonu 15g/l'lik çözeltinin kobalt çöktürme verimi %56 civarında iken 63 g/l kobalt içeren çözeltinin kobalt çöktürme verimi %72 civarındadır. Kobalt çöktürme verimi etanol/çözelti hacimsel oranı ile bire-bir ilişkili olduğu için bu oran arttırıldığında kobalt çöktürme verimleri %90'ın üzerinde olmaktadır. Bu ilişki bir sonraki deney serisinde incelenmiştir.

Etanolle metal sülfat çöktürmede başlangıç metal konsantrasyonunun artması ile çökme verimin doğru orantılı olarak yükselmesi diğer çalışmalarda da belirtilmektedir. Bir önceki bölümde anlatıldığı gibi etanol ilavesi, metal sülfat ve ligant arasındaki bağları bozmakta ve metal sülfatın hızlı bir şekilde doygunluğa ulaşarak çökmesini sağlamaktadır. Alkol ilavesinden sonra ligandın parçalanması ve bunu takip eden metal sülfat doygunluğuna ulaşma adımı çözeltide bulunan metal ve sülfat iyonlarının konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Dolayısıyla yüksek iyon konsantrasyonu metal sülfat doygunluğuna daha kolay ulaşmakta bu da çözeltideki metal iyonun sülfat teşkil etme oranını diğer bir değişle çökme verimini arttırmaktadır [101].

Şekil 4.7'den görüleceği üzere, kobalt ve lityum konsantrasyonları orantılı olduğu için artan kobalt konsantrasyonu ile beraber üretilen tuzlardaki lityum miktarı da artmaktadır. Örneğin, kobalt konsantrasyonu 21g/l iken çöktürülen kobalt sülfat bileşiğindeki lityum miktarı %0,1'den düşük iken aynı şartlarda ancak farklı kobalt konsantrasyonlarında mesela 64g/l Co içeren çözeltiden kobalt sülfat çöktürüldüğünde çökeleğin lityum içeriği %0,6 civarında olmaktadır.

Lityum sülfatın çökmesini teşvik etmemek amacıyla kobalt konsantrasyonunu 60g/l'den daha düşük değerlerde tutmak faydalıdır. Çünkü bu konsantrasyondan itibaren lityum sülfat bileşiği de önemli ölçüde çökmeğe başlamaktadır. Diğer bir ifade ile çok yüksek kobalt konsantrasyonlarında %99 verim ile kobaltı çöktürmek mümkün iken bu yüksek kobalt çöktürme verimlerinde arzu edilmeyen lityum sülfat da çökeceği için elde edilen tuzun saflığını önemli ölçüde düşürecektir. Bu nedenle lityumun çökme şartları, kobaltın çökme verimindeki optimum koşulları belirlemede önemli bir rol oynamaktadır [13].

5.1.2.2 Etanol/Çözelti Hacimsel Oranının Kobalt Çökme Verimine ve Ürün Kalitesine Etkisinin İrdelenmesi

Literatürde, etanol sülfat çöktürme metodu ile metal sülfat çöktürmede tatbik edilen etanol/çözelti hacimsel oranının büyük rolü olduğu bildirilmiştir. Bu amaçla bu deney serisinde etanol/çözelti hacimsel oranının kobalt çöktürme verimine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.8'de başlangıç kobalt ve lityum konsantrasyonları sırasıyla 26,5 g/l, 3,5 g/l olan çözeltiye pH=0,8'de farklı etanol/çözelti hacimsel oranlarında etanol ilavesi ile yapılan deneye ait grafik verilmiştir. Beklendiği üzere etanol/çözelti hacimsel oranının artması ile kobalt sülfat çöktürme verimi artmaktadır. Örneğin bu oran 1 olduğunda kobalt çöktürme verimi %60 civarında iken 3'e çıkarıldığında verim %80'in üzerine çıkmaktadır. Ancak etanol/çözelti hacimsel oranı 4 olduğunda %80 civarında bir verim elde edilmektedir ki, etanol/çözelti hacimsel oranı 3'ten sonra bu konsantrasyonda kobalt içeren çözeltilerden kobalt çöktürme verimleri açısından bir fayda sağlamamaktadır.

Şekil 4.9'da, Şekil 4.8'e karşılık gelen tuzlardaki % lityum miktarları yer almaktadır. Şekil 4.9'dan görüleceği üzere artan etanol/çözelti hacimsel oranı ile kobalt sülfat tuzundaki lityum miktarı artmaktadır. Örneğin, etanol/çözelti hacimsel oranı 1 olduğunda üretilen tuzdaki lityum içeriği %0,005 iken bu oran 3'e getirildiğinde lityum içeriği %0,020'ye çıkmaktadır. Şunu belirtmekte fayda vardır ki, bu deney serisinde lityum başlangıç konsantrasyonu 3,5 g/l gibi düşük bir değer olduğu için çöktürülen kobalt sülfat tuzundaki lityum miktarı maksimum %0,03 ile sınırlı olmuştur. Bu sonuç aynı zamanda etanolün düşük konsantrasyondaki metal iyonlarını çöktürmede başarılı olmadığı gerçeğini teyit etmektedir [13]. Bu teknik ile yüksek miktarda verim elde etmek için çözelti içindeki metal konsantrasyonunun doygunluğa yakın bir seviyeye getirilmesi şarttır. Şekilden de görüleceği üzere aşırı miktarda etanol kullanımı çözeltide bulunan iyonların aktivitelerini çok az miktarda arttırabilmektedir, çünkü 3,5g/l'lik lityum metal iyon konsantrasyonu etanol sülfat çöktürme tekniği ile çöktürmeye uygun olmadığı için etanol miktarı ne kadar arttırılırsa arttırılsın çökme veriminde önemli bir artış elde edilememektedir. Böylece 4:1 etanol/çözelti hacimsel oranında bile çöktürülen kobalt tuzundaki lityum miktarı %0,030 ile sınırlı kalmıştır. Sonuç itibariyle etanolün bu selektif özelliğinden yararlanılarak kobalt sülfat yüksek bir verim ile çöktürülmüş, lityum sülfat ise %0,1'den daha düşük seviyede tutulabilmiştir [13].

5.1.2.3 Çözelti pH'sinin Kobalt Çökme Verimine ve Ürün Kalitesine Etkisinin İrdelenmesi

Literatürde, etanol sülfat çöktürme metodu ile metal sülfat çöktürmede çözelti pH'sinin metal çöktürmeye etkisi olduğu bildirilmiştir [99]. Bu amaçla değişik pH değerlerinde çözeltiler hazırlanarak kobalt çöktürme verimleri bu deney serisi ile incelenmiştir.

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 [105] ve dolayısıyla etanolün çöktürücü etkisi zayıflamaktadır [13]. Şekil 4.9'dan da 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 ise %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, daha önceden de açıklandığı gibi etanol çöktürme deneylerinin, 1'den düşük pH değerlerinde yapılmaması gerektiğini göstermektedir.

Yüksek kobalt çöktürme verimi ve çöktürülen bu tuzlarda minimum lityum elde etmek amacıyla optimum koşullar tayin edilmiştir. Bu optimum koşullar ışığında, bitmiş cep telefonundan elde edilen lityum kobalt oksit bileşiğinin liç edilmesi ile elde edilen çözeltiden fazla su buharlaştırılarak çözeltinin Co ve Li konsantrasyonları sırasıyla 55g/l ve 6 g/l'ye yükseltilmiştir. 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranı kullanılarak pH=1,5'de oda sıcaklığında 300 rpm karıştırma hızında 15 dakika içerisinde %92'lik bir kobalt çöktürme verimi elde edilmiştir. Bu tozun ICP ile analizi neticesinde lityum miktarının %0,072 olduğu belirlenmiştir. Sonuç itibariyle, etanolün selektif çöktürme özelliği yardımıyla %92 gibi yüksek kobalt verimi ile metal sülfat çökme verimi elde edilmiştir. %0,1'den düşük lityum içeren kobalt sülfat 1 mol su bileşiği ticari olarak kullanılabilecek kalitededir. Bu ürün, gerek direkt kobalt sülfat olarak yem endüstrisinde katkı maddesi olarak [102] gerekse de kükürdü uzaklaştırılarak kobalt oksit şeklinde kullanılabilir. Bu tez çerçevesinde üretilen kobalt sülfat tuzundan önce yüksek sıcaklıklarda kükürt dioksit gazının uçurulmasıyla kobalt(II,III) oksit tozu üretilmiş, daha sonra çeşitli numune hazırlama işlemlerine tabi tutulduktan sonra bu metal oksitten FFC Cambridge prosesi ile metalik kobalt üretilmiştir.

5.1.3 Kobalt Hidroksit Çöktürmenin İrdelenmesi

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 [13].

Kobalt iyonları, yüksek pH değerlerinde kobalt hidroksit şeklinde çökmektedir. $Co(OH)_2$ 'nin çözünürlük sabiti ($K_ç$)

$$Co(OH)_{2(k)} = Co^{2+}_{(ç)} + 2\ OH^-_{(ç)} \quad \textbf{(5.3)}$$

reaksiyon yardımıyla çözünürlük ürün sabiti özel bir sembol ($K_{çü}$) ile gösterilmektedir.

$K_ç = [Co^{2+}][OH^-]^2$ eşitliği ile hesaplanır. 25°C'de $K_ç$'nin değeri $1,6x10^{-15}$'dür.

pH=10 için pOH=4, $[OH^-]=10^{-4}$ mol/l'dir. Bu değer, Kç eşitliğinde yerine konulduğunda,

$$K_ç = [Co^{2+}]\ [10^{-4}]^2 = 1,6x10^{-15} \longrightarrow [Co^{2+}]=1,6x10^{-7}\ mol/l$$

gibi çok küçük bir değer elde edilir. Diğer bir değişle çözeltinin pH'si 10'a getirildiğinde çözelti içinde bulunan kobalt iyonları tamamıyla $Co(OH)_2$ şeklinde çökmektedir.

Şekil 4.10'da verilen XRD paterni çöktürülen kobalt bileşiğinin kobalt hidroksit olduğunu teyit etmektedir.

Tez çalışmasında yapılan bu grup deneylerde kobaltın tamamıyla geri kazanılması amacıyla etanol sülfat çöktürmeye ilaveten hidroksit çöktürmesi de yapılmıştır. Ancak sülfat çöktürmeden sonra kalan etanolün destilasyon yoluyla geri kazanılması gerekecektir. Bu işlemden sonra elde edilen çözeltide kalan kobalt uygulamada tekrar liç kademesine geri döndürülebilir ve bu uygulama ile işlemde Co kaybı olmaksızın geri kazanım mümkündür.

5.1.4 Lityum Sülfat Çöktürmenin İrdelenmesi

Bu deney serisinde, çözeltideki lityum konsantrasyonunun lityum çöktürme verimine olan etkisi incelenmiştir. Tablo 4.6 ve Şekil 4.13 incelendiğinde artan lityum konsantrasyonu ile beraber lityum çökme veriminin arttığı görülmektedir. Nitekim 34,67 g/l lityum içeren çözeltiye 3/1 oranında etanol ilave edilerek çözeltideki lityumun %98'e yakını çöktürülürken, aynı şartlarda 14,95g/l içeren çözeltideki lityumun %91,95, 4,95g/l lityum içeren çözeltideki lityumun %74'ü çöktürülebilmiştir. Sonuç itibariyle, etanol çöktürme tekniğinde, başlangıç metal konsantrasyonunun metal çöktürme verimine önemli bir etkisi olduğu tekrar gösterilmiştir [13].

Etanolün çözeltiye ilavesiyle Li^+ ve SO_4^{2-}'nin aktiviteleri artmaktadır. Böylece, eşitlik (5.4)'den görülebileceği üzere çözeltiye fazla miktarda etanol ilave edildiğinde çözeltideki lityum iyonları, sülfat iyonları ile birleşerek lityum sülfat şeklinde çökmektedir.

$$Li^+_{(ç)} + SO_4^{2-}{}_{(ç)} = Li_2SO_{4(k)} \qquad \textbf{(5.4)}$$

$K=a_{Li2SO4} / (a_{Co})(a_{SO4})$

Aşağıda sunulan reaksiyon, etanol ile lityum sülfat çöktürme mekanizmasını açıklamaktadır.

$$2\ Li^+(H_2O)_x + SO_4^{2-}(H_2O)_y + n\ \text{etanol} = Li_2SO_4.H_2O_{(k)} + (2x + y - 1)\ H_2O_{(\text{etanol})} \qquad \textbf{(5.5)}$$

Şekil 4.12'de verilen XRD paterni üretilen lityum sülfat bileşiğinin 1 mol kristal su içeren $Li_2SO_4.H_2O$ olduğunu teyit etmektedir.

5.1.5 Alüminyum Hidroksit Çöktürmenin İrdelenmesi

Hem asidik hem de bazik çözeltilerde çözünme yeteneğine sahip alüminyum metalini çöktürmenin en pratik yolu çözelti pH'sini nötre yakın bir değere getirmektir.

Al^{3+} ve OH^- ve $Al(OH)_3$ arasındaki denge aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$Al(OH)_{3(k)} = Al^{3+}_{(ç)} + 3\ OH^-_{(ç)} \qquad \textbf{(5.6)}$$

25°C'de $K_ç = [Al^{3+}][OH^-]^3 = 1{,}3x10^{-33}$'dür.

pH=7 için pOH=7 bu durumda $[OH^-]=10^{-7}$ g/l'dir. Bu değer Kç'de yerine konulduğunda,

$K_ç = [Al^{3+}][10^{-7}]^3 = 1{,}3x10^{-33} \longrightarrow [Al^{3+}]=10^{-12}$ mol/l gibi çok küçük bir değer elde edilir.

Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinden elde edilen katodik aktif malzemede Al folyo ve bunun üzerine yapışık $LiCoO_2$ tozu bulunmaktadır. 3.Bölüm'de anlatıldığı gibi NaOH çözeltisi ile katodik aktif malzeme liç edilmiş ve malzemede bulunan Al, çözeltiye alınmıştır. Al içeren çözeltinin pH'si 7'ye getirilerek mevcut alüminyumun tamamına yakını $Al(OH)_3$ olarak %99 verimle çöktürülebilmiştir. Böylelikle hem katodik aktif malzemedeki alüminyum çözünerek hidrat bileşiği olarak geri kazanılmış hem de temiz bir $LiCoO_2$ tozu elde edilmiştir. Bu ayrım metodu literatürde de verilmektedir [100].

Çöktürme işleminde pH'ın 7 olarak seçilmesinin nedeni bu değerin alüminyum çöktürmede optimal olmasıdır. Zira alüminyum iyonları, bu pH değerinden düşük veya yüksek seviyelerde değişik iyon bileşikleri [104] oluşturarak geri çözünebilmektedir. [100].

5.1.6 Bakır Sülfat Çöktürmenin İrdelenmesi

Bu deney serisinde, çözeltideki bakır konsantrasyonunun bakır çöktürme verimine olan etkisi incelenmiştir. Tablo 4.7 ve Şekil 4.16 incelendiğinde artan bakır konsantrasyonu ile beraber bakır çöktürme veriminin de arttığı görülmektedir. Nitekim 36 g/l bakır içeren çözeltiye 3/1 oranında etanol ilave edilerek çözeltideki bakırın %92'ye yakını çöktürülürken, aynı şartlarda 7,2g/l bakır içeren çözeltideki bakırın %87'si, 2,25g/l bakır içeren çözeltideki bakırın %64'ü çöktürülmüştür. Sonuç itibariyle etanolün artan metal konsantrasyonu ile beraber metal sülfat çöktürme kabiliyetinin arttığı bir kere daha gösterilmiştir.

Bakır folyo üzerine kaplanmış karbon (anodik aktif malzeme) 4M sülfürik asit çözeltisinde liç işlemine tabi tutulmuştur. Nispeten soy elektrokimyasal özelliğinden dolayı bakır çözeltiye yavaş geçmektedir. Hatta bazı kaynaklarda bakırın sülfürik asitli çözeltilerde çözünmediği belirtilmiştir [101]. Bu özelliği bilindiğinden çözeltiye hidrojen peroksit (H_2O_2) ilave edilmiştir. Hidrojen peroksit yardımıyla bakır önce bakır okside oksitlenmekte, daha sonra sülfürik asit ile de bakır sülfat çözeltisi elde edilmektedir [13].

Aşağıda ifade edilen reaksiyon sonucu bakır çözeltiye geçerek etanol sülfat çöktürme metoduna uygun bir çözelti elde edilmiştir.

$$Cu_{(k)} + H_2O_{2(ç)} = CuO_{(k)} + H_2O_{(s)} \quad \textbf{(5.7)}$$

$$CuO_{(k)} + H_2SO_{4(ç)} = CuSO_{4(ç)} + H_2O_{(s)} \quad \textbf{(5.8)}$$

Çözünmeyen karbon daha sonra filtrasyon ile uzaklaştırılmıştır. Yukarıda anlatıldığı şekilde etanol/çözelti hacimsel oranı 3:1 olacak şekilde bakır içeriği 39g/l'ye kadar zenginleştirilmiş çözeltiye etanol ilavesiyle 15 dakikada, 300rpm karıştırma şartlarında %96'lık bir verim ile bakır sülfat tuzu çöktürülmüştür.

Kobalt sülfatın çöktürülme mekanizmasında olduğu gibi etanolün çözeltiye ilavesiyle Cu^{2+} ve SO_4^{2-}'nin aktiviteleri artmaktadır. Böylece, eşitlik (5.9)'dan görülebileceği üzere çözeltiye fazla miktarda etanol ilave edildiğinde çözeltideki bakır iyonları, sülfat iyonları ile birleşerek bakır sülfat şeklinde çökmektedir [13].

$$Cu^{2+}_{(ç)} + SO_4^{2-}{}_{(ç)} = CuSO_{4(k)} \quad \textbf{(5.9)}$$

$$K=a_{CuSo4} / (a_{Cu})(a_{SO4})$$

Aşağıda verilen reaksiyon, etanol ile bakır sülfat çöktürme mekanizmasını açıklamaktadır.

$$Cu^{2+}(H_2O)_x + SO_4^{2-}(H_2O)_y + n \text{ etanol} = CuSO_4.3H_2O_{(k)} + (x + y - 3)\ H_2O_{(etanol)} \quad \textbf{(5.10)}$$

Şekil 4.15'de verilen XRD paterni, bileşiğin $CuSO_4.3H_2O$ olduğunu teyit etmektedir.

5.1.7 Yüksek Sıcaklıklarda Kobalt Sülfat/Kobalt Oksit Dönüşümünün İrdelenmesi

Kobalt sülfat yüksek sıcaklıklarda kobalt oksit ve kükürt dioksit gazına parçalanmaktadır.

$$CoSO_4 = CoO + SO_2(g) + ½\ O_2(g) \quad G_{1100^oC} = -5{,}824\ Kcal/mol \qquad \textbf{(5.11)}$$

Ancak bu reaksiyon ya vakumlu ortamda ya da argon gibi inert gaz atmosferlerinde gerçekleşmektedir. Bu dönüşüm için vakumsuz, normal sinterleme fırını kullanıldığında kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) elde edilmektedir. Çünkü yüksek sıcaklıkta oksijenini kaybeden kobalt oksit, oda sıcaklığına kadar soğutulduğunda havadan tekrar oksijen alarak kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4)'e dönüşmektedir.

Şekil 4.18'de verilen grafik bir mol kristal su içeren kobalt sülfatın ($CoSO_4.H_2O$), kobalt okside parçalanma esnasında sıcaklığa bağlı olarak ağırlık kaybı değişimini gösteren SDT diyagramıdır. Bu diyagrama göre kobalt, 250-310^oC sıcaklıkları arasında kristal suyunu kaybetmektedir. 310-730^oC sıcaklıkları arasında herhangi bir değişim görülmemektedir. Çünkü kükürt dioksit bileşiğinin uzaklaşmaya başladığı sıcaklık 730^oC'dir. 730-870^oC sıcaklıkları arasında kükürt dioksidin sistemi terk etme reaksiyonu gerçekleşmektedir. 870^oC'den sonra kükürt dioksit, sistemden tamamen uzaklaşmaktadır. 870-930^oC sıcaklıkları arasında kobalt oksit bir miktar oksijenini $O_{2(g)}$ şeklinde kaybederek kobalt oksit (CoO) bileşiği teşekkül etmektedir. Sıcaklığın 1200^oC'ye kadar yükseltildiğinde bile oluşan CoO stabilitesini korumaktadır. Helyum atmosferinde elde edilen bu diyagram kobalt sülfattan stabil bir oksit dönüşümü için minimum 930^oC'lik bir sıcaklığın gerekli olduğunu göstermektedir. Şekil 4.19'da yer almakta olan XRD paterni üretilen bileşiğin kobalt oksit (CoO) olduğunu teyit etmektedir.

SDT diyagramından tespit edilen oksit oluşum sıcaklığı baz alınarak bitmiş Li-iyon ikincil pillerinden elde edilen $CoSO_4$'ün atmosferik şartlarda parçalanması da etüt edilmiştir. 1100^oC sıcaklıkta yapılan kalsinasyon deneylerinde tam parçalanma elde edilmekte ancak oksidasyon potansiyeli dolayısıyla oluşan ürün kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) olarak meydana gelmektedir. Şekil 4.20'de verilen XRD paterni, kobalt sülfatın

atmosferik şartlarda bileşenlerine parçalanması sonucu elde edilen kobalt bileşiğinin kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) olduğunu teyit etmektedir.

Kobalt sülfat-kobalt oksit dönüşümü gerçekleştirildikten sonra Li-iyon pillerinde kullanılan lityum kobalt oksit bileşiğinin sentezlenmesine çalışılmıştır. Bu amaçla, atık pillerden üretilen kobalt oksit (Co_3O_4) ve lityum karbonat (Li_2CO_3), Co:Li mol oranı 0,9 olacak şekilde birbiriyle karıştırılmış ve homojen bir karışım sağlamak amacıyla bilyeli değirmende 24 saat boyunca öğütülmüştür. Daha sonra elde edilen bu yeni karışım, sinterleme fırınında 1000^oC'de 10 saat boyunca sinterlenmiştir. X ışınları ile yapılan analiz sonucunda üretilen bileşiğin, $LiCoO_2$ olduğu görülmüştür. Şekil 4.22'de verilen XRD paterni üretilen tozun lityum kobalt oksit olduğunu teyit etmektedir.

5.2 FFC YÖNTEMİYLE YAPILAN KOBALT ELEKTROLİZİ DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.2.1 Deneylerde Kullanılan Kobalt Oksit Tozunun Karakterizasyonunun İrdelenmesi

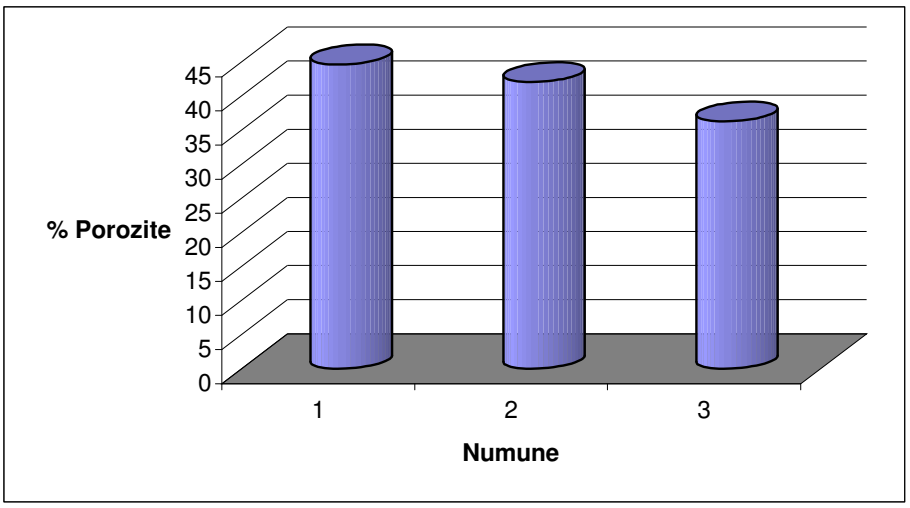
FFC deneyleri gerçekleştirilmeden evvel üretilen tozun karakterizasyonu yapılmıştır. Üretilen toza ait XRD paterni, tozun Co_3O_4 olduğunu teyit etmektedir. Taramalı elektron mikroskobu ile 2300 büyütmede elde edilen görüntüye göre tozun homojen bir yapıda olduğu görülmektedir.

SEM/EDS kombinasyonu ile yapılan nokta analizi sonucu tozun ortalama kompozisyonunun % 16,43 Oksijen ve % 83,57 kobalt olduğu görülmüştür. Oksijen ve kobaltın yanında kükürt pikine rastlanmamıştır, bu da kobalt sülfat / kobalt oksit dönüşümünün başarılı bir şekilde gerçekleştiğini teyit etmektedir. Kobalt (II,III) oksit (Co_3O_4) tozu teorik olarak % 26 civarında oksijen içermektedir. Halbuki EDS analizi neticesinde %16 civarında oksijen bulunduğu saptanmıştır. Bu durumu şu şekilde açıklamak mümkündür: oksijen hafif bir element olduğu için EDS analizlerinde çok sağlıklı olmayan değerler elde edilmektedir. SEM genel itibariyle tane büyüklüklerini ve tanelerin dağılımını görmek amacıyla kullanılmıştır. EDS ataçmanı ise spektral ya da nokta analizinde kullanılarak sadece bir fikir elde edinmeye çalışılmıştır. Numunelerdeki oksijen içeriği, çok daha hassas bir cihaz olan ve sırf bu amaçla dizayn edilmiş oksijen analizörü yardımıyla belirlenmiştir.

5.2.2 Porozite Ölçümlerinin İrdelenmesi

Sinterleme süre ve sıcaklığının numunelerdeki poroziteye etkisini belirlemek amacıyla porozite ölçüm deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.27, Tablo 4.1'de yer alan datalar kullanılarak oluşturulmuştur. Bu şekle göre numunelerin % porozite değerleri büyük farklılık göstermemekle beraber en iyi netice 1000^oC'de 2 saat boyunca sinterlenmiş numune ile elde edilmiştir.

Şekil 5.1'de aynı sürelerde, ancak farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin % porozite değerlerinin kıyaslanması yer almaktadır.



Şekil 5.1: Aynı sürelerde (2 saat) ancak farklı sıcaklıklarda sinterlenmiş numunelerin % porozite değerlerinin kıyaslanması (1.numune 1000, 2.numune 1100, 3.numune 1200^{o}C'de sinterlenmiştir.)

Yukarıdaki grafiğe göre aynı sürelerde sinterlenmelerine karşın farklı sıcaklıklarda sinterlendikleri için farklı % porozite değerleri elde edilmiştir. Bu durumu şu şekilde açıklamak mümkündür: Sıcaklık arttıkça taneler birbirlerine yapışmakta ve tane büyümesi görülmektedir. Bu da taneler arası boşlukların kaybolmasına ve böylelikle porozitenin azalmasına sebebiyet vermektedir.

% Porozite değerini arttırmak amacıyla literatürde uçucu ajan (fugitive agent) [98] diye adlandırılan ve oksit tozlarının birbirine yapışmasını sağlayan g rafit bazlı bağlayıcılar kullanıldığı bildirilmektedir. Bu bağlayıcılar yüksek sıcaklıklarda yanmak suretiyle sistemi terk ederek yüksek porozite elde edilmesini sağlamaktadırlar. Yüksek porozitenin olması FFC deneyi esnasında oksijenin sistem içerisinde hapsolmadan kolaylıkla metalden uzaklaşmasını sağlamaktadır. Ancak bazı durumlarda da yüksek porozite metal oksidin mukavemetini önemli ölçüde düşürdüğü için reaksiyon öncesinde ya da esnasında katodun parçalanmasına yol açabilmektedir. Bu nedenle yüksek porozitenin elde edildiği ancak yeterli mukavemete sahip peletlerin üretiminin optimize edilmesi büyük önem arz etmektedir. Bu tez çerçevesinde yapılan FFC tipi elektroliz deneylerinde başlangıç katot malzemesindeki porozitenin %50'yi aşması durumunda elektroliz esnasında katottun parçalandığı tespit edilmiştir. Bu nedenle Co metal üretimine yönelik yapılan FFC deneylerinde kullanılan Co_3O_4 esaslı katot malzemesindeki porozitesinin %45'i geçmemesine gayret edilmiştir.

5.2.3 Numunelerdeki Kalıntı Oksijen Miktarının İrdelenmesi

Her bir numune FFC reaktöründe redüklendikten sonra kalıntı oksijen miktarının belirlenmesi amacıyla oksijen analizörü kullanılmıştır. Tablo A.7 ve Şekil 4.28'de görüldüğü üzere uygulanan voltajın azalması ile beraber kalıntı oksijen miktarı azalmaktadır. Örneğin 1,8 voltta üretilen 3B nolu numune 1580 ppm oksijen içerirken, 1,1 voltta üretilen 7A nolu numune 870 ppm oksijen ihtiva etmektedir. Bu, aslında beklenen bir sonuç değildir; çünkü termodinamik olarak yüksek voltaj değerlerinde reaksiyonların daha etkin bir şekilde gerçekleşmesi ve kalıntı oksijen miktarının daha düşük olması beklenmektedir.

Teorik inceleme bölümlerinde bahsedildiği gibi ergimiş $CaCl_2$ ortamında yapılan elektroliz destekli metal oksit redüksiyonlarında redüksiyon mekanizmasını Ca metali üzerinden yürüdüğü, katottaki oksijeni CaO olarak elektrolite taşındığı ve bu CaO'nun anotta tekrar oksijenini bırakarak Ca^{2+} iyonu olarak katoda geldiği ve katotta redüklenerek yeniden kalsiyo-termik redüksiyonu gerçekleştirdiğinden bahsedilmişti. Bu sav, Suzuki ve arkadaşları [60] tarafından doğrulanmış ve kalsiyumun bu elektroliz sisteminde katalizör gibi davrandığı vurgulanmıştı. Bu bilgiye dayanarak yüksek hücre voltajlarında katotta görülen bu yüksek oksijen miktarının nedeni açıklanabilmektedir.

Yüksek voltajlarda oksijenin kalsiyuma bağlanma hızının daha yüksek olacağı kesindir, bununla beraber bu yüksek voltajlarda anotta oksijen gazının deşarj olma hızı kalsiyum oksit oluşumundan daha düşük olduğu için katotta oluşan kalsiyum oksit filmi kalsiyo-termik redüksiyonu engellemektedir. Bu kinetik engelin aşılabilmesi için katotta birim yüzeyde oluşan kalsiyum oksit miktarı ile anotta deşarj olan oksijen miktarının aynı olması gerekmektedir. Nitekim hücre voltajı düştükçe kalsiyum oksit hızı ile oksijen deşarj hızı birbirlerine yaklaşmakta ve netice olarak kalsiyo-termik redüksiyon engelsiz ilerlemekte ve de üretilen kobalt metalinde daha düşük oksijen seviyeleri elde edilmektedir. Bu değerlendirme yapılan FFC tipi elektroliz deneylerinden elde edilen metaldeki kalıntı oksijen değerleriyle de ispatlanmaktadır. Örneğin en düşük oksijen miktarı 1,1 V ve daha düşük voltajlarda elde edilmektedir.

5.2.4 Akım Verimlerinin İrdelenmesi

Her bir numuneye ait akım verimi; numunenin redüklenmesi için harcanan yükün, teorik yüke bölünmesi ile hesaplanmıştır. Harcanan yük, akım-zaman grafiğinin altındaki alanın entegre edilmesi ile elde edilmiştir. Teorik yük ise aşağıda verilen Faraday Kanunu ile belirlenmiştir.

$$Q = -n.F.v \quad \textbf{(5.12)}$$

Burada n, deneyde kullanılan peletin içerdiği kobaltın mol sayısı, F, Faraday sabiti (96500 A.sn), v ise Co_3O_4 içerisindeki kobaltın değerliğini (2,666) temsil etmektedir.

Tablo A.8 ve Şekil 4.29'dan görüleceği üzere uygulanan voltaj ile % akım verimi arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Artan voltaj ile beraber akım verimi azalmaktadır. Örneğin 2,5 voltta elde edilen akım verimi %24 iken 0,9 ve 0,7 voltlarda elde edilen akım verimleri sırasıyla %79 ve %87 civarındadır. Akım verimleri arasıdaki bu gözle görülür farkı izahı için 5.2.3'deki irdeleme aynen geçerlidir. Elektrokimyasal olaylarda akım verimi bir anlamda elektrokimyasal reaksiyonun oluşum mertebesini açıklamaktadır. Yüksek akım verimlerinde istenen elektrokimyasal reaksiyon yeteri derece oluşmuştur. Yapılan FFC deneylerinde de 1,1V ve altındaki hücre potansiyellerinde oksijen giderilmesi yüksek mertebelerde olduğu için bu voltajlardaki akım verimleri de yüksek çıkmaktadır.

Sonuç itibariyle gerek kalıntı oksijen miktarı, gerekse de akım verimleri dikkate alındığında kobalt (II,III) oksitten FFC Cambridge prosesi ile metalik kobalt üretiminde en verimli voltaj aralığı 0,7 - 1,1 V'dir. Bu durum, ileriki bölümlerde irdelenecek olan akım-zaman profilleri ile de teyit edilecektir.

5.2.5 FFC Kobalt Elektrolizinde Elektroliz Şartlarının ve Metal Yapısının İrdelenmesi

Kobalt metali üretmek amacıyla yapılan FFC deneylerinde sıcaklık 900^oC ve süre 16 saat olarak sabit tutulmuştur. Her deneyde ergimiş $CaCl_2$ tuz elektrolit banyosuna %0,6-0,7 kalsiyum oksit ilave edilmiştir. Elektroliz deneyleri sonucunda elde edilen metalik kobalt numunelerinin XRD paternleri incelendiğinde (Şekil A.1, A.5, A.9, A.13, A.17, A.21, A.25, A.29, A.33) tüm numunelerin metalik kobalt olduğu görülmektedir. Ancak deney sonuçlarında ve önceki irdeleme bölümlerinde

belirtildiği gibi farklı voltajlar uygulanarak elde edilen metal numunelerinin gerek kimyasal yapıları gerekse de fiziksel yapıları birbirinden farklılık göstermektedir.

1B nolu numuneye ait akım zaman profili incelendiğinde(Şekil A.2) reaksiyonun 2,5 saat gibi kısa bir sürede bittiği görülmektedir. Termodinamik olarak daha olası olduğu için reaksiyon hızlı gerçekleşmekte, oksijen sistem içerisinde hapsolmaktadır. 2,5 saatten sonra sistemden akım geçmesine devam etse de bu akım oksit metal dönüşümüne fazla bir katkı sağlamamaktadır. 2,5 volt gibi çok yüksek bir potansiyel farkı uygulandığından başlangıç akımı 2,2 amper seviyesindedir. 1 saatten sonra akımın hızlı bir şekilde düşmesi düşük akım verimine işaret etmektedir, gerçekten de akım verimleri kıyaslandığında en düşük akım verimine (%24) sahip bulunan numune 1B nolu numunedir. 16 saat sonunda elde edilen 0,5 amper gibi yüksek nihai akım değeri reaksiyonun tam olarak tamamlanmadığını göstermektedir ve ayrıca yüksek oksijen içeriği de bu dönüşümün tam olarak gerçekleşmediğini teyit etmektedir. 1B numunesi için ölçülen bu olumsuz elektrokimyasal veriler yüksek akımda katodun yüzeyinde oluşan CaO'nun tam olarak elektroliz edilemediğini gösteren temel kanıtlardan biridir. Dolayısıyla katot yüzeyinde oluşan CaO'nun tam olarak giderilememesi nedeniyle reaksiyon kilitlenmekte ve bunun sonucu olarak %24 gibi düşük akım verimi elde edilebilmektedir.

2B ve 3B nolu numunelere ait akım zaman profili incelendiğinde (Şekil A.6 ve Şekil A.10) reaksiyonun 3-3,5 saat civarında tamamlandığı görülmektedir. Başlangıç akım değerleri 1,4-1,3 amper olup nihai akım her iki numune için de 0,1 amper civarındadır. Bu numuneler için elde edilen akım randımanı %55 olup bir öncekine göre oldukça yüksektir ancak yine de bu elektroliz şartlarında da (2B:2,1V, 3B:1,8V) halen katotta birikmiş CaO'nun gerekli hızda metalik kalsiyuma dönüşmediği anlaşılmaktadır. Bu yüzden de metal oksit/metal dönüşümünde kilitlenmenin azalsa da devam ettiği görülmektedir.

4B, 5A, 6A nolu numunelere ait akım zaman profili (Şekil A.14, A.18, A.22) incelendiğinde ise reaksiyonun 5,5-6 saatte bittiği görülmektedir. 4B ve 5A için başlangıç akımı 1,1 amper olup nihai akım 0,1 amper'den daha düşüktür. 6A numunesinde ise başlangıç akımı 0,5 amper olup bitiş akımı 0,2 amper civarındadır. Bu seri elektrolizlerde akım verimi %62-63 seviyesinde kalmıştır. Elektroliz sırasında olması gereken CaO/Ca dönüşüm hızı biraz iyileşse de akım

randımanlarının düşük olması metal dönüşüm reaksiyonundaki kilitlenmenin halen sürdüğüne işaret etmektedir.

7A nolu numuneye ait akım zaman profili (Şekil A.26) incelendiğinde reaksiyonun 11 saatte bittiği görülmektedir. 1,1 volt gibi düşük bir potansiyel farkı uygulandığı için başlangıç akımı 0,25 amper gibi düşük bir değerdir. 1,5 saat içerisinde 0,35 amperlik bir akım değerine ulaştıktan sonra 2,5 saat sonra tekrar başlangıç akımına gelmiştir. Akım bir süre bu değerinde seyrettikten sonra akımda tekrar bir artış görülmektedir. 11 saat içerisinde de reaksiyon sona ererek nihai akım 0,05 ampere kadar düşmektedir Bu deneyde ölçülen akım randımanı %89'dur. Reaksiyonun 11 saat gibi uzun sürede bitmesi sistemdeki metal oksit-metal dönüşüm hızıyla CaO/Ca dönüşüm hızının aynı mertebelerde olduğunu kanıtlamaktadır. Nitekim bu deney ile üretilen kobalt metal numunesindeki oksijen miktarı da en düşük seviyelerden biridir (870ppm).

8B ve 9A nolu numunelere ait akım zaman profilleri (Şekil A.30, A.34) incelendiğinde ise reaksiyonun 11-12 saat civarında tamamlandığı görülmektedir. Düşük potansiyel farkları (8B=0,9V, 9A=0,7V) uygulandığı için başlangıç akım seviyeleri 0,3-0,4 amper gibi düşük bir değerlerdedir. 0,02-0,03 amperlik çok düşük nihai akım seviyeleri reaksiyonun tamamen ve verimli bir şekilde gerçekleştiğine işaret etmektedir. Gerçekten akım verimleri incelendiğinde 8B için %79, 9A için %87 değerleri elde edildiği görülmektedir. Bu yüksek akım verimi değerlerinde de istenilen düşük seviyede oksijen kalıntısı elde edilmektedir. Dolayısıyla bu elektroliz şartlarında metal oksit/metal ve CaO/Ca dönüşümleri eşit hızlarda meydana gelmektedir.

Yukarda yazılan bölümler incelendiğinde 1,1 ve 1,1'den daha düşük voltaj değerlerinde yapılan elektrolizlerde 10 saatten daha uzun sürelerde reaksiyonların tamamlandığı, Co metalinin düşük oksijen içerdiği ve FFC Cambridge prosesindeki elektrokimyasal olayların istenen şartlarda cereyan ettiği anlaşılmaktadır. Bu sonuç kalsiyum halidli ortamda elektroliz destekli deoksidasyon prosesini açıklayan Suzuki ve arkadaşlarının [60] verileriyle uyuşmaktadır [47]. Tez çerçevesinde gerçekleştirilen FFC tipi elektrolizle üretilen 9 adet Co metal numunesinin EDS analizleri de numunelerin metalik Co olduğunu kanıtlamaktadır. Ancak bu numunelerin SEM görüntülerinde uygulanan farklı hücre voltajlara göre farklı imaj ve mikroyapılar ortaya çıkmaktadır. Yüksek oksijen içeren 1B,2B, 3B, 4B, 5A, 6A

nolu numunelerin SEM görüntüleri incelendiğinde (Şekil A.3, A.7, A.11, A.15, A.19, A.23) yapının ince tanelerden oluştuğu görülmektedir. Tanelerin üzerindeki lifli yapı oksitli bölgeleri işaret etmektedir. Bu lifli yapının miktarı uygulanan voltaj azaldıkça ve elde edilen akım verimi arttıkça azalma gösterse bile tam bir metal oluşumunun olmadığı bu görüntülerden anlaşılmaktadır.

Hücre voltajını 1,1V ve daha aşağısında uygulandığı elektroliz şartlarına ait 7A, 8B, 9A numunelerinin SEM görüntüleri ise Şekil A.27, A.31, A.35'de verilmiştir. Bu görüntüler incelendiğinde ise yapının daha iri kristallerden oluştuğu ve oksitli bölgelere işaret eden lifli yapıların iyice azaldığı görülmektedir. Bu numunelerdeki kalıntı oksijen miktarlarının elde edilen en düşük seviyelerde olması ve bu numunelerin üretildiği elektroliz şartlarında elde edilen akım randımanlarının %80-90 mertebelerinde bulunması bu görüntülerin temel nedenidir. Yeterli miktarda oksijen giderimi yapıldığı için katottaki metal kristalleri elektroliz için verilen enerjiyi kristalin yapıyı düzenlemekte kullanabilmekte ve böylelikle daha düzenli ve daha iri tanelerden oluşan bir yapı meydana gelebilmektedir.

6. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında bitmiş Li-iyon ikincil pillerinin geri dönüşümüne yönelik olarak yapılan deneylerde, pilin katodik aktif kısmını oluşturan alüminyum folyo üzerine kaplı $LiCoO_2$ tozu ve anodik kısmını oluşturan bakır ve karbon, satılabilir metal veya bileşikler halinde geri kazanılabilmiştir. Katodik aktif kısmı oluşturan Al ve $LiCoO_2$ bileşiğinin birbirinden ayrılması için kostik liç ile Al çözümlendirilmesi şarttır. Çözeltiye geçen alüminyumun $Al(OH)_3$ olarak %99'un üzerinde bir randımanla çöktürülmesi mümkün olmaktadır. Pilden elde edilen $LiCoO_2$ bileşiği, 80^oC sıcaklığında 1 saat sürede %5 hidrojen peroksit ilavesiyle sülfürik asit ortamı içerisinde tamamıyla çözeltiye alınabilmektedir. Bu çözeltiden fazla suyun buharlaştırılmasıyla 55g/l Co ve 6 g/l Li içeren bir yüklü (pregnant) solüsyon elde edilebilmektedir. Hidrojen peroksit yardımıyla yapılan liç deneyleri ile kobaltın oksidasyon seviyesinin +3'ten +2'ye indirgendiği ispatlanmıştır. Li ve Co içeren yüklü (pregnant) çözeltiye pH 1-5 arasında ve çözelti etanol oranı 3:1 olacak şekilde etanol ilave edildiğinde Co, %92'lik bir verimle tek kristal sulu kobalt sülfat olarak çökmekte, çözeltide geriye kalan kobalt ise istenirse lityum hidroksit ilavesiyle tamama yakın bir verimle kobalt hidroksit şeklinde geri kazanılabilmektedir. Elde edilen kobalt sülfat bileşiği, %0,1'den düşük Li içeriği ile oldukça temiz bir üründür.

Kobalt eldesinden artan çözeltideki lityum yine yukarıdaki şartlarda etanol ile muamele edildiğinde %98 verimle lityum sülfat olarak geri kazanılabilmektedir. Kobalt ve lityumun sülfat tuzları şeklinde çöktürülmesinden sonra geriye kalan çözelti tekrar birinci liç kademesine döndürülmeye uygundur. Üretilen lityum sülfatın, derişik sodyum karbonat ile muamelesi sonucu lityum karbonat eldesi mümkündür. Kobalt sülfat ise 1100^oC'de 3 saat kalsine edilerek Co_3O_4'e dönüştürülebilmektedir. Li_2CO_3 ve Co_3O_4, Co:Li mol oranı 0,9 olacak şekilde karıştırılarak iyice öğütüldükten sonra 1000^oC'de 10 saatlik bir termik işlemle saf $LiCoO_2$'ye dönüştürülebilmektedir.

Anodik aktif bölümde ise mevcut olan bakır yine hidrojen peroksitli sülfürik asit ortamında tamamıyla çözeltiye alınabilmekte ve optimal şartlardaki etanol ilavesiyle

%96'lık bir verim ile $CuSO_4.3H_2O$ bileşiğine dönüştürülebilmektedir. Ürün satılabilir kalitededir. Atık çözelti tekrar ilgili liç kademesine geri döndürülebilmektedir.

Atık Li-iyon ikincil pillerinde bulunan aktif katodik kısımlarından üretilen Co_3O_4'ten metalik Co üretimi de mümkün olmuştur. Bu üretim için FFC (Fray-Farthing-Chen) tipi elektroliz yöntemi kullanılmıştır. FFC tipi elektroliz ile dünyada ilk kez Co üretimi bu tez çerçevesinde gerçekleştirilmiş olup hücreye uygulanan voltajla katotta elde edilen metaldeki kalıntı oksijen miktarı arasında doğrudan bir ilişki olduğu tespit edilmiştir. FFC yöntemiyle Co_3O_4'ten Co üretimi sırasında katottaki oksijenin katalizör görevi gören kalsiyum tarafından anoda taşındığı ve katot yüzeyinde redüklenen kalsiyumun kalsiyo-termik olarak metalden oksijenin uzaklaştırdığı tez çerçevesinde yapılan deneylerle gösterilmiştir. FFC Cambridge tipi elektrolizde kobalt üretimi için hücre gerilimi 1,1 V'nin üzerinde olduğu zaman sistemde katalizör görevi gören kalsiyumun elektroliz hızı katotta biriken CaO'yu uzaklaştıracak seviyeden düşük olduğu için metal oksit/metal dönüşüm reaksiyonunda kilitlenmeler meydana gelmekte ve bu nedenle elde edilen Co metali yüksek miktarda oksijen içermektedir. 1000 ppm'in altında oksijen içeren bir Co metali elde edebilmek için FFC hücre geriliminin 1,1 V'nin altında olması şarttır. Bu voltajlarda elde edilen akım verimleri %80-90 arasındadır. Bu elektroliz şartlarında elde edilen numunelerin SEM görüntüleri yapının oksitli bölge içermeyen iri Co tanelerinden oluştuğunu göstermiştir.

Literatürdeki FFC Cambridge prosesi konusundaki yapılan tüm araştırmalarda bu prosesin metal üretiminde devrim yaratacağı vurgulansa bile FFC prosesindeki numune hazırlamadaki zorluk, inert gaz kullanımı, elde edilen katotların finishing işlemlerindeki güçlük, bu büyük iddiayı oldukça zayıflatmaktadır. Dolayısıyla FFC prosesini geleneksel proseslerle tam anlamıyla kıyaslanması elzemdir.

Etanol çöktürme metodunun, klasik tuz kristallendirme tekniğine göre selektif çöktürme özelliği, sıcaklık değişimine ihtiyaç duyulmaması ve elde edilen ürünün düşük miktarda kristal su içermesi gibi bir takım avantajlarının olduğu yapılan deneylerle gösterilmiştir. Ayrıca bu metodun modellenmesi diğer metal sülfatların başarılı bir şekilde çöktürülmesi açısından önemli bir çalışma olacaktır.

KAYNAKLAR

[1] **Kéri, J., Prescó, J.,** 1995. Development and use of a new system for environmentally clean recycling of lead battery scrap, *J. Power Sources,* **53**. 297-302

[2] **Aktaş S., Sirkeci A.A., Açma E.,** 2004. Current situation of scrap batteries in Turkey, *J. Power Sources,* **130**, 306–308.

[3] İstanbul Büyükşehir Belediyesi Özel Görüşme, 2002.

[4] http://www.metalprices.com

[5] **Vincent C. A., Bonino F., Lazzari M., Scrosati B**., 1984. Modern batteries, an introduction to electrochemical power sources, Edward Arnold, London.

[6] **Linden D.,** 1984. Handbook of batteries and fuel cells, McGraw-Hill Book company.

[7] http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel-cadmium_battery

[8] **Buchmann I.,** 2001. Batteries in a Portable World, Cadex Electronics Inc., 2nd edition.

[9] **Dasoyan M.A., Aguf I.A.,** 1979. Current Theory of Lead Acid Batteries, Technicopy Ltd, Stonehouse, England.

[10] **Bagotzky V.S., Skudin A.M.,** 1980. Chemical power sources, Academic Pres

[11] **Sönmez, M. Ş.,** 2006. Atık kurşun-asit akümülatörü pastanın değerlendirilmesi, *Doktora Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[12] **Crompton T.R.,** 1982. Small Batteries, Secondary Cells, Volume 1, John Wiley and Sons, New York.

[13] **Aktaş 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 (Trans. Inst. Min Metall. C,)* **115,** 95-100.

[14] **Freitas M.B.J.G., Pietre M.K**., 2005. Deposit morphology of the zinc recovery by electrodeposition from the spent Zn–MnO2 batteries, *J. Power Sources,* **143**, 270–274

[15] **Brady G.S.,** 1971. Materials Handbook, an encylopedia for purchasing managers, engineers, executers and foremen, tenth edition, McGraw-Hill Book company.

[16] **Vincent C.A.,** 2000. Lithium batteries: a 50-year perspective, 1959–2009, *Solid State Ionics,* **134**, 159–167

[17] **Venkatasetty H.V.,** 1984. Lithium battery technology, John Wiley and Sons

[18] **Jean-Paul Gabano,** 1983, Lithium Batteries, Academic Pres

[19] Environmental Report Cobat, 2000.

[20] **Muzi A.,** 1995. Collection of spent batteries in Rome, *J. Power Sources,* **57**, 19-21.

[21] **Hagen F.,** 1999. A new way of recycling lead batteries in Norway, *J. Power Sources,* **78**, 270–272.

[22] http://www.inobat.ch/

[23] **Sancilio, C.,** 1995. COBAT: collection and recycling spent lead/acid batteries in Italy, *J. Power Sources,* **57**, 75-80

[24] http://www.batrec.ch/english/company_history.htm

[25] Documents released by Batrec Industrie AG, Wimmis, Switzerland

[26] **Beck M**., 2004. Batrec, recovering metals, *Recycling International*, **4**, May, 24-26.

[27] www.batrec.ch

[28] **Aktas, S**. 2004. Staj notları, Batrec, Wimmis, İsviçre.

[29] **Bernardes A.M., Espinosa D.C.R., Tenório J.A.S.,** 2004. Recycling of batteries: a review of current processes and technologies, *J. Power Sources,* **130**, 291–298.

[30] **Espinosa D.C.R., Bernardes A.M., Tenório J.A.S.,** 2004. An overview on the current processes for the recycling of batteries *J. Power Sources,* **135**, 311–319

[31] http://www.batrec.ch/english/lithium_process.htm

[32] http://www.microbattery.com/

[33] **Lee, C.K., Rhee, K.,** 2002. Preparation of $LiCoO_2$ from spent lithium-ion batteries, *J.Power Sources*, **109**, 17-21.

[34] **Lee, C.K., Rhee, K.,** 2003. Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes, *Hydrometallurgy,* **68**, 5-10.

[35] **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.

[36] **Contestabile M., Panero, S., Scrosati, B.,** 2001. A laboratory-scale lithium battery recycling process, *J. Power Sources,* **92**, 65-69.

[37] **Lupi C., Pasquali M.,** 2003. Electrolytic nickel recovery from lithium-ion batteries, *Minerals Engineering*, **16**, 537–542.

[38] **Habashi, F.,** 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley VCH, Weinham, 1129.

[39] **Tokumitsu K.,**1997. Reduction of metal oxides by mechanical alloying method, *Solid State Ionics,* **101**, 25-31.

[40] **Fergus J.W., Mallipedi C.V.S., Edwards DL.,** 1998. Silver/silver-oxide composite coating for intrinsically adaptive thermal regulation, *Composites Part B*, **29**, 51-56.

[41] **Utigard T.A., Wu M., Plascencia G., Marin, T**., 2005. Reduction kinetics of Goro nickel oxide using hydrogen, *Chemical Engineering Science,* **60**, 2061-2068.

[42] **Richardson J.T., Scates R.M., Twigg M.V.,** 2004. X-ray diffraction study of the hydrogen reduction of NiO/Al_2O_3 steam reforming catalysts, *Applied Catalysis A*: *General,* **267**, 35-46.

[43] **Biswas A., Nair K.U., Bose D.K.,** 1993. Preparation of single-phase Cr_7C_3 by aluminothermic reduction *J. Alloys and Compounds*, **198**, 181-185.

[44] **Rosenqvist, T**., 1983. Principles of Extractive Metallurgy, McGraw-Hill Book Co. Inc.

[45] **Kilby T.K.,** 2006. The Anodic Synthesis of Oxygen via the FFC-Cambridge Process, The Certificate of Post-Graduate Study, Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge.

[46] **Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W.,** 2000. Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, *Nature,* **407**, 361-364.

[47] **Mohandas K.S., Fray D.J.,** 2004. FFC Cambridge Process and Removal of Oxygen from Metal-Oxygen Systems by Molten Salt Electrolysis: an Overview, *Trans.Indian Ins.Met*, **57**, 579-592.

[48] **Fray D.J., Farthing, T.W., Chen, G.Z.,** 1999. Removal of oxygen from metal oxides and solids solutions by electrolysis in a fused salt, *World Patent*, No: 99/64638, dated 16.12.1999.

[49] **Suzuki, R.O., Ikezawa, T.H., Okabe, T., Oishi, T., Ono, K.**, 1990. Preparation of TiAl and Ti_3Al powders by Calciothermic Reduction of Oxides, *Mater. Trans. JIM*, **31**, 61-68.

[50] **Okabe T.H., Jacob K.T., Waseda Y**, 2002. In purification process and characterization of ultra high purity metals, (eds) Waseda Y and Isshiki M, Springer, Germany.

[51] **Bhoghosian S., Godo A., Mediaas H., Ostvold T.,** 1991.Oxide complexes in alkali alkaline,earth chlorides, *Acta Chem Scand,* **45**, 145-157.

[52] **Levin E.M., McMuride H.F.,** 1975. Phase diagram for ceramists, Supplement, The American Ceramic Society, Inc.Colombus, Ohio.

[53] **Threadgill W.D.,** 1965. The Calcium Chloride-Calcium Oxide Fused Salt Electrolytic System: Solubilities, Metal Contents, and Freezing Points, *J. Electrochem Soc*., **112**, 632-633.

[54] **Wenz D. A., Johnson I., Wolson R.D.,** 1969. $CaCl_2$-rich region of the $CaCl_2$-CaF_2-CaO system, *J Chem.Eng. Data,* **14**, 250-252.

[55] **Perry G.S., McDonald L.G.,** 1985. Role of $CaCl_2$ in the reduction of PuO_2 **,** *J. Nucl. Mater*., **130**, 234-241.

[56] **Peterson D.T., Hinkebein J.A.,** 1959. Equilibria in the Reaction of Barium with Calcium chloride, *J Phys.Chem.,* **63**, 1360-1363.

[57] **Sharma R.A.,** 1970. The solubilities of calcium in liquid calcium-copper alloys, *J. Phys.Chem.,* **74**, 3896-3900.

[58] **Zaistev A.I., Mogutnov B.M.,** 2001. Thermodynamics of the Ca-CaO-CaF_2 System, *Metall. Mater. Trans. B,* **32**, 305-311.

[59] **Gupta C.K.,** 2003. Chemical Metallurgy Principles and Practice, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co kGaA, Weinheim

[60] **Suzuki R.O., Inoue S.,** 2003. Calciothermic reduction of titanium oxide in molten $CaCl_2$, *Metallurgical and Materials Transactions B*,.**34**, 277-286.

[61] **Suzuki R.O., Teranuma K., Ono K**., 2003. Calciothermic reduction of titanium oxide and in-situ electrolysis in Molten $CaCl_2$, *Metall Mater.Trans B*, **34**, 287-295.

[62] **Ward R.G., Hoar T.P.,** 1961. the electrolytic removal of oxygen, sulfur, selenium and tellerium from molten copper, *J. Inst. Met.,* **11**, 6-9.

[63] **Chen G.Z., Fray D.J.,** 2001. Cathodic refining in molten salts: removal of oxygen, sulfur and selenium from static and flowing molten copper, *J. Applied Electrochem.,* **31**, 155-164.

[64] **Fray, D.,** 2000**,** Aspects of technology transfer**,** *Metall Mater.Trans B*, **31**, 1153-1162.

[65] **Okabe T.H., Suzuki T., Ono K**., 1992. Preparation and characterization of extra-low-oxygen titanium, *J Alloy Comp.,* **184**, 43-56.

[66] **Okabe T.H., Oishi T., Ono K.,** 1992. Deoxidation of Titanium Aluminide by Ca-Al Alloy under Controlled Aluminum Activity, *Metall Mater.Trans B*, **23**, 583-590.

[67] **Okabe T.H., Oishi T., Ono K**, 1993.Electrochemical deoxidation of titanium, *Metall Mater.Trans B*, **24**, 449-455.

[68] **Okabe T.H., Deura T., Oishi T., Ono K**., **Sadoway D.R**., 1996. Electrochemical deoxidation of yttrium-oxygen solid solution, *J Alloy Comp.,* **237**, 155-154.

[69] **Okabe T.H., Hirota K, Kasai E., Saito F., Waseda Y., Jacob K.T.,** 1998. Thermodynamic properties of oxygen in RE-O (RE=Gd, Tb, Dy, Er) solid solutions, *J Alloy Comp.,* **279**, 184-191.

[70] **Hirota K., Okabe T.H., Saito F., Waseda Y, Jacob K.T.,** 1999. Electrochemical deoxidation of RE-O (RE=Gd, Tb, Dy, Er) solid solutions *J Alloy Comp.,* **282**, 101-108.

[71] **Chen G.Z., Fray D.J., Farthing T.W.,** 2001.Cathodic deoxygenation of the alpha case on titanium and alloys in molten calcium chloride, *Metallurgical and Material Transactions B*, **32**, 1041-1052.

[72] **Chen G.Z., Gordo, E., Fray D.J.,** 2004. Direct electrolytic preparation of chromium powder, *Metallurgical and Material Transactions B*, **35**, 223-233.

[73] **Yan X.Y., Fray D.J.,** 2002. Production of niobium powder by direct electrochemical reduction of solid Nb_2O_5 in an eutectic $CaCl_2$-NaCl melt, *Metall Mater Trans B*, **33**, 685-693.

[74] **Chen G.Z., Fray D.J.,** 2002. Voltammetric studies of the oxygen-titanium binary system in molten calcium chloride, *J. Electrochem Soc*., **149**, E455-E467.

[75] **Fray D.J.,** 2001. Emerging molten salt technologies for metal production, *JOM,* **53**, 26-31.

[76] **McKee, D. W**. 1982. Gasification of graphite in carbon-dioxide and water-vapour—the catalytic effects of alkali-metal salts, *Carbon*, **20,** 59–66.

[77] **Ono K, Suzuki R.O.,** 2002. A new concept for producing Ti sponge: calciothermic reduction, *JOM,* **54**, 59-61.

[78] **Jahren H.M.,** 2006. Inert anodes for oxygen evolution during metal deposition by the FFC Cambridge process**,** *Master's Thesis*, Faculty of Natural Sciences and Technology, Department of Materials Science and Engineering, NTNU.

[79] **Gruber H., Krautz E**., 1983.Magnetoresistance and conductivity in the binary system titanium oxygen, *Phys Status Solidi A*, **69**, 287-301.

[80] **Nohira T., Yasuda K., Ito Y,** 2003. Pinpoint and bulk electrochemical reduction of insulating silicon dioxide to silicon, *Nature Materials,* **2**, 397-401.

[81] **P.Rodriguez, K.S.Mohandas**, 2001. A paradigm shift in the electrowinning of metals, *Current science*, **81**, 443-444.

[82] **Lu, H., Jia, W., Xu, C., Liao, C., Huan, H.,** 2005. Study on improving the current efficiency of the direct reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride, *Light Metals*, 1145-1148

[83] **Burheim O.S.,** 2005. Electrowinning of iron from chloride melts, *Master's Thesis*, Institutt For Materialteknologi, Norges Teknisk-Naturvitenskapelige Universitet.

[84] **Sadoway D.R.**, 2001. Inert anodes for the Hall-Heroult cell: The ultimate materials challenge, *JOM*, **53**, 34-35.

[85] **Fray D.J.**, 2003. Reduction of titanium dioxide and other metal oxides by electro-deoxidation, *Proceedings of 3rd BMC*, Ohrid, Macedonia

[86] **Kroll W.J.,** 1940. The production of ductile titanium *Trans Am. Electrochem Soc*.,**78**, 35-47.

[87] **Kroll W.J**., 1959. The present state of titanium extractive metallurgy, *Transaction of the metallurgical society of AIME*, **215**, 546-549.

[88] **Gerdemann S.J.,** 2001. Titanium Process Technologies, *Adv. Mater. Processess,* **159**, 41-43.

[89] **Kvande H, Haupin W.,** 2001. Inert Anodes for Al Smelters: Energy Balances and Environmental Impact, *JOM,* **53**, 29-33.

[90] **Keniry J.,** 2001. The economics of inert anodes and wettable cathodes for aluminium reduction cells, *JOM,* **53***,* 43-47,

[91] **Fray D.J.**, 2004. Electrochemical processing using slags, fluxes and salts, *VII International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts*, The South African Institute of Mining and Metallurgy.

[92] **Wood A.J.M., Copcutt R.C., Chen G.Z., Fray D.J.,** 2003. Electrochemical fabrication of nickel manganese gallium alloy powder, *Advanced Engineering Materials*, **5**, 650-653.

[93] **Pawlek, F.** 1983., Metallhüttenkunde, Walter de Gruyter, Berlin-New York.

[94] **Schwandt C., Fray D.J.,** 2005., Determination of the kinetic pathway in the electrochemical reduction of titanium dioxide in molten calcium chloride, *Electrochemica Acta*, **51**, 66-76.

[95] ELTRA, ONH-2000 Oxygen/Nitrogen/Hydrogen Determinator, Operation Manual.

[96] **Petrucci R.H., Harwood W.S.,** 1993. General Chemistry, Principles and Modern Applications, , 6th edition, New York.

[97] **Zaromb, S., Lawson, D.B.,** 1994. Hydrometallurgical Process for recoverying iron sulfate and zinc sulfate from baghouse dust, *United States Patent*, No: 528465, dated 15.02.1994.

[98] **Sanchez, R.L.C.,** 2005. Studies on the preparation of porous titanium by the FFC-Cambridge process, *PhD Thesis*, University of Cambridge, England.

[99] **Sonmez S., Aktas S., Acma E.,** 2003. A study on the treatment of wastes in hot dip galvanizing plants *Can. Metall. Q*.,**42**, 289-300.

[100] **Nan J., Han D., Zuo X.**, 2005. Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction, *J. Power Sources,* **152**, 278-284.

[101] **Aktaş, S.,** 2001. Galvanizli hurdalardan çinkonun geri kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[102] http://www.huayichem.cn/template/eproduct1.htm

[103] **Kırdar A.,** 1991. Elektrik ark fırını baca tozlarının hidrometalurjik değerlendirilmesi, *Yüksek Lisans Tezi,* İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[104] **Ün R.**, 1968. Metal kimyası dersleri, Şirketi Mürettebiye Basımevi

[105] http://www.ucc.ie/academic/chem/dolchem/html/comp/ethanol.html#Ethanol

EKLER

Tablo A.1: Değişen liç sürelerindeki kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, oda sıcaklığı, 300 rpm ve 4M H_2SO_4)

Deney Süresi (saat)	**Kobalt çözünme verimi (%)**	**Lityum çözünme verimi (%)**
1	29,95	67,27
2	30,81	70,01
4	32,59	73,26
8	34,48	80,38
14	34,62	81,12
20	34,93	82,06

Tablo A.2: 80^{o}C sıcaklığında yapılan liç deneylerinde süreye bağlı olarak kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, 300 rpm ve 4M H_2SO_4)

Deney Süresi (saat)	**Kobalt çözünme verimi (%)**	**Lityum çözünme verimi (%)**
0,25	25,18	47,27
0,5	30,77	68,36
1,0	37,02	90,52
1,5	37, 12	90,56
2,0	37, 28	90,76
2,5	37,33	90,82

Tablo A.3: Farklı deney sıcaklıklarındaki kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm ve 4M H_2SO_4)

Deney Sıcaklığı (^oC)	**Kobalt çözünme verimi (%)**	**Lityum çözünme verimi (%)**
24	29,95	67,27
40	34,77	78,26
50	36,29	82,83
65	37,58	90,56
80	37,02	90,52

Tablo A.4: Hidrojen peroksit kullanılarak farklı deney sıcaklıklarındaki kobalt ve lityumun çözünme verimleri (Katı/sıvı oranı: 1/40, süre:1 saat, 300 rpm, %5H_2O_2 ve 4M H_2SO_4)

Deney Sıcaklığı (^oC)	**Kobalt çözünme verimi (%)**	**Lityum çözünme verimi (%)**
24	52,80	72,50
30	62,31	80,73
40	72,14	86,61
50	80,85	93,58
65	90,27	95,87
80	100,00	100,00

Tablo A.5: Değişen kobalt konsantrasyonlarındaki kobalt çöktürme verimleri (Çözelti hacmi:5ml, karıştırma hızı: 300 rpm, pH~5,5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 1:1, süre:15dk., oda sıcaklığı)

Co Konsantrasyonu (g/l)	5ml'deki Toplam Co(mg)	Çöken Co(mg)	Kalan Çözeltideki Co(mg)	%Co Çöktürme Verimi
63,04	315	228	87	72,4
42,03	315	200	115	63,5
31,52	315	189	126	60,0
21,01	315	178	137	56,6
15,76	315	184	131	56,0
12,61	315	173	142	54,8

Tablo 4.6: Değişen lityum konsantrasyonlarında lityum çöktürme verimleri (Çözelti hacmi:5ml, karıştırma hızı: 300 rpm, pH~8,5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 3:1, süre:15dk., oda sıcaklığı)

Li Konsantrasyonu (g/l)	5ml'deki Toplam Li(mg)	Çöken Li (mg)	Kalan Çözeltideki Li(mg)	%Li Çöktürme Verimi
34,67	173,35	169,68	3,67	97,88
24,76	173,35	167,90	5,45	96,86
17,34	173,35	161,23	12,12	93,01
14,45	173,35	159,40	13,95	91,95
6,93	173,35	141,73	31,62	81,76
4,95	173,35	128,95	44,40	74,38

Tablo A.7: Değişen bakır konsantrasyonlarındaki bakır çöktürme verimleri (Çözelti hacmi:5ml(ilk dört deney için), 1ml(son ikisi için), karıştırma hızı: 300 rpm, pH~1,5, etanol/çözelti hacimsel oranı: 3:1, süre:15dk., oda sıcaklığı)

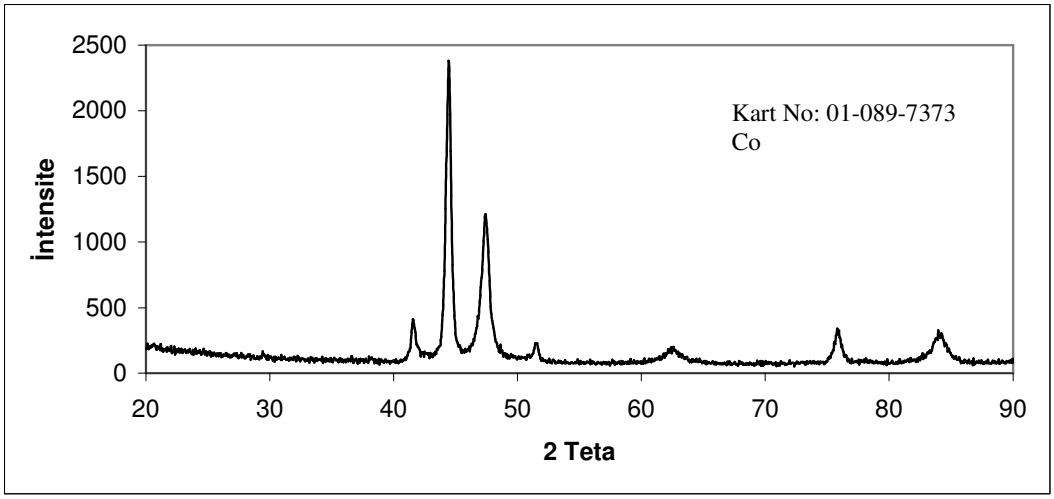
Cu Konsantrasyonu (g/l)	**Çözeltideki Toplam Cu (mg)**	**Çöken Cu (mg)**	**Kalan Çözeltideki Cu(mg)**	**%Cu Çöktürme Verimi**
36,00	180	164,97	15,03	91,65
18,00	180	164,53	15,47	91,41
12,00	180	162,77	17,23	90,43
7,20	180	156,77	23,23	87,09
3,27	36	27,03	8,97	75,09
2,25	36	23,20	12,80	64,46

Tablo A.8: Uygulanan Voltaj-Kalıntı oksijen miktarı değişimi

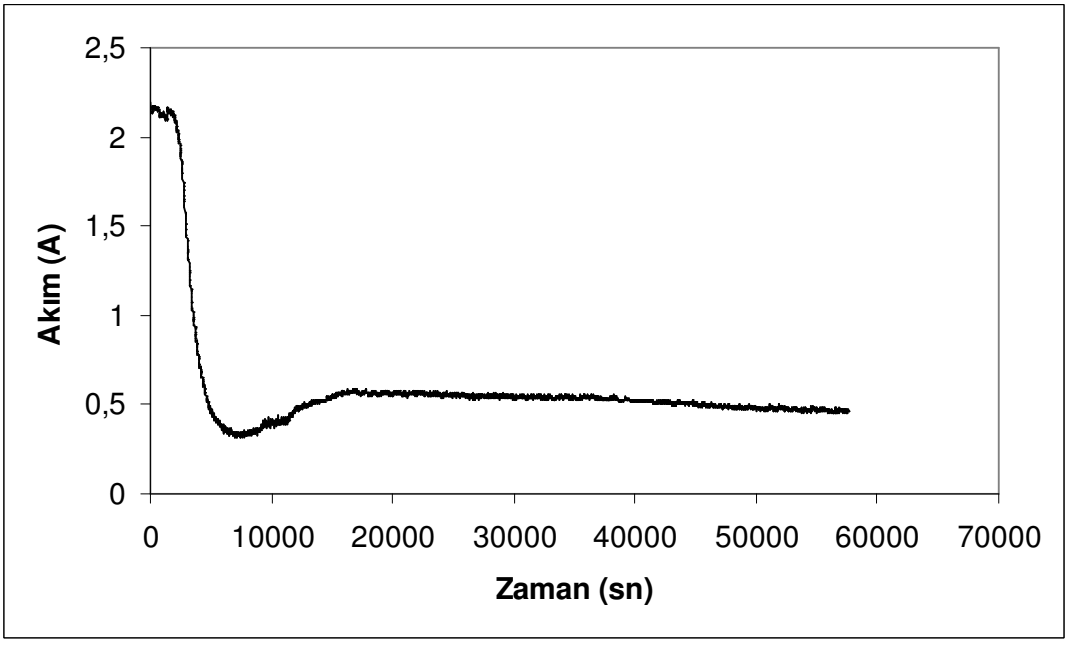
Numune No	Sinterleme Sıcaklığı(^{o}C)	Sinterleme Süresi(saat)	Uygulanan Voltaj (V)	Kalıntı oksijen Miktarı(ppm)
1B	1000	1	2,5	1999
2B	1100	2	2,1	1479
3B	1200	3	1,8	1580
4B	1000	1	1,7	1210
5A	1100	2	1,5	1080
6A	1200	3	1,3	1290
7A	1000	1	1,1	870
8B	1100	2	0,9	797
9A	1200	3	0,7	891

Tablo A.9: Değişen voltajlarda elde edilen akım verimleri

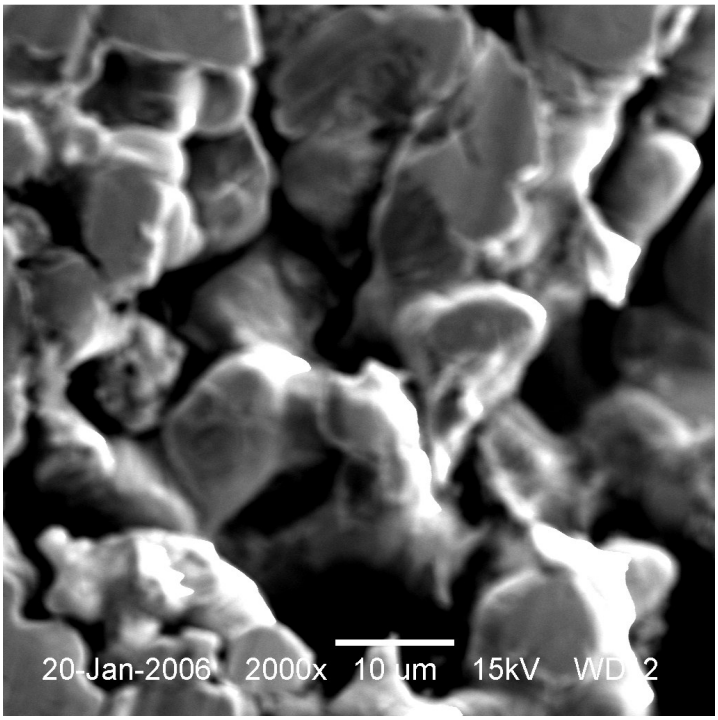
Numune No	Uygulanan Voltaj (V)	Akım Verimi (%)
1B	2,5	24
2B	2,1	55
3B	1,8	55
4B	1,7	63
5A	1,5	62
6A	1,3	62
7A	1,1	89
8B	0,9	79
9A	0,7	87



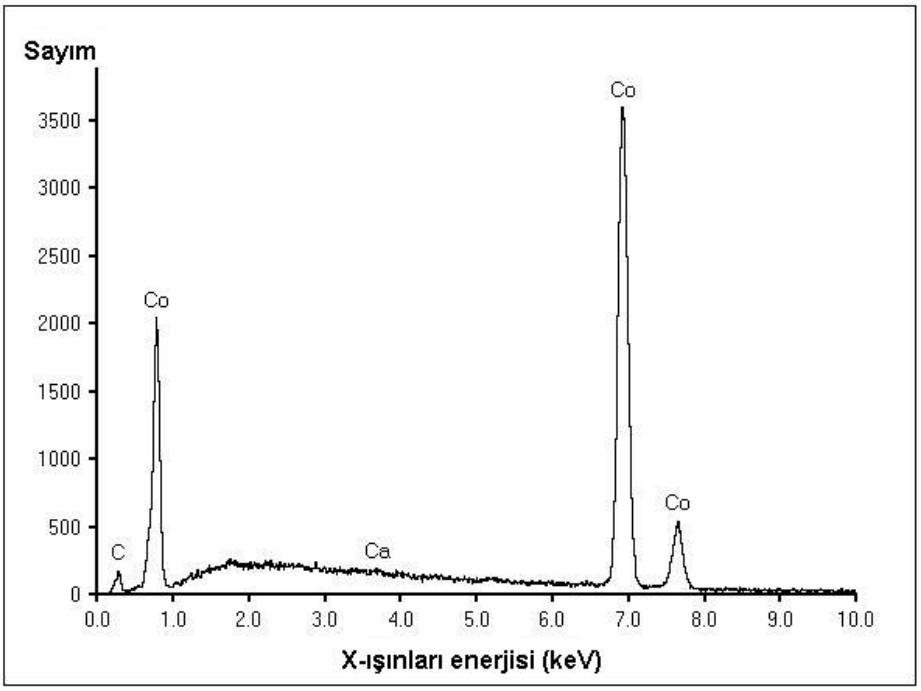
Şekil A.1: 1B nolu numuneye ait XRD paterni



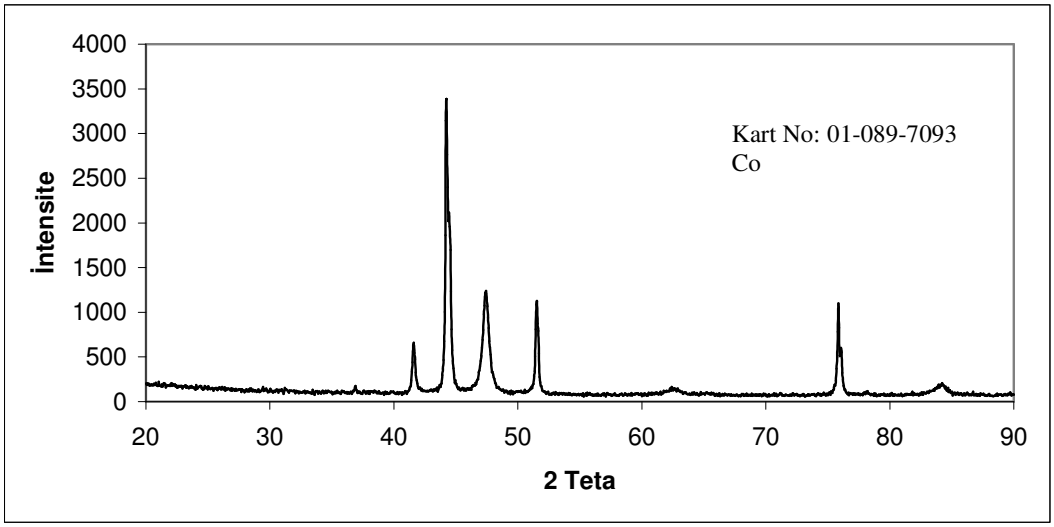
Şekil A.2: 1B nolu numuneye ait akım zaman profili



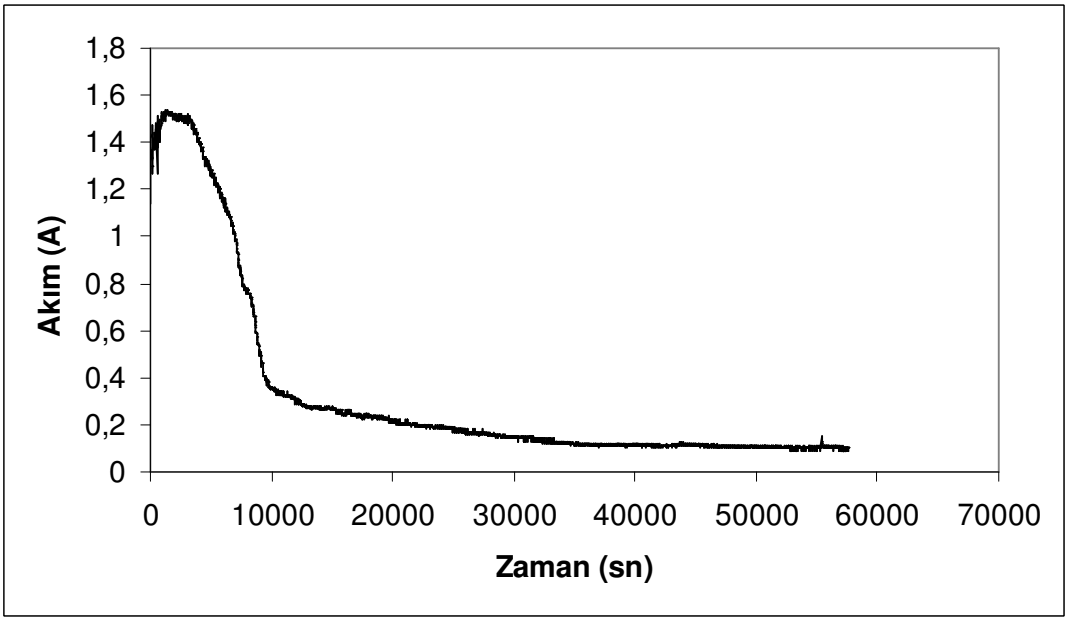
Şekil A.3: 1B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı



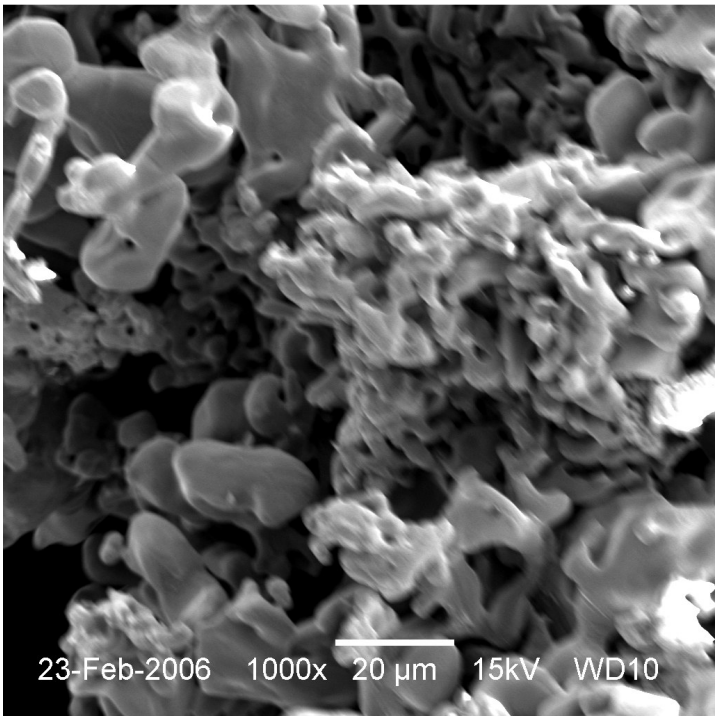
Şekil A.4: 1B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı



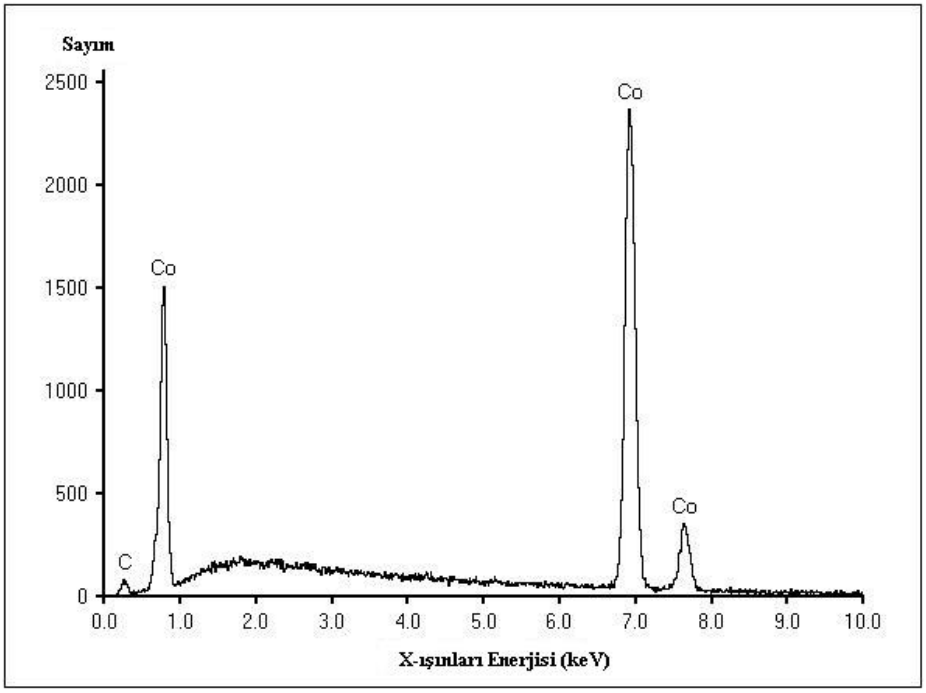
Şekil A.5: 2B nolu numuneye ait XRD paterni



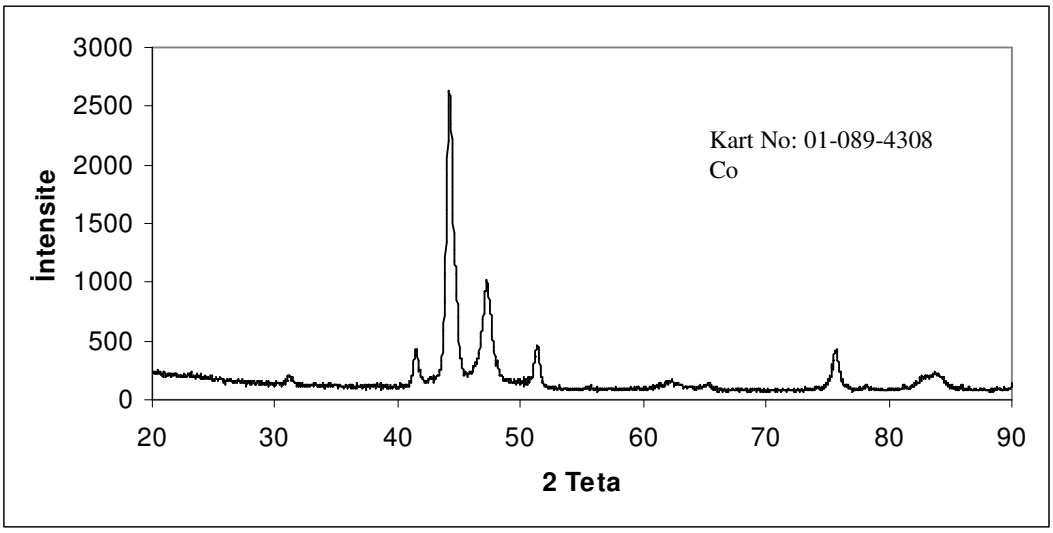
Şekil A.6: 2B nolu numuneye ait akım zaman profili



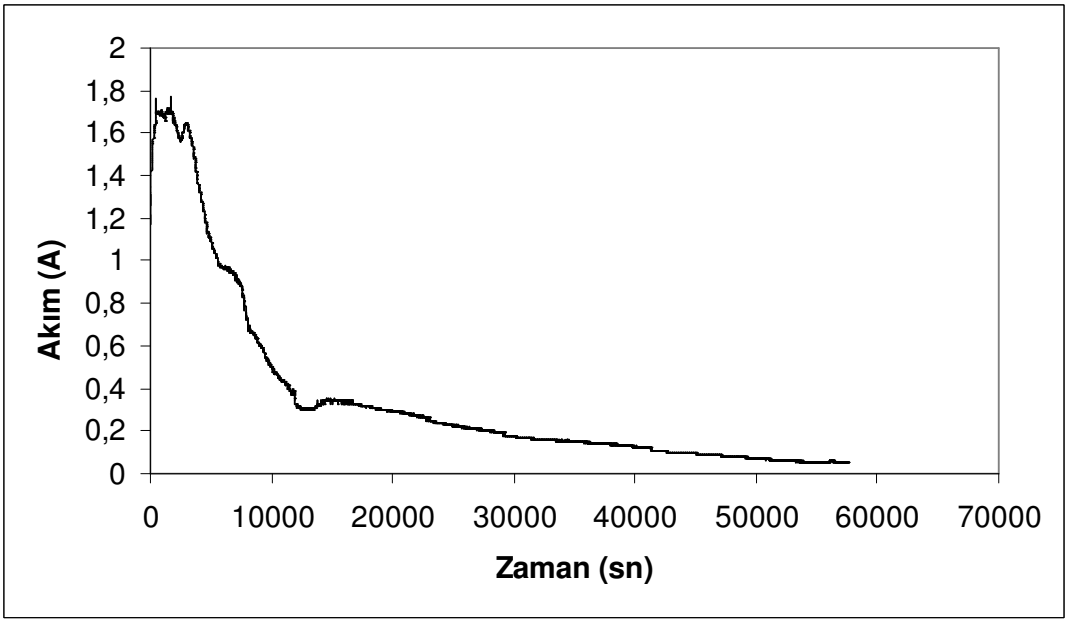
Şekil A.7: 2B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı



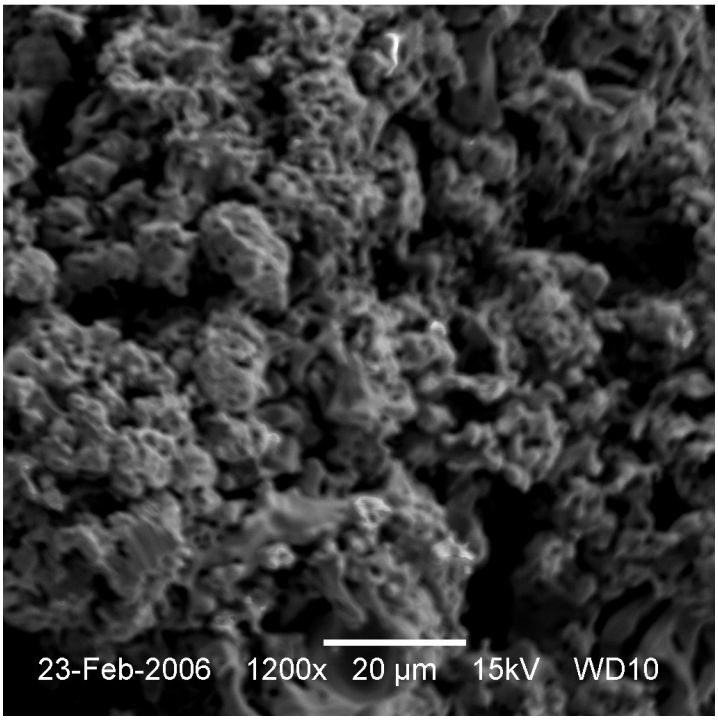
Şekil A.8: 2B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı



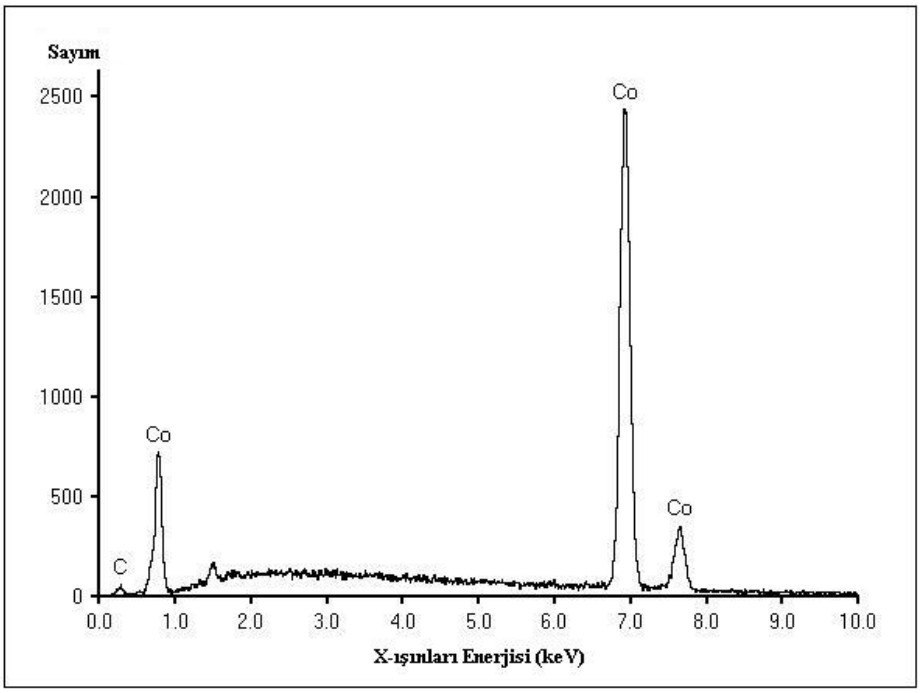
Şekil A.9: 3B nolu numuneye ait XRD paterni



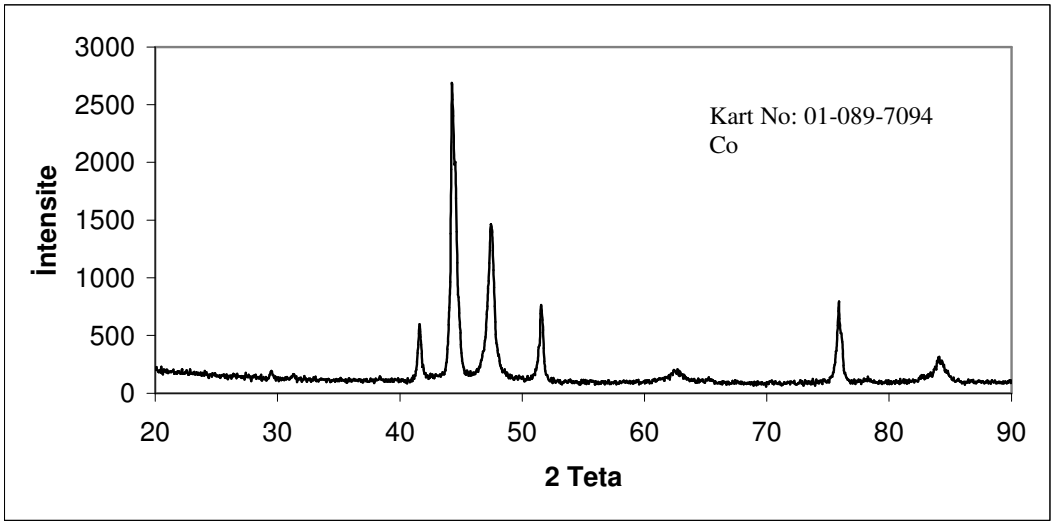
Şekil A.10: 3B nolu numuneye ait akım zaman profili



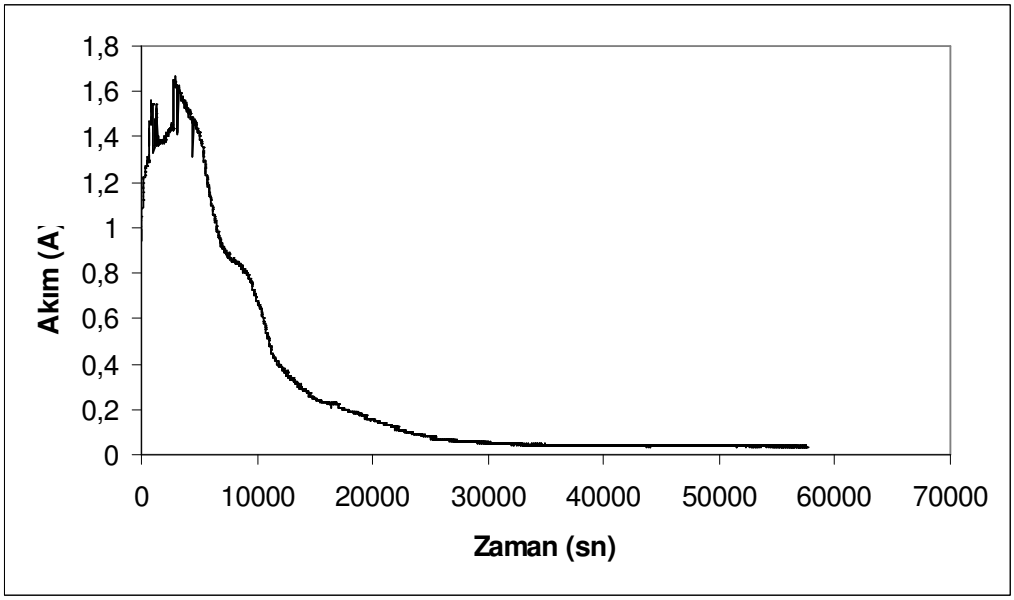
Şekil A.11: 3B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı



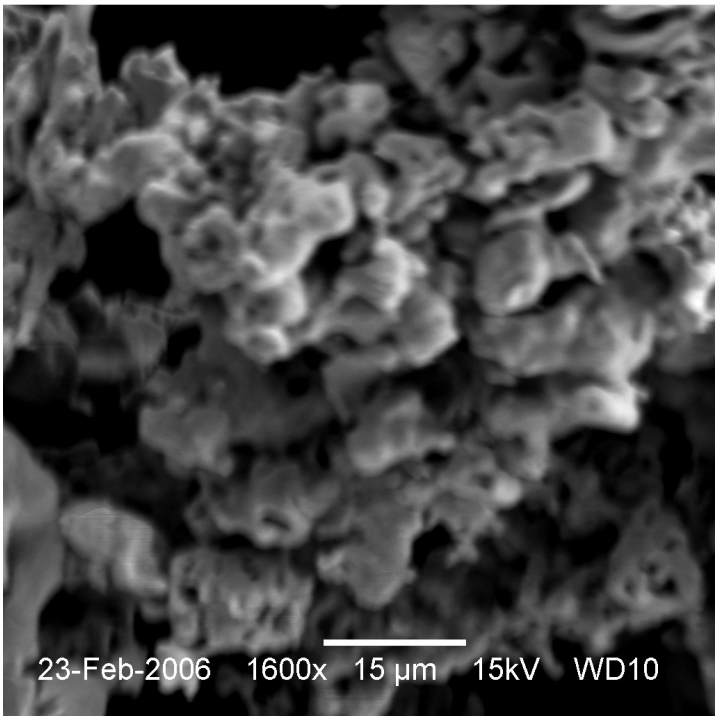
Şekil A.12: 3B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı



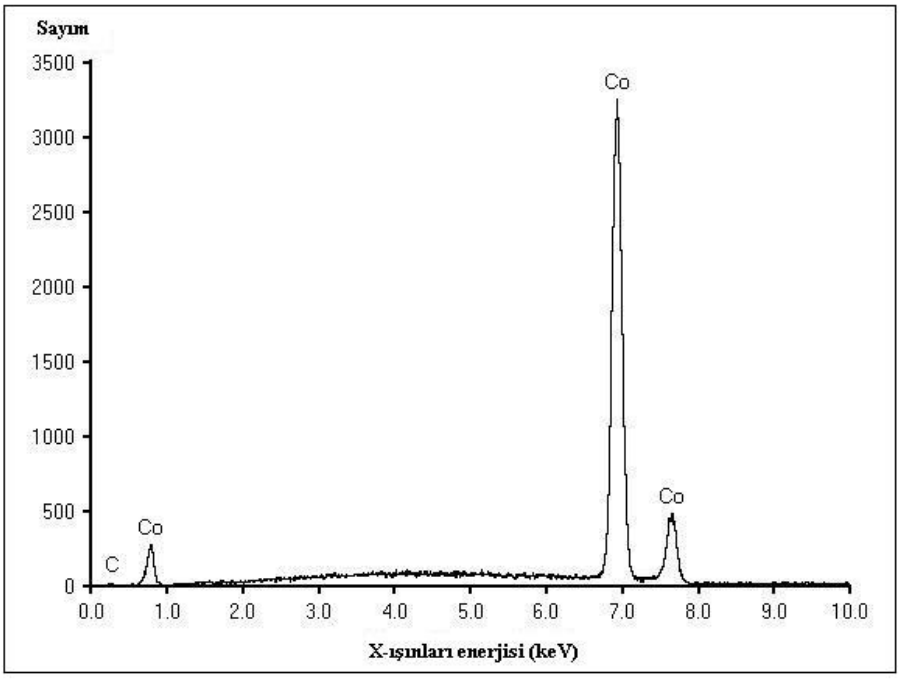
Şekil A.13: 4B nolu numuneye ait XRD paterni



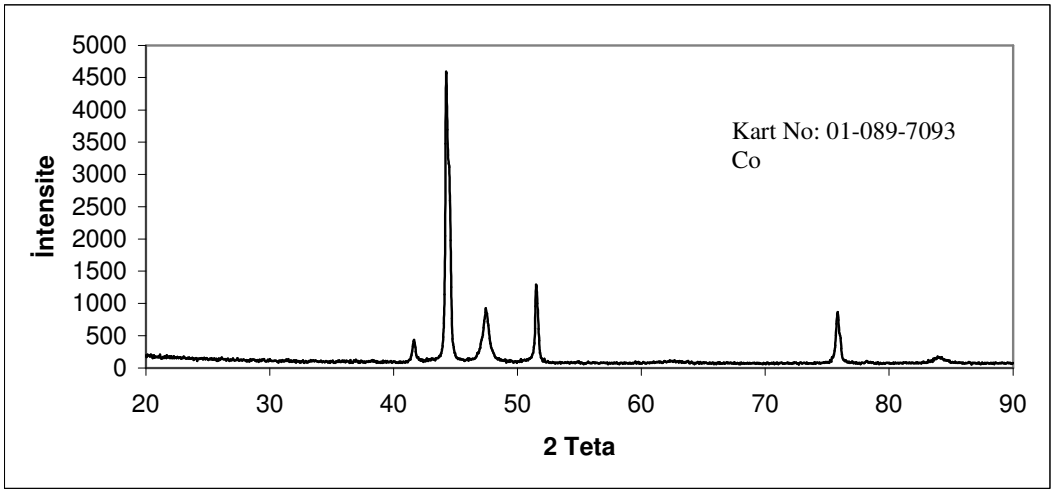
Şekil A.14: 4B nolu numuneye ait akım zaman profili



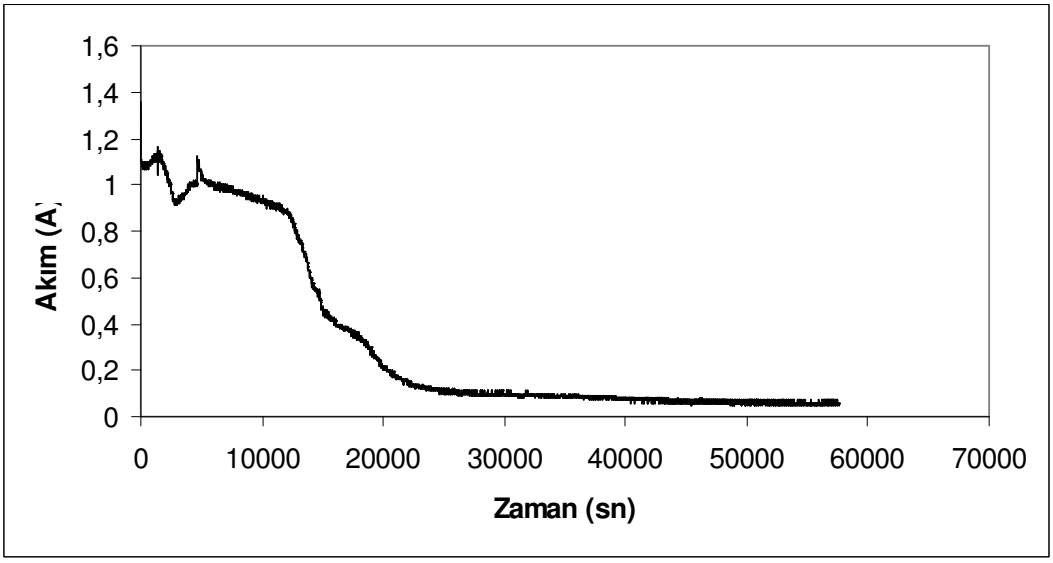
Şekil A.15: 4B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı



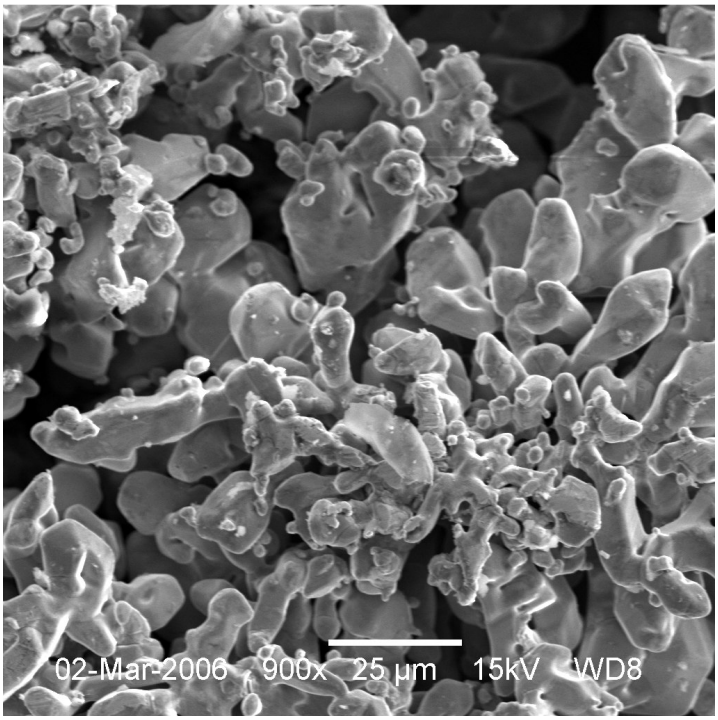
Şekil A.16: 4B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı



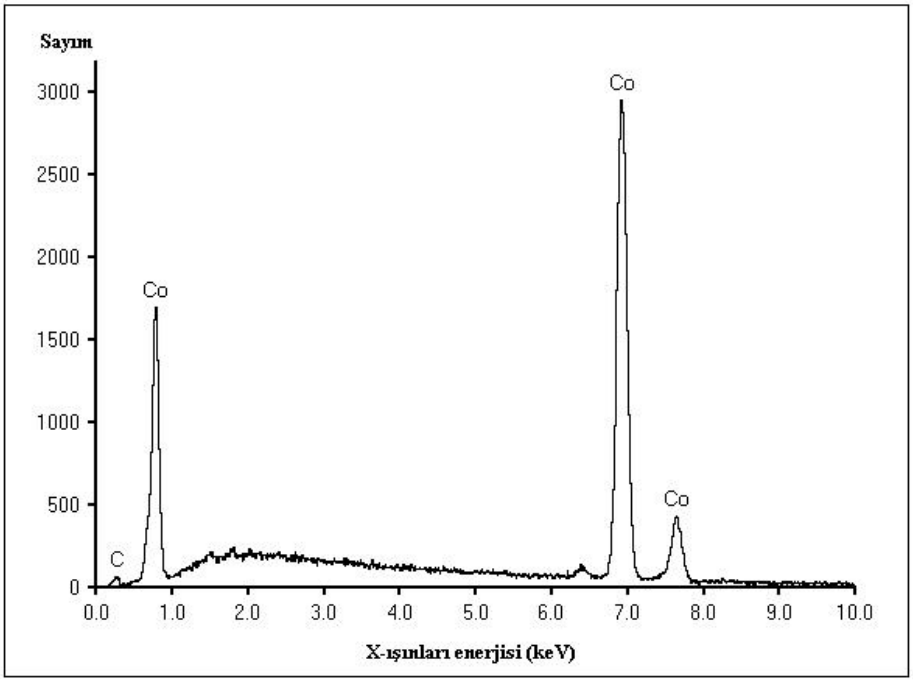
Şekil A.17: 5A nolu numuneye ait XRD paterni



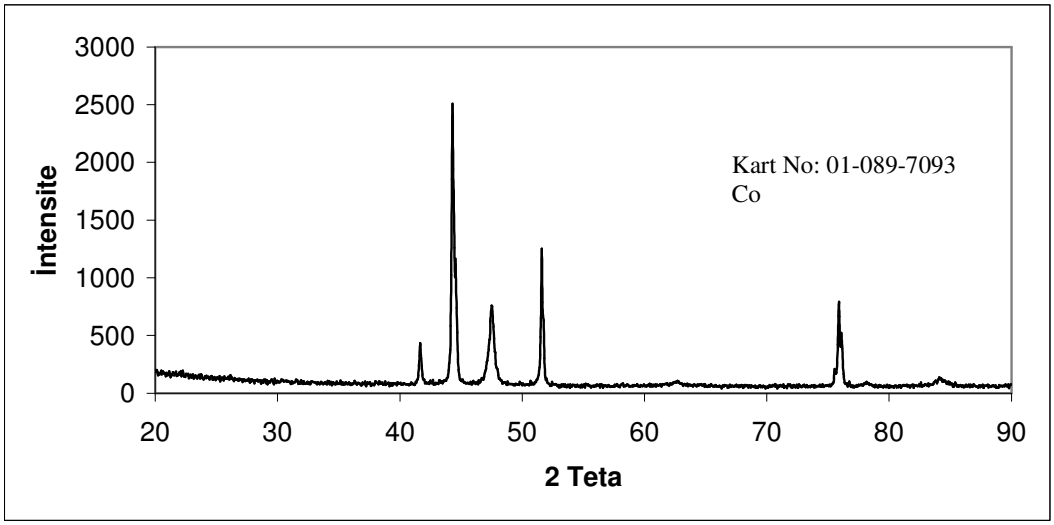
Şekil A.18: 5A nolu numuneye ait akım zaman profili



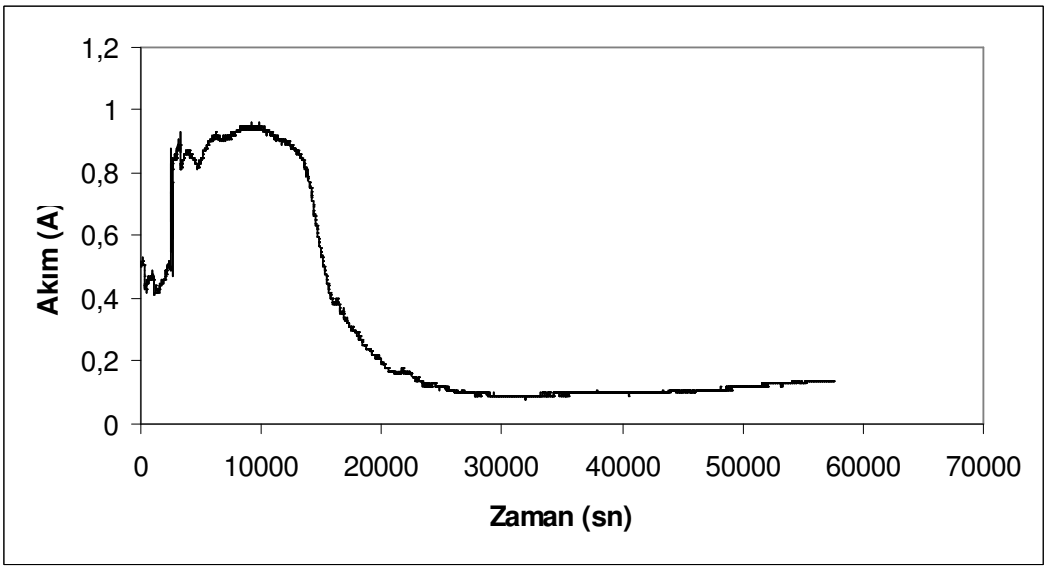
Şekil A.19: 5A nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı



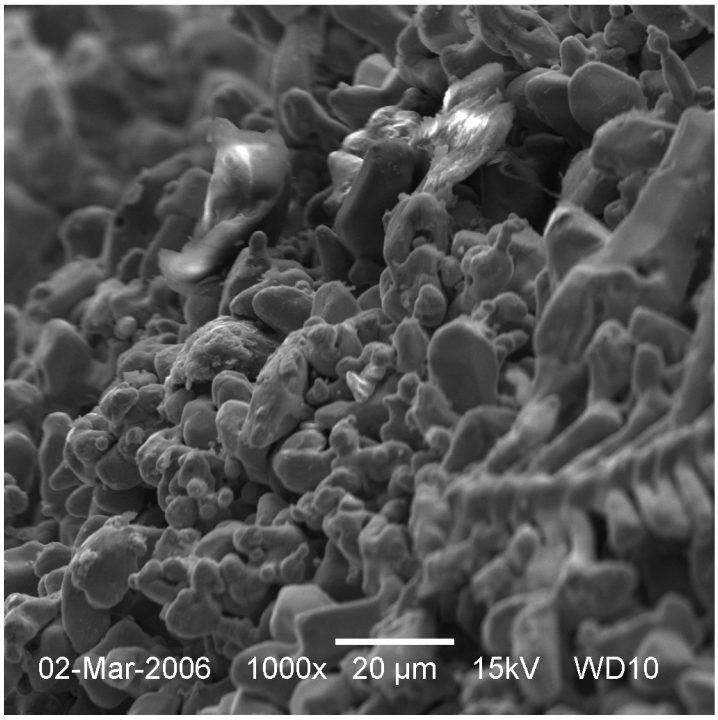
Şekil A.20: 5A nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı



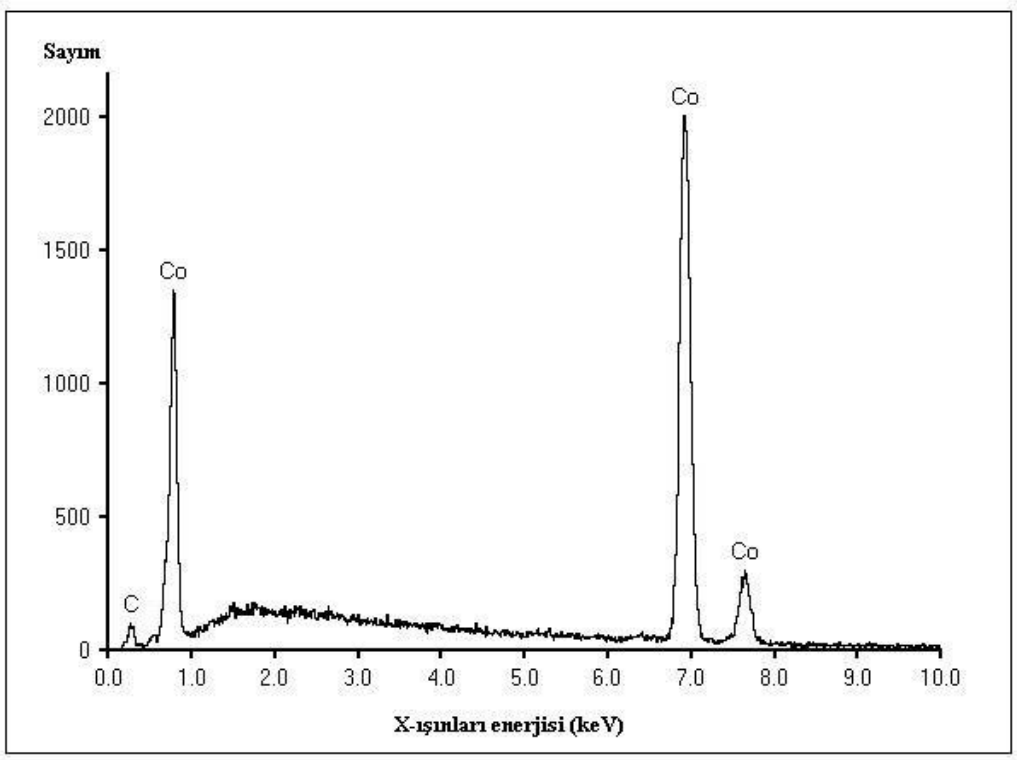
Şekil A.21: 6A nolu numuneye ait XRD paterni



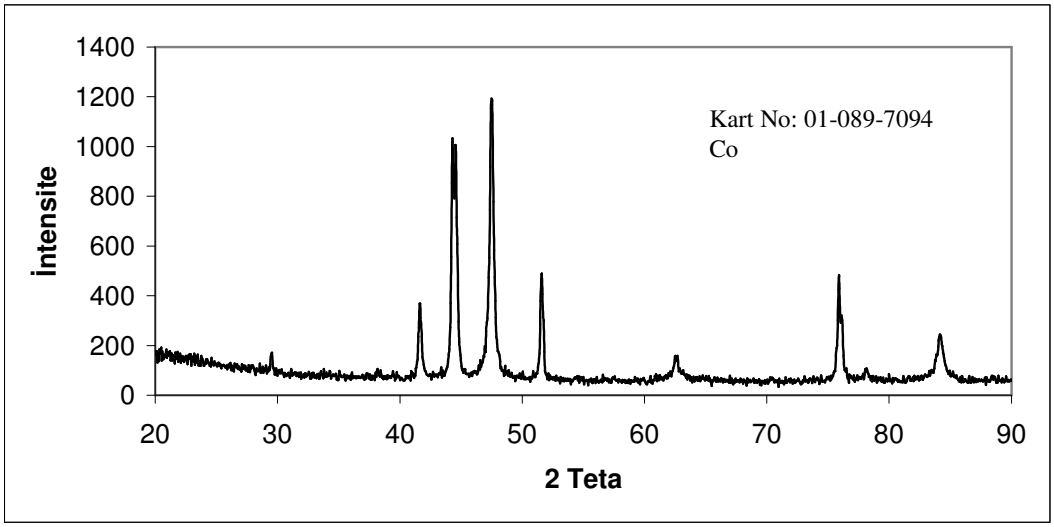
Şekil A.22: 6A nolu numuneye ait akım zaman profili



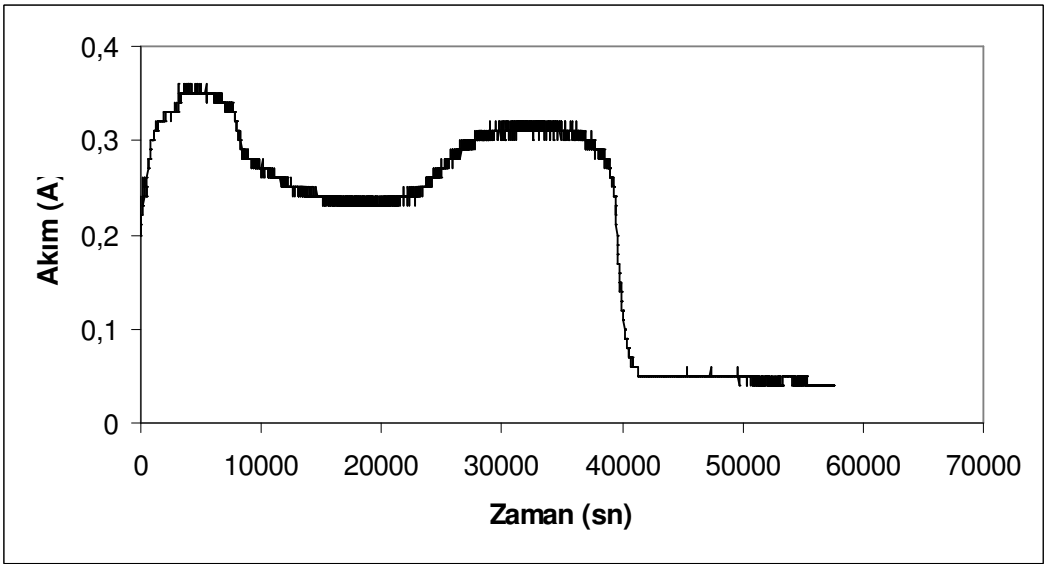
Şekil A.23: 6A nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı



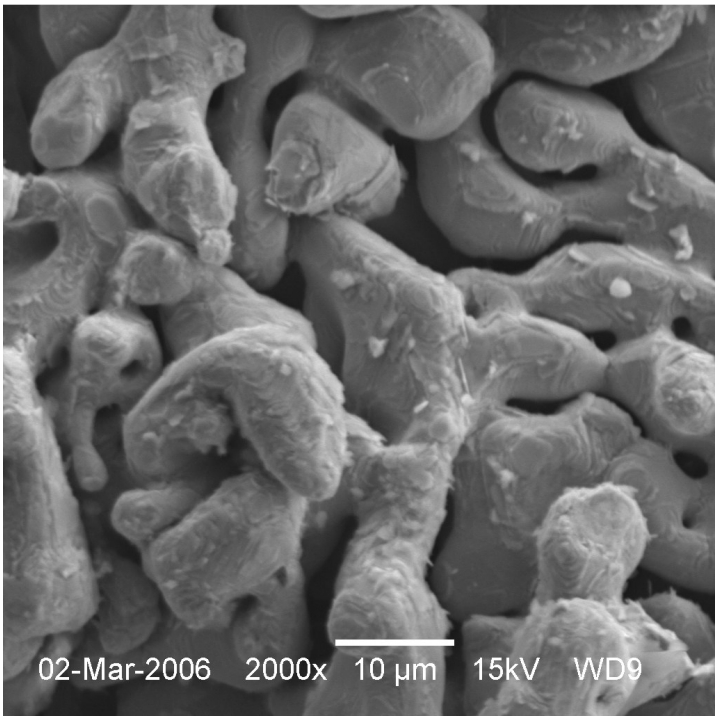
Şekil A.24: 6A nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı



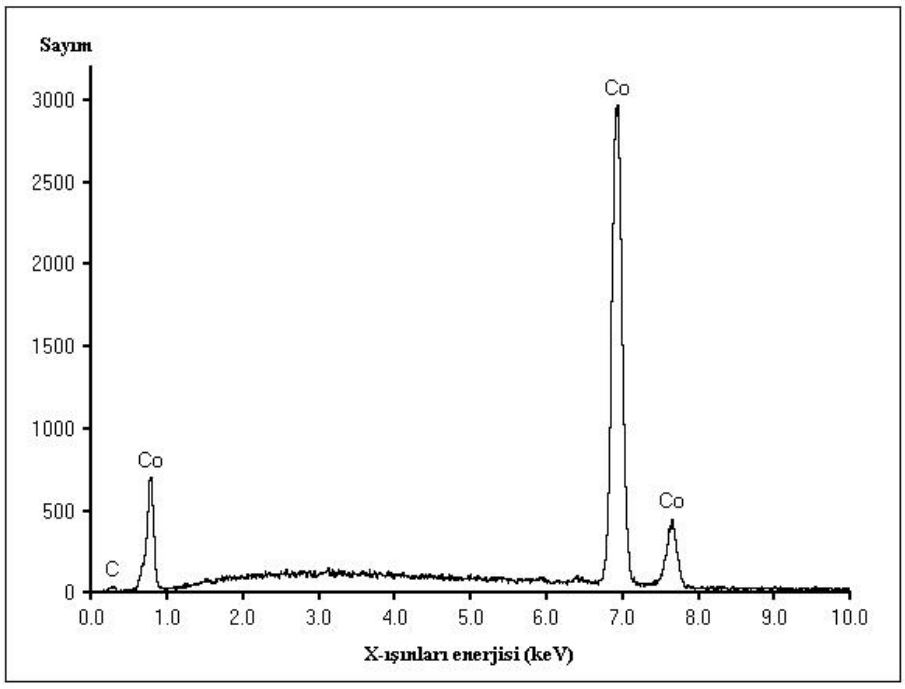
Şekil A.25: 7A nolu numuneye ait XRD paterni



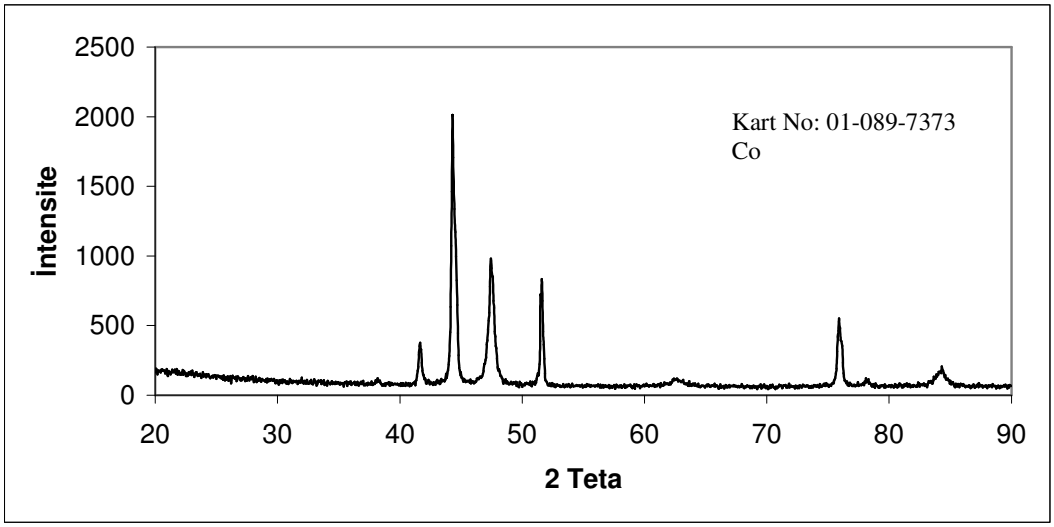
Şekil A.26: 7A nolu numuneye ait akım zaman profili



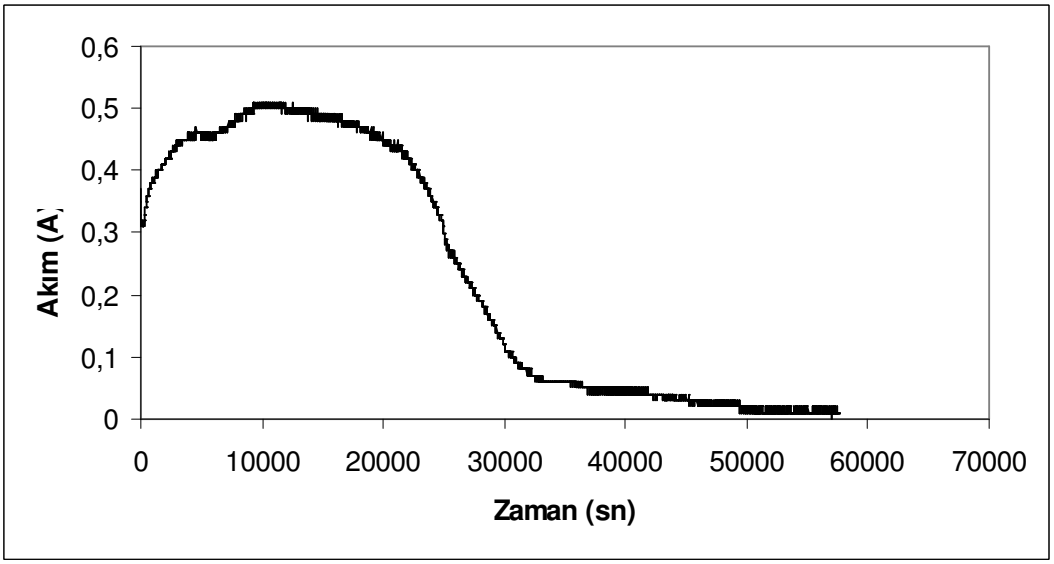
Şekil A.27: 7A nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı



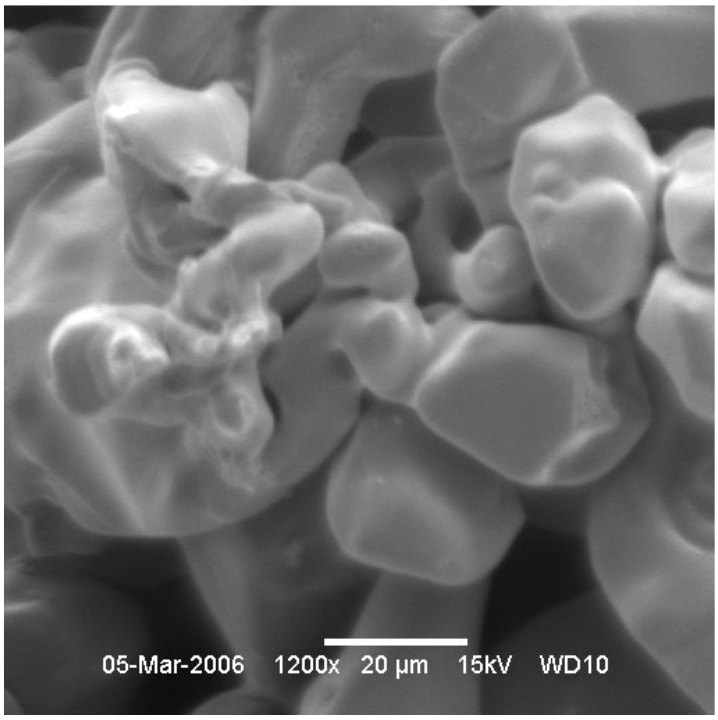
Şekil A.28: 7A nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı



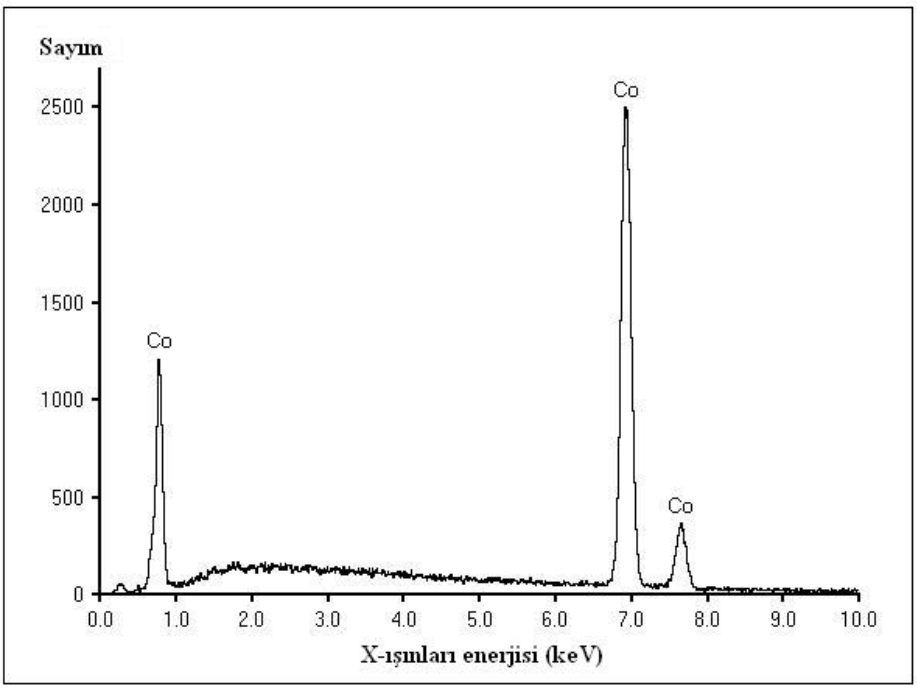
Şekil A.29: 8B nolu numuneye ait XRD paterni



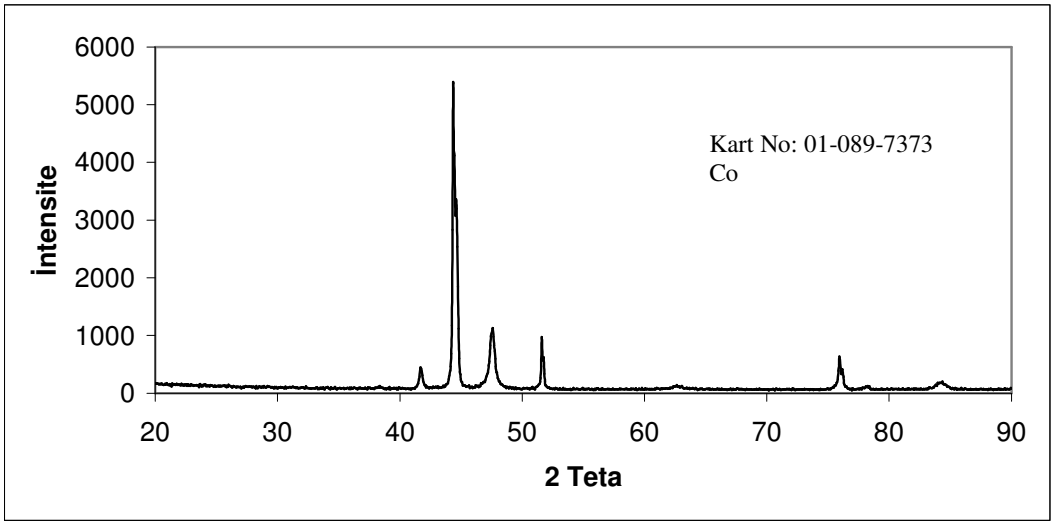
Şekil A.30: 8B nolu numuneye ait akım zaman profili



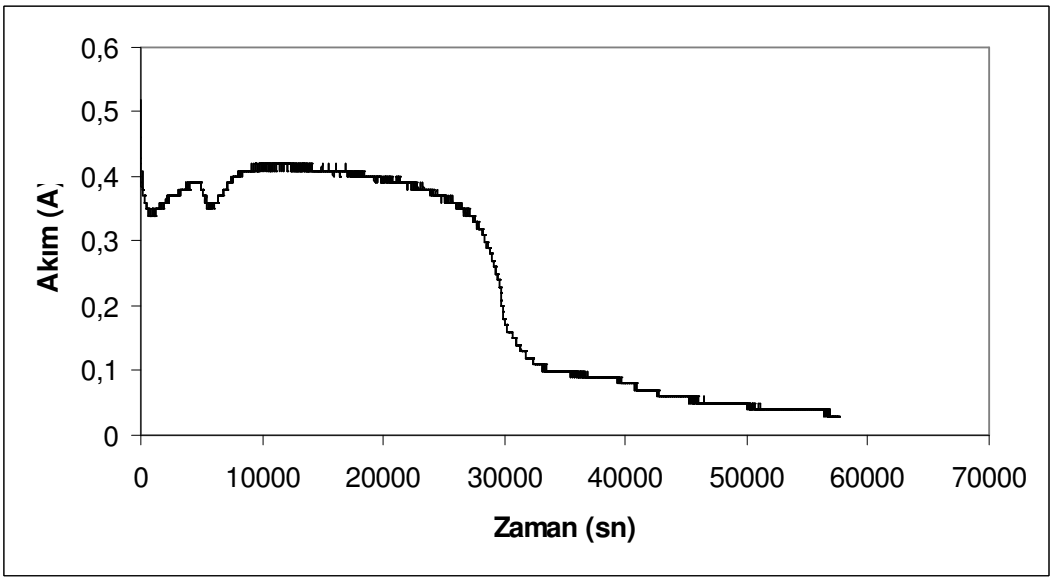
Şekil A.31: 8B nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı



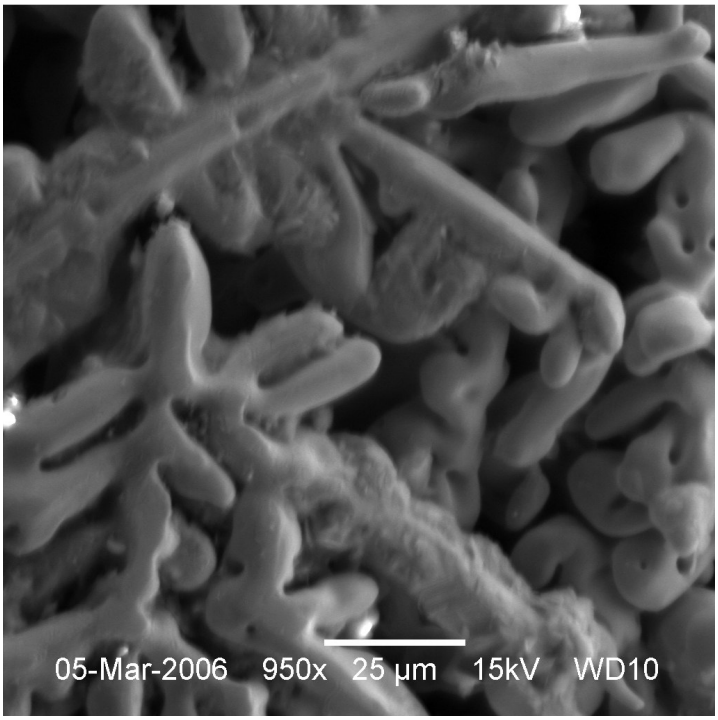
Şekil A.32: 8B nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı



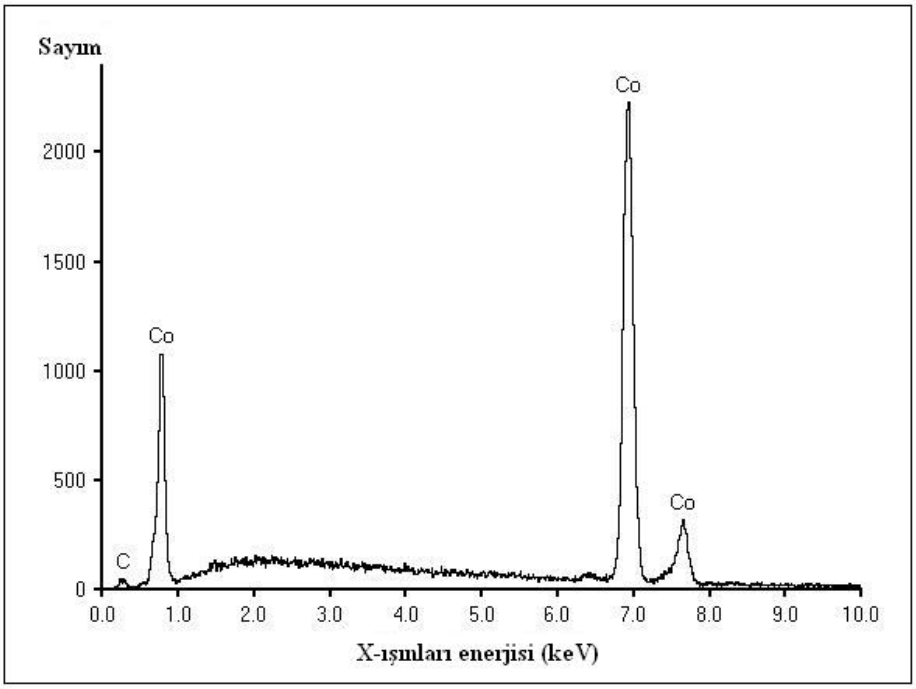
Şekil A.33: 9A nolu numuneye ait XRD paterni



Şekil A.34: 9A nolu numuneye ait akım zaman profili



Şekil A.35: 9A nolu numuneye ait SEM mikroyapı fotoğrafı



Şekil A.36: 9A nolu numuneye ait X ışınları enerji diyagramı

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul'da dünyaya geldi. İlkokulu, Mecidiye İlkokulu'nda; ortaokul ve liseyi Mecidiyeköy Lisesi'nde bitirdi. 1992 yılında girdiği İTÜ Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden 1996 yılında mezun oldu. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Ana Bilim Dalı, Üretim Metalurjisi Kısmen Almanca Programında okumaya hak kazandı. 1998-1999 arasında kısa dönem erbaş olarak askerlik görevini ifa ettikten sonra, 1999-2000 arasında özel sektörde çalıştı. 2001 yılında yüksek lisansı bitirdi ve aynı yıl Bilişim Enstitüsü tarafından açılan doktora programında doktora yapmaya ve araştırma görevlisi olarak calışmaya hak kazandı. Doktora tez çalışmasının deneylerini Cambridge Üniversitesi, Malzeme Bilimi ve Metalurji Bölümü'nde tamamladı. Halen İTÜ'de araştırma görevlisi olarak gorevini sürdürmektedir.