

NİKEL METAL HİDRİT PİLLERDEN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ VE KRİTİK ELEMENTLERİN KAZANIMI

Tülay KOÇ DELİCE¹, Gülşah TÜRKER¹, Yasemin KAYA¹, Onur Berk KUTLUATA¹, Halil ŞEŞEN², Büşra SEZEN¹, Melike ÖZSARI¹, Mehmet Ali Recai ÖNAL¹, Belma SOYDAŞ SÖZER¹

¹Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu, Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü, ANKARA

e-posta: tulay.kocdelice@tenmak.gov.tr; gulsah.ozcelik@tenmak.gov.tr; yasemin.kaya@tenmak.gov.tr; onurberk.kutluata@tenmak.gov.tr; busra.sezen@tenmak.gov.tr; melike.ozsari@tenmak.gov.tr; mehmetalirecai.onal@tenmak.gov.tr

²Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu, Nükleer Enerji Araştırma Enstitüsü, ANKARA
e-posta: halil.sesen@tenmak.gov.tr

ÖZET

Günümüzde artan enerji talebi, enerji depolama ihtiyacı ve sürdürülebilirlik hedefleri, kritik ham maddelerin güvenilir kaynaklardan temin edilmesini zorunlu kılmaktadır. Kritik elementleri içeren enerji depolama uygulamalarında yaygın olarak kullanılan pil türleri lityum iyon ve nikel metal hidrit (NiMH) pillerdir. NiMH piller, elektrikli araçlar ve taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. NiMH pillerin üretiminde kullanılan nikel ve nadir toprak elementleri (NTE) gibi stratejik metallerin, geri dönüşüm süreçleriyle tekrar kazanılarak ikincil ham madde kaynağı olarak değerlendirilmesi mümkündür. Bu bağlamda, şehir madenciliği yaklaşımıyla atık NiMH pillerin geri dönüşümü, hem çevresel açıdan atık yönetimine katkı sağlamakta hem de stratejik ham maddelerin arz güvenliği açısından kritik bir değer taşımaktadır.

Bu çalışmada, öncelikle NiMH pillerden elde edilen “siyah kütle (black mass)” fraksiyonunun fiziksel ve yapısal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. XRF ve XRD analizleri ile Ni(OH)₂, AB₅ tipi intermetalik hidrojen depolama alaşımları ve grafitik karbonun başlıca fazlar olduğu belirlenmiş; lazer kırınımına dayalı tane boyutu ölçümleri ise D₉₀ = 12,23 µm ve D₅₀ = 8,87 µm değerleriyle, numunenin yüksek özgül yüzey alanına sahip ince partiküllerden oluştuğunu ortaya koymaktadır. Bu morfolojik özellik, hidrometalurjik proseslerde çözünme kinetiklerini doğrudan etkilemekte ve metal kazanım verimini belirleyici bir faktör olarak öne çıkmaktadır. İçeriği belirlenen NiMH pil atığına sistematik liç deneyleri uygulanmış; sıcaklık, asit molaritesi ve sürenin liç verimine etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak 0,5–2 M derişim aralığında ve 30–50 °C sıcaklıklarda Zn hariç Ni, Co, Mn, Ce, La ve Nd gibi diğer elementlerde %90’ın üzerinde çözünme verimi sağlanmıştır.

Çalışmada ayrıca laboratuvar ölçeğinden pilot ölçeğe geçme amaçlı deneysel altyapı oluşturulmuş, bu kapsamda laboratuvar ölçeğinde elde edilen optimum parametreler yüksek hacimli liç işlemlerine uygulanmıştır. Bu sayede çalışmanın endüstriyel olarak uygulanabilirliği araştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Geri dönüşüm, Hidrometalurjik liç, Nadir toprak elementleri, Nikel metal hidrit piller, Şehir madenciliği.

1.GİRİŞ

Elektrikli ve hibrit araç teknolojilerinin hızlı gelişimi, çevresel sürdürülebilirlik hedefleri ve kritik ham madde arz güvenliğine yönelik artan endişeler, metal içeren enerji depolama sistemlerinin geri dönüşümünü stratejik bir gereklilik hâline getirmiştir. NiMH piller, bünyelerinde yüksek oranda nikel, kobalt ve hafif NTE'ler (La, Ce, Nd, Pr) içermeleri nedeniyle önemli bir ikincil ham madde kaynağı olarak değerlendirilmektedir. Özellikle NTE'ler, düşük arz çeşitliliği, yüksek tüketim artış hızları ve kritik teknolojilerdeki vazgeçilmez rolleri nedeniyle kritik ham madde listelerinde üst sıralarda yer almaktadır [1]. Bu nedenle, kullanım ömrünü tamamlamış NiMH pillerin geri kazanımı, hem ekonomik hem de stratejik açıdan yüksek öneme sahiptir.

Literatürde NiMH pil atıklarının geri dönüşümü için hidrometalurjik yöntemlerin yüksek çözünme verimi, düşük enerji gereksinimi ve endüstriyel ölçeklenebilirlik gibi avantajlar sunduğu gösterilmiştir. Sülfürik asitli liç, metal oksit ve hidrür fazlarının çözünmesinde yaygın olarak tercih edilmekte; liç parametrelerinin (sıcaklık, asit derişimi ve süre) çözünme verimleri üzerinde belirleyici olduğu bilinmektedir [2]. Ayrıca, NTE'lerin sülfat ortamında kararlı çift sülfat fazları (NTE-Na, NTE-(NH₄)₂) oluşturabilmesi, seçici çöktürme yoluyla NTE ayrımını mümkün kılmakta ve çok bileşenli çözeltilerden yüksek saflıkta geri kazanım sağlamaktadır [3].

Son çalışmalar, NiMH pillere özgü AB₅ tipi intermetalik yapının Liç sonrası çözeltide NTE, Ni ve Co açısından zengin fraksiyonlar oluşturduğunu ve NTE'nin anot fazında yoğunlaştığını göstermektedir [1,3]. Bu bilgi, proses tasarımıda çöktürme ve çözücü ekstraksiyonu gibi yöntemlerin seçiciliğini artırmak için kritik öneme sahiptir. Bununla birlikte literatürde çoğu çalışma laboratuvar ölçeğinde kalmakta ve endüstriyel ölçeğe uygulanabilirliği değerlendiren bütüncül proses çalışmaları sınırlı kalmaktadır. Bu bağlamda, NiMH pillerin hem karakterizasyonu hem de liç-ayırma süreçlerinin sistematik olarak ele alınması gereklidir.

Bu çalışmada, NiMH pillerden elde edilen siyah kütle fraksiyonu kapsamlı olarak karakterize edilmiş; farklı sülfürik asit derişimleri ve işlem koşullarında liç verimleri araştırılmış; ardından çift-sülfat çöktürme ile NTE'ler seçici biçimde ayrılmıştır. Kalan çözeltiden Ni ve Co'nun geri kazanım verimleri değerlendirilmiş ve süreç, endüstriyel ölçeklenebilirlik açısından bütüncül olarak yorumlanmıştır. Çalışma, şehir madenciliği kapsamında ikincil kaynaklardan stratejik metallerin kazanımı için uygulanabilir bir hidrometalurjik akım şeması önermektedir.

2. MATERYAL VE METOT

NiMH atıklarının liç çözeltisine alınması aşamasında kullanılan kimyasallar; H₂SO₄, Na₂SO₄, Na₂S₂O₈ ve NaOH Merck, Almanya'dan temin edilmiştir (Türkiye distribütörü Labor, İstanbul, Türkiye tarafından sağlanmıştır). SX aşamasında kullanılan kimyasallar; Cyanex 923, Cyanex 572 ve D2EHPA Solvay S.A.'dan temin edilmiş ve deneylerde teknik sınıf kerosen kullanılmıştır. Tüm kimyasallar reaktif sınıfında olup ilave saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Deneylerde Stakpure sisteminden alınan ultra saf su kullanılmıştır. Karıştırma ve çalkalama işlemleri için manyetik karıştırıcılar (Heidolph, Türkiye distribütörü Info Endustri, İstanbul, Türkiye tarafından sağlanmıştır.) kullanılmıştır. pH ölçümü için pH metre (Mettler Toledo, ABD, Süber Cam Laboratuvar Ürünleri ve Kimyasalları, Ankara Türkiye

tarafından sağlanmıştır) kullanılmıştır. Yapılan tüm deneyler atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Tedarik edilen ömrünü tamamlamış NiMH atıkları (siyah kütle), bileşiminin ve faz yapısının belirlenmesi amacıyla XRF (Dalgaboyu Dağılımlı XRF Spektrometresi), XRD (X-Işını Kırınımı- Rikagu) ve ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektroskopisi, Thermo-Scientific) cihazları kullanılarak karakterize edilmiştir.

Hidrometalurjik geri kazanım sürecinde metal oksit ve hidrür fazlarının çözünmesini değerlendirmek amacıyla 0,5 M, 1 M ve 2 M derişimlerinde sülfürik asit çözeltileri hazırlanmış ve liç deneyleri 30, 50 ve 75 °C sıcaklıklarda, 15–180 dakika süre aralığında ve 1/10 g/mL katı-sıvı oranında manyetik karıştırıcılı reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Liç işlemi sonunda çözelti filtrasyonu yapılarak çözünmüş metal iyonlarının konsantrasyonları ICP-OES ile belirlenmiş; ardından NTE'lerin seçici ayrımı için pH 1–2 aralığında Na₂SO₄ veya NaOH₄ ilavesiyle NTE–çift sülfat fazları çöktürülmüştür. Çöktürme sonrası çözeltide kalan Ni ve Co'nun geri kazanımı için pH 2–5 aralığına yükseltilmiş ve Co Na₂S₂O₈ ve NaOH eklenerek çöktürülmüş, Ni ise gerekli saflaştırma adımlarından sonra hidrosit olarak geri kazanılmıştır. Bu yöntem adımları, siyah kütle içeriğindeki NTE'ler, Ni ve Co'nun hidrometalurjik süreçle yüksek verimle geri kazanılmasına olanak sağlamıştır.

Liç verimi, başlangıçtaki katı içindeki metal miktarı ile liç sonrası kalan katıdaki metal miktarının karşılaştırılmasıyla Denklem 1 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\eta_{liç}(\%) = \frac{m_0 \cdot w_0 - m_t \cdot w_t}{m_0 \cdot w_0} \times 100 \quad (1)$$

Bu eşitlikte m_0 , liç için kullanılan başlangıç katı miktarını; w_0 , bu katının XRF analiziyle belirlenen metal yüzdesini ifade etmektedir. Liç sonrası elde edilen katı miktarı m_t ile bu katının XRF ile belirlenen metal yüzdesi ise w_t ile gösterilmiştir.

Çöktürme verimi, çöktürme işlemi için kullanılan çözeltideki toplam metal miktarı ile işlem sonrasında elde edilen sıvı içerisinde kalan metal miktarının karşılaştırılmasıyla Denklem 2 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\eta_{çöktürme}(\%) = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_t \cdot V_t}{C_0 \cdot V_0} \times 100 \quad (2)$$

Burada C_0 , stok çözeltilisinin ICP-OES ile belirlenen metal derişimini; V_0 , çöktürme öncesi çözelti hacmini ifade etmektedir. C_t , çöktürme işlemi sonrasında elde edilen sıvının metal derişimini, V_t ise sıvının hacmini göstermektedir.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Siyah Kütle'nin Kimyasal ve Yapısal Karakterizasyonu

Kullanım ömrünü tamamlamış NiMH batarya atıklarından temin edilen siyah kütle numunelerinin kimyasal bileşimini belirlemek amacıyla XRF analizi gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 1'de sunulmuştur. XRF sonuçlarına göre numunenin en baskın metal bileşeni ağ. %37.6 oranıyla Ni olup; bunu NTE'lerden La (ağ.%7.38), Ce (ağ.%2.50), Nd (ağ.%1.03), Pr (ağ.%0.43) ve Y (ağ.%0.12) ile geçiş metalleri olan Co (ağ.%5.74) ve Mn (ağ.%1.80) takip etmektedir.

Tablo 1. NiMH Siyah kütle XRF analiz sonuçları

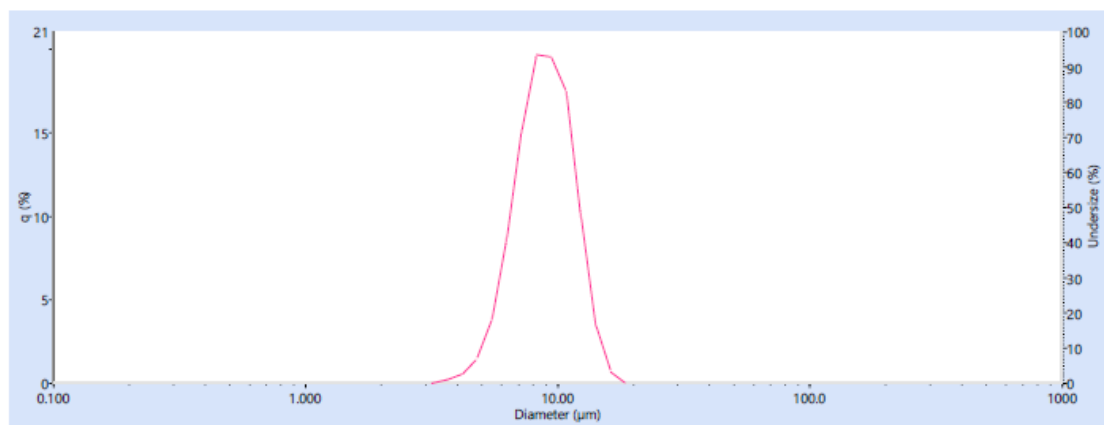
Element	Al	Ce	Co	Cu	Fe	K	La
ağ.%	0.94	2.50	5.74	0.36	0.84	2.43	7.38
Element	Mn	Na	Nd	Ni	Pr	Y	Zn
ağ.%	1.80	2.08	1.03	37.6	0.43	0.12	1.33

ICP-OES sonuçları da benzer bir element dağılımı ortaya koymakta ve özellikle Ni'nin yüksek oranda bulunduğunu doğrulamaktadır. ICP verilerine göre numunenin toplam NTE içeriği yaklaşık ağ. %11 olup (La, Ce, Nd, Pr ve Y), NTE bileşenlerinin, siyah kütleli önemli bir kısmını oluşturduğu belirlenmiştir (Tablo 2).

Tablo 1. NiMH siyah kütle ICP-OES sonuçları

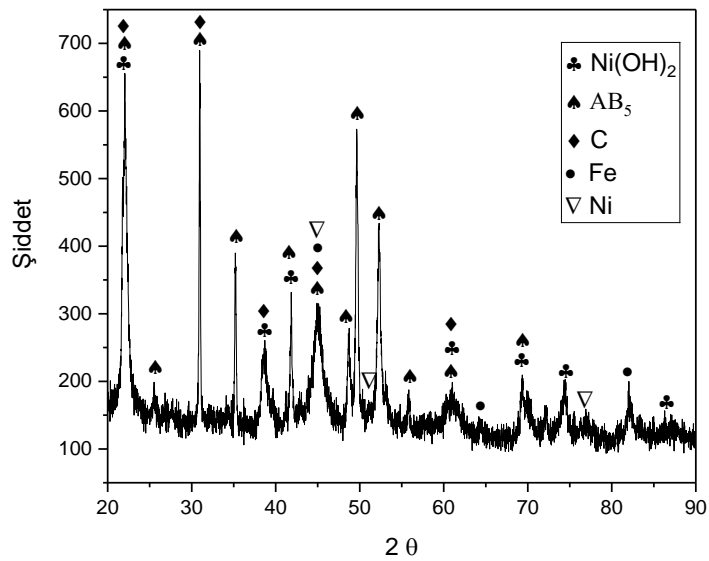
	Al	Ce	Co	Cu	Fe	K	La	Li	Mn	Na	Ni	Y	Zn
ağ.%	0.88	3.19	4.84	0.29	0.96	1.13	8.35	0.40	2.20	0.55	33.5	0.11	0.89

Siyah kütleli hidrometalurjik işleme uygunluğunu değerlendirmek amacıyla, XRF ve ICP sonuçlarına ek olarak tane boyutu analizi ve XRD faz analizi yapılmıştır. Tane boyutu dağılımı Şekil 1'de verilmiş olup, numunenin $D_{90}=12.23 \mu\text{m}$ ve $D_{50}=8.87 \mu\text{m}$ değerleriyle ince partiküllerden oluştuğu görülmektedir. Bu morfolojik özellik, artan özgül yüzey alanı nedeniyle liç proseslerinde çözünme kinetiklerini olumlu yönde etkilemektedir.

**Şekil 1.** Siyah kütle toz tane boyut analizi

Numunenin faz yapısının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen XRD analizi ise Şekil 2'de sunulmuştur. Kırınım paternleri incelendiğinde baskın fazın $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (PDF 98-016-1897) olduğu; bunun yanı sıra AB_5 tipi Ni-bazlı hidrojen depolama alaşımlarının $[\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.1}\text{Nd}_{0.1}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al},\text{Mn})_5]$ (PDF 04-008-6028 ve 04-019-4647) ve grafitik karbonun (PDF 98-019-0717) önemli faz bileşenleri olarak yer aldığı belirlenmiştir. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 'nin

karakteristik pikleri $22,03^\circ$, $44,52^\circ$ ve $61,72^\circ$ 2θ açılarında gözlenmiş; AB_5 tipi alaşımlara ait ana pikler ise $30,1^\circ$, $35,8^\circ$, $41,7^\circ$, $42,3^\circ$ ve $44,6^\circ$ 2θ değerlerinde tespit edilmiştir. Ayrıca $44,5^\circ$ 2θ açısında AB_5 ve karbon fazlarının yanı sıra Fe ve Ni metallere ait piklerin yer aldığı görülmüştür. Grafite ait karbon pikleri ise $21,99^\circ$, $30,96^\circ$, $38,56^\circ$ ve $45,08^\circ$ 2θ derecelerinde tanımlanmıştır [4,5]. Bu faz kompozisyonu, siyah kütlenin hidrometalurjik çözünürlük özelliklerinin ve uygun proses parametrelerinin belirlenmesi açısından önemli bir temel sağlamaktadır.



Şekil 2. Siyah kütle XRD kırınım deseni

3.2. Liç Mekanizması ve Reaksiyonlar

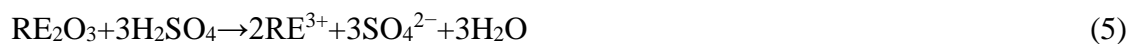
Liç işlemi sırasında siyah kütlede bulunan metal oksit ve intermetalik fazların çözünme davranışını açıklayan temel reaksiyonlar aşağıda verilmiştir. AB_5 tipi intermetalik fazlar asidik ortamda protonlarla reaksiyona girerek nadir toprak metal iyonlarını ve Ni^{2+} iyonlarını çözelti fazına aktarırken hidrojen gazı açığa çıkarmaktadır:



Numunede yüksek oranda bulunan $Ni(OH)_2$ fazı, asidik ortamda kolaylıkla çözünerek Ni^{2+} iyonu oluşturmakta ve su açığa çıkarmaktadır:



Buna ek olarak NTE oksitleri, sülfürik asit ile reaksiyona girerek nadir toprak metal iyonları ve sülfat kompleksleri oluşturmuştur:

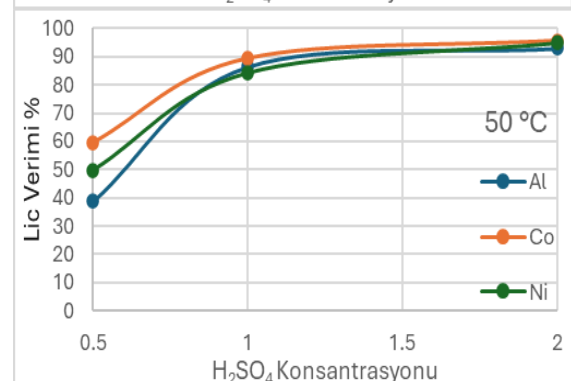
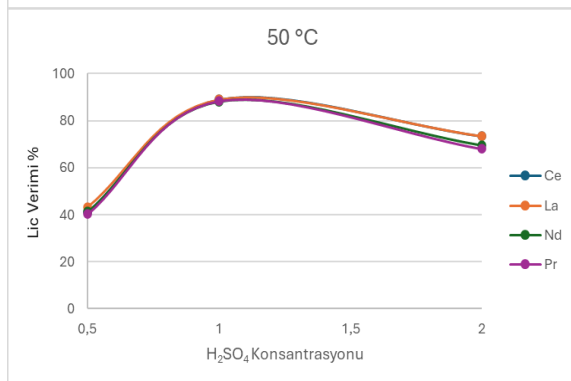
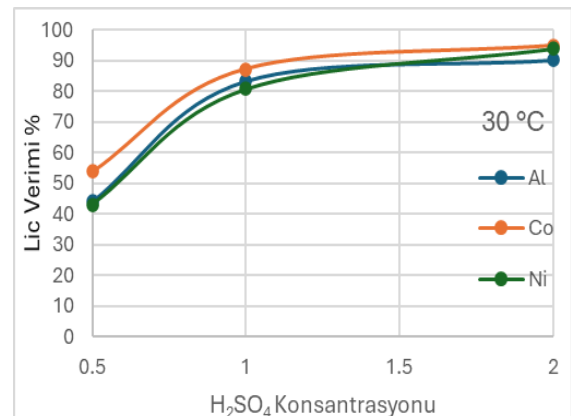
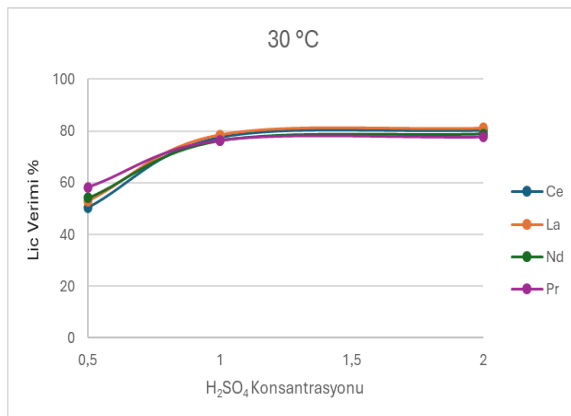


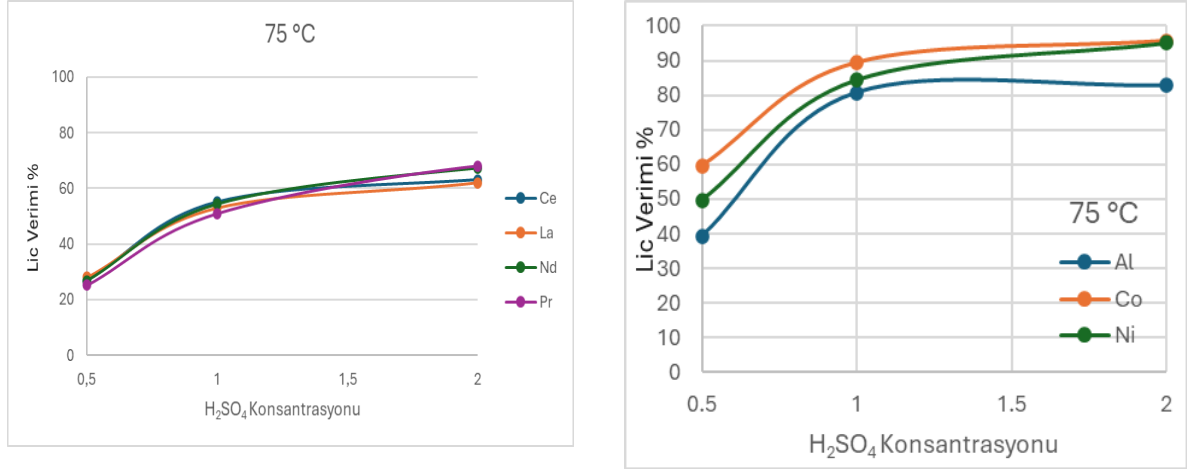
Bu reaksiyonlar, sülfat iyonlarının metal iyonlarıyla güçlü kompleks oluşturma eğilimi nedeniyle liç verimlerinin artmasına katkı sağlamış; özellikle NTE ve geçiş metallerinin çözünme kinetiklerini belirleyen temel mekanizmaları ortaya koymuştur.

3.3 Liç Parametrelerinin Metal Çözünürlüğüne Etkisi

3.3.1 Asit Derişiminin Etkisi

Şekil 3’de sunulan sonuçlar asit konsantrasyonunun NTE’ler ve geçiş metallerinin çözünürlüğü üzerinde etkisi üç farklı sıcaklıkta göstermektedir. Tüm deneylerde liç süresi 3 saat olarak alınmıştır. Şekil 3’deki sonuçlara göre hem NTE’lerin hem de geçiş metallerinin çözünürlüğünün asit derişimiyle birlikte önce arttığı sonrasında ise dengeye ulaştığı görülmektedir. NTE’lerin tümü benzer davranışlar gösterip düşük asit konsantrasyonlarında (0.5 M) 50% ve altında çözünürken, yüksek asit konsantrasyonlarında (2 M) en yüksek 80-85% bandında çözünmüştür.



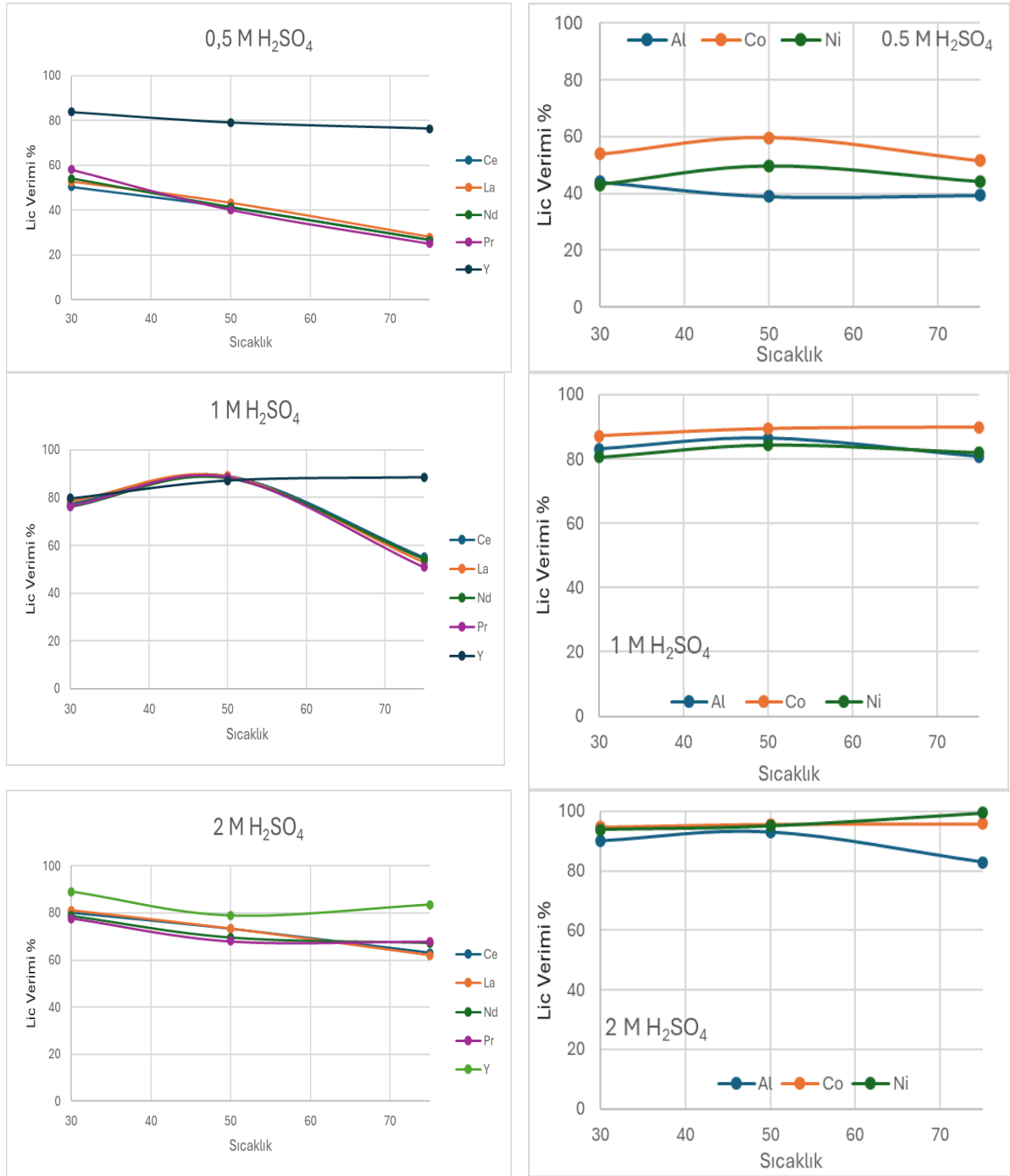


Şekil 3. Asit konsantrasyonunun üç farklı liç sıcaklığında NTE'ler, Ni ve Co liçine etkisi (liç süresi tüm deneyler için 3 saattir)

Benzer şekilde geçiş metalleri olan Al, Co ve Ni de düşük asit derişimde düşük çözünme göstermiştir. Asit derişiminin 1 M'a çıkarılmasıyla tüm elementlerde belirgin bir artış gerçekleşmiş ve 2 M asit konsantrasyonunda dengeye ulaşarak 80-90% bandında stabil hale gelmiştir. Genel eğilim değerlendirildiğinde, H₂SO₄ derişiminin 2 M olması hem NTE hem de geçiş metalleri için optimum çözünme sağladığı söylenebilir. Ancak buna ek olarak, 75 °C'de elde edilen sonuçlar, özellikle La ve Ce gibi NTE'lerde sıcaklık artışının çözünme hızını ve verimini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

3.3.2 Sıcaklığın Etkisi

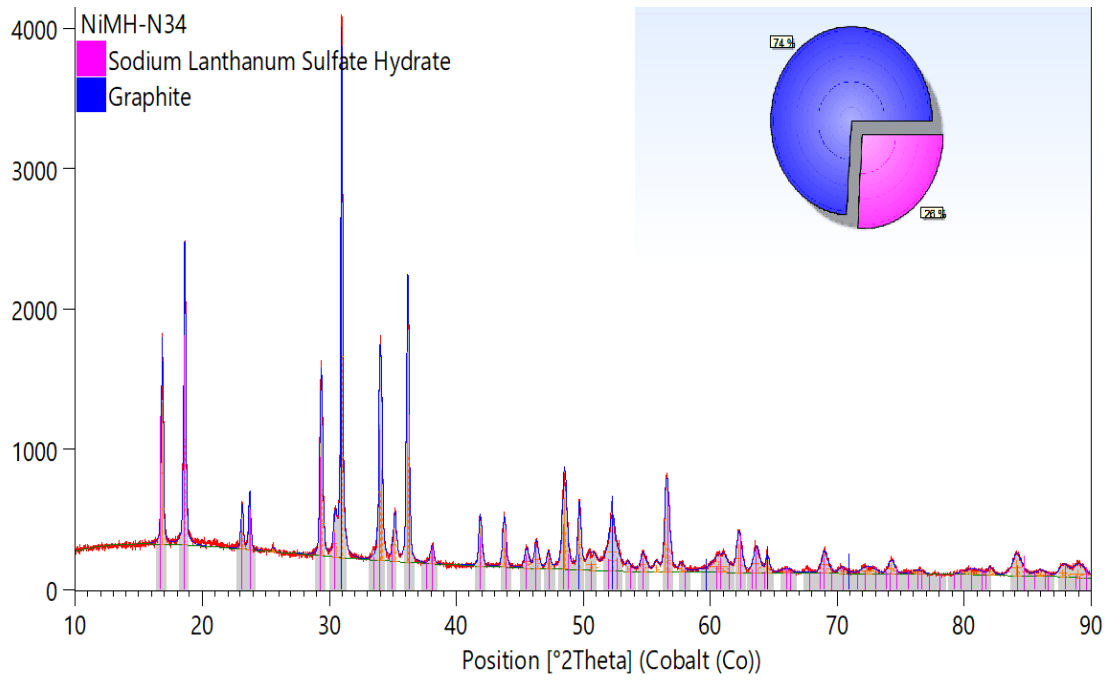
Şekil 4, farklı H₂SO₄ derişimlerinde sıcaklığın metal çözünme verimine etkisini göstermektedir. Tüm deneylerde liç süresi 3 saat olarak alınmıştır. Beklenenin aksine, sıcaklık artışı NTE'lerin çözünürlüğünü artırmamış; özellikle Ce, La ve Pr gibi elementlerde yüksek sıcaklıklarda (75 °C) belirgin düşüşler gözlenmiştir. Sadece Y için tüm sıcaklıklarda nispeten yüksek çözünme verimi sergileyerek diğer NTE'lere kıyasla daha kararlı bir çözünme verimi göstermiştir. 1 M H₂SO₄ derişiminde ve 50 °C'de tüm NTE'ler 85% civarı yüksek çözünme verimlerine ulaşırken çalışılan diğer tüm sıcaklık ve asit konsantrasyonlarda bu değerlerin altında çözünme verimleri görülmüştür. Öte yandan geçiş metallerinde liç sıcaklığının kayda değer bir etkisi görülmemektedir. Ancak 75°C ve 2 M asit konsantrasyonunda Ni ve Co'nun neredeyse tamamı çözünerek sıvıya geçmiştir. Bu sonuçlar baz alındığında en azından Ni ve Co'nun verimli geri kazanımı için bu parametrelerin optimum seçilmesi gerekmektedir. Ancak NTE'lerin bu şartlardaki verimleri halen düşüktür (65-70%).



Şekil 4. Liç sıcaklığının üç farklı asit konsantrasyonunda NTE'ler, Ni ve Co liçine etkisi (liç süresi tüm deneyler için 3 saattir)

Yüksek sıcaklıkta görülen NTE'lerin verim düşüklüklerinin nedenini araştırmak için liç sonrası elde edilen katının XRD analizi yapılmıştır. Şekil 5'te görüldüğü üzere elde edilen liç atığında yüksek miktarlarda NTE çift sülfat tuzunun oluştuğu görülmüştür. Bu sonuç teslim alınan endüstriyel NiMH siyah kütesinin yüksek oranda sodyum kirliliği içerdiğini göstermektedir. Bu kirlilik, halihazırda düşük olan NTE-sülfat tuzlarının sudaki çözünürlüğünün artan sıcaklıkla daha da düşmesi gerçeğiyle birleştiğinde, bu katı tuzların oluşmasını tetiklemektedir. Bu ikili negatif etki sebebiyle özellikle konsantrasyonu yüksek olan La ve Ce metalleri sıvıda daha

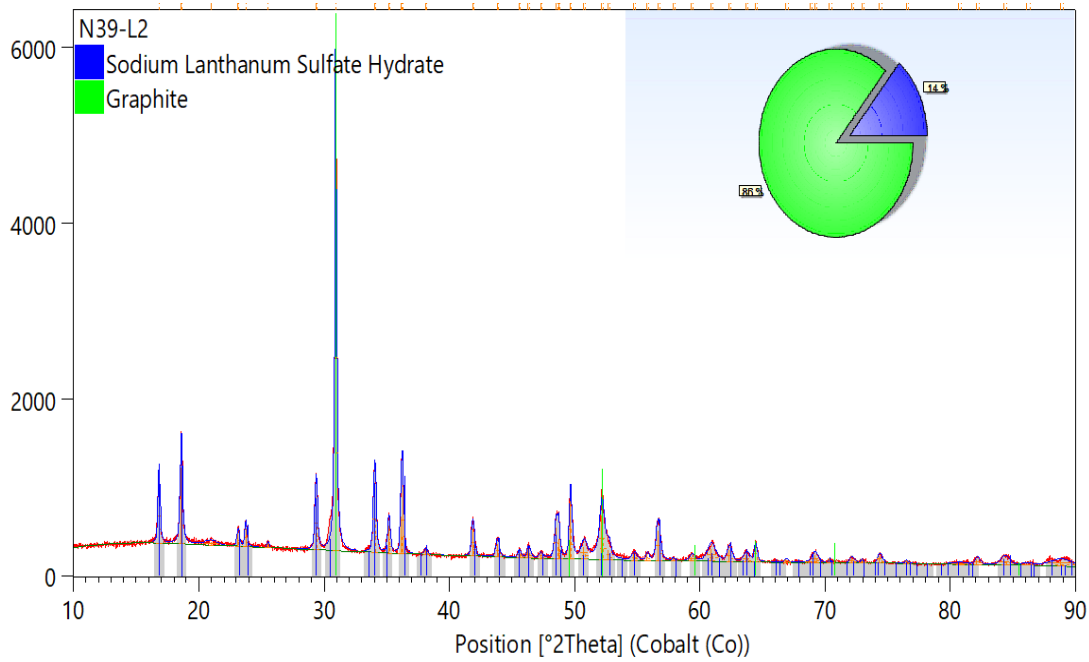
kolay çökerek bu tuzları oluşturmaktadır. Numunenin bu kirlilikten kurtarılması amacıyla 80 °C'ye ısıtılan sıcak suyla yıkaması yapılmış ve yıkama suyunun renginin sarı ve pH'ının 10 (aşırı bazik) olduğu görülmüştür (Şekil 6). Yapılan liç deneyi (2 M, 75°C, 3 saat) sonucu tüm NTE'lerin liç verimi 90% ve üzerine çıkarılabilmektedir. Elde edilen liç atığının Şekil 7'deki XRD analiz sonucunda da görüldüğü üzere, liç atığında kalan çift sülfat tuzunun miktarı büyük ölçüde engellendiği görülmüştür. Kalan sodyumun tamamen ayrılması durumunda bu oranların 100% civarına yaklaşacağı beklenmektedir ancak bu daha fazla su ve ısı kullanımına sebep olabilir. Bunun dışında yıkama sıvısından sodyumun kristalleştirilme yöntemiyle sodyum hidroksit (NaOH) veya sodyum karbonat (Na₂CO₃) olarak kazanımı da mümkündür.



Şekil 5. Yıkamamış NiMH siyah kütesinin yüksek sıcaklıkta (75°C) elde edilen liç atığının XRD analiz sonucu



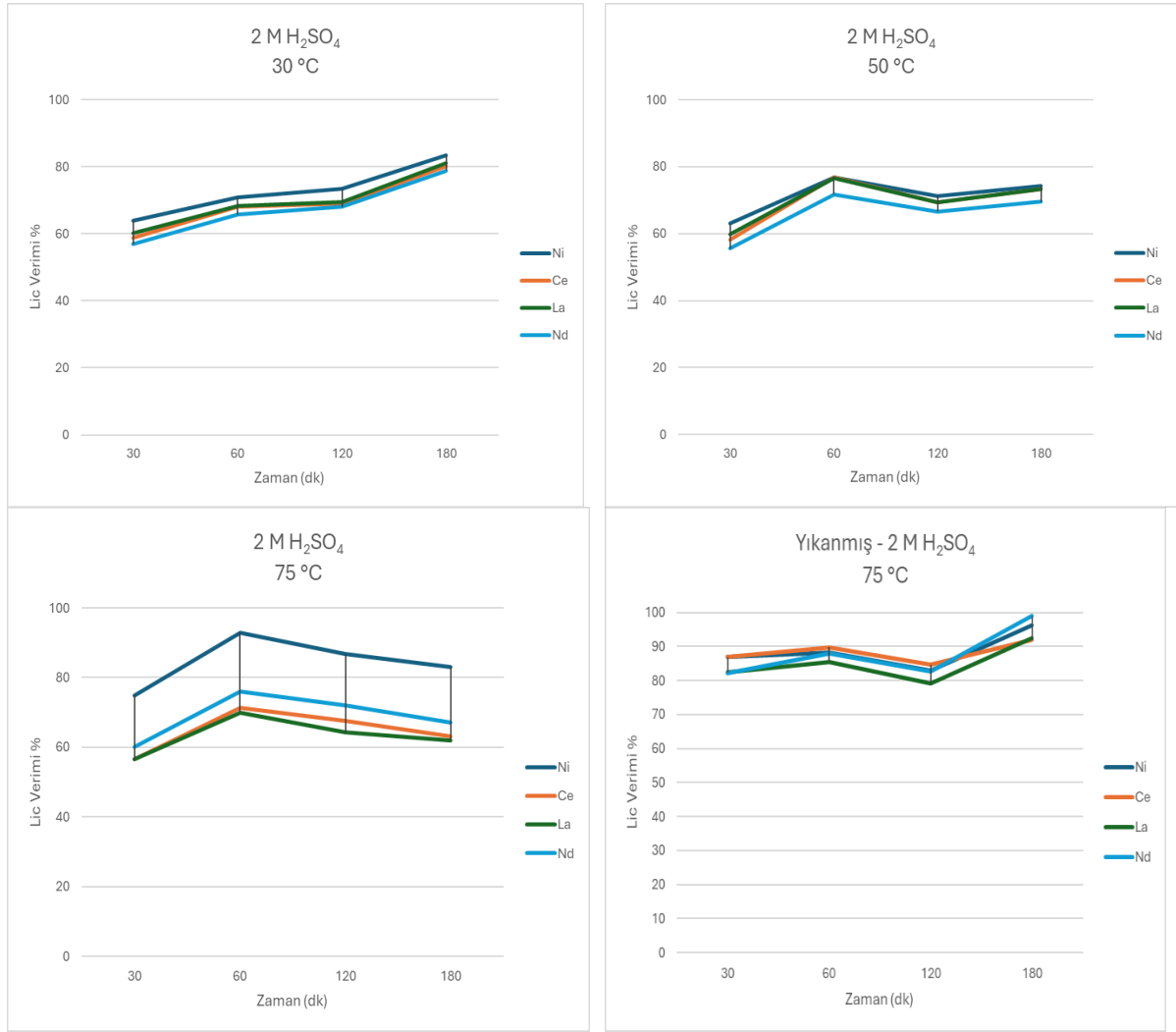
Şekil 6. Endüstriyel NiMH siyah kütesinin yıkama sıvısı ve pH değeri



Şekil 7. Yıkılmış NiMH siyah kütesinin yüksek sıcaklıkta (75°C) elde edilen liç atığının XRD analiz sonucu

3.3.3 Liç Süresinin Etkisi

Asit liçi aşamasının son parametresi olarak liç süresinin NTE ve geçiş metallerinin liç verimine olan etkileri çalışılmıştır. Burada asit konsantrasyonu 2 M olarak sabitlenip üç sıcaklıkta da kinetik çalışması yapılmıştır. Şekil 8’de görüldüğü üzere, tüm sıcaklıklarda metallerin çözünme oranları düşük seviyelerde (yaklaşık 60%) başlayıp zamanla artma eğilimi göstermektedir. Düşük sıcaklıklarda (30 ve 50 °C) liç verimleri 70-80% civarlarına ancak 3 saatin sonunda çıkabilirken 75°C’de bu durum La ve Ce için mümkün değildir (çift sülfat çökme etkisi). Ancak yıkandıktan sonra elde edilen NiMH katısı 75°C’de liç edildiğinde 30 dakikalık bir sürenin sonunda bile tüm metaller için 80-90% bandında liç verimi sağlarken bu oranlar 3 saatin sonunda 90% üstüne çıkmaktadır. Kaybedilen NTE’lerin ise yine çift sülfat tuzunun oluşmasından ötürü olduğu liç atığının analizi sonucu görülmüştür. Daha verimli bir yıkama sonucu daha fazla sodyum iyonunun katıdan uzaklaştırılması, sonraki liç aşamasında NTE’lerin verimini 100% civarına yaklaştırması beklenmektedir.



Şekil 8. Liç süresinin üç farklı sıcaklıkta NTE'ler, Ni ve Co liğine etkisi (asit konsantrasyonu 2 M olarak sabitlenmiştir)

3.3.4 Optimum Liç Koşullarının Belirlenmesi

Liç sonuçlarının genel değerlendirmesi hem NTE'ler hem de geçiş metalleri için yüksek çözünme verimlerinin 2 M H₂SO₄ derişiminde elde edildiğini göstermiştir. Ancak sıcaklığın etkisi incelendiğinde, beklenenin aksine bazı NTE'lerde (özellikle Ce, La ve Pr) 75°C'de çözünme verimlerinin düştüğü görülmüştür. Bu durum, endüstriyel NiMH siyah kütesinin içerisinde bulunan Na⁺ iyonlarının sülfatlı ortamda NTE³⁺ iyonlarıyla birlikte sıcaklık arttıkça daha kararlı hale gelen çifte sülfat fazlarını oluşturmasıyla gerçekleştiği görülmüştür (Denklem 6). Liç atığı analizi de bu bulguları doğrulamıştır.

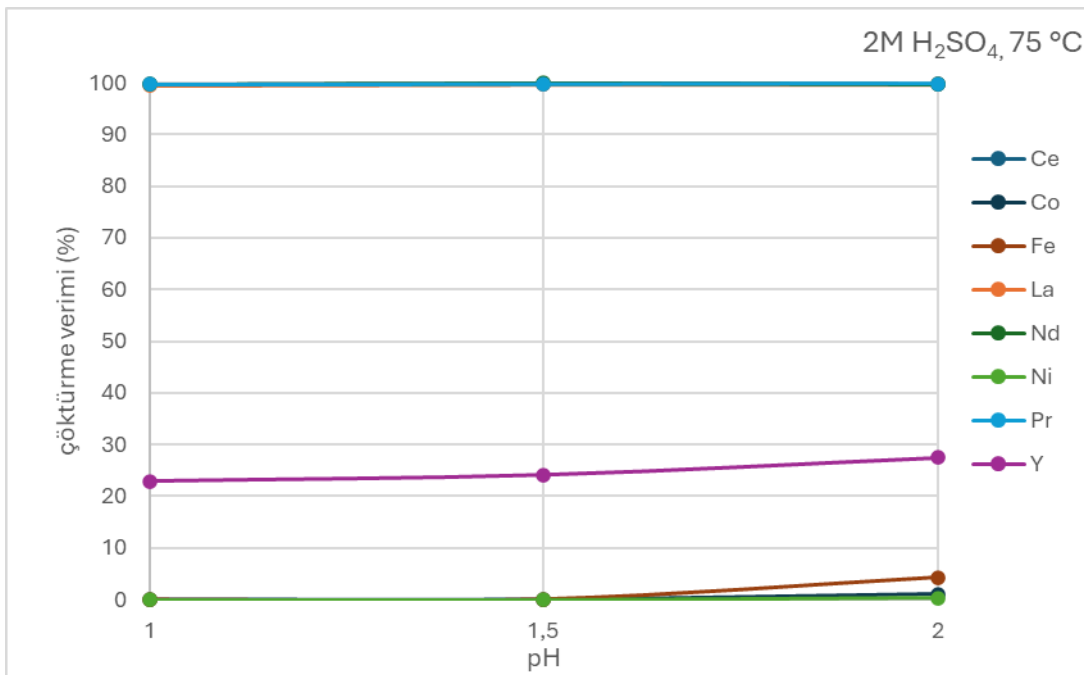


Bu deneyler sonucunda NiMH katı kütesinin yıkandıktan sonra liç edilmesi ve optimum liç parametreleri olarak 2 M asit konsantrasyonu, 3 saat liç süresi, 75°C liç sıcaklığı ve 1/10 g/mL katı/sıvı oranı seçilmiştir. Bu şartlarda tüm değerleri metaller (NTE'ler, Ni ve Co) 90% ve üzeri liç verimlerine ulaşabilmiştir.

3.4 NTE Çöktürme ve Co Çöktürme Sonuçları

3.4.1 pH'ın NTE Çöktürmesine Etkisi

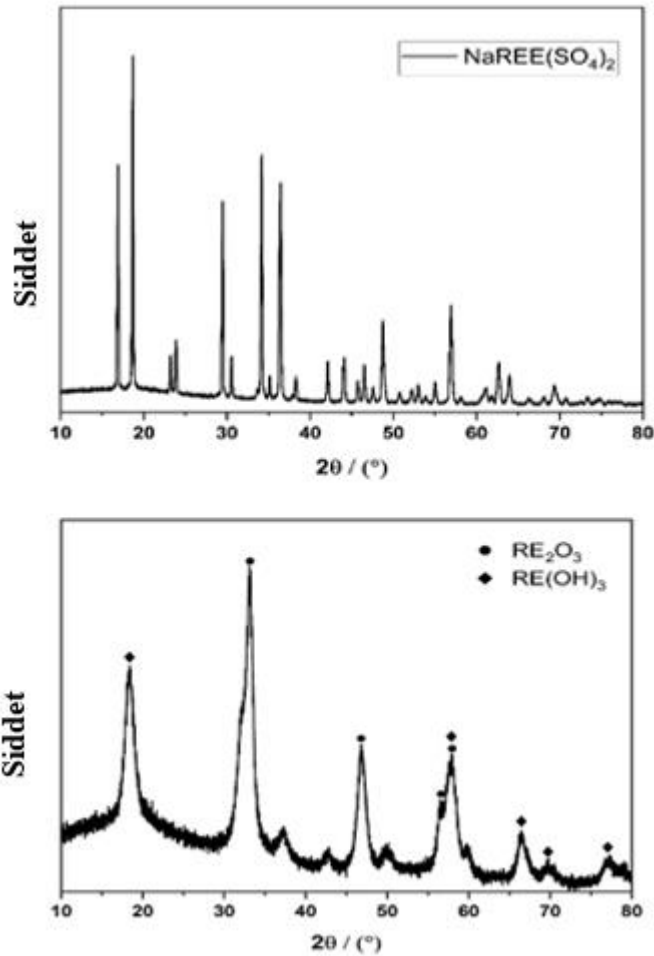
Şekil 9'da farklı pH değerlerinde gerçekleştirilen NTE çöktürme deneylerinin sonuçları gösterilmektedir. pH 1.0–2.0 aralığında Ce, La, Nd ve Pr'nin çöktürme verimleri 99.5%'in üzerinde olup pH değişimine karşı oldukça yüksek bir verimle çökeltme davranışı sergilemiştir. Burada sodyum sülfat miktarı Denklem 6'daki reaksiyon baz alınarak gereken stokiometrik ihtiyacın iki katı olarak seçilmiştir. Y ise diğer NTE'lere kıyasla daha düşük çökeltme verimine sahip olmakla birlikte, pH yükseldikçe çöktürme veriminde hafif bir artış gözlenmiştir. Co, Fe ve Ni'nin aynı pH aralığında neredeyse hiç çökmemesi (%0–1) NTE/Co–Ni ayrımının yüksek seçicilikle gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 9. Farklı pH değerlerinde NTE'lerin (Ce, La, Nd, Pr, Y) ve geçiş metallerinin çöktürme verimi

3.4.2 NTE Çift Sülfat Tuzunun NaOH ile Yıkınması

NTE çöktürme aşamasında sülfatlı ortamda Na_2SO_4 ilavesi, NTE^{3+} iyonlarının Na^+ ve SO_4^{2-} iyonlarıyla birleşerek $\text{NaNTE}(\text{SO}_4)_2$ fazını oluşturmuştur. Bu faz, Co^{2+} ve Ni^{2+} gibi geçiş metalleri tarafından oluşturulmadığından NTE/Co–Ni ayrımında yüksek seçicilik sağlamaktadır. Çökeltiye uygulanan NaOH yıkaması, sülfat iyonlarının uzaklaştırılmasıyla birlikte $\text{NaNTE}(\text{SO}_4)_2$ fazını $\text{NTE}(\text{OH})_3$ hidroksit fazına dönüştürmüştür. Şekil 6'da verilen XRD analizinde $\text{NaNTE}(\text{SO}_4)_2$ fazına özgü karakteristik pikler görülürken herhangi bir başka faz görülmemektedir. Bu üretilen çift sülfat tuzunun NTE'ce zengin ve mineralojik olarak saf olduğunu göstermektedir. NaOH yıkaması sonrası elde edilen örneğin XRD deseninde ise bu pikler kaybolmuş ve yerini $\text{NTE}(\text{OH})_3$ ve NTE_2O_3 ait karakteristik pikleri almıştır. Bu fazlar dışında herhangi bir safsızlık görülmemiş olup elde edilen ürünün mineralojik saflığı teyit edilmiştir. Bu numunelerin kimyasal saflığı ICP-OES sonuçlarıyla onaylanacaktır.



Şekil 10. Elde edilen NTE çift sülfat numunesinin ve sodyum hidroksit çözeltisiyle yıkanmasından sonra oluşan NTE oksit-hidroksit karışımının XRD sonuç

3.4.3 Co Çöktürme Çalışmalarına

Bu çalışma kapsamında Ni'in seçici olarak geri kazanılmasını değerlendirmek amacıyla hem pH 2–5 aralığında Co çöktürme deneyleri hem de farklı $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dozlarında oksidatif çöktürme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. pH koşullarının ve oksidan miktarının Co çöktürme performansı üzerindeki etkileri değerlendirilmiş ve seçiciliği belirleyen mekanizmalar tartışılmıştır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışma, NiMH batarya atığındaki metallerin hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanılabilirliğini ortaya koymuştur. Başlangıç karakterizasyonu, numunenin yüksek Ni (%37,6) ve NTE içerdiğini doğrulamıştır. Liç deneyleri, 2 M H_2SO_4 derişimlerinin tüm metal türleri için en yüksek çözünme verimlerini sağladığını göstermiştir. Sıcaklık artışı ise beklenenin aksine bazı NTE'lerde çözünmeyi düşürmüştür; bu durum Na^+ içeriğinin yüksek sıcaklıkta $\text{NaNTE}(\text{SO}_4)_2$ fazı oluşturmasıyla ilişkilendirilmiştir. Ancak elde edilen katı atığın suyla yıkanmasından sonra optimum şartlarda 90% üzeri liç verimleri tüm değerli metaller için

sağlanmıştır. NTE çöktürme aşamasında pH 1–2 aralığında Ce, La, Nd ve Pr 99,5%'in üzerinde çöktürülmüş, Co ve Ni'nin neredeyse hiç çökmemesi seçiciliği doğrulamıştır. $\text{NaNTE}(\text{SO}_4)_2$ çökeltilerinin NaOH çözeltisiyle yıkanması sonucu mineralojik saflıkta $\text{NTE}(\text{OH})_3$ ve NTE_2O_3 karışımının elde edildiği XRD ile gösterilmiştir.

5. KAYNAKLAR

- [1] Salehi H., Maroufi S., Mofarah, S.S., Nekouei, R. K., Sahajwalla, V., 2023. "Recovery of rare earth metals from Ni-MH batteries: A comprehensive review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 178, 113248.
- [2] Jeon, J. H., Yun, S. H., Wen, J. X., ve Lee, M. S., 2025. "Development of a Hydrometallurgical Process for the Recovery of Valuable Metals from Synthetic Sulfuric Acid Leaching Solution of Ni-MH Batteries", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 46(8), 910–920.
- [3] Kivanc, K., Alemrajabi, M., Rasmuson, Å. C., ve Forsberg, K. M.. 2018. "Sustainable Hydrometallurgical Recovery of Valuable Elements from Spent Nickel–Metal Hydride HEV Batteries" *Metals* 8(12), 1062.
- [4] Ebin, B., Petranikova, M., & Ekberg, C., 2018. "Physical separation, mechanical enrichment and recycling-oriented characterization of spent NiMH batteries", *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 20(4), 2018-2027.
- [5] Zielinski, M., Cassayre, L., Floquet, P., Macouin, M., Destrac, P., Coppey, N., Biscans, B., 2020. "A multi-analytical methodology for the characterization of industrial samples of spent Ni-MH battery powders", *Waste Management*, 118, 677-687.