

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca tecrübeleriyle bana yol gösteren ve desteklerini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. İsmail TORÖZ'e;

Deneysel çalışmaların önemli bir kısmının yapıldığı Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Laboratuvarlarının imkanlarını seferber eden Sayın Prof. Dr. Süleyman AKMAN'a;

Çalışmamın her aşamasındaki değerli katkılarından dolayı Araş. Gör. Vedat UYAK'a;

Analitik Kimya Laboratuvarındaki çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Nihat COŞKUN'a;

Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarındaki çalışmalarım boyunca göstermiş oldukları yakın ilgiden dolayı Kimya Müh. Ayşegül ÜNAL'a;

Her zaman, her durumda yanımda olarak bana büyük destek veren değerli dostum Volkan EZCAN'a;

Her zaman yanımda olup bana maddi ve manevi açıdan çok büyük destek veren biricik aileme ve mesleki deneyimleriyle bana yol gösteren sevgili kuzenim Alphan ERÖZTÜRK'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2004

Begüm ERÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÖZET	ix
SUMMARY	xi
1. GİRİŞ	1
1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2 Amaç ve Kapsam	2
2. PİLLERE GENEL BAKIŞ	3
2.1 Pil Nedir ?	3
2.2 Pil Çeşitleri	3
2.2.1 Birincil ve İkincil Pillerin Kimyasal Bileşenleri	6
2.2.2 Birincil Li Pillerin Özellikleri	6
2.2.3 İkincil Piller (Şarj Edilebilen Piller)	8
3. ATIK PİLLER	13
3.1 Atık Pillerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri	13
3.2 Atık Pillerin Bertaraf Yöntemleri	15
3.2.1 Geri Dönüşüm	16
3.2.1.1 Pillerin Toplanması ve Entegre Atık Yönetimi	16
3.2.1.2 Tüketici Davranışları	17
3.2.1.3 Pillerin Geri Dönüşümü	18
3.2.1.4 Bertaraf Sorumluluğu	20
3.2.2 Avrupa’da Geri Dönüşüm	21
3.2.2.1 Avrupa’da Pil İstatistikleri	23
3.2.3 Dünyada Geri Kazanım	25
3.2.4 Atık Piller İçin Geri Kazanım Stratejileri	28
3.3 Yasal Mevzuat	29
3.3.1 Genel İlkeler	30
3.4 Atık NiMH ve Li-iyon Pilleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar	31
3.4.1 Atık NiMH Pillerinden Nikel İçeren Alaşımların Geri Kazanılması	31
3.4.2 Atık Li-iyon Pillerinden Katottaki Aktif Materyallerin İndirgenerek Çözeltiliye Alınması	32

4. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI VE YÜRÜTÜLMESİ	34
4.1 Yöntem Seçimi	34
4.2 Pil Seçimi	36
4.2.1 NiMH ve Li Pilleri	36
4.2.2 Li-iyon Pilleri	37
4.3 Pillerin Parçalanması	37
4.4 Materyal ve Metot	38
4.5 Deneysel Program ve Sonuçlar	38
4.5.1 NiMH ve Li Pilleriyle Yapılan Deneyler	38
4.5.1.1 NiMH ve Li Pilleri Çözme Deneyleri	38
4.5.1.2 NiMH ve Li Pilleri Çöktürme Deneyleri	39
4.5.2 Li-iyon Pilleriyle Yapılan Deneyler	39
4.5.2.1 Li-iyon Pilleri Çözme Deneyleri	39
4.5.2.2 Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri	40
5 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	41
5.1 NiMH ve Li Pilleri Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	41
5.1.1 NiMH ve Li Pilleri Çözme Deneyi Sonuçları	41
5.1.2 NiMH ve Li Pilleri Çöktürme Deneyi Sonuçları	43
5.2 Li-iyon Pilleri Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	47
5.2.1 Li-iyon Pilleri Çözme Deneyi Sonuçları	47
5.2.2 Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyi Sonuçları	50
5.3 Cep Telefonu Pillerinden Kaynaklanabilecek Ağır Metal Miktarlarının Hesabı	53
6. SONUÇLAR	58
KAYNAKLAR	60
EKLER	HATA! YER İŞARETİ TANIMLANMAMIŞ.
ÖZGEÇMİŞ	1022

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1: Pil Çeşitleri ve Özellikleri	5
Tablo 2.2: Birincil ve İkincil Pillerin Kimyasal Bileşenleri	6
Tablo 2.3: Şarjlı Pil Sistemlerinin Özellikleri	11
Tablo 3.1: Pil Türlerine Göre Geri Kazanılabilen Maddeler	19
Tablo 3.2: Avrupa Ülkelerinde Toplanan Pil Miktarları ve Atık Pil Toplayan Kuruluşlar	21
Tablo 3.3: 2000 Yılında Avrupa’da Satılan Pillerin Ağırlık ve Yüzde Dağılımları	25
Tablo 3.4: Pillerdeki Cıva Miktarının Yıllara Göre Değişimi	27
Tablo 4.1: Çalışmada Kullanılan Pil Türleri	36
Tablo 5.1: Li ve NiMH Pillerinin Çözünen Li ve Ni İyon Konsantrasyonları Açısından Karşılaştırılması	42
Tablo 5.2: 21 Günlük Çözünme Süresi Sonunda Ölçülen pH Değerleri	42
Tablo 5.3: Çöktürme Verimlerinin C_0 ve pH’lara Göre Değişimi	45
Tablo 5.4: Deneysel ve Teorik İyon Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması	46
Tablo 5.5: Türkiye’de Satılan Cep Telefonu Pilleri	53
Tablo 5.6: Pil Türlerine Bağlı Olarak Çözünen Metal İyonlarının Pil Ağırlığı ve Pil Başına Değişen Miktarları	56
Tablo 5.7: Kullanılan Pil Türlerine Göre 1 Yılda Ortaya Çıkabilecek Ağır Metal Miktarları	56
Tablo 5.8: Pil Türüne Göre Geri Kazanılabilecek Metal Miktarları	57
Tablo A.1: NiMH ve Li Pilleri Çözme Deneyleri: Ağır Metallerin Konsantrasyonları	62
Tablo B.1: NiMH ve Li Pilleri Çöktürme Deneyleri: Nikel Ölçümleri	63
Lityum Ölçümleri	66
Kobalt Ölçümleri	69
Bakır Ölçümleri	71
Demir Ölçümleri	73
Çinko Ölçümleri	75
Kurşun Ölçümleri	77

Tablo A.2: Li-iyon Pilleri Çözme Deneyleri:

Kobalt Ölçümleri	79
Lityum Ölçümleri	80
Nikel Ölçümleri	81

Tablo B.2: Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri:

Co Ölçümleri (1N HNO ₃)	82
Co Ölçümleri (2N HNO ₃)	83
Co Ölçümleri (4N HNO ₃)	84
Co Ölçümleri (10N HNO ₃)	85
Co Ölçümleri (1N CH ₃ COOH)	86
Li Ölçümleri (1N HNO ₃)	87
Li Ölçümleri (2N HNO ₃)	88
Li Ölçümleri (4N HNO ₃)	89
Li Ölçümleri (10N HNO ₃)	90
Li Ölçümleri (1N CH ₃ COOH)	91
Ni Ölçümleri (1N HNO ₃)	92
Ni Ölçümleri (2N HNO ₃)	93
Ni Ölçümleri (4N HNO ₃)	94
Ni Ölçümleri (10N HNO ₃)	95
Ni Ölçümleri (1N CH ₃ COOH)	96

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.1: Atık Pillerde ve Yeni Üretilen Pillerde Kullanılan Cıva Miktarlarının Yıllara Göre Karşılaştırılması	22
Şekil 3.2: 2000 Yılında Avrupa'daki Toplam Pil Miktarı	23
Şekil 3.3: 2000 Yılında Avrupa'da Satılan Birincil Pil Miktarları	23
Şekil 3.4: 2000 Yılında Avrupa'da Satılan Şarj Edilebilen Pillerin Sayısal Dağılımı	24
Şekil 3.5: 2000 Yılında Avrupa'da Satılan Pillerin Şarj Edilebilirliklerine Göre Ağırlık Dağılımı	24
Şekil 3.6: 2000 Yılında Avrupa'da Satılan Şarj Edilebilen Pillerin Ağırlık Dağılımı	25
Şekil 4.1: pH-Metal Çözünürlük Eğrileri	35
Şekil 5.1: Li-iyon Pilde Çözünen Li İyonu Konsantrasyonun Farklı Asidik Ortam ve Bekletme Sürelerine Göre Değişimi	48
Şekil 5.2: Li-iyon Pilde Çözünen Co İyonu Konsantrasyonun Farklı Asidik Ortam ve Bekletme Sürelerine Göre Değişimi	49
Şekil 5.3: Li-iyon Pilde Çözünen Ni İyonu Konsantrasyonun Farklı Asidik Ortam ve Bekletme Sürelerine Göre Değişimi	50
Şekil 5.4: Lityum için pH-C _o -Verim Eğrileri	51
Şekil 5.5: Kobalt için pH-C _o -Verim Eğrileri	51
Şekil 5.6: Nikel için pH-C _o -Verim Eğrileri	52
Şekil B.1: NiMH ve Li Pilleri Çöktürme Deneyleri:	
Nikel Ölçümleri (Li-İyon ve Li-Polimer Piller İçin)	64
Nikel Ölçümleri (NiMH Piller İçin)	64
Nikel Ölçümleri (Genel)	65
Lityum Ölçümleri (Li-İyon ve Li-Polimer Piller İçin)	67
Lityum Ölçümleri (NiMH Piller İçin)	67
Lityum Ölçümleri (Genel)	68
Kobalt Ölçümleri	70
Bakır Ölçümleri	72
Demir Ölçümleri	74
Çinko Ölçümleri	76

Kurşun Ölçümleri	78
Şekil A.2: Li-iyon Pilleri Çözme Deneyleri:	
Çözünen Kobalt Miktarları	79
Çözünen Lityum Miktarları	80
Çözünen Nikel Miktarları	81
Şekil B.2: Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri:	
Co Giderim Verimi (1N HNO ₃)	82
Co Giderim Verimi (2N HNO ₃)	83
Co Giderim Verimi (4N HNO ₃)	84
Co Giderim Verimi (10N HNO ₃)	85
Co Giderim Verimi (1N CH ₃ COOH)	86
Li Giderim Verimi (1N HNO ₃)	87
Li Giderim Verimi (2N HNO ₃)	88
Li Giderim Verimi (4N HNO ₃)	89
Li Giderim Verimi (10N HNO ₃)	90
Li Giderim Verimi (1N CH ₃ COOH)	91
Ni Giderim Verimi (1N HNO ₃)	92
Ni Giderim Verimi (2N HNO ₃)	93
Ni Giderim Verimi (4N HNO ₃)	94
Ni Giderim Verimi (10N HNO ₃)	95
Ni Giderim Verimi (1N CH ₃ COOH)	96
3. Gün Co, Li ve Ni Ölçümleri	97
6. Gün Co, Li ve Ni Ölçümleri	98
10. Gün Co, Li ve Ni Ölçümleri	99
17. Gün Co, Li ve Ni Ölçümleri	100
24. Gün Co, Li ve Ni Ölçümleri	101

CEP TELEFONU PİLLERİNİN ASİDİK ORTAMDA ÇÖZÜNDÜRÜLEREK METAL MİKTARLARININ TESPİTİ VE HİDROKSİTLERİ ŞEKLİNDE ÇÖKTÜRÜLMESİ

ÖZET

Dünyada ve paralel olarak Türkiye’de kullanımı giderek yaygın hale gelen cep telefonlarında bulunan pillerin kullanım ömürlerini doldurduktan sonra atılmaları, kontrolü gereken yeni bir çevre sorununu da beraberinde getirmiştir.

Cep telefonlarında kullanılan pillerin içeriğinde ağır metaller bulunmaktadır. Bu pillerin, dolayısıyla içerdikleri ağır metallerin evsel atıklarla birlikte gelişi güzel bir şekilde çöpe atılmaları, tehlikeli atık birikimine yol açmakta, bu da insan sağlığı ve çevre açısından önemli bir tehdit oluşturmaktadır.

Bu çalışmada, cep telefonlarında en çok kullanılan NiMH, Li-iyon ve Li-polimer pilleri seçilerek, belirli asidik şartlarda çözündürülmeleri halinde ortaya çıkacak ağır metal miktarları belirlenmiştir.

Çalışmanın birinci bölümünde, çalışmanın anlam ve önemi ile amaç ve kapsamı hakkında bilgi verilmiştir.

İkinci bölümde ise, piller genel olarak incelenmiş ve deneysel çalışmada kullanılacak pil türleriyle ilgili detaylı bilgi verilmiştir.

Üçüncü bölümde, atık cep telefonu pillerinin içerdği ağır metallerin çevreye ve insan sağlığına zararları ortaya konmaya çalışılmış ve atık piller için uygun bertaraf yöntemleri açıklanmıştır. Atık pillerin geri kazanımıyla ilgili istatistiki değerler verilerek, atık pillerin Avrupa’daki ve Dünyadaki durumu incelenmiş, ayrıca, AB’ye uyum çerçevesinde yayınlanan “Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği”nde yer alan atık piller konusu irdelenmiştir.

Çalışmanın deneysel kısmı dördüncü bölümde verilmiştir. Bu bölümde, deneysel çalışmaların başlatılması için atık pil grubunun seçiminin nasıl yapıldığı ve çalışmaların hangi aşamalarda gerçekleştirildiği açıklanmıştır. Deneysel çalışmalar için seçilen cep telefonu pilleri çeşitli aletler yardımıyla parçalanarak, hassas terazide tartılmak suretiyle uygulamaya hazır hale getirilmiştir. Parçalanmış NiMH, Li-iyon ve Li-polimer pilleri asit çözeltisinde bekletildikten sonra, adi filtre ile süzölmüş ve gerekli seyreltme işlemleri yapılarak alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak metal konsantrasyonları ölçölmüştür. Bu aşamada incelenen 10 adet pil aynı asidik ortam ve 21 günlük bekletme süresi sonunda çözelti fazına geçen Ni, Li, Co, Pb, Cu, Zn ve Fe iyonlarının miktarları belirlenmiş ve bu iyonların pH 6-8 aralığında çöktürme verimleri bulunmuştur. Benzer çalışmalar sadece Li-iyon pilleri kullanılarak ve farklı bekletme süreleri seçilerek tekrarlanmış, elde edilen çözeltielerde Ni, Li ve Co miktarları belirlenmiş, bu iyonların pH 6-8 aralığında çöktürme verimleri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin değerlendirilmesi ise beşinci bölümde yapılmıştır. NiMH, Li-iyon ve Li-polimer pilleriyle yapılan deneylerde elde edilen verilerden, NiMH pillerinde çözünen Ni miktarının 29–45 g/kg-pil, Li miktarının 0,32-1,37 g/kg-pil olduğu, Li pillerinde ise bu değerlerin Ni için 0,25-3,48 g/kg-pil, Li için 10-22,5 g/kg-pil olduğu bulunmuştur. Co değerleri ise, NiMH pillerinde 7-11 g/kg-pil, Li pillerinde ise (1 numune hariç) 104-156 g/kg-pil bulunmuştur. Cu, Fe, Zn ve Pb iyonlarının çözünen miktarlarında ise bir homojenlik olmadığı görülmüş, pil türlerinden bağımsız olarak farklı konsantrasyonlarda çözünen miktarlar elde edilmiştir. Çöktürme deneylerinde pH 8’de Ni iyonlarında % 87, Li iyonlarında % 10, Co iyonlarında % 85 ortalama verimler elde edilmiştir. Sadece Li-iyon pilleriyle yapılan deneylerde ise 24 günlük maksimum çözme süresi sonunda elde edilen Ni miktarının 0,6-6,7 g/kg, Li miktarının 19-29 g/kg, Co miktarının 250-366 g/kg aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu iyonlar için pH 8’de Ni iyonlarında ortalama % 76, Li iyonlarında ortalama % 18, Co iyonlarında ise ortalama % 93 verim elde edilmiştir. Bu bölümde ayrıca, yukarıda belirtilen çalışmalarda elde edilen veriler ve 1 yılda Türkiye’de atılan tahmini cep telefonu pili sayısı kullanılarak ortaya çıkabilecek ağır metal miktarlarının hesabı yapılmış ve geri kazanımın önemi vurgulanmıştır.

Çalışmanın altıncı bölümünde, deneysel çalışmalardan ve tahmini hesaplamalardan elde edilen sonuçlar açıklanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda ülkemizde kullanılan cep telefonu sayısına bağlı olarak bir geri kazanım tesisinde geri kazanılabilecek metal miktarları, NiMH, Li iyon, Li polimer pilleri için ayrı ayrı hesaplanmıştır. Buna göre, geri kazanılabilecek metal miktarları; NiMH pillerinde Ni iyonu için yaklaşık 4,5 ton/yıl, Li-iyon pillerinde Li iyonu için ise yaklaşık 168 kg/yıl olarak hesaplanmıştır.

DETERMINATION OF THE AMOUNT OF METALS IN CELL PHONE BATTERIES BY DISSOLVING IN ACIDIC CONDITIONS AND THEIR PRECIPITATION AS HYDROXIDES

SUMMARY

The cell phones, which are being widely used in the world and parallel to this in Turkey, are thrown away once their service life is over and this causes a new environmental problem, that needs to be taken under control.

There exists heavy metals in the content of cell phone batteries. The cell phone batteries', and accordingly the heavy metals that are contained in this cells, are thrown away with house hold wastes at random, which causes hazardous waste accumulation, and this became an important threat for human health and for the environment.

In this project, the amount of heavy metals that will arise are determined, in the case of NiMH, Li-ion and Li-polymer batteries are selected in order to dissolve in specific acidic conditions.

In the first section of this project, some piece of information about the mean and the importance of the project and the aim and contents of the project are given.

In the second part, the batteries are examined in general and detailed information is given about the batteries that are used in the experimental work.

The third section is about, the hazards of spent cell phone batteries to the human health and the environment and the appropriate disposal methods for the spent batteries. The statistical informations about recycling of spent batteries in Europe are given and the condition of spent batterieies in Europe and in the World are examined, and also the subject of spent batteries in "Atık Pillerin ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği", which is published according to adaptation to European Union, is considered at length.

The experimental part starts in the fourth section of the project. In this section, it is explained that how are the groups of spent batteries are selected in order to begin to the experimental studies and in which steps are the studies done. For the experimental work, the selected spent cell phone batteries are broken into pieces by the help of various tools, and they became suitable for the application when they are weighed in the sensitive scale.

After the NiMH, Li-ion, Li-polymer batteries, that are broken into pieces, are waited in the acidic solution, they are filtered by an ordinary filter paper and by doing some dilution processes, the metal concentrations are measured by using flaming atomic absorption spectrofotometer (AAS).

For 10 different batteries, which are examined in this stage, the amount of Ni, Li, Co, Cu, Fe, Zn and Pb ions, which passed to the solution phase, are determined at the end

of 21 days period of waiting in the acid solution, and these ions' precipitation efficiency are found at the interval of pH 6-8.

Similar work is repeated, by choosing different waiting periods, for only Li-ion batteries and the amount of Ni, Li and Co ions are determined and also between pH 6-8 the precipitation efficiencies are analyzed for these ions.

Evaluation of the datas, that are obtained from the experimental work, are given in the fifth stage. According to this; it's found that in NiMH batteries the amount of dissolved Ni is between 29-44 g/kg-battery, the amount of Li is between 0,32-1,37 g/kg-battery, from the datas obtained in the experiments which are done by using NiMH, Li-ion and Li-polymer batteries. In Li batteries these values are found between 0,25-2,5 g/kg-battery for Ni, and 10-22,5 g/kg-battery for Li. Co values that are found for NiMH batteries are between 7-11 g/kg-battery, and for Li batteries they are between 104-156 g/kg- battery (except for one sample). However, it's seen that there is not any homogeneity between the amounts of dissolved Cu, Fe, Zn and Pb ions and also the amounts, which dissolved in different concentrations independent from the battery types are obtained. In precipitation experiments at pH 8 obtained datas are approximately % 87 for Ni ions, % 10 for Li ions, % 85 for Co ions. In the experiments, which Li-ion batteries are used only, the amount of Ni is 0,6-6,7 g/kg, the amount of Li is 19-29 g/kg and the amount of Co is 250-366 g/kg for Li-ion batteries at the end of the maximum dissolving period that is 24 days. In the precipitation experiments, that are made at pH 8, for Ni ions % 76, for Li ions % 18, for Co ions % 93 approximate efficiencies are obtained.

In addition to all these, according to the obtained datas, which are mentioned above, the amount of heavy metals that arised is calculated by estimating the amount of spent cell phone batteries in Turkey in one year and the importance of recycling is stressed in this section.

At the final section of this project, the results are explained which are obtained from the experimental works and estimated calculations.

As a result of the experimental work, the amount of metals, which can be recovered in a recycling plant according to the number of cell phone batteries that are used in Turkey, are calculated separately for NiMH, Li-ion and Li-polymer batteries. Accordingly, the amount calculated for Ni that can be recovered from NiMH batteries is aproximately 4,5 ton/year, and the amount calculated for Li that can be recovered from Li-ion batteries is aproximately 168 kg/year.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Ülkemizde büyük bir hızla gelişen cep telefonu sektörü yeni bir atık sorununun daha karşımıza çıkmasına neden olmuştur. Cep telefonlarına yoğun ilgi gösterilmiş olmasına rağmen, bunların kullanımı sonucunda meydana gelen atık pil problemine ilgisiz kalınmıştır. Cep telefonlarında kullanılan pillerin içeriğinde bir çok ağır metal bulunmaktadır. Bu pillerin (dolayısıyla içerdikleri ağır metallerin) evsel atıklarla birlikte geliş güzel bir şekilde çöpe atılmaları, tehlikeli atık birikimine yol açmakta, bu da insan sağlığı ve çevre açısından önemli bir tehdit oluşturmaktadır.

Literatür araştırmalarında, ülkemizde günümüze kadar pillerin bertarafı konusunda ciddi bir çalışmanın olmadığı görülmüştür. Bu nedenle, öncelikle atık cep telefonu pillerinin insan sağlığı ve çevre üzerinde oluşturabilecekleri potansiyel tehdit bileşenlerinin ortaya konulması ve sonrasında da, bu tehdidin en aza indirilmesi için alınması gereken tedbirlerin neler olduğunun araştırılması gerekmektedir. Bu açıdan pillerin yapıları, içerdikleri ağır metallerin insan sağlığı ve çevreye etkileri ile bertaraf yöntemlerinin detaylı bir şekilde irdelenmesi büyük önem kazanmaktadır.

Cep telefonu pillerinin minimum zarar verecek, maksimum fayda sağlayacak şekilde bertaraf edilmesi için en uygun yöntem, pillerin bileşimindeki değerli maddelerin geri kazanılarak bir başka ürünün üretiminde kullanılmasıdır. Böylelikle alıcı ortamlarda hem tehlikeli atık birikimi önlenmiş olur, hem de birincil kaynak kullanımı azaltılarak elde edilen yan ürünlerin diğer bir üretim sahasında değerlendirilmesi ve ekonomiye katkı sağlanması mümkün olur. Ancak bu noktada atık pillerin geri dönüşümünün kağıt, plastik, cam gibi malzemelerin geri dönüşümünden farklı olduğu dikkate alınmalıdır. Atık pillerin içindeki metallerin geri dönüşümünün sağlanabilmesi için, bileşimindeki metallerin tek tek geri kazanılması gerekmektedir. Bunun için de özel bir geri dönüşüm tesisine ihtiyaç duyulmaktadır. Ancak Türkiye’de henüz böyle bir tesis bulunmamaktadır. Buna karşın T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından 31.08.2004 tarih ve 25569 sayılı

Resmi Gazetede yayımlanan “Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği”nde, böyle bir tesisin kurulmasının gerekliliği vurgulanmıştır. Bu şekilde, en azından yasal olarak önemli bir adım atılmıştır. Bu durumda, pillerin ayrıştırılması esnasında ortaya çıkacak ağır metal iyonlarının miktarı ve ekonomik geri kazanılabilirliğinin olup olmadığı konusu önem kazanmaktadır.

Son derece çeşitli türe ve kullanım alanına sahip olan pillerin, tek bir çalışma ile, tamamının incelenmesi mümkün olmadığından, bu çalışma için sadece cep telefonu pilleri seçilmiştir. Cep telefonu pilleri genel olarak nikel-kadmiyum (NiCd), nikel metalhidrit (NiMH), lityum iyon (Li-iyon) ve lityum polimer (Li-polimer) şeklinde sınıflandırılabilir. Ancak günümüzde cep telefonlarında NiCd pilleri kullanılmadığından bu pillerin atıkları da söz konusu olmamaktadır. Bunların arasında piyasada en yaygın olarak kullanılan pil ise Li-iyon pilleridir. Li-iyon pillerin sağladığı avantajlar dolayısıyla NiMH pillerinin kullanımı da giderek azalmaktadır. Li-polimer pilleri ise, kullanıma yeni girdiğinden atık Li-polimer pili sayısı henüz son derece azdır.

1.2 Amaç ve Kapsam

Bu çalışmada, günümüzde en fazla kullanılan cep telefonu pillerinin içindeki metal iyonlarının çözünürlüğü araştırılmıştır. Bu şekilde, seçilen pillerden alıcı ortamlara geçebilecek metal iyonlarının miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, çözelti fazına geçen ve çok sayıda metalin bir arada bulunduğu ortamdan, hidroksit çöktürmesi ile metal iyonlarının giderilebilirliği araştırılmıştır. Bu amaçla çalışma 2 aşamada yürütülmüştür.

Çalışmada nikel metalhidrit (NiMH), lityum iyon (Li-iyon) ve lityum polimer (Li-polimer) pilleri kullanılmıştır. Pillerin çözündürülmesi sonucu elde edilen çözelti fazında alevli atomik absorpsiyon spektrofotometrik yöntem kullanılarak Ni, Co, Li, Cr, Zn, Pb, Cu, Fe ve Cd iyonları ölçülmüştür.

Bu çalışmada NiMH ve Li pillerinin çözündürülmesinde aynı bekletme süresi ve aynı asidik şartlar seçilmiştir. Sadece Li-iyon pilleriyle yapılan çalışmada ise, farklı bekletme süreleri ve farklı asidik ortamlar seçilmiştir. Ayrıca her bir çalışmada yapılan hidroksit çöktürmesi deneylerinde 3 farklı pH seçilerek, bu aralıktaki çöktürme verimleri belirlenmiştir.

2. PİLLERE GENEL BAKIŞ

2.1 Pil Nedir ?

Piller kısaca “taşınabilen güç kaynaklarıdır”, “kimyasal enerjiden elektrik enerjisi üreten düzeneklerdir”, “bir devre kapandığında ya da bir elektrik düğmesi çevrildiğinde enerji akışını sağlayabilmek amacıyla enerji depolayan elektrokimyasal ünitelerdir” şeklinde tarif edilebilirler. Günlük hayatta çok kullandığımız pillerin en büyük avantajı elektrik enerjisini taşınır kılmalarıdır.

Her bir ünite tek başına tipik olarak 1.5 voltur. Bu üniteler bir araya getirilip birbirine bağlandığında daha yüksek voltaja sahip piller üretilebilir. Örneğin 9 voltluk bir pilin içinde birbirlerine seri olarak bağlanmış 6 adet 1.5 voltluk pil bulunmaktadır.

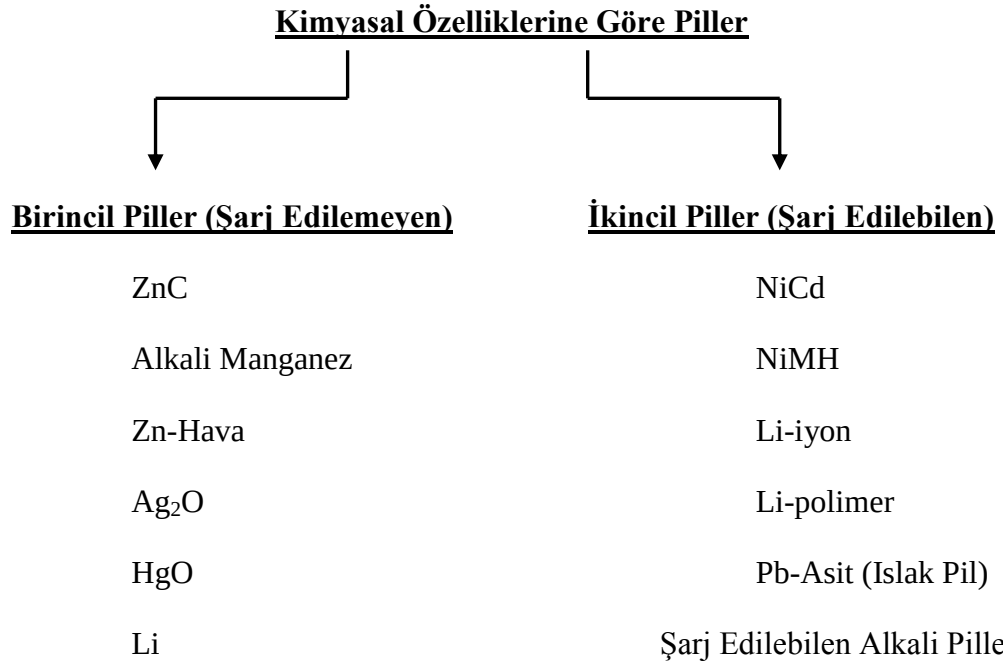
Enerjinin iletimi için iki maddeye ihtiyaç duyulur. Bu iki madde elektrokimyasal olarak aktif ve farklı kompozisyonlara sahip iki ayrı elektrot ile temsil edilebilir. Bu iki elektrot, aralarında iletkenliği sağlayacak bir elektrolite batırılır. Elektrotların birinde çinko veya lityum gibi bir metal kullanılır. Böylece elektrolitin içinde negatif bir gerilim meydana gelir, bu da negatif elektrotu gösterir. Diğer elektrot ise oksijence zengin, elektron ileten bir bileşikten oluşur. Örneğin mangandioksit, gümüşoksit, nikelhidroksit veya uygun bir oksijen elektrotu ile atmosferik oksijenin kombinasyonu yapılabilir. Bu elektrot, elektrolitin içinde pozitif bir gerilim oluşturur ve elektrokimyasal sistemin pozitif elektrotunu temsil eder. Elektrokimyasal sisteme bağlı olarak ünitenin voltajı 1.2 V ile 3.6 V arasında değişebilmektedir [1].

2.2 Pil Çeşitleri

Farklı aletler ve cihazlar farklı voltaj ve güç seviyelerinde çalışırlar. Tablo 2.1’de pillerin türlerindeki, voltajlarındaki ve kullanım alanlarındaki farklılıklar görülebilmektedir.

Piller 5 farklı şekilde sınıflandırılabilir:

1. **Yapısal özelliklerine göre:** Atom pili, yakıt pili, güneş pilleri veya foto piller, kuru piller, sıvı piller, gazlı piller.
2. **Şekillerine göre:** Yuvarlak Piller, Düğme Piller, Batarya Blokları.
3. **Kimyasal özelliklerine göre:**



4. **Kullanım amaçlarına göre :** Ateşleme amacıyla kullanılan piller, endüstriyel amaçla kullanılan piller, küçük sızdırmaz tüketici pilleri.
5. **Boyutlarına göre:** Piller IEC (Uluslararası Elektroteknik Komisyonu) tarafından açık bir şekilde ve uluslararası alanda geçerli olan işaretlerle standardize edilmiştir. Ancak bu işaretlerin kullanılması isteğe bağlıdır. Dolayısıyla bu işaretler bütün pillerde bulunmayabilir [1].

Yukarıda görüleceği gibi, pillerin çok sayıda türü ve son derece geniş kullanım alanları mevcuttur. Bu derece geniş bir türün tamamının bir çalışmada incelenmesi mümkün olmadığından, bu çalışmada cep telefonlarında en fazla kullanılan piller incelenmiş olup, aşağıda bu pil türleri için “kimyasal özelliklerine göre” sınıflandırmada kullanılan tanımlamalar verilmiştir. Buna göre; “Birincil (Şarj Edilemeyen) Piller” ve içinde cep telefonlarında kullanılan pillerin de olduğu “İkincil (Şarj Edilebilen) Piller”e ait özellikler aşağıda verilmiştir.

Tablo 2.1: Pil Çeşitleri ve Özellikleri [1]

	PİL TÜRÜ	TİPİK VOLTAJ	GENEL KULLANIM ALANLARI	DEĞERLENDİRME
TİPİK PİLLER	Çinko-Karbon	1,5 V	El fenerleri, ikaz ışıkları, oyuncaklar, saatler	➤ Satın alma maliyeti düşük ➤ Kesikli kullanım ➤ En uzun zamandır kullanılan pil
	Alkali Manganez	1,5 V	Radyolar, el fenerleri, kaset çalarlar, kameralar, oyuncaklar	➤ Satın alma maliyeti orta ➤ Kesikli veya sürekli kullanım
DÜĞME PİLLER	Gümüş Oksit	1,5 V	Kameralar ve cep hesap makineleri	➤ Satın alma maliyeti diğerlerine göre daha fazla ➤ Kesikli veya sürekli kullanım ➤ Tam deşarj
	Çinko Hava	1,4 V	İşitme cihazları	➤ Kesikli veya sürekli kullanım ➤ Tam deşarj
	Lityum Manganez	3 V	Cep hesap makineleri	➤ Satın alma maliyeti diğerlerine göre daha fazla ➤ Kesikli veya sürekli kullanım ➤ Tam deşarj
ŞARJLI PİLLER	Nikel Kadmiyum	1,2 V	Güç aletleri, acil durum aydınlatmaları ve diğer ağır iş gören motorların kullanıldığı aletler	➤ İlk satın alma maliyeti yüksektir ancak yüzlerce kez şarj edilebilir ➤ Genellikle batarya şeklinde üretilir ve araç gereçle birlikte satılır
	Nikel Metalhidrit	1,2 V	Cep telefonları, çim biçme makineleri, diz üstü bilgisayarlar	➤ İlk satın alma maliyeti yüksektir ancak yüzlerce kez şarj edilebilir ➤ Genellikle batarya şeklinde üretilir ve araç gereçle birlikte satılır ➤ Enerji yoğunluğu artırıldığı için tekrar şarj edilene kadar daha uzun bir kullanım ömrü sağlar
	Lityum İyon	3,6 V	Cep telefonları, çim biçme makineleri, diz üstü bilgisayarlar	➤ İlk satın alma maliyeti yüksektir ancak yüzlerce kez şarj edilebilir ➤ Genellikle batarya şeklinde üretilir ve araç gereçle birlikte satılır ➤ Yüksek enerji içeriği ve uzun döngü süresi toplamda enerji maliyetinin düşük olmasını sağlar

2.2.1 Birincil ve İkincil Pillerin Kimyasal Bileşenleri

Piller kadmiyum, cıva, nikel, gümüş, kurşun, lityum ve çinko gibi çeşitli metalleri içeren ve potansiyel tehlike taşıyan elektroliz hücrelerinden ibarettir. Piller ayrıca, pil içindeki kimyasal reaksiyonları kontrol etmek için başka kimyasal maddeler de içerir. Mesela alkali ve çinko-karbon pillerde cıva, primer hücrenin çinko anoduna ilave edilerek, korozyon probleminin ve potansiyel patlayıcı özelliği olan hidrojen gazının oluşumu engellenmiş olur. Ayrıca, cıva pilin kendiliğinden boşalmasını da önler. Diğer pil bileşikleri ise; grafit, pirinç, plastik, kağıt, karton ve çeliktir. Evlerde ve işyerlerinde kullanılan pillerin içerdiği elektrotlar ve elektrolitler Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2: Birincil ve İkincil Pillerin Kimyasal Bileşenleri [2]

Pil Türü	Pil Tipleri	Katot	Anot	Elektrolit
Birincil Piller (Şarj Edilemeyen)	Alkali	Mangan Oksit	Çinko	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
	Çinko-karbon	Mangan Oksit	Çinko	Amonyum ve/veya çinko klorür
	Cıva Oksit	Cıva Oksit	Çinko Kadmiyum	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
	Çinko-Hava	Havadan Oksijen	Çinko	Potasyum hidroksit
	Gümüş Oksit	Gümüş Oksit	Çinko	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
	Lityum	Çeşitli Metal Oksitler	Lityum	Çeşitli organik ve/veya tuz çözeltileri
İkincil Piller (Şarj Edilebilen)	Nikel Kadmiyum	Nikel Oksit	Kadmiyum	Potasyum ve/veya sodyum hidroksit
	Kurşun Asit	Kurşun Oksit	Kurşun	Sülfürik asit
	Nikel Metalhidrit	Nikel Oksit	Metal alaşımı	Potasyum hidroksit
	Lityum İyon	Lityum Kobalt	Grafit Karbon	Lityum Tuzu

2.2.2 Birincil Li Pillerin Özellikleri

Elektronik tabanlı tüketici ürünlerinin (elektrikli saatler, hesap makineleri, uzaktan kumanda cihazları, video oyunları gibi...) hızlı gelişimi, daha yüksek spesifik kapasite, enerji ve güçle çalışan, ayrıca taşınabilir olan sistemlere, yani pillere olan talebi arttırmıştır [3].

Lityumu, negatif elektrot olarak, piller için en uygun hale getiren iki önemli özelliği vardır. Bunlardan birincisi 6,94 gramlık atomik ağırlığı ile periyodik tabloda yer alan en hafif metal olmasıdır. İkincisi ise, lityumun çok yüksek bir elektrokimyasal azaltma potansiyelinin bulunmasıdır. Bu iki önemli özelliğin birleşmesi sonucunda ortaya yüksek spesifik enerjiye sahip bir pil çıkar [4].

Lityumla ilgili en büyük problem suya karşı fazla reaktif olmasıdır. Bu sebeple sulu elektrolitli sistemlerde kullanılamamaktadır. Bu duruma alternatif olarak lityum pillerde kullanılabilecek 5 çeşit sulu olmayan elektrolit vardır.

- a. Polar organik sıvılarda çözünmüş lityum tuzları
- b. Polar inorganik sıvılarda çözünmüş lityum tuzları
- c. Erimiş lityum tuzları
- d. İyonik olarak iletken polimerler
- e. İyonik olarak iletken seramikler

Lityum pillerinin çoğunda birinci türdeki elektrolitler kullanılırken, az bir kısmında polar inorganik çözücüler tercih edilmiş, yüksek sıcaklıkta çalışan askeri bataryalarda ise erimiş lityum tuzlarının kullanımı ön plana çıkmıştır (daha sonraları lityum iyonlarını iletebilen polimerler geliştirilmiş ve lityum polimer pillerin yapılabilmesine imkan verilmiştir).

Lityum tuzunun çözünebilirliğinin çözeltinin iletkenlik özelliğini belirlediği göz önünde tutulursa, en iyi solvent; seçilen lityum tuzunu en iyi çözen olmaktadır. Çözücünün dikkate alınması gereken diğer özellikleri; erime ve kaynama noktaları, yoğunluğu, viskozitesi ve pozitif elektrotla kimyasal uygunluğudur.

Şimdiye kadar keşfedilen lityum tuzları; LiClO_4 , LiAlCl_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 ve $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 'dir. Bunların içinde en fazla dikkate alınan tuzlar LiPF_6 ve LiAsF_6 , çözücü olarak ise dimetoksietan ve dietilkarbonat olmuştur [4].

Kimyasal korozyonu önleyen ama hücrenin deşarj olmasını engellemeyen hareketsiz bir tabaka meydana getirmesi sonucunda lityum metalinin kararlı olduğu anlaşılmıştır. Bu özellik literatürde “Katı Hal Arayüzeyi” veya “Polimer Elektrolit Arayüzeyi” olarak adlandırılmaktadır [3].

Birincil lityum pillerini, elektronik tabanlı uygulamalar için enerji sağlayabilecek hale getiren elektriksel karakteristik özellikler:

1. **Yüksek Voltaj:** Lityum pillerin açık devre voltajları ve çalışma voltajları genellikle 3-4 V arasındadır.
2. **Düzgün Sabit Deşarj:** Lityum katotla direkt olarak birleştirildiğinde, pilin deşarjı sırasında indirgenmiş ve yükseltgenmiş formların aktivitesi değişmez, sabit kalır.
3. **Uzun Raf Ömrü:** Lityumdaki hareketsiz tabakanın oluşumu kendi kendine deşarj durumunu minimum düzeye indirmiştir. Şu anda ulaşılabilen pratik saklama limiti oda sıcaklığında 5 ila 10 yıldır.
4. **Geniş Sıcaklık Aralığında Çalışma:** Sulu olmayan solventlerin donma noktaları düşük olduğu için lityum pilleri – 40 °C civarındaki düşük sıcaklıklarda bile iyi bir performans gösterebilmektedirler. Bu pillerin yapıları 60 °C ve biraz üzerindeki sıcaklıklarda da çalışabilmelerine imkan vermektedir.

Birincil lityum pilleri 250 Wh/kg tipik enerji yoğunluğuna sahiptirler. Bu rakam geleneksel sıvı sistemle çalışan pillerin en iyisinden 2 kat fazladır. Bir tek çinko-hava pilleri bu değere yaklaşabilir ya da geçebilir; ancak onun da farklı kısıtlamaları vardır [3].

Lityum sistemleri pozitif elektroaktif maddelerin fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Buna göre:

- **Katı katot belirleyicileri:** Elektrolitte ihmal edilebilecek kadar düşük çözünürlüğü olan bileşiklerdir. (Örnek: $(CF_x)_n$, CuO, MnO₂, FeS)
- **Çözünebilir katot belirleyicileri:** Tek önemli örnek sülfür dioksittir. (SO₂)
- **Sıvı katot belirleyicileri:** Pilin çalıştığı sıcaklıkta sıvı halde olan aktif türlerdir. (Örnek: Tionil klorit (SOCl₂) ve sülfiril klorit (SO₂Cl₂))

2.2.3 İkincil Piller (Şarj Edilebilen Piller)

Şarj edilebilen piller bazen “ikincil piller” olarak da adlandırılırlar, çünkü bu pillerin gücü ikincil bir kaynaktan gelmektedir. Şarj edilebilen piller 3 tipte üretilirler.

Birincisi otomobillerde kullanılan ve akü adıyla bilinen açık tip bataryalardır. Atmosfere açık olan bu bataryalar kullanım sırasında atmosfere hidrojen gazı verirler ve bu yüzden su azaldığı için suya ihtiyaç duyarlar. Bakım istemeyen bataryalarda sadece elektrolit fazladır. Bu yüzden servis ömürleri boyunca bakım istemezler.

İkinci tip şarjlı bataryalar yarı açık ya da yarı kapalı bataryalardır. Bu tip bataryalarda kullanılan elektrolitlerde de atmosfere gaz çıkışı meydana gelir. Ancak bu tip bataryaların elektrolitleri jel türündedir.

Üçüncü tip bataryalar tamamen kapatılmış, sızdırmaz bataryalardır. Kapalı tip bataryalar normal olarak çıkan gazı atmosfere vermezler.

Şarj edilebilen piller; cep telefonlarında, ev aletlerinde, güç kaynaklarında, acil aydınlatma sistemlerinde, profesyonel kullanıcılar için destek sistemlerinde ve diğer alanlarda kullanılmaktadır.

Bu pillerin bir özelliği de diğer piller kadar uzun süre dayanmamalarına karşın bir çok kez doldurulabilme avantajıyla toplamda daha uzun ömürlü olmalarıdır. Ayrıca şarj edilebilen piller (1.2 V) geleneksel pillere (1.5 V) göre daha düşük voltaja sahiptirler. Şarj edilebilen pillerin, kullanılmaya başlar başlamaz voltajları düşen geleneksel pillerin aksine, ömürleri boyunca çok daha düzenli bir voltajları vardır.

- **Nikel Kadmiyum (NiCd):** Adından da anlaşılacağı gibi nikel ve kadmiyumdan yapılmış pillerdir. NiCd piller hafızalı piller olarak da adlandırılırlar [5]. Kısa zamanda yüksek enerji yoğunluğu sağlayan bu bataryalar, genellikle telsiz telefonları ve küçük ev aletlerini çalıştırmak amacıyla kullanılmaktadır. NiCd pillerin elektrokimyasal yapısı ise; elektrotların fiziksel yapısını değiştirmeden üzerindeki aktif maddelerin oksidasyonla değişebileceği şekildedir. Elektrotlardaki aktif maddeler alkalın elektrolit içerisinde çözünmezler ve katı olarak kalırlar. Bu NiCd pillerin neden uzun ömürlü olduğunun açıklamasıdır. Çünkü kimyasal reaksiyon sonunda eksilen ya da kaybolan aktif madde yoktur [6].

Günümüzde, bu piller cep telefonlarında kullanımdan kaldırıldığı için daha ayrıntılı bilgi verilmesine gerek duyulmamıştır.

- **Nikel Metalhidrit (NiMH):** Portatif enerji kaynakları gün geçtikçe, yüksek teknoloji ürünü cihazların ana parçası haline gelmektedir. GSM telefonlar, diz üstü bilgisayarlar ve kameralar gibi tüketici cihazlarındaki son gelişmeler bu tür cihazları şarj edilebilir portatif bataryalara çok bağımlı hale getirmektedir. Cihazların

küçülmesiyle birlikte şarj edilmiş bir batarya ile daha uzun süre çalışabilme ihtiyacı, batarya teknolojilerinin geliştirilmesini gerekli kılmıştır. İdeal bir bataryada uzun ömür, küçük boyut, hafiflik, güvenilirlik, emniyet, ekolojik uyumluluk gibi özellikler bulunmalıdır [7].

Bu isteklerin karşılanması doğrultusunda yapılan çalışmaların sonucunda NiCd bataryalardan daha yüksek enerji yoğunluğuna sahip olan NiMH pilleri geliştirilmiştir. Yani nikel-kadmiyum pillerden sonra piyasaya çıkan bu piller nikel-kadmiyum pillere göre daha yüksek kapasiteye sahiptir.

Şarj edilmeleri hemen hemen nikel-kadmiyum piller gibidir. Her iki pilin de bir iç direnci vardır, bu direnç nikel-kadmiyum pillerde daha yüksektir, bu nedenle kullanılmadığında bu piller kendi içinden bir akım akıtır ve boşalırlar. Bu olay NiMH pillerde daha çabuk olur ve daha kısa sürede boşalırlar [5].

NiMH pillerinin elektriksel ve mekanik özellikleri NiCd pillerinkine çok benzemekle birlikte pil bünyesinde kullanılan aktif maddenin yapısından kaynaklanan küçük farklılıklar mevcuttur. NiMH pillerinin en belirgin özelliği, bünyesinde ağırlığının % 20'si oranında kadmiyum ihtiva eden NiCd pilleri ile kıyaslandığında, kadmiyum içermemeleri bakımından çevre açısından daha kabul edilebilir olmalarıdır [7].

- **Lityum İyon (Li-iyon):** Şarj edilebilir lityum-iyon pilleri, bilinen şarj edilebilir pil sistemleri içerisinde en fazla enerji yoğunluğuna (en yüksek elektrokimyasal potansiyele) sahiptir. Dolayısıyla diğer şarj edilebilen pillere göre daha yüksek kapasiteleri olan pillerdir [5]. Bu bakımdan, bu piller belirli bir hacim veya ağırlıktaki diğer pillere nazaran daha fazla enerji depolayabilirler. Bu durum Tablo 2.3'te pil sistemlerinin karşılaştırılmasında görülebilmektedir [7].

Lityum metal haldeyken kararsız olduğundan pil sisteminde lityum, iyon halinde yer almaktadır. Bu pillerde katot; lityumlu metal oksitlerden, anot ise; tabaka halindeki grafit içeren karbonlardan meydana gelmektedir. Elektrot ise; organik karbonatlarda çözünen lityum tuzlarından (LiPF_6) oluşmaktadır [8].

Pil şarj edilmeye başladığında katottaki lityum atomları lityum iyonlarına dönüşerek elektrolitten geçer, anottaki karbona doğru giderek elektronlarla birleşir ve karbon tabakaları arasına yerleşirler. Deşarj sırasında ise bu prosesin tersi gerçekleşir [8].

Tablo 2.3: Şarjlı Pil Sistemlerinin Özellikleri [7]

ÖZELLİK	SİSTEM			
	NiCd	NiMH	Li-iyon	Pb-Asit
Enerji yoğunluğu (hacim)	-	+	++	-
Enerji yoğunluğu (ağırlık)	-	+	++	--
Tekrar kullanılabilme performansı	++	++	++	-
Kendi kendine deşarj	+	+	++	+
Hızlı şarj edebilme	++	+	+	-
Yüksek akım ile deşarj edebilme	++	+	+	-
Güvenilirlik	+	+	_*	++
Fiyat	+	-	--	++
Gerilim uyumluluğu	++	++	--	-
Deşarjda gerilim stabilitesi	++	+	+	-
++ = Mükemmel, + = İyi, -= Uygulamaların çoğu için yeterli, -- = Dezavantajlı, * = Kontrol devreleri gerekli				

Lityum-iyon pilleri de diğer piller gibi silindirik ve prizmatik şekilde üretilmektedir. Ancak prizmatik tip piller, şekilleri itibarıyla batarya blokları içerisine yerleştirmede daha uygun olduklarından silindirik tiplere göre daha fazla önem kazanmaktadırlar. Li-iyon pilinin nominal gerilimi 3.6 V'tur. Prizmatik piller 6-8 mm kalınlıkta üretilibildiklerinden, cep telefonu gibi portatif haberleşme cihazlarında, “slimline” olarak adlandırılan bataryaların içerisinde, yaygın olarak kullanılırlar [7].

Ayrıca hafif ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip olduğu için lityum-iyon pilleri diz üstü bilgisayarlar gibi taşınabilir cihazlar için de idealdir ve sık şarj edilebilirler (şarj etmek için pilin bitmesini beklemek gerekmemektedir). Bu pillerin kendi kendine boşalmaları yavaştır ve NiCd piller gibi bir anda bitmezler [5].

Lityum-iyon pillerinin, diğer pillerle karşılaştırıldığında, yüksek enerji yoğunluğuna (300-400 KWh/m³, 130 KWh/ton), yüksek verime (yaklaşık % 100) ve uzun yaşam döngüsüne sahip olması gibi bir çok avantajının yanında sayılabilecek tek dezavantajı; NiCd ve NiMH pillerinden daha pahalı olmasıdır [8].

- **Lityum Polimer (Li-polymer):** Katı haldeki elektrolitler 1970’li yıllarda hızla gelişti. (Bu elektrolitlerdeki katılar, elektronik yalıtkanlar olmalarına karşın katyon ve anyonlar için yüksek iletkenlik sağlamaktadırlar.) Araştırmacılar polimerlerin iyonik iletkenliğini incelediklerinde oksijen veya sülfür gibi heteroatom içeren polimerlerin diğerlerine göre daha yüksek dielektrik sabitine sahip olduğunu ve lityum tuzlarını daha yüksek konsantrasyonlarda çözdüklerini bulmuşlardır.

Lityum polimer pillerin üretilmek istenmesindeki asıl amaç çok çok ince bir pilin (100-200 μm kalınlığında) yapılmak istenmesiydi. Metalik akım toplayıcının (pozitif elektrot) üstüne ince tabaka halindeki lityum metal folyo (negatif elektrot), ince bir sayfa şeklindeki polimer elektrolit ve arasına ilave olarak bir bileşik, (örneğin metalik oksit) ince bir tabaka halinde yerleştirilir. Sistemin katı haldeki bir pil gibi çalışabilmesi için polimer elektrolit tabakasını geçen lityum iyonlarının, metal oksit partikülleriyle çok yakın temas içinde olmaları gerekir. Bu da pozitif elektrotun; aktif oksidin grafitle karıştırıldığı (elektronik iletkenliği sağlamak için) ve daha çok katı polimerin elektrolitte yayıldığı, kompozit bir materyal şeklinde üretilmesiyle gerçekleşebilir. Bu yolla lityum iyonları iletken elektrolitten geçerek her bir aktif oksit partikülünün yüzeyine erişebilir ve temas edebilir.

Bu piller başlangıçta çok iyi çalışmalarına karşın döngünün sonuna doğru oldukça hızlı bir şekilde kapasitelerini yitirmeye başlarlar. Başlangıçta açık devre konumunda voltaj 3,3 V değerinde iken, deşarj sonunda bu değer 1,7 V'a düşmektedir.

Bu pillerin en büyük dezavantajı; 80 ile 120 °C arasındaki sıcaklıklarda çalıştırılmayı gerektirmeleridir. Bu durum kullanım alanlarını ciddi şekilde kısıtlamaktadır. Diğer taraftan yüksek sıcaklıkların olduğu ve geleneksel sıvı pillerin kısa ömürlü olduğu durumlar da vardır. İşte bu durumlarda, lityum polimer sistemi gibi, kolayca termal olarak izole edilebilen ve sıcaklığı korumak için dışarıdan ısı eklemesi gerektirmeyen, bir orta sıcaklık pili ideal olacaktır.

Son zamanlardaki gelişmeler sayesinde, “gelionic” denilen şekilsiz bir elektrolit yapmak için geleneksel organik sıvı elektroliti polimer kalıpla birleştirerek, sıcaklığın lityum polimer pillerin kullanımını sınırlamasının büyük ölçüde önüne geçilmiştir. [Hareketsiz sıvı elektrolitler olarak da nitelendirilebilecek olan “gelionics” çoğunlukla PVDF (poliviniliden florid) polimeri temellidir.] En iyi şekilde kullanıldığında, bu elektrolit bir katı polimer filmin mekanik özelliklerinin çoğunu taşır ve aslında kurudur. Bu özelliklerin yanı sıra, lityum iyonlarını o kadar iyi iletir ki ancak bu şekilde yapılmış bir pilin çeşitli sıcaklıklarda kullanılması mümkün olur [4].

3. ATIK PİLLER

3.1 Atık Pillerin Çevreye ve İnsan Sağlığına Etkileri

Günlük yaşamımızın her alanında yoğun olarak kullandığımız ve hayatımızı kolaylaştıran piller, kullanıldıktan sonra bilinçsiz bir şekilde çevreye bırakılmaktadır. Alıcı ortama gelişigüzel bırakılan atık piller gerektiği şekilde kontrol edilmediği takdirde çevre için önemli bir kirletici kaynak olacaktır. Ayrıca içerdikleri ağır metaller nedeniyle sağlığımızı da ciddi şekilde tehlikeye sokmaktadır. Pillerin bileşiminde kullanılan ağır metaller genellikle nikel, kadmiyum, bakır, çinko, kobalt ve kurşundur. Bu metallerin çoğu insan, hayvan ve bitkilere zararlıdır. Toprakta veya dip sedimentlerinde birikirler, bazı mikroorganizmalarla daha zehirli organik formlara dönüşebilirler. En büyük endişe ise bu metallerin ya da metabolitlerin besin zincirine girerek veya direkt suyla insan sağlığını olumsuz yönde etkilemesidir [9].

- **Nikel;** bilinen biyolojik fonksiyonu olmamakla birlikte orta seviyede zehirleyici özelliği vardır. Doğal yayılımı yanında, insan aktivitelerine bağlı olarak da doğada bulunmaktadır. Nikelin organik formu, inorganik formundan daha zehirleyicidir. İçme suları ve besinler yoluyla insana ulaşır. Deri hastalıkları ve aşırı duyarlılık hissine neden olur. Bunun yanında solunum yolları ile kalp-damar sistemine çok zararlı ve kanserojen bir metaldir [9].
- **Kadmiyum;** zehirli bir metaldir. Gıdalarla yüksek düzeyde kadmiyum alınması ani zehirlenmelere neden olur. 16 mg/lit. kadmiyum içeren suların içilmesi ile karın bölgesinde şiddetli ağrı, kusma ve bulantı gibi semptomlar tespit edilmiştir. Düşük miktarda kadmiyum alınmasına bağlı olarak kronik akciğer hastalıkları ve anfişem meydana gelir. Ayrıca kardiovasküler sistem ve iskelet sisteminde de bozukluklar oluşmaktadır. 1965'te İngiltere'de pil yapımında çalışan işçilerde prostat kansinomlarının belirmesi üzerine yapılan araştırmalarda kadmiyumun karsinojenik etkiye sahip olduğu da tespit edilmiştir [9].

- **Bakır;** vücut fonksiyonları açısından önemli olmakla beraber özellikle saç, deri esnek kısımları, kemik ve bazı iç organların temel bileşenidir. Bir çok enzim ve proteinin yapısında bulunan bakır, demirin fonksiyonlarını yerine getirmesinde aktivatör görevini üstlenir. Bakır eksikliğinde hayvanlarda anormallikler, kansızlık, kemik hataları ve sinir sisteminde bozukluklar tespit edilmiştir.

Akut bakır zehirlenmesi genelde yiyecek ve içeceklere bakır ihtiva eden maddelerin karışmasıyla yutulması sonucu gerçekleşir. Akut bakır zehirlenmesinde gözlenen belirtiler tükürük salgılamasının artması, mide ağrıları, bulantı, ishal gibi sindirim sistemi mukozasının tahriş olmasından kaynaklanır. Ayrıca alınan doza bağlı koma durumuna ve ölümlere sebebiyet verebilir.

- **Çinko;** diğer ağır metallerle karşılaştırıldığında düşük zehirlilik etkisi gösterir. Çinko ve çinko tuzlarından zehirlenme nadir görülmektedir. Besin kaplarından çinkonun çözünmesiyle kirlenen besinin tüketilmesi veya mesleki koşullar altında çinko ya da çinko oksit tozunun solunumuyla zehirlenme ortaya çıkabilmektedir. Uzun süre ZnO buharı soluyanlarda (MAK sınırı 5 mg/m³) “Çinko-Ateşi” olarak adlandırılan rahatsızlıklar ortaya çıkar ve semptomlar herhangi bir yan etki bırakmadan bir kaç gün içinde kendiliğinden kaybolur. Akut zehirlenme semptomları sindirimde sıkıntı, ishal, mide bulantısı ve karın ağrısı şeklinde ortaya çıkar. Aşırı dozda elementel çinko alındığında, uyuşukluk, kas fonksiyonlarında düzensizlik (zayıf) ve yazmada zorluk çekme gibi semptomlar gözlenir.

Diğer taraftan, çinko insanlar ve tüm bitki formları ile hayvan yaşamları için önemli ve yaşamsal elementlerden biridir (günlük doz 10-20 mg). Gelişme, deri bütünlüğü ve fonksiyonu, yumurta olgunlaşması, bağışıklık gücü, yara iyileşmesi ve karbonhidrat, yağ, protein, nükleik asit sentezi ya da degradasyon gibi çeşitli metabolik prosesler için gereklidir. Fizyolojik miktarlardaki Zn; Cd, Hg, Pb ve Sn gibi diğer ağır metal iyonlarının zehirleyici etkilerini azaltmaktadır. Çinko yetersizliği, gelişim bozuklukları, cinsiyet ve iskeletin gelişmemesi, kol ve bacak gibi uzuvlarda ve açık yerlerde deri iltihabı, ishal, kellik, iştah azalması ve davranışlarda değişikliklere yol açmaktadır [10].

- **Kobalt;** havada bulunan toz halindeki kobaltın solunması ve kobalt tuzlarına deri teması neticesinde kobalt zehirlenmesi gerçekleşir. Toz halinde alınan element kobalt akciğerlerde çözünerek kana ve idrara karışır. Suda çözünürlüğü olmayan kobaltoksit (Co_3O_4) solunum yolu ile alındığında vücut tarafından çok iyi emilmekte ve hücrelerde bir kaç günde çözünerek kana karışmaktadır. Suda çözünür kobalt bileşikleri ağız yolu ile alındığında % 75'i tekrar atılırken geriye kalan kobalt kan, karaciğer, akciğer, böbrek, testisler ve bağırsaklarda toplanmaktadır.

Uzun süre kobalt tozuna maruz kalındığında, alerjik tepkilere ve kronik bronşite neden olmasına rağmen kobalt kaynaklı deri tahrişi ve hastalıklar çok nadir gözlenir. Kobalt ve kobalt bileşiklerinin insanlar üzerinde kansere neden olduğuna dair henüz kesin bulgular olmamasına rağmen, kobalt bileşikleri risk teşkil etmekte ve kanserojen madde gibi muamele görmektedirler [10].

- **Kurşun;** vücuda sindirim ve solunum yoluyla girer. Kurşunun toksik etkisi partikül büyüklüğüne, vücuda giriş şekline ve vücut sıvısında çözünabilirliğine bağlıdır. Kurşun; sis, duman, buhar ve toz şeklinde solunum yolu, su, içecek, yiyecek şeklinde ağız yolu ve organo kurşun bileşikleri şeklinde de deri yolu ile alınmaktadır. Solunan kurşunun % 40'ı emilime uğrar. Kurşun emildiğinde dokularda ve özellikle kemiklerde depo edilir. Kurşunun en belirgin etkisi çocuklarda görülür. Erişkinlerde hemoglobin sentezini bozarak, bazı biyokimyasal reaksiyonları inhibe eder. Kanda bazı kimyasalların konsantrasyonunu artırır. Böbreklere ve merkezi sinir sistemine zarar verir.

Kronik zehirlenme uzun süre ağız veya solunum yolu ile alınması sonucunda oluşur. Belirtileri ise yorgunluk, zayıflık, iştahsızlık, baş ağrısı, sürekli kabızlık, yağ ve ağırlık kaybı şeklinde kendini gösterir. Kurşunun karsinogenik etkisi olduğu da tespit edilmiştir. [9, 11]

3.2 Atık Pillerin Bertaraf Yöntemleri

Çevre ve insan sağlığı üzerine zararlı etkileri olduğu bilinen ağır metalleri içeren piller, bu özelliklerinden dolayı doğaya atılmamalıdır. Doğaya verilmemesi gereken, ancak gün geçtikçe miktarı hızla artan, tehlikeli atık olarak değerlendirilebileceğimiz piller nasıl bertaraf edilmelidir? Ağır metallerin çeşitli yollardan toprağa, içme

sularına, yer altı/yerüstü sularına ve havaya geçmesi tehlikeli sonuçlara yol açmaktadır. Pillerin, katı atıklarla karıştırılarak bertaraf edilmeye çalışıldığında, içerdikleri ağır metallerin sızıntılarla alıcı ortama ulaşarak insan sağlığına ve çevreye zarar vermesi söz konusu olacaktır [12].

Katı atıkların kompost haline getirilmesi yöntemiyle bertarafı düşünüldüğünde, ağır metaller kompostlaşma verimini düşürmektedir. Yakıldıklarında ise yüksek zehirlilik etkisine sahip olan ağır metaller emisyon halinde havaya yayılmakta bir kısmı ise külde kalarak bertaraf edilmesi gereken başka formdaki bir tehlikeli atığa dönüşmektedir. Ayrıca tüm bu yöntemler pillerin içindeki metallerin değerlendirilmeden çevreye terk edilmesine neden olur. Dolayısıyla kullanılmış piller çöpe atılmamalı, toprağa gömülmemeli, basınç altında ezilmemeli, yakılmamalı, akarsu, göl ve deniz kıyılarına dökülmemelidir.

Bu tür pillerin atık değerlendirme tesisleri dışında, uygun kaplara konularak, derin kör madenlerde veya açık denizlerde depolanmak suretiyle bertaraf edilmesi mümkündür. Ancak bu tür uygulamalar çok pahalıdır ve herhangi bir ekonomik getirisi de yoktur. Buna karşılık atık pil değerlendirme tesislerinde pillerin içindeki ekonomik açıdan değerli maddeler ayrıştırılarak geri kazanılır. Ancak atık pilleri değerlendirme işleminin başarılı ve ekonomik olmasının, atık pilleri toplama oranının yüksek olmasına bağlı olduğu unutulmamalıdır [12].

3.2.1 Geri Dönüşüm

3.2.1.1 Pillerin Toplanması ve Entegre Atık Yönetimi

Kasım 2000 tarihinde İngiltere hükümeti adına çevre danışmanı ERM tarafından yapılan “Yaşam Döngüsü Değerlendirmesi” (Life Cycle Assesment, LCA) çalışması sonucunda pillerin geri dönüşümünün var olan geri kazanım teknolojileri kullanıldığında (çelik endüstrisi gibi) çevresel avantajlar sağladıkları belirlenmiştir. Bu NiCd, NiMH, düğme piller ve lityum pilleri gibi pil sistemlerinin geri dönüşümü için de geçerlidir. Ancak taşıma gibi toplama aktivitelerinin çevreye olan etkileri geri dönüşüm sonucunda oluşan avantajlardan daha önemli hale gelebilir. Çevresel çıkarların korunabilmesi amacıyla, alkali ve çinko-karbon pillerin birlikte toplanması daha uygun bir yöntem olacaktır. Bunun sağlanabilmesi ise, bu pillerin diğer atık akışlarıyla entegre şekilde toplanmasıyla mümkün olur. Bu işlem sonrasında materyaller geri dönüşüm için ayrılır [13].

Atık pillerin geri dönüşümü yapılırken pillerin toplama ve taşınma etkilerinin en aza indirilmesi hedeflenmektedir. Bu noktadan hareketle, hedefe ulaşabilmek amacıyla 4 değişik fikir ortaya konmuş ve incelemeye alınmıştır:

1. Var olan evsel atık toplama projesinin kullanılması
2. Var olan ambalaj atıkları toplama projesinin kullanılması
3. Okul ve idare binalarının kullanılması
4. Yeni gelişen elektronik aletleri toplama projesinin kullanılması

“Entegre Atık Yönetimi” ilk olarak bazı Avrupa ülkelerinde uygulanmaya başlamıştır:

1. İsveç’te, pil toplama kutuları kağıt toplama konteynerlerine tutturulmuştur. Kağıtları toplayan kamyon aynı anda pilleri de toplamaktadır. Aynı yaklaşım Almanya ve Portekiz’de de test edilmeye başlanmıştır.
2. Hollanda da ise atık pilleri mıknatıs yardımıyla evsel atıklardan ayıran bir proje uygulanmaya başlamıştır.
3. Elektrikli cihazlarla birlikte pillerin toplanması sistemi bir çok ülkede yerini almıştır. Ancak tüketicilerden pillerin cihazlardan çıkartılması istenmektedir [13].

Avrupa’da atık pil ve akülerinin bünyelerinde bulunan metalleri geri kazanan tesisler vardır. Bu suretle hem pil ve akülerin zararlı etkileri giderilmekte ve hem de atıklar değerlendirilebilmektedir. Bu tesislerde metallerin borsadaki durumlarına göre kullanılmış pil ve akülerin tonu başına bir değer biçilir. Ancak kara yoluyla yapılacak sevkıyatlarda, kullanılmış pil ve akülerden bu şekilde sağlanacak gelir, nakliye ücretinden düşük olması durumunda ekonomik olmayabilir. Dolayısıyla bir seferde gönderilecek miktarın mümkün olduğunca fazla olması gereklidir [7].

3.2.1.2 Tüketici Davranışları

Toplanan atık miktarları temelde tüketicinin davranış şekline bağlı olarak değişiklik gösterir. İnsanlar genellikle fazla yer kaplamadığı için atık pilleri evlerinin çeşitli yerlerinde biriktirme eğilimi göstermektedirler. Almanya, Hollanda ve Belçika’da yapılan araştırmalara göre halkın büyük bir çoğunluğu (% 80-90) toplama sistemi hakkında bilgi sahibi olmasına rağmen sadece küçük bir kısmı (% 30-50) bu sistemi yerinde kullanmaktadır. Bu durumda endüstrinin tüketici alışkanlıklarını değiştirmesi

çok zordur. Ancak halkın etkili toplama sistemini destekleyerek etkili bir iletişim kurması sonucunda tüketicilerin davranış biçimleri değiştirilebilir [13].

Belirlenen toplama hedeflerine ulaşabilmek için, Avrupa'daki geri dönüşüm yaklaşımlarının farklılığı göz önüne alınarak kabul edilebilir bir periyodun seçilmesi çok önemlidir. Üye ülkelerdeki toplama kültürüne ve var olan düzene bağlı olarak birincil piller için tüm Avrupa ülkeleri dahilinde 50-130 g/kişi'lik bir toplama hedefine ulaşılması mümkündür. Üreticiler, tüketicilerin davranışlarını kontrol edemedikleri için toplama hedeflerine ulaşılmasından sorumlu tutulamazlar.

Portatif şarj edilebilen pillerin ömürleri ve tüketicilerin bertaraf yöntemleri taşınabilir birincil pillere göre çok daha farklıdır. Şarj edilebilen piller elektrik ve elektronik aletlerin toplanma sistemi içerisinde toplanabilmektedir. Ayrıca endüstriyel olmayan şarj edilebilir piller için de bir toplama hedefi belirlenmeli ve bu pillerin de toplanabilirliği hesaba katılmalıdır [13].

3.2.1.3 Pillerin Geri Dönüşümü

Atık pillerin geri dönüşümünde kullanılan ayırma işlemi günümüze kadar uygulanabilen tek yöntem olmuştur. Bu metotla, hidrometalürjik ve pirometalürjik yöntemlerin ayrı ayrı veya birlikte kullanılmasıyla pillerin geri dönüşümü sağlanabilmiştir. Bu işlemleri uygulayan tesisler aslında sadece pillerdeki ağır metalleri arıtmaya uğraşan küçük ölçekli metal yan sanayi işletmeleridir. Bunun nedeni ise bu metodun yatırım, işletme ve enerji maliyetinin çok yüksek olmasıdır.

Cıvasız pillerin kullanılmaya başlanması metal sanayi kuruluşlarına pil geri dönüşüm uygulaması için yeni fırsatlar sağlamaktadır. Ancak, etkili bir geri dönüşüm uygulamasının yapılabilmesi için; cıva, kadmiyum ve kurşun içeren pillerin ayrı toplanması gerekmektedir.

Bu cıvasız piller veya ayrıştırılmış bileşenleri metal yan sanayi tesislerinde işlenebilmektedir. Bu tesislerde pilin bileşenlerinin fiziksel yolla ayrılması basit bir teknik uygulama ile yapılabilmektedir. Bu yöntemle; düşük yatırım ve işletme maliyetleri sağlanarak çevreye verilen zararın ve oluşacak atık miktarının minimum düzeye indirilmesi hedeflenmiştir.

Pil endüstrisi 90'lı yılların ortalarında otomatik ve çok pahalı olmayan bir ayırma teknolojisi geliştirmeyi başarmıştır. Günümüzde ise Avrupa'da otomatik toplama

sisteminin gelişebilmesi için 1997’den beri üretilen birincil piller (alkali, çinko-karbon ve yuvarlak piller) görünmeyen bir UV rengi ile kodlanmaktadır. Böylelikle Avrupa’da geri dönüşüm pazarında toplanan atık pillerin yaklaşık % 70’i geri dönüştürülebilmektedir. Atık pillerden geri kazanılabilen maddelerin bazıları Tablo 3.1’de verilmiştir [13].

Tablo 3.1: Pil Türlerine Göre Geri Kazanılabilen Maddeler [13]

PİL TÜRÜ	GERİ KAZANILAN MADDELER
Alkali ve Çinko-Karbon Piller	Metal endüstrisinde geri dönüştürülür ve çelik, çinko, demir manganez geri kazanılır.
NiCd / NiMH Pilleri	Geri dönüştürüldüğünde kadmiyum ve nikel geri kazanılarak iyi bir piyasa fiyatıyla satışa sunulur.
Li-iyon Pilleri	Geri dönüştürüldüğünde kobalt geri kazanılır ve iyi bir piyasa fiyatıyla satışa sunulur.
Kurşun-Asit Pilleri	Kurşun endüstrisinde işlenerek geri kazanılır ve iyi bir piyasa fiyatıyla satışa sunulur.
Düğme Piller	Gümüş oksit düğme piller, gümüş içeren diğer pillere göre daha iyi bir piyasa fiyatıyla geri dönüştürülerek içerdikleri cıva da geri kazanılır.

Pillerin geri dönüşümünün en büyük avantajları;

- Enerji ve materyal ihtiyacının birincil üretime göre daha az ve ekonomik olması
- Geri dönüşüm sayesinde atık depolama sahalarının ömrünün uzaması
- Atık yakma tesislerinde düşük cıva, kadmiyum ve kurşun emisyonları ile artan çevresel yararlarıdır.

“Avrupa Portatif Piller Birliği” (EPBA; European Portable Battery Association) tarafından yapılan çalışmalar, genel amaçlı (alkali mangan ve çinko-karbon) ek cıva içermeyen pillerin metal endüstrisinde başarılı bir şekilde geri dönüştürülebildiklerini ortaya koymuştur.

Bazı özelleştirilmiş tesislerde ise piller piroliz tekniği ile geri dönüştürülmektedir. Örneğin İsviçre’deki Batrec prosesi, pillerdeki çoğu metal bileşiği toksik emisyonlar oluşturmadaan ayrıştırır. Kullanılmış piller havasız ortamda 300-700 °C sıcaklığa

kadar ısıtılır. Buharlaşan cıva, yoğunlaştırılır ve geri kazanılır. Diğer metalik bileşenler ise, prosesin ardışık indüksiyon fırınlarında geri kazanılır. Kullanılmış pillerin bileşimindeki maddelerin yarısından fazlası bu yolla geri kazanılabilir [14].

Kurşun katkılı pillerin iyi bir geri dönüşüm oranı vardır. İngiltere’de, 1997 yılında 95000 ton pil geri dönüşüm işleminden geçirilmiştir. Bu miktar toplam satışın % 90’ına karşılık gelmektedir. Ancak yakın zamanda bu oranlar, kurşun ürünlerini geri dönüştüren sanayicilerin kar oranlarını etkileyen kurşun fiyatlarındaki düşüşe ve sıkı emisyon düzenlemelerine bağlı olarak düşmektedir.

Gümüş oksit pillerin geri dönüşümü de kurşun asitler kadar ekonomiktir; ancak pillerin geri dönüşüm maliyetleri dünya metal piyasasındaki değişmelere bağlıdır [14].

EPBA, tüm pil çeşitleri için geliştirdiği iki aşamalı geri dönüşüm planında şunlar tavsiye edilmektedir:

1. 5 ppm’den fazla cıva içeren bütün piller Ocak 1999 itibarıyla yasaklanmalı ancak sadece ağırlıkça % 2 cıva içeren özel kullanım maksatlı düğme piller bu yasağın dışında tutulmalıdır.
2. 2003’ten sonraki 4 yıl içerisinde tüm pillerin toplama ve geri dönüşüm sisteminin sağlanması gerekmektedir [13].

Alkali mangan ve cıva oksit pillerini geri dönüştürülmesi ton başına 2000 pound’a mal olmaktadır. Pillerdeki cıva kullanımı tamamen kaldırıldığında, bu miktar ton başına 125 pound’a düşecektir. Şu anda Avrupa’daki EPBA üyeleri tarafından satılan piller cıva içermemektedir; ancak yüzde 0,025 dolaylarında cıva içeren piller birliğe ithal edilmekte ve pazar payının yüzde ikisini kaplamaktadırlar. Pillerin metal sanayiinde geri dönüştürülebilmesi için, cıva içerikleri 5 ppm’i geçmemelidir [14].

3.2.1.4 Bertaraf Sorumluluğu

Geri dönüşümün yapılabilmesi amacıyla atık pillerin toplanabilmesi için gerekli finansmanın sağlanması pil direktiflerine göre pil endüstrisinin sorumluluğundadır. Bu ifadeye dayanarak EPBA üyesi 5 şirketin yaptıkları çalışmaya göre toplama oranı % 75’te sabit tutulursa toplama giderleri 5600 EURO / ton atık pil olmaktadır. Bu da tüketiciyi doğrudan etkileyecek pil fiyatlarında % 54’lük bir artışa yol açmakta ve direkt olarak tüketiciyi etkilemektedir. Buna rağmen, EPBA depozito sisteminin

uygulanmasını önermemektedir; çünkü böyle bir sistem ekonomik, uygulanabilir ve pratik değildir [13].

Bu nedenle sistemin dış satışlara bağlı olarak kontrol altında tutulması çok zordur ve esnafa çok büyük bir yük getirmektedir. Ayrıca geri dönüşümün yapılabilmesi için toplama sistemine finansman sağlaması şarttır. Bu finansman da ancak, EPBA'nın önerdiği gibi, tüketicilerin ikna edilmesiyle ve pil fiyatlarına yansıtacak % 54'lük artışla sağlanabilecektir. EPBA en etkili toplama sisteminin bu sorumluluğun paylaşılmasıyla sağlanabileceği fikrini savunmaktadır. Avusturya ve Alman otoriteleri böyle bir sistemi başarıyla uygulamaya koymuşlar ve % 53'e varan bir toplama oranı için toplama giderini 130 EURO/ton atık pil düzeyine indirmeyi başaramışlardır.

EPBA'nın da dikkat çektiği; yasalarda var olan, sorumluluğun paylaşılması ilkesine dayanılarak 50-130 g/kişi olarak belirlenen toplama hedefi için 1000 EURO/ton atık pil değerine ulaşılmasının mümkün olduğu ve endüstri açısından ekonomik olarak da uygun bulunduğu görülmektedir [13].

3.2.2 Avrupa'da Geri Dönüşüm

Çeşitli Avrupa şehirlerindeki pil endüstrisi; pillerin toplanması, depolanması ve geri dönüşümü konusunda yaklaşık 12 yıllık bir tecrübeye sahiptir. 2000 senesinde toplanan pillerin aynı yıl satılan pillere oranı Tablo 3.2'de de görüldüğü gibi % 32 ile % 54 arasında değişmektedir.

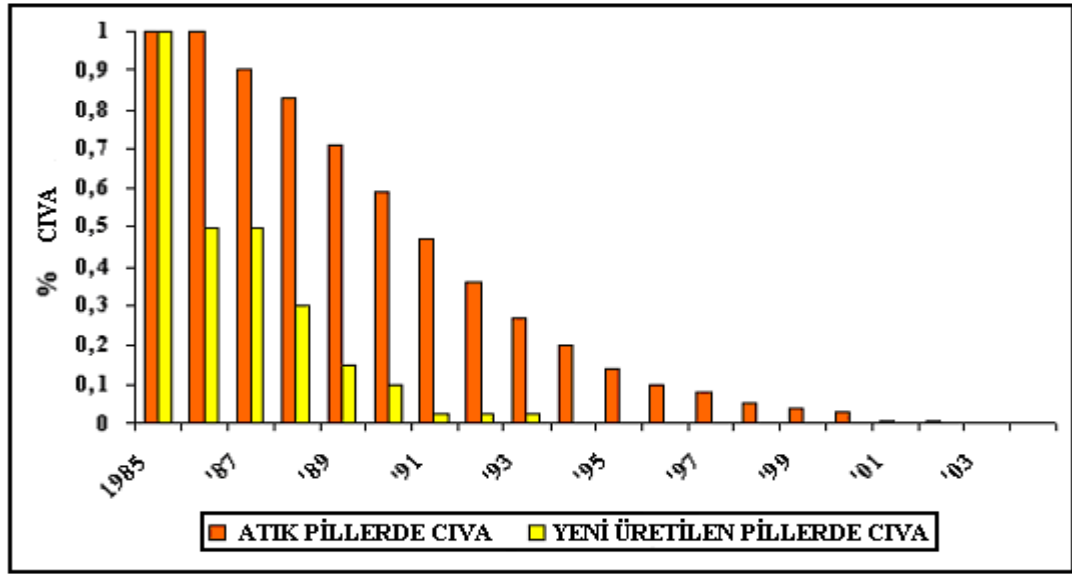
Toplama hedeflerinin ulaşılabilir ve ölçülebilir olması için toplama hedeflerinin gerçekçi ve kişi başına düşen ağırlık kuralına bağlı olması gerekir.

Tablo 3.2: Avrupa Ülkelerinde Toplanan Pil Miktarları ve Atık Pil Toplayan Kuruluşlar [13]

Adı ve Kuruluş Tarihi	Ülke	Satılan Pil Miktarı (ton)	Toplanan Pil Miktarı (ton)	Toplanan Pilin Satılan Pil'e Oranı (%)	Nüfus (milyon)	Toplanan Pil Miktarı (g/kişi)
UFB-1989	Avusturya	2300	1441	53	8,15	177
Bebat-1995	Belçika	3878	2100	54	10,26	205
GRS-1998	Almanya	29284	9322	32	83,03	114
St.Ibat-1994	Hollanda	5805	1856	32	15,98	116

Avrupa’da satılan pillerin yaklaşık % 90’ını temsil eden alkali ve çinko-karbon pillerindeki cıva içeriği 80’li yılların sonuna doğru pil endüstrisinde azaltılmaya başlanmış ve nihayet 1993 yılında bu piller Avrupa’daki pil üreticileri tarafından cıva içermeyen hale getirilmiştir. Bu sayede günümüzde kullanılan genel amaçlı piller 2 ppm’den daha az cıva içermektedir.

Alkali ve çinko-karbon pillerin ömürleri daha uzun olduğu için (yaklaşık 10 sene), eskiden üretilmiş olan ve cıva içeren bu pillerin tamamen yok olması 2003-2004 yıllarında mümkün olacaktır [13].



Şekil 3.1: Atık Pillerde ve Yeni Üretilen Pillerde Kullanılan Cıva Miktarlarının Yıllara Göre Karşılaştırılması [13]

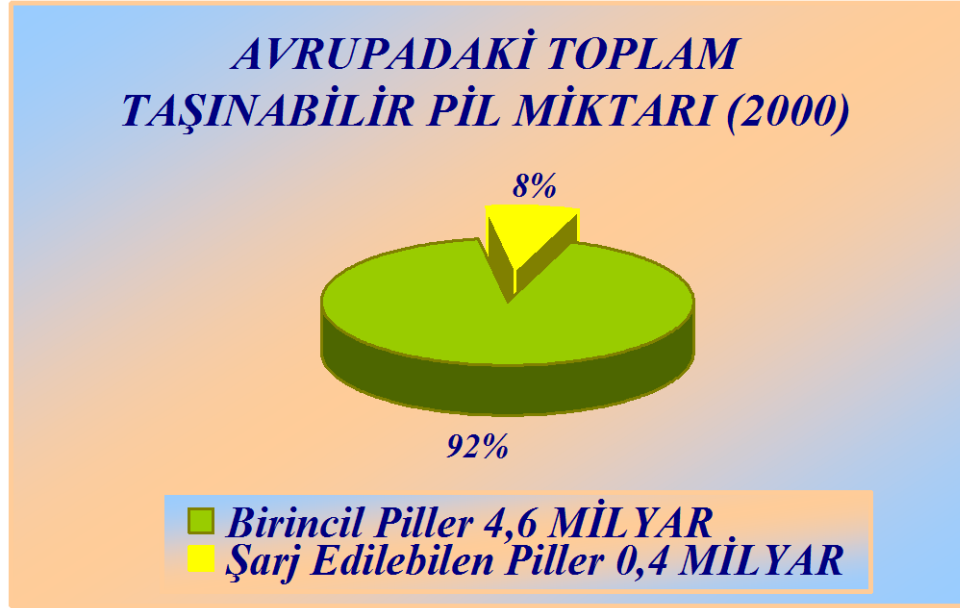
80’li yılların ortalarından beri EPBA atık alkali ve çinko-karbon pillerindeki cıva içeriğini gözlemlemektedir. En son analizler 2002 yılının şubat ayında Fransa’da yapılmıştır. Buna göre 5000 kg’lık temsil edici bir numune alınarak buradaki cıva içeriği analiz edildiğinde sonuçta pillerin % 92’sinin cıva içermediği açıkça görülmüştür. Sadece 1993’ten önce üretilmiş ve çok eski pillerin hala cıva içerdiği bunun da % 8’lik paya sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu pil endüstrisinde elde edilmiş önemli bir başarıdır.

1996 yılında ise pil endüstrisindeki EPBA’ya üye olmayan bazı şirketler Avrupa pazarında diğerleri gibi tutunduklarını görünce alkali ve çinko-karbon pillerde cıva kullanımına devam ettiler. Bunun üzerine EPBA Avrupa Komisyonundan, teknik nedenlerden dolayı, düğme piller dışındaki tüm pillerde cıva kullanımının yasaklanmasını istemiştir. Bu istek 1.1.1998 tarihinde ‘Teknik Adaptasyon

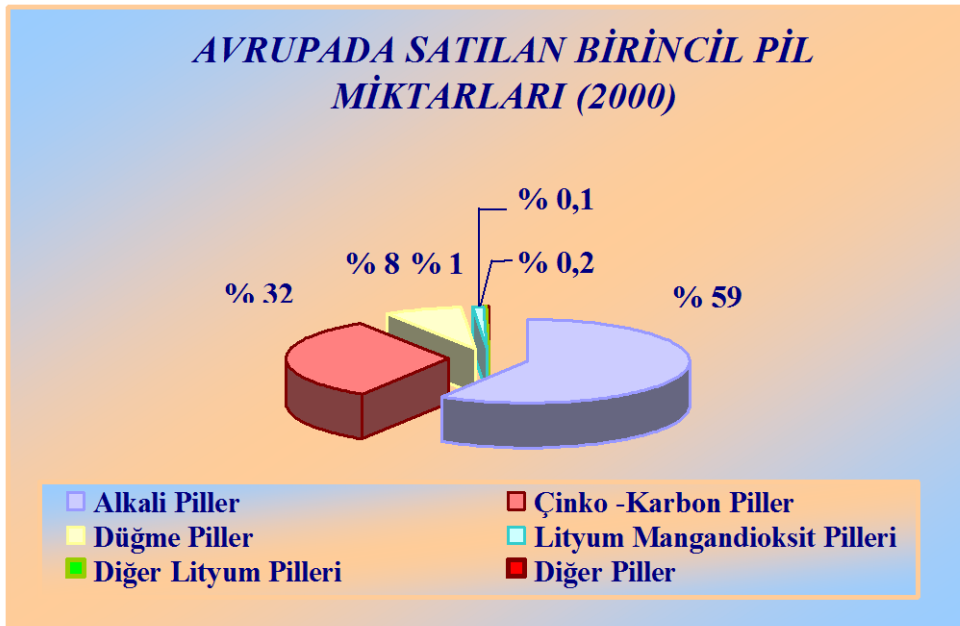
Direktifleri'nin oluşturulmasıyla hayata geçirilmiştir. Ancak üye ülkeler bu adaptasyon direktiflerini uygulamada yavaş davrandıkları için oluşan atık pil akışının cıvadan arındırılması da gecikmiş oldu [13].

3.2.2.1 Avrupa'da Pil İstatistikleri

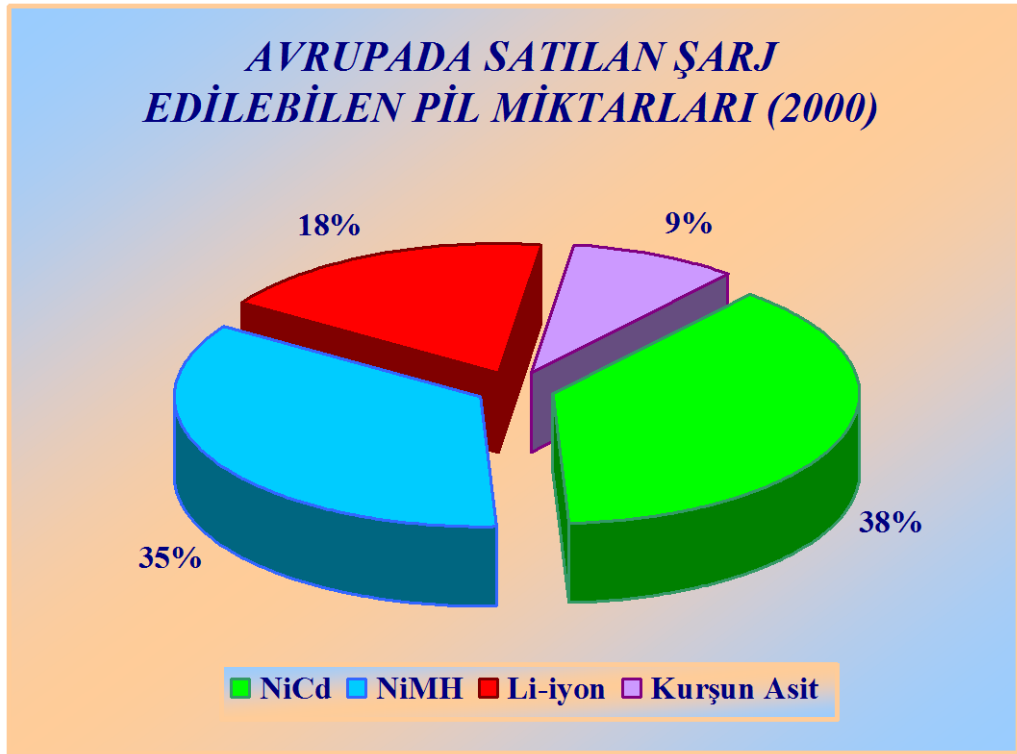
Avrupa'da 2000 yılı içinde satılan pillere ait istatistiki veriler aşağıda grafikler halinde verilmiştir.



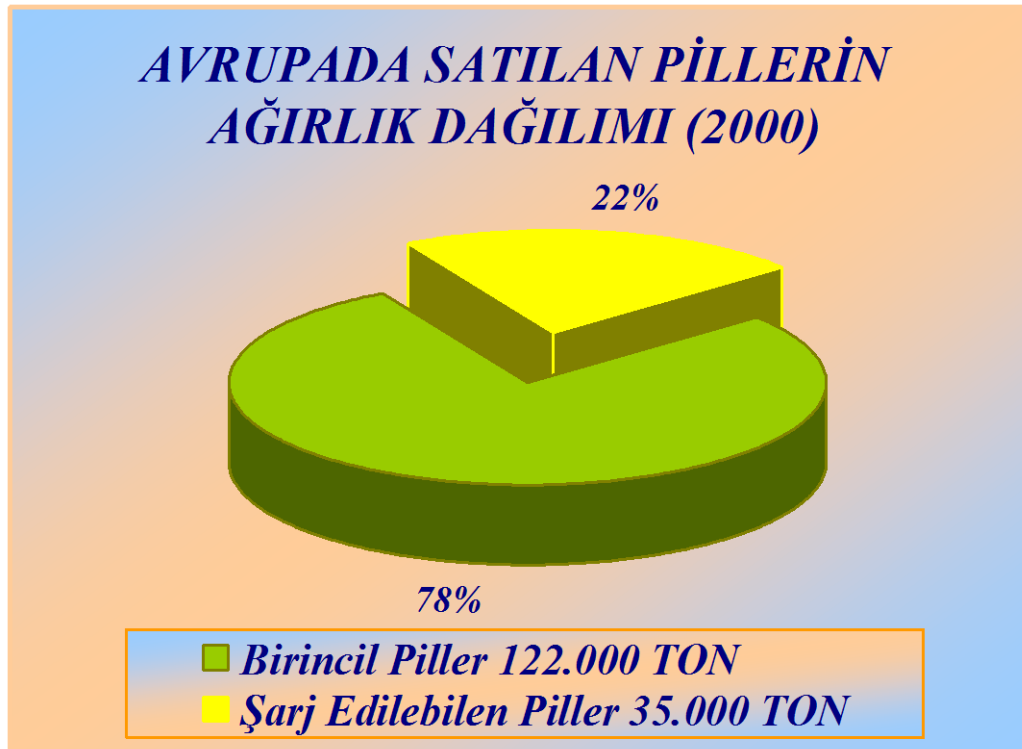
Şekil 3.2: 2000 Yılında Avrupa'daki Toplam Pil Miktarı [13]



Şekil 3.3: 2000 Yılında Avrupa'da Satılan Birincil Pil Miktarları [13]

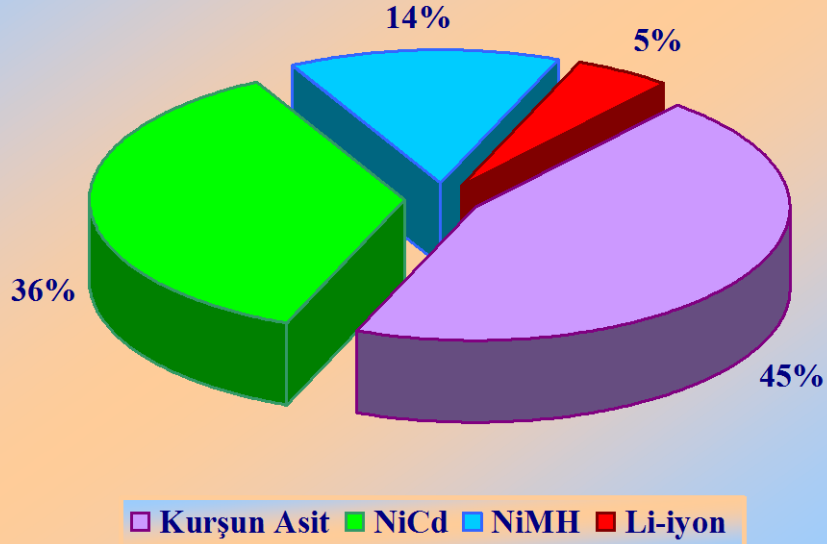


Şekil 3.4: 2000 Yılında Avrupa’da Satılan Şarj Edilebilen Pillerin Sayısal Dağılımı [13]



Şekil 3.5: 2000 Yılında Avrupa’da Satılan Pillerin Şarj Edilebilirliklerine Göre Ağırlık Dağılımı [13]

AVRUPADA SATILAN ŞARJ EDİLEBİLEN PİLLERİN AĞIRLIK DAĞILIMI (2000)



Şekil 3.6: 2000 Yılında Avrupa’da Satılan Şarj Edilebilen Pillerin Ağırlık Dağılımı [13]

Tablo 3.3: 2000 Yılında Avrupa’da Satılan Pillerin Ağırlık ve Yüzde Dağılımları [13]

Batarya Sistemleri	Ağırlık (ton)	Yüzde (%)
Çinko-karbon piller	46,943	30
Alkali piller	74,019	47
Düğme piller	373	0.2
Birincil lityum pilleri	706	0.4
NiCd *	12,844	8
NiMH *	5,200	3
Kurşun asit piller *	15,000	10
Li-iyon *	1,854	1

* Şarjlı piller için verilen değerler 1999 yılına aittir.

3.2.3 Dünyada Geri Kazanım

1986 yılında A.B.D’de kadmiyum tüketimi 4800 ton iken 2000 yılında bu değer 2285 tona çıkmıştır. 1986 yılında tüketilen kadmiyumun % 28’i pil üretiminde kullanılmıştır. 1988 yılında A.B.D.’de 1755 ton cıvanın 225 tonu pil üretiminde kullanılmıştır. Bu cıvanın da yaklaşık % 73’ü cıva oksit pillerinin üretiminde

kullanılmıştır. Pillerdeki cıvanın azaltılmasına 1984 yılında başlanmıştır. Beş yıl içinde pillerde kullanılan cıva miktarı % 86 oranında azaltılmıştır. Alkali pillerdeki cıva miktarı ise, % 97 oranında azaltılmıştır.

Almanya’da yılda 30,000 ton, yaklaşık 900 milyon kuru pil tüketilmektedir. Bu pillerin % 78’i silindirik alkali ve çinko-karbon; % 8.7’si düğme cıva oksit, gümüş oksit, alkali, çinko-hava ve lityum; şarj edilebilir pillerin % 7’si silindirik nikel kadmiyum, % 4’ü nikel metalhidrit, % 1.2’si düğme nikel kadmiyum ve nikel metalhidrit pildir. Ayrıca yılda 14 milyon adet akü tüketilmektedir [2].

Her yıl İngiltere’de 20,000 ton pil depolama alanında bertaraf edilmektedir. Yine İngiltere’de bir konutta yılda ortalama 21 adet pil tüketilmektedir. İngiltere’de pillerin geri kazanımı minimum düzeydedir. Bunların çoğu depolama alanına gitmektedir.

AB ülkelerinde 2001 yılında alınan kararla 2008 yılında kadmiyum pillerin kullanımı yasaklanacaktır. Almanya’da pil üretimi için yılda 615 ton kadmiyum, 5.5 ton cıva, 5 ton gümüş, 600 ton nikel ve 4000 ton çinko kullanılmaktadır.

Dünyada pillerde kullanılan ağır metal miktarı ile ilgili ana kriterler;

1. Pillerde kullanılan ağır metal miktarını azaltmak,
2. Pilleri ayrı toplayarak bunların çevreye zararlarını minimize etmektir.

Almanya standardına göre pillerde cıva miktarı ağırlıkça % 0.0005’ten veya hücre başına 25 mg’dan (alkali piller hariç; alkali pillerde ağırlıkça % 0.025’ten) fazla olduğu durumlarda, kadmiyum miktarları ağırlıkça % 0.025’ten ve kurşun miktarları ağırlıkça % 0.4’ten fazla olan piller tehlikeli atıklar sınıfına girmektedir [2].

Düğme pil üreticileri, pilin içindeki elektrot türünü (cıva oksit, çinko-oksit, gümüş oksit v.s.) açıkça belirtmek zorundadırlar. Cıva konsantrasyonu 25 mg’dan fazla olan düğme pillerin satışına izin verilmemektedir.

Europile (Avrupa Pil Üreticileri Birliği; 10 Avrupa ülkesinde fabrikaları bulunan 12 şirket tarafından oluşturulmuş bir birliktir.) verilerine göre, 1985 yılında lityum pilleri hariç üretilen kuru pillerden çinko-karbon pili türünde % 0.01 oranında, cıva oksit pillerde % 30 ve diğer pil türlerinde % 1 oranında cıva metali kullanılmaktaydı. Tablo 3.4’te de görüldüğü gibi, cıva oksit pilleri haricindeki pil türlerinin üretiminde

kullanılan cıva miktarı oldukça azdır ve bu miktar sonraki yıllarda daha da azalmıştır [9].

Tablo 3.4: Pillerdeki Cıva Miktarının Yıllara Göre Değişimi [9]

PİL TÜRÜ	CİVA ORANI (%)	
	1985 yılında	1990 yılında
Cıva oksit	30	30
Alkali mangan	1	max 0.025*
Gümüş oksit	1	0.5-1
Çinko-karbon	0.01	max 0.01*
Çinko-hava	1	0.5-1
Lityum	Eser miktarda	Eser miktarda

*Bazı pillerde cıva bulunmamaktadır.

Avrupa birliği ülkelerinde 1993 yılından itibaren 5 ppm'den fazla cıva içeren pillerin kullanımı yasaklanmıştır. 2003 yılından itibaren tüm piller ayrı toplanmak zorundadır. Tüketiciler pillerin tipine, üreticiye ve pazarlamacıya bakmaksızın tüm pilleri toplayarak ve geri dönüşüm kutusuna atmak zorundadırlar. Özellikle cıva oksit, gümüş oksit, nikel-kadmiyum veya sızdırmaz kurşun-asit bataryalar kesinlikle çöpe atılmamalıdır. Bu piller özellikle sağlık merkezlerinde, endüstride, ticaretle ve resmi merkezlerde kullanılmaktadır.

Çöpe atılan pillerdeki ağır metaller zamanla bozunarak serbest hale geçer, sızıntı suyu ile birlikte yer altı sularının, toprağın ve yüzeysel suların kirlenmesine neden olur. Kirlenen yer altı sularını arıtmak çok pahalıdır. A.B.D.'de katı atık depolama alanlarındaki cıvanın % 88 ve kadmiyumun ise % 54'ü pillerden ileri gelmektedir. Almanya'da evsel katı atık içindeki çinkonun % 10, nikelin % 67 ve kadmiyumun ise % 85'i pillerden ileri gelmektedir.

Atık yakma tesislerinde ise, yanma sonucu bir grup ağır metal uçucu hale geçer, atmosferde geniş alana dağılır, akarsuların ve göllerin kirlenmesine neden olur. Baca gazı arıtma tesisinde tutulan tozlarda ağır metal konsantrasyonu yüksek olabilir. Bu tür atıklar dikkatli olarak incelendikten sonra depolanmalıdır. Küle karışan kısım ise çöp depolama alanında problem oluşturmaktadır.

3.2.4 Atık Piller İçin Geri Kazanım Stratejileri

Atık piller için bir geri kazanma programı geliştirmeden önce ilk aşamada toplanacak pil türleri belirlenmelidir. Toplanacak pil türleri; halkla ilişkiler stratejisini, toplama merkezleri için yer seçimini, toplama kaplarının tiplerini ve nihai olarak bertaraf esasını etkiler. Toplama için genel olarak üç farklı alternatif geliştirilmiştir [2].

1. Sadece düğme piller,
2. Düğme piller ve nikel kadmiyum piller,
3. Tüm pillerin birlikte toplanması

Geri kazanma stratejisi geliştirmede diğer bir önemli basamak ise; pillerin toplanması, taşınması ve bertarafı için yasal düzenlemelerin incelenmesi ve bilinmesidir. Ayrıca pilleri toplamaya başlamadan önce pilleri toplamada kontrol yönteminin nasıl olacağının bilinmesi gereklidir.

Temel araştırmalar tamamlandıktan sonra pil toplama programında ilk basamak; eğitim ve ödüllendirme için halkla ilişkiler programını geliştirmektir. İkinci basamak; pil toplama merkezlerinin oluşturulmasıdır. Bu merkezler halkı ödüllendirme programına uygun yerlerde olmalı ve toplanacak pil tiplerinin yapısını yansıtmalıdır. Perakende pil satış merkezleri, ofisler ve transfer istasyonları pil toplama merkezleri olarak kullanılabilir.

Evlerde kullanılan pillerin toplandığı torbalar kırmızı renkli olmalı, üzerlerinde geri kazanım logosu ve e-mail adresi bulunmalıdır. Torbalar perakende satış merkezlerinden ve geri dönüşüm merkezlerinden ücretsiz temin edilebilmelidir. Bu yerlerde torbalar kolay görülebilir yerlere konmalıdır. Perakende satış merkezlerine getirilen atık piller, 7-8 litre büyüklüğündeki farklı konteynerlerde toplanmalıdır. Konteynerler üstten kapalıdır ve kapakları sürekli kapalı tutulmalıdır.

Toplama sıklığı; toplanan malzemenin türüne göre zamanla ve tecrübeyle belirlenir. Örneğin bir toplama merkezlerinde sadece düğme ve nikel-kadmiyum piller toplanıyorsa toplama sıklığı buna göre belirlenir. Pil türü, ekonomik ve verimli toplama programı belirlendikten sonra bu pillerin hangi tür kaplara konulacağı tespit edilmelidir. Toplanan piller, korozyona dayanıklı polietilen 210 litre hacminde plastik varillerde depolanmalıdır. 210 litre varillerin ağırlığı 360 kg'dır. Varillerin depolandığı yerler; kapalı, nemsiz, mümkünse soğuk ve hava alan, aynı zamanda da

yangına karşı güvenli ortamlar olmalıdır. Ayrıca piller diğer tehlikeli ve yanıcı maddelerden farklı bir yerde depolanmalıdır. Yeterli miktarda pil toplandıktan sonra geri dönüşüm merkezlerinde çeşitli sınıflara ayrılarak bertaraf edilebilir. Tüm pil üreticileri ürettikleri pillerin üzerine ‘Çöpe Atılması Yasaktır’ ibaresini koymalıdır [2].

3.3 Yasal Mevzuat

Çevre ve Orman Bakanlığı tarafından hazırlanan "Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği", 31.08.2004 tarih ve 25569 sayılı Resmi Gazetede yayınlanmıştır [15].

Yönetmelik, pil ve akümülatörlerin üretiminden başlayarak nihai bertarafına kadar çevresel açıdan belirli kriter, temel koşul ve özelliklere sahip pil ve akümülatörlerin üretiminin sağlanması; insan sağlığına ve çevreye zarar verecek şekilde doğrudan veya dolaylı olarak alıcı ortama verilmesinin önlenmesi; etiketleme ve işaretlemeyle pil ve akümülatör ürünlerinin kalite, ithalat ve içeriği zararlı madde miktarının kontrolünün sağlanması amacını taşımaktadır.

Yönetmelik ayrıca ithalat, ihracat ve transit geçişlerine ilişkin esasların belirlenmesini; zararlı madde içeren pil ve akümülatörlerin üretilmesinin, ihracatının, ithalatının ve satışının önlenmesini; atık pil ve akümülatörlerin geri kazanım veya nihai bertarafı için toplama sisteminin kurulmasını ve yönetim planlarının oluşturulmasını hedeflemektedir.

Endüstriyel kullanım amacına bağlı olarak kalıcı olarak yerleştirilmiş pillerin bulunduğu aletler, bilimsel ve mesleki alanda kullanılan, hayati öneme haiz tıbbi aygıtlara yerleştirilmiş piller, kalp pilleri, sadece uzman kişiler tarafından uzaklaştırılması, kesintisiz olarak sürekli çalışması gereken aletler içindeki pil ve akümülatörler yönetmelik kapsamı dışındadır.

Pil veya akümülatör üretim ve bertaraf tesislerinden kaynaklanan üretim atıklarının yönetimi de bu yönetmelik kapsamı dışındadır. Söz konusu atıklar sahip oldukları özelliklere göre Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği veya Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği hükümlerine tabidir.

3.3.1 Genel İlkeler

Yönetmelikte, atık pil ve akümülatörlerin yönetimine ilişkin belirtilen ilkeler aşağıda verilmiştir [15].

1. Pil ürünleri Türk Standartlarında belirtilen şekilde, akümülatör ürünleri ise bu yönetmelikte belirtilen şekilde etiketlenir ve işaretlenir.
2. Uzun ömürlü ve şarj edilebilir pil ve akümülatörlerin üretimi öncelikle tercih edilir.
3. Ağırlıkça % 2'den fazla cıva oksit içeren pillerin ithalatı yasaktır.
4. Alkali-manganlı düğme hücreler ve düğme hücre içeren piller hariç yönetmelikte tanımlanan zararlı madde içeren pillerin ithalatı ve üretimleri yasaktır.
5. Zararlı madde içeren atık piller Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği hükümlerine göre bertaraf edilir.
6. Atık pil ve akümülatörlerin evsel ve diğer atıklarla birlikte depolanması, alıcı ortama verilmesi ve yakılması yasaktır.
7. Atık pil ve akümülatörlerin geri kazanılması esastır.
8. Atık pil ve akümülatörlerin yönetimlerinin her safhasında sorumlu kişiler, çevre ve insan sağlığına zarar vermemek için gerekli tedbirlerin alınmasından sorumludur.
9. Atık pil ve akümülatörlerin yarattığı çevresel kirlenme ve bozulmadan doğan zararlardan dolayı pil ve akümülatör üreticilerinin, atık pil ve akümülatör taşıyıcılarının ve bertaraf edicilerin bu faaliyetler sonucu meydana gelen zararlardan ötürü kusurları oranında tazminat sorumluluğu saklıdır.
10. Pil ve akümülatör üretenler ile piyasaya sürenler, atık pil ve akümülatörlerin toplanması, taşınması ve bertarafını sağlamak ve bu amaçla yapılacak harcamaları karşılamakla yükümlüdürler.
11. Bu yönetmelik kapsamına giren atık pil ve akümülatörlerin uluslararası ticareti, ithalatı, ihracatı ve transit geçişinde Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği hükümleri uygulanır.

12. Atık pil ve akümülatörlerin yönetiminden kaynaklanan her türlü çevresel zararın giderilmesi için yapılan harcamalar “kirleten öder” prensibine göre atık pillerin ve akümülatörlerin yönetiminden sorumlu olan gerçek ve tüzel kişiler tarafından karşılanır. Kirletenlerin ödeme yükümlülüğünden kurtulabilmesi için, kirlenmenin önlenmesi ve sınırlanması için her türlü tedbiri aldıklarını ispat etmeleri gerekir.

3.4 Atık NiMH ve Li-iyon Pilleri Üzerine Yapılmış Çalışmalar

3.4.1 Atık NiMH Pillerinden Nikel İçeren Alaşımların Geri Kazanılması

Atık NiMH pillerinden, içerdikleri değerli materyallerin geri kazanılması gerektiğini ifade eden Tenorio ve Espinosa (2002) tarafından yapılan çalışmada, öncelikle atık NiMH pillerin karakterizasyonu ile ilgili bilgi verilmiş, daha sonra da değerli materyallerin geri kazanımı için maden işleme tekniklerini baz alan bir proses incelenmiştir [16].

Bu çalışmada, NiMH pillerin kullanımının artmasına karşın geri dönüşümleri üzerine çok az araştırma yapıldığı, ayrıca bu pillerin birincil piller ve NiCd pillere göre daha fazla değerli materyal içerdiği açıklanmıştır. Bu noktadan hareketle de, her geçen gün artan pil kullanımına paralel olarak atık pil miktarında meydana gelen artış sonucunda, bu pillerin bertarafı için içerdikleri materyallerin geri kazanımının veya geri dönüşümünün araştırılması gerektiği Tenorio ve Espinosa tarafından ortaya konulmuştur. Bunların ilk adımı olarak da birincil ve ikincil pillerin türleri, genel özellikleri ve kullanım alanlarıyla ilgili bilgi verilmiş ve NiMH pillerin diğer pillerle kıyaslaması yapılmıştır.

Tenorio ve Espinosa tarafından yapılan araştırmanın amacı, “NiMH pillerin ana bileşenlerini ortaya koymak ve atık NiMH pillerindeki nikel içeren materyallerin geri kazanılabileceği bir proses oluşturmak” olarak belirlenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, atık piller parçalandıktan sonra, karakterizasyon işlemi için X-ışınlarının kırılması yöntemi kullanılmıştır.

Atık NiMH pillerinde nikel içeren kısımlar maden işleme teknikleri kullanılarak ayrılmaya çalışılmıştır. Bunun için sırasıyla; çekiçle kırma, nikel içeren kısımların manyetik olarak ayrılması, bıçakla parçalama, nikel içeren kısımların manyetik olarak ayrılması ve boyutlarına göre sınıflandırma işlemleri uygulanmıştır [16].

Bu araştırmada, çeşitli aletler kullanılarak parçalanan pillerin i kısımlarının 3 katlı bir bobinden meydana geldiği, bunların pozitif elektrot, separatör ve negatif elektrot olduğu, elektrotların ise metalik bir kafes ve macundan oluştuğu belirtilmiştir. Macunlar sıyrılarak X-ışınlarının kırılması yöntemine tabi tutulmuş ve içerikleri belirlenmiştir. Sınıflandırma işlemi sonucunda, NiMH pillerin ağırlıkça % 37 oranında değerli nikel alaşımları içerdiği belirlenmiştir.

Elektrotların içerdiği değerli metaller hidrometalurjik yöntemlerle geri dōnūřtırılabilmektedir. Zhang (1998) isimli araştırmacı tarafından geliştirilen hidrometalurjik bir proses yardımıyla, atık NiMH pillerinin elektrotlarından Co, Ni ve nadir toprak elementlerinin (La, Nd, Ce), leaching ve solvent ekstraksiyonu ile geri kazanımı gerçekleştirilmiş ve bu proses sonucu geri kazanılabilecek değerli nikel içeren materyal miktarının % 33 olduğu gōrōlmüřtür. Buna gōre, Tenorio ve Espinosa tarafından yapılan araştırmanın karakterizasyon basamağında belirlenen nikel içeriği % 37 iken geri kazanılabilecek miktarın % 33 olması, toplamda % 89'luk bir verimin elde edildiğini gōstermiřtir. Bu verimle elde edilebilecek nikel miktarı üretilen pil miktarı üzerinden yaklaşık olarak hesaplanmış ve buradan sağlanabilecek ekonomik kazanç kabaca belirlenmiştir [16].

3.4.2 Atık Li-iyon Pillerinden Katottaki Aktif Materyallerin İndirgenerek Çōzeltiye Alınması

Lee ve Rhee (2003) tarafından yapılan araştırmada, Li-iyon pillerin geri dōnūřümünün önemi anlatılmış, özellikleriyle ilgili bilgi verilmiş, ayrıca Li-iyon pillerinde lityumun suyla reaksiyona girerek patlama riskinin bulunması ve bertaraf edilmesi gereken bir tehlikeli atık olması, pilin içindeki değerli metaller olan Li ve Co'ın geri kazanılmasında, mekanik işlemlerde güvenliğe ve atık minimizasyonuna çok dikkat edilmesi gerektiği ifade edilmiştir [17].

Bu çalışmada atık Li-iyon pillerinin katodundaki aktif materyalde bulunan Li ve Co'ın geri kazanılması için asitten geçirme işlemi uygulanmıştır. Katottaki aktif materyal, ısıl işlem, parçalama ve eleme gibi fiziksel proseslerden geçirilerek ayrılmıştır. Isıl işlem, pil hücrelerini pilin dış ambalajından ayırmak için gereklidir. Ancak bu durum plastik kabın katılaşarak sertleşmesine ve metalik lityumun kısmi oksidasyonuna neden olmuştur. Daha sonra piller parçalanarak elektrot materyalleri pilden ayrılmıştır. Li ve Co'ın daha iyi ōzünmesi için HNO₃ ōzeltisine H₂O₂

eklenerek katottaki aktif materyalin indirgenerek çözelti fazına geçmesi sağlanmıştır. LiCoO_2 'in HNO_3 çözeltisine alınması, reaksiyon sıcaklığının $\pm 0,5$ °C ile kontrol altında tutulabilmesi için su banyosu içine yerleştirilmiş bir reaktörde test edilmiştir. Çözelti fazına alma deneyleri değişen; HNO_3 konsantrasyonlarında, katı/sıvı (S/L) oranlarında, sıcaklıklarda ve H_2O_2 konsantrasyonlarında test edilmiştir.

Metal iyonlarının konsantrasyonları AAS (atomic absorption spectrophotometre) ve ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry) cihazıyla ölçülmüştür. Katottaki aktif materyaldeki katı fazlar X-ışınlarının kırılması yöntemi kullanılarak belirlenmiştir [17].

S/L oranı 20 g/l ve sıcaklık 75 °C'de sabitlendiğinde ve ortama H_2O_2 ilavesi olmadığında 1 M HNO_3 çözeltisinde, çözelti fazına geçme verimi 30 dakika sonunda Co için % 40, Li için ise % 75 seviyelerinde olduğu, bu oranları yükseltmek için hacimce % 0,8 oranında H_2O_2 ilave edildiğinde her iki metal için de yaklaşık % 85 seviyelerine varan bir gelişmenin söz konusu olduğu görülmüştür. Ayrıca LiCoO_2 'in indirgenerek çözelti fazına geçmesi için optimum şartların belirlenmesi amacıyla çeşitli deneyler yapılmıştır.

Sonuçta sadece HNO_3 çözeltisinde yapılan işlemle, çözeltiye H_2O_2 ilave edildiğinde yapılan işlem karşılaştırıldığında verimin Co için % 45, Li için ise % 10 oranında arttığı görülmüştür. Bu artışın, çözünmüş halde bulunan Co^{+3} 'ün Co^{+2} 'ye indirgenmesi sonucunda meydana geldiği anlaşılmıştır. Ayrıca Co ve Li için leaching verimi; HNO_3 konsantrasyonu, sıcaklık ve H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça ve S/L oranı azaldıkça artmaktadır.

Yapılan deneyler sonucunda en etkili çözelti fazına alma işleminin, 1 M HNO_3 , 10-20 g/l başlangıç S/L oranı, 75 °C sıcaklık ve hacimce % 1,7 oranında H_2O_2 eklenmesi durumunda olacağı anlaşılmıştır [17].

4. DENEYSEL ÇALIŞMANIN PLANLANMASI VE YÜRÜTÜLMESİ

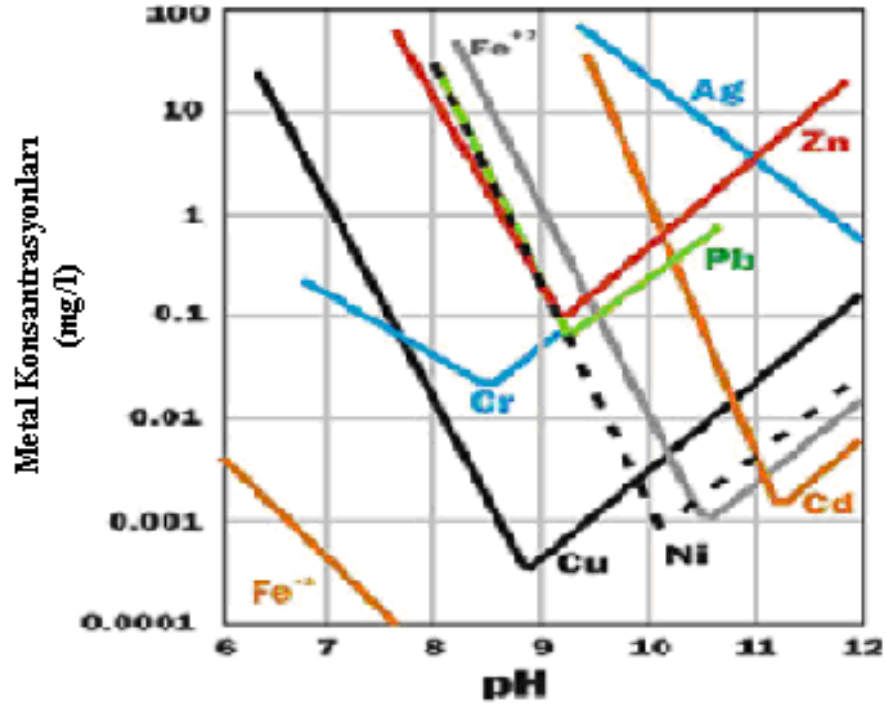
4.1 Yöntem Seçimi

Ağır metal içeren atık suların arıtılmasında; iyon değişimi, membran filtrasyonu, evaporasyon, ters ozmoz ve kimyasal çöktürme yöntemleri kullanılmaktadır. Kimyasal çöktürme dışındaki yöntemler ileri arıtma yöntemleri olup bunların kullanımı her zaman mümkün olmamaktadır. Ağır metal gideriminde kullanılan başlıca kimyasal çöktürme yöntemleri ise sülfür çöktürmesi ve hidroksit çöktürmesidir.

Sülfür çöktürmesi, atık su karakterinden hemen hemen bağımsız olarak gösterdiği yüksek verim nedeniyle hidroksit çöktürmesinden avantajlı gibi görünmektedir. Ancak; proses sonunda oluşan çamurun zehirli oluşu, maliyet ve uygulama güçlükleri nedeniyle söz konusu yöntem oldukça sınırlı bir kullanım alanına sahiptir.

Uygulanmasındaki rahatlık, ekonomik olması ve oluşan çamurun uzaklaştırılmasındaki kolaylık nedeniyle hidroksit çöktürmesi ağır metal gideriminde kullanılan en yaygın kimyasal çöktürme yöntemidir. Bu yöntemle ortamdaki ağır metaller, metal hidroksit olarak çöktürülüp uzaklaştırılmaktadır.

Hidroksit çöktürmesinde metal iyonunun uzaklaştırılabilmesi için, metal hidroksitin çözünürlük çarpımına göre pH'ının artırılması gerekir. Bu işlem esnasında çözünmüş metal konsantrasyonu hidroksit oluşumu ile azalırken, kompleks oluşumu ile artar. Bu nedenle, metal iyonlarının çözeltideki konsantrasyonu belirli bir pH'a kadar net olarak azalır. Bu noktadan sonra kompleks oluşumu başladığından konsantrasyon tekrar artmaya başlar. Bahsedilen minimum çözünürlüğün gözlemlendiği pH değeri 'Optimum pH' olarak adlandırılmaktadır. Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb ve Zn metallerine ait pH – çözünürlük eğrileri Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1: pH-Metal Çözünürlük Eğrileri [18]

Öztürk'ün [19] hazırlamış olduğu yüksek lisans tez çalışmasından elde edilen bilgilerde, metal içeren çözeltilerde ağır metallerin çöktürülmesi için en uygun yöntemin hidroksit çöktürmesi olduğu belirtilmiştir. Deneysel çalışmalarda bu yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemle yapılan deneysel çalışmaların sonuçları da bu veriler doğrultusunda değerlendirilmeye alınmıştır. Bu şekilde, çevre uygulamalarında en çok kullanılan yöntemin, yoğun metal içeren atıklar için kullanılabilirliği araştırılmış olacaktır.

Laboratuvar çalışmalarında;

- Deneyler sonucunda elde edilen numuneler ağzı kapalı plastik deney kaplarına ve/veya şişelerine konularak havayla temas etmeleri engellenmiştir.
- Laboratuvar çalışmaları süresince tüm cam ve plastik malzemeler 1 N HNO₃ çözeltisinden geçirilmiş, önce şebeke suyu, ardından da çift distile su ile yıkanmış ve kurutularak kullanılmıştır.
- Çöktürme deneylerinde pH aralıkları, pratikte atık su arıtma tesislerinde en çok karşılaşılan pH değerlerinden 6-8 aralığı seçilmiştir. Pillerin çözündürülmesi neticesinde elde edilen çözelti, içerdikleri çok sayıda metal

iyonundan dolayı, çöp sızıntı sularına benzemektedir. Literatürde, çöp sızıntı sularında karşılaşılan pH değerlerinin çalışma aralığı olarak seçilen pH değerleri aralığında olduğu belirtilmiştir [20]. Bu yönüyle de, çalışmada elde edilen neticelerin, çöp sızıntı sularından metal çöktürme deneylerinde elde edilecek sonuçlarla karşılaştırma amaçlı kullanılabileceği düşünülmektedir.

Çalışmanın konusu; pillerin içindeki metallerin çevreye vereceği toksik etki üzerine olmadığı için “Extraction Procedure (EP) Test Method and Structural Integrity Test” ve “Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)” metotlarından yararlanılmamıştır [21,22]. Bu konuda literatürde Tenorio ve Espinosa ile Lee ve Rhee’nin yaptıkları çalışmalarda yer alan hususlar kısmen bu çalışmada da kullanılmıştır [16,17].

4.2 Pil Seçimi

4.2.1 NiMH ve Li Pilleri

Çalışmada, cep telefonlarında yaygın olarak kullanılan ve kullanımı son yıllarda artan pil türleri seçilmiştir. Seçilen pil türleri ve özelliklerine ait bilgiler ise, aşağıda Tablo 4.1’de verilmiştir.

Çalışma sonunda bulunacak ağır metal miktarlarının, pil içindeki oranını verebilmek ve aynı zamanda pillerden kaynaklanabilecek toplam ağır metal yüklerinin hesaplanmasında kullanabilmek amacıyla, her bir pilin ağırlığı da ayrıca ölçülmüştür.

Tablo 4.1: Çalışmada Kullanılan Pil Türleri

Numune No	Pil Türü	Pil Ağırlığı (g)	Açıklama
1	NiMH	52,189	Nokia BMC-3 3,6 V
2	NiMH	42,1	Jegaden Siec 35 3,6 V 700 mAh
3	NiMH	45,799	Sagem
4	Li-iyon	27,78	Tesan 3,6 V 750 mAh
5	Li-iyon	20,453	Panasonic 3,7 V 650 mAh
6	Li-iyon	22,219	Motorola 3,6 V
7	Li-iyon	44,735	Ericsson BST-18 3,6 V 650 mAh
8	Li-iyon	31,471	Nokia BLC-3 3,6 V
9	Li-polimer	24,281	Siemens 3,6 V 540 mAh
10	Li-polimer	22,485	Ericsson BUS-10 3,6 V 500 mAh

4.2.2 Li-iyon Pilleri

Çalışmada, günümüzde cep telefonlarında en yaygın olarak kullanılan Li-iyon pilleri (Nokia BLB-2 3,6 V) seçilmiş, bu pillerin belirli sürelerde belirli asidik şartlara tabi tutulmaları sonucunda çözelti fazına verebilecekleri metal iyon miktarları bulunmuştur. Parçalama işlemi sırasında, aynı tür oldukları sanılan pillerin içeriklerinin birebir aynı olmadığı tespit edilmiştir. Yapılan literatür araştırmasında bu farkın pillerin üretildikleri ülkelerin farklı olmasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. (Pillerin üretildiği ülkeler; Çek Cumhuriyeti, Çin, Japonya ve Macaristan'dır.)

4.3 Pillerin Parçalanması

Çalışmada kullanılan piller, atık cep telefonu pillerini bir süre ellerinde biriktirdikten sonra çöpe atan cep telefonu satan firmalardan toplanmıştır. Atık pillerin parçalanması aşamasında; bu pillerin hala belli bir elektrik yüküne sahip olabilecekleri, hatta patlama risklerinin bulunabileceği ve başlangıçta içlerinde bulunan tüm maddelerin tam olarak bilinmemesi nedeniyle parçalama sırasında bu maddelerin havayla temas ettikleri anda yeni bir takım gazların oluşabileceği dikkate alınarak işlem yapılmıştır.

Atık piller parçalanmaya başlanmadan önce bir kablo yardımıyla kısa devre yaptırılarak pilin tamamen boş olup olmadığı kontrol edilmiştir. Yapılan kontrollerde bazı atık pillerin hala bir miktar şarjlı olduğu gözlenmiş ve kısa devre yaptırılmak suretiyle deşarj olmaları sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra pilin dış plastik kısımları çıkartılmıştır.

Pillerin parçalanmasında muhtelif aletler kullanılarak önce elektronik devre ve metal çubuklar pili saran metal gövdeden ayrılmıştır. Daha sonra üst kısımdaki (+) kutba bağlı olan metal plaka çıkartılmış ve sızdırmaz conta görevini üstlenen plastik kısım sistemden ayrılmıştır. Bu işlemler sonrasında; içinde yassı bir rulo halinde sarılmış, plastik folyo yardımıyla birbirinden ayrılan anot, katot, toz karbon ve elektrolitin bulunduğu bir kap görevini de gören metal levha (negatif terminal) parçalanmıştır. Sonuçta iç kısımdaki yassı rulo sistemden ayrılmış ve açılmıştır. Rulonun tamamı açıldığında, pilin dış yüzeyindeki metal kısmın, rulonun en içinde yer alan bakır levhalar yardımıyla, anot ve katotla bağlantısının sağlandığı görülmüştür.

Deneyler için ön hazırlık aşamalarının tamamlanması, parçalanan her atık pilin hassas terazide tek tek tartılarak ağırlıklarının tespit edilmesi işlemiyle son bulmuştur.

4.4 Materyal ve Metot

Analiz Yöntemi: Metal analizleri için "Standard Methods For The Examination of Water And Wastewater" isimli kaynak kitapta yer alan standart analiz yöntemleri kullanılmıştır [23].

Deneylerde kullanılan cihazlar:

- **Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi:** Alevli yöntem kullanılmış olup hassasiyet limiti 0.01 mg/l'dir. (Çevre Mühendisliği Laboratuvarı: Unicam Solar 929 AAS ve Anorganik Kimya Laboratuvarı: Analytikjena Vario 6)
- **Hassas Terazi:** Avery Berkel Model CB053-10ABAAGA 500 g x 0,001 g
- **pH Metre:** Orion Model 520 A
- **Manyetik Karıştırıcı:** AGE Velp Scientifica
- **Süzme Seti:** Sartorius Çelik Süzme Seti

Deneylerde kullanılan kimyasallar:

- **Nitrik Asit (HNO₃):** % 65 saflıkta Merck, 1 L = 1,39 kg
- **Sodyum Hidroksit (NaOH):** Merck
- **Asetik Asit (CH₃COOH):** % 100 saflıkta Merck, 1 L = 1,05 kg

4.5 Deneysel Program ve Sonuçlar

4.5.1 NiMH ve Li Pilleriyle Yapılan Deneyler

4.5.1.1 NiMH ve Li Pilleri Çözme Deneyleri

Çalışmanın bu bölümünde, seçilen piller parçalama ve tartım işlemlerinden sonra aynı asidik şartlarda ve aynı sürede çözünme işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler, her bir pilin, 600 ml'lik beherlerde, 250 ml 1 N 'Nitrik Asit' (HNO₃) çözeltisi içine konularak başlatılmıştır.

21 günlük bekletme süresi sonunda çözeltiler, süzme işlemi uygulanarak farklı beherlere aktarılmış ve bu beherlerden numune alınarak % 10'luk seyreltik çözeltileri hazırlanmıştır. Yani her numuneden 10 ml alınarak çift distile su ile 100 ml'ye tamamlanmış daha sonra oluşturulan birinci seyreltiden de 10 ml numune alınarak yine % 10'luk ikinci bir seyrelti hazırlanmıştır. Ancak numunelerin alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) tarafından okunabilmesi için seyreltme işleminin bir kez daha tekrarlanması gerekmiştir. Ölçüme uygun hale getirilen bu numunelerde Li, Co, Ni, Cu, Fe, Zn, Pb, Cr ve Cd metalleri ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar EK-1A'da verilmiştir.

4.5.1.2 NiMH ve Li Pilleri_Çöktürme Deneyleri

Çalışmanın bu safhasında, yukarıda elde edilen çözeltilerde, 0.5 N NaOH çözeltisi kullanılarak, metallerin hidroksitler şeklinde çöktürülmesi deneyleri yapılmıştır. Çöktürme deneyleri pH 6, 7 ve 8'de yapılmış, çöktürme işleminden sonra çözelti süzülerek çamur fazı ayrılmış, filtratta metal ölçümleri AAS'de yapılmıştır. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi 5. bölümde verilmiştir.

pH değerlerinin seçiminde metallerin farklı pH'larda farklı oranlarda çöktüğü göz önünde bulundurulmuştur. pH ayarları yapılan numuneler 2 gün süreyle bekletilerek oluşan metal hidroksitlerin iyice çökmesi sağlanmıştır. Bu işlem süzmenin kolaylaştırılması için gereklidir. Filtrasyon sonrasında metal hidroksitler sistemden uzaklaştırılmış olur. Böylelikle elde edilen berrak üst faz ölçüm için hazırlanabilecektir. Atomik absorpsiyonda ppm düzeyinde okuma yapıldığından her numunenin 3 pH değeri için de tekrar 2 kez % 10 oranında seyreltme yapılması gerekmiştir. Bu deneylerde elde edilen ölçüm sonuçları yine EK-B.1 kısmında yer almaktadır.

4.5.2 Li-iyon Pilleriyle Yapılan Deneyler

4.5.2.1 Li-iyon Pilleri_Çözme Deneyleri

Çalışmanın bu bölümünde, Li-iyon pilleri farklı asidik şartlarda ve farklı sürede çözünme işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler, her bir pilin, 600 ml'lik beherlerde, 1 N, 2 N, 4 N ve 10 N'lik 500 ml 'Nitrik Asit' (HNO_3) çözeltisi içine konularak başlatılmış, farklı bekletme süreleri sonunda her bir beher içinde bulunan çözelti fazı adi filtre kağıdında süzülerek, ölçümler için gerekli çözeltiler elde edilmiştir. Bu

deney grubunda nitrik asidin yanı sıra, çözündürme işleminde zayıf asit olarak 1 N'lik 'Asetik Asit' (CH_3COOH) çözeltisi de kullanılmıştır. Bu şekilde, kuvvetli asit içinde çözündürmeyle, zayıf asit içinde çözündürme işlemleri arasındaki fark görülmeye çalışılmış, aynı zamanda, asetik asit ile doğal şartların karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Süzülerek elde edilen her bir çözeltide Ni, Co ve Li metalleri alevli atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazında ölçülmüştür. Elde edilen sonuçlar EK-A.2'de verilmiştir.

Bu grupta incelenen lityum iyon pillerin 500 ml'lik asit çözeltilerinde çözünmesi sırasında çeşitli aralıklarla numune alınmıştır. Numuneler 3. gün, 6. gün, 10. gün, 17. gün ve son olarak da 24. gün olmak üzere 5 farklı periyotta alınmıştır. Her periyotta üst fazdan 10'ar ml numune alınmış ve 100 ml'ye tamamlanmak suretiyle gerekli seyreltme işlemleri bir önceki grupta (10'lu grup) olduğu gibi tekrarlanmıştır.

NiMH ve Li pilleri kullanılarak yapılan ölçümlerde, incelenen üç çeşit cep telefonu pilinde de Cr ve Cd metallerinin bulunmadığı görülmüştür. Ayrıca Li, Co ve Ni dışındaki metallerin konsantrasyonları düşük bulundukları için, sadece Li-iyon pilleri kullanılarak yapılan deneylerde dikkate alınmamışlardır.

4.5.2.2 Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri

Çalışmanın bu safhasında, yukarıda elde edilen çözeltilerde, 0.5 N NaOH çözeltisi kullanılarak, metallerin hidroksitler şeklinde çöktürülmesi deneyleri yapılmıştır. Çöktürme deneyleri pH 6, 7 ve 8'de yapılmış, çöktürme işleminden sonra çözelti süzülerek çamur fazı ayrılmış, filtratta metal ölçümleri AAS'de yapılmıştır. Elde edilen sonuçların değerlendirilmesi aşağıdaki kısımlarda verilmiştir.

Bu aşamada pillerin birinci seyreltik asit çözeltilerinden, 3 ayrı pH ayarını da yapabilmek için 3 farklı behere her bir numuneden 20'şer ml alınarak çözelti 200 ml'ye tamamlanmış ve sonuçta % 10'luk bir seyrelme oranı elde edilmiştir.

Bu numunelerde de pH 6, 7 ve 8'e ayarlanırken ilk grupta olduğu gibi 0,5 N NaOH kullanılmıştır. Her numune filtrasyon işleminden geçirildikten sonra alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresinde ölçümlerin yapılabilmesi için son bir seyreltme daha gerekli olmuştur. Bu ölçüm sonuçlarından elde edilen Co, Li ve Ni metallerine ait veriler, tablo ve grafikler halinde EK-B.2 kısmında yer almıştır.

5 SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

5.1 NiMH ve Li Pilleri Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.1.1 NiMH ve Li Pilleri Çözme Deneyi Sonuçları

NiMH, Li-iyon ve Li-polimer pillerinin 1 N HNO₃ çözeltisi içinde 21 günlük bekletilmesi sonucu elde edilen mg/l birimindeki iyon konsantrasyon değerleri, Tablo 4.1’de verilen değerler kullanılarak her bir pil için g/kg-pil birimine çevrilmiş ve yine EK-A.1’da verilmiştir. Bu sayede, ileride yapılacak hesaplamalarda hacimsel veya kütsel bazda konsantrasyon birimlerinden gerekli olanın kullanılabilmesi amaçlanmıştır.

NiMH pillerinde Ni konsantrasyonlarının 6-8,2 g/l arasında olduğu, buna karşılık aynı pillerde Li konsantrasyonlarının 0,05-0,28 g/l arasında değiştiği, oysa Li pillerinde Ni konsantrasyonları 0,045-0,38 g/l arasında değişirken, Li konsantrasyonlarının 1,5-2,5 g/l arasında değiştiği bulunmuştur. Bir başka ifadeyle, 1 kg NiMH pilinden 29-44 gram arasında Ni çözünürken, 0.32-1.37 gram Li çözünmekte, 1 kg Li pilinden ise 0,25-3,5 gram arasında Ni çözünürken, 10-22,5 gram Li çözünmektedir.

Çözünen metallerden Co değerlerinin de çok açık bir şekilde NiMH pillerinde minimum (ortalama 1,7 g/l, aralık 1,5-1,9 g/l), Li pillerinde ise (1 numune hariç) maksimum (ortalama 12,5 g/l, aralık 11,5-13,5 g/l) miktarlarda olduğu tespit edilmiştir. Diğer iyonların (Cu, Fe, Zn ve Pb) çözünen miktarlarında ise bir homojenlik olmadığı görülmüş, pil türlerinden bağımsız olarak farklı konsantrasyonlarda çözünen miktarlar elde edilmiştir.

Pillerden çözünen metal iyonlarından Ni, Li ve Co değerleri Tablo 5.1’de toplu halde verilmiştir.

Tablo 5.1: Li ve NiMH Pillerinin Çözünen Li, Co ve Ni İyon Konsantrasyonları Açısından Karşılaştırılması

PİL TÜRÜ	ÖLÇÜLEN METAL İYONU KONSANTRASYONU					
	Li Kons. (g/l)	Ni Kons. (g/l)	Co Kons. (g/l)	Li Miktarı (%)	Ni Miktarı (%)	Co Miktarı (%)
NiMH	0,05-0,28	6-8,2	1,5-1,9	0,03-0,14	2,9-4,4	0,7-1,1
Li Pili	1,5-2,5	0,045-0,38	11,5-13,5	1-2,25	0,025-0,35	10,4-15,7

Keza, 21 günlük çözme süresi sonunda, her bir çözelti kabında ölçülen pH değerlerinin aynı olmadığı Tablo 5.2’de görülmektedir.

Tablo 5.2: 21 Günlük Çözünme Süresi Sonunda Ölçülen pH Değerleri

NUMUNE NO	PİL TÜRÜ	pH DEĞERİ
1	NiMH	4,09
2	NiMH	1,6
3	NiMH	1,55
4	Li-iyon	1,83
5	Li-iyon	4,12
6	Li-iyon	2,62
7	Li-iyon	1,38
8	Li-iyon	1,86
9	Li-polimer	3,05
10	Li-polimer	3,07

Bu farklılıklara rağmen, bu aşamada elde edilen değerlerden hareketle, belirli miktardaki piller bir arada bulunduklarında, ağırlık miktarları dikkate alınarak, çözünebilecek toplam metal iyonları hakkında genel bir değerlendirme yapılabilir. Burada, 21 günlük çözme süresinin yeterliliği tartışma konusu olabilir. Ancak bu süre, bu çalışmanın ticari veya endüstriyel uygulamalarda kullanılması hali göz önüne alınarak seçilmiştir. Bu süre içinde, iyonik formdaki metallerin büyük oranda çözelti fazına geçtikleri yapılan deneylerde görülmüştür.

Bu çalışmada incelenen cep telefonu pillerinin içerdikleri metal iyonlarının çöktürülerek ortamdan ne kadarının uzaklaştırılabileceğine ilişkin hesaplamalar ilerideki bölümlerde verilmiştir.

Bu çalışmada elde edilen çözeltilerin içindeki metallerin çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılması ile ilgili deneysel çalışma sonuçları ise aşağıda değerlendirilmiştir.

Bu çalışmada, deneyle bulunan metal iyon miktarlarının, literatürde her bir pil için verilmiş bileşenler listesindeki değerlerle karşılaştırılması amaçlanmış, ancak bu konuda sağlıklı verilere ulaşılamamıştır. Literatür verilerine göre Li-iyon pillerdeki Co oranı % 5-15 arasında, Li oranı ise % 2-7 arasında değişmektedir [17]. Deneysel olarak bulunan verilerden, ağırlık bazında, Li pillerinde çözünen Li miktarının % 2, Co miktarının ise % 13 mertebelerinde olduğu bulunmuştur. Burdan da görüldüğü gibi elde edilen Li değerleri alt sınır değerde kalırken, Co için elde edilen değerler üst sınıra daha yakın olup aralık içinde yer almaktadır. Li-iyon pillerin bileşiminde ağırlıkça % 27,5 LiCoO₂, % 24,5 çelik, % 16 karbon, % 14,5 Cu/Al, % 14 polimer ve % 3,5 elektrolit bulunmaktadır [17]. Fakat NiMH ve Li-polimer piller için pil bileşenlerinin ağırlık dağılımına ulaşmak mümkün olmamıştır. Bunun da, ticari kaygılardan dolayı üretici firmaların bütün bilgileri kamuya açık hale getirmek istemeyişinden ileri geldiği düşünülmektedir. Zaten bu çalışmanın da hedefi, pillerin bileşenlerini ortaya koymaktan daha çok, parçalandıklarında çözelti fazına geçebilecek serbest haldeki metal miktarlarının bulunmasıdır. Asitle çözme esnasında da pillerin metal aksamlarından bazı iyonların çözelti fazına geçmesi söz konusu olmakla birlikte, asıl hedef, pillerin gücünü sağlayan Ni, Co ve Li gibi iyonların miktarlarının bulunmasıdır.

5.1.2 NiMH ve Li Pilleri Çöktürme Deneyi Sonuçları

Çözme deneyleri sonucunda elde edilen çözeltilerde bulunan metal iyonları için pH 6, 7 ve 8’de çöktürme deneyleri yapılmıştır. Deneylerde elde edilen verim sonuçları her bir iyon için ayrı ayrı olmak üzere aşağıdaki tabloda verilmiştir. Tablo 5.3’ten, başlangıç konsantrasyonuna bağlı olmaksızın pH 6’da elde edilen giderme verimlerinin düşük olduğu, örneğin Nikel için pH 6’da elde edilen verimlerin pil türünden bağımsız olarak % 3-27 arasında değiştiği, oysa pH 8’de giderme verimlerinin % 85-90 arasında değiştiği görülmüştür.

Nikel iyonu için pH 8 de yüksek giderme verimleri elde edilmiş olmasına rağmen, Li-iyonu için tüm pil türleri ve pH 6-8 aralığında, giderme veriminin % 3-13 arasında değişmesiyle oldukça düşük kaldığı, Li-iyonlarının başlangıç konsantrasyonlarının da verimler üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Bu da, Li-iyonunun hidroksit çöktürmesi ile çözeltiden ayrılmasının uygun bir yöntem olmadığını göstermiştir. Literatürde de LiOH için bir K_ç değeri verilmemiştir. Li-iyonlarının ortamdan, karbonatları şeklinde çöktürülerek ayrılmasının en uygun yöntem olduğu, yapılan literatür çalışmaları neticesinde anlaşılmıştır.

Kobalt iyonlarının çöktürülmesinde, başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olmaksızın verim değerlerinin pH 6'da % 11-42, pH 7'de % 28-61, pH 8'de % 81-95 arasında değiştiği bulunmuştur.

Kurşun iyonlarının çöktürülmesinde, başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olmaksızın verim değerlerinin pH 6'da % 4-15, pH 7'de % 17-33, pH 8'de % 59-71 arasında değiştiği bulunmuştur.

Çinko iyonlarının çöktürülmesinde, başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olmaksızın verim değerlerinin pH 6'da % 13-37, pH 7'de % 29-67, pH 8'de % 62-94 arasında değiştiği bulunmuştur.

Bakır iyonlarının çöktürülmesinde, başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olmaksızın verim değerlerinin pH 6'da % 4-36, pH 7'de % 71-92, pH 8'de % 82-100 arasında değiştiği bulunmuştur.

Demir iyonlarının çöktürülmesinde, başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olmaksızın verim değerlerinin pH 6'da % 9-80, pH 7'de % 64-92, pH 8'de % 64-98 arasında değiştiği bulunmuştur. Demir iyonlarının 670 ve 7,8 mg/l olduğu değerlerde maksimum çökeltme veriminin elde edilmiş olması, çalışmada deneysel hata olduğu şeklinde de yorumlanabilir. Ancak benzer tezatlık 385 ve 480 mg/l konsantrasyonları için de görüldüğünden, deney hatasından daha çok, çalışılan çözeltilerin çok farklı miktar ve türlerde kimyasal madde içeriyor olmasından ileri geldiği şeklinde yorumlanabilir. Çalışma sentetik örneklerle yapılmadığı için çıkan sonuçların genel değerlendirilmesinde, aralık değerlerin fazla olduğu düşük pH'lar yerine, aralık değerlerin daha yakın olduğu pH 8 verimlerinin dikkate alınması gerektiği söylenebilir.

Tablo 5.3: Çöktürme Verimlerinin Çözünen İyon Miktarı ve pH'lara Göre Değişimi

	Nikel	Giderme Verimleri (%)		
Pil Türü	mg/l	pH 6	pH 7	pH 8
NiMH	6142	4	29	89
NiMH	6487	11	30	86
NiMH	8175	5	26	87
Li-iyon	387	5	35	90
Li-iyon	96	17	46	86
Li-iyon	80	3	32	85
Li-iyon	45	9	37	87
Li-iyon	86	27	49	86
Li-polimer	110	3	20	88
Li-polimer	167	8	46	87

	Lityum	Giderme Verimleri (%)		
Pil Türü	mg/l	pH 6	pH 7	pH 8
NiMH	285	6	9	9
NiMH	54	3	5	7
NiMH	155	5	10	12
Li-iyon	2114	3	7	11
Li-iyon	1843	3	5	9
Li-iyon	1952	6	8	9
Li-iyon	1735	5	10	13
Li-iyon	2466	6	8	12
Li-polimer	1708	5	7	12
Li-polimer	1518	5	7	10

	Kobalt	Giderme Verimleri (%)		
Pil Türü	mg/l	pH 6	pH 7	pH 8
NiMH	1469	41	43	88
NiMH	1850	27	28	82
NiMH	1896	24	28	83
Li-iyon	11660	26	61	95
Li-iyon	12800	18	38	81
Li-iyon	13530	32	49	86
Li-iyon	4570	11	37	82
Li-iyon	13120	42	55	88
Li-polimer	12850	28	52	86
Li-polimer	11560	32	51	85

	Kurşun	Giderme Verimleri (%)		
Pil Türü	mg/l	pH 6	pH 7	pH 8
NiMH	13	12	33	61
NiMH	18	6	21	61
NiMH	8	11	25	71
Li-iyon	227	11	27	65
Li-iyon	38	9	20	60
Li-iyon	32	15	26	68
Li-iyon	17	4	17	59
Li-iyon	199	7	16	59
Li-polimer	15	7	25	57
Li-polimer	13,4	6	20	63

	Çinko	Giderme Verimleri (%)		
Pil Türü	mg/l	pH 6	pH 7	pH 8
NiMH	121	13	29	62
NiMH	61	21	50	90
NiMH	192	37	42	94
Li-iyon	20	15	60	94
Li-iyon	1,5	16	53	73
Li-iyon	1,7	22	44	80
Li-iyon	1,3	15	33	89
Li-iyon	18	22	64	87
Li-polimer	2,5	16	51	77
Li-polimer	10,2	16	67	88

	Demir	Giderme Verimleri (%)		
Pil Türü	mg/l	pH 6	pH 7	pH 8
NiMH	7,4	17	89	90
NiMH	385	16	92	98
NiMH	480	42	80	82
Li-iyon	19	52	86	95
Li-iyon	7,5	20	69	79
Li-iyon	3,6	9	56	64
Li-iyon	670	80	87	93
Li-iyon	7,8	80	87	93
Li-polimer	3,6	12	64	86
Li-polimer	5,5	35	69	79

Tablo 5.3: Çöktürme Verimlerinin Çözünen İyon Miktarı ve pH'lara Göre Değişimi (Devam)

	Bakır	Giderme Verimleri (%)		
Pil Türü	mg/l	pH 6	pH 7	pH 8
NiMH	2,8	21	84	90
NiMH	4	36	78	94
NiMH	8,9	15	71	82
Li-iyon	110	23	80	96
Li-iyon	12	23	81	96
Li-iyon	349	17	77	97
Li-iyon	14	27	78	91
Li-iyon	125	13	87	96
Li-polimer	8	16	92	100
Li-polimer	4,2	4	86	100

Deneysel olarak çözeltide iyon halinde bulunan ağır metallerin, pH 8'de her bir iyonun hidroksitleri halinde çöktükleri kabul edilerek denge halinde ortamda bulunabilecek miktarlarla kıyaslanabilmesi amacıyla, her bir $\text{Me}(\text{OH})_2$ 'in K_ç değerinden hareketle iyon konsantrasyonları hesaplanmış ve Tablo 5.4'de verilmiştir. Tabloda verilen değerlere göre, Ni ve Co için deneysel olarak bulunan değerin, teorik olarak bulunan değerlerden daha fazla olduğu, diğer iyonlar için ise deneysel olarak bulunan değerlerin teorik değerlerden daha düşük olduğu bulunmuştur. Ancak teorik hesaplamada ortamda sadece tekil bir iyonun bulunduğu kabulüne göre hareket edilerek bir sonuç bulunduğu, oysa çözeltide çok sayıda metal iyonu bulunduğu, ayrıca çözeltinin iyonik yapısının çok farklı davranışlar gösterebileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

Tablo 5.4: Deneysel ve Teorik İyon Konsantrasyonlarının Karşılaştırılması

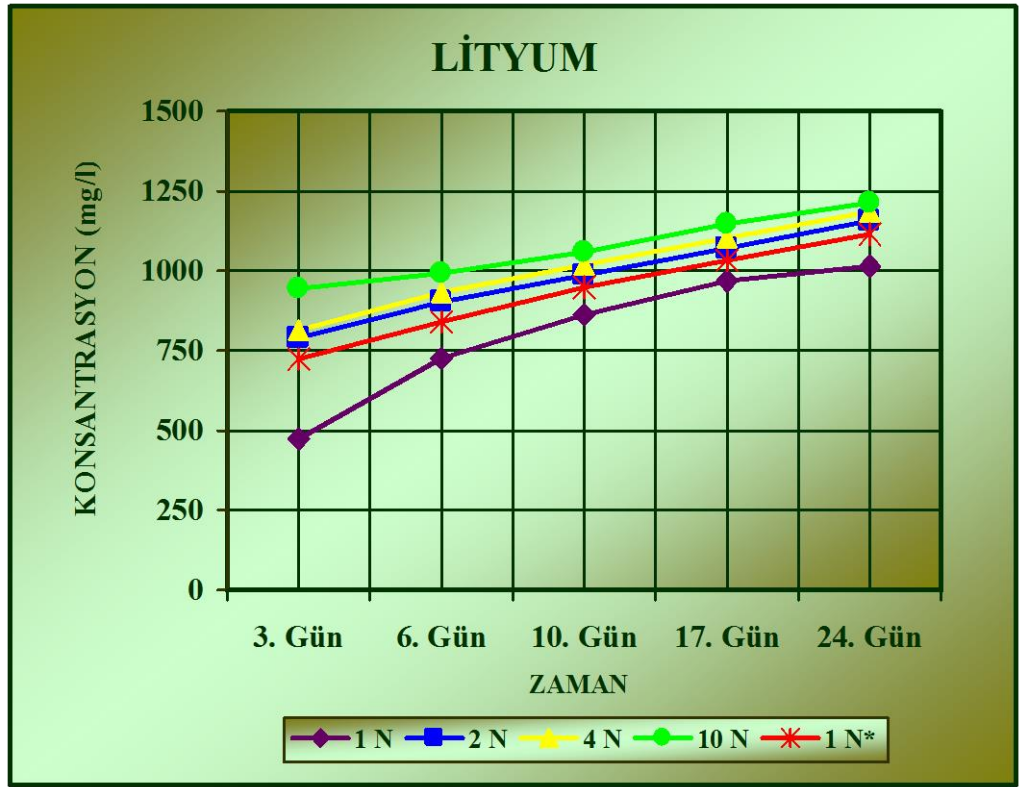
Bileşik	K _ç Değeri [24]	pH 8'de Teorik İyon Konsantrasyonu (mg/l)	pH 8'de Deneysel Olarak Bulunan Ortalama İyon Konsantrasyonu (mg/l)		Fark
			NiMH Pili	Li Pilleri	
Ni(OH) ₂	$6,3 \times 10^{-18}$	0,37	883	17	-
Co(OH) ₂	$6,3 \times 10^{-16}$	37,17	280	1535	-
Cu(OH) ₂	2×10^{-16}	12,8	2,4		+
Fe(OH) ₂	6×10^{-15}	336	15		+
Zn(OH) ₂	3×10^{-16}	19,5	7		+

Yukarıda açıklanan çöktürme verimlerinde görülen farklılıkların etkisi, başlangıç konsantrasyonlarına bağlı olarak her bir iyon için çizilen C_o -Verim eğrilerindeki korelasyon katsayılarının düşük olmasında da kendini göstermiştir. Nikel bazlı pillerde görülen Ni iyonu miktarları ile Li bazlı pillerde görülen Li-iyonu farklılıkları da dikkate alınarak, önce her bir pil türü kendi arasında, daha sonra da toplu halde C_o -Verim grafikleri çizilmiştir. Diğer iyonlar için, pil türünden bağımsız miktarlarda çözünme olduğu için, elde edilen verilerin tamamı bir arada değerlendirilerek grafikler çizilmiştir. Her bir iyon için hazırlanan C_o -Verim grafikleri Ek-B.2’de verilmiştir.

5.2 Li-iyon Pilleri Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.2.1 Li-iyon Pilleri Çözme Deneyi Sonuçları

Tek tür olarak seçilen Li-iyon pilleri (Nokia BLB-2 3,6 V) her biri 500 ml olmak üzere 1 N, 2 N, 4 N ve 10 N HNO_3 çözeltisi içinde çözme işlemine tabi tutulmuştur. Her çözeltiden 5 farklı zamanda (3. 6. 10. 17. ve 24. günlerde) numune alınarak, çözünmenin zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Aynı deneyler, çözücünün 1 N CH_3COOH (asetik asit) olarak seçildiği 1 adet numunede de tekrarlanmıştır. Bu şekilde, pillerin çözünmesinde zayıf asidin de etkisi görülmeye çalışılmıştır. Diğer iyonların miktarı düşük olduğu ve Li-iyon pilleri ile çalışıldığı için, önceki deneylerden farklı olarak bu deneylerde sadece Li, Co ve Ni iyonları değerlendirmeye alınmıştır. Çözelti fazına geçen iyon konsantrasyonları ile çözeltilerin asit konsantrasyonları ve zamana bağlı değişimleri Şekil 5.1’de gösterilmiştir.

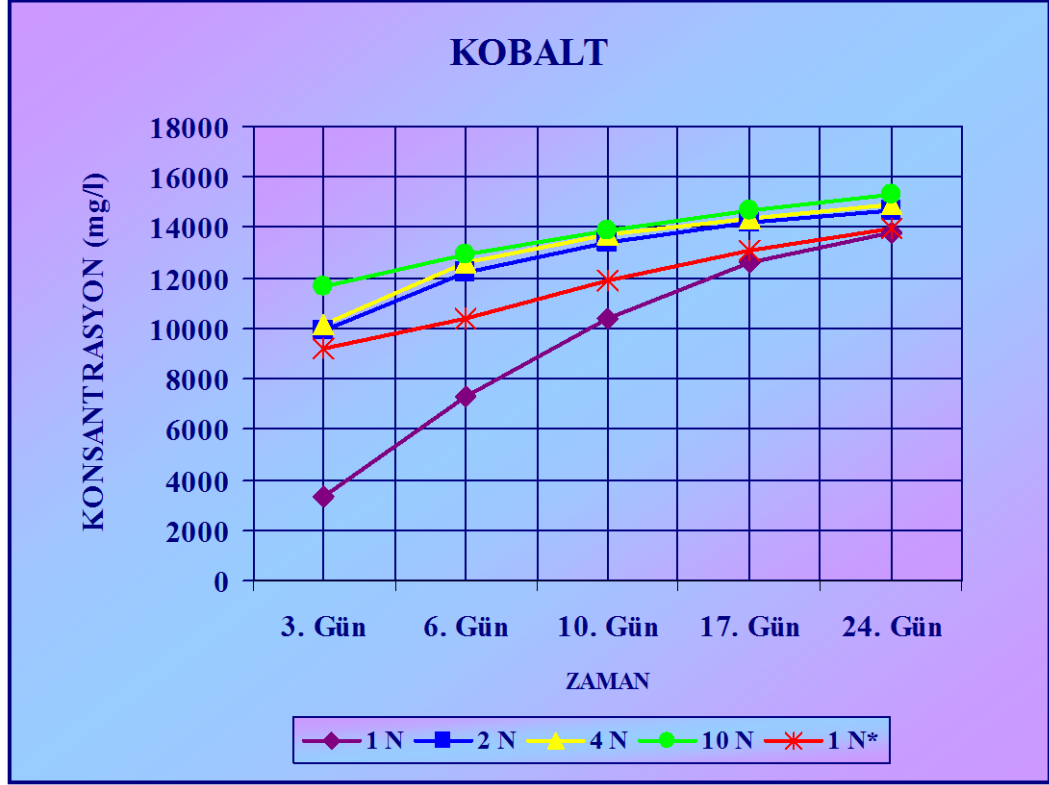


Şekil 5.1: Li-iyon Pilde Çözünen Li İyonu Konsantrasyonun Farklı Asidik Ortam ve Bekletme Sürelerine Göre Değişimi

Lityum için çizilen asit konsantrasyonu-zaman grafiğinden, 1 N HNO₃ ilave edilmiş örnekte başlangıçta çözünmenin az olduğu, ancak zamanla arttığı, buna rağmen, 24 günlük sürenin sonunda yine de, çözünen miktarın 10 N'lik çözeltide bulunan konsantrasyona ulaşmadığı görülmüştür. Oysa, asetik asit çözeltisinde çözünen lityum miktarının 1 N HNO₃'teki çözünmeden daha iyi sonuç verdiği görülmektedir. 10 N HNO₃ çözeltisindeki çözünmenin, başlangıçtaki çözünmeye nazaran hızlı olmadığı, 3 günlük sürenin sonunda 944 mg/l olan değer 24. gün sonunda 1214 mg/l seviyesine çıkmasından anlaşılmıştır. NiMH ve Li pilleriyle yapılan deneylerde, 1 N HNO₃ çözeltisinde 21 günlük bekletme süresi sonunda bulunan lityum değerleri bu çalışmada bulunan değerlerin yaklaşık 2 katıdır. Burada, tüm piller Li-iyon olmasına rağmen, içerdikleri kimyasalların farklılığından dolayı çözünen miktarların farklı olduğu söylenebilir.

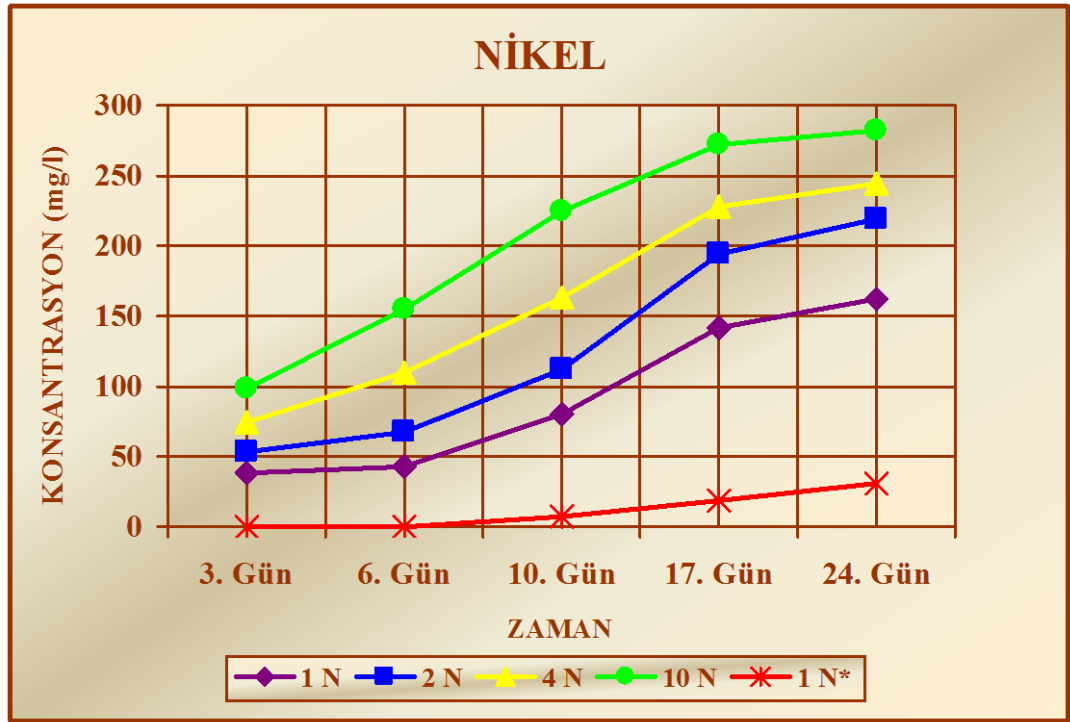
Şekil 5.2'de kobalt için çizilen asit konsantrasyonu-zaman grafiğinden, 1 N HNO₃ ilave edilmiş örnekte başlangıçta çözünmenin az olduğu, ancak zamanla arttığı ve 24 günlük sürenin sonunda yine de, çözünen miktarın 10 N'lik çözeltide bulunan konsantrasyona ulaşmadığı görülmüştür. Burada dikkat çekici olan husus, 3 günlük çözünme süresi içinde asetik asit çözeltisinde çözünen kobalt miktarının 1 N

haricindeki derişimlere yakın olması ve ayrıca maksimum çözünmenin olduğu 10 N HNO_3 çözeltisindeki çözünmenin, 17. gün ile 24. gün arasında fazla bir farkın olmayışıdır. Ayrıca, NiMH ve Li pilleriyle yapılan deneylerde 1 N HNO_3 çözeltisindeki 21 günlük bekletmede bulunan kobalt değerleri ile bu çalışmada aynı sürelerde bulunan değerler de benzerlik göstermektedir.



Şekil 5.2: Li-iyon Pilde Çözünen Co İyonu Konsantrasyonun Farklı Asidik Ortam ve Bekletme Sürelerine Göre Değişimi

Şekil 5.3'te nikel için çizilen asit konsantrasyonu-zaman grafiğinden, tüm pH'lar için eğrilerin farklı özellik gösterdiği, 1 N Asetik Asit grafiği hariç diğerlerinin birbirine paralel olduğu, bu yönleriyle de, sürenin arttırılmış olmasını Ni çözünmesi üzerinde fazla bir farklılığa yol açmadığı sonucuna varılmaktadır. Ancak, maksimum çözünürlüğün 10 N HNO_3 çözeltisinde olduğu görülmektedir. Ayrıca, NiMH ve Li pilleriyle yapılan deneylerde 1 N HNO_3 çözeltisindeki 21 günlük bekletmede bulunan nikel değerleri ile bu çalışmada aynı sürelerde bulunan değerler de benzerlik göstermektedir.

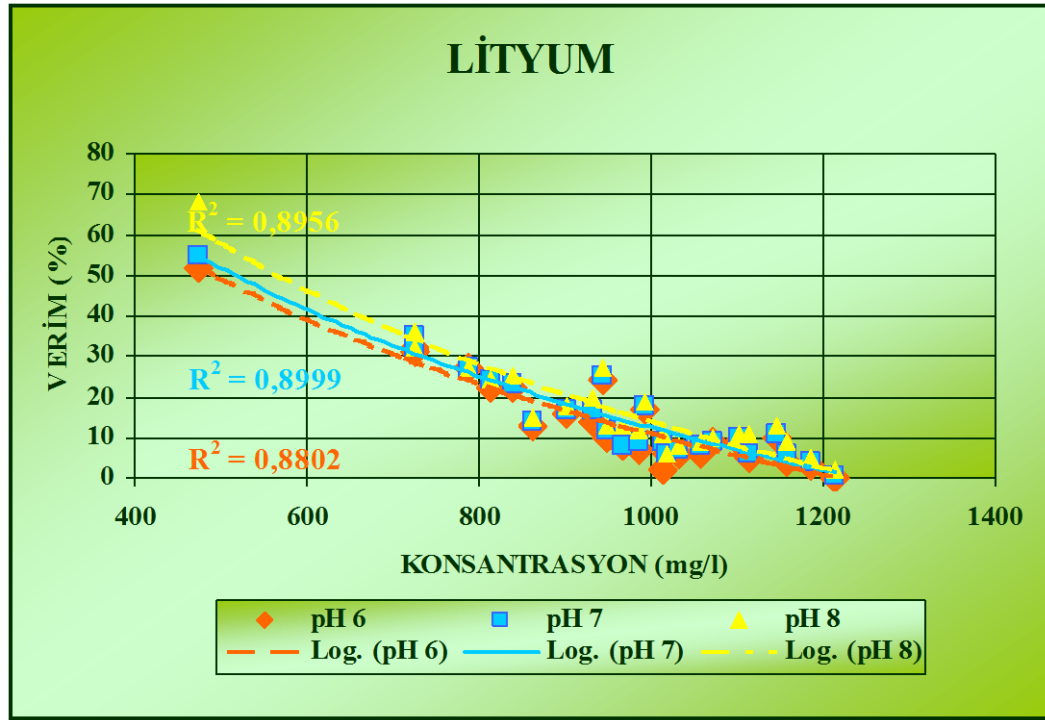


Şekil 5.3: Li-iyon Piliinde Çözünen Ni İyonu Konsantrasyonunun Farklı Asidik Ortam ve Bekletme Sürelerine Göre Değişimi

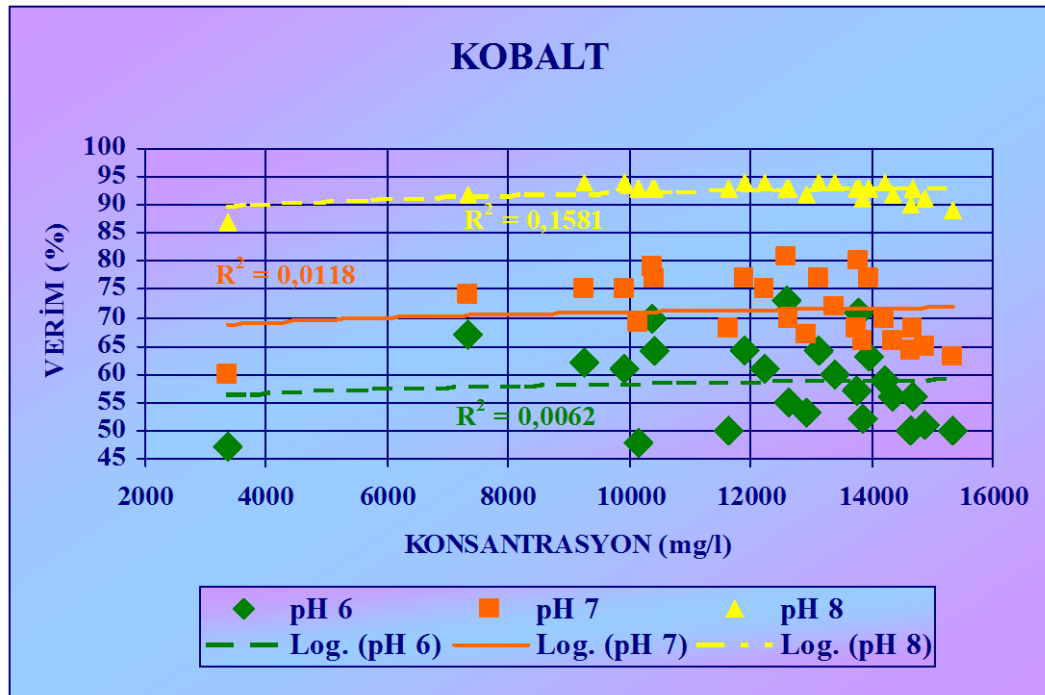
5.2.2 Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyi Sonuçları

Farklı pH şartlarında farklı çözünme sürelerinde elde edilen, buna göre de başlangıç konsantrasyonları farklı olan numunelerin pH 6, 7 ve 8’de yapılan hidroksit çöktürmesi deneylerinde elde edilen sonuçların tümü birlikte değerlendirilerek Li, Co ve Ni iyonları için ayrı ayrı olmak üzere grafikler çizilmiş ve sırasıyla Şekil 5.4, Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilmiştir.

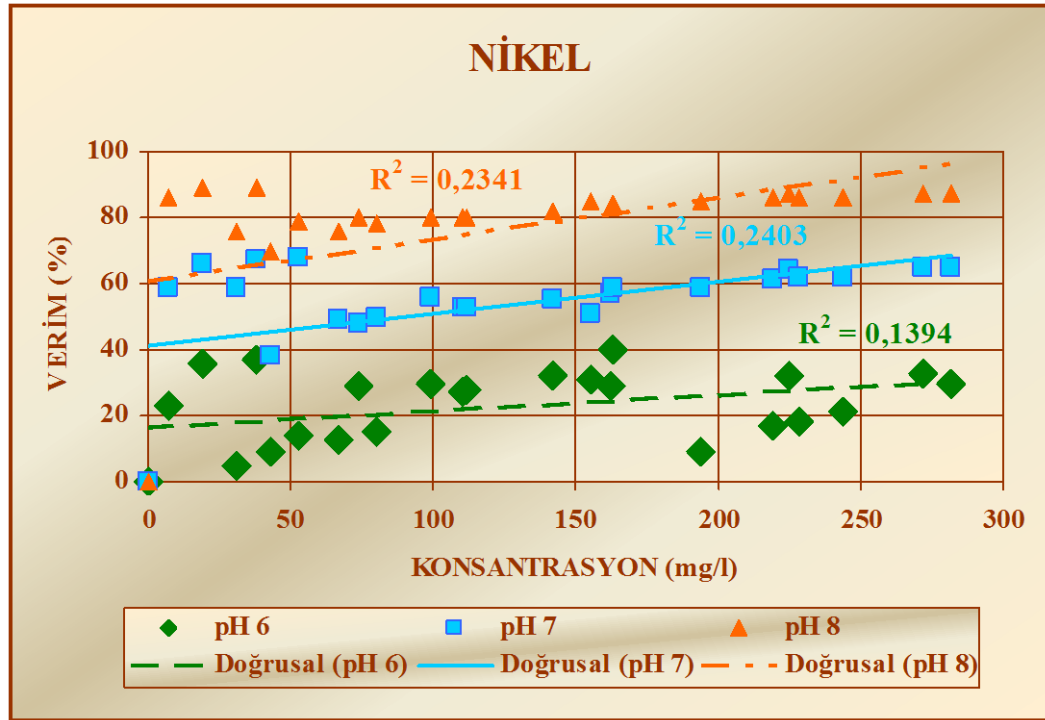
Her bir iyon için çizilen pH-C₀-Verim eğrileri üzerinde, veriler arasındaki korelasyon değerleri de gösterilmiştir. Lityum deneylerinde elde edilen eğrilerin korelasyon değerlerinin yüksekliği, değişkenler arasındaki ilişkinin kuvvetli olduğunu göstermiştir. Ancak, Nikel ve Kobalt için çizilen eğrilerde korelasyon değerlerinin yüksek olmadığı, sonuçların çok dağınık bir seyir izlediği görülmüştür. Nikel konsantrasyonlarının başlangıç değerlerinin düşük olmasının da, giderme verimlerinin dağılımına etkisi olduğu söylenebilir. Buna rağmen, giderme verimlerinin her bir pH için belirli aralıklar arasında değiştiği görülmüştür.



Şekil 5.4: Lityum için pH-C₀-Verim Eğrileri



Şekil 5.5: Kobalt için pH-C₀-Verim Eğrileri



Şekil 5.6: Nikel için pH-C₀-Verim Eğrileri

Li-iyonlarının çöktürme deneylerinde, başlangıç konsantrasyonları 474-1214 mg/l arasında değiştiği, giderme verimlerinin ise istisnalar hariç olmak üzere pH 6'da 2-32, pH 7'de 4-35, pH 8'de 5-36 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu veriler, lityumun hidroksitleri şeklinde çöktürülmesinin, etkili bir yöntem olmadığını göstermiştir.

Co iyonlarının çöktürme deneylerinde, başlangıç konsantrasyonları 3366-15330 mg/l arasında değiştiği, giderme verimlerinin ise istisnalar hariç olmak üzere pH 6'da 47-73, pH 7'de 60-81, pH 8'de 87-94 arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu deneylerde, kobaltın başlangıç konsantrasyonunun minimum ve maksimum aralığında olmak üzere pH 8'de verimin % 87-94 arasında değişmesi, alkali şartlarda kobaltın hidroksitleri şeklinde ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılabilecek en etkili yöntem olduğunu göstermiştir.

Ni iyonlarının çöktürme deneylerinde, başlangıç konsantrasyonları 7-282 mg/l arasında değiştiği, giderme verimlerinin ise istisnalar hariç olmak üzere pH 6'da 6-40, pH 7'de 37-86, pH 8'de 70-100 arasında değiştiği gözlenmiştir.

5.3 Cep Telefonu Pillerinden Kaynaklanabilecek Ağır Metal Miktarlarının Hesabı

Yukarıdaki bölümlerde, cep telefonlarında en fazla kullanılan NiMH, Li-iyon ve Li-polimer pillerinden kaynaklanabilecek ağır metal miktarları mg/l ve g/kg pil biriminde verilmiştir. Bu değerler ve Türkiye’de kullanılan tahmini cep telefonu ve buna bağlı olarak da tahmini pil sayısından hareketle, yıllık bazda ortaya çıkabilecek ağır metal miktarlarının çeşitli senaryolarla hesaplanması mümkündür. Bu şekilde, cep telefonu pilleri için kurulacak bir atık pil geri dönüşüm tesisinde, pillerin parçalanması sonucunda ortaya çıkabilecek ağır metal miktarları hakkında bir yaklaşımda bulunulabilir.

Türkiye nüfusunun, DİE’nin yapmış olduğu hesaplamalara göre, 2004 yılı sonunda 71,8 milyona ulaşacağı belirlenmiştir. Buna göre 15-65 yaş arası, Türkiye nüfusunun % 64’ünü oluşturmaktadır [25]. Ülkemizde sadece bu yaş grubunun cep telefonu kullandığı kabul edildiğinde, 45,952,000 kişinin cep telefonu kullandığı ortaya çıkmaktadır.

Cep telefonlarında kullanılan pillerin günümüzdeki satış oranlarına bakıldığında en fazla payın Li-iyon pillerine ait olduğu görülmektedir (Tablo 5.5). Bunun ardından ise yeni piyasaya giren Lityum polimer pilleri gelmektedir. Teknolojik gelişmeler sonucunda yeni üretilen cep telefonlarında artık NiMH pilleri kullanılmamaktadır. Ancak şimdiye kadar üretilmiş olan NiMH pillerin piyasadan tamamen kalkması birkaç yıl daha alacaktır.

Tablo 5.5: Türkiye’de Satılan Cep Telefonu Pilleri (Firma Bazında) [26]

	Li-iyon (%)	Li-polimer (%)	NiMH (%)
MOTOROLA	50	-	50
NOKIA	87	-	13
SAGEM	100	-	-
SAMSUNG	100	-	-
SIEMENS	70	20	10
SONYERICSSON	46	39	15
PANASONIC	100	-	-

Bu nedenle, çalışmada incelenen NiMH pillerinin atık piller içindeki payı, yukarıda verilen oranlardan farklı olacaktır. Dolayısıyla, ağır metal miktarlarının tahmini hesabında, yukarıdaki tabloda verilen tür dağılım değerlerinin kullanılması doğru olmayacaktır.

Yapılan incelemelere göre NOKIA firması günümüze kadar 77 farklı cep telefonu üretmiştir. Bu telefonlara uyumlu 26 çeşit pil üretilmiş olup bunlardan 16'sı Li-iyon, 4'ü Li-polimer ve 6'sı da NiMH'tir. Ancak tüm telefonlarda kullanılan pil dağılımına bakıldığında 77 çeşit telefondan 63'ünde Li-iyon, 12'sinde Li-polimer ve 2'sinde ise NiMH pilin kullanıldığı görülmektedir. Bu noktada, telefonlardaki dağılım yüzdeleri hesaplandığında, kullanım oranı Li-iyon için % 81,8, Li-polimer için % 15,6 ve NiMH için ise % 2,6 olmaktadır. Ancak bu pillerin Türkiye'deki satış oranlarına ulaşılması mümkün olmamıştır. Dolayısıyla, atık pillerden kaynaklanabilecek ağır metal miktarlarının hesaplanması için bu yüzdelik dilimlerin kullanılması uygun görülmemiştir [27].

NOKIA'nın internetteki sitesinde yer alan bilgilere göre, 2003 yılında dünyada 471,9 milyon adet cep telefonu satıldığı anlaşılmıştır. 2000 yılında dünya nüfusu 6,260,000,000 iken yılda 1,7'lik bir büyüme hızıyla dünya nüfusunun 2004 yılı sonunda yaklaşık 6,7 milyara ulaşacağı hesaplanmıştır [28]. Bu noktadan hareketle ve yukarıdaki bilgiler ışığında, 2004 yılı için ülkemizde yaklaşık 5 milyon adet telefon satıldığı hesaplanmaktadır. Bu miktara telefondan bağımsız olarak satılan % 20'lik ⁽¹⁾ pil payı da eklenirse, ülkemizde bir yılda satılan cep telefonu pili miktarının yaklaşık olarak 6 milyon adet olduğu hesaplanmaktadır.

NiMH ve Li pilleriyle yapılan deneylerde incelenen pillerin ortalama ağırlıklarının Li-iyon pillerde 29 gram, Li-polimer pillerde 23 gram ve NiMH pillerde 47 gram, sadece Li-iyon pilleriyle yapılan çalışmalarda kullanılan Li-iyon pillerin ortalama ağırlıklarının ise 26 gram olduğu hesaplanmıştır. Her iki çalışmada yapılan çözme deneyi sonuçlarına göre, pillerin içerdikleri metallerin ortalama değerleri tespit edilmiş ve her pil türü için g/kg-pil ve g/adet-pil biriminde olmak üzere ortalama metal miktarları hesaplanmıştır (Tablo 5.6).

¹ Ülkemizde bir yılda telefondan bağımsız olarak satılan pil sayısının, telefonla birlikte satılan pil sayısının % 20'si olarak kabul edilmiştir.

Hesaplamalar için gerekli olan, pil türlerinin dağılımı konusunda ise, İstanbul'da gelişigüzel seçilen cep telefonu bayilerinden toplanan 195 adet pillerin türlerinden hareket edilerek bir yaklaşım yapılmıştır (Tablo 5.7).

Tablo 5.7'deki verilerle bir yılda ülkemizde atılan cep telefonu pillerinin içerdikleri metal miktarları ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu adımdan sonra atık pillerin sistematik bir şekilde toplanması sağlanarak, bu pillerin ülkemizde kurulması beklenen atık pil geri kazanım tesisinde işlenmesi gerçekleştirilmelidir.

Atık cep telefonu pilleri geri kazanım tesisinde işlendiğinde geri kazanılabilecek metal miktarları çalışmanın çöktürme safhası sonucunda bulunan değerlere göre Tablo 5.8'de verilmiştir. Metaller için genel olarak en iyi giderme verimi pH 8'de elde edildiğinden Tablo 5.8 bu verilere göre hazırlanmıştır.

İncelenen metaller için, ülkemizde ekonomik değerlendirilebilirliği konusunda yapılan araştırmada yeterli veri elde edilememiştir. Bu nedenle, bu tür özel atıklardan geri kazanılacak ağır metaller için özel teşebbüsün yatırım yapmasının zor olacağı, bunun başlangıçta devlet desteğiyle yapılması ve işletilmesinin gerekli olacağı, bu yönüyle de pillerden ağır metal geri kazanımının ekonomik öncelikli olmasından daha çok çevre kirliliğini önleyici işlev görmesi hedeflenmelidir.

Tablo 5.6: Pil Türlerine Bağlı Olarak Çözünen Metal İyonlarının Pil Ağırlığı ve Pil Başına Değişen Miktarları

PİL TÜRÜ	ORTALAMA PİL AĞIRLIĞI (gram)	PİLLERDEKİ ORTALAMA METAL MİKTARLARI (g/kg)							BİR PİLDEKİ ORTALAMA METAL MİKTARI (g/adet)						
		Ni	Li	Co	Cu	Fe	Zn	Pb	Ni	Li	Co	Cu	Fe	Zn	Pb
Li-iyon	29	2.6	18.7	108.7	1.2	0.8	0.07	0.9	0.075	0.542	3.152	0.035	0.023	2×10^{-4}	0.026
Li-polimer	23	1.5	17.2	130	0.06	0.05	0.07	0.15	0.035	0.396	2.99	1.4×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.6×10^{-3}	3.5×10^{-3}
NiMH	47	37.52	1.3	9.46	0.03	1.65	0.6	0.02	1.763	0.061	0.445	1.4×10^{-3}	0.077	0.028	9.4×10^{-4}
Li-iyon ⁽¹⁾	26	3.6	21.8	280	-	-	-	-	0.094	0.57	7.28	-	-	-	-

Tablo 5.7: Kullanılan Pil Türlerine Göre 1 Yılda Ortaya Çıkabilecek Ağır Metal Miktarları

PİL TÜRÜ	TOPLANAN MİKTAR (adet)	DAĞILIM YÜZDELERİ	TÜRKİYE'DE 1 YILDA ATILAN PİL MİKTARI	1 YILDA OTAYA ÇIKAN METAL MİKTARLARI (kg)						
				Ni	Li	Co	Cu	Fe	Zn	Pb
Li-iyon ⁽²⁾	91	47	2820000	212 (265)	1528 (1607)	8889 (20530)	99	65	0.6	73
Li-polimer	8	4	240000	8.4	95	718	0,34	0.3	0.4	0.8
NiMH	96	49	2940000	5183	179	1308	4.2	226	82	2.8

⁽¹⁾ 2. Aşamada kullanılan Li-iyon pilleri için 24 gün sonunda elde edilen ortalama değerler.

⁽²⁾ Parantez içinde verilen değerler 2. aşamada elde edilen verilerdir.

Tablo 5.8: Pil Türüne Göre Geri Kazanılabilecek Metal Miktarları

PİL TÜRÜ	PH 8'DE ORTALAMA GİDERİM VERİMLERİ (%)							BU GİDERİM VERİMLERİYLE GERİ KAZANILABİLECEK METAL MİKTARLARI (kg/yıl)						
	Ni	Li	Co	Cu	Fe	Zn	Pb	Ni	Li	Co	Cu	Fe	Zn	Pb
Li-iyon	87	11	86	95	85	83	62	184	168	7645	94	55	0.5	45
Li-polimer	88	11	86	100	83	85	60	7.4	11	618	0.34	0.25	0.33	0.48
NiMH	87	9	84	89	90	82	64	4509	16	1099	3.7	203	67	1.8
Li-iyon ⁽¹⁾	76	18	93	-	-	-	-	201	289	19093				

⁽¹⁾ 2. Aşamada kullanılan Li-iyon pilleri için 24 gün sonunda elde edilen ortalama değerler.

6. SONUÇLAR

Günümüzde cep telefonu kullanımı büyük bir hızla artmış ve çok geniş bir kitleye yayılmıştır. Bunun sonucunda ise, zaman içinde biriken ve nasıl bertaraf edileceği bilinmediğinden genellikle evsel atıklarla birlikte deponi alanlarına giden atık cep telefonu pillerinin oluşturduğu tehlikeli atık dağları karşımıza çıkmaktadır. Bu oluşumun önlenmesi, insan sağlığının ve çevrenin korunması açısından son derece önemlidir. Bu çalışmada da önerildiği gibi bunu sağlayabilmenin en iyi yolu atık cep telefonu pillerindeki ağır metallerin geri kazanılmasıdır.

Bu doğrultuda yapılan çalışmalarda parçalanmış atık piller asidik ortamlarda çözündürülmüş ve ortama verdikleri metal miktarları ölçülmüştür. Bu işlem sonrasında çözelti fazında bulunan metaller hidroksit çöktürmesi yöntemiyle farklı pH'larda çöktürülerek bir kısmının çamur fazına geçmesi sağlanmıştır. Bu faz süzme işlemi yapılarak sistemden uzaklaştırılmış ve giderim miktarının anlaşılabilmesi için alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak ikinci ölçümler yapılmıştır. Bu işlemler iki farklı atık pil grubu için yapılmıştır.

NiMH, Li-iyon ve Li-polimer pillerinden oluşan ve aynı asidik şartlarda çözünen 10 adet pil için 21 günlük bekletme süresi sonunda çözelti fazına geçen Ni, Li, Co, Pb, Cu, Zn ve Fe iyonlarının miktarları belirlenmiş ve bu iyonların pH 6-8 aralığında çöktürme verimleri bulunmuştur. Sadece Li-iyon pillerinden oluşan deney grubu için de benzer çalışmalar yapılmış, ancak bu piller için farklı asidik ortamlar ve farklı bekletme süreleri seçilerek ölçümler Ni, Li ve Co iyonları için tekrarlanmış ve bu iyonların pH 6-8 aralığında çöktürme verimleri incelenmiştir.

NiMH ve Li pilleriyle yapılan deneylerde elde edilen verilerden, NiMH pillerinde çözünen Ni miktarının 29-45 g/kg-pil, Li miktarının 0,32-1,37 g/kg-pil olduğu, Li pillerinde ise bu değerlerin Ni için 0,25-3,48 g/kg-pil, Li için 10-22,5 g/kg-pil olduğu bulunmuştur. Co değerleri ise NiMH pillerinde 7-11 g/kg-pil, Li pillerinde ise, (1 numune hariç) 104-156 g/kg-pil bulunmuştur. Cu, Fe, Zn ve Pb iyonlarının çözünen miktarlarında ise bir homojenlik olmadığı görülmüş, pil türlerinden bağımsız olarak farklı konsantrasyonlarda çözünen miktarlar elde edilmiştir.

Çöktürme deneylerinde pH 8’de Ni iyonlarında % 87, Li iyonlarında % 10, Co iyonlarında % 85 ortalama verimler elde edilmiştir. Sadece Li-iyon pilleriyle yapılan deneylerde ise, 24 günlük maksimum çözme süresi sonunda elde edilen Ni miktarının 0,6-6,7 g/kg, Li miktarının 19-29 g/kg, Co miktarının 250-366 g/kg aralığında olduğu tespit edilmiştir. Bu durumda yapılan çöktürme deneylerinde pH 8’de Ni iyonlarında ortalama % 76, Li iyonlarında ortalama % 18, Co iyonlarında ise ortalama % 93 verim elde edilmiştir.

Literatür araştırmalarından elde edilen veriler yardımıyla Türkiye’de 1 yılda atılan tahmini cep telefonu pili sayısı hesaplanmış ve deneysel çalışmalardan elde edilen veriler doğrultusunda bir geri kazanım tesisinde geri kazanılabilecek metal miktarları, NiMH, Li-iyon, Li-polimer pilleri için ayrı ayrı hesap edilmiştir. Buna göre, geri kazanılabilecek metal miktarları; NiMH pillerinde Ni iyonu için yaklaşık 4,5 ton/yıl, Li-iyon pillerinde ise Li iyonu için yaklaşık 168 kg/yıl olarak hesaplanmıştır. Geri kazanılabilecek Co iyonu miktarlarının ise; NiMH pillerde 1,1 ton/yıl Li-iyon pillerde ise 7,6 ton/yıl seviyelerinde olduğu yapılan hesaplamalar sonucunda ortaya çıkmıştır. Sadece Li-iyon pilleriyle yapılan deneyler incelendiğinde geri kazanılabilecek Ni iyonu miktarı 201 kg/yıl ve Li iyonu miktarı 289 kg/yıl iken Co iyonu miktarı 19,1 ton/yıl’ı bulmaktadır.

Bu rakamlar sadece atık cep telefonu pillerinden geri kazanılabilecek metal miktarının hiç de az olmadığını göstermektedir. Bu metaller geri kazanılmayıp piller gelişi güzel bir şekilde çöpe atılarak deponi alanlarına gönderildiğinde, pillerin içeriğindeki ağır metaller zamanla deponi alanlarında bulunan evsel nitelikteki atıklara karışarak depolama sahalarındaki tehlikeli atık miktarının artmasına neden olacaktır. Bu şekilde alıcı ortamda yayılan ağır metaller hem çevreyi hem de insan sağlığını tehdit etmeye devam edecektir. Atık cep telefonu pillerindeki ağır metallerin geri kazanılmasındaki birincil amaç insan sağlığı ve çevrenin korunmasını sağlamaktır. Ancak atık pillerin geri kazanım yöntemiyle bertaraf edilmesi sadece alıcı ortamda tehlikeli atık birikimini önlenmiş olmaz aynı zamanda birincil kaynak kullanımını azaltarak elde edilen yan ürünlerin diğer bir üretim sahasında değerlendirilmesini ve ekonomiye katkı sağlanmasını da mümkün kılar.

KAYNAKLAR

- [1] www.bbma.co.uk
- [2] **Öztürk, M.**, 2004. “Pil / Akü Kullanımı ve Atık Piller ile Akülerin Zararları” (www.cevreorman.gov.tr/belgeler/piller.pdf)
- [3] **Colin, A. V. and Scrosati, B.**, 1997. “Modern Batteries – An Introduction To Electrochemical Power Sources, Second Edition”, New York.
- [4] **Dell, R. M. and Rand, D. A. J.**, 2001.”Understanding Batteries”, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK.
- [5] **Güven, S.**, 2000. “Teorik ve Pratik Elektronik – 8, Piller ve Akümülatörler”, Antrak Gazetesi, **26**, Teorik ve Pratik Elektronik Köşesi. (www.antrak.org.tr)
- [6] **Okur, H.**, 2004. “Piller ve Bataryalar, NiCd Piller Hakkında Genel Bilgiler”. (www.trac.org.tr/modules.php?name=News&file=article&sid=153)
- [7] www.aspilsan.com.tr
- [8] www.energystorage.org
- [9] **Kanat, G., Gönüllü, M. T. ve Elmaslar, T.**, 1997. "Piller ve Çevre Kirliliği Açısından Değerlendirilmesi", Yapı Malzeme ve Teknik, **15**, 78-86.
- [10] **Kartal, G., Güven, A., Kahvecioğlu, Ö. ve Timur, S.**, 2004. “Metallerin Çevresel Etkileri – II”, *TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Metalurji Dergisi*, **137**, 46-51. (www.metalurji.org.tr/source/dergi137/d137_4651.pdf)
- [11] **Erdin, E.**, 2004. “Katı Atık Olarak Piller, Aküler ve Bataryalar ve Etkileri”, Dokuz Eylül Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Biyolojisi ve Ekolojisi Ders Notları, İzmir. (web.deu.edu.tr/erdin/pubs/doc62.htm)
- [12] www.webkimya.com/kad.htm
- [13] www.epbaeurope.org
- [14] www.residua.com (“Residua, Warmer Bulletin-The Journal Of Sustainable Waste Management & Resource Recovery”, sayı 70, 2000.)
- [15] **"Atık Pil ve Akümülatörlerin Kontrolü Yönetmeliği"**, 31,08,2004 tarih ve 25569 sayılı Resmi Gazete, 2004.
- [16] **Tenorio, J. A. S. ve Espinosa, D. C. R.**, 2002. “Recovery of Ni-Based Alloys From Spent NiMH Batteries”, Jurnal of Power Sources, **108**, 70-73.
- [17] **Lee, C. K. ve Rhee, K.**, 2003. “Reductive Leaching of Cathodic Active Materials From Lithium Ion Battery Wastes”, Science Direct, **68**, 5-10.

- [18] <http://www.finishing.com/Library/metalpH.html> (pH-Metal Çözünürlük Eğrileri)
- [19] **Öztürk, Z.**, 2000. “Ağır Metallerin Hidroksit Çöktürmesi Üzerinde İyonik Gücün Etkisi”, *Y. Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [20] **Alp, K., Erdin, E., Eldem, N. Ve Öztürk, İ.**, 2004. “Odayeri Kemerburgaz Katı Atık Depolama Tesisi Sızıntı Suyunda Çökelme Problemi”, 9. Endüstriyel Kirlenme Kontrolü Sempozyumu, İstanbul, 2-4 Haziran, s. 39-46.
- [21] “**Extraction Procedure (EP) Method and Sturctural Integrity Test**”, SW-846 Method 1310a, RCRA
- [22] “**Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)**”, SW-846 Method 1331, RCRA
- [23] **APHA, AWWA, WPCF**, 1998. “Standard Methods For The Examination of Water And Wastewater, 20th Edition”, American Public Health Association, Washington D.C.
- [24] www.ucdsb.on.ca/tiss/stretton/chem2/data17.htm (Solubility Products For Ion In Aqueous Solutions)
- [25] www.die.gov.tr
- [26] www.hepsiburada.com
- [27] www.nokia.com.tr
- [28] **Tuncer, B.**, 1997. ”Çevre, Nüfus ve Ekonomik Gelişme”, *Nüfus ve Çevre Kalkınma Konferansı*, Türkiye Çevre Vakfı, Ankara, 13-14 Kasım, s. 20

EKLER

EK-A.1: NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖZME DENEYLERİ

NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖZME DENEYLERİ: AĞIR METALLERİN KONSANTRASYONLARI

Çözünme süresi: 3 hafta

Çözücü: 1 N HNO₃

Çözelti hacmi: 250 ml

		Ağır Metallerin Konsantrasyonları													
		Co		Li		Ni		Cu		Fe		Zn		Pb	
Numune No	Pil Türü	mg/l	g/kg	mg/l	g/kg	mg/l	g/kg	mg/l	g/kg	mg/l	g/kg	mg/l	g/kg	mg/l	g/kg
1	NiMH	1469	7,04	285	1,37	6142	29,42	3	0,014	7	0,035	121	0,580	0	0
2	NiMH	1850	10,99	54	0,32	6487	38,52	4	0,024	385	2,284	31	0,183	0	0
3	NiMH	1896	10,35	154	0,84	8175	44,62	9	0,048	480	2,620	192	1,048	8	0,043
4	Li-iyon	11660	104,93	2114	19,03	387	3,48	110	0,992	19	0,175	20	0,180	227	2,039
5	Li-iyon	12800	156,46	1843	22,53	96	1,17	12	0,152	8	0,092	2	0,019	38	0,462
6	Li-iyon	13530	152,23	1951	21,96	80	0,90	349	3,928	4	0,040	2	0,020	32	0,356
7	Li-iyon	4570	25,54	1735	9,69	45	0,25	14	0,078	670	3,747	1	0,007	17	0,095
8	Li-iyon	13120	104,22	2466	19,59	86	0,68	125	0,995	8	0,062	18	0,144	199	1,583
9	Li-polimer	12850	132,31	1708	17,58	110	1,13	8	0,077	4	0,037	3	0,026	15	0,158
10	Li-polimer	11560	128,53	1518	16,88	167	1,86	4	0,047	6	0,061	10	0,113	13	0,149

EK-B.1: NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ**NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: NİKEL ÖLÇÜMLERİ**

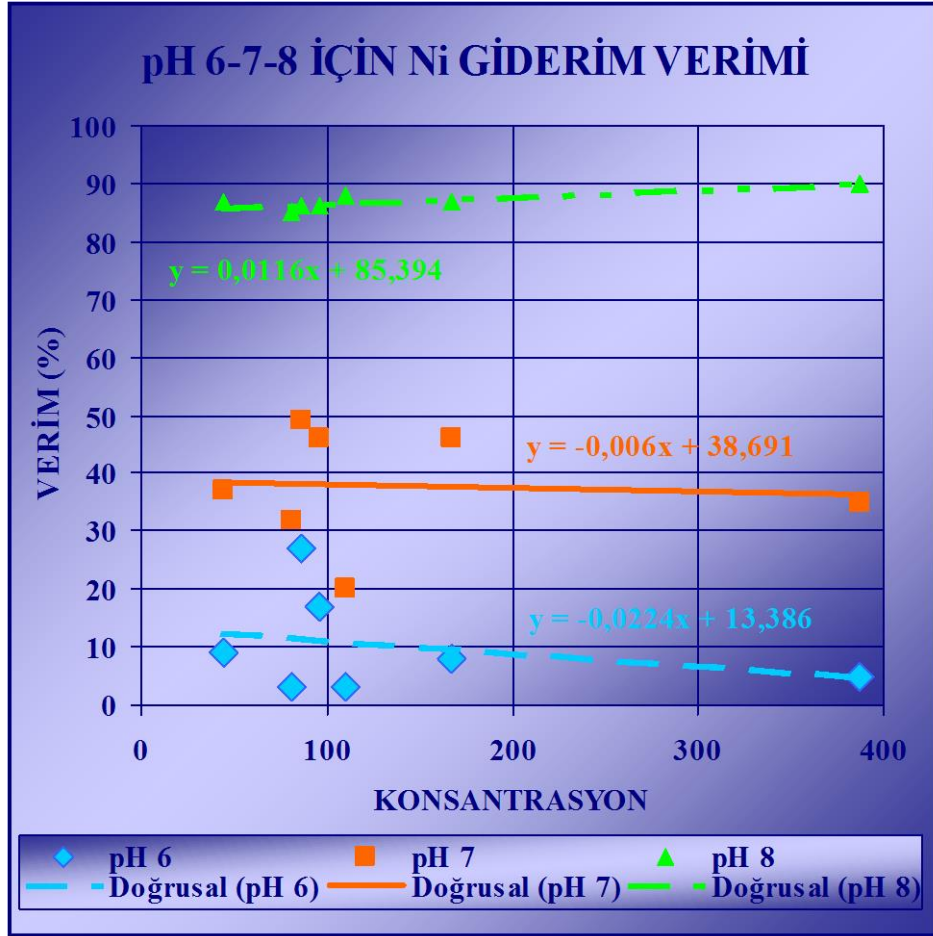
1. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 6142 mg/l)			2. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 6487 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	5871	4	6	5788	11
7	4388	29	7	4537	30
8	659	89	8	906	86

3. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 8175 mg/l)			4. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 387 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	7769	5	6	369	5
7	6035	26	7	253	35
8	1083	87	8	38	90

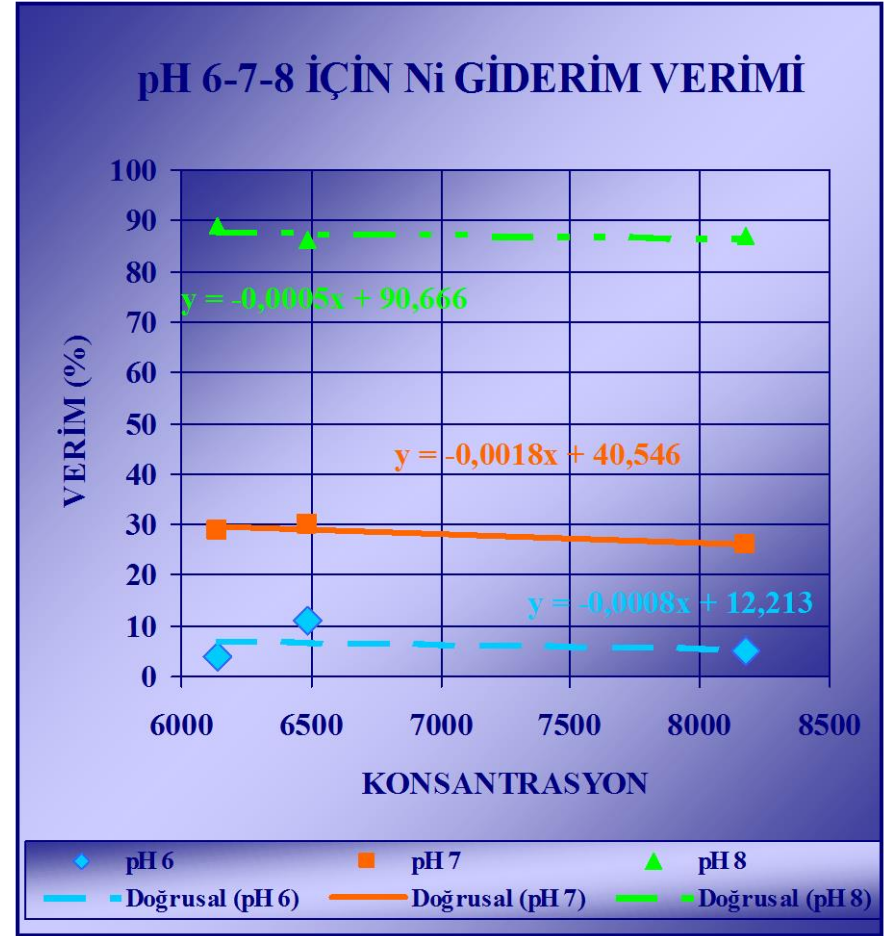
5. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 96 mg/l)			6. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 80 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	79	17	6	78	3
7	51	46	7	55	32
8	14	86	8	12	85

7. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 45 mg/l)			8. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 86 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	41	9	6	62	27
7	28	37	7	44	49
8	6	87	8	12	86

9. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 110 mg/l)			10. Numunede Ni Başlangıç Kons. (Co = 167 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	106	3	6	155	8
7	88	20	7	91	46
8	14	88	8	22	87

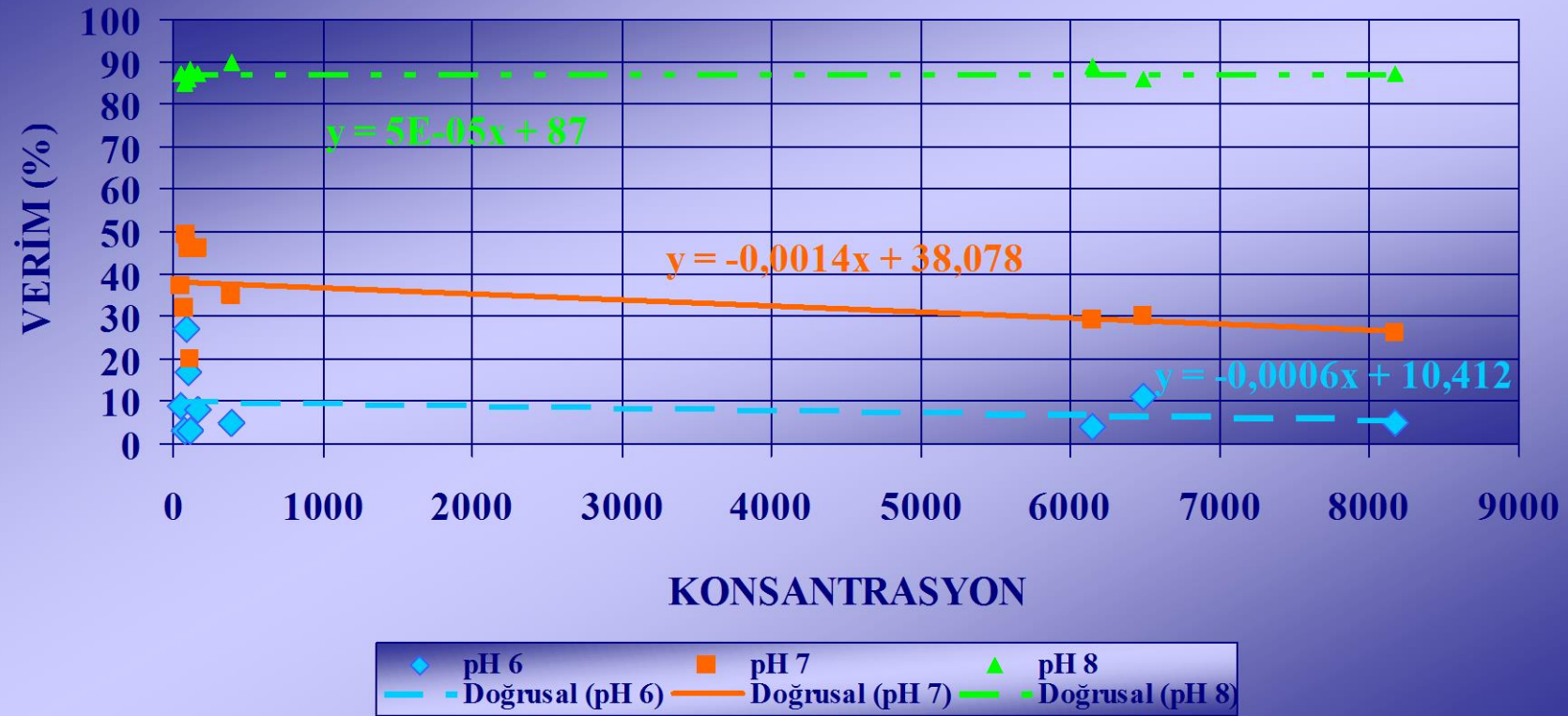


NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: NİKEL ÖLÇÜMLERİ (Lİ-İYON VE Lİ-POLİMER PİLLER İÇİN)



NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: NİKEL ÖLÇÜMLERİ (NİKEL METALHİDRİT PİLLER İÇİN)

pH 6-7-8 İÇİN Ni GİDERİM VERİMİ



NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: NİKEL ÖLÇÜMLERİ (GENEL)

NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: LİTYUM ÖLÇÜMLERİ

1. Numunede Li Başlangıç Kons. (Co = 285 mg/l)			2. Numunede Li i Başlangıç Kons. (Co 54 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	267	6	6	52	3
7	258	9	7	52	5
8	258	9	8	51	7

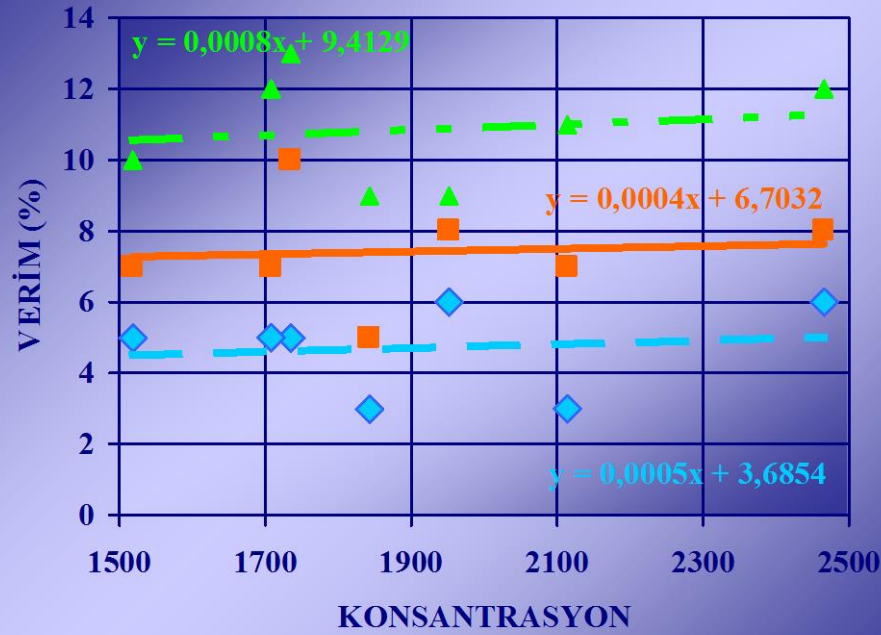
3. Numunede Li Başlangıç Kons. (Co = 155 mg/l)			4. Numunede Li Başlangıç Kons. (Co = 2114 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	148	5	6	2047	3
7	140	10	7	1970	7
8	135	12	8	1891	11

5. Numunede Li Başlangıç Kons. (Co 1843 mg/l)			6. Numunede Li Başlangıç Kons. (Co = 1952 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1781	3	6	1832	6
7	1746	5	7	1802	8
8	1682	9	8	1784	9

7. Numunede Li Başlangıç Kons. (Co = 1735 mg/l)			8. Numunede Li Başlangıç Kons. (Co = 2246 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1651	5	6	2309	6
7	1569	10	7	2264	8
8	1516	13	8	2168	12

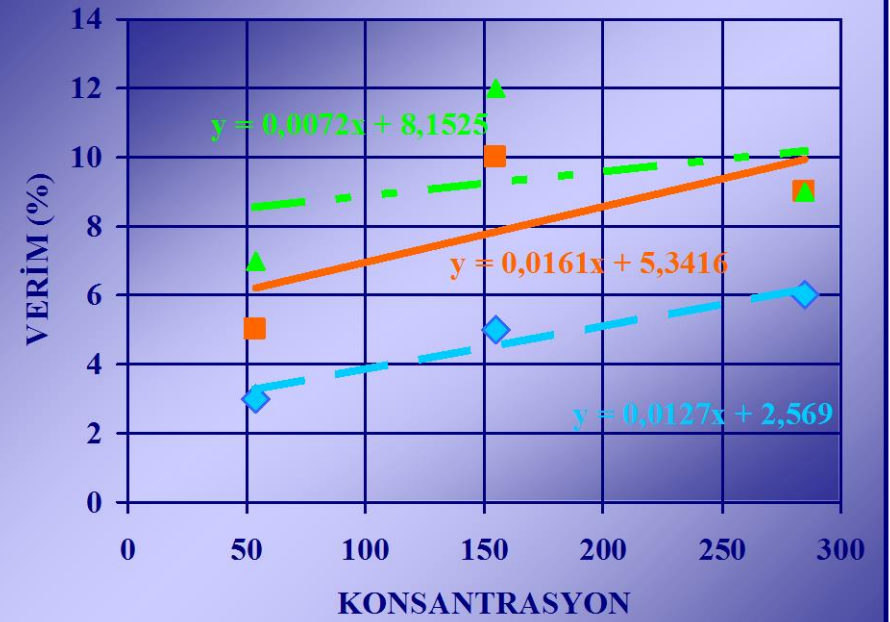
9. Numunede Li Başlangıç Kons. (Co = 1708 mg/l)			10. Numunede Li Başlangıç Kons. (Co = 1518 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1619	5	6	1439	5
7	1581	7	7	1408	7
8	1497	12	8	1359	10

pH 6-7-8 İÇİN Li GİDERİM VERİMİ

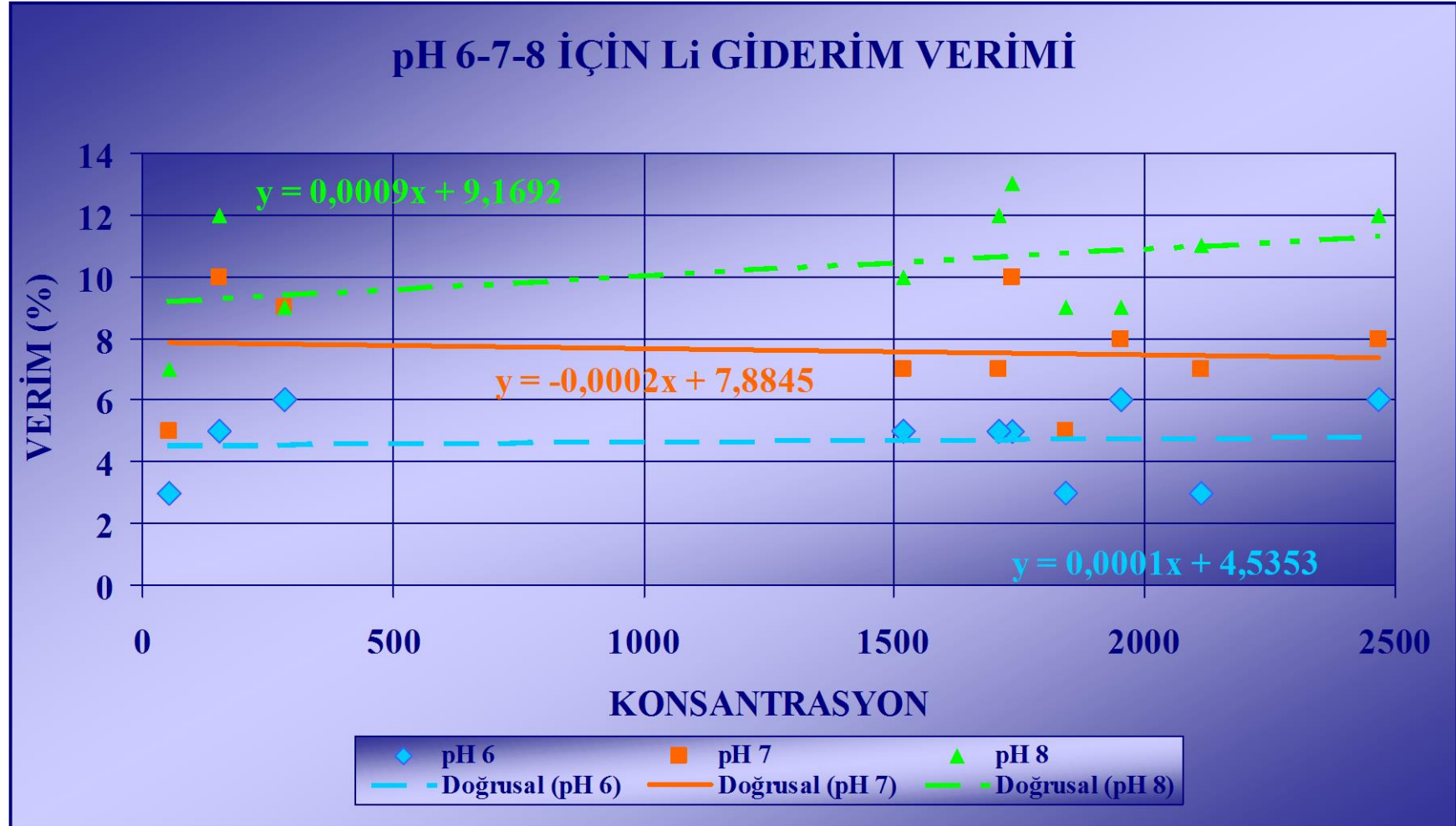


NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: LİTYUM ÖLÇÜMLERİ (Lİ-İYON VE Lİ-POLİMER PİLLER İÇİN)

pH 6-7-8 İÇİN Li GİDERİM VERİMİ



NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: LİTYUM ÖLÇÜMLERİ (NİKEL METALHİDRİT PİLLER İÇİN)



NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: LİTYUM ÖLÇÜMLERİ (GENEL)

NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: KOBALT ÖLÇÜMLERİ

1. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 1469 mg/l)			2. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 1850 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	862	41	6	1355	27
7	831	43	7	1337	28
8	177	88	8	336	82

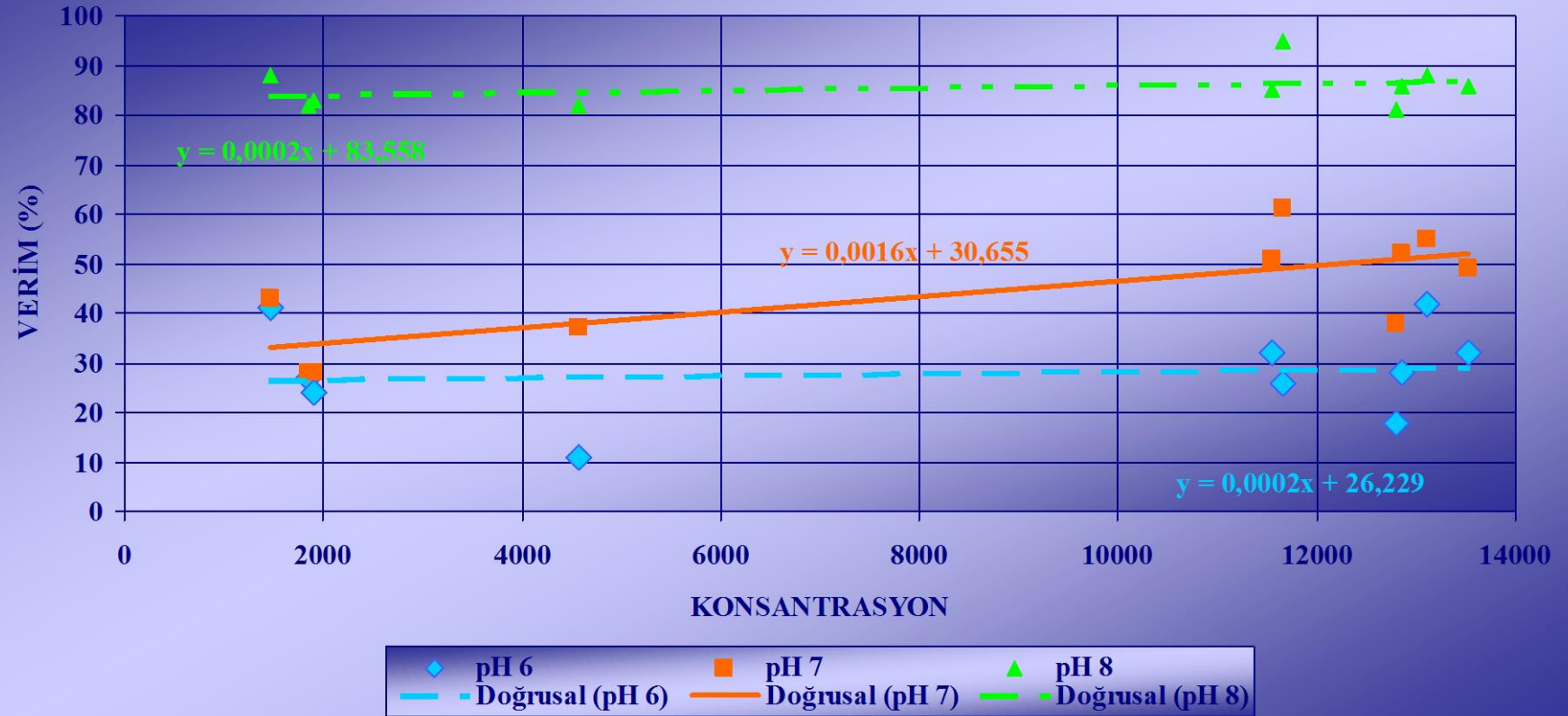
3. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 1896 mg/l)			4. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 11660 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1435	24	6	8593	26
7	1369	28	7	4490	61
8	328	83	8	584	95

5. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 12800 mg/l)			6. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 13530 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	10549	18	6	9252	32
7	7890	38	7	6866	49
8	2398	81	8	1834	86

7. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 4570 mg/l)			8. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 13120 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	4067	11	6	7608	42
7	2896	37	7	5921	55
8	821	82	8	1512	88

9. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 12850 mg/l)			10. Numunede Co Başlangıç Kons. (Co = 11560 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	9307	28	6	7842	32
7	6186	52	7	5707	51
8	1840	86	8	1753	85

pH 6-7-8 İÇİN Co GİDERİM VERİMİ



NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: KOBALT ÖLÇÜMLERİ

NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: BAKIR ÖLÇÜMLERİ

1. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 2,8 mg/l)			2. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 4 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	2,2	21	6	2,6	36
7	0,5	84	7	0,9	78
8	0,3	90	8	0,2	94

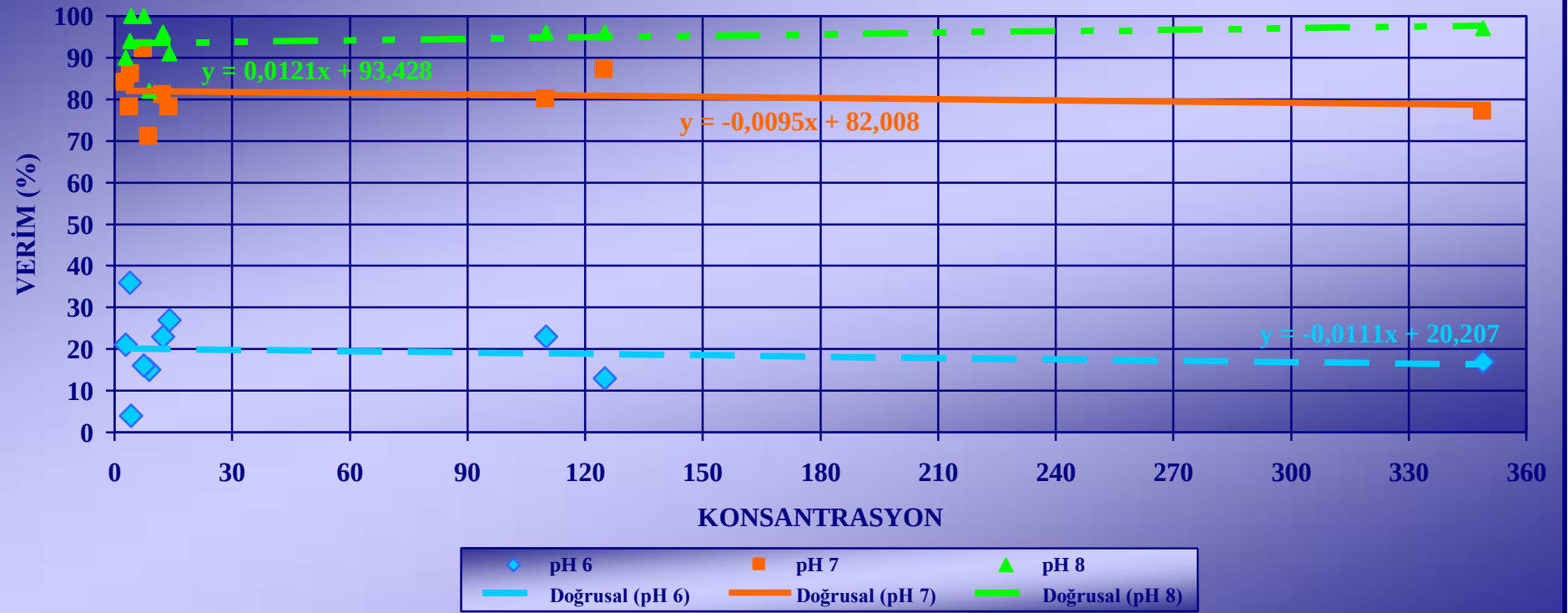
3. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 8,9 mg/l)			4. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 110 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	7,6	15	6	85	23
7	2,6	71	7	22	80
8	1,6	82	8	4	96

5. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 12 mg/l)			6. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 349 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	9,5	23	6	291	17
7	2,3	81	7	80	77
8	0,4	96	8	10	97

7. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 14 mg/l)			8. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 125 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	10	27	6	109	13
7	3,0	78	7	17	87
8	1,2	91	8	6	96

9. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 7,5 mg/l)			10. Numunede Cu Başlangıç Kons. (Co = 4,2 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	6,3	16	6	4,1	4
7	0,6	92	7	0,6	86
8	0	100	8	0	100

pH 6-7-8 İÇİN Cu GİDERİM VERİMİ



NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: BAKIR ÖLÇÜMLERİ

NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: DEMİR ÖLÇÜMLERİ

1. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 7,4 mg/l)			2. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 385 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	6,1	17	6	321	16
7	0,8	89	7	29	92
8	0,7	90	8	8	98

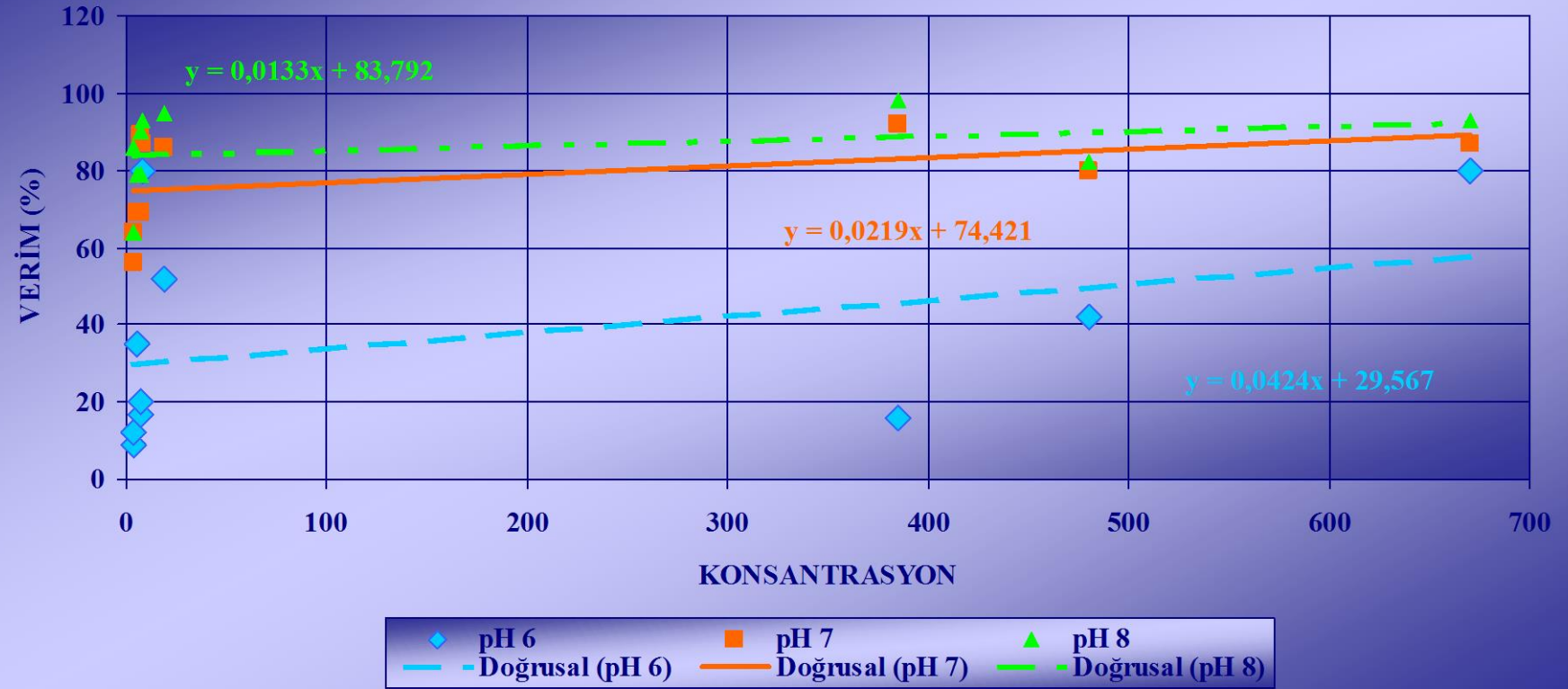
3. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 480 mg/l)			4. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 19 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	276	42	6	9,2	52
7	96	80	7	2,8	86
8	88	82	8	1,0	95

5. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 7,5 mg/l)			6. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 3,6 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	6,0	20	6	3,2	9
7	2,3	69	7	1,6	56
8	1,6	79	8	1,3	64

7. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 670 mg/l)			8. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 7,8 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	133	80	6	6,8	12
7	84	87	7	2,8	64
8	49	93	8	1,1	86

9. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 3,6 mg/l)			10. Numunede Fe Başlangıç Kons. (Co = 5,5 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	3,2	12	6	3,6	35
7	2,0	45	7	1,7	69
8	1,4	62	8	1,2	79

pH 6-7-8 İÇİN Fe GİDERİM VERİMİ



NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: DEMİR ÖLÇÜMLERİ

NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: ÇİNKO ÖLÇÜMLERİ

1. Numunede Zn i Başlangıç Kons. (Co = 121 mg/l)			2. Numunede Zn Başlangıç Kons. (Co = 61 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	105	13	6	48	21
7	86	29	7	30	50
8	45	62	8	6	90

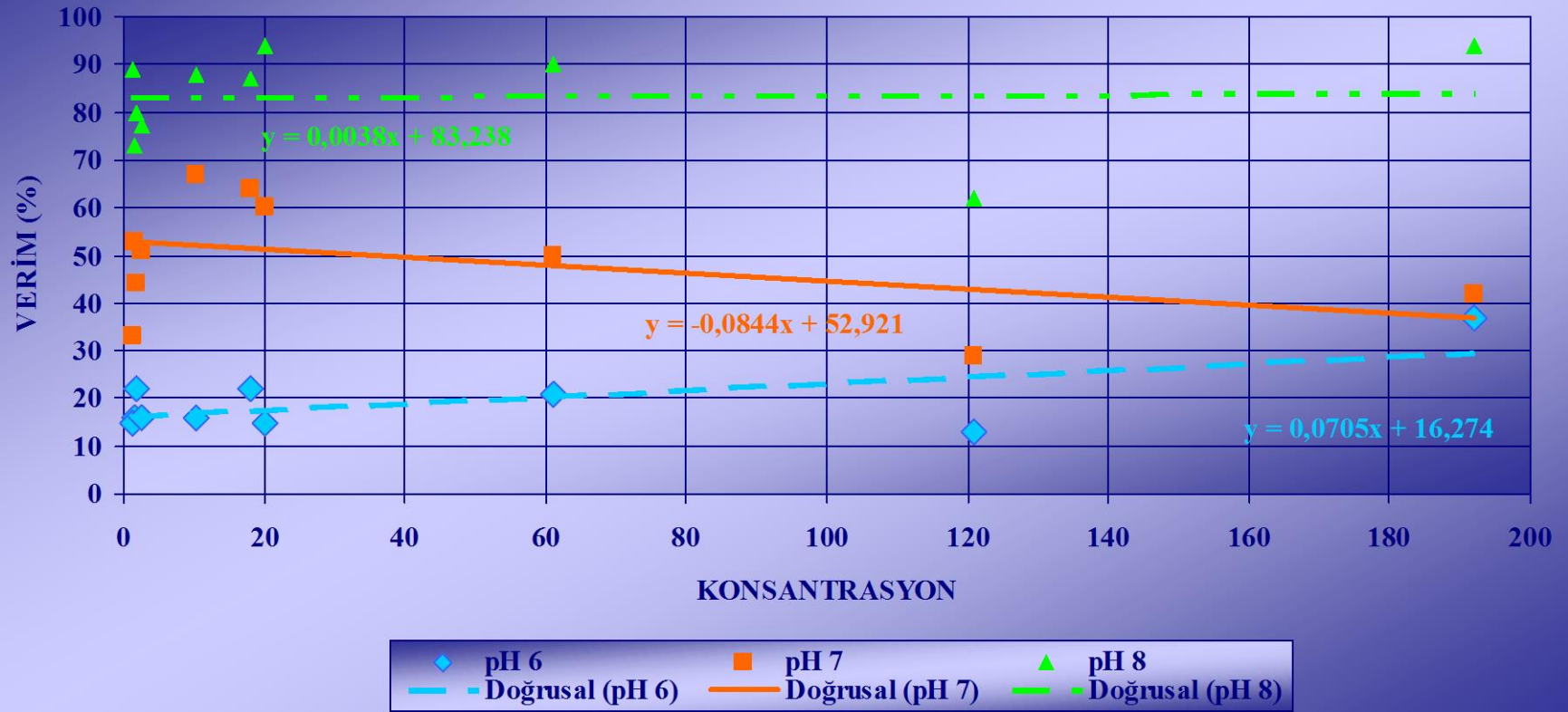
3. Numunede Zn Başlangıç Kons. (Co = 192 mg/l)			4. Numunede Zn Başlangıç Kons. (Co = 20 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	122	37	6	17	15
7	110	42	7	8,1	60
8	12	94	8	1,1	94

5. Numunede Zn Başlangıç Kons. (Co = 1,5 mg/l)			6. Numunede Zn Başlangıç Kons. (Co = 1,7 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1,3	16	6	1,4	22
7	0,7	53	7	1,0	44
8	0,4	73	8	0,4	80

7. Numunede Zn Başlangıç Kons. (Co = 1,3 mg/l)			8. Numunede Zn Başlangıç Kons. (Co = 18 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1,1	15	6	14	22
7	0,9	33	7	6,6	64
8	0,1	89	8	2,3	87

9. Numunede Zn Başlangıç Kons. (Co = 2,5 mg/l)			10. Numunede Zn Başlangıç Kons. (Co = 10,2 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	2,1	16	6	8,6	16
7	1,2	51	7	3,3	67
8	0,6	77	8	1,2	88

pH 6-7-8 İÇİN Zn GİDERİM VERİMİ



NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: ÇİNKO ÖLÇÜMLERİ

NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: KURŞUN ÖLÇÜMLERİ

1. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 13 mg/l)			2. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 18 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	11	12	6	17	6
7	8,6	33	7	14	21
8	5,1	61	8	7	61

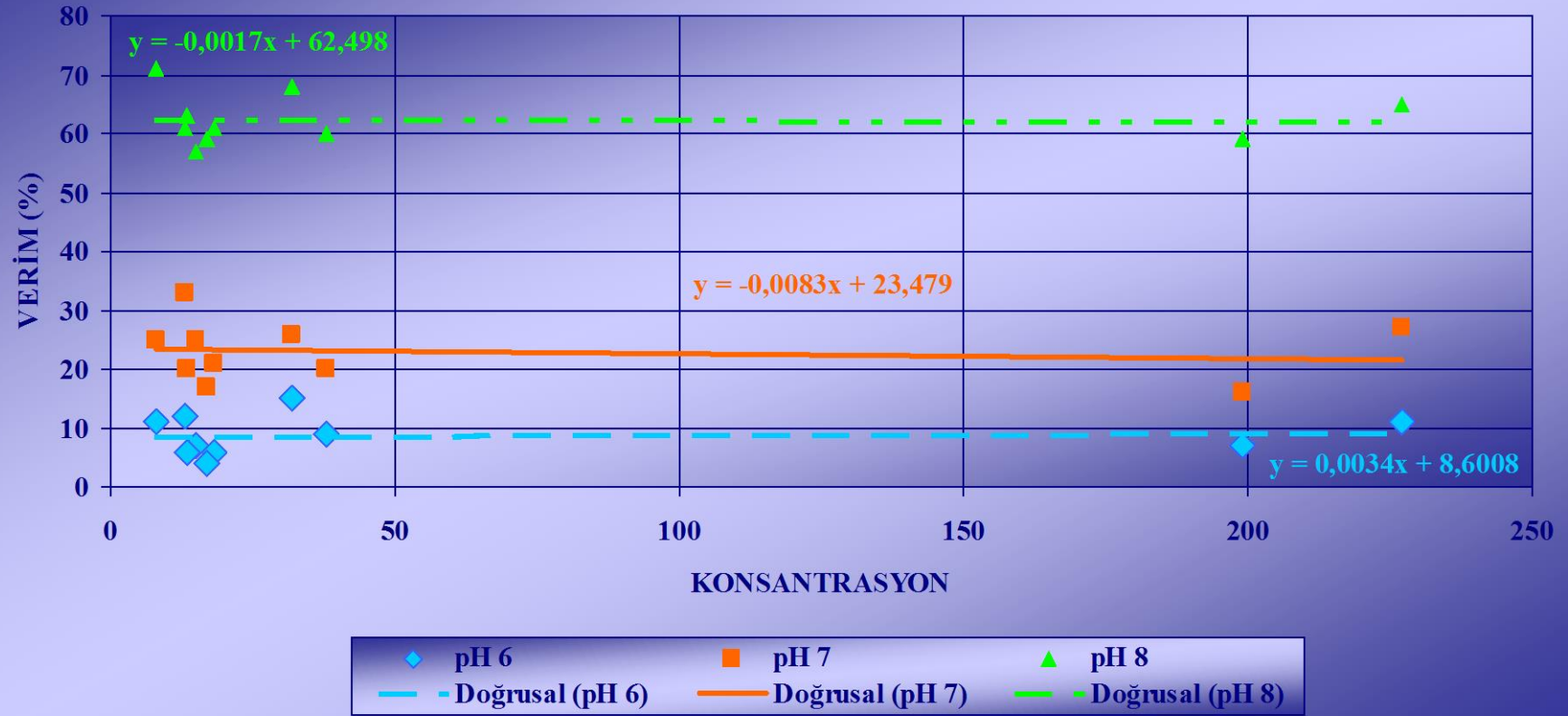
3. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 7,8 mg/l)			4. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 227 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	7,0	11	6	202	11
7	5,9	25	7	165	27
8	2,2	71	8	78	65

5. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 38 mg/l)			6. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 32 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	34	9	6	27	15
7	30	20	7	24	26
8	15	60	8	10	68

7. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 17 mg/l)			8. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 199 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	16	4	6	185	7
7	14	17	7	168	16
8	7	59	8	82	59

9. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 15 mg/l)			10. Numunede Pb Başlangıç Kons. (Co = 13,4 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	14	7	6	12,6	6
7	12	25	7	10,7	20
8	7	57	8	5,0	63

pH 6-7-8 İÇİN Pb GİDERİM VERİMİ



NiMH ve Li PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ: KURŞUN ÖLÇÜMLERİ

EK-A.2: Li-iyon PİLLERİ ÇÖZME DENEYLERİ: Co, Li ve Ni ÖLÇÜMLERİ

Kullanılan Pil Sayısı: 1 adet / numune

Pil Türü: Li-iyon (Nokia BLB-2 3,6 V)

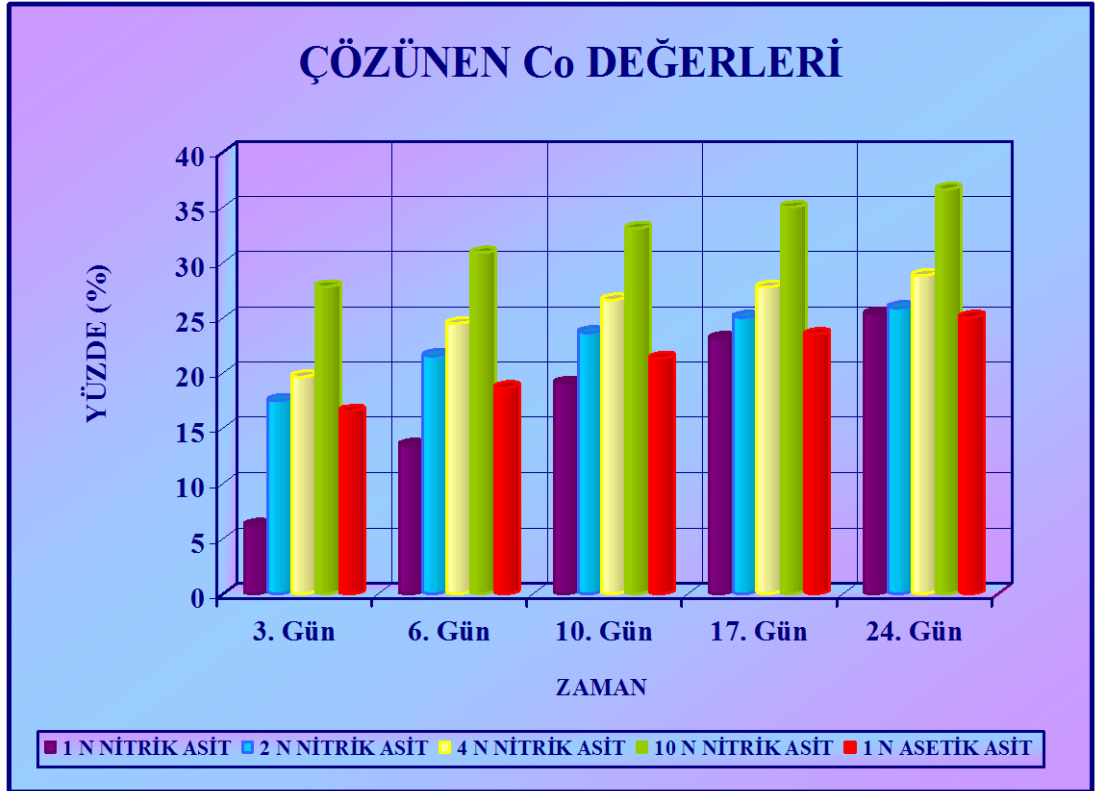
Çözücü: HNO₃

Çözelti Miktarı: 500 ml

Numune No	pH Değerleri	Normalite Değerleri	Çözünen Co Değerleri (mg/l)				
			3. Gün	6. Gün	10. Gün	17. Gün	24. Gün
1	3,21	1 N	3366	7321	10380	12580	13780
2	0,69	2 N	9919	12230	13400	14200	14690
3	0,18	4 N	10140	12640	13740	14340	14870
4	0	10 N	11640	12920	13850	14650	15330
5	4,31*	1 N*	9235	10410	11900	13105	13960

* Bu çözeltiye, çözücü olarak asetik asit konulmuştur.

Numune No	Pil Ağırlığı (g)	Çözünen Co Değerleri (%)				
		3. Gün	6. Gün	10. Gün	17. Gün	24. Gün
1	27,21	6,2	13,5	19,1	23,1	25,3
2	28,34	17,5	21,6	23,6	25,1	25,9
3	25,81	19,6	24,5	26,6	27,8	28,8
4	20,93	27,8	30,9	33,1	35,0	36,6
5	27,89	16,6	18,7	21,3	23,5	25,0



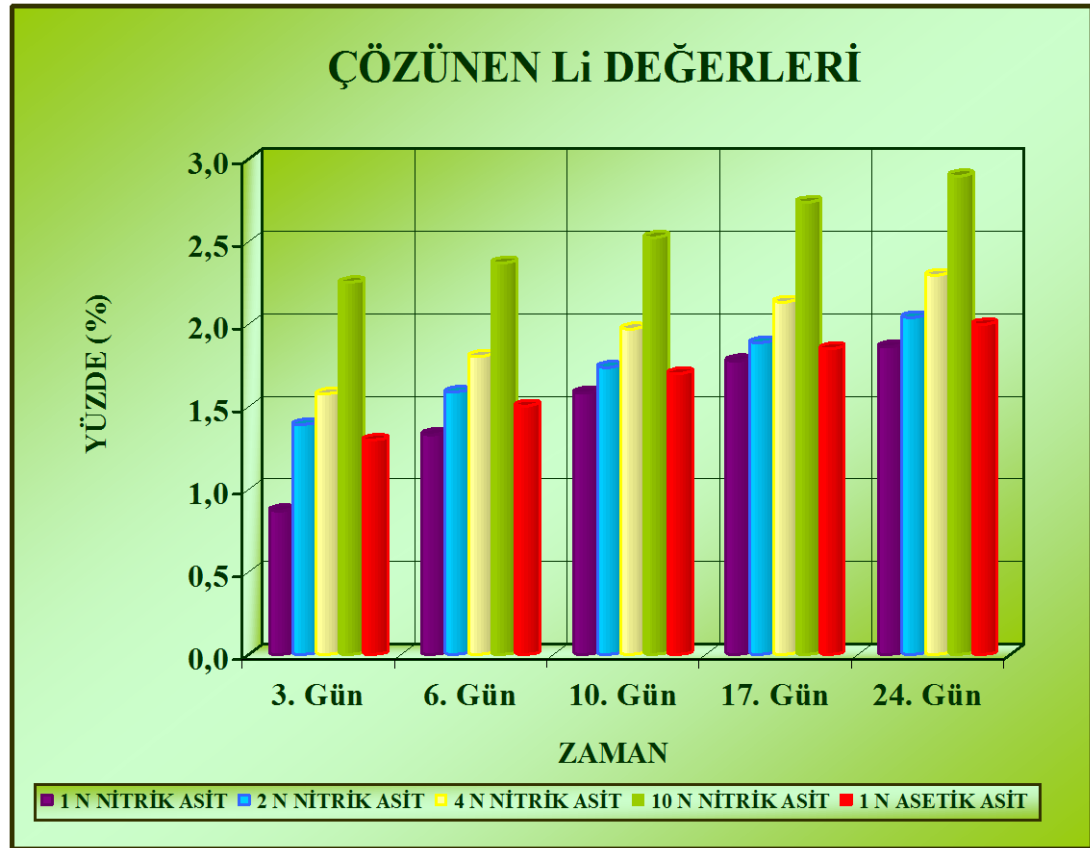
Li-iyon PİLLERİ ÇÖZME DENEYLERİ: KOBALT ÖLÇÜMLERİ

Kullanılan Pil Sayısı: 1 adet / numune
Pil Türü: Li-iyon (Nokia BLB-2 3,6 V)
Çözücü: HNO₃
Çözelti Miktarı: 500 ml

Numune No	pH Değerleri	Normalite Değerleri	Çözünen Li Değerleri (mg/l)				
			3. Gün	6. Gün	10. Gün	17. Gün	24. Gün
1	3,21	1 N	474	725	863	968	1015
2	0,69	2 N	789	902	986	1071	1157
3	0,18	4 N	815	932	1019	1102	1186
4	0	10 N	944	993	1058	1147	1214
5	4,31*	1 N*	725	840	949	1033	1115

* Bu çözeltiye, çözücü olarak asetik asit konulmuştur.

Numune No	Pil Ağırlığı (g)	Çözünen Li Değerleri (%)				
		3. Gün	6. Gün	10. Gün	17. Gün	24. Gün
1	27,21	0,9	1,3	1,6	1,8	1,9
2	28,34	1,4	1,6	1,7	1,9	2,0
3	25,81	1,6	1,8	2,0	2,1	2,3
4	20,93	2,3	2,4	2,5	2,7	2,9
5	27,89	1,3	1,5	1,7	1,9	2,0



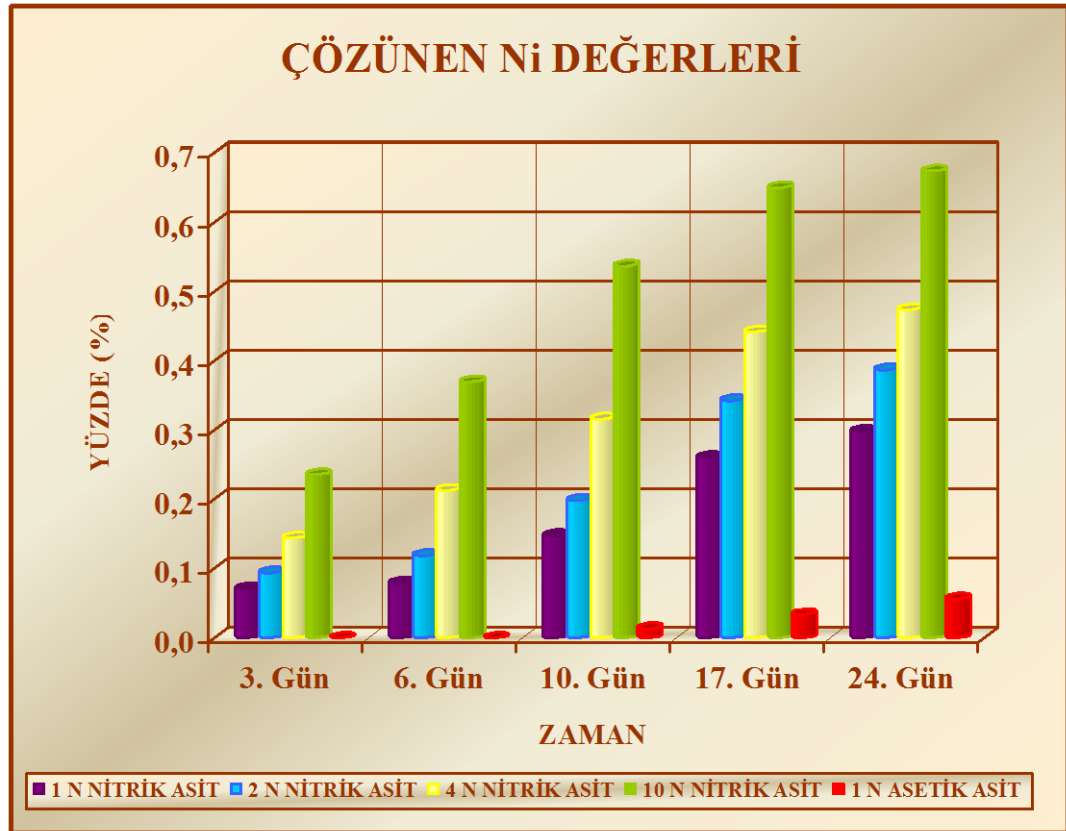
Li-iyon PİLLERİ ÇÖZME DENEYLERİ: LİTYUM ÖLÇÜMLERİ

Kullanılan Pil Sayısı: 1 adet / numune
Pil Türü Li-iyon (Nokia BLB-2 3,6 V)
Çözücü: HNO₃
Çözelti Miktarı: 500 ml

Numune No	pH Değerleri	Normalite Değerleri	Çözünen Ni Değerleri (mg/l)				
			3. Gün	6. Gün	10. Gün	17. Gün	24. Gün
1	3,21	1 N	38	43	80	142	162
2	0,69	2 N	53	67	112	194	219
3	0,18	4 N	74	110	163	228	244
4	0	10 N	99	155	225	272	282
5	4,31*	1 N*	0	0	7	19	31

* Bu çözeltiye, çözücü olarak asetik asit konulmuştur.

Numune No	Pil Ağırlığı (g)	Çözünen Ni Değerleri (%)				
		3. Gün	6. Gün	10. Gün	17. Gün	24. Gün
1	27,21	0,07	0,08	0,15	0,26	0,30
2	28,34	0,09	0,12	0,20	0,34	0,39
3	25,81	0,14	0,21	0,32	0,44	0,47
4	20,93	0,24	0,37	0,54	0,65	0,67
5	27,89	0,00	0,00	0,01	0,03	0,06



Li-iyon PİLLERİ ÇÖZME DENEYLERİ: NİKEL ÖLÇÜMLERİ

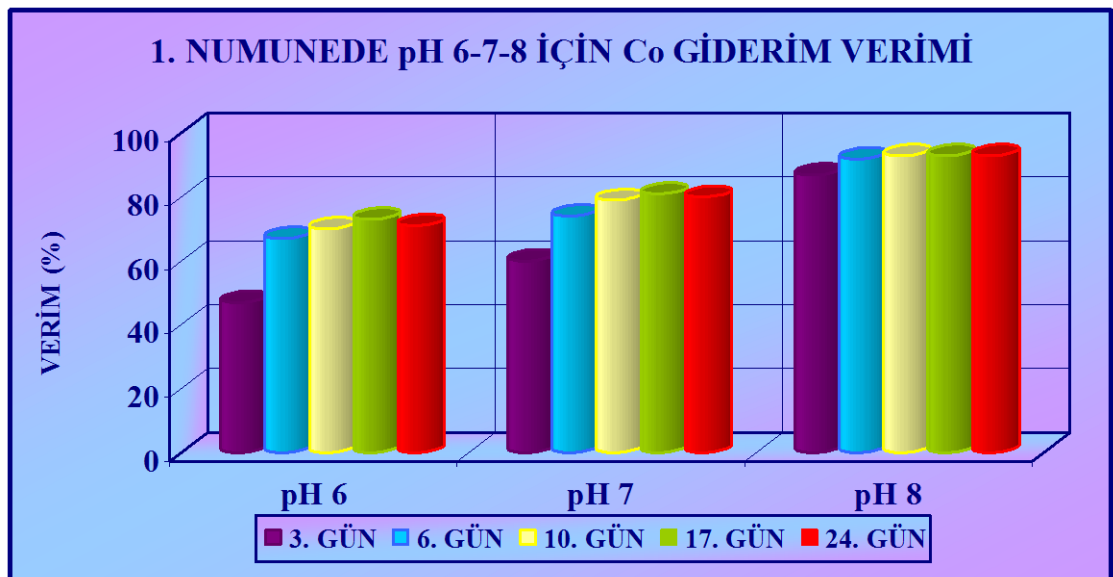
EK-B.2: LİTYUM İYON PİLLERİ ÇÖKTÜRME DENEYLERİ

Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 1. Numunede (1N HNO₃) Co Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 3366 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 7321 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1771	47	6	2421	67
7	1347	60	7	1889	74
8	421	87	8	610	92

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 10380 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 12580 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	3164	70	6	3402	73
7	2186	79	7	2340	81
8	732	93	8	832	93

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 13780 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	3977	71
7	2794	80
8	979	93

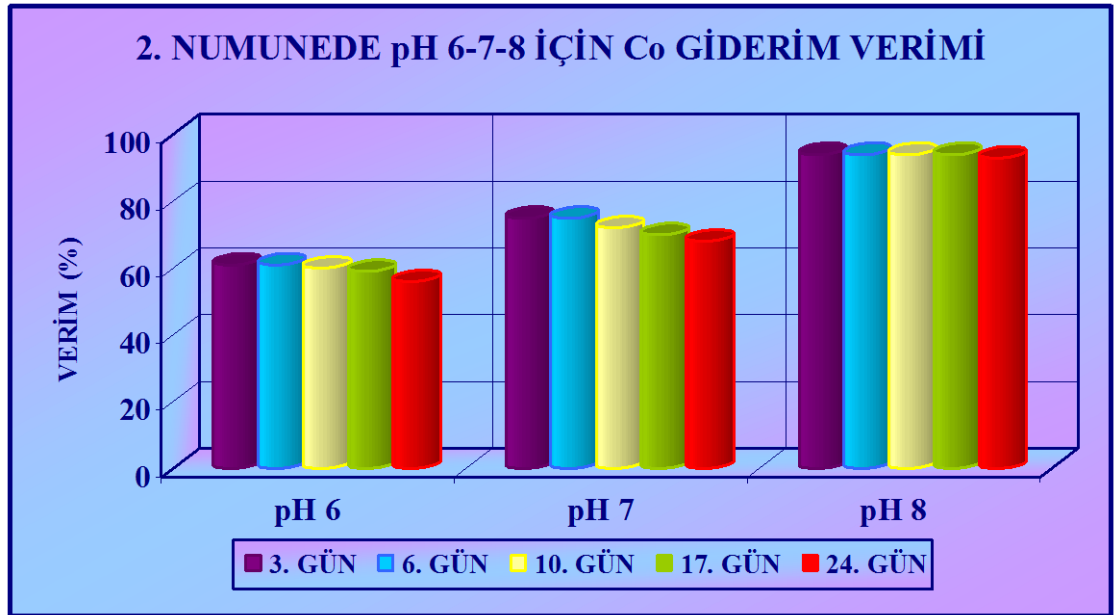


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 2. Numunede (2N HNO₃) Co Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 9919 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 12230 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	3893	61	6	4738	61
7	2482	75	7	3089	75
8	573	94	8	723	94

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 13400 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 14200 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	5318	60	6	5875	59
7	3697	72	7	4219	70
8	774	94	8	865	94

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 14690 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	6396	56
7	4738	68
8	1053	93

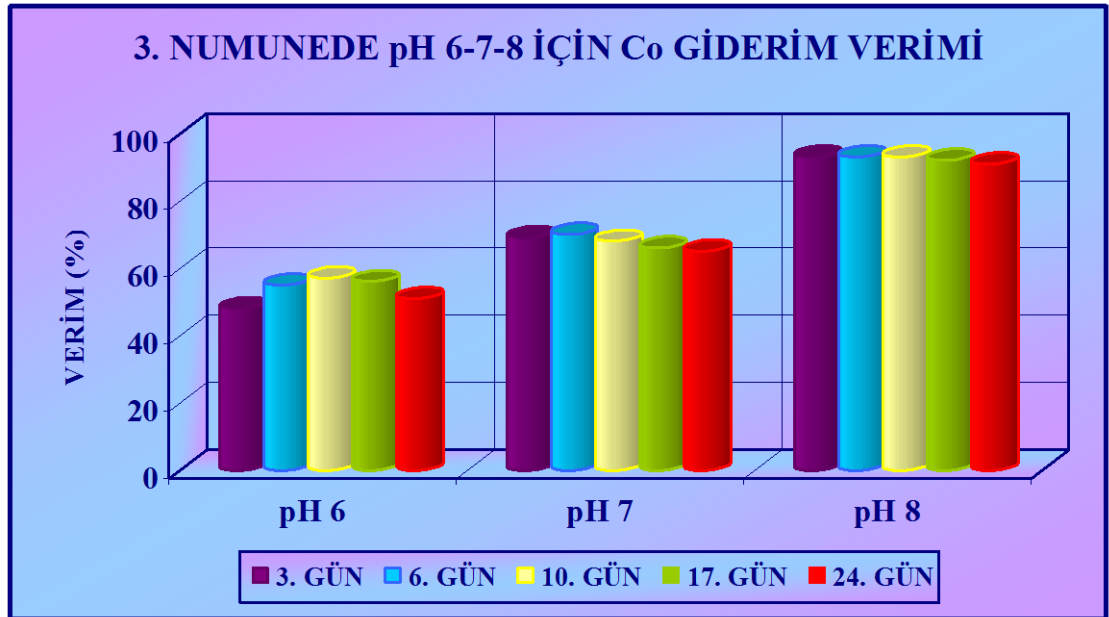


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 3. Numunede (4N HNO₃) Co Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 10140 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 12640 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	5243	48	6	5636	55
7	3169	69	7	3827	70
8	718	93	8	882	93

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 13740 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 14340 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	5960	57	6	6326	56
7	4392	68	7	4833	66
8	986	93	8	1159	92

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 14870 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	7282	51
7	5271	65
8	1312	91



Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 4. Numunede (10N HNO₃) Co Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 11640 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 12920 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	5864	50	6	6057	53
7	3783	68	7	4230	67
8	831	93	8	1073	92

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 13850 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 14650 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	6652	52	6	7282	50
7	4741	66	7	5271	64
8	1283	91	8	1469	90

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 15330 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	7621	50
7	5637	63
8	1627	89

4. NUMUNEDE pH 6-7-8 İÇİN Co GİDERİM VERİMİ

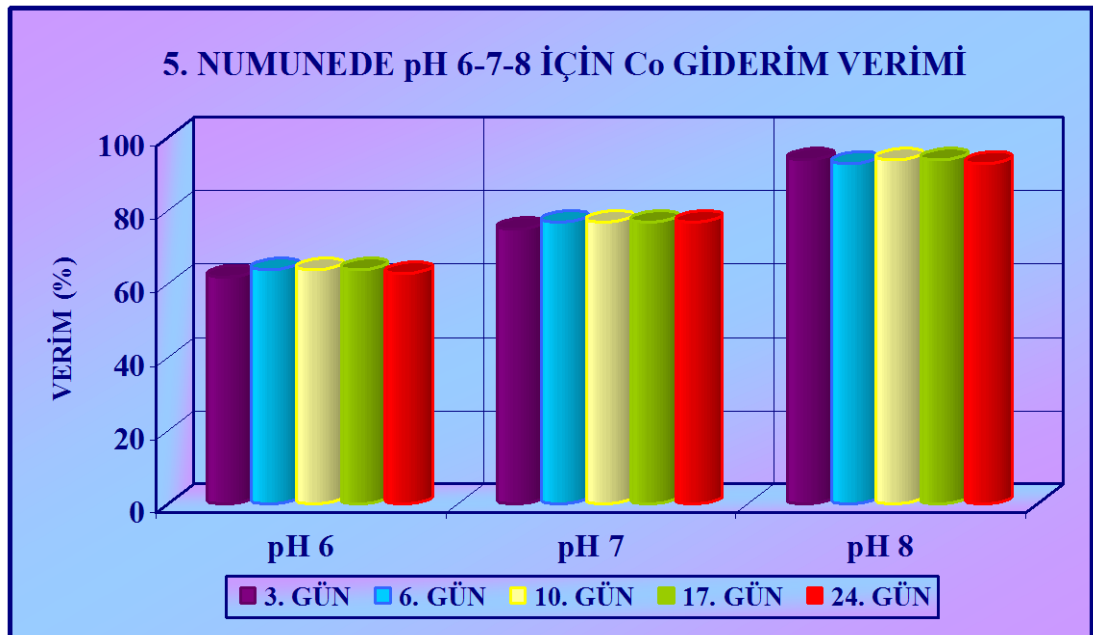


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 5. Numunede (1N CH₃COOH) Co Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 9235 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 10410 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	3485	62	6	3776	64
7	2292	75	7	2413	77
8	536	94	8	694	93

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 11900 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 13105 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	4233	64	6	4742	64
7	2763	77	7	3039	77
8	765	94	8	851	94

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 13960 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	5185	63
7	3262	77
8	1015	93

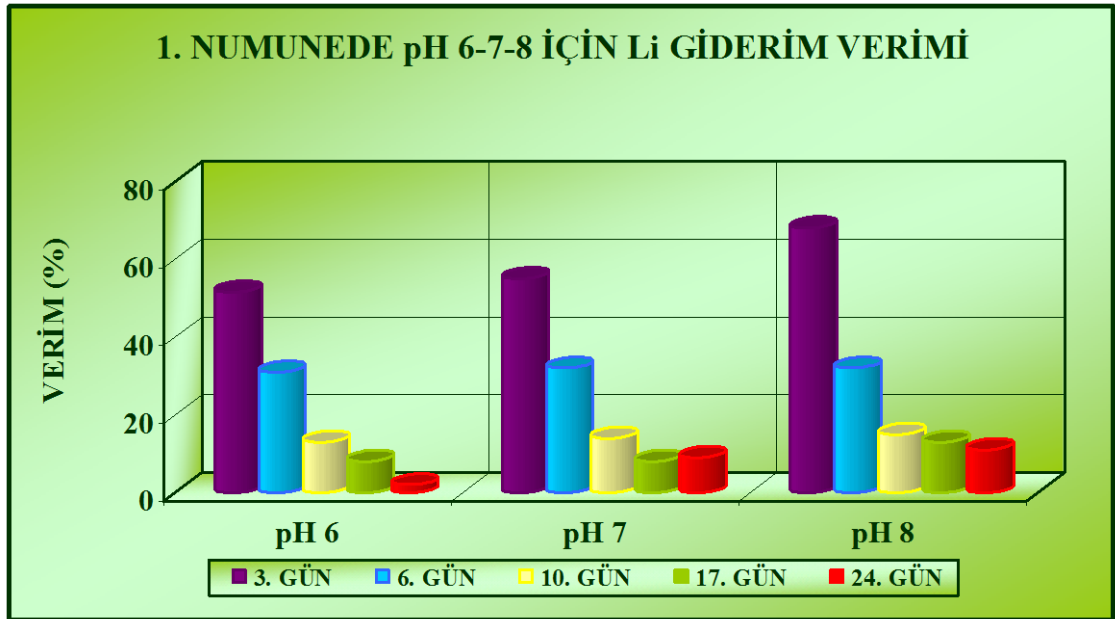


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 1. Numunede (1N HNO₃) Li Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 474 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 725 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	229	52	6	501	31
7	216	54	7	491	32
8	150	68	8	491	32

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 863 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 968 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	750	13	6	894	8
7	739	14	7	887	8
8	731	15	8	845	13

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 1015 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	992	2
7	922	9
8	899	11

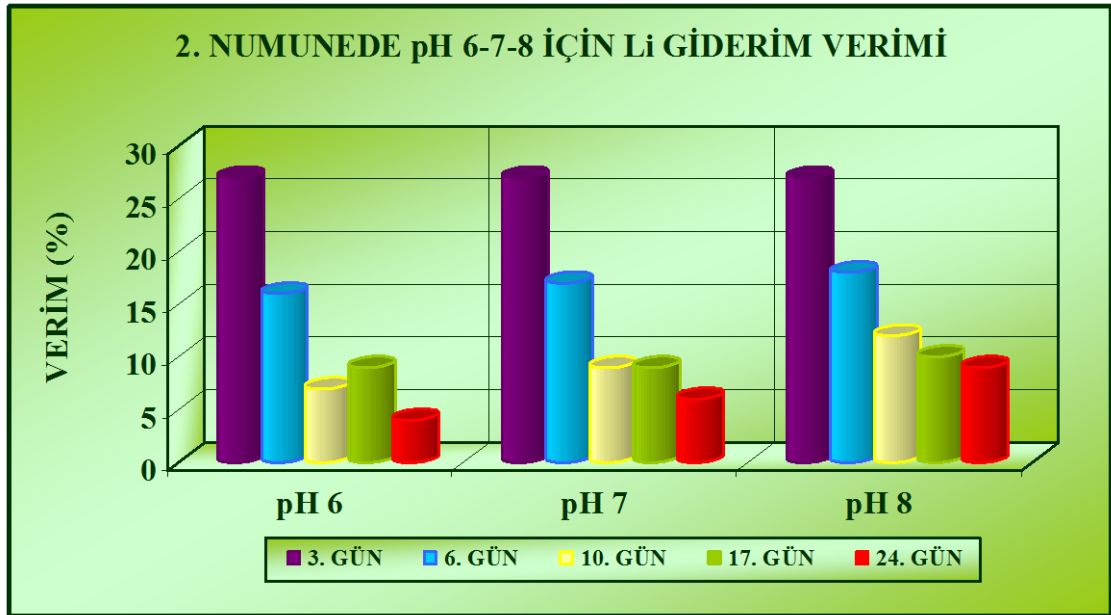


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 2. Numunede (2N HNO₃) Li Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 789 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 902 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	578	27	6	755	16
7	576	27	7	753	17
8	575	27	8	739	18

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 986 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 1071 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	912	7	6	979	9
7	902	9	7	973	9
8	872	12	8	964	10

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 1157 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1116	4
7	1091	6
8	1056	9

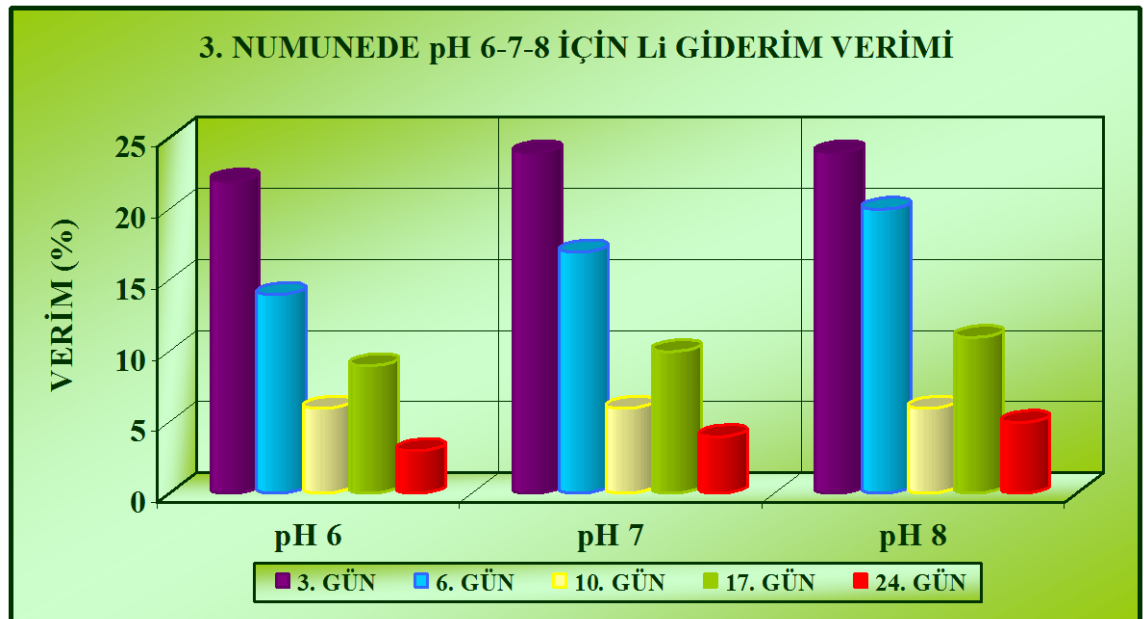


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 3. Numunede (4N HNO₃) Li Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 815 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 932 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	635	22	6	798	14
7	624	23	7	770	17
8	621	24	8	749	20

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 1019 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 1102 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	961	6	6	998	9
7	958	6	7	987	10
8	954	6	8	982	11

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 1186 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1151	3
7	1137	4
8	1127	5

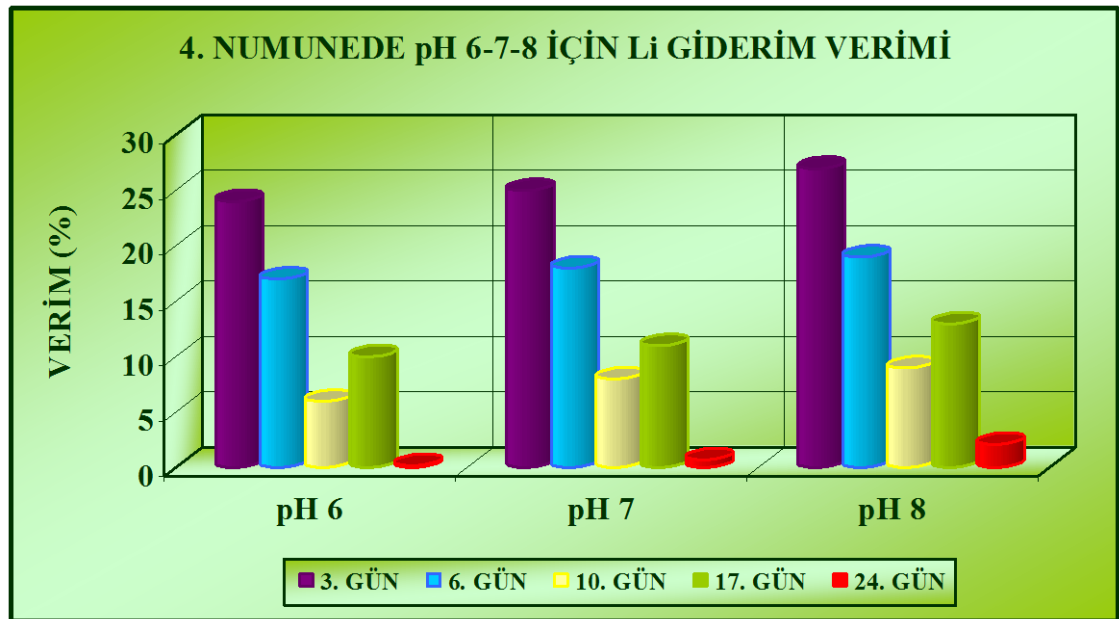


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 4. Numunede (10N HNO₃) Li Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 944 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 993 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	720	24	6	822	17
7	712	25	7	817	18
8	689	27	8	806	19

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 1058 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 1147 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	990	6	6	1030	10
7	976	8	7	1019	11
8	963	9	8	1002	13

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 1214 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1211	0,2
7	1205	0,7
8	1189	2,1

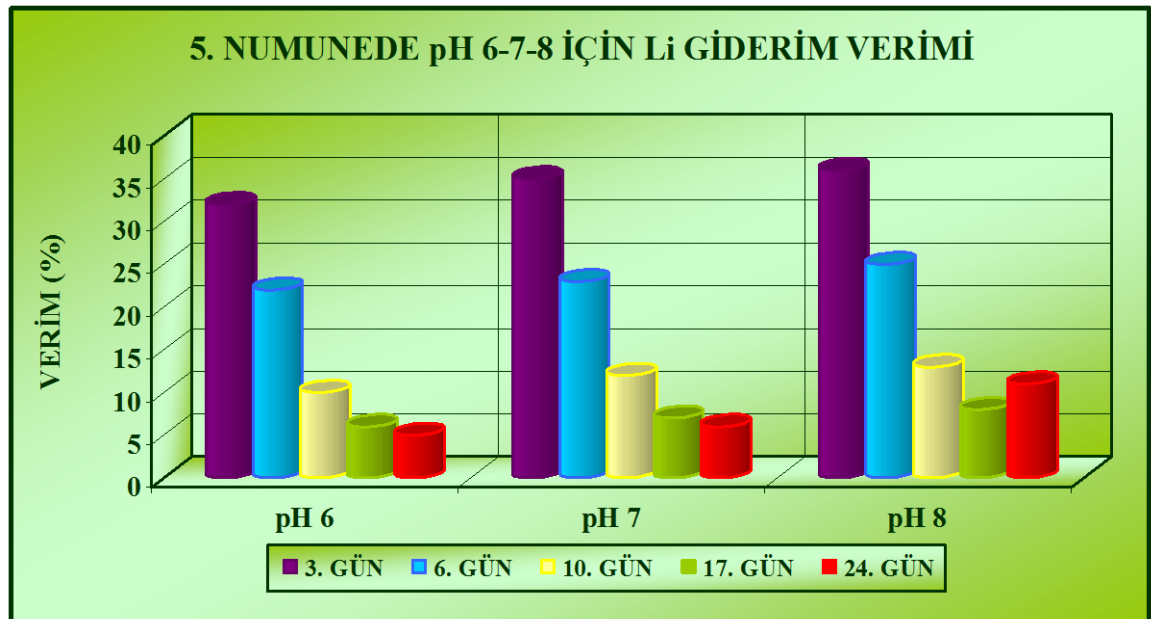


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 5. Numunede (1N CH₃COOH) Li Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 725 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 840 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	496	32	6	655	22
7	472	35	7	647	23
8	467	36	8	631	25

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 949 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 1033 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	857	10	6	971	6
7	834	12	7	961	7
8	824	13	8	955	8

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 1115 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	1055	5
7	1053	6
8	1036	7

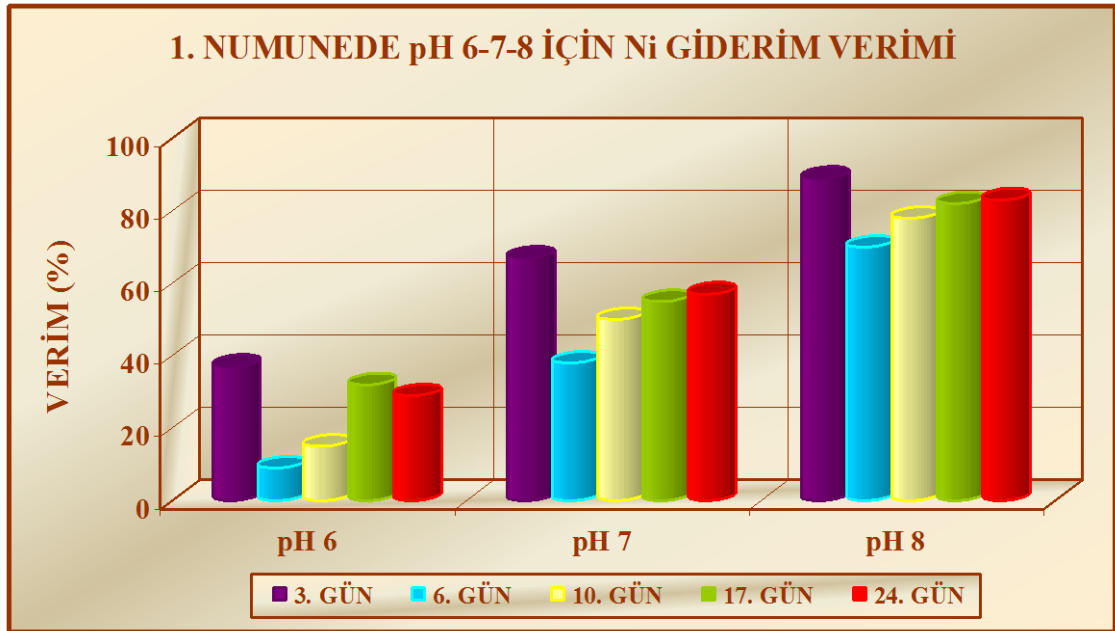


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 1. Numunede (1N HNO₃) Ni Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 38 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 43 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	24	37	6	39	9
7	13	66	7	27	37
8	4	89	8	13	70

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 80 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 142 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	68	15	6	96	32
7	41	49	7	64	55
8	18	78	8	26	82

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 162 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	115	29
7	69	57
8	28	83

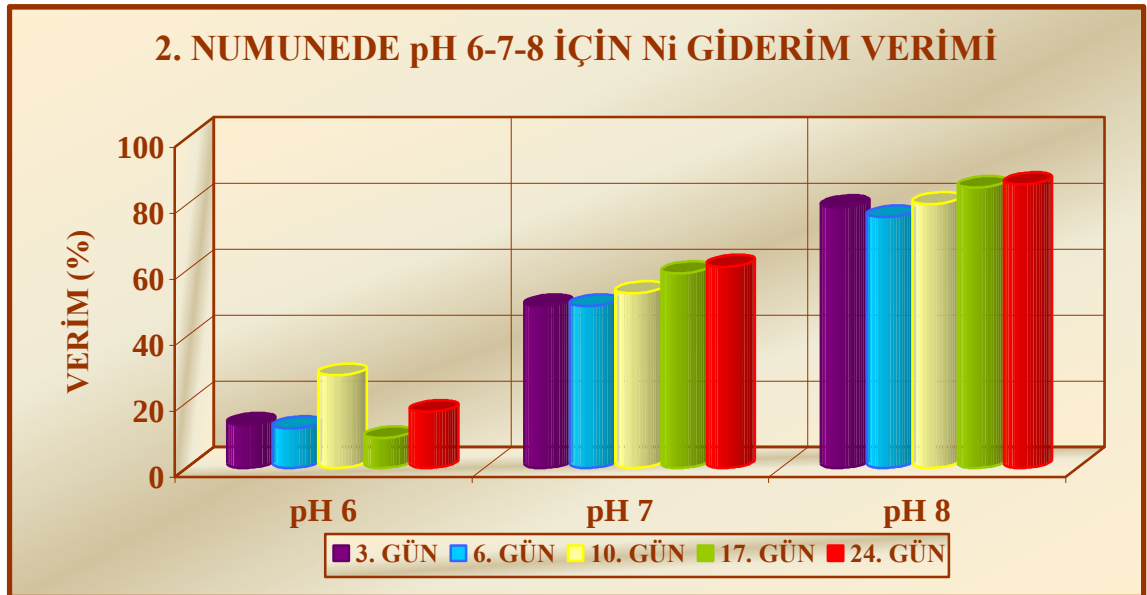


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 2. Numunede (2N HNO₃) Ni Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 53 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 67 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	46	13	6	59	12
7	27	49	7	34	49
8	11	79	8	16	76

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 112 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 194 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	81	28	6	176	9
7	53	53	7	79	59
8	22	80	8	30	85

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 219 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	182	17
7	86	61
8	30	86

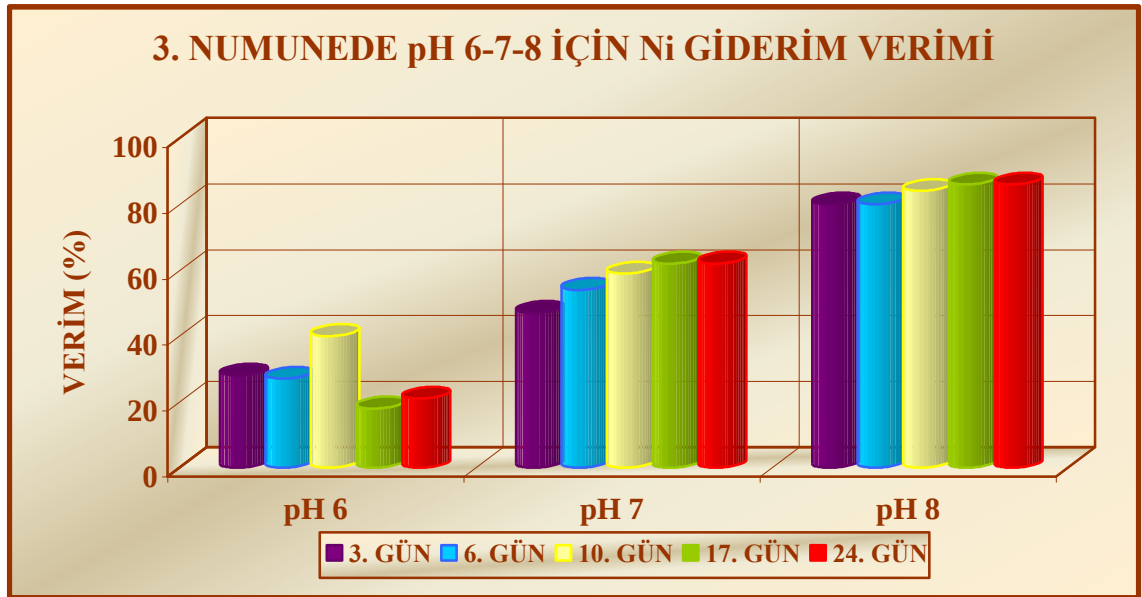


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 3. Numunede (4N HNO₃) Ni Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 74 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 110 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	53	28	6	80	27
7	39	47	7	51	54
8	15	80	8	22	80

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 163 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 228 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	98	40	6	188	18
7	67	59	7	87	62
8	26	84	8	32	86

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 244 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	193	21
7	92	62
8	34	86

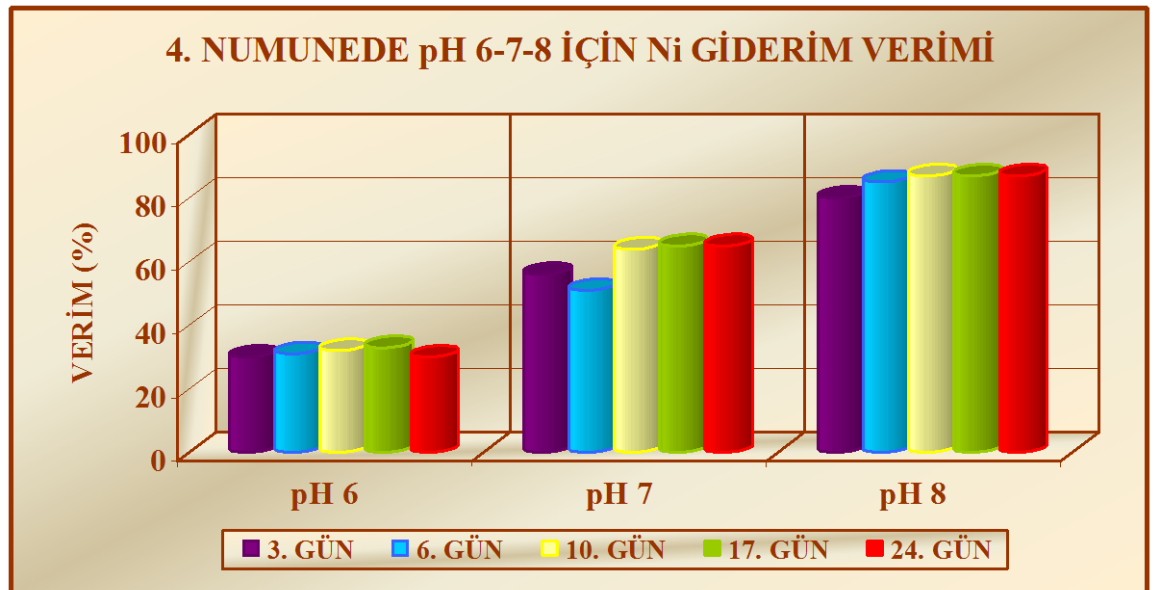


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 4. Numunede (10N HNO₃) Ni Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 99 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 155 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	75	24	6	100	35
7	43	56	7	76	51
8	20	80	8	24	85

Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 225 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 272 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	152	32	6	193	29
7	77	66	7	94	65
8	28	88	8	35	87

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 282 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	197	30
7	98	65
8	38	87

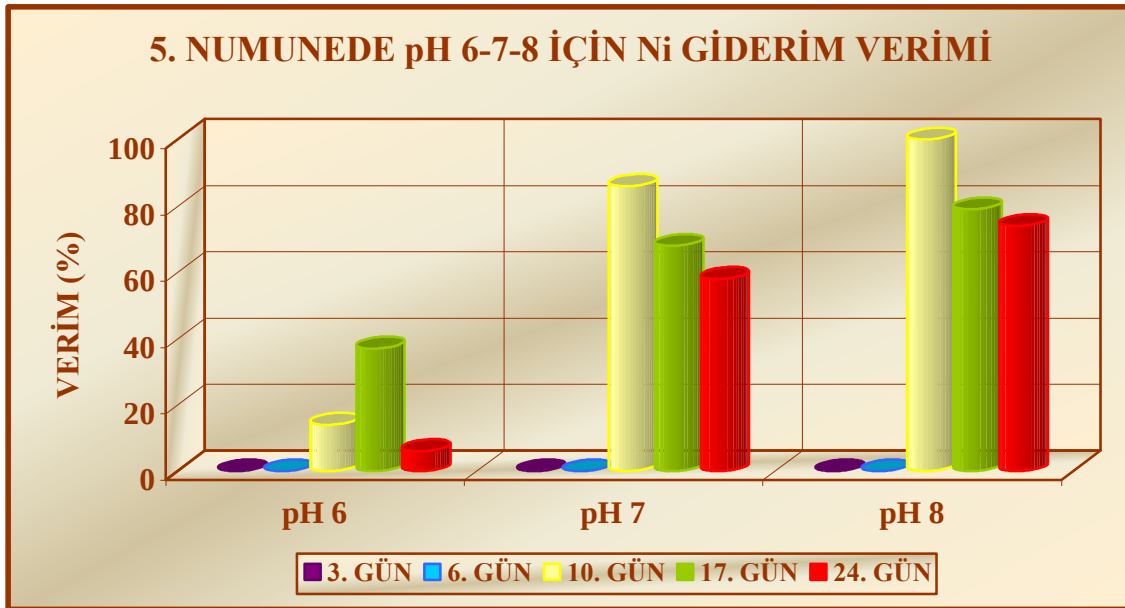


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 5. Numunede (1N CH₃COOH) Ni Ölçümleri

Çözme süresi (t) = 3 gün			Çözme süresi (t) = 6 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 0 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 0 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	0	0	6	0	0
7	0	0	7	0	0
8	0	0	8	0	0

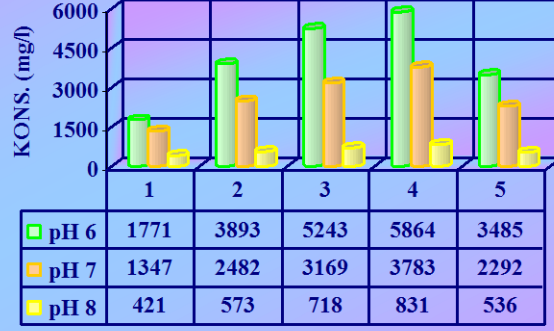
Çözme süresi (t) = 10 gün			Çözme süresi (t) = 17 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 7 mg/l)			Başlangıç Kons. (Co = 19 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)	pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	6	14	6	12	37
7	1	86	7	6	68
8	0	100	8	4	79

Çözme süresi (t) = 24 gün		
Başlangıç Kons. (Co = 31 mg/l)		
pH	Çöktürme Sonrası Kons. C (mg/l)	Verim (%)
6	29	6
7	13	58
8	8	74

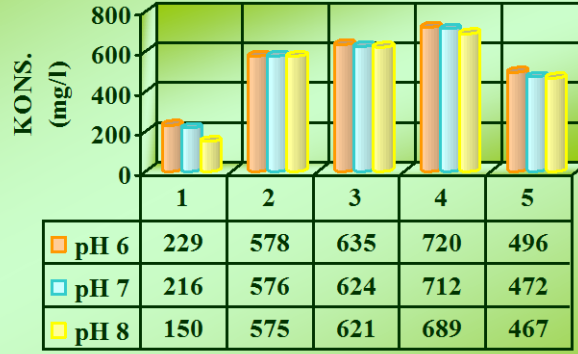


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 3. GÜN Co, Li ve Ni ÖLÇÜMLERİ

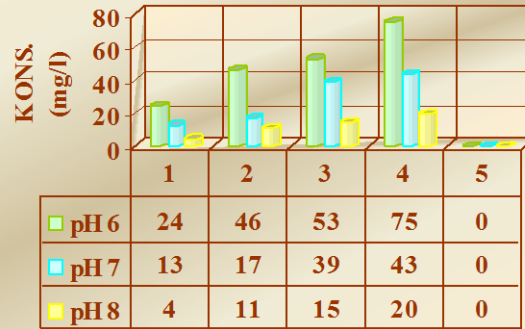
pH'A BAĞLI OLARAK ÇÖZELTİDE KALAN Co KONSANTRASYONU



pH'A BAĞLI OLARAK ÇÖZELTİDE KALAN Li KONSANTRASYONU



pH'A BAĞLI OLARAK ÇÖZELTİDE KALAN Ni KONSANTRASYONU

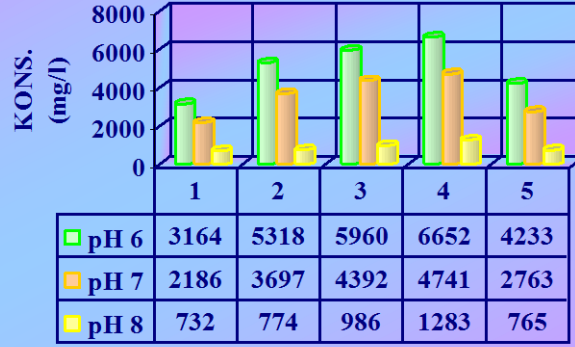


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 6. GÜN Co, Li ve Ni ÖLÇÜMLERİ

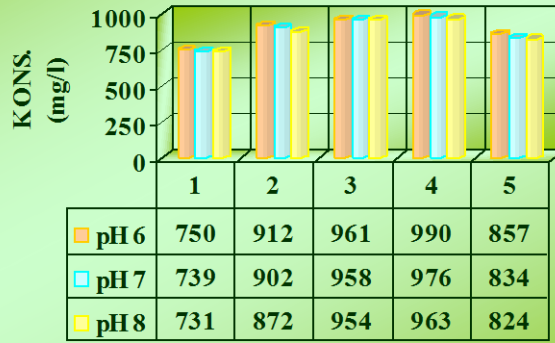


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 10. GÜN Co, Li ve Ni ÖLÇÜMLERİ

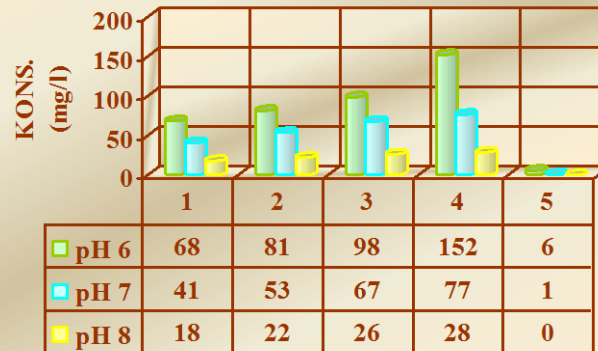
pH'A BAĞLI OLARAK ÇÖZELTİDE KALAN Co KONSANTRASYONU



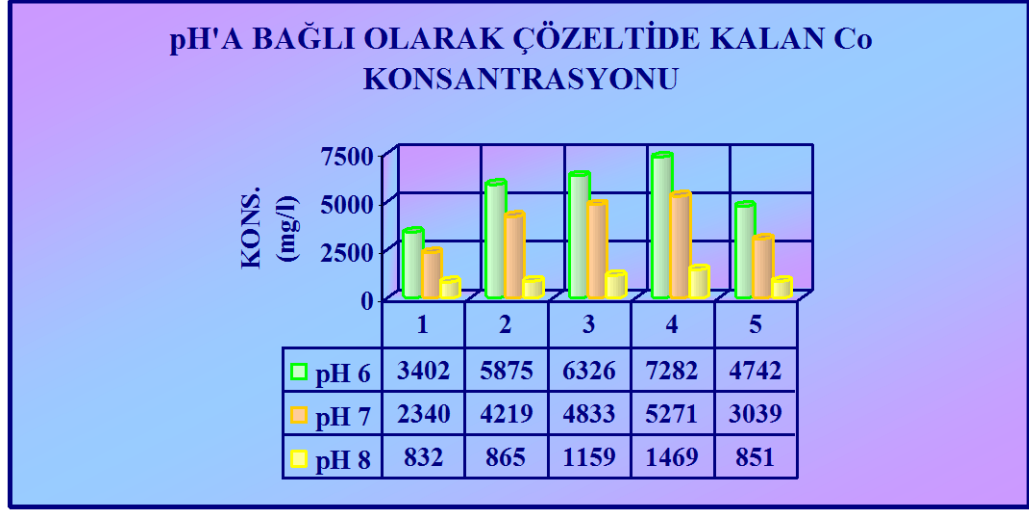
pH'A BAĞLI OLARAK ÇÖZELTİDE KALAN Li KONSANTRASYONU



pH'A BAĞLI OLARAK ÇÖZELTİDE KALAN Ni KONSANTRASYONU

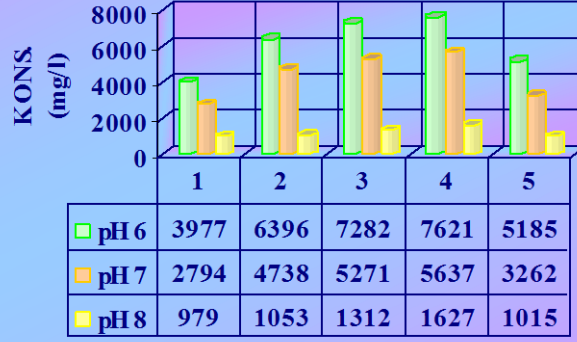


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 17. GÜN Co, Li ve Ni ÖLÇÜMLERİ

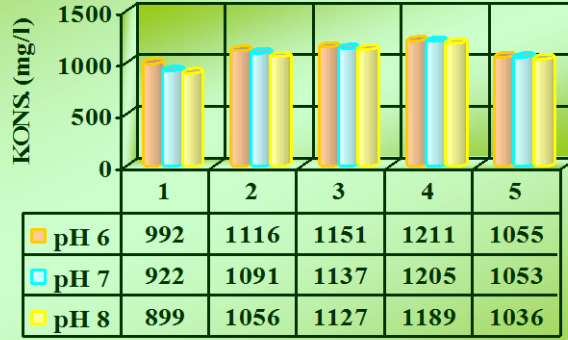


Li-iyon Pilleri Çöktürme Deneyleri: 24. GÜN Co, Li ve Ni ÖLÇÜMLERİ

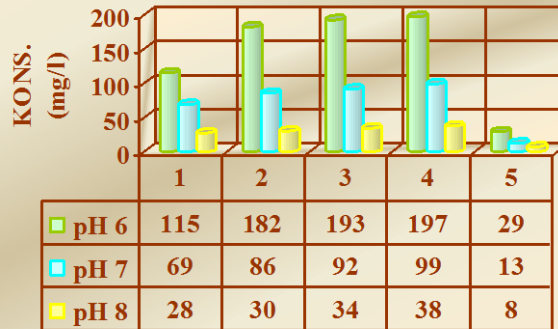
pH'A BAĞLI OLARAK ÇÖZELTİDE KALAN Co KONSANTRASYONU



pH'A BAĞLI OLARAK ÇÖZELTİDE KALAN Li KONSANTRASYONU



pH'A BAĞLI OLARAK ÇÖZELTİDE KALAN Ni KONSANTRASYONU



ÖZGEÇMİŞ

Begüm ERÖZTÜRK, 1979 yılında İstanbul’da doğdu. 1997 yılında Özel Eyüboğlu Lisesi’nden mezun oldu. 1998 yılında Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünü kazandı. Lisans eğitimini 2002 yılında tamamladı. Aynı yıl İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Bölümünde Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programında Yüksek Lisans yapmaya hak kazandı.