

**DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLER KULLANILARAK LİTYUM
İÇEREN BORLU ATIKLARDAN LİTYUM
EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ**

**INVESTIGATION OF LITHIUM EXTRACTION FROM
LITHIUM CONTAINING BORON WASTES BY USING
DIFFERENT DEEP EUTECTIC SOLVENTS**

İLAYDA ECE ERDEN

PROF. DR. ZÜMRİYE AKSU

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

Umut, adalet, mantık, bilim ve aileme...

ÖZET

DERİN ÖTEKTİK ÇÖZÜCÜLER KULLANILARAK LİTYUM İÇEREN BORLU ATIKLARDAN LİTYUM EKSTRAKSİYONUNUN İNCELENMESİ

İlayda Ece ERDEN

Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU

Ocak 2024, 84 Sayfa

Lityum, dünya üzerinde kısıtlı yerlerde bulunan ve kimyasal özelliklerinden dolayı günümüzde özellikle lityum-iyon pillerde çok kullanılan bir elementtir. Lityumun küresel önemi, hem var olan üretim tekniklerinin geliştirilmesine yönelik yapılan çalışmaları hem de pil atıkları, lityum içeren bor atıkları gibi atıklardan lityumun geri kazanılması için yapılan araştırmaları artırmıştır.

Bu tez çalışmasında Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmeleri borlu atığında bulunan lityum(I) iyonlarının ekstraksiyonunda petrokimyasal çözücülerin yerine çevreci özellik gösteren uygun maliyetli derin ötektik çözücülerin (DÖÇ) (deep eutectic solvent/DES) kullanılması araştırılmıştır.

Çalışmaların ilk kısmında öncelikle bor atığının yapısı FTIR, XRD, TGA ve SEM/EDS'de incelenmiş, bor atığının smektit türünde lityumlu kil yapısı içerdiği, ana bileşenlerinin dolomit ve tinkalkonitten oluştuğu tespit edilmiştir.

Kesikli karıştırılmalı sistemde gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında öncelikle referans olarak farklı derişimlerdeki H_2SO_4 çözeltileri çözücü olarak kullanılarak, borlu atıktaki lityum(I) ekstraksiyonu katı(borlu atık miktarı)/sıvı (çözücü hacmi) oranının ve sıcaklığın fonksiyonu olarak incelenmiştir. Daha sonra hidrojen bağ alıcısı olarak kolin klorürden ve hidrojen bağ vericisi olarak üre/etilen glikol/laktik asit/p-toluen sülfonik asitten oluşan çeşitli DÖÇ türleri hazırlanarak borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonu araştırılmıştır. Son olarak uygun DÖÇ türü belirlenerek lityum(I) ekstraksiyonuna yine katı/sıvı oranının, sıcaklığın ve karıştırma hızının etkileri incelenmiştir. Bulunan sonuçlar kolin klorür (ChCl), saf su ve p-toluen sülfonik asit(PTSA)ten 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ'ün yüksek sıcaklıklarda ve karıştırma hızlarında H_2SO_4 çözeltilisine göre daha yüksek hız ve verimde lityum(I) ekstraksiyonu sağladığını göstermiştir. 20 g/L katı/sıvı oranında, 100°C sıcaklık ve 200 rpm karıştırma hızında 1,63 M'lık H_2SO_4 çözeltilisine 68,8 mg/L lityum(I) ekstraksiyonu gerçekleşmişken, bu değer DÖÇ'e ekstraksiyonda aynı katı/sıvı oranında 120°C sıcaklık ve 400 rpm karıştırma hızında yaklaşık 6 katı artarak 374,9 mg/L'ye ulaşmıştır.

Her iki çözücüde lityum(I) ekstraksiyon davranışı ikinci derece kinetik model ile açıklanmıştır.

Elde edilen sonuçlar lityum(I) seçiciliği açısından incelendiğinde 1,63 M H_2SO_4 çözücüsüne ve kolin klorür, saf su ve p-toluen sülfonik asit(PTSA)ten 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ'e borlu atıktan lityum(I) iyonlarının yanı sıra oldukça yüksek derişimlerde potasyum(I), sodyum(I), kalsiyum(II) ve magnezyum(II) iyonlarının da geçtiğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Derin Ötektik Çözücü (DÖÇ), Sülfürik Asit Çözeltilisi, Borlu Atık, Lityum, Katı-Sıvı Ekstraksiyonu, Atık Değerlendirme

ABSTRACT

INVESTIGATION OF LITHIUM EXTRACTION FROM LITHIUM CONTAINING BORON WASTES BY USING DIFFERENT DEEP EUTECTIC SOLVENTS

İlayda Ece ERDEN

Master of Science, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU

January 2024, 84 Pages

Lithium is an element that is found in limited places in the world and is widely used today, especially in lithium-ion batteries, due to its chemical properties. The global importance of lithium has increased both the studies on the development of existing production techniques and the research on the recovery of lithium from wastes such as battery waste and lithium-containing boron waste.

In this thesis study, the use of environmentally friendly and cost-effective deep eutectic solvents (DES), instead of petrochemical solvents, was investigated in the extraction of lithium(I) ions in boron waste obtained from Eti Maden in Eskişehir Kırka.

In the first part of the studies, the structure of boron waste was examined using FTIR, XRD, TGA and SEM/EDS and it is determined that boron waste contains a smectite type lithium clay structure and its main components consist of dolomite and tincalconite.

In the extraction studies carried out in the batch stirred system, firstly, H₂SO₄ solutions of different concentrations were used as reference solvents, and lithium(I) extraction from boron waste was examined as a function of the solid (amount of boron waste)/liquid (solvent volume) ratio and temperature. Then, the extraction of lithium(I) from boron waste was investigated by preparing various types of DES consisting of choline chloride as a hydrogen bond acceptor and urea/ethylene glycol/lactic acid/p-toluene sulfonic acid as a hydrogen bond donor. Finally, the appropriate DES type was determined and the effects of solid/liquid ratio, temperature and mixing speed on lithium(I) extraction were examined. The results showed that lithium(I) extraction at high temperatures and mixing speeds using DES, which is prepared from choline chloride, pure water and p-toluene sulfonic acid in a ratio of 1:2:1 (mol/mol/mol), provides lithium(I) extraction at higher speed and efficiency than H₂SO₄ solution. While 68,8 mg/L lithium(I) was extracted into 1,63 M H₂SO₄ solution at 20 g/L solid/liquid ratio, 100°C temperature and 200 rpm stirring speed; this value was increased approximately 6 times and 374,9 mg/L lithium(I) was extracted into DES at the same solid/liquid ratio, at 120°C temperature and 400 rpm stirring speed.

Lithium(I) extraction behavior in both solvents was described by a second-order kinetic model.

When the results were examined in terms of lithium (I) selectivity, it was seen that, in addition to lithium (I) ions; potassium(I), sodium(I), calcium(II) and magnesium(II) ions also passed into the 1,63 M H₂SO₄ solvent and DES prepared from choline chloride, pure water, and p-toluene sulfonic acid in a 1:2:1 (mol/mol/mol) ratio at much higher concentrations.

Key Words: Deep Eutectic Solvent (DES), Sulfuric Acid Solution, Boron Waste, Lithium, Solid-Liquid Extraction, Waste Evaluation

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca beni her anlamda destekleyen, her zaman motive eden, olumlu olumsuz her türlü eleştiriyi dürüstçe yaparak benim daha iyi olmamı sağlayan, karşılaştığım zorlukları atlatmam için yaz okulunda ders bile veren, enerjisi asla bitmeyen, derin bilgi birikimiyle tüm çalışmalarımı yön veren canım hocam Sayın Prof. Dr. Zümriye AKSU'ya,

Her türlü zorluğa rağmen her zaman yardıma koşan, literatür araştırmasından laboratuvar çalışmalarına ve analizlere kadar her türlü desteği veren, durmak ve yorulmak bilmeyen değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Hande GÜNNAN YÜCEL'e,

İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) ve İyon Kromatografisi metal iyon analizlerindeki desteklerinden dolayı sayın Prof. Dr. Cengiz Kavaklı'ya, Dr. Öğretim Üyesi Serhat Tilki'ye ve Arş.Gör. Niyazi Özçelik'e,

X-Işını Difraktometresi (XRD) analizindeki desteğinden dolayı sayın Prof. Dr. Abidin Temel'e,

Bu tez kapsamında hazırlanan "Bor Atıklarındaki Lityumun Derin Ötektik Çözücüler Kullanılarak Ekstraksiyon Yöntemi ile Geri Kazanımının İncelenmesi" başlıklı ve FHD-2022-19715 numaralı projeye maddi destek sağlayan Hacettepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi'ne,

Her türlü olanağından yararlandığım Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'ne,

Kendimi bildim bileli ne olursa olsun eğitimim için her türlü desteği veren, benim için hayatı her zaman kolaylaştırmaya çalışan annem Zehra ERDEN'e, babam Hüseyin ERDEN'e ve abim Uğur ERDEN'e,

Tüm çabam için kendime,

en içten teşekkürlerimi sunarım.

İlayda Ece ERDEN

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER.....	viii
ÇİZELGELER.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	4
2.1. Lityum	4
2.1.1. Lityumun Özellikleri	4
2.1.2. Lityumun Kullanım Alanları	4
2.1.3. Dünya Üzerindeki Doğal Lityum Kaynakları.....	5
2.1.4. Lityum Üretim Yöntemleri	7
2.1.5. Lityum İçeren Atıklar ve Lityumun Geri Kazanılması	13
2.2. Bor ve Borlu Atıklar	16
2.2.1. Borun Özellikleri, Dünyada Bulunduğu Yerler ve Kullanıldığı Alanlar	16
2.2.2. Türkiye’de Üretilen Bor Ürünleri ve Üretim Yöntemleri	17
2.2.3. Türkiye’de Bor Atıklarının Değerlendirilmesi.....	19
2.3. Ekstraksiyon.....	21
2.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu	21
2.3.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu (Özütleme-Leaching)	21
2.3.3. Ekstraksiyonda Kullanılan Geleneksel Çözücüler.....	22
2.3.4. Yeşil Çözücüler.....	23
3.3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLAMASI.....	32
3.1. Lityum Ekstraksiyonunda Borlu Atıktan Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimi (C) ve Lityum Ekstraksiyon Kapasitesi (q).....	32
3.2. Başlangıç Ekstraksiyon Hızı.....	32
3.3. Lityum Ekstraksiyon Verimi	32
3.4. Ekstraksiyon Kinetiğinin Tanımlanması	33
4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ	35
4.1. Borlu Atığın Temini ve Kurutulması.....	35
4.2. Borlu Atığın Karakterizasyonu.....	36

4.3. Deney Düzenegi	36
4.4. Borlu Atıktan Lityum(I) Ekstraksiyonunda Kullanılan Farklı Derişimlerdeki H ₂ SO ₄ Çözeltilerinin Çözücü Olarak Hazırlanması ve Lityum(I) Ekstraksiyon Deneyleri.....	38
4.5. Borlu Atıktan Lityum(I) Ekstraksiyonunda Kullanılan Farklı Derin Ötektik Çözücülerin Hazırlanması ve Lityum(I) Ekstraksiyon Deneyleri	38
4.6. Analiz Yöntemleri	40
4.6.1. Çözücüye Geçen Lityum(I) İyonlarının Analizi	40
4.6.2. Çözücüye Geçen Potasyum(I), Sodyum(I), Kalsiyum(II) ve Magnezyum(II) ve İyonlarının Analizi.....	41
5. DENEYSEL SONUÇLAR	42
5.1. Bor Atığının Karakterizasyon Çalışmaları	43
5.1.1. FTIR Analizi	43
5.1.2. XRD Analizi	44
5.1.3. TGA Analizi.....	45
5.1.4. SEM/EDS Analizi	46
5.2. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Çözücü Olarak Kullanılan H ₂ SO ₄ Çözeltileri ile Ekstraksiyonu	48
5.2.1. Asit Derişiminin Etkisi	48
5.2.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi.....	51
5.2.3. Sıcaklığın Etkisi	54
5.3. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Derin Ötektik Çözücüler ile Ekstraksiyonu.....	57
5.3.1. Derin Ötektik Çözücü Türünün Etkisi.....	58
5.4. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve p-Toluen Sülfonik Asit (PTSA)ten Oluşan Derin Ötektik Çözücüyle Ekstraksiyonu.....	60
5.4.1. Derin Ötektik Çözücü Yapısındaki Su Oranının Etkisi	60
5.4.2. Sıcaklığın Etkisi	61
5.4.3. Katı/Sıvı Oranının Etkisi.....	64
5.4.4. Karıştırma Hızının Etkisi	66
5.5. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve p-Toluen Sülfonik Asit (PTSA)ten Oluşan DÖÇ'e ve H ₂ SO ₄ Çözeltilisine Ekstraksiyonunda Lityum(I) İyonlarının Seçiciliğinin İncelenmesi	69
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	71
7. KAYNAKLAR.....	77
8. EKLER	83
EK 1-Tez Çalışması Orjinallik Raporu	83
9. ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. α -spodümeden Lityum Karbonat Üretiminin Akım Şeması	9
Şekil 2.2. Tuzlu Sulardan Lityum Karbonat Üretiminin Akım Şeması	10
Şekil 2.3. Derin Ötektik Çözücü Faz Diyagramı	28
Şekil 4.1. Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmelerinden Temin Edilen Borlu Atık ..	35
Şekil 4.2.a. Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanmasında ve Kesikli Karıştırmalı Kap Ekstraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği	37
Şekil 4.2.b. Yüksek Sıcaklıkta Karıştırma Hızının Etkisinin İncelemek İçin Kullanılan Yağ Banyosu	37
Şekil 4.3. 1:2 (mol/mol) Oranında Karıştırılan Kolin Klorür ve Üreden Derin Ötektik Çözücü Hazırlama Aşamaları	39
Şekil 5.1. Borlu Atığın FTIR Analizi	44
Şekil 5.2. Borlu Atığın XRD Analizi.....	45
Şekil 5.3. Borlu Atığın TGA Analizi.....	46
Şekil 5.4.a. Borlu Atığın SEM/EDS Analizi	47
Şekil 5.4.b. Borlu Atığın SEM/EDS Analizi	47
Şekil 5.5. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Derişimlerdeki H ₂ SO ₄ Çözeltilerine Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (katı/sıvı oranı 20 g/L sıcaklık 80°C, karıştırma hızı 200 rpm)	49
Şekil 5.6. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Derişimlerdeki H ₂ SO ₄ Çözeltilerine Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	51
Şekil 5.7. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ Çözeltisine Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (Sıcaklık 80°C, karıştırma hızı 200 rpm).....	52
Şekil 5.8. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ Çözeltisine Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları.....	54
Şekil 5.9. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ Çözeltisine Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (katı/sıvı oranı 20 g/L, karıştırma hızı 200 rpm).....	55
Şekil 5.10. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ Çözeltisine Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları	57
Şekil 5.11. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Sıcaklıklardaki	

Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (katı/sıvı oranı 20 g/L, karıştırma hızı 200 rpm).....	61
Şekil 5.12. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları.....	63
Şekil 5.13. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (sıcaklık 100°C, karıştırma hızı 200 rpm)	64
Şekil 5.14. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları.....	66
Şekil 5.15. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Karıştırma Hızlarındaki Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (20 g/L katı/sıvı oranı, sıcaklık 120°C).....	67
Şekil 5.16. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Karıştırma Hızlarındaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları.....	69
Şekil 6.1. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e ve 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ Çözeltisine Ekstraksiyonunda Her İki Çözücü İçin Elde Edilen En Uygun Çalışma Koşullarında Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişim Eğrilerinin Karşılaştırılması (DÖÇ için katı/sıvı oranı 20 g/L, sıcaklık 120°C, karıştırma hızı 400 rpm; 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ için katı/sıvı oranı 20 g/L, sıcaklık 80°C, karıştırma hızı 200 rpm)	73

ÇİZELGELER

Çizelge 2.1. Bir Proseste Önemli Olan Temel Özelliklere Göre Geleneksel ve Derin Ötektik Çözücülerin Karşılaştırılması	29
Çizelge 2.2. Derin Ötektik Çözücü Türleri ve Örnekleri	30
Çizelge 5.1. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Derişimlerdeki H ₂ SO ₄ Çözeltilerine Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C _{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum(I) Miktarları (q _{den}) ve % Lityum(I) Verimleri.....	50
Çizelge 5.2. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Derişimlerdeki H ₂ SO ₄ Çözeltilerine Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C _{den,den} , C _{den,teo}), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k ₂), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R ²) ve % Hata Değerleri	51
Çizelge 5.3. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ Çözeltisine Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C _{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q _{den}) ve % Lityum(I) Verimleri.....	53
Çizelge 5.4. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ Çözeltisine Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C _{den,den} , C _{den,teo}), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k ₂), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R ²) ve % Hata Değerleri.....	54
Çizelge 5.5. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ Çözeltisine Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C _{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q _{den}) ve % Lityum(I) Verimleri	56
Çizelge 5.6. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H ₂ SO ₄ Çözeltisine Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Elde Edilen Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum Derişimleri (C _{den,den} , C _{den,teo}), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k ₂), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R ²) ve % Hata Değerleri.....	57
Çizelge 5.7. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Sıcaklıklarda Kolin Klorür ve Üreden Oluşan DÖÇ'e Ekstraksiyonunda 2 Saatlik Ekstraksiyon Süresi Sonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q) ve % Lityum(I) Verimleri.....	58
Çizelge 5.8. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Sıcaklıklarda Hazırlanan Kolin Klorür ve Etilen Glikolden Oluşan DÖÇ'e Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q) ve % Lityum(I) Verimleri.....	59
Çizelge 5.9. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve p-Toluen Sülfonik Asitten Oluşan DÖÇ'e Ekstraksiyonunda DÖÇ Yapısında Yer Alan	

Farklı Saf Su Oranlarında Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q) ve % Lityum(I) Verimleri.61

Çizelge 5.10. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimleri.....62

Çizelge 5.11. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri ($C_{den,den}$, $C_{den,teo}$), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k_2), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R^2) ve % Hata Değerleri63

Çizelge 5.12. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimleri.....65

Çizelge 5.13. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri ($C_{den,den}$, $C_{den,teo}$), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k_2), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R^2) ve % Hata Değerleri66

Çizelge 5.14. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Karıştırma Hızlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimleri.....68

Çizelge 5.15. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Karıştırma Hızlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri ($C_{den,den}$, $C_{den,teo}$), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k_2), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R^2) ve % Hata Değerleri69

Çizelge 5.16. Borlu Atıktan 1,63 mol/L H_2SO_4 Çözeltisine ve Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Lityum(I) Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I), Potasyum(I), Sodyum(I) Kalsiyum(II) ve Magnezyum(II) İyon Derişimlerinin karşılaştırılması (Katı/Sıvı Oranı 20 g/L ve Karıştırma Hızı 200 rpm)70

Çizelge 6.1. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e ve 1,63 mol/L H_2SO_4 Çözeltisine Ekstraksiyonunda Her İki Çözücü İçin Elde Edilen En Uygun Çalışma Koşullarında Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimlerinin (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarlarının (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimlerinin Karşılaştırılması.....74

Çizelge 6.2. Literatürde Farklı Çözücülerle Farklı Atıklardan Lityum(I) Ekstraksiyonunda Bulunan Sonuçların Tez Çalışması Sonuçlarıyla Karşılaştırılması (C: Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimi)	75
---	----

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

C	Borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda herhangi bir anda çözücüye geçen lityum derişimi (mg lityum(I)/L çözücü)
q	Borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda herhangi bir anda birim borlu atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum miktarı (mg lityum(I)/kg bor atığı)
V	Ekstraksiyonda kullanılan çözücü hacmi (mL)
M	Ekstrakte edilen borlu atık miktarı (g)
h	Başlangıç ekstraksiyon hızı (mg/L dk)
k ₂	İkinci derece ekstraksiyon hız sabiti (L/mg dk)
t	Ekstraksiyon süresi (dk)
q _{den}	Denge durumunda birim borlu atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum(I) miktarı (mg lityum(I)/kg bor atığı)
C _{den}	Ekstraksiyonun bitiminde denge durumunda çözücüye geçen toplam lityum(I) derişimi (mg lityum(I)/L çözücü)

Kısaltmalar

DÖÇ	Derin ötektik çözücü
PTSA	p-toluen sülfonik asit
HBA	Hidrojen bağ alıcısı
HBD	Hidrojen bağ donörü/vericisi

1. GİRİŞ

Hafifliği, ısı ve elektrik iletkenliğinin yüksek olması ve yüksek reaktivitesi sebebiyle özellikle son yıllarda gerçekleşen teknolojik gelişmeler ışığında elektrikli cihazlarda (akıllı telefonlar, dizüstü bilgisayarlar, kablosuz aletler, hibrit arabalar, elektrikli arabalar gibi) lityum ve lityum-iyon bataryaların kullanımı önemli derecede artmıştır [1].

Lityum tuzlarının bulunduğu kaynaklar arasında yeraltı tuzlu suları, mineral cevherleri, kil yatakları, deniz suyu, jeotermal kuyu tuzlu suları yer almaktadır [2]. Lityum izole edildikten sonra, genellikle lityum karbonat gibi kararlı ancak kolayca dönüştürülebilir ticari değeri olan şekli elde edilir. Lityumca zengin mineral veya tuzlu yeraltı suyu yataklarına ulaşmak için çeşitli madencilik işlemleri gerekmektedir. Lityum yukarıda sayılan yerlerde bulunabilse bile ekstraksiyonu açısından ekonomik seçenekler kısıtlıdır.

Lityum çok yaygın bir kullanıma sahip olmakla birlikte kısıtlı sayıdaki ülkelerde kısıtlı miktarlarda üretilmektedir. Küresel lityum depolarının %70'ten fazlası Güney Amerika ülkelerinde yer almaktadır [3]. Türkiye'de lityum üretimi bulunmamaktadır.

Türkiye'nin toplam bor rezervi 956 milyon ton B_2O_3 olarak 2020'de güncellenmiştir. 2020 yılında fiili bor üretiminde %56 oran ile Eti Maden ilk sıradadır [4]. Bu üretim sonucunda meydana gelen atıklar farklı yollarla değerlendirilmektedir. Atıklardan bor geri kazanılmakta ve atıklar uygun sektörlerde kullanılmak üzere yönlendirilmektedir. Bu yöntemler dışında bor atığının nasıl değerlendirilebileceği ile ilgili araştırmalar sonucunda, bor atığında ekonomik olarak değerlendirilmeye uygun lityum varlığı saptanmıştır [5].

Elektrikli cihazlara olan talebin artması ve elektrikli otomobillere doğru bir yönelim başlaması ile lityuma dayalı ürün ithalatının artması kaçınılmazdır. Dolayısıyla Türkiye'nin sahip olduğu yüksek miktardaki lityum içeren borlu atıkların değerlendirilmesi ve lityum ekstraksiyonu büyük önem taşımaktadır. Ancak bunu gerçekleştirirken de olabildiğince ekonomik ve çevre dostu bir yol seçilmelidir. Bu noktada ekstraksiyon prosesinde kullanılabilecek çözücüler önem kazanmaktadır.

Bir ekstraksiyon prosesinde, proses sonucunda açığa çıkan atıkların %80-85'ini çözücüler oluşturmaktadır [6]. Bu çözücüler günümüzde çoğunlukla petrol türevli, uçucu, yanıcı, çevre ve canlı yaşamı üzerinde zararlı etkilere sahip çözücülerdir [6, 7]. Geleneksel çözücülerin zararlı etkilerini önlemek amacıyla “yeşil çözücüler” ortaya çıkmıştır. Su, biyobazlı çözücüler, süperkritik akışkanlar, iyonik sıvılar ve derin ötektik çözücüler bu yeşil çözücülerin arasındadır. Düşük uçuculuk ve toksisite, biyobozunurluk, yanmazlık ve kimyasal stabiliteye sahip ekonomik çözücüler oldukları için son yıllarda literatürde derin ötektik çözücüler üzerine yapılan çalışmalara ağırlık verildiği görülmektedir.

İki veya daha fazla bileşiğin karıştırılmasıyla, bu bileşiklerin erime noktalarından daha düşük erime noktasına sahip bir karışım elde edilebilir. Bu karışım derin ötektik çözücü (DÖÇ) (deep eutectic solvent/DES) adını alır. Genellikle iki bileşenden meydana gelen derin ötektik çözücüler, bir hidrojen bağ alıcısına (HBA) bir de hidrojen bağ donörüne (HBD) sahiptir. Bu iki bileşik arasında hidrojen bağı kurulur. Derin ötektik çözücüler yüksek çözme kabiliyetine sahiptir, polaritesi istenildiği şekilde ayarlanabilir, kolay sentezlenebilir ve kararlı bileşiklerdir. Çoğu ötektik çözücü oda sıcaklığında sıvı formda olduğu için oda sıcaklığında gerçekleşen farklı proseslerde kolaylıkla kullanılabilir [8].

Literatür çalışmalarında genellikle atık lityum-iyon bataryalarından lityum ekstraksiyonu için kolin klorür-gliserol, kolin klorür-üre, p-toluensülfonik asit monohidrat-kolin klorür, kolin klorür-etilen glikol karışımlarının derin ötektik çözücü olarak kullanıldığı görülmüştür [9-11].

Bu tez çalışmasında, lityum içeren Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmeleri borlu atığından daha yüksek verim ve seçicilikte lityum(I) ekstraksiyonunun sağlanması için, çevre dostu derin ötektik çözücülerin kullanılması araştırılmıştır. Lityum(I) kazanımının verimini ve seçiciliğini kıyaslamak için öncelikle farklı derişimlerde H_2SO_4 çözeltileri çözücü olarak kullanılarak, asit derişiminin, katı/sıvı oranının ve sıcaklığın borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonuna etkileri incelenmiştir. Tez çalışmalarının ikinci aşamasında, farklı derin ötektik çözücülerle borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonu araştırılmış ve kolin klorür, saf su ve p-toluen sülfonik asitten (PTSA) 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında oluşturulan DÖÇ ile lityum ekstraksiyonun daha yüksek hız ve verimde

gerçekleştiiği tespit edilmiştir. Bu derin ötektik çözücü ile DÖÇ yapısındaki su oranının, katı/sıvı oranının, sıcaklığın ve karıştırma hızının borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonuna etkileri araştırılmıştır. Çözücüye geçen lityum(I) derişiminin ekstraksiyon süresiyle değişimini veren deneysel veriler kullanılarak ekstraksiyon davranışı ikinci derece kinetik model ile açıklanmıştır. Çalışmaların son aşamasında, borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda çözücüye geçen diğer iyonlar analiz edilerek lityum seçiciliği incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Lityum

2.1.1 Lityumun Özellikleri

Periyodik tablodaki üçüncü element ve aynı zamanda alkali metallerin ilki olan lityum, tüm elementlerin içinde en hafif olma özelliğine sahiptir. Atomik ağırlığı 6,94 g/mol ve yoğunluğu 0,534 g/cm³'tür. 3,56 J/gK ile tüm katı elementler içinde en yüksek özgül ısı kapasitesine sahiptir. Yüksek reaktifliğine bağlı olarak doğada saf olarak bulunmayan lityum, çeşitli tuzları ve mineralleri şeklinde bulunur [12].

Avrupa Birliği tarafından ekonomik olarak yüksek öneme sahip ancak yüksek talep karşısında yetersiz üretim riski bulunan hammaddeler, Kritik Hammaddeler (Critical Raw Materials/CRM) olarak tanımlanmaktadır. Avrupa Birliği, bu hammaddelerin incelenmesine, değerlendirilmesine ve geleceğine yönelik planları kapsayan detaylı eylem planları hazırlamaktadır. 2020 yılında, Kritik Hammaddeler Listesine lityum da eklenmiştir [13].

2.1.2. Lityumun Kullanım Alanları

Lityum; cam ve seramik, klima sistemleri, yağlayıcı, ilaç, nükleer silah üretimi, pil üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır. 2022 yılında lityumun dünya genelinde kullanıldığı ürün dağılımı tahmini olarak şöyledir: %80 piller, %7 seramik ve cam, %4 yağlama gresleri, %2 sürekli döküm, hava filtreleme %1, ilaç %1 ve diğer ürünler %5 [14]. Cam ve seramik üretiminde viskoziteyi ve üretim sıcaklıklarını düşürmede, ısı dayanımlı cam ve seramik tencere üretiminde, prizma, lens ve büyük teleskopların üretiminde lityumlu bileşikler yer almaktadır. Özellikle lityum klorür, higroskopik yapısından dolayı klima sistemlerinde tercih edilmektedir. Lityum gres yağı, ağırlıklı olarak otomotiv sektöründe kullanılmaktadır. Bipolar bozukluk, şizofreni, baş ağrısı, yüksek tansiyon, diyabet, epilepsi gibi hastalıklarda ilaç içeriklerini lityumlu bileşikler oluşturmaktadır. Lityum, nükleer füzyon sonucunda yüksek enerji açığa çıkarması nedeniyle nükleer silah üretiminde de kullanılmaktadır. Hafifliği ve

yüksek enerji depolama özelliğiyle lityumun günümüzde en önemli kullanım alanlarından biri pillerdir. Lityum iyon piller (Lithium-ion batteries/LIBs) akıllı telefonlardan kalp pillerine kadar günlük hayatın her alanında bulunan elektronik cihazların önemli bir parçasıdır. Özellikle son yıllarda enerji depolama sistemleri alanında talep giderek artmaktadır [12].

Tıbbi cihazlardan ulaşım araçlarına kadar çok geniş bir yelpazede kullanımı olan lityum iyon pillere olan talebin 2030'a kadar %500'den fazla büyüme göstererek 2,20 milyon tona ulaşması beklenmektedir [15]. Ancak bu talebe karşı tedarığın 1,62 milyon ton olacağı ve bu nedenle lityum tedariginde sıkıntı yaşanacağı öngörülmektedir [16]. Lityum iyon pillere olan yüksek talep ve lityumun artan fiyatından dolayı, Amerika üretimleri hariç, sadece 2022 yılında lityum üretiminin 107 bin tondan 130 bin tona çıkarak %21 arttığı gözlenmiştir. Buna karşın küresel lityum tüketiminin 2021'den 2022 yılına %41 oranda artış göstererek 134 bin tona ulaştığı görülmüştür [14].

2.1.3. Dünya Üzerindeki Doğal Lityum Kaynakları

Dünyada en yaygın bulunan elementlerin yirmi beşincisi olan lityum nehirler, göller, denizler, yer altı suları, toprak, tuzlu sular (salamuralar) ve cevherler gibi pek çok farklı kaynaktan yer almaktadır.

Deniz suyunda 0,17 mg/L'ye kadar çıkan derişimlerde bulunan lityum, nehir ve göllerde çok daha düşük derişimlerde yer alırken, yer altı sularında ise jeolojik faktörlerin etkisiyle 19 mg/L'ye ulaşan derişimlerde tespit edilmiştir [12, 17].

Toprakta bulunan lityum %0,006 gibi bir oranla eser miktardadır [18]. Bunun yanı sıra, killerde ekonomik olarak değerlendirmeye uygun miktarda yer aldığı görülmektedir [12]. Kil mineralleri arasında yer alan hektorit ($\text{Na}_{0,3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), %0,3-0,6 lityum içermektedir. Lityum içeren önemli kil kaynakları arasında 2 milyon ton rezerv ve %0,27 lityum içeriği ile Amerika'daki Kings Valley, 114,6 milyon ton rezerv ve %1,2 lityum içeriği ile Sırbistan'daki Jadar havzası ve %0,7 lityum içeriği ile yine Amerika'da Kaliforniya'da Hector bölgesi sayılabilir [18].

Günümüzde lityumun ticari olarak elde edilebildiği en önemli kaynaklar tuzlu su ve cevher kaynaklarıdır. 1980'lere kadar lityum, sert kaya minerallerinden yani cevherlerden ekstrakte edilirken, sonrasında And Dağları'nda zengin minerallere sahip tuzlu su kaynaklarından da üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde dünya genelinde ticari olarak kullanılabilir lityumun %59'u tuzlu sularda, %25'i cevherlerde, geriye kalan yüzdesi ise kil gibi diğer kaynaklarda bulunmaktadır.

Güney Amerika'da bulunan Bolivya, Arjantin ve Şili ülkeleri en önemli tuzlu su kaynaklarına sahip olup bu bölge "Lityum Üçgeni" olarak adlandırılmaktadır. Lityum Üçgeni, küresel lityum kaynaklarının %50'sini oluşturmaktadır [12]. Lityum Üçgeni'nden sonra, lityum rezervlerinin en yüksek olduğu ve küresel çaptaki rezervlerin %30'unu barındıran yer Çin'deki Tibet Platosu'dur. Bolivya'nın 21 milyon ton, Arjantin'in 20 milyon ton, Şili'nin 11 milyon ton ve Çin'in 6,8 milyon ton lityum kaynağının olduğu bilinmektedir [19].

Lityumun çıkarılabileceği mineraller 145 çeşit olmasına karşın ticari olarak değerlendirilebilen üç çeşit ana mineral vardır: spodümen [$\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$], petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) ve lepidolit ($\text{LiKAl}_2\text{F}_2\text{Si}_3\text{O}_9$) [20]. Bu mineraller, tuzlu su kaynaklarında bulunan lityum miktarının yaklaşık onda biri kadar lityum bulundurmasına rağmen, dünya üzerinde yeterli kaynak olmadığı için ticari önemini korumaktadır [17]. Mineral kaynaklarının en yüksek olduğu ülkeler Avustralya, Kanada ve Zimbabve'dir [12]. Avustralya'nın 7,9 milyon ton, Kanada'nın 2,9 milyon ton ve Zimbabve'nin 690 bin ton lityum kaynağının olduğu bilinmektedir [19].

Türkiye'nin Lityum İhtiyacı ve Türkiye'deki Doğal Lityum Kaynakları

Türkiye, işlenebilir bir lityum kaynağına sahip olmadığı için ihtiyacını çeşitli ülkelerden ithalat yoluyla karşılamaktadır. Türkiye'nin 2010 yılında ithal ettiği lityuma dayalı ürün değeri toplam 30 milyon dolar iken, 2015 yılında bu rakam 75 milyon dolara yükselmiştir [21]. 2016 yılında ise yaklaşık 94 milyon dolara ulaşmıştır [22]. Örneğin lityum karbonat ithalatı 2010 yılında 4 milyon dolar değerindeyken, bu değer 2018 yılında 16 milyon dolara çıkmıştır [22, 23].

Güncel olarak lityum karbonatın %38'i Almanya'dan, %27'si Belçika'dan ve %21'i Çin'den ithal edilmektedir [24].

Türkiye'deki lityum içeren su kaynaklarına bakıldığında, bazı göllerde 40 mg/L'ye kadar lityum bulunduğu, Tuz Gölünde ise 325 mg/L lityum tespit edildiği gözlenmiştir, ancak Türkiye'deki bu kaynaklar ticari değere sahip görülmemektedir.

Türkiye'de yapılan literatür çalışmaları, bor minerallerinin sadece bor ürünleri için değil, lityum için de önemli bir kaynak olduğunu göstermektedir. Türkiye'deki bor yataklarında hektorit tipi killerin bulunduğu tespit edilmiştir [18, 25]. Mordoğan ve Helvacı, Türkiye genelinde farklı kil yataklarından örnekler alarak analizler yapmış ve bu analizlerde Kırka ve Bigadiç kil yataklarının %0,30 ile lityumca zengin olduğunu tespit etmiştir [26]. Başka bir çalışma; Türkiye'nin bor yataklarında lityum içeren killerin mevcut olduğunu, bu lityumun %0,10-0,25 oranında bulunduğunu göstermiştir [27].

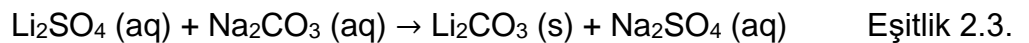
2.1.4. Lityum Üretim Yöntemleri

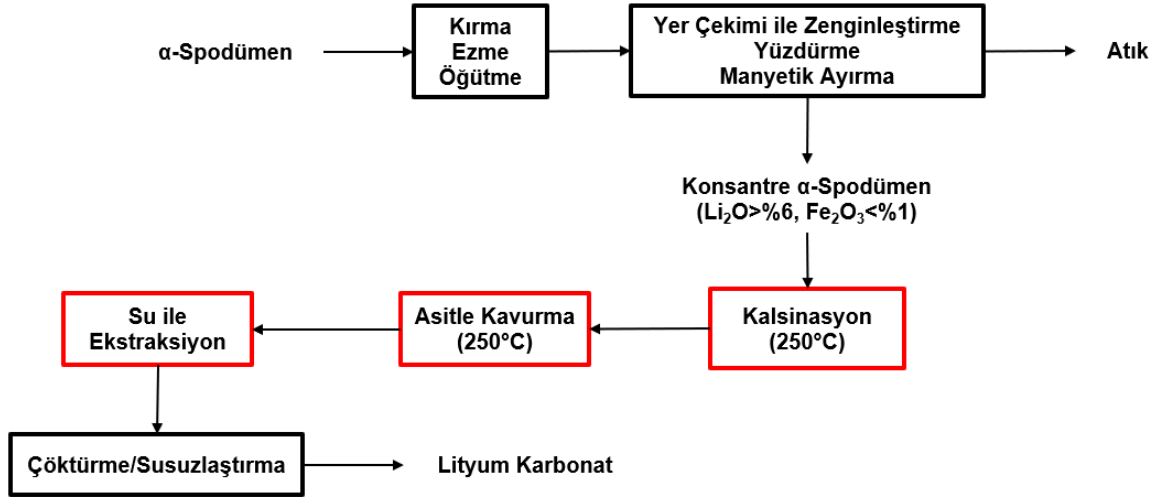
Lityum üretimi açısından önemli iki kavram vardır: rezerv ve kaynak. Kaynak, dünya üzerinde bulunan ve teorik olarak işlenebilir lityum miktarını ifade ederken; rezerv ise mevcut teknoloji ile çıkarılabilecek lityum miktarını ifade eder. Bu nedenle lityum kaynakları çok olsa bile lityum rezervinin görece daha düşük olması, lityum üretim miktarını ve lityum kullanılan sektörlerin geleceğini etkilemektedir. Örneğin Boliviya'da bulunan Uyuni Tuz Gölü lityumun en çok bulunduğu yerlerden biri olmasına karşın, göldeki magnezyum/lityum oranının yüksek olması lityum üretim prosesinin yüksek verimlilikle çalıştırılmasını engellemekte ve bu nedenle bu kaynak kullanılamamaktadır [12, 17]. Lityum, dünya üzerinde bulunduğu kaynak türüne, rezervlere, prosesin maliyetine ve verimliliğine göre farklı üretim yöntemleri ile üretilmektedir.

Cevherlerden Lityum Eldesi

Dünya genelinde cevherlerden lityum eldesi için, yapısında nadir elementlere sahip magmatik kayalar olan pegmatitlerin spodümen, petalit ve lepidolit türleri

tercih edilmektedir [28]. Bu mineral kaynaklarının sırasıyla lityum içerikleri %3,73, %2,09 ve %3,58 olup, lityum üretiminde kullanılan başlıca tür, lityum içeriği en yüksek ve ekonomik olarak en uygun olan spodümandır [12, 27, 29]. Spodümen, lityum alüminyum inosilikattan meydana gelen ve üç farklı yapıda (α , β , γ) oluşabilen bir piroksen mineralidir. Spodümen doğada α formunda mevcut olup, bu form düşük reaktiviteye sahiptir [29]. Bu mineralin lityum eldesi için uygun hale getirilmesinde cevhere öncelikle kırma, ezme, öğütme gibi fiziksel işlemler uygulanarak, cevherdeki lityum içeren minerallerin ana yapıdan ayrıştırılması sağlanır. Bu mineraller aşındırıcı ve sert yapıda olduklarından uygulanan fiziksel işlemler yüksek enerji gerektirir ve bu nedenle proses maliyetinin %50'sini oluşturur. Bu işlemlerin ardından yer çekimi ile zenginleştirme, yüzdürme veya manyetik ayırma gibi işlemler ile mineral, lityumca konsantre hale getirilir. Prosesin devamında kalsinasyon uygulanır. 1000-1100°C sıcaklıkta 2-4 saat işlem sonucunda α -spodümen, daha reaktif yapıdaki β -spodümene dönüştürülür. β -spodümen sülfürik asit ile 250°C'de kavrularak suda çözünebilir lityum sülfatı (Li_2SO_4) oluşturur. Sulu ortamda lityum sülfat, sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile reaksiyona sokularak lityum karbonat (Li_2CO_3) şeklinde çöktürülür [29]. α -spodümanden lityum karbonat eldesinde gerçekleşen tepkimeler Eşitlik 2.1-3 ile gösterilmiştir. Üretimin akım şeması Şekil 2.1.'de sunulmuştur. Lityum karbonat, lityuma dayalı çoğu ürünün üretiminde öncü olarak kullanılan bir kimyasaldır [12].





Şekil 2.1. α-spodümeden Lityum Karbonat Üretiminin Akım Şeması [29]

Bu yöntemin dezavantajları arasında, yukarıda da bahsedildiği gibi, α-spodümenin öğütülmesi için uygulanan fiziksel işlemler sırasında yüksek enerji harcanması yer almaktadır. Kalsinasyon prosesinde de çok yüksek sıcaklıklara ulaşılması nedeniyle enerji tüketiminin fazla olmasının yanı sıra, bu proseste sera gazı salınımı da yüksektir. 1 ton lityum karbonat üretimi için 9 ton CO₂ salınımı gözlenmektedir [29].

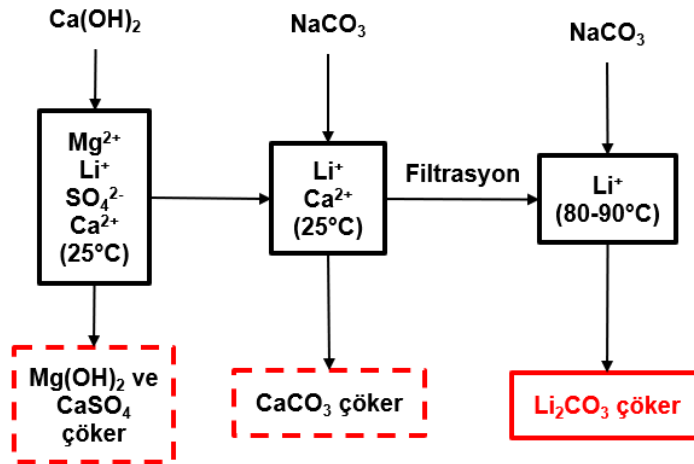
Bu üretim yönteminin dezavantajlarından dolayı yeni üretim yöntemleri araştırılmaktadır. Bunlardan bir tanesi sülfürik asit yerine hidroflorik asit (HF) kullanılarak β-spodümeden lityum elde edilmesidir. Bu yöntemle sülfürik asit ile kavurmaya göre daha düşük sıcaklıkta, derişimde ve sürede ekstraksiyon gerçekleşmekte ancak daha düşük oranda katı kullanılması gerekmektedir. Diğer bir yöntemde, sülfürik asit yerine sodyum hidroksit (NaOH) kullanımı sonucunda Li₂CO₃ elde edilebilir, ancak tüketilmesi gereken NaOH miktarından dolayı yüksek korozyon direncine sahip ekipmanlar kullanılmalıdır [27].

Dünya çapında cevherlerden lityum üreten üreticiler arasında Avustralya, Greenbushes madeni ile birinci sırada gelmektedir. Bu madende ağırlıklı olarak spodümen işlenmekte ve küresel üretimin %46,9'unu karşılamaktadır [30]. Diğer madenler arasında Kanada'da yer alan Tanco Madeni veya Bernic Lake madeni, Zimbabve'de yer alan Bikita madeni bulunmaktadır [27].

Tuzlu Sulardan Lityum Eldesi

Lityumun 2/3'ü tuzlu sulardan veya tuz göllerinden üretilmektedir. Bu yöntemde 1 tonluk lityum karbonat üretimi için ortalama yarım milyon litre tuzlu su işlem görmektedir. Bu yöntem kolay ve ucuz maliyetli olmasına karşın, yoğun kimyasal kullanımı olan, görece yavaş ve yüksek miktarda atık çıkan bir yöntemdir. Bolivya, Arjantin ve Şili'den oluşan Lityum Üçgeni, tuzlu sulardan lityum üretiminin %80 ile dünyada en yüksek oranda gerçekleştirildiği yerdir [17]. Lityum Üçgeninden sonra bu üretim yönteminin en yüksek oranda kullanıldığı yer Çin'deki Tibet Platosudur. Bu bölgedeki lityum kaynağı, Çin'in sahip olduğu lityum kaynaklarının %80'ini oluşturmaktadır [19].

Tuzlu sulara doğrudan yüzeyden erişmek mümkünken, tuz gölü gibi bölgelerde yer altından erişmek mümkündür. Tuzlu sulardan lityum üretimi için buharlaşma teknolojisi kullanılmaktadır. Bu teknolojiye, tuzlu su, yüzeyden veya yer altından arka arkaya buharlaşma havuzlarına pompalanarak güneş ve rüzgâr enerjisi yardımıyla buharlaştırılır. Bu sırada sodyum, potasyum ve magnezyum iyonları çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılır. Bu şekilde buharlaşmayla giderek konsantre hale gelen lityum, uygun derişime geldiğinde fabrikaya pompalanır ve buharlaşma havuzlarında çöktürülemeyen kimyasal türler burada tekrar işlem görür. Örneğin magnezyum(II) katyonları kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) aracılığıyla çöktürülür. Konsantre tuzlu suya sodyum karbonat (NaCO_3) eklenmesiyle lityum karbonat oluşur ve ticari olarak kullanıma hazır hale gelmiş olur [17]. Bu üretim yönteminin akım şeması Şekil 2.2.'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Tuzlu Sulardan Lityum Karbonat Üretiminin Akım Şeması [3]

12-24 ay süren bu işlem oldukça yavaş ve dış faktörlere bağlıdır. İklim değişiklikleri, güneş enerjisinin varlığı, yağmur seviyeleri ve rüzgâr kuvveti gibi kontrol edilemeyen önemli faktörler buharlaşma seviyelerini doğrudan etkilemektedir. Tuzlu suda yer alan diğer iyonların varlığı da sistem üzerinde oldukça etkilidir. Bu konuda karşılaşılan en büyük problem, magnezyum(II) ve lityum(I) iyonlarının iyonik yarıçaplarının ve kimyasal özelliklerinin benzer olmasından kaynaklanmaktadır. Buharlaştırma havuzlarında magnezyum(II) iyonları yüksek oranda çöktürülmediyse, lityum karbonat fabrikasına ulaşmakta ve bu iyonlar sodyum karbonat ile reaksiyona girerek lityum karbonata ek olarak magnezyum karbonatı ($MgCO_3$) da oluşturmaktadır. Bunu engellemek amacıyla, magnezyum(II) katyonlarını çöktürmek için kullanılan kalsiyum hidroksit miktarı artırılmakta ancak bu da proses maliyetini yükseltmektedir. Ayrıca, magnezyum(II) iyonlarının kalsiyum hidroksit ile tepkimesi sonucu oluşan magnezyum hidroksit ($Mg(OH)_2$), ortamda küçük parçacıklar olarak kalmakta ve lityumca zengin tuzlu suyu içine hapsetmektedir. Bu nedenle, lityum karbonata dönüştürülebilecek tuzlu su kaynağı kaybedilerek standart miktarda lityum karbonat üretimi sağlanamamaktadır [17]. Sistemin verimliliğini korumak ve yüksek maliyetlerden kaçınmak için Mg/Li oranının düşük olması gerekmektedir [31].

Tuzlu sulardaki lityum kaynağı akışkan ve zaman içerisinde konsantrasyon açısından değişkenlik gösterebilen bir yapıdadır. Bu nedenle bu kaynakların kullanımı için kurulacak tesislerin planlama aşaması ciddi ekonomik yatırım gerektirmektedir. Proses maliyeti düşük bile olsa, işletmenin kurulumu yüksek maliyetli olabilmektedir.

Bu yöntem her ne kadar lityum üretiminde dünyada birinci sırada olsa da dikkate alınması gereken önemli çevresel etkileri ve prosesin sürdürülebilirliği konusunda kritik noktalar vardır. Bunların başında su üretimi ve tüketimi gelmektedir. Buharlaştırılmak üzere havuzlara pompalanan tuzlu su kaynağının zamanla azalması veya bitmesi söz konusudur. Bu nedenle tuzlu su kaynaklarının en verimli şekilde kullanılması gerekmektedir. Tuzlu sulardan lityum karbonat üretiminde prosesin farklı aşamalarında (lityum karbonatın saflaştırılması, kalsiyum hidroksit hazırlanması gibi) bölgedeki kuyulardan

çıkarılan tatlı sular kullanılır. Halihazırda kurak olan bölgelerdeki su kaynaklarının tüketilmesi, o bölgenin bitki örtüsünü etkilemektedir.

Diğer bir önemli konu ise iki su kaynağının birbirine karışma ihtimalidir. Literatürde, bazı bölgelerde tuzlu su ve tatlı suyun bağlantılı olabileceği ve bunun kaynaktaki lityum derişimini azaltabileceği, bu nedenle de her kaynağın dikkatle incelenmesine ve araştırılması gerektiğine dair bilgiler yer almaktadır [17].

Ek olarak, buharlaşma havuzlarının yapımında kullanılan polivinil klorürün ve/veya yapısındaki toksik bileşenlerin çevreye sızarak ekosistemi bozması ve canlıların sağlığını riske atması ihtimali bulunmaktadır [12, 32].

Tuzlu sularda, cevherlere göre çok daha yüksek miktarda lityum vardır. Tuzlu sular için tahmini miktar 21,3-65,3 metrik ton lityum iken, cevherler için bu miktar 12,8-30,7 metrik ton arasındadır [33]. Tuzlu sulardan yapılan üretim küresel lityum talebini karşılamaya yetmediği ve cevherlerin dünya genelinde coğrafi dağılımı daha geniş olduğu için, cevherlerden yapılan lityum ekstraksiyonu, tuzlu sulardan lityum eldesine göre iki kat daha maliyetli olmasına rağmen iki yöntem de günümüzde kullanılmaktadır.

Killerden Lityum Eldesi

Kil mineralleri, sedimanter yataklarda bulunmakta ve dünyadaki lityum kaynaklarının yaklaşık %8'ini içermektedir [18, 34]. Lityum içeren başlıca kil mineralleri jadarit ($\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$) ve hektorittir ($\text{Na}_{0,3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) [27]. Jadarit 2004 yılında Sırbistan'da bulunmuş ve ticari anlaşmalar yapılarak pilot tesis açılışı planlanmıştır. Ancak proje Sırbistan devleti tarafından iptal edilmiştir [35]. Hektorit ise Amerika'da Kings Valley'de bulunmaktadır. Bu bölgelerde jadarit ve hektorit kil mineralleri önemli miktarda lityum içeren kaynaklar olmasına karşın, coğrafi dağılımının daha geniş olması ve daha yüksek oranda lityum elde edilebilmesi nedeniyle, günümüzde araştırma çalışmalarının odağı spodümen gibi türleri kapsayan pegmatitler olmuştur.

Killerden genellikle sülfürik asit ile kavurma yöntemiyle lityum elde edilir ancak bu yöntemde sülfürik asit tüketiminin ve enerji ihtiyacının yüksek olması

sistemin ekonomik olmasını engellemektedir. Bu nedenlerle yakın gelecekte kil minerallerinden lityum üretiminin artması beklenmemektedir [34].

Türkiye'deki bor yataklarında bulunan lityumlu killerin de değerlendirilmesine yönelik çalışmalar mevcut olup Eskişehir Kırka bor yataklarındaki lityumun H_2SO_4 ile ekstraksiyonu Mordoğan ve Helvacı tarafından araştırılarak %99 ekstraksiyon verimi elde edilen optimum çalışma koşullarına ulaşılmıştır [36].

2.1.5. Lityum İçeren Atıklar ve Lityumun Geri Kazanılması

Lityum; pil, seramik, cam, ilaç sektörü gibi birçok alanda kullanılmakta ve bu ürünlerin atıklarında da önemli derecede lityum yer almaktadır. Özellikle atık lityum iyon pillerdeki lityumun ayrıştırılması ve geri dönüştürülmesi sürdürülebilirlik açısından önemlidir.

Türkiye'nin ticari olarak kullanabileceği lityum kaynakları olmadığı için, bor yataklarındaki lityum içeren kil minerallerinin işlenmesi sonucu açığa çıkan atıklarından lityum eldesi, değerlendirilmesi gereken önemli bir kaynaktır.

Atık Piller

Lityum, en çok lityum iyon pillerde kullanıldığından ve lityum iyon pillere olan talep sürekli arttığından dolayı, bu pillerden kaynaklanan atık miktarı da sürekli artmaktadır. Kaynaklarının doğru kullanımı birçok sektör için kritik olan lityumun, çevre kirliliğine sebep olan atıklardan diğer metal iyonlarıyla birlikte geri kazanımı önem taşımaktadır. Bu nedenle üretim sistemleri; atıkların geri dönüşümünü hesaba katarak minimum enerji tüketimi, minimum karbondioksit salınımı ve maksimum çevrecilik hedefleriyle sürdürülebilir olarak planlanmalıdır [37].

Lityum iyon piller; anot, katot, elektrolit ve separatörden meydana gelir. Katot, pilin kullanım yerine ve kapasitesine göre, lityumlu bileşikler içerir. Bunlar lityum demir fosfat ($LiFePO_4$) ve NMC111 ($LiNi_{0,3}Mn_{0,3}Co_{0,3}O_2$) (bir lityum nikel mangan kobalt oksit türü) olabilir. Anotta, katottan gelen lityum(I) iyonlarını alması için grafit gibi karbon bazlı bir bileşik bulunur. Elektrolit, genellikle lityum

heksaflorofosfat (LiPF_6) gibi lityum tuzlarından oluşan, anot ve katot arasında lityum(I) taşınımını sağlayan sıvıdır. Katot ve anot arasındaki direkt teması engelleyen yapı ise polipropilen veya polietilen bir separatördür.

Yüksek maliyetinden dolayı çoğu çalışma pilde yer alan kobaltın geri dönüşümü üzerine yoğunlaşmaktadır ancak, hem pilin yapısında önemli bir role sahip olduğu hem de sürdürülebilirlik için lityumun geri dönüştürülmesi de büyük önem taşımaktadır [3]. Lityum iyon pillerin yüksek oranda tüketimine rağmen sadece %3'lük kısmı geri dönüştürülmekte ve lityumun geri dönüşümü %1'den düşük olmaktadır. Lityumun geri kazanımının önemine ek olarak, bu pillerin yapısında, geri dönüşüm ve/veya doğru atık değerlendirme yöntemleri gerektiren diğer başka önemli bileşenler bulunmaktadır. Bunlar arasında yer alan ve elektrolit olarak kullanılan LiPF_6 ve lityum kobalt oksit (LiCoO_2), sulu ortamda kolaylıkla çözünebilir. Toksik etkiye sahip florür ve toksik bir metal olarak değerlendirilmese bile birikim sonucunda sağlığa zarar verebilen kobalt, doğru atık değerlendirme yöntemleri kullanılmadığı zaman çevre kirliliğine sebep olmaktadır [37].

Lityumun pillerden geri kazanımı için ana iki proses vardır:

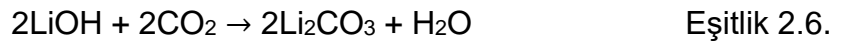
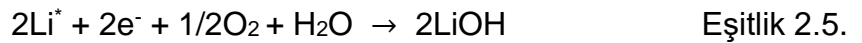
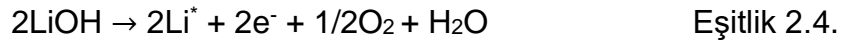
- lityum içeren bileşenlerin pil yapısından ayrılması ve
- lityumun kimyasal yöntemlerle ayrıştırılması.

Bu kimyasal yöntemler arasında pirometalurji, hidrometalurji ve elektrokimyasal ekstraksiyon yöntemleri yer almaktadır [3].

Pirometalurji yönteminde; ön işlemden geçirilen ve toz haline getirilen aktif maddeler, öncelikle 700°C üzerinde kalsinasyon işlemi görür. Bu işlemde anot ve katottaki bileşikler tepkimeye girerek Li_2CO_3 ve metal (Co, Mn, Ni) oksitler oluşur. Lityum karbonat suda çözünebilir, metal oksitler ise suda çözünemez yapıda olduğu için, lityum karbonat suda çözdürülür ve metal oksitler filtrelenerek ortamdaki ayrıştırılır. Sonrasında su buharlaştırılarak lityum karbonat elde edilir. Bu yöntemin dezavantajları arasında kalsinasyondan sonra suda çözme gibi ek işlemler içermesi ve kalsinasyon sırasında zararlı gaz salınımı yer almaktadır [3].

Hidrometalurji yöntemi lityum ekstraksiyonunda en sık kullanılan yöntemdir. Anot ve katottan elde edilen aktif maddelerin sülfürik asit, hidroklorik asit gibi bir inorganik asit ile ekstraksiyonu sonucunda Co(III), Ni(III), Mn(III) ve Li(I) iyonları elde edilir. Bu ortama çeşitli kimyasallar eklenerek kobalt, manganez ve nikel çöktürülmesi sağlanır. Bu sırada oluşan lityum çözeltisine ise sodyum karbonat eklenerek lityum karbonat formunda ortamdan uzaklaştırılır [3].

Elektrokimyasal ekstraksiyon yönteminde diğer iki yöntemle göre daha çevreci olup [38], ön işlem sırasında toz haline getirilmiş aktif maddenin lityum seçici geçirgen bir membran aracılığıyla ayrıştırılması sağlanır. Toz haldeki aktif madde öncelikle sulu ortamda işlem görür. Katottan gelen lityum suda çözünmezken anottan gelen lityum suda çözünebilir yapıdadır. Prosesin temeli bu çözünebilirlik farkına dayanmaktadır. Anottan gelen lityumun sulu ortamda oluşturduğu lityum hidroksit ($\text{LiOH}_{(\text{aq})}$), şarj sırasında lityum(I) iyonlarına ayrılır (Eşitlik 2.4.). Lityum(I) iyonları elektrolitten geçerken yeniden $\text{LiOH}_{(\text{aq})}$ oluşturulur (Eşitlik 2.5.). Lityum hidroksit, ortamdaki karbondioksiti tutarak lityum karbonat oluşumunu sağlar (Eşitlik 2.6.) [3].



Son yıllarda, lityum iyon pillerin geri dönüşümü için kurulan işletme sayısı artış göstermiştir. Kasım 2022 itibarıyla Kanada ve Amerika'da 44 şirketin, Avrupa'da ise 47 şirketin bu konuda çalışmalar yaptığı bilinmektedir. Otomobil sektöründe yer alan şirketlerin de hammadde teminlerini kolaylaştırmak için, geri dönüşüm üzerine çalışan firmalar ile anlaşmalar yaptığı ve bu konudaki literatür çalışmalarının ilerlediği görülmektedir [14, 39]. Türkiye'de ise TÜBİTAK, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Sanayi Bakanlığı ve Almanya merkezli Exitcom Recycling firmasının ortak olarak açtığı bir atık pil geri kazanım tesisi bulunmaktadır [40, 41].

Lityum İçeren Borlu Atıklar

Bor mineralleri açısından çok zengin olan Türkiye’de herhangi bir lityum kaynağı bulunmadığı için, lityumlu killer barındıran bor mineral yataklarının ve bu minerallerinin işlenmesi sonucu açığa çıkan katı ve sıvı atıkların lityum geri kazanımı açısından araştırılması önem taşımaktadır. Lityum içeren borlu atıkların değerlendirilmesiyle ilgili olarak Eskişehir Kırka’da yer alan Eti Maden İşletmeleri’nden çıkan ve önemli ölçüde lityum içeren sıvı bor atıklarının işlenerek lityum karbonat elde edilmesine yönelik çalışmalar yürütülmektedir [42].

2.2. Bor ve Borlu Atıklar

2.2.1. Borun zellikleri, Dünyada Bulunduğu Yerler ve Kullanıldığu Alanlar

Bor, atom numarası 5 olan ve periyodik tabloda 3A grubunda bulunmasıyla yarı metal özellik gösteren, oldukça sert ve yüksek ısıya dirençli bir elementtir [43]. Diğer elementlerle çeşitli bileşikler oluşturarak doğada “bor mineralleri” olarak bulunur ve bu minerallerin işlenmesiyle pazara katma değer i yüksek ürünler sunulur [44, 45]. Bor oksit (B_2O_3) içeren mineraller bor mineralleri olarak adlandırılmakta ve dünya üzerinde 200’den fazla bor minerali türü bulunmaktadır [46]. Ancak, ekonomik değer i yüksek mineral eşitleri sınırlı olup bunların içinde sodyum kökenli tinkal (boraks) ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), kalsiyum kökenli kolemanit ($Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$) ve sodyum-kalsiyum kökenli leksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$) başta gelmektedir [45, 46].

Küresel ölçekteki bor rezervleri arasında, yaklaşık %73 oran ile Türkiye birinci sıradadır. 2021 yılında küresel çapta toplam 4,27 milyon ton bor üretiminin %59’u Türkiye’de Eti Maden İşletmeleri tarafından gerçekleştirilmiştir. Dünyada bor üretimi sırasını %27 ile Amerika ve %14 ile diğer ülkeler takip etmektedir. Türkiye’nin sahip olduğu rezervler arasında Eskişehir Kırka’da tinkal; Kütahya Emet’te, Balıkesir Bigadiç’te ve Bursa Kestelek’te kolemanit; Bigadiç’te ise üleksit rezervleri yer almaktadır [44].

Borun sektörel dağılımı incelendiğinde; %50 ile cam, %17 ile tarım ve %15 ile seramik sektöründe yer alarak birçok alan için önem taşıdığı gözlenmektedir.

Cam sektöründe bor, üretim esnasında akışkanlığı artırmak ve son ürüne dayanıklılık kazandırmak amaçlarıyla kullanılır. Borlu bileşiklerin cam sektörüne kazandırdığı diğer özellikler arasında termal iletkenliğin düşürülmesi, aşınma dayanımı, çeşitli kimyasallara karşı direnç ve mekanik dayanım sayılabilir. Bitkilerin tozlaşma ve tohum oluşumları da dahil olmak üzere tüm gelişme sürecinde önemli bir role sahip olan bor; tarımda gübre yapımında, pestisit ve herbisitlerin üretiminde kullanılır. Pirinç, kabak, kahve, armut, elma, patates gibi ürünler bor eksikliğinden olumsuz etkilenen ürünler arasındadır. Seramik sektöründe bor bileşikleri ağırlıklı olarak seramik sırlarında; pişirme zamanının azaltılması, viskozite ve yüzey geriliminin istenen değerlere getirilerek yüzey pürüzlülüğünün ayarlanması, termal genleşme katsayısının düşürülmesi ve yüzeye iyi yapışmanın sağlanması, son üründe mekanik direnç ve çizilme direncinin artırılması gibi amaçlarla kullanılır [44].

2.2.2. Türkiye’de Üretilen Bor Ürünleri ve Üretim Yöntemleri

Eti Maden’e ait işletmelerde borik asit, susuz boraks, boraks pentahidrat, öğütülmüş üleksit gibi çeşitli bor ürünleri üretilmektedir. Bu üretimlerin ilk aşamasında, madenden çıkarılan bor cevherine zenginleştirme işlemleri uygulanır.

Bor mineralinin madenden çıkarılmasında, madenin bulunduğu yere bağlı olarak (kayaçlarla beraber veya çözelti olarak) farklı madencilik yöntemleri uygulanır:

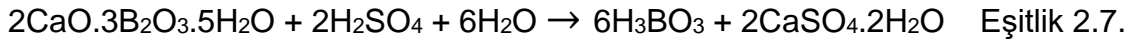
- açık ocak yöntemi,
- kapalı ocak yöntemi ve
- çözelti madenciliği yöntemi.

Açık ocak yöntemi, dünyada en çok tercih edilen yöntem olup, cevheri kaplayan tabakanın fiziksel işlemlerle kaldırılmasını içerir. Kapalı ocak yönteminde, kolaylıkla kaldırılamayacak tabakalar tüneller aracılığıyla delinir ve cevhere ulaşılır. Türkiye’de kullanılmayan ancak Amerika ve Çin’de kullanılan çözelti madenciliğinde ise su kaynağına %5’lik HCl ilave edilerek belli bir süre sonra çözeltinin yüzeye pompalanması sağlanır.

Bor mineralinin zenginleştirmesi aşamasında ise değerli ve değersiz mineraller ayrıştırılır. Bu ayrıştırma; minerallerin kimyasal, fiziksel ve fizikokimyasal farklılıklarından faydalanılarak yapılır. Ayrıştırılacak minerallerin turleri göz önüne alınarak; boyuta göre, iletkenlik farkına göre, elle ayıklama ile, gravite ile, ısıl işlem sonucu boyut küçültme ile veya yüzdürme yöntemi ile zenginleştirme işlemlerinden biri veya birkaçı seçilebilir [47]. Türkiye’de üretilen bazı bor ürünlerine ait cevher çıkarma ve zenginleştirme prosesleri aşağıda açıklanmıştır.

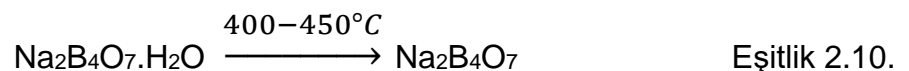
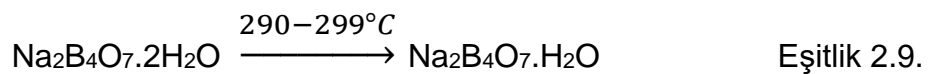
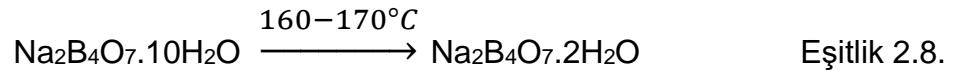
Borik Asit (H₃BO₃) retimi

Açık ocak madencilik yöntemiyle Kütahya Emet’ten çıkarılan kolemanit minerali, sülfürik asit ile reaksiyona girerek borik asidi oluşturmaktadır (Eşitlik 2.7.). Bu reaksiyon sonucunda oluşan jips (CaSO₄.2H₂O) düşük çözünürlüğü sebebiyle kristallenir ve sıcaklık yardımıyla keltirilerek ortamdan filtrasyon ile ayrıştırılır. Geriye kalan çözültide yer alan borik asit de kristalizasyon sonucunda ortamdan uzaklaştırılır [47].



Boraks (Na₂B₄O₇.5H₂O; Na₂B₄O₇) retimi

Boraks pentahidrat (Na₂B₄O₇.5H₂O) ve susuz boraks (Na₂B₄O₇) retiminde Eskişehir Kırka’dan temin edilen tinkal (boraks dekahidrat) (Na₂B₄O₇.10H₂O) konsantresi kullanılmaktadır. Boraks pentahidratın eldesi için tinkal 50°C’de ısıtılır. Susuz boraks eldesi için ise üç kademeli bir ısıtma işlemi gerçekleştirilmektedir. Boraks dekahidrat öncelikle 160-170°C’de boraks dihidrata (Na₂B₄O₇.2H₂O), sonra 290-299°C’de boraks monohidrata (Na₂B₄O₇.H₂O) ve son olarak 400-450°C’de susuz boraksa dönüştürülmektedir (Eşitlik 2.8.-10.) [47].



Sodyum Perborat Tetrahidrat ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) Üretimi

Bu proste öncelikle tinkal ve sodyum hidroksit reaksiyona girerek metaboratı (NaBO_2), sonra metaborat ve hidrojen peroksit (H_2O_2) reaksiyona girerek sodyum perborat tetrahidratı ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) oluşturmaktadır [47].

2.2.3. Türkiye’de Bor Atıklarının Değerlendirilmesi

Dünyada en yüksek rezerve ve üretim kapasitesine sahip ülke olarak Türkiye için bor kirliliği önemli bir kavramdır. Tesislerden toprağa ve su kaynaklarına yüksek miktarda bor içeren katı ve sıvı atıkların karışması, her ne kadar canlı yaşamı için bor önemli bir yere sahip olsa da toksik etkiye sebep olabilmektedir [48, 49]. Ayrıca üretim proseslerinden çıkan ve lityum(I), kobalt (II), sezyum (II) ve benzeri pek çok metal iyonunu içeren atıklar ekonomik değere sahip olduğu için bu atıkların geri kazanımı da oldukça önem taşımaktadır. Bu nedenle, bor cevher madenlerinin işlenmesinden ve zenginleştirme proseslerinden çıkan atıklar uygun yöntemlerle değerlendirilmektedir. Bu yöntemlerden biri, atıklardaki borun geri kazanımıdır. Borun geri kazanımı için, prosteden çıkan atığın katı veya sıvı olmasına göre farklı yöntemler tercih edilmektedir. Katı atığa; sınıflandırma, gravite ile ayırma, manyetik ayırma, yüzdürme, kalsinasyon gibi işlemler uygulanmaktadır. Sıvı atık ise adsorpsiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu, ultra filtrasyon, membran ile ayırma gibi tekniklerle işlenmektedir. Atık değerlendirme seçeneklerinden bir diğeri ise, atıkların uygun sektörlerde hammadde olarak kullanılmasıdır. Bunlar arasında seramik, tuğla, çimento ve cam üretimi yer almaktadır. Diğere seçenek ise atıkların kompakt hale getirilerek depolanmasıdır [50]. Türkiye’de, bor atıklarının değerlendirilmesine yönelik mevcut uygulamaların yanı sıra, bu uygulamaların geliştirilmesi ve yeni ürün ve yöntemlerin bulunmasına yönelik çalışmalar uzun yıllardır devam etmektedir.

Yamık [51], Eskişehir Kırka atıklarından sodyum karbonat ve sodyum bikarbonat çözücülerini kullanarak bor oksit (B_2O_3) geri kazanımını incelemiş ve her iki çözücüde de %90'lara ulaşan verimlerde B_2O_3 elde edilebildiğini göstermiştir.

Başka bir çalışmada, Dırak [52], Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmesi'ne ait bor atıklarını araştırmıştır. Bu atıklar öğütüldükten sonra ICP-OES cihazında analiz edilerek atığın içerisinde lityum, rubidyum ve sezyum bulunduğu saptanmıştır. Lityum(I) iyonlarının ise lityum mangan oksit (LiMn_2O_4) ile adsorpsiyonu incelenmiştir.

Yücel [47], Kütahya Emet ve Bandırma Ağıldere atık barajlarından sulu atık örnekleri alarak, atığın içindeki katının daha yüksek verimle çöktürülmesi ve suyun geri kazanılması için farklı flokülantların etkisini incelemiş, özellikle Emet atıklarında anyonik flokülantların başarılı olduğunu tespit etmiştir.

Bir diğer çalışmada Özbaş [50]; Eskişehir Kırka'dan alınan katı atıkların ve boraks kilinin incelemesini yapmıştır. İki örnek türünde de HCl ve HNO_3 çözücülerine ekstraksiyon ile lityum ve eser miktardaki rubidyum ve sezyum miktarını tespit etmiştir. Sonra, kavurma-su liçi yöntemi ile lityum kazanımı için optimum çalışma koşulları ve en yüksek lityum derişimlerini bulmuş; çalışmalarının son aşamasında ise H_2SO_4 ve su ekstraksiyonları ile bor atığından B_2O_3 kazanımı için optimum koşulları belirlemiştir.

Ertan [53], Kütahya Emet bor atığını CaCl_2 ve NaCl ile kavurduktan sonra su ile lityum, rubidyum ve sezyum ekstraksiyonunu incelemiş; her üç element için de ekstraksiyonun %80'den yüksek verimle gerçekleştiğini gözlemiştir.

Türker [54] yaptığı çalışmada, çeşitli bor minerallerinde ve bor atığında yer alan kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), demir (Fe), çinko (Zn), kurşun (Pb) ve kadmiyum (Cd) elementlerinin farklı atomik absorpsiyon teknikleriyle tayinini yapmış, bu elementlerin bor minerallerinde ve bor atığında yakın değerlerde olduğunu belirleyerek, bor atığının da endüstride kullanılabileceğini göstermiştir.

Bu çalışmalara ek olarak, literatürde borlu atıktan sadece lityum kazanımının araştırıldığı çalışmalar da mevcuttur [23, 55].

Türkiye'nin lityum rezervine sahip olmadığı göz önüne alındığında, bor atıklarından lityumun yenilikçi ve çevre dostu yöntemlerle eldesi önem kazanmaktadır. Bu tez çalışmasında derin ötektik çözücüler kullanılarak Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmeleri katı borlu atığında yer alan lityum(I) iyonlarının seçici olarak ekstraksiyonu incelenmiştir.

2.3. Ekstraksiyon

Ekstraksiyon, bir veya daha fazla sayıdaki ayrılmak istenen bileşenin (çözünenin) bir çözücü yardımıyla ortamdan ayrılması işlemidir. Ekstraksiyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve katı-sıvı ekstraksiyonu olarak iki alt başlıkta incelenmektedir.

2.3.1. Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, içinde bulunduğu sıvı ortamdan ayrılması istenen çözünen, bu sıvı ile karışmayan bir çözücü yardımıyla ekstrakte edilir. Çözünen maddenin, iki sıvı arasındaki çözünürlük farkı, ayırmanın gerçekleşmesini sağlar [56]. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunun uygulandığı prosesler arasında fermentasyonla üretilen değerli bileşiklerin fermentasyon sıvısından ayrılması, ilaç endüstrisinde saflaştırma, kafeinli ürünlerden (kahve, çay) kafein ayırma, katalizörlerin geri kazanımı, aromatik bileşenlerin ayrılması ve atıksulardan fenol giderimi yer almaktadır [57].

2.3.2. Katı-Sıvı Ekstraksiyonu (Özütleme-Leaching)

Katı-sıvı ekstraksiyonunda (Özütleme/Leaching) katı faz içinde bulunan çözünen, bir çözücü yardımıyla katı fazdan sıvı faza geçirilir [56]. Daha sonra, sıvı faza geçen çözünenin çözücünden kristallendirme, buharlaştırma gibi yöntemler ile elde edilmesi sağlanır [58]. Katı-sıvı ekstraksiyonu kesikli ve sürekli olmak üzere iki yöntem ile gerçekleştirilebilir. Kesikli yöntemde, çözünenin içinde bulunduğu katı faz ile çözücü (sıvı faz) bir kapta karıştırılır. Katının içindeki çözünenin sıvı fazdaki çözünürlüğüne bağlı olarak çözünenin katı fazdan sıvı faza aktarımı gerçekleşir. Çözünen madde miktarının iki faz arasındaki dağılımı, sistem dengeye gelene kadar fazlar arasındaki madde geçişi ile devam eder [59].

Katı-sıvı ekstraksiyonunda, ekstraksiyon mekanizması aşağıda verilen basamaklarla gerçekleşmektedir:

- Çözücü moleküllerinin katı taneciklerin yüzeyine ulaşması

- Çözücü moleküllerinin katı taneciklerinin içine difüzlenmesi
- Katı taneciklerin içinde bulunan çözünen maddenin, çözücü ile etkileşime girerek çözünmesi
- Çözünen maddenin katı-çözücü karışımı boyunca geri difüzlenmesi
- Çözünen maddenin katı fazdan ayrılarak çözücü ile çözelti oluşturması [60].

Özütlemde ekstraksiyon verimini etkileyen temel parametreler katı/sıvı oranı, katı maddenin tanecik boyut aralığı, katı maddenin gözenekliliği, çözücü türü, sıcaklık, pH ve karıştırma hızıdır [61]. Katının tanecik boyut aralığının küçük olması, iki fazın birbiriyle temas edebileceği yüzey alanını artıracak için ekstraksiyon hızını artırır [62]. Katı maddenin gözenekli olması, çözücünün katının içine difüzlenmesini ve çözünen maddeyi çözmesini kolaylaştırır. Çözücü türü, katı faza karşı seçiciliği düşük, katı faz ile reaksiyona girmeyen veya katı fazı çözmeyen bir tür olmalıdır. Sıcaklık, çözünenin çözünme hızını artırır. Karıştırma hızının artması, kütle aktarım katsayısını artırdığı için çözünenin sıvı faza geçişini kolaylaştırır [61].

Katı-sıvı ekstraksiyonu; şeker pancarından şeker üretilmesi, yağlı tohumlardan yağ elde edilmesi, atıksu arıtımı, ilaç üretimi, cevherlerden metallerin kazanımı gibi alanlarda kullanılmaktadır [58].

2.3.3. Ekstraksiyonda Kullanılan Geleneksel Çözücüler

Bir ekstraksiyon prosesinde, kullanılan çözücü miktarı toplam kütle(katı+sıvı)nin %80-90'ını, çözücülerden meydana gelen atıklar ise %80-85'ini oluşturmaktadır. Canlı ekosistemi, doğrudan veya dolaylı olarak bu çözücülere veya bu çözücülerden kaynaklı atıklara maruz kalmaktadır [6]. Günümüzde kullanılan çözücüler genellikle petrol türevli, uçucu, yanıcı, çevre ve canlı yaşamı üzerinde toksik etkilere sahip ve hatta karsinogenik ve mutajenik etkileri olan çözücülerdir [6, 7]. Literatürde, bir proseste kullanılacak çözücü çeşitlerinin sayısının 1200'den fazla olduğu gösterilmiştir. 2017'de yapılan araştırmalar yıllık 28 milyon ton çözücü kullanıldığını ve bunun 5 milyon tonunun Avrupa'ya ait olduğunu göstermiştir. Avrupa emisyon kayıtlarına göre 2008-2018 yılları arasında atmosfere salınan uçucu organik bileşik miktarı 2-3 milyon ton olarak

gerçekleşmiştir [63]. Kullanılan yaygın uçucu organik bileşikler arasında alifatik ve aromatik hidrokarbonlar, halojenli hidrokarbonlar, bazı esterler, eterler, alkoller, aldehitler ve ketonlar bulunmaktadır. Bu bileşiklerin zararlarına örnek olarak hidrokarbonların yüksek yanıcılığı, halojenli hidrokarbonların ozon tabakasına etkileri, hekzanın sinir sistemini tahrip etmesi verilebilir. Bu gibi zararlara ek olarak, ham petroldeki maliyet artışı da çözücü üretiminde ve kullanımında daha ekonomik çözümler gerektirmektedir [64]. 1980'li yıllarda, ince kimya endüstrisinde (fine chemical industry) kg ürün başına onlarca kg atık tespit edilmesi sonucunda, Çevresel Etki Faktörü (environmental factor/E-factor) tanımı yapılmıştır. Çevresel Etki Faktörü, proses sonucu oluşan atık miktarının (kg) prosesten elde edilmesi hedeflenen ürün miktarına (kg) oranıdır. Bu oran emtia kimyasalları (bulk/commodity chemicals), ince kimyasallar ve ilaç sektörü için sırasıyla 1-5 arasında, 5-50 arasında ve 25-100 arasında olup, çözücü seçiminin kritik olduğunu göstermektedir [65]. Geleneksel çözücülerin bu olumsuz etkileri sonucunda yeşil çözücüler kavramı ortaya çıkmış ve son yıllarda giderek önem kazanmıştır.

2.3.4. Yeşil Çözücüler

Normal şartlarda, gün içinde yeryüzüne ulaşan güneş ışınları yeryüzünü ısıttıktan sonra bu ısı gece yeryüzünden atmosfere geri yansır. Bu yansıyan ısının bir kısmı sera gazları tarafından tutularak Dünya'nın sıcaklığı yaklaşık 14°C olarak korunmaktadır. Ancak özellikle Endüstri Devrimi ile birlikte makineleşmenin ciddi oranda artması, arazi kullanımının artarak yeşil alanların azalması, dünya nüfusundaki artış ile de bağlantılı olarak enerji tüketimindeki artış sera gazı miktarlarını ve buna bağlı olarak yeryüzünde tutulan ısı enerjisini önemli derecede artırmıştır. Bu nedenle küresel ısınma ve iklim değişikliği kavramları ortaya çıkmıştır. Karbondioksit, metan (CH₄), nitroz oksit (N₂O), hidroflorokarbon (HFC), perflorokarbon (PFC) ve kükürt hekzaflorür (SF₆) gazları sera gazlarından [66]. Sera gazlarının Dünya'ya zararlarının bilim insanları tarafından kanıtlandığı 1980'li yıllardan beri, ekolojik dengenin korunması ve Dünya'nın geleceği için önemli yatırımlar ve anlaşmalar yapılmaktadır. Bu doğrultuda Avrupa Birliği, karbon salınımını 2050 yılında

sıfırlamayı hedefleyen eylemleri açıklayan Avrupa Yeşil Mutabakatı'nı yayınlamıştır. Bu mutabakata Türkiye de katılmış ve 2053 yılında karbon salınımını sıfırlayacağını beyan etmiştir. Öncelikle demir çelik, alüminyum, elektrik, gübre, çimento ve hidrojen sektörlerinde karbon emisyonlarının raporlanması ve ardından uygulamanın tüm sektörler yayılması beklenmektedir. Her sektör özelinde, o sektör için hedeflenen miktardan fazla karbon salınımının önüne geçmek adına, 2026 yılından itibaren tüm sektörlerde karbon vergisi uygulamasının başlaması planlanmaktadır [67].

Bu gelişmeler ışığında, günümüzde “yeşil” kavramı giderek önem kazanmaktadır. Kimya endüstrisinde “yeşil proses” veya “yeşil kimya”; zararlı/toksik malzemelerin yenilenebilir kaynaklarla yer değiştirmesi veya kullanımının azaltılması, yaşam döngüsü değerlendirmesinin (life cycle assessment) (LCA) yapılarak prosesin her türlü çevresel etkisinin dikkate alınması, her türlü sera gazı emisyonunun minimuma indirilmesinin hedeflenmesi, su kaynaklarının korunması konularını kapsar [68]. Yeşil kimyanın 12 ilkesini 1998’de Anastas ve Warner şu şekilde tanımlamıştır:

- Atık Önleme: Prosesin sonunda meydana gelen atık miktarını en aza indirme.
- Atom Ekonomisi: Tüm hammaddenin, istenen son ürüne dönüştürülmesi, %100 verim.
- Daha Az Zararlı Kimyasal Sentezi: Canlılara ve çevreye zararlı kimyasalların kullanımının azaltılması.
- Daha Güvenli Kimyasalların Tasarlanması: Canlı yaşamı ve çevre için güvenli kimyasalların üretilmesi.
- Güvenli Çözücüler ve Yardımcı Maddeler: Kimyasal prosesler için ana hammaddeler olan çözücüler ve proseslerde kullanılan birtakım yardımcı maddelerin yerine güvenli, zararsız kimyasalların kullanılması.
- Enerji Verimliliği İçin Tasarım: Maksimum enerji tasarrufunun sağlanması.
- Yenilenebilir Hammaddelerin Kullanımı: Sürdürülebilirlik ve karbon salınımının azaltılması için hammaddelerin yenilenebilir olması.

- Yan Ürünlerin Azaltılması: Prosesten çıkabilecek her türlü ek atığın azaltılması için %100 verimin hedeflenerek sadece istenen ürünün elde edilmesi.
- Katalizör: Reaksiyonlarda katalizörlerin kullanımının artırılarak proseslerin yönlendirilmesi, istenmeyen tepkimelerin önüne geçilmesi.
- Bozunmanın Tasarlanması: Prosesten çıkan atıkların çevreye güvenli salınımı için planlamanın yapılması.
- Kirliliğin Önlenmesi İçin Gerçek Zamanlı Analiz: Önlemlerin alınması ve kirliliklerin önüne geçilmesi için gerçek zamanlı izlemelerin yapılması.
- Kazaların Önlenmesi İçin Daha Güvenli Kimya: Gerçekleşebilecek kimyasal kazaların öngörülerek, oluşabilecek kazalardan korunmak için plan yapılması [69-71].

Kimyasal proseslerde; prosesin yeşilliğini ve sürdürülebilirliğini etkileyen, endüstriyel atıkları meydana getiren en önemli parametrelerden biri kullanılan çözücülerdir [68]. Geleneksel çözücülere alternatif olarak geliştiren güvenli “yeşil çözücüler”in

- yüksek seçicilik,
- düşük toksisite,
- düşük çevresel etki,
- biyobozunurluk,
- geri dönüştürülebilirlik,
- düşük maliyet,
- yenilenebilir kaynaklardan üretilmek,
- kolay depolanabilirlik,
- stabilite,
- az yan ürüne sebep olmak gibi özelliklere sahip olması hedeflenmektedir.

Bir yeşil çözücünün bu özellikleri tamamen sağlaması mümkün olmasa bile genel olarak karşılaması beklenmektedir [7, 72]. Yeşil çözücülere örnek olarak su, biyobazlı çözücüler, süperkritik akışkanlar, iyonik sıvılar ve derin ötektik çözücüler örnek olarak verilebilir.

Su

Su, en yeşil ve güvenli çözücü olarak bilinmektedir. Dünyada bulunma sıklığı, düşük maliyeti, çevreye ve canlılara zararsız olması sayesinde önem taşıyan bir çözücüdür [7]. Su, ekstrakte edilmesi istenen madde ile doğrudan karıştırılarak kullanılabilir gibi, bir başka çözücü ile karıştırılarak da kullanılabilir.

Biyobazlı Çözücüler

Biyobazlı çözücüler; biyokütleden üretilen düşük maliyetli, çevreci, biyobozunur ve yanıcı olmayan çözücülerdir [72]. Biyokütle, canlı veya cansız (ancak fosilleşmemiş) tüm biyolojik malzemelere verilen genel bir tanım olup, biyobazlı çözücü üretiminde kullanılan biyokütle türleri arasında ayçiçek yağı, hayvansal yağlar, şeker kamışı, mısır ve lignoselülozik atıklar yer almaktadır [66]. Biyokütlenin türüne göre çeşitli biyobazlı çözücü üretim prosesleri tercih edilmektedir. Genel olarak kullanılan üretim teknikleri termokimyasal ve termokatalitik dönüşümleri, enzimatik fermentasyonları ve çeşitli katalitik reaksiyonları kapsamaktadır [73]. Biyobazlı çözücülerin boya ve kaplama, ilaç, kozmetik ve yapıştırıcı sektörleri gibi sektörlerde geleneksel çözücülerin yerine geçme potansiyeli oldukça yüksektir [74].

Süperkritik Akışkanlar

Kritik sıcaklık ve basınç, bir maddenin sıvı ve gaz fazlarının özelliklerini aynı anda bulundurabildiği en yüksek sıcaklık ve basınç noktasını ifade eder. Bu kritik noktanın üzerinde madde süperkritik akışkan fazına geçer. Süperkritik akışkan fazdaki madde, düşük viskozitesi sayesinde kolay difüzyon özelliğine sahiptir [75].

Sıcaklık ve basıncı kritik noktanın üzerinde bulunan ve bu nedenle sıvı ve gaz arası özellikler taşıyan süperkritik akışkanlar; düşük maliyetli, yanıcı olmayan, çevreci ve az enerji gerektiren çözücülerdir. Basınç ve sıcaklıklarında değişiklikler yaparak, ekstrakte edilmek istenen hedefe göre, çözücünün yoğunluğunun ayarlanması ve bu sayede seçici ekstraksiyonun gerçekleştirilmesi, bu çözücülerin önde gelen avantajlarından [7].

Süperkritik akışkan ekstraksiyon (Supercritical Fluid Extraction) (SFE) prosesinde öncelikle ekstrakte edilecek madde süperkritik akışkanın içinde çözünür. Ardından basınç veya sıcaklık değiştirme, absorpsiyon, adsorpsiyon gibi yöntemler kullanılarak, ekstrakte edilen maddenin ve süperkritik akışkanın ayrılması sağlanır. Geleneksel yöntemlerle karşılaştırıldığında SFE prosesinde ekstraksiyon süresi daha kısadır. Bu yöntemde süperkritik akışkan olarak genellikle karbondioksit (CO₂) gazı kullanılır [75].

İyonik Sıvılar

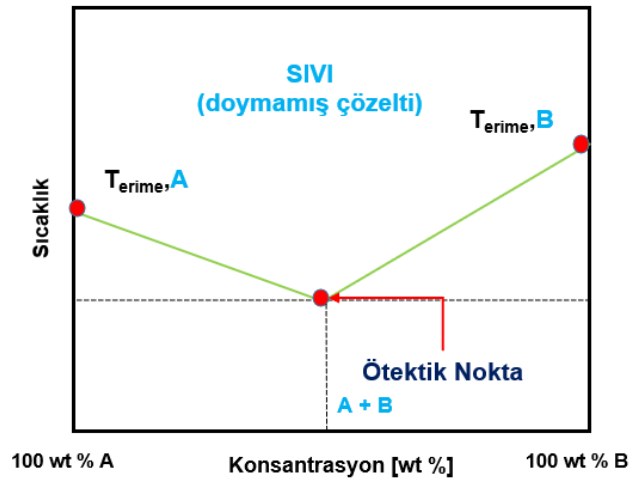
İyonik sıvılar, organik veya inorganik anyon ve organik katyondan meydana gelen ve 100°C'den düşük sıcaklıklarda sıvı formda bulunabilen tuzlardır [76, 77]. İyonları arasındaki güçlü elektrostatik kuvvete bağlı olarak düşük yanıcılık, yüksek termal ve kimyasal stabilite özelliklerini taşımaktadırlar [77]. İhmal edilebilir seviyedeki buhar basınçları sayesinde çevreye uçucu organik bileşik salınımını gerçekleştirmezler [78]. Yapılarını meydana getiren anyon ve katyonların farklı oranları ile erime noktası, viskozite, yoğunluk, karışabilirlik gibi hedeflenen çözücü koşullarına yönelik çeşitli iyonik sıvılar tasarlamak mümkündür [77, 78]. Her ne kadar yeşil çözücü olarak geleneksel çözücülere alternatif olarak sunulmaları da yapılarındaki iyon türüne bağlı olarak toksik özellik gösterip çevrede zararlı atık oluşmasına neden olabilirler [76]. İyonik sıvılar sıvı-sıvı ekstraksiyonunda, sıvı membranlarda, katalizörlerde, plastikleştiricilerde ve yağlayıcılarda kullanılmaktadır [79, 80].

Derin Ötektik Çözücüler

İyonik sıvıların; suda yüksek çözünürlüğe sahip oldukları için sucul yaşama zarar verme, yüksek kararlılığa sahip oldukları için ise düşük biyobozunurluk ve yüksek üretim maliyeti gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bu dezavantajlara çözüm olarak derin ötektik çözücülerin (DÖÇ) (deep eutectic solvents) (DESs) kullanımı önerilmiştir. Derin ötektik çözücüler; düşük uçuculuk, düşük toksisite, biyobozunurluk, yanmazlık ve kimyasal stabiliteye sahip çözücüler olarak geleneksel çözücülere karşı yeşil çözücü sınıfında değerlendirilmektedir [6].

Derin ötektik çözücüler yüksek çözme kabiliyetine sahiptir, polaritesi istenildiği şekilde ayarlanabilir, kolay sentezlenebilir ve kararlı bileşiklerdir. Çoğu ötektik çözücü oda sıcaklığında sıvı formda olduğu için oda sıcaklığında gerçekleşen farklı proseslerde kolaylıkla kullanılabilir [15].

İki veya daha fazla katının aralarında hidrojen bağı kurarak birleşmesiyle oluşan ve bileşenlerinden daha düşük erime noktasına (ötektik nokta) sahip sıvı çözücüye derin ötektik çözücü adı verilir (Şekil 2.3.). Bir derin ötektik çözücünde, biri hidrojen bağı alıcısı (hydrogen bond acceptor) (HBA), diğeri hidrojen bağı vericisi (hydrogen bond donor) (HBD) olan iki ana bileşen bulunur. Hidrojen bağı alıcısı ve vericisinin derin ötektik çözücüyü oluşturmasında hidrojen bağına ek olarak, van der Waals etkileşimleri ve kafes enerjisi de katkı sağlar. DÖÇ oluşumu, seçilen HBA ve HBD'nin türlerine ve bunların hangi molar oranda karıştığına bağlıdır. Bu nedenle, sayısız kombinasyonda DÖÇ hazırlamak mümkündür [6].



Şekil 2.3. Derin Ötektik Çözücü Faz Diyagramı [81]

Derin ötektik çözücülerin sentezlenmesi için izlenebilecek birkaç yöntem mevcuttur:

- Uygun oranda HBA ve HBD'nin renksiz homojen bir sıvı oluşturana dek ısıtılarak karıştırılması.
- HBA ve HBD'nin sulu çözeltilerinin belli bir oranda karıştırılması ve sonrasında dondurarak kurutma (liyofilizasyon) işlemiyle viskoz, renksiz bir sıvı oluşturulması.

- İlaç sektöründe, HBA ve HBD'nin beraber öğütülerek homojen, renksiz bir sıvı elde edilmesi [6].

DÖÇ üretimi ekonomik olup herhangi bir yan ürün ve atık oluşmadığı için, yeşil kimyanın ilkelerinden atom ekonomisini sağlamaktadır.

Çizelge 2.1.'de bir proseste önemli olan temel özelliklere göre geleneksel ve derin ötektik çözücülerin karşılaştırılması verilmiştir. Çizelgeden derin ötektik çözücülerin geleneksel çözücülere göre avantajlarının çok daha fazla olduğu ve yeşil kimya ilkelerine uyduğu görülmektedir.

Çizelge 2.1. Bir Proseste Önemli Olan Temel Özelliklere Göre Geleneksel ve Derin Ötektik Çözücülerin Karşılaştırılması [6]

	Geleneksel Çözücüler	Derin Ötektik Çözücüler
Bileşen Çeşitliliği	Bileşenleri değiştirilemez	Bileşenleriyle sayısız kombinasyon yapılabilir
Maliyet	Düşük	Düşük
Uçuculuk	Yüksek	Düşük
Çözünürlük	Düşük	Yüksek
Toksisite	Yüksek, çoğunlukla kanserojen	Düşük
Biyobozunurluk	Düşük	Yüksek
Geri Dönüştürülebilirlik	Düşük	Geri dönüştürülebilir
Yanıcılık	Genellikle yanıcı	Yanıcı değil
Atom Ekonomisi	Düşük	Yüksek

Derin ötektik çözücüler kendilerini oluşturan HBA ve HBD'nin türlerine ve özelliklerine göre beş grupta incelenmektedir [6, 81]:

- Tip 1: kuaterner amonyum tuzu (HBA) + metal klorür (HBD)
- Tip 2: kuarterner amonyum tuzu (HBA) + metal klorür hidrat (HBD)
- Tip 3: kuarterner amonyum tuzu (HBA) + HBD
- Tip 4: metal klorür hidrat (HBA) + HBD
- Tip 5: non iyonik HBA + non iyonik HBD

Bu gruplara ait örnekler Çizelge 2.2.'de sunulmuştur.

Çizelge 2.2. Derin Ötektik Çözücü Türleri ve Örnekleri [6]

	HBA	HBD
Tip 1	Kolin Klorür (ChCl)	Kadmiyum Klorür (CdCl ₂), Demir Klorür (FeCl ₂)
Tip 2	Kolin Klorür (ChCl)	Krom Klorür (CrCl ₃ .6H ₂ O)
Tip 3	Kolin Klorür (ChCl)	Etilen Glikol ((CH ₂ OH) ₂), Üre (CH ₄ N ₂ O)
Tip 4	Çinko Klorür (ZnCl ₂)	Üre (CH ₄ N ₂ O), Asetamid (CH ₃ CONH ₂)
Tip 5	Mentol (C ₁₀ H ₂₀ O)	Timol (C ₁₀ H ₁₄ O)

Kolay ve hızlı hazırlanabilmeleri, su ile tepkimeye girmeyerek dolayısıyla istenmeyen yan ürünleri oluşturmamaları gibi nedenlerle literatürde Tip 3'e göre hazırlanmış DÖÇ'lere ait çalışmalara ağırlık verildiği görülmektedir. Tip 3'te en sık kullanılan hidrojen bağ alıcısı; suda çözünebilen, düşük maliyetli ve bir B vitamini türü olan kolin klorürdür. Bu kategoride hidrojen bağ vericisi olarak genellikle organik asitler veya alkoller kullanılmaktadır [8].

Gerçekleştirilen çalışmalarda derin ötektik çözücülerin karbondioksit yakalama teknolojisinde, kozmetik sektöründe, ilaç endüstrisinde, lityum iyon bataryalarda elektrolit olarak, ekstraksiyon (ağır metal ekstraksiyonu, su kaynaklarından pestisitlerin giderimi, biyomolekül izolasyonu ve benzeri) ve biyokataliz proseslerinde büyük bir potansiyeli olduğu gözlenmiştir, ancak büyük ölçekli üretimlerde henüz kullanımı başlamamıştır [6].

Son yıllarda literatürde atık lityum iyon pillerdeki lityum gibi değerli bileşenlerin derin ötektik çözücülerle geri kazanılmasıyla ilgili çalışmaların önem kazandığı gözlenmektedir.

Tran ve arkadaşları [9], kullanılmış lityum iyon pillerin yapısındaki elektrolitte bulunan lityum kobalt oksitten (LCO) (LiCoO₂) derin ötektik çözücü ile kobalt ve lityum ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Araştırmacılar, kolin klorür ve etilen glikolün 1:2 (mol/mol) oranında 25°C'de karıştırılmasıyla elde edilen DÖÇ'e, 25-220°C arasındaki ekstraksiyon sıcaklıklarında kobalt ve lityum ekstraksiyonunu incelemişler ve 100 mg LCO/5 g DÖÇ oranında ve 24 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda 180°C'de DÖÇ'e geçen lityum ekstraksiyon verimini %90 olarak ölçmüşlerdir.

Wang ve arkadaşlarının [11] yaptığı başka bir çalışmada yine kullanılmış lityum pillerdeki kobalt ve lityumun, kolin klorür ve üreden 1:2 (mol/mol) oranında

oluşturulan DÖÇ'e ekstraksiyonu incelenmiştir. 100 mg LCO/5 g DÖÇ oranında 180°C sıcaklıkta 12 saat ekstraksiyon sonucunda lityum ekstraksiyon veriminin %95 olarak gerçekleştiği rapor edilmiştir.

Morina [82]; lityum iyon pillerde $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ (LNCO) içeren katottan kolin klorür ve laktik asitten 2:1 (mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ'e kobalt, lityum ve nikel ekstraksiyonunu incelemiştir ve 16 g katı/L özücü katı/sıvı oranında, 105°C sıcaklıkta, 5 ve 24 saatlik ekstraksiyon sürelerinde lityum ekstraksiyon verimini %100 olarak bulmuştur.

Bir diğer çalışmada Ruiz ve arkadaşları [83]; kolin klorür, su ve p-toluen sülfonik asidi (PTSA) 1:1:1, 1:2:1 ve 1:3:1 (mol/mol/mol) oranlarında üç çeşit DÖÇ oluşturmuş ve bu DÖÇ'lere atık lityum iyon pilde bulunan lityum kobalt oksitten (lithium cobalt oxide) (LCO) kobalt ve lityum ekstraksiyonunu incelemiştir. 0,05 g LCO/g PTSA oranında, 90°C sıcaklıkta, 15 dakikada üç DÖÇ türüne de lityum ekstraksiyon verimi %100 olarak hesaplanmıştır.

Bu tez çalışmasında, lityum(I) iyonlarını içeren Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmeleri borlu atığından daha yüksek verim ve seçicilikte lityum(I) ekstraksiyonunun sağlanması için çeşitli derin ötektik çözücüler kullanılmıştır.

3. DENEY SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLAMASI

3.1. Lityum Ekstraksiyonunda Borlu Atıktan Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimi (C) ve Lityum Ekstraksiyon Kapasitesi (q)

Borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda herhangi bir anda çözücüye geçen lityum derişimi, C (mg lityum(I)/L çözücü) olarak belirtilmiştir.

Borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda herhangi bir anda birim borlu atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum miktarı, q (mg lityum(I)/kg bor atığı) ise Eşitlik 3.1. ile tanımlanmıştır.

$$q = C \frac{V}{M} \quad (\text{Eşitlik 3.1.})$$

Burada;

V: ekstraksiyonda kullanılan çözücü hacmi (mL)

M: ekstrakte edilen borlu atık miktarı (g)

dır. Denge durumunda birim borlu atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum(I) miktarı q_{den} (mg lityum(I)/kg bor atığı) olarak tanımlanır.

3.2. Başlangıç Ekstraksiyon Hızı

Borlu atıktan çözücüye geçen lityum(I) derişimi C'nin zamanla değişim eğrisinin $t = 0$ anındaki eğimi başlangıç ekstraksiyon hızı h'yi verir (Eşitlik 3.2.).

$$h = \left. \frac{dC}{dt} \right|_{t=0} \quad (\text{Eşitlik 3.2.})$$

3.3. Lityum Ekstraksiyon Verimi

Borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda % lityum(I) verimi (g lityum(I)/g borlu katı atık) Eşitlik 3.3.'ten bulunmuştur.

$$\% \text{ Lityum Verimi} = \frac{(C_{den}/10^6)V}{M} * 100 \quad (\text{Eşitlik 3.3.})$$

Burada;

C_{den} : ekstraksiyonun bitiminde denge durumunda çözücüye geçen toplam lityum(I) derişimi(mg lityum(I)/L çözücü)dir.

3.4. Ekstraksiyon Kinetiğinin Tanımlanması

Kesikli karıştırmalı sistemde borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunun kinetik davranışını tanımlamak için Eşitlik 3.4.'te verilen ikinci dereceden kinetik model kullanılmıştır [84].

$$\frac{dC}{dt} = k_2(C_{den} - C)^2 \quad (\text{Eşitlik 3.4.})$$

Burada;

k_2 : ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (L/mg dk)dir.

$t=0$ anında $C=0$ başlangıç sınır koşulu uygulandığında ve gerekli düzenlemeler yapıldığında Eşitlik 3.5. elde edilir.

$$\frac{C}{t} = \frac{k_2 C_{den}^2}{1 + k_2 t C_{den}} \quad (\text{Eşitlik 3.5.})$$

Eşitlik 3.5.'in doğrusallaştırılması Eşitlik 3.6.'yı verir.

$$\frac{t}{C} = \frac{1}{k_2 C_{den}^2} + \frac{t}{C_{den}} \quad (3.6.)$$

t/C 'ye karşı t grafiğinin eğiminden C_{den} değeri, y ekseninin kesim noktasından k_2 değeri bulunur.

Eşitlik 3.6.'da $t \rightarrow 0$ 'a giderken eşitliğin sol tarafı başlangıç ekstraksiyon hızını verir. Bu durumda başlangıç ekstraksiyon hızı h (mg/L dk) Eşitlik 3.7.'den hesaplanabilir.

$$h = k_2 C_{den}^2 \quad (\text{Eşitlik 3.7.})$$

% Hata değerlerinin hesaplanmasında Eşitlik 3.8. kullanılmıştır.

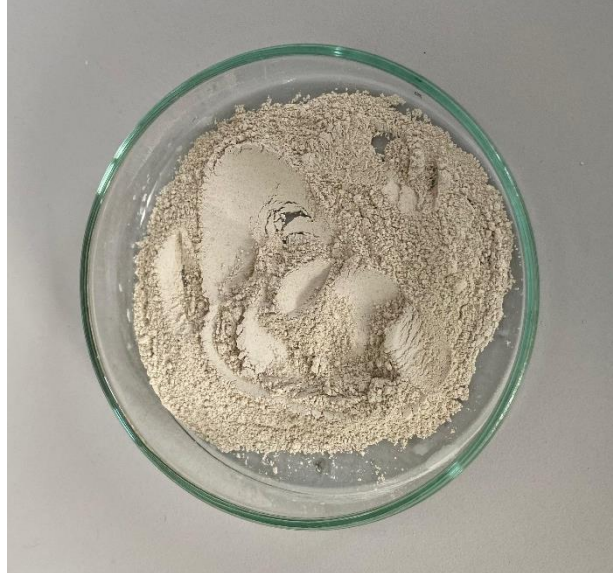
$$\% \text{ Hata} = \frac{C_{\text{den,deneysel}} - C_{\text{den,teorik}}}{C_{\text{den,deneysel}}} * 100 \quad (\text{Eşitlik 3.8.})$$

4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLERİ

Bu tez çalışmasında, Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmeleri'nden çıkan borlu atıkta bulunan lityum(I) iyonlarının derin ötektik çözücülere ekstraksiyonu kesikli karıştırmalı sistemde incelenmiştir. Ekstraksiyon çalışmalarında çözücü olarak farklı derin ötektik çözücülerin yanı sıra sülfürik asit çözeltisi de karşılaştırma amaçlı çözücü olarak kullanılmıştır. Lityum(I) ekstraksiyon hız ve verimine katı/sıvı oranının, ekstraksiyon sıcaklığının, ekstraksiyon süresinin ve çözücü türünün etkileri araştırılmıştır. Ekstraksiyon kinetiğini araştırmak amacıyla ikinci dereceden kinetik model kullanılmış ve model sabitleri bulunmuştur.

4.1. Borlu Atığın Temini ve Kurutulması

Ekstraksiyon deneylerinde kullanılan ve TENMAK BOREN Bor Araştırma Enstitüsü'nden temin edilen Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmeleri borlu atığı, oda sıcaklığında ağzı kapalı kaplarda muhafaza edilmiş ve nem çekme ihtimaline karşı deney öncesinde etüvde 80°C'de 2 saat kurutularak ekstraksiyon deneylerinde doğrudan kullanılmıştır.



Şekil 4.1. Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmelerinden Temin Edilen Borlu Atık

4.2. Borlu Atığın Karakterizasyonu

Borlu atığın yapısal özellikleri ve karakterizasyonu FTIR (Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi/Fouirer Transform Infrared Spektrofotometre), XRD (X-Işını Difraktometresi), TGA (Termogravimetrik analiz) ve SEM/EDS (Taramalı elektron mikroskobu/Enerji Dağılım Spektroskopisi-Scanning Electron Microscope/Energy Dispersive Spectrometry) analizleri ile incelenmiştir. FTIR (Thermo Scientific Nicolet 6700) analizi ile yapıdaki fonksiyonel grupların, XRD (Rigaku D/MAX 2200 PC) analizi ile atığın kristal yapısının, TGA (EXSTAR 6000 TG/DTA 6300) analizi ile sıcaklığın fonksiyonu olarak yapıda meydana gelen ağırlıkça değişimlerin, SEM/EDS (Tescan GAIA3+Oxford XMax 150 EDS) analizi ile kantitatif olarak elementel dağılımın incelenmesi ve böylece borlu atığın içeriğindeki mineral yapının tespiti hedeflenmiştir. FTIR ve TGA analizleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde, XRD analizi Hacettepe Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü'nde, SEM/EDS analizi ise Hacettepe Üniversitesi İleri Teknolojiler Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

4.3. Deney Düzenegi

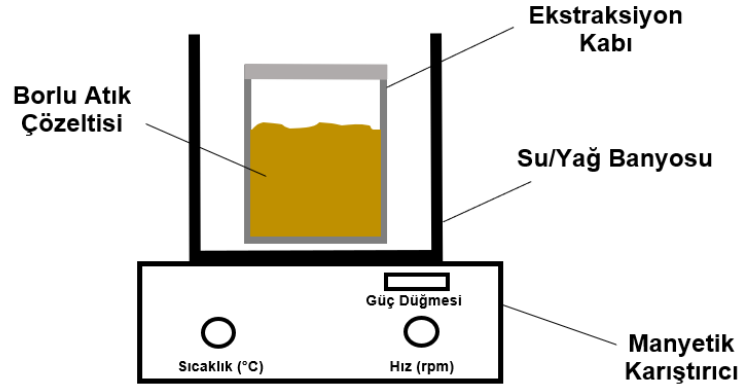
Deneysel çalışmalarda belli derişimlerdeki H₂SO₄ çözeltileri ve farklı DÖÇ'ler çözücü olarak kullanılmıştır. Derin ötektik çözücüler, sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan manyetik karıştırıcı (Heidolph MR 3001) üzerinde yer alan ve su/yağ banyosuna yerleştirilen 80-400 ml'lik ağzı kapalı beherde DÖÇ'ü oluşturan bileşenlerin belli bir süre karıştırılmasıyla hazırlanmıştır.

Kesikli karıştırmalı kap ekstraksiyon deneyleri, hazırlanan ve deney sıcaklığına ısıtılan sülfürik asit çözeltisi ya da derin ötektik çözücüye belli miktardaki katı atığın eklenmesiyle yukarıda anlatıldığı şekilde sabit sıcaklık ve karıştırma hızında çalışan manyetik karıştırıcı üzerinde yer alan ağzı kapalı balonda/beherde gerçekleştirilmiştir.

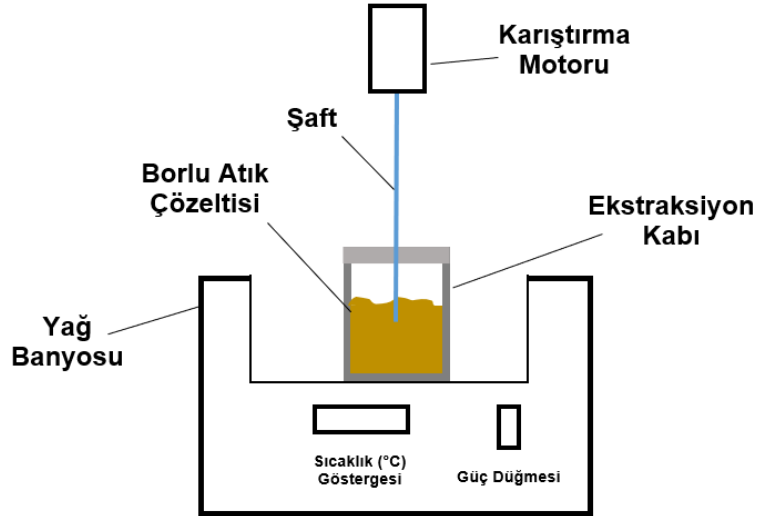
Yüksek sıcaklıkta karıştırma hızının etkisinin incelendiği ekstraksiyon deneyleri ise, yağ banyosu (witeg) içerisine yerleştirilmiş 400 ml'lik beherdeki derin ötektik

çözücü ve katı karışımının bir motora bağlı üç bıçaklı karıştırıcıyla sabit karıştırma hızında karıştırılmasıyla yapılmıştır.

Deney düzeneklerinin şematik gösterimleri Şekil 4.2.a ve b'de sunulmuştur.



Şekil 4.2.a. Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanmasında ve Kesikli Karıştırmalı Kap Ekstraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Deney Düzeneği



Şekil 4.2.b. Yüksek Sıcaklıkta Karıştırma Hızının Etkisini İncelemek İçin Kullanılan Deney Düzeneği

4.4. Borlu Atıktan Lityum(I) Ekstraksiyonunda Kullanılan Farklı Derişimlerdeki H₂SO₄ Çözeltilerinin Çözücü Olarak Hazırlanması ve Lityum(I) Ekstraksiyon Deneyleri

Borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda çözücü olarak H₂SO₄'ten (%95-97; Fluka) hazırlanan çözeltilerin kullanıldığı deneyler için 0,82 mol/L, 1,63 mol/L ve 3,26 mol/L derişimlerinde 300 ml hacmindeki H₂SO₄ çözeltileri oda sıcaklığında hazırlanmıştır. Deneyler 500 mL'lik ağzı kapalı balon kaplarda 300 mL'lik çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir. H₂SO₄ çözeltisi istenilen sıcaklığa getirildikten sonra, belli miktardaki katı atık ilave edilerek deneyler başlatılmıştır.

Deneysel çalışmaların bu kısmında, lityum(I) ekstraksiyonunun hız ve verimini etkileyen H₂SO₄ derişiminin, katı/sıvı oranının ve sıcaklığın etkileri araştırılmıştır.

4.5. Borlu Atıktan Lityum(I) Ekstraksiyonunda Kullanılan Farklı Derin Ötektik Çözücülerin Hazırlanması ve Lityum(I) Ekstraksiyon Deneyleri

Borlu atıktan yüksek verimde lityum(I) ekstraksiyonu elde etmek için literatürle uyumlu olarak kolin klorür (C₅H₁₄ClNO; ≥%98; Sigma-Aldrich) ve üre (CH₄N₂O, kristal; ≥%99; ISOLAB chemicals), kolin klorür ve etilen glikol (C₂H₆O₂; ≥%99; Sigma-Aldrich), kolin klorür ve laktik asit (C₃H₆O₃; %90, Merck), kolin klorür saf su ve p-toluen sülfonik asit (PTSA) (C₇H₈O₃S.H₂O; Central Drug House (P) Ltd.) karışımlarından hazırlanan derin ötektik çözücüler ile lityum(I) ekstraksiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir [82, 85]. Derin ötektik çözücülerin hazırlama teknikleri aşağıda açıklanmıştır.

Kolin Klorür ve Üreden Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanması ve Lityum(I) Ekstraksiyon Deneyleri

80°C'ye ısıtılan bir beherde katı kolin klorür ve üre 1:2 (mol/mol) oranında 2 saat boyunca karıştırılmış ve sıvı formda bir çözelti elde edilmiştir [11].



Şekil 4.3. 1:2 (mol/mol) Oranında Karıştırılan Kolin Klorür ve Üreden Derin Ötektik Çözücü Hazırlama Aşamaları

Bu DÖÇ'e 20 g/L katı/sıvı oranına denk gelecek miktarda katı atık eklenerek ekstraksiyon deneyi başlatılmış ve karışım sabit sıcaklıkta 2 saat daha karıştırılarak ekstraksiyon deneyi devam ettirilmiştir.

Kolin Klorür ve Etilen Glikolden Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanması ve Lityum(I) Ekstraksiyon Deneyleri

25°C'de 1:2 (mol/mol) oranında 2 saat boyunca hızlıca karıştırılan kolin klorür ve etilen glikolden sıvı formda bir çözücü elde edilmiştir. Bu çözücü 180°C'ye ısıtılarak içine 20 g/L katı/sıvı oranına denk gelecek miktarda katı atık eklenerek ekstraksiyon deneyi başlatılmış ve karışım sabit sıcaklıkta 2 saat daha karıştırılarak deney sürdürülmüştür.

Bu DÖÇ ile yapılan çalışmaların ikinci aşamasında viskoziteyi düşürerek lityum(I) ekstraksiyon verimini artırmak için DÖÇ'ün hazırlama sıcaklığı 100°C'ye çıkarılmış ve yukardaki yöntem takip edilmiştir [9].

Kolin Klorür ve Laktik Asitten Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanması ve Lityum(I) Ekstraksiyon Deneyleri

Kolin klorür ve laktik asit 2:1 (mol/mol) oranında karıştırıldıktan sonra, üzerine %35 (v/v) saf su eklenerek yeni bir DÖÇ elde edilmiştir. Karışım 70°C'de 2 saat süre ile sabit karıştırma hızında karıştırılarak sıvı formda bir çözelti elde

edilmiştir. Bu DÖÇ'e 20 g/L katı/sıvı oranına denk gelecek miktarda katı atık eklenerek ekstraksiyon deneyi başlatılmış ve karışım 105°C'de 2 saat daha karıştırılarak ekstraksiyon deneyi devam ettirilmiştir [82].

Kolin Klorür, Saf Su ve p-Toluen Sülfonik Asit(PTSA)ten Derin Ötektik Çözücünün Hazırlanması ve Lityum(I) Ekstraksiyon Deneyleri

80°C'de 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında 2 saat boyunca hızlıca karıştırılan kolin klorür, saf su ve PTSA'dan sıvı formda bir çözücü elde edilmiştir. Bu DÖÇ'e 20 g/L katı/sıvı oranına denk gelecek miktarda katı atık eklenerek ekstraksiyon deneyi başlatılmış ve karışım 120°C'de 2 saat daha karıştırılarak ekstraksiyon deneyi sürdürülmüştür [83].

Bu DÖÇ ile ekstraksiyonda elde edilen lityum(I) verimleri diğer DÖÇ'lerle elde edilen verimlerden çok daha yüksek olduğu için, deneylere bu DÖÇ ile devam edilmiştir ve katı/sıvı oranı, sıcaklık ve karıştırma hızının etkileri araştırılmıştır.

4.6. Analiz Yöntemleri

4.6.1. Çözücüye Geçen Lityum(I) İyonlarının Analizi

H₂SO₄ çözeltileri ile gerçekleştirilen lityum(I) ekstraksiyon deneylerinde ekstraksiyon süresi boyunca belli aralıklarla alınan örnekler santrifüjlenerek katı kısım ayrılmış ve sıvı kısımdaki lityum(I) iyon derişimi Hacettepe Üniversitesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) (Thermo Scientific ICE 3000 Series) ile tayin edilmiştir.

DÖÇ'lerle yapılan lityum(I) ekstraksiyon deneylerinde ise ekstraksiyon süresi boyunca belli aralıklarla alınan örnekler santrifüjlenerek katı kısım ayrılmış ve sıvı kısımdaki lityum(I) iyon derişimi Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (Thermo Scientific XSERIES 2 ICP-MS system) ile tayin edilmiştir.

4.6.2. Çözücüye Geçen Potasyum(I), Sodyum(I), Kalsiyum(II) ve Magnezyum(II) ve İyonlarının Analizi

1,63 mol/L H₂SO₄ çözeltisinden hazırlanan çözücüyle ve kolin klorür, saf su ve p-toluen sülfonik asitten (PTSA) 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan çözücüyle borlu atıktan lityum ekstraksiyonu deneylerinin bitiminde santrifüjleme işleminden sonra elde edilen sıvı kısımdaki lityum(I), potasyum(I), sodyum(I), kalsiyum(II) ve magnezyum(II) iyonlarının derişimleri Hacettepe Üniversitesi Kimya Bölümü'nde bulunan İyon Kromatografisi (Thermo Scientific Dionex ICS-5000 Ion Chromatography System) ile tayin edilerek lityum seçiciliği incelenmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, lityum(I) iyonlarını içeren Eskişehir Kırka Eti Maden İşletmeleri borlu atığından daha yüksek verim ve seçicilikte lityum(I) ekstraksiyonunun sağlanması için, çevre dostu derin ötektik çözücülerin kullanılması araştırılmıştır.

Tez çalışmasının ilk aşamasında katı borlu atığın yapısal özellikleri ve karakterizasyonu ile ilgili FTIR, XRD, TGA ve SEM/EDS analizleri yapılmış ve sonuçlar yorumlanmıştır.

Çalışmaların ikinci aşamasında derin ötektik çözücülere lityum(I) ekstraksiyonunun verimini ve seçiciliğini kıyaslamak için farklı derişimlerdeki H₂SO₄ çözeltileri çözücü olarak kullanılarak, asit derişiminin, katı/sıvı oranının ve sıcaklığın borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonuna etkileri incelenmiştir.

Çalışmaların daha sonraki aşamasında, lityum içeren borlu atıktan daha yüksek verim ve seçicilikte lityum(I) ekstraksiyonunun sağlanması için farklı derin ötektik çözücülerin kullanılmıştır. Kolin klorür ve üreden 1:2 (mol/mol) oranında; kolin klorür ve etilen glikolden 1:2 (mol/mol) oranında; 2:1 (mol/mol) oranında kolin klorür ve laktik asite %35 (v/v) saf su ekleyerek ve son olarak kolin klorür, saf su ve p-toluen sülfonik asitten (PTSA) 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında karıştırılmasıyla hazırlanan derin ötektik çözücülere borlu atıktan lityum(I) iyonlarının ekstraksiyonu araştırılmıştır. Kolin klorür, saf su ve p-toluen sülfonik asitten (PTSA) 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ ile lityum(I) ekstraksiyonun daha yüksek hız ve verimde gerçekleştiği tespit edilmiştir ve ekstraksiyon çalışmalarına bu çözücü ile devam edilerek DÖÇ yapısındaki su oranının, katı/sıvı oranının, sıcaklığın ve karıştırma hızının borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonuna etkileri incelenmiştir.

Deneysel veriler çözücüye geçen lityum derişimi (C)nin ekstraksiyon süresince değişimini veren grafiklerle tanımlanmıştır. Ayrıca bu deneysel veriler kullanılarak ekstraksiyon davranışı ikinci derece kinetik model ile açıklanmıştır.

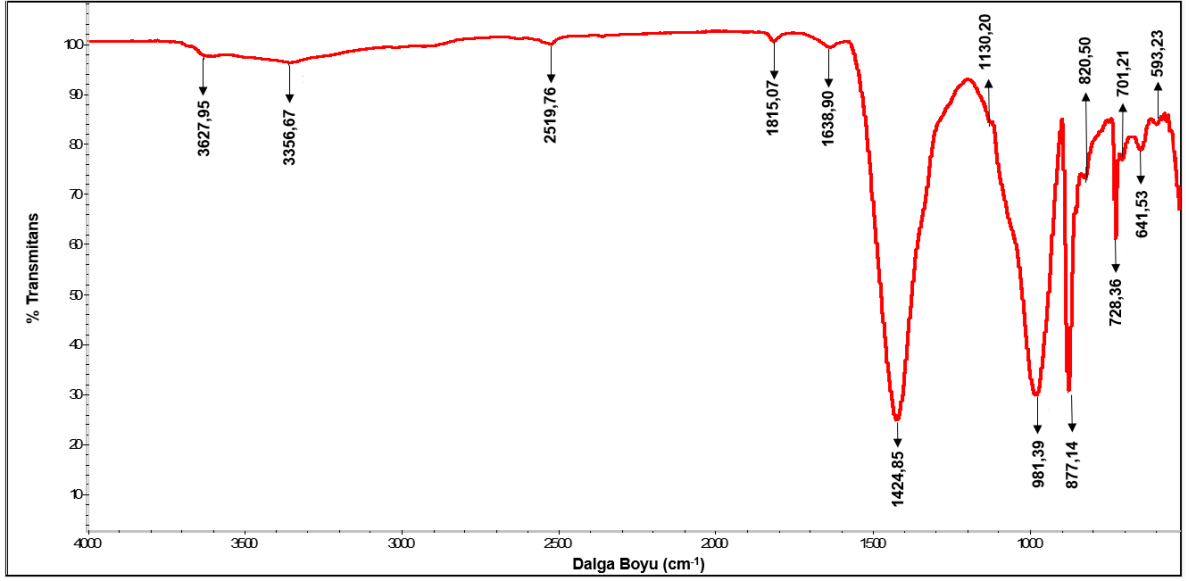
Çalışmaların son aşamasında ise H_2SO_4 çözücüsüne ve kolin klorür, saf su ve p-toluen sülfonik asitten (PTSA) 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ'e lityum(I) iyonlarının seçici ekstraksiyonu araştırılmıştır.

5.1. Bor Atığının Karakterizasyon Çalışmaları

TENMAK BOREN Bor Araştırma Enstitüsü'nden temin edilen katı borlu atığın karakterizasyon çalışmaları FTIR, XRD, TGA ve SEM/EDS analizleri ile yapılmıştır.

5.1.1. FTIR Analizi

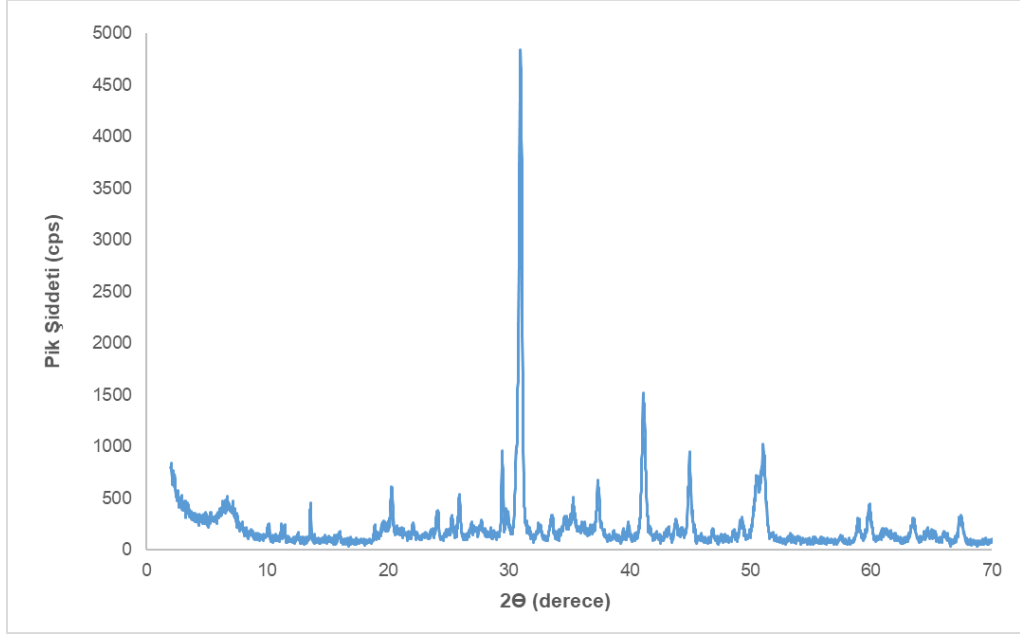
FTIR analizi kızılötesi ışınların moleküldeki bağlar tarafından soğurulmasına dayanan, molekül bağlarının ve yapısının tayin edilebildiği, yapıdaki fonksiyonel organik grupların belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. Borlu atığın FTIR analizi Şekil 5.1'de sunulmuştur. Şekilde, $1424,85\text{ cm}^{-1}$, $877,14\text{ cm}^{-1}$ ve $728,36\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen yüksek yoğunluklu pikler dolomit ($CaMg(CO_3)_2$) in varlığını göstermektedir. $1130,20\text{ cm}^{-1}$ pikinin B-O-H bağı göstermektedir. $820,50\text{ cm}^{-1}$ ve $981,39\text{ cm}^{-1}$ piklerinin B-O bağlarını, $701,21\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin kalsiti gösterdiği düşünülmektedir. $3356,67\text{ cm}^{-1}$ piki O-H bağı ve $1638,90\text{ cm}^{-1}$ piki H-O-H bağı ifade etmektedir. $641,53\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin R-O-Si (R= Mg, Al, Fe) bağlarıyla ilişkili olduğu ve bunun da kil yapısındaki smektit gruptan kaynaklandığı düşünülmektedir [25]. Sonuçların literatürle uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.1. Borlu Atığın FTIR Analizi

5.1.2. XRD Analizi

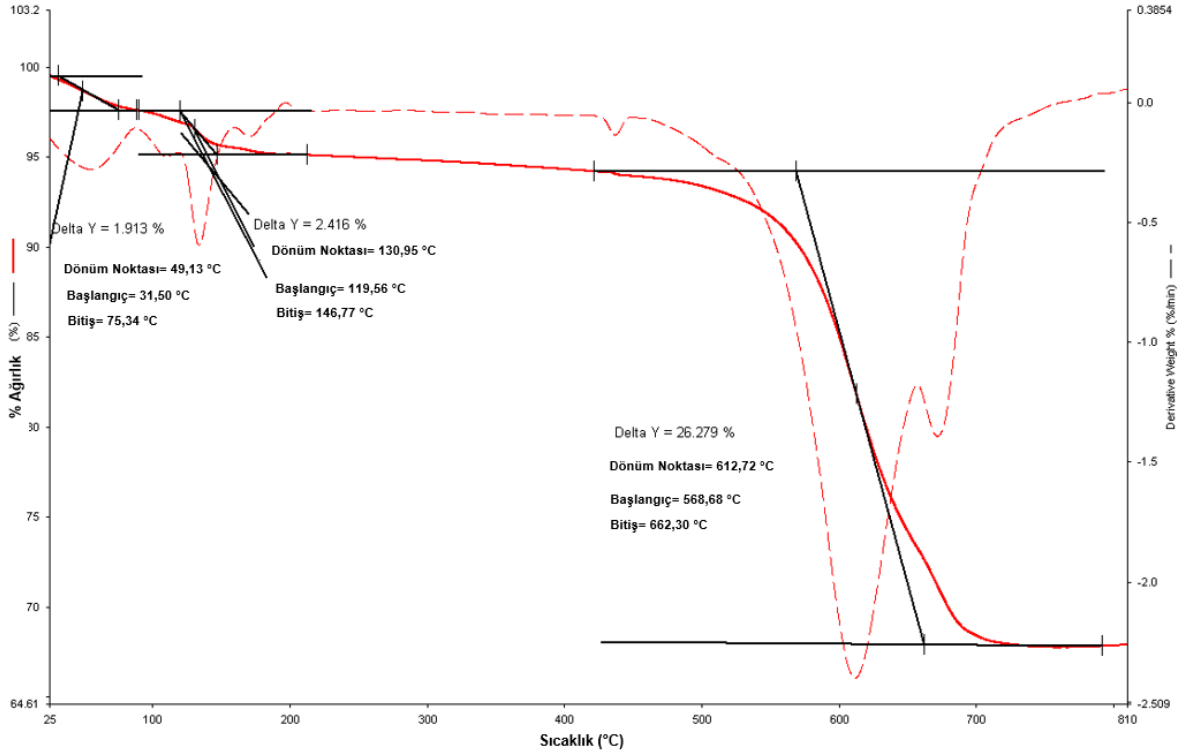
XRD analizi yapıdaki kristallerin X-ışınlarını belli bir biçimde kırması prensibine dayanan ve bu sayede kristal yapının belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. Borlu atığın XRD analizi Şekil 5.2.'de sunulmuştur. FTIR analiziyle uyumlu olarak, 31°'de gözlenen ana pikin dolomite ait olduğu söylenebilir. Bunun yanı sıra diğer ana pikler arasında yer alan ve 41° ve 45°'de tespit edilen pikler boraks ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve tinkalkonit ($\text{Na}_2[\text{B}_4\text{O}_7] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) yapılarını göstermektedir. 29° ve 43°'deki küçük pikler ise kalsit varlığını belirtmektedir. 16° civarında yer alan pikin ise smektitten kaynaklandığı düşünülmektedir [25].



Şekil 5.2. Borlu Atığın XRD Analizi

5.1.3. TGA Analizi

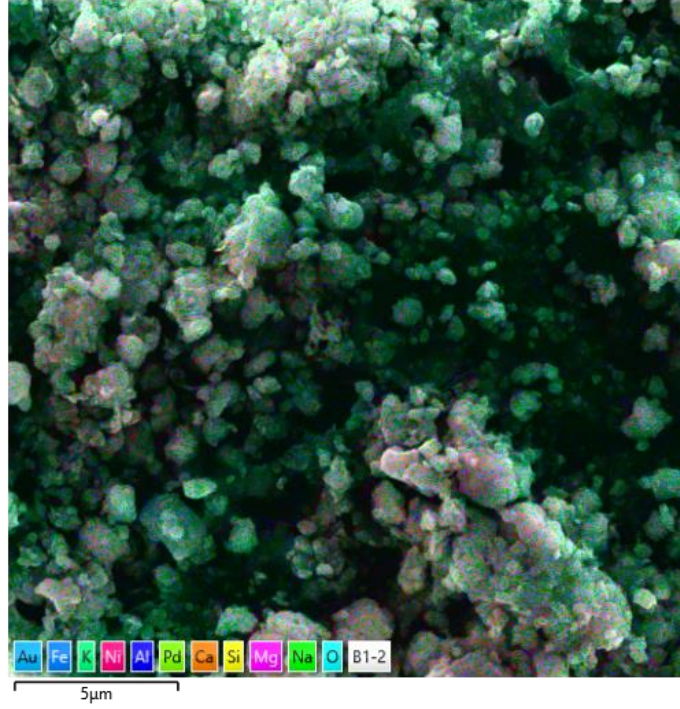
TGA, sıcaklığın değişimiyle birlikte malzemenin yapısındaki kütle değişimini veren, böylelikle sıcaklığın fonksiyonu olarak gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda oluşan veya yıkılan bileşiklerin belirlenmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. Borlu atığın TGA analizi Şekil 5.3.'te verilmiştir. Yaklaşık 95°C ve 140°C civarında gözlenen endotermik pikler, borlu atıktaki nemin ve atığın içinde bulunan smektit ve borat minerallerin yapısındaki suyun giderilmesini göstermektedir. 610°C'de saptanan endotermik pik, atığın yapısındaki yüksek miktardaki dolomitin parçalanmasından kaynaklanmaktadır. 670°C'de bulunan ekzotermik pikin ise başlıca smektitin parçalanması ve CaMgSiO_4 oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir. Suyun uzaklaştırılmasından sonra borlu atık 550-600°C aralığına kadar termal olarak stabil kalmıştır [25].



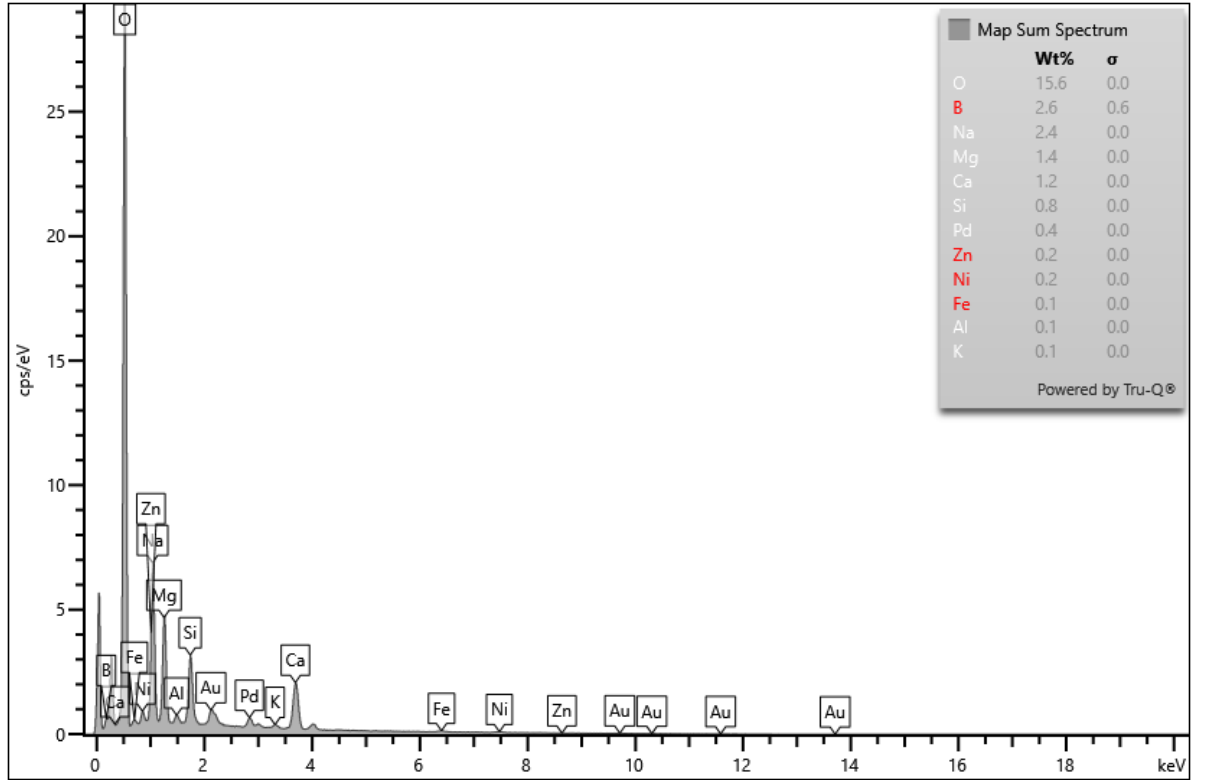
Şekil 5.3. Borlu Atığın TGA Analizi

5.1.4. SEM/EDS Analizi

SEM analizi, numunenin elektron demeti ile etkileşerek topografik yapısının tespit edilmesinde kullanılan bir analiz yöntemidir. EDS, SEM analizinde kantitatif elementel inceleme yapmak üzere kullanılan bir tekniktir. Borlu atık, altın ve paladyum ile kaplanarak SEM/EDS analizi yapılmış, sonuçlar Şekil 5.4.a. ve b'de sunulmuştur. Atığın yapısında yüksek oranda oksijen bulunduğu tespit edilmiştir. Bu oksijenin, FTIR ve XRD analizlerinde de yüksek içerikte gözlenen dolomit başta olmak üzere, atığın içindeki minerallerin yapısından geldiği düşünülmektedir. Yine bu minerallerin yapısıyla uyumlu olarak yapıda kalsiyum, magnezyum, bor, sodyum ve silisyum da tespit edilmiştir.



Şekil 5.4.a. Borlu Atıĝın SEM/EDS Analizi



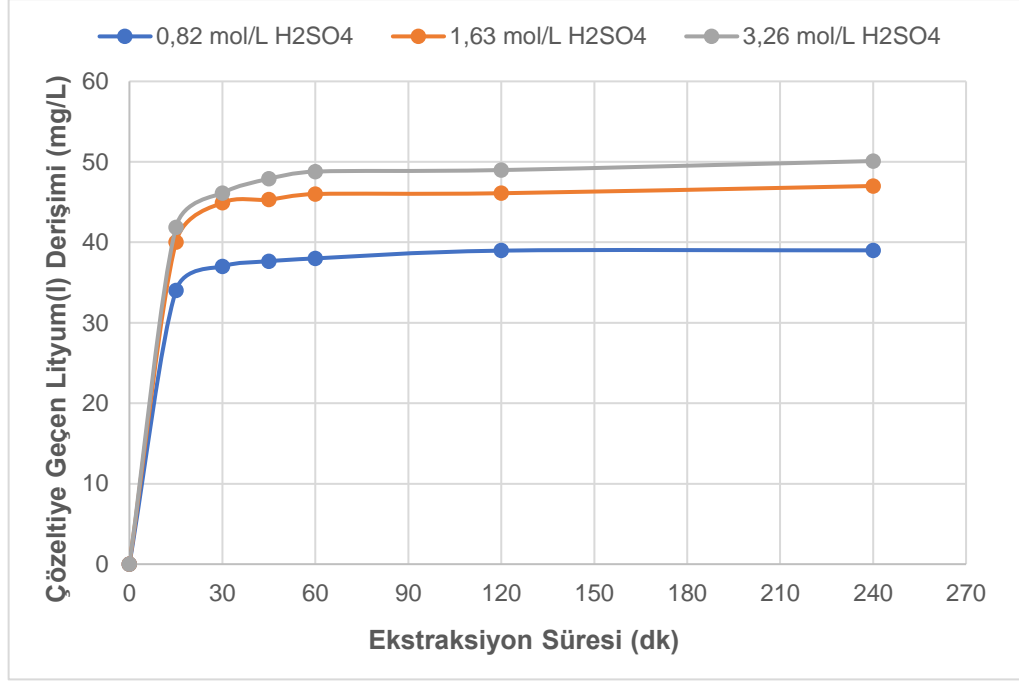
Şekil 5.4.b. Borlu Atıĝın SEM/EDS Analizi

5.2. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Çözücü Olarak Kullanılan H₂SO₄ Çözeltileri ile Ekstraksiyonu

Çalışmaların bu kısmında lityum(I) ekstraksiyonunun verimini ve seçiciliğini DÖÇ'lerle kıyaslamak için literatür çalışmalarına uygun olarak farklı derişimlerdeki H₂SO₄ çözeltileri çözücü olarak kullanılmış ve asit derişiminin, katı/sıvı oranının ve sıcaklığın borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonuna etkileri incelenmiştir [36].

5.2.1. Asit Derişiminin Etkisi

Çözücü olarak kullanılan H₂SO₄ çözeltilisine borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda, asit derişiminin etkisi, 0,82 mol/L, 1,63 mol/L ve 3,26 mol/L derişimlerinde, 20 g/L katı/sıvı oranında, 80°C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında incelenmiştir. Yüksek katı/sıvı oranlarında gözlenen viskozite artışından dolayı karıştırma ve örnek alma işlemleri zor olduğu için, katı/sıvı oranı olarak 20 g/L seçilmiştir. Farklı H₂SO₄ derişimlerinde çözücüye geçen lityum(I) derişiminin (C) ekstraksiyon süresine bağlı değişimi Şekil 5.5.'te gösterilmiştir. Şekilden, asit derişimi arttıkça ekstrakte edilen lityum(I) derişiminin de bir miktar arttığı; ancak artış oranı düşük olduğundan düşük asit derişimlerinde çalışmanın uygun olduğuna karar verilmiş ve bundan sonraki deneylerde 1,63 mol/L H₂SO₄ derişiminde çalışılmıştır. Tüm çözücü derişimlerinde lityum(I) ekstraksiyonun çok hızlı gerçekleştiği ve toplam çözücüye geçen lityum(I) derişiminin %90'ına ilk 15 dakikada ulaşıldığı gözlenmiştir. Tüm çözücü derişimlerinde yaklaşık 2 saatte ekstraksiyon denge durumuna ulaşmıştır.



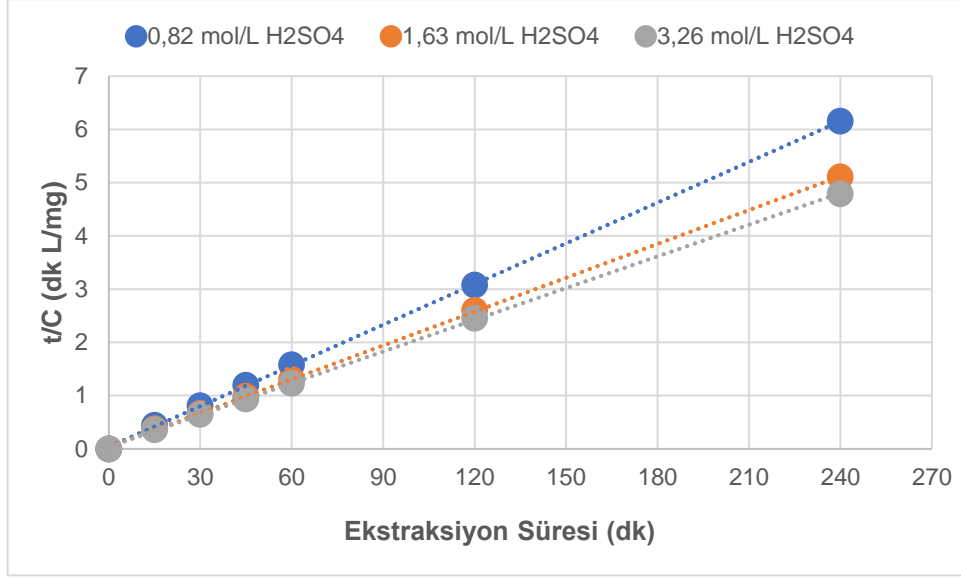
Şekil 5.5. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Derişimlerdeki H₂SO₄ Çözeltilerine Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (katı/sıvı oranı 20 g/L sıcaklık 80°C, karıştırma hızı 200 rpm)

Her bir çözücü derişimi için denge durumunda çözücüye geçen lityum(I) derişimleri (C_{den}), birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum(I) miktarları (q_{den}) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 5.1.'de sunulmuştur. Çizelgeden; 3,26 mol/L H₂SO₄ derişiminde lityum(I) ekstraksiyon veriminin, daha düşük H₂SO₄ derişimlerinde elde edilen lityum(I) ekstraksiyon verimlerine göre daha yüksek olduğu, ancak 1,63 mol/L H₂SO₄ derişiminde elde edilen lityum(I) ekstraksiyon veriminden de çok farklı olmadığı görülmektedir.

Çizelge 5.1. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Derişimlerdeki H₂SO₄ Çözeltilerine Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum(I) Miktarları (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimleri

H ₂ SO ₄ Derişimi (mol/L)	C _{den} (mg/L)	q _{den} (mg/kg)	%Lityum(I) Verimi
0,82	39,0	1948,3	0,195
1,63	46,0	2300,0	0,230
3,26	49,0	2449,0	0,245

Üç farklı H₂SO₄ derişiminde gerçekleştirilen ekstraksiyon deneylerinde, elde edilen deneysel verilere ikinci dereceden ekstraksiyon kinetik modeli uygulanmış ve modelin geçerliliği incelenmiştir. Her çalışma için t/C'ye karşı t değerleri kullanılarak Şekil 5.6.'da sunulan doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğim değerleri kullanılarak ekstraksiyon dengesinde teorik olarak hesaplanan ve çözücüye geçen lityum(I) derişimleri (C_{den,teo}) ile doğruların y eksenini kesen noktaları kullanılarak ikinci derece ekstraksiyon hız sabitleri (k₂) bulunmuştur. Bu değerler, R² ve Eşitlik 3.8.'den hesaplanan % hata değerleri ile birlikte Çizelge 5.2.'de sunulmuştur. Yüksek korelasyon katsayıları ve C_{den,den} ile C_{den,teo} değerlerinin yakın olması, ikinci dereceden kinetik modelin ekstraksiyon kinetiğine uygun olduğunu göstermektedir. Kinetik hız sabitleri ve başlangıç hızları kıyaslandığında en uygun değerler 1,63 mol/L H₂SO₄ derişiminde elde edilmiştir.



Şekil 5.6. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Derişimlerdeki H₂SO₄ Çözeltilerine Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

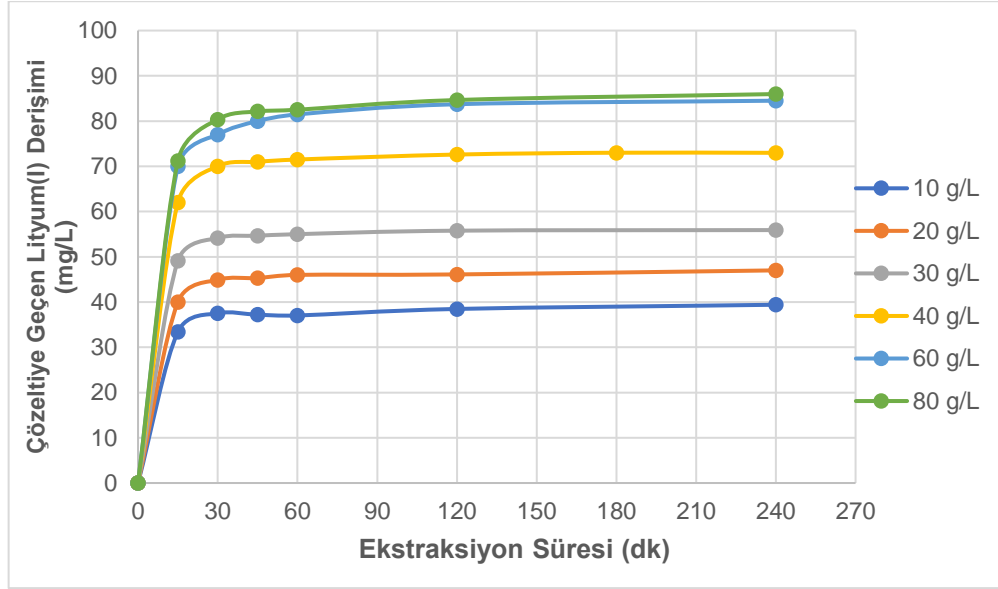
Çizelge 5.2. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Derişimlerdeki H₂SO₄ Çözeltilerine Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri ($C_{den,den}$, $C_{den,teo}$), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k_2), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R^2) ve % Hata Değerleri

H ₂ SO ₄ Derişimi (mol/L)	$C_{den,den}$ (mg/L)	$C_{den,teo}$ (mg/L)	$k_2 \cdot 10^3$ (L/mg dk)	h (mg/L dk)	R^2	% Hata
0,82	39,0	39,2	17,47	26,53	0,999	0,64
1,63	46,0	47,2	13,66	28,90	0,999	2,54
3,26	49,0	50,5	9,88	23,70	0,999	3,11

5.2.2. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

H₂SO₄ çözeltisi içine ekstrakte edilen lityum(I) derişimine katı/sıvı oranının etkisi, 1,63 mol/L asit derişiminde, 80°C sıcaklıkta, 200 rpm karıştırma hızında ve 10-80 g katı atık/L çözücü aralığında incelenmiş, çözücüye geçen lityum(I) derişiminin (C) ekstraksiyon süresine bağlı değişim eğrileri Şekil 5.7.'de verilmiştir. Bu eğrilerde, katı/sıvı oranı 10 g/L'den 60 g/L'ye doğru arttıkça ekstrakte edilen lityum(I) derişimlerinin de düzenli şekilde arttığı görülmektedir. Katı/sıvı oranının 60 g/L'den 80 g/L'ye artırılmasıyla ekstrakte edilen lityum(I)

miktarında anlamlı bir farklılık gözlenmemiştir. Yüksek katı/sıvı oranı sebebiyle oluşan yüksek viskozitenin lityum(I) ekstraksiyonunu olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Yine de ekstraksiyonun tüm katı/sıvı oranlarında hızlı bir şekilde başladığı ve ilk 30 dakikada önemli ölçüde gerçekleştiği tespit edilmiştir.



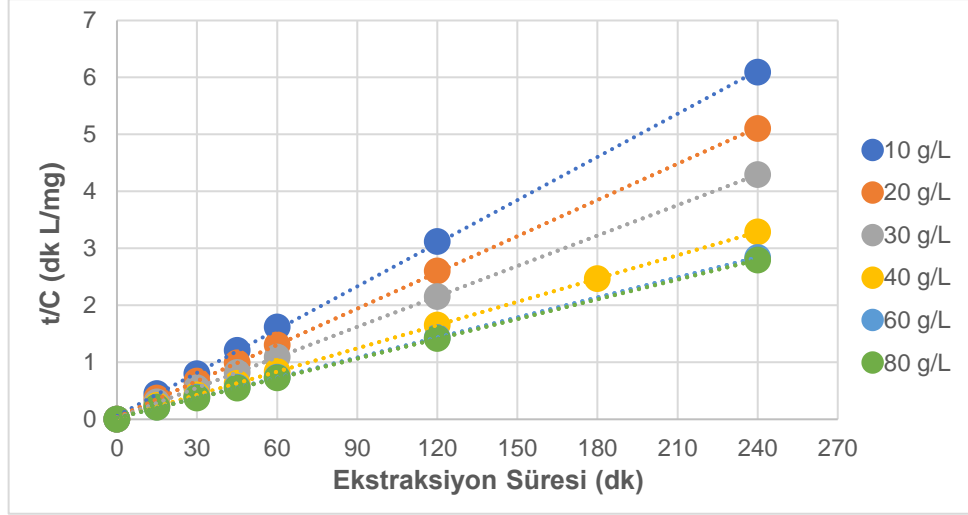
Şekil 5.7. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (Sıcaklık 80°C, karıştırma hızı 200 rpm)

Her bir katı/sıvı oranında denge durumunda çözücüye geçen lityum(I) derişimleri (C_{den}), birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum(I) miktarları (q_{den}) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 5.3.'te sunulmuştur. Çizelgeden çözücüye geçen lityum(I) derişiminin katı/sıvı oranının artışıyla arttığı, ancak lityum(I) veriminin katı/sıvı oranıyla azaldığı görülmektedir. 20 g/L katı/sıvı oranında iyi bir karışma sağlandığı için bundan sonraki çalışmalar bu katı/sıvı oranında gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.3. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimleri

Katı/Sıvı (g/L)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/kg)	% Lityum(I) Verimi
10	38,5	3847,0	0,385
20	46,0	2300,0	0,230
30	55,8	1859,0	0,186
40	72,6	1815,0	0,182
60	83,7	1395,3	0,140
80	84,7	1058,1	0,106

10-80 g/L katı/sıvı aralığında yapılan lityum(I) ekstraksiyonunda elde edilen deneysel verilere ikinci dereceden ekstraksiyon kinetik modeli uygulanarak modelin doğruluğu incelenmiştir. Her çalışma için t/C'ye karşı t değerleri kullanılarak Şekil 5.8.'de sunulan doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğim değerleri kullanılarak ekstraksiyon dengesinde teorik olarak hesaplanan ve çözücüye geçen lityum(I) derişimleri (C_{den,teo}) ile doğruların y eksenini kesen noktaları kullanılarak ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k₂) değerleri bulunmuştur. Bu değerler, R² ve Eşitlik 3.8.'den hesaplanan % hata değerleri ile birlikte Çizelge 5.4.'te sunulmuştur. Yüksek korelasyon katsayıları ve C_{den,den} ile C_{den,teo} değerlerinin yakın olması, ikinci dereceden kinetik modelin farklı katı/sıvı oranlarında lityum ekstraksiyonuna uyduğunu göstermektedir. Katı/sıvı oranı arttıkça kinetik hız sabitleri ve başlangıç hızlarının da arttığı, ancak yüksek katı/sıvı oranlarında bu değerlerin azaldığı gözlenmektedir.



Şekil 5.8. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

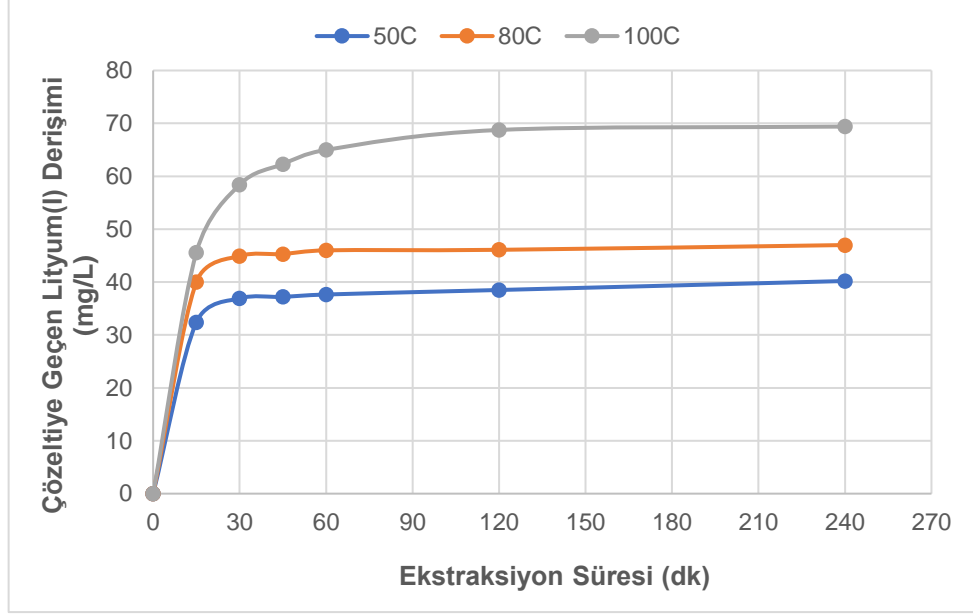
Çizelge 5.4. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri ($C_{den,den}$, $C_{den,teo}$), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k_2), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R^2) ve % Hata Değerleri

Katı/Sıvı (g/L)	$C_{den,den}$ (mg/L)	$C_{den,teo}$ (mg/L)	$k_2 \cdot 10^3$ (L/mg dk)	h (mg/L dk)	R^2	% Hata
10	38,5	39,5	11,53	17,06	0,999	2,74%
20	46,0	47,2	13,66	28,90	0,999	2,54%
30	55,8	56,2	16,40	51,02	0,999	0,73%
40	72,6	73,5	9,83	51,81	0,999	1,28%
60	83,7	85,5	5,21	36,50	0,999	2,09%
80	84,7	86,2	5,58	40,00	0,999	1,84%

5.2.3. Sıcaklığın Etkisi

H₂SO₄ çözeltisine ekstrakte edilen lityum(I) derişimine ekstraksiyon sıcaklığının etkisi, 1,63 mol/L asit derişiminde, 20 g/L katı/sıvı oranında, 200 rpm karıştırma hızında ve 50-100°C sıcaklık aralığında incelenmiştir. Çözücüye geçen lityum(I) derişiminin (C) ekstraksiyon süresine bağlı değişim eğrileri Şekil 5.9.'da verilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla birlikte çözücüye geçen lityum(I) derişiminin

arttığı ve 100°C'de en yüksek seviyeye ulaştığı görülmektedir. Tüm sıcaklıklarda yaklaşık 2 saatte ekstraksiyon denge durumuna ulaşmıştır.



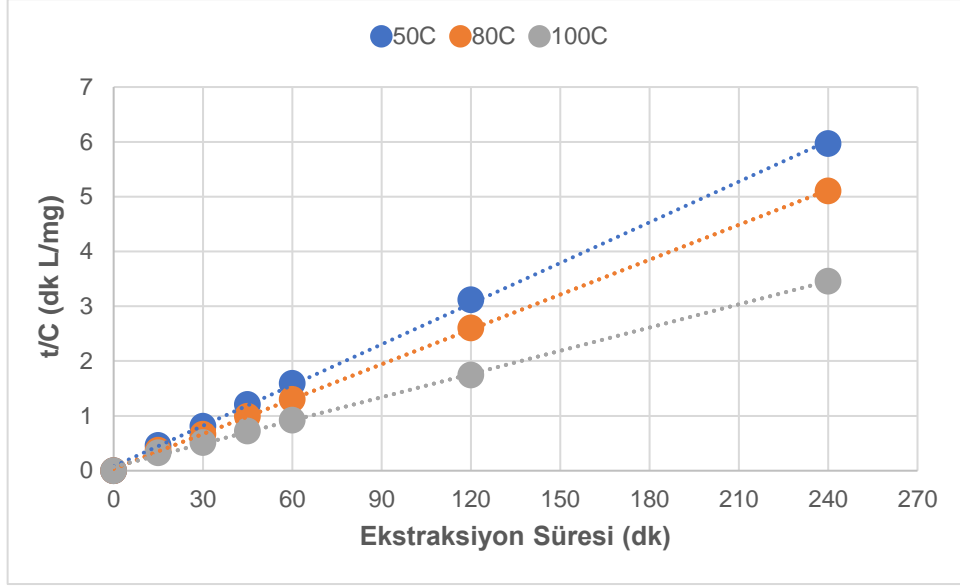
Şekil 5.9. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (katı/sıvı oranı 20 g/L, karıştırma hızı 200 rpm)

Her bir katı/sıvı oranı için denge durumunda çözücüye geçen lityum(I) derişimleri (C_{den}), birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum(I) miktarları (q_{den}) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 5.5.'te sunulmuştur. Elde edilen sonuçlara göre, çözücüye geçen lityum(I) derişiminin ve borlu atıktan ekstrakte edilebilir lityum(I) kapasitesinin sıcaklık arttıkça arttığı görülmektedir.

Çizelge 5.5. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimleri

Sıcaklık (°C)	C _{den} (mg/L)	q _{den} (mg/kg)	% Lityum(I) Verimi
50	38,5	1925,0	0,193
80	46,0	2300,0	0,230
100	68,8	3438,0	0,344

50-100°C sıcaklık aralığında yapılan lityum(I) ekstraksiyonunda elde edilen deneysel verilere ikinci dereceden ekstraksiyon kinetik modeli uygulanarak modelin doğruluğu incelenmiştir. Her çalışma için t/C'ye karşı t değerleri kullanılarak Şekil 5.10.'da sunulan doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğim değerleri kullanılarak ekstraksiyon dengesinde teorik olarak hesaplanan ve çözücüye geçen lityum(I) derişimleri (C_{den,teo}) ile doğruların y eksenini kesen noktaları kullanılarak ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k₂) değerleri bulunmuştur. Bu değerler, R² ve Eşitlik 3.8.'den hesaplanan % hata değerleri ile birlikte Çizelge 5.6.'da sunulmuştur. Yüksek korelasyon katsayıları ve C_{den,den} ile C_{den,teo} değerlerinin yakın olması, ikinci dereceden kinetik modelin farklı katı/sıvı oranlarında lityum(I) ekstraksiyonuna uyduğunu göstermektedir. Kinetik hız sabitleri ve başlangıç hızları kıyaslandığında en yüksek değerler 80°C'de elde edilmiştir. Her ne kadar 100°C'de daha yüksek lityum(I) ekstraksiyon verimi elde edilse de bu sıcaklıktaki buharlaşmanın aşırı olması ekstraksiyonu olumsuz etkilemiştir. Bu nedenle çalışma sıcaklığı 80°C olarak tercih edilmiştir.



Şekil 5.10. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.6. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Elde Edilen Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum Derişimleri (C_{den,den}, C_{den,teo}), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k₂), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R²) ve % Hata Değerleri

Sıcaklık (°C)	C _{den,den} (mg/L)	C _{den,teo} (mg/L)	k ₂ *10 ³ (L/mg dk)	h (mg/L dk)	R ²	% Hata
50	38,5	40,5	8,61	12,76	0,999	5,16%
80	46,0	47,2	13,66	28,90	0,999	2,54%
100	68,8	70,9	3,02	14,27	0,999	3,14%

5.3. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Derin Ötektik Çözücüler ile Ekstraksiyonu

Tez çalışmalarının bu kısmında kolin klorür ve üreden 1:2 (mol/mol) oranında; kolin klorür ve etilen glikolden 1:2 (mol/mol) oranında; 2:1 (mol/mol) oranında kolin klorür ve laktik asite %35 (v/v) saf su ekleyerek ve son olarak kolin klorür,

saf su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan derin ötektik çözücülere borlu atıktan lityum(I) iyonlarının ekstraksiyonu araştırılmıştır.

5.3.1. Derin Ötektik Çözücü Türünün Etkisi

Kolin Klorür ve Üreden Hazırlanan DÖÇ'e Lityum(I) Ekstraksiyonu

Kolin klorür ve üreden 1:2 (mol/mol) oranında hazırlanan ve oldukça viskoz yapıda bulunan [85] DÖÇ'e borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonu 20 g/L katı/sıvı oranında, 200 rpm karıştırma hızında, 80°C ve 180°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta incelenmiştir. 2 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda bu DÖÇ'e geçen lityum(I) derişimleri (C), birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum miktarları (q) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 5.7.'de verilmiştir.

Çizelgeden, çalışılan her iki sıcaklıkta da lityum(I) ekstraksiyon veriminin çok düşük olduğu, sıcaklık çok fazla artırılrsa bile çözücüye geçen lityum(I) derişiminin önemli ölçüde artırılamadığı gözlenmektedir. Ekstraksiyon deneyinin başında bu DÖÇ'e lityum(I) içeren katı atığın eklenmesiyle viskozitenin daha da artmasıyla ve kütle aktarım dirençlerine bağlı olarak ekstraksiyon veriminin istenen düzeyde artırılamadığı söylenebilir.

Çizelge 5.7. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Sıcaklıklarda Kolin Klorür ve Üreden Oluşan DÖÇ'e Ekstraksiyonunda 2 Saatlik Ekstraksiyon Süresi Sonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q) ve % Lityum(I) Verimleri

K/S (g/L)	T (°C)	C (mg/L)	q (mg/kg)	% Lityum Verimi
20	80	5,6	280,0	0,028
20	180	7,5	375,0	0,038

Kolin Klorür ve Etilen Glikolden Hazırlanan DÖÇ'e Lityum(I) Ekstraksiyonu

Deneysel çalışmaların bu kısmında, yüksek viskoziteye sahip kolin klorür ve üreden oluşan ve lityum(I) ekstraksiyon verimi oldukça düşük olan DÖÇ yerine, ekstraksiyonun uygulanabilirliği açısından daha düşük viskoziteye sahip kolin klorür ve etilen glikolden 1:2 (mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ ile çalışılmıştır [85]. Bu DÖÇ'e borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonu 20 g/L katı/sıvı oranında, 200 rpm karıştırma hızında ve 180°C gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaların ilkinde 25°C'de DÖÇ hazırlanmış ve ekstraksiyon 2 saat sürmüştür. İkincisinde ise çözücünün viskozitesini düşürerek etkinliğini artırmak amacıyla 100°C'de DÖÇ hazırlanarak bu DÖÇ ile 8 saat ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir. DÖÇ'e geçen lityum(I) derişimleri (C), birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum miktarları (q) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 5.8.'de verilmiştir. Çizelgeden, her iki sıcaklıkta hazırlanan DÖÇ'lerle elde edilen lityum(I) ekstraksiyon verimlerinin yine oldukça düşük olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 5.8. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Farklı Sıcaklıklarda Hazırlanan Kolin Klorür ve Etilen Glikolden Oluşan DÖÇ'e Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q) ve % Lityum(I) Verimleri

DÖÇ Hazırlama Sıcaklığı (°C)	Ekstraksiyon Süresi (Saat)	C (mg/L)	q (mg/kg)	% Lityum Verimi
25	2	4,0	200,0	0,020
100	8	7,5	375,0	0,038

Kolin Klorür ve Laktik Asitten Hazırlanan DÖÇ'e Lityum(I) Ekstraksiyonu

Literatür çalışmaları [82] örnek alınarak bir sonraki çalışmada, kolin klorür ve laktik asit 2:1 (mol/mol) oranında karıştırıldıktan sonra üzerine %35 (v/v) saf su eklenerek yeni bir çözücü elde edilmiştir. Bu DÖÇ'e borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonu 20 g/L katı/sıvı oranında, 200 rpm karıştırma hızında ve 105°C gerçekleştirilmiştir. 2 saat süren ekstraksiyon süresi sonunda çözücüye geçen lityum(I) derişimi (C) 11,6 mg/L, birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum

miktarı (q) 579,31 mg/kg ve % lityum(I) verimi 0,058'dir. Bu değerler de oldukça düşük bulunmuştur.

Kolin Klorür, Saf Su ve p-Toluen Sülfonik Asit (PTSA)ten Hazırlanan DÖÇ'e Lityum(I) Ekstraksiyonu

Çalışmaların bu kısmında yine literatürden yararlanarak kolin klorür, saf su ve p-toluen sülfonik asit (PTSA)ten 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında karıştırılarak hazırlanan yeni bir çözücü kullanılmıştır [83]. Bu DÖÇ'e borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonu 20 g/L katı/sıvı oranında, 200 rpm karıştırma hızında ve 120°C'de gerçekleştirilmiştir. 2 saatlik ekstraksiyon süresi sonunda çözücüye geçen lityum(I) derişimi (C) 43,2 mg/L, birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum miktarı (q) 2160 mg/kg ve % lityum(I) verimi 0,216 olarak saptanmıştır. Daha düşük ekstraksiyon sıcaklığında ve daha kısa ekstraksiyon süresinde daha yüksek lityum(I) verimi elde edildiği için bundan sonraki ekstraksiyon çalışmalarına bu çözücü ile devam edilmiştir.

5.4. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve p-Toluen Sülfonik Asit (PTSA)ten Oluşan Derin Ötektik Çözücüyle Ekstraksiyonu

5.4.1. Derin Ötektik Çözücü Yapısındaki Su Oranının Etkisi

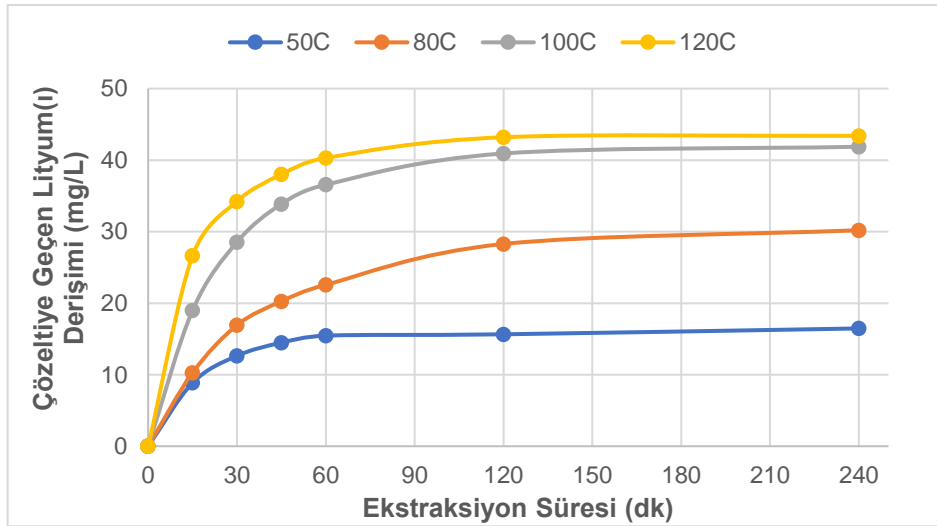
DÖÇ karışımına su eklendikçe yapıyı oluşturan hidrojen bağlarının zayıfladığı ve çözücünün viskozitesinin azaldığı bilinmektedir [86]. Çalışmaların bu kısmında, borlu atıktan lityum(I) iyonlarının bu DÖÇ'e ekstraksiyonunda su oranının etkisi 0,66 ve 2 mol oranlarında araştırılmıştır. Ekstraksiyon deneyleri 20 g/L katı/sıvı oranında, 200 rpm karıştırma hızında ve 120°C sıcaklıkta 2 saat boyunca sürdürülmüştür. DÖÇ'e geçen lityum(I) derişimleri, birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum miktarları (q) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 5.9.'da sunulmuştur. Çizelgeden, her ne kadar su mol oranının 0,66'dan 2'ye çıkarılmasıyla çözücüye geçen lityum(I) derişimi 48,3'ten 43,2 mg/L'ye düşse de, derişimin fazla olmaması ve 2 mol su oranında daha uygun çalışma koşullarına sahip viskozitesi düşük bir çözücü elde edilmesinden dolayı DÖÇ yapısındaki su mol oranı 2 mol olarak seçilmiştir.

Çizelge 5.9. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve p-Toluen Sülfonik Asitten Oluşan DÖÇ'e Ekstraksiyonunda DÖÇ Yapısında Yer Alan Farklı Saf Su Oranlarında Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q) ve % Lityum(I) Verimleri

DES Bileşenlerinin Oranı (mol kolin klorür/mol saf su/mol PTSA)	C (mg/L)	q (mg/kg)	% Lityum Verimi
1:0,66:1	48,3	2415,0	0,242
1:2:1	43,2	2160,0	0,216

5.4.2. Sıcaklığın Etkisi

20 g/L katı/sıvı oranında ve 200 rpm karıştırma hızında borlu atıktan lityum(I) iyonlarının kolin klorür, saf su ve PTSA'dan oluşan derin ötektik çözücüye ekstraksiyonunda sıcaklığın etkisi 50-120°C aralığında incelenmiş ve çözücüye geçen lityum(I) derişiminin (C) ekstraksiyon süresine bağlı değişim eğrileri Şekil 5.11.'de sunulmuştur. Şekilden sıcaklığın 100°C'ye kadar artması ile lityum(I) ekstraksiyon veriminin ve ekstraksiyon hızının önemli derecede arttığı, 120°C'de ise lityum(I) ekstraksiyon hız ve verimliliğindeki artışın çok daha düşük olduğu görülmektedir. Ekstraksiyon dengesine tüm sıcaklıklarda yaklaşık 4 saatte ulaşılmıştır.



Şekil 5.11. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (katı/sıvı oranı 20 g/L, karıştırma hızı 200 rpm)

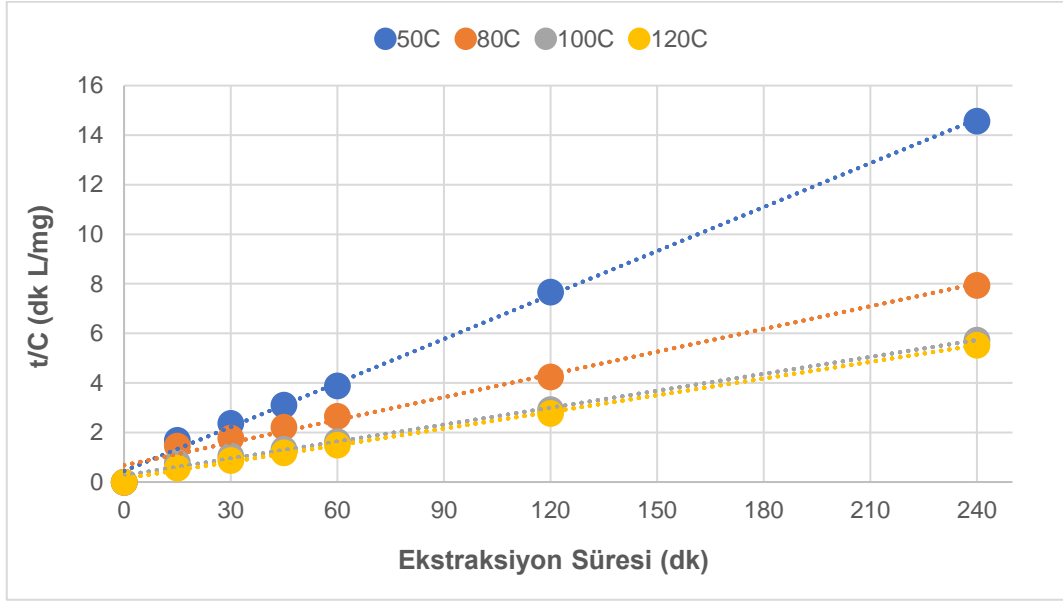
Farklı sıcaklıklarda borlu atıktan lityum(I) iyonlarının kolin klorür, saf su ve PTSA'dan oluşan çözücüye ekstraksiyonunda, denge durumunda elde edilen lityum(I) derişimleri (C_{den}), birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum(I) miktarları (q_{den}) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 5.10.'da sunulmuştur. Çizelgeden de sıcaklık arttıkça denge durumunda çözücüye geçen lityum(I) derişimlerinin ve ekstraksiyon verimlerinin önemli derecede arttığı, 120°C'deki artışların çok daha düşük olduğu gözlenmektedir. Sıcaklığın artışıyla lityum(I) ekstraksiyon hız ve veriminin artışı, viskozitesi azalan çözücünün katı atığın içine daha kolay difüzenerek daha fazla lityum(I) iyonunu ekstrakte etmesi ile açıklanabilir.

Çizelge 5.10. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimleri

Sıcaklık (°C)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/kg)	% Lityum(I) Verimi
50	15,5	773,0	0,077
80	30,0	1500,0	0,150
100	40,9	2046,5	0,205
120	43,2	2160,0	0,216

Borlu atıktaki lityum(I) iyonlarının kolin klorür, saf su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ'e farklı sıcaklıklardaki ekstraksiyonunda elde edilen verilere ikinci dereceden ekstraksiyon kinetik modeli uygulanarak modelin doğruluğu incelenmiştir. Her çalışma için t/C 'ye karşı t değerleri kullanılarak Şekil 5.12.'de sunulan doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğim değerleri kullanılarak ekstraksiyon dengesinde teorik olarak hesaplanan ve çözücüye geçen lityum(I) derişimleri ($C_{den,teo}$) ile doğruların y eksenini kesen noktaları kullanılarak ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuştur. Bu değerler, R^2 ve Eşitlik 3.8.'den hesaplanan % hata değerleri ile birlikte Çizelge 5.11.'de sunulmuştur. Yüksek korelasyon katsayıları ve $C_{den,den}$ ile $C_{den,teo}$ değerlerinin yakın olması, ikinci dereceden kinetik modelin

çalışılan sıcaklıklarda lityum(I) ekstraksiyon kinetiğini oldukça iyi tanımladığını göstermektedir. Çizelgeden 80-120°C aralığında kinetik hız sabitleri ve başlangıç hızlarının sıcaklık artışıyla arttığı anlaşılmaktadır. 50°C’de ise yüksek kinetik hız sabiti ve başlangıç hızına rağmen çözücüye geçen lityum(I) derişimi ve % lityum verimi çok düşük olduğu için daha yüksek sıcaklıklarda çalışmanın lityum(I) ekstraksiyonu için daha uygun olduğu görülmüştür.



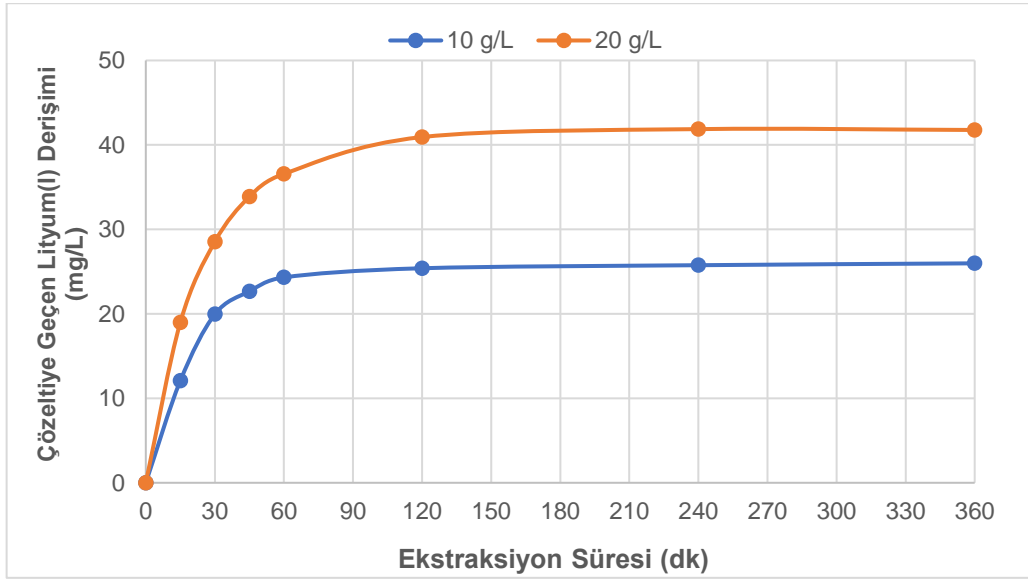
Şekil 5.12. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.11. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Sıcaklıklardaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri ($C_{den,den}$, $C_{den,teo}$), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k_2), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R^2) ve % Hata Değerleri

Sıcaklık (°C)	$C_{den,den}$ (mg/L)	$C_{den,teo}$ (mg/L)	$k_2 \cdot 10^3$ (L/mg dk)	h (mg/L dk)	R^2	% Hata
50	15,5	16,9	9,39	2,24	0,998	9,26%
80	30,0	32,7	1,65	1,49	0,983	8,93%
100	40,9	43,9	2,25	3,77	0,994	7,16%
120	43,2	44,6	3,82	7,14	0,996	3,34%

5.4.3. Katı/Sıvı Oranının Etkisi

Kolin klorür, saf su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ'e borlu atıktan ekstrakte edilen lityum(I) derişimine katı/sıvı oranının etkisi, 100°C sıcaklıkta ve 200 rpm karıştırma hızında 10 ve 20 g katı atık/L çözücü oranlarında incelenmiş ve çözücüye geçen lityum(I) derişiminin (C) ekstraksiyon süresine bağlı değişim eğrileri Şekil 5.13.'te verilmiştir. Şekilden katı/sıvı oranının 10'dan 20 g/L'ye çıkması ile borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyon hızının ve ekstrakte edilen lityum(I) derişiminin önemli derecede arttığı ve ekstraksiyon dengesine her iki katı/sıvı oranında da 4-5 saat içinde ulaşıldığı görülmektedir. Ancak viskozitedeki artış ve ortamdaki yoğun köpürme nedeniyle, 20 g/L'nin üzerindeki katı/sıvı oranlarında çalışılamamıştır. 20 g/L katı/sıvı oranında homojen bir karıştırma sağlanabildiğinden dolayı diğer çalışmalar bu katı/sıvı oranında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.13. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (sıcaklık 100°C, karıştırma hızı 200 rpm)

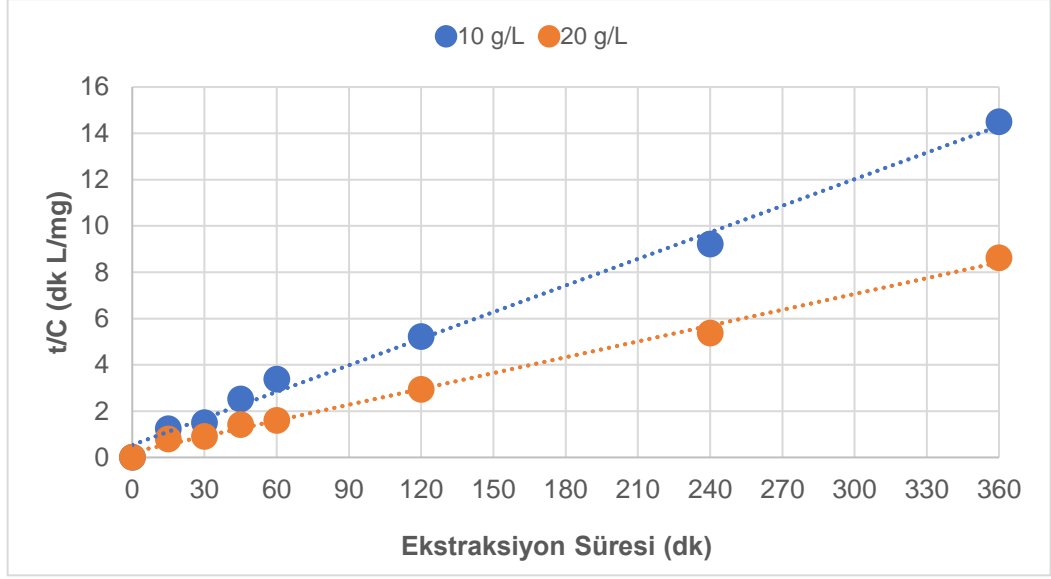
Borlu atıktaki lityum(I) iyonlarının kolin klorür, saf su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında oluşan çözücüye ekstraksiyonunda çalışılan her bir katı

sıvı oranında denge durumunda çözücüye geçen lityum(I) derişimleri (C_{den}), birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum miktarları (q_{den}) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 5.12.'de sunulmuştur. Çizelgeden, çözücüye geçen lityum(I) derişiminin artan katı/sıvı oranıyla önemli derecede arttığı, ancak borlu atıktan ekstrakte edilebilir lityum(I) kapasitesinin ve lityum(I) veriminin bir miktar düştüğü görülmektedir.

Çizelge 5.12. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimleri

Katı/sıvı (g/L)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/kg)	% Lityum(I) Verimi
10	25,4	2540,0	0,254
20	40,9	2046,5	0,205

10 ve 20 g/L katı/sıvı oranlarında yapılan lityum(I) ekstraksiyonunda elde edilen deneysel verilere ikinci dereceden ekstraksiyon kinetik modeli uygulanarak modelin doğruluğu incelenmiştir. Her çalışma için t/C 'ye karşı t değerleri kullanılarak Şekil 5.14.'te sunulan doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğim değerleri kullanılarak ekstraksiyon dengesinde teorik olarak hesaplanan ve çözücüye geçen lityum(I) derişimleri ($C_{den,teo}$) ile doğruların y eksenini kesen noktaları kullanılarak ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuştur. Bu değerler, R^2 ve Eşitlik 3.8.'den hesaplanan % hata değerleri ile birlikte Çizelge 5.13.'te sunulmuştur. Yüksek korelasyon katsayıları ve $C_{den,den}$ ile $C_{den,teo}$ değerlerinin yakın olması, ikinci dereceden kinetik modelin farklı katı/sıvı oranlarında da lityum(I) ekstraksiyonuna uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.14. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

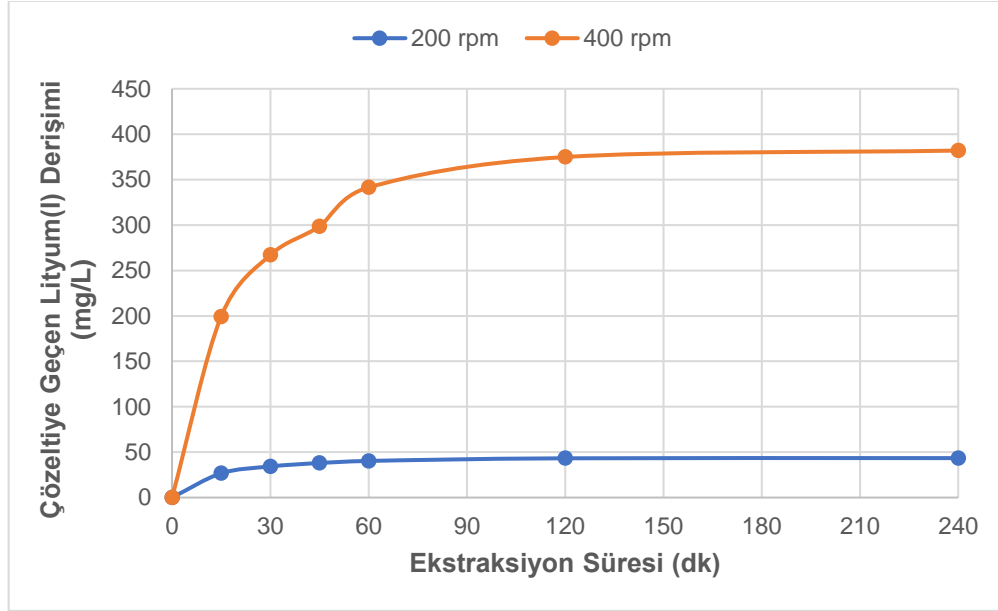
Çizelge 5.13. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Katı/Sıvı Oranlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri ($C_{den,den}$, $C_{den,teo}$), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k_2), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R^2) ve % Hata Değerleri

Katı/sıvı (g/L)	$C_{den,den}$ (mg/L)	$C_{den,teo}$ (mg/L)	$k_2 \cdot 10^3$ (L/mg dk)	h (mg/L dk)	R^2	% Hata
10	25,4	26,6	5,19	3,35	0,998	4,71%
20	40,9	43,3	2,41	4,04	0,992	5,77%

5.4.4. Karıştırma Hızının Etkisi

Borlu atıktan kolin klorür, saf su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında oluşan DÖÇ'e lityum(I) iyonlarının ekstraksiyonuna karıştırma hızının etkisi 20 g/L katı/sıvı oranında, 120°C sıcaklıkta 200 rpm ve 400 rpm karıştırma hızlarında araştırılmıştır. Çözücüye geçen lityum(I) derişiminin (C) ekstraksiyon süresine bağlı değişim eğrileri Şekil 5.15.'te verilmiştir. Şekilden 400 rpm karıştırma hızında borlu atık taneciklerin dışındaki kütle aktarım dirençlerinin

azalması ve iç difüzyonun kolaylaşması nedeniyle ekstraksiyonun çok daha hızlı gerçekleştiği, çözücüye geçen lityum(I) iyon derişiminde 9-10 katı bir artış olduğu ve ekstraksiyon dengesine her iki karıştırma hızında da 4 saat içinde ulaşıldığı görülmektedir.



Şekil 5.15. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Karıştırma Hızlarındaki Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişimi (20 g/L katı/sıvı oranı, sıcaklık 120°C)

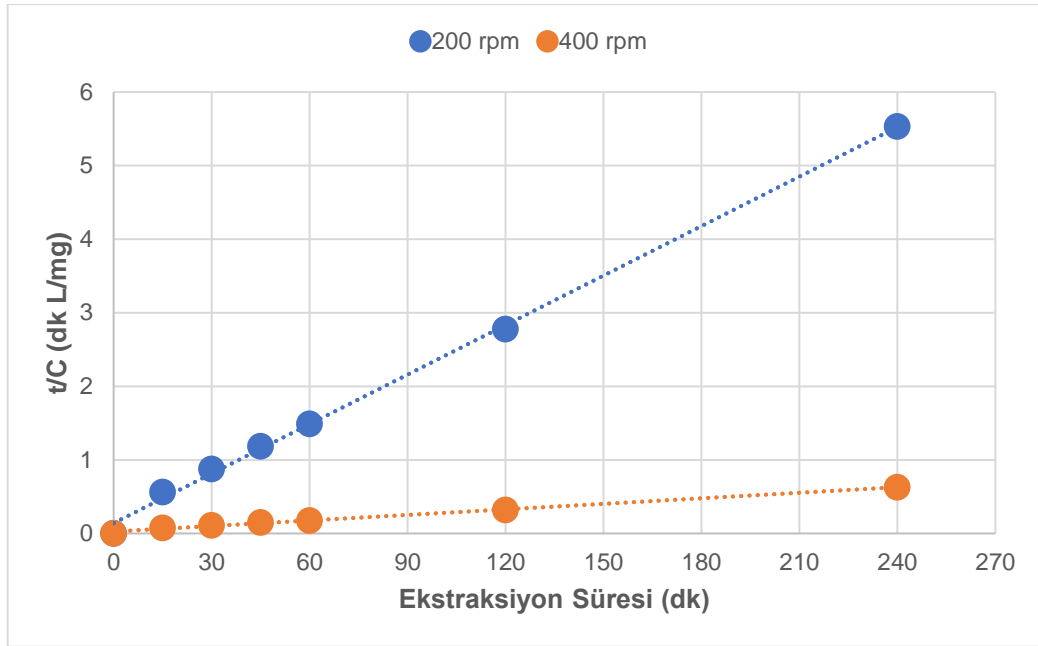
Borlu atıktaki lityum(I) iyonlarının kolin klorür, saf su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında oluşan çözücüye ekstraksiyonunda çalışılan her bir karıştırma hızında denge durumunda çözücüye geçen lityum(I) derişimleri (C_{den}), birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum miktarları (q_{den}) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 5.14.'te sunulmuştur. Çizelgeden karıştırma hızının 2 katına çıkmasıyla çözücüye geçen lityum(I) derişiminin, borlu atıktan ekstrakte edilebilir lityum(I) kapasitesinin ve lityum(I) veriminin 8-9 kat arttığı gözlenmektedir. Bu sonuçlar kolin klorür, saf su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında oluşan DÖÇ'e borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda

hız ve verimi en fazla artıran en önemli deneysel parametrenin karıştırma hızı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 5.14. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Karıştırma Hızlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarları (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimleri

Karıştırma hızı (rpm)	C_{den} (mg/L)	q_{den} (mg/kg)	% Lityum(I) Verimi
200	43,2	2160,0	0,216
400	374,9	18745,0	1,875

200 rpm ve 400 rpm karıştırma hızlarında borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda elde edilen deneysel verilere ikinci dereceden ekstraksiyon kinetik modeli uygulanarak modelin doğruluğu incelenmiştir. Her çalışma için t/C 'ye karşı t değerleri kullanılarak Şekil 5.16.'da sunulan doğrular elde edilmiştir. Bu doğruların eğim değerleri kullanılarak ekstraksiyon dengesinde teorik olarak hesaplanan ve çözücüye geçen lityum(I) derişimleri ($C_{den,teo}$) ile doğruların y eksenini kesen noktaları kullanılarak ikinci derece ekstraksiyon hız sabiti (k_2) değerleri bulunmuştur. Bu değerler, R^2 ve Eşitlik 3.8.'den hesaplanan % hata değerleri Çizelge 5.15.'te sunulmuştur. Yüksek korelasyon katsayıları ve $C_{den,den}$ ile $C_{den,teo}$ değerlerinin yakın olması, ikinci dereceden kinetik modelin farklı karıştırma hızlarında lityum(I) ekstraksiyonuna uyduğunu göstermektedir.



Şekil 5.16. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Karıştırma Hızlarındaki Ekstraksiyonunda Elde Edilen İkinci Derece Kinetik Doğruları

Çizelge 5.15. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Farklı Karıştırma Hızlarındaki Ekstraksiyonunda Denge Durumunda Deneysel ve Teorik Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimleri ($C_{den,den}$, $C_{den,teo}$), İkinci Derece Kinetik Hız Sabitleri (k_2), Başlangıç Ekstraksiyon Hızları (h), Korelasyon Katsayıları (R^2) ve % Hata Değerleri

Karıştırma hızı (rpm)	$C_{den,den}$ (mg/L)	$C_{den,teo}$ (mg/L)	$k_2 \cdot 10^3$ (L/mg dk)	h (mg/L dk)	R^2	\pm % Hata
200	43,2	44,6	3,82	7,14	0,998	3,34%
400	374,9	400,0	0,27	38,61	0,996	6,70%

5.5. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve p-Toluen Sülfonik Asit (PTSA)ten Oluşan DÖÇ'e ve H_2SO_4 Çözeltisine Ekstraksiyonunda Lityum(I) İyonlarının Seçiciliğinin İncelenmesi

20 g/L katı/sıvı oranında ve 200 rpm karıştırma hızında 1,63 mol/L H_2SO_4 çözeltisine 80°C'de ve 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında kolin klorür, saf su ve PTSA'dan oluşturulan DÖÇ'e 80°C, 100°C ve 120°C sıcaklıklarda lityum(I)

ekstraksiyonunda, lityum(I) iyonlarının yanı sıra bu çözücülere geçen potasyum(I), sodyum(I) kalsiyum(II) ve magnezyum(II) iyonlarının derişimleri Çizelge 5.16.'da sunulmuştur. Çizelgeden borlu atıktan DÖÇ'e lityum(I) ekstraksiyonunda sıcaklığın 100°C'ye kadar artmasıyla genel olarak tüm iyonların DÖÇ'e ekstaksiyonunun arttığı, ancak 120°C'de köpürmeye bağlı homojen bir karışım sağlanamamasından dolayı DÖÇ'e geçen tüm iyon derişimlerinde azalma olduğu görülmüştür. Yine aynı çizelgeden 80°C'de H₂SO₄ çözeltisine geçen lityum(I) iyonlarının DÖÇ'e geçen lityum(I) iyonlarından daha yüksek olduğu, ancak diğer iyonların sülfürik asite ekstraksiyonunun daha düşük derişimlerde gerçekleştiği görülmektedir. Sonuçlar her iki çözücüye borlu atıktan lityum ekstraksiyonunda lityum seçiciliğinin çok yüksek olmadığını göstermektedir.

Çizelge 5.16. Borlu Atıktan 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine ve Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e Lityum(I) Ekstraksiyonunda Çözücüye Geçen Lityum(I), Potasyum(I), Sodyum(I) Kalsiyum(II) ve Magnezyum(II) İyon Derişimlerinin karşılaştırılması (Katı/Sıvı Oranı 20 g/L ve Karıştırma Hızı 200 rpm)

Çözücü	Sıcaklık (°C)	Li(I) (mg/L)	K(I) (mg/L)	Na(I) (mg/L)	Ca(II) (mg/L)	Mg(II) (mg/L)
1,63 mol/L H ₂ SO ₄ çözeltisi	80	46,0	364,7	4068,2	927,3	30332,8
ChCl:2H ₂ O:PTSA (1:2:1 mol/mol/mol)	80	30,0	1291,8	16135,6	6577,4	33042,9
	100	40,9	446,4	10690,9	6777,4	40129,0
	120	43,2	153,5	4708,6	5244,9	23242,1

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, artan lityum ihtiyacına karşın Türkiye'nin zengin bor kaynaklarının işlenmesiyle açığa çıkan ve lityum(I) iyonlarını içeren katı borlu atıklardan yararlanarak çevre dostu ve ekonomik bir çözüm sunulması hedeflenmiştir. Tez çalışmasında, lityum içeren borlu atıktan daha yüksek verim ve seçicilikte lityum(I) ekstraksiyonunun sağlanması için petrokimyasal çözücülerin yerine çevre dostu derin ötektik çözücüler (yeşil çözücüler)in kullanılması araştırılmıştır. Çalışmada hidrojen bağ alıcısı olarak kolin klorürden ve hidrojen bağ vericisi olarak üre/etilen glikol/laktik asit/p-toluen sülfonik asitten oluşan çeşitli DÖÇ türleri hazırlanarak borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonunda kullanılmıştır.

Çalışmaların ilk kısmında öncelikle bor atığının yapısı FTIR, XRD, TGA ve SEM/EDS analizleriyle incelenmiş ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu ve bor atığının ana bileşenlerinin dolomit ve tinkalkonitten oluştuğu ve lityumlu smektit kil yapısını içerdiği tespit edilmiştir.

Borlu atıktan çalışmaların ikinci aşamasında lityum(I) ekstraksiyonunun DÖÇ'lere göre verim ve seçiciliğini kıyaslamak için farklı derişimlerdeki H₂SO₄ çözeltileri çözücü olarak kullanılarak, asit derişiminin, katı/sıvı oranının ve sıcaklığın lityum(I) ekstraksiyonuna etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar çözücüye geçen lityum(I) derişiminin çözücü derişimi, katı/sıvı oranı ve sıcaklık arttıkça arttığını; lityum(I) ekstraksiyonunun katı taneciğın yüzeyinde ve çok hızlı olarak gerçekleştiğini göstermiştir. En uygun çalışma koşulları olarak seçilen 1,63 mol/L H₂SO₄ derişiminde, 80°C'de ve 200 rpm karıştırma hızında çözücüye geçen lityum(I) derişimi 46,0 mg/L, birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum(I) miktarı (q_{den}) 2300,0 mg/kg ve % lityum(I) verimi %0,230 olarak bulunmuştur.

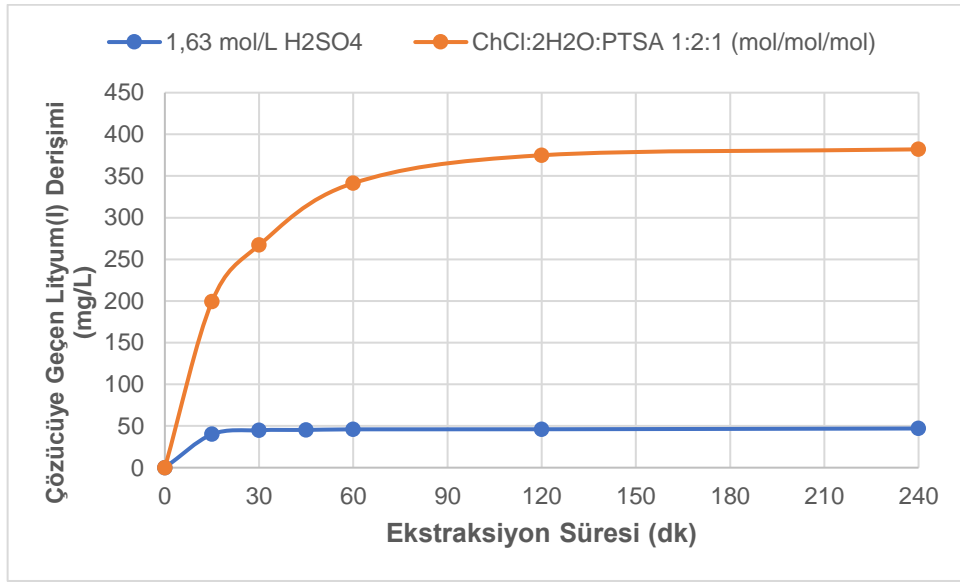
Tez çalışmasının daha sonraki aşamasında, kolin klorür ve üreden 1:2 (mol/mol) oranında; kolin klorür ve etilen glikolden 1:2 (mol/mol) oranında; 2:1 (mol/mol) oranında kolin klorür ve laktik asite %35 (v/v) saf su ekleyerek ve son olarak kolin klorür, saf su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan derin ötektik çözücülerle borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyonu araştırılmış ve

kolin klorür, saf su ve p-toluen sülfonik asitten (PTSA) 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında oluşturulan DÖÇ ile lityum(I) ekstraksiyonunun daha yüksek hız ve verimde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu derin ötektik çözücü ile DÖÇ yapısındaki su oranının, katı/sıvı oranının, sıcaklığın ve karıştırma hızının borlu atıktan lityum (I) ekstraksiyonuna etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar DÖÇ yapısındaki molce su oranının 0,66'dan 2'ye çıkarılmasıyla lityum(I) ekstraksiyon hız ve veriminin azaldığını; katı/sıvı oranının 20 g/L'ye çıkarılmasıyla çözücüye geçen lityum(I) derişiminin ve lityum(I) ekstraksiyon hızının arttığını; sıcaklığın 120°C'ye ve karıştırma hızının 400 rpm'e artmasıyla da lityum(I) ekstraksiyon hız ve veriminin önemli derecede arttığını göstermiştir. Bu çözücünün yüksek yoğunluğu ve viskozitesi nedeniyle katı bor atığının içine daha yavaş difüzlendiği ve lityum(I) iyonlarını daha yavaş ekstrakte ettiği görülmüştür. Ayrıca yine bu nedenden dolayı 20 g/L'den daha yüksek katı/sıvı oranlarında çalışılmamıştır. Ancak sabit katı/sıvı oranında ve sıcaklıkta karıştırma hızının 400 rpm'e çıkarılmasıyla DÖÇ'ün katı içine difüzyonu artırılmıştır. 20 g/L katı/sıvı oranında, 120°C'de ve 400 rpm'de çözücüye geçen lityum(I) derişimi (C_{den}) 374,9 mg/L, birim atık kütlesi başına ekstrakte edilen lityum(I) miktarı (q_{den}) 18745,0 mg/kg ve % lityum(I) verimi %1,875 olarak bulunmuştur.

1,63 mol/L H_2SO_4 çözücüsü ve kolin klorür, saf su ve p-toluen sülfonik asitten (PTSA) 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ ile her bir çözücü için elde edilen en uygun çalışma koşullarında çözücüye geçen lityum derişiminin (C) zamanla değişim eğrileri Şekil 6.1.'de sunulmuştur. Şekilden, her iki çözücü karşılaştırıldığında lityum(I) iyonlarının DÖÇ'e daha yüksek verimle ekstrakte edildiği, ancak H_2SO_4 çözeltisine lityum(I) ekstraksiyon hızının daha yüksek olduğu ve dengeye ulaşma süresinin daha kısa olduğu görülmektedir. H_2SO_4 çözeltisiyle katı atıktan lityum(I) iyonlarının ekstraksiyonunda iç difüzyon dirençlerinin daha düşük olduğu ve H_2SO_4 çözeltisinin katı atık içindeki lityum(I) iyonlarına daha kolay ulaştığı ve çözdüğü söylenebilir.

Borlu atıktan lityum(I) iyonlarının kolin klorür, saf su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ'e ve 1,63 mol/L H_2SO_4 çözeltisine ekstraksiyonunda her iki çözücü için elde edilen en uygun çalışma koşullarında denge durumunda çözücüye geçen lityum(I) derişimleri (C_{den}), birim atık kütlesi

başına ekstrakte edilen lityum miktarları (q_{den}) ve % lityum(I) verimleri Çizelge 6.1.'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden DÖÇ'ün borlu atıktan lityum(I) ekstraksiyon kapasitesinin 1,63 mol/L H_2SO_4 çözücüyeye göre çok yüksek olduğu ve DÖÇ'le lityum veriminin yaklaşık %2'ye çıkarıldığı görülmektedir. Çalışma koşulları karşılaştırıldığında, DÖÇ'ün ekstraksiyon verim ve kapasitesindeki artışa neden olan en önemli çalışma parametresinin karıştırma hızı olduğu gözlenmiştir. Karıştırma hızının 400 rpm'e çıkarılması DÖÇ'te karşılaşılan dış difüzyon dirençlerinin düşürülmesini ve iç difüzyonun artırılmasını sağlamıştır.



Şekil 6.1. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e ve 1,63 mol/L H_2SO_4 Çözeltisine Ekstraksiyonunda Her İki Çözücü İçin Elde Edilen En Uygun Çalışma Koşullarında Çözücüyeye Geçen Lityum(I) Derişiminin Ekstraksiyon Süresine Bağlı Değişim Eğrilerinin Karşılaştırılması (DÖÇ için katı/sıvı oranı 20 g/L, sıcaklık 120°C, karıştırma hızı 400 rpm; 1,63 mol/L H_2SO_4 için katı/sıvı oranı 20 g/L, sıcaklık 80°C, karıştırma hızı 200 rpm)

Çizelge 6.1. Borlu Atıktaki Lityum(I) İyonlarının Kolin Klorür, Saf Su ve PTSA'dan 1:2:1 (mol/mol/mol) Oranında Hazırlanan DÖÇ'e ve 1,63 mol/L H₂SO₄ Çözeltisine Ekstraksiyonunda Her İki Çözücü İçin Elde Edilen En Uygun Çalışma Koşullarında Denge Durumunda Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimlerinin (C_{den}), Birim Atık Kütlesi Başına Ekstrakte Edilen Lityum Miktarlarının (q_{den}) ve % Lityum(I) Verimlerinin Karşılaştırılması

Çözücü	K/S (g/L)	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	C _{den} (mg/L)	q _{den} (mg/kg)	%Lityum Verimi
1,63 mol/L H ₂ SO ₄ çözeltisi	20	80	200	46,0	2300,0	0,230
ChCl:2H ₂ O:PTSA (1:2:1 mol/mol/mol)	20	120	400	374,9	18745,0	1,875

Çizelge 6.2.'de literatürde bulunan, lityum içeren borlu killerden H₂SO₄ çözeltisi ile, borlu atıklardan kavurma ve su liçi ile ve atık pillerden DÖÇ'lerle yapılan lityum(I) ekstraksiyon çalışmalarının sonuçları tez sonuçlarıyla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir.

Çizelgeden, lityum içeren borlu killerden lityum(I) ekstraksiyonunda H₂SO₄ çözeltisi gibi çözücülerin kullanıldığı ve verim değerinin çok yüksek olduğu gözlenmiştir.

Yine aynı çizelgeden borlu atıklardan lityum(I) ekstraksiyonu çalışmalarında 750-950°C aralığında atığın kavrularak suya ekstraksiyonunun çalışıldığı, en az %64 ekstraksiyon verimi ile 124 mg/L lityum(I) derişiminin elde edildiği belirlenmiştir.

Atık pillerden kolin klorür ve üre/etilen glikol/latik asit/PTSA'dan oluşan çeşitli DÖÇ'lerle yapılan lityum(I) ekstraksiyonu çalışmalarında ise daha düşük ekstraksiyon sıcaklıklarında %100'e ulaşan verimlerde lityum(I) ekstraksiyonunun gerçekleştiği saptanmıştır.

Tez çalışmalarının sonuçlarına bakıldığında ise, literatürde ilk kez borlu atıktan lityum ekstraksiyonunun hem H₂SO₄ çözeltisiyle hem de değişik derin ötektik çözücülerle yüksek derişimle gerçekleştirildiği bulunmuştur.

Çizelge 6.2. Literatürde Farklı Çözücülerle Farklı Atıklardan Lityum(I) Ekstraksiyonunda Bulunan Sonuçların Tez Çalışması Sonuçlarıyla Karşılaştırılması (C: Çözücüye Geçen Lityum(I) Derişimi)

Kaynak	Atık Türü	Kullanılan Çözücü	Deney Koşulları	C (mg/L) veya %Ekstraksiyon Verimi
Helvacı [36]	Borlu killer	1,63 mol/L H ₂ SO ₄	80°C'de ekstraksiyon	%99
Ulusoy [25]	Katı bor atığı	Kireçtaşı, alçıtaşı ve su	900°C'de kavurma ve 60°C'de liç	%64
Özbaş [50]		Kireçtaşı, alçıtaşı ve su	900°C'de kavurma ve 25°C'de liç	124,0 mg/L
Ertan [53]		NaCl, CaCl ₂ ve su	950°C'de kavurma ve 25°C'de liç	%87
Karakaş [25]		Kireçtaşı, alçıtaşı ve su	950°C'de kavurma ve 25°C'de liç	%89
Obut [25]		H ₂ SO ₄ ve su	750°C'de kavurma ve 25°C'de liç	%86
Wang [11]		Atık pil	Kolin klorür ve üre 1:2 (mol/mol)	180°C'de ekstraksiyon
Tran [9]	Kolin klorür ve etilen glikol 1:2 (mol/mol)		180°C'de ekstraksiyon	1426,0 mg/L
Morina [82]	Kolin klorür ve laktik asit 2:1 (mol/mol)		105°C'de ekstraksiyon	%100
Ruiz [83]	Kolin klorür, su, PTSA 1:2:1 (mol/mol/mol)		90°C'de ekstraksiyon	33,0 mg/L
Tez Çalışması	Katı bor atığı	1,63 mol/L H ₂ SO ₄	80°C'de ekstraksiyon	46,0 mg/L
		Kolin klorür ve üre 1:2 (mol/mol)	180°C'de ekstraksiyon	7,5 mg/L
		Kolin klorür ve etilen glikol 1:2 (mol/mol)	180°C'de ekstraksiyon	7,5 mg/L
		Kolin klorür ve laktik asit 2:1 (mol/mol)	105°C'de ekstraksiyon	11,6 mg/L
		Kolin klorür, su, PTSA 1:2:1 (mol/mol/mol)	120°C'de ekstraksiyon	374,9 mg/L

Günümüzde yaşanan teknolojik gelişmeler lityuma olan talebi oldukça artırmıştır. Lityum özellikle yeniden şarj edilebilir bataryalar alanında önemli ve çevreci bir çözüm sunmaktadır. Kullanımı oldukça yaygın ve önemli olmasına

karşın Türkiye’de ihtiyaç duyulan lityum yurt dışından ithal edilmektedir. Bu dışa bağımlılığın azaltılmasının, enerji depolama teknolojilerinin geliştirilmesi açısından oldukça büyük avantajlarının olacağı açıktır.

Bu tez çalışması kapsamında, Türkiye’de bol miktarda bulunan bor atığından çevreci özellik gösteren derin ötektik çözücülerle yüksek verimlilikle seçici olarak lityum elde edilmesi hedeflenmiştir. Bulunan sonuçlar kolin klorür, saf su ve PTSA’dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan DÖÇ’le borlu atıktan lityum(I) iyonlarının ekstraksiyonunun yüksek bir verimle gerçekleştiğini göstermiştir. Ancak lityum(I) ekstraksiyonunun seçiciliğiyle ilgili yapılan çalışmalarda, hem kolin klorür, saf su ve PTSA’dan 1:2:1 (mol/mol/mol) oranında hazırlanan derin ötektik çözücüye hem de H₂SO₄ çözücüsüne lityum(I) iyonlarının yanı sıra diğer metal iyonlarının da yüksek oranda geçtiği gözlenmiş, dolayısıyla hedeflenen lityum(I) seçiciliğine istenilen düzeyde ulaşılamamıştır. Daha ileriki çalışmalarda, derin ötektik çözücü fazda yer alan diğer metal iyonlarından lityum iyonlarının seçici olarak ayrılmasıyla ilgili adsorpsiyon, çöktürme gibi yeni yöntemlerin araştırılması önerilmektedir.

Bu çalışmanın, literatürde borlu atıklardan DÖÇ’ler kullanılarak lityum(I) ekstraksiyonunu araştıran ilk çalışma olması nedeniyle yeni araştırmalara yol gösterici nitelikte olduğu düşünülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- [1] A. Helmenstine, What Is the Lightest Metal, <https://sciencenotes.org/what-is-the-lightest-metal/> (Erişim tarihi: **29 Temmuz 2021**).
- [2] Anonim, What is Lithium Extraction and How does It Work, <https://www.samcotech.com/what-is-lithium-extraction-and-how-does-it-work/> (Erişim tarihi: **29 Temmuz 2021**).
- [3] H. Bae, Y. Kim, Technologies of Lithium Recycling From Waste Lithium Ion Batteries: A Review, *Materials Advances*, 2 (**2021**), 3234-3250.
- [4] Anonim, Bor Sektör Raporu, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2021.
- [5] İ. Bentli ve ark., Bor Atıkları ve Değerlendirilme Stratejileri, 1. Uluslararası Bor Sempozyumu, Kütahya-Türkiye, Cilt 1, 250-258, **2002**.
- [6] A. Prabhune, R. Dey, Green and Sustainable Solvents of the Future: Deep Eutectic Solvents, *Journal of Molecular Liquids*, 379 (**2023**), 12676.
- [7] O. Claux et al., Alternative and Sustainable Solvents for Green Analytical Chemistry, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 31 (**2021**), 100510.
- [8] N. Kutlu ve ark., Gıdalardan Biyoaktif Bileşiklerin Ekstraksiyonunda Derin Ötektik Çözücülerin Kullanımı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 10 (**2021**), 591-597.
- [9] M. K. Tran et al., Deep Eutectic Solvents for Cathode Recycling of Li-ion Batteries, *Nature Energy*, 4 (**2019**), 339–345.
- [10] W. Chen et al., Tailoring Hydrophobic Deep Eutectic Solvent for Selective Lithium Recovery From the Mother Liquor of Li₂CO₃, *Chemical Engineering Journal*, 420 (**2021**), 127648.
- [11] S. Wang et al., A novel method for screening deep eutectic solvent to recycle the cathode of Li-ion batteries, *Green Chemistry*, 22 (**2020**), 4473-4482.
- [12] L. Kavanagh et al., Global Lithium Sources-Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review. *Resources*, 7 (**2018**), 57.
- [13] European Commission, Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path Towards Greater Security and Sustainability, Brussels, **2020**.
- [14] United States Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2023, Virginia, **2023**.

- [15] R. B. Kaunda, Potential environmental impacts of lithium mining, *Journal of Energy & Natural Resources Law*, 38 (2020), 237-244.
- [16] U. Ali, Are mining companies jumping the gun on lithium, <https://www.mining-technology.com/features/are-mining-companies-jumping-the-gun-on-lithium/> (Erişim tarihi: **28 Kasım 2022**).
- [17] V. Flexer, C. F. Baspineiro, C. I. Galli, Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing, *Science of the Total Environment*, 639 (2018), 1188-1204.
- [18] Z. Üçerler, Kırşehir Bölgesi Nefelinli Siyenit Kayaçlarından Lityum Kazanımının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2020**.
- [19] M. Y. He et al., Sources and a proposal for comprehensive exploitation of lithium brine deposits in the Qaidam Basin on the northern Tibetan Plateau, China: Evidence from Li isotopes, *Ore Geology Reviews*, 117 (2020), 103277.
- [20] M. A. Ertürk, C. Yalçın, Geleceğın Enerji Kaynağı: Lityum, Farklı Yaklaşımlarla Enerji ve Kaynakları, O. Kavak, Y. K. Haspolat (Eds), Orient Yayınları, Ankara, 557-569, **2022**.
- [21] N. Yıldız, Lityum, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara, **2016**.
- [22] Y. Z. Akgök, M. Şahiner, Dünyada ve Türkiye’de Lityum, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, **2017**.
- [23] Anonim, Lityum Yataklarının Durumu, İşletmeciliğı ve Geleceğı, İstanbul Maden İhracatçıları Birliğı.
- [24] Anonim, Lityum Karbonat İhracatı, <https://oec.world/en/profile/hs/lithium-carbonates> (Erişim tarihi: **27 Kasım 2023**).
- [25] A. Obut ve ark., Characterization and treatment of clayey waste using a sulfuric acid roasting-water leaching process for the extraction of lithium, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 58 (2022), 149635.
- [26] H. Murdoğan, C. Helvacı, Bor Yataklarındaki Killer ile Bazı Güncel Göl Sularındaki Lityumun Varlığı ve Dağılımı, *Geosound*, 25 (1994), 185-195.
- [27] O. Celep, E. Y. Yazıcı, H. Deveci, Cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 61 (2022), 105-120.
- [28] W. B. S. Simmons, K. L. Webber, Pegmatite genesis: state of the art, *European Journal of Mineralogy*, 20 (2008), 421-438.
- [29] S. Han et al., Direct Extraction of Lithium from α -Spodumene by Salt Roasting-Leaching Process, *ACS Sustainable Chemistry&Engineering*, 10 (2022), 13495-13504.

- [30] B. Venditti, Visualizing the World's Largest Lithium Producers, <https://www.visualcapitalist.com/visualizing-the-worlds-largest-lithium-producers/> (Erişim tarihi: **18 Aralık 2023**).
- [31] Y. Zhang et al., Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches, *Minerals Engineering*, 139 (2019) 105868.
- [32] Anonim, PVC: The Poison Plastic, <https://www.greenpeace.org/usa/wp-content/uploads/legacy/Global/usa/report/2009/4/pvc-the-poison-plastic.html> (Erişim tarihi: **28 Kasım 2023**).
- [33] Anonim, Lithium recovery from brines, <https://www.lenntech.com/processes/lithium-recovery.htm> (Erişim tarihi: **7 Ocak 2024**).
- [34] H. Li, J. Eksteen, G. Kuang, Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives-A review, *Hydrometallurgy*, 189 (2019) 105129.
- [35] Anonim, Jadar project update <https://www.riotinto.com/en/operations/projects/jadar> (Erişim tarihi: **28 Kasım 2023**).
- [36] H. Mordoğan, M. Akdağ, C. Helvacı, Düşük Tenörlü Lityumlu Killerden H₂SO₄ Liçi ve Kavurma-Su Liçi ile Lityum Kazanımı, *Geosound*, 24 (1994), 141-150.
- [37] B. Swain, Recovery and recycling of lithium: A review, *Separation and Purification Technology*, 172 (2017), 388-403.
- [38] B. Adhikari et al., Electrochemical leaching of critical materials from lithium-ion batteries: A comparative life cycle assessment, *Resources, Conservation & Recycling*, 193 (2023), 106973.
- [39] G. Harper et al., Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles, *Nature*, 575 (2019), 75-86
- [40] Anonim, Atık Pil Geri Kazanım Tesisi Kurulumu, <https://mam.tubitak.gov.tr/tr/teknoloji-transfer-ofisi/atik-pil-geri-kazanim-tesisi-kurulumu> (Erişim tarihi: **15 Aralık 2023**)
- [41] Anonim, Batarya Geri Dönüşümü, <https://exitcom.com.tr/batarya-geri-donusumu/> (Erişim tarihi: **2 Ocak 2024**)
- [42] C. Hakyemez, Sektör Haberleri, *Aylık Enerji Bülteni*, 49 (2022) 5.
- [43] Anonim, Bor Elementi, <https://boren.tenmak.gov.tr/tr/bor-elementi.html#:~:text=Bor%2C%20periyodik%20tabloda%20%E2%80%9CB%E>

ilk%20ve%20en%20hafif%20%C3%BCyesidir (Erişim tarihi: **1 Aralık 2023**)

[44] Anonim, Bor Sektör Raporu, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, **2022**.

[45] H. Yiğitbaşıoğlu, Türkiye için Önemli Bir Maden: Bor, Coğrafi Bilimler Dergisi, 2 (**2004**), 13-25.

[46] Anonim, Sanayinin Stratejik Ham Maddesi: Bor, <https://www.etimaden.gov.tr/bor-mineralleri> (Erişim tarihi: **30 Kasım 2023**).

[47] M. Yücel, Bor Artıklarının Çöktürülmesi, Bitirme Tezi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İstanbul, **2018**.

[48] A. Deliboran, Neden Bor? Borun Çevre ile İnsan, Hayvan ve Bitki Sağlığı Açısından Önemi, Bahçe, 49 (**2020**), 127-141.

[49] M. A. Kaptan, Pamukta (*Gossypium Hirsutum* L.) Bor Toksisitesi ve Humik Madde Uygulamasının Etkileri, Doktora Tezi, Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Aydın, **2013**.

[50] R. Özbaş, Bor Atıklarından Kıymetli Metallerin Geri Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, **2019**.

[51] A. Yamık ve ark., Köse ve Kızıl (eds), Kırka Boraks Artıklarının Soda Liçi, Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan, İzmir, Türkiye, **1995**, 43-48.

[52] S. Dırak, Eti Maden Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya, **2011**.

[53] B. Ertan, Klorlama kavurma işlemi ile bor killerindeki değerli metallerin ekstraksiyonu, Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 26 (**2020**) 1267-1272.

[54] A. Türker, Bor Minerallerinde Eser Element Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, **2020**.

[55] H. Şensöz ve ark., Emet Bor Üretim Tesisleri Atıklarının Lityum İçeriğinin İncelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 21 (**2021**), 1460-1469.

[56] Z. Berk, Extraction, Food Process Engineering and Technology, Third Edition, Academic Press, Israel, 289-310, **2018**.

[57] J. R. Couper et al., Extraction and Leaching, Chemical Process Equipment Selection and Design, Revised Second Edition, Elsevier, USA, 481-520, **2010**.

[58] H. Gençcelep, Ekstraksiyon (Özütleme) (Sıvı-Sıvı ve Katı-Sıvı), 19 Mayıs Üniversitesi, **2019**.

- [59] F. Durmaz, Akış Enjeksiyon-Katı Faz Ekstraksiyon Sistemi ile Bazı Metal İyonlarının Tayin Edilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, **2008**.
- [60] C. J. Geankoplis, Liquid-Liquid and Fluid-Solid Separation Processes, Transport Processes & Separation Process Principles, Fourth Edition, Pearson, Malaysia, 803-805, **2014**.
- [61] Anonim, Leaching Process,
<https://chemicalengineeringworld.com/leaching-process/> (Erişim tarihi: **23 Aralık 2023**)
- [62] P. Scovazzo et al., Solvent Extraction, Leaching and Supercritical Extraction, Handbook of Environmental Engineering, L. K. Wyang, Y. T. Hung, N. K. Shamas (Eds), Volume 4, The Human Press Inc., New Jersey, 581-614, **2006**.
- [63] N. Winterton, The green solvent: a critical perspective, Clean Technologies and Environmental Policy, 23 (**2021**), 2499-2522.
- [64] Z. Li, K. H. Smith, G. W. Stevens, The use of environmentally sustainable bio-derived solvents in solvent extraction applications-A review, Chinese Journal of Chemical Engineering, 24 (**2016**), 215-220.
- [65] R. A. Sheldon, The E factor 25 years on: the rise of green chemistry and sustainability, Green Chemistry, 19 (**2017**), 18-27.
- [66] Anonim, What are greenhouse gases,
<https://www.nationalgrid.com/stories/energy-explained/what-are-greenhouse-gases> (Erişim tarihi: **15 Aralık 2023**)
- [67] Anonim, Genel Bilgi, <https://ticaret.gov.tr/dis-iliskiler/yesil-mutabakat/genel-bilgi> (Erişim tarihi: **15 Aralık 2023**)
- [68] P. Pollet et al., Solvents for sustainable chemical processes, Green Chemistry, 16 (**2014**), 1034-1055.
- [69] Anonim, Yeşil Kimya: Kavramsal Çerçeve, <https://www.escarus.com/yesil-kimya-kavramsal-cerceve> (Erişim tarihi: **26 Aralık 2023**).
- [70] Anonim, 12 Principles of Green Chemistry,
<https://www.acs.org/greenchemistry/principles/12-principles-of-green-chemistry.html> (Erişim tarihi: **26 Aralık 2023**).
- [71] Ö. Söğüt, B. Çelebi, Daha Temiz Analizler: Yeşil Kimya, Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi, 8 (**2020**), 160-175.
- [72] B. K. Devi et al., Green Chemistry and Green Solvents: An Overview, Current Green Chemistry, 7 (**2020**).

- [73] B. C. E. Makhubela, J. Darkwa, The Role of Noble Metal Catalysts in Conversion of Biomass and Bio-derived Intermediates to Fuels and Chemicals, Johnson Matthey Technology Review, 62 (2018), 4-31.
- [74] J. Vovers, K. H. Smith, G. W. Stevens, Bio-Based Molecular Solvents, The Application of Green Solvents in Separation Processes, F. P. Pereira, M. Tobiszewski (Eds), Elsevier, 91-110, 2017.
- [75] N. Çolak, Y. Tülek, Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu, Gıda, 28 (2003), 313-320.
- [76] N. Topraksever, Yeşil Kimyasal Çözücüler, Matematik ve Fen Bilimleri Üzerine Araştırmalar, A. Akpınar (Ed), Özgür Yayınları, 61-90, 2023.
- [77] V. Hessel et al., Sustainability of green solvents-review and perspective, Green Chemistry, 24 (2022), 410-437.
- [78] M. Doble, A. K. Kruthiventi, Alternate Solvents, Green Chemistry and Engineering, Elsevier, 93-104, 2007.
- [79] F. G. C. Flores et al., Green and Bio-Based Solvents, Topics in Current Chemistry, 376 (2018).
- [80] D. Han, K. H. Row, Recent Applications of Ionic Liquids in Separation Technology, Molecules, 15 (2010), 2405-2426.
- [81] B. B. Hansen et al., Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications, Chemical Reviews, 121 (2021), 1232-1285.
- [82] R. Morina et al., Cathode Active Material Recycling from Spent Lithium Batteries: A Green (Circular) Approach Based on Deep Eutectic Solvents, ChemSusChem, 15 (2022), e202102080.
- [83] M. J. Roldan-Ruiz et al., Highly Efficient p-Toluenesulfonic Acid-Based Deep-Eutectic Solvents for Cathode Recycling of Li-Ion Batteries, ACS Sustainable Chemistry&Engineering, 8 (2020), 5437-5445.
- [84] G. Altunal, Gıda Sanayiinde Kullanılan Kopya Biberin Atıklarından Likopen Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2018.
- [85] Q. Zhang et al., Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. Chemical Society Reviews, 41 (2012), 7108–7146.
- [86] C. Fanali et al., Choline chloride–lactic acid-based NADES as an extraction medium in a response surface methodology-Optimized method for the extraction of phenolic compounds from hazelnut skin, Molecules, 26 (2021), 2652.