

**LİTYUM KAZANIMI VE ÖN-DERİŞTİRME İŞLEMLERİ
İÇİN PARTİKÜL FORMUNDA SORBENTLERİN
GELİŞTİRİLMESİ**

**DEVELOPMENT OF PARTICULATE SORBENTS FOR
LITHIUM RECOVERY AND PRECONCENTRATION**

AYSUN DURDU AYDIN

Prof. Dr. S. ALİ TUNCEL

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Öğretim Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ olarak hazırlanmıştır.

2020

Oğullarım

Ali Eren ve Ozan'a

ÖZET

LİTYUM KAZANIMI VE ÖN-DERİŞTİRME İŞLEMLERİ İÇİN PARTİKÜL FORMUNDA SORBENTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

Aysun DURDU AYDIN

Doktora, Kimya Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

Eylül, 2020, 111 Sayfa

Tez çalışmasında lityum kazanımı ve ön-deriştirme işlemleri için partikül formunda titanyum bazlı sorbentlerin geliştirilmesi incelenmiştir. Bu amaçla, yeni geliştirilen sol-jel kalıplama yöntemi ile elde edilen $Ti(OH)_4$ -polimer kompozit mikrokürelerin sorbent sentezinde çıkış materyali olarak kullanılması hedeflenmiştir. $Ti(OH)_4$ -polimer kompozit mikroküreler ile hem LiOH hem de Li_2CO_3 kullanılarak $700^\circ C$ sıcaklıkta 5 saat süreyle Li_2TiO_3 öncülü sentezlenmiştir. Elde edilen dilityum titanat öncülü küresel formda ve gözenekli yapıdadır. Li_2TiO_3 partiküllerinin $70^\circ C$ 'de HCl çözeltisiyle etkileştirilmesi ile H_2TiO_3 iyon eleği (adsorbent) elde edilmiştir. Literatürde olmayan gözenekli küresel formda adsorbent ile sulu çözelti ortamından Li kazanımı kesikli sistemde incelenmiştir. Adsorpsiyon deneylerinde, sorbent derişimi, ortamdaki Li başlangıç derişimi ve ortam pH değerindeki değişimin, kullanılan sorbentin denge Li adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletme Müdürlüğü Fabrika Zayıf çözeltisi, literatürden farklı bir şekilde, lityum içeren adsorpsiyon ortamı olarak kullanılmıştır. Adsorbentin lityum dışında ortamda bulunan B, Na, Mg, Ca ve K gibi

iyonlardan sadece B ve Na iyonlarını adsorpladığı görülmüştür. B ve Na iyonlarının Li⁺ iyonuna oranla ayırma katsayıları(α), sırasıyla, 3.6 ve 12 olarak hesaplanmıştır.

Adsorbentin tekrar tekrar kullanılabilirliği çalışılmış ve 5 defa üst üste kullanımı sonucunda 17.15 mg Li⁺/g partikül olan denge adsorpsiyonunun, 14 mg Li⁺/g partikül değerine düştüğü görülmüştür. Sentezlenen iyon eleğin başlangıç lityum derişimi 70-1700 mg/l aralığında lityum adsorpsiyon kapasitesi belirlenmiş ve 1700 mg/l derişimindeki adsorpsiyon değerinin 92.59 mg Li⁺/g partikül olduğu görülmüştür. Titanyum bazlı adsorbentin literatürde kullanılmış olan benzer formdaki malzemeler ile kıyaslaması yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Lityum, Adsorbent, Adsorpsiyon, Desorpsiyon, Titanyum dioksit, Dilyum Titanat.

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF PARTICULATE SORBENTS FOR LITHIUM RECOVERY AND PRECONCENTRATION

Aysun DURDU AYDIN

Doctor of Philosophy, Department of Chemical Engineering

Supervisor: Prof. Dr. S. Ali TUNCEL

September, 2020, 111 pages

Within the scope of the thesis, development of particle-shaped titanium-based sorbents for lithium recovery and preconcentration has been studied. For this purpose, it is aimed to use $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polymer composite microspheres, synthesized by a newly developed sol-gel templating method, in the sorbent synthesis. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polymer composite microspheres were reacted with both Li_2CO_3 and LiOH compounds at 700°C for 5 hours to synthesize Li_2TiO_3 precursor. The resulting dilithium titanate precursor has a spherical form and a porous structure. H_2TiO_3 ion sieve (sorbent) was obtained by treating Li_2TiO_3 particles with a solution of HCl at 70°C . Li^+ recovery of these sorbents from the aqueous solution medium with porous spherical adsorbent, which is not available in the literature, was investigated in batch system. In adsorption experiments, the effect of sorbent concentration, Li initial concentration in the medium and the change in ambient pH value on equilibrium Li adsorption of the sorbent used was investigated. Eti Mine Works General Directorate Kirka Boron Operation Directorate Factory Weak solution was used as adsorption medium containing lithium, different from the literature. Sorbent adsorbed only B and Na ions from ions such as B , Na , Mg , Ca and K , found in media other than lithium.

The separation coefficients (α) of B and Na ions relative to Li ion were calculated as 3.6 and 12, respectively.

The reusability of the prepared sorbent was studied and it was observed that the amount of 17.15 mg Li⁺/g particle adsorption has decreased to 14 mg Li⁺/g particle adsorption as a result of 5 consecutive usage. While the initial lithium concentration of the synthesized ion sieve was in the range of 70-1700 mg/l, the amount of lithium adsorption was followed and it was found that the adsorption value at the concentration of 1700 mg/l was 92.59 mg Li⁺/g particles. The prepared titanium-based sorbent was compared with materials of similar form used in the literature.

Keywords: Lithium, Adsorbent, Adsorption, Desorption, Titanium Dioxide, Dilithium Titanate

TEŞEKKÜR

Doktora alıőmam boyunca engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, sadece bilimsel anlamda değil, sahip olduğu eşsiz bilgisiyle hayatıma yön veren, desteğini benden esirgemeyerek her zaman yanımda olduğunu hissettiren kıymetli ve saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. S. Ali TUNCEL'e,

Tez çalıőmam esnasında eşsiz sabrını ve desteğini her an desteğini hissettiğim aileme, doktora başlamam konusunda maddi manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili eőime,

Sonsuz Teőekkürler...

Aysun DURDU AYDIN

Eylöl 2020, Ankara

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xv
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Lityumun Kullanımı ve Lityum Bileşikleri	3
2.1.1. Seramik ve Cam Sektörü	5
2.1.2. Elektrokimyasal Uygulamalar	5
2.1.3. Yağlama Yağları.....	7
2.1.4. Havalandırma Sistemleri	7
2.1.5. Metalurjik Alan	7
2.1.6. Organometalik Bileşikler	7
2.1.7. Nükleer Reaktörler	8
2.1.8. İlaçlar.....	8
2.1.9. Hidrojen Depolama	8
2.2 Lityum Kaynakları	9
2.2.1. Mineraller/Killer.....	11
2.2.2. Tuzlu Sular	12
2.2.3. Atık Pillerin Geri Dönüşümü	12
2.3. Mineral ve Killerden Geleneksel Lityum Ayırma Yöntemleri	13
2.4. Tuzlu Sulardan Geleneksel Olarak Lityum Ayırma Yöntemleri	14
2.5. Tuzlu Sudan Lityum Ayırma Yöntemleri Üzerine Literatür Taraması	17
2.5.1 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonuyla Lityum Geri Kazanımı Çalışmaları	18
2.5.2 Membran Sistemi ile İlgili Çalışmalar	21
2.5.3 Adsorpsiyon Çalışmaları	23
2.6. Titanyum Dioksit	28
2.6.1. Titanyum Dioksit Sentezi	30
2.6.1.1 Sol-Jel Metodu.....	31
2.6.1.2. Polimerik Şablonun Sentezi.....	33

2.6.1.3. Dispersiyon Polimerizasyonu	33
2.6.1.4. Gözenekli Mikrokürelerin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezi	35
2.7. Adsorpsiyon	35
2.7.1 Adsorpsiyon Türleri.....	36
2.7.1.1. Değişim Adsorpsiyonu	36
2.7.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon	36
2.7.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon.....	36
2.7.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler	37
2.7.3. Adsorbentlerin Genel Özellikleri.....	38
2.8. Adsorpsiyon Kinetiği.....	38
2.8.1. Kesikli Sistem.....	38
2.8.1.1. Adsorpsiyon Hızı	39
2.8.1.2. Denge Durumundaki Adsorpsiyon Kapasitesi.....	39
2.8.1.3. Adsorpsiyonda Verim Hesabı	40
2.8.2. Adsorpsiyonun Matematiksel Tanımlaması	40
2.8.2.1. Langmuir Modeli	40
2.8.2.2. Freundlich Modeli.....	41
2.8.3. Adsorpsiyon Kinetik Modeli	42
2.8.3.1. Birinci Derece Kinetik Model.....	42
2.8.3.2. İkinci Derece Kinetik Model	43
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	44
3.1. Gözenekli Formda Polimerik Mikrokürelerinin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmesi	44
3.1.1. Kimyasal Malzemeler	44
3.1.2. Poli(GMA) Lateks Sentezi	44
3.1.3. Gözenekli Poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikrokürelerin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezi.....	45
3.2. Gözenekli TiO₂ Mikrokürelerinin Sol-Jel Kalıplama Yöntemi ile Sentezi	46
3.3. Dilyum Titanat Öncül Sorbentinin Sentezi	47
3.3.1. Kimyasal Malzemeler	47
3.3.2. Dilyum Titanat Sorbentinin Sentezi	47
3.4. H₂TiO₃ Sorbentinin Sentezi	48
3.4.1. Kimyasal Malzemeleri.....	48

3.4.2. H ₂ TiO ₃ Sorbentine Dönüşüm	48
3.5. Li₂TiO₃ ve H₂TiO₃ Sorbentlerinin Karakterizasyonu	48
3.6. Adsorpsiyon Çalışmaları	49
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	53
4.1. Li₂TiO₃ Partiküllerinin Sentezi.....	54
4.1.1. Li₂TiO₃ Partiküllerinin Sentez Sıcaklığının Belirlenmesi	54
4.2. H₂TiO₃ Sorbentinin Elde Edilmesi	61
4.3. Lityum Adsorpsiyon Çalışmaları	67
4.3.1 Langmuir Modeli.....	78
4.3.2 Freundlich Modeli	79
4.3.3 Sorbentin Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi	80
5. YORUM	87
6. KAYNAKLAR	91
EK 1 – DENEYSEL VERİLER	106
EK 2 - TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU	108
ÖZGEÇMİŞ	109

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Çeşitli sektörlerde lityumun son kullanım alanlarının dağılımı [173].	3
Şekil 2.2.	Lityum İyon Pil Kesit Görüntüsü [192]	6
Şekil 2.3.	Üretimi Yapılacak Elektrikli Araç Temel Hareket Sistemleri [192].	6
Şekil 2.4.	İşlenebilir Özellikte Lityum Kaynağını Barındıran Ülkeler [166].	10
Şekil 2.5.	Tuzlu Sulardan Lityum Karbonat Üretim Prosesi [23].	17
Şekil 2.6.	Lityum İyon Eleklerinin Şematik Gösterimi [189].	26
Şekil 2.7.	Dispersiyon Polimerizasyonunun Evrelerinin Şematik Gösterimi [56].	34
Şekil 2.8.	Poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikrokürelerin Çok Basamaklı Mikrosüspanسیون Yöntemi ile Sentezlenmesi [64].	35
Şekil 2.9.	Adsorpsiyonun Şematik Gösterimi: (A) Fiziksel; (B) Kimyasal [194].	37
Şekil 3.1.	Gözenekli Titanyum Dioksit Mikrokürelerinin Sol-Jel Kalıplama Yöntemi ile Sentezlenmesi [63].	47
Şekil 4.1.	Farklı Koşullarda Sentezlenen Dilyum Titanatın (Li_2TiO_3) XRD deseni:(A) TiO_2 (0.4 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; 40 ml susuz etanol; 750°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 6-8°C/dak.); (B) TiO_2 (0.4 g) ve Li_2CO_3 (0.37g) 1/1 mol oranında; susuz etanol (40 ml) ve su (10 ml) dağıtma ortamı; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 4°C/dak.).	55
Şekil 4.2.	Farklı Koşullarda Sentezlenen Dilyum Titanat (Li_2TiO_3) Molekülünün %1'lik CTAB çözeltisi kullanılıp küçük partiküller giderildikten sonraki mikroskop görüntüsü: (A) TiO_2 (0.4 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; 40 ml susuz etanol; 750°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 6-8°C/dak.); (B) TiO_2 (0.4 g) ve Li_2CO_3 (0.37g) 1/1 mol oranında; susuz etanol (40 ml) ve su (10 ml) dağıtma ortamı; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 4°C/dak.); (C) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 2°C/dak.); (D) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve Li_2CO_3 (0.37g) 1/1	

- mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 2°C/dak.)..... 57
- Şekil 4.3. Sentezlenen Dilyum Titanatın (Li_2TiO_3) XRD deseni: (A) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 2°C/dak.); (B) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve Li_2CO_3 (0.37g) 1/1 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 2°C/dak.)..... 59
- Şekil 4.4. Sentezlenen Dilyum Titanatın (Li_2TiO_3) SEM görüntüleri. Büyütme Oranı 12000X : (A) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 2°C/dak.); (B) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve Li_2CO_3 (0.37g) 1/1 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 2°C/dak.)..... 60
- Şekil 4.5. Farklı Sıcaklık ve sürelerde Kalsine Edilerek Sentezlenen Dilyum Titanatların (Li_2TiO_3) XRD desenleri (1.6 g $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 0.24 g LiOH , 2°C/dak., 40 ml susuz etanol ve 10 ml su ortamı) : (A) 700°C sıcaklıkta 5 saat kalsinasyon; (B) 700°C sıcaklıkta 4 saat kalsinasyon; (C) 700°C sıcaklıkta 2 saat kalsinasyon; (D) 600°C sıcaklıkta 2 saat kalsinasyon..... 61
- Şekil 4.6. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Partiküllere Ait XRD Desenleri: (A) Li_2TiO_3 (700°C, 5 saat, 1.6 g $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 0.24 g LiOH , 2°C/dak., 40ml susuz etanol ve 10 ml su ortamı); (B) H_2TiO_3 (0.25 M, 50 mL, 8 saat 70°C); (C) Adsorpsiyon Sonrası H_2TiO_3 (Ads. H_2TiO_3) (1700 pm Li^+ , pH 9'da (0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ Tampon); 5 saat; 30 mg sorbent). 65
- Şekil 4.7. Sentezlenen H_2TiO_3 Sorbente ait Aşamalı SEM Görüntüleri. Büyütme Oranı 12000X: (A) H_2TiO_3 Partikülü; (B) 1 Kez Adsorpsiyon Sonrası H_2TiO_3 Partikülü (0.25 M HCl , 8 saat, 70°C desorpsiyon ortamı). 66
- Şekil 4.8. Sentezlenen Sorbentin SEM görüntüleri. Büyütme Oranı 3000X: (A) Li_2TiO_3 (700°C, 5 saat, 1.6 g $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 0.24 g LiOH , 2°C/dak., 40ml susuz etanol ve 10 ml su ortamı); (B) H_2TiO_3 (0.25 M HCl , 8 saat, 70°C desorpsiyon ortamı). 67

Şekil 4.9.	Farklı pH ortamlarında Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi (10 ml, 30 mg partikül, 70 ppm Li ⁺ adsorpsiyon koşullarında).....	68
Şekil 4.10.	0.1 M NH ₄ Cl/NH ₃ Tamponu ile Hazırlanmış Farklı pH Ortamlarının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi (10 ml, 30 mg partikül, 70 ppm Li ⁺).....	69
Şekil 4.11.	pH'in Lityum Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi (10 ml, 10 saat, 30 mg partikül, 70 ppm Li ⁺ , 0.1 M NH ₄ Cl/NH ₃ Tamponu).....	70
Şekil 4.12.	Farklı Li ⁺ Derişimlerinde Elde Edilen Adsorpsiyon Kapasite Değerleri (10 ml, 5 saat, 30 mg partikül, pH 9 adsorpsiyon koşullarında (0.1 M NH ₄ Cl/NH ₃ Tampon).	71
Şekil 4.13.	Farklı derişimlerde Li ⁺ İçeren Çözeltilerde Lityum Adsorpsiyon Kapasite Değerleri (10 ml, 30 mg partikül, pH 9 (0.1 M NH ₄ Cl/NH ₃ Tampon).	71
Şekil 4.14.	Farklı derişimlerde Li ⁺ İçeren Çözeltilerde Adsorbent Miktarı Artışı ile Adsorpsiyon Kapasitesinin Değişimi (10 ml, 5 saat, pH 9 (0.1 M NH ₄ Cl/NH ₃ Tampon)	73
Şekil 4.15.	Kırka Zayıf Çözeltisi ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışması (10ml, 5 saat).	75
Şekil 4.16.	H ₂ TiO ₃ sorbenti ile yapılan Tekrarlı Adsorpsiyon Çalışmasında Adsorpsiyon Performansının % Değişimi (100 ml, 5 saat, 3 g/L (S/L), pH 9 (0.1 M NH ₄ Cl/NH ₃ Tampon).....	77
Şekil 4.17.	H ₂ TiO ₃ sorbenti ile yapılan Tekrarlı Adsorpsiyon Çalışmasında % Titanyum Kaybı (70°C, 8 saat, 0.25 M HCl desorpsiyon ortamında).	77
Şekil 4.18.	Sentezlenen Sorbentin Langmuir İzotermi.(q _{den} : Dengedeki bir birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg Li ⁺ /g partikül); C _{den} : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan iyon derişimi (mg Li ⁺ /L).	79
Şekil 4.19.	Sentezlenen Sorbentin Freundlich izotermi (q _{den} : Dengedeki bir birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg Li ⁺ /g partikül); C _{den} : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan iyon derişimi (mg Li ⁺ /L).	80
Şekil 4.20.	Sentezlenen Sorbentin Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi- Birinci derece.	81
Şekil 4.21.	Sentezlenen Sorbentin Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi- İkinci derece.	81

Şekil 4.22.	Ti(OH) ₄ -Polimer Kompozit mikrokürelere ait TG-DTA eğrisi.	82
Şekil 4.23.	Dilyum Titanat (Li ₂ TiO ₃) öncülüne ait TG-DTA eğrisi (700°C, 5saat, 1.6 g Ti(OH) ₄ , 0.24 g LiOH, 2°C/dak., 40ml susuz etanol ve 10 ml su sentez ortamı).....	83
Şekil 4.24.	H ₂ TiO ₃ Sorbentine ait TG-DTA eğrisi (70°C, 8 Saat, 0.25 M HCl desorpsiyon ortamı).	83
Şekil 4.25.	Adsorpsiyon Sonrası H ₂ TiO ₃ Sorbentine ait TG-DTA eğrisi.	84
Şekil: 4.26.	Sorbent Gözenek Boyut dağılımı.....	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Lityum Bazlı Pil Teknolojileri ile Diğer Pillerin Enerji Yoğunluğu Kıyaslaması [79].	4
Çizelge 2.2.	Dünyadaki Lityum Kaynakları [166].	9
Çizelge 2.3.	Lityum Üretimi ve Tahmini Rezerv Miktarı [173].	10
Çizelge 2.4.	Bazı Lityum Mineralleri İçerikleri ve Genel Formülleri [37, 83, 110].	11
Çizelge 2.5.	Dünyadaki Belli Başlı Lityum İçeren Tuzlu Su Kaynakları [62].	12
Çizelge 2.6.	Çeşitli Çözücülerde LiCl'ün çözünürlük değerleri [54].	19
Çizelge 2.7.	Lityum, Sodyum, Potasyum ve Kalsiyum İyonları için Çeşitli Çözücülerin Dağılım Katsayıları ve Ayırma Faktörleri [50].	22
Çizelge 2.8.	Titanyum Oksit Sentez Yöntemleri ve Basamakları [27, 136].	29
Çizelge 2.9.	TiO ₂ fazlarına ait kristalografik veriler [22, 63].	30
Çizelge 3.1.	Poli(GMA) Lateks Sentezinde Kullanılan Kimyasalların Türü ve Miktarları.	45
Çizelge 4.1.	Li ₂ TiO ₃ Öncülünden H ₂ TiO ₃ lityum sorbenti Elde Edilmesi (70 ⁰ C, 0.25 M HCl, 8 saat).	64
Çizelge 4.2.	70-1700 ppm Li ⁺ İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Adsorpsiyon Süresine Bağlı Olarak % Adsorpsiyon Verimi Değişimi (10 ml, 30 mg partikül, pH 9 (0.1 M NH ₄ Cl/NH ₃ Tampon)).	72
Çizelge 4.3.	Kırka Zayıf Çözeltisi ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmasında Farklı İyonların Adsorpsiyon Kapasitesi Değerleri ve Derişimleri (10 ml, 5 saat, 30 mg sorbent adsorpsiyon ortamı).	74
Çizelge 4.4.	Kırka Zayıf Çözeltisi ile Yapılan Desorpsiyona Ait Veriler.	75
Çizelge 4.5.	Zayıf Çözelti Adsorpsiyon Çalışmasında Lityum İyonuna Göre Diğer İyonların Ayırma Katsayısı (10ml, 5 saat, 30 mg sorbent adsorpsiyon ortamı).	76
Çizelge 4.6.	5 Kez Adsorpsiyon Çalışmasına Ait Veriler (Adsorpsiyon: 5 saat, pH 9 (0.1 M NH ₄ Cl/NH ₃ Tampon; Desorpsiyon 0.25 M HCl, 8 Saat, 70 ⁰ C).	78
Çizelge 4.7.	H ₂ TiO ₃ iyon eleğinin BET analiz sonuçları (0.25 M HCl, 8 Saat, 70 ⁰ C).	85

Çizelge 1.1.	Farklı pH Aralıklarında Sorbent Adsorpsiyon Miktarları (mg Li ⁺ / g partikül).....	106
Çizelge 1.2.	Langmuir ve Freundlich izotermi için Denge Değerleri	106
Çizelge 1.3.	Sorbentin Adsorpsiyon Modellemesinde Kullanılacak Deneysel Veriler.....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

t	Zaman (saat)
r_{ad}	Adsorpsiyon hızı (mg/g.saat)
x	Adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L)
K_L :	Adsorpsiyon sabiti (L/mg)
K_f	Adsorpsiyon sabiti (L/mg) (Deneysel olarak belirlenir)
C_{den}	Adsorpsiyon sonrasında çözelti ortamında kalan maddenin miktarı (mg/L)
C_o	Balangıçtaki iyon derişimi (mg/L)
C	Herhangi bir andaki adsorpsiyon ortamında adsorse olmayan iyon derişimi (mg/L)

Kısaltmalar

GMA	Glisidil Metakrilat
PVP K30	Polivinil pirolidon
AIBN	Alfa-alfa-Azoizobisbütironitril
HPMA-Cl	3 Kloro-2-hidroksi propil metakrilat
EGDMA	Etilen glikol dimetakrilat
CTAB	Hegzadesiltrimetil amonyum bromür
PVA	Polivinil Alkol
SDS	Sodyum Dodesil Sülfat
BPO	Benzoil Peroksit
EB	Etil Benzen

TiCl ₄	Titanyum 4 –Klorür
NH ₄ OH	Amonyum Hidroksit
THF	Tetrahidrofuran
LiOH	Lityum Hidroksit
Li ₂ CO ₃	Lityum Karbonat
TiO ₂	Titanyum Oksit
Li ₂ TiO ₃	Dililyum Titanat
dak.	Dakika
LKE	Lityum Karbonat Eşdeğeri

1. GİRİŞ

Lityum, periyodik cetvelde IA grubundadır. Alkali metaller içinde atom ağırlığı en küçük olanıdır. Atom numarası 3, atom ağırlığı ise 6.941'dir. Lityum, yüksek redoks potansiyeline sahip olan elektrokimyasal olarak aktif bir element olup, alkali metaller arasında en yüksek özgül ısı kapasitesine sahiptir. Olumlu özellikleri nedeniyle, lityum bataryalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Günümüzde lityumun ve şarj edilebilir pillerin %37'sini oluşturan lityum bataryalarının kullanımı dünya pazarında gittikçe artmaktadır [18]. Batarya üretimi için, 2015 yılında toplam lityumun yaklaşık %39'luk kısmı tüketilmekteyken [43] bu oran 2019 yılı itibari ile %56'lara ulaşmıştır [173]. Ancak, özellikle batarya sektöründeki taleplerin artacağı öngörüsü ile hazırlanan raporlardan dünya piyasalarında lityum üretim ihtiyacının neredeyse, günümüzdeki tüketim miktarının iki katı olacağı öngörülmüş olup, bu artışta en büyük pay bataryalardadır [79]. Gelecekte lityuma olan talebin artması ile hem yeni kaynak arayışları sürecektir hem de kullanılan lityumun geri kazanımı çalışmaları ön plana çıkacaktır. Bu kapsamda bilim insanlarının son yıllarda lityum geri kazanımına dönük olarak yoğun bir şekilde çalışmalar yaptığı görülmektedir.

Lityum doğada serbest halde değil bileşikler halinde yer almaktadır. Lityum üretiminde belli başlı birkaç kaynak kullanılmaktadır. Bu kaynaklar; killer, mineraller, tuzlu göl suyu, deniz suyu ve atık pillerin geri dönüşümü şeklinde sıralanabilir [166]. Bu bağlamda lityum bileşiklerinin sentezi; lityumun söz konusu kaynaklardan elde edilmesi; son zamanlarda lityum geri kazanımı üzerine sıklığı artan çalışma konuları ile ilgili literatür çalışmalarına tez kapsamında değinilecektir.

Tez çalışması kapsamında, literatürde yer alan lityum sorbenti sentezinde direkt olarak anataz formundaki TiO_2 kullanmak yerine [31, 205] sol-jel kalıplama yöntemiyle sentezlenen $Ti(OH)_4$ -polimer kompozit mikroküreler kullanılmıştır. Böylece literatürde yer almayan mezogözenekli mikroküre formunda dilityum titanat (Li_2TiO_3) elde edilmesi hedeflenmiştir.

Bu kapsamda, Hamaloğlu ve ark. [63] tarafından geliştirilen çok basamaklı hidroliz kondenzasyon yöntemi ile elde edilen $Ti(OH)_4$ -polimer kompozit mikroküreler çıkış materyali olarak kullanılarak dilityum titanat malzemesi küresel formda sentezlenmiştir.

Çalışmalar kapsamında başlangıçta çok basamaklı hidroliz kondenzasyon basamaklarını içeren sol-jel kalıplama yöntemiyle sentezlenen ve 450°C sıcaklıkta kalsinasyonu ile elde edilen TiO₂ mikrokürelerin kullanılması hedeflenmiş, ancak üst üste yapılan kalsinasyon işleminin partiküllerde parçalanmaya neden olduğu görülmüştür. Bu nedenle kurutma sonrası elde edilen Ti(OH)₄-polimer kompozit mikrokürelerin kullanılmasına karar verilmiştir. Ti(OH)₄-polimer kompozit mikroküreler ile hem LiOH hem de Li₂CO₃ kullanılarak hedef malzeme olan dilityum titanat (Li₂TiO₃) 700-750°C olmak üzere farklı iki sıcaklıkta sentezlenmiştir. Kalsinasyon sıcaklığının yanı sıra kalsinasyon süresinin de optimizasyonu yapılmış olup, optimum sürenin 5 saat olduğu görülmüştür.

Dilityum Titanat öncülünün, lityum iyon elek (sorbent) yapısı olan H₂TiO₃ formuna dönüşümü için 0.25 M HCl kullanılmıştır. Bu amaçla sentezlenen Li₂TiO₃ öncülü 70°C'de 8 saat süre ile 250 rpm karıştırma hızında karıştırmaya tabi tutulmuştur. H₂TiO₃ sorbenti üzerinde karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır (SEM, BET, TG-DTA, XRD). Sorbent ile yapılan adsorpsiyon deneylerinde sorbent derişimi, ortamdaki Li başlangıç derişimi, ortam pH değeri değiştirilerek, bu değışimlerin kullanılan sorbentin denge Li adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Sentezlenen sorbentin tekrarlı kullanım performansının belirlenmesi için 5 kez üst üste lityum adsorpsiyonu yapılmış ve adsorpsiyon kapasitesindeki değışim incelenmiştir.

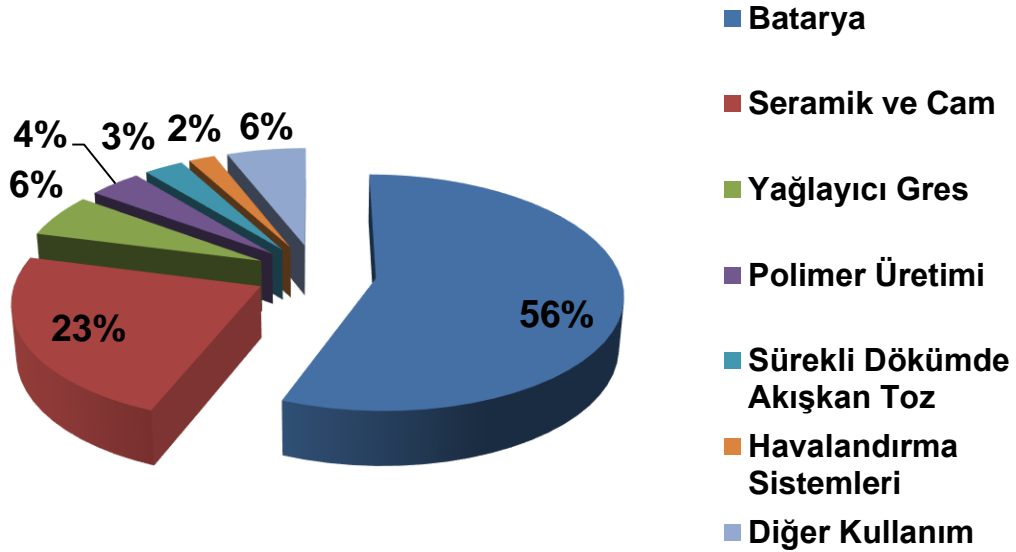
Ayrıca, H₂TiO₃ sorbentleri kullanılarak Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletme Müdürlüğü fabrikalarından alınan atık zayıf çözeltilerden lityum adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda sentezlenen sorbentin ortamda bulunan farklı iyonların (B, Na, K, Mg ve Ca) varlığından etkilenmeden lityuma spesifik bir şekilde adsorpsiyon yaptığı görülmüştür. Elde edilen iyon eleğin, stratejik öneme sahip olan lityumun ülke kaynakları ile geri kazanımı ve saflaştırılması çalışmalarına katkı sağlayabilme potansiyeli görünmektedir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Lityumun Kullanımı ve Lityum Bileşikleri

Lityum bileşikleri pilde, seramikte ve özel camlarda, roket yakıtlarında, nükleer endüstride, ilaç endüstrisinde, yağlayıcı ve gres üretiminde, Vitamin A'nın sentezinde, organik bileşik sentezinde, gümüş lehimde ve su altında kullanılan cihazlarda kullanılmaktadır (Şekil 2.1.). Lityum kaynağı olarak kullanılan başlıca bileşikler: Lityum Karbonat (Li_2CO_3), Lityum Hidroksit (LiOH), Lityum Klorür (LiCl), Lityum Bromür (LiBr) ve Bütil Lityum ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) şeklinde sıralanabilir. Bu bileşikler dışında yer alan Lityum Stereat ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{LiO}_2$) çok amaçlı bir yağlayıcı olarak yüksek sıcaklıklarda kullanılmaktadır. Lityum Karbonat bileşiği ise sağlık alanında kemoterapötik tedavide eklem iltihaplarının tedavisinde kullanılmaktadır [166].

Lityumun Sektörel Kullanımı (2019)



Şekil 2.1. Çeşitli sektörlerde lityumun son kullanım alanlarının dağılımı [173] .

Lityumun sektörel kullanımına bakıldığında, tüketim noktalarından en yüksek tüketim oranı olan pil tüketimi son dönemde oldukça hızlı bir şekilde artmış olup, gelecekte de artma eğilimi devam edeceği öngörülmektedir. Bu öngöründe şarjlı lityum bataryalarının:

çoğunlukla taşınabilir elektronik aletlerde; artan bir ivmeyle elektronik cihazlarda; taşıtlarda; büyük ölçekli enerji depolanmasında istikrarlı bir biçimde büyüme eğiliminde olması rol oynamaktadır [79, 166].

Gelecekte hafif araçların büyük kısmının elektrik motorlu olacağı ve lityumun yüksek şarj-ağırlık oranı nedeniyle eşsiz bir kaynak olduğu düşünülmektedir [15, 59, 66]. Pil çeşitlerine göre birim ağırlık başına enerji değerlerine (Wh/kg) karşı, birim hacim başına enerji (Volumetric Energy, Wh/L) değerleri Çizelge 2.1.'de sunulmuştur. Çizelge 2.1.incelendiğinde lityum kaynaklı malzemelerin enerji yoğunluğu üstünlüğü bariz bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 2.1. Lityum Bazlı Pil Teknolojileri ile Diğer Pillerin Enerji Yoğunluğu Kıyaslaması [79].

Batarya Tipi	Birim Hacim Başına Enerji (Wh/L)	Birim Ağırlık Başına Enerji (Wh/kg)
Pb-Asit	35-50	45-80
LiFePO₄	75-130	140-165
Nikel Metal Hidrat	50-95	120-350
Ni-Cd	60-75	130-160
Alkalin	90-110	240-270
Lityum İyon Polimer	120-205	300-330
Lityum İyon	150-240	260-380
Li-S	400-415	350-385

Yakın bir gelecekte içten yanmalı motorlu taşıtların pazar payını elektrikli araçlar ile paylaşması beklenmektedir. Büyük lityum iyon pillerine (LIB) tüm hibrit ve elektrikli

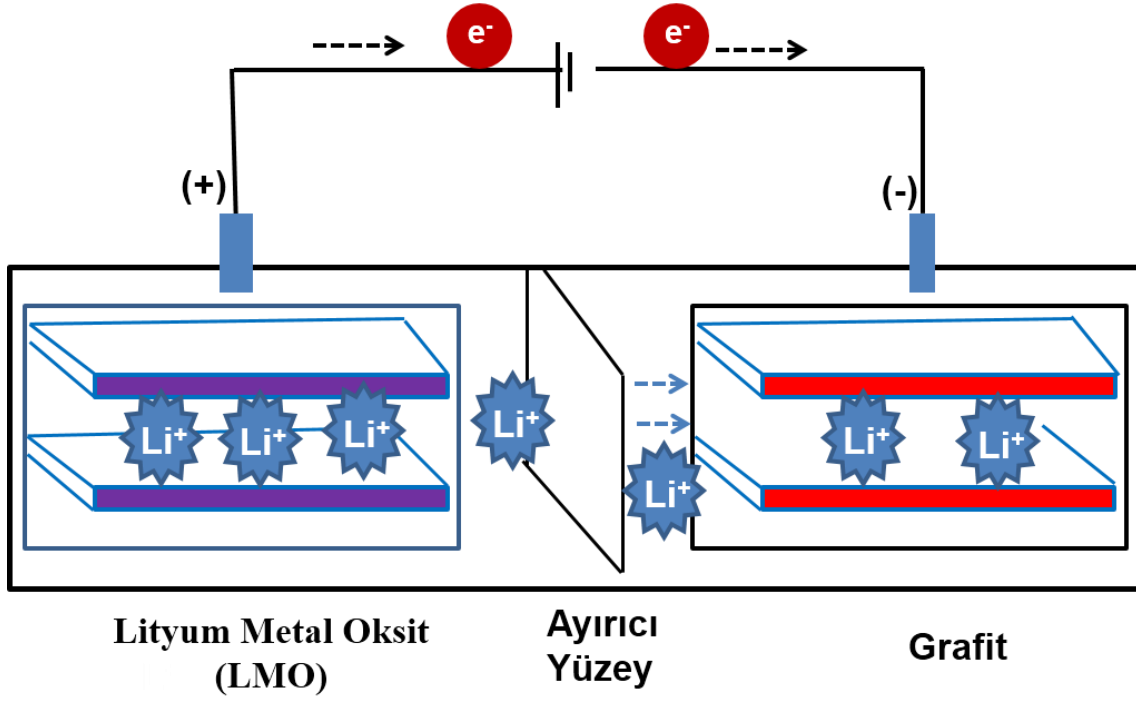
araçlarda ve aynı zamanda güneş ve rüzgâr gücü olan elektrik üretim sistemleri için yük dengelemesinde güç sağlamada ihtiyaç duyulmaktadır [59].

2.1.1. Seramik ve Cam Sektörü

Cam sektörü, başlıca lityum kaynağı olarak spodümen mineralini üretimlerinde kullanmaktadır. Lityum kaynağının kullanımında asıl amaç viskoziteyi düşürerek camın işlenmesini kolay hale getirmek ve erime sıcaklığını düşürmek suretiyle enerji tasarrufu sağlamaktadır. Ayrıca, lityum (termal genleşme katsayısı: 25°C’de 46 µm/m.K), düşük termal genleşme katsayısına sahip, termal darbelere karşı dirençli, mekanik dayanımı yüksek seramiklerin elde edilmesinde kullanılmaktadır [47, 116] . Lityum, küçük iyon yarıçapından dolayı seramik üretiminde akışkan malzemesi olarak [127] ve sırlamayla birlikte aşınmaya karşı direnç yaratmak için kullanılmaktadır [47].

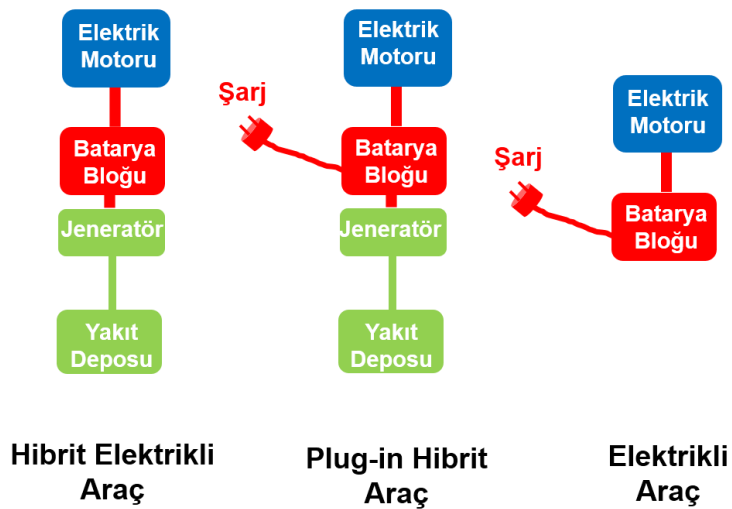
2.1.2. Elektrokimyasal Uygulamalar

Pil teknolojisi 90’lı yıllara kadar Cd ve Ni esaslı olarak üretilmiştir. Bu tarihten sonra lityum bazlı piller kullanılmaya başlanmıştır. Bu tercihteki neden ise yukarıda kısaca bahsedilmiş olan ve Şekil 2.2.’de gösterildiği üzere, daha yüksek enerji/ağırlık oranından (enerji yoğunluğu) kaynaklanan üstün performanstır. Dahası, lityum iyon pillerinin (Şekil 2.2.) hafıza etkisi yoktur (şarj etmek için pilin tam boşaltılmasına gerek yoktur ve tam dolmadan da pil fişten çekilebilir) ve kullanım olmadığı zaman yavaş şarj kaybı söz konusudur. Elektronik cihazlardaki, elektrikli ve hibrit araçlardaki 2025 yılı öngörülerindeki artış lityum metale olan talebin kaçınılmaz bir şekilde arttıracağını göstermektedir [26,79, 80]. Tesla firmasının öncülük ettiği elektrikli otomobil ve yük kamyonları da hesaba katılırsa lityum pazarında yeni kaynak arayışları olacağı açıkça görülmektedir. Ayrıca, bu yükselen talep doğrultusunda daha önceden bulunup ekonomik olmaması dolayısıyla işletilmeyen kaynaklar ileriye dönük olarak ekonomik hale gelebilecektir.



Şekil 2.2. Lityum İyon Pil Kesit Görüntüsü [192]

21.yüzyılda üretilecek olan elektrikli araçların 3 farklı tip hareket sistemi bulunmaktadır (Şekil 2.3.) [192]. Bu araçlardan Hibrit Elektrikli araçlar için ortalama 5 kg LKE/ adet kullanımı öngörülürken, Plug-In Hibrit ve Elektrikli araçlarda araç menziline göre değişmek kaydıyla 40-80 kg LKE/adet lityum kaynağı tüketimi beklenmektedir.



Şekil 2.3. Üretimi Yapılacak Elektrikli Araç Temel Hareket Sistemleri [192].

2.1.3. Yağlama Yağları

Lityum bileşiklerinden olan LiOH, hayvansal kaynaklı yağlar ile tepkimeye sokularak (sabunlaşma) lityum bazlı gres yağları üretilmektedir. Elde edilen bu gresler, yağın kalıcı özelliği ile birlikte gresin su ve ısı direncini artırmaktadır [79].

2.1.4. Havalandırma Sistemleri

Havalandırma sistemlerinde bulunan absorpsiyonlu soğutma sistemi, termal bir mekanizma ile soğutucu olarak kullanılan akışkanın basıncının artırılması prensibiyle çalışmaktadır. Bu sistemlerdeki mekanizma “termik sıkıştırıcı” olarak adlandırılmaktadır. Genel olarak absorpsiyonun prensibi, “karşılıklı çözünürlüğü olan maddelerin yüksek sıcaklıklarda daha az, düşük sıcaklıklarda ise daha fazla çözünür olmasıdır”. Absorpsiyonlu sistemlerde akışkan olarak iki akışkan çiftinden oluşan solüsyonlar kullanılır. Bunlar: LiBr/H₂O ve NH₃/ H₂O, bunlardan LiBr/H₂O akışkan çifti olanında, LiBr absorban, H₂O ise soğutucu olarak işlev görür [21, 117].

2.1.5. Metalurjik Alan

Lityum, çok sayıda metalle alaşımlar oluşturur. Kurşun ve alüminyum alaşımları en sık rastlanılanıdır. Özellikle Pb-Li ötektik alaşımlar nükleer füzyon teknolojisinde sıvı metal besleyici reaktörlerde (liquid metal breeder blanket) kullanılmaktadır [84]. Alüminyum alaşımları, uçakların yapısal bileşenleri olarak 1950'lerden beri kullanılmaktadır [161]. Lityum içeren alüminyum alaşımların havacılık endüstrisinde kullanımı ile yoğunluğu daha az, karşılaştırılabilir geleneksel alüminyum alaşımlarına kıyasla sertliği daha fazla malzeme üretimi gerçekleşmiştir [160].

2.1.6. Organometalik Bileşikler

Organometalik bileşiklerin üretimi esnasında magnezyum ve lityum metalleri kullanılmakta olup, reaktif olarak lityum kaynağı olarak n-butil lityum kullanılmaktadır [4]. Söz konusu bileşikler, lityum metalinin organik halojenlerle (R-X) dispersiyonlarının tepkimesi ile elde edilir. En belirgin organolityum bileşiği, sentetik kauçuğun üretimi için butadien, izopren ve stirenin polimerleştirilmesinde ve diğer polimerlerin veya elastomerlerin üretimi için stereospesifik bir katalizör olarak

kullanılan normal bütül lityumdur [54, 69, 120]. Bunlar, tarımsal ara ürünler ile ilaçların kimyasal olarak sentezinde yaygın bir biçimde olarak kullanılır [183].

2.1.7. Nükleer Reaktörler

Lityum-6 füzyon reaktörlerinde bir yakıt olan trityum üretiminde bir kaynak malzemesi olarak kullanılmaktadır. Nötronların Lityum-6'ya çarpmasıyla (bombardımanı) helyum ve trityum elde edilir [197].

Nükleer reaktörler radyoaktif materyalin parçalanması sonucunda ısının yanı sıra çeşitli alfa ve beta parçacıkları, gama ışınları ve nötron açığa çıkarır. Nötronların korunması için en etkili maddeler bor (özellikle ^{10}B), hidrojen, lityum, polietilen ve su'dur [53]. Dünyadaki enerji ihtiyacı arttıkça, elektrik enerjisi üretim yollarından biri olan nükleer enerjiye olan talep de orantılı olarak artacaktır. Bu durum lityuma olan talebi de kaçınılmaz bir biçimde arttıracaktır.

2.1.8. İlaçlar

Lityumun psikiyatride kullanımı 19.yy'ın ortalarına kadar uzansa da, asıl ilerleme Avustralyalı psikiyatrist John Cade'in 1949'da lityumun psikoaktif özelliklerini keşfetmesi ile tedavide yeni bir dönemin başlangıcı olmuştur [151]. Zihinsel bozuklukların tedavisinde özellikle manik depresif psikozlarda, bipolar kişilik bozukluklarında lityum bileşikleri, dünya çapında psikiyatristlerin sık kullandığı kimyasal bir malzemedir [44, 159]. Bunların dışında düşük dozdaki lityumun insanların ve metazoaların ömürlerini arttırdığı görülmüştür [195].

2.1.9. Hidrojen Depolama

Hidrojenin güvenli ve verimli bir şekilde depolanması, hidrojen bazlı bir enerji ekonomisine geçişte temel teknolojik zorluklardan biri olarak kabul görmektedir [61, 142]. 2. Dünya Savaşı'nda hidrojen, lityum hidrat formunda depolanmıştır. Lityum hidrat, deniz suyu ile kolayca reaksiyona sokulabilir ve ürün olarak hidrojen gazı verir. Ichikawa ve ark. lityum amit ve lityum hidrürü 1:1 oranında kullanarak hidrojenin depolanması amacıyla yeni ve umut verici bir malzeme elde etmiştir. Bu malzemeler ortam sıcaklığına bağlı olarak hidrojen gazını emmekte ya da hidrojen gazı emilimini

azaltmaktadır [78]. Bu alanda "Nature Materials" dergisinde yayınlanan başka bir çalışmada Xiong ve ark. lityum ve sodyum aminoboratlari kullanarak yeni bir materyal üretmişlerdir [187]. Bu yeni nesil malzemeler gelecekte hidrojen gazının depolanmasında umut verici olarak görülmektedir.

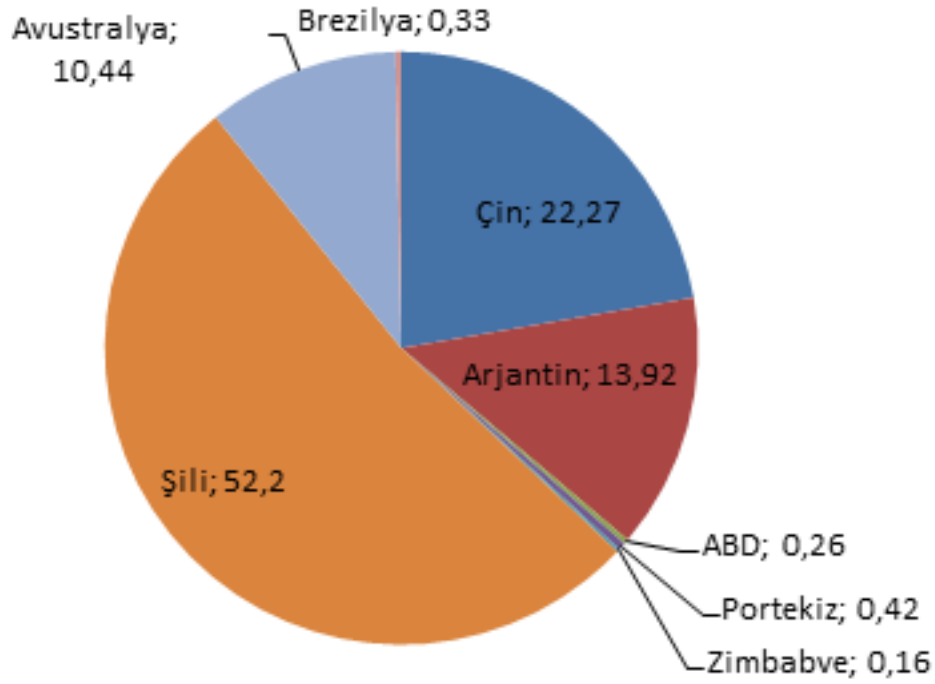
2.2 Lityum Kaynakları

Lityum doğada saf halde yer almaz, bunun yerine Al, Si veya fosfatları ile kompleksleri halinde bulunur [54]. Lityumun yer kabuğundaki içeriği ortalama 20 ppm, deniz suundaki içeriği ise 0.18 ppm civarındadır [34]. Dünya üzerinde bulunan birincil lityum kaynakları Çizelge 2.2.'de ve işlenebilir özellikteki lityum kaynağını barındıran ülkeler Şekil 2.5'de sunulmuştur. Bunun dışında ikincil kaynak olarak, lityum iyon pillerinden, <%1 olacak şekilde, lityum geri kazanımı yapılmaktadır [166].

Çizelge 2.2. Dünyadaki Lityum Kaynakları [166].

Lityum Kaynağı	% Oranı
Karasal Tuzlu Su	59
Sert Kaya (pegmatit,spodümen..)	25
Hektorit	7
Jeotermal Tuzlu Su	3
Petrol Alanı Tuzlu Su	3
Jadarit	3

Lityum üretimi (metal bazda) yapan ülkelerin 2017-2018 yılı üretim miktarları USGS 2019 raporlarına göre Çizelge 2.4.'de sunulduğu gibidir. Bu Çizelgede ABD üretim değerleri gizlilik politikaları nedeniyle açıklanmamıştır. Lityumun arz güvenliği, ABD ve Asya'daki teknoloji şirketleri için en önemli önceliğe sahiptir. Teknoloji şirketleri ve arama şirketleri arasındaki stratejik ittifaklar ve ortak girişimler, pil tedarikçileri ve araç üreticileri için güvenilir, çeşitlendirilmiş bir lityum temini sağlamak için kurulmaya devam etmektedir. Tuzlu sudan işletim operasyonları Arjantin, Bolivya, Şili, Çin ve Amerika'da geliştirme aşamasındadır. Avustralya, Kanada, Çin ve Finlandiya'da spodümen madenciliği faaliyetleri geliştirilmiştir. Sırbistan'da bir jadarit maden işletmesi bulunmaktadır. Meksika'da bir lityum-kil madenciliği işletmesi hala geliştirilme aşamasındadır [173].



Şekil 2.4. İşlenebilir Özellikte Lityum Kaynağını Barındıran Ülkeler [166].

Çizelge 2.3. Lityum Üretimi ve Tahmini Rezerv Miktarı [173].

Ülke Adı	Maden Üretimi (ton)		Görünür Rezerv (ton)
	2017	2018*	
A.B.D.	Gizli	Gizli	35.000
Arjantin	5.700	6.200	2.000.000
Avustralya	40.000	51.000	2.700.000
Brezilya	200	600	54.000
Şili	14.200	16.000	8.000.000
Çin	6.800	8.000	1.000.000
Portekiz	800	800	60.000
Zimbabve	800	1.600	70.000
Nabibya	-	500	-
Dünyadaki Toplam	69.000	85.000	14.000.000

*Amerika Birleşik Devletleri Bilgileri Hariç Tahmini Değerler.

Yapılan madeni keşif çalışmaları sonucunda 2019 yılı itibariyle dünya genelinde 62 milyon ton civarında muhtemel lityum rezervi bulunmaktadır. Bunun 6.8 milyon tonu ABD’de, 55 milyon tonu ise diğer ülkelere aittir [173]. Ayrıca, Bolivya’da 9 milyon tonluk rezerv bulunmaktadır. Rezervleri, Şili sınırında olup, çevresi sarp Bolivya And Dağları ile çevrili olması dolayısıyla ve altyapı eksiklikleri nedeniyle işletmesi yapılamamaktadır [7].

2.2.1. Mineraller/Killer

Yer kabuğunda daha önce de belirtildiği gibi 20 ppm civarında lityum bulunmaktadır. Ancak, ayrıntılı olarak araştırıldığında dünyada lityum içeriğine sahip yaklaşık 150 lityum minerali bulunmaktadır [182]. Bu minerallerden az bir kısmı ticari değere sahiptir, söz konusu minerallerden bazıları içerdikleri ortalama lityum oksit miktarı ve genel formülleri ile Çizelge 2.4.'de sunulmuştur [37, 83, 110].

Çizelge 2.4. Bazı Lityum Mineralleri İçerikleri ve Genel Formülleri [37, 83, 110].

Mineral	Genel Formül	Li ₂ O (%)
Spodümen	LiAlSi ₂ O ₆	6.0-7.5
Petalit	LiAlSi ₂ 5 4O ₁₀ veya Li ₂ OAl ₂ O ₃ 8SiO ₂	3.5-4.5
Lepidolit	K[Li,Al] ₃ [Al,Si] ₄ O ₁₀ [F,OH] ₂	3.3-7.74
Zinvaldit	K[Li,Al,Fe] ₃ [Al,Si] ₄ O ₁₀ F ₂	2-5
Ambligonit	Li,Al[F,OH]PO ₄ veya 2LiFAl ₂ O ₃ P ₂ O ₅	7.5-9.5
Ökriptit	LiAlSiO ₄	4.5-6.5

Magmatik kayalarındaki lityum içeriği aralığı genellikle 6-28 ppm Li⁺ civarındadır. Bu değerlendirmenin bir istisnası olarak, McDermitt Caldera'da bulunan Nevada ve Oregon'daki olağanüstü lityumca zengin magmatik kayalar örnek verilebilir, zira buradaki lityum içeriği % 0.35 değerlerine ulaşabilmektedir. McDermitt kil, esas olarak hektorit formunda lityum içermektedir [25, 54, 102]. Türkiye'de bulunan Bor madeni yataklarında da %0.3 lityum içeren killer bulunmaktadır [25, 48].

Lityum içeren madenlerin çıkarılmasında belli başlı birkaç ülke yer almaktadır. Bunlar: Salamuralardan üretimde: Arjantin, Bolivya, Çin, Şili ve ABD; pegmatit madenciliği faaliyetleri alanında Avustralya, Avusturya, Kanada, Çin, Çekya, Finlandiya, Mali, Nabibya, Portekiz, Sırbistan ve İspanya; lityum-kil madenciliğinde Meksika ve Amerika şeklinde sıralanabilir [173].

2.2.2. Tuzlu Sular

Lityum kaynaklarının yaklaşık olarak %61.8'lik kısmı tuzlu sularda bulunmaktadır. Çizelge 2.5'de lityum içeriği fazla olan bazı tuzlu su kaynakları verilmiştir [62]. Bu kapsamda bakıldığı zaman, göllerden, salamuralardan, deniz suyundan, yağ sahası sularından ve jeotermal sulardan alınan tuzlu sular en büyük lityum kaynaklarıdır. Lityum doğal tuzlu sularda klorür formunda (LiCl) bulunur [182]. Lityum içeren tuzlu sular, esasen Güney Amerika'da (Atacama Gölü, Şili) mineral gübre üretiminin bir yan ürünü olarak üretilir [14]. Ülkemizde de kayda değer lityum içeriği olan tek tuzlu su kaynağı ortalama 325 ppm lityum içeriği ile Tuz Gölü'dür [23].

Çizelge 2.5. Dünyadaki Belli Başlı Lityum İçeren Tuzlu Su Kaynakları [62].

Ülke	Göl Adı	Lityum İçeriği (ppm)
Şili	Salar De Atacama	1500
Şili	Salar De Maricunga	916
Bolivya	Salar De Uyuni	960
Arjantin	Salar De Hombre Muerto	620
ABD	Silver Peak,Nevada	300
Çin	Lake Zabuye	970

2.2.3. Atık Pillerin Geri Dönüşümü

Lityum iyon pillerinin hali hazırda %3'lük kısmı geri dönüşüme tabi tutulmaktadır, ancak geri dönüşümlerin çok az bir miktarı lityumun geri kazanımına yöneliktir. Özellikle Co ve Ni geri kazanımı ön plandadır [165]. UNEP tarafından 2011 yılında yayınlanan raporda lityum metalinin geri dönüşüm oranının <%1 olduğu görülmektedir [60]. 9 Mayıs 2016 tarihinde Deutsche Bank tarafından yayınlanan, birçok Avrupa ve Amerika merkezli verilere paralel sonuçlar içeren, "Pazar Araştırması" incelendiğinde çok açık bir şekilde lityuma olan talebin 2025 yılına kadar neredeyse günümüz talep miktarının 2 katından fazla bir seviyeye kadar artacağı öngörüsü bulunmaktadır [79]. Bu öngörüler ışığında hali hazırdaki kayaçlardan ve salamuralardan gerçekleşen lityum üretiminin 2023'ler civarında bir darboğazla karşılaşacağı Sonoc ve ark. tarafından da

vurgulanmıştır [157]. Buna göre, <1%'ler civarındaki lityum geri dönüşüm oranı değerinin artması halinde talepler karşılanabilecektir.

2.3. Mineral ve Killerden Geleneksel Lityum Ayırma Yöntemleri

Lityumca zengin mineral ve killerden lityumun geri kazanımına yönelik olarak literatürde değişik birçok yöntem denenmiştir. Bu yöntemlerdeki temel mantık lityumu cevher içerisinde kompleks halde bulunduğu Al, PO₄, SiO₂ yapılarından ayırmak suretiyle çözünür formda lityum bileşiklerine çevirmektir. Bu kapsamda, Yan ve ark. 880⁰C sıcaklıkta lepidolit minerali ile NaCl ve CaCl₂ tuzlarını, sırasıyla, 1:0.6:0.4 kütle oranlarında karıştırarak 30 dakika kalsine etmiş ve lityumu % 92.86 verimle basit bir şekilde uygulanan bir yöntemle almışlardır [191].

Li ve ark. lepidolit mineralini 150 µm'nin altında olacak şekilde öğütmüşler ve lepidolit minerali/Na₂SO₄/K₂SO₄/CaO, sırasıyla, 1:0.5:0.1:0.1 kütle oranlarında karıştırmıştır. Karışımı daha sonra 850⁰C sıcaklıkta 30 dakika kalsine ederek % 91.61 verimle lityumu ekstrakte etmişlerdir [190].

Tran ve ark. lepidolit minerali-FeS-CaO karışımını, FeS/Li ve Ca/F, sırasıyla, 5:1 ve 1:1 molar oranlarında hazırlayarak, 750⁰C'de kalsinasyon yapmışlardır. Kalsinasyon sonrasında 50⁰C'de su/kalsine kütle oranı 5:1 olacak şekilde katı-sıvı ekstraksiyonu yapılmış ve %81 Li kazanım verimi elde edilmiştir [74]. Vu ve ark. 5:1 kütle oranında karıştırdıkları zinvaldit minerali-CaCO₃ karışımını 825⁰C sıcaklıkta kalsine edip, sonrasında 95⁰C'de suya katı-sıvı ekstraksiyonu yaparak %84 lityum kazanım verimi yakalamışlardır [175]. Jandová ve ark. kalsinasyon için zinvaldit, CaSO₄ ve Ca(OH)₂ malzemelerini 6:4.2:2 oranında karıştırmışlar ve 925⁰C sıcaklıkta kalsinasyon yapmışlardır. Elde edilen malzemeye 90⁰C'de su ile katı-sıvı ekstraksiyonu işlemi yapılarak Li₂CO₃ sentezi gerçekleştirmişlerdir [82]. Büyükburç tarafından Bigadiç killeri ile değişik sıcaklıklarda CaSO₄ ve CaCO₃ ile kalsinasyonlar yapılmış olup, oda sıcaklığında lityum bileşeklerinin(Li₂SO₄, Li₂CO₃ gibi) çözünürlüğünün yüksek olması [32] nedeniyle lityum ekstraksiyonunda düşük sıcaklık kullanılmıştır [24].

Chen ve ark. lityum ekstraksiyonunda spodümen mineralini kullanarak yüksek basınç altında Na₂CO₃ ve α-spodümeni sulu ortamda tepkimeye sokmuştur. Çalışmada, başlangıçta α formunda bulunan spodümen 1050⁰C sıcaklığa maruz bırakılarak, β formuna dönüştürülmüştür. Böylece, ekstraksiyon işleminde α-spodümenin kristal

yapısından [32] kaynaklı olan engel kaldırılarak otoklavda katı-sıvı ekstraksiyonu işlemi yapmışlardır [29]. Mineral ve killerden üretim prosesi yüksek maliyet ve yüksek ısı işlem gerektirmektedir. Bu nedenle lityum bileşiklerinin büyük çoğunluğu tuzlu sulardan yapılmaktadır. Çin, çoğu ithal edilen Avustralya spodümeninden olmak üzere büyük miktarlarda lityum karbonatı konsantre minerallerden üreten tek ülkedir [155, 172].

2.4. Tuzlu Sulardan Geleneksel Olarak Lityum Ayırma Yöntemleri

Lityum karbonat, tuzlu su içeren salamuralardan diğer ürünlerle birlikte alınmaktadır. Bu proses, madencilik yöntemlerine göre hem daha kolay, hem de daha ucuzdur. Bu sebeple salamuralardan yapılan üretim, dünyadaki lityum bileşiklerinin üretiminde yüksek bir payı oluşturmaktadır. Lityumun killerden/minerallerden katı-sıvı ekstraksiyonuyla ekstrakte edilmesi hem maliyetli, hem de uzun bir işlem gerektirir. Salamuralardan lityum bileşiklerinin üretim maliyeti 3.000-5.000 \$/ton iken, bu değer killerden/minerallerden üretimde 7.000-9.000 \$/ton civarındadır [49]. Salamuralardan üretilen lityumun çok büyük bir miktarı “Lityum Üçgeni” olarak bilinen Bolivya, Arjantin ve Şili sınırları içindeki salamuralardan çıkarılır.

Lityumun dünyada ticari olarak üretildiği belli başlı 5 tuzlu su kaynağı bulunmaktadır. Söz konusu kaynaklar; Güney Amerika'daki; Salar de Atacama (Şili), Salar de Hombre Muerto (Arjantin) ile Kuzey Amerikadaki; Clayton Valey (Nevada), Salton Sea (California), Searles Lake (California) şeklindedir [54].

Salar de Atacama, iki fabrika ile en yüksek lityum üretimine sahiptir; SQM ve Albemarle [104, 139]. Salar de Atacama'dan yapılan üretimde lityum içeren tuzlu su 28 m derinlerdeki kuyulardan pompalanarak, güneş enerjisi ile buharlaştırma yapılmakta ve lityum iyon derişimi bu yolla artırılmaktadır. Ardından da ortama kireç $[Ca(OH)_2]$ eklenerek ortamdaki sülfat iyonunun jips olarak çökmesi sağlanmaktadır. Kademeli olarak Mg, K, ve B diğer safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra Li_2CO_3 çöktürülmesi için soda külü ile tepkime gerçekleştirilmektedir. Yine bu tuzlu sulardan lityum elde edilmesi esnasında ortamdan ayrılan bor tuzları daha sonra sülfürik asit ile reaksiyona tabi tutulup, borik asit (H_3BO_3) elde edilmektedir [54, 158].

FMC (önceden LCA), 1997 yılında Salar de Hombre Muerto (Arjantin)'da Li_2CO_3 ve $LiCl$ üretimine başlamıştır. Humbre Muerto'daki fabrika, SQM'nin fiyat indirimi

nedeniyle 1998 yılında kısmen kapatılmıştır. Buradaki tuzlu su, kuyulardan çekilmektedir. Salar'daki tuzlu su genellikle 20 cm yüzey içerisinde ve yüzeyden en az 15 m derinlikte de içeriği sabittir [54]. Salar Humbre Muerto'nun yakınında bulunan Olaroz Tuzlu Suyu şu anda Arjantin'in en büyük lityum kaynağı geliştiren firması olan Orocobre tarafından işletilmektedir. Bu firma 7 yıllık bir altyapı çalışması sonrasında 2015 yılı sonlarında Li_2CO_3 üretmiştir [140].

Simbol Material firması, California'da bulunan Salton Sea'deki tuzlu suyu hammadde olarak kullanıp, Li_2CO_3 üreten fabrikayı, 2011 yılında kurarak ilk satışını Japonya'ya yapmıştır [181].

Searles Lake California'da bulunan tuzlu sudan yan ürün olarak lityum elde edilmektedir. Buradaki göl suyunun Li^+ derişimi 50-80 ppm aralığındadır. Çok seyreltik olması nedeniyle doğal yollardan buharlaştırma havuzlarında konsantre hale (yaklaşık 140 ppm) getirilir. Searles Gölü'nden gelen ürünlerin büyük çapta geri kazanımı 1916 yılında başlamıştır. Tuzlu su yukarıda bahsedildiği gibi büyük fabrika buharlaştırıcılarına pompalanır ve ardından birbirini takip eden işleme tesislerinde tuzlu su bileşenlerinin çoğu geri kazanılır. 1936 yılında buharlaştırıcılarda burkit ($3\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) ile kristalleşen çok ince dilyum sodyum fosfat (likon olarak da adlandırılan Li_2NaPO_4) kristallerinin, soda külü ve tuz keki ürünlerinde safsızlık oluşumunu ortadan kaldırmak için tesisler kuruldu. Yaklaşık %20 Li_2O içeren bu likonlar, önce Foote Minerals şirketine satıldı, fakat sonrasında 1951'de lityum karbonat ve fosforik asit üretmek üzere bir fabrika kuruldu. Kerr-McGee şirketi, American Potash & Chemical Corporation'ı 1967'de satın aldı ve ismini de Kerr-McGee olarak değiştirdi [144]. Burkit işlemek için tesis 1978'de kapatıldığında, lityum üretimi de durduruldu [54].

Clayton Vadisi'nde (Silver Peak, Nevada) lityum üretimi 1966 yılında Foote Chemicals tarafından 2 milyon \$'lık fabrika yatırımı ile başlatılmıştır. 1998 yılında Chemetall firmasına geçmiş olan fabrikanın, yılda 6350 ton Li_2CO_3 üretim kapasitesi bulunmaktadır. Vadinin başlangıçta 400 ppm lityum derişimi varken, bu derişim değeri 2001 yılında 160 ppm'e düşmüştür. Clayton vadisindeki gölden Li_2CO_3 elde edilmesi amacıyla, 10 aylık bir süreyi kapsayan bir buharlaştırmayla lityum derişimi artırılmaktadır. Buharlaştırma sonrasında CaCO_3 ve $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ çökerek çözeltilerden uzaklaşır. Ortama eklenen sönmüş kireçle birlikte Mg iyonları hidroksitleri şeklinde çöker ve böylece Mg derişimi 2-3 ppm'ler seviyesine düşer. Ortam, eklenmiş olan

kirecin etkisiyle baziktir, atmosferden absorplanan CO₂ ile ortamdaki kalsiyumları NaCl ve KCl ile birlikte çöktürür. Kalan tuzlu suda geriye kalan safsızlık oluşturan glaserit (K₃Na (SO₄)₂), KCl, CaSO₄.2H₂O ve CaCO₃ bileşikleri çöktürüldükten sonra, çözelti 5.000 ppm lityum ihtiva eder. Son durumdaki derişik çözeltiye, içerisindeki Mg iyonlarının tamamı ile sülfat ve boratların bir kısmını uzaklaştırmak için tekrar sönmüş kireç eklenir ve süzülür. Süzme sonrası çözeltiye az bir miktar Na₂CO₃ eklenerek, kalan Ca iyonları karbonatları şeklinde çöktürülür. En son aşamada tekrar Na₂CO₃ eklenip sıcaklık 93°C yapılarak Li₂CO₃ çöktürülür [54].

Çin Zabuye Salt Lake'de Li₂CO₃ üretimine 2002 yılından itibaren başlamış olup, bu kapsamda araştırmaları da devam etmektedir. Bu bölgedeki hava çok kurudur. Göl tuzlu suyu lityum, bor, potasyum ve sodyum karbonat kimyasallarını ihtiva eden alkali minerallerce zengin içeriğe sahiptir. Göl tuzlu suyunda, son dönemde adını alan zabuyelit (Li₂CO₃) minerali bulunmaktadır. Yıllık ortalama sıcaklık yaklaşık 2.2°C ve yılda yaklaşık 248 gün güneş ışığı vardır [77]. Bu doğal etkiyle Li₂CO₃ üretimi de daha ekonomik ve kolay şekilde olmaktadır.

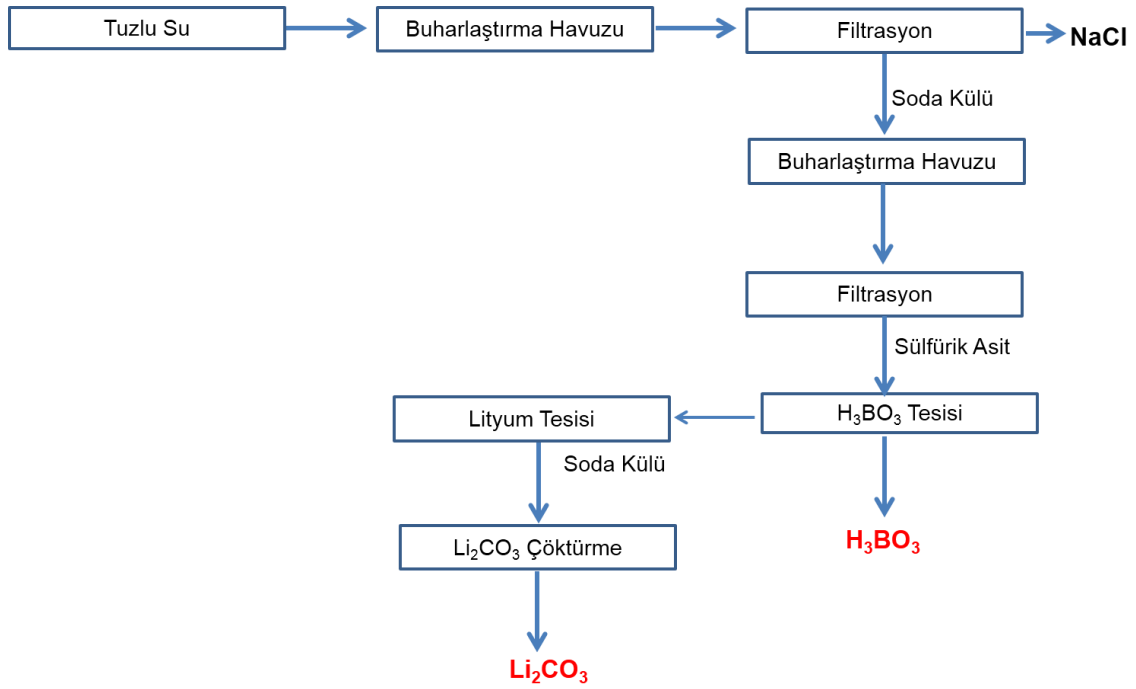
Kore merkezli POSCO firması Şubat 2017 tarihinde PosLX (POSCO Lithium Extraction) fabrikasını kurmuştur. Firmanın 7 yıllık çalışması sonrasında, lityumun çözelti ortamından geleneksel yöntemlerle geri kazanım oranı %30-40'lardan %80'e çıkarılmıştır, bu da üretimi daha ekonomik yapmaktadır. Üretim süresini de geleneksel üretim yöntemlerindeki 12-18 ay yerine 8 saatlik zaman diliminde yapmaktadırlar. Üretimlerinde lityumun saflığını %99.9 ya da daha fazla olacak şekilde arttırılabilmektedir. Söz konusu proseste aynı zamanda LiOH ve potasyum gibi değerli ürünlerin, paralel olarak üretilebilmesi avantajı da bulunmaktadır [133].

Genel olarak, en elverişli tuzlu suda bile lityumun içinde bulunduğu ortamdaki safsızlıklara nazaran oldukça düşük derişimlerde olması dolayısıyla yoğunlaşması için buharlaştırmaya ihtiyaç vardır. Güneşle buharlaştırılması, dünyanın tüm mevcut tuzlu sularından lityum bileşiklerinin geri kazanımında gerekli olan ilk adımdır. Sonrasında izlenen yol, safsızlıkların çöktürmeyle giderilmesi (kimyasal ekleme, pH ayarlaması) ve son olarak da lityum karbonatın yüksek sıcaklıktaki çözünürlüğünün düşük olması dolayısıyla [32] yüksek sıcaklıkta kristallendirerek çöktürülmesi ve kurutulmasıdır. Günümüzde tüm geleneksel işlemler buharlaşma ve çöktürme tekniklerini kullanmaktadır. İyon değiştirme, adsorpsiyon veya membran ayırma gibi diğer teknikler hali hazırdaki büyük üretimlerin dışında literatür çalışmalarında yer almaktadır. Şekil

2.5.'de tuzlu sulardan Li_2CO_3 elde edilmesine yönelik genel bir akım şeması sunulmuştur.

2.5. Tuzlu Sudan Lityum Ayırma Yöntemleri Üzerine Literatür Taraması

Lityum günümüzde geleneksel olarak tuzlu sulardan buharlaştırma ve çöktürme işlemleri ile üretilmektedir. Geleneksel üretim tekniklerinde lityum içeren tuzlu sulardaki safsızlığa neden olan iyonların oldukça yüksek derişimlerde olması, geri kazanım oranının %30-40'larda kalmasına neden olmaktadır. Söz konusu neden ve son yıllardaki lityuma olan talebin önümüzdeki yıllarda artacağı öngörülerini, araştırmacıları geleneksel prosesler konusunda çalışma yapmaya ve yöntemler geliştirmeye sevk etmiştir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu, membranlı sistem ve adsorpsiyon yöntemleri bu kapsamda ele alınacak en yoğun çalışma alanlarıdır.



Şekil 2.5. Tuzlu Sulardan Lityum Karbonat Üretim Prosesi [23].

2.5.1 Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonuyla Lityum Geri Kazanımı Çalışmaları

Lityumun tuzlu sulardan ekstrakte edilmesi ile ilgili hem geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyonu hem de iyonik sıvı sıvı-sıvı ekstraksiyonu ilgili çalışmalar birçok araştırmacı tarafından ele alınmıştır. Bu kapsamda her ikisinden de bahsedilecektir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminde, suyun içerisinde bulunan lityumun, bir çözücü yardımıyla su fazından çözücü faza geçirilmesi söz konusudur. Ancak bu geçişte lityumun geleneksel olarak tuzlu sulardan ayrılması esnasında sulu ortamda birlikte bulunan ve safsızlık sorunlarına neden olan Na, K ve Mg gibi iyonlara karşı çözünebilirlik potansiyeli, ekstraksiyon işleminin performansını belirlemektedir.

Literatür incelendiği zaman, birçok farklı organik çözücünün lityumun ekstraksiyonunda kullanıldığı görülmektedir. Bu alandaki çalışmalara bakıldığında, 1886 yılında Gooch tarafından lityumun Na ve K iyonlarından ayrılması için amil alkolü kullandığı görülmektedir, ancak dikkate değer bir netice alınamamıştır [57]. Alkollerin çözücülük kapasitesinin genellikle alkil zincirlerinin karbon sayısındaki azalma ile artması düşüncesiyle Hermann 1966 yılında bir patent çalışması yapmıştır. Buna göre, kuru haldeki lityum, sodyum ve potasyum klorürlerin veya sülfatların karışımını, 3-8 karbon atomu ihtiva eden susuz alkollerde çözmüş, neredeyse hiç Na ve sülfat çözünmediğini, çok az potasyum çözüldüğünü tespit etmiştir. LiCl bileşiğinin 100 g n-bütanol içerisinde çözünürlüğü 10.57 g olarak bulunmuştur [72].

LiCl kimyasalının çeşitli alkollerdeki ve tetrahidrofurandaki (THF) çözünürlük değerleri Garrett tarafından literatürdeki farklı çalışmalardan derlenerek, Çizelge 2.6'da toplanmıştır [54].

Çizelge 2.6. Çeşitli Çözücülerde LiCl'ün çözünürlük değerleri [54].

Çözücü	LiCl Çözünürlüğü (g LiCl/100 g çözücü)
Alil Alkol (Alyl Alcohol)	4.36
Tetrahidrofuran (tetrahydrofuran, THF)	4.6
Amil Alkol (Amyl Alcohol)	9.02
N-bütanol (n-butanol)	10.57
2-etil hegzanol (2-ethylhexanol)	9.02
Propanol (propanol)	16.22
İzo-bütanol (isobutanol)	7.3
Pentanol (pentanol)	8.1

1978 yılındaki bir yayında, Gabra ve Torma'nın n-bütanol çözücüsü kullanarak lityum klorür, sodyum klorür, potasyum klorür ve kalsiyum klorür içeren sentetik çözeltilerdeki lityumun ayrılmasıyla ilgili olarak çalışmaları bulunmaktadır. Bu çalışmada %100'lük n-bütanol'ün söz konusu ayırma için uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Dağılım katsayılarından, ayırma faktörlerinden ve sonuçların McCabe-Thiele gösteriminden türetilen, LiCl'ün ayrılması ve geri kazanılması için bir lityum geri kazanım süreci önerilmiştir. Bu yöntem ile %99.6 saflıkta LiCl elde edilebilmektedir. Gabra ve Torma çalışmalarında dağılım katsayısı ve ayırma faktörlerini de içeren Çizelge 2.7.'deki değerleri sunmuşlardır. Burada D (dağılım katsayısı) ve S (ayırma faktörü) değerleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır. Bu Çizelgeden S değerinin büyük olduğu çözücülerin ayırmasının daha iyi olduğu anlaşılmaktadır [50].

$$D = \frac{\text{Metalin Organik Fazdaki Derişimi}}{\text{Metalin Sulu Ortamdaki Derişimi}} \quad (2.1)$$

$$S_{Na}^{Li} = \frac{\text{Organik Fazdaki LiCl/ Sulu Ortamdaki LiCl}}{\text{Organiz Fazdaki NaCl/Sulu Ortamdaki NaCl}} = \frac{D_{LiCl}}{D_{NaCl}} \quad (2.2)$$

Bukowsky ve ark. deniz suyundan lityumun geri kazanımı için izoamil alkol ve n-butil alkol gibi alkoller kullanarak sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemini ve lityum alüminat kompleksinin çöktürülmesi çalışmasını yapmışlardır. Çalışmada pH 5.4'de 2-etil-1,3-

hegzandiol ile izoamil alkol karışımının %90 LiCl geri kazanımı için uygun olduğu ve eş zamanlı metal ekstraksiyonunu da baskıladığı anlaşılmaktadır [20].

Wei ve ark. tuzlu sulardan lityumu ekstrakte etmek için birlikte ekstrakte edici maddeler olarak FeCl₃, ZnCl₂ ve CrCl₃ olmak üzere üç tuz solüsyonu seçmiştir. Söz konusu kimyasalları, TBP (tribütil ftalat)'nin kerosende, TBP'nin metil izobutil ketonda (MIBK) ve TBP'nin 2-oktanolde kimyasalları ile lityum ekstraksiyonunda kullanmışlardır. FeCl₃ yardımcı ajanı ile olan çalışmalar daha iyi sonuçlar göstermiştir. FeCl₃ kimyasalı kullanılan çalışmada, ekstraksiyon verimliliği bakımından kullanılan ekstraksiyon ajanlarından elde edilen verimlilik sıralaması: TBP/MIBK >TBP/kerosen> TBP/2-oktanol şeklindedir [206].

Harvianto ve ark. deniz suyundan lityumu geri kazanabilmek için çözücü olarak keroseni, TTA-TOPO(thenoyltrifluoroacetone–trioctylphosphine oxide) ile birlikte kullanmışlardır. %93 ekstraksiyon verimi elde edilmiş ancak safsızlıkların bu verimliliği etkilediği görülmüştür. Bunun için, mesela Mg⁺² iyonunu hidroksitleri şeklinde çöktürüp uzaklaştırmak için NH₄OH kullanmışlardır [70].

İyonik sıvı ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu çalışmalarında iyonik sıvı yalnızca sıvı-sıvı ekstraksiyonu ajanı olarak değil aynı zamanda yardımcı ekstraksiyon ajanıdır [166]. Gao ve ark. üç iyonik sıvı [1-bütil-3-metilimidazol hekzaflorofosfat, 1-bütil-3-metilimidazol bis[(triflorometil) sülfonil]imid ve 1-etil-3-metilimidazol bis[(triflorometil) sülfonil]imid] kullanarak, sırasıyla, triizobütil fosfat (TIBP) ve kerosen sistemi ile birlikte Salt Lake'den alınan tuzlu suyun lityumunu %85.61'lik ekstraksiyon verimi ile sulu ortamdan almışlardır [51].

Gao ve ark. iyonik sıvılar ile yapmış oldukları bir diğer çalışmada, tri-isobütil ftalat ve kerosen varlığında değişen alkil zincirlere sahip (C₄-C₉) imidazol bazlı ortamlarda lityum ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Tek kademeli bir muamelede sırasıyla %74.14 ve %86.37 ekstraksiyon verimi elde edilmiştir [52].

Shi ve ark. lityum iyonlarını Mg⁺² ihtiva eden tuzlu sudan, nötr fosfor bileşiği tri-n-bütil fosfat (TBP) ekstraktantı ile 1-butil-3-metilimidazolium bis (triflorometilsülfonil) imid ([C₄mim] [NTf₂]) iyonik sıvısıyla %92.37 verimlilikle almışlardır [150].

2.5.2 Membran Sistemi ile İlgili Çalışmalar

Membranlı sistemle lityumun tuzlu sudan geri kazanımı ile ilgili çalışmalar oldukça özgün çalışmalardır. Somrani ve ark. tuzlu göl suyundan lityum kazanımı için NF90 ve XLE membranlarını kullanarak bir dizi deney yapmışlardır. Deney sonuçlarına göre NF90 membranın Li^+ ekstraksiyonunda daha etkili olduğu görülmüştür. NF90 membranların birinci ayırmada Mg^{+2} 'un %100'ünü, Li^+ 'un %15'ini almış olması sonucunda Mg^{+2} ve Li^+ iyonlarının birbirinden ayrılmasında %85 oranına ulaşılmıştır [156].

Jiang ve ark. bipolar membranla elektro-elektrodializ ile lityum içeren tuzlu sudan LiOH üretmişlerdir. Laboratuvar ölçekli yapılan çalışmada, bipolar membran-katyon değiştirici membran-bipolar membran-katyon değiştirici membran şeklinde bir düzenek kurulmuştur. Tuzlu suya, geleneksel elektrodializ yöntemi (Conventional electro dialysis CED) ve Na_2CO_3 ile ön deriştirme ve çöktürme işlemi uygulayarak, nihai durumda %98'lik Li_2CO_3 elde edilmiştir. İşlem maliyetinin, 30 mA/cm^2 'lik akım yoğunluğunda ve $0.18 \text{ M Li}_2\text{CO}_3$ besleme derişiminde $2.59 \text{ \$/kg}$ olduğu tahmin edilmiştir [85].

Çizelge 2.7. Lityum, Sodyum, Potasyum ve Kalsiyum İyonları için Çeşitli Çözücülerin Dağılım Katsayıları ve Ayırma Faktörleri [50].

Kimyasal Adı	D_{Li}	D_{Na}	D_K	D_{Ca}	S_{Na}^{Li}	S_K^{Li}	S_{Ca}^{Li}
n-bütanol	0.058	0.023	0.020	0.017	2.5	2.9	3.40
2-bütanol	0.044	0.022	0.021	0.020	2.0	2.09	2.14
izopropanol	0.018	0.009	0.009	0.005	2.0	2.00	3.60
pentanol	0.011	0.008	0.005	0.006	1.38	2.20	1.80
izopentanol	0.01	0.006	0.007	0.005	1.66	1.43	2.04
2-etilhegzanol	0.004	0.007	0.004	0.006	0.57	1.00	0.67
2-etilisoheksanol	0.005	0.006	0.005	0.006	0.83	1.00	0.83
oktanol	0.005	0.007	0.006	0.006	0.71	0.83	0.83
2,4-dimetil-3-pentanol	0.006	0.007	0.008	0.014	0.86	0.75	0.42
o-klorofenol	0.018	0.0056	0.020	0.013	3.21	0.90	1.38
p-klorofenol	0.0119	0.0049	0.01	0.012	2.43	1.19	0.99
o-kresol	0.045	0.019	0.03	0.006	2.36	1.50	7.50
m-kresol	0.007	0.014	0.013	0.0008	0.5	0.53	8.75
p-kresol	0.011	0.01	0.006	0.0012	1.0	1.83	9.17
kresol	0.008	0.019	0.0049	0.009	0.42	1.63	0.88
Fenol/benzen Molar Çözeltisi	0.011	0.003	0.005	0.011	3.67	2.2	1.00
p-sec-bütıl fenol/benzen	0.005	0.017	0.0013	0.009	0.29	3.85	0.56
p-1,1,3,3-tetrametil-(bütıl)fenol/benzen	0.002	0.003	0.007	0.003	0.67	0.29	0.67
p-tert-bütılfenol/benzen	0.012	0.0089	0.008	0.012	1.35	1.5	1.00

Liu ve ark. tuzlu su gölünden alınan sudan lityum kazanımını membran elektrolizi ile gerçekleştirmişlerdir. Analitte bulunan lityum derişimi, anot ve katot arasındaki uzaklık, elektrolit sıcaklığı, aktif olan substratın yüzey yoğunluğu ve elektroliz sürecinin zamanı gibi çeşitli proses parametreleri optimize edilmiştir. Elektrodun, pH 8'in altındaki anot çözeltisi koşullarında Li^+ değişim kapasitesi 38.9 mg/g olarak tespit edilmiştir [107].

Tuzlu sudan nanofiltre membranlar kullanılarak tuzsuzlaştırma çalışmaları üzerine Sun ve ark. çalışmışlardır. Lityumdan, magnezyumun atılması oranı (rejection rate), basınç, giren su akış sıcaklığı, pH ve Mg/Li oranı gibi çeşitli çalışma parametreleri tahmin edilmiştir. Ayrıca, lityumun Salt Lake tuzlu suyundan nanofiltre ve ters osmoz kullanarak kazanımı araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar, Mg^{+2} ve Li^{+} iyonlarının birbirinden ayrılmasının yüksek oranda pH, uygulama basıncı ve Mg/Li oranına bağlı olduğunu göstermiştir [163].

2.5.3 Adsorpsiyon Çalışmaları

Adsorpsiyon yöntemi, lityum üretiminin geleneksel yöntemlerle yapılmakta olduğu günümüz koşullarına kolaylıkla adapte edilebilir ve üretim verimini arttırabilir bir yöntemdir. Bu yöntemde lityum iyonları sulu ortamdan fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon yoluyla seçici bir malzeme ile ayrılır. Özellikle safsızlıkların çöktürülmesi esnasında kristaller arasında kalan çözeltideki lityum, üretim verimlerinin düşmesine neden olmaktadır. Adsorbent konusunda çalışma başlıkları incelendiğinde, alüminyum, manganez oksit ve son dönemlerde sıklıkla üzerinde çalışılan titanyum oksit bazı malzemeler göze çarpmaktadır.

1960 yılında Goodenough tarafından patenti alınan bir çalışmada, bayerit (α -Al (OH)₃ bazen de β -Al (OH)₃) veya suda çözünebilen herhangi bir alüminyum tuzu kullanılarak lityum içeren çözeltiden lityum alüminyum jel tipi kompleks çöktürülmüştür. Böylece, lityumun geri kazanımı sağlanmıştır. Farklı pH aralıklarında (6.6-8.5), farklı sıcaklıklarda (70-100⁰C) ve farklı safsızlık içeriklerinde (Al ekleme öncesi Mg'un çöktürülmesi veya çöktürülmemesi) denemeler yapılmış %90'ın üzerinde lityum geri kazanımı sağlanmıştır. Mg^{+2} 'un çöktürmesi olmadan 81⁰C sıcaklıkta pH 6.8'de optimum lityum geri kazanımı elde edilmiştir [58].

Neipert ve Bon 1967 yılında yayınladıkları patent çalışmasında, Goodenough'ın 1960 yılında yapmış olduğu çalışmayı geliştirerek, elde edilen çökeleklerin (lityum alüminyum kompleksi) boyutlarını arttırarak 10 mikron altındaki çökelek miktarını arttırmaya çalışmıştır. Ortalama 21 mikron boyutunda çökelek oluşturularak pH 5.25 ve 74⁰C sıcaklıkta yaklaşık %96 lityum geri kazanımı sağlanmıştır [122].

Pelly'nin [132] 1978 yılında Dead Sea tuzlu suyu ile yapmış olduğu çalışmada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile pH değeri 6.8-7.0 aralığına ayarlanarak AlCl_3 ile lityum içeriği 30 ppm'ler civarından 680 ppm değerine kadar derişik hale getirilmiştir [54].

Bauman ve ark. Dowex MWA-1 tip anyonik reçineyle, mikro kristal yapıdaki $\text{LiX}.\text{Al}(\text{OH})_3$ malzemesini birleştirerek lityuma spesifik bir sorbent hazırlamış olup, çalışmanın patentini de almışlardır [99].

Yeni Zellanda'da bulunan 137Wairakei Jeotermal enerji santralinin suyu ile yapılmış olan 1986 yılındaki bir çalışmada, lityumun geri kazanımı için Rothbaum ve Middendorf, 30°C sıcaklıkta pH 10'da alüminyum hidroksitle %95'lik bir lityum geri kazanım verimi elde etmişlerdir. Lityum, oluşan alüminyum kompleksten 60°C'de yıkanarak geri kazanılabilmektedir. Kalan alüminyum ise, sodyum hidroksit içerisinde çözüldürülerek sisteme tekrar beslenebilmektedir [137].

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve KOH kullanılarak İtalya (Cesano) ve Fransa (Alsace)'da bulunan iki jeotermal su kaynağından alınan sular için lityum geri kazanım çalışması yapılmıştır. Söz konusu kaynak sularının silis içerikleri fazla olmadığı için alüminyum silikat çökmesi sıkıntısı yaşanmamıştır. Çalışmalar kapsamında üç değişkenin etkisi araştırılmıştır, bu parametreler sıcaklık (20, 50 ve 80°C), pH ve farklı alüminyum içeriği şeklindedir. Sıcaktan bağımsız olarak amorf alüminyum hidroksitin lityumu adsorplayarak çöktüğünü bulmuşlardır. Çalışma sonrasında lityumun geri kazanımını sadece katyonların etkilemediği anyonlarında etkilediği sonucuna varmışlardır [131].

Kaneko ve Takahashi'nin deniz suyu ile yaptıkları çalışmada eş molaritede MgCl_2 ve AlCl_3 bileşiklerini NaOH ortamında hidroksitleri şeklinde çöktürmüşler ve lityum adsorpsiyonu gerçekleştirmişlerdir. Yaptıkları çalışmada 0.05 M HCl yıkaması sonucunda, deniz suyunun lityum derişimi 7 kat arttırılmıştır [87].

Bauman ve ark. farklı tarihlerde yapmış oldukları çalışmaların patentlerini 1995, 1997 ve 2001 yıllarında almışlardır. Söz konusu çalışmalarda, tuzlu sulardan lityumun geri kazanımı için $\text{Al}(\text{OH})_3$ kullanılmış ve $\text{LiX}.\text{Al}(\text{OH})_3$ pellet yapısı elde edilmiştir. Burada X olarak ifade edilen şey bir asit yapı parçası olan, özellikle de Cl^- gibi halojenürlerdir [10]. Yapmış oldukları pellet yapıları FMC firmasına ait olan Salar de Hombre Muerto'da bulunan tuzlu sularda lityum derişiminin arttırılmasında, adsorpsiyon kolonlarında kullanılmıştır. Kolonlarda adsorbe olan lityumun alınması için ortamdan seyreltik lityum çözeltisi geçirilmiştir [54].

Ryabtsev ve ark., Bauman ve ark.'nın yapmış oldukları çalışmalar ışığında çalışarak stokiometrik oranda LiCl ve Al(OH)₃ ile 0.5 mol suyun katı faz tepkimesi sonucunda toplam kapasitesi 7 mg Li⁺/g toz partikül olan LiCl.2Al(OH)₃.mH₂O malzemesini sentezlemişlerdir. Elde edilen yapı katmanlı bir yapıya sahiptir. Bu katmanlı yapı aynı iyon elekler gibi lityumu spesifik olarak geçirmektedir. Polivinilklorür (PVC) ile granülasyon sonucunda kapasitesi 5-6 mg Li⁺/g'a gerilemiştir [138].

Hamzaoui ve ark. lityumun sulu ortamdan yeni hazırlanmış alüminyum hidroksit jeliyle geri kazanımı üzerinde çalışmışlardır. Bu kapsamda, 25°C sıcaklıktaki ortamda Al/Li molar oranı, pH ve karıştırma süresi gibi parametreler değiştirilerek, tepki yüzeyi metodolojisiyle (RSM) çalışmalar sunmuşlardır. Söz konusu parametrelerin optimum değerleri, sırasıyla, 4.8:7.2:3 şeklinde olduğu belirtilmiştir. Çalışmada lityum yakalama yüzdesi yaklaşık %95 olarak tespit edilmiştir. Li⁺ iyonu, alüminyum hidroksit tarafından tutulduktan sonra, tuzlu su içinde bulunan ve başlangıçtaki lityumun büyük bir bölümünü içeren ortamda katı/sıvı ayrımı yapılmıştır. Öncelikle hidroklorik asit kullanılarak lityum ve alüminyum klorürler elde edilmiştir. Sonraki süreç için ise sıvı-sıvı ekstraksiyon işlemi için n-hegzanol, 2-etilhegzanol veya metil-izobütiletan önerisi yapılmıştır [67].

Bukowsky ve ark. karbokasyon ve iyon değiştirme yöntemiyle daha yüksek miktarda CaCl₂ ve MgCl₂ ihtiva eden tuzlu sulardan saf LiCl'ün geri kazanılması üzerinde çalışmışlardır. Çalışmalarında lityumun geri kazanımı için 3 farklı iyon değişim reçinesi (MC50 reçinesi, (Chemie AG Bitterfeld-Wolfen), TP207 reçinesi (Bayer AG), Y80-N Chemie AG (Chemie AG Bitterfeld-Wolfen) üzerinde çalışılmıştır. Yapılan çalışma sonucunda LiCl çözeltilerinin oda sıcaklığında reçine Y80-N ile; 50 °C'de reçine TP207 ile; saflaştırılması gerçekleştirilmiştir [19].

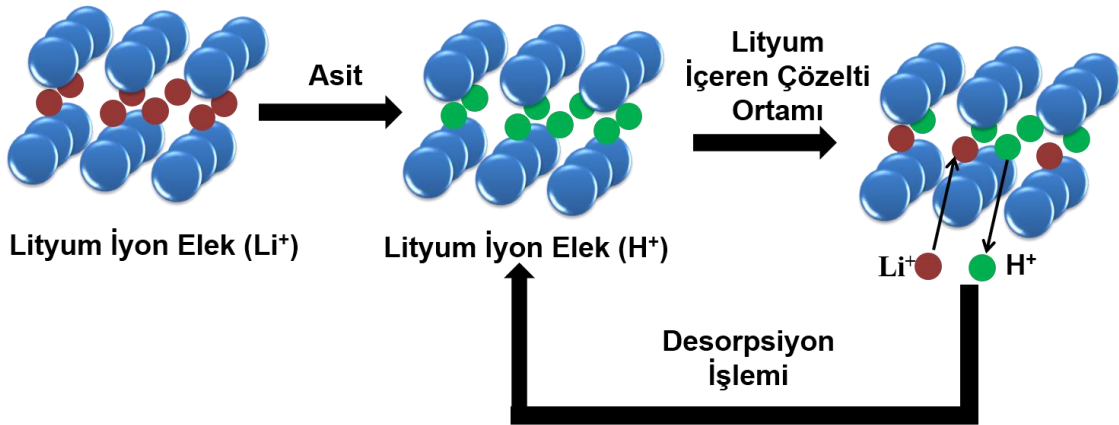
Abe ve ark. sentetik inorganik iyon değiştirici olarak titanyum (IV) antimon katyon değiştiricisi (TiSbA) ile çalışmışlardır. Çalışmalarında kullanılan iyon değiştiricinin, hem hidrotermal sudan lityum geri kazanımında, hem de deniz suyundan lityumun geri kazanımında kullanılabileceği görülmüştür. Potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi diğer iyonların varlığının TiSbA üzerindeki lityum iyonlarının adsorpsiyonu üzerindeki etkileri kesikli sistemde takip edilmiştir. Lityum adsorpsiyonun, K⁺, Mg²⁺ ve Ca²⁺ iyonları derişimlerinin artmasıyla önemli ölçüde azaldığı görülmüştür. Silika varlığının, lityumun hidrotermal sudan adsorpsiyonu üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Deniz suyundan ve hidrotermal sudan lityum iyonlarının zenginleştirilmesi

TiSbA katyon değiştirici kolonlarında da çalışılmıştır. Adsorbe edilmiş lityumun kolondan sıyrılarak alınması (rejenerasyonu) için nitrik asit çözeltisi kullanılmış ve böylece kolon tekrar tekrar kullanılabilmiştir [2].

Abe ve ark. tarafından, lityumun sulu ortamdan alınmasına yönelik olarak hem titanyum antimonat (TiSbA), hem de kalay antimonat (SnSbA) olmak üzere iki tip katyonik reçine iyon değişimi için sentezlenerek incelenmiştir [3].

Nishihama ve ark. birbirini takip eden iki iyon değişimi metodu kullanarak, deniz suyundan lityum geri kazanımına yönelik çalışma yapmışlardır. Granüle λ -MnO₂ adsorbenti ile pH 9'da %33 verimle zenginleştirilen deniz suyu, β -diketon/TOPO emdirilmiş reçine kolonundan pH 12'de geçirilerek lityum geri kazanımı laboratuvar ölçeğinde sağlanmıştır. Elde edilen lityum, karbonat kaynağı olarak (NH₄)₂CO₃ kullanılarak %56 verimle, %99.9 saflıkta Li₂CO₃ şeklinde sentezlenmiştir [123].

Yaygın olarak, mangan oksit esaslı adsorbent deniz suyundan lityumun geri kazanımı için kullanılır. Bu kapsamda alışan Japon bilim insanlarından Ooi ve ark. deniz suyundan mangan oksit (HMnO) iyon elek (mikro gözenekli) 7.8 mg Li⁺/g partikül lityum adsorpsiyon kapasitesine ulaşmışken, Miyai ve ark. MgMn₂O₄ iyon elekleri ile 8.5 mg Li⁺/g partikül adsorpsiyon değerine ulaşmışlardır [113, 126].



Şekil 2.6. Lityum İyon Eleklerinin Şematik Gösterimi [189].

Miyai ve ark. mangan bazlı sorbentlerin kırılmalara karşı direnç göstermesi amacıyla polivinil klorür (PVC) bağlayıcı ile sentez geerleştirerek %20'nin üstünde PVC

içeriğe sahip mangan adsorbent sentezlemiştir. Sentezlenen malzemenin %1'den az ufalandığı belirtilmiştir. Hem kesikli sistemde, hem de sürekli sistemdeki kolonlarda yapılan adsorpsiyon denemelerinde 4.5 mg Li⁺/g kapasiteye ulaşmışlardır [114].

Ma ve ark. farklı Sb/Mn molar oranlara sahip Li-Sb-Mn kompozit oksitler elde etmişler ve elde edilen inorganik adsorbentlerden Sb/Mn molar oranı 0.05 olan adsorbentin 32.23 mg Li⁺/g lityum adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu belirtmişlerdir [109].

Erdoğan, doktora çalışmasında, lityum mangan oksitleri(LiMnO) katı-katı ve hidrotermal reaksiyon yöntemleriyle farklı sıcaklık ve farklı Li/Mn mol oranlarında sentezlemiştir. En fazla adsorpsiyon kapasitesi değerine ulaşan adsorbentin performansını değişik pH, lityum ve rakip iyon (Na, K, Mg) derişimlerinde optimize etmiştir. Hazırlanan LiMnO sorbentlerin lityum adsorpsiyon kapasite değeri seyreltik LiCl çözeltileri için pH 10.2 değerinde ve Na, K, Mg gibi rakip iyonların varlığında, lityuma karşı yüksek seçicilikle 22.8 mg Li⁺/g partikül adsorpsiyon miktarı bulmuştur. LiMnO malzemesi, poli(stiren-maleik anhidrit-glisidil metakrilat) (PSMA) içerisine emdirilmek suretiyle, mikron boyutundaki tanecikler, milimetre boyutunda boncuk şeklindeki taneciklere çevrilmiştir. Bu şekilde adsorpsiyon amaçlı kolonlara konularak denemeler yapılmıştır [48].

Mangan iyon eleklerinin dışında lityumun çözelti ortamından adsorbentler vasıtasıyla geri kazanımına yönelik olarak titanyum esaslı iyon elekler de son dönemlerde önemli bir araştırma konusu haline gelmiştir. Bu kapsamda en fazla öne çıkanlar tabakalı (layered) yapıya sahip Li₂TiO₃ [169] ve spinel yapıdaki Li₄Ti₅O₁₂ [169] iyon elekleridir [202]. Titanyum bazlı malzemelerin sentezi farklı başlangıç kimyasalları ve yöntemlerinin yanı sıra, farklı amaçlar doğrultusunda değişerek gelişme göstermiştir. Bu kapsamda birçok çalışma yer almaktadır [31, 40, 45, 101, 115, 125, 134, 149, 152, 164, 168, 178, 185, 188, 204].

Adsorbent olması dışında spinel yapıdaki lityum titanatlar özellikle lityum iyon pillerinde en fazla ümit vadeden anot malzemesi olarak görülmektedir [193].

Onodera ve ark. ilk kez 1988 yılında lityum iyonunu yüksek seçicilikle adsorbe edilebilirliğe sahip yeni bir inorganik öncül Li₂TiO₃ bileşimini, eş molar Li₂CO₃ ve TiO₂ (anataz) karışımından, 450-950°C sıcaklık aralıklarındaki ısı işlemle, sentezlemiştir [125].

Shi ve ark. susuz alkollü ortamda TiO_2 ile Li_2CO_3 karışımını $100^\circ C$, 2 saat kurutmuşlar, sonrasında karışımı $550-1050^\circ C$ arasındaki farklı sıcaklıklarda tepkimeye sokarak $1-2 \mu m$ eş-boyutlu Li_2TiO_3 adsorbentleri elde etmişlerdir. Optimum kalsinasyon sıcaklığı olarak $850^\circ C$, 24 h olarak belirlenmiştir, bu koşullarda suni olarak hazırlanmış $694 \text{ ppm } Li^+$ içeren $LiOH$ çözeltisinde çok uzun süre bekletildiğinde (yaklaşık 192 saat) adsorpsiyon kapasitesi 39.8 mg/g olarak belirlenmiştir [149].

Lityumun çözelti ortamından geri kazanımına yönelik olarak Chitrakar ve ark. anataz formundaki TiO_2 ile Li_2CO_3 karışımını $700^\circ C$ sıcaklıkta 4 saatlik süreyle ısıtılma tabii tutarak, toz halinde $100-200 \text{ nm}$ boyutunda Li_2TiO_3 partikülleri elde etmişlerdir. Elde ettikleri adsorbent pH 6.5'lik Salar de Uyuni tuzlu suyundaki adsorpsiyon kapasitesinin 8 saat sonunda $32.7 \text{ mg } Li^+/g$ değerine ulaştığı görülmektedir [31].

Tang ve ark. düşük tenörlü titanyum cürufundan, $100-300 \text{ nm}$ boyutunda Li_2TiO_3 sentezlemişlerdir. Bu amaçla, %88.35'lik TiO_2 malzemesi ile $LiOH.H_2O$ karıştırılarak $750^\circ C$ sıcaklıkta katı faz reaksiyonu ile Li_2TiO_3 sentezlenmiştir. Asit muamelesi sonrasında elde edilen adsorbent 2 g/l 'lik $LiOH$ çözeltisindeki adsorpsiyon kapasitesi 27.8 mg/g değerlerine ulaşmıştır. Ancak tekrarlı kullanım sonrasında adsorpsiyon performansında düşmeler tespit edilmiş ve değerler $23-24 \text{ mg/g}$ değerlerinde sabitlendiği görülmüştür [168].

Moazeni ve ark. iki basamaklı hidrotermal yöntemle $LiOH$ ve anataz formda TiO_2 kimyasallarından 70 nm çapında, $1-2 \mu m$ uzunluğunda spinel yapıya sahip $Li_4Ti_5O_{12}$ nanotüpleri öncül olarak elde etmişlerdir. Elde edilen öncülün asit ile muamele edilmesi sonucunda 120 mg/l lityum bulunan çözeltiden lityum adsorpsiyonu yapılmış ve kapasite 120 saatlik süreç için $39.43 \text{ mg } Li^+/g$ olarak belirlenmiştir [115].

He ve ark. ortogonal test tekniği ile $60^\circ C$ sıcaklıkta yapmış oldukları adsorpsiyon denemelerinde Li/Ti molar oranının 2.2 değerinde tutarak, $650^\circ C$ 'deki kalsinasyon sıcaklığında 4 g/l lityum içeren bir ortamda $58.7 \text{ mg } Li^+/g$ adsorpsiyon değerine ulaşmışlardır [71].

2.6. Titanyum Dioksit

Titanyum dioksit (TiO_2) toksik olmayan bir yarı metal olup, pigment ya da dolgu malzemesi olarak boya, plastik, ilaç veya yiyecek endüstrileri gibi birçok sektörde kullanılmaktadır [35, 200].

Titanyum metali, çeşitli magmatik kayalarda ve tortularda diğer elementlerle bileşik olarak bulunmakta, serbest olarak bulunmamaktadır. Esas olarak rutil, ilmenit, lökoksen, anataz, brukit, perovskit ve sfen gibi mineralde ve ayrıca bir kısım demir cevherinde bulunur. TiO₂ ilk kez, William Gregor tarafından, siyah formda bir kum olarak 1791 yılında Cornwall (İngiltere) sahilinde keşfedilmiştir. Birkaç yıl sonra Alman kimyacı Heinrich Klaporth tarafından titanyum olarak da adlandırılan rutil cevheri yeniden keşfedilmiştir [27, 136].

Günümüzde, TiO₂ metamorfik kayalardan elde edilen ilmenitten (FeTiO₃) sülfat ya da klorür prosesiyle üretilmektedir (Çizelge 2.8.). Sülfat prosesinde ilmenit, sülfürik asit kullanılarak demir ve titanyum sülfatlara dönüştürülür. Sonrasında hidroliz ve yüksek sıcaklıkta (900⁰C) kalsinasyonla beraber sulu titanyum oksit çöktürülerek elde edilir. Direkt olarak hidroliz yöntemi ile kalsinasyonda anataz formu sentezlenmektedir. Rutil formu sentezlemek için, hidroliz aşaması sırasında, titanyum sülfatın veya titanyum tetraklorürün alkali hidrolizi ile oluşturulan tohum kristalleri eklenir [27, 136].

Çizelge 2.8. Titanyum Oksit Sentez Yöntemleri ve Basamakları [27, 136].

Proses Adı	Reaksiyon Basamakları
Sülfat Prosesi	$\text{FeTiO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \Rightarrow \text{TiOSO}_4 + \text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{TiOSO}_4 \Rightarrow \text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} \Rightarrow \text{TiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \text{ (Isıyla)}$
Klorür Prosesi	$\text{TiO}_2 \text{ (saf olmayan)} + 2\text{Cl}_2 + \text{C} \Rightarrow \text{TiCl}_4 + \text{CO}_2$ $\text{TiCl}_4 + \text{O}_2 \Rightarrow \text{TiO}_2 \text{ (saf)} + \text{Cl}_2$

Anataz, rutil ve brukit titanyumun bulunmuş olduğu kristal yapı türleridir [30]. Bu türlere ait kristalografik veriler Çizelge 2.9.'da sunulmuştur. Anataz ve rutil yapısındaki her bir Ti⁺⁴ iyonu altı tane oktahedron yapıdaki O⁻² iyonuyla çevrili olan TiO₆ oktahedral zincir yapıları şeklinde yapılanmıştır. Bu iki kristal yapı, her bir oktahedron yapının bükülmesi (yönelme, distorsiyon) ve oluşan oktahedral zincirlerinin konumlanmasına göre değişiklik göstermektedir. Rutil formunda oktahedron hafif ortorombik yönelim gösterirken, anataz yapısında oktahedron oldukça bükülmeye uğramış olup ortorombik yapıdan daha az bir simetridedir [38]. Standart basınçta (1 bar)

ve normal sıcaklıklarda, rutil termodinamik olarak anatazdan daha kararlı bir yapıdadır [103, 197, 199].

Çizelge 2.9. TiO₂ fazlarına ait kristalografik veriler [22, 63].

Faz	Kristal Sistem	Kafes Sabitleri (nm)			Yoğunluk (g/cm ³)
		a	b	c	
Rutil	Tetragonal	0.4594	-	0.2958	4.21
Anataz	Tetragonal	0.3785	-	0.9514	4.06
Brukit	Rombik	0.9148	0.5447	0.5145	4.13

Rutil formunun yüksek sıcaklık aralıklarında kararlı bir yapı sergilediği bilinmektedir, ancak titanyumun anataz ve brukit formları nano boyutta genelde ince taneli yapıda doğal veya sentetik olarak bulunurlar. Isıtma ile birbirini takip eden dönüşümler görülmektedir: Anataz-brukit-rutil; brukit-anataz-rutil gibi [199].

2.6.1. Titanyum Dioksit Sentezi

TiO₂ kristal, toz ve ince film olmak üzere farklı formda üretilebilmektedir. Her bir üretim formunda birkaç nanometreden birkaç milimetreye kadar değişen boyut aralıklarında sentezlenebilmektedir. Burada önemli olan şey hangi sentez koşullarında nasıl bir TiO₂ sentezlendiğidir. Genel olarak, üretim yöntemini gaz fazı ve çözelti metodu olarak iki kısımda incelemek mümkündür.

TiO₂ film formunda hazırlamak için genelde gaz fazı metodu tercih edilmektedir. Gaz fazı metodunda temel metod olarak kimyasal buhar biriktirme (CVD) [162, 201] ve fiziksel buhar biriktirme yöntemleri kullanılmaktadır [55]. Son dönemlerde bu yöntemlerden başka karmaşık yöntemler de görülmektedir: iyon katkılama (ion implantation) [205], püskürtme (sputtering) [171], moleküler ışın epitaksi (Molecular Beam Epitaxy, MBE) [180], dinamik iyon karıştırma (dynamic ion beam mixing) [76]. Geliştirilen yeni yöntemler ile yüksek saflıkta ve kontrol edilebilir koşullarda film oluşumu ve gelişimi sağlansa da enerji tüketiminin fazla olması bir dezavantaj olarak görülebilmektedir.

Toz formunda ürün eldesinde genellikle çözelti ortamında sentez metodu kullanılmaktadır. Bu kapsamda bakıldığında bu yöntemle üretimde stokiyometri

kontrolü, karmaşık yapıların oluşturulabilmesi, homojen malzemelerin sentezi gibi birçok avantajın yanı sıra uzun süreli işlemler olması ve pahalı başlatıcıların kullanılması gibi dezavantajlar da mevcuttur. Bu yöntemde amaca ve üretilmek istenen malzemeye göre: çöktürme ve birlikte çöktürme [11, 100], yakma ve elektrokimyasal sentez [93, 141], mikroemülsiyon [6], solvotermal ve hidrotermal metod [73, 186], sol-jel metodu [96] gibi yöntemler uygulanmıştır. Söz konusu teknikler arasından en fazla bilineni ise sol-jel metodudur. Bu teknikle farklı formlarda titanyum oksit sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu tez kapsamında da bu yöntemle elde edilecek titanyum partiküller ile lityuma spesifik iyon elekleri sentezlenecek ve bu malzemenin karakterizasyonu yapılacaktır.

2.6.1.1 Sol-Jel Metodu

Sol-jel metodunda sentezlenen katı malzeme kristallenme ya da çökmeden farklı bir jelleşmeden meydana gelmektedir. Geleneksel üretim metotlarından daha düşük sıcaklıklarda ılımlı koşullardaki bir ortamda çalışma olanağı sağlayan bir sentez yöntemidir. Metodun isminde yer alan “sol” ifadesi katı anlamına gelen “solid” kelimesinden gelirken, “jel” ifadesiyse jel anlamında olup, kolloidal katı parçacıkların aglomerasyonuyla oluşan bir katı ağısı yapıdır (solid network). Sol-jel teknolojisi ve bu teknoloji ile üretilebilecek malzemeler farklılık göstermektedir [119]. Farklı yöntemler kullanılarak isteğe bağlı olarak yoğun film; katı matrizen (Hero-Jel) yoğun seramik ve aero-jel; eş boyutlu (uniform) partiküller sentezlenebilmektedir. Söz konusu bu malzemelerin sentezinde sol-jel yönteminin kullanılmasının nedenlerini şu şekilde sıralayabiliriz [17, 143, 198, 207]:

1. Oldukça gözenekli ve kristal yapıda malzemelerin sentezlenebilmesi
2. Nihai olarak sentezlenen partikülün boyutu, gözeneklerinin boyutu ve gözenekliliğinin hidroliz ve kondenzasyon aşamalarının hızlarının kontrolü ile ayarlanabilmesi
3. Kurutma ve kalsinasyon koşullarının değiştirilmesiyle mekanik özellikler, gözeneklilik ve gözenek boyutu gibi özelliklerin kontrol edilebilmesi

TiO₂ sentezinde sol-jel metodu kullanıldığında başlatıcı olarak alkoksit veya alkoksit olmayan başlatıcı malzeme kullanılabilir [153]. Alkoksit (organik) başlatıcının

kullanıldığı durumlarda titanyum kaynağı olarak titanyum etoksit, titanyum izopropoksit ve titanyum n-bütoksit gibi metal alkoksitler kullanılmaktadır. Alkoksit olmayan başlatıcı olarak da inorganik titanyum bileşiklerinden $TiCl_4$ ve $Ti(SO_4)_2$ gibi kimyasal başlatıcı malzemeler kullanılabilir [75, 118]. Sol-jel prosesi iki şekilde yapılabilir. Bunlardan ilki, yüksek sıcaklıkta hazırlama (kalsinasyon uygulaması kullanılarak), diğeri ise düşük sıcaklıkta hazırlama (kristalizasyon kalsinasyon olmadan gerçekleşiyor) [63].

Genel itibarıyla sol-jel yöntemi kullanılarak sentezlenen titanyum oksitlerin amorf formda elde edildiği görülmektedir [64, 88, 179]. Birçok çalışmada, 300-400°C civarındaki kalsinasyon uygulamasından amorf yapının anataz formuna dönüştüğü görülmektedir [184]. 300-400°C kalsinasyon sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda daha iyi bir kristal yapısı sağlansa da mezo-gözenek yapıda çökmelerin gerçekleşebileceği bilinmektedir [63, 105]. Random ve ark. tarafından metilen mavisinin fotokatalitik olarak bozunması ile ilgili çalışmada sol-jel metodu ile düşük sıcaklıktaki (<100°C) sentezde kalsinasyon aşaması ortadan kalksa da düşük kristallenme ile karşılaşmıştır [135].

Sol-jel kalıplama modeli sentezlenmek istenen titanyum partiküllerin yapılarını (morfolojisini) belirlemede kullanılabilir alternatif bir yöntemdir. Genel olarak bakıldığında şablonlar iki kısımda incelenebilir: yumuşak (soft) ve sert (hard) olmak üzere. Yumuşak şablonlar esnek yapıda olup, genellikle organik ya da biyolojik moleküllerdir [13, 63]. Bunlar mikroemülsiyon, misel ya da protein olarak kullanılırlar. Sert şablonlara inorganik malzemeler ve polimerik küreler örnek olarak verilebilir. Polimerik şablon kullanarak gözenek boyutu, dış yapısı ve boyutu gibi, eş boyutlu gözenekli titanyum kürelerin sentezinde çok büyük öneme sahip yapısal özellikler kontrol edilebilir [28].

Sentez esnasında kullanılan polimerik şablon sentezlenen kompozit yapılardan kalsinasyonla ya da ekstraksiyonla uzaklaştırılır [42, 121]. Caruso ve ark. yaptıkları iki çalışmada gözenekli poli(S-co-DVB) mikroküreler şablon olarak kullanmışlardır. Titanyum kaynağı olarak $TiCl_4$ kullanılmıştır [41, 146]. Başka bir çalışmada Meyer ve ark. şablon olarak fonksiyonel olmayan ve hidroksil/amin fonksiyonelleştirilmiş poli (S-co-DVB) mikroküreleri kullanırken titanyum kaynağı olarak da titanyum izopropoksit (TIP) kullanmışlardır [111]. Bu partiküllerden büyüklük olarak daha büyük olmak üzere

aynısını kullanarak Wang ve ark. $Ti(SO_4)_2$ titanyum makroküreleri sentezlemişlerdir [176].

2.6.1.2. Polimerik Şablonun Sentezi

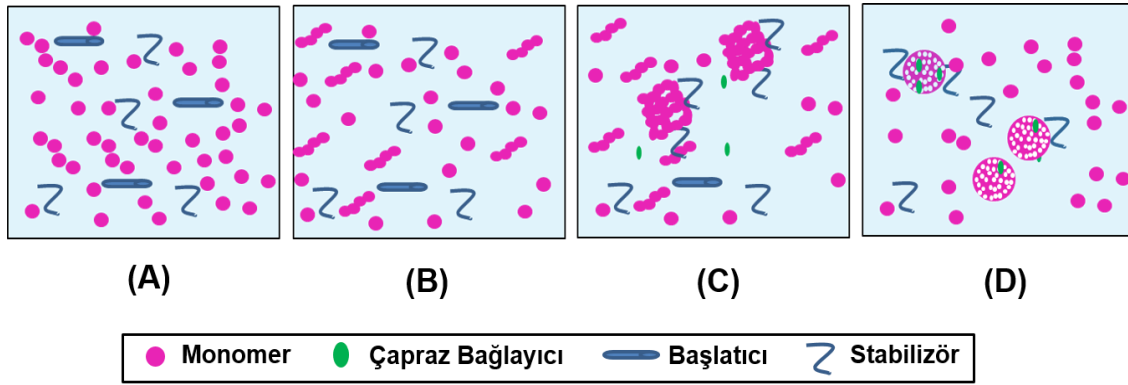
Polimerik partiküller nano ölçekten mikrometre seviyesine kadar geniş bir yelpazede sentezlenebilmektedir. İstenilen boyutta ve özellikle sentez yapabilmek için farklı sentez yöntemlerini literatürde görmek mümkündür. Uygulanan yöntemlerden bazıları: emülsiyon polimerizasyonu, mikroemülsiyon polimerizasyonu, dispersiyon polimerizasyonu ve süspansiyon polimerizasyonu şeklindedir [63, 91, 130].

2.6.1.3. Dispersiyon Polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonu serbest radikal polimerizasyon metodudur. Bu metotta mikron boyutunda ve dar boyut aralığında partiküller sentezlenebilmektedir [9]. Dispersiyon polimerizasyonu 1-10 mikron boyut aralığında eş boyutlu partikül sentezlenmesinde ideal bir yöntemdir [170]. Dispersiyon polimerizasyonu ilk kez Osmond ve ark. tarafından geliştirilmiştir [9]. Polimerik partiküllerin sulu olmayan dispersiyonlarının üretiminde, akrilik ve vinil monomerler hidrokarbonlar içinde polimerik stabilizatörlerle birlikte polimerize edilmektedir [63]. Almog ve ark. [5] monodispers polimerik mikrokürelere elde etmede stabilizör olarak polar polivinil alkol ve elektrostatik yardımcı stabilizör (co-stabilizer) olarak kuvaterner amonyum tuzu kullanmışlardır. Almog ve ark.'nın çalışmaları sonrasında, dispersiyon polimerizasyonu yöntemiyle yapılan çalışmalar başka çalışmalara zemin oluşturarak çalışmaların genişlemesi söz konusu olmuştur [16, 92, 128].

Dispersiyon polimerizasyonu, tepkimenin gerçekleştiği çözücü ortamda çözünebilir bir stabilizörün varlığında monomerin polimerleşmesinden oluşmaktadır. Burada asıl önemli olan husus seçilen çözücü ortamın hem monomeri hem de stabilizörü çözebilmesidir. Ancak, sentezlenen polimer için ise çözücü ortam olmamasına dikkat edilmelidir. Sonuç itibarıyla başlangıçta homojen olan reaksiyon ortamı polimerik malzeme oluştuğunda heterojen bir hal almaktadır [91, 97, 128, 130]. Sentezlenecek olan polimerik malzemenin boyutu ve moleküler ağırlığı birçok parametreye bağlıdır, bunlar: partikül büyüme süreci, polimerizasyon kinetiği, sıcaklık, derişim [108, 124, 147].

Literatürde dispersiyon polimerizasyon mekanizması ile ilgili olarak genel bir inceleme yapıldığında dört aşamalı bir süreç karşımıza çıkmaktadır [56, 148, 170]. Şekil 2.7.'de şematik olarak gösterildiği gibi, başlangıçta monomer, başlatıcı, gözenek yapıcı ve polimerik stabilizatör çözücü içinde çözülür (A); ortamda hala çözünür olan oligomerler oluşur (B); % 1 monomer dönüşümde nükleasyon aşaması gerçekleşir. Polimerin uzunluğu arttıkça, polimer zincirleri çöker ve polimerik stabilizatör tarafından stabilize edilen çekirdekleri oluşturur. Bu aşamada, istenirse bir çapraz bağlayıcı da eklenebilir (C); parçacıklar, ortamdan monomerleri ve oligomerleri yakalayıp büyürler (D). Bu süreç ortamdaki tüm oligomerler ve nükleiler tükenene kadar devam eder.



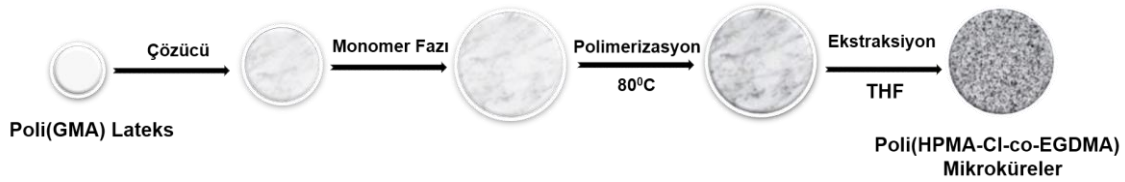
Şekil 2.7. Dispersiyon Polimerizasyonunun Evrelerinin Şematik Gösterimi [56].

Literatürde yer alan farklı çalışmalar incelendiğinde, dispersiyon polimerizasyonu süresince çekirdeklerin (nuclei) oluştuğu ve parçacıkların sayısının ilk aşamalarda belirlendiği görülmektedir. Partikül oluşum aşaması tamamlandıktan sonra, polimerizasyon devam ettiği müddetçe, yalnızca partikül büyüklüğü artmaktadır [8, 63, 91, 130, 148].

Dispersiyon polimerizasyonunda, çekirdeklenme (nükleasyon) kinetiği partiküllerin başlangıç sayısını belirlerken, kararlı bir polimer yapısı için vazgeçilmez olan stabilizörlerle partikülün boyutunu ve boyut dağılımını belirlemektedir [63, 129].

2.6.1.4. Gözenekli Mikrokürelerin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezi

Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyon protokolü ile fonksiyonel polimerik partiküller sentezlenebilmektedir. Bunu yaparken, fonksiyonel grupların oldukça hidrofobik polimerik parçacıkların yapısına dahil edilmesi için, çoğunlukla, hidrofilik akrilat veya metakrilat bazlı monomerler tercih edilmektedir [56]. Buna göre, ilk basamakta poli(glisidil metakrilat) (poli(GMA)) lateks partikülleri bir çözücü varlığında şişirilmektedir. İkinci aşamada, şişirilmiş olan lateks partikülleri monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcının bulunduğu organik faz içerisinde tekrar şişirmeye tabi tutulur. Son aşamada ise, monomer faz içerisinde şişmiş olduğu lateks içerisinde polimerleşmektedir (Şekil 2.8.) [64].



Şekil 2.8. Poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikrokürelerinin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Yöntemi ile Sentezlenmesi [64].

2.7. Adsorpsiyon

Adsorpsiyonu bir iyonun veya bir molekülün, içerisinde bulunduğu fazdan farklı bir fazın yüzeyinde veya malzemenin boşlukları içerisinde yoğunlaşması, kısaca, birikmesi olarak tanımlayabiliriz. Birikime uğrayan malzemeye adsorbat, adsorplayan katı malzemeye ise adsorbant denmektedir. Sıvıların, bir katının yüzeyinde bulunan mikro çatlaklar ve gözenekler üzerine yoğunlaşmasına “kılcal adsorplama” denir. Sıvı ortamda bulunan herhangi bir maddenin bir yüzeye adsorplanması, adsorbe olacak maddenin çözeltideki derişimine bağlıdır. Derişimin yanı sıra, sıcaklık, pH, adsorbant madde miktarı ve yüzey alanı gibi etkenler de adsorplamayı etkilemektedir. Doğal ve yapay/sentetik adsorbent olmak üzere iki çeşit adsorbent bulunmaktadır [89].

2.7.1 Adsorpsiyon Türleri

Adsorpsiyon türünün saptanmasında etkin olan faktörler; elektriksel çekim, Van der Waals etkileşimi ve kimyasal yapı olarak sıralanabilir. Adsorbent ve adsorbat arasında bulunan etkileşime bakarak, adsorpsiyon türünün tespiti yapılabilir. Genel olarak literatürde yer alan adsorpsiyon türleri aşağıda kısaca başlıklar halinde açıklanmıştır [89].

2.7.1.1. Değişim Adsorpsiyonu

Bu adsorpsiyon, iyonların değişimi temeline dayanan adsorpsiyon türüdür. Bir maddenin iyonlarının, diğer bir maddenin yüzeyinde bulunan yüklü bölgelere doğru elektrostatik çekimle birikmesidir. Değişim adsorpsiyonu, adsorbat ile adsorbent yüzeyi arasında yer alan elektriksel çekim kuvvetinden ötürü gerçekleşmesinden dolayı elektrik yükü fazla olan iyonlarla küçük boyuttaki iyonlar yüzeye daha iyi şekilde adsorplanırlar [65, 89, 154].

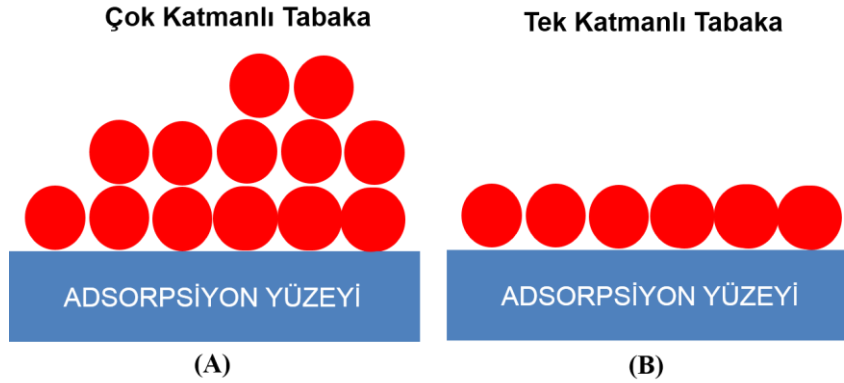
2.7.1.2. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyon, adsorbent ile adsorplanan madde arasındaki Van der Waals etkileşiminden kaynaklanmaktadır. Van der Waals etkileşimi, birbiriyle kimyasal bir tepkimeye girmeyen atomlar arasında etkin olan çekici bir kuvvet çeşididir. Bu bağlanma türünde herhangi bir “elektron alışverişi veya elektron paylaşımının” olmadığı görülmektedir. Adsorplanan molekül ya da iyon, katı yüzeyin spesifik bir bölgesine bağlanmamıştır ve yüzey üzerinde hareketlidir. Etkin olan kuvvetler uzun mesafede etkili olmalarına rağmen zayıf kuvvetlerdir. Bu sebeple, fiziksel adsorpsiyonda, adsorbent yüzeyine bağlanan molekül veya iyon yapısı değişmediği gibi adsorpsiyon da tersinir özelliktedir [65, 154].

2.7.1.3. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda, adsorbentle adsorbat arasında, genellikle kovalent bağ şeklinde olmak üzere kimyasal bağlanma söz konusudur. Kimyasal adsorpsiyon genellikle yüksek sıcaklıklarda gerçekleşir ve adsorbent yüzeyinde moleküllerin bağlanabileceği yer kalmayınca adsorpsiyon durur. Bu adsorpsiyon türü genel itibari ile

tersinir bir adsorpsiyon değildir [65, 154]. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu şematik olarak Şekil 2.9.'da görmek mümkündür.



Şekil 2.9. Adsorpsiyonun Şematik Gösterimi: (A) Fiziksel; (B) Kimyasal [194].

2.7.2. Adsorpsiyonu Etkileyen Parametreler

Sorbentlerin, adsorpsiyon özelliklerini etkileyen belli başlı dört başlık üzerinde durulacaktır. Bu başlıklar şu şekilde sıralanabilir:

pH: Ortam pH değeri adsorpsiyonu etkileyen en önemli etkenlerden biridir. Hidronyum (H_3O^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının adsorpsiyonları güçlü olduğu için, diğer iyonların adsorpsiyonunda çözelti pH'ını etkileyen bu iyonların varlığı önemlidir. Buna ek olarak, asidik/bazik bileşiklerin iyonize olma seviyeleri adsorpsiyon üzerinde etkilidir [12].

Sıcaklık: Adsorpsiyon süreci genelde ısı veren (ekzotermik) bir tepkime çeşididir. Bu sebeple sıcaklığın azaltılmasıyla adsorpsiyon artmaktadır. Adsorpsiyonla ortaya çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonun gerçekleştiği durumda yoğunlaşma ya da kristalizasyon ısıları seviyesinde, kimyasal adsorpsiyonun olduğu durumdaysa kimyasal tepkime ısıları seviyesinde olduğu görülmektedir [89].

Çözünen maddenin türü ve özellikleri: Çözücü ortamında çözünen malzemenin çözünürlüğü, adsorpsiyon dengesini kontrol eden bir etmendir. Genelde, çözünen maddenin adsorpsiyon hızıyla sıvı ortamdaki çözünürlüğü arasında ters orantı bulunmaktadır. Bu durum literatürde “Lundelius” kuralı olarak bilinmektedir. Malzemenin çözünürlüğü arttıkça çözücü ile çözünen arasındaki bağ kuvvetlenirken, adsorpsiyon derecesi buna bağlı olarak azalır. Çoğu durumdaysa, bir organik bileşiğin karbon zincir uzunluğunun artmasıyla sudaki çözünürlüğü azalmaktadır. Bunun, karbon sayısının artışıyla birlikte malzemenin hidrokarbona daha fazla benzemesinden dolayı

gerçekleştiği düşünülmektedir. Bu ise, çözünen türü ile adsorpsiyon arasındaki ilintiyi gösteren ikinci temel durumdur ve literatürde Traube Kuralı olarak bilinmektedir. Hidrokarbon yapıların fazla olması ile çözünen malzemenin hidrofobik özelliği de artmakta olup, bu hidrofobik maddeler tercihli olarak adsorplanırlar. Ayrıca, iyonlaşmanın artmasıyla birlikte, adsorpsiyonda azalma söz konusudur. Bu bağlamda özetleyecek olunursa yüklü türlerin adsorpsiyonu en az, nötr olanlarınsa en fazladır [86, 89].

Yüzey alanı: Adsorpsiyon mekanizması malzeme yüzeyinde gerçekleşmekte olup, adsorpsiyon miktarı ile spesifik yüzey alanı doğru orantılıdır. Adsorbentın partikül büyüklüğünün küçük, yüzey alanının ise geniş ve gözenekli formda olması adsorpsiyon sürecini olumlu yönde etkiler.

2.7.3. Adsorbentlerin Genel Özellikleri

Adsorbentler aşağıda genel olarak sıralanan özelliklere sahiptirler [36].

- ❖ Zehirli malzeme içermemeli
- ❖ Çevreye zararsız olmalı
- ❖ Ucuz ve kolay yoldan elde edilebilir olmalı
- ❖ Birim kütle başına düşen yüzey alanı fazla olmalı
- ❖ Su içerisinde çözünür olmamalı
- ❖ Geri kazanılabilir olmalı
- ❖ Adsorplanacak yapılarla (moleküllerle) etkileşime girebilecek fonksiyonel gruplar olmalı.

2.8. Adsorpsiyon Kinetiği

Denge ve kinetik çalışmaları sorbent sistemlerinin tasarlanmasında oldukça önemlidir.

2.8.1. Kesikli Sistem

Kesikli sistem kullanılarak adsorpsiyon mekanizması, adsorpsiyon dengesi, adsorpsiyon kinetiği ve termodinamiği incelenir ve bu yolla denge kinetik termodinamik sabitleri belirlenir. Söz konusu sabitlerin belirlenmesinde en sık kullanılan yöntem, zamana bağlı olarak adsorplanan bileşenin derişiminde meydana gelen değişimi ölçmektir.

2.8.1.1. Adsorpsiyon Hızı

Adsorpsiyon hızı, birim sorbent kütlesince adsorbe edilen iyon miktarına karşı zaman grafiğinde, t=0 zamanından çizilen teğetin eğimi şeklinde tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.3).

$$r_{ad} = \frac{dq}{dt} \quad (2.3)$$

Bu denklemde;

r_{ad} : Adsorpsiyon hızı (mg/g.saat)

t: zaman (saat)

q: Birim sorbent kütlesi tarafından adsorbe edilen iyon miktarı (mg/g)'dir. Buradaki q değeri Eşitlik 2.4'de ki gibi hesaplanmaktadır.

$$q = \frac{C_0 - C}{X} \quad (2.4)$$

Burada,

C_0 : Balançtaki iyon derişimi (mg/L)

C: Herhangi bir andaki adsorpsiyon ortamında adsorse olmayan iyon derişimi (mg/L)

X: Adsorbentın çözeltideki derişimi (g/L) şeklindedir.

2.8.1.2. Denge Durumundaki Adsorpsiyon Kapasitesi

Denge durumundaki adsorpsiyon kapasitesi, q_{den} , denge esnasında birim kütle adsorbent başına adsorplanan iyon miktarı şeklinde tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.5).

$$q_{den} = \frac{C_0 - C_{den}}{X} \quad (2.5)$$

q_{den} : Dengedeki bir birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg/g)

C_{den} : Dengeye adsorplanmadan çözeltide kalan iyon derişimi (mg/L)' dir.

2.8.1.3. Adsorpsiyonda Verim Hesabı

Adsorpsiyon verimi dengede adsorbentin adsorpladığı iyon derişiminin başlangıç iyon derişimine oranı olarak tanımlanmıştır (Eşitlik 2.6).

$$\% \text{ Adsorpsiyon Verimi} = \frac{C_0 - C_{\text{den}}}{C_0} * 100 \quad (2.6)$$

C_0 : Balangıçtaki iyon derişimi (mg/L)

C_{den} : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan iyon derişimi (mg/L)' dir.

2.8.2. Adsorpsiyonun Matematiksel Tanımlaması

Adsorpsiyon genel olarak bir denge prosesidir. Adsorplanan malzemenin katı yüzeyine tutunan miktarıyla, çözelti ortamında kalan miktarı arasında dinamik bir dengenin oluşmasına kadar devam etmektedir. Adsorpsiyon sürecinde gerçekleşen adsorpsiyon dengesini belirtmek amacıyla sabit bir sıcaklıkta, denge anındaki adsorbentin birim kütlesince adsorplanan iyon miktarı (q_{den})'na karşı, çözelti içerisinde kalan iyon derişimi (C_{den}) grafiğe geçirilerek adsorpsiyon izotermi olarak adlandırılan eğriler oluşturulur. Genellikle, sorbentin birim kütlesine adsorplanan madde miktarının artan derişimle birlikte arttığı görülmektedir. Söz konusu artış doğrusal bir artış değildir. Tek bileşenin olduğu sistemlerde adsorpsiyon dengesini matematiksel olarak ifade etmede kullanılan en bilindik iki modelden burada bahsedilecektir [12, 177].

2.8.2.1. Langmuir Modeli

Langmuir modelinde, adsorbentin yüzeyinde değişmeyen sayıda (sabit) aktif adsorpsiyon merkezi bulunmaktadır. Bu adsorpsiyon merkezlerinden hepsi aynı enerji seviyesinde olup, adsorplanan bileşenler adsorbentin yüzeyinde doygun tek bir tabaka oluşturduğu düşünölmektedir. Buna ek olarak, Langmuir modelinde adsorpsiyon dengesi dinamik bir dengedir ve yüzeye tutunmuş moleküllerin birbirleriyle herhangi

bir etkileşimi yoktur. Langmuir modelini ifade eden matematiksel eşitlik Eşitlik 2.7'de sunulmuştur.

$$q_{den} = \frac{Q_{max} K_L C_{den}}{1 + K_L C_{den}} \quad (2.7)$$

Burada,

C_{den} : Adsorpsiyon sonrasında çözelti ortamında kalan maddenin miktarı

K_L : Adsorpsiyon entalpisiyle ilgili adsorbatın adsorbente ilgisi ve aralarındaki bağ kuvvetliliğini gösteren bir sabit (L/mg),

q_{den} : Dengedeki bir birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg/g)

Q_{max} : Yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için, adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan iyon miktarı (mg/g)'dır. Sorbentin maksimum adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir. Eşitlik 2.7.'nin lineer hale getirilmesiyle Eşitlik 2.8. elde edilir.

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{Q_{max} K_L} + \frac{1}{Q_{max}} C_{den} \quad (2.8)$$

C_{den}/q_{den} 'ye karşı C_{den} grafiği çizilirse, grafikte y ekseninin kesim noktası $1/(Q_{max}K_L)$; eğimi $1/Q_{max}$; değerini verir. Burada Q_{max} ve K_L değerlerinin yüksek olması adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğunu göstermektedir.

2.8.2.2. Freundlich Modeli

Adsorpsiyonda açığa çıkan ısının etkisi ve değişen heterojen yüzey enerjileri varsayımı ile Freundlich modeli tanımlanmıştır (Eşitlik 2.9).

$$q_{den} = K_f C_{den}^{1/n} \quad (2.9)$$

Burada,

K_f : Sıcaklığa, adsorbente ve adsorplanan malzemeye bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesinin büyüklüğünü yansıtan adsorpsiyon sabitidir (deneysel olarak belirlenir).

n : Adsorpsiyonun şiddetini gösteren adsorpsiyon derecesidir. Eşitlik 2.9'un lineerleştirilmiş halini Eşitlik 2.10'da görmek mümkündür.

$$\ln q_{den} = \ln K_f + 1/n \ln C_{den} \quad (2.10)$$

$\ln q_{den}$ 'e karşı $\ln C_{den}$ grafiği çizilince eğimi $1/n$, y noktasını kestiği nokta ise $\ln K_f$ değeridir. Freundlich modeli eşitliğinde $n > 1$ 'dir ve K_f değeri genelde sıcaklığın artışıyla birlikte azalmaktadır. K_f ve n değerlerinin büyük olması, sorbentin, adsorpsiyon kapasitesinin fazla olduğunu göstermektedir.

Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerinin her ikisi de seyreltik çözelti ortamından adsorpsiyonu matematiksel olarak karakterize ettikleri için, ortalama bir derişim aralığında adsorpsiyon verilerinde uygunluklar görülmektedir. Freundlich modeli heterojen yüzeylerdeki farklı aktif bağlanma merkezlerini hesaba katması dolayısıyla, Langmuir adsorpsiyon modelinden daha gerçekçi bir modeldir [12].

2.8.3. Adsorpsiyon Kinetik Modeli

2.8.3.1. Birinci Derece Kinetik Model

Eşitlik 2.11 birinci derece kinetik modelin matematiksel ifadesini göstermektedir.

$$dq/dt = k_{1,ad}(q_{den} - q) \quad (2.11)$$

Buradaki $k_{1,ad}$ birinci derece adsorpsiyon hız sabitidir (dk^{-1}).

$$\left. \begin{array}{l} t=0 \longrightarrow q=0 \\ t=t \longrightarrow q=q \end{array} \right\} \text{ Sınır Koşulları}$$

Sınır koşulları uygulandığında denklemin Eşitlik 2.12'deki hali elde edilir.

$$\log (q_{den} - q) = \log q_{den} - \frac{k_{1,ad} t}{2.303} \quad (2.12)$$

Bu kinetik modelin uygulanabilir olabilmesi için, $\log (q_{den} - q)$ 'e karşı çizilen t grafiğinin doğrusal olması gerekir. q_{den} ve $k_{1,ad}$ değerleri elde edilen doğrunun eğiminden ve y ekseninin kesim noktasından bulunabilir. Fakat birinci derece kinetik model, çoğu durumda adsorpsiyondaki etkileşim süresinin tüm zaman aralıkları için geçerli değildir, genelde adsorpsiyon süresinin ilk 20-30 dakikası için uygulanabilmektedir. Ayrıca, tam anlamıyla doğru deneysel q_{den} değeri tayini $t:\infty$ 'da mümkün olacağı için bu model iyi uyum göstermemektedir [12].

2.8.3.2. İkinci Derece Kinetik Model

Bu model katı fazın adsorpsiyon kapasitesi temeline dayanmaktadır. Birinci derece kinetik modelin tersine bu model, bütün adsorpsiyon süresi boyunca olan adsorpsiyon davranışını tahmin etmektedir. Aynı zamanda, hız kontrol basamağı olan adsorpsiyon mekanizması ile de uyumludur. Bu modele ait matematiksel ifade Eşitlik 2.13'de sunulmuştur.

$$dq/dt = k_{2,ad} (q_{den} - q)^2 \quad (2.13)$$

Buradaki $k_{2,ad}$ ikinci derece adsorpsiyon sabitidir (g/mg.dk). $t=0$ değerinde $q=0$ ve $t=t$ değerinde $q=q$ sınır koşulları uygulanacak olursa Eşitlik 2.14, aşağıdaki hale dönüştürülür.

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_{2,ad} q_{den}^2} + \frac{1}{q_{den}} t \quad (2.14)$$

t/q_{den} değerlerine karşı t grafiği çizilecek olunursa eğimden ve y ekseninin kesim noktasından $k_{2,ad}$ ve q_{den} değerleri hesaplanabilmektedir.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Gözenekli Formda Polimerik Mikrokürelerinin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezlenmesi

3.1.1. Kimyasal Malzemeler

Gözenekli poli(3-kloro-2-hidroksi propil metakrilat-etilen glikol dimetakrilat) [poli(HPMA-Cl-co-EGDMA)] mikrokürelerinin sentezinde; monomer olarak glisidil metakrilat (GMA) ve 3-kloro-2-hidroksi propil metakrilat (HPMA-Cl), çapraz bağlayıcı olarak etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), çözücü (dilüent) olarak etil benzen (EB, Sigma-Aldrich), susuz etanol (Abs EtOH, Merck) ve tetrahidrofuran (THF, HPLC Kalitesinde, Merck) kullanılmıştır. Başlatıcı ajan olarak benzoil peroksit (BPO, Luperox A75, Aldrich) ve alfa-azoizobisbütironitril (AIBN, Glentham Life Science); stabilizör olarak polivinil alkol (PVA, Aldrich) ve polivinil pirolidon (PVP- K30, Fluka); emülsifiye edici madde olarak da sodyum dodesil sülfat (SDS, Sigma) kullanılmıştır. BPO kullanılmadan önce 24 saat süre ile oda sıcaklığında kurutulmuştur. AIBN başlatıcısı kullanılmadan önce metanol ile yıkanıp, etüvde 40°C'de kurutulmuştur. Bunlara ek olarak sentez esnasında kullanılan deiyonize su Millipore Simplicity (Milli-Q, USA) cihazının üretim kalitesinde olup, 18.2 MΩ.cm (25°C sıcaklıkta) dirençtedir.

3.1.2. Poli(GMA) Lateks Sentezi

Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonunun ilk basamağında kullanılan poli(GMA) lateksinin sentezi dispersiyon polimerizasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Buna göre, 0.45 g PVP-K30 stabilizörünün 30 ml Abs EtOH içerisinde soniklenerek çözünmesi sağlanmıştır. Homojen olan ortama 3 ml GMA monomeri eklenerek tekrar soniklenmiş ve GMA monomerinin ortamda homojen bir şekilde dağılması sağlanmıştır. Polimerizasyonun başlamasını sağlamak için son olarak ortama 0.24 g AIBN başlatıcısı eklenmiş ve sonikleme ile çözünmesi sağlanmıştır. Elde edilen ortam, 120 rpm çalkalama hızındaki çalkalamalı su banyosuna (Julabo SW23, Almanya) konularak 70°C'de 24 saatte polimerizasyon gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada kullanılan kimyasallar ve miktarları Çizelge 3.1.'de sunulmuştur.

24 saat sonrasında elde edilen poli(GMA) lateksi 50 ml'lik santrifüj tüpüne alınarak ROTINA 380R marka santrifüj ile santrifüj edilerek çöktürülmüştür. Daha sonra lateks 2 kez etil alkol ile 2000 rpm'de 2 dakika santrifüjlenerek çöktürülmüştür. Lateks etanol ve ardından su ile yıkanarak 2'şer kez 2000 rpm'de 2 dakika santrifüjlenerek çöktürülmüştür. Elde edilen lateks cam şişeye konulmuş ve su ortamında soniklenerek dağıtılmıştır. 0.5 ml'lik 2 örnek alınarak 70°C'de 24 saat kurutulmuş ve gravimetrisine bakılmıştır.

Çizelge 3.1. Poli(GMA) Lateks Sentezinde Kullanılan Kimyasalların Türü ve Miktarları.

Malzemeler	Kısaltma	Miktarı
Çözücü	Abs EtOH	30 ml
Stabilizör	PVP-K30	0.45 g
Monomer	GMA	3 ml
Başlatıcı	AIBN	0.24 g

3.1.3. Gözenekli Poli(HPMA-Cl-co-EDMA) Mikrokürelerin Çok Basamaklı Mikrosüspansiyon Polimerizasyonu ile Sentezi

Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonunun ilk basamağında poli(GMA) lateks mikrokürelerini şişirmek amacıyla, 0.125g SDS 50 ml su içerisinde çözdürüldükten sonra EB çözücüsü çözelti ortamına eklenmiştir. Çözelti EB çözücüsü eklendikten sonra 8 dakika Bandelin Sonopuls UW 2070 problu sonikatör ile soniklenmiştir. Daha sonra ortama 0.3 g poli(GMA) lateks eklenmiş ve 4 dakika problu sonikatörle soniklenmiştir. Elde edilen süspansiyon oda sıcaklığında, 250 rpm karıştırma hızında, 24 saat süreyle manyetik karıştırıcıda karıştırılarak EB'nin adsorpsiyonu sağlanmıştır [64].

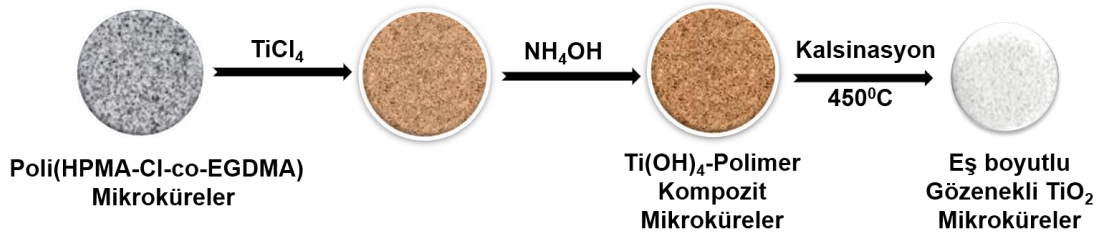
İkinci basamakta 2.5ml HPMA-Cl, 2.5 ml EGDMA ve 0.3 g BPO içeren monomer fazı karıştırılmış ve malzemeler birbiri içerisinde çözünüp şeffaf bir hal alana kadar problu sonikatör ile soniklenmiştir. Hazırlanan monomer fazı 0.125g SDS içeren 50 ml çözeltinin içerisine eklenmiş ve 12 dakika problu sonikatör ile soniklenmiştir. İkinci

basamakta hazırlanan emülsiyon, birinci basamak üzerine eklenerek 250 rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda, 24 saat süreyle karıştırılmıştır. Böylece lateksin monomer fazı içerisinde şişmesi sağlanmıştır.

Çok basamaklı mikrosüspansiyon polimerizasyonunun son aşamasında PVA çözeltisi (0.8 g PVA, 10 ml su) 2. basamaktaki karışıma eklenerek 80°C'deki 120 rpm çalkalama hızındaki çalkalamalı su banyosunda 24 saat bekletilmiştir. Bu şekilde monomer fazın lateks partikülleri içerisinde polimerleşmesi sağlanmıştır. 24 saatin sonunda poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikroküreleri santrifüjle bulunduğu ortamdan alınarak etanol ile birkaç defa yıkandıktan sonra THF ile poli(GMA) ortamdan uzaklaştırılmıştır. Nihai durumda elde edilen poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikroküreleri cam şişeye konulmuş sulu ortamda soniklenerek dağıtılmıştır. 0.5 ml'lik 2 adet numune alınarak 70°C'de 24 saat kurutulmuş ve gravimetrisine bakılmıştır.

3.2. Gözenekli TiO₂ Mikrokürelerin Sol-Jel Kalıplama Yöntemi ile Sentezi

Gözenekli TiO₂ mikroküreler hidroliz ve kondenzasyon basamaklarından oluşan sol-jel kalıplama yöntemi ile sentezlenmiştir. Hidroliz basamağında öncül (prekürsör) olarak TiCl₄ (0.66 ml) 60 ml su içerisinde çözdürülerek TiO₂.nH₂O nanopartikülleri elde edilmiştir. Titanyum dioksit mikrokürelerin sentezi için, poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikroküreleri (0.4 g), titanyum dioksit nanopartikülleri ile 24 saat süresince manyetik karıştırıcıda karıştırılarak etkileştirilmiştir. Bu süreçte TiO₂.nH₂O nanopartikülleri, poli(HPMA-Cl-co-EGDMA) mikrokürelerce adsorplanmıştır. Hidroliz basamağı sonrasında partiküller deiyonize su ile birkaç defa yıkanmış ve ikinci aşama olan kondenzasyon basamağına geçilmiştir. Bu aşamada mikroküreler 0.3 g CTAB ve 4.35 g NH₄OH karışımından oluşan 60 ml'lik sulu ortama konularak manyetik karıştırıcıda 6 saat karıştırılmıştır. Böylece TiO₂.nH₂O nanopartiküllerinin polimerik mikrokürelerin gözeneklerine çökmesiyle Ti(OH)₄-polimer kompozit formda mikroküreler elde edilmiştir. Polimerik mikrokürelerden küresel ve istenilen boyutlarda titanyum mikroküreler elde edilebilmesi için hidroliz ve kondenzasyon basamakları bir kez daha tekrarlanmıştır. Mikroküreler yüksek sıcaklık fırınına konulmadan önce 70°C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulmuş Ti(OH)₄-polimer kompozit mikroküreler 450°C sıcaklıkta 4 saat boyunca 2°C/dak. sıcaklık artış hızı ile kalsine edilerek polimerik kalıp kompozit yapıdan uzaklaştırılmış ve TiO₂ mikroküreler elde edilmiştir.



Şekil 3.1. Gözenekli Titanyum Dioksit Mikrokürelerinin Sol-Jel Kalıplama Yöntemi ile Sentezlenmesi [63].

3.3. Dilyum Titanat Öncül Sorbentinin Sentezi

3.3.1. Kimyasal Malzemeler

Dilyum titanat sentezi için, lityum hidroksit (LiOH, Merck , K46761291-USA), lityum karbonat (62470-Sigma-Aldrich-USA) ve susuz etanol (Abs EtOH, Merck, K47707183615-, Almanya) kullanılmıştır. Bu kimyasalların dışında kullanılan deiyonize edilmiş su Millipore Simplicity (Milli-Q,USA) cihazının üretim kalitesinde olup, 18.2 MΩ.cm (25°C sıcaklıkta) direncine sahiptir.

3.3.2. Dilyum Titanat Sorbentinin Sentezi

Dilyum titanat (Li₂TiO₃) sentezi için ilk olarak TiO₂ mikroküreler kullanılmıştır. Bu kapsamda, 450°C sıcaklıkta 4 saat boyunca 2°C/dak. sıcaklık artış hızı ile kalsine edilen TiO₂ mikroküreler kullanılmıştır. Buna göre, manyetik bir karıştırıcıda TiO₂ (0.4 g) ve Li₂CO₃ (0.37g) 1/1 mol oranında, 24 saat süreyle 50 ml çözelti (40 ml EtOH ve 10 ml su) ortamında karıştırılmıştır. Daha sonra, 24 saat 90°C'de kurutulmuştur. Karışım 700°C'de 5 saat süreyle bir kül fırınında (ısıtma hızı 4°C/ dak.) kalsine edilmiştir. Böylece dilyum titanat elde edilmiştir.

Dilyum titanat (Li₂TiO₃) sentezi için, ikinci olarak 1.6 g Ti(OH)₄ –polimer kompozit mikrokürelerle 0.37 g Li₂CO₃ ya da 0.24 g Lityum hidroksit, 50 ml çözelti (40 ml EtOH ve 10 ml su) ortamında 24 saat süre ile manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Elde edilen karışım etüvde 90°C sıcaklıkta 24 saat kurutulmuştur. Sonrasında 700°C sıcaklıkta, 2°C/dak. sıcaklık artış hızında, 5 saat kül fırınında reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Böylece partikül formunda gözenekli Li₂TiO₃ sentezlenmiştir.

3.4. H₂TiO₃ Sorbentinin Sentezi

3.4.1. Kimyasal Malzemeleri

H₂TiO₃ sorbentinin (iyon elek) sentezi için, Hidroklorik Asit (HCl (%37), Merck, K47688817.611-Germany) kullanılmıştır.

3.4.2. H₂TiO₃ Sorbentine Dönüşüm

Li₂TiO₃ partiküllerin yapısında yer alan Li⁺ iyonları ile hazırlanan HCl çözeltisindeki H⁺ iyonları yer değiştirerek (topotaktik yer değiştirme) gözenekli formda H₂TiO₃ sorbenti sentezlenmiştir. Bu amaçla, hidroklorik asit çözeltisi (0.25 M, 50 mL) içerisinde Li₂TiO₃ mikroküreler 8 saat boyunca 70°C'de karıştırılmıştır. 8 saat sonrasında partiküller 2000 rpm'de 3 dakika boyunca santrifüjlenerek çöktürülmüştür. Çöktürme sonrasında üstte kalan süzöntü Millipore Millex–GV Hydrophilic PVDF 0.22 µm filtre ile şırınga yardımıyla süzölmüştür. 10 ml'lik kısmı alınarak ortamdaki lityum ve titanyum miktarına ICP/OES (AGİLENT 5110 SVDV Model) cihazı ile bakılmıştır. Böylece, Li₂TiO₃ partiküllerin, H₂TiO₃ sorbentine dönüşümünde partiküllerin yapısındaki lityumun ve titanyumun yapıdan uzaklaşan miktarı belirlenmiştir. Hesaplamalarda basit bir yöntem izlenmiş olup, lityum titanatın molekül ağırlığından (109.7472 g/g mol; lityum içeriği %12.649; titanyum içeriği: %43.616) gidilerek desorpsiyonda kullanılan sorbentin miktarına göre içermesi gereken lityum içeriği ve titanyum içeriği miktarları hesaplanmıştır. Hesaplanan değer ile desorpsiyondan elde edilen analiz sonucu kullanılarak % desorpsiyon değeri lityum ve titanyum için hesaplanmıştır.

Çöktürölen H₂TiO₃ sorbenti ise demineralize su ile iyice yıkanarak desorpsiyon ortamı uzaklaştırılmıştır. Sulu ortamın pH değeri 7'ye ulaştığında partiküller 2000 rpm'de 3 dakika ile santrifüjlenerek çöktürölmüş ve 70°C'de 24 saat süre ile etüvde kurutulmuştur.

3.5. Li₂TiO₃ ve H₂TiO₃ Sorbentlerinin Karakterizasyonu

Sentezlenen Li₂TiO₃ öncölünün mikroskopik görüntüsü Leica M205 C model mikroskopla alınmıştır. Li₂TiO₃ ve H₂TiO₃ sorbentlerinin boy dağılımları ve yüzey morfolojileri ODTÜ Merkez laboratuvarında bulunan 1.2 nm çözünürlüğe sahip

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (QUANTA 400F Field Emission SEM) ile elde edilmiştir. Partiküllerin elektriksel olarak iletkenlikleri bulunmadığı için 3 nm kalınlığında Au-Pd kaplaması yapılmış sonrasında SEM görüntüleri alınmıştır. Sentezlenen partiküllerin gözenek boy dağılımı ve özgül yüzey alanı ölçümleri Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli kullanılarak Quantochrome Nova 2200e cihazı ile, kristal yapıları Rigaku Ultima-IV X-ışını kırınım cihazı (XRD) ile elde edilmiştir. Partiküllerin termal analizi için TG/DTA (NETZSCH STA 449F3) cihazı kullanılmıştır. Partiküllerin termal analizi 25-990°C sıcaklık değerleri arasında, 10°C/dak. ısıtma hızında atmosferik koşullarda gerçekleştirilmiştir.

3.6. Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentezlenen H_2TiO_3 sorbentinin adsorpsiyon kapasiteleriyle ilgili olarak yapılan çalışmalar kapsamında suni Lityum Hidroksit çözeltileri hazırlanmıştır. Bu kapsamda suni adsorpsiyon ortamı kullanılarak yapılan adsorpsiyon çalışmaları beş kısımdan oluşmaktadır.

İlk olarak sentezlenen H_2TiO_3 sorbentinin adsorpsiyon pH aralığının belirlenmesi için çalışma yapılmış olup, HCl/NaOH kimyasalları kullanılarak 70 ppm Li^+ içeren lityum hidroksit çözeltileri pH 8, pH 9, pH 10 ve pH 12 olacak şekilde hazırlanmıştır. Standart pH ortamı dışında, ayrıca 0.1 M NH_4Cl tampon çözeltisi ortamında 70 ppm Li^+ içeren lityum hidroksit çözeltileri hazırlanmış olup, bunların pH değeri NH_4OH ve HCl ile pH 9 ve pH 10'a ayarlanmıştır. Hazırlanan çözeltilerden 10 ml alınarak içerisine 30 mg sorbent konulmuş ve 250 rpm manyetik karıştırma hızında, 8-48 saat zaman aralığında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Yapılan adsorpsiyon sonrasında adsorpsiyon ortamı santrifüj (ROTINA 380R marka santrifüj; (2000 rpm/3 dakika)) ile alınarak Millipore Millex–GV Hydrophilic PVDF 0.22 μm filtre ile şırınga yardımıyla süzülmüştür. Süzüntü ortamından 5 ml numune alınarak lityum ve titanyum miktarlarına ICP/OES (AGİLENT 5110 SVDV Model) cihazı ile bakılmıştır. Adsorpsiyon miktarının belirlenmesi için adsorpsiyon öncesi hazırlanan çözeltilerin aynı zamanda lityum ve titanyum miktarlarına bakılmıştır. Başlangıçtaki ve adsorpsiyon sonrasındaki lityum ve titanyum iyonlarının farkından partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.4'e göre hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarının ikinci kısmında 0.1 M NH₄Cl tampon çözeltisi ortamında 70 ppm Li⁺ içeren lityum hidroksit çözeltilerinin pH değeri NH₃/HCl kimyasalları ile pH 7- 12 aralığına getirilmiştir. Hazırlanan çözeltilerden 10 ml alınarak içerisine 30 mg sorbent konulmuş ve 250 rpm manyetik karıştırma hızında, 0.5-4 saat zaman aralığında değişen adsorpsiyon sürelerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsodpsiyon süresi sonunda adsorpsiyon ortamı santrifüj (2000 rpm/3 dak.) ile alınarak 0.22 µm filtre ile şırınga yardımıyla süzölmüştür. Süzöntü ortamından 5 ml numune alınarak lityum ve titanyum miktarlarına ICP/OES cihazı ile bakılmıştır. Başlangıçtaki ve adsorpsiyon sonrasındaki lityum ve titanyum iyonlarının farkından partiköllere ait adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.4'e göre hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarının üçüncü kısmında 0.1 M NH₄Cl tampon çözeltisi ortamında 10-1700 ppm Li⁺ içeren lityum hidroksit çözeltilerinin pH değeri NH₃/HCl kimyasalları ile pH 9'a ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti ortamlarından 10 ml alınarak içerisine 30 mg sorbent konulmuş ve 250 rpm manyetik karıştırma hızında, 5 saat süre ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsodpsiyon süresi sonunda adsorpsiyon ortamı santrifüj (2000 rpm/3 dak.) ile alınarak 0.22 µm filtre ile şırınga yardımıyla süzölmüştür. Süzöntü ortamından 5 ml numune alınarak lityum ve titanyum miktarlarına ICP/OES cihazı ile bakılmıştır. Başlangıçtaki ve adsorpsiyon sonrasındaki lityum ve titanyum iyonlarının farkından partiköllere ait adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.4'e göre hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarının dördüncü kısmında 0.1 M NH₄Cl tampon çözeltisi ortamında 70-1700 ppm Li⁺ içeren lityum hidroksit çözeltilerinin pH değeri NH₃/HCl kimyasalları ile pH 9'a ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti ortamlarından 10 ml alınarak içerisine 30 mg sorbent konulmuş ve 250 rpm manyetik karıştırma hızında, 0.5- 48 saat zaman aralığında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda adsorpsiyon ortamı santrifüj (2000 rpm/3 dak.) ile alınarak 0.22 µm filtre ile şırınga yardımıyla süzölmüştür. Süzöntü ortamından 5 ml numune alınarak lityum ve titanyum miktarlarına ICP/OES cihazı ile bakılmıştır. Başlangıçtaki ve adsorpsiyon sonrasındaki lityum ve titanyum iyonlarının farkından partiköllere ait adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.4'e göre hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon çalışmalarının beşinci kısmında 0.1 M NH₄Cl tampon çözeltisi ortamında 70-1700 ppm Li⁺ içeren lityum hidroksit çözeltilerinin pH değeri NH₃/HCl kimyasalları ile pH 9'a ayarlanmıştır. Hazırlanan çözelti ortamlarından 10 ml alınarak içerisine 5-

100 mg aralığında sorbent konulmuş ve 250 rpm manyetik karıştırma hızında, 5 saat adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda adsorpsiyon ortamı santrifüj (2000 rpm/3 dak.) ile alınarak 0.22 µm filtre ile şırınga yardımıyla süzülmüştür. Süzüntü ortamından 5 ml numune alınarak lityum ve titanyum miktarlarına ICP/OES cihazı ile bakılmıştır. Başlangıçtaki ve adsorpsiyon sonrasındaki lityum ve titanyum iyonlarının farkından partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.4'e göre hesaplanmıştır.

Yapılan adsorpsiyon çalışmalarının ışığında sentezlenmiş olan H₂TiO₃ sorbentinin tekrarlı adsorpsiyon sorasındaki adsorpsiyon miktarındaki değişimin gözlenmesi için 5 defa üst üste adsorpsiyon yapılmıştır. Bu amaçla, partiküldeki olası deformasyon düşünülerek partikül miktarı 30 mg yerine 300 mg olarak alınmıştır. S/L değeri yani, katı/sıvı oranı 3 olacak şekilde adsorpsiyon ortamı 100 ml olarak belirlenmiştir. Adsorpsiyon ortamı olarak 0.1 M NH₄Cl tamponunda hazırlanmış pH 9'daki 70 ppm Li⁺ çözeltisi kullanılmıştır. Her bir adsorpsiyon 5 saat süreyle 250 rpm manyetik karıştırma hızında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrasında, adsorpsiyon ortamı santrifüj ile alınarak 0.22 µm filtre ile şırınga yardımıyla süzülmüştür. Süzüntü ortamından 5 ml numune alınarak lityum ve titanyum miktarlarına ICP/OES cihazı ile bakılmıştır. Adsorpsiyon süresi sonunda 2000 rpm'de 3 dakika santrifüj ile çöktürülen partiküller demineralize su ile yıkama yapılarak 70°C'de 24 saat süre ile etüvde kurutulmuştur. Kurutulan partiküller, HCl çözeltisi (0.25 M, 50 mL) içerisinde 8 saat boyunca 70°C'de, 250 rpm karıştırma hızında karıştırılmıştır. 8 saat sonrasında partiküller 2000 rpm'de 3 dakika süreyle santrifüjlenerek çöktürülmüştür. Çöktürme sonrasında üstte kalan süzüntü Millipore Millex-GV Hydrophilic PVDF 0.22 µm filtre ile şırınga yardımıyla süzülmüştür. 10 ml'lik kısmı alınarak ortamdaki lityum ve titanyum miktarına ICP/OES (AGİLENT 5110 SVDV Model) cihazı ile bakılmıştır. Böylece, H₂TiO₃ sorbentinin, başlangıç koşullarına dönmesi yani desorpsiyonu yapılarak lityumun ve titanyumun % kaçının yapıdan uzaklaştığı hesaplanmıştır. Buna göre, desorpsiyon ortamında kullanılan HCl çözeltisinin başlangıçtaki ve desorpsiyon sonrasındaki lityum/titanyum miktarları analiz sonucunda elde edilerek Eşitlik 3.1'e göre hesaplanmıştır.

C_{HCl}⁰: HCl çözeltisinin başlangıçtaki konsantrasyonu (lityum / titanyum) (mg/L)

C_{HCl}¹: HCl çözeltisinin desorpsiyon sonrasındaki konsantrasyonu (lityum / titanyum) (mg/L)

V_{des} : Desorpsiyon Ortam Hacmi (L)

Desorpsiyonda açığa çıkan Li^+/Ti (mg) = Adsorbe olan Li^+/Ti^+ (mg)

$$\text{Desorpsiyonda açığa çıkan } Li^+/Ti \text{ (mg)} = (C_{HCl}^1 - C_{HCl}^0)V_{des} \quad (3.1)$$

Suni olarak hazırlanan lityum çözeltilerinin dışında Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğüne ait Kırka fabrika zayıf çözeltileri de adsorpsiyon ortamı olarak kullanılmıştır. Zayıf çözeltilerin kimyasal analizleri enstrümantal olarak ICP/OES (AGİLENT 5110 SVDV Model) cihazı ile yapılmıştır. Zayıf çözeltilerdeki bor miktarı tayini, Eti Maden'e ait işletme içi metot (ISO 21078-2 ASTM C 169-92) kullanılarak titrimetrik olarak yapılmıştır. Titrimetrik yöntemde ortama mannitol ($C_6H_{14}O_6$) kimyasalı eklenerek kompleks reaksiyon sonucu bor tayini yapılmıştır. Bu amaçla, adsorpsiyon çalışmalarında 10 ml zayıf çözelti ortamına 5-100 mg aralığında değişen miktarda sorbent eklenerek oda sıcaklığında 5 saat süreyle, 250 rpm manyetik karıştırma hızında adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Başlangıçtaki ve adsorpsiyon sonrasındaki lityum, bor, titanyum, kalsiyum, magnezyum ve potasyum iyonlarının farkından partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.4'e göre hesaplanmıştır.

30 mg sorbentin (5 saat, 10 ml çözelti) kullanıldığı zayıf çözelti ile yapılan çalışmaya ait adsorpsiyon ortamı santrifüj ile alınarak 0.22 μm filtre ile şırınga yardımıyla süzölmüştür. Süzöntü ortamından 5 ml numune alınarak lityum, titanyum, kalsiyum, magnezyum ve potasyum miktarlarına ICP/OES cihazı ile bakılmıştır. Bor içeriğine yine titrimetrik yöntemle ortama mannitol kimyasalı ekleyerek bakılmıştır. Başlangıçtaki ve adsorpsiyon sonrasındaki lityum, bor, titanyum, kalsiyum, magnezyum ve potasyum iyonlarının farkından partiküllere ait adsorpsiyon kapasitesi Eşitlik 2.4'e göre hesaplanmıştır. Adsorpsiyon kapasitelerinden yola çıkılarak aynı zamanda ayırma katsayısı da Eşitlik 4.7'ye göre hesaplanmıştır.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışması kapsamında lityum iyonuna spesifik, gözenekli ve küresel formda sorbent (iyon elek) sentezi için Li_2TiO_3 öncülü sentezlenmiştir. Sentezlenen öncülden asidik ortamda metatitanik asit (H_2TiO_3) elde edilmiş ve sorbentin karakterizasyonu yapılmıştır. Bu kapsamda ilk olarak lityum titanat sentezi için en uygun koşullar araştırılmış ve TiO_2 ile $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polimer kompozit mikroküreler kıyaslanmıştır. Daha sonra dilityum titanat oluşumu için optimum sıcaklık ve zaman belirlenmiştir.

Sorbent sentezi için ortalama 5-8 μm çapında, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polimer kompozit mikrokürelerin kullanılması uygun görülmüştür. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polimer kompozit mikroküreler sol-jel kalıplama metodu ile polimetakrilat bazlı mikrokürlerin kalıp olarak kullanılmasıyla sentezlenmiştir. Bu amaçla 5-8 μm boyutundaki poli(HPMA-Cl-EDMA) mikroküreler kullanılmıştır [63]. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polimer kompozit mikroküreler poli(HPMA-Cl-EDMA) mikrokürelerinin titanyum klorür (TiCl_4) öncülüyle su ortamında etkileştirilmesi ve sonrasında CTAB ve NH_3 ile etkileştirilmesiyle elde edilmiştir [64].

Li^+ izolasyonunda kullanılacak olan sorbent sentezinde, 1.6 g $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polimer kompozit mikroküreler ile 0.37 g Li_2CO_3 (ya da 0.24 g LiOH) etanol (40 ml) ve su (10 ml) ortamında 24 saat süresince karıştırılmıştır. Elde edilen karışım 90°C 'de 24 saat süreyle etüvde kurutulmuştur. Sonrasında 700°C sıcaklıkta, $2^\circ\text{C}/\text{dak}$. ısınma hızında, 5 saat süreyle kül fırınında reaksiyona sokulmuştur. Böylece Li_2TiO_3 küresel gözenekli formda sentezlenmiştir. Sentezlenen Li_2TiO_3 partikülleri öncül olarak kullanılarak H_2TiO_3 sorbentine dönüştürülmüştür. Bunun için Li_2TiO_3 partiküller 0.25 M HCl çözeltisinin içerisinde 8 saat süreyle, 70°C 'de karıştırılmıştır. H_2TiO_3 sorbenti santrifüj ile çöktürüldükten sonra demineralize su ile yıkanmıştır. 90°C sıcaklıktaki etüvde 24 saat süreyle kurutularak H_2TiO_3 sorbenti elde edilmiştir.

Sentezlenen H_2TiO_3 sorbentiyle yapılan Li^+ izolasyon çalışmalarında, sorbent için adsorpsiyon koşullarının etkisi ayrıntılı olarak çalışılmıştır. Adsorpsiyon koşullarının etkisi incelenirken, Li^+ başlangıç derişiminin, ortam pH değerinin ve adsorpsiyon ortamındaki sorbent derişiminin, sorbentin denge Li^+ adsorpsiyonuna etkisi tayin edilmiştir. Sentezlenen sorbente ait adsorpsiyon sabitleri ve reaksiyon derecesi belirlenmiştir. Sorbentin tekrarlı kullanımındaki performansının belirlenmesi için 5 kez

Li^+ adsorpsiyonu tekrarlanmıştır. Tekrarlı kullanım sonrasında desorpsiyon ortamı incelenerek malzemedeki titanyum kaybına bakılmıştır. Dilyum titanat sorbentinin kristal yapısı, yüzey alanı, boyutları ve gözeneklilik özellikleri çalışma kapsamında sunulmuştur. Ayrıca, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polimer kompozit mikrokürelerin, Li_2TiO_3 mikrokürelerin, H_2TiO_3 sorbentinin ve adsorpsiyon sonrasındaki H_2TiO_3 (Ads.- H_2TiO_3) sorbentinin TG-DTA karakterizasyonu yapılmıştır.

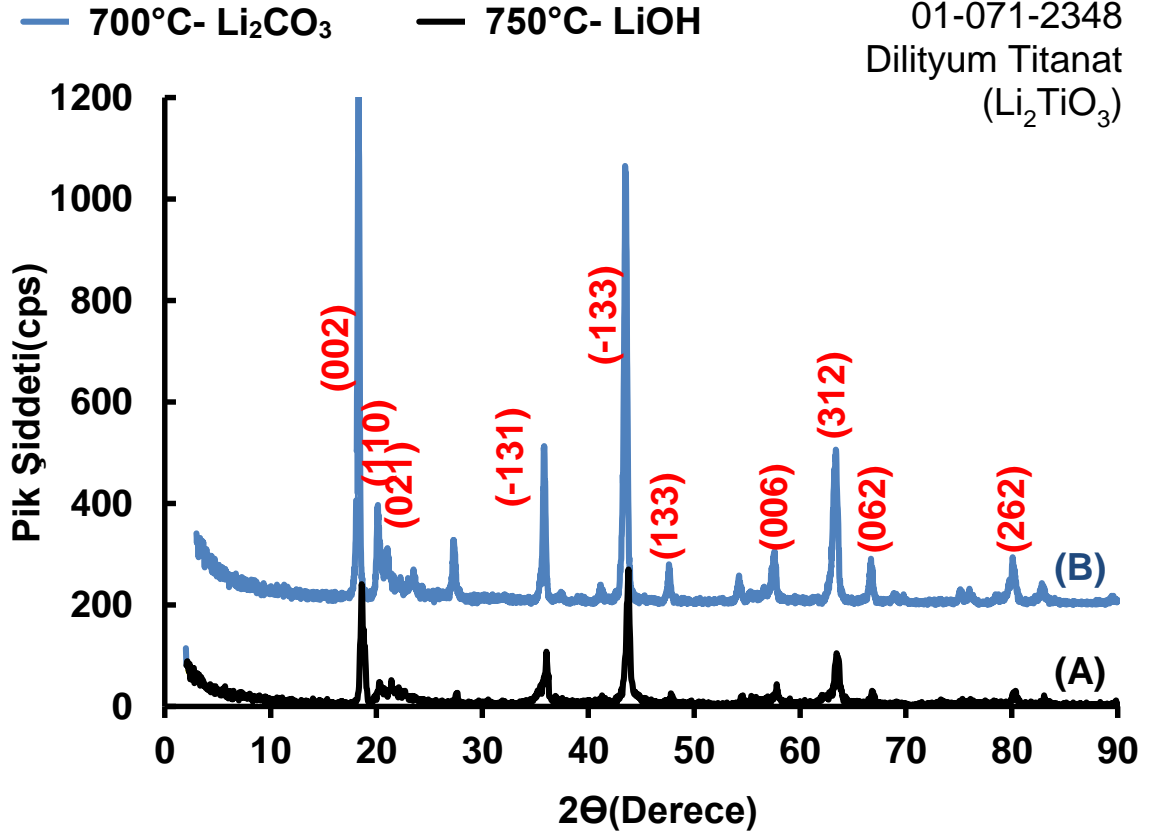
4.1. Li_2TiO_3 Partiküllerinin Sentezi

4.1.1. Li_2TiO_3 Partiküllerinin Sentez Sıcaklığının Belirlenmesi

Lityum kazanımına yönelik sorbent sentezi çalışmaları kapsamında dilyum titanat iki farklı şekilde üretilmiştir. Bunlardan ilki, çok basamaklı mikrosüspansiyon yöntemiyle sentezlenen gözenekli TiO_2 mikrokürelerinin kullanılması, ikincisi ise $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polimer kompozit mikrokürelerin kullanılmasıdır.

Li_2TiO_3 sentez sıcaklığı belirlenirken sadece reaksiyon oluşum sıcaklığına [1] bakılmamış aynı zamanda adsorpsiyon kapasitesi [202] ve kristal yapının oluşumu da [149] dikkate alınmış ve sentez sıcaklık aralığı başlangıçta 700-750°C olarak belirlenmiştir.

Buna göre, Li_2TiO_3 sentez yöntemlerinden ilki için, manyetik bir karıştırıcıda TiO_2 (0.4 g, 5 mmol) ve LiOH (0.24g, 10 mmol) 1/2 mol oranında, 24 saat süreyle susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında karıştırılmış ve 90°C'de 24 saat kurutulmuştur. Daha sonra, 750°C'de 5 saat süreyle bir kül fırınında (ısıtma hızı 6-8°C/ dak.) kalsine edilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan malzemenin XRD deseninde dilyum titanat formu oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.1.(A)).



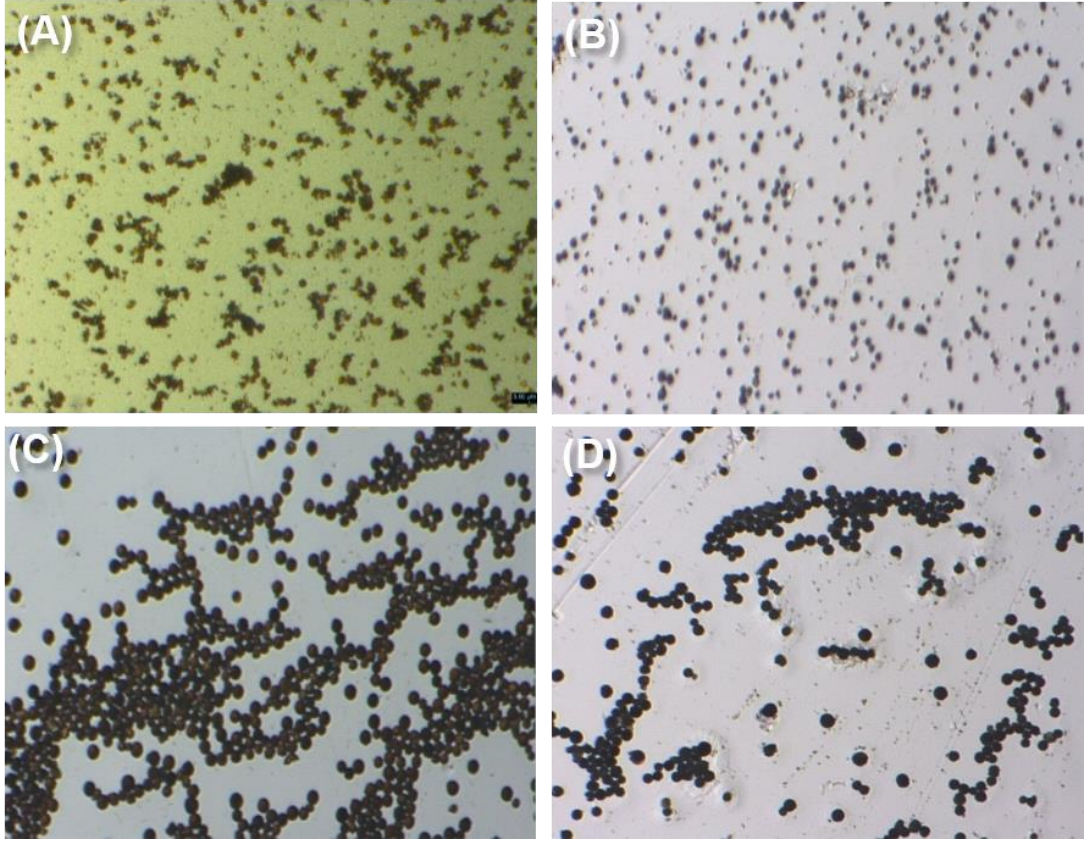
Şekil 4.1. Farklı Koşullarda Sentezlenen Dilyum Titanatın (Li₂TiO₃) XRD deseni:(A) TiO₂ (0.4 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; 40 ml susuz etanol; 750°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 6-8°C/dak.); (B)TiO₂ (0.4 g) ve Li₂CO₃ (0.37g) 1/1 mol oranında; susuz etanol (40 ml) ve su (10 ml) dağıtma ortamı; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 4°C/dak.).

XRD deseninde dilyum titanat molekülünün literatürde belirtilen belirleyici piklerinin numaraları verilmiş, (hkl) numaraları verilmemiş olan pikler de dilyum titanata aittir. Sentezlenen dilyum titanat (JCPDS:01-071-2348; a= 5.0659 Å; b= 8.7877 Å; c=9.7375 Å) monoklinik formdadır. Li₂TiO₃ α, β ve γ olmak üzere 3 morfolojiye sahiptir [81, 112]. α-Li₂TiO₃ fazı metastabildir ve 300°C'ın üstünde monotropik dönüşüme uğrayarak β-Li₂TiO₃ monoklinik yapıya dönüşür. Yüksek sıcaklıkta oluşan γ-Li₂TiO₃ kübik bir yapıdadır ve NaCl tipi kristallenir [81]. Bu kapsamda bakıldığında 1150°C [112], 1215°C [81] ve 1212°C [33] dolaylarında yapısal bir dönüşüm olduğuna dair çalışmalar literatürde mevcuttur [68, 90, 94, 95]. Kleycamp [95] tarafından yapılan çalışmada Izquierdo ve West [81] ile Mikkelsen [112] tarafından yapılan çalışmalardan alıntı yapılarak bir faz diyagramı çizilmiştir. Lityum titanatlara ait söz konusu faz

diyagramına göre 600-1000°C arasında dilityum titanatın monoklinik yapıda olduğu görünmektedir. TiO₂ mol yüzdesi ortalama 50'ler civarında iken dilityum titanatın monoklinik yapısı baskınken, bu mol yüzdesinin üstünde β-Li₂TiO₃ (monoklinik) ve Li₄Ti₅O₁₂ yapıları beraber bulunmaktadır.

Sentezlenen dilityum titanatın mikroskop görüntüsü (Şekil 4.2(A).) incelendiğinde küresel formun ortadan kalktığı görülmektedir. Söz konusu deformasyonun nedeninin yüksek kalsinasyon sıcaklığı ve ısıtma hızı olduğu düşünülerek kalsinasyon sıcaklığı ve ısıtma hızı düşürülerek sentez tekrarlanmıştır.

Bu amaçla, TiO₂ (0.4 g, 5 mmol) ve Li₂CO₃ (0.37g, 10 mmol) 1/1 mol oranında, 24 saat süreyle susuz etanol (40 ml) ve su (10 ml) dağıtıcı ortamında karıştırılmıştır. Daha sonra, 24 saat 90°C'de kurutulmuştur. Karışım 750°C yerine, 700°C'de 5 saat süreyle bir kül fırınında (ısıtma hızı 4°C/dak.) kalsine edilmiştir. Oda sıcaklığına kadar soğutulan partiküllere ait XRD deseni Şekil 4.1.(B)'de sunulmuştur. Partiküllere ait mikroskop görüntüsü incelendiğinde (Şekil 4.2.(B)) 700°C ve 4°C/dak. ısıtma hızı ile yapılan dilityum titanat partiküllerindeki kırılma oranı daha az olsa da, hala büyük oranda kırılmaların olduğu görülmektedir.



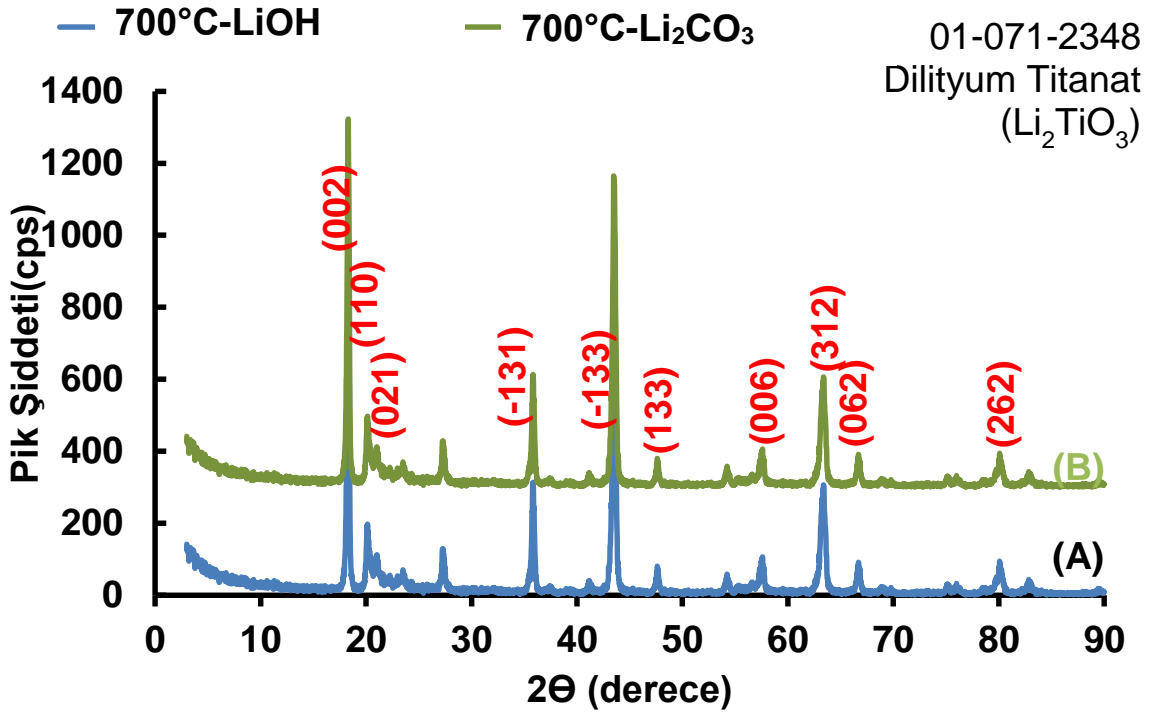
Şekil 4.2. Farklı Koşullarda Sentezlenen Dilyum Titanat (Li_2TiO_3) Molekülünün %1'lik CTAB çözeltisi kullanılıp küçük partiküller giderildikten sonraki mikroskop görüntüsü: (A) TiO_2 (0.4 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; 40 ml susuz etanol; 750°C 'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı $6-8^\circ\text{C}/\text{dak.}$); (B) TiO_2 (0.4 g) ve Li_2CO_3 (0.37g) 1/1 mol oranında; susuz etanol (40 ml) ve su (10 ml) dağıtma ortamı; 700°C 'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı $4^\circ\text{C}/\text{dak.}$); (C) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C 'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı $2^\circ\text{C}/\text{dak.}$); (D) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve Li_2CO_3 (0.37g) 1/1 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C 'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı $2^\circ\text{C}/\text{dak.}$).

Kırılma probleminin önüne geçmek amacıyla, Li_2TiO_3 partiküllerinin sentezinde ikinci yöntem olarak TiO_2 partikülleri yerine $\text{Ti}(\text{OH})_4$ -polimer kompozit mikroküreleri kullanılmıştır. Buna göre, $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve LiOH (0.24g, 10 mmol) 1/2 mol oranında, 24 saat süreyle su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Karışım, 24 saat 90°C 'de etüvde kurutulduktan sonra,

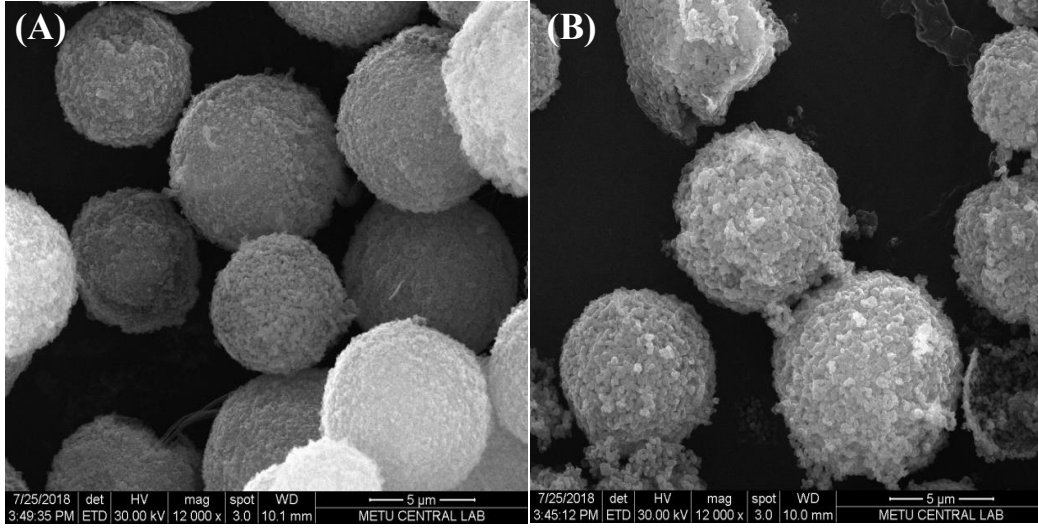
700°C'de 5 saat süreyle kül fırınında (ısıtma hızı 2°C/dak.) kalsine edilmiştir. Isıtma hızının 2°C/dak. olarak seçilmesindeki amaç küresel yapının korunması ve mezo gözeneklerde oluşabilecek çökmelerin önlenmesidir. Ti(OH)₄-polimer kompozit mikrokürelerinde bulunan polimerik yapı, dilyum titanat sentezi esnasında 376°C civarında bozunmaya uğramaktadır. Oda sıcaklığına soğutulmuş olan malzemenin XRD (Şekil 4.3.(A)) deseninde dilyum titanat formu olduğu gözlenmiş olup, mikroskop görüntüsünden (Şekil 4.2.(C)) partiküllerin kırılma probleminin ortadan kalktığı görülmektedir.

Li₂TiO₃ sentezinde LiOH yerine, tüm parametreler sabit tutularak, 0.37 g (1/1 mol oranında) Li₂CO₃ kullanıldığında da sonuç değişmemiş olup, sentezlenen partiküllere ait XRD deseni (Şekil 4.3.(B)) ve mikroskop görüntüsü (Şekil 4.2.(D)) incelenmiş ve herhangi bir farklılık görülmemiştir.

Sentezlenen Li₂TiO₃ mikrokürelerinin SEM görüntüleri (Şekil 4.4.) incelendiğinde küresel formun korunduğu görülmektedir. Ancak, yer yer kırılmaların olduğu da SEM görüntülerinden görülmektedir. Bu kırılmaların azaltılması amacıyla 600-700°C (2°C/dak. ısıtma hızı) sıcaklık aralığında ve farklı sürelerde çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.5.). XRD desenleri incelendiğinde en iyi Li₂TiO₃ kristal yapısının 700°C sıcaklıkta (2°C/dakika ısıtma hızı) 5 saat süreli kalsinasyonda gerçekleştiği görülmüştür. Özellikle (002), (110), (-131), (006) ve (133) pikleri 700°C ve 5 saatlik kalsinasyonda ortaya çıkmaktadır.

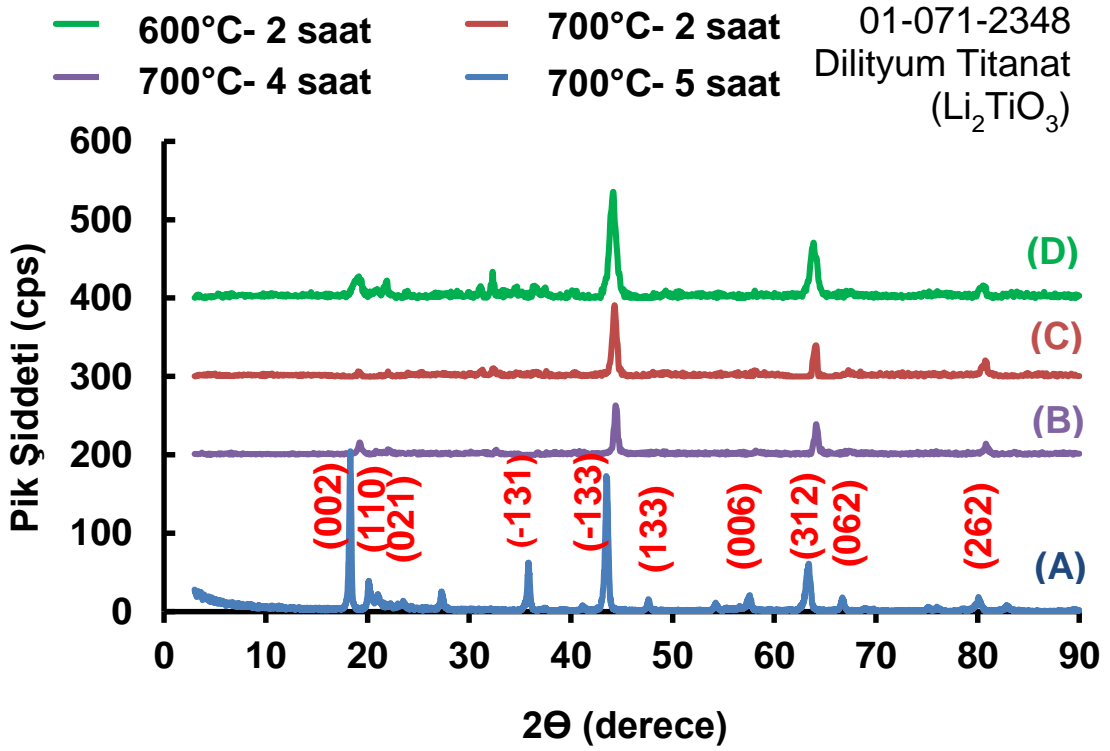


Şekil 4.3. Sentezlenen Dililyum Titanatın (Li_2TiO_3) XRD deseni: (A) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 2°C/dak.); (B) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve Li_2CO_3 (0.37g) 1/1 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı 2°C/dak.).



Şekil 4.4. Sentezlenen Dilityum Titanatın (Li_2TiO_3) SEM görüntüleri. Büyütme Oranı 12000X : (A) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve LiOH (0.24g) 1/2 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C 'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı $2^\circ\text{C}/\text{dak.}$); (B) $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (1.6 g) ve Li_2CO_3 (0.37g) 1/1 mol oranında; su (10 ml) ve susuz etanol (40 ml) dağıtıcı ortamında; 700°C 'de 5 saat kalsinasyon (ısıtma hızı $2^\circ\text{C}/\text{dak.}$).

Dilithium titanatın sentez sıcaklığı ile ilgili olarak literatür incelendiğinde, Zhang ve ark.'nın $500\text{-}800^\circ\text{C}$ arasında 2 saatlik kalsinasyonla dilithium titanat sentezini gerçekleştirmiş olduğu görülmektedir. Söz konusu çalışmada, sıcaklık arttıkça kristal yapının daha iyi oluştuğu vurgulanmıştır [203]. Bunun yanı sıra, Zhang ve ark.'nın başka bir çalışmasında adsorpsiyon kapasitesinin de kalsinasyon sıcaklığı ile artacağı belirtilmiştir [202]. Tez çalışması kapsamında yapılmış olan ve Şekil 4.5.'de verilen XRD sonuçlarına bakıldığında, 600°C ve 700°C kalsinasyon sıcaklıklarında 2 ve 4 saat yapılan kalsinasyonlarda dilithium titanat oluşumunun tam olarak gerçekleşmediği görülmektedir. Monoklinik formdaki Li_2TiO_3 molekülünün 700°C 'da 5 saat kalsinasyon ile oluştuğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç Abbasian ve ark.'nın 700°C 'deki reaksiyon sıcaklığının belirlenmesini içeren TG-DTA bulgusuna da uymaktadır. Söz konusu çalışmada da lityum karbonat ve titanyum oksitin 700°C sıcaklık üstünde reaksiyona girdiği gösterilmektedir [1].



Şekil 4.5. Farklı Sıcaklık ve sürelerde Kalsine Edilerek Sentezlenen Dilyum Titanatların (Li₂TiO₃) XRD desenleri (1.6 g Ti(OH)₄, 0.24 g LiOH, 2°C/dak., 40 ml susuz etanol ve 10 ml su ortamı) : (A) 700°C sıcaklıkta 5 saat kalsinasyon; (B) 700°C sıcaklıkta 4 saat kalsinasyon; (C) 700°C sıcaklıkta 2 saat kalsinasyon; (D) 600°C sıcaklıkta 2 saat kalsinasyon.

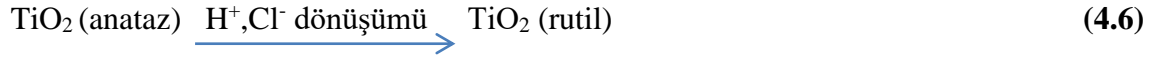
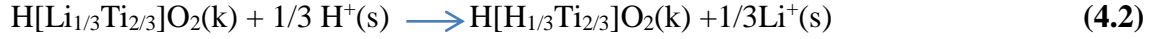
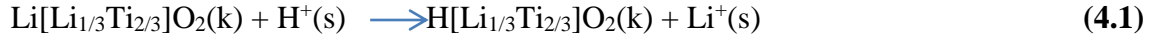
4.2. H₂TiO₃ Sorbentinin Elde Edilmesi

Dilyum titanat öncülünün, H₂TiO₃ sorbentine dönüştürülmesi literatürde farklı hidroklorik asit (HCl) derişimlerinde sağlanmıştır [167, 202]. Buna göre, asit ile etkileşim esnasında çözeltildeki H⁺ iyonu ile Li₂TiO₃ molekülündeki Li⁺ yer değiştirir ve protonik titanat oluşur [167]. H₂TiO₃ kararlı bir yapıda değildir ve HCl çözeltili içinde yavaşça anataz formunda TiO₂'e dönüşür. Değişim sonrasında çözeltildeki H⁺ iyonu seviyesi oldukça düşük olduğu için, yapısal bir düzenleme olmadan anataz formunda TiO₂ görülür. Ancak, orta düzeyde bir asit derişiminde ortaya çıkan TiO₂ anataz ve rutil formlarında olabilmektedir. Çözeltildeki H⁺ ve Li⁺ iyonları yer değiştirdikten sonra, H⁺ iyonlarının fazlası kolaylıkla TiO₆ oktahedral yapı içerisindeki Ti-O bağlarına atak yapar. Sonuç olarak, elektron bulutu titanyumdan uzaklaşır, böylece Ti atomuna güçlü bir elektrofilik karakter kazandırır. Aynı zamanda elektrofilik titanyum atomu

çözeltideki Cl^- iyonlarına da atak yapar, bu da TiO_6 oktahedral yapıdaki Ti-O-Ti bağlarının yıkımına ve yapısal olarak yeniden düzenlenmesine neden olur. Sonuçta, daha kararlı rutil faz oluşur. Zhang ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmada 5M HCl kullanılmış olup, elde edilen TiO_2 rutil formuna dönüştürülmüştür. Bu çalışmadan çıkan sonuçlar irdelendiğinde, yüksek derişimdeki hidroklorik asidin daha fazla Ti-O-Ti bağını kopardığını, bunun da rutil TiO_2 oluşumuna yardım ettiğini görebiliriz. Dolayısıyla yüksek asitlikte bağların yıkılması ile birlikte Ti yapıdan ayrılarak uzaklaşır. Zhang ve ark. tarafından yapılan başka bir çalışmada 70°C 'de, 0.25 M HCl kullanıldığı görülmüştür [202].

Titanyumun yapıdan ayrılma durumunun gerçekleşmemesi için çalışmalarımızda desorpsiyon için 0.25 M HCl, 70°C 'de, 8 saat karıştırmanın uygun olduğu öngörülerek bu koşullar kullanılmıştır.

Dilyum titanatın, asit ile muamele edilmesi sonrasındaki desorpsiyon sonuçlarını irdelemek için moleküle ait kristal yapının incelemesi gerekir. Buna göre, Li_2TiO_3 kristal yapısında, Li^+ iyonları 4e, 4d ve 8f (Wyckoff index) şeklinde 3 alana sahiptir. 4e'de bulunanlar hegzagonal boşlukta, diğerleri ise ara katman içerisinde yer alırlar. Li_2TiO_3 molekülü Li^+ ve Ti^{+4} olmak üzere 2 çeşit tabakadan oluşmaktadır: Sadece lityumdan oluşan bir tabaka ve $1/3$ Li ve $2/3$ Ti'dan oluşan LiTi_2 tabakası şeklindedir [31]. Buna ek olarak, Li tabakasında bulunan lityum, Li_2TiO_3 molekülündeki lityumun %75'ini içermektedir. Geriye kalan %25 ise LiTi_2 tabakasında bulunmaktadır [174]. LiTi_2 tabakasındaki Li^+ ile Lityum tabakasındaki Li^+ farklı aktivitelere sahiplerdir. Li_2TiO_3 , HCl ile muamele edildiğinde ilk önce lityum tabakasındaki Li^+ iyonları ile yer değiştirir, sonrasındaysa LiTi_2 tabakasındaki Li^+ iyonları ile yer değiştirerek $\text{H}[\text{H}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$ fazını oluşturur [39]. Lityum titanatın anataz/rutil TiO_2 yapısına dönüşümü aşağıdaki gibi tanımlanabilir [174].



Dolayısıyla, yüksek asitlik oksijenin açığa çıkmasına yardım eder, ortaya çıkan oksijenler küçük oligomerik TiO_6 oktahedran parçacıklarını oluşturur. Parçaların yığılması TiO_2 kristallerinin oluşumuna yol açan TiO_2 nanokristalleri üretir. Boşluklar nedeniyle, H_2TiO_3 kristali, kenar-paylaşımli oksijen atomları boyunca küçük TiO_6 oktahedral oligomerlere kolayca bölünür. Bu parçacıklar yeniden kristalleşir, anataz kristallerini oluşturur. Yani, H_2TiO_3 esas olarak çözünme-yeniden kristallendirme süreci ile TiO_2 'e dönüştürülür. Çözünmüş parçaların boyutu, azalan pH ile azalır. Dahası anataz fazı düşük pH'ta yukarıdaki reaksiyon denkleminde de görüldüğü gibi, kararsızdır ve kararlı rutil faza kolayca dönüşür [46]. Bu dönüşüm, Zhang ve ark.'nın 0.4 M ve 1 M HCl kullanılarak yaptıkları çalışmadaki XRD deseninde açık bir şekilde görülmektedir [204].

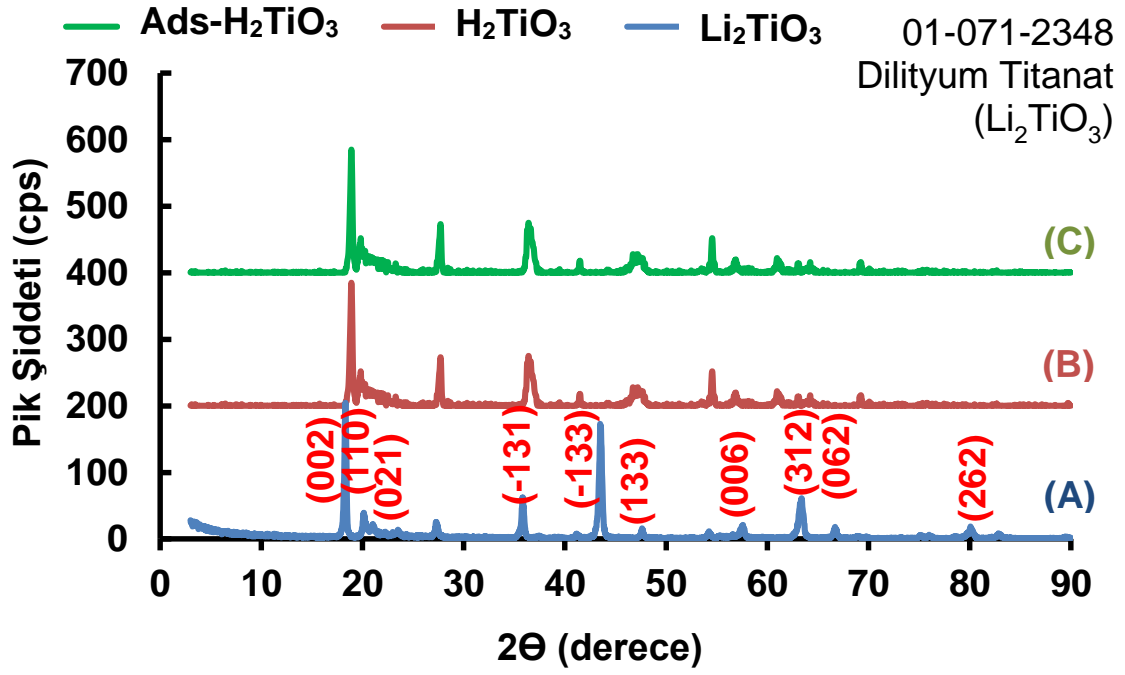
Tez çalışması kapsamında, H_2TiO_3 lityum sorbenti sentezi esnasında asit muamelesi ile Li_2TiO_3 yapısı içerisindeki lityumun %75.32'lik kısmı yapıdan ayrılmış olup, bu da literatürdeki bilgilere uyum göstermektedir [31]. Desorpsiyon esnasında Li_2TiO_3 yapısı içerisindeki titanyumun %0.75'lik kısmı yapıdan ayrılmıştır. Bu kapsamda daha yüksek asit ortamı kullanılmasına da gerek olmadığı görülmüştür. Zira, daha yüksek asitlik oranının partiküllerdeki yapının bozulmasına neden olacağı düşünülmüştür.

Çizelge 4.1. Li_2TiO_3 Öncülünden H_2TiO_3 lityum sorbenti Elde Edilmesi (70°C , 0.25 M HCl, 8 saat).

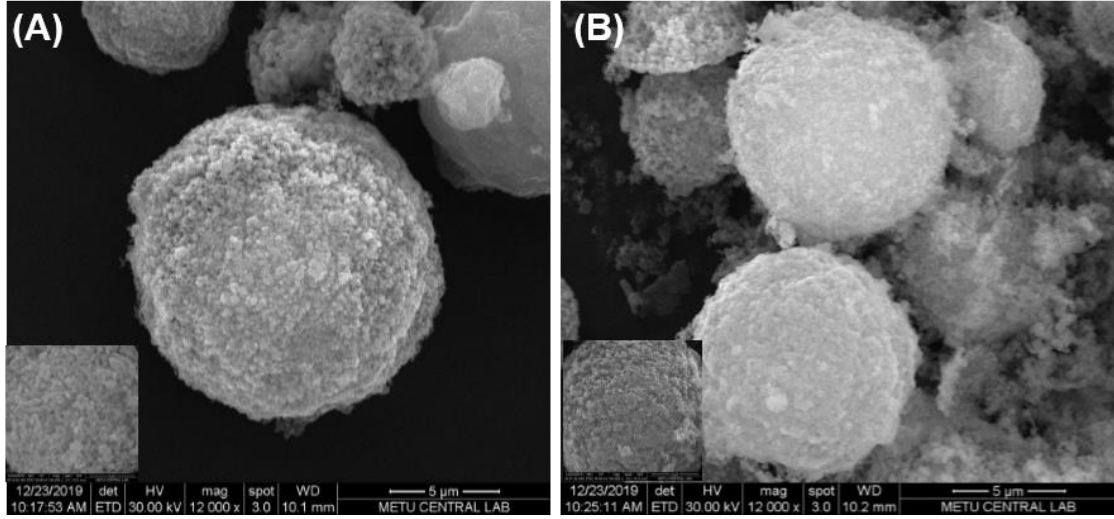
Li_2TiO_3 Miktarı (mg)	Sorbent Li^+ miktarı (mg)	Sorbent Ti^{+4} miktarı (mg)	Desorpsiyon Çözelti Hacmi (ml)	Desorpsiyonda Açığa Çıkan Titanyum (mg)	Desorpsiyonda Açığa Çıkan Lityum (mg)
300	37.95	130.85	50	0.98	28.58

Asit ile muamele edilen Li_2TiO_3 öncülünün kafes yapısı içerisindeki Li^+ iyonlarının yerine H^+ iyonları girmektedir. Zhang ve ark.'nın yapmış olduğu kapsamlı bir çalışmada, Li^+ iyonlarının Li_2TiO_3 iyonik bağlar oluşturmak için kolayca birleştirildiğini, buna karşılık H^+ iyonlarının kovalent bağlar oluşturduğunu belirtilmiştir. Bu topotaktik yer değiştirme işlemi, Li^+ iyonları yerine H^+ ortama dahil edildiğinde çözelti ortamının elektriksel olarak nötr tutulduğu görülmektedir. Sonuç itibarıyla, H^+ ve Li^+ iyonlarının elektrostatik çekim farklılıklarının olması dolayısıyla piklerde değişim görülmektedir [71].

Şekil 4.6'da sentezlenen dilityum titanat, elde edilen H_2TiO_3 ve adsorpsiyon sonrası sorbente (Ads.- H_2TiO_3) ait XRD desenleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Burada yapılan adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinde mikrokürelerde yapısal değişiklik olduğu görülmektedir. Özellikle dilityum titanatın (-133) ve (262) belirleyici piklerinin H_2TiO_3 ve Ads.- H_2TiO_3 mikrokürlerinde ortadan kalktığı görülmektedir. Ayrıca, (312) pik şiddetinde de azalmanın olduğu görülmektedir. Li_2TiO_3 öncülünde asit muamelesi sonrasında TiO_2 belirleyici pikleri baskın hale gelmektedir. Özellikle daha yüksek asit uygulaması sonrasında tamamen rutil formda TiO_2 olduğu literatürde [204] de açıkça görülmektedir.

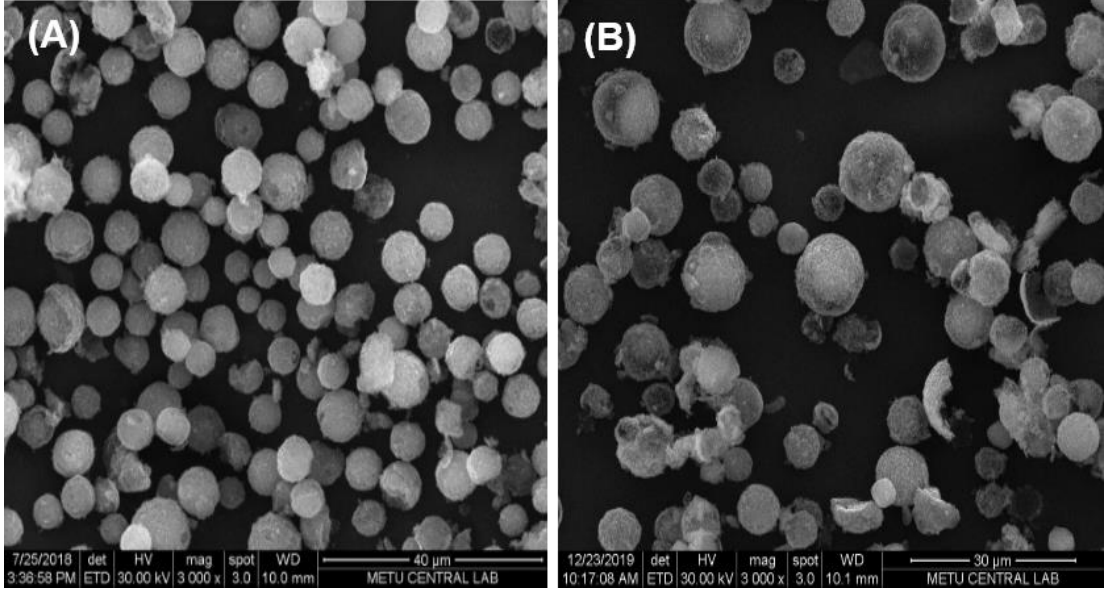


Şekil 4.6. Adsorpsiyon Öncesi ve Sonrası Partiküllere Ait XRD Desenleri: (A) Li_2TiO_3 (700°C, 5 saat, 1.6 g $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 0.24 g LiOH, 2°C/dak., 40ml susuz etanol ve 10 ml su ortamı); (B) H_2TiO_3 (0.25 M, 50 mL, 8 saat 70°C); (C) Adsorpsiyon Sonrası H_2TiO_3 (Ads. H_2TiO_3) (1700 ppm Li^+ , pH 9'da (0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ Tampon); 5 saat; 30 mg sorbent).



Şekil 4.7. Sentezlenen H_2TiO_3 Sorbente ait Aşamalı SEM Görüntüleri. Büyütme Oranı 12000X: (A) H_2TiO_3 Partikülü; (B) 1 Kez Adsorpsiyon Sonrası H_2TiO_3 Partikülü (0.25 M HCl, 8 saat, 70°C desorpsiyon ortamı).

Şekil 4.7. incelendiğinde, sentezlenen H_2TiO_3 sorbentinin 1 kez adsorpsiyon sonrasında küresel ve gözenekli formunu korunduğu görülmektedir. Şekil 4.8.'deki SEM görüntüleri incelendiğinde, Li_2TiO_3 öncülünden elde edilen H_2TiO_3 sorbentinde küresel yapıda yer yer kırılmalar gözlemlense de hala küresel ve gözenekli yapının korunduğu görülmektedir. Sorbentteki gözeneklilik ve küresel yapı dolayısıyla elde edilen sorbentin lityum adsorpsiyon miktarı da yüksek olmaktadır.



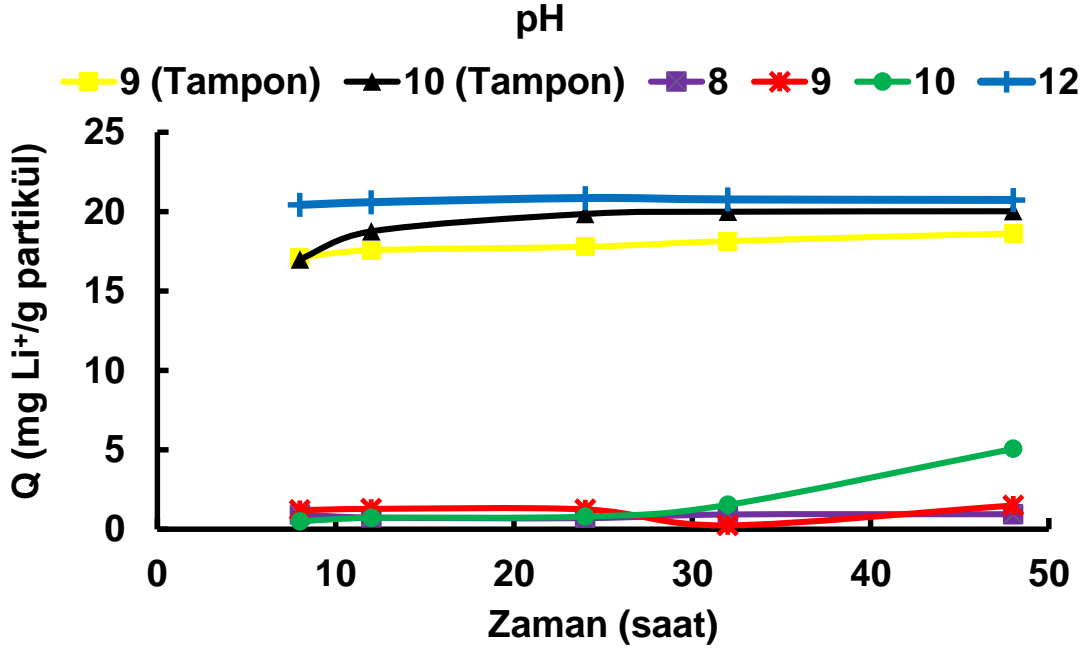
Şekil 4.8. Sentezlenen Sorbentin SEM görüntüleri. Büyütme Oranı 3000X: (A) Li_2TiO_3 (700°C, 5 saat, 1.6 g $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 0.24 g LiOH, 2°C/dak., 40ml susuz etanol ve 10 ml su ortamı); (B) H_2TiO_3 (0.25 M HCl, 8 saat, 70°C desorpsiyon ortamı).

4.3. Lityum Adsorpsiyon Çalışmaları

Tez çalışması kapsamında yer alan adsorpsiyon deneyleri kesikli ve karıştırmalı sistem kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen sorbentin adsorpsiyonu üzerinde farklı pH değerlerinin etkisini görmek amacıyla 70 ppm lityum içeren 10 ml'lik oda sıcaklığındaki çözelti ortamında adsorpsiyon denemeleri yapılmıştır (Ek-1-Çizelge 1.1.).

Adsorpsiyon üzerine pH etkisini belirlemeye yönelik çalışmalar sonucunda literatür çalışmalarına uyumlu neticeler alınmıştır. Ortam pH'nın artmasının adsorpsiyon miktarı üzerindeki negatif etkisi sonuçlarda açık bir şekilde görülmektedir.

Adsorpsiyon ortamındaki H^+ birikimi önlendiğinde H_2TiO_3 sorbentinin adsorpsiyon kapasitesinin ne denli artabileceği Lawagon ve ark. tarafından ayrıntılıyla çalışılmıştır. Adsorpsiyon ortamının bazik olması ve tampon çözelti ortamlarının kullanılmasının adsorpsiyonu olumlu şekilde etkilediği görülmektedir [98]. Hidrojen iyonunun inhibe edici etkisi tampon çözelti kullanılarak ortadan kaldırılabilir.

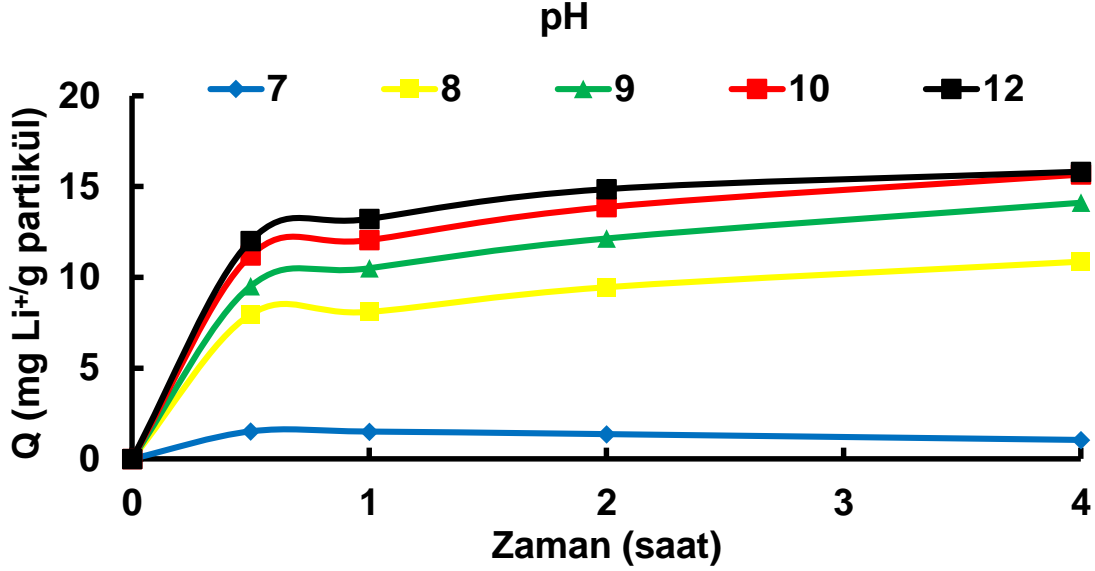


Şekil 4.9. Farklı pH ortamlarında Adsorpsiyon Kapasitesinin Belirlenmesi (10 ml, 30 mg partikül, 70 ppm Li⁺ adsorpsiyon koşullarında).

Ek-1'deki Çizelge 1.1. incelendiğinde pH 12 ortamında adsorbe edilen lityumun daha fazla olduğu görülmektedir. Ancak yüksek pH ortamında sorbent yapısındaki titanyum adsorpsiyon ortamına geçmekte ve adsorpsiyon ortamı bulanık hale gelmektedir. Bu durum sorbentin tekrarlı kullanımına engel teşkil edeceğinden tampon ortamında çalışmanın daha uygun olacağı düşünülmüştür. 0.1 M NH₄Cl/NH₃ tamponu ile yapılan deney setlerinde titanyum açığa çıkma durumu gözlenmemiş olup, bu aşamadan sonra adsorpsiyon ortamı olarak 0.1 M NH₄Cl/NH₃ kullanılmıştır. 0.1 M NH₄Cl/NH₃ tamponu kullanılarak hazırlanan pH 9 ve pH 10 ortamlarındaki adsorpsiyon miktarının fazla olduğu görülmektedir (Şekil 4.9.).

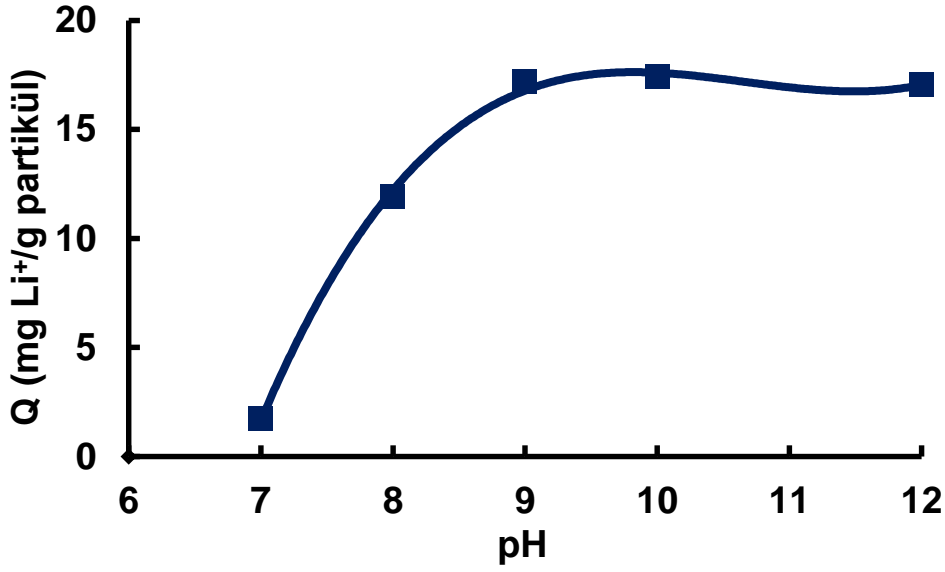
Adsorpsiyon sonrasında H⁺ iyonlarının birikip adsorpsiyonu olumsuz şekilde etkilediği Eşitlik 4.6 denkleminde de rahatlıkla görülmektedir. Bu durum ile ilgili olarak Lawagon ve ark. tarafından yapılan çalışmada katı/çözelti hacmi(S/L) oranı 0.48 değerinden daha düşük olduğunda adsorpsiyon değeri, pH değişiminden etkilenmezken, S/L oranının 6.66 değerine doğru artması ile adsorpsiyonu inhibe ettiği görülmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında S/L oranı 3.0 olarak alındığında pH etkisi baskın olduğu görülmektedir. Bu açıdan bakıldığında pH 8-9-10 değerlerindeki adsorpsiyon ortamlarında çok düşük adsorpsiyon değerleriyle karşılaştırılması literatür dikkate alındığında gayet doğaldır.

Ortam pH değerinin 12 olduğu durumdaysa ortamda artan H⁺ iyonlarının inhibisyonunun ortadan kalktığı görülmektedir [98].



Şekil 4.10. 0.1 M NH₄Cl/NH₃ Tamponu ile Hazırlanmış Farklı pH Ortamlarının Adsorpsiyon Üzerindeki Etkisi (10 ml, 30 mg partikül, 70 ppm Li⁺).

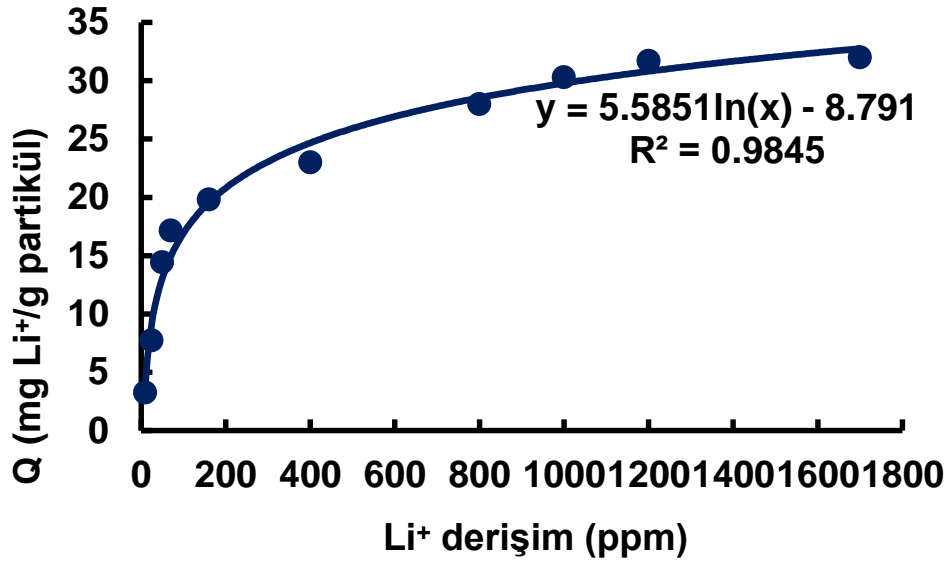
0.1 M NH₄Cl/NH₃ tamponu kullanılarak hazırlanan 70 ppm lityum içeren çözelti ortamında pH değerinin artmasının adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı Şekil 4.10. ve Şekil 4.11.'de açık bir şekilde görülmektedir. Adsorpsiyon çalışmalarında S/L oranı 3.0 olarak alındığında pH etkisi baskın olacağından dolayı, adsorpsiyon ortam pH'ının yükselmesi adsorpsiyon miktarını doğal olarak arttırmıştır. Elde edilen sonucun literatür ile uyumlu olduğu görülmektedir.



Şekil 4.11. pH'nin Lityum Adsorpsiyon Kapasitesine Etkisi (10 ml, 10 saat, 30 mg partikül, 70 ppm Li⁺, 0.1 M NH₄Cl/NH₃ Tamponu).

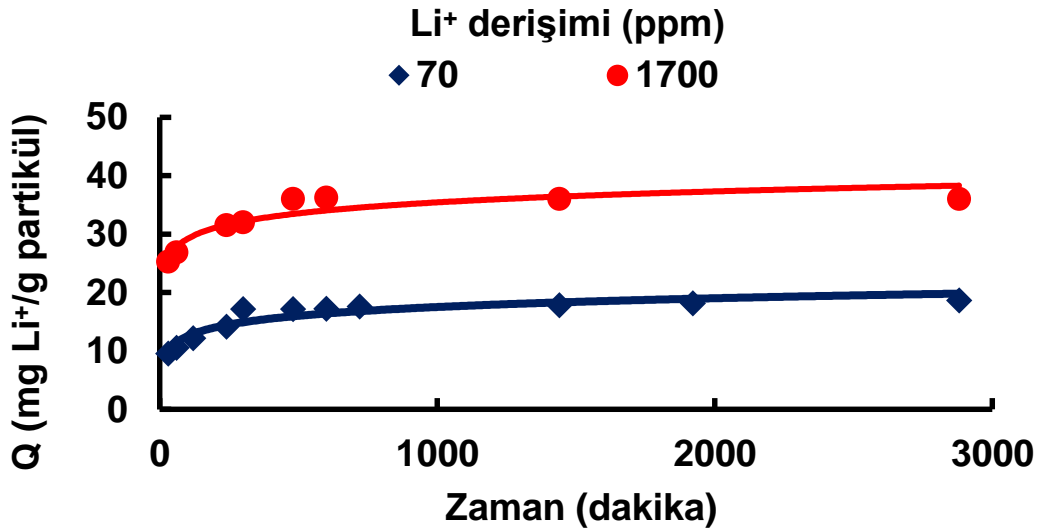
Adsorpsiyon ortamında bulunan lityumun içeriği 10-1700 ppm arasında değiştirilerek artan çözülmüş lityum miktarının adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 4.12. incelendiğinde artan çözülmüş haldeki lityum miktarına bağlı olarak adsorpsiyon miktarının arttığı ancak, bir noktadan sonra sabit kaldığı görülmektedir. Bu da, adsorpsiyon ortamında bulunan adsorbentin bu noktadan sonra doygunluğa ulaştığı ve tüm adsorpsiyon merkezlerinin dolduğunu bize göstermektedir.

Sentezlenen sorbentle 70 ve 1700 ppm lityum içeren ortamlarda pH 9'da (0.1 M NH₄Cl/NH₃ Tampon) farklı zaman aralıklarında adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara bakıldığında 70 ppm Li⁺ içeren ortam için maksimum adsorpsiyon miktarına yaklaşık olarak 5 saatte geldiği görülmektedir. Bu da hazırlanan sorbentin çok hızlı bir şekilde adsorpsiyon (fast adsorption) yaptığını göstermektedir.



Şekil 4.12. Farklı Li⁺ Derişimlerinde Elde Edilen Adsorpsiyon Kapasite Değerleri (10 ml, 5 saat, 30 mg partikül, pH 9 adsorpsiyon koşullarında (0.1 M NH₄Cl/NH₃ Tampon)).

70 ve 1700 ppm Li⁺ içeren çözeltilerde zamanla adsorpsiyon miktarlarındaki değişim Şekil 4.13.'de sunulmuştur.



Şekil 4.13. Farklı derişimlerde Li⁺ İçeren Çözeltilerde Lityum Adsorpsiyon Kapasite Değerleri (10 ml, 30 mg partikül, pH 9 (0.1 M NH₄Cl/NH₃ Tampon)).

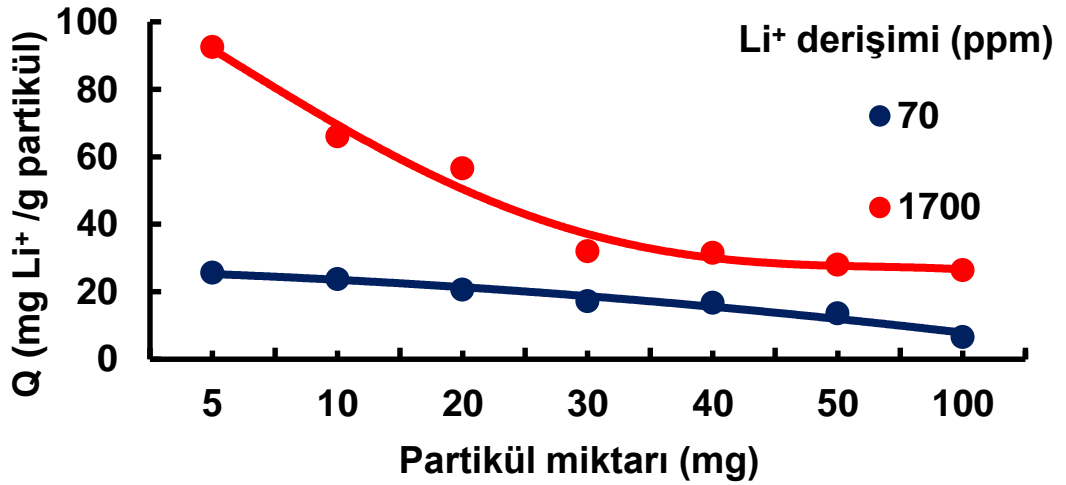
70-1700 ppm Li⁺ (0.1 M NH₄Cl/NH₃ Tampon) derişimlerinde sorbent miktarı değişiminin adsorpsiyon miktarı üzerine etkisi incelenmiş ve sonuçlar sunulmuştur (Şekil 4.14.).

Çizelge 4.2. incelendiğinde 70-1700 ppm Li⁺ içeren adsorpsiyon ortamlarında adsorpsiyon süresine bağlı olarak % adsorpsiyon verimi değişimi sunulmuştur. % adsorpsiyon verimi, Eşitlik 2.6.'ya göre hesaplanmıştır. 70 ppm Li⁺ içeren adsorpsiyon ortamı ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında, 2880 dakika sonunda adsorpsiyon verimi 81.24 iken, 1700 ppm Li⁺ içeren adsorpsiyon ortamı ile yapılan adsorpsiyon çalışmasında 2880 dakika sonunda adsorpsiyon veriminin 6.35 olduğu görünmektedir. Bilindiği gibi, sorbentlerin belirli bir adsorpsiyon kapasitesi bulunmaktadır. Buna göre adsorpsiyon miktarını belirleyici hususlardan biri ortamdaki adsorban konsantrasyonudur. Bu değerin 70 ppm'den 1700 ppm değerine artması ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığı görünmektedir. Bu durum, Lawagon ve ark. tarafından yapılan çalışmada da görülmektedir. 7000 ppm lityum içeren adsorpsiyon ortamında (Katı/Sıvı (S/L) oranı 0.48; pH 11) % adsorpsiyon verimi 0.65 olarak hesaplanmaktadır [98]. Tez kapsamında sentezlenmiş olan sorbentin 1700 ppm lityum içeren adsorpsiyon ortamında elde edilen 4.46-6.35 aralığında değişen % adsorpsiyon veriminin literatüre kıyasla yüksek olduğu görünmektedir.

Çizelge 4.2. 70-1700 ppm Li⁺ İçeren Adsorpsiyon Ortamlarında Adsorpsiyon Süresine Bağlı Olarak % Adsorpsiyon Verimi Değişimi (10 ml, 30 mg partikül, pH 9 (0.1 M NH₄Cl/NH₃ Tampon)).

Süre (dakika)	C _{den} (70ppm Li ⁺)	Q _{70 ppm} (mg Li ⁺ /g)	% Verim _{70 ppm}	Q _{1700 ppm} (mgLi ⁺ /g)	C _{den} (1700 ppm Li ⁺)	% Verim _{1700 ppm}
0	0	0	0	0	0	0
30	39.70	9.51	42.30	25.25	1624.25	4.46
60	35.31	10.50	48.68	26.86	1619.42	4.74
120	31.29	12.14	54.52	-	-	-
240	26.61	14.11	61.32	31.5	1605.50	5.56
300	17.35	17.15	74.78	32	1604.00	5.64
480	17.41	17.13	74.69	36	1592.00	6.35
600	14.17	17.18	79.40	36.2	1591.40	6.39
720	15.01	17.58	78.18	-	-	-
1440	14.90	17.79	73.98	36	1592.00	6.35
1920	14.71	18.15	78.62	-	-	-
2880	12.91	18.63	81.24	36	1592.00	6.35

Yüksek başlangıç Li^+ derişiminden (C_0) dolayı H_2TiO_3 'in Li^+ alanlarının neredeyse tamamının lityum iyonu ile dolduğu düşünölmektedir. Zira, incelenen literatür [71, 202] çalışmalarından Li_2TiO_3 katmanlı yapısındaki lityumun, bizim çalışmalarımıza da uyumlu bir şekilde, ancak %75'lik lityum kısmının HCl çözeltisi ile alınabildiği görölmektedir. Li_2TiO_3 molekülünün maksimum lityum adsorpsiyon kapasitesi 127 mg/g olarak alındığında %75'lik kapasitenin 95.25 mg Li^+ /g olduğu görölr. Çalışma kapsamında 1700 ppm lityum ortamında elde ettiğimiz maksimum değer de 95.25 mg Li^+ /g değerine uymaktadır. Ayrıca, Lawagon ve ark. pH 11 ve S/L(Katı/Sıvı) 0.48 ortam koşullarında maksimum adsorpsiyon değerini 94.5 mg/g olarak vermişlerdir [98]. S/L oranı 0.5 olan, pH 9 (0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ tamponu)'da hazırlanmış 1700 ppm'lik lityum ortamında adsorpsiyon kapasitesi 92.59 mg Li^+ /g partikül olarak bulunmuştur (Şekil 4.14.). Bu değer bize, maksimum kapasiteye ulaşılmış olduğunu göstermektedir. Ayrıca pH 11'den daha düşük bir pH değerinde bu değere ulaşılmış olması oldukça önemlidir.



Şekil 4.14. Farklı derişimlerde Li^+ İçeren Çözeltilerde Adsorbent Miktarı Artışı ile Adsorpsiyon Kapasitesinin Değişimi (10 ml, 5 saat, pH 9 (0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ Tampon) .

H_2TiO_3 tipi sorbentlerin literatür çalışmalarındaki adsorpsiyon değerleri incelendiğinde; Chitrakar ve ark. 1630 ppm Li^+ derişimine sahip tuzlu suyun NaHCO_3 'lü tampon ortamında 32.7 mg Li^+ /g [31]; Zhang ve ark. maksimum adsorpsiyon değerini 2000 mg/L Li^+ ortamında 39.2 mg Li^+ /g ve 2500 mg/L Li^+ ortamında 31.27 mg Li^+ /g [202,

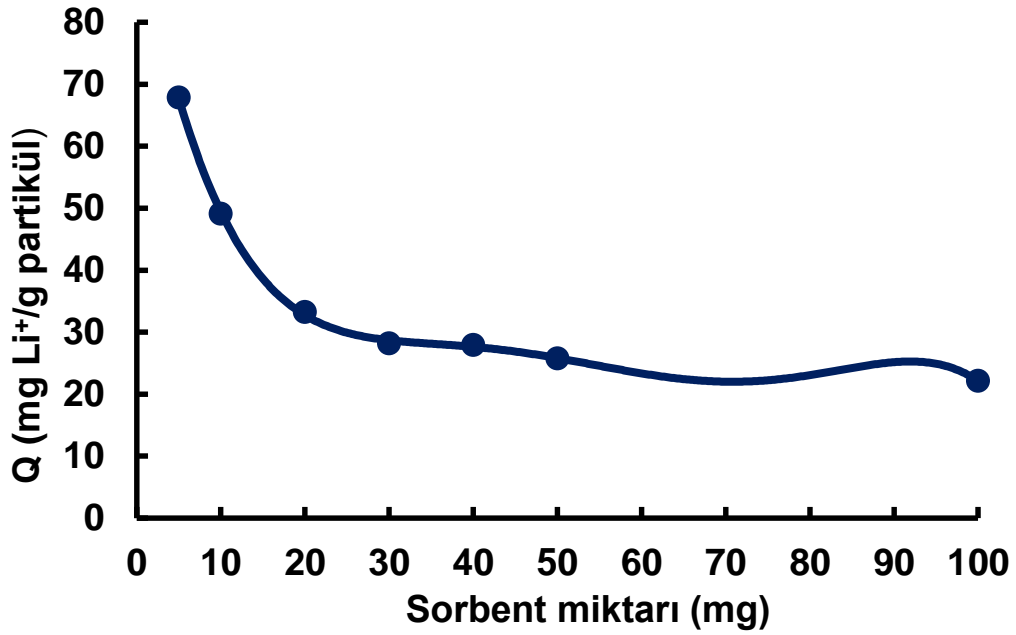
203]; Shi ve ark. 694.1 mg/L Li⁺ ortamında maksimum 39.8 mg Li⁺/g [149] değerlerine ulaşmışlardır.

Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Zayıf çözeltilerinden alınan Boraks Dekahidrat içeren çözelti ile yapılan adsorpsiyona ait veriler Çizelge 4.3.'de sunulmuştur. Kullanılan Zayıf çözeltinin pH'ı 10.03 olarak ölçülmüştür. Çizelge 4.3.'deki adsorpsiyon miktarı hesaplamaları Eşitlik 2.4'e göre yapılmıştır.

Çizelge 4.3. Kırka Zayıf Çözeltisi ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışmasında Farklı İyonların Adsorpsiyon Kapasitesi Değerleri ve Derişimleri (10 ml, 5 saat, 30 mg sorbent adsorpsiyon ortamı).

Q _{Li} (mg/g)	C _{Li} (ppm)	Q _B (mg/g)	C _B (ppm)	Q _{Mg} (mg/g)	C _{Mg} (ppm)	Q _{Na} (mg/g)	C _{Na} (ppm)	Q _K (mg/g)	C _K (ppm)	Q _{Ca} (mg/g)	C _{Ca} (ppm)
28.2	454.2	57.20	3323.11	0	13.3	55.34	10700	0	170	0	23.05

Boraks Dekahidrat içerikli çözelti adsorpsiyon ortamı olarak kullanılarak sorbent miktarı değiştirilmiş ve adsorpsiyon miktarındaki değişim incelenmiştir (Şekil 4.15.). Chitrakar ve ark.'nın tuzlu su kullanarak yaptıkları çalışmada 1630 ppm lityum olduğu tuzlu suda lityum adsorpsiyon kapasitesi 32.7 mg Li⁺/g partikül bulunmuştur [31]. Tez kapsamında yapılan çalışma ile bor içeren Kırka atık zayıf çözeltisi içerisindeki lityum ilk kez titanyum bazlı bir sorbent kullanılarak geri kazanılmıştır. Adsorpsiyonda kullanılan sorbent miktarı 5-100 mg aralığında değiştirilerek çalışmalar yapılmıştır (Şekil 4.15.). Adsorpsiyon miktarının partikül miktarı artışı ile ters orantılı olarak değiştiği ve adsorpsiyon miktarının 22.11 - 67.84 mg Li⁺/g partikül aralığında değiştiği gözlenmiştir. Katı/Sıvı oranının (S/L) artmasının, literatürde de görüldüğü üzere adsorpsiyon miktarında azalmaya neden olduğu görülmektedir. Chitrakar ve ark.'nın yaptığı çalışmadaki lityum miktarından daha düşük bir lityum içeriğinde daha yüksek bir adsorpsiyon miktarı elde edilmiştir.



Şekil 4.15. Kırka Zayıf Çözeltisi ile Yapılan Adsorpsiyon Çalışması (10ml, 5 saat).

Zayıf çözelti ile yapılan adsorpsiyon sonrasında, sorbente desorpsiyon (0.25 M HCl, 70°C, 8 saat) işlemi uygulanmış olup, çalışmaya ait veriler Çizelge 4.4.'de sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Kırka Zayıf Çözeltisi ile Yapılan Desorpsiyona Ait Veriler.

Partikül Miktarı (mg)	B (mg)	Na ⁺ (mg)	Mg ⁺² (mg)	K ⁺ (mg)	Li ⁺ (mg)	Ca ⁺² (mg)
30.7	1.756	1.699	0	0	0.87	0

$$\alpha_{Li/Me} = Q_{Li}/C_{Li} * C_{Me}/Q_{Me} \quad [145] \quad (4.7)$$

Zayıf çözelti çalışmalarındaki adsorbentin lityum iyonuna göre hesaplanmış ayırma katsayısı değerleri Eşitlik 4.7.'ye göre hesaplanarak Çizelge 4.5.'de sunulmuştur. Buna göre, sentezlenen sorbentin Mg⁺², K⁺ ve Ca⁺² iyonlarını adsorplamadığı, ortamdaki bor iyonunu ve sodyum iyonunu sırasıyla 3.6 ve 12 ayırma katsayısı ile ayırdığı görülmektedir. Ayırma katsayısı ne kadar büyükse, sentezlenen sorbent o kadar amacına uygun olarak sentezlenmiş olur, yani kıyaslanan iyonlar o oranda birbirinden rahatlıkla

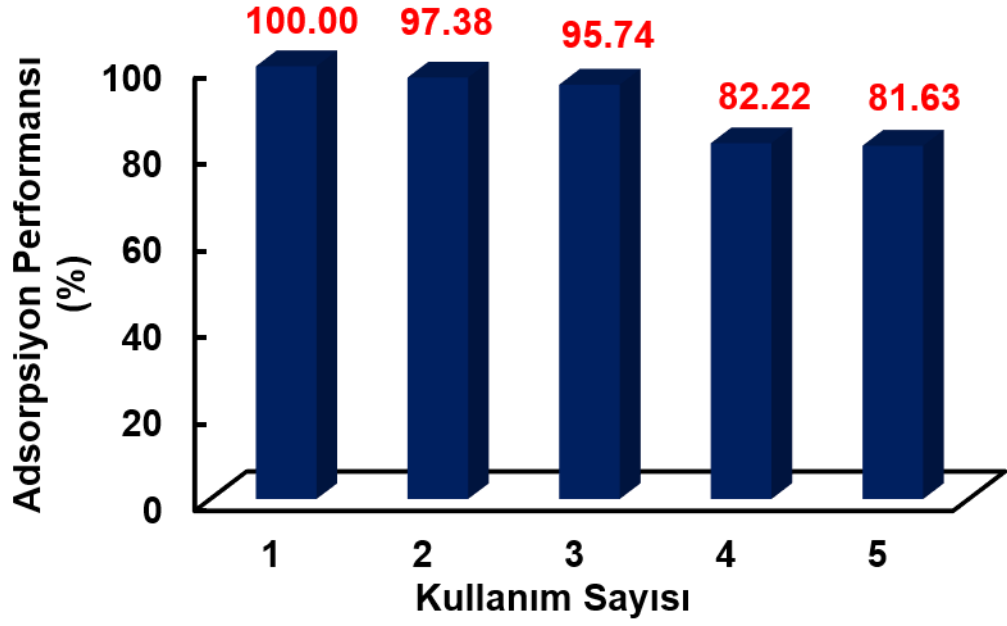
ayrılır. Yüksek konsantrasyondaki sodyum ve bor iyonlarını içeren zayıf çözelti ile yapılan adsorpsiyon ve sonrasında yapılan desorpsiyon çalışmasında, ortamda lityum iyonunun yanı sıra bor ve sodyum iyonları da görülmektedir. Ancak, sentezlenen H_2TiO_3 sorbentinin, zayıf çözelti ortamında da lityumu yüksek oranda adsorpladığı görülmektedir.

Çizelge 4.5. Zayıf Çözelti Adsorpsiyon Çalışmasında Lityum İyonuna Göre Diğer İyonların Ayırma Katsayısı (10ml, 5 saat, 30 mg sorbent adsorpsiyon ortamı).

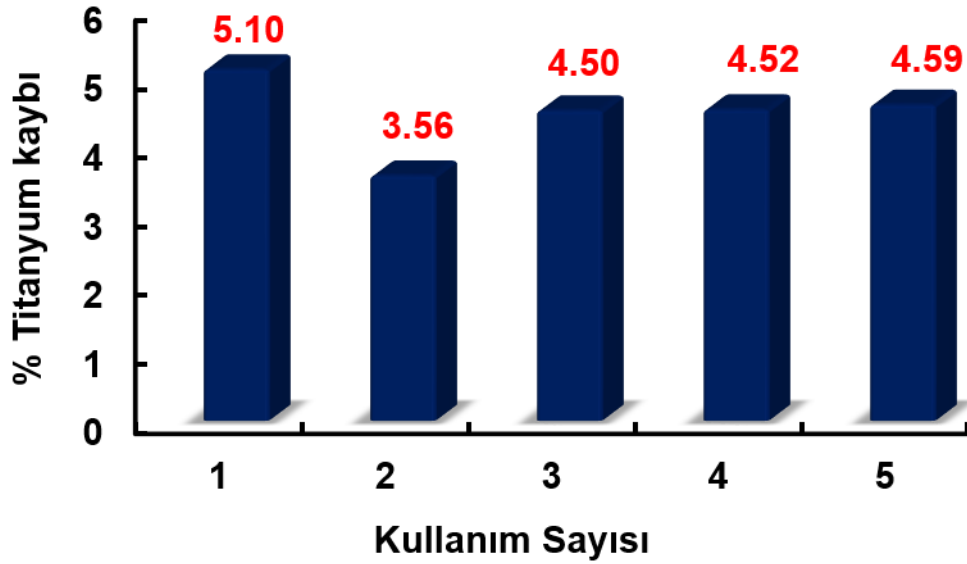
$\alpha_{Li/Na}$	$\alpha_{Li/B}$	$\alpha_{Li/Mg}$	$\alpha_{Li/K}$	$\alpha_{Li/Ca}$
12	3.6	-	-	-

Li^+ iyonunun HCl uygulamasıyla Li_2TiO_3 molekülünden ayrılmasıyla oluşan boşluk oldukça dardır. Ancak, özel seçiciliğe sahip hafıza etkisiyle lityum iyonları bu kafes yapıya tekrar girebilmektedir. Söz konusu kafes yapısına ortamda bulunan diğer iyonların girebilmesi için gerçekleşmesi gereken iki koşulun sağlanması gerekir. Bu koşullardan ilki, benzer iyonik yarıçap; diğeri ise yaklaşık dehidrasyon enerjisidir. Lityumun çıkmış olduğu alan çok dar olduğundan, Na^+ (0.102 nm), K^+ (0.138 nm) ve Ca^{+2} (0.100 nm) gibi iyon yarıçapı Li^+ (0.074 nm) iyon çapından daha fazla olan iyonlar lityumun çıktığı örgü yapıya giremez. Mg^{+2} (0.072 nm) iyonuysa iyon yarıçapı açısından Li^+ (0.074 nm) iyonuna yakındır, ancak Mg^{2+} iyonunun hidrasyonun serbest enerjisi ($\Delta G_h^0 = -1980 \text{ kJ mol}^{-1}$) Li^+ iyonununkinden ($\Delta G_h^0 = -475 \text{ kJ mol}^{-1}$) 4 kat fazla olmasından dolayı daha fazla dehidrasyon enerjisine ihtiyaç duyulmaktadır [71].

H_2TiO_3 sorbentinin arka arkaya 5 kez tekrarlı kullanılması sonrasında performanstaki değişim ve titanyumdaki % kayıp oranı sırasıyla, Şekil 4.16. ve Şekil 4.17.'de sunulmaktadır. 5 Kullanım sonrasında adsorpsiyon kapasitesinin %81.6'lara düştüğü görülmektedir.



Şekil 4.16. H_2TiO_3 sorbenti ile yapılan Tekrarlı Adsorpsiyon Çalışmasında Adsorpsiyon Performansının % Değişimi (100 ml, 5 saat, 3 g/L (S/L), pH 9 (0.1 M NH_4Cl/NH_3 Tampon)).



Şekil 4.17. H_2TiO_3 sorbenti ile yapılan Tekrarlı Adsorpsiyon Çalışmasında % Titanium Kaybı (70°C, 8 saat, 0.25 M HCl desorpsiyon ortamında).

Çizelge 4.6.'de 5 kez üst üste adsorpsiyon yapılmasına dair deneysel veriler sunulmuştur. Buna göre, 300 mg ile başlanan adsorpsiyondaki sorbent miktarı, 265 mg'a kadar azalmaktadır. Bunun nedeninin, 5 saat adsorpsiyon ve sonrasında 0.25 M HCl'de 8 saat, 70°C'de desorpsiyon olduğu düşünülmektedir.

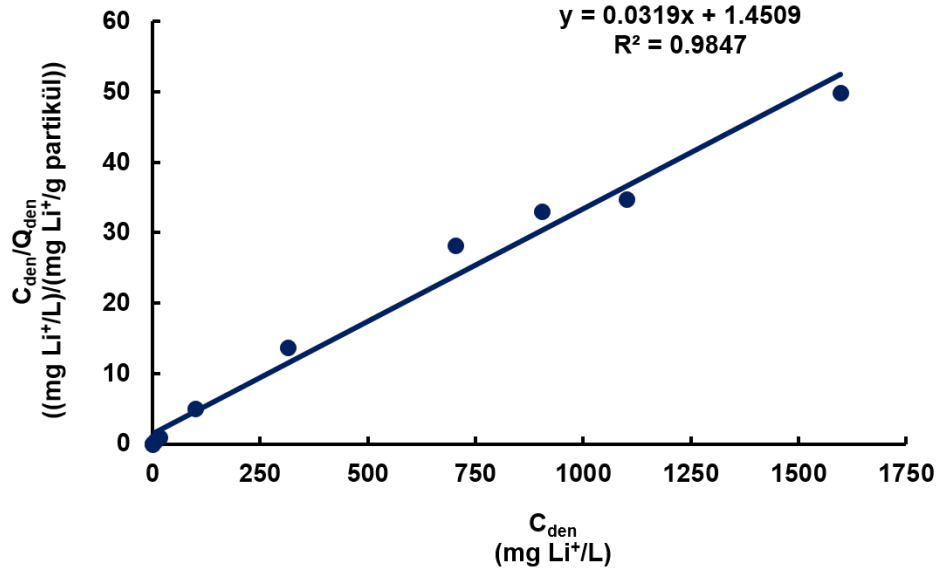
Çizelge 4.6. 5 Kez Adsorpsiyon Çalışmasına Ait Veriler (Adsorpsiyon: 5 saat, pH 9 (0.1 M NH₄Cl/NH₃ Tampon; Desorpsiyon 0.25 M HCl, 8 Saat, 70°C).

Sorbent Miktarı (mg)	Adsorpsiyon Çözelti Miktarı (ml)	Li ⁺ (ppm)	Adsorbe Edilen Lityum (mg)	Q _{Li⁺} (mg/g)	Desorpsiyon Çözelti Hacmi (ml)	Desorpsiyonda Açığa Çıkan Titanyum (mg)	Desorpsiyonda Açığa Çıkan Lityum (mg)
300	100	70	5.15	17.15	50	6.67	5.21
293	100	70	4.73	16.7	50	4.54	4.90
282	100	70	4.63	16.42	50	5.53	4.83
275	100	70	3.88	14.1	50	5.43	3.90
265	100	70	3.71	14	50	5.31	3.95

4.3.1 Langmuir Modeli

Sentezlenmiş olan Li₂TiO₃ mikrokürelerinden elde edilen H₂TiO₃ sorbenti (iyon eleğine) ile yapılan adsorpsiyon deneylerinin Langmuir modeline uyup uymadığının belirlenmesi için C_{den}/Q_{den} değerlerine karşı C_{den} değerleri Ek-1'de bulunan Çizelge 1.2.'ye uygun olarak grafiğe geçirilmiştir (Şekil 4.18.).

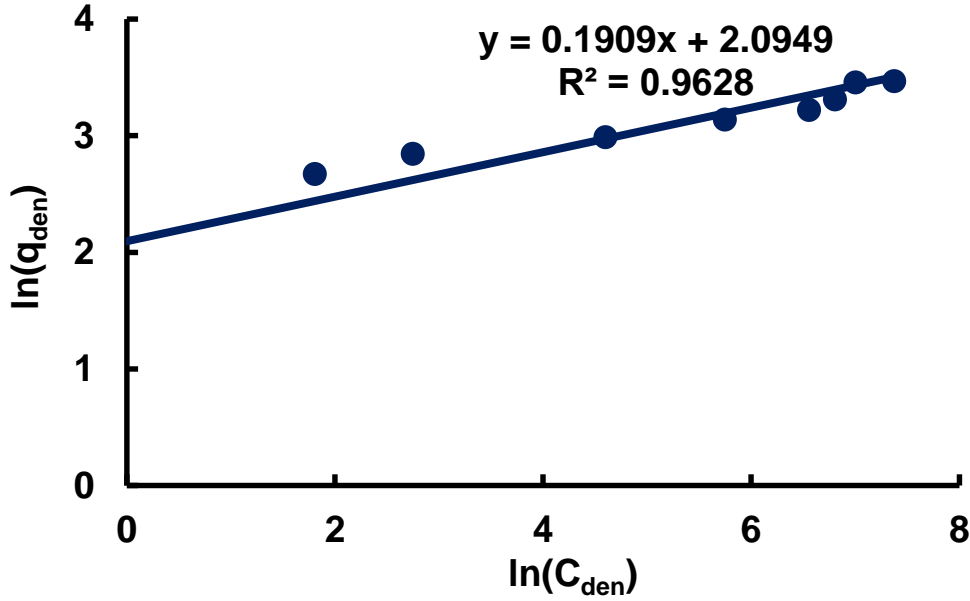
Langmuir izotermine göre formül $y=0,0319x + 1,4509$ şeklinde olup, R² değerinin 0.9847 olduğu görülmektedir. Formüldeki eğimden Q_{max} değeri 31.35 (mg Li⁺/g partikül) olarak hesaplanmıştır. Grafikten y ekseninin kesim noktasından da 1/Q_{max}K_L değeri hesaplanabilmektedir. Buradan, Q_{max} değeri yerine konularak K_L değeri 45.48 L/mg olarak bulunmuştur. Buradaki K_L değeri ne kadar yüksek ise adsorpsiyon o kadar iyi şekilde gerçekleşir. Zira, bilindiği üzere K_L değeri adsorpsiyon sürecinde ileri ve geri yönlü reaksiyon sabitleri oranını bizlere vermektedir [106]. Literatür incelendiğinde sentezlenen sorbente ait K_L değeri oldukça yüksektir [31, 98, 149, 203].



Şekil 4.18. Sentezlenen Sorbentin Langmuir İzotermi. (q_{den} : Dengedeki bir birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg Li⁺/g partikül); C_{den} : Denge de adsorplanmadan çözeltide kalan iyon derişimi (mg Li⁺/L).

4.3.2 Freundlich Modeli

H₂TiO₃ iyon eleğine ait adsorpsiyon deneylerinin Freundlich izotermine uyup uymadığının kontrolü için Ek-1'deki Çizelge 1.2.'de yer alan sorbente ait verilerden $\ln Q_{den}$ değerlerine karşı $\ln C_{den}$ değerlerini grafiğe yerleştirdiğimizde Şekil 4.19.'daki grafik elde edilir.



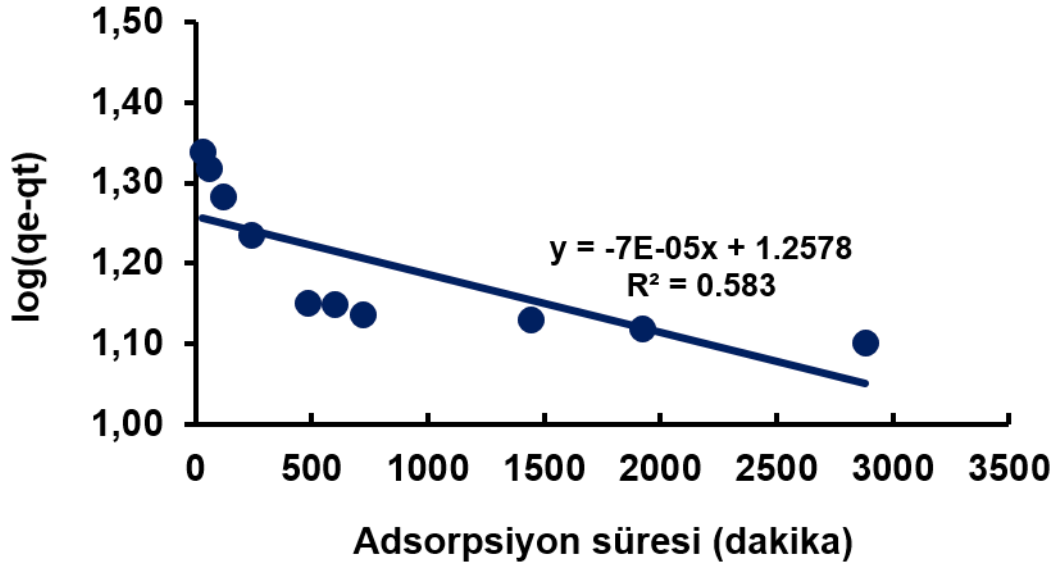
Şekil 4.19. Sentezlenen Sorbentin Freundlich izotermi (q_{den} : Dengedeki bir birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg Li⁺/g partikül); C_{den} : Dengede adsorplanmadan çözeltide kalan iyon derişimi (mg Li⁺/L).

Freundlich izotermine göre formül $y = 0.1909x + 2.0949$ şeklinde olup R^2 değeri 0.9628 olarak bulunmuştur. Grafiğin eğiminden n değeri 5.238 olarak bulunur. Eğrinin y eksenini kesim noktasından ise K_f değeri 8.12 olarak bulunmuştur.

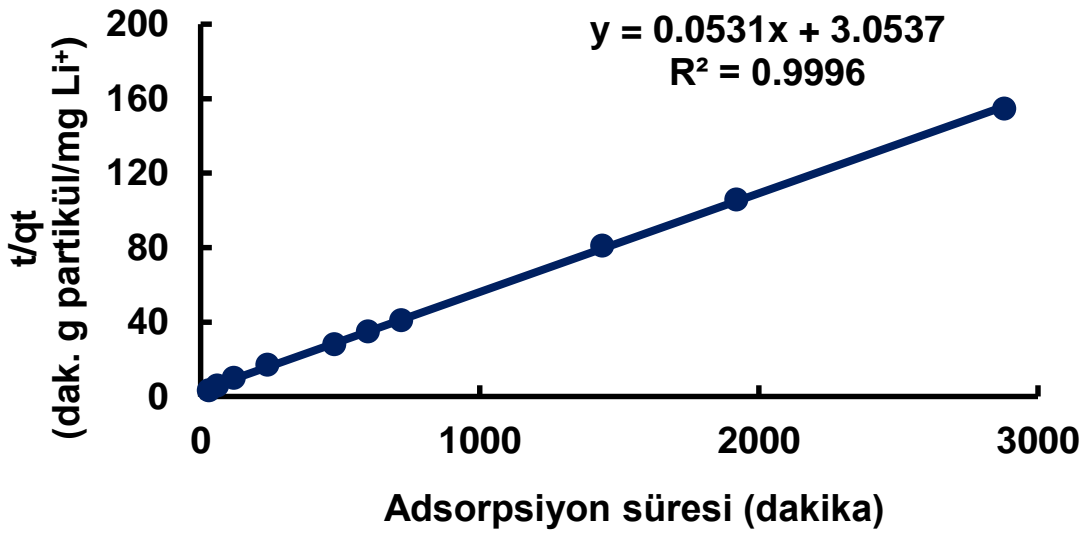
Şekil 4.18. ve Şekil 4.19. incelendiğinde, sentezlenen sorbentin adsorpsiyon izoterminin Langmuir İzotermine daha uygun olduğu görülmektedir.

4.3.3 Sorbentin Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

Ek-1'deki Çizelge 1.3.'de verilen deneysel veriler kullanılarak, $\log(Q_{den}-Q_t)$ değerlerine karşı t (dakika) değerlerinin grafiğe geçirilmesi ile Şekil 4.20.; t/Q_t değerlerine karşı zaman (dakika) grafiğe geçirilerek Şekil 4.21. grafikleri oluşturulmuştur.



Şekil 4.20. Sentezlenen Sorbentin Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi-Birinci derece.

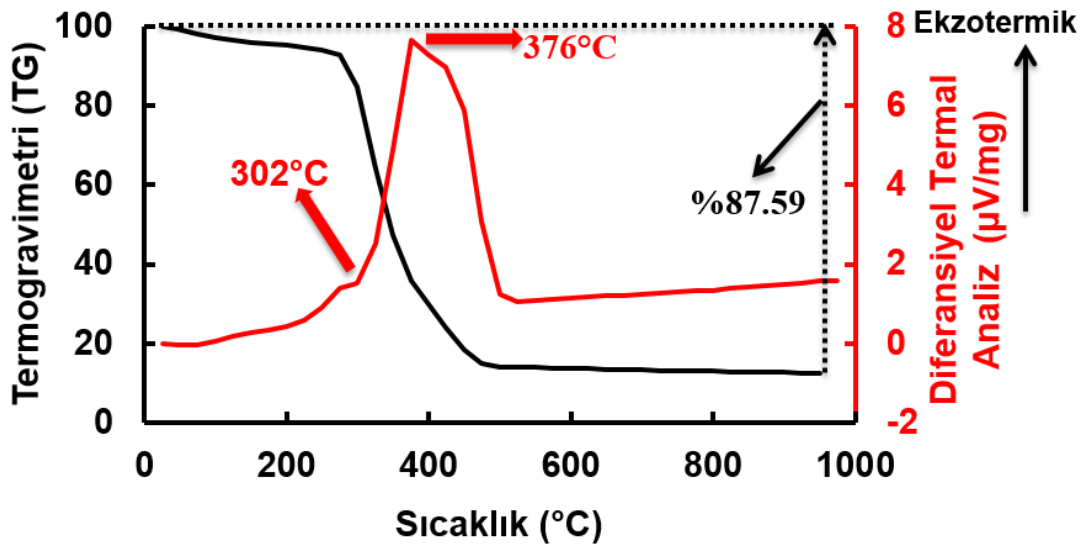


Şekil 4.21. Sentezlenen Sorbentin Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi-İkinci derece.

Şekil 4.20. ve Şekil 4.21'den de görülebileceği üzere H₂TiO₃ sorbentinin Li⁺ iyonunu adsorpladığı adsorpsiyon işlemi 2. dereceden reaksiyon kinetiğine uygundur. Bu da

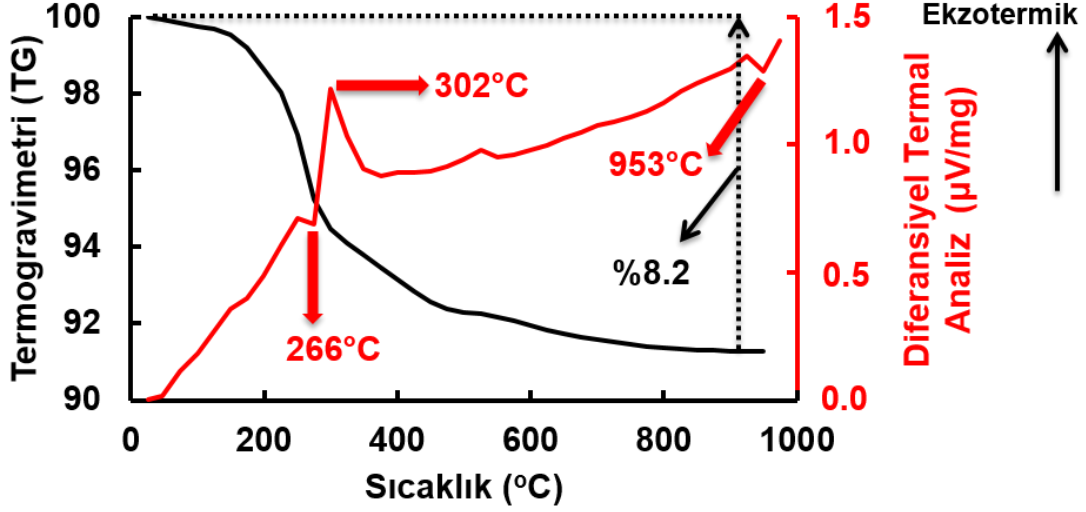
adsorpsiyonun esas olarak kimyasal adsorpsiyon ile olduğunu göstermektedir. Ayrıca, adsorpsiyon eğrisinin Langmuir modeline uyum göstermesi, bu adsorpsiyonun tek tabakalı olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen $Ti(OH)_4$ -polimer kompozit mikrokürelere, dilyum titanat öncülüne, H_2TiO_3 sorbentine ve lityum adsorpsiyonu sonrasında elde edilen sorbente ait (Ads. H_2TiO_3 ; 1700 ppm Li^+ ; 5saat, 30 mg/L; 10 ml adsorpsiyon koşullarında) TG-DTA eğrileri, sırasıyla, Şekil 4.22. ile Şekil 4.25. arasında sunulmuştur.



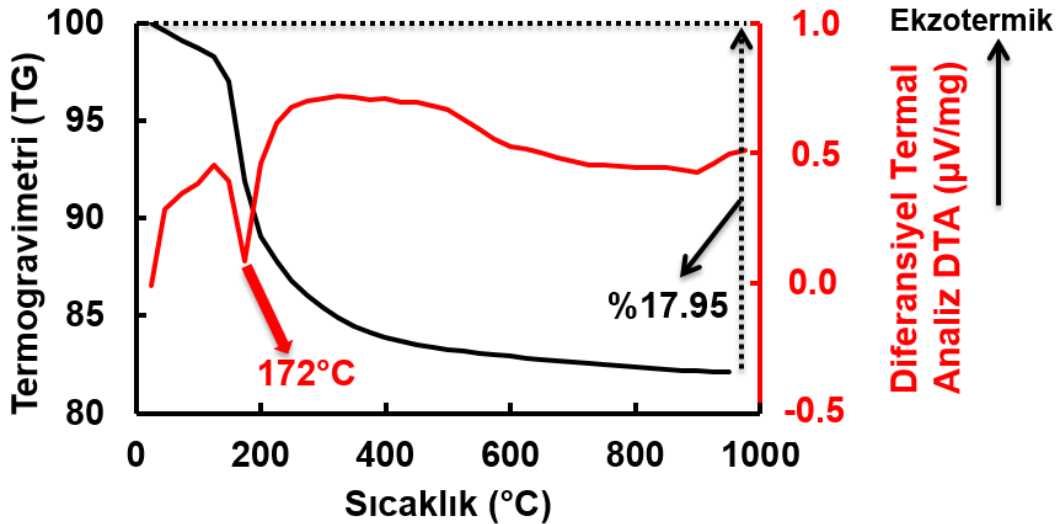
Şekil 4.22. $Ti(OH)_4$ -Polimer Kompozit mikrokürelere ait TG-DTA eğrisi.

$Ti(OH)_4$ -polimer kompozit mikrokürelere 376°C civarında polimerik kalıbın ayrıldığı görülmektedir. Dilyum titanat öncülüne ait olan TG-DTA eğrisine bakıldığında, yaklaşık 460°C’lerde görülen erimenin yapıda reaksiyona girmeden kalmış $LiOH$ olabileceğini göstermektedir. Ayrıca 302°C’de gerçekleşen ekzotermik pikinin bir faz değişimini gösterdiği düşünülmektedir.



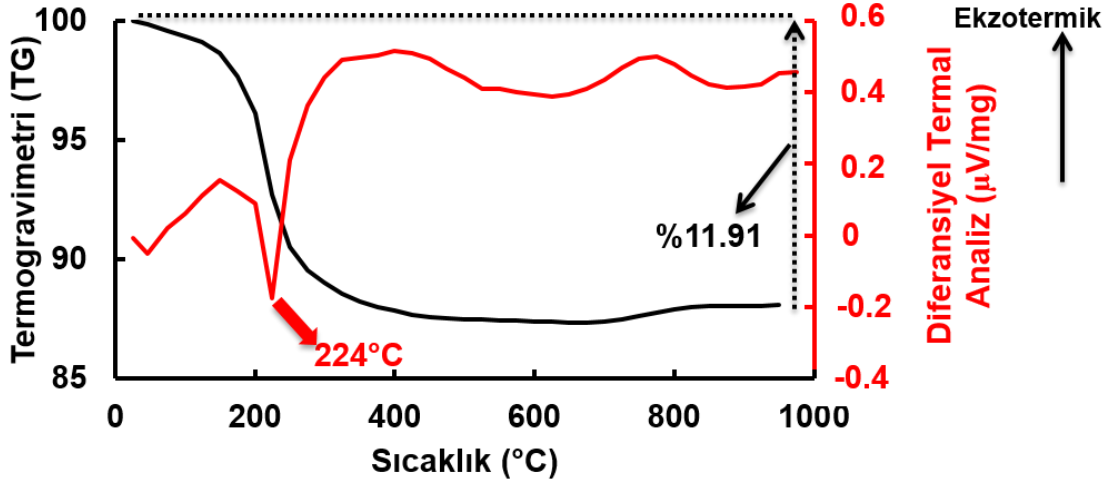
Şekil 4.23. Dilyum Titanat (Li_2TiO_3) öncülüne ait TG-DTA eğrisi (700°C , 5saat, 1.6 g $\text{Ti}(\text{OH})_4$, 0.24 g LiOH , $2^\circ\text{C}/\text{dak.}$, 40ml susuz etanol ve 10 ml su sentez ortamı).

Şekil 4.23.'de, 953°C 'lerde başlayan ısı almanın da bu sıcaklıktan sonra gerçekleşmesi beklenen yapısal bir dönüşümü gösterdiği düşünülmektedir. Zira, literatür bilgilerinde yer alan 1150°C [112], 1215°C [81] ve 1212°C [33] dolaylarında yapısal bir dönüşüm olduğu bilgisi söz konusu yapısal dönüşüm düşüncesinin doğruluğunu bize göstermektedir.



Şekil 4.24. H_2TiO_3 Sorbentine ait TG-DTA eğrisi (70°C , 8 Saat, 0.25 M HCl desorpsiyon ortamı).

H₂TiO₃ sorbentine ait TG-DTA'ya (Şekil 4.24.) bakıldığında, Li₂TiO₃ öncülünden H₂TiO₃ sorbentine dönüşüm esnasında yapılan HCl ile muamele etme ve sonrasındaki yıkamanın LiOH bileşiklerini ortamdan uzaklaştırdığı görülmektedir. Ayrıca meydana gelen %17.95'lik kütle kaybının H₂TiO₃ (molekül ağırlığı: 97.8811 g/mol) yapısının titanyum oksite (molekül ağırlığı: 79.866 g/mol) dönerken gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 4.25. Adsorpsiyon Sonrası H₂TiO₃ Sorbentine ait TG-DTA eğrisi.

Ads. H₂TiO₃'e ait TG-DTA'ya bakıldığında kütle kaybının % 11.91'lere düştüğü görülmektedir. Burada meydana gelen kütle kaybındaki azalmanın, yapıya tekrar dahil olan lityumdan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Zira, H₂TiO₃ sorbentine kıyasla, görülen yaklaşık % 6'lık kütle kaybındaki azalma sorbent ile yapılan adsorpsiyon miktarı hesaba katılınca anlamlı hale gelmektedir. Buna göre, Şekil 4.25.'daki TG-DTA'ya bakıldığında H₂TiO₃ sorbentine kıyasla, 1 g molekül üzerinde yaklaşık 60 mg bir kütle artışı olduğu görülmektedir. 1 gram sorbentin 1700 ppm'lik lityum ortamında adsorplayacağı lityum miktarının 32 mg olduğu düşünülünce, bunun Li₂O karşılığı 68.8 mg olarak hesaplanabilir. Bu durum, elde edilen TG-DTA eğrişini de daha anlamlı hale getirmektedir.

Sentezlenmiş olan H₂TiO₃ sorbentine ait Brunauer-Emmett-Teller (BET) modeli kullanılarak Quantochrome Nova 2200e cihazı ile yapılan analiz sonucu Çizelge 4.7.'de sunulmuştur. Ti(OH)₄-polimer kompozit partiküllerden elde edilen H₂TiO₃ sorbentinin yüzey alanının 20.467 m²/g olduğu görülmektedir. Literatür çalışmaları incelendiğinde

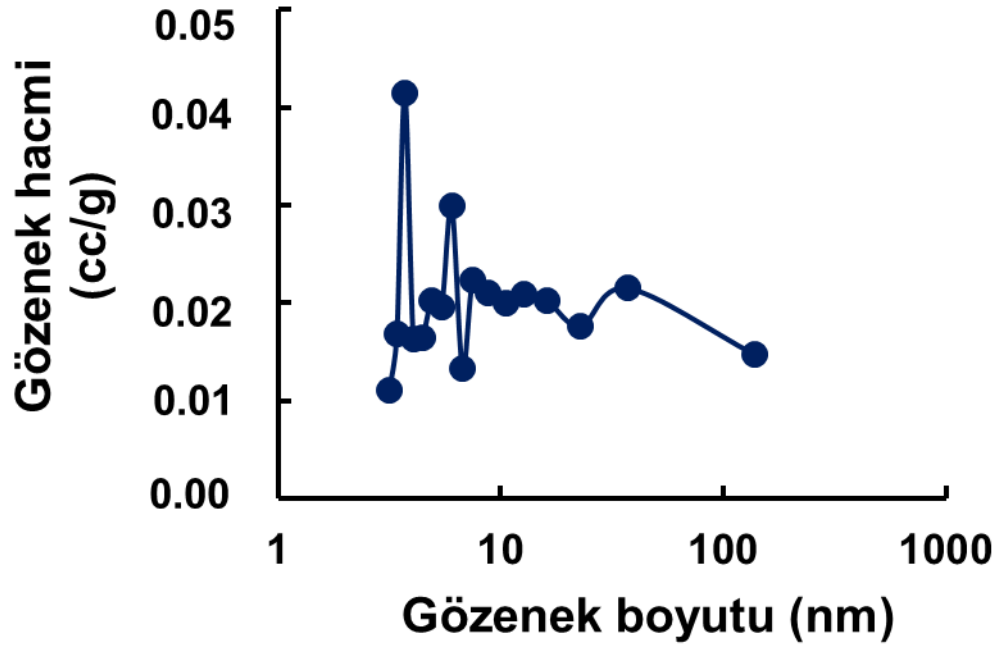
görülmüştür ki, kalsinasyon sıcaklığı sentezlenen malzemede daha iyi bir kristal yapıya yol açmaktadır. Ancak, aynı zamanda söz konusu yüksek sıcaklıkların mezo-gözenek yapıda çökmelere neden olabileceği de literatürde yer almaktadır. Buna göre, kalsinasyon sıcaklığının fazla olması ile birlikte yüzey alanının bariz bir şekilde azaldığı görülmektedir [64,105]. Poli(HPMA-Cl-co-EDMA) mikroküreleri kullanılarak 450°C sıcaklıkta kalsinasyonla sentezlenen TiO₂ partiküllerinin yüzey alanının 91 m²/g olduğu Hamaloğlu ve ark. tarafından bildirilmiştir [64]. Tez çalışması kapsamında 700°C sıcaklıkta 5 saat süre ile kalsine edilerek elde edilen sorbente ait yüzey alanının 20.467 m²/g bulunması, sıcaklığın etkisi dikkate alındığında literatürle uyumlu olarak görülmektedir. Ayrıca, sentezlenen sorbentin gözenek çapının 3.706 nm olarak bulunması, sorbentin mezo-gözenek yapıya sahip olduğunu göstermektedir.

Adsorpsiyon sürecini etkileyen parametrelerden biri film direnci bir diğeri ise difüzyon katsayısıdır. Gözenek çapının ve por hacminin düşük olması adsorpsiyon sürecini olumsuz yönde etkilemektedir. Ancak, tez kapsamında sentezlenen H₂TiO₃ sorbentinin por çapının ve por hacminin düşük olmasına rağmen, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda elde edilen sorbent, 5 saat gibi kısa bir sürede hızlı adsorpsiyon yapabilmektedir.

Çizelge 4.7. H₂TiO₃ iyon eleğinin BET analiz sonuçları (0.25 M HCl, 8 Saat, 70°C).

Yüzey Alanı (m ² /g)	Gözenek Çapı (nm)	Gözenek Hacmi (cc/g)
20.467	3.706	0.0304

Şekil 4.26.'da sentezlenen lityum sorbentine ait gözenek hacmine karşı gözenek boyutu dağılımı sunulmuştur. Sentezlenen sorbentin boy dağılımı homojen olmadığı için gözenek hacmi ve gözenek boyutunda farklılıklar görülmektedir.



Şekil: 4.26. Sorbent Gözenek Boyutu Dağılımı

5. YORUM

Tez çalışması kapsamında, lityum iyonunu spesifik olarak adsorplayacak bir sorbent (iyon elek) sentezi üzerinde çalışılmıştır. Literatürde, lityum iyon eleklerinin yapıları ve üretim yöntemleri incelendiğinde genel olarak toz formda ve gözeneksiz iyon eleklerinin sentezi üzerinde çalışıldığı görülmektedir. Bu kapsamda, literatürden farklı olarak sentezlenen sorbent küresel ve gözenekli formdadır. Bunun için, tez çalışmasında toz formda TiO_2 kullanmak yerine sol-jel kalıplama metodu ile polimetakrilat bazlı mikrokürelerin kalıp olarak kullanılmasıyla sentezlenen $Ti(OH)_4$ -Polimer Kompozit mikroküreler kullanılmıştır. $Ti(OH)_4$ -Polimer Kompozit mikroküreler yaklaşık olarak 5-8 μm çapında sentezlenerek Dilyum Titanat (Li_2TiO_3) sentezinde kullanılmıştır. Öncül olarak kullanılan dilyum titanatların $70^\circ C$ sıcaklıkta 8 saat süre ile 0.25 M HCl çözeltisi ile muamele edilmesi ile hidrojen bazlı lityum titanat sorbenti elde edilmiştir. Buna göre tez kapsamında sentezlenen sorbent ile yapılan deneysel çalışmalar ile aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

1. Literatür çalışmalarında elde edilmiş toz haldeki Dilyum Titanat'lardan farklı olarak küresel ve gözenekli formda Li_2TiO_3 sentezi gerçekleştirilmiştir.
2. Li_2TiO_3 sentezi esnasında lityum kaynağı (Li_2CO_3 ve $LiOH$) ve titanyum kaynağı, susuz etanol ve su karışımı ortamında karıştırılarak kurutulmuş ve kalsine edilerek sentez yapılmıştır. Literatürde susuz etanol ile karıştırma yeralmakta olup, az miktarda suyun sentez sonucunu değiştirmedığı görülmektedir.
3. Kalsinasyon sıcaklığı olarak $600-750^\circ C$ arasında sıcaklıklar denenmiş olup, en uygun olan sıcaklığın $700^\circ C$ olduğu görülmüştür. Bu reaksiyon sıcaklığının literatürdeki sentez sıcaklığı ile uyumlu olduğu görülmüştür.
4. Fırın sıcaklığının artış hızı $2-8^\circ C/dak.$ aralığında değiştirilmiş olup, $2^\circ C/dak.$ artış hızının partikül ufalanmasının önüne geçilmesi açısından en uygun artış hızı olduğu görülmüştür.
5. Li_2TiO_3 partiküllerin, 0.25 M HCl ile $70^\circ C$ sıcaklıkta 8 saat süre ile muamele edilmesi ile H_2TiO_3 sorbenti elde edilmiş. Elde edilen sorbentin küresel formunda herhangi bir deformasyon gözlenmemiştir. Daha yüksek asit konsantrasyonları, partikül yapısındaki $LiTi_2$ tabakasında bulunan titanyumun molekül yapısından uzaklaşmasına neden olacağı düşüncesiyle denenmemiştir.

6. Li_2TiO_3 partiküllerin, H_2TiO_3 sorbentine dönüşümünde Li_2TiO_3 molekülünün yapısında yer alan lityumun %75.31'lik kısmı ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Bu oran literatür ile uyumlu bir değerdir. Küresel formun bu desorpsiyon ortamında bozulmadığı görülmüştür.
7. H_2TiO_3 sorbenti ile yapılan lityum adsorpsiyon çalışmalarında optimum pH değerinin belirlenmesi çalışmalarında, en iyi adsorpsiyon miktarının 0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ tampon içeren pH 9 ve pH 10 koşullarında gerçekleştiği görülmüştür. Bu ortamlarda 48 saatlik adsorpsiyon süresi sonrasında, sırasıyla, 18.63 ve 20.03 mg Li^+ /g partikül adsorpsiyon miktarı bulunmuştur.
8. H_2TiO_3 sorbenti ile yapılan lityum adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon miktarının pH artışı ile artış gösterdiği görülmektedir, bu durum literatür çalışmaları ile uyum göstermektedir. Zira, H^+ iyonunun inhibe edici etkisi yüksek pH değerleriyle azaltılmıştır.
9. H_2TiO_3 sorbenti ile 10-1700 ppm aralığındaki farklı Li^+ derişimlerinde adsorpsiyon çalışmaları yapılmış olup, maksimum Li^+ adsorpsiyon miktarı 32.0 mg Li^+ /g partikül olarak bulunmuştur (10 ml, 30 mg partikül, pH 9 (0.1 M $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_3$ tampon), 5saat) .
10. 70 ppm Li^+ içeren çözelti için, S/L (Katı/Sıvı) değerinin 0.5-10 (5-100 mg/10 ml) arasında arttırılması ile adsorpsiyon miktarında 25.60 mg Li^+ /g partikül değerinden 6.54 mg Li^+ /g partikül değerine doğru azalma gözlenmiştir. Bu durum literatür çalışmalarında elde edilen sonuçlarla uyumludur.
11. 1700 ppm lityum içeren çözelti için de S/L değerinin 0.5-10 (5-100 mg/10 ml) arasında arttırılması ile adsorpsiyon miktarında 92.59 mg Li^+ /g partikül değerinden 26.39 mg Li^+ /g partikül değerine azalma gözlenmiştir.
12. 1700 ppm lityum içeren çözelti adsorpsiyon miktarında S/L değerinin 0.5 olduğu durumda elde edilen 92.59 mg Li^+ /g partikül adsorpsiyon miktarı %75'lik lityumunu kaybederek H_2TiO_3 formuna gelmesi gerçeğini kanıtlar bir değerdir. Yani bu durum, sorbent üzerindeki tüm H^+ iyonlarının Li^+ iyonları ile yer değiştirme yapmış olduğunu göstermektedir.
13. Sentezlenen H_2TiO_3 sorbentiyle, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'nden alınan zayıf çözeltilerden adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Buna göre S/L değerinin 0.5-10 aralığındaki değişimi sonucunda, sırasıyla, 67.84 ve 22.11 mg Li^+ /g partikül değerleri elde edilmiştir.

14. Zayıf çözelti ile yapılan desorpsiyonlarda sorbente tutunan Ca, B, Mg, K ve Na gibi elementlerin adsorpsiyonu incelenmiştir. Buna göre, Mg, K ve Ca iyonlarının partiküle adsorplanmadığı, çözeltide çok yoğun olarak bulunan B ve Na iyonlarının ise Li^+ iyonuna göre ayırma katsayısı(α) sırasıyla 3.6 ve 12 olarak hesaplanmıştır.
15. Zayıf çözeltini doğal pH değerinin 10.03 olması adsorpsiyon miktarının yüksek olmasına neden olmuştur. Ayrıca ortamda bulunun Boraks Dekahidrat molekülü çözeltide tampon etkisi yaratarak adsorpsiyon miktarını artırıcı etki yaratmıştır. Böylece, zayıf çözeltinin adsorpsiyon çalışması esnasında açığa çıkan H^+ iyonlarının inhibe edici etkisinin kırıldığı ideal bir doğal adsorpsiyon ortamı olduğu görülmüştür.
16. Sentezlenen H_2TiO_3 iyon eleğinin yüksek oranda farklı iyon içeren (B, Na, Ca, K, Mg) Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Kırka fabrika zayıf çözeltisinden oldukça yüksek kapasite ve seçicilikle lityum iyonlarını aldığı görülmüştür. Bu durum ülke kaynakları ile elde edilebilecek olan lityum bileşiklerinin sentezi aşamasında bilim insanlarına ve sanayicilerimize katkı sağlayabilecektir. Özellikle, yüksek saflıktaki (%99.9) lityum bileşiklerinin sentezlenmesinde, tez çalışması kapsamında elde edilen lityum iyon elekleri kullanılabilir görünmektedir.
17. Sentezlenen H_2TiO_3 sorbentinin adsorpsiyon izotermi oluşturulmuş ve adsorpsiyon eğrisinin Langmuir İzotermine uyum gösterdiği görülmüştür. Bu bize adsorpsiyonun; tek katmanlı; iyon değişim bölgelerinin eşdeğer ve eşit adsorpsiyon enerjisine sahip; adsorpsiyonun belirli lokalize merkezlerde olduğunu göstermektedir.
18. Langmuir izotermine göre, Q_{\max} değeri 31.35 (mg Li^+ /g partikül) olarak hesaplanmıştır. Bunun dışında K_L değeri 45.48 L/mg olarak bulunmuştur. Buradaki K_L değeri ne kadar yüksek ise adsorpsiyon o kadar iyi bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Sorbent için bulunan K_L değerinin literatürde yer alan sorbentlere kıyasla oldukça yüksek olduğu görülmektedir.
19. Sentezlenen H_2TiO_3 sorbentinin adsorpsiyon kinetiği incelenmiş ve sorbentin adsorpsiyon kinetiğinin Pseudo-second order'a uyum gösterdiği görülmüştür. Bu ise sürecin esas olarak kimyasal adsorpsiyon olduğunu göstermektedir.
20. Sentezlenen Li_2TiO_3 , $\text{Ti}(\text{OH})_4$, H_2TiO_3 ve lityum adsorbe etmiş H_2TiO_3 (Ads- H_2TiO_3) partiküllerin TG-DTA eğrileri incelenmiştir.

21. $Ti(OH)_4$ -polimer kompozit partiküllerden elde edilen H_2TiO_3 sorbentinin yüzey alanının $20.467 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu görülmektedir.
22. Sentezlenen Li_2TiO_3 , H_2TiO_3 ve lityum adsorbe etmiş H_2TiO_3 partiküllerine ait SEM görüntüleri sunulmuştur. Sentezlenen partiküllerin küresel ve gözenekli yapıda olduğu görülmüştür.
23. Sentezlenen sorbentin 5 defa tekrarlı kullanımı sonrasında adsorpsiyon miktarındaki % değişim, sırasıyla, 100; 97.38; 95.74; 82.22; 81.63 şeklinde olduğu görülmüştür.
24. 5 kez lityum adsorpsiyonu yapılan H_2TiO_3 sorbentine ait adsorpsiyon ve desorpsiyon deneysel verileri sunulmuştur. Partiküllerde tekrar kullanım sonrasında meydana gelen adsorpsiyon miktarındaki düşüşün, partiküllerdeki deformasyondan kaynaklı olduğu düşünülmektedir.
25. Literatür çalışmalarından farklı olarak sentezlenen H_2TiO_3 partikülleri 5 saatlik sürede çok hızlı bir lityum adsorpsiyonu gerçekleştirebilmektedir. Bu da sentezlenen partikülün küresel ve mezo gözenekli olmasından kaynaklıdır. Literatürdeki sorbentlere kıyasla çok kısa sürede lityum adsorpsiyonunu gerçekleştirdiği görülmektedir.
26. Tez çalışması kapsamında sentezlenmiş olan iyon elek, ülkemizde ve dünyada başta enerji sektörü olmak üzere birçok sektörün talebi olan lityumun üretiminde, saflaştırılmasında ve geri kazanımında kendisine kullanım alanı bulabilecektir.
27. Amerika Birleşik Devletleri tarafından stratejik elementler grubunda değerlendirilen lityumun üretimi, ülkemiz için de stratejik olma yolunda ilerleme göstermektedir. Bu kapsamda düşünülecek olunursa, Eti Maden İşletmeleri Kırka Bor İşletme Müdürlüğü sahalarında bulunan ve barajlara deşarj edilen zayıf çözeltilerin içerisinde bulunan, 200-400 ppm aralığındaki lityumun geri kazanımı çalışmaları büyük önem arz etmektedir.

6. KAYNAKLAR

- [1] Abbasian, A., Rahimipourb, M., & Hamnabard, Z., Hydrothermal Synthesis of Lithium Meta Titanate Nanocrystallites, *Procedia Materials Science*, 11 (2015) 336-341.
- [2] Abe, M., Chitrakar, R., Synthetic Inorganic Ion-Exchange Materials. XLV. Recovery Of Lithium From Seawater And Hydrothermal Water By Titanium (IV) Antimonate Cation Exchanger, *Hydrometallurgy*, 19 (1987) 117-128.
- [3] Abe, M., Kanzaki Y., Chitrakar, R., Synthetic Inorganic Ion-Exchange Materials. 44. NMR Study of the Ion-Exchange Reaction of Lithium on Titanium Antimonate and Tin Antimonate, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 2997-3001.
- [4] Abel, E.W., Stone, F.G.A., Wilkinson, G., *Comprehensive Organometallic Chemistry 2*, Elsevier, NewYork, 1995.
- [5] Almog, Y., Reich, S., & Levy, M., Monodisperse Polymeric Spheres İn The Micron Size Range By A Single Step Process, *British Polymer Journal*, 14 (1982) 131-136.
- [6] Andersson, M., Kiselev, A., Osterlund, L., Palmqvist, A. E., Microemulsion-Mediated Room-Temperature Synthesis of High-Surface-Area Rutile and Its Photocatalytic Performance, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 6789-6797.
- [7] Bagley, B., Nazario, O., Lithium and Bolivia: The Promise and the Problems. (W. H. Center, Dü.), Applied Research Center, Florida International University, (2010).
- [8] Bamnolker , H., Margel, S., Dispersion Polymerization Of Styrene In Polar Solvents: Effect of Reaction Parameters On Microsphere Surface Composition and Surface Properties, Size and Size Distribution, and Molecular Weight, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 34 (1996) 1857-1871.
- [9] Barrett, K., *Dispersion Polymerisation in Organic Media*, John Wiley and Sons Limited, London, 1975.
- [10] Bauman, W., Burba, J. L., Patent No. 5,389,349, 5,599,516 and 6,280,693 B1. US, (1995, 1997, 2001).
- [11] Bellardita, M., Addamo, M., Paola, A. D., Palmisan, L., Photocatalytic Behaviour Of Metal-Loaded TiO₂ Aqueous Dispersions And Films, *Chemical Physics*, 339 (2007) 94-103.
- [12] Bingöl, İ. S., Kitosan Partikül ile Atık Sulardan Sülfat Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013.
- [13] Bonelli, B., Freyria, F. S., Esposito, S., Mesoporous Titania: Synthesis, Properties and Comparison with Non-Porous Titania, <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.68884> (Erişim Tarihi: 08.28.2018).

- [14] Brandt, F., Haus, R., New Concepts for Lithium Minerals Processing, *Minerals Engineering*, 23 (2010) 659-661.
- [15] Brenner, A., *Electrodeposition of Alloys: Principles and Practice*, Academic Press, Newyork and London, 1963.
- [16] Bromberg, L., Polyether-Modified Poly(acrylic acid): Synthesis and Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 4267-4274.
- [17] Brinker, C. J., Scherer, G. W., *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, A.B.D.: Academic Press Inc., 1990.
- [18] BU-103: Global Battery Markets http://batteryuniversity.com/learn/article/global_battery_markets (Erişim Tarihi: 20.11.2017).
- [19] Bukowsky, H., Uhlemann, E., Steinborn, D., The Recovery Of Pure Lithium Chloride From Brines Containing Higher Contents Of Calcium Chloride And Magnesium Chloride, *Hydrometallurgy*, 27 (1991) 317-325.
- [20] Bukowsky, H., Uhlemann, E., Selective extraction of lithium chloride from brines, *Sep. Sci. Technol*, 28 (1993) 1357-1360.
- [21] Bulut, H., Soğutma Ve Klima Tekniği, Harran Üniversitesi, şanlıurfa, 2017.
- [22] Buxbaum, G., Pfaff, G., *Industrial Inorganic Pigments* , 3.Baskı, Wiley-VCH , Weinheim, 2005.
- [23] Büyükburç, A., Maraşlıoğlu, D., Bor Cevheri Ve Yankayaçlarında Lityum İeriğinin Belirlenmesi ve Değerlendirilmesi, Eti Holding A.ř. Ar-Ge Dairesi Başkanlığı Raporu, Ankara, 2002.
- [24] Büyükburç, A., Robust Design of Lithium Extraction From Boron Clays By Using Statistical Design And Analysis of Experiments, Yüksek Lisans Tezi, The Department of Industrial Engineering, The Middle East Technical University, Ankara, 2003.
- [25] Büyükburç, A., Maraşlıoğlu, D., Bilici , M.S.U., Köksal, G., Extraction of lithium from boron clays by using natural and waste materials and statistical modelling to achieve cost reduction, *Minerals Engineering*, 19 (2006) 515-517.
- [26] Cairns, E., Batteries and Fuel Cells, *Newsletter, Coll. Chem., U. Calif.*, 10 (2002) 4.
- [27] Carp , O., Huisman , C., Reller, A., Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (2004) 33-177.
- [28] Caruso, R. A., *Nanocasting and Nanocoating*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 226 (2003) 91-118.
- [29] Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X., Liao, T., Preparation of Lithium Carbonate From Spodumene By A Sodium Carbonate Autoclave Process, *Hydrometallurgy*, 109 (2011) 43-46.

- [30] Cheng, P., Zheng, M., Jin, Y., Hua, Q., Preparation and Characterization of Silica-Doped Titania Photocatalyst Through Sol–Gel Method, *Materials Letters*, 57 (2003) 2989- 2994.
- [31] Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K., Sonoda, A., Lithium Recovery From Salt Lake Brine by H_2TiO_3 , *Dalton Trans.*, 43 (2014) 8933-8939.
- [32] Choubey, P.K., Kim, M.-S., Srivastava, R.R., Lee, J.-C., Lee, J.-Y., Advance Review On The Exploitation of The Prominent Energy-Storage Element: Lithium. Part I: From Mineral And Brine Resources, *Minerals Engineering*, 89 (2016) 119-137.
- [33] Christensen, A., Conway, K., Kelley, K., High-Temperature Heat Contents and Entropies of Aluminates and Ferrites of Lithium And Sodium, And of Lithium Titanate, U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, 1960.
- [34] Crocker, L., Lien, R.H, v.d., Lithium and Its Recovery From Low-Grade evada Clays, U.S.Department of Interior-Bureau of Mines, 1987.
- [35] De Lasa, H., Serrano, B., Salaices, M., Photocatalytic Reaction Engineering, Springer, Amerika, 2005.
- [36] Demir, E., Yalçın, H., Adsorbentler: Sınıflandırma, Özellikler, Kullanım ve Öngörüler, *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, 7 (2014) 70-79.
- [37] Demirbas, A., Recycling of Lithium From Borogypsum Byleaching With Water And Leaching Kinetics, *Resources, Conservation and Recycling* , 25 (1999) 125-131.
- [38] Demirel, A., Gözenekli Titanyum Oksinitrür Yapıların Anodik Oksidasyon Yolu İle Üretilmesi ve Karakterizasyonu, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2008.
- [39] Denisova, T., Maksimova, L., Polyakov, E., Zhuravlev, N., Kovyazina, S., Leonidova, O., . . . Yur'eva, E., Metatitanic Acid: Synthesis and Properties, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 51 (2006) 691-699.
- [40] Deptuła , A., Brykała, M., Łada, W., Olczak, T., Sartowska, B., Chmielewski, A. G., . . . Alvani, C., Preparation of Spherical Particles of Li_2TiO_3 (with diameters below 100 mikro m) by Sol–Gel Process, *Fusion Engineering and Design*, 84 (2009) 681–684.
- [41] Deshpande, A. S., Shchukin, D. G., Ustinovich, E., Antonietti, M., Caruso, R.A., Titania and Mixed Titania/Aluminum, Gallium, or Indium Oxide pheres: Sol-Gel/Template Synthesis and Photocatalytic Properties, *Adv. Funct. Mater.*, 15 (2005) 239-245.
- [42] Deshpande, A. S., Niederberger, M., Synthesis of Mesoporous Ceria Zirconia Beads, *Microporous and Mesoporous Materials*, 101 (2007) 413-418.

- [43] Discover what is hype and reality and what counts most, http://batteryuniversity.com/learn/article/availability_of_lithium (Erişim Tarihi: **21.10.2019**)
- [44] Dodds, G., Lithium Therapy, Sage Journals, 45 (2000) 171-173.
- [45] Dong, D. Q., Zhang, F. B., Zhang, G. L., Liu, Y., Synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Its Exchange Kinetics with Li^+ , Acta Physico-Chimica Sinica, 23 (2007) 950-954.
- [46] Du, Y.E., Du, D., Feng, Q., Yang, X., Delithiation, Exfoliation, and Transformation of Rock-Salt-Structured Li_2TiO_3 to Highly Exposed {010}-Faceted Anatase, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015) 7995-8004.
- [47] Dünyada ve Türkiye’de Lityum, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü:Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, 2017.
- [48] Erdoğan, B., Separation of Lithium Brines, Doktora Tezi, The Graduate School of Natural And Applied Sciences, ODTÜ, 2015.
- [49] Finding Lithium: High Crustal Abundance, Yet Short In Supply, <https://hedgeconnection.com/blog/?p=8569>, (Erişim Tarihi: **01.29.2019**).
- [50] Gabra, G.G., Torma, A.E., Lithium Chloride Extraction By N-Butanol. Hydrometallurgy, 3 (1978) 23-33.
- [51] Gao, D., Yu, X., Guo, Y., Wang, S., Liu, M., Deng, T., Chen, Y., Belzile, N., Extraction of Lithium from Salt Lake Brine with Triisobutyl Phosphate in Ionic Liquid and Kerosene, Chem. Res. Chin. Univ., 31 (2015) 621-626.
- [52] Gao,D., Guo,Y., Yu, X., Wang, S., Deng, T., Extracting Lithium from the High Concentration Ratio of Magnesium and Lithium Brine Using Imidazolium-Based Ionic Liquids with Varying Alkyl Chain Lengths, Journal of Chemical Engineering of Japan, 49 (2016) 104-110.
- [53] Garrett, D. E., Borates-Handbook of Deposits Processing, Properties and Use, Academic Press, Toronto, 1998.
- [54] Garrett, D. E., Part1 Lithium-Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride, Elsevier, s. 1-235, 2004.
- [55] Giolli, C., Rizzi, G., Scrivani, A., Ferpozzi, R., Troglio, S., Miranda, M. M., Tolstoguzov, A., Bardi, U., Borgioli, F., Fossati, A., Credi, A. , Fabio, A. D., Parmeggiani, S., Zoppi, A., Development and Characterization of TiO_2 Coatings Prepared By Electric Arc-Physical Vapour Deposition System. La Metallurgia Italiana, 2 (2008) 27-36.
- [56] Gokmen, M., Du Prez, F., Porous Polymer Particles-A Comprehensive Guide To Synthesis,Characterization, Functionalization And Applications, Progress in Polymer Science, 37 (2012) 365-405.
- [57] Gooch, F. A., A Method for the Separation of Sodium and Potassium from Lithium by the Action of Amyl Alcohol on the Chlorides, with Some Reference to a Similar

- Separation of the Samefrom Magnesium and Calcium, American Academy of Arts & Sciences, 22 (1886) 177-194.
- [58] Goodenough, R. D., Patent No: 2.964.381. USA, **1960**.
- [59] Goonan, T.G., Lithium Use in Batteries , US Geological Survey, Virginia, **2012**.
- [60] Graedel, T.E., Allwood, J., Birat, J.-P., Reck, B.K., Sibley, S.F., Sonnemann, G., Buchert, M., Hagelucken, C., Recycling Rates of Metals. UNEP (Ed.), **2011**.
- [61] Grochala, W., Edwards, P. P., Thermal Decomposition of the Non-interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen. Chem. Rev., 104 (2004) 1283-1315.
- [62] Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M., Poggi, P., Assessment Of World Lithium Resources And Consequences Of Their Geographic Distribution On The Expected Development Of The Electric Vehicle Industry, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16 (2012) 1735-1744.
- [63] Hamaloğlu, K. Ö., Synthesis and Catalytic Application of Metal Oxide Based Materials in Particulate Form, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, **2015**.
- [64] Hamaloğlu, K. Ö., Çelebi, B., Sağ, E., Tuncel, A., A New Method For The Synthesis Of Monodisperse-Porous Titania Microbeads By Using Polymethacrylate Microbeads As Template, Microporous and Mesoporous Materials, 207 (2015) 17-26.
- [65] Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A.B., Cansaran Duman, D., Aras, S., Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69 (2012) 235-253.
- [66] Hamzaoui, A.H., M'Nif, A., Hammi, H. Rokbani, R., Contribution to the lithium recovery from brine, Desalination, 158 (2003) 221-224.
- [67] Hamzaoui, A.H., Jamoussi, B., M'nif, A., Lithium recovery from highly concentrated solutions: Response surface methodology (RSM) process parameters optimization, Hydrometallurgy, 90 (2008) 1-7.
- [68] Hanaor, D. A., Kolb, M. H., Gan, Y., Kamlah, M., Knitter, R., Solution Based Synthesis Of Mixed-Phase Materials in The $\text{Li}_2\text{TiO}_3\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ system, J. Nucl. Mater., 456 (2014) 151-161.
- [69] Hart, W.A. Beumel, O.F., Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Caesium and Francium. Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, 1. Baskı, Elsevier, 331-367, **1973**.
- [70] Harvianto, G. R., Kim, S.H., Ju, C.S., Solvent Extraction and Stripping Of Lithium Ion From Aqueous Solution and Its Application To Seawater, Rare Metals, 35 (2015) 948-953.

- [71] He, G., Zhang, L., Zhou, D., Zou, Y., Wang, F., The Optimal Condition For H_2TiO_3 -Lithium Adsorbent Preparation and Li^+ Adsorption Confirmed By An Orthogonal Test Design, *Ionics*, 21 (2015) 2219-2226.
- [72] Hermann, J. A., Patent No. 3.278.269, USA, 1966.
- [73] Hidalgo, M., Aguilar, M., Aguilar, M., Maicu, M., Navío, J., & Colón, G., Hydrothermal Preparation of Highly Photoactive TiO_2 Nanoparticles, *Catalysis Today*, 129 (2007) 50-58.
- [74] Hien-Dinh, T., Luong, V. T., Gieré, R., Tran, T., Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching, *Hydrometallurgy*, 153 (2015) 154-159.
- [75] Hu, S., Wang, H., Cao, J., Liu, J., Fang, B., Zheng, M., . . . Yang, Z., Synthesis of Mesostructure Anatase TiO_2 Particles in Room-Temperature Ionic Liquids, *Materials Letters*, 62 (2008) 2954-2956.
- [76] Huang, N., Wang, D., Lu, Z., Lin, L., X-ray photoelectron spectroscopy characterization of TiO_2 films deposited by dynamic ion beam mixing, *Surface and Coatings Technology*, 70 (1994) 69-71.
- [77] Huang, W., Wang, X., Sun, Z., Nie, Z., Sha, Z., Zabuye Salt Lake Solar Pond In Tibet, China: Construction And Operational Experience, *Natural Resources and Environmental Issues*, 15 (2009) Article 39.
- [78] Ichikawa, T., Isobe, S., Hanada, N., Fujii, H., Lithium Nitride for Reversible Hydrogen Storage, *J. Alloys Compd.*, 365 (2004) 271-276.
- [79] Industry Lithium 101, Deutsche Bank Markets Research, 2016.
- [80] Is Lithium-ion the Ideal Battery?, http://batteryuniversity.com/learn/archive/is_lithium_ion_the_ideal_battery (Erişim Tarihi: 27.11.2017).
- [81] Izquierdo, G., West, A., Phase Equilibria In The System $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$, *Mater. Res. Bull.*, 15 (1980) 1655-1660.
- [82] Jandová, J., Vu, H.N., Belková, T., Dvořák, P., Kondás, J., Obtaining Li_2CO_3 From Zinnwaldite Wastes, *Ceramics – Silikáty*, 53 (2009) 108-112.
- [83] Jandová, J., Dvořák, P., Vu, H.N., Processing of Zinnwaldite Waste to Obtain Li_2CO_3 , *Hydrometallurgy*, 103 (2010) 12-18.
- [84] Jauch, U., Karcher, V., Schulz, B., Thermophysical Properties in the System Li-Pb. Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1986.
- [85] Jiang, C., Wang, Y., Wang, Q., Feng, H., Xu, T., Production of Lithium Hydroxide from Lake Brines through Electro-Electrodialysis with Bipolar Membranes (EEDBM), *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53 (2014) 6103-6112.
- [86] Jørgensen, S. E., *Studies in Environmental Science*, 5 (1979) 61-80.

- [87] Kaneko, S., Takahashi, W., Adsorption Of Lithium In Sea Water On Alumina-Magnesia Mixed-Oxide Gels, *Colloids Surf.*, 47 (1990) 69-79.
- [88] Kanna, M., Wongnawa, S., Mixed Amorphous And Nanocrystalline TiO₂ Powders Prepared By Sol–Gel Method: Characterization And Photocatalytic Study, *Materials Chemistry and Physics*, 110 (2008) 166-175.
- [89] Karaboyacı, M., Modifiye Edilmiş Lignoselülozikler İle Ağırmetal Adsorpsiyonu, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [90] Kataoka, K., Takahashi, Y., Kijima, N., Nagai, H., Akimoto, J., Idemoto, Y., Ohshima, K-I. K., Crystal growth and Structure Refinement of Monoclinic Li₂TiO₃, *Materials Research Bulletin*, 44 (2009) 168-172.
- [91] Kawaguchi, S., Winnik, M., Ito, K., Dispersion Copolymerization of n-Butyl Methacrylate with Poly(ethylene oxide) Macromonomers in Methanol-Water. Comparison of Experiment with Theory, *Macromolecules*, 28 (1995) 1159-1166.
- [92] Kawaguchi, H., Functional Polymer Microspheres, *Prog. Polym. Sci.*, 25 (2000) 1171-1210.
- [93] Kitamura, Y., Okinaka, N., Shibayama, T., Mahaney, O., Kusano, D., Ohtani, B., Akiyama, T., Combustion Synthesis of TiO₂ Nanoparticles As Photocatalyst, *Powder Technology*, 176 (2007) 93-98.
- [94] Kleykamp, H., Enthalpy, Heat Capacity and Enthalpy of Transformation of Li₂TiO₃, *Journal of Nuclear Materials*, 295 (2001) 244-248.
- [95] Kleykamp, H., Phase Equilibria in The Li–Ti–O System And Physical Properties of Li₂TiO₃, *Fusion Engineering and Design*, 61-62 (2002) 361-366.
- [96] Kolen'koa, Y.V., Garshev, A. V., Churagulov, B. R., Boujday, S., Portesc, P., Colbeau-Justin, C., Photocatalytic Activity Of Sol–Gel Derived Titania Converted Into Nanocrystalline Powders By Supercritical Drying, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172 (2005) 19-26.
- [97] Lacroix-Desmazes, P., Guillot, J., Dispersion Polymerization of Styrene in Ethanol – Water Media: Monomer Partitioning Behavior and Locus of Polymerization, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 36 (1998) 325-335.
- [98] Lawagon, C., Nisola, G., Mun, J., Tron, A., Torrejos, R., Seo, J., . . . Chung, W.-J., Adsorptive Li⁺ mining from liquid resources by H₂TiO₃:Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 35 (2016) 347-356.
- [99] Lee, J. M., Bauman, W. C., Patent No:4.347.327, United States, 1982.
- [100] Lee, J., Yang, Y., Effect of hydrolysis conditions on morphology and phase content in the crystalline TiO₂ nanoparticles synthesized from aqueous TiCl₄ solution by precipitation, *Materials Chemistry and Physics*, 93 (2005) 237-242.

- [101] Lee, S.J., Park , Y.H., Yu, M.W., Fabrication of Li_2TiO_3 Pebbles By A Freeze Drying Process. *Fusion Engineering And Design*, 88 (2013) 3091-3094.
- [102] Lien, R., Extraction Of Lithium From A Montmorillonite-Type Clay, United States Department of The Interior, No:8967, 1985.
- [103] Linsebigler, A. L., Lu, G., Yates, J. J., Photocatalysis on TiO_2 Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 735-758.
- [104] Lithium Resources, <http://www.albemarle-lithium.com/resources-recycling> (Erişim Tarihi: 14.12.2017)
- [105] Liu , T.X., Li , F.B., Li, X.Z., Effects of Peptizing Conditions on Nanometer Properties and Photocatalytic Activity of TiO_2 Hydrosols Prepared by H_2TiO_3 , *Journal of Hazardous Materials*, 155 (2008) 90-99.
- [106] Liu, Y., Liang, S., From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption, *Langmuir*, 24 (2008) 11625-11630.
- [107] Liu, X., Chen, X., He, L., Zhao, Z., Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis, *Desalination*, 376 (2015) 35-40.
- [108] Lok, K., Ober, C., Particle Size Control in Dispersion Polymerization of Polystyrene, *Can. J. Chem.*, 63 (1985) 209-216.
- [109] Ma, L.W., Chen, B.Z., Shi , X.C., Zhang, K., Li^+ Extraction/Adsorption Properties of Li-Sb-Mn Composite Oxides In Aqueous Medium, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 21 (2011) 1660-1664.
- [110] Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand , T.R., Extraction of Lithium From Primary And Secondary Sources By Pre-Treatment, Leaching And Separation: A Comprehensive Review, *Hydrometallurgy*, 150 (2014) 192-208.
- [111] Meyer, U., Larsson, A., Hentze, H.P., Caruso, R. A., Templating of Porous Polymeric Beads to Form Porous Silica and Titania Spheres, *Adv. Mater.*, 14 (2002)1768-1777.
- [112] Mikkelsen, J. C., Pseudobinary Phase Relations of $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, *Journal of The American Ceramic Society*, 63 (1980) 331-335.
- [113] Miyai, Y., Ooi, K., Katoh, S., Recovery of Lithium from Seawater Using a New Type of Ion-Sieve Adsorbent Based on MgMn_2O_4 , *Sep. Sci. Technol.*, 23 (1988) 179-191.
- [114] Miyai, Y., Ooi, K., Sakakibara, J., Katoh, S., Physical and Lithium-Adsorptive Properties of Manganese Oxide Adsorbent Granulated with Polyvinyl Chloride (PVC), *Bull. Soc. Sea Water Sci., Jpn.*, 45 (1991) 193-198.
- [115] Moazeni , M., Hajipour , H., Askari, M., Nusheh, M., Hydrothermal Synthesis And Characterization Of Titanium Dioxide Nanotubes As Novel Lithium Adsorbents, *Materials Research Bulletin*, 61 (2015) 70-75.

- [116] Monmaturapoj, N., Lawita, P., Thepsuwan, W., Characterisation and Properties of Lithium Disilicate Glass Ceramics in the $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ System for Dental Applications, Hindawi Publishing Corporation Advances in Materials Science and Engineering, 2013 (**2013**) 11.
- [117] Murakami, K., Sato, H., Watanabe, K., A New Bubble-Point-Pressure Correlation For The Binary $\text{LiBr/H}_2\text{O}$ Solution, Int. J. Thermophys, 16 (**1995, May**) 811-820.
- [118] Nag, M., Basak, P., Manorama, S. V., Low-Temperature Hydrothermal Synthesis Of Phase-Pure Rutile Titania Nanocrystals: Time Temperature Tuning Of Morphology And Photocatalytic Activity, Materials Research Bulletin, 42 (**2007**) 1691-1704.
- [119] Nano Malzeme Üretim Yöntemleri-2., <http://tersfonksiyon.com/nano-malzeme-uretim> (Erişim Tarihi:**12.07.2018**)
- [120] Natori, I., Synthesis of Polymers with an Alicyclic Structure in the Main Chain Living Anionic Polymerization of 1,3-Cyclohexadiene with the n-Butyllithium/N,N,N,N-Tetramethyl-ethylenediamine System, Macromolecules, 30 (**1997**) 3696-3697.
- [121] Naydenov, V., Tosheva, L., Sterte, J., Vanadium Modified AIPO-5 Spheres Through Resin Macrotemplating, Microporous and Mesoporous Materials, 66 (**2003**) 321-329.
- [122] Neipert, M. P., Bon, C. K., Patent No:3.396.700, USA, **1967**.
- [123] Nishihama, S., Onishi, K., Yoshizuka, K., Selective Recovery Process of Lithium from Seawater Using Integrated Ion Exchange Methods, Solvent Extraction and Ion Exchange, 29 (**2011**) 421-431.
- [124] Ober, C., Hair, M., The Effect Of Temperature and Initiator Levels On The Dispersion Polymerization of Polystyrene, Journal of Polymerscience Polymer Chemistry Edition, 25 (**1987**) 1395-1407.
- [125] Onodera, Y., Iwasaki, T., Hayashi, H., Torii, K., A New Inorganic Titanium Compound with High Selective Adsorbability for Li^+ , Chemistry and Industry, 20 (**1988**) 786.
- [126] Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., Recovery of Lithium from Seawater by Manganese Oxide Adsorbent, Separation Science and Technology, 21 (**1986**) 755-766.
- [127] Othmer, K., Lithium and Lithium Compounds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Cilt 15, 5.Baskı, Wiley, **2005**.
- [128] Paine, A., Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. 7. A Simple Mechanistic Model to Predict Particle Size, Macromolecules, 23 (**1990**) 3109-3117.
- [129] Paine, A. J., Dispersion Polymerization Of Styrene In Polar Solvents: I. Grafting Mechanism Of Stabilization By Hydroxypropyl Cellulose, Journal of Colloid and Interface Science, 138 (**1990**) 157-169.

- [130] Paine, A., Luymes, W., McNulty, J., Dispersion Polymerization Of Styrene In Polar Solvents. 6. Influence of Reaction Parameters on Particle Size and Molecular Weight In Poly(N-Vinylpyrrolidone)-Stabilized Reactions, *Macromolecules*, 23 (1990) 3104-3109.
- [131] Pauwels, H., Brach, M., Fouillac, C. , Lithium Recovery from Geothermal Waters of Cesano (Italy) and Cronembourg (Alsace, France), Proc. 12th New Zealand Geothermal Workshop, (1990)117-123.
- [132] Pelly, I., Recovery of Lithium from Dead Sea Birines, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, 28 (1978) 469-475.
- [133] Posco Begins Lithium Production First Time In Korea, <http://www.posco.co.kr/homepage/docs/eng5/jsp/prcenter/news/s91c1010025v.jsp?mode=view&idx=2701> (Erişim Tarihi: **19.12.2017**).
- [134] Ramaraghavulu, R., Buddhudu , S., Kumar, G. B., Analysis Of Structural And Thermal Properties of Li₂TiO₃ Ceramic Powders, *Ceramics International*, 37 (2011) 1245-1249.
- [135] Randorn, C., Wongnawa, S., Boonsin, P., Bleaching of Methylene Blue by Hydrated Titanium Dioxide, *ScienceAsia*, 30 (2004) 149-156.
- [136] Reck, E., Richards, M., TiO₂ Manufacture And Life Cycle Analysis, *Pigment & Resin Technology*, 28 (1999) 149-157.
- [137] Rothbaum, H. P., Middendorf, K., Lithium Extraction from Wairakei Geothermal Waters, *NZ J. Technol.*, 2 (1986) 231-235.
- [138] Ryabtsev, A. D., Menzheres, L. T., Ten, A. V., Sorption of Lithium from Brine onto Granular LiCl . 2Al(OH)₃ .mH₂O Sorbent under Dynamic Conditions, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 75 (2002, July) 1069-1074.
- [139] Salar Brines, <http://www.sqm.com/en-us/acercadesqm/recursosnaturales/salmuera.aspx> (Erişim Tarihi: **14.12.2017**).
- [140] Salar de Olaroz Lithium Facility, <http://www.orocobre.com/operations/salar-de-olaroz> (Erişim Tarihi:**15.12.2017**).
- [141] Sankapal, B.R., Sartale , S.D., Lux-Steiner, M.C, Ennaoui, A., Chemical And Electrochemical Synthesis Of Nanosized TiO₂ Anatase For Large-Area Photon Conversion, *C. R. Chimie* 9, 9 (2006) 702-707.
- [142] Schlapbach, L., Zuttel, A., Hydrogen-Storage Materials For Mobile Applications, *Nature*, 414 (2001, November 15) 353-358.
- [143] Schubert, U., Hüsing, N., *Synthesis of Inorganic Materials*, 2.Baskı, Wiley-VCH, **2005**.
- [144] Searles Valley Historical Society, Searles Valley Timeline, <http://www1.iwvisp.com/svhs/SVTimeLine.htm> (Erişim Tarihi: **18.12.2017**).

- [145] Selective Recovery of Lithium from Brines, https://www.google.com.tr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=2ahUKEwiU9qX316zIAhVMiVwKHSNrDkQQFjABegQIAxAC&url=https%3A%2F%2Fpangea.stanford.edu%2FERE%2Fpdf%2FIGAstandard%2FSGW%2F2018%2FVentura.pdf&usg=AOvVaw12JSzquZFe1_z_HHcHuKRf (Erişim Tarihi: **21.10.2019**).
- [146] Shchukin, D. G., Caruso, R. A., Template Synthesis and Photocatalytic Properties of Porous Metal Oxide Spheres Formed by Nanoparticle Infiltration, *Chem. Mater.*, 16 (2004) 2287-2292.
- [147] Shen, S., Sudol, E., El-Aasser, M., Control of particle size in dispersion polymerization of methyl methacrylate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 31 (1993) 1393-1402.
- [148] Shen, S., Sudol, E., El-Aasser, M., Dispersion Polymerization of Methyl Methacrylate: Mechanism of Particle Formation, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 32 (1994) 1087-1100.
- [149] Shi, X.-C., Zhang, Z.-B., Zhou, D.-F., Chen, B.-Z., Yu, L.L., Synthesis of Li⁺ Adsorbent (H₂TiO₃) and Its Adsorption Properties, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 23 (2013) 253-259.
- [150] Shi, C., Jing, Y., Jia, Y., Solvent Extraction Of Lithium Ions By Tri-N-Butyl Phosphate Using A Room Temperature Ionic Liquid, *Journal of Molecular Liquids*, 215 (2016) 640-646.
- [151] Shorter, E., The History Of Lithium Therap, *Bipolar Disorders*, 11 (2009) 4-9.
- [152] Sinha, A., Nair, S. R., Sinha, P. K., Single Step Synthesis of Li₂TiO₃ Powder, *Journal of Nuclear Materials*, 399 (2010) 162-166.
- [153] Sivakumar, S., Sibin, C. P., Mukundan, P., Pillai, P. K., Warriar, K. G., Nanoporous Titania–Alumina Mixed Oxides-An Alkoxide Free Sol-Gel Synthesis, *Materials Letters*, 58 (2004) 2664- 2669.
- [154] Smith, J. M., *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill International Book, London, 1981.
- [155] Solutions for Lithium Processing – GEA, https://www.gea.com/en/binaries/lithium-battery-material-drying-spray-gea_tcm11-34880.pdf (Erişim Tarihi: **15.12.2017**)
- [156] Somrani, A. , Hamzaoui , A.H., Pontie, M., Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration(NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO), *Desalination*, 317 (2013) 184-192.
- [157] Sonoc, A., Jeswiet, J., Soo, V. K., Opportunities to Improve Recycling of Automotive Lithium Ion Batteries, The 22nd CIRP conference on Life Cycle Engineering , Elsevier, 29(2015) 752-757.

- [158] SQM Investor Day 2017, http://s1.q4cdn.com/793210788/files/doc_news/2017/09/SQM-Investor-Day-2017_FINAL_Sept6_website.pdf (Erişim Tarihi: **14.12.2017**)
- [159] Srivastava, A.S., Behere, P.B., Agrawal, J.K., Effect of Lithium Therapy on Thyroid Function:A Retrospective Study on Indian Patients, *Indian J. Psychiat.*, 35 (**1993**) 131-134.
- [160] Srivatsan, T. S., Sudarshan, T. S., Welding of Lightweight Aluminum-Lithium Alloys, http://files.aws.org/wj/supplement/WJ_1991_07_s173.pdf (Erişim Tarihi:**28.11.2017**).
- [161] Starke, E.A., Palmer I.G., Sanders, T.H., New Approaches to Alloy Development in the Al-Li System, *Journal of Metals*, 33 (**1981**) 24-33.
- [162] Sun, H., Wang, C., Pang, S., Li, X., Tao, Y., Tang, H., Liu., M., Photocatalytic TiO₂ films prepared by chemical vapor deposition at atmosphere pressure, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (**2008**) 1440-1443.
- [163] Sun, S.Y., Cai, L.J., Nie, X.Y., Song, X., Yu, J.G., Separation of Magnesium And Lithium From Brine Using A Desalnanofiltration Membrane, *Journal of Water Process Engineering*, 7 (**2015**) 210-217.
- [164] Sun, X., Radovanovic, P., Cui, B., Advances in Spinel Li₄Ti₅O₁₂ Anode Materials For Lithium-ion Batteries, *New Journal of Chemistry*, 39 (**2015**) 38-63.
- [165] Swain, B., Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review, *J. Chem.Technol. Biotechnol.*, 91 (**2016**) 2549-2562.
- [166] Swain, B., Recovery and recycling of lithium: A review, *Separation and Purification Technology*, 172 (**2017**) 388-403.
- [167] Tanaka, T., Ebina, Y., Takada, K., Kurashima, K., Sasaki, T., Oversized Titania Nanosheet Crystallites Derived from Flux-Grown Layered Titanate Single Crystals, *Chem. Mater.*, 15 (**2003**) 3564-3568.
- [168] Tang , D., Zhou, D., Zhou , J., Zhang, P., Zhang, L., Xia,Y., Preparation of H₂TiO₃-lithium adsorbent using low-grade titanium slag, *Hydrometallurgy*, 157 (**2015**) 90-96.
- [169] The Materials Project, <https://materialsproject.org/> (Erişim Tarihi: **10.02.2020**).
- [170] Tseng, C., Lu, Y., EL-Aasser, M., Vanderhoff, J., Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry Edition*, 24 (**1986**) 2995-3007.
- [171] Turkevych , I., Pihosh, Y., Goto, M., Kasahara, A., Tosa, M., Kato, S., Takehana, K., Takamasu, T., Kido, G., Koguchi, N., Photocatalytic properties of titanium dioxide sputtered on a nanostructured substrate, *Thin Solid Films*, 516 (**2008**) 2387-2391.

- [172] USGS Minerals Information: 2015 Minerals Yearbook Lithium [Advance Release], U.S. Department of the Interior and U.S. Geological Survey, **2017**.
- [173] USGS Minerals Information: Lithium - USGS Mineral Resources Program (2019), Lithium: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/mcs-2019-lithi.pdf> (Erişim Tarihi: **20.01.2020**).
- [174] Vijayakumar, M., Kerisit, S., Yang, Z., Graff, G., Liu, J., Sears, J., . . . Hu, J., Combined 6,7 Li NMR and Molecular Dynamics Study of Li Diffusion in Li₂TiO₃, *J. Phys. Chem. C*, 113 (**2009**) 20108-20116.
- [175] Vu, H., Bernardi, J., Jandová, J., Vaculíková, L., Goliáš, V., Lithium and rubidium extraction from zinnwaldite by alkali digestion process: Sintering mechanism and leaching kinetics, *International Journal of Mineral Processing*, 123 (**2013**) 9-17.
- [176] Wang, M., Wang, C., Wang, W., Porous Macrobeads Composed Of Metal Oxide Nanocrystallites And With Percolated Porosity, *J. Mater. Chem.*, 17 (**2007**) 2133-2138.
- [177] Wang, L., Meng, C.G., Han, M., Ma, W., Lithium Uptake In Fixed-pH Solution By Ion Sieves, *Journal Of Colloid And Interface Science*, 325 (**2008**) 31-40.
- [178] Wang, R., Xue, X., Lu, W., Liu, H., Lai, C., Xi, K., Che, Y., Liu, J., Guo, S., Yang, D., Tuning and Understanding the Phase Interface of TiO₂ Nanoparticles for More Efficient Lithium Ion Storage, *Nanoscale*, 7 (**2015**) 12833-12838.
- [179] Watson, S. S., Beydoun, D., Scott, J. A., & Amal, R., The Effect of Preparation Method on the Photoactivity of Crystalline Titanium Dioxide Particles, *Chemical Engineering Journal*, 95 (**2003**) 213-220.
- [180] Wenga, X., Fisher, P., Skowronski, M., Salvado, P., Maksimov, O., Structural Characterization of TiO₂ films Grown on LaAlO₃ and SrTiO₃ Substrates Using Reactive Molecular Beam Epitaxy, *Journal of Crystal Growth*, 310 (**2008**) 545-550.
- [181] Who We Are, Simbol Materials: http://www.simbolmaterials.com/who_we_are.htm (Erişim Tarihi: **18.12.2017**).
- [182] Wietelmann, U., Bauer, R.J., Lithium and Lithium Compounds, Wiley-VCH verlag GmbH&Co., Cilt 21, Germany, **2012**.
- [183] WorldPharma, FMC Lithium - More than lithium: <http://www.worldpharmaceuticals.net/contractors/chemicals-and-catalysts/fmc-lithium> (Erişim Tarihi: **12.01.2017**).
- [184] Wu, L., Yu, J. C., Wang, X., Zhang, L., Yu, J., Characterization of Mesoporous Nanocrystalline TiO₂ Photocatalysts Synthesized Via A Sol-Solvothelmal Process At A Low Temperature, *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (**2005**) 321-328.
- [185] Wu, X., Wen, Z., Lin, B., & Xu, X., Sol-gel Synthesis and Sintering of Nano-size Li₂TiO₃ Powder, *Materials Letters*, 62 (**2008**) 837-839.

- [186] Xie, R., Shang, J., Morphological Control In Solvothermal Synthesis of Titanium Oxide, *J. Mater Sci*, 42 (2007) 6583-6589.
- [187] Xiong Z., Yong C. K., Wu G., Chen P., Shaw W., Karkamkar A., Autrey T., Jones M. O., Johnson S. R., Edwards P. P., David W. I. F., High-Capacity Hydrogen Storage In Lithium and Sodium Amidoboranes, *Nat. Mater*, 7 (2008, February) 138-141.
- [188] Xu, C., Li, Y., Li, L., Wang, X., Han, Q., Ren, M., Ye, W., Effect of Cl⁻ on the Properties of Li₂TiO₃ Ceramic Powders Synthesized by In-situ Hydrolysis, *Ceramics International*, 40 (2014) 7213-7218.
- [189] Xu, X., Chen, Y., Wan, P., Gasem, K., Wang, K., He, T., . . . Fan, M., Extraction of Lithium with Functionalized Lithium Ion-sieves, *Progress in Materials Science*, 84 (2016) 276-313.
- [190] Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Wang, J., Huajun, G., Hu, Q., Peng, W., Extraction of Lithium from Lepidolite by Sulfation Roasting and Water Leaching, *International Journal of Mineral Processing*, 110-111 (2012) 1-5.
- [191] Yan, Q.-X., Li, X.-H., Wang, Z.-X., Wang, J.-X., Guo, H.-J., HU, Q.-Y., Peng, W.-J., Wu, X.-F., Extraction of Lithium From Lepidolite Using Chlorination Roasting-Water Leaching Process, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 22 (2012) 1753-1759.
- [192] Yıldız, N., Lityum, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Kızılay-Ankara, 2016.
- [193] Yi, T.F., Yang, S.Y., Xie, Y., Recent Advances of Li₄Ti₅O₁₂ as a Promising Next Generation Anode Material For High Power Lithium-Ion Batteries, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 5750-5777.
- [194] Yüzey Kimyası, <http://mme.deu.edu.tr/wp-content/uploads/2017/07/YuZEYKiMYASIDERS.pdf> (Erişim tarihi: 04.08.2018).
- [195] Zarse, K., Terao, T., Tian, J., Iwata, N., Ishii, N., Ristow, M., Low-dose Lithium Uptake Promotes Longevity In Humans and Metazoans, *Eur J Nutr*, 50 (2011) 387-389.
- [196] Zerriffi, H., Tritium: The Environmental, Health, Budgetary, And Strategic Effects Of The Department Of Energy's Decision to Produce Tritium, Institute for Energy And Environmental Research, Maryland-ABD, 1996.
- [197] Zhang, H., & Banfield, J. F., Thermodynamic Analysis Of Phase Stability Of Nanocrystalline Titania, *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1998) 2073-2076.
- [198] Zhang, Q. H., Gao, L., Guo, J. K., Preparation And Characterization Of Nanosized TiO₂ Powders From Aqueous TiCl₄ Solution, *NanoStructured Materials*, 11 (1999) 1293-1300.
- [199] Zhang, H., Banfield, J. F., Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO₂, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 3481-3487.

- [200] Zhang, Q., Gao , L., Guo, J., Effect of hydrolysis conditions on morphology and crystallization of nanosized TiO₂ powder, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000) 2153-2158.
- [201] Zhang, R., Gao, L., Effect of Peptization on Phase Transformation of TiO₂ Nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, 36 (2001) 1957-1965.
- [202] Zhang , L., Zhou , D., He, G., Zhou, J., Effect of Crystal Phases of Titanium Dioxide on Adsorption Performance of H₂TiO₃ Lithium Adsorbent., *Materials Letters*, 135 (2014) 206-209.
- [203] Zhang, L., Zhou, D., Yao, Q., Zhou, J., Preparation of H₂TiO₃-lithium adsorbent by the sol-gel process and its adsorption performance, *Applied Surface Science*, 368(2016) 82–87.
- [204] Zhang, L., He, G., Zhou, D., Zhou, J., Yao, Q., Study on Transformation Mechanism of Lithium Titanate Modified With Hydrochloric Acid. *Ionics*, 22 (2016) 2007–2014.
- [205] Zhao , X., Liu , X., Ding , C., & Chu, P. K., Effects of Plasma Treatment on Bioactivity of TiO₂ Coatings, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2007) 6878-6881.
- [206] Zhou, Z., Qin, W., Fei, W., Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Three Diluents, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 56 (2011) 3518-3522.
- [207] Znaidi, L., Sol-gel-deposited ZnO thin films: A review, *Materials Science and Engineering B*, 174 (2010) 18-30.

EKLER

EK 1 – DENEYSEL VERİLER

Çizelge 1.1. Farklı pH Aralıklarında Sorbent Adsorpsiyon Miktarları (mg Li⁺/ g partikül).

Zaman (Saat)	Çözelti Hacmi (ml)	pH 8	pH 9	pH 10	pH 12	pH 9	pH 10
						(0.1 M NH ₄ Cl/NH ₃ Tampon)	
8	10	0.93	1.21	0.50	20.43	17.13	17.00
12	10	0.75	1.29	0.72	20.60	17.58	18.76
24	10	0.71	1.25	0.8	20.86	17.79	19.86
32	10	0.93	0.25	1.54	20.77	18.15	20.00
48	10	0.95	1.5	5.07	20.74	18.63	20.03

Çizelge 1.2. Langmuir ve Freundlich izotermi için Denge Değerleri

Li ⁺ (ppm)	Q _{den} (mg Li ⁺ /g partikül)	C _{den} (mg Li ⁺ /L)	C _{den} / Q _{den} (mg Li ⁺ /L)/ (mg Li ⁺ /g partikül)	ln Q _{den}	ln C _{den}
10	3.26	0.024	0.01	1.18	-3.71
25	7.74	0.696	0.09	2.05	-0.36
50	14.44	6.102	0.42	2.67	1.80
70	17.15	15.634	0.91	2.84	2.75
160	19.80	99.412	5.02	2.99	4.60
400	23.00	313.750	13.64	3.14	5.75
800	28.00	703.400	28.13	3.22	6.56
1000	30.30	903.646	33.02	3.31	6.81
1200	31.68	1101.158	34.76	3.46	7.00
1700	32.00	1596.320	49.89	3.47	7.38

Çizelge 1.3. Sorbentin Adsorpsiyon Modellemesinde Kullanılacak Deneysel Veriler.

Zaman (dak.)	Q_t	C_{den} (mg Li⁺/ L)	Q_{den} (mg Li⁺/ g partikül)	Q_{den}-Q_t
30	9.51	39.6994	31.33	21.82265
60	10.50	35.305	31.33	20.83
120	12.14	31.2874	31.33	19.18798
240	14.11	26.6111	31.32	17.21412
480	17.13	17.41	31.31	14.18046
600	17.18	14.1676	31.30	14.12142
720	17.58	15.0052	31.30	13.72413
1440	17.79	14.8963	31.30	13.51379
1920	18.15	14.713	31.30	13.15
2880	18.63	12.91	31.30	12.6667