

**ETİ MADEN MÜDÜRLÜĞÜ KIRKA BOR İŞLETMELERİ  
ATIKSULARINDA BULUNAN LİTYUMUN ELDE  
EDİLMESİ İÇİN Li-Mn-O YAPILI ADSORBENTİN  
SENTEZİ VE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

**INVESTIGATION OF Li-Mn-O STRUCTURED  
ADSORBENT USAGE FOR OBTAINING LITHIUM IN  
WASTE WATER OF ETİ MINE DIRECTORATE KIRKA  
BORON ENTERPRISES**

**Zeynep AKTOSUN**

**Prof. Dr. Zümriye AKSU**

**Tez Danışmanı**

**Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN**

**Eş Danışmanı**

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.



## ÖZET

# ETİ MADEN MÜDÜRLÜĞÜ KIRKA BOR İŞLETMELERİ ATIKSULARINDA BULUNAN LİTYUMUN ELDE EDİLMESİ İÇİN Li-Mn-O YAPILI ADSORBENTİN SENTEZİ VE KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

**Zeynep AKTOSUN**

**Yüksek Lisans, Kimya Mühendisliği Bölümü**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Zümriye AKSU**

**İkinci Danışmanı: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN**

**Şubat 2022, 71 sayfa**

Özellikle lityum iyon pillerinin üretiminde ihtiyaç duyulan lityum bileşiklerinin eldesi ve geri kazanımı ile ilgili çalışmalar son yıllarda oldukça önem kazanmıştır. Atık pillerden, deniz suyundan, jeotermal sulardan ve lityum(I) iyonlarını içeren atıksulardan lityum(I) iyonlarının geri kazanımında son yıllarda şablon mangan oksit yapılı adsorbentlerin sentezi ve kullanımı öne çıkmıştır. Bu tez çalışmasında Kırka Bor İşletmesi atıksuyunda yer alan lityum(I) iyonlarının seçici olarak şablon mangan oksit yapılı adsorbente adsorplanarak desorpsiyonla geri kazanımı hedeflenmiştir. Adsorbent  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 'ten katı hal reaksiyonu ile sentezlenen redoks tipli spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının HCl çözeltisi ile yıkanmasıyla hazırlanmıştır. Adsorbent yapının karakterizasyon çalışmaları yapılan sentezin doğruluğunu göstermiştir.

Deneysel çalışmalar sentetik lityum(I) çözeltisi ve Kırka Bor İşletmesi atıksuyu ile gerçekleştirilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışmaların ilk aşamasında sentetik çözeltiden lityum(I) iyon adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın, başlangıç lityum(I) iyon derişiminin ve adsorbent derişiminin adsorpsiyon dengesi üzerine etkileri araştırılmış ve en uygun çalışma koşulları pH 10, adsorbent derişimi 10 g/L ve başlangıç lityum(I) iyon derişimi 200 mg/L olarak belirlenmiştir. Langmuir modelinden adsorbentin en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi 12,71 mg/g olarak saptanmıştır.

Çalışmaların daha sonraki aşamasında ise, Kırka Bor İşletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonu/desorpsiyonu atıksuyun içerdiği kalsiyum(II), magnezyum(II), sodyum(I), potasyum(I), ve bor(III) gibi iyonlarla birlikte araştırılarak  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Kırka Bor İşletmeleri atıksuyunun kendi pH değerinin 9,54 olması nedeniyle adsorpsiyon bir ön pH ayarlaması yapılmadan gerçekleştirilmiştir. 165,5 mg/L lityum(I) içeren bu atıksuda adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi 8,31 mg/g olarak saptanmıştır.

Çalışmaların son aşamasında ise,  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin atıksudan adsorpladığı lityum(I) iyonlarının geri kazanımı araştırılmış ve ilk desorpsiyonda %91,5 verim elde edilmiştir. Bu adsorpsiyon/desorpsiyon çalışması 5 kez tekrarlanmış ve sonuçlar  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin desorpsiyon veriminin yaklaşık %10 azalarak %91,5'ten %82,5'e düştüğünü göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Atıksu, Lityum(I) İyonları, Adsorpsiyon, Şablon Lityum Mangan Oksit Yapı

## **ABSTRACT**

# **INVESTIGATION OF Li-Mn-O STRUCTURED ADSORBENT USAGE FOR OBTAINING LITHIUM IN WASTE WATER OF ETI MINE DIRECTORATE KIRKA BORON ENTERPRISES**

**Zeynep AKTOSUN**

**Master of Science, Department of Chemical Engineering**

**Supervisor: Prof. Dr. Zümriye AKSU**

**Co-Supervisor: Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN**

**February 2022, 71 pages**

Studies on the production and recovery of lithium compounds, which are especially needed in the production of lithium ion batteries, have gained importance in recent years. In recent years, the synthesis and use of template manganese oxide adsorbents has come to the fore in the recovery of lithium(I) ions from waste batteries, sea water, geothermal waters and wastewater containing lithium(I) ions. In this thesis, it is aimed to recover the lithium (I) ions in the wastewater of Kırka Boron Plant by selective adsorption to the template manganese oxide adsorbent by desorption. The adsorbent synthesized by solid state reaction by using  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  was prepared by washing the redox type

spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  structure with HCl solution. The characterization studies of the adsorbent structure showed the accuracy of the synthesis.

Experimental studies were carried out with synthetic lithium(I) solution and Kırka Boron Plant wastewater and the results were compared. In the first stage of the studies, the effects of initial pH, initial lithium(I) ion concentration and adsorbent concentration on the adsorption equilibrium in lithium(I) ion adsorption from synthetic solution were investigated and the most suitable working conditions were pH 10, adsorbent concentration 10 g/L and initial lithium(I) ion concentration 200 mg/L. The highest lithium(I) adsorption capacity of the adsorbent in the Langmuir model was found to be 12,71 mg/g.

In the next stage of the studies, the adsorption/desorption of lithium(I) ions from Kırka Boron Plant wastewater was investigated together with ions such as calcium(II), magnesium(II), sodium(I), potassium(I), and boron(III). The reusability of the  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  adsorbent was investigated. Since Kırka Boron Plant wastewater has a pH value of 9.54 and adsorption was carried out without a preliminary pH adjustment. The lithium(I) adsorption capacity of the adsorbent in this wastewater containing 165,5 mg/L lithium(I) was determined as 8,31 mg/g.

In the last stage of the studies, the recovery of lithium(I) ions adsorbed by  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  adsorbent from wastewater was investigated and 91.5% efficiency was obtained in the first desorption. This adsorption/desorption study was repeated 5 times and the results showed that the desorption efficiency of  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$  adsorbent decreased by about 10% from 91.5% to 82.5%.

**Keywords:** Wastewater, Lithium(I) Ions, Adsorption, Template Lithium Manganese Oxide Structure

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleőtirilmesinde, değerli bilgilerini benimle paylaőan, kıymetli zamanlarını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana faydalı olabilmek için ellerinden gelenden fazlasını sunan kıymetli danıőman hocalarım Prof. Dr. Zümriye AKSU ve Prof. Dr. Hülya YAVUZ ERSAN'a,

Tez çalıőmalarım boyunca sağladıkları imkân ve maddi katkılardan dolayı Türkiye Enerji, Nükleer, Maden ve Araştırma Kurumu Bor Araştırma Enstitüsü (TENMAK BOREN)'ne ve çalıőmalarım süresince desteklerini benden esirgemeyen TENMAK BOREN personeli arkadaşlarıma,

Son olarak benden desteklerini hiç esirgemeyen ve her koőulda yanımda olan canım aileme ve değerli arkadaşlarıma,

Teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
ÇİZELGELER .....	ix
ŞEKİLLER.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Bor, Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	3
2.1.1. Bor Mineralleri ve Rezervleri.....	5
2.2. Lityum, Özellikleri ve Kullanım Alanları .....	7
2.2.1. Lityum Kaynakları .....	9
2.2.2. Lityumun Doğal Kaynaklardan ve Atıklardan Kazanımı.....	13
2.2.3. Lityum İçeren Sulu Çözeltilerden Seçici Lityum Kazanım Yöntemleri .....	15
2.3. Atıksular ve Arıtım Yöntemleri .....	20
2.3.1. Lityum İçeren Kırka Bor İşletmesi Atıksuları.....	21
2.4. Adsorpsiyon .....	21
2.4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler.....	22
2.4.2. Adsorbentler .....	23
3. ADSORPSİYON SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI .....	33
3.1. Kesikli Karıştırmalı Sistem .....	33
3.2. Adsorpsiyon Kapasitesi.....	33
3.3. Denge Adsorpsiyon Kapasitesi .....	33



3.4.	Adsorpsiyon Verimi .....	34
3.5.	Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi .....	34
3.5.1.	Langmuir İzotermi.....	34
3.5.2.	Freundlich İzotermi .....	35
3.6.	Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi .....	35
3.6.1.	Birinci Derece Görünür (Pseudo) Kinetik.....	35
3.6.2.	İkinci Derece Görünür (Pseudo) Kinetik.....	36
4.	DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLER .....	37
4.1.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Adsorbentin Belirlenmesi.....	37
4.1.1.	$\lambda$ -MnO <sub>2</sub> Adsorbentin Eldesi İçin Spinel LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Yapıların Sentezi .....	37
4.1.2.	Spinel LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Yapının ve $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> Adsorbent Yapının Karakterizasyon Çalışmaları.....	37
4.2.	Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları .....	38
4.2.1.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sentetik Lityum Çözeltilerinin ve Lityum İçeren Kırka Bor İşletmeleri Atık Suyunun Hazırlanması .....	38
4.2.2.	Deney Düzeneği .....	38
4.2.3.	Lityum(I) İyon Adsorpsiyon Çalışmaları .....	38
4.2.4.	Analiz Yöntemleri .....	39
5.	DENEYSEL SONUÇLAR.....	40
5.1.	Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Spinel LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Yapının ve Bu Yapıdan Elde Edilen $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> Adsorbent Yapının Karakterizasyon Çalışmaları.....	40
5.1.1.	XRD Analizi.....	40
5.1.2.	TG/DTA Analizi.....	42
5.1.3.	FTIR Analizi.....	43
5.2.	$\lambda$ -MnO <sub>2</sub> Adsorbente Sentetik Sulu Çözeltilerden Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları.....	44
5.2.1.	Başlangıç pH'nın Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Verimine Etkisi.....	44

5.2.2. Adsorbent Derişiminin Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Verimine Etkisi.....	45
5.2.3. Başlangıç Lityum(I) Derişiminin Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Verimine Etkisi .....	46
5.2.4. $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> Adsorbente Sentetik Sulu Çözeltilerden Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi .....	47
5.2.5. $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> Adsorbente Sentetik Sulu Çözeltilerden Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi.....	49
5.3. $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> Adsorbente Atıksudan Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyonunda Lityum(I) İyonları ve Lityum(I) İyonları İle Birlikte Yer Alan Diğeri Metal İyonlarının Adsorpsiyonlarının İncelenmesi.....	52
5.3.1. Kırka Bor İşletmeleri Atıksuyundaki Lityum(I) ve Lityum(I) ile Birlikte Yer Alan Diğeri Metal İyonların Adsorpsiyonunda/Desorpsiyonunda Kullanılan $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> Adsorbentin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi .....	55
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	57
7. KAYNAKÇA .....	61

## ÇİZELGELER

<b>Çizelge 2.1.</b> Bor ürünlerinin sınıflandırılması (TMMOB, 2016) .....	4
<b>Çizelge 2.2.</b> Bor mineralleri (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü) .....	5
<b>Çizelge 2.3.</b> Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı (TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü)..	6
<b>Çizelge 2.4.</b> Türkiye’de bulunan bor rezervlerinin dağılımı (TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü) .....	7
<b>Çizelge 2.5.</b> Lityum elementinin genel özellikleri (ChemistryLibreTexts).....	7
<b>Çizelge 2.6.</b> Başlıca lityum minerallerinin yaklaşık kimyasal yapıları ve % Li <sub>2</sub> O içerikleri (Bulatovic, 2014) .....	10
<b>Çizelge 2.7.</b> Dünyada mineral bazında yer alan lityum rezervleri (US Geological Survey, 2020) .....	11
<b>Çizelge 2.8.</b> Türkiye’de Göl Sularındaki Lityum Değerleri (Mordoğan vd., 1995).....	13
<b>Çizelge 2.9.</b> Tünel yapılı MnOx (Post, 1999).....	24
<b>Çizelge 2.10.</b> Tabakalı yapılı MnOx (Feng vd., 1999).....	24
<b>Çizelge 2.11.</b> Bazı mineral veya yapay sentezlenmiş tabakalı veya tünel yapıdaki mangan oksitlerin adlandırılmaları, yaklaşık formülasyonları ve yapısal özellikleri.....	25
<b>Çizelge 2.12.</b> Bazı şablon iyon ve molekülleri içeren mangan oksit yapıların sentez yöntemleri (Feng vd., 1999) .....	26
<b>Çizelge 2.13.</b> Spinel lityum şablonlu mangan oksit yapıların reaksiyon sınıflandırması (Feng vd., 1999).....	31
<b>Çizelge 4.1.</b> Kırka Bor İşletmeleri’ne ait atıksuyun kimyasal analiz değerleri .....	38
<b>Çizelge 5.1.</b> λ-MnO <sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları .....	48
<b>Çizelge 5.2.</b> λ-MnO <sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunda yaklaşık 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece görünür kinetik model sabitlerinin, lineer regresyon katsayılarının ve modellerden elde edilen teorik q <sub>den</sub> değerlerinin deneysel q <sub>den</sub> değerleriyle karşılaştırması.....	52
<b>Çizelge 5.3.</b> λ-MnO <sub>2</sub> adsorbente atıksudan lityum(I) ve lityum(I) iyonları ile birlikte yer alan diğer metal iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen birinci ve ikinci derece görünür kinetik model sabitlerinin, lineer regresyon katsayılarının ve modellerden elde edilen teorik q <sub>den</sub> değerlerinin deneysel q <sub>den</sub> değerleriyle karşılaştırması.....	55
<b>Çizelge 6.1.</b> Literatürde verilen lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin, tez çalışmasında kullanılan λ-MnO <sub>2</sub> adsorbentin adsorpsiyon kapasite değeriyle karşılaştırılması .....	60

## ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Bor rezervlerinin ülkelerdeki dağılımı (Helvacı, 2015) .....	6
Şekil 2.2. Bazı tuzlu su kaynaklarının ortalama yüzde lityum değerleri (Gruber vd., 2011) .....	12
Şekil 2.3. AEA firmasına ait pillerden lityum kazanımı akım şeması (Meshram vd., 2014) .....	15
Şekil 2.4. $\text{LiFe}_2\text{PO}_4$ ve $\text{Fe}_3\text{PO}_4$ elektrolit kullanılarak elektroliz yöntemiyle lityum kazanımı şematik gösterimi (Liu vd., 2014) .....	16
Şekil 2.5. Mangan oksit hazırlama yöntemi (Feng vd., 1999).....	26
Şekil 2.6. Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ yapısının a) birim kübik hücresi (Eriksson, 2001) b) genel yapısı ve üç boyutlu (1x3) tünel gösterimi (Feng vd., 1999).....	29
Şekil 2.7. a,b) Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ yapıdaki yapıda lityum iyonlarının ilerleme yolu (Feng vd., 1999; B. Xu & Meng, 2010) .....	30
Şekil 2.8. a) 25 °C’de elde edilen lityum mangan oksit faz diyagramı (X. Xu vd., 2016) b) faz diyagramının büyütülmüş hali (Julien vd., 2016).....	30
Şekil 2.9. a) Lityum şablonlu spinel mangan oksit yapılardan $\text{Li}^+$ iyonlarının uzaklaştırması reaksiyonları, b) $\lambda\text{-MnO}_2$ adsorbente $\text{Li}^+$ iyonları adsorpsiyon mekanizmaları (O redoks tipli mekanizmalar, $\square$ iyon değişimi tipli mekanizmalar) (Feng vd., 1999) .....	32
Şekil 3.1. Adsorpsiyonda yaygın olarak kullanılan bazı izotermeler (Geankopolis vd., 2018)" .....	34
Şekil 5.1. Sentezlenen spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ yapının XRD analizi a) Sentezlenen spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ yapı b) Sentezlenen spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ yapının ticari $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ile karşılaştırması .....	41
Şekil 5.2. Sentezlenen spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ yapının ve bu yapıdan elde edilen $\lambda\text{-MnO}_2$ yapıya ait XRD analizlerinin karşılaştırması.....	42
Şekil 5.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan $\lambda\text{-MnO}_2$ adsorbent yapıya ait TG/DTA analizi .....	43
Şekil 5.4. Tez çalışmasında sentezlenen ve deneysel çalışmalar için seçilen spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ yapının ve bu yapıdan elde edilen $\lambda\text{-MnO}_2$ adsorbent yapının FTIR analizleri .....	44
Şekil 5.5. $\lambda\text{-MnO}_2$ adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH ının denge adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimine etkisi ( $C_0=50$ mg/L, $X=10$ g/L, $T=25^\circ\text{C}$ , K.H.=200 rpm).....	45
Şekil 5.6. $\lambda\text{-MnO}_2$ adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorbent derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi ( $C_0=50$ mg/L, pH=10, $T=25^\circ\text{C}$ , K.H.=200 rpm).....	46
Şekil 5.7. $\lambda\text{-MnO}_2$ adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç lityum(I) iyon derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi ( $X=10$ g/L, pH=10, $T=25^\circ\text{C}$ , K.H.=200 rpm).....	47

<b>Şekil 5.8.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi (X=10g/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm)....	48
<b>Şekil 5.9.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi (X=10g/L, T=25°C, K.H.=200 rpm) .....	48
<b>Şekil 5.10.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen teorik adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması (X=10g/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm).....	49
<b>Şekil 5.11.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon eğrileri (X=10g/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm) .....	50
<b>Şekil 5.12.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunda 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişimlerinde elde edilen ln(q <sub>den</sub> -q)-t doğruları (X=10g/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm) .....	51
<b>Şekil 5.13.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunda 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişimlerinde elde edilen t/q-t doğruları (X=10g/L, T=25°C, K.H.=200 rpm).....	51
<b>Şekil 5.14.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente Kırka Bor İşletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda lityum(I) iyonları ve lityum(I) iyonları ile birlikte yer alan diğer metal iyonlarının adsorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması (X=10g/L, pH=9,54, T=25°C, K.H.=200 rpm).....	53
<b>Şekil 5.15.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente Kırka Bor İşletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda lityum(I) iyonları ve lityum(I) iyonları ile birlikte yer alan diğer metal iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen ln(q <sub>den</sub> -q)-t doğruları (X=10g/L, pH=9,54, T=25°C, K.H.=200 rpm) .....	54
<b>Şekil 5.16.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente Kırka Bor İşletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda lityum(I) iyonları ve lityum(I) iyonları ile birlikte yer alan diğer metal iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen t/q-t doğruları (X=10g/L, pH=9,54, T=25°C, K.H.=200 rpm).....	54
<b>Şekil 5.17.</b> $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente atıksudan lityum(I) ve lityum(I) iyonlarıyla birlikte yer alan diğer metal iyonlarının 5 tekrarlı adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarında elde edilen yüzde adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması (X=10g/L, pH=9,54, T=25°C, K.H.=200 rpm).....	56
<b>Şekil 6.1.</b> 165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişiminde sentetik ve atıksudan $\lambda$ -MnO <sub>2</sub> adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon eğrileri (X=10g/L, pH <sub>atıksu</sub> =9,54, pH <sub>sentetik çözelti</sub> =10, T=25°C, K.H.=200 rpm) .....	59

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

B	Bor
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bor Oksit
Ca	Kalsiyum
HCl	Hidroklorik Asit
K	Potasyum
Li	Lityum
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Lityum Karbonat
Li <sub>2</sub> O	Lityum Oksit
LiOH.H <sub>2</sub> O	Lityum Hidroksit Monohidrat
Mg	Magnezyum
Mn	Mangan
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mangan (II,III) Oksit
Na	Sodyum
O	Oksijen
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Lityum Mangan Oksit

### Kısaltmalar

TG/DTA	Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
XRD	X Işını Difraktometresi



# 1. GİRİŞ

Lityumun elektrokimyasal olarak çok aktif olup redoks potansiyelinin ve ısı tutma kapasitesinin çok yüksek olması, günümüzde gelişen teknolojiyle birlikte yenilenemeyen kaynaklarla ilgili yaşanan sıkıntıların önüne geçilmesi, küçük şarj edilebilir lityum pillerinin bilgisayar, cep telefonu gibi yerlerde kullanımının artması, hibrit araçların hafifliğinin düşürülmesi ile ilgili lityum kullanımının yaygınlaşması gibi amaçlarla üretilen ve gelecek zamanla birlikte kullanımının oldukça artması beklenen lityum iyon pillerinin üretiminde, saf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  kullanımı lityumun eldesi ve geri kazanımı ile ilgili çalışmaların önemini arttırmıştır.

Lityum(I) iyonlarının endüstriyel atıklardan geri kazanımı ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaktadır. Atık pillerden, deniz suyundan, jeotermal sulardan ve lityum(I) iyonlarını içeren atıksulardan (tez çalışmasında önerilen Kırka Bor İşletmeleri atıksuyu gibi) lityum(I) iyonlarının geri kazanımında adsorpsiyon, solvent ekstraksiyonu, çöktürme ve membran ayırma gibi yöntemler geniş ölçüde kullanılmaktadır. Son yıllarda gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında bir karışımdaki bir metal iyonunu seçici olarak adsorplayabilen şablon adsorbent yapıların sentezi ve kullanımının önem kazandığı gözlenmektedir. Bu yapılardan bir grup da lityum(I) iyonlarını seçici olarak adsorplamak üzere sentezlenen Li-Mn-O yapılarıdır.

Eti Maden Kırka Bor İşletmesinde gerçekleşen tüm üretim süreçlerinde açığa çıkan ve atık su göletine deşarj edilen atıksular, hammadde bor kaynağının lityum içermesi nedeniyle 100-200 mg/L aralığında lityum(I) iyonlarını içermektedir. Bu tez çalışmasında Kırka Bor İşletmesi atıksuyunda yer alan lityum(I) iyonlarının seçici olarak şablon mangan oksit yapılı adsorbente adsorplanarak desorpsiyonla geri kazanımı hedeflenmiştir.

Şablon mangan oksit yapılı adsorbent,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 'ten katı hal reaksiyonu ile sentezlenen redoks tipli spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının HCl çözeltisi ile yıkanmasıyla hazırlanmıştır. Adsorbent yapının karakterizasyon çalışmaları yapılan sentezin doğruluğunu göstermiştir. Deneysel çalışmalar sentetik lityum(I) çözeltisi ve Kırk Bor İşletmesi atıksuyu ile gerçekleştirilerek sonuçlar karşılaştırılmıştır. Çalışmaların ilk aşamasında sentetik çözeltilerden lityum(I) iyon adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının,



başlangıç lityum(I) iyon derişiminin ve adsorbent derişiminin adsorpsiyon dengesi üzerine etkileri araştırılmış ve en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden hangisine en iyi uyduğu incelenerek model sabitleri saptanmıştır. Çalışmaların daha sonraki aşamasında ise, Kırka Bor İşletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonu/desorpsiyonu atıksuyun içerdiği diğer iyonlarla birlikte araştırılarak  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Ayrıca her iki adsorpsiyon sistemi için pseudo (görünür) birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulanarak kinetik sabitler de saptanmıştır.

## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Bor, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Bor elementi  $^8\text{B}$ ,  $^{10}\text{B}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{12}\text{B}$ ,  $^{13}\text{B}$  izotoplarından oluşmaktadır. En kararlı izotopları  $^{10}\text{B}$  ve  $^{11}\text{B}$ 'dir. Bu izotopların tabiatta bulunma oranları sırasıyla %19,1-20,3 ve %79,7-80,9'dir.  $^{10}\text{B}$  izotopu, çok yüksek termal nötron tutma özelliği gösterir. Böylelikle nükleer malzemeler ve nükleer enerji santrallerinde kullanılabilir. Ülkemizde  $^{10}\text{B}$  izotop oranı yüksek bor cevher yatakları bulunmaktadır. Bor elementi, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81 kg/kmol, yoğunluğu  $2,84 \text{ kg/m}^3$ , ergime noktası  $2200 \text{ }^\circ\text{C}$  ve kaynama noktası  $2250 \text{ }^\circ\text{C}$  olan siyah renkte, metalle ametal arası yarı iletken özelliğe sahip bir elementtir. Periyodik cetvelin 3A grubunun ilk ve en hafif elementidir. Bor elementinin çeşitli metal ve ametal elementleriyle yaptığı bileşiklerin gösterdiği değişik özellikler, endüstride çok çeşitli bor bileşiğinin kullanılmasına imkân sağlamaktadır. Endüstriyel açıdan önemli bor bileşikleri arasında boraks (tinkal, sodyum kökenli bor bileşikleri) kolemanit (kalsiyum kökenli bor bileşikleri), üleksit (sodyumkalsiyum kökenli bor bileşikleri) ana gruplaması altında kernit, probertit, szyabelit, datolit, sasolit, tüvenan, boraks dekahidrat, boraks pentahidrat, susuz boraks, borik asit, sodyum per borat, susuz borik asit, hidroborasit sayılabilir. Bor madenlerinin değeri genellikle içindeki  $\text{B}_2\text{O}_3$  (boroksit) ile ölçülmekte, yüksek oranda  $\text{B}_2\text{O}_3$  bileşiğine sahip olanlar daha değerli kabul edilmektedir. Kristalize bor, görünüm ve optik özellikleri açısından elmasa benzer ve neredeyse elmas kadar serttir. Bor, biri amorf ve altısı kristalin polimorf olmak üzere, çeşitli allotropik formlarda bulunur. Alfa ve beta rombohedral formlar en çok çalışılmış olan kristalin polimorflarıdır. Alfa rombohedral yapı  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde bozulur ve  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de beta rombohedral form oluşur. Amorf form yaklaşık  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde beta rombohedrale dönüşür ve her türlü saf bor ergime noktasının üzerinde ısıtılıp tekrar kristalleştirildiğinde beta rombohedral forma dönüşür. Bor elementinin kimyasal özellikleri morfolojisine ve tane büyüklüğüne bağlıdır. Mikron ebadındaki amorf bor kolaylıkla ve bazen şiddetli olarak reaksiyona girerken, kristalin bor kolay reaksiyon vermez. Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerek borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşturur. Borun mineral asitleri ile reaksiyonu, derişime ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlayıcı olabilir ve ana ürün olarak borik asit ve bazı diğer ürünleri oluşur (TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü, 2021).

Bor ürünleri Çizelge 2.1’de verildiği üzere doğal bor ürünleri, rafine bor ürünleri ve özel (uç) bor ürünleri olarak üç kategoride sınıflandırılmaktadır. Doğal bor ürünleri, cevherin yıkama, kırma, eleme, öğütme gibi fiziksel işlemlerden geçirilmesi ile  $B_2O_3$  derişöinin artırıldığı ürünler olup, bu ürünlerin öğütülmüş ve/veya kalsine edilmiş formları da bu grupta kabul edilebilir. Rafine bor ürünleri, ham ya da konsantre cevher hammaddesi olarak kullanılması amacıyla, çözme, reaksiyon, filtrasyon, kristalizasyon, kurutma gibi kimyasal işlemler sonucu elde edilen ürünlerdir. Bu ürünler hammadde olarak birçok endüstriyel üretimde kullanılan, dünyada üretimi ve tüketimi en çok olan ürünlerdir. Özel (uç) bor ürünleri ise genellikle borik asit ya da  $B_2O_3$ ’in hammadde olarak kullanılmasıyla üretilen ürünlerdir. Bu ürünlerin üretim ve tüketim miktarları rafine ürünlere göre çok daha azdır. Üretimleri rafine ürünlere göre daha farklı prosesler gerektiren bu ürünlerin büyük bir bölümü, genellikle üretildikleri ülkelerde ilgili endüstrilerde hammadde olarak kullanılmaktadır (TMMOB, 2016).

**Çizelge 2.1.** Bor ürünlerinin sınıflandırılması (TMMOB, 2016)

Doğal Bor Ürünleri	Rafine Bor Ürünleri	Özel (Uç) Bor Ürünleri
<ul style="list-style-type: none"> <li>•Tinkal</li> <li>•Kolemanit</li> <li>•Üleksit</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Boraks pentahidrat</li> <li>•Boraks dekahidrat</li> <li>•Susuz boraks</li> <li>•Borik asit</li> <li>•Bor oksit</li> <li>•Sodyum perborat</li> <li>•Disodyumoktaborat tetrahidrat</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>•Çinko borat</li> <li>•Ferrobor</li> <li>•Elementel bor</li> <li>•Özel sodyum boratlar</li> <li>•Bor karbür</li> <li>•Bor nitrür</li> <li>•Bor hidrür</li> <li>•İnorganik boratlar</li> <li>•Trimetilborat</li> <li>•Bor halojenürler</li> <li>•Organobor bileşikleri</li> <li>•Bor-azot bileşikleri</li> <li>•Fluoroborik asit</li> <li>•Fluoroboratlar</li> <li>•Borik asit esterleri</li> </ul>

Bor ve ürünleri cam, gübre, deterjan, seramik, savunma, kimya sanayileri, nükleer reaktörler, sağlık sektörü, alev geciktiricilik gibi pek çok endüstride yaygın olarak kullanılmaktadır (Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, 2003; TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü).

Birçok alanda aktif şekilde kullanılan bor ürünleri, günlük hayatta doğrudan kullanılan ürünler dışında katma değeri daha yüksek uç bor ürünlerinin üretimine doğru gelişmektedir.

### 2.1.1. Bor Mineralleri ve Rezervleri

Bor mineralleri, farklı oranlarda bor oksit içeren doğal bileşikler olup, doğada 230 farklı bor minerali bulunmaktadır. Çizelge 2.2.'de gösterilen bor mineralleri ticari açıdan en önemlileridir (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü).

**Çizelge 2.2.** Bor mineralleri (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü)

Mineral	Formül
Kernit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Tinkalkonit	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Tinkal	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Üleksit	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Kolemanit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Inyoit	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Pandermit	$\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{19} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Inderit	$\text{Mg}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
Hidroborsit	$\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Borsit	$\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$
Datolit	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Sasolit (doğal borik asit)	$\text{H}_3\text{BO}_3$

Bor mineralleri, karada ve sularda yaygın olarak bulunmaktadır. Yerkabuğunda yer alan bor minerallerindeki bor derişimi kayaç doğasına bağlı olarak 1 ile 500 mg/kg arasında değişmektedir (Thornton & Webb, 1980). Topraktaki bor derişimi ortalama 30 mg/kg olup, 2 ile 100 mg/kg arasında değişebilmektedir. Bor derişimi deniz suyunda 0,5-9,6 mg/L, tatlı sularda ise 0,01-1,5 mg/L aralığında ölçülmüştür (Hilal vd., 2011).

Dünya bor rezervleri incelendiğinde, Çizelge 2.3 ve Şekil 2.1'de görüldüğü üzere, ekonomik boyutlardaki bor yatakları borun oksijen ile bağlanmış bileşikleri olarak, daha çok Türkiye, ABD ve Rusya'da bulunmaktadır (TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü).

**Çizelge 2.3.** Dünya Bor Rezervlerinin Dağılımı (TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü)

Ülke	Toplam Rezerv (Bin ton B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Toplam Rezerv (% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
Türkiye	948.712	73,4
Rusya	100.000	7,7
A.B.D.	80.000	6,2
Şili	41.000	3,2
Çin	36.000	2,8
Peru	22.000	1,7
Sırbistan	21.000	1,6
Bolivya	19.000	1,5
Kazakistan	15.000	1,2
Arjantin	9.000	0,7
<b>TOPLAM</b>	<b>1.310.300</b>	<b>100,0</b>



**Şekil 2.1.** Bor rezervlerinin ülkelerdeki dağılımı (Helvacı, 2015)

Türkiye’de bilinen bor yatakları özellikle, Kırka/Eskişehir, Bigadiç/Balıkesir, Kestelek/Bursa ve Emet/Kütahya’da bulunmaktadır. Türkiye’de rezerv açısından en çok bulunan bor cevherleri ise tinkal ( $\text{Na}_2\text{O}_2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) ve kolemanit ( $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )’tir. Türkiye’de önemli tinkal yatakları Kırka’da olup, kolemanit yatakları ise Emet, Bigadiç ve Kestelek civarında yer almaktadır. Bunlara ilaveten, Bigadiç’te az miktarda üleksit rezervi mevcuttur. Mineral bazında rezerv miktarları Çizelge 2.4’de verilmiştir (TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü).

**Çizelge 2.4.** Türkiye’de bulunan bor rezervlerinin dağılımı (TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü)

<b>Cevher Cinsi</b>	<b>Toplam (Ton)</b>
Emet (Kolemanit-Üleksit)	1815.291
Kırka (Tinkal)	832.676
Bigadiç (Kolemanit-Üleksit)	631.865
Kestelek (Kolemanit)	5.555
<b>TOPLAM</b>	<b>3285.087</b>

Türkiyede bulunan bor yataklarında minerallerin kil yapılarında aynı zamanda lityum gibi değerli toprak alkali metaller de yer almaktadır. Bor minerallerinin fabrikalarda işlenmesiyle oluşan atıksularda 150-200 mg/L, katı atıklarda ise 1300-2000 mg/kg aralığında lityum bulunmaktadır.

## 2.2. Lityum, Özellikleri ve Kullanım Alanları

Lityum yerkabuğunda bulunma sıklığı bakımından 25inci sırada yer almaktadır. Yerykabuğunda bulunan lityum derişimi yaklaşık %0,006 olup, deniz suyunda ise 20 mg/L civarındadır. Lityum, bütün metaller içerisinde en hafif, elementler içerisinde ise üçüncü hafif elementtir. Lityum elementine ait özellikler Çizelge 2.5’de verilmiştir.

**Çizelge 2.5.** Lityum elementinin genel özellikleri (ChemistryLibreTexts)

Atom numarası	3
Atom ağırlığı	6.941 kg/kmol
Özkütle	0.534 kg/m <sup>3</sup>
Erime noktası	180,50 °C
Kaynama noktası	1342 °C
Erime ısısı	3,00 kJ/kgmol
Buharlaşma ısısı	147 kJ/kgmol
Molar ısı kapasitesi	24,860 kJ/kgmol
Kristal yapısı	Gövde merkezli kübik (body-centered cubic BCC)
Kararlı izotopları	<sup>6</sup> Li (7.5%) ve <sup>7</sup> Li (92.5%)

Lityum günümüzde enerji depolama sistemleri, elektrikli araçlar ve elektronik cihazlar gibi birçok modern teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. Bu teknolojilere ek olarak seramik, cam, yağlama ve gres, hava işleme ve tıp endüstrisi gibi birçok alanda da lityuma ihtiyaç duyulmaktadır (Peerawattuk & Bobicki, 2018).

Tıp alanında lityum kimyasalları, bazı psikolojik rahatsızlıkları tedavi etme amacıyla reçeteli ilaçlar olarak ve bazı steroidler, kolesterol ilaçları, analjezikler, antihistaminikler, sakinleştiriciler, uyku hapları ve doğum kontrol hapları dahil olmak üzere pek çok ilacın üretiminde kullanılmaktadır (Peerawattuk & Bobicki, 2018).

Seramik ve cam endüstrisinde ise, lityum camın sertliğinin, kimyasal direncinin artırılmasında, erime sıcaklığının, viskozitenin ve termal genişleme katsayısının düşürülmesinde ve havacılık endüstrisinde, uçakların ve roketlerin burunlarında bulunan radar ekipmanına koruma sağlayan radomların üretiminde kullanılmaktadır. Düşük demir içeriğine sahip lityum mineralleri, daha hafif ve daha ince cam kaplar ve şişeler üretiminde yer almaktadır (Peerawattuk & Bobicki, 2018).

Alüminyum endüstrisinde elektrik iletkenliğini artırmak ve banyo erime noktasını düşürmek amacıyla lityum karbonat kullanılmaktadır. Alüminyum alaşımlarına lityum ilavesi ile alaşımın elastik modülü artırılır ve gerekli hacmi azaltılırken malzemenin sertliği ve mukavemeti geliştirilir. Bu özellik sayesinde lityum hafif alüminyum-lityum alaşımları üretilerek havacılık endüstrisinde kullanım alanı bulmaktadır (Peerawattuk & Bobicki, 2018).

Lityumun, yağlayıcının mekanik stabilitesini artırma, daha yüksek sıcaklıklara dayanma ve suya ve oksidasyona karşı direnci artırma gibi katkılarından dolayı askeri, endüstriyel, otomotiv ve denizcilik gibi alanlarda da kullanılmaktadır (Peerawattuk & Bobicki, 2018).

Lityumun nükleer füzyon reaktörleri için trityum üretiminde kullanılması nükleer enerji endüstrisi için oldukça önemlidir (Peerawattuk & Bobicki, 2018; Suzuki vd., 2017).

Lityumun en hafif ve en az yoğun katı element olmasına ek olarak, yüksek elektrokimyasal potansiyeli, yüksek enerji yoğunluklu şarj edilebilir lityum iyon pillerinde kullanılmasına olanak sağlamıştır. Bu piller, elektrikli araçlarda, sensörlerde, bilgisayarlarda, elektronik ve tıbbi cihazlarda ve elektrikli şebeke sistemlerinde kullanılmaktadır. Dünya çapında elektrikli araç üretiminin 2011-2012 aralığında

başlamasıyla birlikte lityum kullanımının 2020'den 2025'e kadar kademeli olarak %3 ile %10 arasında artması beklenmektedir (Goonan, 2012; Peiró vd., 2013).

### **2.2.1. Lityum Kaynakları**

Lityum genel olarak yer kabuğunda pegmatitler olarak bilinen sert kaya kompleksli alüminyum silikat yatakları içinde, smektit, hektorit gibi bazı killeri içeren sedimanter tip yataklarda ve tuzlu sularda yer almaktadır. Bu kaynaklar içinde pegmatitler dünyadaki lityum kaynağının %26'sını, sedimanter yataklar %8'ini ve tuzlu sular %66'sını oluşturmaktadır (Gruber vd., 2011).

Pegmatitler, çoğunlukla kuvars, feldispat, spodümen, mika gibi birbirine kenetlenen mineral tanelerinden oluşan magmatik kayalar olup, spodümen, petalit, lepidolit ve ambligonit gibi lityum mineralleri içerir (Bulatovic, 2014). Literatürde zinvaldit, trihilit ve eukriptit gibi diğer lityum mineralleri de rapor edilmiştir (Grosjean vd., 2012). Lityum bakımından zengin pegmatit mineralleri arasında spodümen birincil ekonomik öneme sahip olup, ekonomik öneme sahip bazı lityum mineralleri Çizelge 2.6'da gösterilmiştir (Tadesse vd., 2019).

Smektit, hektorit gibi bazı killeri içeren sedimanter tip yataklarda da spodümen, petalit, lepidolit ve ambligonit gibi lityum mineralleri içerir (Bulatovic, 2014).

Küresel lityum kaynaklarının %66'sını ise tuzlu sular oluşturmaktadır. Lityum üretimi kıtasal, jeotermal ve petrol kaynaklı tuzlu su rezervuarlarından gerçekleştirilmektedir.

### **Pegmatitlerde ve Sedimanter Yataklarda Yer Alan Lityum Mineralleri ve Rezervleri**

Yer kabuğunda bulunan pegmatit ve sedimanter yataklar spodümen, petalit, lepidolit ve ambligonit gibi lityum minerallerini içermektedir (Bulatovic, 2014). Bu minerallerin yaklaşık kimyasal yapıları ve % Li<sub>2</sub>O içerikleri Çizelge 2.6'da sunulmuştur.



**Çizelge 2.6.** Başlıca lityum minerallerinin yaklaşık kimyasal yapıları ve % Li<sub>2</sub>O içerikleri (Bulatovic, 2014)

Mineral	Yaklaşık kimyasal yapısı	% Li <sub>2</sub> O
Spodümen	LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	4-8
Lepidolit	KLiAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH,F) <sub>3</sub>	2-6
Ambligonit	LiAl(F,OH)PO <sub>4</sub>	8-9
Petalit	LiAlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	2-4
Zinvaldit	K[Li,Al,Fe] <sub>3</sub> [Al,Si] <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [F,OH] <sub>2</sub>	2-3

### Spodümen

Spodümen, LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, teorik olarak %8,03 Li<sub>2</sub>O içeriğine sahip olmakla birlikte, genellikle Li<sup>+</sup>'nın Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> ile kısmen yer değiştirmesinden dolayı bu içerik %7,5'tan %6'a düşmektedir. Spodümen SiO<sub>3</sub> zincirlerinin alüminyum iyonları ile birbirine bağlı olduğu monoklinik piroksen yapısına sahip olup, pozitif yükün dengesini lityum iyonları ile sağlamaktadır. Spodümenin yüksek sertlik değeri (6.5–7 Mohs ölçeği) aşındırıcı malzeme olarak kullanılmasına fırsat verir. Yaklaşık 1000 °C'de doğal olarak oluşan α-spodümen, β-spodümenine geri dönüşü olmayan bir faz değişimine uğrar, bu sayede hacim büyük ölçüde artar ve yoğunluk 3,2'den 2,4 kg/m<sup>3</sup>'e azalır (Wietelmann & Bauer, 2000).

### Lepidolit

Lityum mika olarak da adlandırılan lepidolit, KLiAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>10</sub>(OH,F)<sub>3</sub>, bulunduğu ortam ve hava şartlarına bağlı olarak lepidolit %3,3 ile 7,74 arasında Li<sub>2</sub>O içermekle birlikte ekonomik kaynaklar %3-4 Li<sub>2</sub>O içerir. Mineral genellikle grimsi pembe renkte olup %3-5 rubidyum ve sezyum oksitler içerir (Wietelmann & Bauer, 2000).

### Ambligonit

Ticari ambligonit, kompleks bir fosfat olup, saf ambligonitin (LiAlFPO<sub>4</sub>) teorik Li<sub>2</sub>O içeriği %10,1, onun yan hidroksil yer değiştirme ürünü olan montebrazit (LiAl(OH)PO<sub>4</sub>) Li<sub>2</sub>O içeriği ise %10,3'tür. Ambligonit, bazen kahverengi veya yeşil renkte olmak üzere, süt beyazı ila gri renktedir (Wietelmann & Bauer, 2000).

### Petalit

Petalit,  $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ , teorik  $\text{Li}_2\text{O}$  içeriği %4,9 olsada, genellikle %3,5-4,5  $\text{Li}_2\text{O}$  içeriğine sahiptir. Monoklinik prizmalar şeklinde kristalleşir ve beyaz, gri veya kırmızımsı renktedir (Wietelmann & Bauer, 2000).

### Zinvaltit

Zinvaltit,  $\text{K}[\text{Li,Al,Fe}]_3[\text{Al,Si}]_4\text{O}_{10}[\text{F,OH}]_2$ , yüksek demir içerikli lepidolitler olarak kabul edilebilir.  $\text{Li}_2\text{O}$  içeriği, mineralin gerçek bileşimine göre değişmekle birlikte %2-3  $\text{Li}_2\text{O}$  içerir. Zinvaldit gümüşü ile grimsi kahverengidir, bazen de kırmızı renklidir (Wietelmann & Bauer, 2000).

Pegmatit tipi yataklar dünya lityum rezervlerinin %26'sını oluşturmaktadır. Bu yataklarda geleneksel yöntemlerle lityum üretim yapılmaktadır, ancak pegmatitlerdeki lityum derişimlerinin diğer yatak türlerine göre daha yüksek olmasına karşın, lityum eldesi daha maliyetli olmaktadır. Dünyada Alaska, Kuzey Ontario, Quebec, İrlanda ve Finlandiya'da pegmatit yatakları bulunmaktadır. Dünyanın en büyük pegmatit yatağı %1,6 konsantrasyon ve 560.000 ton rezerv ile Avustralya, Greenbushes'de yer almaktadır (Akgök & Şahiner, 2017).

Dünyada bulunan ve lityum içeren sedimanter yataklar içerisinde, Nevada Krallar Vadisinde bulunan hektorit kili yatakları ve Jadar Vadisinde bulunan jadarit kili yatakları en önemlileridir (Akgök & Şahiner, 2017; Stanley vd., 2007).

Dünyada mineral bazında yer alan lityum rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.7'de görülmektedir.

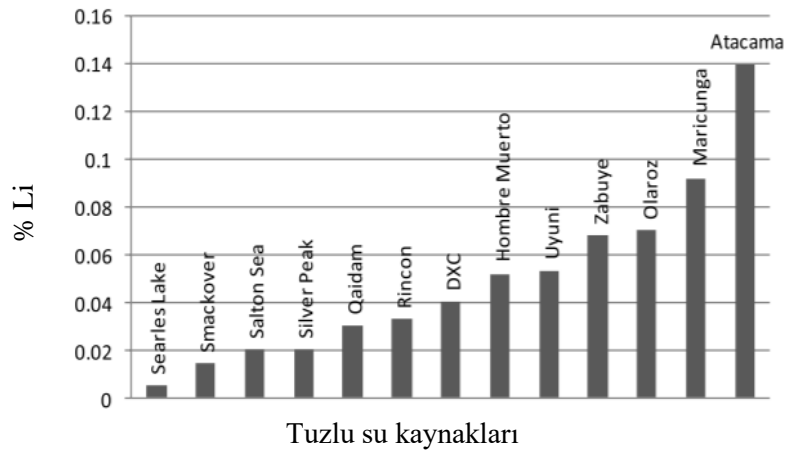
**Çizelge 2.7.** Dünyada mineral bazında yer alan lityum rezervleri (US Geological Survey, 2020)

Ülke	Rezerv (Ton)
Bolivya	21.000,000
Arjantin	19.300,000
Şili	9.600,000
ABD	7.900,000
Avustralya	6.400,000
Çin	5.100,000
Diğer Ülkeler	16,700
Toplam (Yaklaşık)	86.000,000

## Tuzlu Su Rezervuarlarında Yer Alan Lityum ve Rezervleri

Deniz suları ve jeotermal sular gibi tuzlu suların lityum içeriği lityum eldesi açısından önemlidir. Dünyada lityum içerikli tuzlu su rezervuarları ağırlıklı olarak Şili, Arjantin, Bolivya, Çin ve Tibet'te bulunmaktadır. Dünyanın en büyük lityum tuz havzası 3.000 km<sup>2</sup> büyüklüğü ile Şili'nin kuzeyinde yer alan Salar de Atacama bölgesindedir. Yatağın rezervi ortalama 1400 mg/L derişim ile yaklaşık 6,3 milyon tondur (Akgök & Şahiner, 2017).

Dünyada bulunan yüksek lityum içerikli bazı tuzlu su kaynakları Şekil 2.2'de görülmektedir (Gruber vd., 2011).



**Şekil 2.2.** Bazı tuzlu su kaynaklarının ortalama yüzde lityum değerleri (Gruber vd., 2011)

Ülkemizde ekonomik değere sahip lityum kaynağı bulunmamaktadır. Ülkemizdeki bazı göllerde yapılan çalışmalarda lityum içeriğinin 40 mg/L'i aşmadığı görülmekle birlikte Tuz Gölü'nde ise 325 mg/L lityum tespit edilmiştir. Ancak Tuz Gölü'nün magnezyum içeriğinin 38.000 mg/L olması lityum eldesinde önemli bir engel olarak görülmektedir (Akgök & Şahiner, 2017). Türkiye'de bulunan bazı göllerdeki lityum içerikleri Çizelge 2.8'de verilmiştir.

**Çizelge 2.8.** Türkiye’de Göl Sularındaki Lityum Değerleri (Mordoğan vd., 1995)

Bölge	Li <sup>+</sup> (mg/L)
Tuz Gölü	318-325
Boluk Gölü	25-27
Tersakan Gölü	31
Acıgöl	30-33

Yapılan çeşitli araştırmalar bor sahalarında lityum içeren kil yataklarında 2000 mg/kg'a yaklaşan lityum içeriğini göstermiştir (Akgök & Şahiner, 2017).

Türkiye’de Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü tarafından Kırka, Emet, Bigadiç ve Kestelek’te bor yataklarından maden işletmeciliği yapılmaktadır. Bu işletimler sırasında tesislerde belirli miktarda sulu ve katı atıklar açığa çıkmaktadır. Bu atıklarda önemli miktarlarda lityum bulunduğu tespit edilmiştir. Ülkemizde üretimi yapılmayan fakat gelişen teknoloji ve ihtiyaçlar doğrultusunda her geçen gün tüketimi artan lityum metalinin bor endüstri atıklarında bulunması bu atıkların önemini arttırmaktadır.

### **2.2.2. Lityumun Doğal Kaynaklardan ve Atıklardan Kazanımı**

#### **Lityumun Doğal Kaynaklardan Kazanımı**

##### Pegmatitlerden Lityum Kazanımı

Lityum birçok mineralde bulunmasına karşın sadece pegmatitlerde yer alan spodümen, lepidolit, petalit, ambligonit ve ökriptitten elde edilmektedir. Spodümen bu mineraller içinde en yaygın bulunan olup, doğal cevherde ortalama %8, ticari cevherde ise genellikle %1-3 saf lityum oksit (Li<sub>2</sub>O) içermektedir. Spodümeden lityum üretimi için öncelikle α-spodümen 1100 °C'de kimyasal işleme β-spodümenine dönüştürülür. β-spodümen 65 °C'ye soğutulur, öğütülür ve 250 °C'de derişik sülfürik asitle (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) kavrulur. Bu işleme, sülfürik asitteki H<sup>+</sup> iyonları Li<sup>+</sup> iyonlarıyla yer değiştirerek lityum sülfat (Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve çözünmeyen bir cevher artığı kalmaktadır. Fazla sülfürik asit kireçtaşı (CaCO<sub>3</sub>) ile nötralize edilerek uzaklaştırılırken, cevher artıkları filtrelenir. Elde edilen çözelti uygun pH değerine getirilir ve buharlaştırma ile deriştirilerek 90-100 °C arasında sodyum karbonat eklemesiyle (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) lityum karbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) çökeltir (Kamienski vd., 2000; Peiró vd., 2013; Tahil, 2007).

### Killerden Lityum Kazanımı

Lityum, smektit, montmorillonit, kaolinit, hektorit gibi kil minerallerinde bulunmaktadır (Kamienski vd., 2000). Bu işlem sırasında 5:3:3 kütle oranında kil, alçıtaşı ve kireçtaşı karışımının peletlenmesi ardından 1000 °C'de 1 saat kavurma ve suyla özütleme işlemleriyle kilden kütlece %90 lityum çıkarılmaktadır. Özütleme çözeltisine Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eklenmesiyle %99 saflıkta Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> üretilmekte ve sodyum ve potasyum sülfat tuzları yan ürünler olarak geri kazanılmaktadır (Tran & Luong, 2015).

### Tuzlu Sulardan Lityum Kazanımı

Lityum içeren tuzlu suyun bulunduğu bölgenin güneş ışınlarını almasıyla gerçekleşen buharlaştırma işlemi ile havuzlarda 12-18 ay süreyle bekletilerek tuzlu sudan lityum karbonat (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) elde edilmektedir. Bu işlem fazladan enerji kaynağı kullanılmaması nedeniyle maliyet açısından uygundur. Buharlaşma sonrasında tuzlu suda bulunan sodyum, potasyum, kalsiyum, magnezyum, bor ve lityum, klorürleri ve sülfatları olarak geri kazanılırlar. İleriki saflaştırma işlemlerinde sodyum karbonat (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ve kireç (CaO) gibi kimyasallar kullanılmaktadır (Tahil, 2007).

Bu işlem sırasında yüksek buharlaşma oranının sağlanması için bölgenin güneş ışınlarını kuvvetli şekilde alması, düşük nemlilik, orta şiddetli rüzgarlar ve düşük yağış koşulları gerekmektedir. Buharlaştırma sırasında yüksek magnezyum oranı, lityum buharlaşma oranını azaltıp verimi düşüreceğinden dikkat edilmesi gereken faktör magnezyum/lityum oranıdır. Bolivya'da bulunan Salar Uyumi tuz gölü dünyanın en büyük lityum kaynaklarından biri olmasına karşın, yüksek magnezyum/lityum oranı nedeniyle bu sudan lityum geri kazanımı zordur (Kamienski vd., 2000).

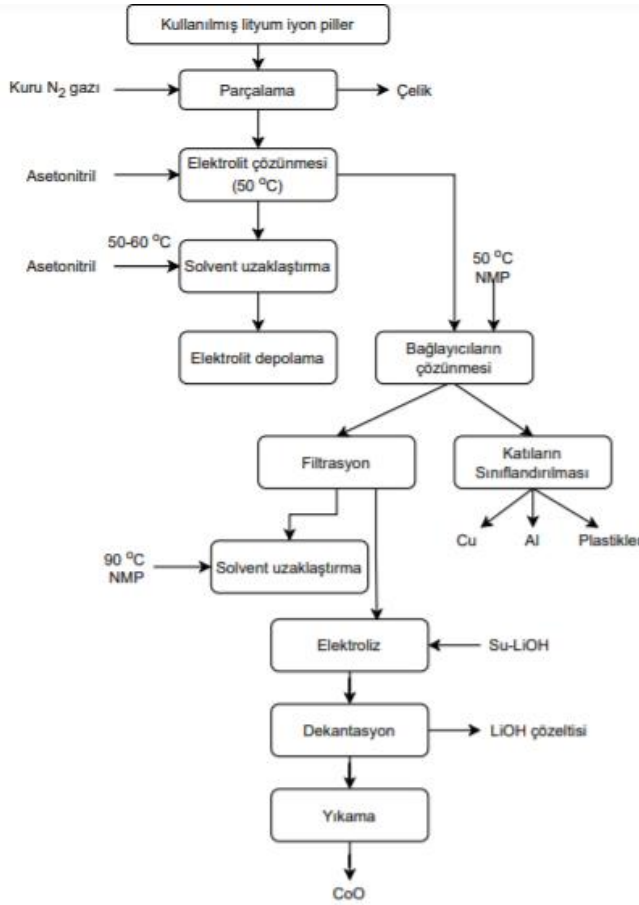
Deniz sularında artan lityum ihtiyacı karşısında önemli bir kaynak olarak görülmekte olup, deniz sularından lityum, birlikte çöktürme ve özütleme işlemleri ardından iyon değiştirme ve/veya adsorpsiyon işlemi ile kazanılır. Teknolojinin gelişmesiyle birlikte sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya membran prosesleri de kullanılmaktadır (Khamizov vd., 1995; Murodjon vd., 2020).

### **Lityumun Atıklardan Kazanımı**

Tuzlu sular, pegmatit ve sedimanter yataklar gibi birincil kaynakların yanı sıra, kullanılmış lityum iyon pilleri de lityum kazanımı için ikincil kaynaklar olup, günümüzde Toxco, OnTo, Sony, AEA, Accurec gibi şirketler bu alanda çalışmalar yapmaktadır (Espinosa vd., 2004).

### Atık Pillerden Lityum Kazanımı

Atık pillerden lityum kazanımı proseslerinden biri olan AEA prosesinde toplanan kullanılmış lityum iyon piller belirli mekanik işlemlerden geçtikten sonra kimyasal işleme alınırlar. Bu işlemler pilin içerdiği elementlere bağlı olarak belirlenir ve elde edilmek istenen ürüne göre tasarlanır. Co, Cu gibi elementler bu işlemler sonrasında yan ürün olarak alınır ve farklı üretimlerde tekrardan kullanılır. Şekil 2.3’de AEA firmasının pillerden lityum kazanımı ile ilgili kurduğu proses görülmektedir (Lain, 2001).



Şekil 2.3. AEA firmasına ait pillerden lityum kazanımı akım şeması (Meshram vd., 2014)

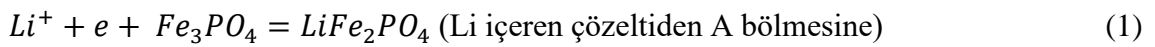
#### **2.2.3. Lityum İçeren Sulu Çözeltilerden Seçici Lityum Kazanım Yöntemleri**

Deniz suyu, jeotermal sular, atık sular gibi su kaynaklarından seçici olarak lityum kazanımında bazı yöntemler önem kazanmıştır. Özellikle katılardan lityum kazanımına kıyasla, sulu çözeltilerden lityum kazanımına önem verilmesinin nedeni bu proseslerin daha verimli ve daha uygulanabilir olmasından kaynaklanmaktadır. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda açıklanmıştır.

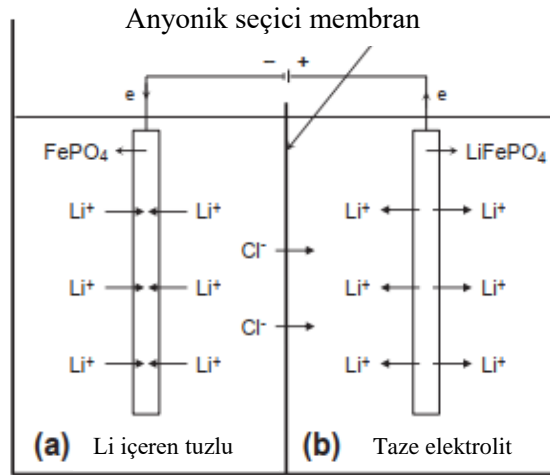
## Elektroliz Yöntemi ile Lityum Kazanımı

Literatür çalışmalarında elektroliz yöntemiyle lityum geri kazanımında, değişik anot ve katotların bir membranla ayrıldığı lityum içeren tuzlu sudan elektroliz hücrelerinde voltaj farkı uygulanarak lityumun bir hücrede biriktirildiği görülmüştür. Bu çalışmaların bir kısmında  $\text{LiFe}_2\text{PO}_4$  ve  $\text{Fe}_3\text{PO}_4$  elektrotlarının anot ve katot olarak kullanıldığı ve anot ve katotun anyonik seçici bir membran yardımıyla ayrıldığı bir elektroliz hücresinin kullanılmasıyla tuzlu sudan lityumun ayrıldığı saptanmıştır (J. Lee vd., 2013; Liu vd., 2014; Z. Zhao vd., 2013).

Negatif elektrot: İndirgeme/İnterkalasyon



Pozitif elektrot: Yükseltgeme/Deinterkalasyon



**Şekil 2.4.**  $\text{LiFe}_2\text{PO}_4$  ve  $\text{Fe}_3\text{PO}_4$  elektrolit kullanılarak elektroliz yöntemiyle lityum kazanımı şematik gösterimi (Liu vd., 2014)

## İyon Değişimi ile Lityum Kazanımı

Literatür çalışmaları incelendiğinde, lityumun tuzlu sulu çözeltilerden seçimli olarak kazanılmasında iyon değişimi yönteminin kullanıldığı da görülmektedir. Bu yöntemde MC50, TP207, Y80, SK110 gibi sülfonatlı fonksiyonel gruplara sahip şelatlaştırıcı reçineler kullanılmaktadır. İyon değişim yönteminde sistemin dengeye ulaşma süresi, kullanılan reçinelerin maliyeti ve geri kullanımı düşünülmeli gereken parametrelerdir.

Hazır alınan reçineler yerine sentezlenen ürünlerin kolon sistemlerinde kullanılması görülebilen bir durumdur (Bukowsky vd., 1991; Nishihama vd., 2011; Strelow vd., 1974).

### **Solvent Ekstraksiyonu ile Lityum Kazanımı**

Lityum içerikli çözeltilerden solvent ekstraksiyon yöntemi ile lityum kazanımında triizobutil fosfat,  $\beta$ -diketon, TOPO, DEHPA, TBP gibi çözücülerin ve bunların karışımlarının kullanıldığı literatür çalışmalarında görülmektedir (D. Gao vd., 2015; Onishi vd., 2010; Song vd., 2020; Licheng Zhang vd., 2017, 2018; Zhou vd., 2011).

Solvent ekstraksiyon yöntemi, lityum kazanımı konusunda verimli bir yöntemle olmakla birlikte, kullanılan çözücülerin çevresel etkileri ve yöntemin pahalılığı bu yöntemin kullanılmasını zorlaştırmaktadır.

### **Çöktürme Yöntemi ile Lityum Kazanımı**

Deniz suyundan/tuzlu sulardan lityum geri kazanımında çöktürme yönteminin kullanılmasında çöktürücü ajan olarak sıklıkla alüminyum tuzları tercih edilmektedir. Çöktürme işleminde çözeltinin pH değeri lityum geri kazanım yüzdesi açısından önemlidir. Tuzlu sulardaki magnezyum içeriği lityum çökmesini olumsuz etkilediğinden, öncelikle çözeltide bulunan  $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  gibi safsızlıkların uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu amaçla iki aşamalı çöktürme ile önce safsızlıkların uzaklaştırılması ardından lityum çöktürülmesi gerçekleştirilmektedir (Meshram vd., 2014).

### **Adsorpsiyon Yöntemi ile Lityum Kazanımı**

Literatürde son yıllarda tuzlu sular, jeotermal sular ya da sentetik sulardan  $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al(OH)_3$  gibi şablon (template) adsorbentler kullanılarak lityumun seçimli olarak kazanılması üzerine çalışmalar yapıldığı görülmektedir. Bu amaçla hazırlanan adsorbentler köpük, levha, nano parçacık gibi farklı formlarda kullanılmaktadır (Meshram vd., 2014; Tran & Luong, 2015). Lityum adsorpsiyonunda adsorpsiyon hız ve kapasitesi, pH, sıcaklık, sentezlenen adsorbent, çözelti türü, lityum içeriği, adsorbent bileşimi gibi parametrelere bağlı olarak değişmektedir. Adsorbente tutunan lityumun geri alınması için farklı asidik çözeltiler kullanılabilir.

Wang ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada lityum kaynağı olarak  $LiOH.H_2O$  ve  $Li_2CO_3$  mangan kaynağı  $MnCO_3$  kullanarak farklı Li/Mn oranlarında ve farklı sentez sürelerinde  $450\text{ }^\circ\text{C}$ 'de katı hal reaksiyonu ile spinel lityum mangan oksit adsorbent sentezlemişlerdir. Adsorbentlerin yapısında yer alan lityum  $0,5\text{ M HCl}$  kullanılarak uzaklaştırılmış ve



zenginleştirilmiş deniz suyunda yer alan lityumun adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Sonuçlar, Li/Mn oranının artmasının adsorbent lityum adsorpsiyon kapasitesini arttırdığını ve LiOH.H<sub>2</sub>O kullanılarak sentezlenen adsorbent kapasitesinin Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kullanılarak sentezlenen adsorbente kıyasla daha yüksek olduğunu göstermiştir. En yüksek lityum adsorpsiyon kapasitesi 23,5 mg/g olarak bulunmuştur (L. Wang vd., 2006).

Wajima ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada 0,5 Li/Mn oranında LiOH.H<sub>2</sub>O ve Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kullanarak iki aşamalı sıcaklık rejimiyle hem katı hal reaksiyonu hem de çözelti reaksiyon yöntemleriyle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşiklerini sentezlemişlerdir. Adsorbentlerin yapısında bulunan lityum 1 M HCl kullanılarak uzaklaştırılmış ve deniz suyunda yer alan lityumun adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Sonuç olarak katı hal reaksiyonu ile sentezlenen adsorbent çözelti ortamında sentezlenen adsorbente kıyasla daha yüksek kapasiteye sahip oldukları görülmüş ve çözelti ortamında sentezlenen yapıdaki lityuma ait boşlukların sentez koşulları nedeniyle biraz daha büyük olmasıyla deniz suyunda bulunan diğer iyonlarla yarışma ortamı olabileceği ileri sürülmüştür (Wajima vd., 2012).

Park ve ark. (2012) yaptıkları çalışmada Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve LiOH.H<sub>2</sub>O bileşiklerini kullanarak katı hal reaksiyonu ile LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşimini sentezlemişler ve yapıdaki lityumu 1 M HCl ile uzaklaştırılarak jeotermal sudaki lityumun adsorpsiyonunda kullanılmışlardır. Jeotermal suyun çıkış sıcaklığı 60-100 °C arasında olduğu için çalışma 5-25-50-80 °C'lerde yapılmış, bu sıcaklıklarda adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 2.13, 2.94, 4.01, 2.66 mmol/g olarak bulunmuştur. Daha sonra hazırlanan toz formdaki adsorbentler granül hale getirilerek kolon çalışmasında kullanılarak, elüent çözeltisinde lityum derişiminin 1600 mg/L'e ulaşmasını sağlamışlardır (Park vd., 2012).

Hong ve ark. (2013) yaptıkları çalışmada 0,8 Li/Mn oranında Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve MnCO<sub>3</sub> kullanılarak katı hal reaksiyonu ile lityum mangan oksit adsorbent sentezlemişlerdir. Sentezlenen adsorbente bulunan lityum sülfürik asitle uzaklaştırılmış ve zenginleştirilmiş deniz suyundan lityum kazanımında kullanılmıştır. Sonuç olarak 7 gün süren adsorpsiyon çalışması sonunda adsorbent adsorpsiyon kapasitesini 10,2 mg/g olarak tayin etmişler ve adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece kinetik modeline daha uygun olduğu görülmüşlerdir. Araştırmacılar, toz olarak sentezlenen adsorbent granüle edilmesiyle yapılan kolon adsorpsiyon çalışmasında adsorpsiyon hızının nispeten daha yavaş olduğunu açıklamışlardır (Hong vd., 2013).

Wang ve ark. (2014)'ı yaptıkları çalışmada  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  kullanarak katı hal reaksiyonu ile farklı sentez sıcaklıkları ve sürelerinde lityum mangan oksit adsorbentler sentezlemişlerdir. Yapılan sentezler sonrasında 720 ve 820 °C arasında adsorbent yapılarında fark görülmemiş olup, sentez süresinin 6 saatten fazla olması gerektiğini açıklamışlardır. Sentezlenen adsorbentler 10 mmol Li/L içeren sentetik çözelti ile adsorpsiyonda kullanılmış ve en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin 32,1 mg/g ile 720 °C'de 28 saatte sentezlenen adsorbente ait olduğu görülmüştür (C. Wang vd., 2014).

Zhang ve ark. (2014) yaptıkları çalışmada lityumun seçici adsorpsiyonu için  $\text{TiO}_2$  bileşimini kullanmışlardır. Bu amaçla 750 °C'de lityum kaynağı olarak  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , titanyum kaynağı  $\text{TiO}_2$  kullanarak katı hal reaksiyonu ile adsorbenti sentezlemişlerdir. Daha sonra sentezlenen yapının lityum iyon eleği haline getirilmesi için 0,25 M HCl ile yıkama yapılmış, adsorbentin lityum tutma kapasitelerinin belirlenmesi için 2 g/L lityum içeren sentetik lityum hidroksit çözeltisi kullanılarak adsorpsiyon kapasitesini 39,2 mg/g olarak saptanmıştır (Liyuan Zhang vd., 2014)

Ryu ve ark. (2016) yaptıkları başka bir çalışmada 0,8 Li/Mn oranında  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{MnCO}_3$  kullanılarak 500 °C'de katı hal reaksiyonu ile lityum mangan oksit adsorbent sentezlenmiştir. Adsorbentin en yüksek lityum adsorbent kapasitesi 54,65 mg/g olarak belirlenmiştir (Ryu vd., 2016).

Lawrence ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada çalışmada katı hal reaksiyonu ile  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{TiO}_2$  kullanarak 2 Li/Ti oranında 700 °C'de sentezlenen yapıdan lityumu uzaklaştırdıktan sonra PVA çözeltisi ile karıştırarak köpük formunda tanecikler elde etmişlerdir. Bu adsorbentin lityum adsorpsiyon kapasitesini 32,3 mg/g olarak tayin etmişlerdir (Lawrence vd., 2016).

Noerochim ve ark. (2017) yaptıkları çalışmada 0,8 Li/Mn oranında  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ve  $\text{MnO}_2$  kullanarak katı hal reaksiyonu ile 500-600-700 °C sıcaklıklarında 5 saat süreyle lityum mangan oksit adsorbentler sentezlemişlerdir. 700 °C'de sentezlenen yapıdan lityum uzaklaştırıldıktan sonra Lumpur Sidoarjo gölet suyundan lityum adsorpsiyonunda kullanılmış ve adsorpsiyon kapasitesi 29,8 mg/g olarak bulunmuştur (Noerochim vd., 2017).

Recepoğlu ve ark. (2017), Li/Mn oranı 0,75 olacak şekilde  $\text{LiOH.H}_2\text{O}$  ve  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 'ü katı hal reaksiyonu ile iki aşamalı sıcaklık uygulamasıyla lityum mangan oksit yapıya

sentezlemişlerdir. Toz olarak sentezlenen yapının bir kısmı granül hale getirilmiş ve her iki yapıda bulunan lityum asit yıkamasıyla uzaklaştırılmıştır. 1,19 mg/L lityum içeren jeotermal su içinde yapılan adsorpsiyon çalışmalarında adsorbentlerin lityum adsorpsiyon kapasiteleri toz form için 31,55 mg/g, granüler form için 30,42 mg/g olarak bulunmuştur (Recepoğlu vd., 2017).

### **2.3. Atıksular ve Arıtım Yöntemleri**

Yaşam kalitesinin belirlenmesinde suyun varlığı ve kalitesi her zaman önemli bir rol oynamıştır. Su kalitesi, su kullanımı ve ekonomik kalkınma durumuyla yakından ilişkilidir (Chennakrishnan vd., 2008). 21. yüzyılın başında, sürekli nüfus artışı, kentleşme, arazi kullanımı değişikliği, sanayileşme, gıda üretim uygulamaları, artan yaşam standartları, kötü su kullanımı uygulamaları ve atıksu yönetimi stratejileri gibi nedenlerden dolayı dünya, su kalitesi problemiyle karşılaşmıştır. Su kalitesinin bozulması, suyun biyolojik çeşitliliğini doğrudan etkilemekle birlikte birçok alanda ekosistemin bütünlüğünü bozmaktadır (Corcoran vd., 2010; Unwater, 2015).

Her alanda kullanılan su, kullanıldıktan sonra atıksuya dönüşmektedir. Atıksular, evsel, endüstriyel ve diğer kullanımlar sonucunda kirlenmiş, özellikleri kısmen veya tamamen değişmiş sulardır (İSKİ Genel Müdürlüğü, 2013). Evsel atık sular, yaygın olarak yerleşim bölgelerinden ve çoğunlukla evsel faaliyetler ile insanların günlük yaşam faaliyetlerinin yer aldığı okul, hastane, otel gibi hizmet sektörlerinden kaynaklanan atıksuları ifade ederken, endüstriyel atıksular herhangi bir ticari ya da endüstriyel faaliyetin yürütüldüğü alanlardan, evsel atıksu ve yağmur suyu dışında deşarj edilen atıksuları ifade etmektedir (Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, 2006). Atıksular, gıda sanayi, maden sanayi, cam sanayi, kömür hazırlama, tekstil sanayi, petrol sanayi, deri sanayi, kağıt sanayi, kimya sanayi, metal sanayi ve ağaç sanayi gibi endüstriyel işlemler sonrasında oluşmaktadır.

Özellikle kimyasal ve ilgili endüstrilerde oluşan atıksuyun doğaya bırakılması birçok tehlike oluşturmaktadır. Bu durumun önüne geçilmesi adına kullanılan su miktarının azaltılması veya atıksuların yeniden kullanılabilir hale getirilmesi gerekmektedir. (Ranade & Bhandari, 2014). Atıksu arıtma teknolojileri fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler ve ileri arıtma yöntemleri olarak genel anlamda üçe ayrılmaktadır. Fiziksel yöntemler, genellikle katı-sıvı ayırma teknikleri olarak adlandırılıp eleklerle ayırma, filtrasyon, sedimentasyon gibi yöntemleri içermektedir. Kimyasal yöntemler, atıksudan ayrılmak istenen kirleticilerin kimyasal etkileşimlerine ve bu kirleticilerin sudan

ayrılmasına, kirleticilerle ilgili zararlı etkilerin yok edilmesine veya nötralize edilmesine yardımcı olan kimyasalların uygulanmasına dayanmakta olup, tek başına veya fiziksel yöntemlerle birlikte kullanılmaktadır. İleri arıtım teknikleri arasında, koagülasyon/flokülasyon, adsorpsiyon, iyon değişimi, membran ayırma, kavitasyon, ileri oksidasyon prosesleri, yakma, biyosorpsiyon gibi düşük kirlilik yaratan, enerji verimliliği olan, sürdürülebilir ve ekonomik yöntemler yer almaktadır (Ranade & Bhandari, 2014).

### **2.3.1.Lityum İçeren Kırka Bor İşletmesi Atıksuları**

Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'nde açık ocaktan alınan bor minerallerinden boraks pentahidrat, boraks dekahidrat, susuz boraks, kalsine tinkal elde edilmektedir. Elde edilen bu ürünler kendi içeriklerine göre alev geciktiricilik, yapıştırıcı, tarım ilacı, gübre, çamaşır suyu, sabun ve tekstil boyaları gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü).

İşletme içinde farklı ünitelerden gelen zayıf çözeltiler çökeltme havuzlarında katısı çöktürülerek, sıvı kısmı atıksu kanalları vasıtası ile atıksu göletlerine gitmektedir. Buna ek olarak fabrikalarda oluşan kondens suyu temiz ve kirli kondens suyu olarak ayrılmaktadır. Temiz kondens suyu tekrar buhar üretmek için sisteme geri verilmekte olup, kirli kondens suyu (İletkenlik değeri 500  $\mu$ S üstünde bor değeri 50 ppm üstündeki değerler) kanala verilerek atıksu göletlerine deşarj edilmektedir (Tokos vd., 2016).

Bor işletmelerinde gerçekleşen tüm üretim süreçlerinde açığa çıkan ve atık su göletine deşarj edilen atıksular, hammadde bor kaynağının lityum içermesi nedeniyle 100-200 mg/L aralığında (Bu değer açık gölet olması nedeniyle mevsimsel olarak değişebilmektedir.) lityum içermektedir. pH değeri 9'dan yüksek olan bu atıksular ayrıca 40-50 mg/L aralığında  $Mg^{+2}$ , 5000-6000 mg/L aralığında  $Na^{+}$ , 100-200 mg/L aralığında  $K^{+}$ , 20-30 mg/L aralığında  $Ca^{+2}$  ve 2500-3500 mg/L aralığında B iyonlarını da bulundurmaktadır. Bu tez çalışmasında Kırka Bor İşletmesi atıksuyunda yer alan lityum(I) iyonlarının seçici olarak mangan oksit yapılı adsorbentlerle geri kazanımı hedeflenmiştir.

## **2.4. Adsorpsiyon**

Adsorpsiyon, gaz ya da sıvı fazda bulunan bileşenlerin temas ettikleri katı yüzeye ilgisinden dolayı tutunduğu bir ayırma işlemidir. Bu işlem mikro gözenekli bir katı olan

adsorbentin yüzeyinde meydana gelir. Kendiliğinden meydana gelen bu olayda ısı açığa çıkar. Adsorpsiyon, dinamik bir denge prosesi olarak düşünülebilir (Haan vd., 2020).

Adsorpsiyon işlemleri, bileşenle katı arasındaki kurulan bağa göre fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak iki gruba ayrılabilir. Fiziksel adsorpsiyon, Van der Waals, elektrostatik veya diğer etkileşimlerin moleküllerin kimyasal kimliğini değiştirmeden moleküller arasında meydana gelir. Kimyasal adsorpsiyon ise iyonik veya kovalent bağlar gibi moleküller arası kimyasal bağların oluşumu ve yok edilmesi söz konusudur. Bu iki adsorpsiyon işlemine bakıldığında kurulan bağların kimyasal olması nedeniyle kimyasal adsorpsiyon daha seçici olabilir (Haan vd., 2020).

#### **2.4.1. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler**

Çözeltiden adsorpsiyonda çözeltinin pH'ı, sıcaklığı, adsorplanan bileşenin derişimi, çözeltide yer alan diğer bileşenler ve ayrıca adsorbentin yapısı, derişimi, boyut aralığı ve içerdiği fonksiyonel gruplar adsorpsiyonun hız ve kapasitesini etkilemektedir.

Çözeltinin pH'ı değeri, adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. İyon derişimine bağlı olarak, düşük pH'larda hidrojen iyonlarının fazlaca adsorplanması adsorpsiyon yüzdesini azaltabilirken, yüksek pH'larda bileşenlerin adsorpsiyon yüzdesi artabilmektedir (Mhemeed, 2018).

Sıcaklık, adsorpsiyon işleminin ekzotermik veya endotermik olmasına bağlı olarak, adsorpsiyon kapasitesini değiştirmektedir. Fiziksel adsorpsiyonda genellikle ısı açığa çıkarken kimyasal adsorpsiyonda tepkime ısı gerekmektedir (Günan Yücel, 2017).

Adsorbent kapasitesine bağlı olarak başlangıç adsorplanan bileşen derişiminin belli bir değere kadar artmasıyla adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi artar.

Çözeltide adsorplanması istenen bileşen dışında yer alan diğer iyon ve moleküllerde adsorbentin adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir.

Adsorbentin yapısı, tanecik boyut aralığı ve içerdiği fonksiyonel gruplarda adsorpsiyon kapasitesini etkilemektedir. Tanecik boyutu azaldıkça adsorpsiyon alanı artacağından adsorpsiyon olumlu etkilenir (Türkyılmaz, 2011).

Adsorpsiyon işlemi, başlangıç adsorbent derişiminden etkilenmekte olup, adsorbent derişiminin artmasıyla artan aktif grupların artışı adsorpsiyon yüzdesini arttırmaktadır (Mhemeed, 2018).

### 2.4.2. Adsorbentler

Adsorpsiyon işleminde kullanılacak adsorbentin seçimi oldukça önemlidir. Bu seçim yapılırken adsorbentin yüksek adsorpsiyon kapasitesinde, yüksek seçilimde ve uzun süre aynı verimde kullanılabilme gibi özelliklerde olması istenmektedir. Bu özelliklere ek olarak toksik olmaması ve düşük maliyetlerde üretilmesi de adsorbent seçiminde önem kazanmaktadır.

Adsorbentler yapısı gereği doğal (organik ve inorganik) ve yapay olarak ayrılmaktadır. Doğal inorganik adsorbentler arasında, zeolit mineralleri, kil mineralleri, uçucu kül, doğal organik adsorbentler arasında, aktif çamur, çeşitli tarımsal atıklar, kitin, kitosan, yapay adsorbentler arasında, silika jeller, reçineler, polimerler, mangan oksit adsorbentler sayılabilmektedir.

Son yıllarda lityum(I) adsorpsiyonunda çeşitli mikroorganizmaların ve hibrit adsorbentlerin kullanımının yanı sıra lityum(I) iyonlarının seçici olarak adsorpsiyonu önem kazanmış ve bu bağlamda mangan oksit adsorbentlerin sentezi öne çıkmıştır (Günan Yücel vd., 2020; Tsuruta, 2005).

#### Mangan Oksitler ve Yapısal Özellikleri

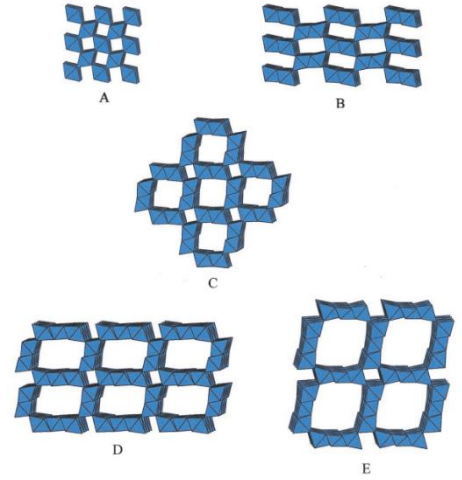
Mangan oksitler ( $MnO_x$ ) poroz malzemeler olup, oldukça iyi katyon değişimi ve molekül adsorpsiyonu özellikleri nedeniyle iyon/molekül eleği olarak kullanılan tünel veya tabakalı yapıdaki malzemelerdir (Feng vd., 1999; Shen vd., 1993; Turner & Buseck, 1981). Mangan oksitler doğal mineral olarak bulunmakla birlikte, yapay olarak da sentezlenebilmektedir. Buna ek olarak bu yapılar katalizör olarak da kullanılmaktadır (Cao & Suib, 1994).

Doğal olarak tünel ve tabakalı yapıda bulunan mangan oksit mineraller Turner ve Buseck (1981) tarafından aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırmada 1,2,3 ve n birim halka genişliğinde oktadehra sayılarına karşılık gelmekte olup;  $n=\infty$  olduğunda tabakalı yapı oluşmaktadır. Tünel ve tabakalı mangan oksit yapıları Çizelge 2.9 ve Çizelge 2.10'da görülmektedir.

- Pyrolusite-ramsdellite ( $1 \times n$ ) tünel yapısı
- Hollandite-romanechite ( $2 \times n$ ) tünel yapısı
- Todorokite ( $3 \times n$ ) tünel yapısı

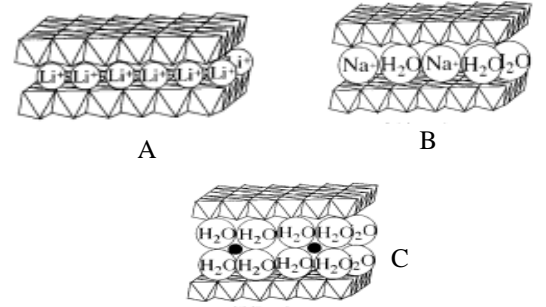
**Çizelge 2.9.** Tünel yapılı MnOx (Post, 1999)

	Mineral Adı	Yapısı
A	Pirolusit	1x1 Tünel
B	Ramsdelit	1x2 Tünel
C	Hollandit	2x2 Tünel
D	Romanekit	2x3 Tünel
E	Todorokit	3x3 Tünel



**Çizelge 2.10.** Tabakalı yapılı MnOx (Feng vd., 1999)

	Mineral Adı	Yapısı
A	$\text{Li}_{1.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_2$	$(1 \times \infty)$ Tabakalı
B	Birnesit	$(2 \times \infty)$ Tabakalı
C	Buserit	$(3 \times \infty)$ Tabakalı



Mineral veya yapay sentezlenmiş tabakalı veya tünel yapıdaki mangan oksitlerin adlandırılmaları, yaklaşık formülasyonları ve yapısal özellikleri Çizelge 2.11’de sunulmuştur.

**Çizelge 2.11.** Bazı mineral veya yapay sentezlenmiş tabakalı veya tünel yapıdaki mangan oksitlerin adlandırılmaları, yaklaşık formülasyonları ve yapısal özellikleri

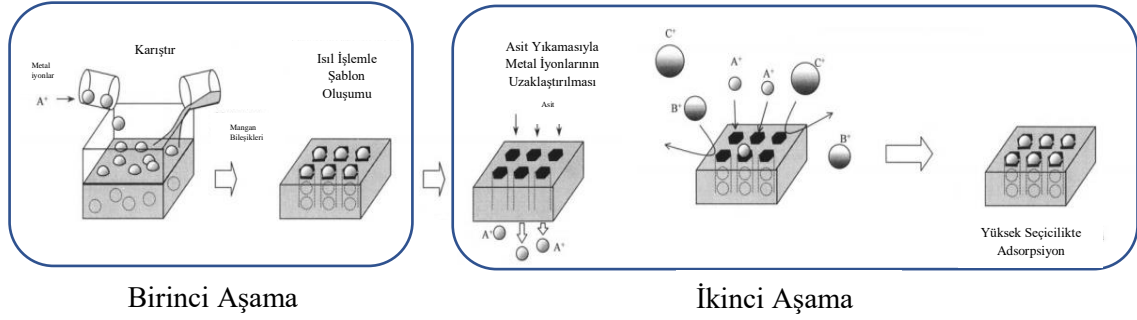
<b>MnO<sub>x</sub> Adları</b>	<b>MnO<sub>x</sub> Formülleri</b>	<b>MnO<sub>x</sub> Yapısal Özellikleri</b>
Pirolusit	$\beta\text{-MnO}_2$	1x1 Tünel
Ramsdelit	$\text{MnO}_2$	1x2 Tünel
Spinel	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	1x3 Tünel
Hollandit	$(\text{R})_2[\text{Mn}_8]\text{O}_{16}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R= $\text{Ba}^{+2}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ )	2x2 Tünel
Romanekit	$(\text{R})_2[\text{Mn}_5]\text{O}_{10}\cdot x\text{H}_2\text{O}$	2x3 Tünel
RUB-7	$(\text{R})_2[\text{Mn}_6]\text{O}_{12}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R= $\text{Ba}^{+2}$ , $\text{K}^+$ , $\text{Na}^+$ )	2x4 Tünel
Todorokit	$(\text{R})[\text{Mn}_6]\text{O}_{18}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R=Çift değerlikli metal iyonları)	3x3 Tünel
Birnesit	$\text{R}_y\text{MnO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R=Tek veya çift değerlikli metal iyonları)	(2 $\times$ $\infty$ ) Tabakalı
Buserit	$\text{R}_y\text{MnO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (R=Çift değerlikli metal iyonları)	(3 $\times$ $\infty$ ) Tabakalı

### **Mangan Oksit Adsorbentler ve Sentezlenmesi**

Lityum(I) iyonlarının seçici adsorpsiyonunda kullanılmak üzere, önce lityum(I) içeren mangan oksit yapılar sentezlenmekte ve sonra yapıdan lityum(I) çıkarılarak, lityum(I) şablon adsorbentler elde edilmektedir.

Şablon mangan oksit adsorbentlerin sentezi, Şekil 2.5'de da görüldüğü gibi iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada, şablon iyonlar veya moleküller kullanılarak, çeşitli sentez yöntemleriyle tünel veya tabakalı yapıdaki mangan oksit yapılar hazırlanır. İkinci aşamada, bir iyon eleği veya moleküler elek elde etmek için şablonlar bir asit yardımıyla tünelden veya ara tabaka boşluklarından çıkartılır (Feng vd., 1999).





**Şekil 2.5.** Mangan oksit hazırlama yöntemi (Feng vd., 1999)

Şablon tünel veya tabakalı mangan oksit yapıların sentezi için, kuru yöntemler (katı hal reaksiyonu veya eriyen tuz akışı yöntemleri), ıslak yöntemler (redoks çökeltme, hidrotermal ve hidrotermal yumuşak kimyasal işlemler) ve ıslak-kuru yöntemler (sol-jel yöntemi) kullanılmaktadır. Spinel, hollandit, romanekit ve birnesit gibi tünel boyutu küçük veya tabaka genişliği dar olan şablon mangan oksit yapıların sentezi bu üç yöntemle de gerçekleştirilebilmektedir.  $Rb_{0.27}MnO_2$ , RUB-7, todorokit, buserit gibi geniş tüneli ve geniş tabakalı şablon mangan oksit yapılar ise yalnızca ıslak yöntemlerle hazırlanabilmektedir (Çizelge 2.12). Kullanılacak olan şablon iyonları ve moleküllere bağlı olarak seçilen sentez yöntemiyle, mangan oksit yapılar istenilen tünel veya tabaka yapısında ayarlanabilmektedir. Mangan oksitlerin iyon-elek, elektrokimyasal ve katalitik özellikleri genellikle seçilen sentez yöntemiyle ilişkilidir (Feng vd., 1999).

**Çizelge 2.12.** Bazı şablon iyon ve molekülleri içeren mangan oksit yapıların sentez yöntemleri (Feng vd., 1999)

Yapının Adı	Sentez Yöntemi	
	Islak Yöntemler	Kuru Yöntemler
Pirolusit	$H^+$	-
Ramsdelit	$H^+$	-
Spinel	$Li^+$	$Li^+, Mg^{+2}$
Hollandit	$K^+, Rb^+, Ba^{+2}, NH_4^+, H_3O^+$	$K^+, Ba^{+2}, Na^+$
Romanekit	$Ba^{+2}$	$Na^+$
Birnesit	Alkali metal iyonları	$Na^+, K^+$

## Kuru Yöntemlerle Şablon Mangan Oksit Yapıların Sentezi

### Katı Hal Reaksiyonu ile Şablon Mangan Oksit Yapının Sentezi

Kuru yöntemlerden katı hal reaksiyonuyla şablon mangan oksit yapıların sentezinde lityum, sodyum, potasyum gibi metal iyonları şablon olarak kullanılır ve tünel boyutu ve tabaka genişliği seçilen şablonun boyutuna ve miktarına bağlı olarak ayarlanır. Mangan kaynağı olarak  $MnCO_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnOOH$  gibi bileşikler kullanılırken, şablon element kaynağı olarak  $M_2CO_3$ ,  $MOH$ ,  $MNO_3$ ,  $MCH_3COO$  gibi (M=alkali veya toprak alkali metal) bileşikler kullanılmaktadır (Feng vd., 1999). Bu yöntemde mangan bileşiği ve şablon bileşiği belli oranda karıştırılarak (Li/Mn oranı en az 0,33 olacak şekilde), yüksek sıcaklıklarda (400-900 °C) ve belirtilen ortam koşullarında (hava ortamında en az 4 saat) birlikte reaksiyona sokulur ve istenilen ürün elde edilir (Feng vd., 1992; Hunter, 1981; Sato vd., 1997; Xiao vd., 2015).

### Eriyen Tuz Akışı Yöntemi ile Şablon Mangan Oksit Yapının Sentezi

Mikrogözenekli şablon mangan oksit yapıların sentezi için  $LiCl$ ,  $LiNO_3$  gibi lityum kaynakları ve  $MnOOH$  gibi mangan kaynağı yüksek sıcaklıklarda  $NaCl$ ,  $KCl$  gibi erimiş tuz ortamında genellikle sitokiyometrik oranda tepkimeye sokulmaktadır (Feng vd., 1999; Helan vd., 2010; X. Zhao vd., 2012).

## Islak Yöntemlerle Şablon Mangan Oksit Yapıların Sentezi

### Redoks Çöktürme Yöntemi ile Şablon Mangan Oksit Yapısının Sentezi

Mezogözenekli şablon mangan oksitlerin sentezlenmesinde,  $Mn^{+2}$  tuzlarının oksidasyonunu veya  $MnO_4^-$  tuzlarının çözeltide indirgenmesini içeren redoks çöktürme yöntemi de kullanılmaktadır (Feng vd., 1999; J. Luo & Suib, 1997; Tian vd., 1997).

### Hidrotermal Yöntemler ile Şablon Mangan Oksit Yapısının Sentezi

Tünel ve tabakalı şablon mangan oksit yapılarının sentezinde çok daha düşük sentez sıcaklıklarının kullanıldığı hidrotermal yöntemler de mevcuttur. Bu yöntem iki adımdan oluşmaktadır, ilk adımda seçilen şablon element ya da molekülün mangan oksit yapıya dahil edilmesi, ikinci adımda yapıda hidrotermal işlemle uygun boşluklu tünel ya da tabakların oluşması gerçekleştirilir (Feng vd., 1999; Kanasaku vd., 2000; X. D. Luo vd., 2018; Q.-H. Zhang vd., 2008).

## Islak-Kuru Yöntemlerle Şablon Mangan Oksit Yapıların Sentezi

### Sol-Jel Yöntemi ile Şablon Mangan OkYapısının Sentezi

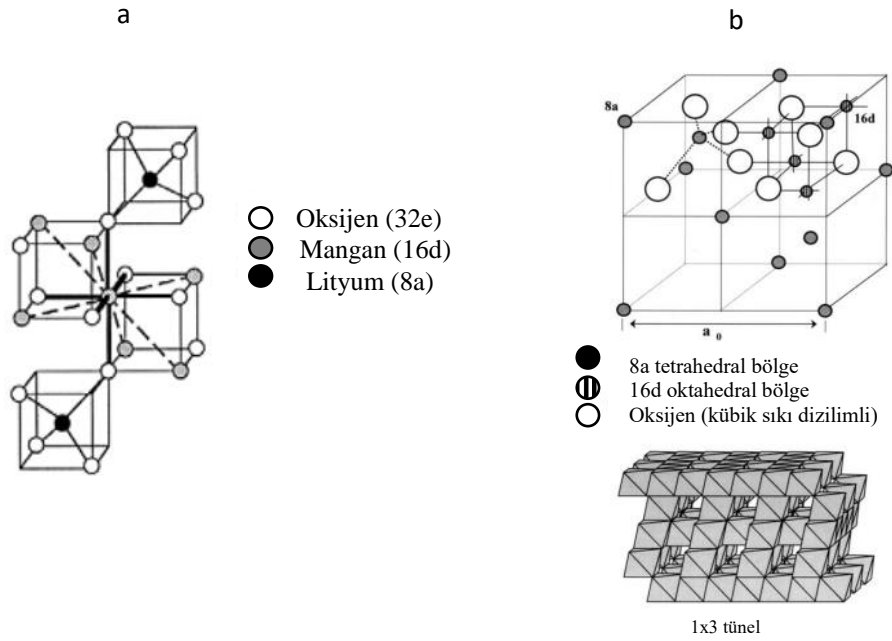
500 nm ve daha altındaki büyüklüğe sahip, üzerinde Van der Waals kuvvetlerinin etkili olduğu katı tanecikleri içeren koloidal süspansiyonlara sol denir. Bu katı taneciklerin birtakım reaksiyonlarla çözelti içerisinde üç boyutlu katı inorganik ağ yapılarını oluşturduğu, yani katıların makro boyuta ulaştığı hal ise jel olarak tanımlanır. Sol-Jel prosesinde ise şablon mangan oksit yapının sentezi için gerekli jel öncülleri (şablon ve mangan nitratları, hidroksitleri, asetatları gibi) belirli bir oranda ve belli miktarlarda katalizör (nitrik asit, adipik asit, sitrik asit gibi) ve çözücü ile karıştırılarak bir çözelti elde edilir. Bu çözelti karıştırılmaya devam edilerek eklenen polimerik yapılarla oluşan polimer zincirleri arasında çapraz bağlanmalarla bir ağ yapısının meydana gelmesi ve ağın büyüyerek sistem içindeki tüm noktalara ulaşması neticesinde bütün bir yapının elde edilmesi sağlanır. Bu yöntemde uygulanan ön işlemler nedeniyle sentez sıcaklığı diğer yöntemlere göre daha düşük değerlere ayarlanabilmektedir. Ancak yöntem süresince kullanılan kimyasalların sonradan ürün içinde safsızlık oluşturması ihtimali ve sentez işleminde tek seferde yüksek miktarda ürün elde edilememesi bu yöntemin bazı dezavantajlarıdır (Hwang vd., 2001; Y. S. Lee vd., 1998; Schubert, 2015; Sun vd., 1997).

### **Lityum Şablonlu Mangan Oksit Yapıların Özellikleri**

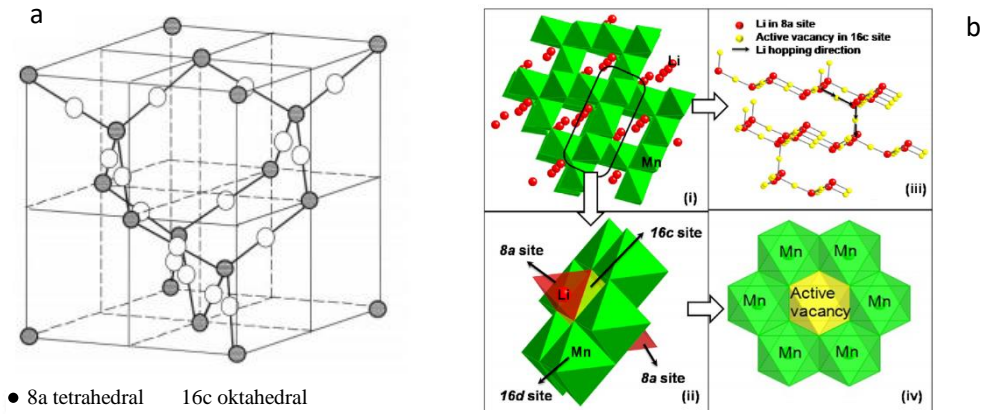
Lityum mangan oksit bileşiklerin bazıları lityum iyon pillerinde katot malzemesi olarak genel bir kullanıma sahip olmakla birlikte, lityum geri kazanımı konusunda iyon eleği olarak da kullanım alanı bulmaktadır. Lityum iyon eleği olarak adlandırılan bu yapılar yüksek lityum tutma kapasiteleri, yüksek rejenerasyon performansı ve lityum(I) iyonlarına özel seçicilikleri nedeniyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Şablon mangan oksit yapıların sentezinde, manganın sahip olduğu farklı değerlikler ( $+1$ - $+7$ ) nedeniyle sentez esnasında birçok farklı lityum mangan oksit yapısı oluşabilmektedir. Bu yapılar genellikle kübik veya tetragonal şekillidir. Sentezde adsorbent özelliği gösteren kübik yapıların oluşturulması önemlidir, bu da seçilen lityum ve mangan kaynaklarına ve bunların birbirleriyle karışım oranına bağlıdır.

Kübik yapıya sahip lityum mangan oksit yapıları içinde en çok tercih edilen,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (spinel yapı,  $\text{AB}_2\text{O}_4$  yapı (A=tek veya çift değerlikli metal iyonu, B=iki veya üç değerlikli metal iyonu)'tür. Şekil 2.6'da spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'ün kübik yapısı gösterilmiştir. Şekilden,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapıda dörtyüzlü (tetrahedral) 8a konumlarında lityum, sekizyüzlü (oktahedral)

16d konumlarında mangan atomları bulunurken sekizyüzlü 16c konumu boştur (Feng vd., 1999) ve bu boşluk sayesinde Şekil 2.7’de görüldüğü gibi spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısı içinde lityum iyonlarının ilerleme yolları oluşmaktadır. 8a bölgesinin her yüzü bir 16c bölgesi ile paylaşıldığı için, yapının içinde üç boyutlu difüzyon yolları oluşabilmektedir. Lityum iyonunun ilerlemesi 8a bölgesinden, ara 16c bölgesi boyunca başka bir 8a bölgesine atlayarak meydana gelmektedir (Şekil 2.7.b (ii)). (Şekil 2.7.b (iii)). Her 16c bölgesi, lityum difüzyon yollarına dik düzlemde bir mangan halkası oluşturan altı mangan iyonu ile çevrilidir (Julien vd., 2016; B. Xu & Meng, 2010).

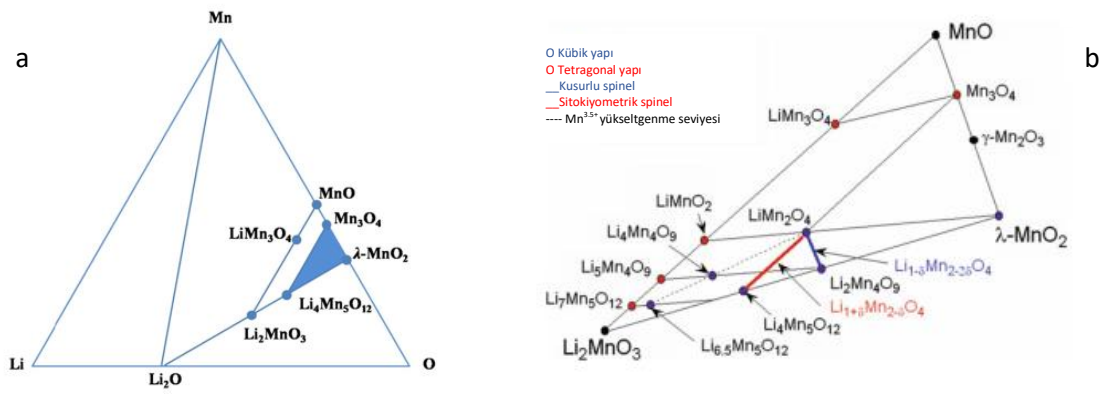


**Şekil 2.6.** Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapısının a) birim kübik hücresi (Eriksson, 2001) b) genel yapısı ve üç boyutlu (1x3) tünel gösterimi (Feng vd., 1999)



**Şekil 2.7.** a,b) Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapıdaki yapıda lityum iyonlarının ilerleme yolu (Feng vd., 1999; B. Xu & Meng, 2010)

Sentez sırasında oluşan diğer lityum mangan oksit yapıları hızla bozunarak kararsız yapılara dönüştüğü için adsorbent özelliklerini kaybetmektedir. Şekil 2.8’de  $25^\circ\text{C}$ 'de elde edilen izotermal lityum mangan oksit faz diyagramında spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının yanısıra oluşan diğer lityum mangan oksit yapıları da verilmiştir (Thackeray vd., 1992). Şekil 2.8-a ve -b’de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ ,  $\lambda\text{-MnO}_2$  üçgeninde (Şekil 2.8.a’daki mavi alan) spinel yapı oluşturmayan stokiyoemtrik olarak kusurlu bileşikler görülmektedir. Tetragonal yapıda oluşan kusurlu mangan oksitler John Teller bozunmasına uğrayarak iskelet yapılarını koruyamayarak bozunmaya uğrarlar. John Teller bozunması, molekül yapısındaki geometrik bir bozunma olup, sistemin simetri ve enerjisini düşürmektedir (Kyono vd., 2015).



**Şekil 2.8.** a)  $25^\circ\text{C}$ 'de elde edilen lityum mangan oksit faz diyagramı (X. Xu vd., 2016)  
b) faz diyagramının büyütülmüş hali (Julien vd., 2016)

## Lityum Şablonlu Spinel Mangan Oksit Yapıdan Lityum(I) İyonlarının Uzaklaştırılmasıyla $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> Adsorbentinin Eldesi

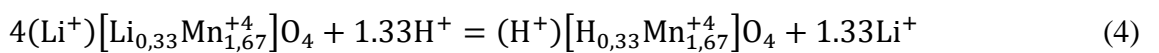
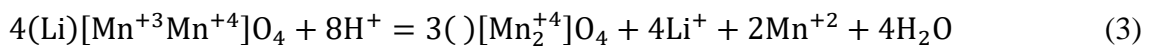
Spinel lityum mangan oksit yapıların sentezinde genel olarak +3 ve +4 değerlikli mangan içeren Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve MnO) ve +4 değerlikli mangan içeren MnO<sub>2</sub> bileşikleri kullanılmaktadır. Seçilen mangan kaynağına bağlı olarak adsorbent özelliği gösteren spinel lityum şablonlu mangan oksit yapıların HCl ile asitlendirilmiş ortamda verdikleri reaksiyonlara göre sınıflandırılması Çizelge 2.14’de gösterilmiştir (Aitchison vd., 2000; Ammundsen vd., 1995; Feng vd., 1992, 1999; Ooi vd., 1991).

Redoks tipi spinel yapılardan Li[Mn<sup>+3</sup>Mn<sup>+4</sup>]O<sub>4</sub> asidik ortamda Eşitlik 3’de verilen reaksiyona göre indirgenme yükseltgenme tepkimesine girer ve Mn+3 iyonlarının yarısı Mn<sup>+2</sup>’e indirgenirken yarısı Mn+4’e yükseltgenir. Tepkime sonucunda  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> olarak adlandırılan adsorbent yapı oluşur ve lityum(I) iyonları ve mangan(II) iyonları açığa çıkar. Bu reaksiyon sırasında adsorbent yapının 8a tetrahedral bölgelerinde Li<sup>+</sup> iyon boyutunda boşluklar oluşur (Hunter, 1981; Ooi vd., 1991).

İyon değişim tipi spinel yapılardan Li[Mn<sup>+4</sup>]<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ise asidik ortamda Eşitlik 5’de verilen iyon değişim reaksiyonuna göre tepkimeye girer ve Li<sup>+</sup> ve H<sup>+</sup> iyonları yer değiştirerek lityum(I) iyonları açığa çıkar ve  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> olarak adlandırılan adsorbent yapı oluşur (Sato vd., 1997; X. Xu vd., 2016).

**Çizelge 2.13.** Spinel lityum şablonlu mangan oksit yapıların reaksiyon sınıflandırması (Feng vd., 1999)

Redoks Tipi Spinel Yapılar	İyon Değişim Tipi Spinel Yapılar
(Li)[Mn <sup>+3</sup> Mn <sup>+4</sup> ]O <sub>4</sub>	(Li)[Li <sub>0,33</sub> Mn <sup>+4</sup> <sub>1,67</sub> ]O <sub>4</sub>
(Li)[Mn <sup>+3</sup> Ti <sup>+4</sup> ]O <sub>4</sub>	(Li)[Mg <sup>+2</sup> <sub>0,5</sub> Mn <sup>+4</sup> <sub>1,5</sub> ]O <sub>4</sub>
(Li)[Co <sup>+3</sup> <sub>0,5</sub> Mn <sup>+4</sup> <sub>1,5</sub> ]O <sub>4</sub>	(Li <sub>0,5</sub> Zn <sup>+2</sup> <sub>0,5</sub> )[Li <sub>0,5</sub> Mn <sup>+4</sup> <sub>1,5</sub> ]O <sub>4</sub>

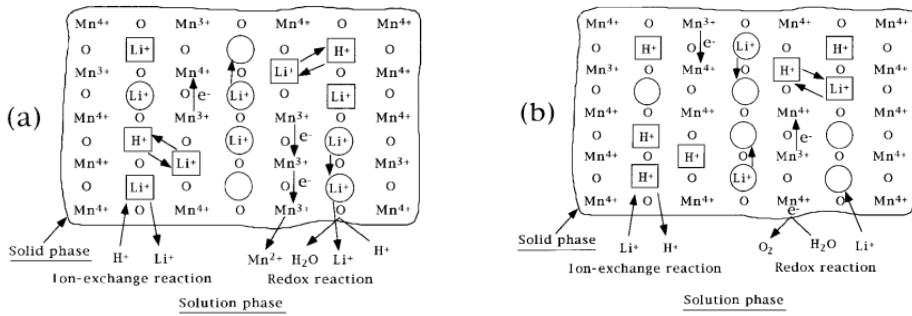


Şekil 2.9-a’da redoks ve iyon değişim tipi spinel yapılardan asidik ortamda yer alan lityum bırakma reaksiyonları şematik olarak gösterilmiştir.

Eşitlik 3 ve 4'e göre asidik ortamda lityum şablonlu spinel mangan oksit yapılarından lityumun uzaklaştırılması sağlanarak  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> olarak adlandırılan lityum seçici adsorbent yapıların eldesi gerçekleştirilebilmektedir. Bu tez çalışmasında da mangan kaynağı olarak Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> kullanılarak elde edilen redoks tipi Li[Mn<sup>+3</sup>Mn<sup>+4</sup>]O<sub>4</sub>'ten asidik ortamda lityum uzaklaştırılmasıyla lityum seçici  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbent elde edilmiştir.

### $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> Adsorbente Lityum Adsorpsiyon Mekanizması

Bazik ortamda Eşitlik 3 ve 4'de verilen reaksiyonlar tersine dönerek çözeltide bulunan lityum iyonları benzer mekanizmalarla  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbent yapıya girmektedir. Şekil 2.9-b'de redoks tipi  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum adsorpsiyonunda, yapıda yer alan lityum(I) iyon boyutundaki boşluklara lityum(I) iyonları girerek adsorpsiyon gerçekleşmektedir. Yine Şekil 2.9-b'den görüldüğü üzere iyon değişim tipi  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum adsorpsiyonunda ise yapıda yer alan H<sup>+</sup> iyonları Li<sup>+</sup> iyonları ile yer değiştirerek adsorpsiyon gerçekleşmektedir (Feng vd., 1999).



**Şekil 2.9.** a) Lityum şablonlu spinel mangan oksit yapılarından Li<sup>+</sup> iyonlarının uzaklaştırılması reaksiyonları, b)  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente Li<sup>+</sup> iyonları adsorpsiyon mekanizmaları (O redoks tipli mekanizmalar, □ iyon değişimi tipli mekanizmalar) (Feng vd., 1999)

Adsorpsiyon ile lityum(I) iyonlarının yüzeye tutunması gerçekleşirken, tutulan iyonların adsorbent yüzeyinden ayrılması işlemi desorpsiyon ile gerçekleşir. Lityum(I) iyonlarının desorpsiyonunda genel olarak asitler (HCl, HNO<sub>3</sub> gibi) kullanılmaktadır. Bu işlem ile amaç seçici olarak ayrılan lityum(I) iyonlarının, lityum(I) iyon içerikli ürüne dönüşeceği çözelti ortamına almaktır.

### 3. ADSORPSİYON SİSTEMİNİN MATEMATİKSEL TANIMLANMASI

#### 3.1. Kesikli Karıştırılmalı Sistem

Kesikli karıştırılmalı sistem, sabit sıcaklıkta gerçekleşen ve sisteme giriş ve çıkışın olmadığı ortamda adsorpsiyon dengesinin ve mekanizmasının incelendiği sistemdir. Kesikli karıştırılmalı sistem küçük ölçekli adsorpsiyon uygulamalarında kullanılmakta olup denge ve kinetik sabitleri bulunabilmektedir.

#### 3.2. Adsorpsiyon Kapasitesi

Belirli bir anda birim adsorbentte adsorplanan iyon miktarı, adsorpsiyon kapasitesi ( $q$ ) olarak Eşitlik 5’de gösterildiği gibi tanımlanmıştır.

$$q = \frac{C_0 - C}{X} \quad (5)$$

Burada,

$q$ , herhangi bir anda birim adsorbente adsorplanan iyon miktarı (mg/g),

$C_0$ , başlangıç iyon derişimi (mg/L),

$C$ , herhangi bir anda adsorpsiyon ortamında adsorplanmadan kalan iyon derişimi (mg/L),

$X$ , adsorbentin çözeltideki derişimi (g/L) olarak tanımlanmaktadır.

#### 3.3. Denge Adsorpsiyon Kapasitesi

Denge adsorpsiyon kapasitesi, denge anında birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan iyon miktarı olup Eşitlik 6’da görüldüğü gibi tanımlanmaktadır.

$$q_{den} = \frac{C_0 - C_{den}}{X} \quad (6)$$

Burada,

$q_{den}$ , denge anında birim adsorbent kütlesi tarafından adsorplanan iyon miktarı (mg/g),

$C_{den}$ , denge anında adsorplanmadan kalan iyon derişimi (mg/L) olarak tanımlanmaktadır.



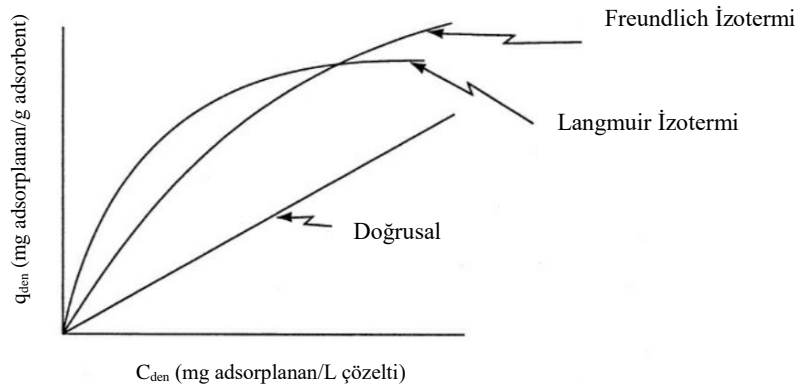
### 3.4. Adsorpsiyon Verimi

Adsorpsiyon verimi dengede adsorplanan iyon derişiminin başlangıç iyon derişimine oranı olup, Eşitlik 7’de görüldüğü gibi tanımlanmaktadır.

$$\%Ad = \frac{C_0 - C_{den}}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

### 3.5. Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

Adsorpsiyon işleminde, sıvı fazda kalan iyonlar ile katı adsorbente tutulan iyonlar arasında dinamik bir denge kurulur. Bu denge genellikle bileşenin, sabit sıcaklıkta sıvı faz derişiminin veya kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak dengede adsorbe edilmiş katı faz derişimini gösteren bir diyagram ile; bir başka deyişle izoterm ile ifade edilir (Haan vd., 2020). Şekil 3.1’de yaygın olarak kullanılan bazı izotermler gösterilmiştir (Geankoplis vd., 2018).



Şekil 3.1. Adsorpsiyonda yaygın olarak kullanılan bazı izotermler (Geankoplis vd., 2018)

#### 3.5.1. Langmuir İzotermi

Langmuir izotermi, adsorbent üzerinde belirli aktif adsorpsiyon merkezleri bulunduğunu ve bu merkezlerin tamamının aynı enerji seviyesinde olup, tutulan iyonların adsorbent üzerinde doygun durumda tek bir katman oluşturduğunu belirtmektedir. Aynı zamanda, bu modelde denge dinamik yapıdadır ve yüzeyde tutulmuş iyon formları diğerleri ile etkileşim göstermemektedir (J. Wang & Guo, 2020). Langmuir eşitliği Eşitlik 8’de (Ayawei vd., 2017) gösterilmiştir.

$$q_{den} = \frac{q_m K_L C_{den}}{1 + K_L C_{den}} \quad (8)$$

Burada,

$q_m$ , dengede katı yüzeye tutulan maksimum iyon derişimi (mg/g),

$K_L$ , doygunluk sabiti (L/mg) olarak tanımlanmaktadır.

Eşitlik 8'in doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 9 elde edilmektedir.

$$\frac{C_{den}}{q_{den}} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_{den}}{q_m} \quad (9)$$

$C_{den}$ - $q_{den}$ 'e karşı  $C_{den}$  grafiğinin eğiminden  $q_m$ , kesim noktasından  $K_L$  bulunur.

### 3.5.2. Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, adsorpsiyonun heterojen yüzeyde oluştuğu ve aktif bölgelerin üstel dağılımını tanımlayan bir modeldir (J. Wang & Guo, 2020). Freundlich izotermi Eşitlik 10'da (Ayawei vd., 2017) tanımlanmıştır.

$$q_{den} = K_F (C_{den})^{1/n} \quad (10)$$

Burada,

$K_F$ , sıcaklık, adsorplayıcı ile adsorbatla değişen, kapasitenin büyüklüğünü ifade eden değer ((mg/g).(L/mg)<sup>1/n</sup>),

$1/n$ , adsorpsiyonun şiddet derecesini ifade eden sabit'tir (J. Wang & Guo, 2020).

Eşitlik 10'nun doğrusallaştırılmasıyla Eşitlik 11 elde edilmektedir.

$$\ln q_{den} = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_{den} \quad (11)$$

$\ln q_{den}$ 'e karşı  $\ln C_{den}$  grafiğinin eğiminden  $n$ , kesim noktasından  $K_F$  bulunur.

## 3.6. Adsorpsiyon Kinetiğinin Modellenmesi

### 3.6.1. Birinci Derece Görünür (Pseudo) Kinetik

Lagergren (1898), adsorpsiyon kapasitesine bağlı olan adsorpsiyon kinetiğine ilişkin modeli Eşitlik 12'de verildiği gibi açıklamıştır (Lagergren, 1898).

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_{den} - q) \quad (12)$$

Burada,

$k_1$  birinci dereceden kinetik modelin hız sabitidir ( $dk^{-1}$ ).

Eşitlik 12'nin integrali alındığında Eşitlik 13 elde edilir (J. Wang & Guo, 2020).

$$q = q_{den}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (13)$$

Bu denklemin doğrusal şekli Eşitlik 14'de (J. Wang & Guo, 2020) gösterilmiştir.

$$\ln(q_{den} - q) = \ln q_{den} - k_1 t \quad (14)$$

$\ln(q_{den}-q)$ 'a karşı  $t$  grafiğinin eğiminden  $k_1$  bulunur.

### 3.6.2. İkinci Derece Görünür (Pseudo) Kinetik

Bu model de katı fazdaki adsorpsiyon kapasitesini temel almaktadır. Birinci derece kinetik modelin aksine, ikinci derece kinetik model, toplam süreç boyunca gerçekleşen adsorpsiyon davranışını tahmin etmektedir (Kajjumba vd., 2019). Bu model Eşitlik 15'de (Kajjumba vd., 2019) verilmiştir.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{den} - q)^2 \quad (15)$$

Burada

$k_2$  ikinci dereceden kinetik modelin hız sabitidir ( $g/(mg.dak)$ ).

Eşitlik 15'in integrali alındığında Eşitlik 16 (Kajjumba vd., 2019) elde edilir.

$$q = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_{den}^2} + \frac{t}{q_{den}}} \quad (16)$$

Bu denklem doğrusallaştırıldığında Eşitlik 17 (Kajjumba vd., 2019) bulunur.

$$\frac{t}{q} = \left[ \frac{1}{k_2 q_{den}^2} \right] + \frac{t}{q_{den}} \quad (17)$$

$t/q$ 'a karşı  $t$  grafiğinin eğiminden  $q_{den}$ , kesim noktasından  $k_2$  bulunur.

## 4. DENEY SİSTEMİ VE YÖNTEMLER

### 4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Adsorbent Belirlenmesi

#### 4.1.1. $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> Adsorbent Eldesi İçin Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Yapının Sentezi

Deneysel çalışmalarda lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılacak adsorbent hazırlanması için gerekli olan LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapının sentezinde mangan kaynağı olarak Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> lityum kaynağı olarak LiOH.H<sub>2</sub>O kullanılmış olup, Li/Mn oranı 0,75 (15,75 g LiOH.H<sub>2</sub>O-38,141 g Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) alınarak iki kademeli fırınlama işlemi ile redoks tipli yapı elde edilmiştir. Bu amaçla Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve LiOH.H<sub>2</sub>O reaksiyona girmeden önce bilyeli öğütücüde (Retsch/RM 400) 200 rpm de 20 dk karıştırılarak homojenize edilmiştir. Bu karışım krozeze alınarak iki kademeli fırınlama işlemine tabi tutulup, ilk kademe fırınlama (Protherm /PLF 110/10) 425 °C'de 5 saat, ikinci kademe fırınlama (Protherm /PLF 110/10) 500 °C'de 5 saat sürmüştür. İlk kademe fırınlamadan sonra soğutulan numune tekrardan bilyeli öğütücüde 200 rpm de 20 dk karıştırılmış ve ikinci kademe fırınlamaya yollanmıştır.

Sentezlenen spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapının iyon eleği olarak lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda kullanılabilmesi için asidik ortamda yapısındaki lityum(I) iyonlarının uzaklaştırılarak yapının lityum şablonlu  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>'ye dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu amaçla sentezlenen 5 g spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> bileşiği, 1 L 1 M HCl çözeltisinde 5 gün süreyle manyetik karıştırıcıda (Heidolph-MR Hei-Standart) 300 rpm de karıştırılmıştır. Bu işlemle spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapıda bulunan lityum(I) iyonlarının asidik çözeltideki hidronyum(I) iyonlarıyla yer değiştirmesi sağlanmıştır. Karışımdaki katı adsorbent kütlesi vakum filtrasyon sistemi ile (Rocker/300C) ayrıldıktan sonra, adsorbente 1 L ultra saf su ilave edilerek 24 saat süreyle manyetik karıştırıcıda 300 rpm'de yeniden karıştırılmıştır. Yine vakum filtrasyon sistemiyle çözeltiden ayrılan adsorbent etüvde (Nüve/FN 400) 70°C'de 12 saat kurutulmuştur.

#### 4.1.2. Spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Yapının ve $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> Adsorbent Yapının Karakterizasyon Çalışmaları

Deneysel çalışmalarda kullanılan spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LiOH.H<sub>2</sub>O-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Li/Mn oranı 0,75) yapının ve bu yapıdan elde edilen  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbent yapının karakterizasyonu için XRD, TG/DTA ve FTIR analizleri yapılmıştır. XRD analizi PANalytical/Empreyan markalı X-ışını kırınım cihazıyla bakır tüp kullanılarak 5-95° aralığında gerçekleştirilmiştir. TG/DTA analizi, Netzsch/STA 449 F3 Jupiter cihazı ile 25-1000 °C aralığında, hava

ortamında ve 10 °C/dk sıcaklık artış hızıyla yapılmıştır. FTIR analizi Varian/ 660-IR cihazıyla ile 400-4000 cm<sup>-1</sup> aralığında gerçekleştirilmiştir.

## 4.2. Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

### 4.2.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Sentetik Lityum Çözeltilerinin ve Lityum İçeren Kırka Bor İşletmeleri Atık Suyunun Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılan sentetik lityum(I) iyon çözeltisi 5,277 g analitik saflıktaki Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>'ten tartılarak saf suyla 1 litreye seyreltilerek 1000 mg/L derişiminde hazırlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan farklı derişimlerdeki lityum(I) iyon çözeltileri bu stok çözeltinin istenilen oranda seyreltilmesiyle hazırlanmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan Kırka Bor İşletmeleri atıksuyunun içerdiği iyonlar ve derişimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Çizelgeden atıksuyun yaklaşık 165,8 mg/L Li<sup>+</sup> içerdiği ve bu değerin oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Deneysel çalışmalarda bu su lityum(I) iyon adsorpsiyonu için doğrudan kullanılmıştır.

**Çizelge 4.1.** Kırka Bor İşletmeleri'ne ait atıksuyun kimyasal analiz değerleri

İyon Türü	İyon derişimi (mg/L)
Li <sup>+</sup>	165,48
Mg <sup>+2</sup>	41,60
Na <sup>+</sup>	5826,70
K <sup>+</sup>	150,70
Ca <sup>+2</sup>	25,50
B <sup>+3</sup>	2983,90

### 4.2.2. Deney Düzenegi

Kesikli sistemde gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları 250 mL hacmindeki beherlerde 100 mL çalışma hacmiyle gerçekleştirilmiştir. Deney süresince beherlerin ağzı parafilm ile kapatılmıştır. Deneysel çalışmalarda oda sıcaklığında ve 200 rpm'de çalışan çoklu manyetik karıştırıcıda (Heidolph-MR Hei-Standart) gerçekleştirilmiştir.

### 4.2.3. Lityum(I) İyon Adsorpsiyon Çalışmaları

Sentetik çözelti kullanılarak yapılan lityum(I) adsorpsiyon çalışmalarında başlangıç pH'nın etkisi 5-12 aralığında, başlangıç lityum(I) iyon derişiminin etkisi 10-400 mg/L aralığında ve adsorbent derişiminin etkisi ise 2,5-80 g/L aralığında araştırılmıştır. Adsorpsiyonun dengeye ulaşma süresi 24 saat olarak belirlenmiş olup, deneyler 24 saat sürdürülmüştür.

Kırka Bor İşletmeleri atıksu lityum(I) iyonlarının yanı sıra farklı derişimlerde sodyum(II), magnezyum(II), potasyum(I), kalsiyum(II), bor(III) gibi iyonları da içermektedir.  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbent yapı lityum(I) iyonları için seçici hazırlandığından, çalışmanın bu kısmı gerçek atıksudan lityum(I) iyonların seçici olarak adsorpsiyonunu kapsamaktadır. Adsorpsiyon çalışmasında adsorbent derişimi 10 g/L olarak alınmıştır. Adsorpsiyon çalışması 24 saat süreyle sürdürülmüş olup, atıksuyun kendi pH değeri olan 9,54 değerinde gerçekleştirilmiştir.

Bu çalışmada ayrıca adsorpsiyon sonrasında adsorbente seçimli olarak alınan lityumun geri kazanılması için 0,5 M HCl çözeltisi ile oda sıcaklığında, 200 rpm karıştırma hızında 24 saat süreyle desorpsiyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu işlemten sonra vakum filtrasyonu ile adsorbent çözeltiden ayrılmış ve atıksudan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyon/desorpsiyonunda 5 tekrarlı olarak kullanılmıştır.

#### **4.2.4. Analiz Yöntemleri**

Sentetik çözeltiden ve gerçek atıksudan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda, çözeltide adsorplanmadan kalan lityum(I) iyon derişimi ICP-OES (Thermo Scientific ICAP 7000) cihazıyla tayin edilmiştir. Ayrıca gerçek atıksudan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyon çalışmasında çözeltide adsorplanmadan kalan, desorpsiyon çalışmasında ise çözeltiliye geçen Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup>, K<sup>+</sup>, B<sup>+3</sup> ve Ca<sup>+2</sup> iyonlarının derişimleri de ICP-OES cihazıyla tayin edilmiştir.

## 5. DENEYSEL SONUÇLAR

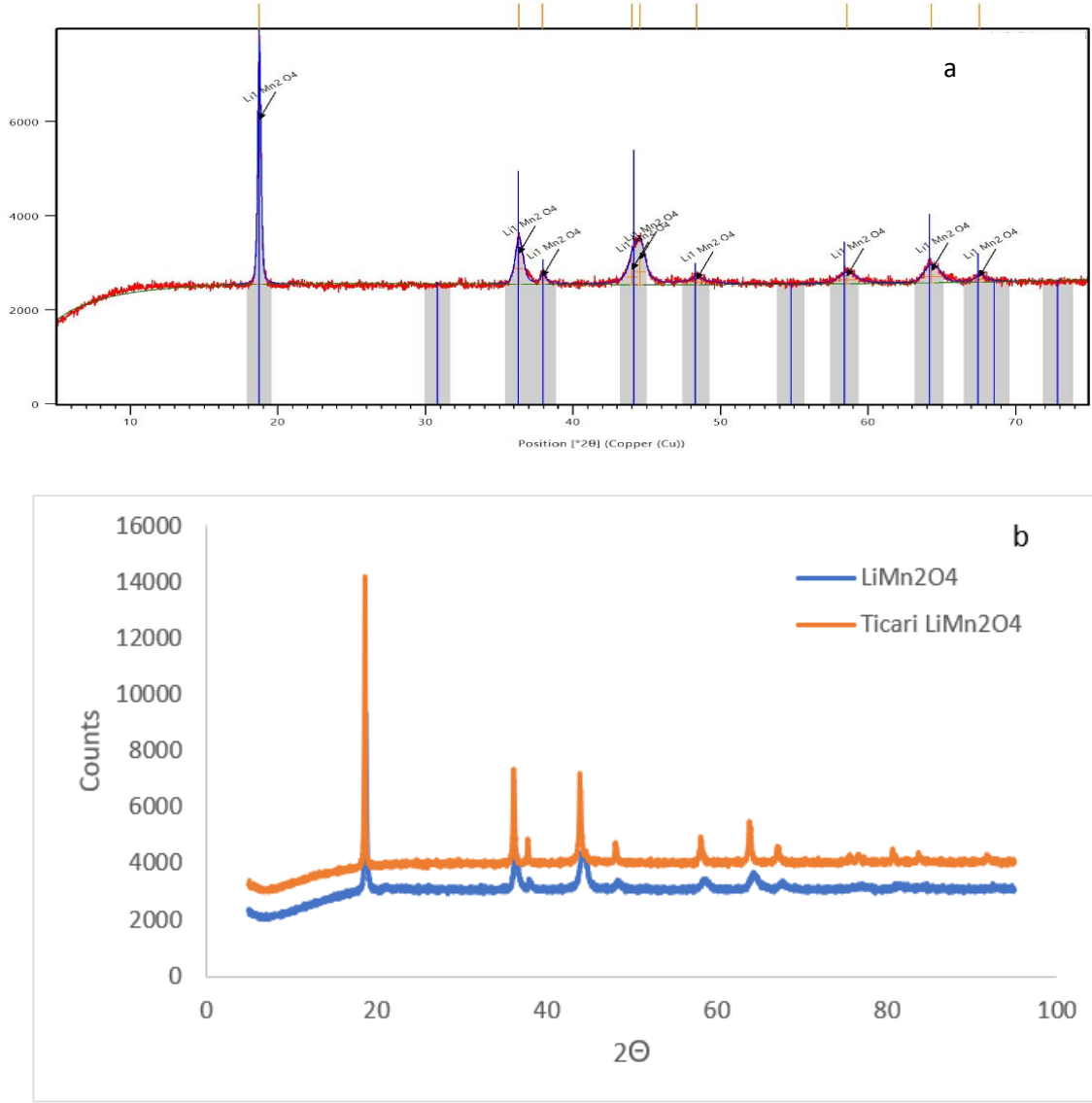
Bu tez çalışmasında sentetik çözeltilerden lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonu ve Kırka Bor İşletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının seçici adsorpsiyonu için redoks tipli spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapılardan lityum şablonlu  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbentler hazırlanmış ve en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine sahip adsorbent ile adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların ilk aşamasında sentetik çözeltilerden lityum(I) iyon adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının, başlangıç lityum(I) iyon derişiminin ve adsorbent derişiminin etkileri araştırılmış ve en uygun çalışma koşulları belirlenmiştir. Adsorpsiyon dengesinin Langmuir ve Freundlich izoterm modellerinden hangisine en iyi uyduğu incelenerek model sabitleri saptanmıştır. Çalışmaların daha sonraki aşamasında ise, Kırka Bor İşletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonu/desorpsiyonu atıksuyun içerdiği diğer iyonlarla birlikte araştırılarak  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbentin tekrar kullanılabilirliği incelenmiştir. Ayrıca her iki adsorpsiyon sistemi için pseudo (görünür) birinci ve ikinci derece kinetik modeller uygulanarak kinetik sabitler de saptanmıştır.

### 5.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Spinel $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ Yapının ve Bu Yapıdan Elde Edilen $\lambda\text{-MnO}_2$ Adsorbent Yapının Karakterizasyon Çalışmaları

#### 5.1.1. XRD Analizi

XRD analizi bileşiklerin yapısal karakterizasyonu (kristal yapıları, amorflikleri gibi) hakkında bilgi vermektedir. Tez çalışmasında sentezlenen ve deneysel çalışmalarda kullanılmasına karar verilen spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının XRD analizi ticari olarak satılan aynı yapıdaki ürünün XRD analiziyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.1'de; spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapıdan elde edilen  $\lambda\text{-MnO}_2$  yapının XRD analizi ise sentezlenen spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 'ün XRD analiziyle karşılaştırmalı olarak Şekil 5.2'de gösterilmiştir.

Şekil 5.1'den gerek sentezlenen spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının, gerekse ticari  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının çok benzer olduğu görülmüş ve cihaz kütüphanesinde yer alan  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapıyla benzeştiği saptanmıştır.

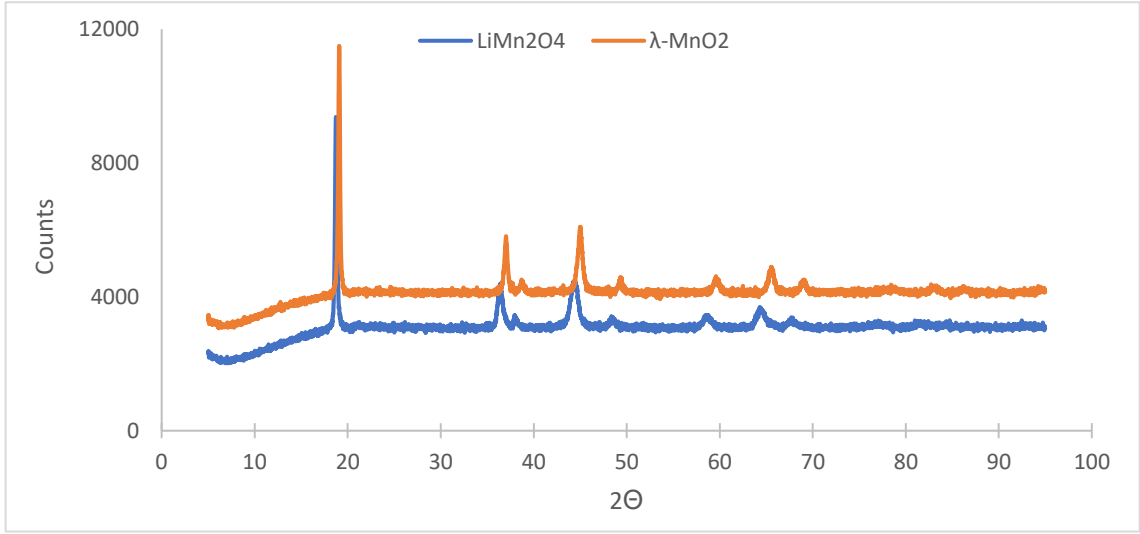


**Şekil 5.1.** Sentezlenen spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının XRD analizi a) Sentezlenen spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapı b) Sentezlenen spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının ticari  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ile karşılaştırması

Sentezlenen spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapıdan asit yıkama işlemi ile lityum(I) iyonlarının uzaklaştırılmasıyla elde edilecek iyon eleği için mangan oksit iskeletinin korunması çok önemlidir. Hunter (1981) yaptığı çalışmada,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapıdan lityum(I) iyonlarının asidik yıkamayla uzaklaştırıldığında bile XRD analiziyle ana yapının korunduğunu göstermiştir (Hunter, 1981). Ooi ve ark. (1987) yaptıkları çalışmada, sentezledikleri  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ve bu yapıdan elde ettikleri  $\lambda\text{-MnO}_2$  yapıların XRD analizinde ana piklerin korunduğunu ancak piklerin asit yıkamayla biraz sağa kaydığını göstermişlerdir (Ooi vd., 1987). Şekil 5.2'den sentezlenen  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapıdan elde edilen  $\lambda\text{-MnO}_2$  yapının ana



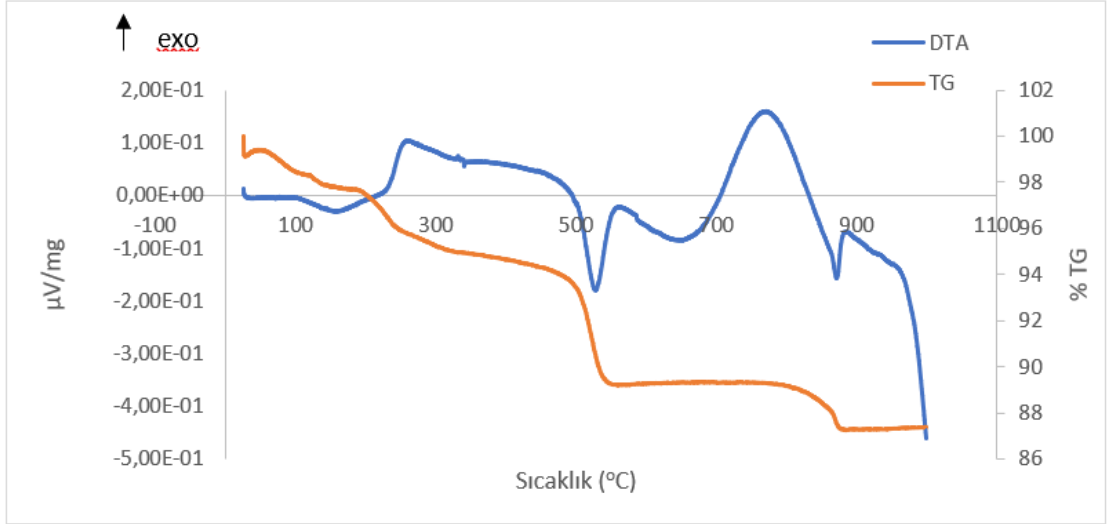
iskeletini koruduğu ve piklerin çok az sağa kaydığı görülmektedir. Sonuçlar  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> yapının iyon eleği olarak çalışabileceğini göstermektedir.



**Şekil 5.2.** Sentezlenen spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapının ve bu yapıdan elde edilen  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> yapıya ait XRD analizlerinin karşılaştırması

### 5.1.2. TG/DTA Analizi

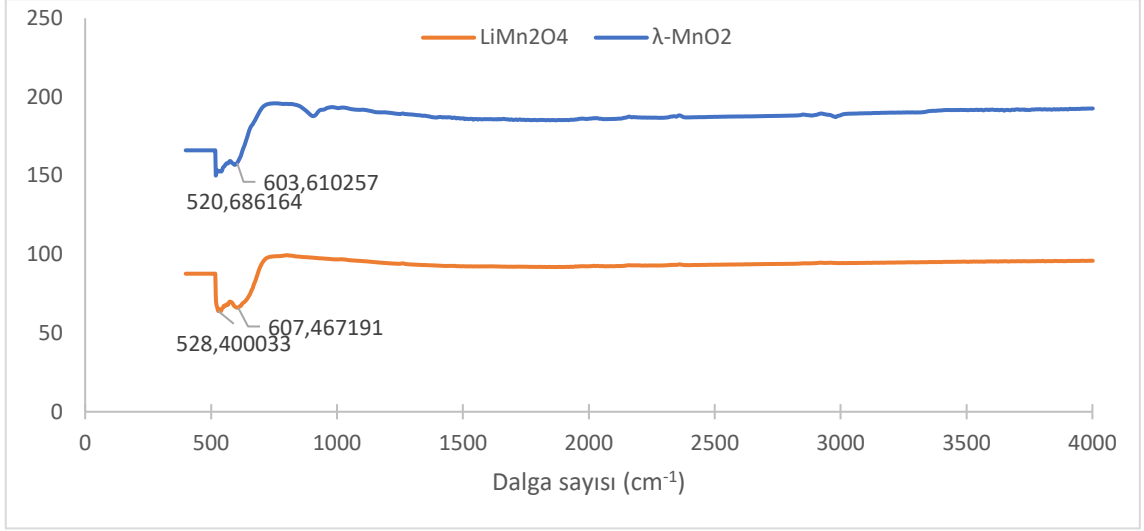
TG/DTA analizi bileşiklerin termal karakterizasyonu hakkında bilgi vermektedir. Şekil 5.3’de  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbent yapıya ait TG/DTA analizi verilmiştir. Şekilden sıcaklığın neden olduğu yapısal değişiklikler görülmektedir. Ooi ve ark. (1987) yaptıkları çalışmada elde ettikleri  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>’ye ait TG/DTA grafiğinde, 280 °C’da  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>’nin  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>’ye ekzotermik dönüşümünü ve 580 °C’da ise  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>’nin Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’e endotermik dönüşümünü göstermişlerdir (Ooi vd., 1987). Gao ve ark. (2009)’nın yaptıklarının çalışmada ise benzer olarak 280 °C’da  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>’nin  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>’ye ekzotermik dönüşümü ve 535 °C’da  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>’nin Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>’e endotermik dönüşümü gösterilmiştir (T. Gao vd., 2009).



Şekil 5.3. Deneysel çalışmalarda kullanılan  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbent yapıya ait TG/DTA analizi

### 5.1.3.FTIR Analizi

FTIR analizi bileşiklerde yer alan bağ yapıları hakkında bilgi vermektedir. Tez çalışmasında sentezlenen ve deneysel çalışmalar için seçilen spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapının ve bu yapıdan elde edilen  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbent yapının FTIR analizleri Şekil 5.4’de verilmiştir. Nageswara ve ark. (2014) yaptıkları FTIR analizinde 510 ve 613 cm<sup>-1</sup> piklerinde sentezledikleri LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>’de bulunan O-Mn-O gerilimini göstermişlerdir (Nageswara vd., 2014). Hong ve ark. (2013) ve Helan ve ark. (2010) yaptıkları çalışmalarda 507-629 cm<sup>-1</sup> piklerinin LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> iskeletini oluşturan MnO<sub>6</sub> grubunun gerilimi olduğunu, yapının inorganik olması nedeniyle sentezlenen ürünün tek fazlı olduğunu göstermişlerdir (Helan vd., 2010; Hong vd., 2013). Şekil 5.4’ten literatüre benzer şekilde 528-607 ve 520-603 cm<sup>-1</sup> piklerinde sentezlenen LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> yapının ana göstergesi olan O-Mn-O gerilimlerini ve bu yapıdan elde edilen  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>’de de benzer piklerin olduğu görülmektedir. Bu da  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> yapının ana iskeletini koruyarak lityum iyon eleğine dönüştüğünü kanıtlamaktadır.

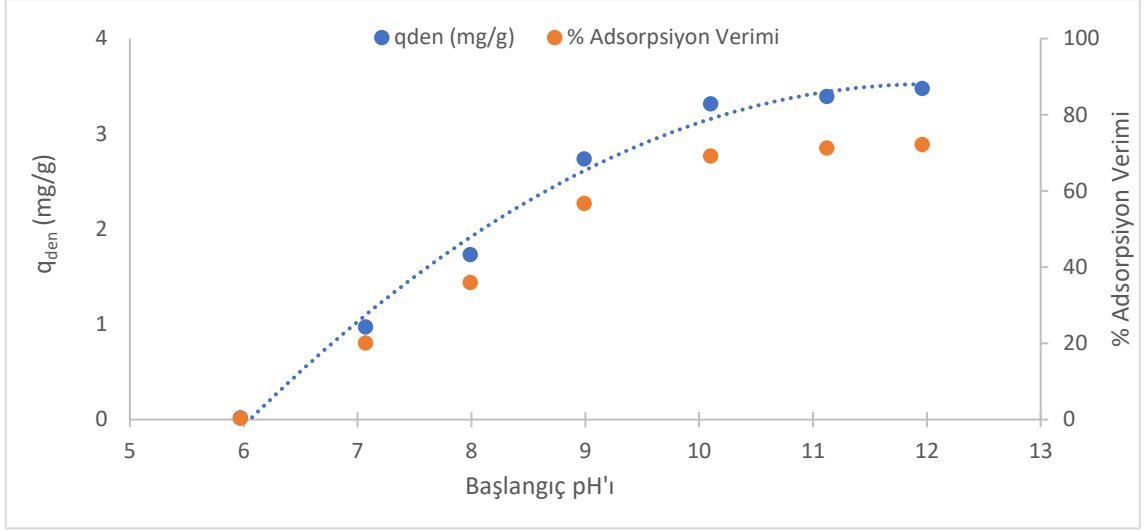


**Şekil 5.4.** Tez çalışmasında sentezlenen ve deneysel çalışmalar için seçilen spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının ve bu yapıdan elde edilen  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbent yapının FTIR analizleri

## 5.2. $\lambda\text{-MnO}_2$ Adsorbente Sentetik Sulu Çözeltilerden Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Çalışmaları

### 5.2.1. Başlangıç pH'nın Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Verimine Etkisi

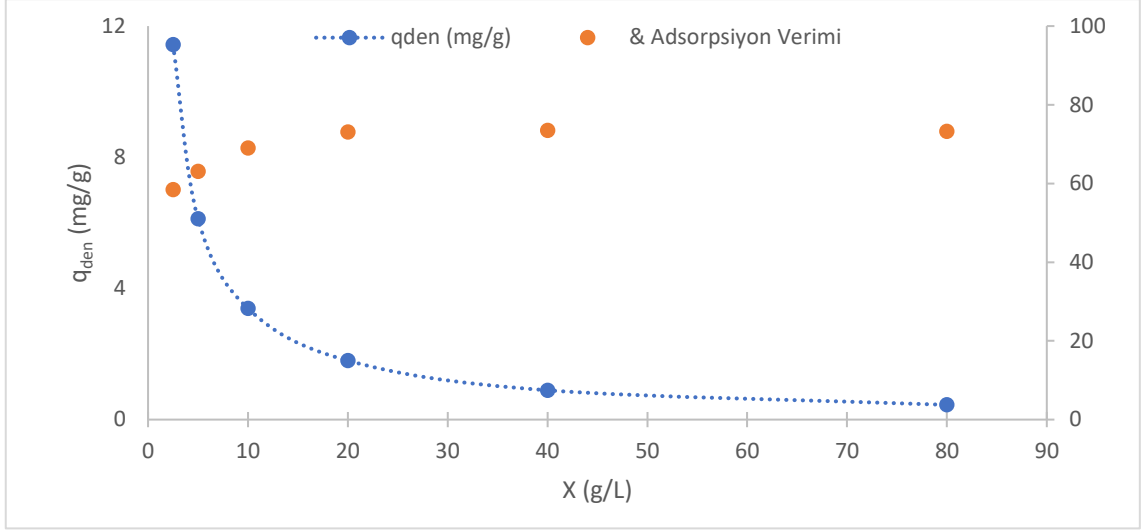
50 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişiminde ve 10 g/L  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbentine lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'nın adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi pH 5-12 aralığında incelenmiştir. Şekil 5.5'den başlangıç pH'nın 10'a kadar artmasıyla adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttığı, pH'ın daha da artmasıyla adsorpsiyon kapasitesinin çok fazla değişmediği görülmektedir. pH 10 değerinde  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbentinin adsorpsiyon kapasitesi 3,39 mg/g ve adsorpsiyon verimi %69,2 olarak saptanmıştır. Sonuçlar, Kırka Bor İşletmeleri atıksuyu pH değerinin 9,54 olması ile bu suyun adsorpsiyonda ön pH ayarlaması yapılmadan kullanılabileceğini göstermektedir. Deneysel çalışmaların bundan sonraki kısmında çalışma pH değeri 10 olarak seçilmiştir.



**Şekil 5.5.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç pH'ının denge adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimine etkisi ( $C_0=50$  mg/L,  $X=10$ g/L,  $T=25^\circ\text{C}$ , K.H.=200 rpm)

### 5.2.2. Adsorbent Derişiminin Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Verimine Etkisi

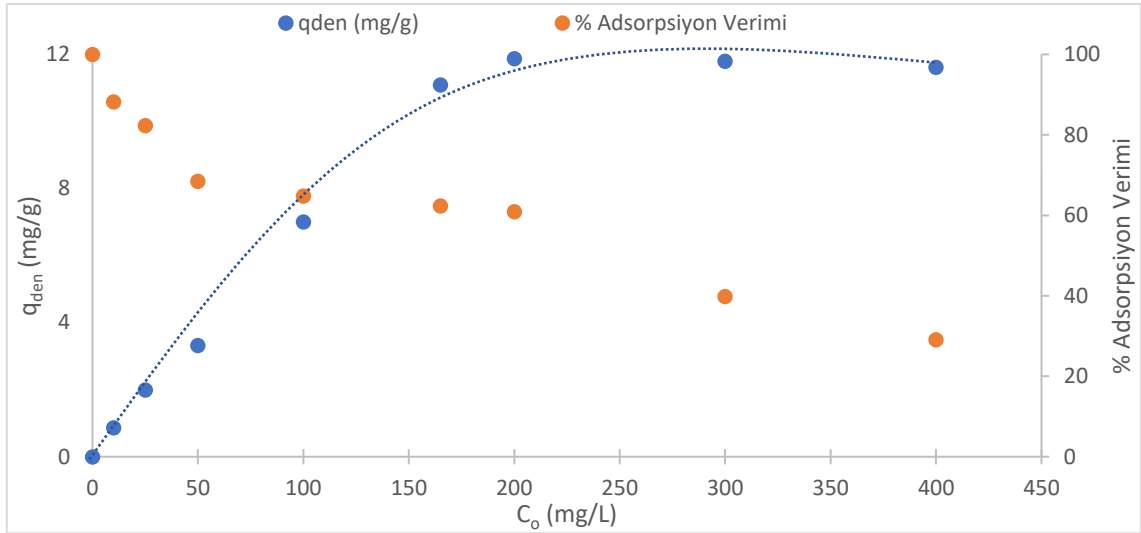
$\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorbent derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi 2,5-80 g/L adsorbent derişimi aralığında incelenmiştir. Şekil 5.6'dan adsorbent derişimi arttıkça adsorbentin lityum(I) iyon adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı, buna karşın adsorbent derişiminin 10 g/L'ye kadar artmasıyla adsorpsiyon veriminin arttığı (%100) ve adsorbent derişiminin daha fazla artmasıyla verimin değişmediği görülmüştür. Deneysel çalışmaların bundan sonraki kısmında adsorbent derişimi 10 g/L olarak seçilmiştir.



**Şekil 5.6.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda, adsorbent derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (C<sub>0</sub>=50 mg/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm)

### 5.2.3. Başlangıç Lityum(I) Derişiminin Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyon Kapasitesi ve Verimine Etkisi

$\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç lityum(I) iyon derişiminin etkisi 10-400 mg/L aralığında incelenmiştir. Kırka Bor İşletmeleri atıksuyunun lityum(I) iyon derişimi 165 mg/L'dir ve bu değer de çalışma aralığı içindedir. Şekil 5.7'den başlangıç lityum derişimi arttıkça adsorpsiyon kapasitesinin 200 mg/L'ye kadar arttığı (q<sub>den</sub>=11,87 mg/g), daha yüksek lityum(I) iyon derişimlerinde ise kapasitenin değişmediği görülmektedir. Adsorpsiyon veriminin ise başlangıç lityum(I) derişimi arttıkça azaldığı yine aynı grafikten gözlenmektedir.

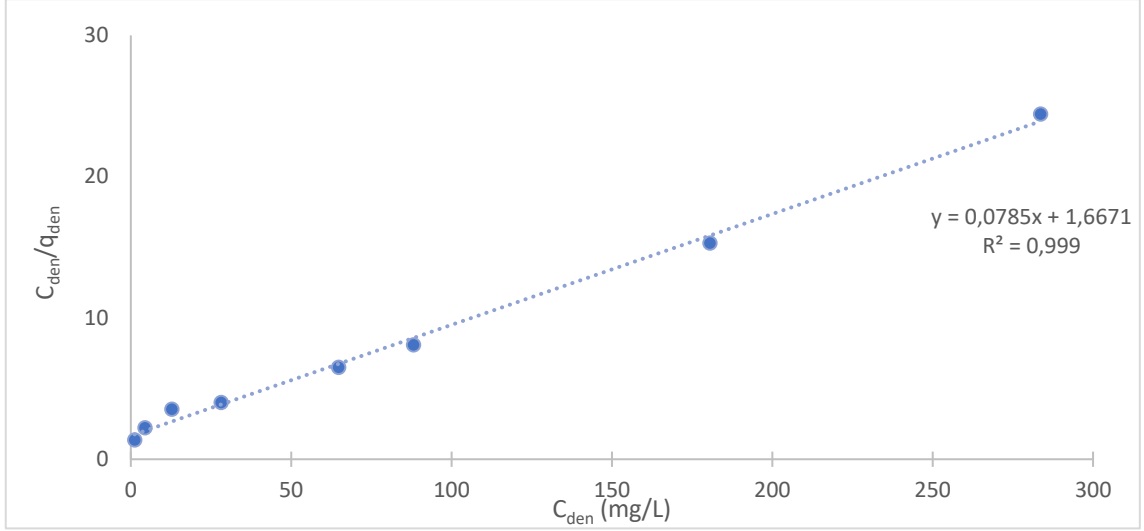


**Şekil 5.7.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda başlangıç lityum(I) iyon derişiminin adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi (X=10g/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm)

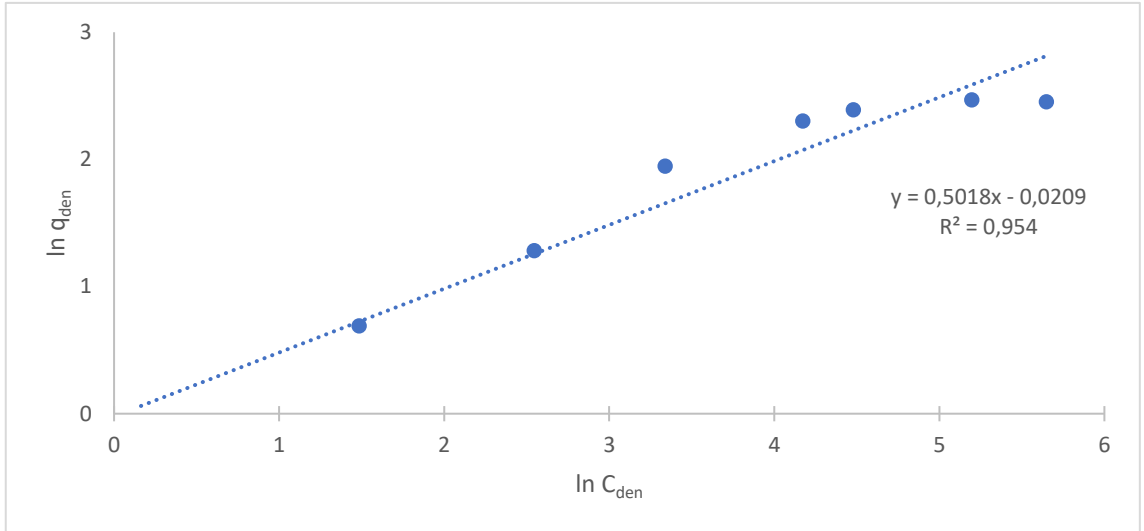
#### 5.2.4. $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> Adsorbente Sentetik Sulu Çözeltilerden Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Dengesinin Modellenmesi

$\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarıyla ( $q_{den}$ ), çözeltide adsorplanmadan kalan lityum(I) iyon derişimi ( $C_{den}$ ) arasındaki dengenin matematiksel olarak tanımlanması için Langmuir ve Freundlich modelleri uygulanmış ve lityum(I) iyon adsorpsiyonunun bu modellerden hangisine en iyi uyduğu saptanmıştır.

$\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi Şekil 5.8'de, doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi ise Şekil 5.9'da gösterilmiştir ve bu şekillerden elde edilen model sabitleri Çizelge 5.1'de sunulmuştur.



**Şekil 5.8.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen doğrusallaştırılmış Langmuir izotermi (X=10g/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm)

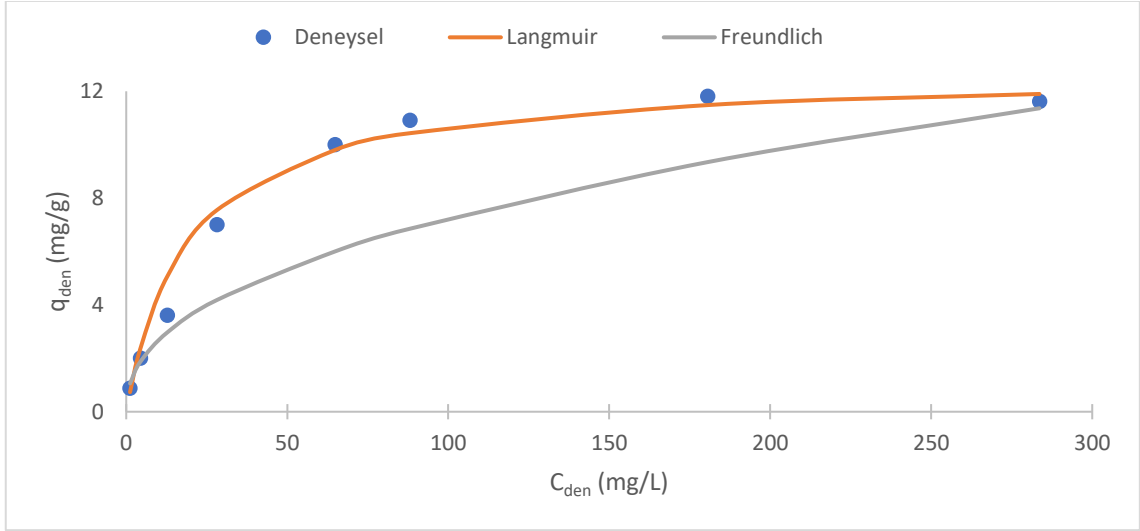


**Şekil 5.9.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen doğrusallaştırılmış Freundlich izotermi (X=10g/L, T=25°C, K.H.=200 rpm)

**Çizelge 5.1.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich modellerine göre hesaplanan model sabitleri ve lineer regresyon katsayıları

Langmuir			Freundlich		
q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	K <sub>F</sub> [(mg/g).(L/mg) <sup>1/n</sup> ]	n	R <sup>2</sup>
12,71	0,052	0,999	0,985	1,965	0,954

Bulunan model sabitleri ile hesaplanan teorik  $q_{den}$  değerlerinden her iki model için oluşturulan adsorpsiyon izoterm eğrileri, deneysel  $q_{den}$  değerleriyle birlikte aynı grafikte Şekil 5.11’de karşılaştırılmıştır. Çizelge 5.1 ve Şekil 5.10’dan  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunun Langmuir izoterminine çok daha iyi uyduğu görülmektedir.



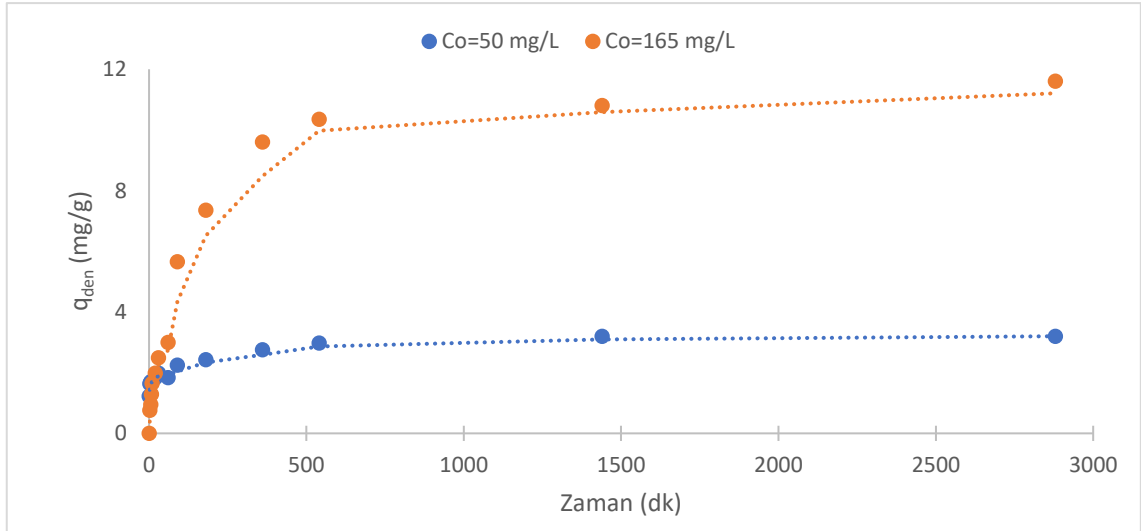
**Şekil 5.10.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen deneysel denge verilerinin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine göre elde edilen teorik adsorpsiyon izotermi ile karşılaştırılması (X=10g/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm)

### 5.2.5. $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> Adsorbente Sentetik Sulu Çözeltilerden Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyonunda Adsorpsiyon Kinetiğinin İncelenmesi

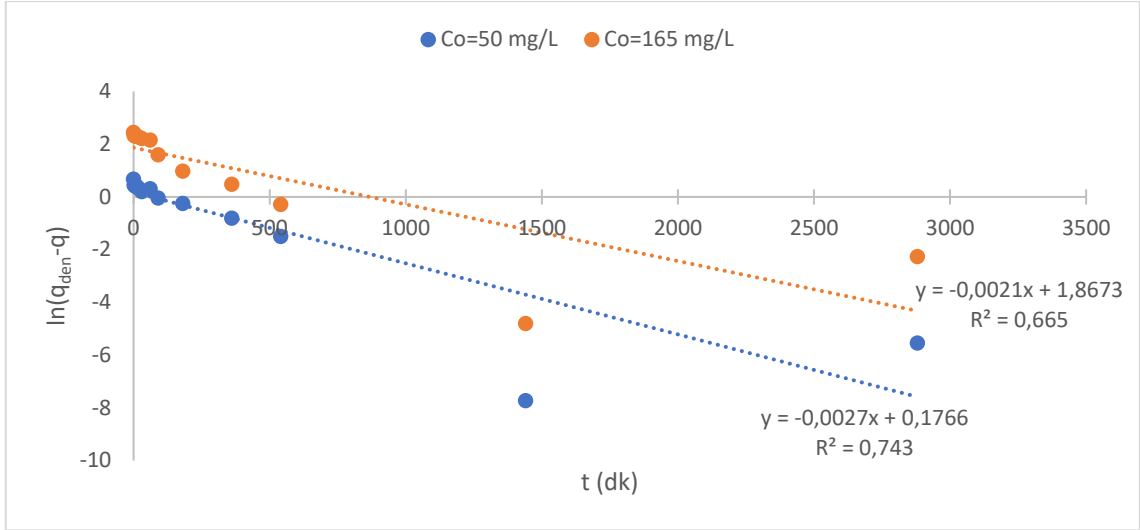
$\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon eğrileri Şekil 5.11’de verilmiştir. Bu eğrilerden her iki derişimde de adsorpsiyonun ilk anlarının çok hızlı gerçekleştiği ve yaklaşık olarak 24 saatte de adsorpsiyon dengesine ulaşıldığı görülmektedir. 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişimlerinde elde edilen denge adsorpsiyon kapasite değerleri sırasıyla 3,39 ve 11,61 mg/g olarak saptanmıştır. Adsorpsiyon eğrilerinden ayrıca lityum(I) iyonlarının  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbent yüzeyinde bulunan boşluklara çok hızlı girdiği, ilerleyen saatlerde ise difüzyonla adsorbentin iç tarafındaki boşluklara yerleştiği anlaşılmaktadır.



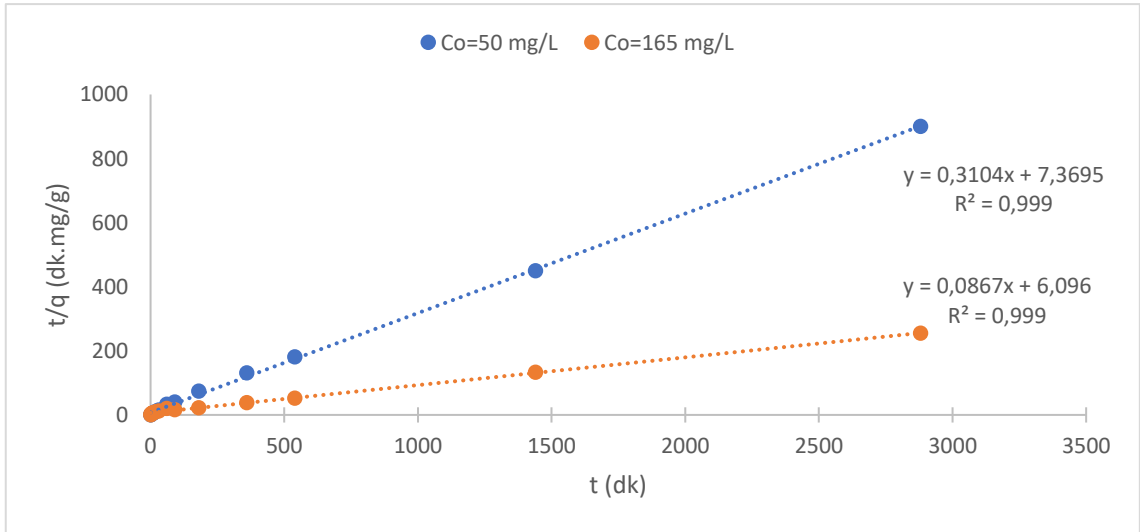
$\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunda, çalışılan bu iki başlangıç lityum(I) iyon derişiminde adsorpsiyon kinetiğinin birinci ve ikinci derece (görünür) kinetik modellerden hangisine uyduğunu belirlemek için deneysel q ve t değerlerinden yararlanarak çizilen  $\ln(q_{den}-q)$ 'ya karşı t grafiğinden (Şekil 5.12) birinci derece hız sabiti ( $k_1$ ) ve t/q'ya karşı t grafiğinden (Şekil 5.13)  $q_{den,teorik}$  ve ikinci derece hız sabiti ( $k_2$ ) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çizelgeden görüldüğü üzere ikinci derece kinetik modelden bulunan teorik  $q_{den}$  verileri, deneysel  $q_{den}$  verilerine, birinci derece kinetik modelden bulunan teorik  $q_{den}$  verilerinden daha yakındır. İkinci derece kinetik modelde bulunan lineer regresyon katsayıları da, birinci derece kinetik modelden bulunanlardan çok daha yüksektir. Sonuç olarak  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunda adsorpsiyon kinetiğinin ikinci derece görünür kinetik modelle daha iyi tanımlandığı söylenebilir.



**Şekil 5.11.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) derişimlerinde elde edilen adsorpsiyon eğrileri (X=10g/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm)



**Şekil 5.12.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunda 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişimlerinde elde edilen  $\ln(q_{den}-q)$ -t doğruları (X=10g/L, pH=10, T=25°C, K.H.=200 rpm)



**Şekil 5.13.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunda 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişimlerinde elde edilen t/q-t doğruları (X=10g/L, T=25°C, K.H.=200 rpm)

**Çizelge 5.2.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunda yaklaşık 50 ve 165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişimlerinde elde edilen birinci ve ikinci derece görünür kinetik model sabitlerinin, lineer regresyon katsayılarının ve modellerden elde edilen teorik  $q_{den}$  değerlerinin deneysel  $q_{den}$  değerleriyle karşılaştırması

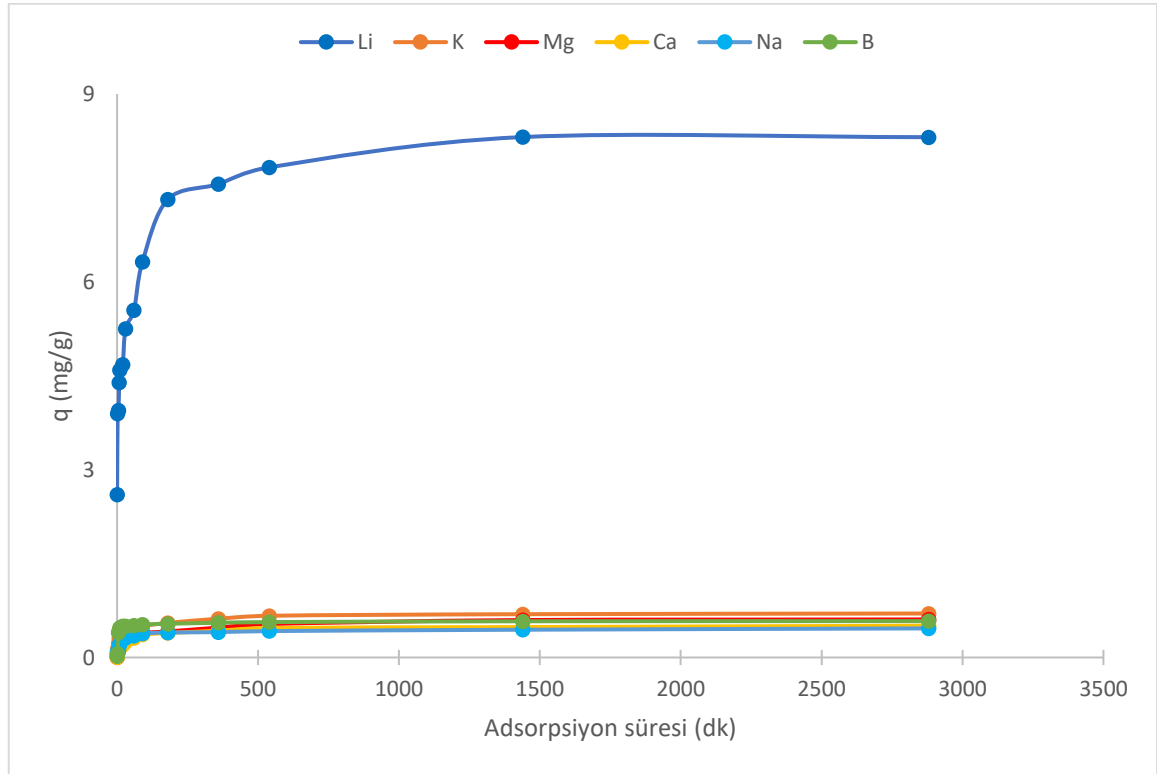
		Birinci Derece Görünür Kinetik Model			İkinci Derece Görünür Kinetik Model		
$C_o$ (mg/L)	$q_{den,den}$ (mg/g)	$k_1$ (1/dk)	$q_{den,teo}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/(mg.dk))	$q_{den,teo}$ (mg/g)	$R^2$
50,0	3,39	0,0027	1,19	0,743	0,013	3,22	0,999
165,0	11,61	0,0021	6,47	0,665	0,001	11,53	0,999

### 5.3. $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> Adsorbente Kırka Bor İşletmeleri Atıksuyundan Lityum(I) İyonlarının Adsorpsiyonunda Lityum(I) İyonları ve Lityum(I) İyonları İle Birlikte Yer Alan Diğer Metal İyonlarının Adsorpsiyonlarının İncelenmesi

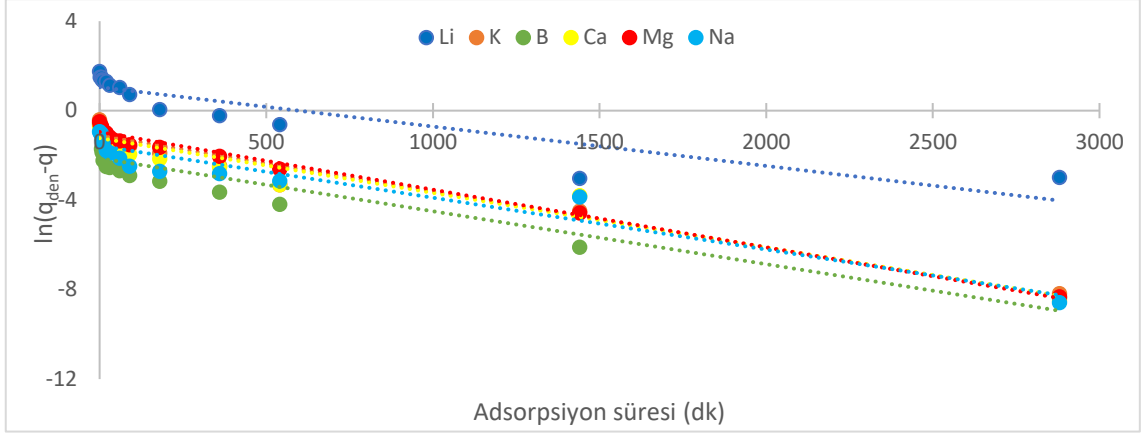
Kırka Bor İşletmeleri atıksuyunda yaklaşık 150-200 mg/L civarında yer alan lityum(I) iyonlarının yanısıra 40 mg/L civarında magnezyum(II), 5800 mg/L civarında sodyum(I), 150 mg/L civarında potasyum(I), 3000 mg/L civarında bor(III) iyonları bulunmaktadır. Bu iyonları içeren gerçek atıksudan şablon  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) ve diğer iyonların adsorpsiyonu çalışması, bu atıksuyun kendi pH değeri olan 9,54'te gerçekleştirilmiştir.  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyonları ile birlikte yer alan diğer metal iyonlarının miktarlarının zamanla değişim eğrileri Şekil 5.14'de karşılaştırılmıştır. Şekilden  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente sentetik çözeltiden lityum(I) adsorpsiyonuna benzer şekilde, gerçek atıksudan lityum(I) adsorpsiyonunun da başlangıçta çok hızlı gerçekleştiği ve 24 saat süre sonunda da dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Adsorpsiyon sonunda atıksuda, dengede birim adsorbent kütlesi başına adsorplanan lityum(I) iyon miktarının 8,31 mg/g olduğu saptanmıştır. Bu durumda başlangıçta 165,5 mg/L lityum(I) iyon içeren atıksudan %50,1 verim ile lityum(I) iyonlarının adsorpladığı söylenebilir. Şekil 5.14'den atıksuda yer alan diğer metal iyonlarının şablon  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente adsorpsiyon eğilerine bakıldığında tüm iyonlarında hızla adsorplandığı, adsorpsiyon dengesine 24 saatte ulaşıldığı; ancak  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin lityum(I) iyon kapasitesi ile karşılaştırıldığında bu iyonların

adsorpsiyon kapasitesinin oldukça düşük kaldığı (Çizelge 5.3) gözlenmektedir. Sonuç olarak şablon  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin lityum(I) iyon adsorpsiyonu için çok daha seçici olduğu görülmektedir.

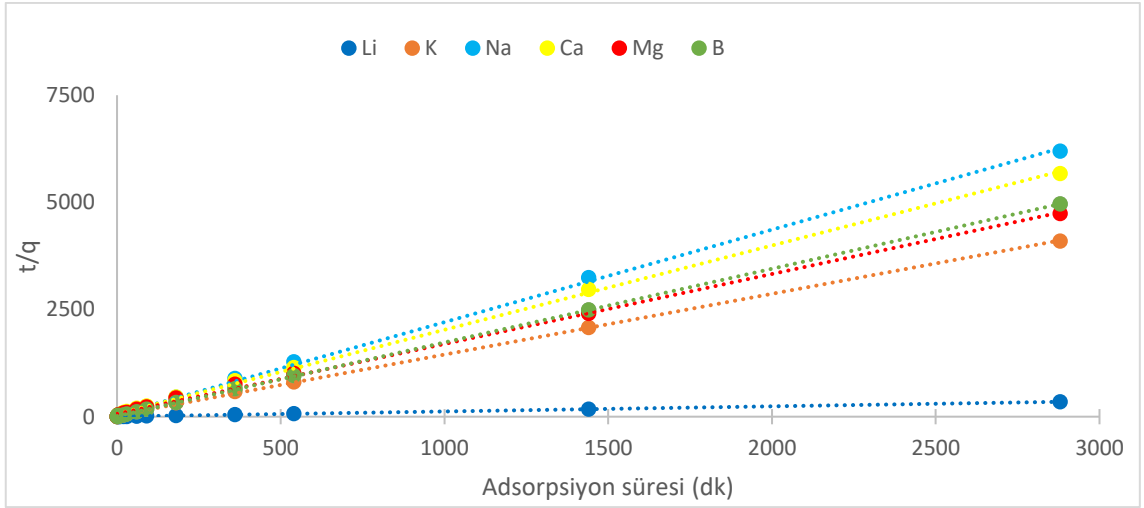
$\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) iyon adsorpsiyonunda, atıksuda bulunan lityum(I) ve diğer metal iyon derişimlerinde adsorpsiyon kinetiğinin birinci ve ikinci derece görünür kinetik modellerden hangisine uyduğunu belirlemek elde edilen deneysel  $q$  ve  $t$  değerlerinden yararlanarak çizilen  $\ln(q_{den}-q)$ 'ya karşı  $t$  grafiğinden (Şekil 5.15) birinci derece hız sabitleri ( $k_1$ ) ve  $t/q$ 'ya karşı  $t$  grafiğinden (Şekil 5.16)  $q_{den,teorik}$  ve ikinci derece hız sabitleri ( $k_2$ ) değerleri hesaplanmış ve Çizelge 5.3'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden görüldüğü üzere ikinci derece kinetik modelden bulunan teorik  $q_{den}$  değeri, deneysel  $q_{den}$  değerine çok yakın bulunmuştur. Sonuç olarak  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente atıksudan lityum(I) ve diğer metal iyonlarının adsorpsiyon kinetiğinin de ikinci derece görünür kinetik modele daha iyi uyduğu söylenebilir.



**Şekil 5.14.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente kırka bor işletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda lityum(I) iyonları ve lityum(I) iyonları ile birlikte yer alan diğer metal iyonlarının adsorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması (X=10g/L, pH=9,54, T=25°C, K.H.=200 rpm)



**Şekil 5.15.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente Kırka Bor İşletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda lityum(I) iyonları ve lityum(I) iyonları ile birlikte yer alan diğer metal iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen  $\ln(q_{den}-q)$ -t doğruları (X=10g/L, pH=9,54, T=25°C, K.H.=200 rpm)



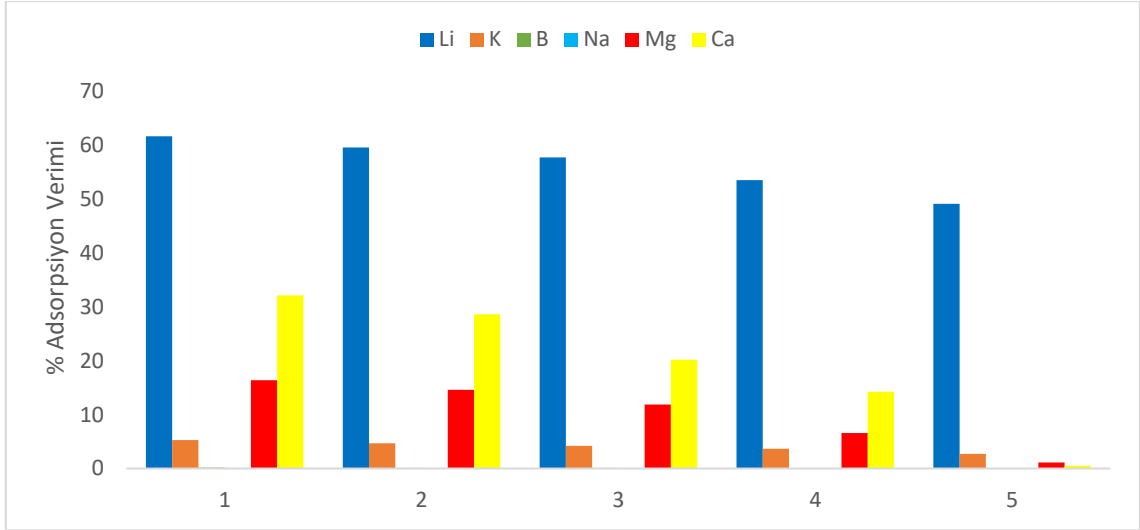
**Şekil 5.16.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente Kırka Bor İşletmeleri atıksuyundan lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonunda lityum(I) iyonları ve lityum(I) iyonları ile birlikte yer alan diğer metal iyonlarının adsorpsiyonundan elde edilen t/q-t doğruları (X=10g/L, pH=9,54, T=25°C, K.H.=200 rpm)

**Çizelge 5.3.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente atıksudan lityum(I) ve lityum(I) iyonları ile birlikte yer alan diğer metal iyonlarının adsorpsiyonunda elde edilen birinci ve ikinci derece görünür kinetik model sabitlerinin, lineer regresyon katsayılarının ve modellerden elde edilen teorik  $q_{den}$  değerlerinin deneysel  $q_{den}$  değerleriyle karşılaştırması

İyon Türü	Atıksu		Birinci Derece Görünür Kinetik Model			İkinci Derece Görünür Kinetik Model		
	C <sub>o</sub> (mg/L)	q <sub>den,den</sub> (mg/g)	k <sub>1</sub> (1/dk)	q <sub>den,teo</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub> (g/(mg.dk))	q <sub>den,teo</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
Li <sup>+</sup>	165,5	8,31	0,0018	2,86	0,831	0,0071	8,35	0,999
K <sup>+</sup>	150,7	0,70	0,0025	3,02	0,959	0,0623	0,71	0,999
B <sup>+3</sup>	2983,9	0,58	0,0024	8,42	0,958	0,2198	0,57	0,999
Na <sup>+</sup>	5826,7	0,46	0,0023	4,83	0,920	0,0983	0,47	0,999
Ca <sup>+2</sup>	25,5	0,51	0,0024	3,41	0,946	0,0621	0,51	0,999
Mg <sup>+2</sup>	41,1	0,61	0,0026	2,59	0,934	0,0410	0,60	0,999

### 5.3.1. Kırka Bor İşletmeleri Atıksuyundaki Lityum(I) ve Lityum(I) ile Birlikte Yer Alan Diğer Metal İyonların Adsorpsiyonunda/Desorpsiyonunda Kullanılan $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> Adsorbentin Tekrar Kullanılabilirliğinin İncelenmesi

$\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente atıksudan lityum(I) ve atıksuda yer alan diğer metal iyonların adsorpsiyonunun ardından, adsorbent yapıdan lityum(I) iyonlarının geri kazanılması için desorpsiyon çalışması yapılmış ve bu amaçla 0,5 M HCl desorpsiyon çözeltisi olarak kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente adsorplanmış lityum(I) iyonlarının %91,5 gibi çok yüksek bir verimle geri kazanıldığı tespit edilmiştir. Bu adsorpsiyon/desorpsiyon çalışması 5 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve her bir tekrarda adsorplanan lityum(I) ve diğer iyonların yüzde adsorpsiyon verimleri Şekil 5.17'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Genel olarak her adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmasından sonra  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin tüm metal iyonları için adsorpsiyon kapasitesinin az da olsa azaldığı görülmektedir. Adsorbentin lityum(I) iyon adsorpsiyon kapasitesinin 5 tekrar sonunda yüzde %10 azaldığı gözlenmiştir.



**Şekil 5.17.**  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente atıksudan lityum(I) ve lityum(I) iyonlarıyla birlikte yer alan diğer metal iyonlarının 5 tekrarlı adsorpsiyon/desorpsiyon çalışmalarında elde edilen yüzde adsorpsiyon verimlerinin karşılaştırılması (X=10g/L, pH=9,54, T=25°C, K.H.=200 rpm)

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasının ilk aşamasında lityum ve mangan kaynakları kullanılarak, belirlenen Li/Mn mol oranında ve sentez sıcaklığında spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  kübik yapı katı hal reaksiyonu ile sentezlenmiş ve bu yapıdan asidik yıkamayla lityum şablonlu  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbent yapı elde edilmiştir.  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  yapının ve bu yapıdan elde edilen  $\lambda\text{-MnO}_2$  yapının karakterizasyon çalışmalarında kullanılan XRD, TG/DTA ve FTIR analizleri literatürle uyumlu iyon eleği olarak çalışabilecek lityum şablonlu  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbent yapının oluştuğunu göstermiştir.

Çalışmanın ikinci aşamasında seçilen  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbent ile sentetik çözeltilerden lityum(I) iyonlarının adsorpsiyonuna başlangıç pH'nın, adsorbent derişiminin ve başlangıç lityum(I) iyon derişiminin etkileri araştırılmıştır. Deneysel sonuçlar pH 6'nın altında hidronyum(I) iyonlarının lityum(I) iyonlarıyla yer değıştirmesinden dolayı lityum(I) adsorpsiyonunun gözlenmediğini, lityum(I) adsorpsiyonunun daha yüksek pH değerlerinde gerçekleştiğini göstermiştir. En yüksek adsorpsiyon pH değeri 10'da gözlenmiştir. Bu durum Kırka Bor İşletmeleri atıksuyunun kendi pH değerinin 9,54 olması nedeniyle atıksu için bir ön pH ayarlama basamağı olmadan doğrudan adsorpsiyona alınabileceğini göstermektedir.

Sentetik çözeltilerden lityum(I) adsorpsiyonunda adsorbent derişiminin 2-80 g/L aralığında adsorpsiyon kapasitesi ve verimine etkisi araştırıldığında adsorbent derişiminin 10 g/L'ye kadar artışıyla lityum(I) adsorpsiyon veriminin arttığı, adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı ve bu değerden sonra adsorbentin aktif merkezlerinin artmasına karşılık adsorplanacak lityum(I) iyon miktarının sabit kalması nedeniyle verimin değışmediği gözlenmiştir.

pH 10 değerinde ve 10 g/L adsorbent derişiminde 10-400 mg/L aralığında değışen başlangıç lityum(I) iyon derişiminin adsorbentin adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon verimine etkisi incelendiğinde, başlangıç lityum derişiminin 200 mg/L'ye kadar artmasıyla, sürücü güç  $\Delta C$ 'nin artmasından dolayı  $\lambda\text{-MnO}_2$  adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ancak lityum(I) iyon adsorpsiyon veriminin azaldığı saptanmıştır. Bu koşullarda adsorbentin en yüksek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi 11,87 mg/g, lityum(I) adsorpsiyon verimi ise %60,9 olarak tespit edilmiştir.

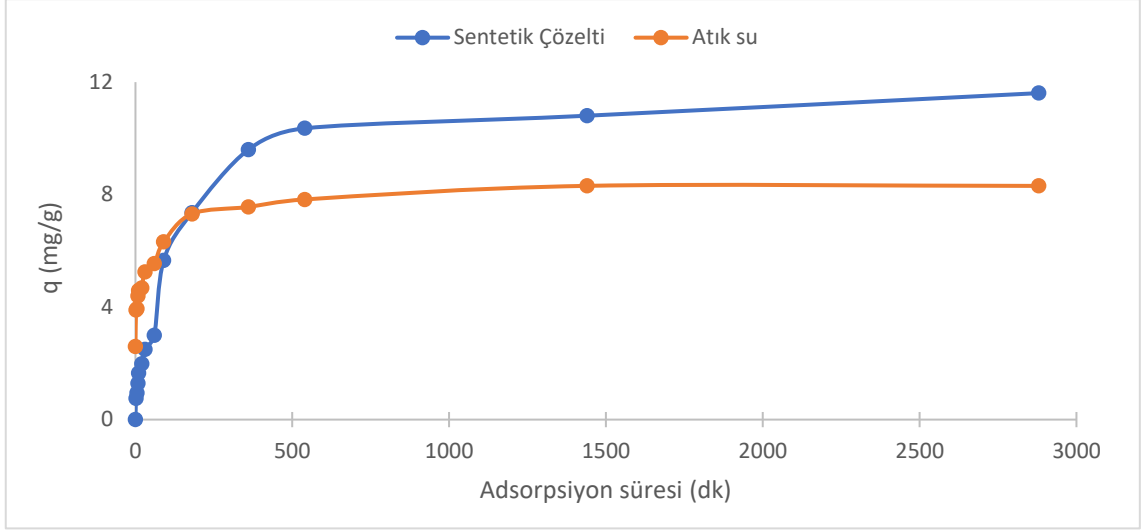


Sentetik çözeltilerden lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen denge verileri kullanılarak adsorpsiyonun hangi denge modeline en iyi uyduğu Langmuir ve Freundlich modelleri ile araştırılmış ve Langmuir modelinin adsorpsiyon dengesini en iyi şekilde tanımladığı bulunmuştur. Langmuir modeli tek tabakalı adsorpsiyona uygun olan doygunluğa ulaşılmasıyla daha fazla iyon adsorpsiyonunun gerçekleşmediği bir model olup, bu modelden şablon  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbent için  $q_m$ , en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 12,71 mg/g olarak saptanmıştır.

Sentetik çözeltilerden lityum(I) adsorpsiyonunda 50,0 ve 165,0 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişimlerinde elde edilen q-t verileri kullanılarak adsorpsiyon kinetiğinin birinci ve ikinci derece görünür (pseudo) kinetik modellerden hangisine uyduğu araştırılmış ve ikinci derece görünür (pseudo) kinetik modelin  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunu en iyi şekilde tanımladığı gözlenmiştir.

Tez çalışmasının son aşamasında  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente Kırka Bor İşletmeleri atıksuyunda bulunan lityum(I) ve diğer metal iyonlarının adsorpsiyonu atıksuyun kendi pH değeri olan pH 9,54'de incelenmiştir. 165,5 mg/L lityum(I) içeren bu atıksuda adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesi, %50,1 lityum(I) adsorpsiyon verimi ile 8,31 mg/g olarak saptanmıştır. Diğer iyonlar için  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin adsorpsiyon kapasitesinin 0,46-0,70 mg/g arasında değiştiği gözlenmiştir. Ayrıca atıksuda yer alan kolloidal ve çözünmüş katı taneciklerinde  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentle etkileşerek yapıda girdiği düşünülmektedir. Bu durum aynı lityum(I) iyon derişiminde sentetik lityum(I) çözeltilerinden  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin (%62,3 adsorpsiyon verimi ile 11,61 mg/g adsorpsiyon kapasitesi) neden daha büyük olduğunu açıklamaktadır.

165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişiminde sentetik ve atıksudan  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon eğrileri karşılaştırmalı olarak Şekil 6.1'de gösterilmiştir. Şekilden her iki durumda da  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin lityum(I) iyonlarını başlangıçta çok hızlı adsorpladığı ve dengeye yaklaşık 24 saatte ulaşıldığı gözlenmektedir.  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin sentetik çözeltilerden lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin atıksudan lityum(I) adsorpsiyon kapasitesine kıyasla yaklaşık %30 daha yüksek olduğu bu şekilden de görülmektedir.



**Şekil 6.1.** 165 mg/L başlangıç lityum(I) iyon derişiminde sentetik ve atıksudan  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente lityum(I) adsorpsiyonunda elde edilen adsorpsiyon eğrileri (X=10g/L, pH<sub>atıksu</sub>=9,54, pH<sub>sentetik çözelti</sub>=10, T=25°C, K.H.=200 rpm)

$\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin atıksudan adsorpladığı lityum(I) iyonlarının geri kazanımı için yapılan desorpsiyon çalışması çok yüksek bir verim (%91,5) ile gerçekleşmiştir. Bu adsorpsiyon/desorpsiyon çalışması 5 kere tekrarlanmış ve sonuçlar  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin adsorpsiyon veriminin yaklaşık %10 azalarak %50,2'den %46,2'e, desorpsiyon veriminin ise yine yaklaşık %10 azalarak %91,5'ten %82,5' e düştüğünü göstermiştir. Bu durum desorpsiyon için kullanılan HCl çözeltisinin  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> yapıdaki mangan iyonlarını uzaklaştırmasıyla adsorbent yapının bir miktar bozulmasıyla açıklanabilir.

Literatürde verilen ve lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasiteleri, tez çalışmasında kullanılan  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesiyle Çizelge 6.1'de karşılaştırılmıştır. Çizelgeden tez çalışmasında kullanılan  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin biyosorbentin lityum(I) adsorpsiyon kapasitesitelerinden daha yüksek, diğer adsorbentlerin lityum(I) adsorpsiyon kapasitelerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durumun sentez yöntemi, kullanılan lityum ve mangan bileşikleri gibi nedenlerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

**Çizelge 6.1.** Literatürde verilen lityum(I) adsorpsiyonunda kullanılan çeşitli adsorbentlerin adsorpsiyon kapasitelerinin, tez çalışmasında kullanılan  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin adsorpsiyon kapasite değeriyle karşılaştırılması

Adsorbent Tipi	Çözelti Türü	Adsorpsiyon Kapasitesi	Referans
Toz- $\lambda$ -MnO <sub>2</sub>	Deniz suyu	23,50 mg/g	L. Wang vd., 2006
Toz- $\lambda$ -MnO <sub>2</sub>	Sentetik çözelti	32,97 mg/g	OoiKenta vd., 1987
Toz- $\lambda$ -MnO <sub>2</sub>	Sentetik çözelti	30,90 mg/g	C. Wang vd., 2014
Toz- $\lambda$ -MnO <sub>2</sub>	Jeotermal su	31,55 mg/g	Recepoğlu vd., 2017
Biyosorbent-A. <i>versicolor</i> -K. <i>marxianus</i>	Sentetik çözelti	4,79-5,47 mg/g	Günan Yücel vd., 2020
Toz-H <sub>2</sub> TiO <sub>3</sub>	Sentetik çözelti	30,30 mg/g	Limjuco vd., 2016
Toz- $\lambda$ -MnO <sub>2</sub>	Sentetik çözelti	12,71 mg/g	Bu tez çalışması
Toz- $\lambda$ -MnO <sub>2</sub>	Kırka Bor İşletmeleri atıksuyu	8,31 mg/g	Bu tez çalışması

Sonuç olarak bu tez çalışması ile gerçek bir atıksudan lityum(I) iyonlarının laboratuvar koşullarında sentezlenen  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbente seçici adsorpsiyonunun ve lityum(I) iyonlarının geri kazanımı için desorpsiyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği gösterilmiştir. Pek çok önemli alanda kullanımı olan lityum bileşiklerinin bu yöntemle atıksulardan kazanımı ile Türkiye ekonomisine önemli getirilerin olacağı düşünülmektedir. Çalışmaların daha sonraki aşamasında üretilen  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> adsorbentin yapısının geliştirilerek lityum(I) adsorpsiyon kapasitesinin artırılması, toz formda üretilen bu yapının granüler forma dönüştürülerek sürekli düzende çalışan dolgulu kolon uygulamalarında kullanılması düşünülebilir. Böylece yüksek hacimdeki atıksudan daha fazla miktarda lityum(I) iyon geri kazanımı sağlanabilecektir.

## 7. KAYNAKÇA

- Aitchison, P., Ammundsen, B., Bell, T., Jones, D., Rozière, J., Burns, G., Berg, H., Tellgren, R., Thomas, J., Proton insertion in spinel lithium manganates and the effect of manganese substitution, *Physica B: Condensed Matter*, 276–278 (2000), 847-848.
- Akgök, Y. Z., Şahiner, M. Dünyada ve Türkiye’de Lityum, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), 2017.
- Ammundsen, B., Jones, D. J., Rozi, J., Burns, G. R., Mechanism of proton insertion and characterization of the proton sites in lithium manganate spinels, *Chemistry of Materials*, 7 (1995), 2151-2160.
- Ayawei, N., Ebelegi, N., Wankasi, D., Modelling and interpretation of adsorption isotherms, *Hindawi Journal of Chemistry*, 2017 (2017), 1-11.
- 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.
- Bulatovic, S. M., *Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdam, Chapter 28, 2014.
- Bunani, S., Kabay, N., Bunani, S., Arda, M., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Bunani, S., Effect of process conditions on recovery of lithium and boron from water using bipolar membrane electrodialysis (BMED), *Desalination*, 416 (2017), 10-15.
- Cao, H., Suib, S. L., Highly efficient heterogeneous photooxidation of 2-propanol to acetone with amorphous manganese oxide catalysts, *Journal of the American Chemical Society*, 116 (1994), 5334-5342.
- Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Kentsel Atıksu Arıtımı Yönetmeliği, 2006.
- ChemistryLibreTexts, [\(https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic\\_Chemistry/Modules\\_and\\_Websites\\_\(Inorganic\\_Chemistry\)/Descriptive\\_Chemistry/Elements\\_Organized\\_by\\_Block/1\\_sBlock\\_Elements/Group\\_\\_1%3A\\_The\\_Alkali\\_Metals/Z003\\_Chemistry\\_of\\_Lithium\\_\(Z3\)\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Descriptive_Chemistry/Elements_Organized_by_Block/1_sBlock_Elements/Group__1%3A_The_Alkali_Metals/Z003_Chemistry_of_Lithium_(Z3)) (Erişim Tarihi: 15.05.2021)

- Chennakrishnan, C., Stephen, A., Manju, T., Raveen, R., Water quality status of three vulnerable fresh water lakes of suburban Chennai, India, *Indian Journal of Environment and Ecoplanning*, 15 (2008), 591-596.
- Corcoran, E., Nellesmann, C., Baker, E., Bos, R. Osborn, D., Savelli, H., Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development, *Unep ve Un-Habitat*, 2010.
- Eriksson, T.,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a Li-Ion Battery Cathode From Bulk to Electrolyte Interface, *Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology*, 2001.
- Espinosa, D. C. R., Bernardes, A. M., Tenório, J. A. S., An overview on the current processes for the recycling of batteries, *Journal of Power Sources*, 135 (2004), 311-319.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, <https://www.etimaden.gov.tr/> (Erişim Tarihi: 08.09.2021).
- Feng, Q., Kanoh, H., Ooi, K., Manganese oxide porous crystals, *Journal of Materials Chemistry*, 9 (1999), 319-333.
- Feng, Q., Miyai, Y., Kanoh, H., Ooi, K., Lithium( $1^+$ ) extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides-Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites, *Langmuir*, 8 (1992), 1861-1867.
- 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, *Chemical Research in Chinese Universities*, 31 (2015), 621-626.
- Gao, T., Fjellvåg, H., Norby, P., A comparison study on Raman scattering properties of  $\alpha$ - and  $\beta$ - $\text{MnO}_2$ , *Analytica Chimica Acta*, 648 (2009), 235-239.
- Geankoplis, C. J., Hersel, A. A., Lepek, D. H., *Transport Processes and Separation Process Principles*, Pearson, Boston, Chapter 28, 2018.
- Goonan, T. G., *Lithium Use in Batteries Circular*, US Geological Survey, 2012.

- Grosjean, C., Herrera Miranda, P., 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.
- Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Kesler, S. E., Everson, M. P., Wallington, T. J., Global lithium availability: A constraint for electric vehicles?, *Journal of Industrial Ecology*, 15 (2011), 760-775.
- Günan Yücel, H., Lityum(I) Adsorpsiyonu İçin Pichia Stipitis Mayası ile Yeni Bir Hibrit Adsorbent Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2017.
- Günan Yücel, H., Aksu, Z., Yalçınkaya, G. B., Karatay, S. E., Dönmez, G., A comparative investigation of lithium(I) biosorption properties of *Aspergillus versicolor* and *Kluyveromyces marxianus*, *Water science and technology: A journal of the International Association on Water Pollution Research*, 81 (2020), 499-507.
- Haan, A. B., Eral, H. B., Schuur, B., *Industrial Separation Processes*, Walter De Gruyter, Berlin, Chapter 6, 2020.
- Helan, M., Berchmans, L. J., Hussain, A. Z., Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by molten salt technique, *Ionics*, 16 (2010), 227-231.
- Helvacı, C., Geological Features of Neogene Basins Hosting Borate Deposits: An Overview of Deposits and Future Forecast, Turkey, *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*, 151 (2015), 169-215.
- Hilal, N., Kim, G. J., Somerfield, C., Boron removal from saline water: A comprehensive review, *Desalination*, 273 (2011), 23-35.
- Hong, H. J., Park, I. S., Ryu, T., Ryu, J., Kim, B. G., Chung, K. S., Granulation of  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  (LMO) through the use of cross-linked chitosan for the effective recovery of  $\text{Li}^+$  from seawater, *Chemical Engineering Journal*, 234 (2013), 16-22.

- Hoshino, T., Development of technology for recovering lithium from seawater by electro dialysis using ionic liquid membrane, *Fusion Engineering and Design*, 88 (2013), 2956-2959.
- Hunter, J. C., Preparation of a new crystal form of manganese dioxide:  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>, *Journal of Solid State Chemistry*, 39 (1981), 142-147.
- Hwang, B. J., Santhanam, R., Liu, D. G., Effect of various synthetic parameters on purity of LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel synthesized by a sol-gel method at low temperature, *Journal of Power Sources*, 101 (2001), 86-89.
- İSKİ Genel Müdürlüğü, İSKİ Genel Müdürlüğü Atıksuların Kanalizasyona Deşarj Yönetmeliği, 2013.
- Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., Zaghıb, K., *Lithium Batteries: Science and Technology*, Springer, New York, Chapter 6, 2016.
- Kajjumba, G. W., Emik, S., Öngen, A., Özcan, H. K., Aydın, S., *Advanced Sorption Process Applications*, Edebali, S. (Eds.), IntechOpen, Chapter 10, 2019.
- Kamienski, C. W., McDonald, D. P., Stark, M. W., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Othmer, K. (Eds.), John Wiley & Sons, Ltd., Lithium and Lithium Compounds, 2000.
- Kanasaku, T., Amezawa, K., Yamamoto, N., Hydrothermal synthesis and electrochemical properties of Li-Mn-spinel, *Solid State Ionics*, 133 (2000), 51-56.
- Khamizov, R., Muraviev, D. N., Warshawsky, A., *Ion Exchange and Solvent Extraction*, J. A. Marinsky and Y. Marcus (Eds.), Marcel Dekker, New York, Chapter 3, 1995.
- Kyono, A., Gramsch, S. A., Nakamoto, Y., Sakata, M., Kato, M., Tamura, T., Yamanaka, T., High-pressure behavior of cuprospinel CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Influence of the Jahn-Teller effect on the spinel structure, *American Mineralogist*, 100 (2015), 1752-1761.
- Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898), 1-39.
- Lain, M. J., Recycling of lithium ion cells and batteries, *Journal of Power Sources*, 97-98

(2001), 736-738.

Lawrence, L. A., Nisola, G. M., Lawagon, C. P., Lee, S. P., Seo, J. G., Kim, H., Chung, W. J., H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> composite adsorbent foam for efficient and continuous recovery of Li<sup>+</sup> from liquid resources, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504 (2016), 267-279.

Lee, J., Yu, S. H., Kim, C., Sung, Y. E., Yoon, J., Highly selective lithium recovery from brine using a λ-MnO<sub>2</sub>-Ag battery, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15 (2013), 7690-7695.

Lee, Y. S., Sun, Y. K., Nahm, K. S., Synthesis of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode material prepared by an adipic acid-assisted sol-gel method for lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 109 (1998), 285-294.

Limjoco, L. A., Nisola, G. M., Lawagon, C. P., Lee, S. P., Seo, J. G., Kim, H., Chung, W. J., H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> composite adsorbent foam for efficient and continuous recovery of Li<sup>+</sup> from liquid resources, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504 (2016), 267-279.

Liu, X., Chen, X., Zhao, Z., Liang, X., Effect of Na<sup>+</sup> on Li<sup>+</sup> extraction from brine using LiFePO<sub>4</sub>/FePO<sub>4</sub> electrodes, *Hydrometallurgy*, 146 (2014), 24-28.

Luo, J., Suib, S. L., Formation and transformation of mesoporous and layered manganeseoxides in the presence of long-chain ammonium hydroxides, *Chemical Communications*, 11 (1997), 1031-1032.

Luo, X. D., Zeng, W., Yuan, M., Huang, B., Li, Y. W., Yang, J. W., Xiao, S. H., Controllable hydrothermal synthesis of spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and its electrochemical properties, *International Journal of Electrochemical Science*, 13 (2018), 7748-7764.

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.

Metalurji ve Malzeme Mühendisleri Odası, Bor Raporu, 2003.

Mhemeed, A., A General Overview on the Adsorption, *Indian Journal of Natural*



- Sciences, 9 (2018), 16127-16131.
- Mordoğan, H., Helvacı, C., Malayoğlu, U., Bor Yatakları Killeri ve Güncel Göllerdeki Lityum Varlılığı ve Değerlendirme Olanakları, Endüstriyel Hammadeler Sempozyumu, 1995.
- Murodjon, S., Xiaoping, Y., Mingli, L., Duo, J., Deng, T., Thermodynamics and Energy Engineering, Vizureanu, P. (Eds.), IntechOpen, Chapter 10, 2020.
- Nageswara, B. R., Muralidharan, P., Ramesh Kumar, P., Venkateswarlu, M., Satyanarayana, N., Fast and Facile Synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Nanorods for Li Ion Battery by Microwave Assisted Hydrothermal and Solid State Reaction Methods, International Journal of Electrochemical Science, 9 (2014), 1207-1220.
- Nguyen, T. H., Lee, M. S., A Review on the Separation of Lithium Ion from Leach Liquors of Primary and Secondary Resources by Solvent Extraction with Commercial Extractants, Processes, 6 (2018), 55.
- 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.
- Noerochim, L., Kistiyanto, W. P., Susanti, D., Purwaningsih, H., Widodo, A., Synthesize and Analysis of  $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$  as Adsorbent for Lithium Extraction of Lumpur Sidoarjo, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 214 (2017), 1-4.
- Onishi, K., Nakamura, T., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Synergistic Solvent Impregnated Resin for Adsorptive Separation of Lithium Ion, Industrial and Engineering Chemistry Research, 49 (2010), 6554-6558.
- Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., Solvent Extraction and Ion Exchange Lithium-Ion Sieve Property of  $\lambda$ -Type Manganese Oxide, Solvent Extraction and Ion Exchange, 5 (1987), 561-572.
- Ooi, K., Miyai, Y., Sakakihara, J., Mechanism of lithium ( $1^+$ ) insertion in spinel-type manganese oxide, Redox and ion-exchange reactions, Langmuir, 7 (1991), 1167-

1171.

- Park, J., Sato, H., Nishihama, S., Yoshizuka, K., Separation and Recovery of Lithium from Geothermal Water by Sequential Adsorption Process with  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>, *Ion Exchange Letters*, 5 (2012), 1-5.
- Peerawattuk, I., Bobicki, E. R., Lithium Extraction and Utilization: A Historical Perspective, *Extraction* 2018, 2018.
- Peiró, L. T., Villalba Méndez, G., Ayres, R. U., Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook, *The Journal of The Minerals*, 65 (2013), 986-996.
- Post, J. E., Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96 (1999), 3447-3454.
- Ranade, V. V., Bhandari, V. M., *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse: An Overview*, Elsevier, Oxford, Chapter 1, 2014.
- Recepoğlu, Y. K., Kabay, N., Yılmaz-Ipek, İ., Arda, M., Yoshizuka, K., Nishihama, S., Yüksel, M., Equilibrium and Kinetic Studies on Lithium Adsorption from Geothermal Water by  $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 35 (2017), 221-231.
- Ryu, T., Haldorai, Y., Rengaraj, A., Shin, J., Hong, H. J., Lee, G. W., Han, Y. K., Huh, Y. S., Chung, K. S., Recovery of Lithium Ions from Seawater Using a Continuous Flow Adsorption Column Packed with Granulated Chitosan-Lithium Manganese Oxide, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 55 (2016), 7218-7225.
- Sato, K., Poojary, D. M., Clearfield, A., Kohno, M., Inoue, Y., The Surface Structure of the Proton-Exchanged Lithium Manganese Oxide Spinel and Their Lithium-Ion Sieve Properties, *Journal of Solid State Chemistry*, 131 (1997), 84-93.
- Schubert, U., *The Sol-Gel Handbook*, Levy, D. and Zayat, M. (Eds.), Wiley Blackwell, Weinheim, Chapter 1, 2015.
- Shen, Y. F., Zerger, R. P., DeGuzman, R. N., Suib, S. L., McCurdy, L., Potter, D. I., O'Young, C. L., Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation,

- characterization, and applications, *Science*, 260 (1993), 511-515.
- Shi, C., Jing, Y., Xiao, J., Wang, X., Yao, Y., Jia, Y., Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as extraction agents, *Separation and Purification Technology*, 172 (2017), 473-479.
- Song, Y., Zhao, Z., He, L., Lithium recovery from  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  leaching liquor: Solvent extraction mechanism of saponified D2EHPA system, *Separation and Purification Technology*, 249 (2020), 1-26
- Stanley, C. J., Jones, G. C., Rumsey, M. S., Blake, C., Roberts, A. C., Stirling, J. A. R., Carpenter, G. J. C., Whitfield, P. S., Grice, J. D., Lepage, Y., Jadarite,  $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ , a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia, *European Journal of Mineralogy*, 19 (2007), 575-580.
- Strelow, F. W. E., Weinert, C. H. S. W., Van Der Walt, T. N., Separation of lithium from sodium, beryllium and other elements by cation-exchange chromatography in nitric acid-methanol, *Analytica Chimica Acta*, 71 (1974), 123-132.
- Sun, Y. K., Oh, I. H., Kim, K. Y., Synthesis of Spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  by the Sol–Gel Method for a Cathode-Active Material in Lithium Secondary Batteries, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (1997), 4839-4846.
- Suzuki, T., Tachibanaa, Y., Matsumotoa, K., Putraa, A. R., Aikawaa, F., Sanduinjuda, U., M., T., Lithium Isotope Separation using Cation Exchange Resin with High Cross-Linkage, *Energy Procedia*, 131 (2017), 146-150.
- Tadesse, B., Makuei, F., Albjanic, B., Dyer, L., The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review, *Minerals Engineering*, 131 (2019), 170-184.
- Tahil, W., The Trouble with Lithium Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand, *Meridian International Research*, 2007.
- TENMAK Bor Araştırma Enstitüsü, <https://boren.tenmak.gov.tr/tr/> (Erişim Tarihi: 20.05.2021).
- Thackeray, M. M., de Kock, A., Rossouw, M. H., Liles, D., Bittihn, R., Hoge, D., Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery

- Applications, Journal of The Electrochemical Society, 139 (1992), 363-366.
- Thornton, L., Webb, J., Food Chains and Human Nutrition, Blaxter, K. (Eds.), Springer, Dordrecht, Chapter 12, 1980.
- Tian, Z. R., Tong, W., Wang, J. Y., Duan, N. G., Krishnan, V. V., Suib, S. L., Manganese Oxide Mesoporous Structures: Mixed-Valent Semiconducting Catalysts, Science, 276 (1997), 926-930.
- Türk Mühendis ve Mimar Odaları Birliği (TMMOB), TMMOB Bor Raporu, 2016.
- Tokos, M., Bayraktar, B., Ateş, Ç., Kırka Çevre Suları ve Proses Sularının Toplandığı Göletlerdeki Atıksuların Maksimum Verimde Arıtılarak Arıtılan Suların Üretim Kademelerinde Kullanılabilirliğinin Etüt Edilmesi, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2016.
- Tran, T., Luong, V. T., Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling, Chagnes, A. and Światowska, J. (Eds.), Elsevier, Amsterdam, Chapter 3, 2015.
- Tsuruta, T., Removal and recovery of lithium using various microorganisms, Journal of bioscience and bioengineering, 100 (2005), 562-566.
- Türkyılmaz, H., Kurşun İyonlarının Kesikli Adsorpsiyon Prosesi ile Gideriminin Cevap Yüzey Yöntemiyle Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 2011.
- Turner, S., Buseck, P. R., Todorokites: a new family of naturally occurring manganese oxides, Science, 212 (1981), 1024-1027.
- Unwater, Wastewater Management, A Un-Water Analytical Brief, 2015.
- US Geological Survey, Mineral Commodity Summaries 2020, 2020.
- Wajima, T., Munakata, K., Uda, T., Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent, Plasma and Fusion Research, 7 (2012), 2405021-2405021.
- Wang, C., Zhai, Y., Wang, X., & Zeng, M., Preparation and characterization of lithium

- $\lambda$ -MnO<sub>2</sub> ion-sieves, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 8 (2014), 471-477.
- Wang, J., Guo, X., Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method, *Chemosphere*, 258 (2020), 1-74
- Wang, L., Ma, W., Liu, R., Li, H. Y., Meng, C. G., Correlation between Li<sup>+</sup> adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor, *Solid State Ionics*, 177 (2006), 1421-1428.
- Wietelmann, U., Bauer, R. J., Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Ullmann, F. (Eds.), Wiley, Weinheim, Lithium and Lithium Compounds, 2012.
- Woong An, J., Kang, D. J., Tran, T., Kim, M. J., Lim, T., Tran, T., Recovery of lithium from Uyuni salar brine, *Hydrometallurgy*, 117-118 (2012), 64-70.
- Xiao, J., Nie, X., Sun, S., Song, X., Li, P., Yu, J., Lithium ion adsorption-desorption properties on spinel Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and pH-dependent ion-exchange model, *Advanced Powder Technology*, 26 (2015), 589-594.
- Xu, B., Meng, S., Factors affecting Li mobility in spinel LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-A first-principles study by GGA and GGA+U methods, *Journal of Power Sources*, 195 (2010), 4971-4976.
- Xu, X., Chen, Y., Wan, P., Gasem, K., Wang, K., He, T., Adidharma, H., Fan, M., Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves, *Progress in Materials Science*, 84 (2016), 276-313.
- Zhang, Licheng, Li, L., Shi, D., Li, J., Peng, X., Nie, F., Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system, *Separation and Purification Technology*, 188 (2017), 167-173.
- Zhang, Licheng, Li, L., Shi, D., Peng, X., Song, F., Nie, F., Han, W., Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with  $\beta$ -diketone, *Hydrometallurgy*, 175 (2018), 35-42.
- Zhang, Liyuan, Zhou, D., He, G., Wang, F., Zhou, J., Effect of crystal phases of titanium dioxide on adsorption performance of H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>-lithium adsorbent, *Materials Letters*, 135 (2014), 206-209.

- Zhang, Q.-H., Sun, S.-Y., Li, S.-P., Yin, X.-S., Yu, J.-G., Direct hydrothermal synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel and lithium ion selective adsorption, TechConnect Briefs, 2008 (2008), 531-534.
- Zhao, X., Reddy, M. V., Liu, H., Ramakrishna, S., Rao, G. V. S., Chowdari, B. V. R., Nano  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  with spherical morphology synthesized by a molten salt method as cathodes for lithium ion batteries, RSC Advances, 2 (2012), 7462-7469.
- Zhao, Z., Si, X., Liu, X., He, L., Liang, X., Li extraction from high Mg/Li ratio brine with  $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$  as electrode materials, Hydrometallurgy, 133 (2013), 75-83.
- Zhou, Z., Qin, W., Fei, W., Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Three Diluents, Journal of Chemical and Engineering Data, 56 (2011), 3518-3522.