

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

SULARDAN LİTYUMUN GERİ KAZANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSMET ORHUN ARSLAN

DENİZLİ, ŞUBAT - 2022

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



SULARDAN LİTYUMUN GERİ KAZANILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İSMET ORHUN ARSLAN

DENİZLİ, ŞUBAT - 2022

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon Birimi tarafından 2021FEBE018 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

İSMET ORHUN ARSLAN

ÖZET

SULARDAN LİTYUMUN GERİ KAZANILMASI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
İSMET ORHUN ARSLAN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
(TEZ DANIŞMANI:PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, ŞUBAT - 2022

Nadir bulunan elementlerden biri olan lityumun kullanım alanları her geçen gün genişlemekte ve lityuma olan talep artmaktadır. Elektrikli otomobil ve otonom robotlarda enerji depolama ürünlerinin temel maddesi olarak, endüstride; seramik, özel cam ve birincil alüminyum üretiminde, roket itici ekipmanlarında, lityum iyon pillerinde, organik bileşikler hazırlamak için reaktif olarak ve tıp alanında bipolar bozukluk tedavisinde duyu durumu dengelemek amacıyla vb. birçok alanda lityum kullanılmaktadır. Lityum kullanımında maliyetin düşürülmesi amacı ile geri kazanımına yönelik çalışmalar önem kazanmıştır. Lityumu sulardan geri kazanmak için kimyasal çökeltim, çözücü ekstraksiyonu, membran işlemi, elektrodializ, adsorpsiyon gibi çeşitli çalışma metotları kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, Mg^{+2} , Ca^{+2} , Li^{+} içeren sentetik su örnekleri ile çalışılarak Mg^{+2} ve Ca^{+2} kimyasal çökeltim ve iyon değişimi ile giderildikten sonra MnO_2 ile modifiye edilmiş aktif karbon ile lityumun geri kazanımı araştırılmıştır. Kalsiyum çökeltiminde oksalik asit kullanılarak en iyi giderim verimi %100 olarak elde edilmiştir. Magnezyum için NaOH ve Na_3PO_4 kimyasalları ile sırasıyla %66,6 ve %90 en iyi giderim verimleri sağlanmıştır. Çökeltim olmaksızın katyonik reçine ile Ca^{+2} ve Mg^{+2} gideriminde sırasıyla %99,3 ve %99 giderim verimleri elde edilmiştir. MnO_2 modifiye aktif karbonu ile optimum koşullarda 32 mgLi/gAC adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Adsorpsiyon sonrası modifiye aktif karbondan desorpsiyon ile %98 oranında lityum geri kazanımı elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: Adsorpsiyon, Aktif karbon, İyon değişimi, Kimyasal çökeltim, Lityum geri kazanımı.

ABSTRACT

LITHIUM RECOVERY FROM WATER
MSC THESIS
İSMET ORHUN ARSLAN
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
ENVIRONMENTAL ENGINEERING

(SUPERVISOR:PROF. DR. VEDAT UYAK)

DENİZLİ, FEBRUARY 2022

Lithium is one of the rare elements The use of lithium and the demand for it are increasing day by day. It has several industrial applications, including the basic material of energy storage products in electric cars and autonomous robots, in the industry; the manufacture of ceramics, specialty glass and primary aluminum, in rocket propellant equipment, lithium-ion batteries, a reagent to prepare organic compounds and in the medical field to stabilize mood in the treatment of the bipolar disorder etc. In order to reduce the cost of the use of lithium, studies on its recovery have gained importance. Many methods such as precipitation, solvent extraction, membrane treatment, electrodialysis, adsorption are used to recover lithium from water.

In this study, synthetic water samples containing Mg^{2+} , Ca^{2+} , Li^+ were studied. After the removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} by precipitation and ion exchange, the recovery of lithium with activated carbon modified with MnO_2 was investigated. In the chemical precipitation method oxalic acid for Ca^{2+} , NaOH and Na_3PO_4 chemicals for Mg^{2+} were used for precipitate. The best removal efficiency was obtained as 100% by using oxalic acid in calcium precipitation. The best removal efficiencies for magnesium precipitation were achieved with NaOH and Na_3PO_4 chemicals as 66.60% and 90%, respectively. Ca^{2+} and Mg^{2+} removal efficiencies were obtained in the removal of with cationic resin without precipitation as of 99.32% and 99%, respectively. The adsorption capacity of MnO_2 modified activated carbon was achieved 32 mgLi/gAC under optimum conditions. After adsorption, 98% of lithium recovery was obtained by desorption from modified activated carbon.

KEYWORDS: Adsorption, Activated carbon, Ion exchange, Chemical separation, Lithium recovery.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
SEMBOL LİSTESİ	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tezin Amacı ve Önemi.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİSİ.....	2
2.1 Lityumun Genel Özellikleri.....	2
2.1.1 Lityumun Faydaları.....	4
2.1.2 Lityumun Kullanım Alanları	4
2.2 Lityum Kaynakları	5
2.2.1 Dünyadaki Lityum Rezervi.....	8
2.2.1.1 Lityum Maden Yatakları	8
2.2.2 Türkiye’de Lityum Rezervleri	9
2.2.3 Dünyada Lityum Üretimi.....	9
2.2.4 Dünya Lityum Ticareti.....	10
2.3 Lityum Geri Kazanım Yöntemleri.....	11
2.4 Adsorpsiyon.....	13
2.4.1 Lityumun Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu	13
2.5 Lityum Geri Kazanımı Konusunda Yapılan Çalışmalar	14
3. MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	17
3.1 Materyal.....	17
3.2 AC-MnO ₂ Nanokompozit Malzeme Sentezi	18
3.3 Lityum Adsorpsiyonunda Optimizasyon Deneyleri	20
3.4 Kimyasal Çökeltim Deneyleri	21
3.5 Reçine Deneyleri	21
3.6 Adsorpsiyon - Desorpsiyon Deneyleri	22
3.7 ICP-MS Analizi	23
4. BULGULAR	24
4.1 Modifiye Edilmiş Aktif Karbonunda Lityum Adsorpsiyonu	24
4.2 Kimyasal Çökeltme İşlemi ile Magnezyum ve Kalsiyum Giderimi ...	27
4.3 Reçine Yöntemi İle Mg ⁺² ve Ca ⁺² Giderimi	42
4.4 Modifiye Aktif Karbondan Lityum Desorpsiyonu	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	46
6. KAYNAKLAR.....	47
7. ÖZGEÇMİŞ	57

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 3.1: Ac-MnO ₂ modifikasyonunda süzme işlemi sonrası kurutulan nanokompozitler.....	18
Şekil 3.2: Ac-MnO ₂ modifikasyonunda karıştırma işlemi.....	19
Şekil 3.3: Ac-MnO ₂ modifikasyonunda NaOH çözeltisi ilave edilmesi aşaması.....	19
Şekil 3.4: Ac-MnO ₂ modifikasyonunda kalsinasyon işleminden sonra.....	19
Şekil 3.5: İki aşamalı çökeltim deneyleri.....	21
Şekil 3.6: MP-50 ve DOWEX reçine kolonları.....	22
Şekil 4.1: AC-MnO ₂ farklı pH aralıklarında lityum adsorpsiyon kapasitesi.....	25
Şekil 4.2: AC-MnO ₂ farklı dozlarda lityum adsorpsiyon kapasitesi.....	26
Şekil 4.3: AC-MnO ₂ farklı sürelerde lityum adsorpsiyon kapasitesi.....	26
Şekil 4.4: AC-MnO ₂ farklı lityum dozlarında lityum adsorpsiyon kapasitesi.....	27
Şekil 4.5: Kalsiyum gideriminde Oksalik asit/Ca molar oranının etkisi.....	28
Şekil 4.6: Kalsiyum gideriminde pH etkisi (Mg/Li=20).....	29
Şekil 4.7: Magnezyum gideriminde pH etkisi (Mg/Li=20).....	30
Şekil 4.8: Farklı Mg/Li oranına göre oksalik asit ile çökeltme.....	32
Şekil 4.9: Farklı Mg/Li konsantrasyon oranına göre NaOH ile çökeltme.....	33
Şekil 4.10: Mg/Li konsantrasyon oranına göre Ca ⁺² giderimi konsantrasyonu.....	33
Şekil 4.11: Mg/Li konsantrasyon oranına göre Mg ⁺² giderimi konsantrasyonu.....	34
Şekil 4.12: Mg/Li konsantrasyon oranına göre Li ⁺ kaybı konsantrasyonu.....	34
Şekil 4.13: Mg/Li oranının kalsiyum giderim verimine ve oksalik asit sarfiyatına etkisi.....	35
Şekil 4.14: Mg/Li oranının magnezyum giderim verimine olan etkisi.....	36
Şekil 4.15: Oksalik asit ilavesi ile çökeltim sonrası kalan konsantrasyon yüzdeleri (S1 numunesi - Mg/Li=10).....	37
Şekil 4.16: Farklı sıcaklıkların magnezyum giderimine etkisi.....	38
Şekil 4.17: Farklı NaOH molar konsantrasyonların magnezyum giderimine etkisi.....	39
Şekil 4.18: Oksalik asit ilavesi ile çökeltim sonrası.....	40
Şekil 4.19: Sodyum hidroksit ilavesi ile çökeltim sonrası.....	40
Şekil 4.20: Kalsiyum çökeltimi sonrası magnezyum çökeltimi.....	41
Şekil 4.21: Magnezyum çökeltimi sonrası kalsiyum çökeltimi.....	42
Şekil 4.22: Reçineden önce ve sonra Mg ⁺² , Ca ⁺² ve Li ⁺ konsantrasyonlarındaki değişim	43
Şekil 4.23: DOWEX katyonik reçinesi ile Mg/Li oranına bağlı magnezyum ve kalsiyum giderimi.....	44
Şekil 4.24: Reçine miktarına bağlı kalsiyum ve magnezyum giderimi.....	44
Şekil 4.25: MnO ₂ modifiye aktif karbonunda lityum desorpsiyon yüzdeleri.....	45

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Dünya lityum rezervleri	6
Tablo 2.2: Türkiye'de bazı göl suları örnekleri derişimleri.....	7
Tablo 2.3: Sentetik tuzlu su bileşenleri	14
Tablo 3.1: Farklı aktif karbon türleri	17
Tablo 3.2: Deneysel çalışma planı (Lityum - MnO ₂ AC adsorpsiyon optimizasyonu	20
Tablo 4.1: Modifiye aktif karbonda lityum adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırması	24
Tablo 4.2: Kimyasal çökeltim sonrası analiz sonuçları	28
Tablo 4.3: Sentetik stok çözelti içeriği (Mg/Li=20)	28
Tablo 4.4: Sentetik stok çözelti içeriği (Mg/Li=10)	31
Tablo 4.5: Kimyasal çökeltim sonrası analiz sonuçları (Mg/Li=10)	31
Tablo 4.6: Sentetik stok çözelti içeriği (Mg/Li=3)	31
Tablo 4.7: İki aşamalı kimyasal çökeltmeden sonra kalan elementler (Mg/Li=3)	32
Tablo 4.8: Sentetik stok çözeltileri	35
Tablo 4.9: Sentetik stok çözelti içeriği (S1 numunesi - Mg/Li=10)	36
Tablo 4.10: Sentetik stok çözelti	39
Tablo 4.11: Sentetik stok çözelti	41
Tablo 4.12: Reçine kolonu sonrası analiz sonuçları	42

KISALTMALAR LİSTESİ

ABD	:	Amerika Birleşik Devletler
AC	:	Aktif Karbon
MTA	:	Maden Tetkik ve Arama
PAC	:	Toz Aktif Karbon
SQM	:	Sociedad Quimca Y'Minera De Chile
XRD	:	X-Işınları Difraktometresi
FMC	:	Food Machinery and Chemical
US	:	United States
Örn	:	Örnek

SEMBOL LİSTESİ

Ca	:	Kalsiyum
CaC₂O₄	:	Kalsiyum Oksalant
H₂C₂O₄	:	Oksalik Asit
Li	:	Lityum
LiBr	:	Lityum Bromür
LiCl	:	Lityum klorür
LiOH	:	Lityum Hidroksit
Mg(OH)₂	:	Magnezyum Hidroksit
Mg	:	Magnezyum
MnO₂	:	Manganez Dioksit
Na	:	Sodyum
Na₂CO₃	:	Sodyum Karbonat
NaOH	:	Sodyum Hidroksit
Li₂CO₃	:	Lityum Karbonat
K	:	Potasyum
F	:	Flor
Na₃PO₄	:	Trisodyum Fosfat

ÖNSÖZ

Çalışmamın her anında bana yardımcı olan, zamanını esirgemeyen ve tecrübelerini aktaran her türlü imkân ve olanaktan faydalanmamı sağlayan tez danışmanım Prof. Dr. Vedat UYAK'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimin oluşumundan tamamlanmasına kadar geçen süreçte değerli fikirleri ile tezi yönlendirmiş, tezin tamamlanması için yoğun destek vermiş olan Arş. Gör. Dr. Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA'ya teşekkür ederim.

Ayrıca her anımda yanımda olan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme şükranlarımı sunarım.

İsmet Orhun ARSLAN

1. GİRİŞ

1.1 Tezin Amacı ve Önemi

Lityum 21. yüzyıl için stratejik bir kaynak olmak ile birlikte oldukça büyük öneme sahip enerji maddesidir. Şarj edilebilir piller, termonükleer füzyon, tıbbi ilaçlar, yağlayıcı gresler, seramik gözlükler, klimalar, boyalar, çimentolar, yapıştırıcılar ve elektrot kaynağı gibi birçok işlemde kullanımı ile önemli bir rol oynamaktadır. Sonuç olarak, lityum kaynakları için piyasa talepleri tüm dünyada gün geçtikçe artmaktadır (Xu ve diğ. 2016). Bu artan lityum talebi, lityum ikincil batarya atıklarının geri dönüşümü ve deniz suyundan lityum ekstraksiyonuyla desteklenmektedir. Fakat atık arıtma teknolojisinin maliyetinin yüksek olması ve zaman alıcı olması nedeniyle atıkların geri dönüşümünü denemek oldukça zorlaşmaktadır. Bunun için daha kolay ve düşük maliyetli yöntemler bulunması gereklidir. Lityum eldesi en çok tuzlu su kaynaklarından sağlanmaktadır. Yapılan farklı çalışmalar incelendiğinde doğal su kaynaklarında da lityumun yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu gösterilmektedir (Shahzad ve diğ. 2016).

Yapılan tez çalışmasında, ticari açıdan önemli ve stratejik bir element olarak tanımlanan lityumun farklı özellikteki su numunelerinden adsorpsiyon prosesi ile geri kazanılması hedeflenmiştir. Bu kapsamda, lityum (Li^+), magnezyum (Mg^{+2}) ve kalsiyum (Ca^{+2}) içeren sentetik su örnekleri ile çalışılarak mangan dioksit (MnO_2) ile modifiye edilmiş aktif karbon adsorbenti kullanılarak sudan lityumun geri kazanılması sağlanmıştır. Bu nedenle modifiye aktif karbonda adsorpsiyon ve desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda lityum geri kazanımında Ca^{+2} ve Mg^{+2} bileşiklerinin lityum seçiciliğine olan olumsuz etkilerinin elimine etmek amacıyla Ca^{+2} ve Mg^{+2} bileşiklerinin kimyasal çöktürme ve reçineler ile su ortamından uzaklaştırılması temin edilerek ön arıtma prosesi uygulanmıştır. Bu proses ile birlikte modifiye aktif karbonda adsorpsiyon kapasitesinin artırılması öngörülmüştür.

2. LİTERATÜR BİLGİSİ

2.1 Lityumun Genel Özellikleri

Lityum 0.543 g/cm^3 bir yoğunluğa sahip hafif alkali metaldir (Hart ve Beumel 1973; Choubey ve diğ. 2016). Özellikle, lityum $-3,05 \text{ V}$ yüksek elektrot potansiyeli ile elektrokimyasal olarak aktiftir ve herhangi bir katı element arasında en yüksek özgül ısı kapasitesine sahiptir (Hart ve Beumel 1973; Choubey ve diğ. 2016; Li ve diğ. 2019). Yumuşaktır ve gümüş-beyaz renkli görünümündedir. Son yörüngesine tek bir elektron bulundurduğu için ısı ve elektrik iletkenliği yüksek, elektropozitif bir metaldir. Tüm alkali metaller içerisinde en reaktif ve parlayıcı elementtir. Bu yüzden doğada serbest halde bulunmamaktadır (Garret 2004; Gruber 2011; Çelebi 2019).

Periyodik cetvelin alkali metaller grubuna dahil olan lityumun kimyasal özellikleri toprak alkaliler ile benzerlik gösterir. Lityumun 5 adet izotopu bulunur ve kütle numarası da 5-9 arasında çeşitlilik gösterir. Lityum 1814 derecede kaynarken 179 derecede de erir. Bu elementin saf hali sodyum ile fazlasıyla benzerdir. Saf haldeki lityum oldukça yumuşak bir element olup gümüş renklidir. Düşük yoğunlukta olması sayesinde hidrokarbonlar üzerinde olabilir. Lityum elementi suyla tepkimeye girdiğinde ortaya yüksek şiddette reaksiyonlar çıkabilir. Suyun içerisinde yer alan oksijen lityum alev almasına sebep olur. Oksijen lityum temas ettiğinde oksitlenme meydana gelir ve element olan lityum halojenlerle bağlanabilir. Bunun sonucunda da halojenürler ortaya çıkar. Yeryüzünde saf halde bulunmayan lityum elementi deniz suyu içerisinde 0.1 ppm oranında mevcuttur. Ayrıca kil ve yer altı suyunda da lityuma rastlamak mümkündür (Özgüç 2020).

Elektrokimyasal olarak aktif bir metal olan lityum, diğer malzemelere kıyasla üstün özellikleri (örn. Redoks potansiyeli ve özgül ısı kapasitesi) nedeniyle modern yaşamın ilerlemesi için kritik malzemelerden biri olarak kabul edilmiştir. Elektrikli araçlarda lityum iyon pillerin kullanılması, gelecekteki elektrikli araç devriminin önemli bir bileşenidir (Heelan ve diğ. 2016; Swain 2017). Ayrıca, ilaç endüstrisi, seramik endüstrisi, roket itici üretimi, alüminyum üretimi ve nükleer santraller gibi çok çeşitli endüstrilerde lityum bileşiklerinin uygulanması, küresel pazar üzerinde olumlu bir etkiye sahiptir (Wang ve diğ. 2015; Terry ve diğ. 2016; Swain 2017). Bu

mineralin doğal rezervlerdeki düşük konsantrasyonu ve sert kayalardan çıkarılmasındaki diğer zorluklar göz önüne alındığında, endüstriyel olarak gelişmiş birçok ülke, üretim taleplerini karşılamak için kesintisiz bir lityum tedariki sağlamayı zor bulmuştur. Nitekim bunun uluslararası pazardaki lityum fiyatı üzerinde önemli bir etkisi vardır.

Bu nedenle, gelecekteki talepleri karşılamak için alternatif kaynaklardan lityumun geri kazanılması için yenilikçi bir süreç geliştirilmeli ve değerlendirilmelidir. Yer kabuğunun yaklaşık %0,007 Li⁺ içerdiğine dikkat etmek önemlidir. Mineral cevherlerinde ve kıtasal tuzlu sularda bulunmasına rağmen, lityum, doğal rezervlerdeki düşük konsantrasyonları nedeniyle hala nadir bir metal olarak kabul edilmektedir. Sert kayalar (örneğin, pegmatit ve spodümen) ve tuzlu sular, sırasıyla dünya lityumunun %34 ve %66'sını içeren başlıca kaynaklardır (Gruber ve diğ. 2011; Li ve diğ. 2019). Diğer kayda değer kaynaklar arasında deniz suyu, petrol kuyusu tuzlu su ve jeotermal su bulunur, ancak bu kaynaklardaki lityum konsantrasyonu çok düşük olabilir, yani 0.25 mg/L'den daha az olabilir (Grosjean ve diğ. 2012; Vikström ve diğ. 2013; Swain 2017). Lityumun tuzlu sudan çıkarılması ve geri kazanılması daha ucuzdur ve sert kayalardan çıkarılmasına kıyasla daha düşük enerji tüketimi gerektirir (Li ve diğ. 2016).

Bununla birlikte, örneğin sodyum, potasyum ve magnezyum gibi rekabet eden elementlerin varlığı tuzlu sudan lityumun geri kazanımını zorlaştırır (Song ve diğ. 2011; Uşak ve diğ. 2016; Pramanik ve diğ. 2019). Diğer elementlerin, özellikle magnezyumun varlığı, buharlaşma oranının yanı sıra lityum karbonat üretimi için gerekli bir adım olan lityum klorür (LiCl) oluşumunu etkiler. Sonuç olarak, lityumun verimi, saflığı ve ayırma verimliliği önemli ölçüde azalabilir. Bir Mg⁺²/Li⁺ lityum geri kazanımı için tipik olarak 6'dan az oran önerilir (Peiro ve diğ. 2013; Vikström ve diğ. 2013; Sun ve diğ. 2015; Pramanik ve diğ. 2019). Bu nedenle, lityumun başka elementlerde içeren tuzlu sudan etkili bir şekilde ayrılması dikkat gerektiren verimli bir işlem olmalıdır.

2.1.1 Lityumun Faydaları

Lityumun insan sağlığı üzerine olan faydaları aşağıda maddelendirilmiştir (Özgüç 2020).

- Lityumun faydaları arasında ilk öne çıkan beyin sağlığının üzerindeki olumlu etkileridir. Yapılan araştırmalar sonuçlarına göre yaşlanmaya bağlı olarak beyinde gelişen yıpranma ve beyindeki büzülmenin lityum ile engellenebildiği ortaya koyulmuştur.
- Lityum, kemik oluşumunu destekleyen fosfor ve kalsiyumun daha etkili olmasına sağlar. Lityum kemikleri güçlendirmeye yardımcı olur.
- Lityum sayesinde kişi daha dikkatli olarak daha kolay odaklanabilir.
- Lityum, bağışıklık sistemini kuvvetlendirir.
- Lityum, bazı araştırmalara göre insan ömrünü uzattığı kanıtlanmıştır. Yaşlanmayla mücadelede önemli bir silah olarak kabul görmektedir.
- Lityum, kalp ve damar sağlığını desteklediği bilinmektedir. Lityum takviyesi alan kişilerin kalp krizine yakalanma olasılığı azaldığı görölmüştür. Lityum sayesinde vücutta yeni kan damarı oluşmasını destekleyen proteinin vücutta üretiminin arttığı görölmektedir.
- Lityum sayesinde bilişsel beceriler gelişir. Hafıza sorunları giderilir.
- Lityum, pek çok ruhsal hastalığı tedavisinde kullanılan bir etken maddedir. Lityum tüketimi intihar eğilimini, kötü madde kullanımını ve suça karışma oranlarını azaltmaya yardımcı olur.
- Lityum, migren ve baş ağrısını gidermede etkili bir içeriktir.
- Lityum, alkol tedavisinde kullanıldığı bilinir. Lityum tüketiminin kişinin ayık kalmasına ve alkolden uzak durmasına yardımcı olduğu araştırmalar ile kanıtlanmıştır.

2.1.2 Lityumun Kullanım Alanları

Lityum ürünlerinin sahip olduğu elektrokimyasal reaktivite, yüksek spesifik ısı kapasitesi, elementler içerisinde en yüksek redoks potansiyeli, düşük atomik kütle ve düşük termal genleşme katsayısı özellikleri, bu ürünlerin ticari olarak uygulanmasına

olanak sağlamıştır. Söz konusu lityum ürünleri seramik, özel cam ve birincil alüminyum üretiminde endüstrilerinin yanında; roket itici ekipmanları, yağ-gres, eczacılık ürünleri, nükleer endüstri, organik bileşikler ve vitamin A sentezi, gümüş lehimler ve özellikle batarya sektörü için oldukça önemlidir. Lityum, özellikle son yıllarda oldukça büyüme gösteren elektrikli araçlar ve portatif elektronik sektörü için stratejik bir metaldir (Swain 2016; Çelebi 2019).

2.2 Lityum Kaynakları

Lityum talebi nedeniyle küresel pazar çok hızla büyümekte ve 2024 yılına kadar 221 milyar \$'a ulaşması beklenmektedir. Li talebindeki hızlı artış, olağanüstü özellikleri ve geniş uygulama yelpazesinden kaynaklanmaktadır (Hoshino 2015; Afifah ve diğ. 2018; Sun ve diğ. 2015; Swain ve diğ. 2017; Park ve diğ. 2015). Lityum emtiasının neredeyse %80'i Güney Amerika ülkelerinden gelmekte ve bu da arz tehlikesini tetiklemektedir. Günümüzde Li-ion piller, ekonomik uygulanabilirlik ve yüksek enerji verimliliği avantajı ile taşınabilir ve sabit sistemler açısından en önemli enerji depolama kaynaklarından biridir (Zhang ve diğ. 1998; Dewulf ve diğ. 2010). Lityum talebi, farklı kaynaklardan geri kazanım ile karşılanabilir. Deniz suyundaki tahmini lityum miktarı $2,31 \times 10^{11}$ ton, kara bolluğu ise $4,1 \times 10^6$ ton değerine ulaşmaktadır (Vikstrom ve diğ. 2013). Elektrikli araçların üretiminde tahmini lityum gereksinimi, kümülatif talebin geri dönüştürülmüş pillerden %50'den daha az geri kazanılacağını göstermektedir (Gruber ve diğ. 2011).

Lityum kaynakları iki ana kategoriye ayrılır: katılar (Örn. mineral cevherleri, geri dönüştürülmüş atık lityum iyon piller ve elektronik atıklar) ve sıvılar (Örn. tuzlu göl tuzlu su, jeotermal "tuzlu su ve deniz suyu) (Loganathan ve diğ. 2017). Mevcut ticari lityum üretimi için, kıtasal tuzlu su en büyük kaynaktır (%59), bunu sert kaya (%25), hektorit (%7) ve jeotermal tuzlu su (%3) izlemektedir (Swain 2017). Bu nedenle, sulu kaynaklardan lityum elde etmek, daha düşük maliyeti ve daha fazla mevcut rezervi (geri kazanılabilir lityumun %85'inden fazlası) nedeniyle endüstriyel lityum ekstraksiyonunda bir eğilim olmuştur. Deniz suyu, en zengin lityum kaynağıdır ($2,3 \times 10^{11}$ t), ancak 0,1-0,2 ppm'lik düşük lityum konsantrasyonu nedeniyle hala teknolojik açıdan ilgi çekici değildir (Shahmansouri 2015). Jeotermal tuzlu sudaki

lityum iyonlarının konsantrasyonu oldukça yüksektir 10 ve 20 ppm (Siekierka 2018). Bununla birlikte, jeotermal tuzlu su, sıcak su ve kayalar arasındaki yer altı teması nedeniyle arsenik, cıva ve bor gibi yüksek konsantrasyonlarda diğer metaller içerir (Paranthaman 2017). Alternatif olarak, tuz gölü tuzlu su kaynakları, milyonda yüz parçadan milyonda binlerce parçaya kadar değişen yüksek konsantrasyonda lityum iyonları içerir. Tuz gölü tuzlu suyundan lityum ekstraksiyonunun temel zorluğu, karışan iyonların, özellikle magnezyumun aşırı derecede yüksek konsantrasyonudur. Genel olarak, Mg^{+2}/Li^{+} oranı 40'tan büyüktür ve bazı durumlarda bu oran 200'den fazladır (Sarkısı 2017; Li ve diğ. 2019; Sharma ve diğ. 2020).

Lityum temel olarak iki tür kaynaktan elde edilmektedir. Bunlar; göl suları, deniz suları olarak ifade edilen lityum minerali içerikli maden sahalarıdır (spodumen, lepidolit vb.). Dünya lityum üretiminin yaklaşık %64'ü deniz ve göl sularından yapılmaktadır. Tablo 2.1'de dünyada bazı ülkelerdeki lityum rezerv bilgileri verilmiştir. Metalik lityum, havada bulunan oksijenle reaksiyona girmesi nedeniyle havasız ortamda (genellikle yağ içinde) saklanması gereken bir elementtir. Dünya piyasalarında lityum karbonat işlem görmektedir. 2015 yılında lityum karbonat üretimi yaklaşık 150.000 ton olarak tahmin edilmektedir. Lityum karbonat fiyatları ise %99,5 Li_2CO_3 6.500 \$/t, %99,9 Li_2CO_3 8.500 \$/t, %99,99 Li_2CO_3 15.500 \$/t'dur (Ulusoy 2016).

Tablo 2.1: Dünya lityum rezervleri (Ulusoy 2016)

ÜLKE	REZERV (ton)
Şili	7.500.000
Çin	3.500.000
Avustralya	1.500.000
Arjantin	850.000
Portekiz	60.000
Brezilya	48.000
ABD	38.000
Zimbabve	23.000
Toplam	13.500.000

Tuzlu sulardan lityum kazanımı; madencilik yöntemlerine göre hem daha ucuz hemde daha kolaydır. Üretim için gerekli lityum içeriği, mineraller ve killere göre daha azdır. İşletme için en önemli parametre Mg/Li oranı olup, bu oranın en çok 6/1 olması istenmektedir (Büyükburç 2003). Tablo 2.2’de görüldüğü gibi ülkemiz göllerinde bu Mg/Li oranında çok yüksek olduğundan literatür çalışmaları incelendiğinde, ekonomik olarak lityum kazanmak mümkün görülmemektedir. Ancak ABD Great Salt Lake’de Li^+ 60 ppm, Mg^{+2} 8.000 ppm olmasına rağmen, rezervlerin çok büyük olmasından dolayı üretim yapılmaktadır. Yapılan araştırmalar da, ülkemiz bor yatakların ve killlerinde lityum varlığı tespit edilmiştir Mordoğan ve diğ. (1995) tarafından Kırka ve Bigadiç’te yapılan çalışmalarda %0,30’a varan oranda lityum tespit edilmiştir. MTA Genel Müdürlüğü tarafından yapılan çalışmalarda, alınan numunelerde ETİ MADEN Kırka İşletmeleri, kil atıklarının değişik bölgelerinde 1 hafta süreyle alınan numunelerde %0,12-0,15 Li kazanılması, sulara göre pahalı olmakla birlikte ilgili tesis kil atığı için madencilik maliyeti bulunmamaktadır (Ulusoy ve Gülmez 2016). Genel olarak killerden lityum elde edilmesinde uygulanan yöntemlerde; killer, kireçtaşı ve alçıtaşı ile birlikte kavrulur. Kavrulma ürünü, su ile liç işlemine tabi tutulur. Buharlaştırma ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile çöktürülerek lityum karbonat eldesi yöntemine dayanmaktadır. MTA Genel Müdürlüğü’nde yaptığımız ön çalışmalarda, killerde bulunan lityum %82 verimle çözeltilmeye alınabildiği görülmüştür (Ulusoy 2016).

Tablo 2.2: Türkiye’de bazı göl suları örnekleri derişimleri (Ulusoy 2016)

Göller	Li⁺(mg/L)	K⁺ (mg/L)	Mg⁺² (mg/L)
Tuz Gölü	318-325	12.000-12.100	37.500-38.000
Boluk Gölü	25-27	2.000-2.050	8.700-8.800
Tersakan Gölü	31	2.000-2.050	6.000
Acıgöl	30-33	1.000	4.100

2.2.1 Dünyadaki Lityum Rezervi

US Geological Survey raporuna göre (Survey 2013; Survey 2017; Sciences, 2018), lityum pazarı esas olarak pil endüstrisi için %39, seramik ve cam endüstrisi için %30 ve yağlama endüstrisi için %8'dir (Gao ve diğ. 2015; Somrani ve diğ. 2013; Sciences 2018). Lityum genellikle tuzlu sudan çıkarılır ve dünyanın ham lityum üretimi yaklaşık 35.000 tondur. Tüm ülkeler arasında Avustralya ve Şili sırasıyla en büyük ve ikinci en büyük ham lityum ihracatçılarıdır. Pil sektörünün ihtiyaçlarını karşılamak için 2016 yılında lityum üretimi yaklaşık %12 artmıştır. Gelecekte lityum iyon pil endüstrisinin gelişmesi ve lityum talebinin giderek daha acil hale gelmesi beklenmektedir. Bu nedenle lityum ve bileşiklerini geri dönüştürmek önemlidir. Bu durum yalnızca atık azaltma hedefine ulaşmakla kalmaz aynı zamanda atık lityum ikincil kaynak kullanımını iyileştirir. Lityum kobalt, nikel, manganez geri dönüşüm için gerekli olan ana malzemelerdir. Bunlar arasında lityum genellikle lityum karbonat formunda elde edilir. Lityum karbonat son yıllarda çok önemli bir metalyal haline gelmiştir. Küresel lityum karbonat talebi çok yönlülüğü nedeniyle kademeli olarak artmış ve gelecekte fiyatı önemli ölçüde artacaktır (Fröhlich ve diğ. 2017; Sciences 2018). Sociedad Quimicay Minerade Chile'nin raporuna göre lityum karbonat talebi altı yüz bin ton artarak sekiz yüz bin tona çıkacaktır. Endüstriyel faaliyetler için lityum karbonat yalnız katot malzemeleri olarak kullanılmayıp aynı zamanda lityum klorür, lityum bromür ve lityum oksit gibi başka bileşikler oluşturmak içinde kullanılmakta ve diğer endüstriler için hammadde olabilme özelliği taşımaktadır. Örneğin; lityum bromür (LiBr) emici ve soğutucu olarak kullanılabilir öte yandan tıp endüstrisinde lityum karbonat bipolar bozukluk için bir tedavi olarak da kullanılabilir (Geddes ve diğ. 2004; Severus ve diğ. 2014; Sciences 2018).

2.2.1.1 Lityum Maden Yatakları

Minerallerden lityum ekstraksiyonu, öncelikle pegmatit oluşumlarında meydana gelen minerallerle yapılır. Bununla birlikte pegmatit oluşumlar, meydana geldikleri kemer benzeri tortuların sertliği nedeniyle erişimi oldukça zordur. Avustralya şu anda, spodümen mineraller olmak üzere dünyanın en büyük lityum üreticisidir (Garrett 2004). Petalit, yüksek demir içeriği nedeniyle cam üretiminde

yaygın olarak kullanılırken, lepidolit daha önce lityum kaynağı olarak kullanılmış, yüksek flor içeriği nedeniyle günümüzde önemini yitirmiştir. (Grosjean ve diğ. 2012; Vikström ve diğ. 2013).

2.2.2 Türkiye’de Lityum Rezervleri

Ülkemizde ekonomik değere sahip lityum bulunmamaktadır. Ancak, Yozgat-Sorgun bölgesinde pegmatitler içinde lepidolitin varlığı bilinmesine rağmen yapılan çalışmalardan önemli sonuçlar elde edilememiştir. Ülkemizdeki bazı Tuz Gölü’nden 325 ppm lityum tespit edilmiştir. Ancak Tuz Gölü’nün magnezyum içeriği 38.000 ppm’dir. Yine de yapılan çeşitli araştırmalar bor sahalarında killer içerisinde 2000 ppm’e yaklaşan lityum içeriğini göstermiştir. Bor madeni çıkarılan Kestelek, Emet, Kırka ve Bigadiç sahalarında yapılan çalışmalar sonucunda, Bigadiç ve Kırka bölgesindeki lityum içeriğinin Kestelek ve Emet bölgesine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sahalarda, bor içeriği ile lityum içeriği arasında ters bir ilişki olduğu görülmüştür ve tane boyutu azaldıkça lityum içeriğinin arttığı tespit edilmiştir. Bu killere uygun XRD analizleri ise hektorit kilinin varlığı hakkında net bir bilgi vermemiştir (Şahiner ve Akgök 2017).

2.2.3 Dünyada Lityum Üretimi

Lityum üretimi 1950'lere kadar çok sınırlıydı, çünkü yararlı uygulamaları II. Dünya Savaşı sonrasına kadar yeterince anlaşılmamıştı. ABD, 1950'lerden 1980'lerin ortalarına kadar olan dönemde ana lityum üreticisiydi. Birkaç şirket, cam ve seramik endüstrisi için mineral konsantreleri üretmek için sert kaya minerallerinden yararlandı. Alman sanayi holdingi Chemetall, adım adım tüm küçük dağınık madencilik operasyonlarını satın almayı ve temelde bir tekel oluşturmayı başardı (Grosjean ve diğ. 2012) . Bu muhtemelen 1990'dan 1996'ya kadar görülen küçük ama istikrarlı fiyat artışını yarattı. 1997'de, Salar de Atacama'da ucuz lityum karbonat üretebilen tuzlu su operasyonlarının ortaya çıkmasıyla lityum üretimi önemli ölçüde değişti (Ebensperger ve diğ. 2009). Şilili şirket SQM, çok düşük üretim maliyetleri nedeniyle hızla pazar lideri olurken, birçok pegmatit madeni kapanmak zorunda kaldı. Şili tuz gölündeki

üretim darboğazlarının yanı sıra yükselen petrol fiyatları 2000'lerde hem düşüşleri hem de ani yükselişleri içeren fiyat evrimine yol açmaktadır (Grosjean 2012). Tuzlu suda üretime hakim olmaya başladığından beri, rapor edilen tarihsel brüt ürün üretiminde ortalama lityum metal konsantrasyonu önemli ölçüde azalmıştır. Lityum üretiminin biraz farklı şekillerde sunulabileceği belirtilmelidir. 1967'den beri lityum brüt üretimi genellikle madenlerden gelen cevher konsantrasyonları ve tuzlu su birikintilerinden gelen lityum karbonat ile birlikte cevher miktarları olarak rapor edilmektedir. Örnek olarak, lityum karbonat eşdeğerindeki (LCE) lityum içeriği %18,9'dur. Raporlanan üretimde de belirsizlikler vardır. 1966–1967 yılları arasında Afrika'dan üretim yoktur. Zimbabve'nin o sırada en büyük lityum üreticisi olduğu düşünülürse, üretim muhtemelen oldukça yüksekti. ABD'deki lityum üretimi eskiden kamuya açıldı, ancak 1954'ten beri sınıflandırılıyor (USGS 2011; Vikström ve diğ. 2013).

2.2.4 Dünya Lityum Ticareti

Dünya lityum ticareti alıcı ve satıcı arasındaki anlaşmalarla özel kontratlarla satış yapılarak gerçekleştirilmektedir. Pazar, dört ana tedarikçi tarafından kontrol edilmektedir.

Sichuan Tianqi Lithium Industries; Çinli lityum üretici firma pazarın %40'ını kontrol etmektedir. 1995 de kurulan firma devlet tarafından desteklenmektedir.

Sociedad Quimica Y'Minera De Chile (SQM); Şilili firma pazarın %26'sını kontrol etmektedir. 1968 yılında kamu kurumu olarak kurulan firma özelleştirilerek farklı firmaların hisse paylarına sahip hale gelmiştir Şili'deki Atacama tuzlu suları firmaya aittir.

Albermale; Amerikalı firma 1887 de kâğıt üreticisi olarak kurulmuş olup bugün lityum pazarında %20 paya sahiptir. Lityum yanında kimya sektöründe birçok ürün üretmektedir.

FMC Corporation; 1883'de kimya ürün üretmek üzere kurulan Amerikalı firma dünya lityum pazarında %12 paya sahiptir (Şahiner ve Akgök 2017).

2.3 Lityum Geri Kazanım Yöntemleri

Su kaynaklarından lityum ekstraksiyonu için geleneksel yöntemler arasında solar buharlaştırma, kimyasal çöktürme ve çözücü ekstraksiyonu bulunmaktadır (Meshram ve diğ. 2014; An ve diğ. 2012; Onishi ve diğ. 2010). Yaygın olarak kullanılan bir teknoloji olarak, güneş enerjisiyle buharlaştırma işlemi Li_2CO_3 (Meshram ve diğ. 2014), çöktürmek ve kristalleştirmek için birkaç aşamadan oluşur. Ne yazık ki, bu süreç son derece zaman alıcıdır. Ek olarak, Li_2CO_3 ürünü diğer istenmeyen tuzlarla, örneğin NaCl , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ve MgCO_3 ile karışır ve daha fazla ayrılmaya ihtiyaç duyar. Kimyasal çöktürme işlemi, sırasıyla alüminyum klorür veya soda külü ilavesiyle lityumun lityum alüminat veya karbonat olarak çökmesine neden olur (An ve diğ. 2012). Ancak bu yöntem, yüksek $\text{Mg}^{+2}/\text{Li}^+$ tuz gölü tuzlu suları gibi büyük oranda karışan tuzlara sahip tuzlu sular için uygun değildir. Ayrıca, bu yöntem çok sayıda kimyasal kullanılmakta ve büyük miktarlarda çamur üretilmektedir. Çözücü ekstraksiyon yöntemi, trioktilfosfin oksit ve tributil fosfat gibi özel bir kenetleme maddesi kullanarak diğer metal iyonlarının varlığında seçici olarak lityumu çıkarabilir (Onishi ve diğ. 2010). Bununla birlikte, bu yöntem yalnızca düşük $\text{Mg}^{+2}/\text{Li}^+$ için geçerlidir. Tuzlu sularda daha da önemlisi, organik çözücülerin özütleyiciler olarak yüksek hacimli kullanımı sadece proses ekipmanını aşındırmakla kalmaz, aynı zamanda çevreyi de kirletir. Bu nedenle, su kaynaklarından lityum ekstraksiyonu için sürdürülebilir teknolojilerin geliştirilmesi çok önemlidir. Membran bazlı ayırma teknolojisi, sürekli bir süreçte yüksek enerji verimliliği ve kolay kullanım avantajları nedeniyle lityumun geri kazanımı için umut verici ve çevre dostu bir alternatif olarak kabul edilebilir (Quist ve diğ. 2019; Ryu ve diğ. 2015; Xu ve diğ. 2016; Li ve diğ. 2019).

Lityum için pazar talebinin daha da artmaya devam etmesi bekleniyor ve bu da uzun vadeli lityum üretimi konusunda büyük zorluklar yaratıyor. Yüksek dereceli lityum cevherlerinin artan tükenmesiyle birlikte, deniz suyu ve tuz gölü tuzlu suları gibi su kaynaklarından lityum geri kazanımı kaçınılmaz bir eğilim haline geldi (Kesler ve diğ. 2012; Grosjean ve diğ.2012). Yeni tip bir lityum deposu olan jeotermal su, düşük Mg/Li oranı ve toplam çözünmüş katılar nedeniyle lityum geri kazanımı için umut verici bir aday olarak ortaya çıkmıştır (Grosjean ve diğ. 2012). Bununla birlikte, bildiğimiz kadarıyla, jeotermal sudan lityum adsorpsiyonuna odaklanan araştırmalar,

jeotermal sudaki Li⁺ konsantrasyonları genellikle 20~50 mg/L aralığında düşük olduğundan son derece yetersizdir (Lin ve diğ. 2019; Pasta ve diğ. 2012; Kumar ve diğ. 2019). Bu nedenle, bu tür düşük Li⁺ konsantrasyonlu sulu çözeltilerden lityum geri kazanımı için ekonomik olarak uygun ve çevre dostu teknikler geliştirmek oldukça arzu edilir ancak zordur.

Sulu çözeltilerden lityum geri kazanımı için çeşitli kaynaklarda farklı çalışma yöntemleri kullanılmıştır. Çökeltme (An ve diğ. 2012), çözücü ekstraksiyonu (Yu ve diğ. 2019; Chen ve diğ. 2018), membran işlemi (Liu ve diğ. 2020; Pramanik ve diğ. 2020; Li ve diğ. 2019; Gua ve diğ. 2016), elektrodiyaliz (Palagonia ve diğ. 2020; Cheng ve diğ. 2016; Battistel ve diğ. 2020), iyon değişim adsorpsiyonu (Huang ve diğ. 2019; Gao ve diğ. 2019; Dou ve diğ. 2020) gibi çeşitli çalışma yöntemleri vardır.

Bunların arasında çökeltme ve çözücü ekstraksiyonu genellikle yüksek Li⁺ konsantrasyonu ve düşük Mg/Li oranına sahip tuzlu sulardan lityum geri kazanımı için kullanılır. Membran ve elektrokimya süreci seçici olarak iki değerlikli magnezyumu ayırabilir ve tek değerlikli lityumdan, ancak genellikle zayıf geri kazanım verimliliği ve yüksek enerji girdisinden muzdariptir (Swain 2017). Bu nedenle, basit işlem ve yüksek seçicilik ile ilgili olarak, adsorpsiyon, düşük dereceli lityum geri kazanımı için ideal bir seçim olarak kabul edilmiştir (Chen ve diğ. 2021).

Lityum, yüksek yatırım maliyeti nedeniyle geleneksel üretim süreci verimli değildir ve zaman alıcıdır (Choubey ve diğ. 2016). Cevherlerden lityum ekstraksiyonu, karmaşık süreç ve asit kullanımı nedeniyle çevreye zararlıdır (Swain 2017). Tuzlu su birikintilerinden geleneksel lityum geri kazanım işlemi için, lityum konsantrasyonu ortalama 0,4 g/L'den~60 g/L'ye çıkmalıdır (Boryta ve diğ. 2011; An ve diğ. 2012). Geleneksel lityum üretim süreci, uzun buharlaşma süresi, büyük ayak izi, hava koşullarının etkisi ve yakındaki içme suyu akiferlerini kirletme potansiyeli nedeniyle lityum elde etmede zorluklara yol açabilir (Ahmed ve diğ. 2000; Cha ve diğ. 2021).

Şimdiye kadar, keşfedilen lityum kaynaklarının tüm envanteri Çin'de 5.4 milyon tona ulaştı ve bunun tuz gölü tuzlu suyundan lityum yaklaşık %61,8'ini oluşturuyor. Tuz gölü tuzlu suyundaki büyük miktardaki lityum kaynakları, lityum edinimi için yeni bir yol açmıştır (Xiang ve diğ. 2016; Liu ve diğ. 2019). Bu nedenle, tuz gölü tuzlu suyundan lityum ekstraksiyonu yurtdışında ilgi uyandırmıştır (Song ve

diğ. 2017). Tuz gölünden lityum ekstrakte etme yöntemleri arasında adsorpsiyon yöntemi (Wang ve diğ. 2016; 2018), çözücü ekstraksiyonu (Gao ve diğ. 2015; Zhang diğ. 2018), çökeltme yöntemi (Chen ve diğ. 2017) gibi metotlar kullanılmıştır. Bu metotların arasında basit kullanım ve düşük enerji tüketimi avantajları ile adsorpsiyon en çok benimsenen yöntem olmuştur.

2.4 Adsorpsiyon

Atom iyon ya da moleküllerin bir katı yüzeyinde tutunmasına adsorpsiyon, tutunan taneciklerin yüzeyden ayrılmasına desorpsiyon, katıya adsorban, katı yüzeyinde tutunan maddeye ise adsorbat adı verilir.

Adsorpsiyon, fiziksel ve kimyasal olarak iki şekilde olabilir. Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat adsorban üzerine Van der Waals kuvvetleri ile adsorplanmaktadır. Bunun yanı sıra elektrostatik kuvvetler de etkin olabilmektedir. Kimyasal adsorpsiyonda ise adsorbat ile adsorban arasında kimyasal bağlanma olur ve yüksek sıcaklıklarda kimyasal adsorpsiyon daha hızlı gerçekleşir (Erdoğan, 2005; Filiz 2007).

2.4.1 Lityumun Aktif Karbon ile Adsorpsiyonu

Lityum çözeltisinin pH'ı, nanokompozitlerin adsorpsiyon verimliliği üzerinde muazzam bir etkiye sahiptir. Asidik ve bazik koşullar altında önerilen genel adsorpsiyon mekanizması, adsorban yüzeyinin pH değiştirilerek değiştirilebileceğini bununda adsorpsiyon kabiliyetini üzerindeki etkileri görülmüştür. Kamran ve diğ. (2019a) adsorbanların üzerindeki yüzey yükünü, 0.1M HCl ve NaOH kullanılarak pH'ını 4 ile 12 aralığında değiştirilmiş çözeltide gerçekleştirilen zeta potansiyeli ölçümü ile doğrulamıştır. Zeta potansiyel değeri ile ilişkili olarak adsorpsiyon verimini artırmak için pH yükseltilerek zeta potansiyeli pozitiften negatife düşürülmüştür. Farklı pH değerleri incelendiğinde; pH 4'te, zeta potansiyel değerleri 22 mV'den 26 mV'a yükselmiş, bu da aktif bölgelerin genellikle yüzeyin üzerindeki Mn-(OH) grupları daha yüksek H⁺ konsantrasyonu nedeniyle modifiye edilmiş aktif karbon yüzeyinde Mn-(OH₂)⁺ üretimi ile açıklanmıştır. Zeta potansiyel değerlerindeki

artışından dolayı lityum metali, yüzey üzerinde adsorpsiyonunu azaltan kolombik itme kuvvetlerini gözlemlemiştir. pH = 5'te elde edilen izoelektrik noktası, daha sonra bazik pH>5'te negatif zeta potansiyel değerinde (32 ila 38 mV) azalma gözlemlenmiştir. Bu da modifiye edilmiş aktif karbon yüzeyinin üzerindeki Mn-(OH) grupların deprotonasyona (protondan arıtırma) uğraması, bunun da Mn-O⁻ gruplarının oluşmasına yol açması ile açıklanmıştır. Pozitif yüklü lityum iyonlarını elektrostatik çekim kuvvetleriyle yakalayıp adsorpsiyon kapasitesinde artışa yol açmasına neden olmaktadır (Çiçek 2018; Wang 2012).

2.5 Lityum Geri Kazanımı Konusunda Yapılan Çalışmalar

Grágeda ve diğ. (2018), pil yapımında kullanılan lityum bileşiklerinin üretimi için, sentetik tuzlu suyun kimyasal çökeltme ve iyon değişimi ile saflaştırılmasını incelenmiştir. Bu deneyler kimyasal çökeltme işlemi ve iyon değiştirme reçineleri ile kombinasyonlu olarak yapılmıştır. Deneylerde Tablo 2.3'de belirlenen oranlarda bileşen içeren sentetik su örnekleri ile çalışılmıştır. Kullanılan sentetik tuzlu sudan lityum eldesi için öncelikle içeriğinde bulunan Ca⁺², Mg⁺² ve SO₄⁻² kimyasal çökeltim reaksiyonları ile uzaklaştırılmıştır. Ca⁺², Mg⁺² ve SO₄⁻² için elde edilen giderim verimleri sırasıyla %98.93, %99.93 ve %97.14 olarak gözlemlenmiştir. Daha sonra iyon değiştirici reçinelerin kullanılmasıyla Ca⁺² ve Mg⁺² konsantrasyonunun 1 ppm'nin altındaki değerlere indirilmesi sağlanmıştır. Her iki işlemin bir arada kullanılması, endüstriyel uygulamalar için umut vaat etmektedir.

Tablo 2.3: Sentetik tuzlu su bileşenleri

Li (%)	Na (%)	K (%)	Mg (%)	Ca (%)	Cl (%)	SO ₄ (%)
6,06	0,049	0,181	1,35	0,051	34,94	0,029

Kamran ve diğ. (2019a), deneylerinde lityum iyon adsorbanı sentezlemek için çalışmalar yapmışlardır. Farklı oranlarda MnCl₂.4H₂O (0,1, 0,12, 0,15 ve 0,2 M) kullanılarak MnO₂ nanokompozitleri ile desteklenen kimyasal olarak modifiye edilmiş aktif karbon, emprenye yöntemi ile üretilmiştir. Karşılaştırmalı analizler, AC'nin maksimum Li⁺ adsorpsiyon kapasitelerinin manganez yüklemesindeki artışı ile AC-Mn0.1, AC-Mn0.12, AC-Mn0.15 ve AC-Mn0.2'nin sırasıyla 50,1 mg/g (%54), 65,04 mg/g (%70), 69,93 mg/g (%75) ve 88,5 mg/g (%96) arttığını ortaya koymuştur.

Nanokompozitler, diğ er iyonların varlığında (Li^{+2} [Mg^{+2} > Ca^{+2} > K^{+}]) etkin seçicilik sergilemişlerdir. Hazırlanan nanokompozitlerin sentetik su çözeltilerinden lityumu adsorbe etme kapasiteleri incelenmiştir. Lityum adsorpsiyonu için bulunan optimum koşullar pH 12, adsorban doz yükleme kapasitesi 0,02 g, dengeleme temas süresi AC-Mn0,1 ve CAC-Mn0,12 için 19 saat, AC-Mn0,15, AC-Mn0,2 için ise 15 saat olarak belirlenmiştir. Desorpsiyon çalışması lityumun 1M HCl elüsyon ile hazırlanan tüm adsorbanlar tarafından tamamen geri kazanılabileceğini göstermiştir. Sonuç olarak hazırlanan AC-MnO₂ nanokompozitlerinin lityumu sulu ortamdan geri kazanımı için ümit verici adsorbent olduğunu göstermiştir (Kamran ve diğ. 2019a).

Kük rer (2010), yaptığı tez çalışmasında atık lityum iyon pillerden (LİB), lityum ve kobalt geri kazanımı için asit liç deneyleri ile çöktürme deneyleri gerçekleştirmiştir. Liç deneyleri öncesi ön işlem olarak LİB kırma ve karıştırma prosesine takiben elekten geçirme sonrasında NaOH muamele işlemi ile atık LİB'lerin yaklaşık %88 Al giderimi sağlanmıştır. Çalışmada hidrojen peroksitin yanı sıra indirgeyici ajan olarak laktoz, fruktoz, sakroz ve glukoz gibi karbonhidratlar kullanılarak, lityum ve kobalt geri kazanımına etkileri incelenmiştir. Hem indirgeyici ajan türünün hem de sıcaklığın, atık LİB'lerden Li ve Co liçinde etkili olduğu bulunmuştur. Test edilen her iki sıcaklıkta da, liç prosesi denge durumuna 2 saatte ulaşmaktadır. Test edilen tüm indirgeyici ajanlar ve asitler sabit liç koşullarında karşılaştırıldığında, atık LİB'lerden Li ve Co liçinde hidrojen peroksit ile birlikte hidroklorik asidin kullanılması en iyi performansı göstermiştir. Çök elme deneylerinde ise kobaltın, bakır metallerinin hidroksit olarak çöktürülmesi ile seçici olarak ayrılmaları mümkün olduğundan, NaOH ile çöktürme testleri yapılmıştır. Her iki durumda da solüsyonun pH (5,5 – 8) değ erinin artmasıyla bakır ve kobalt çöktürme verimleri artmıştır. Bakır ve kobalt çöktürme işlemiyle ayrıldıktan sonra sodyum karbonat eklenerek lityum pH 11'de lityum karbonat olarak çök elmiş ve çök elme verimi yaklaşık %80 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar atık LİB'lerden lityum ve kobalt metallerinin geri kazanımının mümkün olduğunu göstermiştir.

Dırak (2011), çalışmasında Kırka bölgesindeki bor endüstri atıklarındaki eser elementlerin analizini yaparak, bu atıklardan lityumu geri kazanmaktır. Lityumun çözeltilerden geri kazanılmasında lityum eleğ i olarak ta bilinen spinel tip lityum mangan oksit ($\text{Li}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$) kullanılmıştır. 10 g LiMn_2O_4 üretimi için 1,956 g Li_2CO_3 ve 9 g

MnO₂ kullanılmıştır. LiMn₂O₄ adsorbenti ile pH 11 civarında daha verimli olarak çalışıldığı belirtilmiştir. Hazırlanan 531 ppm lityum içeren sentetik numuneye 0,7 g LiMn₂O₄ eklenerek farklı sürelerde (5, 10, 20, 30, 90, 180, 360, 720, 1440 dk) lityum adsorplama yüzdesine bakılmış ve 360 dk sonunda % 63,03 ile optimum süreye ulaşılmıştır. Adsorbentten lityumu geri kazanmak için Liç işlemi uygulanmıştır. Sonuçlarda lityum geri kazanma kapasitesi %89,77 olarak görülmüştür.

Quintero ve diğ. (2020), oksalik asit ile lityum açısından zengin tuzlu sulardan kalsiyum safsızlıklarının giderilmesine ve yüksek saflıkta lityum karbonat elde edilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirmişlerdir. İlk aşamada kalsiyumu uzaklaştırmak için Oksalik asit/Ca 6:1 molar oranı ve NaOH/Oksalik asit 3.3:1 molar oranı kullanılarak pH 1 getirilmiş olup 2 saat karıştırma sonrasında %90 kalsiyum giderimi sağlanmıştır. İkinci aşamada magnezyumu, Mg(OH)₂ olarak çökeltmek için farklı NaOH/Mg (1,26:1, 1,58:1, 1,82:1) artan molar oranlarında eklenerek pH 1'den pH 8.5 getirilmiş ve 1 saat karıştırma sonucunda magnezyumun çökelitimi sağlanmıştır. Son aşamada lityumu, Li₂CO₃ olarak çökeltilmesi için Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilmiş ve 1 saatlik reaksiyon süresinden sonra %85 Li₂CO₃ içeriği elde edilmiştir.

Sulistiyo ve diğ. (2018), Bledug Kuwu tuzlu suyunu karakterize etmek ve kimyasal çözücülerin tuzlu suda bulunan Li, Na, K, Ca, Mg, Al, B iyonları üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu araştırmada iki aşamadan oluşan kimyasal çökelme işlemi uygulanmıştır. Birinci aşamada 12,43 N oksalik asit kullanılarak kimyasal olarak çöktürme işlemi ve ardından ikinci aşamada da 7,07 N sodyum karbonat çözeltileri kullanılarak kimyasal çöktürme işlemi uygulanmıştır. Sonuç olarak ilk aşamada oksalat çökelme işleminin %32,24 Al, %23,42 B, %22,43 Ca, %14,26 Fe, %3,21 K, %9,86 Na ve %14,26 Li giderimi sağlanmıştır. İkinci aşamada ise karbonat çökelme işlemi ile %98,86 Mg, %73 Ca, %22.53 Li, %82.04 Al, %14.38 B, %12.50 K, %2.27 Na giderimi sağlanmıştır. İki aşamalı çökelim deneyi sonunda %63,21 lityum geri kazanımı sağlanmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEMLER

Bu çalışma PAÜ Çevre Mühendisliği Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sentetik Li^+ , Mg^{+2} ve Ca^{+2} içeren su örnekleri hazırlanarak lityumun sudan geri kazanılması sağlanması hedeflenmiştir. Lityumun geri kazanımı için lityumu adsorbe edecek bir nanokompozit malzeme sentezi yapılmıştır. Bunun yanında lityum geri kazanımında Ca^{+2} ve Mg^{+2} bileşiklerinin lityum seçiciliğine olan olumsuz etkilerini elimine etmek amacıyla Ca^{+2} ve Mg^{+2} bileşiklerinin kimyasal çökeltim yöntemiyle su ortamından uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bunun yanı sıra çökeltim prosesine ilave reçine ile iyon değişimi de çalışmalarda denenerek ilave Ca^{+2} ve Mg^{+2} giderimi sağlanması da hedeflenmiştir. Ca^{+2} ve Mg^{+2} giderimi gerçekleştirilen çözeltiler adsorpsiyon prosesine tabi tutulmuş ve lityumun AC-MnO₂ yüzeyinde tutunması sağlanmıştır. Daha sonra, adsorpsiyon prosesi ile adsorban yüzeyinde toplanmış olan lityumun geri kazanılması için desorpsiyon prosesi ile lityumun lityum tuzu olarak çöktürülmesi sağlanmıştır.

3.1 Materyal

Laboratuvar deneylerinde LiCl, MgCl₂.H₂O ve CaCl₂.2H₂O kimyasalları kullanılarak sentetik su örnekleri hazırlanmıştır. Deneylerde pH ayarlarını yapmak üzere 1M NaOH çözeltisi kullanılmıştır. Kimyasal çökeltim deneylerinde ise Ca^{+2} çökeltmek için C₂H₂O₄ (oksalik asit) kullanımı ve Mg^{+2} çökeltmek için NaOH ve Na₃PO₄ kullanılarak çökeltim prosesi denenmiştir. AC-MnO₂ nanokompozit malzemesi sentezlemek için Tablo 3.1’de belirtilen üç farklı AC türü ile çalışmış, mangan klorür (MnCl₂.4H₂O) ve sodyum nitrat (NaNO₃) çözeltileri ve metanol kullanılmıştır.

Tablo 3.1: Farklı aktif karbon türleri

Aktif Karbon	Kısaltmalar
Chemviron (Eno anticromos)	AC1
Chemviron (Acticarbone Cpw)	AC2
Norit (SA5 PAH)	AC3

pH ölçümlerinde WTW INOLAB 7310 masa tipi pH metre kullanılmıştır. Kimyasalların tartımı Precisa XB 220A marka hassas terazi ile yapılmıştır. Adsorpsiyon ve karıştırma deneyleri Velp Scientifica marka karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir.

3.2 AC-MnO₂ Nanokompozit Malzeme Sentezi

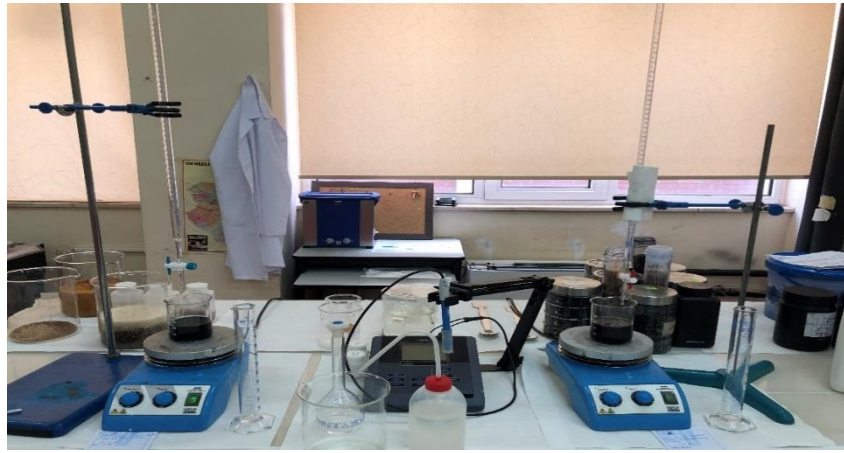
Lityumun geri kazanımı için AC modifikasyonunda üç farklı aktif karbon denenmiştir. 24 gr AC, 6M NaNO₃ (100 mL) ile 80°C'de 2 saat sürekli karıştırmaya tabi tutularak kimyasal olarak şartlandırılması sağlanmıştır. Daha sonra çözelti filtre kağıdından süzölmüşür. Elde edilen AC 1:1 oranında ultra saf su ve etanol karışımı ile yıkanmış ve 12 saat boyunca etüvde 60°C'de kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.1). Modifiye işleminin sağlanması için farklı molaritelerde (0,2M ve 0,5M) MnCl₂.4H₂O çözeltileri hazırlanmıştır. AC-MnO₂ nanokompozitlerini sentezlemek için; kurutulmuş aktif karbonlardan 8 g alınarak 90 mL MnCl₂.4H₂O çözeltilisine (0,2 ve 0,5M) ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 17 saat karıştırıldıktan sonra (Şekil 3.2) süzölüp kurutmaya bırakılmıştır. Daha sonra kurutulmuş toz karışıma, farklı konsantrasyonlarda (0,2 ve 0,5M) NaOH çözeltisi (90 mL) damla damla ilave edilmiş, 2 saat daha karışıma bırakılmış (Şekil 3.3) ve filtreden süzölmüştür. Elde edilen modifiye AC'ler ultra saf su ile yıkandıktan sonra son olarak 350°C'de 4 saat kalsinasyon işlemine tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işlemi sonrası AC-MnO₂ görüntüsü Şekil 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.1: Ac-MnO₂ modifikasyonunda süzme işlemi sonrası kurutulmuş nanokompozitler



Şekil 3.2: Ac-MnO₂ modifikasyonunda karıştırma işlemi



Şekil 3.3: Ac-MnO₂ modifikasyonunda NaOH çözeltisi ilave edilmesi aşaması



Şekil 3.4: Ac-MnO₂ modifikasyonunda kalsinasyon işleminden sonra

Lityum adsorpsiyonunda en verimli kompozit malzemeyi tespit etmek için modifiye edilmiş üç farklı AC bileşiminden 0,01g alınarak ayrı ayrı 30 mg/L lityum

içeren 100 mL sentetik çözeltilere ilave edilmiş, pH 7'ye ayarlanıp 20 saat karışmaya bırakılmıştır.

3.3 Lityum Adsorpsiyonunda Optimizasyon Deneyleri

AC modifikasyonunda en verimli adsorbenti tespit ettikten sonra lityum adsorpsiyonunda optimizasyon için deneyler gerçekleştirilmiştir. Tablo 3.2'de adsorpsiyonda lityum optimizasyonuna yönelik deneysel çalışma planı sunulmuştur. Adsorbent dozu, lityumu konsantrasyonu, pH ve temas süresi optimizasyonda incelenen parametreler olmuştur. 100 mL hazırlanan çözeltilerde adsorbent dozu için 5,10, 25, 50 ve 100 mg ile pH için 4, 7, 10 ve 12 değerleri ile lityum için 15, 30 ve 60 mg/L konsantrasyonlarında, karıştırmada temas süresi için ise 15, 20 ve 25 saat süreleri ile çalışılmış ve optimum koşullar belirlenmiştir.

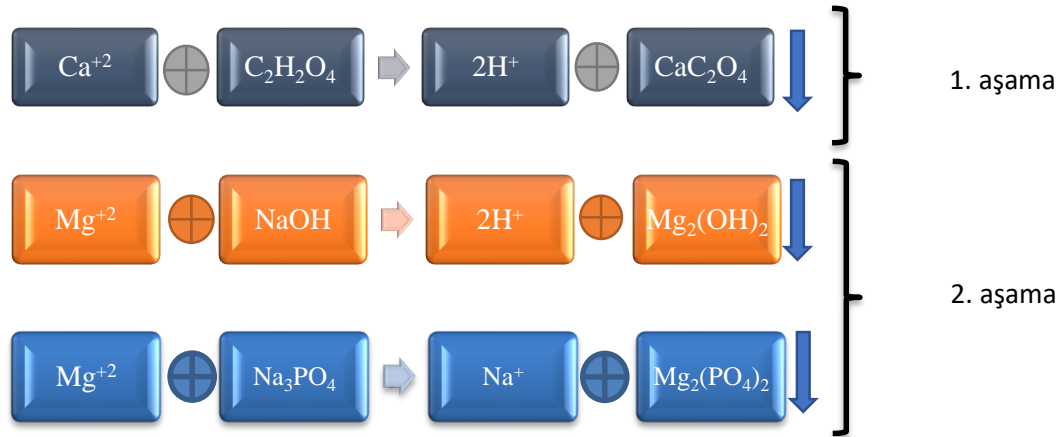
Tablo 3.2: Deneysel çalışma planı (Lityum – MnO₂ AC adsorpsiyon optimizasyonu)

Deney seti	pH	Adsorbent dozu (mg/100 mL)	Lityum konsantrasyonu (mg/L)	Temas Süresi (sa)
I	4	10	30	20
	7	10	30	20
	10	10	30	20
	12	10	30	20
II	7	5	30	20
	7	10	30	20
	7	25	30	20
	7	50	30	20
	7	100	30	20
III	7	10	30	15
	7	10	30	20
	7	10	30	25
IV	7	10	15	20
	7	10	30	20
	7	10	60	20

3.4 Kimyasal Çökeltim Deneyleri

Lityum geri kazanımında engelleyici faktörlerden biri olan Mg^{+2} ve Ca^{+2} etkisini anlamak ve giderimini sağlamak için adsorpsiyon deneyleri öncesi sentetik Mg^{+2} , Ca^{+2} ve Li^{+} içeren su örneklerinde kimyasal çökeltim deneyleri uygulanmıştır.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde Mg^{+2} ve Ca^{+2} çökeltimi için iki aşamalı çökeltim işlemi uygulanmıştır (Şekil 3.5). Kimyasal çökeltim deneylerinde ise Ca^{+2} çökeltmek için $C_2H_2O_4$ kullanımı ve Mg^{+2} çökeltmek için $NaOH$, Na_3PO_4 kullanılarak çökeltim prosesi denenmiştir. İlk aşama olan oksalik asit ile Ca^{+2} çökeltmesi için pH 1,3, 1,5 ve 2 değerlerinde ve farklı oksalik asit/Ca oranlarında (18/1, 24/1, 36/1) çalışılmıştır. İkinci aşama $NaOH$ ve Na_3PO_4 ile Mg^{+2} çökeltmesi deneylerinde ise $NaOH$ için pH 10 ve 11, Na_3PO_4 için pH 8,5 değerlerinde çalışılmıştır. Bu deneyler sonucunda optimum çökeltim koşulları belirlenmiştir.



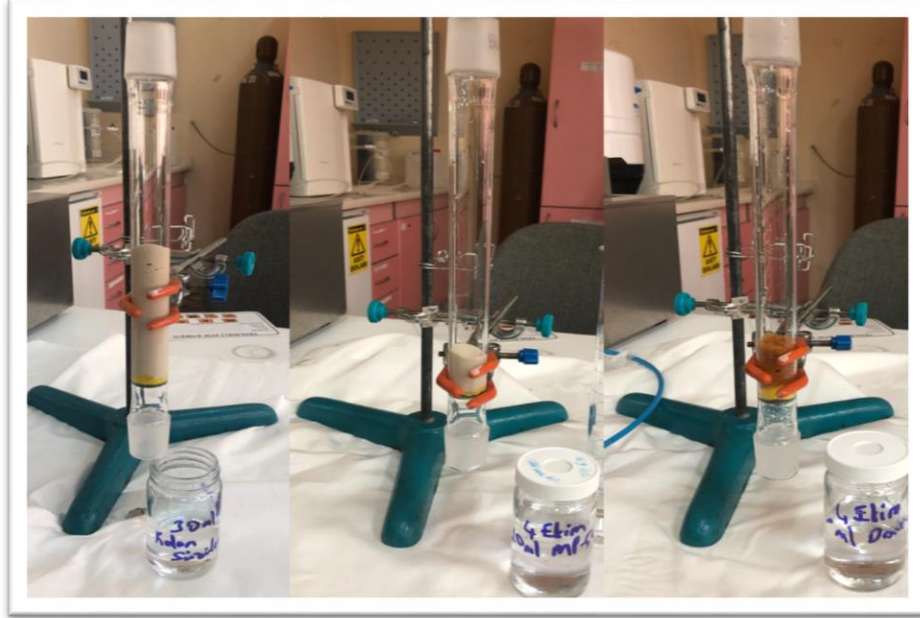
Şekil 3.5: İki aşamalı çökeltim deneyleri

3.5 Reçine Deneyleri

Lityum adsorpsiyon kapasitesini arttırmak amacıyla kimyasal çökeltim yerine iki farklı reçine (MP-50 ve DOWEX katyonik reçineleri) kullanılarak da Ca^{+2} ve Mg^{+2} giderimi amaçlanmıştır.

Li 60mg/L, Mg 1200 mg/L ve Ca 360 mg/L konsantrasyonlarında olan sentetik su örnekleri iki farklı reçine kolonlarından (kolon çapı:2,25 cm ve boyu 26cm) geçirilmiştir. Kolonlarda bulunan reçine hacimleri 10mL olup 10mL/dak akış hızı ile çözeltilerin akışı sağlanmıştır (Şekil 3.6).

Daha etkin olan reçine seçimi yapıldıktan sonra bulunan reçine ile Mg/Li oranı (10 ve 20) ve reçine hacminin (10 ve 40 mL) değişimine göre optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.6: MP-50 ve DOWEX reçine kolonları

3.6 Adsorpsiyon - Desorpsiyon Deneyleri

Hazırlanan AC-MnO₂ kompozit bileşiği ile lityumun adsorbent üzerine adsorpsiyonu Tablo 3.1’de belirtilen koşullara göre gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon sonrası adsorbentler, 0,45 mm’lik bir filtre kağıdı kullanılarak süzülmüştür. Filtrat, bakiye Li⁺ konsantrasyonunun belirlenmesi için kullanılmıştır. Adsorbent dozu, pH ve temas süre optimize edilmiştir. Çalışma kapsamında modifiye aktif karbonun yanısıra farklı reçineler de adsorbent olarak kullanılmıştır.

Tüm adsorbanların adsorpsiyon yüzdesi eşitlik (3.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Adsorpsiyon (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Yukarıdaki denklemde, sulu çözeltide Li⁺ başlangıç ve son konsantrasyonu sırasıyla C_o ve C_e ile temsil edilmektedir. Denge adsorpsiyon miktarı eşitlik (3.2) kullanılarak elde edilmiştir.

$$q_t = \frac{C_o - C_e}{C_o} \times \frac{V}{W} \quad (3.2)$$

Burada q_t belirli bir zaman aralığında denge adsorpsiyon kapasitesini (mg/g), V Li⁺ çözeltisinin litre cinsinden hacmini ve W adsorbent kütlesini (gram) temsil etmektedir.

Li⁺ geri kazanım deneyi için Li⁺ adsorbe edilmiş nanokompozitler, 60°C'de bir fırında kurutulmuş, daha sonra kurutulmuş adsorbanlar 24 saat boyunca 1M HCl solüsyonlarında (100 mL) çalkalandıktan sonra süzölmüştür. Lityum için desorpsiyon verimliliği aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanmıştır (Denklem (3)):

$$\text{Lityum desorpsiyon (\%)} = \frac{\text{desorbe olan lityum konsantrasyonu}}{\text{adsorbe olan lityum konsantrasyonu}} \times 100 \quad (3.3)$$

3.7 ICP-MS Analizi

Sentetik su örneklerinde Li⁺, Mg⁺² ve Ca⁺² için giderim verimliliğinin hesaplanması için bu metallerin analizleri PAÜ bünyesinde yer alan İleri Araştırma ve Uygulama Araştırma Merkezi (İLTAM)'nde bulunan ICP-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

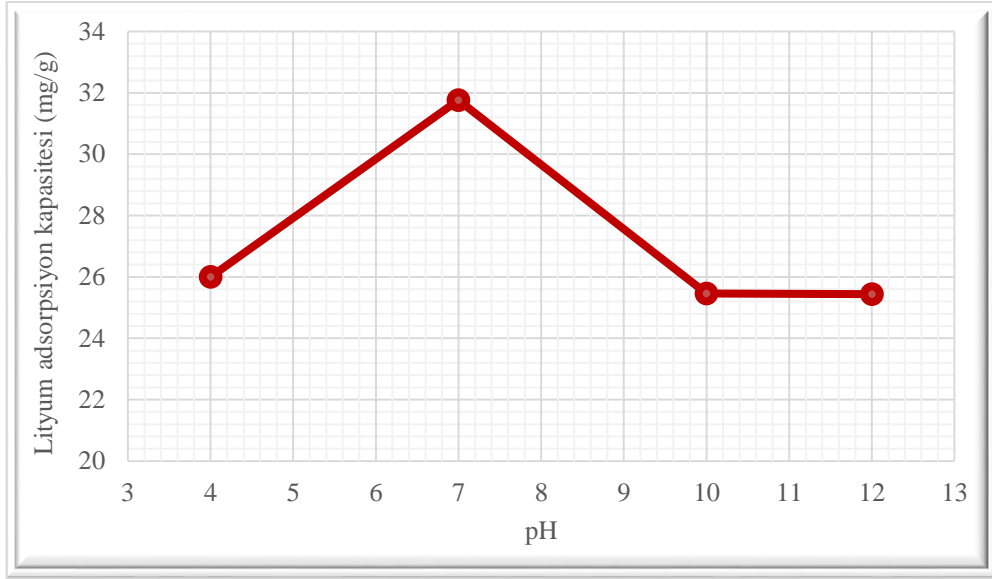
4.1 Modifiye Edilmiş Aktif Karbonlarda Lityum Adsorpsiyonu

Lityum adsorpsiyonunda aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini arttırmak için Mn ile modifikasyon sağlanmıştır. Bunun için üç farklı aktif karbon ile çalışılmıştır. Modifiye edilmiş aktif karbonlarda lityum adsorpsiyon kapasiteleri Tablo 4.1’de sunulmuştur. Analiz sonuçları, en iyi verimi AC1-MnO₂ ile sağlandığını göstermiştir. Bunun yanı sıra diğer modifiye karbonlarda da yüksek verim elde edilmiştir.

Tablo 4.1: Modifiye aktif karbonlarda lityum adsorpsiyon kapasitesi karşılaştırması

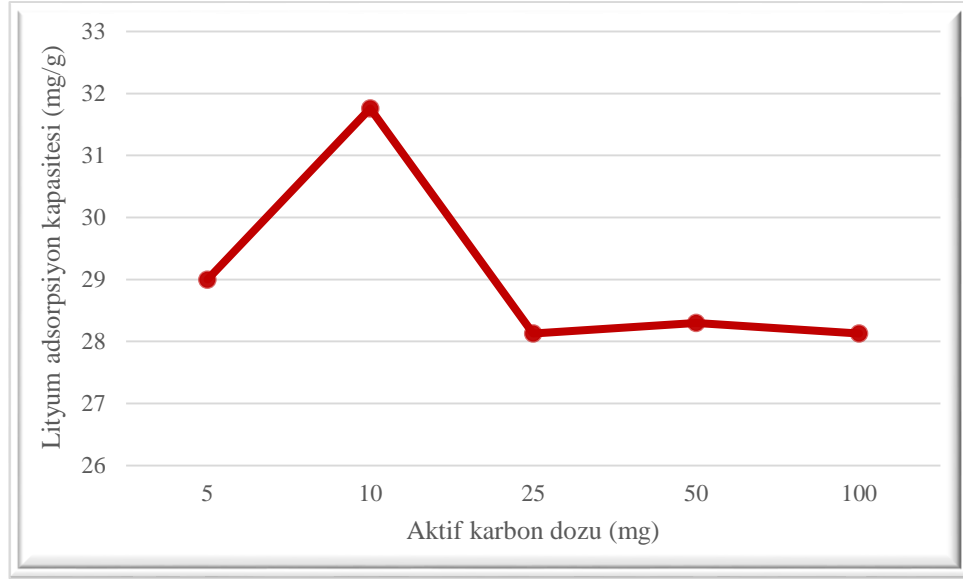
Aktif Karbon	Lityum adsorpsiyon kapasitesi (mg Li/gAC)
AC1	23,4
AC2	21,2
AC3	22,2

Lityum adsorpsiyonunda optimum pH, temas süresi, AC-MnO₂ konsantrasyonu ve lityum konsantrasyonu bulmak amaçlanmıştır. İlk olarak 30 mg/L lityum içeren sentetik çözeltilere 10 mg modifiye AC konularak farklı pH 4, 7, 10 ve 12 değerleri ile 20 saat adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Şekil 4.1’de AC-MnO₂ adsorpsiyon kapasitesinin farklı pH değerlerine göre lityum adsorpsiyon kapasitesi gösterilmiştir. Burada en iyi adsorpsiyon kapasitesine pH’ın 7 olduğu değere ulaşılmıştır.



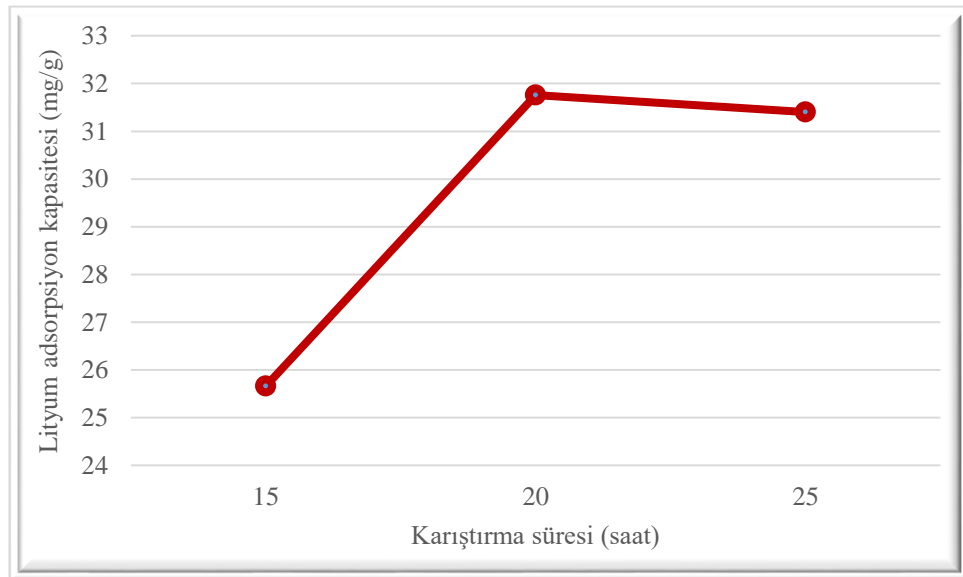
Şekil 4.1: AC-MnO₂ farklı pH aralıklarında lityum adsorpsiyon kapasitesi

Optimizasyonda ikinci aşamada ise modifiye edilmiş optimum adsorbent dozu için 30 mg/L lityum içeren sentetik çözeltilere farklı dozlarda (5 mg, 10 mg, 25 mg, 50 mg, 100 mg) AC-MnO₂ ilave edilerek pH 7 değerinde 20 saat karışıma bırakılmıştır. Şekil 4.2’de sunulan grafiğe göre AC-MnO₂ için 10 mg dozda en yüksek adsorpsiyon kapasitesi verimi elde edilmiştir. 10 mg AC-MnO₂ dozunda lityumun adsorpsiyon kapasitesinin arttığı daha sonra doz arttıkça azaldığı görülmektedir. Bu durum, Kamran ve diğ. (2019b) tarafından düşük adsorbent dozunda, lityumun daha fazla sayıda MnO₂ aktif bölgesine kolayca erişilebilmesi ile açıklanmaktadır. Öte yandan, 10 mg’den düşük adsorbent dozunda ise adsorpsiyon kapasitesinin nispeten düşmesi durumu da, yüksek lityum dozunda adsorbent aktif bölgelerinin tıkanması ile açıklanabilir.



Şekil 4.2: AC-MnO₂ farklı dozlarda lityum adsorpsiyon kapasitesi

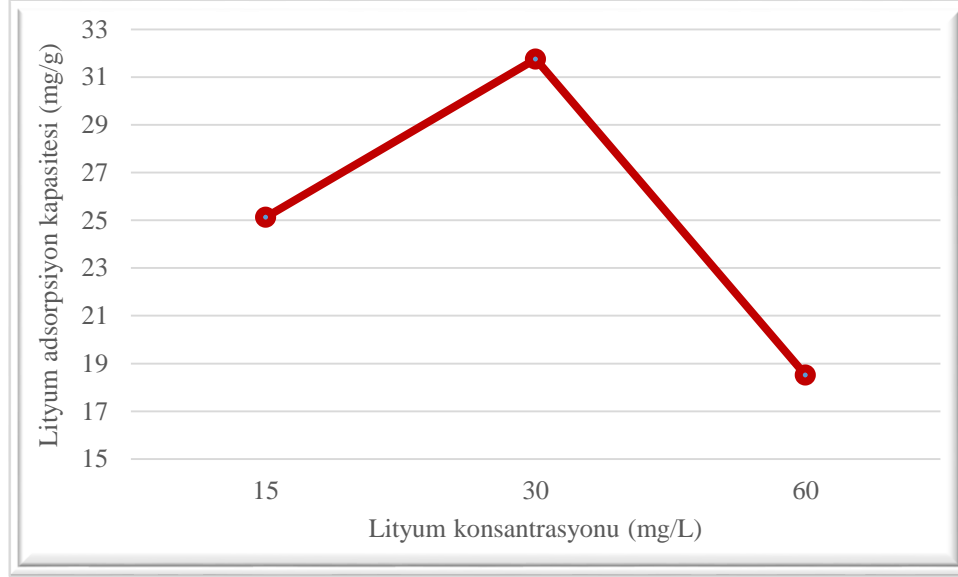
Optimizasyonun üçüncü aşamasında ise optimum karıştırma süresi için 30 mg/L lityum içeren sentetik çözeltilere 10 mg modifiye AC konularak pH 7 değerinde farklı sürelerde (15, 20 ve 25 saat) karışmaya bırakılmıştır. Şekil 4.3'te sunulan grafiğe göre AC-MnO₂ ile karışımda 20 saatte adsorpsiyonun dengeye ulaştığı görülmektedir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesi verimine 20. saatte ulaşılmıştır.



Şekil 4.3: AC-MnO₂ farklı sürelerde lityum adsorpsiyon kapasitesi

Optimizasyonda son aşamada ise optimum lityum konsantrasyonunu bulmak için 15, 30 ve 60 mg/L lityum içeren sentetik çözeltilere 10 mg modifiye AC konularak pH 7 değerinde 20 saat karışıma bırakılmıştır. Şekil 4.4'de sunulan grafiğe göre lityum

konsantrasyonu için en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 30mg/L olarak bulunmuştur. Öngörülen koşullarda AC-MnO₂'nin 30 mg/L lityum konsantrasyonunun yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.4: AC-MnO₂ farklı lityum dozlarında lityum adsorpsiyon kapasitesi

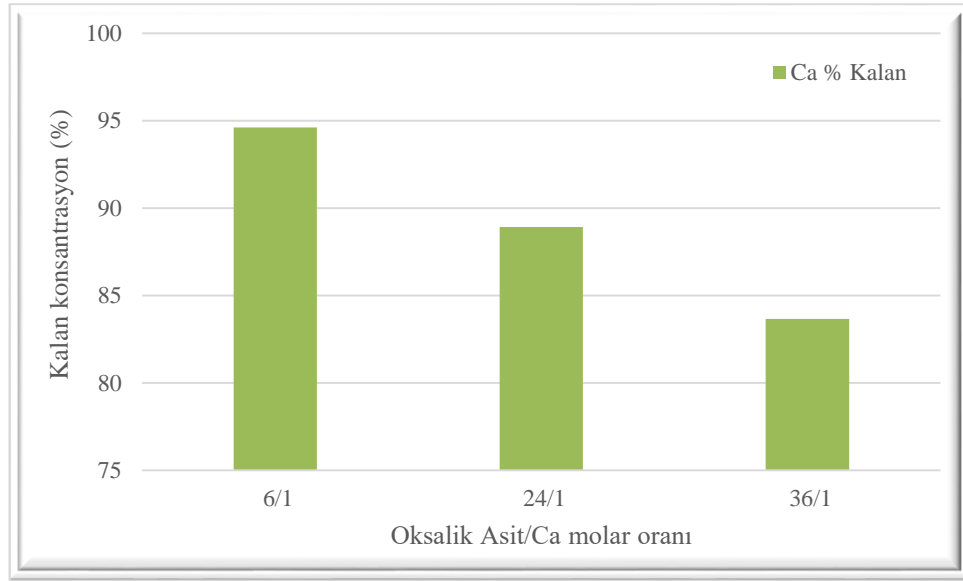
4.2 Kimyasal Çökeltme İşlemi ile Magnezyum ve Kalsiyum Giderimi

Lityum geri kazanımında önemli parametrelerden olan Ca⁺² ve Mg⁺² etkisini araştırmak ve giderimini sağlamak adına lityum içeren sentetik çözeltiye farklı konsantrasyonlarda Ca⁺² ve Mg⁺² eklenerek kimyasal çökeltim prosesi ile optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Deneysel Mg/Li oranı farklı olan (Mg/Li: 20, 10, 3) deney setlerinde gerçekleştirilmiştir.

Deneysel önce optimum kalsiyum giderimi için kullanılan çökeltim kimyasalında en iyi verimi alabilmek için gerekli oksalik asit/Ca oranını bulmak adına optimizasyon çalışması yapılmıştır. Çalışmalarda oksalik asit/Ca 8/1, 24/1, 36/1 oranlarında çalışılmıştır. Li 60mg/L, Mg 1200 mg/L ve Ca 360 mg/L olan başlangıç konsantrasyonlarında ve pH 2'de çalışılmıştır. En iyi verim 36/1 olan oksalik asit/Ca oranında bulunmuştur (Tablo 4.2). Şekil 4.5'de sunulan grafiğe bakılacak olursa Oksalik asit/Ca molar oranı arttıkça kalsiyum giderim veriminde arttığı görülmektedir.

Tablo 4.2: Kimyasal çökeltim sonrası analiz sonuçları

Oksalik Asit/Ca Molar Oranı	pH	Ca Kalan Konsantrasyonu (mg/L)
6/1	2	341
24/1	2	320
36/1	2	312



Şekil 4.5:Kalsiyum gideriminde Oksalik asit/Ca molar oranının etkisi

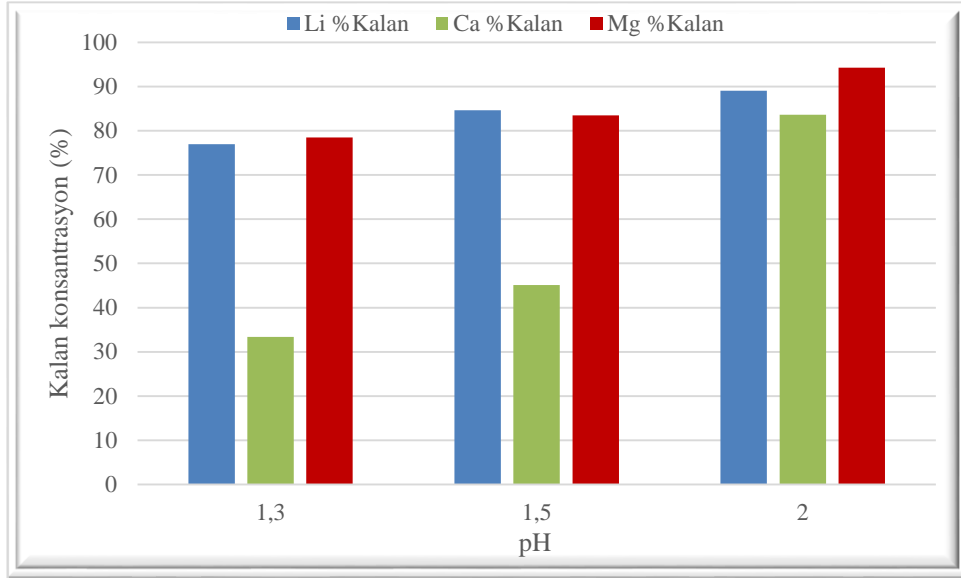
Birinci deney setinde Tablo 4.3’de belirtilen parametrede hazırlanan Mg/Li konsantrasyon oranı 20 olan sentetik su örneklerine kimyasal çökeltim işlemi uygulanmıştır.

Tablo 4.3: Sentetik stok çözelti içeriği (Mg/Li=20)

Sentetik çözelti içeriği	Konsantrasyon
Lityum	60 mg/L
Magnezyum	1200 mg/L
Kalsiyum	360 mg/L

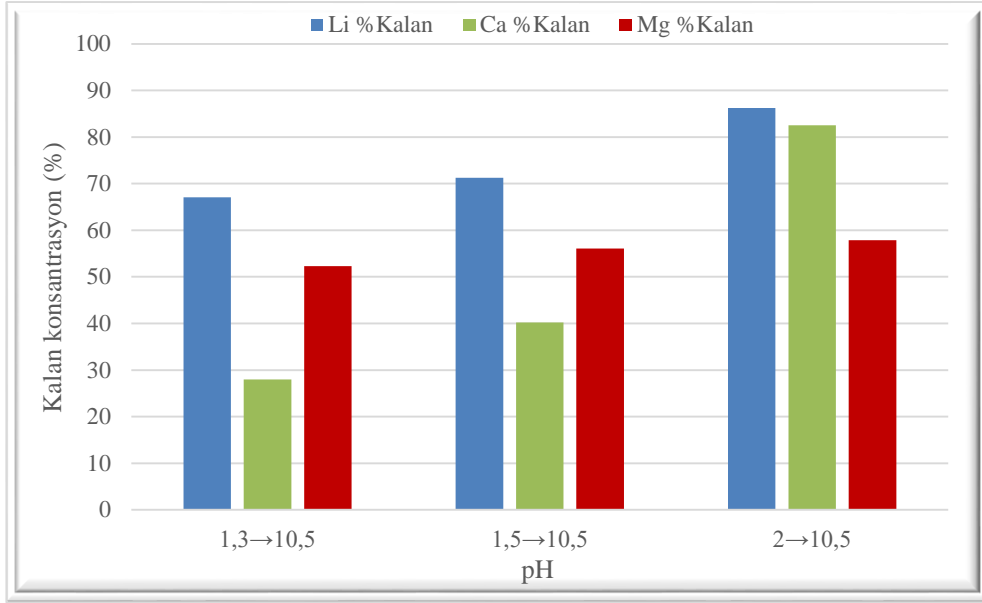
Bu aşamada ilk olarak hazırlanan sentetik su örneklerinden (Tablo 4.3) kalsiyumu gidermek için oksalik asit/Ca: 36M/1M oranında ve farklı pH (1,3, 1,5 ve 2) değerlerinde kalsiyum giderim verimine bakılmıştır. Şekil 4.6’da sunulan grafiğe

göre kalsiyum çökmesinin farklı pH değerleri için ne kadar giderildiği verilmiştir. Grafiğe göre pH değeri azaldıkça magnezyum ve kalsiyum konsantrasyonlarında giderim veriminin arttığı bununla birlikte lityum kaybında pH değeri düştükçe arttığı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.6: Kalsiyum gideriminde pH etkisi (Mg/Li=20)

Kalsiyum çökeltim prosesinin ardından örneklere pH 10,5 oluncaya kadar 1M NaOH ilavesi yapılmış ve magnezyum giderim verimine bakılmıştır. Şekil 4.7’de sunulan grafiğe göre magnezyum çökmesinin kalsiyum çökmesinde belirlenen pH değerleri ile ilişkisi olduğu ve düşük pH değerine sahip numunenin magnezyum gideriminde daha etkili olduğu görülmüştür.



Şekil 4.7: Magnezyum gideriminde pH etkisi (Mg/Li=20)

İkinci deney setinde, Tablo 4.4’de belirtilen Mg/Li konsantrasyon oranının 10 olduğu sentetik su örneklerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde de kalsiyum giderimi için oksalik asit/Ca: 36M/1M oranı ile çalışılmış ve pH değeri 1,3 olarak sağlanmıştır. Tablo 4.5 incelendiğinde kalsiyum giderim verimi %100 sağlanmıştır. Kalsiyum çökeltim prosesinin ardından magnezyumu kimyasal olarak çökeltmek için pH 10,5 oluncaya kadar NaOH ilavesi yapılmıştır. Çökeltim sonrası magnezyum için %57,61 giderim verimi sağlandığı görülmektedir. Quintero ve diğ. (2020), çalışmalarında kalsiyum çökeltimi için Oksalik asit/Ca molar oranları dikkate alınarak optimum değer olarak 6/1’lik Oksalik asit/Ca molar oranı kullanılmış pH < 1’de %90 kalsiyum giderim verimlerine ulaşmışlardır. Bayram (2018), yaptığı çalışmada elde edilen deneysel sonuçlar ile brinede bulunan majör safsızlıklardan ikisi olan magnezyum ve kalsiyumun giderimini sağlanmıştır. Magnezyumun çöktürülmesi için NaOH kullanılmış ve dinamik çalışma sonucu optimum pH 11,3 olarak belirlenmiştir. Diğer büyük safsızlıklardan olan kalsiyumun çöktürülmesi için Na₂CO₃ kullanılmıştır. Dinamik deneyler sonucunda optimum çöktürme pH’ı 9,55 olarak belirlenmiştir.

Tablo 4.4: Sentetik stok çözelti içeriği (Mg/Li=10)

Sentetik çözelti içeriği	Konsantrasyon
Lityum	60 mg/L
Magnezyum	600 mg/L
Kalsiyum	360 mg/L

Tablo 4.5: Kimyasal çökeltim sonrası analiz sonuçları (Mg/Li=10)

Numuneler	Li ⁺ Sonuçları (mg/L)	Mg ⁺² Sonuçları (mg/L)	Ca ⁺² Sonuçları (mg/L)
Oksalik Asitten Sonra	45,78	416,39	19,67
NaOH İlavesinden Sonra	36,56	254,36	0

Üçüncü deney setinde, Tablo 4.6'da belirtilen Mg/Li: 3 olduğu sentetik su örneklerinde deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde de kalsiyum giderimi için oksalik asit/Ca: 36M/1M oranı ile çalışılmış ve pH değeri 1,55 olarak sağlanmıştır. Tablo 4.7 incelendiğinde kalsiyum giderim verimi %99,86 sağlanmıştır. Kalsiyum çökeltim prosesinin ardından magnezyumu kimyasal olarak çökeltmek için pH 10,5 oluncaya kadar NaOH ilavesi yapılmıştır. Çökeltim sonrası magnezyum için %37,44 giderim verimi sağlandığı görülmektedir.

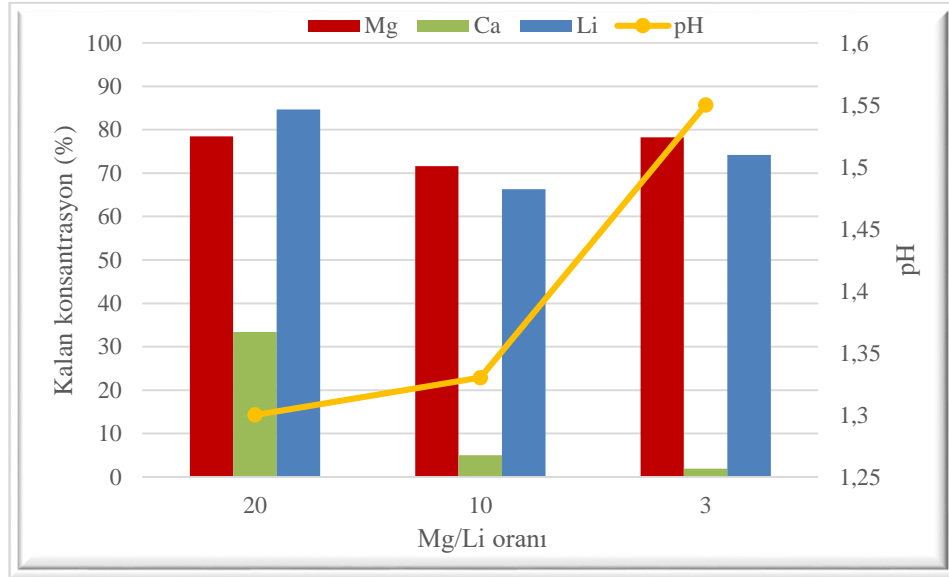
Tablo 4.6: Sentetik stok çözelti içeriği (Mg/Li=3)

Sentetik çözelti içeriği	Konsantrasyon
Lityum	60 mg/L
Magnezyum	180 mg/L
Kalsiyum	120 mg/L

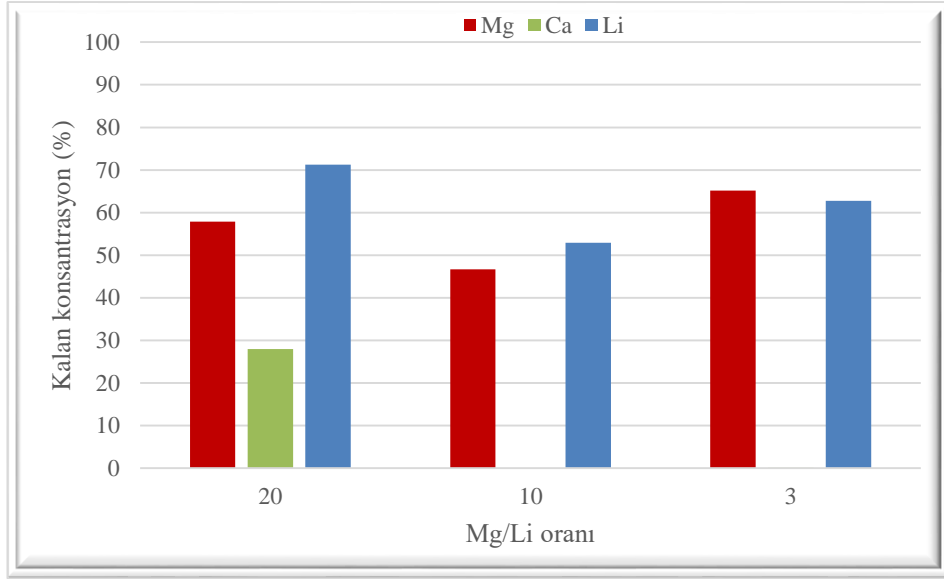
Tablo 4.7: İki aşamalı kimyasal çökelmeden sonra kalan elementler (Mg/Li=3)

Numuneler	Li ⁺ Sonuçları (mg/L)	Mg ⁺² Sonuçları (mg/L)	Ca ⁺² Sonuçları (mg/L)
Oksalik Asitten Sonra	45,59	131,37	2,45
NaOH İlavestinden Sonra	38,57	112,61	0,17

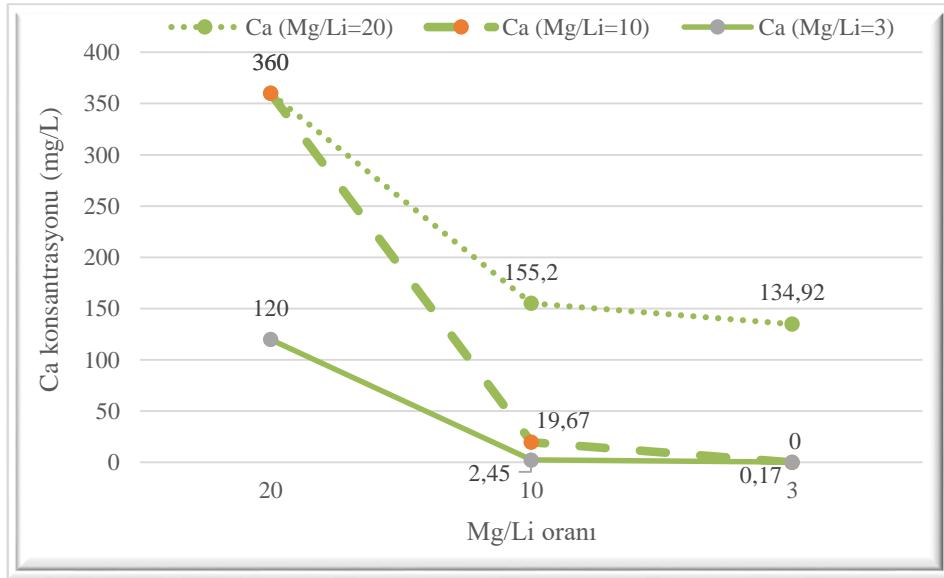
Farklı Mg/Li konsantrasyonlarına sahip (Mg/Li: 20, 10, 3) deneylerine bakıldığında aynı miktar ve molarlarda oksalik asit kullanılarak çökelme uygulanmış örneklerde Mg/Li oranının çökelme veriminde etkili olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.8’de en etkili giderim veriminin Mg/Li = 10 olduğu deney setinde görülmüş ve Mg/Li oranı düştükçe aynı miktar kullanılan oksalik asitin pH düşürmekte yetersiz kaldığı gözlenmiştir. Ancak pH değişiminden çok Mg/Li oranının kalsiyum gideriminde etkin olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 4.9’da magnezyum çökelmesinde de Mg/Li = 10 oranının çökelme veriminde etkili olduğu görülmüştür. Ancak en çok lityum kaybı da bu oranda gözlenmiştir.



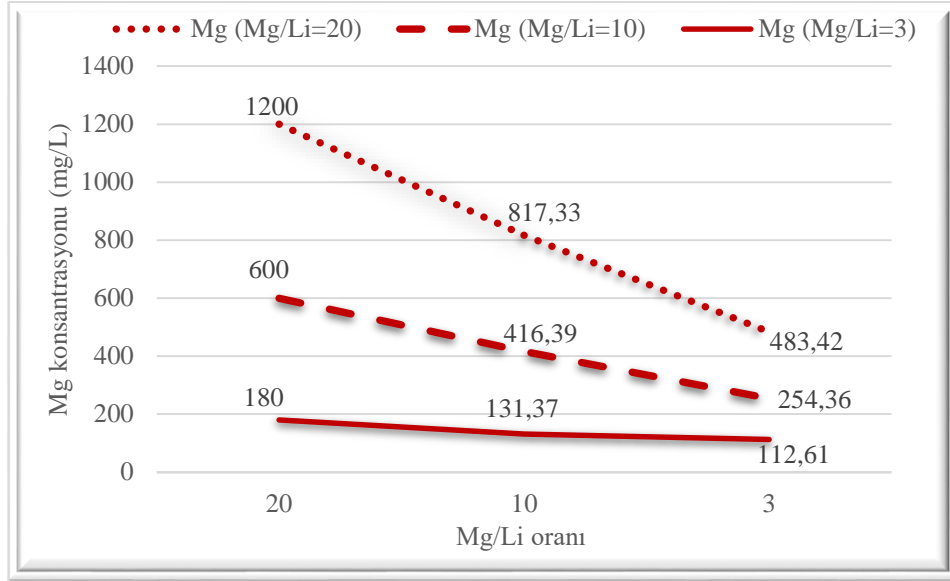
Şekil 4.8: Farklı Mg/Li oranına göre oksalik asit ile çökelme



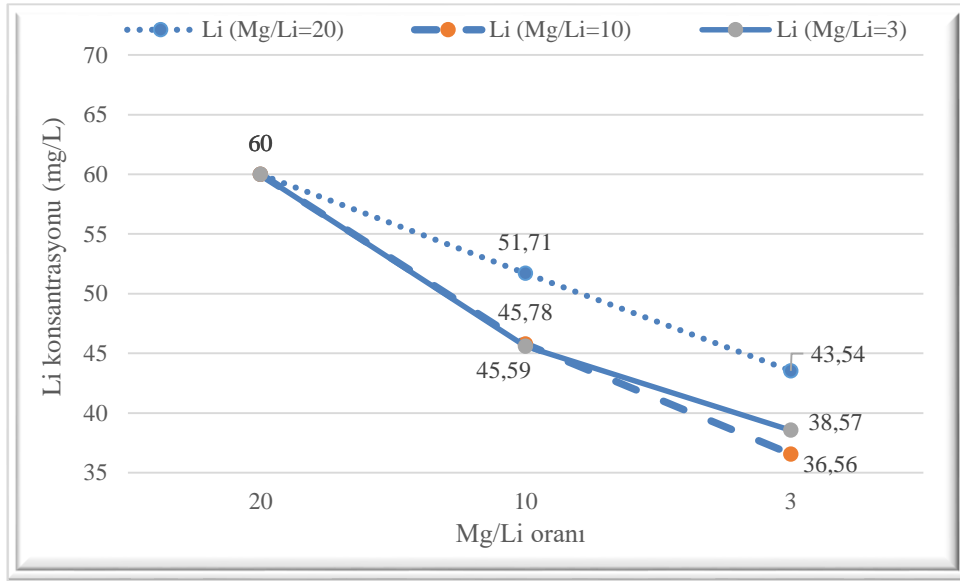
Şekil 4.9: Farklı Mg/Li konsantrasyon oranına göre NaOH ile çökeltme



Şekil 4.10: Mg/Li konsantrasyon oranına göre Ca^{+2} giderimi konsantrasyonu



Şekil 4.11: Mg/Li konsantrasyon oranına göre Mg²⁺ giderimi konsantrasyonu

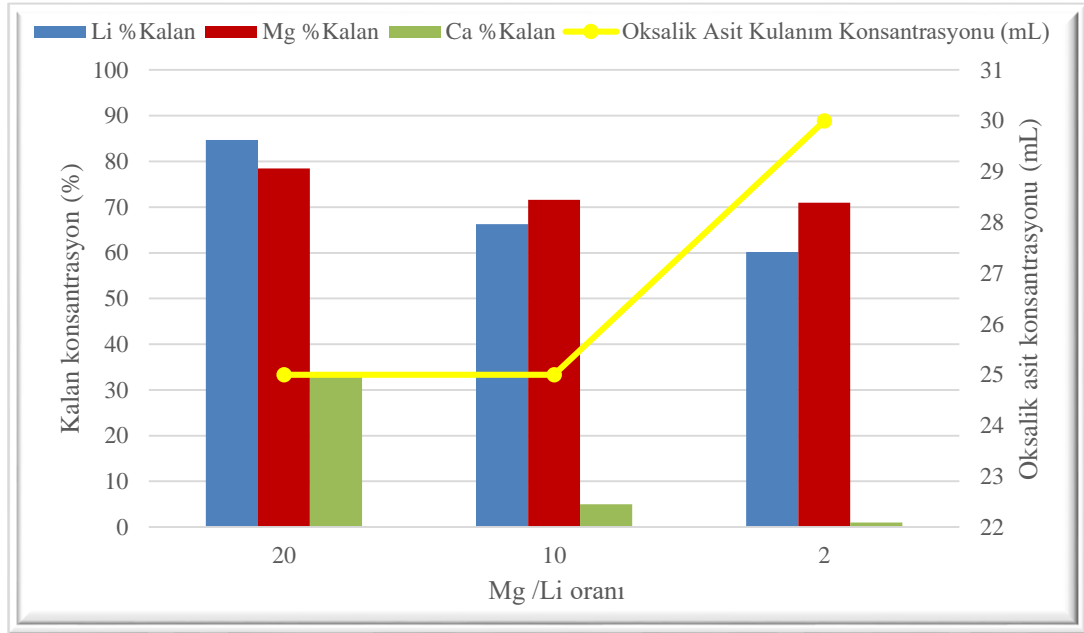


Şekil 4.12: Mg/Li konsantrasyon oranına göre Li⁺ kaybı konsantrasyonu

Başka bir deney setinde farklı Mg/Li oranları kullanılarak pH 1,3'te ne kadar oksalik asit sarfiyatı yapıldığı ve ne kadar kalsiyum gideriminin sağlandığı gözlemlenmiştir. Tablo 4.8'de belirtilen parametrelerde hazırlanan sentetik su örneklerinde oksalik asit/Ca: 36M/1M oranında kalsiyum giderim yapılmıştır. Şekil 4.13'de pH 1,3 sabit tutulduğunda Mg/Li oranı düştükçe kalsiyum giderim veriminin arttığı en iyi giderim veriminin Mg/Li konsantrasyon oranı 2 olduğunda gerçekleşmiştir. Ayrıca Mg/Li oranı azaldıkça kullanılan oksalik asit sarfiyatının arttığı da görülmektedir.

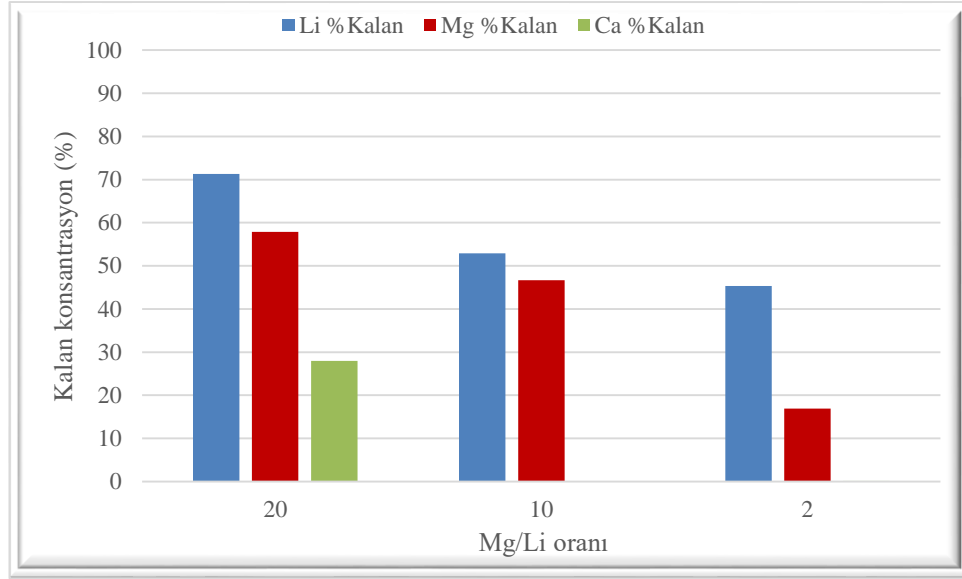
Tablo 4.8: Sentetik stok çözeltileri

Mg/Li Oranı	Oksalik Asit Kullanım Konsantrasyonu (mL)	pH	Li Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Mg Başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)	Ca başlangıç Konsantrasyonu (mg/L)
20	25	1,3	60	1200	360
10	25	1,3	60	600	360
2	30	1,3	60	120	120



Şekil 4.13: Mg/Li oranının kalsiyum giderim verimine ve oksalik asit sarfiyatına etkisi

Kalsiyum çökeltim prosesinin ardından NaOH kullanılarak pH 10,5 getirilmiş ve magnezyum çökeltme işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 4.14’de Mg/Li oranının magnezyum çökeltmesine olan etkisi ve Mg/Li konsantrasyon oranı düştükçe magnezyum giderim veriminin arttığı görülmektedir.



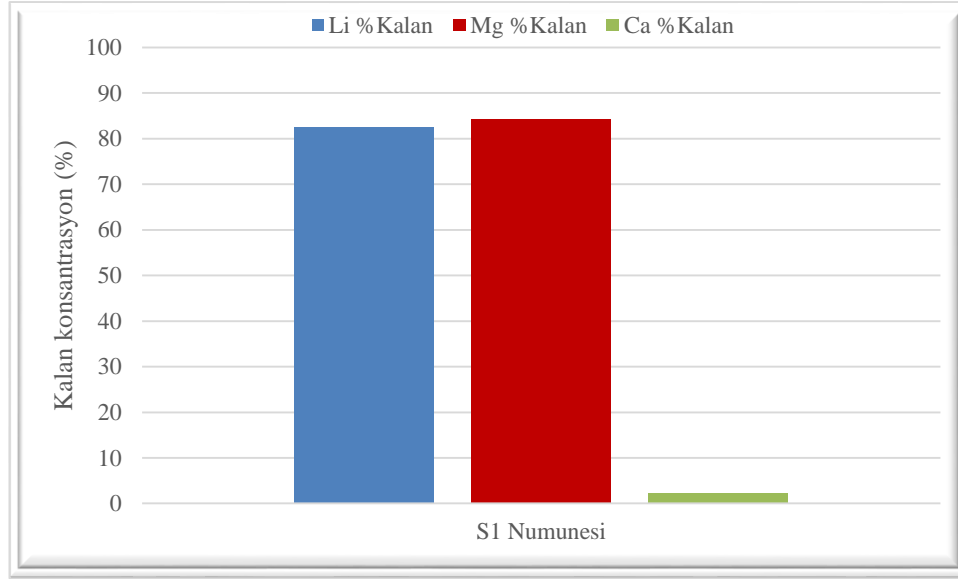
Şekil 4.14: Mg/Li oranının magnezyum giderim verimine olan etkisi

Farklı deneysel koşulları gözlemlemek adına farklı sıcaklıklarda ve farklı NaOH molar konsantrasyonlarında farklı deney setleri ile çalışılmıştır.

Öncelikle Mg/Li oranı 10 olan sentetik su örnekleri hazırlanmıştır (S1 numunesi - Tablo 4.9). Bu örneklerde kalsiyum giderimi için oksalik asit/Ca: 36M/1M kullanılmıştır. Kalsiyum giderim verimine ait sonuçlar Şekil 4.15’de sunulmuştur.

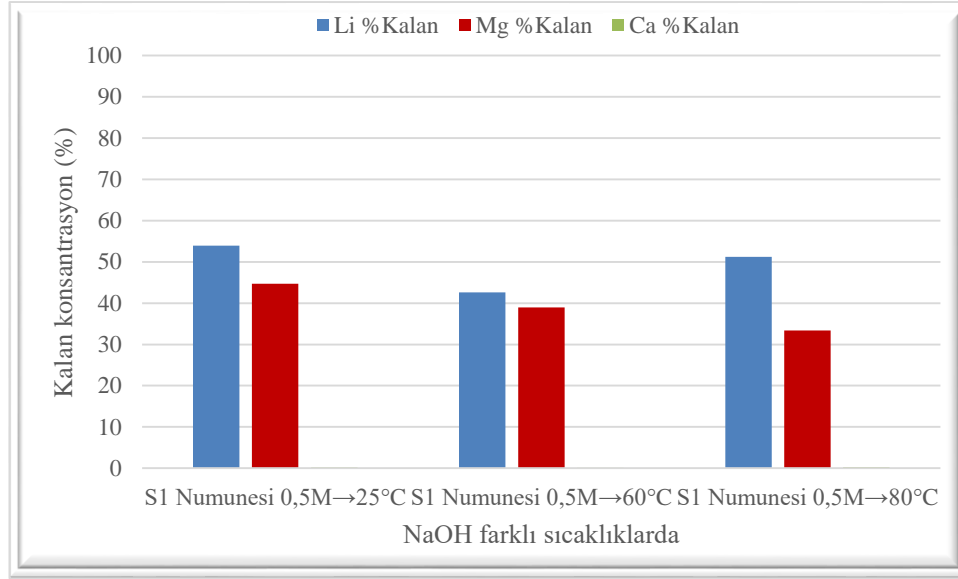
Tablo 4.9:Sentetik stok çözelti içeriği (S1 numunesi - Mg/Li=10)

Sentetik çözelti içeriği	Konsantrasyon
Lityum	60 mg/L
Magnezyum	600 mg/L
Kalsiyum	360 mg/L



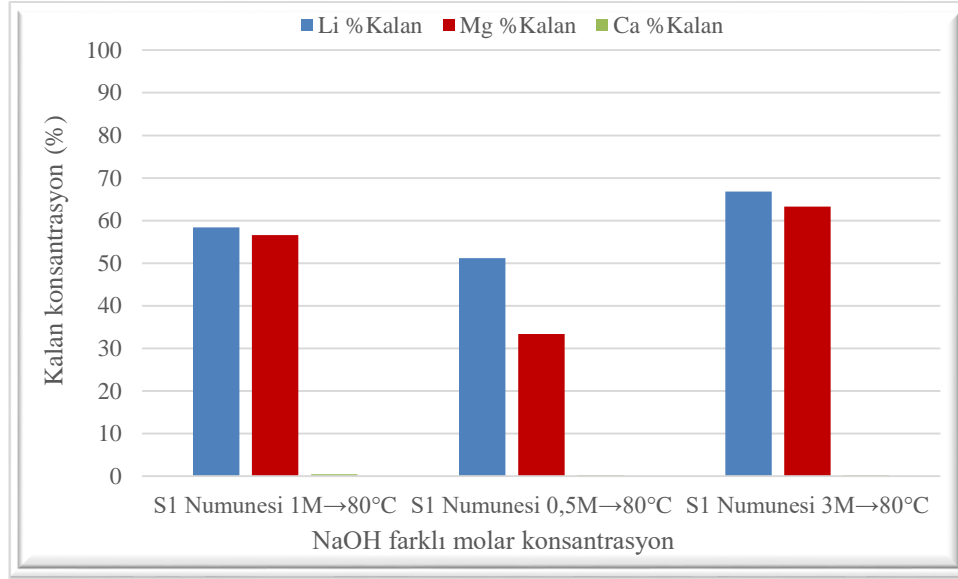
Şekil 4.15: Oksalik asit ilavesi ile çöktürme sonrası kalan konsantrasyon yüzdeleri (S1 numunesi - Mg/Li=10)

İlk olarak kalsiyum çöktürme işleminden sonra 0,5M NaOH ilavesi ile pH 10,5 getirildikten sonra farklı sıcaklıklarda (25°C, 60°C ve 80°C) magnezyumu çöktürme işlemi uygulanmıştır. Şekil 4.16'da farklı sıcaklıklarda magnezyum için kalan % konsantrasyonu verilmiş, sıcaklık arttıkça çöktürme veriminin arttığı ve 80°C'de en iyi çöktürmenin gerçekleştiği görülmüştür. Grágeda ve diğ. (2018), yaptığı çalışmada kalsiyumu çöktürmek için $H_2C_2O_4$, magnezyumu çöktürmek için LiOH kimyasallarını kullanarak 25°C ve 50°C sıcaklıklarda deneysel çalışmalar gerçekleştirmiştir. Magnezyumun çöktürmesinde verim 25°C'de %95,54, 50°C'de ise %99,93'ü aşmaktadır. Kalsiyum çöktürmesinde 25°C ve 50°C'de sırasıyla %1,41 ve %2,86 olan düşük giderim verimleri elde edilmiştir. Yapılan çalışmada sıcaklığın artmasıyla giderim veriminin arttığı görülmüştür. Sonuçlara göre sıcaklıkla giderim veriminin iyileştirilmesi difüzyon yoluyla iyon taşınımının artmasına, bu durumun da çöktürmesini istediğimiz bileşiklerin çöktürücü reaktiflerle karşılaşmasını ve reaksiyonu kolaylaştırması sonucuna bağlanabilir.



Şekil 4.16: Farklı sıcaklıkların magnezyum giderimine etkisi

İkinci olarak S1 numunelerinde kalsiyum çökeltim işleminden sonra farklı molar konsantrasyonlarda (0,5M, 1M ve 3M) sodyum hidroksit kullanılarak pH 10,5 getirildikten sonra 80°C’de magnezyum çökeltme işlemi uygulanmıştır. Şekil 4.17’de farklı molar konsantrasyonlarda NaOH ilavesinden sonra magnezyumun kalan % konsantrasyonu verilmiştir. Eklenen NaOH molaritesi düştükçe magnezyum giderim veriminin arttığı ve en iyi çökelmenin 0,5M NaOH ilavesi ile gerçekleştiği görülmüştür. Quintero ve diğ. (2020), yaptığı çalışmada magnezyumu çökeltmek için NaOH/Mg oranında NaOH ilavesi ile pH değerini 1’den 8,’a yükselterek magnezyumun çökmesini gözlemlemiş, artan $Mg(OH)_2$ oluşumunun bir sonucu olarak daha yüksek molar oranlarda NaOH/Mg (1,26:1 < 1,58:1 < 1,82:1) çökeltme verimi de artmıştır. Eklenen NaOH hacmi ile tutarlı oranda magnezyumda beklenen düşüş görülmüştür.

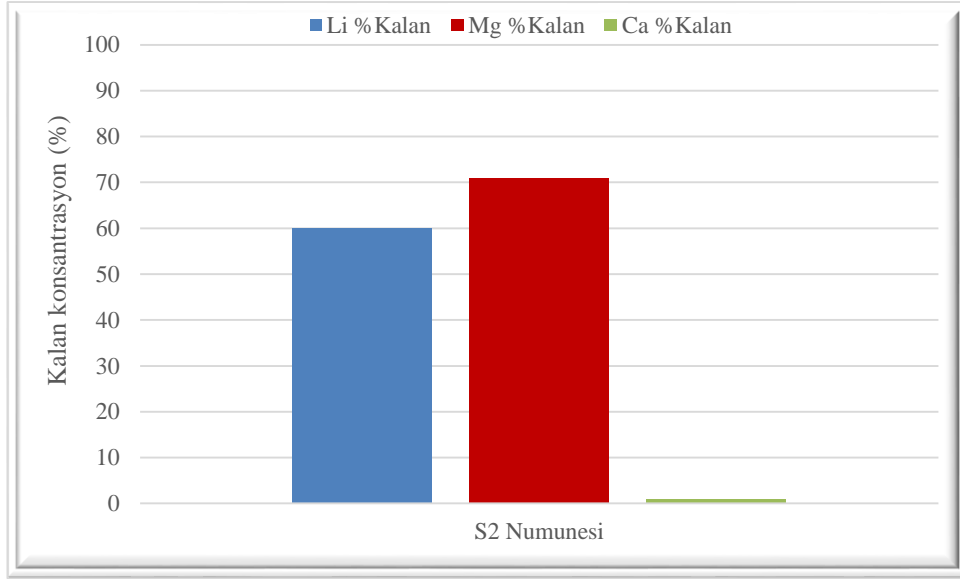


Şekil 4.17: Farklı NaOH molar konsantrasyonlarının magnezyum giderimine etkisi

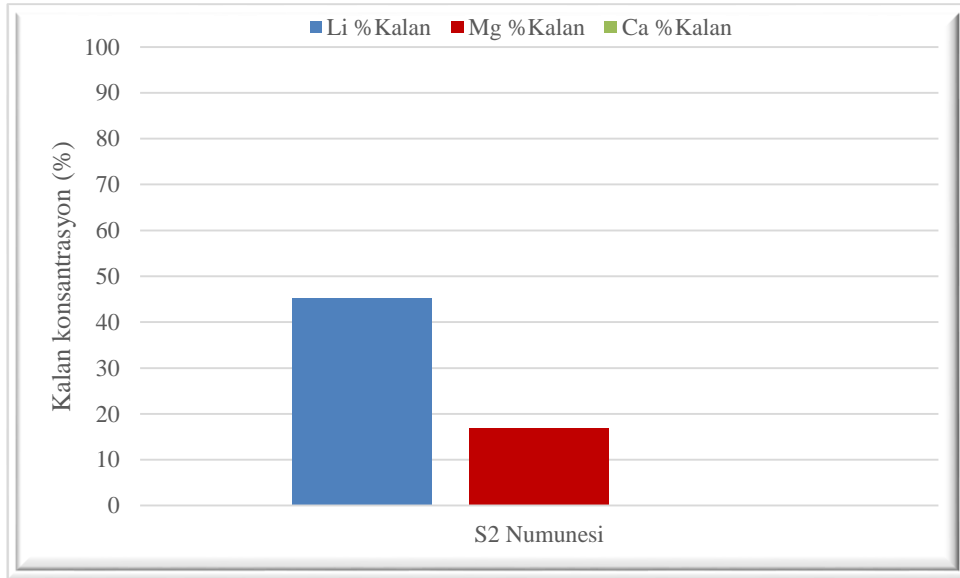
Kalsiyum ve magnezyumu çökeltmek için bulduğumuz optimum (sıcaklık, oksalik asit/Ca oranı, oksalik asit miktarı, sodyum hidroksit molaritesi ve sodyum hidroksit miktarı) parametreleri kullanılarak giderim verimlerine bakılmıştır. Tablo 4.10'da belirtilen parametrede hazırlanan sentetik su örneklerinde oksalik asit/Ca: 36M/1M oranında kalsiyum giderim verimine bakılmıştır. Şekil 4.18'de oksalik asit ilavesi ile çökeltim sonrası % kalan kalsiyum konsantrasyonu göstermektedir. Şekil 4.19'da sodyum hidroksit ilavesi ile çökeltim sonrası % kalan magnezyum konsantrasyonu göstermektedir. Şekil 4.18 ve Şekil 4.19'da görüldüğü gibi bulduğumuz optimum koşullarda kalsiyumun magnezyumdan daha iyi giderim verimi sağlanmıştır.

Tablo 4.10: Sentetik stok çözelti

Sentetik çözelti içeriği	Konsantrasyon
Lityum	60 mg/L
Magnezyum	120 mg/L
Kalsiyum	120 mg/L



Şekil 4.18: Oksalik asit ilavesi ile çöktürme sonrası



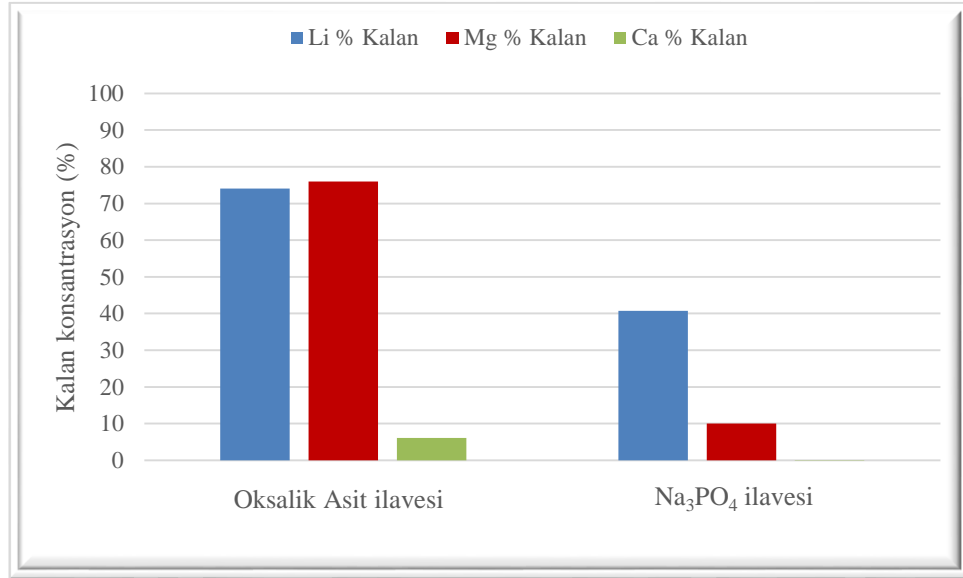
Şekil 4.19: Sodyum hidroksit ilavesi ile çöktürme sonrası

Bir başka deney setinde ise magnezyumun çöktürmesinde kullanılan kimyasalın etkisini araştırmak adına NaOH yerine Na_3PO_4 kullanılmıştır. Tablo 4.11’de belirtilen şekilde hazırlanan sentetik stok çözeltisi ile kalsiyum ve magnezyum için çöktürme sıralamasını değiştirilerek iki farklı deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde oksalik asit/Ca: 36M/1M oranında kullanılarak kalsiyum giderimi amaçlanırken 0,23M Na_3PO_4 kimyasalı kullanılarak pH 8,5’da magnezyum giderim işlemi uygulanmıştır. Şekil 4.20 ve Şekil 4.21 incelendiğinde en iyi magnezyum giderim veriminin oksalik asit ilavesinden sonra Na_3PO_4 kullanımında yani kalsiyum çöktürmesini takiben

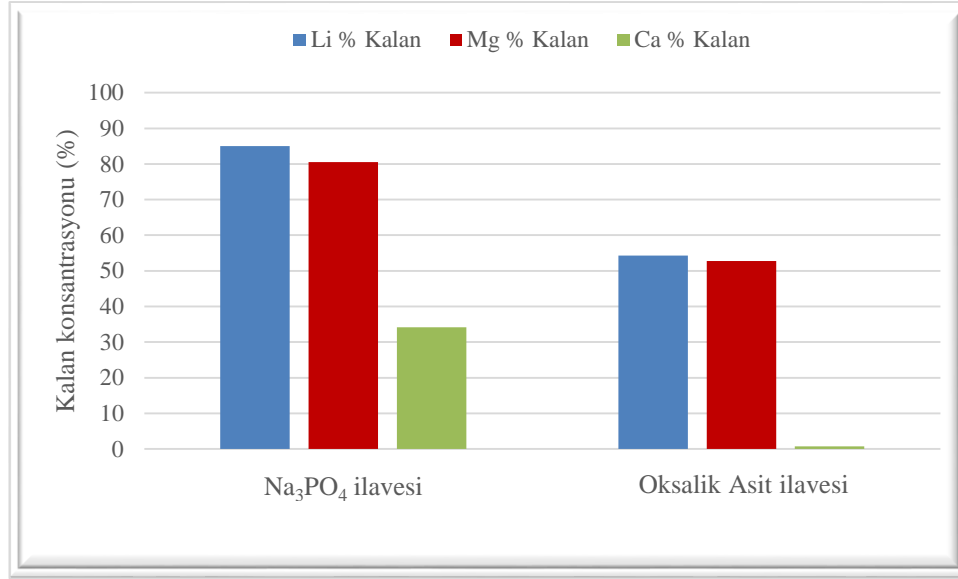
magnezyumun daha iyi çöktüğü görülmektedir. Magnezyum gideriminde Na_3PO_4 kullanılarak %90 giderim verimi elde edilmiştir. He ve diğ. (2017), çalışmasında magnezyum çöktürme için Na_3PO_4 ve $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ kimyasallarını kullanmıştır. Kritik parametre olan pH değerini çöktürmede artırarak (pH değeri 5,96'dan 8,94'e getirildiğinde) magnezyum konsantrasyonunun 5201 mg/L'den 15 mg/L'ye keskin bir şekilde düştüğünü ve %99.7 giderim verimi sağlandığını gözlemlemiştir.

Tablo 4.11: Sentetik stok çözelti

Sentetik çözelti içeriği	Konsantrasyon
Lityum	60 mg/L
Magnezyum	600 mg/L
Kalsiyum	360 mg/L



Şekil 4.20: Kalsiyum çöktürme sonrası magnezyum çöktürme



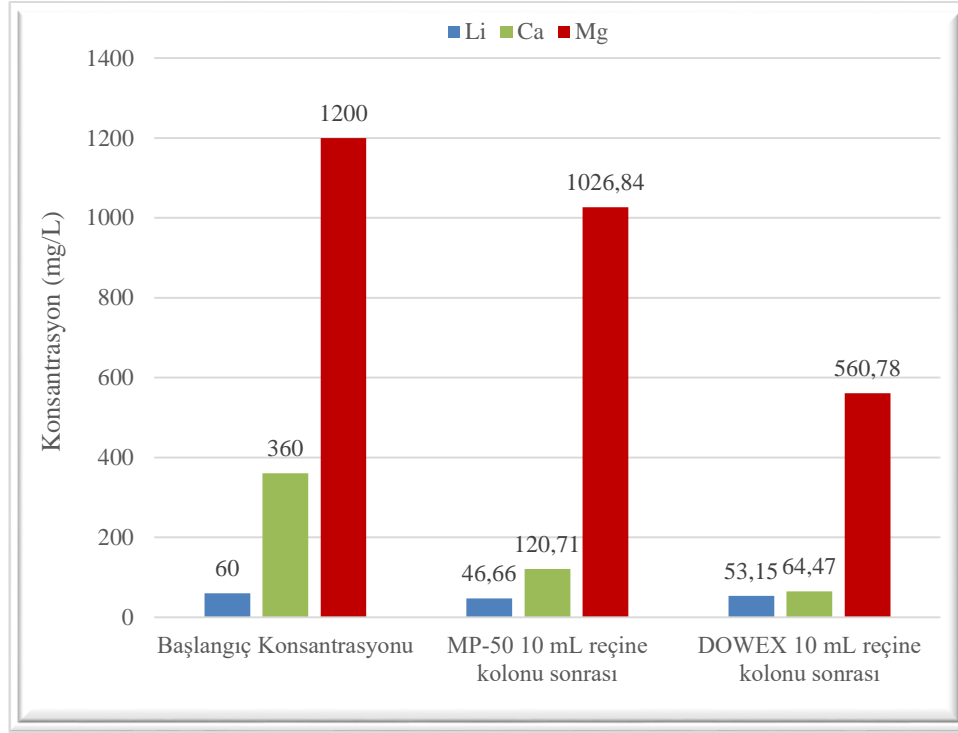
Şekil 4.21: Magnezyum çökeltimi sonrası kalsiyum çökeltimi

4.3 Reçine Yöntemi İle Mg⁺² ve Ca⁺² Giderimi

Lityum geri kazanımında Ca⁺² ve Mg⁺² etkisini araştırmak ve giderimini sağlamak adına Ca⁺² ve Mg⁺² konsantrasyonlarını iyon değiştirici MP-50 ve DOWEX katyonik reçineleri kullanılarak optimizasyon çalışmaları yapılmıştır. Li 60mg/L, Mg 1200 mg/L ve Ca 360 mg/L konsantrasyonlarında olan sentetik su örnekleri iki farklı reçine kolonlarından geçirilmiştir. Analiz sonuçları Tablo 4.12’de sunulmuştur. Sonuçlara göre DOWEX katyonik reçinesi MP-50 katyonik reçinesine göre nispeten lityum kaybı az olup magnezyum ve kalsiyum için ise oldukça iyi bir giderim verimi gözlemlenmiştir (Şekil 4.22).

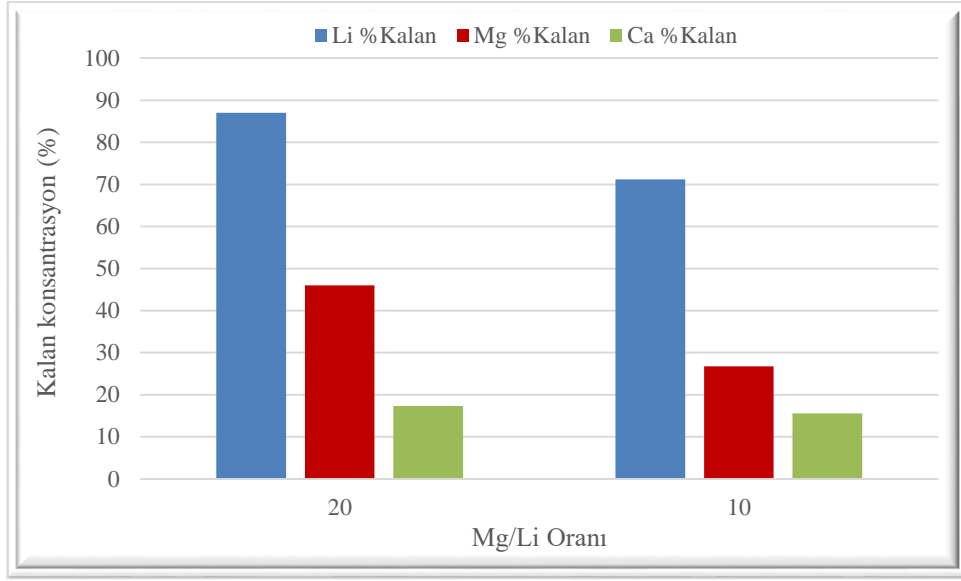
Tablo 4.12: Reçine kolonun sonrası analiz sonuçları

Numuneler	Li ⁺ Sonuçları (mg/L)	Mg ⁺² Sonuçları (mg/L)	Ca ⁺² Sonuçları (mg/L)
MP-50 10 mL reçine kolonu	46,66	1026,84	120,71
DOWEX 10 mL reçine kolonu	53,15	560,78	64,47

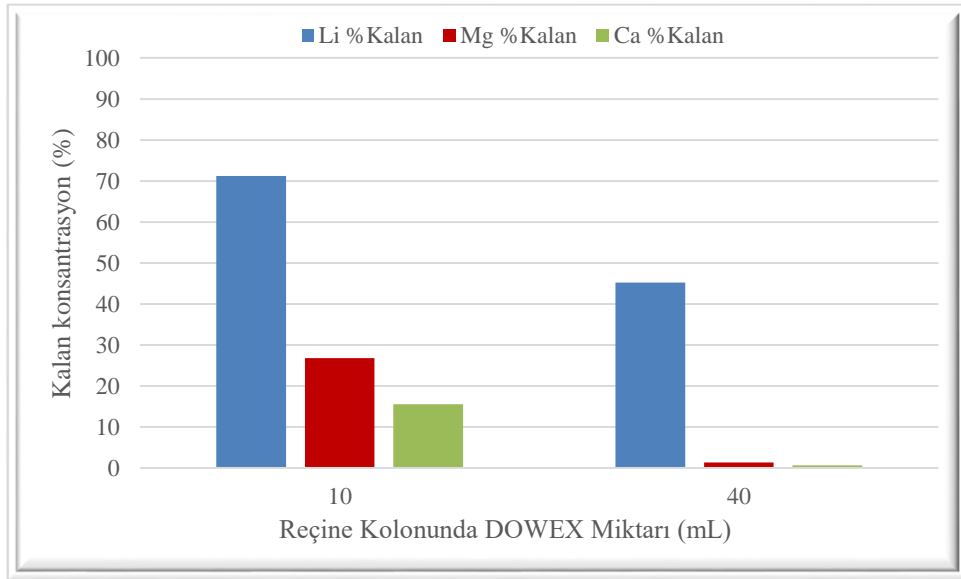


Şekil: 4.22: Reçinelerden önce ve sonra Mg^{+2} Ca^{+2} ve Li^{+} konsantrasyonlarındaki değişim

Bir başka çalışmada DOWEX katyonik reçinesi ile öncelikle farklı konsantrasyon oranlarındaki Mg/Li (20 ve 10) içeren sentetik çözelti 10 mL reçine bulunan kolonlardan 10 mL/dk geçirilmiştir. Başlangıç Li^{+} , Mg^{+2} ve Ca^{+2} konsantrasyonları sırasıyla 60 mg/L, 600 mg/L ve 360 mg/L 'dir. Şekil 4.23'de görüldüğü gibi Mg/Li oranı azaldığında giderim veriminin arttığı Mg/Li = 10 oranında %75 magnezyum ve %86 kalsiyum giderimine ulaşılmıştır. Sonrasında Mg/Li oranı düşük olan çözelti ile farklı reçine hacimlerinde (10 ve 40 mL) çalışılmıştır. Kolonlarda akış hızı 10mL/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 4.24'de görüldüğü gibi reçine miktarı arttığında giderim veriminin arttığı, 40 mL reçine bulunan kolonda %99 magnezyum ve %99,32 kalsiyum giderimine ulaşılmıştır. Grágeda ve diğ. (2018), yaptığı çalışmasında kalsiyum ve magnezyumu çöktürmek için Rohm Haas Co'dan Amberlite IRC 747 Na^{+} reçinesini kullanmıştır. Çalışma sonucunda magnezyum için %99,85 ve kalsiyum için %99,87 giderim verimleri gözlemlenmiştir.



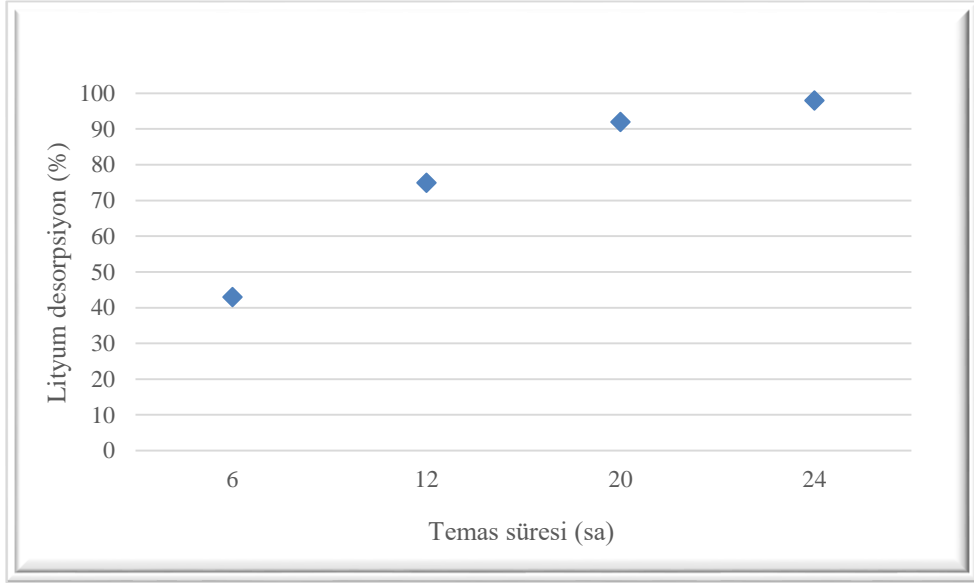
Şekil 4.23: DOWEX katyonik reçinesi ile Mg/Li oranına bağlı magnezyum ve kalsiyum giderimi



Şekil 4.24: Reçine miktarına bağlı kalsiyum ve magnezyum giderimi

4.4 Modifiye Aktif Karbondan Lityum Desorpsiyonu

Desorpsiyon ile Li^+ geri kazanımı için Li^+ adsorbe edilmiş nanokompozitler, farklı sürelerde (6, 12, 20 ve 24 saat) 1M HCl solüsyonlarında çalkalanmaya bırakılmıştır. Desorpsiyonda süre ile yapılan optimizasyon sonuçlarına bakılacak olursa 24 saatte en etkili desorpsiyon verimine (%98) ulaşılmıştır (Şekil 4.25).



Şekil 4.25: MnO_2 modifiye aktif karbonunda lityum desorpsiyon yüzdeleri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada aktif karbon kullanılarak lityumun adsorpsiyon yöntemi ile geri kazanımı sağlanmıştır. Aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini artırmak için $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ile modifiye edilmiştir. Optimum adsorpsiyon parametrelerine ulaşmak için yapılan deneylerde pH 7, lityum konsantrasyonu 30 mg/L, AC- MnO_2 dozu 0,01 g, süre ise 20 saat bulunan değerlerde ise maksimum adsorpsiyon kapasitesi 32 mgLi/gAC ulaşılmıştır.

Aktif karbonun, kalsiyum ve magnezyumun varlığında lityumu adsorplama veriminin düşmesi sebebiyle kalsiyum ve magnezyum iyonlarına giderim işlemleri uygulanmış bu işlemler için kimyasal çökelme ve iyon değiştirme yöntemleri üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Kalsiyum çökeltimi için en iyi giderim verimi, Mg/Li: 10 oranındaki sentetik çözeltiye oksalik asit/Ca: 36M/1M oranında kullanılarak pH 1,3'te 1 saat oda sıcaklığında çökeltmesi sonucunda %100 olarak sağlanmıştır. Magnezyumu çökeltmek için 0,5M NaOH kullanılarak pH değeri 10,5, 80°C'de 4 saat karışmaya bırakılarak magnezyum için NaOH ile en iyi giderim %66,60 olarak sağlanmıştır. Magnezyumun çökeltiminde verimliliği daha da arttırmak için 0,23M Na_3PO_4 kimyasalı kullanılarak pH 8,5 ve 80°C sıcaklığında 4 saat karıştırma ile magnezyumda Na_3PO_4 kimyasalı ile en iyi giderim verimi %90 olarak elde edilmiştir. İyon değiştirici reçineler ile yapılan çalışmalarda Mg/Li: 10 oranındaki sentetik çözeltinin 40 mL DOWEX katyonik reçine bulunan kolondan 10mL/dk geçirilmesi ile magnezyum %99 ve kalsiyum %99,32 çözeltilerden giderilerek çalışmada en iyi giderim verimlerine ulaşılmıştır. Reçine miktarının artırılmasının lityum kaybında önemli miktarlarda kayıplara sebep olduğu gözlemlenmiştir. Adsorpsiyon deneyleri sonrasında desorpsiyon deneyleri gerçekleştirilmiş olup 1M HCl kullanılarak 24 saat karıştırma süresi ile % 98 oranında modifiye aktif karbondan lityum geri kazanımı sağlanmıştır.

6. KAYNAKLAR

Afifah, D. N., Ariyanto, T. and Rasetyo, I. P., “Separation of lithium Ion from Lithium-Cobalt Mixture using Electrodialysis Monovalent Selective Ion Exchange Membrane”, *Engineering Journal*, 22, 165-179, (2018).

Ahmed, M., Shayya, W. H., Hoey, D., Mahendran, A., Morris, R. and Al-Handaly, J., “Use of evaporation ponds for brine disposal in desalination plants”, *Desalination*, 130, 155-168, (2000).

Akgök, Y. Z. ve Şahiner, M., Dünyada ve Türkiye’de Lityum, (28.04.2021), <https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Lityum.pdf>, (2017).

An, J. W., Kang, D. J., Tran, K. T., Kim, M. J., Lim, T. and Tran, T., “Recovery of lithium from Uyuni salar brine”, *Hydrometallurgy*, 117-118, 64-70, (2012).

Battistel, A., Palagonia, M. S., Brogioli, D., La Mantia, F. and Trócoli, R., “Electrochemical Methods for Lithium Recovery: A Comprehensive and Critical Review”, *Advanced Materials*, 32, 1905440, (2020).

Bayram, İ., “Removal of Major Impurities (Ca-Mg) of Brine with Chemical Treatment Process in the Salt Sector”, *International Scientific and Vocational Journal*, 2(2), 57-66, (2018).

Boryta, D. A., Kullberg, T. F. and Thurston, A. M., *Production of Lithium Compounds Directly From Lithium Containing Brines*, ABD: Chemetall Foote Corporation, (2011).

Büyükburç, A., Lityum Gelecekte Önemi Artacak, (28.04.2021), https://www.maden.org.tr/resimler/ekler/cfbdf468f0a0318_ek.pdf, (2003).

Cha-umpong, W., Li, Q., Razmijou, A. and Chen, V., “Concentrating brine for lithium recovery using GO composite pervaporation membranes”, *Desalination*, 500, 114894, (2021).

Chen, P., Tang, S. Y. and Yue, H. R., “Lithium enrichment of high Mg/Li ratio brine by precipitation of magnesium via combined CO₂ mineralization and solvent extraction”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 56, 5668-5678, (2017).

Chen, S. Q., Gao, D. L., Yu, X. P., Guo, Y. F. and Deng, T. L., “Thermokinetics of lithium extraction with the novel extraction systems (tri-isobutyl phosphate

+ ionic liquid + kerosene)", *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 123, 79-85, (2018).

Chen, S., Chen, Z., Wei, Z., Hu, J., Guo, Y. and Deng, T., "Titanium- based ion sieve with enhanced post-separation ability for high performance lithium recovery from geothermal water", *Chemical Engineering Journal*, 410, 128320, (2021).

Chen, W. S., Lee, C. H. and Ho, H. J., "Purification of Lithium Carbonate from Sulphate Solutions through Hydrogenation Using the Dowex G26 Resin", *Uygulamalı Bilimler (İsviçre)*, 8 (11), 2076-3417, (2018).

Cheng, X. B., Hou, T. Z., Zhang, R., Peng, H. J., Zhao, C. Z., Huang, J. Q. and Zhang, Q., "Dendrite-Free Lithium Deposition Induced by Iniformly Distributed Lithium Ions for Efficient Lithium Metal Batteries", *Advanced Materials*, 28, 2888-2895, (2016).

Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava R. R., Lee, J. K. and Lee, J. Y., "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: lithium. PartI: from mineral and brine resources", *Minerals Engineering*, 89, 119-137, (2016)

Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C. and Lee, J. Y., "Advance review on the exploitation of the prominent energy storage element: lithium. Part I: from mineral and brine resources", *Minerals Engineering*, 89, 119-137, (2016).

Çelebi, E. E., "Bor Endüstrisi Atıksularından Sıvı Ekstraksiyonu Yöntemi İle Lityum Kazanımı", Doktora, *Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze*, 1-128, (2019).

Çiçek, A., Yılmaz, O. and Ara, Ö., "Removal of lithium from water by aminomethylphosphonic acid containing resin", *Journal of the Serbian Chemical Society*, 83 (9), 1059-1069, (2018).

Dewulf, J., Van der Vorst, G., Denturck, K., Van Langenhove, H., Ghyoot, W., Tytgat, J. and Vandeputter, K., "Recycling rechargeable lithium ion batteries: critical analysis of natural resource savings. Resources", *Conservation and Recycling*, 54, 229-234, (2010).

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

Dou, M. and Fyta, M., “Lithium adsorption on 2D transition metal dichalcogenides: towards a descriptor for machine learned materials desing”, *Journal of Materials Chemistry A*, 44, 23511-23518, (2020).

Ebensperger, A., Maxwell, P. and Moscoso, C., “The lithium industry: Its recent evolution and future prospects”, *Resources Policy*, 30 (3), 218-231, (2005).

Erdoğan, Y. A., “Atıksulardan çeşitli adsorbanlarla arsenik giderimi”, Yüksek Lisans, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2005).

Filiz, E., “Doğal kaynaklardan elde edilen adsorbanlarla sulardan ağır metal giderimi”, Yüksek Lisans, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2007).

Fröhlich, P., Lorenz, T., Martin, G., Brett, B. and Bertau, M., “Valuable Metals-Recovery Processes, Current Trends and Recycling Strategies”, *Angewandte Chemie*, 56 (10), 2544-2580, (2017).

Gaddes, J., Burgess, S., Hawton, K., Jamison, K. and Goodwin, G., “Long-Term Lithium Therapy for Bipolar Disorder: Systematic Review and Meta Analysis of Randomized Controlled Trials”, *The Amerikan Journal Of Psychiatry*, 161 (2), 217-222, (2004).

Gao, A. L., Hou, X. J., Sun, Z. H., Li, S. P., Li, H. Q. and Zhang, J. B., “Lithium-desorption mechanism in LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ according to precisely controlled acid treatment and density functional theory calculations”, *Journal of Materials Chemistry A*, 36, 20878-20890, (2019).

Gao, D. L., Yu, X. P. and Geo, Y. F., “Extraction of lithium from salt lake brine with triisobutyl phosphate in ionic liquid and kerosene”, *Chemical Research in Chinese Universities*, 31, 621-626, (2015).

Gao, D., Yu, X., Guo, Y., Wang, S., Liu, M., Deng, T., Chen, Y. and Belzile, N., “Extraction of lithium from salt lake brine with triisobutyl phosphate in ionic liquid and kerosene”, *Chemical Research in Chinese Universities*, 31 (4), 621-626, (2015).

Garrett, D. E., “Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride”, 488, *Academic Press*: 1-476, (2004).

Grágeda, M., González, A., Grágeda, M. and Ushak, S., “Purification of brines by chemical precipitation and Ion-exchange processes for obtaining battery-

grade lithium compounds”, *International Journal of Energy Research*, 72, 2386-2399, (2018).

Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M. and 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, 1735-1744, (2012).

Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Kesler, S. E., Everson, M. P. and Wallington T. J., “Global Lithium Availability”, *Industrial Ecoloc*, 15 (5), 760-775, (2011).

Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Kesler, S. E., Everson, M. P. and Wallington, T. J., “Global lithium availability: a constraint for electric vehicles?”, *Journal of Industrial Ecology*, 15, 760-775, (2011).

Guo, Y. I., Ying, Y., Mao, Y., Peng, X. and Chen, B., “Polystyrene Sulfonate Threaded through a Metal-Organic Framework Membran efor Fast and Selective Lithium-Ion Separation”, *Angewandte Chemie*, 55, 15120-15124, (2016).

Hart, W. A. and Beumel, O. F., “*The Chemistry of Lithium Sodium Potassium Cesium and Francium, Inorganic Chemistry*”, 13, New York: Pergamon, (1973).

He, L., Xu, W., Song, Y., Liu, X. and Zhao, Z., “Selective removal of magnesium from a lithium-concentrated anolyte by magnesium ammonium phosphate precipitation”, *Separation and Purification Technology*, 187, 214-220, (2017).

Heelan, J., Gratz, E., Zheng, Z., Wang, Q., Chen, M., Apelian, D. and Wang, Y., “Current and Prospective Li-Ion Battery Recycling and Recovery Processes”, *The Journal of The Minerals, Metals Materials Society*, 68, 2632-2638, (2016).

Hoshino, T., “Innovative lithium recovery technique from seawater by using World-first dialysis with a lithium ionic superconductor”, *Desalination*, 259, 59-63, (2015).

Huang, Y. and Wang, R., “Green recovery of lithium from water by a smart imprinted adsorbent with photo-controlled and selective properties”, *Chemical Engineering Journal*, 378, 122084, (2019).

Kamran, U., Heo, Y. J., Lee, J. W. and Park, S. J., “Chemically modified activated carbon decorated with MnO₂ nanocomposites for improving lithium adsorption and recovery from aqueous media”, *Journal of Alloys and Compounds*, 794, 425-434, (2019a).

Kamran, U., Bhatti, H. N., Iqbal, M., Jamil, S. and Zahid, M., “Biogenic synthesis, characterization and investigation of photocatalytic and antimicrobial activity of manganese nanoparticles synthesized from *Cinnamomum verum* bark extract”, *Journal of Molecular Structure*, 1179, 532-539, (2019b).

Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P. and Wallington, T. J., “Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits”, *Ore Geology Reviews*, 48, 55-69, (2012).

Kumar, A., Fukuda, H., Hatton, T. A. and Lienhard, J. H., “Lithium Recovery from Oil and Gas Produced Water: A Need for a Growing Energy Industry”, *ACS Energy Letters*, 4, 1471-1474, (2019).

Kükrer, T., “Taşınabilir elektronik aygıtların atık pillerinden lityum ve kobalt geri kazanımı”, Doktora, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta, (2010).

Li, H., Eksteen, J. and Kuang, G., “Recovery of lithium from mineral resources: State of the art and perspectives A review”, *Hydrometallurgy*, 289, 105129, (2019).

Li, H., Kuang, G., Hu, S., Gua, H., Jin, R. and Vekariya, R. L., “Removal of Aluminum from Leaching Solution of Lepidolite by Adding Ammonium”, *The Journal The Minerals, Metals Materials Society*, 68, 2653-2658, (2016).

Li, X., Mo, Y., Qing, W., Shao, S., Tang, C. Y. and Li, J., “Membrane-based Technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review”, *Journal of Membrane Science*, 591, 117317, (2019).

Liang, Q., Zhang, E. H., Yan, G., Yang, Y. Z., Liu, W. F. and Liu, X. G., “A lithium ion-imprinted adsorbent using magnetic carbon nanospheres as a support for the selective recovery of lithium ions”, *New Carbon Materials*, 35, 696-706, (2020).

Lin, H., Yu, X., Li, M., Duo, J. I., Guo, Y. and Deng, T., “Synthesis of Polyporous Ion-Sieve and Its Application for Selective Recovery of Lithium from Geothermal Water”, *ACS Applied Materials Interfaces*, 11, 26364-26372, (2019).

Liu, D. H., Gao, X. Y. and An, H. Z., “Supply and demand response trends of lithium resources driven by the demand of emerging renewable energy Technologies in China”, *Resources, Conservation and Recycling*, 145, 311-321, (2019).

Liu, G., Zhao, Z. and He, L., “Highly selective lithium recovery from high Mg/Li ratio brines”, *Desalination*, 474, 114185, (2020).

Loganathan, P., Naidu, G. and Vigneswaran, S., “Mining valuable minerals from seawater: a critical review”, *Environmental Science: Water Research Technology*, 3, 37-53, (2017).

Meshram, P., Pandey, B. D. and Mankhand, T. R., “Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review”, *Hydrometallurgy*, 150, 192-208, (2014).

Mordoğan, H., Helvacı, U. ve Malayoğlu, U., “Bor Yatakları Kil ve Güncel Göllerde Lityum Varlığı ve Değerlendirme Olanakları Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu”, (1995).

Ohashi, F. and Tai, Y., “Lithium adsorption from natural brine using surface-modified manganese oxide adsorbents”, *Materials Letters*, 251, 214-217, (2019).

Onishi, K., Nakamura, T., Nishihama, S. and Yoshizuka, K., “Synergistic solvent impregnated resin for adsorptive separation of lithium ion”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, 49, 6554-6558, (2010).

Özgünç, B., “Lityum Nedir? Lityumün Özellikleri Nelerdir?”, (19.04.2021), <https://www.mediatick.com.tr/tr/blog/lityum-nedir-lityumun-ozellikleri-nelerdir>, (2013-2020)

Palagonia, M. S., Brogioli, D. and La Mantia, F., “Lithium recovery from diluted brine by means of electrochemical ion exchange in a flow-through-electrodes cell”, *Desalination*, 475, 114192, (2020).

Paranthaman, M. P., Li, L., Luo, J. K., Hoke, T., Ucar, T., Moyer, B. A. and Harrison, S., “Recovery of Lithium from Geothermal Brine with Lithium Aluminum Layered Double Hydroxide Chloride Sorbents”, *Environmental Science and Technology*, 51, 13481-13486, (2017).

Park, H., Shinghal, N. and Jho, E. H., “Lithium sorption properties of HMnO in sea water and waste water”, *Water Research*, 87, 320-327, (2015).

Pasta, M., “Batteries for lithium recovery from brines”, *Energy Environmental Science*, 5, 9487-9491, (2012).

Peiró, L. T., Méndez, G. V. and Ayres, R. U., “Lithium: Sources, Production uses and Recovery Outlook”, *The Journal of The Minerals, Metals Materials Society*, 65, 986-996, (2013).

Pramanik, B. K., Asif, M. B., Kentish, S., Nghiem, L. D. and Hai, F. I., “Lithium enrichment from a simulated salt lake brine using an integrated nanofiltration membrane distillation process”, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103395, (2019).

Pramanik, B. K., Asif, M. B., Roychand, R., Shu, L., Jegatheesan, V., Bhuiyan, M. and Hai, F. I., “Lithium recovery from salt-lake brine: Impact of competing cations, pretreatment and preconcentration”, *Chemosphere*, 260, 127623, (2020).

Pramanik, B. K., Nghiem, L. D. and Hai, F. I., “Extraction of strategically important elements from brines: Constraints and opportunities”, *Water Research*, 168, 115149, (2020).

Ryu, T., Lee, D. H., Ryu, J. C., Shin, J., Chung, K. S. and Kim, Y. H., “Lithium recovery system using electrostatic field assistance”, *Hydrometallurgy*, 151, 78-83, (2015).

Sarkıslı, J. F., Nghiem, L. D., Li, X. M. and He, T., “Lithium extraction from Chinese salt-lake brines: opportunities, challenges and future Outlook”, *Environmental Science: Water Research Technology*, 3, 593-597, (2017).

Severus, E., Taylor, M., Seuer, C., Pfennig, A., Ritter, P., Bauer, M. and Gaddes, J. R., “Lithium for prevention of mood episodes in bipolar disorders: Systematic review and meta-analysis”, *International Journal of Bipolar Disord*, 2 15, (2014).

Shahmansouri, P., Min, J., Jin, L. and Bellona, C., “Feasibility of extracting valuable minerals from desalination concentrate: A comprehensive literature review”, *Journal of Cleaner Production*, 100, 4-16, (2015)

Sharma, P. P., Yadav, V., Rajput, A., Gupta, H., Saravaia, H. and Kulshrestha, V., “Sulfonated poly (ether ether ketone) composite cation Exchange membran for selective recovery of lithium by electrodialysis”, *Desalination*, 496, 114755, (2020).

Sheng chen, W., Han Lee, C. and Jung Ho, H., “Purification of Lithium carbonate from Sulphate Solutions through Hydrogenation Using the Dowex G26 Resing”, *Applied Sciences*, 8 (11), 2252, (2018).

Siekierka, A., Tomaszewska, B. and Bryjak, M., “Lithium capturing from geothermal water by hybrid capacitive deionization”, *Desalination*, 436, 8-14, (2018)

Somrani, A., Hamzaoui, A. and Pontie, M., “Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO)”, *Desalination*, 317, 184-192, (2013).

Song, J. E., Nghiem, L. D. and Li, X. M., “Lithium extraction from Chine salt-lake brines: Opportunities, challenges and future Outlook”, *Environmental Science: Water Research Technology*, 3, 593-597, (2017).

Song, N., Fan, S. S-Y. Y., Wang, X-F. L. Y. Z. and Jian-Gua, J. Y., “Extraction of lithium from salt lake brine and mechanism research”, *Chinese Journal of Inorg. Chemical*, 27 (4), 439-444, (2011).

Su, H., Li, Z., Zhang, J., Zhu, Z., Wang, L. and Qi, T., “Recovery of lithium from salt lake brine using a mixed ternary solvent extraction system consisting of TBP, FeCl₃ and P507”, *Hydromatallurgy*, 197, 105487, (2020).

Sulistiyona, E., Lalasari, L. H., Mayangsari, W. and Prasetyo, A. B., “Study of lithium extraction from brine water, bledug kuwu, indonesia by the precipitation series of oxalic acid and carbonate sodium”, *AIP Conference Proceedings*, 1964 (1), 020007, (2018).

Sun, S. Y., Cai, L. J., Nie, X. Y., Song, X. and Yu, J. G., “Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane”, *Journal of Water Process Engineering*, 7, 210-217, (2015).

Swain, B., “Recovery and recycling of lithium: A review”, *Separation and Purification Tecnology*, 172, 388-403, (2017).

Swain, B., “Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism a review”, *Chemical Technology and Biotechnology*, 91 (10), 2549-2562, (2016).

Terry, B. C., Sippel, T. R., Pfeil, M. A., Gunduz, I. E. and Son, S. T., “Removing hydrochloric acid exhaust products from high performance solid rocket propellant using aluminum-lithium alloy”, *Journal of Hazardous Materials*, 317, 259-266, (2016).

U.S Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2013; Geological Survey; Reston, VA, USA, 2013.

U.S Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2014; Geological Survey; Reston, VA, USA, 2014.

USGS., Mineral commodity summary, (30.12.2021), <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/>, (2011).

Ulusoy, M. ve Gülmez, A., “Kırka Bor Tesisi Atıklarından Lityum Bileşiklerinin Kazanma Olanaklarının Araştırılması”, (2016).

Ulusoy, M., “Geleceğin Petrolü Lityum Mu?”, *Metalurji*, (178), 45-47, (2016).

Ushak, S., Gutierrez, A., Galazutdinova, Y., Barreneche, C., Cabeza, L. F. and Grágeda, M., “Influence of alkaline chlorides on thermal energy storage properties of bischofite”, *International Journal of Energy Research*, 40, 1556-1563, (2016).

Vikstrom, H., Davidsson, S. and Hook, M., “Lithium availability and future production outlooks”, *Applied Energy*, 110, 252-266, (2013).

Wang, C., Wang, B., Liu, J., Yu, L., Sun, H. and Wu, J., “Adsorption of Cd(II) from acidic aqueous solutions by tourmaline as a novel material”, *Chinese Science Bulletin*, 57, 3218-3225, (2012).

Wang, H. Q., Lai, F. Y., Li, Y., Zhang, X. H., Huang, Y. G., Hu, S. J. and Li, Q. Y., “Excellent Stability of spinel LiMn₂O₄ based cathode materials for lithium-ion batteries”, *Electrochimica Acta*, 177, 290-297, (2015).

Wang, L., Ma, W. and Liu, R., “Correlation between Li⁺ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor”, *Solid State Ionics*, 177, 1421-1428, (2006).

Wang, S. L., Zheng, S. L. and Wang, Z. M., “Superior lithium adsorption and required magnetic separation behavior of iron-depoed lithium ion-sieves”, *Chemical Engineering Journal*, 332, 160-168, (2018).

Xiang, W., Liang, S. K. and Zhou, Z. Y., “Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium”, *Hydrometallurgy*, 166, 9-15, (2016).

Xu, J. C., Pu, Z. L. and Xu, X. C., “Simultaneous adsorption of Li(I) and Rb(I) by dual crown ethers modified magnetic ion imprinting polymers”, *Applied Organometallic Chemistry*, 33, 4778, (2019).

Xu, X., Chen, Y., Wan, P., Gasem, K., Wang, K., He, T., Adidharma, H. and Fan, M., “Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves”, *Progress in Materials Science*, 84, 276-313, (2016).

Quintero, C., Dahlkamp, J. M., Fierro, F., Thennis, T., Zhang, Y., Videla, A. and Rojas, R., “Development of a co-precipitation process for the preparation of magnesium hydroxide containing lithium carbonate from Li-enriched brines”, *Hydrometallurgy*, 198, 105515, (2020).

Quist-Jensen, C. A., Ali, A., Drioli, E. and Macedonio, F., “Perspectives on mining from sea and other alternative strategies for minerals and water recovery the development of novel membrane operations”, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 94, 129-134, (2019).

Yu, X., Fan, X., Guo, Y. and Deng, T., “Recovery of lithium from underground brine by multistage centrifugal extraction using tri-isobutyl phosphate”, *Separation and Purification Technology*, 211, 790-798, (2019).

Zhang, L. C., Li, L. J. and Shi, D., “Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with β -diketone”, *Hydrometallurgy*, 175, 35-42, (2018).

Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T. M. and Inoue, K., “Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent lithium-ion-ion secondary batteries”, *Hydrometallurgy*, 47, 159-271, (1998).

Zheng, M. P., Zhang, Y. S. and Liu, X. F., “Progress and prospects of salt lake research in China”, *Acta Geologica Sinica-English Edition*, 90, 1195-1235, (2016).