

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

**SULARDAN LİTYUM GERİ KAZANIMI VE BİR  
JEOTERMAL SU ÖRNEĞİNE UYGULANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ASLI GÜRER**

**DENİZLİ, HAZİRAN - 2023**

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



**SULARDAN LİTYUM GERİ KAZANIMI VE BİR  
JEOTERMAL SU ÖRNEĞİNE UYGULANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ASLI GÜRER**

**DENİZLİ, HAZİRAN - 2023**

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri  
Koordinatörlüğü tarafından 2022HZDPO28 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.**

**ASLI GÜRER**

## ÖZET

### SULARDAN LİTYUM GERİ KAZANIMI VE BİR JEOTERMAL SU ÖRNEĞİNE UYGULANMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ASLI GÜRER

PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)

DENİZLİ, HAZİRAN 2023

Günümüzde giderek azalan doğal kaynaklarımızın da etkisiyle geri kazanım konusunda yürütülen çalışmaların sayısı artış göstermektedir. Pek çok endüstride kullanım alanı bulan lityumun, özellikle gelişmekte olan teknolojiler ile arzı giderek artmaktadır. Lityum kaynaklarına alternatif olarak gösterilen jeotermal sulardan lityumun geri kazanım konusu öncelikli araştırma konuları arasında yer almaktadır. Jeotermal sulardan lityumun doğrudan ayrıştırılması ve geri kazanılması için geliştirilen teknolojiler, lityuma bağlı enerji depolaması için artan talebi karşılamak adına büyük bir öneme sahiptir.

Bu tez çalışmasında sentetik olarak hazırlanan lityum klorür çözeltisinden, ticari katyonik reçine kullanılarak iyon değişim yöntemi ile lityumun geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Katyon değiştirici reçine kullanılarak gerçekleştirilen iyon değişim projesi ile sulardan lityum giderimi sağlandıktan sonra reçine üzerinde tutulan lityumun rejenerasyon prosesi ile geri kazanımı yapılmıştır. Kullanılan katyonik reçinenin lityum giderme verimi temas süresinin artmasıyla artış göstermiş ve dengeye ulaşma süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Sulardan iyon değişim prosesi ile lityum gideriminde; pH, reçine miktarı ve başlangıç lityum konsantrasyonu gibi önemli işletme parametrelerinin iyon değişimi kapasitesi üzerine etkisi ve maksimum lityum giderimini sağlayan kombinasyonun belirlenmesi amacıyla Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı yöntemi kullanılmıştır. Elde edilen yanıt yüzey fonksiyonuna göre lityum gideriminde optimum pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Belirlenen pH değerinde optimum reçine miktarı 200 mg olmuştur. Reçine kullanılarak yapılan iyon değişim yöntemi ile en yüksek lityum giderim verimi 30 mg/L başlangıç lityum konsantrasyonunda % 69,51 olarak bulunmuştur. Reçinenin rejenerasyonu sonucunda lityumun maksimum geri kazanım verimi ise %98,44 olarak hesaplanmıştır. Son olarak Box-Behnken istatistiksel analiz yöntemi ile belirlenen optimum koşullar doğrultusunda gerçek jeotermal su ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Jeotermal su ile gerçekleştirilen maksimum lityum giderim verimi % 81,54, geri kazanım verimi ise % 97,68 olarak bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELER:** Lityum, jeotermal su, geri kazanım, iyon değişimi, istatistiksel deney tasarımı

## **ABSTRACT**

### **RECOVERY OF LITHIUM FROM WATER AND AN APPLICATION TO A GEOTHERMAL WATER SAMPLE**

**MSC THESIS**

**ASLI GÜRER**

**PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE**

**ENVIRONMENTAL ENGINEER**

**(SUPERVISOR: PROF. DR. MELTEM BİLİCİ BAŞKAN)**

**DENİZLİ, JUNE 2023**

Today, the number of studies carried out on recovery is increasing with the effect of our diminishing natural resources. The supply of lithium, which is used in many industries, is gradually increasing, especially with developing technologies. The recovery of lithium from geothermal waters, which are shown as an alternative to lithium resources, is among the priority research topics. Technologies developed for the direct separation and recovery of lithium from geothermal waters are of great importance to meet the increasing demand for lithium-dependent energy storage.

In this thesis study, lithium was recovered from synthetically prepared lithium chloride solution by ion exchange method using commercial cationic resin. After the removal of lithium from water by ion exchange project using cation exchange resin, the lithium retained on the resin was recovered by regeneration process. The lithium removal efficiency of the cationic resin used increased with increasing contact time and the time to reach equilibrium was determined as 2 hours. Box-Behnken statistical experimental design method was used to determine the effect of important operating parameters such as pH, resin amount and initial lithium concentration on ion exchange capacity and the combination that provides maximum lithium removal in lithium removal from water by ion exchange process. According to the response surface method, the optimum pH value for lithium removal was found to be 4. The optimum resin amount was 200 mg at the determined pH value. The highest lithium removal efficiency by ion exchange method using resin was found to be 69.51% at an initial lithium concentration of 30 mg/L. As a result of the regeneration of the resin, the maximum recovery efficiency of lithium was calculated as 98.44%. Finally, experiments were carried out with real geothermal water in accordance with the optimum conditions determined by Box-Benhken statistical analysis method. The maximum lithium removal efficiency with geothermal water was 81.54% and the recovery efficiency was 97.68%.

**KEYWORDS:** Lithium, geothermal water, recovery, ion exchange, statistical experimental design

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
TABLO LİSTESİ .....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Tez Çalışmasının Amacı ve Önemi .....	2
<b>2. LİTERATÜR TARAMASI .....</b>	<b>4</b>
2.1 Lityum Kaynakları .....	4
2.1.1 Tuzlu Sularda Lityum .....	5
2.1.2 Jeotermal Sularda Lityum .....	6
2.2 Lityum Kullanım Alanları .....	7
2.3 Sulardan Lityum Geri Kazanım Teknolojileri.....	9
2.3.1 Buharlaştırma.....	10
2.3.2 Çöktürme .....	10
2.3.3 Solvent Ekstraksiyonu .....	11
2.3.4 Membran Prosesler .....	11
2.3.4.1 Membran Ekstraksiyon Yöntemi .....	12
2.3.5 Adsorpsiyon .....	13
2.3.6 İyon Değişimi .....	14
2.4 Deneysel Tasarım Yöntemi .....	16
<b>3. YÖNTEM.....</b>	<b>20</b>
3.1 Materyal.....	20
3.2 İyon Değişimi Çalışması .....	21
3.3 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz .....	23
3.4 Analitik Yöntem .....	25
3.5 İyon Değişim İzotermi.....	25
3.6 Kinetik Çalışması .....	25
3.7 Lityum Geri Kazanımı ve Rejenerasyon Çalışması .....	26
3.8 Gerçek Bir Jeotermal Su Örneğinden Lityum Giderimi ve Geri Kazanımı	26
<b>4. BULGULAR .....</b>	<b>28</b>
4.1 Denge Zamanının Belirlenmesi.....	28
4.2 Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Yönteminin Sonuçları.....	29
4.2.1 İyon Değişimi ile Lityum Giderimi Üzerine pH Değerinin Etkisi	35
4.2.2 İyon Değişimi ile Lityum Giderimi Üzerine Reçine Miktarının Etkisi	37
4.2.3 İyon Değişimi ile Lityum Giderimi Üzerine Başlangıç Lityum	
Konsantrasyonunun Etkisi .....	38
4.3 İyon Değişim İzotermi.....	40
4.4 İyon Değişim Kinetiği .....	43
4.5 Reçinenin Rejenerasyonu ve Lityum Geri Kazanımı .....	49
4.6 Elde Edilen Sonuçların Bir Jeotermal Su Örneğine Uygulanması.....	51

<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>56</b>
<b>6. KAYNAKLAR.....</b>	<b>59</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>66</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Bir işlemin veya sistemin genel modeli .....	16
Şekil 2.2: Üç yüzey faktörü için Box-Behnken tasarımı.....	18
Şekil 3.1: Çalışmada kullanılan Dowex HCR S-S marka katyonik reçine .....	21
Şekil 3.2: Çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilen iyon değişim deneyleri.....	22
Şekil 4.1: İyon değişimi prosesi ile lityum gideriminde temas süresinin etkisi	29
Şekil 4.2: Tahmin edilen ve gözlemlenen verim değerlerinin karşılaştırılması	33
Şekil 4.3: Farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında a)10 mg/L, b)30 mg/L, c)50 mg/L farklı pH değerlerinin iyon değişimi ile lityum giderimine etkisi .....	37
Şekil 4.4: Optimum pH ve farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında reçine miktarının lityum iyon değişim prosesine etkisi .....	38
Şekil 4.5: Optimum pH değerinde farklı başlangıç lityum konsantrasyonun ve farklı reçine miktarlarının iyon değişimi ile lityum giderimine etkisi. .....	40
Şekil 4.6: Lityum için doğrusal formda Langmuir İzotermi .....	42
Şekil 4.7: Lityum için doğrusal formda Freundlich İzotermi .....	43
Şekil 4.8: Farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında temas süresi ile iyon değişim kapasitesinin değişimi.....	44
Şekil 4.9: İyon değişimi ile lityum giderimi için farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarına ait yalancı birinci dereceden kinetik model ..	46
Şekil 4.10: İyon değişimi ile lityum giderimi için farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında yalancı ikinci dereceden kinetik model.....	48
Şekil 4.11: Başlangıç lityum konsantrasyonunun iyon değişim kapasitesine etkisi .....	50
Şekil 4.12: Lityum geri kazanım verimleri .....	51
Şekil 4.13: Ön arıtım sonrasında gerçekleştirilen lityum geri kazanım verimleri .....	54

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

Tablo 2.1: Ege Bölgesi'nde bulunan bazı jeotermal kuyulara ait analiz sonuçları .....	8
Tablo 2.2: Üç değişkenli Box-Behnken tasarımı. ....	19
Tablo 3.1: Box-Behnken deneysel tasarım yönteminde kullanılan değişkenler ve seviyeleri. ....	24
Tablo 3.2: Box-Behnken tasarım yöntemi ile belirlenen deney koşulları.....	24
Tablo 3.3: Jeotermal su örneğinin kimyasal analiz sonuçları .....	27
Tablo 4.1: Box-Behnken deney tasarımının sonuçları.....	30
Tablo 4.2: İkinci derece modelin belirlenen katsayı değerleri.....	31
Tablo 4.3: Gözlemlenen ve tahmin edilen lityum giderim verimleri.....	32
Tablo 4.4: Lityum giderimi için kullanılan istatistiksel model denkleminin ANOVA sonuçları.....	34
Tablo 4.5: Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri. ....	41
Tablo 4.6: İyon değişimi ile lityum gideriminin yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait parametreler.....	46
Tablo 4.7: İyon değişimi ile lityum gideriminin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait parametreler.....	48
Tablo 4.8: Jeotermal su örneğini ile gerçekleştirilen iyon değişim deney sonuçları .....	52
Tablo 4.9: Jeotermal su ile yapılan ön arıtmalı lityum iyon değişimi deney sonuçları .....	52
Tablo 4.10: Jeotermal sudan lityum giderim verimlerinin karşılaştırılması .....	53
Tablo 4.11: Jeotermal su ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen lityum geri kazanım oranı .....	54
Tablo 4.12: Son yıllarda yapılan çalışmaların adsorpsiyon ve iyon değişim kapasiteleri .....	55

## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesiyle yol gösteren, desteğini hiç esirgemeyen, aydınlatıcı yorumları ile her koşulda yardımcı olan çok kıymetli sayın danışman hocam Prof. Dr. Meltem BİLİCİ BAŞKAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans sürecimin başından sonuna kadar her anımda yanımda olan, tüm laboratuvar çalışmalarım ve tez çalışmamda bilgi ve desteğini eksik etmeyen, tüm pozitifliğiyle her zaman beni motive eden çok değerli sayın Arş. Gör. Dr. Yağmur Meltem AYDIN KIZILKAYA'ya teşekkürü borç bilirim.

Tez savunma jürimde olan, aynı zamanda benden desteklerini eksik etmeyen, değerli fikirleriyle yol gösteren, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen sayın Prof. Dr. Vedat UYAK'a çok teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince göstermiş olduğu anlayış ve destekleri için çok değerli müdürüm Ertuğrul GÜRHAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Son olarak çalışmalarım boyunca her koşulda yanımda olan, bana her zaman inanan, bu süreci benimle yaşayan canım aileme ve değerli arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

# 1. GİRİŞ

Lityum (Li), periyodik tabloda ikinci sırada ve 1A grubunda yer almaktadır. Alkali metaller içinde yoğunluğu en düşük metaldir. Lityumun atom numarası 3 ve atom ağırlığı 6,941 g/mol 'dür. Lityum isminin, Yunancada taş anlamını taşıyan "Litos" kelimesinden geldiği bilinmektedir (Akgök ve Şahiner 2017). Lityum 0,53 g/cm<sup>3</sup> düşük yoğunluğa ve +1 iyon yüküne sahiptir. Lityum iyonu tüm metaller arasında en hafif olanıdır. Yüksek reaktiviteye sahip olduğu bilinmektedir. Tek başına metal olarak çok fazla kullanım alanı bulunmamakta ve genel olarak bileşik şeklinde kullanılmaktadır (Munk ve diğ. 2016).

Artan dünya nüfusu ve gelişen teknoloji nedeniyle son yıllarda yeni kaynaklara olan ilgi giderek artmaktadır. Yeryüzündeki en hafif metal ve en bol bulunan 25. element olan lityum, seramik, yağ-gres, havacılık, polimerler, metal katkı maddeleri gibi birçok alanda ve özellikle lityum iyon pillerinde önemli bir yer edinmektedir (Liu ve diğ. 2019). Son yıllarda şarj edilebilir lityum iyon pillerinin, taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli aletler, elektrikli araçlar ve şebeke depolama gibi kullanım alanlarının çoğalması ile lityum tüketimi önemli ölçüde artmıştır. Hali hazırda artan elektrikli araç piyasası ve üretilen elektriğin depolanması için gelişimi devam eden teknolojilerde lityum arzı giderek artmaktadır. 2020 yılında yapılan Dünya Bankası araştırmasına göre, bu artan piyasa arzının 2050 yılına kadar 415 kt olacağı tahmin edilmektedir. Buna göre 2018 yılında 85 kt lityum ihtiyacı karşılarken bu durum 2050 yılında % 488 oranında artması beklenmektedir. (Stringfellow ve Dobson 2021). Benzer şekilde Uluslararası Enerji Ajansı (IEA) lityum, nikel ve grafit talebinin, temiz enerji sektöründe 2040 yılına kadar 4 kat artacağını raporlamıştır (Khalil ve diğ. 2022).

Günümüzde lityum, özellikle elektronik endüstrileri için şu anda en yüksek talebe sahip minerallerden biridir. Doğal kaynaklarda bulunan lityum, tuzlu sular ve mineralli kayaç gibi doğal kaynaklardan elde edilmektedir. Yüksek lityum içeriği nedeniyle tuzlu su rezervleri lityum kaynağı olarak kabul edilmektedir. Deniz suyu ve jeotermal sulardan lityum eldesi, lityum içeriği bol olan tuzlu su havzalarına alternatif olarak hala araştırılmaktadır. Jeotermal sular genellikle yer kabuğunun içinde

hapsolmuş bir akışkan olarak yorumlanabilir. Isı ve basınç nedeniyle bu sıvı, çevresindeki mineraller ve kayalarla reaksiyona girer. Bu nedenle, bazı jeotermal sular, özellikle lityum olmak üzere yüksek mineral içeriğine sahiptir (Noerochim ve diğ. 2016). Yer kabuğundaki lityum kaynaklarının çok sınırlı olmasından dolayı tuz göllerinden, deniz suyundan ve jeotermal sulardan lityum eldesi için etkili bir yöntemin geliştirilmesi oldukça ilgi görmektedir (Samadiy ve Deng 2021). Bu sulardan lityumun doğrudan ayrıştırılması ve geri kazanılması için geliştirilen teknolojiler artan talebi karşılamak adına çok önemli olacaktır. Lityum ticareti 2020–2021 yıllarında, talep olarak yaklaşık %30 artarken fiyatların da yaklaşık %300 arttığı bildirilmektedir. Lityum talebi arttıkça buna bağlı olarak maliyeti de artmaya devam etmektedir. Bundan kaynaklı olarak mevcut tuzlu su ve jeotermal su rezervlerinden verimli bir şekilde lityumun geri kazanılması dikkat çekici bir konu haline gelmiştir (Khalil ve diğ. 2022).

### **1.1 Tez Çalışmasının Amacı ve Önemi**

Artan maliyetler, artan enerji ihtiyacımız ve azalan enerji kaynaklarımız, mineral kaynaklara artan talep ve gezegenimizin sahip olduğu mineral kaynaklarını hızla tüketmemiz sonucu geri kazanım günümüzde çok daha önemli hale gelmiştir. Bu nedenle geri kazanım konusunda yürütülen çalışmaların sayısı da sürekli olarak artış göstermektedir. Pek çok endüstride kullanım alanı bulan lityumun, özellikle artan elektrikli araç piyasası ve üretilen elektriğin depolanması için gelişimi devam eden teknolojilerde arzı giderek artmaktadır. Bu nedenle sulardan lityumun ayrılması ve geri kazanılması için geliştirilen teknolojiler lityuma bağlı enerji depolaması için artan talebi karşılamak adına büyük öneme sahiptir.

Gerçekleştirilen bu çalışma kapsamında uygun ve verimli bir geri kazanım yöntemi olarak belirlenen iyon değişimi prosesi kullanılarak sulardan lityumun geri kazanımının yapılması amaçlanmıştır. Öncelikle katyon değiştirici reçine kullanılarak gerçekleştirilen iyon değişim prosesi ile reçine üzerindeki sodyum (Na) iyonu ile çözültideki lityum iyonunun yer değiştirmesi gerçekleştirilmiştir. İyon değişim prosesi ile reçine yüzeyinde tutulan lityumun rejenerasyon prosesi ile geri kazanımı yapılmıştır.

Bu çalışmada gerçekleştirilen hedefler aşağıdaki gibidir:

- Sulardan lityum geri kazanımında öncelikle kullanılan katyon değiştirici reçinenin lityum tutma kapasitesi ortaya çıkarılmıştır.
- Temas süresi, pH, başlangıç lityum konsantrasyonu ve reçine miktarı gibi önemli işletme parametrelerinin lityum giderimi üzerine etkisi ve maksimum lityum giderimini sağlayan optimum işletme koşulları Box-Bohnken istatistiksel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.
- Yapılan kinetik ve izoterm model çalışmaları ile reçine üzerine lityumun tutunma hızı, iyon değişim koşulları ve reçinenin iyon değişim kapasitesi belirlenmiştir.
- Maksimum lityum gideriminin sağlandığı optimum işletme koşullarında reçinenin rejenerasyonu gerçekleştirilerek lityum geri kazanımı hesaplanmıştır.
- Elde edilen sonuçlar gerçek bir jeotermal su örneğine de uygulanarak sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır.
- Günümüzde çok daha önemli hale gelen geri kazanım konusuna katkı sağlanmıştır.

Sürekli olarak akışın sağlandığı jeotermal üretim tesislerine geri kazanım prosesinin entegre edilmesi gelişen teknoloji ile kaçınılmaz hale gelecektir. Ege Bölgesi ve Denizli'nin jeotermal kaynak açısından oldukça önemli rezervlere sahip olması yapılan çalışmanın önemini arttırmaktadır.

## 2. LİTERATÜR TARAMASI

### 2.1 Lityum Kaynakları

Lityum hem yer kabuğunda hem de tuzlu sularda bulunur. Tuzlu sular (kıtasal tuzlu sular), hidrotermal olarak değiştirilmiş killer (tortul yatak) ve pegmatitler (kristal sert kaya) olmak üzere üç ana tortu tipinde karşımıza çıkar. Dünya rezervlerinin % 66'sını tuzlu sular, % 26'sını pegmatit kayalar ve % 8'ini ise killer oluşturmaktadır (Akgök ve Şahiner 2017). Lityum, doğada nadir bulunan elementler arasındadır. Lityum, hemen hemen tüm magmatik kayalarda, göl, jeotermal sular, deniz ve okyanus sularında küçük miktarlarda bulunur. Şu anda dünyadaki lityum arzının büyük çoğunluğu, tuzlu su rezervlerinde bulunan lityum klorür (LiCl) tuzlarından üretilerek karşılanmaktadır. Dünya lityum rezervlerinin 86 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Meng ve diğ. 2021).

Birincil ticari lityum kaynaklarının Avustralya ve Çin'deki sert kaya yatakları ile Arjantin, Şili ve Çin'deki tuzlu su yatakları olduğu bildirilmektedir. Bu ülkeler, dünya çapında lityum üretiminin çoğunluğunu oluşturmaktadır. Küresel lityum üretiminin % 60'tan fazlası, tuzlu sulardan üretilirken, kalan kısmı ise kayalardan üretilmektedir. Tuzlu su kaynaklarının büyük bir kısmı Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunmaktadır. Ancak tuzlu sulardan lityumun ticari eldesi ağırlıklı olarak Güney Amerika'da gerçekleşmektedir. Mevcut sistemde, lityum kaynakları temel olarak mineral cevherleri ve tuzlu sular olmak üzere iki şekilde bulunmaktadır. Tuzlu sular, zengin rezervleri, uygun maliyet ve yöntem nedeniyle daha önemli hale gelmiştir (Sun ve diğ. 2022).

Lityum mineralinin doğal rezervlerdeki düşük konsantrasyonu ve sert kayalardan çıkarılmasındaki zorluklar göz önüne alındığında, endüstriyel olarak gelişmiş birçok ülke lityum üretim taleplerini karşılamakta zorlanmaktadır. Gelişmekte olan teknolojiyle birlikte lityum arzı artmaktadır. Bununla birlikte uluslararası pazardaki lityum fiyatlarının artması da kaçınılmazdır. Günümüzde lityum üretiminin, düşük lityum konsantrasyonları ve üretimin maliyetli ve zorlu olması gibi dezavantajları bulunmaktadır. Bundan kaynaklı olarak, gelecekteki talepleri

karşlamak için lityumun alternatif kaynaklardan geri kazanılması için yenilikçi yaklaşımlar sürekli olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir (Pramanik ve diğ. 2020).

### **2.1.1 Tuzlu Sularda Lityum**

Dünya'daki lityumun yaklaşık %70'i tuz göllerinde bulunmaktadır. Standart lityum cevher kaynakları tükenirken, tuz gölleri şu anda lityumun ana kaynağı haline gelmiştir. Daha düşük enerji tüketimi ve daha az çevresel kirlilik sağlayan tuzlu sulardan lityum iyonlarının geri kazanımı yapılmaktadır (Wang ve diğ. 2022).

Doğal lityum kaynakları lityum cevherlerinde ve tuzlu sularda bulunmaktadır. Cevherlerden üretilen lityum, mevcut pazar talebini karşılayamamaktadır. Lityum içeren minerallerin madenciliği çevresel hasara ve ciddi çevre kirliliğe neden olmaktadır (Wang ve diğ. 2021). Bu nedenle yenilenebilir ve sürdürülebilir bir toplum için alternatif kaynak olan tuzlu sulardan lityum üretimi için verimli ve çevre dostu geri kazanım teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır. Ülkemizde, lityum içeriği bazı göllerimizde yapılan çalışmalarda 40 mg/L'yi geçmediği görülmüş olup, Tuz Gölü'nde ise lityum miktarı 325 mg/L olduğu bildirilmiştir (Akgök ve Şahiner 2017). Dünyadaki toplam lityum rezervlerinin büyük kısmının tuzlu sulardan oluşmasından dolayı tuz gölü tuzlu suyu, jeotermal sular ve deniz gibi sulu çözeltilerden lityum ayırma yönteminin geliştirilmesi büyük ilgi görmektedir (Bai ve diğ. 2022).

Tuzlu sulardan lityum geri kazanımı hem lityum kaynaklarını korumak hem de sürdürülebilir bir çözüm sunmak için önemli bir araştırma alanı haline gelmiştir. Bu nedenle birçok lityum ayırma yöntemleri geliştirilmiştir. Mevcutta sıvı lityum kaynaklarından yaygın lityum ayırma teknolojileri arasında çöktürme, iyon değişimi, ekstraksiyon, membran teknoloji, elektrokimyasal yöntemler ve adsorpsiyon gibi yöntemler bulunmaktadır (Sun ve diğ. 2022). Günümüzde hala araştırmalar yapılmakta olup teknolojilerin gelişimi devam etmektedir. Aynı zamanda ülkemizde lityum tuzlu sularına alternatif olarak çokça bulunan jeotermal kaynaklardan lityum eldesi giderek önemli hale gelmiş olup öncelikli konular arasında yerini almıştır.



### 2.1.2 Jeotermal Sularda Lityum

Lityum cevherlerinin tükenmesi ile bağlantılı olarak, son çalışmalarda tuz gölü tuzlu suyu, jeotermal su ve deniz suyundan lityum eldesi ihtiyacı vurgulanmıştır. Lityum 150'den fazla mineralde, killerde, birçok kıta tuzlu sularında, jeotermal sularda ve deniz suyunda bulunur. Deniz suyundaki lityum konsantrasyonu çok düşüktür ve ortalama 0,17 ppm'dir. Dünya çapında jeotermal sulardaki lityum konsantrasyonları 1-100 ppm arasında değişmektedir. Su kaynaklarından lityum üretimi konusu, diğer kaynaklardan lityum eldesine kıyasla yaygın olarak bulunabilmesi, proses kolaylığı ve maliyet etkinliği nedeniyle artık daha önemli hale gelmiştir (Samadiy ve Deng 2021).

Jeotermal akışkanın büyük bir bölümünün meteorik akışkanla beslendiği tespit edilmiştir. Yeryüzünden sızan sular derinlere doğru hareket ederek sıcak su akiferine varmaktadır. Tektonizma ile oluşan çatlaklar sayesinde yeraltı sıcaklığı oldukça yüksektir. Üstündeki geçirimsiz tavan nedeniyle ve derinlerden gelen ısı ile yeryüzünden sızan bu sular daha çok ısınmaktadır. Derinlerde buhar, gaz gibi düşük yoğunluktaki maddeler kırıklar boyunca yeryüzüne doğru yükselir. Çatlaklardan ve faylardan püskürmüş olan magma ceplerinin jeolojik ve jeofizik yöntemlerle belirlenmesi, büyük buhar rezervlerinin araştırılmasındaki ilk ve en önemli aşamayı oluşturmaktadır. Belirlenen bu bölgeler jeotermal kaynakları oluşturmaktadır. Ülkemizde özellikle Ege Bölgesi'nde çok fazla jeotermal kaynak mevcuttur. Jeotermal rezervinin bu bölgede fazla olmasının nedeni ise Denizli ve Aydın bölgesindeki aktif tektonik hatların varlığıdır.

Uzun yıllardır, gelişen teknoloji sayesinde jeotermal enerjiden elektrik üretimi yapılmaktadır. Jeotermal enerji, günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak değerlendirilmektedir. Jeotermal sular, yeraltında bulunan mineraller ile temas halinde olmasından dolayı iyon çeşitliliği bakımından oldukça zengindir. Jeotermal sulardan değerli metallerin geri kazanımı dünyada ve ülkemizde öncelikli araştırma konuları arasında yer almaktadır. Hali hazırda ülkemizde özellikle Denizli ve Aydın şehirlerinde oldukça fazla sayıda jeotermal enerji santralleri bulunmaktadır. Dolayısıyla yüzeye çıkarılan bu jeotermal sulardan değerli metallerin geri kazanılması oldukça önemlidir. Ayrıca güncel olarak lityum geri kazanımında araştırmalara konu olan jeotermal sular, lityum gibi elementlerin eldesine potansiyel olarak önemli bir

kaynak olarak kabul edilmektedir. Jeotermal sudaki toplam çözünmüş katıların ve iyonların nispeten düşük içeriği, lityumun eldesini de daha uygun hale getirebilmektedir.

Jeotermal sular da birçok değerli metal bulunmaktadır. Bu metaller arasında teknolojinin gelişmesiyle birlikte daha çok endüstride talebi artan lityum öne çıkmaktadır. Ege Bölgesi'nde bulunan bazı jeotermal kuyulardan alınan numunelerde gerçekleştirilen analizlerde kuyudan kuyuya farklılık gösteren lityum konsantrasyonları Tablo 2.1'de verilmiştir (Haklıdır ve Şengün, 2020).

Buharlaştırma, çökeltme, membran prosesler ve solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi birçok lityum geri kazanım teknolojileri bulunmaktadır. Bu teknolojiler, aktif çalışan jeotermal enerji santrallerinden doğrudan lityum eldesi için umut verici teknolojiler olarak kabul edilmektedir. Jeotermal sular dan değerli metallerin geri kazanım potansiyeli ve kullanılan malzemelerle ilgili zorluklar 1980'lerden beri araştırılmaktadır. Bazı sahalarda yüksek  $Mg^{+2}$  konsantrasyonları, yüksek sıcaklıklar lityumun eldesini oldukça zorlaştırmaktadır. Yapılan araştırmalara göre jeotermal enerji santrallerindeki fizikokimyasal parametreler, seçicilik, kinetik özellikler, kimyasal kararlılık ve sorpsiyon kapasitesi gibi lityumun doğrudan çıkarılması için kullanılan malzemelerin gereksinimleri belirlemektedir (Reich ve diğ. 2023).

## 2.2 Lityum Kullanım Alanları

Lityum, yüksek enerji yoğunluklu pillerin en umut verici biçimlerinden birinin ana bileşeni olan en hafif, alkali ve reaktif bir metaldir (Meng ve diğ. 2021). Aynı zamanda nükleer endüstrisi, roket yakıtları, ilaç endüstrisi, özel camlar ve seramik endüstrisi, cep telefonu bataryaları, havacılık endüstrisi gibi birçok endüstride de lityuma ihtiyaç duyulmaktadır (Wang ve diğ. 2017). Giderek azalan rezervler de göz önüne alındığında lityum gibi değerli metallerin geri kazanımı oldukça önemli hale gelmektedir. Bu gibi elementlerin geri kazanılması ve bu şekilde sanayiye kazandırılması için yapılan çalışmalar giderek artmaktadır.

**Tablo 2.2:** Ege Bölgesi'nde bulunan bazı jeotermal kuyulara ait analiz sonuçları (Haklıdır ve Şengün, 2020)

Saha	Kuyu No	pH	EC ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	Na <sup>+</sup> (ppm)	K <sup>+</sup> (ppm)	Ca <sup>2+</sup> (ppm)	Mg <sup>2+</sup> (ppm)	Cl <sup>-</sup> (ppm)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (ppm)	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> (ppm)	Bt (ppm)	Li (ppm)	SiO <sub>2</sub> (ppm)
Kızıldere	KD14	8,30	4840	1258	152	5,74	< 1	106	2319	761,00	20,00	3,60	330
	KD22	8,30	4610	939	142	7,14	< 1	112	1752	709,00	18,00	2,50	300
	R1	8,10	5510	1093	211	4,45	< 1	126	2356	694,00	26,00	3,60	516
	R3A	8,20	5590	1093	214	3,96	< 1	129	2066	649,00	30,00	3,96	554
	KD18A	7,20	5170	1332	157	7,33	< 1	115	2530	672,00	26,00	4,50	336
	KD42	8,20	4670	1464	191	2,14	< 1	102	2917	648,00	30,00	4,90	460
Germencik	OB8	7,80	5670	1449	135	0,86	< 1	1280	1810	53,00	62,00	7,90	452
	OB9	7,70	6440	1527	102	13,80	4,4	1500	1363	30,00	55,00	7,70	515
	OB14	7,80	6660	1364	149	17,90	< 1	1700	1428	26,60	55,00	7,80	409
	OB17	7,60	6661	1565	174	12,30	< 1	1565	1461	20,00	59,00	10,6	535
Salavatlı	AS-1	8,70	3400	1500	85	6,00	0	105	3208	196,00	66,00	4,70	227
	AS-2	7,70	4600	1100	90	14,00	1,10	100	2831	170,00	42,00	4,50	231
Pamukören	AP1	7,80	5730	1612	151	10,90	11,20	73	4060	155,00	1,20	0,60	124
	AP2	8,80	5100	1272	196	3,27	1	276	2519	180,00	30,00	6,50	336
	AP3	8,60	4970	1660	170	9,50	2,45	293	3378	222,00	4,80	7,30	182
Alaşehir	Alkan-1	7,10	1029	534	90	2,09	< 1	166	1389	10,20	83,00	6,30	366
	Alkan-2	7,10	993	560	79	2,27	< 1	182	1443	14,60	101,00	6,20	501

Lityum karbonat, lityum hidroksit ve lityum bromür gibi lityum bileşikleri, cam, seramik, yağlayıcı ve gres üretiminde aşırı sıcaklık direncini artırmak için, alüminyum üretiminde, ilaç ve kauçuk endüstrilerinde katalizör olarak ve iklimlendirme ve nem alma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bununla birlikte, elektrikli otomobillerde son zamanlarda lityum iyon teknolojisinin uygulanması, lityum minerallerine daha fazla talep oluşturmaktadır (Ebensperger ve diğ. 2005; Peiro ve diğ. 2013; Tadesse ve diğ. 2018).

Yenilenebilir enerji kaynakları önemli bir oranda büyümesine rağmen, dünya enerjisinin büyük bir kısmı hala fosil yakıtlardan gelmektedir. Petrol talebinin artması, petrol rezervinin tükenmesi, petrol üreten ülkelere güvensizlik ve siyasi istikrarsızlık, sera gazı emisyonları ve iklim değişikliği sorunları dahil olmak üzere fosil yakıtların kullanımıyla ilgili çeşitli sorunlar bulunmaktadır. Lityum, günümüzde fosil yakıtlara alternatif olarak kullanılacak teknolojinin ana kaynağını oluşturmakta ve kritik bir rol oynamaktadır. Elektrikli ve hibrit araçlarda kullanılan lityum iyon pillerinin, mevcutta kullanılan araçların oluşturduğu kirliliğin önüne geçerek çevresel kirliliği en aza indirmesi beklenmektedir. Ayrıca yapılan araştırmalar, gelişen teknolojiler ile lityum iyon pillerinin güneş ve rüzgâr enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen gücün depolanarak kullanılması konusunda umut vadettiğini göstermektedir (Grosjean ve diğ. 2012; Tadesse ve diğ. 2018).

### **2.3 Sulardan Lityum Geri Kazanım Teknolojileri**

Günümüze kadar, lityumun tuzlu sulardan ayrıştırılması amaçlı birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Lityumun su kaynaklarından geri kazanımında genellikle doğal yollar ile buharlaştırma, çöktürme, solvent ekstraksiyonu, elektrokimya, membran teknolojisi, iyon değişimi ve adsorpsiyon proseslerinden yararlanılmaktadır (Miao ve diğ. 2022).

### 2.3.1 Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemi çok uzun zamandır uygulanan bir yöntemdir. Buharlaştırma, güneş ışığı ve rüzgâr yoluyla ve büyük açık sığ havuzlar inşa edilerek ham tuzlu suyun buharlaştırılması şeklinde gerçekleştirilmektedir (Liu ve diğ. 2019). Tuzlu suyun doğasına ve çevresel koşullara bağlı olarak buharlaştırma birden fazla adımda gerçekleştirilebilir. Buharlaştırma yöntemi zaman alıcıdır ve bu durum iklim değişikliklerinde önemli farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle bu yöntem tüm coğrafi koşullarda uygulanamaz. Bu yöntemin verimliliği büyük ölçüde tuzlu suyun coğrafi konumuna göre değişim gösterecektir. Buharlaştırma yönteminin geliştirilen diğer yöntemler ile kıyaslandığında, zaman ve talep kısıtlamaları nedeniyle ekonomik olarak uygun olmadığı bildirilmektedir (Khalil ve diğ. 2022).

### 2.3.2 Çöktürme

Tuzlu sulardan lityum geri kazanımında oldukça kolay uygulanabilen bir yöntem olan kimyasal çöktürme işlemi öne çıkmaktadır. Bu yöntem tuzlu su kaynaklarından lityumu geri kazanmanın en eski yöntemlerinden biri olmasına rağmen, kolay uygulama ve düşük maliyeti nedeniyle hala yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (An ve diğ. 2012; Khalil ve diğ. 2022). Deniz suyu ve tuzlu sulardan lityum geri kazanımı için kullanılan çöktürme ve diğer işlemlerin yapıldığı birçok çalışma bulunmaktadır.

Meshram ve diğ. (2014) kimyasal çöktürme ile lityum geri kazanımı için uygun pH aralığının 10-13 olduğunu ve kimyasal çöktürücü olarak  $\text{NaAlO}_2$  kullanımının  $\text{AlCl}_3$  kullanımından daha iyi geri kazanım sağladığını bildirmişlerdir. Çöktürücü olarak yüksek saflıkta bir  $\text{NaAlO}_2$  çözeltisi ile silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve kalsiyum içermeyen jeotermal sudan pH 11,5 değerinin olması durumunda yaklaşık % 98-99 lityum geri kazanımı sağlamışlardır.

### 2.3.3 Solvent Ekstraksiyonu

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu olarak da bilinen solvent ekstraksiyonu, düşük maliyeti ve yüksek ürün verimi nedeniyle tuzlu sudan lityumun geri kazanılması için umut vadeden prosesler arasında gösterilmektedir (Song ve diğ. 2017; Khalil ve diğ. 2022). Bu yöntem ile istenmeyen tuzlara karşı iyi bir seçicilikle önemli miktarda lityum klorürü çözebilen bazı organik çözücüler kullanılmaktadır. Solvent ekstraksiyonu, madencilik endüstrisinde metallerin, özellikle bakır ve uranyum gibi değerli veya yarı değerli metallerin ekstraksiyonu için kullanılmakta olan bir sistemdir. Solvent ekstraksiyonu, ekipmanın ve çalışmanın basitliği nedeniyle sulu çözeltilerden metallerin ekstraksiyonu için ekonomik olması nedeniyle tercih sebebidir. Bununla birlikte, kimyasal maliyetler önemli olabilmektedir (Pramanik ve diğ. 2020; Stringfellow ve Dobson 2021).

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile yüksek Mg/Li oranına sahip tuzlu sudan lityumun geri kazanılması için geniş çapta araştırmalar yapılmış olup çalışmalar hala devam etmektedir.  $\beta$ -diketonların tuzlu sudan lityum elde etmek için iyi bir özütleyici olarak kullanılabilmesi bildirilmiştir (Zhang ve diğ. 2020). Bu çalışmalara ek olarak, nötr organik fosfor özütleyiciler de araştırılmıştır. Tipik ekstraksiyon sistemi tributil fosfat (TBP)/kerosen- $FeCl_3$  olmuştur. Bu sistemde,  $FeCl_3$  çözeltisinin, lityumun eldesi için çok önemli özütleme ajanı olarak rol oynadığı belirtilmiştir (Song ve diğ. 2017).

### 2.3.4 Membran Prosesler

Membran yöntemleri kullanılarak, doğrudan lityum ekstraksiyonu için lityumun geçişine izin veren özel olarak hazırlanan seçici membranlar üzerine araştırmalar yapılmıştır. Lityum dahil daha küçük tek değerli iyonların geçişine izin veren, ancak daha büyük iki değerli iyonları reddeden daha az seçici nanofiltrasyon (NF) membranlar literatürdeki çalışmalara konu olmuştur. Laboratuvarlarda çeşitli membran bazlı yöntemler kullanılmış olmasına rağmen, tuzlu sudan lityumun geri kazanımı için ticari ölçeğin yanı sıra, NF ve elektrodializ (ED) yöntemleri maliyeti, düşük çevresel etkileri ve daha yüksek seçiciliği nedeniyle tüm ölçeklerde açık ara en yaygın olan yöntemlerdir (Li ve diğ. 2019). Birkaç çalışma, ticari olarak temin edilebilen NF membranlarının kullanılmasına dayanmaktadır. Ancak diğer tüm geri

kazanım yöntemleri gibi, tuzlu sudaki yüksek Mg/Li oranı, lityumun magnezyuma göre seçici olarak geri kazanımını sınırlayan bir zorluk olmaya devam etmektedir (Stringfellow ve Dobson 2021).

Jo ve diğ. (2023) yapmış oldukları çalışmada grafen nanofiber membranları modifiye ederek % 93 oranında geri kazanım sağlamışlardır. Li<sup>+</sup> seçiciliğini artırmak, daha dayanıklı ve tekrar kullanılabilir membran yapmak amacıyla moleküler reseptör ve polimer için grafen nano liflerini entegre etmişlerdir. İyon reseptörleri olarak halkalı makromolekül şelatlayıcı ligand (12C4) molekülleri, polieter sülfon (PES) içinde grafen nanofiber (CGPNF) membrana dahil edilmiştir. Yapılan çalışma ile toplamda 10 rejenerasyon döngüsünden sonra ilk adsorpsiyon kapasitesinin % 93'ünden fazla lityumun tutulmasıyla lityum iyonları için maksimum adsorpsiyon kapasitesi 86,3 mg/g olarak bildirilmiştir.

#### **2.3.4.1 Membran Ekstraksiyon Yöntemi**

Solvent ekstraksiyonu uygulama yöntemine ek bir yaklaşım olarak günümüzde membran ekstraksiyon yöntemleri ile gerçekleştirilen çok sayıda çalışma rapor edilmektedir. Membran ekstraksiyon teknikleri, karıştırma ve çöktürme prosesine göre düşük sermaye ve işletme maliyetleri, düşük enerji tüketimi gibi potansiyel avantajlar sunmaktadır. Membran ekstraksiyon prosesinde, katyonlara karşı geçirgen (yani Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>) ve organik özütleyicilere karşı geçirimsiz olan bir membran bariyeri, organik özütleyeciler ile tuzlu su arasındaki bariyeri oluşturarak lityum iyonları seçici olarak alınması saflaştırılma işlemini gerçekleştirmektedir (Liu ve diğ. 2023).

Yapılan bir proje kapsamında yüksek yüklü Karr kolonunu, Batı Tajinar gölünün tuzlu suyundan lityum geri kazanımı için geliştirmişlerdir. Sistemde TBP özütleyicisi seçilmiş ve lityum ürününün saflığını iyileştirmek için kimyasal değişim işlemi kullanılmıştır. Lityum saflığının kontrol edilebilir olduğu ve en yüksek değerini % 99,9 olduğu rapor edilmiştir (Song ve diğ. 2017).

### 2.3.5 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon prosesi iyon ya da moleküllerin, bulunduğu fazdan farklı bir fazın yüzeyinde veya malzemenin boşlukları içerisinde tutunması olarak açıklanabilir. Yüzeyinde adsorplayan maddeye adsorban madde, yüzeyde biriken maddeye ise adsorbat madde adı verilmektedir. Adsorpsiyon işlemi gerçekleşirken ortam sıcaklığı, adsorban madde miktarı, pH değeri, çözelti derişimi, temas süresi gibi durumlar proses veriminde oldukça etkilidir. Adsorpsiyon türleri elektriksel çekim, Van der Waals kuvveti ve kimyasal yapıları incelenerek belirlenebilir. Adsorbat ve adsorban madde arasındaki etkileşim kuvvetlerine göre adsorpsiyon fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon olarak ikiye ayrılır (Aydın 2020). Adsorpsiyon tekniğinde, lityum iyonları fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon yoluyla su kaynaklarından seçici olarak ayrılır. Adsorpsiyon yöntemi, özellikle düşük konsantrasyonlu sulu kaynaklardan lityumun geri kazanılması için en uygun teknolojilerden biri olarak kabul edilmektedir. Bunun yanı sıra adsorpsiyon prosesinde kullanılan adsorban madde tekrar kullanılabilir. Adsorban maddeler doğal kaynaklardan üretilmekte veya ticari olarak doğrudan temin edilebilmektedir. Adsorpsiyon yöntemi ile lityum geri kazanımında literatürde birçok araştırma ve rapor bulunmaktadır (Nampeera 2021).

Çözeltiden lityumun doğrudan ayrılması için  $AlOH$ ,  $MnO_x$  ve  $TiO_x$  sorbentleri dahil olmak üzere çok çeşitli inorganik sorbentler kullanılarak araştırmalar yapılmıştır. Bu inorganik sorbentler, lityumun sorbentten geri kazanılmasının kolaylığı ve sorbentin tekrarlanan lityum ayırma döngüleri boyunca yeniden kullanılma potansiyeli nedeniyle ticari uygulamalar içinde umut verici olarak kabul edilmektedir.  $MnO_x$  ve  $TiO_x$  adsorban maddeleri, doğrudan lityum ekstraksiyonu için ticarileşmektedir. Ancak jeotermal tuzlu sulardan doğrudan lityum ekstraksiyonu için etkinlikleri henüz kanıtlanmamıştır.  $AlOH$  sorbentleri, jeotermal tuzlu sulardan lityum ekstraksiyonu için test edilmiş olup bu amaçla doğrudan lityum ekstraksiyon işleminin bir parçası olarak da pazarlanmaktadır (Stringfellow ve Dobson 2021).

Belova (2017), yaptığı bir çalışmada bor ve lityum ekstraksiyonu için doğal zeolitleri modifiye etmiştir. Hidroklorik hidroksilamin ve ürotropin çözeltisi kullanılarak bor ekstraksiyonu için zeolitleri hazırlamıştır. Lityum eldesi için ise alüminyum hidroksit, kullanılarak modifiye edilmiş doğal zeolitleri test etmiştir.



AlOH ile modifiye edilmiş zeolitin lityum iyonlarına seçicilik gösterdiğini bulmuştur. Çalışma sonuçları modifiye zeolitlerin, jeotermal akışkandan borik asit ve lityum eldesi için umut verici olduğunu bildirmiştir.

### 2.3.6 İyon Değişimi

İyon değişimi, sıvı fazda bulunan iyonlar ile katı yüzeye (iyon değiştirici) elektrostatik kuvvetlerle bağlı halde bulunan iyonların yer değiştirdiği ve iyon değiştiricinin yeniden kullanılabilmesi için rejenerasyon işlemi uygulanan, tersinir bir süreçtir. Bu işlem, iyon değiştirici adı verilen bir malzeme kullanılarak gerçekleştirilir. İyon değiştiriciler, doğal ve sentetik iyon değiştiriciler olmak üzere ikiye ayrılırlar (Koca 2005).

Doğal organik maddelerin birçoğu, hayvan, bitki dokuları ve toprak gibi materyaller, iyon değiştirme özelliği sergilerler. Zeolit, saman, odun, kağıt, selüloz, kil ve topraktaki humus gibi bazı doğal maddeler, iyon değiştirme özelliğine sahiptir. Ancak, bu doğal maddelerin çoğu, arıtılan suya renk verme eğilimindedir ve bu da arıtma süreçlerini zorlaştırmaktadır. Ayrıca, bu doğal maddelerin rejenere edilmesi de oldukça güçtür. Zeolitler, katyon değiştirici özellik gösteren kristal alüminyum silikatlardır. Zeolitler, yumuşak malzemeler olup kimyasal dayanıklılık açısından sınırlıdır. Ancak, zeolit mineralleri ucuz oldukları için hala su arıtımı gibi alanlarda kullanılmaktadır (Gönder 2004).

Sentetik iyon değiştiriciler olarak, ters yük iyonlarını bağlayabilen asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içeren çözünmez granüler malzemeler olan iyon değiştirici reçineler kullanılmaktadır (Akgül ve diğ. 2019). Reçineler polimerik bir matristen oluşmaktadır. Ayrıca bu iyon değiştiriciler, kontrol edilebilir iyon seçicilik özellikleri, yüksek kapasite, dayanıklılık ve yeniden kullanılabilirlik gibi avantajlara sahiptir. Bu özellikler, iyon değiştirme işlemlerinde verimliliği artırmaya ve uygulama gereksinimlerine uygun çözümler sunmaya yardımcı olur.

İyon değiştirici maddeler, pozitif yüklü iyonları (katyonları) veya negatif yüklü iyonları (anyonları) değiştirebilen anyon ve katyon değiştirici reçineler olarak sınıflandırılmaktadır. Reçine malzemesi, bağlı olduğu karşıt iyonun yüküne göre

katyon ve anyon değiştiriciler olabilir. Katyon ve anyon değiştiricideki iyon taşıyıcı grubun türü iyon değişimi sürecinde oldukça önemlidir. İyon taşıyıcı gruplar, asitlik ve bazlık derecelerine bağlı olarak kuvvetli ve zayıf asidik iyon değiştiriciler veya kuvvetli ve zayıf bazik iyon değiştiriciler olarak sınıflandırılmaktadır (Abusultan, 2023). Kuvvetli asidik iyon değiştiriciler sülfonik asit fonksiyonel grupları, zayıf asidik iyon değiştiriciler karboksil fonksiyonel grupları, kuvvetli bazik iyon değiştirici kuvarterner amonyum bileşikleri ve son olarak zayıf bazik iyon değiştiriciler primer, sekonder ve tersiyer amonyum bileşikleri oluşurmaktadır (Gönder 2004).

İyon değiştiricilerin rejenerasyonu ise kullanılan iyon değiştirici maddelerin aktif gruplarının belirli bir süre sonra doygunluğa ulaşması ile etkinliğini kaybetmeleri sebebi ile yapılmaktadır. Bu durumda, iyon değiştiricinin rejenerasyonu gereklidir. Rejenerasyon işlemi, iyon değiştiricinin üzerine uygun bir rejenerant çözeltili uygulanmasıyla gerçeleştirilmektedir. Rejenerant çözeltili, iyon değiştiricide tutulan iyonları serbest bırakır ve aktif grupları yeniden etkin hale gelir. Böylece, iyon değiştirici tekrar kullanıma hazır hale gelmektedir. Rejenerasyon adımında iyon değiştirici reçinenin tipi, rejenerant maddesinin tipi, rejenerasyon çözeltilisinin konsantrasyonu, akış hızı, sıcaklık, rejenerasyon çözeltilisinin saflık derecesi ve temas süresi oldukça önemlidir (Eren, 2013; Koca 2005).

İyon değişimi su arıtımı ve geri kazanım proseslerinde oldukça önemli olan bir yöntemdir. İyon değişim reğineleri kullanılarak sulu çözeltilerde, iki iyonun birbirleri arasında yer değiştirmesi sonucunda iyon değişim prosesi gerçeleşmektedir. Ayrıca birçok alanda kimyasalları saflaştırmak ve ayrıştırmak için de kullanılmaktadır. Deniz sularından ve jeotermal sulardan lityum geri kazanımı için genellikle iyon değiştirici reçineler kullanılmakta olup bu reçineler hala geliştirilmektedir (Panagopoulos 2019)

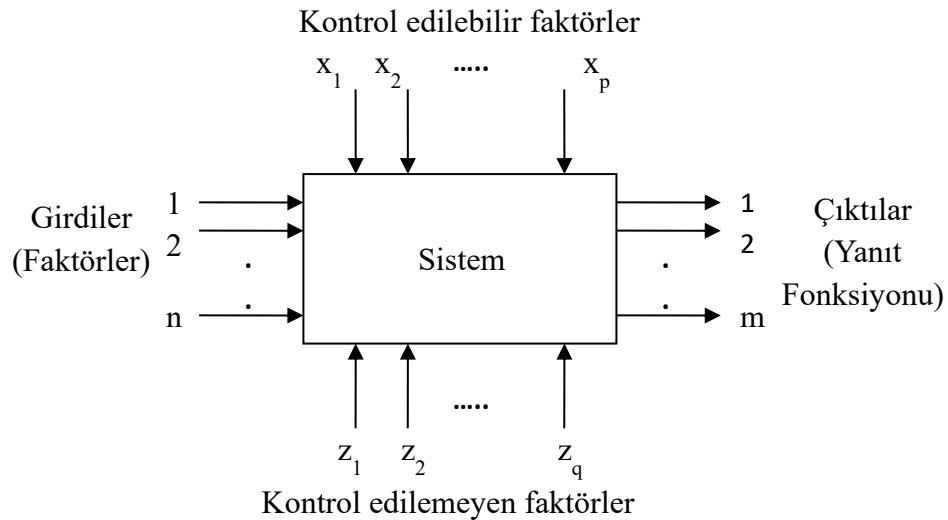
Arroyo ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada 3 farklı ticari reçine kullanarak tuzlu sulardan lityum geri kazanımını araştırmışlardır. Bu reçinelerin rejenerasyonu ve rejeneredilen reçinelerin tekrar kullanım verimlerini incelemişlerdir. Sadece lityum içeren çözeltili ile yapılan çalışmalarında % 95'in üzerinde verim elde ettiklerini bildirmişlerdir.

Reich ve diğ. (2023) çalışmalarında sentetik su çözeltilisinden ve jeotermal sulardan zeolit kullanarak lityumu geri kazanmışlardır.  $Li^+$ ,  $Na^+$  ve  $H^+$  iyonlarının

bulunduğu sudan zeolit tozu ve zeolit tanecikleri kullanarak iyon değişim prosesi ile lityum giderimi gerçekleştirmişlerdir. Zeolit tozu ile maksimum lityum tutma kapasitesini 20,30 mg/g, zeolite tanecikleri ile 8,60 mg/g olarak bulmuşlardır. Desorpsiyon deneylerini farklı konsantrasyonlarda çözeltiler kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Kullanılan zeolitlerin desorpsiyonu sonucunda lityum geri kazanım veriminin %94-100 olduğunu raporlamışlardır.

## 2.4 Deneysel Tasarım Yöntemi

Deneysel tasarım yöntemi, herhangi bir prosesin veya sistemin girdi değişkenlerinde, istenen değişikliklerin yapılmasıyla, çıktı değişkenindeki değişimin gözlemlenmesi, belirlenmesi ve yorumlanması olarak tanımlanabilir. Bu yöntemde girdi değişkenleri kontrol edilebilir ya da kontrol edilemeyen faktörler olabilir. Optimizasyon sürecinde yanıt yüzey yöntemini kullanarak, tüm değişken parametreleri kontrol etmek, laboratuvarında yapılan deneysel çalışmaları verimli hale getirerek kısa bir sürede sonuçlanmasını sağlamaktadır. Ek olarak model çıktıları büyük ölçüde etkileyen değişkenlerin belirlenmesine de katkı sağlamaktadır (Said ve Amin 2015).



Şekil 2.1: Bir işlemin veya sistemin genel modeli (Montgomery 1991).

Deneysel tasarım yöntemleri birçok bilim dalında başarıyla kullanılmakta olup oldukça fazla uygulama alanına sahiptir. Ek olarak mühendislik tasarımlarında sıkça

kullanılmakta olup önemli bir yere sahiptir (Turan 2011). Bir deneyin yönetilmesi belirli aşamalardan oluşmaktadır. İlk olarak çözülmesi gereken problem belirlenerek tanımlanmalıdır. İkinci aşama olarak yanıt değişkenlerini etkileyen faktörler ve seviyeleri belirlenmelidir. Geline sonuca göre deneysel tasarım yöntemi seçilmelidir. Ardından deneyler gerçekleştirilerek elde edilen veriler analiz edilmelidir.

Deneysel tasarım yöntemleri dört grupta incelenebilir:

- Karşılaştırmalı tasarım
- Eleme tasarımı
- Yanıt yüzeyi tasarımı
- Regresyon modeli

Deneysel tasarım yönteminin belirlenmesinde, deneyin amaçları, faktörlerin etkisi ve sayısı konusunda etkilidir.

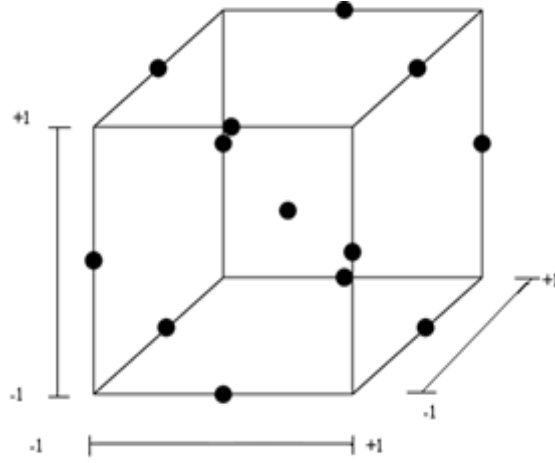
Yanıt yüzey yöntemi, çeşitli değişkenlerden etkilenecek problemlerin modellenmesinde ve modelleme sonucunda çıkan yanıtı optimize etmektedir. Yanıt yüzey yönteminde girdileri ve çıktıları ilişkilendirmek için faktörler arasındaki etkilerin belirlenmesi önemlidir. Bu yöntem model çıktısı sonucunda matematiksel denklemi oluşturarak değişken parametrelerin belirlenmesini ve etkilerinin önemini değerlendirmektedir. Yanıt yüzey yönteminde üç adım vardır:

- Deney tasarımının belirlenmesi (Box-Behnken veya Merkezi Birleşik Tasarımı)
- Yanıt yüzey yöntemi modelinde oluşturulan model denkleminin istatistiksel ve regresyon analizi
- Model denkleminin sayesinde bulunan parametrelerin optimizasyonu (Said ve Amin 2015).

Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi bir yanıt yüzey yöntemidir. Bu yöntem sıkça kullanılan tasarım yöntemleri arasındadır. Box-Behnken tasarım yöntemi merkez nokta ve küpün köşe noktalarını birleştiren orta noktalardan oluşmaktadır. Şekil 2.2’de Box-Behnken deneysel tasarım yönteminin geometrik temsili olarak şekli gösterilmektedir. Box-Bohnken tasarımında yapılan deney sayıları (2.1) eşitliği ile belirlenmektedir (Said ve Amin 2015).

$$N = 2k(k-1) + C_0 \quad (2.1)$$

Burada  $N$  deney sayısı,  $k$  faktör sayısı ve  $C_0$  merkez noktada tekrarlanan deney sayısıdır (Keyf 2019).



Şekil 2.2: Üç yüzey faktörü için Box-Behnken tasarımı (Özgen ve Yıldız 2010).

Box-Behnken tasarım yönteminde her bir faktör için 3 seviye vardır. Aşağıdaki Tablo 2.2’de 3 değişkenli Box-Behnken tasarım yönteminin yapısı ve deney şartları verilmiştir. Merkez nokta, tekrarlanan deneyler sayesinde hatanın tahmin edilmesi konusunda oldukça önemlidir. Buna ek olarak yanıt fonksiyonunun hesaplanmasına yardımcı olmaktadır (Said ve Amin 2015).

Deneyisel çalışmaların optimum koşullarını belirlemek ve incelemek için son aşama olarak doğrusal veya çoklu regresyonlar gerçekleştirilmektedir. İstatistiksel ölçüm olan varyans analizi (ANOVA) ile bu durum kontrol edilmektedir (Said ve Amin 2015; Keyf 2019).

**Tablo 2.2:** Üç değişkenli Box-Behnken tasarımı.

No	$X_1$	$X_2$	$X_3$
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

### 3. YÖNTEM

Bu çalışma kapsamında sulardan lityum giderimi ve geri kazanımı amacıyla uygulanan iyon değiştirme yöntemi Dowex katyonik reçine materyali kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikle sentetik olarak hazırlanan lityum klorür (LiCl) çözeltisinden iyon değişim yöntemi kullanılarak lityum iyonları ile reçine üzerindeki sodyum iyonlarının yer değiştirilmesi gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında sulardan lityum giderimi için temas süresi, pH, iyon değiştirici reçine miktarı ve başlangıç lityum konsantrasyonunun optimum değerleri belirlenmiştir. Deneysel çalışmanın sonraki aşamasında ise gerçekleştirilen izoterm ve kinetik çalışmaları ile reçinenin kapasitesi ve iyon değişim hızı hakkında bilgi edinilmiştir. Daha sonra iyon değişimi prosesi ile tutulan lityumun geri kazanılması için rejenerasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Son olarak deneysel çalışmalardan elde edilen maksimum verimin gerçekleştiği optimum işletme koşulları, Ege Bölgesi'nde bulunan gerçek bir jeotermal elektrik santralinden alınan su örneğine uygulanarak, sentetik suda elde edilen sonuçların gerçek bir su örneğindeki etkisi araştırılmıştır.

#### 3.1 Materyal

Çalışma kapsamında yapılan deneyler PAÜ Çevre Mühendisliği Bölümü İçme Suyu Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir. Laboratuvarda hazırlanmış olan tüm stok çözeltiler analitik saflıkta kimyasal maddeler kullanılarak elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan lityum içeren çözelti, lityum kaynağı olarak lityum klorür (LiCl) kullanılarak hazırlanmıştır. Deneyler, hazırlanan stok çözeltinin istenilen konsantrasyona kadar seyreltikten sonra kullanıma hazır hale gelen çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. Çözeltilerin pH değerlerini ayarlamak için hidroklorik asit (HCl) ve sodyum hidroksit (NaOH) çözeltileri kullanılmıştır. Çalışma kapsamında Dowex HCR S-S marka katyonik reçine materyali kullanılmıştır. Bu iyon değiştirici reçinesi, aktif yüzey grubu olarak sülfonik asit içeren, sodyum formunda kuvvetli asit katyon değişim reçinesidir. Küresel tip olan reçine parçacık boyutu 0,3-1,2 mm ve toplam iyon değiştirme kapasitesi 1,9 mmol/g'dır. Parçacık yoğunluğu ise 1,30 g/mL'dir. Kullanılan reçinenin görüntüsü Şekil 3.1'de gösterilmiştir.



**Şekil 3.1:** Çalışmada kullanılan Dowex HCR S-S marka katyonik reçine.

### 3.2 İyon Değişimi Çalışması

İyon değişimi deneyleri çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Öncelikli olarak, lityumun gideriminde iyon değişim denge zamanını belirlemek için deneyler yapılmıştır. İyon değişimi çalışmalarından önce literatür incelenerek ön deneysel hazırlık çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10 mg reçine, 30 mg/L lityum içeren 10 mL hacmindeki çözeltiliye eklenmiştir. Çözelti pH değeri 7 olarak ayarlanmıştır. Ardından hazırlanan çözeltiler çalkalayıcıda, 150 rpm hızda oda sıcaklığında Şekil 3.2’de görüldüğü gibi 24 saat boyunca karıştırılmıştır. İlk 5 dakikalık çalkalama işleminden itibaren 24 saat boyunca çeşitli zaman aralıklarında örnekler toplanmıştır. Toplanan örnekler, süspansiyondan katı fazın ayrılmasını sağlayabilmek için 20 dakika boyunca 3000 rpm hızda santrifüjlenerek numune kaplarına alınmıştır. Bu şekilde elde edilen örnekler lityum analizi gerçekleştirilene kadar örneği koruyabilmek adına nitrik asit ( $\text{HNO}_3$ ) ilave edilerek buzdolabında +2 °C’de saklanmıştır. Tutulan lityum miktarı aşağıda verilen (3.1) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.



$$q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (3.1)$$

Burada  $q$ , reçine miktarı başına tutulan lityum miktarını (mg/g),  $C_0$  başlangıç lityum konsantrasyonunu (mg/L),  $C_e$  denge zamanında çözültide kalan lityum konsantrasyonunu (mg/L),  $V$  çözülti hacmini (litre),  $m$  ise reçine miktarını (g) göstermektedir.



**Şekil 3.2:** Çalkalayıcı kullanılarak gerçekleştirilen iyon değişim deneyleri.

Benzer prosedür sulardan iyon değişim yöntemi ile lityum gideriminde etkili olan pH değeri, reçine miktarı, başlangıç lityum konsantrasyonu gibi önemli işletme parametrelerinin etkisinin belirlenmesi amacıyla da uygulanmıştır. Söz konusu parametrelerden pH, reçine miktarı ve başlangıç lityum konsantrasyonunun etkisi Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak belirlenmiştir.

### 3.3 Deneysel Tasarım ve İstatistiksel Analiz

Yapılan tez çalışmasında deneysel tasarım yöntemi, lityum giderimi üzerine ana işletme değişkenlerinin etkisinin belirlenmesi ve maksimum lityum giderimini sağlayan kombinasyonun bulunması için kullanılmıştır. Bu amaçla istatistiksel deney yöntemleri arasında yer alan yanıt yüzey yöntemi seçilmiştir. Kullanılan matematiksel model sayesinde optimum işletme koşulları ve maksimum giderim verimi belirlenmiştir. Yanıt yüzey yöntemi en yaygın kullanıma sahip istatistiksel yöntemlerden biridir. Bu nedenle çalışma kapsamında yanıt yüzey yöntemlerinden biri olan Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi ile optimizasyon gerçekleştirilmiştir. Oluşabilecek hataların tahmini için merkez noktadaki deneyin 5 tekrarını içeren 3 faktörlü ve 3 seviyeli Box-Behnken tasarımı, faktörlerin verim üzerine lineer ve ikinci dereceden etkisi ile faktörlerin birbirleri ile olan ilişkisinin etkisini değerlendirmek amacı ile kullanılmıştır.

İyon değişim yöntemi ile lityum gideriminde önemli işletme koşulları arasında yer alan pH, reçine (Dowex HCR S-S) miktarı ve başlangıç lityum konsantrasyonu bağımsız değişken olarak belirlenmiştir. Bu bağımsız değişkenler sırasıyla  $X_1$ ,  $X_2$ , ve  $X_3$  olarak gösterilmiştir. Başlangıç lityum konsantrasyonu 1 - 50 mg/L, reçine miktarı 50 - 200 mg/100 mL, pH değerleri 4-12 aralığında çalışılmıştır. Çalışılan pH ve reçine miktarı aralığının belirlenmesinde dünyada bu konuda yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlar ve gerçekleştirilen ön deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göz önünde bulundurulmuştur. Çalışılan başlangıç lityum konsantrasyon aralığının belirlenmesinde ise Ege Bölgesi'nde yer alan jeotermal kuyularda ölçülen lityum konsantrasyonları (Tablo 2.1) göz önünde bulundurulmuştur. Tablo 3.1'de gösterildiği gibi deney tasarımı, seçilen 3 bağımsız değişkenin düşük, orta ve yüksek olmak üzere 3 farklı seviyesinin -1, 0 ve +1 kodları ile gösterildiği bir dizayn içermektedir.

Box-Bohnken deneysel tasarım yönteminin uygulanmasında Design Expert (Sürüm 13.0, Stat-EaseInc., Minneapolis, ABD) programı kullanılmıştır. Box-Behnken yöntemi ile belirlenen deney şartları aşağıdaki Tablo 3.2'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi merkez noktası hataların tahmini için 5 tekrarlı yapılmıştır.

**Tablo 3.1:** Box-Behnken deneysel tasarım yönteminde kullanılan değişkenler ve seviyeleri.

Bağımsız Değişkenler	Birim	Sembol	Kodlanmış Seviyeler		
			-1	0	1
pH	-	$X_1$	4	8	12
Reçine Miktarı	mg/100 mL	$X_2$	50,0	125	200
Başlangıç Lityum Konsantrasyonu	mg/L	$X_3$	1,0	25,5	50

**Tablo 3.2:** Box-Behnken tasarım yöntemi ile belirlenen deney koşulları.

No	pH	Reçine Miktarı (mg/100 mL)	Başlangıç Lityum Konsantrasyonu (mg/L)
1	8	50	50,0
2	4	125	50,0
3	4	125	1,0
4	4	50	25,5
5	8	125	25,5
6	8	125	25,5
7	12	125	50,0
8	8	125	25,5
9	12	200	25,5
10	8	200	50,0
11	8	125	25,5
12	12	125	1,0
13	4	200	25,5
14	12	50	25,5
15	8	200	1,0
16	8	125	25,5
17	8	50	1,0

Lityum giderim veriminin bağımsız değişkenlerle ( $X_1$ ,  $X_2$  ve  $X_3$ ) ilişkilendirilmesinde aşağıdaki yanıt yüzey fonksiyonu kullanılmıştır.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 \quad (3.2)$$

Yukarıda verilen (3.2) eşitliğinde  $Y$  tahmin edilen yanıt yüzey fonksiyonu yani lityum giderme verimini göstermektedir.  $b_0$  offset terimini (yani bütün bağımsız değişkenlerin etkilerinin sıfır olması koşulunda  $Y$ 'nin aldığı değer),  $b_1$ - $b_3$  lineer katsayıları,  $b_{12}$ ,  $b_{13}$ , ve  $b_{23}$  bağımsız değişkenlerin aralarındaki etkileşimin katsayılarını,  $b_{11}$ ,  $b_{22}$  ve  $b_{33}$  ise ikinci dereceden katsayıları göstermektedir.

### 3.4 Analitik Yöntem

Lityum analizleri PAÜ bünyesinde bulunan İleri Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (İLTAM), Hidrür Oluşturmalı İndüktif Eşleşmiş Plazma-Kütle Spektrometresi (ICP-MS) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

### 3.5 İyon Değişim İzotermi

Tutulan lityum miktarı ve kullanılan iyon değiştirici reçine miktarı arasında bulunan ilişkiyi matematiksel olarak açıklamak için Langmuir ve Freundlich izoterm modelleri kullanılmıştır. Her iki yöntem de oldukça sık kullanılan izoterm modelleridir. İzoterm deneyleri, 30 mg/L lityum konsantrasyonu içeren çözeltilere farklı miktarlarda reçine eklenerek gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında yapılmış ve çözeltilerin optimum olarak bulunan pH değeri 4 olarak ayarlanmıştır.

### 3.6 Kinetik Çalışması

Lityumun reçine materyali üzerinde yer alan sodyum iyonu ile yer değiştirme hızının belirlenmesi amacı ile yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller uygulanmıştır. Bu amaçla zamanın bir fonksiyonu olarak 10, 25 ve

40 mg/L olmak üzere üç farklı başlangıç lityum konsantrasyonunda deneyler gerçekleştirilmiştir.

### 3.7 Lityum Geri Kazanımı ve Rejenerasyon Çalışması

Lityum geri kazanım çalışması belirlenen optimum lityum gideriminin gerçekleştiği koşullarda yapılmıştır. Optimum koşullar Box-Behnken istatistiksel analiz yöntemi ile belirlenmiştir. Belirlenen optimum noktalarda yapılan deneylerde kullanılan katyonik reçine 60°C'da etüvde kurutulmuştur. 24 saat boyunca kurutulan bu reçine sodyum formunda olmasından kaynaklı olarak 100 mL 1 M NaOH çözeltisi içerisinde 150 rpm'de çalkalanmıştır. Ardından 20 dk boyunca 3000 rpm'de santrifüjlenerek katı-sıvı faz ayrımı gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarına göre elde edilen veriler ile rejenerasyon verimleri hesaplanmıştır. Rejenerasyon verimleri aşağıdaki (3.3) eşitliği kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Li^+ \text{ rejenerasyon (\%)} = \frac{\text{rejenere olan } Li^+ \text{ konsantrasyonu}}{\text{tutulan } Li^+ \text{ konsantrasyonu}} \times 100 \quad (3.3)$$

### 3.8 Gerçek Bir Jeotermal Su Örneğinden Lityum Giderimi ve Geri Kazanımı

Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminden elde edilen sonuçlar Aydın'da bulunan bir jeotermal su örneğine uygulanmıştır. Tesisten getirilen jeotermal su nitrik asit ilavesi gerçekleştirilerek deneylerde kullanılabilecek kadar buzdolabında saklanmıştır. Jeotermal su örneğinin kimyasal kompozisyonu Tablo 3.3'te verilmiştir.

İyon değişim deneyleri Bölüm 3.2'de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca jeotermal suyun sahip olduğu farklı katyonlar, lityum giderme verimine olan olumsuz etkisinin önüne geçilebilmesi adına, iki farklı yöntem kullanılarak giderilmiştir.

**Tablo 3.3:** Jeotermal su örneğinin kimyasal analiz sonuçları.

ANALİZ	BİRİM	SONUÇLAR
<b>Li<sup>+</sup></b>	mg/L	4,335
<b>Mg<sup>+2</sup></b>	mg/L	0,753
<b>Ca<sup>+2</sup></b>	mg/L	2,631
<b>Na<sup>+</sup></b>	mg/L	1952,130
<b>K<sup>+</sup></b>	mg/L	86,871

İlk yöntem olarak, kimyasal çökeltim deneyleri gerçekleştirilmiştir. Kimyasal çökeltim deneyleri, oda sıcaklığında Mg<sup>+2</sup> ve Ca<sup>+2</sup> iyonlarının çökeltimi için iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu deney çalışmasında Mg<sup>+2</sup> iyonunun çökeltimi için NaOH, Ca<sup>+2</sup> iyonunun çökeltimi için ise C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> kullanılmıştır. İlk aşama olan oksalik asit ile Ca<sup>+2</sup> çökeltmesi için pH 1,3 değerinde çalışılmıştır. İkinci aşama NaOH ile Mg<sup>+2</sup> çökeltmesi deneylerinde ise pH 11 değerinde çalışılmıştır. Bu deneyler sonucunda optimum çökeltim koşulları belirlenerek Ca<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarının çökeltimi sağlanmıştır. Ardından optimum olarak belirlenen pH 4 değerinde ve 200 mg/100 mL reçine miktarı kullanılarak iyon değişimi ile lityum giderimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reçineler rejenere edilerek lityum geri kazanım verimi hesaplanmıştır.

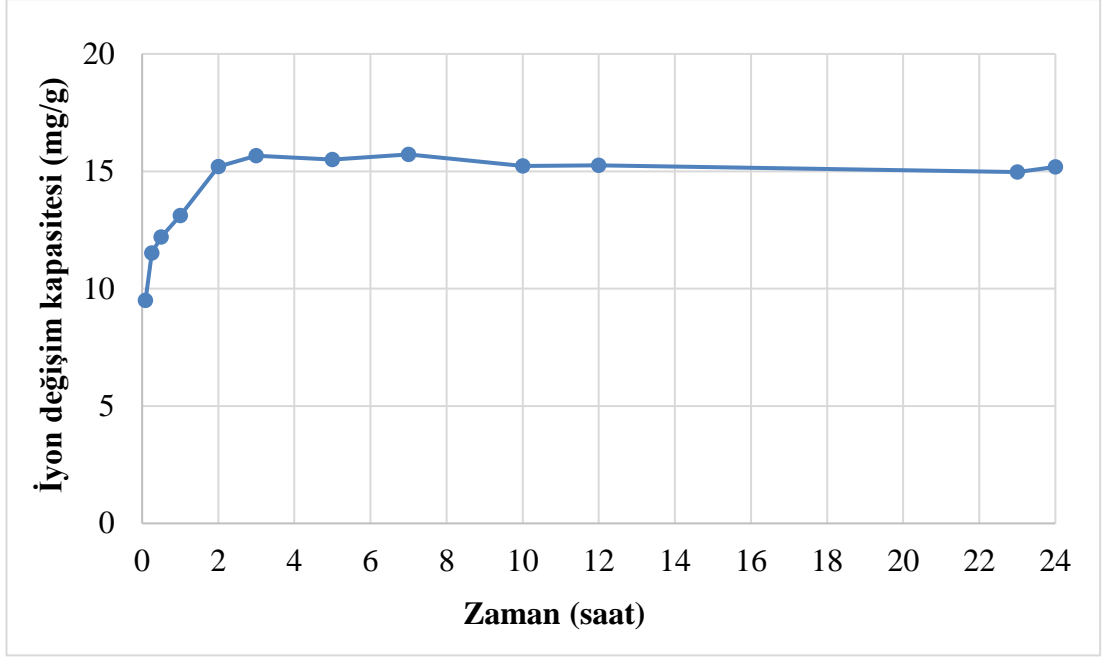
İkinci yöntem olarak, suda bulunan diğer katyonların giderimi için de iyon değişim prosesi kullanılmıştır. Bu amaçla pH 4 değerinde, 500 mg/100 mL reçine miktarı ile Ca<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarının giderimi sağlanmıştır. Ardından Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi ile belirlenen optimum pH ve reçine miktarı ile tekrar iyon değişim prosesi uygulanmıştır. Son olarak kullanılan reçineler rejenere edilmiş ve lityum geri kazanım oranı belirlenmiştir.

## 4. BULGULAR

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasında, değerli metallere biri olan lityumun sulardan iyon değişimi yöntemi ile giderimi ve kullanılan reçinenin rejenerasyonu yapılarak geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar öncelikli olarak sentetik lityum klorür çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Box-Bohnken istatistiksel deneysel tasarım yöntemi kullanılarak pH, başlangıç lityum konsantrasyonu ve reçine miktarı gibi önemli işletme parametrelerinin giderim verimine olan etkileri incelenmiştir. Daha sonra reçinenin iyon değişim kapasitesi ve hızını belirlemek amacı ile izoterm ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Maksimum lityum giderim veriminin elde edildiği sonuçlar doğrultusunda iyon değişim prosesi ile giderim gerçekleşmiştir. Ardından kullanılan reçine rejenere edilerek geri kazanım verim değerleri hesaplanmıştır. Son olarak Aydın'da bulunan jeotermal elektrik üretim tesisinden alınan su numunesi kullanılarak gerçek jeotermal su örneği için deneyler gerçekleştirilmiştir.

### 4.1 Denge Zamanının Belirlenmesi

Denge zamanını belirlemek için gerçekleştirilen deneysel çalışmalar 24 saat devam etmiş ve belirli aralıklarda numuneler alınmıştır. Kullanılan reçinenin iyon değişim kapasitesinin temas süresi ile olan ilişkisi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Alınan numunelerin analiz sonuçları göz önüne alındığında iyon değişim prosesinin 2 saat sonunda dengeye ulaştığı belirlenmiştir. Kullanılan reçinenin iyon değişim kapasitesi ilk 5 dakikada 9,502 mg/g olarak hesaplanmıştır. Maksimum iyon değişim kapasitesi ise 15,200 mg/g olarak 2 saatin sonunda gerçekleşmiştir. Reçinenin 24 saat sonunda 15,192 mg/g iyon değişim kapasitesine sahip olduğu bulunmuş ve 2 saatten sonra önemli bir artış olmadığı görülmüştür. Şekil 4.1'den anlaşılacağı gibi kullanılan iyon değiştirici reçine lityum gideriminde etkili olmuş ve reçine üzerine lityumun tutunması zamanla birlikte önemli ölçüde artış göstermiş ve proses 2 saatte dengeye ulaşmıştır.



**Şekil 4.1:** İyon değişimi prosesi ile lityum gideriminde temas süresinin etkisi.

Literatür incelendiğinde, Reich ve diğ. (2023) yapmış oldukları çalışmada zeolit tozu ve zeolit tanecikleri kullanmışlardır. Zeolit tozu ilk dakikada dengeye ve  $12 \pm 1$  mg/g iyon değişim kapasitesine ulaşmıştır. Zeolit tanecikleri ise zeolit tozuna göre daha yavaş dengeye ulaşmıştır. Dengeye ulaşma süresi 9 saatlik temas süresinden sonra gerçekleşmiştir. Yaklaşık olarak bu süreçte iyon değişim kapasitesi ise  $8 \pm 2$  mg/g olarak bulunmuştur. Arroya ve diğ. (2019) yapmış oldukları çalışmada ise 3 farklı ticari reçine kullanmışlardır. Tüm reçineler, 30 dakikada dengeye ulaşmıştır.

#### 4.2 Box-Behnken İstatistiksel Deney Tasarım Yönteminin Sonuçları

Lityumun sulardan iyon değişim prosesi ile gideriminde optimum koşulların belirlenmesi amacı ile istatistiksel analiz yöntemlerinden yanıt yüzey yöntemi kullanılmıştır. Box-Bohnken deney tasarım yönteminde kullanılan deney noktaları ve bu noktalardan elde edilen deney sonuçları kullanılarak hesaplanan lityum giderme verimleri Tablo 4.1’de verilmiştir. Elde edilen verim değerleri aşağıda verilen (4.1) eşitliği ile hesaplanmıştır.

$$Verim (\%) = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (4.1)$$



Burada,  $C_0$  başlangıç lityum konsantrasyonunu (mg/L),  $C_e$  denge zamanında çözültide kalan lityum konsantrasyonunu (mg/L) vermektedir.

**Tablo 4.1:** Box-Behnken deney tasarımının sonuçları.

No	pH	Reçine Miktarı (mg/100 mL)	Başlangıç Lityum Konsantrasyonu (mg/L)	Verim (%)
1	8	50	50,0	19,80
2	4	125	50,0	31,47
3	4	125	1,0	68,70
4	4	50	25,5	47,99
5	8	125	25,5	59,61
6	8	125	25,5	53,14
7	12	125	50,0	21,48
8	8	125	25,5	56,44
9	12	200	25,5	56,87
10	8	200	50,0	41,43
11	8	125	25,5	60,80
12	12	125	1,0	40,20
13	4	200	25,5	69,64
14	12	50	25,5	42,01
15	8	200	1,0	76,40
16	8	125	25,5	63,56
17	8	50	1,0	38,00

Elde edilen deney sonuçları yanıt fonksiyonunun katsayılarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Yapılan hesaplama sonrasında elde edilen katsayılar Tablo 4.2'de verilmiştir. Katsayılar, tahmin edilen ve gözlemlenen lityum giderim verimleri arasındaki farkın kareler toplamı minimum olacak şekilde belirlenmiştir.

**Tablo 4.2:** İkinci derece modelin belirlenen katsayı değerleri.

<b>Katsayılar</b>	<b>Değerler</b>
$b_0$	30,76381
$b_1$	1,72694
$b_2$	0,289545
$b_3$	0,559786
$b_{12}$	-0,005657
$b_{13}$	0,047235
$b_{23}$	-0,002281
$b_{11}$	-0,250806
$b_{22}$	-0,000101
$b_{33}$	-0,02371

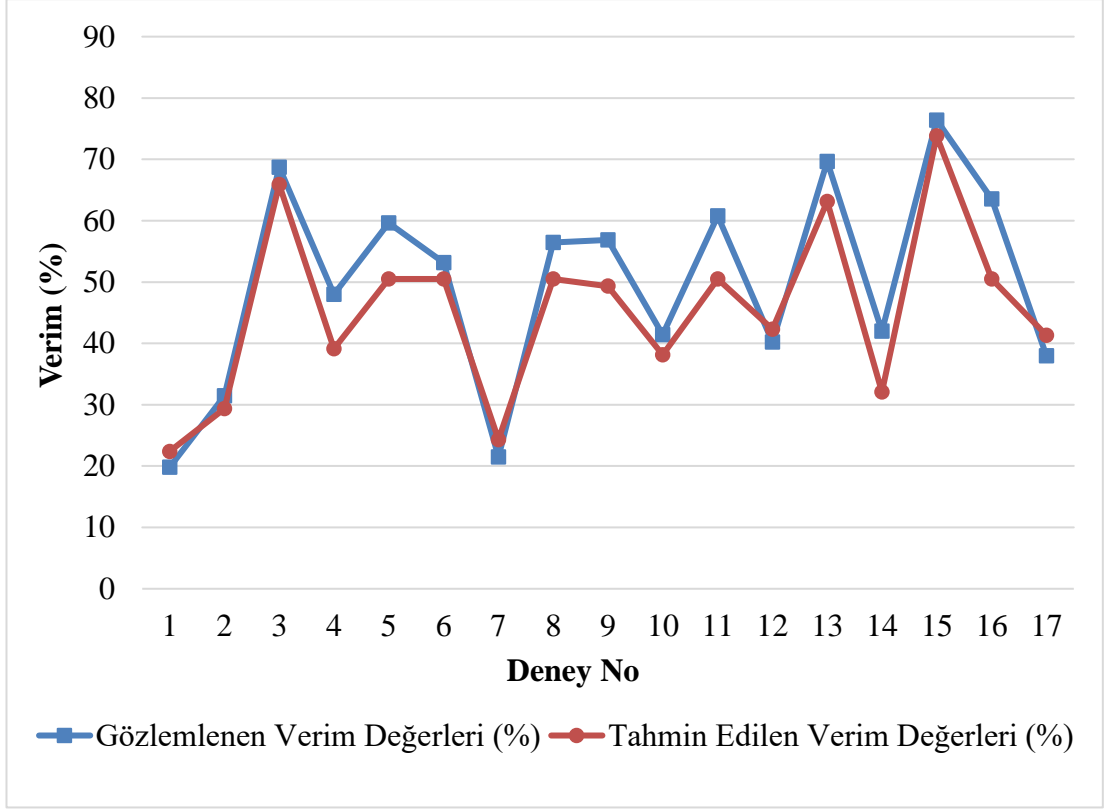
Deney sonuçlarına göre hesaplanan giderim verimlerine ek olarak yanıt fonksiyonundan elde edilen katsayılar kullanılarak tahmin edilen verim değerleri hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda gözlemlenen verim değerleri ve model katsayılarına göre hesaplanan tahmin edilen verim değerlerinin sonuçları Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3'te görüldüğü gibi lityum giderim verimleri, gözlemlenen verim değerlerine göre, minimum % 19,80 iken maksimum % 76,40 olarak gerçekleşmiştir. İstatiksel analiz yöntemine göre hesaplanan tahmin edilen verim değerlerine göre ise minimum lityum giderim veriminin % 22,40 olduğu maksimum lityum giderim veriminin ise % 73,80 olduğu görülmektedir. Gözlemlenen ve tahmin edilen lityum giderme verimlerinin birbirine oldukça yakın olduğu gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre gözlemlenen ve tahmin edilen verimlerin karşılaştırılması Şekil 4.2'de verilmiştir.

**Tablo 4.3:** Gözlemlenen ve tahmin edilen lityum giderim verimleri.

No	pH	Reçine Miktarı (mg/100 mL)	Başlangıç Lityum Konsantrasyonu (mg/L)	Verim (%)	
				Gözlemlenen	Tahmin Edilen
1	8	50	50	19,80	22,40
2	4	125	50	31,47	29,35
3	4	125	1	68,70	65,89
4	4	50	25,5	47,99	39,12
5	8	125	25,5	59,61	50,50
6	8	125	25,5	53,14	50,50
7	12	125	50	21,48	24,30
8	8	125	25,5	56,44	50,50
9	12	200	25,5	56,87	49,31
10	8	200	50	41,43	38,14
11	8	125	25,5	60,80	50,50
12	12	125	1	40,20	42,32
13	4	200	25,5	69,64	63,14
14	12	50	25,5	42,01	32,09
15	8	200	1	76,40	73,80
16	8	125	25,5	63,56	50,50
17	8	50	1	38,00	41,29

Yapılan deneysel çalışmalarda oluşan küçük hatalardan veya lityum gideriminde etkili olan diğer parametrelerden kaynaklı olarak gözlemlenen ve tahmin edilen değerler arasındaki farklılıklar oluşmaktadır. Bu durumdan dolayı gözlemlenen ve tahmin edilen verim değerleri arasında bulunan korelasyon katsayı ( $R^2$ ) değeri 0,958 olarak hesaplanmıştır. Korelasyon katsayısı değerinin 1'e yakın olması elde edilen modelin lityum giderme verimini tahmin etmekte uygun olduğunu göstermektedir.



**Şekil 4.2:** Tahmin edilen ve gözlemlenen verim değerlerinin karşılaştırılması.

Belirlenen ikinci dereceden model denkleminin istatistiksel önemi ve değerlerin doğruluğu varyans analizi (ANOVA) ile kontrol edilmiştir. İyon değişimi ile gerçekleştirilen lityum gideriminden elde edilen ikinci dereceden yanıt yüzey yönteminin ANOVA sonuçları Tablo 4.4'te verilmiştir.

İkinci dereceden yanıt yüzey modeline ait ANOVA sonuçlarına göre, deney sonuçları ve tahmin edilen sonuçlar oldukça uyumludur. 17,73 olarak bulunan modele ait F değeri ve 0,0005 olarak hesaplanan model p değeri modelin anlamlı olduğunu göstermektedir. Düzeltilmiş  $R^2$  değeri 0,904 olarak belirlenmiştir. Bu değer lityum gideriminde toplam varyasyonun yaklaşık % 90'ının seçilen bağımsız değişkenlere bağlı olduğunu ve yaklaşık % 10'luk kısmının ise model tarafından açıklanamayacağını göstermektedir.

0,05 değerinden küçük olan p değerleri model parametrelerinin anlamlı olduğunu göstermektedir. Buna göre lityumun iyon değişimi prosesi kullanılarak gideriminde A, B, C ve  $C^2$  terimlerinin oldukça önemli etkiye sahip oldukları görülmektedir.

**Tablo 4.4:** Lityum giderimi için kullanılan istatistiksel model denkleminin ANOVA sonuçları.

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kare	F Değeri	p Değeri	
Model	4189,1	9	465,46	17,73	0,0005	Anlamlı
A-pH	409,47	1	409,47	15,59	0,0055	
B-m	1164,66	1	1164,66	44,35	0,0003	
C-C	1488,29	1	1488,29	56,68	0,0001	
AB	11,52	1	11,52	0,4387	0,529	
AC	85,71	1	85,71	3,26	0,1138	
BC	70,29	1	70,29	2,68	0,1458	
A <sup>2</sup>	67,8	1	67,8	2,58	0,1521	
B <sup>2</sup>	1,36	1	1,36	0,0517	0,8266	
C <sup>2</sup>	852,83	1	852,83	32,48	0,0007	
Artan	183,81	7	26,26			
Uyum Eksikliği	118,9	3	39,63	2,44	0,2042	Anlamlı Değil
Hata	64,91	4	16,23			
<b>Toplam</b>	<b>4372,91</b>	<b>16</b>				

**R<sup>2</sup> = 0,958; Düzeltilmiş R<sup>2</sup> = 0,904; Yeterli Kesinlik = 13,3962**

Uyum eksikliği için F değeri 2,44 olarak bulunmuştur. Bu değer hataya kıyasla uyum eksikliğinin önemli olmadığını göstermektedir. Sonuç olarak uyum eksikliğinin anlamlı olmaması modelin uyumu açısından iyi bir durumdur.

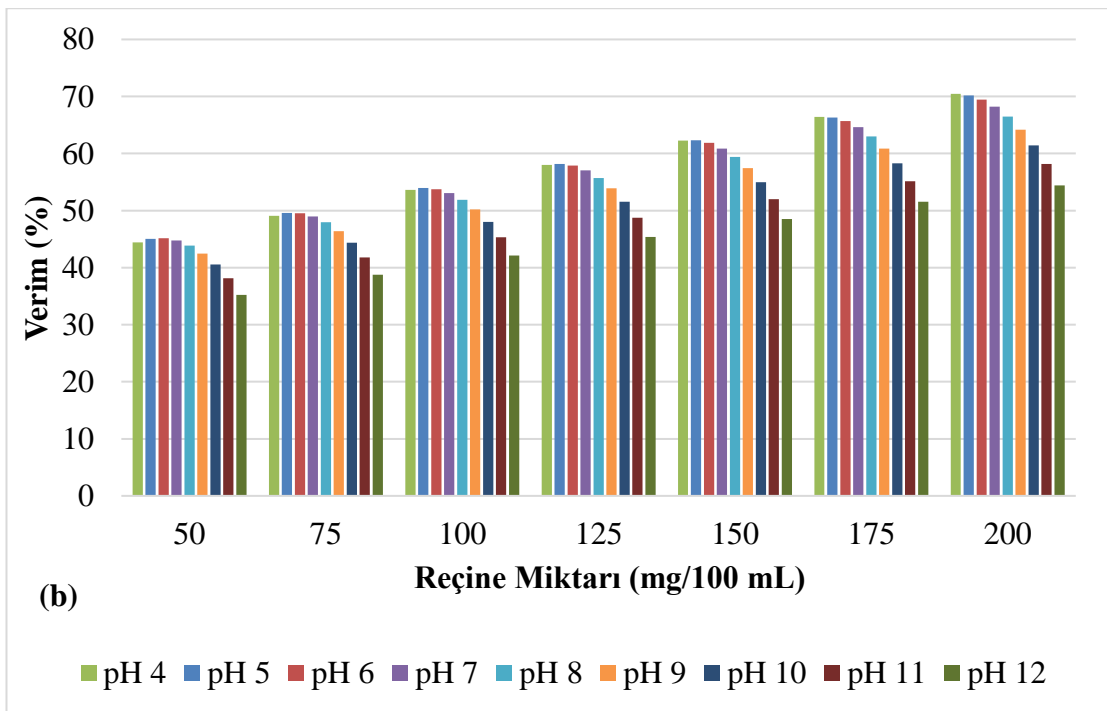
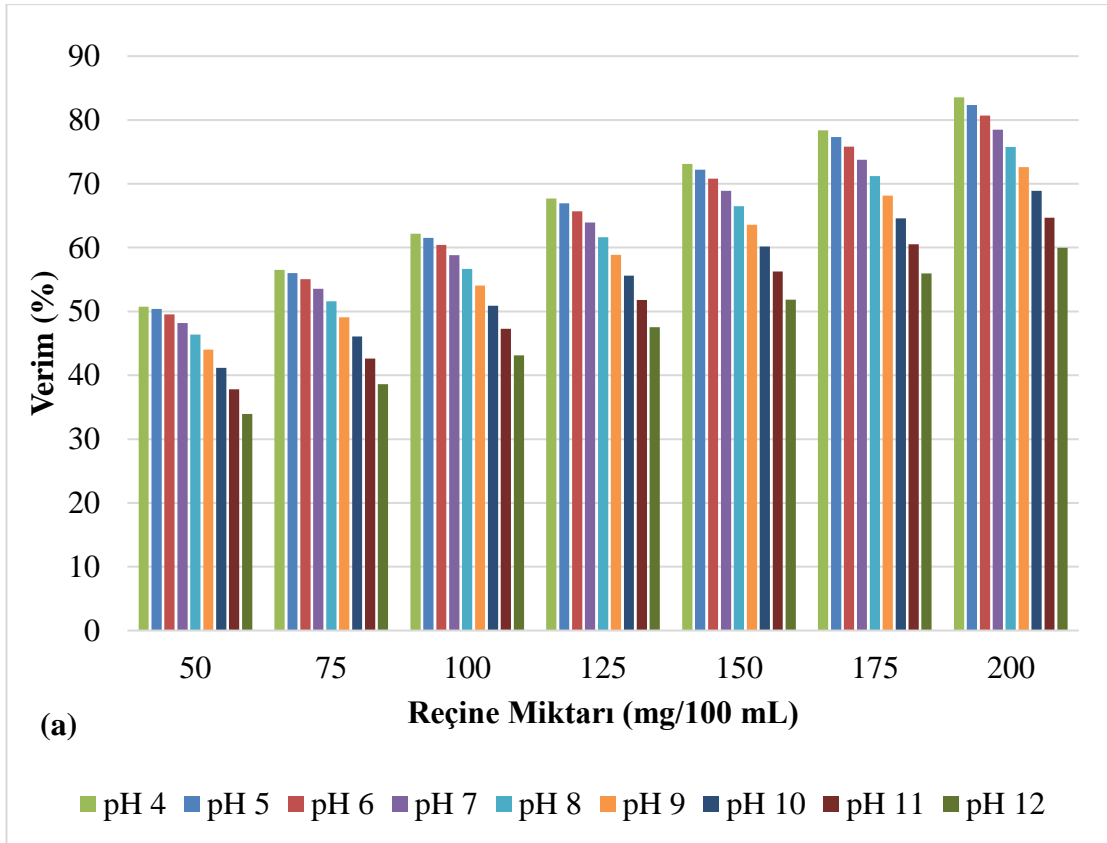
Sinyalin gürültüye oranı yeterli kesinlik sonucunu vermektedir. Bu sonucun 4'ten büyük olması istenmektedir. Bu oranın 13,3962 olduğu görülmektedir. Çıkan bu değere göre de model anlamlı ve uygundur.

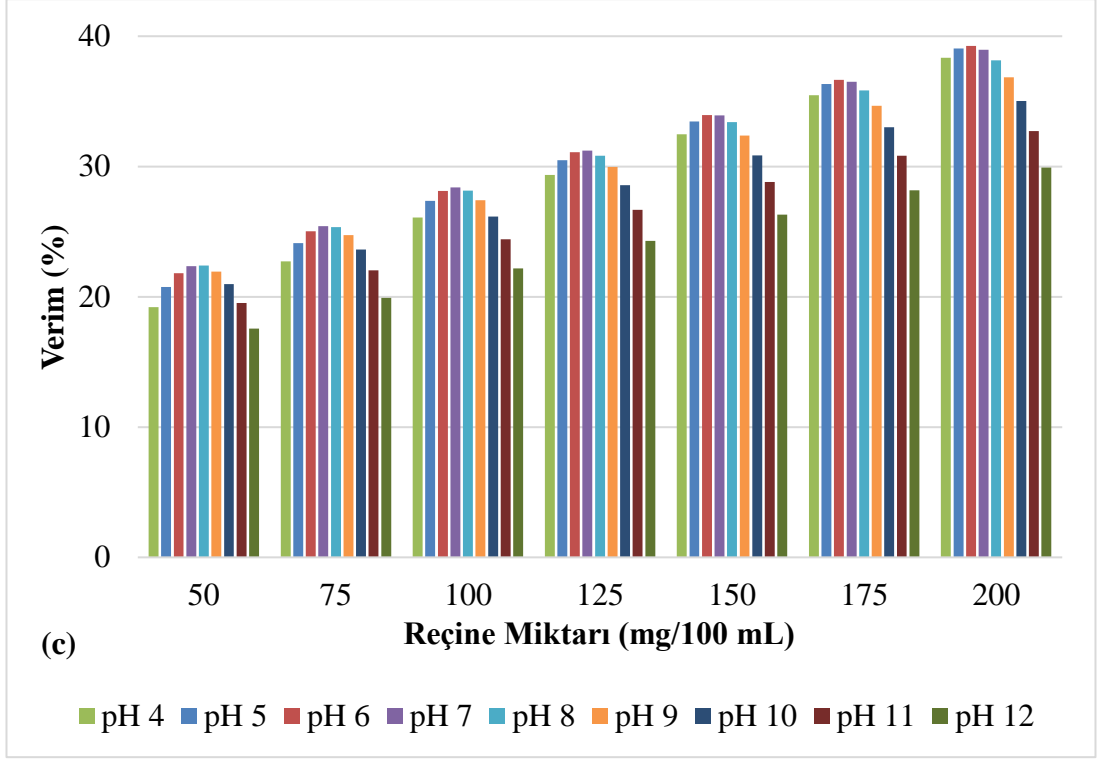
#### 4.2.1 İyon Değişimi ile Lityum Giderimi Üzerine pH Değerinin Etkisi

Tez çalışmasında istatistiksel deney tasarım yöntemlerinden olan Box-Behnken tasarımı kullanılarak elde edilen sonuçlar, pH değişiminin iyon değişim prosesi ile lityum giderimi üzerine etkisinin belirlenmesi konusunda fikir vermektedir. Şekil 4.3 (a-c) başlangıç lityum konsantrasyonlarının 10, 30 ve 50 mg/L olması durumlarında ve farklı pH değerlerinde kullanılan reçine miktarı ile lityum giderim verimlerinin değişimini göstermektedir. 3 farklı başlangıç lityum konsantrasyonunda da kullanılan reçine miktarı ile lityum giderme verimlerinin pH değeri arttıkça azaldığı görülmektedir.

Şekil 4.3 (a-c) incelendiğinde en düşük lityum giderme verimi, 50 mg/100 mL reçine miktarında başlangıç lityum konsantrasyonunun 50 mg/L ve pH değerinin 12 olduğu noktada % 19,93 olarak, en yüksek lityum giderme verimi ise 200 mg/100 mL reçine miktarında başlangıç lityum konsantrasyonunun 10 mg/L olması durumunda ve pH değerinin 4 olduğu noktada % 83,56 olarak gözlemlenmiştir. Asidik ortamda metallerin çözünürlüğünün artması ile iyon değişim verimi artmaktadır. Bu nedenle iyon değişimi ile lityum gideriminin asidik şartlarda daha yüksek verimle gerçekleştiği ve maksimum lityum gideriminin pH değerinin 4 olması durumunda meydana geldiği görülmektedir.

Al-dhawi ve diğ. (2023), gerçekleştirmiş oldukları çalışmada sulu çözeltilerden lityum geri kazanımını hedeflemişlerdir. Lityumun sulu çözeltilerden seçici olarak ayrıştırılması için adsorban madde olarak alüminyum hidroksit  $Al(OH)_3$  kullanmışlardır.  $Al(OH)_3$  ile yapmış oldukları adsorpsiyon çalışmasında lityum gideriminde optimum pH değerinin 4,5 olduğunda verimin en fazla olduğunu bildirmişlerdir.





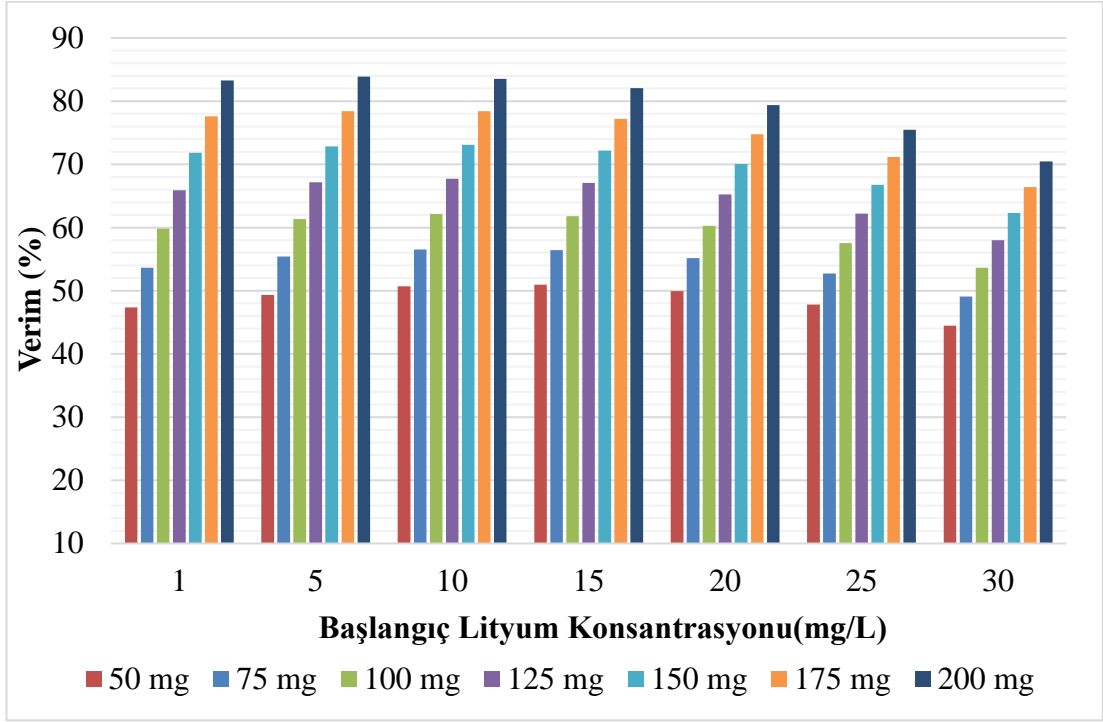
Şekil 4.3: Farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında a)10 mg/L, b)30 mg/L, c)50 mg/L farklı pH değerlerinin iyon değişimi ile lityum giderimine etkisi.

#### 4.2.2 İyon Değişimi ile Lityum Giderimi Üzerine Reçine Miktarının Etkisi

Reçine miktarı, iyon değişimi ile lityum giderimi için oldukça önemli bir parametredir. Box-Bohnken istatistiksel deney tasarımı sonuçlarına göre maksimum lityum giderimi için optimum pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Belirlenen bu optimum pH değerinde ve farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında lityum giderim veriminin kullanılan reçine miktarına göre değişimi Şekil 4.4'te gösterilmiştir.

Yapılan çalışmadan elde edilen grafikte de görüldüğü gibi reçine miktarı arttıkça lityum giderim verimi artış göstermektedir. Kullanılan reçine miktarı arttıkça su içerisindeki lityum iyonu ile yer değiştirecek sodyum iyonu artış göstermekte bu durum iyon değişiminin gerçekleştiği yüzeyin artmasını ve dolayısıyla daha fazla giderimin gerçekleşmesini sağlamaktadır. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi maksimum lityum giderimi reçine miktarının 200 mg olması durumunda en yüksek değer olan % 83,87 değerine ulaşmıştır. Reçine miktarının artması ile iyon değişim yüzeyi artmakta ve bununla birlikte verim de yükselmektedir.





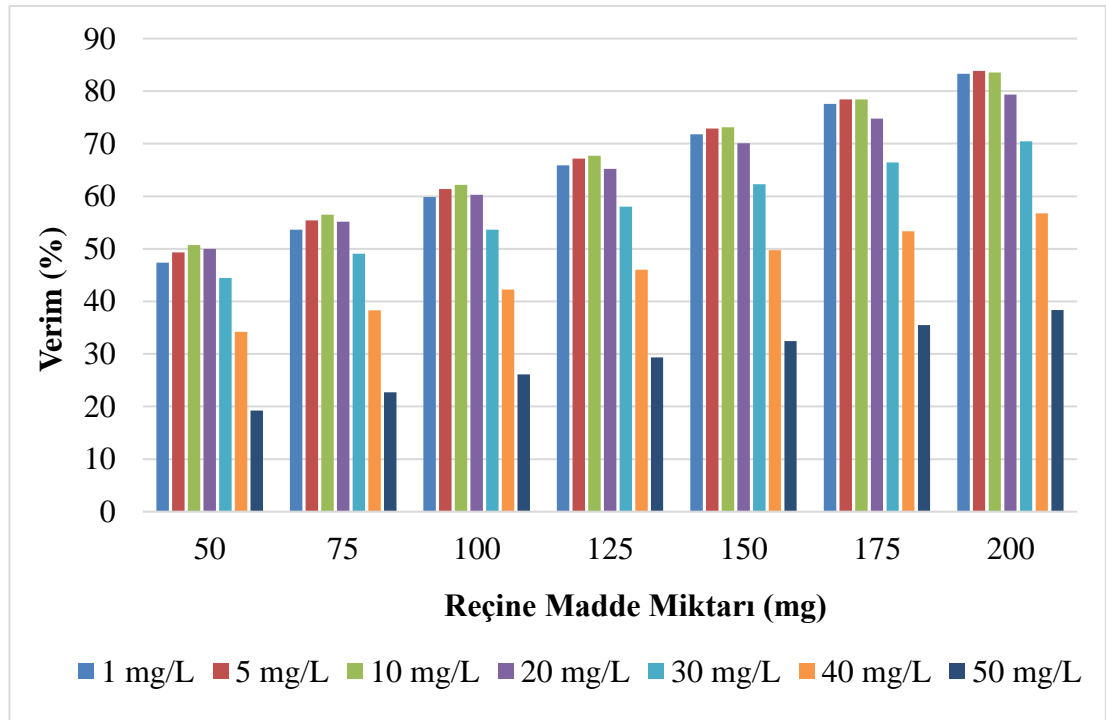
**Şekil 4.4:** Optimum pH ve farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında reçine miktarının lityum iyon değişim prosesine etkisi.

Nampera (2021), yapmış olduğu çalışmasında zeytin dallarının atığından lityum seçimli biyo-sorbent üretimi ile sulu çözeltilerden lityum iyonunun geri kazanımını gerçekleştirmiştir. Bu çalışmasında, 4 ile 20 g/L aralığında adsorban miktarı ile deneyler yapmıştır. Elde ettiği sonuçlara göre sorbent miktarı arttıkça lityum geri kazanım oranı artış göstermiştir. Adsorban dozajının artırılması ile mevcut aktif bölge artmış ve daha fazla lityum iyonlarının geri kazanımı gerçekleşmiştir. Maksimum lityum geri kazanım oranı 16 g/L adsorban miktarında yaklaşık % 87 olduğunu raporlamıştır.

#### 4.2.3 İyon Değişimi ile Lityum Giderimi Üzerine Başlangıç Lityum Konsantrasyonunun Etkisi

Katyonik reçine ile gerçekleştirilen iyon değişim prosesinde lityum giderimi için başlangıç lityum konsantrasyonlarının etkisi araştırılmıştır. Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi sonuçlarına göre tespit edilen optimum pH değeri olan 4 değerinde ve optimum reçine miktarı olan 200 mg/100 mL değerinde başlangıç lityum

konsantrasyonunun değişiminin lityum giderme veriminin üzerine etkisi Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Şekil 4.5 incelendiğinde çalışılan tüm başlangıç lityum konsantrasyonlarında reçine miktarının artışı ile lityum giderme veriminin de arttığı görülmektedir. Ancak düşük başlangıç lityum konsantrasyonlarında lityum giderme verimi daha yüksek olarak gerçekleşirken başlangıç lityum konsantrasyonu artmasıyla verim azalmaya başlamıştır. Bu durum lityumun yer değiştireceği reçine üzerindeki sodyum iyonunun bağlı olduğu yüzeyin azaldığını ve maksimum lityum giderimi için ihtiyaç duyulan reçine miktarının artırılması gerektiğini göstermektedir. Maksimum lityum giderimi, 5 mg/L başlangıç lityum konsantrasyonunda % 83,87 olarak bulunmuştur. Aynı şartlarda (200 mg/100mL reçine miktarı) 50 mg/L başlangıç lityum konsantrasyonunda elde edilen lityum giderme verimi ise % 38,35'e düşmüştür.



Şekil 4.5: Optimum pH değerinde farklı başlangıç lityum konsantrasyonun ve farklı reçine miktarlarının iyon değişimi ile lityum giderimine etkisi.

Başlangıç lityum konsantrasyonu düşük olması durumunda, lityum giderim verimi yüksek olmasına rağmen reçinenin iyon değişim kapasitesi düşüktür. Bunun sebebi ise reçine miktarı başına düşen lityum konsantrasyonunun az olması verim değerini arttırmaktadır. Başlangıç lityum konsantrasyonun artması ile aynı şekilde reçine daha fazla lityum iyonlarına temas etmektedir. Bu nedenle reçinenin iyon değişim kapasitesi arttırmaktadır. Arroya ve diğ. (2019), çalışmalarında başlangıç

lityum konsantrasyonu düşük olduğunda lityum giderim veriminin yüksek olduğunu raporlamışlardır. Toprak (2022), çalışmasında lityum için adsorban malzeme olarak manganez dioksit ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ) kullanmıştır. Artan başlangıç lityum konsantrasyonu ile adsorpsiyon kapasitesinin arttığını bildirmiştir. 200 mg/L başlangıç lityum konsantrasyonunda 6,40 mg/g adsorpsiyon kapasitesine ulaşmıştır.

### 4.3 İyon Değişim İzotermi

İyon değişim izotermi, iyon değişim proseslerinin anlaşılmasında ve karakterize edilmesinde oldukça önemlidir. Bu izoterm sayesinde sabit sıcaklıkta, iyon değiştirici olarak kullanılan reçine miktarı başına tutulan kirletici miktarı ile suda kalan kirletici konsantrasyonu arasındaki ilişki matematiksel olarak ifade edilebilir (Okumuş ve Doğan 2019). İyon değişimi dengeye ulaştıktan sonra kullanılan reçinenin iyon değişim kapasitesi ve çözeltide kalan kirletici konsantrasyonunda herhangi bir değişiklik meydana gelmez. İyon değişim izotermi, sudaki kirletici konsantrasyonuna bağlı olarak değişen fonksiyonlardır. Denge izotermi, iyon değişim sistemlerinin tasarımında ve model oluşturulmasında son derece önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmada birçok bilim dalında da yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmıştır.

Langmuir izotermi iyon değişiminin tek katmanlı ve monomoleküler olduğu durumları kapsar. Bu izoterm, reçine miktarı ile suda kalan kirletici konsantrasyonunu ilişkilendirmektedir. Langmuir izotermi denkleminin aşağıdaki (4.2) eşitliği ile ifade edilmektedir (Chung ve diğ. 2015).

$$q = \frac{1}{Q_{\max}} + \frac{1}{Q_{\max} \times k} \times \frac{1}{C_e} \quad (4.2)$$

Burada,  $q$  dengedeki iyon değişim kapasitesi (mg/g),  $C_e$  dengedeki lityum konsantrasyonunu (mg/L),  $k$  Langmuir sabiti (L/mg) ve  $Q_{\max}$  reçinenin maksimum iyon değişim kapasitesini (mg/g) vermektedir.

Ayrıca Langmuir izoterminde, ayırma faktörü ( $R_L$ ) izoterm özellikleri ve reçinenin uygunluğu hakkında bilgi vermektedir.  $R_L > 1$  iyon değişiminin uygun

olmadığını,  $R_L = 1$  doğrusal olduğunu,  $0 < R_L < 1$  uygun olduğunu,  $R_L = 0$  izotermin tersinmez olduğunu göstermektedir. Bu ayırma faktörü eşitlik (4.3) ile hesaplanmaktadır (Baytar ve diğ. 2018; Tekin ve Açıklık 2023).

$$R_L = \frac{1}{1 + (k \times C_0)} \quad (4.3)$$

Burada  $C_0$  başlangıç lityum konsantrasyonunu (mg/L) vermektedir.

Deney sonuçlarına göre hesaplamalar yapılarak Langmuir izoterm denklemi elde edilmiştir. Bu denkleme göre izoterm sabitleri,  $R_L$  ve  $R^2$  değeri bulunmuş ve Tablo 4.5'te verilmiştir. Aynı zamanda bulunan sonuçlar ile elde edilen grafik Şekil 4.6'da gösterilmiştir.

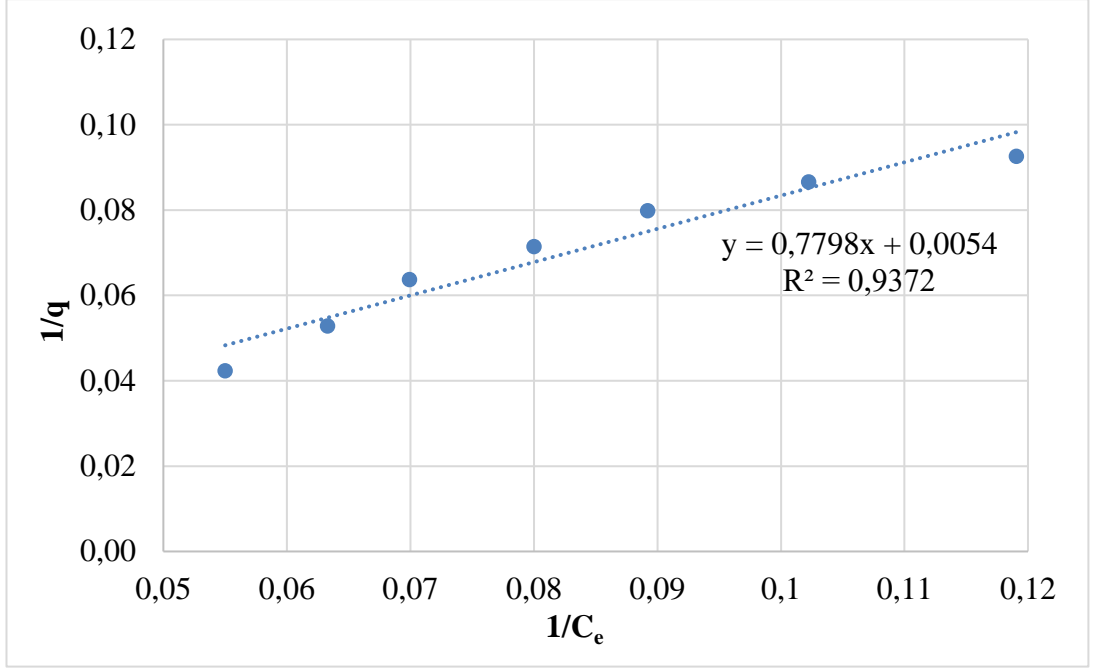
**Tablo 4.5:** Langmuir ve Freundlich izoterm sabitleri.

	LANGMUIR SABİTLERİ				FREUNDLICH SABİTLERİ		
	$Q_{max}$	$k$	$R^2$	$R_L$	$K_f$	$n$	$R^2$
<b>Reçine</b>	184,557	0,0069	0,9372	0,8275	1,171	0,9959	0,9414

Freundlich izotermi, iyon değişiminin çok tabakalı olduğunu varsaymaktadır. Bu izoterm denklemi birçok iyon değişim verisinin doğru bir şekilde tanımlanmasını sağlayan ampirik bir denklemdir. Freundlich denkleminin lineer formu aşağıdaki (4.4) eşitliği ile verilmiştir (Chung ve diğ. 2015).

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4.4)$$

Burada,  $K_f$  iyon değişim kapasitesi ve  $n$  iyon değişim yoğunluğunu göstermektedir.  $K_f$  ve  $n$  Freundlich eşitlik sabitleridir.

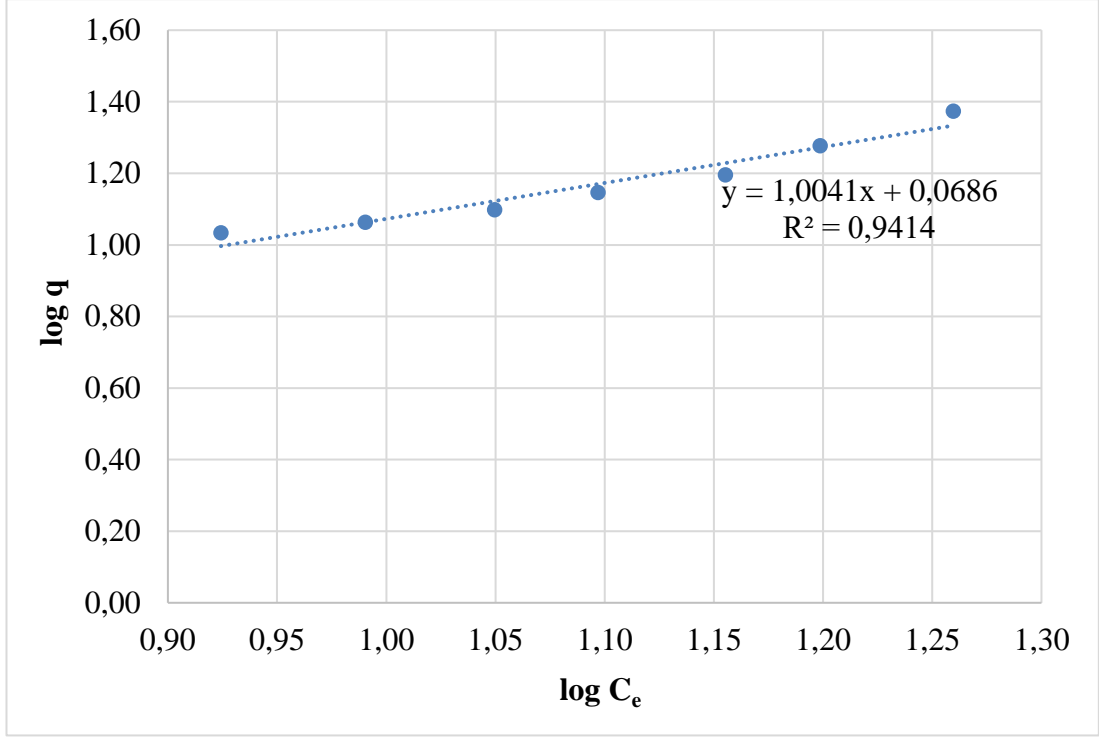


Şekil 4.6: Lityum giderimi için doğrusal formda Langmuir izotermi.

Yapılan deney çalışmaları sonucunda Freundlich izotermine göre hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda elde edilen grafik Şekil 4.7’de gösterilmiştir.

Katyonik reçine ile lityum giderimi için elde edilen  $K_f$  sabiti reçinenin lityum iyon değiştirme kapasitesi ile ilgilidir. Büyük  $K_f$  değerleri iyon değişim kapasitesinin de yüksek olduğunu göstermektedir.  $1/n$  değeri ise iyon değişim kuvvetinin fonksiyonudur. Freundlich izoterminde  $K_f$  ve  $1/n$  değerleri ne kadar büyükse, iyon değiştirme kapasitesi de o kadar büyük olmaktadır. Ayrıca  $K_f$  değeri ve  $n$  değerinin 1’den büyük olması çevresel iyon değişim koşullarının uygunluğunu göstermektedir (Başkan ve Bıyıklı 2020). Hesaplanan izoterm sabitleri ve korelasyon katsayısı Tablo 4.5’te verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre Langmuir izotermi için  $R^2$  değeri 0,9372, Freundlich izotermi için ise  $R^2$  değeri 0,9414 olarak bulunmuştur. Langmuir izoterminin  $R^2$  değeri Freundlich izoterminden küçük olduğu görülmektedir. Ayrıca teorik  $Q_{max}$  değeri, deneysel olarak elde edilen maksimum adsorpsiyon kapasitesinden oldukça yüksek olduğu bulunmuştur. Bu nedenle Bu nedenle, kullanılan reçine ile lityumun iyon değişimi prosesi ile gideriminin Freundlich izotermine daha çok uyum sağladığı görülmektedir.



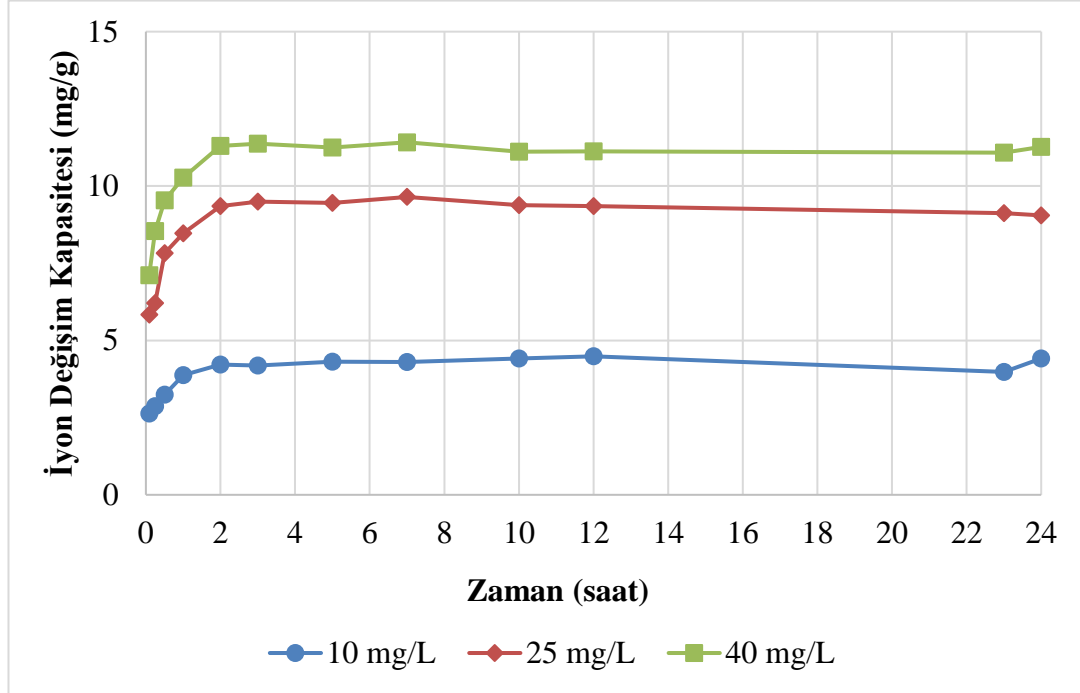
Şekil 4.7: Lityum için doğrusal formda Freundlich İzotermi

Literatürde benzer çalışmalar incelenmiştir. Nampeera (2021) çalışmasında zeytin dallarının atığından lityum seçimli biyo-sorbent üretimi yapmış ve sulu çözeltilerden lityumun geri kazanımı için kullanmıştır. Yapmış olduğu bu çalışmada Langmuir ve Freundlich izotermelerini incelemiştir. Langmuir izoterminde maksimum iyon değişim kapasitesini 6,70 mg/g olarak bulmuştur. Ancak adsorpsiyon çalışmasının Freundlich izotermine daha çok uyduğunu bulmuştur. Yapılan başka bir çalışmada ise Yong ve diğ. (2016), Langmuir izotermine 13,88 mg/g maksimum iyon değişim kapasitesi olduğunu bildirmişlerdir. İyon değişim çalışmalarının Langmuir izotermine daha uyumlu olduğunu raporlamışlardır.

#### 4.4 İyon Değişim Kinetiği

Gerçekleştirilen kinetik çalışmada iyon değişim sürecinin hızı ve hız denklemleri araştırılmıştır. Bu süreçte deneysel veriler analiz edilerek farklı kinetik modellere uygulanmıştır. İyon değişim kinetikleri, reçinenin üzerindeki katyonlar ile sudaki kirleticinin yer değiştirme hızını ve prosesin modeli hakkında tahmini bilgileri

incelememizi sağlamaktadır. Ayrıca iyon değişim kinetiği, iyon değişim prosesinin dengeye ulaşması için gereken sürenin belirlenmesini de sağlamaktadır (Sahoo ve Prelot 2020). Kullanılan reçineye bağlı olan sodyum iyonları ile çözeltildeki lityum iyonlarının yer değişimi, temas süresinin ve başlangıç lityum konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve elde edilen bulgular Şekil 4.8’te sunulmuştur.



Şekil 4.8: Farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında temas süresi ile iyon değişim kapasitesinin değişimi.

Grafikte gösterildiği gibi 10, 25 ve 40 mg/L olmak üzere 3 farklı başlangıç lityum konsantrasyonunun, iyon değişim kapasitesi ile dengeye ulaşma süresinin değişimi incelenmiştir. Çıkan sonuçlara göre 3 farklı başlangıç lityum konsantrasyonunda da kullanılan reçinenin iyon değişim kapasitesinin 2 saatin sonunda dengeye ulaştığı görülmüştür. Ayrıca, başlangıç lityum konsantrasyonlarının artmasıyla birlikte denge anındaki iyon değişim kapasitelerinin de arttığı gözlenmiştir. Başlangıç lityum konsantrasyonunun 10, 25 ve 40 mg/L olması durumlarında, sistem dengeye ulaştığında hesaplanan reçineye ait iyon değiştirme kapasiteleri sırasıyla 4,215 mg/g, 9,350 mg/g ve 11,300 mg/g olarak bulunmuştur. Şekil 4.8’e göre reçine ile gerçekleştirilen iyon değişim prosesinde başlangıç lityum konsantrasyonunun büyük bir öneme sahip olduğu anlaşılmaktadır.

Kinetik modeller iyon değişim sürecinin mekanizması hakkında bilgi vermektedir. Bu tür kinetik çalışmalar, iyon değişimi hızı hakkında da bilgi sağlar. İyon değiştirici reçinenin rejenerasyonu için iyon değişim hızlarının değerlendirilmesi oldukça önemlidir (Agbovi ve Wilson 2021). Bu çalışmada yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden olmak üzere iki farklı kinetik model uygulanmıştır.

Yalancı birinci dereceden kinetik model Lagergren tarafından önerilmiştir. Bu kinetik modelin diferansiyel (4.5) formu ve integrali alınmış (4.6) formu aşağıda verilmiştir (Maheswari ve diğ. 2022).

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)^2 \quad (4.5)$$

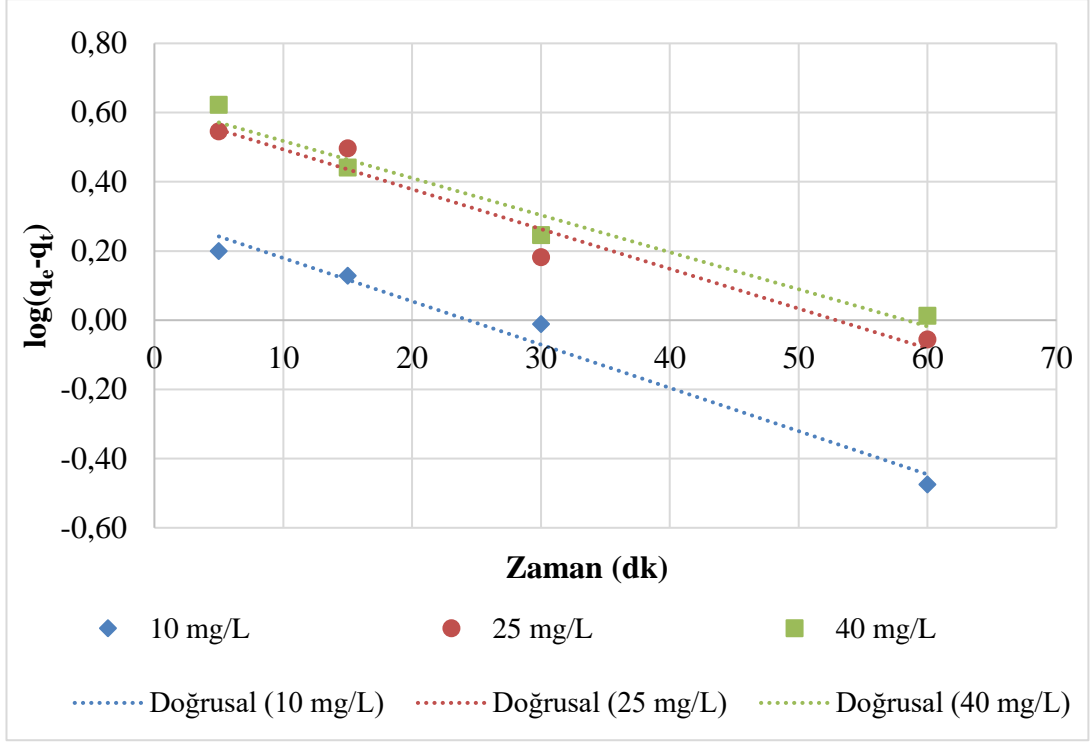
$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (4.6)$$

Burada,  $q_e$  ve  $q_t$  (mg/g) sırasıyla denge ve  $t$  (dk) zamanındaki iyon değişim kapasitesi,  $K_1$  (dk<sup>-1</sup>), kinetik model için yalancı birinci dereceden hız sabitidir.

Yalancı birinci dereceden kinetik model ile yapılan çalışmada 3 farklı başlangıç lityum konsantrasyonu için deneyler gerçekleştirilmiş ve elde edilen grafik Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

$t$ 'ye karşı çizilen  $\log(q_e - q_t)$  grafiği üzerinde yapılan hesaplamalar doğrultusunda doğrunun eğimi ve  $y$  eksenini kestiği nokta kullanılarak hız sabiti ( $K_1$ ) ve dengede ulaşılan iyon değişim kapasitesi ( $q_{e\text{-hesaplanan}}$ ) değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler Tablo 4.6'da verilmiştir.





Şekil 4.9. İyon değişimi ile lityum giderimi için farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarına ait yalancı birinci dereceden kinetik model.

Tablo 4.6: İyon değişimi ile lityum gideriminin yalancı birinci dereceden kinetik modeline ait parametreler.

C (mg/L)	$q_e$ -deneysel (mg/g)	Yalancı Birinci Dereceden Kinetik Model		
		$K_1$ (1/dk)	$q_e$ -hesaplanan (mg/g)	$R^2$
10	4,215	0,03493	2,017	0,9772
25	9,350	0,03344	4,058	0,9536
40	11,300	0,03286	4,217	0,9638

Tablo 4.6'da verilmiş olan  $R^2$  değerleri incelendiğinde başlangıç lityum konsantrasyonlarının 10, 25 ve 40 mg/L olması durumları için sırasıyla  $R^2$  değerleri 0,9772, 0,9536 ve 0,9638 olarak hesaplanmıştır. Modele göre hesaplanan  $q_e$  değerlerinin yapılan deneysel çalışmalar sonucunda bulunan  $q_e$  değerleri ile iyi bir uyum sağlamadığı görülmektedir. Aynı zamanda Tablo 4.7 incelendiğinde, yalancı birinci dereceden kinetik model denkleminde göre hesaplanan hız sabitleri ( $K_1$ ), farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında çok fazla farklılık oluşturmamıştır. Modelin  $R^2$  değerleri, bu modelin deneysel verilerle iyi bir uyum sağlamadığını gösterse de denge zamanında hesaplanan iyon değişim kapasitesinin ( $q_e$ -hesaplanan), başlangıç lityum

konsantrasyonun artmasıyla artış gösterdiği ve 40 mg/L başlangıç lityum konsantrasyonunda en yüksek değeri aldığı görülmüştür. Fakat genel olarak incelenen yalancı birinci dereceden kinetik modelinin lityum iyon değişim mekanizmasının tanımlanmasında yeterli olmadığı görülmektedir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik model yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzer konularda yayınlanan çalışmaların çoğunda, hız sabitlerini hesaplamak için bu model kullanılmaktadır. Yalancı ikinci dereceden kinetik model (4.7) denklemini aşağıda verilmiştir. Denklemin doğrusal (4.8) eşitliğinde verilmiştir (Yaşar ve diğ. 2018).

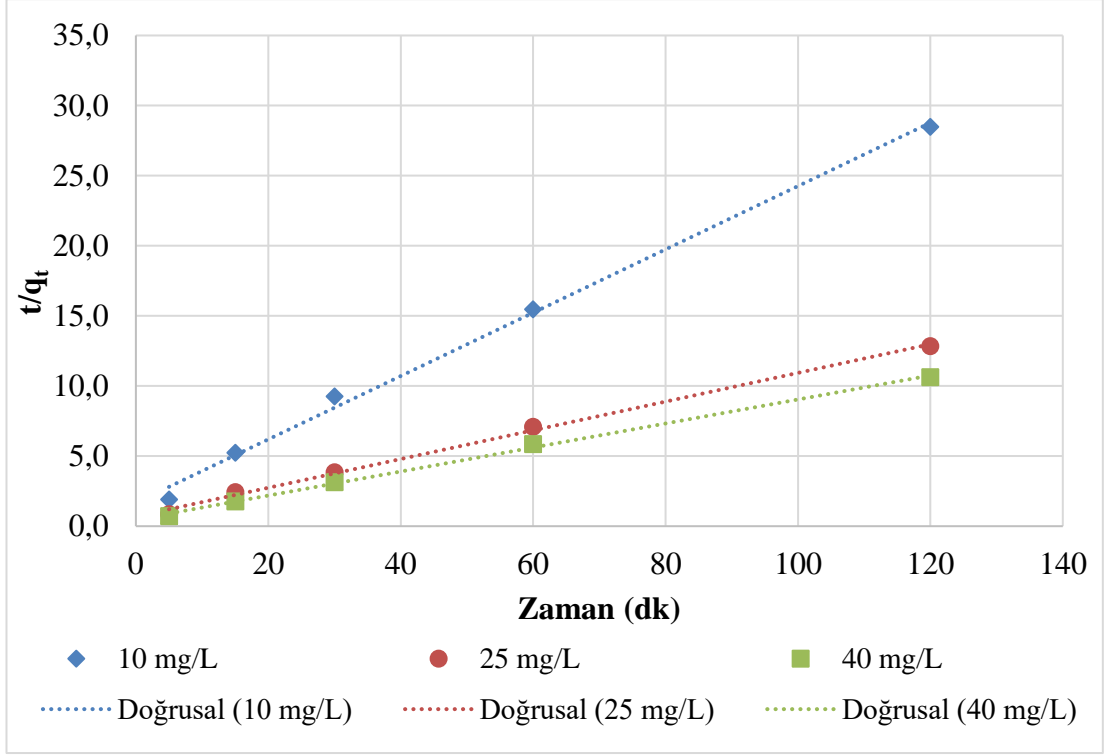
$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (4.7)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (4.8)$$

$K_2$  (g/mg.dk), kinetik model için yalancı ikinci dereceden hız sabitidir.

Yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygulanmasında yalancı birinci dereceden model ile aynı şekilde 3 farklı lityum başlangıç konsantrasyonuna göre grafikler oluşturulmuş ve hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda  $t$ 'ye karşı çizilen  $t/q_t$  grafiği Şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Modele göre hesaplanan  $q_e$  ve  $K_2$  değerleri sırasıyla doğrunun eğim ve y eksenini kestiği nokta kullanılarak bulunmuştur. Bulunan bu değerler ise Tablo 4.7'de verilmiştir.



Şekil 4.10: İyon değişimi ile lityum giderimi için farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarında yalancı ikinci dereceden kinetik model.

Tablo 4.7: İyon değişimi ile lityum gideriminin yalancı ikinci dereceden kinetik modeline ait parametreler.

C (mg/L)	$q_e$ -deneysel (mg/g)	Yalancı İkinci Dereceden Kinetik Model		
		$K_2$ (g/mg.dk)	$q_e$ -hesaplanan (mg/g)	$R^2$
10	4,215	0,030	4,429	0,9962
25	9,350	0,015	9,765	0,9973
40	11,300	0,016	11,675	0,9981

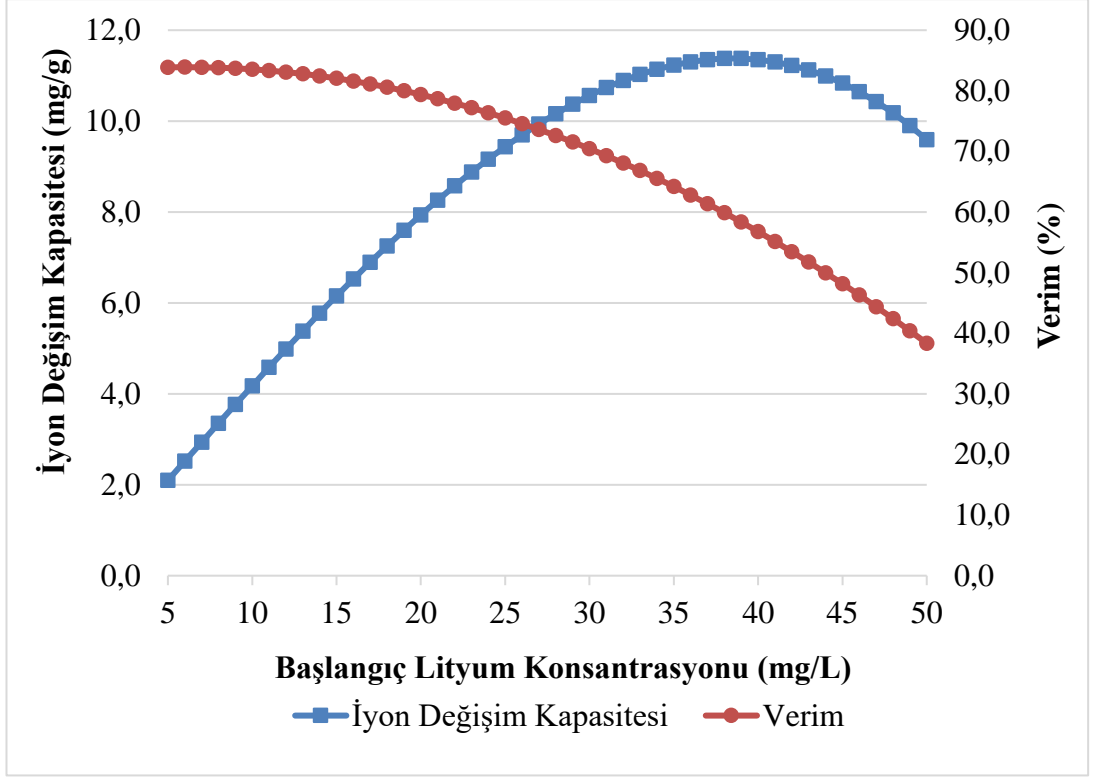
Şekil 4.10 ve Tablo 4.7 incelendiğinde yalancı ikinci dereceden kinetik model için, başlangıç lityum konsantrasyonunun 10, 25 ve 40 mg/L olması durumunda  $R^2$  değerleri sırasıyla 0,9962, 0,9973 ve 0,9981 olarak hesaplanmıştır. Yalancı birinci dereceden kinetik modeline göre daha yüksek değerler elde edilmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda yalancı ikinci dereceden kinetik modelin lityumun iyon değişimi prosesi ile gideriminde yalancı birinci dereceden modele göre daha iyi bir korelasyon sağladığı görülmektedir. Ayrıca yapılan bu çalışmanın sonucunda yalancı ikinci dereceden kinetik modele uymasından kaynaklı kimyasal sorpsiyon mekanizması ile

kontrol edildiği belirlenmiştir. Yalancı ikinci dereceden kinetik modele göre hesaplanan  $q_e$  değerleri ile deney sonucunda bulunan  $q_e$  değerlerinin birbirlerine çok yakın ve uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda yalancı ikinci dereceden kinetik model hız sabitini veren  $K_2$  değerlerine bakıldığında en yüksek değere 10 mg/L konsantrasyonunda ulaşılmıştır.

Arriyo ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmada 3 farklı ticari reçine kullanmışlar ve iyon değişim kinetiklerini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre yalancı ikinci dereceden kinetik modelin uygun olduğunu bildirmişlerdir. Aynı şekilde Yong ve diğ. (2016) kullanmış oldukları 3 farklı ticari reçine ile lityum geri kazanımı üzerine çalışmışlardır. Reçinelerin yalancı ikinci dereceden kinetik modele uyduğunu raporlamışlardır.

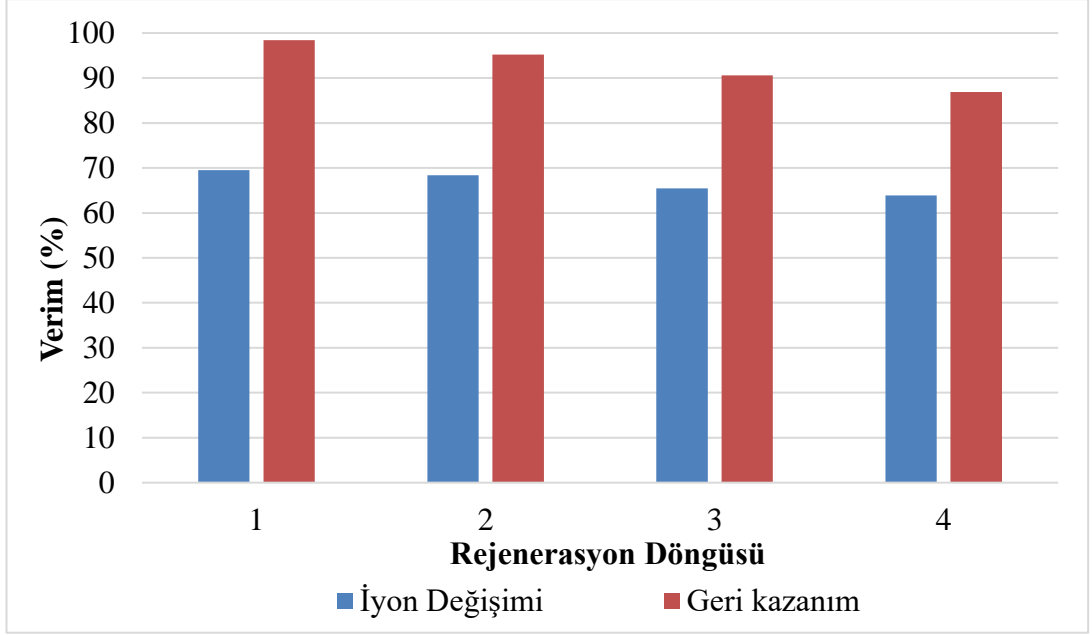
#### **4.5 Reçinenin Rejenerasyonu ve Lityum Geri Kazanımı**

Reçine üzerinde tutulan lityumun geri kazanım deneyleri, geri kazanılan lityum miktarının maksimum olmasını sağlamak adına, reçinenin iyon değiştirme kapasitesinin maksimum olduğu noktada gerçekleştirilmiştir. Box-Behnken istatistiksel tasarım yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada maksimum verimin sağlandığı optimum pH değeri 4, reçine miktarı ise 200 mg/100 mL olarak bulunmuştur. Kullanılan katyonik reçinenin maksimum iyon değiştirme kapasitesi belirlenen bu optimum noktalarda ve başlangıç lityum konsantrasyonunun 30-40 mg/L aralığında olması durumunda gerçekleşmiştir. Başlangıç lityum konsantrasyonunun değişimi ile kullanılan reçineye ait iyon değişim kapasitesinin ve verim değerlerinin değişimi şekil 4.11'de görülmektedir. Başlangıç lityum konsantrasyonunun artması ile reçinenin lityumu tutma verimi azalmakta fakat iyon değişim kapasitesi artmaktadır. Bunun sebebi artan lityum konsantrasyonu ile reçine başına düşen lityum iyonlarının artması ve reçinelerin daha fazla lityum iyonlarına temas etmesi ile açıklanabilir. Grafikte grldği gibi başlangıç lityum konsantrasyonunun artışı ile reçinenin iyon değişim kapasitesi artış göstermiş ancak 40 mg/L başlangıç lityum konsantrasyonunun üzerindeki değerlerde hafif bir azalma gözlenmiştir. Bu nedenle reçinenin rejenerasyonu ve lityum geri kazanımı deneyleri bahsedilen deney şartları altında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.11: Başlangıç lityum konsantrasyonunun verim değerine ve iyon değişim kapasitesine etkisi.

Rejenerasyon çalışması geri kazanım proseslerinde oldukça önemlidir. Aynı zamanda iyon değiştirici reçinenin rejenerasyon sonrası tekrar kullanılabilirliği maliyet açısından büyük bir öneme sahip olduğundan dolayı iyon değiştirici reçinelerin rejenerasyonu daha da önem kazanmaktadır. Kullanılan katyonik reçine ile maksimum lityum giderimi asidik şartlarda gerçekleştiği için rejenerasyon deneyleri bazik ortamda yapılmıştır. Bu ortamın sağlanabilmesi için 1 M NaOH çözeltisi kullanılarak reçine rejenerasyonu edilmiş ve tekrar aynı lityum konsantrasyonuna sahip sudan lityum giderimi için kullanılmıştır. Katyonik reçineden lityum geri kazanımı ve rejenerasyonundan sonra tekrar kullanımına ait verimler Şekil 4.12’de gösterilmiştir. İlk iyon değişim deneyinde elde edilen verim % 69,51 olarak bulunmuştur. Bu giderimi sağlayan reçinenin rejenerasyonu sonucu reçine üzerinde tutulan lityumun %98,44 oranında geri kazanılabildiği görülmüştür. Toplamda 4 tekrarlı şekilde yapılan deney çalışmasında 4. döngüde iyon değişim verimi % 63,86 olarak bulunmuştur. Aynı şekilde geri kazanım veriminde de azalma olsa bile % 85’in üzerinde lityum geri kazanımının sağlandığı görülmektedir.



Şekil 4.12: Lityum geri kazanım verimleri.

#### 4.6 Elde Edilen Sonuçların Bir Jeotermal Su Örneğine Uygulanması

Sentetik olarak hazırlanan lityum çözeltisi ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda lityum geri kazanımı sağlanmıştır. Box-Behnken deneysel tasarım yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalar ile optimum işletme koşulları belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda Ege Bölgesinde bulunan bir jeotermal enerji santralinden alınan su örneği için lityum giderim çalışması gerçekleştirilmiştir. Bahsedilen jeotermal su örneğinde gerçekleştirilen iyon değişim deneyleri sonucu lityum ve diğer parametrelerin değişimi Tablo 4.8’de görülmektedir. Görüldüğü gibi lityum giderim verimi %12,55 olarak hesaplanmıştır. İyon değiştirici reçine, bilindiği gibi su içindeki iyonları ilk olarak yüküne göre tercih etmektedir. Bu sebeple Ca ve Mg iyonları +2 değerlikli olduğu için öncelikle onlar ile reçine üzerindeki Na<sup>+</sup> iyonu yer değiştirmiştir. Bu nedenle önemli bir lityum giderimi sağlanamamıştır. Kullanılan reçine sodyum yüklü olmasından kaynaklı jeotermal su örneğinde de Na<sup>+</sup> giderimi çok önemli olmamıştır. Elde edilen bu sonuçlar ile kullanılan reçinenin lityum giderimi üzerinde etkili olmadığı bulunmuştur. Bu amaçla jeotermal su örneğinde lityum giderimi öncesinde sudaki diğer katyonların uzaklaştırılması amacı ile 2 farklı yöntem kullanılmıştır.

**Tablo 4.8:** Jeotermal su örneğini ile gerçekleştirilen iyon değişim deney sonuçları.

ANALİZ	BİRİM	SONUÇLAR	
		GİREN	ÇIKAN
Li <sup>+</sup>	mg/L	4,335	3,791
Mg <sup>+2</sup>	mg/L	0,753	0,482
Ca <sup>+2</sup>	mg/L	2,631	1,490
Na <sup>+</sup>	mg/L	1952,13	1847,43
K <sup>+</sup>	mg/L	86,871	79,299

İlk olarak kimyasal çöktürme deneyleri yapılarak Ca<sup>+2</sup> ve Mg<sup>+2</sup> iyonlarının giderimi gerçekleştirilmiştir. Ardından iyon değişimi prosesi ile lityum giderimi yapılmıştır. Diğer yöntemde, 2 kademeli olarak iyon değişim prosesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.9’da verilmiştir. İlk kademe iyon değişimi prosesinde temel olarak +2 yüklü iyonların daha yüksek verimle giderildiği, lityum gideriminin ise esas olarak ikinci kademe iyon değişim prosesinden sonra gerçekleştiği görülmüştür. İki kademeli iyon değişim prosesinden sonra lityum giderim verimi % 79,93 olarak bulunurken, kimyasal çökeltim sonrasında gerçekleştirilen iyon değişim prosesi sonucunda giderim verimi % 81,54 olarak bulunmuştur.

**Tablo 4.9:** Jeotermal su ile yapılan ön arıtmalı lityum iyon değişimi deney sonuçları.

İki Kademeli İyon Değişim Deneyleri					
	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>+2</sup> (mg/L)	Ca <sup>+2</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)
1. Kademe İyon Değişimi Sonrası	3,719	0,753	2,631	1952,130	86,871
2. Kademe İyon Değişimi Sonrası	0,761	0,452	1,122	1798,460	76,756
Kimyasal Çökeltim ve İyon Değişim Deneyleri					
	Li <sup>+</sup> (mg/L)	Mg <sup>+2</sup> (mg/L)	Ca <sup>+2</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)
Kimyasal Çökeltim Sonrası	4,183	0,657	0,297	1071,054	20,484
İyon Değişimi Sonrası	0,772	0,156	0,512	987,460	18,653

Suda bulunan diğer katyonların giderimi amacıyla gerçekleştirilen 1. Kademe iyon değişimi ve çöktürme deneyleri sonrası temel olarak lityum giderimi amacıyla gerçekleştirilen iyon değişim proseslerinden elde edilen lityum giderim verimlerinin Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi kullanılarak elde edilen model denklemleri ile hesaplanan sonuçların karşılaştırılması Tablo 4.10’da verilmiştir. Görüldüğü gibi ön arıtma sonrası lityum giderimi için gerçekleştirilen iyon değişim prosesi sonucu elde edilen deneysel veriler ile model sonuçları birbiri ile oldukça uyumludur. Bu sonuç uygulanan Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yönteminin gerçek jeotermal su örneği için de lityum giderim veriminin hesaplanmasında etkili olduğunu göstermektedir.

**Tablo 4.10:** Jeotermal sudan lityum giderim verimlerinin karşılaştırılması.

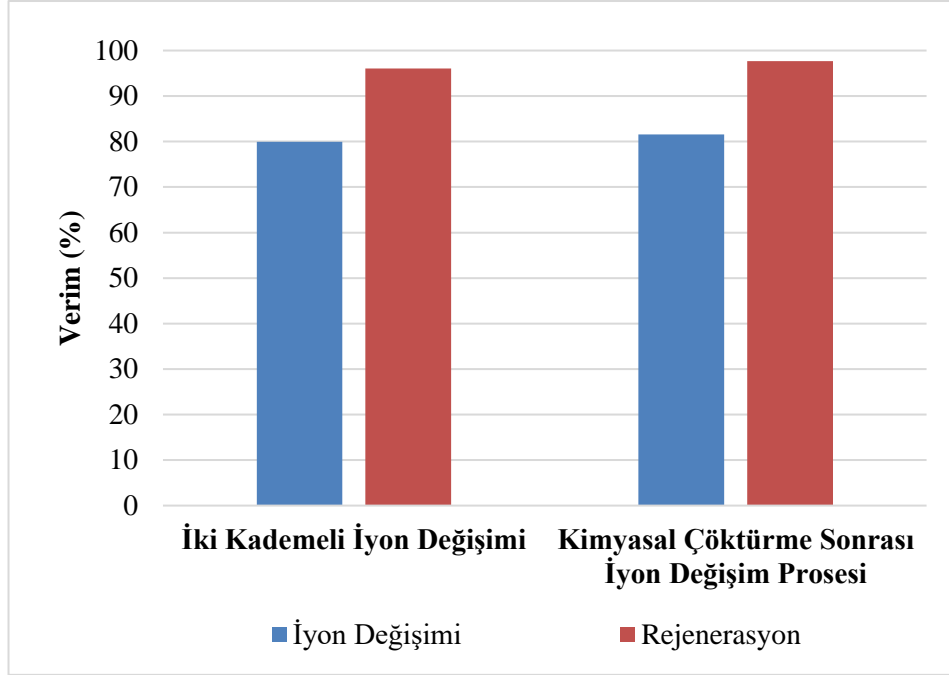
	<b>Lityum Giderme Verimi</b>	
	<b>Deney Sonucu (%)</b>	<b>Model Tahmini (%)</b>
<b>2 Kademeli İyon Değişim Deneyleri</b>	79,93	83,77
<b>Kimyasal Çökeltim ve İyon Değişim Deneyleri</b>	81,54	83,81

İki farklı yöntem ile gerçekleştirilen lityum gideriminden sonra kullanılan reçineler rejenere edilerek geri kazanım verimi hesaplanmıştır. Öncesinde kimyasal çökeltim uygulayarak gerçekleştirilen iyon değişim prosesinde lityum geri kazanım oranı % 97,68, iki kademeli gerçekleştirilen iyon değişim prosesinde ise % 96,07 olarak bulunmuştur. Yapılan her iki yöntemde de geri kazanım verimleri % 96’nın üzerinde olduğu gözlenmektedir. Bu hesaplamalar sonucunda elde edilen verim değerleri Şekil 4.13’de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda ticari katyonik reçine ile gerçekleştirilen iyon değişim prosesinde jeotermal sulardan lityum giderimi diğer rakip iyonların varlığından dolayı oldukça zordur. Öncesinde uygulanan ön arıtım yöntemleri ile iyon değişim prosesi, grafikte de gösterildiği gibi jeotermal sulardan lityum giderim verimleri için umut verici olduğu gözlemlenmiştir.



**Tablo 4.11:** Jeotermal su ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen lityum geri kazanım oranı.

	<b>Lityum Geri Kazanım Oranı (%)</b>
<b>2 Kademeli İyon Değişim Deneyleri</b>	96,07
<b>Kimyasal ökeltim ve İyon Değişim Deneyleri</b>	97,68



**şekil 4.13:** Ön arıtım sonrasında gerçekleştirilen lityum geri kazanım verimleri.

Son yıllarda yapılan jeotermal sulardan ve sentetik lityum çözeltilerinden lityum giderimine ait adsorpsiyon kapasitesi ve iyon değişim kapasiteleri Tablo 4.12’de verilmiştir.

**Tablo 4.12:** Son yıllarda yapılan çalışmaların adsorpsiyon ve iyon değişim kapasiteleri.

<b>Adsorban Madde/İyon değiştirici</b>	<b>Numune</b>	<b>q (mg/g)</b>	<b>Referans</b>
Zeolit Tozu	Sentetik Lityum Çözeltisi	20,30	Reich ve diğ. (2023)
HTO	Jeotermal Su	3,55	Tangkas ve diğ. (2023)
EVAl-HTO	Jeotermal Su	11,80	Zhang ve diğ. (2023)
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub>	Sentetik Lityum Çözeltisi	6,20	Toprak (2022)
LMO (Li <sub>1,6</sub> Mn <sub>1,6</sub> O <sub>4</sub> )	Jeotermal Su	6,60	Noerochim ve diğ. (2016)
CMP28-K Reçine	Sentetik Lityum Çözeltisi	13,88	Sun ve diğ. (2016)
Dowex HCR S-S Reçine	Sentetik Lityum Çözeltisi	15,20	Bu çalışma
Dowex HCR S-S Reçine	Jeotermal Su	1,70	Bu çalışma

Tablo 4.12’de, literatürde yapılan bazı çalışmalarda Li<sup>+</sup> iyonunun, iyon değişim ve adsorpsiyon kapasiteleri karşılaştırılmıştır. Tabloda sentetik lityum çözeltileri ile yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçlar incelendiğinde, bu çalışmanın iyon değişim kapasitesinin oldukça umut verici olduğu gözlemlenmiştir. Jeotermal sularda ise Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>+2</sup> ve Ca<sup>+2</sup> gibi diğer iyonların varlığı lityumun geri kazanımını zorlaştırmaktadır.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan tez çalışmasında sulardan ticari reçine kullanılarak iyon değişimi yöntemi ile lityum giderimi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan reçine rejenere edilerek lityumun geri kazanımı için çalışmalar yapılmıştır.

İlk olarak temas süresinin iyon değişimi verimine etkisi belirlenmiştir. Yapılan deney çalışması 24 saat boyunca devam etmiş olup maksimum verime 2 saatin sonunda ulaşıldığı görülmüştür. Denge noktasına ulaştığında iyon değişim kapasitesinin 15,20 mg/g olduğu bulunmuştur. Diğer önemli parametreler ise iyon değişimi ile lityum giderim verimi üzerine etkisi Box-Behnken istatistiksel deney tasarımı yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Box-Behnken deneysel tasarım yönteminde kullanılan deney noktaları ve bu noktalarda gerçekleştirilen deneyler ile sonuçlar bulunmuştur. Bu sonuçlar, her bir bağımsız değişken için yanıt fonksiyonunun katsayılarının belirlenmesi için kullanılmıştır. Tahmin edilen lityum giderim verim değerleri, belirlenen katsayılar ile elde edilen yanıt fonksiyonu kullanılarak hesaplanmıştır. Yapılan deney çalışmalarının sonucunda bulunan verim değerleri ile model fonksiyonu kullanılarak hesaplanan verim değerleri karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Tahmin edilen ve gözlemlenen verim değerleri arasındaki korelasyon katsayısı 0,958 olarak bulunmuştur. Bu sonuç doğrultusunda tahmin edilen ve gözlemlenen değerler arasında iyi bir uyum olduğu gösterilmiştir. İstatistiksel yönteminin model denkleminin anlamlılığı ve değerlerin doğruluğu ANOVA ve F testi ile kontrol edilmiştir. ANOVA sonuçlarına göre, modelin anlamlı olduğu belirlenmiştir. Deney sonuçlarının ve tahmin edilen değerlerin birbiri ile uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Model F değeri 17,73 ve 0,0005 olarak bulunan p değeri istatistiksel olarak modelin anlamlı olduğunun göstergesidir. Yeterli kesinlik değerini veren sinyal/gürültü oranınının 4'ten büyük olması istenmektedir. Çıkan sonuçlara göre bu değer 13,3962 olarak bulunmuştur.

Box-Behnken tasarım yöntemi kullanılarak elde edilen yanıt yüzey fonksiyonu sonuçları kullanılarak pH değişiminin iyon değişimi ile lityum giderim verimine etkisi belirlenmiştir. 10, 30 ve 50 mg/L olarak belirlenen başlangıç lityum konsantrasyonlarında farklı reçine miktarları ve farklı pH değerlerinde iyon değişimi ile lityum giderim verimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre lityum giderimi

asidik koşullarda verimin yüksek olduğu, pH değerinin 4'ün üzerine çıktığında veriminde düştüğu gözlemlenmiştir. Maksimum iyon değişimi ile lityum gideriminin gerçekleştiği optimum pH değeri 4 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda iyon değiştirici reçine miktarının da artması ile verim artışı gerçekleşmiştir. Maksimum verim, 10 mg/L başlangıç lityum konsantrasyonlarında, optimum pH değeri ve 200 mg/100 mL reçine miktarı ile % 83,56 olarak bulunmuştur.

Belirlenen optimum pH değerinde farklı reçine miktarları için iyon değişimi ile lityum giderim veriminin en yüksek olduğu başlangıç lityum konsantrasyonu araştırılmıştır. Farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarına bakıldığında, reçine miktarlarının artması ile verim değerlerinin yükseldiği gözlenmiştir. 200 mg reçine miktarı ile lityum giderim veriminin maksimum olduğu başlangıç lityum konsantrasyonunun 5 mg/L olduğu görölmüştür. Bu duruma göre verim değeri % 83,87 olarak hesaplanmıştır. Genel olarak iyon değişimi ile lityum giderim prosesi için reçine miktarı arttıkça iyon değişim yüzeyi de artmaktadır bununla birlikte verim değerleri yükselmektedir.

İyon değiştirici reçine üzerinde bulunan sodyum iyonu ile lityum iyonunun değişim kapasitesini ve hızını belirlemek için izoterm ve kinetik çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Benzer çalışmalarda çok yaygın olarak kullanılan Langmuir ve Freundlich olmak üzere iki adet izoterm modeli kullanılmıştır. Yapılan izoterm deneysel çalışmaları sonucunda elde edilen izoterm katsayıları ve  $R^2$  değerleri incelendiğinde Freundlich izoterminin daha çok uyum sağladığı görölmüştür. Freundlich izotermi için  $R^2$  değeri 0,9414 olarak hesaplanmıştır. Çalışmanın iyon değişim hızının belirlenmesi için yalancı birinci dereceden ve yalancı ikinci dereceden kinetik modeller çalışılmıştır. Elde edilen deney sonuçlarına göre yalancı ikinci dereceden kinetik modelinin daha uyumlu olduğu görölmüştür. 10, 25 ve 40 mg/L olarak 3 farklı başlangıç lityum konsantrasyonlarına göre  $R^2$  değerleri sırası ile 0,9895, 0,9949 ve 0,9992 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca model hız sabiti incelendiğinde 10 mg/L başlangıç lityum konsantrasyonunda maksimum olduğu bulunmuştur.

Sentetik olarak hazırlanan çözeltiden lityum geri kazanım veriminin hesaplanması için rejenerasyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Rejenerasyon alışması, Box-Behnken istatistiksel deney tasarım yöntemi ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda maksimum verimin elde edildiği optimum koşullar dikkate alınarak

yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre maksimum iyon değişim verimi % 69,51 olarak hesaplanmıştır. Kullanılan reçinenin rejenerasyonu sonucunda, tutulan lityumun % 98,44 verim elde edilerek geri kazanımı gerçekleşmiştir. Reçine, toplamda 4 defa kullanılmış ve son döngüde iyon değişim verimi % 63,86, rejenerasyon sonucunda geri kazanım verimi ise % 86,91'e düşmüştür.

Son olarak elde edilen deney sonuçları ve Box-Benhenk istatistiksel analiz yöntemi ile belirlenen optimum koşullar doğrultusunda, jeotermal enerji santralinden alınan su örneği üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Jeotermal su örneğinde gerçekleştirilen iyon değişim prosesi sonucunda lityum giderim verimi % 12,55 olarak hesaplanmıştır. İyon değişimi ile lityum gideriminde kullanılan ticari reçine, ilk olarak jeotermal suyun içerisinde bulunan iyonların yüküne tercih etmektedir. Bol miktarda bulunan diğer rakip iyonlar lityum giderim verimini düşürmektedir. Bundan kaynaklı olarak öncesinde ön arıtım yöntemleri gerçekleştirilmiştir. İki farklı ön arıtım yöntemi kullanılmıştır. Sonrasında reçine kullanılarak iyon değişim prosesi gerçekleştirilmiş ve kullanılan reçineler rejenere edilerek geri kazanım verimleri hesaplanmıştır. Kimyasal çöktürme sonrasında iyon değişimi ile elde edilen lityum giderim verimi % 81,54, reçine kullanılarak gerçekleştirilen iki kademeli iyon değişim prosesi sonrasında ise lityum giderim verimi % 79,93 olarak hesaplanmıştır. Her iki yöntemde de kullanılan reçineler rejenere edilmiştir. Bunun sonucunda ise elde edilen lityum geri kazanım verimlerinin % 96'nın üzerinde olduğu bulunmuştur.

Günümüzde değerli metallerin geri kazanım konusu öncelikli hale gelmiştir. Gelişen teknoloji ile lityum arzı artmaktadır. Özellikle alternatif kaynaklardan lityumun geri kazanımı konusu oldukça önemlidir. Bu yapılan tez çalışması ile elde edilen sonuçların oldukça umut verici olduğu düşünülmektedir. Kullanılan ticari reçine ile rekabetçi sonuçlar bulunmuştur. Bu çalışma ve diğer geri kazanım çalışmalarının sonuçları göz önünde bulundurularak, bu çalışmaların ülkemizde bulunan jeotermal enerji santrallerinde uygulanması ile lityum geri kazanımında başarılı sonuçlar elde edilebilir.

## 6. KAYNAKLAR

Abusultan, A.A.M., Wood, J.A., Sainio, T., Kemperman, A.J.B. and van der Meer, W.G.J., “Ion exchange resin – Bipolar membrane electrodialysis hybrid process for reverse osmosis permeate remineralization: Cation exchange resins equilibria and kinetics” *Separation and Purification Technology*, 317, (2023).

Agbovi, H.K. and Wilson L.D., “Adsorption processes in biopolymer systems: Fundamentals to practical applications”, *Natural Polymers-Based Green Adsorbent for Water Treatment*, 1-51, (2021).

Akgök, Y. Z., ve Şahiner, M., “Dünyada ve Türkiye’de Lityum” *Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü*, (2017).

Akgül, S.T., Bekaroğlu, K. Ş. Ş., and Yiğit, N. Ö., “Adsorpsiyon ve iyon değişimi prosesleriyle içme sularından doğal organik madde giderimi”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Dergisi*, 24, 3, (2019).

Al-dhawi, B.N.S., Kutty, S.R.M., Baloo, L., Alawag, A.M., Almabashi, N.M.Y., Naji, G.M.A., Alsaedi, Y.A.A., Al-Towayti, F.A.H. and Jagaba, A.H., “Lithium adsorption from aqueous solution using aluminum hydroxide: Characterization, optimization by response surface methodology, kinetic modelling, and isotherm studies”, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 7, (2023).

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).

Arroyo, F., Morillo, J., Usero, J., Rosado, D. And Bakouri, H. E., “Lithium recovery from desalination brines using specific ion-exchange resins” *Desalination*, 468, (2019).

Aydın, A. D., “Lityum kazanımı ve ön-deriştirme işlemleri için partikül formunda sorbentlerin geliştirilmesi”, *Doktora Tezi*, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2020).

Bai, R., Wang, J., Wang, D., Cui, J. and Zhang Y., “Recovery of lithium from high Mg/Li ratio salt-lake brines using ion-exchange with NaNTf<sub>2</sub> and TBP”, *Hydrometallurgy*, 213, (2022).

Başkan, M.B. and Bıyıklı, A.R., “The adsorption of fluoride from aqueous solutions by Fe, Mn, and Fe/Mn modified natural clinoptilolite and optimization using response surface methodology”, *Water Environment Research*, 93(4), (2020).

Baytar, O., Ceyhan, A.A. ve Şahin, Ö., “İğde çekirdeğinden elde edilen aktif karbon kullanılarak sulu çözeltilerden Pb(II) adsorpsiyonunun incelenmesi: izoterm ve kinetik”, *BEÜ Fen Bilimleri Dergisi*, 7 (2), 256-267, (2018).

Belova, T. P. “Experimental studies in the sorptive extraction of boron and lithium from thermal waters”, *Journal of Volcanology and Seismology*, 11(2), 136–142. (2017).

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

Eren, F., “İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden ve atıksudan sülfat gideriminin incelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2013).

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”, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 16, 1735–1744, (2012).

Gönder, Z.B., “Fenton prosesi ve iyon değişimi kombinasyonu ile renkli atıksuların arıtımı”, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, (2004).

Haklıdır, F. S. T. and Şengün, R., “Hydrogeochemical similarities and differences between high temperature geothermal systems with similar geologic settings in the Büyük Menderes and Gediz Grabens of Turkey” *Geothermics*, 83. (2020).

Ho, Y. S. and McKay, G., “Pseudo-second order model for sorption processes”, *Process Biochem.*, 34, 451-465, (1999).

Jo, H., Le, T. H., Lee, H., Lee, J., Kim, M., Lee, S. and Yoon, H., “Macrocyclic ligand-embedded graphene-in-polymer nanofiber membranes for lithium ion recovery.” *Chemical Engineering Journal*, 452. (2023).

Keyf, S., “Hidrofobik bakır stearat sentezinin box-benken tasarımıyla modellenmesi” *European Journal of Science and Technology*, 834–840, (2019).

Khalil, A., Mohammed, S., Hashaikheh, R., and Hilal, N. “Lithium recovery from brine: Recent developments and challenges” *Desalination*. (2022).

Koca, Ö., “İyon değişimi yöntemi ile sulu çözeltilerden boyarmadde giderimi”, Yüksek Lisans Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, Eskişehir, (2005).

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*. (2019).

Liu, G., Zhao, Z. and Ghahreman, A., “Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review” *Hydrometallurgy*, 187, 81–100. (2019).

Liu, S., Tong, X., Huang, L., Xiao, C., Zhang, K., Chen, Y. and Crittenden J., “Lithium-ion extraction using electro-driven freestanding graphene oxide composite membranes” *Journal of Membrane Science*, 672, (2023)

Maheswari, B.U., Sivakumar, V.M. and Thirumarimurugan, M., “Synthesis of novel nanobioadsorbent for the effective removal of Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions - Adsorption, equilibrium, modeling, and optimization studies”, *Micro and Nano Technologies*, 503-528, (2022).

Meng, F., McNeice, J., Zadeh, S. S. and Ghahreman, A. “Review of lithium production and recovery from minerals, brines, and lithium-ion batteries” *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 42(2), 123–141. (2021).



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*. (2014).

Miao, J., Zhao, K., Guo, F., Xu, L., Xie, Y. and Deng, T. “Novel LIS-doped mixed matrix membrane absorbent with high structural stability for sustainable lithium recovery from geothermal water” *Desalination*, 527. (2022).

Montgomery, D. C., *Design and analysis of experiments* (3rd ed.), NY: John Wiley & Sons., (1991).

Munk, L. A., Hynek, S. A., Bradley, D. C., Boutt, D., Labay, K. And Jochens, H. “Lithium brines: A global perspective”, In *Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits*. Society of Economic Geologists, (2016).

Nampeera, J., “Functionalized cellulose-based adsorbent for lithium recovery from aqueous solutions”, Ms.C Thesis, İzmir Institute of Technology, Chemical Engineering, İzmir, (2021).

Noerochim, L., Satriawangsa, G. A. and Widodo, A., “Recovery of lithium from geothermal fluid at lumpur sidoarjo by adsorption method” *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 48(2). (2016).

Okumuş, Z.Ç. ve Doğan, T.H., “Biyodizeldeki suyun reçine ile uzaklaştırılması: adsorpsiyon izotermi, kinetiği ve termodinamik incelemesi”, *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 15, 561-570, (2019).

Panagopoulos, A., Haralambous, K. J., and Loizidou, M., “Desalination brine disposal methods and treatment technologies-A review”, *Science of the Total Environment*, 693, (2019).

Peiro, L.T., Mendez, G.V. and Ayres, R.U., “Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook”, *JOM*, 65, 986–996, (2013).

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, (2020).

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

Reich, R., Danisi, R.M., Kluge, T., Eiche, E. and Kolb, J., “Structural and compositional variation of zeolite 13X in lithium sorption experiments using synthetic solutions and geothermal brine”, *Microporous and Mesoporous Materials*, 359, (2023).

Sahoo, R.T. and Prelot, B., “Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: the perspective role of nanomaterials and nanotechnology”, *Micro and Nano Technologies*, 161-222, (2020).

Said, K.A.M. and Amin, M.A.M., “Overview on the response surface methodology (RSM) in extraction processes”, *Journal of Applied Science & Process Engineering*, 2(1), (2015).

Samadiy, M. And Deng, T., “Lithium recovery from water resources by ion exchange and sorption method” *Chem. Soc. Pak*, 43, (2021).

Song, J., Nghiem, L. D., Li, X. And He, T., “Lithium extraction from Chinese salt-lake brines: opportunities, challenges, and future outlook challenges, and future Outlook” *Environmental Science: Water Research and Technology*, 3 (4), 593–597, (2017).

Sun, J., Li, X., Huang, Y., Luo, G., Tao, D., Yu, J., Chen, L., Chao, Y. and Zhu, W. “Preparation of high hydrophilic  $H_2TiO_3$  ion sieve for lithium recovery from liquid lithium resources”, *Chemical Engineering Journal*, 453, (2022).

Stringfellow, W. T. and Dobson, P. F., “Technology for lithium extraction in the context of hybrid geothermal power” *Proceedings*, 46, (2021).

Stringfellow, W. T. and Dobson, P. F., “Technology for lithium from geothermal brines” *Energies*, 14, 6805, (2021).

Tadesse, B., Makuei, F., Albjanic, B. and Dyer, L., “The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review” *Minerals Engineering*, (2018).

Tangkas, I.W.C.W.H., Sujoto, V.S.H., Astuti, W., Jenie, S.N.A., Anggara, F., Utama, A.P., Petrus, H.T.B.M. and Sutijan, “Synthesis of titanium ion sieves and its application for lithium recovery from artificial Indonesian geothermal brine”, 9, 613-624, (2023).

Tekin, B. ve Açıkkel, Ü., “Adsorption isotherms for removal of heavy metal ions (copper and nickel) from aqueous solutions in single and binary adsorption processes”, Gazi University Journal of Science, 36 (2), 495-509, (2023).

Toprak, S., “Lithium Extraction from Geothermal Brine By Adsorption Method With Electrolytic  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub> Sorbent” MSc Thesis, İzmir Institute of Technology, Materials Science and Engineering, (2022)

Turan, M. D. ve Altundoğan, H. S., “Hidrometalurjik araştırmalarda Yanıt Yüzey Yöntemlerinin (YYY) kullanımı” Madencilik, 50, 11–23, (2011).

Wang, S., Li, P., Zhang, X., Zheng, S. and Zhang, Y., “Selective adsorption of lithium from high Mg-containing brines using H<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ion sieve”, Hydrometallurgy, 174, 21–28, (2017).

Wang, J. and Guo, X., “Adsorption kinetic models: Physical meanings, application, and solving methods”, Journal of Hazardous Materials, 390, (2020).

Wang, J., Yue, X., Wang, P., Yu, T., Du, X., Hao, X., Abudula, A. and Guan, G., “Electrochemical technologies for lithium recovery from liquid resources: A review”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 154, (2021).

Wang, Y., Duan, W., Li, R., Zhang, F., Tian, S., Ren, Z. and Zhou, Z. “One-step synthesis of heteropolyacid ionic liquid as co-extraction agent for recovery of lithium from aqueous solution with high magnesium/ lithium ratio” Desalination, 548, (2022).

Won, Y.S., You, H. and Lee, M., “Kinetics and equilibrium isotherm studies for the aqueous lithium recovery by various type ion exchange resins” Korean J. Mater. Res., 26, 9, (2016).

Zhang, C., Yao, J., Zhai, W., Chen, H., He, H., Zhang, Y. and He, T., “Lithium extraction from geothermal brine by granulated HTO titanium-based adsorbent with

block-co-polymer poly (ethylene-co-vinyl alcohol) (EVAL) as binder”, *Chemical Engineering Journal*, 467, (2023).

Zhang, L., Lijuan, L., Rui, H., Dong, S., Peng, X., Ji, L. and Song, X., “Lithium recovery from effluent of spent lithium battery recycling process using solvent extraction”, *Journal of Hazardous Materials*, 398, (2020).