



**JEOTERMAL KAYNAKLARDAN SENTETİK
ZABUYELİT (Li_2CO_3) ELDESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nur Seda AKDOĞAN

Danışman

Prof. Dr. Ahmet YILDIZ

İkinci Danışman

Doç. Dr. Muhammed Fatih CAN

JEOLojİ MÜHENDİSLİĞİ

Şubat 2023

Bu tez çalışması 21.FEN. BİL.02 numaralı proje ile AKÜ-BAP ve 455UL numaralı proje ile KOSGEB tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**JEOTERMAL KAYNAKLARDAN SENTETİK ZABUYELİT
(Li₂CO₃) ELDESİ**

Nur Seda AKDOĞAN

Danışman

Prof. Dr. Ahmet YILDIZ

İkinci Danışman

Doç. Dr. Muhammed Fatih CAN

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Şubat 2023

TEZ ONAY SAYFASI

Nur Seda AKDOĞAN tarafından hazırlanan “Jeotermal Kaynaklardan Sentetik Zabuyelit (Li_2CO_3) Eldesi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 10 / 02 / 2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof.Dr. Ahmet YILDIZ
İkinci Danışman : Doç.Dr. Muhammed Fatih CAN

Başkan : Prof.Dr. Ömer ELİTOK
Süleyman Demirel Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Üye : Prof.Dr. Ahmet YILDIZ
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Üye : Doç.Dr. Ali GÖKGÖZ
Pamukkale Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Üye : Doç.Dr. Muhammed Fatih CAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi
Üye : Dr.Öğr.Üyesi Can BAŞARAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
..... /..... /..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

10 / 02 / 2023

İmza

Nur Seda AKDOĞAN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

JEOTERMAL KAYNAKLARDAN SENTETİK ZABUYELİT (Li_2CO_3) ELDESİ

Nur Seda AKDOĞAN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: : Prof.Dr. Ahmet YILDIZ

İkinci Danışman: Doç.Dr. Muhammed Fatih CAN

Lityum, başta elektrikli araç bataryaları olmak üzere birçok endüstriyel alanda kullanılmaktadır. Ülkemizde, derişik tuz gölü salamuraalarında bulunan lityum kaynaklarına alternatif olarak jeotermal kökenli lityum varlığı ile ilgili çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Ancak yerel doğal çözeltilerden kazanım verimi ve kristalizasyon morfolojisi hakkında detaylı bir çalışma literatürde bulunmamaktadır. Bu tez çalışmasında lityum karbonat bileşimindeki zabuyelitin kristalleşme süreci ile farklı başlangıç konsantrasyonlarında lityum ve sodyum karbonat çözeltileri, reaksiyon sıcaklığı, safsızlık varlığı, besleme türü, kristal büyüme süresi ve başlangıç pH değeri dahil olmak üzere çeşitli çalışma parametrelerinin, lityum kazanım verimliliği, ürün saflığı, tane boyutu ve kristal morfolojisi üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Öncelikle lityum hidroksit sentetik çözeltisinde, daha sonra Afyonkarahisar jeotermal sularından Doğrudan Lityum Eldesi (DLE) yöntemi ile kazanılarak ön saflaştırma işlemlerine tabi tutulan lityumlu çözeltide, lityum karbonat kristal oluşumu için karbonat kaynağı olarak sodyum karbonat çözeltisi, karbondioksit gazı ve her ikisi hibrit sistemde aynı anda beslenmiştir. Sonuçlar, Afyonkarahisar jeotermal sularından 80°C'de, minimum 2 M konsantrasyonda, beslemedeki lityumun %75'i lityum karbonata dönüştürülmüş ve elde edilen katının yüksek saflıkta üretilebileceği tespit edilmiştir.

2023, xi + 84 sayfa

Anahtar Kelimeler: Lityum karbonat, Zabuyelit, Kristalizasyon, Mineraloji, Jeotermal, Afyonkarahisar

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

THE ACQUARING OF SYNTHETIC ZABUYELITE (Li_2CO_3) FROM GEOTHERMAL BRINES

Nur Seda AKDOĞAN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Geology Engineer

Supervisor: Prof. Ahmet YILDIZ

Co-Supervisor: Assoc.Prof. Muhammed Fatih CAN

Lithium is used in many industrial areas, especially electric vehicle batteries. Various investigations have been made on the presence of geothermal resources as an alternative to the resources found in concentrated salt lake brines. However, a detailed study on recovery and crystallization morphology from local natural solutions are not available in the literature. In this thesis study, the crystallization process of zabuyelite in the chemical composition of lithium carbonate and lithium and sodium carbonate solutions at different initial concentrations, reaction temperature, presence of impurities, feed type, crystal growth time and initial pH value, including the various working parameters effects on, lithium recovery efficiency, product purity, grain size, and crystal morphology were investigated. Sodium carbonate solution, carbon dioxide gas, and both were fed simultaneously in the hybrid system as the carbonate source for lithium carbonate crystal formation in the lithium solution, which was first purified in lithium hydroxide synthetic solution, then recovered by Direct Lithium Extraction (DLE) method from Afyonkarahisar geothermal waters. The results showed that 75% of the lithium in the feed was converted to lithium carbonate from Afyonkarahisar geothermal waters at 80°C, at a minimum concentration of 2 M, and it was determined that the obtained solid could be produced with high purity.

2023, xi + 84 pages

Keywords: Lithium carbonate, Zabuyelite, Crystalization, Mineralogy, Geothermal, Afyonkarahisar

TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın konusu, deneysel çalışmaların yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve yazımı aşamasında yapmış olduğu büyük katkılarından dolayı tez danışmanlarım Prof. Dr. Ahmet YILDIZ ve Doç. Dr. Muhammed Fatih CAN'a laboratuvar çalışmalarım sırasında destek veren Dr. Öğr. Üyesi Can BAŞARAN'a, her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm hocalarıma, arkadaşlarıma ve MİNERJEO Madencilik Enerji Mühendislik Şirketi yetkililerine teşekkür ederim.

Bu çalışma 21.FENBİL.02 numaralı proje ile AKÜ BAPK tarafından ve 455UL numaralı proje ile KOSGEB tarafından desteklenmiştir.

Bu araştırma boyunca desteğini her an hissettiğim aileme ve maddi manevi desteğini ve sabrını esirgemeyen eşime teşekkür ederim.

Nur Seda AKDOĞAN
Afyonkarahisar 2023

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
RESİMLER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	2
2.1 Lityum Bileşikleri ve Kullanımı.....	3
2.1.1 Lityum Piller	4
2.1.2 Kurutucu Olarak Kullanım	5
2.1.3. Organo-Lityum Kimyası.....	6
2.1.4 Yağlayıcı Olarak Kullanım	6
2.1.5 Tıpta Kullanım	6
2.1.6 Askeri ve Nükleer Uygulamalar	8
2.1.7. Cam ve Seramik Sektörü	8
2.1.8 Metalurji Sektörü	9
2.2 Lityum Oluşum Ortamları	10
2.2.1 Lityum Kaynaklarının Sınıflaması.....	10
2.2.1.1 Dünya’da Lityum Kaynakları	10
2.2.1.2 Türkiye’de Lityum Kaynakları	12
2.3 Lityum Rezervi.....	12
2.3.1 Dünya’daki Lityum Rezervleri	12
2.3.1.1 Tuzlu Su Rezervuarlarında Yer Alan Lityum Rezervi.....	12
2.3.1.2 Pegmatit Tip Yataklardaki Lityum Rezervi	13
2.3.1.3 Sedimanter Tip Yataklardaki Lityum Rezervi	14
2.3.2 Türkiye’deki Lityum Rezervleri	15
2.3.2.1 Bazı Göllerdeki Lityum İçeriği Araştırmaları.....	15
2.3.2.2 Bor Oluşumlarının İçindeki Kil Minerallerinde Lityum İçeriği Araştırmaları	16

2.4 Doğal Kaynaklardan Lityum Kazanımı.....	18
2.4.1 Minerallerden Lityum Kazanımı	18
2.4.1.1 Spodümen Minerallerinden Lityum Kazanımı	19
2.4.1.2 Lepidolit Minerallerinden Lityum Kazanımı	20
2.4.1.3 Zinvaldit Minerallerinden Lityum Kazanımı	20
2.4.2 Killerden Lityum Kazanımı	21
2.4.3 Tuzlu Sulardan Lityum Kazanımı.....	22
2.4.3.1 Çökeltme Yöntemi	23
2.4.3.2 Çözücü Ekstraksiyonu Yöntemi.....	23
2.4.3.3 Adsorpsiyon Yöntemi	24
2.4.3.4 Lityum İyon Elek Yöntemi	24
2.4.3.5 Membran Tabanlı Ayırma İşlemleri	25
2.4.3.6 Nanofiltrasyon Yöntemi.....	25
2.4.3.7 Membran Çözücü Ekstraksiyonu	26
2.4.3.8 İyon Değiştirme Membranları.....	27
2.5 Çözeltilerden Lityum Karbonat Kazanım Yöntemleri	27
2.5.1 Karbondioksit (CO ₂) Gazı İle Lityum Karbonat (Li ₂ CO ₃) Kristalizasyonu	28
2.5.2 Sodyum Karbonat (Na ₂ CO ₃) ile Lityum Karbonat (Li ₂ CO ₃) Kristalizasyonu	31
2.5.3 Sodyum Karbonat veya Karbondioksit Kullanarak Elde Edilen Lityum Karbonat Numunelerinin Karşılaştırılması.....	33
3. MATERYAL ve METOD.....	34
3.1 Materyal.....	34
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar	34
3.1.2 Jeotermal Su.....	34
3.2 Metot.....	35
3.2.1 Lityum Karbonat Kristalizasyonu Çalışmaları	35
3.2.1.1 Sentetik Çözelti İle Beher İçindeki Çalışmalar	35
3.2.1.2 Sentetik Çözelti İle Reaktör İçindeki Çalışmalar	40
3.2.2. Lityum Karbonat Karakterizasyonu Çalışmaları	44
3.2.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi.....	44
3.2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi	46
3.2.2.3. Alev Spektrometre Analizi.....	46
3.2.2.4. Tane Boyut Analizi	47

3.2.2.5. BET Yüzey Alanı Analizi	47
3.2.2.6. Yoğunluk Analizi	47
4. BULGULAR	48
4.1 Lityum Karbonat Kristalizasyon Çalışma Sonuçları	48
4.1.1 Sıcaklık Optimizasyonu Çalışmaları Sonuçları	48
4.1.2 Yaşlandırma Süresi Optimizasyonu Çalışmaları Sonuçları	49
4.1.3 Çözelti Konsantrasyonu Optimizasyonu Çalışmaları Sonuçları	50
4.1.4 Sodyum Karbonat Konsantrasyonu Optimizasyon Çalışmaları Sonuçları ...	50
4.1.5 Başlangıç pH Değeri Optimizasyon Çalışmaları Sonuçları	51
4.1.6 Deneysel Ölçek Büyütme Deneyleri Sonuçları	52
4.1.7 Karbon Kaynağı Olarak Karbondioksit Gazı (CO ₂) Deneyleri Sonuçları	53
4.1.8 Hibrit Sistem Deneyleri Sonuçları	54
4.1.9 Sentetik Çözeltiden Doğrudan Lityum Eldesi (DLE) Teknolojisi İle Üretilen Li ⁺ Yüklü Çözelti İle Kristalizasyon Deneyi Sonuçları	56
4.1.10 Jeotermal Sudan Doğrudan Lityum Eldesi (DLE) Teknolojisi İle Konsantre Edilerek Üretilen Li ⁺ Yüklü Çözelti İle Kristalizasyon Deneyi Sonuçları	56
4.1.11 Sodyum Karbonat ve Karbondioksit Kullanılarak Yapılan Kristalizasyon Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması	56
4.2 Lityum Karbonat Karakterizasyon Çalışmaları	57
4.2.1 X Işını Kırınımı Çalışma Sonuçları	57
4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskop Çalışma Sonuçları	59
4.2.3 Tane Boyutu ve Yoğunluk Analiz Sonuçları	61
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	63
6. KAYNAKLAR	65
ÖZGEÇMİŞ	77
EKLER	78

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Li	Lityum
Na	Sodyum
K	Potasyum
Mg	Magnezyum
C	Karbon
O	Oksijen
H	Hidrojen
Cl	Klor
F	Flor
Al	Alüminyum
Ag	Gümüş
Au	Altın
Ca	Kalsiyum
Cd	Kadmiyum
Cu	Bakır
Mn	Mangan
Pb	Kurşun
Fe	Demir
Si	Silisyum
H ₂ O	Distile su
Li ₂ CO ₃	Lityum karbonat
LiOH	Lityum hidroksit
HCl	Hidroklorik asit
Na ₂ CO ₃	Sodyum karbonat
LiCl	Lityum klorür
CaCO ₃	Kalsiyum karbonat
Li ₂ O	Lityum oksit
Li ₃ N	Lityum nitrür
Li ₂ SO ₄	Lityum sülfat
LiNO ₃	Lityum nitrat
LiSO ₄	Lityum sülfat
NaOH	Sodyum hidroksit
C ₂ H ₃ LiO ₂	Lityum asetat
Li ₃ PO ₄	Lityum fosfat
HF	Hidrojen florür
SiO ₂	Silisyum oksit
LiBr	Lityum bromür
LiH	Lityum hidrit
Fe ₂ O ₃	Demir (III) oksit
Al ₂ O ₃	Alüminyum oksit
CaO	Kalsiyum oksit
MgO	Magnezyum oksit
Na ₂ O	Sodyum oksit
K ₂ O	Potasyum oksit
Ca(OH) ₂	Kalsiyum hidroksit
CaSO ₄	Kalsiyum sülfat

Simgeler (devam)

Mg(OH) ₂	Magnezyum hidroksit
Na ₂ SiF ₆	Sodyum florosilikat
Na ₃ AlF ₆	Kriyolit
C ₄ H ₉ Li	Bütil lityum
Li,Al[F,OH]PO ₄	Ambligolit
2LiFAl ₂ O ₃ P ₂ O ₅	Ambligonit
LiAlSi ₂ O ₆	Spodümen
LiAlSiO ₄	Ökriptit
K[Li,Al][Al,Si] ₄ O ₁₀ [F,OH] ₂	Lepidolit
LiAlSi ₄ O ₁₀	Petalit
K[Li,Al,Fe] ₃ [Al,Si] ₄ O ₁₀ F ₂	Zinvaldit
[(Mg,Li) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂]	Hektorit
[LiNaB ₃ SiO ₇ (OH)]	Jadarit
[Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5(H ₂ O)]	Kolemanit
C ₂ H ₃ LiO ₂	Lityum asetat
C ₆ H ₅ Li ₃ O ₇	Lityum sitrat
KWh	Kilowatt saat
GW	Gigawatt
Mw	Megawatt
Nm	Nanometre
Rpm	Devir
Ppm	Milyonda bir birim
Mg	Miligram
Mm	Milimetre
mg/l	Miligram/litre
mg/kg	Miligram/kilogram
m/s	Metre/saniye
T	Ton
°C	Derece
M	Molar
Atm	Atmosfer basıncı

Kısaltmalar

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AEC	Atom Enerji Komisyonu
Br	Birim
DE	Dielektrik dışlama
Dk	Dakika
LCT	Pegmatit türü
LIS	Lityum iyon elek yöntemi
MTA	Maden Tetkik ve Arama Enstitüsü
NF	Nanofiltrasyon
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
SSBC	Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği
TBP	Tribütil fosfat
XRD	X-ışını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 4.1 Farklı kristalizasyon sıcaklıklarına bağlı Li_2CO_3 miktarı değişimi	48
Şekil 4.2 Kristal büyümesi sırasındaki bekleme süresi (yaşlandırma süresi) değişkenine göre Li_2CO_3 miktarı değişimi	49
Şekil 4.3 LiOH 'nin farklı molar konsantrasyonlarına bağlı Li_2CO_3 miktarı değişimi ...	50
Şekil 4.4 Na_2CO_3 'ün farklı konsantrasyonlarına bağlı Li_2CO_3 miktarı değişimi	51
Şekil 4.5 Farklı pH koşulları ve farklı molar çözelti konsantrasyonlarına bağlı Li_2CO_3 kristal miktarı değişimi	52
Şekil 4.6 5 M'lık sabit molar LiOH çözeltisi ile 200 ml, 1000 ml ve 5000 ml'lik toplam hacimli çözeltilerde elde edilen Li_2CO_3 miktarı değişimi	53
Şekil 4.7 Farklı CO_2 besleme sürelerine bağlı elde edilen Li_2CO_3 miktarı değişimi	54
Şekil 4.8 Aynı anda iki karbonat kaynağı kullanılarak farklı süre ve konsantrasyonlara bağlı elde edilen Li_2CO_3 miktarı değişimi	55
Şekil 4.9 Farklı karbonat kaynağı kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen Li_2CO_3 miktarlarının karşılaştırılması	57
Şekil 4.10 Lityum karbonat örneklerinin XRD grafikleri, (RB1): Sodyum karbonat kullanılarak üretilmiş, (RH4): Karbondioksit ve sodyum karbonat birlikte kullanılarak (Hibrit) üretilmiş ve (R5): Karbondioksit kullanılarak üretilmiş	58
Şekil 4.11 Na_2CO_3 beslemesi ile elde edilen numunenin tane boyu grafiği	61
Şekil 4.12 CO_2 beslemesi ile elde edilen numunenin tane boyu grafiği	62
Şekil 4.13 Hibrit sistem ile elde edilen numunenin tane boyu grafiği	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Lityum içeren bazı mineraller ve Li_2O içerikleri.....	10
Çizelge 2.2 Dünyadaki bazı tuzlu suların ortalama Li^+ , Mg^{++} , K^+ , Na^+ element içerikleri	13
Çizelge 2.3 Türkiye'deki bazı tuzlu suların ortalama Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} element içerikleri.....	16
Çizelge 2.4 Kırka kil örneklerinin kimyasal analiz sonuçları	17
Çizelge 2.5 Bigadiç ve Kırka bor yatakları killeri lityum içerikleri	17
Çizelge 2.6 ABD ve Türkiye'de ki bazı kil yataklarındaki lityum değerleri karşılaştırması.....	18
Çizelge 4.1 Farklı kristalizasyon sıcaklıklarında üretilen Li_2CO_3 miktarları.....	49
Çizelge 4.2 Kristal büyümesi sırasındaki bekleme süresi (yaşlandırma süresi) değişkeninde üretilen Li_2CO_3 miktarları.....	50
Çizelge 4.3 LiOH 'nin farklı molar konsantrasyonlarında üretilen Li_2CO_3 miktarları	50
Çizelge 4.4 Na_2CO_3 'ün farklı konsantrasyonlarında üretilen Li_2CO_3 miktarları	51
Çizelge 4.5 Farklı pH koşulları ve farklı molar çözelti konsantrasyonlarında üretilen Li_2CO_3 kristal miktarları	52
Çizelge 4.6 5 M'lık sabit molar LiOH çözeltisi ile 200 ml, 1000 ml ve 5000 ml'lik toplam hacimli çözeltilerde elde edilen Li_2CO_3 miktarları	53
Çizelge 4.7 Farklı CO_2 besleme sürelerinde elde edilen Li_2CO_3 miktarları	54
Çizelge 4.8 Aynı anda iki karbonat kaynağı kullanılarak farklı süre ve konsantrasyonlarda elde edilen Li_2CO_3 miktarları ve kullanılan karbonat kaynağındaki, hesaplanan karbon miktarı değerleri	55
Çizelge 4.9 1 lt hacmindeki reaktörde 5 M'lık LiOH çözeltisine farklı karbonat kaynağı kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen Li_2CO_3 miktarları.....	57
Çizelge 4.10 Örneklerin d yüzey yansıma değerleri	59
Çizelge 4.11 Üç farklı besleme türü ile elde edilen numunelerin tane boyu, yüzey alan ve yoğunluk değerleri	61

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 2.1 Han vd. (2020), yaptıkları çalışmada, 25°C (a) ve 50°C’de (b) CO ₂ beslemesi ile elde ettikleri Li ₂ CO ₃ ’ün karakteristik SEM görüntüleri.....	30
Resim 2.2 CO ₂ beslemesi elde edilen Li ₂ CO ₃ kristallerinin tipik XRD grafiği	30
Resim 2.3 (a) Mikro pul pul, (b) mikro çiçek ve (c, d); sırasıyla 2, 3, 4 ve 5 mol LiCl başlangıç konsantrasyonu ile sentezlenen Li ₂ CO ₃ SEM görüntüleri	31
Resim 2.4 Liu ve Azimi (2021), yaptıkları çalışmada, 25°C (a) ve 85°C (b)’de elde ettikleri Li ₂ CO ₃ kristallerinin karakteristik SEM görüntüleri.....	32
Resim 2.5 Chen vd. (2018b), yaptıkları çalışmada elde ettikleri lityum karbonat kristalleri SEM görüntüleri.....	32
Resim 2.6 King vd. (2019), yaptıkları çalışmada elde ettikleri lityum karbonat kristalleri SEM görüntüleri.....	33
Resim 3.1 Manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılan beher deneyleri	36
Resim 3.2 Peristaltik pompa ile beher içindeki ana çözeltiye Na ₂ CO ₃ besleme işlemi..	36
Resim 3.3 Buhner hunisi ile filtrasyon işlemi.....	37
Resim 3.4 Kurutma işlemi tamamlanıp etüvden çıkarılan saat camı üzerindeki lityum karbonat örneği.....	37
Resim 3.5 Kurutma işlemlerinden sonra tartımı yapılarak paketlenen lityum karbonat örneği.....	38
Resim 3.6 Peristaltik pompa ile reaktör içindeki ana çözeltiye Na ₂ CO ₃ besleme işlemi	40
Resim 3.7 CO ₂ tüpü ve debimetre ile reaktör içindeki ana çözeltiye CO ₂ besleme işlemi	41
Resim 3.8 Yaşlandırma süresi bitiminde filtrasyon öncesi reaktörde çözelti içinde oluşan Li ₂ CO ₃ kristalleri.....	41
Resim 3.9 Hibrit deney düzeneği.....	42
Resim 3.10 Adsorbanların kolon sisteminde aktivasyonu sırasında elde edilen lityum yüklü çözelti kullanılarak gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmaları, (a) Asit yıkama sonrası LiOH çözeltisi, (b) Sodyum karbonat besleme sonrası lityum karbonat kristalizasyonu ve (c) Süzölmüş lityum karbonat	43
Resim 3.11 Ömer-Gecek bölgesi jeotermal akışkanı üzerinde gerçekleştirilen lityum karbonat kristalizasyon çalışmaları, (a) Kristalizasyon düzeneği, (b) Kristalizasyon başlangıcı, (c) Kristalizasyon sonu, (d) Süzölmüş lityum karbonat ve (e) Lityum karbonat süzme düzeneği	45
Resim 3.12 Shimadzu XRD-6000 model X-ışını kırınımı cihazı.....	45
Resim 3.13 SEM çalışmalarında kullanılan LEO VP-1431 model taramalı elektron mikroskobu	46
Resim 3.14 FP910 pg instrument model alev spektrometresi	46
Resim 4.1 Değişik şartlarda üretilmiş lityum karbonat örneklerinin SEM görüntüleri, (a) ve (b): Sodyum karbonat kullanılmış, (c) ve (d): Sodyum karbonat ve karbondioksit kullanılmış ve (e) ve (f): Karbondioksit kullanılmış	60

1. GİRİŞ

Lityum minerali başlıca cevherlerden ve salamura tuzlu su kaynaklarından elde edilmektedir. Kayaçlardan elde edilen lityum; tantalyum, berilyum ve sezyumdan rafinasyon sonrası yan ürün olarak elde edilebilmektedir. Safsızlığa neden olan element bileşiklerini uzaklaştırma işlemi maliyeti büyük ölçüde artırdığından daha alternatif kaynaklara yönelimler dikkat çekmektedir. Tuzlu göl su kaynaklarından elde edilmesinde ise; bu tür kaynaklardaki Li^+ konsantrasyonu oldukça düşüktür (0.17 mg). Ayrıca Na, K ve Mg gibi bir arada bulunan iyonlar son derece yüksektir ve bu durum lityum seçilimini zorlaştırmaktadır. Jeotermal suda Li konsantrasyonu ortalama 10 mg civarında olup, ayrıca bir arada bulunan iyonların konsantrasyonları deniz suyuna kıyasla nispeten düşüktür. Latin Amerika’da yaygın olarak kullanılan; güneş enerjisi ile kurutularak elde edilen geleneksel lityum eldesi yöntemi, aylarca sürmekte ve göl büyüklüğünde buharlaşma havuzlarına yatırım yapılmasını gerektirmektedir. Tez çalışmasında planlanan uygulamada ise, kısa süre içinde lityum ayrıştırılarak ve mineral geri kazanım sermaye maliyeti düşürülerek, olumsuz çevresel etkiler azaltılmak istenmektedir. Ayrıca Afyonkarahisar ilinde çevre kayaçlardaki mineralleri bünyesine katarak zenginleşmiş jeotermal sulardan tabiatta doğal olarak oluşan zabuyelit mineralinin laboratuvar şartlarında uygun koşullarda bir nevi tabiatı taklit ederek, bu sayede doğal olarak oluşan bir minerali istenilen zamanda maliyeti en aza indirilmiş şekilde üretmek amaçlanmaktadır.

Tez çalışmasında lityumun en önemli kaynağı olan jeotermal akışkanlardan lityumun kristalleşme koşulları araştırılmıştır. Gerek izlenen yöntemler ve gerekse çalışmalarda jeotermal akışkanın kullanılacak olması tez çalışmasını özgün kılan en önemli hususlardır.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

Çoğu kayaçlarda, sulara ve toprakta eser miktarlarda dağılmış olan lityum, periyodik tablodaki en hafif metaldir. Düşük oranda genleşme katsayısına sahip olup, elektrokimyasal olarak reaktiftir. Ayrıca lityum, katı elementler arasında en yüksek özgül ısıya sahip olan elementtir (Ebensperger vd. 2005)

Periyodik tabloda 1A grubunda olan lityum, hidrojen ve helyumdan sonra gelen alkali bir metaldir. Atom ağırlığı 6.941 olup, atom numarası ise 3'tür. Adı Yunanca'da 'lithos' kelimesinden gelmektedir. Yunancada taş anlamına gelen lithos isminin verilış nedeni; diğeri aynı grup (1A) elementlerden olan potasyum ve sodyum gibi elementler bitkisel kaynaklarda keşfedilirken, lityum mineral kaynaklarda keşfedildiğinden dolaydır (Yüksel 2020). 19. yy'da lityumu spodümen minerali $[LiAl(Si_2O_6)]$ üzerinde yaptığı çalışmalarla ilk olarak tanımlayan Johan August Arfvedson olmuştur. Yaptığı çalışmalarda mineralin tamamen tanımlayamadığı kısımları olduğunu düşünen Arfvedson, çalışmalarına devam ettiğinde bileşimin farklı kimyasal özellikler gösterdiğini tecrübe etmiştir. Yine de metal olarak lityum, 1955 yılına dek sentezlenememiştir (Akgök ve Şahiner 2017).

Lityumun metal olarak ilk sentezi LiCl bileşiminin elektrodializi ile Augustus Matthienson ve Robert Bunsen tarafından elde edilmiştir. 1900'lerde ise Güney Dakota'da Etta ocağından çıkarılan spodümenler ile birlikte daha yüksek miktarlarda lityum üretilmesi sağlanmıştır. Lityum ve bileşiklerinin tüketimi ise, 1950 ve 1960 yılları arasında Atom Enerji Komisyonun (AEC) planladığı termonükleer programı için oluşturduğu talep nihayetinde başlamıştır (Akgök ve Şahiner 2017).

Yer kabuğunda rastlanma sıklığı olarak lityum, 25. sıradadır. Lityum konsantrasyonu deniz suyunda ortalama 20 ppm iken, yer kabuğunda ortalama % 0,006 civarındadır. Lityum üretimi pegmatit ve sedimanter kayaçların yanı sıra tuzlu sulardan yapılmaktadır. Lityum minerallerinin az bir kısmı ticari boyutta değerlendirilebilmesine rağmen aslında doğada mineral formda 150'den fazla bulunduğu bilinmektedir. Lityum hafiflik bakımından, tüm elementler içinde en hafif üçüncü element iken, metaller içinde ise birinci sırada olup en hafif metaldir. Daha önce alkali metal olduğu belirtilen lityum, yüksek reaktivlik özelliğine sahip olduğundan dolayı doğal formda bulunmaz ve

minerallerden üretimi ise zor olmaktadır. Lityumun metal formda çok fazla kullanım alanı yoktur. En yüksek kullanım payını bileşik formları oluşturmaktadır. Tarihte 2. Dünya savaşı ve sonrası yıllarda, lityum kullanımına yönelik araştırmalar yapılmış olup, günümüze kadar da yıllar içinde kullanım ve ihtiyaç sürekli olarak artmıştır. Bu sayede endüstride yirmiye yakın farklı kullanım alanı oluşmuştur (Akgök ve Şahiner 2017).

2.1 Lityum Bileşikleri ve Kullanımı

Endüstride çoğunlukta kullanılan ana lityum bileşikleri; lityum bromid, lityum karbonat lityum hidroksit, butil lityum ve bileşimleridir. Lityum metal olarak özel alaşımlı malzemelerin üretiminde kullanılırken, bileşimleri ise en çok batarya üretiminde kullanılmaktadır. Lityumun kimyasalları batarya, metal lityum da özel alaşımlı malzeme üretiminde kullanılmaktadır (Yıldız 2016).

Başlıca lityum bileşikleri; lityum nitrür (Li_3N), lityum sülfat (Li_2SO_4), lityum nitrat (LiNO_3), lityum asetat ($\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2$), lityum sitrat ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}_3\text{O}_7$), lityum fosfat (Li_3PO_4), lityum bromür (LiBr), lityum hidrit (LiH) (İnt. Kyn. 1), butil lityum ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$), lityum karbonat (Li_2CO_3), lityum hidroksit (LiOH) ve lityum klorür (LiCl)' dir (Swain 2017).

Lityum; büyük çoğunlukta Li_2CO_3 olarak tüketilmesine karşın, diğer lityum bileşikleri, konsantre halde metal lityum olarak ve mineral formda üretilerek de pazarlanabilmektedir. Endüstride kullanım payına bakıldığında %50'den fazla Li_2CO_3 kullanılırken, %25'lik bir payla onu LiOH takip etmektedir. Kalan yüzdeyi ise çeşitli lityum bileşikleri ile son olarak lityum metali oluşturmaktadır (Yıldız 2016).

Amerika Birleşik Devletleri'nde ilk lityum üretimi tuzlu su rezervuarından elde edilmiştir. Nevada'da bulunan iki şirket; lityum karbonat, lityum hidroksit ve lityum klorür gibi çeşitli lityum bileşikleri üretmiştir (İnt. Kyn. 1).

Ülkelere ve bölgelere göre değişen lityum talep ve kullanım pazarı, globalleşen dünyada ki son verilere göre şu şekilde tespit edilmiştir; batarya pillerinde kullanımı %71, cam ve seramik endüstrisinde %14, gres yağlamada %4, döküm-kalıp sanayisi ve polimer madde üretiminde %2, diğer kullanım alanlarında ise %6 civarında belirlenmiştir (İnt. Kyn. 1).

Son yıllarda batarya pillerinde, lityum kullanımında dikkate değer bir artış gözlemlenmiştir. Bunun en önemli sebepleri, şarj edilebilir olmasının yanında elektronik cihazların taşınabilir hale gelmesinden dolayı hafiflik özelliğinden yararlanılmasıdır. Bu özellikler sayesinde elektrikli alet ve araçlarda ve şebeke depolama uygulamalarında gitgide kullanımı artmaktadır (İnt. Kyn. 1).

Nükleer enerji ve metalürji sektörlerinde lityum metal ve metal iyonları kullanılmaktadır. Gücü artırma, esnekliği azaltma, yoğunluk ve şarj ve deşarj döngüsü sağlaması açısından mobil cihazlardaki lityum iyon pilleri bünyesinde kullanılmaktadır. Bunun dışında dijital kameralarda, diz üstü bilgisayarlarda, telefonlarda kullanımı geliştirilmektedir (Berdikulova vd. 2022).

Lityumun çeşitli endüstriyel alanlardaki başlıca kullanımları şu şekildedir:

2.1.1 Lityum Piller

1912'de Gilbert Newton Lewis, en hafif ve en elektropozitif kararlı elementlerden biri olan lityumun elektrokimyasal özelliklerini araştırmıştır (Raghavan 2013). İlk lityum piller, katot olarak lityum metal kullanılmış ve yeniden şarj edilememiştir. Bu pillerle ilgili ortak bir sorun lityum iyonlarının tekrar tekrar çıkarılması ve eklenmesinin neden olduğu lityum elektrotlar üzerinde dendritlerin birikmesidir. Goodenough (2018)'e göre, Japonya'daki Asahi Kasei Corporation'da çalışan Profesör Akira Yoshino, bir lityum kobalt oksit katodunu bir grafit-karbon anotla birleştirerek ilk ticari lityum iyon pili üretmiştir. Sony ve Asahi Kasei, teknolojiyi 1991'de ticarileştirerek, lityum pili Sony Corporation tarafından ilk taşınabilir telefona güç sağlamak için kullanmış ve o zamandan beri lityum iyon pillere olan talep sürekli artmıştır (Goodenough 2018). Günümüzde lityum iyon piller, kalp pillerinden akıllı telefonlara kadar günlük taşınabilir elektronik cihazlarımızın çoğunda kullanılmaktadır. Son yıllarda, tüketici elektroniği ve enerji depolama endüstrileri lityum iyon pillere olan talebi artırmıştır (Kavanagh vd. 2018).

Birincil lityum pillerde, katot olarak mangan dioksit ve kükürt dioksit gibi bileşiklerle metalik lityum kullanılmıştır (Peiro vd. 2013). Birincil piller şarj edilemez olup ikincil piller şarj edilebilirdir. Lityum iyon piller ve katot olarak bir lityum metal oksit ve

elektrolit olarak genellikle lityum perklorat gibi lityum bazlı bileşikler kullanılır (Peiro vd. 2013). Modern bir lityum iyon pil, bir grafit anot, bir lityum metal oksit katot ve karışık bir organik çözücü genellikle etilen karbonat veya dimetil karbonat içindeki lityum hekzaflorofosfat gibi bir lityum çözeltisi ile katkılanmış bir elektrolit çözeltisi içermektedir (Sapsford vd. 2009). Pil ve pil hücresi terimleri literatürde sıklıkla birbirinin yerine kullanıldığı görülür ve bir pil birkaç hücreden yapılmaktadır (Sapsford vd. 2009).

Lityum iyon pilin avantajları arasında yüksek enerji yoğunluğu, düşük kendi kendine deşarj oranı, uzun ömür (1000 döngü), hafıza etkisinin olmaması, düşük bakım, hızlı şarj ve düşük ağırlık (kurşun asitli akülerden %40 ila 60 daha az) yer alır. Lityum iyon pillerin dezavantajlarından bazıları, termal kaçakları önlemek için bir koruma devresine duyulan ihtiyaçtır. Mevcut lityum iyon piller en iyi 20°C ila 60°C arasındaki sıcaklıklarda çalışmaktadır (Sapsford vd. 2009). Lityum iyon piller, önceki pil teknolojilerinden daha fazla voltaj sağlamaktadır (Fields 2011, Sapsford vd. 2009, İnt. Kyn. 2).

Bugün dünyadaki tahminen 1 milyar otomobilin her biri için gereken 5 kWh'lik bir lityum iyon pil üretmek için, mevcut lityum rezervlerinin en az %20'sine ihtiyaç duyulacağı öngörülmektedir (Tahil 2007).

2.1.2 Kurutucu Olarak Kullanım

Uluslararası uzay istasyonunda ve denizaltılarda kloroflorokarbon içermeyen, karbondioksit giderici olarak susuz lityum hidroksit ve lityum peroksit kullanılmaktadır. Lityum hidroksit havadaki karbondioksiti emici özelliğe sahiptir ve bu şekilde lityum karbonat oluşmaktadır. Ayrıca lityum peroksitte aynı şekilde reaksiyona girer, ancak ortama oksijen de verir. Lityum hidroksit ayrıca Apollo uzay araştırmalarında solunum sistemlerinde kullanılmıştır. Lityum havada yandığında, lityum peroksit ve lityum oksit ürettiği bilinmektedir. Lityum kromat ise iklimlendirme sistemlerinde kullanılmıştır. Oksijen sağlayan mumların imalatında lityum perklorat kullanılmaktadır (Kavanagh vd. 2018).

2.1.3. Organo-Lityum Kimyası

Organolityum bileşikleri, ısıyla yumuşayan özelliğe sahip polimer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır (Martin vd. 2017b).

Organik sentezde, güçlü ve seçici indirgeyici ajanlar olarak organolityum reaktifleri kullanılmaktadır. Bu şekilde indirgeyici ajan olarak kullanılan en yaygın lityum bileşiği lityum alüminyum hidrittir (Parker ve Smith 2016).

Lityum piridin, dietil eter ve 1-pentanol başka alkali metallerin tersine, organik çözücülerde çözünmektedir (Colton 1957).

2.1.4 Yağlayıcı Olarak Kullanım

Lityumla elde edilen gres su geçirmez özelliğe sahiptir. Viskozite özelliğini ise uzun zaman koruyabilir. Mekanik olarak yüksek dayanıklılığa, yüksek sıcaklık direncine ve ayrıca düşük erime noktasına sahiptir. Lityumdan üretilen gresler, 1940'lı yıllardan beri sodyum bileşimli gresin yerini almıştır (Yalamanchali 2012). Lityum bileşimli gres, sabun benzeri bir madde ile karıştırılan yağ türüdür. Yüksek sıcaklığa dayanıklı gresler üretmek için trigliseritlerin sabunlaştırılmasında sıklıkla lityum 12-hidroksistearat ve lityum stearat kullanılmaktadır (Delgado vd. 2006).

2.1.5 Tıpta Kullanım

Lityumun yararlı nörolojik etkilerinden, Roma İmparatorluğu'ndan beri faydalanılmaktadır. Terapötik bir ajan olarak lityum kullanımının 98 ile 138'li yıllara kadar dayandığı tahmin edilmektedir. Türkiye coğrafyasının eski uygarlıklarından olan Efes dolaylarındaki Romalı doktor Soranus, yaşanan bölgenin alkali sularını içen mani ve benzeri hastalarda iyileşme görüldüğünü keşfetmiştir (Subudhi 2014).

Lityum, gut hastalığının bir belirtisi olan; idrardaki ürik asit kristallerini eritmesinin gözlemlenmesi nedeni ile 1845'li yıllarda ilk defa gut hastalığı tedavisinde kullanılmıştır (Schrauzer 2013). O zamanlar gut gibi bir dizi tıbbi rahatsızlıktan "ürat dengesizliklerinin" sorumlu olduğu öne sürülmüştü. Ürik asidin psikoaktif bir madde

olduğu da biliniyordu, bu nedenle lityum tedavisinin mani hastalarında ürik seviyeleri azaltacağı varsayıldı (Oruch vd. 2014).

Bazı gruplar, lityum orotat gibi lityum takviyeleri almanın faydalı etkilerinin olduğunu öne sürmektedir. İddia edilen faydalar arasında serotoninin geri alım inhibitörleri gibi psikoaktif ilaçların içerisinde kullanımından zihinsel gelişimin artırılması yer almaktadır (Mauer vd. 2014, Watase vd. 2007). Lityum karbonatın yanı sıra lityum asetat, lityum aspartat, lityum sitrat, lityum borat, lityum orotat ve lityum sülfat o zamandan beri bipolar bozukluğu (manik depresyon) olan kişileri tedavi etmek ve hastalardaki intihar düşüncelerini hafifletmek için kullanılmaktadır (Oruch vd. 2014). Şizofreni ve bağımlılık tedavisinde de kullanıldığı durumlar olmuştur. Lityumun insan beynindeki nörotransmitterler ve reseptörlerle etkileştiği, serotonin seviyelerini arttırdığı ve bir hormon ve nörotransmitter olan norepinefrin beyin üretimini azalttığı bilinmektedir. Lityumun insan biyokimyasındaki etkileşimleri karmaşıktır ve halen araştırma konusudur (Schrauzer 2013). Bununla birlikte, lityumun nörolojik olarak hareket ettiği kesin mekanizmalar tam olarak anlaşılamamıştır, ancak birçok teori öne sürülmüştür (Oruch vd. 2014). Yapılan otopsilerde, lityumun beyincik, beyin ve böbreklerde de biriktiği görülmüştür (Schrauzer 2013).

Lityum baş ağrısı, hipertansiyon, diyabet, epilepsi ve hatta diş çürüklerini tedavi etmek için de kullanılmıştır (Magalhaes vd. 1990, Timmer ve Sands 1999). Lityum bromür geçmişte sedatif/hipnotik olarak kullanılmış, ancak önceden kalp rahatsızlığı olan hastalarda neden olduğu bazı komplikasyonlar nedeniyle kullanımı bırakılmıştır (Oruch vd. 2014). Literatürde, doğal bir lityum kaynağının herhangi bir akut veya kronik toksisite ile ilişkilendirildiğine dair bilinen bir vaka yoktur fakat yaklaşık 5 g lityum klorürün yutulması, insanlarda ölümcül toksisiteye neden olmak için yeterli olmaktadır (Aral ve Sadus 2008, Shahzad vd. 2017). Shahzad vd. (2017), lityum tedavisi alan kişilerle ilişkili insanlarda lityum akut ve kronik toksisite ile ilişkili semptomların kapsamlı bir listesini sunmuşlardır. Lityum; metabolizma, hücre proliferasyonu ve nöral iletişimde işlevi olan önemli bir mikro besindir (Shahzad vd. 2017). Lityum ayrıca eklemlerdeki iltihaplanmanın kemoterapötik tedavisinde de kullanılmaktadır. Tercihen tiroid bezinde birikir ve burada yalnızca lityum tedavisi alan hastalarda gözlemlenen hipotiroidizm ve tirotoksikoz gibi sorunlara neden olabilmektedir (Timmer ve Sands 1999).

Japonya'da 1.206.174 kişiyi kapsayan gözlemsel bir çalışmada, içme suyunda doğal olarak bulunan lityumun, insan ömrünü uzattığı öne sürülmüştür (Sugawara vd. 2013).

2.1.6 Askeri ve Nükleer Uygulamalar

Lityum nükleer silah üretiminde kullanılmaktadır. 16 Temmuz 1945'te New Mexico'nun Jornada del Muerto çölünde Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ilk başarılı nükleer silah testini gerçekleştirmiştir (Parekha vd. 2006). ABD ve SSCB arasında hali hazırda sürmekte olan Soğuk Savaş sırasında binlerce nükleer füzyon silahının çoğalmasıyla birlikte lityuma olan talep önemli ölçüde artmıştır. Lityum, nükleer füzyon yoluyla net enerji üretir. ${}^6\text{Li}$ bir nötron soğurucu görevi görür ve ${}^7\text{Li}$, nükleer enerji endüstrisinde zenginleştirilmiş bir lityum florür, soğutucu olarak kullanılmaktadır. Her iki izotop da ekzotermik ${}^6\text{Li}$ ve endotermik ${}^7\text{Li}$ reaksiyonda bir nötron akışına maruz kaldığında, nükleer silahlarda önemli bir bileşen olan radyoaktif hidrojen izotop trityumu üretir (Saeidnia ve Abdollahi 2013). Termonükleer füzyon reaktörlerinin toplu üretiminin talebini karşılamak için tahmini gelecekteki lityum gereksinimi 200 ila 1000 t/1 GW elektrik gücüne eşdeğer olacağı öngörülmektedir (Vikström vd. 2013). Lityum hidrit İkinci Dünya Savaşı'ndaki savaş gemileri için hidrojeni depolamak ve düşman uçak saldırılarından korunma aracı olarak kullanılan kaldırma balonlarını, acil durum sinyallerini ve baraj balonlarını şişirmek için hızla hidrojen üretme aracı olarak kullanılmıştır (Vine 1976). Lityum hidrit ve lityum alüminyum hidrit, sıvı ve katı roket yakıtı iticilerine yüksek enerji katkı maddesi olarak kullanılmaktadır (Saeidnia ve Abdollahi 2013). Lityumla, F_2 ve H_2 itici gazları ile birlikte bir roket motorunda şimdiye kadar test edilen en yüksek özgül itici güç üretilmiştir (Gordon ve Huff 1951).

2.1.7. Cam ve Seramik Sektörü

Lityum, camın uzun süreli ısıtma ve yavaş soğutma gibi zor imalat süreçlerine dayanmasına, teleskopik aynaya lityum eklenmesi yardımcı olur. Yalıtkan bir yapı malzemesi olan cam köpüğü üretiminde diğer kirliticilere alternatif olarak yine lityum kullanılmaktadır (Vine 1976). Geçmişte kullanılan renksiz televizyonların tüplerinde kullanılan baryum için ise, eritmeye yardımcı olması için lityum kullanılmıştır (Vine 1976). Bunun yanında yine tek renkli bilgisayar monitörlerinin üretiminde de kullanılmıştır (Ebensperger vd. 2005).

Lityum tantalat ve lityum niyobat, elektronik devlerdeki sinyalleri düzenleyen düzenekte kullanılması ile özel kullanım alanına sahiptir. Elektronik materyallerde, silikon nano kaynaklar için, lityumun elektrikli pil ve diğer cihazlarda kullanımının etkili olduğu görülmüştür. Lityumun ayrıca araba farı vs. gibi araçların camlarında ani ısı değişimlerinden kaynaklanan termal şoku azalttığı tespit edilmiştir (Vine 1976). Ek olarak lityum ve kobalt bir araya getirildiğinde pembe bir sır elde edilirken, bakır metali ile bir araya geldiğinde mavi renkte bir sır elde edilmektedir (İnt. Kyn. 3).

2.1.8 Metalurji Sektörü

Cam ve seramik endüstrilerine benzer şekilde lityum öncelikle metalurjide enerji maliyetlerini azaltmak için bir katkı olarak kullanılmaktadır. Lehimleme veya kaynak yaparken metallerin kaynaşmasını sağlar, çelik dökümde eriyik viskozitesini düşürür, akış hızlarını iyileştirir ve ısı yalıtımına yardımcı olma özelliği bulunmaktadır. Çeliğin yüzeyinde yağlayıcı bir etkiye sahiptir ve sürtünmeyi azaltarak döküm işlemini daha verimli hale getirmektedir. Yüksek iletkenliğe sahip bakır ve bakır-kalay alaşımlı bronz üretiminde gaz giderici olarak lityum kullanılmaktadır; çünkü çok düşük miktarlarda bile metal lityumun, erimiş metallerden mevcut oksijeni ve diğer gazları temizleme özelliği bulunmaktadır. Lityum, demir dökümü yapılırken, damarlanma (tabaka benzeri bir döküm kusuru) insidansını azaltarak süreçteki kusurları azaltmaktadır. Lityum florür, Hall-Héroult işleminde alüminyumun eritilmesi ve rafine edilmesi sırasında erime noktalarını ayarlamak için kullanılmaktadır. Lityum reaksiyonun sıcaklığını düşürmek, elektrik iletkenliğini artırmak, viskoziteyi azaltmak ve mineral miktarını azaltmak için alüminyum oksidin elektrolizinde kullanılmaktadır. Ayrıca reaksiyon sıcaklıklarını azaltma ve oksit minerallerini cevherlerden çözme süreçlerinde kullanılmaktadır. Bu da alüminyumun elektrolizle kolayca çıkarılmasını sağlamaktadır. Lityum, tüm katı elementlerin en hafifidir; bu özelliği nedeniyle, yüksek mukavemet-ağırlık oranlı alaşımlar yapmak için idealdir ve alaşımlarının birçoğu endüstriyel ölçekte üretilmektedir. Al, Cd, Cu ve Mn'nin lityum alaşımları havacılık endüstrisinde hafif parçalar yapmak için kullanılmaktadır. Lityumun; Ag, Au, Mg ve Pb gibi metallerle olan alaşımları ise oldukça yaygındır. Mg/Li alaşımları düşük yoğunluğa sahiptir ve bu da onları mühendislik ve zırh kaplama da dahil olmak üzere çeşitli endüstriler için çekici bir malzeme haline getirmektedir (Chakravorti 1994). Al/Li alaşımları, mukavemet ve ağırlık azaltma özelliklerinden dolayı yakıt tüketiminde

avantaj sağladığından, havacılık endüstrilerinde kullanılmaktadır. Uçak imalatında kullanılan hafif lityum alaşımları, ağırlığı %10'a kadar azaltma potansiyeline sahiptir. Li/Al alaşımları %7.5'e kadar lityum içerir ve Li/Mg alaşımları %13'e kadar lityum içerebilirken diğer birçok lityum alaşımı %2 ila %3 lityum içermektedir (Garrett 2004).

2.2 Lityum Oluşum Ortamları

Lityum oluşumlarına; tuzlu su rezervuarları, pegmatit kayaçlar ve sedimanter kayaçlar olmak üzere üç farklı ortamda rastlanmaktadır (Akgök ve Şahiner 2017).

2.2.1 Lityum Kaynaklarının Sınıflaması

Doğada mevcut olan lityum bileşiklerinden az bir kısmı ticari olarak değerlidir. Ticari değere sahip bazı bileşikler, lityum oksit içerikleri ve genel formülleri ile beraber Çizelge 2.1’de gösterilmiştir (Meshram vd. 2014, Demirbaş 1999, Jandova vd. 2009).

Çizelge 2.1 Lityum içeren bazı mineraller ve Li₂O içerikleri.

Mineral Adı	Kimyasal Formül	% Li ₂ O
Ambligonit	Li,Al[F,OH]PO ₄ veya 2LiFAl ₂ O ₃ P ₂ O ₅	7.5-9.5
Spodümen	LiAlSi ₂ O ₆	6.0-7.5
Ökriptit	LiAlSiO ₄	4.5-6.5
Lepidolit	K[Li,Al][Al,Si] ₄ O ₁₀ [F,OH] ₂	3.3-7.74
Petalit	LiAlSi ₄ O ₁₀	3.5-4.5
Zinvaldit	K[Li,Al,Fe] ₃ [Al,Si] ₄ O ₁₀ F ₂	2.5

2.2.1.1 Dünya’da Lityum Kaynakları

Lityum kaynaklarının dünyadaki dağılımları ve yaklaşık yüzde oranları şu şekildedir: %58 kapalı havza çözeltilerinde, %26 pegmatitlerde, %7 killerde, %3 zeolitlerde, jeotermal çözeltilerde ve petrol sahalarındaki çözeltilerde mevcuttur (Helvacı 2018).

Lityum; evaporitik çözeltiler, magmatik ve pegmatit yataklar ve birçok jeolojik ortamdan elde edilebilmektedir. Granitik pegmatitler, bazı nadir minerallerin kaynağını oluşturabilirler. Bunlar; tantalyum, berilyum, rubidyum, skandiyum, kalay, niobyum, sezyum, uranyum, toryum, lityum, nadir toprak elementleridir. Lityum, çoğunlukla pegmatitlerdeki mineral kayaçlardan elde edilmektedir. Bahsi geçen lityum

minerallerinden bazıları: petalit, ökriptit, ambligonit, lepidolit, spodümen ve zinvaldittir. Dünyadaki en önemli ve en büyük lityum pegmatit yatağını oluşturan oluşum, Kuzey Amerika'daki Kings Dağı pegmatit kuşağıdır. 'LCT' diye isimlendirilen bazı pegmatitler, tantalyum, sezyum ve lityum gibi nadir elementler yönünden zengin olduğundan dolayı lityum için LCT pegmatitleri işletilmektedir. Bu ve benzeri madenlerde spodümen en önemli lityum kayacıdır (Helvacı 2018).

Lityum, tortul kayaçlar, killer ve göl evaporitleri içerisinde de mevcuttur. Kil yataklarında ise, simektit grubu kil minerallerinin bileşiminde lityum mevcuttur. Magnezyum ve lityum bakımından zengin olan hektorit $[(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2]$, bir simektit türüdür. California'daki en büyük hektorit yatağı %0.7 lityum içeriğine sahiptir (Garrett 2004).

Lityum barındıran tuzlu su havzaları, jeolojik bakımdan, tortullaşmaya nazaran buharlaşmanın daha fazla olduğu kapalı havzalarda yerleşen gölsel evaporitlerdir. Tuzlu su havzaları ve gölsel evaporitler çok çeşitli mineral ve bileşiğe sahip olmakla birlikte lityum bileşikleri bakımından da zengindir. Lityumca zengin havzalardan bazıları Arjantin (Salar de Hombre Muerto), Şili (Salar de Atacama) ve Bolivya (Salar de Uyuni) olmak üzere Güney Amerika'daki Puna Platosu'nda bulunmaktadır. Bu bölgelerdeki felsik bileşimli kayaçların ayrışması, volkanizma sonucu oluşan jeotermal aktiviteler ve alttaki magma zonu, lityumun temel kaynaklarını oluşturmaktadır. Ayrıca faylanma sonucu gelişme gösteren Himalayalar'ın oluşumu sırasında oluşan bazı havzalara örnek olarak Qinghai-Tibet Platosu'ndaki lityumca zengin tuzlu su havzaları ve gölsel evaporitler gösterilebilir. Bununla birlikte volkanik kayaçların, hidrotermal su çözeltilerinin ve evaporitik tuzlu suların kırıntılı sedimanterler ile aralarındaki etkileşimleri sonucu lityumca zengin kaynaklara da rastlanmaktadır. Bu duruma; Sırbistan'daki Jadar ve Nevada'daki King Valley bölgeleri örnek verilebilir.

Lityumca zengin bir simektit olan kıltaşı hektorit $[(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2]$, kayaların tortullaşması ile istif oluşturmaktadır. Bu duruma Mc Dermitt Kalderası'nın batısındaki King Valley bölgesi örnek verilebilir. Oligosen zaman aralığından sonra Pliyosen zamanına kadar genişleme sonucu sedimanter havzalar oluşmaktadır. Sırbistan'da Jadar havzası bölgesindeki lityum yatakları bu şekilde oluşmuştur. Bu tür yataklarda, %5.7 oranında Li ve %14.7 oranında B içeren ve jadarit minerali olarak yeni tanımlanan

[LiNaB₃ SiO₇ (OH)] tabakası üzerinde, kolemanit [Ca₂ B₆ O₁₁·5(H₂O)] tabakaları yer almaktadır (Helvacı 2018).

2.2.1.2 Türkiye’de Lityum Kaynakları

Türkiye’de ilk olarak bor içeren bölgeler ve çeşitli göl bölgeleri ile Neojen havzalar araştırılmıştır. Yapılan araştırmalarla beraber, bor yataklarındaki killerde %0.58 ile %0.17 arasında lityum oksit, araştırma bölgelerindeki göllerde ise 325 ile 0.30 mg/l oranında lityuma rastlanmıştır. Türkiye’de lityum çoğunlukla bor yatakları içindeki hektorit tipli simektit killeri içerisinde bulunmuştur. Bigadiç ilçesinde bulunan bor yatağında %0.71 oranında lityum içeren bileşiklere rastlanmıştır. Bazı bor yataklarındaki killerde ayrıca Tuzgölü’nde de ileride işletilmeye uygun olabilecek seviyede lityum oluşumları mevcuttur. Ayrıca Batı Anadolu Bölgesi’ndeki jeotermal çözeltilerde de eser miktarda lityum içeriği mevcuttur. Türkiye genelinde henüz araştırılmamış fakat potansiyeli olan birçok lityum içeriğine sahip oluşum bulunduğu düşünülmektedir (Helvacı 2018).

2.3 Lityum Rezervi

2.3.1 Dünya’daki Lityum Rezervleri

Lityum içeren jeolojik kaynaklar genel olarak; pegmatit ve sedimanter kayaçlar ile tuzlu su bölgeleri olmak üzere üç farklı oluşumdan elde edilmektedir (Büyükburç 2003).

2.3.1.1 Tuzlu Su Rezervuarlarında Yer Alan Lityum Rezervi

Salamura diye de adlandırılan tuzlu su çözeltilerinden elde edilen lityumun üretilme aşamaları ve kazanım yöntemleri düşünüldüğünde, cevherlerden elde edilme sürecine göre hem daha ekonomik hem de nispeten daha zahmetsizdir. Bununla birlikte salamura içinde, ekonomik kazanım için olması beklenen lityum içeriği, cevherlerin içinde olduğundan çok daha azdır. Tuzlu su oluşumlarından elde edilecek lityum için ise farklı parametreler vardır. Bu parametrelerden en önemlisi çözeltideki magnezyum oranının, lityumun en fazla altı misli olması istenmektedir. Çünkü bu oran fazlaştıkça kazanım sırasındaki maliyet ve zorluklar da artmaktadır (Büyükburç 2003).

Dünyada bulunan tüm rezervler düşünüldüğünde salamuralardaki lityum içeriği tüm rezervin %66'sını oluşturmaktadır. Tuzlu su rezervuarları da kendi içinde; jeotermal, petrol ve kıtasal olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Şili, Çin, Tibet, Bolivya ve Arjantin'deki tuzlu su yatakları lityumca zengin içeriğe sahiptir. Belirtilen üç yataklanma arasında en yaygın olanı kıtasal tuzlu sulardır. Arjantin'deki, And Dağları ile çevrili ayrıca Bolivya ve Şili arasında kalan bölge lityum üçgeni olarak adlandırılmıştır. Şili içerisinde yer alan Salar de Atacama bölgesi 3000 km²'lik bir alanı kapsayarak dünyadaki en büyük lityumca zengin tuz havzasını oluşturmaktadır. Buradaki rezerv, 6.3 milyon ton olup 1400 ppm kadar bir konsantrasyona sahiptir. Dünyadaki tüm rezervlerin neredeyse %50'sini oluşturmaktadır. Ayrıca Salar de Uyuni lityum yatağı da bu bölgededir. Fakat yataktaki magnezyum/lityum oranı Atacama'daki yataklanmaya göre çok yüksek olduğundan, lityum kazanımı sırasındaki maliyeti çoğaltmakla birlikte zaman açısından da dezavantaj oluşturmaktadır (Çizelge 2.2) (Akgök ve Şahiner 2017).

Çizelge 2.2 Dünyadaki bazı tuzlu suların ortalama Li⁺, Mg⁺⁺, K⁺, Na⁺ element içerikleri.

Yer		Li ⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺
Bolivya	Salar de Uyuni	250	5400	200	91000
Şili	Salar de Atacama	1250	9100	18700	69200
İsrail-Ürdün	Ölüdeniz	20	40000	6000	30000
ABD	Büyük Tuz Gölü	60	8000	4000	70000
	Salton Denizi	220	280	14200	57100
	Searles Gölü	83	340	23000	152000

2.3.1.2 Pegmatit Tip Yataklardaki Lityum Rezervi

Pegmatitlerde bulunan lityum, dünya rezervinin %26'lık bir kısmını kapsamaktadır. Bu tip yataklarda geleneksel olarak yeraltı madenciliği veya açık ocak işletmeciliği şeklinde üretim yapılmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi salamuralara kıyasla cevherlerden lityum elde edilmesi ekonomik olarak daha maliyetli olmaktadır. Bunun yanında lityumun, pegmatitlerde başka yataklanmalara göre konsantrasyonu çok daha fazladır. Ayrıca lityum elde edilmesi esnasında, yan ürün olarak elde edilen tantal ve kalay, üretim sırasındaki yüksek maliyetlere de olumlu etki etmektedir. Pegmatitik kayalarda lityuma genellikle spodümenler içerisinde rastlanmaktadır. Bunun yanında; lepidolit, ökropit, ambligolit ve petalitler içerisinde de bulunabilmektedir. Pegmatitik yataklara örnek olarak; Kuzey Ontario, İrlanda, Alaska, Finlandiya ve Quebec'te bulunan yataklar

verilebilir. Avusturalya Greenbushes'deki 560.000 ton rezervli ve %1.6 konsantrasyona sahip yatak ise dünyadaki en büyük pegmatit oluşumudur (Akgök ve Şahiner 2017).

2.3.1.3 Sedimanter Tip Yataklardaki Lityum Rezervi

Dünyadaki tüm lityum rezervleri düşünüldüğünde lityum, kil mineralleri içerisinde %8 oranında ve genellikle simektitler içerisinde bulunmaktadır. Hektorit türündeki simektitler lityum bakımından önemli bir kaynaktır. Hektorit minerali Kaliforniya'nın 'Hektor' bölgesinde keşfedildiğinden dolayı bu ismi almıştır. Hektorit lityum yanı sıra magnezyum bakımından da zengindir. Bu tür yataklanmalara örnek olarak; 48 milyon ton rezerve ve %27 konsantrasyona sahip Nevada Krallar Vadisi, 43.3 milyon ton rezerve ve %0.3 konsantrasyona sahip Meksika Sonora yatağı verilebilir. Günümüzde farklı bölgelerde devam eden arama ve araştırmalarla yeni rezervler belirlenmeye çalışılmaktadır. Geçmişten günümüze kadar yapılan araştırmalarla yeni lityum kaynakları bulunmuş ve araştırmalarla yeni kaynaklar bulunmaya devam etmektedir. Dünya çapında bilinen lityum kaynakları 2017 itibari ile toplam 47 milyon ton olarak revize edilmiştir. Bolivya ve Arjantin'deki lityum yatakları toplam 9 milyon ton olarak belirlenmiştir. Belirlenen lityum rezervleri sırası ile; 7.5 milyon ton Şili, 7 milyon ton Çin, 6.9 milyon ton ABD, 2 milyon tondan fazla Avusturalya, 2 milyon ton Kanada, 1 milyon ton Rusya, 1 milyon ton Sırbistan ve 1 milyon ton Kongo'da ayrıca 200.000 ton Meksika, 200.000 ton Brezilya ile her biri 100.000 ton ile Zimbabwe ve Avusturya takip etmektedir (Akgök ve Şahiner 2017).

Devam eden araştırmalarla birlikte rezerv rakamları da hızlı bir biçimde değişmektedir. Dünya çapında 2017 yılında 47 milyon ton olan toplam rezerv 2022 yılında 89 milyon ton olarak hesaplanmıştır (Summaries 2022).

ABD'de tanımlanan lityum kaynakları jeotermal su, kıtasal tuzlu sular, petrol sahalarındaki tuzlu sular, killer ve pegmatitler olmak üzere toplamda 9.1 milyon ton rezerv bulunmaktadır. Dünyanın geri kalanında ise yaklaşık 80 milyon ton rezerv olduğu belirlenmiştir. Dünyadaki rezerv miktarlarını sıralamak gerekirse; 21 milyon ton Bolivya, 19 milyon ton Arjantin, 9.8 milyon ton Şili, 7.3 milyon ton Avusturalya, 5.1 milyon ton Çin, 3 milyon ton Kongo, 2.9 milyon ton Kanada, 2.7 milyon ton Almanya, 1.7 milyon ton Meksika, 1.3 milyon ton Çekya, 1.2 milyon ton Sırbistan, 1 milyon ton

Rusya, 880.000 ton Peru, 700.000 ton Mali, 500.000 ton Zimbabwe, 470.000 ton Brezilya, 300.000 ton İspanya, 270.000 ton Portekiz, 130.000 ton Gana, 60.000 ton Avusturya ve her bir ülkede 50.000 ton olmak üzere Kazakistan, Finlandiya ve Namibya'dır (Summaries 2022).

2.3.2 Türkiye'deki Lityum Rezervleri

Ülkemizdeki şuan için hali hazırda üretim yapılan bir lityum yatağı bulunmamaktadır. Örneğin Yozgat'ın Sorgun ilçesinde yapılan araştırmada pegmatitik oluşumlardaki lepidolitlerde, kayda değer bir sonuç elde edilememiştir. Çeşitli göl kaynaklarında yapılan genel araştırmalarda ise lityum varlığının en fazla 40 ppm olduğu görülmüştür. Bunun yanında Tuz Gölü'nde yapılan araştırmada 325 ppm oranında lityum bulunmuştur. Fakat önemli bir parametre olan Mg/Li oranı düşünüldüğünde, aynı bölgede magnezyum 38.000 ppm olarak ölçülmüştür (Akgök ve Şahiner 2017).

Cevherleşmeler üzerinde yapılan çalışmalarda ise, bor yataklanmalarındaki killerin içerisinde 2000 ppm civarında lityuma rastlanmıştır. Bu kapsamda Kırka, Emet, Bigadiç ve Kestelek bor sahalarındaki araştırmalarda Kırka ve Bigadiç'te diğerlerine göre daha yüksek konsantrasyonda lityuma rastlanmıştır. Bu bölgelerdeki çalışmalar sonucu bor minerali içeriği ile lityum varlığı arasında ters orantı olduğu belirlenmiştir. Aynı killerde yapılan x-ışını kırınımı (XRD) analiz çalışmalarında ise hektorit içeriği hakkında net sonuçlar elde edilememiştir (Akgök ve Şahiner 2017).

2.3.2.1 Bazı Göllerdeki Lityum İçeriği Araştırmaları

1995 yılında yapılan çalışmalarda, bazı güncel göllerde ileriki dönemlerde üretime elverişli olabilecek lityum konsantrasyonlarına rastlanmıştır (Çizelge 2.3) (Mordoğan vd. 1995). Bu bölgelerden bazıları; Tuz Gölü (Yavşan Havzası), Acıgöl, Tersakan ve Bolluk mevkiileridir. Türkiye'deki bu göllerdeki lityum içeriği ve elde edilebilecek yan ürünler ile dünyada günümüzde lityum üretimi yapılan ve aynı şekilde yan ürün elde edilen bazı göl suları element içerikleri karşılaştırılmıştır. Dünyada üretim yapılan bu bölgelerdeki değerlere en yakın değerlere Tuz Gölü Yavşan Havzasında rastlanmıştır (Mordoğan vd. 1995). Geri kalan Tersakan ve Bolluk gibi göllerde ise elverişli değer sonuçlarına ulaşamamıştır. Fakat Tuz Gölü de dahil olmak üzere Türkiye'deki

göllerdeki Ca, Mg konsantrasyonları lityuma oranla hayli yüksek olduğundan, lityum kazanım ve üretiminde dezavantaj oluşturmaktadır. Yine de çeşitli üretim yöntemleri geliştirildikçe Tuz Gölü ileriki dönemlerde umut vadetmektedir (Mordoğan vd. 1995).

Günümüzde Tersakan, Bolluk, Acıgöl ve Tuz Gölü'nde sodyum sülfat üretimi yapılmaktadır. Ayrıca Tuz Gölü'nde diğer göllere nazaran sodyum iyonu konsantrasyonu oldukça yüksektir. Bu çalışmalar sonucu sodyum ve lityumun doğru orantılı olarak artmasından dolayı aralarında yakın bir ilişki olduğu düşünülmüştür ve bu bölgelerden ileriki dönemlerde magnezyum ve potasyum gibi yan ürünler de elde edilebilmesinin mümkün olduğu öngörülmüştür (Mordoğan vd. 1995).

Çizelge 2.3 Türkiye'deki bazı tuzlu suların ortalama Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{++} element içerikleri.

Bölge	Numune Alınan Nokta	Li^+	Na^+ mg/l	K^+	Mg^{++}
Tuz Gölü	Yavşan Tuzlası Göl Suyu 1	325	61000	12000	37500
	Yavşan Tuzlası Göl Suyu 2	325	62000	12100	38000
	Yavşan Tuzlası Havuz Suyu 1	310	61500	12100	38000
	Yavşan Tuzlası Havuz Suyu 2	318	62000	12100	38000
Böllük Gölü	Eski Karakol Yanı	36	50000	2000	8800
	Eski Karakol Karşısı	34	50500	2000	8800
	Soda Yam	34	50500	2000	8800
	C Havuzu İskele Yam	34	50500	2050	8700
Tersakan Gölü	Ana Göl C Havuza Giriş 1	34	23500	2000	6300
	Ana Göl C Havuza Giriş 2	30	24000	2050	6300
	Ana Göl Stok Sahası Yam	28	24000	2000	6300
Acıgöl	Göl Suyu 1	31	46000	1000	4100
	Göl Suyu 2	31	47000	1000	4108
	Üretim Havuzu 1	33	48000	1050	4100
	Üretim Havuzu 2	30	46000	1000	4100

2.3.2.2 Bor Oluşumlarının İçindeki Kil Minerallerinde Lityum İçeriği Araştırmaları

Kırka ve Bigadiç bölgelerindeki kil mineralleri üzerinde yapılan XRD ve kimyasal analiz deneyleri sonucunda bu minerallerin montmorillonit, hektorit ve dolomitik oluşumlar olduğu görülmüştür. Bu minerallerin elementel bileşimleri ise Çizelge 2.4'te verilmiştir (Mordoğan vd. 1995). Yapılan XRD analizi sonuçlarına göre bu killerin simektit minerali olduğu görülmüştür. Önceki çalışmalardan bilindiği gibi lityum ve simektit grubu mineraller yakından ilişkilidir. Genellikle yüksek oranda lityum içeriğine sahip killeri, simektit grubuna ait olan hektorit tipindedir (Mordoğan vd. 1995).

Çizelge 2.4 Kırka kil örneklerinin kimyasal analiz sonuçları.

Örnek Adı	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO %	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O
Kırka Üleksit Zonu Kili	42.23	3.50	0.63	14.42	11.79	0.94	0.48	0.56
Kırka İri Boraks Kristalleri İçindeki Dolomitik Kil	34.98	7.03	1.72	18.86	11.84	1.62	0.24	0.60

Ülkemizdeki bor yataklarında Kırka ve Bigadiç bölgelerindeki kil mineralleri içerisinde lityumun daha yüksek; Kestelek, Sultançayır ve Emet'te bulunan kil mineralleri içerisinde ise lityumun daha düşük olduğu bunun yanında Soma'da bulunan kömür ocağındaki kil minerallerinde ise kayda değer lityum içeriğine rastlanmadığı görülmüştür. Bu sonuçlar mevcut bölgelerdeki minerallerin oluşumu ve element içerikleri ile doğrudan ilişkilidir. Bigadiç ve Kırka bölgelerinde ele alırsak Kırka'da fazla miktarda boraks bulunduğu, ayrıca her iki bölgede üleksit mineraline fazla rastlandığı görülmektedir. Lityum yönünden daha elverişsiz diğer yataklara bakıldığında ise kalsiyum borat içeriğine çok daha fazla rastlanmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkarak sodyum iyonu bulunan mineraller ile lityum arasındaki doğru orantılı bağ daha çok ön plana çıkmaktadır. Kırka ve Bigadiç'teki bor yataklarında araştırılan killerdeki lityum konsantrasyonu %0.30 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2.5) (Mordoğan vd. 1995). Bu değer, günümüzde nispeten küçük çapta lityum üretimi yapılan ABD Kuzey Nevada bölgesindeki Mc Dermitt yatağındaki killerdeki lityum değerine yakın olduğu görülmüştür (Çizelge 2.6) (Mordoğan vd. 1995).

Çizelge 2.5 Bigadiç ve Kırka bor yatakları killeri lityum içerikleri.

Bölge	Örnek Yerleri	% Li
Bigadiç	Acep ocağı bor zonu üstü	0.21
	Cevherin 15 m üstündeki kil	0.02
	Karbonatlı birim içindeki tüflü yüzey	0.04
	Atık barajı örneği 1	0.18
	Atık barajı örneği 2	0.21
	Tülü ocağı en üst nodüler cevher üstü	0.07
	Günevi açık ocak	0.18
	Simav açık ocak	0.13
Kırka	İri boraks kristal içindeki dolomitik kil	0.30
	Doğu fayı kantağındaki dolomitik kil	0.08
	Doğu fayı kantağındaki ayrıışmamış tuf	0.04
	Cevherin içindeki ara yeşil kil	0.26
	Üleksit düzeyi üst kil	0.16
	Üleksit zonu kil	0.26

Çizelge 2.6 ABD ve Türkiye’de ki bazı kil yataklarındaki lityum değerleri karşılaştırması.

Yer		% Li
ABD	Mc Dermitt Kuzey Yatakları	0.1-0.36
	Mc Dermitt Güney Yatakları	0.1-0.65
Türkiye	Bigadiç Bor Yatakları Killeri	0.02-0.21
	Kırka Bor Yatakları	0.04-0.30

2.4 Doğal Kaynaklardan Lityum Kazanımı

2.4.1 Minerallerden Lityum Kazanımı

Cevherlerden lityum kazanımında cevherleri oluşturan minerallerin özelliklerine göre çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlar genel olarak; gravite zenginleştirme yöntemi (yoğun ortam, spiral), flotasyon, manyetik ayırma ve optik ayırma gibi yöntemlerdir. Bu tür fizikokimyasal yöntemlerle lityumlu konsantre çözeltiler elde edilmektedir (Gibson vd. 2017, Karrech vd. 2020).

Ağır ortam yöntemi (ferrosilikon, manyetit ortamı) yaygın olarak, spodümen, albit ve kuvars gibi silikat minerallerinin ayrılmasında kullanılmaktadır (Amarante vd. 1999). Manyetik ayırma yöntemi ise, cam ve seramik üretiminde kullanılacak uygun ürünlerin elde edilmesi amacıyla turmalin ve amfibol gibi demir içeren gang minerallerinin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Kalay-tungsten tesis atıklarından ise, zinvalditin ayrılmasında yine manyetik ayırma yöntemi kullanılmaktadır (Botula vd. 2005, Siame ve Pascoe 2011).

Flotasyon yöntemi, lityum içeren spodümenlerde ince taneli cevherlerden yüksek konsantrasyonla ürün elde etmek amacı ile kullanılmaktadır. Ters flotasyonda ise katyonik toplayıcılarla gang mineralleri yüzdürülürken, doğrudan flotasyonda katyonik yerine spodümen, anyonik toplayıcılarla yüzdürülür ve bu şekilde konsantre çözelti elde edilmektedir. Fakat lityum ve gang mineralleri mineralojik bakımdan benzerlikler gösterdiğinden dolayı lepidolit ve spodümen gibi oluşumlarda bu şekilde seçimli lityum kazanımında güçlüklerle karşılaşmaktadır (Moon ve Fuerstenau 2003, Choi vd. 2012, Vieceli vd. 2017).

Termal işlemler esnasında çözeltiye çeşitli asit ve tuzlar ilave edilir ve liç safhasında lityum karbonat, lityum klorür ya da lityum sülfat gibi bileşikler elde edilmektedir. Liç

işlemleri sonrasında ise çöktürme yöntemi kullanılarak Mg, Fe, Al ve Ca gibi elementler bileşik yapıları ile çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Tüm bu işlemlerden sonra ise, tekrar çöktürme veya elektrodializ yöntemi kullanılarak çeşitli lityum bileşikleri (LiCl, LiOH, Li₂CO₃) elde edilmektedir (Brandt ve Haus 2010, Siame ve Pascoe 2011, Swain 2017).

2.4.1.1 Spodümen Minerallerinden Lityum Kazanımı

Spodümenler, lityum eldesi için en ekonomik sayılan minerallerden biridir. Spodümen içeren mineral kayaçlarından veya konsantre çözeltilerden lityum elde edilirken çoğunlukla sülfürik asitle birlikte liç yöntemi kullanılmaktadır. Mineral ilk olarak 20mm ile 80mm boyutlarına getirilir ve fırında yaklaşık 1000°C civarında 4 saat boyunca kavrulmaya bırakılır. Bu şekilde β -spodümen elde edilmiş olur. Sonraki süreçte ise 250°C'de sülfürik asitle birlikte tekrar fırınlanır (Bale ve May 1989, Meshram vd. 2014, Kuang vd. 2018, Li vd. 2019a). Lityum tüm bu işlemler sonrasında Li₂SO₄ formuna dönüştürülerek ve sıcak su ile liç işlemi sonucu kalsinasyon işlemi de tamamlanmaktadır (Li vd. 2019a). Yeni çözeltilere çeşitli karbonatlar (CaCO₃ vs.) eklenmesi ile çözeltinin nötrleşmesi sağlanarak, Mg, Fe, Al ve Ca gibi elementler bileşikleri ile beraber çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Bu sayede çözelti saflaştırılmış olur. Son aşamada ise çözeltiye sodyum karbonat eklenir veya ortama karbondioksit ilave edilir. Bu şekilde lityum karbonat çöktürülmüş olur. Spodümeninden sülfürik asitle birlikte lityum karbonat elde edilmesinin aşamaları Şekil 2.1'de gösterilmiştir. Yeryüzünde pegmatit yataklarında α -spodümen; albit, mika, mikrolin ve kuvars mineralleri ile ilişkili halde bulunmaktadır. Liç işlemleri sırasında zorluklarla karşılaşılmasının sebebi monoklinik kristal yapısıdır. Bu sebepten dolayı doğal spodümen minerali, fırında 1000°C'de yaklaşık 2 saat kadar kalsine edildikten sonra tetragonal- β 'ya dönüştürülmektedir. Sonrasında alkali reaktif maddelere veya asitlere karşı daha fazla reaksiyona meyilli hale getirilmektedir (Margarido vd. 2014, Salakjani vd. 2016, Salakjani vd. 2017, Aylmore vd. 2018, Li vd. 2019a).

Lityum kazanımında aynı zamanda, silisyum oksit içeren minerallerin çözündürülmesinde hidroflorik asitten de faydalanılmaktadır (Kuang vd. 2012, Rosales vd. 2014, 2017, Li vd. 2019a).

Jandova vd. (2010), çalışmalarında β -spodümeninden hidroflorik asit liçi kullanarak lityum elde etmek için yeni bir yöntem denemiştir. %90 Li elde edebilmek için %7 oranında HF kullanıp 75°C sıcaklıkta çözeltiden Al ve Si çözündürdükten sonra, çözeltiye sodyum hidroksit ilave etmiştir. Sonuçta Na_2SiF_6 ve Na_3AlF_6 olarak çöktürülen maddelerden sonra kalan çözeltiye CO_2 gazı verilerek Li_2CO_3 elde edilmiştir (Jandova vd. 2010).

Hidroflorik asit ve sülfürik asit liçi kıyaslandığında hidroflorik asit liçinde daha düşük oranlarda reaktif kullanılmakta, düşük sıcaklıklarda çalışılmakta ve süre olarak da daha kısa zamanda deney tamamlanmaktadır. Bu sayede süreç, maliyet ve süre açısından hem daha ekonomik hem daha avantajlı olmaktadır. Dezavantajı ise daha düşük katı konsantrasyonları kullanılması gerekmesidir (Rosales vd. 2017, Li vd. 2019a).

2.4.1.2 Lepidolit Minerallerinden Lityum Kazanımı

Lepidolit mika grubundan bir mineraldir. Lepidolitten lityum elde edilirken, spodümeninden elde edilme prosesinde olduğu gibi sülfürik asit kullanılarak çözelti formunda LiSO_4 bileşikleri elde edilmektedir. Lepidolitler, spodümenlere göre bünyelerinde daha az lityum içermektedirler. Ayrıca %4.89 oranında flor içermektedir. Bunun sonucu olarak ortama zararlı olan HF gazı verirler. Ayrıca lepidolit içinde bazı; rubidyum, sezyum benzeri nadir toprak elementleri de bulunmaktadır (Guo vd. 2019). Bu tür nadir toprak elementlerinin yanında potasyum ve alüminyum gibi elementlerin de yan ürün olarak elde edilmesi mümkündür (Kuang vd. 2015, Li vd. 2019a). Hidrojen sülfat çözeltisi soğutularak, rubidyum, sezyum, alüminyum ve potasyum sülfatlı bileşikleri şeklinde çöktürülmektedir. Sonraki süreçte, Fe, Ca, Mg, Mn, ve Al saflaştırılarak LiSO_4 çözeltisi elde edilmektedir. Son olarak ortama Na_2CO_3 eklenerek Li_2CO_3 kazanımı sağlanmaktadır (Celep vd. 2022).

2.4.1.3 Zinvaldit Minerallerinden Lityum Kazanımı

Zinvaldit minerali de mika grubu minerallerinden biridir. Fakat lepidolite göre düşük oranda lityum içeriğine, bunun yanında yüksek demir içeriğine sahiptir (Botula vd. 2005). Zinvaldit mineralinden lityum elde edilmesinde, %29 oranında hidroklorik asitle birlikte çözelti halindeki zinvaldite, 110°C'lik sıcaklıkta 5 saat boyunca liç işlemi

uygulanmaktadır (Martin vd. 2017a). $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ve CaSO_4 kullanılarak kavurma yöntemi ile zinvadditten lityum elde edilmektedir (Jandova vd. 2009). Bu kavurma işleminden sonra çözeltiden K_2CO_3 çöktürülür ve bu sayede %99 oranı gibi yüksek bir saflıkta Li_2CO_3 elde edilebilmektedir (Jandova vd. 2010).

2.4.2 Killerden Lityum Kazanımı

Kaolinit, hektorit ve montmorillonit ve benzeri kil mineralleri içinde lityum, 7 ppm ile 6000 ppm arasında değişen farklı konsantrasyonlarda bulunabilmektedir (Starkey vd. 1982). Kil minerallerinden lityum elde etmede kullanılan yöntemler genel olarak; karbonat veya sülfatla kavurma, basınca dayanıklı düzenek (otoklav) ve sülfürik asit liç yöntemleridir (Li vd. 2019a). Kil ve HCl birlikte kavrularak 80°C 'de kalsine su liçi elde edilmekte ve bu sayede %80 oranında kalsiyum suda çözünürken %70 oranında da lityum elde edilebilmektedir (Celep vd. 2022).

Başka bir yöntemde ise %20 oranında HCl asidi eklenerek ve 2:1 oranında kil ve kalsiyum karbonat 750°C sıcaklıkta 1 saat boyunca klorlayıcı kavurma uygulanarak %80 oranında lityum liç işlemi uygulanmıştır. Bu yöntemde en elverişli sonuçların kireçtaşı ve jips ilavesi ile olduğu görülmüştür. Kil, jips ve kireçtaşını 5:3:3 oranında karıştırdıktan sonra 1 saat boyunca 1000°C 'lik sıcaklıkta kavrulmasından sonra %90 oranında lityum elde edilmiştir. Son aşamada ise çözeltiye sodyum karbonat (Na_2CO_3) eklenerek potasyum ve sodyum tuzları ile beraber %99 saflığa sahip lityum karbonat (Li_2CO_3) üretilenmiştir (Crocker vd. 1988).

Kluksdahl (1986), yaptığı çalışmada montmorillonit ve hektorit killlerinden %0,35 oranında lityum ile potasyum/sodyum hidroksitleri veya karbonatlarıyla birlikte killere uygulanan ön işlemler sonrasında 3 saat boyunca 85°C sıcaklıkta sülfürik asit liçi uygulamıştır. Bu şekilde %66 oranında lityum kazanımı elde etmiştir. Prosesin son aşamasında çözeltiye sodyum karbonat ekleyerek Li_2CO_3 üretebilmiştir (Kluksdahl 1986).

Ülkemizde şuana kadar bor yatakları içindeki hektorit ve montmorillonit gibi lityum barındıran mineraller üzerinde kayda değer kapsamlı bir çalışma yapılmamıştır (Mordoğan vd. 1995). Buna rağmen bor sahalarında lityum ihtiva eden kil mineralleri

üzerinde veya borun zenginleştirilmesi için proses atıklarının araştırılması konularında bir takım çalışmalar da yapılmıştır (Büyüburç ve Köksal 2005, Büyükburç vd. 2006, Helvacı vd. 2010, Hıncalan 2010).

Kırka'da bulunan bor üretim tesisinde ise buradaki killerden yine sülfürik asit liçi yöntemi ile ve devamında kavurma ile tekrar su liçi yöntemi ile Li_2CO_3 üretilenmiştir (Mordoğan vd. 1995). Çözeltide kalsiyum, magnezyum ve demir bileşikleri çözündüğünden bu şekildeki liç işleminde lityum seçiciliğinin düşük olduğu aynı zamanda asit kullanımının da yüksek miktarlarda olduğu görülmüştür. 900°C sıcaklıkta 2 saat boyunca uygulanan kavurma işlemi sonrası su ile yapılan liç işlemi sonrası %77 oranında lityum elde edilebilmiştir. MTA'nın yaptığı çalışmalarda, Kırka'da bulunan kil minerallerinden sülfatlayıcı kavurma yöntemi sonrası tekrar su liçi uygulandığında %82 oranında lityum elde edilebilmiştir (Ulusoy 2016).

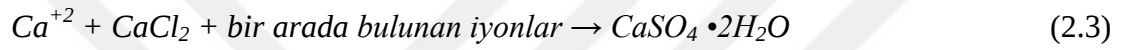
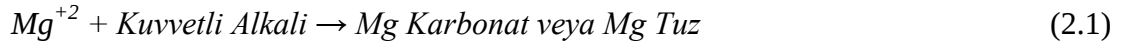
Bigadiç'te bulunan kil minerallerinin ise yaklaşık 2300 mg/kg lityum ihtiva ettiği belirlenmiştir (Özder 2013). Buradaki kil minerallerini öncelikle 1100°C'de 2 saat boyunca kavurma işlemi, ardından asitle beraber 350°C'de 90 dk boyunca kavurma işlemi sonrası 90°C'de su ile liç işlemiyle beraber %98.4 oranında lityum elde edilebilmiştir (Büyükburç vd. 2006). Bigadiç'te bulunan bor sahasındaki kil minerallerinden, jips ve kireçtaşı kullanarak lityum elde edilebileceği görülmüştür (Celep vd. 2022).

2.4.3 Tuzlu Sulardan Lityum Kazanımı

Günümüzde yapılan yoğun teknolojik çalışmalara ve gelişimlere rağmen, tuzlu çözeltilerden geleneksel ayırma yöntemlerinde eksiklikler mevcuttur. Daha fazla bilimsel çalışma ve dikkat gerektiren sistematik yöntemler geliştirmenin gerekliliği görülmektedir. Son zamanlardaki çalışmalarda bu tür geleneksel olan yöntemlerde (sıvı-sıvı ekstraksiyonu, çökeltme, adsorbsiyon) karbon ayak izi azaltma çalışmaları ve üretim verimliliğinin artırılması amacıyla membran teknolojileri geliştirilmektedir. Fakat tüm bunlar endüstri alanında yeterince yaygın olarak uygulanamamıştır (Butt vd. 2022).

2.4.3.1 Çökeltme Yöntemi

1990'lı yıllarda güneş etkisi ile buharlaştırma veya çeşitli çökteticiler kullanılarak çözelti içindeki farklı iyonların uzaklaştırılmasından sonra, lityum elde etmek için öncelikle çökeltme yöntemi uygulanmıştır. Bu işlemler yoğunlaştırma ve çökeltme süreci olmak üzere genel olarak yedi aşamadan meydana gelmektedir (Denklemler 1–5) (Bukowsky vd. 1991, Carson 1994, Zhang vd. 2019).



Yıllar içinde yöntemler geliştirilmesine rağmen Mg/Li oranının yüksek olmasının lityum seçiciliği üzerinde yinede olumsuz bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Mg ile interkalasyonlu katmanlı çift hidroksitlerin kullanılması gibi yeni çökeltme yöntemleri de geliştirilmiştir. Örneğin, $LiAl_2(OH)_6Cl \cdot H_2O$ birincil oluşumuna bağlı olarak düşük oranda lityum geri kazanımı gibi birçok başka eksikliği de ortaya çıkarmıştır (Yao vd. 2017, Tan 2018).

Son gelişmelere rağmen, çökeltme yöntemlerinin çoğu genellikle çok zaman alarak önemli miktarlarda atık madde üretimine neden olmaktadır.

2.4.3.2 Çözücü Ekstraksiyonu Yöntemi

Çözücü ekstraksiyonu etkili bir hidro-metalurjik ayırma tekniği olarak kabul edilmiş olup, kolay uygulanabilir bir yöntemdir (Shi vd. 2017). Bu işlem çözücünün işlem boyunca yeniden sirküle edildiği ve bir özütleyici olarak lityumun çıkarıldığı dört ana aşamadan oluşmaktadır (Shi vd. 2018). Safsızlıkları uzaklaştırmak için organik

çözücülerle çözeltiye indüklemeye işlemi uygulanmakta ve çözeltiye HCl eklenmesi ile proses tamamlanmaktadır (Ji vd. 2016). Bu yöntemin tipik bir örneği olarak, ferrik iyonların hidrolizini önlemek için düşük pH gerektiren bir yardımcı ekstraksiyon maddesi olarak FeCl_3 ile tribütilfosfat (TBP)/Kerosen kullanılmaktadır (Shi vd. 2018, Li vd. 2019b). Bu yöntemde zorluklardan biri uygun çözücülerin seçimidir, çünkü yaygın çözücüler Li^+ yerine H^+ 'yı tercih eder veya çözünen madde için düşük çekim afinitesine sahiptir. Ek olarak, daha verimli bir saflaştırma aşamasının geliştirilmesi gerekmektedir. Santrifüjleme ile desteklenen çok sayıda saflaştırma aşamasına sahip bir proseste Li ekstraksiyon oranının önemli ölçüde iyileştirildiği bulunmuştur (Chen vd. 2018a, Zhang vd. 2018).

Lityum kazanımı için umut verici yaklaşımlar sağlasa da, çözücü ekstraksiyon yöntemleri genellikle büyük miktarda atık malzeme üretmekte ve işlem verimliliğini artırmak için pahalı yardımcı maddeler gerektirmektedir. Ayrıca, TBP çözücülerini oldukça aşındırıcıdır ve bu da birincil ekipmanda ciddi hasara neden olabilmektedir (Butt vd. 2022).

2.4.3.3 Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon yöntemi, tuzlu sulardan lityum geri kazanımı için en uygun teknolojilerden biri olarak kabul edilmiştir ve özellikle yüksek Mg/Li oranına sahip tuz gölü tuzlu sularından ve karmaşık bileşimlere sahip deniz suyu tuzlu sularından lityum geri kazanımı için uygun kabul edilmiştir (Xu vd. 2016). Adsorpsiyon, iyon değiştirme işleminden farklıdır ve lityum iyonları, fiziksel veya kimyasal adsorpsiyon etkileşimleri yoluyla sulu çözeltilerden seçici olarak ayrılmaktadır (Butt vd. 2022).

2.4.3.4 Lityum İyon Elek Yöntemi

Lityum iyon elek yöntemi, farklı iyonlar içeren çözeltilerden lityum geri kazanımına etkili bir yaklaşım sağlamaktadır. Bu nedenle sulu çözeltiden lityum geri kazanımı için en umut verici adsorpsiyon teknolojisi olarak kabul edilmektedir (Chung vd. 2017). Lityum iyon elek işlemi "LIS etkisi" olarak tanımlanabilir (Jia vd. 2018). Kısaca, LIS adsorbanı sulu çözeltilere yerleştirildiğinde, lityum iyonları, adsorbandan bir Li-H iyon değiştirme işlemi yoluyla sıyrılmadan önce adsorbe edilirler. Böylece, Li^+ 'nin H^+ ile yer

değiştirmesine yol açmaktadır. LIS yönteminde, lityum iyonu, tüm metal iyonları arasında en küçük iyonik yarıçapa sahip olduğundan, lityum elde edilmesinde avantajlıdır. Bu nedenle LIS, farklı metal iyonları içeren çözeltilere yerleştirilir ve lityum iyonlarının yüksek verimli seçici adsorpsiyonu gerçekleşmektedir (Butt vd. 2022).

2.4.3.5 Membran Tabanlı Ayırma İşlemleri

Günümüze kadar yapılan araştırmalarla elde edilen pozitif sonuçlara rağmen geleneksel lityum kazanım yöntemleri; düşük verimlilik, yüksek enerji tüketimi ve ciddi çevresel kaygılar gibi sayısız dezavantajdan dolayı araştırmalar yeterli değildir. Son yıllarda, membran bazlı ayırma teknolojisi, lityum kazanımı için umut verici bir alternatif olarak ortaya çıkmış ve geleneksel tekniklere göre tercih edilebilmektedir. Mükemmel seçiciliği nedeniyle lityum sektöründeki son lityum kazanım araştırmalarının odak noktası haline gelen membran yöntemlerinin çeşitli faydaları vardır. Daha spesifik olarak membranlar, farklı türlerin düşük konsantrasyonlarında lityum kazanımını mümkün hale getirir ve saflık gerektiren uygulamalarda etkili bir şekilde çalışmak için daha büyük başarıya sahiptir (Butt vd. 2022).

2.4.3.6 Nanofiltrasyon Yöntemi

Nanofiltrasyon (NF), basınçla çalışan membran bazlı bir ayırma yöntemidir (Hilal vd. 2004, Roy vd. 2017). Bir NF membranı, inorganik tuzları tuzlu sulu çözeltilerden ayırma konusunda son derece elverişlidir (Hilal vd. 2004). NF membranları, tercihen çok değerli iyonlar içeren çözeltilerden tek değerli iyonları ekstraksiyonla ayırabilmektedir. NF zarının seçici ayırma davranışı, iki temel mekanizma tipine dayanmaktadır: sterik dışlama mekanizması ve yüke dayalı dışlama mekanizmaları (Hilal vd. 2005). Sterik dışlama mekanizması, zar gözenek boyutundan daha büyük olan parçacıkların geometrik olarak dışlanmasıdır. Bir NF zarının gözenek boyutu tipik olarak 1 nm ile 10 nm arasında olduğundan, büyük boyutlu ve yüksek moleküler ağırlığa sahip parçacıklar bu nedenle istenen solüsyonlardan uzaklaştırılabilir. Bununla birlikte, NF membranlar genellikle hafif yüklü bir yüzeye sahiptir ve gözeneklerin boyutları iyonların boyutlarına yakındır. Bu nedenle, çözünen maddeler ve zar arasındaki etkileşimler yalnızca sterik

engel tarafından yönetilemez, aynı zamanda ayırma mekanizmaları ile de ilişkilidir (Nicolini vd. 2016).

Yüke dayalı dışlama mekanizmaları, dielektrik dışlamayı (DE) içermektedir (Nicolini vd. 2016). Donnan dışlaması, NF zarının yüklü doğasından ve aynı zamanda bazı iyonların sabit elektrik yükleriyle etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. NF zarı üzerindeki yük nedeniyle, zar yüzeyinde benzer şekilde yüklü iyonların doğal bir itmesi meydana gelecektir. Nispeten, zıt yüklü iyonlar zar yüzeyine çekilecek ve zar gözeneklerinden çekilmekte, bu nedenle bir tuz çözeltisine yerleştirildiğinde, ko-iyonların membrana taşınmasının yanı sıra toplu çözeltiye karşı iyonların taşınmasına karşı koymak için interfazda bir potansiyel farkı üretilmektedir. Bu şekilde ko-iyonlar zardan itilir ve elektronötralite gereklilikleri nedeniyle karşı iyonlar da reddedilir; böylece tuz bir bütün olarak uzaklaştırılabilir. Dielektrik dışlama (DE), iyonlar ve farklı dielektrik sabitlerine sahip ortamın polarize arayüzleri arasındaki etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Birincil etki, sulu fazın ve polimerik matrisin iki dielektrik sabiti arasındaki farktan kaynaklanmaktadır. Bu nedenle, bir iyon daha yüksek bir dielektrik sabitine sahip bir ortama (örneğin, su) yerleştirildiğinde, daha düşük bir dielektrik sabitine sahip ortamlar (örneğin, zar) arasındaki arayüzde kendisi ile aynı işarete sahip elektrik yüklerini indükler, böylece zar gözeneklerinden iyonların uzaklaştırılması gerçekleşmektedir (Yaroshchuk 2001, Butt vd. 2022).

Son yıllarda NF, atık su ıslahı, boya reddi ve tek değerlikli iyonların birlikte var olan çok değerlikli iyonlardan ayrılması dahil olmak üzere bir çok endüstri sorununa çözüm olabilecek niteliktedir. Özellikle NF membranlarının, tuzlu su veya deniz suyu gibi lityum içeren sulu çözeltilerden lityumun geri kazanılması açısından oldukça etkili olduğu görülmüştür (Butt vd. 2022).

2.4.3.7 Membran Çözücü Ekstraksiyonu

Çözücü ekstraksiyonu yönteminde gösterilen başarı, bu tür ekstraksiyonları destekleyen membranların imalatına son zamanlarda dikkat çekmiştir. Membranlar, çözücülerin istenen materyalleri ekstrakte etme kabiliyetini arttırmak ve dolayısıyla tipik olarak sadece çözücü ekstraksiyonu ile üretilen atık hacmini azaltmak için kullanılmaktadır. Homojen bir arayüz oluşturan bu işlemlerde, daha önce yüksek seçicilik ve düşük enerji

kullanımı sergileyen destekli sıvı membranlar kullanılmaktadır (Song vd. 2014, Pabby ve Sastre 2013).

2.4.3.8 İyon Değişirme Membranları

İyon değiştirici membranlar, elektrodializde en sık kullanılan membran türleridir ve lityum geri kazanımı ile ilgili çalışmalarda yaygın olarak uygulanmıştır (Xu 2005). Liu vd. (2020) yüksek Mg/Li oranına sahip tuzlu sulardan Li^+ 'yı seçici olarak çıkarmak için tasarlanmış yeni bir sıkıştırılmış sıvı iyon değişim membranı geliştirmiştir (Liu vd. 2020).

Shi vd. (2019), lityumu magnezyumdan ayırmak için membran kapasitif deiyonizasyon içinde birleştirilmiş tek değerlikli bir seçici katyon değişim membranı tasarlamıştır (Shi vd. 2019).

Genel olarak; tuzlu sulardan lityum kazanımı için, geleneksel yöntemler olan buharlaştırma ve ardından çöktürme yöntemleri kullanılmaktadır. Fakat tuzlu sulardaki safsızlıkların konsantrasyonları yüksek olduğundan, geleneksel yöntemler, lityum geri kazanımının %30 ile 40 oranlarında kalmasına sebep olmaktadır. Bahsedilen nedenlerden dolayı, ayrıca son zamanlarda lityum kullanımının ve ihtiyacın artması beklendiğinden dolayı bu geleneksel yöntemlerin geliştirilmesi veya alternatif çalışmaların yapılması elzem hale gelmiştir. Bu anlamda en yaygın araştırılan alanlardan bazıları; membranlı sistemler, adsorbsiyon sistemleri ve sıvı-sıvı ayırma yöntemi olmuştur (Aydın 2020).

2.5 Çözeltilerden Lityum Karbonat Kazanım Yöntemleri

Literatürde lityum karbonat (Li_2CO_3) kazanımı için, karbonat kaynağı olarak gerek sodyum karbonat (Na_2CO_3) gerekse karbondioksit (CO_2) kullanımına dair birçok çalışma mevcuttur.

Karbonat kaynağı olarak sodyum karbonat ile lityum karbonatı (Li_2CO_3) çöktürme sonuçları birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır (Zhang vd. 1998, Nayl vd. 2017). Yakın zamanda Zhao vd. (2019a), lityum karbonatın lityum içeren çözeltiden

ökeline yardımcı olmak için ultrason uygulamalarını da araştırmıştır. Sonuçlar, ultrasonun Li_2CO_3 partiküllerinin polimerizasyonunu önemli ölçüde azalttığını ve saf olmayan iyonların ayrışmasını desteklediğini göstermiştir. Ayrıca Li_2CO_3 kristalleri, düşük konsantrasyonlu lityum içeren çözeltiden verimli bir şekilde geri kazanılabileceği görülmüştür (Zhao vd. 2019a). Aynı araştırma grubunun başka bir çalışmasında, 2g/L’lik bir lityum konsantrasyonuna sahip lityum fosfat çözeltisinden, sodyum fosfat (Na_3PO_4) kullanılarak başarılı bir Li_2CO_3 kazanım çalışması yapılmıştır (Zhao vd. 2019b).

Literatürde veya endüstride, lityum karbonatın, sodyum karbonat (soda külü, Na_2CO_3) kullanılarak çökeltilmesi, hidrometalurjik işlemlerde Li_2CO_3 kristallerinin üretilmesi için yaygın şekilde kullanılmıştır (Han vd. 2020).

İklim değışiklerine sebep olan en önemli gazlar biri karbondioksittir (CO_2). Karbondioksitin karbonat tuzlarına dönüştürüldüğü kimyasal yakalama yöntemleri, endüstriyel tesislerin çevresel etkilerini en aza indirmek için, ayrıca karbon yakalama ve depolama için en umut verici yöntemlerden biridir (Ferrini vd. 2009, Velts vd. 2011, Sun vd. 2012). Birkaç alışma Li_2CO_3 ’ı çökeltmek için karbon kaynağı olarak CO_2 kullanmıştır (Matsumoto vd. 2009, Zhou vd. 2013).

Han vd. (2020), yaptıkları çalışmada, lityum karbonat çökelimini, sodyum karbonat ve karbondioksit kullanarak ve sonuçların karşılaştırmasını yaparak ceketli bir reaktör içinde gerçekleştirmişlerdir (Han vd. 2020).

2.5.1 Karbondioksit (CO_2) Gazı İle Lityum Karbonat (Li_2CO_3) Kristalizasyonu

Han vd. (2020), yaptıkları çalışmada; Li_2CO_3 ’ü çökeltmek için Li_2SO_4 çözeltisine karbonat kaynağı olarak CO_2 eklemiş ve lityum konsantrasyonu 20 g/L olan, 300 ml’lik Li_2SO_4 çözeltisi hazırlamıştır. İlk hazırlandığında bulanık olduğı gözlemlenen çözelti ön arıtma işlemi için filtre kağıdı kullanılarak buhner hunisi vakumlu olarak süzöldükten sonra, cam reaktöre alınarak istenilen sıcaklığa ulaşılması beklenmiştir. Deney başlangıcında ana çözeltiye 5 mol/l konsantrasyona sahip 100 ml NaOH eklemesi yapılarak, ideal sıcaklığa ulaşınca 10 dakika sabit tutulduktan sonra CO_2 beslemesi başlatılmıştır. CO_2 besleme işlemi 1mm çapındaki 8 adet deliğe sahip teflon

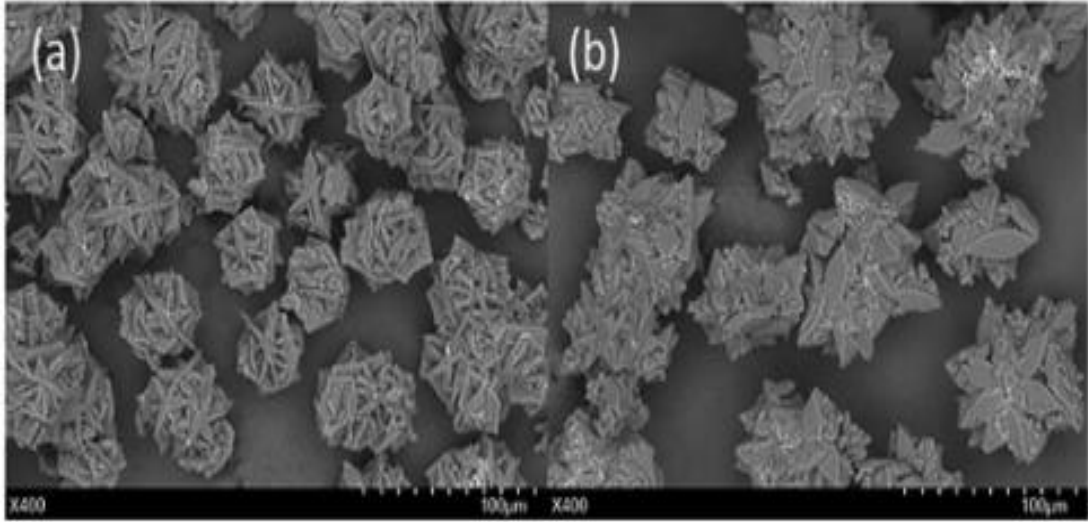
kaplama bir boru, reaktör tabanına yerleştirilerek gerçekleştirilmiştir. Deneyler düzenli pH kontrolü yapılarak 25°C ve 50°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Deneylerde gaz akış hızı, karıştırma hızı ve sıcaklık ve pH parametreleri araştırılmıştır (Han vd. 2020).

25°C ve 50°C sıcaklıklarda 500 rpm dönüş hızında CO₂ akış hızının, partikül boyutu dağılımı üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür. 600 rpm'lik bir karıştırma hızında partikül boyutu dağılımında küçük bir fark gözlemlenmiştir. 50°C'de, daha yüksek akış hızıyla daha büyük partiküller elde edilmiştir. Bununla birlikte, 25°C'de, daha düşük gaz akış hızıyla elde edilen partiküllerin, daha yüksek akış hızıyla elde edilenlerden biraz daha büyük olduğu görülmüştür (Han vd. 2020).

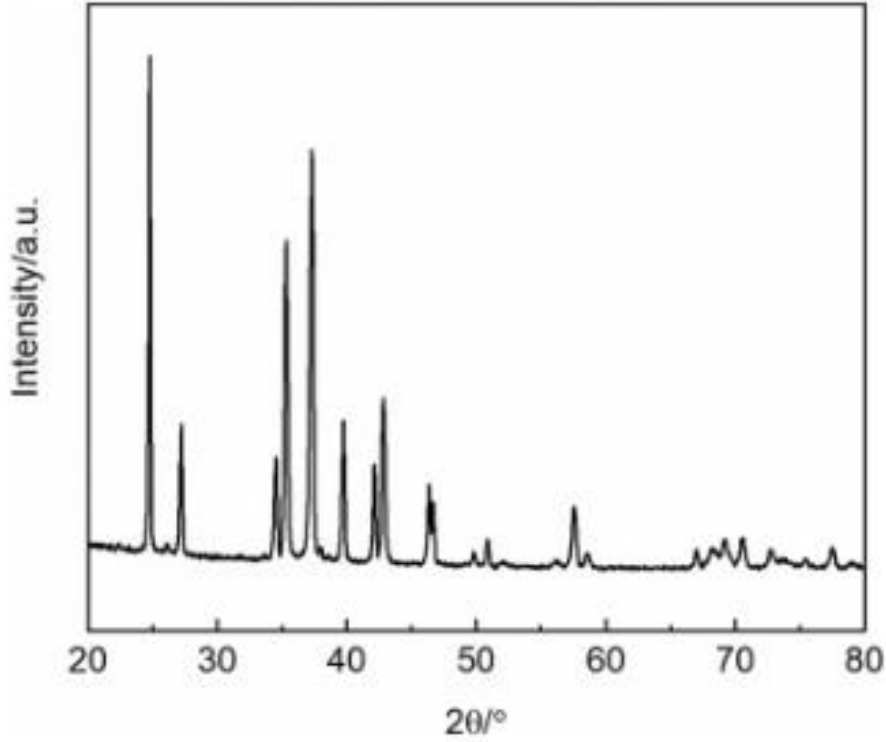
Daha yüksek sıcaklığın, daha hızlı reaksiyona yol açtığı ve çökelmenin ilerlemesini desteklediği görülmüştür. 50°C'de çökelen Li₂CO₃'ün partikül boyutunun, 25°C'de çökelen partikül boyutundan daha büyük olduğu yorumun yapılmıştır. Mevcut çalışmada stok çözeltilerde 50°C'de 25°C'ye göre daha yüksek bir kristal verime ulaşıldığı sonucuna varılmıştır (Han vd. 2020).

Sun vd. (2012), LiOH ve CO₂ reaksiyonunda daha yüksek verim elde etmek için uç pH değerinin 9.0–9.5 aralığında kontrol edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu oldukça önemlidir, çünkü karbonat türleşmesi büyük ölçüde pH seviyesine bağlıdır (Han vd. 2020).

Han vd. (2020), yaptıkları çalışmada 25°C ve 50°C'de üretilen Li₂CO₃ kristallerinin morfolojisi incelenmiştir (Resim 2.1). 25°C'de elde edilen kristaller, uzatılmış yaprak şeklinde levhalardan oluşan bir kümeye sahiptir ve aglomeralar daha küçüktür. Halbuki 50°C'de elde edilen kristaller, eliptik şekilli levha kümelerinden boyut olarak daha büyüktür. Ayrıca CO₂ kullanılarak elde edilen yüksek saflıktaki Li₂CO₃ kristalleri, XRD yöntemiyle de incelenmiştir (Resim 2.2) (Han vd. 2020).

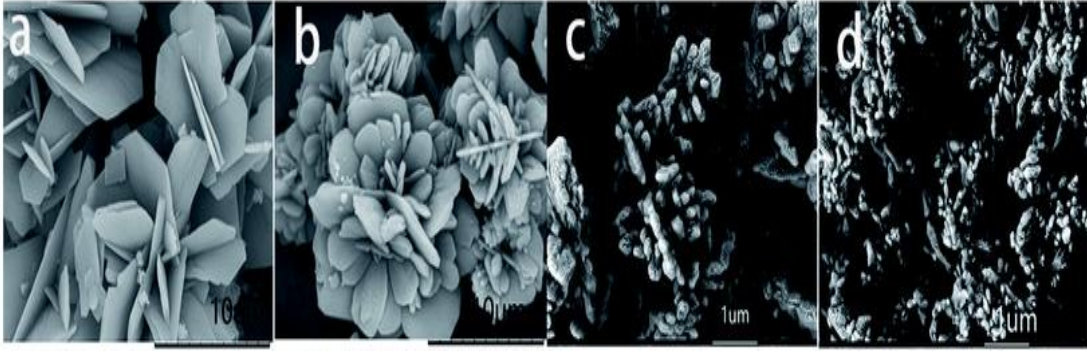


Resim 2.1 Han vd. (2020), yaptıkları çalışmada, 25°C (a) ve 50°C’de (b) CO_2 beslemesi ile elde ettikleri Li_2CO_3 ’ün karakteristik SEM görüntüleri.



Resim 2.2 CO_2 beslemesi elde edilen Li_2CO_3 kristallerinin tipik XRD grafiği.

Li vd. (2017) yaptıkları çalışmada Li_2CO_3 ’ı LiCl çözeltisi ve CO_2 ile bir çözücü ekstraksiyon işlemi yoluyla sentezlemiştir ve pul pul, çiçeğe benzer ve nanoçubuk parçacıklar elde etmişlerdir. Başlangıç LiCl konsantrasyonu arttıkça partikül boyutunun da küçüldüğü anlaşılmıştır (Resim 2.3).



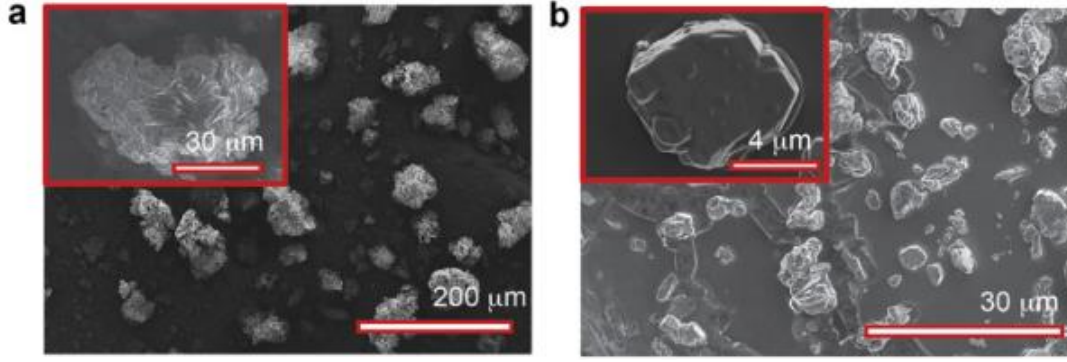
Resim 2.3 (a) Mikro pul pul, (b) mikro çiçek ve (c, d); sırasıyla 2, 3, 4 ve 5 mol LiCl başlangıç konsantrasyonu ile sentezlenen Li_2CO_3 SEM görüntüleri.

2.5.2 Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) ile Lityum Karbonat (Li_2CO_3) Kristalizasyonu

Han vd. (2020), Li_2CO_3 çöktürülmesinde, karbonat kaynağı olarak sodyum karbonat (Na_2CO_3) kullanılarak yaptıkları çalışmada karşılaştırma yapabilmek için CO_2 gazında olduğu gibi 20g/L lityum konsantrasyonuna sahip 300 ml'lik Li_2SO_4 çözeltisini aynı reaktörde 50°C 'de tekrarlamıştır. Besleme reaktöre, peristaltik pompa yardımı ile yapılmıştır. Sodyum karbonat deneylerini sadece 50°C 'de gerçekleştirilmiştir. Bunun nedeni Na_2CO_3 'ün çözünürlüğünün 25°C 'de 50°C 'ye kıyasla daha düşük olmasıdır (Apelblat vd. 2003).

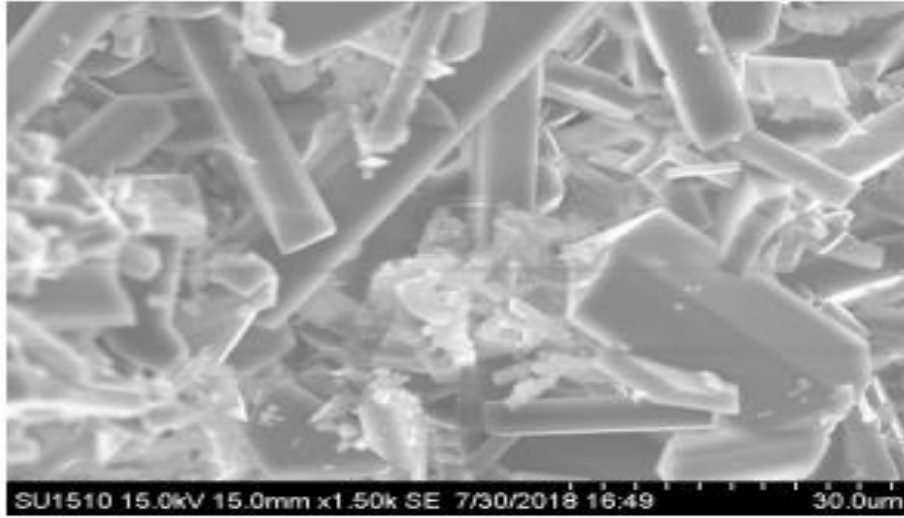
Han vd. (2020), yaptığı çalışmada İki farklı karıştırma hızında (500 ve 600 rpm) ve üç farklı besleme hızında (2.54, 4.42 ve 5.65 ml/dk; besleme süresi 42, 24 ve 19 dk) 50°C 'de sodyum karbonat ile kristalizasyon deneyleri gerçekleştirmiştir. 500 rpm'de elde edilen partiküllerin, farklı besleme hızları için 600 rpm'de kristallenen partiküllerden daha büyük olduğu görülmüştür. Bu durumu, daha yüksek hızların kimyasal reaksiyonu artırabileceği ve agregasyonu zayıflatabileceği ve böylece kristallenmenin daha küçük parçacıklarla sonuçlanabileceği şeklinde yorumlamışlardır (Han vd. 2020).

Liu ve Azimi (2021), 25°C 'de (Resim 2.4a) ve 85°C 'de (Resim 2.4b) kristallendirilen Li_2CO_3 'ün SEM görüntülerini karşılaştırarak partiküllerin daha yüksek kinetik nedeniyle topaklanma seviyesinin 85°C 'de önemli ölçüde azaldığını belirlemişlerdir. Ayrıca sıcaklığın ürün saflık seviyesi üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu sonucuna varmışlardır.



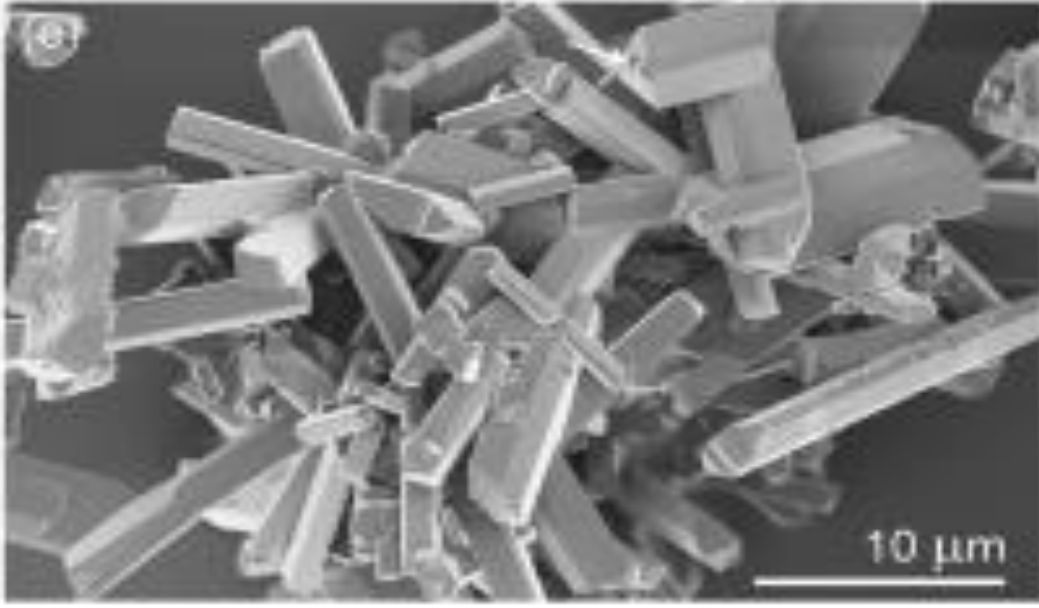
Resim 2.4 Liu ve Azimi (2021), yaptıkları çalışmada, 25°C (a) ve 85°C (b)'de elde ettikleri Li_2CO_3 kristallerinin karakteristik SEM görüntüleri.

Chen vd. (2018b), yaptıkları çalışmada konsantre çözeltiden iyon değişimi yolu ile kalsiyumu uzaklaştırdıktan sonra sodyum karbonat kullanarak %99.9 saflıkta elde ettikleri lityum karbonat kristallerini elektron mikroskop yöntemi ile incelemişlerdir (Resim 2.5).



Resim 2.5 Chen vd. (2018b), yaptıkları çalışmada elde ettikleri lityum karbonat kristalleri SEM görüntüleri.

King vd. (2019), yaptıkları çalışmada 80°C sıcaklıktaki reaktörde LiBr ana çözeltisine karbonat kaynağı olarak sodyum karbonat kullanarak elde ettikleri lityum karbonat kristallerini elektron mikroskop yöntemi ile incelemişlerdir. Mevcut kristallerin birbirine benzer prizmatik bir kristal morfolojisi gösterdiğini ifade etmişlerdir (Resim 2.6).



Resim 2.6 King vd. (2019), yaptıkları çalışmada elde ettikleri lityum karbonat kristalleri SEM görüntüleri.

2.5.3 Sodyum Karbonat veya Karbondioksit Kullanarak Elde Edilen Lityum Karbonat Numunelerinin Karşılaştırılması

Han vd. (2020), yaptıkları çalışmada, lityum karbonat kristalizasyon işlemi için karbonat kaynağı olarak CO₂ gazı veya aynı kristalleştiricide sodyum karbonat sulu çözeltisi kullanmışlardır. Gerçekleştirdikleri deneylerde; genel bakımdan elde edilen lityum karbonatın, 50°C'de çökelen kristalleri için, hem sodyum karbonat deney sonucundaki morfolojinin hem de karbondioksit deney sonucundaki morfolojinin hemen hemen aynı olduğu yorumunu yapmışlardır. Ayrıca kristal verimini belirleyen en önemli faktörlerden birinin sıcaklık olduğunu öne sürmüşlerdir. Sodyum karbonat deneylerinde, lityum geri kazanımını, 50°C'de yaklaşık %72.3 ila %75.6 olarak belirlemişlerdir. Pratikte kristaller kristalizatörden tamamen boşaltılamadığından bu geri kazanımlarda sapmalar olabileceği, fakat sodyum karbonat ile daha yüksek lityum geri kazanımına ulaşılabileceği belirtmişlerdir. Buna rağmen karbondioksit ile elde edilen numunedeki partikül boyutlarının, sodyum karbonat ile elde edilenlerden daha büyük olduğunu belirlemişlerdir. Ancak verim ve kristal saflığı bakımından daha fazla araştırma çalışması yapılması gerektiğini belirtmişlerdir (Han vd. 2020).

3. MATERYAL ve METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Lityum karbonat kristalleştirme çalışmaları sentetik çözelti ve jeotermal su üzerinde gerçekleştirilmiştir. Lityum karbonat kristalizasyonunu sistematik olarak inceleyebilmek için öncelikle farklı konsantrasyonlardaki sentetik çözeltiler ve jeotermal sulardan üretilen lityum içeren çözeltilerdeki lityumun, lityum karbonat olarak katı faza alınabilmesi için LiOH, HCl, Na₂CO₃, CO₂ gazı, çift distile su gibi kimyasallar ve çeşitli materyaller kullanılmıştır.

3.1.2 Jeotermal Su

Çalışmada Afyon Jeotermal Elektrik Üretim Tesisleri Turizm ve Ticaret (AFJET) A.Ş.'nin Ömer-Gecek Bölgesinde işletme sonrası açığa çıkan reenjeksiyon suyu kullanılmıştır. Ömer-Gecek jeotermal alanında sıcaklıkları 45-128°C arasında değişen jeotermal suların üretildiği 30 adet sondaj kuyusu bulunmaktadır. Derinlikleri 100-1100 metre arasında değişiklik gösteren bu jeotermal sondajlardan elde edilen akışkanlar; 25.100 konut eşdeğeri ısıtmada, 450.000 m² jeotermal sera ısıtılmasında, 3700 yatak kapasiteli termal otel tesislerinde ve 2.75 mW elektrik enerjisi üretiminde kullanılmaktadır. Ömer-Gecek jeotermal alanında Oyuklu Tepe mermerleri ile kuvarsit-kuvarsistler birincil rezervuar, Başçakmaktepe konglomerası ve Köprülü trakitleri ise ikincil rezervuar özelliğindedir. Alüvyon, Köprülü volkano-sedimanter istifinin kil ve marn gibi geçirimsiz birimleri ile şistler örtü kayaç özelliği taşımaktadır. Yağışlarla yeryüzüne düşen sular geçirimli birimler ve fay zonları boyunca süzülerek, ısıtıcı kayaçların veya ortamın jeotermik gradyanının etkisiyle ısınabilmektedir. Bölgede geniş yayılım sunan trakiandezit ve andezit bileşimli volkanik kayaçlar bölgedeki jeotermal sistemde ısıtıcı kayaç özelliğini taşımaktadırlar. Sıcaklığı yükselen ve içinde bulunduğu kayaçlarla reaksiyon sonucu bileşimi değişen jeotermal akışkanlar birbirlerini değişik doğrultularla kesen faylar boyunca yükselerek yüzeye ulaşmaktadır. Erkmən ve Gecek fayları ve bunları değişik yönlerle kesen tali faylar boyunca jeotermal akışkanlar yukarıya çıkmaktadır (Ulutürk 2009, Yıldız vd. 2011, Yıldız vd. 2012). Çalışmada

kullanılan jeotermal su, AFJET A.Ş.'nin bölgedeki işletmesindeki geri dönüş (Reenjeksiyon) hattından alınmıştır.

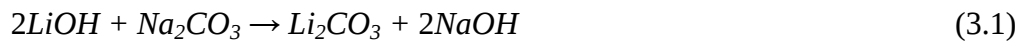
3.2 Metot

3.2.1 Lityum Karbonat Kristalizasyonu Çalışmaları

Lityum karbonat kristalizasyon çalışmaları (1) Sentetik çözeltiler ve (2) Jeotermal sulardan elde edilen konsantreler üzerinde gerçekleştirilen çalışmalar olmak üzere 2 bölümde yürütülmüştür. Çalışmalar; 200 ml toplam hacimli çözeltiler ile beher içinde, devamında ise 1 L ve 5 L olmak üzere iki adet reaktörde boyut büyütme deneyleri şeklinde devam etmiştir.

3.2.1.1 Sentetik Çözelti İle Beher İçindeki Çalışmalar

Çözünürlük çalışmalarında; LiOH, Na₂CO₃, HCl gibi bileşiklerin farklı konsantrasyonları ve farklı sıcaklık ve pH değerlerinde ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Farklı pH koşulları oluşturabilmek için 1 M'lık hidroklorik asit (HCl) çözeltisi hazırlanmıştır. Lityum hidroksit (LiOH) kimyasalındaki lityumun ayrılıp bir karbonat kaynağına bağlanarak lityum karbonat (Li₂CO₃) oluşturabilmesi için; sodyum karbonat (Na₂CO₃) kullanılmıştır. Molar konsantrasyon deneyleri dışında, deneylerde çözelti molar konsantrasyon sabit oranı Li:Na, 2:1'dir. Sodyum karbonat çözeltisi stokiometrik denkleme göre;



hesaplanarak hazırlanmıştır. 5 M'lık LiOH ana çözeltisine karbonat beslemesi için 2.5 M'lık Na₂CO₃ çözeltisi hazırlanmıştır. Beher deneylerinde, 100 ml'lik ana çözelti için, 100 ml'lik besleme çözeltisi hazırlanmıştır. Beher içindeki sodyum karbonat beslemesi deneyleri manyetik karıştırıcıda 200 rpm hızda yapılmıştır. (Resim 3.1) Beher deneylerindeki sodyum karbonat beslemesi peristaltik pompa ile gerçekleştirilmiştir. (Resim 3.2)



Resim 3.1 Manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılan beher deneyleri.



Resim 3.2 Peristaltik pompa ile beher içindeki ana çözeltiye Na_2CO_3 besleme işlemi.

Çözelti hazırlama, ideal sıcaklığa getirme ve karbonat kaynağı besleme işlemlerinden sonra, kristal büyüme ortamı sağlamak için belirli bir süre sabit koşullarda karıştırma işlemine devam edilmiştir. Yaşlandırma süresi diye tanımlandığımız karıştırma süresi bittiğinde oluşan karbonatlı sulu çözelti, vakum cihazı ile nuçe erlen yardımıyla, içine filtre kağıdı yerleştirilen buhner hunisinden, 90°C'lik 250 ml sıcak su yardımıyla süzölmüştür. (Resim 3.3) Filtre üzerinde kalan nemli katı numune, saat camı üzerine

alınarak 60°C'lik etüvde 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. Nuçe erlen içinde kalan süzülen çözelti tartılarak, 100 ml'lik numuneler halinde analiz için ayrılmıştır. Etüv içerisinde 24 saat kalması ile sabit tartıma gelen katı numune ise tartımı yapılarak numaralandırıldıktan sonra, analiz için numune poşetinde muhafaza edilmiştir (Resim 3.4; 3.5).



Resim 3.3 Buhner hunisi ile filtrasyon işlemi.



Resim 3.4 Kurutma işlemi tamamlandıktan sonra etüvden çıkarılan saat camı üzerindeki lityum karbonat örneği.



Resim 3.5 Kurutma işlemlerinden sonra tartımı yapılarak paketlenen lityum karbonat örneği.

Optimizasyonu sağlanan parametre değerleri, sonraki parametre değişkenleri deneylerinde sabit olarak uygulanmıştır. Kristalizasyon çalışmalarında sonunda Na_2CO_3 ile çökelen maddelerin gözlemleri ve analizleri yapılmıştır.

Kristalizasyon çalışmalarında farklı koşullarda deneyleri gerçekleştirilen parametreler genel olarak;

- *Farklı sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$) koşulları,
- *Besleme sonrası yaşlandırma süresi,
- *Kullanılan bileşiklerin farklı konsantrasyonları,
- *Ana çözeltinin farklı pH değerleri,
- *Farklı karbonat kaynakları ile elde edilecek ürün verimliliğinin kıyaslanması,

çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Farklı parametrelerdeki deneyler sonucunda ürün verimliliği için en uygun değerlere ulaşılmıştır. Çalışmanın detayları aşağıda verilmiştir.

a) Sıcaklık Optimizasyonu Çalışmaları: Beher içerisinde gerçekleştirilen deneyde 5 M olarak hazırlanan LiOH ana çözeltisi karbonat beslemesi için 2.5 M Na_2CO_3 çözeltisi hazırlanmıştır. Besleme işlemi öncesinde hedeflenen sıcaklığa getirilen çözeltinin, besleme ve karıştırma süresi boyunca her bir deney için hedef sıcaklığı sabit tutulmuştur. Değişken sıcaklık dışında diğer tüm parametreler sabittir. Konuyla ilgili

önceki çalışmalarda kristalizasyon sıcaklığının lityum karbonat kristal miktarını doğru orantılı olarak etkilediği için literatür çalışmalarıyla uyumlu bir şekilde 40 °C, 60 °C ve 80 °C sıcaklıklarında kristalizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Han vd. 2020).

b) Yaşlandırma Süresi Optimizasyonu Çalışmaları: Bu bölümdeki çalışmalarda, beher içinde optimizasyonu sağlanan kristalizasyon sıcaklığında LiOH ana çözeltisine karbonat kaynağı olarak sodyum karbonat beslenmiştir. Besleme işlemi sonrası tüm parametre değerleri sabit bırakılarak kısa, orta ve uzun olmak üzere üç farklı zaman aralığı belirlenerek manyetik karıştırıcıda sabit karıştırma hızında (200rpm) kristal büyümesi için bırakılmıştır. Hedeflenen süre bitiminde filtre edilerek elde edilen kristal miktarı karşılaştırmaları yapılmıştır.

c) Çözelti Konsantrasyonu Optimizasyonu Çalışmaları: Kristal verimine etkisi araştırılan bir diğer faktör olan farklı molar konsantrasyonları için; 5 M, 3.5 M ve 2 M lityum hidroksit ana çözeltileri beher içinde hazırlanmıştır. Stokiyometrik sabit oranı sağlayabilmek için sırası ile 2.5 M, 1.75 M ve 1 M sodyum karbonat besleme çözeltileri hazırlanarak deneyler üç farklı konsantrasyonda tekrarlanmıştır. Optimizasyonu sağlanan sıcaklık ve yaşlandırma süresi ile sabit karıştırma ve sabit besleme hızında yapılan deneylerde, farklı çözelti konsantrasyonlarının, elde edilen lityum karbonat kristal miktarına etkisi araştırılmıştır.

d) Sodyum Karbonat Konsantrasyonu Optimizasyon Çalışmaları: Lityum hidroksit çözeltisi, 100 ml saf suda 5 M olarak hazırlandığında daha önceki deneylerde stokiyometrik tepkime denkleminde göre 2.5 M 'lık sodyum karbonat beslemesi ile kristalizasyon işlemi tamamlanmıştı. Bu aşamada lityum hidroksit konsantrasyonu sabit olmak üzere, sodyum karbonat molar derişimi 1.1 kat ve 1.25 kat artırılarak üç farklı besleme çözeltisi konsantrasyonlu deney tekrarlanmıştır. Kristal miktarı karşılaştırılması yapılmıştır. Değişken olarak sodyum karbonat molar derişimi haricindeki deney koşulları sabittir.

e) Başlangıç pH'ı Optimizasyon Çalışmaları: Ana çözelti (LiOH) farklı pH'larda hazırlandığında oluşacak ürünün, kristal verimini araştırabilmek için; asidik, bazik ve nötr başlangıç çözeltisi hazırlanarak, 3 farklı konsantrasyonda deneyler tekrarlanmıştır. Ana çözeltinin pH değerini düşürebilmek için, saf su ile beraber %37 saflıktaki HCl'den

hazırlanan 1 M'lık çözelti kullanılmıştır. LiOH ana çözeltisi; diğer deney değişkenleri sabit tutularak 5 M, 3.5 M ve 2 M olmak üzere 3 farklı molar derişiminde hazırlanmış ve sabit orana göre sırası ile 2.5 M, 1.75 M ve 1 M sodyum karbonat çözeltileri beslenmiştir. Bu çalışmalarla, deneye farklı pH koşullarında başlandığında elde edilecek ürünlerin kristal miktarı ve morfolojisi araştırılmıştır.

3.2.1.2 Sentetik Çözelti İle Reaktör İçindeki Çalışmalar

Reaktör içinde karbonat kaynağı olarak sodyum karbonat kullanılan deneylerde, molar konsantrasyon oranları korunarak, 1 lt'lik ve 5lt'lik toplam çözelti hacimli, deneysel ölçek büyütme deneyleri yapılmıştır. Belirlenen sıcaklığa ulaşan ana çözeltiye, peristaltik pompa yardımı ile sabit parametre olan 3 ml/dk hızda sodyum karbonat beslemesi yapılmıştır (Resim 3.6).



Resim 3.6 Peristaltik pompa ile reaktör içindeki ana çözeltiye Na_2CO_3 besleme işlemi.

Reaktör içinde karbonat kaynağı olarak karbondioksit kullanılan deneylerde, tüpe bağlanan 0-21 lt/dk hassaslıktaki regülatör yardımıyla, kapalı sistem içine verilecek gaz basıncını daha düşük değere indirebilmek için ek olarak 0.2-2.0 aralığındaki hassaslıkta bir gaz debimetresi kullanılmıştır. Tüm deneylerde 0.4 lt/dk sabit gaz akış hızında, yüksek sıcaklık değerlerine ve değişken pH koşullarına dayanıklı, 0.4mm çapında 6 delikli bir borudan karbondioksit beslemesi yapılmıştır (Resim 3.7). Deney aşamaları

boyunca 200 rpm sabit karıştırma hızı uygulanarak yaşlandırma süresi bitiminde kristalizasyon işlemi tamamlanmıştır (Resim 3.8).



Resim 3.7 CO₂ tüpü ve debimetre ile reaktör içindeki ana çözeltiye CO₂ besleme işlemi.



Resim 3.8 Yaşlandırma süresi bitiminde filtrasyon öncesi reaktörde çözelti içinde oluşan Li₂CO₃ kristalleri.

Ayrıca aynı şartlarda fakat farklı karbonat kaynağı kullanılarak yapılan deney sonuçları karşılaştırılmış ve numuneler analiz edilmiştir. Deney detayları aşağıdaki ilgili bölümlerde açıklanmıştır.

a) Deneysel Ölçek Büyütme Deneyleri: Beher deneylerinde 200 ml hacimli çözeltilerle ideal parametre değerleri belirlenen deneyler, 1lt ve 5lt hacmindeki reaktörlerde aynı şekilde 5 M'lık çözeltiler hazırlanarak, beher deneylerine ait ideal

parametre değerleri (sıcaklık, besleme sonrası yaşılandırma süresi, 2:1 LiOH:Na₂CO₃ oranı, başlangıç pH'sı) sabit olmak üzere, yine beher deneylerinde olduğu gibi 3ml/dak besleme hızında Na₂CO₃'ın beslenmesi suretiyle deneyler yapılmıştır.

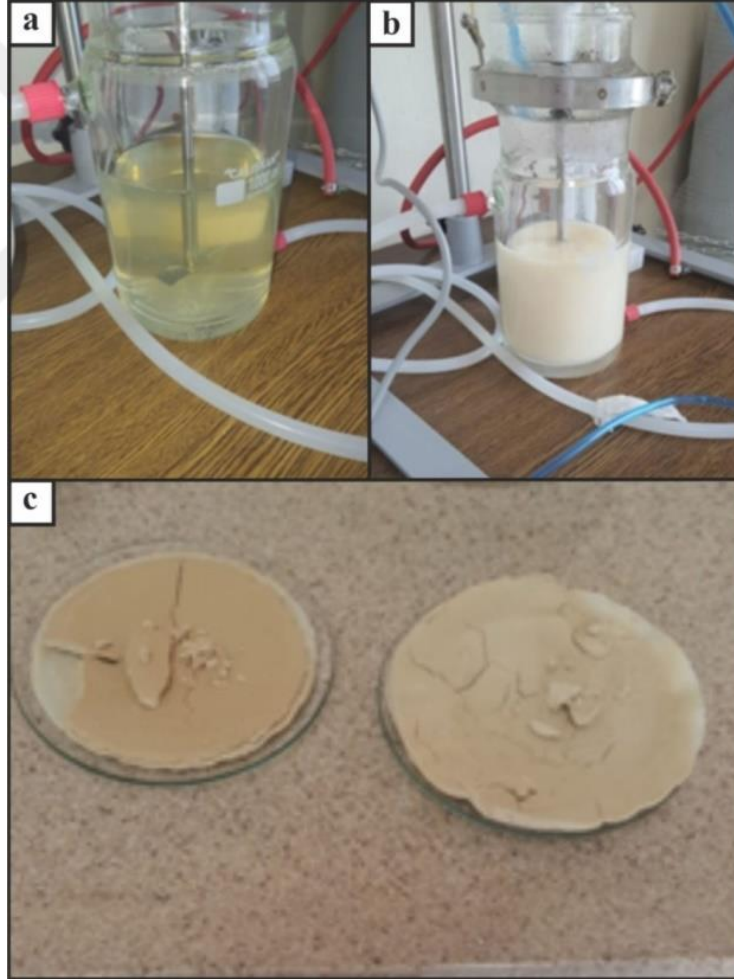
b) Karbon Kaynağı Olarak Karbondioksit Gazı (CO₂) Deneyleri: Bu aşamada karbonat kaynağı olarak CO₂ gazı kullanılmıştır. İdeal gaz denklemleri ve stokiyometrik hesaplamalarla 1 lt hacmindeki reaktörde yeterli karbonat miktarı için ulaşılan 60 lt'lık karbondioksit ihtiyacı için, 0.4 lt/dk debi ile 150 dk'lık besleme süresi uygulanmıştır. Daha sonra 120 dk ve 180 dk olmak üzere farklı sürelerde karbondioksit beslenerek, karbon bakımından doygunluğa ulaşmamış ortamda kristallenen numune ve ortam doygunlaştıktan sonra beslemeye devam edilen karbondioksitin kristal verimine etkileri araştırılmıştır.

c) Hibrit Sistem Deneyleri: Sodyum karbonat ve karbondioksitin ayrı ayrı kullanıldığı deneyler tamamlandıktan sonra oluşan kristal miktarı ve saflık oranları karşılaştırmalarından sonra iki karbonat kaynağı aynı anda kullanılarak hibrit sistem deney düzeneği oluşturulmuştur. Hibrit sistem deneyleri 1 lt hacmindeki reaktörde 5 M'lık hazırlanan LiOH çözeltisi ile gerçekleştirilmiştir (Resim 3.9). Karbondioksit ve sodyum karbonat aynı proses içinde birlikte kullanıldığında kristal miktarı değişimi ve kristal morfolojisi araştırılmıştır.



Resim 3.9 Hibrit deney düzeneği.

d) Sentetik Çözeltiden Doğrudan Lityum Eldesi (DLE) Teknolojisi İle Üretilen Li^+ Yüklü Çözelti İle Kristalizasyon Deneyi: Önceki çalışmalarda hazırlanan sentetik lityumlu çözelti adsorban kolon sisteme alınarak lityum tutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Adsorbanların kolon sisteminde HCl asit çözeltisi ile aktivasyonu sırasında üretilen, yüksek lityum içeren çözelti bu çalışmada kullanılarak lityum karbonat kristalizasyon işlemleri yapılmıştır. Kristalizasyon deneyi 1 lt hacmindeki reaktörde gerçekleştirilmiş olup, karbonat kaynağı olarak Na_2CO_3 kullanılmıştır. Deneyde 2:1, $\text{LiOH}:\text{Na}_2\text{CO}_3$ oranı ile sıcaklık ve yaşlandırma sürelerinde, ideal değerler tercih edilmiş ve 3ml/dak besleme hızında 40 dk boyunca sodyum karbonat çözeltisi beslenmiştir. Deneyde elde edilen lityum karbonat örneği R1 olarak kodlanarak, XRD, SEM analizleri yapılmak üzere paketlenmiştir (Resim 3.10).



Resim 3.10 Adsorbanların kolon sisteminde aktivasyonu sırasında elde edilen lityum yüklü çözelti kullanılarak gerçekleştirilen kristalizasyon çalışmaları, (a) Asit yıkama sonrası LiOH çözeltisi, (b) Sodyum karbonat besleme sonrası lityum karbonat kristalizasyonu ve (c) Süzölmüş lityum karbonat.

e) Jeotermal Sudan Doğrudan Lityum Eldesi (DLE) Teknolojisi İle Üretilen Li^+ Yüklü Çözelti İle Kristalizasyon Deneyi: Ömer-Gecek bölgesinin reenjeksiyon hattından alınan jeotermal suyun beslenmesi sonrasında lityum yüklü tutucunun asitle aktivasyonu işleminde aktivasyonun ilk 8 saatlik bölümüne ait ortalama 920 ppm lityum konsantrasyonuna sahip 1400 ml hacmindeki çözelti lityum karbonat kristalizasyonu uygulamasında kullanılmıştır. Kristalizasyon öncesinde çözelti içindeki kirleticilerin (ağır metallerin) uzaklaştırılması için literatür çalışmalarına uygun olarak çözelti NaCO_3 ile muamele edilerek çözelti pH'ı 7-8 aralığına çekilmiştir (Linneen vd. 2019). Daha sonra çözeltide bulanıklık yapan partiküller mavi filtre takılı bir buhner/vakum pompa düzeneği ile kısmen berraklaştırılıp, 60°C sıcaklıkta buharlaşmaya bırakılmıştır. Hacmi yaklaşık 200 ml'ye kadar düşürülen 5700 ppm'lik çözelti kristalizatörde kristallendirilerek Ömer-Gecek bölgesindeki jeotermal akışkanlardaki lityum kullanılarak ilk lityum karbonat üretimi gerçekleştirilmiştir. Kristalizasyon işlemleri beher deneylerinde optimize edilmiş şartlarda (5 M için tespit edilen 2,5 M Na_2CO_3 2:1 sabit oranı, 80°C sıcaklık, orta yaşlandırma süresi düşük başlangıç pH'sı,) gerçekleştirilmiştir (Resim 3.11).

3.2.2. Lityum Karbonat Karakterizasyonu Çalışmaları

Deneylerde farklı şartlarda üretilen lityum karbonat örneklerinin karakterizasyonu için örneklere x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskop (SEM), alev spektrometre, tane boyut dağılımı, BET yüzey alanı ve yoğunluk analizleri yapılmıştır.

3.2.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

Örneklerin XRD analizleri, A.K.Ü Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM)'nde Shimadzu XRD-6000 model X-ışını difraktometre cihazı (Ni filtreli, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonlu) kullanılarak yapılmıştır (Resim 3.12).



Resim 3.11 Ömer-Gecek bölgesi jeotermal akışkanı üzerinde gerçekleştirilen lityum karbonat kristalizasyon çalışmaları, (a) Kristalizasyon düzeneği, (b) Kristalizasyon başlangıcı, (c) Kristalizasyon sonu, (d) Süzölmüş lityum karbonat ve (e) Lityum karbonat süzme düzeneği.



Resim 3.12 Shimadzu XRD-6000 model X-ışını kırınımı cihazı.

3.2.2.2. Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) Analizi

Taramalı Elektron Mikroskop incelemeleri için 250-300 Å'da ince altın filmle kaplaması yapılan örneklerin, A.K.Ü. Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (AKÜ-TUAM)'ndeki LEO VP-1431 model taramalı elektron mikroskopunda tanımlamaları yapılmıştır (Resim 3.13).



Resim 3.13 SEM çalışmalarında kullanılan LEO VP-1431 model taramalı elektron mikroskobu.

3.2.2.3. Alev Spektrometre Analizi

Elde edilen numunelerdeki lityum içeriğinin ppm değerleri için, A.K.Ü. Jeotermal ve Maden Kaynakları Uygulama ve Araştırma Merkezi'ndeki FP910 pg instrument model alev spektrometresi cihazı kullanılmıştır (Resim 3.14)



Resim 3.14 FP910 pg instrument model alev spektrometresi.

3.2.2.4. Tane Boyut Analizi

Mastersizer cihazı, lazer ışık saçılımı prensibi ile partiküllerin boy-boy dağılımlarını ölçmektedir. Partiküllerin büyüklüğü, partiküllerden saçılan ışığın, açısal yoğunluğunun ölçümünden hesaplanır. Mavi ışık kaynağı, nanometre aralığında çözünürlük sağlar ve ölçüm aralığını 10 nm'ye kadar indirebilmektedir. Mastersizer ölçüm aralığı 10 nm – 3.5 mm'dir. Veri toplama hızı 10 kHz'dir. Sıvı içerisinde dağıtılmış katı partiküllerin, kolloidlerin, emülsiyonların boy-boy dağılımları belirlenebilir.

3.2.2.5. BET Yüzey Alanı Analizi

Deneylerde Quantachrome NovaWin ©1994-2013, Quantachrome Instruments v11.03 model bilgisayar donanımlı cihaz kullanılmıştır. Söz konusu cihaz ile -198°C sıcaklığındaki sıvı azot ortamında azot (N_2) gazı adsorpsiyonu tekniğine dayalı olarak katıların m^2/g olarak yüzey alanları ölçülebilmektedir. Özellikle katı maddelerin kendi aralarındaki kristal yapı farklılıklarının ve aynı bir maddenin farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlem görmesi veya asit vb. kimyasallarla muamelesi sonucunda mikroyapılarında meydana gelen değişikliklerin incelenmesini sağlar. Minimum $0.01 \text{ m}^2/\text{g}$ değerine kadar ölçüm yapabilmektedir. Sonuçlar bilgisayar monitöründen multi-point BET yüzey alanı, single-point BET yüzey alanı ve multipoint Langmuir yüzeyalanı değerleri şeklinde alınabilmektedir.

3.2.2.6. Yoğunluk Analizi

Yoğunluk testi için ilk olarak numune etüvde sabit tartıma getirilmiştir. Hassas terazide (yaklaşık olarak) 50 gr tartılıp ölçeklendirilmiştir. Tartılan numuneler sırası ile otomatik yoğunluk ölçer cihazına yerleştirilerek ölçüm işlemleri başlatılmıştır. Deneylerde Malvern Mastersizer 2000 model yoğunluk ölçüm cihazı kullanılmıştır. Deneylerde beş ölçüm yapılmış ve birbirine en yakın 3 değerın ortalaması alınmıştır.

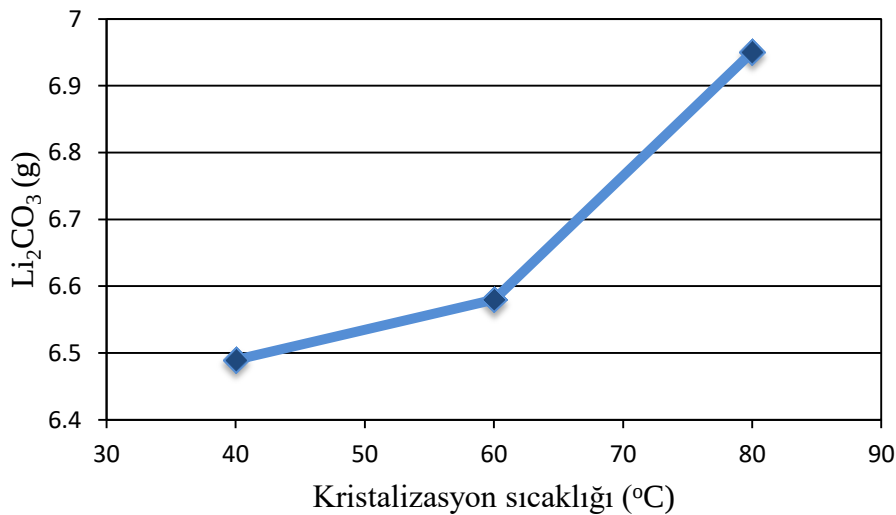
4. BULGULAR

4.1 Lityum Karbonat Kristalizasyon Çalışma Sonuçları

4.1.1 Sıcaklık Optimizasyonu Çalışmaları Sonuçları

Lityum karbonatın çözünürlüğünün, sıcaklık yükseldikçe düştüğü bilinmektedir (Han vd. 2020). Ayrıca yüksek sıcaklık, farklı iyonlar arasındaki çarpışma kabiliyetini ve aktif moleküllerin sayısını artırabileceğinden, sıcaklığın artmasıyla kimyasal reaksiyon hızını da artırmaktadır (Zhao vd. 2019a, Zhao vd. 2019b). Bununla birlikte yapılan çalışmalarda, çekirdeklenme ve kristal büyüme oranlarının sıcaklık artışı ile birlikte arttığı görülmüştür (Han vd. 2020).

Farklı sıcaklıkların kristalleşme üzerindeki etkisini gözlemleyebilmek için sırası ile 40°C, 60°C ve 80°C kristalizasyon sıcaklıklarında ve sodyum karbonat kullanılarak yapılan kristalizasyon deneylerinde elde edilen lityum karbonat miktarları Çizelge 4.1’de değişim ise Şekil 4.1’de verilmiştir. Literatür ile uyumlu olarak, en yüksek kristal miktarı değeri 80°C’de elde edilmiştir. Yüksek kristalizasyon sıcaklığının, elde edilen lityum karbonat miktarı yanı sıra kristal morfolojisine etkisi “4.2 Lityum karbonat karakterizasyon çalışmaları” bölümünde açıklanmıştır.



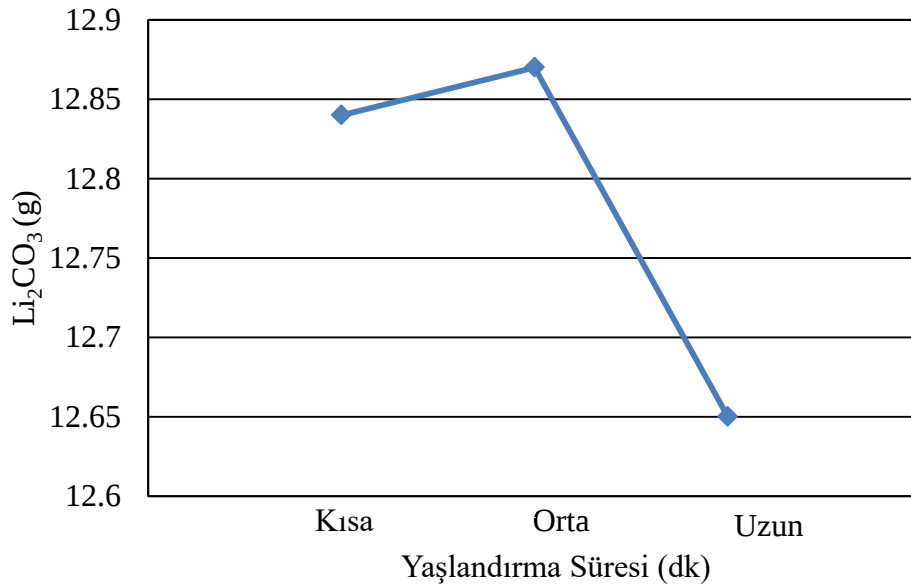
Şekil 4.1 Farklı kristalizasyon sıcaklıklarına bağlı Li₂CO₃ miktarı değişimi.

Çizelge 4.1 Farklı kristalizasyon sıcaklıklarında üretilen Li_2CO_3 miktarları.

Sıcaklık (°C)	40	60	80
Li_2CO_3 (g)	6.49	6.58	6.95

4.1.2 Yaşlandırma Süresi Optimizasyonu Çalışmaları Sonuçları

Literatürdeki çalışmalarda, farklı iyonlar barındıran sistem, kararlı hale gelene kadar kristal büyümesinin devam ettiği görülmüştür (Han vd. 2020). Daha önceki bölümde artan sıcaklığın kristal büyümesine etkilerinden söz edilmiştir. Bu bölümde ise sabit sıcaklıkta üç farklı yaşlandırma süresinde (kısa, orta, uzun) elde edilen kristal miktarı grafiğinde orta birim zamanda, çözeltinin en kararlı hale geldiği gözlemlenmiştir. Yapılan üç farklı yaşlandırma süreli deneyde, en yüksek lityum karbonat verimine orta birim zamanda filtre edilen sistemde ulaşılmıştır. (Çizelge 4.2) Kısa birim zamanda sistem kararlı hale gelmeden filtre edildiğinde yeterli verim alınamayacağı anlaşılmıştır. Ayrıca uzun birim zamanda sistem içerisindeki iyonlar kararlı hale geldikten sonra karıştırma işlemine devam edilen süreçte verimin hızla düştüğü görülmüştür. Ek olarak kristal büyümesi için beklenen yaşlandırma sürelerinin, kristal morfolojileri üzerindeki etkileri “4.2 Lityum karbonat karakterizasyon çalışmaları” bölümünde açıklanmıştır.



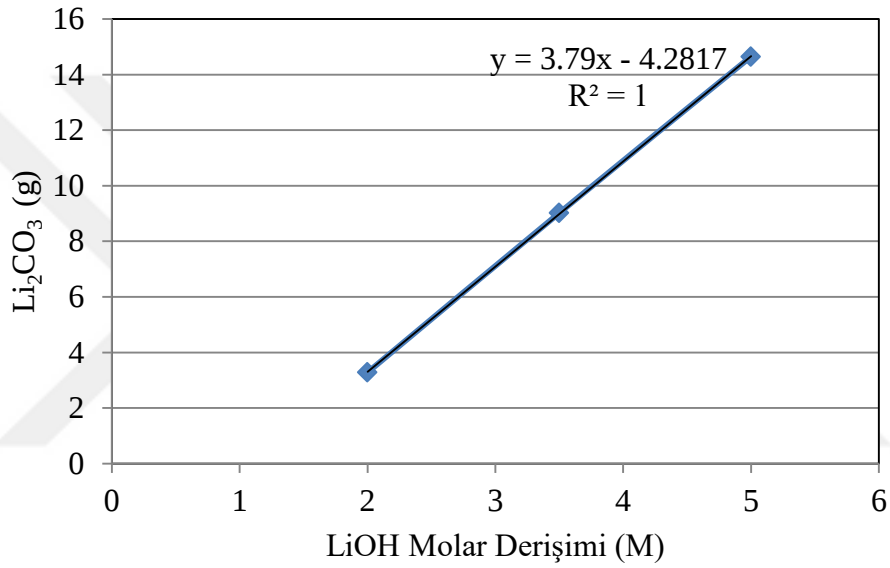
Şekil 4.2 Kristal büyümesi sırasındaki bekleme süresi (yaşlandırma süresi) değişkenine göre Li_2CO_3 miktarı değişimi.

Çizelge 4.2 Kristal büyümesi sırasındaki bekleme süresi (yaşlandırma süresi) değişkeninde üretilen Li_2CO_3 miktarları.

Yaşlandırma Süresi (dk)	Kısa	Orta	Uzun
Li_2CO_3 (g)	12.84	12.87	12.65

4.1.3 Çözelti Konsantrasyonu Optimizasyonu Çalışmaları Sonuçları

Bu bölümdeki deneylerde, üç farklı konsantrasyonda hazırlanan lityum hidroksit ana çözeltilerine, stokiometrik denklem oranı korunarak besleme yapılmıştır. Elde edilen kristal miktarlarının sabit oranda arttığı ve verimin sabit kaldığı görülmüştür.



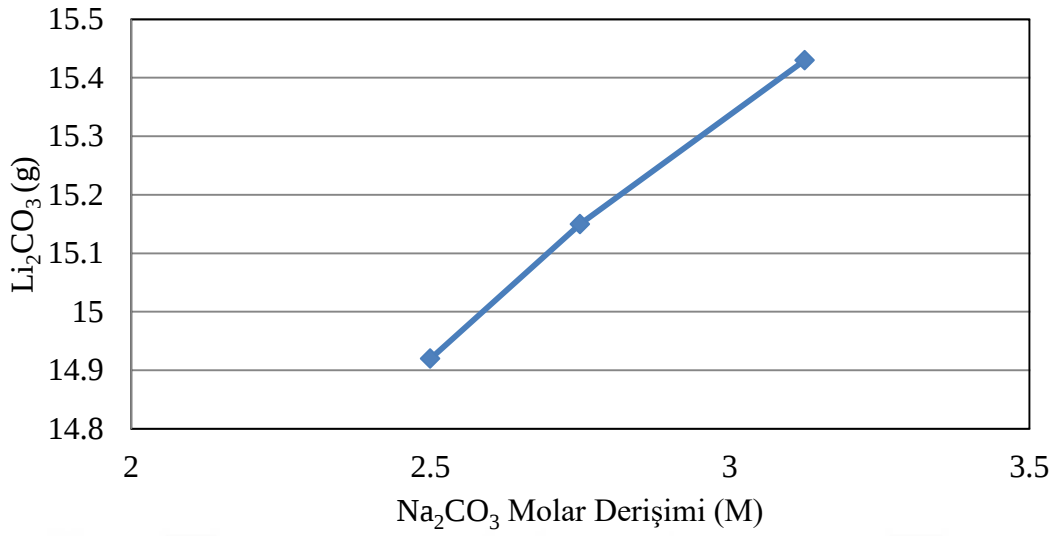
Şekil 4.3 LiOH'nin farklı molar konsantrasyonlarına bağlı Li_2CO_3 miktarı değişimi.

Çizelge 4.3 LiOH'nin farklı molar konsantrasyonlarında üretilen Li_2CO_3 miktarları.

LiOH (M)	2	3.5	5
Li_2CO_3 (g)	3.28	9.02	14.65

4.1.4 Sodyum Karbonat Konsantrasyonu Optimizasyon Çalışmaları Sonuçları

Bu bölümde üç farklı besleme çözeltisi konsantrasyonunda kristalizasyon deneyleri yapılmıştır. Sadece kristal miktarı dikkate alındığında sodyum karbonat besleme çözeltisi konsantrasyonu arttıkça elde edilen kristallerde kütle artışı olduğu gözlemlenmiştir. Verim hesabı yapabilmek için kütle artışının safsızlıkla olan bağlantısı ve sodyum karbonat konsantrasyonu artışının oluşan kristallerin morfolojisine olan etkileri analiz edilerek sonuçlar analizler bölümünde açıklanmıştır.



Şekil 4.4 Na₂CO₃'ün farklı konsantrasyonlarına bağlı Li₂CO₃ miktarı değişimi.

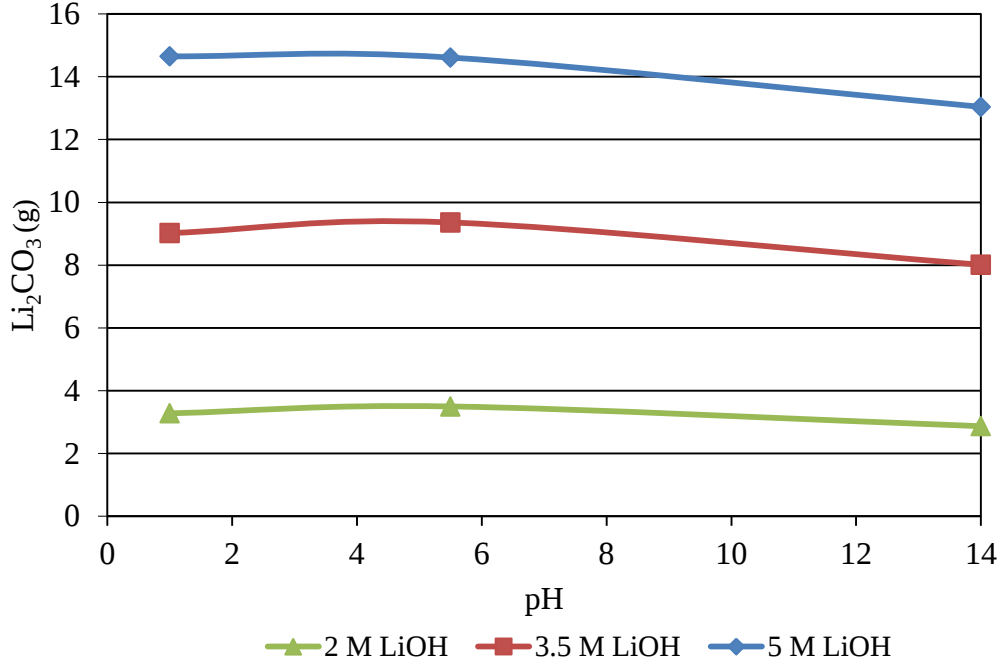
Çizelge 4.4 Na₂CO₃'ün farklı konsantrasyonlarında üretilen Li₂CO₃ miktarları.

Na ₂ CO ₃ (M)	2.5	2.7	3.1
Li ₂ CO ₃ M (g)	14.65	14.99	15.5

4.1.5 Başlangıç pH Değeri Optimizasyon Çalışmaları Sonuçları

2 M, 3.5 M, ve 5 M olmak üzere 3 farklı konsantrasyonda yapılan deneyler, aynı zamanda asidik, bazik ve nötr olarak hazırlanan başlangıç çözeltileri ile tekrarlanmıştır. Tüm konsantrasyonlara bakıldığında kütle miktarı dikkate alınarak yapılan değerlendirmede en yüksek kristal miktarının asidik ve nötr başlangıç çözeltileri ile yapılan deneylerde elde edildiği görülmektedir. Üç farklı konsantrasyon deney sonuçları, başlangıç pH'ları dikkate alınarak kendi aralarında incelendiğinde, bazik ortamda en keskin kütle miktarı düşüşü 5 M'lık konsantrasyonda, en kararlı düşüş oranı ise 2 M'lık konsantrasyonda görülmektedir.

Farklı pH değerlerinde yapılan çalışmalarda en yüksek verim nötr ortam koşullarında sağlanmasına rağmen, jeotermal çözeltiden adsorbsiyon yöntemi ile lityum kazanım çalışmalarında elde edilen Li⁺ yüklü zenginleştirilmiş çözeltinin, asidik bileşimde olması nedeniyle sonraki kristalizasyon çalışmalarında asidik ortam koşulları tercih edilmiştir.



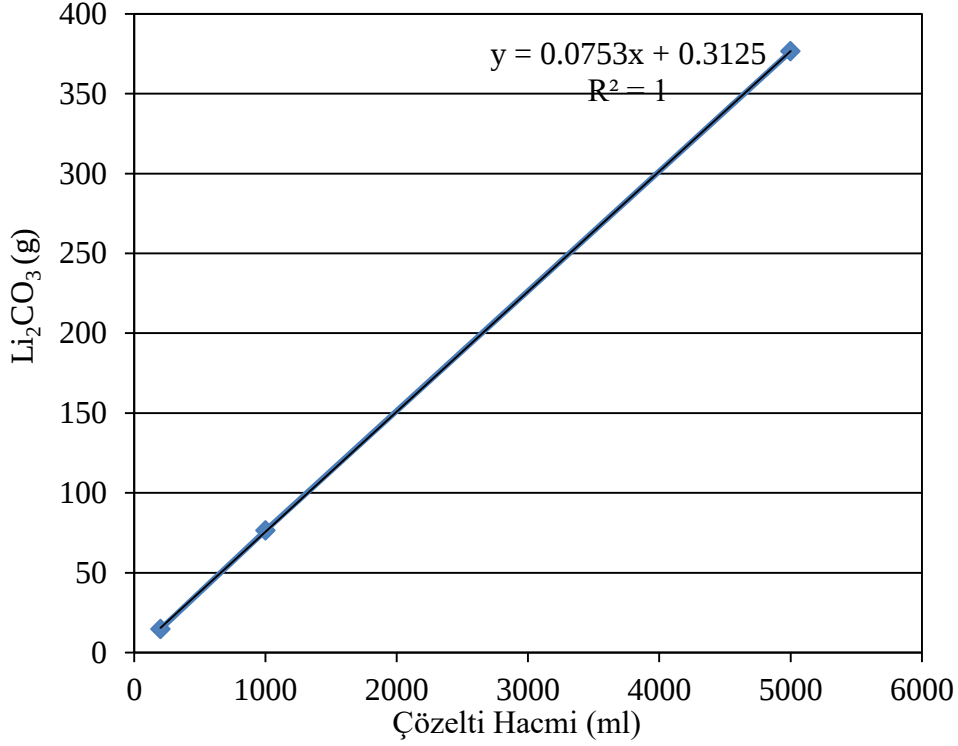
Şekil 4.5 Farklı pH koşulları ve farklı molar çözelti konsantrasyonlarına bağlı Li_2CO_3 kristal miktarı değişimi.

Çizelge 4.5 Farklı pH koşulları ve farklı molar çözelti konsantrasyonlarında üretilen Li_2CO_3 kristal miktarları.

Başlangıç pH	LiOH (M)		
	2 M	3.5 M	5 M
1	3.28 g	9.02 g	14.65 g
5.5	3.50 g	9.36 g	14.61 g
14	2.87 g	8.01 g	13.04 g

4.1.6 Deneysel Ölçek Büyütme Deneyleri Sonuçları

Aynı parametrelerle tekrarlanan farklı hacimlerdeki reaktörler ve beher deneylerinde elde edilen kristal miktarları oranları Şekil 4.6 ve Çizelge 4.6’de karşılaştırılmıştır. Farklı hacimlerde tekrarlanan deneylerin verim oranlarının büyük ölçüde benzer olduğu görülmüştür.



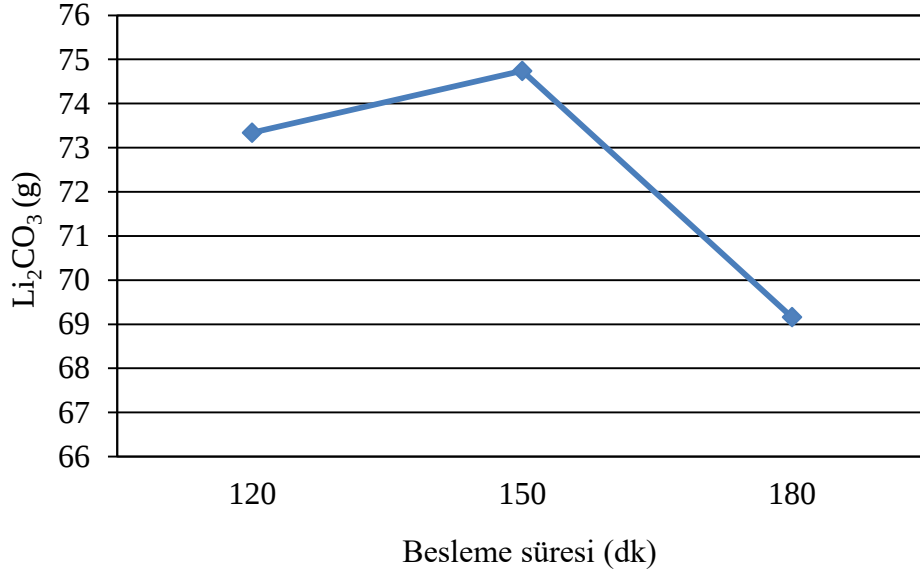
Şekil 4.6 5 M'lık sabit molar LiOH çözeltisi ile 200 ml, 1000 ml ve 5000 ml'lik toplam hacimli çözeltilerde elde edilen Li₂CO₃ miktarı değişimi.

Çizelge 4.6 5 M'lık sabit molar LiOH çözeltisi ile 200 ml, 1000 ml ve 5000 ml'lik toplam hacimli çözeltilerde elde edilen Li₂CO₃ miktarları.

Çözelti Hacmi (ml)	200	1000	5000
Li ₂ CO ₃ (g)	14.65	76.45	376.55

4.1.7 Karbon Kaynağı Olarak Karbondioksit Gazı (CO₂) Deneyleri Sonuçları

Karbondioksit besleme deneylerinde üç farklı sürede yapılan karbonat kaynağı beslemelerinde en yüksek lityum karbonat miktarına, teorik olarak hesaplanan değer ile uyumlu olarak 150 dk'da ulaşılmıştır (Şekil 4.7; Çizelge 4.7). Sonuçlar karşılaştırıldığında, en yüksek lityum karbonat miktarının 150dk besleme süresinde elde edildiği görülmüştür.



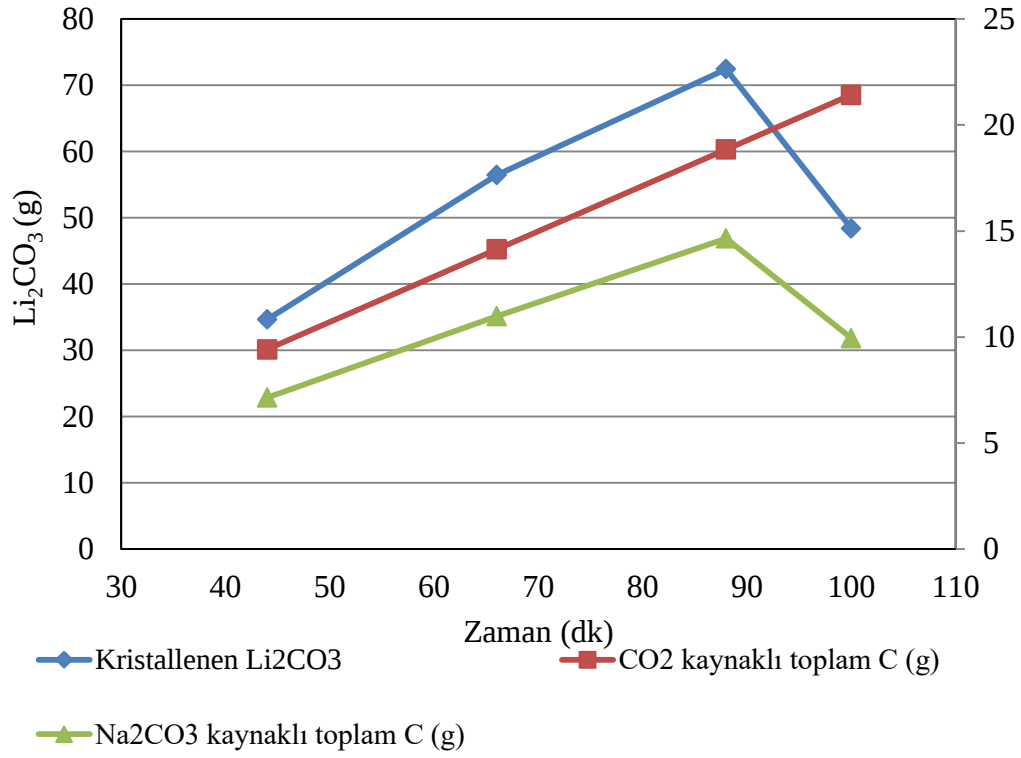
Şekil 4.7 Farklı CO₂ besleme sürelerine bağlı elde edilen Li₂CO₃ miktarı değişimi grafiği.

Çizelge 4.7 Farklı CO₂ besleme sürelerinde elde edilen Li₂CO₃ miktarları.

Besleme süresi (dk)	120	150	180
Li ₂ CO ₃ (g)	73.34	74.74	69.16

4.1.8 Hibrit Sistem Deneyleri Sonuçları

Sodyum karbonat ve karbondioksitin aynı anda kullanıldığı 4 farklı deney şeklinde yapılan hibrit sistem düzeneğinde, Şekil 4.8’de de görüleceği gibi iki kaynak beslemesinin benzer oranlarda artırıldığında en yüksek kristal miktarına ulaşıldığı görülmüştür. RH4 numaralı deneyde karbondioksit belli oranda artırılarak, sodyum karbonat aynı oranda azaltılmış fakat çözeltiye beslenen toplam karbon miktarı, çizelge 4.8’de görüleceği gibi en yüksek kristal miktarına ulaşılan RH3 numaralı deneye yakın olmasına rağmen, üretilen kristal miktarında düşüş görülmüştür. RH1, RH2, RH3 ve RH4 numaralı deneylerde kullanılan karbonat kaynaklarından gelen karbon miktarları çizelge 4.8’de görülmektedir.



Şekil 4.8 Aynı anda iki karbonat kaynağı kullanılarak farklı süre ve konsantrasyonlara bağlı elde edilen Li_2CO_3 miktarı değişimi.

Çizelge 4.8 Aynı anda iki karbonat kaynağı kullanılarak farklı süre ve konsantrasyonlarda elde edilen Li_2CO_3 miktarları ve kullanılan karbonat kaynağındaki, hesaplanan karbon miktarı değerleri.

Numune adı	RH2	RH3	RH4	RH1
Zaman (dk)	44	66	88	100
Li_2CO_3 (g)	34.66	56.45	72.42	48.4
CO_2 'den gelen C (g)	9.42	14.14	18.85	21.42
Na_2CO_3 'ten gelen C (g)	7.15	10.98	14.65	9.95
Toplam C miktarı (g)	16.57	25.12	33.5	31.37

4.1.9 Sentetik Çözeltiden Doğrudan Lityum Eldesi (DLE) Teknolojisi İle Üretilen Li^+ Yüklü Çözelti İle Kristalizasyon Deneyi Sonuçları

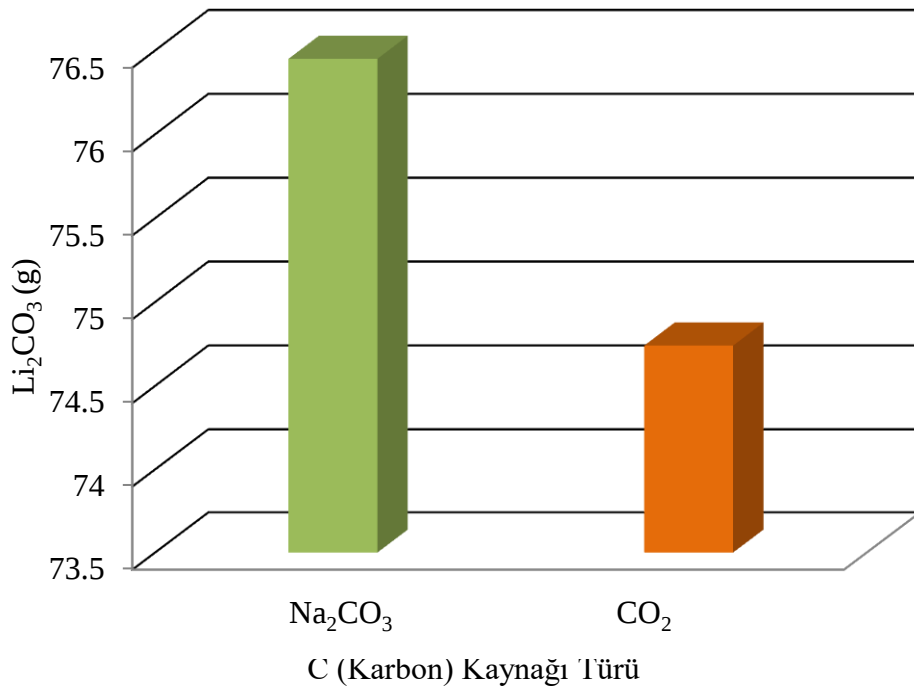
Adsorban sisteminden elde edilen çözeltiden kristalizasyon işlemi gerçekleştirilen numunenin, alev fotometre cihazı ile katı numune ve süzüntü numunelerde gerekli seyreltme işlemleri yapılarak ppm değerleri ölçülmüştür. Ürün içindeki adsorbandan kaynaklanan safsızlıklarının ürün verimliliğini negatif yönde etkilediği görülmüştür.

4.1.10 Jeotermal Sudan Doğrudan Lityum Eldesi (DLE) Teknolojisi İle Konsantre Edilerek Üretilen Li^+ Yüklü Çözelti İle Kristalizasyon Deneyi Sonuçları

Ömer-Gecek bölgesinin reenjeksiyon hattından alınan jeotermal suyun DLE teknolojisi ile zenginleştirme işlemlerinden sonra, kristalizasyon deneyi uygun parametre değerlerinde, 200 ml'lik toplam çözeltide 5700 ppm değerinde Li içeriğine sahip çözeltiye önceki deneylerde kullanılan sabit oranda sodyum karbonat beslemesi ile tamamlanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen katı madde üzerinde yapılan XRD ve SEM analizlerinin yorumlanması sonucunda, örneğin büyük oranda Li_2CO_3 'tan oluştuğu, aynı zamanda kalsiyum ve magnezyum gibi safsızlıklarında düşük oranda içerdiği görülmüştür. Söz konusu safsızlıkların uzaklaştırılması ve yüksek Li_2CO_3 içeren ürün elde etmek için gerekli olan kristalizasyon öncesi saflaştırma çalışmaları planlanmıştır. Li_2CO_3 saflaştırma çalışmaları tez kapsamında olmadığı için detaylar anlatılmamıştır.

4.1.11 Sodyum Karbonat ve Karbondioksit Kullanılarak Yapılan Kristalizasyon Deney Sonuçlarının Karşılaştırılması

Karbonat kaynağı dışındaki parametrelerin sabit tutularak farklı karbonat kaynağı (CO_2 ve Na_2CO_3) kullanılarak gerçekleştirilen deney sonuçları birbiri ile karşılaştırılmıştır (Çizelge 4.9). Sodyum karbonat kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen lityum karbonat miktarı karbondioksit kullanılarak yapılan deneylere göre yüksektir (Şekil 4.9). Karbonat kaynağının sisteme sıvı veya gaz ile aktarımı kıyaslandığında, gaz kaynaklı beslemede iyon alışverişi karmaşıklığı, 1 atm'deki kütle transferi verimliliği gibi problemlerden kaynaklı olabileceği düşünülerek, karbonat kaynağının sıvı fazla beslenmesinin daha avantajlı olduğu görülmüştür.



Şekil 4.9 Farklı karbonat kaynağı kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen Li₂CO₃ miktarlarının karşılaştırılması.

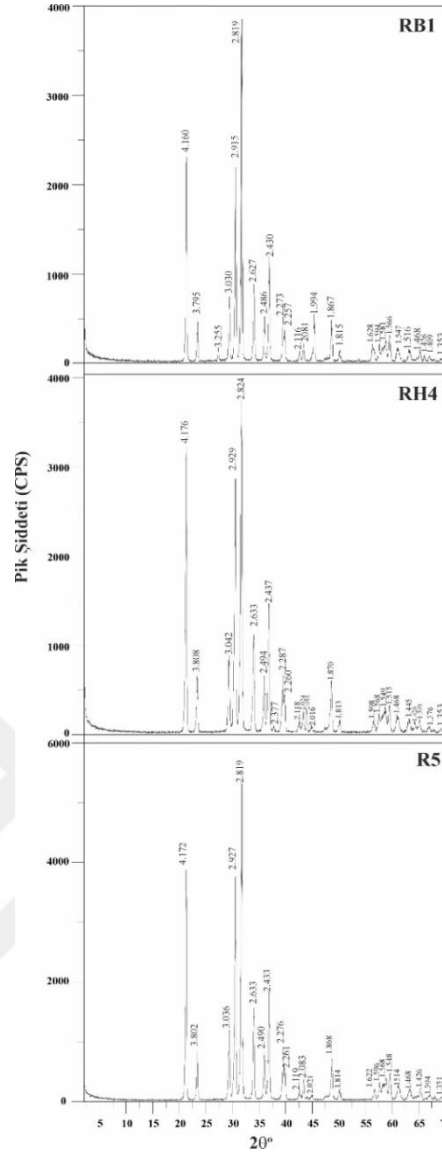
Çizelge 4.9 1 lt hacmindeki reaktörde 5 M'lık LiOH çözeltisine farklı karbonat kaynağı kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen Li₂CO₃ miktarları.

C (Karbon) Kaynağı Türü	Na ₂ CO ₃	CO ₂
Li ₂ CO ₃ (g/L)	76.45	74.74

4.2 Lityum Karbonat Karakterizasyon Çalışmaları

4.2.1 X Işını Kırınımı Çalışma Sonuçları

Kristalizasyon deneylerinde elde edilen lityum karbonatın karakterizasyonu için örneklere X-ışını kırınımı (XRD) analizleri yapılmıştır (Şekil 4.10)



Şekil 4.10 Lityum karbonat örneklerinin XRD grafikleri, (RB1): Sodyum karbonat kullanılarak üretilmiş, (RH4): Karbondioksit ve sodyum karbonat birlikte kullanılarak (Hibrit) üretilmiş ve (R5): Karbondioksit kullanılarak üretilmiş.

Lityum karbonat (-110), (200), (111), (-202), (002), (-112), (020), (-311) ve (021) yansıma pikleriyle karakteristiktir (Wang vd. 2019). Proje kapsamında üretilen farklı lityum karbonat örneklerinin XRD grafikleri incelendiğinde, lityum karbonatın tüm piklerinin örneklerde gözlemlendiği görülmüştür (Şekil 4.10; Çizelge 4.10). Pik boyları kristallenme derecesiyle, d yüzey yansıma değerleri ise mineralin kristal boyuyla doğru orantılı olarak ilişki sunmaktadır. Bu bilgiler ışığında örneklerin XRD grafikleri incelendiğinde kristallenme sürecindeki sodyum karbonat varlığının kristallenme derecesini, karbondioksit varlığının ise kristal boylarını artırdığı görülmüştür.

Çizelge 4.10 Örneklerin d yüzey yansıma değerleri.

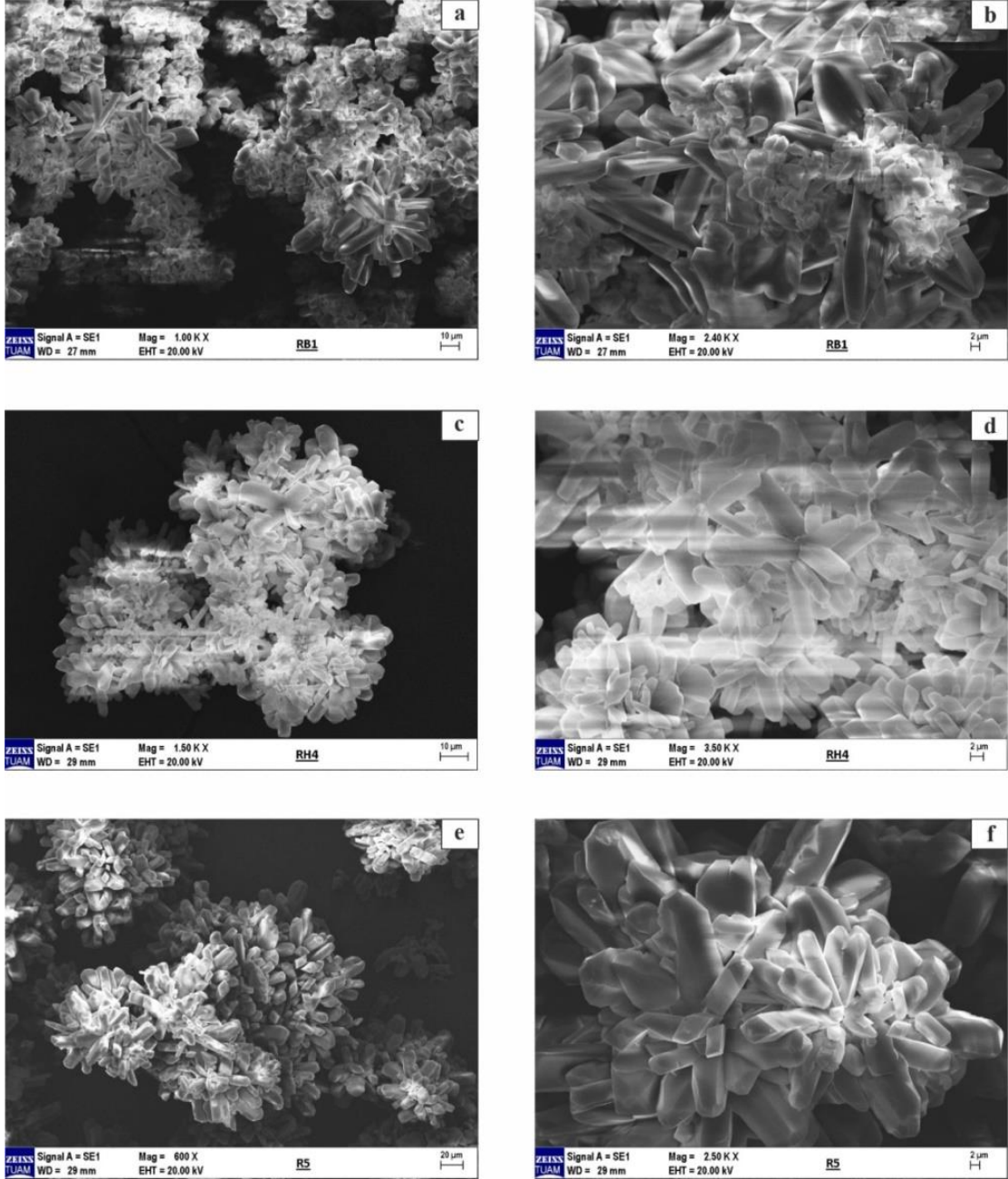
Numune Kodu	-110	200	111	-202	002	-112	020	-311	021
3	4.164	3.799	3.032	2.927	2.817	2.632	2.489	2.434	2.273
7	4.180	3.811	3.040	2.934	2.824	2.636	2.493	2.438	2.276
8	4.172	3.808	3.038	2.929	2.820	2.633	2.494	2.435	2.277
13	4.176	3.805	3.036	2.929	2.820	2.633	2.491	2.435	2.275
14	4.153	3.786	3.026	2.919	2.812	2.626	2.485	2.429	2.270
15	4.160	3.792	3.030	2.921	2.813	2.629	2.486	2.431	2.272
19	4.172	3.799	3.038	2.927	2.819	2.632	2.490	2.434	2.274
22	4.172	3.802	3.036	2.927	2.820	2.632	2.490	2.434	2.275
23	4.168	3.799	3.034	2.925	2.817	2.632	2.490	2.433	2.274
24	4.184	3.811	3.042	2.934	2.826	2.638	2.494	2.438	2.277
37	4.180	3.811	3.040	2.930	2.824	2.636	2.494	2.437	2.277
38	4.172	3.802	3.036	2.927	2.820	2.633	2.491	2.435	2.275
39	4.180	3.808	3.040	2.929	2.822	2.635	2.493	2.437	2.276
R2	4.172	3.805	3.036	2.925	2.819	2.632	2.491	2.434	2.276
R3	4.160	3.792	3.030	2.921	2.813	2.627	2.486	2.431	2.272
R4	4.168	3.799	3.034	2.925	2.817	2.632	2.490	2.434	2.274
R5	4.176	3.802	3.036	2.927	2.819	2.633	2.490	2.433	2.276
RB1	4.160	3.795	3.030	2.915	2.819	2.627	2.486	2.430	2.273
RH1	4.172	3.802	3.036	2.927	2.820	2.633	2.491	2.435	2.275
RH3	4.176	3.805	3.038	2.925	2.820	2.633	2.491	2.434	2.276

4.2.2 Taramalı Elektron Mikroskop Çalışma Sonuçları

Kristalizasyon deneylerinde elde edilen lityum karbonat kristallerinin morfolojik özelliklerinin ortaya konması için örneklere taramalı elektron mikroskop (SEM) analizi yapılmıştır (EK-1).

Taramalı elektron mikroskop (SEM) incelemelerinde tüm örneklerde literatürle uyumlu bir biçimde ışınal morfolojide lityum karbonat kristalleri izlenmiştir. Karbonat kaynağı olarak kullanılan sodyum karbonat, RB1 ve RH4 örneklerinde lityum karbonat kristal boylarında heterojenliğe neden olmuştur. Bunun sonucunda ışınal lityum karbonat kristallerine küçük boyutlu monoklinik kristaller eşlik etmiştir (Resim 4.1a-d). Kristal morfolojisi ve boyutlarındaki bu heterojenlik örneklerdeki sodyum karbonat oranıyla doğru orantılı olarak değişim sunmaktadır. Karbonat kaynağı olarak kullanılan

karbondioksit, R5 örneğinde lityum karbonat kristalleri ve kristal küme boyutlarının büyümesini ve yıldız şekilli lityum karbonat kristalleri oluşumunu sağlamıştır. Ayrıca bu örnekte kristal morfolojisi ve boyutları homojen bir dağılım sunmaktadır (Resim 4.1e,f). SEM incelemelerinde sodyum karbonat varlığının kristal kafes içinde oluşan çekirdek kristal sayısını artırdığı, buna bağlı olarak da lityum karbonat kristal boylarının büyüdüğü sonucuna varılmıştır.



Resim 4.1 Değişik şartlarda üretilmiş lityum karbonat örneklerinin SEM görüntüleri, (a) ve (b): Sodyum karbonat kullanılmış, (c) ve (d): Sodyum karbonat ve karbondioksit kullanılmış ve (e) ve (f): Karbondioksit kullanılmış.

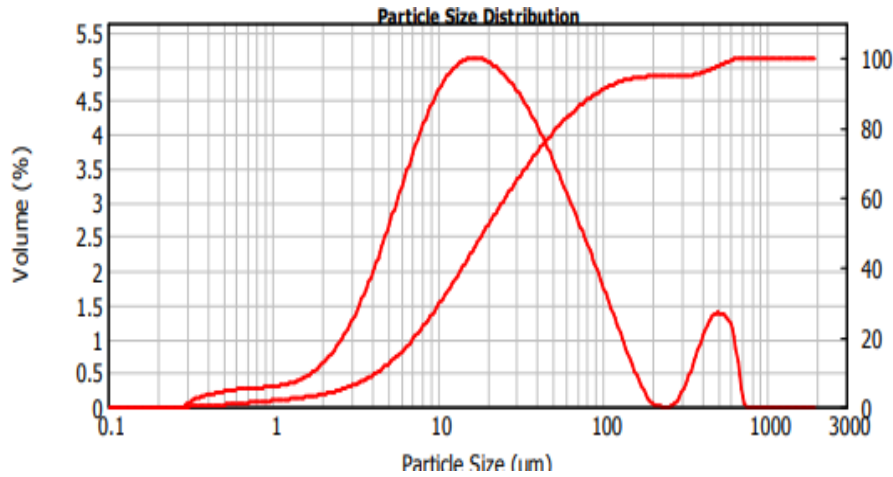
4.2.3 Tane Boyutu ve Yoğunluk Analiz Sonuçları

Kristalizasyon deneylerinde elde edilen lityum karbonatın karakterizasyonu için örneklere tane boyut dağılımı ve yoğunluk analizleri yapılmıştır.

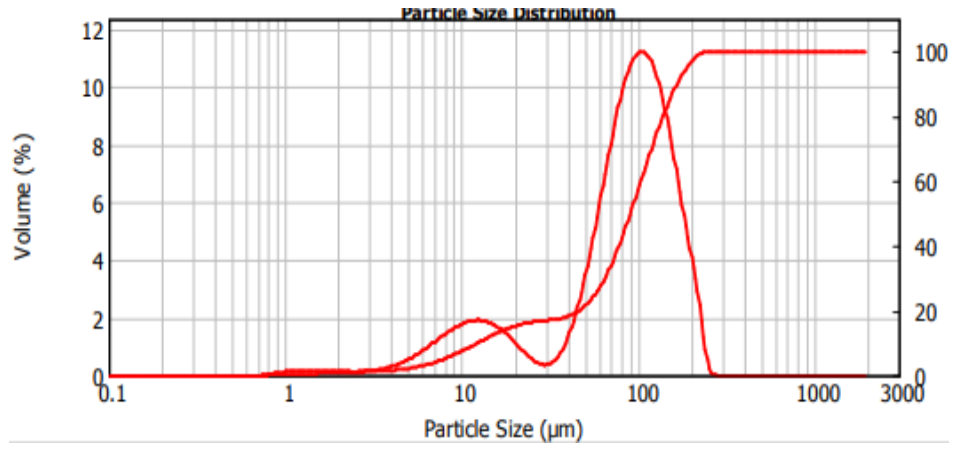
Çizelge 4.11 Üç farklı besleme türü ile elde edilen numunelerin tane boyu, yüzey alan ve yoğunluk değerleri.

Kullanılan Karbonat Kaynağı	Kuru Tane Dağılımı Analizi				Yüzey Alanı (m ² /g)	Yoğunluk Kuru (g/cm ³)
	d(10)	d(50)	d(90)	d(97)		
Na ₂ CO ₃	4.33	19.04	93.21	467.49	4.62	2.18
CO ₂	13.59	106.01	171.49	206.03	8.07	2.13
Hibrit sistem	2.86	11.22	28.03	36.18	11.04	2.36

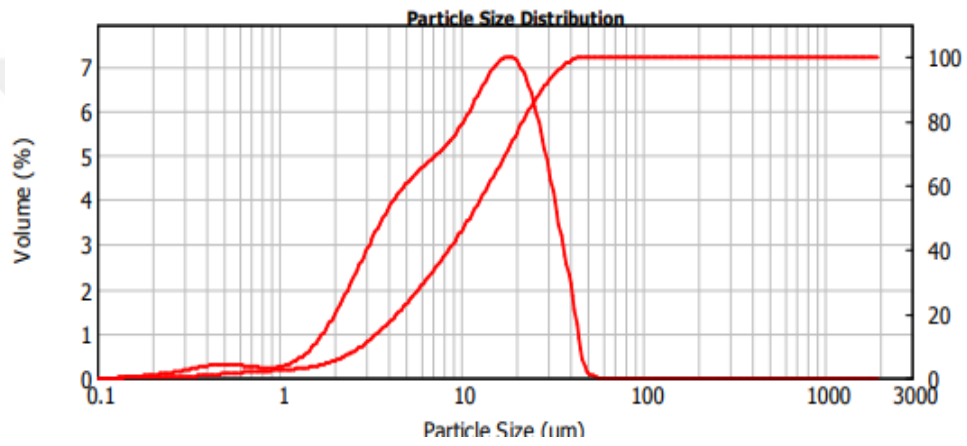
Karbondiyoksit beslemesi ile elde edilen kristallerin tane boyutunun sodyum karbonat ile elde edilenlerden daha büyük olduğu görülmektedir. Hibrit sistemde elde edilen kristal boyutlarının, diğer iki deneye göre çok daha küçük olduğu görülmektedir. Hibrit sistemdeki iki kaynağın beslemeye aynı anda başlatılmasından dolayı, hızlı karbonatlaşmanın kristal boyutunu küçülttüğü düşünülmüştür. Yapılan üç deneye ait tane boyutu grafikleri verilmiştir (Şekil 4.11; 4.13).



Şekil 4.11 Na₂CO₃ beslemesi ile elde edilen numunenin tane boyu grafiği.



Şekil 4.12 CO₂ beslemesi ile elde edilen numunenin tane boyu grafiği.



Şekil 4.13 Hibrit sistem ile elde edilen numunenin tane boyu grafiği.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Şu anda, küresel lityum üretiminin %35 ile %39 kadarı lityum piller için kullanılmaktadır. Lityum iyon pil pazarının 2024 yılına kadar 180 milyar Euro'ya ulaşacağı tahmin edilmektedir (Swain 2017).

Lityum pilleri ile birlikte lityum talebi de artmaktadır. Hem tuzlu su hem de lityum cevher yataklarının dünyadaki dağılımı, gelecekteki talebi karşılamak ve AB için arz güvenliğini sağlamak için yeterli olmalıdır (Mohr vd. 2012, Gruber vd. 2011). Yeni yataklar keşfedildikçe ve madencilik ve geri dönüşüm teknolojisi geliştikçe kaynak araştırmaları artmaktadır. Şu anda, lityum ağırlıklı olarak tuzlu sulardan ve cevherlerden çıkarılmaktadır. Düşük işletme maliyetleri nedeniyle tuzlu sular, lityum üretimi için baskın kaynaktır. (Kavanagh vd. 2018).

Li_2CO_3 kristalizasyon çalışmalarında literatürdeki bir çalışmada; 90°C'de, 2.3 M Li^+ içeren bir çözeltiden yaklaşık %90'lık bir Li_2CO_3 verimi elde edilebilmiştir (Miyai vd. 1995).

Han vd. (2020), yaptıkları bir çalışmada karbonat kaynağı olarak sodyum karbonat ve karbondioksit kullanarak verim karşılaştırması yapmışlardır. Karbondioksit prosesinde gaz fazın sıvı çözeltide çözünmesi konusunda çok daha karmaşık bir yapı olduğu görülmüştür. Han vd. (2020), yaptıkları çalışmada, sodyum karbonat ve karbondioksit kristalizasyon kinetiklerindeki farklılıklardan söz etmişlerdir. Karbondioksit ile kristalizasyonda, karbondioksit gazının sıvı faza emilmesi, kimyasal reaksiyonlar ve eşzamanlı olarak meydana gelen çökeltme gibi birkaç farklı parametreyi içine alabileceği ve gaz-sıvının kütle transferinin önemli bir rol oynayacağını belirtmiştir. Ancak sodyum karbonat ile kristalizasyonda yalnızca kimyasal reaksiyon ve çökeltmenin söz konusu olduğunu belirtmiştir. Literatür bilgileri de göz önünde bulundurularak, hesaplanan teorik değerler ile deney sonuçları arasında sapmalar olduğu belirlenmiştir. Ayrıca pratikte kristallerin reaktörden tam olarak boşaltılamadığından dolayı ve filtre üzerinde kalan kristaller görüldüğünden dolayı, teorik hesaplar ve pratikteki değerlerin tam olarak aynı olmadığı düşünülmektedir.

Literatürde, Han vd. (2020), yaptıkları çalışmada 50°C sıcaklıkta, sodyum karbonat kullanılarak yaptığı kristalizasyon deneyinde, %72.3 ile %75.6 verimlilikle lityum karbonat kazanımı gerçekleştirmiştir. Yapılan çalışmalarda ürün verimlilikleri, elde edilen kristal miktarlarına göre hesaplandığı belirtilmiştir. Karbondioksit kullanarak yaptıkları çalışmada ise, 25°C sıcaklıkta %22.6 ile %25.6 arasında verimlilikle lityum karbonat elde etmişlerdir. Buna neden olarak; lityum karbonatın çözünürlüğünün düşük sıcaklıklarda daha yüksek olmasını göstermişlerdir (Han vd. 2020).

Çeşitli endüstriyel uygulamalarda lityum karbonatın kristal kristal morfolojisi ve tane boyutu oldukça önem taşımaktadır (Grageda vd. 2018, Xu vd. 2018). Filtrasyon, yıkama ve kurutma gibi uygulamaları ve nihai ürün saflığını lityum karbonat kristal boyutu ve kümelenmesi denetlemektedir (Pastero vd. 2007, Duan vd. 2018, Yang vd. 2019). Kristallenme sıcaklığı, lityum konsantrasyonu ve katkı maddeleri lityum karbonatın kristal morfolojisini ve boyutlarını etkilemektedir (Watamura vd. 2013, Torga vd. 2017, Wang vd. 2019).

Tez kapsamında reaktörde yapılan sodyum karbonat deneyinde 80°C sıcaklıkta %74.87 verimle lityum karbonat üretilmiştir. Karbondioksit kullanılarak yapılan deneylerde, çözeltideki gaz-sıvı fazı mekanizması ve kinetiği kapsamlı bir şekilde araştırılmadığından, lityum kristalizasyon verimi sodyum karbonat kullanılarak yapılan kristalizasyon verimi ile kıyaslanmıştır ve %73.14 olarak hesaplanmıştır. Sıcaklık artışı ile birlikte, karbondioksit çözünürlüğünün azaldığı bilinmektedir. Buna rağmen sıcaklık artışı ile kristallenme kinetiği arttığından ve lityum karbonat çözünürlüğü düştüğünden dolayı tez çalışmasında, karbondioksit besleme prosesinde literatüre kıyasla yüksek verimlilikle Li_2CO_3 elde edilebilmiştir. Ayrıca aynı parametre değerleri kullanılarak Afyonkarahisar jeotermal sularından, ön saflaştırma işlemleri ile %97'nin üzerindeki saflıkta Li_2CO_3 elde edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- Akgök Y Z, Şahiner M, 2017, Dünyada ve Türkiye’de Lityum, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü.
- Amarante M M, Sousa A B, Leite M M, 1999, Processing a Spodumene ore to Obtain Lithium Concentrates for Addition to Glass and Ceramic Bodies, *Minerals Engineering*, 12, 433-436.
- Apelblat A, Manzurola E, 2003, Solubilities and Vapour Pressures of Saturated Aqueous Solutions of Sodium Tetraborate Sodium Carbonate and Magnesium Sulfate and Freezing Temperature Lowerings of Sodium Tetraborate and Sodium Carbonate Solutions, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 35, 221-238.
- Aral H, Sadus A V, 2008, Toxicity of Lithium to Humans and the Environment—A Literature Review, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70, 349-356.
- Aydın A D, 2020, Lityum Kazanımı ve Önderiştirme İşlemleri İçin Partikül Formunda Sorbentlerin Geliştirilmesi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 107s, Ankara.
- Aylmore M G, Merigot K, Rickard W D A, Evans N J, McDonald B J, Catovic E, vd., 2018, Assessment of a Spodumene Ore by Advanced Analytical and Mass Spectrometry Techniques to Determine its Amenability to Processing for the Extraction of Lithium, *Minerals Engineering*, 119, 137-148.
- Bale M D, May A V, 1989, Processing of Ores to Produce Tantalum and Lithium, *Minerals Engineering*, 2, 299-320.
- Berdikulova F A, Serikbayeva A K, Tabylganov M T, Syrlybekkyzy S, Suleimenova B, 2022, Methods for Lithium-Bearing Raw Materials Processing, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 57, 1220-1229.
- Brandt F, Haus R, 2010, New Concepts for Lithium Minerals Processing, *Minerals Engineering*, 23, 659-661.
- Botula J, Rucky P, Repka V, 2005, Extraction of Zinnwaldite From Mining and Processing Wastes, *Mining-Geological Series*, LI2, 9-16.

- Bukowsky H, Uhlemann E, Steinborn D, 1991, The Recovery of Pure Lithium Chloride from Brines Containing Higher Contents of Calcium Chloride and Magnesium Chloride, *Hydrometallurgy*, 22, 317-325.
- Butt F S, Lewis A, Chen, Mazlan N A, Wei X, Hayer J, vd., 2022, Lithium Harvesting from the Most Abundant Primary and Secondary Sources a Comparative Study on Conventional and Membrane Technologies, *Designing Energy Efficient Separation Membranes*, 12, 373.
- Büyükburç A, 2003, Lityum Gelecekte Önemi Artacak mı, *Madencilik Bülteni Eti Holding AR-GE Daire Başkanlığı*, 66, 50-54.
- Büyükburç A, Köksal G, 2005, An Attempt to Minimize the Cost of Extracting Lithium from Boron Clays Through Robust Process Design, *Clays and Clay Minerals*, 53, 301-309.
- Büyükburç A, Maraşlıoğlu D, Bilici M S U, Köksal G, 2006, Extraction of Lithium from Boron Clays by Using Natural and Waste Materials and Statistical Modelling to Achieve Cost Reduction, *Minerals Engineering*, 19, 515-517.
- Carson R C, Simandl J, 1994, Kinetics of Magnesium Hydroxide Precipitation from Seawater Using Slaked Dolomite, *Minerals Engineering*, 7, 511-517.
- Celep O, Yazıcı E Y, Deveci H, 2022, Cevherlerden ve Tuzlu Su Kaynaklarından Lityum Kazanımı, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 61, 105-120.
- Chakravorti C R, 1994, Development of Ultra Light Magnesium-Lithium Alloys, *Bulletin of Materials Science*, 17, 733-745.
- Chen S, Gao D, Yu X, Guo Y, Deng T, 2018a, Thermokinetics of Lithium Extraction with the Novel Extraction Systems (tri-isobutyl phosphate + ionic liquid + kerosene), *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 123, 79-85.
- Chen W, Lee C H, Ho H J, 2018b, Purification of Lithium Carbonate from Sulphate Solutions through Hydrogenation Using the Dowex G26 Resin, *Applied Sciences*, 8, 2252-2261.
- Choi J, Kim W, Chae W, Kim S B, Kim H, 2012, Electrostatically Controlled Enrichment of Lepidolite via Flotation, *Materials Transactions*, 53, 2191-2194.

- Chung W, Torrejos R E C, Park M J, Vivas E L, Limjuco L A, Lawagon C P, vd., 2017, Continuous Lithium Mining from Aqueous Resources by an Adsorbent Filter with a 3D Polymeric Nanofiber Network Infused with Ion Sieves, *Chemical Engineering Journal*, 309, 49-62.
- Colton J W, 1957, Recovery of Lithium from Complex Silicates, *Advances in Chemistry*, 19, 3-8.
- Crocker L, Lien R H, Davidson C F, May J T, Edlund V E, 1988, Lithium and its Recovery from Low Grade Nevada Clays, United States Department of the Interior and United States Buereau of Mines Bulletin 691, 44, Washington.
- Delgado M, Valensiya C, Sánchez M C, Franco J M, Gallegos C, 2006, Thermorheological Behaviour of a Lithium Lubricating Grease, *Lecture Notes in Chemistry*, 23, 47-54.
- Demirbaş A, 1999, Recycling of Lithium from Borogypsum by Leaching with Water and Leaching Kinetics, *Resources Conservation and Recycling*, 25, 125-131.
- Duan S, Sun Y, Song X, Yu J, 2018, Morphology and Growth Mechanism Study of Lithium Carbonate Synthesized by Reactive Crystallization, *Cryst. Res. Technol.*, 53, 1700185.
- Ebensperger A, Maxwell P, Moscoso C, 2005, The Lithium Industry: Its Recent Evolution and Future Frospects, *Resources Policy*, 30, 218-231.
- Ferrini V, Vito C, Mignardi S, 2009, Synthesis of Nesquehonite by Reaction of Gaseous CO₂ with Mg Chloride Solution Its Potential Role in the Sequestration of Carbon Dioxide, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 832-837.
- Fields B D, 2011, The Primordial Lithium Problem *Annual Review of Nuclear and Particle Science*, Annual Rewiews, 61, 47-68.
- Garrett D E, 2004, Handbook of lithium and natural calcium chloride: their deposits, processing, uses and properties, Elsevier, 459, Amsterdam The Netherlands.
- Gibson C, Aghamirian M, Grammatikopoulos T, 2017, A Review: the Benefication of Lithium Minerals from Hard Rock Deposits, *SME Annual Meeting*, 19-22 Şubat 2017, Denver CO.

- Goodenough J B, 2018, How we Made The Li-ion Rechargeable Battery, *Natura Electronics*, 1, 204.
- Gordon S, Huff V N, 1951, Theoretical Performance of Lithium and Fluorine as a Rocket Propellant, *NACA-RM-E51C01*, 23p.
- Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, Kesler S E, Everson M P, Wallington T J, 2011, Global Lithium Availability, *Journal of Industrial Ecology*, 15, 760-775.
- Guo H, Kuang G, Wan H, Yang Y, Yu H, Wang H, 2019, Enhanced Acid Treatment to Extract Lithium from Lepidolite with a Fluorine Based Chemical Method, *Hydrometallurgy*, 183, 9-19.
- Han B, Haq R A, Kultanen M L, 2020, Lithium Carbonate Precipitation by Homogeneous and Heterogeneous Reactive Crystallization, *Hydrometallurgy*, 195, 105386.
- Helvacı C, 2018, Lityum ve Lityum Minerallerinin Kaynakları, Yatakların Dağılımı ve Ekonomik Önemi, 71. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 23-27 Nisan 2018, Ankara.
- Helvacı C, Mordogan H, Çolak M, Gündoğan İ, 2010, Presence and Distribution of Lithium in Borate Deposits and Some Recent Lake Waters of West Central Turkey, *International Geology Review*, 46, 177-190.
- Hıncalan E B, 2010, Bor Endüstri Atıklarındaki Lityumun Adsorbsiyon Yöntemi ile Kazanılması, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 66, Kütahya.
- Hilal N, Zoubi H, Darwish N A, Mohamma A W, Arabi M, 2004, a Comprehensive Review of Nanofiltration Membranes Treatment Pretreatment Modelling and Atomic Force Microscopy, *Desalination*, 170, 281-308.
- Hilal N, Zoubi H, Mohammad A W, Darwish N A, 2005, Nanofiltration of Highly Concentrated Salt Solutions up to Seawater Salinity, *Desalination*, 184, 315-326.
- Jandova J, Dvorak P, Vu H N, 2010, Processing of zinnwaldite waste to obtain Li_2CO_3 , *Hydrometallurgy*, 103, 12-18.
- Jandova J, Vu H N, Belkova T, Dvorak P, Kondas J, 2009, Obtaining Li_2CO_3 From Zinnwaldite Wastes, *Ceramics Silikaty*, 53, 108-112.

- Jia Q, Wang J, Guo R, 2018, Preparation and Characterization of Porous HMO/PAN Composite Adsorbent and its Adsorption Desorption Properties in Brine, *Journal of Porous Materials*, 26, 705-716.
- Ji L, Hu Y, Li L, Shi D, Li J, Nie F, vd., 2016, Lithium Extraction with a Synergistic System of Dioctyl Phthalate and Tributyl Phosphate in Kerosene and FeCl₃, *Hydrometallurgy*, 162, 71-78.
- Karrech A, Azadi M R, Elchalakani M, Shahin M A, Seib A C, 2020, A Review on Methods for Liberating Lithium from Pegmatities, *Minerals Engineering*, 145, 106085.
- Kavanagh L, Keohane J, Cabellos G G, Lloyd A, Cleary J, 2018, Global Lithium Sources Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review, *Resources*, 7, 57.
- King H E, Salisbury A, Huijsmans J, Dzade N Y, Plümper O, 2019, Influence of Inorganic Solution Components on Lithium Carbonate Crystal Growth, *Crystal Growth Design*, 19, 6994-7006.
- Kluksdahl H E, 1986, Chevron Research Company, Assignee, Extraction of lithium from Lithium Containing Materials, US patent 4588566 May 13.
- Kuang G, Chen Z B, Guo H, Li M H, 2012, Lithium Extraction Mechanism from α -Spodumene by Fluorine Chemical Method, *Advanced Materials Research*, 524-527, 2011-2016.
- Kuang G, Li H, Hu S, Jin R, Liu S, Guo H, 2015, Recovery of Aluminium and Lithium from Gypsum Residue Obtained in the Process of Lithium Extraction from Lepidolite, *Hydrometallurgy*, 157, 214-218.
- Kuang G, Liu Y, Li H, Xing S, Li F, Guo H, 2018, Extraction of Lithium from β -spodumene Using Sodium Sulfate Solution, *Hydrometallurgy*, 177, 49-56.
- Li H, Eksteen J, Kuang G, 2019a, Recovery of Lithium from Mineral Resources State of the Art and Perspectives A Review, *Hydrometallurgy*, 189, 105129.
- Li H, Li L, Peng X, Ji L, Li W, 2019b, Selective Recovery of Lithium from Simulated Brine Using Different Organic Synergist, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27, 335-340.

- Li L, Sui J, Huang R, Xiang W, Qin W, 2017, Dependence of Electrochemical Properties of Spinel LiMn_2O_4 on Li_2CO_3 with Micro-flaky Micro-flower and Nanorod Morphologies, *The Royal Society of Chemistry's Journals*, 7, 42289-42295.
- Linneen N, Bhavé R, Woerner D, 2019, Purification of Industrial Grade Lithium Chloride for the Recovery of High Purity Battery Grade Lithium Carbonate, *Separation and Purification Technology*, 214, 168-173.
- Liu G, Zhao Z, He L, 2020, Highly Selective Lithium Recovery from High Mg/Li Ratio Brines, *Desalination*, 474, 114185.
- Liu H, Azimi G, 2021, Process Analysis and Study of Factors Affecting the Lithium Carbonate Crystallization from Sulfate Media During Lithium Extraction, *Hydrometallurgy*, 199, 105532.
- Magalhaes J R, Wilcox G E, Rocha A N F, Silva F L I M, 1990, Research on Lithium-Phytological Metabolism And Recovery of Hypo-Lithium, *Pesquisa Agropecuaria Brasileira*, 25, 1781-1787.
- Margarido F, Vieceli N, Durao F, Guimaraes C, Nogueira C A, 2014, Minerometallurgical Processes for Lithium Recovery from Pegmatitic Ores, *Geological Communications*, 101, 795-798.
- Martin G, Patzold C, Bertau M, 2017a, Integrated Process for Lithium Recovery from Zinnwaldite, *International Journal of Mineral Processing*, 160, 8-15.
- Martin G, Rentsch L, Hock M, Bertau M, 2017b, Lithium Market Research Global Supply Future Demand and Price Development, *Energy Storage Materials*, 6, 171-179.
- Matsumoto M, Morita Y, Yoshinaga M, Hirose S, Onoe K, 2009, Reactive Crystallization of Lithium Carbonate Nanoparticles by Microwave Irradiation of Aqueous Solution Containing CO_2 Microbubbles, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42, 242-248.
- Mauer S, Vergne D, Ghaemi S N, 2014, Standard and Trace-Dose Lithium: A Systematic Review of Dementia Prevention and Other Behavioral Benefits, *The Australian & New Zealand Journal of Psychiatry*, 48, 809-818.

- Meshram P, Pandeya B D, Mankhand T R, 2014, Extraction of Lithium from Primary and Secondary Sources by Pre-treatment Leaching and Separation: A Comprehensive Review, *Hydrometallurgy*, 150, 192-208.
- Miyai Y, Kanoh H, Feng Q, Ooi K, 1995, Separation of Lithium From Eluate, *Nippon Kaisui Gakkai-Shi*, 49, 220-225.
- Mohr S H, Mudd G, M, Giurco D, 2012, Lithium resources and production Critical assessment and global projections. *Minerals* 2, 65–84.
- Moon K S, Fuerstenau D W, 2003, Surface Crystal Chemistry in Selective Flotation of Spodumene ($\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$) from Other Aluminosilicates, *International Journal of Mineral Processing*, 72, 11-24.
- Mordoğan H, Helvacı C, Malayoğlu U, 1995, Bor Yatakları Killeri ve Güncel Göllerdeki Lityum Varlığı ve Değerlendirme Olanakları, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22 Nisan 1995, İzmir.
- Nayl A A, Elkhatab R A, Badawy S M, El-Khateeb M A, 2017, Acid Leaching of Mixed Spent Li Ion Batteries, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S3632-S3639.
- Nicolini J V, Borges C P, Ferraz H C, 2016, Selective Rejection of Ions and Correlation with Surface Properties of Nanofiltration Membranes, *Separation and Purification Technology*, 171, 238-247.
- Oruch R, Elderbi M A, Khattab Ian H A, Pryme F, Lundd A, 2014, Lithium: A Review of Pharmacology, Clinical Uses, and Toxicity, *European Journal of Pharmacology*, 740, 464-473.
- Özder E, 2013, Bigadiç Bor İşletmesi Endüstri Atıklarının Değerlendirilmesi, *Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 127, Kütahya.
- Pabby A K, Sastre A M, 2013, State of the art Review on Hollow Fibre Contactor Technology and Membrane Based Extraction Processes, *Journal of Membrane Science*, 430, 263-303.
- Parekha P P, Semkow T M, Torres M A, Haines D K, Cooper J M, Rosenberg P M, vd., 2006, Radioactivity in Trinitite Six Decades Later, *Journal of Environmental Radioactivity*, 85, 103-120.

- Parker G L, Smith L K, 2016, Development of the Industrial Synthesis of Vitamin A, *Tetrahedron*, 72, 1645-1652.
- Pastero L, Massaro F R, Aquilano D, 2007, Experimental and Theoretical Morphology of Single and Twinned Crystals of Li_2CO_3 (Zabuyelite), *Cryst. Growth Des.*, 7, 2749–2755.
- Peiro L T, Mendez G V, Ayres R U, 2013, Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook, *JOM*, 65, 986-996.
- Raghavan R, 2013, Synthesis and Electrochemical Characterization of Silicon Clathrates as Anode Materials for Lithium Ion Batteries, Arizona State University, Master's Thesis, 83p, Tempe, AZ, USA
- Rosales G D, Pinna E G, Suarez D, Rodriguez M, 2017, Recovery Process of Li, Al and Si from Lepidolite by Leaching with HF, *Minerals*, 7, 36.
- Rosales G D, Ruiz M C, Rodriguez M H, 2014, Novel Process for the Extraction of Lithium from β -spodumene by Leaching with HF, *Hydrometallurgy*, 147-148, 1-6.
- Roy Y, Warsinger D M, Lienhard J H, 2017, Effect of Temperature on Ion Transport in Nanofiltration Membranes Diffusion Convection and Electromigration, *Desalination*, 420, 241-257.
- Saeidnia S, Abdollahi M, 2013, Concerns on the Growing Use of Lithium: The Pros and Cons, *Iranian Red Crescent Medical Journal*, 25, 629-632.
- Salakjani N K, Nikoloski A N, Singh P, 2017, Mineralogical Transformations of Spodumene Concentrate from Greenbushes, Western Australia Part 2 Microwave Heating, *Minerals Engineering*, 100, 191-199.
- Salakjani N K, Singh P, Nikoloski A N, 2016, Mineralogical Transformations of Spodumene Concentrate from Greenbushes, Western Australia Part 1 Conventional Heating, *Minerals Engineering*, 98, 71,79.
- Sapsford D J, Bowell R J, Dey M, Williams K P, 2009, Humidity Cell Tests for the Prediction of Acid Rock Drainage, *Minerals Engineering*, 22, 25-36.
- Schrauzer G N, 2013, Lithium Occurrence Dietary Intakes Nutritional Essentiality, *Journal of the American College of Nutrition*, 21, 14-21.

- Shahzad B, Babür M N, Tanver M, Gupta D, Abbas G, 2017, Is Lithium Biologically an Important or Toxic Element to Living Organisms An Overview, *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 103-115.
- Shi C, Jing Y, Xiao J, Wang X, Yao Y, Jia Y, 2017, Solvent Extraction of Lithium from Aqueous Solution Using Non Fluorinated Functionalized Ionic Liquids as Extraction Agents, *Separation and Purification Technology*, 172, 473-479.
- Shi D, Zhang L, Peng X, Li L, Song F, Nie F, vd., 2018, Extraction of Lithium from Salt Lake Brine Containing Boron Using Multistage Centrifuge Extractors, *Desalination*, 441, 44-51.
- Shi W, Liu X, Ye C, Cao X, Gao C, Shen J, 2019, Efficient Lithium Extraction by Membrane Capacitive Deionization Incorporated with Monovalent Selective Cation Exchange Membrane, *Separation and Purification Technology*, 210, 885-890.
- Siame E, Pascoe R D, 2011, Extraction of Lithium from Micaceous Waste from China Clay Production, *Minerals Engineering*, 24, 1595-1602.
- Song J, Li X, Zhang Y, Yin Y, Zhao B, Li C, vd., 2014, Hydrophilic Nanoporous Ion Exchange Membranes as a Stabilizing Barrier for Liquid–liquid Membrane Extraction of Lithium Ions, *Journal of Membrane Science*, 471, 372-380.
- Starkey H C, 1982, The Role of Clays in Fixing Lithium, U.S. Geological Survey Bulletin 1278-F, United States Government Printing Office, 11p, Washington.
- Subudhi C, 2014, Culture and Mental Illness, International Conference on Social work Practice in Mental Health, 10-12 December 2014, Kochi, 132-140.
- Sugawara N, Furukori N Y, Ishii N, Iwata N, Terao N, 2013, Lithium in Tap Water and Suicide Mortality in Japan, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 10, 6044-6048.
- Summaries M C, 2022, Mineral Commodity Summaries USGS Numbered Series 2022, US Geological Survey, Reston VA, 202.
- Sun Y, Song X, Wang J, Yu J, 2012, Preparation of Li_2CO_3 by Gas-liquid Reactive Crystallization of LiOH and CO_2 , *Crystal Research Technology*, 47, 437 – 442.

- Swain B, 2017, Recovery and Recycling of Lithium: A review, Separation and Purification Technology, 172, 388-403.
- Taborga P, Brito I, Graber T A, 2017, Effect of Additives on Size and Shape of Lithium Carbonate Crystals, J. Cryst. Growth, 460, 5–12.
- Tahil W, 2007, The Trouble with Lithium Implications of Future PHEV Production for Lithium Demand, Meridian International Research, Martainville.
- Tan H, Zhang X, He X, Guo Y, Deng X, Su X, vd., 2018, Utilization of Lithium Slag by Wet Grinding Process to Improve the Early Strength of Sulphoaluminate Cement Paste, Journal of Cleaner Production, 205, 536-551.
- Timmer R T, Sands J M, 1999, Lithium Intoxication, Journal of the American Society of Nephrology, 10, 666-674.
- Ulusoy M, 2016, Geleceği Petrolü Lityum mu, Metalurji Dergisi, 178, 45-48.
- Ulutürk Y, 2009, Ömer-Gecek (Afyonkarahisar) Dolayının Jeolojisi ve Suların Kökensel Yorumu, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 180s, Isparta.
- Velts O, Uibu M, Kallas J, Kuusik J, 2011, Prospects in Waste Oil Shale Ash Sustainable Valorization, World Academy of Science Engineering and Technology, 76, 451-455.
- Vieceli N, Nogueira C A, Pereira M F C, Durao F O, Guimaraes C, Margarido F, 2017, Optimization of Lithium Extraction from Lepidolite by Roasting Using Sodium and Calcium Sulfates, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review An International Journal , 38, 62-72.
- Vikström H, Davidsson S, Höök M, 2013, Lithium Availability and Future Production Outlooks, Applied Energy, 110, 252-266.
- Vine J D, 1976, Lithium Resources and Requirements by the Year 2000, (No. USGS-1005; CONF-760112-), Geological Survey, Denver Colo.(USA)
- Wang Y, Du S, Wang X, Sun M, Yang Y, Gong J, 2019, Spherulitic Growth and Morphology Control of Lithium Carbonate: The Stepwise Evolution of Core-shell Structures, Powder Technology, 355, 617–628.

- Watanabe H, Marukawa H, Hirasawa I, 2013, Polyelectrolyte Effects on the Crystallization Phenomena of the Lithium Carbonate, *J. Cryst. Growth*, 373, 111–117
- Watanabe K, Gatchel J R, Sun Y, Emamian E, Atkinson R, Richman R, vd., 2007, Lithium Therapy Improves Neurological Function and Hippocampal Dendritic Arborization in a Spinocerebellar Ataxia Type 1 Mouse Model, *Plus Medicine*, 4, 836-847.
- Xu Z, Zhang H, Wang R, Gui W, Liu G, Yang Y, 2014, Systemic and Direct Production of Battery-Grade Lithium Carbonate from a Saline Lake. *Ind. Eng., Chem. Res.*, 53, 16502–16507.
- Xu T, 2005, Ion Exchange Membranes State of Their Development and Perspective, *Journal of Membrane Science*, 263, 1-29.
- Xu X, Chen Y, Wan P, Gasem K, Wang K, He T, vd., 2016, Extraction of Lithium with Functionalized Lithium Ion-sieves, *Progress in Materials Science*, 84, 276-313.
- Yalamanchali R C, 2012, Lithium, an Emerging Environmental Contaminant, is Mobile in the Soil-plant System, Lincoln University, Master's Thesis, 49, New Zealand.
- Yang W, Zhou L, Dai J, Zhou L, Zhang M, Xie C, vd., 2019, Crystallization of Lithium Carbonate from Aqueous Solution: New Insights into Crystal Agglomeration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 18448–18455.
- Yao W, Wang J, Wang P, Wang X, Yu S, Zou Y, vd., 2017, Synergistic Coagulation of GO and Secondary Adsorption of Heavy Metal Ions on Ca/Al Layered Double Hydroxides, *Environmental Pollution*, 229, 827-836.
- Yaroshchuk A E, 2001, Non Steric Mechanisms of Nanofiltration Superposition of Donnan and Dielectric Exclusion, *Separation and Purification Technology*, 22-23, 143-158.
- Yıldız A, Bağcı M, Erdoğan E, Başaran C, Çonkar F E, 2012, Afjet A.Ş.'ye ait Afyonkarahisar İli Merkez İlçesi Fethibey Çayırbağ Kasabaları ve Erenler Köyü Arasında Bulunan 138 Nolu Ruhsat Alanında Jeotermal Su Aramaya Yönelik Jeolojik ve Jeofizik Projesi, AKÜ Döner Sermaye Projesi, 49s, Afyonkarahisar.

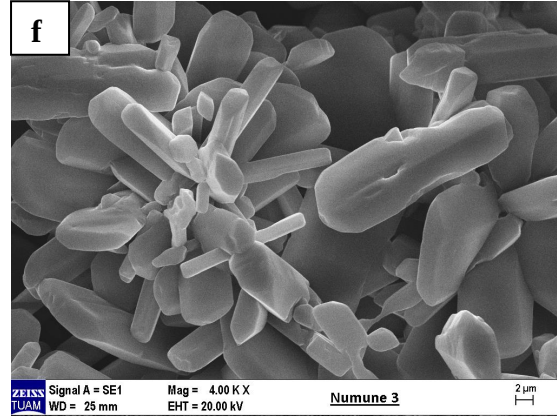
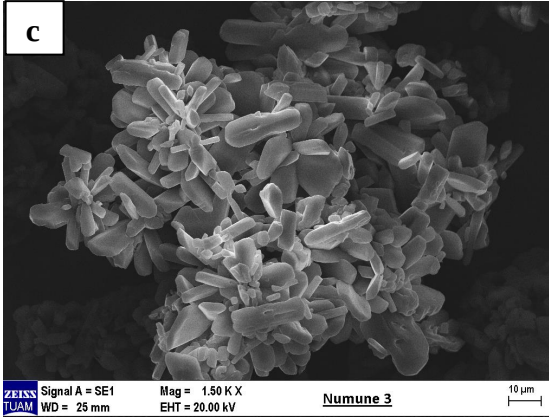
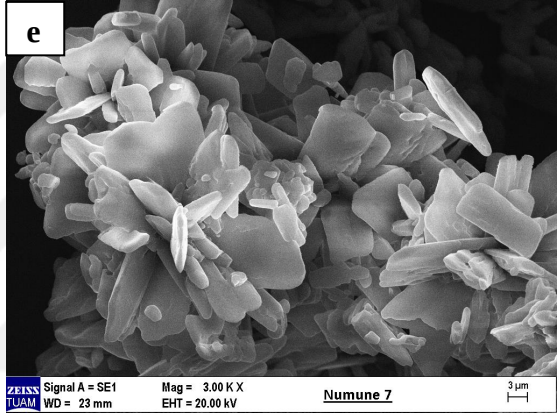
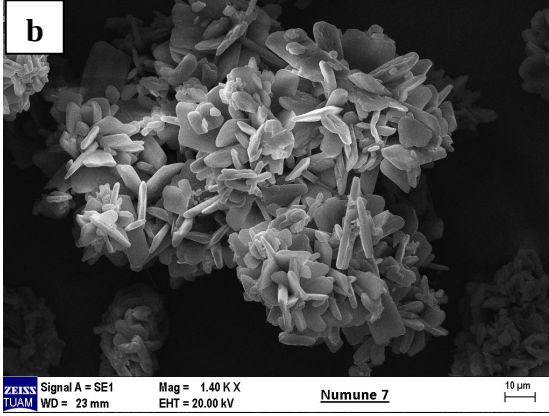
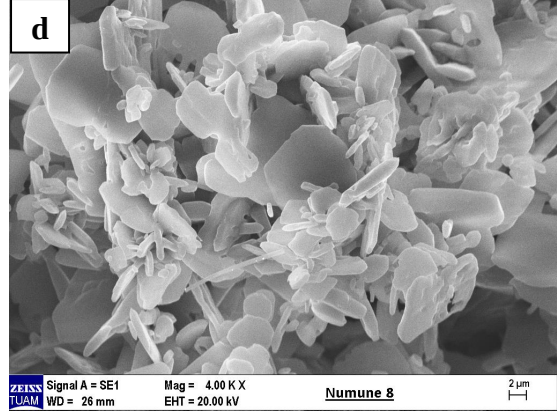
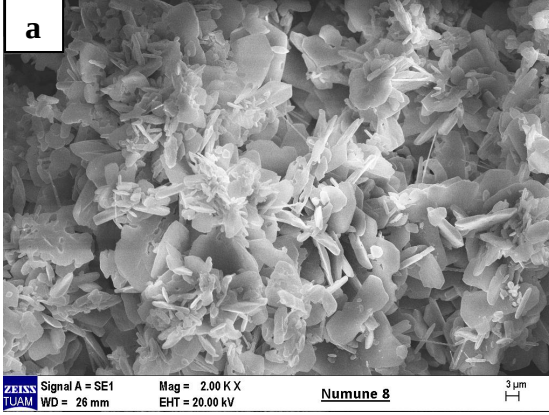
- Yıldız A, Candansayar M E, Bağcı M, Türker E, Ulutürk Y, Gökgöz A, vd., 2011, Afyonkarahisar İlinin Jeotermal Potansiyelinin Araştırılması, AKÜ BAPK Projesi, 146s, Afyonkarahisar.
- Yıldız N, 2016, Lityum, TMMOB, 54s, Ankara.
- Yüksel İ, 2020, Malatya Arslantepe’de Kalkolitik Çağ’a Ait İzler, Journal of History School, 45, 758-783.
- Zhang L, Li L, Shi D, Peng X, Song F, Nie F, vd., 2018, Recovery of Lithium from Alkaline Brine by Solvent Extraction with β -diketone, Hydrometallurgy, 175, 35-42.
- Zhang P, Yokoyama T, Itabashi O, Suzuki T M, Inoue K, 1998, Hydrometallurgical Process for Recovery of Metal Values from Spent Lithium Ion Secondary Batteries, Hydrometallurgy, 47, 259-271.
- Zhang Y, Hu Y, Sun N, Khoso S A, Wang L, Sun W, 2019, A Novel Precipitant for Separating Lithium from Magnesium in High Mg/Li Ratio Brine, Hydrometallurgy, 187, 125-133.
- Zhao C, Zhang Y, Cao H, Zheng X, Gerven T V, Hu Y V, vd., 2019a, Lithium Carbonate Recovery from Lithium Containing Solution by Ultrasound Assisted Precipitation, Ultrasonics Sonochemistry, 52, 484-492.
- Zhao C, Zhang Y, Cao H, Zheng X, Gerven T V, Hu Y, vd., 2019b, Dataset of Lithium Phosphate Recovery from a Low Concentrated Lithium Containing Solution, Data in Brief, 25, 104044.
- Zhou Z, Liang F, Qin W, Fei W, 2013, Coupled Reaction and Solvent Extraction Process to Form Li_2CO_3 Mechanism and Product Characterization, American Institute of Chemical Engineers Journals, 60, 282-288.

İnternet Kaynakları

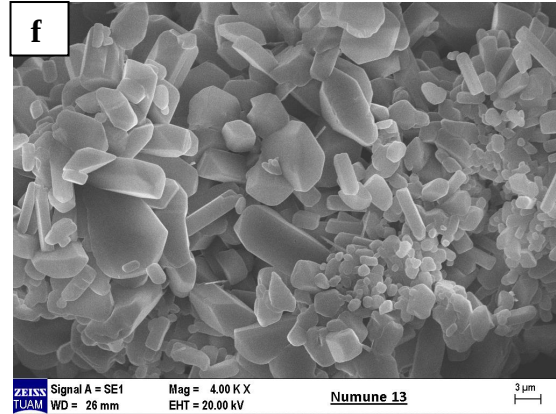
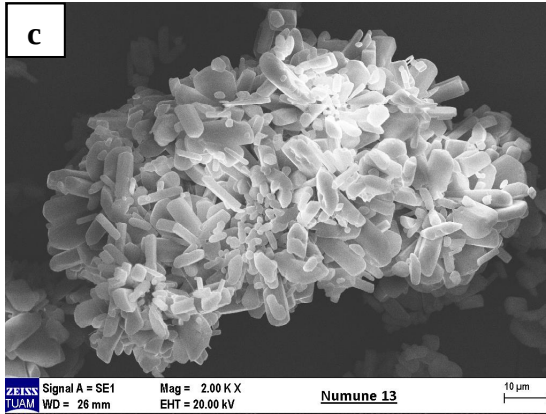
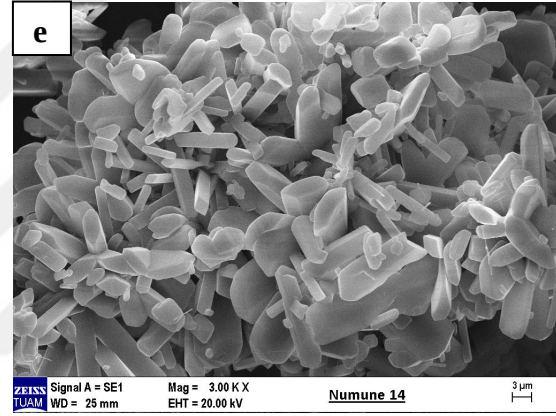
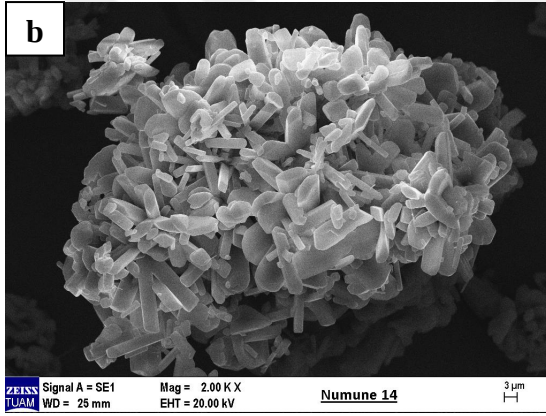
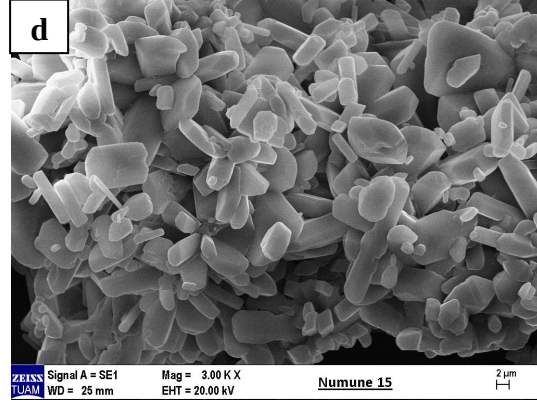
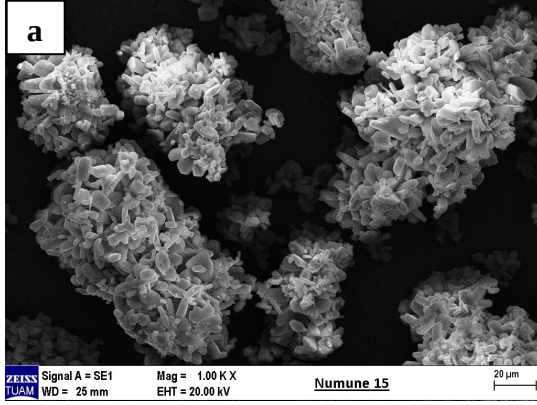
1. <https://tr.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/strategische-metalle-2/lithium/>, 02.07.2022
2. <https://www.newyorker.com/magazine/2010/03/22/lithium-dreams>, 22.05.2022
3. <https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/statistics/mineralProfiles.html>, 19.05.2022

EKLER

EK 1. Sıcaklık optimizasyonu deneylerinde üretilen örneklerin SEM görüntüleri; (a-d): 40°C, (b-e): 60°C, (c-f): 80°C.

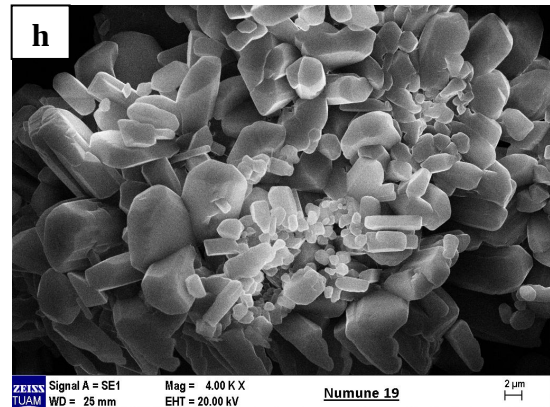
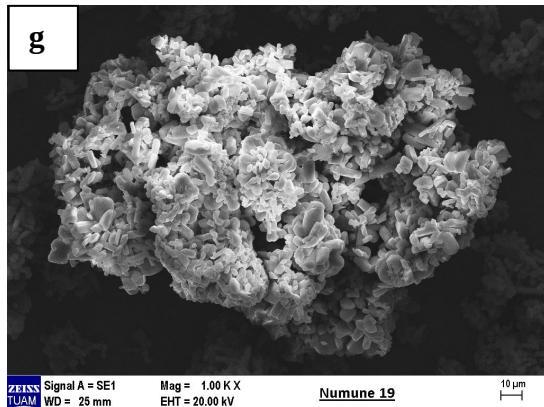
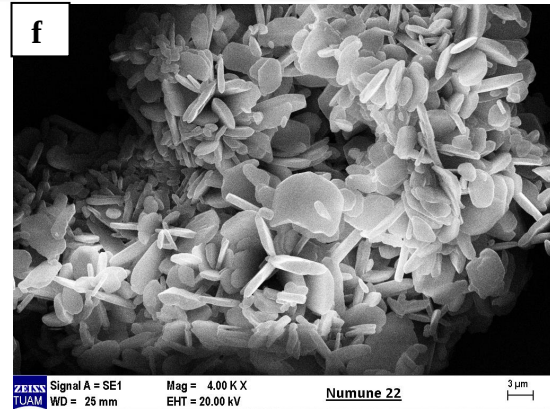
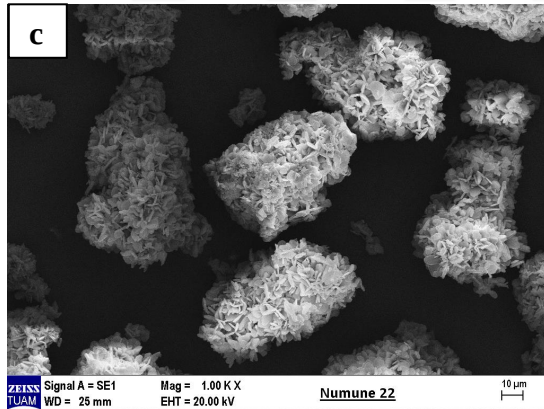
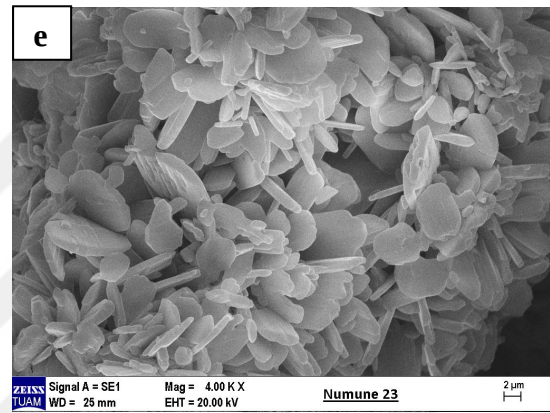
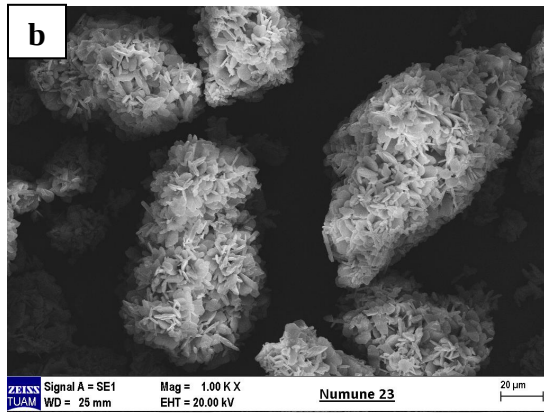
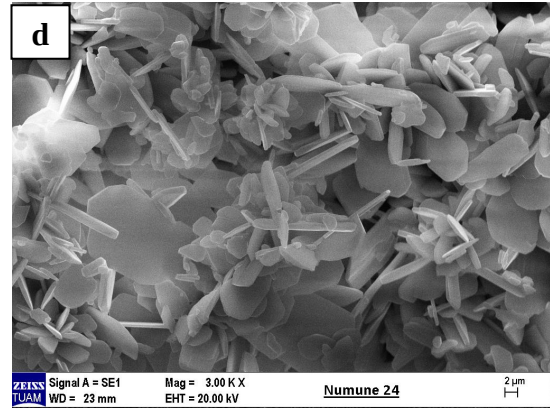
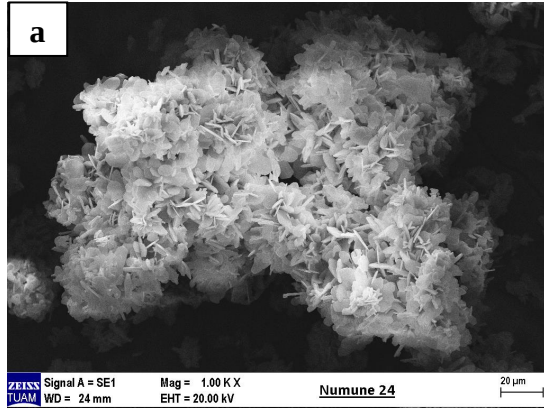


EK 2. Yaşlandırma süresi deneylerinde üretilen örneklerin SEM görüntüleri; (a-d): kısa, (b-e): orta, (c-f): uzun.

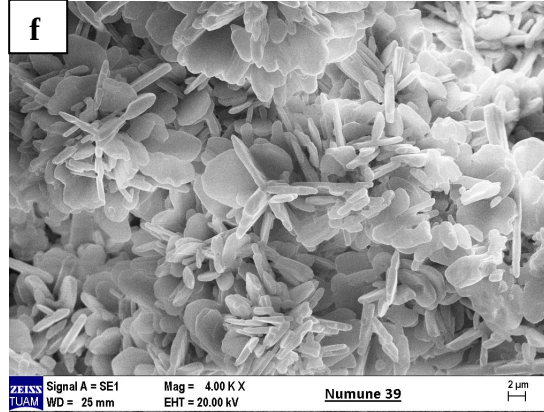
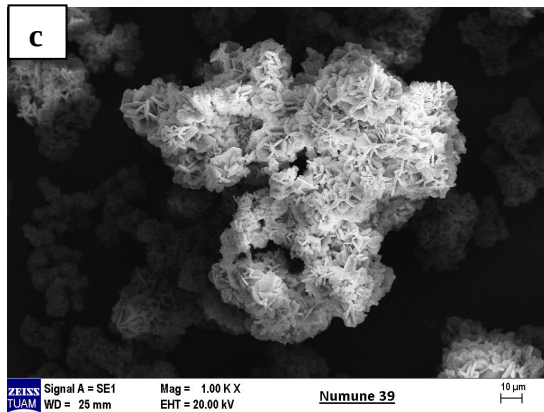
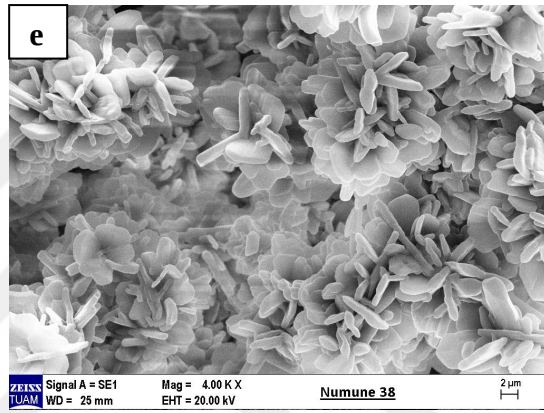
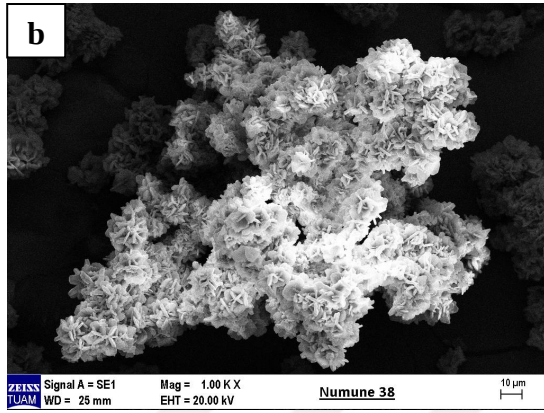
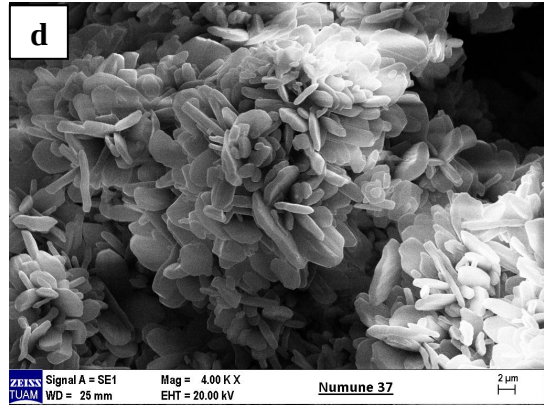
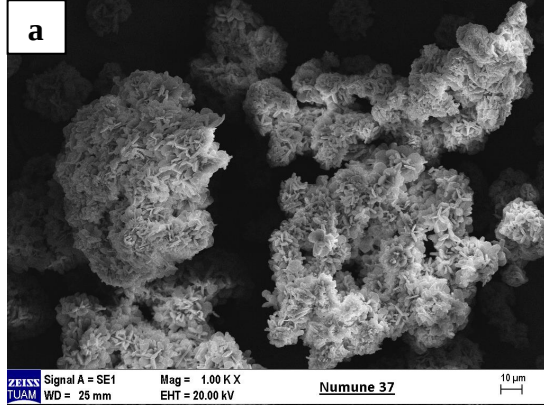


EK 3. Ortam pH'ı ve LiOH molarite deneylerinde üretilen örneklerin SEM görüntüleri;

(a-d): asidik-2M, (b-e): asidik 3.5M, (c-f): asidik 5M, (g-h): bazik 5M.

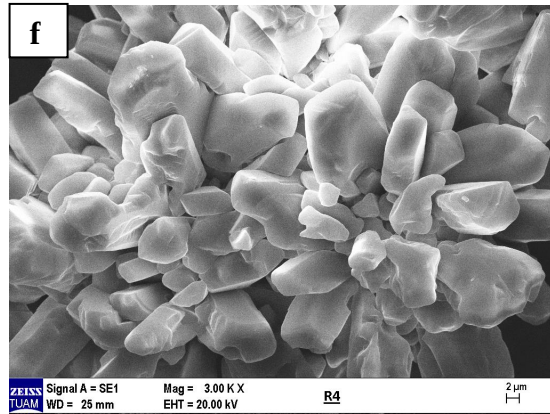
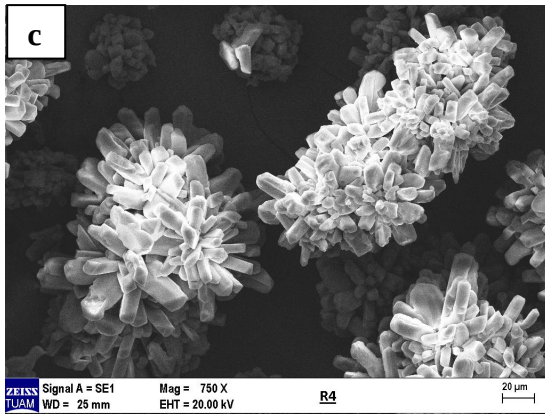
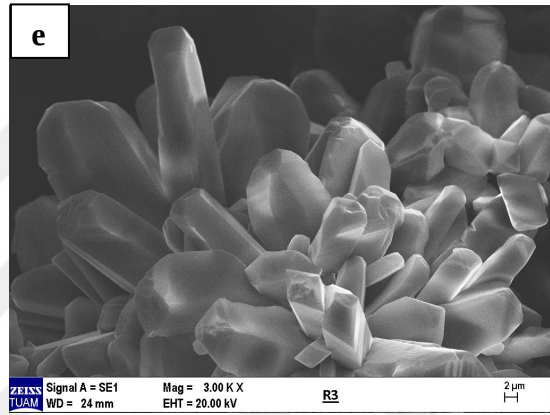
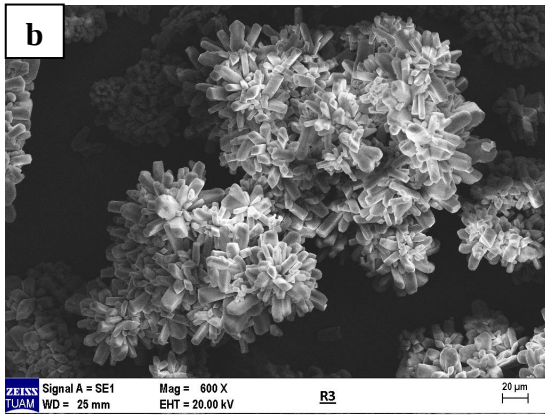
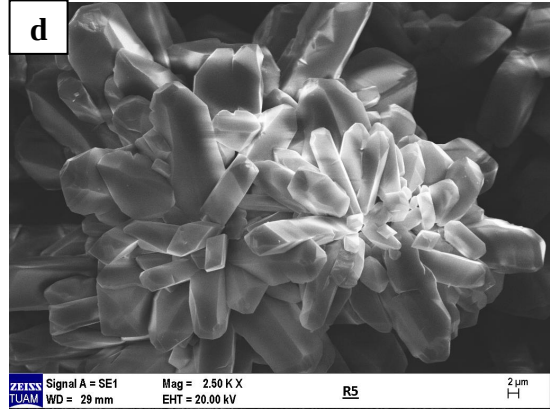
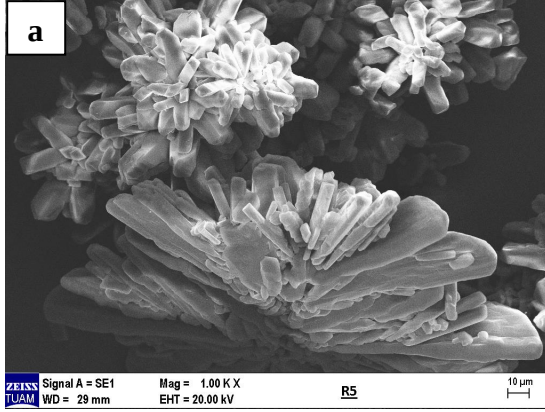


EK 4. Karbonat kaynağı (Na_2CO_3) molaritesi optimizasyonu deneylerinde üretilen örneklerin SEM görüntüleri; (a-d): 2.5M, (b-e): 2.75M, (c-f): 3.125M.

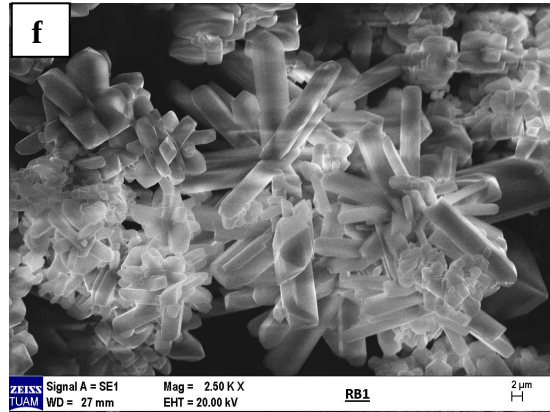
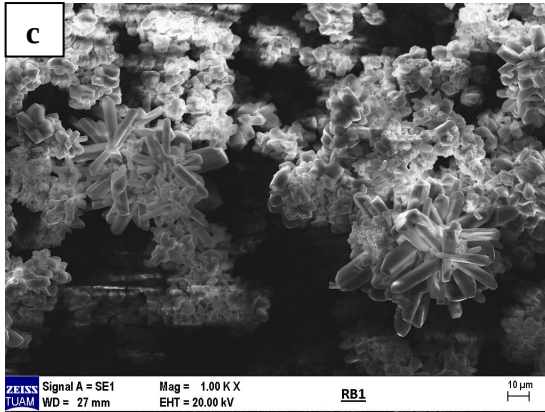
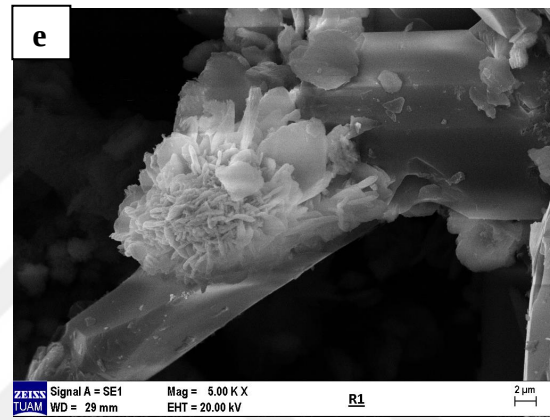
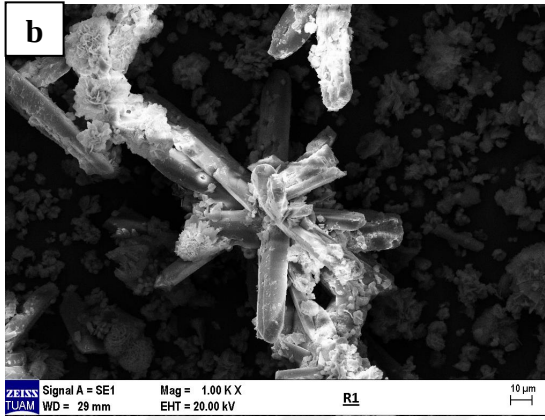
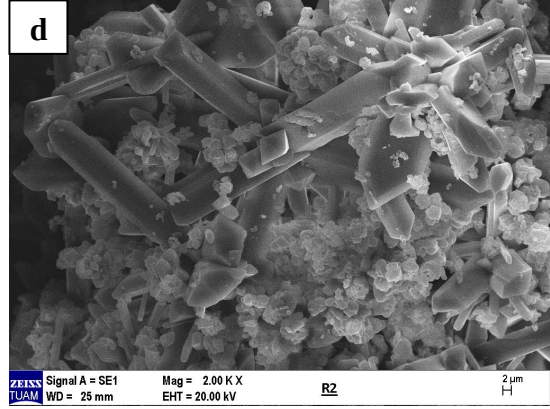
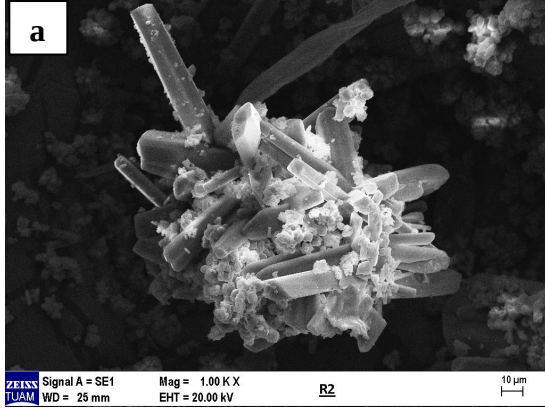


EK 5. Reaktörde CO₂ besleme süresi deneylerinde üretilen örneklerin SEM görüntüleri;

(a-d): 120dk, (b-e): 150dk, (c-f): 180dk.



EK 6. Boyut büyütme reaktör deneylerinde üretilen örneklerin SEM Görüntüleri; (a-d): 1lt-sentetik çözelti, (b-e): 1lt-kolon yıkama çözeltisi, (c-f): 5lt-sentetik çözelti.



EK 7. Hibrit sistem reaktör deneylerinde üretilen örneklerin SEM Görüntüleri; (a-d): 1.19 M Na_2CO_3 ve 44 dk CO_2 , (b-e): 1.83 M Na_2CO_3 ve 66 dk CO_2 , (c-f): 2.44 M Na_2CO_3 ve 88 dk CO_2 .

