



**ÖMER-GECEK (AFYONKARAHİSAR)
BÖLGESİ
JEOTERMAL SULARINDAN
LİTYUM KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Müfit DEMİRKAPI

**Danışman
Prof. Dr. Ahmet YILDIZ**

**İkinci Danışman
Dr. Öğr. Üyesi. M. Fatih CAN**

JEOLOJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2019

Bu tez çalışması 17.FEN.BİL.44 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ÖMER-GECEK (AFYONKARAHİSAR) BÖLGESİ JEOTERMAL
SULARINDAN LİTYUM KAZANIMI**

Müfit DEMİRKAPI

Danışman
Prof. Dr. Ahmet YILDIZ

İkinci Danışman
Dr. Öğr. Üyesi M. Fatih CAN

JEOLJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Haziran 2019

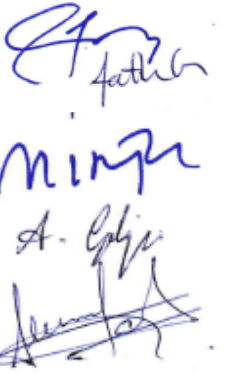
TEZ ONAY SAYFASI

Müfit DEMİRKAPI tarafından hazırlanan “Ömer-Gecek(AFYONKARAHİSAR) Bölgesi Jeotermal Sulardan Lityum Kazanımı” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 20/6/2019 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 : Dr. Öğr. Üyesi M. Fatih CAN

Başkan : Prof. Dr. Ahmet YILDIZ
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Üye : Dr. Öğr. Üyesi M. Fatih CAN
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Üye : Dr. Öğr. Üyesi Metin BAĞCI
Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Üye : Doç. Dr. Ali GÖKGÖZ
Pamukkale Üniversitesi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Üye : Doç. Dr. Arzu YAKAR
Pamukkale Üniversitesi Üniversitesi Mühendislik Fakültesi

İmza



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

.....

Enstitü Müdürü
Prof. Dr. İbrahim EROL

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

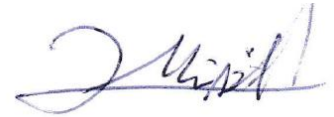
Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- 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.

15/07/2019

Müfit DEMİRKAPI



ÖZET
Yüksek Lisans Tezi

**ÖMER-GECEK (AFYONKARAHİSAR) BÖLGESİ JEOTERMAL SULARINDAN
LİTYUM KAZANIMI**

Müfit DEMİRKAPI
Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ahmet YILDIZ
İkinci Danışman: Dr.Öğr Üyesi M.Fatih CAN

Tez çalışması, jeotermal sulardaki lityumun kazanılması için laboratuvar ortamında adsorban üretilmesi ve üretilen adsorban yardımıyla lityum iyonunun adsorpsiyonunun gerçekleştirilmesi amacıyla yapılmıştır. Çalışmada kullanılan jeotermal su orta entalpili Ömer-Gecek (Afyonkarahisar) jeotermal bölgesinde AFJET A.Ş.'ne ait AF-25 sondaj kuyusundan temin edilmiştir. Lityum iyonuna duyarlı inorganik adsorbanın üretilmesi için $MnCO_3$ ve $LiOH$ ile bağlayıcı olarak sodyum silikat (cam suyu) kullanılmıştır. Li/Mn oranına sahip karışım $450\text{ }^{\circ}C$ 'de fırınlama işlemi sonrası değişik sodyum silikat bağlayıcısı kullanılarak hem mukavemet ve hem de adsorpsiyon performansı açısından en uygun bağlayıcı oranı belirlenmiştir. Li/Mn ve bağlayıcı malzemeden oluşan karışım şırınga vasıtasıyla $0.3 \times 0.4\text{ cm}$ boyutlarında şekillendirilerek, $105\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta etüvde kurutulmuş, $650\text{ }^{\circ}C$ sıcaklıkta kül fırınında pişirilmiş ve HCl ile asit yıkama işlemleri yapılmıştır. Adsorbanın karakterizasyonu için yapılan x-ışını kırınımı (XRD) analizinde örneklerde spinel kristal yapısına sahip Li_2MnO_3 pikleri gözlenmiştir. Ayrıca asitle yıkama işleminin spinel kristal yapısının kafes yapısında bozulmaya neden olduğu belirlenmiştir. Yapay lityum stok çözeltisiyle hazırlanmış olan çözeltelerde kesikli adsorpsiyon çalışması sonucunda 1.6 mg/g bir Li^+ adsorpsiyon kapasitesine ulaşılmıştır. Bu sayede adsorban malzemenin yüksek konsantrasyonlu Li^+ içeren yapay hazırlanmış sularda veya jeotermal sularda belirli bir adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu anlaşılmıştır. Jeotermal sularda gerçekleştirilen 27 saatlik kolon deneyleri sonucunda da 1 g/dk besleme ile $1,7\text{ ppm}$ lik adsorpsiyon

kapasitesine ulaşılmıştır.

2019, xii + 48 sayfa

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, Lityum Kazanımı, Jeotermal Su Afyonkarahisar.



ABSTRACT
M.Sc. Thesis

THE LITHIUM RECOVERY FROM GEOTHERMAL WATERS OF ÖMER-GECEK
(AFYONKARAHİSAR) AREA

Müfit DEMİRKAPI

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Geological Engineering

Supervisor: Prof. Ahmet YILDIZ

Co-Supervisor: Asst. Prof. M. Fatih CAN

The thesis was carried out in order to produce adsorbents in the laboratory for the recovery of lithium in geothermal waters and to perform adsorption of lithium ion with the help of the adsorbent produced. The geothermal water used in the study was obtained from AF-25 drilling well of AFJET AS in Ömer-Gecek (Afyonkarahisar) geothermal region with medium enthalpy. Sodium silicate (glass water) was used as binder with $MnCO_3$ and $LiOH$ to produce lithium ion-sensitive inorganic adsorbent. The most suitable binder ratio in terms of both strength and adsorption performance was determined by using different sodium silicate binder after firing process at 450 °C mixture with Li/Mn ratio. The mixture consisting of Li / Mn and binder material was shaped by means of syringe in the dimensions of 0.3x0.4cm, dried in the oven at 105°C temperature, cooked in ash oven at 650°C temperature and acid washing operations were performed with HCl. X-ray diffraction (XRD) analysis for adsorbent characterization showed that Li_2MnO_3 peaks with spinel crystal structure were observed in the samples. In addition, it was determined that acid washing process caused deterioration of the spinel crystal structure. As a result of batch adsorption study, Li^+ adsorption capacity of 1.6 mg / g was achieved in the solutions prepared with artificial lithium stock solution. Thus, the adsorbent material was found to have a certain adsorption ability in artificially prepared waters containing high concentration Li^+ or geothermal waters. As a result of the 27-hour column experiments carried out in geothermal waters, the adsorption capacity of 1,7 ppm was reached with 1 g/min feed.

2019, xii + 48 sayfa

Keywords: Adsorption, Lithium Recovery, Geothermal Water Afyonkarahisar.



TEŞEKKÜR

Tez çalışmasının konusunun belirlenmesi, çalışmaların planlanması, yönlendirilmesi, sonuçların değerlendirilmesi ve sonuç raporunun yazımı aşamasında yaptıkları büyük katkı ve desteklerinden dolayı danışman hocalarım Prof. Dr. Ahmet YILDIZ ve Dr. Öğr. Üyesi. Muhammet Fatih CAN'a , teşekkür ederim. Çalışmalar sırasında büyük yardımını gördüğüm Araş. Gör. Dr. Can BAŞARAN hocama şükranlarımı sunarım.

Bu tez çalışması “Ömer-Gecek (Afyonkarahisar) Bölgesi Jeotermal Sularından Lityum Kazanımı” başlıklı ve 17 FEN.BİL.44 numaralı Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesiyle desteklenmiştir. Çalışmamın yürütülmesi sırasındaki maddi desteklerinden dolayı Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimine teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmasında kullanılan jeotermal suların temininde destek olan AFJET A.Ş. Genel Müdürü Dr. Yusuf ULUTÜRK'e ve adsorbanın BET yüzey alanı analizini yapılmasında yardımcı olan ADAÇAL Endüstriyel Mineraller A.Ş. Genel Müdürü Muharrem KAPLAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Müfit DEMİRKAPI
AFYONKARAHİSAR, 2019

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
RESİMLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	3
2.1 Genel Bilgiler.....	3
2.2 Literatür Özeti.....	7
3. MATERYAL ve METOT.....	11
3.1 Materyal	11
3.1.1 Ömer-Gecek Jeotermal Alanı	11
3.1.2 Adsorbanın İmalatında Kullanılan Malzemeler	12
3.2 Adsorban Üretimi	13
3.2.1 Sodyum Silikat Hazırlanması	15
3.2.2 Adsorbanın Şekillendirilmesi	16
3.2.3 Kurutma ve Pişirme	17
3.2.4 Asit Yıkama Deneyleri	18
3.3 Adsorban Karakterizasyonu	19
3.3.1 Yapısal Karakterizasyonda Kullanılan Analizler	19
3.4 Adsorpsiyon Deneyleri	20
3.4.1 Lityum Stok Çözeltisi Hazırlanması Ve Ön Tutma Deneyleri.....	21
4. BULGULAR	24
4.1 Karakterizasyon Deneyleri	24
4.1.1 X-Işını Kırınımı (XRD) İncelemesi.....	24
4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemesi	26
4.1.3 BET Analizi.	28

4.2 Uygun Adsorban Tayini	28
4.3 Kesikli Deneyler	29
4.3.1 Farklı Bağlayıcı İle Üretilen Tutucuların Tutma Kabiliyetleri.....	29
4.3.2 Adsorpsiyon izotermi	28
4.3.3 Zamana Bağlı Adsorpsiyon Kabiliyeti	33
4.4 Kolon Deneyleri	36
5. TARTIŞMA ve SONUÇLAR	40
5.1 Sonuçlar	40
5.2 Tartışma	40
6. KAYNAKLAR.....	42
ÖZGEÇMİŞ.....	47

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

LiOH	Lityum Hidroksit
MnCO ₃	Mangan Karbonat
MnO ₂	Mangan Oksit
Na ₂ O _x SiO ₂	Sodyum Silikat
LiCl	Lityum Klorür
Nitrik asit	HNO ₃
LiAlSi ₄ O ₁₀	Petalit Minerali Kimyasal Bileşimi
Li	Lityum
Mn	Mangan
O ₂	Oksijen
H	Hidrojen
Si	Silisyum
Cl	Klor
Al	Aliminyum
C	Karbon
LiAl(Si ₂ O ₆)	Spodümen Minerali Kimyasal Bileşimi
KLi ₂ Al(AlSi ₃ O ₁₀) (OH,F) ₂	Lepidolit Minerali Kimyasal Bileşimi
KLiFe ⁺² Al(AlSi ₃ O ₁₀) (OH,F) ₂	Zinvaldit Minerali Kimyasal Bileşimi
Li(Fe,Mn)(PO ₄)	Trifllit Mineralinin Kimyasal Bileşimi
Fe	Demir
K	Potasyum
F	Flor
OH	Hidroksil
P	Fosfor
g/cm ³	Mililitre başına gram
%	Yüzde Değer
Li ⁺	Lityum İyonu
λ	Isı iletkenlik Katsayısı
Mg ²⁺	Magnezyum
H ⁺	Hidrojen İyonu
pH	Asidisite
Ce	Seryum
Pr	Praseodim
Nd	Neodimyum
Er	Erbiyum
Cu	Bakır
Y	İtriyum
La	Lantan
As	Arsenik
B	Baryum
Br	Bronyum
Å	Angstrom
µm	Mikrometre

Simgeler (Devamı)

°C	Santigrat (Sıcaklık)
s	Saniye
km	Kilometre
KB	Kuzey Batı
MW	Mega Watt
g/cm ³	Gram/santimetre küp
ppb	Milyarda Bir
ppm	Milyonda Bir
Cs	Sezyum
Ge	Germanyum
Na	Sodyum
Ni	Nikel
Rb	Rubidyum
S	Kükürt
Sb	Antimon
Se	Selenyum
Sr	Stronsiyum
Ti	Titanyum
U	Uranyum
V	Vanadyum
Zn	Çinko
CO	Karbon Monoksit
rpm	Dakikada bir devir (dönüş)
g	Gram
mmol/mL	Milimol/mililitre
HCl	Hidro Klorik Asit
mL	Mililitre
Co	Kobalt

Kısaltmalar

BET	Brunauer, Emmet ve Teller Yüzey Analizi
BV	Yatak Hacmi
EBTC	Boş Yatak Temas Süresi
HMS	Nanoboyutta iyon eleği manganez oksit
ICP-OES	Bağlı Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektroskopisi
LCE	Lityum karbonat eşdeğeri
LMS	Lityum Manganez oksit
MTA	Maden tetkik arama
RO	Ters osmoz
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SMO	Spinel manganez oksit
vb	Ve Benzeri
XRD	X-Işınları Difaktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1 Ömer-Gecek bölgesinin yer bulduru haritası	1
Şekil 2.1 Lityum zamana bağlı olarak fiyat artışı	6
Şekil 4.1 Asit öncesi (A), asit sonrası (B) 2θ açıyla çekilmiş adsorbanların XRD grafiği.....	25
Şekil 4.2 $M_{ag} = 1.00$ K X büyütme ile numune yüzey görüntüsü ve gözenek dağılım.	26
Şekil 4.3 1 numaralı bölgeye ait EDX grafiği	27
Şekil 4.4 2 numaralı bölgeye ait EDX grafiği	27
Şekil 4.5 Karşılaştırmalı lityum adsorpsiyonu	29
Şekil 4.6 Adsorpsiyon izotermelerinin toplu gösterimi	33
Şekil 4.7 Zamana bağlı adsorpsiyon değerleri	35
Şekil 4.8 Yalancı ikinci dereceden kinetik model uygulaması	35
Şekil 4.9 Kolon Deneyleri Temsili görüntü	37
Şekil 4.10 Kolon deneyi sonucu yatak hacmine göre Li^+ tutulması	37
Şekil 4.11 Kolon deneyi sonucu yatak hacmine göre Li^+ tutulması (Jeotermal su).....	38

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

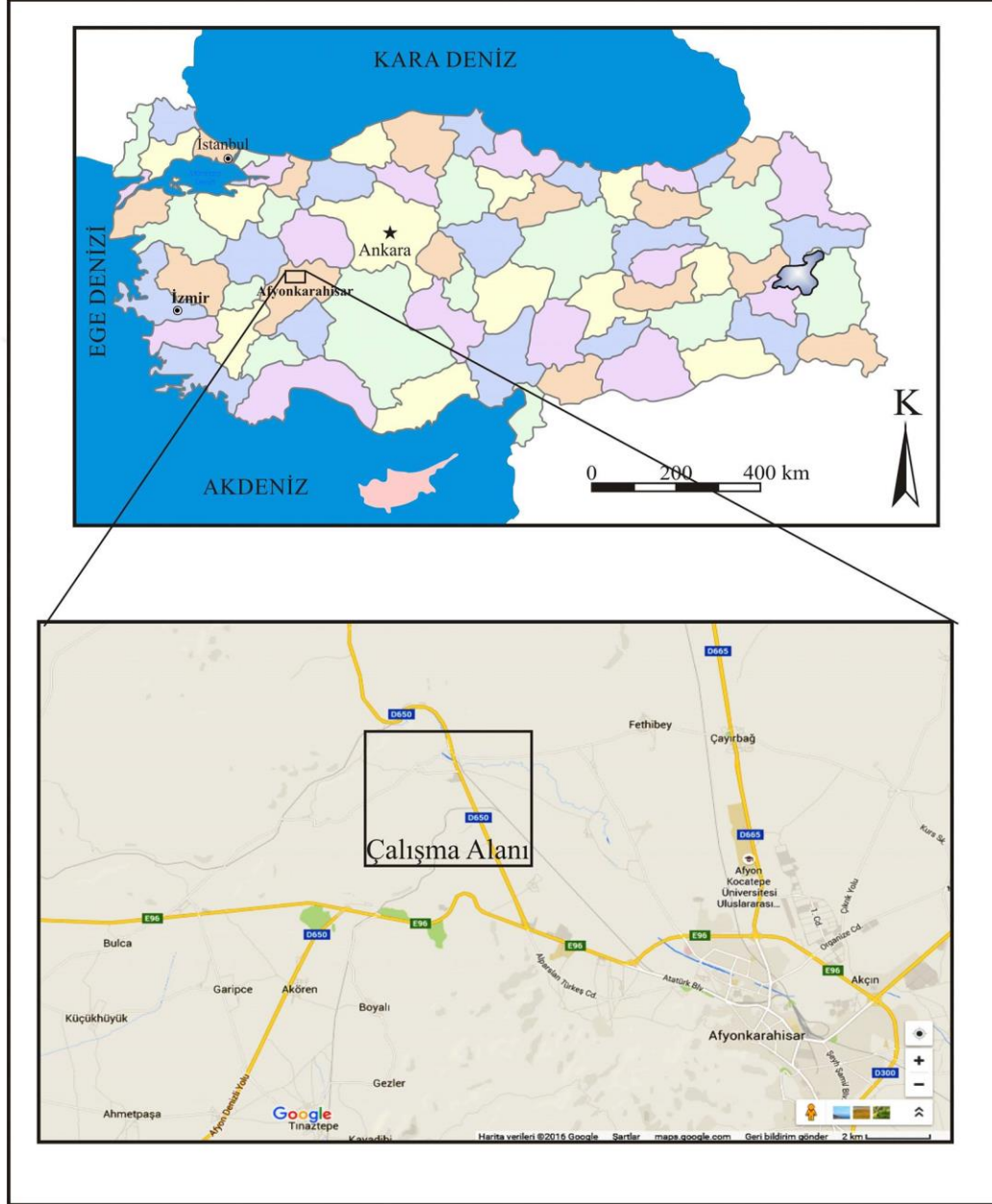
Çizelge 2.1 Farklı jeotermal sahalarda bulunan Altın (Au), Platinyum (Pt), Paladyum (Pa), Gümüş (Ag) konsantrasyonu	5
Çizelge 2.2 Farklı Jeotermal Sahalarda Bulunan Nadir Toprak Elementlerin Konsantrasyonu	5
Çizelge 2.3 Başlıca Lityum Minerallerinin Özellikleri	6
Çizelge 3.1 Ömer-Gecek bölgesindeki jeotermal kuyulardan alınan su Örneklerinin kimyasal analiz sonuçları	12
Çizelge 3.2 Başlıca kimyasallar ve özellikleri	13
Çizelge 4.1 Adsorbanların zamana bağlı adsorpsiyon deneylerinde kullanılan Konsantrasyon değeri ile zaman aralıkları	34
Çizelge 4.2 Kinetik model sabitlerinin tespiti ve R^2 değerleri	36

RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 3.1 Li/Mn oranı 1/1 oranında hazırlanmış olan karışım	13
Resim 3.2 5 saat boyunca 450 °C kül fırınında ısıtılma tabi tutulmuş karışım	14
Resim 3.3 Desikatöre soğutulmaya bırakılmış karışım	14
Resim 3.4 Toz halindeki $\text{Na}_2\text{O}_x\text{SiO}_2$ temsili görüntü	15
Resim 3.5 Cam suyu ile saf su ilavesi yapılmış katı malzeme.....	16
Resim 3.6 Şırınga vasıtası ile 3x4 cm olacak şekilde boyutlandırılmış numune	16
Resim 3.7 4 saat boyunca 650°C kül fırınında ısıya maruz bırakılan numuneler	17
Resim 3.8 % 19,00 oranında bağlayıcı ile hazırlanmış adsorbanlar	17
Resim 3.9 % 23,00 oranında bağlayıcı ile hazırlanmış adsorbanlar	18
Resim 3.10 % 29,00 oranında bağlayıcı ile hazırlanmış adsorbanlar	18
Resim 3.11 Asit yıkama deneyleri temsili görüntüsü	19
Resim 3.12 Li^+ stok çözeltileri temsili görüntüsü	21
Resim 3.13 250 mL beherlerde 50 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 2 ppm, 1 ppm oranına sahip Setlerin hazırlanması ile ilgili temsili görüntü.	22
Resim 3.14 250 mL beherlerde 24 saatlik ön tutma çalışmaları temsili görüntüsü	22
Resim 3.15 Analiz öncesi su örneklerinin PH ayarlaması ve hazırlanması ile ilgili Temsili görüntü	23

1. GİRİŞ

Tez çalışması Afyonkarahisar'ın 15 km kuzeybatısındaki Ömer-Gecek bölgesindeki Afyon Jeotermal Tesisleri Turizm, San. ve Tic. (AFJET) A.Ş.'ne ait jeotermal ruhsatlı sahada gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1 Ömer-Gecek bölgesinin yer bulduru haritası.

Bilindiği üzere ülkemiz jeotermal kaynaklar açısından büyük bir potansiyele sahiptir. Bu tür sıcak su kaynaklarının ne şekilde ve hangi alanlarda değerlendirilebileceği konusunda önemli çalışmalar devam etmektedir. Jeotermal kaynaklar sadece kaplıca

turizmi yanı sıra günümüzde konut ısıtmada, tarım sektöründe seracılıkta, çok 45-125°C vb. yüksek sıcaklığa sahip alanlarda bu tür kaynakların kullanımıyla elektrik enerjisi üretimi vb. çalışmalar yapılmaktadır. Jeotermal kaynaklar özellikle yağmur sularının yerküreye düşerek uygun çatlak, kırık gibi süreksizlik sistemleri veya faylar aracılığıyla yeraltına süzülerek bölgesinde uygun sıcaklıkta bir jeotermal sistem oluşturmaktadır.

Jeotermal sistemlerde yer alan sular üretim veya reenjeksiyon esnasında bulundukları ortamdaki yüksek sıcaklık, basınç, pH gibi faktörlerin etkisiyle rezervuar ve çevre kayaçların kimyasal bileşimindeki elementleri kimyasal reaksiyonlar (çözünme) sonucu bünyelerine alarak zenginleşmektedirler. Bu yüzden günümüzde geleneksel madencilik faaliyetlerine alternatif olarak bu kaynakların da hammadde kaynağı olarak değerlendirilmesini mümkün kılmaktadır (Yıldız vd. 2012).

Tez çalışmasında kullanılan jeotermal su Ömer-Gecek (Afyonkarahisar) bölgesindeki orta entalpili jeotermal sahadan temin edilmiştir. Bölgedeki Li^+ iyon konsantrasyonu yüksek olan kuyulardan su örnekleme yapılarak, laboratuvar koşullarında üretilmiş olan adsorban malzeme ile Li^+ iyonunun adsorpsiyon performansının değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

2.1 Genel Bilgiler

Jeotermal akışkanlar yüksek sıcaklık ve basınç altında uzun süre yeraltında bulunan minerallerle temasta bulunduklarından dolayı yüksek element çeşitliliğine ve içeriğine sahiptirler. Jeotermal akışkanların oluşumunu sağlayan jeolojik ortamlar jeotermal sistemler olarak tanımlanmakta olup, bu sistemler beslenme alanı, ısı kaynağı, ısıyı taşıyan akışkan, rezervuar kayaç ve örtü kayaç gibi parametrelerin meydana getirdiği ve doğal yollarla birbirleri ile bağ oluşturan sistemlerdir (Gupta and Roy 2007). Jeotermal akışkanların çözünmüş kimyasal madde miktarı, çevresindeki sulara göre daha fazla olup, bunların bileşimindeki elementlerin çözünürlüğü su-mineral dengesine bağlıyken, söz konusu elementlerin miktarları ise, sıcaklığın ve bulunduğu ortamı karakterize etmektedir (Erguvanlı ve Yüzer 1987, Şahinci 1991, Chandrasekharam and Bundschuh 2008).

Çözünmüş halde yüksek element çeşitliliği ve içeriğine sahip olan jeotermal akışkanlar değerli mineral ve metallerin kazanımı için her geçen gün artan bir ilgiyle işletilmektedirler. (Bourcier *et al.* 2005). Jeotermal akışkanlar önemli miktarda Lityum (Li), Sezyum (Cs), Rubidyum (Rb), Altın (Au), Platin (Pt), Paladyum (Pd), Gümüş (Ag) gibi değerli metaller ve nadir toprak metalleri içerirler (Bourcier *et al.* 2005, Brown and Simmons 2003, Michard, 1989). Jeotermal akışkanlardaki metallerin söz konusu konsantrasyonları gelişmiş geri kazanım teknolojileriyle bu metallerin geri kazanımını mümkün kılmaktadır. Au, Pt, Pd ve Ag gibi değerli metaller dalma-batma zone magmatizmasıyla ilişkili jeotermal akışkanlardan geri kazanılabilmektedir (Hedenquist and Lowenstern 1994, Bourcier *et al.* 2005). Değişik bölgelerde bulunan jeotermal akışkanlardaki değerli metallerin konsantrasyonları bu bölgelerin jeolojik özelliklerine göre değişim sunmaktadır. Yeni Zelanda, Kaliforniya (ABD) ve İzlanda'da değerli metallerin konsantrasyonları; Au: 0,1–80 µg/l, Pt: 0,26–20 µg/l, Pd: 2–20 µg/l ve (Ag): 0,4–2400 µg/l şeklindedir (Çizelge 2.1). Kaliforniya, New Mexico ve İtalya'daki jeotermal akışkanlar önemli miktarda Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er ve Yb gibi nadir toprak metalleri içermektedirler. Çizelge 2.2'de görüleceği üzere Kaliforniya'nın Salton Sea bölgesindeki jeotermal akışkanların nadir toprak metallerinin konsantrasyonları

(Ce: 760, Nd: 226, Sm: 22,6, Eu: 305, Gd: 25, Dy: 17,3, Er: 10,6 ve Yb: 9,33mg/L) diğerk bölgelere göre yüksektir (Lo *et al.* 2014).

Çizelge 2.1 ve 2.2’de de görüleceğı üzere dünyada farklı jeotermal alanlar, bölgedeki kayaçların yanı sıra jeotermal rezervuarı oluşturan kayaçlardaki başlıca kimyasal bileşimi, sıcaklık, pH, basınç koşulları sulara farklı konsantrasyonlarda belirli element iyonlarının zenginleşmesini sağlamıştır. Dünya’da yapılan araştırmalarda ekonomik değeri yüksek olan, nadir toprak elementlerinden biri olan Lityum, 1800 yılında Brezilyalı kimyacı ve iş adamı Jose Bonifacio de Andrada Silva’nın İsveç’te Petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) mineralini keşfetmesinin ardından, 1817 yılında Johan August Arfwedson tarafından laboratuvar çalışmaları esnasında keşfedilmiştir. İsmi Yunancada taş anlamına gelen “Lithos” kelimesinden gelmektedir. Periyodik cetvelde 3 atom numarası, 6,941 kütle ağırlığı ve Li sembolü ile yer alan 1A grubu alkali metal bir elementtir. Doğada gümüş ve beyaz renkte bulunmaktadır. Birinci grup elementi olmasına rağmen, lityum aynı zamanda 2A grubu toprak alkali metalik özelliklerini de göstermektedir. Alkali metaller arasında ise erime ve kaynama noktası en yüksek metaldir. Lityumun yoğunluğu yaklaşık $0,534 \text{ g/cm}^3$ tür. Bilinen iki duyarlı izotopu mevcuttur. Bunlar Li_6 ve Li_7 ’dir. (İnt.Kyn.1). Lityumun başlıca ticari mineralleri; Spodümen, petalit, lepidolit, zinvaldit, ve trifilit olup, saf lityum ve potasyum klorür karışımından elektroliz yoluyla elde edilir. Üretilen lityumun çoğı Li_2CO_3 olarak tüketilir. Üretim ve tüketim miktarı ile aynı zamanda hesapları Li_2CO_3 baz alınarak yapılır (LCE-Lithium Carbonate Equivalent). Lityum minerallerinin başlıca özellikleri Çizelge 2.3’te verilmektedir (İnt.Kyn.2).

Lityum birçok endüstrinin dalında kullanılmaktadır. Bu endüstrilerden başlıcaları nükleer santral soğutucuları ve lityum pilleridir. Nükleer santral soğutucularında kullanılmasının sebebi en düşük yoğunluğa sahip metal olması ve bununla birlikte yüksek özgül ısıya sahip olmasıdır. Pillerdeki kullanımı ise son yıllarda değişmiştir. Önceki lityum pilleri tekrar şarj edilemezken artık yeni nesil lityum pilleri (Li-İon) şarj edilebilmektedir ve bu mobil teknolojiler için bir devrim olmuştur. Ayrıca seramik ve cam yapımında, yağlayıcı ve alaşım sertleştirici maddelerin bileşiminde, A vitamini sentezinde ve roketlerde itici kuvvet sağlamada kullanılır.

Çizelge 2.1 Farklı jeotermal sahalarda bulunan Altın (Au), Platinyum (Pt), Paladyum (Pd) ve Gümüş (Ag) Konsantrasyonları (Lo *et al.* 2014).

Ülke (Lokasyon)	Altın Kons. (µg/l)	Platinyum Kons. (µg/l)	Paladyum Kons. (µg/l)	Gümüş Kons. (µg/l)	Referanslar
USA (Salton Sea.Kalifornia)	NA	NA	NA	1400	Ellis and Mahon. 1977
Yeni Zellanda (Ohaaki)	0,5-1,16	26-0.32	5.2-6.5	5.74-18.9	Brown <i>et al.</i> 1996
USA (Salton Sea.Kalifornia)	10-80	2-20	2-20	160-240	Gallup. 1998
USA (Raft River)	0,082	5	NA	380	Harrar and Raber. 1984
Yeni Zellanda (Taupo Volkanik Bölge)	0.1-23	NA	NA	3-2400	Brown and Simmons. 2003
Yeni Zellanda (Kawerau)	0,03-2,10	NA	NA	1,4-31,5	Brown and Simmons. 2003
Yeni Zellanda (Ngawha)	0,5-1,0	NA	NA	0,4-19,1	
İzlanda (Reykjanes)	1-6	NA	NA	28-107	Hardardottir <i>et al.</i> 2009

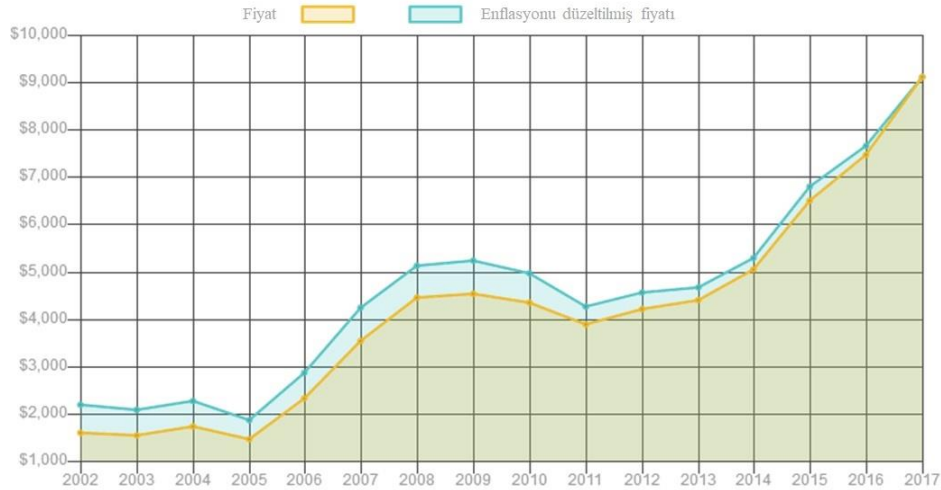
Çizelge 2.2 Farklı jeotermal sahalarda bulunan nadir toprak elementlerin konsantrasyonu (Michard, 1989).

Ülke (Lokasyon)	Seryum Kons. (mg/l)	Neomidyum Kons. (mg/l)	Samaryum Kons. (mg/l)	Evropiyum Kons. (mg/l)	Gadolinyum Kons. (mg/l)	Disporsiyum Kons. (mg/l)	Erbiyum Kons. (mg/l)	İterbiyum Kons. (mg/l)
USA (Salton Sea,Kalifornia)	706	226	22,6	305	25	17,3	10,6	9,33
Yeni Meksika (Valles Calders)	30-70	9,5-24,6	1,6-2,8	0,39-0,4	NA	1,0-1,5	0,9	NA
İtalya (Larderello)	7,5-60,5	3,1-19,5	0,69-2,02	0,2-0,66	0,8	0-1,7	0,25-0,5	0,21-1,2
İtalya (Kuzey Latium)	30	13	1,8	0,21	NA	0,7	NA	NA
İtalya (Phlegrean Fields)	15	6	0,8	36	0,8	0,5	0,3	0,25

Çizelge 2.3 Başlıca lityum minerallerinin özellikleri (İnt.Kyn.2).

Mineraller	Formül	% Li ₂ O	Renk	Yoğunluk	Sertlik
Spodümen	LiAl(Si ₂ O ₆)	8,0	Renksiz. grimsi beyaz	3,03-3,22	6,5-7,0
Petalit	Li(AlSi ₄ O ₁₀)	4,9	Grimsi beyaz. beyaz	2,42	6,5
Lepidolit	KLi ₂ Al(AlSi ₃ O ₁₀) (OH.F) ₂	6,2	Pembe. eflatun	2,8-3,0	2,4-4,0
Zinvaldit	KLiFe ⁺² Al(AlSi ₃ O ₁₀) (OH.F) ₂		Gri kahverengi. açık eflatun	2,9-3,02	2,5-4,0
Trifillit	Li(Fe.Mn)(PO ₄)		Mavimsi gri. yeşilimsi gri	3,58	4,0-5,0

Katı elementler içinde en yüksek özgül ısı kapasitesine sahip olması nedeniyle, ısı iletiminde kullanılan sıvıların bileşiminde yer alır. Ancak su ya da asit gibi çözücülerle karşılaştığında yüksek patlama/parlama özelliğine sahip olması ve özellikle sinir sistemi için zehirli etki göstermesi nedeniyle kullanımı sırasında dikkatli olunması gerekir. Bazı lityum bileşikleri, nörolojik rahatsızlıklar ve psikolojik hastalıkların tedavisinde kullanılan ilaçların yapımında kullanılmaktadır (İnt.Kyn.3). Lityum yıllara göre fiyat durumu ise aşağıda verilen şekilde gösterilmektedir (Şekil 2.1)



Şekil 2.1 Lityum zamana bağlı olarak fiyat artışı (İnt.Kyn.4).

Lityum fiyatı 2002-2017 yılları arasında sürekli artmıştır. Bu durum başta teknoloji endüstrisi olmak üzere diğer endüstri sektörlerinde de lityuma karşı olan talebin artmasından kaynaklanmaktadır. Artan lityum talebi nedeniyle lityumun geleneksel kaynaklara (maden yatakları) ek olarak göl suyu, denizler ve jeotermal sular gibi alternatif kaynaklardan elde edilmesiyle ilgili bazı çalışmaların yapılmasına olanak sağlamıştır.

2.2 Literatür Özeti

Çeşitli endüstrilerin ihtiyacı olan ve değişik alanlarda kullanılan mineral ve metaller madencilik faaliyetleri sonucu hammadde olarak üretilmektedir. Geleneksel maden işletmeciliğinde, yeraltı ve açık ocak işletmesi gibi temel yöntemlerin yanı sıra bu mineral ve metal iyonlarının sudan elde edilmesi ile ilgili çalışmalar da gerçekleştirilmiştir. Endüstrinin hızlı gelişimine bağlı olarak ihtiyacın artması nedeniyle, söz konusu mineral ve metallerin yeni ve/veya alternatif kaynaklardan üretimi ile ilgili madencilik faaliyetleri son yıllarda yoğunlaşmıştır. Bu çalışmalarda endüstrinin istediği özelliklere sahip, ucuz hammaddenin çevreye zarar vermeden nasıl üretilbileceği ve ne tür kaynaklardan sağlanabileceği sorularına cevap aranmaktadır. Mineral ve metallerin bileşiminde bulunduğu çeşitli kayaç ve madenlerden üretilmesi şeklindeki geleneksel maden işletmeciliği dışında; bu kaynakların deniz, göl, yeraltı suları ve jeotermal akışkanlardan kazanımı ile ilgili başarıyla sonuçlanan çok sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar aşağıda verilmiştir.

Jeotermal akışkanlardan değerli metallerin kazanımı beslendiği kaynağın durumu ve kimyasına bağlıdır. Metal kazanımı sıvıdan, çamurdan veya jeotermal akışkandan çökelmiş kabuklaşmış katı malzemeden yapılabilir. Kazanım süreci ekonomik olarak kazançlı ve çevresel olarak kabul edilebilir özellikler taşımalıdır. Çamur ve kabuklaşmış materyallerden kazanım süreçlerinde asit liçi, biyokimyasal liç, sorpsiyon (Premuzic *et al.* 1995a), buharlaşma (Premuzic *et al.* 1995b), sülfidlerden çökeltme (Schultze and Bauer, 1985) yöntemleri tercih edilmektedir.

Akışkanlardan kazanım uygulamalarında ise izlenen yöntem kazanılan elemente göre farklılık göstermektedir. Jeotermal akışkanlarda en yaygın olarak bulunan silisyumun kazanımı işlemlerinde değişik yöntemler kullanılmaktadır. Magnezyum klorür ilavesi, sentetik polimer elektrotları, filtrasyon ve santrifüjleme silisyumun kazanımında en yaygın kullanılan yöntemlerdir (Harper *et al.* 1995, Sugita *et al.* 1998, Brown and Bacon 2000, Kashpura and Potapov 2000, Lin *et al.* 2000, Brown and Bacon 2000, Bourcier *et al.* 2001). Yüksek yüzey alanı nedeniyle, lastik, plastik, kağıt, çimento, seramik, kozmetik, zirai ilaçlar ve yapıştırıcı endüstrilerindeki uygulamalarda kullanılan

saf silisyum günlük 6 milyon paundluk bir pazara sahiptir. Jeotermal akışkanlarda en çok zenginleşen elementlerden birisi de lityumdur. Seramik, cam, alüminyum ile artan oranda şarj edilebilir pillerin üretiminde kullanılan lityum yıllık 350 milyon dolarlık pazara sahiptir. Lityum jeotermal akışkanlardan ya doğrudan lityum tuzları şeklinde çöktürmeyle ya da iyon değiştirici reçineler kullanılarak kazanılmaktadır. Her iki yöntem de göllerden ve jeotermal kaynaklardan lityum kazanımı işlemlerinde kullanılmaktadır (Yanagase *et al.* 1982, Rothbaum and Buisson 1986).

Tez çalışmasına örnek olması amacıyla gerçekleştirilen literatür taramasının değerlendirilmesi sonucu jeotermal akışkandan lityum elde edilmesine yönelik en önemli çalışmalardan birisi Koyonaka *et al.*(2003) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada, lityum iyonlarının sulu bir solüsyondan yüksek bir seçicilikle adsorbe edilmesi için spinel tipe sahip olan λ -MnO₂ numunesi kullanılmıştır. Araştırmacılar MnCO₃ ve LiOH/H₂O kullanarak Li_xMn₂O₄ numuneleri hazırlamışlardır. Çalışmalarda her numunenin Li⁺ absorpsiyon kapasitesi adsorpsiyon deneyleri ile araştırılmış olup, Çalışmada sulu çözeltideki λ -MnO₂'nin Li adsorpsiyon kapasitesinin λ -MnO₂'nin H içeriği ile yakından ilişkili olduğu ortaya konmuştur. Ayrıca bu çalışmada sulu çözeltide λ -MnO₂ tarafından Li⁺ iyonlarına yönelik tekil seçiciliğin klasik iyon elek efekti ile değil, Li⁺ ve H⁺ iyonları arasında oluşan spesifik hidrasyon reaksiyonu ile açıklanabileceği belirtilmiştir.

Tian *et al.* (2010) tarafından yapılan çalışmada lityum eldesinde Mn içerikli tutucular detaylı bir şekilde incelenmiştir. Söz konusu çalışmanın amacı Mg²⁺ katkılı spinel yapıya sahip lityum mangan oksit (LMS) kod adını verdikleri adsorbanın kimyasal olarak sentezlenmesidir. Ayrıca araştırmacılar ikinci adsorban olan (HMS)'yi (LMS) deki lityum ve magnezyumu bileşimden çıkararak hazırlamışlardır. Bu iki adsorban üzerinde yapılan deneylerde pH, adsorbant dozu, temas süresi ve Li⁺ konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Çalışmalar sonucunda Batch deneylerinde Li⁺ sorpsiyonunun yüksek bir pH ve başlangıç konsantrasyonuna bağlı profil gösterdiği belirlenmiştir.

Wang *et al.* (2009) tarafından yapılan çalışmada, Li⁺ için yüksek seçiciliğe sahip,

özellikle de iyon elek serilerinde lityum için en umut verici adsorpsiyon malzemesi haline gelen spinel manganez oksitler (SMO) olan özel bir emici türünü bir çökelme yöntemi ile hazırlanmıştır. Hazırlanan emici kullanılarak batch deneyleri ile deniz suyundan Li^+ geri kazanımı incelenmiş ve farklı Li^+ özümlerinde çözeti pH'ını ve Li^+ iyon alım oranlarının etkisi araştırılmıştır. Çalışmalarda kullanılan Elek-P, lityum için en umut verici adsorban olarak tanımlanmış olup, tuz gölü suyundan veya konsantre deniz suyundan lityumun geri kazanılmasında kullanılabileceği belirtilmiştir.

Erdoğan (2015) tarafından yapılan çalışmada laboratuvar ortamında sentezlenen çeşitli malzemeler kullanılarak sıvı-sıvı özütlemesi ve adsorpsiyon yöntemleri ile lityum ayırıştırma işlemlerinin veriminin artırılması amaçlanmıştır. Sıvı-sıvı özütlemesi deneylerinde N-alkil formamitler (hekzil formamit, oktil formamit, dibutil formamit, dihekzil formamit) sentezlenmiş ve lityum ayırıştırma performanslarını hesaplamışlardır. Denge izoterm hesaplamaları, adsorpsiyon prosesinin çoğunlukla 0,997 R değeri ile Langmuir izotermine uyduğu, LiMnO adsorbanlarının lityuma karşı güçlü seçicilik gösterdiği ortaya konmuştur.

Mn adsorban sistemi dışındaki bir başka yöntemle ile Li^+ eldesi konusunda Mroczek *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada, Yeni Zellanda'daki Wairakei jeotermal alanında elektrodializ yoluyla ekstraksiyon yapma yöntemi incelenmiştir. Araştırmacılar Wairakei akışkanlarının yüksek lityum / magnezyum oranına sahip olduğunu ve silis konsantrasyonun ise düşük olduğunu (600-700 mg/L), ülkedeki diğer jeotermal alanlara kıyasla ~ 13 mg/L lityum konsantrasyonu oldukça yüksek olduğunu belirtmişler ve bu özelliklerin, Li ekstraksiyon işlemi için uygun olduğunu söylemişlerdir. Söz konusu çalışmada Li ekstraksiyon işlemi elektrodializ adı verilen metotla gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar yaptıkları araştırma sonucunda en yüksek ekstraksiyon oranlarını üreten deney sonuçlarını göz önüne alarak, $0,28 \text{ mg/saat.cm}^2$ 'lik bir lityum akışı, konsantrasyon akışının membran boyunca sabit olduğunu varsayarak nispeten küçük bir 1 m^2 transfer yüzey alanına kadar ölçeklendirmenin, çıkarma ile eşdeğer olduğunu ve saatte 250 kg tuzlu sudan tüm lityumu çıkarmak için ideal olduğunu belirtmişlerdir. Laboratuvar deneyleri, silisin giderilmesinden sonra, lityumun tamamının tuzlu sudan çıkarmanın mümkün olduğunu göstermiştir.

Jeotermal kökenli sular da yapılan başka bir çalışmada Kaliforniya (ABD) bölgesindeki Mamut gölünden ekonomik değere sahip silis elde edilmesi amaçlanmıştır (Bourcier *et al.* 2005) Jeotermal kaynaklı Mamut gölündeki akışkanların, çok düşük kalsiyum, demir ve diğer metal içerikleriyle, düşük tuzluluk oranları sunarken, akışkanların çok yüksek saflıkta sahip silis içerdikleri belirlenmiştir. Araştırmacılar göl sularından elde edilecek silisin silikon çip cilalama ve kolloidal silis gibi yüksek saflıkta silis gerektiren pazarlarda kullanılabilecek özelliklerde olduğunu belirtmişlerdir. Araştırmacılar Mamut gölünden silis elde edilmesi işleminde ters osmoz (RO) ve evaporatif soğutucu kullanmışlardır. Çalışma sonucunda silikanın ticari bir aglomera ajan kullanılarak çöktürülmüş ve teğetsel akış sistemine sahip ultrafiltre yardımıyla da uzaklaştırılmıştır. Bu işlemler sonrasında silisin tane boyut analizi cihazı ve gaz adsorpsiyon yüzey alanı ölçümleri yapılarak karakterize edilmiş ve kimyasal analizleri yapılmıştır.

Ponou *et al.* (2016), kömür santrallerinde oluşan külleri çeşitli proseslerden geçirerek nadir toprak elementlerince zengin olan sulu solüsyon hazırlamış, bu solüsyondaki Y, La, Ce, Pr, Nd, Er, Li, Fe, Cu, Al iyonlarının ginseng türü bir bitki olan Gingko yapraklarını kullanarak seçici geri kazanımını denemeleri yapmıştır. Araştırmacılar geri kazanım çalışmaları boyunca kullandıkları biyosorbent malzemeyi oluşturmak için Gingko yapraklarını 450°C sıcaklığında ısıtma işlemi uygulayarak karbonize hale getirmişler, elde ettikleri bu biyosorbent malzemeyi (GL450) olarak kodlamışlardır. Yapılan adsorpsiyon deneyleri sonucunda biyosorpsiyon/desorpsiyon La, Ce ve Er iyonları çeşitli konsantrasyonlarda sulu kömür santrali küllerinden elde edilen çözelti, süzdürme ile 450°C karbonize haldeki Gingko yaprakları kullanılarak gerçekleştirilen denemelerde çözelti pH ve temas süresinin işlevi ve biyosorpsiyonun ismi verilen nadir toprak iyonları için pH değerinin (pH=3'te) optimum olduğu ve Er, Y, La, Ce ve Pr iyonları 900 sn temasla tamamen adsorbe edildiği, biyosorpsiyon sürecinin mekanizması, nadir toprak iyonları ve karbonat arasındaki elektrostatik etkileşim grup biyosorbanların yüzeyinde bulunduğu ifade edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, polistiren ile %36, taş yünü ile %34 ve hava boşluğu ile de %5,4'lük enerji tasarrufu elde edilebileceğini göstermişlerdir. Ayrıca polistiren malzemenin duvar ve çatı yalıtımında diğer yalıtım malzemelerine göre daha iyi olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

3.1.1 Ömer-Gecek Jeotermal Alanı

Tez çalışması kapsamında Afyonkarahisar ilinin en önemli jeotermal alanı olan Ömer-Gecek Bölgesindeki jeotermal akışkanlar kullanılmıştır. Ömer-Gecek bölgesi Afyonkarahisar ilinin 15 km KB'sında yer almaktadır. Bölgeden üretilen suların sıcaklığı 45-125°C arasında değişmekte olup, üretilen sular konut ısıtmacılığı (17399 KE), jeotermal seralar (1384 KE), termal turizm (1487 KE) gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca 2015 yılında başlatılan projeyle 123°C sıcaklıktaki jeotermal akışkan kullanılarak, 4Mw elektrik üretecek jeotermal santral montajı tamamlanmış olup üretime başlamıştır. Tez çalışmasında bölgedeki jeotermal sulardan örnekleme yapıp, laboratuvar koşullarında lityum geri kazanım deneyleri gerçekleştirilmiştir. Ülkemizde yapılan araştırmalarda en yüksek Li^+ iyon konsantrasyonunun Tuzla (Babadere) bölgesindeki jeotermal akışkanlarda olduğu (21 ppm) olduğu gözlemlenmiştir (Çam vd. 2013). Tez çalışmasında Ömer-Gecek bölgesinin seçilmesinin sebebi ise Afyonkarahisar ilindeki diğer jeotermal sahalarla göre daha yüksek Li^+ iyon konsantrasyonuna sahip olmasıdır. Nitekim Sandıklı Hüdai bölgesinde jeotermal akışkanlar 0,19-0,30 ppm (Memiş vd. 2010), Gazlıgöl jeotermal sularında 0,1-1,9 ppm (Mutlu, 1997) lityum içeriklerine sahiptirler. (Yıldız vd. 2011) tarafından yürütülen projede Ömer-Gecek bölgedeki jeotermal kuyulardan alınan su örneklerinin analiz sonuçlarında önemli miktarda lityum element iyon konsantrasyonunun belirlenmiştir Bu çalışmaya göre Ömer-Gecek Bölgesindeki suların lityum konsantrasyon değerleri 0,059-2,383ppm arasında değişmektedir. (Çizelge 3.1). Kolon deneylerinde kullanılan su örneğinin alındığı AF-25 kuyusuna ait suyun kimyasal analiz sonucunda jeotermal suyun 3,5 ppm Li^+ iyon konsantrasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Ömer-Gecek bölgesindeki jeotermal sulardaki lityum elementinin kazanılması amacıyla yapılan bu tez çalışmasında, laboratuvar koşullarında Li^+ iyonlarına karşı seçiciliği yüksek olan bir adsorbanın üretimi gerçekleştirildikten sonra bölgeden su örnekleme yapılarak, küçük çapta adsorpsiyon kolon deneyleri gerçekleştirilmiş ve adsorbanın Li^+ iyonlarını adsorpsiyon performansı değerlendirilmiştir.

Çizelge 3.1 Ömer - Gecek bölgesindeki (Afyonkarahisar) jeotermal kuyulardan alınan su örneklerinin kimyasal analiz sonuçları (Yıldız vd. 2011).

		OZ2	G1	Y2	Y1	KOPC	AF21	AF20	AS1	KO	HA	IKB
T	(°C)	59	20	44	19	17	81	90	51	41	42	50
EC	(µs/cm)	5740	1905	702	481	418	7460	6790	471	2840	4420	5740
As	ppb	2933	510,6	605	52,1	25	121,8	4153	3986	363	742	185,4
B	ppb	6414	1093	7380	107	37	22	9045	881	4223	5192	1862
Br	ppb	649	162	519	87	97	36	571	587	247	279	52
Cl	ppm	1225	299	1497	46	13	5	1627	1616	501	769	9
Co	ppb	<0.2	<0.02	1,1	3,71	<0.02	<0.02	<0.2	<0.2	1,4	<0.2	<0.02
Cs	ppb	434,3	57,6	569,4	4,2	1,5	6,5	624,0	602,3	456,5	143,7	10,0
Ge	ppb	26,3	0,9	20,3	0,4	0,1	0,2	36,4	35,1	21,4	24,2	1,8
K	ppm	112,9	23,7	125,3	4,8	2,6	1,5	149,1	143,9	59,0	80,7	4,0
Li	ppb	1890,0	255,2	1957,0	25,4	5,9	12,9	2383,0	2239,0	1018,0	1300,0	110,4
Mg	ppm	18,7	26,8	41,2	16,9	4,9	21,7	20,5	20,8	58,4	58,4	13,3
Mn	ppb	20,4	2,5	272,4	3,4	0,8	16,8	14,1	54,7	307,8	126,4	23,8
Na	ppm	1300,2	223,0	1538,9	25,9	8,7	5,4	1762,4	1750,0	542,1	868,6	68,2
Ni	ppb	<2	0,9	4	20,1	0,8	1,1	<2	2	5	3	1,5
P	ppb	325	99	296	66	511	40	277	1337	303	211	2284
Rb	ppb	521,0	139,0	586,3	20,4	9,5	7,3	711,2	676,3	250,2	444,9	19,0
S	ppm	128,0	44,0	141,0	6,0	3,0	10,0	172,0	170,0	56,0	89,0	14,0
Sb	ppb	42,7	0,3	0,8	0,3	0,4	2,9	75,7	80,2	<0.5	0,8	2,1
Se	ppb	<5	0,8	<5	1	1,1	<0.5	<5	<5	<5	<5	<0.5
Si	ppb	42661	18646	32183	26730	20940	12947	59814	58547	66679	67662	17289
Sr	ppb	4486,3	1942,4	5360,9	712,1	273,0	586,7	5322,3	5838,8	3299,3	3457,5	667,5
Tl	ppb	0,2	<0.01	<0.1	0,02	0,02	0,07	0,7	0,7	0,3	0,3	<0.01
U	ppb	<0.2	6,0	1	13,7	3,9	0,6	<0.2	<0.2	5,3	0,7	0,03
V	ppb	2	4,2	3	13,7	6,7	<0.2	3	4	7	<2	<0.2
Zn	ppb	15	43,4	23	110,8	7,3	10,4	15	18	12	17	11,4

3.1.2 Adsorbanın İmalatında Kullanılan Malzemeler

Adsorban üretiminde kullanılan malzemeler ithalatçı firmalar aracılığıyla satın alınmıştır. Tez çalışmasında kullanılan başlıca kimyasalların özellikleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Başlıca kimyasallar ve özellikleri.

Marka	Kimyasal	Özellikleri	Cas No
Carlo Erba	MnCO ₃		598-62-9
Merck	LiOH	%98 Safılık	7447-41-8
Acros	LiCl	%99 Safılık	7447-41-8
Vwr Chemicals	HCl	%37 Acs Kalite	
	Na ₂ OxSiO ₂	%72 Safılık	1344-09-8

3.2 Adsorban Üretimi

Literatür kısmında verilen bilgilerden anlaşılacağı üzere, birçok farklı element adsorpsiyonu için farklı adsorban (tutucular) kullanılmıştır. Bu çalışmada Li⁺ iyonlarına duyarlı (hasas) bir adsorbanın üretilmesi amaçlanmıştır. Deneyler esnasında Li⁺ iyonlarının tutma başarısı üretilen olan adsorbanın hassasiyetine bağlıdır. Bu yüzden adsorbanın en iyi şekilde hazırlanıp, en az problemle üretilerek karakterizasyon işlemleri gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir. İnorganik adsorbanın üretiminde öncelikle farklı oranlarda Li/Mn oranları kullanılması gerekmektedir. Bu yüzden üretilen olan adsorbanın literatür çalışmalarından da faydalınalarak 1/1 mol oranında hazırlanması uygun görülmüştür. Tedarik edilen kimyasallardan olan MnCO₃ 115,001 g ve LiOH 24,0083 g alınarak krozede karıştırılmıştır (Resim 3.1), hazırlanan karışım 5 saat boyunca 450 °C kül fırınında ısıtılma tabi tutulmuştur (Yoshizuka *et al.* 2002, Wang *et al.* 2006, Tian *et al.* 2010), (Resim 3.2).



Resim 3.1 Li/Mn mol oranı 1/1 hazırlanmış olan karışım.



Resim 3.2 5 saat boyunca 450 °C kül fırınında ısıtılma tabi tutulmuş karışım.

5 saat boyunca 450°C kül fırınında ısıtılma tabi tutulmuş karışım daha sonra soğuması için temiz bir desikatörde yarım saat kadar bekletilmiştir (Resim 3.3).



Resim 3.3 Desikatöre soğutulmaya bırakılmış karışım.

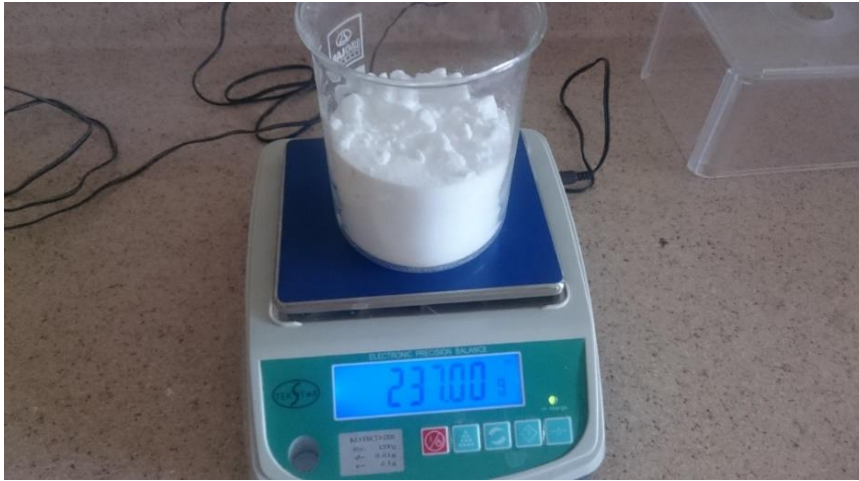
Isıl işlem MnCO_3 'daki CO'in uçurulması ve bunun sonucunda MnO_2 elde edilmesi amacıyla yapılmıştır. (Sabry *et al.* 1986). Isıl işlem öncesi karışım 139 gramlık bir ağırlığa sahipken, ısıtılma sonucunda örnekler 28 gram ağırlık kaybına uğrayarak 111.00 gramlık bir ağırlık sahip olmuştur. 111 gram ağırlığındaki numune 35 gram olacak şekilde üçe bölünmüş, bunlara ağırlıkça farklı oranlarda (%19,00, %24,00, %30,00) sodyum silikat cam suyu bağlayıcısı ilavesi edilerek, Li^+ iyonlu su

örneklerinde adsorpsiyon testine sokulmuştur. Bu sayede cam suyu (bağlayıcı) oranının adsorpsiyon deneylerindeki etkisinin anlaşılması açısından son derece önemlidir.

3.2.1 Sodyum Silikat Hazırlanması

Çalışmada kullanılan inorganik adsorbanın adsorpsiyon prosesleri sırasında dayanımının yüksek olması için sodyum silikat ($\text{Na}_2\text{O}_x\text{SiO}_2$) kullanılarak bağlanmıştır. Bağlayıcı hazırlamak için öncelikle toz halde, %72 saflıktaki sodyum silikat sıvı hale getirilerek hazırlanmış olan karışıma ilave ederek bağlayıcı görevi görmesi sağlanmıştır. Sodyum silikatın sıvı hale getirilmesi için 150 mL saf su içerisine 150 gram sodyum silikat katısı eklenerek cam suyu hazırlanmıştır.

150 mL saf su bir beherin içerisine doldurulduktan sonra 150 gram katı halde sodyum silikat düşük oranlarda behere eklenerek, 50°C sıcaklıkta, büyük balık kullanılarak manyetik karıştırıcıda 200 rpm hızında karıştırılmıştır. Ancak karıştırma işleminin sonuna doğru sıvı karışımın jel haline gelmesi nedeniyle karıştırma hızının artırılması veya balığın küçültülmesi gerekmektedir. Bu şekilde cam suyu hazırlanması işlemi tamamlanmıştır. (Resim 3.4).



Resim 3.4 Toz halindeki $\text{Na}_2\text{O}_x\text{SiO}_2$ (Temsili görüntü).

3.2.2 Adsorbanın Şekillendirilmesi

Sıvı hale gelen sodyum silikat (cam suyu) sızdırmaz pet kabın içerisine yerleştirilerek şırınga vasıtasıyla sırasıyla ağırlıkça %19,00, %24,00, %30,00 oranında eklenerek, 35 gram katı ağırlığa sahip olan Li/Mn malzeme içerisine damlatılarak karıştırılmıştır. Ancak her sodyum silikat oranı için yeniden cam suyu hazırlanmıştır. Bu şekilde malzeme macun kıvamına getirilmiş, böylece boyutlandırma için uygun kıvamda ürün elde edilmiştir (Resim 3.5). Hazırlanan malzeme şırınga yardımıyla 0.3x0.4cm olacak şekilde boyutlandırılmıştır ve kurumaya bırakılmıştır (Resim 3.6). Boyutlandırmanın amacı şiringadan üretilen adsorbanın kolay şekilde hazırlanması içindir.



Resim 3.5 Cam suyu ile saf su ilavesi yapılmış katı malzeme.



Resim 3.6 Şırınga vasıtası ile 0,3x0,4 cm olacak şekilde boyutlandırılmış numune.

3.2.3 Kurutma ve Pişirme

Boyutlandırma ve kuruma işlemi tamamlandıktan sonra numuneler tek bir kroze kabın içine yerleştirilerek sabit tartıma gelebilmesi ve nemin uzaklaştırılması için 105°C sıcaklıkta 1 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Daha sonra sabit tartıma gelen numuneler 4 saat boyunca 650 °C sıcaklıkta kül fırınında ısıtılma işlemi tabi tutulmuştur. Bu ısıtılma işlemin amacı üretilen adsorbanların dayanıklılığını artırmaktır (Resim 3.7;3.8). Isıtılma işlem sonrası örnekler soğutulduktan sonra asit yıkama işlemleri için hazırlanmıştır (Resim 3.8-3.10).



Resim 3.7 4 saat boyunca 650 °C kül fırınında ısıya maruz bırakılan numuneler.



Resim 3.8 %19,00 oranında bağlayıcı ile hazırlanmış adsorbanlar.



Resim 3.9 %23,00 oranında bağlayıcı ile hazırlanmış adsorbanlar.



Resim 3.10 % 29,00 oranında bağlayıcı ile hazırlanmış adsorbanlar.

3.2.4 Asit Yıkama Deneyleri

3 farklı oranda sodyum silika bağlayıcıyla hazırlanmış olan adsorbanlar toplam 5 gün boyunca 24 saatte (İnt.Kyn.6), 750 mL saf su içerisine 37,5 g HCl asit eklenerek (0,5 mmol/ml) oranında hazırlanmış asit içerisine bırakılarak, manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine gerçekleştirilmiştir (Resim 3.11). Bu deneyin yapılmasındaki amaç, hazırlanan adsorban malzemelerinin bünyesindeki lityum elementinin asit etkileşimiyle uzaklaştırılması, böylece adsorbanın gözenekli (süngerimsi) bir yapıya sahip olmasını sağlamaktır. Oluşan bu gözenekler yardımıyla laboratuvar koşullarında hazırlanmış, Li^+ iyon miktarı bilinen su örnekleri ile adsorpsiyon performansının değerlendirilmesi için hazırlanmıştır.



Resim 3.11 Asit yıkama deneyleri temsili görüntüsü.

Asit yıkama deneyleri patent de belirtilen zaman olan (1 günde 24 saat) tamamlandıktan sonra ise 3 farklı bağlayıcı oranına sahip olan malzemeler huni ve filtre kâğıdı yardımı ile süzdürülüp, daha sonra yarım saat 500 mL beherde 300 mL saf suda yıkanıp asitten arındırıldıktan sonra bir sonraki asit yıkama işlemine geçilmiştir. Bu işlemler patent de toplamda 5 gün 24 saat olarak belirtilmiştir. Yıkama işlemi tamamlandıktan sonra örnekler 2 saat boyunca 105°C sabit tartıma gelinceye kadar etüvde kurutulmuşlardır. Kurtulan örnekler daha sonra hazırlanmış olan, Li^+ iyon miktarı bilinen sularla tutma deneylerinin değerlendirilmesi için kesikli deneylere geçilmiştir.

3.3 Adsorban Karakterizasyonu

3.3.1 Yapısal Karakterizasyonda Kullanılan Analizler

Laboratuvar koşullarında üretilmiş olan adsorbanın yapısal karakterizasyonu için örnekler x-ışını kırınımı (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve BET yüzey alanı analizleri yapılmıştır. X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'nde, BET yüzey alanı analizi ise ADAÇAL Endüstriyel Mineraller A.Ş. Ar-Ge Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

X-ışını kırınımı (XRD) analizi Shimadzu marka XRD 6000 model cihazda gerçekleştirilmiştir. XRD analizi için -106 μ m boyutundaki öğütülmüş örnek kullanılmış, analizler 10-70° 2 θ aralığında çekimi yapılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizi LEO 1430 VP model cihazda gerçekleştirilmiştir. Analiz öncesi örnek karbonla kaplanarak, iletken bir yüzey oluşturulmuştur.

BET yüzey alanı analizi için 10gr öğütülmüş (-106 μ m) örnek kullanılmıştır. Analiz Nova Quantachrome model yüzey alanı ölçüm cihazı kullanılarak ADAÇAL Endüstriyel Mineraller A.Ş. Ar-Ge Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir. BET cihazı, katı veya toz numunelerde fiziksel adsorpsiyon yöntemiyle yüzey alanı ölçümleri, mikro, mezo ve makro gözenek boyutunu ve gözenek boyut dağılımını düşük basınçlarda ve yüksek çözünürlükte tespit edebilmektedir. Deney öncesinde numuneler saflaştırma ve sudan arıtma işlemi için vakumlu ısıtma yapan (300°C'ye kadar) degas ünitesine yerleştirilmektedir, ardından örnekler sıvı azot sıcaklığında adsorbat olarak kullanılan azot gazıyla analize tabi tutulmaktadır. Bu deneyler sonucunda maddenin hangi basınçta ne kadar azot tuttuğunu gösteren “adsorpsiyon izotermi” elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi ortaya çıktıktan sonra katıların BET Yüzey Alanı (Tek veya Çok Noktalı), Mikro gözenek Boyut Dağılımı (0.5 nm–2 nm), Mezo gözenek Boyut Dağılımı (2 nm–50 nm), Toplam Gözenek Hacmi, Ortalama Gözenek Boyutu gibi parametreleri hesaplanabilmektedir.

3.4 Adsorpsiyon Deneyleri

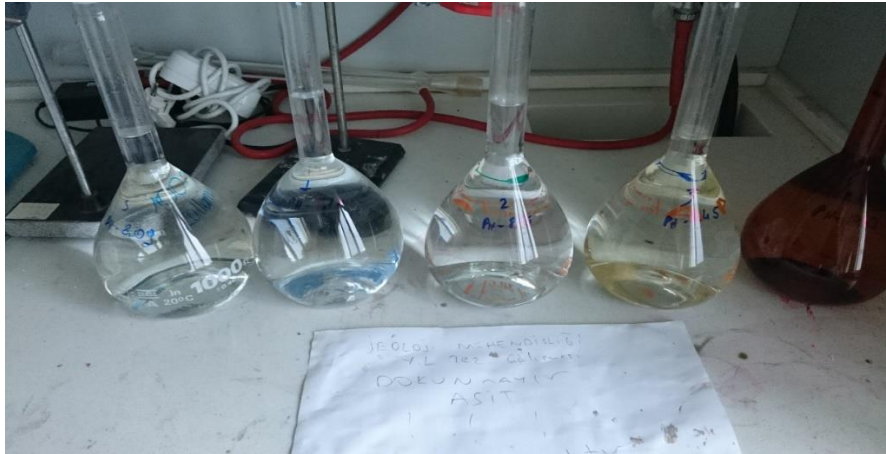
Dünyada genel olarak sulardan iyon tutmada kullanılan adsorbanların adsorpsiyon ve desorpsiyon davranışlarının karakterizasyon işlemleri adsorpsiyon eğrileriyle açıklanabilmektedir. Özellikle herhangi bir adsorbanın tutma kabiliyetini tanımlamak için literatürde izotermlden bahsedilmektedir. Adsorpsiyon izotermi bir maddenin sulu gözenekli ortamdan veya sudaki ortamlardan sabit bir sıcaklık ve pH'da bir katı faza kadar tutulmasını (veya salınmasını) yöneten fenomeni açıklayan çok değerli bir egridir. Foo and Hammed (2010). Bu eğriler sayesinde gerçekleştirilecek olan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon mekanizması, üretilmiş olan adsorbentin genel özellikleri ile fiziko-kimyasal parametreler hakkında bilgi sahibi olunmaktadır. Adsorpsiyon

işlemlerinde birçok denge izoterm modelleri kullanılmaktadır. Tez çalışmasında Mathematica v.11.3 programı ile hassas veriler elde edilmiş olup bu değerler vasıtasıyla seçilen izoterm modelleri ve sonuçları bulgular kısmında verilmiştir.

3.4.1 Lityum Stok Çözeltisinin Hazırlanması ve Ön Tutma Çalışmaları

Kesikli deneylerde % ağırlıkça 3 farklı cam suyu oranıyla ile üretilmiş olan adsorbanların Li^+ iyon tutma performansının değerlendirilmesi için bünyesinde sadece Li^+ iyon içeren su örneklerinin hazırlanması gerekmektedir. Bunun içinde stok çözeltisine ihtiyaç vardır.

Li^+ stok çözeltisi için öncelikle 1000 mL hacime sahip olan balon joje içerisine 200 ppm değerinde, pH=8 olan bir stok çözelti hazırlanmıştır. 200 ppm olabilmesi için 1 L ve pH= 8 olan saf su içerisine proje desteğiyle tedarik edilmiş olan LiCl tuzundan 1,2339 gram olacak şekilde tuz kristalleri hassas terazide tartılıp, daha sonra balon joje içerisine bırakılarak hafifçe çalkalandırarak çözünmesi sağlanır ve bu sayede 200 ppm değerinde Li^+ stok çözelti hazırlanmış olur (Resim 3.12).



Resim 3.12 Li^+ stok çözeltileri.

Stok çözeltisi hazırlanmasının ardından üretilen adsorbanların, farklı ppm oranına sahip su örnekleri, stok çözeltisi vasıtasıyla hazırlanması işlemine geçilmiştir. Su örneklerinde tutma deneylerinde belirlenen oranlar ise sırasıyla 50 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 2 ppm, 1

ppm dir (Resim 3.13). 250 mL beherlerde hazırlanmış olan deney setleri daha sonra üretilen adsorban malzemeler ile 24 saatte, adsorpsiyon/sorpsiyon deneyleri için manyetik karıştırıcıda karıştırmaya bırakılarak ön tutma çalışması gerçekleştirilmiştir (Resim 3.14). 24 saatlik ön tutma deneyleri sonrasında boyutlandırılmış adsorban taneleri pens yardımıyla beherlerden toplanıldıktan sonra suyun bünyesinde barındırdığı Li^+ iyonlarının miktarındaki değişimin görülmesi açısından 75 mL sızdırmaz kaplar içerisine su örnekleri doldurulup, nitrik asit (HNO_3) damlatılarak pH= 2 seviyesine getirilmiştir. Ardından su örneklerine kod isimler verilerek sudaki Li^+ iyon değerlerinin değişiminin tespiti için MTA Analitik Kimya Laboratuvarına gönderilmiştir (Resim 3.15).

Su kimyası analizleri 3 farklı miktarda bağlayıcı ile üretilmiş olan adsorbanların 24 saatlik döngüsü sonucunda adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.



Resim 3.13 250 mL beherlerde 50 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 2 ppm, 1 ppm oranına sahip setlerin Hazırlanması.



Resim 3.14 250 mL beherlerde 24 saatlik ön adsorpsiyon çalışmaları.



Resim 3.15 Analiz öncesi su örneklerinin pH ayarlaması ve hazırlanması.

4. BULGULAR

4.1 Karakterizasyon Deneyleri

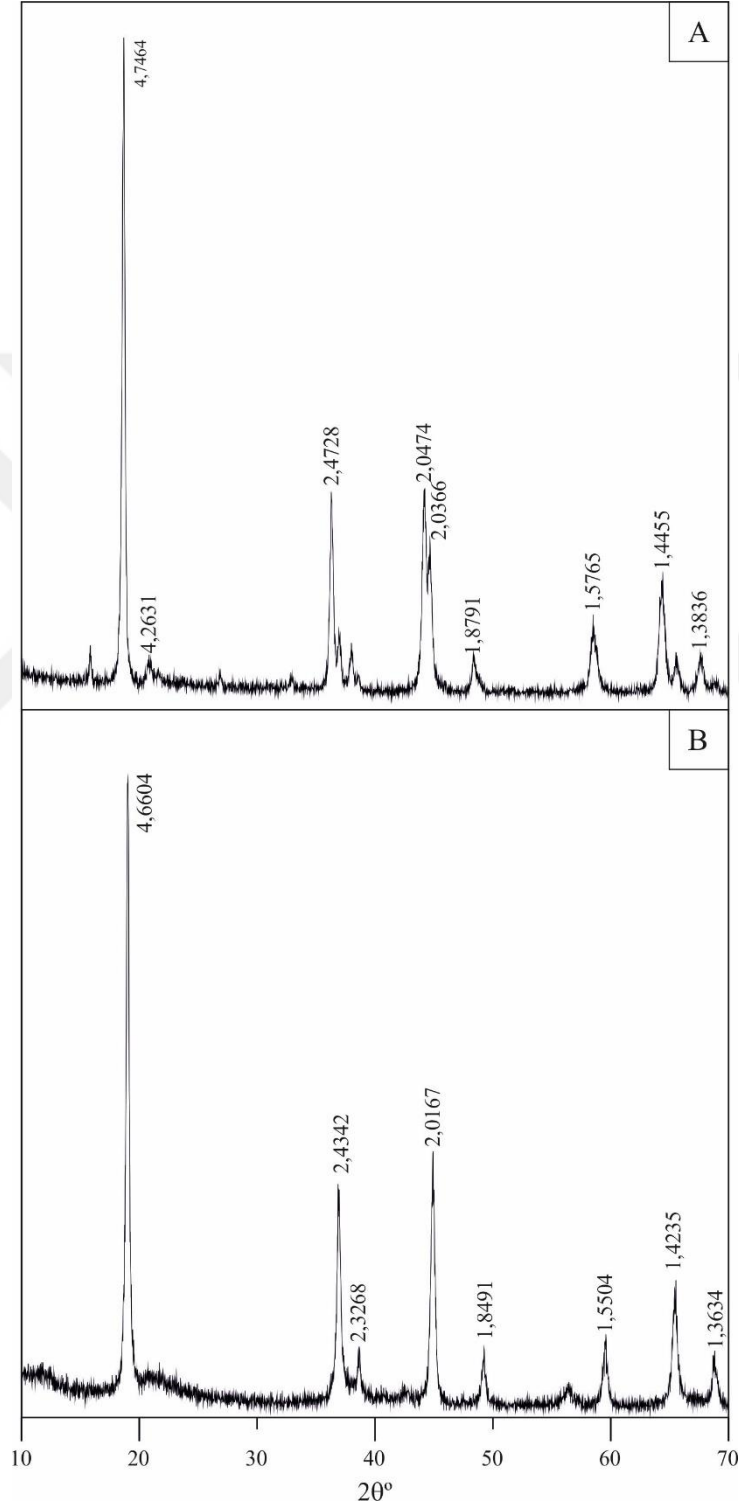
4.1.1 X-Işını Kırınımı (XRD) İncelemesi

Boyutlandırma işlemi tamamlanan adsorbanların (asit işlemi öncesi) ve adsorbanların asit deneyleri sonrası olmak üzere 2 örneğin XRD analizi yapılmıştır. Böylece asit işlemlerinin adsorbanın kristal yapısında oluşturduğu değişimlerin belirlenmesi hedeflenmiştir (Şekil 4.1).

LiMnO₂ örneğine ait X-ışını kırınımı grafiğinde Noerochim *et al.* (2015) tarafından yapılan çalışmada sentezlenen ve spinel kristal yapısına sahip Li₂MnO₃ ile oldukça uyumlu pikler gözlenmiştir. Ayrıca bu örneğin çok düşük oranda Li₂MnO₃'ün monoklinik yapısını da içerdiği ($d=4.2631\text{\AA}$) görülmektedir (Şekil A grafiği). Bu kristal yapı içinde lityum atomu tetrahedral yapıya, manganez atomu ise oktahedral yapıya yerleşmiştir. Şekil B grafiği'nde de benzer olarak Li₂MnO₃'in spinel kristal yapısına ait XRD pikleri gözlenmiştir. Asitle muamele sonrası Li₂MnO₃'in spinel kristal yapısına ait XRD piklerinde artan 2theta değerlerine doğru sağa kayma şeklinde değişiklikler gözlenmiştir. Bu durum asit muamelesinin etkisiyle spinel kristal yapısının kafes yapısındaki bozulmayı ve monoklinik yapıdaki Li₂MnO₃ oluşumunu işaret etmektedir (Noerochim *et al.* 2015).

(Park *et al.* 2012), çalışmalarında seçtikleri Li/Mn oranı için kullandıkları bağlayıcı alümina bazlı CATALOID AP-1 tedarik edilemediğinden; (İnt.Kyn.7), patent çalışmalarında kullandıklarını belirttikleri Sodyum silikat kullanımına geçilmiştir. Bu durumda ise bahsi geçen patentte bağlayıcı miktarı % oranı net olarak belirtilmediğinden ağırlıkça üç ayrı miktarda (%19,00, %20,00, %30,00) sodyum silikat kullanılarak tutucular imal edilmiştir. Elde edilen adsorbanların hem yapısal hem de adsorpsiyon kabiliyetlerini test etmek için 24 saatlik kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. Ancak bundan sonra en uygun bulunan numune üzerinden

adsorpsiyon karakterizasyonu (izoterm), zamana bağılı kesikli deneyler ve kolon testleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1 Asit öncesi (A), asit sonrası (B) 2θ açıyla çekilmiş adsorbanların XRD grafiği.

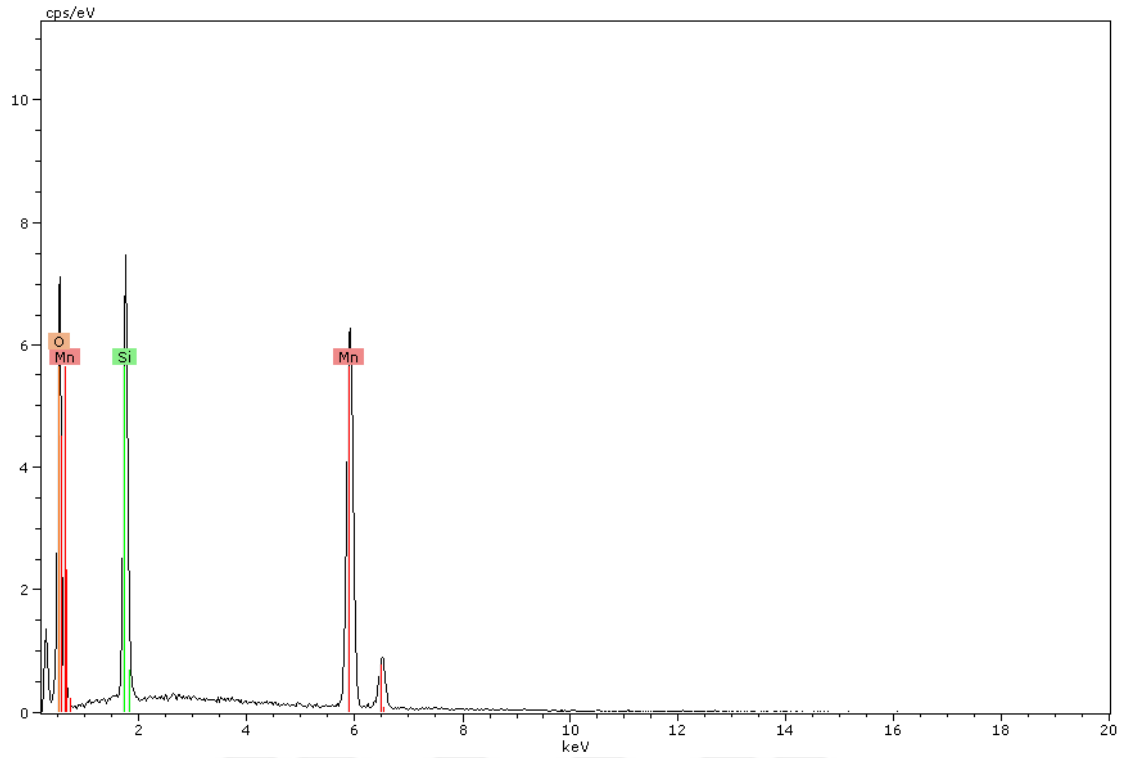
4.1.2 Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) İncelemesi

Asit yıkaması sonrası örneklerden bağlayıcı oranı %30,00 olan örneklerin ikisi dik, ikisi de yatay şekilde konumlandırıldıktan sonra karbon kaplama işlemine geçilmiştir. Kaplama işlemi sonrası SEM cihazına yerleştirilen örnekler dikey olanlara 1A-3A yatay olarak yerleştirilen örneklerle de 2A-4A kod numarası verilerek gözlem için analize geçilmiştir. Kod numarası verilen bütün numunelerde sırasıyla Mag= 1.00 K X büyütme yapılarak por ve yüzey durumları incelenmiştir (Şekil 4.2).

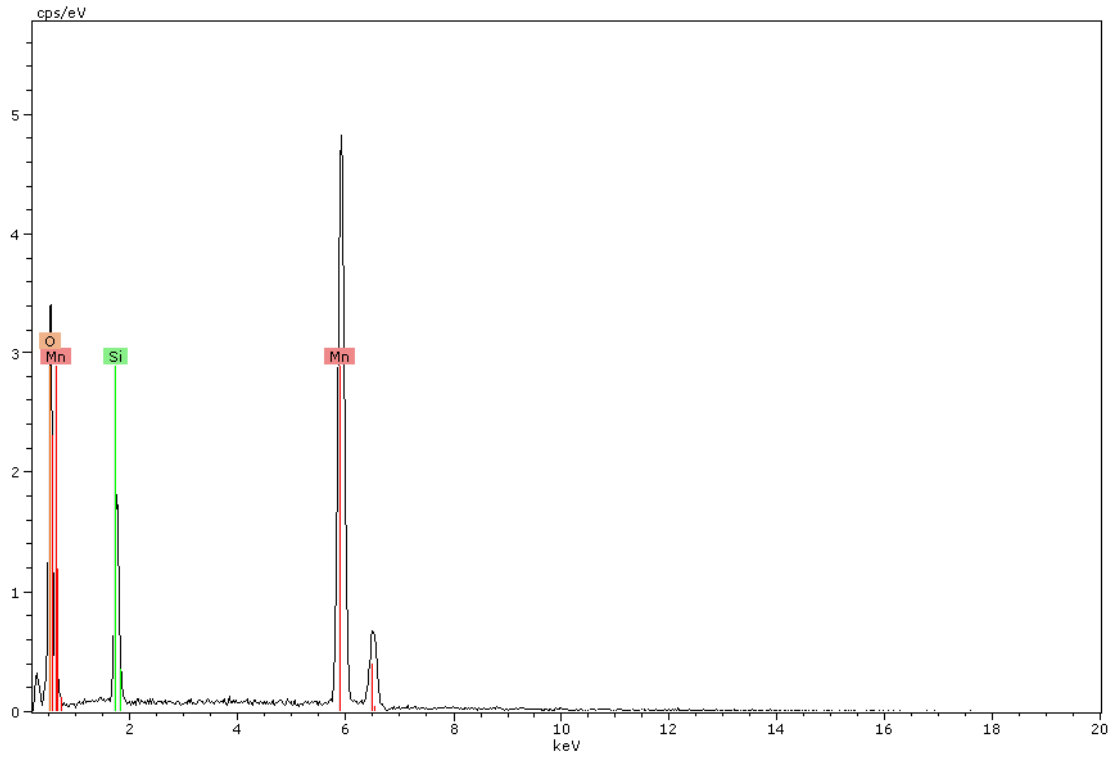


Şekil 4.2 Mag= 1.00 K X büyütme ile numune yüzey görüntüsü ve gözenek dağılımı.

SEM analizi sonucunda Şekil 4.2’de görüldüğü üzere adsorbanın yüzeysel morfolojisinde değişik boyutlarda gözeneklerin dağılımı sunduğu dikkat çekmektedir. Yapılan ölçümlerde en küçük gözeneklerin çapının 41,23-114,0 μm arasında değişim gösterdiği en büyük gözeneklerin çapının değişiminde ise 152,3-240,8 μm arasında değişim gözlemlenmiştir. Aşağıda Şekil 4.2’de EDX incelmesi yapılmış 1 ve 2 noktaların grafikleri verilmiştir.



Şekil 4.3 1 numaralı bölgeye ait EDX grafiği.



Şekil 4.4 2 numaralı bölgeye ait EDX grafiği.

Adsorban üzerinde yapılan mikrokimysal analiz çalışmalarında yukarıda verilen Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 EDX grafiklerinden anlaşıldığı üzere gözenek ve gözenek içermeyen bölgelerin genellikle MnO_2 ve SiO_2 bileşiminden oluştuğu belirlenmiştir.

4.1.3 BET Analizi

Analiz sonucunda çalışmada kullanılan örneğin BET yüzey alanı $53,140 \text{ m}^2/\text{g}$, gözenek hacmi $0,022 \text{ cc/g}$ ve gözenek boyutu ise $1,838 \text{ Å}$ olarak ölçülmüştür. Çalışmadan elde edilen sonuçlar Wang *et al.* (2009) tarafından yapılmış $LiMnO_4$ bileşimindeki adsorbanın BET analiz sonucuna ($46,20 \text{ m}^2/\text{g}$) oldukça yakındır. Mainar *et al.* (2016) tarafından hazırlanan mangan oksit katalizör örneklerinde gerçekleştirilen BET yüzey analizlerinde yedi adet sentetik $\alpha\text{-MnO}_2$ örneğinde 13 ile $67 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ arasında yüzey alanı değerleri tespit edilmiştir. Araştırmacılar BET yüzey analiz sonuçlarındaki bu değişimin numunelerin mikro ve makro gözeneklilik özelliğinin farklılığından kaynaklandığını söylemişlerdir. Bu çalışmada $\alpha\text{-MnO}_2\text{-10}$ olarak belirtilen örneğin tez çalışmasında üretilen adsorbana en yakın yüzey alanına sahip olduğu ($55,58 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$) görülmüştür. Yusof *et al.* (2018) tarafından yapılan çalışmada üretilen MnO_2 örnekler üzerinde gerçekleştirilen BET yüzey analizinde toplam yüzey alanını $121,7574 \text{ m}^2/\text{g}^{-1}$ ve toplam gözenek hacmi $0,485473 \text{ cm}^3/\text{g}$ olarak belirlemişlerdir.

4.2 Uygun Adsorban Tayini

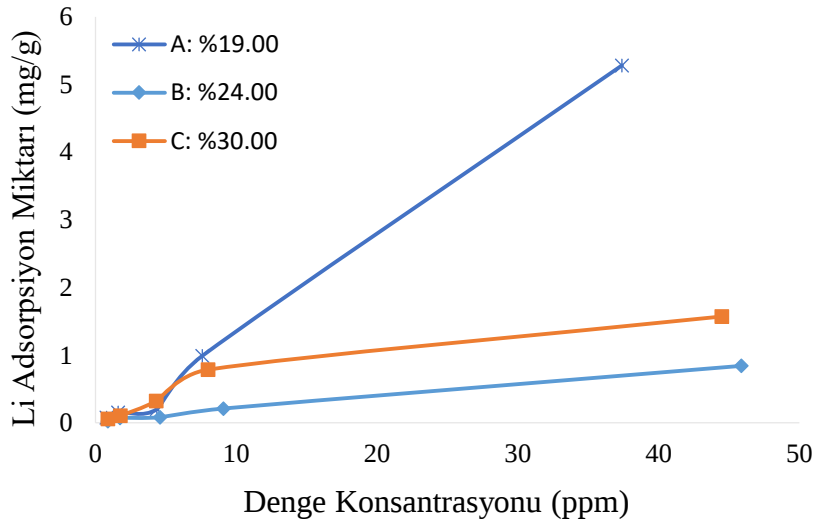
Gerçekleştirilen literatür taramasında $LiMnO_2$ ve $LiMnO$ içeren özel Li^+ adsorbanların kompozisyonları ve üretim akım şemaları taranmıştır. Bu hususta en uygun yapının $Li/Mn = 1$ mol oranı Wang *et al.* 2006, olduğu başlangıç yapısının Mangan'ın karbonat Lityum'un ise hidroksit olduğu yapı olması kararlaştırılmış ve ayrıntısı Malzeme Yöntem kısmında yer almaktadır.

4.3 Kesikli Deneyler

Bu aşamada kolonda kullanılacak adsorbanın karakterize etmek için beherlerde kesikli deneyler gerçekleştirilmiştir. İlk önce sabit süre değişken başlangıç konsantrasyonundan oluşan bir dizi deney yapılmıştır.

4.3.1 Farklı Bağlayıcı İle Üretilen Adsorbanların Tutma Kabiliyetleri

Farklı bağlayıcı oranlarında şekillendirilmiş adsorban 1, 2, 5, 10 ve 50 ppm lik Li çözeltisi ile test edilmiştir. 24 saatlik deney sonucu elde edilen sonuçlar karşılaştırılabilmesi için Şekil 4.5'teki adsorpsiyon eğrisi oluşturulmuştur.



Şekil 4.5 Karşılaştırmalı Lityum adsorpsiyonu.

Şekillendirme işlemleri sırasında %19,00 bağlayıcı sodyum silikat içeren örnek yapısal bütünlüğünü koruyamayıp ufalanmıştır. %24,00 bağlayıcı içeren adsorbanda adsorpsiyon kabiliyeti %30,00 örnekten düşük olduğu için tercih edilmemiştir.

4.3.2 Adsorpsiyon İzotermeleri

Adsorpsiyon izotermeleri bir maddenin sulu gözenekli ortamdan veya sudaki ortamlardan sabit bir sıcaklık ve pH'da bir katı faza kadar tutulmasını (veya salınmasını) yöneten olayını açıklayan çok değerli bir eğridir (Foo ve Hammed, 2010). Bu eğriler

sayesinde gerçekleştirilecek olan adsorpsiyon çalışmalarında adsorpsiyon mekanizması, üretilmiş olan adsorbanın genel özellikleri ile fizikokimyasal parametreler hakkında bilgi sahibi olunmuştur. Adsorpsiyon işlemlerinde birçok denge izoterm modelleri kullanılmaktadır. Aşağıda ise adsorpsiyon denge izotermelerinden en çok bilinenleri olan Freundlich ve Langmuir izotermeleri kullanılarak aşağıdaki grafikler çizilmiştir (Şekil 4.6)

Freundlich İzotermi;

$$q = \frac{x}{y} = K_f \cdot C_e^{(1+n)} \quad (4.1)$$

Burada;

$q=x/y$: Denge de birim adsorplayıcı ağırlığı başına adsorplanan madde miktarı (mg/g adsorplayıcı)

K_f : Adsorpsiyon kapasitesi

n : Adsorpsiyon şiddeti

C_e : Denge de adsorplanmadan çözeltide kalan çözünmüş derişimi (mg/L) (İnt. Kynk. 5).

Yukarıda verilen izoterm modelinin Mathematica v11.3 programı yardımıyla grafiklerin çizilmesi için denklem aşağıdaki şekilde yazılmıştır;

$$a * x^{(1/b)}, \{a, b\} \quad (4.2)$$

Burada; a : K_f olarak, C_e : x olarak, b : $(1+n)$ olarak ifade edilir.

a : 10,00332, b : 1,672062268, C_e : analiz sonuçları değerleri kullanılmıştır.

Langmuir İzotermi;

$$q = \frac{x}{y} = \frac{a.K.C_e}{1+K+C_e} \quad (4.3)$$

Burada;

a : Yüzeyde tam bir tek tabaka oluşturmak için adsorplayıcının birim ağırlığında adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K : Adsorpsiyon net entalpisi ile ilgili bir sabit (İnt. Kynk. 5)

Yukarıda verilen izoterm modelinin mathematica v11.3 programı yardımıyla grafiklerin çizilmesi için denklem aşağıdaki şekilde yazılmıştır;

$$(a * x)/(b + x), \{a, b\} \quad (4.4)$$

Burada; a : 2,249410171 ve $b=1+K$ ifade edilmiştir; değeri: 0,0197'dir.

$C_e = x$ değeri olarak ifade edilir analiz sonuçları değerleri kullanılmıştır.

Redlich-Peterson İzotermi

$$q_e = \frac{AC_e}{1+BC_E^\beta} \quad (4.5)$$

Burada;

A : Redlich-Peterson izoterm sabitidir. (Lg^{-1}),

B : (Lmg^{-1}) $^\beta$ birimine sahip bir sabittir. Aynı zamanda 0 ile 1 arasında kalan bir üstür.

C_e : dengede adsorbanın konsantrasyonu sıvı durumda, adsorbatın faz konsantrasyonu (mgL^{-1})

q_e : adsorbanın denegede üzerine toplanan madde miktarıdır. (mg g^{-1}) (Hamdaoui *et al.* 2007).

Yukarıda verilen izoterm modelinin Mathematica v11.3 programı yardımıyla grafiklerin çizilmesi için denklem aşağıdaki şekilde yazılmıştır;

$$(a * x)/(1 + bx^c), \{a, b, c\} \quad (4.6)$$

Burada;

a : A olarak, C_e : x olarak, $1+b$: $1 + B$ olarak, c : ise β üs görevi görmektedir.

a : 35,75165, b : -54,06161448, c : 431,2346'dir.

Fritz-Schlunder İzotermi

$$q_e = \frac{q_{mFS} K_{FS} C_e}{1 + q_{mFS} C_e} \quad (4.7)$$

Burada;

q_e : dengede adsorbe edilen madde miktarı (mg g^{-1}).

C_e : adsorbatın denge konsantrasyonunu (mgL^{-1}).

q_{mFS} : Fritz-Schlunder izoterm inde maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg g^{-1}).

K_{FS} : Fritz Schlunder izoterm inde denge sabiti : (Lmg^{-1}).

m_{FS} , Fritz Schlunder izoterm modelinde üssü değ er olarak ifade edilmektedir (Hamdaoui *et al.* 2007).

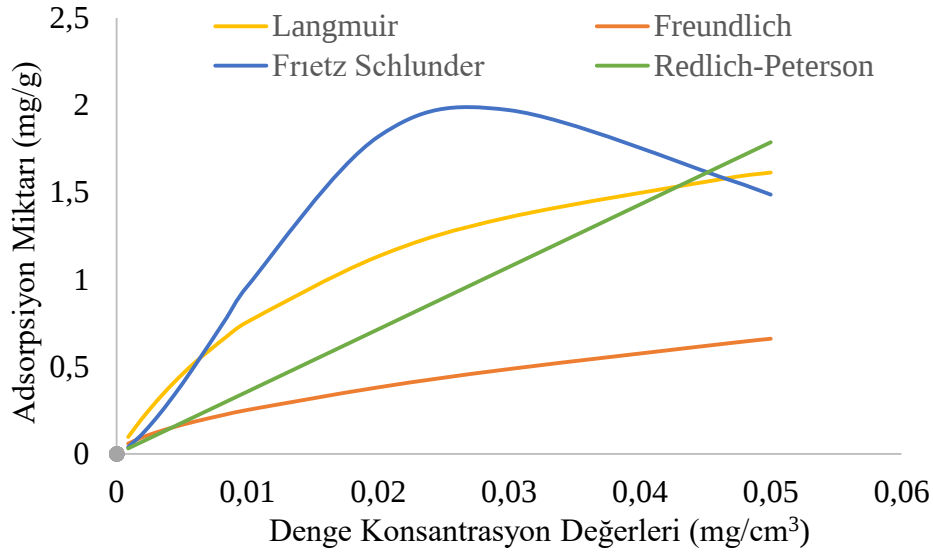
Yukarıda verilen izoterm modelinin mathematica v11.3 programı yardımıyla grafiklerin çizilmesi için denklem aşağıdaki şekilde yazılmıştır;

$$(a * x^b)/(1 + c * x^d), \{a, b, c, d\} \quad (4.8)$$

Burada;

a : q_{mFS} olarak, x : C_e olarak, b : K_{FS} olarak, d : m_{FS} , c : q_m olarak ifade edilmektedir.

a :507,596 , b : 1,34682, c : 14947,1, d : 2,6689'dir.



Şekil 4.6 Adsorpsiyon izotermelerinin toplu gösterimi.

Yukarıdaki grafikte elde edilen sonuçlar doğrultusunda Langmuir izotermine adsorpsiyon miktarı konusunda daha iyi cevap verdiği gözlemlenmiştir.

4.3.3 Zamana Bağlı Adsorpsiyon Kabiliyeti

Bir önceki bölümde maksimum tutma davranışları 24 saatin sonunda gösterilmiştir. Tutma miktarındaki değişimin daha iyi anlaşılması açısından tabiattaki termal suların içerdiği Li^+ iyon konsantrasyonlarına yakın aralıkta olan 1 ppm, 2 ppm, 5 ppm'lik konsantrasyonlar seçilerek 24 saatlik döngünün yanı sıra (Çizelge 4.1)' de verilen zaman aralıkları saat ve dakika cinsinden belirlenerek değişimin daha iyi izlenmesi için deneyler gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4.1 Adsorbanların zamana bağlı adsorpsiyon deneylerinde kullanılan konsantrasyon değeri ile zaman aralıkları.

Zaman (Saat)	1 ppm	2 ppm	5 ppm
30 dk	30 dk	30 dk	30 dk
1 saat	1 saat	1 saat	1 saat
3 saat	3 saat	3 saat	3 saat
8 saat	8 saat	8 saat	8 saat
24 saat	24 saat	24 saat	24 saat

Belirlenen zaman aralıkları ile konsantrasyon değerlerinde gerçekleştirilen deneylerde analiz için hazırlanmış olan su örnekleri MTA Analitik Kimya Analiz Laboratuvarına su kimyası analizi için gönderilmiştir. Analizler sonucunda zamana bağlı olarak adsorpsiyon miktarındaki zamana bağlı değişim grafiği (Şekil 4.5). Aşağıdaki verilen ikinci dereceden adsorpsiyon denklemi vasıtasıyla elde edilmiştir;

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k} + \frac{1}{q_c} t \quad (4.8)$$

Burada;

t : Zaman (dk)

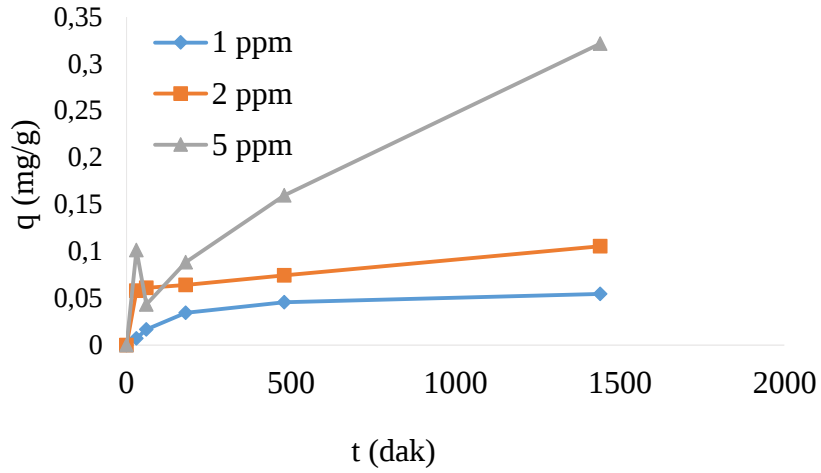
k : sorpsiyon oranı sabiti (g / mg / dak)

q_t : zamanda sorbent yüzeyindeki sorbat miktarı

q_c : dengede sorbent miktarı (mg/g)

t : (mg/g)

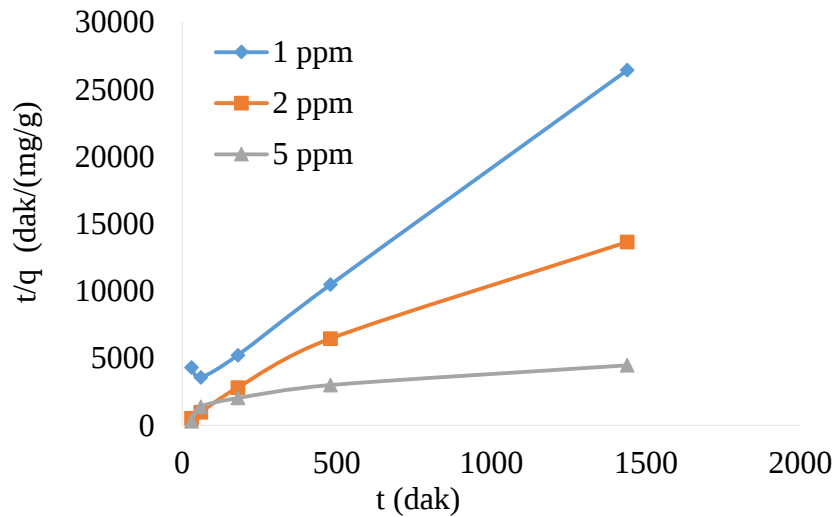
Adsorpsiyon davranışının zamana bağlı olarak ifadesi için geliştirilen kinetik modellerden (pseudo-second order) Yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli uygulanmış ve elde edilen değerler (Şekil 4.7)'de verilmiştir.



Şekil 4.7 Zamana bağlı adsorpsiyon değerleri.

Yukarıda verilen grafikten anlaşılabileceği üzere laboratuvar ortamında hazırlanmış olan Li^+ iyonu içeren su örneklerinde adsorpsiyon performansı başlangıç zamanında çok hızlı bir şekilde artış gerçekleşmiş olup daha sonra malzemenin doygunluğa ulaşması sebebiyle adsorpsiyon hızı yavaşlamış ve sabitlemiştir.

Adsorpsiyon davranışının zamana bağlı olarak ifadesi için geliştirilen kinetik modellerden (pseudo-second order) Yalancı-ikinci dereceden adsorpsiyon kinetik modeli uygulanmış ve elde edilen değerler (Şekil 4.8)'de verilmiştir.



Şekil 4.8 Yalancı ikinci dereceden kinetik model uygulaması.

Kullanılan kinetik model gerçekleştirdiği dönüşüm ile adsorpsiyon kabiliyetinin izahatını lineerleştirilmiş doğrular üzerinden yapılmasını mümkün kılmıştır. Ayrıca

uygulanılan modele uygunluk adsorbanın adsorpsiyon kabiliyetinin düşük konsantrasyonlarda aktif olduğu ve kolon çalışmalarında başarı sağlanabileceğini göstermiştir.

Çizelge 4.2 Kinetik model sabitlerinin tespiti ve R^2 değerleri.

Konsantrasyon	1/k	1/qc	R^2
1 ppm	2876	16,27x	0,9963
2 ppm	877,22	9,1502x	0,9807
5 ppm	1148,3	2,4908x	0,846

4.4 Kolon Deneyleri

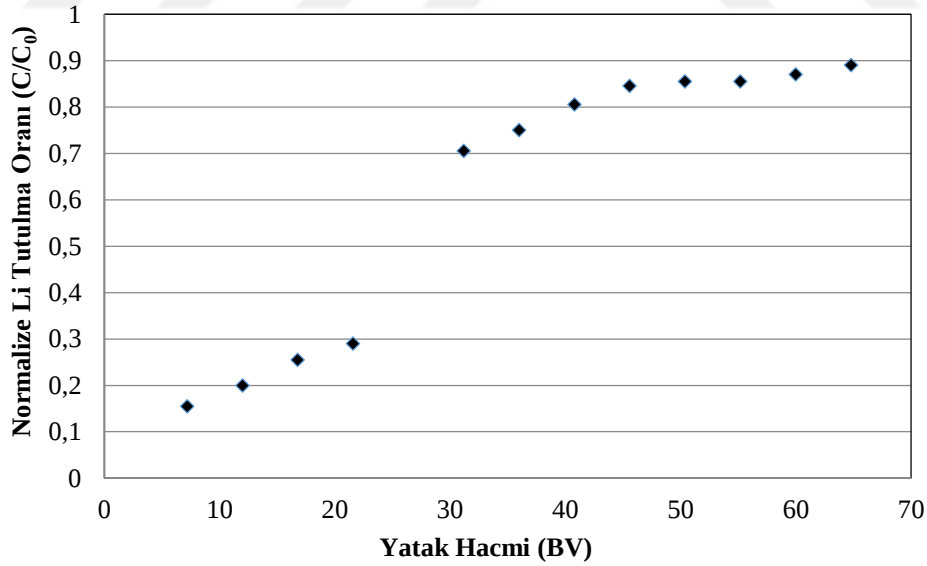
Kolon deneylerinde sabit akış hızında kolon içerisindeki adsorbanların adsorpsiyon becerileri zamana bağlı değişimlerini kolon çıkışından zamana bağlı olarak alınacak su numunelerinde gerçekleştirilecek Li^+ iyon analizi ile tanımlanmıştır. Saha uygulamalı kolon adsorpsiyon çalışmaları AF-25 jeotermal sondajından alınan su örneklerinde yapılmıştır. Dolayısı ile adsorban miktarı, ortam pH'ı, başlangıç iyon derişimi, ortam sıcaklığı (25°C ve jeotermal suyun sıcaklığı) gibi değişken değerleri daha önce belirlenmiş olacağı için bu değişkenler yapılacak deneylerde sabit tutulacaktır. Böylece kolon adsorpsiyon deneyleri için adsorbanların gerçek su (jeotermal) Li^+ adsorpsiyon potansiyeli değerlendirilmiş olacaktır.

Kolon deneylerinde jeotermal su örnekleri analizi sonucunda 2 ppm'lik bir değere sahip olmasından dolayı bu değerde yapay olarak 2 ppm'lik Li^+ iyonu içeren stok çözeltiler hazırlanarak ön deneyler gerçekleştirilip, performans değerlendirilmesi yapılacaktır. Ardından gerçek sularda aynı deney gerçekleştirilerek çoklu iyon ortamındaki davranışı yanı sıra tutma performansı hakkında da bilgi sahibi olunacaktır. Kolon deneylerinde bir dozaj pompası yardımıyla kurulan küçük sistemde 2 ppm'lik Li^+ iyonu içeren stok çözeltiler pompanın bir ucundan çekilerek diğer ucundaki kolonunu baş kısmından besleme yapılarak 1-0,95 g/dk olacak şekilde ayarlanmış olup, tutma deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deney 27 saat boyunca düşük hızda gerçekleştirilmiş olup, öncelikle 13 saat boyunca başlangıç ve takip gerçekleştirilip ardından sırasıyla 2 şer saat

numune alımları başlamış ve son olarak saat 27 saatte son numune alınarak deney sonlandırılmıştır. Daha sonra su numunelerinde Nitrik asit (pH=2 getirilip, MTA Analitik Kimya Laboratuvarına Li^+ su analizi için gönderilmiştir. Kolon sistemi temsili olarak (Şekil 4.9) gösterilmiştir.

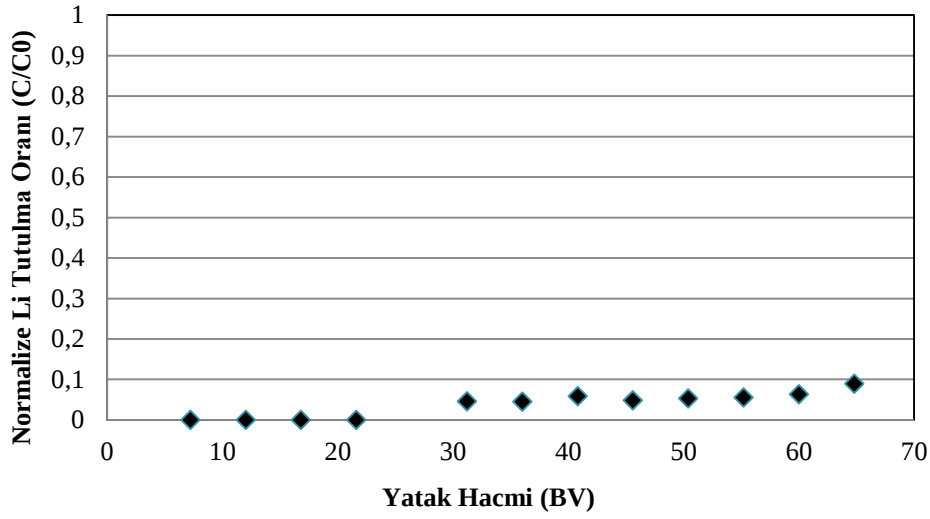


Şekil 4.9 Kolon deneyleri (Temsili görüntü).



Şekil 4.10 Kolon deneyi sonucu yatak hacmine göre Li^+ tutulması (Li^+ stok çözeltisi).

Aynı parametrelerle gerçekleştirilen jeotermal su örnekleri ile gerçekleştirilen kolon deneyleri sonucunda (Şekil 4.9) elde edilmiştir.



Şekil 4.11 Kolon deneyi sonucu yatak hacmine göre Li⁺ tutulması (Jeotermal su).

Lityum adsorpsiyon kabiliyeti karakterize edilen adsorban yüzeyinin verimliliği dinamik bir sistem olan bir kolonda test edilmiş, bunun için kırılma (breakthrough) eğrileri normalize edilmiş (bağıl) Li⁺ iyon konsantrasyonuna (C/C_0) karşı süre yerine yatak hacmi (BV) olarak çizilerek değerlendirilmiştir. Manganoksit tabanlı tutucu yatak için tutulmanın performansı (C/C_0) değerinin 0,1'in altında kaldığı arıtma süresinde birim yatak hacmi başına arıtılan çözelti miktarı (BV) ile değerlendirilmektedir. Diğer taraftan (C/C_0) değeri 1'e yaklaştığında işlem durdurularak, ya manganoksit tabanlı adsorbanın yatak rejenere edilmeli veya yeni yatak ile değiştirilmelidir. Ancak bundan sonra adsorpsiyon işlemi tekrar başlatılabilir. Yatak hacmi hesaplamalarında aşağıdaki denklemler kullanılmıştır (İnt.Kyn.8);

$$BV = \frac{V_F}{V_R} = \frac{Qxt}{V_R} \quad (4.8)$$

olarak ifade edilmektedir. Birim zamandaki (saatteki)

BV değeri ise,

$$\frac{BV}{h} = \frac{Qxt}{V_R} \quad (4.9)$$

olur.

Boş yatak temas süresi (EBCT),

$$EBCT = \frac{V_R}{Q} \quad (4.10)$$

eşitliği ile bulunur. Adsorpsiyon süresi (t) ise,

$$t = \frac{V_F}{Q} = BV \times EBCT \quad (4.11)$$

Burada;

V_F : adsorpsiyon işlemi sırasında kolondan geçen toplam su hacmini (cm^3), V_R : sabit yatak hacmini (cm^3), C_o : çözelti Li^+ konsantrasyonunu (ppm), C : çıkıştaki Li^+ iyon konsantrasyonunu (ppm), EBCT: boş yatak temas süresini (dakika), Q : besleme debisini (cm^3/s), (EBCT): Boş yatak temas süresi (EBCT), (t): adsorpsiyon süresi ile temsil edilmektedir (İnt.Kyn.8).

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1 Sonuçlar

Bu çalışmada Li^+ iyonlarına karşı seçiciliği yüksek olan adsorbanın laboratuvar koşullarında üretimi ve üretilen adsorbanın yapay olarak hazırlanmış Li^+ iyonu içeren solüsyonlar ile Ömer-Gecek (Afyonkarahisar) jeotermal bölgesinde ki kuyudan alınan çoklu iyon içeren su örnekleriyle laboratuvar koşullarında küçük çapta kolon deneyleri gerçekleştirilerek, adsorbanın Li^+ iyonlarını adsorpsiyon performansı değerlendirilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Gerçekleştirilen adsorpsiyon testleri neticesinde 1,6 mg/g Li^+ adsorpsiyon kapasitesine erişilmiş olup bu değer 1,6-2 ppm civarında Li^+ içeren jeotermal suların 1 m³ nün 1 kg tutucu ile içerisindeki Li^+ iyonlarının adsorpsiyon ile elde edilebildiği anlaşılmıştır ve bu netice olarak kolon içerisinde 1000 kat zenginleşmenin mümkün olduğunu ortaya koymuştur.

Daha ileri ki çalışmalar için adsorbanın optimizasyonu, kolon deneylerinin farklı çapta kolonlarla ve farklı besleme hızlarında tekrar edilerek modellenmesi neticesinde pilot çapta Li^+ kazanma tesisinin tasarımının mümkün olduğu görülmektedir.

5.2 Tartışma

Yapılan çalışmada Ömer-Gecek (Afyonkarahisar) jeotermal alanındaki AF-25 sondajına ait sulardan mineral kazanımı amacıyla yapılan çalışmada AF-25 kuyusuna ait suyun kimyası analizi sonucunda Li^+ iyonlarına karşı seçiciliği yüksek bir adsorbanın üretimi laboratuvar koşullarında gerçekleştirilmiştir. Üretim esnasında kullanılan sodyum silikat ($\text{Na}_2\text{O}_x\text{SiO}_2$) miktarı, adsorbanın üretimi ve hazırlanma aşamasını en çok etkileyen faktörlerden birisi olmuştur. Özellikle adsorbanın temel fiziksel özelliklerini etkilemektedir. Bunlara örnek verilecek olunursa; boyutlandırma, süngerimsi yapı, gözeneklilik (porların durumu) hazırlama aşamalarından biri olan asit deneylerinde dayanım ve mukavemet durumu en önemlileridir. Çünkü ilk üretim aşamasında $\text{Na}_2\text{O}_x\text{SiO}_2$ miktarı %15 olacak şekilde üretimi yapılan adsorbanların asit deneylerinde şeklini ve dayanımını kaybedip çamur hale geldiği gözlemlenmiştir. Daha yüksek oranlarda sodyum silikatın karışıma ilave edilmesiyle bu problem ortadan kaldırılmıştır.

Adsorban üretiminde ikinci karşılaşılan problemlerden biri ise boyutlandırma durumudur. Zira adsorbanın üretimi esnasında kullanılan sodyum silikat jel kıvamında olması ve karıştırma esnasında çok ıslak (nemli) veya hamur şeklinde olma ihtimali bulunmaktadır. Bu yüzden eklenen değer karışımın halini son derece etkilemektedir. Bu durumlardan biri olan hamur kıvamı en güzel boyutlandırma hali olarak kabul edilmiştir. Ancak bu halin en önemli problemi malzemenin küçük makarna parçaları halinde üretiminde el gücüyle zor üretildiğinden, adsorbanın kimyasal ve fiziksel özelliklerine uygun makine tasarlanması gerektiği anlaşılmıştır. İkinci durum olan ıslak (cıvık) haldeki karışımın boyutlandırılması için bünyesindeki suyun uçurulması ve hamur kıvama gelmesi için bekletilmesi gerekmektedir. Her iki durumda da malzeme kontrol edilmelidir, çünkü katılaşma gerçekleştikten sonra boyutlandırma imkansız hale gelmektedir. Hamur hal ile katılaşma arasındaki süre çok kısadır. Gerçekleştirilen kesikli deneyler sonucunda ağırlıkça farklı yüzdelerde hazırlanmış olan adsorbanların sulardaki Li^+ iyon konsantrasyonunun artmasına veya yüksek olmasına bağlı olarak daha yüksek miktarda adsorpsiyon kabiliyetine sahip olduğu ve deney setinin en yüksek konsantrasyon miktarı olan 50 ppm 250 mL beherlerdeki 24 saatlik adsorpsiyon deneyleri sonucunda 1,6 ppm lik Li^+ adsorpsiyonu gerçekleştiği anlaşılmıştır.

Bulgular kısmında yer alan yatak hacmi denklemleri vasıtasıyla yapılan hesaplamalar sonucunda deney süresi boyunca toplam yatak hacmi (BV): 64,6, EBCT: 0,416666667 olarak bulunmuştur. Aynı zamanda yatak hacmi (BV) grafiğinde 27 saatlik deneyin sonlarında 2 ppm'lik besleme sonucunda %10 luk (0,20 ppm) bir tutmanın gerçekleşmesi ve deneyin sonlarında kaçakların 1,8 ppm tekabül ettiği anlaşılmıştır. Bu aşamadan sonra malzemenin doyumluğa ulaştığı düşünülerek deney sonlandırılmıştır.

Aynı deney parametreleriyle gerçekleştirilen jeotermal sulardaki kolon deneylerinde 27 saatin sonlarında başlangıç konsantrasyonu 3,5 ppm olan jeotermal suların deneyin sonlarında %10 oranında kaçak verdiği (0,30 ppm) ve halen %90 oranında (3,2 ppm) adsorpsiyon yapabildiği gözlemlenmiştir. Bu sayede üretilen adsorbanların halen adsorpsiyon kabiliyetinin olduğu ve yüksek konsantrasyonlu sularda daha başarılı bir adsorpsiyon gerçekleştiği görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Bourcier, W. L., Lin, M., and Nix, G. (2005). *Recovery of minerals and metals from geothermal fluids* (No. UCRL-CONF-215135). Lawrence Livermore National Lab.(LLNL), Livermore, CA (United States).
- Brown, K. L. and Simmons, S. F., (2003). Precious metals in high-temperature geothermal systems in New Zealand. *Geothermics*, **32**, 619-625.
- Bourcier, W.L., Martin, S.I., Viani, B.E. and Bruton, C.J. (2001). Developing a process for commercial silica production from geothermal brines, Geothermal Resources council Transactions, vol. 25, August 26-29, San Diego, California, p. 487-491.
- Brown, K. L. and Bacon, L. G. (2000). Manufacture of silica sols from separated geothermal water. In Proceedings of World Geothermal Congress (p. 533-537).
- Brown, K.L., Webster, J.G. and Christenson, B.W. (1996). Precious metal sampling at the OHAANKI geothermal field. In: Processings 18th NZ Geothermal Workshop, pp. 169–174.
- Chandrasekharam, D., and Bundschuh, J. (2008). *Low-enthalpy geothermal resources for power generation* Vol. 149. Leiden: CRC press.
- Çam, D., Bülbül, E., Kılınç, O. ve Şan, Ö. (2013). Jeotermal Akışkanların Köken İlişkisi: Tuzla ve Babadere (Çanakkale) Sahaları Örneği. *Ekonomi Bültenleri* **15**, 79-87.
- Erdoğan, B. (2015). Separation Of Lithium From Brines. Doktora tezi, Middle East Technical University, The Graduate School Of Natural And Applied Sciences, Ankara.
- Erguvanlı K., Yüzer E. (1987). Yeraltısuları Jeolojisi (Hidrojeoloji). İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi Ofset Matbaası, İstanbul.
- Foo, K. Y. and Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm

Systems, *Chemical Engineering Journal*, **156**, 2-10.

Ellis, A.J. and Mahon, W. A. J. (1977). Chemistry and Geothermal Systems. Academic Press, New York, p. 392.

Gupta, H. K., ve Roy, S. (2007). Geothermal energy: An alternative source for the 21st Century. Elsevier Publ. 293 p. Netherlands.

Gallup, D. L. (1998). Geochemistry of geothermal fluids and well scales, and potential for mineral recovery, *Ore Geology Reviews*, **12**, 225-236.

Hamdaoui, O. And Naffrechoux, E. (2007). Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part II. Models with more Than two parameters, *Journal of Hazardous Materials*, **147**, 401-411.

Hedenquist, J.W., Lowenstern, J.B. (1994). The role of magmas in the formation of Hydrothermal ore deposits. *Nature* **370**, 519–527.

Harper, R. T., Thain, I. A. and Johnston, J. H. (1995). An integrated approach to realise greater value from high temperature geothermal resources: a New Zealand example. *In Proceedings of the World Geothermal Congress* (pp. 2853-2858).

Harrar, J.E. and Raber, E. (1984). Chemical analyses of geothermal waters and strategic Petroleum reserve brines for metals of economic importance. *Geothermics*, **13**, 349–360.

Koyanaka, H., Matsubaya, O., Koyonaka, Y. and Hatta, N. (2003). Quantitative correlation between Li absorption and H content in Manganese oxide spinel λ -MnO₂. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **559**: 77-81.

Kashpura, V.N. and Potapov, V. V. (2000) Study of the amorphous silica scales formation At the Mutnovskoe hydrothermal field (Russia), Twenty fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering, Stanford University, p. 381-387.

- Lo, Y. C., Cheng, C. L., Han, Y. L., Chen, B. Y., and Chang, J. S. (2014). Recovery of high Value metals from geothermal sites by biosorption and bioaccumulation, *Bioresource Technology*, **160**, 182-190.
- Lin, M.S., Bohenek, M., Premuzic, E.T., and Johnson, S. (2000). Silica production from Low-salinity geothermal brines. *Geothermal Research Council Transactions*, Vol. 24, San Francisco, California, Sept. 24-27. p. 671-674.
- Mainar, A. R., Colmenares, L. C., Leonet, O., Alcaide, F., Iruin, J. J., Weinberger, S., and Blazquez, J. A. (2016). Manganese oxide catalysts for secondary zinc air batteries: from electrocatalytic activity to bifunctional air electrode performance. *Electrochimica acta*, **217**, 80-91.
- Mroczek, E., Dedual, G., Graham, D. and Bacon, L. (2015.) Lithium Extraction from Wairakei Geothermal Fluid using Electrodialysis, *Proceedings World Geothermal Congress Melbourne, Australia*, 19-25 April 2015.
- Memiş, Ü., Demer, S., ve Özgür, N. (2010). Afyon-Sandıklı Hüdai Jeotermal Sisteminin Rezervuar Sıcaklığının Araştırılması, *Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **14**, 293-299.
- Mutlu, H. (1997). Gazlıgöl (Afyon) termal ve maden sularının jeokimyasal özellikleri ve Jeotermometre uygulamaları. *MTA, Jeoloji Mühendisliği*, **50**, 1-7.
- Michard, A. (1989). Rare earth element systematic in hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 745–750.
- Noerochim, L., Satriawangsa, G. A., Susanti, D., and Widodo, A. (2015). Synthesis and characterization of lithium manganese oxide with different ratio of mole on lithium recovery process from geothermal fluid of lumpur sidoarjo, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, **3**, 56.
- Ponou, J., Dodbiba, G., Anh, Ji-W. and Fujita, T. (2016). Selective Recovery of Rare Earth Elements from Aqueous Solution Obtained From Coal Power Plant Ash, *Journal of Environmental chemical Engineering* **4**: 3761–3766

- Park, J., Sato, H., Nishihama, S., Yoshizuka, K. (2012). Lithium Recovery from Geothermal Water by Combined Adsorption Methods, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **30**, 398-404.
- Premuzic, E.T., Lin, M.S., Lian, H., and Miltenberger, R. P. (1995). Geothermal Brines and sludges: a new resource. Geothermal Research Council Transactions, Vol. 19, Oct. 1995, p. 77-80.
- Premuzic, E.T., Lin, M.S., Jin, Jing-Zhen, and Hamilton, K. (1995). Geothermal waste Treatment biotechnology, Proceedings of the World Geothermal Congress, vol. 4, p. 2769-2772.
- Rothbaum, H.P. and Buisson, D.H. (1986) Lithium extraction from Wairakei geothermal Waters. *New Zealand Journal of Technology*, **2**: 231-235.
- Sugita, H., Bando, Y. and Nakamura, M. (1998). Removal of silica from geothermal brine by seeding method using silica gel. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **31**, 150-152.
- Şahinci A. (1991). Doğal Suların Jeokimyası, Akdeniz Üniversitesi Isparta Mühendislik Fakültesi, Reform Matbaası, İzmir. T.L. Hill, Theory of physical adsorption, Adv. Catal. 4 (1952) 211–258.
- Sabry, A. I., Mahdy, A. M., & Abadir, M. F. (1986). Thermal decomposition of MnCO_3 (in air). *Thermochimica Acta*, **98**, 269-276.
- Schultze, L.E. and Bauer, D.J. (1985). Recovering lead-zinc sulfide from a geothermal Brine. *USBM Report of Investigation* 8922.
- Wang, L., Meng, W., Ma, W. (2009). Preparation of lithium ion-sieve and utilizing in Recovery of lithium from seawater, *Front. Chem. Eng. China*, **3**: 65–67.
- Wang, L., Ma, W., Liu, R., Li, H., Y., Meng, C., G. (2006). Correlation between Li^+ Adsorption capacity and the preparation Conditions of spinel lithium manganese Precursor, *Solid State Ionics* **177**, 1421–1428.

- Tian, L., Ma, W., & Han, M. (2010). Adsorption behavior of Li⁺ onto nano-lithium ion Sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide. *Chemical Engineering Journal*, **156**, 134-140.
- Yusof, S. N. N. M., Zain, N. K. M., Misnon, I. I. And Jose, R. (2018). Electrochemical Evaluation of Fluorinated MnO₂ for Supercapacitor Application. *In Matec Web of Conferences*, Vol. 150, p. 02006. EDP Sciences.
- Yıldız, A., Bağcı, M., Candansayar, M.E., Çonkar, F.E., Başaran, C., Erdoğan, E. (2012). Afyon Kocatepe Üniversitesi Ahmet Necdet Sezer Kampüsünün Bulunduğu Bölgenin Jeotermal Potansiyelinin Araştırılması, AKÜ BAPK projesi, proje no: 12.TEMATİK.03.
- Yıldız, A., Candansayar, M.E., Bağcı, M., Türker, E., Ulutürk, Y., Gökgöz, A., Erdoğan, E., Başaran, C., ve Çonkar, F.E. (2011). Afyonkarahisar ilinin jeotermal Potansiyelinin araştırılması. AKÜ BAPK Projesi, 146s, Afyonkarahisar.
- Yoshizuka, K., Fukui, K., Inoue, K. (2002). selective recovery of lithium from seawater Using anovel mno₂ type adsorbent, *Ars Separatoria Acta* 1 (2002) 79-86.
- Yanagase, K., Yoshinaga, T., Kawano, K. and Matsuoka, T. (1982). The recovery of Lithium from geothermal water in the Hatchobaru area of Kyushu, Japan. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**: 2490-2498.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://docplayer.biz.tr/31867265-Lityum-metali-kullanım-alanları-ve-geleceği.html>, 16.07.2017
- 2- <https://madencilikrehberi.files.wordpress.com/2012/02/lityum1.doc>, 16.07.2017
- 3- <http://www.madencilik-turkiye.com/pdfler/mak-1379317941.pdf>, 16.07.2017
- 4- <https://www.metalary.com/lithium-price/>, 16.07.2017
- 5- <https://cevre.erciyes.edu.tr/upload/LI6EPME6-adsorpsIyon-IzotermI.pdf> 24.5.2019
- 6- <https://patents.google.com/patent/US20080119350A1/en?q=Ion+exchange+type+lithium+adsorbent+using++US20080119350+> 27.05.2019
- 7- <https://patents.google.com/patent/US20140210122A1/en> 27.5.2019
- 8- http://www.skatmk.itu.edu.tr/e-Dergi/Cilt17/Sayı3/O_Ozdemir.pdf 29.5.2019

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Müfit DEMİRKAPI
Doğum Yeri ve Tarihi : Afyonkarahisar / 14.04.1994
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0553 000 89 88 / mufitdemirkapi@gmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Atatürk Lisesi (2008-2012)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Jeoloji Mühendisliği Bölümü (2012-2016)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Jeoloji Mühendisliği Anabilim Dalı (2016-2019)