

**T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN SIVI EKSTRAKSİYONU
YÖNTEMİ İLE LİTYUM KAZANIMI**

**EMİN ENDER ÇELEBİ
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**GEBZE
2019**

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BOR ENDÜSTRİSİ ATIKSULARINDAN SIVI
EKSTRAKSİYONU YÖNTEMİ İLE LİTYUM
KAZANIMI

EMİN ENDER ÇELEBİ
DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. MEHMET SALİM ÖNCEL

GEBZE
2019

T.R.
GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**LITHIUM RECOVERY FROM BORON
INDUSTRY-INDUCED WASTEWATERS BY
SOLVENT EXTRACTION**

EMİN ENDER ÇELEBİ

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF
DOCTOR OF PHILOSOPHY
DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

**THESIS SUPERVISOR
PROF. DR. MEHMET SALİM ÖNCEL**

**GEBZE
2019**



GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03.07.2019 tarih ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 11.07.2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Emin Ender Çelebi'nin tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

: Prof. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL

ÜYE

: Prof. Dr. Mehmet KOBYA

ÜYE

: Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ÜYE

: Prof. Dr. Sevil VELİ

ÜYE

: Doç. Dr. Erhan GENGEÇ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Borat ve sodyum bakımından zengin, bor endüstrisinden kaynaklı atıksulardan lityum ekstraksiyonu için Mextral EOL (β -diketone türevi) ve Cyanex 923 (4 farklı trialkil-fosfin oksit karışımı) içeren proses kontrollü ve kesikli olarak çalışan bir sinerjik solvent ekstraksiyonu (SSE) sistemi geliştirilmiştir. Çalışma kapsamında regresyon modellerinin çıkarılması ve optimum koşulların saptanması amacıyla D-optimal deney planı oluşturulmuştur. Yürütülen deneyler neticesinde, tüm lityum ve sodyum ekstraksiyon çalışmaları için indirgenmiş kübik modeller seçilmiştir. Modellerin optimizasyonunda, sodyum ekstraksiyon verimi minimize edilirken lityum verimi ise maksimize edilmiştir. Her bir atıksuda, 3 farklı optimizasyon kriteri belirlenmiş ve sonucunda 3 farklı optimum alternatif oluşturulmuştur. Oluşturulan alternatifler geleneksel tasarım deneyleri ile doğrulanmış ve optimum lityum ekstraksiyonu için nihai seçenekler önerilmiştir. Geri ekstraksiyon çalışmalarında ise, su ve farklı konsantrasyonlarda HCl asit çözeltileri sıyırma ajanları olarak kullanılarak dağılım izotermi saptanmıştır. Son olarak, sıyırma çözeltilerinden lityumun klorür tuzu, ayrımsal kristallendirme tekniği ile yaklaşık % 90 saflıkta kazanılmıştır. Sonuç olarak, Mextral EOL/Cyanex 923/Kerosene SSX sisteminin borat bakımından zengin atıksulardan lityum ekstraksiyonunu maksimum, sodyum ekstraksiyonunu ise minimum seviyelerde tutmak için oluşturulmuş etkin bir metot olduğu kanıtlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Lityum ekstraksiyonu, Sinerjik Solvent Ekstraksiyonu, D-optimal plan, Metal geri ekstraksiyonu, Lityum kazanımı.

SUMMARY

A process-controlled synergistic solvent extraction (SSX) system consisting Mextral EOL (β -diketone derivative) and Cyanex 923 (mixture of four alkyl phosphine oxides) has been developed for the extraction of lithium from borate and sodium rich wastewaters induced by boron industry. In order to determine regression models and determine optimum conditions, a D-optimal experimental plan was created. Reduced cubic models were chosen for all lithium and sodium extraction studies. Three different optimization criteria were determined in each wastewater and three different optimum alternatives were established. These alternatives were subsequently verified by the data obtained from conventionally designed experiments. Hence, final alternatives have been proposed for optimum lithium extraction. In back-extraction studies, water and different concentrations of HCl acid solutions were used as scrubbing and stripping agents. Moreover, stripping distribution isotherms have been determined. Lastly, approximately 90 % purity of lithium chloride salts were recovered from the stripped solutions by fractional crystallization process. As a result, the Mextral EOL/Cyanex 923/Kerosene SSX system has been proven to be an effective method for maximizing lithium extraction from borate-rich wastewaters and for minimizing sodium extraction.

Key Words: Lithium extraction, Synergistic solvent extraction, D-optimal plan, Metal stripping, lithium recovery.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım boyunca bana maddi ve manevi olarak her türlü desteği sağlayan tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Mehmet Salim ÖNCEL, Prof. Dr. Mehmet KOBYA, Prof. Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU ve tüm bölüm öğretim üyelerine,

Tez izleme sürecinde katkılarını esirgemeyen Prof. Dr. Sevil VELİ'ye,

Çalışmalar süresince, bana akademik deneyimlerini aktaran ve her konuda yardımlarını esirgemeyen mesai arkadaşlarım Araş. Gör. Ercan GÜRBULAK, Araş. Gör. Dr. Mesut TEKBAŞ, Dr. Öğr. Üyesi Murat EYVAZ, Teknisyen Fahrettin DUYUM, Araş. Gör. Gizem Başaran DİNDAŞ ve Dr. Yasemin ÇALIŞKAN'a,

Deneyisel çalışmaların yürütülmesi için gerekli ekipmanların, numunelerin ve kimyasalların temininde bana yardımcı olan CYTEC Türkiye distribütörü LME Grup Ltd. Şti. çalışanı Mehmet ERGİN'e, HalloChem Grup Ltd. Şti. çalışanı Kevin YOUNG'a ve Eti Maden İşletmeleri personellerine,

Mineralojik (XRD) analizlerin ölçümlerini gerçekleştiren, GTÜ Malzeme Bilimi ve Müh. Bölümü çalışanı teknisyen Adem ŞEN'e,

Göstermiş olduğu fedakârlık ve desteklerinden dolayı sevgili eşim Yüksek Müh. Didem ÇELEBİ'ye,

Hayatım boyunca yanımda olan, bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan annem Serap ÇELEBİ, babam Ahmet Şevki ÇELEBİ ve kardeşim Fatih Berker ÇELEBİ'ye,

Bana akademik deneyimlerini aktaran ve beni cesaretlendiren saygıdeğer dedem merhum Prof. Dr. Hayati ÇELEBİ'ye,

Sonsuz saygı ve sevgimle teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xv
TABLolar DİZİNİ	xx
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	2
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Dünyadaki Lityum Varlığı ve İhtiyacı	4
2.2. Lityum Madenciliği	6
2.3. Türkiye'deki Lityum Varlığı	7
2.3.1. Bor Yataklarındaki Lityum İçeriği	7
2.3.2. Tuz Göllerindeki Lityum İçeriği	8
2.4. Literatürdeki Lityum Kazanım Çalışmaları	9
2.5. Solvent Ekstraksiyonu Prensibi	12
2.5.1. Sulu Elektrolit ve Organik Çözeltilerin Termodinamiği	14
2.5.2. Metal İyonu Kompleksleşmesi ve Hidrasyonu	16
2.5.3. Denge Sabitlerini Etkileyen Faktörler	16
2.5.3.1. İstatistiksel Etkiler	17
2.5.3.2. Elektrostatik Etki	18
2.5.3.3. Geometrik Etkiler	19
2.5.3.4. Şelat Etkisi	19
2.5.4. Kompleks Oluşum Modelleri	19
2.5.4.1. Geçmişteki Modeller	19
2.5.4.2. Sert-Yumuşak Asit ve Bazlar (HSAB)	20
2.5.5. Kompleksleşme Termodinamiği	21
2.5.6. Gibbs Faz Kuralı	22

2.5.7. Nernst Dağılım Kuralı	23
2.5.8. Dağılım Oranı	25
2.5.9. Ekstraksiyon ve Geri-ekstraksiyon Verimleri	26
2.5.10. Ayırma Faktörü	27
2.5.11. Dağılım İzotermi	27
2.5.12. Ligand Türüne Göre Metal Ekstraksiyon Mekanizmaları	29
2.5.13. Sinerjik Solvent Ekstraksiyonu	30
2.5.14. Lityum Solvent Ekstraksiyonu	31
2.5.14.1. Şelatlayıcı Ekstraktanlar ile Lityum Ekstraksiyonu	32
2.5.14.2. Asit Ekstraktanlar ile Lityum Ekstraksiyonu	34
2.5.14.3. Solvatize Olabilen Ekstraktanlar ile Lityum Ekstraksiyonu	36
2.5.14.4. İyonik Sıvılar ile Lityum Ekstraksiyonu	42
2.5.14.5. Diğer Ekstraktanlar ile Lityum Ekstraksiyonu	43
3. MATERYAL VE METOT	45
3.1. Çalışma Sahası	45
3.2. Kırka Boraks Türevleri Üretimi ile Lityum İlişkisi	46
3.3. Lityum Kazanımı Hedeflenen Atıksular ve Özellikleri	47
3.4. Sinerjik Solvent Ekstraksiyonu ile Lityum Kazanımı	50
3.4.1. Ekstraksiyon Düzenegi ve Analitik Yöntemler	50
3.4.2. İstatistiksel Deney Tasarımı ile Ekstraksiyon Çalışmaları	51
3.4.2.1. Deneysel Planlama	52
3.4.2.1.1. Proses Faktörleri ve Yanıtlar	52
3.4.2.1.2. Deney Planı ve Modelleme	53
3.4.3. Geleneksel Deney Tasarımı ile Ekstraksiyon Çalışmaları	55
3.4.3.1. Organometal Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi	55
3.4.3.2. Sinerjik Etkilerin Belirlenmesi	55
3.5. Lityum Geri-ekstraksiyonu	56
3.6. Lityum Tuzu Elde Etme Prosedürü	56
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	58
4.1. İstatistiksel Deney Metodu Analizi ve Modellemesi	58
4.1.1. Lityum Ekstraksiyonu	59
4.1.2. Sodyum Ekstraksiyonu	64
4.1.3. Model Optimizasyonu ve Doğrulaması	68
4.2. Geleneksel Deney Tasarımı Bulguları	73

4.2.1. Etkin Minimum Ligand Dozu Belirleme	74
4.2.2. Etkin Minimum Şelat Dozu Belirleme	77
4.2.3. Etkin pH Mertebesi Belirleme	82
4.2.4. Etkin A/O Belirleme ve Dağılım İzotermi	84
4.2.5. Sinerjik Etkiler	87
4.3. Farklı Deneysel Tasarımlarla Yürütülen Ekstraksiyon Çalışmalarının Karşılaştırılması	89
4.4. Lityum Ekstraksiyon Mekanizması	91
4.5. Metallerin Geri-ekstraksiyonu	100
4.5.1. Lityum Geri Ekstraksiyon Dağılım İzotermi	103
4.6. Ayrımsal Kristallendirme ile Lityum Tuzu Kazanımı	106
5. SONUÇLAR ve YORUMLAR	111
KAYNAKLAR	115
ÖZGEÇMİŞ	123
EKLER	124

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u>	<u>Açıklamalar</u>
<u>Kısaltmalar</u>	
\bar{M}	: Organik faza yüklenen metal
ϵ	: Dielektrik sabiti
α	: Orantılı
β	: Kümülatif denge sabiti
β -diketon	: Beta diketon
\approx	: Yaklaşık
$^{\circ}\text{C}$: Santigrat derece
ΔG	: Gibbs serbest enerjisi
ΔG°	: Standart Gibbs serbest enerjisi
ΔH	: Entalpi
ΔS	: Entropi
μ	: Kimyasal potansiyel
μ°	: Standart kimyasal potansiyel
2FI	: İkili etkileşim
a	: Aktivite
A*	: 1-tolil-3-metil-4-perfloroasil-5-pirazolon
A**	: 1-fenil-3-metil-4-asil-pirazol-5-one
A***	: 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazol-5-one
A****	: 4-asil-5-pirazolon
A/O	: Sulu/organik faz oranı
AF	: Ayırma faktörü
AICc	: Akeike bilgi kriteri
ANOVA	: Varyans analizi
AP	: Uygun kesinlik
BCG	: Boston Danışmanlık Grubu
BIC	: Bayesian bilgi kriteri
CC	: Şelat konsantrasyonu
CMI	: Emtia piyasası trendleri
CN	: Bileşen sayısı

CV	: Değişim katsayısı, ortalamanın yüzdesi olarak standart sapma
D	: Dağılım oranı
D2EHFA	: Di-2-etilheksil-fosforik asit
DBM	: Dibenzol metan
DD	: Doğrulama deneyi
DF	: Serbestlik derecesi
DMP	: 2,9-dimetil-1,10- fenantrolin
DSM	: Destekli sıvı membran
E	: Ekstraksiyon verimi
E°	: Redoks potansiyeli
f	: Aktivite katsayısı
GE	: Geri ekstraksiyon verimi
GED	: Geri-ekstraksiyon dağılım oranı
HA	: Proton verici şelat
HSAB	: Sert-yumuşak asit baz
I	: İyonik kuvvet
İC	: İyon kromatografisi
İCP-OES	: Endüktif çiftleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi
i-r	: Aralığında
K	: Denge sabiti
K _D	: Nernst dağılım sabiti
KGS	: Kırka gölet suyu
K _{sp}	: Çözünürlük ürün katsayısı
KZÇ	: Kırka zayıf çözelti
L	: Ligand
LCE	: Lityum karbonat eşdeğerliği
M	: Metal
MEHFA	: Mono-(2-etilheksil)fosfinik asit
ML	: Metal-ligand kompleksi
MS	: Kareli ortalama
MTA	: Maden Tetkik Arama
N	: Koordinasyon numarası
N523	: N, N-bi-(2-etilheksil) asetamid

N_A	: Avogadro sayısı
NF	: Faktör sayısı
NTf_2	: Bis(triflorometilsülfolil)imit
O	: Optimizasyon alternatifi
OHEMIM	: 1-hidroksietil-3-metil imidazolyum
P	: Faz sayısı
PHEN	: 1,10-fenantrolin
ppm	: Milyonda bir
PRESS	: Tahmini artık hatalarının kareler toplamı
r	: Şarj merkezleri arası mesafe
R	: Korelasyon katsayısı
R^2	: Belirleme katsayısı
R^2 düz.	: Düzeltilmiş belirleme katsayısı
R^2 tahm.	: Tahmin edilen belirleme katsayısı
RSM	: Yüzey Tepki Metodu
SE	: Solvent Ekstraksiyonu
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
SG	: Spesifik gravite
SiE	: Sinerjik etki
SS	: Kareler toplamı
SSE	: Sinerjik solvent ekstraksiyonu
T	: Sıcaklık
TBP	: Tri bütil fosfat
TFSI	: Trifloro metan sülfonil imit
TOPO	: Tri oktil fosfin oksit
TTA	: Tenoil trifloro aseton
TTB	: 4,4,4-Trifloro-1-(2-tienil)-1,3-butandion
USGS	: Birleşik Devletler Jeolojik Araştırmalar Kurumu
V_{org}	: Organik faz hacmi
V_s	: Sulu faz hacmi
W	: Watt
x	: Kodlanmış değişken değeri
x_A	: A bileşenin mol fraksiyonu

- X_{maks} : Gerçek bağımsız değişken maksimum değeri
 X_{min} : Gerçek bağımsız değişken minimum değeri
 X_{ort} : Gerçek bağımsız değişken ortalama değeri
XRD : X ışını difraksiyonu
z : İyon şarjı



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Global lityum talep ve öngörü grafiği.	5
2.2: Sektörler bazında lityum tüketim oranları grafiği.	5
2.3: Şematik McCabe-Thiele diyagramı.	28
2.4: Taç eter ile lityum iyonu kompleksleşmesi.	34
2.5: Li-TTA-PHEN sinerjik reaksiyon mekanizması.	37
2.6: Li-TTA-DMP sinerjik reaksiyon mekanizması.	38
2.7: Li-LIX 54-TOPO sinerjik reaksiyon mekanizması.	40
2.8: Li-LIX 54-Cyanex 923 sinerjik reaksiyon mekanizması.	41
2.9: Li-TTA-12-taç-4 eter sinerjik reaksiyon mekanizması.	44
3.1: Kırka (Eskişehir) bor işletmelerinin konumu, uydu görüntüsü ve atıksu göletlerinin görünümü.	46
3.2: a) Dolomit içeren beyaz kil ve tinkal cevheri, b) Tinkal cevheri arasındaki gri killer ve c) Tinkal cevherindeki yan kayaç yeşil killer.	47
3.3: a) Tesisin konsantre tinkal, b) Tinkal türevleri üretim akış şemaları.	48
3.4: a) Şematik deney düzeneği, b) Düzeneğe ait bir görsel.	51
4.1: a) KGS ve b) KZÇ'den lityum ekstraksiyonu için saptanan deneysel ve model tahmin değerleri arasındaki ilişki.	62
4.2: Model faktörlerinin lityum ekstraksiyonu üzerindeki etkilerini gösteren Pareto grafiği.	62
4.3: KGS lityum ekstraksiyonu C ve D ikili etkileşimi.	63
4.4: a) KGS ve b) KZÇ'den sodyum ekstraksiyonu için saptanan deneysel ve model tahmin sonuçları arasındaki ilişki.	66
4.5: Model faktörlerinin sodyum ekstraksiyonu üzerindeki etkilerini gösteren Pareto grafiği.	66
4.6: A/O:1 ve 0.2 M Cyanex 923 şartlarında Na kazanım veriminin pH ile eksponansiyel değişimi.	67
4.7: pH:12 ve 0.2 M Cyanex 923 şartlarında Na kazanım veriminin A/O ile lineere yakın değişimi.	67
4.8: Mextral EOL ve Cyanex 923 konsantrasyonları arasındaki etkileşimin lityum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini (üst sıradaki O1-	72

- O3) ve pH ile A/O arasındaki etkileşimin sodyum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini (alt sıradaki O1-O3) gösteren KGS yüzey tepki grafiği.
- 4.9: Mextral EOL ve pH arasındaki etkileşimin lityum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini (üst sıradaki O1-O3) ve pH ile A/O arasındaki etkileşimin sodyum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini (alt sıradaki O1-O3) gösteren KZÇ yüzey tepki grafiği. 73
- 4.10: a) KGS ve b) KZÇ için O1 sabitleri ve CC (0.5 M) sabit bırakılarak elde edilen LC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi. 74
- 4.11: a) KGS ve b) KZÇ için O2 sabitleri ve CC (0.4 M) sabit bırakılarak elde edilen LC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi. 75
- 4.12: a) KGS ve b) KZÇ için O3 sabitleri ve CC (0.4 M) sabit bırakılarak elde edilen LC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi. 75
- 4.13: a) KGS ve b) KZÇ için O1 sabitleri ve CC (0.5 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik LC'na bağlı AF değişim grafikleri. 76
- 4.14: a) KGS ve b) KZÇ için O2 sabitleri ve CC (0.4 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik LC'na bağlı AF değişim grafikleri. 76
- 4.15: a) KGS ve b) KZÇ için O3 sabitleri ve CC (0.4 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik LC'na bağlı AF değişim grafikleri. 76
- 4.16: a) KGS ve b) KZÇ için O1 sabitleri ve LC (sırasıyla 0.3 M ve 0.2 M) sabit bırakılarak elde edilen CC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi. 78
- 4.17: a) KGS ve b) KZÇ için O2 sabitleri ve LC sabit (0.13 M) bırakılarak elde edilen CC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi. 78
- 4.18: a) KGS ve b) KZÇ için O3 sabitleri ve LC (sırasıyla 0.3 M ve 0.25 M) sabit bırakılarak elde edilen CC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi. 79
- 4.19: a) KGS ve b) KZÇ için O1 sabitleri ve LC (sırasıyla 0.3 M ve 0.2 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik CC'na bağlı AF değişim grafikleri. 79
- 4.20: a) KGS ve b) KZÇ için O2 sabitleri ve LC (0.13 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik CC'na bağlı AF değişim grafikleri. 80

4.21:	a) KGS ve b) KZÇ için O3 sabitleri ve LC (sırasıyla 0.3 M ve 0.25 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik CC'na bağlı AF değişim grafikleri.	80
4.22:	a) KGS (A/O:11.5, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:4, LC:0.2 M, CC:0.5 M) ekstraksiyonları pH'a bağlı AF ve metal ekstraksiyon verimleri değişimi.	82
4.23:	a) KGS (A/O:1, LC:0.13 M, CC:0.18 M) ve b) KZÇ (A/O:1, LC:0.13 M, CC:0.2 M) ekstraksiyonları pH'a bağlı AF ve metal ekstraksiyon verimleri değişimi.	82
4.24:	a) KGS (A/O:2.26, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, LC:0.25 M, CC:0.34 M) ekstraksiyonları pH'a bağlı AF ve metal ekstraksiyon verimleri değişimi.	83
4.25:	a) KGS (LC:0.3 M, CC:0.5 M, pH:12.80) ve b) KZÇ (LC:0.2 M, CC:0.5 M, pH:12.67) O1 sistemleri için lityum ekstraksiyon dağılım izotermeleri.	84
4.26:	a) KGS (LC:0.13 M, CC:0.18 M, pH:11.12) ve b) KZÇ (LC:0.13 M, CC:0.2 M, pH:11.47) O2 sistemleri için lityum ekstraksiyon dağılım izotermeleri.	84
4.27:	a) KGS (LC:0.3 M, CC:0.5 M, pH:11.13) ve b) KZÇ (LC:0.25 M, CC:0.34 M, pH:11.62) O3 sistemleri için lityum ekstraksiyon dağılım izotermeleri.	85
4.28:	a) KGS (A/O:11.5, pH:12.80, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:4, pH:12.67, LC:0.2 M, CC:0.5 M) O1 sistemleri için lityum ekstraksiyonundaki sinerjik etkiler.	88
4.29:	a) KGS (A/O:1, pH:11.12, LC:0.13 M, CC:0.18 M) ve b) KZÇ (A/O:1, pH:11.47, LC:0.13 M, CC:0.2 M) O2 sistemleri için lityum ekstraksiyonundaki sinerjik etkiler.	88
4.30:	a) KGS (A/O:2.26, pH:11.13, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, pH:11.62, LC:0.25 M, CC:0.34 M) O3 sistemleri için lityum ekstraksiyonundaki sinerjik etkiler.	88
4.31:	a) KGS (A/O:11.5, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:4, LC:0.2 M, CC:0.5 M) O1 sistemleri için pH'a bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.	92

4.32:	KGS (A/O:1, LC:0.13 M, CC:0.18 M) ve b) KZÇ (A/O:1, LC:0.13 M, CC:0.2 M) O2 sistemleri için pH'a bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.	92
4.33:	a) KGS (A/O:2.26, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, LC:0.25 M, CC:0.34 M) O3 sistemleri için pH'a bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.	92
4.34:	a) KGS (A/O:11.5, pH:12.80, LC:0.3 M) ve b) KZÇ (A/O:4, pH:12.67, LC:0.2 M) O1 sistemleri için $\log[\text{Mextral EOL}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.	94
4.35:	a) KGS (A/O:1, pH:11.12, LC:0.13 M) ve b) KZÇ (A/O:1, pH:11.47, LC:0.13 M) O2 sistemleri için $\log[\text{Mextral EOL}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.	94
4.36:	a) KGS (A/O:2.26, pH:11.13, LC:0.3 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, pH:11.62, LC:0.25 M) O3 sistemleri için $\log[\text{Mextral EOL}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.	95
4.37:	a) KGS (A/O:11.5, pH:12.80, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:4, pH:12.67, CC:0.5 M) O1 sistemleri için $\log[\text{Cyanex 923}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.	96
4.38:	a) KGS (A/O:1, pH:11.12, CC:0.18 M) ve b) KZÇ (A/O:1, pH:11.47, CC:0.2 M) O2 sistemleri için $\log[\text{Cyanex 923}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.	96
4.39:	a) KGS (A/O:2.26, pH:11.13, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, pH:11.62, CC:0.34 M) O3 sistemleri için $\log[\text{Cyanex 923}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.	97
4.40:	Li-Mextral EOL-Cyanex 923 sisteminin sadeleştirilmiş SSE mekanizması.	100
4.41:	a) KGS ve b) KZÇ O1 sistemleri için 0.5 M HCl ile gerçekleştirilen lityum geri-ekstraksiyon dağılım izotermeleri ve McCabe-Thiele diyagramları.	103
4.42:	a) KGS ve b) KZÇ O2 sistemleri için 0.15 M HCl ile gerçekleştirilen lityum geri-ekstraksiyon dağılım izotermeleri ve McCabe-Thiele diyagramları.	103

- 4.43: a) KGS ve b) KZÇ O3 sistemleri için 0.15 M HCl ile gerçekleştirilen lityum geri-ekstraksiyon dağılım izotermi ve McCabe-Thiele diyagramları. 104
- 4.44: a) KGS ve b) KZÇ O1 sistemleri için 2 M HCl ile gerçekleştirilen lityum geri-ekstraksiyon dağılım izotermi ve McCabe-Thiele diyagramları. 104
- 4.45: a) NaCl + LiCl + H₂O ve b) KCl + LiCl + H₂O üçlü sistemleri çözünürlük faz diyagramları. 107
- 4.46: a) KGS O1 ile elde edilen NaCl ve b) LiCl tuzlarına ait X-ışını desenleri, taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve görseller. 109



TABLolar DİZİNİ

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>	
2.1:	Ülkeler bazında tespit edilmiş lityum rezervi.	4
2.2:	2013-2018 yılları arasında lityum üreten majör ülkeler.	7
2.3:	HSAB prensibine göre sert ve yumuşak türlerin temel özellikleri.	20
2.4:	Bazı iyonik yapıların ve organiklerin HSAB tanımlaması.	21
2.5:	Bazı ticari ve araştırma amaçlı kullanılan organik ekstraktantlar.	32
2.6:	Bazı taç eter bileşiklerinin alkali metal katyonları seçme sırası.	33
2.7:	Literatürde lityum ekstraksiyonu için kullanılan şelat ve solvate ligandlar ile organolityum kompleks formasyonları.	42
3.1:	Kırka bor yatağı killeri ve cevherindeki lityum içerikleri.	47
3.2:	KGS ve KZÇ atıksularının karakteristikleri.	48
3.3:	KGS ve KZÇ atıksularının iyonik yük dengesi.	49
3.4:	Çalışmada kullanılan organik kimyasallar.	50
3.5:	KGS çözeltisinden lityum ve sodyum ekstraksiyonu amacıyla belirlenen nümerik faktörler ve seviyeleri.	52
3.6:	KZÇ'den lityum ve sodyum ekstraksiyonu amacıyla belirlenen nümerik faktörler ve seviyeleri.	52
3.7:	KGS ve KZÇ için tasarlanan deneyler.	54
4.1:	KGS ve KZÇ için tasarlanan deneylerin sonuçları.	58
4.2:	Lityum ekstraksiyonu için belirlenen aday modellerin karşılaştırılması.	59
4.3:	KGS lityum ekstraksiyonu için yüzey tepki metodu ile oluşturulan indirgenmiş kübik modelin ANOVA sonuçları.	60
4.4:	KZÇ lityum ekstraksiyonu için yüzey tepki metodu ile oluşturulan indirgenmiş kübik modelin ANOVA sonuçları.	60
4.5:	Lityum ekstraksiyonu için belirlenmiş indirgenmiş kübik modellerin diğer istatistiksel göstergeleri.	61
4.6:	Sodyum ekstraksiyonu için belirlenen aday modellerin kıyaslanması.	64
4.7:	KGS sodyum ekstraksiyonu için yüzey tepki metodu ile oluşturulan indirgenmiş kübik modelin ANOVA sonuçları.	64

4.8:	KZÇ sodyum ekstraksiyonu için yüzey tepki metodu ile oluşturulan indirgenmiş kübik modelin ANOVA sonuçları.	65
4.9:	Sodyum ekstraksiyonu için belirlenmiş indirgenmiş kübik modellerin diğer istatistiksel göstergeleri.	65
4.10:	KGS için oluşturulan üç farklı optimizasyon taslağının sınır değerleri.	69
4.11:	KZÇ için oluşturulan üç farklı optimizasyon taslağının sınır değerleri.	69
4.12:	KGS ve KZÇ ekstraksiyonu tahmini ve doğrulanmış sonuçları.	70
4.13:	KGS ve KZÇ için optimum LC belirlemek amacıyla sabitlenen parametre değerleri.	74
4.14:	KGS ve KZÇ için belirlenen optimum LC değerleri.	77
4.15:	KGS ve KZÇ için optimum CC belirlemek amacıyla sabitlenen parametre değerleri.	77
4.16:	KGS ve KZÇ için belirlenen optimum CC değerleri.	81
4.17:	LC ve CC optimizasyonu karşılaştırması.	81
4.18:	LC, CC ve pH optimizasyonları sonuçları.	83
4.19:	Geleneksel deney tasarımı optimum sonuçları.	86
4.20:	Optimizasyon alternatiflerinin azami lityum tutma kapasiteleri.	86
4.21:	Şelat ve ligandın klasik deney tasarımı sonucu sinerjik etkileri.	87
4.22:	KGS için istatistiksel modelleme ile geleneksel tasarım deney sonuçları karşılaştırması.	90
4.23:	KZÇ için istatistiksel modelleme ile geleneksel tasarım deney sonuçları karşılaştırması.	90
4.24:	Log D_{Li} ile pH arasındaki korelasyon sonuçları.	93
4.25:	Log D_{Li} ile log[Mextral EOL] arasındaki korelasyon sonuçları.	95
4.26:	Log D_{Li} ile log[Cyanex 923] arasındaki lineer ilişki.	97
4.27:	Önerilen optimum koşullarda SSE lityum ekstraksiyon stokiyometrilere ve denge sabitleri.	98
4.28:	Tez çalışması ile literatürde raporlanan organolityum kompleksleri.	99
4.29:	A/O:1 oranında farklı asit çözeltilerine bağlı KGS sıyırma sonuçları.	101
4.30:	A/O:1 oranında farklı asit çözeltilerine bağlı KZÇ sıyırma sonuçları.	102
4.31:	Optimum sıyırma sonuçları.	102

4.32:	2 M HCl asit çözeltisi ile KGS O1 için optimum sıyırma sonuçları.	105
4.33:	2 M HCl asit çözeltisi ile KZÇ O1 için optimum sıyırma sonuçları.	105
4.34:	KGS O1 ve KZÇ O1 derişik sıyırma çözeltileri kompozisyonu ve ilgili klorür tuzlarının K_{sp} değerleri.	106
4.35:	KGS O1 ile elde edilen klorür tuzlarının kimyasal kompozisyonu.	108
4.36:	KZÇ O1 ile elde edilen klorür tuzlarının kimyasal kompozisyonu.	108



1. GİRİŞ

Lityum, yeryüzünde çok nadir bulunan, atom numarası 3 olan alkali bir metaldir. En hafif metal ve yoğunluğu (0.543 g/cm^3) en düşük katı elementtir. Yumuşaktır ve gümüş-beyaz renkli görünümündedir. Son yörüngesinde tek bir elektron bulundurduğu için ısı ve elektrik iletkenliği yüksek, elektropozitif bir metaldir. Tüm alkali metaller içerisinde en reaktif ve parlayıcı elementtir. Bu yüzden doğada serbest halde bulunmamaktadır [Garrett, 2004], [Gruber, 2011].

Lityum ürünlerinin sahip olduğu yüksek elektrokimyasal reaktivite, yüksek spesifik ısı kapasitesi, elementler içerisinde en yüksek redoks potansiyeli ($E_{Li}^{\circ} = -3.05 \text{ V}$), düşük atomik kütle ve düşük termal genleşme katsayısı özellikleri, bu ürünlerin ticari olarak uygulanmasına olanak sağlamıştır. Söz konusu lityum ürünleri, seramik, özel cam ve birincil alüminyum üretim endüstrilerinin yanında; roket itici ekipmanlar, yağ-gres, eczacılık ürünleri, nükleer endüstri, organik bileşikler ve vitamin A sentezi, gümüş lehimler ve özellikle batarya sektörü için oldukça önemlidir. Lityum, özellikle son yıllarda oldukça büyüme gösteren elektrikli araçlar ve portatif elektronik sektörü için stratejik bir metaldir [Swain, 2016].

Lityum yeryüzünde salamuralar, killer ve mineraller olmak üzere üç farklı kaynaktan bulunmaktadır. Günümüzde lityum madenciliğinin, ortaya çıkan katı çevre politikaları, killerden yüksek üretim maliyeti ve lityum mineral kaynaklarının azaltılmasıyla birlikte sıvı faz kaynaklara (salamuralara) doğru kaydığı söylenebilmektedir. Dolayısıyla, salamuralardan (tuz gölleri) lityum üretimi, killer ve mineral kaynaklara göre daha yüksek konsantrasyonlarda bulunması, kolay işletilebilmesi ve maliyet etmenleri nedeniyle tercih edilmektedir. Lityumun tuzlu sudan kazanımı üzerine yapılan son çalışmalarda, solvent ekstraksiyonu (SE), destekli membran sistemleri (SLM), buharlaştırma, çöktürme ve adsorpsiyon işlemleri öne çıkmaktadır [An et al., 2012], [Kim et al., 2015], [Lemaire et al., 2014], [Liu et al., 2015], [Swain, 2016], [Xu et al., 2016] [Yang et al., 2019], [Zhang et al., 2018]. SE, yöntemler arasında düşük maliyet, kolay kullanım ve çevre dostu avantajları ile bildirilmiştir [Shi et al., 2017], [Xiang et al., 2017], [Yang et al., 2019], [Zhang et al., 2018]. Salamuralar dışındaki diğer potansiyel sıvı faz lityum kaynaklarının atıksular olacağı düşünülmektedir.

Literatürdeki çalışmalarda, kerosende çözündürülmüş β -diketon ve nötr organofosfor organik sistem ile gerçekleştirilen sinerjik solvent ekstraksiyon (SSE) yönteminin, lityum iyonlarını yüksek ayırma faktörü ile diğer monovalent alkali metal iyonlarından ayırdığı raporlanmıştır [Healy, 1968], [Pranolo et al., 2015], [Seeley and Baldwin, 1976], [Zhang et al., 2018]. Ayrıca SSE sistemi, diğer proseslere göre daha yüksek lityum kütlesi tutabilme avantajına sahiptir. Dolayısıyla, SSE yöntemi tez çalışması için en uygun lityum kazanım yöntemi olarak seçilmiştir. Aynı zamanda, SSE sistemi kullanılarak yürütülen, proses kontrollü ve istatistiksel modelleme ile tanımlanan, atıksulardan lityum kazanım çalışması literatürde yer almamaktadır. Raporlanan SSE sistemlerinde, ayırma hunisinde veya karıştırıcıda çalkalama gibi ilkel karıştırma yöntemleri uygulanmıştır [Shi et al., 2014], [Zhang et al., 2017]. Bu çalışmada ise endüstriyel ölçek öncesi uygulama testi yürütülmesi amacıyla, tatmin edici karıştırma etkisi ve kolay kullanımı olan ideal bir pedallı karıştırıcı ünitesi kullanılmıştır [Gharehbagh and Mousavian, 2009], [Tang et al., 2017].

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu tez çalışmasında, Kırka evaporitik bor yatakları işleme tesisinden kaynaklı iki farklı lityum içeriğine sahip Kırka gölet suyu (KGS) ve Kırka zayıf çözelti (KZÇ) atıksularından, sırasıyla SSE, asit ile geri-ekstraksiyon ve ayrımsal kristallendirme teknikleri uygulanması ile lityum kazanımı ve sonucunda lityum klorür (LiCl) tuzu elde edilmesi hedeflenmiştir. Bu amaç doğrultusunda, daha önce raporlanan benzer çalışmalar ve gerçekleştirilen ön deneyler dikkate alınarak, ekstraksiyon çalışmaları için proses değişkenleri ve çalışma aralıkları belirlenmiş olup söz konusu iki atıksu için iki farklı D-optimal istatistiksel deney planı oluşturulmuştur. Benzer matrikstekki iki atıksu için lityum ve sodyum ekstraksiyonu model denklikleri oluşturularak, maksimum lityum kazanım ve minimum sodyum kazanım verimini sağlayan üçer farklı optimum deney şartları belirlenmiştir. Belirlenen optimum koşulların tekrarlanabilirliği incelenmiş ve doğrulaması geleneksel tasarım deneyleri ile yapılmıştır. Sonucunda istatistiksel modelleme ile saptanan optimum değerler iyileştirilmiştir. Ardından, optimum koşullarda lityum yüklenen organik fazlara geri-ekstraksiyon (sıyırma) prosesi uygulanmıştır. Sıyırma prosedürü kapsamında, metal yüklü organik faza HCl asit muamelesi gerçekleştirilmiş ve dağılım izotermeleri

ıkarılmıştır. Sonucunda, lityum metali tekrar sulu faza alınmış ve son olarak ayrımsal kristallendirme işlemi neticesinde yüksek saflıkta LiCl tuzu elde edilmiştir.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Dünyadaki Lityum Varlığı ve İhtiyacı

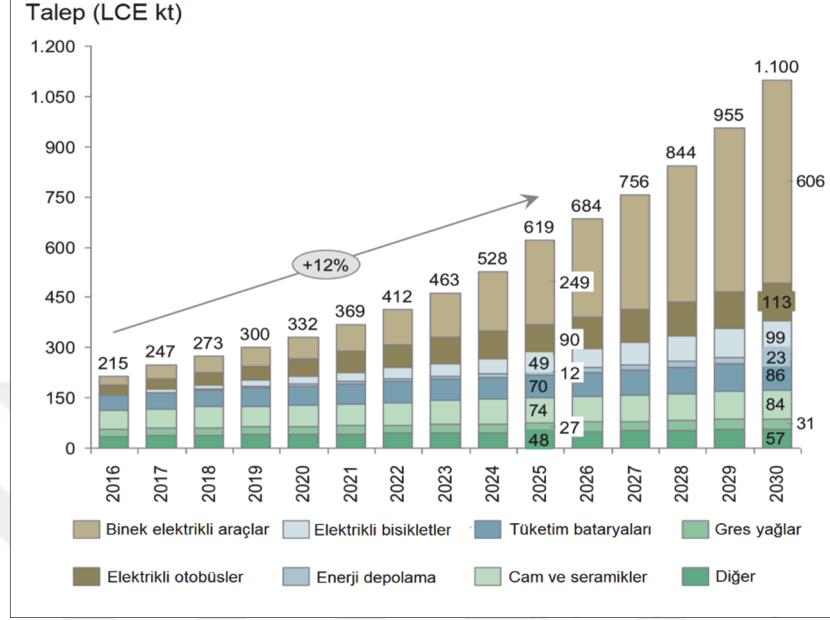
Lityum, yer kabuğunda tortul ve magmatik kayaların üst kısımlarında mineral (pegmatit, lepidolit, spodümen, ambligonit, jadarit) ve sedimanter yataklarda ise kil (smektit, hektorit) formunda bulunmaktadır. Ek olarak tuzlu su rezervuarlarında (tuz gölleri, tuzlalar), tuz (katı) ya da iyon (sıvı) formunda (Li^+) olmak üzere yüksek konsantrasyonlardadır. Günümüzde ticari değer taşıyan, lityum konsantrasyonu yüksek yataklar genellikle tuzlaldır. Salar de Uyuni-Bolivya, Salar de Atacama-Şili, Salar de Hombre Muerto-Arjantin ve Zabuye tuz gölü-Çin yatakları günümüzde lityum elde edilen en önemli salamura kaynaklarıdır [Garrett, 2004]. Bahsi geçen tuz yataklarındaki lityum konsantrasyonu 900-1,500 ppm aralığındadır [Vikström et al., 2013]. Dünyanın en geniş lityum tuz havzası 3,000 km² büyüklüğü ile Şili'nin kuzeyinde yer alan Salar de Atacama bölgesinde bulunmaktadır. Yatağın rezervi yaklaşık 6.3 milyon ton olup ortalama 1,400 ppm lityum bulunmaktadır [MTA, 2017]. Bolivya ise 9 milyon ton ile önemli oranda lityum rezervlerine ev sahipliği yapmaktadır. Bolivya'daki en önemli yatak Salar de Uyuni yatağıdır. Birleşik Devletler Jeolojik Araştırmalar Kurumu (USGS), Mineral Emtia Özetleri dosyasında ülkeler bazında güncel lityum rezervleri raporlanmıştır (Tablo 2.1) [USGS, 2019].

Tablo 2.1: Ülkeler bazında tespit edilmiş lityum rezervi.

Ülke	Rezerv (milyon ton)
Arjantin	14.8
Bolivya	9.0
Şili	8.5
Avustralya	7.7
ABD	6.8
Çin	4.5
Kanada	2.0
Meksika	1.7
Diğer	7.0
Toplam	62.0

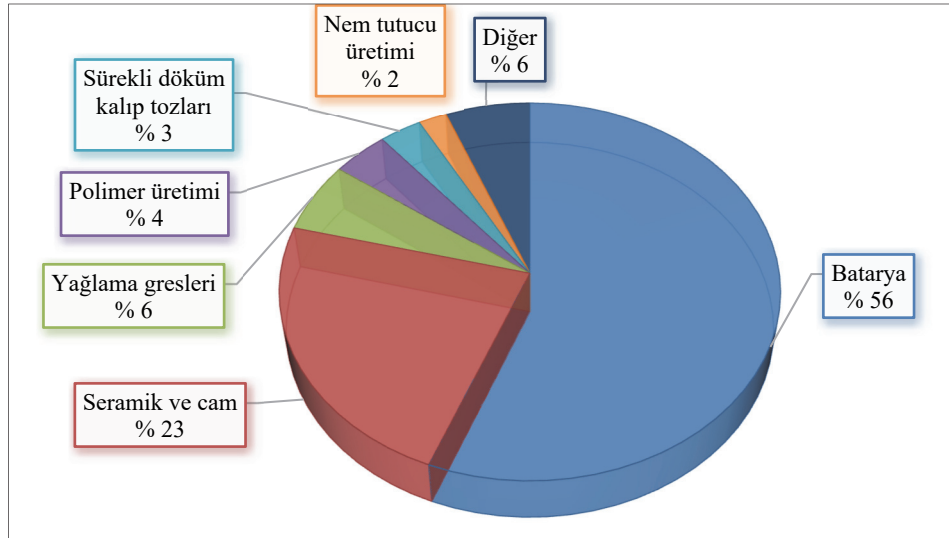
Son yıllarda elektrikli ya da hibrid taşıt ve portatif elektronik cihaz tüketimlerinin hızlanması ile lityumun stratejik önemi ve talebi önemli ölçüde

artmaktadır [Garrett, 2004], [Gruber, 2011], [Swain, 2016]. Bu durum, Boston Danışmanlık Grubu (BCG) Emtia Piyasası Trendleri (CMI) tarafından güncel olarak lityum karbonat eşdeğeri (LCE) cinsinden raporlanmıştır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Global lityum talep ve öngörü grafiği.

Talep trendi benzer şekilde devam ederse, 2030 yılında küresel çapta 1.1 milyon ton lityum karbonat eşdeğeri lityum gereksinimi doğması beklenmektedir. Sektörler bazında günümüz lityum tüketim oranları ise Şekil 2.2 üzerinde görülmektedir [USGS, 2019].



Şekil 2.2: Sektörler bazında lityum tüketim oranları grafiği.

Küresel çapta lityum tüketiminin % 56 gibi büyük bir oranı batarya sektörü tarafından gerçekleştirilmektedir. Yeniden şarj edilebilir lityum batarya teknolojisi, taşınabilir elektronik cihazlar için büyüyen pazarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra elektrikli aletler, elektrikli araçlar ve kafes depolama uygulamalarında giderek daha fazla kullanılmaktadır. Diğer yandan, lityum mineralleri seramik ve cam uygulamalarında doğrudan cevher konsantresi olarak kullanılmaktadır [USGS, 2019].

2.2. Lityum Madenciliği

Endüstriyel lityum ürünleri ilk olarak 1920'li yıllarda cevher konsantrelerinden üretilmiştir (New Jersey, ABD). 1940'ların sonunda, North Caroline, ABD bölgesinde spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) mineralinden endüstriyel lityum üretimine geçilmiştir. 1960'lı yıllarda lityum üretimi, seramik ve cam yapımında yer alması sebebiyle ivme kazanmıştır. Tuzlalardan lityum üretimi ise ilk olarak, 1984 yılında Salar de Atacama-Şili bölgesinde gerçekleşmiştir [Garrett, 2004]. Günümüzde, kil ve minerallerin kompleks örgü yapılarının kolaylıkla kırılmaması sebebiyle, tuz gölleri ve tuzlalardan lityum elde etmek ekonomik açıdan tercih edilmektedir. Çünkü magmatik kayalardan gelen jeotermal suyun yol boyunca çözdüğü katyonların (Li^+ , Na^+ , Mg^{+2} vb.) tuz yataklarına ulaştığı düşünülmektedir [Garrett, 2004], [Meshram et al., 2014], [Talens Peiró et al., 2013], [Vikström et al., 2013].

Günümüzde ticari lityum bileşikleri, lityum karbonat (Li_2CO_3), lityum hidroksit (LiOH), lityum klorür (LiCl), lityum bromür (LiBr) ve bütil lityum ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$) olarak üretilmektedir. Söz konusu lityum bileşikleri, spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) minerali ve salamuralardan olmak üzere iki farklı kaynaktan üretilmektedir. Yüksek maliyeti sebebiyle kil kaynaklarından yürütülen herhangi bir operasyon bulunmamaktadır. Spodümen mineralinden lityum kazanımı geniş çaplı hidrometalürjik prosesler içermesi sebebiyle salamuralara göre daha maliyetlidir. Bu prosesler, kırma, ısıtma (kalsinasyon), öğütme, asitle karıştırma (liçing), filtrasyon ve kimyasal çöktürme olarak sıralanmaktadır. Salamuralardan ise lityum metali, doğal koşullarda solar evaporasyon, ekstraksiyon, kimyasal çöktürme, flotasyon ve filtrasyon gibi farklı konvansiyonel tekniklerin yürütüldüğü sistemlerle zenginleştirilmektedir [Meshram et al., 2014], [Swain, 2016]. Hâlihazırda, Bolivya, Şili, Arjantin ve Çin'de

salamuralardan; Avustralya Cattlin Dağı bölgesinde ise % 1.08 Li₂O tenörlü spodümen mineralinden lityum madenciliği yapılmaktadır. ABD üretim miktarları, ilgili şirketlerin verilerini saklamak istemeleri sebebiyle bilinmemektedir. 2013-2018 yılları arası ülkeler bazında lityum üretiminin değişimi ve güncel üretim miktarları Tablo 2.2 içerisinde verilmektedir.

Tablo 2.2: 2013-2018 yılları arasında lityum üreten majör ülkeler.

Yıl	2013	2015	2017	2018	2018
Ülke	Ton				% Oran
Avustralya	12,700	13,400	40,000	51,000	60.2
Şili	11,200	11,700	14,200	16,000	18.9
Çin	4,700	2,200	6,800	8,000	9.44
Arjantin	2,500	3,800	5,700	6,200	7.32
Zimbabve	1,000	900	800	1,600	1.89
Portekiz	570	300	800	800	0.95
Brezilya	400	160	200	600	0.70
Namibya	-	-	-	500	0.60
ABD	a	a	a	a	a
Toplam	33,070	32,460	68,500	84,700	100
a: gizli tutuluyor					

Avustralya'nın 2013 yılından 2018 yılı sonuna kadar Dünya lityum üretimine katkı payı yaklaşık yarı yarıya azalırken; Şili'nin yaklaşık % 50 artmıştır. Çin ise Dünya lityum üretimine son yıllarda yaklaşık % 10 mertebelerinde katkı vermektedir.

2.3. Türkiye'deki Lityum Varlığı

Ülkemizde üretimi yapılan lityum kaynağı bulunmamaktadır. Ancak, literatürde bazı sedimanter bor yatakları ve tuz göllerinin lityum içerikleri raporlanmıştır [Helvacı et al., 2004].

2.3.1. Bor Yataklarındaki Lityum İçeriği

Türkiye'deki mevcut bor yatakları ve bazı göller üzerinde Helvacı et al. tarafından gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, en yüksek lityum (Li₂O) konsantrasyonlarına, Eskişehir-Kırka bölgesi boraks zonlarında bulunan dolomit içeren beyaz, yeşil ve gri montmorillonit killlerinde (% 0.56 - 0.65) ve Bigadiç borat

sahası hektorit yataklarında (\approx % 0.71) saptanmıştır [Helvacı et al., 2004]. Diğer bir çalışmada, Kırka yatakları özelinde lityumun sadece montmorillonit tipi killerde bulunmadığı aynı zamanda boraks cevherlerin bünyesinde de hızlı çözünebilir formda yer aldığı tespit edilmiştir [Çelebi et al., 2019]. Bu yatakların bir bölgesinden örneklenen söz konusu boraks cevher kristallerinin içerisinde hızlı çözünebilir \approx 105 ppm lityum, \approx 50 ppm potasyum ve \approx % 11.4 sodyum saptanmıştır.

Bigadiç bor yatakları özelinde yapılan farklı bir çalışmada ise bor killlerinden maliyeti daha düşük lityum elde edebilmek için istatistiksel model geliştirilmiş ve lityum ekstraksiyon verimi % 18 artmış, lityum kazanım verimi ise % 88 olarak saptanmıştır. Çalışmada, borik asit üretimi sonucu oluşan jips içeriği yüksek atıklar ile birlikte kireç taşı ve lityum kili içeren karışım önce 1,000 °C de kavrulmuş daha sonra su ile liçing işlemi yapılarak solüsyona alınmıştır [Büyükburç et al., 2006]. Sonuç olarak ekstraksiyon verimi artmış; ancak kavurma işlemi için gerekli ısı enerjisi maliyeti yöntemin uygulanabilirliğine olumsuz yaklaşılmamasına sebep olmuştur.

2.3.2. Tuz Göllerindeki Lityum İçeriği

Tuz göllerinde yürütülen bir çalışmada, Tuz Gölü Yavşan Tuz Çanağında yaklaşık 325 mg Li⁺/L mertebesinde lityum içeren sucul bölgeler tespit edilmiştir [Helvacı et al., 2004]. Bu değer, hâlihazırda ticari lityum kazanımı yapılan Salar de Uyuni-Bolivya'da 250 mg/L, Salar de Atacama-Şili'de 1,250 mg/L, Salton Denizi-Kaliforniya-ABD'de 220 mg/L, Silver Peak-Nevada-ABD'de 300 mg/L, Searles Gölü-Kaliforniya-ABD'de 83 mg/L, Büyük Tuz Gölü-Utah-ABD'de 60 mg/L ve yeryüzünün en alçak noktası olan Lut Gölü-İsrail/Ürdün'de 20 mg/L mertebelerindedir. Dolayısıyla Tuz Gölü Yavşan'da bulunan lityum içeriği, işletilen çoğu sahalardan daha yüksektir. Ayrıca bu bölgede, lityumun yanında yüksek konsantrasyonlarda sodyum (\approx 60 g Na⁺/L), potasyum (12 g K⁺/L) ve magnezyum (38 g Mg²⁺/L) iyonları da bulunmaktadır. Aynı çalışmada Tuz Gölü haricinde Acıgöl, Salda, Yarışçı, Burdur, Eğirdir, Tersakan ve Bolluk gölleri lityum içerikleri 0.3 - 36.0 mg Li⁺/L aralığında tespit edilmiştir.

2.4. Literatürdeki Lityum Kazanım Çalışmaları

Lityum elde etme teknikleri 1800'lü yılların sonunda akademik çalışma konularında yer almaya başlamıştır. 20.yy başlarına kadar olan çalışmalarda ise kimyasal ekstraksiyon, nötralizasyon, evaporasyon ve çöktürme prosesleri ile lityum kazanılmaya çalışılmıştır. Literatürde tam metin olarak yer alan ilk çalışmada; alkali metal klorürlerden lityum klorür bileşimini ayırma işlemi, piridin ekstraksiyonu ile gerçekleştirilmiştir [Kahlenberg and Krauskopf, 1908]. Solvent ekstraksiyonunun uygulandığı diğer çalışmalarda, n-bütanol ekstraksiyonu ile % 99.6 verimde [Gabra and Torma, 1978] ve Japonya-Oita bölgesi jeotermal sularında organofosforlu solvent ekstraksiyonu ile % 88.3'e varan verimde lityum kazanım çalışmaları yürütülmüştür [Hano et al., 1992].

Günümüzde konvansiyonel metotlar olarak tanımlanan teknikler de lityum elde etmek için kullanılmıştır. Japon araştırmacılar 1983 yılında, jeotermal sulardan, çöktürme, pH kontrolü ve karıştırma işlemleri ile lityum alümina kristali elde etmiş ve % 80 - 85 verim sağlamıştır [Yanagase et al., 1983]. Aynı araştırmacılar 1986 yılında yardımcı çöktürme ajanı olarak yüksek saflıktaki sodyum alümina çözeltisi kullanarak lityumu % 99'a varan verimle kazanmıştır [Yoshinaga et al., 1986].

Lityum iyonu özelinde yer alan en eski iyon değiştirme prosesi 1952 yılında Fransa'da yapılan bir çalışmanın konusudur. Katyon değiştirici reçineler aracılığıyla yürütülen iyon değiştirme prosesi ile kalsiyum ve lityum ayırımı gerçekleştirilmiştir [Hering, 1952]. Aynı proses ile Nishihama ve arkadaşları tarafından yürütülen daha yenilikçi bir çalışmanın ilk aşamasında, MnO₂ adsorbenti yardımı ile deniz suyunda mevcut olan lityum iyonu konsantrasyonu artırılmış daha sonra katyon değiştirici reçine kolonu ile önce iki değerlikli katyonlar akabinde farklı bir reçine kolonunda Na⁺ ve K⁺ iyonları ayrılmıştır. Serbest kalan lityum iyonları ise (NH₄)₂CO₃ ile çöktürülmüş ve % 99.9 saflığında Li₂CO₃ elde edilmiştir [Nishihama et al., 2011].

Mikroorganizmalar ile yürütülen ilk ve tek çalışma 2005 yılında gerçekleştirilmiştir. Biyolojik lityum birikimi, Tsuruta adlı akademisyen tarafından çalışılmış ve pH:6 mertebelerinde, 1 gram kuru hücrede 548 µmol lityum tutulmuştur. Hücreye bağlanan lityum, HCl asit liçing ile geri kazanılmıştır [Tsuruta, 2005].

Lityum kazanımı gerçekleştirmek için kullanılan yöntemlerden bir diğeri elektrokimyasal metotlardır. 1993 yılında, Pt/λ-MnO₂ elektrotu kullanılarak

gerçekleştirilen elektrokimyasal yöntem ile jeotermal sudan 11 mg lityum, 1 gram MnO_2 elektrot yüzeyinde tutulabilmiştir [Kano et al., 1993]. Farklı bir çalışmada lityum batarya atıklarından, iki elektrot arasına yerleştirilen bir katyon değiştirici membran vasıtasıyla elektroliz prosesi yürütülerek lityum geri kazanılmak istenmiş ve yüksek saflıkta LiOH elde edilmiştir. Kilogram lityum başına 28 kWh enerji tüketilmiştir [Tyrrell et al., 1999]. Son yıllarda elektrodializ prosesi ile yürütülen çalışmalar literatürdeki yerini almıştır. Deniz suyundan iyonik sıvı membran kullanılarak gerçekleştirilen elektrodializ prosesi sonucu lityum, diğer iyonlara nazaran anot tarafında daha fazla kalmış (azami % 63) ve zenginleştirilmiştir [Hoshino, 2013a]. Aynı araştırmacı tarafından yürütülen benzer bir çalışmada, yüksek lityum iletkenliğine sahip triflorometansülfonilimit (TFSI) fonksiyonel grubu ile emdirilmiş organik membran kullanılarak lityum iyonları anottan katot tarafına geçirilerek geri kazanım oranı % 22 seviyesine ulaşmıştır [Hoshino, 2013b]. Elektrodializ ile yürütülen çalışmalarda ticari değere sahip olabilecek, lityum derişimi yüksek solüsyonlar üzerinde çalışılmamıştır. Deniz suyundan elektrodializ ile lityum ekstraksiyonu veriminin çalışmalar sonucu oldukça düşük saptandığı görülmektedir. 2015 yılında gerçekleştirilen farklı bir çalışmada ise elektrostatik alan yardımı ile uzun tutunma süresi dezavantajına sahip konvansiyonel adsorpsiyon metodunun geliştirilmesi amaçlanmıştır. Çalışma sonucunda adsorplanan lityum derişimi hücre potansiyeline bağlı olarak artış ve azalış göstermiştir [Ryu et al., 2015a]. Elektrokimyasal metotlar ile lityum kazanım veriminin istenilen seviyelere ulaşmadığı literatür çalışmalarında raporlanmıştır.

Literatürde yer alan katı-sıvı ekstraksiyonu (liçing) çalışmalarında, katı formasyonlarda bulunan lityumu çözeltiye alabilmek için uygulanması gereken liçing işlemi, organik ve inorganik solventlerin yalnız başına ya da yardımcı işlemler ile birlikte kullanılması sonucu gerçekleştirilmektedir. 1998 yılında, atık lityum iyon bataryalarından, HCl asit liçing, solvent ekstraksiyonu ile ayırma ve çöktürme prosesleri sonucunda % 80 lityum kazanım verimi ile Li_2CO_3 elde edilmiştir [Zhang et al., 1998]. Atık lityum pilleri kullanılarak yürütülen diğer bir çalışmada ise zaman, sıcaklık, liç ajanı konsantrasyonu ve katı sıvı oranı değişkenli sitrik asit ve malik asit-hidrojen peroksit karışimli liçing metodu ile kobalt (% 90) ve lityum (% 100) geri kazanılmıştır [Li et al., 2010a], [Li et al., 2010b]. Sadece solventlerin kullanıldığı bu çalışmalarda kazanım verimi yüksek; ancak çözünme kinetikleri uzun sürelidir. Bu sebeple liçing işleminin ultrases ya da otoklav prosedürleri ile yürütüldüğü

çalışmalarda atık, kil ve minerallerin çözünme hızları arttırılmaktadır. Sodyum karbonatlı otoklav prosesi ile yapılan bir çalışmada, spodümen mineralinden lityum karbonat % 94 - 99.6 verim ile elde edilmiştir [Chen et al., 2011]. Lepidolit lityum mineralinden, ısıl işlem (flor uzaklaştırma) ve kireç sütü kullanılan otoklav ortamında liçing metodu ile yürütölen farklı bir araştırmada ise zaman, sıcaklık, kireç sütü-mineral oranı değişkenlerine bağlı lityum kazanımı % 99 oranında sağlanmıştır [Yan et al., 2012]. Ultrases ile yürütölen güncel bir çalışmada, atık lityum iyon pillerinden ultrasonik ses yardımımlı liçing metodu ile sitrik asit ve inorganik asitler kullanılarak, lityum ve kobalt geri kazanılmak istenmiş ve sitrik asitle, 90 W ultrases gücünde, 5 saat, 60 °C sıcaklıkta yürütölen deneylerde, % 98.4 oranında maksimum lityum geri kazanımı sağlanmıştır [Li et al., 2014]. Önceki çalışmalar sonucunda otoklav ya da ultrases yardımımlı liçing işleminin çözünme kinetiklerini hızlandırdığı saptanmaktadır.

Farklı tekniklerin belirli bir sıra ile uygulandığı sistemler de lityum kazanımı amacıyla araştırma konusu olmuştur. Güneybatı İngiltere’de bulunan mika ve zinvaldit lityum minerali bakımından zengin granit yataklarından, köpöklü yüzdürme, manyetik ayırma, kavurma ve liçing yöntemlerinden oluşan hibrid bir sistem ile lityum geri kazanımı % 84 - 97 verimle gerçekteştirilmiştir [Siame and Pascoe, 2011].

Lityumun zenginleştirilmesi amacıyla yürütölen adsorpsiyon-desorpsiyon prosesleri son yıllarda literatürde oldukça fazla yer almaktadır. Farklı teknikler ile çeşitli tiplerde ve karakteristiklerde adsorbentler geliştirilmektedir. 2011 yılında, bir poliüretan şablon metodu ile hazırlanan spinel mangan oksit köpüğü, lityum adsorbent olarak kullanılmış ve gram adsorbent başına 1.49 – 8.73 mg Li⁺ tutulmuştur. En yüksek tutunma verimi LiOH solüsyonu, en düşük tutunma verimi zenginleştirilmiş tuz gölündeki lityum iyonları için saptanmıştır [Ma et al., 2011]. Farklı bir çalışmada, lityum ve mangan karbonatın klasik bir katı hal reaksiyonu ve ardından ısıl işlem ile oluşturulan silindir şeklinde lityum mangan oksit adsorbenti ile lityum bakımından zenginleştirilmiş deniz suyundan, 1 gram adsorbent başına 15 mg lityum tutulmuştur [Ryu et al., 2013]. 2014 yılındaki çalışmada ise, lityum iyonu batarya atıklarından, 4 farklı sorbent kullanılarak yürütölen adsorpsiyon/desorpsiyon prosesleri sonucunda, gram adsorbent başına azami 20 – 25 mg lityum tutulmuştur [Lemaire et al., 2014]. Literatürde yer alan benzer lityum iyonu adsorpsiyonu prosesi sonucunda gram adsorbent başına 15 – 30 mg aralığında lityum tutulabilmiştir [Xiao et al., 2015], [Ryu et al., 2015b], [Jeong et al., 2015]. Adsorpsiyon prosesleri ile oldukça düşük kütlelerde

lityum tutulabilmektedir. Dolayısıyla kütlege daha fazla lityumun bağlanabildiği sorbentlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Destekli sıvı membran (DSM) proseslerinin de lityumun kazanılmasında alternatif bir yöntem olabileceği sınırlı sayıda araştırmalarda raporlanmıştır. 1987 yılında yapılan bir çalışmada, lityum katyonunun taç nitrofenol türevli DSM'a taşınımının umut verici olduğu belirlenmiştir [Sakamoto et al., 1987]. DSM ekstraksiyonu işleminin kullanıldığı diğer bir çalışmada, LIX54 (asetil-m-dodekilasetofenon) ve TOPO (tri-oktil fosfin oksit) taşıyıcılarının lityum ekstraksiyonunda sinerjik etki gösterdikleri ayrıca pH 12.5 mertebesinde alkali metallerin bulunduğu çözeltilerden lityum kazanım veriminin % 95 seviyesinin üzerine çıktığı saptanmıştır [Ma et al., 2000]. Bansal et al. tarafından jeotermal suları temsil eden sentetik ve görece seyreltik çözeltilerden, kerosen içerisinde çözündürülmüş LIX 54 ve TOPO sistemini içeren DSM'a lityum iyonu taşınımı temel kütle transferi ve kinetik mekanizmalarından oluşan model ile çalışılmış ve lityum geçirimsizliğinin besleme fazı debisi ve pH artışı ile yükseldiği ancak membran kalınlığının taşınım hızına etki etmediği belirlenmiştir [Bansal et al., 2005]. Gerçekleştirilen diğer bir çalışmada, 1-bütül-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsulfonyl)imit ($[C_4mim][NTf_2]$) ve taşıyıcı olarak tribütül fosfat (TBP) hidrofobik iyonik sıvılarından oluşan karışımın bir DSM'a emdirilmesi ile oluşturulan sistemde nikel, kobalt ve sodyum içeren çözeltilerden lityum kazanım fizibilitesi çıkarılmış ve umut verici sonuçlar elde edilmiştir [Zante et al., 2019]. DSM prosesi ile lityum kazanımı araştırmaları oldukça sınırlı sayıda olduğundan, henüz ticari boyuta taşınabilecek bir gelişme sağlanamamıştır.

Metal kazanımı amacıyla yürütülen solvent ekstraksiyonu yöntemleri, diğer yöntemlere göre daha düşük maliyeti, kolay uygulanabilirliği ve çevre dostu avantajı ile güncel çalışma konuları içerisinde oldukça fazla yer bulmaktadır. Solvent ekstraksiyonu prensibi ve lityum kazanımı amacıyla yürütülmüş literatür çalışmaları bir sonraki başlık altında incelenmiştir.

2.5. Solvent Ekstraksiyonu Prensibi

Solvent ekstraksiyon tekniği, analitik kimyanın bir parçası olup kolay uygulanabilirliği, sadeliği, hızı ve geniş kapsamı nedeniyle önemli bir ayırma yöntemi olarak kabul edilmektedir. Literatürde sıvı membran ya da sıvı-sıvı ekstraksiyonu

olarak da bilinen bu teknik, birbirine karışmayan iki sıvı faz arasında kütle transferini temel almaktadır. Bu iki faz çoğunlukla birbirine karışmayan organik ve sulu fazdan oluşturulmaktadır.

Söz konusu ekstraksiyon sistemlerinde birbirlerinden farklı özellikte çok sayıda solvent kullanılmaktadır. Bu bağlamda solventler, niteliklerine göre farklı sınıflara ayrılmaktadır.

İlk sınıfta, su, poli-amino alkoller ve hidroksi asitler gibi üç boyutlu güçlü hidrojen bağı ağları oluşturabilen sıvılar yer almaktadır.

İkinci kategoride, hem aktif hidrojen atomlarına hem de oksijen, azot ve flor gibi donör atomlara sahip diğer sıvılar bulunmaktadır. Bu sıvılar, birincil alkoller, karboksilik asitler, birincil ve ikincil aminler, α -konumlu hidrojen atomları içeren nitro bileşikler ve sıvılaştırılmış amonyak gibi zincirimsi oligomerler oluşturmaktadırlar. Genellikle protik veya proton veren maddeler olarak adlandırılmaktadırlar.

Üçüncü sınıf, donör atomları içeren fakat aktif hidrojen atomu olmayan moleküllerden oluşmaktadır. Bunlar, eterler, ketonlar, aldehitler, esterler, üçüncül aminler, α -hidrojeni olmayan azot bileşikleri ve çözücüler içeren fosforil gruplarıdır. Genellikle çift kutuplu aprotik yapılardır.

Dördüncü sınıfta, aktif hidrojen atomları içeren ancak donör atomları olmayan, kloroform ve diğer bazı alifatik halojenürlerden oluşan sıvılar yer almaktadır.

Son kategoride, hidrojen bağı oluşturma kabiliyeti ve donör atomu olmayan sıvılar bulunmaktadır. Örneğin hidrokarbonlar, karbon disülfür, karbon tetraklorür, süper kritik karbon dioksit gibi sıvılardır.

Çözücü özelliklerindeki bu farklılıklar, ekstrakte edilen bileşenlerin dağılım oranlarında da büyük farklar yaratmaktadır. Üçüncü sınıftaki bazı solventler, inorganik bileşiklerle doğrudan (güçlü donör özelliklerinden dolayı) ve kolayca reaksiyona girmekte ve ilave herhangi bir ekstraktan maddeye ihtiyaç duymadan ekstraksiyon yapabilmektedirler. Ancak dört ve beşinci sınıftaki sıvılar, yardım almadan tuzları çözemezler. Bu sıvılar seyreltici olarak, ekstraktan maddelerin yoğunluk ve viskozite gibi fiziksel özelliklerini geliştirmek amacıyla veya katı ekstraktanları bir sıvı fazda çözebilmek için kullanılmaktadırlar. İlk sınıftaki solventler ise suda çok iyi çözüldükleri için metallerin ekstraksiyonunda işe yaramazlar. Ancak biyokimyasal sistemlerdeki ayırma proseslerinde kullanılabilirler.

Bahsi geçen tüm solvent türlerinden oluşan bir çözeltide, çözünen moleküller ve iyonlar kendi aralarında ve solvent molekülleri ile etkileşime girmektedir. Bu

etkileşimler, çözünen maddenin sıvı-sıvı dağılım sistemlerindeki iki sıvı tabakası arasındaki dağılımında ana rolü oynamaktadır. Sonuç olarak, bu sıvılar ve çözeltilerin fizikokimyası ve termodinamiğinin anlaşılması, solvent ekstraksiyonunda büyük önem arz etmektedir.

2.5.1. Sulu Elektrolit ve Organik Çözeltilerin Termodinamiği

Genellikle solvent ekstraksiyon sistemlerinde, çözünen maddenin dağıldığı fazlardan biri, bir veya daha fazla elektrolit içeren sulu bir çözeltilerdir. Dolayısıyla, çözeltiler iyonlarının sulu fazlarda hidrasyon kompleksleri oluşturması ve diğer faz molekülleri ile de etkileşime girmeleri muhtemeldir. Yeterince yüksek konsantrasyonlarda, aynı yüklü iyonlar birbirlerini itmekte, ters işaretli iyonlar ise birbirleriyle çekme yoluyla etkileşime girmektedirler. Elektrolit çözeltilerinin temel bir diğer prensibi de yük bakımından dengede olmasıdır. Elektrolitlerin aktiviteleri ile ilgili bilgi iyonik kuvvet (I) hesabı ile edinilmektedir.

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (2.1)$$

Burada, c iyon konsantrasyonlarını, z ise iyon şarjlarını temsil etmektedir [Choppin and Morgenstern, 2000].

Seyreltik bir elektrolit çözeltilerinin ortalama iyonik aktivite katsayısının hesabını veren bir bağıntı elde etmek amacıyla kullanılan elektrostatik ve istatistiksel mekanik teoriler sonucunda; aynı çözeltilerde iki veya daha fazla elektrolit mevcut olduğunda ve biri oldukça yüksek bir konsantrasyonda bulunduğunda, düşük konsantrasyonda olan elektrolitlerin aktivite katsayılarının, yüksek konsantrasyon bileşeninin bir fonksiyonu olduğu anlaşılmıştır [Levine, 2008]. Bu saptama iyonik ortam metodu olarak tanımlanmakta ve yüksek konsantrasyonlu (≥ 1 mol/L gibi) iyonların düşük konsantrasyonlu iyonların aktivitelerinde belirgin değişikliklere izin vermeyen ve sadece belirli limitlerde kalmasına izin veren bir temele dayanmaktadır [Harned and Robinson, 1968].

Organik çözücülerde veya karışık sulu-organik çözücülerde bulunan çözeltiler, tamamen sulu çözeltilere benzer şekilde davranabilirler. Özellikle, çözücünün dielektrik (yalıtkanlık) sabiti (ϵ) 40 değerinden daha büyük ise, düşük

konsantrasyonlardaki elektrolitler tamamen iyonlarına ayrılırlar. Ancak, dielektrik sabiti 10 değerinden düşük olan çözücüler için, iyonik ayrışma önemsiz olup davranışın sulu sistemlerden önemli ölçüde farklı olması muhtemeldir. Ayrıca, sulu-organik yapıdaki karışık sistemlerde genellikle sulu çözeltilerdeki su yapılarını karakterize eden üç boyutlu hidrojen bağlı ağda önemli ölçüde bozulmalar oluşabilmektedir. Suyun doğal yapısına bağlı olarak sulu çözeltilerdeki çoğu anormal özellikler organik çözücülerde bulunmamaktadır [Choppin and Morgenstern, 2000].

Bir solvent karışımı içerisinde, düşük konsantrasyonda olsa dahi bir organik çözücünün varlığı bir elektrolitin sudaki aktivite katsayısını etkilemektedir. Bu yüzden sulu-organik faz karışımlarında, iyonların saf bir sulu ortam ile etkileşimlerinden farklı olarak karışık çözücü çevresiyle etkileşimlerini yansıtan aktivite katsayısı üzerinde birincil orta dereceli etki bulunmaktadır [Choppin and Morgenstern, 2000].

Organik ve sulu-organik karışımlarında anyon-katyon çekimleri ile iyon çiftleri oluşması olayı oldukça hızlı gerçekleşmektedir. Bu durum yüksek konsantrasyonda yüksek değerlikli iyonları içeren sulu çözeltiler için de geçerlidir. Metal katyonlar ve anyonik ligandlar arasındaki iyon çiftleme olayı; normal kompleks formasyonu olan kovalent bağlanmadan genellikle daha zayıftır. Bir iyon çifti oluşturmak için mevcut olan bir katyon ve bir anyon arasındaki ilişkiyi tanımlamak için Bjerrum teorisinden yararlanılmaktadır [Bjerrum, 1957]. Teoriye göre, elektrostatik etkileşimler aynı zamanda iyon – dipol ve dipol – dipol bağlarını da içermek zorundadır. Organik solventler içerisinde polar çözünen madde partikülleri arasındaki dipol – dipol etkileşimler, itme (baş – baş) ya da çekme (baş – kuyruk) etkileşimleri olabilmektedir. Bu gibi çekici dipol etkileşimler, aynı madde içerisindeki iki molekülün birleşmesiyle oluşan bileşikler olan dimerler (iki ortağın her birinin başının diğerlerinin kuyruğunun yanında olması) ve zincirimsi ve halkalı birleşmeler (oligomerler,) çözünen maddenin bir araya gelmesine yol açabilmektedir [Harned and Robinson, 1968]. Hidrokarbon solventler içerisinde yer alan tersiyer aminler bu gibi birleşmelere tipik bir örnektir. Ayrıca, çözünen madde partikülleri arasındaki hidrojen bağlanma da birleşmeye yol açmaktadır. Bu tür solvatlar, karboksilik asitler, asidik fosfat esterleri ve halkalı dimerlerdir. Ayrıca, konsantrasyondaki yükselme sonucu viskozite artışı ile sonuçlanan halkalı olmayan dimerler de oluşabilmektedir. Başka bir tür çözünen-çözünen etkileşimi olan verici-alıcı eklenti ürünü (iki veya daha fazla alakasız molekülün direkt olarak birbirine eklenmesinden çıkan ürün) de oluşabilmektedir. Bir verici (donör), bir çift bağlanmamış elektrona (örneğin, trietilamin içindeki azot

atomu) sahip olduğunda ve alıcı elektron çiftini kabul edebilen boş bir yörüngeye sahip ise eklenti ürünü oluşmaktadır. Söz konusu etkiler, sulu-organik fazdan oluşan ekstraksiyon sistemlerinde önemli rol oynamaktadır [Choppin and Morgenstern, 2000].

2.5.2. Metal İyonu Kompleksleşmesi ve Hidrasyonu

Metal iyonları kompleksleşmesinin çözücü fazlardaki farklı metallere göre farklı afiniteleri üzerinde önemli bir etkisi bulunabilmektedir. Ayrıca bu durum, söz konusu metallere ayırımını sağlamak için ekstrakte edilebilme kabiliyetleri arasında yeterli farkı sağlayabilmektedir.

Herhangi bir metal (M)-ligand (L) sistemi için metal iyonu kompleksleşmesinde kantitatif ölçüt termodinamik denge sabitidir. Bir metal-ligand kompleksleşme reaksiyonu ve termodinamik ara ürün denge sabiti (K_n) ve kümülatif denge sabiti (β_n)'ni veren bağıntılar sırasıyla Eşitlik 2.2.a, 2.2.b ve 2.2.c içerisinde verilmektedir.



$$K_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (2.2.b)$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2.2.c)$$

Farklı tür iyonların aktiviteleri ile belirlenen standart durum koşulları, terminolojik olarak kesin bir şekilde denge sabiti olarak tanımlanmaktadır. Bununla birlikte, iyon ve kompleks konsantrasyonlarının belirlenmesi, aktivite katsayılarıyla ilişkilendirilmektedir [Rydberg et al., 2004].

2.5.3. Denge Sabitlerini Etkileyen Faktörler

Denge sabiti değerini, istatistiksel, elektrostatik, geometrik (bağlanma ve sterik) ve şelatlama gibi faktörler etkilemektedir. Bu faktörler, alt başlıklarda detaylı olarak ele alınmaktadır.

2.5.3.1. İstatistiksel Etkiler

Bjerrum yaklaşımına göre, eğer tek bir bağlama alanına sahip bir ligand (L), metale yaklaşırsa, etkileşime girme olasılığı metal üzerindeki mevcut bağlanma bölgelerinin sayısı ile yani toplam koordinasyon sayısı (N) ile orantılıdır [Bjerrum, 1957]. Metal-ligand (ML) kompleksinin ayrışma olasılığı yine ML şelatı oluşumlarının sayısı ile orantılıdır. Bu nedenle, istatistiksel olarak kademeli denge sabiti (K_n), ML oluşumu ve ML ayrışma olasılıklarının oranı ile bağlantılı olabilmektedir ($K_1 \propto N/1$). Benzer şekilde, ML ile L kompleks oluşturacağı zaman metal üzerinde N-1 kadar mevcut bağlanma noktası olacaktır. Ancak bağlı ligandın ML_2 formasyonundan ayrılma olasılığı “2” olacaktır ($K_2 \propto (N-1)/2$).

Genel olarak $ML_{n-1} + L = ML_n$ sistemi için K_n

$$K_n \propto \frac{[N - (n - 1)]}{n} \quad (2.3)$$

şeklinde orantılıdır. Sonuç olarak, istatistiksel etki dışındaki faktörlerin rol almadığı varsayılırsa kademeli denge sabitleri arasındaki ilişki Eşitlik 2.4’te verilmektedir.

$$\frac{K_{n+1}}{K_n} = \frac{n}{N - (n + 1)} \times \frac{N - n}{n + 1} \quad (2.4)$$

İstatistiksel etkilerin belirlendiği hipotetik sistemler için ilk kademe denge sabitinin 100 ve koordinasyon sayısının 6 olması durumunda, ikinci kademe denge sabiti 42, üçüncü kademe ise 21 olarak hesaplanmakta olup denge sabitlerinde kademeli olarak düşüş görülmektedir. Ancak deneysel saptamalarda farklı durumlar görülmektedir. Örneğin kadmiyum ve klorür kompleksleşmesinde kademeli denge sabitleri sırasıyla 100, 4 ve 0.125 olarak tespit edilmiştir. Bu durum, metal kompleksleşmesi ve hidrasyonu sırasında istatistiksel etkilerin dışındaki faktörlerin daha kuvvetli olduğu anlamına gelmektedir. Yine de, bu gibi istatistiksel hesaplamalar K_{n+1}/K_n oranının en üst sınırının saptanması ve sterik etkilerin belirlenmesi için deneysel ve teorik farkların bulunması amacıyla önerilmektedir [Choppin and Morgenstern, 2000].

2.5.3.2. Elektrostatik Etki

Bir solvent içerisindeki bir anyon ve bir katyonun arasındaki elektrostatik etkileşimler Born eşitliği ile tanımlanmaktadır (Eşitlik 2.5).

$$\Delta G_{el} = \frac{-A_{el} \times z_+ \times z_-}{\epsilon \times r} \quad (2.5)$$

Burada A_{el} sabit bir sayıyı, z_+ ve z_- sırasıyla katyon ve anyon yüklerini, ϵ dielektrik sabitini, r ise şarj merkezleri arasındaki mesafeyi belirtmektedir [Rydberg et al., 2004].

A_{el} sabitini veren bağıntı ise

$$A_{el} = \frac{N_A \times e^2}{8\pi\epsilon_0} \quad (2.6)$$

şeklindedir. Burada, N_A Avogadro sayısını, e temel yük sabitini, ϵ_0 ise elektrik sabitini tanımlamaktadır. Eşitlik 2.5 içerisinde formüle edilmiş ΔG_{el} teorik bir hesaplama olmasına rağmen, dielektrik sabiti (ϵ) değeri kesin olarak bilinmemekte ve ilgili sistemlerin hesaplanabilmesi için ampirik ϵ ve ϵ/r değerleri deneysel sonuçlardan saptanan ΔG_{el} değerinden bulunabilmektedir. Eşitlik 2.5 gösteriyor ki, bağlanmanın daha çok elektrostatik ve sterik etkilerin birbirine çok benzer olduğu ligand kompleksleşme sistemleri için denge sabiti, katyon yükü (z_c) ile şarj merkezleri arasındaki mesafe oranı (z_c/r) ile ilişkili olmalıdır. Sabit anyonik çaplı bir ligand için logaritmik kümülatif denge sabiti ($\log \beta$) değerinin, katyon yükü/katyonik yarı çap (r_c) oranı (z_c/r_c) ile ilişkili olması beklenmektedir.

Eşitlik 2.5 bağıntısından bir başka korelasyon da türetilenmektedir. Ligandlar ile proton birleşmesi elektrostatik olduğu için söz konusu eşitlik proton bağlayan sistemler için de uygulanabilmektedir. Dahası, eğer proton bağlı ligandlar (HL) ve metal bağlı ligandlar (ML) iyonik ise; metal kompleksinde yapısal bir değişiklik olmadığı varsayıldığında, $\log \beta_{ML}$ ile HL'nin logaritmik asit denge sabiti ($\log K_a$) arasında ilişki olması gerekliliği doğmaktadır. Bu tür korelasyonlar, solvent ekstraksiyon sistemlerinde kullanılması düşünülen yeni ligandların bilinmeyen denge sabitlerinin tahmin edilmesinde çok faydalı olabilmektedir [Choppin and Morgenstern, 2000], [Rydberg et al., 2004].

2.5.3.3. Geometrik Etkiler

Kompleks geometrisi birçok kompleksin bağlanma gücünde önemli bir rol oynayabilmektedir. Katyon ve anyonların nispi boyutları, iyonik kristallerdeki geometrik örüntüyü belirlemede çok önemlidir. Ayrıca, bu tür katyon-anyon çiftleri için sterik etkilerin kendi komplekslerinde bulunması beklenebilmektedir.

İyonik komplekslerde baskın olan elektrostatik itilmeleri asgari düzeye indirmek için ligandların metal üzerine yerleştirilmeleri ve özellikle kovalent bileşiklerde önemli olan metal ile ligand orbitallerinin üst üste gelmesi olayları metal komplekslerinin geometrisinde önemli olan faktörlerdir [Choppin and Morgenstern, 2000], [Rydberg et al., 2004].

2.5.3.4. Şelat Etkisi

Bir metalin bir ligand üzerindeki birden fazla donör bölgesine bağlanması ile oluşan bileşiklere şelat adı verilmektedir. Şelatlar, kendilerine benzer ancak şelat olmayan diğer komplekslere göre daha stabil yapılar oluştururlar. Daha stabil kompleksler demek, denge sabitlerinin yüksek olması anlamına gelmektedir. Şelat kompleksleri, hâlihazırda solvent ekstraksiyon sistemlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu tür sistemlerde, şelatlayıcı ligandlar organik fazda çözünebilir organik bileşiklerdir. Metal iyonları, bu ligandın polar yüklü donör bölgelerine bağlanmakta ve organik solvent içerisinde çözünür ML formasyonu oluşturarak sulu fazdan organik faza metal ekstraksiyonu gerçekleşmektedir [Choppin and Morgenstern, 2000], [Rydberg et al., 2004].

2.5.4. Kompleks Oluşum Modelleri

2.5.4.1. Geçmişteki Modeller

Metal iyonlarının nasıl kompleks oluşturduklarına dair gelişmiş bir teori 1927 yılında N. V. Sidgwick tarafından ortaya atılmıştır [Sidgwick, 1927]. Bu teoride, bir metal iyonuna bağlanan ligand sayısının; stabil bir inert gaz elektronik konfigürasyonu oluşturmak için bu metal iyonu tarafından kabul edilen elektron çifti sayısı ile

belirlendiği ileri sürülmüştür. Bu metalin, elektron çiftinin alıcısı; ligandın ise elektron çifti vericisi olduğu savunulmuştur. Diğer yandan, bir bazın bir kimyasal bağ için elektron çifti oluşturan bir madde olduğu ve bir asidin bu gibi elektron çiftlerini kabul eden bir madde olduğu, genellenmiş bir asit-baz teorisi olarak ileri sürülmüştür [Lewis, 1923]. Bu teoride kompleksleşme, asit-baz reaksiyonlarının bir türüdür. Bu ilişki tarif edilen bir sonraki modelde (HSAB) daha da geliştirilmiştir [Pearson, 1973].

2.5.4.2. Sert-Yumuşak Asit ve Bazlar (HSAB)

Metaller ve ligandlar, sert-yumuşak asit baz prensibine göre sınıflandırılabilir [Pearson, 1973]. Bu prensibe göre sert asitler sert bazlar ile yumuşak asitler ise yumuşak bazlar ile bağlanmayı tercih ederler. Sert asitler, büyük yüklü ve polarize olamayan küçük alıcı atomlardan; yumuşak asitler ise daha büyük ve daha küçük yüklü atomlardan oluşmaktadır. Sert asit ve bazlar arası bağlanma elektrostatik etkileşim (iyonik bağ) tarafından domine edilmektedir. Yumuşak asit ve bazlar arası bağlanma ise birincil olarak kovalent yapıda olmaktadır. Sert ve yumuşak türlerin temel özellikleri Tablo 2.3 içerisinde yer almaktadır [Rydberg et al., 2004].

Tablo 2.3: HSAB prensibine göre sert ve yumuşak türlerin temel özellikleri.

SERT		YUMUŞAK	
Bazlar	Asitler	Bazlar	Asitler
Oksidasyonu zor	İndirgenmesi zor	Oksidasyonu kolay	İndirgenmesi kolay
Yüksek pK _a	Yüksek oksidasyon basamakları	Sıklıkla terkedilmiş boş orbitallere sahip	Sıklıkla d elektronlara sahip
Daha düşük elektronegatiflik	Daha yüksek elektronegatiflik	Alıcı ve verici atomları arasındaki elektronegatiflik çok yakın	
Alıcı bölgesinde yüksek yük yoğunluğu	Verici bölgesinde yüksek yük yoğunluğu	Alıcı ve verici bölgesinde düşük yük yoğunluğu	
Düşük polarizasyon		Yüksek polarizasyon	
Küçük yarıçap		Büyük yarıçap	

Tablo 2.3 içerisinde verilen özellikler göz önünde bulundurularak; önemli iyon ve türlerin sert, yumuşak ve belirsiz olmak üzere sınıflandırılması Tablo 2.4 içerisinde verilmektedir [Swain, 2016]. Bu tablo, kalitatif olarak denge sabitleri tarafından ölçülen kompleksleşme gücünü tahmin edebilmek amacıyla kullanılmaktadır.

Tablo 2.4: Bazı iyonik yapıların ve organiklerin HSAB tanımlaması.

	Sert	Belirsiz	Yumuşak
Asitler	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺	-	-
	Be ⁺² , Mg ⁺² , Ca ⁺² , Sr ⁺²	-	-
	BF ₃ , BCl ₃ , B(OR) ₃	B(CH ₃) ₃	BH ₃ , Tl ⁺ , Tl(CH ₃) ₃
	Al, Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃	-	-
	Cr ⁺³ , Mn ⁺² , Fe ⁺³ , Co ⁺³	Fe ⁺² , Co ⁺² , Ni ⁺² , Cu ⁺² , Zn ⁺² , Rh ⁺³ , Ir ⁺³ , Ru ⁺³ , Os ⁺²	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ⁺² , Hg ₂ ⁺² , CH ₃ Hg ⁺ , [Co(CN ₃) ⁻³], Pd ⁺² , Pt ⁺² , Pt ⁺⁴
	-	-	Br ₂ , I ₂
	(dört ve üzeri oksidasyon basamağına sahip iyonlar) (HX, hidrojen bağlı moleküller)	-	(sıfır oksidasyon basamağındaki metaller) π alıcıları: trinitrobenzen, tetrasiyanoetilen vb.
Bazlar	-	-	H ⁻
	F ⁻ , Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
	H ₂ O, OH ⁻ , O ₂ ⁻	-	H ₂ S, HS ⁻ , S ⁻²
	ROH, RO ⁻ , R ₂ O, CH ₃ COO ⁻	-	RSH, RS ⁻ , R ₂ S
	NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻	NO ₂ ⁻ , N ₃ ⁻	SCN ⁻ , CN ⁻ , RNC, CO
	CO ₃ ⁻² , SO ₄ ⁻² , PO ₄ ⁻³	SO ₃ ⁻²	S ₂ O ₃ ⁻²
	NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₂	R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆
	Verici atomlar: N, O, F		Verici atomlar: P ve S

Solvent ekstraksiyonu sistemlerinde, ekstrakte edilebilir kompleks vermek için güçlü bir şekilde reaksiyona giren (yüksek log β) ligandları seçmek amacıyla HSAB prensibi kullanımı oldukça fayda sağlamaktadır [Choppin and Morgenstern, 2000].

2.5.5. Kompleksleşme Termodinamiği

Kompleksleşme reaksiyonunun Gibbs serbest enerjisini (ΔG_n)

$$\Delta G_n = \Delta G_n^o - RT \ln [ML_n] / [M][L]^n \quad (2.7)$$

bağıntısı vermektedir. Eğer sistem dengede ise

$$\Delta G_n^o = -RT \ln \beta_n \quad (2.8)$$

standard Gibbs serbest enerjisi Eşitlik 2.8'den belirlenebilmektedir. Bu değer "0" dan küçük ise reaksiyon kendiliğinden gerçekleşecektir. Serbest enerji terimi aynı zamanda entalpi (ΔH_n) ile toplam entropi (TΔS_n) arasındaki farktır. Bu bağıntı Eşitlik 2.9'da verilmektedir.

$$\Delta G_n^o = \Delta H_n^o - T\Delta S_n^o \quad (2.9)$$

Serbest enerji, reaktiflerden birinin konsantrasyonundaki değişim miktarını ölçen birkaç deneysel yöntem tarafından belirlenebilen denge sabitlerinden hesaplanmaktadır. Bir solvent ekstraksiyon sistemi için pH ölçümü, spektroskopik absorpsiyon, redoks potansiyeli ve dağılım katsayısı belirlenmesi, yaygın olarak kullanılan tekniklerdir.

Kompleksleşme entalpisi, metal ve ligandın bir kalorimetrede reaksiyona sokulmasıyla doğrudan ölçülebilmektedir. Ayrıca, farklı sıcaklıklarda logaritmik kümülatif denge sabitinin saptanması ve Eşitlik 2.9'da yerine konulması ile de hesaplanabilmektedir (Eşitlik 2.10).

$$d \ln \beta_n / dT = -\Delta H_n^o / RT \quad (2.10)$$

Sıcaklık değişim yöntemi, genellikle solvent ekstraksiyonu çalışmalarında kullanılmaktadır. Sıcaklıktaki değişimin sistemi bozan yeni reaksiyonlara neden olmadığına doğrulanmasında, özen gösterilmesi halinde bu yöntem güvenilir entalpi değerleri verebilmektedir. Aynı zamanda, makul bir sıcaklık aralığı (örneğin, $\Delta T \approx 50$ °C) kullanıldığında Eşitlik 2.9'dan elde edilen $1/T$ grafiği ile $\ln \beta_n$ değerinin lineerliğini tespit etmek mümkün olmaktadır.

Kompleksleşme termodinamiğinde iyonik ortam etkileri, hidrasyon, solvasyon, Lewis asit-baz etkileşimleri ve şelatlama olayları en önemli rolleri oynamaktadır. Bu faktörleri tespit etmek, solvent ekstraksiyonu tasarımında oldukça önemlidir [Choppin and Morgenstern, 2000], [Rydberg et al., 2004].

2.5.6. Gibbs Faz Kuralı

Çözünen maddenin bir fazdan diğerine aktarılmasından sorumlu olan madde ekstraktan olarak adlandırılmaktadır. Ekstraktan uygun bir solvent içerisinde çözündürülerek birlikte bir fazı temsil etmekte ve bu faz genellikle sulu olan diğer faz ile karışmamaktadır. Bu ekstraktan, solvent ile solvasyon, şelasyon, iyon çifti oluşturma vb. yaparak reaksiyona girmekte ve sulu fazdan istenen maddeyi kendi fazına taşımaktadır.

Söz konusu iki faz arasındaki dağılım dengesi

$$P + DF = CN + 2 \quad (2.11)$$

Gibbs faz kuralı tarafından yönetilmektedir. Burada, “P” faz sayısını, “DF” serbestlik derecesini, “CN” bileşenlerin sayısını göstermektedir. Basınç ve sıcaklığın sabit olduğunu gösteren değer ise “2” olarak tanımlanmaktadır. Dolayısıyla, iki fazın bulunduğu solvent ekstraksiyonu sistemlerinde DF değeri CN ile eşit olmaktadır. Bu durumda, bir fazdaki çözünen konsantrasyonu bilinirse diğer fazdaki çözünen konsantrasyonu da rahatlıkla hesaplanabilmektedir. Bu ilişki Nerst dağılım kuralı ile kantitatif olarak açıklanmaktadır [Rydberg et al., 2004].

2.5.7. Nernst Dağılım Kuralı

Nernst dağılım kuralına göre, birbirine hiç karışmayan (veya kısmen çözünen) iki faz üzerine, her iki fazda da çözünebilir üçüncü bir madde eklendiğinde; çözünen madde, her iki fazda da dağılıma uğramaktadır. Çözünen madde, her iki çözücüde de aynı moleküler halde ise; belirli bir sıcaklıkta bu maddenin fazlardaki derişimleri, toplam derişimlerinden bağımsız olarak sadece oranları sabit kalacak şekilde değişmektedir. Sabit kalan bu orana dağılım katsayısı denmektedir. Dinamik denge kurulduktan sonra her iki fazda dağılan maddenin konsantrasyonları C_1 ve C_2 ise;

Nernst dağılım sabiti (K_D)

$$K_D = \frac{C_2}{C_1} \quad (2.12)$$

olarak tanımlanabilmektedir. Bu bağıntı sıvı-sıvı ekstraksiyonu yönteminin dayandığı temel prensibi oluşturmaktadır.

Dağılım yasası genel olarak geçerli bir yaklaşım olmasına rağmen, çözünen iyonların aktivite düzeltmelerinin ihmal edilmesi ve solvent fazlarının birinde veya her ikisinde de kimyasal etkileşim yaratması sapmalar doğurmaktadır. Söz konusu kimyasal etkileşimler herhangi bir fazda dağılım (dissosiasyon) ve bir araya gelme (assosiasyon) şeklinde olabilmektedir. Bu durum, dağılan veya bir araya gelen türlerin

konsantrasyonlarını değiştirerek Nernst dağılım katsayısını etkilemektedir. Dolayısıyla ekstraksiyon sisteminin dengede olması önemli bir durumdur.

Solvent ekstraksiyonu sistemlerinde ideal olmayan iki sıvı karışımı termodinamiğinin incelenmesi, dağılma kuralındaki yaklaşımı daha anlamlı kılmaktadır. İki birbirine karışmayan sıvı içeren solvent ekstraksiyonu sistemleri ekseriyetle atmosferik basınç altında yürütölmektedir. Bu şartlar altında, gaz fazı pratik olarak ideal olmakta ve buhar basınçları, gaz fazındaki maddelerin aktivitelerini (uçuçuluklarını) temsil etmektedir. İki veya daha fazla fazın dengede olması, birbirleri arasında kütle transferi olmadığı anlamına gelmektedir. Bu durum, her bir maddenin tüm fazlarda aktivitelerinin ve kimyasal potansiyellerinin eşit olduğunda oluşmaktadır. Eğer denge yok ise daha yüksek konsantrasyonlu madde fazından diğer faza geçişler, denge sağlanana kadar devam etmektedir. Herhangi bir karışımında, A bileşenin aktivitesi (a_A), kimyasal potansiyeli (μ) yani kısmi molar serbest enerjisi ile ilişkilidir (Eşitlik 2.13).

$$\mu_A = \mu_A^o + RT \ln a_A \quad (2.13)$$

Bu nedenle, eğer bileşen A, bir çözeltili içindeki çözücü ise ve bu çözeltili tüm çözünenler içinde görece seyreltik ise bu durum Raoult yasasına uymaktadır. Bu şartlar altında A bileşenin mol fraksiyonu (x_A) ile aktivitesi eşit olmaktadır. Aksi takdirde, çözeltili ideal değildir ve bu ideallikten sapma, aktivite katsayısı (f_a) vasıtasıyla açıklanmaktadır (Eşitlik 2.14).

$$f_A = a_A + x_A \quad (2.14)$$

İki fazlı ve dengede olan bir solvent ekstraksiyonu sisteminde her iki fazın kimyasal potansiyeli eşit olacaktır ($\mu_1 = \mu_2$). Bu denklem Eşitlik 2.13'ten yararlanılarak

$$\mu_1^o + RT \ln x_1 + RT \ln f_1 = \mu_2^o + RT \ln x_2 + RT \ln f_2 \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Molar dağılım katsayısı ise

$$K_D = \frac{x_1}{x_2} = \frac{f_1}{f_2} e^{-(\mu_2^o - \mu_1^o)/RT} \quad (2.16)$$

olarak elde edilmektedir. Çözünen maddenin dengede olması durumunda, iki çözücünün kendi aralarındaki çözünürlükleri önemli ölçüde etkilenmemektedir. Bu sebeple, standart kimyasal potansiyel değerleri sabit olarak verilmektedir. Ancak, bu koşulun solvent ekstraksiyon sistemlerinde istisnai durumları vardır. Örneğin, birbirine karışmayan iki sıvı faz ortamına başka bir çözücü ajan girdiğinde, bu iki fazın aralarındaki çözünürlüğü değişebilmektedir (su-kloroform ortamına asetik asit ilavesi gibi). Dağılım kuralı, tam saflıktaki solventler için geçerlidir. Ancak gerçekte solventler içerisinde safsızlıklar bulunmakta ve birbirleri arasında çözünebilmektedirler. Eğer söz konusu çözünürlük kütlece % 1 mertebesinde küçük ise sistemin aktivite katsayıları sabit kalmaktadır. Ancak, bir solvent diğerinde güçlü bir şekilde çözünüyorsa ya da yüksek konsantrasyonda bulunuyor ise (mol fraksiyon >0.1) ve eğer sulu fazın iyonik kuvveti 0.1 M mertebesinde üzerinde ya da sürekli değişiyor ise ideallikten sapma düzeltilmelidir (Eşitlik 2.17).

$$K_D^o = \frac{f_2 c_2}{f_1 c_1} = \frac{f_2}{f_1} K_D \quad (2.17)$$

Sulu fazda aktiflik katsayıları çözeltinin iyonik şiddetiyle değişmektedir. Deneysel uygulamalarda iyonik şiddeti sabitlemek amacıyla sulu faz ortamına inert bir tuz eklenerek iyonik şiddet sabit tutulabilmektedir. Söz konusu şartlar altında aktivite katsayısı oranının sabit olduğu varsayılmaktadır [Rydberg et al., 2004], [Cortina and Aguilar, 2008].

2.5.8. Dağılım Oranı

Birbirine karışmayan sıvılar ve bileşenleri arasında dağılan türlerin kimyasal etkileşimleri, dağılmayı ve dağılan türlerin konsantrasyonunu etkilemektedir. Bu sebeple, fazlar arasında ilgili bileşenin tamamının ya da oransal dağılımının daha iyi anlaşılabilmesi için daha pratik olan dağılım oranını (D) kullanmak gerekmektedir. Dağılım oranını, dengeden sonra bir bileşenin her bir fazdaki tüm türlerinin

konsantrasyonları oranı vermektedir. Birbirine karışmayan ve dengedeki bir organik ve sulu faz sistemi özelinde bir metal (M) bileşenin dağılım oranı (D_M)

$$D_M = \frac{\text{Organik faza alınan tüm } M \text{ bileşenlerinin konsantrasyonu}}{\text{Sulu fazda kalan tüm } M \text{ bileşenlerinin konsantrasyonu}} = \frac{M_{org}}{M_s} \quad (2.18)$$

şeklinde hesaplanmaktadır. Bir metal özelinde; Nernst dağılım katsayısı (K_D), solventler içinde farklı türlere dönüşmemiş olan metalin dağılımını verirken; dağılım oranı (D) ise farklı fazlar arasında türleşmiş metal bileşenlerinin toplam konsantrasyonları oranıdır ve sabit değildir. Bu sebeple, deneysel çalışmalar sonucunda ekstraksiyon verimi hesaplanırken, dağılım oranı göz önünde bulundurulmalıdır [Rydberg et al., 2004], [Cortina and Aguilar, 2008].

Organik faza yüklenen metallerin geri-ekstraksiyonunda ise dağılım oranı (GED_M),

$$GED_M = \frac{\text{Sulu faza alınan tüm } M \text{ bileşenlerinin konsantrasyonu}}{\text{Organik fazda kalan tüm } M \text{ bileşenlerinin konsantrasyonu}} = \frac{M_s}{M_{org}} \quad (2.19)$$

şeklindedir. Geri-ekstraksiyon verimi (GE) hesaplanırken, geri-ekstraksiyon dağılım oranı göz önünde bulundurulmalıdır.

2.5.9. Ekstraksiyon ve Geri-ekstraksiyon Verimleri

Bir organik-sulu faz ekstraksiyonu çalışması neticesinde, proses başarısını öğrenmek adına ekstraksiyon verimi (E) hesaplanmaktadır. Metal ekstraksiyonu için yüzde ekstraksiyon verimi ile dağılım oranı arasındaki bağıntı

$$\% E = \frac{D_M}{\left(\frac{V_s}{V_{org}} + D_M\right)} \times 100 \quad (2.20)$$

şeklindedir. Burada V_s ve V_{org} , sırasıyla sistemin sulu ve organik faz hacimlerini temsil etmektedir. İki faz eşit hacimde olduğunda % E,

$$\% E = \frac{D_M}{(1 + D_M)} \times 100 \quad (2.21)$$

olarak sadeleştirilebilmektedir [Rydberg et al., 2004].

Organik faza yüklenen metallerin geri-ekstraksiyonunda, verim hesabını veren bağıntı ise

$$\% GE = \frac{GED_M}{\left(\frac{V_{org}}{V_s} + GED_M\right)} \times 100 \quad (2.22)$$

şeklindedir. İki faz eşit hacimde olduğunda % GE,

$$\% GE = \frac{GED_M}{(1 + GED_M)} \times 100 \quad (2.23)$$

olarak sadeleştirilebilmektedir.

2.5.10. Ayırma Faktörü

Solvent ekstraksiyonu sistemlerinde, afinite ve bağlanma özellikleri birbirine çok yakın bileşenlerin (özellikle metal iyonları özelinde) seçiciliğinin kantitatif ifadesi olan ayırma faktörü (AF)

$$AF = \frac{D_{M1}}{D_{M2}} \quad (2.24)$$

olarak tanımlanmaktadır. Burada M1 ile M2 sistemdeki iki farklı metali sembolize etmektedir [Pranolo et al., 2015].

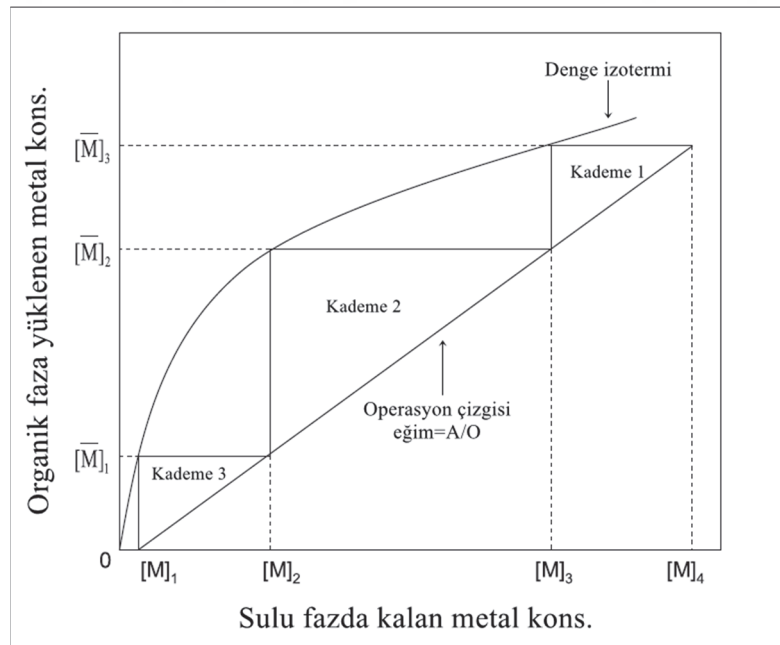
2.5.11. Dağılım İzotermi

Ekstraksiyonun ve geri-ekstraksiyonun başarılı bir şekilde teorik olarak kaç adımda gerçekleşeceğini belirlemek amacıyla, kullanımı kolay ve tatmin edici doğrulukta sonuçlar verebilen McCabe-Thiele yöntemi yaygın olarak

kullanılmaktadır. Metot, ekstrakte ve rafine fazlarındaki çözünen konsantrasyonuna odaklanmaktadır [Annasaheb et al., 2012].

Dengede olan bir metal solvent ekstraksiyonu sistemi özelinde McCabe-Thiele yöntemi, organik faza alınan metal konsantrasyonu ile sulu fazda kalan metal konsantrasyonu arasındaki ilişkinin bir değişkene bağlı olarak çıkarılmasını kapsamaktadır. Söz konusu sistemlerde değişken, genellikle sulu/organik faz oranı (A/O) olarak tercih edilmektedir.

Bu yöntemin ekstraksiyon prosesi özelinde uygulamasında, A/O değişimlerine bağlı olarak tespit edilen sulu fazda kalan metal içeriği yatay eksene, organik faza alınan metal içeriği verileri ise dikey eksene girilmektedir. Ardından, orijinden, eğimi A/O oranına eşit bir operasyon çizgisi çizilmekte ve organik faza yüklenen en yüksek metal konsantrasyonu kesişim noktasından operasyon çizgisini kesecek şekilde yatay eksene paralel doğrusal bir düzlem çizilmektedir. Sonraki aşamada ise bu kesişim noktasından yatay eksene inen dik bir doğru çizilmektedir. Daha sonra, izoterm eğrisi ile operasyon çizgisi arasındaki bölgede 90 derece dönümlü düzlemler ile kademeler belirlenmektedir [Annasaheb et al., 2012]. Şekil 2.3 üzerinde McCabe-Thiele diyagramının bir örneği sunulmaktadır [Xie et al., 2014].



Şekil 2.3: Şematik McCabe-Thiele diyagramı.

Kesikli olarak tek kademede yürütülen SSE ile elde edilen veriler ile oluşturulan McCabe-Thiele diyagramları, olası bir ters akışlı SSE sistemine geçişte; ardışık kaç

kademede metallerin neredeyse tamamının ekstrakte veya geri-ekstrakte edilebileceğini öngörmektedir.

Ekstraksiyon gibi geri-ekstraksiyon proseslerinin de başarılı bir şekilde teorik olarak kaç adımda gerçekleşeceğini belirlemek amacıyla McCabe-Thiele yönteminden faydalanılmaktadır.

Geri-ekstraksiyonda, ekstraksiyon prosesi için oluşturulan McCabe-Thiele diyagramı üzerindeki x ve y eksenini değerleri yer değiştirilerek; ekstraksiyon kademelerinin belirlenmesi prosedürünün harfiyen uygulanması sonucu, sıyırma prosesinin teorik olarak kaç adımda gerçekleştirileceği saptanmaktadır.

2.5.12. Ligand Türüne Göre Metal Ekstraksiyon Mekanizmaları

Temel olarak dört farklı amaca yönelik sıvı-sıvı dağılım proses türü bulunmaktadır. Bunlar; elektrolit olmayan çözelti ekstraksiyonu (1), asit ekstraksiyonu (çoğunlukla organik asitler) (2), metal komplekslerin ekstraksiyonu (3) ve hidrofilik kompleks oluşum sabitleri tespiti amacıyla yürütülen solvent ekstraksiyonu (4) prosesleridir.

Bu çalışmada, metal komplekslerin ekstraksiyonu hedeflendiği için bu komplekslerin detaylı olarak ele alınması gerekmektedir. Metal içeren çözeltilerin farklı ligand türleri ile oluşturduğu organometal ürün tipine göre ekstraksiyon mekanizmaları sınıflandırılabilir. Aşağıdaki sınıflandırmada, ligandların genellikle monovalent yani tek yüklü oldukları varsayılmaktadır.

Sınıf A: MX_N tipi organometallerdir. Çözünmez organik solventler ile ekstrakte edilen az sayıda ve neredeyse tamamı kovalent bağlı inorganik bileşiklerdir.

Sınıf B: MA_z tipi organometallerdir. Bir metal iyonu ve bir lipofilik organik asit arasında oluşan nötr koordineli doymuş komplekslerdir. Bu sınıf, büyük metal-organik şelat bileşikler grubunu içermektedir.

Sınıf C: MA_zB_b veya ML_zB_b tipi organometallerdir. Metal iyonları ve A^- veya L^- ligandları arasında oluşan nötr komplekslerdir. Burada nötr kompleksler olan MA_z veya ML_z koordinasyon olarak doymamışlardır ($N > z$ veya $2z$) ve lipofilik donör içeren yüksüz organik bileşikler (eklenmiş ürün, B) için bir alıcı olarak görev yaparlar. Eğer sistem herhangi bir B donör molekülü içermiyorsa, hidrasyon suyu dağılmamış HA ile yer değiştirebilmektedir (ligand A^- 'nin HA'nın ayrışma ürünü olduğu varsayılarak). En

azından yüksek HA konsantrasyonlarında oluşan $MA_z(HA)_x$ kompleksleri kendinden eklentiler olarak adlandırılmaktadır.

Sınıf D: Bir anyonik komplekse bağlanmış metal (ML_n^{z-n} , burada $n > z$) ve bir veya daha fazla büyük organik (genellikle monovalent) katyonlar (RNH^+) içeren iyon çiftleridir. Ekstrakte edilen kompleks $(RNH)_{n-z}.ML_n$ olarak yazılmaktadır.

Sınıf E: Bazı iyon çiftleri ve kafes bileşiklerini içeren ve ilk dört sınıfa uymayan metal kompleksleridir [Rydberg et al., 2004].

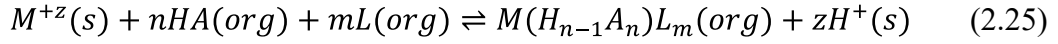
Bu çalışmada, C sınıfında yer alan ML_zB_b tipi ligand-şelat-metal sinerjik ekstraksiyon sistemi ile lityum kazanılmıştır. Dolayısıyla, bu tip organometal kompleks oluşum mekanizmalarının ve termodinamiğinin incelenmesi önem arz etmektedir.

2.5.13. Sinerjik Solvent Ekstraksiyonu

Sinerjizm, birçok ekstraksiyon sistemlerinde ekstraksiyon verimini ve ayırma faktörünü yükselten önemli bir faktördür. Sinerjizmde temel faktör, bir ligand ilavesi ile ekstrakte edilmiş metal kompleksin hidrofobik karakterinde artış sağlanmasıdır. Metal, şelat ve diğer bir ligand ile oluşan sinerjizmin açıklanmasında üç farklı mekanizma önerilmektedir. Birincisi, şelat halkalarının bir veya daha fazlasının açılmasını ve boşaltılan metal koordinasyon bölgelerinin eklenti ürünü molekülleri tarafından kullanılmasını içermektedir. İkinci mekanizmada, metal iyonlarının ligand ile koordineli olarak doygun olmadığı ve dolayısıyla eklenti ürünü molekülleri tarafından yer değiştirilebilen koordinasyon küresi içerisinde kalıntı sularda tutundukları açıklanmaktadır. Üçüncü mekanizmada ise, eklenti ürünü moleküllerinin bağlanması için metal iyonları koordinasyon kürelerinin genişlemesi yer almaktadır.

Ekstraksiyon denge sabitlerinden yararlanılarak söz konusu alternatif mekanizmaların varlığını ya da baskınlığını saptamak nadiren mümkün olmaktadır. Ancak sinerjik reaksiyonların entalpi ve entropi verileri daha kesin sonuçlara erişmek için kullanılabilir. Güçlü eklenti ürünü bağlarının oluşumu entalpiyi düşürerek reaksiyonu ekzotermik yapmaktadır. Dolayısıyla, entalpi ve entropi değişimleri reaksiyonu olumlu yönde etkileyerek, ekstraksiyon denge sabitinin görece yüksek mertebelerde olması sonucunu doğurmaktadır [Choppin and Morgenstern, 2000].

Bu çalışma kapsamında, organometal kompleksi oluşturabilen ligand (L) ve şelatlan (HA) oluşan iki farklı ekstraktan ile sinerjik olarak C sınıfı organometal kompleksleri oluşturulmuştur. Söz konusu ligand nötr, şelat ise proton verebilen bir organikdir. SSE ile yürütülen bu metal (M) ekstraksiyon sistem reaksiyonu



şeklinde gerçekleşmektedir. Sistemin ekstraksiyon denge sabiti (K_{eks}) ise

$$K_{eks} = \frac{[M(H_{n-1}A_n)L_m]_{org} [H^+]^z}{[M^{+z}] [HA]_{org}^n [L]_{org}^m} \quad (2.26)$$

formülü ile saptanmaktadır. K_{eks} ile metalin dağılım oranı (D_m) arasındaki ilişki de

$$K_{eks} = D_m [H^+]^z [HA]_{org}^{-n} [L]_{org}^{-m} \quad (2.27)$$

olarak bilinmektedir. Bu bağıntının logaritması alındığında

$$\log D_m = \log K_{eks} + n \cdot \log[HA] + m \cdot \log[L] + z \cdot pH \quad (2.28)$$

bağıntısı elde edilmektedir. Bu çalışmada, lityum metali kazanım mekanizması yukarıda yer alan bağıntılar ile belirlenmiştir.

2.5.14. Lityum Solvent Ekstraksiyonu

Solvent ekstraksiyonu çalışmaları, hâlihazırda akademik araştırma ve ticari amaçlı olarak, metalleri ayırma ve seçici ayırma işlemlerinde kullanılmaktadır. Nadir toprak elementlerinden olan lityumun solvent ekstraksiyonu ile kazanımına yönelik araştırma çalışmaları 2010 yılının sonlarında artan trendle devam etmektedir. Lityumun ve diğer elementlerin kazanımı için ticari ve akademik amaçlı yürütülen solvent ekstraksiyonu proseslerinde kullanılan bazı ekstraktanlar Tablo 2.5 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 2.5: Bazı ticari ve araştırma amaçlı kullanılan organik ekstraktantlar.

Sınıf	Fonksiyonel grup	Örnek	Uygulamalar	
Asit ekstraktanlar	Karbosilik asitler	Naftenik asitler, Versatik Asitler	Cu/Ni ayrımı, Ni ekstraksiyonu, Y kazanımı	
	Alkil fosforik asitler	Dialkil fosforik asitler, sülfür türevleri	U kazanımı, NTE ekstraksiyonu, Co/Ni ayrımı	
	Alkil fosfonik asitler	D2EHPA, MEHPA	Co/Ni ayrımı, NTE ayrımı	
	Alkil fosfinik asitler	Dialkil fosfinik asit, sülfür türevleri, Cyanex 272	Co/Ni ayrımı, Zn ve Fe kazanımı, NTE ayrımı	
	Aril sülfonik asitler	Dinonyl naftalin sülfonik asit	Mg ekstraksiyonu	
Bazik ekstraktanlar	Birincil aminler	Primene JMT, Primene 81R	Bilinen ticari uygulaması yok	
	İkincil aminler	Amberlite LA-1 ve LA-2	Uranyum, vanadyum ve tungsten ekstraksiyonu	
	Üçüncül aminler	Alamine 336, PHEN, DMP	U, V, W ve klorürlü ortamda Co ekstraksiyonu	
	Dördüncül aminler	Aliquat 336	V, U, W ve Cr ekstraksiyonu, Ir/Rh ayrımı	
	Trialkil guanidin	LIX 79	Siyanürlü ortamda altın ekstraksiyonu	
Şelatlar	Noniyonik	Taç eterler	Benzo-12-taç-4, Dibenzo-14-taç-4, 12-taç-4, 13-taç-4, 14-taç-4, 15-taç-4	Li ekstraksiyonu
		Hidroksioksimler	Alfa ve beta alkaril hidroksioksim	Bakır ve nikel ekstraksiyonu
	Asidik	Beta diketonlar	LIX 54, Mextral EOL, HTTA, HBTA, DBM	Amonyaklı çözeltilerden Cu ekstraksiyonu, Li kazanımı
		Hidroksiamik asitler	LIX 1104	Fe, As, Bi, Sb ekstraksiyonu
Noniyonik ligandlar	Fosforik, fosfonik, fosfinik asitlerin esterleri	TBP, DBBP, TOPO, Cyanex 921, Cyanex 923, Cyanex 471X	Li, Fe ve Au ekstraksiyonu, Zn/Hf ve Nb/Ta ayrımı, NTE ayrımı	

Lityum metali özelinde gerçekleştirilen ekstraksiyon çalışmalarında temel olarak dört farklı ekstraktan tipi ile çalışmalar yürütülmüştür.

2.5.14.1. Şelatlayıcı Ekstraktanlar ile Lityum Ekstraksiyonu

Nötr ve polidentat yapılu taç eter ve türevlerinin lityuma karşı özel bir reaktivitesi bulunmakta olup lityum ekstraksiyonu araştırmalarında kullanılmışlardır. Bu

ekstraksiyon, Pearson'un sert-yumuşak asit-baz (HSAB) prensibi ile yönetilmektedir [Pearson, 1973].

Taç eterler, sert bir baz olan eter oksijenlerini donör atomlar olarak kullanarak alkali metal katyonları (Li^+ , Na^+ , K^+) gibi sert asitler ile çok iyi koordine olmaktadır. Sert baz olarak oksijen atomları içeren taç eterler, sıklıkla sert bir asit olan lityumu tercih etmektedir. Koordinasyon sonrası taç eterler, katyon boyutuna göre farklı yapılar oluşturmaktadırlar. Misafir katyonlar genellikle taç yapının merkezine konuşlanmaktadır. Ancak kavite (yaratılan boşluk) boyutuna göre katyon boyutu çok büyük ise sandviç yapılar oluşmaktadır [Swain, 2016]. Literatürde yer alan bazı çalışmalarda, taç eter halkaları 13 ve 16 atom arası değişen yenilikçi taç eter bileşiklerini sentezlenmiş ve sentezlenen taç eterlerin lityum iyonu ekstrakte etme yeteneği araştırılmıştır. Araştırma sonucu taç eterlerin ekstraksiyon yetenekleri 14-taç-4 > 13-taç-4 \geq 15-taç-5 >> 16-taç-4 olarak tespit edilmiştir [Bartsch et al., 1993], [Czech et al., 1984], [Boulatov et al., 1999]. Bu sıralama, "size fit concept" olarak rasyonalize edilmiştir [Boulatov et al., 1999]. Bazı taç eter yapılarının alkali metal katyonları arasındaki seçicilikleri Tablo 2.6 içerisinde verilmektedir [Bartsch et al., 1993].

Tablo 2.6: Bazı taç eter bileşiklerinin alkali metal katyonları seçme sırası.

Bileşik	Seçicilik sırası	Li^+/Na^+ oranı
Benzo-12-taç-4	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$	1.8
Benzo-14-taç-4	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+$ (Cs^+ yok)	4.7
Dibenzo-14-taç-4	$\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$	0.6
12-taç-4	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ \geq \text{Cs}^+$	1.7
13-taç-4	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$	2.3
14-taç-4	$\text{Li}^+ \gg \text{Na}^+$ (K^+ , Rb^+ ve Cs^+ yok)	20.0
15-taç-4	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+$	3.5

Çalışmalar sonucunda, lityum ile sodyum iyonlarını ayırma oranı (20.0) en yüksek taç eter bileşiği 14-taç-4 olarak tespit edilmiştir. Bu bileşiğin lityum iyonu ile gerçekleştirdiği kompleksleşme reaksiyonu Şekil 2.4 üzerinde görülmektedir.

ekstraktanlar, lityumu sulu fazdan istenilen seviyede ekstrakte edememektedir [Swain, 2016]. Bu duruma rağmen, literatürde asidik ajanlarla yürütülen sınırlı sayıdaki çalışmalar incelenmiştir. Bir çalışmada, alkali ve toprak alkali metallerinin, di-2-etilheksil-fosforik asit (D2EHPA) ve mono-(2-etilheksil)fosfinik asit (MEHPA) gibi organofosforlu asit bileşikler kullanılarak ekstraksiyonu raporlanmıştır [Hano et al., 1992]. Bu çalışmada, ekstraksiyon denge sabitleri ve her bir metal kompleksinin organik fazdaki bileşimi Li-D2EHPA olarak belirlenmiştir. Denge verilerinden, lityumun diğer tek değerli katyonlara göre yüksek seçiciliğe sahip olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak iki değerli metal katyonları ile karşılaştırıldığında monovalent katyonların daha zayıf bir afiniteye sahip olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle, monovalent ve iki değerli katyonlar arasındaki ayrım, sıyırma (geri ekstraksiyon) aşamasında mümkün olabilmektedir. Söz konusu çalışmada, organofosforik asit esterleri olan tributil fosfat (TBP) ve TOPO sinerjistik etkisi de incelenmiş olup; TOPO ilavesinin ekstraksiyon davranışını etkilemediği sonucuna varılmıştır. Ancak TBP ilavesinin sadece fosforik asit ekstraktanının aksine ekstraksiyon hızını arttırdığı saptanmıştır. Söz konusu sistemde metal ekstraksiyon sırası, D2EHPA'nın TBP ile sinerjistik etkisinin bir fonksiyonu olarak $Ca^{+2} > Mg^{+2} > Li^{+} > Na^{+} > K^{+}$ olarak belirlenmiştir. Ayrıca, tek başına TBP ajanının lityumu ekstrakte edemediği, bu nedenle D2EHPA ve MEHPA ile birlikte lityum ekstraksiyonu için umut verici bir sinerjik reaktif olarak kullanılması gerekliliği tespit edilmiştir.

Diğer bir çalışmada, Cyanex 272 ticari ekstraktanı kullanarak kobalt ve lityumun ayrılması hedeflenmiştir. Çalışmada, Cyanex 272'nin lityuma yönelik afinitesi, sülfat çözültisinin farklı asit mertebelerinde gözlenmemiştir [Swain et al., 2006]. Diğer bazı metallerinin ekstraksiyonu esnasında, piyasada bulunan asidik ekstraktanlar olan Cyanex 272, D2EHPA, PC 88A, Ionquest 80143 ajanlarının farklı sulu faz pH aralıklarında lityumu reddettiği raporlanmıştır [Zhang et al., 1998], [Zhao et al., 2011], [Pranolo et al., 2010], [Kang et al., 2010], [Swain et al., 2008], [Swain et al., 2007], [Mantuano et al., 2006].

Bu çalışma özelinde asit ekstraktanlar, bahsi geçen sebeplerden dolayı tercih edilmemiştir.

2.5.14.3. Solvatize Olabilen Ekstraktanlar ile Lityum Ekstraksiyonu

Solventler içerisinde tamamen çözünebilen (solvatize olabilen) ekstraktanlar ile yürütülen lityum ekstraksiyonu çalışmaları literatürde oldukça geniş bir şekilde yer almaktadır.

Yürütülen bir çalışmada, sodyum perklorat (NaClO_4) iyonik ortamındaki alkali iyonların, heksanda solvatize olan TOPO ve $(\text{Oct})_3\text{PO}$ ile ekstraksiyonu araştırılmıştır. Çalışmada ekstraksiyon sırası $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$ olarak saptanmıştır. Lityum için ekstrakte edilen türler $[\text{Li}(\text{TOPO})^+ (\text{ClO}_4^-)]$ olarak belirlenmiştir. Organik fazda TOPO, alkali metal iyonu ve perklorat iyonu arasındaki etkileşimlerin yüksek ihtimalle elektrostatik olduğu raporlanmıştır [Kusakabe and Sekine, 1981]. Farklı bir çalışmada, dipivaloilmetan (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedion) diketon türevinin ticari kullanım potansiyeli olabileceği yer almaktadır [Dang and Steinberg, 1978].

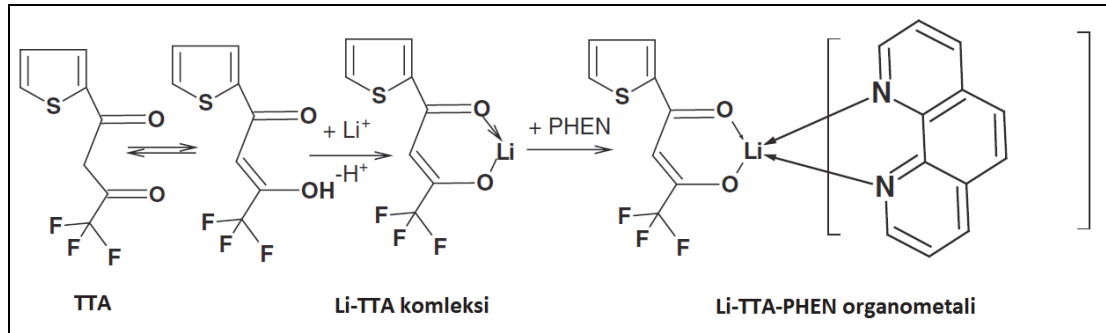
Lityum solvent ekstraksiyonunda, şelat olarak β -diketon ve solvasyon ligandı olarak TOPO gibi nötr fosfin oksit türevlerinin kullanılması; sadece bir solvasyon ekstraktını kullanımına kıyasla daha verimli olmaktadır. Önceki çalışmalarda, tenoiltrifloroaseton (TTA), dibenzolmetan (DBM), 4,4,4-Trifloro-1-(2-tienil)-1,3-butandion (TTB) ve LIX 54 (ticari) gibi β -diketon türevleri lityum ekstraksiyonunda şelat olarak; TOPO, 1,10-fenantrolin (PHEN), 2,9-dimetil-1,10-fenantrolin (DMP) ve Cyanex 923 gibi ajanlar ise solvasyon ligandları olarak sıklıkla kullanılmışlardır. Söz konusu ajanlardan oluşturulan kombinasyonlar, lityumu ayrılması zor diğer metallere ayırmak için oluşturulmaktadır [Swain, 2016]. Bu kapsamda literatürde yer alan çalışmalar detaylı olarak incelenmiştir.

Raporlanan bir çalışmada, alkali metal ile ekstrakte edilmiş türler için $\text{M}(\text{TTA})\text{L}_2$ formülü geliştirilmiştir. Burada M, alkali metalleri temsil etmekte; L ise bir fosfin oksit, bir fosfat, bir alkol, bir keton veya bir amit olabilmektedir. Çalışmada organometal bileşiği, TTA ve TOPO sinerjizminden oluşan $[\text{M}(\text{TTA})(\text{TOPO})_2]$ olarak saptanmıştır [Healy, 1968]. Benzer bir çalışmada, TOPO varlığında iz konsantrasyonda lityumun (5.76×10^{-4} mol/L) ekstraksiyonu çalışılmış ve organometal eklenti ürününün aynı şekilde $\text{Li}(\text{TTA})(\text{TOPO})_2$ olduğu tespit edilmiştir. $\text{Li}(\text{TTA})(\text{TOPO})$ kompleksi olasılığı göz ardı edilemez olmasına rağmen; log-log analiz sonucunda $\text{Li}(\text{TTA})(\text{TOPO})_2$ sistemi için denge sabiti, $\text{Li}(\text{TTA})(\text{TOPO})$ sisteminden 150 kat daha yüksek tespit edilmiştir. Dolayısıyla, bu sistem için

organolityum kompleksinin, $\text{Li}(\text{TTA})(\text{TOPO})_2$ olarak belirlenmesinin daha doğru olacağı bildirilmiştir [Kim et al., 2003].

TTA-TOPO sisteminin uygulandığı farklı bir çalışmada, deniz suyundan lityum ekstraksiyonu çalışılmış ve % 93 verimle lityum kazanılmıştır. Deniz suyundaki toprak alkali metalleri için solvent ekstraksiyonu prosesinden önce ön eleme çalışması yapılmamasına rağmen lityum, sıyırma işlemi sonucu % 65 verimle kazanılmıştır. Deniz suyunda bulunan diğer metalik iyonlar da lityum ekstraksiyon verimliliğini azaltmaktadır [Harvianto et al., 2016]. Organik komplekse bağlanan lityum iyonu, asidik çözeltilerle kolayca geri ekstrakte edilebilmektedir. Sıyırma verimliliği, sıyırma çözeltisinin asitlik derecesine bağlı olarak değişmektedir.

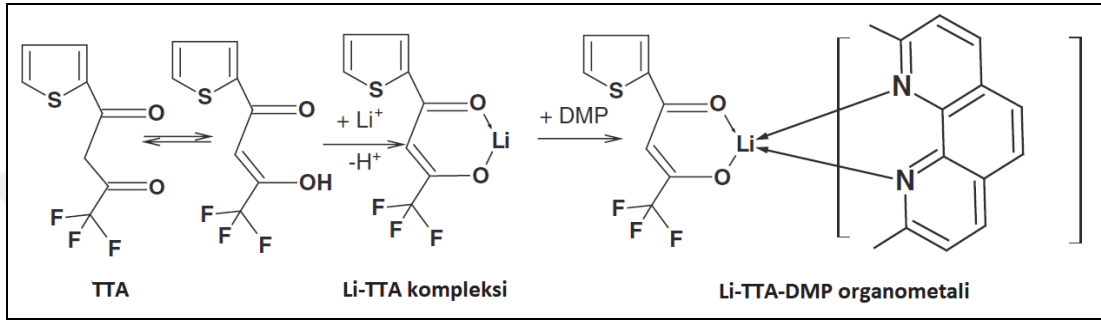
Klorobenzen ve diğer aromatik solventler içerisinde çözüldürülmüş bir heterosiklik bidantat amin olan PHEN ile proton verebilen TTA sisteminde alkali metal çözeltisinden lityum ekstraksiyonu çalışılmıştır [Ishimori et al., 2002]. Bu çalışmada, monovalent katyonların ekstraksiyon dengesi; PHEN varlığında veya yokluğunda incelenmiştir. PHEN varlığında, lityum ekstraksiyon verimini arttıran dikkate değer bir sinerjik etki gözlenmiştir. Söz konusu sistemin ekstraksiyon mekanizması Şekil 2.5 içerisinde verilmektedir [Swain, 2016].



Şekil 2.5: Li-TTA-PHEN sinerjik reaksiyon mekanizması.

Toluen, benzen, klorobenzen ve diklorobenzen solventleri ile yürütülen bu sistemde yüksek lityum ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. Sistemin organometal ürünleri, $[\text{Li}(\text{TTA})(\text{PHEN})]$, $[\text{Na}(\text{TTA})(\text{PHEN})_2]$ ve $[\text{K}(\text{TTA})(\text{PHEN})_2]$ olarak eğitim analizi ile saptanmıştır. Bu çalışma TTA-PHEN sistemi özelinde lityumun, sodyum ve potasyumdan en yüksek ayırma faktörü ile ayrıldığı çalışmadır [Ishimori et al., 2002]. Aynı araştırmacılar, TTA-PHEN sisteminin yanı sıra TTA-DMP sinerjik lityum ekstraksiyon sistemini de raporlamışlardır [Ishimori and Imura, 2002]. Ekstraksiyon

denge analizinden, DMP sisteminde Li(TTA)(DMP) , Na(TTA)(DMP) , K(TTA)(DMP) ve K(TTA)(DMP)_2 ; PHEN sisteminde ise Li(TTA)(PHEN) , Na(TTA)(PHEN) , Na(TTA)(PHEN)_2 , K(TTA)(PHEN) ve K(TTA)(PHEN)_2 gibi organometal kompleksleri gözlenmiştir. TTA-DMP sisteminde, TTA-PHEN sisteminden çok daha yüksek lityum/sodyum ayırma faktörü (104) belirlenmiştir [Ishimori and Imura, 2002]. TTA-DMP sistemin ekstraksiyon mekanizması ise Şekil 2.6 içerisinde yer almaktadır.



Şekil 2.6: Li-TTA-DMP sinerjik reaksiyon mekanizması.

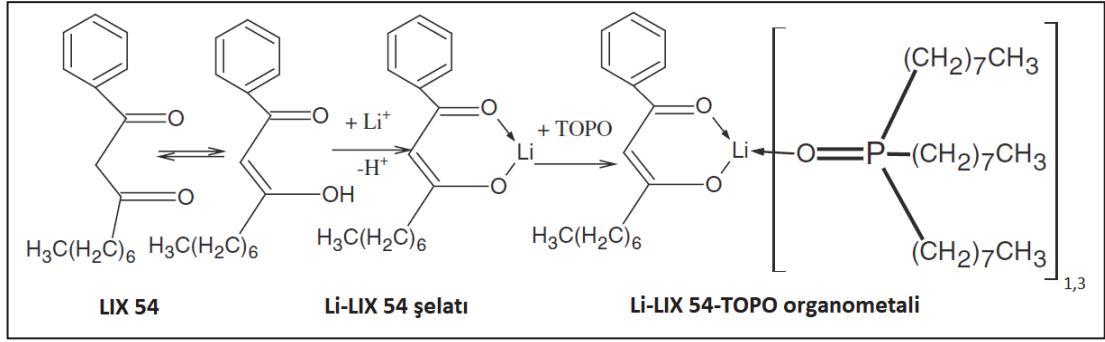
Bahsi geçen çalışmalarda yer alan TTA, DMP ve PHEN reaktiflerinin maliyeti ve suda çözünürlükleri yüksek olup; klasik organik solventlerde çözünürlükleri düşüktür. Tüm bu olumsuzluklar, söz konusu kimyasalların uygulanmasını güçleştirmektedir.

Başka bir araştırmada, DBM ile bir fosfin oksit, fosfat, alkol veya amid gibi nötr ligand karışımının sinerjik lityum ekstraksiyonu yarattığı bildirilmiştir. Sinerjik olarak ekstrakte edilmiş türlerin formülleri Li(DBM)L_2 , Na(DBM)L_2 ve $\text{UO}_2(\text{DBM})_2\text{S}$ olarak bulunmuştur [Healy, 1969]. Diğer bir çalışmada, alkali metal tuzlarının sulu çözeltilerinden, TOPO/DBM/p-ksilen-dodekan sistemi ile kantitatif ve seçici lityum solvent ekstraksiyonu raporlanmıştır. Lityum metali, Na^+ veya NH_4^+ varlığında, LiDBM.2TOPO olarak; K^+ , Rb^+ veya Cs^+ varlığında ise $\text{Li}_2(\text{DBM})_2.2\text{HDBM.4TOPO}$ olarak ekstrakte edilmiştir [Lee et al., 1968].

TOPO ve 4-benzoil veya 4-perfloroasil-5-pirazolon ile yürütülen bir araştırmada, benzen veya sikloheksan içinde lityum ve sodyum ekstraksiyonu çalışılmıştır [Umetani et al., 1987]. Aynı koşullar altında, 1-tolil-3-metil-4-perfloroasil-5-pirazolon (A*) ve TOPO ile lityumun kantitatif ekstraksiyonu çalışılmış ve lityuma göre daha düşük verimde sodyum ekstrakte edilmiştir. Pirazolon halkasının 4-pozisyonundaki perfloroasil grubu (A****) ise lityumun maksimum yüzde

ekstraksiyon verimini arttırmaktadır. Solventler, ekstraksiyon sistemlerinde önemli bir etkiye sahiptirler. Sikloheksan solventi ile yürütülen sistemlerde, kantitatif ekstraksiyon gerçekleşmekte; ancak bu durum ekstraktan çözünürlüğüne bağlı olarak değişmektedir. Oysa solvent olarak benzen kullanıldığında, lityumun ve sodyumdan daha iyi ayrılması sağlanabilmektedir [Umetani et al., 1987]. Aynı grup araştırmacılar, sikloheksan ve benzen içerisinde çözündürülmüş 1-fenil-3-metil-4-asil-pirazol-5-one (A**) ve TOPO sistemi ile lityum ve alkali toprak metallerinin solvent ekstraksiyonunu çalışmıştır. Magnezyum, kalsiyum, stronsiyum, baryum ve lityumun söz konusu sistemde sinerjik olarak ekstrakte edilmesi, pH, A** ve TOPO konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak araştırılmıştır. 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazol-5-one (A***) ajanı kullanıldığında ise ekstrakte edilen türler; $M(A^{***})_2(TOPO)_2$ (M: Mg, Ca, Sr), $Ba(A^{***})_2(TOPO)_3$ ve $Li(A^{***})(TOPO)_2$ olarak saptanmıştır [Umetani et al., 1982]. Diğer bir çalışmada, kalsiyum, magnezyum ve lityumun, 1-fenil-3-metil-4-stearoilpirazol-5-one ve 1-fenil-3-metil-4-lauroilpirazol-5-one ile ekstraksiyonu araştırılmış ve ayırma faktörleri belirlenmiştir. Ayrıca, TOPO ile A*** sinerjizminin seçici lityum ekstraksiyonu için uygun olduğu da raporlanmıştır [Bukowsky et al., 1992]. Başka bir çalışmada ise hacimli yer değiştirici ajanlara sahip 4-asil-5-pirazolonlar ve TOPO ile sinerjik lityum ve sodyum ekstraksiyonu araştırılmış ve azami lityum ekstraksiyon verimi ile lityum/sodyum ayırma faktörü, hacimli yer değiştiriciler sayesinde arttırılmıştır [Mukai et al., 1989].

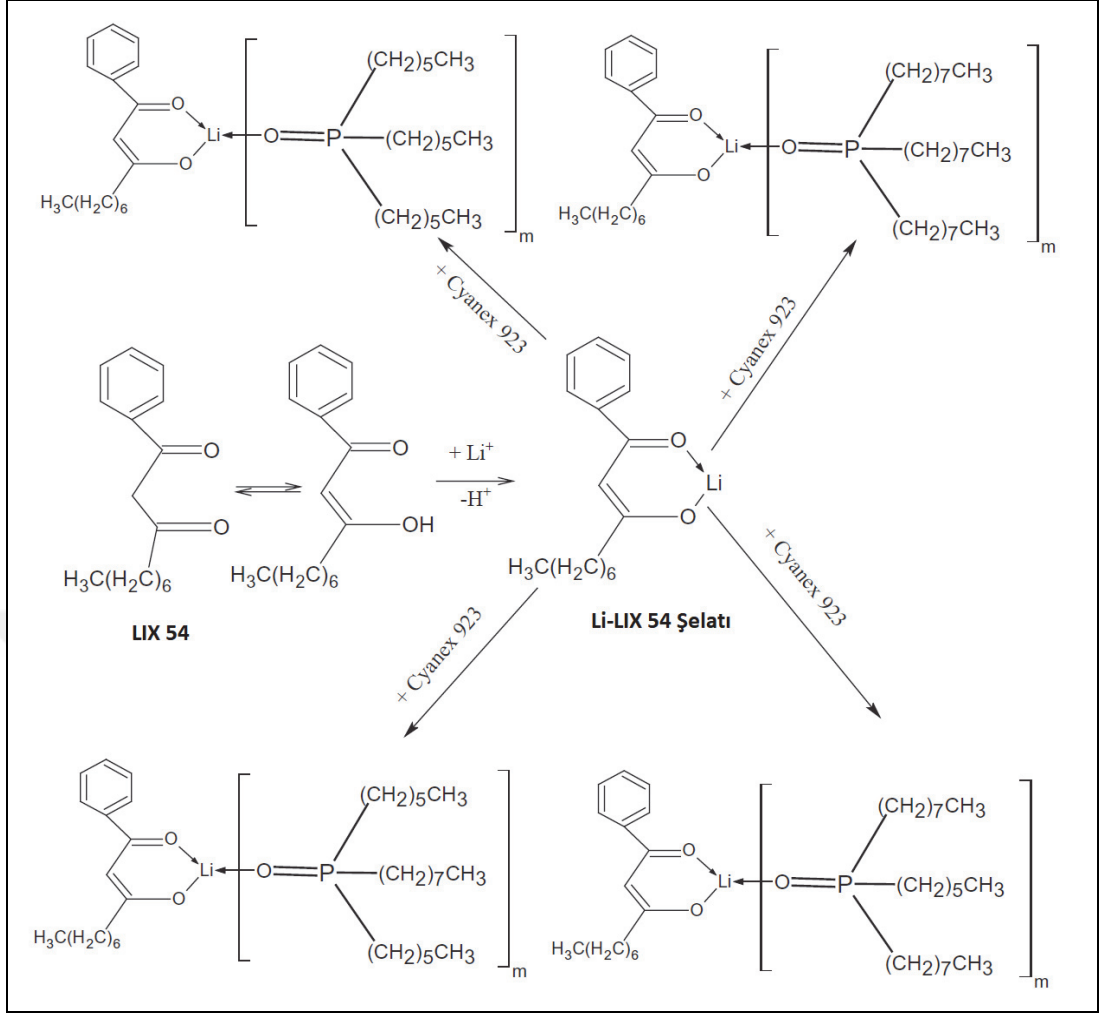
Florlu β -diketonlar ile lityumun, nötr tuz çözeltilerinden seçici olarak ekstrakte edildiği, başka bir çalışmada raporlanmıştır. Florlu β -diketonların lityumun alkali toprak metalleri üzerindeki seçiciliği zayıf bulunmuştur. Daha iyi ayırım için, florlu β -diketonlar ile birlikte TOPO kullanılmış ve lityum ile diğer monovalent katyonlar arasında yüksek ayırma faktörleri elde edilmiştir [Seeley and Baldwin, 1976]. Farklı bir çalışmada, LIX 51 (perf-perflouroalkanoil-m-dodesilasetofenon) ve LIX 54 (α -asetil-m-dodesilasetofenon) kullanılarak bir sülfat sisteminde seçici lityum ekstraksiyonu incelenmiştir. LIX 51 ve LIX 54 ajanlarının tek başına lityumu istenilen düzeyde ekstrakte edemediği raporlanmıştır. Bunun üzerine LIX 51–TOPO ve LIX 54–TOPO sistemleriyle lityum ve sodyum ekstraksiyonu çalışılmış ve $[Li(A)(TOPO)_{1,3}]$ ve $[Na(A)(TOPO)_{1,3}]$ organometal ürünleri elde edilmiştir. Burada A proton veren LIX ajanının proton harici kısmını temsil etmektedir [Kunugita et al., 1989]. Söz konusu Li-LIX 54-TOPO sinerjizmi, Şekil 2.7 içerisinde verilmektedir [Swain, 2016].



Şekil 2.7: Li-LIX 54-TOPO sinerjik reaksiyon mekanizması.

Lityumun ekstraksiyonu ve sodyumdan LIX 54-TOPO sistemi ile ayrılması, başka bir araştırmacı tarafından da incelenmiş ve lityum ekstraksiyonu için en iyi sistem olarak kabul edilmiştir [Kinugasa et al., 1994]. Üst kısımlarda bahsedilen tüm ekstraktanlar arasında, LIX 51-TOPO ve LIX 54-TOPO sinerjik sistemi lityum ekstraksiyonu için en etkili sistemdir.

Pranolo et al. tarafından yürütülen bir çalışmada, ticari kerosen bazlı bir solvent olan ShellSol D70 içerisinde çözündürülmüş LIX 54 ve dört trialkilfosfin oksit karışımı olan Cyanex 923 ajanlarını içeren sinerjik sistem ile lityumun sodyum ve klorür çözeltilerinden geri kazanılması ve ayrılması araştırılmıştır [Pranolo et al., 2015]. Daha önce literatürde yer almayan LIX 54-Cyanex 923 sistemi ile sodyum ve lityum klorür içeren sentetik bir çözeltiden, pH 11 mertebesinde % 97'nin üzerinde lityum ekstraksiyon verimi sağlanmış olup lityum ile sodyum arasında 1560 değerinde ayırma faktörü belirlenmiştir. Daha sonra organik faza bağlı lityum, HCl asit çözeltisi ile denge pH 3.5 mertebesinde geri ekstrakte edilmiştir. Sistemin ekstraksiyon mekanizması Şekil 2.8 üzerinde görülmektedir [Swain, 2016].



Şekil 2.8: Li-LIX 54-Cyanex 923 sinerjik reaksiyon mekanizması.

HBTA/TOPO/Kerosen organik sistemi yürütülen bir lityum SSE çalışmasında, litrede 0.138 g Li içeren çözeltiden A/O:1 ve pH 11.2 şartlarında 0.05 M HBTA ve 0.1 M Cyanex 923 ile % 97'ye varan lityum kazanım verimleri belirlenmiştir. Çalışmada, lityum ile sodyum AF değeri 2106 mertebesinde tespit edilmiştir [Zhang et al., 2017].

Yenilikçi bir N523-TBP- FeCl_3 SSE sistemi ile bor içeren ve Mg/Li oranı yüksek salamuradan lityum ekstraksiyonu ileri sürülmüştür. 100 saat boyunca sürekli olarak santrifüj ekstraktörler ile yürütülen on dört aşamalı bir ekstraksiyon prosesi önerilmiş olup lityum ekstraksiyon verimi % 96 mertebesine ulaşmıştır. Çalışmada, salamuradaki borik asit varlığının lityum ekstraksiyon verimi ve Li-Mg ayırımına önemli bir etkisi olmadığı raporlanmıştır [Shi et al., 2018].

Bölüm içerisinde bahsi geçen çalışmalarda kullanılan ekstraksiyon ajanları ve SSE sonucu oluşan organolityum kompleks formasyonları Tablo 2.7 içerisinde sıralanmaktadır.

Tablo 2.7: Literatürde lityum ekstraksiyonu için kullanılan şelat ve solvatize ligandlar ile organolityum kompleks formasyonları.

Şelat (β -diketon) (HA)	Solvasyon Ligandı	Ekstrakte edilen türler	Referans
-	TOPO	Li(TOPO) ⁺³ (ClO ₄)	[Kusakabe and Sekine, 1981]
HTTA	TOPO	Li(TTA)(TOPO) ₂	[Healy, 1968]
HTTA	TOPO	Li(TTA)(TOPO) ₂	[Kim et al., 2003]
HTTA	TOPO	Li(TTA)(TOPO) ₂	[Harvianto et al., 2016]
HTTA	PHEN	Li(TTA)(PHEN)	[Ishimori et al., 2002]
HTTA	DMP	Li(TTA)(DMP)	[Ishimori and Imura, 2002]
HTTA	PHEN	Li(TTA)(PHEN)	[Ishimori and Imura, 2002]
DBM	TOPO	Li(A)(TOPO) ₂	[Healy, 1969]
DBM	TOPO	Li(HA ₂)(TOPO)	[Lee et al., 1968]
A*	TOPO	Li(A*)(TOPO) ₂	[Umetani et al., 1987]
A**	TOPO	Li(A**)(TOPO) ₂	[Umetani et al., 1982]
A***	TOPO	Li(A***)(TOPO) ₂	[Bukowsky et al., 1992]
A****	TOPO	Li(A****)(TOPO) ₂	[Mukai et al., 1989]
LIX 51	TOPO	Li(A)(TOPO) _{1.3}	[Kunugita et al., 1989]
LIX 54	TOPO	Li(A)(TOPO) _{1.3}	[Kunugita et al., 1989]
LIX 54	TOPO	Li(A)(TOPO) _{1.3}	[Kinugasa et al., 1994]
LIX 54	Cyanex 923	Li(A)(Cyanex 923)	[Pranolo et al., 2015]
HBTA	TOPO	Li(HBTA ₂)(TOPO)	[Zhang et al., 2017]
A* : 1-tolil-3-metil-4-perfloroasil-5-pirazolon			
A** : 1-fenil-3-metil-4-asil-pirazol-5-one			
A*** : 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazol-5-one			
A****: 4-asil-5-pirazolon			
HA: proton veren beta-diketon yapısını temsil etmektedir.			

Bu çalışmada, beta-diketon yapıları ile güçlü bir lityum ekstraksiyon sinerjizmi yaratabilen, içeriğinde % 93 oranında dört farklı trialkil fosfin oksit bulunan ve solvatize olabilen Cyanex 923 ticari ligandından yararlanılmıştır.

2.5.14.4. İyonik Sıvılar ile Lityum Ekstraksiyonu

Lityum ekstraksiyonunda sadece ligand ya da şelat değil, aynı zamanda bu ajanların solvatize olduğu organik solventler de lityumun seçici ekstraksiyonunda ve ayrılmasında hayati bir rol oynamaktadır. Ekstraksiyon ortamı için kullanılan çoğu organik çözücü, alıcı ortam etkileri ve maliyet açısından endüstriyel uygulamalar için uygun olmamaktadır. Bu çözücülerin endüstriyel uygulamalarda, çevresel açıdan en uygun proses tasarımı ile çok dikkatli bir şekilde kullanılmaları gerekmektedir.

Organik çözücü olarak 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısının ve ekstraktan olarak TBP'ın kullanıldığı bir sistemde; NaClO₄ içeren sulu fazdan lityum ekstraksiyonu, pH, faz oranı ve ClO₄⁻ konsantrasyonu gibi diğer faktörlerin bir fonksiyonu olarak çalışılmıştır. Çalışmada, ters akışlı ve üç kademeli ekstraksiyon ile lityum kazanım verimi % 99.12 seviyesine yükselmiştir [Shi et al.,

2014]. Aynı araştırmacı tarafından yrtlen diğer bir çalışmada, 1-btil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısının ve ekstraktan olarak TBP'ın kullanıldığı bir sistemde, litrede yaklaşık 2 gram lityum içeren tuz gölü rezervuarından lityum ekstraksiyonu çalışılmış ve % 90.93 verim sağlanmıştır [Shi et al., 2015]. alışmalar sonucunda, 1-btil-3-metil-imidazolyum hekzaflorofosfatın, lityum çözücü ekstraksiyonundaki geleneksel organik çözücülerin yerine alternatif bir çözücü olarak kullanılmasının umut verici olduğu ve daha kapsamlı bir araştırma gerektirdiği belirlenmiştir.

Son olarak, [OHEMIM][NTf₂] ve Cyanex 923 kullanılarak lityum SSE çalışılmış ve optimal koşullar altında tekli bir ekstraksiyonda % 93'n üzerinde lityum ekstraksiyon verimleri elde edilmiştir. Sonucunda ise [Li.2Cyanex923]⁺ organolityum formasyonu belirlenmiştir [Yang et al., 2019].

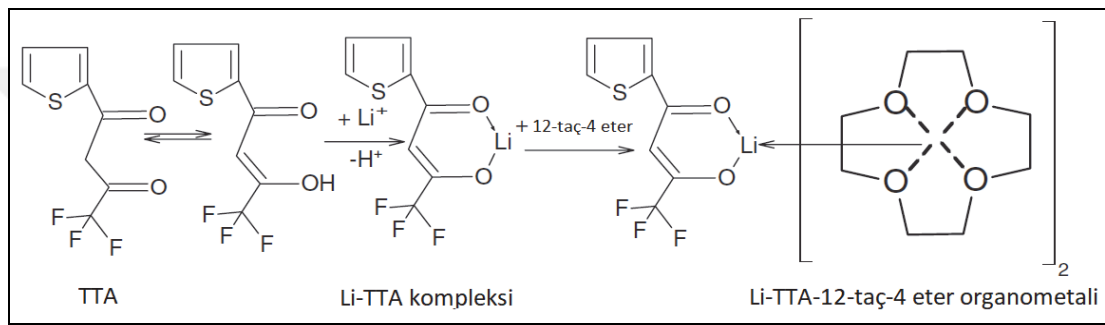
Bu çalışmada, bahsi geçen olumsuz yönleri sebebiyle iyonik sıvılar tercih edilmemiştir.

2.5.14.5. Diğer Ekstraktanlar ile Lityum Ekstraksiyonu

Lityum ekstraksiyonu, asidik, solvatize olabilen, şelat yapıcı ve iyonik sıvı ajanların haricinde bazı fenolik yapılar ve β-diketon-taç eter sinerjizmi ile de çalışılmıştır.

Yürütülen bir çalışmada sentezlenen aza-fenol kriptandının lityum ekstraksiyonuna etkisi araştırılmıştır. Sonucunda lityumun sulu çözeltilerden kloroforma ekstrakte edildiği ve Li/Na ayırma faktörünün 400 olarak tespit edildiği raporlanmıştır. Bununla birlikte, sodyum içeriği 0.5 M olan deniz suyundan lityumun ayrılması için daha yüksek bir seçicilik yöntemi gerekli olduğu belirtilmiştir [Sholl and Sutherland, 1992]. Farklı bir çalışmada, Li, Na, K ve Ca klorür çözeltisinden n-bütanol kullanılarak lityumun ekstrakte edildiği bildirilmiştir. Farklı proses parametre optimizasyonlarına dayanarak, laboratuvar ölçeğinde % 99 saflıkta lityum klorür geri kazanımı sağlanmıştır [Gabra and Torma, 1978]. Diğer bir çalışmada, izopentil alkol ile alkali halojenürler içeren lityum halojenürlerin ekstraksiyonu incelenmiştir. Metal halojenürlerin ekstraksiyonu, Cl<Br<I anyon sırasına bağlı olarak Li>Cs>Na≈K olarak tespit edilmiştir [Rozen and Mikhailichenko, 1967].

12-taç-4 eter ve TTA ajanlarının benzen, sikloheksan ve o-diklorobenzen gibi çeşitli organik solventlerde özündürüldüğü sistemler ile yürütölen farklı bir araştırmada, iz miktarda lityum ekstraksiyonu çalışılmıştır. Çalışmada, lityumun sinerjistik ekstraksiyonunda en iyi ortamı o-diklorobenzen çözücüsünün sağladığı belirlenmiştir. Ayrıca, TTA ve 12-ta-4 kombinasyonunun, TTA ve TBP ajanlarına nazaran daha yüksek bir sinerjik etkiye sahip olduğu anlaşılmıştır [Itoh et al., 1991]. Söz konusu ekstraksiyonda, o-diklorobenzen içindeki TTA şelatının davranışı ve ardından 12-ta-4 ile organometalik eklenti ürünü oluşturması şekil 2.9 içerisinde yer almaktadır [Swain, 2016].



şekil 2.9: Li-TTA-12-taç-4 eter sinerjik reaksiyon mekanizması.

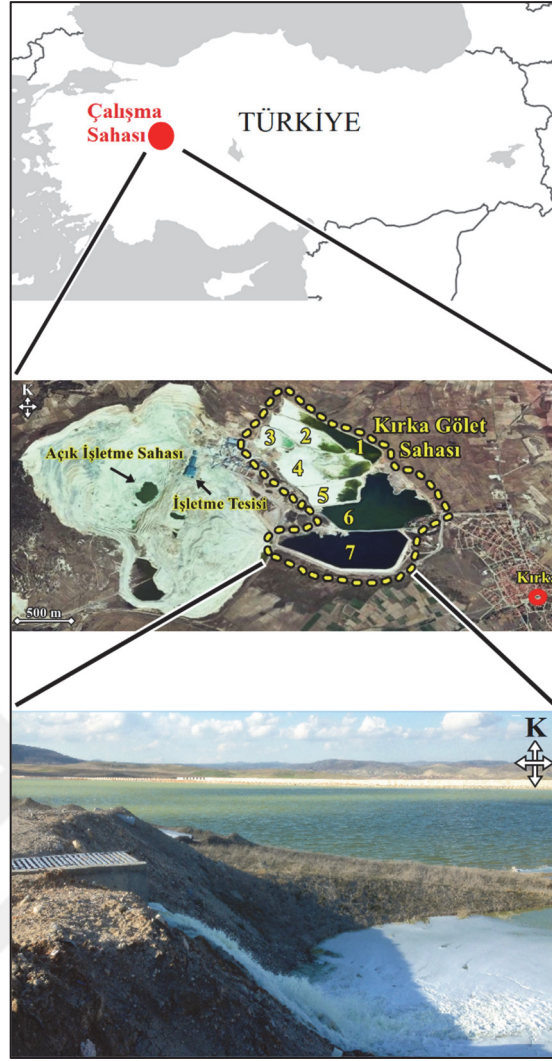
Literatür araştırması sonucu, lityumun sinerjik ve seçici ekstraksiyonunda en etkin ajanların β -diketon şelatları (LIX 54, TTA) ve solvatize olabilen alkil fosfin oksit (TOPO, Cyanex 923) olduğu anlaşılmıştır. Organik solvent olarak, genellikle düşük aromatik hidrokarbonlardan olan ve yüksek oktanol/su (K_{ow}) oran katsayısına sahip kerosen ve kerosenin ticari formları tercih edilmiştir. Söz konusu çıkarımlar ışığında, bu çalışma kapsamında, asidik şelatlayıcı olarak LIX 54 muadili olan Mextral EOL, nötr ligand olarak Cyanex 923 ve en verimli organik çözücü olduğu kanıtlanan kerosen kullanılmıştır [Zhang et al., 2018].

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Çalışma Sahası

Kırka-Sarıkaya evaporitik borat mineralizasyon sahası Kuzeybatı Türkiye’de yer alan Eskişehir İli sınırlarında bulunmaktadır. Bu borat sahaları kıtasal kabuktan kaynaklı bir magma hareketi ile ilişkilendirilmektedir. Sahanın kuzeybatısında Ca-borat, güneydoğusunda ise Na, Na-Ca ve Ca boratlar bulunmaktadır. Sahanın en üstünde kil seviyeleri ile birlikte ikincil borat formasyonu olduğu düşünülen kurnakovit ($MgB_3O_3(OH)_5 \cdot 5(H_2O)$) minerali gözlenmektedir. Söz konusu killer, çoğunlukla smektit grubundan montmorilonit tipi ve azınlıkla illit grubu killerdir. Ayrıca, tinkal (boraks) kristallerinin üst, alt ve ara kısımlarında bahsi geçen killerle birlikte majör olarak dolomit, kalsit ve manyezit gibi bazı karbonatlı kayaç formasyonlarına da rastlanmaktadır [García-Veigas and Helvacı, 2013], [Palmer and Helvacı, 1995].

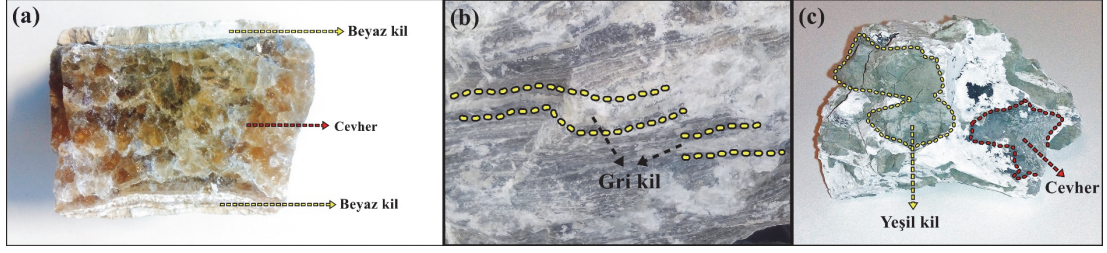
Eti Maden İşletmeleri Kırka bor yataklarını 1970 yılından itibaren işletmektedir. Günümüzde Kırka boraks işleme tesisi, sodyum bazlı tinkal mineralinden yıllık 840 bin ton boraks pentahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$), 80 bin ton boraks dekahidrat ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), 10 bin ton susuz boraks ve 5 bin ton kalsine tinkal üretimi gerçekleştirmektedir [Eti-Maden, 2017]. Sonucunda, yüksek hacimli atıksular, beş tanesi buharlaşmış ve doymuş hale gelmiş olmak üzere yedi adet atıksu barajlarına deşarj edilmektedir. Bu göletler yaklaşık 20 milyon m^3 hacminde ve 3 milyon m^2 alan kaplamaktadır. Hâlihazırda göletler içerisinde buharlaşmamış yaklaşık 2.9 milyon m^3 atıksu yer almaktadır. Çalışma sahasının son durumu Şekil 3.1 içerisinde görülmektedir.



Şekil 3.1: Kırka (Eskişehir) bor işletmelerinin konumu, uydu görüntüsü ve atıksu göletlerinin görünümü.

3.2. Kırka Boraks Türevleri Üretimi ile Lityum İlişkisi

Kırka-Sarıkaya borat yataklarındaki lityum varlığı, tinkal cevherinin kristal yapısında ve bu cevherin üst, alt ve ara kısımlarında bulunan yan kayaç kil formasyonlarında bulunmaktadır. Şekil 3.2 içerisinde saha özelinde saptanmış üç farklı karakteristikteki kil ve cevher oluşumları görülmektedir.



Şekil 3.2: a) Dolomit içeren beyaz kil ve tincal cevheri, b) Tincal cevheri arasındaki gri killeri ve c) Tincal cevherindeki yan kayaç yeşil killeri.

Söz konusu kil ve cevher örneklerinin elementel kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla mikrodalga parçalama işlemi, Milestone-Ethos marka ve model cihaz ile yürütülmüş ardından çözeltiye geçen elementel içerikler, ICP-OES cihazı ile ölçülmüş ve gerekli hesaplamalar yapılmıştır (Tablo 3.1).

Tablo 3.1: Kırka bor yatağı killeri ve cevherindeki lityum içerikleri.

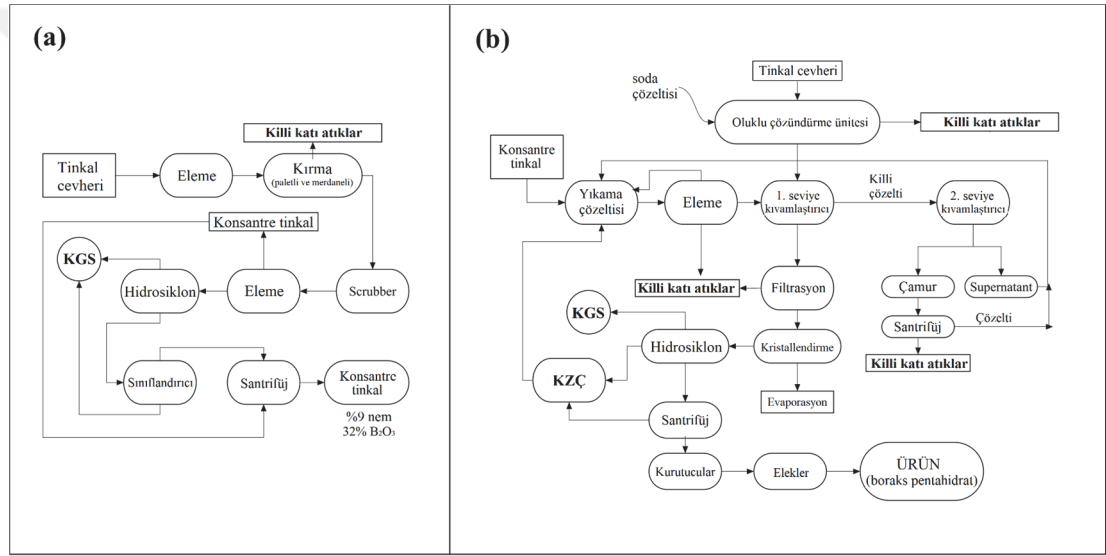
	B	Li
	% ağırlık	ppm
Yeşil kil	1.57 ± 0.02	2115 ± 32
Gri kil	0.60 ± 0.01	2321 ± 28
Beyaz kil	9.73 ± 0.25	652.1 ± 12
Tincal kristali	11.15 ± 0.43	106.6 ± 6.2

Renklerine göre sınıflandırılan killeri içerisinde en yüksek lityum içeriğine sahip kil, gri kil olarak saptanmıştır. Dolomit içeren beyaz kil özelinde ise lityumun görece düşük, bor içeriğinin ise diğer killere göre daha fazla olduğu saptanmıştır. Tincal kristalleri bünyesinde ise ≈ 106 ppm lityum tespit edilmiştir. Dolayısıyla tesis atıksularındaki lityum varlığının sıcak su ile kolay çözünebilir tincal kristallerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

3.3. Lityum Kazanımı Hedeflenen Atıksular ve Özellikleri

Kırka boraks türevleri üretim tesisi, birbirinden bağımsız iki farklı üretim prosesi ile işletilmektedir. Bu proseslerden biri konsantre tincal üretimi; diğeri ise üretilen konsantre tincalin ve tincal cevherinin kullanıldığı boraks pentahidrat üretimidir. Söz konusu prosesler sırasıyla kırma-öğütme, eleme, sıcak su liçing, katı-sıvı ve sıvı-sıvı ayırma, kristallendirme ve susuzlaştırma işlemlerini kapsayan fizikokimyasal

operasyonları içermektedir. Önemli bir sıvı-sıvı ayırıcı olan Vorteks prosesi, hidrosiklonlar ile üretimde yer almaktadır. Sonucunda, Kırka zayıf çözelti (KZÇ) ve Kırka gölet suyu (KGS) atıksularından oluşan seyreltik çözelti, konsantre tinkal çözeltisinden ayrılmaktadır. Hidrosiklon üst akımı ve sınıflandırıcı alt akımından gelen su ise atık göletlerine KGS olarak boşaltılmaktadır. Vorteks ve santrifüj prosesleri sonucunda oluşan KZÇ ise kapalı devre cevher işleme sürecinde sürekli kullanılmakta ve gerekli periyotlarda sistemden uzaklaştırılmaktadır. Kısaca KGS, atıksu göletinin üst kısmında yer alan su fazından, KZÇ ise hidrosiklon üst akımından örneklenmiştir. Üretim proseslerinin şematik gösterimi ve potansiyel lityum kaynakları (koyu harflerle) Şekil 3.3 üzerinde verilmektedir.



Şekil 3.3: a) Tesisin konsantre tinkal, b) Tinkal türevleri üretim akış şemaları.

KGS ve KZÇ atıksularının kimyasal karakteristikleri Tablo 3.2 içerisinde verilmektedir.

Tablo 3.2: KGS ve KZÇ atıksularının karakteristikleri.

Birim	pH	EC	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	H ₂ BO ₃ ⁻	Na ⁺ /Li ⁺	H ₂ BO ₃ ⁻ /Li ⁺
	–	mS/cm	g/L						eq/eq	
KGS	9.60	19.43	0.153	6.276	0.188	0.004	0.007	14.73	12.39	10.99
KZÇ	9.62	24.55	0.325	8.784	0.374	0.004	0.021	17.92	8.16	6.29

Elementel analiz neticesinde, KZÇ lityum içeriği KGS atıksuyundan 2.1 kat; sodyum içeriği ise 1.4 kat daha fazla tespit edilmiştir. Her iki matriks benzerlik göstermekte olup dengedeki dominant borat iyonları varlıkları da oldukça yüksektir.

Bu durum atıksuların asit tamponlama kapasitelerini arttırmaktadır. Diğer yandan, üretim prosesinde sodyum bikarbonat kullanılması sayesinde her iki atıksudaki Ca ve Mg içerikleri oldukça düşük tespit edilmiştir. Sonuç olarak, lityum iyonlarının sodyumdan ayrıştırılması diğer monovalent katyonlardan daha yakın seçicilikte olmaları sebebiyle bu çalışma özelinde önem kazanmaktadır. Her iki atıksuya ait iyonik yük dengeleri Tablo 3.3 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 3.3: KGS ve KZÇ atıksularının iyonik yük dengesi.

KGS				KZÇ			
Anyonlar	Kons. (meq/L)	Katyonlar	Kons. (meq/L)	Anyonlar	Kons. (meq/L)	Katyonlar	Kons. (meq/L)
F ⁻	9.810	Li ⁺	22.04	F ⁻	18.82	Li ⁺	46.83
Cl ⁻	30.30	Na ⁺	272.98	Cl ⁻	50.32	Na ⁺	382.08
Br ⁻	0.016	K ⁺	4.808	Br ⁻	0.021	K ⁺	9.565
NO ₃ ⁻	0.139	Ca ²⁺	0.204	NO ₃ ⁻	0.071	Ca ²⁺	0.209
HPO ₄ ²⁻	0.059	Mg ²⁺	0.592	HPO ₄ ²⁻	0.204	Mg ²⁺	1.768
SO ₄ ²⁻	22.78			SO ₄ ²⁻	27.57		
H ₂ BO ₃ ⁻	242.2			H ₂ BO ₃ ⁻	294.7		
CO ₃ ²⁻	3.839			CO ₃ ²⁻	8.135		
HCO ₃ ⁻	9.485			HCO ₃ ⁻	19.12		
Toplam	318.69		300.63	Toplam	418.98		440.45
Fark		-18.06		Fark		+21.46	
% fark		-5.66		% fark		+5.12	

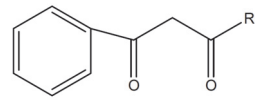
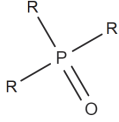
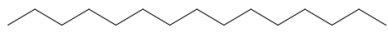
KGS ve KZÇ atıksularının pozitif ve negatif iyonları arasındaki denge farkı sırasıyla % -5.66 ve +5.12 olarak saptanmıştır. Bu sonuçlar yüksek iyon yüküne sahip çözeltiler için kabul edilebilir seviyelerdedir. Anyon konsantrasyonları, Shimadzu Prominence HIC-SP marka ve model iyon kromatografi (IC); katyon konsantrasyonları ise Endüktif Çiftleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometre (ICP-OES) cihazı (Perkin Elmer, Optima 7000DV) ile belirlenmiştir.

3.4. Sinerjik Solvent Ekstraksiyonu ile Lityum Kazanımı

3.4.1. Ekstraksiyon Düzenegi ve Analitik Yöntemler

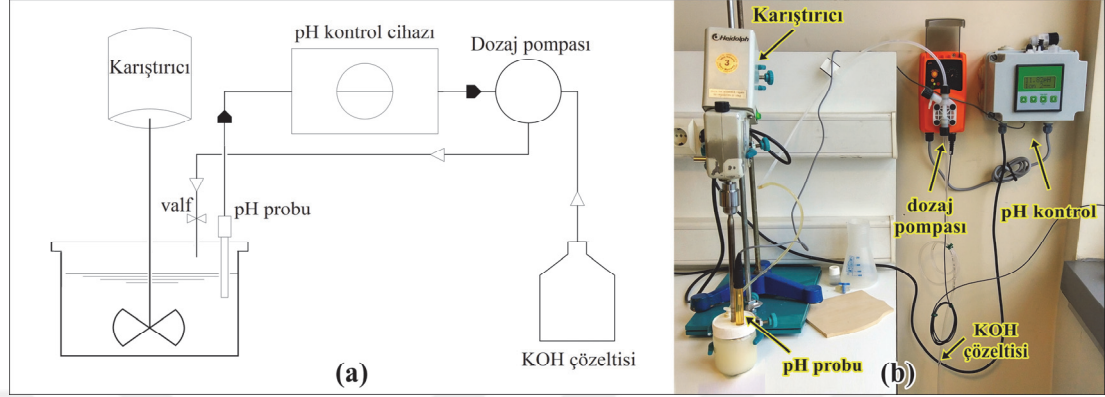
Çalışmada yürütülen sinerjik solvent ekstraksiyonu, şelat, ligand ve organik solvent olmak üzere üç farklı fonksiyona sahip organik kimyasallardan oluşan bir sistemdir. Bu sistemde şelat olarak HalloChem Group Co. Ltd. şirketinden tedarik edilen bir proton verici β -diketon türevi olan Mextral EOL, nötr ligand olarak Cytec Industries firmasından temin edilen Cyanex 923 ve organik çözücü olarak Sigma-Aldrich marka yüksek saflıkta kerosen kullanılmıştır. Fluka analitik saflıkta potasyum hidroksit (KOH) peletleri ise sulu fazın pH değerinin ayarlanması amacıyla 4 N olarak hazırlanarak kullanılmıştır. KOH kullanımındaki amaç, olası NaOH kullanımının lityum ile sodyum iyonları ayırma faktörleri sonuçlarına girişimini engellemektir. Söz konusu organiklerin kimyasal tanımlamaları Tablo 3.4 içerisinde verilmektedir.

Tablo 3.4: Çalışmada kullanılan organik kimyasallar.

İsim	SG (25 °C)	Ana bileşenler	Fonksiyon	Kimyasal yapı
Mextral EOL	0.92 – 0.97	β -diketon türevi	Şelat	
Cyanex 923	0.88	4 farklı trialkil-fosfin oksit karışımı	Ligand	
Kerosen	0.80	Kerosen	Solvent	
spesifik gravite ($\rho_{kimyasal}/\rho_{su}$)				

Deneyler, 210 mL hacmindeki silindirik bir cam haznenin, 45 mm çapında, plastik pedallı ve yaklaşık 670 rpm hızında karıştırma yapabilen Heidolph RZR1 marka ve model analog tepe karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılması ile kesikli olarak oda sıcaklığında yürütülmüştür. Sulu faz, KGS ve KZÇ atıksularından; organik faz ise kerosen içerisinde çözüldürülmüş Cyanex 923 ve Mextral EOL ekstraktanlarından oluşmaktadır. Söz konusu iki fazın toplam hacmi 100 mL olarak sabitlenmiştir. Reaksiyonun dengeye ulaşabilmesi amacıyla iki faz 10 dakika süresince karıştırılmıştır. Deney süresince proton verici şelattan (Mextral EOL) kaynaklı pH

düşüşünü önlemek için bir dozaj pompasına (Emec V 0501) bağlanan pH kontrol cihazı (Emec) ile denge pH mertebesi istenen seviyede tutulmuştur. Deney düzeneğinin şematik diyagramı ve bir görseli Şekil 3.4 üzerinde görülmektedir.



Şekil 3.4: a) Şematik deney düzeneği, b) Düzeneğe ait bir görsel.

10 dk. karıştırılan iki faz, sonrasında bir ayırma hunisine alınmış ve birbirinden ayrılması sağlanmıştır. Uzayan ayırma sürelerinde Whatman 1 PS filtre kâğıdı kullanılmıştır. Elementel analiz yapabilmek için ayrılan sulu faza gerekli seyreltme ve filtrasyon (0.45 μ m) prosedürleri uygulanmıştır. Elementel analizler Perkin Elmer marka Optima 7000DV model ICP-OES cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde elde edilen sonuçlara göre, metallerin dağılım oranı (D), ekstraksiyon verimleri (E) ve ayırma faktörleri (AF) sırasıyla Eşitlik 2.18, 2.20 ve 2.24 kullanılarak elde edilmiştir.

3.4.2. İstatistiksel Deney Tasarımı ile Ekstraksiyon Çalışmaları

Lityum ekstraksiyon veriminin maksimum seviyede; sodyum ekstraksiyon veriminin ise minimum düzeyde olduğu proses şartlarının belirlenmesi amacıyla, konvansiyonel deney tasarımı yöntemlerinden farklı olarak istatistiksel deney tasarımı kullanılmış ve deneyler yürütülmüştür. İstatistiksel planlama metotları arasında Yüzey Tepki Yöntemi (RSM), genellikle geleneksel yöntemlerden daha az çalışma gerektiren değişken tarama, model geliştirme ve optimizasyon amacıyla gerçekleştirilmektedir [Myers et al., 2016]. Proses yanıtlarının seçimi, numerik değişkenlerin ve değişken seviyelerinin belirlenmesi gibi planlanmanın çeşitli safhalarında kullanılmaktadır.

3.4.2.1. Deneysel Planlama

RSM, deneysel model oluşturmak amacıyla matematiksel ve istatistiksel tekniklerin birlikte kullanıldığı bir yöntemdir. Tepkiler yani sonuçlar ile değişkenler arasındaki etkileşimlerin belirlenmesi için her bir sonuç, değişken sayısı ile ilişkilendirilmektedir. Çeşitli istatistiksel planlar arasından, karışık tip seviye deneylere uygulanabilirliği nedeniyle çok popüler olan D-optimal plan seçilmiştir. Bu planda, bilgi matrisinin belirleyici değeri maksimize edilmiş ve öngörülen regresyon katsayılarının toplam varyansı en aza indirilmiştir [Myers et al., 2016].

3.4.2.1.1. Proses Faktörleri ve Yanıtlar

Katyonic konsantrasyonlarındaki farklılık sebebiyle, Kırka gölet atıksuyu ve zayıf çözelti için iki farklı deney planı kurgulanmıştır. Her iki plan için de dört farklı nümerik faktör kullanılmıştır. Bu faktörlerin minimum ve maksimum seviyeleri, ön deneyler ve literatürden yararlanılarak belirlenmiştir [Zhang et al., 2018], [Pranolo et al., 2015], [Zhang et al., 2017], [Swain et al., 2015]. Söz konusu faktör seviyeleri KGS için Tablo 3.5 ve KZÇ için Tablo 3.6 içerisinde verilmektedir.

Tablo 3.5: KGS çözeltisinden lityum ve sodyum ekstraksiyonu amacıyla belirlenen nümerik faktörler ve seviyeleri.

Faktör	Değişken	Birim	Minimum	Maksimum
A	pH	–	9.60	13.0
B	A/O	–	1.00	11.5
C	Mextral EOL	M	0.03	0.42
D	Cyanex 923	M	0.03	0.36

Tablo 3.6: KZÇ'den lityum ve sodyum ekstraksiyonu amacıyla belirlenen nümerik faktörler ve seviyeleri.

Faktör	Değişken	Birim	Minimum	Maksimum
A	pH	–	9.60	13.0
B	A/O	–	0.67	4.00
C	Mextral EOL	M	0.03	0.42
D	Cyanex 923	M	0.03	0.36

Her iki planda sadece B faktörü yani A/O seviyeleri değişkenlik göstermektedir. Diğer yandan, lityum ve sodyum ekstraksiyon verimleri proses yanıtları olarak seçilmiştir.

3.4.2.1.2. Deney Planı ve Modelleme

Design-Expert 10.0 istatistiksel modelleme programı ile ikinci mertbe terimleri, ikili terim etkileşimleri (2FI) ve lineer terimleri içeren bir kuadratik polinom model seçilmiştir [Myers et al., 2016]. Ardından faktör sınır değerleri girilmiş ve minimum 15 gerekli model noktası deneyi gerektiği belirtilmiştir. Ayrıca bu 15 deneye, uyumlu olmayan noktaları kapsayan 8 deney, ilave model noktası olarak 4 deney ve ilave merkez noktası olarak 2 deney eklenerek toplam 29 deney içeren bir D-optimal deney planı belirlenmiş olup Tablo 3.7 içerisinde verilmektedir.

Tablo 3.7: KGS ve KZÇ için tasarlanan deneyler.

Deney	KGS				Deney	KZÇ			
	A	B	C	D		A	B	C	D
Birim	-		M			-		M	
1	11.87	1.00	0.03	0.25	1	13.00	2.89	0.42	0.14
2	11.87	1.00	0.16	0.36	2	11.30	2.335	0.225	0.195
3	13.00	8.00	0.16	0.36	3	9.600	0.67	0.29	0.25
4	11.30	6.25	0.225	0.195	4	13.00	0.67	0.16	0.14
5	11.87	4.50	0.42	0.36	5	13.00	4.00	0.16	0.25
6	11.87	11.5	0.03	0.25	6	11.30	4.00	0.225	0.195
7	11.87	1.00	0.16	0.03	7	9.600	1.78	0.03	0.14
8	13.00	8.00	0.16	0.03	8	11.30	2.335	0.225	0.36
9	9.600	8.00	0.03	0.25	9	13.00	2.335	0.225	0.195
10	13.00	4.50	0.03	0.14	10	10.74	2.89	0.03	0.03
11	9.600	11.5	0.16	0.14	11	11.87	1.78	0.42	0.03
12	11.30	11.5	0.225	0.195	12	11.87	4.00	0.03	0.14
13	10.74	1.00	0.42	0.25	13	11.87	0.67	0.42	0.25
14	11.30	6.25	0.03	0.195	14	11.30	2.335	0.03	0.195
15	13.00	6.25	0.225	0.195	15	11.30	2.335	0.225	0.03
16	9.600	4.50	0.29	0.03	16	13.00	2.89	0.16	0.03
17	10.74	11.5	0.42	0.14	17	11.30	2.335	0.42	0.195
18	9.600	4.50	0.16	0.36	18	11.87	4.00	0.42	0.25
19	13.00	8.00	0.42	0.25	19	9.600	4.00	0.16	0.25
20	11.30	1.00	0.225	0.195	20	10.74	0.67	0.29	0.03
21	11.87	11.5	0.29	0.03	21	11.30	0.67	0.225	0.195
22	9.600	8.00	0.42	0.25	22	9.600	2.89	0.42	0.14
23	9.600	1.00	0.16	0.14	23	9.600	1.78	0.16	0.36
24	11.87	4.50	0.42	0.03	24	11.87	2.89	0.03	0.36
25	10.74	4.50	0.03	0.03	25	11.30	2.335	0.225	0.195
26	10.74	11.5	0.29	0.36	26	10.74	2.89	0.42	0.36
27	11.30	6.25	0.42	0.195	27	10.74	4.00	0.29	0.03
28	13.00	1.00	0.29	0.14	28	11.87	0.67	0.03	0.25
29	11.30	6.25	0.225	0.195	29	13.00	1.78	0.29	0.36

A: pH
B: A/O
C: Mextral EOL konsantrasyonu
D: Cyanex 923 konsantrasyonu

Plan kapsamında belirlenen 29 farklı deney yürütülmüş ve saptanan lityum ile sodyum SSE verimleri, proses yanıtları olarak programa girilmiştir. Yeterli sayıda deney içeren bu plan ile aynı zamanda bazı kübik terimlerin etkilerinin belirlenmesi de hedeflenmiştir. En uygun model seçimi, <0.05 mertebesinde daha düşük olasılık değerlerinden (p-değeri) oluşan model faktörleri düşünülerek manuel olarak gerçekleştirilmiştir. Söz konusu mertebeyi aşan bazı p-değerli model bileşenleri, diğer bileşenlerin p-değerlerini daha olumsuz yönde etkilediğinden modele en uygun hiyerarşide dâhil edilmişlerdir. En iyi regresyon değerleri, indirgenmiş lineer, 2FI, kuadratik ve kübik modellerin belirlenmesi ile saptanmıştır. Dahası, düzeltilmiş (R^2 düz.) ve tahmini (R^2 tahm.) belirleme katsayıları model seçimlerinde

kullanılmıştır. Modelde anlamlı terimlerin belirlenmesi amacıyla % 95 (p-değeri: 0.05) güven seviyesi ile varyans analizi (ANOVA) uygulanmıştır.

3.4.3. Geleneksel Deney Tasarımı ile Ekstraksiyon Çalışmaları

Klasik deney tasarımı ile yürütülen çalışmalarda öncelikle değişken parametre belirlenmiş ve diğer parametreler sabit tutulmuştur. Daha sonra sabit tutulan parametreler sırayla değiştirilerek nihai etkiler belirlenmiştir. Bu çalışma özelinde, istatistiksel modelleme optimizasyonu ile optimize edilen parametre değerlerinin geleneksel deney tasarımı ile doğrulanması hedeflenmiştir. Bu kapsamda, optimum model parametreleri sırayla tek değişken olarak belirlenerek nihai sonuçlar alınmıştır. Elde edilen sonuçlar ile lityum ve sodyum ekstraksiyon verimleri, ekstraksiyon dağılım izotermeleri, mekanizmaları ve şelat-ligand sinerjik etkileri belirlenmiştir.

3.4.3.1. Organometal Kompleks Stokiyometrisinin Belirlenmesi

Tez çalışmasında, Lityum SSE stokiyometrisinin belirlenmesi amacıyla eğim analizi yöntemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon denge sabiti eşitliğinin (Eşitlik 2.27) logaritması alınarak elde edilen Eşitlik 2.28'e göre eğim analizi yapılmış ve ekstraksiyon mekanizması belirlenmiştir. Bu kapsamda, öncelikle pH'ın bir fonksiyonu olarak lityumun logaritmik dağılım oranına “ $\log D_{Li}$ ” ait lineer korelasyonu çıkarılmış ve doğru denkleminde saptanan eğim değerinden; bir mol lityum ekstraksiyonunda kaç mol proton (H^+) salındığı teyit edilmiştir. Bu yöntem, sırasıyla logaritmik şelat konsantrasyonu $\log[M_{extral} EOL]$ ve logaritmik ligand konsantrasyonu $\log[Cyanex 923]$ ile $\log D_{Li}$ arasındaki lineer korelasyon eğimi çıkarılarak devam ettirilmiş ve şelat ile ligand stokiyometrilere belirlenmiştir. Saptanan organolityum ampirik formüllerinin ardından reaksiyon dengesi “ K_{eks} ” değeri her bir optimum sistem özelinde hesaplanmıştır.

3.4.3.2. Sinerjik Etkilerin Belirlenmesi

Sinerjik solvent ekstraksiyonu çalışmalarında sinerjizmi yaratan Mextral EOL şelatı ve Cyanex 923 ligandının bireysel ve sinerjik etkilerinin (SiE) saptanması, SSE

çalışmalarını daha anlamlı kılmaktadır. Bu hedefle, geleneksel deney tasarımı ile optimize edilen her bir atıksu için üç farklı optimizasyon alternatifi koşullarındaki sinerjik etkiler belirlenmiştir. SiE metodolojisi, söz konusu kimyasallardan önce ligandın sisteme katılmadığı optimum şartlarda ekstraksiyon sonuçlarının alınması; sonraki aşamada ise şelatın katılmadığı sonuçların not edilmesi ve aradaki oranın “kat” cinsinden raporlanması şeklinde yürütülmüştür.

3.5. Lityum Geri-ekstraksiyonu

Organik sistemde kazanılan lityum iyonlarının tekrar sulu faza alınması amacıyla yürütülen geri-ekstraksiyon çalışmaları, ekstraksiyon çalışmalarında kullanılan deneysel kurulum ile yürütülmüştür. Her bir atık su için optimize edilmiş ekstraksiyon çalışmaları sonucunda elde edilen metal yüklü organik faz, A/O oranı 1 olacak şekilde 6 dakika boyunca su ve farklı derişimlerde HCl asit çözeltileri ile sıyrılmıştır. HCl asit çözeltileri, analitik saflıktaki Sigma-Aldrich marka HCl asit konsantrasyonundan hazırlanmıştır. Ek olarak, geri-ekstraksiyon dağılım izotermelerini çıkarabilmek için her bir atıksu için belirlenen üçer farklı optimum metal yüklü organik sistem, farklı A/O oranlarında sabit asit konsantrasyonlu çözeltilerle muamele edilmiş ve sonuçlar alınmıştır. Elde edilen sonuçlar ile lityum ve sodyum geri-ekstraksiyon verimleri ve geri-ekstraksiyon dağılım izotermeleri belirlenmiştir.

3.6. Lityum Tuzu Elde Etme Prosedürü

Majör olarak lityum, sodyum, potasyum ve klorür iyonlarını içeren sıyırma çözeltisi, ilk olarak ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile 90 °C sabit sıcaklıkta buharlaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Belirli bir buharlaşma derecesi sonrasında çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakılmıştır. Ardından, artan lityum klorür konsantrasyonu ile çözünürlüğü düşen sodyum klorür tuzları, majör olarak kristallenmiş ve bu kristallerin filtre edilip (20 µm) yıkanması sonucu ilk tuz çökelleri elde edilmiştir. Kalan çözelti ise tamamen buharlaştırılmak üzere 105 °C etüvde bekletilmiştir. Çözeltiden suyun uzaklaştırılması ile majör olarak LiCl tuzu içeren kristaller son çökel olarak elde edilmiştir. Son olarak, söz konusu iki tuz kristallerinin kimyasal kompozisyonu tekrar sulu faza alınmalarının ardından ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir. Ek olarak tuzların,

Rigaku D/MAX 2200V/PC marka X-ray difraksiyon (XRD) spektrometre ile oda sıcaklığında Cu-K α radyasyonu ve 40 kilovolt işletme şartlarında mineralojik tanımlamalarının yanı sıra Philips XL 30 SFEG marka ve model taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile fiziksel tanımlamaları da gerçekleştirilmiştir.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. İstatistiksel Deney Metodu Analizi ve Modellemesi

Bu bölüm, ekstraksiyon regresyon modelleri ve istatistiksel değerlendirmeleri içermektedir. Lityum ve sodyum ekstraksiyonu iki ana alt başlık altında toplanmıştır. Ancak öncelikle, oluşturulan D-optimal deney planı ile yürütülen lityum ve sodyum ekstraksiyon verimleri sonuçlarını vermek gerekmektedir. Sonuçlar Tablo 4.1 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 4.1: KGS ve KZÇ için tasarlanan deneylerin sonuçları.

Deney	KGS		Deney	KZÇ	
	Li eks. Verimi (%)	Na eks. Verimi (%)		Li eks. Verimi (%)	Na eks. Verimi (%)
1	81.08	2.95	1	86.79	5.99
2	98.63	3.59	2	73.38	3.29
3	69.67	2.75	3	55.08	0.51
4	46.31	1.85	4	96.05	10.5
5	96.89	2.95	5	63.62	4.44
6	19.21	1.75	6	64.53	3.21
7	58.44	1.67	7	21.29	0.14
8	20.52	1.79	8	76.19	4.27
9	14.25	0.74	9	93.62	7.52
10	48.81	3.24	10	17.09	1.25
11	20.09	1.58	11	49.88	4.03
12	27.43	1.65	12	39.81	2.95
13	88.90	1.41	13	99.54	5.90
14	28.48	1.90	14	47.26	3.36
15	84.03	2.79	15	46.70	2.53
16	17.74	0.09	16	45.86	4.33
17	15.88	1.81	17	81.85	3.37
18	19.73	0.37	18	77.03	4.16
19	94.29	2.53	19	44.15	1.58
20	93.98	1.91	20	32.80	1.77
21	1.068	1.65	21	88.14	3.86
22	25.55	0.81	22	44.03	0.22
23	44.70	0.02	23	47.04	2.01
24	22.60	1.57	24	46.96	4.92
25	20.32	0.82	25	73.82	3.33
26	24.63	1.24	26	61.96	3.46
27	56.17	1.83	27	42.00	1.15
28	99.98	3.89	28	72.14	6.00
29	46.28	1.76	29	98.82	8.74

A: pH
B: A/O
C: Mextral EOL konsantrasyonu
D: Cyanex 923 konsantrasyonu

4.1.1. Lityum Ekstraksiyonu

Çalışmalar sonucu elde edilen deneysel veriler, ilk olarak ileri ve geri eleme regresyon teknikleri kullanılarak çeşitli regresyon modelleri üretmek amacıyla analiz edilmiştir. Daha sonra, modelleme sonuçları uyarınca R^2 düz. ve R^2 tahm. değerleri de göz önünde bulundurularak en iyi modellerin seçimi için çalışmalar manuel olarak yürütülmüştür. Lityum ekstraksiyonu için seçilen modeller Tablo 4.2 içerisinde karşılaştırılmaktadır.

Tablo 4.2: Lityum ekstraksiyonu için belirlenen aday modellerin karşılaştırılması.

Model	KGS				KZÇ			
	NF	Faktörler	R^2 düz,	R^2 tahm,	NF	Faktörler	R^2 düz,	R^2 tahm,
Lineer	4	A, B, C, D	0.8006	0.7391	4	A, B, C, D	0.7393	0.6704
2FI	7	A, B, C, D, AB, AD, CD	0.8725	0.7874	6	A, B, C, D, AB, BD	0.7853	0.7219
Kuadratik	11	A, B, C, D, AB, AC, AD, CD, B ² , C ² , D ²	0.9596	0.9235	10	A, B, C, D, AB, AC, BD, A ² , C ² , D ²	0.9790	0.9643
Kübik	14	A, B, C, D, AC, AD, CD, B ² , C ² , D ² , ACD, A ² B, AC ² , AD ²	0.9877	0.9687	12	A, B, C, D, AB, AC, BD, A ² , C ² , D ² , AD ² , BC ²	0.9863	0.9756

NF: Faktör sayısı
2FI: İkili etkileşimler

Bu tabloya dayanarak, her iki atıksu için en yüksek belirleme katsayısına sahip olan modeller indirgenmiş kübik modeller olup lityum ekstraksiyonu için en uygun modeller olarak seçilmişlerdir. Söz konusu modellerin KGS ve KZÇ için ANOVA sonuçları sırasıyla Tablo 4.3 ve 4.4 içerisinde verilmektedir. Diğer istatistiksel göstergeler ise Tablo 4.5'te yer almaktadır. Lityum ekstraksiyonu için belirlenen tüm kübik model bileşenlerini içeren indirgenmemiş yani ham kübik model ANOVA sonuçları ise Ek B içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 4.3: KGS lityum ekstraksiyonu için yüzey tepki metodu ile oluşturulan indirgenmiş kübik modelin ANOVA sonuçları.

Kaynak	SS	DF	MS	F değeri	p-değeri Prob > F	Notlar
Model	28180.85	14	2012.92	161.09	< 0.0001	anamlı
A	2434.98	1	2434.98	194.87	< 0.0001	
B	8268.88	1	8268.88	661.76	< 0.0001	
C	1797.52	1	1797.52	143.86	< 0.0001	
D	3506.97	1	3506.97	280.66	< 0.0001	
AC	295.77	1	295.77	23.67	0.0003	
AD	1018.08	1	1018.08	81.48	< 0.0001	
CD	507.79	1	507.79	40.64	< 0.0001	
B ²	705.10	1	705.10	56.43	< 0.0001	
C ²	227.71	1	227.71	18.22	0.0008	
D ²	1256.34	1	1256.34	100.54	< 0.0001	
ACD	76.12	1	76.12	6.09	0.0271	
A ² B	604.56	1	604.56	48.38	< 0.0001	
AC ²	114.78	1	114.78	9.19	0.0090	
AD ²	113.23	1	113.23	9.06	0.0094	
Artık	174.93	14	12.50			
Uyumsuzluk	174.93	13	13.46	22055.54	0.0053	anamlı
Saf hata	6.101E-004	1	6.101E-004			
Korelasyon toplamı	28355.78	28				
SS: kareler toplamı DF: serbestlik derecesi MS: kareli ortalama						

Tablo 4.4: KZÇ lityum ekstraksiyonu için yüzey tepki metodu ile oluşturulan indirgenmiş kübik modelin ANOVA sonuçları.

Kaynak	SS	DF	MS	F değeri	p-değeri Prob > F	Notlar
Model	14721.15	12	1226.76	168.83	< 0.0001	anamlı
A	3064.32	1	3064.32	421.72	< 0.0001	
B	708.68	1	708.68	97.53	< 0.0001	
C	2489.50	1	2489.50	342.61	< 0.0001	
D	2621.62	1	2621.62	360.80	< 0.0001	
AB	598.99	1	598.99	82.44	< 0.0001	
AC	81.76	1	81.76	11.25	0.0040	
BD	335.39	1	335.39	46.16	< 0.0001	
A ²	134.35	1	134.35	18.49	0.0006	
C ²	731.27	1	731.27	100.64	< 0.0001	
D ²	1738.43	1	1738.43	239.25	< 0.0001	
AD ²	24.53	1	24.53	3.38	0.0848	
BC ²	52.40	1	52.40	7.21	0.0163	
Artık	116.26	16	7.27			
Uyumsuzluk	116.16	15	7.74	81.39	0.0868	anlamsız
Saf hata	0.095	1	0.095			
Korelasyon toplamı	14837.41	28				
SS: kareler toplamı DF: serbestlik derecesi MS: kareli ortalama						

Tablo 4.5: Lityum ekstraksiyonu için belirlenmiş indirgenmiş kübik modellerin diğer istatistiksel göstergeleri.

	% CV	PRESS	R ²	AP	BIC	AICc
KGS	7.40	887.89	0.9938	37.965	184.92	201.34
KZÇ	4.37	362.20	0.9922	47.352	166.34	172.83
CV : Değişim katsayısı, ortalamanın yüzdesi olarak standart sapma PRESS: Tahmini artık hatalarının kareler toplamı AP : Uygun kesinlik BIC : Bayesian bilgi kriteri AICc : Akeike bilgi kriteri						

DeneySEL ve model ile kodlanmış faktörler arasındaki lineer korelasyon, Eşitlik 4.1 içerisindeki formül kullanılarak belirlenmiştir.

$$x = \frac{2(X - X_{ort})}{(X_{maks} - X_{min})} \quad (4.1)$$

Burada x , -1 ve $+1$ arasındaki bağımsız değişkenin kodlanmış değeridir. X , bağımsız değişkenin gerçek değerini; X_{ort} , X değerinin alt ve üst limitinin ortalamasını temsil etmektedir. X_{maks} ve X_{min} değerleri ise X değerinin sırasıyla en yüksek ve en düşük değerleridir.

KGS ve KZÇ lityum ekstraksiyonu için oluşturulmuş indirgenmiş kübik modellerin kodlanmış ve deneysel faktörler açısından nihai denklemleri sırasıyla Eşitlik 4.2.a, 4.2.b ve 4.3.a, 4.3.b içerisinde yer almaktadır.

Kodlanmış model faktörleri açısından eşitlikler

$$Li_{KGS} \text{ eks. verimi} = 50.01 + 30.55a - 32.75b + 11.41c + 17.30d + 7.51ac + 14.65ad + 10.68cd + 12.12b^2 - 6.63c^2 - 15.21d^2 + 9.05acd + 18.44a^2b - 8.20ac^2 - 8.50ad^2 \quad (4.2.a)$$

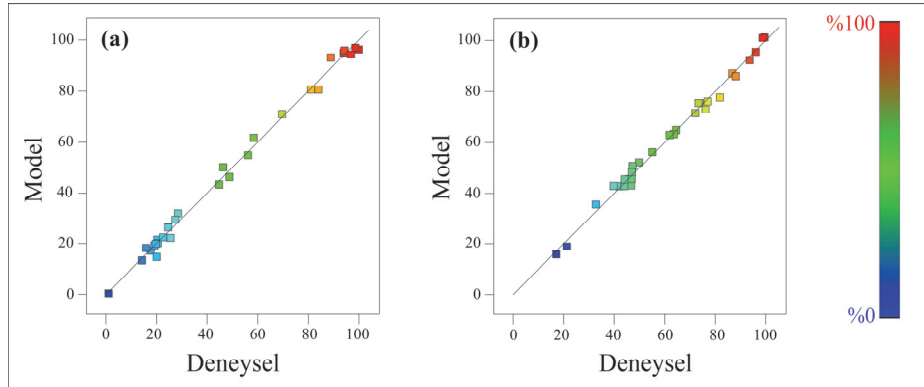
$$Li_{KZÇ} \text{ eks. verimi} = 75.38 + 21.79a - 10.56b + 13.49c + 14.83d - 10.99ab + 4.34ac - 9.93bd - 5.00a^2 - 11.27c^2 - 17.47d^2 - 3.54ad^2 + 4.91bc^2 \quad (4.2.b)$$

şeklinde saptanmış olup deneysel faktörler açısından eşitlikler

$$Li_{KGS} \text{ eks. verimi} = -25.6332 + 6.60755A - 4.96016B - 292.425C + 124.7331D + 30.97582AC + 9.69185AD - 1761.31CD + 0.31062B^2 + 941.9779C^2 - 714.973D^2 + 187.722ACD - 0.03191A^2B - 97.4529AC^2 + 16.58127AD^2 \quad (4.3.a)$$

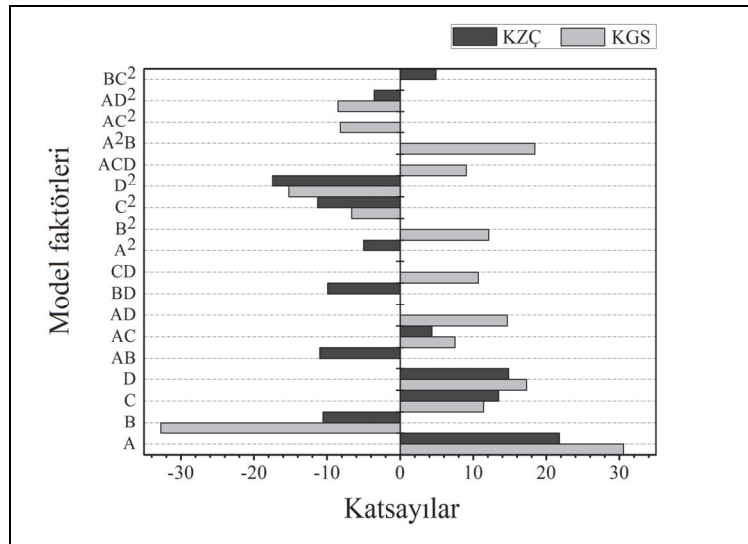
$$Li_{KZÇ} \text{ eks. verimi} = -442.585 + 61.1945A + 39.50881B + 62.56529C + 414.6029D - 3.49182AB + 12.37986AC - 33.1576BD - 1.92195A^2 - 342.554C^2 - 561.389D^2 - 6.52906AD^2 + 19.26112BC^2 \quad (4.3.b)$$

şeklinde. Modellerin güvenilirliğini gösteren deneysel ve model tahmin verileri arasındaki ilişki Şekil 4.1 içerisinde verilmektedir.



Şekil 4.1: a) KGS ve b) KZÇ'den lityum ekstraksiyonu için saptanan deneysel ve model tahmin değerleri arasındaki ilişki.

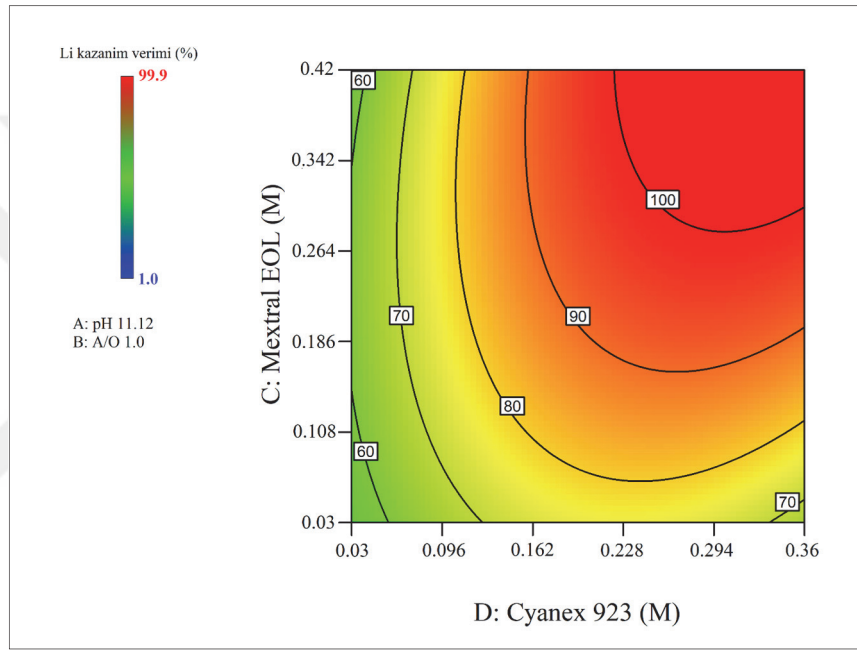
Model faktörlerinin lityum ekstraksiyonu üzerindeki bireysel etkilerini incelemek amacıyla, Eşitlik 4.2.a ve 4.2.b'de belirtilen model tahmin faktör katsayılarından oluşan Pareto satır grafiği çizilmiştir. Bu grafik Şekil 4.2 üzerinde görülmektedir.



Şekil 4.2: Model faktörlerinin lityum ekstraksiyonu üzerindeki etkilerini gösteren Pareto grafiği.

Pareto grafiğinden, olumlu anlamda en etkili model faktörü pH (A) olarak görülmektedir. Hidrojen iyonlarının diğer monovalent katyonlara göre daha düşük atom yarıçapına ve daha yüksek şarj yoğunluğuna sahip olması sebebiyle, SSE

sistemlerinin sulu fazında yüksek hidrojen iyonu varlığı (düşük pH), sistemin lityum ekstraksiyon verimini olumsuz etkilemektedir. Diğer yandan, genellikle lineer, 2FI ve kuadratik terimlerde görülen A/O (B) faktörü, olumsuz anlamda en etkili ana faktördür. Mextral EOL (C) şelatı ve Cyanex 923 (D) ligandının ise lityum ekstraksiyonunda olumlu anlamda yakın etkileri bulunmaktadır. Ancak bu olumlu etki iki kimyasalın sinerjizminden kaynaklanmaktadır. Söz konusu iki kimyasalın C^2 ve D^2 kuadratik etkileri ise negatiftir. C ve D'nin ikili etkileşiminde, KGS için yaklaşık 1.6 kat sinerjik etki yaratılmıştır (Şekil 4.3).



Şekil 4.3: KGS lityum ekstraksiyonu C ve D ikili etkileşimi.

Zhang et al. benzer sinerjik etkiyi yaklaşık 1.5 kat olarak bulmuşlardır [Zhang et al., 2018]. Bu çalışmada, belirli bir Cyanex 923 (D) konsantrasyonunun (0.2 – 0.3 M) üzerine çıkıldığında lityum ekstraksiyon veriminde bir artış sağlanamadığı sonucuna varılmıştır. Aynı çıkarımlar, Pranolo et al. ve Zhang et al. tarafından sırasıyla 0.3 M TOPO ve 0.27 M Cyanex 923 olarak tespit edilmiştir [Pranolo et al., 2015], [Zhang et al., 2018]. Ek olarak, C ve D nin bazı kübik etkileşimlerinde olumlu ve olumsuz etkiler görülmektedir.

4.1.2. Sodyum Ekstraksiyonu

Sodyum ekstraksiyonu için seçilen modeller Tablo 4.6 içerisinde kıyaslanmaktadır.

Tablo 4.6: Sodyum ekstraksiyonu için belirlenen aday modellerin kıyaslanması.

Model	KGS				KZÇ			
	NF	Faktörler	R ² düz,	R ² tahm,	NF	Faktörler	R ² düz,	R ² tahm,
Lineer	3	A, B, D	0.7167	0.6263	3	A, B, D	0.8502	0.7945
2FI	6	A, B, D, AB, AD, BD	0.9745	0.9556	4	A, B, D, AB	0.9554	0.9303
Kuadratik	7	A, B, D, AB, AD, BD, D ²	0.9803	0.9655	5	A, B, D, AB, A ²	0.9649	0.9379
Kübik	10	A, B, D, AB, AD, BD, D ² , A ² B, AB ² , AD ²	0.9926	0.9822	8	A, B, D, AB, BD, A ² , D ² , A ² B, AD ²	0.9968	0.9929

NF: Faktör sayısı
2FI: İkili etkileşimler

İndirgenmiş kübik model, lityum ekstraksiyon model seçiminde belirtilen aynı nedenlerden dolayı sodyum ekstraksiyonu için de seçilmiştir. KGS ve KZÇ sodyum ekstraksiyonu ANOVA sonuçları sırasıyla Tablo 4.7 ve 4.8'de verilmektedir. Ayrıca, sodyum ekstraksiyonu için belirlenen tüm kübik model bileşenlerini içeren indirgenmemiş yani ham kübik model ANOVA sonuçları Ek B içerisinde yer almaktadır.

Tablo 4.7: KGS sodyum ekstraksiyonu için yüzey tepki metodu ile oluşturulan indirgenmiş kübik modelin ANOVA sonuçları.

Kaynak	SS	DF	MS	F değeri	p-değeri Prob > F	Notlar
Model	26.43	10	2.64	374.05	< 0.0001	anlamlı
A	4.26	1	4.26	602.61	< 0.0001	
B	0.061	1	0.061	8.58	0.0090	
D	1.24	1	1.24	175.31	< 0.0001	
AB	4.40	1	4.40	623.17	< 0.0001	
AD	0.67	1	0.67	94.98	< 0.0001	
BD	1.41	1	1.41	199.55	< 0.0001	
D ²	0.083	1	0.083	11.79	0.0030	
A ² B	0.26	1	0.26	37.34	< 0.0001	
AB ²	0.015	1	0.015	2.11	0.1637	
AD ²	0.023	1	0.023	3.25	0.0882	
Artık	0.13	18	7.067E-003			
Uyumsuzluk	0.12	17	7.203E-003	1.51	0.5726	anlamsız
Saf hata	4.763E-003	1	4.763E-003			
Korelasyon toplamı	26.56	28				

SS: kareler toplamı
DF: serbestlik derecesi
MS: kareli ortalama

Tablo 4.8: KZÇ sodyum ekstraksiyonu için yüzey tepki metodu ile oluşturulan indirgenmiş kübik modelin ANOVA sonuçları.

Kaynak	SS	DF	MS	F değeri	p-değeri Prob > F	Notlar
Model	165.35	9	18.37	970.79	< 0.0001	anlamlı
A	79.18	1	79.18	4184.03	< 0.0001	
B	0.91	1	0.91	48.16	< 0.0001	
D	11.49	1	11.49	607.27	< 0.0001	
AB	18.14	1	18.14	958.61	< 0.0001	
BD	0.62	1	0.62	32.51	< 0.0001	
A ²	2.10	1	2.10	110.79	< 0.0001	
D ²	0.061	1	0.061	3.21	0.0890	
A ² B	2.95	1	2.95	155.83	< 0.0001	
AD ²	1.03	1	1.03	54.65	< 0.0001	
Artık	0.36	19	0.019			
Uyumsuzluk	0.36	18	0.020	21.50	0.1683	anlamsız
Saf hata	9.266E-004	1	9.266E-004			
Korelasyon toplamı	165.71	28				
SS: kareler toplamı DF: serbestlik derecesi MS: kareli ortalama						

Diğer istatistiksel göstergeler ise Tablo 4.9'da yer almaktadır.

Tablo 4.9: Sodyum ekstraksiyonu için belirlenmiş indirgenmiş kübik modellerin diğer istatistiksel göstergeleri.

	% CV	PRESS	R ²	AP	BIC	AICc
KGS	4.60	0.470	0.9952	77.185	-38.11	-37.62
KZÇ	3.66	1.180	0.9978	128.47	-11.34	-12.79
CV : Değişim katsayısı. ortalamının yüzdesi olarak standart sapma PRESS: Tahmini artık hatalarının kareler toplamı AP : Uygun kesinlik BIC : Bayesian bilgi kriteri AICc : Akeike bilgi kriteri						

Ayrıca, model ile kodlanmış ve deneysel faktörler açısından nihai denklemler Eşitlik 4.4.a, 4.4.b ve 4.5.a, 4.5.b içerisinde sunulmaktadır.

Kodlanmış model faktörleri açısından eşitlikler

$$Na_{KGS} \text{ eks. verimi} = 9.03 + 5.51a - 0.44b + 1.63d - 5.51ab + 1.81ad - 2.64bd - 0.63d^2 - 2.01a^2b - 0.49ab^2 + 0.55ad^2 \quad (4.4.a)$$

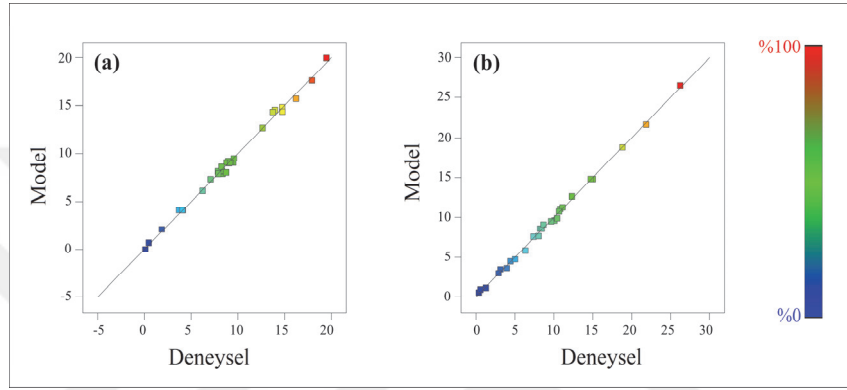
$$Na_{KZÇ} \text{ eks. verimi} = 8.56 + 8.70a - 0.94b + 2.46d - 4.65ab + 1.07bd + 1.51a^2 - 0.26d^2 - 2.83a^2b - 1.80ad^2 \quad (4.4.b)$$

şeklinde tespit edilmiş olup deneysel faktörler açısından eşitlikler

$$\begin{aligned}
Na_{KGS} \text{ eks. verimi} = & -59.54431 + 5.65527A + 3.21353B - 30.23904D + 0.047922AB \\
& + 6.00160AD - 2.76368BD - 29.59190D^2 - 0.027491A^2B + 9.06312E \\
& - 004AB^2 + 0.18135AD^2
\end{aligned} \tag{4.5.a}$$

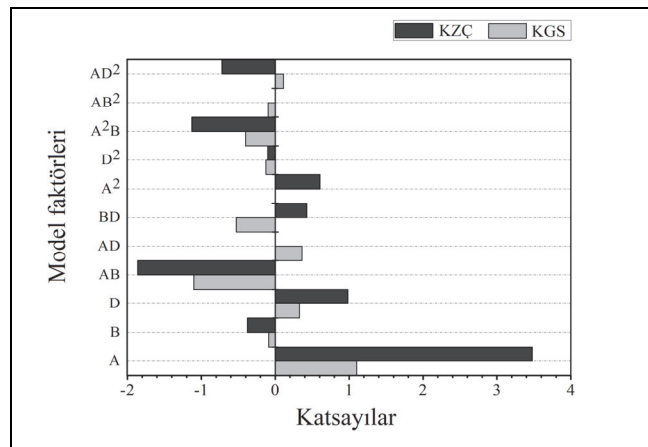
$$\begin{aligned}
Na_{KZÇ} \text{ eks. verimi} = & 143.61109 - 32.74291A - 59.68167B + 10.77305D + 11.95542AB \\
& + 4.16645BD + 1.83871A^2 + 47.56887D^2 - 0.60121A^2B - 5.41571AD^2
\end{aligned} \tag{4.5.b}$$

şeklinde. Modellerin güvenilirliğini gösteren deneysel ve model tahmin sonuçları arasındaki ilişki Şekil 4.4 içerisinde verilmektedir.



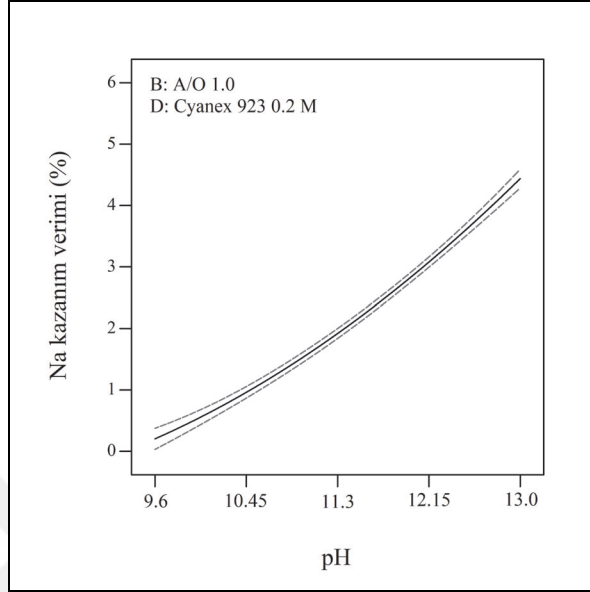
Şekil 4.4: a) KGS ve b) KZÇ'den sodyum ekstraksiyonu için saptanan deneysel ve model tahmin sonuçları arasındaki ilişki.

Model faktörlerinin sodyum ekstraksiyonu üzerindeki bireysel etkilerini incelemek amacıyla, Eşitlik 4.4.a ve 4.4.b'de belirtilen model tahmin faktör katsayılarından oluşan Pareto satır grafiği çizilmiştir. Bu grafik Şekil 4.5 üzerinde görülmektedir.



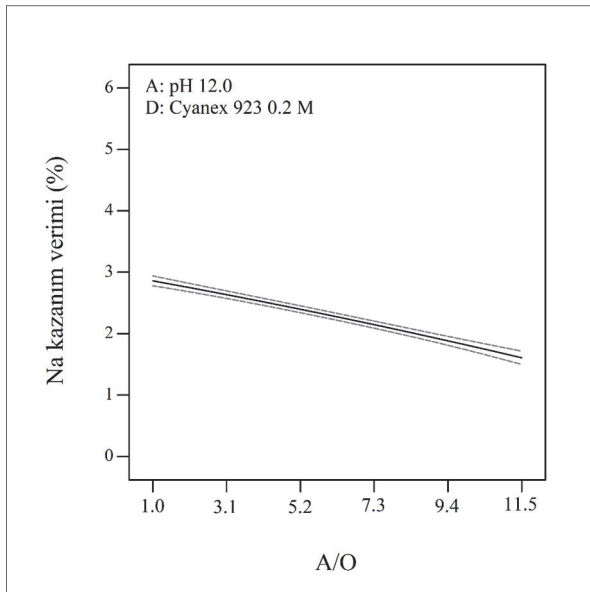
Şekil 4.5: Model faktörlerinin sodyum ekstraksiyonu üzerindeki etkilerini gösteren Pareto grafiği.

Pareto grafiğine göre, sodyum ekstraksiyonu için en etkili pozitif faktör pH (A)'dır. Bu değer arttıkça, sodyum verimi eksponansiyel olarak yükselmektedir (Şekil 4.6)



Şekil 4.6: A/O:1 ve 0.2 M Cyanex 923 şartlarında Na kazanım veriminin pH ile eksponansiyel değişimi.

Diğer yandan, A/O (B) faktörü arttıkça, sodyum ekstraksiyon verimi lineere yakın olarak azalmaktadır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7: pH:12 ve 0.2 M Cyanex 923 şartlarında Na kazanım veriminin A/O ile lineere yakın değişimi.

A ve B faktörlerinin ikili ve kübik etkileşim terimleri bulunmasına rağmen kuadratik terimleri yoktur. İkili etkileşimler arasında, AB etkileşimi en olumsuz etkiyi göstermektedir. A ve B faktörlerinin kübik etkileşimleri de (A^2B) negatif etki yaratmaktadır. Ayrıca, genel olarak kübik terimlerin katsayıları nispeten daha düşüktür.

Modelleme sonucunda, Mextral EOL (C) şelatının sodyum ekstraksiyonunda etkisinin oldukça zayıf olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle, bu faktörün herhangi bir proses mertebesinde terimi bulunmamaktadır. Benzer şekilde, Pranolo et al. tarafından sadece Mextral EOL muadili olan LIX 54 ile yürütülen tekil solvent ekstraksiyonu sisteminde, organik fazda sodyum tespit edilmemiştir [Pranolo et al., 2015]. Diğer yandan, pozitif anlamda en etkili faktör olan pH (A)'ı, Cyanex 923 konsantrasyonu (D) faktörü izlemektedir. Bu faktörün tüm proses mertebelerinde terimleri (D, AD, BD, D^2 , AD^2) bulunmaktadır. D faktörünün kuadratik ve kübik terimlerinin olumsuz etkileri varken; lineer teriminin olumlu etkisi bulunmaktadır. C ve D, lityum ekstraksiyonunda 1.6 kat sinerjik etki gösterse de; C faktörünün sodyum ekstraksiyon verimine çok az katkısı olması sebebiyle böyle bir etki sodyum ekstraksiyonunda görülmemektedir. Bu sonuç, lityum ile sodyum iyonları ayırma faktörü değerlerini de olumlu yönde etkileyerek yükseltmektedir.

Sonuç olarak, proses faktörleri, lityum ve sodyum ekstraksiyon verimlerini etkileşimli olarak etkilemektedir. Dolayısıyla, en uygun pH ve A/O şartlarında, minimum düzeyde organik solvent ve ekstraktanlar kullanarak, sodyum verimini en aza indirmek; lityum verimini ise maksimum düzeye çıkarmak hedeflenmektedir. Bu doğrultuda, söz konusu proses faktörlerinin optimize edilmesi gerekmektedir. Optimizasyon çalışmaları bir sonraki başlık altında sunulmaktadır.

4.1.3. Model Optimizasyonu ve Doğrulaması

Design Expert istatistik programı kullanılarak, sınırlandırılmış ve çok amaçlı bir optimizasyon çalışması yürütülmüştür. Bu çalışmada, her bir atıksu için üç farklı optimizasyon stratejisi (O1, O2 ve O3) belirlenmiş olup KGS optimizasyonu Tablo 4.10 ve KZÇ optimizasyonu ise Tablo 4.11 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 4.10: KGS için oluşturulan üç farklı optimizasyon taslağının sınır değerleri.

Faktör	O1			O2			O3		
	Sınırlar			Sınırlar			Sınırlar		
A (pH)	>	9.60		<	13.0		>	9.60	
B (A/O)	i-r	1.00	11.5	i-r	1.00	11.5	>	2.00	
C (Mextral EOL kons.)	i-r	0.03	0.42	<	0.42		i-r	0.03	0.42
D (Cyanex 923 kons.)	i-r	0.03	0.36	<	0.36		i-r	0.03	0.36
i-r: aralığında									

Tablo 4.11: KZÇ için oluşturulan üç farklı optimizasyon taslağının sınır değerleri.

Faktör	O1			O2			O3		
	Sınırlar			Sınırlar			Sınırlar		
A (pH)	<	13.0		<	13.0	>	9.6		
B (A/O)	=	4.00		=	1.00	>	0.67		
C (Mextral EOL kons.)	i-r	0.03	0.42	<	0.36	<	0.42		
D (Cyanex 923 kons.)	i-r	0.03	0.36	<	0.36	<	0.36		
i-r: aralığında									

Optimizasyonda lityum ekstraksiyon veriminin maksimum; sodyum ekstraksiyon veriminin ise minimum düzeye indirilmesi birincil hedef olarak belirlenmiş ve optimizasyon alternatifleri bu strateji düşünülerek oluşturulmuştur. Ayrıca, her bir optimizasyon alternatifinde D-optimal planının faktör aralıklarına sadık kalınmıştır. Bazı sınır değerleri, kimyasal maliyetlerini azaltmak ve aynı anda maksimum lityum ekstraksiyon verimi elde etmek amacıyla belirlenmiştir. Optimizasyonda, lityum ekstraksiyon verimi minimum % 90 ve maksimum sodyum verimi ise % 4.80 mertebelerinde sınırlandırılmıştır. Ancak, model tarafından KZÇ için A/O oranı 4 olan 1.alternatifte, % 90 üzeri lityum ekstraksiyon verimi model tarafından tahmin edilemediği için söz konusu alternatif özelinde asgari verim % 80 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, optimizasyon sonucu tahmin edilen optimum koşulların doğruluğunu kontrol etmek amacıyla her bir alternatif için doğrulama deneyleri yürütülmüştür. Her iki atıksuya ait optimizasyon alternatifleri için model ve doğrulanan sonuçlar Tablo 4.12 içerisinde verilmektedir.

Tablo 4.12: KGS ve KZÇ ekstraksiyonu tahmini ve doğrulanmış sonuçları.

		A	B	C	D	Tahmini Li ekst. verimi	DD Li ekst. verimi	Tahmini Na ekst. verimi	DD Na ekst. verimi	DD AF	Rafine Li kons.	Organik faz metal kons.	
												Li	Na
<i>Birim</i>		-	-	<i>M</i>		<i>%</i>				-	<i>gLi/L</i>	<i>gLi/L</i>	<i>gNa/L</i>
KGS	O1	12.80	11.5	0.420	0.332	99.90	92.23	1.40	1.52	771.9	0.008	1.213	1.075
	O2	11.12	1.00	0.297	0.199	95.02	94.04	1.69	2.52	610.8	0.007	0.107	0.153
	O3	11.13	2.26	0.420	0.272	92.31	91.64	1.98	1.74	620.1	0.010	0.237	0.240
KZÇ	O1	12.67	4.00	0.420	0.206	81.13	92.82	4.10	1.24	1030	0.018	0.933	0.430
	O2	11.47	1.00	0.297	0.273	96.69	96.06	4.49	5.09	515.8	0.009	0.242	0.392
	O3	11.62	1.77	0.314	0.247	91.36	94.85	4.61	1.39	1310	0.013	0.422	0.214

A: pH
B: A/O
C: Mextral EOL kons.
D: Cyanex 923 kons.
DD: doğrulama deneyi

O2 ve O3 sistemleri için elde edilen deneysel ve model tahmini lityum ekstraksiyon verimlerinde % 0.63 – % 3.49 aralığında farklar bulunmakta olup kabul edilebilir düzeydedir. Ancak, O1 sistemlerinde KGS için % 7.67 ve KZÇ için % 11.69 olmak üzere daha yüksek verim farkları bulunmaktadır. Dolayısıyla, lityum ve sodyum ekstraksiyonu için oluşturulan bu modeller, 11.0 – 11.7 pH aralığında deneysel verilere daha yakın sonuçlar tahmin edebilmektedir. Ancak, pH ve A/O değerleri yükseldikçe model güvenilirliği azalmaktadır.

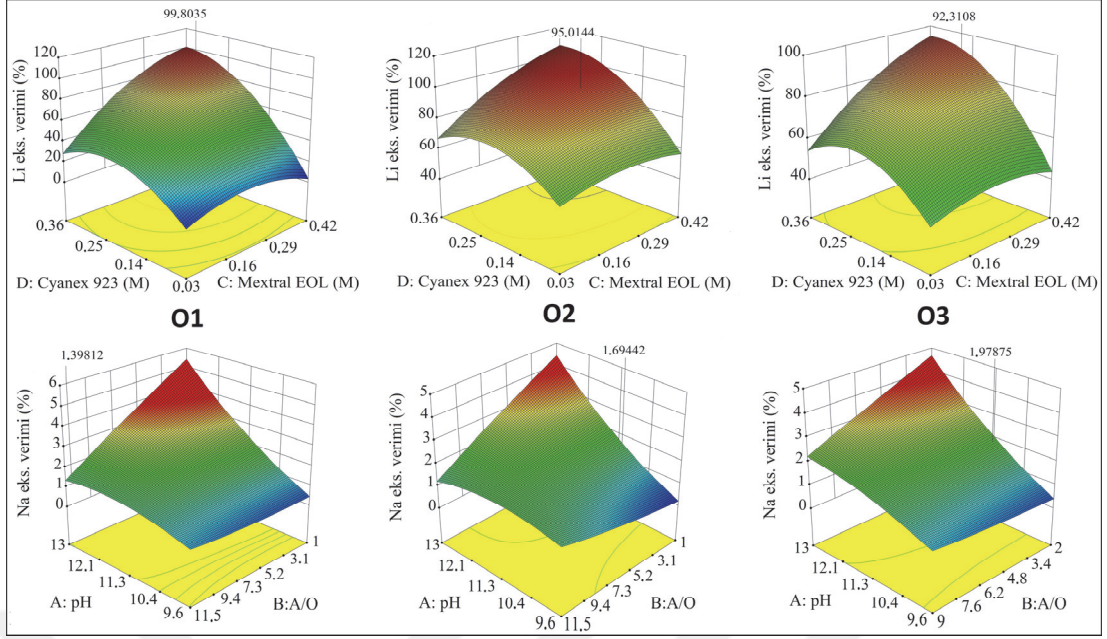
Belirlenen optimum koşullarda, her bir atıksu için pH değerleri 1. Optimizasyon alternatifleri (O1)'nde 11.1 – 11.7 aralığında belirlenmiştir. Diğer yandan, Mextral EOL (C) ve Cyanex 923 (D) konsantrasyonları sırasıyla 0.3 – 0.42 ve 0.2 – 0.34 aralıklarında optimize edilmiştir. Literatürde de bu aralıkta benzer sonuçlar raporlanmıştır [Pranolo et al., 2015], [Swain, 2016], [Zhang et al., 2017], [Zhang et al., 2018]. KGS ve KZÇ için A/O'nun azami düzeye getirildiği ilk alternatiflerde, pH değerleri sırasıyla 12.80 ve 12.67 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, A/O oranı 1 olan 2. alternatiflerde pH değerleri KGS ve KZÇ için sırasıyla 11.12 ve 11.47 olarak model tarafından tahmin edilmiştir.

Optimizasyon sonuçlarına göre, tahmin edilen en yüksek lityum ekstraksiyon verimi, her iki atıksu için de O1 alternatiflerine aittir. Bu arada, doğrulanmış sonuçlar ışığında, çalışmanın temel amacı olan azami düzeyde lityum ekstraksiyon ve asgari düzeyde sodyum ekstraksiyon verimleri, optimum olarak KGS O1 ve KZÇ O3 alternatiflerinde sağlanmaktadır. Bu optimizasyon stratejileri, sırasıyla 771.9 ve 1310 AF değerlerine sahip olup en iyi optimum seçenekler olarak saptanmıştır. Diğer yandan, en yüksek deneysel lityum ekstraksiyon verimi, KGS ve KZÇ için O2

seçenekleri olurken; en düşük sodyum verimleri her iki atıksu için O1 olarak bulunmuştur.

Bazı optimizasyon seçeneklerinde belirlenen 515.8 ile 771.9 arasındaki görece düşük deneysel ayırma faktörleri, sodyum ekstraksiyonu üzerinde pozitif bir etkiye sahip olan Cyanex 923'ün aşırı kullanımı ya da atıksu çözeltilerinde sodyum iyonları üzerinde kalabalık bir etki yaratamayan görece düşük lityum iyonları konsantrasyonu nedenleri ile oluşmaktadır. Benzer çalışmalarda, iyonların kalabalık etkileri ve Cyanex 923 varlığının sodyum üzerindeki olumlu etkisi bildirilmiştir [Pranolo et al., 2015], [Zhang et al., 2018]. Diğer yandan, en yüksek AF değerleri KGS O1, KZÇ O1 ve KZÇ O3 alternatiflerinde saptanmıştır. Bu duruma, görece daha yüksek pH mertebesinin yanı sıra; sodyuma nazaran daha yüksek şarj yoğunluğu ve bağlanma kapasitesine sahip lityum iyonlarının bolluğu (görece yüksek A/O) ve gereğinden fazla kullanılmayan şelat ve ligand miktarının sebep olduğu düşünülmektedir. Söz konusu kalabalık etkisi, KGS'na göre daha yüksek lityum konsantrasyonu içeren KZÇ'nin AF değerlerinin, genel olarak KGS AF değerlerinin üzerinde olması ile de açıklanabilmektedir. Literatürde yer alan benzer çalışmalara kıyasla, KZÇ ve KGS'deki nispeten düşük lityum içeriğine rağmen, KZÇ için AF değeri "1310" değerine kadar yükselmektedir. Oda sıcaklığında elde edilen bu AF skoru, diğer benzer organik sistem seçici lityum ekstraksiyon sonuçlarına göre daha yüksektir. Örneğin, bu çalışmada pH 11.62'de elde edilen "1310" AF değeri, aynı pH mertebesinde Ishimori ve Imura tarafından yürütülen HTTA/PHEN ve HTTA/TOPO sistemlerinde sırasıyla "1150" ve "630" olarak bulunmuştur [Ishimori ve Imura, 2002]. Ek olarak, söz konusu AF değeri, Pranolo et al. tarafından oda sıcaklığında pH 11.2'de LIX 54/Cyanex 923 sistemi ile elde edilen "1213" AF değerinden de daha yüksektir [Pranolo et al., 2015]. Ayrıca, A/O oranı arttıkça, organik ve sulu faz arasında daha fazla yoğunluk ve viskozite farkları oluşması nedeniyle, faz ayrılmalarının daha hızlı olduğu deneysel çalışmalar esnasında gözlenmiştir.

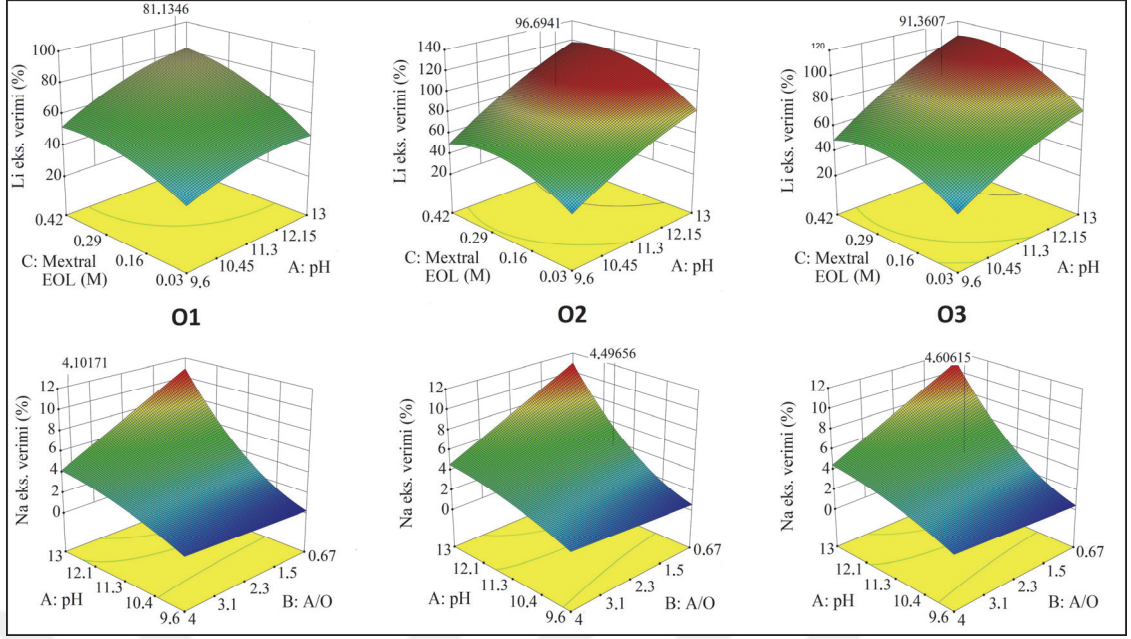
Her bir atıksu için belirlenen üç farklı optimizasyon alternatifine ait anlamlı yüzey tepki grafikleri Şekil 4.8 ve 4.9 içerisinde yer almaktadır. Şekil 4.8, Mextral EOL (C) ve Cyanex 923 (D) arasındaki etkileşimin KGS lityum ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini ve pH (A) ile A/O (B) arasındaki etkileşimin KGS sodyum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir.



Şekil 4.8: Mextral EOL ve Cyanex 923 konsantrasyonları arasındaki etkileşimin lityum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini (üst sıradaki O1-O3) ve pH ile A/O arasındaki etkileşimin sodyum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini (alt sıradaki O1-O3) gösteren KGS yüzey tepki grafiği.

Şekil 4.8'in üst sırasında görüldüğü gibi, Cyanex 923 ve Mextral EOL konsantrasyonları, optimum lityum ekstraksiyon verimi için orta seviyede tutulmalıdır. Bu ekstraktanlar minimum seviyede optimize edildiğinde sistemin işletme maliyeti de azalmaktadır. Alt sıradaki grafiklerden ise pH faktörünün sodyum ekstraksiyonu üzerinde pozitif etkili; A/O faktörünün ise negatif etkili olduğu görülmektedir.

Şekil 4.9 ise, Mextral EOL (C) ve pH (A) arasındaki etkileşimin KZÇ lityum ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisini ve pH (A) ile A/O (B) arasındaki etkileşimin KZÇ sodyum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini göstermektedir. Yüzey tepki grafiklerinde etkisi incelenmeyen diğer faktörler, optimum değerlerinde sabit tutulmuştur.



Şekil 4.9: Mextral EOL ve pH arasındaki etkileşimin lityum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini (üst sıradaki O1-O3) ve pH ile A/O arasındaki etkileşimin sodyum ekstraksiyonu üzerindeki etkisini (alt sıradaki O1-O3) gösteren KZÇ yüzey tepki grafiği.

KZÇ lityum ekstraksiyonu 2. ve 3. optimizasyon alternatifleri özelinde, orta düzeyde pH ve Mextral EOL dozu ile verimin % 90 mertebesinin üzerine çıktığı Şekil 4.9'un üst sırasında görülmektedir. Diğer yandan, sodyum ekstraksiyonu özelinde KGS'na benzer bir durum bulunmaktadır. Her ne kadar, yüksek pH seviyesinde çalışmak lityum ekstraksiyon verimlerini arttırsa da, bu durum daha yüksek miktarda pH ayarlayıcı gerektirmektedir. Bu nedenle, işletme ekonomisi ve daha temiz çevre açısından minimum düzeyde pH ve ekstraktan konsantrasyonları içeren sistemler seçilmelidir.

4.2. Geleneksel Deney Tasarımı Bulguları

Model optimizasyonu sonucu elde edilen veriler ışığında, model sonuçlarını doğrulamak amacı ile geleneksel deney tasarımı ile çalışmalar yürütülmüş ve sonuçlar alınmıştır. Bu kapsamda, öncelikle değişken parametreler belirlenmiş ve diğer parametreler sabit tutulmuştur. Daha sonra sabit tutulan parametreler sırayla değiştirilerek nihai etkiler belirlenmiştir. Ekstraksiyondaki her bir faktörün etkisi alt başlıklar içerisinde incelenmektedir.

4.2.1. Etkin Minimum Ligand Dozu Belirleme

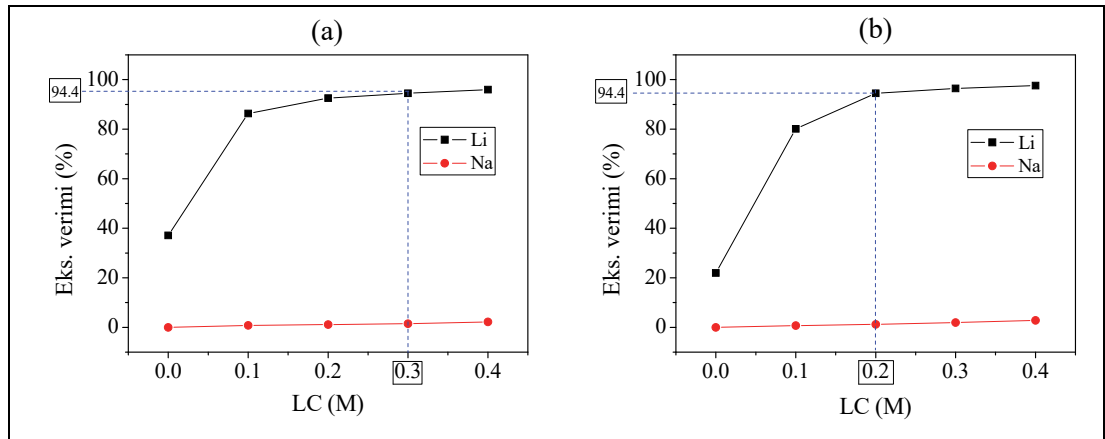
Etkin ve asgari düzeyde ligand yani Cyanex 923 dozu (LC) belirlemek amacıyla, model optimizasyonu sonucunda belirlenen pH ve A/O parametre değerlerinin yanı sıra; şelat yani Mextral EOL dozu (CC) değerleri sabit bırakılarak çalışmalar yürütülmüştür. KGS ve KZÇ için söz konusu sabit parametre değerleri Tablo 4.13 içerisinde yer almaktadır.

Tablo 4.13: KGS ve KZÇ için optimum LC belirlemek amacıyla sabitlenen parametre değerleri.

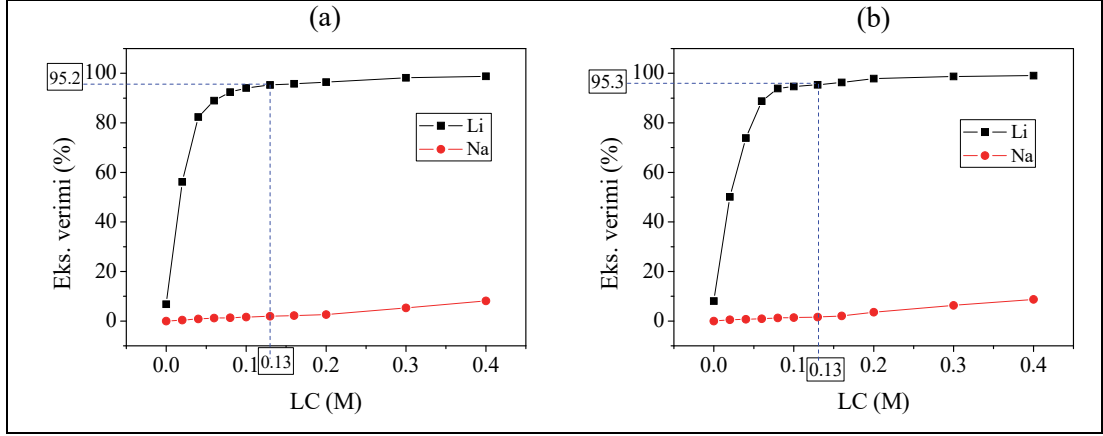
	Modelden saptanan sabitler			*Geleneksel deney tasarımı sabiti
	O	A/O	pH	CC
<i>Birim</i>	-	-	-	<i>M</i>
KGS	1	11.5	12.80	0.50
	2	1.00	11.12	0.40
	3	2.26	11.13	0.40
KZÇ	1	4.00	12.67	0.50
	2	1.00	11.47	0.40
	3	1.77	11.62	0.40

O: optimizasyon
* : kabul edilen

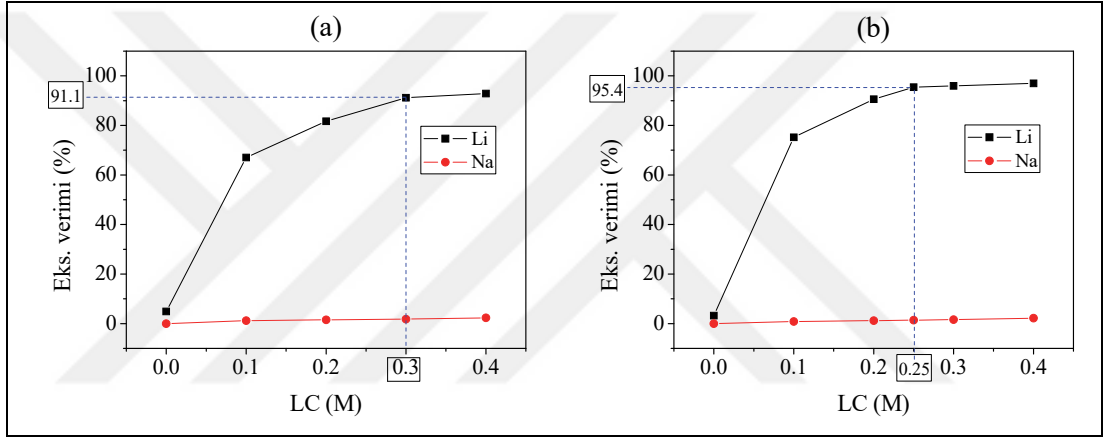
Tablo 4.13'deki değerler sabit bırakılarak KGS ve KZÇ için yürütülen çalışmalarda, LC değerinin bir fonksiyonu olarak lityum ve sodyum ekstraksiyon verimleri değişimi grafikleri optimizasyon alternatifleri sırasına göre Şekil 4.10, 4.11 ve 4.12 içerisinde sunulmaktadır.



Şekil 4.10: a) KGS ve b) KZÇ için O1 sabitleri ve CC (0.5 M) sabit bırakılarak elde edilen LC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi.

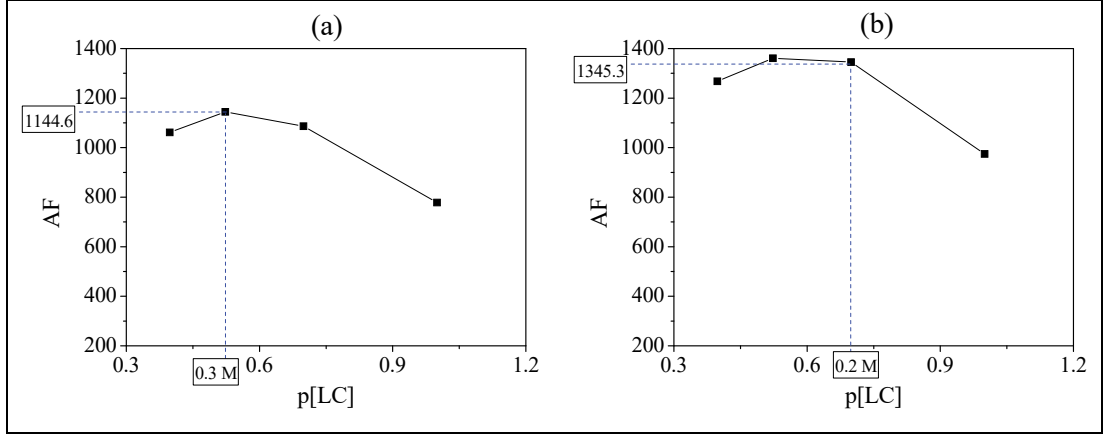


Şekil 4.11: a) KGS ve b) KZÇ için O₂ sabitleri ve CC (0.4 M) sabit bırakılarak elde edilen LC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi.

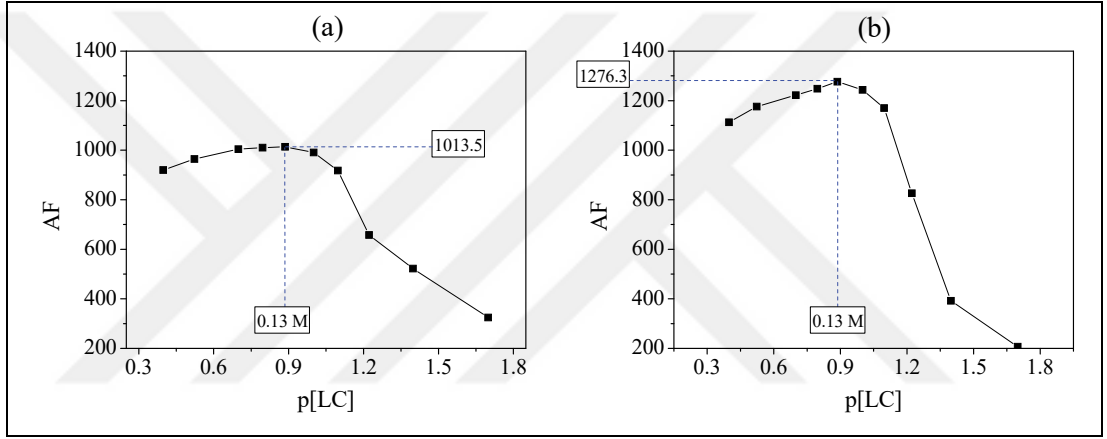


Şekil 4.12: a) KGS ve b) KZÇ için O₃ sabitleri ve CC (0.4 M) sabit bırakılarak elde edilen LC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi.

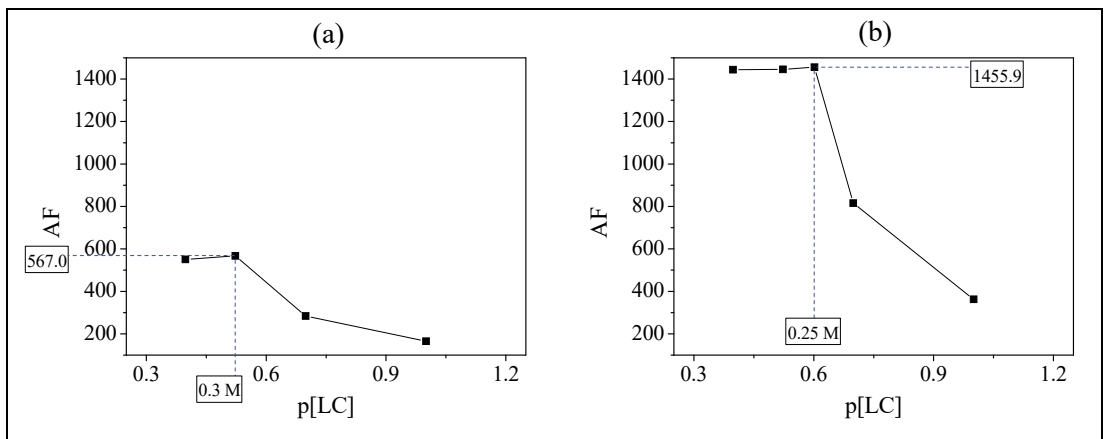
Mavi kesikli çizgi ile belirtilen optimum LC değerlerinin saptanmasında asıl rol AF değerlerine bağlı $p[LC]$ ($-\log[LC]$) değişim grafikleridir. Bu grafikler de, Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15 içerisinde optimizasyon alternatifleri sırasına göre yer almaktadır.



Şekil 4.13: a) KGS ve b) KZÇ için O1 sabitleri ve CC (0.5 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik LC'na bağlı AF değişim grafikleri.



Şekil 4.14: a) KGS ve b) KZÇ için O2 sabitleri ve CC (0.4 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik LC'na bağlı AF değişim grafikleri.



Şekil 4.15: a) KGS ve b) KZÇ için O3 sabitleri ve CC (0.4 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik LC'na bağlı AF değişim grafikleri.

Çalışma sonucunda, model ile belirlenen optimizasyon seçenekleri sabitleri ve CC sabit tutularak gerçekleştirilen deneyler neticesinde saptanan optimum LC ve AF değerleri Tablo 4.14 içerisinde verilmektedir.

Tablo 4.14: KGS ve KZÇ için belirlenen optimum LC değerleri.

	Modelden saptanan sabitler			*Geleneksel deney tasarımı sabiti	Sonuçlar					
	O	A/O	pH	CC	Optimum LC	Li eks.	Na eks.	D _{Li}	D _{Na}	AF (D _{Li} /D _{Na})
<i>Birim</i>	-	-	-	<i>M</i>	<i>M</i>	%				-
KGS	1	11.5	12.80	0.50	0.30	94.49	1.47	197.3	0.17	1144.6
	2	1.00	11.12	0.40	0.13	95.27	1.95	20.18	0.02	1013.5
	3	2.26	11.13	0.40	0.30	91.18	1.79	23.36	0.04	567.0
KZÇ	1	4.00	12.67	0.50	0.20	94.47	1.21	68.34	0.04	1394.0
	2	1.00	11.47	0.40	0.13	95.34	1.57	20.48	0.01	1276.3
	3	1.77	11.62	0.40	0.25	95.42	1.41	36.92	0.02	1455.9

Diğer faktör etkilerinin belirlenmesi çalışmalarında, geleneksel tasarım deneyleri ile belirlenen optimum Cyanex 923 konsantrasyonları ile deneyler yürütülmüştür.

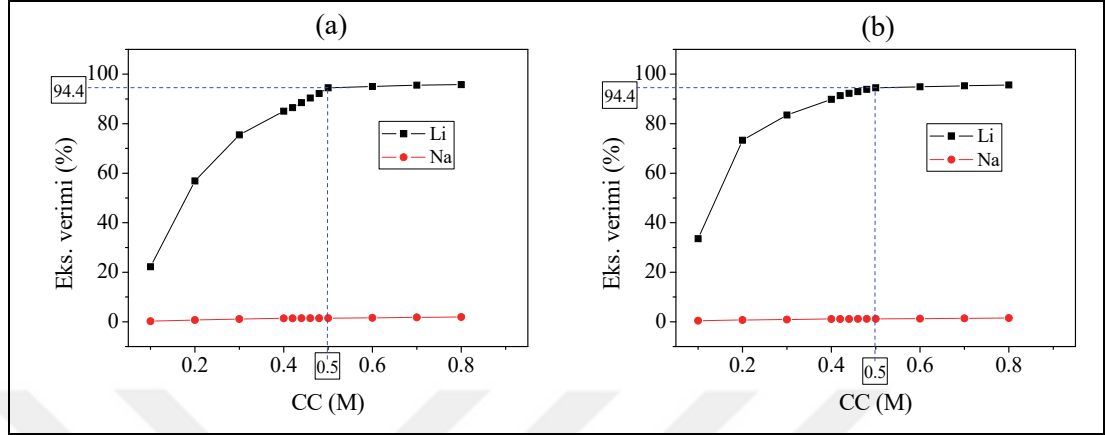
4.2.2. Etkin Minimum Şelat Dozu Belirleme

Bir sonraki aşama olarak, optimize edilen LC değerleri sabit tutularak şelat yani Mextral EOL konsantrasyonu (CC) değişiminin metal ekstraksiyon verimleri üzerine etkisi incelenmiştir. Bu aşamada sabit bırakılan faktörler ve değerleri Tablo 4.15'te verilmektedir.

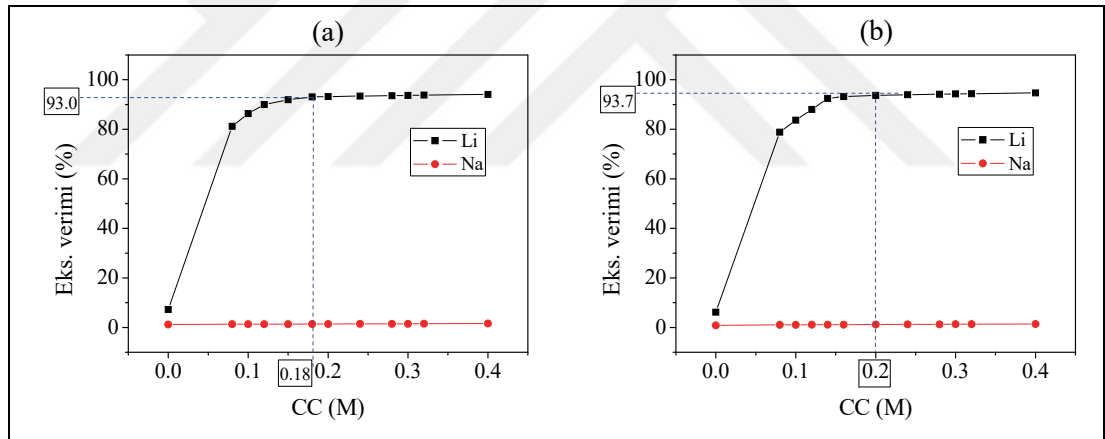
Tablo 4.15: KGS ve KZÇ için optimum CC belirlemek amacıyla sabitlenen parametre değerleri.

	Modelden saptanan sabitler			Geleneksel deney tasarımı sabiti
	O	A/O	pH	optimum LC
<i>Birim</i>	-	-	-	<i>M</i>
KGS	1	11.5	12.80	0.30
	2	1.00	11.12	0.13
	3	2.26	11.13	0.30
KZÇ	1	4.00	12.67	0.20
	2	1.00	11.47	0.13
	3	1.77	11.62	0.25

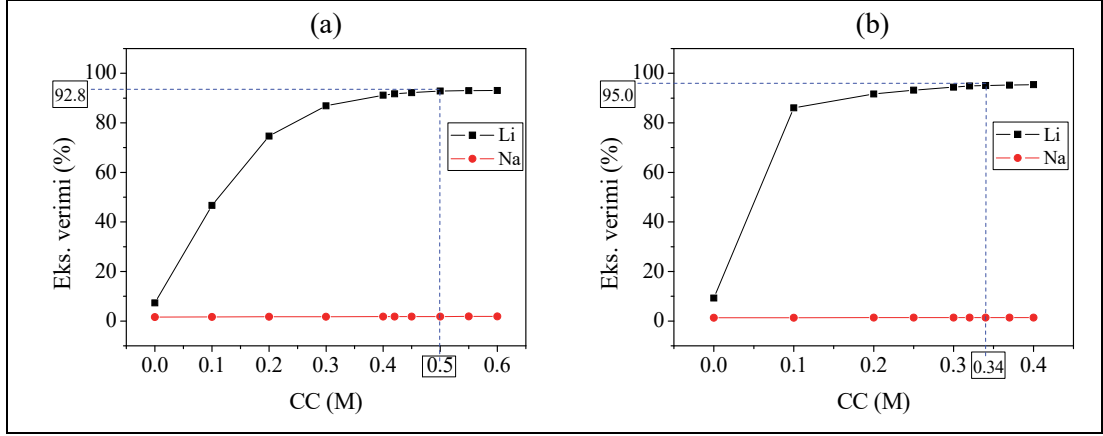
Söz konusu şartlar altında Mextral EOL konsantrasyonuna (CC) bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18'te optimizasyon alternatifleri sırasına göre verilmektedir.



Şekil 4.16: a) KGS ve b) KZÇ için O1 sabitleri ve LC (sırasıyla 0.3 M ve 0.2 M) sabit bırakılarak elde edilen CC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi.

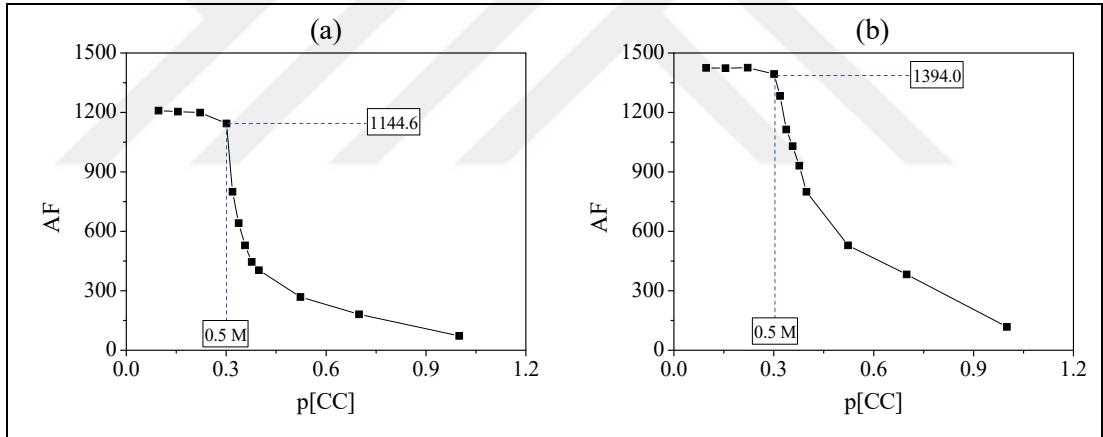


Şekil 4.17: a) KGS ve b) KZÇ için O2 sabitleri ve LC sabit (0.13 M) bırakılarak elde edilen CC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi.

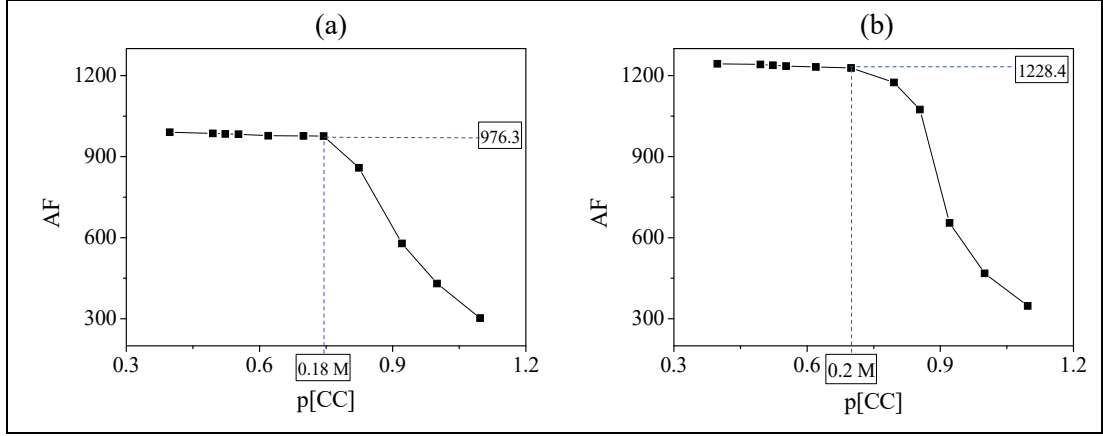


Şekil 4.18: a) KGS ve b) KZÇ için O3 sabitleri ve LC (sırasıyla 0.3 M ve 0.25 M) sabit bırakılarak elde edilen CC'na bağlı metal ekstraksiyon verimleri değişimi.

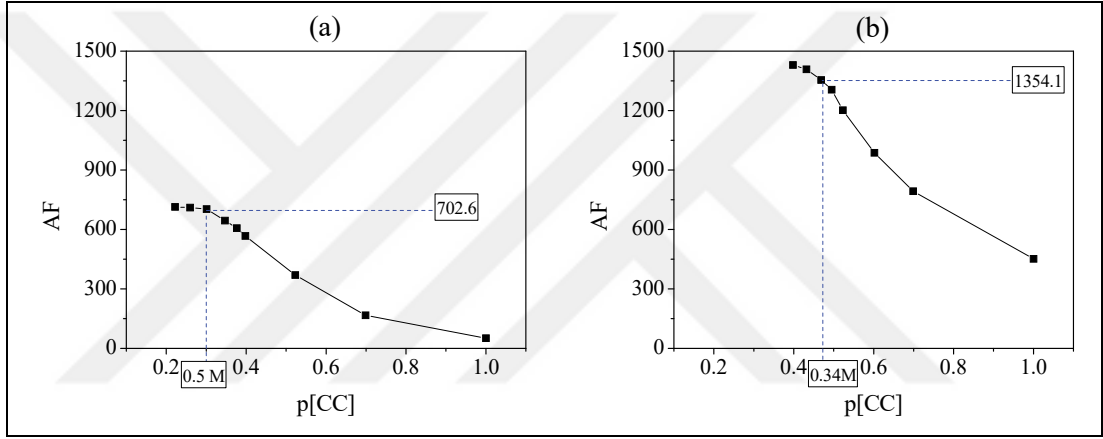
Mavi kesikli çizgilerle belirtilen optimum CC değerleri, AF'ne karşılık $p[CC]$ ($-\log[CC]$) grafiğinden de doğrulanmaktadır. Söz konusu grafikler de, Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21 üzerinde optimizasyon seçenekleri sırasına göre görülmektedir.



Şekil 4.19: a) KGS ve b) KZÇ için O1 sabitleri ve LC (sırasıyla 0.3 M ve 0.2 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik CC'na bağlı AF değişim grafikleri.



Şekil 4.20: a) KGS ve b) KZÇ için O₂ sabitleri ve LC (0.13 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik CC'na bağlı AF değişim grafikleri.



Şekil 4.21: a) KGS ve b) KZÇ için O₃ sabitleri ve LC (sırasıyla 0.3 M ve 0.25 M) sabit bırakılarak elde edilen logaritmik CC'na bağlı AF değişim grafikleri.

Çalışmalar sonucunda, model ile belirlenen optimizasyon seçenekleri sabitleri ve geleneksel deney tasarımı ile belirlenen LC değerleri sabit tutularak gerçekleştirilen deneyler neticesinde tespit edilen optimum CC ve AF değerleri Tablo 4.16 içerisinde verilmektedir.

Tablo 4.16: KGS ve KZÇ için belirlenen optimum CC değerleri.

	Modelden saptanan sabitler			Geleneksel deney tasarımı sabiti	Sonuçlar					
	O	A/O	pH	Optimum LC	Optimum CC	Li eks.	Na eks.	D _{Li}	D _{Na}	AF (D _{Li} /D _{Na})
<i>Birim</i>	-	-	-	<i>M</i>	<i>M</i>	%		-		
KGS	1	11.5	12.80	0.30	0.50	94.49	1.47	197.3	0.17	1144.6
	2	1.00	11.12	0.13	0.18	93.09	1.36	13.48	0.01	976.3
	3	2.26	11.13	0.30	0.50	92.88	1.82	29.46	0.04	702.6
KZÇ	1	4.00	12.67	0.20	0.50	94.47	1.21	68.34	0.04	1394.0
	2	1.00	11.47	0.13	0.20	93.71	1.19	14.91	0.01	1228.4
	3	1.77	11.62	0.25	0.34	95.06	1.40	34.11	0.02	1354.1

İlk olarak, varsayılan şelat konsantrasyonu değerleri sabit kabul edilerek ligand optimizasyonu ile başlayan çalışmalar; daha sonra optimize edilen ligand konsantrasyonları sabit tutularak şelat dozu optimum değerlerinin bulunması ile devam etmiştir. İki çalışma arasındaki sonuç farkları Tablo 4.17 içerisinde sunulmaktadır.

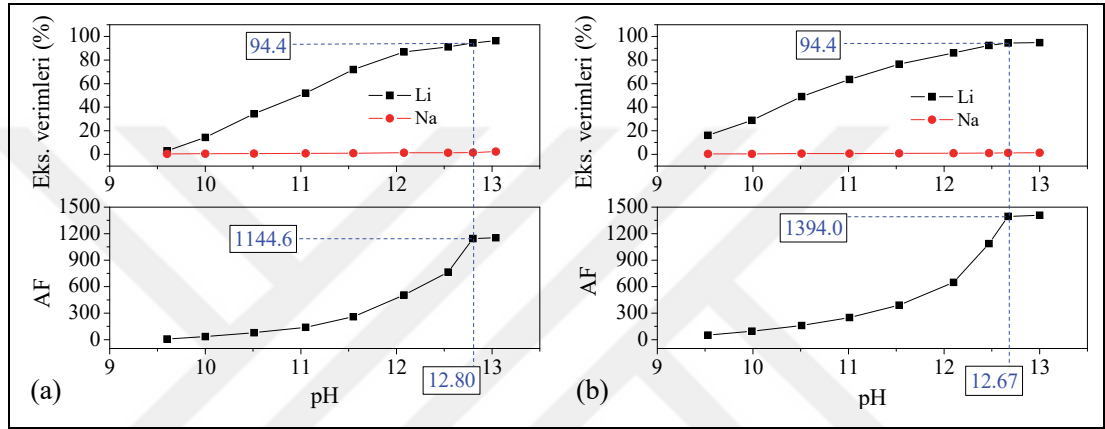
Tablo 4.17: LC ve CC optimizasyonu karşılaştırması.

Parametre	Modelden saptanan sabitler			Sadece LC optimizasyonu sonuçları			LC ve CC optimizasyonları sonrası sonuçlar			
	O	A/O	pH	CC	Optimum LC	AF	Optimum LC	Optimum CC	AF	AF değişimi
<i>Birim</i>	-			<i>M</i>			<i>M</i>			
KGS	1	11.5	12.80	0.50	0.30	1144.6	0.30	0.50	1144.6	0.00
	2	1.00	11.12	0.40	0.13	1013.5	0.13	0.18	976.3	-3.67
	3	2.26	11.13	0.40	0.30	567.0	0.30	0.50	702.6	+23.91
KZÇ	1	4.00	12.67	0.50	0.20	1394.0	0.20	0.50	1394.0	0.00
	2	1.00	11.47	0.40	0.13	1276.3	0.13	0.20	1228.4	-3.75
	3	1.77	11.62	0.40	0.25	1455.9	0.25	0.34	1354.1	-6.99

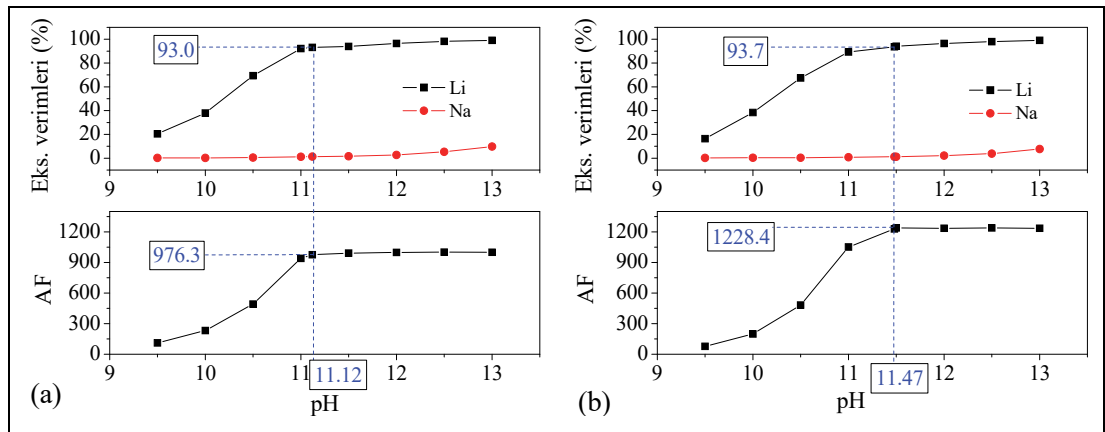
KGS O1 ve KZÇ O1 seçeneklerinde kabul edilen CC sabit değerleri (0.5 M), çalışmalar sonrası da optimum CC olarak saptanmıştır. Dolayısıyla AF değişimi söz konusu değildir. KGS O2 ile KZÇ O2 ve KZÇ O3 seçeneklerinde ise kimyasal kullanımının asgari düzeye çekilmesi sebebiyle negatif AF değişimleri gözlenmiştir. Pozitif yöndeki tek değişim, KGS O3 alternatifinde gerçekleşmiştir. Bu durumun sebebi, optimizasyon çalışmasının başında varsayılan CC değerinin (0.4 M); optimum ekstraksiyon için yetersiz kalmasıdır. Bu değer, CC ve LC optimizasyonları sonucunda 0.5 M mertebesine yükselmiş olup AF değerini de yükseltmektedir.

4.2.3. Etkin pH Mertebesi Belirleme

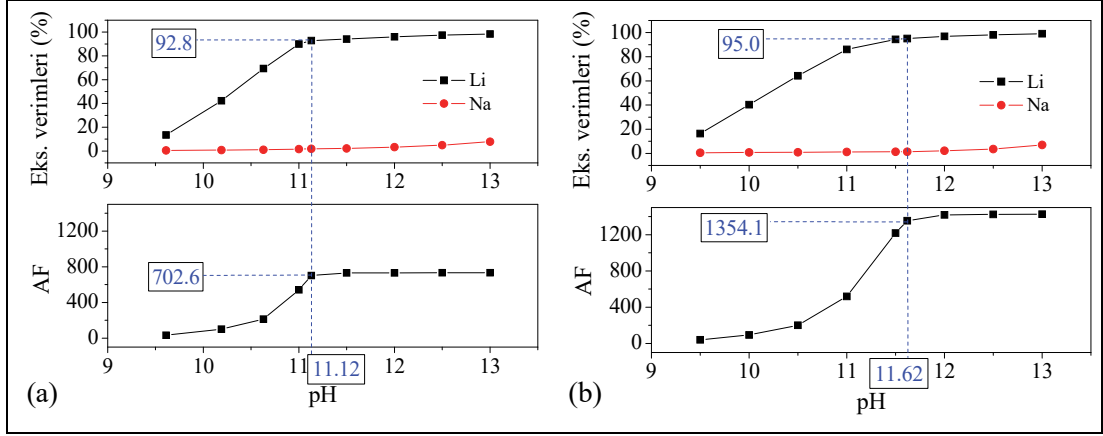
Bu çalışmada, model optimizasyonu sonuçlarından elde edilen ve geleneksel deney tasarımı çalışmalarında sabit kabul edilen pH değerlerinin doğrulanması amaçlanmıştır. Bu hedef doğrultusunda, her bir atıksuya ait optimizasyon alternatifleri özelinde, pH'ın fonksiyonu olarak AF ve metal ekstraksiyon verimleri değişimleri tespit edilmiş olup optimizasyon alternatifleri sırasına göre Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24 içerisinde sunulmaktadır.



Şekil 4.22: a) KGS (A/O:11.5, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:4, LC:0.2 M, CC: 0.5 M) ekstraksiyonları pH'a bağlı AF ve metal ekstraksiyon verimleri değişimi.



Şekil 4.23: a) KGS (A/O:1, LC:0.13 M, CC:0.18 M) ve b) KZÇ (A/O:1, LC:0.13 M, CC:0.2 M) ekstraksiyonları pH'a bağlı AF ve metal ekstraksiyon verimleri değişimi.



Şekil 4.24: a) KGS (A/O:2.26, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, LC:0.25 M, CC:0.34 M) ekstraksiyonları pH'a bağlı AF ve metal ekstraksiyon verimleri değişimi.

Sonuç olarak, pH değişimlerinin etkisi incelenmiş ve modelde optimize edilen pH değerlerinin optimum AF değerlerini sağladığı grafikler üzerinden görülmektedir. Geleneksel deney tasarımı ile gerçekleştirilen LC, CC ve pH optimizasyonları sonuçları Tablo 4.18'de verilmektedir.

Tablo 4.18: LC, CC ve pH optimizasyonları sonuçları.

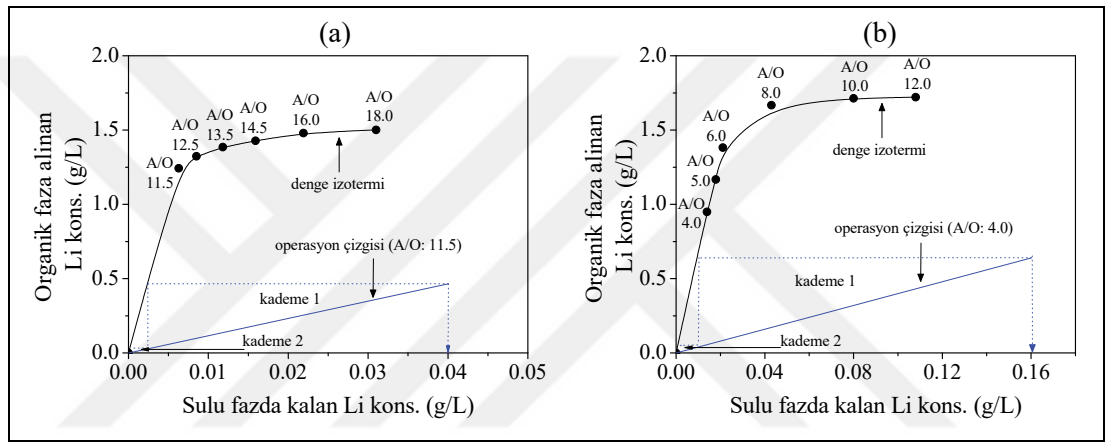
Parametre	O	Modelden saptanan sabitler		Sonuçlar						
		A/O	Optimum LC	Optimum CC	Optimum pH	Li eks.	Na eks.	D _{Li}	D _{Na}	AF (D _{Li} /D _{Na})
<i>Birim</i>		-	<i>M</i>		-	<i>%</i>		-		
KGS	1	11.5	0.30	0.50	12.80	94.49	1.47	197.3	0.17	1144.6
	2	1.00	0.13	0.18	11.12	93.09	1.36	13.48	0.01	976.3
	3	2.26	0.30	0.50	11.13	92.88	1.82	29.46	0.04	702.6
KZÇ	1	4.00	0.20	0.50	12.67	94.47	1.21	68.34	0.04	1394.0
	2	1.00	0.13	0.20	11.47	93.71	1.19	14.91	0.01	1228.4
	3	1.77	0.25	0.34	11.62	95.06	1.40	34.11	0.02	1354.1

İstatistiksel modelleme ile her bir atıksu optimizasyon alternatifleri için belirlenen pH değerleri, geleneksel tasarım ile yürütülen deneyler sonucunda da aynı şekilde saptanmaktadır. Bu sonuçlar, modelin pH tahminlerini doğrulamaktadır.

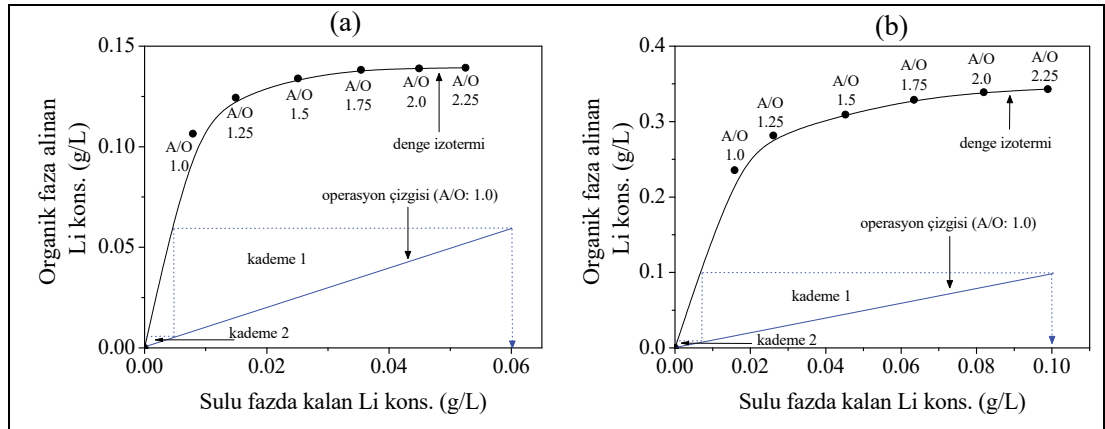
Bir sonraki bölümde, geleneksel deney tasarımı ile doğrulanan ve düzeltilen LC, CC ve pH değerleri kullanılarak oluşturulan sistemin, farklı A/O oranları için ekstraksiyon dağılım izotermi incelenmektedir.

4.2.4. Etkin A/O Belirleme ve Dağılım İzotermi

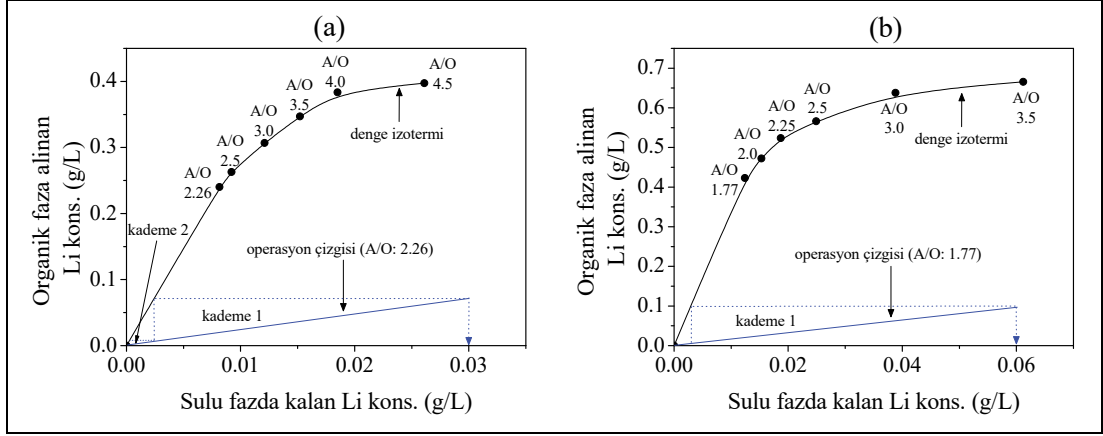
Geleneksel deney tasarımı ile gerçekleştirilen ligand, şelat ve pH optimizasyonu sonrasında, A/O faktörünün bir fonksiyonu olarak lityum ekstraksiyonun sonuçları alınmış ve dağılım izotermi belirlenmiştir. Dağılım izotermi, McCabe-Thiele diyagramları üzerinde değerlendirilmiş ve teorik olarak ardışık kaç kademede lityumun neredeyse tamamının ekstrakte edilebileceği saptanmıştır. O1, O2 ve O3 alternatifleri için oluşturulan McCabe-Thiele diyagramları sırasıyla Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27 içerisinde sunulmaktadır.



Şekil 4.25: a) KGS (LC:0.3 M, CC:0.5 M, pH:12.80) ve b) KZÇ (LC:0.2 M, CC:0.5 M, pH:12.67) O1 sistemleri için lityum ekstraksiyon dağılım izotermi.



Şekil 4.26: a) KGS (LC:0.13 M, CC:0.18 M, pH:11.12) ve b) KZÇ (LC:0.13 M, CC:0.2 M, pH:11.47) O2 sistemleri için lityum ekstraksiyon dağılım izotermi.



Şekil 4.27: a) KGS (LC:0.3 M, CC:0.5 M, pH:11.13) ve b) KZÇ (LC:0.25 M, CC:0.34 M, pH:11.62) O3 sistemleri için lityum ekstraksiyon dağılım izotermi.

Her iki atıksu için tüm alternatiflerde, model optimizasyonu ile belirlenen A/O değerlerinin üzerine çıktığında, lityum ekstraksiyon verimleri ve dolayısıyla lityum dağılım oranı düşmektedir. Bu sebeple, geleneksel tasarım deneyleri sonucunda, modelde optimize edilen A/O değerleri, aynı şekilde en uygun değerler olarak saptanmıştır. Diğer yandan, her bir alternatifin McCabe-Thiele diyagramları üzerinden, lityum ekstraksiyonunun teorik olarak neredeyse tek kademedeki gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Literatür ile kıyaslandığında, daha yüksek konsantrasyonlarda lityum içeren sulu fazdan yürütülen ekstraksiyon çalışmalarında, en az iki olmak üzere genellikle üç ve daha üzeri teorik kademe saptanmaktadır [Pranolo et al., 2015], [Yang et al., 2019], [Zhang et al., 2017], [Zhang et al., 2018].

Sonuç olarak, geleneksel deney tasarımı ile saptanan optimum pH ve A/O mertebeleri, istatistiksel modellemenin tahminleri ile aynı değerlerde tespit edilmiş olup; model pH ve A/O sonuçları doğrulanmaktadır. Lityum ve sodyum ekstraksiyonu için geleneksel tasarım deneyleri sonucu elde edilen optimum faktör ve anlamlı sonuç değerleri Tablo 4.19'da yer almaktadır.

Tablo 4.19: Geleneksel deney tasarımı optimum sonuçları.

Optimum değerler													
	O	A/O	pH	LC	CC	Li eks.	Na eks.	D _{Li}	D _{Na}	AF	Rafine Li kons.	Organik faz metal kons.	
												Li	Na
<i>Birim</i>			-		<i>M</i>		%			-	<i>gLi/L</i>	<i>gLi/L</i>	<i>gNa/L</i>
KGS	1	11.5	12.80	0.30	0.50	94.49	1.47	197.3	0.17	1144.6	0.006	1.24	1.03
	2	1.00	11.12	0.13	0.18	93.09	1.36	13.48	0.01	976.3	0.007	0.10	0.08
	3	2.26	11.13	0.30	0.50	92.88	1.82	29.46	0.04	702.6	0.008	0.24	0.25
KZÇ	1	4.00	12.67	0.20	0.50	94.47	1.21	68.34	0.04	1394.0	0.014	0.95	0.42
	2	1.00	11.47	0.13	0.20	93.71	1.19	14.91	0.01	1228.4	0.015	0.23	0.10
	3	1.77	11.62	0.25	0.34	95.06	1.40	34.11	0.02	1354.1	0.012	0.42	0.21

AF: D_{Li}/D_{Na}

Her iki atıksu için belirlenen A/O dağılım izotermelerinden yararlanılarak, optimizasyon alternatifleri organik sistemlerinin azami lityum bağlama kapasiteleri de saptanmış olup Tablo 4.20 içerisinde raporlanmıştır.

Tablo 4.20: Optimizasyon alternatiflerinin azami lityum tutma kapasiteleri.

	O	pH	LC	CC	Organik faz azami Li tutma kapasitesi
<i>Birim</i>		-		<i>M</i>	<i>≈ gLi/L</i>
KGS	1	12.80	0.30	0.50	1.50
	2	11.12	0.13	0.18	0.14
	3	11.13	0.30	0.50	0.42
KZÇ	1	12.67	0.20	0.50	1.80
	2	11.47	0.13	0.20	0.35
	3	11.62	0.25	0.34	0.70

En yüksek lityum tutma kapasitesine sahip organik sistem, KZÇ için önerilen O1 organik sistemidir. Bu sistemde litrede yaklaşık 1.8 g Li tutulabilmektedir. Benzer çalışmalarda bu değer 1.5 – 2.0 g Li mertebelerinde raporlanmış olup bu çalışmada da yakın değerler saptanmıştır [Pranolo et al., 2015], [Zhang et al., 2017]. Hidroksil fonksiyonu bir iyonik sıvı olan 1-hidroksietil-3-metil imidazolium bis (triflorometilsülfolil) imid ([OHEMIM][NTf₂]) ve Cyanex 923 ile yürütülen güncel bir çalışmada ise, bu değerler daha yüksek miktarda ekstraktan kullanımı sebebiyle litrede 0.75 g'dan 3.56 g Li mertebelerine kadar çıkarılabilmektedir [Yang et al., 2019].

Geleneksel tasarım deneyleri ile belirlenen yeni optimum şartlar için sinerjik etkiler de belirlenmiş olup bir sonraki başlıkta sunulmaktadır.

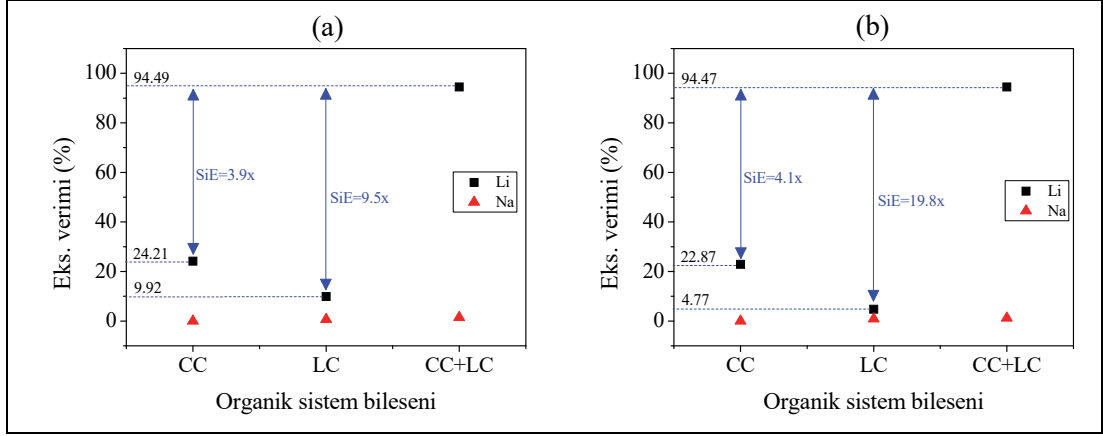
4.2.5. Sinerjik Etkiler

Atıksulardan lityum kazanımı için yürütülen klasik tasarım deneyleri ile optimize edilen sistemler için Mextral EOL proton verici şelatı ve Cyanex 923 ligandının yarattığı sinerjizm belirlenmiştir. Saptanan sinerjik etki sonuçları Tablo 4.21 içerisinde verilmektedir.

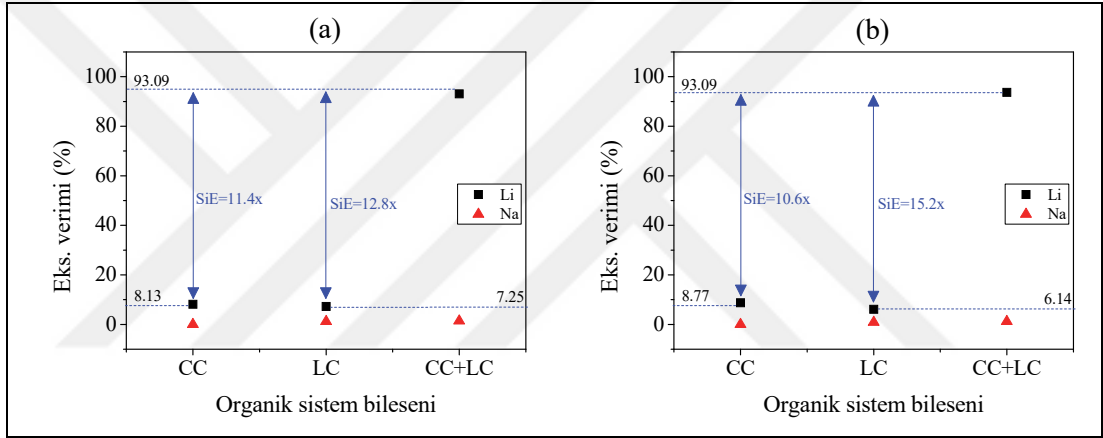
Tablo 4.21: Şelat ve ligandın klasik deney tasarımı sonucu sinerjik etkileri.

Parametre	O	A/O	pH	LC	CC	Li eks.	Na eks.	Li SiE	Na SiE
<i>Birim</i>				<i>M</i>		<i>%</i>		<i>kat</i>	
KGS	1	11.5	12.80	0.00	0.50	24.21	0.00	3.90	0.00
				0.30	0.00	9.92	0.64	9.52	2.30
				0.30	0.50	94.49	1.47		
	2	1.00	11.12	0.00	0.18	8.13	0.00	11.4	0.00
				0.13	0.00	7.25	1.16	12.8	1.16
				0.13	0.18	93.09	1.36		
	3	2.26	11.13	0.00	0.50	9.30	0.00	9.97	0.00
				0.30	0.00	7.34	1.60	12.6	1.13
				0.30	0.50	92.87	1.82		
KZÇ	1	4.00	12.67	0.00	0.50	22.87	0.00	4.13	0.00
				0.20	0.00	4.77	0.83	19.8	1.45
				0.20	0.50	94.47	1.21		
	2	1.00	11.47	0.00	0.20	8.77	0.00	10.6	0.00
				0.13	0.00	6.14	0.83	15.2	1.44
				0.13	0.20	93.71	1.19		
	3	1.77	11.62	0.00	0.34	11.49	0.00	8.26	0.00
				0.25	0.00	9.26	1.32	10.2	1.05
				0.25	0.34	95.06	1.40		
T.E.: Tespit edilemedi (negatif değer)									

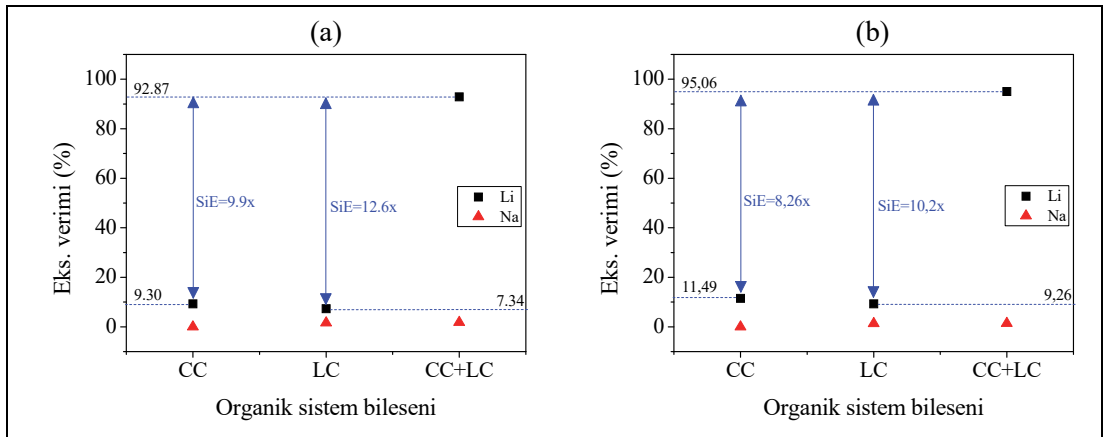
İki ekstraktanın yarattığı sinerjik etkiler bu çalışma özelinde yaklaşık 4 ila 20 kat aralığında olmak üzere ortalama 10 kat mertebelerindedir. Bu değerler optimizasyon seçenekleri sırasına göre grafikler üzerinden Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30 içerisinde incelenmektedir.



Şekil 4.28: a) KGS (A/O:11.5, pH:12.80, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:4, pH:12.67, LC:0.2 M, CC:0.5 M) O1 sistemleri için lityum ekstraksiyonundaki sinerjik etkiler.



Şekil 4.29: a) KGS (A/O:1, pH:11.12, LC:0.13 M, CC:0.18 M) ve b) KZÇ (A/O:1, pH:11.47, LC:0.13 M, CC:0.2 M) O2 sistemleri için lityum ekstraksiyonundaki sinerjik etkiler.



Şekil 4.30: a) KGS (A/O:2.26, pH:11.13, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, pH:11.62, LC:0.25 M, CC:0.34 M) O3 sistemleri için lityum ekstraksiyonundaki sinerjik etkiler.

Pranolo et al. tarafından pH 11.20, A/O: 1.0, 0.4 M LIX 54 ve 0.2 M Cyanex 923 ile yürütülen sistemde, litrede yaklaşık 1 g Li ve 23 g Na içeren çözeltilerden lityum ekstraksiyonunda, verim bazında yaklaşık 125 kat sinerjizm yaratılmıştır [Pranolo et al., 2015]. Tez çalışmasına kıyasla sulu fazda 6 kat daha fazla lityum bulunması, pH ve A/O farklılıkları, söz konusu çarpıcı farkın ana sebepleri olarak düşünülmektedir. Dolayısıyla, bu çalışmada belirlenen sinerjik etkilerin raporlanan çalışmalar ile karşılaştırılması neticesinde anlamlı sonuçlar çıkarılamamıştır. Benzer şekilde bu çalışma özelinde dahi, istatistiksel model ile yürütülen lityum ekstraksiyonunda yaklaşık 1.6 kat sinerjik etki görülürken; geleneksel tasarım deneyleri ile bu değerin 4 – 20 kat aralığında olduğu saptanmıştır. İstatistiksel modellemedeki sinerjik etkinin, modele girilen şelat ve ligand konsantrasyonu faktör sınır alt limitlerinin sıfırın üzerinde olması (0.03 M) sonucu düşük kaldığı, hatta uygulanan interpolasyondan kaynaklı olarak bazı verim değerlerinin sıfırın altında olması neticesinde belirlenemediği anlaşılmıştır. Pozitif değerler için ise sinerjik etkiler 1.2 – 2.5 kat aralıklarında ortalama ise ≈ 1.6 kat olarak saptanmıştır. Dolayısıyla model verileri ile sinerjik etkiler kesin olarak tespit edilememiştir.

Bir sonraki başlık içerisinde, istatistiksel modelleme ve klasik tasarım deneyleri ile elde edilen optimum sonuçlar karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

4.3. Farklı Deneysel Tasarımlarla Yürütülen Ekstraksiyon Çalışmalarının Karşılaştırılması

Lityum ekstraksiyonu için belirlenen optimum koşullardaki doğrulamalar ve iyileştirmenin değerlendirilmesi amacıyla, yüzey tepki metodu D-optimal ve geleneksel tasarımı ile yürütülen deney sonuçları karşılaştırılmıştır. Sonuçlar KGS ve KZÇ için sırasıyla Tablo 4.22 ve 4.23 içerisinde verilmektedir.

Tablo 4.22: KGS için istatistiksel modelleme ile geleneksel tasarım deney sonuçları karşılaştırması.

	KGS								
	O1			O2			O3		
	Model	Geleneksel	Değişim %	Model	Geleneksel	Değişim %	Model	Geleneksel	Değişim %
pH	12.8	12.8	0.00	11.12	11.12	0.00	11.13	11.13	0.00
A/O	11.5	11.5	0.00	1.00	1.00	0.00	2.26	2.26	0.00
CC	0.42	0.50	19.0	0.297	0.18	-39.3	0.42	0.50	19.0
LC	0.332	0.30	-9.63	0.199	0.13	-34.6	0.272	0.30	10.2
E _{Li}	92.23	94.49	2.45	94.04	93.09	-1.01	91.64	92.88	1.35
E _{Na}	1.52	1.47	-3.28	2.52	1.36	-46.0	1.74	1.82	4.59
DLi	151.6	197.3	30.1	15.28	13.48	-11.7	23.7	29.46	24.3
DNa	0.17	0.17	0.00	0.025	0.013	-48.0	0.040	0.042	5.00
AF (D _{Li} /D _{Na})	771.9	1144.6	48.2	610.8	976.3	59.83	620.1	702.6	13.3
Rafine Li kons.	0.008	0.006	-25.0	0.007	0.007	0.00	0.010	0.008	-20.0
Organik faz Li kons.	1.213	1.240	2.22	0.107	0.103	-3.73	0.237	0.240	1.26
Rafine Na kons.	6.001	6.059	0.96	5.940	6.011	1.19	5.988	5.983	-0.08
Organik faz Na kons.	1.075	1.030	-4.18	0.153	0.083	-45.7	0.240	0.250	4.16

Not: Geleneksel deney tasarım verileri doğrulama deneylerinden alınmıştır

Tablo 4.23: KZÇ için istatistiksel modelleme ile geleneksel tasarım deney sonuçları karşılaştırması.

	KZÇ								
	O1			O2			O3		
	Model	Geleneksel	Değişim %	Model	Geleneksel	Değişim %	Model	Geleneksel	Değişim %
pH	12.67	12.67	0.00	11.47	11.47	0.00	11.62	11.62	0.00
A/O	4.00	4.00	0.00	1.00	1.00	0.00	1.77	1.77	0.00
CC	0.42	0.50	19.0	0.297	0.20	-32.6	0.314	0.34	8.28
LC	0.206	0.20	-2.92	0.273	0.13	-52.3	0.247	0.25	1.21
E _{Li}	92.82	94.47	1.77	96.06	93.71	-2.44	94.85	95.06	0.22
E _{Na}	1.24	1.21	-2.41	5.09	1.19	-76.6	1.39	1.40	0.71
DLi	51.83	68.34	31.8	26.88	14.91	-44.5	32.46	34.11	5.08
DNa	0.05	0.049	-2.00	0.047	0.012	-74.4	0.025	0.025	0.00
AF (D _{Li} /D _{Na})	1030	1394.0	35.3	515.8	1228.4	138.1	1310	1354.1	3.36
Rafine Li kons.	0.018	0.014	-22.2	0.009	0.015	66.6	0.013	0.012	-7.69
Organik faz Li kons.	0.933	0.950	1.82	0.242	0.235	-2.89	0.422	0.423	0.23
Rafine Na kons.	8.564	8.567	0.03	8.230	8.568	4.10	8.551	8.550	-0.01
Organik faz Na kons.	0.430	0.420	-2.32	0.392	0.104	-73.4	0.214	0.215	0.46

Not: Geleneksel deney tasarım verileri doğrulama deneylerinden alınmıştır

Geleneksel tasarım deneyleri sonucunda, istatistiksel model optimizasyonu ile belirlenen optimum pH ve A/O değerleri doğrulanmış ve aynı şekilde optimize edilmiştir. Diğer yandan, ekstraktan dozajları O2 alternatiflerinde daha düşük optimize edilmiş olup aşırı ekstraktan kullanımı engellenmiştir.

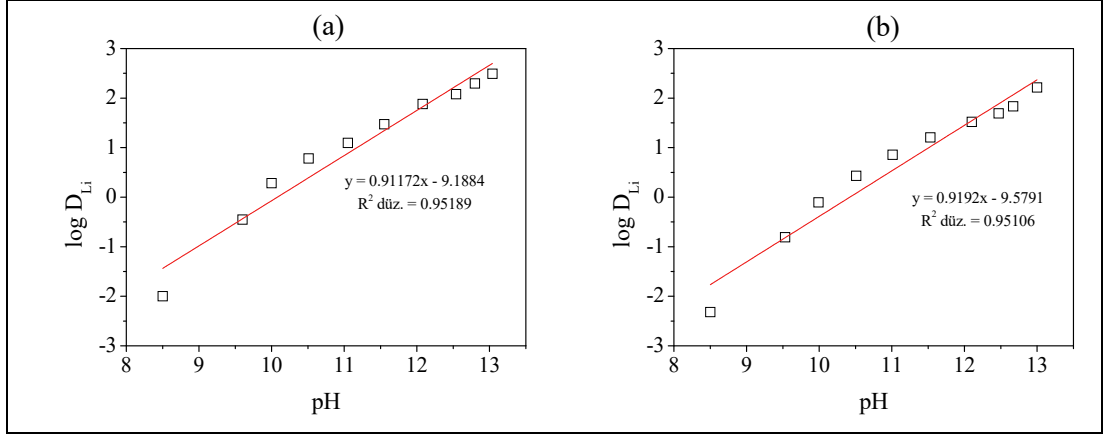
Lityum verimlerinde önemli ölçüde değişim olmamış; ancak O2 alternatiflerinde ekstraktan dozajının asgari düzeye indirilmesi ile sodyum verimleri minimize edilerek iyileştirilmiştir. Lityum dağılım oranı KGS O2 haricinde % 15 – 35 oran aralığında yükseltilmiştir. KGS O2 özelinde bu oran % 11.7 düşmüş; fakat daha yüksek oranda sodyum dağılım oranı azaldığından AF iyileştirilmiştir. AF iyileştirme oranları % 3.36 – 138.1 aralığında değişmektedir. AF değerlerinde en yüksek iyileştirme % 138 artış ile KZÇ O2 sistemine aittir. Minimum artış ise % 3.36 ile KZÇ O3 alternatifinde sağlanmıştır. Diğer yandan, organik fazda tutulan Li konsantrasyonlarında önemli bir değişim tespit edilmemiş; ancak Na konsantrasyonlarında % 73 mertebesine varan düşüşler saptanmıştır.

Sonuç olarak, tez çalışması metal ekstraksiyonu kapsamında birincil amaç olan, lityumun maksimum; sodyumun ise minimum verimlerde ekstraksiyonu, geleneksel tasarım deneyleri sonucunda AF değerlerindeki artış ile iyileştirilerek gerçekleştirilmiştir.

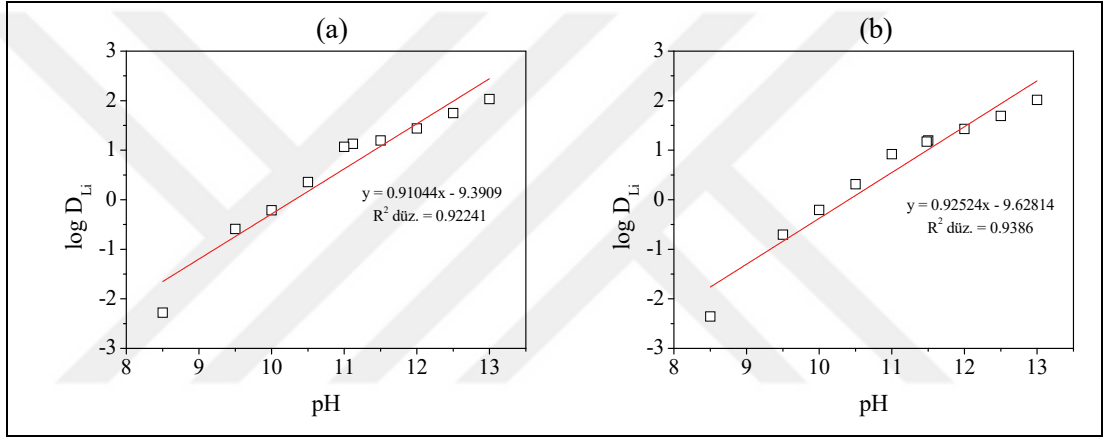
4.4. Lityum Ekstraksiyon Mekanizması

Geleneksel tasarım deneyleri ile saptanan optimum alternatifler için lityum ekstraksiyon reaksiyonları ve stokiyometrilere oluşturulmuştur. Ekstraksiyon denge sabitinin logaritmik eşitliği çıkarılarak bu eşitliğin bileşenleri arasındaki ilişkiler eğim analizi ile saptanmış ve organolityum kompleksinin ampirik formülü belirlenmiştir.

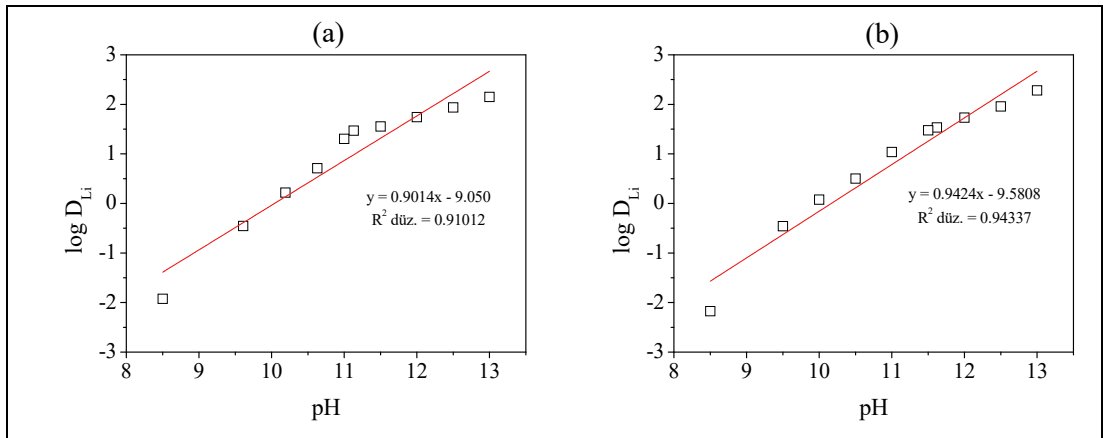
İlk olarak, tez çalışmasında SSE ile yürütülen lityum ekstraksiyonu için en doğru reaksiyonu tanımlamak amacıyla pH'ın bir fonksiyonu olarak logaritmik lityum dağılım oranı ($\log D_{Li}$) lineer korelasyonu ortaya dökülmüştür. Söz konusu korelasyonlar Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33 içerisinde alternatif sıralamasına göre her bir atıksu için sunulmaktadır.



Şekil 4.31: a) KGS (A/O:11.5, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:4, LC:0.2 M, CC:0.5 M) O1 sistemleri için pH'a bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.



Şekil 4.32: KGS (A/O:1, LC:0.13 M, CC:0.18 M) ve b) KZÇ (A/O:1, LC:0.13 M, CC:0.2 M) O2 sistemleri için pH'a bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.



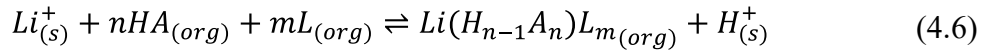
Şekil 4.33: a) KGS (A/O:2.26, LC:0.3 M, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, LC:0.25 M, CC:0.34 M) O3 sistemleri için pH'a bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.

Log D_{Li} ile pH arasındaki korelasyon sonuçları Tablo 4.24 içerisinde özetlenmektedir.

Tablo 4.24: Log D_{Li} ile pH arasındaki korelasyon sonuçları.

Parametre	O	A/O	LC	CC	Sonuçlar				
					R ² düz.	Eğim		Kesim	
						Değer	Std. hata	Değer	Std. hata
<i>Birim</i>	-		<i>M</i>						
KGS	1	11.5	0.30	0.50	0.9518	0.911	0.068	-9.188	0.767
	2	1.00	0.13	0.18	0.9224	0.910	0.087	-9.390	0.967
	3	2.26	0.30	0.50	0.9101	0.901	0.093	-9.050	1.040
KZÇ	1	4.00	0.20	0.50	0.9510	0.919	0.069	-9.579	0.777
	2	1.00	0.13	0.20	0.9386	0.925	0.078	-9.628	0.870
	3	1.77	0.25	0.34	0.9433	0.942	0.076	-9.580	0.850

Tüm optimizasyon seçeneklerinde Log D_{Li} ile pH arasındaki lineer ilişkiye göre eğim değerleri ≈ 0.92 mertebelerindedir. Dolayısıyla, 1 mol lityum ekstraksiyonunda, 1 mol proton oluşmaktadır. Bu çıkarım literatürde yer alan benzer çalışmaların tahminlerini doğrulamaktadır [Kinugasa et al., 1994], [Pranolo et al., 2015]. Eşitlik 2.25'in düzenlenmesi ile birlikte, çalışmada yürütülen SSE lityum ekstraksiyon reaksiyonu



olarak yazılmalıdır. Bu eşitlikte, “HA” Mextral EOL ve “L” nötr Cyanex 923 ligandını temsil etmektedir. Bu sistemin ekstraksiyon denge sabiti (K_{eks})

$$K_{eks} = \frac{[Li(H_{n-1}A_n)L_m]_{org} \cdot [H^+]}{[Li^+] \cdot [HA]_{org}^n \cdot [L]_{org}^m} \quad (4.7)$$

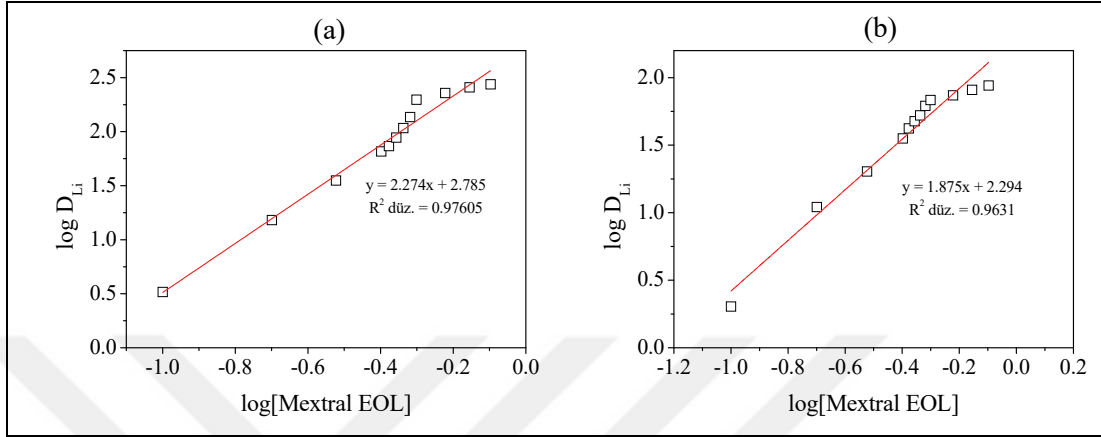
olarak belirlenmektedir. K_{eks} ile lityumun dağılım oranı (D_{Li}) arasındaki ilişki de

$$K_{eks} = D_{Li} \cdot [H^+] \cdot [HA]_{org}^{-n} \cdot [L]_{org}^{-m} \quad (4.8)$$

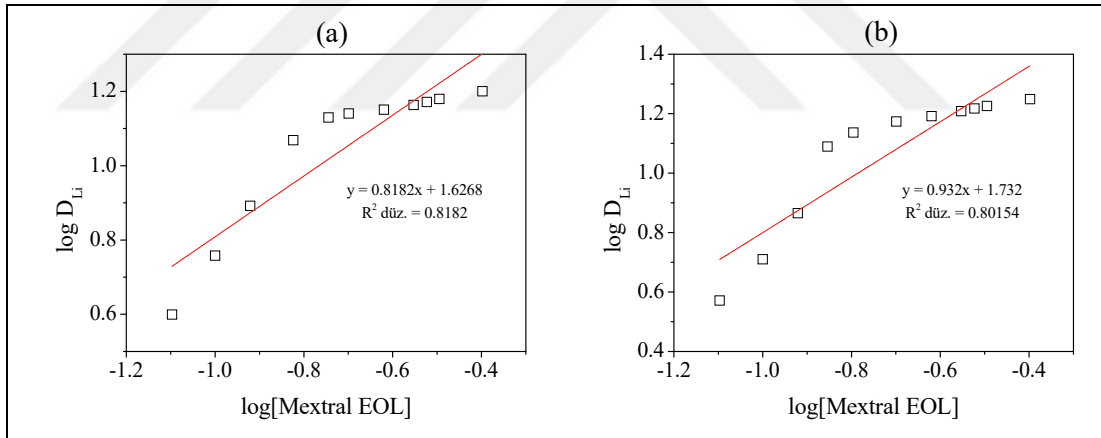
olarak çıkarılmaktadır. Bu bağıntının logaritması alındığında,

$$\log D_{Li} = \log K_{eks} + n \cdot \log[HA] + m \cdot \log[L] + pH \quad (4.9)$$

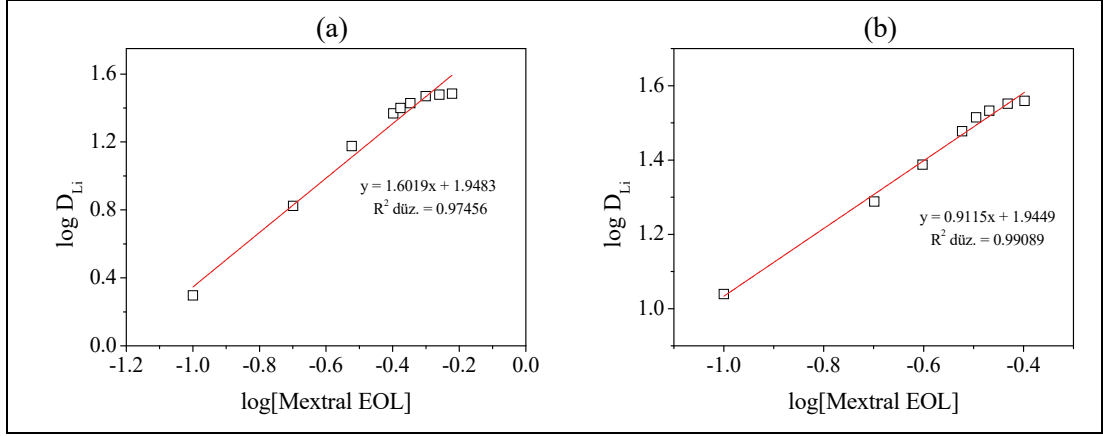
bağıntısı elde edilmektedir. Bu bağıntı ile ikinci adımda, $\log[\text{Mextral EOL}]$ ile $\log D_{Li}$ lineer ilişkisi incelenerek doğru denklemi üzerinden her bir alternatif için eğimler belirlenmiş olup Şekil 4.34, 4.35 ve 4.36 üzerinde yer alan grafiklerde sırasıyla görülmektedir.



Şekil 4.34: a) KGS (A/O:11.5, pH:12.80, LC:0.3 M) ve b) KZÇ (A/O:4, pH:12.67, LC:0.2 M) O1 sistemleri için $\log[\text{Mextral EOL}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.



Şekil 4.35: a) KGS (A/O:1, pH:11.12, LC:0.13 M) ve b) KZÇ (A/O:1, pH:11.47, LC:0.13 M) O2 sistemleri için $\log[\text{Mextral EOL}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.



Şekil 4.36: a) KGS (A/O:2.26, pH:11.13, LC:0.3 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, pH:11.62, LC:0.25 M) O3 sistemleri için $\log[\text{Mextral EOL}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.

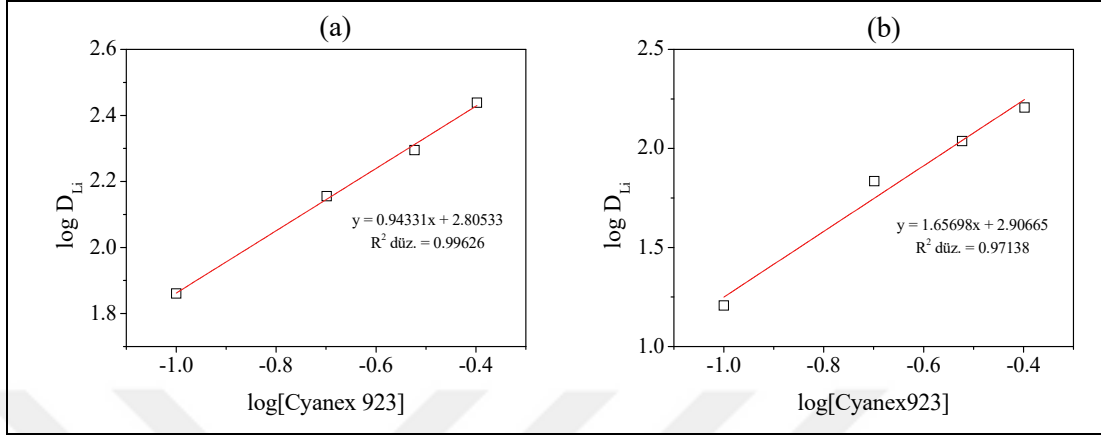
Log D_{Li} ile $\log[\text{Mextral EOL}]$ arasındaki lineer ilişkiye ait istatistikler Tablo 4.25 içerisinde verilmektedir.

Tablo 4.25: Log D_{Li} ile $\log[\text{Mextral EOL}]$ arasındaki korelasyon sonuçları.

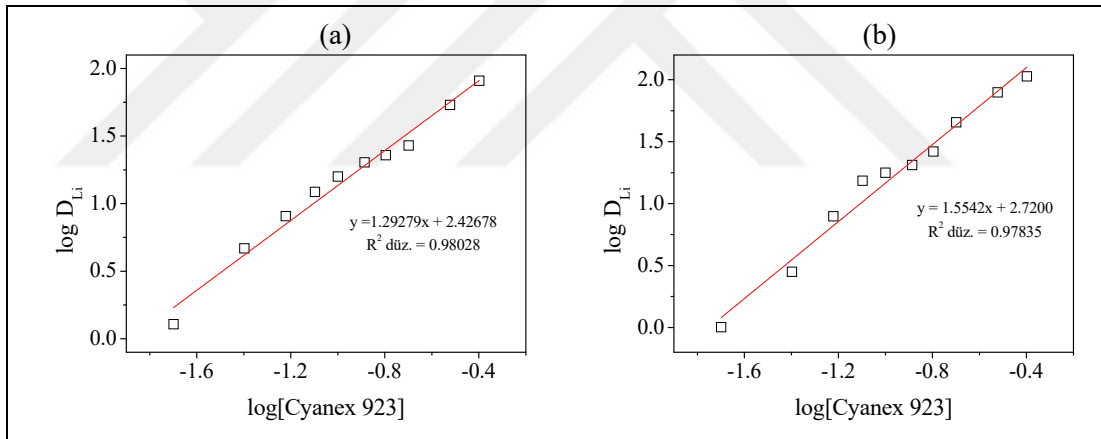
Parametre	O	A/O	pH	LC	Sonuçlar				
					R ² düz.	Eğim		Kesim	
						Değer	Std. hata	Değer	Std. hata
<i>Birim</i>		-				-			
KGS	1	11.5	12.80	0.30	0.9760	2.274	0.107	2.785	0.049
	2	1.00	11.12	0.13	0.8156	0.818	0.121	1.626	0.090
	3	2.26	11.13	0.30	0.9745	1.601	0.091	1.948	0.047
KZÇ	1	4.00	12.67	0.20	0.9631	1.875	0.110	2.294	0.051
	2	1.00	11.47	0.13	0.8015	0.932	0.144	1.732	0.109
	3	1.77	11.62	0.25	0.9908	0.911	0.033	1.944	0.019

Her iki atıksu O2 seçeneklerinde belirleme katsayıları (R^2 : 0.8) görece düşük tespit edilmiştir. Ancak dağılım izotermi benzer şekilde kavis almaktadır. Aynı şekilde, diğer karşılık gelen optimizasyon seçeneklerinde de izoterm trend benzerlikleri görülmektedir. Bu durum, benzer matrisli iki atıksudan lityum ekstraksiyonunda birbirine benzer sonuçlar alındığının bir kanıtıdır. O1 ve O2 alternatiflerinde, $\log D_{Li}$ ile $\log[\text{Mextral EOL}]$ arasındaki lineer ilişkiye göre eğim değerleri sırasıyla ≈ 2 ve 1 mertebelerindedir. Diğer yandan, KGS O3 ve KZÇ O3 için bu değerler sırasıyla ≈ 1.5 ve 1 olarak tespit edilmiştir. Dolayısıyla, SSE ile 1 mol lityum ekstraksiyonu için O1 ve O2 sistemlerinde sırasıyla 2 ve 1 mol, KGS O3 ve KZÇ O3 sistemleri için ise sırasıyla 1.5 ve 1 mol Mextral EOL gerekmektedir.

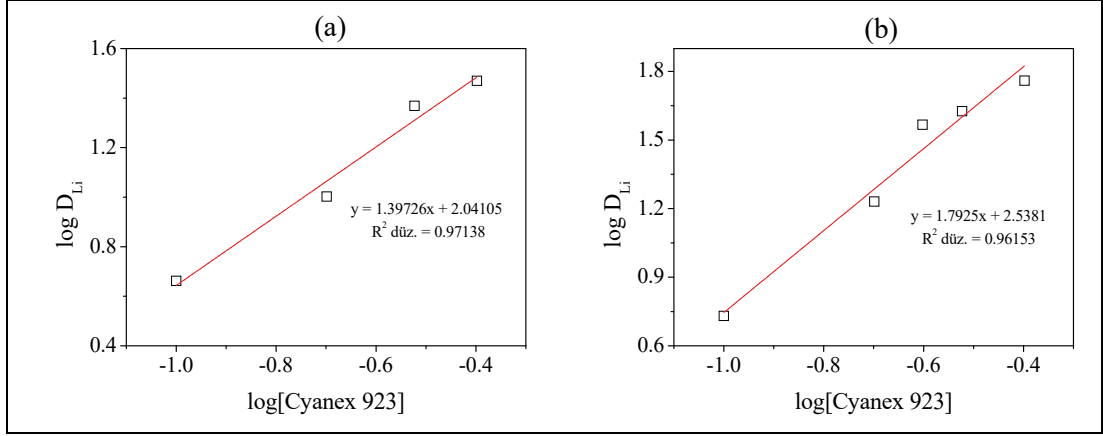
Son olarak, $\log[\text{Cyanex 923}]$ ile $\log D_{Li}$ lineer ilişkisi incelenerek doğru denklemi üzerinden her bir alternatif için eğim belirlenmiş olup Şekil 4.37, 4.38 ve 4.39 üzerinde yer alan grafiklerde sırasıyla görülmektedir.



Şekil 4.37: a) KGS (A/O:11.5, pH:12.80, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:4, pH:12.67, CC:0.5 M) O1 sistemleri için $\log[\text{Cyanex 923}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.



Şekil 4.38: a) KGS (A/O:1, pH:11.12, CC:0.18 M) ve b) KZÇ (A/O:1, pH:11.47, CC:0.2 M) O2 sistemleri için $\log[\text{Cyanex 923}]$ 'e bağlı $\log D_{Li}$ grafikleri.



Şekil 4.39: a) KGS (A/O:2.26, pH:11.13, CC:0.5 M) ve b) KZÇ (A/O:1.77, pH:11.62, CC:0.34 M) O3 sistemleri için log[Cyanex 923]'e bağlı log D_{Li} grafikleri.

Log D_{Li} ile log[Cyanex 923] arasındaki lineer ilişkiye ait istatistiksel veriler Tablo 4.26 içerisinde verilmektedir.

Tablo 4.26: Log D_{Li} ile log[Cyanex 923] arasındaki lineer ilişki.

Parametre	O	A/O	pH	CC	Sonuçlar				
					R ² düz.	Eğim		Kesim	
						Değer	Std. hata	Değer	Std. hata
<i>Birim</i>	-			<i>M</i>	-				
KGS	1	11.5	12.80	0.50	0.9962	0.943	0.033	2.805	0.023
	2	1.00	11.12	0.18	0.9802	1.292	0.061	2.426	0.063
	3	2.26	11.13	0.50	0.9713	1.397	0.137	2.041	0.095
KZÇ	1	4.00	12.67	0.50	0.9713	1.656	0.163	2.906	0.113
	2	1.00	11.47	0.20	0.9783	1.554	0.076	2.720	0.080
	3	1.77	11.62	0.34	0.9615	1.792	0.178	2.538	0.120

Söz konusu ilişkide, her alternatif için yüksek belirleme katsayıları (R^2 düz. > 0.96) saptanmıştır. KGS O1 harici diğer seçenekler için eğimler yaklaşık 1.5 mertebelerinde, KGS O1 için ise yaklaşık 1 olarak tespit edilmiştir. Neticesinde, SSE ile 1 mol lityum ekstraksiyonu için KGS O1 ve diğer sistemler için sırasıyla 1 ve 1.5 mol Cyanex 923 gerekmektedir.

Gerçekleştirilen eğim analizleri neticesinde, her bir atıksu için 3 farklı optimum şartlarda yürütülen SSE lityum ekstraksiyon stokiyometrileri belirlenmiş ve Tablo 4.27 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 4.27: Önerilen optimum koşullarda SSE lityum ekstraksiyon stokiyometrilere ve denge sabitleri.

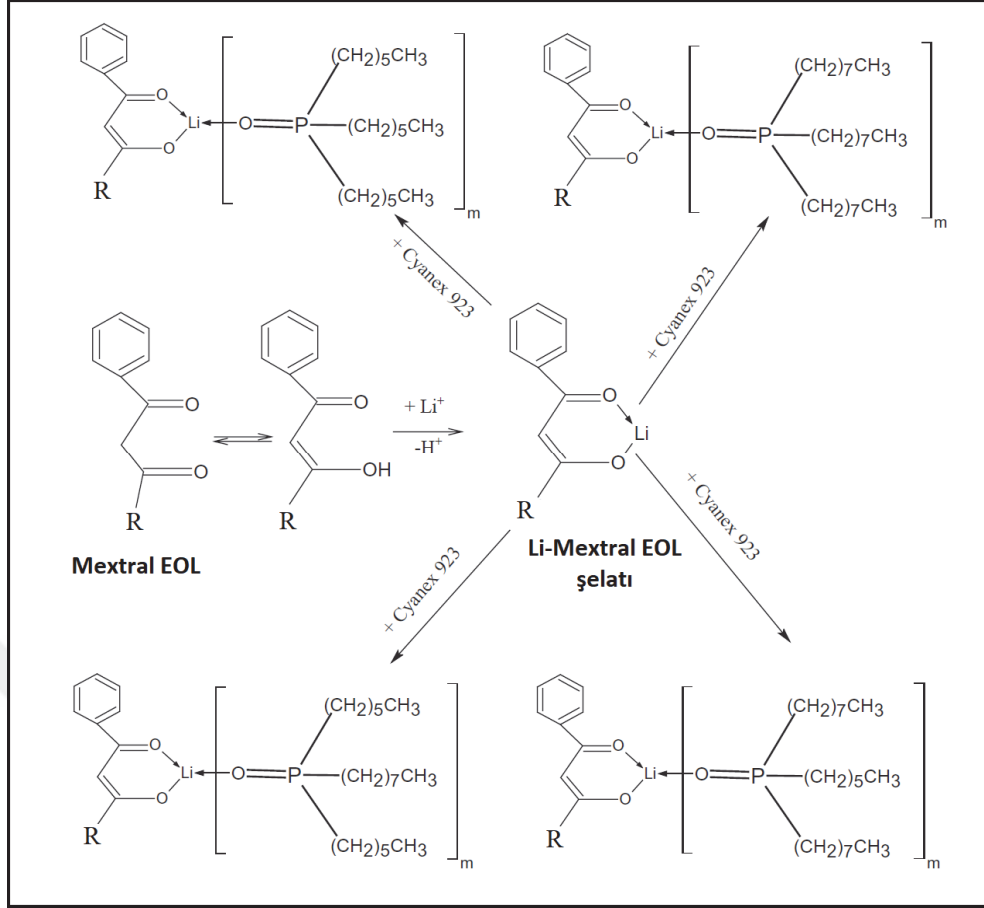
Ekstraktan	HA	L	Reaksiyon	log K_{eks}	
<i>Mol sayıları</i>	<i>n</i>	<i>m</i>			
KGS	O1	2	1	$Li^+ + 2HA_{(org)} + L_{(org)} \rightleftharpoons Li(HA_2)L_{(org)} + H^+$	-9.37
	O2	1	1.5	$Li^+ + HA_{(org)} + 1.5L_{(org)} \rightleftharpoons LiAL_{1.5(org)} + H^+$	-7.91
	O3	1.5	1.5	$Li^+ + 1.5HA_{(org)} + 1.5L_{(org)} \rightleftharpoons Li(H_{0.5}A_{1.5})L_{(org)} + H^+$	-8.42
KZÇ	O1	2	1.5	$Li^+ + 2HA_{(org)} + 1.5L_{(org)} \rightleftharpoons Li(HA_2)L_{1.5(org)} + H^+$	-9.18
	O2	1	1.5	$Li^+ + HA_{(org)} + 1.5L_{(org)} \rightleftharpoons LiAL_{1.5(org)} + H^+$	-8.26
	O3	1	1.5	$Li^+ + HA_{(org)} + 1.5L_{(org)} \rightleftharpoons LiAL_{1.5(org)} + H^+$	-8.71

Sonuç olarak, her iki atıksu için A/O: 1.0 ve pH 11.0 mertebelerinde yürütülen SSE sistemlerde organometal ürünü ampirik formülleri $LiAL_{1.5}$ olarak saptanmıştır. Ancak A/O arttıkça şelat miktarının da artırılması gerekliliği tespit edilmiştir. Örneğin, her iki atıksu için O1 sistemlerinde, 1 mol Li^+ ekstraksiyonu için 2 mol Mextral EOL gerekmekte ve organolityum kompleksi ampirik formülleri KGS O1 ve KZÇ O1 için sırasıyla $Li(HA_2)L$ ve $Li(HA_2)L_{1.5}$ olarak belirlenmiştir. Literatürde belirlenen organolityum ürünleri ile tez çalışmasında tespit edilen organolityum ürünleri ampirik formülleri Tablo 4.28 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 4.28: Tez çalışması ile literatürde raporlanan organolityum kompleksleri.

Şelat (β-diketon) (HA)	Solvasyon Ligandı	Ekstrakte edilen türler	Referans
-	TOPO	Li(TOPO) ⁺³ (ClO ₄ ⁻)	[Kusakabe and Sekine, 1981]
HTTA	TOPO	Li(TTA)(TOPO) ₂	[Healy, 1968]
HTTA	TOPO	Li(TTA)(TOPO) ₂	[Kim et al., 2003]
HTTA	TOPO	Li(TTA)(TOPO) ₂	[Harvianto et al., 2016]
HTTA	PHEN	Li(TTA)(PHEN)	[Ishimori et al., 2002]
HTTA	DMP	Li(TTA)(DMP)	[Ishimori and Imura, 2002]
HTTA	PHEN	Li(TTA)(PHEN)	[Ishimori and Imura, 2002]
DBM	TOPO	Li(A)(TOPO) ₂	[Healy, 1969]
DBM	TOPO	Li(HA ₂)(TOPO)	[Lee et al., 1968]
A*	TOPO	Li(A*)(TOPO) ₂	[Umetani et al., 1987]
A**	TOPO	Li(A**)(TOPO) ₂	[Umetani et al., 1982]
A***	TOPO	Li(A***)(TOPO) ₂	[Bukowsky et al., 1992]
A****	TOPO	Li(A****)(TOPO) ₂	[Mukai et al., 1989]
LIX 51	TOPO	Li(A)(TOPO) _{1.3}	[Kunugita et al., 1989]
LIX 54	TOPO	Li(A)(TOPO) _{1.3}	[Kunugita et al., 1989]
LIX 54	TOPO	Li(A)(TOPO) _{1.3}	[Kinugasa et al., 1994]
LIX 54	Cyanex 923	Li(A)(Cyanex 923)	[Pranolo et al., 2015]
HBTA	TOPO	Li(HBTA ₂)(TOPO)	[Zhang et al., 2017]
Mextral EOL	Cyanex 923	Li(HA ₂)(Cyanex 923) Li(A)(Cyanex 923) _{1.5} Li(H _{0.5} A _{1.5})(Cyanex 923) Li(HA ₂)(Cyanex 923) _{1.5}	Tez çalışmasında
A* : 1-tolil-3-metil-4-perfloroasil-5-pirazolon A** : 1-fenil-3-metil-4-asil-pirazol-5-one A*** : 1-fenil-3-metil-4-benzoilpirazol-5-one A****: 4-asil-5-pirazolon HA: proton veren beta-diketon yapısını temsil etmektedir.			

Tez çalışmasında yürütülen lityum SSE mekanizması ile Pranolo et al. tarafından önerilen LIX 54 (Mextral EOL muadili) ile nötr Cyanex 923 ligandından oluşan SSE sisteminin mekanizması aynıdır [Pranolo et al., 2015]. LIX 54 yerine Mextral EOL revizyonu ile çizilen tez çalışmasındaki sadeleştirilmiş SSE mekanizması, Şekil 4.40 üzerinden şematik olarak görülmektedir [Swain, 2016].



Şekil 4.40: Li-Mextral EOL-Cyanex 923 sisteminin sadeleştirilmiş SSE mekanizması.

Söz konusu sinerjizm, Mextral EOL ile lityum iyonlarının şelat oluşum mekanizması ve bu şelatın dört farklı trialkil fosfin oksitten oluşan Cyanex 923 ligandı tarafından daha sağlam şekilde lityum iyonlarını sarması şeklinde açıklanabilmektedir. Burada, Mextral EOL ile lityumun şelatlaşması, diketon yapısının keto-enol tautomerleşmesi ile enol formuna dönüşmesi sonucu 1 mol hidrojen atomunun açıktaki oksijen atomunun yanına gelerek buradan sulu faza salınması ve yerinin lityum ile dolması olayıdır. HSAB prensibine göre, sert bir asit olan lityum iyonunun, şelat ve ligand üzerindeki kuvvetli baz olan oksijen atomlarına bağlanması baskın şekilde elektrostatik olarak gerçekleşmektedir.

4.5. Metallerin Geri-ekstraksiyonu

Geleneksel deney tasarımı ile belirlenen her bir atıksu için üç farklı optimum sistem sonucu elde edilen metal yüklü organik faz, su ve farklı konsantrasyonlarda

HCl asit çözeltileri ile 6 dakika boyunca A/O 1.0 koşulunda sıyırılmıştır. Yüklenen organik maddelerdeki metal konsantrasyonundaki farklılıklar nedeniyle, farklı konsantrasyonlardaki su ve HCl asit çözeltilerinden oluşan farklı çözeltiler kullanılmıştır. Sıyırma ajanı olarak HCl asit seçilmesinin iki ana sebebi bulunmaktadır. İlk sebep, geri-ekstraksiyon yapabilmek için güçlü bir aside ihtiyaç bulunması; ikinci sebep ise sıyırma işlemi sonrası düşünülerek, monovalent klorür tuzları içerisinde lityum klorür tuzunun daha yüksek çözünürlüğe sahip olması ve potansiyel olarak daha seçici bir şekilde elde edilebilmesidir. Lityum klorür tuzu aynı zamanda diğer lityum tuzları üretimi için de bir ara maddedir [Pranolo et al., 2015].

Sıyırma asit çözeltilerine bağlı metal sıyırma verimleri ve denge pH değerleri, KGS ve KZÇ için sırasıyla Tablo 4.29 ve 4.30 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 4.29: A/O:1 oranında farklı asit çözeltilerine bağlı KGS sıyırma sonuçları.

		KGS								
Opt. alternatifi		O1			O2			O3		
Parametre		denge pH	% GE _{Li}	% GE _{Na}	denge pH	% GE _{Li}	% GE _{Na}	denge pH	% GE _{Li}	% GE _{Na}
Su		12.50	1.25	27.50	11.36	20.79	66.24	10.25	17.10	54.90
HCl (M)	0.01	ns			10.16	75.90	90.20	ns		
	0.015	ns			8.80	96.80	96.90	ns		
	0.02	ns			6.86	98.00	98.20	ns		
	0.03	ns			2.07	98.81	99.60	8.87	79.20	65.60
	0.05	11.60	15.30	84.55	ns			6.58	98.20	90.50
	0.08	ns			ns			1.92	98.90	98.90
	0.10	10.50	35.15	99.75	ns			1.21	99.40	99.50
	0.18	8.99	71.50	99.85	ns			ns		
	0.25	7.45	97.55	99.90	ns			ns		
ns: çalışılmadı										

Tablo 4.30: A/O:1 oranında farklı asit çözeltilerine bağlı KZÇ sıyırma sonuçları.

Opt. alternatif		KZÇ								
		O1			O2			O3		
Parametre		denge pH	% GE _{Li}	% GE _{Na}	denge pH	% GE _{Li}	% GE _{Na}	denge pH	% GE _{Li}	% GE _{Na}
Su		12.51	1.89	85.52	11.79	9.63	72.83	10.78	1.46	66.62
HCl (M)	0.02	ns			10.41	57.60	93.20	ns		
	0.035	ns			9.31	90.21	97.50	ns		
	0.04	ns			7.89	98.20	99.20	ns		
	0.05	ns			2.83	98.31	99.50	9.13	73.71	97.30
	0.08	ns			ns			2.51	94.65	97.70
	0.10	ns			ns			1.85	99.05	98.11
	0.15	8.94	79.07	94.01	ns			ns		
	0.18	7.75	92.90	94.08	ns			ns		
	0.20	6.39	95.12	94.15	ns			ns		
	0.25	1.50	97.14	94.20	ns			1.09	99.71	99.40
ns: çalışılmadı										

Tablo 4.29 ve 4.30 verileri ışığında, her bir optimizasyon alternatifi için optimum sıyırma çözeltisi asit dereceleri belirlenmiştir. Nötre yakın denge pH değerleri lityumun çoğunlukla hidrojen iyonları ile yer değiştirdiğinin bir göstergesidir. Dolayısıyla nötr pH değerleri, optimum sıyırma çözeltisi asit konsantrasyonunun belirlenmesini sağlamaktadır. Bu değerlere karşılık gelen veriler tablolarda koyu işaretlenmiştir. Saptanan optimum asit değerleri özelinde çözücülerdeki metal içerikleri ve dağılım oranları Tablo 4.31 içerisinde verilmektedir.

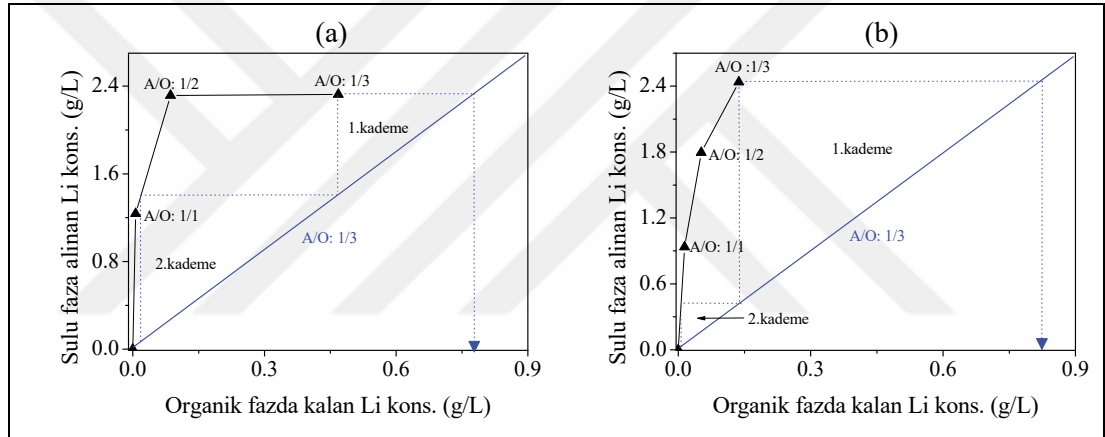
Tablo 4.31: Optimum sıyırma sonuçları.

Parametre	Opt. HCl	Denge pH	Sıyrılan Li	Organikte kalan Li	Sıyrılan Na	Organikte kalan Na	GED _{Li}	GED _{Na}	
Birim	M	-	g Li/L		g Na/L		-		
KGS	O1	0.25	7.45	1.212	0.030	1.034	0.001	39.81	999.0
	O2	0.02	6.86	0.104	0.002	0.080	0.001	49.00	54.55
	O3	0.05	6.58	0.235	0.004	0.227	0.023	54.55	9.520
KZÇ	O1	0.20	6.39	0.934	0.048	0.399	0.024	19.49	16.09
	O2	0.04	7.89	0.230	0.004	0.099	<0.001	54.55	124.0
	O3	0.08	2.51	0.400	0.022	0.118	0.003	17.69	42.47

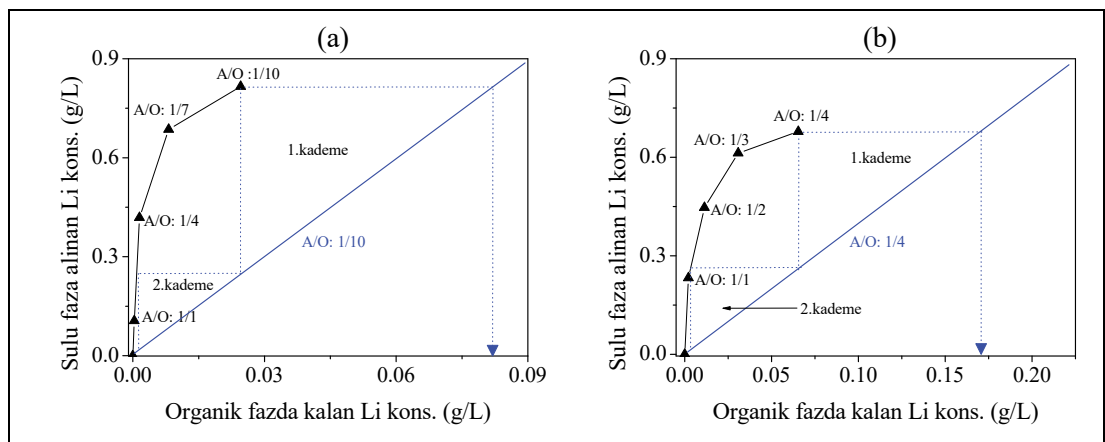
Bir sonraki başlıkta, her bir alternatif için A/O: 1.0 oranında belirlenen optimum HCl asit sıyırma çözeltilerinden daha derişik HCl asit çözeltisi kullanılarak, A/O dağılım izotermi çıkarılmış ve McCabe-Thiele diyagramları çizilmiştir.

4.5.1. Lityum Geri Ekstraksiyon Dağılım İzotermi

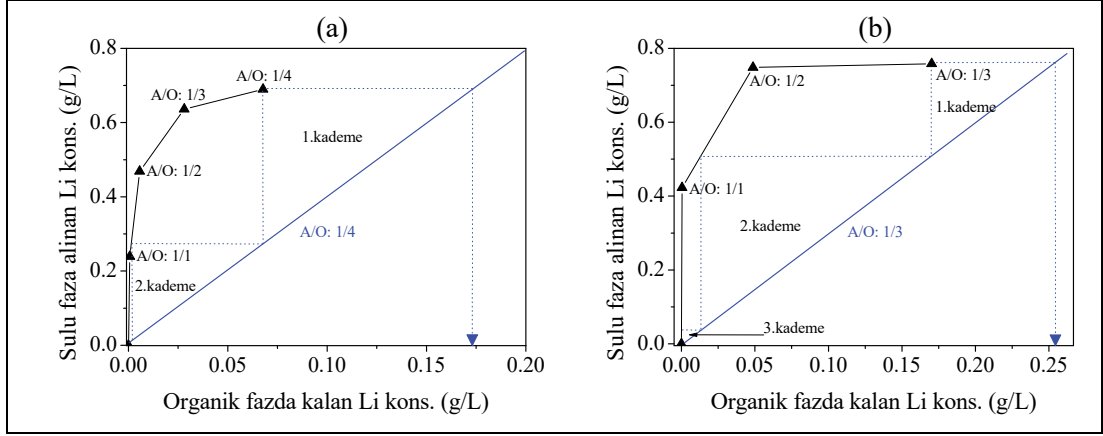
A/O faktörünün bir fonksiyonu olarak lityum geri-ekstraksiyon sonuçları alınmış ve dağılım izotermi belirlenmiştir. Dağılım izotermi, McCabe-Thiele diyagramları üzerinde değerlendirilmiş ve teorik olarak ardışık kaç kademede; lityumun neredeyse tamamının sıyrılacağı belirlenmiştir. O1 ile elde edilen organik fazlar, diğer alternatiflere göre daha fazla metal içerdiğinden 0.5 M'lık daha derişik HCl asit ile sıyrılmıştır. Diğer yandan, O2 ve O3 sistemlerinde sıyırma dağılım izotermi 0.15 M HCl asit ile belirlenmiştir. O1, O2 ve O3 alternatifleri için oluşturulan McCabe-Thiele diyagramları sırasıyla Şekil 4.41, 4.42 ve 4.43 içerisinde sunulmaktadır.



Şekil 4.41: a) KGS ve b) KZÇ O1 sistemleri için 0.5 M HCl ile gerçekleştirilen lityum geri-ekstraksiyon dağılım izotermi ve McCabe-Thiele diyagramları.



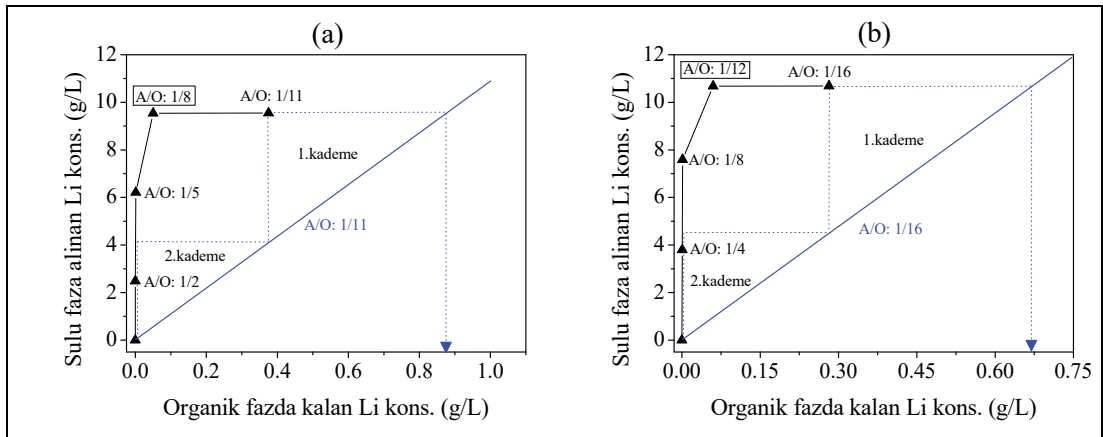
Şekil 4.42: a) KGS ve b) KZÇ O2 sistemleri için 0.15 M HCl ile gerçekleştirilen lityum geri-ekstraksiyon dağılım izotermi ve McCabe-Thiele diyagramları.



Şekil 4.43: a) KGS ve b) KZÇ O3 sistemleri için 0.15 M HCl ile gerçekleştirilen lityum geri-ekstraksiyon dağılım izotermi ve McCabe-Thiele diyagramları.

Tüm alternatifler için sıyırma prosesi, teorik olarak neredeyse ardışık 2 kademe gerçekte gerçekleşmektedir. Literatürde yer alan çalışmalarda benzer şekilde teorik iki kademe lityum geri-ekstraksiyonu sağlanmıştır [Pranolo et al., 2015], [Zhang et al., 2018].

Çalışmanın son aşaması olan, sıyırma çözeltilerinden lityum tuzu eldesi çalışmaları için her bir atıksuyun en fazla lityumun ekstrakte edildiği O1 sistemleri ile yüklü organik fazları tercih edilmiştir. Sıyırma çözeltilerinde daha düşük lityum ve sodyum varlığı elde etmek adına 2 M'lık daha güçlü HCl asit çözeltisinden yararlanılmıştır. Bu kapsamda ilk olarak, KGS O1 ve KZÇ O1 özelinde 2 M HCl asit ile A/O dağılım izotermi belirlenerek optimum A/O oranları saptanmıştır. KGS ve KZÇ için söz konusu dağılım izotermi ve McCabe-Thiele diyagramları Şekil 4.44 üzerinde sunulmaktadır.



Şekil 4.44: a) KGS ve b) KZÇ O1 sistemleri için 2 M HCl ile gerçekleştirilen lityum geri-ekstraksiyon dağılım izotermi ve McCabe-Thiele diyagramları.

A/O dağılım izotermelerine göre 2 M'lık HCl asit çözeltileri kullanılarak KGS ve KZÇ için sırasıyla A/O: 1/8 ve A/O: 1/12 oranlarında optimum sıyırma işlemi gerçekleştirilmektedir. Detaylı sonuçlar KGS O1 için Tablo 4.32 ve KZÇ O1 için 4.33 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 4.32: 2 M HCl asit çözeltisi ile KGS O1 için optimum sıyırma sonuçları.

KGS O1									
Parametre	A/O	pH	GELi	GENa	Sıyrılan			Organikte kalan	
					Li	Na	K	Li	Na
Birim	-		%		g/L				
2 M HCl	1/2	<0	99.98	99.95	2.48	2.06	0.35	<0.001	<0.001
	1/5	<0	99.90	99.71	6.21	5.16	0.86	0.001	0.003
	1/8	7.82	96.12	95.95	9.54	7.94	1.25	0.048	0.041
	1/11	9.95	76.08	76.10	9.57	7.95	1.79	0.375	0.312

Tablo 4.33: 2 M HCl asit çözeltisi ile KZÇ O1 için optimum sıyırma sonuçları.

KZÇ O1									
Parametre	A/O	pH	GELi	GENa	Sıyrılan			Organikte kalan	
					Li	Na	K	Li	Na
Birim	-		%		g/L				
2 M HCl	1/4	<0	99.92	99.94	3.79	1.68	0.39	<0.001	<0.001
	1/8	<0	99.86	99.76	7.59	3.35	0.75	0.001	<0.001
	1/12	7.98	93.68	93.65	10.68	4.72	1.14	0.060	0.026
	1/16	10.12	70.32	70.38	10.69	4.73	1.49	0.281	0.124

Geri-ekstraksiyon işlemi sonucunda KGS O1 ve KZÇ O1 sıyırma çözeltilerinde sırasıyla litrede 9.54 g Li, 7.94 g Na, 1.25 g K ve 10.68 g Li, 4.72 g Na, 1.14 g K sıyrılabilmektedir. Denge pH mertebeleri ise söz konusu sıyırma çözeltilerinde sırasıyla 7.82 ve 7.98 olarak nötr seviyelerde tespit edilmiş ve istenilen şekilde monovalent kationların büyük çoğunluğunun H⁺ iyonları ile yer değiştirdiği anlaşılmıştır. Sonuç olarak, lityum, sodyum ve klorür iyonları bakımından zengin sıyırma çözeltileri elde edilmiş ve ardından ayrışsal kristallendirme işlemi uygulanmıştır. Diğer yandan, sıyırma prosesi sonucu hidrojen iyonları ile yüklenen organik fazın yeniden kullanılabilmesi için güçlü bir baz ile rejenere edilmesi gerekmektedir. Bu hedef doğrultusunda kostik çözeltisinden yararlanılmakta ve yüklenen H⁺ iyonları, OH⁻ iyonları ile yer değiştirilmektedir. Ancak, organik fazdaki beta-diketon yapısının kuvvetli alkali koşullarda bozulma eğiliminde olduğu tahmin edilmektedir [Zhang et al., 2018]. Dolayısıyla, rejenerasyon etkisi ve organik fazın alkali toleransı göz önünde bulundurularak rejenerasyon oranı iyi ayarlanmalıdır. Yürütülen bir çalışmada, TOPO

ile birlikte organik faza ekstrakte edilen az miktarda asit nedeniyle organik faz, ekstraksiyon işlemine geri döndürülmeden önce % 70 rejenerasyon oranında (V_{org}/V_s), 2 M kostik çözeltisi ile dengelenmiş ve yeniden lityum ekstraksiyonunda kullanılmıştır. Rejenere edilen bu faz, otuz tekrarlı kullanılmış ve lityum ekstraksiyon verimi sabit kalarak rejenerasyondan etkilenmemiştir. Bu uzun süreli tekrarlar sırasında ne fark edilir bir emülsifikasyon, ne de üçüncü bir faz oluşumu gözlenmemiştir [Zhang et al., 2017]. Arzu edilen bu durum, söz konusu ticari ekstraktanların lityum ekstraksiyonunda uzun süreli kullanılabileceği anlamına gelmektedir.

4.6. Ayrımsal Kristallendirme ile Lityum Tuzu Kazanımı

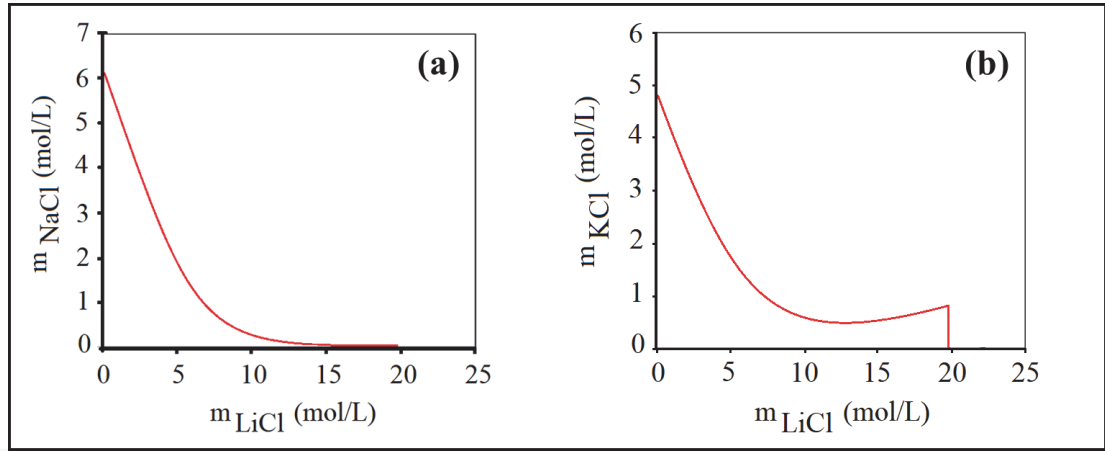
En fazla lityum yüklenen KGS O1 ve KZÇ O1 organik sistemlerin geri-ekstraksiyonu sonucu elde edilen ve majör olarak lityum ve sodyum; minör olarak da potasyum, kalsiyum ve magnezyum içeren sıyırma çözeltilerine öncelikle ısı işlem uygulanarak 10 kat derişiklendirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Derişik çözeltilerin kimyasal kompozisyonu ve ilgili klorür tuzlarının 25 °C sudaki çözünürlük ürün katsayıları (K_{sp}) Tablo 4.34 içerisinde sunulmaktadır.

Tablo 4.34: KGS O1 ve KZÇ O1 derişik sıyırma çözeltileri kompozisyonu ve ilgili klorür tuzlarının K_{sp} değerleri.

	K_{sp} (25 °C)	KGS O1		KZÇ O1	
		g/L	mol/L	g/L	mol/L
LiCl	388.0	582.7	13.74	652.4	15.39
NaCl	37.71	201.8	3.45	119.9	2.05
KCl	21.04	23.8	0.32	21.7	0.29
CaCl ₂	1210	1.59	0.01	0.76	<0.01
MgCl ₂	754.0	1.91	0.02	2.94	0.03

Çözünürlük ürün katsayılarına bakıldığında, çözeltilerde yer alan monovalent klorür tuzlarından ikili sistemde (su + 1 metal klorür) sudaki çözünürlüğü en yüksek olan tuz, lityum klorür (388) tuzudur. Sodyum (37.7) ve potasyum klorür (21.0) tuzları ise lityum klorüre nazaran daha düşük çözünürlüğe sahiptir. Birden fazla metal tuzlarının birlikte bulunduğu çözeltilerde ise tuzların çözünürlüğü değişmektedir. Bu değişim, çözünürlük faz diyagramlarından anlaşılmaktadır. $NaCl + LiCl + H_2O$ ve KCl

+ LiCl + H₂O üçlü sistemleri için çözünürlük faz diyagramları Şekil 4.45 içerisinde verilmektedir [Farelo et al., 2005].



Şekil 4.45: a) NaCl + LiCl + H₂O ve b) KCl + LiCl + H₂O üçlü sistemleri çözünürlük faz diyagramları.

Bu çalışma özelinde gerçekleştirilen 10 kat derişiklendirme işlemi, ayrımsal kristallendirme tekniğinin yürütülmesi için gerekli bir adımdır. Bu işlem ile konsantre hale gelen klorür tuzlarının birbirleri arasındaki çözünürlük değişiminden yararlanılmaktadır. Bu değişimden en fazla etkilenen tuz NaCl tuzudur. LiCl konsantre hale geldikçe NaCl tuzunun çözünürlüğündeki düşüş Şekil 4.45 a grafiği üzerinde görülmektedir. Sudaki maksimum LiCl çözünürlüğünde (19.1 mol/L), NaCl çözünürlüğü 0.033 mol/L değerine kadar düşmektedir [Farelo et al., 2005]. KGS O1 ve KZÇ O1 derişik sıyırma çözeltilerinde LiCl derişimleri sırasıyla 13.74 ve 15.39 mol/L olarak saptanmıştır. Söz konusu konsantrasyonlarda NaCl tuzu çözünürlüğünün sırasıyla 0.065 ve 0.05 mol/L mertebelerinde olduğu bildirilmiştir [Farelo et al., 2005]. Dolayısıyla, bu çalışmada ilk olarak NaCl tuzlarının çökmesi beklenmiştir. Nitekim ilk çökeltide majör olarak NaCl tuzları tespit edilmiştir.

KCl tuzunun çözünürlük izotermini ise b grafiğinde yer almaktadır. Bu izotermin minimum KCl çözünürlük noktası, 13.1 mol LiCl/L konsantrasyonunda, 0.47 mol KCl/L olarak literatürde yer almaktadır [Farelo et al., 2005]. Sıyırma çözeltilerinde KCl içerikleri, KGS O1 ve KZÇ O1 için sırasıyla litrede 0.32 ve 0.29 mol olarak saptanmıştır. Bu durumda, sıyırma çözeltilerindeki KCl tuzlarının çözeltiliden çöktürülmesinin oldukça zor olacağı anlaşılmaktadır. Nitekim bu çalışmada KCl tuzlarının çoğu, son çökelti yani tamamen buharlaştırılan kristaller arasında tespit

edilmiştir. KGS O1 ve KZÇ O1 ile elde edilen nemi alınmış iki farklı tuz kristallerinin kimyasal kompozisyonu sırasıyla Tablo 4.35 ve 4.36 içerisinde yer almaktadır.

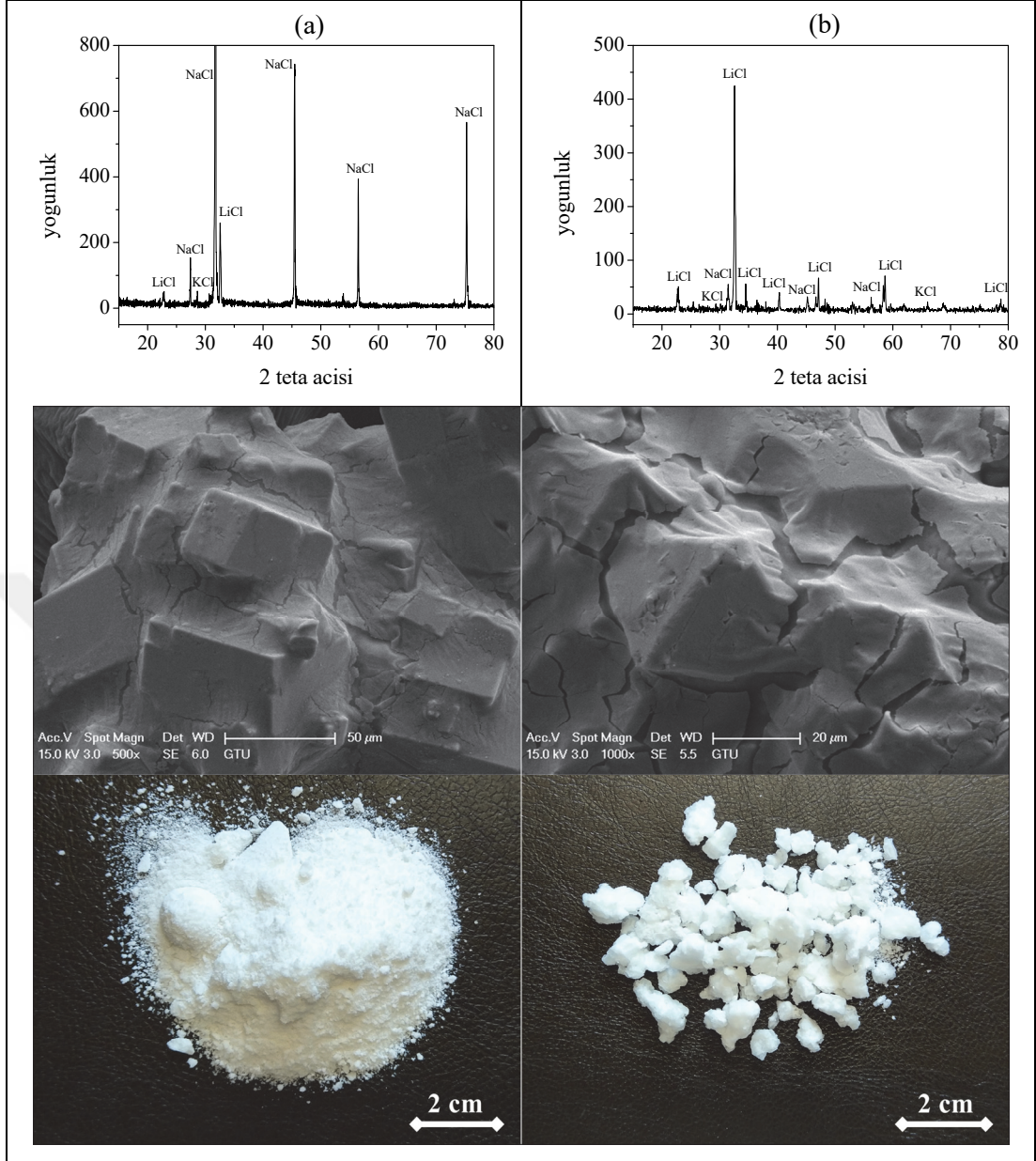
Tablo 4.35: KGS O1 ile elde edilen klorür tuzlarının kimyasal kompozisyonu.

Klorür tuzları		LiCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	Diğer
Birim		% ağırlık					
KGS O1	İlk çökel (NaCl)	10.96	84.91	0.466	0.169	3.385	0.103
	Son çökel (LiCl)	87.68	5.828	3.513	2.671	0.139	0.168

Tablo 4.36: KZÇ O1 ile elde edilen klorür tuzlarının kimyasal kompozisyonu.

Klorür tuzları		LiCl	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	Diğer
Birim		% ağırlık					
KZÇ O1	İlk çökel (NaCl)	10.72	83.77	0.646	0.126	4.639	0.092
	Son çökel (LiCl)	91.37	4.039	2.861	1.470	0.131	0.124

KGS O1 ve KZÇ O1 sistemleri ile elde edilen ilk çökel tuz kristallerinde \approx % 84 mertebelerinde sodyum klorür; son çökellerde ise \approx % 90 saflıkta lityum klorür ve minör olarak sodyum, potasyum ve kalsiyum klorür tuzları saptanmıştır. KGS O1 ile elde edilmiş iki farklı tuz kristallerine ait X-ışını desenleri, taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve tuzların görselleri Şekil 4.46 içerisinde görülmektedir.



Şekil 4.46: a) KGS O1 ile elde edilen NaCl ve b) LiCl tuzlarına ait X-ışını desenleri, taramalı elektron mikroskobu görüntüleri ve görseller.

X-ışını difraksiyonuna göre ilk çökeltide majör olarak NaCl ve minör olarak LiCl; son çökeltide ise majör olarak LiCl ve minör olarak NaCl ve KCl pikleri saptanmıştır. İlk çökeltiye ait 500 kat büyütme SEM görüntülerinden, tipik olarak kübik NaCl tuz kristalleri varlığı anlaşılmaktadır. Son çökeltide majör olarak bulunan LiCl tuzu ise hızlı bir şekilde havadaki nem ile reaksiyona girerek su fazına geçmektedir. Bu durum SEM görüntüsü çekimi sırasında kısmen oluşmuş ve 1000 kat büyütülen görüntüye akma şeklinde yansımıştır.

Lityum klorür tuzları, genel olarak batarya teknolojisinde elektrolit olarak ve havadaki nem miktarını düzenlemek amacıyla kullanılmaktadır. Ayrıca, işlenerek kurşun ve magnezyum alaşımları üretmek için de faydalanılmaktadır [Talens Peiró et al., 2013]. Diğer yandan LiCl, uygun prosesler ile diğer lityum tuzlarının (LiOH ve Li₂CO₃) üretimi için de önemli bir ara ürün teşkil etmektedir [Pranolo et al., 2015]. Bu bağlamda, LiCl tuzunun sulu ortamda elektrolizi ile lityum hidroksit çözeltisi elde edilmektedir. Bu reaksiyon sonucunda, anotta klor gazı katotta ise hidrojen gazı açığa çıkmaktadır. Elde edilen yüksek konsantrasyonlardaki LiOH çözeltisi de CO₂ gazı ile normal şartlarda tepkime verdiğinde lityum karbonat tuzları elde edilmektedir. Dolayısıyla, çalışmada elde edilen LiCl tuzları ticari bir potansiyele sahiptir.

Günümüzde, % 99.5 saflığındaki lityum karbonat kg fiyatı Londra Emtia Borsası verilerine göre 8 – 13 \$ aralığında değişmektedir. Aynı saflıktaki lityum klorür de 6 – 10 \$ dolar arasında fiyatlanmaktadır. Eti Maden İşletmeleri Kırka bor işleme tesisine ait göletlerde hâlihazırda 2.9 milyon m³ hacminde atıksu bulunmakta ve bu miktar yaklaşık 2,296 ton lityum karbonat eşdeğerliğinde lityum varlığı bulunduğu anlamına gelmektedir. Bu lityum varlığının günümüzdeki değeri en az 18 milyon \$ mertebelerindedir. Ayrıca, işletmede her yıl 1 milyon m³ atıksu oluştuğu göz önüne alındığında, rezerv miktarları gün geçtikçe artmaktadır. Sonuç olarak, Kırka boraks türevleri üretim tesisinden kaynaklı atıksulardan lityumun kazanılmasının önemli bir ticari değer yaratacağı düşünülmektedir.

5. SONUÇLAR ve YORUMLAR

Bu çalışmada, borat ve sodyum bakımından zengin bor endüstrisi atıksularından lityum kazanımı hedefiyle, öncelikle sinerjik solvent ekstraksiyonu yöntemi iki farklı deneysel plan ile uygulanarak, optimum lityum ekstraksiyon koşulları tespit edilmiştir. Bu kapsamda, yüzey tepki metodu D-optimal plan ile oluşturulmuş istatistiksel modelleme ve geleneksel deney tasarımı sonuçlarından yararlanılmıştır. Söz konusu sonuçlar karşılaştırılmış ve optimum şartlar iyileştirilmiştir. Ardından, şelat ve ligandlar vasıtasıyla organik faza alınan lityum, en uygun asit olan HCl asit ile geri-ekstrakte edilerek, lityum bakımından zengin sıyırma çözeltilisi elde edilmiştir. Son olarak, bu sıyırma çözeltilisinden ayrımsal kristallendirme tekniği ile yüksek saflıkta sodyum ve lityum klorür tuzları kazanılmıştır. Sonuçlar ve öneriler aşağıdaki gibi özetlenebilmektedir.

- İndirgenmiş kübik modeller, her iki atıksu için de Li ve Na ekstraksiyonları için en uygun modeller olarak seçilmiştir. Matriks benzerliği nedeniyle her iki atıksu için de benzer model eşitlikleri (benzer faktör ve katsayılarla) elde edilmiştir.
- Doğrulama deneyleri, modellerin 11.0 ile 11.7 arasındaki pH mertebelerinde oldukça güvenilir olduğunu ispatlamıştır. Bununla birlikte, pH (A) ve A/O (B) arttıkça, modellerin güvenilirlikleri azalmaktadır.
- Lityum ekstraksiyonunda en olumlu etken faktör pH, en olumsuz etken ise A/O olarak saptanmıştır. Özellikle, ikinci dereceden (kuadratik) [Mextral EOL] (C) ve [Cyanex 923] (D) terimleri lityum ekstraksiyonu üzerinde dikkate değer olumsuz bir etki göstermiştir.
- Proton verici Mextral EOL şelatı, sodyum ekstraksiyonu üzerinde oldukça düşük bir etki göstermektedir. Yüksek güven aralığı (% 95) ile çalışılması sebebiyle bu faktör, sodyum ekstraksiyonu modellemesinden çıkarılmıştır. Ayrıca, sodyum modellemelerinde yer alan A ve D faktörleri sodyum ekstraksiyonu üzerinde pozitif etki gösterirken, en yüksek negatif etki AB etkileşimi ile ortaya çıkmıştır.
- Kırka gölet suyu ve Kırka zayıf çözeltili için doğrulanmış model koşullarında, minimum lityum verimleri sırasıyla % 91.64 ve % 92.82, maksimum sodyum verimleri ise sırasıyla % 2.52 ve % 5.09 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, lityum ekstraksiyonu özelinde sırasıyla KGS O1 ve KZÇ O3 alternatiflerinde; sodyum

özeline ise her iki atıksu için O2 alternatiflerinde elde edilmiştir. Ayrıca, A/O:1 ile yürütülen O2 sistemlerinde, sodyum verimlerinin % 5 mertebelerine varmasının sebebinin, gereğinden fazla ekstraktan kullanımından kaynaklı olduğu geleneksel tasarım deneyleri sonucunda anlaşılmıştır. Diğer yandan KZÇ O1 modellemesinin lityum ekstraksiyon verimi tahmini % 81 mertebelerinde olmasına rağmen; gerçekleştirilen doğrulama ve geleneksel tasarım deneyleri sonucunda, % 93 seviyelerinde olduğu anlaşılmıştır.

- Doğrulanmış model sonucunda en çok arzu edilen alternatifler, en yüksek ayırma faktörleri olan 771.9 ve 1310 değerlerine karşılık gelen, sırasıyla KGS O1 ve KZÇ O3 seçenekleridir. Diğer alternatifler de etkili sinerjik solvent ekstraksiyonu sistemleri olarak değerlendirilebilmektedir.
- Bazı optimizasyon seçeneklerinde belirlenen görece düşük deneysel ayırma faktörleri, sodyum ekstraksiyonu üzerinde pozitif bir etkiye sahip olan Cyanex 923'ün gereğinden fazla kullanımı ya da atıksu çözeltilerinde sodyum iyonları üzerinde kalabalık bir etki yaratamayan görece düşük lityum iyonları varlığı nedenleri ile oluşmaktadır.
- Geleneksel tasarım deneyleri neticesinde, istatistiksel modelleme sonuçları doğrulanmış veya iyileştirilmiştir. Bu kapsamda, pH ve A/O değerleri istenen doğrulukta; ancak bazı ekstraktan dozajlarının gereğinden fazla ya da oran olarak istenmeyen seviyelerde oldukları anlaşılmıştır. Ekstraktan dozajları arzu edilen seviyelere geldiğinde, AF değerlerinde % 138 değerlerine varan iyileşme sağlanmıştır. En yüksek AF değerleri, O1 sistemlerinde saptanmış olup KGS O1 için 1144, KZÇ O1 için ise 1394 olarak belirlenmiştir.
- İstatistiksel modelleme ile Mextral EOL ve Cyanex 923 ekstraktanlarının sinerjik etkileri, bu faktörlerin minimum sınır değerlerinin sıfırdan yüksek (0.03 M) girilmesi ve interpolasyon ile bu değerler sıfıra indirildiğinde bazı alternatiflerde negatif değerler saptanması sebebiyle anlaşılamamıştır. Bu etkiler, geleneksel deney tasarımı ile daha güvenilir olarak lityum ekstraksiyonu özelinde 3.90 ile 19.8 kat arasında; sodyum ekstraksiyonu için ise yaklaşık 1.5 kat olarak tespit edilmiştir.
- Çizilen McCabe-Thiele diyagramları neticesinde, lityum ekstraksiyonunun tüm optimum sistemler için teorik olarak neredeyse tek kademede gerçekleşeceği; geri-ekstraksiyonunun ise iki kademede tamamlanacağı olası bir ters akışlı SSE sistemine geçiş için belirlenmiştir.

- Araştırılan atıksulardaki lityum varlığının görece düşük olması sebebiyle önerilen O1 sistemlerinde (yüksek A/O oranları ile yürütülen), organik fazda azami Li tutma kapasitesi KGS ve KZÇ için sırasıyla ≈ 1.8 ve ≈ 1.5 g Li/L olarak saptanmıştır.
- Kırka gölet suyu ve Kırka zayıf çözelti için önerilen üç farklı optimum ekstraksiyon sistemleri ile elde edilen organolityum komplekslerinin ampirik formülleri, eğim analizleri sonucunda; O2 sistemleri ve KZÇ O3 sistemi için $\text{LiAl}_{1.5}$, KGS O1 ve KZÇ O1 sistemleri için sırasıyla $\text{Li}(\text{HA}_2)\text{L}$ ve $\text{Li}(\text{HA}_2)\text{L}_{1.5}$ ve son olarak KGS O3 sistemi için $\text{Li}(\text{H}_{0.5}\text{A}_{1.5})\text{L}$ olarak belirlenmiştir.
- Kalsiyum ve magnezyum katyonları, monovalent katyonlara göre daha yüksek yük yoğunluğu ve daha güçlü bağlanma kapasitelerine sahip olmaları nedeniyle neredeyse tamamen ekstrakte edilmişlerdir. Ancak, her iki atıksuda minör olarak bulunmaları sebebiyle girişimleri sınırlanmaktadır. Ayrıca, atıksu matrikslerinde bor türlerinin, minör olarak nötr borik asit ve majör olarak negatif yüklü borat (dominant olarak H_2BO_3^-) formasyonlarında olması sebebiyle, bor iyonları beklendiği gibi ve arzu edilen şekilde organik faza geçememiştir. Diğer yandan atıksularda, lityuma nazaran yaklaşık 5 kat daha düşük konsantrasyona sahip potasyum iyonlarının varlığı, KOH'nin pH ayarlayıcısı olarak kullanılması nedeniyle artmaktadır. Ancak, potasyum kazanım verimi yüzde 1 mertebelerinin altında olması sebebiyle potasyum, metal yüklü organik sistemlerde minör olarak tespit edilmiştir. Bu durum, son çökel tuz kristallerinde de tanımlanarak ispatlanmıştır.
- Yüklenen organik fazdaki sodyum varlığı öncelikle su ile sıyrıldığında lityuma göre çok daha fazla geri-ekstrakte edilebilmektedir. Dolayısıyla, HCl asit ile sıyırma işleminden önce su ile sıyırma işlemi önerilmektedir. Diğer yandan, organik fazdaki lityum, asidik çözelti kullanılarak pH 6.5 ve 7.5 arasındaki denge pH değerlerinde neredeyse tamamen sıyrılabilir.
- Benzer matrikse sahip Kırka gölet suyu ve Kırka zayıf çözelti atıksularından lityumun ekstraksiyonu ve ekstrakte edilen lityumun geri-ekstraksiyonu sonuçları oldukça yakın tespit edilmiştir. Söz konusu atıksulara ait sıyırma çözeltilerinden elde edilen tuzların da benzer karakterde oluşu, çalışmaları doğrulamaktadır.
- Yüksek saflıkta LiCl ve NaCl tuzları, KGS ve KZÇ için önerilmiş en yüksek A/O sistemleri (O1) ile yüklenen organik fazların sıyırılması ve ardından uygulanan

ayrimsal kristallendirme tekniği ile elde edilmiştir. Söz konusu iki tuzun ayrılmasında çözünürlük farklarından yararlanılmış ve ilk olarak NaCl ktrlmş, son olarak da LiCl tuzları kristallendirilmiştir. LiCl tuzları \approx % 90; NaCl tuzları ise \approx % 84 saflıkta kazanılmıştır. LiCl tuzlarına, sodyum, kalsiyum ve potasyum klorür; NaCl tuzlarına ise lityum klorür girişimleri tespit edilmiştir. Bu safsızlıkların, gelişmiş çöktürme ve ayırma teknikleri ya da muhtemel bir n uzaklaştırma ile daha düşük seviyelere çekilebileceği düşünülmektedir.

- Ekstraksiyon deneyleri süresince, üçüncü faz veya emülsifikasyon gözlenmemiştir. Diğer yandan, organik fazı hazırlarken n karışım gerekli olabilmektedir. Faz ayırımları özelinde, yüksek A/O oranlarında iki fazın ayrılmasının çok daha hızlı olduğu; ancak daha düşük A/O değerlerinde ayırımın yavaşladığı gözlenmiştir. Dolayısıyla, düşük A/O mertebeleri için de gelişmiş ayırma teknikleri önerilmektedir.
- Geri-ekstraksiyon işlemi sonucu H^+ iyonları ile yüklenen organik fazın, yeniden metal kazanımında kullanılabilmesi için öncelikle rejenere edilmesi gerekmektedir. Bu kapsamda, genellikle kostik çözeltisi kullanılarak H^+ iyonları OH^- iyonları ile yer değiştirilmektedir. Ancak, güçlü alkali ortamlarda proton veren organik yapıların bozulabileceği unutulmamalı ve rejenereasyon oranı çok iyi ayarlanmalıdır.
- Olası bir ticari proste, rejenereasyon sonucu ekstraktan kullanımının asgari dzeyeye ineceği ve döngü sayılarının artması ile işletme maliyetlerinin önemli oranda düşeceği öngörülmektedir.

zet olarak, Mextral EOL / Cyanex 923 / Kerosen SSE ekstraksiyon sisteminin, borat ve sodyum bakımından zengin atıksulardan lityum ekstraksiyonu için etkili bir yöntem olduğu doğrulanmıştır. Elde edilen organik fazın, HCl asit ile yüksek verimde tekrar sulu çözeltiye alınabildiği ve bu çözeltiden ayrimsal kristallendirme yöntemi ile yüksek saflıkta lityum tuzları kazanılabildiği ispatlanmıştır. Yakın gelecekte, söz konusu proseslerin herhangi bir atıksu veya salamura (Tuzgölü vb.) rezervlerinden lityum kazanımı amacıyla ticari olarak uygulanabileceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

An J. W., Kang D. J., Tran K. T., Kim M. J., Lim T., Tran T., (2012), "Recovery of lithium from Uyuni salar brine", *Hydrometallurgy*, 117–118 (0), 64-70.

Annasaheb W., Gaikwad, R., Sapkal, R., Sapkal, V., (2012), "Simulation of Multistage Countercurrent Liquid-Liquid Extraction", *Leonardo Journal of Science*, 20, 74-79.

Bansal B., Chen X. D., Hossain M. M., (2005), "Transport of lithium through a supported liquid membrane of LIX54 and TOPO in kerosene", *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 44 (12), 1327-1336.

Bartsch R. A., Goo M. J., Christian G. D., Wen X., Czech B. P., Chapoteau E., Kumar A., (1993), "Influence of ring substituents and matrix on lithium / sodium selectivity of 14-crown-4 and benzo-13-crown-4-compounds", *Analytica Chimica Acta*, 272 (2), 285-292.

Bjerrum J., (1957), "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution: Theory of the Reversible Step Reactions", Book edition by P. Haase.

Boulatov R., Du B., Meyers E. A., Shore S. G., (1999), "Two Novel Lithium–15-Crown-5 Complexes: An Extended LiCl Chain Stabilized by Crown Ether and a Dimeric Complex Stabilized by Hydrogen Bonding with Water", *Inorganic Chemistry*, 38 (20), 4554-4558.

Bukowsky H., Uhlemann E., Gloe K., Mühl P., (1992), "Liquid-liquid extraction of alkaline earth and alkali metal ions with acylpyrazolones", *Analytica Chimica Acta*, 257 (1), 105-108.

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 (5), 515-517.

Çelebi E. E., Öncel M. S., Kobyta M., Bayramoğlu M., (2019), "Extraction of lithium from wastewaters using a synergistic solvent extraction system consisting of Mextral EOL and Cyanex 923", *Hydrometallurgy*, 185, 46-54.

Chen Y., Tian Q., Chen B., Shi X., Liao T., (2011), "Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process", *Hydrometallurgy*, 109 (1–2), 43-46.

Choppin G. R., Morgenstern A., (2000), "Thermodynamics of solvent extraction", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18 (6), 1029-1049.

Cortina J., Aguilar M., (2008), "Solvent Extraction and Liquid membranes. Fundamentals and Applications in New Materials", 1st Edition, CRC Press Taylor & Francis.

Czech B. P., Babb D. A., Son B., Bartsch R. A., (1984), "Functionalized 13-crown-4, 14-crown-4, 15-crown-4, and 16-crown-4 compounds: synthesis and lithium ion complexation", *The Journal of Organic Chemistry*, 49 (25), 4805-4810.

Dang V.-D., Steinberg M., (1978), "Preliminary design and analysis of recovery of lithium from brine with the use of a selective extractant", *Energy*, 3 (3), 325-336.

Eti-Maden, (2017), Bor sektör raporu, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Ankara.

Farelo F., Fernandes C., Avelino A., (2005), "Solubilities for Six Ternary Systems: NaCl + NH₄Cl + H₂O, KCl + NH₄Cl + H₂O, NaCl + LiCl + H₂O, KCl + LiCl + H₂O, NaCl + AlCl₃ + H₂O, and KCl + AlCl₃ + H₂O at T = (298 to 333) K", *Journal of Chemical & Engineering Data*, 50 (4), 1470-1477.

Gabra G. G., Torma A. E., (1978), "Lithium chloride extraction by n-butanol", *Hydrometallurgy*, 3 (1), 23-33.

García-Veigas J., Helvacı C., (2013), "Mineralogy and sedimentology of the Miocene Göcenoluk borate deposit, Kırka district, western Anatolia, Turkey", *Sedimentary Geology*, 290, 85-96.

Garrett D. E. (2004), "Part 1 - Lithium". Edited by D. E. Garrett, "Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride", Academic Press.

Gharehbagh F. S., Mousavian S. M. A., (2009), "Hydrodynamic characterization of mixer-settlers", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40 (3), 302-312.

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.

Hano T., Matsumoto M., Ohtake T., Egashira N., Hori F., (1992), "Recovery of lithium from geothermal water by solvent-extraction technique", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10 (2), 195-206.

Harned H. S., Robinson R. A., (1968), "Multicomponent Electrolyte Solution", 2nd Edition. Elsevier Science & Technology.

Harvianto G. R., Kim S.-H., Ju C.-S., (2016), "Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater", *Rare Metals*, 35 (12), 948-953.

Healy T. V., (1968), "Synergism in the solvent extraction of alkali metal ions by thenoyl trifluoroacetone", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30 (4), 1025-1036.

Healy T. V., (1969), "Synergism in the solvent extraction of metal ions by dibenzoylmethane", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 31 (2), 499-511.

Helvacı C., Mordogan H., Çolak M., Gündogan I., (2004), "Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central Turkey", *International Geology Review*, 46 (2), 177-190.

Hering H., (1952), "Séparation quantitative de traces de lithium contenues dans le calcium", *Analytica Chimica Acta*, 6 (0), 340-350.

Hoshino T., (2013a), "Development of technology for recovering lithium from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane", *Fusion Engineering and Design*, 88 (11), 2956-2959.

Hoshino T., (2013b), "Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane", *Desalination*, 317 (0), 11-16.

Ishimori K., Imura H., (2002), "The Synergistic Selective Extraction of Lithium (I) with 2-Thenoyltrifluoroacetone and 1,10-Phenanthroline Derivatives", *Solvent Extraction Research and Development Japan*, 9, 13-25.

Ishimori K., Imura H., Ohashi K., (2002), "Effect of 1,10-phenanthroline on the extraction and separation of lithium(I), sodium(I) and potassium(I) with thenoyltrifluoroacetone", *Analytica Chimica Acta*, 454 (2), 241-247.

Itoh T., Billah M., Honjo T., Terada K., (1991), "Separation and determination of a trace amount of lithium as its thenoyltrifluoroacetone complex with 12-crown-4 by means of synergic extraction and flame photometry", *Analytical Sciences*, 7 (0), 47-50.

Jeong J.-M., Rhee K. Y., Park S.-J., (2015), "Effect of chemical treatments on lithium recovery process of activated carbons", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27 (0), 329-333.

Kahlenberg L., Krauskopf F. C., (1908), "A new method of separating lithium chloride from the chlorides of the other alkalis, and from the chloride of barium", *Journal of the American Chemical Society*, 30 (7), 1104-1115.

Kang J., Senanayake G., Sohn J., Shin S. M., (2010), "Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272", *Hydrometallurgy*, 100 (3), 168-171.

Kanoh H., Ooi K., Miyai Y., Katoh S., (1993), "Electrochemical recovery of lithium ions in the aqueous phase", *Separation Science and Technology*, 28 (1-3), 643-651.

Kim S., Lee J., Kang J. S., Jo K., Kim S., Sung Y.-E., Yoon J., (2015), "Lithium recovery from brine using a λ -MnO₂/activated carbon hybrid super capacitor system", *Chemosphere*, 125 (0), 50-56.

Kim Y.-S., In G., Choi J.-M., (2003), "Chemical Equilibrium and Synergism for Solvent Extraction of Trace Lithium with Thenoyltrifluoroacetone in the Presence of Trioctylphosphine Oxide", *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 24 (10), 1495-1500.

Kinugasa T., Nishibara H., Murao Y., Kawamura Y., Watanabe K., Takeuchi H., (1994), "Equilibrium and kinetics of lithium extraction by a mixture of LIX 54 and TOPO", *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 27 (6), 815-818.

Kunugita E., Hwa Kim J., Komasaawa I., (1989), "Extraction and separation of lithium and sodium by solvent extraction with beta-diketone and neutral ligand", *Kagaku Kogaku Ronbunshu*, 15 (3), 504-510.

Kusakabe S., Sekine T., (1981), "Studies on the solvent extraction of metal perchlorates III extraction equilibria of alkaline earth ions with trioctylphosphine oxide as perchlorate and thiocyanate", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 54 (10), 2930-2933.

Lee D. A., Taylor W. L., McDowell W. J., Drury J. S., (1968), "Solvent extraction of lithium", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 30 (10), 2807-2821.

Lemaire J., Svecova L., Lagallarde F., Laucournet R., Thivel P. X., (2014), "Lithium recovery from aqueous solution by sorption/desorption", *Hydrometallurgy*, 143 (0), 1-11.

Levine I. N., (2008), "Physical Chemistry", 6th Edition, McGraw Hill Co., New York, USA.

Lewis G. N., (1923), "Valence and the Structure of Atoms and Molecules", American Chemical Monograph Series. New York: The Chemical Catalog Co., Inc. pp. 172. USA.

Li L., Ge J., Chen R., Wu F., Chen S., Zhang X., (2010a), "Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries", *Waste Management*, 30 (12), 2615-2621.

Li L., Ge J., Wu F., Chen R., Chen S., Wu B., (2010b), "Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant", *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1-3), 288-293.

Li L., Zhai L., Zhang X., Lu J., Chen R., Wu F., Amine K., (2014), "Recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries by ultrasonic-assisted leaching process", *Journal of Power Sources*, 262 (0), 380-385.

Liu X., Chen X., He L., Zhao Z., (2015), "Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis", *Desalination*, 376, 35-40.

Ma L.-W., Chen B.-Z., Chen Y., Shi X.-C., (2011), "Preparation, characterization and adsorptive properties of foam-type lithium adsorbent", *Microporous and Mesoporous Materials*, 142 (1), 147-153.

Ma P., Chen X. D., Hossain M. M., (2000), "Lithium extraction from a multicomponent mixture using supported liquid membranes", *Separation Science and Technology*, 35 (15), 2513-2533.

Mantuano D. P., Dorella G., Elias R. C. A., Mansur M. B., (2006), "Analysis of a hydrometallurgical route to recover base metals from spent rechargeable batteries by liquid-liquid extraction with Cyanex 272", *Journal of Power Sources*, 159 (2), 1510-1518.

Meshram P., Pandey 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 (0), 192-208.

MTA, Dünya'da ve Türkiye'de Lityum, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Maden Tetkik Arama, Ankara, 2017.

Mukai H., Miyazaki S., Umetani S., Kihara S., Matsui M., (1989), "Synergic liquid/liquid extraction of lithium and sodium with 4-acyl-5-pyrazolones with bulky substituents and tri-n-octylphosphine oxide", *Analytica Chimica Acta*, 220, 111-117.

Myers R. H., Montgomery D. C., Anderson-Cook C. M., (2016), "Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments", 4th Edition, Wiley.

Nishihama S., Onishi K., Yoshizuka K., (2011), "Selective recovery process of lithium from seawater using integrated ion exchange methods", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29 (3), 421-431.

Palmer M. R., Helvacı C., (1995), "The boron isotope geochemistry of the Kirka borate deposit, western Turkey", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (17), 3599-3605.

Pearson R. G., (1973), "Hard and Soft Acids and Bases", Dowden, Hutchinson & Ross.

Pranolo Y., Zhang W., Cheng C. Y., (2010), "Recovery of metals from spent lithium-ion battery leach solutions with a mixed solvent extractant system", *Hydrometallurgy*, 102 (1), 37-42.

Pranolo Y., Zhu Z., Cheng C. Y., (2015), "Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923", *Hydrometallurgy*, 154, 33-39.

Rozen A. M., Mikhailichenko A. I., (1967), "Extraction alkali metal halides by isopentyl alcohol", *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 12, 380-387.

Rydberg J., Cox M., Musikas C., R Choppin G., (2004), "Solvent Extraction Principles and Practice, Revised and Expanded", 2nd Edition, CRC press.

Ryu T., Lee D.-H., Ryu J. C., Shin J., Chung K.-S., Kim Y. H., (2015a), "Lithium recovery system using electrostatic field assistance", *Hydrometallurgy*, 151 (0), 78-83.

Ryu T., Shin J., Lee D.-H., Ryu J., Park I., Hong H., Huh Y. S., Kim B.-G., Chung K.-S., (2015b), "Development of multi-stage column for lithium recovery from an aqueous solution", *Hydrometallurgy*, 157, 39-43.

Ryu T., Shin J., Ryu J., Park I., Hong H., Kim B.-G., Chung K.-S., (2013), "Preparation and characterization of a cylinder-type adsorbent for the recovery of lithium from seawater", *Materials Transactions*, 54 (6), 1029-1033.

Sakamoto H., Kimura K., Shono T., (1987), "Lithium separation and enrichment by proton-driven cation transport through liquid membranes of lipophilic crown nitrophenols", *Analytical Chemistry*, 59 (11), 1513-1517.

Seeley F. G., Baldwin W. H., (1976), "Extraction of lithium from neutral salt solutions with fluorinated β -diketones", *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 38 (5), 1049-1052.

Shi C., Duan D., Jia Y., Jing Y., (2014), "A highly efficient solvent system containing ionic liquid in tributyl phosphate for lithium ion extraction", *Journal of Molecular Liquids*, 200, 191-195.

Shi C., Jia Y., Zhang C., Liu H., Jing Y., (2015), "Extraction of lithium from salt lake brine using room temperature ionic liquid in tributyl phosphate", *Fusion Engineering and Design*, 90, 1-6.

Shi C., Jing Y., Xiao J., Wang X., Jia Y., (2017), "Liquid-liquid extraction of lithium using novel phosphonium ionic liquid as an extractant", *Hydrometallurgy*, 169, 314-320.

Shi D., Zhang L., Peng X., Li L., Song F., Nie F., Ji L., Zhang Y., (2018), "Extraction of lithium from salt lake brine containing boron using multistage centrifuge extractors", *Desalination*, 441, 44-51.

Sholl A. F., Sutherland I. O., (1992), "Selective chromogenic reagents based upon phenolic cryptands", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (23), 1716-1718.

Siame E., Pascoe R. D., (2011), "Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production", *Minerals Engineering*, 24 (14), 1595-1602.

Sidgwick N. V., (1927), "The Electronic Theory of Valency", Oxford Clarendon Press.

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

Swain B., Jeong J., Lee J., Lee G.-H., (2006), "Separation of cobalt and lithium from mixed sulphate solution using Na-Cyanex 272", *Hydrometallurgy*, 84 (3), 130-138.

Swain B., Jeong J., Lee J.-c., Lee G.-H., (2008), "Development of process flow sheet for recovery of high pure cobalt from sulfate leach liquor of LIB industry waste: A mathematical model correlation to predict optimum operational conditions", *Separation and Purification Technology*, 63 (2), 360-369.

Swain B., Jeong J., Lee J.-c., Lee G.-H., Sohn J.-S., (2007), "Hydrometallurgical process for recovery of cobalt from waste cathodic active material generated during manufacturing of lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, 167 (2), 536-544.

Swain B., Mishra C., Jeong J., Lee J.-c., Hong H. S., Pandey B. D., (2015), "Separation of Co(II) and Li(I) with Cyanex 272 using hollow fiber supported liquid membrane: A comparison with flat sheet supported liquid membrane and dispersive solvent extraction process", *Chemical Engineering Journal*, 271, 61-70.

Talens Peiró L., Villalba Méndez G., Ayres R., (2013), "Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook", *JOM*, 65 (8), 986-996.

Tang J., Petranikova M., Ekberg C., Steenari B.-M., (2017), "Mixer-settler system for the recovery of copper and zinc from MSWI fly ash leachates: An evaluation of a hydrometallurgical process", *Journal of Cleaner Production*, 148, 595-605.

Tsuruta T., (2005), "Removal and recovery of lithium using various microorganisms", *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100 (5), 562-566.

Tyrrell S. B., Welch B. J., Pickering P. J., (1999), "The development of a membrane electrolysis process for the recovery of lithium from waste lithium batteries", *Minerals, Metals & Materials Society*.

Umetani S., Maeda K., Kihara S., Matsui M., (1987), "Solvent extraction of lithium and sodium with 4-benzoyl or 4-perfluoroacyl-5-pyrazolone and TOPO", *Talanta*, 34 (9), 779-782.

Umetani S., Sasayama K., Matsui M., (1982), "Solvent extraction of alkaline earth metals, and lithium with 1-phenyl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones and trioctylphosphine oxide", *Analytica Chimica Acta*, 134, 327-331.

USGS, (2019), *US Geological Survey - Mineral Commodity Summaries*, pp. 99, USA.

Vikström H., Davidsson S., Höök M., (2013), "Lithium availability and future production outlooks", *Applied Energy*, 110 (0), 252-266.

Xiang W., Liang S., Zhou Z., Qin W., Fei W., (2017), "Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/FeCl₃ in methyl isobutyl ketone", *Hydrometallurgy*, 171, 27-32.

Xiao J.-L., Sun S.-Y., Song X., Li P., Yu J.-G., (2015), "Lithium ion recovery from brine using granulated polyacrylamide-MnO₂ ion-sieve", *Chemical Engineering Journal*, 279, 659-666.

Xie F., Zhang T. A., Dreisinger D., Doyle F., (2014), "A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions", *Minerals Engineering*, 56, 10-28.

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

Yan Q., Li X., Yin Z., Wang Z., Guo H., Peng W., Hu Q., (2012), "A novel process for extracting lithium from lepidolite", *Hydrometallurgy*, 121–124 (0), 54-59.

Yanagase K., Yoshinaga T., Kawano K., Matsuoka T., (1983), "The recovery of lithium from geothermal water in the hatchobaru area of kyushu, Japan", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 56 (8), 2490-2498.

Yang S., Liu G., Wang J., Cui L., Chen Y., (2019), "Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with functionalized ionic liquid", *Fluid Phase Equilibria*, 493, 129-136.

Yoshinaga T., Kawano K., Imoto H., (1986), "Basic study on lithium recovery from lithium containing solution", *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 59 (4), 1207-1213.

Zante G., Boltoeva M., Masmoudi A., Barillon R., Trébouet D., (2019), "Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes", *Journal of Membrane Science*, 580, 62-76.

Zhang L., Li L., Shi D., Li J., Peng X., Nie F., (2017), "Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system", *Separation and Purification Technology*, 188, 167-173.

Zhang L., Li L., Shi D., Peng X., Song F., Nie F., Han W., (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 (2–3), 259-271.

Zhao J. M., Shen X. Y., Deng F. L., Wang F. C., Wu Y., Liu H. Z., (2011), "Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A", *Separation and Purification Technology*, 78 (3), 345-351.

ÖZGEÇMİŞ

Emin Ender ÇELEBİ, 29.11.1988 yılında Nevşehir’de doğdu. Lisans öğrenimini 2010 yılında Kocaeli Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü’nde başarıyla tamamladı. 2013 yılında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda yüksek lisans programını bitirdi. 2011-2019 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümünde Toprak Kirliliği ve Katı Atık Uzaklaştırma Teknolojisi Anabilim Dalında araştırma görevlisi olarak görev yapmıştır.



EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Çelebi E.E., Öncel M.S., Kobya M., Bayramoğlu M., (2019), Extraction of lithium from wastewaters using a synergistic solvent extraction system consisting of Mextral EOL and Cyanex 923, Hydrometallurgy. Volume 185, pages 46-54.



Ek B: Tüm model bileşenlerini içeren ham kübik model ANOVA sonuçları

Tablo B1.1: KGS Li ekstraksiyonu indirgenmemiş kübik model ANOVA sonuçları.

Kaynak	SS	DF	MS	F değeri	p-değeri Prob > F	
Model	28355.78	27	1050.21	1.721E+006	0.0006	anlamlı
A	426.00	1	426.00	6.982E+005	0.0008	
B	2214.36	1	2214.36	3.629E+006	0.0003	
C	383.52	1	383.52	6.286E+005	0.0008	
D	49.15	1	49.15	80558.27	0.0022	
AB	3.13	1	3.13	5129.45	0.0089	
AC	42.79	1	42.79	70135.29	0.0024	
AD	254.22	1	254.22	4.167E+005	0.0010	
BC	7.67	1	7.67	12572.27	0.0057	
BD	15.77	1	15.77	25848.58	0.0040	
CD	77.76	1	77.76	1.275E+005	0.0018	
A ²	4.48	1	4.48	7335.49	0.0074	
B ²	207.66	1	207.66	3.404E+005	0.0011	
C ²	15.78	1	15.78	25860.06	0.0040	
D ²	264.61	1	264.61	4.337E+005	0.0010	
ABC	0.91	1	0.91	1498.06	0.0164	
ABD	5.36	1	5.36	8778.54	0.0068	
ACD	5.46	1	5.46	8952.85	0.0067	
BCD	4.60	1	4.60	7539.15	0.0073	
A ² B	53.60	1	53.60	87847.80	0.0021	
A ² C	8.03	1	8.03	13155.24	0.0056	
A ² D	1.43	1	1.43	2341.62	0.0132	
AB ²	1.93	1	1.93	3159.62	0.0113	
AC ²	27.33	1	27.33	44793.83	0.0030	
AD ²	81.59	1	81.59	1.337E+005	0.0017	
B ² C	11.15	1	11.15	18275.71	0.0047	
B ² D	5.80	1	5.80	9504.28	0.0065	
BC ²	1.73	1	1.73	2837.67	0.0119	
BD ²	0.000	0				
C ² D	0.000	0				
CD ²	0.000	0				
A ³	0.000	0				
B ³	0.000	0				
C ³	0.000	0				
D ³	0.000	0				
Saf hata	6.101E-004	1	6.101E-004			
Korelasyon toplamı	28355.78	28				
SS: kareler toplamı DF: serbestlik derecesi MS: kareli ortalama						

Tablo B1.2: KZÇ Li ekstraksiyonu indirgenmemiş kübik model ANOVA sonuçları.

Kaynak	SS	DF	MS	F değeri	p-değeri Prob > F	Notlar
Model	14837.31	27	549.53	5775.69	0.0104	anlamlı
A	236.34	1	236.34	2483.96	0.0128	
B	278.82	1	278.82	2930.51	0.0118	
C	598.29	1	598.29	6288.19	0.0080	
D	434.66	1	434.66	4568.43	0.0094	
AB	43.07	1	43.07	452.69	0.0299	
AC	21.56	1	21.56	226.62	0.0422	
AD	4.245E-003	1	4.245E-003	0.045	0.8675	
BC	1.30	1	1.30	13.66	0.1682	
BD	9.53	1	9.53	100.13	0.0634	
CD	2.26	1	2.26	23.77	0.1288	
A ²	65.58	1	65.58	689.29	0.0242	
B ²	7.45	1	7.45	78.31	0.0716	
C ²	81.88	1	81.88	860.56	0.0217	
D ²	147.80	1	147.80	1553.42	0.0161	
ABC	3.61	1	3.61	37.93	0.1025	
ABD	0.23	1	0.23	2.46	0.3614	
ACD	1.68	1	1.68	17.66	0.1487	
BCD	23.35	1	23.35	245.38	0.0406	
A ² B	0.28	1	0.28	2.99	0.3339	
A ² C	1.80	1	1.80	18.96	0.1437	
A ² D	2.17	1	2.17	22.79	0.1314	
AB ²	0.039	1	0.039	0.41	0.6378	
AC ²	8.84	1	8.84	92.88	0.0658	
AD ²	54.52	1	54.52	572.98	0.0266	
B ² C	7.03	1	7.03	73.84	0.0738	
B ² D	22.47	1	22.47	236.12	0.0414	
BC ²	27.78	1	27.78	291.97	0.0372	
BD ²	0.000	0				
C ² D	0.000	0				
CD ²	0.000	0				
A ³	0.000	0				
B ³	0.000	0				
C ³	0.000	0				
D ³	0.000	0				
Saf hata	0.095	1	0.095			
Korelasyon toplamı	14837.41	28				
SS: kareler toplamı DF: serbestlik derecesi MS: kareli ortalama						

Tablo B1.3: KGS Na ekstraksiyonu indirgenmemiş kübik model ANOVA sonuçları.

Kaynak	SS	DF	MS	F değeri	p-değeri Prob > F	Notlar
Model	26.56	27	0.98	206.51	0.0550	anlamsız
A	0.40	1	0.40	83.41	0.0694	
B	0.035	1	0.035	7.41	0.2242	
C	2.457E-003	1	2.457E-003	0.52	0.6035	
D	0.035	1	0.035	7.38	0.2246	
AB	0.42	1	0.42	88.89	0.0673	
AC	3.963E-003	1	3.963E-003	0.83	0.5292	
AD	0.092	1	0.092	19.24	0.1427	
BC	4.581E-004	1	4.581E-004	0.096	0.8085	
BD	0.55	1	0.55	115.77	0.0590	
CD	1.316E-003	1	1.316E-003	0.28	0.6919	
A ²	0.010	1	0.010	2.12	0.3833	
B ²	5.431E-004	1	5.431E-004	0.11	0.7927	
C ²	3.634E-003	1	3.634E-003	0.76	0.5429	
D ²	4.730E-003	1	4.730E-003	0.99	0.5011	
ABC	4.340E-003	1	4.340E-003	0.91	0.5148	
ABD	1.108E-004	1	1.108E-004	0.023	0.9036	
ACD	1.474E-003	1	1.474E-003	0.31	0.6768	
BCD	1.870E-004	1	1.870E-004	0.039	0.8755	
A ² B	0.040	1	0.040	8.44	0.2110	
A ² C	9.166E-005	1	9.166E-005	0.019	0.9122	
A ² D	6.561E-004	1	6.561E-004	0.14	0.7737	
AB ²	6.111E-003	1	6.111E-003	1.28	0.4604	
AC ²	1.587E-003	1	1.587E-003	0.33	0.6668	
AD ²	4.593E-003	1	4.593E-003	0.96	0.5058	
B ² C	7.123E-005	1	7.123E-005	0.015	0.9225	
B ² D	3.602E-003	1	3.602E-003	0.76	0.5443	
BC ²	0.013	1	0.013	2.71	0.3475	
BD ²	0.000	0				
C ² D	0.000	0				
CD ²	0.000	0				
A ³	0.000	0				
B ³	0.000	0				
C ³	0.000	0				
D ³	0.000	0				
Saf hata	4.763E-003	1	4.763E-003			
Korelasyon toplamı	26.56	28				
SS: kareler toplamı DF: serbestlik derecesi MS: kareli ortalama						

Tablo B1.4: KZÇ Na ekstraksiyonu indirgenmemiş kübik model ANOVA sonuçları.

Kaynak	SS	DF	MS	F değeri	p-değeri Prob > F	Notlar
Model	165.71	27	6.14	6623.82	0.0097	anlamlı
A	3.52	1	3.52	3801.09	0.0103	
B	0.21	1	0.21	225.55	0.0423	
C	8.254E-005	1	8.254E-005	0.089	0.8154	
D	1.50	1	1.50	1618.86	0.0158	
AB	3.08	1	3.08	3323.56	0.0110	
AC	0.042	1	0.042	45.48	0.0937	
AD	1.267E-004	1	1.267E-004	0.14	0.7745	
BC	0.012	1	0.012	12.94	0.1726	
BD	0.043	1	0.043	46.89	0.0923	
CD	1.025E-003	1	1.025E-003	1.11	0.4839	
A ²	0.088	1	0.088	94.82	0.0652	
B ²	0.050	1	0.050	53.49	0.0865	
C ²	2.747E-003	1	2.747E-003	2.96	0.3350	
D ²	7.502E-003	1	7.502E-003	8.10	0.2152	
ABC	6.382E-003	1	6.382E-003	6.89	0.2318	
ABD	5.845E-003	1	5.845E-003	6.31	0.2412	
ACD	0.019	1	0.019	20.36	0.1388	
BCD	3.230E-003	1	3.230E-003	3.49	0.3130	
A ² B	1.46	1	1.46	1579.94	0.0160	
A ² C	0.018	1	0.018	19.13	0.1431	
A ² D	1.415E-003	1	1.415E-003	1.53	0.4331	
AB ²	0.016	1	0.016	17.15	0.1508	
AC ²	1.117E-005	1	1.117E-005	0.012	0.9304	
AD ²	0.31	1	0.31	330.88	0.0350	
B ² C	0.019	1	0.019	20.67	0.1378	
B ² D	0.064	1	0.064	68.66	0.0765	
BC ²	3.336E-003	1	3.336E-003	3.60	0.3088	
BD ²	0.000	0				
C ² D	0.000	0				
CD ²	0.000	0				
A ³	0.000	0				
B ³	0.000	0				
C ³	0.000	0				
D ³	0.000	0				
Saf hata	9.266E-004	1	9.266E-004			
Korelasyon toplamı	165.71	28				
SS: kareler toplamı DF: serbestlik derecesi MS: kareli ortalama						