

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR CEVHER ATIKLARINDAN
LİTYUM TİTAN OKSİT ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Ayşegül YÜCEL

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

MAYIS/2022

**T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BOR CEVHER ATIKLARINDAN
LİTYUM TİTAN OKSİT ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Ayşegül YÜCEL
(23617160101)**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

MAYIS/2022

TEŞEKKÜR

Cumhuriyeti kurarak bizlere bilim yapma şansı veren başta Mustafa Kemal ATATÜRK'e ve bunu devam ettiren devlet büyüklerimize,

Bu tez çalışmasının her aşamasında yardım, öneri, bilgi, tecrübe ve desteklerini esirgmeden beni her konuda yönlendiren danışman Hocam Sayın Prof. Dr. Musa SARIKAYA'ya,

Doktora başlama fırsatı vererek laboratuvar kuran ve desteğini esirgemeyen Hocam Sayın Prof. Dr. Tolga DEPCI'ye

Doktora tez çalışmamın başından itibaren her aşamada gösterdikleri yakın ilgi ve destekten dolayı tez izleme komitesi üyeleri Hocam Sayın Doç. Dr. Funda OKUŞLUK ve Hocam Sayın Prof. Dr. M. Deniz TURAN'a

Doktora tezimin amacına yönelik yapılan çalışmaların bir bölümünü oluşturan atomik emisyon spektroskopisi analizinin ölçümleri İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne ait cihazın kullanımında yardımcı olan Hocam Sayın Prof. Dr. Sema ERDEMOĞLU'na ve ölçümler konusunda daima yanımda olan değerli arkadaşım Dr. Hatice ÇAĞLAR YILMAZ'a ve Emine METE'ye,

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübeleriyle bana destek olan Hocam Sayın Prof. Dr. Bülent ALICI'ya, Maden Mühendisliği Bölüm Başkanı Hocam Sayın Prof. Dr. Hikmet SİS'e, Maden Mühendisliği Bölümünde bulunan tüm öğretim üyesi hocalarıma, İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi (İBTAM) yönetimi ve çalışanlarına,

Doktora tez çalışmamda kullanılan bor cevher atığının tedarikini sağlayan Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı'na,

Doktora tez çalışmalarına FDK-2020-2114 numaralı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi'ne,

Doktora tezimin ilk anından son anına kadar yanımda olan maddi ve manevi desteğini eksik etmeyen, değerli kardeşim Dr. Selda SEZER'e,

Benim bugüne gelmemde emeği olan rahmetli dedem Sayın M. Hanifi İĞCİ'ye ve anneannem Sayın Namıka İĞCİ'ye, rahmetli abim Sayın İsmail T. YÜCEL'e, kendisini örnek aldığım dayım Sayın Prof. Dr. Abdullah İĞCİ'ye, varlığımın sebebi olan, desteklerini daima hissettiğim annem Sayın N. Nigar YÜCEL'e ve babam Sayın Yılmaz YÜCEL'e, abim M. Şafak YÜCEL'e teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Doktora veya yüksek lisans tezi olarak sunduğum “**Bor Cevher Atıklarından Lityum Titan Oksit Üretiminin Araştırılması**” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Ayşegül YÜCEL



İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
ONUR SÖZÜ	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
SEMBOLLER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Bor ve Önemi.....	3
2.2. Borun Kullanım Alanları	7
2.3. Bor Atıklarının Değerlendirilmesi.....	9
2.4. Lityum ve Önemi	10
2.5. Lityumun Kullanım Alanları	11
2.6. Mineral Kaynaklarından Lityum Elde Edilmesi ve Li_2CO_3 Çöktürülmesi	13
2.7. Diğer Lityum Kaynaklarından Lityum Elde Edilmesi.....	23
2.8. Lityum Titanyum Oksit Seramiklerin Kullanım Alanları	27
2.9. Faz Diyagramları	32
2.10. Analiz Yöntemleri	36
2.10.1. X-Işını Floresans Spektrometresi Analiz Yöntemi (XRF)	36
2.10.2. X-Işını Kırınım Analiz Yöntemi (XRD)	37
2.10.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Analiz Yöntemi (SEM).....	42
2.10.4. Atomik Emisyon Spektroskopisi Analiz Yöntemi (AES).....	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	44
3.1. Materyal.....	44
3.2. Yöntem	46
3.2.1. Numunelerin Hazırlanması.....	48
3.2.2. Kavurma Yöntemi	48
3.2.3. Lityumun Çözeltiye Alınması	50
3.2.4. Li_2CO_3 Çöktürülmesi.....	51
3.2.5. Lityum Titan Oksit Sentezi	53
3.2.6. Analizlerde Kullanılan Cihazlar	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	56
4.1. Atık Karakterizasyonu	56
4.2. Atıktan Lityumun Doğrudan Su Ortamında Çözünmesi	60
4.3. Yüksek Isıl İşlem Sonrası Lityumun Su Ortamında Çözünmesi	61
4.4. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ İlavesinin Lityumun Su Ortamında Çözünmesine Etkisi	66
4.5. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ve $CaCO_3$ İlavesinin Lityumun Su Ortamında Çözünmesine Etkisi.....	72
4.6. Çözeltiden Li_2CO_3 Elde Edilmesi.....	79
4.7. Lityum Titan Oksit Üretimi	82
4.7.1. Geleneksel Yöntem ile Sentezleme	82
4.7.2. Mekanokimyasal Ön işlem ile Sentezleme.....	83
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	93
KAYNAKLAR.....	98
ÖZGEÇMİŞ	115

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1	Önemli bor yatakları ve buldukları bölgeler	5
Çizelge 2.2	Farklı sıcaklıklara göre lityum tuzlarının çözünürlüğü.....	14
Çizelge 2.3	Lityum içeren mineraller.....	16
Çizelge 2.4	Dünyadaki lityum içeriği yoğun olan tuzlu sular.....	23
Çizelge 2.5	Kristal yapı ve kafes türleri	41
Çizelge 2.6	Bazı elementlerin alev emisyon spektrometresi ile tespiti.....	43
Çizelge 3.1	Kullanılan kimyasallar ve özellikleri	45
Çizelge 3.2	Atık kavurma şartları.....	49
Çizelge 4. 1	Atığın elementel kompozisyonu	57
Çizelge 4. 2	200 rpm'de çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar.....	85
Çizelge 4. 3	400 rpm'de çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar	88










ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Dünyadaki bor kaynaklarının olduğu bölgeler.....	4
Şekil 2.2 Batı Anadolu'da bulunan bor yataklarının oluşumunu gösteren oluşum modeli	6
Şekil 2.3 Eti Maden tarafından üretilen bazı bor ürünleri.....	8
Şekil 2.4 Yıllara göre lityum kullanım alanlarında oluşan talep oranları	13
Şekil 2.5 Bir lityum kaynağından lityum elde edilmesine ait genel akım şeması.....	15
Şekil 2.6 α -spodümen(a) ve β -spodümenin (b) kristal yapısı	17
Şekil 2.7 Lepidolit kristal yapısı	19
Şekil 2.8 Galaxy Resources Limited şirketine ait Li'nin spodümeden geri kazanılması için alkali proses akış şeması.....	22
Şekil 2.9 Bilyalı öğütücü içerisinde meydana gelebilecek olayların şematik gösterimi	28
Şekil 2.10 Sinterleme teorisi şematik olarak gösterimi.....	29
Şekil 2.11 $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sisteminin şematik gösterimi.....	33
Şekil 2.12 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ sistemi ait örnek bir faz diyagramı.....	34
Şekil 2.13 $\text{Li}_2\text{O} - \text{TiO}_2$ ikili sistemine ait faz diyagramı.....	35
Şekil 2.14 $\text{Li} - \text{Ti} - \text{O}$ sisteminden oluşan bir faz sistemi.....	36
Şekil 2.15 Bagg yasasının şematik gösterimi	38
Şekil 3.1 Numunelerin temin edildiği yer bulduru haritası.....	45
Şekil 3.2 Tez çalışmasında kullanılan yöntemlere ait iş akım şeması.....	47
Şekil 3.3 Lityumun çözeltiye alınması.....	51
Şekil 3.4 Li_2CO_3 çöktürülmesi deneyinin şematik görünümü	52
Şekil 3.5 Agat havanda yapılan öğütme işlemi	53
Şekil 3.6 Mekanokimyasal ön işlem ile lityum titan oksit sentezi	54
Şekil 4.1 Atık malzemenin XRD analizi	58
Şekil 4.2 Atığın SEM görüntüsü	59
Şekil 4.3 Atığın termal gravimetrik analizi.....	60
Şekil 4.4 Lityumun su ortamında çözünmesi.....	61
Şekil 4.5 Yüksek sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi	62
Şekil 4.6 İkili faz diyagramı	63
Şekil 4.7 $\text{Ca} - \text{Mg} - \text{Si}$ üçlü faz diyagramı	64
Şekil 4.8 İkili faz diyagramı	65
Şekil 4.9 Üçlü faz diyagramı.....	65
Şekil 4.10 Yüksek sıcaklığa bağlı atıktaki faz değişimi.....	66
Şekil 4.11 Atık/CaS kütle oranlarına ve sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi.....	67
Şekil 4.12 Sülfatlı bileşiklerin faz diyagramı.....	69
Şekil 4.13 $\text{K}_2\text{SO}_4-\text{MgSO}_4-\text{CaSO}_4$ sisteminde faz ilişkisi.....	70
Şekil 4.14 Atık/CaS kütle oranlarına ve sıcaklığa bağlı yapısal değişiklikler.....	71
Şekil 4.15 Atık/CaS/CaC kütle oranlarına ve 900°C sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi.....	73
Şekil 4.16 Atık/CaS/CaC kütle oranlarına ve 1000°C sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi.....	74
Şekil 4.17 Atık/CaS/CaC kütle oranlarına ve 1100°C sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi.....	75
Şekil 4.18 Atık/CaS/CaC kütle oranlarına ve sıcaklığa bağlı yapısal değişiklikler.....	76
Şekil 4.19 Atık/CaS/CaC kütle oranlarına ve sıcaklığa bağlı yapısal değişiklikler SEM görüntüleri	78
Şekil 4.20 Elde edilen Li_2CO_3 XRD analizi.....	81

Şekil 4.21 Elde edilen Li_2CO_3 SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.22 Geleneksel yöntem kullanılarak elde edilen lityum titanatların XRD analizi....	83
Şekil 4.23 200 rpm öğütücü hızında sentezlenen lityum titanat oksitlerin XRD analizi	86
Şekil 4.24 400 rpm öğütücü hızında sentezlenen lityum titanat oksitlerin XRD analizi	89



SEMBOLLER VE KISALTMALAR

C	$\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$
CS	CaSi_2
CaC	CaCO_3
CaS	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
CMC	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
CMS	$\text{Ca}_7\text{Mg}_{7,25}\text{Si}_{14}$
CSO	CaSi_2O_5
C3S	Ca_3SiO_5
FDE	Faktöriyel Deney Tasarımı
Li	Lityum
LIB	Lityum İyon Pil
LAS	LiAlSiO_4
LSO	$\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$
M	MgCaSiO_4
SO	SiO_2
USGS	Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırma Merkezi
	CaMgSiO_4
	CaSO_4
	MgO
	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Ca_2SiO_4
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
	CaO

ÖZET

Doktora Tezi

BOR CEVHER ATIKLARINDAN
LİTYUM TİTAN OKSİT ÜRETİMİNİN ARAŞTIRILMASI
AYŞEGÜL YÜCEL

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

118+ix sayfa

2022

Danışman: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

Lityum gelişen teknolojinin olağan getirisi olan elektrikli ulaşım araçları ve taşınabilir elektrikli araçlarda yaygın kullanım alanına sahiptir. Ayrıca Avrupa Birliği Komisyonu Raporuna göre 2050 yılına kadar lityum arzının 60 kat artacağı ve bu artışta iklim değişikliğinin de etkisinin büyük olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte Türkiye’de lityum kaynağı olarak mineral kaynağı bulunmamaktadır. Ülkemizde ikincil kaynak olarak tabir edilen bor cevher atıklarından, bor yataklarının civarında bulunan jeotermal sulardan ve bor endüstrisi atık sularından lityum elde etmek amacıyla araştırmalar devam etmektedir.

Bu doktora tez çalışmasında bor cevher atığından lityumun çözeltilmeye alınması amacıyla ısıtma işlemi kullanılmıştır. Farklı oranlarda ilave edilen $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve CaCO_3 ’ün lityum kazanımına olan etkisi incelenmiş ve daha sonra çözeltilmeye alınan lityum, Li_2CO_3 olarak çöktürülmüştür. Nihayetinde elde edilen Li_2CO_3 ile lityum titan oksit üretilirliği araştırılmıştır. Lityum titan oksitlerin üretilme çalışmalarında geleneksel ve mekanokimyasal ön işlem ile yüksek sıcaklık sentezi kullanılmıştır. Bu aşamada üretilen lityum titan oksitlerin fazları ve kristalin boyutlarının öğütme süresi ve kalsinasyon süresiyle olan ilişkisi ayrıca incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bor cevher atığı, Lityum, Kavurma, Li_2CO_3 , Lityum titan oksit

ABSTRACT

PhD. Thesis

INVESTIGATION OF THE PRODUCTION OF LITHIUM TITAN OXIDE FROM BORON ORE WASTES

Ayşegül YÜCEL

Inonu University
Graduate School of Nature and Applied Sciences
Department of Mining Engineering

118+ix pages

2022

Supervisor: Prof. Dr. Musa SARIKAYA

Lithium is widely used in electric transportation vehicles and portable electric vehicles, which are the usual returns of developing technology. In addition, according to the European Union Commission Report, the supply of lithium will increase 60 times by 2050, and the impact of climate change on this issue is great. However, there is no mineral deposit as a lithium source in Turkey. In our country, researches are continuing in order to obtain lithium from boron ore wastes, which are called secondary sources, geothermal waters around boron deposits and boron industry wastewater.

In this doctoral thesis, heat treatment was used to take lithium from boron ore waste into solution. The effect of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and CaCO_3 added at different rates on lithium recovery was investigated and then, the lithium taken into the solution was precipitated as Li_2CO_3 . Finally, the probability of the production of lithium titanium oxide with the obtained Li_2CO_3 was investigated. Conventional and mechanochemical pretreatments and high temperature synthesis were used to produce lithium titanium oxides. At this stage, the relationship between the phases and crystalline dimensions of the produced lithium titanium oxides with the grinding time and calcination time was also investigated.

Keywords: Boron ore waste, Lithium, Roasting, Li_2CO_3 , Lithium titan oxide

1. GİRİŞ

Hızla değişen teknolojiye uyum sağlayabilmenin yolu, yüksek teknolojik ürünlerin kullanımı ve bu ürünleri üretebilmekten geçmektedir. Bir başka deyişle bir ülkenin teknolojiye bağlı ekonomik gelişimi, doğal kaynaklarını sürdürülebilir ve verimli şekilde yönetimi ile mümkün hale gelebilir. Doğal kaynaklar kazanılırken maden atıklarının oluşumu da kaçınılmazdır. Bu nedenle oluşan atıklar için alınacak önlemler arasında yerinde atık kontrolü ile birlikte atıkların değerlendirilmesi önemli bir adımdır. Atıkların değerlendirilmesi ve ekonomiye tekrar kazandırılması amacıyla ilgili araştırmalar son yıllarda hız kazanmıştır.

Lityum (Li) elementi periyodik tabloda birinci grupta bulunan alkali metal olup, doğada saf halde bulunmamasına rağmen silikatlı ve fosfat içerikli, ekonomik değere sahip bilinen 131 lityum minerali bulunmaktadır (Mineralogy database, 2021; Choubey ve diğ., 2016). Lityum bileşikleri, cam ve seramik endüstrisinde viskozitenin artırılması, kırılabilirliği düşürmesi gibi sağladığı faydalardan dolayı doğrudan kullanılırken; klima ve endüstriyel kurutucularda, kuru pil bataryalarında, alkali bataryalar ile birlikte tıp, kozmetik ve diğer birçok alanlarda kullanımı bulunmaktadır. Lityum atomik yakıt değerinde olması nedeniyle nükleer enerji alanında da önemli bir kullanım potansiyeline sahiptir. Amerika Birleşik Devletleri Jeolojik Araştırma Merkezi (USGS) tarafından hazırlanan ve 2021 yılına ait verilere göre lityum kullanım pazarının %71'ini pil, %14'ünü seramik ve cam, %4'ünü yağlama gresleri, %2'sini sürekli döküm kalıp tozları, %2'sini polimer üretimi ve %7'sini başka kullanımlar olarak sınıflandırmıştır. Avrupa Birliği Komisyonu lityumu kritik hammaddeler listesine dahil etmiştir (EU-Commission, 2020). 2050 yılına kadar Avrupa Birliği'nin 2018 yılına göre 60 kat daha fazla lityuma ihtiyacı olabileceği ön görülmüştür (Alves Dias ve diğ., 2018).

Dünya lityum üretiminin büyük bir çoğunluğunu Avustralya'da beş maden işletmesi, Şili ve Arjantin'de birer tuzlu su işletmesi ve Çin'de iki tuzlu su ve bir maden işletmesinden oluştuğu bildirilmiştir (USGS, 2021). Ülkemizde ekonomik değere sahip

lityum yatakları bulunmamakla birlikte, yapılan çeşitli araştırmalarda bazı göllerde lityum içeriğinin 40 ppm'i aşmadığı, tuz gölünde ise 325 ppm olduğu ve aynı zamanda bor sahalarında killer içerisinde 2000 mg/kg'a yakın lityum içeriği tespit edilmiştir (Akgök ve Şahiner, 2017). Helvacı (2015), yaptıkları çalışmada Kırka bor yataklarında en yüksek Li_2O içeriğine boraks zonundaki dolomitik kil içerisinde olduğunu bildirmişlerdir. Bor yataklarının bulunduğu bölge ve çevresinde bulunan jeotermal sulardan, denizsularından ve tuzlu sulardan alınan örnekler ile ülkemizde lityum belirleme (kazanım) çalışmaları yapılmıştır (Beşkardeş ve diğ., 1992; Mordoğan ve diğ., 1995; Büyükburç, 2003; Kabay ve diğ., 2010; Akyıldız, 2015; Erdoğan, 2015; Özmal ve Erdoğan, 2015; Lee ve diğ., 2016). Ancak uygulanabilir, ekonomik, sürdürülebilir ve yüksek lityum kazanım verimi sağlanabilecek yöntem(ler) geliştirilerek teknolojik olarak değerli olan bu metalin kazanımı ile ülkemize katma değeri yüksek bir ürün ekonomiye kazandırılabilmesi oldukça önemlidir. Bu amaçla bor yataklarından elde edilen ürünlerin yanında atıklarda bulunan lityumun da nihai bir ürün olarak elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Bu çalışmada, lityum titan oksit elde edilmesine kadar geçen süreç boyunca atıktaki lityum çözeltiliye alınarak – ki bu amaçla atığın ısıtma tabii tutulması (i), $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek kavrulması (ii) ve sülfat bileşiği ile birlikte CaCO_3 ilave edilmesi (iii) olmak üzere toplam üç yöntem denenmiştir – çözeltide bulunan lityum Li_2CO_3 olarak çöktürülmüş ve elde edilen Li_2CO_3 ile TiO_2 'nin belirli oranlarda ve yöntemlerde (geleneksel ve mekanokimyasal) karıştırılarak yüksek sıcaklık katı hal sentezi ile lityum titan oksitler elde edilmiştir. Deneysel çalışmalar boyunca eklenen kimyasalların ve sıcaklığın lityum kazanımına etkilerinin aydınlatılmasına ve ayrıca geleneksel ve mekanokimyasal yöntemlerle elde edilen lityum titan oksit fazları ve kristalin boyutları ile olan ilişkileri açıklanmaya çalışılmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Bor ve Önemi

Bor ve bor bileşikleri kullanıldığı alanda kullanım amacına uygun faydalar sağlamasından dolayı önemli bir ham maddedir. Bu bölümde bor, borun yer yüzünde bulunduğu yerler, önemli bor mineralleri ve özellikle lityum içeriği ile tez çalışma konusu olan Türkiye’de bulunan Eskişehir – Kırka bölgesine ait borat yatakları hakkında bilgiler sunulmuştur.

Bor, periyodik tablonun 3A grubunda bulunan “B” harfi ile simgelenen, atom ağırlığı 10,81 u, atom numarası 5 olan metal ile ametal arası yarı iletken bir özelliğe sahip yeryüzünde yaygın olarak bulunan 51. elementtir (Bilgiç ve Dayık, 2013). Doğada serbest halde değil bileşikler halinde bulunmaktadır. Yoğunluğu $2,34 \text{ g/cm}^3$ olup 2200°C ’de eriyebilen ve 2250°C ’de kaynayabilen bor, hava ortamında ısıtıldığında yeşil alev ile yanarak bor oksit (B_2O_3) meydana getirmektedir (Görgülü ve Arslan, 2003).

Doğada bulunan ve sanayide en çok kullanılan bor mineralleri sırasıyla tinkal ($\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ve kolemanittir ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Dünya rezervlerine bakıldığında %88 Türkiye, %5 Bolivya, %3 Şili ve %4 diğer ülkeler olarak sıranabilir (USGS, 2022). Dünyadaki bor kaynaklarının bulunduğu ve işletildiği yerler Şekil 2.1’de verilmiştir.



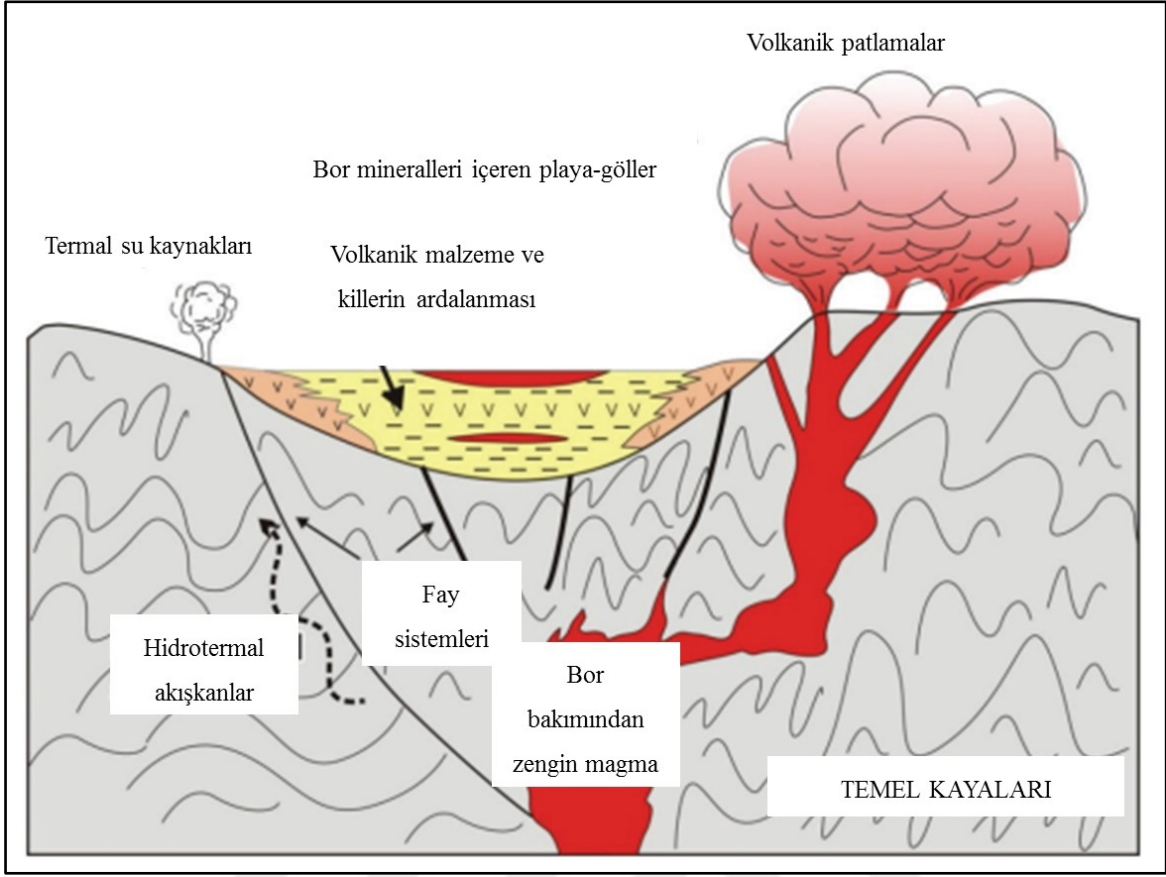
Şekil 2. 1 Dünyadaki bor kaynaklarının olduğu bölgeler (Helvacı, 2017)

Türkiye’de bulunan önemli bor yatakları ve bölgeleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Tinkal (boraks) doğada renksiz ve saydam halde bulunmaktadır. Suyunu kaybettikten sonra tinkalkonite dönüşmektedir. Özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$, sertliği (Mohs) 2 – 2,5 arasındadır. B_2O_3 içeriği %12 – 29 aralığındadır. Kolemanit, Mohs sertliği 4 – 4,5, özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$, B_2O_3 içeriği %27 – 32 olan bir bor mineralidir. Cam ve seramik sektöründe malzemenin kullanım ömrünü uzatarak dayanıklılığını arttırmaktadır. Üleksit, borik asit ve boraks üretiminde oldukça önemlidir. Özgül ağırlığı $1,95 - 2 \text{ gr/cm}^3$, Mohs skalasına göre sertliği 2,5’dir (Bilgiç ve Dayık, 2013).

Çizelge 2.1 Önemli bor yatakları ve buldukları bölgeler

Mineral	Formül	Bulunduğu Yatak
<p>Tinkal</p> 	$\text{Na}_4\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Kırka
<p>Üleksit</p> 	$\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Kestelek Emet Kırka
<p>Kolemanit</p> 	$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bigadiç Kestelek Emet Kırka

Türkiye'nin Batı Anadolu bölgesinde oluşan borat yataklarının oluşum modeli Şekil 2.2.'de verilmiştir. Bor yataklarını oluşturan playa-gölleri, yüzey suları, sıcak su kaynakları ve hidrotermal ergiyikler ile beslenmişlerdir. Bor minerallerinin oluştuğu yarıkurak veya kurak dönemlerde çok fazla buharlaşmanın sonucu su seviyeleri azalarak playalar oluşmuş ve sedimentasyon hızı en az düzeye inmiştir. Bor çökelimini izleyen dönemlerde, playalardaki su seviyeleri aşamalı olarak artarak kalın kil, marn ve kireçtaşı oluşmasına neden olmuştur (Helvacı, 2017).



Şekil 2.2 Batı Anadolu’da bulunan bor yataklarının oluşumunu gösteren oluşum modeli (Helvacı, 2015)

Borat yatakları asitten bazıge doğru farklılaşan volkanitler ile tortullu piroklastik kayalardan oluşmaktadır. Tüm borat yataklarının bulunduğu bölgelerde volkanik kayaların bulunması borat oluşumunda volkanizmanın önemli bir sonucu olduğunu göstermektedir (Helvacı ve diğ., 2004).

Batı Anadolu’daki borat yatakları incelendiğinde tüm havzalarda ilk çökelen bor mineralleri kalsiyum boratlardır. Bunun nedeni kalsiyumlu evaporitlerin ilk önce oluşmasıdır. Buharlaştırmanın devam etmesi sonucu da sodyum – kalsiyum boratlar çökmeye başlamaktadır. Boraks, üleksit ve kolemanit bor yataklarının en önemli mineralleridir. Kolemanit üleksite göre daha düşük pH’da çöklerken boraks ise üleksite göre daha yüksek pH’da çöktüğü tespit edilmiştir (Helvacı, 2005).

Kırka borat yatağının oluşumu birçok araştırmaya konu olmuştur. Arda, 1969 yılında yaptığı çalışma sonucunda borun göl ortamına taşınmasını yağmur sularıyla çevre kayalardan taşınması fikrini sunmuştur (Arda, 1969). Aynı yıl Özpeker'in yaptığı çalışmada borat cevherleşmesinin volkanik faaliyetlerin olduğu neojen yaşlı göl tortulları içerisinde devam ederken boraksın ilk olarak oluştuğunu belirtmiştir (Özpeker, 1969).

Başka bir çalışma Baysal tarafından yapılmıştır. Borat yataklarını incelemesinde borat minerallerinin farklı fizikokimyasal şartlar altında göl sularında çökeldiğini ortaya koymuştur. Yatakların sedimanlar ile örtülmesi, sıcaklık ve basınç koşullarının değişmesi sonucu ikincil borat mineralleri oluşmuştur (Baysal, 1972; 1973). Kırka borat yataklarında gözlenen kil mineralinin de Mg-montmorillonit türünde olduğunu belirtmiştir (Baysal, 1974).

Yalçın ve Baysal (1991), borat yataklarının bulunduğu havzanın güney batısında Na – Ca ile Na – boratları, kuzay batısını ise Ca – boratları temsil ettiğini belirtmiştir. Ayrıca havzanın dolomitli kireç taşı/marn içerisinde bulunduğunu eklemiştir.

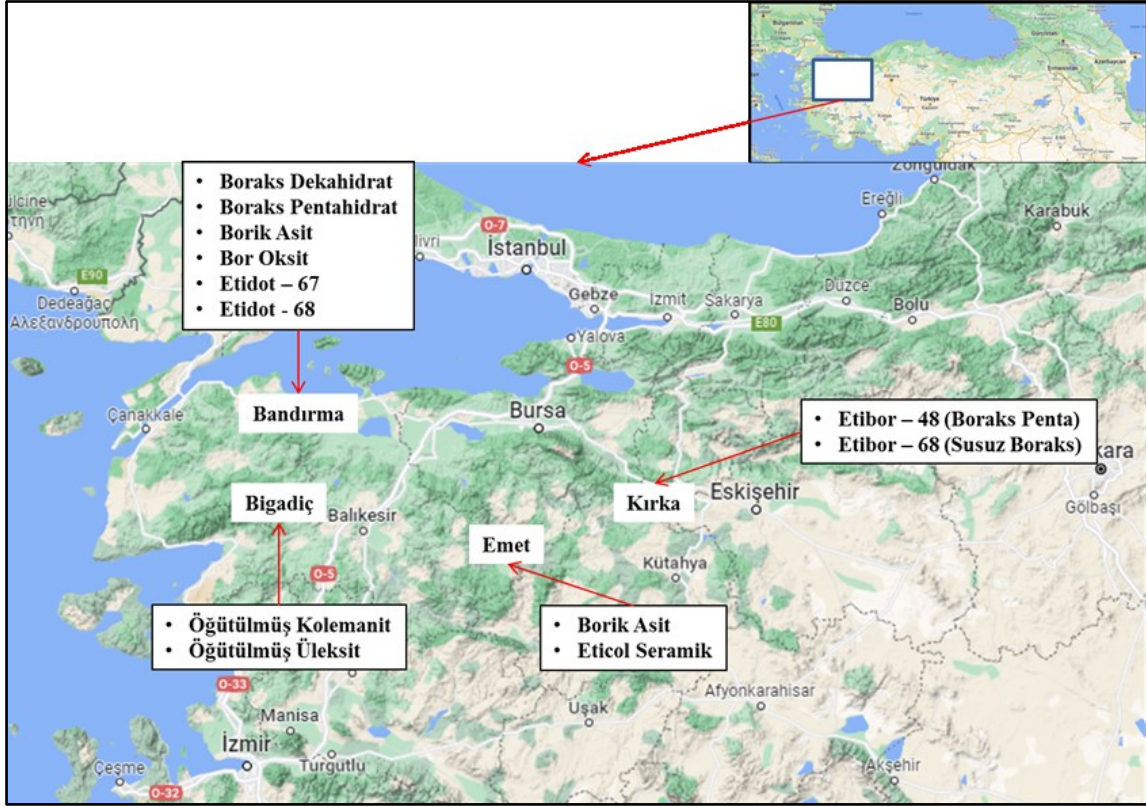
Çolak 1995 yılında Kırka borat yataklarının killi seviyelerini incelemiştir. Bor mineralleri yanında plajiyoklas, K-feldispat, kuvars, dolomit ve lityum içerikli simektit bulunduğunu beyan etmiştir.

Garcia-Veigas ve Helvacı (2013) tarafından Kırka borat yataklarının oluşu ile ilgili bir modelleme geliştirilmiştir. Bu modellemede doğal kimyasal süreçler üleksitten probertite (derinlerde Na – Ca borat minerallerinin varlığı bu olayın göstergesidir), sonrasında kolemanitten hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) çökelimidir. Bu çökelim sırasıyla kalsit, dolomit, jips, anhidrit, halit ve Potasyum – Magnezyum tuzları şeklinde olmaktadır. Bu oluşum sürecinde Kırka borat yatakları sodyumca zenginleşmektedir. Bu zenginleşmenin bir başka sonucu da ortamdaki killerin lityumu absorbe etmesi olmuştur.

2.2. Borun Kullanım Alanları

Bor mineralleri bir çok sektörde hem rafine bor ürünleri olarak kullanım alanı bulurken hem de konsantre bor olarak kullanılmaktadır. Bor ürünlerinin %80'lik kısmını cam (%47), tarım (%16), seramik (%15) ve deterjan (%2) sektörleri oluşturmaktadır. Geriye kalan %20'lik kısımda bulunan sektörler ise kimya, metalurji, tutkal, alçıpan, madeni yağ ve zararlı organizmaları önleyici bileşiklerin kullanıldığı yerlerdir (Bor Sektör

Raporu, 2018). Türkiye’de bor minerallerini çıkarabilen, işleyen ve ihraç edebilen tek kuruluş Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü (Eti Maden)’dür. Eti Maden’e ait bor işletmelerinde üretilen bazı rafine ürünler Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 Eti Maden tarafından üretilen bazı bor ürünleri

Bor oksitin en fazla kullanıldığı sektör cam sanayidir. Ergimiş haldeki cama ilave edilen bor akışkanlığı sağladığı gibi ürünün sertliğini ve dayanıklılığını da arttırmaktadır. Sodyum boratlar yüksek sertliğe sahip borosilikat camlarda, sodyum içermeyen boratlar ise ekran camlarında kullanılmaktadır (Bor Sektör Raporu, 2018).

Seramik sanayinin temel yapıtaşları olan kil ve kaolinin karıştırılarak yüksek sıcaklıkta pişirilmesine ilave edilen bor, seramik malzemelerin fiziksel ve kimyasal olumsuzluklara karşı dayanımı arttırmaktadır (Özbaş, 2019).

Tarımda bor bitki gelişiminde önemli yer tutmaktadır. Hücredeki şeker geçişini, hücre bölünmesini, fotosentez metabolizmasını düzenlemektedir (Özbaş, 2019).

Deterjan sektöründe leke çıkarmayı kolaylaştırma ve ağartma, enzimleri stabilize etme, suyu yumuşatma, alkali tamponlama ve sürfaktan olarak kullanılan malzemenin performansı artırmak gibi özellikleri sayesinde önemli bir yere sahiptir (Özbaş, 2019).

Bordan elde edilen ve daha spesifik alanlarda kullanılan başka bor bileşikleri de mevcuttur. Bunlardan biri bor ve azot elementlerinin birleşmesi ile oluşan bor nitrür (BN), iki farklı kristal yapı ile kullanım alanı bulmaktadır. Hegzagonal bor nitrür metalurjide yüksek sıcaklığa dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır. Kübik bor nitrür ise elmadan sonra bilinen en sert malzeme olması ve yüksek ısı iletkenliği özellikleri ile yüksek sıcaklıkta aşınma ve kesme işlemlerinde kullanılmaktadır (Bor Nitrür Ön Fizibilite Raporu, 2003).

İleri teknoloji seramikler arasında yer alan özellikle askeri alanlarda kullanılması tercih edilen bir diğer bor esaslı malzeme bor karbür (B_4C)dür (Kakiage, ve diğ., 2011; Yanase, ve diğ., 2009). Bor karbür esaslı malzemeler diğer karbür seramiklere göre daha yüksek sertliğe sahip olmasına rağmen daha düşük yoğunluktadır (Najafi, ve diğ., 2021).

Borun hidrojen ile olan bileşikleri arasında diboran (B_2H_6), pentaboran (B_5H_9) ve dekaboran ($B_{10}H_{14}$) bulunmaktadır. Bu kimyasalların havacılık sektöründe yüksek performanslı yakıt olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Helvacı, 2004).

Ayrıca yüksek enerji yoğunluğuna ve çevresel açıdan fosil yakıtlara alternatif bir enerji taşıyıcı (Hosseini ve Wahid, 2020; Hao, ve diğ., 2020) olan hidrojen üretiminde ve depolanmasında da bor ve bor bileşikleri kullanılmaktadır (Huo, ve diğ., 2021; Dong, ve diğ., 2021; Balta, 2020).

2.3. Bor Atıklarının Değerlendirilmesi

Kırka tinkal minerali, dolomit, montmorillonit, beyaz kil ve kalsit içermektedir (Özder, 2013). Bu nedenle bor atıkları kilce zengin içeriğe sahiptir denilebilir. Atıkların değerlendirilmesinde killerin en fazla kullanıldığı sektörler olan seramik, çimento ve tuğla sektörleri tercih edilmektedir. Bor endüstrisinin atıklarının değerlendirilmesinde Türkiye’de yapılan çalışmalar göz önüne alındığında uygun şekilde depolanması, uygun sektörlerde değerlendirilmesi başta gelirken son zamanlarda ikincil kaynaklardan değerli metal kazanımının araştırılmasında artmıştır. Atıklar kompaktlaştırılarak ve floküle edilerek depolanmaktadır. Atıklardaki değerli metallerin (Li, Sc, Rb vb.) kazanılması amacıyla da temel cevher hazırlama yöntemleri ile hidrometalurji ve pirometalurji yöntemleri kullanılmıştır (Dırak, 2011).

2.4. Lityum ve Önemi

Yerkabuğunun ortalama lityum içeriği yaklaşık %0,007 olarak tahmin edilmektedir. Dünyada bilinen yaklaşık 131 lityum içerikli mineral bulunmaktadır (Mineralogy database, 2021). Bunlar içinde silikat ve fosfat içerikli lityum mineralleri ekonomik öneme sahiptirler (Choubey ve diğ., 2016). 1900 yılların başından itibaren lityum içeren minerallerden önce fiziksel yöntem ile ardından kimyasal yöntem ile lityum zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir (Walter ve Bichowsky, 1935; Victor, 1953; Robinson ve diğ., 1961; Morstadt, 1987; Dresler ve diğ., 1998; Wietelmann ve Bauer, 2008). Daha sonraki yıllarda ise boyut küçültme işlemi yanında flotasyon ve manyetik ayırma işlemleriyle de zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır (Bale ve May, 1989; Amarante ve diğ., 1999; Moon ve Fuerstenau, 2003). Ticari öneme sahip lityum kaynakları sırasıyla Lepidolit ($\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}[\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{F},\text{OH}]_2$), Spodumen ($\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ve Ambligonit ($\text{LiAl}[\text{PO}_4][\text{OH},\text{F}]$) olarak bilinmektedir (Swain, 2017).

Teknolojik olarak kritik öneme sahip olan lityum yer kabuğunda geniş bir alana yayılmamasından dolayı farklı lityum kaynaklarının araştırılmasının önü açılmıştır. Bu nedenle mineral kaynakları dışında tuzlu su, jeotermal sular ve deniz suyunun farklı ön işlemlere tabi tutulması, kullanılmış lityum iyon pillerinin geri dönüştürülmesi ile lityum kazanımı sağlanmaya çalışılmaktadır. Tuzlu su bazlı lityum kaynakları Arjantin, Bolivya, Şili, Çin ve Amerika Birleşik Devletleri'nde; mineral bazlı lityum kaynakları Avustralya, Avusturya, Brezilya, Kanada, Çin, Kongo (Kinşasa), Çekya, Finlandiya, Almanya, Mali, Namibya, Peru, Portekiz, Sırbistan, İspanya ve Zimbabve'de bulunurken lityum-kil kaynakları, Meksika ve Amerika Birleşik Devletleri'nde bulunmakta ve araştırılmaya devam edilmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki lityum kaynakları kıtasal tuzlu sulardan, jeotermal tuzlu sulardan, hektorit, petrol sahası tuzlu sularından ve pegmatitlerden oluşmakta ve toplam rezervi 6,8 milyon tondur. Bolivya 21 milyon ton, Arjantin 17 milyon ton, Şili 9 milyon ton, Avustralya 6.3 milyon ton, Çin, 4,5 milyon ton, Kongo (Kinşasa) 3 milyon ton, Almanya 2.5 milyon ton, Kanada ve Meksika, her biri 1,7 milyon ton, Çekya 1.3 milyon ton, Mali, Rusya ve Sırbistan her biri 1 milyon ton, Zimbabve 540.000 ton, Brezilya 400.000 ton, İspanya 300.000 ton, Portekiz 250.000 ton, Peru 130.000 ton, Avusturya, Finlandiya ve Kazakistan her biri 50.000 ton, ve Namibya 9.000 ton lityum rezervine sahip olduğu bildirilmektedir (USGS, 2021). Lityumun kullanım alanlarının artmasına karşılık kısıtlı yaygın olmayan rezervi nedeniyle araştırmacıları diğer lityum kaynaklarına yönlendirmiştir.

Avrupa Birliği Komisyonuna ait “Kritik Hammadde Esnekliği: Daha Fazla Güvenlik ve Sürdürülebilirliğe Doğru Yol Oluşturması raporunda lityum ile ilgili bazı önemli maddeler sırasıyla aşağıda verilmiştir (EU-Commission, 2020).

- 2017 yılındaki kritik hammaddeler listesine 2020 yılında lityum ilave edilmiştir.
- Elektrikli araç pilleri ve enerji depolaması için, Avrupa Birliği'nin 2030'da 18 kat daha fazla lityum, 2050'de tüm Avrupa Birliği ekonomisine sağlanan mevcut arza kıyasla neredeyse 60 kat daha fazla lityum ihtiyacı olacağı bildirilmiştir (Alves Dias ve diğ., 2018).
- İklim değişikliğine bağlı olarak metal ve mineral talebinin %1000'den fazla artacağı öngörüsüdür. Dünya Bankasının n gördüğü 2050 yılına kadar sıcaklığın 2°C'ye kadar artacağı ve bunun sonucunda elektrikli akmlatrlerle ve dolayısıyla ilgili metallere (rneğin lityum, alüminyum, kobalt, kurşun vb.) olan ihtiyacın artacağıdır (World Bank, 2017),
- Bazı teknoloji (ıkarma, işleme, geri dönüşüm, metalurji vb.) zorluklar sebebiyle Avrupa dışına ihraç edilmektedir.
- Lityumun endüstriyel ekosistemde kritik hammadde olarak görülmesi uzay ve savunma, elektronik, taşınabilir ve otomotiv, enerji yoğun endüstri, yenilenebilir enerji ve sağlık alanlarında kullanılmasından kaynaklanmaktadır.

2.5. Lityumun Kullanım Alanları

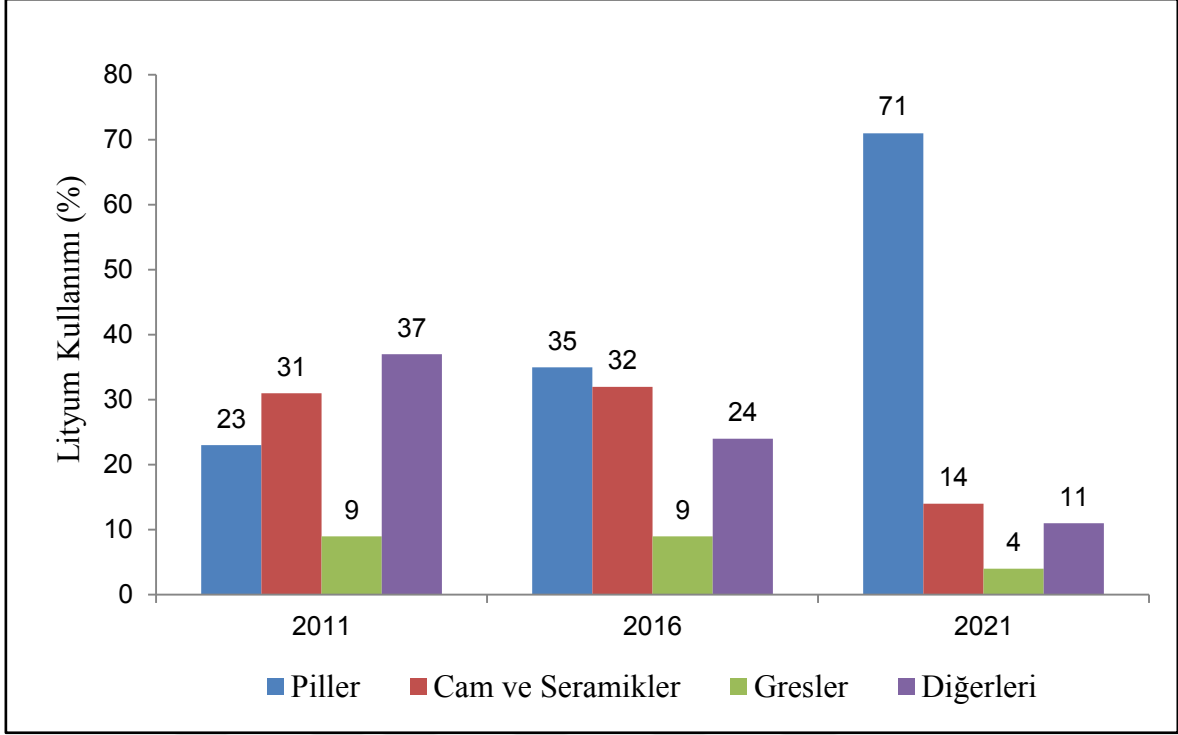
Son zamanlarda elektrikli taşınabilir cihazlara ve araçlara (otomobillere) artan talep doğrultusunda lityuma olan ilgi artmıştır. Ayrıca Avrupa Birliği tarafından kritik ham maddeler arasında alınması da lityumu daha ön plana çıkarmaktadır.

Cam ve seramik sektöründe lityum, viskoziteyi düşürerek işlenmesinin kolaylaştırılması, erime sıcaklığını düşürerek enerji tasarrufu sağlamak, termal darbelere karşı dirençli, mekanik dayanımı yüksek ürünler elde etmek amacıyla kullanılmaktadır (Akgk ve şahiner, 2017; Monmaturapoj ve diğ., 2013).

Lityum, daha güçlü ve hafif alaşımlar oluşturmak için alüminyum ve magnezyum gibi hafif metallere alaşımlar yapılarak kullanılmaktadır. LiCl bilinen en higroskopik (nem tutan) malzemelerden biridir ve endüstriyel kurutma ve iklimlendirmede kullanılmaktadır. Biyomedikal uygulama için ise yüksek oranda saflaştırılmış lityum bileşiği kullanılmaktadır. Li_2CO_3 'ün önemli biyomedikal uygulaması, eklem iltihabı, manik depresyon ve ciddi akıl hastalığının kemoterapötik tedavisini içermektedir (Swain, 2017).

Lityum bileşiklerinden olan LiOH, hayvansal kaynaklı yağlar ile tepkimeye sokularak (sabunlaşma) lityum bazlı gres yağları üretilebilmektedir. Elde edilen bu gresler, yağın kalıcı özelliği ile birlikte gresin su ve ısı direncini artırmaktadır (Akgök ve Şahiner, 2017).

Elektrikli araç (otomotiv) ve taşınabilir elektronik cihazların (cep telefonu, tablet vs.) gelişmesiyle birlikte pil ihtiyacı artmış ve bu ihtiyacı karşılayacak pil teknolojisi gereksinimleri de değişmiştir. Bu alanda kullanılacak pillerden beklenen özellikler, pil ömrünün uzun (i), boyutunun küçük (ii), ağırlığının hafif (iii) ve depolama kapasitesinin yüksek (iv) olmasıdır. Bu özelliklerin yanında farklı iklim ve sıcaklık ortamlarına dayanacak verimli, kendi kendine şarj – deşarj kapasitesine sahip olması istenmektedir. Bu gereksinimlere en uygun pil lityum iyon pillerdir (Chandran ve diğ., 2021). LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 ve diğer lityum metal oksitler öncelikle katot malzemelerinde bulunurken, grafit ana anot malzemesidir (Chagnes ve Pospiech, 2013; Contestabile ve diğ., 2001). Şekil 2.4'de son on yılda lityum kullanım alanları verilmiştir. Buna göre lityuma olan talebin pillerde kullanımında yıllar içerisinde arttığı ve 2021 yılında lityum kullanımının %71'e çıktığı görülmüştür.



Şekil 2.4 Yıllara göre lityum kullanım alanlarında oluşan talep oranları (USGS, 2021)

2.6. Mineral Kaynaklarından Lityum Elde Edilmesi ve Li_2CO_3 Çöktürülmesi

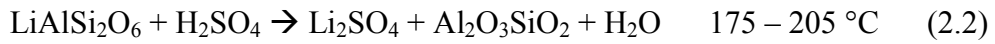
Farklı cevherler, kil, tuzlu su, deniz suyu gibi çeşitli birincil kaynaklardan ve pilin farklı tekniklerle geri dönüştürülmesi gibi ikincil kaynaklardan lityumun elde edilmesi üzerine araştırmalar devam etmektedir.

Çeşitli birincil ve ikincil kaynaklardan hidrometalurji, piro-metalurji, kimyasal liç, biyolojik liç ve farklı cevherlerden yüzdürme yoluyla lityum kazanımı yanında çeşitli organik, inorganik ve kompozit polimer sorbentler kullanılarak birlikte çökeltme ve ekstraksiyon, iyon değişimi gibi bir çok yöntemde araştırılmaya devam etmektedir. Yapılan çalışmalarda tek bir yöntem yerine birden fazla yöntemin bir arada kullanıldığı görülmüştür. En fazla kullanılan yöntemlerden bir olan pirometalurjik yöntemlerdir.

Pirometalurjik yöntem kalsinasyon ve kavurma gibi malzemenin ergime derecesinin altındaki işlemleri ve/veya kuru kimyasal yöntem olarak tanımlanmaktadır. En fazla kullanılan yöntem kavurma yöntemidir (Akdağ, 1992). Kavurmanın amacı kaynaktan bulunan lityumun çözeltilmeye alınmasını sağlamak amacıyla ön hazırlık işlemi olarak tanımlanabilir. Bazı safsızlıkların örneğin karbonatlı bileşiklerin uzaklaştırılması amacıyla yapılan kavurma işlemine ise kalsinasyon denilmektedir. CaCO_3 bileşiğinin 1000 – 1200°C

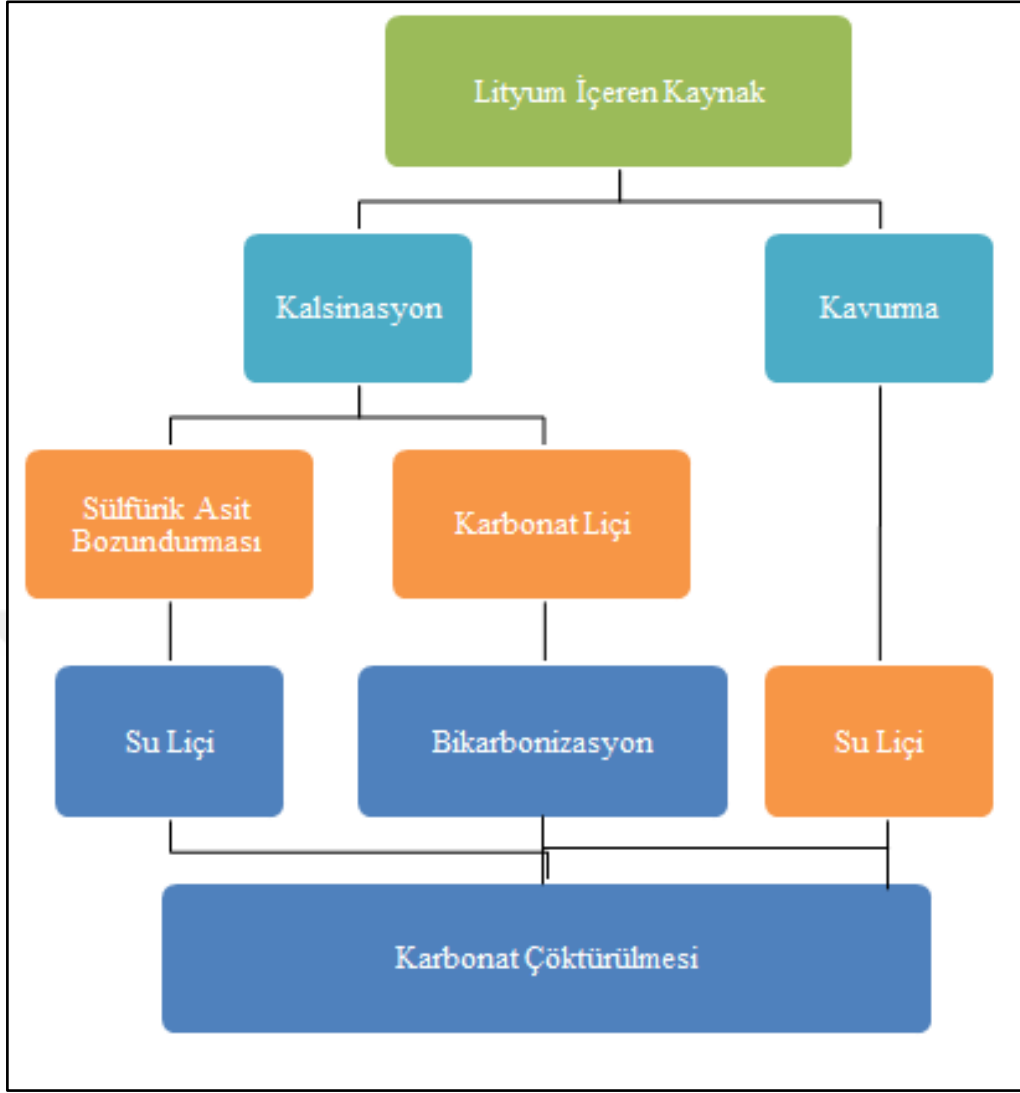
arasında CaO ve CO₂ olarak parçalanması kalsinasyon kavurmasına örnek verilebilir (Akdağ, 1992).

Lityum kaynağı olarak spodümen cevheri kullanıldığında α -spodümenin kavrulması ile β -spodüme dönüşümü 800°C'den daha yüksek sıcaklığın uygun olduğu önerilmiştir (Barbosa ve diğ., 2014). Isıl işlemde sonra elde edilen β -spodümen katyon (Li⁺ ve H⁺ için) değişim özelliği kazanmaktadır. Su liçi ile de lityumun çözelti haline geçecek olan Li₂SO₄ formu elde edilmektedir. Karbonat çöktürmesi işleminde ise genellikle lityum sülfat lityum karbonat olarak çöktürülmesi işlemi yapılmaktadır. Bu işlemlerin yapıldığı esnada ortamda oluşan reaksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir (Choubey ve diğ., 2016). Bir lityum kaynağından Li₂CO₃ elde edilmesine ait genel bir akım şeması Şekil 2.5'de verilmiştir. Ayrıca lityum tuzlarının farklı sıcaklıklardaki çözünürlüğü Çizelge 2.2'de verilmiştir. Li₂SO₄ çözünürlüğünün 0°C'de en yüksek (36,1) değere sahip olduğu görülmüştür. Li₂CO₃ çözünürlüğünde sıcaklıkla beraber azaldığı görülmüştür. LiCl çözünürlüğü ise sıcaklıkla beraber artmaktadır. Ancak çalışmalarda lityum içeren cevherlerin klorlanması amacıyla farklı yöntemler kullanılmıştır. Bu yöntemlerdeki karmaşıklık ve yüksek korozyona dayanıklı ekipman gerektirdiğinden lityum kazanımında ekonomik olarak tercih edilmemiştir (Choubey ve diğ., 2016; Barbosa ve diğ., 2014).



Çizelge 2. 2 Farklı sıcaklıklara göre lityum tuzlarının çözünebilirliği (g/100g H₂O) (Choubey ve diğ., 2016)

Li Tuzu	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C	100°C
Li ₂ CO ₃	1,54	1,33	1,17	1,01	0,85	0,72
LiCl	69,2	83,5	89,2	98,4	112	128
Li ₂ SO ₄	36,1	34,8	33,77	32,6	31,4	-
LiHCO ₃	5,80	5,74	-	-	-	-



Şekil 2.5 Bir lityum kaynağından lityum elde edilmesine ait genel akım şeması (Swain, 2017)

Lityumun elde edilmesinde kullanılan bir diğer yöntem CaSO_4 kavurmasıdır. 900°C 'de yapılan işlemde lityum suda çözülebilir formda olan Li_2SO_4 'de dönüşmüş ve daha yüksek lityum kazanımı elde edilebilmiştir (Jandová ve diğ., 2009). CaCO_3 ile yapılan bir başka çalışmada kireçtaşının kütle oranı arttıkça lityum kaynağı α -spodümenin erime noktasının azaldığını ve lityum kazanımının arttığını göstermiştir (White ve McVay; 1958).

Ticari öneme sahip ve dünyanın farklı yerlerinde geleneksel madencilik yöntemleri ile işletilen lityum kaynakları sırasıyla Spodümen, Lepidolit ve Ambligonit olarak bilinmektedir (Swain, 2017). Lityum içeren mineral kaynakları, formülleri ve tahmini lityum içerikleri (%) Çizelge 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2. 3 Lityum içeren mineraller (Labbe ve Daw, 2011)

Mineral	Formül	Tahmini Li İçeriği (%)
Spodümen	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3,73
Petalit	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2,27
Eucryptite	LiAlSiO_4	5,51
Bikitaite	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,40
Lepidolite	$\text{KLi}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	3,84
Zinnwaldite	$\text{KLiFeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	1,59
Amblygonite	$(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{OH},\text{F})$	4,73
Montebrasite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$	1-4
Lithiophylite	LiMnPO_4	4,43
Triphylite	LiFePO_4	4,40
Hectorite	$\text{Na}_{0,3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1,93
Jadarite	$\text{LiNaAlSiB}_2\text{O}_7(\text{OH})$	2,85
Zabuyelit	Li_2CO_3	18,79
Elbaite	$\text{Na}(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{B}_3\text{O}_{27}(\text{OH})_4$	1,11

Spodümen ($\text{LiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), piroksen grubu minerallerin monoklinik kristal yapısında yer almaktadır. Spodümen, tetrahedral formda silika bulunan zincir silikat/piroksen tipi bir mineraldir. Bu nedenle lityumun doğal olarak oluşan α -spodümeninden doğrudan ekstraksiyonu kristal yapısından dolayı mümkün değildir (Skinner ve Evans, 1960). α -spodümeni tetragonal bir yapıya sahip β -spodümene dönüştürmek için ısı işleminin kullanılması gerekmektedir. α -spodümen ve β -spodümenin kristal yapısı Şekil

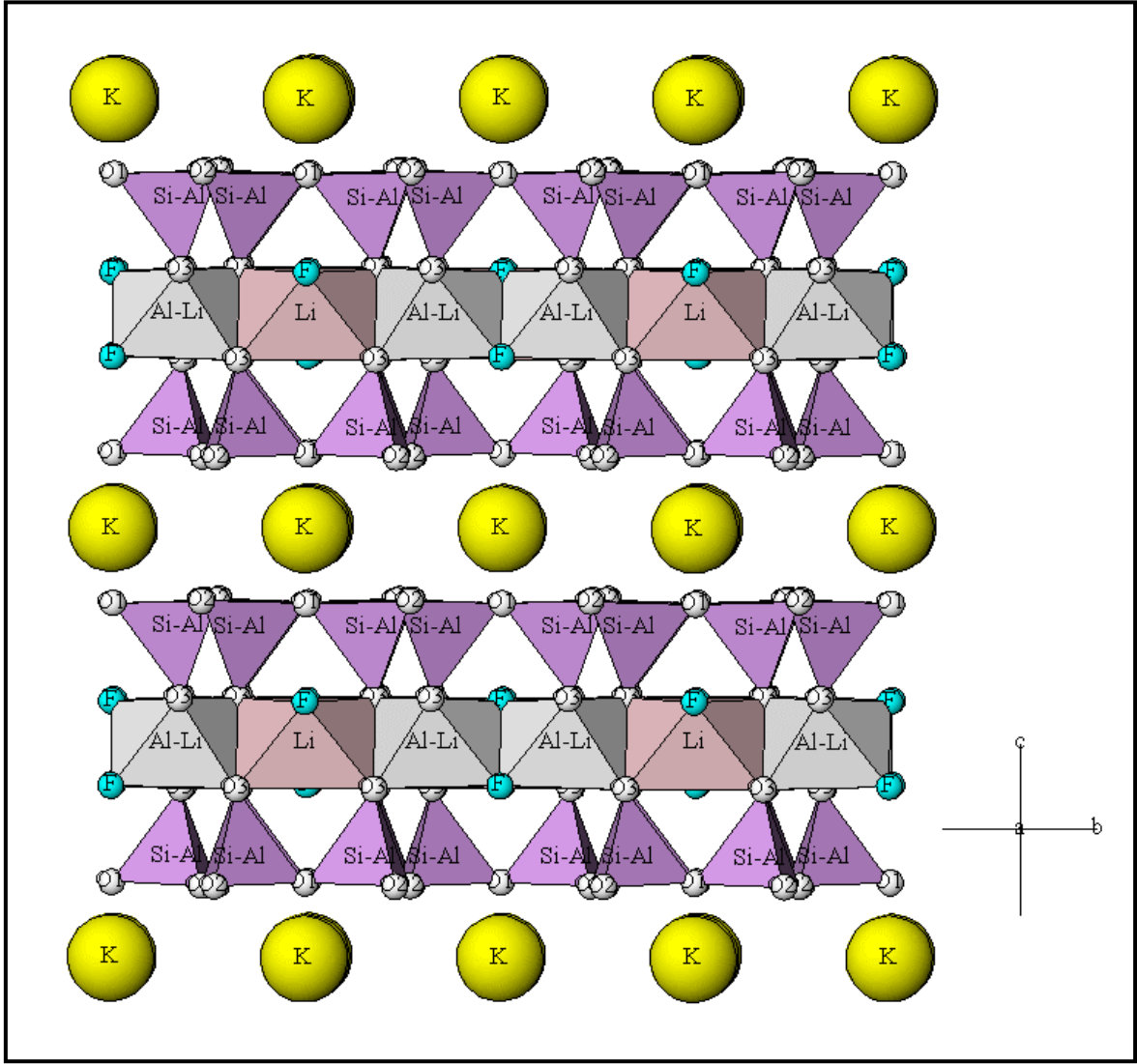
incelenmiştir. Elde edilen lityum ekstraksiyonu için en uygun koşullar 600 °C, 1: 2 β-spodümen: NaF molar oranı ve 60 dakika kavurma süresi olarak bulunmuştur.

Hui ve diğ., (2019), ortam olarak hidroflorik ve sülfürik asitten (HF/H₂SO₄) oluşan bir karışım kullanılarak α-spodümeden lityumun kazanımını amaçlamışlardır. Optimize edilmiş koşullar 1: 3: 2 (g: mL: mL) cevher / HF / H₂SO₄ oranında, 3 saat ve 100 °C olarak bulunmuştur.

Kuang ve diğ., (2018), basınçlı ve kapalı döngü bir sistem içerisinde Na₂SO₄ ilave edilerek lityumun β-spodümeden kazanılması üzerinde çalışmışlardır. Lityum kazanım verimini arttırmak üzere iki çeşit katkı maddesinin (CaO ve NaOH) etkileri araştırılmış ve karşılaştırılmıştır. En yüksek Li ekstraksiyon verimleri, CaO ilavesi için %93,30 ve NaOH için %90,70 olarak tespit edilmiştir. Belirlenen optimum koşullar; Na₂SO₄/katkı maddesi (CaO veya NaOH)/cevher kütle oranı 9:0.4:20, liç sıcaklığı 230°C, 3 saatlik liç süresi, 7.5mL/g L/S oranı olarak tespit edilmiştir. NaOH eklenirken cevher parçacıklarının çevresinde önemli miktarda aglomerasyon oluştuğu için CaO ilavesine kıyasla daha düşük verim elde edildiği öne sürülmüştür.

Song ve diğ., (2019), spodümen içindeki lityum, silisyum oksit ile alüminyum oksit polihedron yapısı içinde kaldığı için alüminyum oksitin ortamdan uzaklaştırılmasıyla lityum kazanımının artacağını öne sürmüşlerdir. Bu nedenle Bayer prosesine benzer bir yöntem kullanmışlardır. Ayrıca cevher yüzeyinden sodyum alümina silikat ürünlerinin ayrışması için CaO kullanılmıştır. Böylece % 93,3'lük lityum ekstraksiyon verimi için en uygun çalışma parametreleri şu şekilde belirlenmiştir: CaO / cevher kütle oranı 0,5: 1, süzme süresi 6 saat, NaOH konsantrasyonu 400 g / L, sıcaklık 250°C ve sıvı - katı oranı 7mL/g.

Bir başka lityum minerali olan Lepidolit ((KLi_{1.5}Al_{1.5}[Si₃O₁₀][F,OH]₂)), monoklinik kristal yapısına sahip Li₂O içeriği yaklaşık %4,19 olan levha şeklinde bir silika mineralidir (Şekil 2.7). Lityum atomları bu levhalar arasında yer almaktadır (Swanson ve Bailey, 1981). Kapsüllenmiş yapı içerisinde bulunan lityum atomunu alabilmek için liç öncesi kavurma yapılması gerekmektedir. Bu mineral içinde birçok araştırmacı farklı ajan ve yöntemler kullanmışlardır. Bu yöntemlerden sülfatlama, karbonlama kavurması, klorlama kavurması, deflorizasyon ve kireç ilaveli basınç liçi başta gelenleridir (Choubey ve diğ., 2016).



Şekil 2.7 Lepidolit kristal yapısı (Nomura, 2002)

Luong, ve diğ., 2013 yılında yaptıkları çalışmada kavurma ve su liçinden oluşan iki aşamalı bir deney tasarımı ve modelleme ile lityum ekstrasyonunu kontrol edebilecek bir modelleme geliştirmeye çalışmışlardır. Kavurma işleminde 1:1 ile 1:3 oranında sodyum sülfat (Na_2SO_4) – lityum molar oranlarını 850- 1000°C kavurma sıcaklığında, 30 – 120 dakika olan zaman parametrelerini çalışmışlardır. En yüksek lityum verimine 1000°C’de 30 dakika kavurma işlemine (Na_2SO_4 – Li molar oranı 2:1) maruz bırakılmış ve ayrıca su – katı oranı 15:1, 85°C ve 180 dakika su liçi yapılmış numuneden elde etmişlerdir.

Luong, ve diğ., (2014) yaptıkları bir başka çalışmada kavurma işlemini $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve CaO ile birlikte yapmışlardır. Bu simülasyon çalışmasında optimum kavurma koşulları 850°C kavurma sıcaklığında, 90 dakika ve SO_4/Li ve Ca/F molar

oranları sırasıyla 3:1 ve 1:1 olarak belirlenmiştir. Su liçi için optimum koşullar ise 1:1 su/kalsine kütle oranında 60 dakika süresinde ve liç sıcaklığı 85°C olarak bulunmuştur.

Lepidolit gibi minerallerden lityum kazanımı için 1000°C'de CaCO₃ ilave edilmesinin etkisi de bir başka çalışmada araştırılmıştır. Karbonizasyon işleminden sonra su liçi yapılmış, ancak çözeltide Fe, Mg, Ca gibi safsızlıkların olması lityum kazanımını engellediği düşünülerek çözeltiye karbondioksit gazı ilave edilerek kalsiyumun ayrılması sağlanmıştır. Son olarak çözeltinin buharlaştırılması ile lityum LiOH.H₂O olarak elde edilmiştir (Walter ve Bichowsky, 1935; Harold ve diğ., 1960).

Ambligonit, granit – pegmatit kayalarda triklinik kristal yapısına sahip, Li₂O içeriği yaklaşık %7,40 olan bir florofosfat mineralidir. Bu mineralden lityum kazanımı ile ilgili birkaç çalışma yapılmıştır. Kullanılan yöntemler arasında sülfatlama ve alkali (kostik soda) arıtma bulunmaktadır (Choubey ve diğ., 2016).

Siegens ve Roder (1936), yaptığı çalışmada ambligonit minerali 100 – 200°C sıcaklıkta H₂SO₄ ile muamele edilmesinin ardından 850°C tekrar ısıl işleme maruz bırakmışlar, daha sonra su liçi yaparak lityumu çözeltiye almış ve Na₂CO₃ kullanarak Li₂CO₃ elde etmişlerdir.

Başka bir çalışmada spodümen – ambligonit karışımı, CaSO₄.2H₂O ve CaCO₃ (1:2 kütle oranında) 950°C'de 2 ısıl işleme maruz bırakıldıktan sonra kütlece sıvı/katı oranı 5:1 olacak şekilde su liçi ile lityum kazanımı yapılmıştır (Kalenowski ve Runke, 1952).

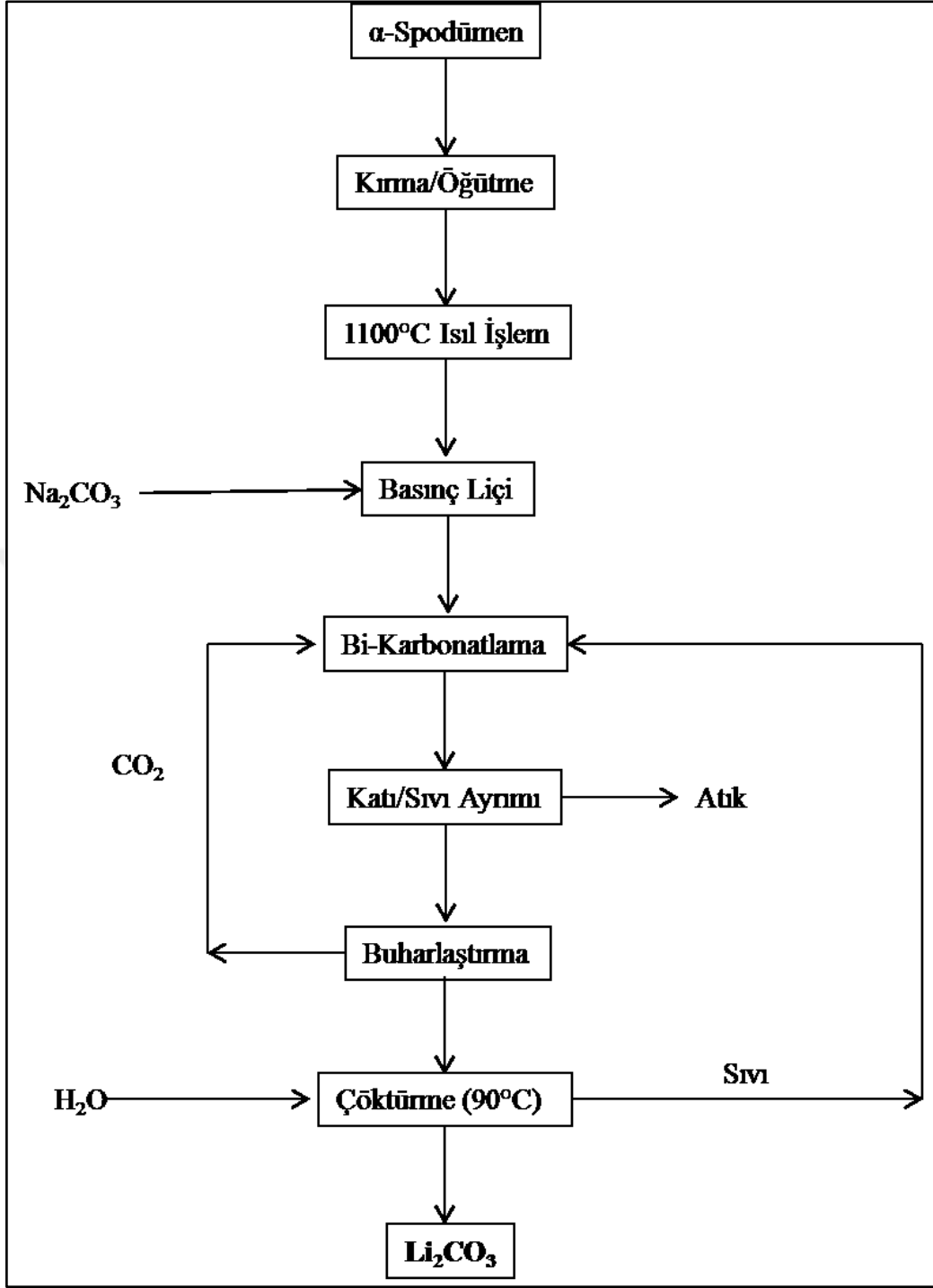
Bir diğer çalışma ise lityumun suda çözünür (Li₂SO₄) formunu oluşturmak amacıyla 900°C'de sisteme SO₃ gazı ile verilmiştir. Ancak diğer işlemlere göre verimliliği oldukça düşük olduğu ama aynı prosedür lepidolitten lityum kazanımında kullanıldığında oldukça yüksek verim alındığı bildirilmiştir (Frevel ve Kressley, 1962).

Teknolojik gelişmeler arttıkça lityum mineralleri için gerekli proseslerde değişim göstermeye başlamıştır. Bunlar arasında flotasyon, manyetik ayırma, optik sınıflandırma, ağır ortam sınıflandırması gibi cevher zenginleştirme yöntemleri kullanılarak ticari lityum karbonat (Li₂CO₃) elde edilmeye çalışılmıştır (Choubey ve diğ., 2016).

Lityum kaynağı olan α-spodümenin endüstriyel alanda uygulamalarına bir örnek olarak 2011 yılında Çin'de kurulan Galaxy Resources Limited Şirketine ait iş akım şeması

Şekil 2.8’de verilmiştir. Başlangıçta, α formundan β formuna dönüştürülen spodümen, yüksek basınç ve sıcaklık (250-300 °C) altında bir sodyum karbonat çözeltisi ile işlenmekte ve lityumca zengin olan çözeltiden CO₂ gazı geçirilerek 6-8 nötr pH aralığında bikarbonat olarak süzölmektedir. Safılaştırma için, basınçla süzölmüş çözelti, Fe, Mg ve Ca gibi safsızlıkları çökeltmek için kireçle muamele edilmekte, ardından bir katı-sıvı ayırma prosedürü uygulanmaktadır. LiHCO₃ içeren filtrat solüsyonu daha sonra, liç aşamasında yeniden kullanım için yeniden dolaştırılan CO₂ 90 °C'ye kadar ısıtılmakta, bu da lityumun yüksek saflıkta Li₂CO₃ olarak çökmesine neden olmaktadır.





Şekil 2.8 Galaxy Resources Limited şirketine ait Li'nin spodümeden geri kazanılması için alkali proses akış şeması (Choubey ve diğ., 2016)

2.7. Diğer Lityum Kaynaklarından Lityum Elde Edilmesi

Bir diğer önemli lityum kaynağı tuzlu sulardır. Dünyada lityum miktarı önemli olan ve ticari değere sahip tuzlu su kaynaklarının ağırlıkça yüzde miktarları Çizelge 2.4'de verilmiştir. Türkiye'de güncel göl sularında ise 0,30 ve 325 mg/L Li aralığında olduğu belirtilmiştir (Helvacı, 2018).

Çizelge 2. 4 Dünyadaki lityum içeriği yoğun olan tuzlu sular (An ve diğ., 2012)

Kaynak	Li (ağ.%)
Salton Denizi, USA	0,001 – 0,04
Salar de Atacama, Şili	0,157
Hombre Muerto, Arjantin	0,068 – 0,121
Zabuye, Çin	0,0489

Lityumun tuzlu sulardan kazanımı ile ilgili ticari olarak Avustralya ve Çin'de çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Minerallerden kazanım ile ilgili yöntemler bu lityum kaynağı için de geçerlidir. Avustralya'da üç spodümen işletmesi ve Arjantin ve Şili'de iki tuzlu su işletmesi, dünya lityum üretiminin çoğunu oluşturmaktadır (USGS, 2020).

Mineral kaynaklarının ve tuzlu suların sınırlı kaynaklar olması, bölgesel kısıtlamaları ve lityum üretim süreçlerinin maliyetli ve zorlu olmasına karşı lityum iyon pillerinden (LIP) geri kazanımın avantajları daha fazladır. Ülke ve/veya bölge sınırlaması bulunmadan kullanılan ürünlerin (cep telefonu, laptop, elektrikli araçlar vs.) hızla artışı ile döngüsel kaynak sağlanabileceği öngörülmektedir. Lityum iyon pillerinde (5–7 ağ.%) bulunan lityum miktarı deniz suyundaki (0,1–0,2 mg/L) varlığıyla kıyaslandığında pillerden geri kazanım daha fazla önem kazanmaktadır (Choubey ve diğ., 2017, Kesler ve diğ., 2012, Yoshizuka ve diğ., 2006). LIP'lerden geri kazanım yapılabilmesi için kullanılmış LIP'lerin sökülmesi ve devre dışı bırakılması gerekmektedir. Bunun için çeşitli yöntemler kullanılmaktadır. Bunlarda biri tuz çözeltisine daldırma /damıtılmış su (Fe tozu varlığında olabilir) /sıvı azot süreci (Choubey ve diğ., 2017, Sonoc ve diğ., 2015, Dorella ve Mansur, 2007) bir diğeri LIB'ler kapalı koşullar altında basılarak dahili kısa devre yaptırılarak devre dışı bırakılmasıdır (Choubey ve diğ., 2017). Devre dışı bırakılan LIP'ler bazı ön hazırlık işlemlerinden geçirilmektedir. Kıрма, eleme, öğütme,

sınıflandırma ve manyetik ayırıcı içeren bir dizi ön işlem süreci lityum ve kobaltı konsantre etmek amacıyla uygulanmaktadır.

Yapılan çalışmalarda ısı işlemi basit ve kullanışlı bir süreç gibi görünmesine rağmen karbon ve organik bileşiklerin yanmasından kaynaklanan gaz ve dumanları temizlemek için ekipman ihtiyacı işletme maliyetini artırarak dezavantaj oluşturmaktadır. Bir diğer yöntem katot malzemesini ayırmak için bazı çözücüler (N-metil-2-pirolidon (NMP), N,N-dimetilformamid (DMF), N,N-dimetilasetamid (DMA) vb.) varlığında ultrasonik temizlemedir. Harcanan LIP'lerin geri dönüşümünde, alkali liç, lityumdan önce alüminyum ve bakır gibi maddeleri gidermek için bir başka ön işleme tekniği kimyasal süreçtir. Söz konusu ön işlemler tamamlandıktan sonraki zenginleştirme süreci uygun çözelti ortamının hazırlanması ve ayrıştırıcılar kullanılarak değerli metalin kazanılmasıdır. Bu amaçla mineral asitleri (HCl, H₂SO₄, HBr, HNO₃) ve organik asitler (malik asit (C₄H₆O₅), oksalik asit (C₂H₂O₄), süksinik asit (C₄H₆O₄), aspartik asit (C₄H₇NO₄) ve sitrik asit (C₆H₈O₇)) ile liç prosesleri uygulanmıştır (Choubey ve diğ., 2017, Li ve diğ., 2013, Li ve diğ., 2012, Li ve diğ., 2010a, Li ve diğ., 2010b). Özellikle Li ve diğ., (2013) yaptığı çalışmalarda ultrasonik destekli liç çalışmalarında mineral asitlerinden (HCl ve H₂SO₄) sitrik asitin daha etkili olduğunu tespit etmiştir. Deniz suyundan sodyum, potasyum, magnezyum, kalsiyum, stronsiyum, klorür, brom ve rubidyumun çıkarılması karlı olabilir ama mevcut ve gelecekteki lityum taleplerini karşılamak için büyük miktarda deniz suyunun gerekli olması nedeniyle deniz suyunun lityum kaynağı olması konusunda tartışmalar devam etmektedir (Shahmansouri ve diğ., 2015). Adsorpsiyon (Shahmansouri ve diğ., 2015; Hawash ve diğ., 2010; Chung ve diğ., 2004; Chitrakar ve diğ., 2001), biyobirikim (Tsuruta, 2005), iyon değişimi (Tachibana ve diğ., 2018; Khamizov ve diğ., 1995; Abe ve Hayashi, 1984; Schwochau, 1984) ve membran tipi (Chung ve diğ., 2008; Sakamoto ve diğ., 2008; Umeno ve diğ., 2002) prosesler de dahil olmak üzere deniz suyundan lityum çıkarılması için çeşitli teknolojiler araştırılmıştır ancak henüz ekonomik bir yöntem bulunamamıştır.

Deniz suyundan kazanım ile ilgili yapılan çalışmaların ortak sorunları deniz suyunun konsantre edilmesi, metal safsızlıklara bağlı olarak çözücü/iyon değişimi/çöktürmeye bağlı saflaştırma. Metal iyonlarının seçici ayrılması ile adsorpsiyon, elektrodializ, solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi yöntemleri kullanılabilir. Nihai adım genellikle Li₂CO₃'ün çökmesi yönünde olmuştur. Bu

çalışmalarda adsorban olarak manganez oksit, titanyum oksit, alümina ve aktif karbon gibi malzemeler kullanılmış, bunlara karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasite özelliğini spinel manganez oksitler göstermiştir. Kimyasal adsorbanlara karşı daha yüksek Li kazanımı sağlayan yöntem ise elektrodializ yöntemidir (Choubey ve diğ., 2017).

Yapay tuzlu su (deney koşulları belirlenerek hazırlanan tuzlu su), Çamaltı konsantre deniz suyu ve Bigadiç bor kili özütü ile yapılan bir başka çalışmada lityum mangan oksitler (LiMnO) katı hal ve hidrotermal reaksiyon yöntemleri ile sentezlenmiştir. Lityum mangan oksit parçacıkları poli(stiren-maleik anhidrit-glisidil metakrilat) (PSMA) içine emdirilerek mikron boyutundan milimetre boyutunda boncuklara çevrilmiş ve adsorpsiyon kolonunda kullanılmıştır. Tuzlu sular içerisinde bulunan lityum konsantrasyonu 0,43 ppm'den 1675,6 ppm'e kadar çıkartılmış, kolon ürünü çözelti LiMnO ile direk muamele edildiğinde 3200 ppm Li derişimine ulaşılmıştır (Erdoğan, 2015).

Özmal ve Erdoğan (2015) Emet Borik Asit Tesisi atığı olan borojipsten ($2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$) lityum kazanmak amacıyla $LiMn_2O_4$ ve $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ spinel toz lityum elekler kullanmışlardır. λ - MnO_2 elek yüksek lityum adsorplama kapasite sahip olmasına rağmen Mn'nın da çözünme eğiliminde olması, tekrarlı kullanımlarda bu eleğin Li tutma kabiliyetini yitireceğini ortaya koymaktadır. Nikelli iyon elek ise daha uzun süre kullanıma sahip olmasına rağmen adsorplama kapasitesi λ - MnO_2 eleğe göre önemli ölçüde düşük olduğu bu çalışma sonucunda elde edilmiştir.

Son yıllarda birçok konuda olduğu gibi jeotermal sulardan borun taşınmasında kullanılan yöntemlere alternatif olarak geliştirilen adsorpsiyon – membran filtrasyon hibrid prosesleri mevcuttur (Kabay ve diğ, 2010).

Bunani ve diğ. (2017a, b) tarafından iyonların sulu çözeltiden kazanılması amacıyla bipolar membran ile birleştirilmiş elektrodializ (BMED) yöntemini kullanılmıştır. Lityum ve borun aynı çözelti içinden ayrılması amacıyla optimum koşullar sağlanmaya çalışılmıştır. Çalışılan parametreler uygulanan elektrik potansiyeli, örnek hacmi ve pH düzeyidir. Çözelti hacmi 0,5 litre ve 15 Volt, lityumun ayrılması (%99,6) ve geri kazanılmasında (%88,3) optimum koşul olmuştur. Ayrıca pH düzeyindeki değişim borun ayrılmasını ve kazanımını etkilemiştir.

İpekçi ve diğ., (2018) lityum ve borun sulu çözeltilerden eş zamanlı kazanımı amacıyla kullanılan BMED cihazının asit – baz bölmelerinde kullanılan çözeltilerin etkisini araştırmışlar ve elde edilen sonuçlarına göre seçilen asit baz çözeltilerinin türü ve konsantrasyonu kazanımları önemli miktarda etkilemektedir.

Lityum kaynağı olarak ülkemizde lityum mineral yatakları bulunmamaktadır. Ancak yapılan çalışmalarda işletmekte olduğumuz bor sahalarında bulunan killer içerisinde yaklaşık 2000 ppm lityum tespit edilmiştir (Akgök ve Şahiner, 2017).

Akyıldız (2015), yaptığı yüksek lisans çalışması sonucu elde ettiği verilere göre; Boraks zonundan alınan kil örneğinde 1650 ppm lityum, katı atıkta 1570 ppm lityum, atık havuzdan alınan örnekte ise 980 ppm lityum saptanmıştır. Kil ve dolomit birbirinden santrifüj yöntemiyle ayrılmış ve sonucunda, lityumun kil içerisinde zenginleştiği 3165 ppm, dolomit içerisinde ise 475 ppm olduğu saptanmıştır. Bu kilin jips ile 5:1 oranında karıştırılarak yapılan kavurma – su liçinde 2638 ppm lityum çözeltiye geçmiştir.

Fosil bazlı yakıtların tükenmesi ve çevresel sorunlara yol açması nedeniyle yakın gelecekte kullanılmak üzere alternatif ve sürdürülebilir enerji depolama sistemlerinin kullanımı artacaktır. Elektrikli araçların ve taşınabilir cihazların artışı da alternatif yollar ve kaynaklara yönelimi arttırmaktadır. Bu nedenle uygun maliyetli ve kolay erişilebilir piller diğer enerji depolama sistemlerine göre daha fazla ilgi görmektedir. Lityum iyon piller, diğer enerji depolama sistemlerine göre bir takım avantajlar sundukları için araştırmacılar arasında son zamanlarda daha çok dikkat çekmektedir. Temel olarak, lityum iyon piller, birincil ve ikincil piller olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır. Birincil piller, elektrokimyasal reaksiyonları tersine çevrilemediğinden şarj edilemez. Ancak ikincil piller söz konusu olduğunda, pile deşarj yönünün tersine belirli bir voltaj uygulanarak elektrokimyasal reaksiyonlarının tersine çevrilebilmesi nedeniyle şarj edilebilmektedir. Li-ion pilin üç ana bileşeni vardır: pozitif elektrot (katot), negatif elektrot (anot) ve elektrolit gibi. Lityum kobalt oksit (LiCoO_2), lityum mangan oksit (LiMn_2O_4), lityum demir fosfat (LiFePO_4) gibi lityum iyon pillerde kullanılan bir dizi farklı katot malzemeleridir (Selvamurugan vd., 2018). Ancak maliyeti daha uygun hale getirmek amacıyla vanadyum pentaoksit (V_2O_5) (Karuppuchamy ve Ito, 2008; Matsui ve diğ., 2007; Miyazaki ve diğ., 2009), mangan oksit (MnO_2) (Matsui ve diğ., 2009; Karuppuchamy ve diğ., 2009) titanyum oksit (TiO_2) (Santhi ve diğ., 2015; Matsui ve diğ., 2012; Cao ve diğ., 2011) gibi malzemeler kullanılmaktadır.

2.8. Lityum Titan Oksit Seramiklerin Kullanım Alanları

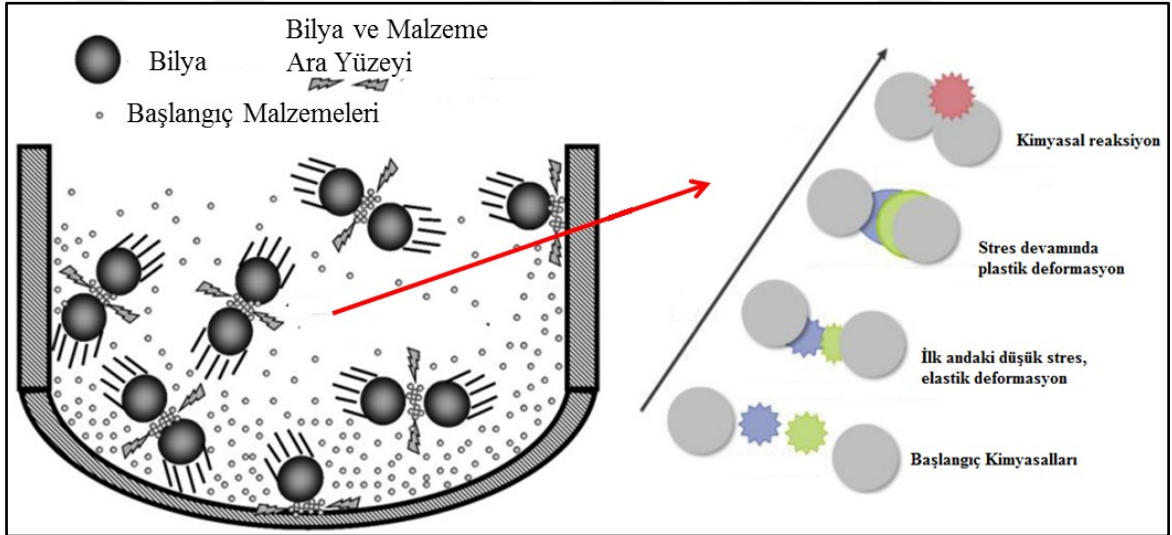
Lityum iyon pillerin enerji depolama kapasitelerini geliştirmek amacıyla lityum titanyum oksit (LTO) bileşikleri araştırılmaktadır (Liu ve diğ., 2017 a, b; Meng ve diğ., 2014). LTO'lar sol-jel (Zhang ve diğ., 2013) veya yakma yontemleri (Wang vd., 2013) ile uretilmektedir. Ancak bu yontemlerin karmaşık ve pahalı prosedürler olmasından dolayı katı hal reaksiyonları daha fazla tercih edilmektedir (Ribeiro ve diğ., 2019; Michalska ve diğ., 2014).

Lityum titan oksit malzemelerin sentezlenmesinde bir çok yontem kullanılırken burada en fazla kullanılan geleneksel katı hal ve bilyalı öğütücü yardımıyla mekanokimyasal ön işlemlili yüksek sıcaklık sentez yonteminden bahsedilmiştir.

Katıhal yontemi en basit sentez yontemlerinden biridir (Smida ve diğ., 2020). Bu yontem ile basit oksitler, karbonatlar, nitratlar, hidroksitler, oksalatlar, alkoksitler ve diğer metal tuzlarından karmaşık oksitlerin uretilmesi amacıyla oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Katıhal yonteminde toz halindeki karışımı oldukça homojen karıştırmak ve tozun parçacık boyutunu düşürmek asıl amaç ve sonrasında ikinci adımda ise ısıl işlem uygulaması bulunmaktadır (Buekenhoudt ve diğ., 2010). Katıhal kimyasal reaksiyon süreci difüzyon (i), reaksiyon (ii), çekirdeklenme (iii) ve büyüme olmak üzere dört adımda meydana gelmektedir (Li ve diğ., 2017). 1800'lü yıllarda Faraday sadece termal ısıtma ile elde edilebilecek ürünlere kıyasla mekanik destekli reaksiyonların termal ısıtma sonucunda daha iyi ürünler vereceğini keşfetmiştir. Faraday'ın mekanik destekli yaptığı denemelerde AgCl'ü bir havanda çinko, kalay, bakır ve demiri kullanarak Ag'e indirdiğinde mekanokimyanın ortaya çıkışını gerçekteştirmiştir (Cova ve Luque, 2019). Mekanik destekli işlemin kimyasal bir çözücü kullanmadan yalnızca öğütme ile başlangıç malzemeleri üzerinde sürtünme ve kesme kuvvetlerinin katkılarıyla istenilen malzemenin sentezlenmesi sağlanmaktadır.

Geleneksel yontem olarak nitelendirilen ve havan kullanılarak yapılan mekaniksel işlemlide taneciklerin parçalanması için gerekli olan kuvvet doğru bir şekilde kontrol edilemez. Bu nedenle günümüzde öğütme hızının ve süresinin kontrol edilebildiği planetary bilyalı öğütücüler kullanılmaktadır (Cova ve Luque, 2019). Bilyalı öğütücü içerisinde meydana gelebilecek olayların şematik gösterimi Şekil 2.9'da verilmiştir. Burada ilk anda bilyaların çarpışması esnasında taneciklerin arasında elastik bir

deformasyonun oluşması ve bu sürecin devam etmesinin sonucu ise plastik deformasyonun oluşması beklenmektedir. İşlem üç adımda anlatılabilir. İlk adım, parçacıkların yeniden düzenlenmesi ve yeniden istiflenmesiyle başlamasıdır. Bu aşamada parçacıklar minimum deformasyon ve kırılma ile birbirlerini geçerek ince, düzensiz şekilli parçacıklar üretmektedir. İkinci adım, parçacıkların elastik ve plastik deformasyonunu içermesidir. Bu aşamada metalik partiküller arasında kaynak meydana gelebilir. Üçüncü adım, parçacıkların daha fazla deformasyonu ve/veya parçalanmasıyla sonuçlanan parçacık kırılmasını içermesidir. Parçaların boyutu küçüldükçe agrega oluşturma eğilimi ve kırılma direnci artmaktadır. Öğütme devam ettikçe ve maksimum enerji harcandıkça partikül inceliği bir sınıra yaklaşmaktadır (Kopp ve diğ., 2013; Arzt ve diğ., 2001; Do, ve diğ., 2000).

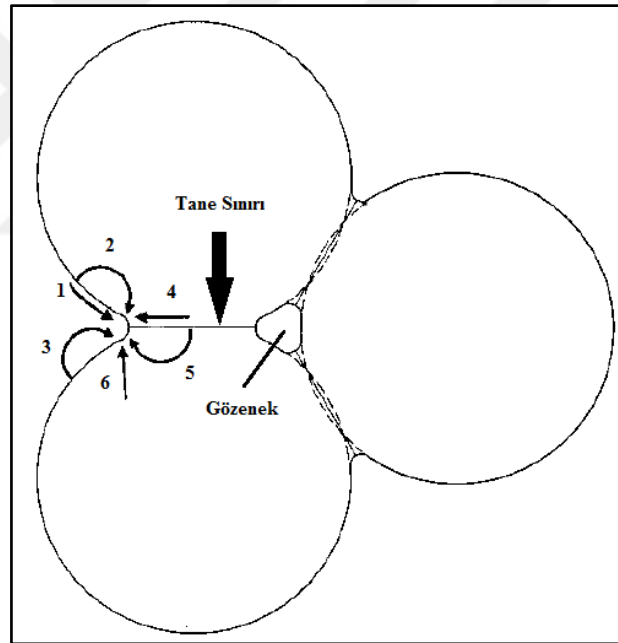


Şekil 2.9 Bilyalı öğütücü içerisinde meydana gelebilecek olayların şematik gösterimi

Katı hal sentezleme yönteminin bir sonraki aşaması sinterleyici kavurma yöntemidir. Sinterlemede de kavurma şartları yerine getirilmektedir. Ancak sinterleme sonunda ince tanelerin mekanizması önemli bir rol oynamaktadır (Akdağ, 1992).

Çok kristalli malzemelerdeki sinterleme olayları tane sınırı varlığı, tane sınırlarında difüzyon gibi farklı bir çok mekanizma ortaya çıkabilir. Uygulamada, herhangi bir sinterleme yöntemi sırasında birden fazla mekanizma çalışabilir ve birden fazla mekanizmanın ortaya çıkması, sinterleme oranlarının analizini ve sinterleme mekanizmalarının belirlenmesini zorlaştırır. Tane sınırlarının belki de en önemli sonucu, sinterleme sırasında tane büyümesi ve gözenek büyümesi olarak ortaya çıkabilir. Kapsamlı bir sinterleme teorisi, tüm sinterleme sürecini ve mikro yapının gelişimini (yani tane

boyutu, gözenek boyutu, tane ve gözenek boyutlarının dağılımı) tanımlayabilmelidir. Ancak, sürecin karmaşık doğası göz önüne alındığında, böyle bir teorinin geliştirilmesi oldukça zor olmasına rağmen temel olarak en yaygın kullanılan sinterleme teorisi şematik olarak Şekil 2.10'da verilmiştir. Şekilde üç partikülden oluşan bir yapının sinterleme mekanizması incelenmiştir. Bu polikristal malzemede en az altı farklı sinterleme mekanizması sayılabilir. Yüzey difüzyonu, partikül yüzeylerinden kafes difüzyonu ve buhar taşınması (mekanizma 1, 2 ve 3), yoğunlaşma olmaksızın boyun büyümesine yol açar ve tanımlayıcı olmayan mekanizmalar olarak adlandırılır. Tane sınırı difüzyonu ve tane sınırından gözeneklere kafes difüzyonu (mekanizma 4 ve 5) polikristal seramiklerde en önemli yoğunlaştırma mekanizmalarıdır. Tane sınırından gözeneklere difüzyon, yoğunlaşmanın yanı sıra boyun büyümesine de izin verir. Dislokasyon (çizgisel) hareketiyle (mekanizma 6) plastik akış da boyun büyümesine ve yoğunlaşmaya yol açar, ancak metal tozlarının sinterlenmesinde daha yaygındır (Rahaman, 2017).



Şekil 2.10 Sinterleme teorisi şematik olarak gösterimi (Rahaman, 2017) (1: Yüzey difüzyonu; 2: Kafes difüzyonu (yüzeyden); 3: Buhar taşıma; 4: Tane sınırı difüzyonu; 5: Kafes difüzyonu (tane sınırından); 6: Plastik akış)

Lityum titanyum oksitlerin-iki önemli kullanım alanı bulunmaktadır. Bunlardan biri lityum iyon pillerdeki hızlı ilerleme nedeniyle anot elektrot malzemesi olarak kullanılmasıdır (Liu ve diğ., 2017). Örneğin LiTi_2O_4 bileşiği, süper iletken oksit sistemi olarak ince film (Maruyama ve diğ., 2015; Jin ve diğ., 2015) ve diğeri kütleli malzeme

olarak kullanılmasıdır (Johnston ve diğ., 1973). Ayrıca bir çok araştırmacı lityum iyon pillerin enerji depolama kapasitesini arttırmak amacıyla lityum titanyum oksit sistemlerini araştırmaya yönelmiştir (Liu ve diğ., 2017).

Lityum titanatlarda ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ ve $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) önemli yapısal değişiklik olmadığı sürece lityum interkalasyon ve de-interkalasyon tersinirliğine maruz kalması, üstün kapasite tutma ve uzun çevrim ömürleri bulunmaktadır (Ziebarth, ve diğ., 2014; Ra, ve diğ., 2005; Guerfi ve diğ., 2003; Ohzuku ve diğ., 1995).

Bununla birlikte, bu elektrokimyasal yerleştirme işlemleri elektrotlarda hacim değişiklikleri oluşturarak hücrelere zarar veren çatlak oluşumuna yol açmaktadır. Bu nedenle, $\text{Li}_{1+y}\text{Ti}_{2-y}\text{O}_4$ ($x = 1, 0 \leq y \leq 1/3$), sıfır gerilimli bir yerleştirme malzemesi olduğu için potansiyel bir elektrot malzemesi haline gelmiştir (Scharner ve diğ., 1999; Cava ve diğ., 1984).

Nanometre boyutunda LiTi_2O_4 'un hidrotermal yöntemle sentezlenebileceği ancak bunun eksik bir reaksiyon ve yan reaksiyon ürünü ile sonuçlanabileceği bildirilmiştir (Fattakhova ve diğ., 2005).

Elektrot malzemesi olarak kullanılacak lityum titan oksitlerde aktif yüzey alanının artırılması ve elektrokimyasal reaksiyonun hızlandırılması amacıyla düşük kristal boyutu tercih edilebilir (Kashkooli ve diğ. 2016; Pohjalainen ve diğ., 2015; Wang ve diğ., 2014). Yue ve diğ., (2018) sentezledikleri $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ile yaptıkları şarj/deşarj profilleri, döngüsel voltmetre (cycle voltmeter) gibi çeşitli elektrokimyasal analizler sonucunda 7 nm boyutundaki nano partiküllerin daha büyük kristal boyutlarına sahip olanlar kadar tersine çevrilebilir iyi kapasite sergilediklerini bildirmişlerdir.

Lityum titan oksitlerin lityum iyon elek olarak kullanılmasında ise, lityum alım kapasitesi, Li^+ adsorpsiyon denge süresi, lityum seçici performans ve tekrar üretilebilirlik gibi çeşitli özellikler, farklı spesifik morfolojilerinden etkilenebilir. Genel olarak, adsorban kristal boyutu ne kadar küçükse, lityum alım kapasitesinin o kadar büyük olabileceği ve Li^+ adsorpsiyon denge süresinin de o kadar kısalaacağı ve bunun nedenin daha küçük parçacıkların genellikle daha büyük spesifik alanlar üretmesi olduğu belirtilmektedir. (Xu ve diğ., 2016).

$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ seramiğin sentezlenmesi oldukça zordur. Bunun nedeni yüksek reaksiyon sıcaklıklarında lityum iyonlarının buharlaşması ve titanyum iyonlarının ise oksidasyona uğramasıdır (Yang ve diğ., 2010). Sentezleme sırasında oluşabilecek çeşitli kusurlar malzemenin termodinamik, elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesinde önemli rol oynamaktadır (Liu ve diğ., 2017 – b; Deiss ve diğ., 1997).

Çoğu endüstriyel li-ion piller Lityum Demir Fosfat (LFP) hücrelerden oluşmaktadır. Yüksek performanslarına rağmen oldukça pahalı sistemlerdir (Wegmann ve diğ., 2018). Literatür incelemelerinde lityum titanyum oksit pillerin daha yüksek C hızında (C, değişken şarj/deşarj koşulları altında pilin beklenen etkin süresini tahmin etmek ve/veya belirtmek için kullanılan bir akım değeri) şarj/deşarj özelliği (Zaghib ve diğ., 2011), daha uzun ömürlü olması, güç yoğunluğu (Giuliano ve diğ., 2018) ve güvenlik performansları (Wang ve diğ., 2018) nedenleriyle pil endüstrisinde potansiyel kullanım alanı sunmaktadır (Cicconi ve diğ., 2019).

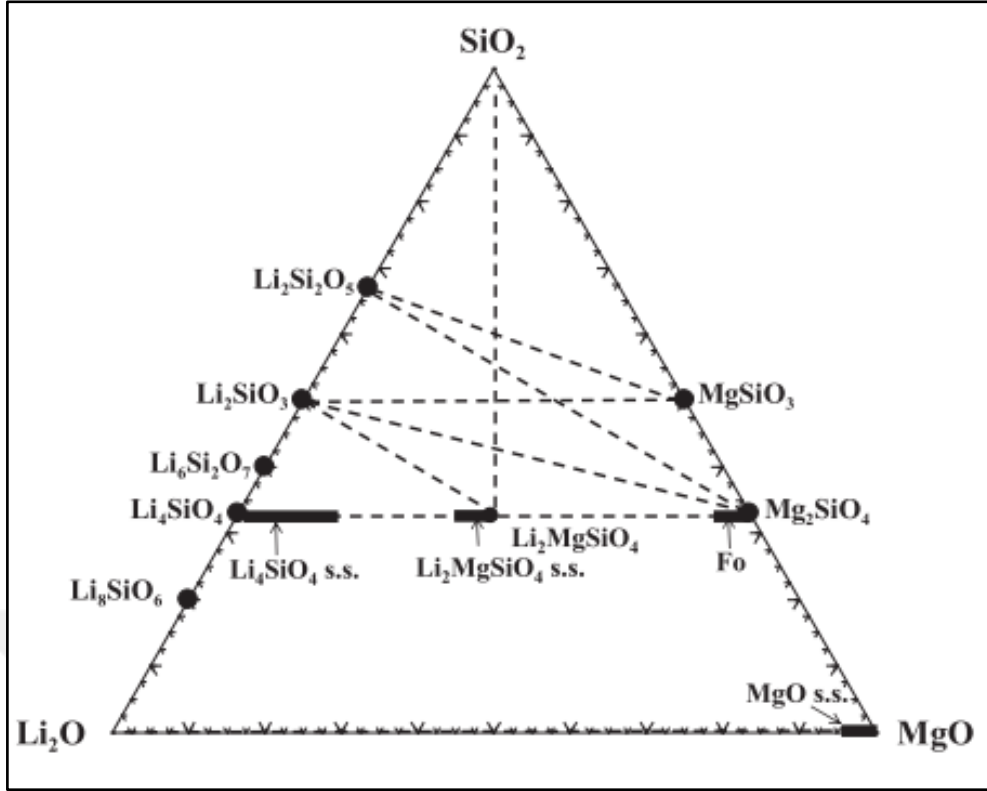
Yüksek performanslı pil gerektiren elektronik cihazlar yaşanan teknolojik gelişmeler sonucunda lityuma olan talepte aynı hızda artmıştır. Artan bu talebi lityum kaynakları karşılayamadığından (Paranthaman ve diğ., 2017; Swain, 2017; Hanisch ve diğ., 2015; Grosjean ve diğ., 2012) farklı kaynaklardan lityum elde edilmeye çalışılmıştır. Lityum kaynakları hakkında detaylı bilgi ilgili başlık altında verilmiştir. Lityum kaynaklarından (mineraller, tuzlu sular, jeotermal sular, killer vs.) lityumun çözeltiye alınması amacıyla farklı bir çok işlem (adsorpsiyon, solvent ekstraksiyon, membran, elektrodializ vs.) uygulanmaktadır (Xu ve diğ., 2021; Liu ve diğ., 2019; Xu ve diğ., 2016). Çözelti ortamında bulunan lityum iyonlarının alınabilmesi için etkili adsorban özelliğe sahip lityum iyon elekler sentezlenmeye başlanmış ve bir çok araştırmacı tarafından da çalışılmaya devam edilmektedir. Bu eleklerle yüksek adsorpsiyon kapasitesi, düşük maliyet ve düşük toksisite özelliklerinden dolayı çalışılmaktadır (Chitrakar ve diğ., 2014; Yu ve diğ., 2014). Lityum adsorplamada kullanılan temelde iki tür lityum iyon elek mevcuttur. Bunlardan bir LiMnO (LMO) diğeri ise LiTi_2O_4 (LTO)'dür. Mangan oksit iyon elekleri kullanan seçici adsorpsiyon yöntemi, düşük maliyetli olması, lityum iyonlarına karşı yüksek seçiciliği, yüksek adsorpsiyon kapasitesi ve çevre dostu olması nedeniyle, deniz suyu ve tuzlar gibi sulu lityum kaynaklarından lityum iyonlarını çıkarmanın en umut verici yolu olarak kabul edilmektedir. Ancak birkaç kullanımdan sonra lityum kazanım kapasitesi azalmaktadır. Bu nedenle aynı hatta daha yüksek seçici

kabiliyetine sahip başka lityum elek arayışları devam etmektedir. Lityum eleklerle potansiyel bir başka malzeme ise lityum titanyum oksit (LiTi_2O_4) iyon eleklerdir (Zhang ve diğ., 2021). Manganez tipi lityum-iyon eleklerle karşılaştırıldığında, daha güçlü Ti-O bağına sahip titanyum tipi lityum-iyon elekler, kararlı yapı, iyi asit direnci, Ti'nin daha düşük çözünme kaybı, nispeten kararlı adsorpsiyon performansı ve çoklu geri dönüşüm avantajlarına sahiptir (Zhang ve diğ., 2021).

2. 9 Faz Diyagramları

Bir veya daha fazla sayıdaki madde ele alındığında maddenin gaz, sıvı veya katı özelliklerinden birini taşıdığı görülebilir. Katı (kristal) madde ise bir veya daha fazla değişik minerale, sıvı madde değişik bileşimli birden fazla bileşimden oluşabilir. Bir faz, bir veya daha fazla bileşen içerebilir. Bazı durumlarda fiziksel bazı durumlarda hem fiziksel hem kimyasal yapısal durumların her birine “faz” denilmektedir (Kurt, 1998). Tek fazlı sisteme homojen, iki veya daha fazla fazlı sistemlere karışım veya heterojen sistemler denir. Bir sistemdeki iki farklı faz, farklı fiziksel ve/veya kimyasal özelliklere sahiptir (örneğin, su ve buz, su ve yağ) ve birbirinden kesin faz sınırları ile ayrılır. Tekli, ikili ve üçlü bileşenlere sahip sistemler halinde malzeme hakkında faz dönüşümleri hakkında bilgi alınabilir. Sistemin dengede olması ya da olmamasına göre madde(lerin) zaman – sıcaklık – faz dönüşüm ilişkileri grafiksel bir temsil olan faz diyagramları ile açıklanmaya çalışılabilir.

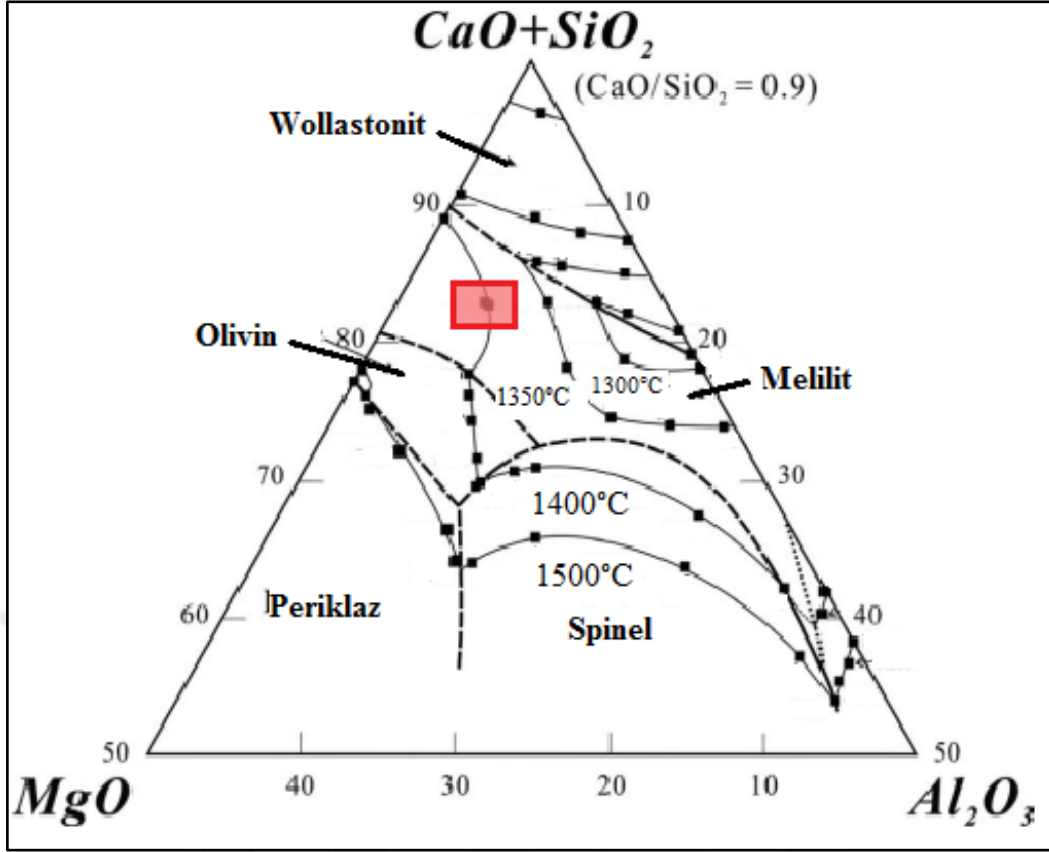
Konar ve diğ., (2018) $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sisteminin termodinamik optimizasyonu, literatür verilerinin kritik değerlendirmesine ve yeni faz diyagramı deneysel verilerine dayanarak çalışmışlardır. $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ sistemi hakkında doğru faz diyagramı ve termodinamik bilgi, çeşitli gelişmiş fonksiyonel seramikler ve metalurjik işlemlerde esastır. Bu çalışmaya ait şematik görünüm Şekil 2.11’de verilmiştir. Bu sistemde bulunan fazlar sıvı çözelti, üç katı çözelti (Li_4SiO_4 - $\text{Li}_2\text{MgSiO}_4$ çözelti, Mg_2SiO_4 açısından zengin çözeltisi ve MgO açısından zengin çözeltisi) ve dokuz stokiometrik bileşik (Li_2O , SiO_2 , Li_8SiO_6 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, MgSiO_3 ve Mg_2SiO_4) içermektedir.



Şekil 2.11 Li₂O–MgO–SiO₂ sisteminin şematik gösterimi (Konar ve diğ., 2018)

Birçok endüstriyel işlem ve cam – seramik kompozisyonları için en temel sistemlerden biri CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO sistemidir. Bu CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO sistemi en iyi, toplam ağırlığın ağırlıkça %95'inden fazlasını oluşturan yüksek fırın cürufplarının ana bileşimi olarak bilinir (Biswas, 1981). Yüksek fırın cürufu çimento, inorganik parçacık, cam-seramik, seramik karo, tuğla vb. üretiminde kullanılmaktadır (Das ve diğ., 2017).

Wang ve diğ., (2020) CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO sistemi farklı sıcaklıklarda (1300, 1350, 1400 ve 1500°C) çalışmış ve bu sistemin faz değişimini açıklamaya çalışmışlardır. Yapılan çalışma Şekil 2.12'de verilen faz diyagramını ortaya çıkarmıştır. Kırmızı kare içerisinde alınan noktadaki çalışma koşulları 1400°C çalışma sıcaklığında SiO₂ %43,3, CaO % 39,5, Al₂O₃ %5,8, MgO %11,4 ve CaO/SiO₂ = %0,91 (ağırlıkça) Melilit birincil faz alanında olmuştur.

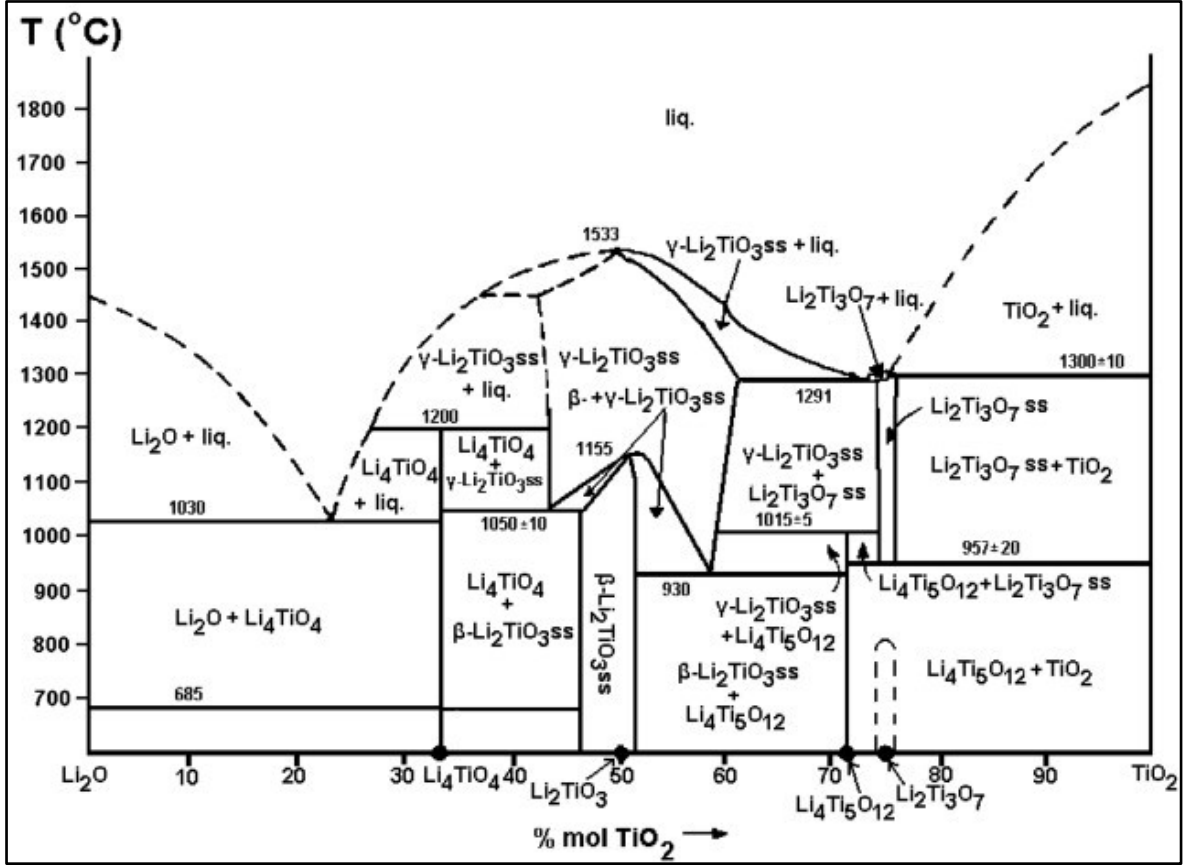


Şekil 2.12 CaO–SiO₂–Al₂O₃–MgO sistemi ait örnek bir faz diyagramı (Wang ve diğ., 2020)

Malzeme sentezinde ve geliştirilmesinde yardımcı olan bir diğer yöntem faz diyagramlarıdır. Malzeme sistemlerinde, faz diyagramları, belirli fazlardaki bir mikro yapının sıcaklık, basınç ve bileşim üzerindeki ilişkiyi anlamaya yardımcı olur. Hedef malzeme sisteminin faz diyagramı bilinerek alaşımın mikro yapıları kontrol edilebilir ve endüstriyel uygulamalar için istenen malzeme özellikleri elde edilebilir. Ancak ikili sistemler için bile faz dengesinin belirlenmesi önemli miktarda zaman ve maliyet gerektirir. Özellikle karmaşık bir bileşik sistemi için, belirli yönergeler olmadan faz diyagramını deneysel olarak belirlemek zordur (Terayama ve diğ.; 2022).

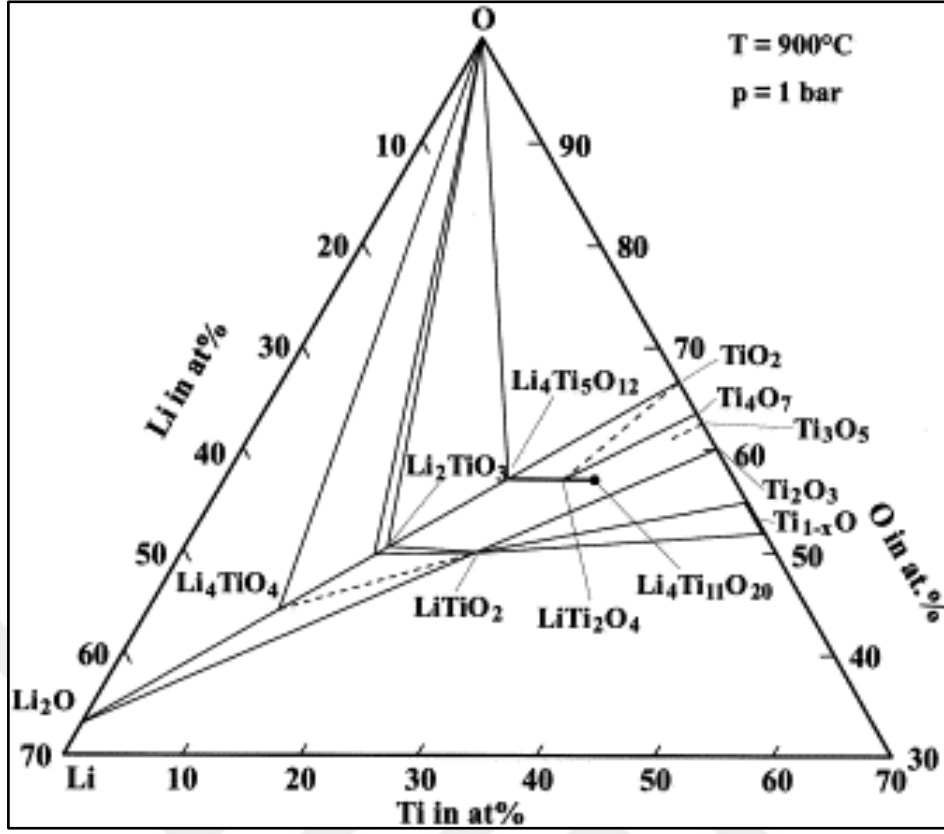
Lityum titan oksitlerin sentezinde kullanılan Li₂O – TiO₂ ikili sistemine ait faz diyagramı Şekil 2.13’de verilmiştir. Yüksek TiO₂ molar konsantrasyonları (%72 ila %100 TiO₂) ve 950 °C’nin altındaki sıcaklıklar için bu şemaya göre, lityum titanat spinelloid (yüksek basınç koşulları altında elde edilen spinel yapı) fazı Li₄Ti₅O₁₂ (Jonker, 1956) ve

yüksek sıcaklıklarda zengin TiO_2 çözeltileri için $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ bileşiği oluşmuştur (Izquierdo ve West, 1980).



Şekil 2.13 Li_2O - TiO_2 ikili sistemine ait faz diyagramı (Mergos ve Dervos, 2009)

Kleykamp (2002), Li - Ti - O sisteminden oluşan farklı bir faz sistemi önermiştir (Şekil 2.14). Bu sistem literatürden derleneme yapılarak oksijen açısından zengin kısmın izotermal bir kesiti, 900 °C'de ve 1 bar toplam basınçta çizilmiştir. Li-Ti-O sisteminin metal-oksijen yönünde bir homojenlik aralığına dair hiçbir kanıt vermediği görülmektedir.



Şekil 2.14 Li – Ti – O sisteminden oluşan bir faz sistemi (Kleykamp, 2002)

2.10. Analiz Yöntemleri

2.10.1. X-Işını Floresans Spektrometresi Analiz Yöntemi (XRF)

X-ışını floresansında (XRF), bir elektron, yeterli enerjiye sahip bir ışık dalgasının (foton) absorpsiyonu ile atomik yörüngesinden çıkarılabilir. Fotonun enerjisi ($h\nu$), elektronun atomun çekirdeğine bağlı olduğu enerjiden daha büyük olmalıdır. Bir atomdan bir iç yörünge elektronu çıkarıldığında, daha yüksek enerji düzeyindeki bir yörüngeden gelen bir elektron, daha düşük enerji düzeyindeki yörüngeye aktarılacaktır. Bu geçiş sırasında atomdan bir foton yayınlanabilir. Bu floresan ışığa elementin karakteristik X-ışını denir. Yayılan fotonun enerjisi, geçişi yapan elektron tarafından işgal edilen iki yörünge arasındaki enerji farkına eşit olacaktır. Belirli bir elementte iki belirli yörünge kabuğu arasındaki enerji farkı her zaman aynı olduğundan (yani belirli bir elementin özelliği), bir elektron bu iki seviye arasında hareket ettiğinde yayılan foton her zaman aynı enerjiye sahip olacaktır. Bu nedenle, belirli bir element tarafından yayılan X-ışını ışığının (foton) enerjisi (dalga boyu) belirlenerek, o elementin kimliğini belirlemek mümkündür (Chen ve diğ., 2012; Fahrni, 2007) .

2.10.2. X-Işını Kırınım Analiz Yöntemi (XRD)

Bir çok bilimsel disiplinlerde önemli yeniliklere yol açacak olan X – ışınları ilk olarak 1895 yılında Wilhelm Conrad Roentgen tarafından keşfedilmiştir (Roentgen, 1895). Friedrich ve arkadaşlarının 1912 yılında kristalin malzemelerin X – ışını kırınımı üzerine yaptığı çalışmalar (Friedrich ve diğ., 1913) günümüzde malzeme bilimi ve mühendisliğinin temelini oluşturarak daha da gelişmesini sağlamıştır. Bir yapının karakterize edilebilmesi için katının tek kristal yada polikristal formda olması, kristal partiküllerin sayısı, boyutu, şekli ve dağılımının, mevcut kristal kusurların ve safsızlıkların belirlenmesi gerekmektedir. X – ışını kırınımı malzemelerin parmak izi olarak tarif edilen karakterizasyonunda ve yapılarının aydınlatılmasında kullanılan yöntemlerden biridir. Üretilen X-ışını spektrumları genellikle iki bileşene sahiptir: 'beyaz radyasyon' olarak bilinen geniş bir dalga boyları spektrumu ve bir dizi sabit veya tek renkli dalga boylarıdır. Çarpışma nedeniyle elektronlar yavaşladığında veya durdurulduğunda ve kaybedilen enerjinin bir kısmı elektromanyetik radyasyona dönüştürüldüğünde beyaz radyasyon ortaya çıkar. Ancak birçok kırınım deneylerinde kullanılan X-ışını, monokromatik X-ışınlarına yol açan farklı bir işleme üretilir (West, 1999). X – ışını fotonları bir maddeye ulaştığında farklı emilim yada saçılma etkilerine sahiptir (Hübschen, 2016). Malzemelerin bu karakteristik kırınım olaylarını açıklayan bilim insanları ve 1915 Fizik alanında Nobel ödülü alan William Henry Bragg ve William Lawrence Bragg'dır. Toz haline getirilmiş kristallerin X-ışını kırınımı verileri ile elde edebileceği bilgiler;

1. Malzemeyi oluşturan atomların ve bu atomların oluşturduğu kristal yapı tanımlanabilir
2. Scherrer formülü kullanılarak toz taneciklerinin büyüklükleri hakkında bilgi edinilebilir
3. Malzemeyi oluşturan fazların miktarlarının hesaplanması yapılabilir
4. Malzemedeki safsızlıklar belirlenebilir.

Bragg yasasına göre malzemeye gelen X – ışını geometrik olarak açıklanmaya çalışılmıştır. Bragg yasası, bir kristal kafesten tutarlı ve tutarsız saçılma açılarını belirleyen Laue kırınımının özel bir durumudur. X-ışınları belirli bir atom üzerine geldiğinde, elektronik bir bulutu elektromanyetik dalga gibi hareket ettirirler. Bu yüklerin hareketi,

dalgaları tekrar benzer frekansta, farklı etkilerden dolayı biraz bulanık yayar ve bu olay Rayleigh saçılması (ışığın veya diğer elektromanyetik radyasyonun, ışığın dalga boyundan daha küçük tanecikler tarafından saçılım) olarak bilinir (Kabak, 2004). Bragg yasasının şematik gösterimi Şekil 2.15’de verilmiştir.

d mesafeli iki düzlem üzerine θ açısıyla gelen x-ışını düzlemden aynı açıyla yansır. Yansıyan bu ışınlar yeteri kadar uzaklıkta üst üste geldiklerinde yol farkı x-ışınının dalga boyunun tam katı olduğunda, yapıcı girişim (iki dalga daha büyük genlikte bir dalga oluşturmak için bir araya gelebilmesi) meydana gelir (Özdemir, 2006). Buna göre;

$$\text{Yol farkı} = AB + BC - AC' \quad (2.4)$$

Gelme ve yansıma açılarının eşit olduğu kabul edildiğinde $AB = BC$ ’dir. Düzlemler arası mesafe d olduğundan;

$$AB = d/\sin\theta \quad (2.5)$$

$$AC' = AC \cos\theta \quad (2.6)$$

$$AC' = (2d/\tan\theta) \cos\theta \quad (2.7)$$

Yapıcı girişim için yol farkı yani Bragg Denklemi;

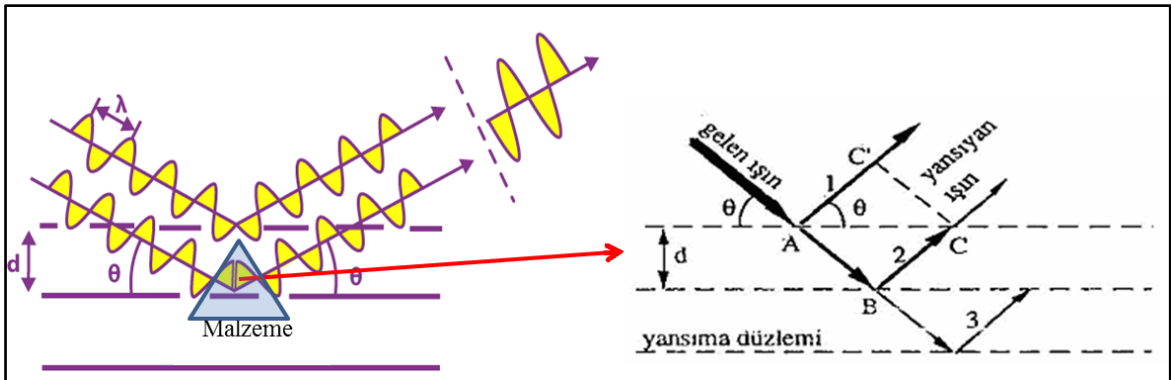
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.8)$$

n ; tam sayı

λ ; kristal örgüsüne düşen x –ışınlarının dalga boyu (Å)

d ; kristal düzlemleri arası mesafe

θ ; gelen ışının kristal yüzeyi ile yaptığı açı (°)



Şekil 2.15 Bragg yasasının şematik gösterimi

Scherrer formülü X-ışınlarının kırınım deseninden yararlanarak malzemenin tanecik boyutu hakkında bilgi verir. Tanecik boyutu arttıkça, elde edilen kırınım deseninde yansıyan ışınların şiddetini gösteren piklerde daralma görülür. Çünkü Scherrer formülündeki B değeri, kırınım deseninde gözlenen maksimum piklerin yarı maksimumdaki genişliklerinin (Full width at half maximum (FWHM)) radyan cinsinden değeridir. Bir kristal düzlemden yansımanın açısız yayılımı, yalnızca mineralin kristalliliğinden değil, aynı zamanda kristalitin boyutundan da etkilenir.

$$D = 0,9 \lambda / B \cos\theta_B \quad (2.9)$$

λ ; x-ışınlarının dalga boyu (Å)

D; toz taneciğinin çapı (nm)

B; pikin yarı maksimumundaki genişliği (FWHM) (°)

θ_B ; pikin Bragg yansıma açısı (°)

XRD analizinde bir malzeme hakkında bilgi verecek diğer yöntem The Reference Intensity Ratio (RIR) yani “Referans Yoğunluk Oranı” metodudur. RIR yöntemi, tüm kırınım verilerinin standart referans malzemelerinin kırınımına ölçeklenmesine dayanır. RIR değerleri örneğin, tepe yüksekliği, tepe alanı, tüm model, X-ışını dalga boyu parametrelerine bağlı olarak hesaplanmaktadır. En genel formülü aşağıda verilmiştir. XRD cihazlarına uygun bir yazılım ile hesaplanması yapılmaktadır (Dinnebier ve Billinge, 2008).

$$\text{Örnek Yoğunluk/Referans Yoğunluk} = I/I_c \quad (2.10)$$

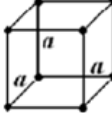
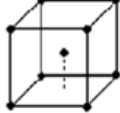
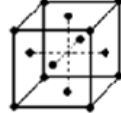
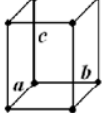
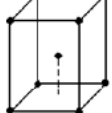
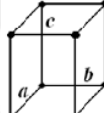
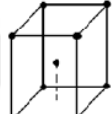
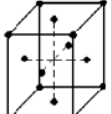
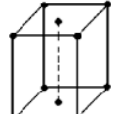
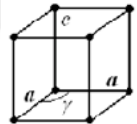
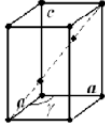
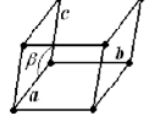
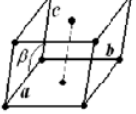
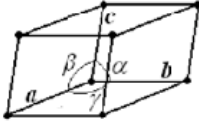
Doğal olarak oluşan, katı, genellikle inorganik, homojen, oldukça düzenli atom dizilimine ve belirli bir kimyasal bileşime sahip olan maddelere mineral denilmektedir. Kristaller ise atomların üç boyutlu düzenli dizilimlerinden oluşur. Minerallerin yapılarını, simetrisini ve şekillerini tanımlamak için kristallere ve kristal özelliklerine bakılarak incelenmektedir. Yedi kristal sistemi vardır. Tüm mineraller bu yedi sistemden birinde kristaller oluşmaktadır. Her sistem, üç faktörün birleşimiyle tanımlanmaktadır.

- Kaç eksene sahip olduğu.
- Eksenlerin uzunlukları.
- Eksenlerin bulunduğu açılar.

İlk ve en basit kristal sistem, izometrik veya kübik sistemdir. Hepsi aynı uzunlukta olan üç eksen vardır. İzometrik sistemdeki üç eksen birbiriyle 90° kesişir. Eksenlerin eşitliği nedeniyle, kübik sistemdeki mineraller tek başına kırılma veya izotropiktir. İzometrik sistemde oluşan mineraller arasında tüm granatlar, elmas, lösit (KAlSi_2O_6) ve manyetit (Fe_3O_4) bulunur. Tetragonal sistem, tümü 90°de bulunan üç eksene sahiptir. C ekseninin aynı uzunluktaki A ve B eksenlerinden daha uzun olmasıyla izometrik sistemden farklıdır. Tetragonal sistemde oluşan mineraller arasında rutil (TiO_2), vezüviyanit ($\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$) ve zirkon (ZrSiO_4) bulunur. Ortorombik sistemde hepsi birbirine 90°de bulunan üç eksen vardır. Ancak, tüm eksenler farklı uzunluklardadır. Ortorombik sistemde oluşan mineraller arasında andaluzit (Al_2SiO_5), selestit (SrSO_4), aragonit (CaCO_3) ve topaz ($\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{F},\text{OH})_2$) bulunur. Monoklinik sistemde a ve c eksenlerinden ikisi 90°de buluşur, ancak b eksenі olmaz. Monoklinik sistemdeki tüm eksenler farklı uzunluklardadır. Monoklinik sistemde oluşan mineraller arasında azurit ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), diyopsit ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$), malahit (Cu_2CO_3) ve jips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bulunur. Triklirik sistemde tüm eksenler farklı uzunluklardadır. Hiçbiri 90°de buluşmaz. Triklirik sistemde oluşan mineraller arasında ambliyonit ($\text{LiAl}(\text{F},\text{OH})\text{PO}_4$), mikroklin feldispat (KAlSi_3O_8), albit feldispat ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) ve turkuaz ($\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4 \cdot (\text{OH})_8 \cdot 4-5\text{H}_2\text{O}$) bulunur. Hegzagonal sistemde, kristallere altı kenar veren ek bir eksen vardır. Bunlardan üçü eşit uzunluktadır ve birbirlerine 60°de buluşurlar. C veya dikey eksen, daha kısa eksenlere göre 90°dir. Hegzagonal sistemde oluşan mineraller arasında apatit ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$) ve beril ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) ve çinkoit bulunur (Kurt, 1998).

Hacim merkezli kafeste, kafesin herbir köşesinde ve ortasında birer atom bulunmaktadır. Yüzey merkezli kafeste, atomlar kafesin her bir köşesine ve yüzeyine yerleşmektedir. Taban merkezli kafeslerde ise kafesin her bir köşesinde ve taban olarak tanımlanan yüzeylerinde birer atomlardan oluşur. Söz konusu kristal yapıları ve kafes türleri Çizelge 2.5’de verilmiştir.

Çizelge 2. 5 Kristal yapı ve kafes türleri

Kristal Yapı	Eksen	Açı	Kafes Türü			
			Basit	Hacim Merkezli	Yüzey Merkezli	Taban Merkezli
Kübik	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90$				
Tetragonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90$				
Ortorombik	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90$				
Hegzagonal	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90, \gamma=120$				
Rombohedral ya da trigonal	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90$				
Monoklinik	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90, \beta \neq 90$				
Triklirik	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$				

2.10.3. Taramalı Elektron Mikroskobu Analiz Yöntemi (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu, numuneyi "görüntülemek" ve yapısı ve bileşimi hakkında bilgi edinmek için ışık yerine odaklanmış bir elektron demeti kullanmaktadır. Bir ışık mikroskobu yaklaşık 1000x büyütme sahtir ve gözün 200 nm ile ayrılmış nesnelere çözmesini sağlar. Elektron mikroskopları çok daha yüksek büyütme kapasitesine sahiptir ve ışık mikroskobundan daha büyük bir çözme gücüne sahiptir, bu da hücre altı, moleküler ve atomik seviyelerde çok daha küçük nesnelere görmelerine izin verir. Numunenin yüzeyinde bulunan parçacıkların yüzey özellikleri ve dokusu, şekli, boyutu ve düzeni hakkında bilgi sağlar (Rahman ve diğ., 2011). Mikroskobik nesnelere yüzeyinin üç boyutlu görüntülerini sağlamak için çok kullanışlıdır. Bu elektronlar mercekler vasıtasıyla çok ince bir noktaya odaklanır. Elektronların numune ile etkileşimi, numunenin yüzeyinden farklı radyasyon formlarının (örneğin ikincil elektronlar) salınmasına neden olur. Bu radyasyonlar daha sonra uygun bir dedektör tarafından yakalanır, büyütülür ve ardından bir ekranında görüntülenir.

2.10.4. Atomik Emisyon Spektroskopisi Analiz Yöntemi (AES)

Kayaçlarda, topraklarda, sularda, biyolojik örneklerde başta olmak üzere bir çok alanda iz elementlerin belirlenerek ölçülmesinde kullanılan tekniklerden biri atomik emisyon spektroskopisi analiz yöntemidir. Ekonomik cevher yataklarının araştırılmasında ve metalürjide önemli bir yere sahiptir. Temel ilkesi alev, plazma, ark ve kıvılcım yoluyla uyarılan atomun, temel hale dönerken belirli dalga boyunda yaydığı görünür veya UV ışımalarının ölçülmesi esasına dayanır. Analiz sonucu elde edilen emisyon değerine karşı çizilen konsantrasyon eğrisinden miktarı belirlenmek istenen elementin konsantrasyonu hesaplanabilir. Her elementin ışımaya yaptığı emisyon dalga boyu karakteristiktir. (Khandpur, 2019). Ayrıca alev rengi de karakteristik bir özellik olduğu için nitel analizlerde bu özellikten yararlanılabilir. Örneğin 670,8 nm dalga boyunda lityum kırmızı bir emisyon yayarken sodyum 589 nm dalga boyunda sarı bir emisyon yaymaktadır.

Çözelti ortamında var olması muhtemel bazı elementlerin alev emisyonu spektrometresi ile tespit limitleri Çizelge 2.6'de verilmiştir.

Çizelge 2. 6 Bazı elementlerin alev emisyon spektrometresi ile tespit (Worsfold ve diğ, 2019)

Element	Dalga Boyu (nm)	Gaz Ortamı	Limit
Lityum(Li)	670,8	N ₂ O – C ₂ H ₂	0,00001
		Hava – C ₂ H ₂	0,0001
Sodyum (Na)	589,0	Hava – C ₂ H ₂	<0,0005
Kalsiyum (Ca)	422,7	N ₂ O – C ₂ H ₂	0,001
		Hava – C ₂ H ₂	0,005
Magnezyum (Mg)	285,2	N ₂ O – C ₂ H ₂	0,005

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

Bor atıklarından lityum kazanımı yapılarak elde edilen lityumdan lityum titan oksit üretimi amacıyla Eti Maden İşletmeleri Eskişehir Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'ne ait atık havuzundan 2 kg bor cevher atığı numunesi temin edilmiş ve deneylerde kullanılmıştır. Numune öğütülmüş olarak gönderildiği için -74 mikron (200 mesh) elek ile elenerek boyut kontrolü yapılmış ve -74 mikron tanecik boyutuna sahip numune karelej yöntemi ile azaltılmıştır. Bu amaçla numune, malzeme yüksekliği en fazla 0,5 cm olacak şekilde temiz bir yüzey üzerine serilmiştir. Malzeme bir spatula yardımı ile satranç tahtasında olduğu gibi karelere bölünmüştür. Yine spatula yardımı ile her bir karenin merkez noktasından bir miktar malzeme alınmış ve deneylerde kullanılacak miktar elde edilinceye kadar işlem tekrarlanmıştır. Şekil 3.1.'de tesise ait yer bulduru haritası sunulmuştur. Temin edilen atık numunesinin temel karakterizasyonu "4.1. Atık Karakterizasyonu" başlığı altında detaylı olarak verilmiştir.



Şekil 3.1 Numunelerin temin edildiği yer bulduru haritası

Deneylerde kullanılan kimyasallar Sigma Aldrich firmasından temin edilmiş olup özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

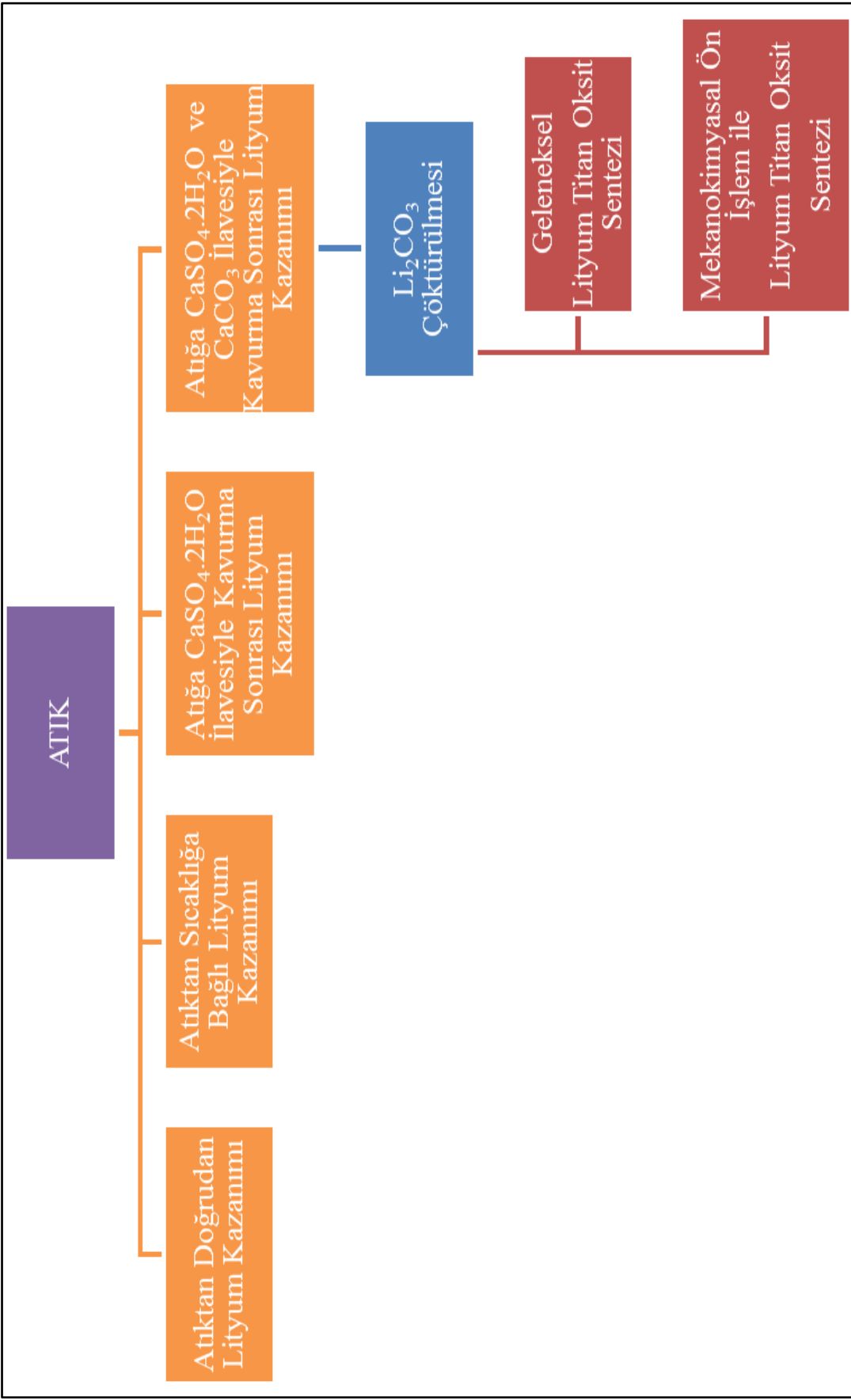
Çizelge 3.1 Kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal Adı	Kimyasal Formülü	Özellikleri
Kalsiyum Sülfat Dihidrat	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich Marka, %99 saflıkta
Kalsiyum Karbonat	CaCO_3	Sigma-Aldrich Marka, %99 saflıkta
Titanyum Dioksit	TiO_2	Sigma Marka, %99 saflıkta

3.2. Yöntem

Bu tez çalışması beş ana adım ve bazı adımların altında bulunan farklı yöntemler ile yapılmıştır. Bunlar sırasıyla numunelerin hazırlanması (i), kavurma aşaması (ii), lityumun çözeltiye alınması (iii), lityumun Na_2CO_3 ile çöktürülmesi (iv) ve lityum titan oksitlerin sentezlenmesinden (v) oluşmaktadır. Söz konusu tez çalışmasında kullanılan yöntemlere ait akım şeması Şekil 3.2’de verilmiştir.





Şekil 3.2 Tez çalışmasında kullanılan yöntemlere ait iş akım şeması

3.2.1. Numunelerin Hazırlanması

Tez çalışması kapsamında her işlem öncesi numuneler işleme uygun şekilde hazırlanmıştır. Kavurma işlemi öncesinde her bir krozeye konulacak olan atık ve reaktifler hassas terazide tartıldıktan sonra agat havanda öğütülerek fırın aşamasına geçilmiştir.

Lityum karbonat çöktürmesi işleminde Na_2CO_3 çözeltisi stok çözeltiler halinde hazırlandıktan sonra deney prosedürüne uygun olarak kullanılmıştır.

Lityum titan oksit sentezinde ise Li_2CO_3 ve Ti_2O hesaplanan miktarlarda hassas terazide tartıldıktan sonra geleneksel ve mekanokimyasal ön işlem aşamalarında kullanılmıştır.

3.2.2. Kavurma Yöntemi

Bu aşamada atık üç farklı şekilde kavurma işlemine tabi tutulmuştur. İlki hiçbir katkı malzemesi ilave edilmeden sadece ısı işleme tabi tutulup lityum kazanım miktarının belirlenmesine yönelik olmuştur. Bu çalışmada 5 g/kroze atık malzemesi 900, 1000 ve 1100°C'da 120 dakika boyunca fırında kalmıştır. Fırın oda sıcaklığına kadar soğuduğunda numuneler alınmış ve bir sonraki aşama için numune kaplarına konularak saklanmıştır.

İkinci adım 5 g/kroze atık malzemeye 1, 1,5, 2 ve 5 g $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek 900, 1000 ve 1100°C'da 120 dakika boyunca fırında kalmıştır. Fırında soğuduğunda aynı şekilde numuneler alınarak numune kaplarında saklanmışlardır.

Üçüncü adımda sisteme CaCO_3 dahil edilmiştir. 5 g/kroze atık içine aynı miktarlarda (1, 1,5, 2 ve 5 g) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve CaCO_3 ilave edilmiş, aynı sıcaklıklarda (900, 1000 ve 1100°C) 120 dakika ısı işlem görmüşlerdir. Sonrasında soğuyan malzemeler ayrı ayrı numune kaplarına alınarak saklanmışlardır. Tüm bu yapılan işlemlerin çalışma şartları Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 Atık kavurma şartları

No	Atık (g)	CaSO ₄ .2H ₂ O (g)	CaCO ₃ (g)	Sıcaklık (°C)
1	5	-	-	900
2	5	1	-	900
3	5	1,5	-	900
4	5	2	-	900
5	5	5	-	900
6	5	1	1	900
7	5	1,5	1,5	900
8	5	2	2	900
9	5	5	5	900
10	5	-	-	1000
11	5	1	-	1000
12	5	1,5	-	1000
13	5	2	-	1000
14	5	5	-	1000
15	5	1	1	1000
16	5	1,5	1,5	1000
17	5	2	2	1000
18	5	5	5	1000
19	5	-	-	1100
20	5	1	-	1100
21	5	1,5	-	1100
22	5	2	-	1100
23	5	5	-	1100
24	5	1	1	1100
25	5	1,5	1,5	1100
26	5	2	2	1100
27	5	5	5	1100

3.2.3. Lityumun Çözeltiye Alınması

Kavurma işlemi tamamlandıktan sonra lityumun çözeltiye alınması aşamasına geçilmiştir. Çözelti ortamı olarak saf su kullanılmıştır. Katı/sıvı oranının etkisinin incelenmesi amacıyla %5, %25 ve %50 oranlarında çözelti ortamları hazırlanmıştır. 50 mL saf su ortamına 2,5 g (%5), 12,5 g (%25) ve 25 g (%50) atık (üç farklı şekilde ısıl işleme tabi tutulan yani kavurma aşamasında hazırlanan malzeme) ilave edilmiş 120 dakika 400 rpm'de karıştırılmıştır (Şekil 3.3). Tamamlanan her bir işlemde sonra 15 dakika 6000 rpm dönüş hızına sahip santrifüjden katı – sıvı ayrımı yapıldıktan sonra sıvı kısımda lityum ölçümü yapılmıştır.

Ayrıca lityumun hiçbir ön işleme maruz kalmadan atıktan çözeltiye alınmasının incelenmesi amacıyla da sadece %25 katı-sıvı oranına sahip çözelti ortamında (12,5 g atık/50 mL saf su) zamana bağlı lityum ölçümleri yapılmıştır. Tüm çalışma ortamları 3 tekrarlı şekilde hazırlanmış ve ölçümleri yapılmıştır. Grafik verileri bu değerlerin ortalaması alınarak hazırlanmıştır.

Lityum kazanım verimi ise aşağıda verilen formül ile hesaplanmış ve grafiksel veri olarak ilgili bölümde sunulmuştur.

$$\text{Lityum Kazanım Verimi (\%)} = \frac{\text{Çözeltideki Lityum Miktarı } \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)}{\text{Atıktaki Lityum Miktarı } \left(\frac{\text{mg}}{\text{kg}}\right)} \times 100 \quad (3.1)$$



Şekil 3.3 Lityumun çözeltiliye alınması

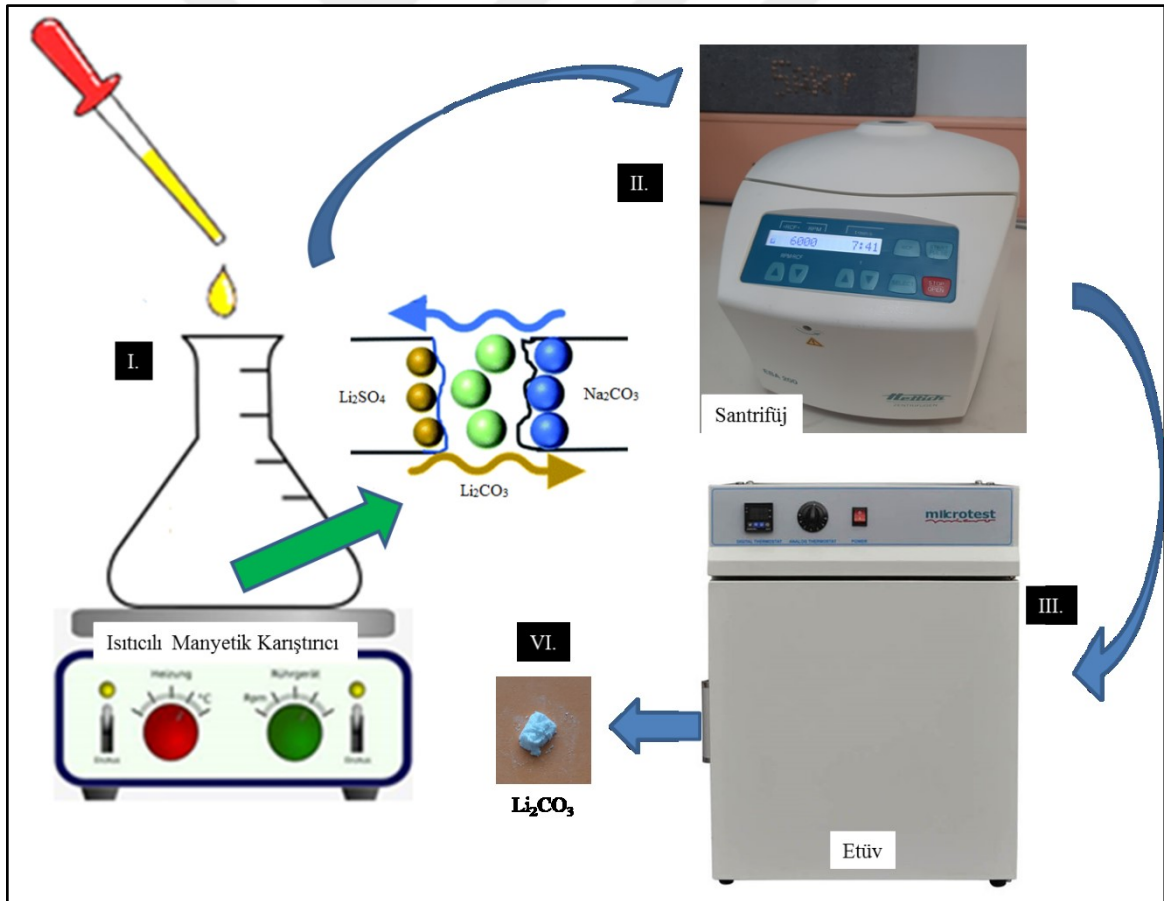
3.2.4. Li_2CO_3 Çöktürülmesi

Tez çalışmanın dördüncü aşamasında lityumun çözeltiliye alındığı, en yüksek verime sahip çalışma koşullarında elde edilen çözeltili ortamı kullanılarak Li_2CO_3 elde edilmeye çalışılmıştır.

Lityum kazanım verimleri incelendiğinde 900°C 'de, 5:2:2 (atık: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: CaCO_3) oranında yapılan kavurma işleminden sonra %5 katı/sıvı oranına sahip su yardımıyla çözeltiliye alınan lityum miktarının (1099,80 mg/kg) en yüksek olduğu çalışma koşulu olduğu görülmektedir.

Diğer yandan Na_2CO_3 çözeltileri hazırlanmıştır. Bunun için 3 farklı oranda sodyum çözeltisi hazırlanmıştır. 1000 mg/kg sodyum içeren çözelti hazırlamak amacıyla Na_2CO_3 'den 0,230 g tartılıp balon jöjeye konulmuş ve üzerine 1000 mL saf su ilave edilerek stok çözelti hazırlanmıştır. Aynı yöntem ile 500 mg/kg sodyum içeren stok çözelti 0,115 g, 100 mg/kg sodyum içeren stok çözelti için ise 0,023 g Na_2CO_3 tartılmış ve 1000 mL saf su ilave edilerek hazırlanmıştır. Çözelti derişimlerinin atıktan kazanılan lityum miktarına bağılı olarak bu şekilde seçilmesi tercih edilmiştir.

Lityum içeren çözelti 80°C 'de 500 rpm'de karıştırılırken damla damla hazırlanan Na_2CO_3 çözeltileri ilave edilmiştir. Yaklaşık 24 saat sonra Li_2CO_3 kristalleri gözle görülmeye başlanmıştır. 72 saat sonra tüm çözeltilerden katı kısım santrifüj yardımıyla ayrılmış ve bir gece etüvde kurutulmuştur. Deney sürecinin şematik gösterimi Şekil 3.4'de verilmiş olup oluşması beklenen reaksiyon ise aşağıda verilmiştir.



Şekil 3.4 Li_2CO_3 çöktürülmesi deneyinin şematik görünümü

3.2.5. Lityum Titan Oksit Sentezi

Lityum titan oksit sentezinde geleneksel yöntem ve mekanokimyasal yöntem kullanılmıştır. 1:1 oranında yapılan çalışmalarda 0,0100 g Li_2CO_3 ve 0,0108 g TiO_2 , 1:2 oranında yapılan çalışmalarda ise 0,0100 g Li_2CO_3 ve 0,0216 g TiO_2 karıştırılmıştır. Her iki yöntemde oluşması mümkün kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir.



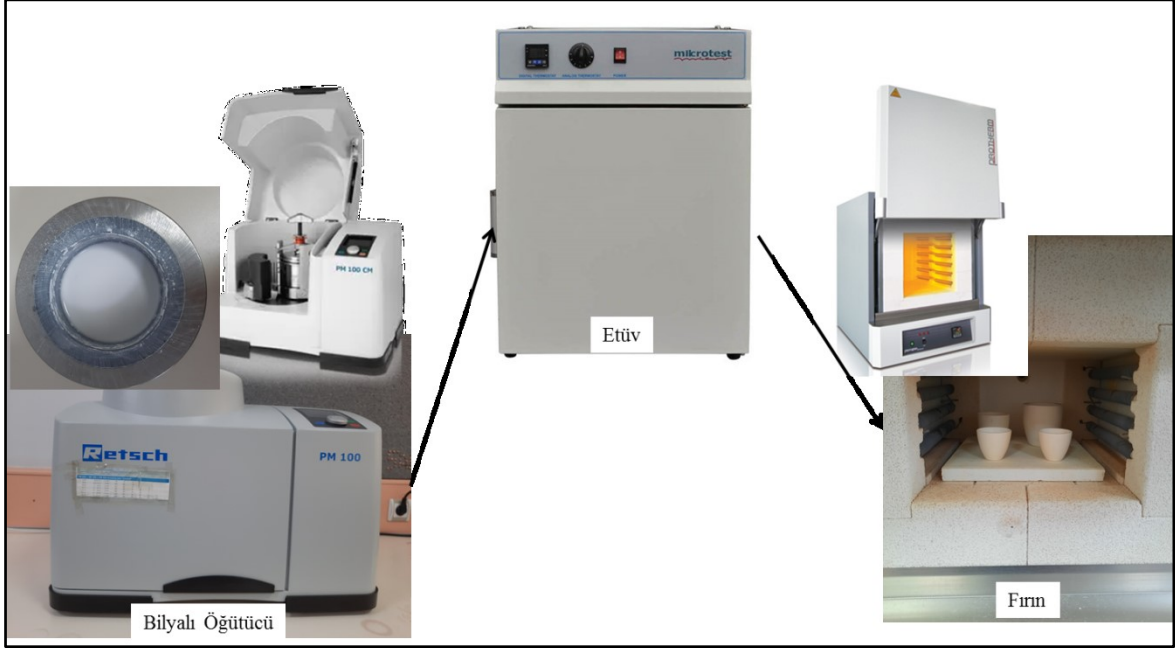
Geleneksel yöntemde iki farklı oranda Li_2CO_3 ve TiO_2 agat havanda 15 dakika el ile öğütülmüştür. Atıktan elde edilen Li_2CO_3 ile ticari TiO_2 'nin kullanım oranı 1:1 ve 1:2 olarak tercih edilmiştir. Karıştırma işleminden elde edilen karışım daha sonra yüksek sıcaklığa dayanıklı alümina krozeeye konulmuştur. Geleneksel yöntemin kullanıldığı agat havan Şekil 3.5’de verilmiştir.



Şekil 3.5 Agat havanda yapılan öğütme işlemi

$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ seramik malzemesinin sentezlenmesi amacıyla Retsch marka PM100 model bilyalı öğütücü ve sinterleme işlemi için ise Protherm marka PLF120 model kamaralı fırın kullanılmıştır. Atıktan elde edilen Li_2CO_3 ve TiO_2 , 1:1 ve 1:2 oranında 5 mL

ethanol (tüm çalışmalarda miktar aynıdır) ortamında bilyalı öğütücüde 200 ve 400 rpm dönüş hızında 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika karıştırılmıştır. Her bir örnek 80°C’de 60 dakika boyunca ethanolün uzaklaştırılması amacıyla etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kalsinasyon amacıyla 850°C’de fırında 30, 60, 90 ve 120 dakika süre ile ısıl işleme tabi tutulmuştur. Bu çalışmanın şematik gösterimi Şekil 3.6’de verilmiştir.



Şekil 3.6 Mekanokimyasal ön işlem ile lityum titan oksit sentezi

3.2.6. Analizlerde Kullanılan Cihazlar

Çalışma süresince elde edilen ürünlerin analizinin yapıldığı cihazlar ile ilgili bilgiler aşağıda sırasıyla verilmiştir.

- Temin edilen atığın XRF analizi Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne ait Pan Analytical Marka Axios Max WD-XRF Model cihazı ve Thermo Marka X Series 2 Model İndüktif Eşleştirilmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) cihazı ile yapılmıştır.
- Atığın karakterizasyonu başta olmak üzere farklı koşullandırmalara maruz kalması ile yapısal değişiklikleri X –Işını kırınım analiz yöntemi ile incelenmiştir. Bu analizin yapılması amacıyla İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümüne ait Rigaku Marka

Miniflex 600 Model XRD cihazı kullanılmıştır. Tüm numuneler için ölçüm şartları 40 kV, 15mA, filtresi K – beta, tarama hızı 6°/dakika, dalga boyu 1.54050 Å, tarama açısı 10° - 80° arasında yapılmıştır. Her aşamada malzemelerin tanımlanması cihaza ait “The International Centre for Diffraction Data” Powder Diffraction File (ICDD PDF2.DAT) veri kütüphanesinden yararlanılmıştır.

- Çalışılan numunelerin SEM analizleri İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi’nde bulunan LEO-EVO 40 SEM ünitesine sahip cihazda yapılmıştır.
- Çözeltideki lityum konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Analitik Laboratuvarında bulunan Thermo Scientific Marka iCE 3000 Series Model atomik absorpsiyon cihazı kullanılmıştır. Lityum ölçüm koşulları maksimum dalga boyu 670,8 nm, çalışılan gaz ortamı hava – asetilen ve gaz akış oranı 1,3 L/dk’dır. Elde edilen analiz sonuçları 3 tekrarlı olarak yapılmıştır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Bu bölümde atık malzemenin, lityumun çözeltiliye alınması amacıyla yapılan çalışmaların, çöktürülerek elde edilen lityum karbonatın ve lityum titan oksitin karakterizasyon sonuçları sunulmuştur.

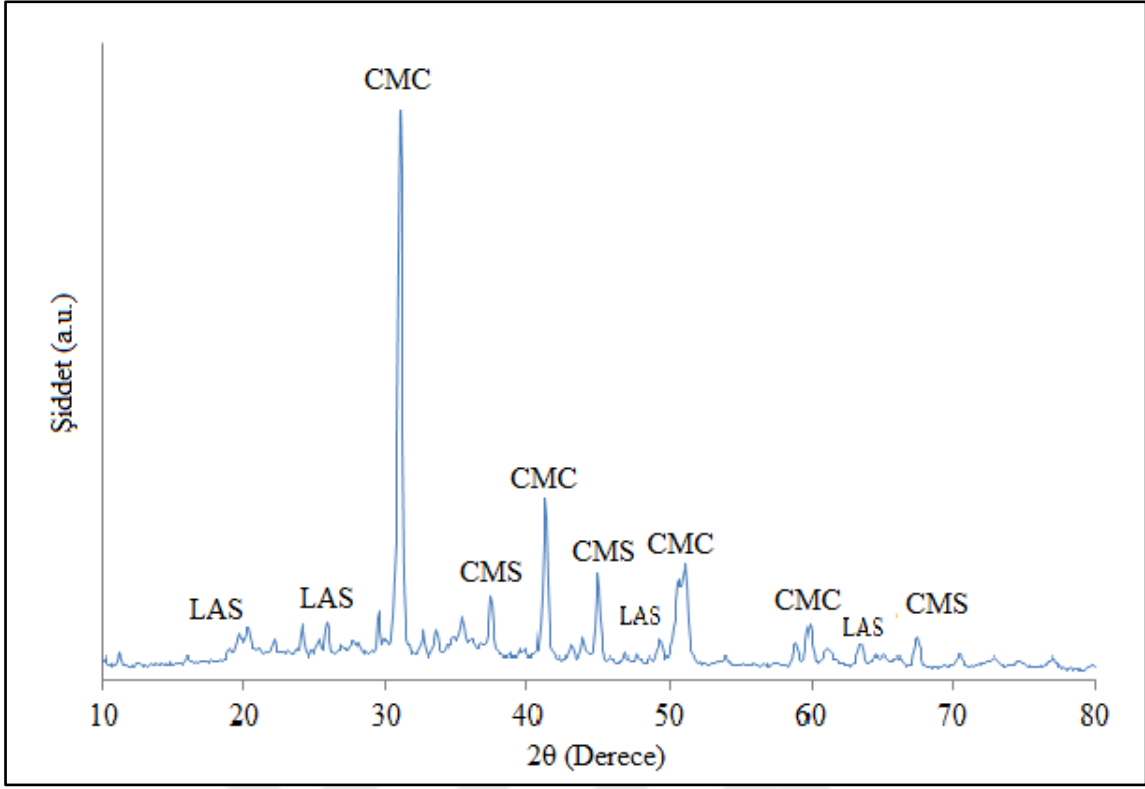
4.1. Atık Karakterizasyonu

Eti Maden İşletmeleri Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'nden temin edilen atık numunenin karakterizasyonunda XRF, XRD, SEM ve termal analizleri kullanılmıştır. Çizelge 4.1'de numuneye ait XRF analizi verilmiştir. Numune 6 saat 900°C'de fırınlanmış ve ateşte kayıp miktarı %35,06'dır. Bu analiz yönteminde lityum içeriği belirlenememiştir. Bunun nedeni lityum elementinin uyarılması sonucu yayılan foton enerjisinin dedektörde okunabilecek yeterli düzeyde olmamasından kaynaklanmaktadır (Zawisza ve Sitko, 2011). Başka bir deyişle lityumun hafif element olarak sınıflandırılması (Motto-Ors ve diğ., 2020), bu yönteminin hafif elementlerin karakterizasyonunda yetersiz kalması nedeniyle lityum miktarı belirlenebilmesi için ayrıca ICP – MS analizi yapılmıştır. ICP – MS analizine göre atığın lityum içeriğinin 1131,9 mg/kg olduğu saptanmıştır. Kullanılan çözüldürme yönteminde 0,2 g katı 10 ml %65 saflıkta HNO₃ çözeltilisine ilave edildikten sonra mikrodalga yardımıyla ayrıştırılmış ve elde edilen çözelti 0,45 µm çaplı filtreden geçirildikten sonra 10 kat daha seyreltilerek değerlerin okunması için cihaza verilmiştir.

Çizelge 4. 1 Atığın elementel kompozisyonu

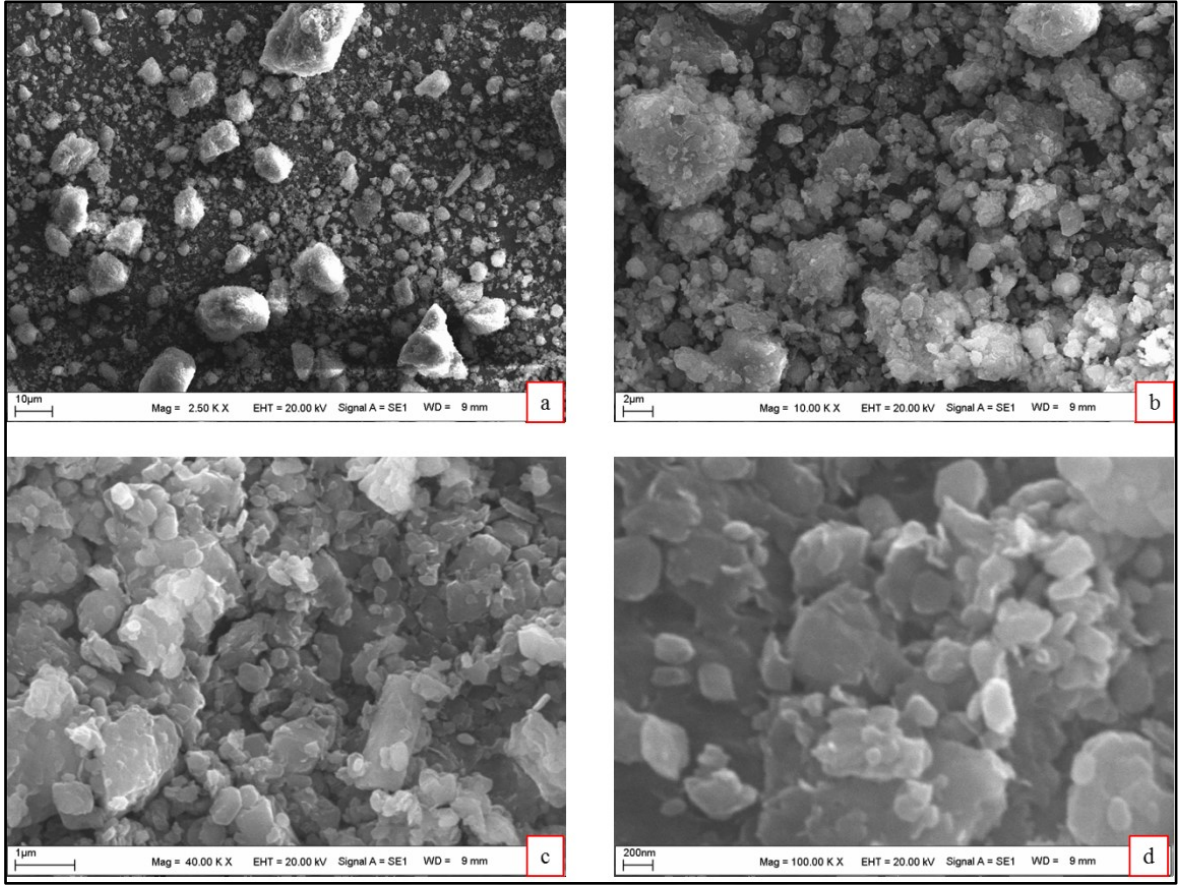
Bileşik/Element	Birim	Miktar	Element	Birim	Miktar	Element	Birim	Miktar
Na ₂ O	%	2,98	Sc	mg/kg	55,2	Sm	mg/kg	28,2
MgO	%	16,13	V	mg/kg	7,8	Gd	mg/kg	0,2
Al ₂ O ₃	%	0,76	Co	mg/kg	18,8	Hf	mg/kg	167,8
SiO ₂	%	15,50	Ni	mg/kg	17,9	Pb	mg/kg	74,7
P ₂ O ₅	%	0,01	Cu	mg/kg	37,4	U	mg/kg	3,8
K ₂ O	%	0,59	Zn	mg/kg	2,7			
CaO	%	24,16	Ga	mg/kg	0,7			
TiO ₂	%	0,04	Ge	mg/kg	20			
MnO	%	0,02	As	mg/kg	13,2			
Fe ₂ O ₃	%	0,41	Rb	mg/kg	135,9			
SO ₃	%	0,45	Mo	mg/kg	2,1			
Cl	%	0,06	Cd	mg/kg	4,3			
Sr	%	1,99	Sn	mg/kg	3,5			

Numunenin XRD analizi (Şekil 4.1) incelendiğinde atığın trigonal kristal sistemine sahip CaMg(CO₃)₂ (PDF kart no: 01-075-1655), hegzagonal kristal sistemine sahip Ca₇Mg_{7.25}Si₁₄ (PDF kart no: 01-088-1551) ve son olarak hegzagonal kristal yapısına sahip LiAlSiO₄'tan (PDF kart no: 01-073-0254) oluştuğu görülmüştür. XRD cihazına ait yazılımın kütüphane taramasından sonra pik yoğunlukları ile birlikte bir dizi hesaplama sonucu örnekte bulunan faz oranlarını yüzde olarak vermektedir. Atık, XRD pikleri baz alınarak ve yazılımsal hesaplanan RIR (Reference Intensity Ratio/ Referans Yoğunluk Oranı) methoduna göre %11,8 CaMg(CO₃)₂, % 81 Ca₇Mg_{7.25}Si₁₄ ve %7,2 LiAlSiO₄'dan oluşmaktadır.



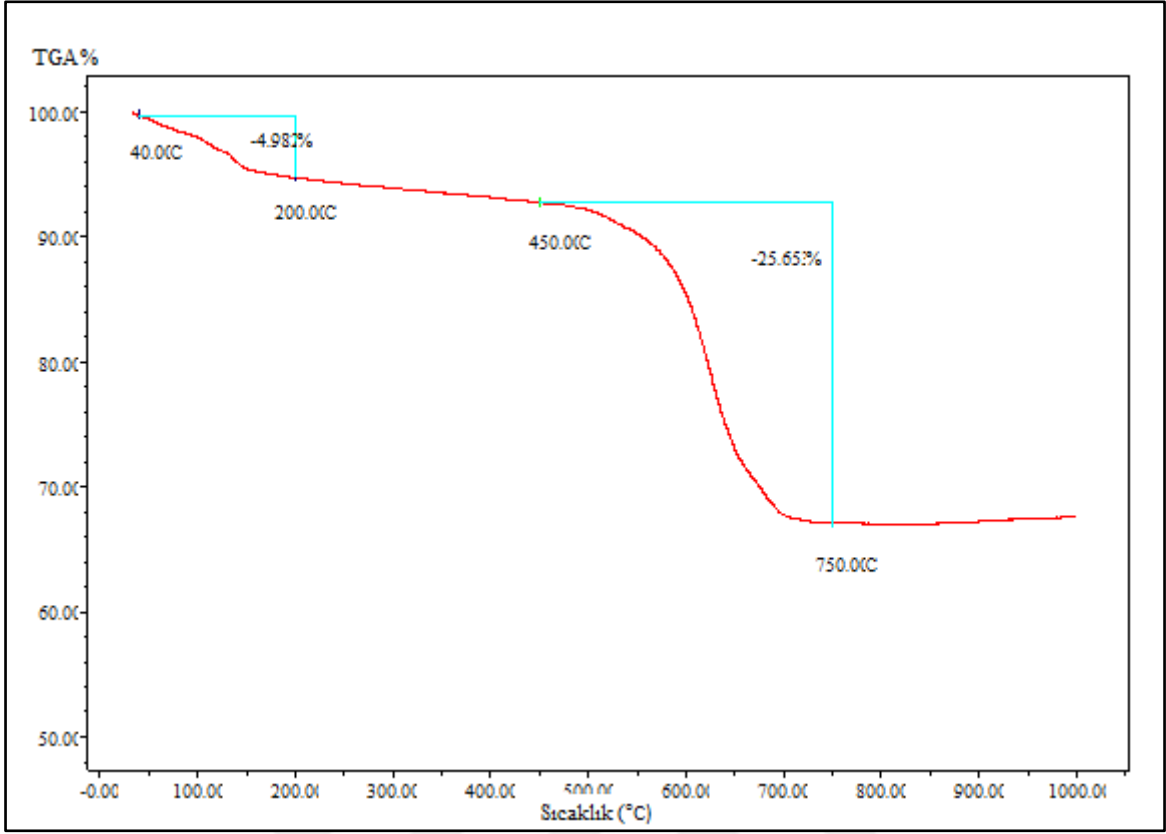
Şekil 4.1 Atık malzemenin XRD analizi (LAS: LiAlSiO_4 ; CMC: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; CMS: $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7,25}\text{Si}_{14}$)

Atığın SEM görüntüsü Şekil 4.2’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde yapının genel olarak düzensiz kristal yapılardan oluştuğu, iri taneciklerin üzerinde daha küçük taneciklerin biriktiği görülmektedir. Şekil 4. 2. (a)’da atık 10 μm çözünürlükte ve 2,5 kX büyütme oranında çekilmiştir. Hegzagonal yapıya sahip kristallerin ve topak halinde farklı boyutlarda karbonatlı bileşiklerin olduğu görülmektedir. Şekil 4. 2. (b), 2 μm çözünürlükte ve 10 kX büyütme oranında çekilmiştir. Topak halinde bulunan yapıların etrafında düzensiz halde hegzagonal yapıya sahip XRD analizde (Şekil 4.1) belirtilen LiAlSiO_4 ve $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7,25}\text{Si}_{14}$ bileşiklerinin olabileceği düşünülmektedir. Şekil 4. 2. (c) 1 μm çözünürlük ve 40 kX büyütme oranında, Şekil 4. 2. (d) 200 nm çözünürlük ve 200 kX büyütme oranında SEM görüntüleri çekilmiştir. Farklı kristal boyutlarında ve düzensiz aglomerasyonun olduğu daha açık görülmektedir.



Şekil 4.2 Atığın SEM görüntüsü (a: 2,5 kX, b: 10 kX, c: 40 kX ve d: 200 kX)

Atığa ait termal bozunmayı gösteren termal gravimetrik analiz Şekil 4.3’de verilmiştir. Atık iki yerde kütle kaybına uğramıştır. İlki 200 °C’ye kadar olan kısımdadır. Bu bölgede yapı içerisinde bulunan su ve kristal su uzaklaşmış ve kütle kaybı %4,98 olmuştur. İkinci bölge ise karbonatlı bileşiklerin uzaklaştığı 450 °C ile 750 °C arasında ise kütle kaybı %25,65 olmuştur. Toplamda kütle kaybı %30,55’dir. Wang ve diğ., (2015)’de saf dolomit üzerinde yaptıkları termal bozunma analizinde 400 °C ile 800 °C arasında %48,1 ağırlık kaybının oluştuğunun ve bunun CO₂ kaybından kaynaklandığını, ayrıca Mg – Kalsitin doğrudan karışık oksite (CaO/MgO) ayrıştığı bildirmiştir. Sıcaklığın 800 °C yüksek olması sonucunda bozunma direncinin azaldığı ve karışık oksite ayrıştığı görülmüştür (Rodriguez-Navarro, ve diğ.; 2012; Readman ve Blom; 2005).



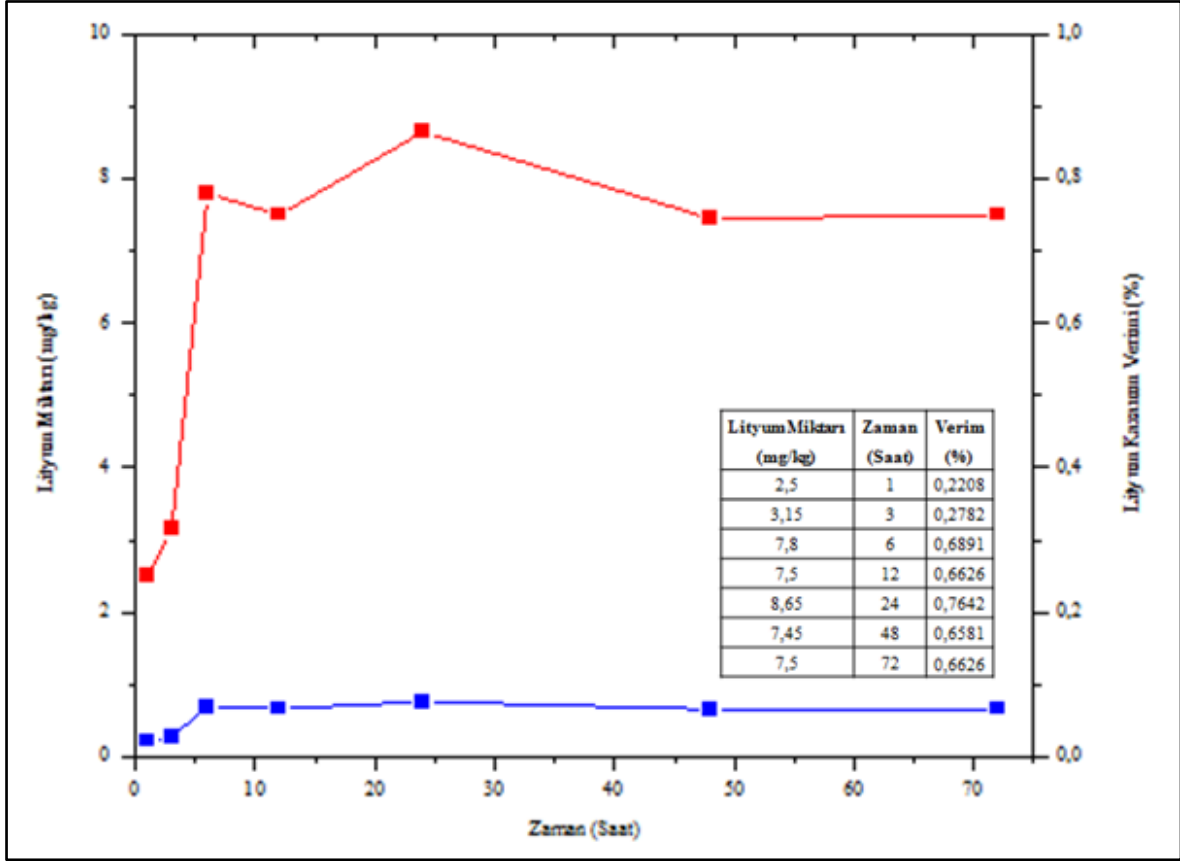
Şekil 4.3 Atığın termal gravimetrik analizi

4.2. Atıktan Lityumun Doğrudan Su Ortamında Çözünmesi

Atıktan lityumun kazanılması amacıyla öncelikli olarak su ortamında ve oda sıcaklığı şartlarında (ölçülen ortam sıcaklığı 23 °C) lityumun çözelti ortamına geçmesi için zamana bağlı deneyler yapılmış ve sonuçları Şekil 4.4’de verilmiştir. Çözeltiye geçen en yüksek lityum miktarı 8,65 mg/kg ile 24. saatte gerçekleşmiştir. Bu saatin altında kalan sürelerde (1, 3, 6 ve 12 saatte) zamana bağlı olarak lityum miktarı artsa da daha uzun sürelerde (48 ve 72 saatte) bu miktar az da olsa azalmıştır. En yüksek lityum kazanma verimi %0,7642 (24 saat) olmuştur.

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ’ın ucuz ve bol miktarda bulunması nedeniyle birçok araştırmacı tarafından ağır metal ve boya gibi toksik malzemelerin gideriminde kullanılmıştır. (Albadarin ve diğ.; 2012; Pehlivan ve diğ., 2009; Stefaniak ve diğ., 2002). Katyonların bu malzeme üzerindeki adsorpsiyon mekanizması ya yüzeye tutunarak ya da Mg ve Ca iyonları ile çözeltideki iyonların değişimi ile gerçekleşebileceği belirtilmektedir (Stefaniak ve diğ., 2000; Walker, ve diğ., 2005; Walker, ve diğ., 2003). Bu çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda yapıda bulunan lityumun çözeltiye geçmesi ve sonrasında az miktarda

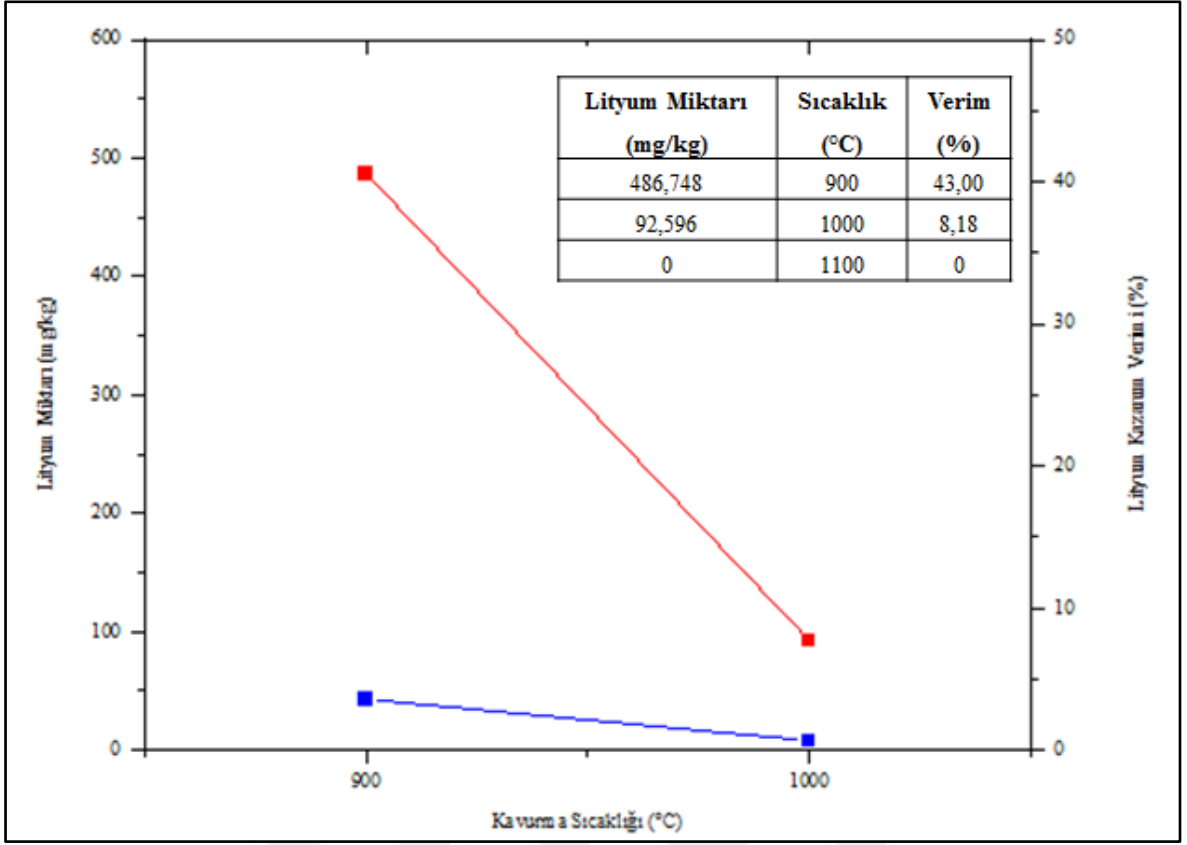
da olsa çözültedeki lityum miktarının düşmesi bunun yeniden karbonatlı bileşik tarafından çözültiden adsorbe edilmiş olması olarak yorumlanabilir.



Şekil 4.4 Lityumun su ortamında çözünmesi (Kırmızı: Lityum Miktarı; Mavi: Lityum Kazanma Verimi)

4.3. Yüksek Isıl İşlem Sonrası Lityumun Su Ortamında Çözünmesi

Atıktan lityumu doğrudan çözültiye alınması amacıyla yapılan işlemlerde su ortamına geçen lityum miktarının oldukça az olduğu görülmüştür. Daha fazla miktarda lityumun kazanılabilmesi amacıyla yüksek sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla atık 900, 1000 ve 1100 °C'de 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuş ve daha sonra su ortamında çözünen lityum miktarı ölçülmüştür. Doğrudan lityum kazanımına kıyasla verimin yükseldiği gözlemlenmiştir. 900 °C'de %43,00 verim ile en yüksek kazanım değeri (486,748 mg/kg) elde edilmiştir (Şekil 4.5). Ancak 1100 °C'de atık camsı forma geçmiş olduğundan lityum kazanım verimi hesaplanamamıştır.



Şekil 4.5 Yüksek sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi (Kırmızı: Lityum Miktarı; Mavi: Lityum Kazanma Verimi)

Şekil 4.3’de verilen atığa ait termal bozunma mekanizmasının incelenmesinden anlaşılacağı üzere bahsedilen karbonatlı fazın karışık oksite dönüştüğü esnada malzemenin kapalı kafes yapısında bulunan lityumun serbest kalmasından dolayı kazanılan lityum miktarının da bir miktar arttığı söylenebilir. Ancak atık içerisinde bulunan ve XRD (Şekil 4.1) analizinde tanımlanan silikatlı bileşiklerin yüksek sıcaklıkta camsı faza geçmesi söz konusu olduğu için sıcaklık yükselmesi ile hem lityum kazanma verimi düşmüş hem de daha yüksek sıcaklıkta hiçbir verim elde edilememiştir.

Atığın termal analizinde belirtildiği gibi yapıda bulunan karbonatlı bileşikler 450 – 750°C arasında bozunmaya uğrayarak verilen reaksiyon uyarınca yapıdan uzaklaşmışlardır.

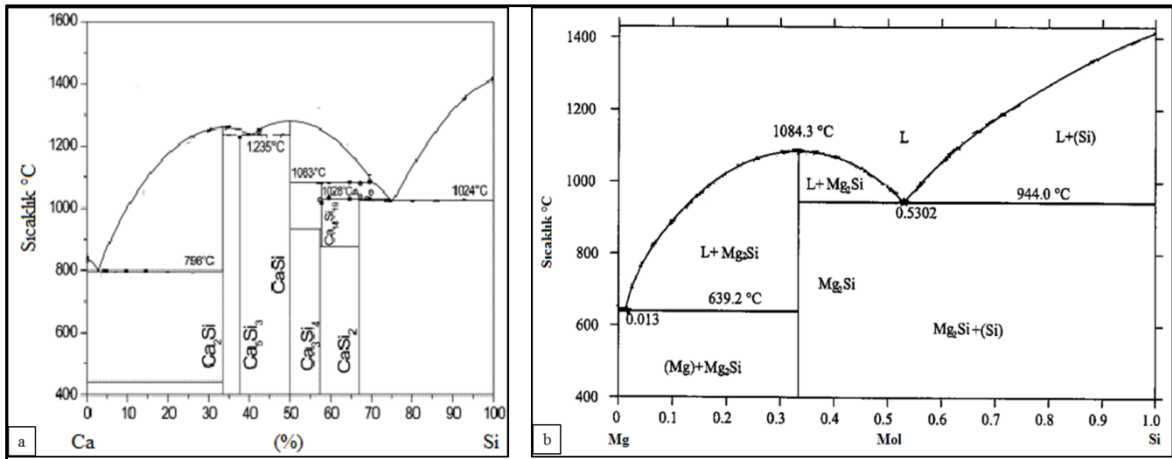


Atıkta bulunan bir diğer faz $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7,25}\text{Si}_{14}$ ’dır. Bu fazın incelenmesinde Ca – Si, Mg – Si ve Ca – Mg – Si oluşan ikili ve üçlü faz diyagramlarından yararlanılmıştır. Ca – Si ve Mg – Si ile ilgili ikili faz diyagramları Şekil 4.6’ da verilmiştir.

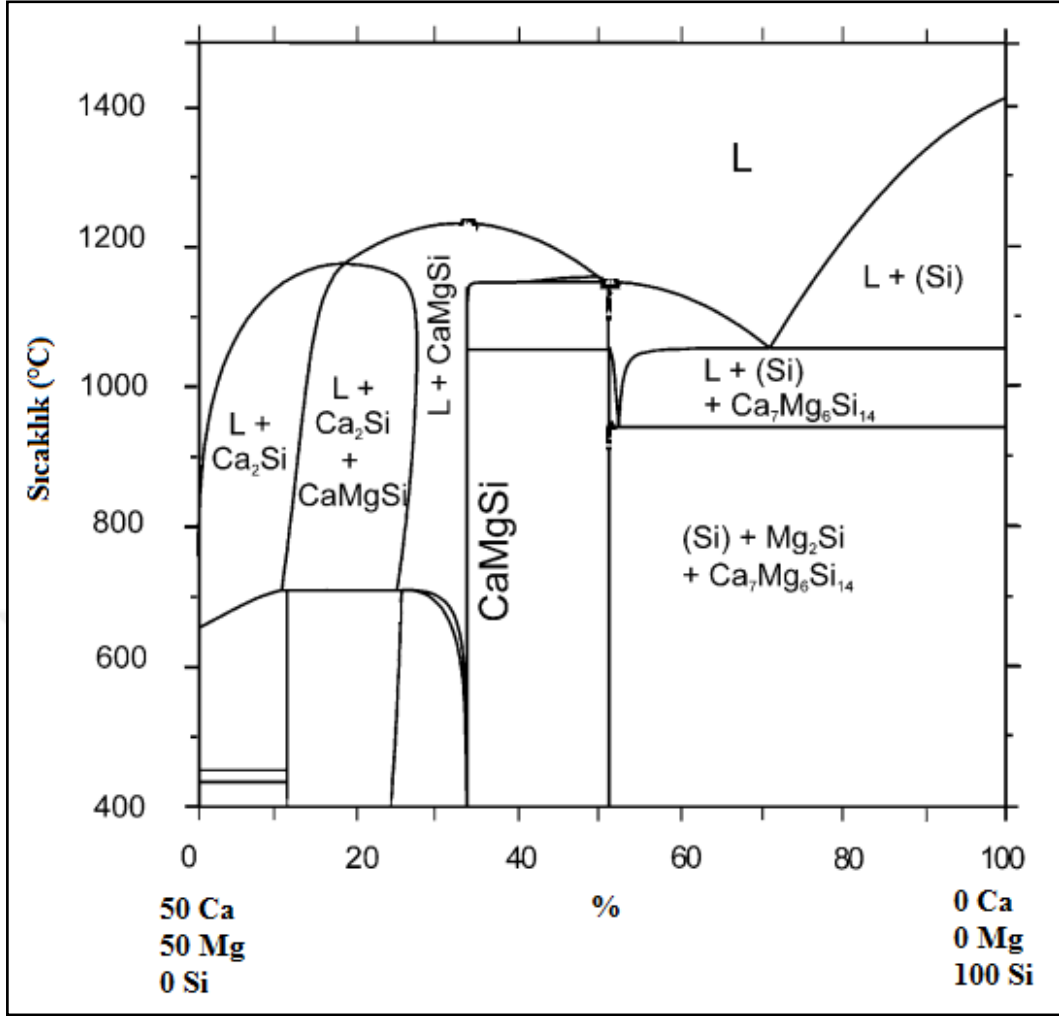
Atık üzerinde 900, 1000 ve 1100°C’de yapılan ısıl işlemler açısından incelendiğinde Şekil 4.6 (a) görüldüğü gibi 800°C’den daha yüksek sıcaklıkta silisyumun miktarına bağlı olarak sıvı faza geçtiği görülmektedir. Ayrıca 900 – 1100°C arasındaki sıcaklıkta oluşabilecek fazlar sırasıyla $\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}=\text{Ca}_3\text{Si}_4+\text{CaSi}_2$ ($\approx 900^\circ\text{C}$), $\text{L}=\text{CaSi}_2+(\text{Si})$ ($\approx 1020^\circ\text{C}$), $\text{L}+\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}=\text{CaSi}_2$ ($\approx 1030^\circ\text{C}$) ve $\text{L}+\text{CaSi}=\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}$ ($\approx 1085^\circ\text{C}$)’dir (Gröbner, ve diğ., 2003). Manfrinetti, ve diğ., (2000) yaptığı çalışmada üç adet ötektik nokta tespit etmiştir. Bunlar 795°C (%3,5 Si), 1020°C (%72 Si) ve 1230°C (%42,5 Si) sıcaklıklardadır.

Mg – Si faz diyagramı Şekil 4.6 (b)’de verilmiştir. Bu diyagramda da görüldüğü gibi Si’nin molce artmasıyla ve sıcaklığın artmasıyla beraber sıvı faza geçebildiği görülmektedir. 944°C’de ve silis miktarı 0,53 molden fazla olduğu şartlarda $\text{L}+(\text{Si})$ birlikte, $\approx 1084^\circ\text{C}$ altında $\text{L}+\text{Mg}_2\text{Si}$, Mg_2Si ve $\text{Mg}_2\text{Si}+(\text{Si})$ fazlar görülmektedir (Yan, ve diğ., (2000).

Gröbner, ve diğ., (2003)’nin yaptıkları Ca – Mg – Si üçlü faz diyagramı Şekil 4.7’de verilmiştir. Bu üçlü faz diyagramında da $\approx 950^\circ\text{C}$ ’de $\text{Liquid}=\text{Mg}_2\text{Si}+\text{Ca}_7\text{Mg}_6\text{Si}_{14}+(\text{Si})$, $\approx 1020^\circ\text{C}$ ’de $\text{Liquid}=\text{CaSi}_2+\text{Ca}_7\text{Mg}_6\text{Si}_{14}+(\text{Si})$, $\approx 1050^\circ\text{C}$ ’de $\text{Liquid}=\text{Ca}_7\text{Mg}_6\text{Si}_{14}+\text{Mg}_2\text{Si}$ ve/veya $\text{Liquid}=\text{Ca}_7\text{Mg}_6\text{Si}_{14}+(\text{Si})$, $\approx 1070^\circ\text{C}$ ’de ise $\text{Liquid}+\text{CaSi}=\text{Ca}_{14}\text{Si}_{19}+\text{Ca}_7\text{Mg}_6\text{Si}_{14}$ fazlarının oluştuğu görülmüştür.

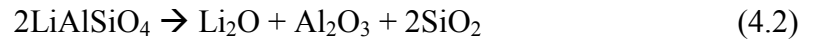


Şekil 4.6 İkili faz diyagramı (a: Ca – Si faz diyagramı (Gröbner, ve diğ., (2003); b: Mg – Si faz diyagramı (Yan, ve diğ., (2000); L: Liquid (sıvı))



Şekil 4.7 Ca – Mg – Si üçlü faz diyagramı (Gröbner, ve diğ., (2003)

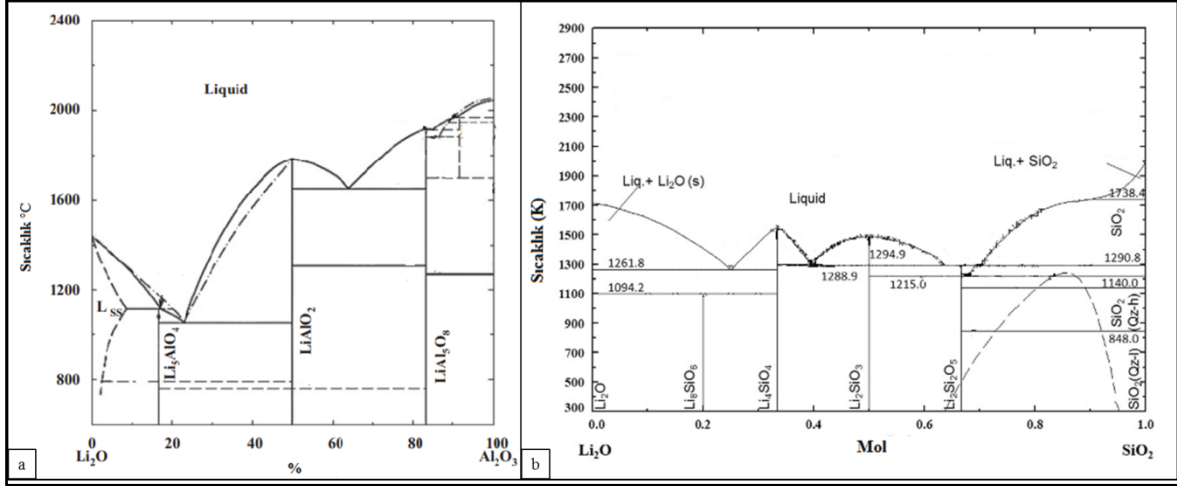
Atıkta bulunan bir diğer faz LiAlSiO_4 'dür. Bu fazın oluşturabileceği tepkime ise (4.2) de verilmiştir.



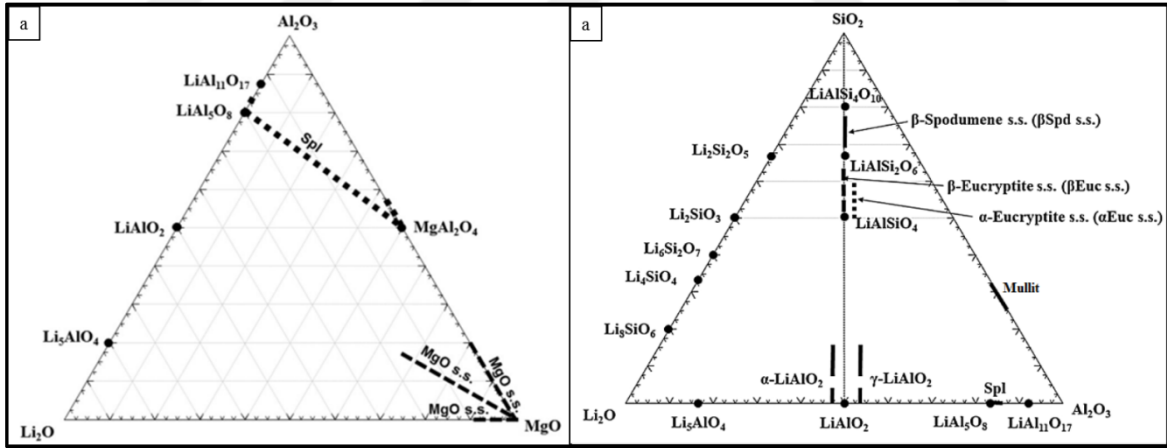
Bu fazın incelenmesinde ikili ve üçlü faz sistemlerinden yararlanılmıştır. $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ sisteminde (Şekil 4.8 (a)) oluşabilecek bileşiklerin Li_5AlO_4 , LiAlO_2 ve LiAl_5O_8 (900 - 1300°C) (Aoyama, ve diğ., 2013; Konar, ve diğ., 2018 – b). $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ sistemi (Şekil 4.8 (b)), Li_8SiO_6 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, Li_2SiO_3 ve $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ olduğu belirtilmektedir (Konar, ve diğ., 2017).

$\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3$ ikili sistemine ortam içerisinde bulunan MgO 'in etkisini incelemek amacıyla üçlü sistem faz diyagramı incelenebilir (Şekil 4. 9 (a)). Kutty ve Nayak (1998)

tarafından spinel, “ AB_2O_4 ” genel formülüne sahip “A” tetrahedral yapıya sahip katyon, “B” oktahedral yapıya sahip katyon pozisyonunda ve “O” ise oksijen anyonu olarak tanımlanmışlardır. Buna bir örnek $MgAl_2O_4$ ’dür (Konar, ve diğ., 2018 – a). $Li_2O - SiO_2$ ikili sistemine ise Al_2O_3 ilave olduğunda oluşabilecek fazlar Şekil 4.9 (b)’de verilmiştir. Bu sistemde lityum mineralleri olan spodümen ve ökriptitin fazları da görülmektedir.



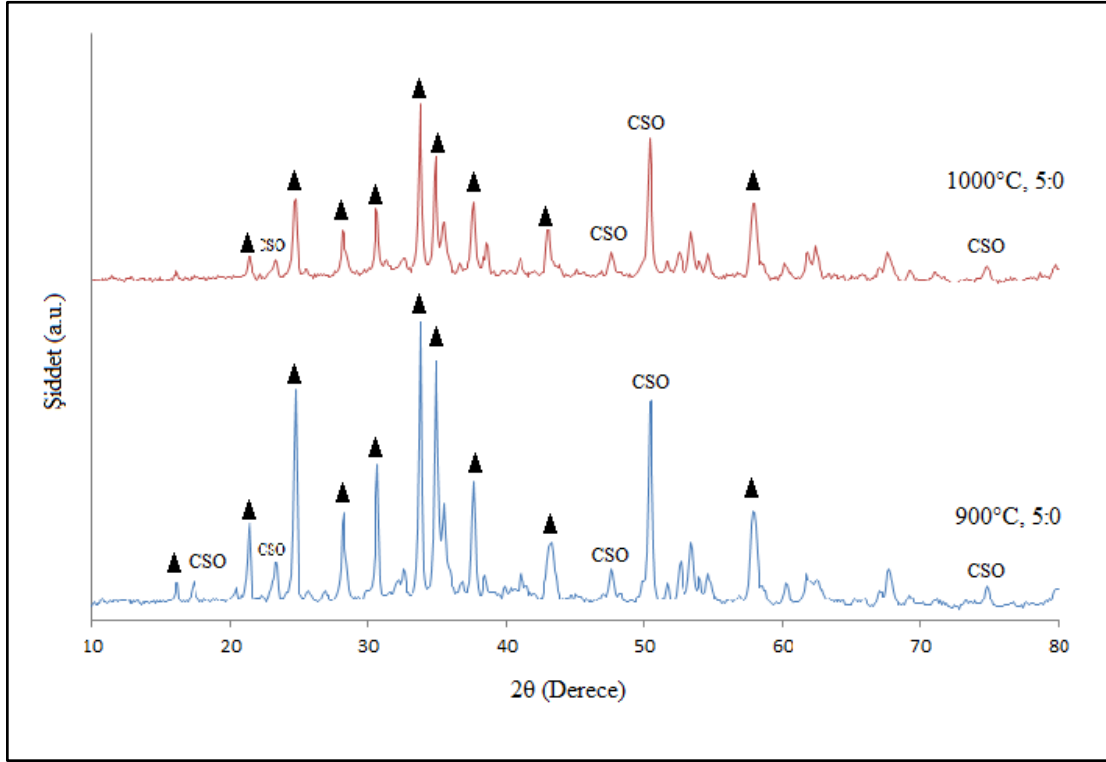
Şekil 4.8 İkili faz diyagramı (a: $Li_2O - Al_2O_3$ faz diyagramı (Aoyama, ve diğ., (2013); b: $Li_2O - SiO_2$ sistemi faz diyagramı (Konar, ve diğ., 2017); Liq: Liquid (sıvı))



Şekil 4.9 Üçlü faz diyagramı (a: $Li_2O - Al_2O_3 - MgO$ faz diyagramı (Konar, ve diğ., 2018 – a); b: $Li_2O - SiO_2 - Al_2O_3$ sistemi faz diyagramı (Konar, ve diğ., 2018 – b) (spl: spinel; ss: solid solution))

Şekil 4.10’da ise bu işleme ait XRD analizi verilmiştir. Buna göre atıkta bulunan fazlar 900 ve 1000 °C’de iki farklı faza dönüşmüştür. Bu sıcaklıklarda oluşan fazlar The International Centre for Diffraction Data” Powder Diffraction File (ICDD PDF2.DAT) veri kütüphanesinde bulunan verilere göre $CaMgSiO_4$ (PDF kart no: 00-035-0590) ve $CaSi_2O_5$

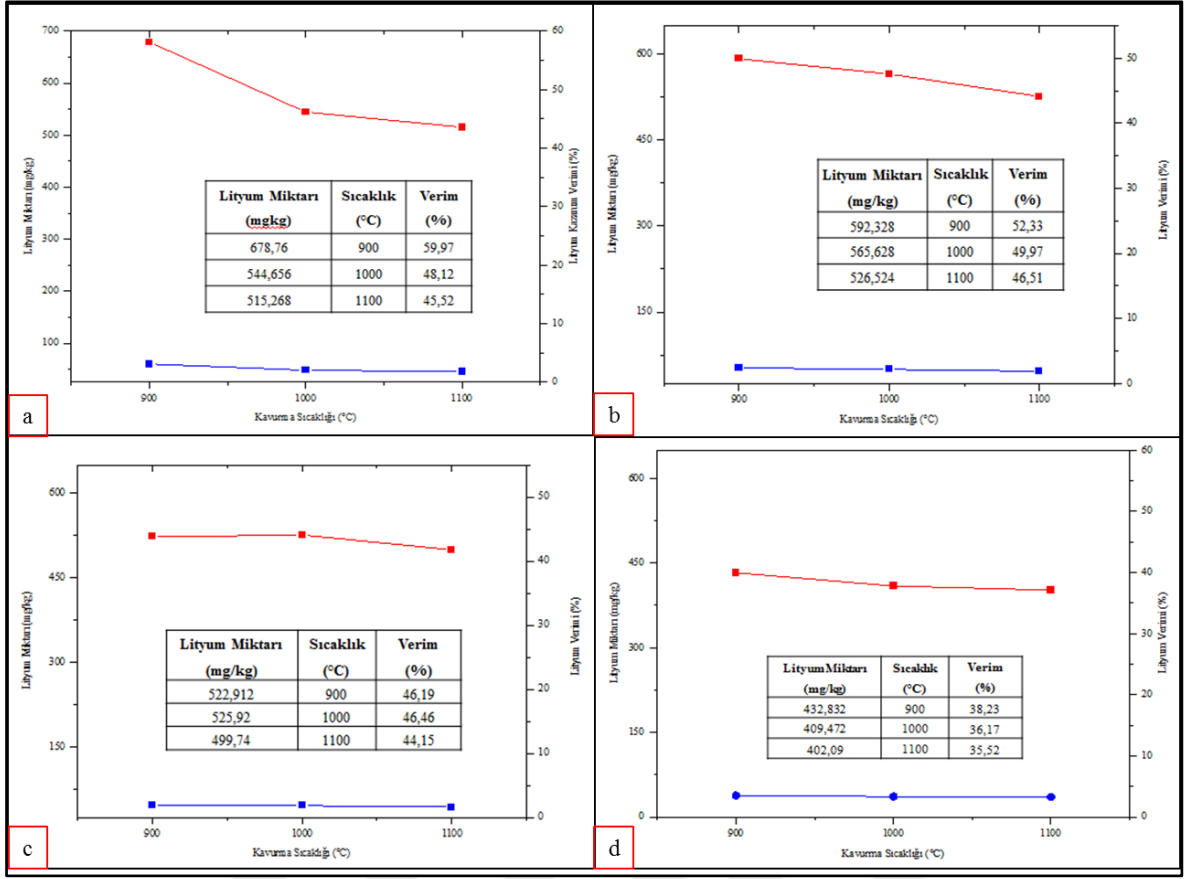
(PDF kart no: 00-015-0130) fazlarıdır. Karbonatlı yapının bozulmasının en yüksek 750 °C civarında olduğu termal analiz sonucunda görülmüştür.



Şekil 4.10 Yüksek sıcaklığa bağlı atıktaki faz değişimi (CSO: CaSi₂O₅; ▲: CaMgSiO₄)

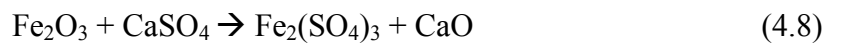
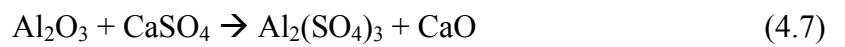
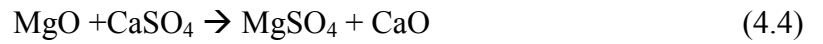
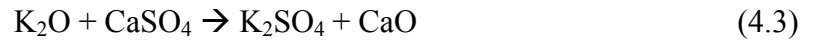
4.4. CaSO₄.2H₂O İlavesinin Lityumun Su Ortamında Çözünmesine Etkisi

Atık numunesine 1, 1,5, 2 ve 5 oranlarında CaSO₄.2H₂O ilave edilerek lityumun su ortamında çözünmesine etkisi incelenmiştir. 5:1 oranında atık ve CaS karışımının sıcaklığa bağlı lityum kazanımı Şekil 4.11(a)'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi 900°C'de lityumun çözeltiliye geçme verimi %59,97 ile en yüksek değer olmuştur. Aynı sıcaklıktaki verimler karşılaştırıldığında CaSO₄.2H₂O ilavesinin lityum kazanımını %16,97 arttırdığı görülmüştür. Atık miktarı sabit tutularak CaSO₄.2H₂O miktarındaki artış etkisinin incelenmesinden her bir sıcaklıkta verimin gittikçe düştüğü görülmektedir. En düşük verim %35,52 (402,09 mg/kg) olup 1100°C'de 5:5 (atık:CaS) oranında yapılan çalışmadan elde edilmiştir (Şekil 4.11 (d)).



Şekil 4.11 Atık/CaS kütleli oranlarına ve sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi (Kırmızı: Lityum Miktarı; Mavi: Lityum Kazanma Verimi, a: 5:1; b: 5:1,5; c: 5:2 ve d: 5:5)

Atığa ait elementel kompozisyon ve sistem içerisinde (4.1) ve (4.2)'de verilen kimyasal reaksiyon da göz önünde bulundurulduğunda $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilavesinin oluşturabileceği kimyasal reaksiyonlar sırasıyla aşağıda verilmiştir.

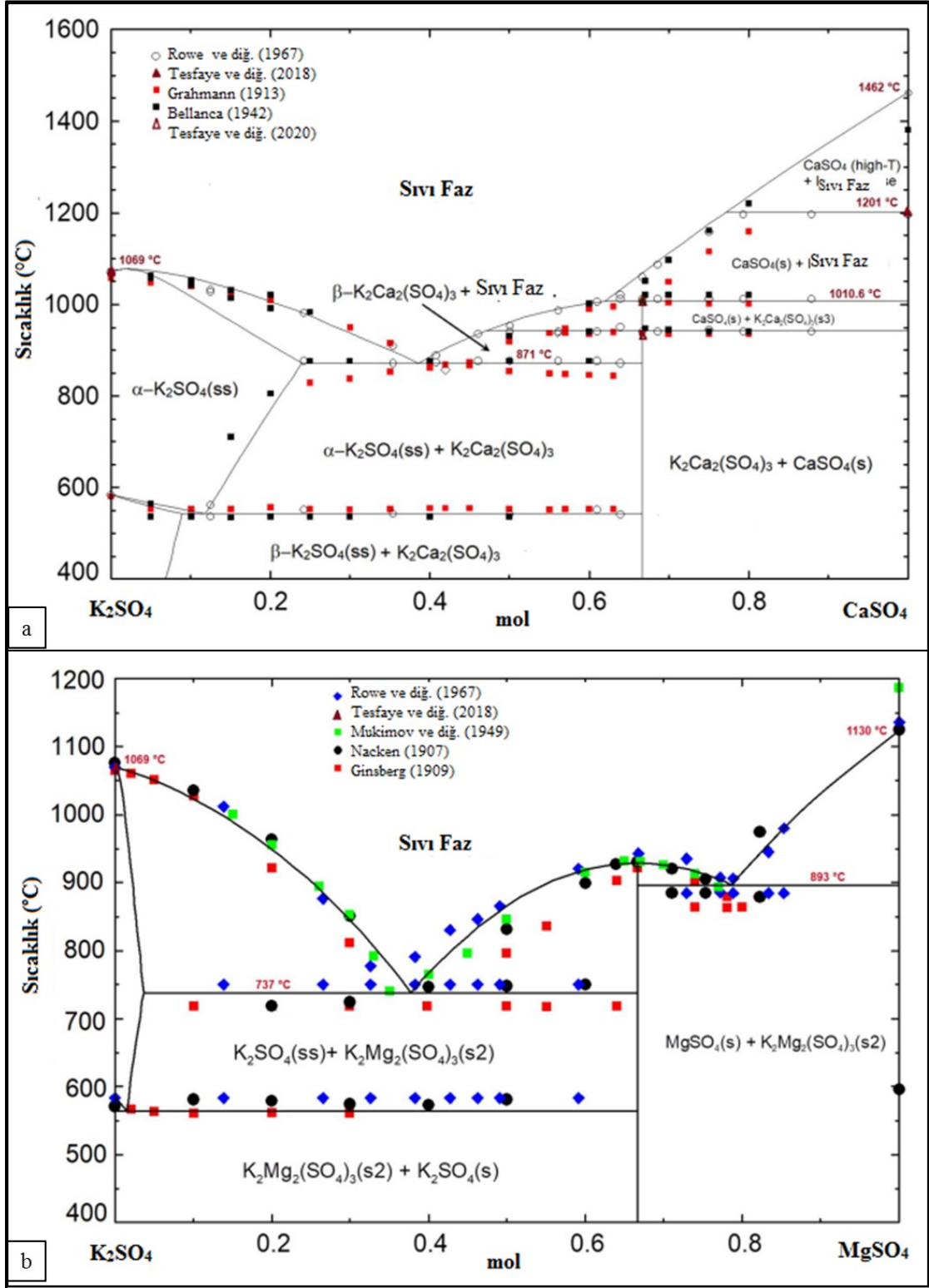


K_2SO_4 ve $CaSO_4$ 'dan oluşan ikili faz diyagramı Şekil 4.12 (a)'da verilmiştir. Bu sistem ile ilgili Graham (1913), Bellanca (1942), Rowe ve diğ., (1967), Tesfaye ve diğ., (2018) ve (2020) yaptıkları çalışmaların sonucu aynı grafik üzerinde verilmiştir. 871 – 1069°C arasında K_2SO_4 katı çözelti halinde erimeye başladığı ve daha yüksek sıcaklıklarda sadece sıvı fazın oluşabileceği görülmektedir. Ortamda sıcaklığın yükselmesi ile 1462°C'de $CaSO_4$ oranının artması sonucu eriyik haline dönüşebileceği görülmüştür.

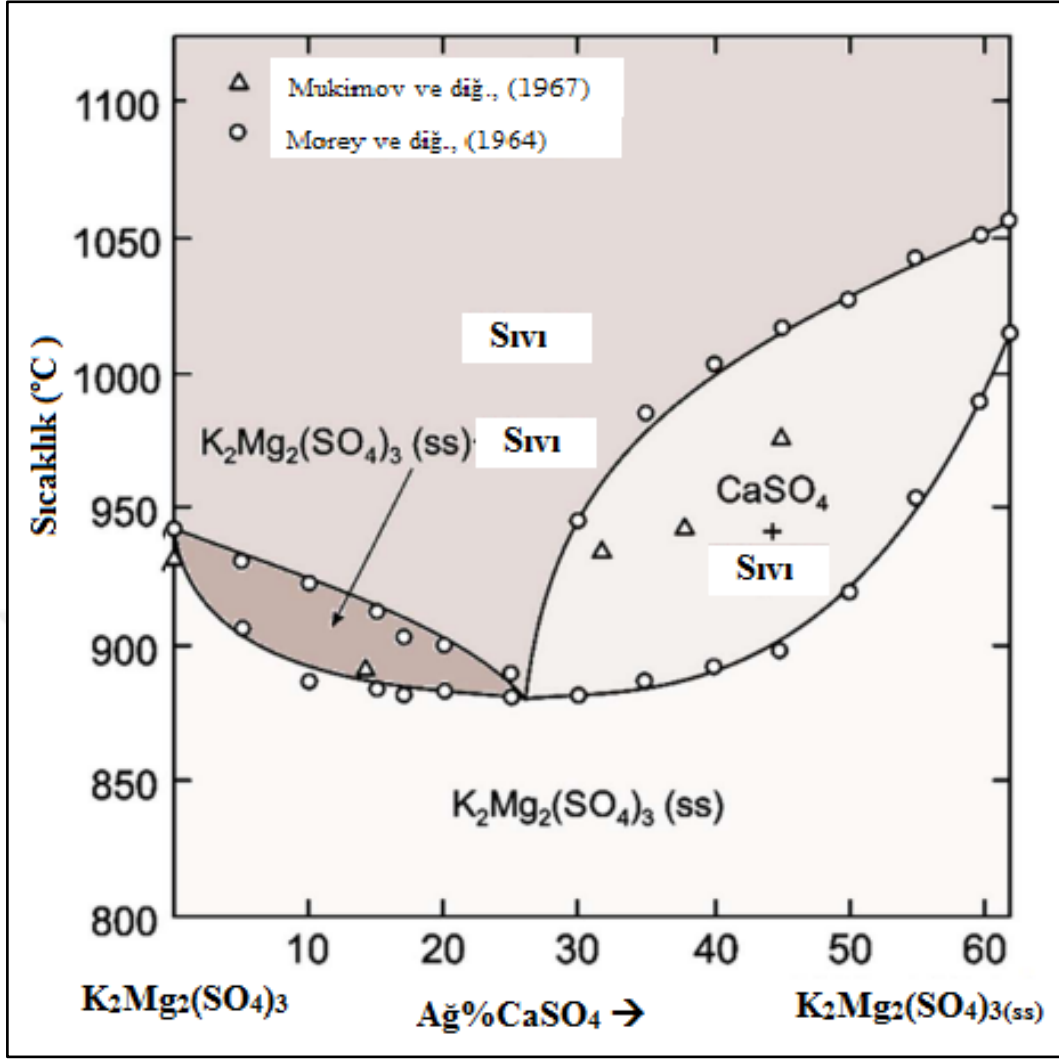
$MgSO_4$ ve K_2SO_4 'dan oluşan ikili faz diyagramı Şekil 4.12 (b)'da verilmiştir. Bu sistem ile ilgili olarak ise 1907 yılında Nacken, 1909 yılında Ginsberg, 1949 yılında Mukimov ve diğ., 1967 yılında ise Rowe ve diğ. çalışmaları ve sıcaklık 737°C üzerinde sıvı faz oluştuğu görülmektedir.

Ayrıca Şekil 4.13'de $K_2SO_4 - MgSO_4 - CaSO_4$ sisteminde $K_2Mg_2(SO_4)_3$ faz oluşumunda $CaSO_4$ 'ın miktarının artmasıyla olan ilişkisi verilmiştir. Buna göre ise $K_2Mg_2(SO_4)_3$ 'ün erime sıcaklığı 930°C'den 885°C'ye kadar düşüren $CaSO_4$ miktarı arttıkça (ağırlıkça %22'den fazla) erime noktasının tekrar yükseldiği görülmüştür Tesfaye ve diğ., (2020).

Yan ve diğ., (2015) yaptıkları çalışmada yüksek sıcaklıkta $CaSO_4$ 'ın ayrışmasında SiO_2 , Fe_2O_3 ve Al_2O_3 'ün etkilerini araştırmışlardır. $CaSO_4$ 'ın yapısal dönüşümünün 1200 - 1300°C arasında olduğunu bildirmişlerdir. Bu sıcaklığın SiO_2 tarafından düşürüldüğü, Fe_2O_3 ilave edildikten sonra demirin iyonik difüzyonu ile $CaSO_4$ ayrışması 1000°C civarında arttırdığını bildirmişlerdir.



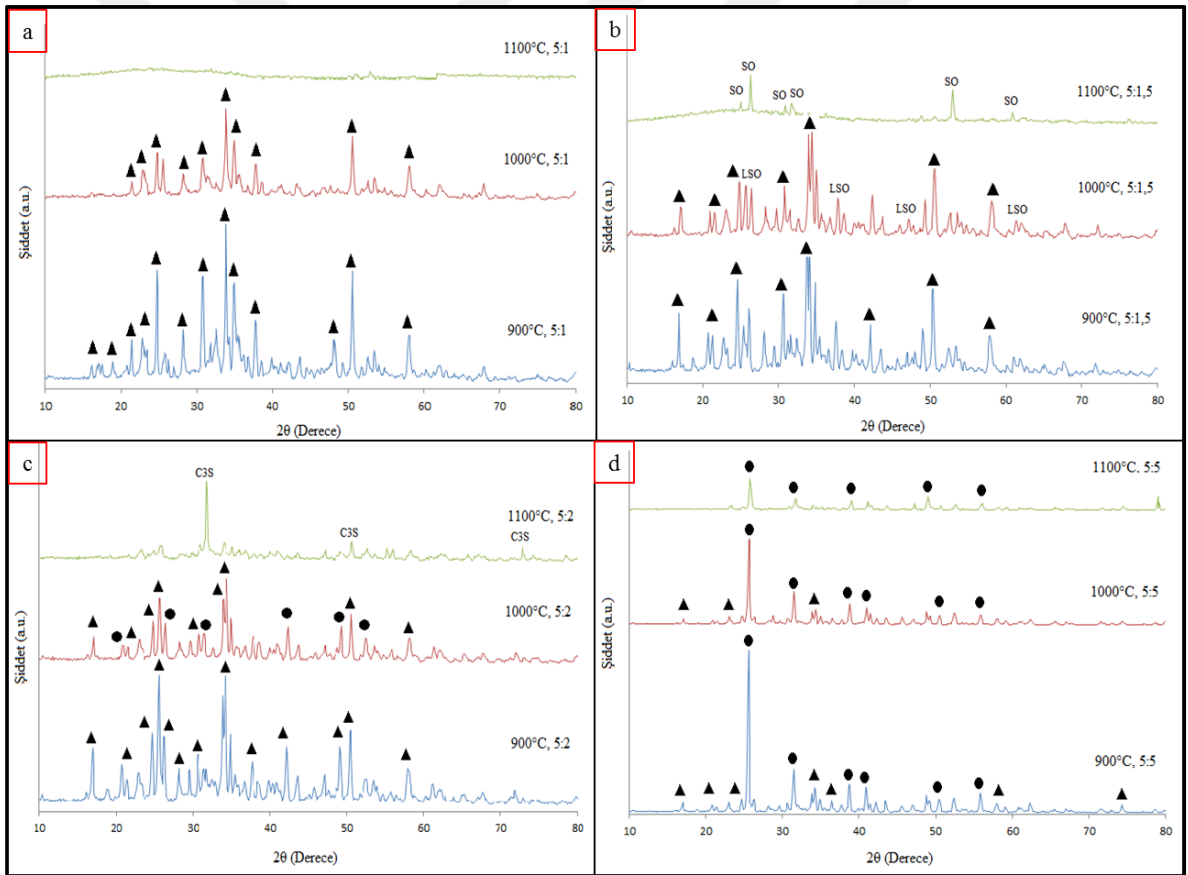
Şekil 4.12 Sülfatlı bileşiklerin faz diyagramı (a: $K_2SO_4 - CaSO_4$ faz diyagramı; b: $MgSO_4 - K_2SO_4$ faz diyagramı (Teskaye ve diğ., 2020))



Şekil 4.13 K_2SO_4 - $MgSO_4$ - $CaSO_4$ sisteminde faz ilişkisi (Tesfaye ve diğ., 2020)

Deneylerde kullanılan numuneye Atık/ CaS kütleli oranda $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ilave edilmesinin sıcaklığa bağlı faz değişimi Şekil 4.14’de verilmiştir. İlk olarak Şekil 4.14 (a) incelendiğinde XRD veri kütüphanesinde bulunan verilere göre $CaMgSiO_4$ (PDF kart no: 00-035-0590) fazı bulunmaktadır. Ancak 1100°C’de kristal yapı bozularak amorf bir faz görülmüştür. Yapısal fazda değişikliği incelemek amacıyla 5:1,5 kütleli oranında $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ilave edilmiştir (Şekil 4.14 (b)). 900°C’de yapısal faz değişimi görülmemiştir ($CaMgSiO_4$ – PDF kart no: 00-035-0590). 1000°C’de ilave edilen sülfat bileşiğinin etkisi olmuş ve faz değişimi gerçekleşmiştir. Söz konusu sıcaklıkta $CaMgSiO_4$ (PDF kart no: 01-084-1323) fazının yanı sıra $Li_6Si_2O_7$ (PDF kart no: 01-074-0300) fazına ait pikler görülmüştür. $Li_6Si_2O_7$ formülüne sahip yapının kristal sistemi tetragonaldir. Ancak 1100°C’de tek faz hegzagonal kristal kafesine sahip SiO_2 (PDF kart no: 01-089-8951) olmuştur (Şekil 4.14 (b)). Daha sonra sülfat bileşiği 5:2 kütleli orana çıkarılmıştır. Bu

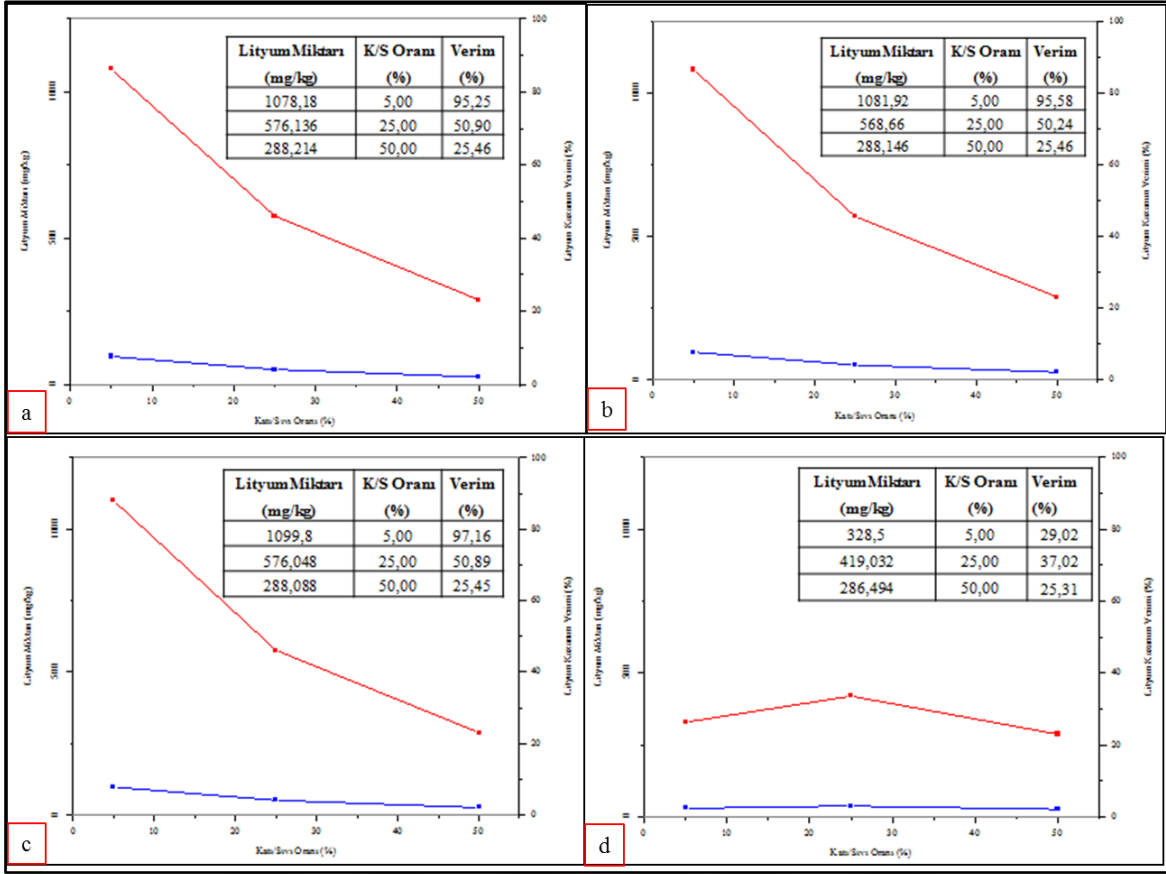
oranın yapısal değişikliği Şekil 4.14 (c)'de verilmiştir. 900°C'de ve 1000°C'de CaMgSiO_4 (PDF kart no: 01-084-1322) fazı bulunurken 1000°C'de ikinci bir faz olarak ortorombik kristal kafes yapısına sahip CaSO_4 (PDF kart no: 00-037-1496) oluşmuştur. 1100°C'de tek faz monoklinik kristal kafesine sahip Ca_3SiO_5 (PDF kart no: 00-049-0442) olmuştur. Son olarak sülfat bileşiği 5:5 kütleli oranda sıcaklığa bağlı yapısal değişiklik incelenmiştir. Bu oranın yapısal değişikliği ise Şekil 4.14 (d)'de verilmiştir. 900°C'de CaMgSiO_4 (PDF kart no: 00-035-0590) fazı ile birlikte CaSO_4 (PDF kart no: 01-072-0503) fazı da pik vermiştir. 1000°C'de yine CaMgSiO_4 (PDF kart no: 01-084-1322) fazı bulunurken 1000°C'de ikinci bir faz olarak ortorombik kristal kafes yapısına sahip CaSO_4 (PDF kart no: 01-072-0503) oluşmuştur. 1100°C'de tek faz ortorombik kristal kafesine sahip CaSO_4 (PDF kart no: 00-037-1496) olmuştur.



Şekil 4.14 Atık/CaS kütleli oranlarına ve sıcaklığa bağlı yapısal değişiklikler (a 5:1, b 5:1,5, c 5:2 ve d 5:5, ▲: CaMgSiO_4 , LSO: $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$; SO: Si_2O ; C3S: Ca_3SiO_5 ; ●: CaSO_4)

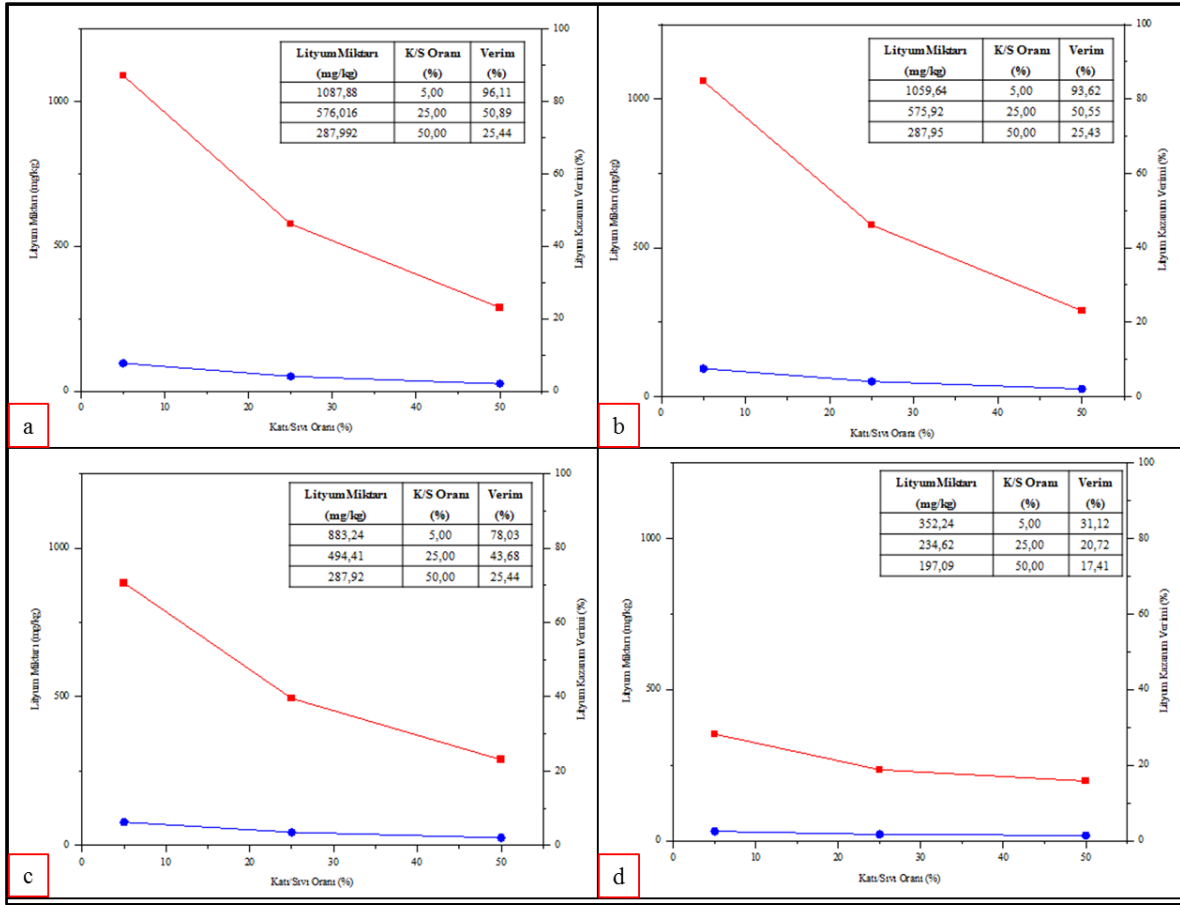
4.5. CaSO₄.2H₂O ve CaCO₃ İlavesinin Lityumun Su Ortamında Çözünmesine Etkisi

Kavurma işleminde ilave edilen CaSO₄.2H₂O (CaS) ile aynı miktarda CaCO₃ (CaC) da ilave edilmiştir. Kavurma sıcaklığı 900°C, 1000°C ve 1100°C ve kavurma süresi 120 dk olarak sabit tutulmuştur. Bu işlemten sonra lityumu çözeltilmeye almak amacıyla 120 dakika su liçi yapılmıştır. Su liçi işlemi sırasında çalışılan katı/sıvı oranı %5, %25 ve %50 olmuştur. 900°C’de ilave edilen kimyasalların ve katı/sıvı oranının lityum kazanımındaki etkisi Şekil 4.15’de incelenmiştir. Şekil 4.15 (a), (b) ve (c)’de lityumun çözeltilmeye alınma miktarı katı/sıvı oranı arttıkça azalmış çözeltideki en yüksek lityum miktarı %5 katı/sıvı oranında elde edilmiştir. %5 katı/sıvı oranında lityum miktarları sırasıyla 1078,18 (%95,25), 1081,92 (%95,58) ve 1099,80 (%97,16) mg/kg olmuştur. Kavurma işlemi esnasında ilave edilen kimyasallar göz önüne alındığında en yüksek lityum miktarı atık/CaS/CaC oranı 5:2:2 olan karışımda elde edilmiştir. Söz konusu reaktif miktarlarının artmasıyla lityum kazanımının da arttığı görülmüştür. Atığın reaktifler ile bire bir oranda ilave edildiği karışımda ise lityum kazanım veriminin oldukça düşük olduğu görülmüştür (Şekil 4.15 (d)). Bu oranda hazırlanan karışımın su liçi sonrası çözeltilmeye alınan lityum miktarları sırasıyla 328,50 (K/S: %5), 419,032 (K/S: %25), 286,494 (K/S:%50) mg/kg, lityum kazanım verimi ise sırasıyla %29,02, %37,02 ve %25,31 olmuştur.



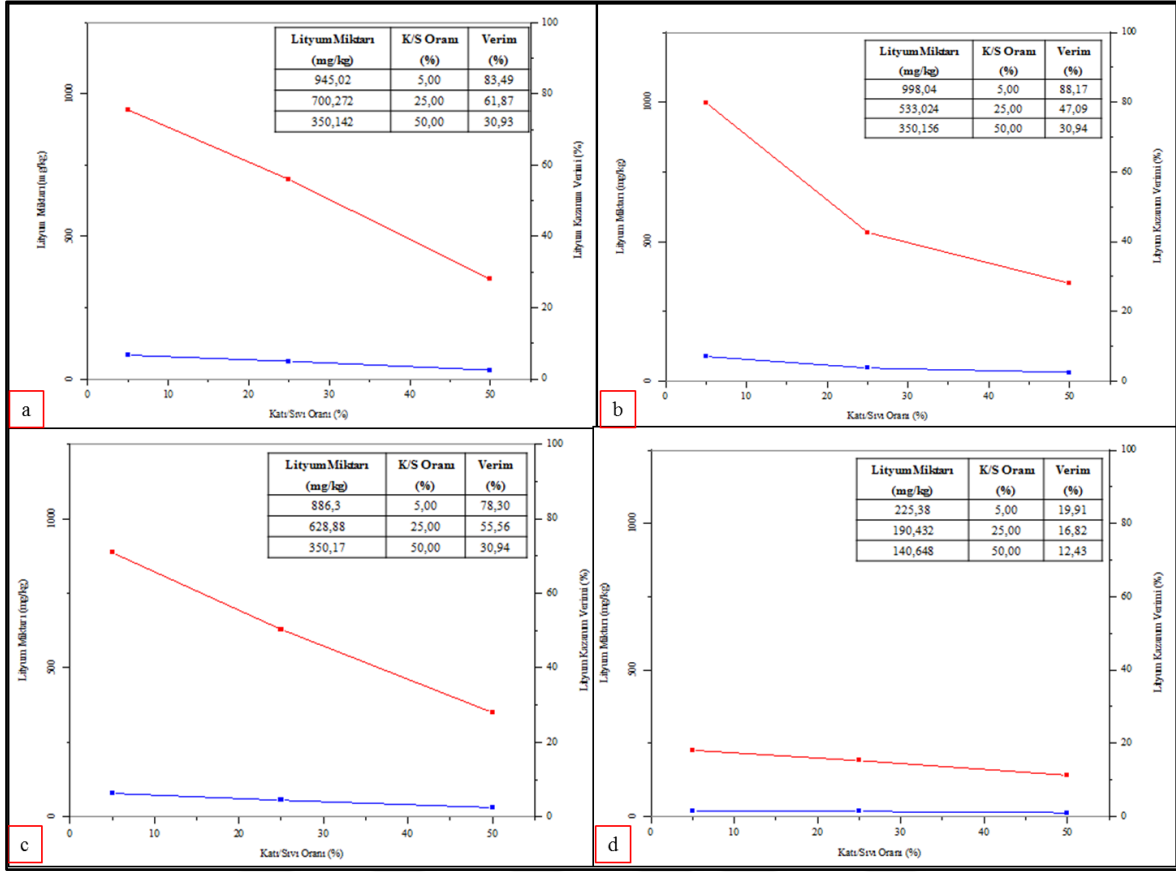
Şekil 4.15 Atık/CaS/CaC kütleli oranlarına ve 900°C sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi (Kırmızı: Lityum Miktarı; Mavi: Lityum Kazanım Verimi, a 5:1:1, b 5:1,5:1,5, c 5:2:2 ve d 5:5:5)

Şekil 4.16'da 1000°C'de ilave edilen kimyasalların ve katı/sıvı oranının lityum kazanımına olan etkisi incelenmiştir. Şekil 4.16. (a), (b) ve (c)'de lityumun çözeltiye alınma miktarı katı/sıvı oranı arttıkça azalmış, aynı 900°C'de olduğu gibi çözeltildeki en yüksek lityum miktarı %5 katı/sıvı oranında bulunmuştur. Bu oranda çözeltiliye geçen en yüksek lityum miktarı 1087,88 (%96,11) mg/kg olmuştur. Kavurma işlemi esnasında ilave edilen kimyasallar göz önüne alındığında en yüksek lityum miktarı atık/CaS/CaC oranı 5:1:1 olan karışımda elde edilmiştir. Bu kimyasalların miktarlarının artmasıyla lityum kazanımının da düştüğü görülmektedir. Kimyasalların atık ile bire bir oranda ilave edildiği karışımda ise lityum kazanım veriminin oldukça düşük olduğu görülmüştür (Şekil 4.16.(d)). Bu oranda hazırlanan karışımın su liçi sonrası çözeltiliye alınan lityum miktarları sırasıyla 352,24 (K/S: %5), 234,62 (K/S: %25), 197,09 (K/S:%50) mg/kg ve lityum kazanım verimi ise sırasıyla %31,12, %20,72 ve %17,41 olmuştur.



Şekil 4.16 Atık/CaS/CaC kütleli oranlarına ve 1000°C sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi (Kırmızı: Lityum Miktarı; Mavi: Lityum Kazanım Verimi, a 5:1:1, b 5:1,5:1,5, c 5:2:2 ve d 5:5:5)

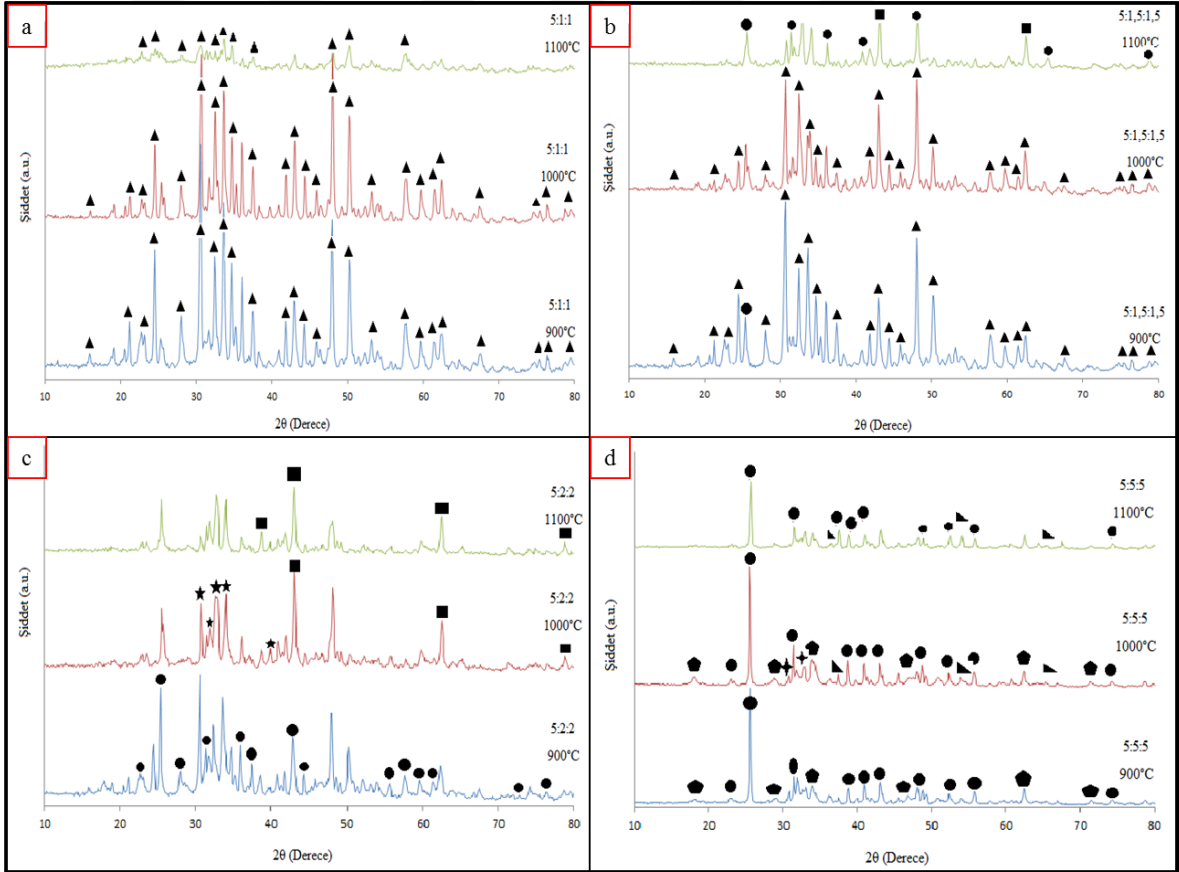
Şekil 4.17’de ise 1100°C’de ilave edilen kimyasalların ve katı/sıvı oranının lityum kazanımına olan etkisi verilmiştir. Bu sıcaklıkta elde edilen lityum kazanım veriminin diğer iki sıcaklıkta yapılan çalışmalara göre düşük olduğu görülmektedir. Lityumun çözeltiliye alınma miktarı katı/sıvı oranı arttıkça azalmış, aynı 900°C ve 1000°C sıcaklıklarda olduğu gibi çözeltideki en yüksek lityum miktarı %5 katı/sıvı oranında gerçekleşmiştir (Şekil 4.17. (a), (b) ve (c)). Bu oranda en yüksek çözeltiliye geçen lityum miktarı %88,17 verimle 998,04 mg/kg olmuştur. Kavurma işlemi esnasında ilave edilen kimyasallar göz önüne alındığında en yüksek lityum miktarı atık/CaS/CaC oranı 5:2:2 olan karışımda elde edilmiştir. Kimyasalların atık ile bire bir oranda ilave edildiği karışımda ise lityum kazanım veriminin oldukça düşük olduğu görülmüştür (Şekil 4.17 (d)). Bu oranda hazırlanan karışımın su liçi sonrası çözeltiliye alınan en yüksek lityum miktarınının 225,38 mg/kg olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17 Atık/CaS/CaC kütleli oranlarına ve 1100°C sıcaklığa bağlı lityumun su ortamında çözünmesi (Kırmızı: Lityum Miktarı; Mavi: Lityum Kazanım Verimi, a 5:1:1, b 5:1,5:1,5, c 5:2:2 ve d 5:5:5)

Şekil 4.18’de söz konusu kütleli oranlara sahip karışımların XRD sonuçları verilmiştir. Şekil 4.18 (a)’da atığa ilave edilen kimyasalların ve farklı sıcaklıklarda yapılan kavurma işlemi sonrasında oluşan ortorombik kristal yapıya sahip CaMgSiO_4 olduğu görülmüştür. Rigaku Marka Miniflex 600 Model XRD cihazına ait “The International Centre for Diffraction Data” Powder Diffraction File (ICDD PDF2.DAT) veri kütüphanesinde 900°C ve 1000°C’lerde CaMgSiO_4 için PDF kart numarası 00-035-0590, 1100°C’de bulunan CaMgSiO_4 için PDF kart numarası 01-084-1320’dir. Şekil 4.18 (b)’de karışımın kütle oranı 5:1,5:1,5 (Atık/CaS/CaC) olduğu durumda yapısal değişiklikler görülmektedir. 900°C ve 1000°C’lerde bulunan ortorombik kristal yapıya sahip CaMgSiO_4 için PDF kart numarası 00-035-0590’dır. Aynı zamanda ikinci bir faz olarak ise ortorombik kristal yapısına sahip CaSO_4 (PDF kart no:01-070-0909) varlığından söz edilebilir. 1100°C’de iki farklı faz bulunmaktadır. Bunlardan biri ortorombik kristal yapıya sahip CaSO_4 (PDF kart no: 01-070-0909), bir diğeri ise kübik kristal yapıya sahip MgO (PDF

kart no:01-075-1525)'dir. Şekil 4.18 (c)'de 900°C, 1000°C ve 1100°C'de ortorombik kristal yapısına sahip CaSO₄ (PDF kart no: 01-086-2270), ortorombik kristal yapısına sahip Ca₂SiO₄ (PDF kart no: 00-029-0369) ve kübik kristal yapıya sahip MgO (PDF kart no: 01-075-1525) fazlarına sahiptir. Son olarak Şekil 4.18 (d) incelendiğinde 900°C'de bulunan fazlar ortorombik kristal yapısına sahip CaSO₄ (PDF kart no: 01-072-0503) ve hegzagonal kristal yapısına sahip Ca(OH)₂ (PDF kart no: 01-072-0503), 1000°C'de ortorombik kristal yapısına sahip CaSO₄ (PDF kart no: 00-037-1496), ortorombik kristal yapısına sahip Ca₂SiO₄ (PDF kart no: 00-033-0303), hegzagonal kristal yapısına sahip Ca(OH)₂ (PDF kart no: 01-084-1268) ve kübik kristal yapıya sahip CaO (PDF kart no: 01-070-4068) fazlarının oluştuğu görülmüştür. 1100°C'de ise sadece iki faz bulunmaktadır. Bunlardan biri CaSO₄, ortorombik kristal yapısına sahip ve PDF kart no 01-086-2270 ve diğeri ise kübik kristal yapısındaki CaO (PDF kart no: 01-082-1691)'dir.



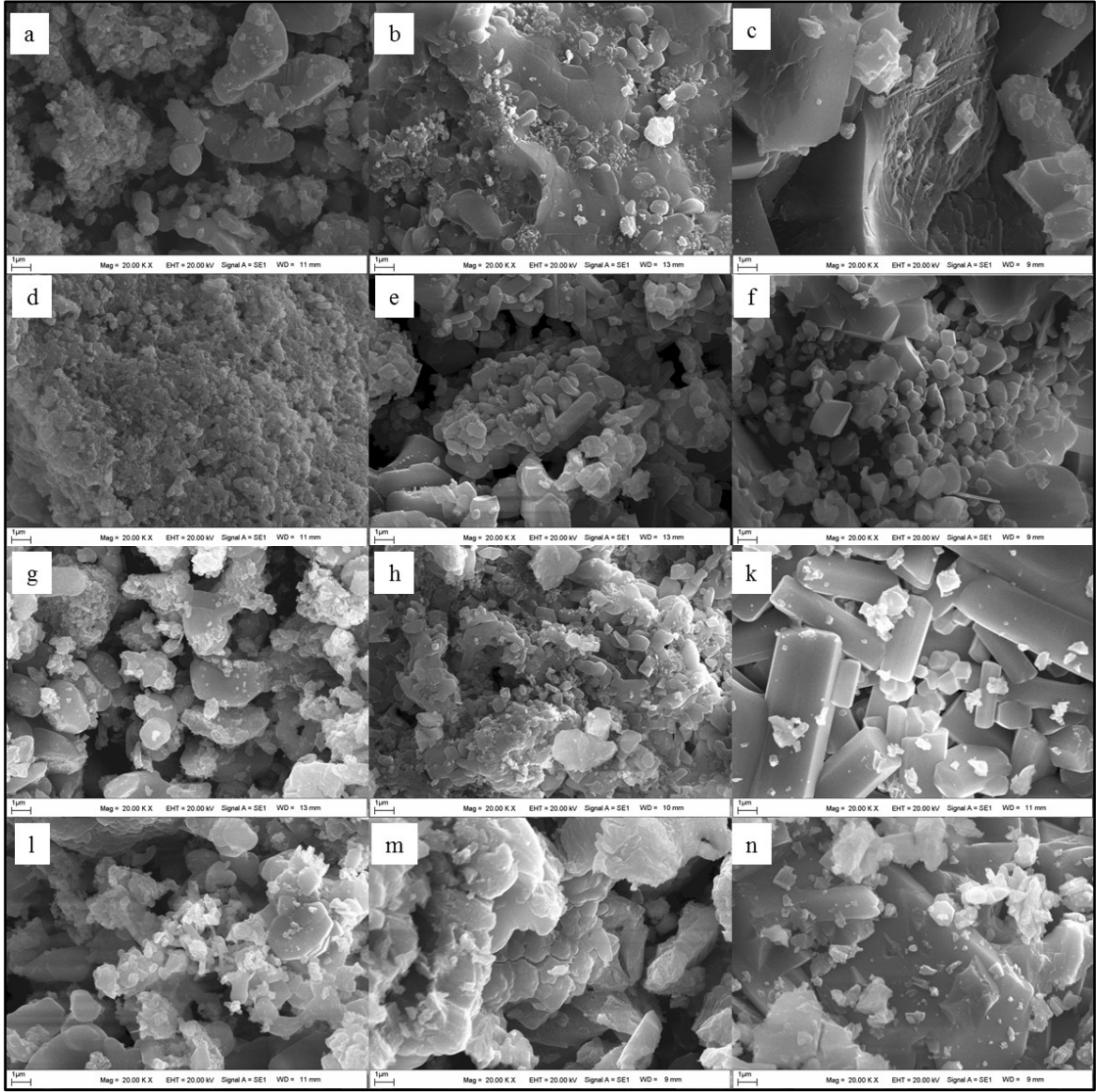
Şekil 4.18 Atık/CaS/CaC kütleli oranlarına ve sıcaklığa bağlı yapısal değişiklikler (a 5:1:1, b 5:1,5:1,5, c 5:2:2 ve d 5:5:5, ▲:CaMgSiO₄, LSO: Li₆Si₂O₇; SO: Si₂O; C3S: Ca₃SiO₅; ●: CaSO₄, ◐: Ca(OH)₂; ■:MgO)

Şekil 4.19’da bu çalışmaya ait SEM görüntüleri (20KX, 20kV) verilmiştir. Şekil 4.18 (a)’ya ait SEM görüntüleri Şekil 4.19 (a), (b) ve (c)’de verilmiştir. Ca – Mg – Si üçlü faz diyagramında (Şekil 4.7) bileşiklerin yüksek sıcaklıklarda CaMgSi bileşikleri oluşturduğunu XRD verileri desteklerken aynı zamanda SEM görüntülerinden ile de sıcaklığın artmasıyla beraber tanecikler arasında difüzyonun arttığı taneciklerin birleşerek tanecik büyümesinin meydana geldiği görülmektedir.

Şekil 4.18 (b)’ye ait SEM görüntüleri Şekil 4.19 (d), (e) ve (f)’de verilmiştir. Burada da sıcaklığın artmasıyla beraber taneciklerin büyüdüğü ve CaSO₄ miktarının artması ile ortorombik yapıya sahip CaMgSiO₄ ve aynı yapıya sahip CaSO₄ kristalleri görülmektedir. 1100°C’de ise yapıda belirgin şekilde kübik kristal yapıya sahip MgO kristalleri görülmektedir.

Atık:CaS:CaC oranı 5:2:2 olan çalışmanın SEM görüntüleri Şekil 4. 19 (g), (h) ve (k)’da verilmiştir. Şekil 4.12 ve Şekil 4.13’de verilen sülfatlı bileşiklerin faz diyagramları göz önüne alındığında CaSO₄ ayrışma sıcaklığının 1200 – 1300°C civarında olduğu görülmektedir. Eğer yapıda demirli bir bileşik olursa bu ayrışma sıcaklığının düşebileceği daha önce yapılan çalışmalar ile bildirilmiştir (Yan ve diğ., 2015). 1100°C’de yapılan kavurma işleminde ise bir miktar kübik kristal yapısına sahip MgO kristalleri ve ortorombik kristal yapıya sahip CaSO₄ ve Ca₂SiO₄ kristalleri birlikte görülmektedir.

Şekil 4.18 (d) ile Şekil 4. 19 (l), (m) ve (n) birlikte incelendiğinde 900°C’de ortorombik kristal yapısına sahip olan CaSO₄ ile hegzagonal kristal yapısına sahip Ca(OH)₂ birlikte görüntülenmektedir. SEM görüntüsünde bulunan topaklanmalarında yapıda bulan oksitli bileşiklerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.19 (m)’de CaSO₄, Ca₂SiO₄, Ca(OH)₂ ve CaO bileşiklerinin tanecik sınırlarının birbirine yaklaştığı ve taneciklerin birbiri içerisine difüzyonunun arttığı görülmektedir. Şekil 4.19 (n) ise bu tanecik sınırlarının birleştiği ortam CaSO₄ kristalleri ve küçük tanecikli kübik kristal yapıya sahip CaO kristalleri görülmektedir.



Şekil 4.19 Atık/CaS/CaC kütle oranlarına ve sıcaklığa bağlı yapısal değişiklikler SEM görüntüleri (a – b – c: 5:1:1; d – e – f: 5:1,5:1,5; g – h – k: 5:2:2; l – m – n: 5:5:5; a- d – g – l: 900°C; b – e – h – m: 1000°C; c – f – k – n: 1100°C)

CaCO_3 önemli bir inorganik kimyasal olup özellikle üretim metalürjisinde temel cüruf yapıcı ve refrakter hammaddesi şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. CaCO_3 'ün parçalanması endotermik bir reaksiyondur. Ortamdan aldığı ısıyı parçalanma esnasında kullanmaktadır. Böylece ortamda CaO(k) ve $\text{CO}_2(\text{g})$ bulunmaktadır. Bu tepkime tersinir bir olaydır. Bu tez çalışmasında da CaCO_3 kullanım amacı yüksek sıcaklıkta çalışma olanağının sağlanması, tersinir tepkime özelliğinden dolayı atıkta bulunan kalsiyum ve magnezyum iyonları ile birleşerek karbonat, silikat ve oksit bileşiklerinin oluşumuna yardımcı olmasıdır. Lityum sülfat (Li_2SO_4) suda yüksek çözünürlüğe sahip olması

nedeniyle atıkta bulunan lityumu çözeltiliye alabilmek amacıyla kavurma işleminde sülfat kaynağı olarak $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır.

Atık malzemede bulunan lityum miktarı 1131,9 mg/kg olarak belirlenmiştir. Kavurma sonrası su yardımıyla çözeltiliye alınan lityum miktarı %97,16 verimle 1099,8 mg/kg olmuştur. Yüksek oranda lityum kazanımı sağlandığından ve lityumdan elde edilecek ürüne odaklanıldığı için diğer iyonların (Mg, K, Ca ve Fe.) çözelti içindeki davranışları bu çalışmada incelenmemiştir. Ayrıca lityum suda çözünebilir Li_2SO_4 formuna getirildiğinde çözelti içerisinde Fe, Al, Ca ve Mg gibi çözünmüş safsızlıklarda bulunabilir. Bu safsızlıklar farklı pH değerlerinde (pH 5,5 – 6,5 aralığında Al ve Fe, pH 11 – 13 aralığında Ca, K ve Mg) metal hidroksitler ve alçıtaşı olarak çökeltmesiyle giderilebilir (Choubey ve diğ., 2016).

4.6. Çözeltiden Li_2CO_3 Elde Edilmesi

En yüksek lityum konsantrasyonuna sahip çözeltiliye Na_2CO_3 ilavesi ile elde edilen Li_2CO_3 miktarları sırasıyla 82 mg/g (100 mg/L Na), 109 mg/g (500 mg/L Na) ve 230 mg/g (1000 mg/L Na) olmuştur. Elde edilen lityum karbonat örneğinin XRD deseni (Şekil 4.20) ve SEM görüntüsü ise Şekil 4.21’de verilmiştir. Lityum titan oksit sentezinde 230 mg/g (1000 mg/L Na) sonucuna göre elde edilen Li_2CO_3 kullanılmıştır.

Söz konusu atık, trigonal kristal yapısına sahip $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (PDF kart no: 01-075-1655) iken kavurma ve su yardımıyla çözeltiliye alma işleminin ardından Na_2CO_3 yardımıyla ile çöktürme yapılan Li_2CO_3 ’ın (PDF kart no: 01-083-1454) monoklinik kristal yapısına sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen Li_2CO_3 ile kıyaslamak amacıyla PDF kart numarası 01-087-0729 olan ticari Li_2CO_3 ’ın da (Sigma Aldrich/Cas No: 554-13-2) monoklinik kristal sistemine sahip olduğu ve Şekil 4.21’de görüldüğü gibi yapının kristalleşme eğilimde olduğu görülmüştür.

Wang ve diğ., (2019) LiCl ve Na_2CO_3 içeren çözelti ortamında farklı sıcaklıklarda (5 – 80 °C) çalışarak Li_2CO_3 elde etmeye çalışmışlardır. Yaptıkları bu çalışmanın XRD analizi incelemesinde 20 – 40 ° (2θ değerleri) arasında kalan piklerin bu tez çalışmasında elde edilen Li_2CO_3 piklerine benzer olduğu görülmüştür. Ayrıca 5 ile 80° arasında yapılan çalışmada termal analizinde daha az kütle kaybının 80 °C’de elde edilen Li_2CO_3 ’de olduğu bu kütle kaybının da yaklaşık 700°C civarında olduğu görülmüştür.

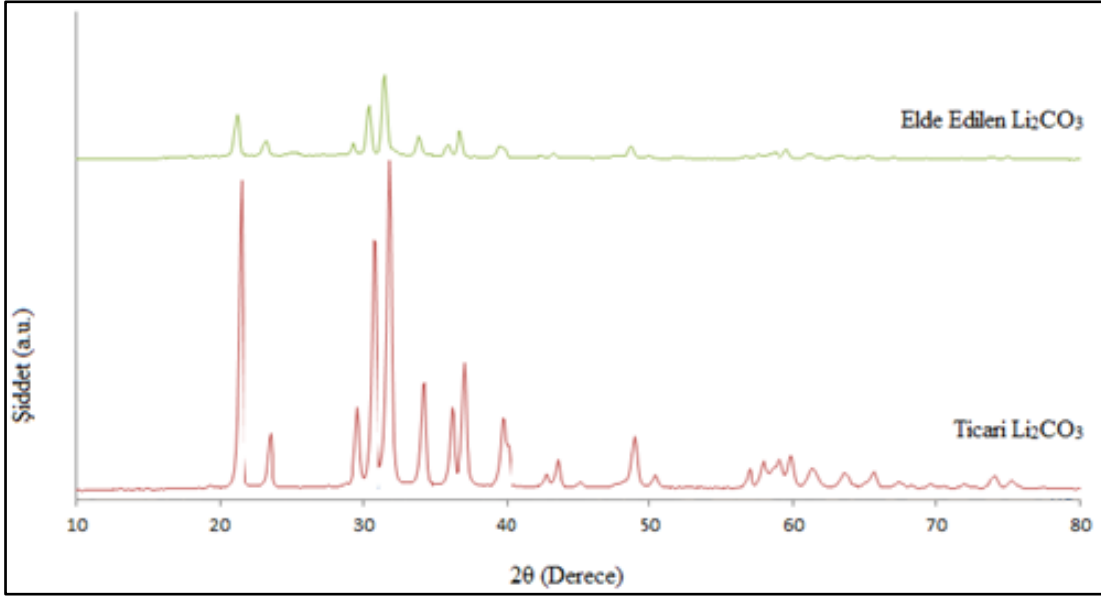
Taborga ve diğ., (2017) yaptıkları çalışmada da aynı yöntemi aynı başlangıç malzemeleri (LiCl ve Na₂CO₃) kullanarak uygulamışlardır. Elde edilen kristallerin morfolojisinin ve boyutunun farklılaşması üzerine yapılan bu çalışmada çeşitli katkı maddeleri kullanılmıştır. Ancak katkı maddelerine rağmen elde edilen lityum karbonatların XRD sonuçları bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlar ile benzerlik taşımaktadır.

Aguilar ve Graber (2018) lityum sülfat ve sodyum karbonat çözeltileri arasındaki reaksiyon kinetiğini incelemişlerdir. Bu amaçla kalorimetrik yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemde çözeltiler arasındaki reaksiyon hızının sıcaklık (60, 70 ve 80°C) ve konsantrasyon ile olan ilişkisi incelenmiştir. Lityum sülfat ile sodyum karbonat arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir. Bu iki çözelti arasındaki reaksiyonun endotermik bir reaksiyon olduğu ve sıcaklık artışı ile beraber reaksiyon süresini de olumlu yönde etkilediği belirlenmiştir. Endotermik bir reaksiyonda sıcaklığın artması reaksiyon süresini düşürmüştür.

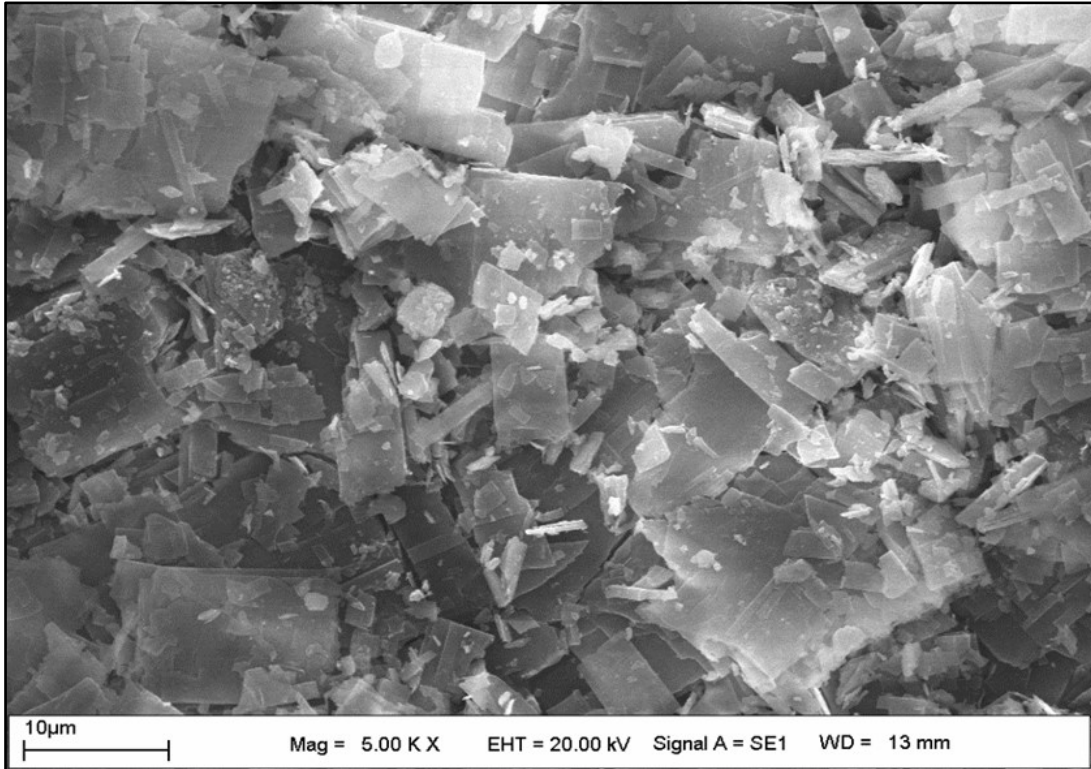


Zhao ve diğ., (2019) lityum karbonatın lityum sülfat ve sodyum karbonat kullanarak kristalleşme sürecini incelemişlerdir. Li₂CO₃ kristalizasyon mekanizmasını incelediklerinde düşük doygunluklarda heterojen kristalizasyon, aşırı doygun çözeltilerde ise homojen kristalizasyon gözlemlediklerini belirtmişlerdir.

Bu tez çalışmasında da çözelti halinde bulunan lityum sülfatı lityum karbonat olarak çöktürmek amacıyla farklı konsantrasyonlara sahip Na₂CO₃ çözeltileri (100, 500 ve 1000 mg/L) kullanılmıştır. Li₂CO₃ eldesi en yüksek Na₂CO₃ çözeltisinin ilavesinde gerçekleşmiştir. Düşük konsantrasyonlarda ise kristalleşme gözlemlenmemiştir. Bu koşullarda elde edilen lityum karbonatın morfolojik yapısı Şekil 4.21'de verilmiştir. Şekilden anlaşılacağı gibi görünümü oldukça homojen yapraksı görünümde fakat kristal boyutu farklılıklar göstermektedir. Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamada kristalin boyutu 24,92 nm olarak bulunmuştur. Yapraksı görünümlü yapıların üzerinde bulunan yuvarlak yapıların ise tepkimeye girmemiş Na₂CO₃ kalıntıları olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4. 20 Elde edilen Li_2CO_3 XRD deseni



Şekil 4.21 Elde edilen Li_2CO_3 SEM görüntüsü

4.7 Lityum Titan Oksit Üretimi

Tez çalışmasında lityum titan oksit üretimi iki farklı yöntem ile yapılmıştır. Bunlardan biri geleneksel katı hal yöntemi, diğeri ise bilyalı öğütücü ile ön işleme tabi tutularak yapılan yöntemdir. Her iki yöntemde de kullanılan Li_2CO_3 ve TiO_2 oranları 1:1 ve 1:2 olmak üzere ve yine her iki yöntem için fırında kalma süreleri 30, 60, 90 ve 120 dakika olacak şekilde çalışılmıştır. Malzemelerin bilyalı öğütücüde karışma süreleri 15, 30, 45, 60 ve 90 dakika ve değirmen hızı da 200 ve 400 rpm olarak çalışmalar tamamlanmıştır.

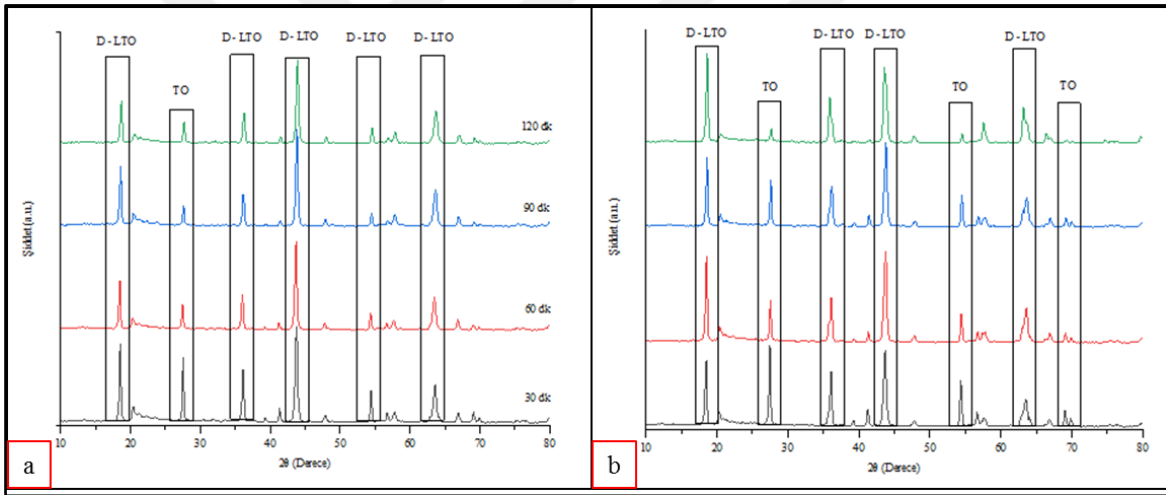
4.7.1 Geleneksel Yöntem ile Sentezleme

Bu yöntem ile belirli miktarlarda alınan Li_2CO_3 ve TiO_2 agat havanda 15 dakika manuel olarak karıştırılmıştır. Sonrasında 850°C 'de belirlenen sürelerde fırında kalsine edilmiştir. Malzemelerin 1:1 ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2$) oranında konulduğu ilk çalışmada XRD analizine göre iki farklı faz bulunmaktadır. Biri dilityum titanat (D – LTO) diğeri faz ise tepkimeye girmeyen TiO_2 (TO) fazıdır (Şekil 4.22 (a)). Oluşan fazların yüzdelik oranları incelendiğinde dilityum titanat için sırasıyla %79,4, %86,7, %91 ve %91,7 olduğu görülmüştür. Tüm sürelerde oluşan dilityum titanta ait ICDD PDF2.DAT Kart numarası 01 – 075 – 1602 ve kimyasal formülü $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10.667}$ 'dir. Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalarda kristalin boyutu sırasıyla 27,37, 25,30, 27,33 ve 25,1 nm olarak bulunmuştur. TiO_2 fazının sırasıyla %20,6, %13,3, %9 ve %8,3 olacak şekilde yapıda olduğu görülmüştür. 30 ve 60 dakika fırın sürelerinde bulunan TiO_2 fazına ait ICDD PDF2.DAT Kart numarası 00 – 021 – 1276, 90 ve 120 dakika fırın süresinde ise 01 – 0781 – 1510'dur.

Tangkas ve diğ., (2021) katı hal yöntemi ile sentezledikleri Li_2TiO_3 ile yaptıkları çalışmada lityum titan oksit (LTO) yapısını ve bileşimini tanımlamak için XRD'yi kullanmış ve yaptıkları analizde LTO ürününün 2θ (theta) 18° ve 43° 'de önemli monoklinik bir yapıya sahip olduğunu ve oluşan kristallerin boyutunun sıcaklıktan ve katı Li/Ti oranından etkilendiğini, 600°C ve 750°C sıcaklıkta en büyük 512 nm ve 50 nm olduğunu bulmuşlardır. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa oluşan kristal boyutunun o kadar küçük, Li/Ti katı oranı ne kadar yüksek olursa oluşan kristal boyutunun da o kadar büyük olduğunu rapor etmişlerdir. Bu tez çalışmasında da 1:2 ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2$) oranında yapılan çalışmada kristallerin boyutlarının 1:1 ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2$) oranında yapılan deneylere göre

büyüdüğü görülmüştür. Fırın çalışma sıcaklığının 850°C’de olması kristalin boyutlarının Tangkas ve diğ., (2021) yaptıkları çalışmayı destekler nitelikte 50 nm’nin altında kalmıştır.

Aynı yöntem ile kullanılan TiO_2 miktarı iki katına çıkarılarak lityum titanat elde edilmesi incelenmiştir. Elde edilen ürünlerin XRD analizleri Şekil 4.22 (b)’de verilmiştir. ICDD PDF2.DAT Kart numarası 01 – 075 – 1602 ve kimyasal formülü $(Li_2TiO_3)_{10.667}$ olan dilyum titanat fazının yanında tepkimeye girmeyen TiO_2 (ICDD PDF2.DAT Kart no: 00 – 021 – 1276) fazı da bulunmaktadır. Fırında kalma süresi artıkça dilyum titanatın yapı içerisindeki miktarı da yüzde olarak artmıştır. 30 dakika fırın süresinde D – LTO miktarı %62, 60 dakikada %81,6, 90 dakikada %77 ve 120 dakika fırın süresinde ise %93 olduğu görülmüştür. Aynı sürelerdeki TO miktarları sırasıyla %38, % 18,4, %23 ve %7 olmuştur. D – LTO’ların Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalarda kristalin boyutu ise sırasıyla 24,77, 28,46, 23,13 ve 27,74 nm olarak bulunmuştur.



Şekil 4.22 Geleneksel yöntem kullanılarak elde edilen lityum titanatların XRD analizi (a: Karışım oranı 1:1 ($Li_2CO_3:TiO_2$), b: Karışım oranı 1:2 ($Li_2CO_3:TiO_2$))

4.7.2 Mekanokimyasal Ön işlem ile Sentezleme

Geleneksel yöntem ile sentezleme işleminde oluşan lityum titanat oksit yapısının fırınlama süresine bağlı olarak değişiklik göstermediği ve aynı kaldığı görülmüştür. Bu nedenle atıktan çöktürülen Li_2CO_3 kullanılarak bilyalı öğütücü yardımıyla farklı yapıda lityum titanat oksit üretimi incelenmiştir. Bu amaçla 5 farklı öğütme süresi ile 4 farklı fırın süresi parametrelerinin yanında kimyasal tepkimeleri aşağıda verilen $Li_2CO_3:TiO_2$ oranları 1:1 ve 1:2 olarak çalışılmıştır.

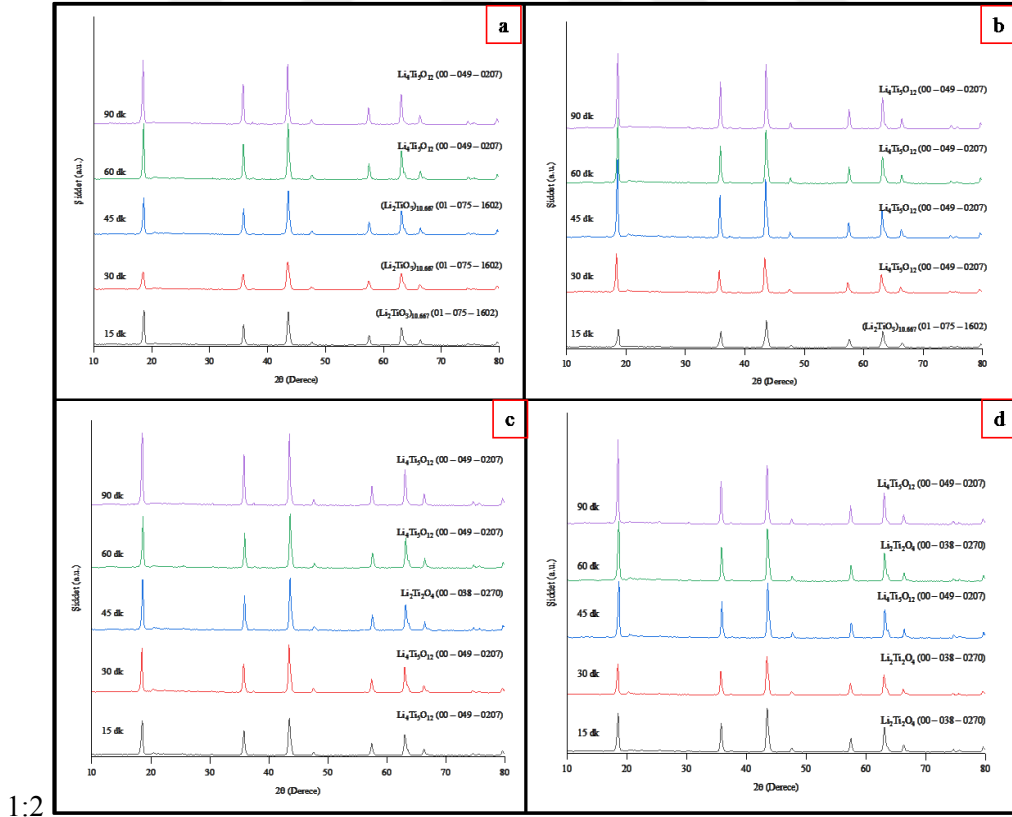
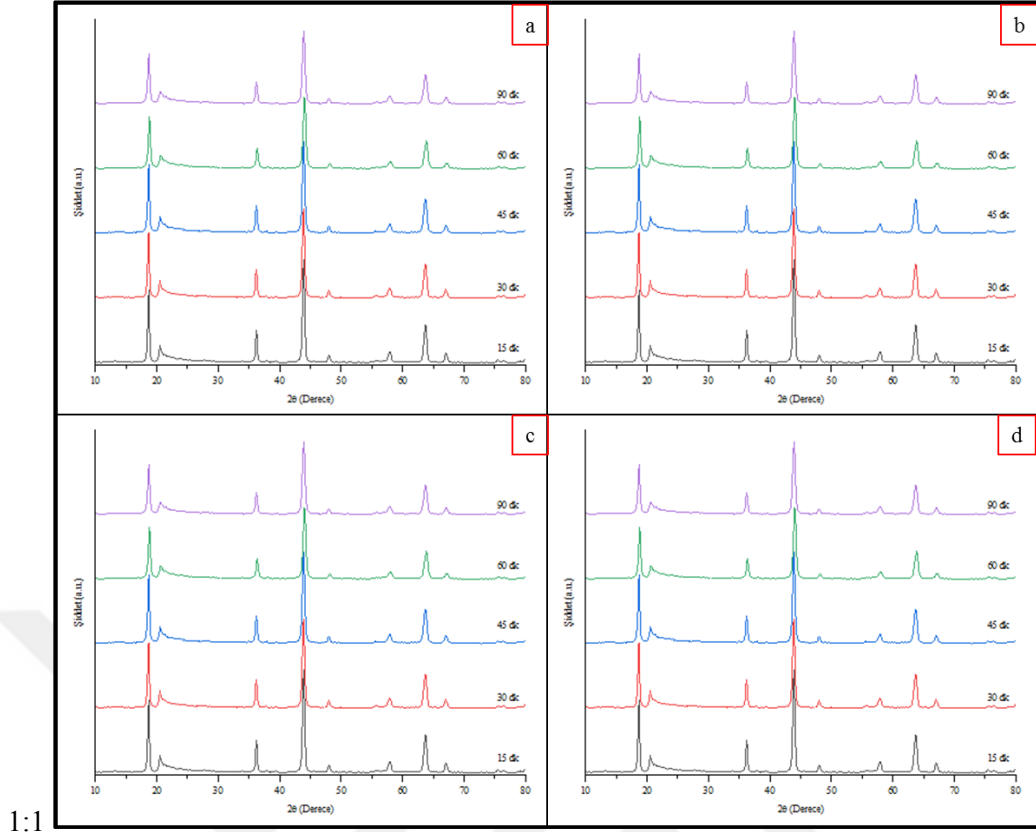


Ayrıca bilyalı öğütücünün dönme hızının etkisini incelemek amacıyla da 200 ve 400 rpm dönüş hızında çalışmalar yapılmıştır. Bilyalı öğütücüde bilya sayısı (agat) ve hazneye (agat) konulan etanol miktarı sabit tutulmuştur. Çizelge 4.3’de yapılan çalışma koşullarından elde edilen lityum titanatlar hakkında bilgi verilmiş ve XRD analizleri Şekil 4.23’de sunulmuştur. Çizelge 4.3 ve Şekil 4.23 görüldüğü gibi bu çalışma koşullarında sadece dilityum titan oksit oluşmuş ve ICDD PDF2.DAT Kart numarası 01 – 075 – 1602 ve kimyasal formülü $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10.667}$ ’dir. Geleneksel yöntem ile kıyaslandığında aynı yapıya sahip dilityum titan oksitlerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Ancak geleneksel yöntemde tepkimeye girmeyen TiO_2 piklerine de rastlanmıştır.

Kristalin boyutunun öğütme ve fırında kalma süresi ile ilişkisi Çizelge 4.2’de verilmiştir. 1:1 karışım oranında yapılan çalışmada fırın süresinin 30, 60, 90 ve 120 dakika olduğu durumlarda en düşük kristalin boyutu 60 dakika öğütme süresinde ve sırasıyla 17,06, 19,51, 20,73 ve 18,72 nm olmuştur. Kristalin boyutu en düşük 17,06 nm ile 60 dakika öğütme ve 30 dakika fırın süresinde ve en yüksek kristalin boyutu ise 31,29 nm ile 15 dakika öğütme ve 90 dakika fırın süresinde elde edilmiştir. 1:2 ($\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2$) karışım oranında ve 60, 90 ve 120 dakika fırında kalma sürelerinde ise 90 dakika öğütme süresinde en yüksek kristalin boyutuna ulaşılmıştır. Bu değerler fırın süresine bağlı olarak sırasıyla 44,90, 44,60 ve 46,41 nm olmuştur.

Çizelge 4. 2 200 rpm'de çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar

Çalışma Koşulları			Sonuçlar	
Karışım Oranı	Öğütme Süresi (dk)	Fırın Süresi (dk)	Elde Edilen Ürünler	Kristalin Boyutu (nm)
1:1	15	30	$(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ 01 – 075 – 1602	22,78
	30			20,82
	45			21,22
	60			17,06
	90			17,46
1:1	15	60		28,63
	30			23,27
	45			22,49
	60			19,51
	90			24,14
1:1	15	90		31,29
	30			24,68
	45			24,54
	60			20,73
	90			22,40
1:1	15	120		28,14
	30			26,21
	45			20,49
	60			18,72
	90			24,79
1:2	15	30	$(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ 01 – 075 – 1602	29,35
	30		19,61	
	45		36,76	
	60		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	41,90
	90		37,86	
1:2	15	60	$(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ 01 – 075 – 1602	21,69
	30		28,04	
	45		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	39,18
	60		39,25	
	90		44,90	
1:2	15	90	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	25,86
	30		33,93	
	45		$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ 00 – 038 – 0270	34,91
	60		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	36,79
	90		44,60	
1:2	15	120	$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ 00 – 038 – 0270	31,66
	30		31,37	
	45		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	37,21
	60		$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ 00 – 038 – 0270	40,20
	90		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	31,66



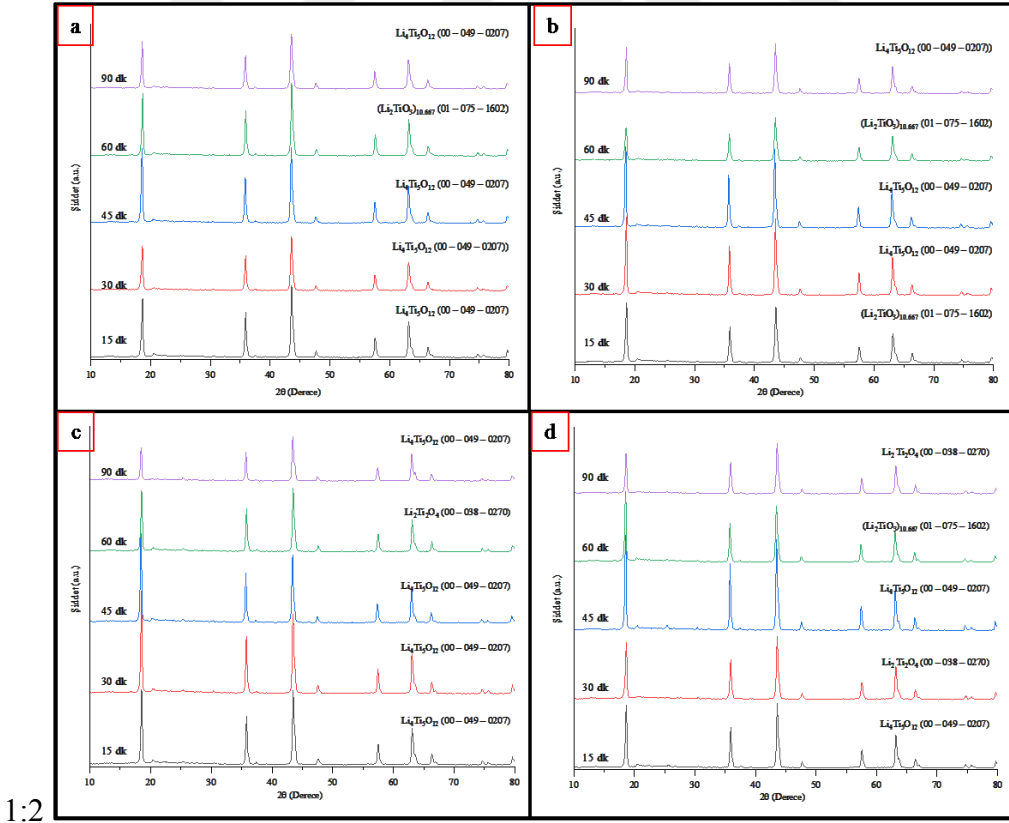
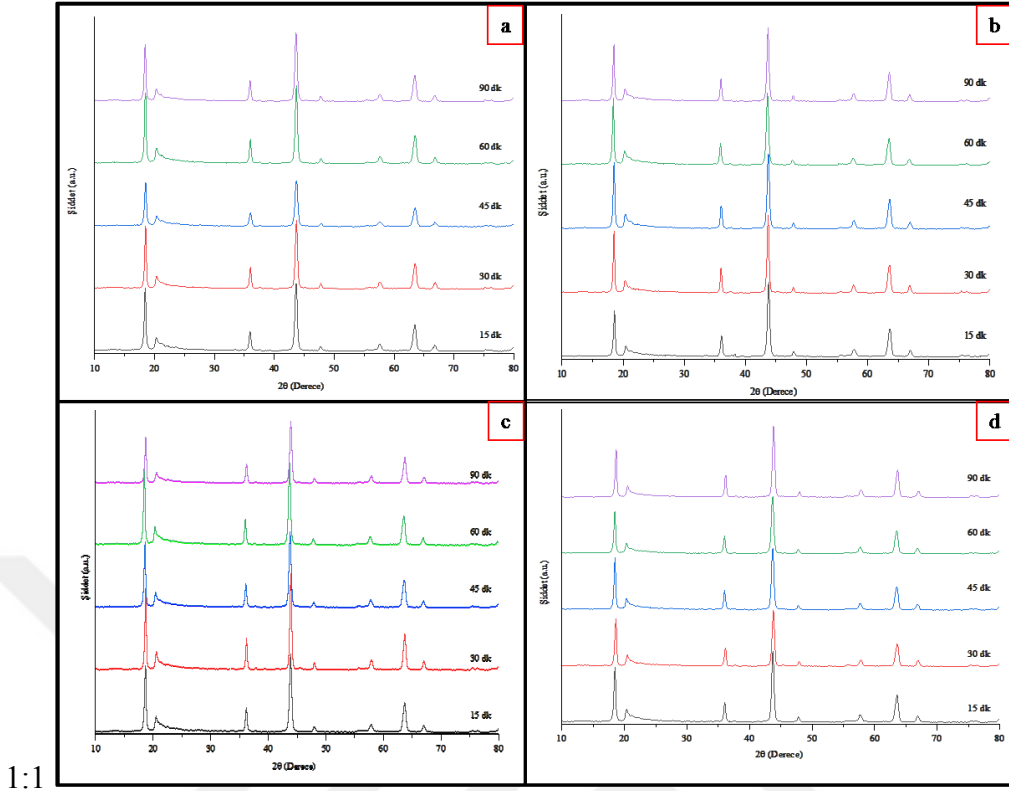
Şekil 4.23 200 rpm öğütücü hızında sentezlenen lityum titanat oksitlerin XRD analizi (Fırın süresi a: 30 dk, b: 60 dk, c: 90 dk ve d:120dk)

Mekanokimyasal ön işlem aşamasında öğütücü dönüş hızı 400 rpm’de tutularak da lityum titanat oksitlerin sentezlenmesine çalışılmıştır. Çalışma koşulları ve elde edilen ürünlerin kimyasal formülleri, PDF2.DAT kart numaraları ve kristalin boyutları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Li_2CO_3 : TiO_2 (1:1) oranında yapılan çalışmada aynı öğütüme sürelerinde ve fırın sürelerinde 200 rpm öğütücü hızında olduğu gibi benzer yapıya sahip dilyum oksit (Şekil 4.24) oluşmuştur. ICDD PDF2.DAT Kart numarası 01 – 075 – 1602 ve kimyasal formülü $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10.667}$ ’dir. Ortalama kristalin boyutu 22,19 nm olarak hesaplanmıştır.

Li_2CO_3 : TiO_2 (1:2) oranında yapılan çalışmada ise 30 dakika fırın ve 60 dakika öğütme süresinde $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10.667}$ (ICDD PDF2.DAT Kart numarası 01 – 075 – 1602) oluşurken diğer çalışma koşullarında $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ICDD PDF2.DAT Kart numarası 00 – 049 – 0207) oluşmuştur. 60 dakika fırın süresinde 15 ve 60 dakika öğütme sürelerinde $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10.667}$ (ICDD PDF2.DAT Kart numarası 01 – 075 – 1602), diğer öğütme ve fırınlama sürelerinde ise $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (ICDD PDF2.DAT Kart numarası 00 – 049 – 0207) elde edilmiştir. $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ kimyasal formülüne ve ICDD PDF2.DAT kart numarasına sahip malzeme ise 60 dakika öğütüme ve 90 dakika fırın süresi ile 120 dakika fırın süresinde 30 ve 90 dakika öğütme süresinde oluşmuştur. Söz konusu oranda yapılan çalışmada üç farklı lityum titan oksit elde edilmiştir. Bu türlerin kendi aralarında kristalin boyutlarının (Çizelge 4.4) ortalaması hesaplandığında $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10.667}$ kimyasal formülüne sahip malzemede 31,20 nm, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ kimyasal formülüne sahip malzemede 38,40 nm ve $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ kimyasal formülüne sahip malzeme de ise 37,35 nm olarak hesaplanmıştır. Bu oranda (1:2) yapılan öğütüme ve fırın çalışmasında en yüksek kristalin boyutu 46,47 nm ile 90 dakika fırın süresi ve 45 dakika öğütme süresinde olmuştur. En düşük kristalin boyutu ise 28,50 nm ile 60 dakika öğütüme ve 60 dakika fırın süresinde elde edilmiştir (Çizelge 4.3).

Çizelge 4. 3 400 rpm’de çalışma koşulları ve elde edilen sonuçlar

Çalışma Koşulları			Sonuçlar		
Karışım Oranı	Öğütme Süresi (dk)	Fırın Süresi (dk)	Elde Edilen Ürünler	Kristalin Boyutu (nm)	
1:1	15	30	$(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ 01 – 075 – 1602	19,22	
	30			23,65	
	45			17,21	
	60			20,71	
	90			22,40	
1:1	15	60		21,18	
	30			28,90	
	45			21,58	
	60			21,40	
	90			24,19	
1:1	15	90		20,35	
	30			25,02	
	45			21,02	
	60			23,43	
	90			21,54	
1:1	15	120		21,17	
	30			19,33	
	45			21,85	
	60			25,14	
	90			24,49	
1:2	15	30		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	34,91
	30			30,12	
	45			38,38	
	60			$(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ 01 – 075 – 1602	30,32
	90			$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	34,07
1:2	15	60	$(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ 01 – 075 – 1602	30,75	
	30		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	40,58	
	45		41,89		
	60		$(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ 01 – 075 – 1602	28,50	
	90		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	35,44	
1:2	15	90	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	39,27	
	30		38,02		
	45		46,47		
	60		$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ 00 – 038 – 0270	41,60	
	90		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	40,05	
1:2	15	120	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	38,86	
	30		$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ 00 – 038 – 0270	38,69	
	45		$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 00 – 049 – 0207	41,18	
	60		$(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ 01 – 075 – 1602	35,23	
	90		$\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ 00 – 038 – 0270	31,76	



Şekil 4.24 400 rpm öğütücü hızında sentezlenen lityum titanat oksitlerin XRD analizi (Fırın süresi a: 30 dk, b: 60 dk, c: 90 dk ve d:120dk)

Geleneksel yöntem ile yapılan sentezleme başlangıçta reaktiflerin ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle homojen olmayan fazlar meydana gelebilmektedir. Lityum titan oksitlerin kullanım amaçları ayırt edilmeden katı hal sentezinin dezavantajları gerekli parçacık boyutunun elde edilememesi, istenilen morfoloji ve homojenliği sağlamamasıdır (Yi ve diğ., 2010). Reaksiyonu devam ettirmek amacıyla yüksek kalsinasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Li_2CO_3 ve TiO_2 'den meydana gelen katı hal reaksiyonlarında genellikle en az 850°C gibi bir kalsinasyon sıcaklığına ihtiyaç vardır (Yuan ve diğ., 2011; Yuan ve diğ., 2009).

Bor attığından elde edilen Li_2CO_3 ile TiO_2 başlangıç reaktifleri (kimyasal maddelerinin) bu tez çalışmasında geleneksel katı hal yöntemi ile çalışılmıştır. Ancak elde edilen ürünler çift faz halinde olmuştur. $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2$ (1:1) oranında yapılan çalışmada fırın süresi arttıkça TiO_2 miktarı %12,3 azalmıştır. Bu fırın süresinin artmasıyla lityum titan oksit oluşma reaksiyonunun devam ettiğini göstermiştir. $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2$ (1:2) oranında ise fırın süresinin lityum titan oksit oluşumunu pek etkilemediğini, TiO_2 fazının ortalama %26,03 oranında kaldığı görülmüştür.

Babu ve diğ., (2018) Li_2CO_3 ve TiO_2 başlangıç reaktifleri kullanarak katı hal sentezi gerçekleştirmişlerdir. 850°C 'de hava ortamında 16 saat kalsine edildikten sonra pelet yapılarak 900°C 'de 16 saat daha sinterlemişlerdir. 500°C 'ye kadar olan kütle kaybının yapıda bulunan su ve kristal suyundan, $500 - 700^\circ\text{C}$ arasındaki kütle kaybının karbonat bileşiğinin dönüşümü ve Li_2O ile TiO_2 arasındaki tepkimelerin gelişmesi ve 700°C 'den sonra kütle kaybının sabitlenmesini de lityum titan oksit oluşumu olarak değerlendirmişlerdir. XRD piklerinden ve Scherrer eşitliğinden yararlanılarak hesaplanan kristalin boyutu $46,02$ nm olmuştur. Bu tez çalışmasından elde edilen kristalin boyutlarının da ortalama değerinin bu sonuca yakın olduğu görülmüştür.

Yuan ve diğ., (2011) yaptıkları çalışmada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ üretmek amacıyla stokiometrik olarak TiO_2 (anataz) ve Li_2CO_3 kullanmışlardır. Karışımlar 400 rpm dönüş hızında 60 dakika öğütme işleminden sonra 700 , 750 ve 800°C 'lerde ve farklı atmosfer (hava, azot ve argon) ortamlarında 300 dakika (5 saat) kalsine edilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde 700°C 'de safsızlıkların (reaksiyona girmeyen) bir başka tanımlama ile rutil

fazın varlığı görülmüştür. Yaptıkları çalışmada $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oluşumu için reaktiflerin hava atmosferinde 800°C 'de olması gerektiğini önermişlerdir.

Diğer sıcaklıklarda oluşan $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ yapısının XRD analizleri incelendiğinde, bu tez çalışmasında elde edilen aynı yapılarla benzer pikler gösterdiği belirlenmiştir.

Byrne ve diğ., (2016) anataz fazdan rutil fazına dönüşümü ile ilgili yaptıkları çalışmada $600 - 700^\circ\text{C}$ yeterli olduğunu ancak başlangıç aşamasında eklenen katkı maddeleri ile bu sıcaklığın artabileceğini belirtmişlerdir.

Yüksek sıcaklık çalışması anataz fazın rutil faza dönüşümünün olması nedeniyle başlangıç reaktifi olarak rutil faz kullanılmıştır.

Zhukov ve diğ., (2020) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sentezlemek amacıyla Li_2CO_3 ve rutil başlangıç reaktifleri ile $1 - 120$ dakika arası bilyalı öğütücü (400 rpm) kullanarak mekanik aktivasyon yaptıktan sonra $650 - 850^\circ\text{C}$ sıcaklıkta 2 saat kalsine etmişlerdir. Yaptıkları termogravimetrik analiz ile lityum karbonat ve rutil arasındaki aktifleşmeyi incelemişlerdir. Yaklaşık 745°C 'de karbonatlı yapıdan CO_2 ayrışması gözlemlenmiş ve ağırlık kaybının yaklaşık %15,9 olduğu belirlenmiştir. Sıcaklık 866°C 'ye geldiğinde kütle kaybında bir değişikliğin olmaması $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oluşu ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca aynı çalışmada Li_2TiO_3 sentezi de yapılmıştır. Her iki malzeme için mekanik aktivasyon süresinin artmasının sıcaklıkta önemli bir düşüşe yol açtığı bildirilmiştir. Li_2TiO_3 oluşma sıcaklığı 743°C 'den 490°C 'ye, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ oluşma sıcaklığı ise 866°C 'den 814°C 'ye düşmüş ve 60 dakikalık mekanik aktivasyonda bu sonuç elde edilmiştir.

Bu tez çalışmasında $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{TiO}_2$ (1:1) karışım oranı, 200 rpm öğütücü dönüş hızı, 60 dakika öğütme süresi, 850°C fırın çalışma sıcaklığı ile 60 dakika fırında kalma süresi koşullarında elde edilmiştir. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ elde edilmesinde öğütücü dönüş hızı ve fırında kalma süresinin daha düşük olması nedeniyle bu çalışmaya bir avantaj sağlanmış olmaktadır.

Raj ve diğ., (2019) süper kapasitör özellikleri incelemek amacıyla $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2CO_3 ve anataz başlangıç reaktifleri ile mekanik aktivasyon kullanarak katı hal sentezlemişlerdir. Bilyalı öğütücü 12 saat boyunca 900 rpm dönüş hızında çalıştırılmış ve öğütücü haznesine çözücü olarak etanol ilave edilmiştir. Mekanik aktivasyonun ardından malzeme 800°C 'de 10 saat süre ile kalsine edilmiştir. Isıl işlem sırasında Li^+ iyonu

TiO₂'ye difüze olmuş ve Li₄Ti₅O₁₂ oluşumu dış yüzeyden başlamıştır. Bu nedenle tam reaksiyon için hammaddelerin homojen ve ince karıştırılmasının çok önemli olduğunu belirtmişlerdir.

Mekanik aktivasyon esnasında ortama ilave edilen etanolün etkisini incelemek amacıyla fotokatalitik uygulaması araştırmacılar tarafından irdelenmiştir. Walenta ve diğ., (2015) etanolün rutil üzerinde bir oksijen boşluğunda çözünme olarak adsorbe edildiğini belirtmişler ve bunun yüzeyde kusur olarak tanımlanabileceğinden, aynı zamanda yan ürün olarak suyun varlığından söz etmişlerdir.

Tez çalışmasında yapılan mekanik aktivasyon sonunda elde edilen ürünün XRD analizlerine bakıldığında Li₂CO₃ ve TiO₂ fazlarının varlığı görülmektedir. Lityum titanat oksitlerin sentezlenmesi amacıyla ortama ilave edilen etanolün TiO₂ yüzeyinde kusur oluşturabileceği düşünüldüğünde (oksijen boşlukları) Li⁺ iyonunun yüksek sıcaklıkta bu kusurlara yerleştiği düşünülebilir. Aynı zamanda etanolün ilave edilmesiyle oluşabilecek olan yan ürün suyun ise mekanik aktivasyon sonrası etüvde malzemenin kurutulması ile uzaklaştırıldığı düşünülmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Lityum kullanımını gelişen teknolojilerle birlikte yakın dönemde elektrikli araçların yaygınlaşmasıyla geleceğın petrolü olarak nitelenmektedir. Ayrıca taşınabilir elektrikli araçların artması pil sektöründe kullanımını ve önemini birlikte arttırmaktadır. Ancak ülkemizde doğrudan lityum mineral kaynağı bulunmamaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda lityumun ülkemizde bor yatakları ve civarında bulunduğunu ortaya koymuştur. Bor endüstri atık sularından, bor yataklarının civarında olan jeotermal sulardan lityum kazanımıyla ilgili çalışmalar literatürde bulunmaktadır. Bu tez çalışmasında atığın yapısı karakterize edilmeye ve buna uygun kavurma yöntemi uygulanmaya çalışılmıştır. Ancak bu doktora tezi hazırlanırken bor atığından Li_2CO_3 elde edilmesi ve elde edilen Li_2CO_3 ile lityum titan oksitlerin sentezlenmesiyle ilgili bir çalışmaya rastlanmamış ve konu ilk defa bu tezde çalışılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar sırasıyla aşağıda verilirken daha sonra yapılacak çalışmalara yardımcı olacağı düşünülerek önerilerde de bulunulmuştur.

1) ICP – MS analizine göre lityum kaynağı olan ve deneylerde kullanılan bor cevher atığından 1131,9 mg/kg lityum tespit edilmiştir.

2) Numunenin XRD analizi incelendiğinde hegzagonal kristal yapıya sahip LiAlSiO_4 (%7,2) fazında olduğu görülmüştür. Kimyasal formül olarak lityum minerali olan ökriptit'e benzemektedir. Atık, “Referans Yoğunluk Oranı” (RIR) methoduna göre %11,8 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, % 81 $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7,25}\text{Si}_{14}$ ve %7,2 LiAlSiO_4 'dan oluşmaktadır.

3) SEM görüntüsü incelendiğinde yapının genel olarak düzensiz kristal yapılardan oluştuğu, iri taneciklerin üzerinde daha küçük taneciklerin biriktiği görülmektedir. Hegzagonal yapıya sahip kristallerin ve topak halinde farklı boyutlarda karbonatlı bileşiklerin olduğu da izlenmektedir.

4) Atığa ait termal bozunmayı gösteren termal gravimetrik analiz incelendiğinde ilk kütle kaybının 200 °C ve ikinci kütle kaybının ise 450 °C ile 750 °C arasında gerçekleştiği görülmüştür. Yapı içerisinde bulunan kristal suyun ve karbonatlı bileşiklerin uzaklaşması sonucu toplam kütle kaybı %30,55 olarak tespit edilmiştir.

5) Atıktan lityumun kazanılması amacıyla herhangi bir ön işlem uygulamadan lityumun su ortamında çözünürlüğünü araştırmak amacıyla yapılan deneylerde en yüksek verim %0,7642 (8,65 mg/kg) olarak bulunmuş ve bu verime 24. saatte ulaşılmıştır. Bu kadar düşük verimin elde edilmesi atığın yapısında bulunan lityumun ön işlem ile kristal yapısından ayrılarak serbest hale geçmesi gerekliliğini göstermektedir.

6) Atıktan lityumun doğrudan kazanılmaması üzerine ikinci aşamada ısıtma işlemi ile atığın yapısında farklılık yaratılarak su yardımıyla çözeltiye alınması çalışmaları yapılmıştır. 1100°C'de atığın camsı faza dönüşmesi nedeniyle lityum kazanımı yapılamamıştır. Yapıda bulunan Ca, Mg ve Si bileşiklerinin bir kısmının sıvı faza geçerek eriyik oluşturması (Şekil 4.6 ve Şekil 4.7) dolayısıyla lityum kazanımı etkilenmiş olabilir. En yüksek lityum verimi 900°C'de %43,00 (486,748 mg/kg) olarak elde edilmiştir.

7) Lityumun LiCl bileşiğinden sonra suda en yüksek çözünürlüğe (Çizelge 2.2) sahip olan formu Li_2SO_4 'ı elde etmek amacıyla atığa $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ farklı oranlarda ilave edilmiş ve ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

- 1100°C'de 5:1(atık:CaS) oranındaki ilave atığı amorf hale getirmiştir. Buna rağmen lityum kazanım verimi %45,52 (515,268 mg/kg) olmuştur. Bu sıcaklıkta en yüksek verim %46,51 (526,524 mg/kg) ile 5:2 (atık:CaS) oranında, en düşük verim ise %35,52 (402,09 mg/kg) ile 5:5(atık:CaS) oranında elde edilmiştir.
- 1000°C'de en yüksek lityum verimi %49,97 (565,628 mg/kg) ile 5:2 (atık:CaS) oranında, en düşük verim ise %36,17 (409,472 mg/kg) ile 5:5(atık:CaS) oranında elde edilmiştir.
- 900°C'de ise en yüksek verim diğer sıcaklıklardan farklı olarak %59,91 (678,76 mg/kg) ile 5:1 (atık:CaS) oranında olurken en düşük verim ise 5:5(atık:CaS) oranında %38,23 (432,832 mg/kg) elde edilmiştir.

8) Kavurma işleminin bir diğer aşaması $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile beraber CaCO_3 ilave edilerek yapılmıştır. Karışım oranları 5:1:1; 5:1,5:1,5, 5:2:2, ve 5:5:5 (Atık:CaS:CaC) olacak şekilde çalışılmıştır.

- 1100°C'de %88,17 (998,04 mg/kg) lityum kazanım verimi ile en yüksek değer elde edilmiştir. Bu sonuca 5:1,5:1,5 (atık:CaS:CaC) karışım oranı ve %5 katı/sıvı oranında ulaşılmıştır. En düşük verim ise %12,43 (140,648 mg/kg) ile karışım oranı 5:5:5 ve katı/sıvı oranı %50 olan çalışmadan elde edilmiştir (Şekil 4.17).
- 1000°C'de en yüksek lityum kazanımı %96,11 verim ile (1087,88 mg/kg) %5 kat/sıvı ve 5:1:1 (atık:CaS:CaC) karışım oranlarına sahip çalışmadan elde edilmiştir. En düşük verim ise 5:5:5 (atık:CaS:CaC) karışım ve %50 katı/sıvı oranlarında hazırlanan çalışmada elde edilmiş ve %17,41 (197,09 mg/kg) olmuştur (Şekil 4.16).
- 900°C'de yapılan çalışmada en yüksek lityum %97,16 verim ile (1099,8 mg/kg) 5:2:2 (atık:CaS:CaC) karışım oranı ve %5 katı/sıvı oranındaki koşullarda elde edilmiştir. Bu sonuç tez çalışmaları esnasında lityumun kazanılabildiği en yüksek değer olmuştur. En düşük verim ise tüm karışım oranlarında ortalama %25 verim ile %50 katı/sıvı oranlarında elde edilmiştir. (Şekil 4.15).
- Atığın yapısında bulunan karbonatlı yapıların ve ilave edilen kalsiyum sülfatın ayrışması esnasında oluşan yeni oksitli bileşiklerin ve silikatlı bileşiklerin lityum kazanımına etkisinin oldukça fazla olduğu gözlemlenmiştir.
- Yapılan çalışmalarda atık içinde bulunan fazların değişmesi, taneciklerin yüksek sıcaklıklarda birleşerek büyüme eğiliminde olması lityum kazanım verimini düşürdüğü görülmüştür. Karışım oranının 5:5:5 (atık:CaS:CaC) olduğu çalışmalarda her üç sıcaklıkta da (900, 1000 ve 1100°C) düşük miktarlarda lityum kazanımı gerçekleşmiştir.

9) En yüksek lityum konsantrasyonuna sahip (1099,88 mg/kg) çözelti ortamına Na_2CO_3 ilave edilerek Li_2CO_3 çöktürülmüştür. (Şekil 3.4). Elde edilen Li_2CO_3 ile ticari Li_2CO_3 'ın XRD analizi (Şekil 4.20) kıyaslamalarında her ikisinin de monoklinik kristal yapıya sahip olduğu görülmüştür. Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamada elde edilen Li_2CO_3 'ın kristalin boyutu 24,92 nm olarak bulunmuştur. Hesaplamalardan 1 ton kavrulmuş atıktan 230 kg Li_2CO_3 elde edilebileceği görülmüştür.

10) Atıktan Elde edilen Li_2CO_3 ile TiO_2 'nin belirli oranlarda karıştırılmasıyla lityum titan oksit sentezi yapılmıştır. Bu amaçla iki farklı yöntem kullanılmıştır. Her iki yöntemde de fırın sıcaklığı 850°C 'de sabit tutulmuş ve zamana bağlı (30, 60, 90 ve 120 dakika) değişimi incelenmiştir.

- Kullanılan yöntemlerden biri geleneksel yöntemdir (Şekil 3.5). Bu yöntemde tüm bahsedilen fırında kalma süreleri sonunda $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ oluşmuş ancak bunun yanında ikinci bir faz olarak da TiO_2 'nin de olduğu görülmüştür (Şekil 4.22). Karışım oranları 1:1 olan çalışmada oluşan lityum titan oksitlerin 30, 60, 90 ve 120 dakika süre sonundaki miktarları sırasıyla %79,4, %86,7, %91 ve %91,7, karışım oranları 1:2 olan çalışmada ise %62, %81,6, %77 ve %93 olduğu görülmüştür. Scherrer eşitliği kullanılarak yapılan hesaplamalardan kristalin boyutunun sırasıyla 27,37, 25,30, 27,33 ve 25,1 nm (1:1), ve 24,77, 28,46, 23,13 ve 27,74 nm (1:2) olduğu görülmüştür.
- Çalışmada kullanılan diğer yöntem ise mekanokimyasal ön işlem ile sentezleme yöntemi olmuştur. Bu yöntemde de geleneksel yöntemde olduğu gibi aynı karışım oranları (1:1 ve 1:2), aynı sıcaklık (850°C) ve fırında kalma süreleri (30, 60, 90 ve 120 dakika) kullanılmıştır. Kullanılan bilyalı öğütücünün dönüş hızı 200 ve 400 rpm olarak seçilmiştir. Farklı koşullarda elde edilen lityum titan oksitlerin kimyasal formülleri $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ve $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ (Çizelge 4.3, Şekil 4.23, Çizelge 4.4 ve Şekil 4.25) olmuştur.
- Karıştırma oranı 1:1 ve 200 rpm ile 400 rpm'de yapılan çalışmalarda $(\text{Li}_2\text{TiO}_3)_{10,667}$ oluşmuştur. Ortalama kristalin boyutları 200 rpm'de 22,96 nm, 400 rpm'de ise 22,18 nm olarak hesaplanmıştır.
- Karıştırma oranı 1:2 ve bilyalı öğütücü dönüş hızı 200 rpm olan çalışmalarda elde edilen ürünlerin ortalama kristalin boyutu 34,34 nm (Çizelge 4.3), karıştırma oranı 1:2 ve bilyalı öğütücü dönüş hızı 400 rpm olan çalışmalarda

elde edilen ürünlerin ortalama kristalin boyutu 36,80 nm (Çizelge 4.4) olarak hesaplanmıştır.

Ülkemizde lityum mineral yataklarının olmaması nedeniyle ikincil kaynaklarda (özellikle bor yatakları ve çevresinde) yapılacak çalışmalara ışık tutması amacıyla bu tez çalışması ile elde edilen sonuçlar sırasıyla yukarıda verilmiş ve bundan sonra yapılacak çalışmalar bakımından olumlu olacağı düşüncesiyle araştırılması önerilen hususlar ise aşağıda sunulmuştur.

- a) Kavrurma işlemi yapılmadan sadece asit ya da baz çözelti ortamlarında lityum kazanımları incelenebilir.
- b) Bu çalışmada kullanılan kavrurma işleminde kullanılan sülfat kaynağı yerine başka sülfat (Fe, Na, vb) kaynakları kullanılarak lityum kazanımına etkisi incelenebilir.
- c) Kavrurma sonrası kullanılan su ortamı yerine asit ortamları tercih edilip kullanılan asitin lityum kazanımına etkisi incelenebilir.
- d) Fırın içerisinde yapılan çalışmanın faz yapısı açısından daha detaylı değerlendirilmesi yapılarak kullanılan atığa ait faz diyagramları çıkarılabilir.
- e) Lityumun bu tezde kullanılmayan solvent ekstraksiyon yöntemiyle daha saf bir çözelti elde edilmesi ve Li_2CO_3 'ün çöktürülmesinde de seçinimli çöktürme yöntemleri tercih edilebilir.
- f) Bu tez çalışmasında atıkta yapılan XRF ve ICP –MS analiz sonuçlarına göre skandiyum (Sc) ve rubidyum (Rb) elementlerinin varlığı görülmektedir. Bu elementlerin çalışmalarda sadece çözeltiye alındığı bilgisi paylaşılmaktadır. Bu tez çalışmasında da bu elementler ile ilgili çalışılmamıştır. Ancak bu elementlerin farklı yöntemler ile kazanılması hem ekonomik hem de teknolojik açıdan önemli bir değer olacağı ifade edilebilir.

KAYNAKLAR

- Abe M., and Hayashi K.** (1984). Synthetic inorganic ion-exchange materials. XXXIV. Selective separation of lithium from seawater by tin(IV) antimonate cation exchanger. *Hydrometallurgy*, 12, pp. 83-93
- Aguilar, P. G., and Graber, T. A.** (2018). Determination of the reaction kinetic parameters for Li_2CO_3 crystallization from Li_2SO_4 and Na_2CO_3 solutions using calorimetric measurements. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57(14), 4815-4823.
- Akdağ, M.** (1992). Üretim Metalurjisi-Temel Prensipler ve Uygulama Örnekleri, Dokuz Eylül Ün. Mühendislik Fak. Yay. No: 176
- Akgök, Y. Z., ve Şahiner, M.** (2017). “Dünyada ve Türkiye’de Lityum”, MTA Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara
- Akyıldız, S.** (2015). Kırka Boraks Madeni Killerinin ve İşletme Atıklarının Lityum İçeriği Açısından Değerlendirilmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.
- Albadarin, A. B., Mangwandi, C., Ala’a, H., Walker, G. M., Allen, S. J., and Ahmad, M. N.** (2012). Kinetic and thermodynamics of chromium ions adsorption onto low-cost dolomite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 179, 193-202.
- Alves Dias, P., Blagoeva, D., Pavel, C., and Arvanitidis, N.** (2018). Cobalt: demand-supply balances in the transition to electric mobility. European Commission, Joint Research Centre, EUR-Scientific and Technical Research Reports Publications Office of the European Union, 10, 97710.
- Amarante, M. M., De Sousa, A. B., and Leite, M. M.** (1999). Processing a spodumene ore to obtain lithium concentrates for addition to glass and ceramic bodies. *Minerals Engineering*, 12(4), 433-436.
- An J. W., Kang D. J., Tran K. T., Kim M. J., Lim T., and Tran T.** (2012). Recovery of lithium from Uyuni salar brine. *Hydrometallurgy*, Volumes 117–118, Pages 64-70.
- Aoyama, M., Amano, Y., Inoue, K., Honda, S., Hashimoto, S., and Iwamoto, Y.** (2013). Synthesis and characterization of lithium aluminate red phosphors. *Journal of Luminescence*, 135, 211-215.
- Arda, T.** (1969). Kırka-Sarıkaya boraks yatağının jeolojik etüdü. Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Derleme no.4158.
- Arne, S. K., and Johan, W. S.** (1941). Method of recovering lithium salts from lithium-containing minerals. U.S. Patent No. 2230167. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Arzt, E., Dehm, G., Gumbsch, P., Kraft, O., and Weiss, D.** (2001). Interface controlled plasticity in metals: dispersion hardening and thin film deformation. *Progress in Materials Science*, 46(3-4), 283-307.

- Babu, B. V., Babu, K. V., Aregai, G. T., Devi, L. S., Latha, B. M., Reddi, M. S., and Veeraiah, V.** (2018). Structural and electrical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries. *Results in Physics*, 9, 284-289.
- Bale, M. D., and May, A. V.** (1989). Processing of ores to produce tantalum and lithium. *Minerals Engineering*, 2(3), 299-32.
- Balta, M. T.** (2020). Thermodynamic performance assessment of boron based thermochemical water splitting cycle for renewable hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(60), 34579-34586.
- Barbosa, L. I., Valente, G., Orosco, R. P., and Gonzalez, J. A.** (2014). Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas. *Minerals Engineering*, 56, 29-34.
- Baysal, O.** (1972). Tunellite, a New Hydrous Strontium Borate from the Sarıkaya Borate Deposits in Turkey. *Bulletin of The Mineral Research and Exploration Institute*, 79, 22-29.
- Baysal, O.** (1973). Sarıkaya (Kırka) borat yataklarının oluşumu. *Türkiye Madencilik Bilim ve Teknoloji Kongresi*, 255-277.
- Baysal, O.** (1974). Kırka borat yataklarındaki kil mineralleri üzerine ön çalışma. *Türkiye Jeoloji Kurultayı*, 17, 17-30.
- Bellanca, A.** (1942). Identificazione e dosaggio delle modificazioni polimorfe dei minerali delle rocce mediante. *Period. Mineral.*, 13, 21-85
- Beşkardeş O., Bayhan H., and Ersayın S.** (1992). Investigation and Evaluation of Lithium Potentials in Bigadiç Clays, Hacettepe University.
- Bilgiç, M., and Dayık, M.** (2013). Borun Özellikleri ve Tekstil Endüstrisinde Kullanımıyla Sağladığı Avantajlar. *Electronic Journal of Vehicle Technologies/Tasit Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7(2).
- Biswas, A.** (1981). *Principles of Blast Furnace Ironmaking: Theory and Practice*, Cootha. URL: <https://books.google.com.au/books>.
- Bor Sektör Raporu.** (2018). Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Mayıs 2018.
- Buekenhoudt, A., Kovalevsky, A., Luyten, J., Snijkers, F., and Giorno, L. B. T. C. M. S.** (2010). 1.11 Basic Aspects in Inorganic Membrane Preparation. in-Chief: Enrico, G. Lidiatta (Eds.), *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, Elsevier, Oxford, 217-252.
- Bunani S., Yoshizuk K., Nishiham S., Arda M., and Kabay N.,** (2017 – a). Application of bipolar membrane electro dialysis (BMED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions, *Desalination*, Volume 424, 15 December 2017, Pages 37-44

- Bunani S., Yoshizuka K., Nishihama S., Arda and M., Kabay N.,** (2017 – b). Application of bipolar membrane electro dialysis (BMED) for simultaneous separation and recovery of boron and lithium from aqueous solutions, *Desalination*, 424 (2017), pp. 37-44
- Büyükburç, A.** (2003). Robust design of lithium extraction from boron clays by using statistical design and analysis of experiments (Doctoral dissertation, MSc Thesis, The Middle East Technical University, Ankara, Turkey).
- Byrne, C., Fagan, R., Hinder, S., McCormack, D. E., and Pillai, S. C.** (2016). New approach of modifying the anatase to rutile transition temperature in TiO₂ photocatalysts. *RSC advances*, 6(97), 95232-95238.
- Cao, T., Li, Y., Wang, C., Zhang, Z., Zhang, M., Shao, C., and Liu, Y.** (2011). Bi₄Ti₃O₁₂ nanosheets/TiO₂ submicron fibers heterostructures: in situ fabrication and high visible light photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry*, 21(19), 6922-6927.
- Cava, R. J., Murphy, D. W., Zahurak, S., Santoro, A., and Roth, R. S.** (1984). The crystal structures of the lithium-inserted metal oxides Li_{0.5}TiO₂ anatase, LiTi₂O₄ spinel, and Li₂Ti₂O₄. *Journal of Solid State Chemistry*, 53(1), 64-75.
- Chagnes, A., and Pospiech, B.** (2013). A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(7), 1191-1199.
- Chandran, V., Ghosh, A., Patil, C. K., Mohanavel, V., Priya, A. K., Rahim, R., and Karthick, A.** (2021). Comprehensive review on recycling of spent lithium-ion batteries. *Materials Today: Proceedings*.
- Chen, H., Rogalski, M. M., and Anker, J. N.** (2012). Advances in functional X-ray imaging techniques and contrast agents. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(39), 13469-13486.
- Chitrakar R., Kanoh H., Miyai Y., and Ooi K.** (2001). Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent (H_{1.6}Mn_{1.6}O₄) derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40 pp. 2054-2058
- Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K., and Sonoda, A.** (2014). Lithium recovery from salt lake brine by H₂TiO₃. *Dalton transactions*, 43(23), 8933-8939.
- Choubey P. K., Chung K. S., Kim M., Lee J., and Srivastava R. R.** (2017). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element Lithium. Part II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs), *Minerals Engineering*, Volume 110, Pages 104-121
- Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C., and Lee, J. Y.** (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119-137.

- Chung K.S., Lee J.C., Kim E.J., Lee K.C., Kim Y.S., and Ooi K.** (2004). Recovery of lithium from seawater using nano-manganese oxide adsorbants prepared by gel process, *Mater. Sci. Forum*, 449–452, pp. 277-280.
- Chung K.-S., Lee J.-C., Kim W.-K., Kim S.B., and Cho K.Y.** (2008). Inorganic adsorbent containing polymeric membrane reservoir for the recovery of lithium from seawater, *J. Membr. Sci.*, 325, pp. 503-508.
- Cicconi, P., Postacchini, L., Pallotta, E., Monteriù, A., Prist, M., Bevilacqua, M., and Germani, M.** (2019). A life cycle costing of compacted lithium titanium oxide batteries for industrial applications. *Journal of Power Sources*, 436, 226837.
- Contestabile, M., Panero, S., and Scrosati, B.** (2001). A laboratory-scale lithium-ion battery recycling process. *Journal of Power Sources*, 92(1-2), 65-69.
- Cova, C. M., and Luque, R.** (2019). Advances in mechanochemical processes for biomass valorization. *BMC Chemical Engineering*, 1(1), 1-12.
- Crocker, L.** (1988). Lithium and its recovery from low-grade Nevada clays. *Bulletin (USA)*.
- Çolak, M.** (1995). The Emet and Kirka borate mines (Turkey) 1: Mineralogy and chemistry of the clays, 2: Ceramic applications of their tailing products. (Doktora Tezi), Fribourg Üniversitesi, İsviçre.
- Das, B., Prakash, S., Reddy, P. S. R., and Misra, V. N.** (2007). An overview of utilization of slag and sludge from steel industries. *Resources, conservation and recycling*, 50(1), 40-57.
- Deiss, E., Wokaun, A., Barras, J. L., Daul, C., and Dufek, P.** (1997). Average Voltage, Energy Density, and Specific Energy of Lithium-Ion Batteries: Calculation Based on First Principles. *Journal of the Electrochemical Society*, 144(11), 3877.
- Dırak, S.** (2011). Etimaden Müdürlüğü Kırka Bor İşletmesi Bor Endüstri Atıklarında Eser Elementlerin Tayini ve Lityumun Değerlendirilmesi, (Yüksek Lisans tezi), Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya
- Dinnebier, R. E., and Billinge, S. J.** (Eds.). (2008). *Powder diffraction: theory and practice*. Royal society of chemistry.
- Do Kim, Y., Chung, J. Y., Kim, J., and Jeon, H.** (2000). Formation of nanocrystalline Fe–Co powders produced by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A*, 291(1-2), 17-21.
- Dong, S., Lv, E., Wang, J., Li, C., Ma, K., Gao, Z., and Gates, I. D.** (2021). Construction of transition metal-decorated boron doped twin-graphene for hydrogen storage: A theoretical prediction. *Fuel*, 304, 121351.
- Dorella G. and Mansur M.B.** (2007). A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues, *J. Power Sources*, 170, pp. 210-215

- Dresler, W., Jena, B. C., Reilly, I. G., Laffin, S., and Egab, E.** (1998). The extraction of lithium carbonate from a pegmatite deposit in Manitoba, Canada. *Light Metals* 1998, 1303-1308.
- Erdoğan, B.** (2015). Separation Of Lithium From Brines, (Doktora Tezi), Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Eti Holding A.Ş.** (2003). Genel Müdürlüğü Bor Nitür Ön Fizibilite Etüdü Planlama ve Bilgi İşlemdairesi Başkanlığı Mayıs 2003.
- EU-Commission.** (2020). Communication From The Commission To The European Parliament, The Council, The European Economic And Social Committee And The Committee Of The Regions Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability COM(2020) 474 final
- Fahrni, C. J.** (2007). Biological applications of X-ray fluorescence microscopy: exploring the subcellular topography and speciation of transition metals. *Current opinion in chemical biology*, 11(2), 121-127.
- Fattakhova, D., Petrykin, V., Brus, J., Kostlánová, T., Dědeček, J., and Krtil, P.** (2005). Solvothermal synthesis and electrochemical behavior of nanocrystalline cubic Li-Ti-O oxides with cationic disorder. *Solid State Ionics*, 176(23-24), 1877-1885.
- Frevel, L. K., and Kressley, L. J.** (1962). Separation of lithium from lithium bearing micas and amblygonite. U.S. Patent No. 3032389. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Friedrich, W., Knipping, P., and Laue, M.** (1913). Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Ann Phys* 41, 971 – 990.
- Galaxy Resources Limited**, www.gxy.com, Erişim tarihi: 02.06.2021
- García-Veigas, J., and Helvacı C.** (2013). Mineralogy and sedimentology of the Miocene Göcenoluk borate deposit, Kırka district, western Anatolia, Turkey. *Sedimentary Geology* 290, 85–96.
- Ginsberg, A.S.** (1909). Über die verbindungen von Magnesium- and Natriumsulfat. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 61, 122–136.
- Giuliano, M. R., Prasad, A. K., and Advani, S. G.** (2012). Experimental study of an air-cooled thermal management system for high capacity lithium-titanate batteries. *Journal of power sources*, 216, 345-352.
- Görgülü, A. O., ve Arslan, M.** (2003). Alternatif Bor Bileşikleri. *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5(1), 42-50.
- Grahmann, W.** (1913). Vergleich der Sulfate der Erdalkalien und des Bleis in den Temperaturkonzentrationsdiagrammen mit Kaliumsulfat unter besonderer Berücksichtigung der Dimorphie von Anhydrit, Cölestin, Baryt und Anglesit. *Z. Anorg. Chem.* 81, 257–314

- Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M., and Poggi, P.** (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1735-1744.
- Gröbner, J., Chumak, I., and Schmid-Fetzer, R.** (2003). Experimental study of ternary Ca–Mg–Si phase equilibria and thermodynamic assessment of Ca–Si and Ca–Mg–Si systems. *Intermetallics*, 11(10), 1065-1074.
- Guerfi, A., Sevigny, S., Lagacé, M., Hovington, P., Kinoshita, K., and Zaghbi, K.** (2003). Nano-particle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel as electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources*, 119, 88-94.
- Hanisch, C., Loellhoeffel, T., Diekmann, J., Markley, K. J., Haselrieder, W., and Kwade, A.** (2015). Recycling of lithium-ion batteries: a novel method to separate coating and foil of electrodes. *Journal of cleaner production*, 108, 301-311.
- Hao, P., Li, S., Li, S., Shi, Y., and Cai, N.** (2020). Hydrogen direct adsorptive separation: development status and trends. *Energy & Fuels*, 34(12), 15126-15140.
- Harold, M., Cohen, S. L., and Schafer, G. H.** (1960). Process for recovering alkali metal values from lepidolite. U.S. Patent No. 2940820. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Hawash S., Abd El Kader E., and El Diwani G.** (2010). Methodology for selective adsorption of lithium ions onto polymeric aluminum (III) hydroxide. *J. Am. Sci.*, 6, pp. 301-309.
- Helvacı, C.** (2004). Türkiye borat yatakları: Jeolojik konumu, ekonomik önemi ve bor politikası. 5. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 11-27.
- Helvacı, C.** (2005). Borates. *Encyclopedia of Geology*, Elsevier, 3, 510-522.
- Helvacı, C.** (2015). Bor Yataklarının Mineral ve Kimyası Yönünden Genel Değerlendirilmesi ve Gelecek Öngörüsü, *Madencilik Türkiye Dergisi*, 01 Haziran 2015, 66 – 78.
- Helvacı, C.** (2017). Borate deposits: An overview and future forecast with regard to mineral deposits. *Journal of Boron*, 2(2), 59-70.
- Helvacı, C.** (2018). Lityum ve Lityum Minerallerinin Kaynakları, Yatakların Dağılımı Ve Ekonomik Önemi, 71. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 23-27 Nisan/April 2018
- Hosseini, S. E., and Wahid, M. A.** (2020). Hydrogen from solar energy, a clean energy carrier from a sustainable source of energy. *International Journal of Energy Research*, 44(6), 4110-4131.
- Hui, G. U. O., Yu, H. Z., Zhou, A. A., Lü, M. H., Qiao, W. A. N. G., Kuang, G., and Wang, H. D.** (2019). Kinetics of leaching lithium from α -spodumene in enhanced acid treatment using $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ as medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(2), 407-415.

- Huo, Y., Zhang, Y., Wang, C., Fang, Y., Li, K., and Chen, Y.** (2021). Boron-doping effect on the enhanced hydrogen storage of titanium-decorated porous graphene: A first-principles study. *International Journal of Hydrogen Energy*.
- Hübschen, G., Altpeter, I., Tschuncky, R., and Herrmann, H. G.** (Eds.). (2016). *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*. Woodhead publishing.
- Izquierdo, G., and West, A. R.** (1980). Phase equilibria in the system $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$. *Materials Research Bulletin*, 15(11), 1655-1660.
- İpekçi D., Altıok E., Bunani S., Yoshizuk K., Nishiham S., Arda M., and Kabay N.,** (2018). Effect of acid-base solutions used in acid-base compartments for simultaneous recovery of lithium and boron from aqueous solution using bipolar membrane electro dialysis (BMED), *Desalination*, Volume 448, 15 December 2018, Pages 69-75
- Jandová, J., Vu, H. N., Belkova, T., Dvůrák, P., and Kondás, J. Á. N.** (2009). Obtaining Li_2CO_3 from zinnwaldite wastes. *Ceramics-Silikáty*, 53(2), 108-112.
- Jin, K., He, G., Zhang, X., Maruyama, S., Yasui, S., Suchoski, R., and Takeuchi, I.** (2015). Anomalous magnetoresistance in the spinel superconductor LiTi_2O_4 . *Nature communications*, 6(1), 1-8.
- Johnston, D. C., Prakash, H., Zachariassen, W. H., and Viswanathan, R.** (1973). High temperature superconductivity in the Li- Ti-O ternary system. *Materials Research Bulletin*, 8(7), 777-784.
- Jonker, G. H.** (1956). Compounds in the System $\text{Li}_2\text{O-TiO}_2$ and Their Stability. *Trab. Reun. Int. React. Solidos*, 3rd, 1, 413-21.
- Kabak, M.** (2004). X-ışınları Kristalografisi. Bıçaklar Kitabevi.
- Kabay N., Guler E., Bryjak M.,** (2010). Boron in seawater and methods for its separation-a review, *Desalination*, 261 pp. 212-217
- Kakiage, M., Tahara, N., Yanase, I., and Kobayashi, H.** (2011). Low-temperature synthesis of boron carbide powder from condensed boric acid–glycerin product. *Materials letters*, 65(12), 1839-1841.
- Kalenowski, L. H., and Runke, S. M.** (1952). Recovery of lithium from spodumene-amblygonite mixtures (Vol. 4863). US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Karuppuchamy, S., and Ito, S.** (2008). Cathodic electrodeposition of nanoporous ZnO thin films from new electrochemical bath and their photoinduced hydrophilic properties. *Vacuum*, 82(5), 547-550.
- Karuppuchamy, S., Suzuki, N., Ito, S., and Endo, T.** (2009). A novel one-step electrochemical method to obtain crystalline titanium dioxide films at low temperature. *Current Applied Physics*, 9(1), 243-248.

- Kashkooli AG, Lui G, Farhad S, Lee DU, Feng K, Yu AP, Chen ZW** (2016) Nanoparticle size effect on the performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ spinel. *Electrochim Acta* 196:33–40;
- Kesler S.E., Gruber P.W., Medina P.A., Keoleian G.A., Everson M.P., and Wallington T.J.** (2012). Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits, *Ore Geol. Rev.*, 48 pp. 55-69
- Khamizov R.K., Muraviev D., and Warshawsky A.** (1995). Recovery of valuable mineral components from seawater by ion exchange and sorption methods, J. Marinsky, Y. Marcus (Eds.), *Ion Exchange and Solvent Extraction. A Series of Advances*, Marcel Dekker, New York
- Khandpur, R. S.** (2019). *Compendium of Biomedical Instrumentation*. John Wiley and Sons, İlk Yayınlanma:13 Aralık 2019, Basılı ISBN:9781119288121, Online ISBN:9781119288190, Bölüm 19 Atomic Emission Spectrometer, Flame.
- Kleykamp, H.** (2002). Phase equilibria in the Li–Ti–O system and physical properties of Li_2TiO_3 . *Fusion engineering and design*, 61, 361-366.
- Konar, B., Kim, D. G., and Jung, I. H.** (2018 – a). Coupled experimental phase diagram study and thermodynamic optimization of the Li_2O – MgO – SiO_2 system. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(4), 1711-1726.
- Konar, B., Kim, D. G., and Jung, I. H.** (2018 – b). Critical thermodynamic optimization of the Li_2O – Al_2O_3 – SiO_2 system and its application for the thermodynamic analysis of the glass-ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 38(11), 3881-3904.
- Konar, B., Van Ende, M. A., and Jung, I. H.** (2017). Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Li–O, and Li_2O – SiO_2 systems. *Journal of the European Ceramic Society*, 37(5), 2189-2207.
- Konar, B., Van Ende, M. A., and Jung, I. H.** (2018). Critical evaluation and thermodynamic optimization of the Li_2O – Al_2O_3 and Li_2O – MgO – Al_2O_3 systems. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 49(5), 2917-2944.
- Kopp Alves, A., Bergmann, C. P., and Berutti, F. A.** (2013). High-energy milling. In *Novel synthesis and characterization of nanostructured materials* (pp. 77-85). Springer, Berlin, Heidelberg.
- Kuang, G., Liu, Y., Li, H., Xing, S., Li, F., and Guo, H.** (2018). Extraction of lithium from β -spodumene using sodium sulfate solution. *Hydrometallurgy*, 177, 49-56.
- Kurt, H.** (1998). *Maden Mühendisleri için Mineraloji ve Petrografi*. Uğur Matbaacılık.
- Kutty and M. Nayak** (1998). *J. Alloys Compd.*, , vol. 269, pp. 75–87.
- Labbé, J.F. and Daw, G.** (2012). *Panorama 2011 du marché du lithium; Rapport public*, BRGM/RP-61340-FR; BRGM: Orléans, France, 2012; p. 94

- Lajoie-Leroux, F., Dessemond, C., Soucy, G., Laroche, N., and Magnan, J. F.** (2018). Impact of the impurities on lithium extraction from β -spodumene in the sulfuric acid process. *Minerals Engineering*, 129, 1-8.
- Lee, W. J., Yoon, S. J., Chon, C. M., Heo, C. H., Lee, G. J., Lee, B. H., and Cicek, M.** (2016). Lithium extraction from smectitic clay occurring in lithium-bearing boron deposits in Turkey. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 29(4), 167-177.
- Li, L., Dunn J.B., Zhang X.X., Gaines L., Chen R.J., Wu F., and Amine K.,** (2013). Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment, *J. Power Sources*, 233 pp. 180-189
- Li, L., Ge J., Chen R., Wu F., Chen S., and Zhang X.** (2010 – a). Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries, *Waste Manage.*, 30, pp. 2615-2621
- Li, L., Ge J., Wu F., Chen R., Chen S., and Wu B.** (2010 – b). Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant, *J. Hazard. Mater.*, 176, pp. 288-293
- Liu, G., Zhao, Z., and Ghahreman, A.** (2019). Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: a review. *Hydrometallurgy*, 187, 81-100.
- Liu, Y., Lian, J., Sun, Z., Zhao, M., Shi, Y., and Song, H.** (2017). The first-principles study for the novel optical properties of LiTi_2O_4 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$ and $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Chemical Physics Letters*, 677, 114-119,
- Liu, Y., Lian, J., Yang, X., Zhao, M., Shi, Y., Song, H., and Dai, K.** (2017). First-principles calculation for point defects in $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$. *Materials Research Express*, 4(10), 106502.
- Luong, V. T., Kang, D. J., An, J. W., Dao, D. A., Kim, M. J., and Tran, T.** (2014). Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 141, 8-16.
- Luong, V. T., Kang, D. J., An, J. W., Kim, M. J., and Tran, T.** (2013). Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 134, 54-61.
- Manfrinetti, P., Fornasini, M. L., and Palenzona, A.** (2000). The phase diagram of the Ca–Si system. *Intermetallics*, 8(3), 223-228.
- Maruyama, S., Shin, J., Zhang, X., Suchoski, R., Yasui, S., Jin, K., and Takeuchi, I.** (2015). Reversible electrochemical modulation of the superconducting transition temperature of LiTi_2O_4 ultrathin films by ionic liquid gating. *Applied Physics Letters*, 107(14), 142602.
- Matsui, H., Karuppuchamy, S., Yamaguchi, J., and Yoshihara, M.** (2007). Electronic behavior of calcined materials obtained from SnO_2 hydrosol/starch composite materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 189(2-3), 280-285.

- Matsui, H., Nagano, S., Karuppuchamy, S., and Yoshihara, M.** (2009). Synthesis and characterization of TiO₂/MoO₃/carbon clusters composite material. *Current Applied Physics*, 9(3), 561-566.
- Matsui, H., Saitou, Y., Karuppuchamy, S., Hassan, M. A., and Yoshihara, M.** (2012). Photo-electronic behavior of Cu₂O-and/or CeO₂-loaded TiO₂/carbon cluster nanocomposite materials. *Journal of alloys and compounds*, 538, 177-182.
- Meng, X., Wang, X., Zhou, Y., Tong, L., Zeng, X., and Chen, X.** (2014). Spinel lithium titanate from brookite nanocrystallites. *Ceramics International*, 40(3), 4989-4993.
- Mergos, J. A., and Dervos, C. T.** (2009). Structural and dielectric properties of Li₂O-doped TiO₂. *Materials characterization*, 60(8), 848-857.
- Michalska, M., Krajewski, M., Ziolkowska, D., Hamankiewicz, B., Andrzejczuk, M., Lipinska, L., and Czerwinski, A.** (2014). Influence of milling time in solid-state synthesis on structure, morphology and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ of spinel structure. *Powder technology*, 266, 372-377.
- Mineralogy-database**,
<http://www.webmineral.com/chem/ChemnamesLi.shtml#.YLKvNrczbDd>, (Erişim tarihi:29.05.2021).
- Miyazaki, H., Matsui, H., Kita, Y., Karuppuchamy, S., Ito, S., and Yoshihara, M.** (2009). Electronic behavior of visible light sensitive ZrO₂/Cr₂O₃/carbon clusters composite materials. *Current Applied Physics*, 9(1), 155-160.
- Monmaturapoj, N., Lawita, P., and Thepsuwan, W.** (2013). Characterisation and properties of lithium disilicate glass ceramics in the SiO₂-Li₂O-K₂O-Al₂O₃ system for dental applications. *Advances in Materials Science and Engineering*.
- Moon, K. S., and Fuerstenau, D. W.** (2003). Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene (LiAl[SiO₃]₂) from other aluminosilicates. *International Journal of Mineral Processing*, 72(1-4), 11-24.
- Mordoğan H., Helvacı C., and Malayoğlu U.** (1995). The Existence and Evaluation Possibilities of Lithium in Boron Clays and Lakes. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, Izmir, syf. 185-196.*
- Morstadt, J.** (1987). Treatment of Siliceous Lithium Concentrates (in Czech), Literature retrieval, Vuanch, Geofond Praha, P61609/1, Usti nad Labem.
- Motto-Ros, V., Moncayo, S., Fabre, C., and Busser, B.** (2020). LIBS imaging applications. In *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* (pp. 329-346). Elsevier.
- Mukimov, S.M.; Krylova, N.I. and Bergman, A.G.** (1949). Investigation of interaction in melts of sodium, potassium, magnesium and calcium sulfates. *Trudy Inst. Khim. Akad. Nauk Uzbek SSR Inst. Khim Obshshaya: Neorff. Khim.*, 94, 94–132
- Nacken, R. Ueber Langbeinit und Vanthoffit.** (1907). (K₂SO₄·2MgSO₄ und 3Na₂SO₄·MgSO₄). In *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen; Mathematisch-Physikalische Klasse: Berlin, Germany, pp. 602–613.*

- Najafi, A., Golestani-Fard, F., Rezaie, H. R., and Saeb, S. P.** (2021). Sol-Gel synthesis and characterization of SiC–B₄C nano powder. *Ceramics International*, 47(5), 6376-6387.
- Nomura, K.** (2002). Crystal Structure Gallery, [Online], National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), (Online: <https://staff.aist.go.jp/nomura-k/english/itscgallery-e.htm>, 22.02.2019)
- Ohzuku, T., Ueda, A., and Yamamoto, N.** (1995). Zero-strain insertion material of Li [Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for rechargeable lithium cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 142(5), 1431.
- Özbaş, R.** (2019). Bor Atıklarından Kıymetli Metallerin Geri Kazanılması, (Yüksek Lisans Tezi), Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Özdemir, M. D.** (2006). Atmalı plazma katodik ark yöntemi ile elde edilen ZnO ince filmlerin optik ve yapısal özellikleri , (Yüksek Lisans Tezi), Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana
- Özder, E.** (2013). Bigadiç Bor İşletmesi Endüstri Atıklarının Değerlendirilmesi, (Doktora Tezi), Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya
- Özmal F., ve Erdoğan Y.** (2015). Li⁺ adsorption/desorption properties of lithium ion-sieves in aqueous solution and recovery of lithium from borogypsum. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 3, Issue 4, Part A, Pages 2670-2683
- Özpeker, I.** (1969). Batı Anadolu borat yataklarının mukayeseli jenetik etüdü. (Doktora Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Paranthaman, M. P., Li, L., Luo, J., Hoke, T., Ucar, H., Moyer, B. A., and Harrison, S.** (2017). Recovery of lithium from geothermal brine with lithium–aluminum layered double hydroxide chloride sorbents. *Environmental science & technology*, 51(22), 13481-13486.
- Pehlivan, E., Özkan, A. M., Dinç, S., and Parlayıcı, Ş.** (2009). Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1044-1049.
- Pohjalainen E, Rauhala T, Valkeapää M, Kallioinen J, Kallio T** (2015) Effect of Li₄Ti₅O₁₂ particle size on the performance of lithium ion battery electrodes at high C rates and low temperatures. *J Phys Chem C* 119(5):2277–2283
- Ra, W., Nakayama, M., Uchimoto, Y., and Wakihara, M.** (2005). Experimental and computational study of the electronic structural changes in LiTi₂O₄ spinel compounds upon electrochemical Li insertion reactions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(3), 1130-1134.
- Rahaman, M. N.** (2017). *Ceramic processing and sintering*. CRC press.
- Rahman, M. M., Jamal, A., Khan, S. B., and Faisal, M.** (2011). CuO codoped ZnO based nanostructured materials for sensitive chemical sensor applications. *ACS applied materials and interfaces*, 3(4), 1346-1351.

- Raj, H., Saxena, S., and Sil, A.** (2019). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{AC}$ Hybrid Supercapacitor combining High Power of Supercapacitor and High Energy of Li-ion battery. *Materials Today: Proceedings*, 18, 2625-2631.
- Readman, J. E., and Blom, R.** (2005). The use of in situ powder X-ray diffraction in the investigation of dolomite as a potential reversible high-temperature CO_2 sorbent. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(6), 1214-1219.
- Ren, M., and Du, J.** (2016). Structural origin of the thermal and diffusion behaviors of lithium aluminosilicate crystal polymorphs and glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 99(8), 2823-2833.
- Ribeiro, L. S., Nogueira, A. E., Aquino, J. M., and Camargo, E. R.** (2019). A new strategy to obtain nano-scale particles of lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) by the oxidant peroxo method (OPM). *Ceramics International*, 45(18), 23917-23923.
- Robinson, G.P., Vale, and N.C.** (1961). Recovery of Lithium from Ore. US Patent No. 2983576.
- Rodriguez-Navarro, C., Kudlacz, K., and Ruiz-Agudo, E.** (2012). The mechanism of thermal decomposition of dolomite: New insights from 2D-XRD and TEM analyses. *American Mineralogist*, 97(1), 38-51.
- Roentgen, W.C.** (1895). Über eine neue Art von Strahlen. In: *Sitzungsbericht der Würzburg Physik und Medizin Gesellschaft*.
- Rosales, G. D., Resentera, A. C., Gonzalez, J. A., Wuilloud, R. G., and Rodriguez, M. H.** (2019). Efficient extraction of lithium from β -spodumene by direct roasting with NaF and leaching. *Chemical Engineering Research and Design*, 150, 320-326.
- Rowe, J. J., Morey, G. W., and Silber, C. C.** (1967). The ternary system K_2SO_4 - MgSO_4 - CaSO_4 . *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 29(4), 925-942.
- Rowe, J.J.; Morey, G.W. and Hansen, I.D.** (1965). The binary system K_2SO_4 - CaSO_4 . *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 53–58
- Sakamoto N., Kano N., and Imaizumi H.** (2008), Biosorption of uranium and rare earth elements using biomass of algae. *Bioinorg. Chem. Appl.*, (pp. 1-8).
- Santhi, K., Manikandan, P., Rani, C., and Karuppuchamy, S.** (2015). Synthesis of nanocrystalline titanium dioxide for photodegradation treatment of remazol brown dye. *Applied Nanoscience*, 5(3), 373-378.
- Scharner, S., Weppner, W., and Schmid-Beurmann, P.** (1999). Evidence of Two-Phase Formation upon Lithium Insertion into the $\text{Li}_{1.33}\text{Ti}_{1.67}\text{O}_4$ Spinel. *Journal of the Electrochemical Society*, 146(3), 857.
- Schwochau K.** (1984). Extraction of Metals from Sea Water, *Topics in Current Chemistry*, Springer, Berlin Heidelberg pp. 91-133
- Selvamurugan, M., Natarajan, C., Andou, Y., and Karuppuchamy, S.** (2018). Synthesis and characterization of lithium titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) nanopowder for

battery applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(20), 17826-17833.

Shahmansouri A., Min J., Jin L., and Bellona C. (2015) Feasibility of extracting valuable minerals from desalination concentrate: a comprehensive literature review, *J. Clean Prod.*, 100, pp. 4-16

Siegens, H., and Roder, O. (1936). Process for the Production of Lithium Salts. US Patent No. 2040573.

Skinner, B.J. and Evans H.T. (1960). β -spodumene solid solutions and the join $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, *Am. J. Sci.*, 258A pp. 312-324

Smida, Y. B. , Marzouki, R., Kaya, S., Erkan, S., Zid, M. F. , and Hamzaoui, A. H. (2020). Synthesis Methods in Solid-State Chemistry. In (Ed.), *Synthesis Methods and Crystallization*. IntechOpen.

Song, Y., Zhao, T., He, L., Zhao, Z., and Liu, X. (2019). A promising approach for directly extracting lithium from α -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate. *Hydrometallurgy*, 189, 105141

Sonoc A., Jeswiet J., and Soo V.K., (2015). Opportunities to improve recycling of automotive lithium ion batteries, *Proc. CIRP*, 29, pp. 752-757

Stefaniak, E., Biliński, B., Dobrowolski, R., Staszczuk, P., and Wojcik, J. (2002). The influence of preparation conditions on adsorption properties and porosity of dolomite-based sorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 208(1-3), 337-345.

Stefaniak, E., Dobrowolski, R., and Staszczuk, P. (2000). On the adsorption of chromium (VI) ions on dolomite and 'dolomitic sorbents'. *Adsorption Science & Technology*, 18(2), 107-115.

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

Swanson, T. H., and Bailey, S. W. (1981). Redetermination of the lepidolite-2 M 1 structure. *Clays and Clay Minerals*, 29(2), 81-90.

Taborga, P., Brito, I., and Graber, T. A. (2017). Effect of additives on size and shape of lithium carbonate crystals. *Journal of Crystal Growth*, 460, 5-12.

Tachibana, Y., Putra, A. R., Hashimoto, S., Suzuki, T., and Tanaka, M. (2018). Lithium isotope fractionation in weak basic solution using cation exchange chromatography. *Journal of Ion Exchange*, 29(3), 41-47.

Tangkas, I. W. C. W. H., Astuti, W., Sumardi, S., and Petrus, H. T. B. M. (2021). Lithium titanium oxide synthesis by solid-state reaction for lithium adsorption from artificial brine source. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* Vol. 882, No. 1, p. 012005

- Terayama, K., Han, K., Katsube, R., Ohnuma, I., Abe, T., Nose, Y., and Tamura, R.** (2022). Acceleration of phase diagram construction by machine learning incorporating Gibbs' phase rule. *Scripta Materialia*, 208, 114335.
- Tesfaye, F., Lindberg, D., Moroz, M., and Hupa, L.** (2020). Investigation of the K-Mg-Ca sulfate system as part of monitoring problematic phase formations in renewable-energy power plants. *Energies*, 13(20), 5366.
- Tesfaye, F.; Lindberg, D.; and Hupa, L.** (2018). The $K_2SO_4 - CaSO_4$ system and its role in fouling and slagging during high-temperature processes. In *Materials Processing Fundamentals 2018*, TMS 2018; Lambotte, G., Lee, J., Allanore, A., Wagstaff, S., Eds.; Springer: Cham, Switzerland, pp. 133–142.
- Tsuruta T.**, (2005). Removal and recovery of lithium using various microorganisms, *J. Biosci. Bioeng.*, 100 pp. 562-566
- Umeno A., Miyai Y., Takagi N., Chitrakar R., Sakane K., and Ooi K.** (2002). Preparation and adsorptive properties of membrane-type adsorbents for lithium recovery from seawater, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, pp. 4281-4287
- USGS**, (2022). Boron Statistics and Information, <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/boron-statistics-and-information>, (Erişim tarihi: 10.03.2022)
- USGS.** (2021). Lithium Statistics and Information, <https://www.usgs.gov/centers/nmic/lithium-statistics-and-information>, (Erişim tarihi:29.05.2021).
- Victor, K.A.** (1953). Method of Recovering Lithium Compounds from Lithium Minerals. US Patent No. 2793933.
- Walenta, C. A., Kollmannsberger, S. L., Kiermaier, J., Winbauer, A., Tschurl, M., and Heiz, U.** (2015). Ethanol photocatalysis on rutile TiO_2 (110): the role of defects and water. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(35), 22809-22814.
- Walker, G. M., Hanna, J. A., and Allen, S. J.** (2005). Treatment of hazardous shipyard wastewater using dolomitic sorbents. *Water research*, 39(11), 2422-2428.
- Walker, G. M., Hansen, L., Hanna, J. A., and Allen, S. J.** (2003). Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents. *Water Research*, 37(9), 2081-2089.
- Walter, R., and Bichowsky, F. R.** (1935). Method of recovering lithium from its ores. U.S. Patent No. 2020854. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Wang D, Wu XY, Zhang YY, Wang J, Yan P, Zhang CM, He D N** (2014) The influence of the TiO_2 particle size on the properties of $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material for lithium-ion battery. *Ceram Int* 40:3799–3804
- Wang, D., Chen, M., Jiang, Y., Wang, S., Zhao, Z., Evans, T., and Zhao, B.** (2020). Phase equilibria studies in the $CaO-SiO_2-Al_2O_3-MgO$ system with CaO/SiO_2 ratio of 0.9. *Journal of the American Ceramic Society*, 103(12), 7299-7309.

- Wang, J., Zhao, H., Wen, Y., Xie, J., Xia, Q., Zhang, T., and Du, X.** (2013). High performance $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ material as anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 113, 679-685.
- Wang, K., Gao, F., Zhu, Y., Liu, H., Qi, C., Yang, K., and Jiao, Q.** (2018). Internal resistance and heat generation of soft package $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ battery during charge and discharge. *Energy*, 149, 364-374.
- Wang, K., Han, D., Zhao, P., Hu, X., Yin, Z., and Wu, D.** (2015). Role of $\text{Mg}_x\text{Ca}_{1-x}\text{CO}_3$ on the physical–chemical properties and cyclic CO_2 capture performance of dolomite by two-step calcination. *Thermochimica Acta*, 614, 199-206.
- Wang, Y., Du, S., Wang, X., Sun, M., Yang, Y., and Gong, J.** (2019). Spherulitic growth and morphology control of lithium carbonate: the stepwise evolution of core-shell structures. *Powder Technology*, 355, 617-628.
- Wegmann, R., Döge, V., and Sauer, D. U.** (2018). Assessing the potential of a hybrid battery system to reduce battery aging in an electric vehicle by studying the cycle life of a graphite NCA high energy and a LTO metal oxide high power battery cell considering realistic test profiles. *Applied Energy*, 226, 197-212.
- West, A. R.** (1999). *Basic solid state chemistry*. John Wiley & Sons Incorporated
- White, G. D., and McVay, T. N.** (1958). Some aspects of the recovery of lithium from spodumene (No. ORNL-2450). Oak Ridge National Lab., Tenn..
- Wietelmann, U., and Bauer R.J.** (2008). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (seventh ed.), vol. 20, Wiley-VCH, Germany pp. 33-60
- World Bank Group.** (2017). *The growing role of minerals and metals for a low carbon future*. World Bank.
- Worsfold, P., Townshend, A., Poole, C. F., and Miró, M.** (2019). *Encyclopedia of analytical science*. Elsevier.
- Xu, P., Hong, J., Qian, X., Xu, Z., Xia, H., Tao, and Ni, Q. Q.** (2021). Materials for lithium recovery from salt lake brine. *Journal of Materials Science*, 56(1), 16-63.
- Xu, X., Chen, Y., Wan, P., Gasem, K., Wang, K., He, T., Adidharma, H. and Fan, M.** (2016). Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Progress in Materials Science*, 84, 276-313
- Yalçın, H. ve Baysal, O.** (1991). Kırka (Seyitgazi-Eskişehir) borat yataklarının jeolojik konumu, dağılımı ve oluşumu, *Maden Tetkik ve Arama Dergisi* 113, 93- 104.
- Yan, X. Y., Chang, Y. A., and Zhang, F.** (2000). A thermodynamic analysis of the Mg-Si system. *Journal of phase equilibria*, 21(4), 379-384.
- Yan, Z., Wang, Z., Liu, H., Tu, Y., Yang, W., Zeng, H., and Qiu, J.** (2015). Decomposition and solid reactions of calcium sulfate doped with SiO_2 , Fe_2O_3 and Al_2O_3 . *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 113, 491-498.

- Yanase, I., Ogawara, R., and Kobayashi, H.** (2009). Synthesis of boron carbide powder from polyvinyl borate precursor. *Materials Letters*, 63(1), 91-93.
- Yang, J., Zhao, J., Chen, Y., and Li, Y.** (2010). Preparation and characterization of LiTi_2O_4 anode material synthesized by one-step solid-state reaction. *Ionics*, 16(5), 425-429.
- Yi, T. F., Jiang, L. J., Shu, J., Yue, C. B., Zhu, R. S., and Qiao, H. B.** (2010). Recent development and application of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ as anode material of lithium ion battery. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 71(9), 1236-1242.
- Yoshizuka K., Kitajou A., and Holba M.** (2006). Selective recovery of lithium from seawater using a novel MNO^{-2} type adsorbent iii – benchmark evaluation, *Ars Separatoria Acta*, 4, pp. 78-85.
- Yu, C. L., Yanagisawa, K., Kamiya, S., Kozawa, T., and Ueda, T.** (2014). Monoclinic Li_2TiO_3 nano-particles via hydrothermal reaction: Processing and structure. *Ceramics International*, 40(1), 1901-1908.
- Yuan, T., Cai, R., and Shao, Z.** (2011). Different effect of the atmospheres on the phase formation and performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared from ball-milling-assisted solid-phase reaction with pristine and carbon-precoated TiO_2 as starting materials. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4943-4952.
- Yuan, T., Wang, K., Cai, R., Ran, R., and Shao, Z.** (2009). Cellulose-assisted combustion synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ adopting anatase TiO_2 solid as raw material with high electrochemical performance. *Journal of alloys and compounds*, 477(1-2), 665-672.
- Yue, J., Badaczewski, F. M., Voepel, P., Leichtweiß, T., Mollenhauer, D., Zeier, W. G., and Smarsly, B. M.** (2018). Critical role of the crystallite size in nanostructured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodes for lithium-ion batteries. *ACS applied materials & interfaces*, 10(26), 22580-22590
- Zaghib, K., Dontigny, M., Guerfi, A., Charest, P., Rodrigues, I., Mauger, A., and Julien, C. M.** (2011). Safe and fast-charging Li-ion battery with long shelf life for power applications. *Journal of power sources*, 196(8), 3949-3954.
- Zawisza, B., and Sitko, R.** (2011). Determination of lithium in mineral water samples by X-ray fluorescence spectrometry. *Applied spectroscopy*, 65(10), 1218-1221.
- Zhang, C., Zhang, Y., Wang, J., Wang, D., He, D., and Xia, Y.** (2013). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ prepared by a modified citric acid sol-gel method for lithium-ion battery. *Journal of power sources*, 236, 118-125.
- Zhang, Y., Liu, J., Yang, Y., Lin, S., and Li, P.** (2021). Preparation of granular titanium-type lithium-ion sieves and recyclability assessment for lithium recovery from brines with different pH value. *Separation and Purification Technology*, 267, 118613.

- Zhao, S., Gao, J., Ma, S., Li, C., Ma, Y., He, Y., Gong, J., Zhou, F., Zhang, B., and Tang, W.** (2019). Mechanism and modelling of reactive crystallization process of lithium carbonate. *Processes*, 7(5), 248.
- Zhukov, A. V., Chizhevskaya, S. V., Merkuskin, A. O., and Htun, Y. K. K.** (2020). Kinetic analysis of the second stage of the solid-phase synthesis of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ from a mechanically activated mixture of rutile and lithium carbonate. *Solid State Ionics*, 357, 115440.
- Ziebarth, B., Klinsmann, M., Eckl, T., and Elsässer, C.** (2014). Lithium diffusion in the spinel phase $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and in the rocksalt phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ of lithium titanate from first principles. *Physical Review B*, 89(17), 174301.



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Ayşegül YÜCEL

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2003, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2007, Çukurova Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü
- **Doktora** : 2022, İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü

A. Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler (SCI/SCI-Expanded)

1. "Characterization of thermoluminescence kinetic parameters of beta irradiated B doped $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ powder obtained from eggshell", Depci T., Oglakci M., Sezer S., **Yücel A.**, Dogan T., Souadi G., Topaksu M., Can N., Applied Radiation and Isotopes (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2021.109738>
2. "Synthesis and characterization of whitlockite from sea urchin skeleton and investigation of antibacterial activity", **Yücel A.**, Sezer S., Birhanli E., Ekinci T., Yalman E., Depci T., Ceramics International (2021). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.170>
3. "A New Activator Strontium for Magnesium Tetraborate: PL and TL Studies", D.Evis, **A. Yucel**, N. Kizilkaya, T. Depci, V. E. Kafadar, E. Öztürk, R. G. Yildirim, Applied Radiation and Isotopes Volume 116, October 2016, Pages 138-142. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.08.004>
4. "Determination of Dosimetric Properties of MgO Doped Natural Amethyst Samples", N. Nur, V. Guckan, N. Kizilkaya, T. Depci, C. Ahmedova, **A. Yucel**, A. Ozdemir, V. Altunal, V. Koc, Z. Yegingil, Applied Radiation and Isotopes Volume 116, October 2016, Pages 150-156. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2016.08.005>

B. Uluslararası Hakemli Dergilerde Yayımlanan Makaleler (Alan Endeksi)

1. "Characterization of Moganite Obtained from Natural Zeolite by Ball Milling", M. Sarikaya, **A. Yucel**, S. Sezer, S. Uckun, T. Depci, American Journal of Engineering Research (AJER), e-ISSN: 2320-0847, Volume-7, Issue-1, pp-230-234, 2018
2. "Extraction of Meso-pores Amorphous SiO_2 from Van Pumice", M. Sarikaya, M. D. Turan, R. Aydogmus, **A. Yucel**, N. Kizilkaya, T. Depci, Current Physical Chemistry, Volume 7 , Issue 4 , 2017
3. "Computational Chemistry Approach to Interpret The Crystal Violet Adsorption on Golbasi Lignite Activated Carbon", T. Depci, M. Sarikaya, K. A. Prsbrey and **A. Yucel**, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 44, 2016
4. "Mineralogical and Chemical Characterization of Acidic Pumices Outcrop North of Lake Van", **A. Yucel**, T. Efe, M. Onal, T. Depci and H. Aydin, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 44, 2016
5. "Production of Nano Amorphous SiO_2 from Malatya Pyrophyllite", M. Sarikaya, T. Depci, R. Aydogmus, **A. Yucel** and N. Kizilkaya, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 44, 2016
6. "Usability of Malatya Pyrophyllite in The Traditional Ceramic Industry", N. Kizilkaya, M. Onal, T. Depci and **A. Yucel**, IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, Volume 44, 2016

C. Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında (Proceedings) Basılan Bildiriler

1. “Tüketici Sonrası Selüloz Tekstil Atıklarının Kompozit Malzemesi Olarak Kullanılması ile İlgili Literatür İncelemesi”, **A. Yücel** ve S. Sezer, Sözlü Sunum, Uluslararası 5 Ocak Uygulamalı Bilimler Kongresi, 3-5 Ocak 2020, Adana, Türkiye
2. “Ağır Metal Gideriminde Termal Yöntem ile Modifiye Edilmiş Pomza Kullanımı”, **A. Yücel**, S. Sezer, M. Sarıkaya, Sözlü Sunum, Uluslararası 5 Ocak Uygulamalı Bilimler Kongresi, 03 Kasım 2019, 03 Ocak 2020, 05 Ocak 2020.
3. “Determination of Heavy Metal Adsorption of Natural Zeolite Modified Using Traditional Thermal Method and High Energy Ball Mill”, **A. Yücel**, S. Sezer and M. Sarıkaya, Sözlü Sunum, The 15th Nanoscience and Nanotechnology Conference of Turkey (NANOTR-15), 03 – 06 Kasım 2019, Antalya, Türkiye
4. “Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Optically Active Polyester”, Nanocomposites, S. Sezer, **A. Yücel** and T. Seçkin, , Sözlü Sunum, the 15th Nanoscience and Nanotechnology Conference of Turkey (NANOTR-15), 03 – 06 Kasım 2019, Antalya, Türkiye
5. “Dy-Katkılanmış TiO_2 'lerin E.Coli Bakterilerine Karşı Antibakteriyel Etkisinin İncelenmesi”, S. Sezer, **A. Yücel**, F. Okuşluk, E. Birhanlı ve F. B. Emre, Tam Metin Bildiri, 1. Uluslararası Battalgazi Multidisipliner Çalışmalar Kongresi, 07 – 09 Aralık 2018, 978-605-7923-57-8, 1, 843 – 851, Malatya, Türkiye
6. “Preparation and Antimicrobial Properties of Polyvinyl Alcohol Composites Containing Hydroxyapatite and Hesperidin”, S. Sezer, **A. Yücel**, T. Depci and A. Gültek Poster Sunumu, 13th Nanoscience and Nanotechnology Conference Of Turkey (NANOTR-13), 22 – 25 Ekim 2017, Antalya, Türkiye
7. “Synthesis and Investigation of Thermal Properties of Zinc Borate Doped Polymer Nanocomposite Materials”, **A. Yücel**, S. Sezer, T. Depci and M. Sarıkaya, Poster Sunumu, 13th Nanoscience and Nanotechnology Conference of Turkey (NANOTR-13), 22 – 25 Ekim 2017, Antalya, Türkiye
8. “Structural And Thermoluminescence Properties of $ZnB_2O_4:Al$ Nanophosphors”, N. Nur, T. Depci, **A. Yücel**, S. Sezer, Z. Yeğingil, A. Özdemir and V. E. Kafadar, Poster Sunumu, International Conference On Condensed Matter And Materials Science, 11 Ekim 2017, 15 Ekim 2017
9. “Synthesis, Properties of Whitlockite from Sea Urchin Skeleton and Its Application as Bone Cement”, T. Depci, S. Özçelik, K. Yakıncı, **A. Yücel** and M. E. Yakıncı, Poster Sunumu, International Conference on Condensed Matter and Materials Science, 11 Ekim 2017, 15 Ekim 2017.
10. “Thermoluminescence Properties of Strontium Doped Magnesium Tetraborate Phosphor” N. Nur, D. Evis, T. Depci, **A. Yücel**, S. Sezer, R. G. Yıldırım and V. E. Kafadar, Poster Sunumu, International Conference on Condensed Matter And Materials Science, 11 Ekim 2017, 15 Ekim 2017.
11. “Influence of Sintering Time on The Thermoluminescence Characteristics of Eu^{3+} Doped CaO Obtained from Sea-urchin Skeleton: A Preliminary Study”, Z. G. Portakal, S. Balcı Yegen, S. Akça, **A. Yücel**, T. Depci and M. Topaksu, Poster Sunumu, 3rd International Conference On Theoretical And Experimental Studies In Nuclear Applications And Technology, 10 Mayıs 2017, 12 Mayıs 2017.
12. “Solution Combustion Synthesis, Structural and Dosimetric Characterization of $ZnB_2O_4:Eu$ Nanophosphors”, N. Nur, T. Depci, **A. Yücel** and S. Sezer, Sözlü Sunum, 3rd International Conference on Theoretical and Experimental Studies in Nuclear Applications and Technology, 10 – 12 Mayıs 2017.

13. "The Effect of Eu Dopant Amount on The Characteristics of Thermoluminescence of Eu³⁺ Doped CaO Obtained from Sea Urchin Skeleton", S. Akça, S. Balcı Yegen, Z. G. Portakal, **A. Yücel**, T. Depci and M. Topaksu, Poster Sunumu, International Conference on Theoretical and Experimental Studies in Nuclear Applications and Technology, 10 – 12 Mayıs 2017.
14. "Thermoluminescence in LiB₃O₅:Sr-Al Dosimetry Powder", A. Özdemir, T. Depci, **A. Yücel**, V. Altunal, V. Güçkan, N. Kızılkaya, N. Nur, Y. Yan, L. Yaacov & Z. Yeğingil, Poster Sunumu, 32nd International Physics Congress Of The Turkish Physical Society, 06 – 09 Eylül 2016.
15. "Microwave Assisted Synthesis of Sr Doped Lithium Tetraborate and Lithium Triborate for Dosimetric Usage", T. Depci, A. Özdemir, **A. Yücel**, N. Kızılkaya, N. Nur, K. Kurt, Y. Yan and Z. Yeğingil, Poster Sunumu, 18th International Conference On Solid State Dosimetry, 03 – 08 Temmuz 2016.
16. "Thermoluminescence Study of Lithium Disilicate (Li₂Si₂O₅) Synthesized by Using Natural Amethyst Samples", N. Nur, T. Depci, A. Ceyran, V. Güçkan, **A. Yücel**, A. Özdemir, V. Altunal and Z. Yeğingil, Poster Sunumu, 18th International Conference on Solid State Dosimetry, 03 – 08 Temmuz 2016.
17. "The Investigation of Fly Rock Event Occurred in Blasting", **A. Yücel**, M. G. Özdoğan and T. Depci, Sözlü Sunum, 8th Drilling-Blasting Symposium, 19 – 20 Kasım 2015, 133 – 138
18. "The Investigation of Plastic Water Stemming Cartridges Effect on Dust Suppression in Underground Mine Blasting", M. G. Özdoğan, T. Depci and **A. Yücel**, Sözlü Sunum, 8th Drilling-Blasting Symposium, 19 – 20 Kasım 2015, 453 - 459.

D. Yazılan Uluslararası Kitaplar veya Kitaplarda Bölümler

1. "Calcination And Pelletizing Of Siderite Ore", M. Sarıkaya, M. Çelikdemir, R. Aydoğmuş, T. Depci and A. Yücel, , V. Shatokha [Editörler], Iron Ores And Iron Oxide Materials, ISBN: 978-1-78923-321-6: Intechopen, 11 Temmuz 2018
2. "The Antibacterial Effect of Composite Material Obtained From Sea Urchin Against E-Coli Bacteria" S. Sezer, A. Yücel, F. B. Emre, E. Birhanlı & F. Okuşluk, [Editörler] R. Karapınar, D. Kavak, A. Kılıçer and S. Salman Current Academic Studies in Engineering Science 2018 Vol. 1(701 - 708), ISBN: 978-99-40-540-50-0, Karadağ: IVPE, 28 Aralık 2018

E. Projeler

1. Nano Boyutlu Bor Tabanlı Dozimetrik Malzeme Üretilmesi ve Geliştirilmesi (2015/54 – Güzümlü Proje, Tamamlandı.)
2. Çevre Amaçlı Çinkoborat Dozimetresi Geliştirilmesi (2015/70 – Yüksek Lisans Projesi, Tamamlandı.)
3. "NATO Science for Peace and Security (SPS) Programme (Belgium)" Kapsamında SfP984649 No'lu Proje (Tamamlandı.)
4. Doğal Gözenekli Malzemeler Kullanarak Bor Atık/Cevherlerinden Lityum Kazanımı (FDK-2020-2114 – Doktora, Devam Ediyor)

F. Mesleki Tecrübeleri

- **Proje Hazırlama ve Danışmanlık**

2008 – 2011 (Adana – Malatya) Fener Madencilik ve Müh. Müş.

2012 – 2014 (Adana) TEM Çevre Tek. Art. Müh. Müş.

- **Laboratuvar ve Kalite Kontrol Mühendisi**

2011 (Adana) YBS Çukurova Kireç

- **Teknik/Daimi Nezaretçi Mühendis (2006 – 2017)**

Çimsa Çimento San. A. Ş. (Kayseri)

Kalemaden End. Hamm. A. Ş. (İstanbul)

Tokgün İnşaat San. Ltd. Şti. (Malatya)

Derviş Çalı Taş Ocağı (Adıyaman)

Öner Enerji İlt. İnş. Nak. San. Tic. A.Ş. ve Çetin İnş. Tek. (Malatya)

