

Pomza-Bazlı Adsorbanların Sentetik Su Numunelerinden Lityum Adsorpsiyonu Verimliliğinin Karşılaştırılması

Deniz İzlen ÇİFÇİ^{1*}, Süreyya MERİÇ²

¹ Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye

² Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye

*¹ dicifci@nku.edu.tr, ² smeric@nku.edu.tr

(Geliş/Received: 25/07/2020;

Kabul/Accepted: 11/11/2020)

Öz: Bu çalışmanın amacı kullanımı giderek artan ve değerli bir metal olan lityumun (Li) sulu çözelti içerisinde pomza adsorbanları ile geri kazanımının araştırılmasıdır. Bu amaç kapsamında manyetik demir kaplı pomza, MnO₂ kaplı pomza ve Mn kaplı pomza malzemeleri hazırlanarak adsorpsiyon yöntemiyle Li giderimi karşılaştırılmıştır. Çalışmada ayrıca farklı sıcaklıkların, adsorpsiyon süresinin ve çözelti pH değerlerinin Li adsorpsiyonu üzerine etkisi de belirlenmiştir. MnO₂ kaplı pomzanın SEM-EDX ve FTIR analizleri yapılarak özellikleri belirlenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda demir kaplı pomza ile Li giderimi sağlanmasa da mangan kaplı pomzalar ile Li adsorpsiyonu gerçekleşmiştir. En yüksek giderimin sağlandığı MnO₂ kaplı pomza ile yapılan çalışmalarda 1 saat adsorpsiyon süresinden sonra giderim veriminin değişmediği, sıcaklığın Li giderimine bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Fakat çözelti pH değeri lityum gideriminde önemli olup, en yüksek Li giderimi (% 40) pH 9 değerinde elde edilmiştir. Bu giderim değeri düşük olmakla birlikte özellikle deniz suyundan tatlı su eldesi veya jeotermal sulardan Li kazanımı prosesleri için uygun ön arıtma alternatifi olacaktır.

Anahtar kelimeler: Adsorpsiyon, lityum, mangan, pomza

Comparison of Pumice-Based Adsorbents for Lithium Adsorption in Synthetic Aqueous

Abstract: The aim of this study is to investigate the recovery of lithium (Li), which is a valuable rare earth element with an increasing consumption rate, by the adsorption process using different pumice-based adsorbents (magnetic iron coated pumice, MnO₂ coated pumice and Mn coated pumice adsorbents) in distilled water. The effect of temperature, adsorption time and solution pH values on Li adsorption was studied. According to the results of the study, Li removal could not be achieved with iron coated pumice while Li adsorption occur with manganese coated pumice. The highest removal of Li was achieved with MnO₂ coated pumice and it was observed that the removal efficiency did not change after 1 h adsorption time and the temperature did not affect Li removal. However, the pH of the solution was important in Li removal, and the highest Li removal was obtained at pH 9. Although the removal efficiency was relatively low (40 %) these results can be evaluated as a good alternative for primary treatment to recover Li in membrane processes from seawater or geothermal waters.

Key words: Adsorption, lithium, manganese, pumice

1. Giriş

Lityum (Li) 31 nadir toprak metal elementlerinden biri olup, kullanımı arttıkça da daha değerli bir metal haline gelmektedir [1]. Yaygın olarak cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, tabletler gibi elektronik cihazların pillerinde kullanılan Li parfüm, plastik, ilaç endüstrisi gibi çeşitli alanlarda da kullanılmaktadır [2]. Lityum magmatik kayalar, tuzlu su gölü ve deniz suyu gibi farklı kaynaklardan elde edilebilmekte ancak deniz suyundan elde edilmesi oldukça maliyetli olmaktadır [3]. Ülkemizde farklı su ortamlarında yapılan ölçümlerde Li konsantrasyonu 325 mg.L⁻¹ (Tuz Gölü) - 20 mg.L⁻¹ (Çanakkale Tuzla jeotermal sahasında) aralığında tespit edilmiştir [4].

Lityum geri kazanımı üzerine yapılan çalışmalarda adsorpsiyon, çökeltme ekstraksiyonu, iyon değiştirici reçineler ve membran yöntemleri metotları kullanılmıştır [4-7]. Ancak Li iyon seçici membranlar ile Li gideriminde, lityumun adsorpsiyon ve desorpsiyonu kimyasal reaksiyon oranına bağlı olduğundan dolayı deniz suyundan Li gideriminde Li seçici membranların kullanılması uygun değildir [1]. Diğer yandan, adsorpsiyon yöntemi Li geri kazanımı için uygun ve ekonomik bir yöntem olarak ifade edilmiştir [5-6]. Lityum adsorpsiyonunda asit ve sodyum amberlit, aktif karbon, polimerik alüminyum hidroksit gibi adsorbanlar kullanılmıştır [7-9]. Ancak yapılan çalışmalarda MnO₂, LiMnO₂ veya LiMn₂O₄ yapısında bulunan ve iyon seçici özelliğe sahip Li iyon elekleri, ağırlıklı olarak kullanılmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [10-16]. Liu ve diğ. (2015) tarafından yapılan

* Sorumlu yazar: dicifci@nku.edu.tr. Yazarların ORCID Numarası: ¹ 0000-0001-7527-6130, ² 0000-0002-2491-2755

çalışmada, 0,2 g.L⁻¹ MnO₂.0,5H₂O iyon seçici adsorban kullanılarak pH 10'da 48 saat adsorpsiyon süresi sonunda Li adsorpsiyon kapasitesi 10,05 mg.g⁻¹ olarak elde edilmiştir [10]. Ancak, iyon elek esaslı adsorbanların yüksek enerji gereksinimi ve düşük özgül yüzey alanına sahip olması gibi kısıtları bulunmaktadır. Bu nedenle, yüksek yüzey alanına sahip ve sentezi kolay adsorbanların geliştirilmesi gereklidir. Kamran ve diğ. (2019) tarafından yapılan çalışmada, 30 mg.L⁻¹ giriş Li konsantrasyonu ve pH 12 değerinde 60 dakika adsorpsiyon süresi sonunda MnO₂ (0,1-0,2 M MnO₂ kaplama miktarında) kaplı aktif karbon adsorbanı ile 50,1-88,5 mg.g⁻¹ aralığında Li adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiştir [17].

Türkiye önemli pomza rezervine sahip olup, pomza hafif, yoğun gözenekli yapısı ile yüzey alanı fazla olan ve silisyum oksit içerikli volkanik bir taştır [18]. Pomza ayrıca adsorban malzemesi olarak ucuz olup, boya ve ağır metal adsorpsiyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır [18]. Bu çalışmanın amacı, farklı kaplamalar ile hazırlanan pomza adsorbanlarının sentetik su numunelerinden Li adsorpsiyonu için kullanılabilirliğinin araştırılmasıdır. Bu kapsamda, manyetik demir kaplı pomza, MnO₂ kaplı pomza ve Mn kaplı pomza malzemeleri hazırlanmıştır. Sıcaklık, pH, adsorpsiyon süresi gibi işletme parametrelerinin Li giderimine etkisi araştırılmıştır.

2. Materyal ve Yöntem

2.1. Kullanılan kimyasallar

DeneySEL çalışmalarda kullanılan NaOH (Katalog No: 1.06462), H₂SO₄ (Katalog No: 1.09073), MnSO₄.H₂O (Katalog No: 1.05941), (NH₄)₂S₂O₈ (Katalog No: 1.01200), FeSO₄.7H₂O (Katalog No: 1.03965) ve FeCl₃.6H₂O (Katalog No: 1.03943) Merck firmasından temin edilmiştir. Çalışmalarda giriş Li konsantrasyonu ICP-OES cihazındaki ölçüm hassasiyeti gözönünde tutularak 25 mg.L⁻¹ olarak seçilmiş olup, çözelti LiNO₃ (Sigma Aldrich Katalog No: 227986) kullanılarak hazırlanmıştır.

2.2. Pomza hazırlanışı

Bu çalışmada adsorbent olarak kullanılan pomza tozu Nevşehir'den temin edilmiş olup, pomzanın partikül boyutu 0-125 mikron arasında değişmektedir.

2.2.1. Manyetik demir kaplı pomzanın hazırlanışı

Manyetik demir kaplı pomza hazırlamak için, ilk olarak FeSO₄.6H₂O ve FeCl₃.6H₂O kimyasalları Fe³⁺ ve Fe²⁺ molar oranları 2 olacak şekilde 200 mL distile suda çözülmüştür [19]. Daha sonra bu çözeltiliye 100 g pomza ilave edilerek, pomzadaki demir oranı ağırlıkça % 5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltinin pH değeri 9.5 olacak şekilde 6 N NaOH ilave edilmiş ve 15 dakika ultrasonikasyon uygulandıktan sonra, 1 saat 70 °C'de karıştırılmıştır. 1 saat sonunda 5 mL amonyak çözeltisi (% 30 v/v) ilave edilmiştir. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırılmıştır. 24 saat sonunda demir kaplanmış pomza birkaç defa distile su ile yıkanarak sülfat ve klorun pomzadan uzaklaştırılması ve pH değerinin nötr pH'a ulaşması ayrıca da kaplanmayan demir metalinin pomzadan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra manyetik demir kaplı pomza tozu 105 °C'de etüvde 24 saat kurutulmuştur.

2.2.2. MnO₂ kaplı pomzanın hazırlanışı

MnO₂ kaplama prosedürü için literatürde Zhang ve diğ. (2007; 2009) tarafından yapılan çalışmalar esas alınmış, hazırlanışı sırasında bazı değişiklikler yapılmıştır [12-13]. MnSO₄.H₂O (9,72 g) ve (NH₄)₂S₂O₈ (13,12 g) 100 mL distile suya eklenerek 6 N NaOH ile pH 10 değerine ayarlanmıştır. Daha sonra otoklavda 120 °C'de 20 dakika (3 kez) otoklavlanmış ve takiben 120 °C'de 6 saat karıştırılmıştır. MnO₂ partikülü filtreden süzülerek ayrılmış ve distile su ile yıkanmıştır. Daha sonra pomza (100 gr) 250 mL distile suya konularak MnO₂ partikülü ile karıştırılmış ve 6 N NaOH ilave edilerek pH 10'a ayarlanmıştır. Karışım 70 °C'de 1 saat ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Daha sonra filtre ile süzülerek MnO₂ kaplı pomza distile su ile yıkanmıştır. MnO₂ kaplı pomza 105 °C'de 24 saat kurutulduktan sonra 500 °C'de 1 saat aktive edilmiştir.

2.2.3. Mn kaplı pomzanın hazırlanışı

İlk olarak $MnSO_4 \cdot H_2O$ 200 mL distile suda çözünmüştür. Daha sonra bu çözelti içerisine 100 g pomza ilave edilmiştir. Pomza içerisindeki mangan oranı ağırlıkça %5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Çözeltinin pH değeri 9,5 olacak şekilde 6 N NaOH ilave edilmiştir. Çözeltiye 15 dakika ultrasonikasyon uygulandıktan sonra, 1 saat 70 °C'de karıştırılmıştır. 1 saat sonunda çözelti soğuduktan sonra 5 mL amonyak çözeltisi (% 30 v/v) ilave edilmiştir. Çözelti 24 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra birkaç defa distile su ile yıkanarak sülfat ve persülfatın pomzadan uzaklaştırılması ve pH değerinin nötr pH'a ulaşması ayrıca da kaplanmayan mangan metalinin pomzadan uzaklaştırılması sağlanmıştır. Daha sonra mangan kaplı pomza 105 °C'de etüvde 24 saat kurutulmuştur.

2.3. Adsorpsiyon çalışmaları

Adsorpsiyon çalışmalarında lityumun farklı pomzalar ile gideriminde sıcaklık ve süre etkisinin belirlenmesi amacı ile 20 ve 35 °C sıcaklıklarda Mn kaplı pomza ve MnO_2 kaplı pomza ile 1 saat, 4 saat ve 24 saat adsorpsiyon sürelerinde Li giderimi belirlenmiştir. Pomza ve manyetik demir kaplı pomza için ise 25 °C sıcaklıklarda 3,5 saat ve 12 saat adsorpsiyon sürelerinde Li giderimi belirlenmiştir. Her bir erlen içerisine 2,5 g pomza ve 100 mL 25 mg.L⁻¹ Li çözeltisi eklenmiştir. H_2SO_4 ve NaOH kullanılarak numunelerin pH değeri 7'ye ayarlanmış ve çalkalayıcıya konularak 125 rpm hızda 1 saat çalkalama yapılmıştır. Çalkalama sonrasında numuneler filtre ile süzülerek Mn-Pomzanın çözelti içerisinden ayrılması sağlanmıştır. ICP-OES cihazı ile numunelerin Li konsantrasyonları belirlenmiştir.

Daha sonra lityum gideriminde pH etkisinin araştırıldığı çalışmada, her bir erlen içerisine 2,5 g Mn kaplı pomza veya MnO_2 kaplı pomza konularak, 100 mL 25 mg.L⁻¹ Li çözeltisi eklenmiştir. Erlen içerisindeki numuneler 1 N H_2SO_4 ve 1 N NaOH kullanılarak pH metre (WTW 315i) yardımı ile pH 3, 5, 7 ve 9 değerlerine ayarlanmıştır. Numuneler Nüve ST30 ısıtmalı çalkalayıcıya konularak, 35 °C sıcaklıkta ve 125 rpm hız ile 1 saat çalkalama yapılmıştır. Çalkalama sonrasında numuneler filtre ile süzülerek Mn ve MnO_2 kaplı pomzanın çözelti içerisinden ayrılması sağlanmıştır. ICP-OES cihazı ile numunelerin Li konsantrasyonları belirlenmiştir.

Deneyisel çalışmalarda manyetik demir kaplı pomza ile lityum adsorpsiyonunda bir giderim elde edilemediğinden manyetik demir kaplı pomza miktarı artırılarak farklı pH değerlerinde adsorpsiyon çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada her bir erlen içerisine 7,5 g manyetik demir kaplı pomza konularak, erlene 25 mg.L⁻¹ Li konsantrasyonuna sahip 100 mL çözeltisi eklenmiştir. Erlen içerisindeki numuneler H_2SO_4 ve NaOH kullanılarak pH metre (WTW 315i) yardımı ile pH 3, 4, 5, 8 ve 11,5 değerlerine ayarlanmıştır. Numuneler Nüve ST30 ısıtmalı çalkalayıcıya konularak, 25 °C sıcaklıkta ve 125 rpm hız ile 1 saat çalkalama yapılmıştır. Çalkalama sonrasında numuneler filtre ile süzülerek Mn ve MnO_2 kaplı pomzanın çözelti içerisinden ayrılması sağlanmıştır. ICP-OES cihazı ile numunelerin Li konsantrasyonları belirlenmiştir.

2.4. Analizler

Adsorpsiyon deneylerinde en iyi giderimin sağlandığı MnO_2 kaplı pomzanın karakterizasyonu yapılmıştır. Buna göre, yüzey görüntüsü ve kaplama oranlarının belirlenmesi amacıyla SEM-EDX (FEI marka QUANTA FEG 250 model) analizi yapılmıştır. MnO_2 kaplı pomzanın FTIR analizi 400-4000 cm⁻¹ aralığında Bruker (Vertex 70 ATR) cihazında yapılmıştır. Çalışmalarda Li analizi SpectroBlue marka ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Ayrıca MnO_2 kaplı pomza ve Mn kaplı pomzanın adsorpsiyon sırasında kaplı olan Mn'nin çözünürlüğünün belirlenmesi için de çözelti içerisindeki Mn konsantrasyonu aynı cihaz ile ölçülmüştür.

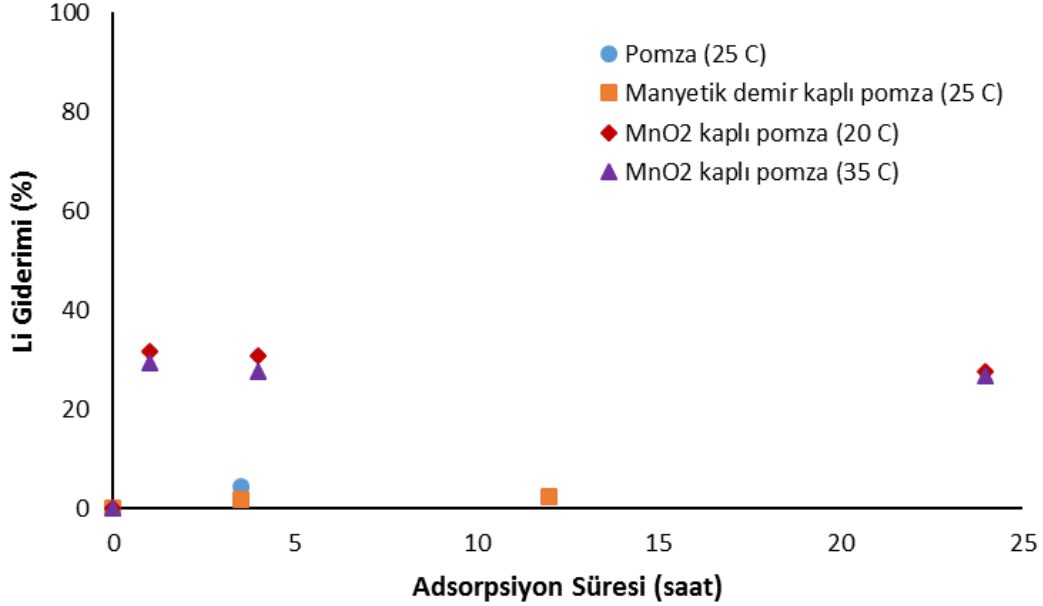
3. Deneysel Sonuçlar

3.1. Farklı pomza adsorbanları kullanılarak elde edilen Li giderimi: adsorpsiyon süresi ve sıcaklığın etkisi

Pomza, manyetik demir kaplı pomza ve MnO_2 kaplı pomza kullanılarak yapılan Li giderimi çalışmalarında elde edilen Li giderimleri Şekil 1'de verilmiştir. Buna göre, 25 °C'de pomza ve manyetik demir kaplı pomza ile 12 saat adsorpsiyon süresine kadar önemli bir Li giderimi elde edilememiştir. MnO_2 kaplı pomza kullanılarak yapılan çalışmada ise 24 saat adsorpsiyon süresine kadar deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ancak 1 saat adsorpsiyon süresinden sonra Li gideriminde bir değişim gözlenmemiştir. 20 °C ve 35 °C olmak üzere 2 farklı sabit sıcaklık uygulanarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarında da sıcaklığın Li giderimi üzerinde önemli bir

etkisinin olmadığı görülmektedir. Myai ve diğ. (1988) tarafından HMnO(Mg) adsorbani ile yapılan çalışmada da 5-35 °C sıcaklık aralığından Li gideriminde önemli bir değişim olmadığı kaydedilmiştir [20].

MnO₂ kaplı pomza kullanılarak 1 saat adsorpsiyon sonunda Li giderimi %29,2 olarak elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar neticesinde pomza ile Li giderimi gözlenmezken, pomza kaplamaları çalışmalarında da demirin bir etkisinin olmadığı ancak mangan kaplamasının Li giderimini arttırdığı görülmektedir.



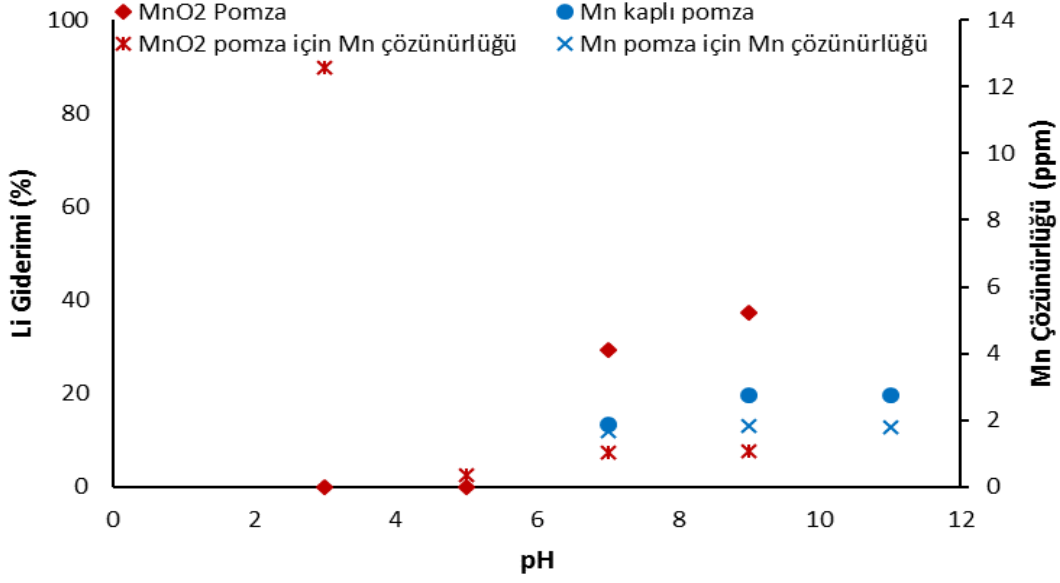
Şekil 1. Farklı pomza adsorbanları kullanılarak elde edilen Li giderimi (Başlangıç Li konsantrasyonu: 25 mg.L⁻¹, çalkalama hızı: 125 rpm, pomza miktarı: 2,5 g/100 mL, pH 7)

3.2. Farklı Mn kaplı pomzalar ile farklı pH değerlerinde elde edilen Li giderimi

MnO₂ ve Mn kaplı pomza kullanılarak farklı pH değerlerinde, 1 saat adsorpsiyon süresi sonunda elde edilen Li giderimleri Şekil 2'de verilmiştir. Şekil 2'de görüldüğü üzere pH 3 ve 5 gibi asidik koşullarda Li giderimi gözlenmezken, pH 7 değerinden sonra Li giderimi gözlenmeye başlamıştır. pH 9 değerinde ise Li giderimi artmaya başlamış ancak pH 11 değerinde ise önemli bir değişim elde edilmemiştir. Benzer şekilde Miyai ve diğ. (1988) tarafından HMnO(Mg) adsorbani kullanılarak yapılan çalışmada, 170 µg.L⁻¹ giriş Li konsantrasyonunda 4 gün adsorpsiyon süresi ve pH değeri 4'te Li adsorpsiyonu gözlenmez iken, pH değeri 8,9'a kadar arttırıldığında Li adsorpsiyonunun 5,6 mg.g⁻¹ değerine arttığı görülmüştür [20]. Yine Park ve diğ. (2015) HMnO adsorbani ile 20 mg.L⁻¹ giriş Li konsantrasyonunda 2 gün adsorpsiyon süresi ve pH değeri 10'a kadar arttırıldığında Li gideriminde artış gözlenmiştir [21]. pH arttıkça Li adsorpsiyonunun artmasının sebebi, MnO₂ kaplı pomzanın yüzey yükünün daha fazla negatif yüklenmesi ve pozitif yüklü olan Li elementi ile adsorban arasındaki elektrostatik çekici gücün artmasından kaynaklanmaktadır [21].

MnO₂ ve Mn kaplı pomza adsorbanları karşılaştırıldığında ise MnO₂ kaplı pomza adsorbani Li gideriminde daha etkili olduğu görülmektedir. En yüksek Li giderimi pH 9 değerinde MnO₂ ve Mn kaplı pomza adsorbanları kullanılarak sırasıyla %37,2 ve %19,6 olarak gözlenmiştir (Şekil 2).

Çözelti içerisindeki Mn konsantrasyonu ölçüm sonuçları incelendiğinde, pH 3 değerinde Mn'nin çözünürlüğü yüksek (12,57 ppm) olup pomza üzerindeki Mn'nin çözünürlüğü artmıştır. pH 7 ve pH 9 değerlerinde ise çözünmüş Mn konsantrasyonu Mn kaplı pomza için sırasıyla 1,69 ve 1,82 ppm iken, MnO₂ kaplı pomza için ise sırasıyla 1,02 ve 1,05 ppm olarak ölçülmüştür. Sonuçlara bakıldığında MnO₂ kaplı pomzanın Li adsorpsiyon verimi daha yüksek ve Mn çözünürlük miktarının ise daha düşük olduğu görülmüştür (Şekil 2).



Şekil 2. MnO₂ ve Mn kaplı pomza adsorbanları kullanılarak elde edilen Li giderimi (Başlangıç Li konsantrasyonu: 25 mg.L⁻¹, sıcaklık: 35 °C, çalkalama hızı: 125 rpm, pomza miktarı: 2,5 g/100 mL, adsorpsiyon süresi: 1 saat)

3.3. Manyetik demir kaplı pomzalar ile farklı pH değerlerinde elde edilen Li giderimi

Günan Yücel (2017) Li iyonlarının sulu çözeltilerden yaş, kuru ve ön işleme tabi tutulmuş *Pichia stipitis* maya hücrelerine ve bu maya hücrelerinin aktif karbonla demir(III) varlığında muamele edilmesiyle elde edilen hibrit adsorbente adsorpsiyonunu incelemiştir [22]. Uygulanan ön işlemlerin mayaların Li adsorpsiyon kapasitesini arttırmadığı belirlenmiş ve yaş ve kuru maya hücreleri ile ticari aktif karbonla demir(III) varlığında hibrit adsorbent oluşturularak Li adsorpsiyonu çalışılmıştır. Buna göre, en uygun hibrit adsorbent üretim koşulları, muamele öncesi başlangıç pH'ı 9,5'e ayarlanmış sulu ortamda, 2 g.L⁻¹ kuru hücre+0,3 g.L⁻¹ ticari aktif karbon+0,072 g.L⁻¹ demir(III)'in 85 rpm'de karıştırılması olarak belirlenmiştir. Her üç adsorbent için de pH 10'da en yüksek Li adsorpsiyon kapasitesi elde edilmiş, başlangıç Li derişiminin 50 mg.L⁻¹'ye kadar artırılmasıyla Li adsorpsiyon kapasitesinin arttığı, adsorbent derişiminin 10 g.L⁻¹'ye kadar artırılmasıyla Li adsorpsiyon kapasitesinin azaldığı görülmüştür. pH 10'da 50 mg.L⁻¹ başlangıç Li derişiminde, 2-2,3 g.L⁻¹ adsorbent derişiminde en yüksek adsorpsiyon kapasite değerleri yaş maya hücreleri için 1,06 mg.g⁻¹ (134,1 µmol.g⁻¹), kuru maya hücreleri için 1,24 mg.g⁻¹ (178,1 µmol.g⁻¹) ve hibrit adsorbent için 1,70 mg.g⁻¹ (245,3 µmol.g⁻¹) olarak belirlenmiştir. Kuru maya hücrelerine ve hibrit adsorbente adsorplanan Li iyonlarının %100 verimle desorplandığı ve bu adsorbentlerin ardarda beş kez kullanılabileceği gösterilmiştir.

Bu çalışmada, adsorpsiyon sonrası demirin ortamdan kolayca ayrılmasını sağlamak üzere demir kaplı pomza ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları yapılmış, ancak Li giderimi verimli elde edilememiştir. Pomza miktarı 7,5 g (100 mL çözelti) ve farklı pH değerlerinde adsorpsiyon çalışması sonuçları Tablo 1'de görülmektedir.

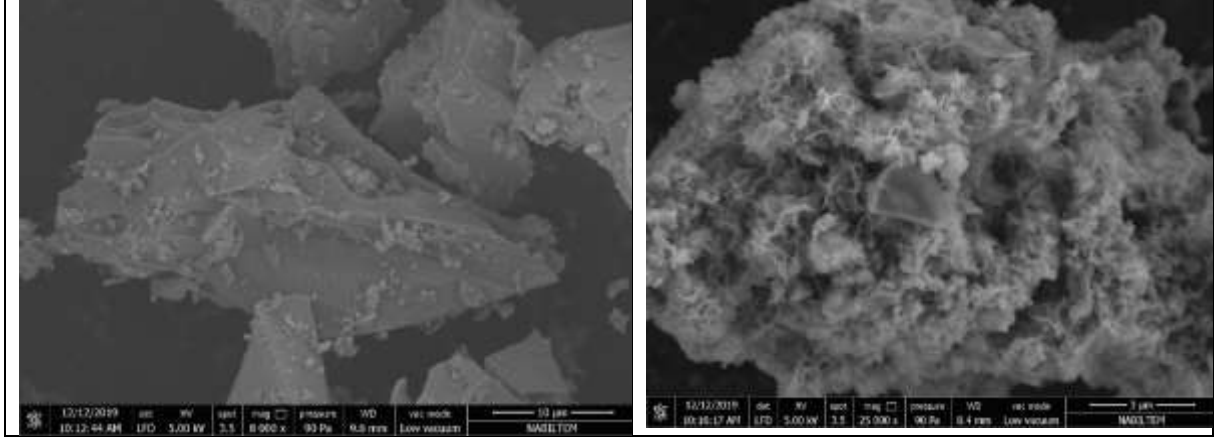
Tablo 1. Manyetik demir kaplı pomza ile farklı pH değerlerinde elde edilen Li giderimi (Başlangıç Li konsantrasyonu: 25 mg.L⁻¹, sıcaklık: 25 °C, çalkalama hızı: 125 rpm, pomza miktarı: 7,5 g/100 mL, adsorpsiyon süresi: 1 saat)

pH	Li Giderimi (%)
3	2,08
4,5	7,08
8	7,79
11,5	10,66

Tablo 1’de görüldüğü üzere pH 11,5 değerine arttırılmasına rağmen Li giderimi %10,66 olarak elde edilmiştir. Demir miktarının arttırılarak ya da farklı adsorbanlar ile hibrit denemelerinin sonraki çalışmalarda planlanması düşünülmüştür.

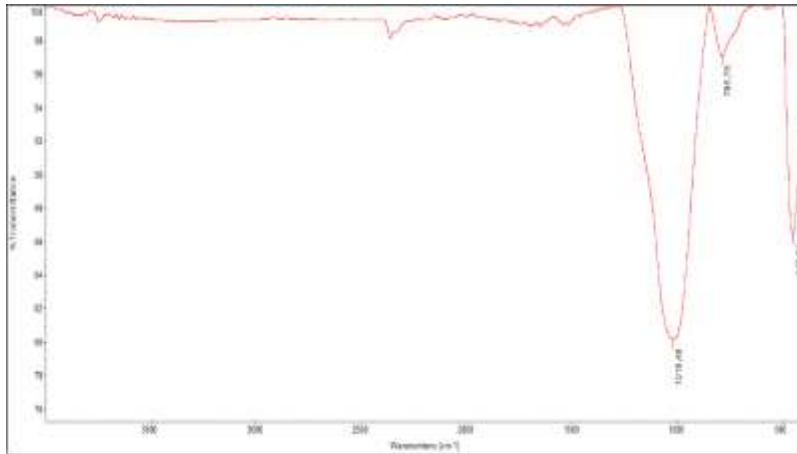
3.4. MnO₂ kaplı pomzanın SEM ve FTIR analizi

MnO₂ kaplı pomzanın SEM analizi Şekil 3’de verilmiştir. Buna göre, MnO₂ pomza üzerinde düzensiz bir şekilde kaplanmıştır. EDAX analizine göre ise MnO₂ kaplı pomzada %0,25 oranında Mn bulunmaktadır. Ayrıca MnO₂ kaplı pomzada %13,13 C, %48,11 O, %3,17 Na, %6,54 Al, %26,9 Si, %1,61 K ve %0,28 Ca bulunmaktadır.



Şekil 3. MnO₂ kaplı pomzanın SEM görüntüsü

MnO₂ kaplı pomzanın FTIR analizi Şekil 4’de verilmiştir. Yaklaşık 1020 cm⁻¹’de görülen absorpsiyon piki simetrik Si-O-Si gerilmesinden kaynaklanmaktadır [23-24]. Yine yaklaşık 767 cm⁻¹ ve 449 cm⁻¹’de görülen pikler de Si-O-Si veya Si-O-Al bandının gerilme titreşiminden kaynaklanmaktadır. MnO₂ 1510, 1280 ve 1050 cm⁻¹’de pik verirken, γ -MnO₂ 1620 cm⁻¹’de pik vermektedir [25].



Şekil 4. MnO₂ kaplı pomzanın FTIR analizi

4. Sonuçlar

Farklı pomza adsorbanları ile Li adsorpsiyonu çalışmaları gerçekleştirilen bu çalışmada, pomza ve manyetik demir kaplı pomza ile Li giderimi gözlenmemiştir. Ancak Mn kaplı ve MnO₂ kaplı pomza adsorbanları ile yapılan çalışmalarda Li giderimi %40 civarında gerçekleşmiş olup, her iki pomza karşılaştırıldığında en yüksek Li giderimi MnO₂ kaplı pomza adsorbantı ile elde edilmiştir. Farklı adsorpsiyon sürelerinin Li giderimine etkisine bakıldığında

ise ilk 60 dakikalık sürede adsorpsiyonun gerçekleşmiş ve 24 saat sonunda Li gideriminde herhangi bir artış gözlenmemiştir.

Farklı sabit sıcaklıklarda (20 °C ve 35 °C) yapılan adsorpsiyon çalışmalarında MnO₂ kaplı pomza adsorbantı için Li gideriminde sıcaklığın önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.

MnO₂ kaplı pomza adsorbantı ile Li gideriminde çözelti pH değerinin önemli bir etkiye sahip olduğu ve asidik koşullarda Li giderimi gözlenmez iken, pH 5'den pH 9'a kadar artırıldığında Li gideriminin %37,2 değerine arttığı tespit edilmiştir. Ancak pH 9 değerinden pH 11 değerine artırıldığında Li gideriminde değişim gözlenmemiştir.

Sonuç olarak, Li geri kazanımı için MnO₂ kaplı pomza malzemesi ile adsorpsiyon yöntemi özellikle deniz suyundan tatlı su eldesi tesislerinde ön arıtma aşamasında uygulanan filtrasyon prosesine uygun bir alternatif oluşturmaktadır.

Teşekkür

Bu çalışma, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Proje Ofisi tarafından destekli "Teknoloji Kritik Elementlerin Çevrede Etkileri ve Pomza Bazlı Yenilikçi Kompozitlerin Kullanıldığı Adsorpsiyon Metodu ile Atıksulardan Giderimi (Teknokompozit)" projesi (NKUBAP.06.GA.17.094) çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, deneysel çalışmalara katkılarından dolayı Burak Sarıgül ve Merve Duran'a, pomza temini için SOYLU LTD.A.Ş. AR-GE Müdürü Bülent Birden'e teşekkür ederler.

Kaynaklar

- [1] Hoshino T. Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Desalination* 2013; 317: 11-16.
- [2] Çifçi Dİ, Adiloğlu S, Terzi S, Meriç S. Nadir toprak elementlerinden olan seryum ve lityumun sucul ve fitotoksik etkilerinin derlenmesi. *Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 2019; 8(1): 9-22.
- [3] Chitrakar R, Makita Y, Ooi K, Sonoda A. Lithium recovery from salt lake brine by H₂TiO₃. *Dalton Trans* 2014; 43: 8933-8939.
- [4] Işık T, Baba A, Demir MM. Jeotermal ve tuzlu sistemlerden lityum kazanımı. *Jesdergi* 2018; 1: 16-18.
- [5] Tian L, Ma W, Han M. Adsorption behavior of Li⁺ onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide. *Chem Eng J* 2010; 156: 134-140.
- [6] Wajima T, Munakata K, Uda T. Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent. *Plasma and Fusion Res* 2012; 7(2405021): 1-4.
- [7] Hawash S, Abd El Kader E, El Diwani G. Methodology for selective adsorption of lithium ions onto polymeric aluminium (III) hydroxide. *J Am Sci* 2010; 6(11): 301-309.
- [8] Navarrete-Guijosa A, Navarrete-Casas R, Valenzuela-Calahorra C, López-González JD, García-Rodríguez A. Lithium adsorption by acid and sodium amberlite. *J Colloid Interf Sci* 2003; 264: 60-66.
- [9] Seron A, Benaddi H, Beguin F, Frackowiak E, Bretelle JL, Thiry MC, Bandosz TJ, Jagiello J, Schwarz JA. Sorption and desorption of lithium ions from activated carbons. *Carbon* 1996; 34(4): 481-487.
- [10] Liu L, Zhang H, Zhang Y, Cao D, Zhao X. Lithium extraction from seawater by manganese oxide ion sieve MnO₂.0.5H₂O. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects* 2015; 468: 280-284.
- [11] Ryu T, Shin J, Ryu J, Park I, Hong H, Kim B-G, Chung K-S. Preparation and Characterization of a Cylinder-Type Adsorbent for the Recovery of Lithium from Seawater. *Mater Trans* 2013; 54(6): 1029-1033.
- [12] Zhang Q-H, Sun S, Li S, Jiang H, Yu J-G. Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO₂. *Chem Eng Sci* 2007; 62: 4869-4874.
- [13] Zhang Q-H, Li S-P, Sun S-Y, Yin X-S, Yu J-G. Lithium selective adsorption on 1-D MnO₂ nanostructure ion-sieve. *Adv Powder Technol* 2009; 20: 432-437.
- [14] Zhang Q-H, Li S-P, Sun S-Y, Yin X-S, Yu J-G. LiMn₂O₄ spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption. *Chem Eng Sci* 2010; 65(1): 169-173.
- [15] Receptoğlu YK, Kabay N, Yılmaz-Ipek İ, Arda M, Yoshizuka K, Nishihama S, Yüksel M. Equilibrium and kinetic studies on lithium adsorption from geothermal water by λ-MnO₂. *Solvent Extr Ion Exc* 2007; 35(3): 221-231.
- [16] Zandevakili S, Ranjbar M, Ehteshamzadeh M. Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO₂ ion sieve. *Hydrometallurgy* 2014; 149: 148-152.
- [17] Kamran U, Heo Y-J, Won Lee J, Park S-J. Chemically modified activated carbon decorated with MnO₂ nanocomposites for improving lithium adsorption and recovery from aqueous media. *J Alloy Compd* 2019; 794: 425-434.
- [18] Çifçi Dİ, Meriç S. A review on pumice for water and wastewater treatment. *Desalin Water Treat* 2016; 57(39): 18131-18143.
- [19] Rusevova K, Kopinke F-D, Georgi A. Nano-sized magnetic iron oxides as catalysts for heterogeneous Fenton-like reactions-Influence of Fe(II)/Fe(III) ratio on catalytic performance. *J Hazard Mater* 2012; 241-242: 433-444.
- [20] Miyai Y, Ooi K, Katoh S. Recovery of lithium from seawater using a new type of ion-sieve adsorbent based on MgMn₂O₄. *Separ Sci Technol* 1988; 23(1-3): 179-191.

- [21] Park HJ, Singhal N, Jho EH. Lithium sorption properties of HMnO in seawater and wastewater. *Water Res* 2015; 87: 320-327.
- [22] Günan Yücel H. Lityum(I) adsorpsiyonu için *Pichia Stipitis* mayası ile yeni bir hibrit adsorbent geliştirilmesi. MSc Hacettepe University, Ankara, Turkey, 2017.
- [23] Sepehr MN, Amrane A, Karimaian KA, Zarrabi M, Ghaffar HR. Potential of waste pumice and surface modified pumice for hexavalent chromium removal: Characterization, equilibrium, thermodynamic and kinetic study, *J Taiwan Inst Chem E* 2014; 45: 635-647.
- [24] Khorzughy SH, Eslamkish T, Ardejani FD, Heydartaemeh MR. Cadmium removal from aqueous solutions by pumice and nano-pumice. *Korean J Chem Eng* 2015; 32(1): 88-96.
- [25] Saha S, Pal A. Microporous assembly of MnO₂ nanosheets for malachite green degradation, *Separ Purif Technol* 2014; 134: 26-36.