



**BOR ATIKLARINDAKİ LİTYUMUN GRAVİTE YÖNTEM - LİÇ
KOMBİNASYONU İLE KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Hacer ŞENSÖZ

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

İkinci Danışman

Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2022

Bu tez çalışması 17.FEN.BİL.64 numaralı proje ile BAPK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

BOR ATIKLARINDAKİ LİTYUMUN GRAVİTE YÖNTEM - LİÇ
KOMBİNASYONU İLE KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

Hacer ŞENSÖZ

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

İkinci Danışman

Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Temmuz 2022

ÖZET

Doktora Tezi

BOR ATIKLARINDAKİ LİTYUMUN GRAVİTE YÖNTEM - LİÇ KOMBİNASYONU İLE KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

Hacer ŞENSÖZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

İkinci Danışman: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Dünya bor rezervlerinin yaklaşık %73'ü Türkiye'de olup, Türkiye bor rezervlerinin ise yaklaşık %55'i Kütahya-Emet bölgesindedir. Bor cevheri üretim sürecinde %50'lere varan atık olarak değerlendirilen kil ortaya çıkmaktadır ve içeriğinde lityum, rubidyum, sezyum gibi nadir toprak elementlerinin bulunduğu bilinmektedir.

Bu çalışmada, Türkiye'de, Kütahya Emet bölgesi bor minerali zenginleştirme sürecinde oluşan atıkların lityum içeriği incelenerek, zenginleştirme çalışmaları yapılmıştır. Numuneler; Hisarcık ve Espey konsantratörlerin atık barajlarından, konsantratörlerin - 25 mm katı atıklarından ve 2. Borik Asit Fabrikası kek jibs atık filtre çıkış noktasından olmak üzere 5 ayrı atık numunesi alınmıştır. Kimyasal analizler sonucunda, lityum tenörünün 648/588 ppm aralığında olması nedeniyle lityum üretim yöntemi belirlenmesi çalışmasında en uygun inceleme yerinin Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık çıkışı olduğu kanaatine varılmıştır. Alınan numune içerisindeki lityumun %76'sının 212 mikron tane boyutu altında ve 2 000 ppm lityum tenörü üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Knelson gravite konsantratör çalışmaları, NaCl-CaCl₂ katkı maddeleri ile kavurma testleri ve ardından asit ortamında karıştırma liçi çalışmaları ile ürünlerin lityum verimi ve tenörü değerlendirilmiştir.

Knelson gravite konsantratör çalışmalarında -0,5 mm tane boyutuna yaş elenen numune ile çalışılmış, 120 G kuvveti ve 1 psi yıkama suyu basıncında; ağırlıkça %65,67 hafif ürün, %77,38 Li verimi ve 2 398,60 ppm Li tenörü ile elde edilmiştir. Hafif ürün ile 60 G 1 psi yıkama suyu basıncında tekrar çalışılması ile 2 475 ppm Li tenörlü ön konsantre %69,97 Li verimi ile elde edilmiştir.

Kavurma çalışmalarında, -0,5 mm tane boyutlu malzeme ile NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) tuzları kullanılarak hazırlanan numunenin 900⁰C sıcaklıkta 1 saat süreyle kavrulması sonucu %77,26 Li kavurma verimi, kavrulmuş malzemenin 0,4M H₂SO₄ varlığında 1 saat süreyle liç işlemine tabi tutulması ile çözeltideki lityum veriminin %89,61 olduğu tespit edilmiştir. Knelson ön konsantresi ile aynı koşullarda yapılan kavurma çalışması sonucu %76,92 Li kavurma verimi, kavrulmuş malzemenin aynı şartlarda liç işlemine tabi tutulması ile çözeltideki lityum veriminin %77,18 olduğu tespit edilmiştir.

2022, xiii + 138 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kil, Bor, Kolemanit, Lityum, Knelson Gravite Konsantratör, Liç, Kavurma.

ABSTRACT

Ph.D. Thesis

INVESTIGATING of THE RECOVERY of LITHIUM in BORON WASTE by THE COMBINATION of GRAVITY and LEACHING METHODS

Hacer ŞENSÖZ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Zehra Ebru SAYIN

Co-Supervisor: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Approximately 55% of the Turkey's boron reserves are located in Kütahya-Emet region while 73% of the Earth's boron reserves are located in Turkey. Clay has rare earth elements such as lithium, rubidium, cesium etc which is a waste product of the process called boron ore production. The waste level can reach up to 50% in the production process.

In this study, the lithium content of the wastes generated during the boron mineral enrichment process in the Kütahya-Emet region located in Turkey was examined and enrichment studies were carried out. The five separate waste samples which are taken out from the tailing dams of Hisarcık and Espey concentrators, -25 mm solid waste of the concentrators and the gypsum waste of the presscake exit of the 2. Boric Acid Factory. As the result of the analysis it has observed that the most appropriate examination location for production of lithium was the Hisarcık concentrator -25 mm solid waste outlet since the sample's lithium grade that was taken from the exit of the Hisarcık concentrators facility's -25 mm match sieve is between 648/588 ppm lithium grade. It was determined that 76% of the lithium in the sample taken was below 212 micron grain size and above 2 000 ppm lithium grade.

The lithium efficiency and grade of the products were interpreted by Knelson gravity concentrator studies, roasting tests with NaCl-CaCl₂ additives, and then mixing leaching studies in acid environment.

In the Knelson gravity concentrator studies, wet sieved method of sample to -0.5 mm particle size was studied, 120 G force and 1 psi water pressure; 65.67% light product by weight, 77.38% Li efficiency light product with 2 398.60 ppm Li grade was obtained. By reworking the light product at 60 G 1 psi water pressure and Li-grade product of 2 475 ppm was obtained via pre-concentrate with a Li yield of 69.97%.

In roasting studies of -0.5 mm grain size, Li yield of 77.26% was obtained by sample that was obtained by using NaCl (0.6)-CaCl₂ (0.4) salts and roasting 900⁰C for an hour. It was observed that the Li yield in the solution was 89.61% by leaching the roasted the product with 0.4M H₂SO₄ for an hour. Roasting efficiency of 76.92% Li was determined as a result of roasting study performed under the same conditions with Knelson pre-concentrate, and the yield of lithium in solution was 77.18% by leaching the roasted sample under the same conditions.

2022, xiii + 138 pages

Keywords: Clay, Boron, Colemanite, Lithium, Knelson Gravity Concentrator, Leaching, Roasting

TEŞEKKÜR

Doktora çalışmalarımı yöneten, bu tezi hazırlamama olanak sağlayan, çalışmalarımın her aşamasında destek ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Konu ile ilgili bilgi ve tecrübesini paylaştan çalışmalarına yön veren Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince çalışmalarımı izleyen tez izleme komitesi üyeleri değerli hocalarım Sayın Dr. Öğr. Üyesi Tülay ALTAY, Sayın Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL ve bana yardımcı olan Emet Bor İşletmesi Teknik Müdür Sayın Doç. Dr. Mehmet SAVAS'a teşekkür ederim.

Tezimin gerçekleşmesinde 17.FEN.BİL.64 numaralı proje ile maddi destek sağlayan BAPK Birimi'ne, manevi desteklerini esirgemeyen Sayın Dr. Öğr. Üyesi Hakan ÇİFTÇİ'ye ve Sayın Arş. Grv. Mustafa GÜRSOY'a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm öğrenim yaşamımda beni sabır ve anlayışla destekleyen aileme sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hacer ŞENSÖZ
Afyonkarahisar 2022

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR BİLGİLERİ	4
2.1 Bor	4
2.1.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	5
2.1.2 Bor Mineralleri.....	7
2.1.2.1 Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).....	8
2.1.2.2 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).....	8
2.1.2.3 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).....	9
2.1.2.4 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)	9
2.1.2.5 Pandermit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	9
2.1.2.6 Hidroborosit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	10
2.1.2.7 Sassolit (H_3BO_3).....	10
2.1.3 Dünya Bor Rezervleri	11
2.1.4 Türkiye Bor Rezervleri	15
2.1.4.1 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü	16
2.1.4.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü.....	16
2.1.4.3 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü	17
2.1.4.4 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü.....	18
2.2 Bor Tesisleri Atıklarında Bulunan Değerli Metaller	18
2.2.1 Lityum	18
2.2.2 Rubidyum.....	20
2.2.3 Sezyum	20
2.2.4 Titanyum	21

2.3 Lityum Zenginleştirme	21
2.3.1 Lityum Mineralleri	21
2.3.1.1 Spodümen.....	22
2.3.1.2 Lepidolit	23
2.3.1.3 Petalit.....	23
2.3.1.4 Ambigonit.....	23
2.3.1.5 Saponit.....	24
2.3.2 Doğada Lityum.....	24
2.3.2.1 Salamuralarda Lityum Kaynakları	26
2.3.2.2 Killerde/Minerallerde Lityum Kaynakları.....	28
2.3.3 Dünya Lityum Rezervleri.....	29
2.3.4 Türkiye Lityum Rezervleri.....	32
2.3.5 Lityum Bileşikleri ve Kullanım Alanları	32
2.3.5.1 Seramik ve Cam	33
2.3.5.2 Elektrokimyasal Uygulamalar	33
2.3.5.3 Gres Yağları	34
2.3.5.4 Havalandırma Sistemleri	35
2.3.5.5 Metalurjik Alan	35
2.3.5.6 Organometalik Bileşikler	36
2.3.5.7 Nükleer Reaktörler	36
2.3.5.8 İlaçlar.....	36
2.3.6 Lityum Üretimi	37
2.3.6.1 Salamuralardan Üretim.....	37
2.3.6.2 Minerallerden Üretim	40
2.3.7 Killerden Lityum Üretimi Hakkında Yapılan Çalışmalar	42
3. MATERYAL ve METOT	57
3.1 Numune Alma.....	57
3.2 Karakterizasyon Çalışmaları.....	58
3.2.1 Mineralojik Analiz	58
3.2.2 Kimyasal Analiz.....	59
3.2.3 Elek-Metal Analizi	61
3.3 Mekanik Karıştırıcıda Açma Deneyleri.....	64

3.3.1 %30 Katı/Sıvı Oranında Mekanik Karıştırıcıda Kil Dağıtma Çalışmaları...	67
3.3.2 %40 Katı/Sıvı Oranında Mekanik Karıştırıcıda Kil Dağıtma Çalışmaları...	69
3.3.3 %50 Katı/Sıvı Oranında Mekanik Karıştırıcıda Kil Dağıtma Çalışmaları...	71
3.3.4 Mekanik Karıştırıcı Çalışmaları Nihai Katı/Sıvı Oranı	73
3.2 Yöntem.....	74
3.4.1 Knelson Gravite Konsantratör Çalışma Parametreleri	76
3.4.2 Liç Hazırlıkları	80
3.4.3 Kavurma Çalışma Parametreleri	81
3.4.4 Liç Çalışma Parametreleri.....	82
4. BULGULAR	85
4.1 Knelson Konsantratör Çalışmalarında Tane Boyutu ve Su Basıncının Etkisi.....	85
4.2 Kavurma Çalışmaları	91
4.3 Liç Çalışmaları.....	96
4.3.1 Kavurma İşlemine Tabi Tutulmadan Yapılan Liç Çalışmaları	96
4.3.2 Kavurma Süresi ve Sıcaklığının Liç Verimine Etkisi	100
4.3.3 Kavurmada Kullanılan Tuz Türü ve Miktarının Etkisi	101
4.3.4 Asit Derişiminin Etkisi.....	106
4.3.5 Knelson Konsantratör Ön Konsantresinin Liç Çalışmaları.....	107
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	111
6. KAYNAKLAR.....	119
ÖZGEÇMİŞ.....	138

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

B	Bor
Li	Lityum
⁰ C	Santigrad derece
cm	Santimetre
dev	Devir
dk	Dakika
kg	kilogram
g	Gram
g/t	Gram/ton
L	Litre
Ml	Mililitre
M	Molar
µm	Mikrometre
mm	Milimetre
ppm	Milyonda bir
rpm	Dakida devir
HCl	Hidroklorik asit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
B ₂ O ₃	Bor oksit
CaCl ₂	Kalsiyum klorür
NaCl	Sodyum klorür
Li ₂ CO ₃	Lityum karbonat

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorbsiyon Spektrometresi
BM	Besleme Mali
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
EA	Elek Altı
Σ EA	Toplamalı Elek Altı
MTA	Maden Tetkik Arama
TG	Termogravimetri
USGS	Birleşik Devletler Jeolojik Araştırmalar Kurumu
XRD	X-Işını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Salamuralardan (tuzlu su) lityum karbonat üretimi genel akım şeması.....	39
Şekil 2.2 Mineral kaynaklardan lityum bileşikleri üretimi genel akım şeması.....	41
Şekil 3.1 Numune alma çalışmaları.....	58
Şekil 3.2 Numunenin XRD cihazı ile belirlenen mineralojik bileşimi.....	59
Şekil 3.3 Tane boyutuna bağlı Σ EA Li (ppm) ve % dağılım eğrileri	62
Şekil 3.4 Mekanik karıştırıcı açma deneyleri akım şeması	65
Şekil 3.5 Mekanik karıştırıcı numune hazırlama ve karıştırıcı pervane tipi	65
Şekil 3.6 %30 katı/sıvı oranında 1 000 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi .	68
Şekil 3.7 %30 katı/sıvı oranında 1 200 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi .	68
Şekil 3.8 %30 katı/sıvı oranında 1 500 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi .	68
Şekil 3.9 %40 katı /sıvı oranında 1 000 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi	70
Şekil 3.10 %40 katı/sıvı oranında 1 200 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi	70
Şekil 3.11 %40 katı/sıvı oranında 1 500 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi	70
Şekil 3.12 %50 katı/sıvı oranında 1 000 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi	72
Şekil 3.13 %50 katı/sıvı oranında 1 200 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi	72
Şekil 3.14 %50 katı/sıvı oranında 1 500 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi	72
Şekil 3. 15 Mekanik karıştırıcı çalışması nihai sonuçları ile tane boyutuna bağlı Σ EA Ağ grafiği	74
Şekil 3.16 Zenginleştirme çalışmasına ait genel akım şeması	75
Şekil 3.17 Laboratuvar tipi knelson gravite konsantratör	77
Şekil 3.18 Nem tayin cihazı	79
Şekil 3.19 Mekanik karıştırılmalı besleme ünitesi	79
Şekil 3.20 Kavanozlu numune bölücü görseli.....	80
Şekil 3.21 Kavurma ve liç işlemlerinde kullanılmak üzere hazırlanan numuneler.....	80
Şekil 3.22 Çalışmada kullanılan kül fırını ve kroze	81
Şekil 3.23 Liç çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği.....	83
Şekil 4.1 -0,063 mm tane boyutlu numuneye ait farklı G kuvvetlerinde verim değişimi	85

Şekil 4.2 -0,063 mm tane boyutlu çalışmadan elde edilen örneklerin karşılaştırmalı görseli	86
Şekil 4.3 -0,063 mm tane boyutlu numuneye ait farklı su basınçlarında verim değişimi	87
Şekil 4.4 -0,5 mm tane boyutlu numuneye ait 120 G kuvvetinde farklı su basınçlarında verim değişimi	88
Şekil 4.5 -0,5 mm tane boyutunda 120 G 1 psi çalışma parametrelerinde oluşturulan hafif malzemenin farklı G kuvveti ve su basınçlarında değişimi	89
Şekil 4.6 -0,5 mm tane boyutunda 120 G 1 psi çalışma parametrelerinde oluşturulan ağır malzemenin farklı G kuvveti ve su basınçlarında değişimi.....	89
Şekil 4.7 Knelson konsantratör çalışmaları optimum sonuçları.....	90
Şekil 4.8 -0,5 mm tane boyutundaki numunenin TG/DSC analizleri	92
Şekil 4.9 Kavurma süresi ve sıcaklığa bağlı değişim.....	93
Şekil 4.10 Kavurma sıcaklığı ve süreye bağlı elde edilen numunelerin görselleri	94
Şekil 4.11 -0,5 mm tane boyutlu malzemeye ait oda sıcaklığında 60 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi	97
Şekil 4.12 Knelson konsantratör ön konsantresine ait oda sıcaklığında 60 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi	97
Şekil 4.13 -0,5 mm tane boyutlu malzemeye ait 90 ⁰ C sıcaklık 30 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi	98
Şekil 4.14 Knelson konsantratör ön konsantresine ait 90 ⁰ C sıcaklıkta 30 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi	98
Şekil 4.15 -0,5 mm tane boyutlu malzemeye ait 90 ⁰ C sıcaklık 60 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi	99
Şekil 4.16 Knelson konsantratör ön konsantresine ait 90 ⁰ C sıcaklıkta 60 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi	99
Şekil 4.17 Kavurma sıcaklık ve sürelerine göre yapılan liç çalışmasının tenör ve verim değişimi	101
Şekil 4.18 Tuz türü ve miktarına bağlı % Li verim değişimi	103
Şekil 4.19 Knelson konsantratör ön konsantresinin tuz türü ve miktarına bağlı % Li verim değişimi	106
Şekil 4.20 -0,5 mm tane boyutlu malzemenin asit derişimi ve süre değişimine bağlı tenör verim ilişkisi.....	107
Şekil 4.21 Knelson konsantratör çalışmaları sonucunda elde edilen ön konsantrenin farklı tuz miktarlarında kavurulması sonrası liç süresine bağlı tenör verim ilişkisi	108
Şekil 4.22 Knelson konsantratör çalışmaları sonucunda elde edilen ön konsantrenin CaCl ₂ (0,2) ile kavurma sonrası asit miktarı ve süre değişimine bağlı tenör verim ilişkisi	110

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri.....	6
Çizelge 2.2 Bor elementinin kimyasal özellikleri	7
Çizelge 2.3 Bor mineralleri özellikleri ve bulunduğu ülkeler	11
Çizelge 2.4 Dünya bor rezervleri	12
Çizelge 2.5 Türkiye bor rezervleri	15
Çizelge 2.6 Lityum tuzlu su yatakları ve lityum tenörü	27
Çizelge 2.7 Ticari öneme sahip lityum mineralleri	29
Çizelge 2.8 Lityum üreten ülkeler ve rezervleri.....	31
Çizelge 2.9 Lityum mineralleri ve salamuralar dünya üretimi (ton).....	31
Çizelge 2.10 Lityum kullanım alanları ve tüketim oranları	33
Çizelge 3.1 Kimyasal analiz sonuçları (oksitli bileşikler).....	60
Çizelge 3.2 Kimyasal analiz sonuçları	60
Çizelge 3.3 Elek metal analizi.....	61
Çizelge 3.4 Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık tane fraksiyonuna göre kimyasal analiz	63
Çizelge 3.5 Mekanik karıştırıcı çalışma parametreleri.....	66
Çizelge 3.6 %30 katı/sıvı oranında tane boyut dağılımı	67
Çizelge 3.7 %40 katı/sıvı oranında tane boyut dağılımı	69
Çizelge 3.8 %50 katı/sıvı oranında tane boyut dağılımı	71
Çizelge 3.9 Mekanik karıştırıcı katı sıvı oranlarının belirlenmesi	73
Çizelge 3.10 Bor atıklarında bulunan elementlerin yoğunluk değerleri	77
Çizelge 3.11 Knelson MD3 konsantratörün çalışma koşulları ve deney şartları	77
Çizelge 3.12 Knelson konsantratörde çalışma parametreleri	78
Çizelge 3.13 Knelson konsantratör hafif ürün çalışma parametreleri	79
Çizelge 3.14 Knelson konsantratör ağır ürün çalışma parametreleri	80
Çizelge 3.15 Kavurma çalışma parametreleri	82
Çizelge 3.16 Knelson konsantratör ile elde edilen ön konsantre ürün ve -0,5 mm tane boyutuna sahip ürünlerin kavurma işlemine tabi tutulmadan yapılan çalışmaların liç parametreleri	83
Çizelge 3.17 Kavurma sonrası liç parametreleri	84
Çizelge 4.1 -0,5 mm tane boyutlu numunenin kimyasal analiz sonuçları.....	91
Çizelge 4.2 Farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulan numunenin Li tenör - verim değerleri	93

Çizelge 4.3 Knelson konsantratör ön konsantresinin kimyasal analiz sonuçları	95
Çizelge 4.4 Ön konsantrenin kavurma sonrası kimyasal analiz sonuçları	95
Çizelge 4.5 Farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulan numunenin aynı koşullarda liç çalışmaları sonucu elde edilen lityum içeriği	100
Çizelge 4.6 Kavurma çalışması sonrası numunelerin kimyasal analiz sonuçları.....	102
Çizelge 4.7 Numunenin kavurma ardından liç ve kalan katı malzemenin kimyasal analizi	102
Çizelge 4.8 Tuz değerlerine göre değişen Li tenör verim değerleri.....	103
Çizelge 4.9 Knelson konsantratör ön konsantresinin kavurma çalışması sonrası numunelerin kimyasal analiz sonuçları	104
Çizelge 4.10 Knelson konsantratör ön konsantresinin kavurma ardından liç ve kalan katı malzemenin kimyasal analizi	105
Çizelge 4.11 Knelson konsantratör ön konsantresinin tuz değerlerine göre değişen Li tenör verim değerleri	105
Çizelge 4.12 Kavurma sonrası farklı süre ve asit derişimlerinin Li liçine etkisi	106
Çizelge 4.13 Knelson konsantratör ön konsantresinin farklı tuz miktarı ve liç süresine göre değişen Li tenör verim değerleri	108
Çizelge 4.14 Ön konsantrenin kavurma sonrası süre ve molariteye bağlı liç verimi...	109

1. GİRİŞ

Ülkelerin kalkınmasında sanayileşmenin çok önemli bir rolü vardır. Sanayileşmenin gerçekleşebilmesinde ise; ülkelerin enerji, maden ve hammadde kaynaklarına ihtiyacı vardır. Günümüzde sanayileşme ve teknolojik gelişmeler tüm hızıyla devam etmekte olup, gelişmelerle birlikte çok çeşitli ürünler ortaya çıkmaktadır. Bu yeni ürünlere bağlı olarak kullanılan hammaddelerin bir kısmına ihtiyaç azalırken, bir kısmına ihtiyaç artmaktadır.

Nüfus artışına bağlı olarak ülkelerin enerjiye olan talepleri artmakta ve dolayısıyla tüketilen enerji miktarıda artmaktadır. Bunun yanı sıra fosil yakıt rezervleri hızla tükenmekte olup, alternatif enerji kaynaklarına yönelim kaçınılmazdır. Hali hazırda kullanımda olan içten yanmalı motorların kullanıldığı araçlara yüksek karbondioksit salınımı sebebiyle yasal kısıtlamalar getirilmekte ve dolayısıyla elektrikli araçlara olan ilginin artacağı öngörülmektedir (Grosjean vd. 2012).

Yakın geleceğin stratejik elementlerinden biri olacağı konusunda literatürde fikir birliğine varılan lityum, bugüne kadar başta borlu neojen havzaların cevher ve killerinden olmak üzere, linyit ve trona gibi borsuz havzalar, tuzlu su kaynakları (göller, denizler) ve jeotermal sulardan alınan numunelerden elde edilmeye çalışılmıştır. Lityum içeren tuzlu sular dünyadaki lityum kaynaklarının %66'sını, pegmatitler %26'sını ve tortul kayalar ise %8'ini oluşturmaktadır (Kesler vd 2012).

Lityum karbonat, lityum hidroksit ve lityum bromür gibi lityum bileşikleri; cam, seramik, yağ-gres, alüminyum üretimi, ilaç ve kauçuk endüstrileri ve havalandırma sistemlerinde kullanılmaktadır (Martin vd. 2017c, Salakjani vd. 2020). Genel olarak sanayinin her alanında ortaya konulan teknolojik gelişmeler ve özellikle de pil üretimi, çevre dostu elektrikli araçların yaygınlaşması ile birlikte bu alanlarda kullanılan “lityum elementinin” önemini her geçen gün artırmıştır (Meshram vd. 2014, Swain 2017, Shi vd. 2018, Flexer 2018). Dünya çapında lityum üretimindeki artış ve lityum iyon pillerine olan yüksek talebin de etkisiyle, 2021 yılı lityum üretiminde 2020 yılına göre %21 artış olduğu raporlanmıştır (USGS 2022).

Düşük üretim maliyetleri nedeniyle, lityum üretiminde tuzlu sular giderek baskın hale gelmiş durumdadır (Helvacı vd. 2004, Flexer 2018). Ekonomik konsantrasyonlarda ve önemli rezervde lityum içeren tuzlu suların dünya çapındaki yayılımı, eşit olarak dağılım göstermemekle birlikte "Lityum Üçgeni" olarak da bilinen Arjantin, Bolivya ve Şili'yi de kapsayan Güney Amerika'da yoğunlaşmıştır (Kesler vd. 2012, Barandiarán 2019, Howell vd. 2020, Karrech 2020, Meng vd. 2021). Salmuralardan lityum kazanımında kullanılan yöntemlerin doğası gereği nihai ürünün eldesi için 12-24 ay gibi uzun zaman harcanması gerekmektedir (Flexer 2018, Park vd. 2020). Bunun sonucu olarak artan lityum taleplerinin karşılanamaması sektörde gündem oluşturmaktadır. Dolayısıyla salmuralardan lityum üretiminin gelişim gösterme potansiyeli sınırlıdır. Ayrıca lityum karbonat (Li_2CO_3) fiyatları 2010 yılından bu yana önemli ölçüde artış göstermiş, kısa ve orta vadede de artmaya devam etmesi tahmin edilmektedir (Martin vd. 2017c). Lityum fiyatlarındaki bu artış sebebiyle lityum bileşiklerini üretmek için, ekonomik olmadığı düşünülen lityum içerikli killerin, ekonomik hale gelebileceği düşünülmektedir.

Minerallerden/killere lityum ekstraksiyonu kavurma+liç kombinasyonu ile elde edilirken, salmuralardan lityum ekstraksiyonunda; buharlaşma, çökeltme, adsorpsiyon ve iyon değişimi gibi çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Garret 2004). Aynı zamanda lityum, liç+çökeltme, elektroliz ve solvent ekstraksiyonu yöntemleriyle lityum iyon pillerden elde edilmektedir (Shuva ve Kurny 2013).

Deniz suyundaki lityum konsantrasyonu oldukça düşük olmasına rağmen (0,17 ppm) salmuralar, çoğu araştırmacı tarafından yüksek içerikli lityum kaynağı olarak görülmüştür ve çalışmalar yapılmıştır. Ülkemizde ise, lityumun bor yataklarındaki killerde ve tuz göllerinde olduğu tespit edilmiştir (Helvacı vd. 2004).

Dünya bor rezervinin yaklaşık %73'ü Türkiye'de bulunmakta olup, Türkiye bor rezervinin ise yaklaşık %55'i Kütahya–Emet bölgesinde yer almaktadır (Eti Maden 2021). Ülkemizde bor minerallerinin üretim ve pazarlamasını yapan Eti Maden İşletmelerine bağlı, Emet Bor İşletme Müdürlüğü bünyesindeki Espey ve Hisarcık Açık Ocaklarında sırasıyla 600 000 ton/yıl ve 900 000 ton/yıl olmak üzere toplam 1 500 000

ton/yıl tüvenan cevher üretimi yapılmaktadır. Özellikle üretim sürecinde kırma, yıkama, sınıflandırma, triyaj gibi cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemleri esnasında önemli miktarlarda bor atıkları ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların değerlendirilmesi ülke ekonomisi açısından önem arz etmekte olup, yüksek oranlarda lityum ve diğer nadir toprak elementlerini içerdiği de bilinmektedir (Helvacı vd. 2004, Ertan ve Erdoğan 2014, Şensöz vd. 2021).

Bu tez çalışmasında, 2. Borik Asit Fabrikası filtre keki, Hisarcık konsantratör şlam atığı, Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık, Espey konsantratör şlam atığı ve Espey konsantratör -25 mm katı atık olmak üzere, üretim esnasında farklı noktalarda oluşan atıklardan numune alınarak lityum içeriği belirlenmiştir. Bu farklı noktalardan alınan atık numunelerinde en yüksek lityum içeriği Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık numunesinde tespit edilmiş olup, çalışmalarda bu numune kullanılarak fiziksel ve kimyasal yöntemlerin lityum kazanımındaki etkinliği araştırılmıştır. Fiziksel yöntem olarak Knelson gravite konsantratör cihazı kullanılmış, kimyasal yöntem olarak ise; kavurma+H₂SO₄ liçi tercih edilmiştir. Knelson konsantratör cihazı ile yapılan çalışmalarda farklı tane boyutu, G kuvveti ve su basıncının etkisi incelenmiştir. Kavurma işleminin lityum kazanımına etkisini incelenmek amacıyla, farklı miktarlarda NaCl ve/veya CaCl₂ ilave edilerek kavurma süresi ve sıcaklığı optimize edilmiştir. Optimize edilen kavurma şartları ile yapılan liç çalışmalarında farklı süre ve H₂SO₄ derişimlerinin lityum kazanımına etkisi incelenmiştir.

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Bor

Farsça da Burah, Arapça da Buraq/Baurach kelimelerinden türeyen (Yiğitbaşıoğlu 2014), elementel haldeki bor 18. yüzyılda yapılan araştırmalar neticesinde ilk kez 1808 yıllarında Fransız Kimyacı Joseph-Louis, Gay Lussac ve Louis Jaques Thenard ve İngiliz Kimyacı Humprayry Davy tarafından, borik asitin (H_3BO_3) (Carrano vd. 2009) potasyum elementiyle ısıtılmasıyla saf olmayan bor olarak üretilmiştir.

Periyodik sistemin üçüncü grubunun başında yer alan; kimyasal sembolü B olan bor elementinin, atom numarası 5, atom ağırlığı 10,81, metal ve ametal arası özelliğe sahip yarı iletken yapıdadır. Elmaştan sonra en sert 2. madde olarak bor elementi gösterilmesinin yanı sıra (Othmer vd. 2004), elmaştan sonra ametaller içinde yüksek elektropozitifliği olan bir elementtir (Özkan vd. 1997, Güyagüler 2001). Elektrik iletkenliği oda sıcaklığında zayıfken, daha yüksek sıcaklıklarda oldukça iletkenidir (Poslu ve Arslan 1995).

Bor dünya üzerinde ortalama olarak, toprakta 10-20 ppm, deniz suyunda 0,5-9,6 ppm ve tatlı sularda 0,01-1,5 ppm miktarlarında bulunduğu bilinmektedir (Woods 1994, Lloyd 1997). Genel anlamda yer kabuğunda bor yaygın olarak bulunmamasına karşın, uygun koşullar olduğu takdirde konsantrasyonun yüksek olmasıyla birlikte ekonomik olarak üretimi sağlanabilmektedir (Helvacı 2004).

Doğada bor, element olarak ^{10}B ve ^{11}B olarak isimlendirilen iki ayrı kararlı izotoptan oluşmaktadır (Eti Maden 2020). ^{10}B ve ^{11}B izotoplarının doğada bulunma oranı sırasıyla %19,1-20,3 ve %79,7-80,9 arasındadır (Miessler ve Tarr 2002). Günümüzde varlığı bilinen işletilebilir tenör değeri ve ekonomik olarak üretimi yapılabilen konsantrasyona sahip bor cevheri maden yataklarındaki; ^{10}B niceliği Türkiye’de yüksek iken, ABD de düşük seviyededir (Özkan ve Lyday 1995, Özkan vd. 1997). Bunun yanı sıra bahsi geçen maden yataklarının volkanik ve hidrotermal hareketliliğin fazla olduğu ve kuraklığın etkin olduğu bilinmektedir (Ediz ve Özdağ 2001, Kılıç 2004).

Bor elementi doğada serbest halde bulunmayıp genel olarak çeşitli mineral yapıları içerisinde yer almaktadır. Bilim adamları 2000’li yıllara kadar olan zaman diliminde, 230 adet bor mineralinin doğal olarak oluştuğu tespit etmiştir (Garrett 1998, Helvacı 2017) fakat teknolojinin gelişmesiyle birlikte yeni analitik teknikler kullanılarak yeni bor minerallerinin tanımlanmasına devam edilmesi gerekmektedir. Bunun yanı sıra yeryüzünde 250’den fazla bor minerali tespit edilmiş olup, bunların içerisinde en yaygın bulunanlar ise kalsiyum, sodyum, magnezyum tuzlarıdır (Cooper vd. 2015).

2.1.1 Bor Elementinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Bor ilk olarak bakıldığında arazide beyaz renkli bir kaya olarak görülmektedir. Ancak amorf ve toz halde olduğu zaman koyu kahverengi bir renge sahip olmasına rağmen, sert ve oldukça gevrek yapılı, monoklinik kristal formda ise, sarımsı kahverengidir (Özkan vd. 1997). Bunun yanı sıra ısıya maruz bırakıldığında oldukça dayanıklı ve çok sert bir elementtir. Bor elementi daima oksijene bağlı olarak bulunmasıyla birlikte (Christ ve Clark 1977) boratlar, borik asit veya bor-oksijen içeren mineraller şeklinde tanımlanmıştır (Carpenter ve Kistler 2006).

Bor elementi birkaç amorf ve aynı zamanda altı polimorf allotropa sahiptir (Werheit vd. 2010). Yeryüzünde su, toprak ve kayalarda yaygın olarak bulunan kristal veya amorf yapıdaki bor elementi miktarı 10 ppm seviyesindedir (Helvacı 2015a). Tane boyutu incelendiğinde (mikron boyutta) amorf bor kolaylıkla ve hatta yüksek hızda reaksiyona girerken, kristal halinde aynı durum söz konusu değildir. Bor, diğer elementlerle bağ kurduğu zaman metal dışındaki bileşikler gibi davranır. Ancak bor bileşiklerinden farklı olarak saf bor, karbona benzer şekilde elektrik iletkenidir. Kristalize bor görünüm ve optik özellikler açısından elmasa benzer ve hemen hemen elmas kadar serttir (Ediz ve Özdağ 2001).

Bor elementinin fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Bulunduğu arazinin morfolojik durumu ve ayrıca tane boyutuna bağlı olarak kimyasal bileşimi değişiklik gösterebilmektedir (Othmer vd. 2004).

Çizelge 2.1 Bor elementinin fiziksel özellikleri (Othmer vd. 1978).

Fiziksel Özellikler	
Atom Ağırlığı	10,81 [g/mol]
Kaynama Noktası	4 275°K – 4 002°C – 7 236°F
Görünüşü	Sarı-Kahverengi, ametal kristal
Ergime Noktası	2 573°K – 2 300°C – 4 172°F
Atomizasyon Entalpisi	573,2 kJ/mol, (25 °C’de)
Füzyon Entalpisi	22,18 kJ/mol
Buharlaşma Entalpisi	480 kJ/mol
Elektriksel İletkenlik	1.0*10 ⁻¹² [cm ⁻¹]
Termal İletkenlik	0,274 [W/cm.K]
Yoğunluk [g/cm³]	
Amorf	2,3
α-rombohedral	2,46
α-tetragonal	2,31
β-rombohedral	2,35
Sertlik	
Mohs	9,3
Vickers	49.000
Termal Genleşme Katsayısı	0,0000083 (0°C’de)
Elastik Modülü	Bulk: 320/GPa
Fiziksel Durumu	Katı (20°C ve 1atm)

Oksijene karşı ilgisinin fazla olmasıyla birlikte silisyum ve karbon elementi ile benzer özelliklere sahip olup, periyodik cetvelin 3A grubunun ilk elementi ve üç tane dış elektron olan grubunun tek nonmetalik elementidir. Tabiatta doğal olarak ¹⁰B ve ¹¹B halinde bulunurken, ⁸B ve ¹²B olan iki radyoaktif izotopu da bulunmaktadır. Bahsi geçen iki izotopun çekirdeği spine olduğu için nükleer magnetik rezonans araştırmalarının konusu olmaktadır (Greenwood ve Earnshaw 2012).

Bor kendine has bir kimyasal yapısı olması nedeniyle, organik ve inorganik kimya alanlarının yanı sıra metalurji ve malzeme bilimleri içinde hammadde sağlamaktadır. Bor-P ve Bor-As Bileşikleri, Bor-S ve Bor-Se Bileşikleri, Borhidrürler, bor okso bileşikleri, bor-N bileşikleri, bor halojenürler, organobor bileşikleri önemli bor ürün gruplarıdır (Ünlü 2016). Bor elementinin kimyasal özellikleri Çizelge 2.2’de verilmektedir.

Çizelge 2.2 Bor elementinin kimyasal özellikleri (Othmer vd. 1978).

Kimyasal Özellikler	
Elektrokimyasal Eşdeğer	0,1344 g/amp-hr
Elektronegativite	2,04 (Pauling)
Füzyon Isısı	50,2 kJ/mol
İyonizasyon Potansiyeli	Birinci: 8,298 eV İkinci: 25,154 eV Üçüncü: 37,93 eV
Valans Elektron Potansiyeli	190 eV

Kristal bor kimyasal özellik olarak ametal olmasının yanı sıra, oda sıcaklığı değerlerinde hava, su ve inorganik asitler ile (hidroklorik/hidroflorik) soy davranışlar göstermektedir. Fakat sıcak ortamda nitrik asit ile tepkimeye girerek borik asite dönüşmektedir. Aynı koşullar altında bor; nitrojen ile birlikte bor nitrit (BN), titanyum ile birlikte titanyum diyorit (TiB_2) ve sıcaklık arttırıldığı zaman saf oksijen ile tepkimeye girip bor oksit (B_2O_3), sanayide kullanılan bileşikler oluşturabilmektedir. Bor mineralleri içeriğinde bulunan Ca, Na ve Mg elementleri baz alınarak sınıflandırılıp, hidratlı bileşikler halinde bulunurlar (Wood 1994, Boron Properties 1997).

2.1.2 Bor Mineralleri

Bor yer kabuğunda serbest olarak bulunmamakla birlikte 250'den fazla mineralin kimyasal yapısında yer almaktadır (Helvacı 2015a). Teknolojinin gelişimine bağlı olarak kullanılan ekipmanların gelişmesiyle birlikte endüstrinin birçok alanında kendine kullanım alanı bulmaktadır. Bor mineralleri yapılarında bulunan farklı miktarlardaki bor oksit (B_2O_3) içeriklerine bağlı olarak ekonomik işletilebilmektedir. Ayrıca kimyasal bileşiminde barındırdıkları metal(lere), bünyelerindeki su miktarına ve kristal yapılarına göre isimlendirilmektedir (İpekoğlu ve Polat 1987). Ticari olarak değer gören bor mineralleri; tinkal ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), kolemanit ($CaB_6O_{11} \cdot 5H_2O$), datolit ($Ca_2B_2Si_2O_9 \cdot H_2O$), kernit ($Na_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$), üleksit ($NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$), pandermit

($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_9 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), borasit ($\text{Mg}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$), hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sassolit (doğal borik asit H_3BO_3)'dir (Eti Maden 2021).

2.1.2.1 Boraks (Tinkal) ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)

Yer kabuğunda en yaygın bulunan bor minerallerinden biri olup, endüstriyel anlamda en önemli ticari mineraldir (Helvacı ve Orti 2004). Kimyasal bileşimi $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, özgül ağırlığı $1,7 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Monoklinik kristal sisteminde kristalleşen tinkal minerali, %36,5 B_2O_3 içeriğine sahiptir (Garrett 1998). Mohs sertlik skalasında 2-2,5 mohs arasında değişiklik göstermektedir. Suda kolay çözünbilmesinin yanı sıra, çözünürlük ve çözünme hızı sıcaklığa bağlı olarak artmaktadır (Helvacı 2004). Yer kabuğunda saydam ve renksiz olmasına rağmen içerisinde bulunan safsızlıklara bağlı olarak pembe, sarımsı, gri renklerde de gözlemlenebilmektedir (Ediz ve Özdağ 2001). Tinkal cevheri kolay bir şekilde bozunarak, bünyesinde barındırdığı suyu kaybedip, tinkalkonite dönüşebilmektedir. US Borax tarafından Boron/Kaliforniya ve Tincalayu/Arjantin'de işletilmekte olan yatakların temel minerali tinkaldir. Dünyada en büyük tinkal rezervine sahip ülke Türkiye'dir ve Eskişehir'in Kırka ilçesinde bulunmaktadır (DPT 2008).

2.1.2.2 Kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

Ülkemiz bor kaynakları arasında dünya çapında en büyük kolemanit rezervlerine sahip olmasının yanı sıra, ticari olarak bakıldığında birçok farklı kalsiyum borat oluşumları arasında en önemlisidir (Helvacı 2017). Kimyasal bileşimi $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, özgül ağırlığı $2,42 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Monoklinik kristal sisteminde kristalleşen kolemanit minerali, %50,82 B_2O_3 içeriğine sahiptir (Garrett 1998). Renksiz veya beyaz renge sahip olup, sertliği 4,0-4,5 arasında değişmektedir. Killer içerisinde cevher boşluklarında iri, parlak ve saydam kristaller halinde bulunan kolemanit cevheri, suda oldukça yavaş çözünürken HCl asit ile hızlı çözünmektedir (Alkan ve Doğan 2004). Ekonomik olarak işletilebilir yüksek tenör değerlerine sahip olan Türkiye, dünyanın en büyük kolemanit yataklarına ev sahipliği yapmaktadır. ABD/Death Valley bölgesinde kayda değer rezervlere sahip olmasına rağmen, günümüzde kısıtlı miktarlarda üretim yapmaktadır (Helvacı 2004).

2.1.2.3 Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

Kimyasal bileşimi $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, özgül ağırlığı $1,95 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Monoklinik kristal sisteminde kristalleşen kernit minerali, %51,00 B_2O_3 içeriğine sahiptir (Garrett 1998). Renksiz veya beyaz renge sahip olup, sertliği 2,5'tir. Soğuk suda az çözünbilmektedir. (Özkan vd. 1997). Türkiye de Eskişehir Kırka bor maden yataklarının Na-borat kütlelerinin alt kısımlarında bulunmaktadır. Dünya'da ise Boron/Kaliforniya'da önemli miktardaki kernit minerali bulunmakla birlikte, US Borax tarafından rafinasyon fabrikalarında işlenmektedir (Helvacı 2004). Bunun yanı sıra kernit minerali boraks mineraline göre, daha yüksek borik asit içermektedir (Garrett 1998).

2.1.2.4 Üleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$)

Kimyasal bileşimi $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olan üleksit minerali, bünyesinde kalsiyum ve sodyum barındıran ekonomik olarak değerli olan bir bor mineralidir. Monoklinik kristal sistemine sahip olup, üleksit mineralinin özgül ağırlığı $1,96 \text{ g/cm}^3$, içeriğindeki B_2O_3 miktarı ise %42,95'tir (Garrett 1998). Üleksit tek bir büyük kristal olarak bulunmayıp, lif demetleri oluşturmaktadır. Rengi beyaz olmasıyla birlikte kısmen saydam görünüşte olmasının yanı sıra pamuk gülü olarak isimlendirilmektedir. Sıcak su ve asitte kolay bir şekilde çözünbilmesine rağmen, soğuk suda az miktarda çözünmektedir (Özkan vd. 1997). Genel itibarıyla kolemanit, hidroborosit ve probertit mineralleriyle birlikte oluşmuşlardır. Üleksit ve probertit oluşumları Türkiye ve Kaliforniya'daki borat yataklarında yer almaktadır. Türkiye'de önemli miktarlarda üleksit rezervlerinin bulunmasıyla birlikte, dünyada Çin ve Güney Amerika And dağlarında da üleksit yatakları mevcuttur (Helvacı 2017).

2.1.2.5 Pandemit ($\text{Ca}_4\text{B}_{10}\text{O}_{21} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

İnce taneli bir yapı göstermesinin yanı sıra, sık dokulu ve süt beyazı renge sahip bir mineraldir. Bulunduğu arazinin jeolojik durumuna bağlı olarak, sert boynuz yapısı göstermesine karşın, çeşitli dış etkenlerle ayrıştığında kaolin minerali ile benzerlik göstermektedir (Helvacı ve Alaca 1991). Katmalı bir yapıya sahip olup, pentaborat

grubunda yer almaktadır (Ropp 2013). Triklitik kristal sistemine sahip olup, mineralin özgül ağırlığı $2,40 \text{ g/cm}^3$, içeriğindeki B_2O_3 miktarı ise %49,8'dir (Garrett 1998). Aragonit ve sıcak su kaynaklarının birlikte çökmesiyle oluşan çökellerde bor yatakları oluşmaktadır. Türkiye'de Sultançayırı ve Bigadiç bor yataklarında bulunmaktadır. Bunun yanı sıra bor minerallerinde bol miktarda kil ve jips mineralleri gözlemlenmektedir (Helvacı 2004).

2.1.2.6 Hidroborasit ($\text{CaMgB}_6\text{O}_{11} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Monoklinik kristal sistemine sahip olup, hidroborasit mineralinin özgül ağırlığı $2,17 \text{ g/cm}^3$ (Demircioğlu 1973), içeriğindeki B_2O_3 miktarı ise %50,5'tir (Garrett 1998). Bir çekirdekten iğne ve ışınsal şekilde oluşmuş kristal kümelerinin rasgele yönlendirilerek ve birbirini kesen kümecikler halinde bulunmasıyla birlikte, lifsi bir doku gözlemlenmektedir. Beyaz renkte olup, içerisinde bulunan safsızlıklar (empüriteler) değişkeninde, sarı ve kırmızı gibi renklerde (arsenik miktarına göre) gözlemlenmektedir (DPT 2008). Tunalit, probertit, kolemanit ve üleksit ile birlikte bulunmasının yanı sıra, ülkemizde Emet, Doğanlar, İğdeköy ve Kestelek bölgelerinde bulunmaktadır (Helvacı 2015a).

2.1.2.7 Sassolit (H_3BO_3)

Sassolit H_3BO_3 (borik asit veya ortoborik asit olarak adlandırılır) bor mineralinin zayıf bir asididir. Bor asit; bor oksitinin (B_2O_3) bir hidratı olup, beyaz renkli, kokusuz, kristal yapıya ve suda çözünabilir yapıya sahip olan bir maddedir (Jansen 1999). Sıcak su kaynakları ve volkan bacalarında kükürt ve amonyum tuzları ile birlikte bulunmaktadır (Sarıöz ve Nuhoglu 1992). Soğuk suda zor çözünmesinin yanı sıra sıcaklığın artmasıyla birlikte çözünürlüğü artmaktadır (Çeçen 1969). Bunun yanı sıra, çözeltiye Na_2SO_4 , K_2SO_4 ve KCl gibi tuzlarla çözünürlüğü artmasına rağmen, NaCl gibi tuzlarla ve mineral asitleriyle çözünürlüğü düşmektedir (Othmer vd. 1978). Triklitik kristal sistemine sahip olup, sassolit mineralinin özgül ağırlığı $3,4 \text{ g/cm}^3$, içeriğindeki B_2O_3 miktarı ise %56,3'tür. İçeriğindeki safsızlıklara bağlı olarak beyaz, gri, sarı renklerine sahip olup, sertliği 1'dir.

2.1.3 Dünya Bor Rezervleri

Yeryüzünde önemli rezervlere sahip bor yatakları; Türkiye, Rusya, Güney Amerika ve ABD’de bulunmakta olup; karasal tortullar, neojen yaşlı ve volkanizma ile ilişkili olduğu gözlenmektedir (Helvacı 2015a). Bor mineralleri özellikleri ve bulunduğu ülkeler Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bor mineralleri özellikleri ve bulunduğu ülkeler (Garrett 2004)

Mineral Grubu	Mineral Adı	Formülü	% B ₂ O ₃	Notlar/Bulunduğu Yer
Hidrojen boratlar	Sassolit (Doğal Borik Asit)	H ₃ BO ₃	56,3	Doğal borik asit. İlk kez İtalya’da üretilmiştir
Sodyum Boratlar	Boraks (Tinkal)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	36,5	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Bolivya, Hindistan
	Tinkalkonit (Mohavit)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·5H ₂ O	48,8	Orta derecede kullanım oranına sahip veya aksesuar olarak kullanılmaktadır.
	Kernit (Razorit)	Na ₂ B ₄ O ₇ ·4H ₂ O	51	Türkiye, A.B.D., Arjantin, Çin
Sodyum-Kalsiyum Boratlar	Üleksit (Boronatrokalsit)	NaCaB ₃ O ₉ ·8H ₂ O	43	Türkiye, Arjantin, ABD, Bolivya, Peru ve Şili, Sırbistan, Çin
	Propertit, Kramerit	NaCaB ₃ O ₉ ·5H ₂ O	49,6	Türkiye, A.B.D
Kalsiyum Boratlar	Nobleit	CaB ₆ O ₁₀ ·4H ₂ O	62,0	ABD’de Death Valley bor yataklarında bulunmaktadır.
	Inyoit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·13H ₂ O	37,6	Kazakistan, Arjantin
	Meyerhoffit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·7H ₂ O	46,7	
	Kolemanit	Ca ₂ B ₆ O ₁₁ ·5H ₂ O	50,8	Türkiye (En büyük rezerv)
	Pandermit, Priseit	CaB ₁₀ O ₉ ·7H ₂ O	49,8	Türkiye, Peru
Kalsiyum Borosilikatlar	Datolit	CaBSiO ₄ OH	24,9	Rusya, Kazakistan
	Havlit	Ca ₄ Si ₂ B ₁₀ O ₂₃ ·5H ₂ O	44,5	Türkiye (Bigadiç, Susurluk)
	Danburit	CaB ₂ Si ₂ O ₈	28,3	ABD (Danbury ve Connecticut)
Magnezyum Boratlar	Hidroborasit	CaMgB ₆ O ₁₁ ·6H ₂ O	50,5	Türkiye, Kazakistan, Arjantin
	İnderborit	CaMgB ₆ O ₁₁ ·11H ₂ O	41,5	Kazakistan (İnder Gölü)
	Aşarit (Szaybelit)	MgBO ₂ OH	41,4	Kazakistan, Çin
	Inderit	MgB ₃ O ₃ (OH) ₅ ·5(H ₂ O)	37,3	Kazakistan (İnder Gölü)
	Kurnakovit	Mg ₂ B ₆ O ₁₁ ·15H ₂ O	37,3	Kazakistan (İnder Gölü)
	Borasit	Mg ₃ B ₇ O ₁₃ Cl	62,2	Türkiye (Kırka, Emet, Bigadiç)
	Suanit	Mg ₂ B ₂ O ₅	46,3	Kuzey Kore (Suan)
	Kotoit	Mg ₃ B ₂ O ₆	36,5	Bundjiro Koto (1856-1935)
	Pinnoit	MgB ₂ O ₄ ·3H ₂ O	42,5	Almanya, ABD (Kaliforniya/Death Valley)
Diğer Boratlar	Kahnit	CaAsBO ₆ ·2H ₂ O	11,7	Türkiye (Emet)
	Vonsenit	(Fe,Mg) ₂ FeBO ₅	10,3	ABD (Kaliforniya/Riverside)
	Ludvigite	(Fe,Mg) ₄ Fe ₂ B ₂ O ₇	17,8	Ernst Ludwig (1842-1915)
	Tunelit	SrB ₆ O ₁₀ ·4H ₂ O	52,9	George Tunnel (1900-1996)
	Bakerit	Ca ₄ B ₄ (BO ₄)(SiO ₄) ₃ (OH) ₃ ·(H ₂ O)	27,9	ABD (Kaliforniya/Death Valley)
	Searlesit	NaBSi ₂ O ₅ (OH) ₂	17	ABD (Kaliforniya/ Searles Gölü)
	Teepelit	Na ₂ B(OH) ₄ Cl	21,7	ABD (Kaliforniya/ Searles Gölü)

ABD'nin Kaliforniya Eyaletinin güneyinde yer alan "Mojave Çölü", Güney Amerika'da yer alan "And Kemerı", Türkiye'nin de yer aldığı "Güney-Orta Asya Orojenik Kemerı" ve Doğu Rusya olup, ticari değere sahip olan bor rezervleri dört bölgede toplanmıştır. Veriler göz önüne alındığında Batı Anadolu dünyanın en büyük bor rezervine sahiptir (Kistler ve Helvacı 1994, Helvacı ve Alonso 2000). Ülkeler bazında Eti Maden 2021 Bor Sektör Raporlarına göre 2020 yılına ait bor rezervleri Çizelge 2.4'te verilmektedir.

Çizelge 2.4 Dünya bor rezervleri (Eti Maden 2021).

Ülkeler	Toplam rezerv (Bin ton B ₂ O ₃)	Dağılım (%)
Türkiye	956 000	73,6
Rusya	100 000	7,7
ABD	80 000	6,2
Şili	41 000	3,2
Çin	36 000	2,8
Peru	22 000	1,7
Sırbistan	21 000	1,6
Bolivya	19 000	1,5
Kazakistan	15 000	1,2
Arjantin	9 000	0,7
TOPLAM	1 299 000	100

Ülkemiz bor yatakları dışında kalan ve önem arz eden bor yatakları rezerv dağılımları ise çeşitli kaynaklardan alınan verilere göre aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir.

Amerika Birleşik Devletleri:

- **Boron (Kramer) Yatakları, Kuzey Amerika:** Kramer bor maden yatakları Los Angeles'in Kuzeydoğusuna 15 km mesafede, kuzey batıda ise Mojave ve Barstow şehirleri arasında yer almaktadır. Yatak uzunluğu 1,6 km, genişliği 0,8 km ve kalınlığı 100 m boyutlarında olup, kernit kütleleri ve merceksi boraks ile arakatlı montmorillonit-illit türü kil minerallerinden oluşmaktadır (Helvacı 2015c). Bu bölgede üretimi yapılan bor minerali boraks (%25-28 B₂O₃) ve kernit (%32 B₂O₃) olup, açık ocak üretim yöntemiyle işletilmektedir. B₂O₃ bazında 2020 yılı verileri incelendiğinde yatağın toplam rezervi 15 milyon ton olup, 480 bin bor minerali üretimi gerçekleştirilmiştir (İnt. Kyn.1).

- **Searles Lake Yatağı Kaliforniya:** Searles Lake bor maden yatakları Kaliforniya'nın güneydoğusunda Boron ve Death Valley arasında yer almaktadır. Çözelti madenciliği ile işletilen maden yatağında üleksit ve tinkal üretimi yapılmaktadır. Ağırlıklı olarak soda külü üretilmekle birlikte; borik asit, sodyum borat ve sodyum sülfat üretimi de gerçekleştirilmektedir (Eti Maden 2021).
- **Fort Cady Kalsiyum Bor Yatağı, Mojave Desert Kaliforniya:** Eti Maden ve Rio Tinto tarafından işletilen bor yatakları dışında dünyadaki en büyük kolemanit rezervlerine sahiptir. Günümüzde üretimi yapılmayan sahada bulunan kolemanit cevheri, düşük tenör içeriği ve derinde olması sebebiyle çıkartılması ve işlenmesi zor olması nedeniyle maliyeti yüksektir (Eti Maden 2021).
- **Death Valley Bor Yatakları/Billie Mine:** Kolemanit, üleksit ve havlit minerallerini içeren yatak yer altı üretim yöntemleriyle işletilmekte olup, günümüzde üretim yapılmamaktadır (Eti Maden 2021).

Güney Amerika Ülkeleri: Şili, Peru, Bolivya ve Arjantin ortak sınırlarında And dağlarında 885 km bir hat boyunca kırktan fazla borat yatağı yer almaktadır (Helvacı 2015c). Söz konusu maden yataklarının tenör değerleri oldukça düşük olup, geniş bir alana küçük rezervler halinde yayılım göstermektedir. Genel itibariyle rezervlerin büyük bir kısmını üleksit (sodyum kalsiyum borat) minerali oluşturmakta olup (Eti Maden 2021), önemli miktarda da kolemanit ve hidroborasit mineralleri bulunmaktadır (Carpenter ve Kistler 2006).

- **Tincalayu, Arjantin:** Söz konusu maden yatağının tenör değeri %13,8 B_2O_3 olup, 6,8 milyon ton rezerve sahiptir. Bunun yanı sıra hali hazırda üretimi gerçekleştirilen rafine bor tesisinin yılda 30 bin ton üretim kapasitesinden 100-120 bin ton/yıl üretilmesi için çalışmalar devam etmektedir (Eti Maden 2021).

- **Salar de Olaroz, Arjantin:** Söz konusu maden yatağının potasyum ve bor kaynakları bulunmaktadır. Bununla birlikte havzada lityum 690 mg/L, potasyum 5 730 mg/L ve bor 1 050 mg/L içerdiği tahmin edilmektedir (Eti Maden 2021).
- **Salar de Surire Bor Cevheri Yatağı, Şili:** Bor maden yatakları arasında üleksit minerali bakımından en büyük rezerve sahiptir. Bunun yanı sıra B_2O_3 içeriği açısından bakıldığında; 30 milyon kapasiteye sahip olup, borik asit üretimi yılda 36 bin ton kapasiteye sahiptir (Eti Maden 2021).
- **Salar de Uyuni, Bolivya:** Söz konusu bölgede 9,5 milyon ton üleksit minerali bulunmasının yanı sıra, 7 milyon ton lityum rezervine sahiptir. Ayrıca aylık 1 500 ton kalsine üleksit minerali üretilmekte ve %48 B_2O_3 içeriğine sahiptir (Eti Maden 2021).
- **Salar de Carcote ve Salar de Ascotan, Kuzey Şili:** Salar de Carcote ve Salar de Ascotan yataklarında B_2O_3 miktarı baz alındığında 7 milyon ton üleksit rezervine sahiptir (Eti Maden 2021).
- **Meksika:** Cajon, Bellota ve Pozo Nuevo alanlarında çeşitli araştırmalar neticesinde, Cajon bölgesinde %10,6 B_2O_3 içeriğine sahip 11,6 milyon ton kaynağa sahip olduğu tahmin edilmektedir (Eti Maden 2021).

Asya Bor Yatakları: Asya ülkelerinde yer alan bor maden yatakları, genel itibariyle magnezyum borat ve bazı bölgelerde tinkal ve borosilikatlardan oluşmaktadır. Çin'in on dört bölgesinde düşük tenör değerine sahip yüzden fazla bor maden yatağı bulunmaktadır. Ülkeye ait bor maden yataklarının %80'i Liaoning ve Qighai bölgesinde olup, tinkal ve sassolit minerali şeklinde bulunmaktadır.

Rusya Bor Yatakları: Dünya da önem arz eden üç önemli datolit yatağından biri olup, Dalnegorsk şehrinde yer almaktadır. Yatağa ait B_2O_3 tenörünün ortalama %9-10 arasında olduğu ve rezervinin ise yaklaşık 230 milyon ton olduğu bilinmektedir. Rus bir

şirket tarafından işletilen maden yataklarında; kalsiyum borat, bor oksit ve konsantre datolit mineralleri elde edilmektedir (Eti Maden 2021).

Sırbistan: Jadar Bor Havzasındaki lityum rezervinin 136 milyon ton olduğu ve bunun yanı sıra bor minerali kaynağının ise, B_2O_3 miktarı baz alınarak 20 milyon ton olduğu bildirilmiştir (Eti Maden 2021).

2.1.4 Türkiye Bor Rezervleri

Türkiye bor maden yatakları Batı Anadolu ve Marmara Denizinin güney bölgesine yaklaşık 300 km doğu–batı ve 150 km kuzey–güney yönlü olarak uzanmaktadır. Türkiye de bulunan başlıca bor maden yatakları Balıkesir (Bigadiç-Sultançayırı), Bursa (Kestelek), Eskişehir (Kırka) ve Kütahya (Emet-Hisarcık) şehirlerinde yer almaktadır (Helvacı 2015b). Ülkemiz bor maden yatakları genellikle açık ocak madenciliğiyle işletilmekte olup (Eti Maden 2021), tinkal mineral yatakları Kırka, kolemanit mineral yatakları ise; Emet, Kestelek ve Bigadiç’te bulunmaktadır (Helvacı 2015b). Ayrıca Bigadiç’te üleksit rezervi de bulunmakta olup, Kestelek’te ise kolemanit ile birlikte zaman zaman üleksit yan ürün olarak elde edilmektedir. Söz konusu maden yatakları dünyanın en büyük bor rezervlerine sahip olmasının yanı sıra, yüksek borik asit içeriği (B_2O_3) nedeniyle, ekonomik olarak işletilebilmesi en kolay maden yataklarıdır (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 Türkiye bor rezervleri (Eti Maden 2021).

Müessese	Tesisler	Ürün	Rezerv (ton)
Emet Bor İşletme Müdürlüğü	Açık ocak Konsantratör	Konsantre Kolemanit Boraks Asit Konsantre Kolemanit	1 804 886 171
Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü	Açık ocak Konsantratör	Konsantre Üleksit Öğütülmüş Kolemanit	815 398 134
Kırka Bor İşletme Müdürlüğü	Açık ocak Konsantratör	Tinkal Konsantresi Boraks Pentahidrat	618 761 479
Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü	Açık ocak	Konsantre Kolemanit	5 254 923
Toplam			3 244 300 707

Türkiye bor rezervlerinin %55,63'i Emet/Kütahya, % 25,14 Bigadiç/Balıkesir, %19,07 Kırka/Eskişehir, %0,16 Bursa/Kestelek bölgesinde yer almaktadır. Mineralojik ve jeolojik açıdan oldukça benzerlik gösteren borat yatakları, bulunduğu ortamdaki karasal neojen yapı, neredeyse her yerde kireç taşlarıyla başlayıp, tüflere ara katlı killi-marnlı boratlı serilere geçer ve üst kısımlarda kireç taşlarıyla sonlanmaktadır (Sarıöz ve Nuhoglu 1992, Sümer 2004).

2.1.4.1 Kırka Bor İşletme Müdürlüğü

Kırka Bor İşletme Müdürlüğü Eskişehir iline 74 km mesafede olup, Seyitgazi ilçesi sınırları içerisinde bulunan Kırka beldesinin 4,5 km batısında yer almaktadır. Türkiye'nin en büyük boraks cevheri olup, açık ocak üretim yöntemiyle işletilmektedir. Neojen istif, alttan üste doğru volkanik kayalar ve tuf; marn ve tuf ara katlı alt kireçtaşı; borat zonu; üst kilitaşı; çört batlı marn ve tuf içeren üst kireçtaşı ve bazaltlardan oluşur. Söz konusu bölgede bor minerali olarak boraks bulunmasının yanı sıra, az miktarlarda kolemanit ve üleksit mineralleri de bulunmaktadır. Ayrıca yatakta tinkalkonit, kernit, inyoit, meyerhofferit, kurnakovit, inderborit, inderit, hidroborasit ve tünelit mineralleri de bulunmaktadır (Helvacı 2015c). Tesiste yıllık ortalama 1 150 000 ton %25-27 B₂O₃ içerikli tinkal cevheri işlendikten sonra 800 000 ton %31,5 B₂O₃ içerikli konsantre cevher elde edilmektedir. Elde edilen konsantre cevher bor türevleri tesisinde işlenip, %48 B₂O₃ içerikli 480 000 ton bor türevi ve 60 000 ton susuz boraks üretilmektedir. Tesis verimi yaklaşık %82 olup, %12-13 B₂O₃ içerikli malzeme atık barajında depolanmaktadır (Gül vd. 2014).

2.1.4.2 Emet Bor İşletme Müdürlüğü

Emet Bor İşletme Müdürlüğü Kütahya iline 100 km mesafede olan Emet ilçesinde yer almaktadır. Söz konusu tesislerde kolemanit üretimi; Emet ilçesinin kuzeyine 3,5 km uzaklıkta Espey ve Hisarcık ilçesinin güneyine 4 km uzaklıkta olan Hamamköy bölgesinde yer almaktadır. Tesislerde üretim açık ocak üretim yöntemiyle üretilmektedir. Üretim başlıca kolemanit olmasının yanı sıra, bor minerallerini içeren neojen havzalardan biridir. Bor minerali, kil, tuf ve marn ile ara katlı olup, bor

merceklerinin üst ve alt sınırlarında kireç taşı oluşumlar gözlenmektedir. Bölgede bor mineralleri olarak probertit ve kolemanit olmasıyla birlikte; az miktarlarda hidroborasit, üleksit ve meyerhofferit bulunmaktadır. Ayrıca Emet Bor yataklarında nadir gözlenen; terrujit, viçit-A, kahnit ve tünellit minerallerini içermektedir (Helvacı 2015c). Tesislerde zenginleştirme işlemi; elle ayıklama, yıkama, dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma yapılmaktadır. Hisarcık Bor İşletme tesisinde yıllık ortalama 900 000 ton yaklaşık %28 B₂O₃ içerikli bor cevheri işlendikten sonra, 450 000 ton %40-44 B₂O₃ tenörlü -100+25 mm, -25+3 mm ve -3+0,2 mm tane boyutlarında kolemanit konsantresi elde edilmektedir. Bunun yanı sıra Espey Bor İşletme tesisinde; yıllık ortalama 300 000 ton yaklaşık %27-28 B₂O₃ tenörlü bor cevheri işlendikten sonra, 120 000 ton %43-46 B₂O₃ tenörlü -100+25 mm, -25+3 mm ve -3+0,2 mm tane boyutlarında üleksit konsantresi elde edilmektedir. Tesis verimleri %75-80 arasında olup, ortalama %12-13 B₂O₃ tenörlü malzeme atık barajlarında depolanmaktadır (Gül vd. 2014).

2.1.4.3 Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü

Kestelek Bor İşletme Müdürlüğü, Bursa/Mustafa Kemal Paşa ilçesinin güneydoğusuna 23 km uzaklıktaki Kestelek bölgesine kurulmuş olup, Bandırma'ya 83 km uzaklıkta yer almaktadır. Bor maden yatakları, kütleler veya nodüller ve lifsi, özşekilli kristallerin ince seviyeleri şeklinde kil mineralleri ile ara katlı olarak oluşmuştur. Bölgede bor mineralleri olarak; üleksit, probertit ve kolemanit olmasıyla birlikte az miktarlarda hidroborasit bulunmaktadır (Helvacı 2015c). Yatağın ortalama tenörü % 28-29,5 B₂O₃ içermektedir. Tesiste üretim açık ocak üretim yöntemiyle gerçekleştirilerek üretilen cevher; boyut küçültme işlemlerine tabi tutularak -100+25 mm, -25+3 mm ve -3 mm tane boyutlarına sınıflandırılmaktadır. -100+25 mm boyutundaki cevher triyaj yöntemiyle %45 B₂O₃, -25+3 mm boyutundaki cevher spiral klasifikatör yöntemiyle %40 B₂O₃, -3 mm ise 2 aşamalı spiral klasifikatör yöntemiyle %40 B₂O₃ tenörlü konsantreler elde edilmektedir (Ediz vd. 2004).

2.1.4.4 Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü

Bigadiç Bor İşletme Müdürlüğü Balıkesir iline bağlı, Bigadiç ilçesinin 12 km kuzeydoğusunda Osmanca köyü mevkiinde yer almaktadır. Dünyanın en büyük kolemanit ve üleksit yatağı olmakla birlikte, bor mineralleri alt ve üst zon olarak iki tür zonda oluşmuştur. Bahsi geçen zonlar diyajenez esnasında; klorit, zeolit ve montmorillonite dönüşen kalın tuf seviyeleriyle ayrılmaktadır. Her iki borat zonunda baskın mineral, üleksit ve kolemanittir. Ayrıca alt borat zonunda; hidroborasit, havlit ve probertit, üst borat zonunda ise; meyerhofferit, inyoit, terçit, tünellit, havlit, hidroborasit, pandemit ve rivadavit mineralleri yer almaktadır (Helvacı 2015c). Konsantratör tesisi 600 000 ton kapasiteye sahiptir ve yıllık 400 000 ton ayrı ayrı üleksit ve kolemanit konsantreleri elde edilmektedir. %25-27 B_2O_3 tenörüne sahip bor mineralleri dağıtma, elle ayıklama ve boyuta göre sınıflandırma işlerine tabi tutulduktan sonra; -100+25 mm, -25+3 mm ve -3+0,2 mm tane boyutlarında ortalama %42 B_2O_3 tenörlü kolemanit konsantresi üretilmektedir. Ayrıca tesiste aynı işlemlere tabi tutulan bor cevheri; -125+3 mm ve -3+0,2 mm tane boyutlarında yaklaşık %38,7 B_2O_3 tenörlü üleksit konsantresi elde edilmektedir. Kırma harmanlama tesisinde üretimi yapılan %40-42 B_2O_3 tenörlü 160 000 ton miktarda konsantre cevher 25 mm altına kırılarak ve ayrıca öğütme tesisinde %42 B_2O_3 tenörlü 80 000 ton miktarda konsantre cevher 45 mikron altına öğütülerek pazarlanmaktadır (Gül vd. 2014).

2.2 Bor Tesisleri Atıklarında Bulunan Değerli Metaller

Türkiye’deki bor üretim tesislerinde atık olarak çıkan killer içerisinde lityum, rubidyum, sezyum ve titanyum elementlerinin bulunduğu bilinmektedir.

2.2.1 Lityum

Petalit minerali bir cevher olarak İsveç’te çıkarılmıştır (Krebs 2006). 1817 yılında Jacob Berzelius’un laboratuvarında çalışmakta olan İsveç’li Kimyager Johan August Arfwedson, lityum alüminyum silikat ($LiAl(Si_2O_5)_2$) içeren petalit minerali analizini gerçekleştirirken lityum elementini keşfetmiştir (Kamiński vd. 2000, Emsley 2011).

Bu elementin potasyum ve sodyumun bileşiklerine benzer bileşikler oluşturan yeni bir alkali olduğunu da belirlemiştir. Ancak lityum hidroksit ve lityum karbonat bileşikleri daha fazla alkali özellikte olup, suda az miktarda çözündüğü tespit edilmiştir. Berzelius bu yeni elemente, katı bir mineralden elde edildiği için, Yunanca'da taş anlamına gelen 'lithos' kelimesinden gelen lityum adını vermiştir (Krebs 2006, Hu 2012). Arfwedson lityum tuzlarının aleve maruz bırakıldıkları zaman, yoğun kırmızı bir alev saçtığını gözlemlemiştir. Ancak elementi keşfetmiş olmasına rağmen saf metalik lityum elementini elde etmeyi başaramamıştır. 1821'de İngiliz kimyager Thomas Brande tarafından saf lityum metali, lityum hidroksitin elektrolizi ile elde edilmiştir.

Lityum, alkali metal grubunun ilk elementi olup, periyodik tablonun üçüncü elementidir (Karrech vd. 2020). Alkali metallerin tümünün içerisinde lityum; en yüksek erime noktası (180°C), kaynama noktası (1342°C) ve ısı kapasitesi özelliklerine sahip olmasının yanı sıra, en düşük iyonik çapa (60 pm) sahip olduğu bilinmektedir (Kamiński vd. 2000, Hu 2012).

Lityum diğer alkali metallere benzer şekilde gümüş beyazı renğinde oldukça yumuşak (Karrech vd. 2020) ve çelik bir bıçakla kolaylıkla kesilebilir özellik göstermektedir (Hu 2012). Mohs sertlik skalasına göre 0,6 sertliğe sahip olup, talk (hidratlanmış magnezyum silika) mineralinden daha yumuşak bir elementtir (Kunasz 2006). Tüm katı elementler arasında en hafif olan lityum 20°C sıcaklıktaki yoğunluğu 0,534 g/cm³'tür (Krebs 2006). Hidrojene göre daha elektronegatif özelliğe sahip olup, tüm alkali metaller içerisinde polarizasyon niteliği en yüksek olan elementtir. Bu sebeple oldukça verimli şekilde kimyasal enerji biriktirebilir. Lityum; fosforik asit (H₃PO₄) ve hidroklorik asit (HCl) gibi birçok farklı inorganik asit ve amonyak ile çözünebilmektedir. Lityum dışındaki diğer alkali metallerde olduğu gibi lityum su ile reaksiyon vermektedir. ⁴Li ile ¹²Li arasında değişiklik gösteren radyoizotopları vardır.

Son yörüngesinde tek bir elektron bulundurduğu için elektrik ve ısı iletkenliği yüksek, elektropozitif bir metaldir (Oliveira vd. 2015). Alkali metallerin hepsinin içerisinde en parlayıcı ve reaktif element olması sebebiyle, doğada serbest halde bulunmamaktadır

(Garrett 2004, Christmann vd. 2015), çeşitli tuz ve mineraller oluşturarak meydana gelmektedir (Garrett 2004, Christmann vd. 2015).

2.2.2 Rubidyum

Rubidyum (Rb), dördüncü en hafif metalik element olup, nadir alkali metallere biridir. Beyaz ve gümüş renklere sahip olup, yumuşak yapıda ve $1,52 \text{ g/cm}^3$ özgül ağırlığa sahiptir. Bunun yanı sıra erime noktası 39°C ve kaynama noktası 696°C 'dir (Mohammadi vd. 2015a). Düşük erime noktası ve dövülebilir özelliği sebebiyle, kimyasal olarak rubidyum metalinin aktif bir element olmasını sağlamaktadır (Mohammadi vd. 2015b). Ticari açıdan bakıldığında rubidyum kaynakları tuzlu suların yanı sıra, lepidolit ve muskovit gibi pegmatit tipi mineral yataklarında bulunmaktadır (Li vd. 2017). Teknolojinin gelişmesiyle birlikte rubidyum üretimi; foto elektrik hücreler, yakıt hücreleri, gece görüş ekipmanları ve fiber optik telekomünikasyon sistemleri gibi birçok farklı alanda kullanılması sebebiyle önem arz etmektedir (Yang vd. 2013). Bununla birlikte rubidyumca zengin minerallerin çok az olması sebebiyle, dünyada üretimi iki-dört ton ile sınırlı olmasına rağmen rubidyum mineraline olan talep her geçen gün artış göstermektedir (Mohammadi vd. 2015a).

2.2.3 Sezyum

Sezyum elementi periyodik cetvelde, atom ağırlığı 133 ve atom numarası 55 olup, rubidyumdan hemen sonra gelen alkali metaller grubunda yer almaktadır. 1860 yılında Bunsen ve Kirchhof tarafından iki mavi çizgisi ile spektral analizlerinde keşfedilmiştir. Gümüş beyazı rengi olup, $1,90 \text{ g/cm}^3$ özgül ağırlığı ve 28°C sıcaklıkta ergimektedir. Tepkimeye basit bir şekilde girmesinin yanı sıra, oldukça yumuşak bir metaldir. Ayrıca kolay oksitlenebilir ve doğada hidroksit halinde bulunmaktadır. Sezyum polüsit (pollucite: $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{Cs}_2\text{O} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$) mineralleri içeriğinde ve Be, Li, Ti minerallerinde (Lepidolit, Karnalit) yan ürün olarak elde edilmektedir. Pegmatit yataklarında triyaj ile %20'nin üzerinde Cs_2O içerikli konsantre üretimi gerçekleştirilebilir. Bunun yanı sıra tuz yataklarında da mevcuttur. Metal üretimi redüksiyon ve vakum distilasyonu yöntemi ile yapılmaktadır. Manyeto hidrodinamik güç jeneratörleri (MHD), termo-iyonik

konverterler, foto multiplier tüpleri (foto elektrik ve radyo tüpleri), biyolojik araştırmalar, uçaklarda iyon çevrimli roket motorları gibi birçok farklı alanda kullanımı bulunmaktadır (DPT 2008).

2.2.4 Titanyum

Titanyum, periyodik cetvelin 4B grubunda yer almasının yanı sıra, oldukça sert, gümüş–beyaz renkli, özgül ağırlığı 4,50 g/cm³, kaynama noktası 3 287°C, ergime noktası 1 668°C, atom ağırlığı 47,87, atom numarası 22 olan bir geçiş elementidir. Elektrik ve ısı iletkenliği demir elementine oranla daha düşüktür. Ayrıca kimyasallara karşı oldukça dayanıklı olup, oksijene karşı ilgisi yüksek bir metaldir. Korozyona karşı dayanıklı, hafif ve oldukça sağlam olması sebebiyle, çelik yerine tercih edilebilmesi ile birlikte çelik kadar sağlam yapıda ve hatta çelikten %45 daha hafiftir. Ekonomik olarak üretilebilir titanyum; rutil (TiO₂), ilmenit (FeTiO₃), brokit (TiO₂) ve anatas (TiO₂) minerallerinde bulunmaktadır. Titanyum maden yatakları ise, primer ve sekonder yataklar olmak üzere gruplandırılmaktadır. Paslanmaya karşı dirençliliği, oldukça sağlam ve hafif bir metal olması, ergime noktasının yüksek olması sebebiyle; hava araçlarının motorlarında, taşıtlarda, roketlerde, spor ve su altı ekipmanlarında ve tenis racketleri gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır (Yücel 2018).

2.3 Lityum Zenginleştirme

2.3.1 Lityum Mineralleri

Lityumun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu %0,007 (Swain 2017) oranında olduğu ve deniz suyunda da yaklaşık 0,17 ppm lityum olduğu tahmin edilmektedir (Vikström vd. 2013, Flexer 2018, Meng vd 2021). Ayrıca magmatik kayalarda ortalama lityum içeriği 28-30 ppm aralığındayken tortul kayalarda 53–60 ppm aralığında bulunmaktadır (Kunasz 2006, Evans 2014, Warren 2017). Lityum doğada geniş şekilde dağılım göstermekte olup; kaya, toprak, tuz gölleri, deniz suyu, petrol sahası suyu, jeotermal sular ve pek çok doğal suda bulunmaktadır (Kamiński vd. 2000, Helvacı vd. 2004, Warren 2017, Karrech 2020). Lityumun doğadaki ana kaynakları killeri; mineraller ve salamuralar (tuzlu yer altı suları) olup, ticari ölçekte üretim

minerallerden ve salamuralardan yapılmaktadır. Yaklaşık 150'den fazla lityum mineralinin varlığı bilinmesine rağmen, bunların çok az bir kısmının ticari olarak önemi bulunmaktadır (Wietelmann ve Bauer 2012, Flexer 2018).

Doğal lityum ^6Li (%7,59 bolluk) ve ^7Li (%92,41 bolluk) olmak üzere iki kararlı izotopa sahip (Coplen vd. 2002, Tomascak 2004, Kudryavtsev 2016, Liu vd. 2020,) olmasına karşın, kısa yarı ömürlü ve karasız olan ^4Li , ^5Li , ^8Li , ^9Li , ^{10}Li , ve ^{11}Li izotopları da bilinmektedir (Kamiński vd. 2000, Krebs 2006, Wang vd. 2014). Lityum doğada elementel olarak bulunmazken, çeşitli bileşik ve mineraller oluşturarak gözlemlenmektedir. Lityum içerikli mineraller daha çok granit yataklarında bulunmaktadır. Spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), lepidolit ($\text{K}[\text{Li},\text{Al}]_3[\text{Al},\text{Si}]_4\text{O}_{10}[\text{F},\text{OH}]_2$) ve ambligonit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{LiF}$) bunların en önemlileri iken; spodümen ve ambligonit sırasıyla yaklaşık %8 ve %10 ile bağlı olarak en yüksek lityum içerikli katı kaynaklardır. Lepidolit ve petalit mineralleri ise, doğada daha yaygın bulunmakla birlikte, daha düşük lityum içeriğine sahiptir ($\sim$ %4) (Hu 2012).

2.3.1.1 Spodümen

Genel itibarıyla spodümen mineralleri granit ve pegmatit oluşum gösteren maden yataklarında prizmatik kafes şeklinde oluşmuştur. Kimyasal formülü $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ olan ve ayrıca beta veya gama ışınları için iyi sonuçlar veren alüminasilikattır. Kimyasal bileşimi nedeniyle nötron dozimetresi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir (Lima vd. 2014). Mat ve camsı parlaklığının olmasının yanı sıra, doğal spodümen kristalinin rengi soluk leylak rengi ve pembeden koyu yeşil renge doğru değişiklik gösterebilmektedir. Söz konusu mineralin rengine bağlı olarak; yeşil renkteki hiddenite, pembe renkte kunzit ve renksiz-sarı renkteki tribhane olarak tanımlanmaktadır (Walker vd. 1997). Bünyesinde barındırdığı demir, sodyum, manganez, titanyum, ve krom (Salakjani vd. 2020), gibi safsızlıklara bağlı olarak farklı renklerde bulunabilen spodümen mineralinin 6,5-7 arasında sertliğe ve 3,1-3,2 g/cm^3 arasında yoğunluğa sahiptir (Wietelmann ve Bauer 2012). Spodümen minerali pegmatit yataklarında silikat mineral sınıflamasında yer alan; kuvars, feldispat ve mika gibi mineraller ile birlikte bulunmaktadır (Tadesse vd. 2019). Batı Avusturalya'nın güneybatı bölgesinde yer alan

Greenbushes kasabası, dünyadaki yüksek tenör içeriğine sahip lityum konsantresinin kazanıldığı en büyük madendir (Garret 2004).

2.3.1.2 Lepidolit

Kimyasal formülü $K[Li, Al]_3[Al, Si]_4O_{10}[F, OH]_2$ olup, bu grubun en iyi temsilcisi olan lityum mika mineralidir. $2,8-3 \text{ g/cm}^3$ arasında yoğunluğu olmasının yanı sıra mohs sertlik skalasında 2,5-3 arasında sertliğe sahiptir. Geçirdiği ayrışmaya ve kökenine bağlı olarak, bünyesinde %3,3-7,74 arasında Li_2O bulunmaktadır. Ayrıca ekonomik olarak üretilebilir değerlere sahip lityum mineralleri %3-4 arasında Li_2O tenörü gerektirmektedir. Lila, pembe veya grimsi mor renklerde olan lepidolit minerali, çoğunlukla %3-5 arasında rubidyum ve sezyum oksit içermektedir (Garret 2004, Kunasz 2006, Wietelmann ve Bauer 2012). Aynı zamanda lepidolit minerali; kuvars, kalsit, muskovit ve feldispat mineralleri ile birlikte bulunmaktadır (Tadesse vd. 2019).

2.3.1.3 Petalit

Kimyasal formülü $LiAlSi_4O_{10}$ olup, teorik olarak bünyesinde barındırdığı Li_2O tenörü %4,9 iken ortalama %3,5-4,5 arasında Li_2O bulunmaktadır. Gri, beyaz veya kırmızımsı renklerde olup, monoklinik sistemde kristallenmektedir. $2,4 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip olmasının yanı sıra, mohs sertlik skalasında 6,5 sertliğe sahiptir. Yüksek sıcaklıklarda (100°C) Si_2O ve β -spodümen ile birlikte bileşenlerine ayrılmaktadır (Garret 2004, Kunasz 2006, Wietelmann ve Bauer 2012).

2.3.1.4 Ambigonit

Ticari olarak ambigonit, genel formülü $Al_2O_3.P_2O_5.2LiF$ olup, kompleks yapıda lityum fosfat mineralidir. Süt beyazından griye dönük renge sahip olmasının yanı sıra, kahverengi ya da yeşil renklerde de bulunabilmektedir. İnci parlaklığı göstermektedir. 3 g/cm^3 yoğunluğa sahip olup, mohs sertlik skalasına göre 5,5-6 arasında sertliğe sahiptir. Madencilikte ekonomik olarak üretilebilir Li_2O tenörü %7-9 arasındadır. Fakat ambigonit geniş yayımlı yataklarda gözlenmezken, genellikle lityum mineralleri ile

ilişkili merceksi birikintilerde gözlemlenmektedir. Aynı zamanda diğer lityum içeren silikatlara göre asidik ortamda nispeten çözünmektedir. Geçmişte önemli bir lityum kaynağı olarak görülürken, günümüzde lityum karbonat üretim tesisleri için uygun hammadde kaynağı oluşturmamaktadır (Garret 2004, Kunasz 2006, Wietelmann ve Bauer 2012).

2.3.1.5 Saponit

Kimyasal formülü $(Ca,Na)_{0,3}(Mg,Fe)_3(Si,Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ olan saponit minerali montmorillonit ve nontronit ile birlikte smektit grubunun en yaygın üyelerinden biridir (İnt. Kyn. 2). Yeryüzünde yaygın olarak bulunması, geniş yüzey alanı ve termal kararlılıkları gibi önemli özelliklere sahip olmasının yanı sıra, sentetik ve doğal saponitler ve endüstride giderek daha fazla kullanım alanı bulmaktadır (Zhou vd. 2019). Bunun sonucu olarak herhangi bir smektit minerali gibi; yüksek katyon değişim kapasitesi, şişme ve reolojik özellikler, hidrasyon ve dehidrasyon, yüksek plastisite, bağlanma kapasitesi ve inorganik ve organik reaktiflerle reaksiyona girme yetenekleri gibi bilimsel olarak ilgi uyandıran benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir (Meyer vd. 2020). Saponit mineralleri trioktahedral sistemde kristallenir (Ismadji vd. 2015). Helvacı vd. 2004 yılında yapmış oldukları çalışmada; Emet bölgesi killerinin Li içerikli saponit olduğu ve %0,17-0,26 arasında lityum tenörüne sahip olduğu tespit edilmiştir (Helvacı vd. 2004).

2.3.2 Doğada Lityum

Lityum nadir bulunan bir metal değildir, aksine dünya çapında yaygın bir şekilde dağılım göstermiştir. Silikat mineralleri ve mineral bakımından zengin tuzlu sularda büyük konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Garrett 2004, Howell vd. 2020). 1980'lerden önce sert kaya mineral kaynaklarından çıkarılmaktaydı. Tuzlu su kaynağından lityum üretimi için gerekli sermaye harcaması, mineral kaynağına göre oldukça düşüktür (Gruber vd. 2011).

Mineral kaynaklarının Be, Cs, F, P, Sn, Ta, ve Rb gibi değerli bir yan elementi olabilir ve tuzlu su kaynaklarında B, K, Na, ve Mg büyük bir konsantrasyonda yan mineral olma

eğilimdedir (Bowell vd. 2020). Günümüzde dünya lityum kaynaklarının yaklaşık %59'unu tuzlu sular, %25'ni mineraller ve geri kalan bölümünü ise; killer, jeotermal sular ve petrol yataklarındaki tuzlu sular oluşturmaktadır (Gruber vd. 2011, Bowell 2019). Çok az sayıda lityum kaynağı yüksek konsantrasyonlarda veya büyük rezervlerde bulunmaktadır. 2009 yılında yapılan araştırmada dünya lityum rezervinin %13'ünün tespit edildiği, bunların %87'sinin tuzlu su (brine) ve maden suyu yataklarında olduğu raporlanmıştır (Goonan 2012). Gruber ve diğerleri, Şili (Salar De Atmaca), Bolivya (Salar De Uyuni), ABD (Kings Dağı kuşağı) dünya lityum kaynaklarının %57'sinin bu üç bölgede olduğunu belirtmişlerdir (Gruber vd. 2011, Bowell vd. 2020). Masraflar göz önüne alındığında, lityum mineral madenciliğinin pazardaki yerinin büyük bir çoğunluğunu tuzlu suların oluşturduğu belirtilmektedir (Flexer 2018, Barandiarán vd. 2019). Lityum metalinin ana kaynağı tuzlu sular (yaklaşık %50) olmasına rağmen, mineral ekstrasyon yöntemi ile %40, kil yatakları ve diğer kaynaklardan üretim ise %10'unu oluşturmaktadır (Mohr vd. 2012, Karrech 2020). Mineral yatakları gelecekteki lityum arzının güvenliği ile ilgili endişeyi azaltarak, tuzlu sulardan kazanılan lityum açığını kapatmak için bir kaynak olarak görülmektedir. Mineral kaynaklarındaki lityumun yüksek konsantrasyonu üretim ile ilişkili ek mali giderleri dengeleyebileceği düşünülmektedir.

Afganistan ve İrlanda gibi ülkeler maden yataklarında lityum kaynakları aramaktadır. İrlanda'nın güney doğusunda yer alan Leinster şehrinde granit batolitlerinin lityum oluşumları meydana gelmiştir (Kavanagh vd. 2017, Karrech 2020). Afganistan geniş kaynaklarını üretebilirse, gelecekte potansiyel pazar tedarikçisi olabileceği düşünülmektedir. Afganistan'da yer alan; Orta doğu eyaleti Gazne ve batı eyaletleri Herat, Nimroz da bulunan tuz gölü yataklarında lityum bulunmaktadır (İnt. Kyn. 2). Bu yatak oluşumları jeolojik açıdan And dağlarındaki oluşumlara benzerlik göstermektedir. Lityum mineral yatakları aynı zamanda Bedehşan, Nangarhar, Nuristan ve Uruzgan gibi kuzey doğu vilayetlerinde de bulunmaktadır. Ülkenin batısında yer alan Namaksar-e-Herat, Dasht-e-Nawar ve Godwe Zareh gibi Afgan gölleri 41-99 mg/l arasında lityum konsantrasyonu içermektedir (Christmann vd 2015).

Yataklardaki mineralleri tanımlayabilmek için rezerv ve kaynaklar olmak üzere iki ana grup oluşturulmuştur. Mohr vd. (2012) tarafından yapılan çalışmada dünyanın farklı yerlerindeki küresel lityum kaynakları ve rezervlerinin kapsamlı bir listesini hazırlamıştır. Ancak dünyadaki lityum kaynak tahminleri yazardan yazara farklılık göstermektedir (Gruber vd. 2011, Grosjean vd. 2012, Vikström vd. 2013, Meshram vd. 2014, Christmann vd 2015, Martin vd. 2017c).

2.3.2.1 Salamuralarda Lityum Kaynakları

Lityum; tatlı sular, nehirler, göller ve yüzey sularında çok az miktarlarda bulunur. Tatlı sulardaki konsantrasyonu, bölgenin jeolojik ve topoğrafik özellikleri gibi sayısız değişkene bağlıdır. Lityum 0,001-0,020 mg/l arasında değişiklik göstermektedir. Yeraltı sularındaki konsantrasyonu, jeolojik özelliklere bağlı olarak oldukça fazla miktarlarda değişkenlik göstermektedir ve bazı arazilerde >500 mg/l konsantrasyonlara ulaşabilir (Kavanagh vd. 2017). Genellikle yeraltı sularındaki lityum, 0,5 ve 19 mg/l arasında bir değişim göstermektedir (Shahzad vd. 2016). Kuzey Şili'deki tatlı sulardan lityumun yüksek konsantrasyonlarda oldukça verimli şekilde çıkarılabilmesi ise istisnai bir durumdur. Deniz suyundan lityumun ekonomik olarak üretilmesi oldukça zordur. Fakat günümüzde üretimin randımanlı bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için, elektrodializ ve membran filitrasyonu gibi farklı teknikler geliştirilmiştir. Yöntemde genellikle alüminyum tuzları deniz suyundan lityumu çöktürmek için kullanılır (Hoshino 2013). Diğer bir metot ise; lityum ekstraksiyon yöntemi, seçiciliği yüksek olan magnezyum bazlı absorbent kullanılıp, ardından yapılan çöktürme işlemi ile lityum üretimi gerçekleştirilmektedir (Meshram vd. 2014). Üretim oldukça fazla deniz suyunun işlenmesi gereksiniminden dolayı salamura ve minerallerden yapılan üretim ile kıyaslandığında, çok pahalı bir üretim sürecidir (Vikström vd. 2013).

Lityum içerikli salamuralar, kayalarındaki lityumu çözerek yeraltı sularında toplanması sonucu oluşmaktadır (Akgök ve Şahiner 2017). Lityum bakımından zengin salamuraların oluşumlarında; kurak iklim yapısı, volkanizma veya tektonik hareketlilik, hidrotermal aktivite, kapalı bir havzada toplanmış çöktürme oluşumu, lityum içerikli kayaların yapısı ve oluşum için yeterli zaman gibi faktörler etkilidir (Munk vd. 2016). Ekonomik

olarak üretilebilir konsantrasyonlardaki lityum tuzlu sularda bulunmaktadır. Salmuralardan lityum kazanımı mineral yataklarından kazanımına nazaran %30-50 arasında daha ucuz ve kolay gerçekleştirilmektedir (Garrett 2004, Abe 2010, Bardi 2010, Flexer 2018, Zhao vd. 2019, Karrech 2020). Lityum içeren salmuralar dünyadaki lityum kaynaklarının %66'sını oluşturmakta olup (Gruber 2010, Kesler vd. 2012), lityum üretiminin %40'ı salmuralardan elde edilmektedir. Şili, lityum içeren dünyanın en büyük tuzlu su kaynağına sahip olup 1 500-2 700 ppm Li, Bolivya 532 ppm Li ve Arjantin 400-700 ppm Li tenörü ile dünya tuzlu su rezervlerinin yaklaşık % 80'ini oluşturmaktadır (Mohr vd. 2012, Flexer vd. 2018).

Lityum tuzlu su yatakları lityum tenörü; magnezyum/lityum oranı ve yüksek buharlaşma hızı gibi coğrafi ve jeolojik özelliklere sahiptir (Garrett 2004, Yaksic veTilton 2009, Mohr vd. 2010, Yıldız 2016). Lityum elementi, magnezyum ile benzer iyonik özelliklere sahip olup, iyonik çapları hemen hemen aynı olması sebebiyle, lityumu magnezyumdan ayırmak güçtür (Zhao vd. 2019). Tuzlu su yataklarından lityum üretiminde en önemli parametre Mg/Li oranıdır (Mason 1952, Tarbuck ve Lutgens 1996, Yıldız 2016). Tuzlu sularda Mg/Li oranının düşük olması sebebiyle, lityum üretimi daha kolay ve ekonomik olmaktadır. Lityum üretiminde ticari öneme sahip salmuralar Çizelge 2.6'da verilmiştir (Garrett 2004).

Çizelge 2.6 Lityum tuzlu su yatakları ve lityum tenörü.

Ülke	Salamura	Lityum Konsatrasyonu (ppm)
Şili	Salar de Atamaca	1 500
Çin	Zabuye Lake	970
Arjantin	Salar de Hombre	600
	Muerto	
USA	Clayton Valley	450
-	Seawater	0,17

2.3.2.2 Killerde/Minerallerde Lityum Kaynakları

Lityum minerali, tüm topraklarda eser miktarlarda bulunmaktadır. Alüminasilikat mineralleri, sulu alüminasilika grubu killer ve göllerde buharlaşmanın sonucunda, bazı bölgelerde ekonomik seviyelerde birikmektedir. Bu mineraller yer kabuğunda oluşan birincil minerallere benzer yapısal ve kimyasal özellik göstermektedir (Yalamanchali 2012). Genellikle konsantrasyonu 10-40 mg/kg arasında değişerek, granitlerde 30 mg/kg iken topraktaki ortalama değeri 20 mg/kg olduğu kabul edilmektedir (Garrett 2004, Shahzad vd. 2016). Bazı bilim insanlarına göre, topraktaki lityum içeriği ana kayalarındaki başlangıç içeriğinden ziyade, toprak oluşum koşulları ile belirlenir (Ammari vd. 2011). Toprakların kil fraksiyonlarında alüminyum ile güçlü bir şekilde ilişkisi olduğu raporlanmıştır. Topraklarda kalsiyum ve magnezyum ile pozitif, sodyum ile negatif ilişki göstermektedir. Ayrıca Yalamanchali (2012), Yeni Zelanda topraklarında Al, B, Fe, K, Mg, Mn ve Zn ve Li arasında ilişki olduğunu belirtmiştir.

Jeologlar tarafından yapılan incelemelerde yeryüzünde 145 mineralin içeriğinde lityum ($>0,002 \text{ Li}_2\text{O}$) bulunduğu ancak bunların bir kısmının ticari değere sahip lityum minerali ($>2 \text{ Li}_2\text{O}$) olduğunu tespit edilmiştir (Wietelmann ve Steinbild 2000). Ticari olarak değer bulan lityum mineralleri; kompleks alüminyum silikatlar (spodümen, petalit), mikalar (lepidolit, zinvaldit), fosfatlar (ambligonit) olarak üç ana gruba ayrılmıştır (Colton 1957, Aral ve Vecchio-Sadus 2008). Yapılan araştırmalara göre; petalit (Sitando ve Crouse 2012), lepidolit (Yan vd. 2012a, Luong vd. 2013, Luong vd. 2014), zinvaldit (Martin vd. 2017a, Martin vd. 2017b, Schneider vd. 2017) ve aynı zamanda killerden (Siame ve Pascoe 2011) ekonomik olarak kazanılma olasılığı olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra hektorit, kaolinit, smektit tipi killer $0,3-0,6$ arasında lityum tenörüne sahiptir (Kamienski vd. 2000). Lityum üretiminde ticari olarak değerli olan mineraller Çizelge 2.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.7 Ticari öneme sahip lityum mineralleri (Grosjean vd. 2012, Swain 2017).

Mineral	Genel formül	% Li ₂ O	Renk	Kristal sistemi
Spodümen	LiAlSi ₂ O ₆	1,9-3,3	Renksiz, beyaz, gri, yeşil	Monoklinik
Lepidolit	K[Li,Al] ₃ [Al,Si] ₄ O ₁₀ [F,OH] ₂	1,53-3,6	Leylak, beyaz	Monoklinik
Petalit	LiAlSi ₂₅ 4O ₁₀ - Li ₂ OAl ₂ O ₃ 8SiO ₂	1,6-2,1	Renksiz, beyaz, gri, sarı	Monoklinik
Ambligonit	Li,Al[F,OH]PO ₄ - 2LiFAl ₂ O ₃ P ₂ O ₅	3,5-4,2	Beyaz, gri	Triklinik
Ökriptit	LiAlSiO ₄	2,34	Renksiz, beyaz, taba	Trigonal
Zinnwaldite	K[Li,Al,Fe] ₃ [Al,Si] ₄ O ₁₀ F ₂	1,59	Gri, kahverengi	Monoklinik

Spodümen endüstriyel olarak bakıldığında, yüksek lityum tenörü, yoğun rezerv dağılımı ve ticari açıdan uygun üretim süreçlerini (Forster ve Rutherford 2011) kapsamasının yanı sıra, teorik olarak %1,9-3,3 arasında lityum içeriğine sahip lityum alüminyum silikattır (Meshram vd. 2014, Salakjani vd. 2020).

2.3.3 Dünya Lityum Rezervleri

Yer kabuğu üzerinde genellikle tortul kayaçlar ve magmatik kayaçların üst bölümlerinde var olan lityum elementine, mineral (pegmatit, spodümen, lepidolit, jadarit, ambligonit) ve sedimanter tür yataklarda ise kil (hektorit, smektit) formlarda erişilmektedir (Swain 2017, Flexer 2018, Bowell vd. 2020). Kil formlarla birlikte lityum, tuz (katı) veya iyon (sıvı) şekliyle yüksek konsantrasyon düzeylerinde tuzlu su kaynaklarında (tuz gölleri, tuzlalar) bulunmaktadır. Lityum konsantrasyonları açısından zengin tuzlu salamura kaynakları aynı zamanda verimlilik ve etkinlik bağlamında üretim maliyetlerinde tasarruf sağlamaları nedeniyle ticari olarak tercih edilmektedir (Flexer 2018). Lityum konsantrasyonu 900-1 500 ppm aralığında olan (Vikström vd. 2013) Salar de Uyuni-Bolivya, Salar de Atacama-Şili, Salar de Hombre Muerto-Arjantin ve Zabuye tuz gölü-Çin gibi bölgeler ilk başta sayabileceğimiz lityum üretilen tuzlu su kaynaklarıdır (Garrett 2004, Evans 2014, Barandiarán 2019). Lityum doğada yaygın olarak bulunmasına rağmen, en büyük rezervleri (%85'in üzerinde), yukarıda saydığımız Şili'deki Salar de Atacama, Bolivya'daki Salar de Uyuni ve Arjantin'deki Salar de Hombre Muerto'yu içeren "lityum üçgeni" olarak anılan bölge içindedir (Belfiore vd. 2018, Flexer 2018, Barandiarán 2019, Bowell vd. 2020, Karrech 2020, Meng vd 2021). Bunlar arasında en geniş lityum tuz havzasına sahip, 3 000 km² büyüklüğü ile Şili'nin kuzeyinde yer alan Salar de Atacama bölgesidir. Ortalama 1 400

ppm lityum konsantrasyon düzeyi ile yatağın rezervi yaklaşık 6,3 milyon ton olarak hesaplanmıştır (MTA 2017, Howell vd. 2020). Bir başka önemli lityum rezervi ise 9 milyon ton olarak tespit edilen, 9600 km² alanıyla Dünya'nın en büyük tuz göllerinden biri olan Bolivya Altiplano'daki Salar de Uyuni gölüdür (Fricker vd. 2005, Helvacı 2015c, Howell vd. 2020). Yer kabuğunda nadir bulunduğu düşünülen lityum, arz ve talebe bağlı olarak lityuma duyulan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. Ayrıca lityum elementinin nadir olarak bulunmadığı ve 14 milyon ton rezervi olduğu düşünülmektedir (Karrech 2020).

Avustralya'da dünya çapında en yaygın olarak bulunan ağırlıkça yaklaşık %3 lityum tenörüne sahip spodümen minerali Greenbushes bölgesinde olup, dünyanın en büyük spodümen yatağıdır. Avrupa'da ise; zinnit ve jadarit gibi, spodümen sonra en fazla lityum içeriğine sahip yataklar bulunmaktadır. Afrika'da da önemli petalit yatakları mevcuttur. Çin yatakları Qinghai ve Tibet'te bulunan lityum içerikli tuz göllerinin yanı sıra, Tibet Özerk Bölgesi ve Yichun şehrinde (Jiangxi eyaleti) bulunan sert kaya pegmatit yataklarında spodümen ve lepidolit mineralleri bulunmaktadır. Ayrıca Çin düşük lityum içerikli kil rezervlerine sahip olmasına rağmen lityum konsantresi ithal etmektedir (Karrech 2020).

Dünya çapında lityum talebinin 2017 yılından 2025 yılına kadar geçen zaman dilimi içerisinde yıllık talebin yaklaşık %8 oranında artacağı beklenmektedir (Salakjani vd. 2020). Birleşik Devletler Jeolojik Araştırmalar Kurumu (USGS), ülkeleri esas alarak yayınladığı Mineral Emtia Özetleri Raporunda, güncel lityum rezerv durumlarından da bahsetmiştir (Çizelge 2.8) (USGS 2022). Bu rapordaki veriler doğrultusunda oluşturulan Çizelge 2.9'da bahsi geçen salamura kaynaklardan elde edilen lityum mineral üretimi (ton) sunulmuştur (USGS 2021).

Çizelge 2.8 Lityum üreten ülkeler ve rezervleri.

ÜLKE	2020	2021 ^e	Baz rezerv
Avusturalya	39 700	55 000	5 700 000
Şili	21 500	26 000	9 200 000
Çin	13 300	14 000	1 500 000
Arjantin	5 900	6 200	2 200 000
Brezilya	1 420	1 500	95 000
Zimbabve	417	1 200	220 000
Portekiz	348	900	60 000
ABD	*	*	750 000
Diğer	a	a	2 700 000
Dünya Toplam^t	82.500	100 000	22 000 000

e tahmini

* Gizli tutuluyor

t ABD Hariç üretim

a Avusturya, Kanada, Kongo (Kinşasa), Çekya, Finlandiya, Almanya, Mali, Meksika ve Sırbistan

Çizelge 2.9 Lityum mineralleri ve salamuralar dünya üretimi (ton) (USGS 2021).

ÜLKE	ÜRÜN	2014	2015	2016	2017
Arjantin	Lityum Karbonat	11 698	21 111 ^r	24 409 ^r	26 559
	Lityum Klorür	7 370	5 848	6 468 ^r	4 501
Avusturalya	Spodümen	444 546 ^r	433 846 ^r	440 525 ^r	1 706 618
Brezilya	Konsantreler	8 519	5 781 ^r	6 000 ^r	6 000 ^e
Şili	Lityum karbonat (salamuralardan)	55 074	50 418	70 831 ^r	73 563
	Lityum klorür	2 985	2 069	1 775 ^r	2 535
	Lityum hidroksit	4 194	3 888	5 576 ^r	5 280
Çin	Lityum Karbonat	18 810 ^r	20 470 ^r	25 400 ^r	36 339
Portekiz	Lepidolit	17 459	17 120	25 800	50 743
A.B.D	Lityum Karbonat	W	W	W	W
Zimbabve	amblygonit,				
	eukriptit	50 000 ^e	50 000 ^e	50 000 ^e	40 000 ^e
	lepidolit,petalit				
	spodümen				

(r) Revize Edilmiş

(e) Tahmini

(w) Gizli tutuluyor

2.3.4 Türkiye Lityum Rezervleri

Ülkemizde ekonomik değer taşıyan lityum kaynaklarının varlığı olmadığı fakat Yozgat Sorgun bölgesinde yapılan araştırmalar neticesinde lepidolit tipi kil rezervlerinin sahip olmasına karşın ekonomik olarak üretilmeyeceği belirtilmiştir (MTA 2017).

Ülkemiz göl sularında yapılan analiz sonuçlarına göre lityum içerikleri; Acıgöl 14-16 ppm, Tersakan Gölü 28-34 ppm, Tuz gölü 310-325 ppm, Bolluk Gölü 34-36 ppm olarak tespit edilmiştir (Helvacı vd. 2004). Tuzlu sulardan lityum üretimi için en etkili parametre Mg/Li oranı olup (Mason 1952, Tarbuck ve Lutgens 1996), lityum içeriği kabul edilebilir olan Tuz gölünün Mg içeriği 38 000 ppm'dir (Mordoğan vd. 1995).

Kütahya (Emet), Balıkesir (Bigadiç), Eskişehir (Kırka) ve Bursa (Kestelek) sahalarında üretimi yapılan bor maden yataklarında yapılan araştırmalar da sırasıyla Li_2O içeriği; %0,15-0,17, %0,11-0,26, %0,15-0,45, %0,15-0,17 olarak tespit edilmiştir (Helvacı vd. 2004). Bunun yanı sıra Kırka bor maden sahalarında yapılan farklı bir çalışmada ise, lityumun sadece montmorillonit tipi killerde bulunmadığı ve bor cevherlerinin bünyesinde de hızlı çözünebilir formda bulunduğu tespit edilmiştir (Çelebi vd. 2019).

2.3.5 Lityum Bileşikleri ve Kullanım Alanları

Kullanılan işleme yöntemine ve amaçlanan nihai ürüne bağlı olarak; lityum metal, lityum klorit, lityum hidroksit ve lityum karbonat gibi farklı kimyasal bileşikler olarak satılmaktadır. Lityum karbonat ticari olarak üretimi yapılan %60 oranıyla en önemli lityum bileşiği olup, bunu %23 oranla lityum hidroksit takip etmektedir (Meng vd. 2021). 1950'den 1960'lara kadar geçen zaman diliminde ABD Atom Enerjisi Komisyonu'nun tespiti doğrultusunda dünyadaki lityum tüketimi artış göstermiştir. Daha sonraki yıllarda ise, teknolojinin gelişmesiyle birlikte, lityum elementinin yeni uygulama alanları keşfedilmiş ve günümüzde de pillerde kullanılması sebebiyle gelecekte daha fazla talebin olacağını göstermektedir (Christmann vd 2015, Swain 2017, Meng vd. 2021). Lityum kullanım alanları ve tüketim oranları Çizelge 2.10'da verilmiştir (USGS Report 2022).

Çizelge 2.10 Lityum kullanım alanları ve tüketim oranları (USGS Report 2022).

Kullanım alanı	Tüketim (%)
Bataryalar	74
Seramik ve cam	14
Yağlama gresleri	3
Kalıp eritme tozları	2
Polimer üretimi	2
Havalandırma sistemleri	1
Diğer kullanım alanları	4

2.3.5.1 Seramik ve Cam

2022 yılında Birleşik Devletler Jeolojik Araştırmalar Kurumu tarafından sunulan araştırmalar neticesinde, toplam tüketimde %14'lük pay alan cam ve seramikler ikinci en büyük lityum pazarıdır (USGS Report 2022). Cam ve seramiklere lityum ilave edilmesi ürünlerin özelliklerini iyileştirmektedir. Örneğin ince seramiklere ilave edildikleri takdirde ürünün yoğunlaşmasını sağlamasının yanı sıra mekanik mukavemeti arttırmaktadır (Martin vd. 2017c). Li_2CO_3 bileşiği, seramik sırları ve porselen emaye imalat süreçlerinde seramik gövde kaplamada kullanılmaktadır (Chagnes ve Swiatowska 2015). Lityum karbonat cam üretiminde kullanıldığı zaman, akıcılığı azaltılarak ürüne şekil verilmesini sağlamasının yanı sıra erime derecesini düşürerek üretim süreçlerinde masrafların azalmasını sağlamaktadır. Ayrıca cam üretim fırınlarının kapasitesini artırarak ani ısı değişikliklerinde ürünün direncini arttırmaktadır (Christmann vd 2015, Yıldız 2016). Lityum polisilikat çözeltileri; genellikle çinko korozyon önleyici kaplamalarda bağlayıcı olarak kullanılmakta, boyaların stabilitesini ve depolanabilirliğini sağlamaktadır (Kudryavtsev 2016).

2.3.5.2 Elektrokimyasal Uygulamalar

Kadmiyum ve nikel 1990'ların sonlarına kadar batarya üretiminde yoğun olarak kullanılmaktaydı. Fakat sonraki yıllarda lityum içerikli piller daha yüksek enerji/ağırlık oranlarından (enerji yoğunluğu) dolayı pillerde kullanılan diğer hammadde kaynaklarına göre üstün özellikleri sebebiyle tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra lityum iyon pillerin

şarj edilebilmesi için pilin tamamen boşaltılmasına gerek olmadığı ve tamamen şarj olmadan fişten çekilebilmesi kullanımda kolaylık sağlamaktadır. Pil kullanılmadığı zamanlarda ise yavaş şarj kaybı söz konusu olmaktadır (Martin vd. 2017c, Zubi vd. 2018). Lityum karbonatın yanı sıra lityum hidroksit ve klorür ikincil (şarj edilebilir) pillerin üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır (Martin vd. 2017c). Akü tasarımlarında en iyi katot ve anot malzeme ve tasarımlarda uygun elektrolit seçiminde; hücre voltajı, özgül enerji (Wh/kg katot), güç yoğunluğu (kg katot başına W), maksimum güvenli çalışma sıcaklığı, olası şarj/deşarj döngüsü sayısı (ikincil piller için), hafıza etkisi, güvenlik, kullanım ömrü ve maliyet gibi bir çok farklı kriter etkili olmaktadır (Christmann vd 2015). 2025 yılına kadar daha fazla gelişmesi öngörülen; elektronik cihazlar, hibrit ve elektrikli araçlardaki talep artışları ile birlikte lityum metale olan ihtiyacın artacağı öngörülmektedir (Swain 2017, Martin vd. 2017c).

2.3.5.3 Gres Yağları

1940'lı yılların başlarında lityum içerikli gresler piyasaya sürüldüğünden beri, sodyum bazlı greslerin yerini lityum içerikli gresler almıştır. Lityum içerikli gresler, genellikle ısı ve basınç koşulları altında, bir lityum bileşiği ile yağlayıcı maddelerin karıştırılmasıyla hazırlanmaktadır. Yağlayıcılar; motorlu taşıtlar, endüstriyel sürtünme üniteleri, günlük yaşamda kullanılan hareketli mekanizmalar ve sürtünmeden kaynaklı yapıların aşınmasının azaltılması amacıyla, katı, plastik, sıvı veya gaz formunda kullanılabilmektedirler. Gresler, normal sıcaklıklar altında macunumsu kıvamda iken, ısıtıldığında sıvı halde bulunan maddelerdir. Bir koyulaştırıcıdan (bazen dolgu) oluşan bir katı faza ve bir mineral yağdan oluşan bir sıvı faza sahip karmaşık kolloidal sistemlerdir (Kudryavtsev 2016). Yüksek sıcaklık değerlerinde yağlama niteliğini koruması ve düşük sıcaklıklarda da katılaşmamasının (Christmann vd 2015) yanı sıra suya karşı oldukça dirençli olması avantaj sağlamaktadır (Martin vd. 2017c). Ayrıca bu durum dişli mekanik sistemlere sahip makinelerin yağlanmasında oldukça avantaj sağlamaktadır (Christmann vd 2015). Lityum katkılı gresler su geçirmez yapıya sahip olmasıyla birlikte, vizkozitesini uzun süre koruyabilir. Ayrıca son derece düşük erime noktasına sahip olup, yüksek mekanik dayanım ve ısı dirence sahiptir (Nailen 2002, Chagnes ve Swiatowska 2015, Kudryavtsev 2016).

2.3.5.4 Havalandırma Sistemleri

Lityum klorür ve lityum bromür bileşikleri son derece higroskopiktir ve bu nedenle havalandırma sistemlerinde kullanım alanı bulmuştur. Yaygın olarak kompleks klima sistemlerinde kullanılmaktadır. Ayrıca lityum klorür endüstriyel uygulamalarda nem alma ve kurutma amaçlıda kullanılmaktadır. (Martin vd. 2017c). Lityum bromür ise, daha yaygın olarak kullanım alanı bulan kompresör tabanlı hava soğutma sistemleri gibi hava sıkıştırması ile çalışan sistemlerden ziyade absorpsiyon ile çalışan endüstriyel klima sistemlerinde soğutucu olarak kullanılmaktadır (Christmann vd 2015). Büyük binaların iklimlendirme sistemlerinde ise %55 oranında lityum bromür çözeltileri kullanılmaktadır. Lityum bromür ve lityum klorür bileşikleri düşük buhar basıncına sahip olduğundan adsorpsiyonlu soğutma sistemlerinde de kullanılmaktadır (Kunasz 2006, Christmann vd 2015). Ayrıca lityum hidroksit, uzay gemileri ve denizaltılarda CO₂ uzaklaştırmak amacıyla kullanılmaktadır (Martin vd. 2017c).

2.3.5.5 Metalurjik Alan

Lityum elementi, çok sayıda metal ile alaşım oluşturmaktadır. Bu alaşımların içerisinde kurşun ve alüminyum ile oluşturulan bileşik en önemlilerindendir. 1950'lerden beri alüminyum alaşımları uçakların yapısal bileşenlerinde kullanılmaktadır. Al/Li alaşımları %7,5'a kadar lityum içermektedir böylece mukavemet ve ağırlık azaltma özellikleriyle daha az yakıt tüketimi sağladığından havacılık alanında önemli bir kaynak olarak kullanılmaktadır. Uçak imalatında kullanılan hafif lityum alaşımlarının ağırlığı %10'a kadar azaltma potansiyeli mevcuttur. Mg/Li alaşımları %13'e kadar lityum içerebilirken, diğer çoğu lityum alaşımları %2-3 arasında lityum içermektedir (Garrett 2004). Metalik alüminyum üretiminde, erimiş alüminanın yüksek erime sıcaklığı sebebiyle erime noktasını düşürmek ve viskoziteyi azaltmak için katkı maddeleri kullanmak gerekmektedir. Lityum karbonat veya Lityum klorür eriyiğe eklendiğinde alüminyum florür ile reaksiyona girerek lityum florür (LiF) oluşturur. Ayrıca eriyik içerisindeki %2-3 arasında bulunan LiF bileşiği; proses sıcaklığında %12-18 azalma, elektrik tüketiminde azalma (%2-4 arasında düşük elektrik iletkenliği), çevreye zarar

veren flor emisyonlarında %40-50 arasında azalma gibi etkileri söz konusudur (Christmann vd 2015).

2.3.5.6 Orgonometalik Bileşikler

Lityum metali yüksek elektropozitif doğası nedeniyle, organolityum bileşikleri oldukça güçlü bazlar ve nükleofillerdir. Organolityum bileşikleri ticari baz olarak satılmakta ve yüksek saflıkta kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır (Kudryavtsev 2016). Magnezyum ve lityum metallerinin organometalik bileşiklerin üretimi sırasında kullanılmasının yanı sıra, lityum kaynağı olarak n-butil lityumda da kullanılmaktadır (Lipshutz vd. 1995, Natori 1997, Kudryavtsev 2016). Bu bileşiklerin üretimi, organik halojenlerin lityum metal dispersiyonlarının reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Tarım endüstrisi ve ilaç üretiminde kimyasal sentez amacıyla yaygın olarak kullanılmaktadır (İnt. Kyn. 3, Kudryavtsev 2016).

2.3.5.7 Nükleer Reaktörler

Nükleer füzyon enerjisi için gerekli yakıtı sağlayan trityum üretiminde kaynak madde üretimi (Christmann vd 2015), olarak kullanılmasının yanı sıra, nükleer füzyon esnasında nötron soğutucu olarak da kullanılmaktadır (Yıldız 2016). Ayrıca nötron Emilimi (Tsoulfanidis 2010, Christmann vd 2015) için kullanılmasıyla birlikte; düşük yoğunluk, yüksek ısı kapasitesi, yüksek buharlaşma ısı ve ısı transferi sağlaması açısından lityum nükleer reaktörlerde en iyi soğutucu malzeme olarak değerlendirilebilmektedir (Loginov vd. 2008, Kudryavtsev 2016).

2.3.5.8 İlaçlar

Lityum bileşikleri 1900'lerden beri ilaç üretiminde kullanılmaktadır. 1949 yılında lityumun psikoaktif özellikleri Avustralyalı Psikiyatrist John Cade tarafından keşfedilmiş olup (Ruiz 2000, Shorter 2009), zihinsel rahatsızlıkları olan hastalarda lityum karbonat kullanılarak başarıyla tedavi edilmişlerdir (Kaill 1999). Yüksek saflıkta lityum karbonat tıp alanında, bipolar bozuklukların ve diğer sinir hastalıklarının

tedavisinde tercih edilmektedir. Amerika Birleşik Devletlerinde bipolar kişilik bozukluğu hastalarının %17'sinde lityum bileşikleri kullanılmaktadır (Christmann vd 2015). Lityum karbonatın yanı sıra; lityum asetat, lityum aspartat, lityum sitrat, lityum borat, lityum orotat ve lityum sülfat bipolar bozukluk (manik depresyon), hastalarda intihar düşüncelerini hafifletmek amacıyla tedavi amaçlı kullanılmaktadır (Oruch vd. 2014). Ayrıca dermatolojik merhemlerde, AIDS ve kanser hastalarının tedavisi amacıyla üretilen ilaçlarda katalizör olarak kullanılmaktadır (Christmann vd 2015).

2.3.6 Lityum Üretimi

2.3.6.1 Salamuralardan Üretim

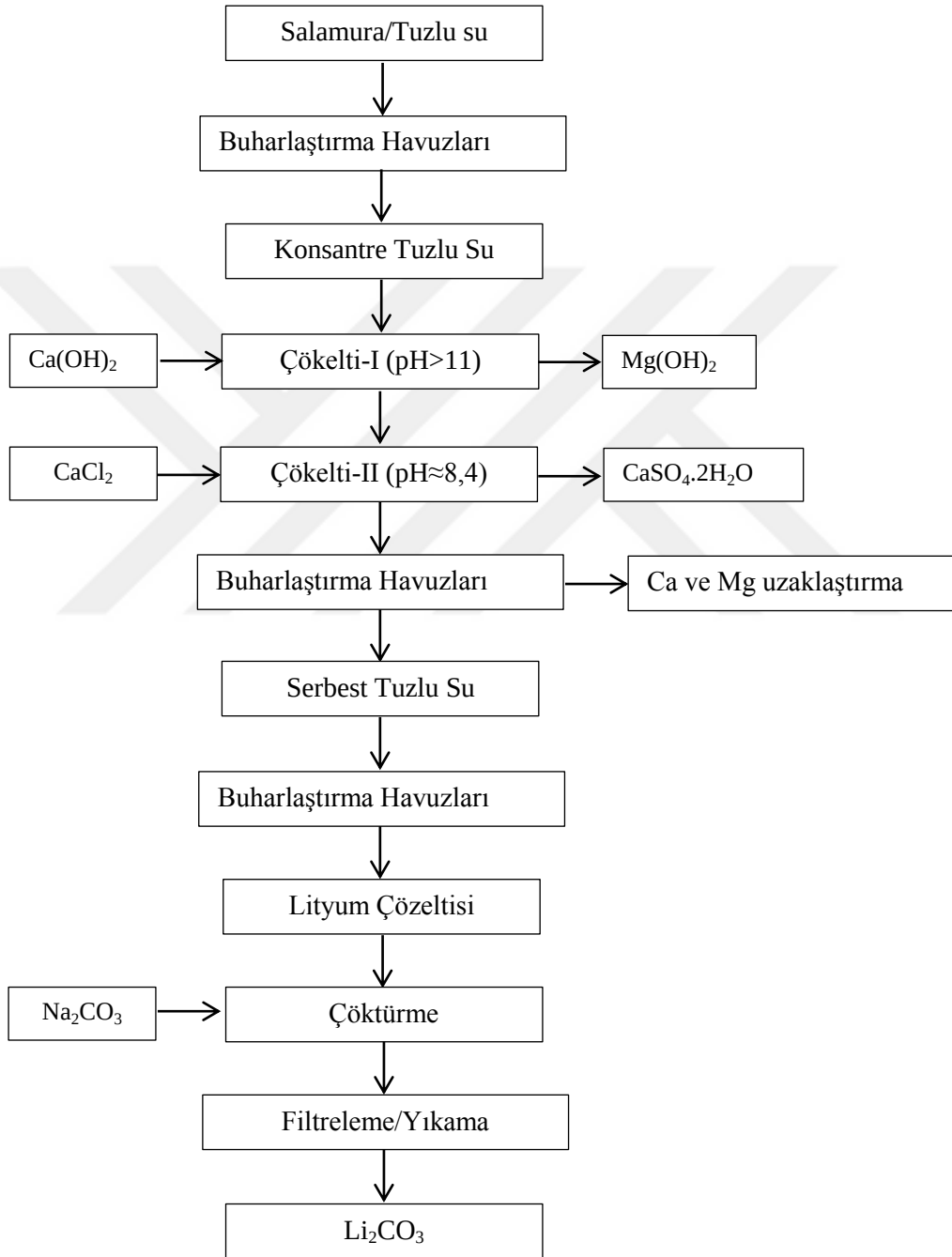
Lityum içerikli tuzlu sular, kayalardaki lityum minerallerini çözerek yeraltı su kaynaklarında toplanarak oluşmaktadır (Akgök ve Şahiner 2017). Salamuralar veya tuzlu sulardan lityum üretimi gerçekleştirilen tesislerde ortalama lityum konsantrasyonu 600-1 500 ppm arasında değişmektedir. Bunun yanı sıra işletme giderlerinin düşük olması sebebiyle salamuralardan ekonomik olarak lityum üretilebilmektedir. Ayrıca dünya çapında bakıldığı zaman salamuralardan lityum üretimi gerçekleştiren şirketler SQM (Şili), FCM (Amerika), Chemetall (Almanya)'dır. Pil sektöründeki gelişmeler sebebiyle Çin'de gerçekleştirilen lityum karbonat üretiminin yılda %35 oranında artması beklenmektedir (Tran ve Luong 2015). Salamuralardan lityum kazanımı üzerine yapılan çalışmalar neticesinde üretim; adsorbsiyon (Lawagon vd. 2016, Ooi vd. 2017), iyon değişimi (Lu vd. 2018), çöktürme (Tran vd. 2016, Heidari ve Momeni 2017, Wang vd. 2018), solvent ekstraksiyon (Shi vd. 2017, Xiang vd.2017) ve elektroliz (Nie vd. 2017, Ji vd. 2017) yöntemleri ile gerçekleştirilmektedir.

Li özütleyiciler veya şelatlar (organofosfor asit, taç eter vb.) kullanılarak gerçekleştirilen solvent ekstraksiyon yöntemi, uçucu organik çözücüler ve kuvvetli asidik ortam da çalışılması dezavantaj oluşturmalarına rağmen lityum geri kazanımı yüksektir. Lityum seçici adsorbanlar (Li-Mn-O, Li-Ti-O, $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$) kullanılarak gerçekleştirilen adsorbsiyon yöntemi düzensiz ve uzun çalışma koşulları gibi dezavantajları olmasına rağmen çözeltinin yeniden tesise beslenebilmesi ve oldukça

yüksek seçicilikte ürün elde edilebilmesi avantaj sağlamaktadır. Lityum seçici membran ve elektrik enerjisi kullanılarak gerçekleştirilen elektrodializ yöntemi, yüksek voltajlarda çalışma koşulları gerektirmesi ve kullanılan mebranların pahalı ve dayanıksız olması dezavantaj oluşturmalarına rağmen yöntemin basit olması, düşük sermaye gerektirmesi ve çevre dostu üretim imkanı vermesi ile avantaj sağlamaktadır. Lityumu (λ -MnO₂, LiFePO₄) yakalamak için lityum seçici elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrosorpsiyon yöntemi, zahmetli ve endüstrileşmesi zor bir yöntem olarak dezavantajlı olmasına rağmen basit, çevre dostu üretim sağlaması ve yüksek enerji tasarrufu imkanı ile avantaj oluşturmaktadır (Kim vd. 2021).

Tuzlu sulardaki lityum konsantrasyonu ekonomik olarak üretim yapılamayacak kadar düşüktür. Bu nedenle, minerallerden lityum üretiminde olduğu gibi, ön zenginleştirme işlemlerine tabi tutulmaları gerekmektedir. Tuzlu sulardan lityum konsantresi elde etmek amacıyla genellikle güneş enerjisinden faydalanılarak yöntemin ekonomik olarak uygulanabilirliği arttırılmaktadır. Bilinen bu yöntemde buharlaşma hızının yağış oranını aştığı ılıman iklim koşulları ve sürekli hakim rüzgarların etkili olduğu bölgelerde tuz üretimi gerçekleştirilebilmektedir. Güneş buharlaşması yoluyla lityum ön konsantresi elde edilebilmesi için bitiş noktası veya kuruma noktası olarak isimlendirilen bölgede çözeltide ağırlıkça %6-7 lityum konsantrasyonu gerekmektedir (Choubey vd. 2016). Lityum konsantresi elde etmek amacıyla buharlaşma işlemlerinin yanı sıra, içerisindeki safsızlıkların giderilmesi ve karbonatla çöktürme işlemleride ele alınmalıdır. Tuzlu sudan lityum üretimi genellikle sert kayalardan üretime nazaran %30-50 daha ucuz olmaktadır. Bu oran tuzlu suların farklı kimyasal içeriğe sahip olmaları sebebiyle her lityum üretim tesisi için farklılık arz etmektedir. Fakat benzer amaçlarla üretim gerçekleştirildiğinden kullanılan yöntem genellikle kireç sodası ile buharlaştırılan tuzlu suyun sığ havuzlarda depolanarak, doğal yollarla yaklaşık bir iki yıl buharlaşmaya bırakılmaktadır. Çökelme koşulları sağlandığında ise, başka bir havuza aktarılmaktadır. Çökelme sırasında genellikle halit (NaCl), silvit (KCl), silvinit (KCl.NaCl), magnezyum tuzları ve eser miktarda diğer tuzlar çökmektedir (Şekil 2.1). Bununla birlikte su buharlaştıkça ve tuzlar çökdikçe, çöktürdeki lityum konsantrasyonu artmaktadır. Çözeltideki lityum konsantrasyonu %6 oranına ulaştığında içeriğinde bulunan magnezyum, kalsiyum mineralleri uzaklaştırılmaktadır (Meng vd. 2021). Herhangi bir

tuzlu su kaynağından ekonomik olarak lityum üretimi kararı; tuz gölünün büyüklüğüne, lityum ve potasyum içeriğine, magnezyum lityum oranına, kurumuş tuz göllerinin gözenekliliği ve derinliğine, ulaşım alt yapısına, nüfus, personel ve çevresel koşullar gibi faktörlere bağlı olarak belirlenmektedir (Bertau vd. 2017).



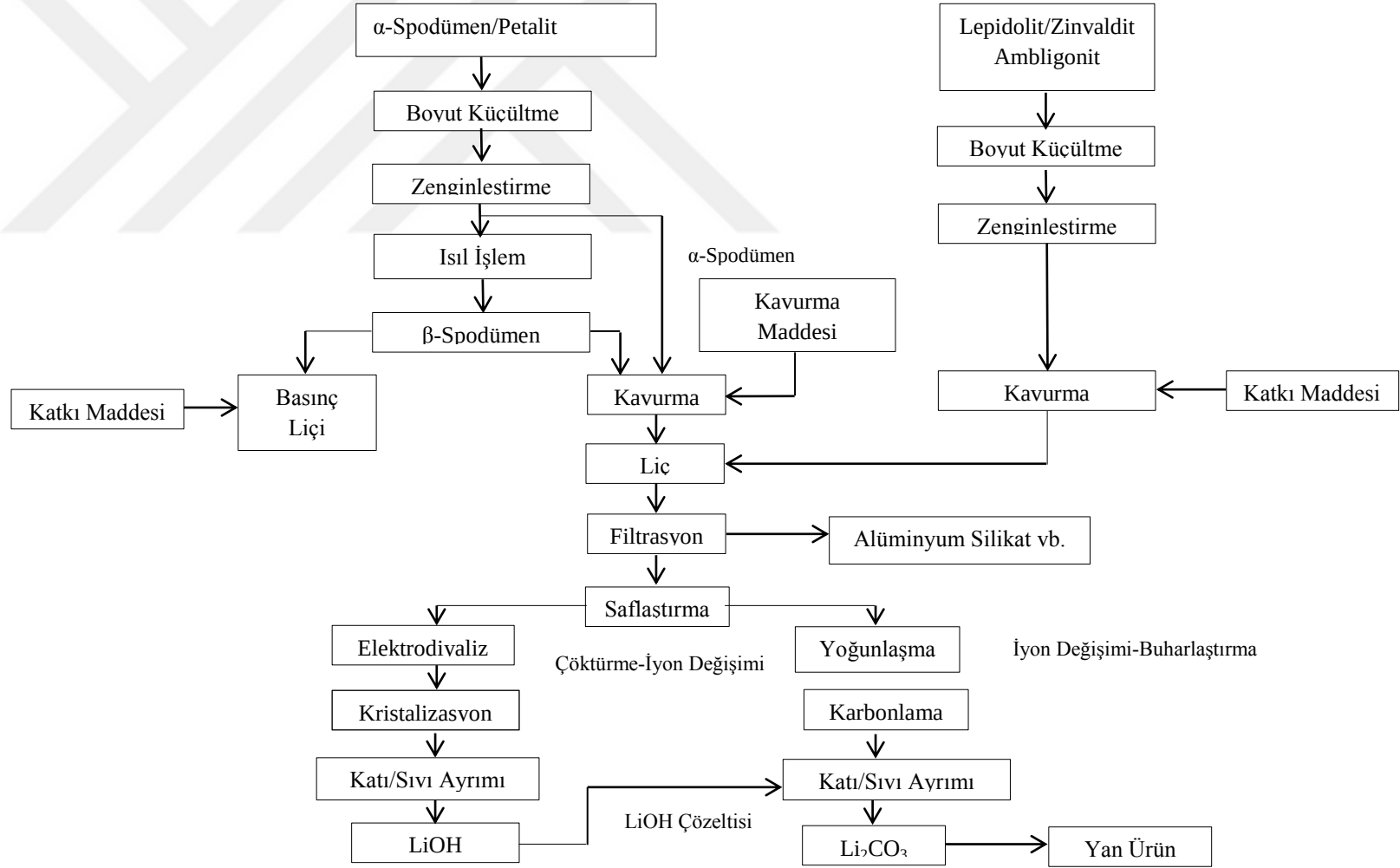
Şekil 2.1 Salamuralardan (tuzlu su) lityum karbonat üretimi genel akım şeması (Choubey vd. 2016).

2.3.6.2 Minerallerden Üretim

Dünya lityum üretiminin yaklaşık %35'i cevher ve killerden elde edilmesinin yanı sıra, üretilen lityumun %85'i Batı Avustralya'da yer alan Greenbushes maden yataklarından elde edilmektedir. Tuzlu sular dışında üretimi yapılan lityum karbonatın yaklaşık %90'ını spodümen minerali oluşturmaktadır (Peiró vd. 2013, Tran ve Luong 2015). Kalan bölümü ise diğer lityum içeren killerden üretilmektedir. Lityum içerikli kil mineralleri üretiminde, uygun boyuta öğütme işlemi gerçekleştirildikten sonra, %4-6 arasında Li_2O içeren konsantreler elde edilebilmesi için flotasyon, manyetik ayırma, optik ayırma veya ağır ortam zenginleştirme gibi işlemlere tabi tutulmaktadır. Elde edilen konsantrelere lityum mineralinin çözeltiye alınabilmesi amacıyla kavurma ve filtreleme gibi ön zenginleştirme işlemleri yapılmaktadır. Ancak spodümenin aksine, lepidolit, zinvaldit ve ambligonit gibi diğer minerallerin kalsinasyon yoluyla ön işleme tabi tutulması çoğu durumda gereksiz ve normalde yüksek sıcaklıklarda katkı maddeleri ile tek aşamalı kavurma tercih edilmektedir (Vieceli vd. 2017). Ardından çeşitli metal hidroksit bileşikleri, tuzlar veya asitler ile ısıl işleme maruz kalan konsantrelerden liç edilebilir lityum sülfat, lityum karbonat veya lityum klorür elde edilmektedir. İçeriğinde bulunan kalsiyum, magnezyum, alüminyum ve demir gibi safsızlıkları uzaklaştırmak amacıyla çökeltme yapılmaktadır (Şekil 2.2) (Tran ve Luong 2015, Chagnes ve Swiatowska 2015, Swain 2017).

Fiziksel zenginleştirme ve ardından kimyasal zenginleştirme yöntemleri ile lityumun minerallerinden geri kazanılması için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir (Dresler vd. 1998, Wietelmann ve Bauer 2008).

Son yıllarda klorla kavurma yöntemi (Barbosa vd. 2013, Barbosa vd. 2014, Barbosa vd. 2015), hidroflorik asit yöntemi (Rosales vd. 2014, Rosales vd. 2016), ve sodyum karbonat yöntemi (Yan vd. 2012b) sülfürik asit yöntemine alternatif olarak önerilmiştir. Bununla birlikte, yöntemlerin yüksek toksik reaktiflerin kullanımı (Rosales vd. 2014, Rosales vd. 2017) ve yüksek enerji tüketimi (Barbosa vd. 2013, Barbosa vd. 2015) gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır.



Şekil 2.2 Mineral kaynaklardan lityum bileşikleri üretimi genel akım şeması.

2.3.7 Killerden Lityum Üretimi Hakkında Yapılan Çalışmalar

Mordoğan vd. tarafından Türkiye’deki bazı göller ve bor maden yataklarının lityum içeriklerini belirlemek amacıyla yapılan çalışmada Bigadiç ve Kırka bor yataklarından numuneler alınmıştır. Numunelerin XRD sonuçlarına göre, lityum elementinin simektit tipi killerle yakından ilişkili olduğu ve aynı zamanda montmorillonit, dolomit ve hektorit minerallerinin bulunduğu tespit edilmiştir. Kırka bor maden yataklarının farklı noktalarından alınan kil örneklerinin lityum tenörünün %0,04-0,3 arasında olmasına rağmen, Bigadiç yataklarında %0,02-0,21 arasındadır. Ayrıca Acıgöl, Boluk, Tersakan ve Tuz göllerinin farklı noktalarından alınan göl suyu numunelerinin 0,30-325 ppm arasında Li^+ içerdiği tespit edilmiştir. Lityum içeriği yaklaşık 2 800 ppm olan Kırka bor sahalarından alınan dolomitik kil örneğine kavurma+liç yöntemi uygulanarak yapılan çalışmada en uygun koşullara, kavurmada kullanılan alçıtaşı katkı maddesinin %16,67 oranda, kavurma süresi iki saat, kavurma sıcaklığı 900°C ’de ulaşıldığı ve ardından yapılan liç işleminde liç süresi 60 dk ve katı/sıvı oranı 1/10 olarak belirlenmiştir (Mordoğan vd. 1995).

Helvacı vd. tarafından yapılan çalışmada, günümüz teknoloji koşulları altında birçok farklı uygulamada kullanılan ve bununla birlikte teknolojik gelişmelere bağlı olarak stratejik bir element olan lityumun dağılımını tespit etmek amacıyla Türkiye bor yataklarında ve bor içermeyen neojen havzalarda ve bazı göllerde araştırma yapılmıştır. Kil numunesi olarak bor yatakları, Beypazarı trona yatakları, Soma linyit yatakları ile Tuz gölü, Acıgöl, Eğirdir, Tersakan, Yarışlı, Burdur, Bolluk, Salda göllerinden alınan numuneler incelenmiştir. Çalışmanın neticesinde Soma linyit yataklarının lityum içermediği fakat Beypazarı trona yataklarının 10-46 ppm arasında lityum içerdiği tespit edilmiştir. Ayrıca bor maden yataklarından alınan kil numunelerinin yaklaşık %0,17-0,58 arasında Li_2O içerdiği ve bahsi geçen göllerden alınan numunelerin ise yaklaşık 0,3-325 mg/l Li^+ içerdiği tespit edilmiştir. Çalışmadan elde edilen bulgular ile Tuz gölü ve bor maden yatakları üretimi sırasında açığa çıkan atık kilerin önemli bir lityum kaynağı olduğu tespit edilmiştir (Helvacı vd. 2004).

Büyükburç ve Köksal tarafından yapılan çalışmada, bor maden yatakları üretimi esnasında ortaya çıkan atık killerin ekonomik olarak üretilebilmesinin yanı sıra maliyeti azaltmak ve üretkenliği arttırmak amacıyla lityum kazanımı üzerine bir istatistiksel model geliştirmişlerdir. Ekonomik olarak lityum tuzlu sulardan ve killerden elde edilebilmesine rağmen, tuzlu sulara kıyasla killerden üretimin daha maliyetli olması işletme esnasında kullanılan hammaddelerden kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bigadiç bor yataklarında ortaya çıkan atıklardan alınan kil numuneleriyle gerçekleştirilen çalışmada kavurma+su liçi yöntemi kullanılmış olup, lityum kazanım verimi %18 arttırılmış ve bununla birlikte lityum çökeltme işleminden %88 verim elde edilmiştir. Lityum kazanım verimliliğinin arttırılmasına rağmen, kavurma işlemi için gereken ısı enerjisi maliyetinin yüksek olması nedeniyle yöntemin uygulanabilirliğinin ekonomik olmadığı kanısına varılmıştır (Büyükburç ve Köksal 2005).

Amer tarafından yapılan çalışmada Mısır'ın El-Fayoum ve Kahire-İskenderiye Çölünde yer alan %40-60 montmorillonit ve %20-30 kaolinit içerikli bentonit kili kullanılmıştır. Sülfürik asidin aşındırıcı etkisini ortadan kaldırmak amacıyla teflon ile kaplı paslanmaz çelikten yapılmış silindirik şekilli bilyalı değirmen tipi otoklav kullanılarak asit liçi ile lityum kazanımı incelenmiştir. Çalışmada tane boyutu, liç süresi, sıcaklık, asit miktarı ve liç kinetiği optimize edilmiştir. Kil numunesi bilyalı değirmende öğütülerek farklı tane boyutlarında (40-250 µm) çalışılmak üzere elenmiştir. Aynı zamanda çalışmada; 4-8 M sülfürik asit konsantrasyonu, 180-250°C sıcaklık, 5-15 katı sıvı oranında çalışılmıştır. Her bir kil fraksiyonu için BET cihazı kullanılarak numunelerin yüzey alanı ölçümleri yapılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde %90 üzerinde verimle kazanılan lityum için optimum koşullara; 7 M H₂SO₄, 250°C sıcaklık ve 40 µm tane boyutu altı malzeme kullanılarak ulaşılmıştır. Ayrıca reaksiyon hızının tane boyutu 250 µm'den 40 µm düşüldükçe arttığı tespit edilmiştir (Amer 2008).

Yan vd. tarafından yapılan çalışmada, Çin Jiangxi eyaletinde bulunan %2 Li tenörlü lepidolit minerali kullanılmıştır. Çeneli kırıcıda kırıldıktan sonra malzeme bilyalı değirmende öğütülmüş, 150 µm boyutunun altına elenmiştir. XRD sonuçlarına göre lepidolit, albit ve kuvars içeren numunede, katkı maddesi olarak CaCl₂ ve NaCl tuzları kullanılmıştır. Kavurma sıcaklığını belirlemek için yapılan çalışmalar lepidolit:CaCl₂ 1:1

oranında kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca numuneye DTA-TGA analizleri yapılmış olup, veriler incelendiğinde 128⁰C, 697,98⁰C ve 782⁰C sıcaklıklarında üç adet endotermik pik oluşmuştur. 128⁰C sıcaklıklarda oluşan pik, CaCl₂ bünyesindeki suyun buharlaşması sonucu, 700⁰C-782⁰C sıcaklık aralığında oluşan pik ise lepidolit minerali ve CaCl₂ arasında oluşan reaksiyonu göstermektedir. Analiz sonuçları neticesinde kavurma sıcaklığı 700-1 000⁰C arasında seçilmiş olup, kavurma süresi ise 5-30-60-90 dk olarak belirlenmiştir. Katkı maddesi olarak CaCl₂'ün kullanıldığı çalışmalarda 900⁰C sıcaklık ve 30 dk kavurma süresinde en uygun sonuç elde edilmiştir. Kavurma için aynı çalışma kapsamında lepidolit:NaCl 1:1 oranında kullanılarak yapılan çalışmada DTA-TGA analizleri ile endotermik pik noktalarının 773⁰C ve 893⁰C sıcaklıklarda oluştuğu ve lepidolit minerali ile tuz arasında bir reaksiyonun gerçekleştiği tespit edilmiştir. Her iki tuzun birlikte kullanıldığı deneylerde ise, lepidolit:NaCl:CaCl₂ 1:0,2:0,8-1:0,3:0,7-1:0,4:0,6-1:0,5:0,5-1:0,6:0,4-1:0,7:0,3 ve 1:0,8:0,2 oranlarında hazırlanmıştır. Çalışma sonunda 880⁰C kavurma sıcaklığı ve 30 dk kavurma süresinde %92,9 Li verimi elde edilmiştir. Yapılan liç çalışma parametreleri ise, lepidolit:NaCl:CaCl₂ oranı 1:0,6:0,4, kavurma sıcaklığı 880⁰C ve kavurma süresi 30 dk sabit tutularak, katı sıvı oranının 1:2,5 ve 30-60-90⁰C sıcaklıklarda zamana bağlı değişimi gözlemlenmiştir. Liç çalışmaları neticesinde optimum 30 dk liç süresinde, 60⁰C liç sıcaklığında, 1:5 ve 1:2,5 katı sıvı oranlarında %92,15-%92,09 verimle Li elde edilmiştir (Yan vd. 2012a).

Yan vd. tarafından yapılan çalışmada, Çin'in Jiangxi eyaletinde bulunan %2 Li₂O içerikli lepidolit minerali kullanılmıştır. İlk aşamada numune çeneli kırıcıda kırılmış olup ardından bilyalı değirmende öğütülerek 150 µm tane boyutu altına elenmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde baskın olarak lepidolit mineralinin bulunmasının yanı sıra kuvars ve albit mineralleri de bulunmaktadır. Lepidolit mineralinden alkali metallerin elde edilmesi amacıyla Na₂SO₄+CaCl₂ tuzlarıyla kavrukları su liçine tabi tutulmuştur. Kavrulmuş numuneler oda sıcaklığında katı sıvı 1:0,8 oranında ve süzme süresi yarım saat olarak gerçekleştirilmiştir. Katı sıvı fazlar süzülerek birbirinden ayrılmış olup, kalıntıdan değerli metallerin geri kazanımı amacıyla beş aşamalı ters akımlı yıkama sistemi kullanılmıştır. Elde edilen çözeltiden Ca⁺² iyonlarını uzaklaştırmak için sodyum karbonat ve Mn⁺², Al⁺³ ve Fe⁺³ iyonlarını çöktirmek için NaOH ilave edilmiştir. Numune filtrelenmiş ve -5⁰C'de dondurularak tuzdan

arındırılması amacıyla kristalize edilmiştir. Daha sonra elde edilen çözelti 95-100°C sıcaklıkta buharlaştırılarak Li_2CO_3 çökmesi amacıyla Na_2CO_3 ilave edilmiştir. Farklı kavurma sıcaklıkları ve farklı oranlarda katkı maddeleri ilave edilerek deneyler yapılmış olup, her bir deneyde numuneler yarım saat süreyle kavrulmuştur. Lepidolit / Na_2SO_4 / CaCl_2 1:0,5:0,3 kütle oranlarında, 880°C sıcaklıkta yarım saat süreyle kavrulmasıyla, Li, K, Rb ve Cs'nin ekstraksiyonu sırasıyla %94,8-%60,7-%93,5 ve %90,1 verimle elde edilmiştir. Na_2CO_3 katkı maddesi kullanılarak gerçekleştirilen buharlaştırma ve çökeltme yöntemiyle >%99,5 saflıkta Li_2CO_3 elde edilmesinin yanı sıra Rb ve Cs metallerinin de kazanılabileceği öngörülmektedir (Yan vd. 2012b).

Yan vd. tarafından yapılan çalışmada Çin'in Jiangxi eyaletinde bulunan %1,4 Li_2O içerikli lepidolit minerali kullanılmıştır. İlk aşamada numune çeneli kırıcıda kırılmış olup ardından bilyalı değirmende öğütülerek 150 µm tane boyutu altına elenmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde baskın olarak lepidolit mineralinin bulunmasının yanı sıra kuvars ve albit mineralleri de bulunmaktadır. Lepidolit minerali deflorinasyon işlemi için su buharı atmosferi ile yüksek sıcaklıkta kavrulmuş olup, kireç sütü ile otaklavda liç edilmiştir. Lepidolit defluorinasyon yüzdesi, öğütme süresi, liç sıcaklığı, liç süresi, lepidolit oranı ve liç işleminde katı-sıvı oranı gibi çeşitli parametrelerde çalışılmış ve en uygun sonuçlara 860°C deflorinasyon sıcaklığı, 30 dk deflorlama süresi (lepidolit deflorlama yüzdesi %42,3'tür), 100 dk öğütme, 150°C liç sıcaklığı, 60 dk liç süresi, 1:4 katı sıvı oranı ve kireç-deflorlanmış lepidolit oranı 1 olduğu koşullarda %98,9 ekstrasyon verimliliğine ulaşılmıştır. Ayrıca elde edilen lityum karbonatın %99,9 saflıkta çıkarılabileceği öngörülmüştür (Yan vd. 2012c).

Yan vd. tarafından yapılan çalışmada Çin'in Jiangxi eyaletinde bulunan %2 Li_2O tenörlü lepidolit minerali kullanılmıştır. İlk aşamada numune çeneli kırıcıda kırılmış olup ardından bilyalı değirmende öğütülerek 150 µm tane boyutu altına elenmiştir. XRD sonuçları incelendiğinde baskın olarak lepidolit mineralinin yanı sıra kuvars ve albit mineralleri de bulunmaktadır. Atmosfer basıncı altında tüvenan cevherin DTA-TG eğrisi 883°C sıcaklıkta endotermik pik göstermiş olup, TG eğrisinde ise 800°C sıcaklıkta lepidolit dehidroksilasyondan dolayı bir miktar ağırlık kaybı olmuştur. Lepidolit minerali sülfatla kavurma+su liçi yöntemiyle lityum kazanım verimliliği

araştırılmıştır. Çalışmada kavurma sıcaklığı, katkı maddesi miktarı, katı/sıvı oranı gibi çalışma parametreleri incelenmiştir. Lepidolit:Na₂SO₄:K₂SO₄:CaO 1:0,5:0,1:0,1 kütle oranlarında, 850⁰C sıcaklıkta yarım saat kavrulmasıyla %91,61 lityum ekstrasyon verimi tespit edilmiştir. XRD analizleri incelendiğinde sülfatla kavurmanın orijinal alüminosilikatın NaSi₃AlO₈, KAlSi₂O₆ ve CaAl₂Si₂O₈'e ayrışmasına neden olduğunu göstermiştir (Yan vd. 2012d).

Luong vd. tarafından yapılan çalışmada %5,49 LiO₂ içeren lepidolit minerali kullanılarak kavurma+su liçi yöntemiyle lityum kazanımı araştırılmıştır. Kavurma katkı maddesi Na₂SO₄ kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada, karışım 30-120 dk süreler arasında kavrulmuş ve 850-900-1 000⁰C sıcaklıklarda optimize edilmeye çalışılmıştır. Kavurma sonrasında öğütülen numune liç işlemine tabi tutulmak üzere hazırlanmış ve 3 saat liç süresinde, 2:1-18:1 arasındaki katı sıvı oranların ve 25-85⁰C sıcaklıklar arasında çalışılmıştır. Su:kalsine malzeme oranı 15:1 olduğunda Li kazanımı %90'a ulaşmıştır. Deneyler sonucunda liç süresinin 2 veya 3 saat süreyle gerçekleşmesi lityum kazanımında önemli bir değişiklik oluşturmadığı için liç süresi 2 saat olarak belirlenmiştir. Na₂SO₄:lepidolit oranı 2:1, 1 000⁰C sıcaklıkta, 30 dk süreyle gerçekleştirilen kavurmanın ardından, liç süresi 3 saat ve su:kalsine cevher oranının 15:1 olduğu koşullar altında 25⁰C sıcaklıkta %47 verim ile 0,39 g/l Li elde edilirken, 85⁰C sıcaklıkta %90,4 verim ile 0,75 g/L Li elde edilmiştir. Ayrıca kavurma süresi 90 dk, Na₂SO₄:lepidolit oranı 2:1 olduğu kavurma çalışmalarında, liç sıcaklığı 85⁰C, liç süresi 3 saat, su:kalsine oranı 15:1 olarak sabit tutulan malzeme 850-900-1 000⁰C sıcaklıklarda çalışılarak optimum kavurma sıcaklığı araştırılmıştır. 1 000⁰C kavurma sıcaklığında %80'in üzerinde lityum kazanımı gerçekleştirilmiş olup, 0,5-1-2-3 saat sürelerinde kavrulduğunda ise, optimum sonuçlara 30 dk süreyle yapılan çalışmada %90 Li verimi ile ulaşılmıştır (Luong vd. 2013).

Vu vd. tarafından yapılan çalışmada, Çek Cumhuriyetinde %1,29 Li ve %0,94 Rb içerikli Sn-W maden yatakları atıklarından alınan numune ile kuru manyetik ayırma üzerine çalışılmıştır. Ön zenginleştirme işlemi sonucu yapılan XRD analizleri sonuçlarına göre yoğun olarak zinvaldit minerali ve az miktarda kuvars içeren ön konsantre, CaCO₃ katkı maddesi ile 1:5 oranında karıştırılarak sinterlenmiştir.

Sinterlenmiş malzeme sonuçlarına göre; 800°C'ye kadar olan sıcaklıkta zinvallit ayrışmış, 750-835°C arasında sıcaklıklarda yeni faz oluşumu gerçekleşmiş ve 835°C sıcaklıkta ise cam faza geçtiği görülmüştür. Daha sonra sinterlenmiş numune, bilyalı değirmende öğütülerek kavurma+liç yöntemiyle Li kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 700-860°C sıcaklıklar arasında 60 dk süreyle sinterlenen numune liç çalışmaları için hazırlanmıştır. Hazırlanan numune 25-95°C arasındaki sıcaklıklarda, 1:10 katı sıvı oranında ve 60 dk liç süresinde gerçekleştirilen çalışmalarda rubidyum ve lityum çözünme verimleri incelenmiştir. Kavurma çalışmalarında elde edilen veriler incelendiğinde 850°C sıcaklıkta optimum koşullara ulaşılmasıyla Li verimi %84, Rb verimi %95 olarak hesaplanmıştır. Liç çalışmalarında ise 95°C sıcaklıkta %84 Li verimi ve %91 Ru verimi ile optimum sonuçlara ulaşılmıştır (Vu vd. 2013).

Barbosa vd. tarafından yapılan çalışmada Arjantin'nin San Luis (Angelelli) eyaletinde bulunan %7,2 Li₂O içerikli spodümen minerali kullanılmıştır. Yapılan XRD sonuçlarına göre, malzemenin mineralojik bileşiminde %95,5 α -spodümen ve %4,5 kuvars mineralleri bulunmaktadır. Numune halkalı değirmende öğütüldükten sonra 50 μ m tane boyutunun altına elenerek 1 180°C sıcaklıkta 2 saat süreyle kalsine edilerek monoklinik sistemde kristallenen α -spodümen daha yoğun reaktif özellik gösteren ve tetragonal sistemde kristallenen β -spodümen fazına dönüşümü sağlanmıştır. Klor ile kavurma metoduyla β -spodümen mineralinden lityum kazanımı amacıyla, 0-180 dk sürelerde ve 1 000-1 100°C sıcaklık aralıklarında çalışmışlardır. Deneylerde katkı maddesi olarak saf Cl₂ kullanarak sabit yataklı reaktöre beslenmiştir. B-spodümen için klorlama sıcaklığının artmasıyla kütle kayıpları meydana gelmiştir. Malzemenin 1 100°C sıcaklıkta ve 150 dk sürede reaksiyonu tamamladığı tespit edilmiştir. Diğer safsızlıkların malzemedan uzaklaştırılması amacıyla daha fazla işlem görmesi gerektiği belirtilerek, XRD, SEM ve EPMA sonuçlarından, Si ve Al'un bu prosedürle klorlanmadığını, mullit ve kristobalit fazlarında (katı atıkta) kaldığı tespit edilmiştir (Barbosa vd. 2014).

Rosales vd. tarafından yapılan çalışmada San Martín-San Luis-Arjantin bölgelerinde yer alan Las Cuevas maden yataklarından çıkarılan α -spodümen kullanılmıştır. Malzeme α

fazı formundan β fazı formuna geçmesi için 1 100⁰C'de kalsine edilmiştir. α -spodümenin AAS sonuçları incelendiğinde %7,03 Li₂O içerdiği ve bunun yanı sıra XRD sonuçları incelendiğinde gang minerali olarak albit ve kuvars bulunduğu tespit edilmiştir. β -spodümenin ise, α fazı tespit edilememiş ancak albit ve kuvars minerallerini içerdiği tespit edilmiştir. Kalsine edilmiş malzemeye kavurma+hidroflorik asit liçi yöntemi uygulanarak lityum kazanımı incelenmiştir. Liç parametreleri; tane boyutu, karıştırma hızı, katı sıvı oranı, sıcaklık, süre ve asit derişimi olarak belirlenmiştir. Tane boyutu -850+45 μ m aralığında çalışılmış en uygun lityum verimi -300+45 μ m tane boyutlarında gerçekleşmiştir. Çalışma neticesinde optimum koşullar: karıştırma hızı 300 dev/dk, katı-sıvı oranı %1,82, sıcaklık 75⁰C, süre 10 dk ve HF konsantrasyonu %7 olduğu durumda %90 oranında lityum kazanımı gerçekleştirilmiştir (Rosales vd. 2014).

Barbosa vd. tarafından yapılan çalışmada Arjantin'nin San Luis eyaletinde bulunan %7,2 Li₂O içerikli spodümen minerali kullanılmıştır. Mineral içerisinde yaklaşık %2 Fe₂O₃, CaO ve MgO gibi safsızlıklar bulunmaktadır. Spodümen minerali halkalı değirmende 50 mm tane boyutunun altına öğütülerek 1:2 oranında kalsiyum klorür ile 2 saat süreyle 1 180⁰C sıcaklıkta β spodümen fazına geçmesi amacıyla kalsine edilmiştir. Klorla kavurma işleminde %99,99 saflıkta nitrojen gazı kullanılmıştır. Kavrulan her bir malzemenin lityum kazanımı tespit edilmesi amacıyla 60⁰C sıcaklıkta su liçi yapılmıştır. Kavrulmuş karışımın XRD sonuçlarından β -LiAlSi₂O₆, CaCl₂ ve sinjarit (CaCl₂.2H₂O) mineralleri olduğu tespit edilmiştir. XRD testinin neticesinde aynı parametrelerde 900⁰C'de kavrulan mineralin TG-DTA analizleri yapılmıştır. Analiz sonuçlarından 113⁰C, 155⁰C ve 188⁰C sıcaklıklarda endotermik pik gözlediklerini belirtmişlerdir. 700⁰C ve 763⁰C sıcaklıklarda ise, kalsiyum klorürün erime noktasından kaynaklı olarak kimyasal reaksiyon gerçekleştiğinden bahsedilmiştir. Ayrıca 693,3⁰C-900⁰C sıcaklıkları arasında numunede kütle kaybı meydana gelmesi lityum klorürün buharlaşmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. XRD ve TG-DTA analizlerinin göz önünde bulundurularak sabit liç koşulları altında, kavurma süresi 30, 75, 120 dk ve kavurma sıcaklığı ise 700⁰C, 800⁰C, 900⁰C parametrelerinde çalışıldığı belirtilmiştir. Çalışmanın sonucunda optimum koşullara 900⁰C sıcaklıkta, 120 dk süreyle ve 500 mg β -LiAlSi₂O₆/CaCl₂ 1:2 oranında kullanarak 47,2 mg LiCl'ün %90,2'lik bir dönüşüm

derecesi sağlandığı açıklanmıştır. Ayrıca kavurma reaksiyonu sonucunda lityum klorür, anortit ve amorf silika mineralleri tespit edildiği bildirilmiştir (Barbosa vd. 2015).

Hien-Dinh vd. tarafından yapılan çalışmada Quang Ngai (Vietnam) bölgesinde yer alan La Vi maden yataklarında çıkarılan lityumca zengin granit malzeme kullanılmıştır. Tane boyutu 75 µm boyutunda %1,75 içerikli lityum lepidolit mineralinden flotasyon yöntemiyle üretilmiştir. Malzemenin XRD sonuçları incelendiğinde lepidolit ve albit mineralleri tespit edilmiştir. FeS-CaO katkı maddesi kullanılarak kavrulan malzemeye su liçi yapılarak lityum verimi araştırılmıştır. Yapılan çalışma neticesinde FeS-CaO karışımı lepidolit minerali ile 700-850⁰C sıcaklıkta 90 dk kavrulmuş olup, lityum suda çözünür forma dönüştürülmüştür. Su:kalsine malzeme 5:1 kütle oranları, 50⁰C sıcaklık ve 2 saat liç süresinde çalışılmıştır. Maliyeti düşük reaktif kullanılmış olsa da, %81 Li verimi elde edilmiştir. Bunun yanı sıra lepidolit ve demir sülfat karışımlarının kapalı sistem kavrulması sırasında elde edilen veriler kıyaslandığında kükürdün %71,5'inin atmosfere salınması nedeniyle lityumun daha düşük miktarlarda kazanıldığı belirtilmiştir (Hien-Dinh vd. 2015).

Özmal ve Erdoğan tarafından yapılan çalışmada, Emet Borik Asit Fabrikası borojips atığı kullanılmış olup, seçici adsorban olan lityum iyon elek kullanılarak lityum kazanımı araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan iyon elekler; LiMn₂O₄ asit ile muamele edilmesiyle elde edilen λ-MnO₂ ve manganezin nikel ile yer değiştirmesiyle oluşan LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄'tür. LiOH ve HCl kimyasalları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada, adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinin optimum koşulları belirlenmiştir. Mangan elementinin bir kısmının nikel ile yer değiştirdiğini gösteren XRD ve SEM analizleri spinel yapısını bozmadığı ve morfolojiyi etkilemediği belirlenmiştir. Asit ile muamele edilen LiMn₂O₄ ve LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ yapı ve morfolojik özelliklerini koruduğu, her iki iyon eleğinde dengeye yirmi dakikada ulaşıldığı ve literatürdeki diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında sürenin oldukça kısa olduğu tespit edilmiştir (Özmal ve Erdoğan 2015).

Lee vd. tarafından yapılan çalışmada Kırka ve Bigadiç yataklarındaki atık killerin XRD sonuçları neticesinde sırasıyla %25,7 ve %79,7 oranında hektorit kili içerdiği tespit

edilmiştir. Endüstride ticari olarak değer gören lepidolit ve hektorit tipi killerin önemli lityum kaynağı olduğu ve %0,18 lityum içeriğine sahip olması nedeniyle bor maden yatakları üretimi sırasında oluşan atıkların kavurma+liç yöntemi ile zenginleştirilmek üzere numuneler alınmıştır. Her iki sahadan ayrı ayrı alınan numuneler 74 µm tane boyutuna öğütülmüş ve bir gram kil örnekleri liç işlemine tabi tutulmak üzere hazırlanmıştır. Liç işlemi öncesinde, numune 1 100°C sıcaklıkta, 2 saat süreyle, kireçtaşı ve alçıtaşı kullanılarak kavurma işlemine tabi tutulmuş, Bigadiç ve Kırka kil örneklerinden sırasıyla %82 ve %87 oranında lityum kazanımı gerçekleştirmiştir. Ayrıca yapılan liç deneylerinde 200 ml'lik 0,25 molar HCl çözeltisi kullanılmış ve her iki kil numunesinin liç süresinin artmasıyla lityum çözünürlüğünün arttığı tespit edilmiştir. Liç işleminin 10 saatten daha fazla tutulduğu çalışmalarda lityumun çözünürlüğünde önemli bir değişiklik olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca 10 saatlik liç çalışmaları incelendiğinde, Bigadiç maden yataklarındaki kil numunesinden %71 oranında lityum çözünmesine rağmen Kırka maden yataklarında %89 oranında lityum çözüldüğü tespit edilmiştir (Lee vd. 2016).

Salakjani vd. çalışmalarında, Batı Avusturalya'nın Greenbushes maden yataklarında yer alan %7,7 Li₂O tenörlü spodümen minerali kullanmışlardır. Kül fırını kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalarında, kavurma sıcaklığı 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1 000°C, 1 050°C, 1 100°C sıcaklıklarda ve 10, 20, 30, 60 dk sürelerde ısıtılarak α-spodümen fazının, β-spodümen fazına dönüşümünün tespit edilmesinin yanı sıra, γ-spodümen dönüşüm olasılığı değerlendirilmiştir. Kavurma çalışmalarında ilk olarak 30 dk süreyle 950°C sıcaklıkta yapısal değişiklik meydana gelmiştir. Ayrıca düşük sıcaklık ve fırında kalma süreleri kısaldığında belirgin bir faz değişikliğinin gerçekleşmediği, daha yüksek sıcaklık ve sürelerde faz değişimi gerçekleştiğini belirtmişlerdir. α-spodümenin dönüşümünün sağlanması için 1 100°C sıcaklığa 10 dk süreyle tabi tutulmasının yeterli olduğunu tespit etmişlerdir. XRD ve SEM analizleri incelendiğinde, 950°C-1 100°C arasındaki sıcaklıklarda dönüşüm sağlanmış ancak daha yüksek sıcaklıklarda tamamen γ-spodümen fazına geçtiği, bahsi geçen ara ısıtma sıcaklıklarında elde edilen ürünün ham minerale göre, yüzey alanının on kat daha fazla olduğu fakat özgül ağırlığının daha düşük olduğunu açıklamışlardır (Salakjani vd. 2016).

Akyıldız ve Çolak tarafından yapılan çalışmada, Kırka Bor İşletmesi bor maden yataklarından zenginleştirme işlemleri öncesi ayrılan killer ve atık havuzundan alınan kil örneklerinin kimyasal ve mineralojik analizleri yaptırılmıştır. Alınan katı atık numunesi ve atık su numunelerinin sırasıyla 1 570 ppm ve 980 ppm lityum içerdiği belirlenmiştir. Yapılan mineralojik analiz Kırka atık killerinin dolomitik tipi kil olduğu ve SEM analizleri neticesinde ise dolomit ve simektit tane boyunun birbirine yakın olmasıyla birlikte nodüler şekilde bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca santrifüj işlemi için 2 µm tane boyutunun altında ayırma işlemi yapılmıştır. Ayırma işlemi kontrolü XRD analizleriyle gerçekleştirilmiş olup, ayrılan simektit örneğinin lityum içeriğinin 3 165 ppm ve dolomitin ise 475 ppm olduğu tespit edilmiştir. 900⁰C sıcaklıkta, 2 saat süreyle, farklı oranlarda jips ve kalsit ile kavrulan kil numunesi kavurma sonrası su ile liç edilmiştir. Yapılan çalışmalarla elde edilen en uygun sonuçlar 5:1 oranında hazırlanan simektit-jips çalışmalarında 2 638 ppm Li çözeltiye alınmıştır (Akyıldız ve Çolak 2017).

Guo vd. tarafından yapılan çalışmada, Avustralya (Talison Lithium, Greenbushes)'dan temin edilen α-spodümen minerali atomik adsorbsiyon spektroskopisi kullanılarak numunenin yaklaşık ağırlıkça %5 Li₂O içerdiği tespit edilmiştir. Bilyalı değirmende öğütülen malzeme, 75 µm tane boyutu altına elenmiştir. Numunenin XRD sonuçları incelendiğinde, baskın olarak α-spodümen minerali ile birlikte albit ve kuvars minerallerinin bulunduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda yapılan XRF sonuçlarına göre numunenin %2,56 Li₂O içerdiği belirlenmiştir. Deneylerde sülfürik asit ve hidroflorik asit kullanılmış olup, deiyonize su ile 1/1 oranında seyreltilerek liç işlemleri için hazırlanmıştır. Lityum çözündürme çalışmaları manyetik karıştırma cihazı ile donatılmış, 100 mL'lik bir teflon pota içerisinde gerçekleştirilmiştir. Her bir deney için 10 g numune kullanılmış olup, deiyonize su ve 1:1 H₂SO₄ karıştırılmasının ardından istenen sıcaklığa ulaşmasıyla birlikte HF ilave edilerek 150 dev/dk'da karıştırılmaya devam edilmiştir. Lityum ekstrasyonu çalışmalarında yapılan faz dönüşüm proseslerinde kavurma işlemine tabi tutulmaksızın HF ve H₂SO₄ kullanılan bir proses önerilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde, 100⁰C sıcaklıkta, 3 saat süreyle ve 1:3:2 cevher/HF/H₂SO₄ oranlarında lityumun %96'sı elde edilmiştir (Guo vd. 2017).

Martin vd. tarafından yapılan çalışmada Almanya'nın Zinnwald-Georgenfeld bölgesinde bulunan zinvaldit kil minerali kullanılmıştır. 1 mm tane boyutunun altına kırılarak elde edilen cevher, manyetik zenginleştirmeye tabi tutularak %3,03 Li_2O içerikli konsantre ürün elde edilmiştir. Aynı zamanda çalışmada CO_2 basıncı, karbonatlaşma süresi ve sıcaklığı, sinterlenmiş zinvaldit konsantresinin tane boyutu ve katı/sıvı oranı belirlenerek optimum koşullarda lityum kazanım verimi saptanmıştır. 950°C sıcaklıkta kalsine edilmiş zinvaldit konsantresi 20 μm tane boyutuna öğütülmüştür. Elde edilen kalsine ürün otoklava beslenmiş 230°C sıcaklığa ulaşıldığında sisteme CO_2 verilerek, 100 bar basınç altında ve 500 dev/dk karıştırma hızıyla 3 saat karıştırılmıştır. Sürecin tamamlanmasıyla birlikte sistem 1 bar basınç altında soğumaya bırakılmış ve filtre edilerek oluşan kek sistemden atık olarak uzaklaştırılmıştır. Elde edilen çözeltiden elektrodializ yöntemiyle lityum çöktürülmüştür. Su miktarının fazla kullanılması otoklav ve filtreleme işlemlerinin yatırım ve işletme maliyetlerini arttırdığı, elde edilen çözeltinin düşük konsantrasyonda lityum içermesi sebebiyle, elektrodializ metoduyla çöktürme maliyetlerinin de arttığından bahsedilmiştir. Sonuç olarak sistemde bulunan tek ve çift değerlikli kationların birbirinden ayrılması amacıyla membran kullanıldığı elde edilen çözeltinin ise; K^+ , Rb^+ ve Li^+ içerdiği tespit edilmiştir. Filtreleme işlemiyle birlikte LiHCO_3 içeren çözeltinin 266 mg/l Li^+ içermesine rağmen, buharlaştırılarak yoğunlaştırılmış çözelti 32 kat içerik artışıyla 8 480 mg/l Li^+ içerdiği analiz edilmiştir. $90-95^\circ\text{C}$ sıcaklığa ulaşan çözeltiden CO_2 gazı uzaklaşmakta ve nihai ürünün lityum içeriği 9 mg/l olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca Li_2CO_3 çökeleği filtrelenerek > %99 saflıkta elde edilmiştir (Martin vd. 2017b).

Rosales vd. tarafından yapılan çalışmada San Martín-San Luis-Arjantin bölgelerinde yer alan Las Cuevas maden yataklarından çıkarılan %2 Li_2O tenörlü lepidolit minerali kullanılmıştır. Halkalı değirmende, malzeme 45 μm tane boyutunun altına öğütülmüştür. XRD sonuçları incelendiğinde, kuvars ve albit gang minerali olarak lepidolit mineraliyle birlikte bulunduğu ve içerikteki Li, Al ve Si elementlerinin kazanılması amacıyla hidroflorik asit liçi uygulanmıştır. Liç işleminden sonra elde edilen çözeltide bulunan Si ve Al elementleri, KOH ve NaOH bileşikleri kullanılarak, sistemden K_2SiF_6 ve Na_3AlF_6 bileşikleri olarak uzaklaştırılmıştır. Liç parametreleri 10-

240 dk süre, 75⁰C-220⁰C sıcaklık ve %7-20 (v/v) HF konsantrasyonu aralıklarında çalışılmıştır. Numune, %1,82 katı/sıvı oranı, 123⁰C sıcaklık, %7 (v/v) HF konsantrasyonu, 330 dev/dk karıştırma hızı ve 120 dk süreyle liç işlemine tabi tutularak %90 üzerinde verimle lityum kazanılmıştır. K₂SiF₆ ve Na₃AlF₆ bileşiklerinin sırasıyla, %93 ve %95 verimle yan ürün olarak elde edilebileceği tespit edilmiştir. Ayrıca nihai çözeltideki lityum %92 verimle LiF bileşiği olarak %99,1 saflıkta elde edilmiştir. Sonuç olarak yöntemin basit ve ekonomik olması sebebiyle, lepidolit mineralinden lityumun verimli bir şekilde elde edilebileceği düşünülmektedir (Rosales vd. 2017).

Salakjani vd. tarafından yapılan çalışmada, Batı Avusturalya'nın Greenbushes maden yataklarında yer alan %96 spodümen, %3 kuvars, %0,6 feldispat ve %0,4 mika ile albit minerallerini içeren spodümen minerali kullanılmıştır. Lityum mineralinin verimli bir şekilde kazanılabilmesi için çözünebilir formu olan β -spodümen fazına dönüşümü sağlanması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda daha az enerji harcayan mikrodalga ile ısıtma yöntemi tercih edilmiştir. İlk aşamada malzeme mikrodalga ile ısıtılmış fakat yeterli olmadığı için hibrit mikrodalga'nın etkisi araştırılmıştır. Çalışma neticesinde, mikrodalga ile ısıtılan malzemenin kritik sıcaklığı β -spodümen fazında α -spodümen fazına göre 190⁰C daha düşük olduğu tespit edilmiştir. α -spodümen mineralinin mikrodalga enerjisini adsorbe etmesi için gerekli kritik sıcaklığı yaklaşık 634⁰C olarak bulunmuştur. Ayrıca bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda oluşan atık ürün, yoğun olarak ergimiş β -spodümen ve az miktarda γ -spodümen'den oluşan bir tabaka olduğu gözlemlenmiştir. Gerçekleşen çoklu faz dönüşümlerinin, başlangıçta α fazdan γ faza dönüşümünde ekzotermik reaksiyon gerçekleşirken, arta kalan α -spodümen mineralinin β ve γ fazlarına dönüşümü endotermik reaksiyonu gerçekleştirdiğini tahmin etmişlerdir. Ayrıca mikrodalga enerjisini β fazında α fazına göre daha düşük sıcaklıklarda adsorbe ettiği ve sonrasında yer yer erimeye yol açabilecek sıcaklıkta hızlı bir artış gözlemlenmişlerdir. Sonuç olarak malzeme katkı maddeleriyle ısıtıldığında enerji verimliliğini arttırılabileceği kanısına varmışlardır (Salakjani vd. 2017).

Kuang vd. tarafından yapılan çalışmada, Shandong RuiFu Lithium Industry Co., Ltd (Shandong, Çin) şirketi maden yataklarında bulunan %6,17 Li₂O tenörlü spodümen minerali kavurma+liç yöntemiyle lityum kazanılması araştırılmıştır. α -spodümen'in β -

spodümene dönüşümünün gerçekleşmesi amacıyla CaO ve NaOH katkı maddeleri kullanılarak 1 100⁰C sıcaklıkta 1 saat süreyle malzeme kavrulmuş olup, %97 oranında β -fazına dönüşüm sağlanmıştır. Kalsinasyon işlemi öncesi ve sonrasında XRD analizleri yapılmış olup, cevherin başlangıçta α -spodümen ve kuvarstan oluştuğunu, kalsine cevherin ise β -spodümene dönüştüğü tespit edilmiştir. Deneyler CaO veya NaOH katkı maddeleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir elde edilen ürünlerin lityum verimleri aynı liç koşulları altında tespit edilmiştir. Cevher tane boyutu, Na₂SO₄/cevher kütle oranı, katkı maddesi/cevher kütle oranı, liç sıcaklığı, liç süresi ve katı/sıvı oranı gibi farklı değişkenlerinin lityum kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışma sonuçları incelendiğinde Na₂SO₄/katkı maddesi/spodümen minerali 9:0,4:20 oranında, 230⁰C liç sıcaklığında, 3 saat liç süresinde, 7,5 ml/g katı/sıvı oranında, 39,233 μ m tane boyutunda CaO ilave edilerek kalsine edilmiş cevherle %93,30 Li verimi elde edilirken, NaOH kullanıldığında Li verimi %90,70'e düşmüştür. Ayrıca NaOH eklendiğinde oldukça fazla aglomerasyon oluştuğu ve bu durumun verimi etkilediği belirtilmiştir (Kuang vd. 2018).

Guo vd. tarafından yapılan çalışmada, Avustralya (Talisson Lithium, Greenbushes)'dan temin edilen α -spodümen minerali yaklaşık ağırlıkça %5 Li₂O içermektedir. Bilyalı değirmende öğütülen malzeme, 75 μ m tane boyutu altına elenmiştir. Numunenin XRD sonuçları incelendiğinde, baskın olarak α -spodümen minerali ile birlikte albit ve kuvars mineralleri bulunmaktadır. Aynı zamanda yapılan XRF sonuçlarına göre numunenin %2,56 Li₂O içerdiği belirlenmiştir. Deneylerde sülfürik asit ve hidroflorik asit kullanılmış olup, deiyonize su kullanılarak 1/1 oranında seyreltilerek liç işlemleri için hazırlanmıştır. Lityum çözündürme çalışmaları manyetik karıştırma cihazı ile donatılmış, 100 mL'lik bir teflon pota içerisinde gerçekleştirilmiştir. Her bir deney için 10 g numune kullanılmış olup, deiyonize su ve 1:1 H₂SO₄ karıştırılmasının ardından istenen sıcaklığa ulaşmasıyla birlikte HF ilave edilerek 150 dev/dk'da karıştırılmaya devam edilmiştir. Cevher/HF 1:1,5-1:3,5 g/ml, cevher/H₂SO₄ 1:1-1: 3 g/ml oranlarında, liç sıcaklığı 50-125⁰C aralığında liç süresi 20-180 dk farklı koşullar altında liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan liç çalışmaları neticesinde elde edilen optimum koşullar altında α -spodümen lityum ekstrasyonu için HF/H₂SO₄ asit karışımı çözündürme ortamı olarak kullanılmıştır. Daha sonra belirlenen liç sürelerinin bitiminin ardından

lityum liç kinetiğinin tespit edilmesi amacıyla her bir numune ayrı ayrı analizi yapılmıştır. Sonuç olarak lityumun yaklaşık %96'sı 1:3:2 g/ml HF/H₂SO₄ oranlarında, 100⁰C sıcaklıkta, 3 saat süreyle liç işlemine tabi tutulmasıyla elde edilmiştir. Liç kinetiği $\frac{1}{3}\ln(1-x)-[1-(1-x)^{-1/3}]=kt$ formülü ile açıklanmış olup, görünen aktivasyon enerjisi 32.68 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Ayrıca çözelti içerisinde kriyoliyonit (Na₃Li₂Al₂F₁₂), kriyolit (Na₃AlF₆), kalsiyum florür (CaF₂), potasyum kriyolit (K₂AlF₅), alüminyum florür (AlF₃) ve florosilikatlar (Na₂SiF₆ veya KNaSiF₆) gibi çözünmeyen ürünlerin katı filmler oluşturması sebebiyle lityum çözünme hızını etkilediği düşünülmektedir (Guo vd. 2019).

Hui vd. tarafından yapılan çalışmada, Batı Avusturalya'nın güneybatı bölgesinde bulunan Greenbushes kasabası maden yataklarından alınan ağırlıkça %5 Li₂O içerikli spodümen konsantresi kullanılmıştır. XRD sonuçlarından, malzemenin mineralojik bileşiminde yoğun olarak α -spodümen minerali ile birlikte az miktarda albit ve kuvars mineralleri tespit edilmiştir. Numune liç için öğütülerek, 75 μ m tane boyutunun altına elenmiştir. Liç çalışmalarında hidroklorik asit ve sülfürik asit karışımı kullanılarak lityum kazanımını araştırmışlardır. Yapılan çalışma ile cevher:HF:H₂SO₄ 1:3:2 oranlarında, 100⁰C sıcaklıkta ve 3 saat süre ile liç edilmesinden yaklaşık %96 verimle lityum kazanımı gerçekleştirilmiştir (Hui vd. 2019).

Salakjani vd. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise; Batı Avusturalya da Greenbushes maden yataklarında yer alan %2 kuvars tenörlü α -spodümen minerali kullanılmıştır. Malzeme 1 100⁰C sıcaklıkta 2 saat süreyle kavrulmuş β -spodümen fazına geçişi sağlanarak %7,52 Li₂O tenörlü ürün elde edilmiştir. Kül ve mikrodalga fırınları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmada, β -spodümen sülfürik asit ile birlikte kavrularak lityum kazanım koşulları araştırılmıştır. Ayrıca her iki tip fırının verimliliği belirlenerek karşılaştırma yapılmıştır. Geleneksel yöntemle kavrulan malzeme 200⁰C-300⁰C sıcaklıklarda, 30-120 dk sürelerde ve %15-140 stokiyometrik aralığında çalışmalar yapılmıştır. Sonuç olarak 250⁰C sıcaklıkta, 60 dk süreyle ve %80 stokiyometrik koşullarda optimum veriler elde edilmiştir. Mikrodalga ile kavrulan malzeme 10, 20, 30, 60 ve 240 saniye sürelerle, %5, %10, %15 ve %80 asit varlığında mikrodalga enerjisine maruz bırakılmıştır. Ayrıca etkili tane boyutunu belirlemek amacıyla

malzeme bir dk süreyle havanda öğütülmüştür. Mikrodalga enerji süresi, 10 sn'den 240 sn'ye uzadığında ölçülen sıcaklık değeri 260⁰C'den 690⁰C'ye yükselmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde β -spodümenin 20 sn boyunca, %80 sülfürik asit ortamında mikrodalga enerjisi etkisiyle lityumun neredeyse tamamının kazanıldığı tespit edilmiştir. Malzemenin öğütülmesiyle yapılan çalışmalarda lityumun neredeyse tamamının kazanılması için gerekli asit miktarı %15'e düşmüştür. Sonuç olarak mikrodalga da kavrulan malzeme için gereken enerji sarfıyatı kül fırınından üç kat daha düşük olduğu tespit edilmiştir (Salakjani vd. 2019).

Şensöz vd. tarafından yapılan çalışmada; Kütahya-Emet bölgesinde bulunan bor yataklarında tesis işletme süreçlerinde ortaya çıkan katı atıkların lityum tenörleri tespit edilmiştir. Çalışmada 2.Borik Asit Fabrikası filtre keki, Hisarcık ve Espey konsantratör şlam atığı, Espey ve Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık noktalarından numuneler alınmıştır. Yapılan çalışma neticesinde; Hisarcık konsantratör şlam atığı 626-575 ppm ve Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık 648-588 ppm lityum içerdiği ve aynı zamanda sırasıyla; %20,50 ve %22,10 miktarlarında %B₂O₃ içerdiği tespit edilmiştir. Sonuçlar değerlendirilerek, Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık numunesi ile çalışmalara devam edilmiş olup, numunenin XRD analizlerinde kolemanit ile birlikte önemli miktarlarda kalsit, simektit ve feldispat içerdiği tespit edilmiştir. Numunenin elek metal analizinde ise, besleme malının 1 272,00 ppm lityum tenörlü olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda tane boyutu 11 mm üzerindeki malzemenin 65,12 ppm lityum içerirken, tane boyutu 45 mikronun altına inmesiyle birlikte lityum tenörünün 2 131 ppm'e ulaştığı tespit edilmiştir. Sonuç olarak lityum tenörünün tane boyutu küçüldükçe arttığı ve %B₂O₃ içeriğinin de azaldığı tespit edilmiştir (Şensöz vd. 2022).

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Numune Alma

Eti Maden Emet Bor İşletmesi Hisarcık ve Espey işletme sahalarında üretim sırasında açığa çıkan katı atık ve şlam malzemeleri, tesisten çıkış noktaları göz önünde bulundurularak temin edilmiş lityum içeriği açısından incelenmiştir. Numune alma koşulları dikkate alınarak; Hisarcık konsantratör atık barajı, Espey konsantratör atık barajı, Espey konsantratör -25 mm katı atık, Hisarcık konsantratör -25 mm katı atığı ve 2.Borik Asit Fabrikası kek jibs atık filtre tesis çıkış alanından olmak üzere, 5 ayrı atık bölgesinden numune alınmıştır.

5 ayrı katı atık numunesinin lityum tenörünün belirlenmesiyle birlikte, Hisarcık konsantratör -25 mm katı atığının kimyasal içeriğinin uygun olduğunun tespit edilmesi üzerine tekrar bu alandan deneysel çalışmalar için temsili numune alınmıştır.

Çalışmalarda kullanılmak üzere alınan temsili numune, Hisarcık Açık Ocağı 25 mm kalibreli elek altında koni şeklinde biriken stoktan tarama metoduyla birer saat arayla farklı noktalardan alınan numuneler biriktirilerek yaklaşık bir ton malzeme alınmıştır. Bir ton malzeme düz bir zemine serilerek bir hafta süreyle kurutulmuştur. Numune harmanlanıp serildikten sonra, numune 5 m x 4 m ebatlarında serilerek 1 m x 1 m karelajlar yapılmış ve her karelajın 4 farklı noktasından kürekle numune alınarak bir kovada biriktirilmiş ve alınan tüm numune Jones Riffle Tip numune bölücü kullanılarak azaltılmış her bir torba 25 kg olacak şekilde paketlenmiştir. Tüm işlemler aynı yöntemle tekrarlanarak toplam miktarı 830 kg numune çalışmalar için hazırlanmıştır (Şekil 3.1). Çalışmaların gerçekleştirilmesi amacıyla alınan numune, homojen malzeme elde etmek için konileme dörtleme yöntemiyle azaltılıp, 600 g miktarındaki ürünler poşetlenerek depolanmıştır.



Şekil 3.1 Numune alma çalışmaları.

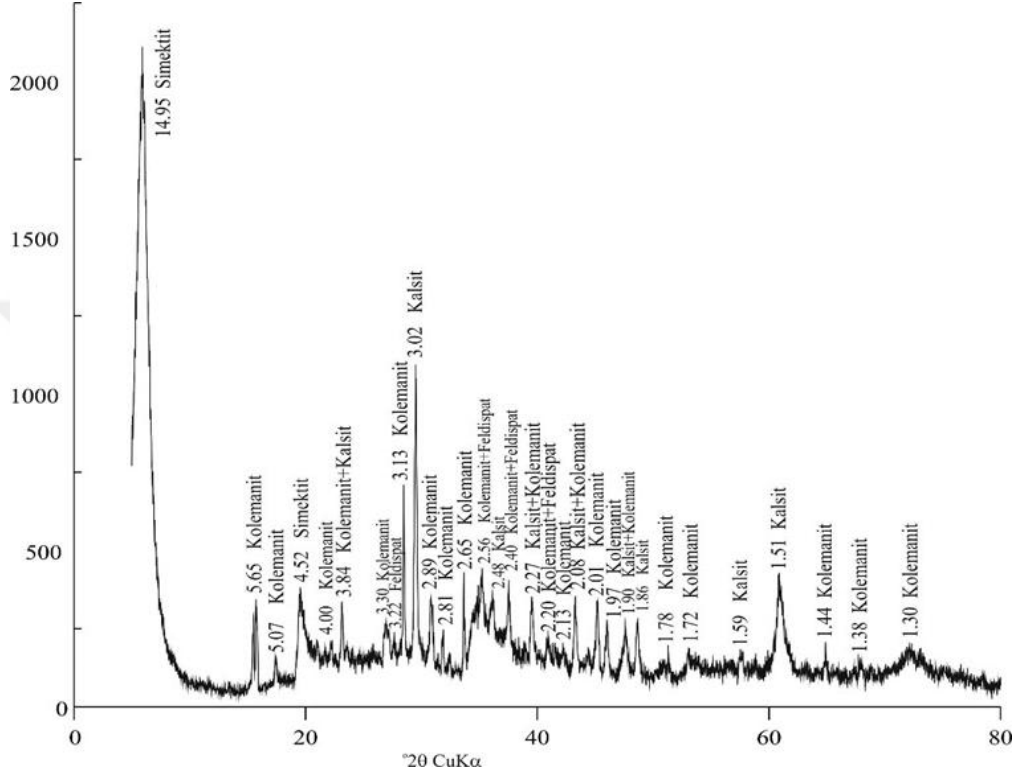
3.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Çalışma parametrelerinin belirlenmesi amacıyla 5 adet numune genel kimyasal analiz ile değerlendirilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre -25 mm katı atığın; tane boyut dağılımı, kimyasal ve mineralojik analizleri, elek-metal analizi, XRD analizi ve TG/DSC analizi olmak üzere bir dizi karakterizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur.

3.2.1 Mineralojik Analiz

Çalışmalarda kullanılmak üzere belirlenen -25 mm kalibreli elek altı malzeme 65⁰C sıcaklıkta 120 dakika kurutulmasının ardından halkalı değirmende öğütülmüştür. Malzemenin mineralojik içeriğini saptamak amacıyla, AKÜ Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'nde Bruker Marka D8 Advance Model X Işınları Kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak mineralojik analizi yaptırılmıştır. Çalışmaya ait numunenin XRD eğrisi Şekil 3.2'de verilmiştir. X-Işını Difraksiyon (XRD) analizinin neticesinde, kolemanit minerali 3.13 Å da karakteristik oldukça şiddetli ve kristalinitesi yüksek olan bir piki gözlenmiştir. Bunun yanı sıra kolemanit minerali için tipik olan diğer pikler de

tespit edilmiştir. Belirtilen pikler ile birlikte kalsit, feldispat mineraline ait pikler bu minerallerin tanımlanmasında kullanılmıştır. Mineralojik yapı değerlendirildiğinde, kolemanit minerali ile beraber önemli miktarlarda kalsit, simektit ve feldispat minerallerini içerdiği belirlenmiştir.



Şekil 3.2 Numunenin XRD cihazı ile belirlenen mineralojik bileşimi.

3.2.2 Kimyasal Analiz

Numuneler etüvde 65⁰C sıcaklıkta 120 dakika süreyle kurutulup, konileme-dörtleme yöntemi ve Jones Riffle Tip numune bölücü kullanılarak tekrar azaltma işlemlerine tabi tutulmuştur. Azaltılan numuneler element içeriklerini belirlemek amacıyla halkalı değirmende öğütülerek analizler için hazırlanmıştır. Kimyasal analiz işlemleri için, Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü Analiz Laboratuvarlarına gönderilmiştir. Numunelere ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Kimyasal analiz sonuçları (oksitli bileşikler) (Eti Maden Laboratuvarları).

Numune Adı	BAF-2 Filtre Kek	Hisarcık Atık Barajı	Hisarcık -25 katı atık	Espey Atık Barajı	Espey -25 katı atık
Bileşik Adı					
B ₂ O ₃ %	3,24	24,20	20,70	25,50	14,50
K ₂ O %	1,15	1,05	2,31	2,79	4,35
MgO %	1,69	7,71	10,20	6,16	6,27
Al ₂ O ₃ %	1,55	2,23	4,17	7,88	11,10
SiO ₂ %	8,40	15,90	24,70	24,40	33,40
SO ₄ %	40,55	2,54	1,13	0,33	0,26
Fe ₂ O ₃ %	0,77	1,01	1,72	3,30	5,01
As ₂ O ₃ %	0,340	1,43	0,77	0,32	0,22
Na ₂ O %	0,040	0,030	0,046	0,131	0,177
SrO %	2,22	0,81	0,79	0,69	0,67
CaO %	27,7	15,40	13,5	9,83	6,32
Kaba Nem %	38,801	27,771	14,437	24,955	21,798

Çizelge 3.2 Kimyasal analiz sonuçları (Eti Maden Laboratuvarları).

Malzeme	% B ₂ O ₃	Li – ppm (iki ayrı laboratuvar sonuçları)
BAF-2 Filtre Kek	0,81	123 – 114
Hisarcık konsantratör atık barajı	20,50	626 – 575
Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık	22,10	648 – 588
Espey konsantratör atık barajı	22,94	368 – 314
Espey konsantratör -25 mm katı atık	13,32	449 – 373

Hisarcık konsantratör atık barajı, Espey konsantratörü atık barajı, Espey konsantratör - 25 mm katı atık alanı, Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık alanı ve Borik Asit Fabrikası 2 (BAF 2) filtre kek atık çıkışından alınan numunelerin kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde Hisarcık konsantratörün atık barajının lityum tenörünün iki farklı laboratuvarda yapılan analiz sonucu 626/575 ppm olduğu, Hisarcık konsantratör - 25 mm katı atık için lityum tenörünün ise 648/588 ppm olduğu tespit edilmiştir. -25 mm katı kil atığının daha yüksek lityum içermesi ve katı olarak depolanması, çalışma sonuçlarının tesise daha kolay entegre edilebilmesi, henüz işlem görmemiş katı atık üzerinde çalışılarak yöntemin etkinliğinin görülebilmesi, daha düşük maliyetli olması nedenleriyle ve atık oluşumunun yerinde azaltılması prensibi dikkate alınarak Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık numunesinin kullanılmasına karar verilmiştir.

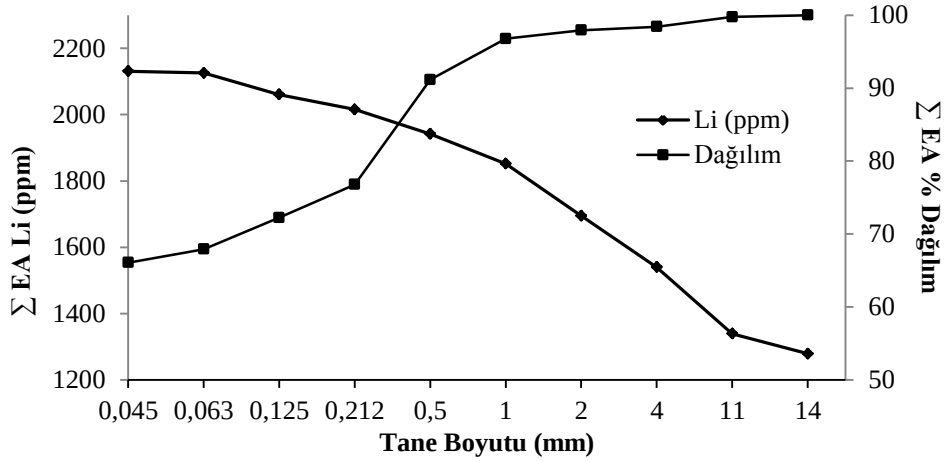
3.2.3 Elek-Metal Analizi

Elek-Metal analizleri yapılması amacıyla, numune hazırlama aşamasında 25'er kilogramlık numune torbaları oluşturulmuştur. Numune yüksek kil içerdiğinden dolayı, çalışmaya mekanik karıştırıcıda kil açma deneyleri ile başlanmış, açma-dağıtma deneyleri sonucunda optimum koşullardaki deney parametreleri ile elek metal analizi yapılmıştır. Numuneye ait tane boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla 11 mm, 4 mm, 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,212 mm, 0,125 mm, 0,063 mm ve 0,045 mm elek serisiyle yaş eleme yapılarak her bir fraksiyon ayrı ayrı susuzlandırılmış ve 65⁰C sıcaklıkta kurutma dolabında kurutulmuştur. Kurutma işlemini takiben tartımları alınan numuneler halkalı değirmende kimyasal analize hazırlık için öğütülmüştür. Numunelerin tane fraksiyonuna göre lityum dağılımını tespit etmek amacıyla, numune alma kurallarına uygun olarak alınan 25 mm kalibreli elek altı numunenin elek analizi yapılmış ardından her bir tane fraksiyonu için kimyasal analiz yapılarak elek metal çizelgesi hazırlanmıştır (Çizelge 3.3).

Tane boyutuna bağlı, kümülatif elek altı Li tenörü (ppm) ve dağılım (%) eğrilerinden Şekil 3.3'te görüldüğü üzere tane boyutu küçüldükçe lityum tenörünün arttığı bununla birlikte 0,045 mm tane boyutu altında lityumun %66'lık bir oranla biriktiği görülmektedir.

Çizelge 3.3 Elek metal analizi.

Tane Fraksiyonu	% Ağırlık	%B ₂ O ₃	Li (ppm)	Σ Elek Altı		
				% Ağırlık	Li (ppm)	% Dağılım Li
+11	4,72	37,80	65,12	100,00	1 278,98	100,00
- 11 + 4	13,50	27,70	122,00	95,28	1 339,12	99,76
- 4 + 2	7,87	21,80	85,66	81,78	1 540,07	98,47
- 2 + 1	7,08	15,50	213,00	73,91	1 694,88	97,94
- 1 + 0,5	6,80	15,40	1 056,00	66,83	1 851,87	96,77
- 0,5 + 0,212	11,31	10,40	1 624,00	60,03	1 942,00	91,15
- 0,212 + 0,125	3,89	11,90	1 502,00	48,72	2 015,81	76,79
- 0,125 + 0,063	3,97	12,40	1 388,00	44,84	2 060,34	72,23
- 0,063 + 0,045	1,22	10,60	1 950,00	40,87	2 125,60	67,92
- 0,045	39,65	1,57	2 131,00	39,65	2 131,00	66,06
Besleme Malı (Hesapla)	100,00	13,60	1 278,98			
Besleme Malı (Analizle)			1 272,00			



Şekil 3.3 Tane boyutuna bağlı Σ EA Li (ppm) ve % dağılım eğrileri.

Kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde, besleme malının lityum tenörünün 1 272 ppm ve tane fraksiyonlarına göre hesaplandığında ise 1 279 ppm olduğu tespit edilmiştir. Malzemenin lityum içeriğinin tane boyutu küçüldükçe arttığı belirlenmiştir. Bununla birlikte tane boyutu 11 mm üzerindeki numunenin lityum tenörü 65,12 ppm iken, numunenin ağırlıkça yaklaşık %40'ını oluşturan 45 mikron tane boyutu altındaki numunenin lityum tenörünün 2 131 ppm olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca malzemenin ağırlıkça %18'ini oluşturan 4 mm tane boyutu üstünde B₂O₃ tenörü %30 ve tane boyutu 45 mikron altına indiğinde B₂O₃ tenörü %1,57 olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra SiO₂, MgO ve Al₂O₃ tenörleri tane boyutu küçüldükçe artış göstermiş olup, 45 mikron altında en yüksek tenöre ulaştıkları tespit edilmiştir.

Tüm bu sonuçlar değerlendirildiğinde, numunenin B₂O₃ ve lityum içeriği arasında ters ilişki olduğu ortaya çıkmaktadır. Çizelge 3.3'te verilen elek metal analizi sonuçları incelendiğinde, toplam malzemenin ağırlıkça %40'ının içerisindeki lityumun %66 oranında bulunduğu tespit edilmiştir. Diğer bir bakış açısıyla, katı atık numunesi içeriğinde bulunan lityum miktarının %76'sı 212 mikron tane boyutu altında olduğu ve tenörünün 2 000 ppm üzerinde olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 3.4'de numunenin tane fraksiyonlarının kimyasal analizleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.4 Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık tane fraksiyonuna göre kimyasal analiz (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, AAS).

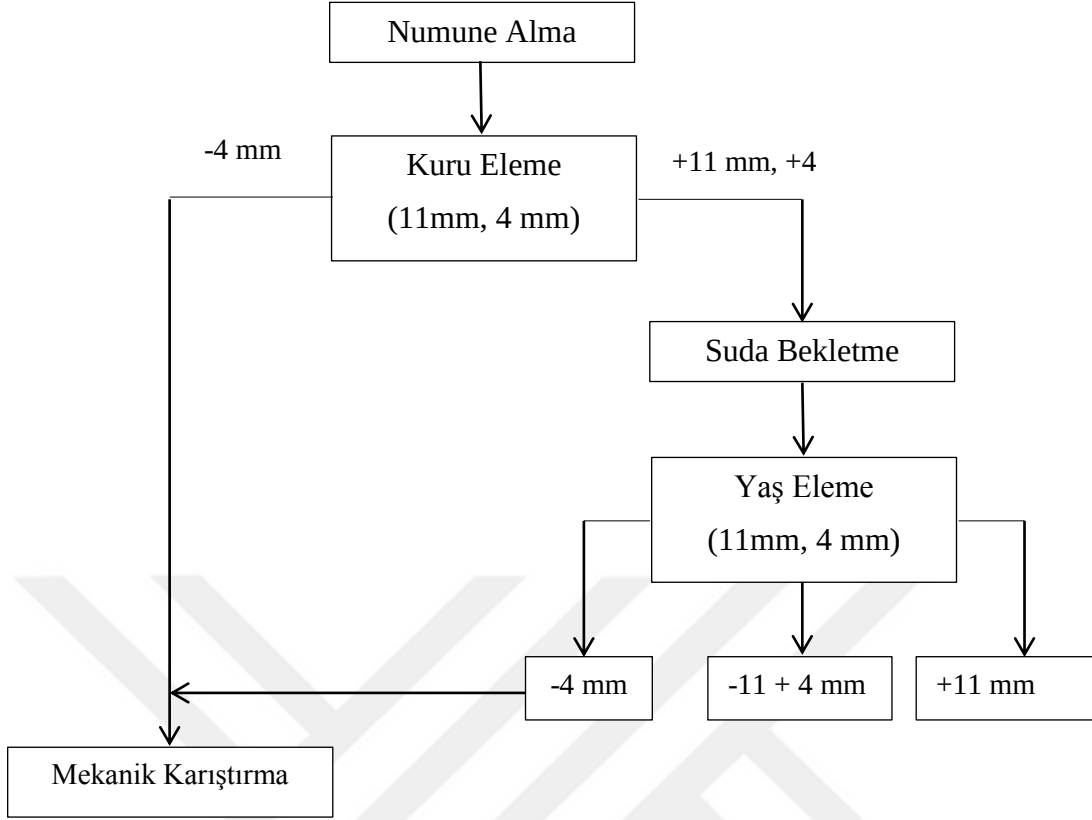
Tane Fraksiyonu	+ 11	-11+4	-4+2	-2+1	-1+0,5	-0,5+0,212	-0,212+0,125	-0,125+0,063	-0,063+0,045	-0,045	Beslene Malı
Kimyasal Bileşen											
Ağırlık, %	4,72	13,5	7,87	7,08	6,80	11,31	3,89	3,97	1,22	39,65	
LOI, %	25,6	29,5	31,4	28,9	22,9	19,7	19,8	19,8	17,7	16,5	23,9
B₂O₃, %	37,8	27,7	21,8	15,50	15,40	10,40	11,90	12,40	10,60	1,57	13,6
Li, ppm	65,12	122	85,66	213	1.056	1.624	1.502	1.388	1950	2.131	1.272
Cl, %	0,0050	0,0095	0,0150	0,0132	0,0086	0,0104	0,0155	0,0105	0,0499	0,0490	0,0060
MgO, %	3,63	6,77	5,52	6,67	14,9	15,8	18,1	18,0	17,3	19,5	16,5
Al₂O₃, %	0,776	1,07	1,05	1,27	1,65	2,89	2,24	2,14	2,42	3,17	2,38
SiO₂, %	5,69	10,7	8,46	12,2	25,5	34,6	35,7	28,7	31,4	48,6	32,9
P ₂ O ₅ , %	-	-	-	-	0,0557	0,0690	0,0712	0,0774	0,0967	0,0994	0,0615
SO ₄ , %	0,505	1,19	1,20	1,29	1,04	0,969	1,21	1,42	1,71	1,16	0,964
K ₂ O, %	0,0748	0,241	0,179	0,507	0,378	0,668	0,398	0,771	1,12	1,21	0,430
CaO, %	24,6	21,2	28,8	31,6	17,1	12,60	8,83	13,9	13,9	5,53	8,23
TiO ₂ , %	0,0082	-	0,0158	0,0271	0,0754	0,122	0,0666	0,111	0,139	0,125	0,0510
MnO, %	0,0221	0,0293	0,0357	0,0444	0,0162	0,0331	0,0227	0,0349	0,0392	0,0375	0,0187
Fe ₂ O ₃ , %	0,125	0,178	0,189	0,437	0,341	1,02	0,568	0,923	1,06	1,32	0,451
As ₂ O ₃ , %	0,123	0,446	0,352	0,500	0,227	0,546	0,503	0,936	1,24	0,445	0,221
Rb ₂ O, %	0,0019	0,0029	0,0023	0,0059	0,0035	0,0094	0,0059	0,0103	0,0126	0,0165	0,0049
SrO, %	0,999	0,852	0,710	0,824	0,251	0,394	0,295	0,485	0,506	0,224	0,207
SnO ₂ , %	0,0025	0,0025	0,0030	0,0031	-	0,0029	-	0,0027	0,0032	0,0027	-
Cs ₂ O, %	-	-	-	0,0102	0,0099	0,0292	0,0143	0,0224	0,0230	0,0366	0,0114
BaO, %	-	0,0398	0,0181	0,0304	-	0,0130	0,0099	0,0197	0,0273	0,0114	0,0068
U ₃ O ₈ , %	0,0036	0,0053	0,0028	0,0030	-	0,0021	0,0014	0,0022	0,0024	-	-

3.3 Mekanik Karıştırıcıda Açma Deneyleri

Numunenin kil içeriğine sahip olması ve kazanılmak istenen lityumunda killer içerisinde yer alması nedeniyle topaklaşmış haldeki kil numunesinin dağıtılarak tanelerin serbest hale getirilmesi verimin yüksek olması açısından önem taşımakta ve bu amaçla uygun şartların sağlanması gerekmektedir. Kil açma/dağıtma çalışmaları için pervaneli tip Heidolph RZR 2021 marka mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Numune bölme yöntemlerine göre hazırlanmış olan eş numunelerden alınarak %30, %40, %50 katı/sıvı oranında, farklı devir ve farklı sürelerde mekanik karıştırıcıda çalışılarak açma/dağıtma çalışmaları yapılmıştır.

Numune, mekanik karıştırıcıya beslenmeden önce 12 saat süreyle suda bekletildikten sonra, sırasıyla önce 11 mm ve sonra 4 mm açıklıklı eleklerden elenmiştir. 4 mm'nin altına geçen numune ise; mekanik karıştırıcıda açma/dağıtma çalışmasına, ardından 2 mm, 0,5 mm ve 0,045 mm elek açıklığındaki kontrol elekleri ile eleme çalışmalarına tabi tutulmuştur.

Mekanik karıştırıcıda yapılan açma/dağıtma deneylerinde; pervane tipi ve pervane taban yüksekliği sabit tutulup, pervane dönüş hızı, karıştırma süresi, katı sıvı oranı değiştirilerek optimum koşullar belirlenmiştir. Mekanik karıştırıcıda numune hazırlama akım şeması Şekil 3.4'te, mekanik karıştırıcı ve karıştırıcı pervane tipi Şekil 3.5'de, mekanik karıştırıcı ile kil açma çalışmalarında ön testlerle belirlenen çalışma parametreleri Çizelge 3.5'de verilmiştir. Malzeme cihaza beslendiği zaman akış döngüsünün sağlanması önem arz etmektedir. Bu nedenle çalışma süreleri içerisinde pülün fiziksel görüntüsünün değişimi gözlemlenmiştir.



Şekil 3.4 Mekanik karıştırıcı açma deneyleri akım şeması.



Şekil 3.5 Mekanik karıştırıcı numune hazırlama ve karıştırıcı pervane tipi.

Çizelge 3.5 Mekanik karıştırıcı çalışma parametreleri (katı/sıvı oranı, karıştırma hızı, karıştırma süreleri).

Katı/Sıvı Oranı (%)	Karıştırma Hızı (dev/dk)	Karıştırma Süreleri (dk)
30	1 000	15
		30
		45
	1 200	15
		30
		45
	1 500	15
		30
		45
40	1 000	15
		30
		45
	1 200	15
		30
		45
	1 500	15
		30
		45
50	1 000	15
		30
		45
	1 200	15
		30
		45
	1 500	15
		30
		45

3.3.1 %30 Katı/Sıvı Oranında Mekanik Karıştırıcıda Kil Dağıtma Çalışmaları

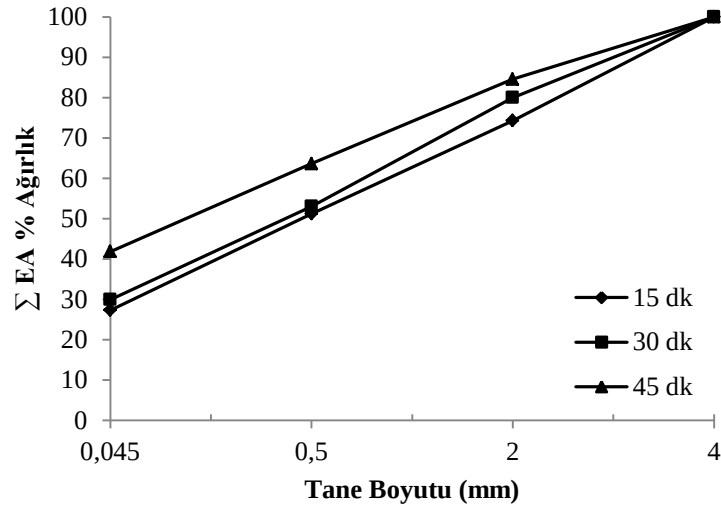
Malzeme içerisindeki mineral yüzey alanlarının artırılması ve tanelerin serbest hale gelmesini sağlamak amacıyla, mekanik karıştırıcı kil açma/dağıtma çalışmaları yapılmıştır.

Mekanik karıştırıcı pervane dönüş hızı 1 000, 1 200, 1 500 dev/dk belirlenerek, 15, 30 ve 45 dakikalık karıştırma sürelerinde çalışılmıştır. Belirlenen karıştırma sürelerinin bitmesiyle birlikte; malzeme 2 mm, 0,5 mm, 0,045 mm açıklıklı elekler kullanılarak elek analizi yapılmış olup, açılma ve sınıflandırma durumu gözlemlenmiştir.

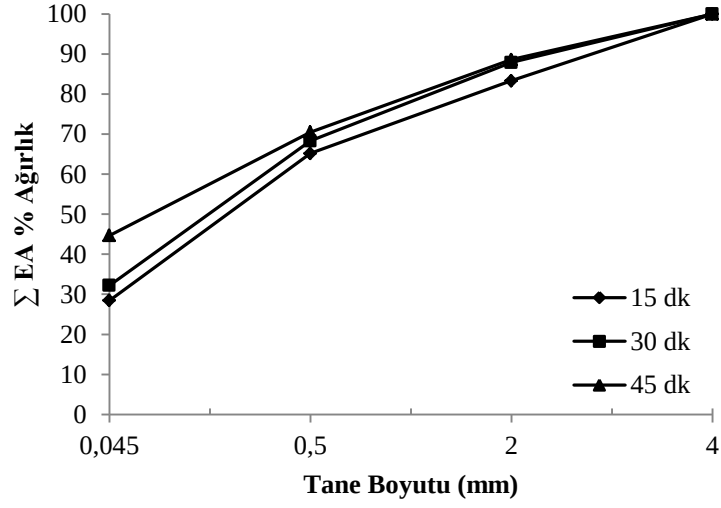
Çizelge 3.6'da %30 katı sıvı oranında yapılan çalışmalar neticesinde süre ve mekanik karıştırıcı pervane hızı değişkeninde Σ EA %Ağ değerlerine bağlı olarak elde edilen tane boyut dağılımları verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.6, Şekil 3.7 ve Şekil 3.8'de çalışmaya ait Σ EA %Ağ eğrileri verilmiştir.

Çizelge 3.6 %30 katı/sıvı oranında tane boyut dağılımı.

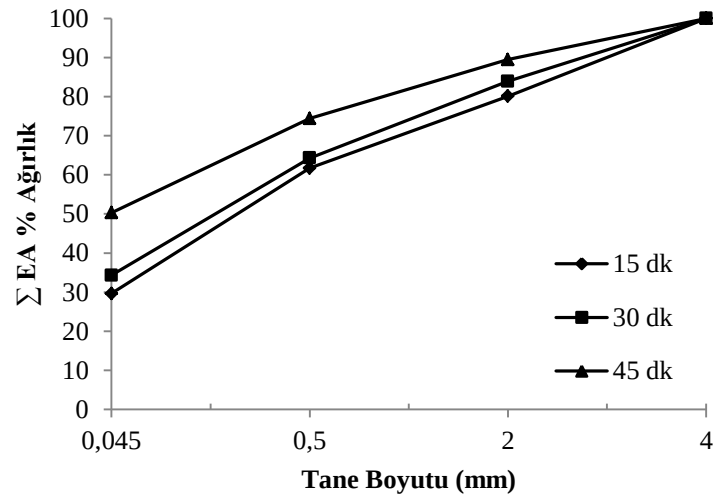
Devir (dev/dk)	Tane Boyutu (mm)	Σ EA %Ağırlık		
		15 dk	30 dk	45 dk
1 000	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	74,28	80,00	84,58
	-0,5+0,045	51,20	53,00	63,62
	-0,045	27,30	29,94	41,84
1 200	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	83,30	87,86	88,58
	-0,5+0,045	65,18	68,30	70,48
	-0,045	28,44	32,22	44,70
1 500	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	80,10	83,92	89,50
	-0,5+0,045	61,72	64,30	74,42
	-0,045	29,64	34,28	50,30



Şekil 3.6 %30 katı/sıvı oranında 1 000 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi.



Şekil 3.7 %30 katı/sıvı oranında 1 200 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi.



Şekil 3.8 %30 katı/sıvı oranında 1 500 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi.

3.3.2 %40 Katı/Sıvı Oranında Mekanik Karıştırıcıda Kil Dağıtma Çalışmaları

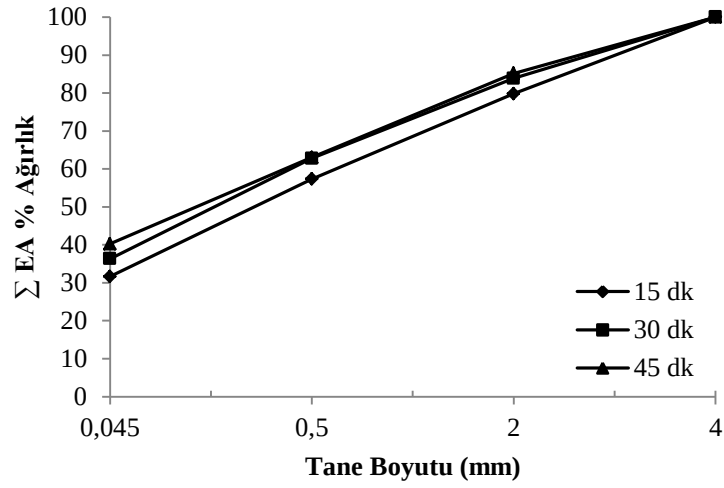
%40 katı sıvı oranı sabit tutulmuş olup; 1 000 dev/dk, 1 200 dev/dk ve 1 500 dev/dk mekanik karıştırıcı pervane hızı ve 15 dakika, 30 dakika ve 45 dakika karıştırma sürelerinde çalışılmıştır.

Belirlenen karıştırma sürelerinin bitmesiyle birlikte malzeme 2 mm, 0,5 mm, 0,045 mm açıklıklı elekler kullanılarak elek analizi yapılmış olup, açılma ve sınıflandırma durumu gözlemlenmiştir.

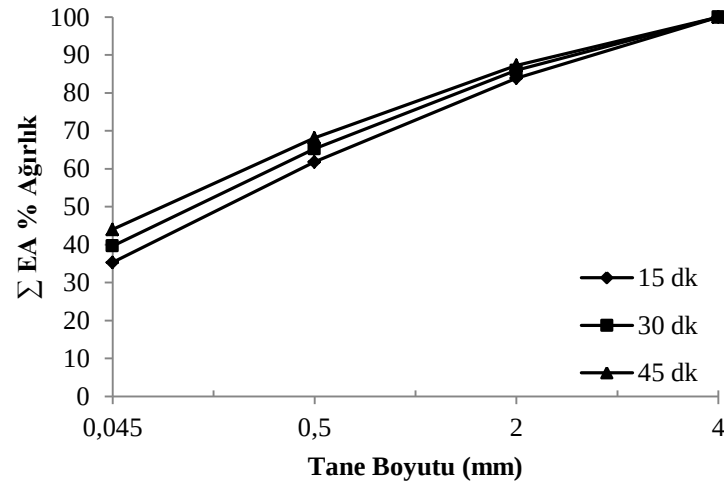
Çizelge 3.7’de %40 katı sıvı oranında yapılan çalışmalar neticesinde, süre ve mekanik karıştırıcı pervane hızı değişkeninde Σ EA %Ağ değerlerine bağlı olarak elde edilen tane boyut dağılımları verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.9, Şekil 3.10 ve Şekil 3.11’de çalışmaya ait Σ EA %Ağ eğrileri verilmiştir.

Çizelge 3.7 %40 katı/sıvı oranında tane boyut dağılımı.

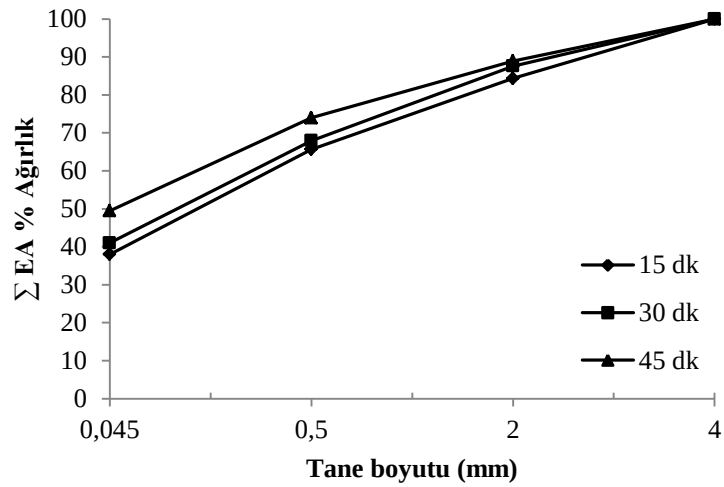
Devir (dev/dk)	Tane Boyutu (mm)	Σ EA %Ağırlık		
		15 dk	30 dk	45 dk
1 000	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	79,82	83,88	85,18
	-0,5+0,045	57,32	62,76	63,04
	-0,045	31,66	36,34	40,26
1 200	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	83,90	85,96	87,26
	-0,5+0,045	61,82	65,28	68,16
	-0,045	35,34	39,66	44,02
1 500	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	84,36	87,62	88,96
	-0,5+0,045	65,68	67,94	73,98
	-0,045	38,02	41,02	49,48



Şekil 3.9 %40 katı /sıvı oranında 1 000 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi.



Şekil 3.10 %40 katı/sıvı oranında 1 200 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi.



Şekil 3.11 %40 katı/sıvı oranında 1 500 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi.

3.3.3 %50 Katı/Sıvı Oranında Mekanik Karıştırıcıda Kil Dağıtma Çalışmaları

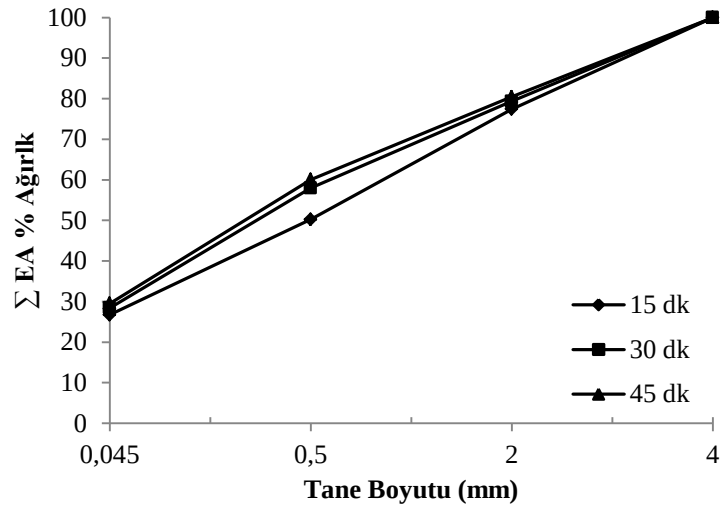
%50 katı sıvı oranı sabit tutulmuş olup, 1 000 dev/dk, 1 200 dev/dk ve 1 500 dev/dk mekanik karıştırıcı pervane hızı ve 15, 30 ve 45 dakika karıştırma sürelerinde çalışmalar yapılmıştır.

Belirlenen karıştırma süresinin bitmesiyle birlikte, malzeme 2 mm, 0,5 mm, 0,045 mm açıklıklı elekler kullanılarak elek analizi yapılmış olup, açılma ve sınıflandırma durumu gözlemlenmiştir.

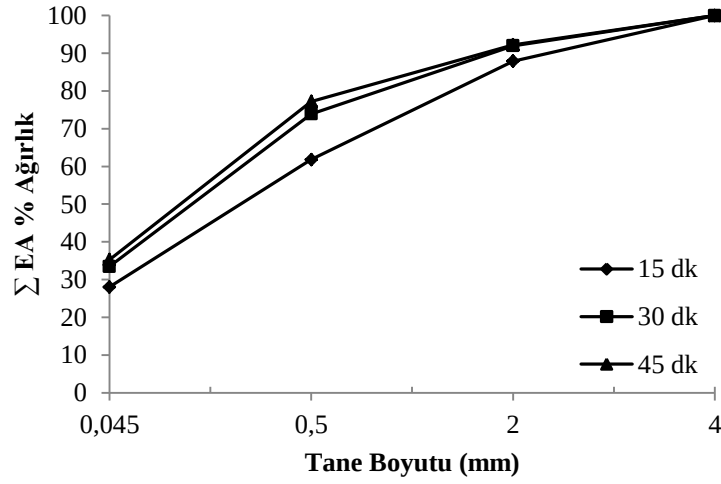
Çizelge 3.8’de %50 katı sıvı oranında yapılan çalışmalar neticesinde, süre ve mekanik karıştırıcı pervane hızı değişkeninde Σ EA %Ağ değerlerine bağlı olarak tane boyut dağılımları verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.12, Şekil 3.13 ve Şekil 3.14’te çalışmaya ait Σ EA %Ağ eğrileri verilmiştir.

Çizelge 3.8 %50 katı/sıvı oranında tane boyut dağılımı.

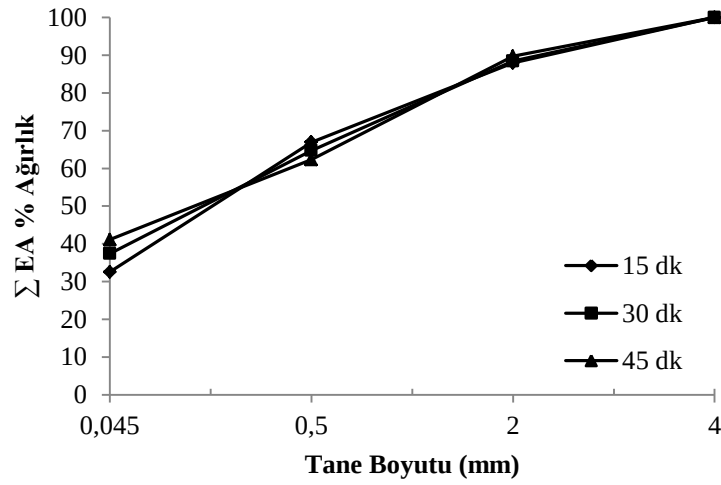
Devir (dev/dk)	Tane Boyutu (mm)	Σ EA %Ağırlık		
		15 dk	30 dk	45 dk
1 000	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	77,42	79,35	80,45
	-0,5+0,045	50,23	57,97	60,07
	-0,045	26,75	28,43	29,53
1 200	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	87,89	91,97	92,23
	-0,5+0,045	61,82	73,90	77,22
	-0,045	28,03	33,46	35,30
1 500	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	87,96	88,45	89,74
	-0,5+0,045	66,96	64,74	62,33
	-0,045	32,52	37,42	41,09



Şekil 3.12 %50 katı/sıvı oranında 1 000 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi.



Şekil 3.13 %50 katı/sıvı oranında 1 200 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi.



Şekil 3.14 %50 katı/sıvı oranında 1 500 dev/dk tane boyutuna bağlı Σ EA %Ağ eğrisi.

3.3.4 Mekanik Karıştırıcı Çalışmaları Nihai Katı/Sıvı Oranı

Mekanik karıştırıcı kullanılarak katı/sıvı oranı tespit etme çalışmalarında 15 dakika, 30 dakika ve 45 dakika karıştırma süresinde, karıştırıcı pervane hızı 1 000 dev/dk, 1 200 dev/dk, 1 500 dev/dk ve %30, %40, %50 katı/sıvı oranlarında çalışmalar yapılmıştır. Bor maden yatakları 25 mm kalibreli elek altı katı atığının tane serbestleşmesini sağlamak amacıyla yapılan kil açma/dağıtma çalışmaları neticesinde; %40 katı/sıvı oranında, 1 500 dev/dk pervane dönüş hızında ve 45 dakika karıştırma süresinde optimum çalışma koşullarına ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar ile farklı katı/sıvı oranlarında (%30, %40 ve %50) yapılan mekanik aşındırma ile dağıtma çalışmalarına ait tane boyut dağılımları Çizelge 3.9 ve Şekil 3.15'te verilmiştir.

Çizelge 3.9'da görüldüğü üzere, mekanik dağıtma çalışmaları neticesinde, %40 katı/sıvı oranında çalışıldığında tane topaklarının dağıldığı tespit edilmiştir. Fakat bu oran %50'ye çıktığı zaman tanelerin topaklarının yeterli açılmadığı görülmüştür.

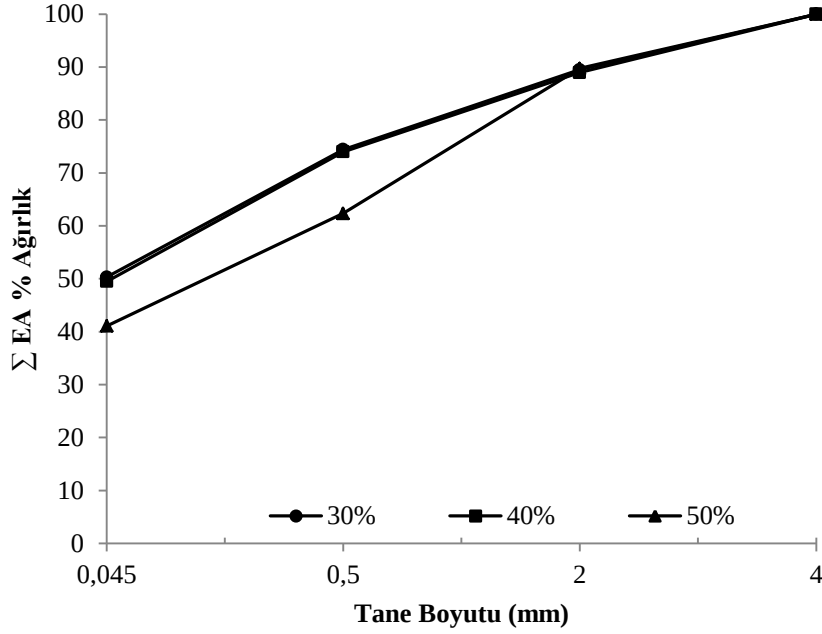
Çizelge 3.9 Mekanik karıştırıcı katı sıvı oranlarının belirlenmesi.

Devir (dev/dk)	Tane Boyutu (mm)	Σ EA %Ağırlık		
		%30	%40	%50
1 500	-4+2	100,00	100,00	100,00
	-2+0,5	89,50	88,96	89,74
	-0,5+0,045	74,42	73,98	62,33
	-0,045	50,30	49,48	41,09

Knelson gravite konsantratör çalışmalarına, mekanik karıştırıcıda kil açma/dağıtma aşamasında elde edilen bulgular kullanılarak her deney öncesinde belirlenen çalışma parametreleri ile numuneler hazırlanmıştır. Ardından hazırlanan numunenin konsantratöre besleme katı/sıvı oranı ayarlanarak gravite yöntem çalışmaları tamamlanmıştır.

Şekil 3.15'de %30 ve %40 katı/sıvı oranı incelendiğinde birbirine yakın sonuçlar verdikleri, %30'un %40'a göre %1 daha iyi olduğu düşünülebilir ancak tesis kapasitesi

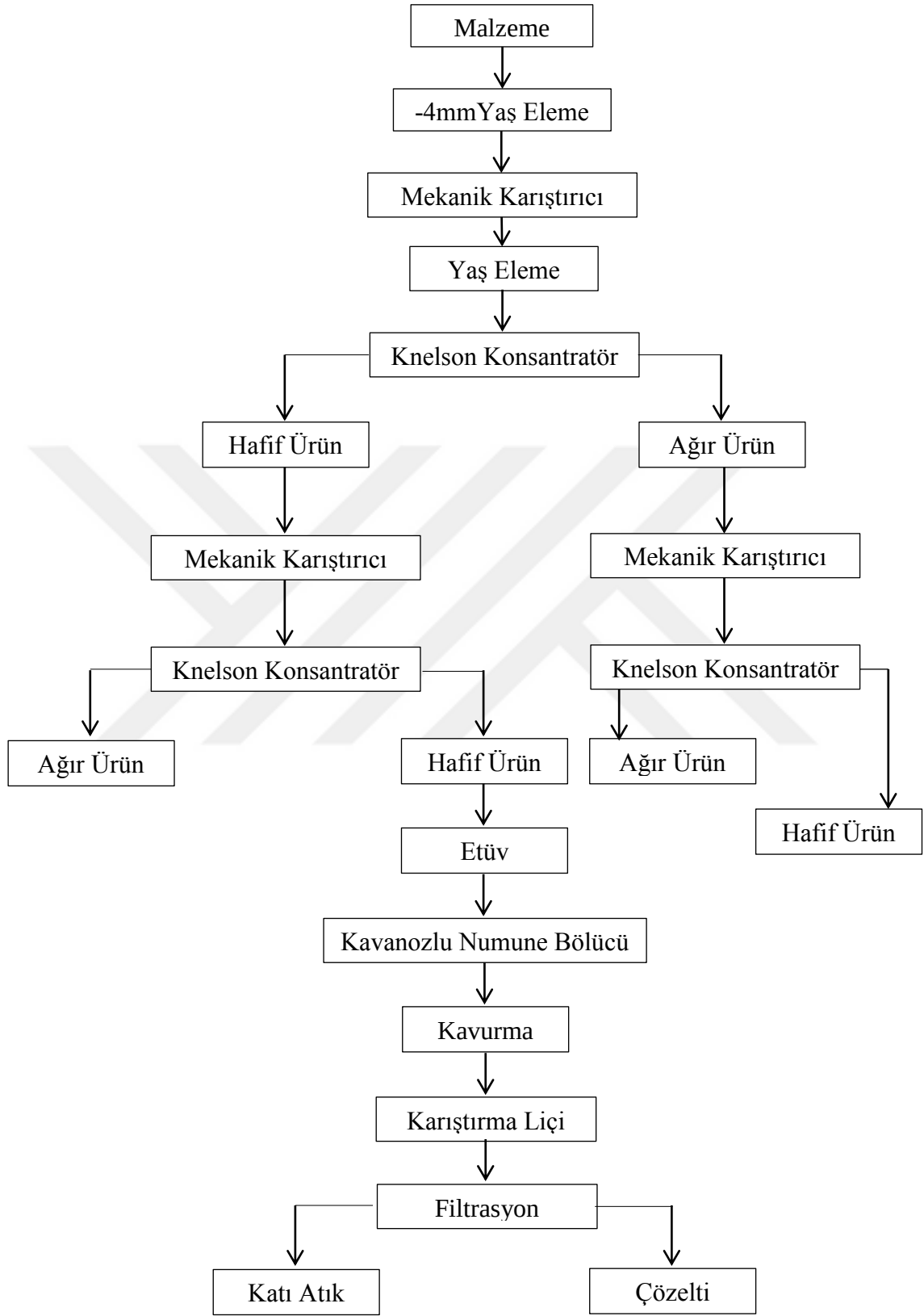
açısından değerlendirilerek %40'ın çalışma için daha uygun bir katı/sıvı oranı olduğu değerlendirilmiştir.



Şekil 3.15 Mekanik karıştırıcı çalışması nihai sonuçları ile tane boyutuna bağlı $\Sigma EA \% \text{ Ağ}$ grafiği.

3.2 Yöntem

Fiziksel zenginleştirme yöntemi olarak Knelson Gravite Konsantratör kullanılmış olup, malzeme içerisinde yoğun mineral tanelerinin uzaklaştırılması ve lityum içeriğinin artırılması amaçlanmıştır. Yapılan her Knelson Gravite Konsantratör çalışmasının ardından malzemedeki lityumun tenör değişikliğinin tespit edilmesi amacıyla ICP-ES/ICP-MS analiz cihazı ile kimyasal analizleri yaptırılmıştır. Bunun yanı sıra kimyasal zenginleştirme yöntemi olarak kavurma+liç kombinasyonu kullanılmış olup, optimum parametrelerde çözündürme koşullarının tespit edilmesi amaçlanmıştır. Yapılan liç çalışmaları neticesinde, filtrasyon yöntemiyle elde edilen katının Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi (AAS) cihazı kullanılarak kimyasal analizleri yapılmıştır. Malzeme karakterizasyon çalışmaları neticesinde elde edilen veriler dikkate alınarak uygulanan yöntemler Şekil 3.16'da akım şeması olarak verilmiştir.

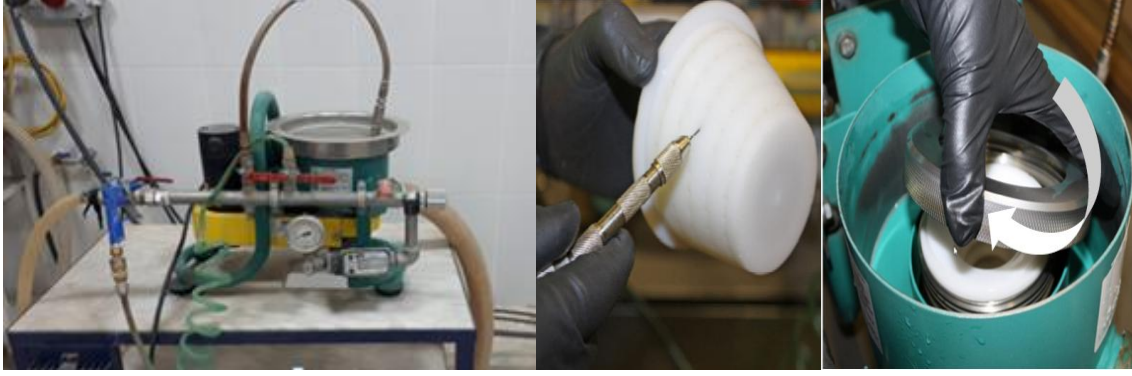


Şekil 3.16 Zenginleştirme çalışmasına ait genel akım şeması.

3.4.1 Knelson Gravite Konsantratör Çalışma Parametreleri

Knelson gravite konsantratör cihazı, malzeme içerisinde yer alan elementlerin yoğunluk farklarından faydalanarak akışkan bir tabaka içerisinde santrifüj kuvvetinin (G kuvveti) de etkisiyle tanelerin ayrılmasını sağlamaktadır. Knelson gravite konsantratörü ile Hisarcık konsantratör tesisi katı atığı içerisindeki lityumun kazanılması araştırılmıştır. Lityum elementi (ρ lityum 0,53 g/cm³), lityum minerali (ρ saponit 2,24-2,30 g/cm³) ile gang mineralleri arasında belirgin bir yoğunluk farkı bulunmaktadır. Bu nedenle cevherin yoğunluk farkı etkisini arttırmak üzere ince boyutlarda etkin ayırma yapan Knelson konsantratör kullanılmıştır. Katı atık içerisinde bulunan elementlerin yoğunlukları Çizelge 3.10'da karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Fiziksel ve kimyasal zenginleştirme işlemlerinin öncesinde numune 12 saat süreyle suda bekletilerek, 11 mm ve 4 mm tane boyutundaki eleklerden elenmiştir. Daha sonra 4 mm'lik elek altına geçen taneler mekanik karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Mekanik karıştırma cihazı kullanılarak yapılan açma/dağıtma çalışmalarında iki ayrı numune hazırlanmıştır. 1. grup numune malzemenin tamamının 0,063 mm tane boyutu altına yaşı elenmesi, 2. grup numune ise malzemenin tamamının 0,5 mm tane boyutu altına yaşı elenmesi ile elde edilmiştir. Elde edilen numuneler ayrı ayrı Knelson Konsantratöre beslenerek tane boyutu değişikliğinin lityum kazanımına etkisi değerlendirilmiştir. Knelson Konsantratör ile yapılan çalışmalarda besleme miktarı ve katı sıvı oranı sabit tutulmuş olup, farklı G kuvveti ve su basınçlarında çalışılarak optimum koşullar belirlenmeye çalışılmıştır. Bahsi geçen her iki tane boyutunda elde edilen sonuçlar, ürünlerin kimyasal analizlerine göre değerlendirilmiştir. Numune %20 katı sıvı oranında hazırlanmış, pülp halinde cihaza beslenmiştir.

Çalışmalarda kullanılan laboratuvar tipi 3 inç (7,62 cm) konik çapa sahip Knelson konsantratör cihazı Şekil 3.17'de verilmiştir. Çizelge 3.11'de Knelson MD3 konsantratörün standart çalışma koşulları ve deney şartları, Çizelge 3.12'de ise başlangıç çalışma parametreleri verilmiştir.



Şekil 3.17 Laboratuvar tipi knelson gravite konsantratör.

Çizelge 3.10 Bor atıklarında bulunan elementlerin yoğunluk değerleri.

Element	Yoğunluk (g/cm ³)
Lityum	0,53
Sodyum	0,97
Rubidyum	1,53
Kalsiyum	1,55
Magnezyum	1,74
Sezyum	1,90
Stronsiyum	2,60
Alüminyum	2,70
Titanyum	4,54
Arsenik	5,70
Vanadyum	6,00
Zirkon	6,50
Antimon	6,62
Çinko	7,13
Mangan	7,30
Demir	7,87
Fosfor	8,80
Kobalt	8,86
Nikel	8,90
Bakır	8,96
Kurşun	11,34
Uranyum	18,70
Tungsten	19,30

Çizelge 3.11 Knelson MD3 konsantratörün çalışma koşulları ve deney şartları.

	Model (D, inch)	Güç (HP)	Koninin Santrifüj Hızı, d/dk	Kapasite (t/h)	Pülp Yoğunluğu (% Ağırlık)	Maks. Tane Boyutu (mm)
Standart Konsantratör Parametreleri	3	1/6	2 300	0,065	0–75	2
Deney Parametreleri	3	1/6	840, 1 029, 1 188, 1 455, 1 782, 2 057, 2 300	0,024	20	-0,5 -0,063

Çizelge 3.12 Knelson konsantratörde çalışma parametreleri.

Tane Boyutu (mm)	G Kuvveti	Su Basıncı (psi)
0,063	20	0,5
		1
		1,5
	30	0,5
		1
		1,5
	40	0,5
		1
		1,5
	60	2
		3
		4
0,5	90	2
		3
		4
	120	2
		3
		4
	150	2
		3
		4
	120	0,5
		1
		2
	150	0,5
		1

Knelson konsantratör çalışmalarında elde edilen ağır ürün ve hafif ürünlerin analizleri yapılmış ve stoklanmıştır. Optimum sonuçlara ulaşılmasının ardından çalışmaların devamında kullanılacak hafif ürün ve ağır ürün için iki ayrı besleme malı oluşturularak Knelson konsantratöre beslenmek üzere hazırlanmıştır. Her iki ürünün katı sıvı oranlarını ayarlamak amacıyla Şekil 3.18’de verilen nem tayin cihazında ölçümleri alınmıştır. Nem tayinlerinin yapılmasının ardından malzemeler %20 katı sıvı oranında hazırlanmıştır. Elde edilen pülöp mekanik karıştırmalı besleme ünitesine alınarak homojen halde kalması sağlanmış, yaklaşık 5 dakika süre ile karıştırılmış takiben Knelson konsantratöre beslenmiştir. Çalışmada kullanılan mekanik karıştırmalı besleme ünitesi Şekil 3.19’da verilmiştir. Çizelge 3.13 ve Çizelge 3.14’te verilen parametrelerde çalışılarak lityum tenör verim değişimleri incelenmiştir.



Şekil 3.18 Nem tayin cihazı.



Şekil 3.19 Mekanik karıştırılmalı besleme ünitesi.

Çizelge 3.13 Knelson konsantratör hafif ürün çalışma parametreleri.

Tane Boyutu (mm)	G Kuvveti	Su Basıncı (psi)
0,5	30	1
		1,5
		2
	60	1
		1,5
		2
	90	1
		1,5
		2
	120	1
		1,5
		2

Çizelge 3.14 Knelson konsantratör ağır ürün çalışma parametreleri.

Tane Boyutu (mm)	Su Basıncı (psi)	G Kuvveti
0,5	1	30
		60
		90
		120

3.4.2 Liç Hazırlıkları

0,5 mm tane boyutunun altına yaşı eleme yapılmış ana malzeme ve Knelson konsantratör çalışmaları sonucu elde edilen ön konsantre malzeme susuzlandırma işlemlerinin ardından etüvde 65⁰C sıcaklıkta 12 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulmuş her iki malzeme kavurma ve liç çalışmalarını gerçekleştirmek üzere Retsch Marka kavanozlu numune bölücüde (Şekil 3.20) eş numunelere ayrılmıştır (Şekil 3.21).



Şekil 3.20 Kavanozlu numune bölücü görseli.



Şekil 3.21 Kavurma ve liç işlemlerinde kullanılmak üzere hazırlanan numuneler.

3.4.3 Kavurma Çalışma Parametreleri

Lityumun çözünebilir forma dönüştürülebilmesi için kavurma işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu amaç doğrultusunda Knelson gravite konsantratör çalışmaları sonucu elde edilen ön konsantre ve 0,5 mm tane boyutu altına elenerek alınan ana malzeme ayrı ayrı kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma işlemleri sırasında katkı maddesi olarak Merck kalite CaCl_2 ve NaCl tuzları kullanılmıştır. Numune ile katkı maddeleri, 1/1, 1/0,5, 1/0,2 oranlarında harmanlanmış ve krozeye alınarak kül fırınında kavrulmuştur. Çalışmada kullanılan fırın ve kroze Şekil 3.22’de verilmiştir. Ayrıca kavurma işlemleri için süre, sıcaklık ve katkı maddelerinin oranları baz alınarak oluşturulan çalışma parametreleri Çizelge 3.15’de verilmiştir. Kavurma sıcaklıklarının her birine 10^0C/dk arttırılarak ulaşılmış ve her sıcaklık için belirlenen sürelerde fırında bekletilip 10^0C/dk düşürülerek malzeme soğumaya bırakılmıştır. Kavurma çalışmaları sonunda elde edilen kavrulmuş ürünlerin Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi ile kimyasal analizleri yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir.



Şekil 3.22 Çalışmada kullanılan kül fırını ve kroze.

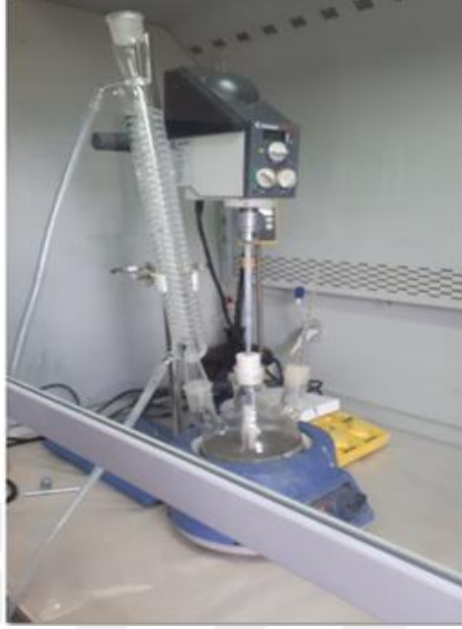
Çizelge 3.15 Kavurma çalışma parametreleri.

-0,5 mm tane boyutu		
Tuz Miktarı	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
NaCl (0,6) – CaCl₂ (0,4)	60	600
		700
		800
		900
		1 000
		1 100
	120	600
		700
		800
		900
		1 000
		1 100
	180	600
		700
		800
		900
		1 000
		1 100
NaCl (0,3) – CaCl₂ (0,2)	60	900
CaCl₂ (0,2)	60	900
Knelson konsantratör		
NaCl (0,6) – CaCl₂ (0,4)	60	900
NaCl (0,3) – CaCl₂ (0,2)	60	900
CaCl₂ (0,2)	60	900

3.4.4 Liç Çalışma Parametreleri

0,5 mm tane boyutu altına yaş elenen ana malzeme ve Knelson gravite konsantratör cihazı kullanılarak optimum parametrelerde elde edilen ön konsantre ürün; doğrudan kimyasal zenginleştirme ve kavurma işlemlerinin ardından kimyasal zenginleştirme olmak üzere iki ayrı çalışma yapılmıştır. Doğrudan kimyasal zenginleştirme yapılan çalışmalarda malzeme; şilifli üç boyunlu 1 000 ml’lik balon joje içerisine alınmış, saf su ile %20 katı sıvı oranında hazırlanmış, 250 dev/dk mekanik karıştırıcı hızında, 30 ve 60 dakika çalışma sürelerinde, 90⁰C-oda sıcaklığı koşulları altında, H₂SO₄ ve HCl kimyasalları kullanılarak liç işlemine tabi tutulmuştur. Bor atıklarından lityumun H₂SO₄ ve HCl ortamında çözündürülmesi amacıyla yapılan deneysel araştırmalarda kullanılan çalışma düzeneği Şekil 3.23’de verilmiştir. Her çalışmanın ardından katı ve çözeltinin

birbirinden ayrılması amacıyla mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtrelenmiştir. Liç çalışma parametreleri Çizelge 3.16’da verilmiştir.



Şekil 3.23 Liç çalışmalarının yapıldığı deney düzeneği.

Çizelge 3.16 Knelson konsantratör ile elde edilen ön konsantre ürün ve -0,5 mm tane boyutuna sahip ürünlerin kavurma işlemine tabi tutulmadan yapılan çalışmaların liç parametreleri.

Asit Türü	Süre (dk)	Sıcaklık ($^{\circ}\text{C}$)	Asit Miktarı (Molarite)
H_2SO_4	30	Oda	-
			0,1
		90	0,2
			0,4
			0,1
		Oda	0,2
	60		0,4
			0,1
		90	0,2
			0,4
			0,1
		Oda	0,2
HCl	30		0,4
			0,1
		90	0,2
			0,4
			0,1
		Oda	0,2
	60		0,4
			0,1
		90	0,2
			0,4
			0,1
			0,2

Kavurma sonrası kimyasal zenginleştirme yapılan çalışmalarda malzeme; şilifli üç boyunlu 1 000 ml'lik balon joje içerisine alınmış, saf su ile %20 katı sıvı oranında hazırlanmış, 250 dev/dk mekanik karıştırıcı hızında, H₂SO₄ ortamında lityumun çözündürülmesi amacıyla liç işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma çalışmalarında malzeme NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4), NaCl (0,3)-CaCl₂ (0,2) ve CaCl₂ (0,2) katkı maddeleri ilave edilerek 900⁰C sıcaklık ve 60 dakika süreyle kavrulmuştur. NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) ve NaCl (0,3)-CaCl₂ (0,2) katkı maddesi miktarlarında kullanılan çalışmalarda; 0,4 M H₂SO₄ kullanılmış olup, 60-120-180 dakika süre ile liç işlemi gerçekleştirilmiştir. CaCl₂ (0,2) katkı maddesi miktarları kullanılan çalışmalarda ise; 0,2 M-0,3 M-0,4 M-0,6 M H₂SO₄ kullanılmış olup, 60-120-180 dakika süre ile liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Her çalışmanın ardından katı ve çözeltinin birbirinden ayrılması amacıyla mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtrelenmiştir. Liç çalışma parametreleri Çizelge 3.17'de verilmiştir.

Çizelge 3.17 Kavurma sonrası liç parametreleri.

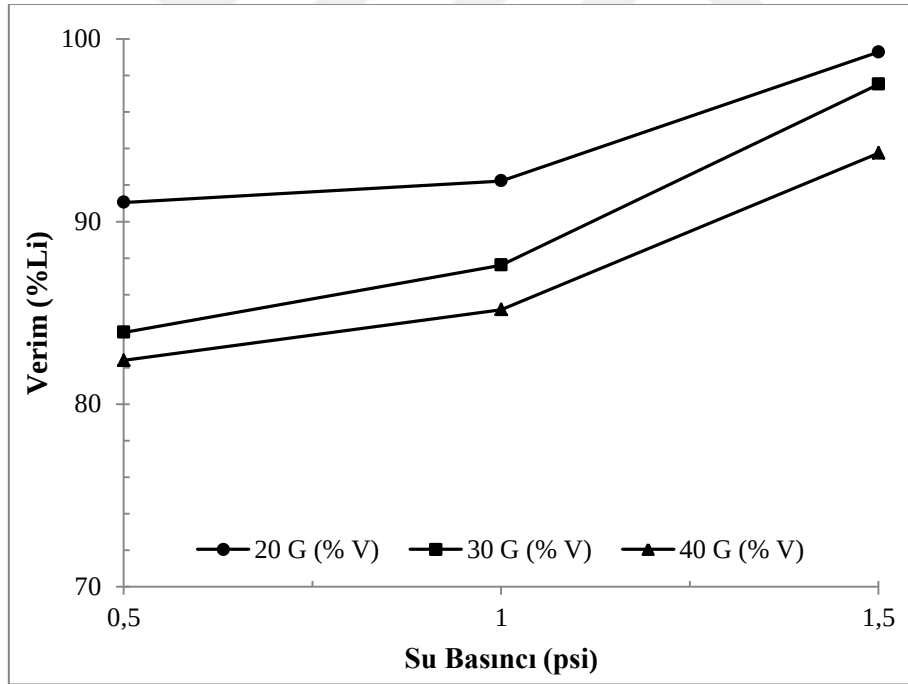
Tuz Türü ve Karışımda Oranı	Süre (dk)	Asit Miktarı (Molarite)
NaCl (0,6) CaCl ₂ (0,4)	60	0,4
	120	0,4
	180	0,4
NaCl (0,3) CaCl ₂ (0,2)	60	0,4
	120	0,4
	180	0,4
CaCl ₂ (0,2)	60	0,2
		0,3
		0,4
		0,6
	120	0,2
		0,3
		0,4
		0,6
	180	0,2
		0,3
		0,4
		0,6

4. BULGULAR

4.1 Knelson Konsantratör Çalışmalarında Tane Boyutu ve Su Basıncının Etkisi

-0,5 mm ve -0,063 mm tane boyutlu malzemeler Knelson KC-MD3 laboratuvar tipi santrifüjlü gravite ayırcısı ile belirtilen parametrelerde zenginleştirilmeye tabi tutulmuşlardır. Knelson gravite konsantratör deneylerinde öncelikle besleme malı tane boyutu, G kuvveti ve yıkama suyu basıncının lityum kazanımına etkisi araştırılmıştır.

İlk deneyde katı atık 0,063 mm tane boyutu altına yaşı elenmiş olup, %20 katı sıvı oranında hazırlanmıştır. Bu grup Knelson konsantratör çalışmalarında, 20 G, 30 G ve 40 G olmak üzere 3 farklı G kuvveti ve 0,5 psi, 1 psi ve 1,5 psi olmak üzere 3 farklı su basıncı kullanılmış olup, elde edilen sonuçlar Şekil 4.1’de verilmiştir.



Şekil 4.1 -0,063 mm tane boyutlu numuneye ait farklı G kuvvetlerinde verim değişimi.

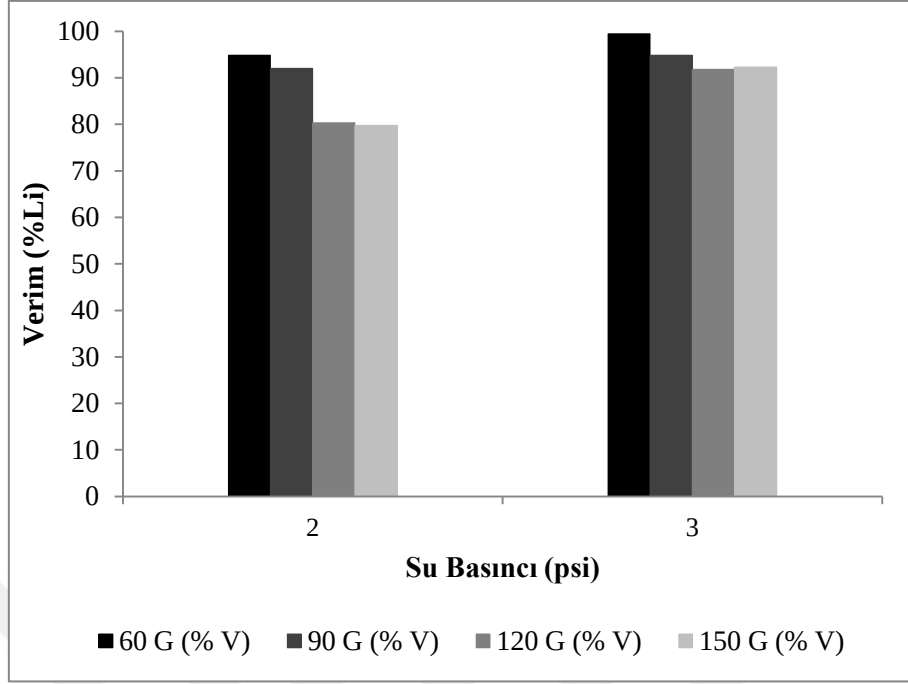
Şekil 4.1’de görüldüğü üzere farklı G kuvvetleri ve su basınçlarında %85’in üzerinde lityum verimine ulaşılmıştır. Farklı G kuvvetlerinde (20 G, 30 G, 40 G) katı atık numunelerinde lityum kazanımının G kuvveti arttıkça azaldığı, su basıncı arttıkça arttığı

görülmektedir. Çalışmada 20 G kuvvetinde ve 1,5 psi su basıncında %99,28 Li verimi elde edilmiştir. 1,5 psi su basıncında çalışılan diğer numunelerin, 30 G ve 40 G kuvvetlerindeki lityum verimleri sırasıyla, %97,51 ve %93,75 olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.2’de çalışmaya ait elde edilen örneklerin görselleri verilmektedir.



Şekil 4.2 -0,063 mm tane boyutlu çalışmadan elde edilen örneklerin karşılaştırmalı görseli.

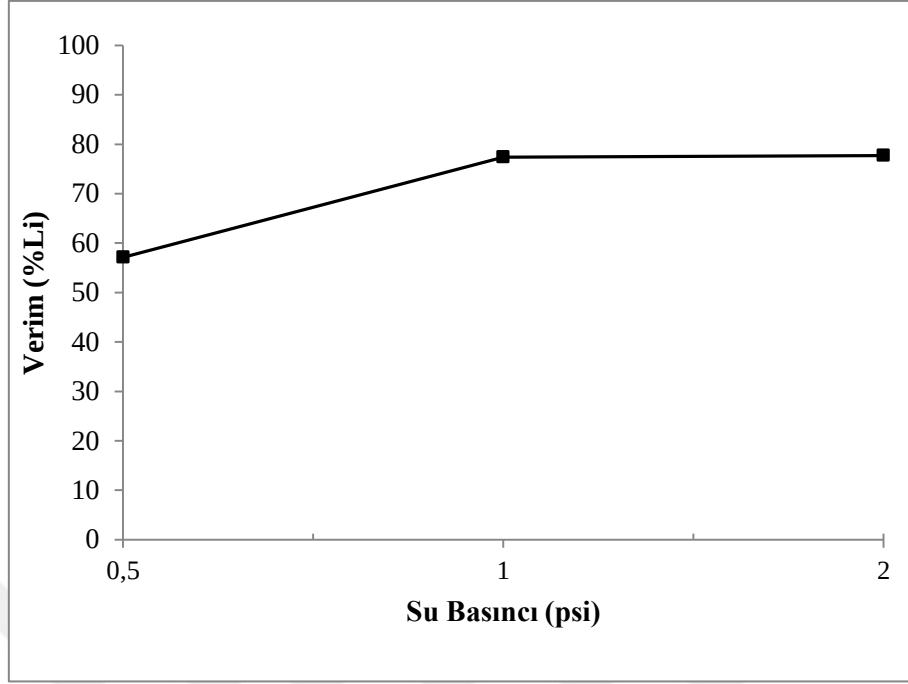
Daha yüksek G kuvvetlerinde, 0,063 mm tane boyutu altında gerçekleştirilen Knelson konsantratör çalışmalarında da %20 katı sıvı oranı sabit tutulmuştur. Şekil 4.3’de görüldüğü üzere yüksek G kuvvetlerinde %75’in üzerinde verime ulaşılmıştır. 60 G, 90 G, 120 G, 150 G kuvvetlerinde lityum kazanımının G kuvveti arttıkça azaldığı görülmektedir. Yapılan Knelson konsantratör çalışmaları ile en uygun sonuca, 60 G yerçekimi kuvvetinde ve 3 psi su basıncında %99,47 Li verimi ile ulaşılmıştır.



Şekil 4.3 -0,063 mm tane boyutlu numuneye ait farklı su basınçlarında verim değişimi.

3 psi su basıncında çalışılan diğer numunelerin 90 G, 120 G ve 150 G yerçekimi ivmelerindeki lityum verimleri sırasıyla, %94,83, %91,84 ve %92,34 olarak tespit edilmiştir.

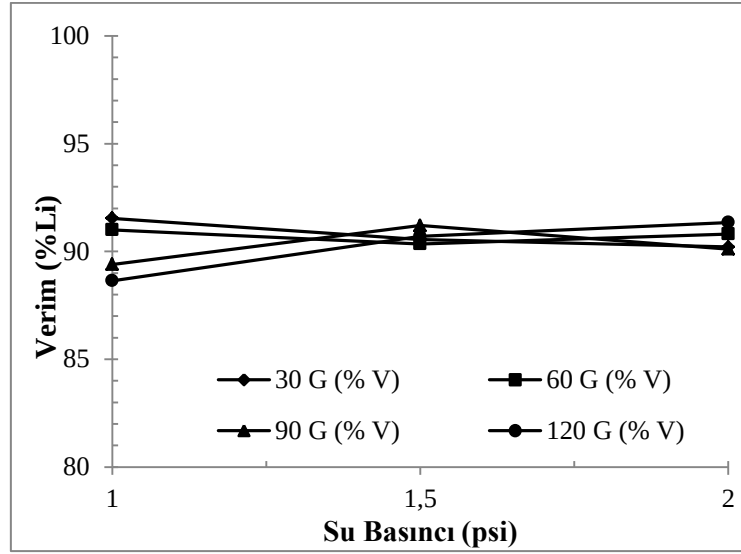
0,5 mm tane boyutu altına elenen katı atık ile ikinci grup Knelson konsantratör çalışmaları %20 katı sıvı oranında, 120 G kuvvetinde, 0,5 psi, 1 psi, 2 psi yıkama suyu basınçlarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.4). Lityum kazanımının, su basıncı arttıkça arttığı, 1 ve 2 psi su basıncı arasında bir değişiklik olmadığı görülmüştür. Su basıncı değerlerine göre sırasıyla %57,12, %77,39 ve %77,73 verimle lityum kazanımı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4 -0,5 mm tane boyutlu numuneye ait 120 G kuvvetinde farklı su basınçlarında verim değişimi.

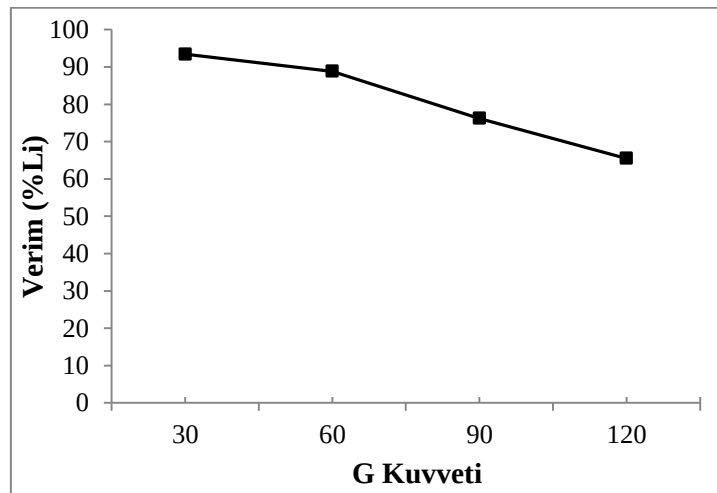
-0,5 mm tane boyutunda 10 kg numune 120 G kuvveti ve 1 psi su basıncında Knelson konsantratör cihazına beslenmiş, ağır ve hafif ürün olarak ayrı ayrı cihazdan alınmıştır. Çalışma sonucunda elde edilen hafif ürün mekanik karıştırıcıya beslenerek farklı G kuvveti (30 G, 60 G, 90 G, 120 G) ve su basınçlarında (1 psi, 1,5 psi, 2 psi) çalışılmıştır. Mekanik karıştırıcıda %20 katı sıvı oranında malzeme hazırlanması amacıyla, 120 G kuvveti 1 psi su basıncında elde edilen hafif ürünün nemi nem tayin cihazında ölçülmüştür. İlave edilmesi gereken su miktarı hesaplanıp ilave edilerek deneyler belirtilen katı sıvı oranlarında tamamlanmıştır.

Şekil 4.5'te görüldüğü üzere elde edilen hafif ürün; 1 psi, 1,5 psi ve 2 psi su basınçlarında, 30 G, 60 G, 90 G, 120 G kuvvetlerinde çalışılmıştır. Knelson konsantratör 1 psi su basıncında çalışılan numunelerin 30 G, 60 G, 90 G ve 120 G kuvvetlerindeki lityum verimleri sırasıyla; %91,54, %91,00, %89,40 ve %88,65 olarak tespit edilmiştir. Lityum kazanımının G kuvveti arttıkça azaldığı, 30 G ve 60 G yer çekimi ivmeleri arasında bir değişiklik olmadığı ancak laboratuvar çalışmalarında elde edilne ürünlerin göreseli nedeniyle 60 G'de çalışılması uygun bulunmuştur.



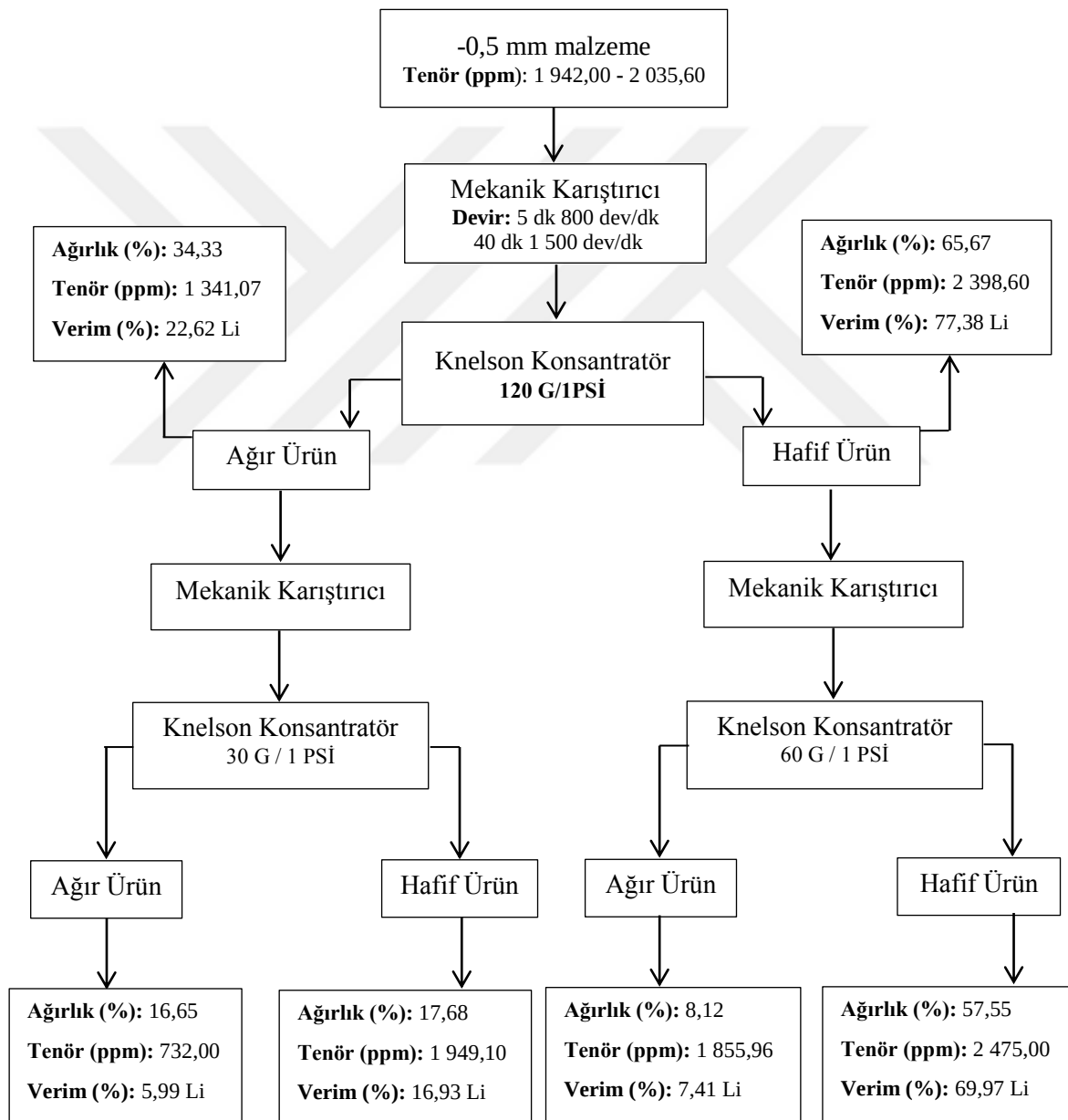
Şekil 4.5 -0,5 mm tane boyutunda 120 G 1 psi çalışma parametrelerinde oluşturulan hafif malzemenin farklı G kuvveti ve su basınçlarında değişimi.

-0,5 mm tane boyutuna yaşı elenen katı atık, 120 G kuvveti ve 1 psi su basıncı çalışma parametrelerinde Knelson konsantratör cihazına beslenerek elde edilen ağır ürün ise mekanik karıştırıcıya beslenerek 1 psi su basıncı ve 30 G, 60 G, 90 G, 120 G kuvvetlerinde çalışılmıştır. Mekanik karıştırıcıda malzemenin nem tayini yapılmış, ilave edilmesi gereken su belirlenerek %20 katı sıvı oranında malzeme hazırlanmıştır. Hazırlanan süspansiyon halindeki numune ile deneyler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 -0,5 mm tane boyutunda 120 G 1 psi çalışma parametrelerinde oluşturulan ağır malzemenin farklı G kuvveti ve su basınçlarında değişimi.

Şekil 4.6’da görüldüğü üzere, 1 psi su basıncı sabit tutularak farklı G kuvvetlerinde (30 G, 60 G, 90 G, 120 G) çalışılmıştır. Ağır olarak tabir edilen malzemeden lityum kazanımının, G kuvveti arttıkça azaldığı görülmektedir. Belirtilen yerçekimi ivmelerinde sırasıyla, %93,43, %88,83, %76,23 ve %65,49 verimle lityum kazanımı gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.7 Knelson konsantratör çalışmaları optimum sonuçları.

4.2 Kavurma Çalışmaları

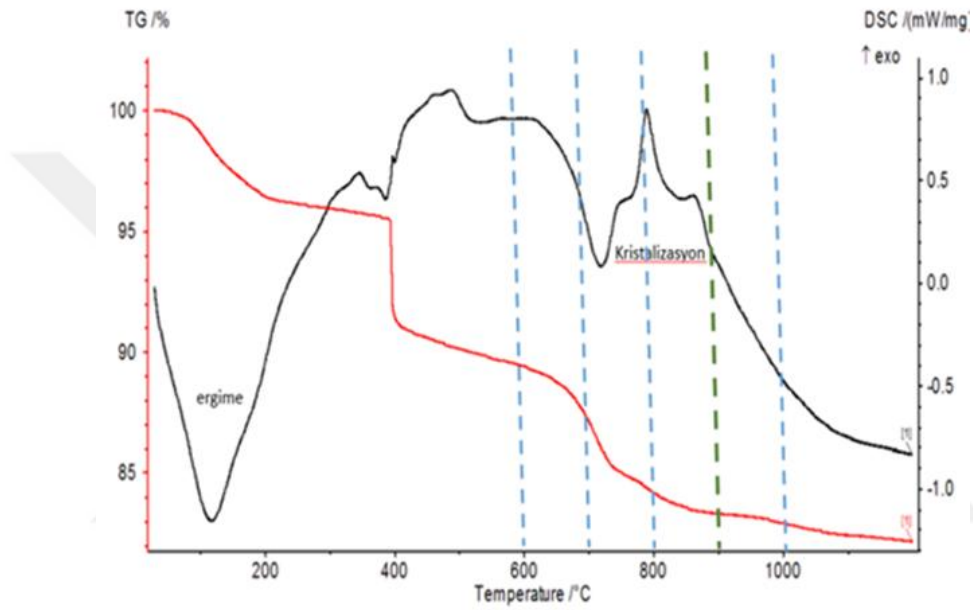
Kavurma deneylerinde öncelikle 0,5 mm tane boyutu altına yaş eleme yöntemiyle elenen ana malzeme kullanılmış olup, kavurma süresinin ve sıcaklığının Li kazanım verimine etkisi araştırılmıştır. Kullanılan numunenin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 -0,5 mm tane boyutlu numunenin kimyasal analiz sonuçları.

Element	Miktar	Element	Miktar
Mo, ppm	0,9	Cr, ppm	9
Cu, ppm	37,2	Mg, %	10,80
Pb, ppm	29,3	Ba, ppm	174
Zn, ppm	76	Ti, %	0,069
Ni, ppm	13	Al, %	1,67
Co, ppm	3	Na, %	0,14
Mn, ppm	266	K, %	0,98
Fe, %	0,78	W, ppm	5,6
As, ppm	3 535	Zr, ppm	13,4
U, ppm	2,4	Ce, ppm	13
Th, ppm	5,2	Sn, ppm	0,6
Sr, ppm	2 567	Y, ppm	4,1
Sb, ppm	5,3	Nb, ppm	3,3
V, ppm	20	Li, ppm	2 035,6
Ca, %	5,83	S, %	0,48
P, %	0,05	Rb, ppm	111,9
La, ppm	6,3		

Kil numunesi içeriğindeki lityumun ppm mertebesinde olması ile birlikte silikat ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) yapıda olduğu literatür bilgileri ışığında varsayılarak, katkı maddeleriyle çözünebilir forma dönüştürülmesi gerekmektedir. 0,5 mm tane boyutu altına yaş elenen numune yaklaşık %4,8 B_2O_3 ve 1 942-2 035 ppm aralığında Li tenörüne sahip numune ağırlıkça 1/1 numune/tuz oranında karıştırılmıştır. Tuzlar ağırlıkça NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) hazırlanarak ilave edilmiştir. Tuz ile harmanlanan numune belirli süre ve sıcaklıklarda kavurma işlemine tabi tutulmuştur. -0,5 mm ham numuneye ait TG/DSC analiz sonuçları Şekil 4.8’de verilmiştir, analizden faz dönüşümlerinin 900⁰C sıcaklıkta tamamladığı belirlenmiştir. Kavurma sıcaklığı şartlarını belirlemek amacıyla numunede, oda sıcaklığından başlayarak 1 000⁰C ye kadar oluşan tepkimeler gözlemlenmiştir. Sonuç olarak 110, 380 ve 720⁰C sıcaklıklarda numunenin endotermik pik vermesinin yanı sıra yaklaşık %10 ağırlık kaybına uğradığı izlenmiştir. Bununla birlikte 600-900⁰C

sıcaklıkları arasında numune keskin bir ağırlık kaybına uğradığı gözlemlendiği için kavurma sıcaklıkları 600-700-800-900-1 000°C sıcaklıklarında ve 60-120-180 dakika kavurma sürelerinde çalışılmıştır. Ayrıca istenilen kavurma sıcaklıklarının her birinde oda sıcaklığından başlayarak dakika 10°C arttırılmış olup, istenilen sıcaklığa ulaşmasıyla birlikte belirlenen sıcaklıklarda fırında kavrulması sağlanmıştır. Her bir deneyde kavurma süresinin bitmesinin ardından dakikada 10°C olmak üzere fırının sıcaklığı düşürülerek numune soğumaya bırakılmıştır.



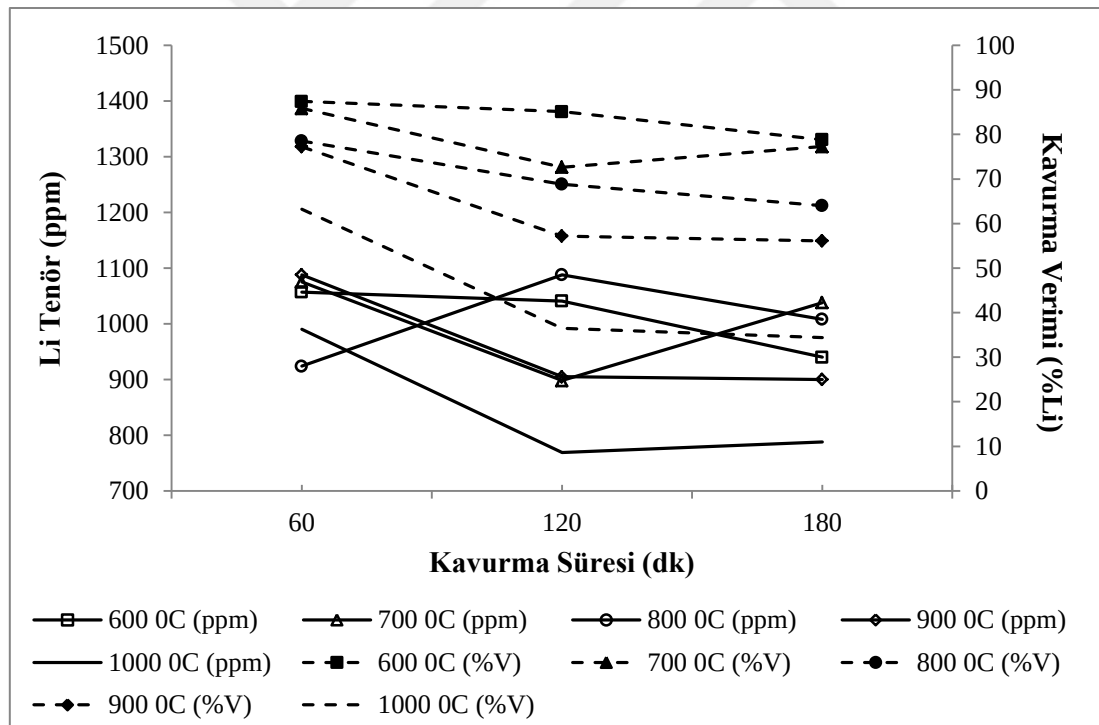
Şekil 4.8 -0,5 mm tane boyutundaki numunenin TG/DSC analizleri.

TG/DSC analizleri dikkate alınarak grafik incelendiğinde, numunenin 900°C sıcaklıkta 60 dakika süreyle kavrulması sonucu lityum tenörü 1 088,00 ppm, kavurma verimi ise %77,26 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen verilerden süre artışının Li kaybına neden olduğu dikkat çekmiştir. 1 000°C sıcaklıkta çalışıldığında lityum kaybının fazla olması sebebiyle, takip eden çalışmalar 900°C sıcaklıkta tamamlanmıştır.

Çizelge 4.2’de liç işleminde kullanılacak numunelerin farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulması sonucu elde edilmesinin ardından analiz edilerek Li tenörleri belirlenmiş, hesaplanan verim değerleri verilmiştir. Şekil 4.9’da ise kavurma süresi ve sıcaklığa bağlı değişimleri ile karşılaştırmalı olarak hazırlanan grafikleri mevcuttur.

Çizelge 4.2 Farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulan numunenin Li tenör - verim değerleri.

Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	Tenör (ppm)	Li Kavurma Verimi (%)
600	60	1 057,00	87,42
	120	1 041,00	85,10
	180	940,00	78,83
700	60	1 075,00	85,82
	120	898,00	72,63
	180	1 038,00	77,28
800	60	924,00	78,53
	120	1 088,00	68,84
	180	1 008,00	64,02
900	60	1 088,00	77,26
	120	905,00	57,18
	180	900,00	53,13
1 000	60	990,00	63,24
	120	769,00	36,47
	180	788,00	34,37
1 100	60	809,00	50,79
	120	-	-
	180	-	-



Şekil 4.9 Kavurma süresi ve sıcaklığa bağlı değişim.

Şekil 4.9'dan görüldüğü üzere kavurma sıcaklığına bağlı sürenin artması tenör ve verimi düşürmektedir. Şekil 4.10'da ise çalışmaya ait elde edilen ürünlerin görselleri verilmektedir.



600°C 60 dk



600°C 120 dk



600°C 180 dk



700 °C 60 dk



700°C 120 dk



700°C 180 dk



800°C 60 dk



800°C 120 dk



800°C 180 dk



900°C 60 dk



900°C 120 dk



900°C 180 dk



1 000°C 60 dk



1 000°C 120 dk



1 000°C 180 dk

Şekil 4.10 Kavurma sıcaklığı ve süreye bağlı elde edilen numunelerin görselleri.

G kuvveti 120 G, 1 psi su basıncında gerçekleştirilen Knelson konsantratör çalışması ile elde edilen hafif ürün 60 G kuvvetinde, 1 psi su basıncında yeniden cihaza beslenmiştir. Yapılan çalışma neticesinde 2 475 ppm lityum tenörlü (hafif ürün) numune elde edilmiştir. Çalışmaya ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Knelson konsantratör ön konsantresinin kimyasal analiz sonuçları.

Element	Miktar	Element	Miktar
Mo, ppm	0,9	Cr, ppm	15
Cu, ppm	13,9	Mg, %	11,50
Pb, ppm	35,1	Ba, ppm	104
Zn, ppm	71	Ti, %	0,069
Ni, ppm	14,4	Al, %	1,60
Co, ppm	3	Na, %	0,15
Mn, ppm	250	K, %	0,92
Fe, %	0,81	W, ppm	5,8
As, ppm	2 252	Zr, ppm	14,2
U, ppm	2,6	Ce, ppm	12
Th, ppm	4,7	Sn, ppm	1,4
Sr, ppm	1 805	Y, ppm	3,6
Sb, ppm	5,3	Nb, ppm	3,6
V, ppm	23	Li, ppm	2 475
Ca, %	5,48	S, %	0,47
P, %	0,05	Rb, ppm	110,4
La, ppm	5,9		

Numune liç işlemine tabi tutulmadan önce 900⁰C sıcaklıkta 60 dakika süreyle, NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) oranında kullanılarak kavurulmuştur. Kavurma işlemi sonucunda lityum tenörünün 1 312,90 ppm olduğu analiz edilmiştir. Çalışmaya ait kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4 Ön konsantrenin kavurma sonrası kimyasal analiz sonuçları.

Element	Miktar (%)	Element	Miktar (%)
Si	5,90	Cr	0,0012
Cu	0,0014	Mg	5,42
Br	0,0044	Na	13,1
Zn	0,0058	Ti	0,0336
Ni	0,0019	Al	1,22
Co	0,0042	Sn	0,0053
Mn	0,0126	K	2,41
Fe	0,585	Cs	0,0327
As	0,221	Rb	0,0085
Sr	0,136	Zr	0,358
V	0,0058	Li ppm	1 312,90
Ca	14,6	S	0,262
Cl	55,5	Pa	0,0038
Sc	0,0501	Eu	0,0351
Rn	0,0069		

4.3 Liç Çalışmaları

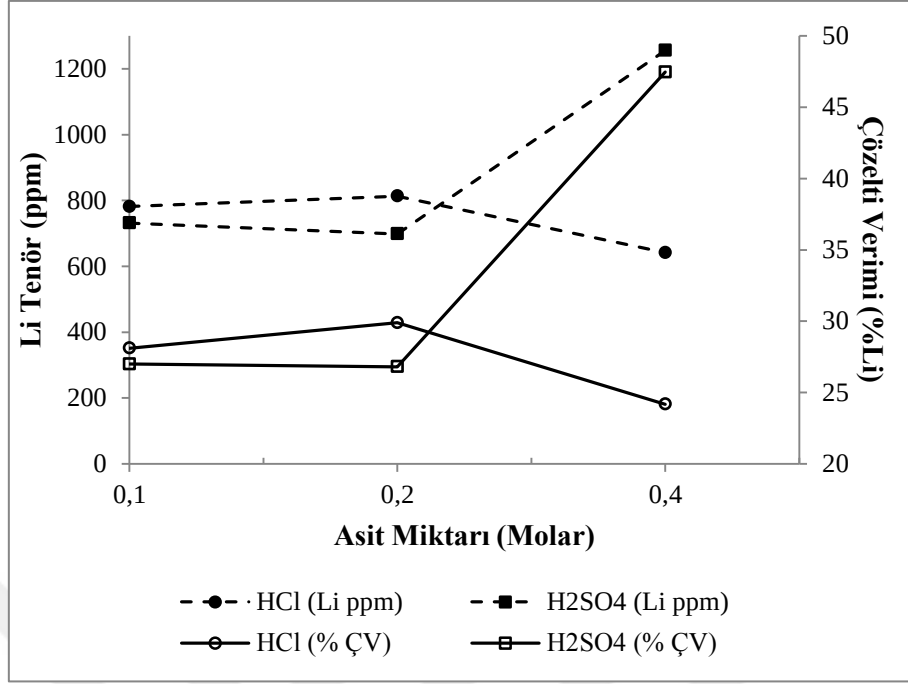
Asit liç çalışmalarında, bor atık sahalarında bulunan lityumun kazanılmasına yönelik yapılan deneylerde atmosfer şartları altında malzemenin tank içinde karıştırılmasına dayalı liç tekniği kullanılmıştır. Ana malzemenin 0,5 mm tane boyutu altına elenmesi ile elde edilen malzeme ve Knelson konsantratör çalışmaları sonucu elde edilen ön konsantrenin kavurma işlemlerinin ardından liç işlemlerine tabi tutulmuştur. Liç işlemleri sonrasında numune filtrelenerek 65⁰C sıcaklıkta 180 dakika süreyle etüvde kurutulduktan sonra, halkalı değirmende 75 mikronun altına öğütülerek analize gönderilmiştir. Liç çalışmaları iki ayrı malzeme için, %20 katı sıvı oranı ve 250 dev/dk karıştırma hızında sabit tutularak gerçekleştirilmiş olup, liç süresi ve H₂SO₄ ile HCl miktarının lityum çözünme verimine etkileri incelenmiştir.

Çalışmada kavurma işleminin etkisini malzemeye göre yorumlayabilmek amacıyla kavurma olmadan ve kavurma işleminden sonra liç olmak üzere iki farklı çalışma yapılmıştır.

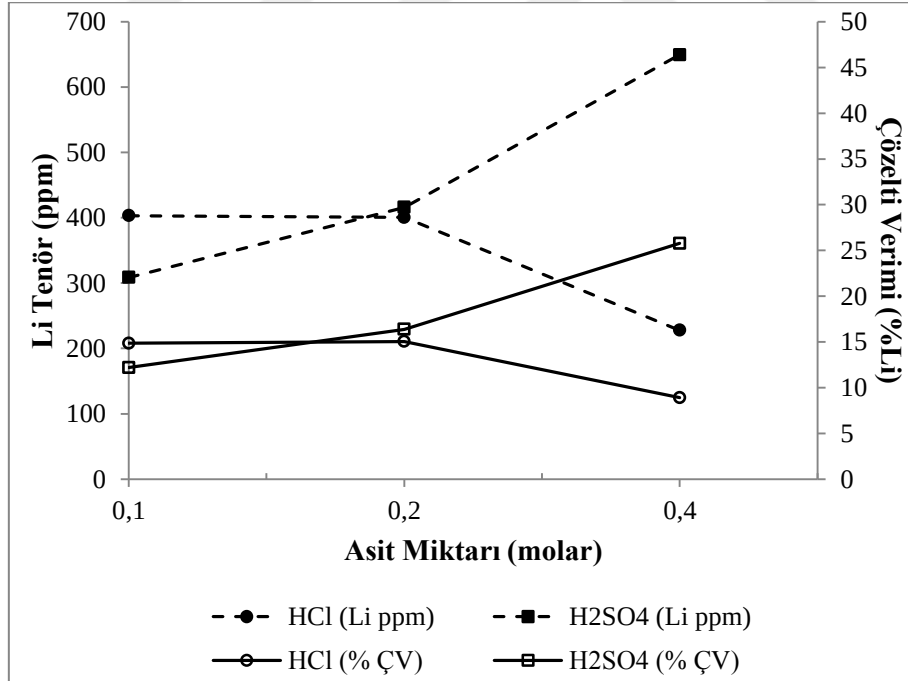
4.3.1 Kavurma İşlemine Tabi Tutulmadan Yapılan Liç Çalışmaları

Liç deneylerinde öncelikle her iki numune ile çalışılmış olup, H₂SO₄ ve HCl kimyasallarının lityum kazanımına etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada liç süresi, liç sıcaklığı, asit derişimi ve asit türünün etkisi belirlenmiştir.

- 1) Oda sıcaklığında 60 dk süreyle H₂SO₄ ve HCl 0,1-0,2-0,4 M asit derişimlerinde her iki numuneyle liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.11). Yapılan çalışmalar neticesinde -0,5 mm tane boyutunda maksimum lityum kazanımına, 0,4M H₂SO₄ varlığında 1 255,56 ppm Li tenörü ve %47,46 Li çözelti verimiyle elde edilmiştir. Knelson konsantratör ön konsantresiyle yapılan liç çalışmasında ise, maksimum lityum kazanımına 0,4M H₂SO₄ varlığında 649,37 ppm Li tenörü ve %25,76 Li çözelti verimiyle ulaşılmıştır (Şekil 4.12).

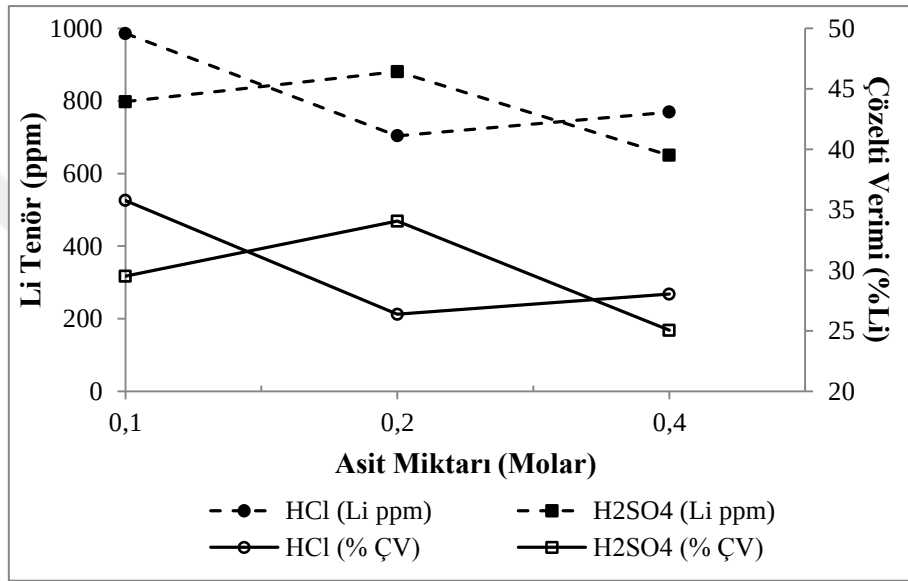


Şekil 4.11 -0,5 mm tane boyutlu malzemeye ait oda sıcaklığında 60 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi.

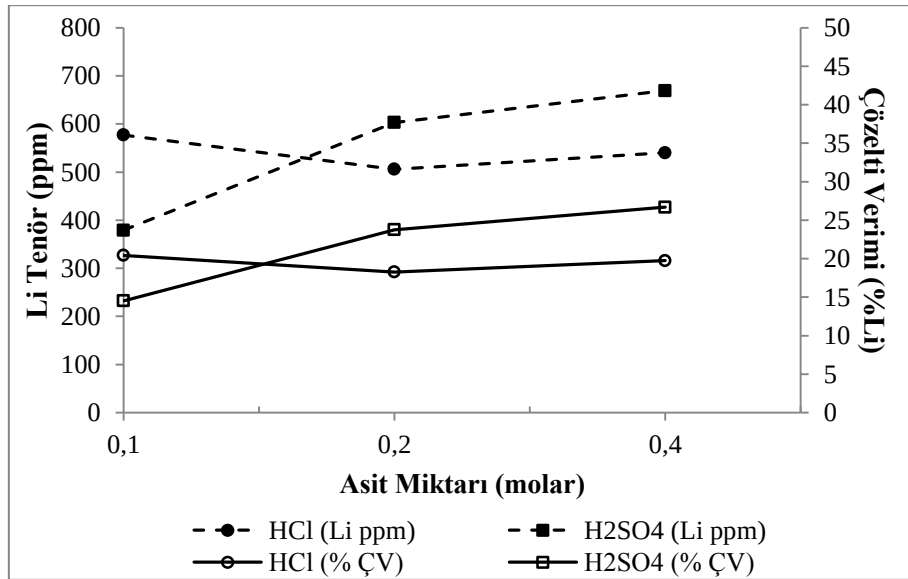


Şekil 4.12 Knelson konsantratör ön konsantresine ait oda sıcaklığında 60 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi.

2) 90°C sıcaklıkta 30 dk süreyle H₂SO₄ ve HCl 0,1-0,2-0,4 M asit derişimlerinde her iki numuneyle liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde, -0,5 mm tane boyutunda maksimum lityum kazanma verimine 0,1M HCl varlığında 985,38 ppm lityum tenörü ve %35,78 çözelti verimiyle elde edilmiştir (Şekil 4.13). Knelson konsantratör ön konsantresiyle yapılan liç çalışmasında ise, maksimum lityum kazanma verimine 0,4M H₂SO₄ varlığında 669,09 ppm Li tenörü ve %26,69 Li çözelti verimiyle ulaşılmıştır (Şekil 4.14).

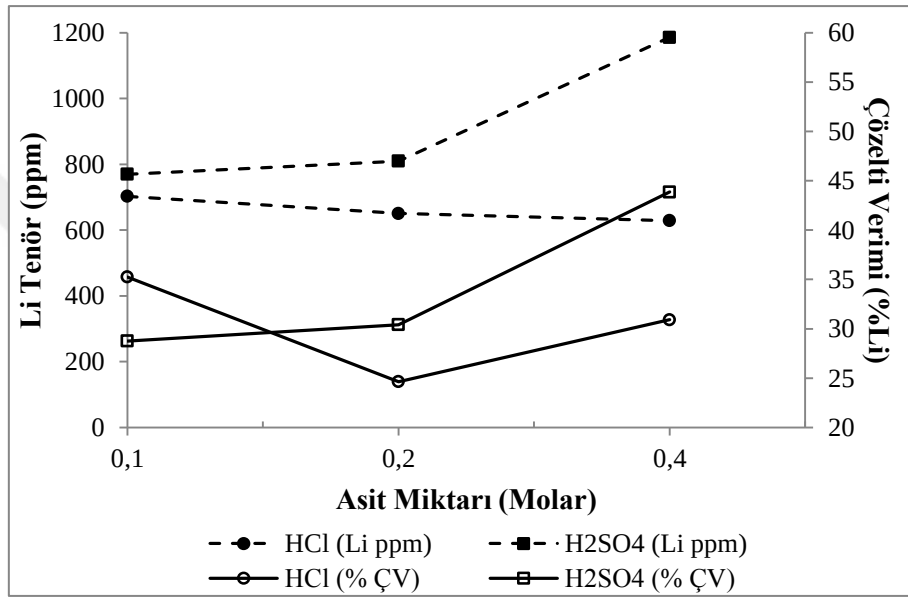


Şekil 4.13 -0,5 mm tane boyutlu malzemeye ait 90°C sıcaklık 30 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi.

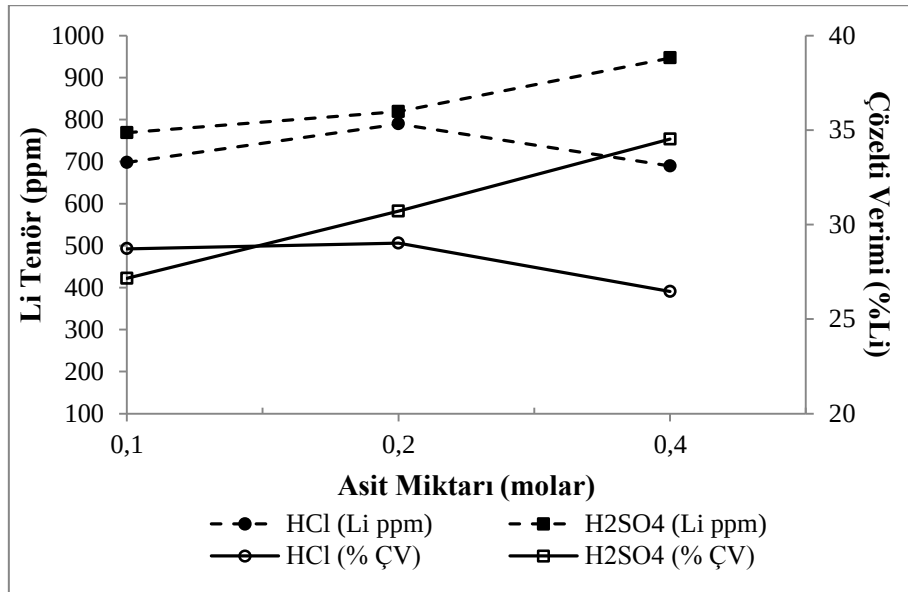


Şekil 4.14 Knelson konsantratör ön konsantresine ait 90°C sıcaklıkta 30 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi.

3) 90⁰C sıcaklıkta 60 dk süreyle H₂SO₄ ve HCl 0,1-0,2-0,4 M asit derişimlerinde her iki numuneyle liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde -0,5 mm tane boyutunda maksimum lityum kazanma verimine 0,4M H₂SO₄ varlığında; 1 186,04 ppm Li tenörlü ve %43,86 Li çözelti verimine ulaşılmıştır (Şekil 4.15). Knelson konsantratör ön konsantresiyle yapılan liç çalışmasında ise, maksimum lityum verimine 0,4M H₂SO₄ varlığında 946,47 ppm Li tenörü ve %34,52 Li çözelti verimiyle ulaşılmıştır (Şekil 4.16).



Şekil 4.15 -0,5 mm tane boyutlu malzemeye ait 90⁰C sıcaklık 60 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi.



Şekil 4.16 Knelson konsantratör ön konsantresine ait 90⁰C sıcaklıkta 60 dk süreyle yapılan asit miktarına bağlı liç çalışmasının tenör verim değişimi.

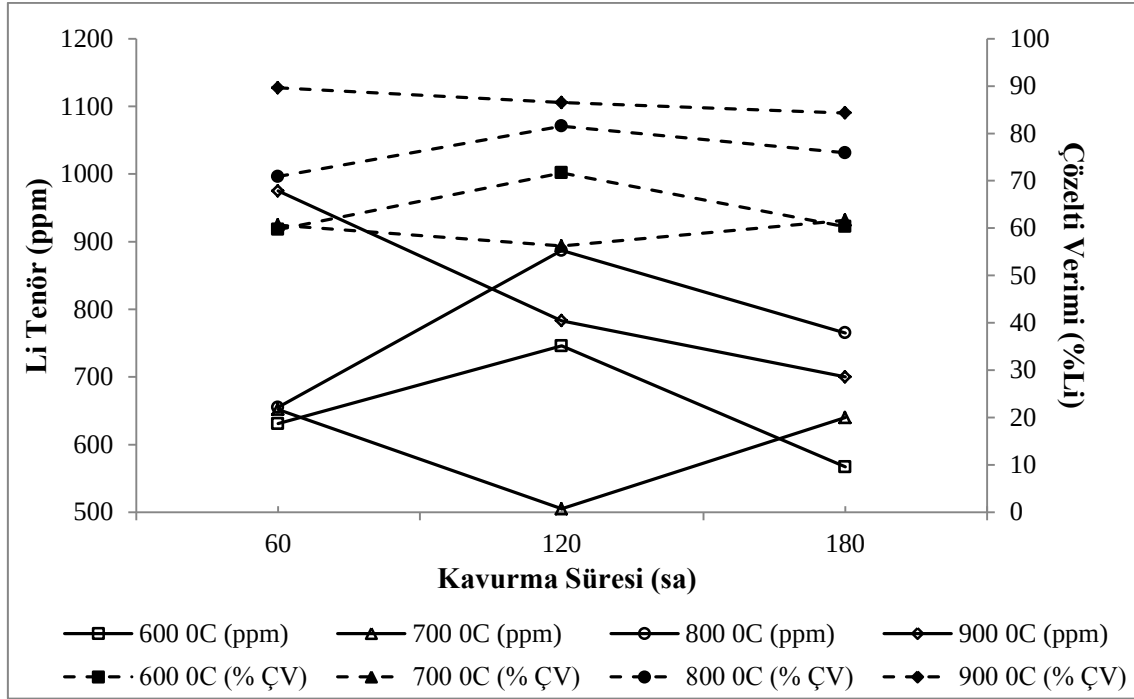
4.3.2 Kavurma Süresi ve Sıcaklığının Liç Verimine Etkisi

0,5 mm tane boyutu altındaki 1 942-2 035 ppm Li tenörlü malzeme, NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) oranlarında katkı malzemeleriyle harmanlanarak fırına yerleştirilmiştir. Her bir deneyde tuz oranları sabit tutulmuş olup, farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulan malzemelere, %20 katı sıvı oranı, 0,4M H₂SO₄ varlığında, oda sıcaklığında ve 250 dev/dk mekanik karıştırıcı karıştırma hızında liç işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan liç deneylerinin bitiminde filtreleme işlemi yapılarak etüvde 65⁰C sıcaklıkta 180 dakika süresinde kurutulmuştur. Ardından numune halkalı değirmende 75 mikron altına öğütülerek kimyasal analizleri gerçekleştirilmek üzere hazırlanmıştır. Analiz sonuçları Çizelge 4.5’de verilmektedir.

Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.17’de verilmiştir. Şekil incelendiğinde numunenin 900⁰C sıcaklıkta 60 dakika süreyle kavrulması sonucu çıkan karışım malzemeye (tuz+numune) uygulanan liç ile lityum tenörü 975 ppm, çözeltideki lityum verimi ise %89,61 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 4.5 Farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulan numunenin aynı koşullarda liç çalışmaları sonucu elde edilen lityum içeriği.

Kavurma sıcaklığı (⁰ C)	Süre (dk)	Li tenör (ppm)	Çözelti verimi (%Li)
600	60	631	59,70
	120	746	71,66
	180	567	60,32
700	60	652	60,65
	120	505	56,24
	180	640	61,66
800	60	655	70,89
	120	887	81,53
	180	765	75,89
900	60	975	89,61
	120	783	86,52
	180	700	84,32
1 000	60	890	89,90
	120	-	-
	180	-	-
1 100	60	-	-
	120	-	-
	180	-	-



Şekil 4.17 Kavurma sıcaklık ve sürelerine göre yapılan liç çalışmasının tenör ve verim değişimi.

4.3.3 Kavurmada Kullanılan Tuz Türü ve Miktarının Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında 0,5 mm tane boyutu altındaki 1 942-2 035 ppm Li tenörlü malzeme ile kavurma ve liç şartları sabit tutularak farklı tuz miktarlarının tenör ve verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4), NaCl (0,3)-CaCl₂ (0,2) ve CaCl₂ (0,2) katkılı numuneler ayrı ayrı 900⁰C sıcaklıkta 60 dakika süreyle kavrulup hazırlanarak; %20 katı sıvı oranı, 60 dakika liç süresi, 0,4M H₂SO₄ konsantrasyonu, oda sıcaklığı ve 250 dev/dk pervane dönüş hızında mekanik karıştırıcı kullanılarak liç işlemine tabi tutulmuştur. Çizelge 4.6'da kavrulan numunelerin kimyasal analiz sonuçları, Çizelge 4.7'de ise kavurmanın ardından liç edilen numunelerin katı sıvı ayırımının ardından kalan katının kimyasal analiz sonuçları verilmektedir. Çizelge 4.6 incelendiğinde başlangıç lityum tenörlerinin kavurma öncesi ilave edilen tuz miktarına göre değiştiği karışım tenörü ile kavurma yapıldığına dikkat edilmelidir. Kavurma sonrası katıda kalan lityum tenörleri Çizelge 4.7'de verilen analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında en uygun sonucun ilave edilen NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) tuz oranlarında olduğu dikkat çekmiştir. Tuz türü ve oranının değişmesi çözünürlüğü olumsuz etkilemiştir.

Çizelge 4.6 Kavurma çalışması sonrası numunelerin kimyasal analiz sonuçları.

Element, %	Tuz Türü ve Miktarı		
	NaCl (0,6)-CaCl ₂ (0,4)	NaCl (0,3)-CaCl ₂ (0,2)	CaCl ₂ (0,2)
Li (ppm)	1 088	1 513	1 747
Mg	28,5	19,7	18,8
Al	1,34	3,77	3,66
Si	10,2	33,7	50,4
P	0,0376	0,159	0,151
S	0,383	1,21	1,49
Cl	45,1	23,5	2,61
K	0,633	1,06	1,18
Ca	12,4	14,7	19
Ti	0,0723	0,114	0,156
Cr	0,0026	0,0043	0,0050
Mn	0,0238	0,0345	0,0416
Fe	0,685	1,12	1,40
Ni	0,0027	0,0031	0,0026
Cu	0,0024	0,0021	0,0017
Zn	0,0043	0,0035	0,0006
As	0,348	0,493	0,605
Br	0,0048	0,0020	0,0017
Rb	0,0104	0,0121	0,0137
Sr	0,207	0,296	0,375
Y	0,0017	0,0019	0,0021
Sn	0,0036	0,0030	0,0035
Cs	0,0301	0,03	0,0329
Ta	0,0032	0,0023	0,0010
Pb	0,0035	0,0011	<0,0001

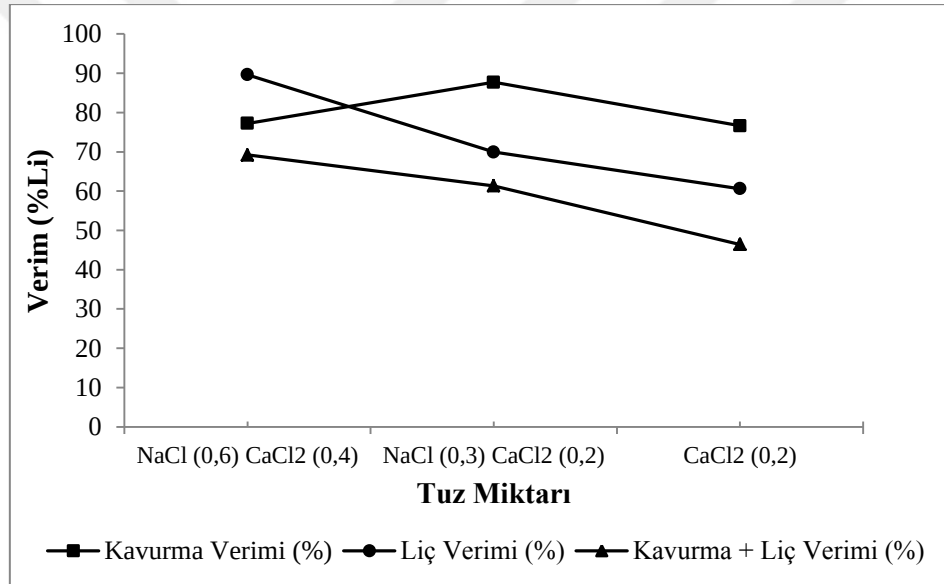
Çizelge 4.7 Numunenin kavurma ardından liç ve kalan katı malzemenin kimyasal analizi.

Element, %	Tuz Türü ve Miktarı		
	NaCl (0,6)-CaCl ₂ (0,4)	NaCl (0,3)-CaCl ₂ (0,2)	CaCl ₂ (0,2)
Li (ppm)	113	455	688
Mg	21,9	13,3	12,2
Al	2,31	3,51	2,63
Si	26,2	44,3	44,7
S	13,5	16,8	16,3
Cl	5,86	4,21	0,280
K	0,192	0,234	0,772
Ca	28	15,8	21
Ti	0,107	0,141	0,151
Cr	0,0033	0,0034	0,0053
Mn	0,0158	0,0213	0,0341
Fe	1,22	1,03	1,22
Ni	0,0028	0,0030	0,0030
Cu	0,0021	0,0017	0,0013
Zn	0,0018	0,0011	-
As	0,333	0,317	0,249
Br	0,0023	0,0009	0,0012
Rb	0,0031	0,0031	0,0099
Sr	0,212	0,189	0,345
Y	-	0,0015	0,0020
Sn	0,0045	0,0019	0,0029
Cs	-	-	0,0135
Ta	0,0011	0,0016	-
Pb	0,0009	0,0005	<0,0001

Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) tuzları ile oluşturulan karışım numunenin kavurma+liç verimi %69,23 ile daha etkin sonuç verdiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.8 ve Şekil 4.18).

Çizelge 4.8 Tuz değerlerine göre değişen Li tenör verim değerleri.

Tuz türü ve Oranları	Kavurma		Liç		Kavurma + Liç
	Li Tenör (ppm)	Verim, (%Li)	Li Tenör (ppm) (Kalan Katı içinde)	Çözelti Verimi (%Li)	Verim (%Li)
NaCl (0,6) CaCl ₂ (0,4)	1 088,00	77,26	113,00	89,61	69,23
NaCl (0,3) CaCl ₂ (0,2)	1 513,00	87,73	455,00	69,93	61,35
CaCl ₂ (0,2)	1 747,00	76,62	688,00	60,62	46,45



Şekil 4.18 Tuz türü ve miktarına bağlı % Li verim değişimi.

Knelson konsantratör ön konsantresi 2 475,00 ppm Li tenörlü malzeme ile kavurma ve liç şartları sabit tutularak farklı tuz miktarlarının tenör ve verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4), NaCl (0,3)-CaCl₂ (0,2) ve CaCl₂ (0,2) katkılı numuneler ayrı ayrı 900⁰C sıcaklıkta 60 dakika süreyle kavrulup hazırlanarak; %20 katı sıvı oranı, 60 dakika liç süresi, 0,4M H₂SO₄ konsantrasyon, oda sıcaklığı ve 250 dev/dk pervane dönüş hızında mekanik karıştırıcı kullanılarak liç işlemine tabi tutulmuştur. Çizelge 4.9’da kavrulan numunelerin kimyasal analiz sonuçları, Çizelge 4.10’da ise kavurmanın ardından liç edilen numunelerin katı sıvı ayrımının ardından kalan katının kimyasal analiz sonuçları verilmektedir. Çizelge 4.9 incelendiğinde başlangıç lityum

tenörlerinin kavurma öncesi ilave edilen tuz miktarına göre değiştiği karışım tenörü ile kavurma yapıldığına dikkat edilmelidir. Kavurma sonrası katıda kalan lityum tenörleri Çizelge 4.10’da verilen analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında en uygun sonucun ilave edilen NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) tuz oranlarında olduğu dikkat çekmiştir. Tuz türü ve oranının değişmesi çözünürlüğü olumsuz etkilemiştir.

Çizelge 4.9 Knelson konsantratör ön konsantresinin kavurma çalışması sonrası numunelerin kimyasal analiz sonuçları.

Element, %	Tuz Türü ve Miktarı		
	NaCl (0,6)-CaCl ₂ (0,4)	NaCl (0,3)-CaCl ₂ (0,2)	CaCl ₂ (0,2)
Li (ppm)	1 312,90	1 660,40	2 140,00
Mg	5,42	16,8	42,10
Al	1,22	2,60	4,02
Si	5,90	22,5	32,16
S	0,262	0,495	0,679
Cl	55,5	22,6	0,3
K	2,41	0,668	1,49
Ca	14,6	15,7	16,3
Na	13,1	16,3	-
Ti	0,0366	0,126	0,151
V	0,0058	0,0005	0,0008
Cr	0,0012	0,0019	0,0035
Mn	0,0126	0,0196	0,0438
Fe	0,585	1,05	1,41
Co	0,0042	0,0057	0,0044
Ni	0,0019	0,0015	0,0030
Cu	0,0014	0,0020	0,0017
Zn	0,0058	0,0071	0,0006
As	0,221	0,335	0,458
Br	0,0044	0,0019	0,0012
Rb	0,0085	0,0132	0,0193
Sr	0,136	0,202	0,330
Sn	0,0053	0,0039	0,0033
Sb	0,0011	0,0006	-
Cs	0,0327	0,0498	0,0383
Ta	0,0012	0,0003	>0,0001
W	0,0019	0,0041	-
Zr	0,358	0,363	-
U	0,0009	0,0007	>0,0001
Sc	0,0501	>0,0001	-
Pa	0,00318	0,0022	-
Eu	0,0351	0,0501	-

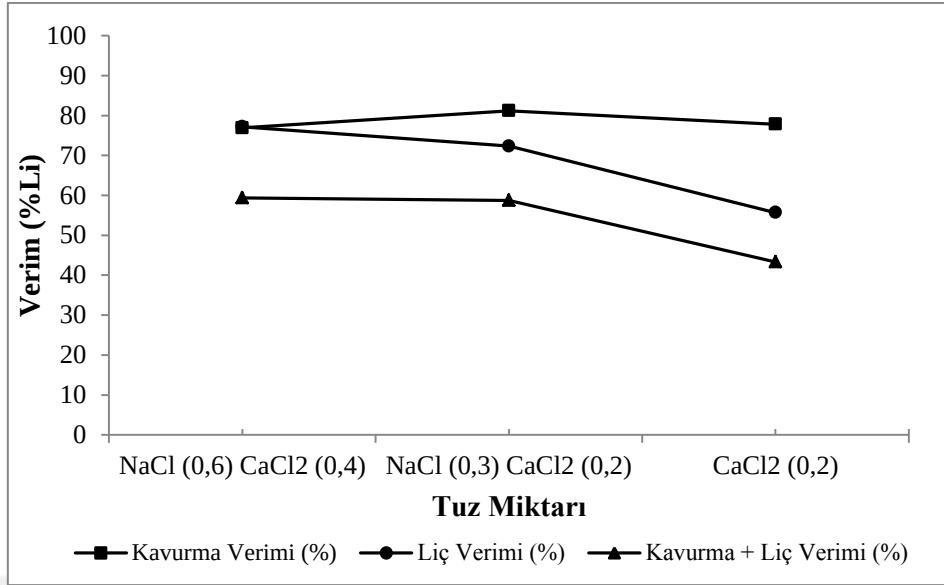
Çizelge 4.10 Knelson konsantratör ön konsantresinin kavurma ardından liç ve kalan katı malzemenin kimyasal analizi.

Element, %	Tuz Türü ve Miktarı		
	NaCl (0,6)-CaCl ₂ (0,4)	NaCl (0,3)-CaCl ₂ (0,2)	CaCl ₂ (0,2)
Li (ppm)	299,57	459,32	1192,05
Mg	21,5	21,4	15,3
Al	1,45	2,69	3,29
Si	29,1	30,1	52,4
S	5,14	4,97	6,97
Cl	3,15	1,99	0,0910
K	0,209	0,267	1,09
Ca	24,8	20,7	18,7
Na	12,3	15,4	-
Ti	0,141	0,162	0,181
Cr	0,0105	0,0047	0,0031
Mn	0,0122	0,0149	0,00399
Fe	1,38	1,42	1,43
Co	0,0066	0,0073	0,0046
Ni	0,0017	0,0012	0,0031
Cu	0,0002	0,0003	0,0014
As	0,240	0,286	0,213
Br	0,0014	0,0014	-
Rb	0,0030	0,0042	0,0137
Sr	0,103	0,183	0,227
Sn	0,0038	0,0036	0,0029
Cs	0,0082	0,0104	0,0185
Zr	0,328	0,327	-
Eu	0,0311	0,0290	-

Elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) tuzları ile oluşturulan karışım numunenin kavurma+liç verimi %59,37 ile daha etkin sonuç verdiği tespit edilmiştir (Çizelge 4.11 ve Şekil 4.19).

Çizelge 4.11 Knelson konsantratör ön konsantresinin tuz değerlerine göre değişen Li tenör verim değerleri.

Tuz türü ve Oranları	Kavurma		Liç		Kavurma + Liç
	Li Tenör (ppm)	Verim, (%Li)	Li Tenör (ppm) (Kalan Katı içinde)	Çözelti Verimi (%Li)	Verim (%Li)
NaCl (0,6) CaCl ₂ (0,4)	1 312,90	76,92	299,57	77,18	59,37
NaCl (0,3) CaCl ₂ (0,2)	1 660,40	81,21	459,32	72,34	58,74
CaCl ₂ (0,2)	2 140, 00	77,84	1 192,05	55,70	43,36



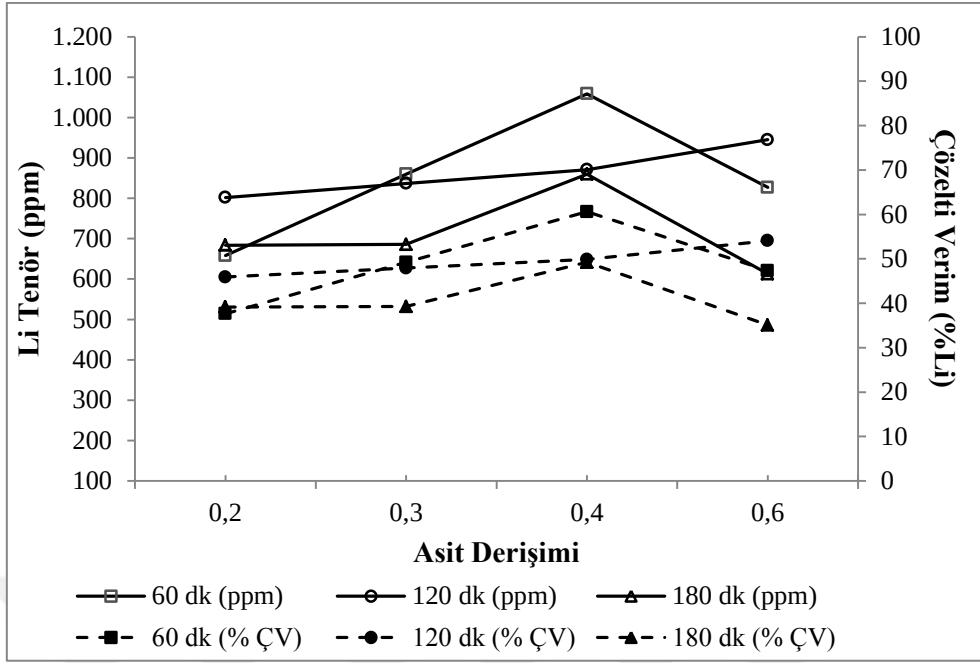
Şekil 4.19 Knelson konsantrator ön konsantresinin tuz türü ve miktarına bağlı % Li verim değişimi.

4.3.4 Asit Derişiminin Etkisi

-0,5 mm tane boyutlu numune, kavurma sıcaklığı 900°C, kavurma süresi 60 dakika, kavurma katkı maddesi CaCl_2 (0,2) tuzu ile harmanlanarak kavurma çalışması için hazırlanmıştır. Kavurma sonrası farklı süre ve asit derişimlerinde liç işlemine tabi tutulmuştur. 60, 120 ve 180 dk süre derişimlerinde ve 0,2M-0,3M-0,4M ve 0,6M H_2SO_4 konsantrasyonunda çalışılarak elde edilen tenör ve verim derğerleri Çizelge 4.12’de verilmiştir.

Çizelge 4.12 Kavurma sonrası farklı süre ve asit derişimlerinin Li liğine etkisi.

Süre, dk	H_2SO_4 (Molarite)	Li Tenör (ppm)	Çözelti Verimi (%Li)
60	0,2	657,96	37,66
	0,3	859,96	49,23
	0,4	1 058,96	60,62
	0,6	826,96	47,34
120	0,2	801,96	45,91
	0,3	836,96	47,91
	0,4	870,96	49,86
	0,6	944,96	54,09
180	0,2	683,96	39,15
	0,3	685,96	39,27
	0,4	859,96	49,23
	0,6	612,96	35,09



Şekil 4.20 -0,5 mm tane boyutlu malzemenin asit derişimi ve süre değişimine bağlı tenör verim ilişkisi.

Sonuçlar incelendiğinde CaCl_2 (0,2) için asit derişiminin 0,4M H_2SO_4 kullanılarak 60 dakika süreyle liç edilmesi ile 1 058,96 ppm Li tenörü ve %60,62 Li verimi elde edilmesinde en etkin parametre olduğu görölmüştür (Şekil 4.20).

4.3.5 Knelson Konsantratör Ön Konsantresinin Liç Çalışmaları

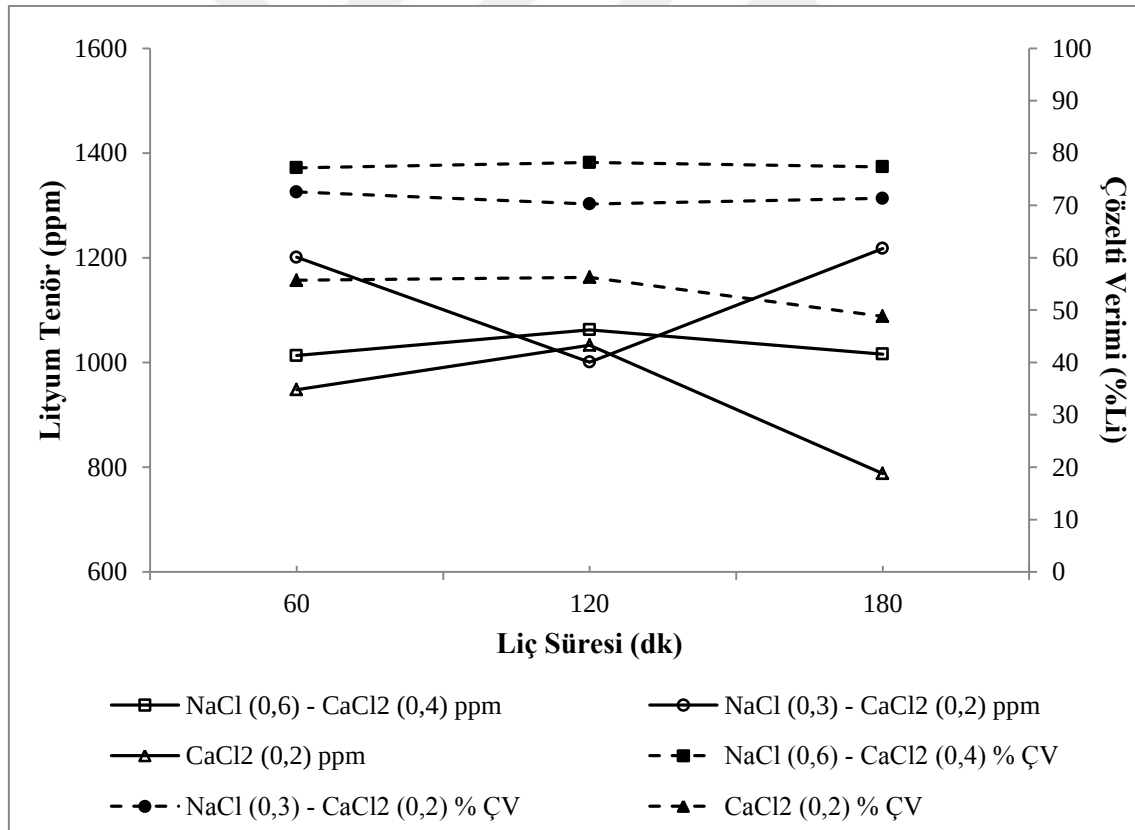
Knelson konsantratör çalışmasından elde edilen ön konsantre NaCl (0,6)- CaCl_2 (0,4), NaCl (0,3)- CaCl_2 (0,2) ve CaCl_2 (0,2) katkılı numuneler ayrı ayrı 900°C sıcaklıkta 60 dakika süreyle kavrulup hazırlanarak sırasıyla; 1 312,90, 1 660,40 ve 2 140,00 Li tenörlü numuneler elde edilmiştir. Daha sonra %20 katı sıvı oranı, 0,4 M H_2SO_4 konsantrasyonu, oda sıcaklığı ve 250 dev/dk pervane dönüş hızı sabit tutulmuş olup, 60, 120 ve 180 dakika süre değişimlerinde mekanik karıştırıcı kullanılarak liç işlemine tabi tutulmuştur. Çalışma neticesinde elde edilen lityum tenör ve verim değerleri Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Şekil 4.21'de liç sonrası elde edilen örneklerin karşılaştırmalı süre değişimine bağlı tenör verim ilişkisi grafiği hazırlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde NaCl (0,6)- CaCl_2

(0,4) için 60 dakika süreyle liç edilmesi ile 1 013,33 ppm Li tenörü ve %77,18 Li verimi elde edilmesinde en etkin parametre olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.13 Knelson konsantratör ön konsantresinin farklı tuz miktarı ve liç süresine göre değişen Li tenör verim değerleri.

Tuz Türü ve Oranları	Süre (dk)	Li Tenör (ppm)	Çözelti Verimi (%Li)
NaCl (0,6) CaCl ₂ (0,4)	60	1 013,33	77,18
	120	1 062,42	78,21
	180	1 015,87	77,38
NaCl (0,3) CaCl ₂ (0,2)	60	1 201,08	72,57
	120	1 000,85	70,28
	180	1 217,86	71,35
CaCl ₂ (0,2)	60	948,10	55,70
	120	1 033,00	56,27
	180	788,00	48,82



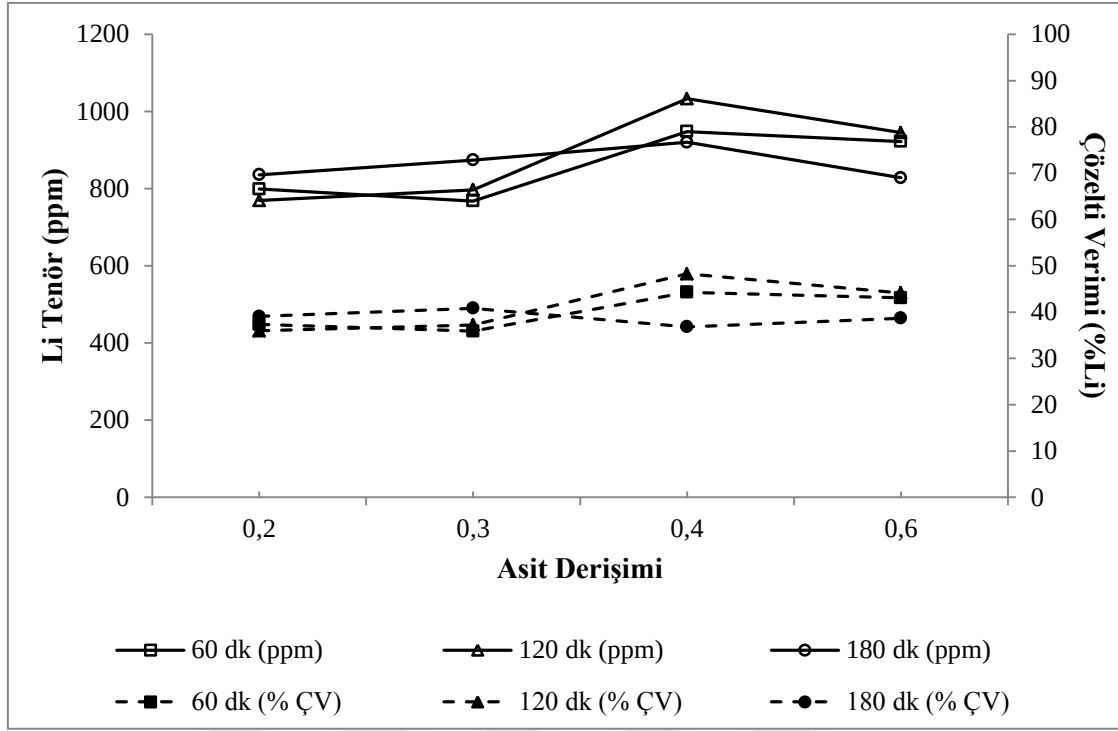
Şekil 4.21 Knelson konsantratör çalışmaları sonucunda elde edilen ön konsantrenin farklı tuz miktarlarında kavurulması sonrası liç süresine bağlı tenör verim ilişkisi.

Knelson konsantratör çalışmasından elde edilen 2 475,00 ppm Li tenörlü ön konsantre CaCl_2 (0,2) tuzu ile karıştırılarak 900^0C 'de 60 dakika süreyle kavrulmuştur. 60, 120 ve 180 dakika süre değişimlerinde ve 0,2M-0,3M-0,4M ve 0,6M H_2SO_4 konsantrasyonunda çalışılarak elde edilen lityum tenör ve verim değerleri Çizelge 4.14'te verilmiştir.

Çizelge 4.14 Ön konsantrenin kavurma sonrası süre ve molariteye bağlı liç verimi.

Süre, dk	H_2SO_4 (Molarite)	Li Tenör (ppm)	Çözelti Verimi (%Li)
60	0,2	799,05	37,34
	0,3	768,05	35,89
	0,4	948,05	44,30
	0,6	922,05	43,09
120	0,2	769,05	35,94
	0,3	797,05	37,24
	0,4	1 033,05	48,27
	0,6	945,05	44,16
180	0,2	836,05	39,07
	0,3	874,05	40,84
	0,4	920,05	36,82
	0,6	828,05	38,69

Şekil 4.22'de liç sonrası elde edilen örneklerin karşılaştırmalı asit miktarı ve süre değişimine bağlı tenör verim ilişkisi grafiği hazırlanmıştır. Sonuçlar incelendiğinde CaCl_2 (0,2) için asit derişiminin 0,4M H_2SO_4 kullanılarak 120 dk süreyle liç edilmesi ile 1 033,05 ppm Li tenörü ve %48,27 Li verimi elde edilmesinde en etkin parametre olduğu görülmüştür.



Şekil 4.22 Knelson konsantratör çalışmaları sonucunda elde edilen ön konsantrenin CaCl_2 (0,2) ile kavurma sonrası asit miktarı ve süre değişimine bağlı tenör verim ilişkisi.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bor yataklarında yer alan killer içerisindeki lityumun kazanılması amacıyla kimyasal zenginleştirme yöntemleri başta olmak üzere çeşitli araştırmalar yapılmaktadır. Ülkemiz kaynaklarından lityum kazanım maliyetinin yüksek olması ve çevreci yaklaşımlar ile bu tez çalışmasında halihazırda bor üretimi yapan tesis katı atıklarından yan ürün olarak eleme, gravite ve liç kombinasyonu ile lityum kazanımı hedeflenmiştir. Hedefler doğrultusunda Eti Maden İşletmelerine bağlı Emet Bor İşletme Müdürlüğü Hisarcık ve Espey işletme sahalarından üretim sırasında açığa çıkan katı atıklar değerlendirmeye alınmıştır. Katı atığın tesislerden çıkış noktaları göz önünde bulundurularak; Hisarcık ve Espey konsantratör atık barajlarından, Hisarcık ve Espey konsantratör -25 mm katı atıklarından ve 2.Borik Asit Fabrikası tesis çıkışı filtre kek jibs atık alanından olmak üzere, 5 ayrı atık alanından numune alınmıştır. Numuneler lityum içeriği açısından incelendiğinde Hisarcık konsantratör -25 mm katı atığının çalışmada kullanımına, atık oluşumunun yerinde azaltılması ve değerlendirilmesi prensibiyle ve tesise yeni prosesin adaptasyonunun daha uygun olacağı kanısıyla, karar verilmiştir.

Kimyasal analiz sonuçları incelendiğinde, besleme malının 1 272 ppm Li tenörlü, ağırlıkça yaklaşık %40'ını oluşturan 45 mikron tane boyutu altındaki malzemenin lityum tenörünün ise 2 131 ppm olduğu ve bu tane boyutunda mevcut lityumun %66'sının bulunduğu tespit edilmiştir. Kavurma çalışmalarında yüksek sıcaklıklarda çalışıldığından sinterleşme gösteren kolemanit içerisindeki B_2O_3 'ün 4 mm tane boyutu üstündeki tenörünün %30 olduğu ve numunenin ağırlıkça %18'ini oluşturduğu, 45 mikron tane boyutu altında ise B_2O_3 tenörünün %1,57 olduğu tespit edilmiştir. Eleme yöntemi ile öncelikle iri boyuttaki kolemanitin kavurma öncesi uzaklaştırılmasının kavurma verimi açısından gereklilik olduğu değerlendirilmiştir. Genel olarak, katı atık numunesi içeriğinde bulunan lityum miktarının %76'sı 212 mikron tane boyutu altında olup, tenörünün 2 000 ppm üzerinde olduğu da tespit edilmiştir.

Katı atık içerisindeki bileşiklerden SiO_2 , MgO ve Al_2O_3 içeriklerinin ise tane boyutu küçüldükçe artış gösterdiği, 45 mikron altında en yüksek tenöre ulaştığı tespit edilmiştir. XRD grafikleri ile birlikte değerlendirildiğinde kilin simektit olduğu tespit edilmiştir.

Çalışmada, fiziksel zenginleştirme yöntemlerinden gravite yöntem seçilmiş olup bu amaç doğrultusunda Knelson gravite konsantratör cihazının kullanılması tercih edilmiştir. Malzeme içerisinde yoğun mineral tanelerinin uzaklaştırılması ve lityum içeriğinin artırılması amaçlanmıştır.

Knelson gravite konsantratör cihazında yapılan çalışmalar neticesinde -0,5 mm tane boyutunda, %20 katı sıvı oranında, 120 G kuvvetinde, 1 psi su basıncında %77,39 Li verimi ile hafif ürün elde edilmiştir. Elde edilen hafif ve ağır ürün tekrar Knelson gravite konsantratöre ayrı ayrı beslenerek yapılan çalışmalar neticesinde; tüm malzemeye göre ağırlıkça %57,55 oranında olan hafif ürün, 2 475 ppm lityum tenörü ve yaklaşık % 70 Li verimi ile ön konsantre olarak elde edilmiştir.

Knelson konsantratör cihazının ayırma performansı; besleme malı tane boyutu, mineraller arası yoğunluk farkı, besleme hızı, G kuvveti, yıkama suyu basıncı, gibi bir dizi temel parametreye bağlıdır. Aynı zamanda beslenen malzeme Knelson konsantratör çanağı içerisindeki hareketi esnasında; merkezkaç kuvveti, sürüklenme kuvveti, kaldırma kuvveti ve parçacıklar arası çarpışmalardan kaynaklanan çeşitli kuvvetlere maruz kalmaktadır (Fatahi ve Farzanegan 2017, Chen vd. 2020).

Knelson konsantratörden alınan ön konsantre ile 900⁰C sıcaklıkta 60 dakika süreyle 0,2 katkı oranında NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4), kullanılarak kavrulmuştur. Kavurma işlemi sonucunda lityum tenörünün 1 312,90 ppm olduğu analiz edilmiştir.

Bor işletmelerinde kolemanit konsantratör tesislerinden çıkan atıklar önemli miktarlarda B₂O₃ içermektedir. Tesisin üretimi sırasında açığa çıkan atıklar çevresel açıdan sorun oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra yüksek B₂O₃ tenörüyle ikincil bir kaynak oluşturması nedeniyle ekonomik açıdan önem arz etmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda atıklardan B₂O₃ kazanımı amacıyla; flotasyon (Özkan ve Gungoren 2012), multi gravite seperatör, manyetik ayırma (Alp 2008), hidrosiklon (Bentli vd. 2004) gibi farklı yöntemler kullanılmıştır. Ayrıca yapılan başka bir çalışmada ise Knelson konsantratör cihazının atıklardaki kolemaniti kazanmak amacıyla kullanılabileceği ortaya konmuştur (Savaş 2016). Bu çalışmada ise yukarıda bahsedilen tüm bu çalışmalardan farklı olarak

bor atık killeriindeki lityumun kazanımı için Knelson konsantratör cihazı ilk defa kullanılmıştır. Ayrıca kolemanitin Knelson konsantratör haznesinde kalması hafif üründen ayrılması kavurma işleminin etkinliğinin artmasına sebep olmuştur.

Asit liçi çalışmalarında, karıştırma liç tekniği kullanılmıştır. Oda sıcaklığında 60 dk süreyle H_2SO_4 ve HCl 0,1-0,2-0,4 M asit derişimlerinde her iki numuneyle liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. -0,5 mm tane boyutunda maksimum lityum kazanımına, 0,4M H_2SO_4 varlığında 1 255,56 ppm Li tenörü ve %47,46 Li çözelti verimiyle elde edilmiştir. Knelson Konsantratör ön konsantresiyle yapılan liç çalışmasında ise, maksimum lityum kazanımına 0,4M H_2SO_4 varlığında 649,37 ppm Li tenörü ve %25,76 Li çözelti verimiyle ulaşılmıştır. 90°C sıcaklıkta 30 dk süreyle H_2SO_4 ve HCl 0,1-0,2-0,4 M asit derişimlerinde yapılan çalışmalar neticesinde -0,5 mm tane boyutunda maksimum lityum kazanma verimine 0,1M HCl varlığında 985,38 ppm lityum tenörü ve %35,78 çözelti verimiyle elde edilmiştir. Knelson konsantratör ön konsantresiyle yapılan liç çalışmasında ise, maksimum lityum kazanma verimine 0,4M H_2SO_4 varlığında 669,09 ppm lityum tenörü ve %26,69 çözelti verimiyle elde edilmiştir. 90°C sıcaklıkta 60 dk süreyle H_2SO_4 ve HCl 0,1-0,2-0,4 M asit derişimlerinde her iki numuneyle liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde -0,5 mm tane boyutunda maksimum lityum kazanma verimine 0,4M H_2SO_4 varlığında 1 186,04 ppm Li tenörü ve %43,86 Li çözelti verimiyle elde edilmiştir. Knelson konsantratör ön konsantresiyle yapılan liç çalışmasında ise, maksimum lityum kazanma verimine 0,4M H_2SO_4 varlığında 946,47 ppm Li tenörü ve %34,52 Li çözelti verimiyle ulaşılmıştır. Yapılan çalışmalar neticesinde, malzemenin ısıt işleme tabi tutulmadan aside oldukça dirençli olduğu görülmüştür. Ayrıca lityum kazanım veriminde sülfürik asitin, hidroklorik aside göre daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte lityum içerikli killerden lityum eldesi amacıyla malzeme ısıt işleme maruz bırakılmaz ise, basınç liçine tabi tutularak yüksek içerikli lityum elde edilebileceği düşünülmektedir.

Kil numunesi içeriğindeki lityumun ppm mertebesinde olması ile birlikte silikat ($Li_2Si_2O_5$) yapıda olduğu literatür bilgileri ışığında varsayılarak, katkı maddeleriyle çözünebilir forma dönüştürülmesi bu nedenle de kavurma işlemine tabi tutulması gerekmektedir (Tran ve Loung 2015, Salakjani 2019). Kavurma işlemleri sırasında katkı

maddesi olarak Merck kalite CaCl_2 ve NaCl tuzları kullanılmıştır. Numune ile katkı maddeleri, 1/1–1/0,5–1/0,2 oranlarında harmanlanarak hazırlanmıştır.

Kavurma deneylerinde öncelikle 0,5 mm tane boyutu altına yaş eleme yöntemiyle elenen ana malzeme kullanılmış olup, kavurma süresinin ve sıcaklığının Li kazanım verimine etkisi araştırılmıştır. 0,5 mm tane boyutu altına yaş elenen, yaklaşık %4,8 B_2O_3 ve 1 942 - 2 035 ppm aralığında Li tenörüne sahip numune, ağırlıkça 1/1 numune/tuz (NaCl (0,6)- CaCl_2 (0,4)) oranında harmanlanarak kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma sıcaklığı şartlarını belirlemek amacıyla numunede, oda sıcaklığından başlayarak 1 000°C ye kadar oluşan tepkimeler gözlemlenmiştir. TG/DSC analizleri de dikkate alınarak, numunenin faz dönüşümlerinin 900°C sıcaklıkta 60 dakika süreyle kavrulmasıyla tamamlandığı, lityum tenörünün 1 088,00 ppm, kavurma veriminin ise %77,26 olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen verilerden süre artışının Li kaybına neden olduğu dikkat çekmiştir. 1 000°C sıcaklıkta çalışıldığında lityum kaybının fazla olması sebebiyle, takip eden çalışmalar 900°C sıcaklıkta tamamlanmıştır.

0,5 mm tane boyutu altındaki 1 942 - 2 035 ppm Li tenörlü numune ağırlıkça 1/1 numune/tuz katkı oranlarında NaCl (0,6)- CaCl_2 (0,4) tuzlarıyla harmanlanarak, farklı sıcaklık ve sürelerde kavrulmuştur ardından %20 katı sıvı oranı, 0,4M H_2SO_4 konsantrasyonunda, oda sıcaklığında ve 250 d/dk mekanik karıştırıcı karıştırma hızında liç işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde numunenin 900°C sıcaklıkta 60 dakika süreyle kavrulması sonucu çıkan karışım malzemeye (tuz+numune) uygulanan liç ile lityum tenörü 975 ppm, çözeltideki lityum verimi ise %89,61 olarak tespit edilmiştir.

Çalışmanın bu aşamasında, numunenin kavurma ve liç şartları sabit tutularak farklı tuz miktarlarının tenör ve verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. NaCl (0,6)- CaCl_2 (0,4), NaCl (0,3)- CaCl_2 (0,2) ve CaCl_2 (0,2) katkılı numuneler ayrı ayrı hazırlanarak %20 katı sıvı oranında, 0,4M H_2SO_4 konsantrasyonunda, oda sıcaklığında, 250 dev/dk hızda mekanik karıştırıcı kullanılarak liç işlemine tabi tutulmuştur. Numunelerin 900°C sıcaklık ve 60 dakika süreyle kavrulması sonucu elde edilen malzemeye uygulanan liç

ile NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) tuzları ile oluşturulan numunenin kavurma+liç verimi %69,23 ile daha etkin sonuç verdiği tespit edilmiştir.

Kavurma sıcaklığı 900°C, kavurma süresi 60 dakika, kavurma katkı maddesi (0,2 CaCl₂) ile harmanlanmış malzeme kavurma sonrası farklı süre ve asit derişimlerinde liç işlemine tabi tutulmuştur. Sonuçlar incelendiğinde CaCl₂ (0,2) katkı maddesi miktarında 0,4M H₂SO₄ kullanılarak 60 dk süreyle 1 058,96 ppm Li tenörü ve %60,62 Li verimi elde edilmesinde en etkin parametre olduğu görülmüştür.

Knelson konsantratör çalışmasından elde edilen ön konsantre NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) tuzları ile oluşturulan karışım numunenin kavurma+liç verimi %59,37 ile daha etkin sonuç verdiği tespit edilmiştir.

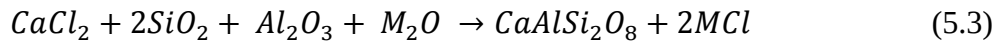
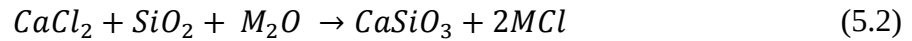
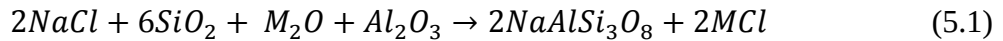
Knelson konsantratör çalışmasından elde edilen ön konsantre NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4), NaCl (0,3)-CaCl₂ (0,2) ve CaCl₂ (0,2) katkılı numuneler ayrı ayrı 900°C sıcaklıkta 60 dakika süreyle kavrulup hazırlanarak sırasıyla; 1 312,90, 1 660,40 ve 2 140,00 Li tenörlü numuneler elde edilmiştir. Daha sonra %20 katı sıvı oranı, 0,4M H₂SO₄ konsantrasyonu, oda sıcaklığı ve 250 dev/dk pervane dönüş hızı sabit tutulmuş olup, 60, 120 ve 180 dakika süre değişimlerinde mekanik karıştırıcı kullanılarak liç işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan çalışma neticesinde; NaCl (0,6)-CaCl₂ (0,4) için 60 dk süreyle liç edilmesi ile 1 013,33 ppm Li tenörü ve %77,18 Li verimi elde edilmesinde en etkin parametre olduğu görülmüştür.

Dünya çapında lityum ihtiyacı tuzlu sulardan karşılanmakta olup, lityuma olan talep her geçen gün artmaktadır. Dolayısıyla artan lityum talebini karşılamak amacıyla, lityum içerikli killerden lityum bileşiklerinin eldesini gündeme getirmiştir. Bu amaç doğrultusunda lityum elde edilebilmesi için ekonomik olarak üretilebilir hali hazırda kullanımda olan veya mevcut proseslerin geliştirilmesi gerekmektedir. Yapılan çalışmada, kavurma işlemine tabi tutulmadan gerçekleştirilen işlemlerde, H₂SO₄ ve HCl kullanılmış olup, 0,4 H₂SO₄ varlığında daha yüksek lityum verimi elde edilmiştir. Fakat doğal formunda saponit mineralinin liçe karşı oldukça dirençli olduğu tespit edilmiştir. Kavurma işlemi sonrasında liç veriminin arttırılması ve lityumun buharlaşmasının

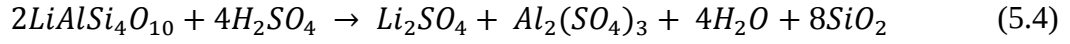
azaltılması gerekmektedir. Öte yandan yüksek sıcaklıkta ısıtma işlemine tabi tutmak, lityumun geri kazanılmasında kayıplara neden olmasıyla birlikte malzemenin erimesine ve aglomerasyonuna sebep olmaktadır (Peltosaari vd. 2015). Killerden lityum ekstrasyonu amacıyla, kavurma çalışmalarında CaSO_4 , CaCO_3 , CaCl_2 , NaCl , Na_2SO_4 , CaO gibi çeşitli katkı maddelerinin kullanıldığı bilinmektedir (Yan vd. 2012a, Loung vd. 2013, Vu vd. 2013, Barbosa vd. 2015, Akyıldız ve Çolak 2017, Kaung vd. 2018). Bunun yanı sıra literatür araştırmaları neticesinde yaklaşık 1 000°C kavurma sıcaklıklarında etkili olduğu bildirilmiştir (Salakjani vd. 2019).

Pirometalurjik proseslerde, kil minerallerinin faz değişikliğini sağlama amacı doğrultusunda çeşitli reaktifler kullanılarak veya kullanılmadan ısıtma işlemine tabi tutulmasını kapsamaktadır. Kavurma işlemlerinde, malzemenin yüzey alanının artırılması veya suda çözünabilir forma dönüştürülerek, Li iyonlarının kullanılan reaktif ile yer değiştirmesini sağlamak amacıyla uygulanmaktadır. Bununla birlikte kullanılan enerjinin azaltılmasını sağlamak ve ısıtmadan kaynaklı maliyetleri en aza indirebilmek için, daha az ısıtma süresinde ve daha düşük dönüşüm sıcaklıkları arzu edilmektedir (Salakjani vd. 2019). Fakat yapılan literatür araştırmaları neticesinde her maden yatağının farklı cevher, yan kayaç, jeolojik ve minerolojik yapıya sahip olması nedeniyle kavurma sıcaklığı ve süresi gibi ısıtma işlemi parametreleri farklılık göstermektedir. Dolayısıyla kullanılan malzemede lityum minerallerinin ince boyutta serbestleştiği tespit edilmesiyle kavurma sıcaklığının etkili bir şekilde kullanılabilmesi için iri boyuttaki malzeme yaş eleme yöntemiyle uzaklaştırılmıştır. Fakat bazı araştırmacılar iri boyuttaki malzemeyi uzaklaştırmak yerine kavurma öncesi veya sonrası öğütme işlemini tercih etmişlerdir (Loung vd. 2013, Barbosa vd. 2014, Barbosa vd. 2015, Martin vd. 2017b, Guo vd. 2017, Rosales vd. 2017, Hui vd. 2019, Guo vd. 2019). Bu çalışmada ilk aşamada malzeme elenmiş ve iri boyuttaki tanelerin uzaklaştırıldıktan sonra kavurma işlemi tercih edilerek pirometalurjik maliyetlerin düşürülmesi amaçlanmıştır. Bunun sonucu olarak malzeme eleme işlemine tabi tutularak, lityum tenörünün oldukça düşük olduğu iri boyutların ısıtma ve kimyasal işlemler öncesinde uzaklaştırılması, liç tesisi kapasitesinin artırılması, kimyasal madde tüketiminin azaltılmasını ve bununla birlikte üretim maliyetlerini düşürerek çevre dostu bir üretimin gerçekleştirileceği kanaatine varılmıştır.

Yapılan çalışmalarda tanelerin belirli boyut aralığında olması gerektiğinden, tane boyutu değışkenliklerinde kavurma süresine bağı olarak spesifik eşik sıcaklıklarında iri tanelerin kalsine olduğunu ancak aynı sürede mevcut ince tanelerin sinterleşme gösterebileceğı belirtilmiştir. Bu nedenle verimli faz dönüşümü için numunede çok çeşitli boyutlar tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda faz dönüşümü gerçekleştirken malzemenin hem tane boyutu hem de külesinden etkilenebileceğı tahmin edilmektedir (Peltosaari vd. 2015, Salakjani vd. 2016). Yapılan çalışma neticesinde katkı maddesi miktarı arttıkça kavurma+liç veriminin arttığı tespit edilmiştir. Kalsiyum klorür ve sodyum klorür karışımı ile kavurma, tek başına kalsiyum klorür ile kavurma işlemine göre daha iyi lityum ekstrasyon verimliliğı sağlanmıştır. Bunun nedeni ise kalsiyum klorür ve sodyum klorür karışımının erime noktasının, tek başına kullanılan klorlama katkı maddesinin erime noktasından daha düşüktür (Yan vd. 2012a, Meshram vd. 2014). Ayrıca oluşan klorür eriğinin akışkanlığı artmakta ve sıvı fazın viskozitesinin azalttığı düşünülmektedir (Yan vd. 2012a, Zhang vd. 2020). -0,5 mm ham numuneye ait yapılan TG-DSC nalaizleri neticesinde 110, 380, 720⁰C sıcaklıklarda üç adet endotermik pik oluşmuştur. Burada oluşan 110⁰C sıcaklıktaki pikin suyun buharlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Kalsiyum klorür ve/veya sodyum klorür (M = Li, K, Rb, Cs) ile klorlama işleminde kil ile arasındaki etkileşimi açıklanmaktadır (Meshram vd. 2014).



Killerden lityum ekstrasyonu amacıyla, liç çalışmalarında HF, H₂SO₄, HCl, H₂SO₄+HF gibi çeşitli kimyasalların kullanıldığı bilinmektedir (Amer 2008, Rosales vd. 2014, Lee vd. 2016, Guo vd. 2017, Rosales vd. 2017, Kuang vd. 2018, Guo vd. 2019, Hui vd. 2019). Lityum silikat minerallerinin sülfürik asit ile liç reaksiyonu aşağıdaki kimyasal denklem ile verilebilir:



Bugüne kadar, partikül boyutu, boyut dağılımı ve numunenin kütesinin saponit kalsinasyonu sırasında sıcaklık ve dönüşüm süresi üzerindeki etkisini araştıran daha ayrıntılı çalışmalara rastlanmamıştır. Bununla birlikte, tüm bu faktörlerin ısı transferini ve dolayısıyla tam dönüşüm için gereken optimum sıcaklık ve zamanı etkilediği ortaya konmuştur.

Çalışma ile lityum kazanımı için killerin kavrulmasında farklı araştırmacılarla farklı sıcaklıklara ulaşıldığı tespit edilmiştir. Çalışmalar değerlendirilirken numunenin mineralojik yapısı, kimyasal bileşimi, tane boyutu, tane boyut dağılımı, numunenin kütlesi, potanın şeklinden ve kullanılan fırının ısıtma mekanizmasından kaynaklı faktörler numuneden geçen ısı akışını etkilemektedir. Bu nedenle faz dönüşüm süreleri kontrollü şekilde değerlendirilmeli ve belirlenmelidir.

6. KAYNAKLAR

- Abe Y, 2010, Rare Metal Series-Current Status of Lithium Resources, JOGMEC Mineral Resources Report, Japan Oil, Gas and Metals National Corporation (JOGMEC): Chiba, Japan.
- Akgök Y Z, Şahiner M, 2017, Dünya’da ve Türkiye’de Lityum, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 25s.
- Akyıldız S, Çolak M, 2017, Kırka (Eskişehir) Boraks Madeni Killerinin ve İşletme Atıklarının Lityum İçeriği Açısından Değerlendirilmesi, 17. Ulusal Kil Sempozyumu, 04–07 Ekim, Muğla, 129–137.
- Alkan M, Doğan M, 2004, Dissolution Kinetics of Colemanite in Oxalic Acid Solutions, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 43(7), 867–872.
- Alp I, 2008, Application of Magnetic Separation Technology for The Recovery of Colemanite from Plant Tailings, Waste Management & Research, 26(5), 431–438.
- Amer A M, 2008, The Hydrometallurgical Extraction of Lithium from Egyptian Montmorillonite-Type Clay, JOM, 60(10), 55–57.
- Ammari T G, Al-Zu’bi Y, Abu-Baker S, Dababneh B, Gnemat, W, Tahboub A, 2011, The Occurrence of Lithium in The Environment of The Jordan Valley and Its Transfer into The Food Chain, Environmental Geochemistry and Health, 33(5), 427–437.
- Aral H, Vecchio-Sadus A, 2008, Toxicity of Lithium to Humans and The Environment–A Literature Review, Ecotoxicology and Environmental Safety, 70(3), 349–356.
- Barandiarán J, 2019, Lithium and Development İmaginaries in Chile, Argentina and Bolivia, World Development, 113, 381–391.
- Barbosa L I, González J A, Del Carmen Ruiz M, 2015, Extraction of Lithium from B-Spodumene Using Chlorination Roasting with Calcium Chloride, Thermochemica Acta, 605, 63–67.

- Barbosa L I, Valente G, Orosco R P, Gonzalez J A, 2014, Lithium Extraction from β -Spodumene Through Chlorination with Chlorine Gas, *Minerals Engineering*, 56, 29–34.
- Barbosa L I, Valente N G, Gonzalez J A, 2013, Kinetic Study on The Chlorination of β -Spodumene for Lithium Extraction with Cl_2 Gas. *Thermochimica Acta*, 557, 61–67.
- Bardi U, 2010, Extracting Minerals from Seawater: An Energy Analysis, *Sustainability*, 2(4), 980–992.
- Belfiore C, Curia M V, Farías M E, 2018, Characterization of *Rhodococcus* Sp. A5wh Isolated from A High Altitude Andean Lake to Unravel The Survival Strategy under Lithium Stress, *Revista Argentina De Microbiologia*, 50(3), 311–322.
- Bentli İ, Bursalı L, Tatar I, 2004, Beneficiation and Briquetting of Slime Wastes of Emet-Hisarcik Boron Mine, 2nd International Boron Symposium, Eskişehir, Turkey, 87–92.
- Bertau M, Voigt W, Schneider A, Martin G ,2017, Lithium Recovery from Challenging Deposits: Zinnwaldite and Magnesium-Rich Salt Lake Brines, *ChemBioEng Reviews*, 4(6), 360–376.
- Boron Properties, 1997, *Handbook of Chemistry and Physics* and ACM.
- Bowell R J, Lagos L, Camilo R, Declercq J, 2020, Classification and Characteristics of Natural Lithium Resources, *Elements*, 16(4), 259–264.
- Büyükburç A, Köksal G, 2005, An Attempt to Minimize The Cost of Extracting Lithium from Boron Clays Through Robust Process Design, *Clays and Clay Minerals*, 53(3), 301–309.
- Carpenter S B, Kistler R B, 2006, Boron and Borates, In Kogel, J.E., and other, eds., 2006, *Industrial Minerals and Rocks-Commodities, Markets, and Uses* (7th ed.): Littleton, Colorado, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., p275–283.

- Carrano C J, Schellenberg S, Amin S A, Green D H, Küpper F C, 2009, Boron and Marine Life: A New Look at an Enigmatic Bioelement, *Marine Biotechnology*, 11(4), 431–440.
- Chagnes A, Swiatowska J, 2015, *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*, Elsevier, s305, Amsterdam, Netherlands.
- Chen Q, Yang H Y, Tong L L, Niu H Q, Zhang F S, Chen G M, 2020, Research and Application of a Knelson Concentrator: A Review, *Minerals Engineering*, 152, 106339.
- Choubey P K, Kim M S, Srivastava R R, Lee J C, 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.
- Christ C L, Clark J R, 1977, A Crystal-Chemical Classification of Borate Structures with Emphasis on Hydrated Borates, *Physics and Chemistry of Minerals*, 2(1), 59–87.
- Christmann P, Gloaguen E, Labbé J F, Melleton J, Piantone P, 2015, Global Lithium Resources and Sustainability Issues, In *Lithium Process Chemistry*, Elsevier, 1–40
- Colton J W, 1957, Recovery of Lithium from Complex Silicates, *Scientific Design Co.*, Newyork, N.Y. 3–8.
- Cooper M A, Hawthorne F C, García-Veigas J, Alcobé X, Helvacı C, Grew E S, Ball N A, 2015, Fontarnauite, $(\text{Na}, \text{K})_2 (\text{Sr}, \text{Ca})(\text{SO}_4)[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_2$, A New Sulfate-Borate Mineral from Doğanlar (Emet), Kütahya Province, Western Anatolia, Turkey, *The Canadian Mineralogist*, 53(5), 803–820.
- Coplen T B, Böhlke J K, De Bièvre P, Ding T, Holden N E, Hopple J A, Krouse H R, Lamberty A, Peiser H S, Revesz K, Reider S E, Rosman K J R, Roth E, Taylor P D P B, Xiao Y, 2002, Isotope-Abundance Variations of Selected Elements (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, 74(10), 1987–2017.
- Çeçen D, 1969, Bor Cevherleri ve Bor'un Çağımız ve Gelecekteki Önemi, *Madencilik Cilt VIII. Sayı: 1. M.M.O. Yayını*, 10–18.

- Çelebi E E, Öncel M S, Kobya M, Bayramoğlu M 2019, Extraction of Lithium from Wastewaters Using A Synergistic Solvent Extraction System Consisting of Mextral EOL and Cyanex 923, Hydrometallurgy, 185, 46–54.
- Demircioğlu A, 1973, Türkiye’deki Bor Minerallerinden: Hidroborasit, Maden Tetkik ve Arama Dergisi, 80(80), 100–124.
- DPT, 2008, Dokuzuncu Beş Yıllık Kalkınma Planı (2007–2013), Madencilik Özel İhtisas Komisyonu, 202s.
- Dresler W, Jena B C, Reilly I G, Laffin S, Egab E, 1998, The Extraction of Lithium Carbonate from A Pegmatite Deposit in Manitoba, Canada. Light Metals, 1303–1308.
- Ediz N, Bentli İ, Ceylan T, Tatar İ, 2004, Kestelek Bor İşletmesi –3 mm Klasifikatör Çökeni Ürünün Farklı Pervaneli Dağıtıcılarda Zenginleştirilmesi, 2. Uluslararası Bor Sempozyumu, 23–25 Eylül, Eskişehir, 93–97.
- Ediz N, Özdağ H, 2001, Bor Mineralleri ve Ekonomisi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 002, 133–151.
- Emsley J, 2011, Nature's Building Blocks: An AZ Guide to The Elements, Oxford University Press, 538p.
- Ertan B, Erdoğan Y, 2014, Emet-Espey Bölgesindeki Borlu Killerde Eser Element Tayini. Journal of Science and Technology of Dumlupınar University, (033), 25–32.
- Eti İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2020, Bor Sektör Raporu, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Mayıs, 32s.
- Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, 2021, Bor Sektör Raporu, Strateji Geliştirme Dairesi Başkanlığı, Mayıs, 37s.
- Evans R K, 2014, Lithium (Chapter 10), in A. G. Gunn, ed., Critical Metals Handbook Chichester, John Wiley & Sons Ltd., 449s, UK.
- Fatahi M R, Farzanegan A, 2017, DEM Simulation of Laboratory Knelson Concentrator to Study The Effects of Feed Properties and Operating Parameters, Advanced Powder Technology, 28(6), 1443–1458.

- Flexer V, Baspineiro C F, Galli C I, 2018, Lithium Recovery from Brines: A Vital Raw Material for Green Energies with A Potential Environmental Impact in Its Mining and Processing, *Science of The Total Environment*, 639, 1188–1204.
- Forster J, Rutherford T F, 2011, A Lithium Shortage: Are Electric Vehicles under Threat. Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 24p, Zurich, Switzerland.
- Fricker H A, Borsa A, Minster B, Carabajal C, Quinn K, Bills B, 2005, Assessment of Icesat Performance at The Salar De Uyuni, Bolivia, *Geophysical Research Letters*, 32(21).
- Garrett D E, 1998, *Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties, and Use*, Elsevier, 438p.
- Garrett D E, 2004, *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, Elsevier, 488p.
- Goonan T, G, 2012, *Lithium Use in Batteries*, No. 1371; US Geological Survey: Reston, VA, 22p.
- Greenwood N N, Earnshaw A, 2012, *Chemistry of The Elements* (seconds edition), School of Chemistry University of Leeds, UK Elsevier, 1283p.
- Grosjean C, Miranda P H, Perrin M, 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.
- Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, Kesler S E, Everson M P, Wallington T J, 2011, Global Lithium Availability: A Constraint For Electric Vehicles?, *Journal of Industrial Ecology*, 15(5), 760–775.
- Guo H, Kuang G, Wang H, Yu H, Zhao X, 2017, Investigation of Enhanced Leaching of Lithium from α -Spodumene Using Hydrofluoric and Sulfuric Acid, *Minerals*, 7(11), 205.
- Guo H, Yu H Z, Zhou A A, LÜ M H, Wang Q, Kuang G, Wang H D, 2019, Kinetics of Leaching Lithium from α -Spodumene in Enhanced Acid Treatment Using HF/H₂SO₄ As Medium, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(2), 407–415.

- Gül A, Bulut G, Baştürkçü H, 2014, Cevher Hazırlama El Kitabı, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, 632s, İstanbul.
- Güyağüler T, 2001, Türkiye Bor Potansiyeli, 4. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 18–19 Ekim, Ankara, 18–27.
- Heidari N, Momeni P, 2017, Selective Adsorption of Lithium Ions from Urmia Lake onto Aluminum Hydroxide, Environmental Earth Sciences, 76(16), 1–8.
- Helvacı C, 2004, Türkiye Borat Yatakları Jeolojik Konumu, Ekonomik Önemi ve Bor Politikası, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 5(1), 4–41.
- Helvacı C, 2015a, Bor Yataklarının Genel Değerlendirilmesi ve Gelecek Öngörüsü, Madencilik ve Yer Bilimleri Dergisi, Günümüz Teknolojilerinde Bor Ürünleri, 27–29 Ağustos, İstanbul Fuar Merkezi/Yeşilköy, 66–78.
- Helvacı C, 2015b, Review of The Occurrence of Two New Minerals in The Emet Borate Deposit, Turkey: Emetite, $\text{Ca}_7\text{Na}_3\text{K}(\text{SO}_4)_9$, and Fontarnauite, $\text{Na}_2\text{Sr}(\text{SO}_4)[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})](\text{H}_2\text{O})_2$, Bulletin of The Mineral Research and Exploration, 151(151), 269–283.
- Helvacı C, 2015c, Geological Features of Neogene Basins Hosting Borate Deposits: An Overview of Deposits and Future Forecast, Turkey. Bulletin of The Mineral Research and Exploration, 151(151), 169–215.
- Helvacı C, 2017, Borate Deposits: An Overview and Future Forecast with Regard To Mineral Deposits, Journal of Boron, 2(2), 59–70.
- Helvacı C, Alaca O, 1991, Bigadiç Borat Yatakları ve Çevresinin Jeolojisi ve Mineralojisi, MTA Dergisi, 113, 61–92.
- Helvacı C, Alonso R N, 2000, Borate Deposits of Turkey and Argentina; A Summary and Geological Comparison, Turkish Journal of Earth Sciences, 9(1), 1–27.
- Helvacı C, Mordogan H, Çolak M, Gündogan I, 2004 Presence and Distribution of Lithium in Borate Deposits and Some Recent Lake Waters of West-Central Turkey, International Geology Review, 46(2), 177–190.

- Helvacı C, Orti F, 2004, Zoning in The Kirka Borate Deposit, Western Turkey: Primary Evaporitic Fractionation or Diagenetic Modifications? *The Canadian Mineralogist*, 42(4), 1179–1204.
- Hien-Dinh T T, Luong V T, Gieré R, Tran T, 2015, Extraction of Lithium from Lepidolite Via Iron Sulphide Roasting and Water Leaching, *Hydrometallurgy*, 153, 154–159.
- Hoshino T, 2013, Preliminary Studies of Lithium Recovery Technology from Seawater by Electrodialysis Using Ionic Liquid Membrane, *Desalination*, 317, 11–16.
- Hu Q, 2012, Lithium: The Literature Regarding Its Uses in Chemistry, Psychiatry, and The Engineering of Materials and Batteries, *Science & Technology Libraries*, 31(2), 190–199.
- Hui G U O, Yu H Z, Zhou A A, Lü M H, Qiao W A N G, Kuang G, Wang H D, 2019, Kinetics of Leaching Lithium from α -Spodumene in Enhanced Acid Treatment Using HF/H₂SO₄ As Medium, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(2), 407–415.
- Ismadji S, Soetaredjo F E, Ayucitra A, 2015, Natural Clay Minerals as Environmental Cleaning Agents, In *Clay Materials for Environmental Remediation*, Springer, Cham, 5–37.
- İpekoğlu Ü, Polat M, 1987, Bor Endüstrisine Genel Bakış, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 26(1), 5–16.
- Jansen L H, 1999, Boron Compounds in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, Inc., 337p, New York.
- Ji Z Y, Chen Q B, Yuan J S, Liu J, Zhao Y Y, Feng W X, 2017, Preliminary Study on Recovering Lithium from High Mg^{2+}/Li^{+} Ratio Brines by Electrodialysis, Separation and Purification Technology, 172, 168–177.
- Kaill A, 1999, *Lithium Turns Fifty-Let's Celebrate A Great Australian*, Child & Adolescent Mental Health Stateside Network Union Street: London, UK, 69–75.

- Kamienski C W, McDonald D P, Stark M W, Papcun J R, 2000, Lithium and Lithium Compounds, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 15, John Wiley and Sons, 28p, New Jersey.
- Karrech A, Azadi M R, Elchalakani M, Shahin M A, Seibi A C, 2020, A Review On Methods for Liberating Lithium from Pegmatities, Minerals Engineering, 145, 106085.
- Kavanagh L, Keohane J, Cleary J, Garcia Cabellos G, Lloyd A, 2017, Lithium in The Natural Waters of The South East of Ireland, International Journal of Environmental Research and Public Health, 14(6), 561.
- Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, Keoleian, G A, Everson M P, Wallington T J, 2012, Global Lithium Resources: Relative Importance of Pegmatite, Brine and Other Deposits. Ore Geol. Rev. 48, 55–69.
- Kılıç A M, 2004, Bor Madeninin Türkiye Açısından Önemi ve Gelecekteki Yeri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 23-25 Eylül, Eskişehir, 31–41.
- Kim N, Su X, Kim C, 2021, Electrochemical Lithium Recovery System Through The Simultaneous Lithium Enrichment Via Sustainable Redox Reaction, Chemical Engineering Journal, 420, 127715.
- Kirk-Othmer, 1978, Encyclopedia of Chemical Technology Third Edition Volume 4, Edts. Mark H F, Othmer D F, Overberger C G, Seaborg G T, Wiley–Interscience Publication, 62–201p, Newyork, USA.
- Kirk-Othmer, 2004, Encyclopedia of Chemical Technology Fourth Edition Volume 4, Edts. Kirk R E, Othmer D F, Grayson M, Eckroth D, Wiley–Interscience Publication, 183–259p, Newyork, USA.
- Kistler R B, Helvacı C, 1994, Boron and Borates. In: CARR, D.D. (ed) Industrial Minerals and Rocks, 6th Edition, Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Colorado, 171–186.
- Krebs R E 2006, The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide, Greenwood Publishing Group, 365p, USA.

- Kuang G, Liu Y, Li H, Xing S, Li F, Guo H, 2018, Extraction of Lithium from β -Spodumene Using Sodium Sulfate Solution, *Hydrometallurgy*, 177, 49–56.
- Kudryavtsev P G, 2016, Lithium in Nature, Application, Methods of Extraction. *Journal, Scientific Israel-Technological Advantages*, 18(3), 63–83.
- Kunasz I, 2006, Lithium Resources, in Kogel J E, Trivedi N C, Barker J M, Krukowski S. T, eds., *Industrial Minerals and Rocks*, SME, 599–614p, Soc. Mining Metallurgy and Exploration.
- Lawagon C P, Nisola G M, Mun J, Tron A, Torrejos R E C, Seo J G., Kim H, Chung, W J, 2016, Adsorptive Li^+ mining from liquid resources by H_2TiO_3 : Equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 35, 347–356.
- Lee W J, Yoon S J, Chon C M, Heo C H, Lee G J, Lee B H, 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 Z, Pranolo Y, Zhu Z, Cheng C Y, 2017, Solvent Extraction of Cesium and Rubidium from Brine Solutions Using 4-tert-butyl-2-(α -methylbenzyl)-phenol, *Hydrometallurgy*, 171, 1–7.
- Lima H R B R, Nascimento D S, Bispo G F C, Teixeira V C, Valério M E G, Souza S O, 2014, Production and Characterization of Spodumene Dosimetric Pellets Prepared by A Sol–Gel Route, *Radiation Physics and Chemistry*, 104, 93–99.
- Lipshutz B H, Abel E W, Stone F G A, & Wilkinson G, 1995, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*. Elsevier Science, Ltd., New York, NY, 12, p59.
- Liu B, Jia Y, Jing Y, Zhang Q, Shao F, Yao Y, 2020, Lithium Isotope Effect In Extraction of Lithium Chloride by 4-Aminobenzo-15-Crown-5 In Water-Anisole Ionic Liquid Double Solvent System, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 325(2), 673–682.
- Lloyd J, D, 1997, International Status of Borate Preservative Systems, In *Proceedings of The 2nd International Conference on Wood Protection with Diffusible Preservatives*, 45–54p, Forest Products Society.

- Loginov N I, Efanov A D, Arnoldov M N, Morozov V A, 2008, February, Lithium In Nuclear and Thermonuclear Power Engineering, In Journal of Physics: Conference Series, Vol. 98, No: 7, p072008, IOP Publishing.
- Lu J, Qin Y, Zhang Q, Wu Y, Cui J, Li C, Wang L, Yan Y, 2018, Multilayered Ion-Imprinted Membranes with High Selectivity Towards Li^+ Based on The Synergistic Effect of 12-Crown-4 and Polyether Sulfone, Applied Surface Science, 427, 931–941.
- Luong V T, Kang D J, An J W, Dao D A, Kim M J, 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, Tran T, 2013, Factors Affecting The Extraction of Lithium from Lepidolite, Hydrometallurgy, 134, 54–61.
- Martin G, Pätzold C, Bertau M, 2017a, Integrated Process For Lithium Recovery from Zinnwaldite, International Journal of Mineral Processing, 160, 8–15.
- Martin G, Rentsch L, Höck M, Bertau M, 2017c, Lithium Market Research–Global Supply, Future Demand and Price Development, Energy Storage Materials, 6, 171–179.
- Martin G, Schneider A, Voigt W, Bertau M, 2017b, Lithium Extraction from The Mineral Zinnwaldite: Part II: Lithium Carbonate Recovery by Direct Carbonation of Sintered Zinnwaldite Concentrate, Minerals Engineering, 110, 75–81.
- Mason B, 1952, Principles of Geochemistry, New York: John Wiley & Sons, 322p.
- Meng F, McNeice J, Zadeh S S, Ghahreman A, 2021, Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 42(2), 123–141.
- Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R, 2014, Extraction of Lithium from Primary and Secondary Sources by Pre-Treatment, Leaching and Separation: A Comprehensive Review, Hydrometallurgy, 150, 192–208.

- Meyer S, Bennici S, Vaultot C, Rigolet S, Dzene L, 2020. Influence of The Precursor and The Temperature of Synthesis on The Structure of Saponite. *Clays and Clay Minerals*, 68(6), 544–552.
- Miessler G L, Tarr D A, 2002, *İnorganik Kimya* (Çeviri Editörleri: N. Karacan ve P. Gürkan), 256s, Palme Yayıncılık.
- Mohammadi M R T, Koleini S M J, Javanshir S, Abolghasemi H, Abdollahy M, 2015b, Solvent Extraction of Rubidium from Gold Waste Using Conventional SX and New CFE Methods. *Rare Metals*, 34(11), 818–828.
- Mohammadi M T, Koleini S J, Javanshir S, Abolghasemi H, Abdollahy M, 2015a, Extraction of Rubidium from Gold Waste: Process Optimization, *Hydrometallurgy*, 151, 25–32.
- Mohr S H, Mudd G M, Giurco D, 2010, *Lithium Resources and Production: A Critical Global Assessment*. 107p.
- Mohr S H, Mudd G M, Giurco D, 2012, *Lithium Resources and Production: Critical Assessment and Global Projections*, *Minerals*, 2(1), 65–84.
- Mordoğan H, Helvacı C, Malayoglu U, 1995, Bor Yatakları Killeri ve Güncel Göllerdeki Lityum Varlığı ve Değerlendirme Olanakları, *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21–22 Nisan, İzmir, 185–196.
- Munk L A, Hynek S A, Bradley D, Boutt D, Labay K, Jochens H, 2016, Lithium Brines: A Global Perspective. *Reviews in Economic Geology*, 18, 339–365.
- Nailen R L, 2002, Grease: What it is; How it Works, *Electrical Apparatus*, 55(4).
- Natori I, 1997, Synthesis of Polymers with An Alicyclic Structure in the Main Chain. Living Anionic Polymerization of 1, 3-Cyclohexadiene with the n-Butyllithium/N,N,N',N'-Tetramethyl-Ethylenediamine System, *Macromolecules*, 30(12), 3696–3697.
- Nie X Y, Sun S Y, Song X, Yu J G, 2017, Further Investigation Into Lithium Recovery from Salt Lake Brines with Different Feed Characteristics by Electrodialysis, *Journal of Membrane Science*, 530, 185–191.

- Oliveira L, Messagie M, Rangaraju S, Sanfeliix J, Rivas M H, Van Mierlo J, 2015, Key Issues of Lithium-Ion Batteries—from Resource Depletion to Environmental Performance Indicators, *Journal of Cleaner Production*, 108, 354–362.
- Ooi K, Makita Y, Sonoda A, Chitrakar R, Tasaki-Handa Y, Nakazato T 2017, Modelling of Column Lithium Desorption from Li⁺-Loaded Adsorbent Obtained by Adsorption from Salt Brine, *Hydrometallurgy*, 169, 31–40.
- Oruch R, Elderbi M A, Khattab H A, Pryme I F, Lund A, 2014, Lithium: A Review of Pharmacology, Clinical Uses, and Toxicity, *European Journal of Pharmacology*, 740, 464–473.
- Özkan Ş G, Gungoren C, 2012, Enhancement of Colemanite Flotation by Ultrasonic Pre-Treatment, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48(2), 455–462.
- Özkan Ş G, Çebi H, Delice S, Doğan M, 1997, Bor Minerallerinin Özellikleri ve Madenciligi, 2. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 16–17 Ekim, İzmir, 224–228.
- Özkan Ş G, Lyday P A, 1995, Physical and Chemical Treatment of Boron Ores, SME's Annual Meeting, (United States of America), 95–186.
- Özmal F, 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*, 3(4), 2670–2683.
- Park S H, Kim J H, Moon S J, Jung J T, Wang H H, Ali A, Jensenc A C, Macedonio F, Drioli E, Lee Y M, 2020, Lithium Recovery from Artificial Brine Using Energy-Efficient Membrane Distillation and Nanofiltration. *Journal of Membrane Science*, 598, 117683.
- Peiró L T, Méndez G V, Ayres R U, 2013, Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook, *Jom*, 65(8), 986–996.
- Peltosaari O, Tanskanen P, Heikkinen E P, Fabritius T, 2015, $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -Phase Transformation of Spodumene with Hybrid Microwave and Conventional Furnaces, *Minerals Engineering*, 82, 54–60.

- Poslu K, Arslan İ H, 1995, Dünya Bor Mineralleri ve Bileşikleri Üretiminde Türkiye'nin Yeri. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21–22 Nisan, İzmir, 33–34.
- Ropp R C, 2013, Group 13 (B, Al, Ga, In and Tl) Alkaline Earth Compounds, Encyclopedia of the Alkaline Earth Compounds, Elsevier, 481–635.
- Rosales G D, Del Carmen Ruiz M, Rodriguez M H, 2014, Novel Process For The Extraction of Lithium from β -Spodumene by Leaching with HF, Hydrometallurgy, 147, 1–6.
- Rosales G D, Pinna E G, Suarez D S, Rodriguez M H, 2017, Recovery Process of Li, Al and Si from Lepidolite by Leaching with HF, Minerals, 7(3), 36.
- Rosales G D, Ruiz M C, Rodriguez M H, 2016, Study of The Extraction Kinetics of Lithium by Leaching β -Spodumene with Hydrofluoric Acid. Minerals, 6(4), 98.
- Ruiz P, 2000, Comprehensive Textbook of Psychiatry, B. J. Sadock, & V. A. Sadock (Eds.). Philadelphia, Vol. 1, p938–950, PA: Lippincott Williams & wilkins.
- Salakjani N K, Nikoloski A N, Singh P, 2017, Mineralogical Transformations of Spodumene Concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 2: Microwave Heating, Minerals Engineering, 100, 191–199.
- Salakjani N K, Singh P, Nikoloski A N, 2016, Mineralogical Transformations of Spodumene Concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: Conventional Heating, Minerals Engineering, 98, 71–79.
- Salakjani N K, Singh P, Nikoloski A N, 2019, Acid Roasting of Spodumene: Microwave vs. Conventional Heating. Minerals Engineering, 138, 161–167.
- Salakjani N K, Singh P, Nikoloski A N, 2020, Production of Lithium–A Literature Review Part 1: Pretreatment of Spodumene, Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 41(5), 335–348.
- Sarız K, Nuhoglu İ, 1992, Endüstriyel Hammadde Yatakları ve Madenciliği, Anadolu Üniversitesi, No:636,452s, Eskişehir.
- Savaş M, 2016, Recovery of Colemanite from Tailing Using A Knelson Concentrator, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 52(2), 1036–1047.

- Schneider A, Schmidt H, Meven M, Brendler E, Kirchner J, Martin G, Bertau M, Voigt W, 2017, Lithium Extraction from The Mineral Zinnwaldite: Part I: Effect of Thermal Treatment on Properties and Structure of Zinnwaldite, *Minerals engineering*, 111, 55–67.
- Schrauzer G N, 2002, Lithium: Occurrence, Dietary Intakes, Nutritional Essentiality, *Journal of the American College of Nutrition*, 21(1), 14–21.
- Shahzad B, Tanveer M, Hassan W, Shah A N, Anjum S A, Cheema S A, Ali I, 2016, Lithium Toxicity In Plants: Reasons, Mechanisms and Remediation Possibilities—A Review, *Plant Physiology and Biochemistry*, 107, 104–115.
- Shi C, Jing Y, Xiao J, Wang X, Yao Y, Jia Y, 2017, Solvent Extraction of Lithium from Aqueous Solution Using Non-Fluorinated Functionalized Ionic Liquids As Extraction Agents, *Separation and Purification Technology*, 172, 473–479.
- Shi D, Zhang L, Peng X, Li L, Song F, Nie F, Ji L, Zhang Y, 2018, Extraction of Lithium from Salt Lake Brine Containing Boron Using Multistage Centrifuge Extractors, *Desalination*, 441, 44–51.
- Shorter E, 2009, The History of Lithium Therapy, *Bipolar Disorders*, 11, 4–9.
- Shuva M A H, Kurny A S W, 2013, Hydrometallurgical Recovery of Value Metals from Spent Lithium Ion Batteries, *Am. J. Mater. Eng. Technol*, 1(1), 8–12.
- Siame E, Pascoe R D, 2011, Extraction of Lithium from Micaceous Waste from China Clay Production, *Minerals Engineering*, 24(14), 1595–1602.
- Sitando O, Crouse P L, 2012, Processing of A Zimbabwean Petalite to Obtain Lithium Carbonate, *International Journal of Mineral Processing*, 102, 45–50.
- Sümer G, 2004, Bor Bileşikleri, II. Uluslararası Bor Sempozyumu, Eskişehir, Türkiye, 153–164.
- Swain B, 2017, Recovery and Recycling of Lithium: A Review, *Separation and Purification Technology*, 172, 388–403.
- Şensöz H, Sayın Z E, Savaş M, Erdoğan Y, 2021, Emet Bor Üretim Tesisleri Atıklarının Lityum İçeriğinin İncelenmesi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(6), 1460–1469.

- Tadesse B, Makuei F, Albijanic B, Dyer L, 2019, The Beneficiation of Lithium Minerals from Hard Rock Ores: A Review, *Minerals Engineering*, 131, 170–184.
- Tarbuck E, Lutgens F, 1996, *Earth—An Introduction to Physical Geology*, 5th ed. New Jersey, p605, Prentice Hall.
- Tomascak P B, 2004, Developments in The Understanding and Application of Lithium Isotopes in The Earth and Planetary Sciences, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 153–195.
- Tran K T, Han K S, Kim S J, Kim M J, Tran T, 2016, Recovery of Magnesium from Uyuni Salar Brine As Hydrated Magnesium Carbonate, *Hydrometallurgy* 160, 106–114.
- Tran T, Luong V T, 2015, Lithium Production Processes, in *Lithium Process Chemistry* 81–124, Elsevier.
- Tsoufanidis N, 2010, *Measurement and Detection of Radiation*, CRC press. London, Newyork.: Taylor & Francis, 369–403.
- USGS Report 2022. US Geological Survey - Mineral Commodity Summaries 2022, U.S. Geological Survey, 100p.
- USGS Report 2021, US Geological Survey - Mineral Commodity Summaries 2021, U.S. Geological Survey, 98p.
- Vieceli N, Nogueira C A, Pereira M F, Durão F O, Guimaraes C, Margarido F, 2017, Optimization of Lithium Extraction from Lepidolite by Roasting Using Sodium and Calcium Sulfates, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 38(1), 62–72.
- Vikström H, Davidsson S, Höök M, 2013, Lithium Availability and Future Production Outlooks, *Applied Energy*, 110, 252–266.
- Vu H, Bernardi J, Jandová J, Vaculíková L, Goliáš V, 2013, Lithium and Rubidium Extraction from Zinnwaldite by Alkali Digestion Process: Sintering Mechanism and Leaching Kinetics, *International Journal of Mineral Processing*, 123, 9–17.

- Yünlü K, 2016, Bor, Bileşikleri, Sentez Yöntemleri, Özellikleri, Uygulamaları, BOREN yayınları, 820s, İstanbul.
- Walker G, Jaer A El, Sherlock R, Glynn T J, Czaja M, Mazurak Z, 1997, Luminescence Spectroscopy of Cr^{3+} and Mn^{2+} in Spodumene $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, Journal of Luminescence, 278–280.
- Wang H, Zhong Y, Du B, Zhao Y, Wang, M, 2018, Recovery of Both Magnesium and Lithium from High Mg/Li Ratio Brines Using A Novel Process, Hydrometallurgy, 175, 102–108.
- Warren J, 2017, Lithium in Saline Geosystems: Like Brine and Clays, Salty Matters, Salt Work Consultants, Sunday July30, 14p, South Australia.
- Wang M, Audi G, Kondev F G, Pfeiffer B, Blachot J, Sun X, MacCormick M, 2014, NUBASE2012 Evaluation of Nuclear Properties, Nuclear Data Sheets, 120, 6–7.
- Werheit H, Filipov V, Kuhlmann U, Schwarz U, Armbrüster M, Leithe-Jasper A, Tanaka T, Higashi I, Lundström T, Gurin V N, 2010, Raman Effect In Icosahedral Boron-Rich Solids, Science and Technology of Advanced Materials, 11(2), 1–27.
- Wietelmann U, Bauer R J, 2008, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Seventh ed., vol. 20. Wiley-VCH, Germany, 33–60.
- Wietelmann U, Bauer R J, 2012, Lithium and Lithium Compounds, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., vol 21, 28p, Germany.
- Wietelmann U, Steinbild M, 2000, Lithium and Lithium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 1–38.
- Woods W G, 1994, An Introduction to Boron: History, Sources, Uses, and Chemistry, Environmental Health Perspectives, 102(suppl 7), 5–11.
- Xiang W, Liang S, Zhou Z, Qin W, Fei W, 2017, Lithium Recovery from Salt Lake Brine by Counter-Current Extraction Using Tributyl Phosphate/ FeCl_3 in Methyl Isobutyl Ketone, Hydrometallurgy, 171, 27–32.

- Yaksic A, Tilton J E, 2009, Using the Cumulative Availability Curve to Assess The Threat of Mineral Depletion: The Case of Lithium, *Resources Policy*, 34(4), 185–194.
- Yalamanchali R, 2012, Lithium, An Emerging Environmental Contaminant, Is Mobile in The Soil-Plant System, Doctoral Dissertation, Lincoln University, 58p, New Zealand
- Yan Q X, Li X H, Wang Z X, Wang J X, Guo H J, Hu Q Y, Peng W J, Wu X F, 2012a, Extraction of Lithium from Lepidolite Using Chlorination Roasting–Water Leaching Process, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(7), 1753–1759.
- Yan Q, Li X, Wang Z, Wu X, Guo H, Hu Q, Peng W, Wang J, 2012b, Extraction of Valuable Metals from Lepidolite, *Hydrometallurgy*, 117, 116–118.
- Yan Q, Li X, Wang Z, Wu X, Wang J, Guo H, Hu Q, Peng W, 2012d, Extraction of Lithium from Lepidolite by Sulfation Roasting and Water Leaching, *International Journal of Mineral Processing*, 110, 1–5.
- Yan Q, Li X, Yin Z, Wang Z, Guo H, Peng, Hu Q, 2012c, A Novel Process For Extracting Lithium from Lepidolite, *Hydrometallurgy*, 121, 54–59.
- Yang W J, Liu S M, Li Y J, Huang Y J, Luo X S, 2013, Process Analysis of Rb^+ and Cs^+ Adsorption from Salt Lake Brine by Ammonium Molybdophosphate Composite Material, In *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publications Ltd. Vol. 785, 812–816.
- Yıldız N, 2016, Lityum, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, 54s, Kızılay-Ankara.
- Yiğitbaşıoğlu H, 2014, Türkiye İçin Önemli Bir Maden: Bor. *Coğrafi Bilimler Dergisi*, 2(2), 13–25.
- Yücel M B, 2018, Dünya’da ve Türkiye’de Titanyum, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, 39s, Ankara.
- Zhang X, Aldahri T, Tan X, Liu W, Zhang L, Tang S, 2020, Efficient Co-Extraction of Lithium, Rubidium, Cesium and Potassium from Lepidolite by Process

Intensification of Chlorination Roasting, Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 147, 107777.

Zhou C H, Zhou Q, Wu Q Q, Petit S, Jiang X C, Xia S T, Li C S, Yu W H, 2019, Modification, Hybridization and Applications of Saponite: An Overview. Applied Clay Science, 168, 136–154.

Zhao X, Yang H, Wang Y, Sha Z, 2019, Review on The Electrochemical Extraction of Lithium from Seawater/Brine, Journal of Electroanalytical Chemistry, 850, 113389.

Zubi G, Dufo-López, R, Carvalho M, Pasaoglu G, 2018, The Lithium-Ion Battery: State of The Art and Future Perspectives, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 89, 292–308.

İnternet Kaynakları

- 1- <https://www.riotinto.com/invest/reports/annual-report>, 20.11.2021
- 2- <https://www.mindat.org/min-11119.html>, 15.03.2022
- 3- <https://internationallithium.com/news/>, 20.11.2021
- 4- <https://www.worldpharmaceuticals.net/contractors/chemicals-and-catalysts/fmc-lithium> , 08.05.2021

