



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ETİ ALÜMİNYUM FABRİKASI ALÜMİNYUM
HİDROKSİT ÜRETİM PROSESİNDEN ELDE
EDİLEN LİTYUM KONSANTRESİNDEN
TİCARİ LİTYUM BİLEŞİKLERİNİN ELDESİ

Meral BAYGÜL

DOKTORA TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık 2025
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Meral BAYGÜL tarafından hazırlanan “Eti Alüminyum Fabrikası Alüminyum Hidroksit Üretim Prosesinden Elde Edilen Lityum Konsantresinden Ticari Lityum Bileşiklerinin Eldesi” adlı tez çalışması 27/11/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Danışman

Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Prof. Dr. Serpil EDEBALI
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Prof. Dr. Orhan BAYTAR
(Siirt Üniversitesi)

.....

Üye

Doç. Dr. Muhammed Emre AYHAN
(Necmettin Erbakan Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Meral BAYGÜL

Tarih:

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ETİ ALÜMİNYUM FABRİKASI ALÜMİNYUM HİDROKSİT ÜRETİM PROSESİNDEN ELDE EDİLEN LİTYUM KONSANTRESİNDEN TİCARİ LİTYUM BİLEŞİKLERİNİN ELDESİ

Meral BAYGÜL

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2025, 147 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Prof. Dr. Serpil EDEBALI
Prof. Dr. Orhan BAYTAR
Doç. Dr. Muhammed Emre AYHAN

Bu çalışma, Türkiye'de Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası'nda uygulanan Bayer prosesinin bir yan ürünü olan konsantre lityum kekinden değerli ticari lityum bileşiklerinin geri kazanımını araştırmaktadır. 300–350 ppm lityum içeren Boksit cevherinin Bayer prosesinde işlenmesi ile elde edilen lityum keki yaklaşık %68 oranında lityum alüminyum karbonat hidroksi hidrat $[\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ içermektedir. Lityum keki içerisindeki lityumu ekonomik olarak geri kazanmak amacıyla, de-iyonize su kullanılarak farklı sıcaklıklar, reaksiyon süreleri ve katı/sıvı oranlarında çözme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlar 220°C, 2 sa. reaksiyon süresi ve 1/10 katı/sıvı oranı olarak belirlenmiştir. Bu koşullarda, ICP-OES analizine göre lityum kazanım verimi %86,7'ye ulaşmıştır. Başlangıçta %3,82 Li_2O içeren lityum kekinin çözünme sonrası katıdaki Li_2O oranı %0,79'a düşerken, çözeltideki lityum konsantrasyonu 1448 ppm'e ulaşmıştır. Reaksiyon sonrası elde edilen katı atık %84,7 oranında böhmit içermekte olup, bu malzemenin Bayer Prosesi içerisinde yeniden kullanımı mümkündür. Optimum reaksiyon koşullarında elde edilen lityum çözeltisinden; lityum karbonat, lityum fosfat, lityum florür, lityum demir fosfat ve lityum hidroksit gibi yüksek saflıkta lityum bileşiklerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu bileşikler arasında, lityum karbonat, lityum fosfat ve lityum florür yüksek saflıkta başarıyla üretilmiştir. Lityum iyon batarya hammaddesi olarak kullanılabilecek %99,6 saflıkta lityum karbonat üretimi için proses akış şeması oluşturulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Lityum, boksit, Bayer prosesi, $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, böhmit, lityum karbonat

ABSTRACT

Ph.D THESIS

PRODUCTION OF LITHIUM COMPOUNDS FROM LITHIUM CONCENTRATE OBTAINED IN THE ALUMINUM HYDROXIDE PRODUCTION PROCESS AT ETİ ALUMINUM PLANT

Meral BAYGÜL

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

2025, 147 Pages

Jury

Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN

Prof. Dr. Erol PEHLİVAN

Prof. Dr. Serpil EDEBALI

Prof. Dr. Orhan BAYTAR

Assoc. Prof. Dr. Muhammed Emre AYHAN

This study investigates the recovery of valuable commercial lithium compounds from concentrated lithium cake, a by-product of the Bayer process applied at the Eti Aluminum Factory in Türkiye. The lithium cake, obtained from the processing of bauxite ore containing 300–350 ppm lithium through the Bayer process, contains approximately 68% lithium aluminum carbonate hydroxy hydrate $[\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}]$. In order to economically recover the lithium within the cake, leaching experiments were conducted using deionized water at different temperatures, reaction durations, and solid-to-liquid (S/L) ratios. The optimum conditions were determined as 220°C, 2 hours of reaction time, and a 1/10 S/L ratio. Under these conditions, lithium recovery efficiency reached 86.7% based on ICP-OES analysis. The lithium content in the cake, initially 3.82% Li_2O , decreased to 0.79% in the solid residue after leaching, while the lithium concentration in the solution reached 1448 ppm. The solid waste obtained after the reaction was found to contain 84.7% boehmite, indicating its potential for reuse within the Bayer process. From the lithium solution obtained under optimum reaction conditions, high-purity lithium compounds such as lithium carbonate, lithium phosphate, lithium fluoride, lithium iron phosphate, and lithium hydroxide were produced. Among these, lithium carbonate, lithium phosphate, and lithium fluoride were successfully synthesized with high purity. A process flow diagram was developed for the production of lithium carbonate with 99.6% purity, suitable for use as a raw material in lithium-ion battery manufacturing.

Keywords: Lithium, Bauxite, Bayer process, $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Boehmite, lithium carbonate

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması, Türkiye'nin tek birincil alüminyum, alümina ve alüminyum hidroksit üreticisi konumundaki Eti Alüminyum A.Ş.'de, Bayer prosesi sonucunda oluşan lityum içeriğine sahip yan ürünlerin değerlendirilmesine yönelik olarak yürütülmüştür. Türkiye'de birincil alüminyum üretiminde önemli bir yere sahip olan bu sanayi kuruluşunda gerçekleştirilen çalışma kapsamında, lityum içeren katı atıklardan yüksek saflıkta ve ticari değeri yüksek lityum bileşiklerinin elde edilmesi hedeflenmiş; sürdürülebilir malzeme geri kazanımı ve yerli kaynakların etkin kullanımı açısından bilimsel ve endüstriyel katkı sağlayacak önemli bulgulara ulaşılmıştır.

Bu doğrultuda, fabrikanın gelişimine yön veren stratejik yatırımlarıyla yalnızca kurumsal ilerlemeye değil, aynı zamanda çalışanların bireysel gelişimine de olanak sağlayan Yönetim Kurulu Başkanımız Sayın Ekrem CENGİZ'e ve Yönetim Kurulu Başkan Vekilimiz Sayın Şaban CENGİZ'e; ayrıca Ar-Ge ve Ür-Ge faaliyetlerine verdikleri değerli destek için en içten teşekkürlerimi sunarım.

Doktora eğitimime başlamam konusunda beni teşvik eden, yönlendiren ve bu süreç boyunca desteklerini esirgemeyen Eti Alüminyum A.Ş. üst yönetimine teşekkür ederim.

Tez sürecinde, prosesle ilgili teknik bilgilerin paylaşılması ve deneysel çalışmaların yönlendirilmesi konularında değerli katkılarda bulunan Alümina Müdürlüğü'nün yönetici ve proses mühendislerine; pilot ölçekli tesis ekipmanlarının imalatı ve kurulumunda destek veren Makine Teçhizat Fabrikası'nın yönetici ve mühendis kadrosuna; ayrıca pilot tesisin işletilmesinde aktif olarak görev alan tüm Alümina Müdürlüğü çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yürütüldüğü Kalite Kontrol ve Ar-Ge Müdürlüğü'ne, özellikle Alümina Proses Kontrol ve Alümina Ürün Kontrol Laboratuvarı personeline, gösterdikleri özverili emek ve katkıları için şükranlarımı sunarım.

Akademik yaşamım boyunca bilgi ve deneyimiyle bana yol gösteren, bilimsel bakış açımı geliştiren, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve sabırla sürecimi kolaylaştıran değerli danışmanım Prof. Dr. Ayhan Abdullah CEYHAN'a teşekkür ederim.

Bu sürecin en zorlu anlarında dahi yanımda olan, varlığıyla güç ve moral veren sevgili eşim Volkan BAYGÜL'e ve sabırları, sevgileri ve motivasyonlarıyla bana ilham kaynağı olan kızlarım Nisan ve Damla'ya en derin teşekkürlerimi sunarım. İyi ki varsınız.

Meral BAYGÜL
KONYA-2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Boksit Cevherinden Alüminyum Üretimi	3
2.1.1. Boksit cevheri	3
2.1.1.1. Jeolojik oluşumuna göre boksit türleri.....	5
2.1.1.2. Minerolojik yapısına göre boksit türleri	6
2.1.1.3. Boksit cevherinin kimyasal bileşenleri	9
2.1.1.4. Dünyada boksit rezervi ve üretimi	10
2.1.1.5. Türkiye boksit rezervi ve üretimi.....	11
2.1.1.6. Lityum içeren boksitler	12
2.1.1.7. Eti Alüminyum A.Ş.' de kullanılan boksit cevherinin özellikleri	14
2.1.2. Bayer prosesi ile alümina üretimi	16
2.1.2.1. Eti Alüminyum Bayer prosesi ile alümina üretimi	19
2.1.3. Bayer proses atığı kırmızı çamur	20
2.1.4. Alüminyum hidroksit	24
2.1.4.1. Gibsit -Alüminyum trihidroksit (ATH)	25
2.1.4.2. Böhmite-Alüminyum oksihidroksit (AlOOH).....	30
2.1.4.3. Eti Alüminyum A.Ş. alüminyum trihidroksit (ATH) üretimi	31
2.1.5. Alümina	32
2.1.5.1. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası alümina üretimi	35
2.1.6. Alüminyum	37
2.1.6.1. Alüminyumun özellikleri	38
2.1.6.2. Alüminyumun kullanım alanları	39
2.1.6.3. Alüminyum üretim prosesi	40
2.1.6.4. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası metalik alüminyum üretim prosesi	42
2.2. Lityum.....	43
2.2.1. Lityum içeren mineraller	44
2.2.2. Lityum içeren tuzlu sular	45

2.2.3. Dünya genelinde lityum rezervleri	49
2.2.4. Küresel lityum üretimi	50
2.2.5. Lityum bileşikleri.....	51
2.2.6. Lityum bileşikleri üretimi	52
2.2.6.1. Li_2CO_3 üretimi	52
2.2.6.2. Lityum hidroksit üretimi	53
2.2.6.3. Lityum florür üretimi	53
2.2.6.4. Lityum fosfat üretimi	54
2.2.7. Lityum bileşikleri kullanım alanları	55
2.2.8. Lityum iyon bataryaları	56
2.2.8.1. Lityum-iyon bataryaların çalışma prensibi	57
2.2.8.2. Lityum iyon bataryaların bileşenleri.....	58
2.3. Lityum İle İlgili Literatür Çalışmaları	59
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	67
3.1. Kullanılan Deneysel Yöntemler.....	67
3.1.1. Derişik lityum keki ısıt işlemleri (Kalsinasyonu)	67
3.1.2. Derişik lityum kekinin ısıt işlem sonrası çözünmesi	68
3.1.3. Derişik lityum kekinin atmosferik şartlarda çözünmesi	68
3.1.4. Derişik lityum kekinin yüksek basınçta çözünmesi.....	68
3.1.5. Derişik lityum kekinin çözünmesi sonrası sıvı fazın buharlaştırılması	68
3.1.6. Derişik lityum kekinin çözünmesi sonrası sıvı fazdan lityumun çöktürülmesi	69
3.1.7. Lityum içeren sıvı fazdaki emülsiyonların tespit edilerek uzaklaştırılması	69
3.2. Deneylerde Kullanılan Analiz Yöntemleri ve Cihazlar	69
3.2.1. X-ışını floresans spektrometresi (XRF).....	70
3.2.2. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)	70
3.2.3. Kızdırma kaybı analizi.....	70
3.2.4. X-ışını difraksiyon cihazı (XRD)	71
3.2.5. pH-iletkenlik analizleri	71
3.2.6. Tane boyut dağılım analizi	71
3.2.7. Yüzey alanı analizi (BET)	72
3.2.8. Gerçek yoğunluk analizi (helyum piknometresi).....	72
3.2.9. Taramalı elektron mikroskopu (SEM).....	72
3.2.10. Termogravimetrik analiz (TGA).....	73
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	74
4.1. Derişik Lityum Kekinin Karakterizasyon Analizleri	74
4.2. Derişik Lityum Kekine Uygulanan Isıt İşlemin İncelenmesi	77
4.2.1. 700°C’de ısıt işlem sonrası lityum kekinin analizleri	80
4.2.2. Isıt işlem sonrasında elde edilen lityum kekinin su ile çözme deneyleri.....	82
4.2.3. Isıt işlem sonrası elde edilen lityum kekinin asit ile çözme deneyleri.....	83
4.3. Derişik Lityum Kekinin Su ile Çözünürlük Çalışmaları	84
4.3.1. Prosesten pilot ölçekli elde edilen lityum kekinin karakterizasyonu.....	84
4.3.2. Lityum kekinin su ile atmosferik şartlarda çözünme deneyleri.....	86
4.3.3. Derişik lityum kekinin basınçlı reaktörde su ile optimum çözme şartlarının belirlenmesi.....	88
4.3.3.1. Derişik lityum kekinin basınçlı reaktörde su ile çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisi	88

4.3.3.2. Derişik lityum kekinin basınçlı reaktörde su ile çözünürlüğü üzerine işlem süresinin etkisi.....	89
4.3.3.3. Derişik lityum kekinin basınçlı reaktörde su ile çözünürlüğü üzerine Katı/Sıvı oranının etkisi	90
4.3.4. Optimum koşullarda derişik lityum keki çözme işlemi sonrası elde edilen katı atığın karakterizasyonu	91
4.3.5. Optimum koşullarda derişik lityum keki çözme işlemi sonrası elde lityum çözeltisinin karakterizasyonu.....	96
4.3.6. Lityum çözeltisinin püskürtmeli kurutucu (spray dryer) ile kurutulması	97
4.3.7. Li_2CO_3 bileşiminin suda çözünürlüğünün incelenmesi	99
4.3.7.1. Li_2CO_3 bileşiminin 25°C 'de suda çözünürlük deneyleri	99
4.3.7.2. Li_2CO_3 bileşiminin 95°C 'de suda çözünürlük deneyleri	101
4.3.8. Lityum çözeltisinden Li_2CO_3 üretimi	103
4.3.9. Lityum kekinin yüksek sıcaklıkta su ile çözünürlüğüne ilave asitlerin etkisi	105
4.4. Lityum Kekinden Elde Edilen Lityum Çözeltisinden Ticari Lityum Bileşiklerinin Eldesi	106
4.4.1. Derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltisinden Li_3PO_4 eldesi ...	107
4.4.2. Derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltisinden LiF eldesi	109
4.4.3. Derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltisinden LiOH eldesi	110
4.4.4. Derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltisinden LiFePO_4 eldesi	112
4.5. Pilot Tesiste Lityum Karbonat Üretim çalışmaları	115
4.6. Bayer prosesi lityum kekinden lityum karbonat üretimi akış şemasının oluşturulması.....	119
4.7. Bayer Prosesi Lityum Kekinden Elde Edilen Ticari Lityum Bileşikleri	120
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	124
5.1. Sonuçlar	124
5.2. Öneriler	126
6. KAYNAKLAR	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Boksit cevheri kullanım alanlarının dağılımı	4
Şekil 2.2. 2024 yılı ülkelere göre boksit cevheri rezerv dağılımı (USGS, 2025)	10
Şekil 2.3. Seydişehir Doğankuzu Boksit madeni	15
Şekil 2.4. Eti Alüminyum A.Ş. Bayer prosesine beslenen boksit cevherinin XRD analizi	15
Şekil 2.5. Bayer prosesi akım şeması	16
Şekil 2.6. Eti Alüminyum A.Ş. Bayer prosesi akım şeması	20
Şekil 2.7. Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. kırmızı çamur barajı	23
Şekil 2.8. Alüminyum hidroksitlerin sınıflandırılması (Misra, 1986)	24
Şekil 2.9. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında alüminyum trihidroksit üretim filtresi	31
Şekil 2.10. a) Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında üretilen nemli alüminyum trihidroksit görseli b) ATH SEM görüntüsü	31
Şekil 2.11. 2023 yılı ülkelere göre alümina üretimi (SMM, 2024)	34
Şekil 2.12. a) Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında üretilen ticari alümina görseli b) ticari alümina SEM görüntüsü	36
Şekil 2.13. 2024 yılı ülkelerin dünya alüminyum üretimindeki % payı	38
Şekil 2.14. Alüminyum kullanım alanları % dağılım grafiği	40
Şekil 2.15. Alüminyum üretimi aşamaları (Kvande ve Drabløs, 2014)	41
Şekil 2.16. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası Elektroliz Hücreleri	43
Şekil 2.17. Lityumun bileşikleri ve uygulama alanları (Celep ve ark., 2022)	48
Şekil 2.18. Lityum - iyon bataryaların çalışma prensibi	57
Şekil 2.19. Lityum-iyon bataryaları bileşenleri	59
Şekil 4.1. Derişik lityum kekinin a) fiziksel görünümü b) SEM görüntüsü	76
Şekil 4.2. Derişik Lityum keki XRD grafiği	77
Şekil 4.3. Lityum kekinin TGA grafiği	79
Şekil 4.4. 700°C ve 1000°C ısıtım işlem sonrası lityum keki XRD grafiği	80
Şekil 4.5. 700°C’de ısıtım işlem sonrası a) lityum kekinin görüntüsü b) lityum kekinin SEM görüntüsü	82
Şekil 4.6. Pilot tesisten elde edilen derişik lityum keki	85
Şekil 4.7. Pilot ölçekli sistemden elde edilen lityum kekinin XRD grafiği	86
Şekil 4.8. Derişik lityum kekinin atmosferik şartlarda çözünmesi ve filtrelenmesi	87
Şekil 4.9. Derişik lityum kekinin 75 ml’lik Parr multi reaktör sistemi’nde çözme şartlarının belirlenmesi	88
Şekil 4.10. Derişik lityum kekinin 2 L’lik reaktörde su ile çözülmesi ve filtrelenmesi ..	91
Şekil 4.11. Derişik lityum kekinin su ile çözünme sonrası Li keki atığı XRD grafiği ...	93
Şekil 4.12. a) Derişik lityum keki su ile çözünme öncesi SEM görüntüsü b) Derişik lityum keki su ile çözünme sonrası SEM görüntüsü	95
Şekil 4.13. Lityum çözeltisinin püskürtmeli kurutucu ile kurutulması	97
Şekil 4.14. Lityum çözeltisinin spray kurutucu ile kurutulması sonucu elde edilen toz ürünün XRD grafiği	98
Şekil 4.15. Çözeltideki lityum derişimine bağlı olarak 25°C’de (a) pH değişimi (b) iletkenlik değişimi	101
Şekil 4.16. Lityum çözeltisinden buharlaştırarak Li ₂ CO ₃ eldesi	103
Şekil 4.17. Lityum çözeltisinin buharlaşması sonrası elde edilen Li ₂ CO ₃ ’ün ve ticari Li ₂ CO ₃ ’ün XRD analizi	104

Şekil 4.18. Buharlaşıma ile elde edilen Li_2CO_3 'ün (a) fiziksel görünümü (b) SEM görüntüsü	105
Şekil 4.19. Lityum çözeltisinden Li_3PO_4 eldesi deney adımları.....	107
Şekil 4.20. Lityum çözeltisinden elde edilen Li_3PO_4 'ün XRD grafiği	108
Şekil 4.21. Lityum çözeltisinden elde edilen Li_3PO_4 'ün a) fiziksel görüntüsü b) SEM görüntüsü	108
Şekil 4.22. Lityum çözeltisinden elde edilen LiF ve ticari LiF bileşiğine ait XRD grafiği	109
Şekil 4.23. Lityum çözeltisinden elde edilen LiF'in a) fiziksel görüntüsü ve b) SEM görüntüsü	110
Şekil 4.24. Lityum çözeltisinden LiOH üretimi deney düzeneği	111
Şekil 4.25. Lityum çözeltisinden elde edilen LiOH'ın XRD grafiği.....	112
Şekil 4.26. Lityum çözeltisinden LiFePO_4 üretimi deney aşamaları.....	114
Şekil 4.27. Ticari LiFePO_4 ve Lityum çözeltisinden elde edilen LiFePO_4 XRD grafiği	114
Şekil 4.28. a) Ticari LiFePO_4 'ün b) Lityum çözeltisinden elde edilen LiFePO_4 'ün SEM görüntüsü	115
Şekil 4.29. Pilot tesiste derişik lityum kekinden lityum çözeltisi elde etme aşamaları	116
Şekil 4.30. Pilot reaktör girişı lityum keki ve reaktör çıkışı katı atık için XRD grafiği	118
Şekil 4.31. a) Pilot reaktör girişı lityum kekinin b) reaktör çıkışı katı atığın SEM görüntüsü	119
Şekil 4.32. Bayer prosesi lityum kekinden lityum karbonat (Li_2CO_3) üretimi akış şeması	120
Şekil 4.33. Lityum kekinden elde edilen Li_2CO_3 , Li_3PO_4 ve LiF ürün görselleri.....	122
Şekil 4.34. Boksitten metalik alüminyum üretim prosesi sırasında lityum bileşiklerinin üretimi	126

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Boksit cevherinin genel özellikleri (Yalçın ve ark., 2005).....	5
Çizelge 2.2. Boksitlerin jeolojik oluşumlarına göre sınıflandırılması (Demir, 2017).....	6
Çizelge 2.3. Farklı minerolojik yapıdaki boksit özelliklerinin karşılaştırılması	7
Çizelge 2.4. Boksit içerisindeki elementlerin minerolojik yapıları (Arslan, 2016).....	8
Çizelge 2.5. Boksit içerisindeki % kimyasal bileşen miktarı (Caner, 1971)	9
Çizelge 2.6. Ülkelere göre yıllık boksit üretim miktarları (USGS, 2024).....	11
Çizelge 2.7. Eti Alüminyum A.Ş. ruhsatlı boksit sahaları kimyasal analizleri	14
Çizelge 2.8. Eti Alüminyum A.Ş. Bayer prosesine beslenen boksit cevherinin kimyasal analizi (%).....	15
Çizelge 2.9. 2018-2023 yılları arasında ülkelerin kırmızı çamur atık miktarları (milyon ton) (SMM, 2024)	21
Çizelge 2.10. Farklı ülkelere ait kırmızı çamurların temel kimyasal bileşenleri (Xue ve ark., 2016).....	21
Çizelge 2.11. Bayer proses atığı kırmızı çamurun içerdiği minerolojik fazlar (Klauber ve ark., 2011)	22
Çizelge 2.12. Eti Alüminyum A.Ş. kırmızı çamurunun 2014 ve 2024 yıllarına ait kimyasal bileşimleri (%).....	24
Çizelge 2.13. Alüminyum trihidroksit çeşitlerinin kullanım alanları ve üretim %'leri (Wefers & Misra, 1987).....	29
Çizelge 2.14. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası'nda üretilen ATH ürünlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri	32
Çizelge 2.15. Düşük α - alümina- alüminyum hammaddesi ve yüksek α -alümina özellikleri	35
Çizelge 2.16. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında üretilen alümina ürünlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	37
Çizelge 2.17. Lityum mineralleri ve % lityum içerikleri (Nandihalli ve ark., 2024)	44
Çizelge 2.18. Salamura tipi lityum kaynaklarının lityum içeriği ve diğer özellikleri	46
Çizelge 2.19. Lityum bileşikleri ve özellikleri (Bergenheim ve ark., 2002)	51
Çizelge 3.1. Yapılan analizler ve kullanılan yöntem/cihazlar	69
Çizelge 4.1. Derişik lityum kekinin kimyasal analizi.....	75
Çizelge 4.2. Lityum kekinin fiziksel analizleri.....	75
Çizelge 4.3. Lityum kekinin sıcaklık ile kütle değişimi	78
Çizelge 4.4. 700°C ısıtıl işlem sonrası lityum keki kimyasal analizi	80
Çizelge 4.5. 700°C ısıtıl işlem sonrası derişik lityum kekinin fiziksel analizleri	81
Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıkta kalsine edilen Lityum kekinin su ile çözünme verimi	82
Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıkta kalsine edilen lityum kekinin sülfürik asit ile çözünme verimi	83
Çizelge 4.8. Proses pilot lityum kekinin kimyasal analizi.....	84
Çizelge 4.9. Derişik lityum kekinin atmosferik şartlarda su ile çözünmesi sonrası lityum verimleri.....	87
Çizelge 4.10. Derişik lityum kekinin basınç altında su ile çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi	89
Çizelge 4.11. Derişik lityum kekinin basınç altında su ile çözünürlüğüne sürenin etkisi	90

Çizelge 4.12. Derişik lityum kekinin basınç altında su ile çözünürlüğüne katı/sıvı oranının etkisi	90
Çizelge 4.13. Derişik lityum kekinin su ile çözünme öncesi ve sonrası kimyasal analizi	92
Çizelge 4.14. Derişik lityum keki ve lityum katı atığın karşılaştırmalı mineralojik analizleri.....	94
Çizelge 4.15. Lityum keki su ile çözme öncesi ve sonrası fiziksel analizleri	95
Çizelge 4.16. Reaksiyon sonrası derişik lityum kekinden elde edilen çözelti ile ticari lityum çözeltisinin ICP-OES analiz sonuçları	97
Çizelge 4.17. Li_2CO_3 'ın sudaki çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi	99
Çizelge 4.18. 25°C 'de Li_2CO_3 'ün çözünürlük deneyleri sonuçları	100
Çizelge 4.19. 95°C 'de Li_2CO_3 'ün çözünürlük deneyleri sonuçları	102
Çizelge 4.20. Pilot reaktör girişı derişik lityum keki ve reaktör çıkışı katı atık kimyasal analizleri.....	117
Çizelge 4.21. Pilot ölçekli reaktör girişı lityum keki ve reaktör çıkışı katı atık tane boyut dağılımı	117
Çizelge 4.22. Pilot ölçekli reaktörde reaksiyon sonrası elde edilen çözeltinin kimyasal analizi.....	117
Çizelge 4.23. Lityum bileşiklerinin kimyasal-fiziksel özellikleri	121
Çizelge 4.24. Lityum kekinden elde edilen lityum bileşiklerinin kimyasal saflığı-içerdiği safsızlıklar.....	121
Çizelge 4.25. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası üretimi lityum karbonatın ticari lityum karbonatlar ile karşılaştırılması.....	123

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Al_2O_3	: Alümina
$\text{Al}(\text{OH})_3$	: Alüminyum trihidroksit
$\text{AlO}(\text{OH})$	: Alüminyum oksihidroksit
CaO	: Kalsiyum oksit
$\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$	: Bütil Lityum
cm	: Santimetre
cm^3	: Santimetreküp
CO_2	: Karbondioksit
CoSO_4	: Kobalt sülfat
dk	: Dakika
eV	: Elektronvolt
Fe_3O_3	: Hematit -Demir üç oksit
Fe_3O_4	: Manyetit -Demir iki, üç oksit
g	: Gram
GPa	: Gigapaskal
HCl	: Hidroklorik asit
HF	: Hidroflorik asit
H_2O	: Su
H_2SO_4	: Sülfürik asit
H_3PO_4	: Fosforik asit
K	: Kelvin
kA	: Kiloamper
Kg	: Kilogram
kJ	: Kilojoule
K_2O	: Potasyum oksit
kV	: Kilovolt
kWh	: Kilovat-saat
L	: Litre
Li_2O	: Lityum oksit
Li_2CO_3	: Lityum karbonat
Li_3PO_4	: Lityum fosfat
LiCl	: Lityum klorür
LiOH	: Lityum hidroksit
LiAlO_2	: Lityum alüminyum oksit
Li_2SO_4	: Lityum sülfat
LiFePO_4	: Lityum demir fosfat
LiF	: Lityum florür
LiHCO_3	: Lityum bikarbonat
LiCoO_2	: Lityum kobalt oksit
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	: Spodümen
$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	: Petalit
LiPF_6	: Lityum hekzaflorofosfat
mA	: Miliamper
Mohs	: Sertlik
mg	: Miligram
MgO	: Magnezyum oksit

MPa	: Megapaskal
mm	: Milimetre
m ²	: Metrekare
m ³	: Metreküp
µm	: Mikrometre
µS	: Mikrosiemens
NaAlO ₂	: Sodyum alüminat
NaOH	: Sodyum hidroksit –Kostik
Na ₂ CO ₃	: Sodyum karbonat
Na ₂ O	: Sodyum oksit
Na ₃ AlF ₆	: Sodyum hekza-floro-alüminat / Kriyolit
nm	: Nanometre
θ	: Teta
P	: Basınç
PE	: Polietilen
pH	: Power of Hydrogen
PP	: Polipropilen
ppb	: Milyarda bir
ppm	: Milyonda bir (part per million)
rpm	: Dakikada devir sayısı
sa	: Saat
SiO ₂	: Kuvars-Silisyum dioksit
T	: Sıcaklık
TiO ₂	: Anataz-Rutil-Titanyum dioksit
V ₂ O ₅	: Vanadyum pentaoksit
W	: Watt
α	: Alfa
χ	: Çi
γ	: Gama
κ	: Kapa
Ω·m	: ohm-metre
°C	: Santigrat derece
%	: Yüzde

Kısaltmalar

ABD	: Amerika Birleşik Devletleri
A.Ş.	: Anonim Şirketi
ATH	: Alüminyum Tri Hidroksit
A.Z	: Ateş Zaiyatı
BAE	: Birleşik Arap Emirliği
BALH	: İkili Alüminyum Lityum Hidroksit
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
CFB	: Sirkülasyonlu Akışkan Yatak Fırın Teknolojisi
CHN	: Karbon Hidrojen Azot
DC	: Doğru Akım
DLE	: Doğrudan Lityum Ekstraksiyonu
DMS	: Yoğun Ortam Ayırma
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
DTG	: Diferansiyel Termal Gravimetri
EV	: Elektrikli araç
GE	: General Elektrik Parlaklık Birimi
HFFR	: Halojensiz Alev Geciktirici Malzeme
IAI	: Uluslararası Alüminyum Enstitüsü
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
ICP-OES	: Endüktif Eşleşmiş Plazma-Atomik Emisyon Spektroskopisi
ICP-MS	: Endüktif Eşleşmiş Plazma- Kütle Spektroskopisi
ISO	: Uluslararası Standardizasyon Örgütü
İLTEK	: İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi
LACHH	: Lityum Alüminyum Karbonat Hidroksi Hidrat
LIBs	: Lityum İyon Bataryalar
Modül _b	: ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$) Mol Oranı
MTA	: Maden Tetkik Arama
NCA	: Nikel Kobalt Alüminyum Oksit
NMC	: Nikel Mangan Kobalt
PAC	: Poli Alüminyum Klorür
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
SAM	: Seramik Araştırma Merkezi
SAMI	: Shenyang Alüminyum ve Magnezyum Mühendislik ve Araştırma Enstitüsü Şirketi Ltd
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SMM	: Shanghai Metal Market
TGA	: Termogravimetrik Analiz
TOGG	: Türkiye'nin Otomobili Girişim Grubu
USGS	: Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu
XRF	: X- Işını Floresans
XRD	: X-Işını Kırınımı

1. GİRİŞ

Türkiye'nin tek ve dünyanın sayılı entegre tesislerinden olan Eti Alüminyum A.Ş.' de 1978 yılından bu yana alüminyum hidroksit üretiminde kullanılan Boksit cevherinin yüksek oranda lityum içerdiği, lityumun çözünerek sodyum alüminat çözeltisine geçtiği ve alüminyum hidroksit ile birlikte kristallenerek, dünyaya kıyasla, yüksek lityum içerikli alüminyum hidroksit ve alümina ürünleri üretildiği tespit edilmiştir. Bunun üzerine lityumun prostenen uzaklaştırılması amacıyla çalışmalar başlatılmış, 2017 yılında "Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası Alüminyum Hidroksit Üretim Prosesinden Lityumun Ayrılması" isimli yüksek lisans tezi ile lityumun çözeltiden uzaklaştırılması başarı ile gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma sonrasında lityumsuz/lityum içeriği azaltılmış alüminyum hidroksit ve alümina ürünlerinin üretilmesi ilk hedef olarak belirlenmiştir.

Prostenen ayrılan lityum içeriği yüksek katının Lityum Alüminyum Karbonat Hidroksi Hidrat- $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{CO}_3(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LACHH) ve alüminyum hidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$)' den oluştuğu tespit edilmiştir.

Yaklaşık %2 lityum içeriğine sahip bu katıdan (çalışmamızda derişik lityum keki olarak adlandırılacaktır) ticari lityum bileşiklerinin elde edilerek ETİ Alüminyum Fabrikasına katma değeri oldukça yüksek yeni ürün/ürünlerin kazandırılması ve ülkemizde bilinen rezervi olmayan, günümüzde bileşiklerine en çok ihtiyaç duyulan lityum ihtiyacının bir bölümünün yerli bir kaynaktan karşılanması çalışmanın ikinci hedefi olarak belirlenmiştir.

Ayrıca, dünyada lityum içeriği yüksek boksit işleyen benzer tesisler için lityumun sistemden uzaklaştırılması, elde edilen lityum konsantresinden ticari lityum bileşiklerinin elde edilmesi ve lityum içeriği azaltılmış alüminyum üretiminin önünü açacak verilere ulaşılması çalışmanın üçüncü hedefi olarak belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında üretilmesi planlanan ilk lityum bileşiği, Li-İyon pil katot hammaddesi olarak yaygın biçimde kullanılan Li_2CO_3 , sonrasında ise lityum fosfat (Li_3PO_4), lityum florür (LiF), lityum hidroksit (LiOH) ve lityum demir fosfat (LiFePO_4) gibi diğer lityum bileşenleri olarak seçilmiştir.

Lityum bileşikleri farklı pek çok endüstride kullanılan değerli hammaddeler olup ülkemizde, cam, seramik, sır, emaye üretiminde kullanılmaktadır. Lityum bileşikleri arasında, özellikle Li_2CO_3 ve LiOH, Li-İyon pillerin kullanıma başlamasıyla daha da önem kazanmıştır. Teknolojinin ilerlemesi ile tablet, bilgisayar, telefon ve elektrikli

araçlarda yeniden şarj edilebilir Li-İyon pillerin bileşimindeki katot malzemesi içerisinde Li_2CO_3 ve LiOH bileşiklerinin kullanımı ve üretimi dünya genelinde artış göstermektedir. 2021 yılında açıklanan metal fiyatlarına göre lityum en fazla fiyat artışı gösteren metal olmuştur ve Li_2CO_3 'ün ton fiyatı 40.000\$ seviyelerine ulaşmıştır.

ASPİLSAN'ın lityum-iyon silindirik pil üretim tesisinin kurulması ve TOGG yerli elektrikli otomobilde kullanılacak Li-İyon batarya tesislerinin lityum ihtiyacı Türkiye'nin lityum ithalatını artıracığından, ülkemiz boksit cevherlerinden elde edilecek lityum bileşikleri, lityum ithalatının azaltılmasına da katkı sağlayacaktır. Yukarıda bahsi geçen tesisler devreye girmeden, halihazırda Türkiye'nin Li_2CO_3 ithalatının 1000-1200 ton /yıl olduğu bilinmektedir. İlerleyen yıllarda devreye alınması planlanan Eti Maden A.Ş. bor atıklarından elde edilecek Li_2CO_3 üretiminin yaklaşık 600-800 ton/yıl arasında olması da planlanmaktadır.

2017 MTA raporunda ifade edildiği üzere, ülkemizin lityum kaynaklarının sınırlı olduğu dikkate alındığında, boksit cevherinde yer alan lityumun ülkemize kazandırılması önem arz etmektedir. Proseste yıllık işlenen 500.000 ton boksitten 300 ton Li_2CO_3 eşdeğeri lityum bileşiği elde edilebileceği planlanmaktadır.

Bu çalışmadan elde edilecek proses verileri, ülkemiz ve dünya için lityum bileşiklerinin farklı kaynaklardan elde edilmesi konusunda da yenilik getirecektir. Yapılan kaynak araştırmalarında Eti Alüminyum A.Ş. üretim prosesinden $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{CO}_3 \cdot (\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (LACHH) şeklinde ayrılan lityum bileşiği ile ilgili açık literatürde verilen çalışmalar incelendiğinde, söz konusu bileşiğin sentezlenmesi hakkında olduğu görülmektedir. Bu bileşikten lityum bileşiklerinin üretilebilirliği ile ilgili çalışma ise bulunmamaktadır.

Ayrıca lityum içeriği yüksek boksitlerle ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde, bu bileşikten bahsedilmemektedir. Yapılan doktora çalışması bu bakımdan da dünyada ilk olma özelliğini taşımaktadır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Boksit Cevherinden Alüminyum Üretimi

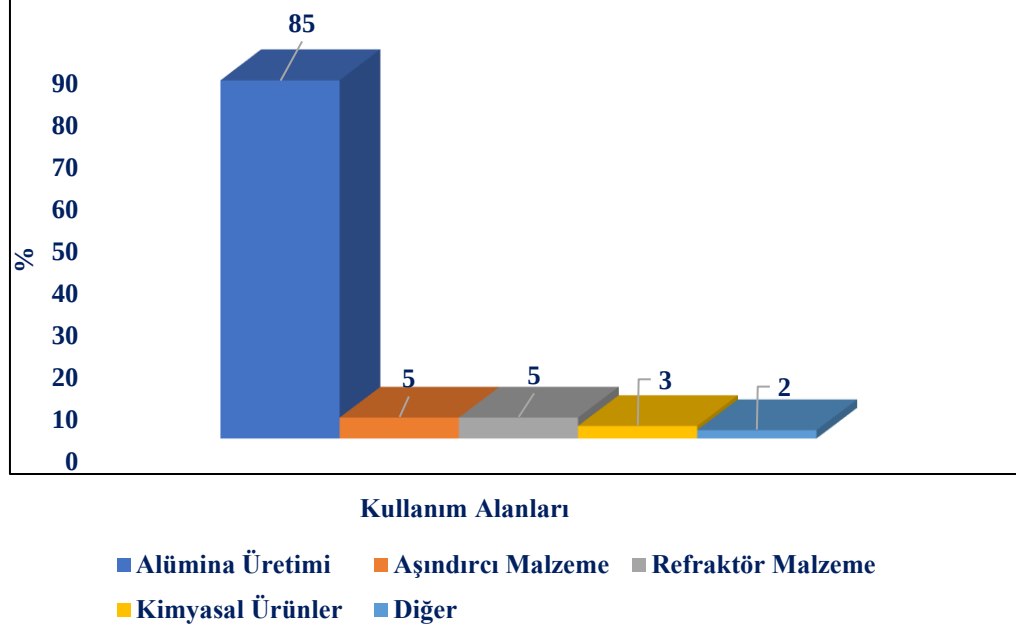
Alüminyum, yeryüzünde en bol bulunan metalik elementtir, ancak doğada serbest halde bulunmamaktadır. Sahip olduğu birçok fiziksel, kimyasal ve metalürjik özellik, onu en yaygın kullanılan demir dışı metal yapmıştır. Çelikten sonra üretim hacmi bakımından ikinci sırada yer alan alüminyum endüstrisi, dünyanın en büyük elektrokimyasal endüstrisidir. Başlıca cevher olan boksit, hidroksit halinde %20–30 oranında alüminyum içermektedir. Boksit, Bayer prosesi ile kimyasal olarak %98’den fazla saflıkta alüminyum oksit (alümina) hâline dönüşmektedir. Bayer prosesi, kimyasal mühendislik açısından oldukça ilgi çekici bir prosestir. Bu süreç; kırma ve öğütme, çözme, seyreltme, çöktürme, filtrasyon, kristalizasyon, buharlaştırma ve akışkan yataklı kalsinasyon gibi üretim aşamalarını içermektedir.

Boksitten alüminyum üretimi, iki ana aşamadan oluşmaktadır: 1.aşama Bayer prosesi ile boksit cevherinden alümina üretimi, 2.aşama alüminadan Hall-Héroult elektrolizi ile metalik alüminyum üretimidir. İlk olarak Bayer prosesinde boksit cevheri kostik soda (NaOH) çözeltisiyle yüksek sıcaklık ve basınç altında işlenmekte; çözünmeyen safsızlıklar ayrılırken alüminyum mineralleri çözeltide çözünmektedir. Bu çözeltiden alüminyum hidroksit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ çöktürülmekte ve ardından kalsinasyonla yüksek saflıkta alümina (Al_2O_3) elde edilmektedir. İkinci aşamada, Hall-Héroult prosesi’nde alümina, ergimiş kriyolit (Na_3AlF_6) içinde çözülerek elektroliz hücrelerinde karbon anotlar ve katotlar arasında elektrik akımı altında indirgenmektedir; katotta sıvı alüminyum toplanırken, anotta karbon oksitleri (çoğunlukla CO_2) açığa çıkmaktadır. Bu yöntem, günümüzde alüminyum üretiminin temelini oluşturmakta olup, enerjinin yoğun kullanıldığı fakat verimli bir elektro-kimyasal süreçtir (Haupin, 1983)

2.1.1. Boksit cevheri

Boksit, dünya genelinde en önemli alüminyum hammaddesi olup kullanım alanları çeşitlilik göstermektedir. Boksitin en büyük kullanım alanı alümina (Al_2O_3) üretimidir. Küresel ölçekte çıkarılan boksitin yaklaşık %85’i Bayer prosesinde kullanılarak alümina üretiminde değerlendirilmektedir. Bu alümina daha sonra Hall-Héroult elektroliz yöntemi ile alüminyuma dönüştürülmektedir.

Bunun dışında boksitin; aşındırıcı (abrasiv) malzemeler (%5), refrakter malzemeler (%5), kimyasal ürünler (%3) (alüminyum sülfat, alüminyum klorür vb.) ve diğer endüstriyel alanlarda (%2) kullanımı mevcuttur. Şekil 2.1’de alüminyum cevheri boksitin kullanım alanlarının dağılımı verilmiştir.



Şekil 2.1. Boksit cevheri kullanım alanlarının dağılımı

Boksit, genellikle beyaz, gri veya kırmızımsı kahverengi renklere sahip, topaklı veya topraklı görünümlü bir cevherdir. Yapısal olarak amorf veya mikrokristalin formda bulunabilmektedir. Mohs sertlik skalasında 1–3 arasında yer almaktadır. Yoğunluğu 2,3–2,7 g/cm³ aralığındadır. Mat parlaklığa sahiptir ve su içinde çözünmez. Bu fiziksel özellikler, boksitin hem ekonomik değerini hem de işleme yöntemlerini belirleyen temel parametrelerdir. Özellikle düşük sertlik ve amorf yapı, boksitin Bayer prosesi gibi kimyasal yöntemlerle kolayca işlenebilmesine olanak tanımaktadır. Renk farklılıkları, bünyesindeki demir oksit (Fe₂O₃) miktarına bağlı olarak değişmektedir; demir oksit oranı arttıkça boksit kırmızımsı bir görünüm kazanmaktadır (Yalçın ve ark., 2005). Çizelge 2.1’de boksit cevherinin genel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.1. Boksit cevherinin genel özellikleri (Yalçın ve ark., 2005)

Özellik	Değer / Açıklama
Renk	Beyaz, gri, kırmızımsı kahverengi
Sertlik (Mohs)	1 – 3
Yoğunluk	2,3 – 2,7 g/cm ³
Görünüm	Topaklı, masif, topraklı
Parlaklık	Mat
Çözünürlük	Su içinde çözünmez
Yapı	Amorf veya mikrokristalin

2.1.1.1. Jeolojik oluşumuna göre boksit türleri

Boksitler, oluşum süreçleri ve jeolojik kökenlerine göre lateritik, karstik ve sedimenter boksitler olmak üzere üç ana grupta sınıflandırılmaktadır. Lateritik boksitler, alüminosilikat kayaçlarının en az %50 alüminohidroksit içeren bölümlerinin yoğun kimyasal ayrışması sonucu oluşmuştur. Dünya boksit rezervlerinin yaklaşık %90'ını oluşturan bu tip boksitler, başta Güney Amerika, Güney ve Güneybatı Afrika, Suudi Arabistan, Hindistan, Endonezya ve Avustralya olmak üzere tropikal ve subtropikal bölgelerde yaygın olarak bulunmaktadır.

Karstik boksitler, karbonatlı çökeltilerle ilişkili alüminosilikat içerikli kil kayaçlarının şiddetli kimyasal bozunması ile meydana gelmiştir. Bu süreçte feldspat ve kaolinit gibi silisyumlu mineraller çözünerek geriye alüminyum açısından zengin çökeltiler kalmıştır. Karstik boksitler, jeolojik olarak Devoniyen–Karbonifer, Permien, Eosen öncesi Kretase ve Miyosen–Pliosen dönemlerinde oluşmuş denizel çökeltiler arasında birikmiştir. Kuzey Amerika, Jamaika, Avrupa, Türkiye, Orta Asya, Rusya ve Çin'de karstik boksit yatakları bulunmaktadır ve dünya rezervlerinin yaklaşık %9'unu oluşturmaktadır.

Sedimenter boksitler, esasen lateritik kökenli olup, alüminosilikat kayaçlarının uzun mesafeler boyunca taşınması, mekanik aşınma ve erozyon süreçlerine uğraması sonucunda yeniden birikmesiyle oluşmuştur. Bu tip boksitler, Rusya'nın Tikhvin ve Belgorod bölgeleri ile Doğu Asya'nın belirli alanlarında görülmekte ve dünya rezervlerinin %1'ini temsil etmektedir (Sun ve ark., 2020).

Bu sınıflama, boksitlerin jeolojik kökeni, oluşum mekanizması ve dünya genelindeki dağılımını özetleyen karşılaştırmalı bir çerçeve sunmaktadır. Özellikle lateritik boksitlerin baskın rezerv oranı, dünya alüminyum üretiminde bu tip yatakların önemini vurgulamaktadır.

Karstik ve sedimenter boksitler daha sınırlı rezervleri ve lokal dağılımları ile bölgesel üretim planlamasında dikkate alınmaktadır (Demir, 2017). Çizelge 2.2’de boksitlerin jeolojik oluşumuna göre sınıflandırılması verilmiştir.

Çizelge 2.2. Boksitlerin jeolojik oluşumlarına göre sınıflandırılması (Demir, 2017)

Boksit Türü	Oluşum Mekanizması	Rezerv Oranı (Dünya)	Bulunduğu Bölgeler
Lateritik Boksitler	Alüminosilikat kayaçlarının (% ≥ 50 alüminohidroksit içeren) yoğun kimyasal ayrışması sonucu oluşur.	~%90	Güney Amerika, Güney–Güneybatı Afrika, Suudi Arabistan, Hindistan, Endonezya, Avustralya
Karstik Boksitler	Karbonatlı çökeltilerle birlikte alüminosilikat içerikli kil kayaçlarının şiddetli kimyasal reaksiyonlara uğramasıyla gelişir. Feldspat ve kaolinit gibi minerallerin çözünmesiyle Al bakımından zengin birikintiler kalır.	~%9	Kuzey Amerika, Jamaika, Avrupa, Türkiye, Orta Asya, Rusya, Çin
Sedimenter Boksitler	Lateritik kökenli boksitlerin uzun mesafeler boyunca taşınması, mekanik aşınma ve erozyon sonucu yeniden birikmesiyle oluşur.	~%1	Rusya (Tikhvin, Belgorod), Doğu Asya’nın bazı bölgeleri

2.1.1.2. Minerolojik yapısına göre boksit türleri

Boksitler, içerdikleri başlıca alüminyum hidroksit minerallerine göre sınıflandırılmıştır. Bunlar gibsitik ($\text{Al}(\text{OH})_3$), böhmitik ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) ve diasporik ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$) olarak adlandırılmıştır. Bu sınıflama, boksit yataklarının işlenebilirliği ve alümina verimi açısından kritik öneme sahiptir. Gibsit içeren boksitler, düşük sıcaklıklarda Bayer prosesi ile kolaylıkla çözünebildikleri için en ekonomik ve yaygın kullanılan boksit tipidir. Bu tür boksitler genellikle tropikal bölgelerde bulunmakta olup düşük silisyum içeriği sayesinde işlenmeleri daha avantajlıdır. Bayer prosesi uygulanırken daha yüksek sıcaklık gerektirirler ve genellikle Batı Afrika ve Hindistan’da yaygın bulunmaktadır. Diasporik boksitler ise en zor işlenen tip olup, Bayer prosesinde yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında çözünebilmektedir. Bu nedenle işletme maliyetleri yüksektir. Ancak içerik bakımından yüksek oranda Al_2O_3 içermeleri onları değerli kılmaktadır. Çin, Yunanistan ve Türkiye’de önemli diasporik boksit yatakları bulunmaktadır. Gibsitik boksitler ekonomik ve teknolojik açıdan en uygun hammadde tipini oluştururken, böhmitik ve diasporik boksitler daha yüksek enerji maliyetleri gerektirmektedir. Bununla birlikte, bu tiplerin bölgesel dağılımları ve mineralojik

özellikleri, ülkelerin alüminyum üretim stratejilerini doğrudan etkilemektedir (Tabereaux ve Peterson, 2014). Çizelge 2.3'te bu üç minerolojik yapıdaki boksitin özellikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

Çizelge 2.3. Farklı minerolojik yapıdaki boksit özelliklerinin karşılaştırılması

Özellik	Gibsitik Boksit (Al(OH) ₃)	Böhmitik Boksit (γ -AlO(OH))	Diasporik Boksit (α -AlO(OH))
Mineral Adı	Gibsit	Böhmit	Diaspor
Kimyasal formül	Al(OH) ₃	γ -AlO(OH)	α -AlO(OH)
Kristal sistemi	Monoklinik	Ortorombik	Ortorombik
Sertlik (Mohs)	2,5–3,5	3,5–4	6,5–7
Yoğunluk (g/cm ³)	2,35–2,40	3,00–3,05	3,30–3,45
Al ₂ O ₃ içeriği	%35–56	%45–60	%50–65
SiO ₂ içeriği	Genellikle düşük (<%5)	Orta seviyede (%5–8)	Daha yüksek olabilir (%8–12)
Çözünme davranışı	Bayer prosesi için kolay çözünür	Orta derecede çözünür	Zor çözünür (yüksek T, P gerekir)
İşletme sıcaklığı (Bayer prosesi)	140–150 °C	200–250 °C	250–270 °C
Dünya dağılımı	Tropikal bölgeler (Brezilya, Avustralya, Gine)	Batı Afrika, Hindistan	Çin, Yunanistan, Türkiye
Ekonomik değer	En kolay işlenen, düşük maliyetli	Orta seviye	Zor işlenen, yüksek enerji maliyeti

Eşitlik 2.1'de gibsitik boksitlerin, Eşitlik 2.2'de böhmitik boksitlerin ve Eşitlik 2.3'te ise diasporik boksitlerin Bayer prosesinde NaOH ile çözünme reaksiyonları ve sıcaklıkları verilmiştir (Avcu, 2019).



Minerolojiye dayalı bu sınıflama hem boksit rezervlerinin ekonomik değerlendirilmesinde hem de alüminyum üretim teknolojisinin seçilmesinde yol göstericidir. Boksit cevheri, bünyesinde alüminyum (Al) dışında, demir (Fe), silisyum (Si) ve titanyum (Ti) gibi elementlerin mineral fazlarını da içermektedir. Bu minerallerin minerolojik yapıları ve kimyasal formülleri, boksitin oluşum koşulları ve bulunduğu jeolojik ortamla doğrudan ilişkilidir.

Demir, boksit cevherlerinin ikinci önemli bileşenidir ve genellikle oksit veya hidroksit mineralleri biçiminde bulunmaktadır. Götit (α -FeOOH), Hematit (α -Fe₂O₃) ve Magnetit (Fe₃O₄) bu minerallerin başlıcalarıdır. Götit, hidrasyonlu bir demir oksihidroksit olup nemli ve düşük sıcaklık koşullarında kararlıdır; buna karşın Hematit daha kuru ve sıcak ortamlarda oluşmaktadır. Ayrıca İlmenit (FeO·TiO₂) minerali, boksitlerde demir ile birlikte titanyumun da bulunduğu karma oksit yapısına örnektir (Meyer, 2004).

Silisyum ise boksit cevherinde çoğunlukla kil mineralleri ve silikatlar formunda bulunmaktadır. En yaygın Si içeren mineraller arasında Kaolinit (Al₂Si₂O₅(OH)₄), Kuvars (SiO₂), Sillimanit (Al₂SiO₅) ve Hallosit (Al₂Si₂O₅·(OH)₄·2H₂O) yer almaktadır. Bu mineraller, özellikle boksit cevherinin silis modülünü etkileyen başlıca bileşenlerdir. Silisyum bileşiklerinin varlığı, Bayer prosesi gibi alümina üretim süreçlerinde çözünürlüğü olumsuz etkilemekte ve atık oluşumunu artırmaktadır. Titanyum, boksit cevherlerinde genellikle Anataz (TiO₂) ve Rutil (TiO₂) mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Bu iki mineral polimorf yapıda olup aynı kimyasal formüle sahiptir, ancak kristal yapı bakımından farklıdır. Rutil, daha kararlı ve yoğun kristal formdur; Anataz ise genellikle düşük sıcaklık koşullarında oluşmuştur. Titanyum mineralleri, alümina üretiminde çözünmeden kalan inert fazlar olarak kırmızı çamurda yoğunlaşmaktadır.

Boksitlerin mineralojik bileşimi; alümina verimi, proses verimliliği ve atık karakteristiği üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir. Bu nedenle, boksit içerisindeki Al, Fe, Si ve Ti-minerallerinin tanımlanması, cevherin işlenebilirliğini ve ekonomik değerini belirlemede kritik öneme sahiptir (Arslan, 2016). Çizelge 2.4'te boksit içerisindeki temel elementlerin mineral yapıları ve kimyasal formülleri verilmiştir.

Çizelge 2.4. Boksit içerisindeki elementlerin mineralojik yapıları (Arslan, 2016)

Element	Mineral	Formül
Al	Gibsit	Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O
	Böhmit	AlOOH
	Diaspor	Al ₂ O ₃ ·H ₂ O
Fe	Götite	α -FeOOH
	Hematit	α -Fe ₂ O ₃
	Magnetit	Fe ₃ O ₄
	İlmenit	FeO·TiO ₂
Si	Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Kuvars	SiO ₂
	Sillimanit	Al ₂ SiO ₅
	Hallosit	Al ₂ Si ₂ O ₅ ·(OH) ₄ ·2H ₂ O
Ti	Anataz	TiO ₂
	Rutil	TiO ₂

2.1.1.3. Boksit cevherinin kimyasal bileşenleri

Boksit, esas olarak alüminyum oksit minerallerinden oluşmakta olup, yan mineraller ve metal oksitler de içermektedir. Başlıca bileşeni olan alümina (Al_2O_3) içeriği genellikle %30–60 arasında değişmekte olup boksitin ekonomik değerini belirleyen ana faktördür.

Boksitte ayrıca önemli miktarda demir oksit (Fe_2O_3) (genellikle %10–30 oranında) bulunmaktadır. Hematit ile götit minerallerinden kaynaklanarak boksite kırmızı-kahverengi rengini vermektedir. Silika (SiO_2) içeriği %2–20 arasında değişmekte ve kaolinit veya kuvars gibi silisyumlu minerallerden gelmektedir ve silika oranının yüksekliği alümina verimini düşürmektedir.

Titanyum oksit (TiO_2), cevher içerisinde genellikle %1–5 oranında bulunmakta olup rutil veya anataz mineralleriyle ilişkilidir. Kalsiyum oksit (CaO), boksitte %0–5 oranında bulunmaktadır. Özellikle karstik boksitlerde daha yüksektir ve karbonatlı minerallerden kaynaklanmaktadır. Sodyum oksit (Na_2O) oranı genellikle %0–2 civarındadır ve çoğunlukla lateritik boksitlerde az miktarda görülmektedir. Bunun dışında magnezyum oksit (MgO), mangan oksit (MnO), potasyum oksit (K_2O), lityum, galyum, vanadyum, zirkonyum, nikel, skandiyum, lantan ve organik maddeler gibi yan bileşenler toplam %1–5 civarında yer almaktadır (Çizelge 2.5).

Boksit cevherinin kimyasal bileşimi, türüne bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Lateritik boksitlerde demir ve silika oranları daha yüksek, karstik boksitlerde kalsiyum ve magnezyum miktarı daha fazladır. Sedimenter boksitler ise mekanik taşınma ve birikim süreçlerinden dolayı genellikle daha homojen bir kimyasal bileşime sahiptir (Caner, 1971).

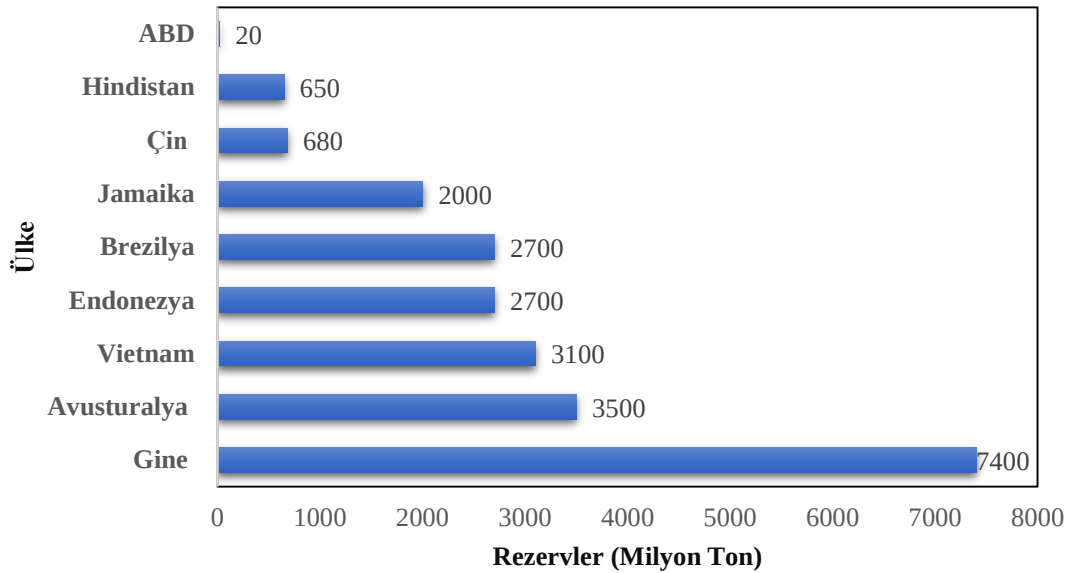
Çizelge 2.5. Boksit içerisindeki % kimyasal bileşen miktarı (Caner, 1971)

Bileşen	Kimyasal Formül	Ortalama İçerik (%)
Alümina	Al_2O_3	30–60
Demir Oksit	Fe_2O_3	10–30
Silika	SiO_2	2–20
Titanyum Oksit	TiO_2	1–5
Kalsiyum Oksit	CaO	0–5
Sodyum Oksit	Na_2O	0–2
Diğer mineraller	–	1–5

2.1.1.4. Dünyada boksit rezervi ve üretimi

Dünya genelinde ekonomik rezerv yaklaşık 29 milyar ton boksit olarak tahmin edilmektedir. Rezervlerin bölgesel dağılımı şöyledir: Afrika (%32), Okyanusya (%23), Güney Amerika ve Karayipler (%21), Asya (%18), diğer bölgeler (%6). Rezervlerin %66'dan fazlasının yoğunlaştığı ülkeler Gine, Avustralya, Vietnam, Brezilya ve Endonezya'dır.

2024 yılı itibarıyla dünya boksit rezervleri, ülkelere göre belirgin farklılıklar göstermektedir. Şekil 2.2'de görüldüğü üzere, Gine, 7.400 milyon ton ile dünya toplam boksit rezervlerinin en büyük payına sahiptir ve küresel rezervlerin yaklaşık %25'ini oluşturmaktadır. Bu durum, Gine'yi alüminyum hammaddesi açısından stratejik bir ülke konumuna getirmektedir.



Şekil 2.2. 2024 yılı ülkelere göre boksit cevheri rezerv dağılımı (USGS, 2025)

Avustralya, 3.500 milyon tonluk rezervi ile ikinci sırada yer almakta ve toplam dünya rezervlerinin yaklaşık %12'sini temsil etmektedir. Avustralya'nın boksit rezervleri, özellikle tropikal bölgelerde yoğunlaşmış ve yüksek alüminyum içerikli cevherler barındırması nedeniyle ekonomik açıdan önemlidir. Vietnam, 3.100 milyon ton rezervle üçüncü sırada yer almakta ve dünya rezervlerinin %11'ini oluşturmaktadır. Bu ülke, hem üretim kapasitesi hem de boksit rezervleri bakımından Asya kıtasındaki kritik oyuncularından birisidir. Endonezya ve Brezilya, her biri yaklaşık 2.700 milyon tonluk rezervleri ile dördüncü ve beşinci sırayı paylaşmaktadır.

Bu ülkeler, dünya boksit piyasasında orta düzeyde etkiye sahip olup, üretim ve ihracat açısından bölgesel öneme sahiptir. Jamaika, 2.000 milyon tonluk rezervi ile rezerv sıralamasında alt sıralarda yer alırken, Çin ve Hindistan sırasıyla 680 milyon ve 650 milyon ton rezerv ile görece sınırlı boksit kaynaklarına sahiptir. Bu ülkeler, yüksek talebi karşılamak için çoğunlukla ithalat yoluna başvurmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri, 20 milyon tonluk rezerv ile dünya sıralamasında oldukça düşük bir paya ve boksit üretiminde sınırlı bir role sahiptir.

Bu veriler, dünya boksit rezervlerinin büyük ölçüde belirli ülkelerde yoğunlaştığını ve küresel alüminyum üretiminde stratejik öneme sahip ülkelerin rezerv büyüklükleriyle doğrudan ilişkili olduğunu göstermektedir. Gine ve Avustralya gibi rezerv liderleri, dünya alüminyum arzında kritik bir rol oynarken, Çin ve Hindistan gibi büyük talep sahipleri rezerv eksikliği nedeniyle dışa bağımlı kalmaktadır.

2023 yılı dünya boksit üretimi yaklaşık 438 milyon ton olarak gerçekleşmiş, 2024'te bu rakam yaklaşık 450 milyon tona çıkmıştır. 2023 yılı dünyanın en büyük beş üreticisi sırasıyla Gine, Avustralya, Çin, Brezilya ve Endonezya olmuştur (USGS, 2024) (Çizelge 2.6).

Çizelge 2.6. Ülkelere göre yıllık boksit üretim miktarları (USGS, 2024)

Ülke	Üretim Miktarı (Milyon ton)
Gine	123
Avusturalya	104
Çin	91
Brezilya	33
Endonezya	32

2.1.1.5. Türkiye boksit rezervi ve üretimi

Türkiye, dünya ölçeğinde boksit rezervleri bakımından zengin bir ülke olmasa da, belirli bölgelerde ekonomik potansiyele sahip sahaları barındırmaktadır. Ülke toplam rezervleri yaklaşık 422 milyon ton olarak belirlenmiştir. Bunun yaklaşık 63 milyon tonu ekonomik işletme kabiliyeti taşımaktadır. Türkiye’de en büyük cevher sahası konsantrasyon olarak Konya / Seydişehir ve Antalya / Akseki sahaları öne çıkmaktadır. Bu sahalarda toplam rezerv miktarı yaklaşık 36,5 milyon ton olarak verilmekte ve bunların yaklaşık 31 milyon tonu işletilebilir rezerv olarak kabul edilmektedir.

Diğer önemli sahalar arasında Muğla – Milas / Yatağan (yaklaşık 17,5 milyon ton işletilebilir rezerv düzeyinde), Tufanbeyli–Saimbeyli (yaklaşık 9,8milyon ton) sayılabilir.

Bunun yanında, İslâhiye-Payas ve Yalvaç -Şarkikaraağaç sahaları literatürde “yüksek demir- silisyum içerikleri sebebiyle alüminyum cevheri olarak değerlendirilmesi güç” olarak tanımlanmaktadır. Bu sahalardaki rezervlerin teknik olarak önemli olmalarına rağmen, kalite ve kimyasal bileşim açısından alüminyum üretimi için uygun olmadığı değerlendirilmiştir.

Zonguldak / Kokaksu bölgesi de Toros kuşağı dışında bilinen yataklardan biri olup “böhmitik tip” yataklar içerdiği belirtilmektedir. Ancak bu bölgenin alüminyum sanayi tesislerine uzaklığı, ulaşım maliyetleri ve ekonomik işletme zorlukları nedeniyle yaygın kullanımda değildir. Türkiye’nin boksit rezervleri, dünya ölçeğinde büyük sayılsalar da, işletilebilir rezerv oranı sınırlıdır. Türkiye rezervleri dünya rezervlerinin % 0,18’ine denk düşmektedir. Sektör açısından bakıldığında, birçok yatak potansiyel rezerv niteliğinde olup tam olarak değerlendirilememiştir. Ancak aktif olarak üretim yapılan sahalar esas olarak Konya / Seydişehir ve Akseki çevresinde yer almaktadır (Yalçın ve ark., 2005).

2.1.1.6. Lityum içeren boksitler

Boksit yatakları esas olarak alüminyum üretimi için değerlendirilse de, bazı yataklar kritik iz elementler açısından da önem taşımaktadır. Lityum (Li), bu iz elementlerden biridir ve bazı boksit yataklarında düşük konsantrasyonlarda bulunabilmektedir. Bu tür boksitler, özellikle yan ürün olarak lityum kazanımı açısından araştırmalara konu olmuştur. En hafif litofilik element olan lityum, başlıca asidik magmatik kayalar ve alüminyum içeren tortul kayalarda yoğunlaşmaktadır. Göreceli olarak küçük iyonik yarıçapa sahip bir katyon olan lityum, Al^{3+} , Mg^{2+} ve Fe^{2+} gibi benzer atomik yarıçaplara sahip katyonların yerine pegmatitlerdeki mika ve piroksen minerallerinde, ayrıca bazı alüminyumlu tortul silikatlarda kolaylıkla geçebilmektedir.

Hava koşullarına maruz kalma (alterasyon) süreci sırasında, birincil minerallerden açığa çıkan lityum; oksitleyici ve asidik koşullar altında, kil mineralleri, Fe-Al hidroksitleri içerisinde tutulabilmekte veya organik maddelere adsorbe edilebilmektedir.

Boksit cevherlerindeki lityum genellikle şu yollarla bulunmaktadır:

- Kil minerallerinde (illit, montmorillonit gibi) iyon değişimiyle bağlı,
- Mikrokristalin böhmite veya diaspor yapılarında yapısal olarak yer değiştirmiş halde,
- Lepidolit, spodümen gibi lityum mineralleriyle karışmış lateritik ortamda,

Lityum içeren boksitlerde ortalama olarak; 100 – 900 ppm Li_2O , %40–60 Al_2O_3 , %10–25 Fe_2O_3 ve %1–10 SiO_2 yer almaktadır. Bu değerler, özellikle tropikal lateritik boksit yataklarında geçerlidir. Farklı havzalar için yapılan çalışmalar kapsamında; Amazon Havzasında (Brezilya) lityumun laterit profillerinde illit ve smektit minerallerine bağlı olduğu bulunmuştur. Çin – Guangxi ve Guizhou’da boksit yataklarında lityum izleri, ekonomik değerlendirme için analiz edilmiştir. Hindistan – Odisha’da lateritik boksitlerde 100–300 ppm arası Li rapor edilmiştir. Türkiye’deki boksit yataklarında (örneğin Seydişehir, Akseki, Toroslar) lityum içeriği üzerine özel bir çalışma yapılmasa da, bazı araştırmalarda lityum izleri gözlemlenmiştir.

Geleneksel boksit işletmelerinde lityum geri kazanımı genellikle yapılmaz, çünkü içerik çok düşüktür. Ancak, atık kırmızı çamur (red mud) içeriğinde lityum gibi metallerin izleri olduğu için, bu atıklardan geri kazanım üzerine araştırmalar artmaktadır. Parnassos (Yunanistan) boksitlerinden alınan sınırlı örneklerde Li içeriği 10 ile 90 ppm arasında ölçülmüştür. Ancak Balkanlar’daki diğer karst tipi boksit yataklarında (örneğin Sırbistan-Montenegro) Li içeriği 257 – 486 ppm seviyesine ulaşmaktadır.

Ayrıca, Avusturya’daki Unterlaussa Kretase boksit yatağında, boksit cevherinde 99 – 900 ppm, boksit üstü çökeltelerde ise 53-354 ppm Li bulunmuştur. Çin’deki Permian karstik boksit yataklarında ise, karbonlu killerde 3390 ppm’e kadar süper-zenginleşmiş lityum tespit edilmiştir. Çin’deki Li-zengin kil taşlarında başlıca lityum taşıyıcı mineral olarak cookeite [$\text{LiAl}_4(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$] tanımlanmıştır. Bu mineral illit ve pirofillit ile birlikte bulunmaktadır. Cookeite’in oluşumu, kil mineralleri ile Li-Mg açısından zengin alkali veya boşluk suyu ekstraksiyonları ile reaksiyona girmesiyle ya da kıyıya yakın yeraltı tuzlu su kaynaklarından doğrudan lityum takviyesiyle açıklanmıştır (Economou-Eliopoulos ve Kanellopoulos, 2023).

Dünya okyanus sularındaki ortalama lityum derişimi 180 ppb’dir. Buna karşın, boksit cevherlerine kıyasla kömür damarlarında gözlemlenen daha yüksek Li konsantrasyonları ve Li ile B (bor) elementleri arasında pozitif korelasyon (her ikisi de deniz suyunda bulunan bileşenler), epigenetik süreçler (yani sedimantasyon sonrası

değişimler) yoluyla lityum zenginleşmesine ve üstyapıdaki kömür katmanlarının Li kaynağı olduğuna işaret etmektedir.

2.1.1.7. Eti Alüminyum A.Ş.' de kullanılan boksit cevherinin özellikleri

Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası, yıllık 550.000 ton boksit işleme kapasitesine sahiptir. İşletmede kullanılan boksit cevheri, kamyonlar aracılığıyla yaklaşık 30 km uzaklıkta bulunan Doğankuzu ve Mortaş maden sahalarından tesise taşınmaktadır. Tesise getirilen cevher, kimyasal özelliklerine göre özellikle Al_2O_3/SiO_2 modül oranı dikkate alınarak stok sahasında sınıflandırılmaktadır. Bu kapsamda, modül değeri 9'un üzerinde olan cevherler 1. sınıf boksit, 7 ile 9 arasındaki değerler 2. sınıf boksit ve 7'nin altında kalanlar ise 3. sınıf boksit olarak ayrılmaktadır. Üretim sürecinde öğütme işlemine beslenen boksitin modül oranının 7,5–8 aralığında tutulması hedeflenmekte, bu amaçla kırılan boksitler uygun oranlarda harmanlanarak stoklanmaktadır. Bu uygulama, Bayer prosesi için gerekli optimum koşulların sağlanması ve proses verimliliğinin artırılması açısından kritik öneme sahiptir. Eti Alüminyum A.Ş. tarafından işletilen ruhsatlı boksit sahaları kimyasal analizi Çizelge 2.7'de ve Seydişehir Doğankuzu boksit madeni sahası kimyasal analizi ise Şekil 2.3'te verildiği gibidir. Eti Alüminyum A.Ş. Bayer prosesine beslenen boksitin kimyasal analizi Çizelge 2.8'de ve XRD analiz sonucu da Şekil 2.4'te verildiği gibidir.

Çizelge 2.7. Eti Alüminyum A.Ş. ruhsatlı boksit sahaları kimyasal analizleri

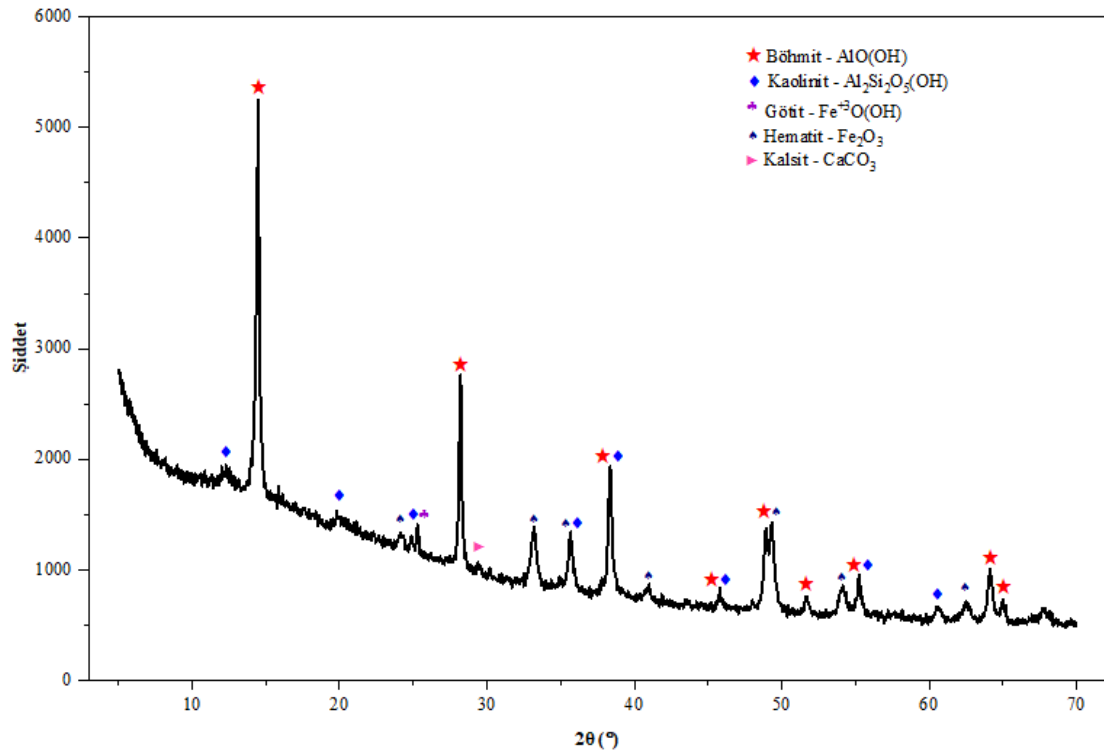
Eti Alüminyum Boksit Maden Sahaları	Kimyasal Analiz, %					
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	Modül (Al ₂ O ₃ /SiO ₂)
Arvana Boksit	5,33	17,21	61,19	2,79	0,41	14,7
Kaklıktaş Boksit	2,48	18,28	58,43	2,75	1,38	25,32
Mortaş Boksit	11,11	18,12	55,69	2,47	0,39	5,14
CaO Yüksek Mortaş Boksit	11,34	10,12	41,63	1,91	8,66	3,77
Morçukur Boksit	8,75	18,42	55,92	2,43	0,22	6,39
Değirmenlik Boksit	3,54	18,73	62,07	2,47	0,14	17,53
Doğankuzu Kuzey Blok Boksit	5,19	16,29	61,84	2,61	1,05	11,92



Şekil 2.3. Seydişehir Doğankuzu Boksit madeni

Çizelge 2.8. Eti Alüminyum A.Ş. Bayer prosesine beslenen boksit cevherinin kimyasal analizi (%)

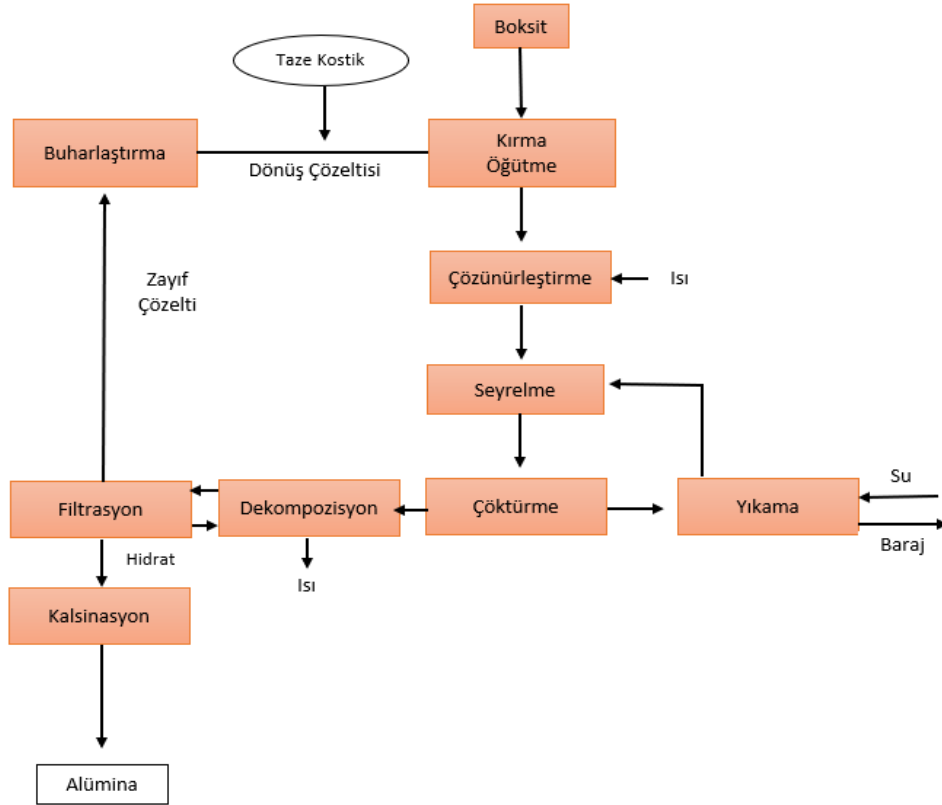
A.Z.	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	V ₂ O ₅	K ₂ O	Ga ₂ O ₃	SO ₃	Li ₂ O	Modül (Al ₂ O ₃ /SiO ₂)
12,6	8,13	17,9	58,14	2,52	0,05	0,046	0,207	0,006	0,091	0,05	7,15



Şekil 2.4. Eti Alüminyum A.Ş. Bayer prosesine beslenen boksit cevherinin XRD analizi

2.1.2. Bayer prosesi ile alümina üretimi

Çeşitli mineral hammaddelerden alümina elde edilmesine yönelik araştırmalar uzun yıllardır sürmesine rağmen, ticari olarak üretilen alüminanın neredeyse tamamı 1888’de Karl Bayer tarafından boksit üzerinde kullanım için patenti alınan bir prosesle elde edilmektedir. Bayer prosesi, boksit cevherinden yüksek saflıkta alümina (Al_2O_3) üretmek amacıyla kullanılan en yaygın hidrometalürjik yöntemdir. Bayer prosesi, boksitin yüksek sıcaklık ve basınçta kostik ile liç edilmesini, ortaya çıkan sodyum alüminat çözeltisinin ayrılmasını ve alüminyumun alüminyum trihidroksit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) şeklinde seçici çökertilmesini içermektedir (Şekil 2.5).

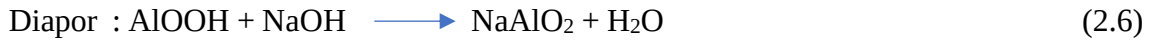
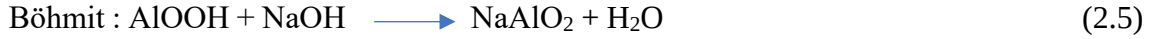
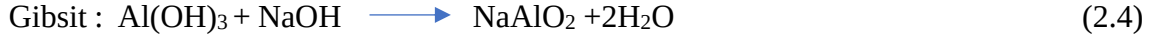


Şekil 2.5. Bayer prosesi akım şeması

Şekil 2.5’te verilen akım şeması, proste izlenen başlıca işlemleri göstermektedir. Süreç, boksitin kırma ve öğütme işlemleriyle başlamaktadır. Bu aşamada cevherin tane boyutu küçültülerek çözünürlüğü artırılmış olmaktadır. Öğütülen boksit, çözündürme (sindirme) aşamasında sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisiyle yüksek sıcaklık ($145\text{-}250^\circ\text{C}$) ve basınç altında reaksiyona sokulmaktadır. Reaksiyon sonucunda, alüminyum bileşikler çözünerek sodyum alüminat (NaAlO_2) formuna geçerken, demir

oksit, titanyum ve silisyum gibi safsızlıklar temel itibariyle katı fazda kalmaktadır (Whittington, 1996).

Gibsitik boksitin çözünme reaksiyonu Eşitlik 2.4'te, böhmitik boksitin çözünme reaksiyonu Eşitlik 2.5'te ve diasporik boksitin çözünme reaksiyonu ise Eşitlik 2.6'da verilmektedir.



Reaksiyon sonrası pulp katı-sıvı ayrımı için seyreltilerek katı faz çöktürülmekte ve sıvı fazda sodyum alüminat çözeltisi elde edilmektedir. Elde edilen sodyum alüminat çözeltisi, dekompozörlerde soğutulurak alüminyum hidroksit aşısı ilave edilerek alüminyum hidroksit $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ kristalleri çöktürülmektedir. Çöktürme işlemi sırasında gerçekleşen ekzotermik reaksiyon Eşitlik 2.7'de verildiği gibidir.



Çöktürme sonrasında katı ve sıvı faz filtrasyon ile ayrılarak yıkanmakta, katı faz alüminyum hidroksit olarak adlandırılmaktadır. Sıvı fazda kalan zayıf sodyum alüminat çözeltisi buharlaştırılarak yeniden prosese döndürülmektedir. Geri kazanılan NaOH çözeltisi “dönüş çözeltisi” olarak tekrar kırma-öğütme ünitesine beslenmektedir. Filtrasyondan elde edilen alüminyum hidroksit, son aşama olan kalsinasyon işleminde $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda ısıtılarak suyunu kaybetmekte ve alümina (Al_2O_3) haline dönüşmektedir. Kalsinasyon reaksiyonu Eşitlik 2.8'de verildiği gibidir.



Yan ürün olarak oluşan kırmızı çamur (Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 içerikli atık), yıkama ünitesinden geçirilerek NaOH geri kazanımı sağlandıktan sonra atık barajlarında depolanmaktadır. Bayer prosesi, alümina üretiminde kimyasal geri dönüşümün sağlandığı kapalı devre bir sistemdir. Bu sayede hem kostik soda tüketimi azaltılmakta hem de proses verimliliği artırılmaktadır.

Bayer prosesinin iki ana varyasyonu kullanılmaktadır. Liç koşulları tesisten tesise

farklılık göstermesine rağmen, böhmitik boksitlere uygulanan Avrupa prosesi, daha yüksek basınç ve sıcaklıklarda, daha güçlü kostik derişimlerinde ve Amerikan varyasyonuna kıyasla daha uzun sürelerde çalışmaktadır. Amerikan prosesi ise gibsitik cevherleri işlemek için tasarlanmıştır. Amerikan prosesi aynı zamanda daha az buharlaştırma ve daha düşük sıcaklıklar gerektirmektedir.

Kırmızı çamur Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 ve hem alümina hem de sodanın kaybını temsil eden kompleks bir sodyum alüminyum silikat bileşigi içermektedir. Bu nedenle, %8'den fazla SiO_2 içeren cevherler genellikle Bayer prosesi ile işlemek için ekonomik değildir.

Cevherdeki her birim reaktif silika için (ağırlık birimi olarak) yaklaşık 1,1 birim alümina ve 1,2 birim soda (Na_2CO_3 cinsinden) kaybolur; buna yıkanmış çamurdaki soda kayıpları da eklenir.

Bayer prosesi için boksit dışında gerekli malzemeler kostik soda veya eşdeğeri soda külü ve kireçtir. Ayrıca çökmeyi ve filtrasyonu kolaylaştırmak için nişasta kullanılırken, üretim buharı ve kalsinasyon için esas olarak petrol, gaz veya kömür kullanılmaktadır. Kostik soda kullanımı, soda külü ve kirecin yerini büyük ölçüde almıştır. Ancak bazı durumlarda soda külü hala kostik liç çözeltisini yeniden kostikleştirmek için kullanılmaktadır.

%8'den fazla silika içeren boksit, Alcoa tarafından geliştirilen kombinasyon prosesi ile işlenebilmektedir. Bu proseste, %12–15 silika içeren boksit önce Bayer prosesi ile işlenmektedir. Ortaya çıkan kırmızı çamur, kompleks sodyum alüminyum silikat bileşigi içeren kısmıyla birlikte kireçtaşı ve soda ile sinterlenmesinin ardından alümina ve soda geri kazanımı için su ile liç edilmektedir. Sinterlenen materyalden (kahverengi çamur) geriye kalan çözünmeyen kalıntı, Portland çimentosuna benzer bir bileşime sahiptir.

Kombinasyon yönteminde gerekli ek sermaye yatırımı, hammadde ve işleme maliyetleri, daha yüksek alümina ve soda geri kazanımı ile kısmen dengelenmektedir. Madencilik maliyetleri düşürülür ve rezervler artırılır, çünkü doğrudan Bayer prosesiyle alümina üretimi için uygun görülmeyen yüksek silisyumlu boksit de kullanılabilir. Kombinasyon yöntemiyle işlenebilecek boksitteki silikanın üst sınırı yaklaşık %15'tir. Ancak pratikte, %25'e kadar silika içeren boksit çıkarılmakta ve yaklaşık %12–13 silika içeriğine sahip besleme materyali elde edilecek şekilde düşük silisyumlu cevherle karıştırılmaktadır.

2.1.2.1. Eti Alüminyum Bayer prosesi ile alümina üretimi

Şekil 2.6’da verilen akım şeması, Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası’na ait Bayer prosenin endüstriyel ölçekteki aşamalarını göstermektedir. Süreç, boksit cevherinin yaş öğütme işlemiyle uygun tane boyutuna getirilmesiyle başlamaktadır. Öğütülen böhmitik yapıdaki boksit, desilikasyon aşamasında ham-pulp tanklarında bekletilerek sıvı faz içerisindeki silisyumun katı çamur fazına geçmesi sağlanmaktadır. Ardından cevher, yaklaşık 250°C sıcaklık ve 46 bar basınç altında otoklavlarda çözündürülmekte ve alüminyum bileşikleri sodyum alüminat formunda sıvı faza geçmektedir. Çözündürme sonrasında karışım, flaş soğutma sisteminde kademeli olarak soğutulmakta ve yıkama devresinden gelen çözelti ile seyreltme işlemi yapılarak çamur çöktürme tanklarına alınmaktadır. Bu aşamada, un ve flokülant kullanılarak çamurun çöktürülmesi sağlanmaktadır. Çöktürücü altında kalan çamur kademeli olarak yıkanarak pres filtre ile filtrelenip kırmızı çamur barajına kamyonlar ile taşınmaktadır. Çöktürücü üst akımdaki sodyum alüminat çözeltisi kontrol filtrelerinden süzülerek berrak çözelti olarak vakumlu soğutucuya gönderilmekte ve çözelti sıcaklığı 100°C’den 75°C’ye düşürülmektedir. Soğutulan sodyum alüminat çözeltisi dekompozörlerde alüminyum hidroksit aşırı kristalleri ile karıştırılmakta ve kademeli soğutma ile alüminyum hidroksit $[Al(OH)_3]$ kristalleri elde edilmektedir. Elde edilen alüminyum hidroksit vakumlu filtre ile filtrelenip yıkanmaktadır. Sıvı fazda kalan zayıf çözelti ise buharlaştırma ünitesinde ısıtılarak suyu buharlaştırılmakta ve proseste harcanan miktar dikkate alınarak NaOH ilave edilerek dönüş çözeltisi olarak boksit öğütme sistemine tekrar beslenmektedir. Filtre üzerinde kalan nemli alüminyum hidroksit kristalleri akışkan yataklı fırında veya döner fırında doğalgaz kullanılarak yaklaşık 1000–1200 °C sıcaklıklarda kalsine edilmektedir. Alüminyum hidroksit bu sırada kimyasal ve fiziksel su içeriğini kaybetmekte ve son ürün olan alümina (Al_2O_3) elde edilmektedir.

Çizelge 2.9. 2018-2023 yılları arasında ülkelerin kırmızı çamur atık miktarları (milyon ton) (SMM, 2024)

	2018	2019	2020	2021	2022	2023
Çin	89,38	89,13	88,75	94,13	99,75	102,88
Avustralya	25,5	25,63	26,5	26,13	25,13	23,75
Brezilya	10,13	10,88	12,88	15	12,5	12,5
Hindistan	8	8,38	8,25	8,75	9,38	9,13
Rusya	3,5	3,5	3,63	3,75	3,88	3
Sudi Arabistan	2,25	2,25	2,25	2,375	2,38	2,25
Türkiye	0,327	0,307	0,319	0,334	0,343	0,248

Kırmızı çamur yüksek alkaliniteye sahip, ince taneli ve kompleks bileşimli bir atıktır. Kırmızı çamurun kimyasal bileşimi, boksitin mineralojik karakterine, Bayer prosesi koşullarına ve işletme parametrelerine bağlı olarak ülkeden ülkeye önemli farklılıklar göstermektedir. Çizelge 2.10, çeşitli ülkelere üretilen kırmızı çamurların temel kimyasal bileşenlerinin (Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 ve Na_2O) ağırlıkça yüzde aralıklarını göstermektedir.

Çizelge 2.10. Farklı ülkelere ait kırmızı çamurların temel kimyasal bileşenleri (Xue ve ark., 2016)

Ülkeler	Kırmızı çamur kimyasal bileşenleri, %				
	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Na_2O
Avustralya	23-36,2	17,1-30	13,0-54,0	1,0-8,3	0,4-11
Çin	5,0-9,0	6,4-9,2	20,5-25,9	2,9-7,3	2,4-3,2
Yunanistan	39,3-48	15,6-16,9	6,9-9,2	4,8-7,1	2,4-3,3
Hindistan	24,5-54,8	14,8-24,3	6,2-7,3	13,5-18,0	3,3-5,3
Jameika	53,5-64,2	2,1-8,2	0,6-1,3	10,9-13,3	0,3-0,8
Brezilya	60,4-71,9	6,8-13,5	0,6-3,4	7,8-10,9	0,4-1,5
Türkiye	37,6-39,8	17,3-20,2	15,2-17,1	4,1-4,9	7,1-12,1

Çizelge 2.10'da görüldüğü gibi, Fe_2O_3 içeriği ülkeler arasında önemli değişiklik göstermektedir. Brezilya ve Jamaika kırmızı çamurları yüksek oranda (%60-72) Fe_2O_3 içerirken, Çin kırmızı çamurları nispeten düşük (%5-9) demir oksit içeriğine sahiptir. Al_2O_3 içeriği genellikle %6-30 arasında değişmektedir. Avustralya ve Türkiye kırmızı çamurları, yüksek alümina içerikleri ile dikkat çekerken, Jamaika ve Brezilya örneklerinde bu oran oldukça düşüktür. SiO_2 miktarı, özellikle Avustralya kırmızı çamurlarında oldukça yüksektir (%13-54), bu da silisyumlu boksitlerin işlenmesinden kaynaklanmaktadır. Çin örneklerinde de SiO_2 oranı diğer ülkelere göre belirgin derecede fazladır. TiO_2 içeriği Hindistan (%13,5-18,0) ve Jamaika (%10,9-13,3) kırmızı çamurlarında yüksektir; bu da ilmenitli boksit yataklarının işlenmesiyle ilişkilidir. Na_2O

oranı, cevherin SiO₂ miktarı ile ilişkilidir. Türkiye (%7,1–12,1) ve Avustralya (%0,4–11) kırmızı çamurları, en yüksek Na₂O içeriklerinden birine sahiptir. Cevherin SiO₂ içeriği arttıkça sodyum, silisyum ile bağlanarak çamur ile atılmaktadır. Demir oksit kırmızı çamurun baskın bileşenidir ve ardından Al₂O₃ ve SiO₂ gelmektedir. Titanyum ve sodyum oksit bileşenleri ise daha düşük oranlarda bulunmakla birlikte proses karakteristiğini doğrudan etkileyen önemli parametrelerdir (Xue ve ark., 2016).

Bayer proses atığı kırmızı çamurun içerdiği minerolojik fazları Çizelge 2.11’de verildiği gibidir. Kırmızı çamur, karmaşık bir minerolojik yapıya sahiptir. İçerdiği başlıca demir fazları hematit (α -Fe₂O₃), götit (α -FeOOH), manyetit (Fe₃O₄), ilmenit (FeO·TiO₂), ferrohürit (Fe₂O₃·0.5H₂O) ve maghemit (γ -Fe₂O₃) olup, kırmızı çamura rengini veren temel bileşenlerdir. Alüminyum fazları ise genellikle gipsit (α -Al₂O₃·3H₂O), böhmüt (α -Al₂O₃·H₂O) ve diaspor (β -Al₂O₃·H₂O) şeklinde bulunmaktadır. Titanyum bileşikleri anataz, rutil ve perovskit (CaTiO₃) mineralleri olarak kristalleşmiştir. Ayrıca, kırmızı çamurda kuvars (SiO₂), kaolinit [Al₂Si₂O₅(OH)₄], sillimanit (Al₂SiO₅), halloysit [Al₂Si₂O₅(OH)₄], sodalit [Na₈(Al₆Si₆O₂₄)Cl₂] ve kankrinit [Na₆Ca₂(CO₃)₂·Al₆Si₆O₂₄·2H₂O] gibi silikat ve alüminosilikat mineralleri de yer almaktadır (Klauber ve ark., 2011).

Çizelge 2.11. Bayer proses atığı kırmızı çamurun içerdiği minerolojik fazlar (Klauber ve ark., 2011)

Element	Mineral	Kimyasal Formülü
Fe	Hematit	α -Fe ₂ O ₃
	Götit	α -FeOOH
	Manyetit	Fe ₃ O ₄
	Ilmenit	FeO·TiO ₂
	Ferro hidrit	Fe ₂ O ₃ ·0.5H ₂ O
	Maghemit	γ -Fe ₂ O ₃
Al	Gipsit	α -Al ₂ O ₃ ·3H ₂ O
	Böhmüt	α -Al ₂ O ₃ ·H ₂ O
	Diaspor	β -Al ₂ O ₃ ·H ₂ O
Ti	Anataz	TiO ₂
	Rutil	TiO ₂
	Perovskit	CaTiO ₃
	Ilmenit	FeO·TiO ₂
Si, Al, Na, Ca	Kuvars	SiO ₂
	Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Sillimanit	Al ₂ SiO ₅
	Halloysit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
	Sodalit	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)Cl ₂
	Kankrinit	Na ₆ Ca ₂ [(CO ₃) ₂ /Al ₆ Si ₆ O ₂₄].2H ₂ O
REEs	Monazit	(Ce, La, Pr, Nd, Th, Y)PO ₄
	Ksenotim	YPO ₄
	Sinkizit-(Ce)	CaCe(CO ₃) ₂ F

Nadir toprak elementleri ise monazit $[(Ce, La, Pr, Nd, Th, Y)PO_4]$, ksenotim (YPO_4) ve sinkizit-(Ce) $[CaCe(CO_3)_2F]$ mineralleriyle ilişkilidir. Bu faz çeşitliliği, kırmızı çamurun kimyasal zenginliği ve çevresel yönetimi açısından önemli olup, potansiyel yan ürün geri kazanımı için ekonomik değer taşımaktadır.

Eti Alüminyum kırmızı çamur barajı, 1973 yılında, boksitten alümina üretimi sırasında açığa çıkan atığın depolanması amacıyla tesisten 3,8 km uzaklıkta inşa edilmiştir. 10.000.000 m³ hacme sahip barajda, 1973 yılından 2024 yılına kadar yaklaşık 9,5 milyon ton kırmızı çamur depolanmıştır. Şekil 2.7’de Konya ili Seydişehir ilçesindeki Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasına ait kırmızı çamur baraj görseli verilmiştir.



Şekil 2.7. Seydişehir Eti Alüminyum A.Ş. kırmızı çamur barajı

Eti Alüminyum A.Ş., pres filtre kullanımı ile kırmızı çamur atığının hacmini düşürmeyi başarmıştır; pres filtre ile katı içerik artırılarak hacimsellik azaltılmıştır. 2017 yılında Metso/Outotec ile yapılan pres filtre teknoloji yatırımı ile filtre kek nemi azaltılırken su tüketimi ve depolama alanı ihtiyacı da azaltılmıştır. 2017 öncesi %60 su içerikli kırmızı çamur pulp olarak boru hattı ile baraja gönderilirken, pres filtre yatırımı sonrasında %30 nem içerikli kırmızı çamur, kamyonlar ile kırmızı çamur barajına taşınmaya başlanmıştır.

Çizelge 2.12’de Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası kırmızı çamurunun 2014 ve 2024 yıllarına ait analizleri verilmiştir. 2014 yılında yalnızca boksit beslemesiyle yürütülen Bayer prosesi sonucunda oluşan kırmızı çamur, yüksek Fe_2O_3 (%35,9), Na_2O (%9,02) ve Al_2O_3 (%19,2) içerikleriyle tipik bir yüksek alkali atık karakteri taşımaktadır.

2019 yılında Eti Alüminyum A.Ş. tarafından kireç üretim tesisinin devreye

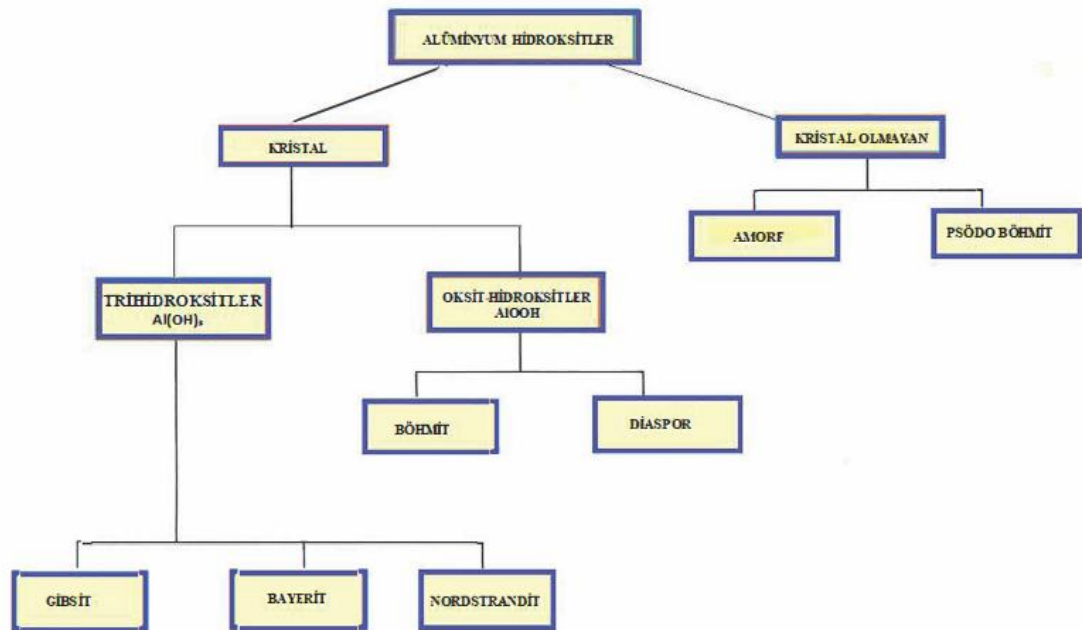
alınması ve 2020 sonrası süreçte Bayer prosesine kireç beslemesi yapılmaya başlanması, 2024 yılı analizlerinde çamur bileşimini önemli ölçüde değiştirmiştir. CaO içeriği %17,56'ya yükselirken, buna karşılık Fe_2O_3 (%30,9), Al_2O_3 (%17,09), SiO_2 (%12,4), TiO_2 (%3,03) ve özellikle Na_2O (%4,04) oranlarında belirgin azalmalar meydana gelmiştir. CaO ilavesi ile kırmızı çamur içerisindeki Li_2O içeriği 0,03 değerinden 0,02'ye düşmüştür. Bu durum, kireç ilavesinin; seyreltici bir etki oluşturduğunu, kimyasal reaksiyonlarla bazı bileşenleri farklı fazlara dönüştürdüğünü ve silisyumun bağladığı kostik (NaOH) miktarının azaldığını göstermektedir.

Çizelge 2.12. Eti Alüminyum A.Ş. kırmızı çamurunun 2014 ve 2024 yıllarına ait kimyasal bileşimleri (%)

Yıl	Kimyasal Bileşen, %										
	A.Z	Fe_2O_3	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	Na_2O	CaO	SO_3	P_2O_5	V_2O_5	Li_2O
2014	8,43	35,9	19,2	15,7	4,75	9,02	4,05	0,27	0,035	0,09	0,03
2024	10,57	30,9	17,09	12,4	3,03	4,04	17,56	0,49	0,067	0,1	0,02

2.1.4. Alüminyum hidroksit

Alüminyum hidroksit, kristal yapısının düzenine göre kristal ve kristal olmayan (amorf) biçiminde iki ana grupta incelenmektedir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Alüminyum hidroksitlerin sınıflandırılması (Misra, 1986)

Kristal alüminyum hidroksit, yapısında düzenli bir kristal örgü barındırmakta ve iki alt gruba (trihidroksitler ile oksit hidroksitler) ayrılmaktadır. Trihidroksitler $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ grubunda gipsit, bayerit ve nordstrandit yer almaktadır. Bu mineraller, üç hidroksil grubuna sahip olup Bayer prosesi sırasında çöken tipik alüminyum hidroksit fazlarını oluşturmaktadır. Oksit hidroksitler (AlOOH) grubunda ise böhmit ve diaspor mineralleri bulunmaktadır. Bu fazlar genellikle alüminyum trihidroksitlerin ısıtılma dehidratasyonu sonucunda meydana gelmektedir. Kristal olmayan (amorf) alüminyum hidroksitler ise yapısal olarak düzensizdir. Bu grupta amorf alüminyum hidroksit ve psödo-böhmit (yarı kristalin yapı) yer almaktadır. Psödo-böhmit, yüksek yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle katalizör taşıyıcısı ve adsorban malzemesi olarak endüstride yaygın şekilde kullanılmaktadır.

2.1.4.1. Gipsit -Alüminyum trihidroksit (ATH)

Gipsit fazı Alüminyum trihidroksit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) yapısında olan alüminyum üretiminde Bayer prosesi sonucu elde edilen en önemli hidroksit mineralidir. Kristal yapısı çoğunlukla monokliniktir. Bayer prosesi ile boksitten alümina (Al_2O_3) üretiminde ara ürün olarak üretilmektedir. Gipsitin partikül boyutu üretim yöntemine bağlı olarak 0,5 μm ile yaklaşık 200 μm arasında değişmektedir.

Küçük kristaller genellikle altıgen levha ve prizma formunda olurken, daha büyük partiküller çoğunlukla tabular ve prizmik kristallerin aglomeratları şeklinde oluşmaktadır. Temel kristal yapısı psödo-hekzagonal tabular formdadır. Molekül ağırlığı: 78 g/mol, yoğunluğu 2,42 g/cm³ ve görünümü beyazdır. Suda çözünmez, amfoterik karakterdedir. Asit ve bazlar ile Eşitlik 2.9 ve Eşitlik 2.10'a göre reaksiyona girmektedir.

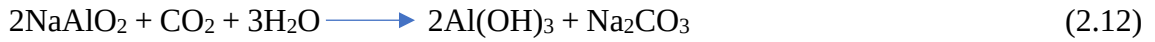


Isıl işlem sonucunda gipsit kimyasal suyu açığa çıkmakta ve alüminaya dönüşmektedir. Gipsit, teorik olarak %65,4 Al_2O_3 ve %34,6 su içermektedir. Eşitlik 2.11'de 1000°C' nin üzerindeki sıcaklık için gipsitin dehidrasyon reaksiyonu verilmiştir.



Gibsit ısıtıldığında dehidrasyon reaksiyonlarıyla sırasıyla metastabil alümina fazları oluşmaktadır. 180–300°C’de su kaybı başlamakta, η -Al₂O₃ ve χ -Al₂O₃ fazları oluşmakta, 400-800°C aralığında γ -Al₂O₃ fazına dönüşmekte, 1100 °C’nin üzerinde nihai ve kararlı α -Al₂O₃ (korund) elde edilmektedir (Güldoğan, 2014).

Gibsit’in hazırlanmasında yaygın olarak kullanılan yöntem, sodyum alüminat (NaAlO₂) çözeltisinden kristalizasyondur. Bu iki şekilde olabilir; CO₂ ile nötürleştirme veya Bayer prosesinde olduğu gibi NaAlO₂ çözeltisinden, Al(OH)₃’e doymun bir ortamda gibsit çekirdek (aşı) kristalleri üzerinde kristalleştirilmiştir. Bu üretim yöntemlerine ait reaksiyonlar Eşitlik 2.12 ve Eşitlik 2.13’te verilmiştir.



Alüminyum hidroksit, metalürjik alüminaya dönüştürülmeden önce ham haliyle kimyasal kullanımda sınırlıdır. Parçacık boyutu, saflık ve diğer özelliklerdeki bazı farklılıklar, hidroksitin çeşitli kimyasal uygulamalarda kullanılabilmesi için gereklidir. Kristalizasyon aşamasındaki koşullar örneğin çözeltideki alümina ve kostik derişimi, sıcaklık, karıştırma, aşı kristal boyutu ve miktarı değiştirilerek Bayer çözeltisinden çok çeşitli alüminyum hidroksit sınıfları üretilebilmektedir.

Bu amaçla çözeltinin bir kısmı özel çöktürme tanklarına yönlendirilmektedir. Öğütme, sınıflandırma ve yüzey işlemleriyle hidroksitlerin parçacık boyutu, dağılma davranışı ve yüzey özellikleri daha da geliştirilebilmektedir. Kimyasal ürün olarak kullanılacak hidroksitlerin kurutulması sırasında yüksek sıcaklıklara (>150°C) maruz kalmaktan kaçınılmalıdır. Aksi takdirde, hidroksit dehidrasyona uğrayabilmekte ve yüzey aktivitesi ile asit/alkali içindeki çözünme hızları gibi fiziksel ve kimyasal özellikler etkilenebilmektedir. Filtre kekindeki serbest nemi %10–15’ten %0,5’in altına düşürmek için çeşitli kurutucu tipleri kullanılmaktadır. Bunlar; buhar borulu döner kazan, kazıyıcı kurutucular, titreşimli, akışkan yataklı ve pnömatik taşıma tipi kurutuculardır. Alüminyum trihidroksit (Al(OH)₃), endüstride farklı saflık, parçacık boyutu ve kimyasal özelliklere sahip olacak biçimde çeşitli formlarda üretilmektedir. Normal ATH, Bayer prosesiyle boksitten elde edilen standart ürün olup yaklaşık %99,5 saflıktadır ve esas olarak metalürjik alümina üretiminde kullanılmaktadır. Beyaz ATH (ultrawhite grade), sinter veya kombinasyon prosesleriyle organik safsızlıklardan tamamen arındırılmış, %95’in üzerinde GE parlaklık değerine sahip yüksek beyazlıkta bir üründür. Öğütülmüş

ATH, partikül boyutunun azaltılmasıyla elde edilmekte ve alev geciktirici dolgu olarak plastik, kauçuk ve kompozit uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca, özel üretim teknikleriyle düşük demir ($\%Fe_2O_3 \approx 0.003$) veya düşük soda içerikli ($\%Na_2O < 0.05$) ATH türleri üretilerek yüksek saflık gerektiren kimyasal ve seramik uygulamalara uygun hale getirilmektedir. Bunun yanı sıra, ince kristallendirilmiş ve yüzey işlem görmüş ATH çeşitleri, yüksek beyazlık, homojen dağılım ve üstün reolojik özellikleri sayesinde boya, kaplama ve elektronik malzeme endüstrilerinde tercih edilmektedir (Musselman, 1990).

Normal ATH: Normal ATH, Bayer tesislerinden alüminaya dönüştürülmek üzere üretilen standart nemli dökme ürüne karşılık gelmektedir. Yaklaşık olarak %99,5 saflıkta olup başlıca safsızlıklar soda (Na_2O), demir oksit (Fe_2O_3), silika (SiO_2), kalsiyum oksit (CaO) ve titanyum dioksittir (TiO_2). Boksitten kaynaklanan ve kostik çözeltisinde bulunan eser miktarda organik safsızlıklar, ürüne hafif krem veya sarımsı ton verebilmektedir. Metalik alüminyumun hammaddesi olan alümina üretiminde ve alüminyum kimyasallarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Beyaz ATH: Beyaz alüminyum trihidroksit ($Al(OH)_3$), sinter prosesi ile boksitten veya kombinasyon prosesi kapsamında kalan artık malzemelerin arıtılması yoluyla elde edilen, organik bileşenlerden tamamen arındırılmış yüksek saflıkta bir üründür. Elde edilen bu hidroksit, optik açıdan son derece yüksek beyazlığa sahiptir ve %100'e yakın görsel beyazlık değeriyle karakterize edilmektedir. Kağıt, boya ve kaplama endüstrilerinde optik dolgu malzemesi olarak kullanılan bu ürün, GE parlaklık ölçeğinde %95'in üzerinde değer göstermektedir. Bu değer, aynı ölçekle ölçülen standart Bayer proses ürünü ATH'nin ($\sim\%70$ GE) parlaklık değerinden belirgin derecede yüksektir. Dolayısıyla, beyaz alüminyum hidroksit, yüksek optik yansıtıcılık, kimyasal saflık ve düşük organik kalıntı içeriği sayesinde, özellikle yüksek beyazlık gerektiren endüstriyel uygulamalarda (örneğin kağıt, seramik ve kompozit üretimi) tercih edilmektedir.

Öğütülmüş ATH: Alüminyum hidroksitlerin birçok uygulamasında daha küçük parçacık boyutları gereklidir. Bu hidroksitler, kuru haldeki hidroksitin öğütülmesi ve gerekirse boyut sınıflandırmasıyla üretilmektedir. Kullanılan öğütme ekipmanları arasında seramik kaplı bilyalı değirmenler (demir bulaşmasını önlemek için), kavanoz değirmenleri, titreşimli değirmenler, disk değirmenleri, hava jetli pulverizatörler vb. yer almaktadır. Bayer hidroksiti öğütülmesi kolay bir maddedir ve işletim açısından özel bir problem

oluşturmaz. Ancak, kristallerin içinde bulunan bir miktar soda, öğütme sırasında serbest kalmakta ve bu durum, ürünün alkaliliğini artırarak bazı uygulamalarda sorun oluşturabilmektedir. Parçacık boyutu dağılımının tutarlılığı, öğütülmüş ürünlerin üretiminde önemli bir kalite kriteridir.

Düşük demir içerikli ATH: Bazı uygulamalar (örneğin saf [düşük demirli] alüminyum kimyasallarının üretimi) çok düşük Fe_2O_3 içeriğine sahip hidroksitler gerektirmektedir. Normalde %0,015 olan Fe_2O_3 oranı, bu tür ürünlerde yaklaşık %0,003'tür. Düşük demir içerikli ATH, iki aşamalı çöktürme işlemiyle üretilmektedir. Demir safsızlığının büyük bölümü alüminyum trihidroksitin çöktüğü ilk aşamada ayrılmaktadır. Bu sırada çöken yüksek demir içerikli hidroksitin, dekantasyon veya filtrasyonla ayrılmasının ardından kalan çözelti düşük demir içerikli aşı kristalleriyle aşılanarak düşük demirli ürün elde edilmektedir. Alternatif yöntemler olarak çözelti içerisindeki demiri çöktürme öncesinde adsorpsiyon veya kimyasal yöntemlerle uzaklaştırmak mümkündür. Kireçtaşı, sönmüş kireç (CaO), magnezyum oksit (MgO) ve kalsine boksit çözeltileri demir uzaklaştırmak için kullanılabilmektedir.

Düşük soda içerikli ATH: Normal Bayer hidroksitinde soda (Na_2O) içeriği yaklaşık %0,2–0,4'tür. Bu miktarın yaklaşık %0,1'i, yüzeye yapışmış çözeltilerden gelmekte ve iyi bir yıkamayla uzaklaştırılabilmektedir. Geriye kalan soda ise kristal yapı içinde hapsolmuştur ve normalde yıkama ile giderilemez. Çöktürme işlemi 80-95°C gibi yüksek sıcaklıklarda ve düşük alümina aşırı doygunluğu koşullarında yapıldığında, çökelti içindeki soda içeriği azaltılabilmektedir. Bu yöntemle %0,05 gibi düşük Na_2O içeriği elde edilebilmektedir. Ancak, yüksek sıcaklıklarda çöktürme, hidroksit verimini düşürerek üretim maliyetini artırmaktadır. Düşük sodalı hidroksitler genellikle seramik alümina üretiminde kullanılmaktadır.

İnce kristallendirilmiş ATH: Çok ince çöktürülmüş hidroksitler, yaklaşık 1 μm çapında düzgün parçacık boyutuna sahiptir. Bu malzeme, özel olarak hazırlanmış aşı kristalleri kullanılarak dikkatle kontrol edilen koşullarda çöktürme yoluyla üretilmektedir. Sinterleme veya kombinasyon prosesiyle elde edilen organik madde içermeyen alüminat çözeltilisinden yapılan çöktürme işlemi, oldukça beyaz (GE parlaklığı neredeyse %100) ürün vermektedir. Çöktürme, düşük sıcaklıklarda (30-40°C) gerçekleştirilmekte ve bu da çok sayıda, homojen ve ince hidroksit parçacıklarının kristallenmesine neden olmaktadır. Ürün, genellikle döner vakum filtrelerde filtrelenmekte ve yıkanmaktadır. Geleneksel

tepsi veya tünel tipi kurutucularla yapılan kurutmada, kolayca öğütülebilir granül bir ürün üretilmektedir. Büyük parçacıklar elekler veya öğütücüye entegre hava sınıflandırıcı sistemlerle uzaklaştırılmaktadır. Alternatif olarak, yıkanan ürün sprey kurutma ile kurutulabilmektedir. Sprey kurutulmuş ürün, daha yüksek yığın yoğunluğuna sahiptir ve akış özellikleri öğütülmüş malzemeye kıyasla daha iyidir.

Yüzey işlem görmüş ATH: Farklı hidroksit kaliteleri, dağılma davranışı ve reolojik özelliklerini endüstriyel uygulamalara uygun hale getirmek için yüzey işlemine tabi tutulabilmektedir. En yaygın kullanılan yüzey kaplama ajanları stearik asit ve tuzlarıdır. Oleat ve silikon gibi diğer kaplayıcılar da özel uygulamalarda kullanılmıştır. Kaplama işlemi genellikle yüksek kesme kuvvetine sahip toz karıştırma makinelerinde toplu olarak yapılmaktadır. Karıştırma gücünün neden olduğu sıcaklık artışı çoğu zaman iyi bir dağılma elde etmek için yeterlidir. Bunun yanı sıra gerekirse buhar ceketi veya serpantinlerle harici ısı da uygulanabilmektedir (Wefers & Misra, 1987). Çizelge 2.13'te endüstriyel olarak üretilen alüminyum trihidroksit çeşitleri, kullanım alanları ve üretim miktarları (%) verilmiştir.

Çizelge 2.13. Alüminyum trihidroksit çeşitlerinin kullanım alanları ve üretim %'leri (Wefers & Misra, 1987)

ATH Türü	Başlıca Kullanım Alanları	Üretim Miktarı, %
Normal	- Alümina (Al_2O_3) üretiminde metalürjik hammadde, - Alüminyum kimyasalları ($Al_2(SO_4)_3$, PAC, vb.) üretiminde	Toplam ATH üretiminin %85–90'ı bu sınıftadır. (Temel Bayer prosesi ürünü)
Beyaz	- Kağıt ve boya endüstrisinde TiO_2 yerine beyaz dolgu, - Seramik ve kompozit malzemelerde, - Yapay mermer	Toplam üretimin %5–7'si, yüksek saflık ve beyazlık nedeniyle özel ürün grubudur.
Öğütülmüş	- Alev geciktirici dolgular (HFFR kablolar), - Plastik, kauçuk, PVC kompozitleri, - Yapı ve kaplama malzemeleri	Yaklaşık %5 üretim payı, ancak katma değeri yüksek özel kullanım grubu.
Düşük demir içerikli	- Yüksek saflıkta alüminyum kimyasalları, - Yarı iletken, optik ve katalitik uygulamalar	Sınırlı üretim (%1–2) — özel kimyasal üretiminde kullanılır.
Düşük soda içerikli	- Seramik alümina üretiminde (yüksek saflıkta $\alpha-Al_2O_3$), - Refrakter ve teknik seramikler	Yaklaşık %2–3 üretim payı — özel endüstriyel kullanım.
İnce kristallendirilmiş	- Yüksek beyazlıkta pigment / dolgu (boya, plastik), - Elektronik seramik tozlarında, - Alev geciktirici yüksek kalite uygulamalarında	Özel üretim (%<2) — ileri teknoloji malzemelerde.
Yüzey işlem görmüş	- Polimer kompozitler, termoplastikler, vinil ester reçinelerde, - Alev geciktirici ve dolgu malzemesi olarak	Yaklaşık %3 üretim payı, genellikle öğütülmüş ATH'nin yüzey işlem görmüş türü.

2.1.4.2. Böhmit-Alüminyum oksihidroksit (AlOOH)

Böhmit (γ -AlO(OH)), alüminyumun oksit-hidroksit sisteminde diaspor ile birlikte en yaygın polimorflarından birisidir. Kristal yapısı ortorombik sistemde olup genellikle diprizmatik kristal formu göstermektedir. Saf halde beyaz renkte, safsızlıkların varlığında ise sarımsı veya kahverengimsi tonlarda bulunabilmektedir. Mohs sertliği 3-3,5, yoğunluğu ise yaklaşık 3,00-3,07 g/cm³ arasındadır. Teorik olarak böhmit yapısında %85 Al₂O₃, %15 su bulunmaktadır.

Ticari kristal böhmit üretimi, genellikle hidrotermal yöntem ile gerçekleştirilmektedir. Bu üretim aşamasında alüminyum hidroksit (gibsit)'in belirli sıcaklık (150–280°C) ve basınç koşullarında otoklavlarda su ile reaksiyonu sonucu yüksek saflıkta kristal böhmit elde edilmektedir. Üretim sırasında tanecik boyutu, kristallik derecesi ve özgül yüzey alanı kontrollü olarak ayarlanabilmektedir (Louw, 1993).

Kullanım alanları açısından kristal böhmit, yüksek ısı kararlılığı, kontrollü dehidrasyon davranışı ve yüzey kimyası nedeniyle farklı endüstrilerde değerlendirilmektedir. En yaygın kullanım alanları arasında; alev geciktirici dolgu malzemesi olarak plastik ve kauçuk bileşiklerinde (özellikle kablo, izolasyon ve elektronik bileşenlerde), seramik ve porselen formülasyonlarında beyazlık, dayanım ve ısı kararlılığı artırıcı katkı olarak, elektronik malzemelerde ve Li-batarya sistemlerinde dielektrik ve termal stabilizatör, anot-katot ayırıcı seperatörlerde, yüksek saflıkta alümina üretiminde ara faz hammaddesi olarak kullanımı yer almaktadır.

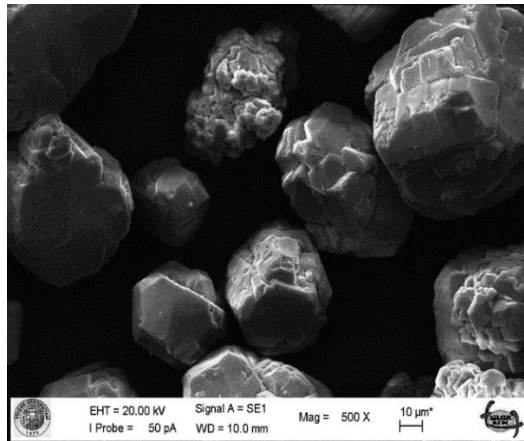
Böhmit, ısıtıldığında kristal yapısında bulunan hidroksil gruplarının ayrılmasıyla bozularak alüminyum oksit fazlarına dönüşmektedir. Yaklaşık 350°C civarında yapısal suyun bir kısmı uzaklaşmaya başlamakta, 400-450°C aralığında ise kristal örgüdeki OH gruplarının büyük bölümü ayrılarak γ -Al₂O₃ (gamma-alümina) fazı oluşmaktadır. Bu dönüşüm sırasında kristal yapı ayrılması, hacim azalması ve gözenekli bir yapı oluşumu meydana gelmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (örneğin 800-1000°C'nin üzerinde) gamma fazı sırasıyla δ -, θ - ve α -Al₂O₃ gibi daha kararlı alümina fazlarına dönüşmektedir (Wefers ve Misra, 1987).

2.1.4.3. Eti Alüminyum A.Ş. alüminyum trihidroksit (ATH) üretimi

Eti Alüminyum A.Ş. tesisinde metalik alüminyum üretiminin temel girdisi olan alüminanın üretim sürecinde, yaklaşık %4,0-5,0 nem içeriğine sahip alüminyum trihidroksit (ATH) yıllık 340.000 ton kapasiteyle üretilmektedir. Üretim prosesi kapsamında nemli ATH pan filtreler aracılığıyla elde edilmektedir. Şekil 2.9’da filtrasyon ekipmanı, Şekil 2.10’da ise nemli ATH ürün görüntüsü (a) ve taramalı elektron mikroskobu görüntüsü (b) verilmektedir. 2015–2018 yılları arasında gerçekleştirilen Ar-Ge çalışmaları ve proses yatırımları sonucunda, ATH ürün çeşitliliği 15’e çıkarılmıştır. Bu kapsamda, 2015 yılında kurutulmuş ve öğütülmüş “Etifine 500”, 2018 yılında ise ince kristal yapıları “Etifine 700” ürünlerinin üretim ve satışına başlanmıştır.



Şekil 2.9. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında alüminyum trihidroksit üretim filtresi



Şekil 2.10. a) Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında üretilen nemli alüminyum trihidroksit görseli b) ATH SEM görüntüsü

Çizelge 2.14'te Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında üretilen alüminyum trihidroksit ürünlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir. Öğütülmüş ATH (Etifine 500), % 34,6 A.Z, > %99,7 $\text{Al}(\text{OH})_3$ içeriği, 10-70 μm tane boyutu ve 0,9-3,8 m^2/g yüzey alanı ile özellikle kablo yalıtımı, elektrik ekipmanları, plastik kompozitler ve kaplama malzemelerinde dolgu ve halojensiz alev geciktirici katkı olarak kullanılmaktadır. İnce kristallendirilmiş ATH (Etifine 700) ise benzer kimyasal saflıkta (%99,7 $\text{Al}(\text{OH})_3$), ancak 0,8-2,5 μm tane boyutu ve 3,5-7,0 m^2/g özgül yüzey alanı ile daha yüksek dispersiyon özelliğine sahiptir. Bu nedenle PVC, kauçuk ve polimer esaslı ürünlerde duman bastırıcı, ısı dayanımı artırıcı ve mekanik mukavemeti iyileştirici katkı olarak tercih edilmektedir. Her iki ürün grubu da halojen içermeyen, çevre dostu nitelikleriyle modern polimer endüstrisinde güvenli ve sürdürülebilir katkı malzemeleri arasında yer almaktadır.

Çizelge 2.14. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası'nda üretilen ATH ürünlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri

	% A.Z (0-1000°C)	% $\text{Al}(\text{OH})_3$	% Fe_2O_3	% SiO_2	% Na_2O	Tane boyutu, D50- μm	Yüzey Alanı, m^2/g	Yağ Absorpsiyonu, $\text{ml}/100\text{g}$
Alümina Hammaddesi ATH	34,6	>99,7	0,015	0,015	0,2	70-125	<1	-
Öğütülmüş ATH Etifine 500	34,6	>99,7	0,015	0,013	0,25	10-70	0,9-3,8	17-36
İnce Kristallendirilmiş ATH Etifine 700	34,6	>99,7	0,015	0,015	0,25	0,8-2,5	3,5-7,0	20-32

2.1.5. Alümina

Alümina, hidratlı bileşikler (özellikle gibsit, böhmit veya diaspor) yüksek sıcaklıklarda kademeli olarak su kaybederek bir dizi geçiş fazına dönüşmektedir. Bu dönüşüm sırasıyla χ , κ , γ , δ , θ ve son olarak kararlı α - Al_2O_3 fazına ulaşmaktadır. Bu fazlar arasında özellikle γ - Al_2O_3 , yüksek özgül yüzey alanı ve gözenekli yapısı nedeniyle katalizör taşıyıcısı ve adsorban olarak yaygın kullanılırken, α - Al_2O_3 fazı düşük yüzey alanı ve yüksek termal kararlılığı sayesinde Hall-Héroult elektrolizinde kullanılan ana fazdır. Bu faz dönüşümleri genellikle Bayer prosesi sonrası kalsinasyon aşamasında gerçekleşmekte ve dönüşüm sıcaklıkları kullanılan ham madde ve ısı işlem süresine bağlı olarak değişebilmektedir. Alümina (Al_2O_3), yüksek sıcaklık dayanımı, kimyasal kararlılığı, sertliği ve elektriksel yalıtkanlığı sayesinde çok geniş endüstriyel kullanım alanına sahip stratejik bir seramik oksittir. Dünya genelinde üretilen alüminanın yaklaşık %90'ı, metalik alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Alüminanın geri kalan yaklaşık

%10'luk kısmı, çeşitli endüstriyel ve teknolojik alanlarda değerlendirilmektedir. Bu kullanım alanları aşağıda detaylı şekilde açıklanmıştır:

Refrakter ve Seramik Malzemeler: Alümina, 2000°C'ye kadar dayanım gösterebilen yapısı sayesinde refrakter malzeme üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Fırın astarları, ergitme potaları, döküm kalıpları ve yüksek sıcaklıkta çalışan teknik seramik bileşenlerinde tercih edilmektedir. Ayrıca elektriksel yalıtkanlık özelliği sayesinde yüksek gerilim izolatörlerinde ve seramik kaplamalarda da kullanılmaktadır (Othmer, 2007)

Aşındırıcı Malzemeler: Mohs sertliği 9 olan alümina, en sert sentetik malzemelerden biridir. Bu nedenle zımpara taşları, kesme diskleri, parlatma ve taşlama tozlarında aşındırıcı madde olarak kullanılmaktadır. Doğal veya sentetik korindon formu, bu tür uygulamalarda yüksek performans sağlamaktadır.

Katalizör ve Adsorban Uygulamaları: Yüksek yüzey alanına sahip aktif alümina, petrokimya ve çevre mühendisliği alanlarında katalizör taşıyıcısı veya adsorban olarak kullanılmaktadır. Özellikle hidro-desülfürizasyon, reforming ve su arıtma proseslerinde etkin bir yüzey maddesidir. Ayrıca hava kurutucularında nem tutucu olarak görev yapmaktadır.

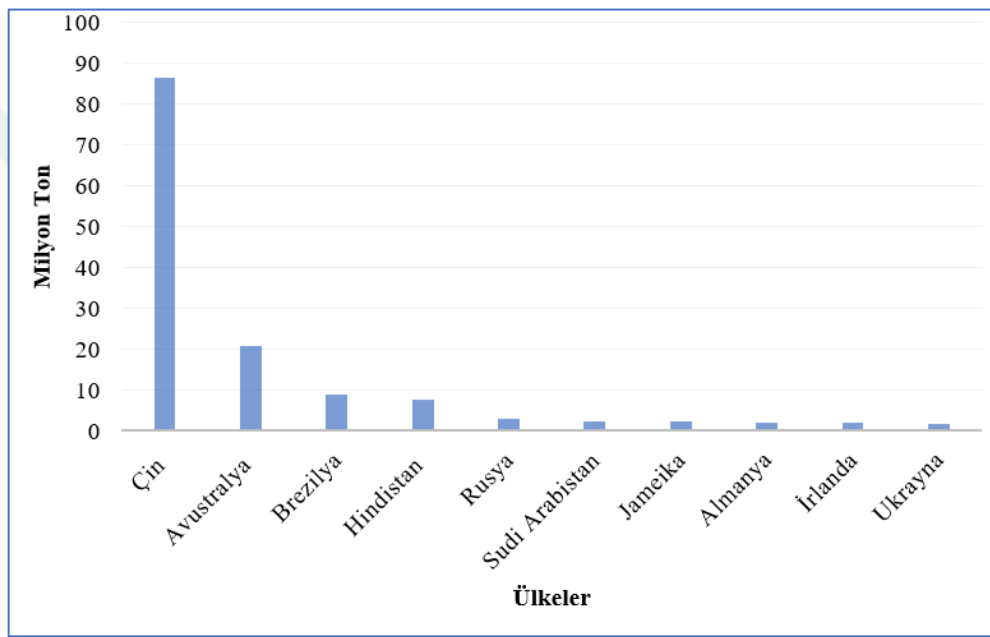
Elektronik, Cam ve Emaye Sanayi: Alümina, cam ve emaye üretiminde kimyasal dayanımı ve sertliği artırıcı katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Mikroelektronik sektöründe ise entegre devre tabanlarında ve yalıtkan seramik substratlarda kullanımı yaygındır. Bu özellikleri sayesinde hem mekanik hem de elektriksel performans artışı sağlamaktadır.

Tıbbi ve Diğer Uygulamalar: Biyouyumlu özellikteki alümina, tıbbi implantlarda (örneğin kalça protezleri ve diş porselenleri) kullanılmaktadır. Ayrıca boya, kozmetik ve parfüm gibi tüketim ürünlerinde dolgu veya aşındırıcı ajan olarak da değerlendirilmektedir. Alümina endüstriyel açıdan yalnızca alüminyum üretimi için değil; aynı zamanda refrakter, seramik, kimyasal, elektronik ve biyomedikal sektörler için de vazgeçilmez bir malzeme konumundadır.

2023 yılı için dünyada toplam alümina üretimi yaklaşık 141,9 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Şekil 2.11'de 2023 yılı itibarıyla dünyada alümina üretiminin ülkelere

göre dağılımı görülmektedir (SMM, 2024). Çin yaklaşık 86 milyon ton üretim ile açık ara farkla dünya lideridir ve küresel üretimin yaklaşık %60'tan fazlasını tek başına gerçekleştirmektedir. Çin'i, Avustralya yaklaşık 20 milyon ton üretim ile ikinci sırada izlemektedir. Brezilya, Hindistan ve Rusya sırasıyla 9-7-5 milyon ton civarındaki üretim miktarlarıyla orta ölçekli üretici ülkeler grubunda yer almaktadır.

Daha düşük üretim değerlerine sahip ülkeler arasında Suudi Arabistan, Jamaika, Almanya, İrlanda ve Ukrayna bulunmaktadır. Bu ülkelerin üretim miktarları 1–3 milyon ton aralığındadır ve toplam küresel üretime katkıları sınırlıdır.



Şekil 2.11. 2023 yılı ülkelere göre alümina üretimi (SMM, 2024)

Çizelge 2.15'te düşük alfa ve yüksek alfa alümina arasındaki temel farklar, üretim süreçleri ve kullanım alanları verilmektedir. Düşük alfa alümina, Hall-Hérault elektrolizinde alüminyum üretimi için tercih edilen, yüksek saflıkta ancak reaktif yapılı bir hammaddedir. Bu tür alümina, γ -, δ - ve θ -fazlarının karışımından oluşmakta ve 1000-1150 °C aralığında elde edilmektedir. Yüksek spesifik yüzey alanı (60-120 m²/g) ve yüksek reaktivitesi nedeniyle elektrolit beslemesi ve metalürjik uygulamalarda uygundur.

Buna karşılık, yüksek α -alümina tamamen α -Al₂O₃ fazında, 1200-1400°C'de sinterlenmiş, düşük reaktiviteye sahip ve yoğunluğu yüksek (3.9-4.0 g/cm³) bir malzemedir. Bu nedenle seramik, refrakter, zımpara, kaplama ve elektronik taban plakası gibi yüksek sıcaklık ve mekanik dayanım gerektiren uygulamalarda kullanılmaktadır.

Yüksek α -alüminanın tam kristalin korundum yapısı, termodinamik kararlılığı ve düşük yüzey alanı, onu teknik seramik üretiminde ideal hale getirmektedir.

Çizelge 2.15. Düşük α - alümina- alüminyum hammaddesi ve yüksek α -alümina özellikleri

Özellik	Düşük α -Alümina- Alüminyum Hammaddesi	Yüksek α - Alümina
Tanım	Hall-Héroult elektrolizinde alüminyum üretimi için kullanılan yüksek saflıkta, ancak reaktif yapılı alümina türüdür.	Yüksek sıcaklıkta (1200-1400°C) sinterlenmiş, tamamen α -Al ₂ O ₃ fazına dönüşmüş, düşük reaktiviteye sahip alümina türüdür.
Kimyasal Saflık, (% Al₂O₃)	99,5-99,8	99,8-99,99
Faz Yapısı	γ -, δ -, θ -alümina fazlarının karışımı; amorf ve geçici fazlar içerir.	Tamamen α -Al ₂ O ₃ fazında (termodinamik olarak en kararlı yapı).
Kristal Yapı	Kısmen kristalin veya amorf	Tam kristalin korundum (hekzagonal) yapı
Spesifik Yüzey Alanı (m²/g)	60-120	1-3
Tane Boyutu (µm)	30-80	0,3 -5
Yoğunluk (g/cm³)	3,6-3,8	3,9-4,0
Reaktivite	Yüksek- elektroliz prosesi için uygundur.	Düşük- sinterleme, seramik ve kaplama uygulamaları için uygundur.
Üretim Sıcaklığı (°C)	1000-1150	1200-1400
Kullanım Alanları	Hall-Héroult alüminyum üretimi Elektrolit beslemesi Alüminyum metalürjisi	Seramik, refrakter, zımpara ve kaplama malzemeleri Elektronik substratlar Yüksek sıcaklık izolatorleri
Görünüm	Beyaz, ince granül veya toz	Sert, iri kristalli beyaz toz

2.1.5.1. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası alümina üretimi

Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında tesislerinde boksit cevherinden ilk alümina üretimi 1973 yılında gerçekleştirilmiş olup, yıllık 200.000 ton kapasiteye sahip döner fırınlarda üretilen alümina, elektroliz sürecinde alüminyum üretiminin temel hammaddesi olarak kullanılmıştır. 2017 yılında gerçekleştirilen modernizasyon ve yatırım çalışmaları kapsamında akışkan yataklı fırın (CFB) devreye alınmış ve düşük alfa içerikli alümina üretimine başlanmıştır.

Bu sayede elektroliz hücrelerinde kullanılan alümina, akışkan yataklı fırından temin edilmeye başlanmıştır. 2018 yılında döner fırınlarda seramik, refrakter ve aşındırıcı sanayilerinde kullanılmak üzere yüksek alfa fazlı alümina üretimi gerçekleştirilmiş; farklı alfa fazı oranlarına ve yüzey alanlarına sahip beş yeni ürün grubu (EtiAlu 375, 345, 313,

refrakter ve aşındırıcı endüstrilerinde kullanılmaya uygun, yüksek katma değerli ileri alümina ürünleri haline getirmektedir.

Çizelge 2.16. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında üretilen alümina ürünlerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri

	% A.Z (300- 1000°C)	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃	% SiO ₂	% Na ₂ O	% α - Alümina	Gerçek Yoğunluk g/cm ³	Yüzey Alanı m ² /g	Tane boyutu D50-µm
Metalik Alüminyum Hammadresi Alümina (Düşük Alfa)	< 1,0	> 98,7	<0,02	<0,02	<0,25	< 5	3,4-3,55	70-90	>70
Eti Ticari Alüminalar (Yüksek Alfa- EtiAlu - EtiAluox)	< 0,7	> 98,8	<0,03	<0,03	<0,3	25-100	>3,6	1,5-50	2-50

2.1.6. Alüminyum

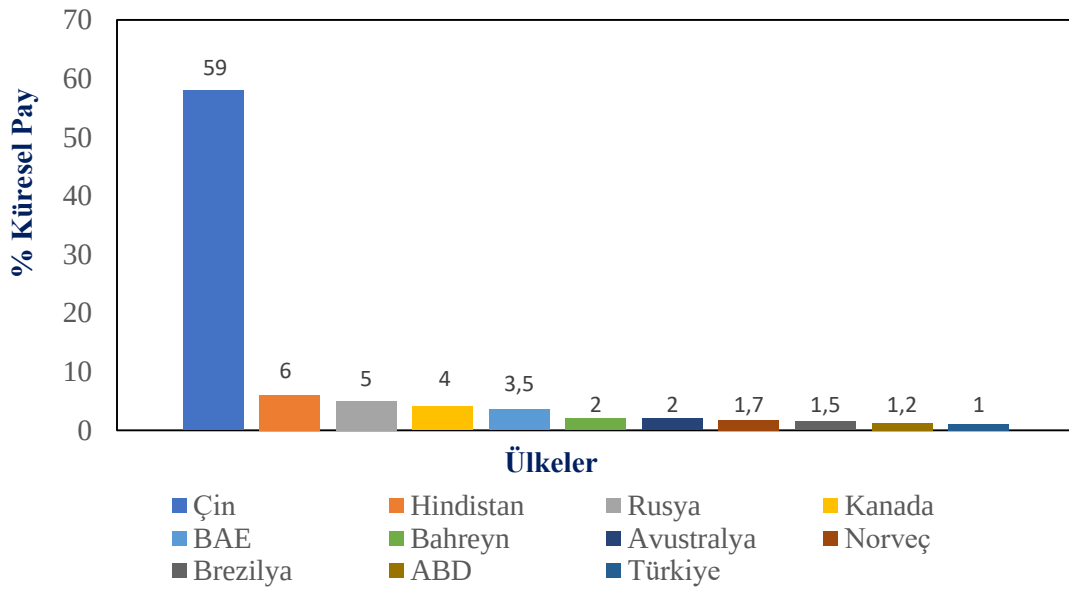
Alüminyum periyodik tablonun 13. grubunda yer alan gümüş-beyaz renkte bir metaldir. Yerkabuğunda en bol bulunan metalik element olmasına rağmen doğada elementel halde bulunmaz. Daha çok kararlı oksitler, hidroksitler ve silikatlar şeklinde ortaya çıkmaktadır. İlk ticari alüminyum üretimi 1854 yılında H.Saint-Claire Deville tarafından, sodyum metalinin ergimiş sodyum alüminyum klorür ile reaksiyona sokulmasıyla gerçekleştirilmiştir. Ancak alüminyumun seri üretimi, 1886 yılında alümina (Al₂O₃)’nın ergimiş kriyolit içerisinde çözündürülerek elektrolitik indirgenmesi yönteminin geliştirilmesiyle mümkün olmuştur. Bu yöntem, Amerika Birleşik Devletleri’nde C.M. Hall ve Fransa’da P. Héroult tarafından birbirinden bağımsız olarak bulunmuştur. Günümüzde tüm endüstriyel alüminyum üretimi, önceden pişirilmiş karbon anotlar veya kendi kendine pişen Söderberg anotları kullanılan Hall–Héroult hücrelerinde gerçekleştirilmektedir (Sanayi Genel Müdürlüğü, 2022).

Alüminyum, birçok istenilen fiziksel özelliğe sahiptir. Dövülebilir ve hafif bir metaldir. Saf alüminyum nispeten yumuşak ve zayıf olmasına rağmen, güçlü alaşımlar oluşturabilmektedir. Ayrıca yüksek ısı ve elektriksel iletkenliğe sahiptir.

Yüzeyinde kendiliğinden oluşan oksit tabakası sayesinde korozyona karşı dayanıklıdır. Çoğu aside karşı dirençli olmakla birlikte, alkali çözeltiler bu oksit tabakasını çözerek hızlı korozyona neden olmaktadır.

2024 yılı için dünya birincil alüminyum üretimi yaklaşık 72,76 milyon ton olarak verilmiştir. Şekil 2.13’te verilen grafiğe göre, 2024 yılı dünya birincil alüminyum üretiminde Çin açık ara lider konumda olup yaklaşık 43 milyon ton üretimle küresel

üretimin %59'unu tek başına gerçekleştirmiştir. Çin'i sırasıyla 4,2 milyon ton ile Hindistan, 3,8 milyon ton ile Rusya ve 3,2 milyon ton ile Kanada takip etmektedir. Orta Doğu'da özellikle Birleşik Arap Emirlikleri (2,7 milyon ton) ve Bahreyn (1,6 milyon ton) bölgesel üretimde öne çıkarken, Avustralya, Norveç, Brezilya ve ABD yaklaşık 1 milyon ton civarında üretim gerçekleştirmektedir. Türkiye'nin 2024 yılı birincil alüminyum üretimi ise yaklaşık 80 bin ton seviyesinde olup, dünya üretimindeki payı %1'in altında kalmaktadır. Türkiye küresel ölçekte büyük birincil üretici olmaktan ziyade, daha çok yarı mamul ve mamul alüminyum ürünlerinde rekabet gücüne sahiptir (Pistilli, 2025).



Şekil 2.13. 2024 yılı ülkelerin dünya alüminyum üretimindeki % payı

2.1.6.1. Alüminyumun özellikleri

Alüminyum, düşük yoğunluğu ($2,70 \text{ g/cm}^3$) ile çeliğin yaklaşık üçte biri kadar hafif bir metaldir ve bu özelliği sayesinde özellikle ulaşım ve inşaat sektörlerinde enerji tasarrufu ve yük azaltımı açısından önemli avantaj sağlamaktadır.

Saf haliyle nispeten yumuşak olmasına karşın, alaşım halinde kullanıldığında yüksek çekme dayanımı (yaklaşık 62 MPa) ve 65 GPa'lık elastikiyet modülüyle oldukça sağlam bir malzeme haline gelmektedir. Yüzeyinde kendiliğinden oluşan ince Al_2O_3 tabakası sayesinde yüksek korozyon direncine sahiptir ve bu tabaka metali paslanmaya karşı korumaktadır. Isıl iletkenliği $229 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ ve elektriksel direnci $2,67 \times 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$ olan alüminyum, enerji iletim hatları ve ısı değiştiricilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca özgül ısısının 0,90 kJ/kg·K olması, ısı transferi gerektiren uygulamalarda verimlilik sağlamaktadır. Dövme, ekstrüzyon, bükme ve kaynak gibi işlemlerle kolayca şekillendirilebilir olması, üretim süreçlerinde önemli bir avantaj sunmaktadır. Bununla birlikte, geri dönüştürülebilirliği oldukça yüksektir; yeniden üretim süreci, birincil alüminyum üretimine göre yaklaşık %95 daha az enerji tüketmektedir. Bu yönleriyle alüminyum, hafifliği, dayanıklılığı, korozyon direnci, iletkenliği ve sürdürülebilirliği sayesinde modern endüstrinin temel mühendislik malzemelerinden biri olarak kabul edilmektedir (Çakanyıldırım ve Gürü, 2021).

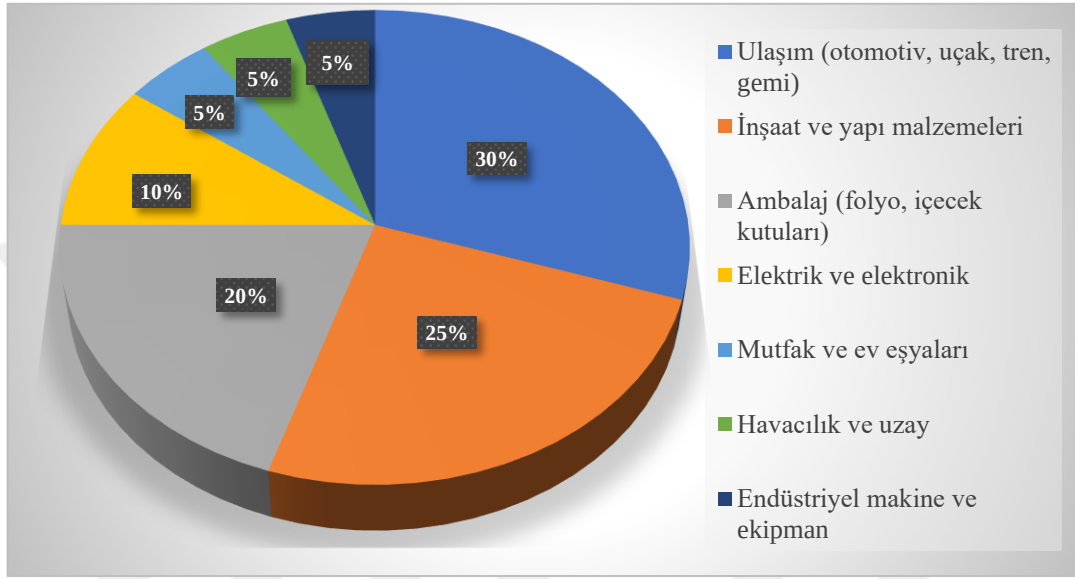
2.1.6.2. Alüminyumun kullanım alanları

Alüminyum, düşük yoğunluğu ve yüksek mukavemeti sayesinde özellikle havacılık endüstrisinde tercih edilen en önemli yapısal metallerden biridir. Hafifliği, taşıtların toplam ağırlığını azaltarak yakıt verimliliğini artırmakta ve performansın iyileşmesine katkı sağlamaktadır. Bu nedenle, yalnızca uçak ve uzay araçlarında değil, aynı zamanda otomotiv, demiryolu ve deniz taşımacılığı gibi diğer ulaşım alanlarında da çelik ve bakır gibi ağır metallere alternatif olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Alüminyum ve alaşımlarının kullanımı, makine imalatı ve konstrüksiyon mühendisliği uygulamalarında da önemli avantajlar sunarak sistemlerin hem ekonomik hem de yapısal olarak optimize edilmesini mümkün kılmaktadır. Ayrıca inşaat sektöründe, cephe kaplamalarından taşıyıcı elemanlara kadar pek çok yapısal bileşende yer bulmuş ve dayanıklılığı, korozyon direnci ile estetik görünümü sayesinde bu alanda da vazgeçilmez bir malzeme haline gelmiştir. Şekil 2.14'te görüldüğü üzere, en yüksek payı %30 ile ulaşım sektörü oluşturmaktadır. Burada otomobil, uçak, tren ve gemi gövdelerinde kullanılarak hafifliği sayesinde yakıt tasarrufu ve performans artışı sağlamaktadır. İnşaat ve yapı malzemeleri alanında (%25), cephe kaplamaları, pencere ve kapı sistemlerinde korozyon direnci ve estetik görünümüyle tercih edilmektedir.

Ambalaj sektörü (%20), özellikle alüminyum folyo, içecek kutuları ve gıda ambalajlarında, malzemenin hafifliği, dayanıklılığı ve geri dönüştürülebilirliği sayesinde öne çıkmaktadır. Elektrik ve elektronik endüstrisi (%10), alüminyumun mükemmel iletkenlik özelliklerinden yararlanarak enerji iletim hatları, kondansatörler ve elektronik bileşenlerde kullanılmaktadır. Daha küçük oranlarda olmak üzere mutfak ve ev eşyaları (%5), havacılık ve uzay (%5) ile endüstriyel makine ve ekipman (%5) sektörlerinde de önemli rol oynamaktadır. Mutfak gereçlerinde yüksek ısı iletkenliği ve korozyon direnci,

havacılıkta ve uzay uygulamalarında ise hafiflik ile yüksek mukavemet kombinasyonu tercih nedenidir.

Endüstriyel makine ve ekipmanlarda ise alüminyum, korozyon dayanımı ve işlenebilirliği sayesinde pompa gövdeleri, basınç kapları ve boru sistemlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çok yönlülüğü, alüminyumu hem endüstriyel hem de günlük yaşamda vazgeçilmez bir malzeme haline getirmektedir (Majumder, 2025).



Şekil 2.14. Alüminyum kullanım alanları % dağılım grafiği

2.1.6.3. Alüminyum üretim prosesi

Alüminyum üretimi, Bayer prosesiyle elde edilen saf alümina (Al_2O_3)'nın elektrolitik olarak indirgenmesi esasına dayanmaktadır. Bu işlem, yüksek sıcaklıkta (yaklaşık $950-970^\circ\text{C}$) erimiş kriyolit (Na_3AlF_6) banyosu içinde yürütülmektedir. Alümina, doğrudan elektrik akımı (DC) uygulanan elektroliz hücrelerine (pot line) beslenmektedir. Hücrenin tabanı katot, üst kısmına yerleştirilen karbon bloklar ise anot görevini görmektedir. Şekil 2.15'te alüminyum üretim aşamaları verilmiştir.

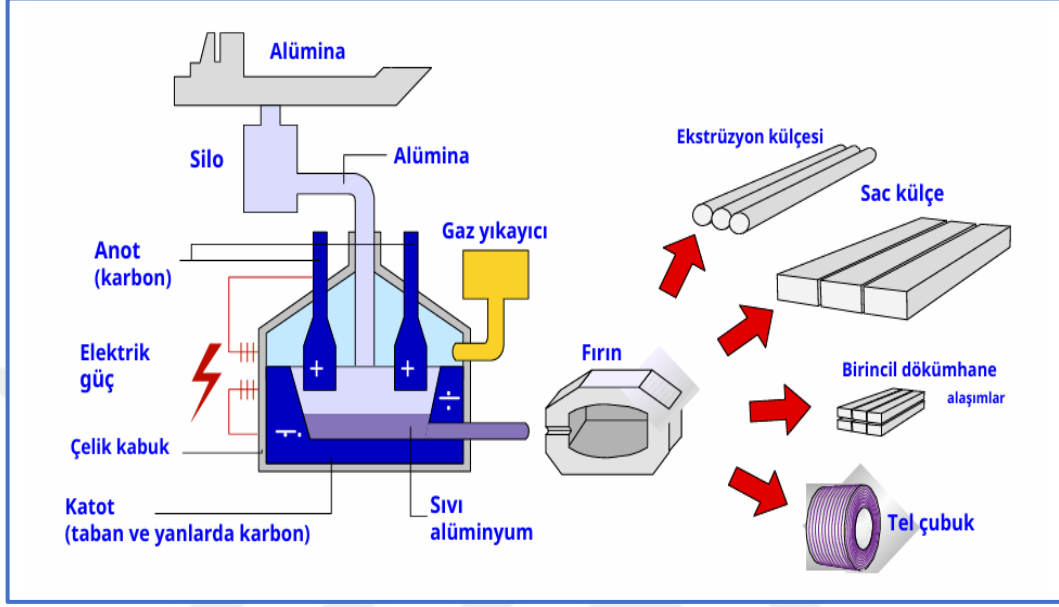
Elektroliz sırasında, alümina eriyik içinde Eşitlik 2.14'e göre iyonlarına ayrılmaktadır.



Katotta Eşitlik 2.15'teki indirgeme reaksiyonu gerçekleşmekte ve alüminyum metali oluşmaktadır.



Anotta ise Eşitlik 2.16'ya göre karbonun oksitlenmesiyle karbondioksit gazı meydana gelmektedir.



Şekil 2.15. Alüminyum üretimi aşamaları (Kvande ve Drablös, 2014)

Bu tepkimeler sonucunda üretilen sıvı alüminyum, yoğunluğu nedeniyle hücre tabanında birikmektedir. Sıvı alüminyum belirli aralıklarla alınarak döküm tesislerine taşınmakta ve burada külçe (ingot), slab, billet veya diğer yarı mamul ürün formlarına dönüştürülmektedir. Süreç boyunca ortaya çıkan florürlü gazlar ve toz emisyonları, çevreye salınmadan önce kuru arıtma sistemlerinde (dry scrubbing) arıtılmaktadır. Bu sistemlerde kullanılan alümina, florür bileşenlerini absorbe ederek zenginleştirilmiş alümina hâline gelmekte ve yeniden elektroliz sistemine geri beslenmektedir.

Hall-Héroult prosesinde enerji kullanımı yüksektir. Bir ton alüminyum için ortalama 13.000-15.000 kWh elektrik tüketimi gerekmektedir. Ancak modern ön pişirilmiş (prebaked) anot teknolojileri ve ısı geri kazanım sistemleriyle enerji verimliliği artırılmaktadır. Bu sayede alüminyum, yüksek enerji ihtiyacına rağmen yüksek saflıkta (%99,7-99,9 Al) ve endüstriyel ölçekte ekonomik olarak üretilabilmektedir.

Hall-Héroult alüminyum elektrolizinde Prebaked (ön pişirilmiş) anot ve Söderberg anot olarak iki tip anot vardır. Her ikisinin de temel amacı elektroliz sırasında alümina içindeki oksijenin karbonla birleşerek CO₂ oluşturulmasını sağlamaktır. Ancak üretim yöntemleri, yapısal özellikleri ve performansları bakımından oldukça farklıdır.

Prebaked anotlar, alüminyum üretiminde modern ve çevreci teknoloji olarak kabul edilmektedir. Bu anotlar, elektroliz hücresine yerleştirilmeden önce ayrı bir fırında pişirilmektedir. Anot hamuru, kalsine petrol koku ve katran ziftinin karışımından oluşmaktadır. Kalsine kok, anotun iletkenliğini ve mekanik dayanımını sağlarken; katran zifti bağlayıcı (binder) olarak görev yapmaktadır. Hammadde karışımı yaklaşık 160-180°C’de ısıtılmakta, homojen hale getirildikten sonra presleme veya ekstrüzyon yöntemiyle istenen boyutlarda bloklar haline getirilmektedir. Şekillendirilmiş anot blokları, pişirme fırınlarında 1100-1200°C arasında birkaç gün boyunca inert atmosferde pişirilmektedir. Bu işlemde zift gaz hâline geçmekte, koklaşma oluşmakta ve anot yüksek mekanik dayanım kazanmaktadır. Pişirilen anot bloklarının üst kısmına, akım iletimini sağlayan çelik çubuk monte edilmektedir. Bu işlem “rodlama” olarak adlandırılmaktadır. Hazırlanan anotlar, elektroliz hücrelerine (pot line) yerleştirilmektedir. Kullanım ömrü dolan (yaklaşık 25-30 gün) anotlar çıkarılmakta, kullanılmış anot olarak yeniden işlenmek üzere geri dönüştürülmektedir (Grjotheim ve Kvande, 1993).

Söderberg anot teknolojisi, daha eski bir yöntemdir ve anotun pişirilmesi hücre içinde gerçekleşmektedir. Prebaked anotlarda olduğu gibi petrol koku ve katran zifti karışımı hazırlanmakta, ancak bu karışım pişirilmemektedir. Hazırlanan anot hamuru, doğrudan hücredeki anot kabına beslenmektedir. Elektroliz işlemi sırasında oluşan yüksek sıcaklık (yaklaşık 950°C) hamuru yavaş yavaş pişirmektedir. Hamurun alt kısmı elektroliz ısısı ile sertleşip koklaşırken, üst kısmı sürekli olarak yeni hamur beslemesiyle doldurulmaktadır. Böylece anot, sürekli yenilenen bir yapı oluşturmaktadır. Söderberg anotlarda gaz çıkışı (özellikle PAH-poliaromatik hidrokarbon) fazla olduğundan, çevre kirliliği açısından olumsuzluklar taşımaktadır. Bu nedenle, modern tesislerde bu teknoloji büyük oranda terk edilmiştir.

2.1.6.4. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası metalik alüminyum üretim prosesi

Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası, Türkiye’nin ilk birincil alüminyum üreticisi olarak 1974 yılında faaliyete geçmiştir. Şirket, üretim faaliyetlerine 100 kA’lık Söderberg teknolojisi ile kurulmuş, “end-to-end” düzeninde tasarlanmış iki potline ve toplam 248 pot kapasitesiyle başlamıştır. Zamanla gelişen teknoloji ve artan çevre duyarlılığı doğrultusunda Eti Alüminyum A.Ş., 2015 yılında kapsamlı bir modernizasyon programı gerçekleştirerek Söderberg sisteminden Prebaked teknolojisine geçmiştir. SAMİ iş birliğiyle yürütülen proje kapsamında, “side-by-side” düzeninde tasarlanmış ve SY 300

teknolojisine sahip 94 pot içeren yeni bir potline kurulmuştur. Şekil 2.16’da Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasının yeni elektroliz hücresi verilmiştir. Bu modernizasyon sonucunda tesisin yıllık üretim kapasitesi 60.000 ton alüminyumdan 74.000 tona yükselmiş; aynı zamanda enerji tüketimi önemli ölçüde azaltılarak 15.600 kWh/ton-Al seviyesinden 13.400 kWh/ton-Al düzeyine indirilmiştir. Böylece hem enerji verimliliği artırılmış hem de çevre dostu bir üretim yapısına geçiş sağlayarak Türkiye’nin alüminyum sanayisinde sürdürülebilir kalkınmaya katkıda bulunulmuştur.



Şekil 2.16. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası Elektroliz Hücreleri

2.2. Lityum

Lityum 1817 yılında İsveçli kimyacı Arfvedson tarafından petalit içerisinde keşfedilmiştir. Lityum ismi Yunanca litheos –taş anlamına gelen kelimedenden türetilmiştir. Lityum periyodik tablonun 1 A grubunda yer almaktadır ve atom ağırlığı 6,94, atom numarası 3’tür. Lityum atomunun iyonlaşma potansiyeli (1 elektron hareketi için gerekli enerji) diğer alkali metallere göre fazladır. İyonlaşma enerjileri; Li: 5.37eV, Na: 5.09, K: 4.32, Rb: 4.19, Cs: 3,86 eV olarak verilmektedir. Genellikle mineraller (spodümen, lepidolit, petalit) veya tuzlu su kaynaklarında (tuz gölleri, tuzlu sular) bulunmaktadır. Düşük yoğunluğu ve yüksek elektrokimyasal potansiyeli sayesinde modern endüstride kritik bir rol oynamakta olup özellikle lityum-iyon pillerde katot malzemesi olarak kullanılması, elektrikli araçlar, taşınabilir elektronik cihazlar ve enerji depolama sistemleri açısından stratejik önemini artırmaktadır. Hafifliği ve yüksek voltaj potansiyeli

sayesinde enerji yoğunluğu yüksek pillerin üretimine olanak sağlamaktadır (Kavanagh ve ark., 2018).

Bunun yanı sıra, cam ve seramik sektöründe termal şok direncini artırmak ve erime sıcaklığını düşürmek amacıyla kullanılan lityum, fırın camları, porselen ve özel cam üretiminde önemli katkılar sunmaktadır. Ayrıca, metalürji alanında alaşımlara hafiflik ve yüksek mukavemet kazandırırken; ilaç sanayisinde lityum karbonat ve lityum hidroksit, bipolar bozukluk gibi psikiyatrik hastalıkların tedavisinde kullanılmaktadır. Lityum rezervlerinin sınırlı sayıda ülkede yoğunlaşması, onu stratejik bir mineral haline getirmekte ve küresel ölçekte artan elektrikli araç ile enerji depolama talebi doğrultusunda önemini daha da artırmaktadır. 2024 yılında lityum üretiminin %65’lik payı mineral (sert kaya) kaynaklarından, %34’ü ise tuzlu su (brine) kaynaklarından sağlanmış olup, bu durum sert kaya madenciliğinin küresel arzda baskın hale geldiğini göstermektedir.

2.2.1. Lityum içeren mineraller

Lityum, doğada farklı mineral grupları içinde yer almakta olup, özellikle silikat ve fosfat esaslı mineraller en önemli lityum kaynaklarını oluşturmaktadır. Çizelge 2.17’de lityum içeren mineraller, kimyasal formülleri ve % lityum içerikleri verilmiştir.

Çizelge 2.17. Lityum mineralleri ve % lityum içerikleri (Nandihalli ve ark., 2024)

Mineral	Formül	Teorik Li içeriği (%)
Spodümen	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3,73
Petalit	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2,27
Ökriptit	LiAlSi_4	5,51
Bikitait	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,4
Lepidolit	$\text{KLi}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	3,84
Zinwaldit	$\text{KLiFeAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	1,59
Ambligonit	$(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{OH},\text{F})$	4,73
Montebrasit	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$	1-4
Litiyofillit	LiMnPO_4	4,43
Trifilit	LiFePO_4	4,4
Hektorit	$\text{Na}_{0,3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	1,93
Jadarit	$\text{LiNaAlSiB}_2\text{O}_7(\text{OH})$	2,85
Zebuyelit	Li_2CO_3	18,79
Elbait	$\text{Na}(\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{1,5})\text{Al}_6\text{Si}_6\text{B}_3\text{O}_{27}(\text{OH})_4$	1,11

Silikat grubuna ait mineraller arasında spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) ve ökriptit (LiAlSi_4) yüksek Li içeriğiyle öne çıkmaktadır. Spodümen, %3,73 teorik lityum içeriğiyle endüstride en yaygın kullanılan mineraldir. Petalit (%2,27 Li) ve bikitaıt (%3,4 Li) ise daha düşük Li içeriğine sahip olmalarına rağmen, belirli jeolojik koşullarda ekonomik öneme sahiptir.

Fosfat grubundaki minerallerden ambligonit $[(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{OH},\text{F})]$ ve montebrasit $[\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})]$ %1-5 arası değişen Li içerikleriyle önemli lityum kaynaklarıdır. Ayrıca trifilit (LiFePO_4) ve litiyofilit (LiMnPO_4) gibi fosfatlı minerallerin özellikle sentetik olarak üretilenleri katot malzemesi olarak kullanılmaktadır. Mikalı mineraller (örneğin lepidolit ve zinvaldit) ise daha kompleks bileşimlere sahip olup, ortalama %1,5–4 arasında Li içermektedirler. Özellikle lepidolit ($\text{KLi}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$) endüstriyel ölçekte işlenebilir bir Li kaynağıdır. Jadarit ($\text{LiNaAlSiB}_2\text{O}_7(\text{OH})$) gibi bor-silikat bileşimli mineraller, Sırbistan'daki Jadar yatağında olduğu gibi yeni jenerasyon Li kaynakları olarak değerlendirilmektedir. En yüksek teorik Li içeriğine sahip bileşik zebuyelit (Li_2CO_3 , %18,79 Li) olup, bu mineral aynı zamanda endüstriyel lityum karbonat üretiminde doğrudan referans bileşiktir (Yazıcı ve ark., 2022).

2.2.2. Lityum içeren tuzlu sular

Lityum içeren doğal salamuralar, lityum tuzlarının (özellikle LiCl , Li_2SO_4 , LiHCO_3 vb.) göl havzalarında, yeraltı tuzlu sularında veya jeotermal sistemlerde çözülmüş halde bulunduğu jeolojik ortamlardır. Bu tür çözeltiler, yüksek buharlaşma oranı ve kapalı havza koşullarında oluşmaktadır. Özellikle And Dağları çevresindeki “Lityum Üçgeni” (Bolivya–Şili–Arjantin) dünya rezervlerinin %60'ından fazlasını barındırmaktadır. Çizelge 2.18'de, dünyadaki başlıca tuzlu su tipi lityum yataklarının jeokimyasal ve hidrojeolojik özellikleri karşılaştırmalı biçimde verilmiştir.

Salamura tipi lityum yatakları, mineral (spodümen, lepidolit vb.) kaynaklarına göre daha düşük tenörlü (%0,01– %0,2 Li) olsalar da üretim maliyetlerinin düşük olması nedeniyle ekonomik açıdan çok önemlidir. Lityum salamuralar genellikle: kurak iklim koşullarında, kapalı göl havzalarında (Salar de Uyuni, Atacama ve Hombre Muerto), granit ve volkanik kayalardan türeyen lityumca zengin hidrotermal akışların buharlaşması sonucu gelişmiştir. Tuzlu suların içinde Li^+ iyonu genellikle Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{2+} gibi kanyonlarla birlikte bulunmaktadır. Anyonlar çoğunlukla Cl^- ve SO_4^{-2} 'tür.

Mg/Li oranı ve Ca/Li oranı üretim açısından kritik parametrelerdir (Stringfellow ve Dobson, 2021).

Çizelge 2.18. Salamura tipi lityum kaynaklarının lityum içeriği ve diğer özellikleri

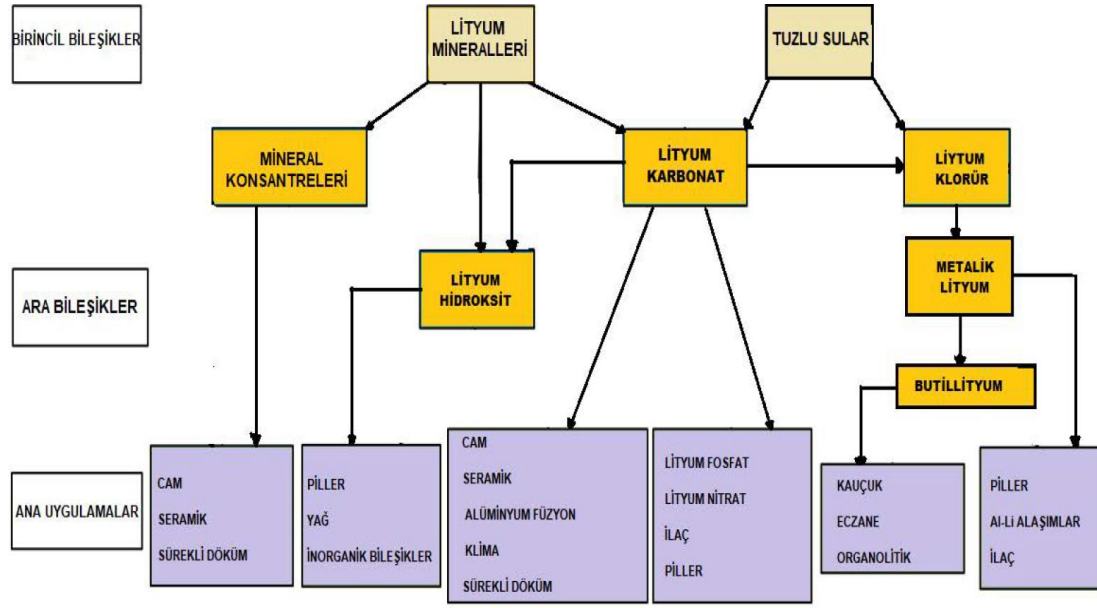
Yatak (Ülke)	Lityum içeriği (mg/L)	Mg/Li oranı	Na/K oranı	pH	Tuzluluk (g/L)	Ana iyonlar	Jeolojik Özellik
Salar de Atacama (Şili)	1,500 – 7,000	5 – 9	60 – 80	6 – 7	300 – 350	Li ⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Dünya'nın en yüksek Li tenörlü doğal salamurası. Brine yoğunluğu çok yüksek, düşük Mg/Li oranı avantaj sağlar.
Salar de Uyuni (Bolivya)	300 – 1,000	15 – 25	80 – 100	7 – 8	250 – 300	Li ⁺ , Mg ²⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Dünyanın en büyük rezervine sahip, fakat yüksek Mg/Li oranı zorluk yaratır.
Salar del Hombre Muerto (Arjantin)	300 – 800	1 – 3	60 – 70	6 – 7	220 – 260	Li ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Düşük Mg/Li oranı nedeniyle üretim için çok elverişli. Livent (FMC) tarafından işletilmektedir.
Salar de Olaroz (Arjantin)	400 – 1,000	10 – 15	80 – 100	6 – 7	200 – 250	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻	Allkem (Orocobre) işletmesi; orta tenör, dengeli iyon kompozisyonu.
Salar de Cauchari (Arjantin)	400 – 800	7 – 12	70 – 90	6 – 7	200 – 230	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ , Mg ²⁺	Atacama benzeri, Jujuy bölgesinde yer alır.
Silver Peak, Nevada (ABD)	200 – 400	3 – 6	80 – 100	8 – 9	150 – 200	Li ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Ticari üretim yapılan tek ABD lityum salamurası (Albemarle).
Qaidam Gölü Havzası (Çin)	200 – 500	20 – 30	100 – 120	8 – 9	200 – 300	Li ⁺ , Mg ²⁺ , Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻	Yüksek Mg/Li oranı, karmaşık proses gerektirir.
Zhabuye Gölü (Tibet, Çin)	600 – 1,000	3 – 6	90 – 100	9 – 10	250 – 300	Li ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃	Karbonat tipli salamura; lityum karbonat doğrudan çökebilir.
Smackover Formation (ABD, Arkansas)	100 – 600	8 – 12	70 – 100	6 – 8	180 – 240	Li ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻	Petrol tuzlu sularında (brine-in-oil) çözelti lityumu; doğrudan ekstraksiyon (DLE) çalışmaları yapılıyor.

En yüksek lityum içeriğine sahip olan Salar de Atacama (Şili) sahası, 1.500–7.000 mg/L aralığındaki Li⁺ konsantrasyonu ve düşük Mg/Li oranı (5–9) sayesinde üretim açısından en avantajlı rezerv olarak öne çıkmaktadır. Salar del Hombre Muerto (Arjantin)

ise düşük Mg/Li oranı (1–3) ve uygun iyon dengesiyle endüstriyel işletmeye son derece elverişlidir. Buna karşın Salar de Uyuni (Bolivya) her ne kadar dünyanın en büyük rezervine sahip olsa da yüksek Mg/Li oranı (15–25) nedeniyle kimyasal saflaştırma süreci zor ve maliyetlidir. Salar de Olaroz ve Salar de Cauchari gibi Arjantin'in diğer yatakları orta tenörlü olup dengeli iyon kompozisyonları sayesinde stabil üretim potansiyeli sunmaktadır. Kuzey Amerika'daki Silver Peak (Nevada) sahası, 200–400 mg/L Li içeriğiyle düşük tenörlü olmasına rağmen, hâlihazırda ABD'de ticari üretim yapılan tek lityum salamurasıdır. Qaidam Havzası (Çin) ve Zhabuye Gölü (Tibet) sahaları Asya'daki önemli kaynaklardır; özellikle Zhabuye Gölü, karbonat tipli salamura özelliğiyle doğrudan Li_2CO_3 çökmesine olanak tanınması bakımından dikkat çekmektedir. Son olarak Smackover Formasyonu (Arkansas, ABD), klasik tuz göllerinden farklı olarak petrol sahalarındaki derin tuzlu sular (brine-in-oil) içinde lityum çözeltisi barındırmakta ve bu nedenle doğrudan lityum ekstraksiyonu (DLE) teknolojilerinin odak noktalarından biridir.

Genel olarak, Çizelge 2.18'de görüldüğü üzere tuzlu göl kaynaklarının üretim uygunluğu yalnızca Li içeriğine değil, aynı zamanda Mg/Li oranı, tuzluluk, pH ve jeokimyasal bileşim gibi parametrelere de bağlıdır. Bu parametreler, özellikle saflaştırma aşamalarının verimliliğini ve üretim maliyetlerini belirleyen en kritik göstergelerdir.

Şekil 2.17'de, lityumun doğal kaynaklardan nihai ürünlere uzanan endüstriyel dönüşüm zinciri gösterilmektedir.



Şekil 2.17. Lityumun bileşikleri ve uygulama alanları (Celep ve ark., 2022)

Lityum, başlıca iki kaynak olan mineraller ve tuzlu sulardan elde edilmekte olup bu kaynaklardan üretilen lityum karbonat, lityum hidroksit ve lityum klorür gibi ara bileşikler, metalik lityum ve butil lityum gibi türevlerin üretiminde kullanılmaktadır. Lityum endüstrisinde, cevher veya tuzlu su (brine) kaynaklarından çıkarılan ham materyaller çeşitli fiziksel ve kimyasal zenginleştirme işlemlerine tabi tutularak farklı ara ve nihai ürünlere dönüştürülmektedir. Bu ürünler arasında mineral konsantreleri, lityum karbonat (Li_2CO_3), lityum hidroksit (LiOH), lityum klorür (LiCl), metalik lityum (Li) ve organolityum bileşikleri yer almaktadır.

Mineral konsantreleri, spodümen ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) ve lepidolit [$\text{KLi}_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$] gibi lityum minerallerinin kırma, öğütme, flotasyon ve manyetik ayırma gibi fiziksel zenginleştirme yöntemlerinden geçirilmesiyle elde edilen, yüksek Li_2O içeriğine sahip ara ürünlerdir.

Bu konsantreler genellikle %5–7 Li_2O düzeyine kadar zenginleştirilerek kimyasal işleme (örneğin sülfat veya karbonat dönüşümü) için uygun hale getirilmektedir.

Lityum karbonat (Li_2CO_3), hem mineral konsantrelerinden hem de tuzlu su kaynaklarından kimyasal çöktürme yöntemiyle elde edilmektedir. En yaygın ticari lityum bileşiğidir ve lityum iyon pillerin katot üretiminde, seramik ve cam sanayinde erime noktası düşürücü olarak, ayrıca ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır.

Lityum hidroksit (LiOH) genellikle lityum karbonatın kireç sütü ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ile reaksiyonu sonucu üretilmektedir. Özellikle yüksek nikel içerikli katot malzemeleri olan

NMC (LiNiMnCoO_2) ve NCA (LiNiCoAlO_2) sistemlerinde tercih edilen bir bileşiktir. Termal kararlılığı yüksek olduğu için yüksek enerji yoğunluklu bataryalar için stratejik öneme sahiptir.

Lityum klorür (LiCl) ise çoğunlukla tuzlu su kaynaklarından elde edilen lityum karbonatın hidroklorik asit (HCl) ile reaksiyona sokulmasıyla üretilmektedir. Bu bileşik, elektrolitik yöntemle metalik lityum üretiminde temel girdidir.

Metalik lityum (Li), LiCl 'nin ergimiş tuz elektrolizi ile üretilmektedir ve yüksek elektrokimyasal potansiyeli sayesinde batarya anot malzemesi, nükleer endüstri, alaşım üretimi ve ısı transfer sistemleri gibi birçok ileri teknoloji uygulamasında kullanılmaktadır.

Butillityum ($\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$), metalik lityumdan türetilen bir organolityum bileşiğidir. Güçlü bir baz ve nükleofil özellik göstermektedir. Bu nedenle organik sentez reaksiyonlarında, polimerizasyonlarda ve farmasötik ara ürün üretiminde reaktif madde olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Bu bileşikler; cam, seramik, pil, ilaç, yağlayıcı, alüminyum ergitme ve organik kimya endüstrilerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir. Böylece Şekil 2.17, lityumun madenden çıkarılıp kimyasal dönüşümler sonucunda çok çeşitli endüstriyel uygulamalara ulaşan stratejik bir hammadde olduğunu bütüncül biçimde ortaya koymaktadır (Celep ve ark., 2022). Küresel lityum bileşikleri üretiminde en büyük payı %60 oranla lityum karbonat (Li_2CO_3) oluşturmaktadır. Bunu %23 ile lityum hidroksit (LiOH) izlemekte, bu iki bileşik toplam üretimin yaklaşık dörtte üçünden fazlasını karşılamaktadır. Üretimde daha küçük oranlara sahip bileşikler arasında %5 ile metalik lityum, %4 ile butillityum ve %3 ile lityum klorür yer almaktadır. Geriye kalan %5'lik kısım ise diğer çeşitli lityum bileşiklerinden oluşmaktadır. Bu dağılım, lityum bileşiklerinin üretiminde karbonat ve hidroksit türlerinin açık ara baskın olduğunu göstermektedir (Yıldız, 2016).

2.2.3. Dünya genelinde lityum rezervleri

Dünya genelinde lityum rezervleri, özellikle elektrikli araçlar ve enerji depolama sistemleri için artan stratejik önemi nedeniyle giderek daha fazla dikkat çekmektedir. Devam eden arama ve keşif faaliyetleri sayesinde, tanımlanmış lityum kaynakları dünya genelinde önemli ölçüde artmış olup toplamda yaklaşık 98 milyon ton seviyesine ulaşmıştır. 2023 yılı verilerine göre, en büyük lityum rezervlerine sahip ülkeler ve tahmini rezerv miktarları aşağıdaki gibidir:

Bolivya, yaklaşık 21 milyon tonluk lityum rezervi ile dünya rezervlerinin en büyüğüne sahiptir. Bu rezervler büyük ölçüde Salar de Uyuni tuz gölünde bulunmakta olup, ekonomik üretim açısından henüz tam olarak kullanılmamaktadır. Arjantin, 20 milyon ton civarında lityum rezervi ile “Lityum Üçgeni” bölgesinin önemli bir parçasını oluşturmaktadır. Bu rezervler Salar del Hombre Muerto gibi tuz göllerinde yoğunlaşmıştır. Çin, hem mineraller hem de tuzlu çözeltiler formunda 6,8 milyon tonluk rezerv ile önemli bir oyuncudur. Ülke hem rezerv hem de üretim açısından stratejik bir konuma sahiptir. ABD, 12 milyon tonluk lityum rezervine sahiptir. Bu rezervler, ağırlıklı olarak Smackover formasyonu gibi mineral yataklarında bulunmaktadır ve üretim kapasitesi sınırlıdır. Şili, yaklaşık 11 milyon tonluk lityum rezervi ile ekonomik olarak çıkarılabilir tuz göllerine sahip olup başlıca kaynak Salar de Atacama’dır. Avustralya, mineraller (özellikle spodümen) aracılığıyla 7,9 milyon tonluk rezerv ile dünyanın en büyük üreticilerinden birisidir. Rezervler ağırlıklı olarak Batı Avustralya’da yer almaktadır. Diğer ülkelerdeki rezervler daha sınırlıdır. Örneğin, Kanada 2,9 milyon ton, Brezilya 0,73 milyon ton, Portekiz 0,27 milyon ton ve Zimbabve 0,69 milyon ton rezerv ile öne çıkmaktadır. Bu veriler, lityumun coğrafi dağılımının oldukça sınırlı olduğunu ve küresel elektrikli araç talebi ve enerji depolama ihtiyaçları düşünüldüğünde stratejik bir mineral olduğunu göstermektedir (Jaskula, 2024)

2.2.4. Küresel lityum üretimi

2023 yılı için dünya çapında lityum üretimi yaklaşık olarak 180.000 ton olarak gerçekleşmiştir. Dünya genelinde lityum üretimi, sınırlı sayıda ülkede yoğunlaşmıştır. En büyük üretici ülke Avustralya olup, yaklaşık 86.000 ton üretim ile küresel üretimin %48’ini sağlamaktadır. Avustralya’nın bu üstünlüğü, büyük ölçüde Batı Avustralya’daki spodümen minerallerinden kaynaklanmaktadır. Şili, ikinci sırada yer almakta ve yıllık yaklaşık 44.000 ton üretim ile küresel üretimin %24’ünü karşılamaktadır. Ülkenin lityum üretimi, başlıca Salar de Atacama tuz gölünden elde edilmektedir. Çin, 33.000 ton üretim ile dünya üretiminin %18’ini sağlamaktadır. Çin hem tuz gölleri hem de minerallerden lityum elde ederek üretimde stratejik bir konuma sahiptir (Venditti, 2024).

Arjantin, 9.600 ton üretim ile küresel üretimin %5,3’üne katkıda bulunurken, başlıca üretim kaynakları Salar del Hombre Muerto ve diğer tuz gölleridir. Brezilya, 4.900 ton üretim ile küresel üretimin %2,7’sini karşılamakta olup, lityum üretimi giderek artan bir trend göstermektedir. Zimbabve, yaklaşık 3.400 ton üretim ile %1,9’luk bir paya

sahiptir ve lityum üretimi özellikle Karoo bölgesindeki minerallerden sağlanmaktadır. Kanada, 3.400 ton üretim ile dünya üretiminin %1,9'una katkıda bulunmakta, özellikle Quebec bölgesi lityum mineralleri açısından önemlidir. Portekiz, 380 ton üretim ile küresel üretimde en küçük paya sahip ülkelerden birisidir ve Avrupa'da önemli bir lityum üretim merkezidir. Bu veriler, lityum üretiminin coğrafi olarak sınırlı sayıda ülkede yoğunlaştığını ve özellikle Avustralya, Şili ve Çin'in küresel lityum arzında kritik rol oynadığını göstermektedir (Jaskula, 2024).

2.2.5. Lityum bileşikleri

Endüstride en çok kullanılan ticari lityum bileşikleri lityum karbonat, lityum hidroksit, lityum klorür, lityum bromür, lityum florür, lityum fosfat ve lityum sülfat olarak sıralanabilir. Bu bileşikler, enerji depolama (batarya), cam-seramik, metalürji, ilaç ve kimya sektörlerinin temel hammaddeleri arasında yer almaktadır. Çizelge 2.19'da bazı lityum bileşikleri ve özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.19. Lityum bileşikleri ve özellikleri (Bergenheim ve ark., 2002)

Bileşik Adı	Kimyasal Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Lityum Oranı (% Li)	Yoğunluk (g/cm ³)	Çözünürlük (25°C, g/100 g su)
Lityum Karbonat	Li ₂ CO ₃	73.89	18	2,11	1,30
Lityum Hidroksit (Monohidrat)	LiOH·H ₂ O	41.96	16,5	1,51	12,80
Lityum Florür	LiF	25.94	27	2,64	0,13
Lityum Fosfat	Li ₃ PO ₄	115.79	18	2,53	0,027

En yaygın ticari bileşiklerden biri olan lityum karbonat (Li₂CO₃), beyaz kristal yapılı bir katıdır ve zayıf bazik özellik göstermektedir. Suda az çözünmekte ve ısıtıldığında karbondioksit salarak lityum oksit oluşturmaktadır. Lityum iyon pillerin katot malzemesi üretiminde, cam ve seramik endüstrisinde, ilaç sanayisinde ve alüminyum metalürjisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Lityum hidroksit (LiOH) ise genellikle monohidrat formunda bulunmakta, suda iyi çözünmekte ve güçlü bazik karakter göstermektedir. Nem çekici özelliği nedeniyle karbondioksitle tepkimeye girerek lityum karbonat oluşturmaktadır. Bu bileşik, özellikle yüksek nikel içerikli katot malzemelerinin üretiminde, gres ve yağlayıcı formülasyonlarında, hava arıtma sistemlerinde ve seramik endüstrisinde tercih

edilmektedir.

Lityum florür (LiF), yüksek erime noktasına sahip, kimyasal olarak kararlı ve iyonik bağ yapısına sahip bir katıdır. Optik malzemelerde UV geçirgenliği nedeniyle, metalürjide akı maddesi olarak, nükleer reaktörlerde ısı taşıyıcı tuz bileşeni şeklinde ve pillerde elektrolit katkısı olarak kullanılmaktadır.

Lityum fosfat (Li_3PO_4) ise beyaz, kristalimsi, termal olarak kararlı ve zayıf bazik özellikte bir bileşiktir. Düşük çözünürlüğüne rağmen yüksek iyonik iletkenliği sayesinde lityum demir fosfat (LiFePO_4) katot üretiminde önemli bir yer tutmaktadır. Ayrıca cam, seramik ve optik sektörlerinde termal genleşmeyi azaltıcı ve kimyasal dayanımı artırıcı katkı maddesi olarak değerlendirilmektedir. Bu dört temel bileşik, lityumun kimyasal çeşitliliğini ve çok yönlü endüstriyel değerini açıkça ortaya koymaktadır.

2.2.6. Lityum bileşikleri üretimi

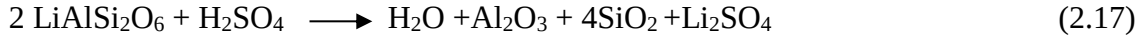
Lityum, birincil ve ikincil kaynaklardan üretilebilmektedir. Lityumun birincil kaynakları mineraller, killeri ve tuz gölleridir. Lityum minerallerinden; Spodumen, lepidolit, amligonit, petalit, zinwaldit ve killerin işlenmesi için asit liçi, alkali liçi, iyon değişimi, basınçlı liçi, biyolojik liçi ve klorlama prosesleri uygulanmaktadır. Tuzlu su kaynaklarından ise, solvent ekstraksiyonu/iyon değişimi, adsorpsiyon ve çökeltme proses teknikleri ile lityum üretimi gerçekleştirilmektedir. İkincil kaynakları olan lityum iyon pillerinden hidrometalürji, pirometalürji, hibrit ve biyolojik prosesler ile lityum geri kazanım çalışmaları da yapılmaktadır (Wise, 2018).

2.2.6.1. Li_2CO_3 üretimi

Lityum içeren göl suyu, havuzlara alınıp güneş enerjisi ile buharlaştırılmakta, lityum derişimi yükseltile çözeltiliye CaCl_2 ilave edilerek sülfat iyonunun jips formunda çökmesi sağlanmakta ve ortamdaki NaCl , KCl , MgCl_2 sülfat formunda çöktürülerek ayrılmaktadır. Lityum içeriği %4-6 arasındaki çözeltiliden bor ve magnezyum, ortama kireç ve soda külü ilave edilerek çöktürülmektedir. Sonrasında çözeltiliden Li_2CO_3 kristallendirilmektedir.

Minerallerden Li_2CO_3 eldesinde ise, H_2SO_4 ve Na_2CO_3 özütleme yöntemleri uygulanmaktadır. Öncelikle α -spodumen ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$), kalsine edilerek β -spodumen formuna dönüştürülmektedir. β -spodumen'in 200°C 'de asit ile kavurma işleminin

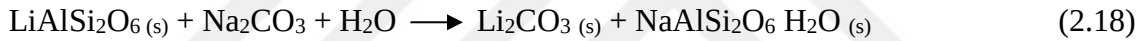
ardından Li_2SO_4 suya alınmakta, Na_2CO_3 ilavesi ve sıcaklığın yükseltilmesi ile Li_2CO_3 kristallendirilmektedir (Eşitlik 2.17).



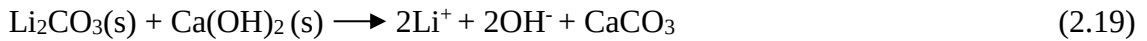
Na_2CO_3 özütlemesi ise 215°C 'de 20 bar basınçta otoklavda gerçekleşmektedir. Ortama CO_2 verilerek, çözülmeyen Li_2CO_3 , LiHCO_3 'e dönüşmekte, sonrasında ısıtma işlemi ile Li_2CO_3 kristallendirilmektedir (Yıldız, 2016).

2.2.6.2. Lityum hidroksit üretimi

Kalsine spodumen konsantresinden iki aşamalı alkali liç prosesi ile Li-iyon batarya hammaddesinde kullanılabilir saflıkta LiOH üretimi yapılmaktadır (Eşitlik 2.18). 1. aşamada β spodumen -lityum minerali, Na_2CO_3 ilavesi ile basınçlı reaktörde $200\text{--}220^\circ\text{C}$ 'de, 15 bar basınçta liç işlemine tabi tutulmasının ardından filtrasyon işlemi ile sıvı/katı ayrımı yapılmaktadır. Katı faz içerisinde $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (analcime), ara kademe Li_2CO_3 , kuvars ve diğer mineraller yer almaktadır.



2. aşamada bu katıya kireç sütü ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ilave edilerek atmosferik şartlarda yüksek sıcaklıkta reaksiyon gerçekleşmektedir. Reaksiyon sonrası uygulanan filtrasyon işlemi ile katı fazda $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 ve diğer mineraller ayrılmaktadır (Eşitlik 2.19).



Sıvı fazda ise LiOH çözeltisi elde edilmekte olup çözelti içerisindeki safsızlıklar çözelti filtrasyonu ve seçici iyon değiştiriciler ile ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Sıvı fazdaki LiOH , kristallendirilerek, Li-iyon bataryalarında katot malzemesi olan NCA (Nikel Kobalt Alüminat) ve NMC (Nikel Mangan Kobalt) üretiminde kullanılmaktadır (Tiihonen ve ark., 2019).

2.2.6.3. Lityum florür üretimi

Lityum florür, kimyasal formülü LiF olan, renksiz, yüksek erime noktasına (870°C) sahip, iyonik karakterli bir inorganik bileşiktir. Yüksek kimyasal kararlılığı, düşük nem çekiciliği ve geniş bant aralığı nedeniyle özellikle optik sistemlerde, seramiklerde, elektrolitlerde ve nükleer reaktörlerde (örneğin FLiBe-LiF-BeF_2 karışımı) yaygın biçimde kullanılmaktadır.

Lityum florür (LiF) endüstriyel ölçekte genellikle iki temel yöntemle

üretilmektedir. Birincisi, lityum karbonatın (Li_2CO_3) hidroflorik asit (HF) ile reaksiyona sokulması; ikincisi ise lityum hidroksitin (LiOH) doğrudan HF ile tepkimesidir. Her iki yöntem de, kontrollü sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmekte ve yüksek saflıkta, beyaz kristal yapıdaki LiF elde edilmektedir. Lityum karbonat temelli süreçte reaksiyon Eşitlik 2.20’de verilmiştir.



Reaksiyon ekzotermik olup 80-100°C sıcaklık aralığında yürütülmektedir. Oluşan karbon dioksit gazı ortamdan uzaklaştırılırken LiF çökeleği süzülerek kurutulmaktadır. Alternatif olarak, karbon içermeyen yüksek saflıkta üretim amacıyla lityum hidroksit kullanılmaktadır. Bu durumda gerçekleşen reaksiyon Eşitlik 2.21’de verilmiştir.



Bu ikinci yöntem, özellikle optik ve elektronik uygulamalarda kullanılan yüksek saflıktaki LiF üretiminde tercih edilmektedir.

2.2.6.4. Lityum fosfat üretimi

Lityum fosfat (Li_3PO_4), beyaz kristal yapılı, suda çok az çözünen ve kimyasal olarak kararlı bir bileşik olup, özellikle LiFePO_4 tipi katot malzemelerinin üretimi, cam-seramik katkıları, lityum iyon iletkenleri ve tampon çözeltiler gibi birçok endüstriyel ve elektrokimyasal uygulamada kullanılmaktadır. Endüstriyel ölçekte genellikle lityum karbonat (Li_2CO_3) veya lityum hidroksit (LiOH) gibi lityum tuzlarının, fosforik asit (H_3PO_4) ile reaksiyona sokulmasıyla üretilmektedir. En yaygın ve ekonomik yöntem, lityum karbonatın fosforik asitle tepkimesidir (Eşitlik 2.22).



Reaksiyon 60-90°C sıcaklık aralığında, hafif asidik ortamda ($\text{pH} \approx 6-7$) yürütülmektedir. Düşük çözünürlüğe sahip Li_3PO_4 çökerek ayrılmakta, ardından filtrelenip yıkanmakta ve 200-300°C’de kurutularak saf ürün elde edilmektedir. Yüksek saflık gerektiren batarya uygulamalarında ise lityum hidroksit (LiOH) doğrudan fosforik asitle Eşitlik 2.23’e göre reaksiyona sokularak karbon kaynaklı safsızlıklardan arındırılmış Li_3PO_4 üretimi gerçekleştirilmektedir.



Bu yöntem ekzotermik olup yaklaşık 60-80°C’de yürütülmekte ve yüksek saflıkta, batarya kalitesinde lityum fosfat üretilmektedir (Song ve ark., 2019).

2.2.7. Lityum bileşikleri kullanım alanları

Lityum, periyodik cetvelin en hafif metali olup yüksek elektro-kimyasal potansiyeli, ısı dayanımı ve kimyasal reaktivitesi sayesinde çok çeşitli bileşikler oluşturmaktadır. Bu bileşikler, farklı endüstriyel sektörlerde özel işlevlere sahip stratejik malzemelerdir. Başlıca kullanım alanları; Li-iyon bataryaları, seramik ve cam üretimi, yağlayıcı gresler, kimya ve polimer teknolojisi, hava arıtımı ve medikal uygulamalar ile metalürjik proseslerdir.

Enerji depolama sektörü (Li-iyon bataryalar): Lityum bileşiklerinin en yaygın kullanım alanı, lityum iyon bataryaların üretimidir. Bu alanda özellikle lityum karbonat (Li_2CO_3), lityum hidroksit ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve lityum fosfat (Li_3PO_4) ön plana çıkmaktadır. Lityum karbonat, LiCoO_2 , NMC (LiNiMnCoO_2) ve NCA (LiNiCoAlO_2) gibi katot malzemelerinin sentezinde temel girdidir. Lityum hidroksit ise yüksek nikel içerikli bataryalarda tercih edilmekte ve yüksek enerji yoğunluğu sağlamaktadır. Lityum fosfat ise LiFePO_4 tipi katot üretiminde kullanılmaktadır. Bu sistemler uzun çevrim ömrü ve termal kararlılık avantajı sunmaktadır. Son yıllarda elektrikli araç (EV) ve enerji depolama sistemlerinin yaygınlaşmasıyla bu bileşiklere olan talep hızla artmıştır (Chagnes ve Światowska, 2015).

Seramik ve cam endüstrisi: Lityum karbonat (Li_2CO_3) ve lityum florür (LiF) cam ve seramik üretiminde ergime sıcaklığını düşürmek, genleşme katsayısını azaltmak ve kimyasal dayanıklılığı artırmak amacıyla kullanılmaktadır. Bu sayede ısıl şok dayanımı yüksek, hafif ve optik olarak üstün cam-seramik ürünleri elde edilmektedir. Özellikle fırın emayeleri, seramik sırları ve ısıya dayanıklı camlarda lityum katkısı performans belirleyici rol oynamaktadır.

Yağlayıcı gres ve kozmetik sektörü: Lityum hidroksit ve lityum stearat ($\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{LiO}_2$), yağlayıcı greslerin üretiminde kritik bileşenlerdir. Lityum stearat, yağ asitlerinin LiOH ile nötralizasyonu sonucu elde edilen bir lityum sabunudur. Bu sabunlar yüksek sıcaklıklarda kararlı, suya dayanıklı ve uzun ömürlü greslerin temelini oluşturmaktadır. Ayrıca lityum sabunlarının kayganlık ve stabilite özelliklerinden dolayı bazı kozmetik ürünlerinde de katkı maddesi olarak kullanımı mümkündür (Kudryavtsev, 2016).

Kimya ve Polimer Endüstrisi: Bütilityum ($n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$), organolityum bileşikleri arasında en yaygın olanıdır ve son derece reaktif bir baz ve indirgeyici ajan olarak görev yapmaktadır. Özellikle sentetik kauçuk (SBR, polibütadien) üretiminde polimerizasyon başlatıcısı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca organik sentez reaksiyonlarında halojen-lityum değişiminde ve metalorganik sentezlerde kritik bir reaktiftir. Bu bileşiklerin kontrollü kullanımı yüksek saflıkta polimer ve farmasötik bileşiklerin sentezine olanak tanımaktadır.

Metalürji ve özel uygulamalar: Lityum florür (LiF) ve lityum alüminat (LiAlO_2) metalürjik işlemlerde önemli katkı maddeleridir. LiF , Hall-Héroult elektrolizinde kriyolit (Na_3AlF_6) karışımına eklenerek elektrolit özelliklerini iyileştirmekte ve alüminyumun saflaştırılmasına yardımcı olmaktadır. LiAlO_2 ise yüksek sıcaklık ve radyasyon dayanımı sayesinde seramik ve nükleer reaktör malzemelerinde kullanılmaktadır.

Hava Arıtımı ve Medikal Uygulamalar: Lityum hidroksit (LiOH), havadaki karbondioksiti absorbe etme özelliği sayesinde denizaltı, uzay aracı ve kapalı sistem ortamlarında hava arıtımında kullanılmaktadır. Lityum karbonat (Li_2CO_3) ise psikiyatride, özellikle bipolar bozukluk tedavisinde kullanılan en yaygın tıbbi lityum bileşiğidir. Bu nedenle lityum bileşikleri, yalnızca endüstriyel değil, aynı zamanda biyomedikal açıdan da kritik önem taşımaktadır (Kavanagh ve ark., 2018).

2024 yılı küresel nihai kullanım alanlarının tahmini dağılımı şu şekildedir: Li-iyon bataryaları %80; seramik ve cam %7; yağlayıcı gresler %4; metalürjik uygulamalar %2; hava arıtımı %1; medikal kullanım %1; ve diğer kullanımlar %5'tir (Jaskula, 2025).

2.2.8. Lityum iyon bataryaları

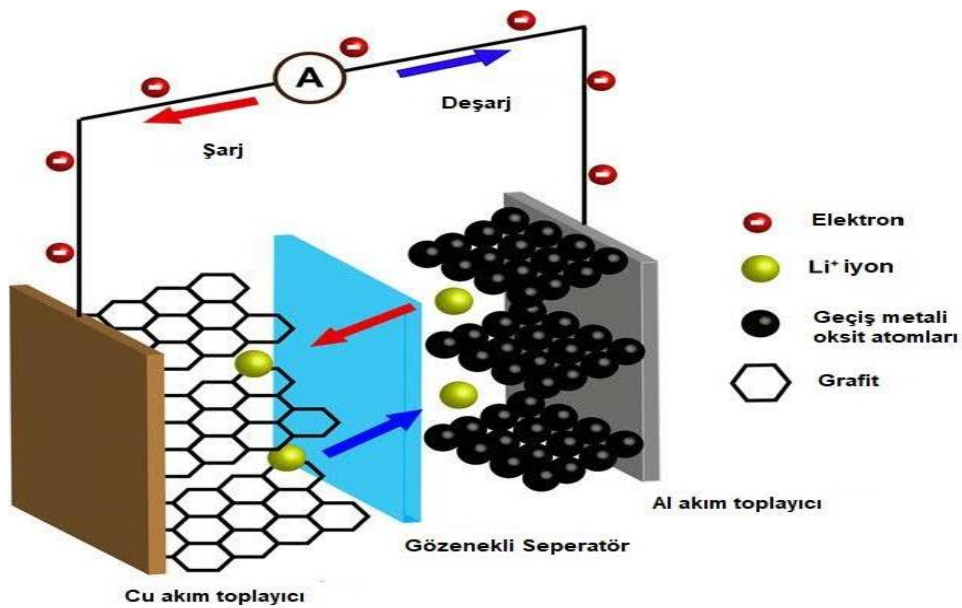
Lityum-iyon bataryalar (LIB), günümüzde taşınabilir elektronik cihazlardan elektrikli araçlara, enerji depolama sistemlerinden uzay teknolojilerine kadar geniş bir kullanım alanına sahip, yüksek enerji yoğunluklu ve şarj edilebilir elektro-kimyasal enerji depolama sistemleridir. İlk olarak 1991 yılında Sony tarafından ticarileştirilen bu batarya türü, düşük ağırlığı, yüksek hücre gerilimi (yaklaşık 3.6–3.7 V) ve uzun çevrim ömrü sayesinde klasik nikel-kadmiyum (Ni-Cd) ve nikel-metal hidrit (Ni-MH) bataryaların yerini büyük ölçüde almıştır. Lityum elementinin düşük atom ağırlığı ve yüksek elektrokimyasal potansiyeli, bu bataryaların yüksek özgül enerji (Wh/kg) ve enerji yoğunluğu (Wh/L) sunmasını sağlamaktadır. Ayrıca Li-iyon bataryalar, düşük öz-deşarj oranı, bakım gerektirmeyen yapısı ve modüler tasarım olanakları sayesinde hem

taşınabilir uygulamalarda hem de yenilenebilir enerji sistemlerinde enerji depolamanın temel teknolojilerinden biri haline gelmiştir (Li ve ark., 2023).

2.2.8.1. Lityum-iyon bataryaların çalışma prensibi

Bir lityum-iyon batarya (LIB), pozitif elektrot (katot) ve negatif elektrottan (anot) oluşan elektrokimyasal bir hücredir. Bu iki elektrot, katı bir ayırıcı ile birbirinden ayrılmıştır ve hücre sıvı bir elektrolitle doldurulmuştur. Deşarj sırasında, pozitif lityum iyonları anottan katoda göç ederken, aynı anda elektronlar anotta üretilmekte ve dış devre üzerinden geçerek harici bir iş yapmaktadır. Tipik bir LIB’de, anot olarak grafit bazlı karbon, katot olarak ise geçiş metali iyonları (TM) içeren lityum bazlı tabakalı bir metal oksit (örneğin LiMO_2 ; burada $M = \text{Co}, \text{Mn}$ veya Ni gibi bir geçiş metali) kullanılmaktadır. Bu iki elektrot, iyon geçişine izin veren ancak elektriksel olarak yalıtkan olan bir ayırıcıyla birbirinden ayrılmıştır. LIB’deki elektrolit, lityum tuzu içeren sıvı bir organik çözücüdür ve iyonların (yalnızca iyonların, elektronların değil) geçişine olanak tanımaktadır. Her iki elektrot da, elektrotlarla kimyasal reaksiyona girmeyen ancak elektronların taşınmasını sağlayan akım kollektörleriyle (current collector) bağlantılıdır. Anot için akım kollektörü genellikle bakır, katot için ise alüminyumdur. Tipik bir LIB'nin şematik diyagramı Şekil 2.18’de gösterilmiştir (Murali ve ark., 2021) .

Katot ve anot, aktif malzemelerin yanı sıra, partikülleri bir arada tutmaya yardımcı olan polimer bağlayıcılar ve elektrik iletkenliğini artıran karbon siyahı içermektedir.



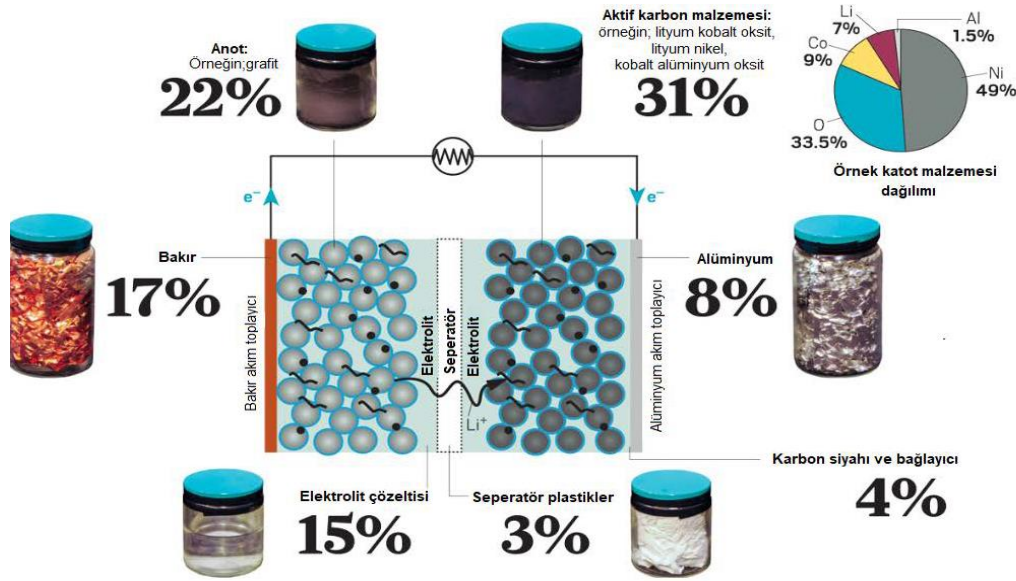
Şekil 2.18. Lityum - iyon bataryaların çalışma prensibi

2.2.8.2. Lityum iyon bataryaların bileşenleri

Lityum iyon bataryalar, farklı fonksiyonel malzemelerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Bu malzemeler enerji depolama, iyon taşınımı, elektriksel iletkenlik ve mekanik stabilite gibi görevleri üstlenmektedir. Şekil 2.19’da bu bileşenlerin yüzdesel dağılımı verilmiştir.

Lityum-iyon piller, farklı işlevlere sahip bileşenlerin belirli oranlarda bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Anot kısmı yaklaşık %22 oranında yer almakta olup genellikle grafit veya grafit bazlı karbon malzemelerden üretilmektedir. Anot, lityum iyonlarının şarj sırasında interkalasyon yaptığı elektrot olarak işlev görmekte ve uzun çevrim ömrü ile düşük potansiyel avantajı nedeniyle tercih edilmektedir. Katot ise pilin yaklaşık %31’ini oluşturmakta ve aktif malzeme olarak LiCoO_2 , NMC (LiNiMnCoO_2) veya NCA (LiNiCoAlO_2) gibi oksitler kullanılmaktadır. Katot bileşiminde örnek olarak %49 Ni, %33,5 Mn, %7 Co, %9 Al ve %1,5 Li yer almakta olup, pilin enerji yoğunluğu ile voltajını belirleyen temel unsurdur. Anot tarafında kullanılan bakır kolektör (%17) yüksek elektrik iletkenliği ve mekanik dayanıklılığı ile akım toplayıcı görevi üstlenirken, katot tarafında yer alan alüminyum kolektör (%8) hafifliği ve korozyon direnci nedeniyle tercih edilmektedir. Pilde %15 oranında bulunan elektrolit çözeltisi, genellikle LiPF_6 tuzunun organik karbonat çözücülerde çözünmesiyle elde edilmekte olup yalnızca iyon iletkenliğine izin vermekte ve elektron geçişini engellemektedir (Koech ve ark., 2024).

Katot ve anotun doğrudan temasını engelleyerek kısa devre riskini ortadan kaldıran separatörler ise %3 oranında bulunmakta ve polietilen (PE) veya polipropilen (PP) esaslı mikroporöz yapıya sahiptir. Son olarak, %4 oranında yer alan karbon siyahı ve bağlayıcı, elektrotların mekanik bütünlüğünü güçlendirmek ve elektron iletkenliğini artırmak amacıyla kullanılmakta olup, yaygın olarak PVDF (poliviniliden florür) bağlayıcı ile birlikte uygulanmaktadır.



Şekil 2.19. Lityum-iyon bataryaları bileşenleri

2.3. Lityum İle İlgili Literatür Çalışmaları

Lityum, son zamanlarda birçok küçük madencilik şirketi için hedef bir metal haline gelmiştir. Lityumun mevcut popüleritesi, temel olarak, lityum iyon batarya talebinde beklenen artışa bağlanmaktadır. Yalnızca elektrikli araçlarda kullanımı sebebiyle 2015-2050 yılları arasında 5,11 milyon ton lityuma ihtiyaç duyulacağı, bunun da dünyadaki toplam lityum rezervinin üçte birine karşılık geldiği rapor edilmiştir (Han, 2022).

En yaygın lityum içeren mineraller, küresel olarak pegmatit ve granitlerde bulunmaktadır. Spodumen [$\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$], yüksek lityum içeriği (teorik Li_2O içeriği ağırlıkça %8 civarında) sebebiyle en çok talep edilen lityum içeren mineraldir. Bununla birlikte, lityum, petalit, mikalar, turmalin ve fosfat mineralleri içerisinde de yer almaktadır. Ayrıca Spodumen içeren cevherlerin işlenmesi için yoğun ortam ayırma (DMS), manyetik ayırma ve kavurma işlemleri de uygulanmaktadır.

Lityum, pegmatit kayaçlardan; Li-Feldspar-spodumen ($\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$) ve Li-Mika Lepidolit ($\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) şeklinde elde edilirken, %66'sı göllerden elde edilmektedir. Göllerden eldesi minerallerden eldesine göre %30-50 daha ekonomiktir. Lityum, tuz göllerinden, inorganik katıların (Mangan ve Titanyum oksit) adsorpsiyonu ve membran elektrolizi ile elde edilmektedir.

Alternatif olarak tuz göllerindeki Li_2CO_3 'ın buharlaştırılması ile zabuyelit (Li_2CO_3) elde edilmektedir. Proseste çözelti kimyası önemli rol oynamakta ve çözelti

içerisindeki iyonlar Li_2CO_3 çökmesini etkilemektedir. Ca^{2+} ve SO_4^{2-} iyonları zabuyelit kristalleri ile çökmektedir (King, 2019).

Urmiye gölünde uygulanan bir yöntemde, göl suyunda bulunan lityumun, lityum alüminat olarak çöktürülmesi için alüminyum tuzu olarak $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ilave edilerek, lityum iyonları $\text{Al}(\text{OH})_3$ tarafından absorplanmaktadır. Çözeltiye NaOH ilave edilerek pH 7'ye ayarlanmasının ardından, sıcaklık yükseltilerek, adsorplanan lityum sıvı faza alınmaktadır (Heidari ve Momeni, 2017).

Lityuma olan ihtiyacın artması, lityumun ekonomik olarak eldesi için yapılacak çalışmalara ihtiyacı da artırmaktadır. Bu kapsamda, otoklavda bazik ortamda, alfa spodumenin kalsinasyonu ile lityum liçinin işletme maliyetlerini düşüreceği ifade edilmiştir. Farklı lityum mineralleri, NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ varlığında, farklı sıcaklıklarda (150, 200, 225, 250°C) 2 sa. reaksiyona tabi tutulmalarının ardından sıvı faza geçen lityum derişimleri belirlenmiştir. Silikat kristal yapısının lityumu çevrelemesinden dolayı kimyasal olarak inert olarak bilinen α -spodumen'den, Sileach ve Liena prosesleri sonrasında ekonomik olarak lityum üretiminin yapılabildiği ileri sürülmüştür. Sileach prosesinde düşük sıcaklık ve atmosferik şartlarda sülfürik asit ve halojenürler kullanılarak silisyum bağlarının kopararak lityum kazanımının sağlandığı, Liena prosesinde ise seçici kostik liçi ile LiOH üretiminin yapıldığı belirtilmiştir (Wise, 2018).

Lityum 1959 yılından beri tuzlu çözeltilerden elde edilmektedir. Hidrokimyasal olarak farklı yapıda olan Alkali Zabuye tuz gölü, kompleks ve özel mineraller içermektedir. Bunlar Li, B, K ve sodyum karbonattır. İçerisinde zabuyelit (Li_2CO_3) minerali fazladır. Lityum karbonatın çözünürlüğü sıcaklık arttığında düştüğünden dolayı güneş göletleri teknolojisi geliştirilerek lityum üretimi yapılmaktadır. Düşük sıcaklıkta Na_2CO_3 'ün Li_2CO_3 çözünürlüğüne etkisi karmaşıktır. Sha ve arkadaşları tarafından Na_2CO_3 ortamında Li_2CO_3 çözünürlüğü araştırılmıştır. Düşük Na_2CO_3 derişimi durumunda, Li_2CO_3 çözünürlüğünün Na_2CO_3 derişimi ile düştüğü, fakat yüksek Na_2CO_3 derişimleri durumunda Li_2CO_3 çözünürlüğünün Na_2CO_3 derişimi ile arttığı belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda ise artan Na_2CO_3 derişimi ile Li_2CO_3 çözünürlüğünün azaldığı tespit edilmiştir (Sha ve ark., 2009).

Mulwanda ve arkadaşları tarafından NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanarak lepidolitten basınç liçi ile lityum ve değerli diğer metallerin kazanımı araştırılmıştır. En önemli proses parametrelerinin NaOH derişimi, sıcaklık ve karıştırma hızı olduğu belirlenmiştir. Lityum liçi sırasında $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesinin liç çözeltisine geçecek silikat ve florür derişiminin

minimum olmasını sağlayarak katı fazda %7 NaOH kaybı ile $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, CaF_2 ve NaCaHSiO_4 fazlarının oluşmasını sağladığı belirtilmiştir. Liç veriminin; işlem süresi 2 sa., 250°C sıcaklık, 320 g/L NaOH derişimi, sıvı/katı oranı: 10, 300 rpm karıştırma hızı ve 0,3 g/g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesi değerleri için, %94 Li, %98 K, %96 Rb ve %90 Cs olduğu ileri sürülmüştür. Liç çözeltisine fosforik asit ilave edilerek çözelti içerisindeki lityum Li_3PO_4 olarak çöktürüldüğü ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesi ile Li_3PO_4 'ün LiOH'a dönüşümünün %83 oranında sağlandığı ifade edilmiştir (Mulwanda ve ark., 2021).

Lityum iyon bataryaları yüksek işletme voltajı, küçük hacmi, hafif olmaları, geniş işletme sıcaklığında kullanılabilme özelliklerinden dolayı taşınabilir elektronik eşyalar, telefonlar, bilgisayar, dijital kamera ve bu sektörün genişlemesini sağlayan elektrikli otomobillerde kullanılmaktadır. 2014 yılında dünyada lityum batarya üretimi 36000 tona ve lityum fiyatı ise son 10 yılda 3 katına çıkmıştır. Bundan dolayı, kullanılmış lityum iyon bataryalarının (LIBs) içerdiği lityum ve diğer önemli elementler sebebiyle geri dönüşümleri önem kazanmıştır. Lityum bataryasında katot alüminyum plaka aktif malzeme kaplı olup aktif malzeme, %90 LiCoO_3 , %7-8 asetilen siyahı ve %3-4 organik bağlayıcı içermektedir (Guo, 2016).

Aktaş ve arkadaşları tarafından, Li-İyon ikincil pillerinde katodik aktif malzeme görevi gören lityum kobalt oksit (LiCoO_2) bileşiğinin sülfürik asit ile liç davranışları optimize edilerek, çözeltiye geçen lityum ve kobaltın etanol sülfat çöktürme tekniği ile sülfatları şeklinde çöktürülme şartları incelenmiştir. Yeniden kullanılabilir malzemelerin maksimum seviyede geri kazanılmasının ve bitmiş pillerin çevreye yapacağı kirliliğinin minimuma indirilmesinin hedeflendiği çalışmada, 80°C sıcaklıkta 1 sa. boyunca çözme işlemi için kullanılan %5 hidrojen peroksit içeren 4M H_2SO_4 çözeltisi ile lityum ve kobaltın tamamının çözeltiye geçtiği ileri sürülmüştür. Çözeltiye geçen kobaltın iki adımda geri kazanıldığı, birinci adımda, çözeltideki kobalt iyonlarının, 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranında etanol ilavesiyle CoSO_4 şeklinde %92 verim ile çöktürüldüğü belirtilmiştir. Etanolün, çözeltideki sülfat ligant bağlarının kırılmasını sağlayarak kobaltın, kobalt sülfat tuzu (CoSO_4) şeklinde çökmesini sağladığı ileri sürülmüştür. İkinci adımda, etanol ile çökmeyen kobalt iyonlarının, LiOH ile pH 10'a getirilerek kobalt hidroksit ($\text{Co}(\text{OH})_2$) şeklinde çöktürüldüğü ifade edilmiştir. Çözeltideki lityum iyonlarının da H_2SO_4 ile asitlendirilmesi sonrasında 3:1 etanol/çözelti hacimsel oranında etanol ilavesiyle %98 verim ile lityum sülfat (Li_2SO_4) şeklinde çöktürüldüğü belirtilmiştir (Aktaş ve Açma, 2008)

Türkiye'nin en önemli yeraltı kaynaklarının başında bor cevherleri yer almaktadır.

Bor zenginleştirme prosesi sırasında açığa çıkan atıkların değerlendirilmesi hem çevre hem de ekonomiye kazandırılması açısından büyük önem arz etmektedir. Bor atıklarının çimento, tuğla, seramik gibi farklı sektörlerde kullanımı ile ilgili araştırmalar yapılmasına rağmen içerisindeki değerli elementlerin kazanımı konusunda çalışmalar yetersizdir. Bor atıklarında önemli miktarda lityum, rubidyum ve sezyum olduğu tespit edilmiştir. Bor atığına kalsiyum klorür-sodyum klorür ilave edilerek 900°C’de 1 sa. kavurma işlemi uygulanarak, su ile 0,02 katı/sıvı karışım oranında liç yapılarak her bir metal için %85’in üzerinde kazanım verimi elde edildiği belirtilmiştir (Ertan, 2020).

Şensöz ve arkadaşları tarafından Kütahya Emet bölgesindeki bor minerali işleme tesislerinde oluşan atıklarının lityum içeriğinin incelendiği çalışmada, tesisin 5 farklı noktasından numuneler alınarak analizler yapılmıştır. Numunelerden Hisarcık konsantratör -25 mm katı atığında lityum miktarının 588-648 ppm değeri ile en yüksek lityum seviyesinin bu numunede olduğu belirlenerek bu numune üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Lityum içeriği yüksek numune su içerisinde bekletilerek elenmiş, 4 mm’nin altında kalan atık numunesi içerisinde lityumun %76’sının 212 mikron tane boyutunun altında ve lityum içeriğinin 2.000 ppm’in üzerinde olduğu belirlenmiştir. Eleme yönteminin lityumun zenginleştirme çalışmalarında önemli bir işlem olduğu da ileri sürülmüştür (Şensöz ve ark., 2021).

Erkan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Hisarcık bor yatakları killlerinde 1400 ppm Li^+ olduğu belirlenmiştir. Killerin içerisinden lityum kazanımı için H_2SO_4 liçi ile verimli sonuçlar alınmıştır. Sıvı fazdan lityumu kazanma deneylerinde, aktif karbon, zeolit, doğal olarak elde edilen ağaç kabuğu ve pirinç kabuğu gibi adsorbanlar kullanılmış, bunlardan kimyasal aktifleştirilmiş aktif karbon ile yüksek pH değerlerinde %52-64 kazanım verimi sağlandığı belirtilmiştir (Erkan, 2005).

Lityuma olan talebin artması yeni lityum kaynaklarına olan ihtiyacı artırmaktadır. Lityumu yüksek boksitler bu kaynaklardan birisidir. Gu ve arkadaşları tarafından lityum açısından zengin boksitik killerin bileşimi, faz dönüşümü ve kalsinasyon sonrası H_2SO_4 kullanılarak lityum liç verimliliği araştırılmıştır. Boksitik kil, kalsine sonrası ürün ve liç sonrası oluşan atığın karakterize edilmesi için XRF, ICP-OES, ICP-MS, XRD ve SEM analiz cihazları kullanılmıştır. Boksitik kilin ana mineralojik bileşenlerinin diaspor, illit, montmorillonit ve anataz olduğu, kimyasal bileşiminde ise Al_2O_3 (%48,01), SiO_2 (%33,06), K_2O (%3,88), TiO_2 (%2,25), Fe_2O_3 (%1,07), MgO (%0,46) ve lityum 3170 $\mu\text{g/g}$ (ppm) olduğu belirtilmiştir. Kalsinasyon sıcaklığı 500 ve 600°C’de 1 sa. %15’lik H_2SO_4 liçi sonrası lityum liç verimi sırasıyla %72,34 ve %73,61 olarak belirlenmiştir.

Burada lityum liçinin mineral çözünmesi ile değil iyon değişimi ile sağlandığı ileri sürülmüştür (Gu ve ark., 2020).

Çin'deki diyasporik boksitler yüksek derişimde lityum içermektedir. Bu boksitlerin %60'ı alüminyum üretiminde kullanılmaktadır. Boksit içerisindeki %0,03 Li_2O içeriği elektrolit içerisinde %3'lere kadar çıkmaktadır. Elektroliz ortamındaki fazla lityum, elektrolitin erime noktasını düşürmekte ve alüminanın çözünürlüğünü azaltmaktadır. Sodyum alüminat çözeltisindeki lityum, ince alüminyum hidroksitin kristallenmesine ve daha kırılğan kumsu alümina üretimine sebep olmaktadır. Bu olumsuzluklardan ve lityuma olan talebin artmasından dolayı lityum içeren boksit işletmelerinde lityumun ayrılması önem arz etmektedir. Lityumun ayrılıp ticari değeri olan lityum bileşiklerinin eldesi büyük önem taşımaktadır. Huang ve arkadaşları tarafından, sodyum alüminat içerisindeki lityumun çözünürlüğü incelenmiş, artan sıcaklık, artan kostik derişimi ve düşen alümina derişimi ile lityumun denge derişiminin arttığı belirtilmiştir. Lityumun denge derişiminin böhmit veya diyasporun çözünmesinin ardından aş kristali ilavesi ile çöktürölme prosesine kadar hızlı bir düşüş gösterdiği tespit edilmiştir (Huang, 2019).

Han ve arkadaşları tarafından %0,59 Li_2O içeren boksit cevherinden lityum ekstraksiyonunu incelenmiş, boksit içerisindeki lityumun 250 g/L Na_2O içerisinde 200°C 'de 30 dk.'da %96,2 oranında çözündüğü belirtilmiştir (Han ve ark., 2022).

Dünyadaki alüminyum üretimi yapan tesislerin kullandıkları cevherlerin yapısından farklı olarak, Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında üretimde kullanılan boksit cevheri, yüksek lityum içeriğine sahiptir. Temiz, 2019 yılında yapmış olduğu çalışmada, boksitin sodyum hidroksitte çözünmesi ile elde edilen sodyum alüminat çözeltisi içerisinde bulunan lityum safsızlığının oluşturduğu en önemli problemin alüminyum hidroksit kristalizasyon davranışını olumsuz etkilemesi olduğunu belirtmiştir. Oldukça kararlı bir yapıya sahip olan sodyum alüminat çözeltisi içerisinde lityumun varlığı çözelti kararlılığının azalmasına, nükleasyon hızının artmasına ve kristalizasyon işleminin kontrolünün zorlaşmasına sebep olduğunu belirtmiştir. Yapılan deneysel çalışmalarda sodyum alüminat çözeltisi içerisinde yer alan 0-20 ppm aralığındaki lityum varlığının çözeltinin kristalizasyon davranışı üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, farklı modül, $((\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3)$ mol oranı) değerlerine (1,35;1,45; 1,49; 2,0; 2,25; 2,50) sahip olacak şekilde sentetik sodyum alüminat çözeltileri hazırlanmış ve farklı aşırı doygunluk değerleri (1,321-1,785) için bekleme zamanları ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, önemli kristalizasyon parametreleri olan, kritik serbest enerji

değişimi, kritik nükle yarıçapı, kritik nükleide yer alan molekül sayısı ve nükleasyon hızı hesaplanmıştır (Ceyhan ve Temiz, 2020).

Baygül tarafından yapılan çalışmada, Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası prosesinin 20 farklı noktasından numuneler alınarak genel lityum balansı yapılmış, lityumun proses içerisinde nasıl davranış gösterdiği ortaya koyulmuştur. Alüminyum hidroksit içerisindeki lityum kaynağının boksit olduğu görülmüştür. Boksit cevheri ile prosese giren lityumun yaklaşık %30'unun kırmızı çamur ile yaklaşık %70'inin ise alüminyum hidroksit ile prostesten uzaklaştığı tespit edilmiştir. İlk dekompozöre giren lityumun yaklaşık %70'inin ince alüminyum hidroksit aşırı kristalleri ile çöktüğü tespit edilmiştir. Son çıkış dekompozöründe ise dekompozöre giren toplam lityumun %95'inin ATH ile birlikte çöktüğü tespit edilmiştir. Geriye kalan %5'lik kısmının ise zayıf çözelti ile sisteme geri döndüğü belirlenmiştir. Dekompozörlerde lityumun alüminyum hidroksit ile birlikte $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısında çökerek sodyum alüminat çözeltisinden uzaklaştığı XRD analizi ile tespit edilmiştir (Baygül, 2017).

Karpenko ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, yeni bir lityum minerali olan Akopovait'in $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$ kimyasal yapısında, Türkistan Sıradağları, Kırgızistan'da Karasu–Karavshinskoye yatağında yeni bir hidrotalsit-üst grup minerali olduğu keşfedilmiştir. Akopovait'in küçük kavisli plakalardan oluşan beyaz veya soluk sarımsı rozet benzeri 20–30 μm 'lik agregalar halinde oluştuğu, gibsit, kuvars, albit, mikrokil, muskovit, montebrasit, siderit ile birlikte bulunduğu belirtilmiştir. Akopovait minerali şeffaf ve çok yumuşak olup ölçülen gerçek yoğunluğu 2,12 g/cm^3 'tür. Raman spektrumları karbonat grup bantlarını ve O-H gerilme titreşimlerinin bantlarının olduğunu göstermektedir. Akopovait minerali kimyasal bileşimi içerisindeki Al ve Fe elementleri elektron mikroskobu; Li elementi ICP-OES; CO_2 ve H_2O bileşenleri CHN cihazları kullanılarak belirlenmiştir. Mineral %6,43 Li_2O , %45,79 Al_2O_3 , %0,27 Fe_2O_3 , %10,09 CO_2 , %36,1 H_2O içermektedir. Akopovait'in Al ve Li'nin doğal olarak oluşan ilk karbonatlı hidrotalsit-üst grup bileşiği olduğu belirtilmiştir (Karpenko ve ark., 2020).

Isupov yaptığı çalışmada, $\text{Li}_n\text{X} \cdot 2n\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ kimyasal bileşiğinin kristal alüminyum hidroksit ile lityum tuzunun reaksiyonundan elde edildiğini belirtmiştir. Anyonik formda ikili (binary) alüminyum lityum hidroksit (BALH), $\text{LiOH} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bileşiği ilk kez 1900 yılında Allen ve Rogers tarafından bulunmuştur. Bileşik, metalik alüminyumun LiOH çözeltisi içerisinde çözünmesi sonucu üretilen lityum içeren alüminat çözeltisinden elde edilmiştir. İkili lityum alüminyum hidroksitin karbonat formunun, alüminyum tri (sec-butoxide) benzeri çözeltisinin Li_2CO_3

çözeltisine ilave edilerek 130°C’de hidrotermal proses ile birkaç gün bekleme sonrası elde edildiği belirtilmiştir (Isupov, 1999).

Drewien ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, lityum alüminyum karbonat hidroksi hidrat bileşiğinin alüminyum alaşımlarının atmosferik korozyondan korunması için, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-LiOH}$ çözeltisine daldırılması gerektiğini ileri sürmüşlerdir. 632°C’nin üzerinde Al_2O_3 ve LiAl_5O_8 fazlarının oluştuğu belirtilmiştir (Drewien, 1996).

Kropachev tarafından yapılan çalışmada, lityum alüminyum karbonat hidroksi hidrat (LACHH) bileşiğinin, Li_2CO_3 ve kostik modülü 3,8 olan 120 g/L Al_2O_3 içeren alüminat çözeltisinin 90°C’de 4 sa. 60-90 rpm karıştırma hızında gerçekleşen reaksiyon ile elde edildiği belirtilmiştir. LACHH bileşiğinin 650-1000°C’de dekompozisyonu sonucu ilk olarak $\alpha\text{-LiAlO}_2$ daha sonra, $\gamma\text{-LiAlO}_2$ bileşiği elde edildiği, gama (γ) fazındaki lityum alüminatın (LiAlO_2) erimiş karbonatlı yakıt hücrelerinde (Molten Carbonate Fuel Cells) ve diğer nükleer ve seramik uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir (Kropachev ve Kalabskiy, 2020).

Choi ve arkadaşları porselenin kristal davranışı, fiziksel ve termal özelliklerinin değişimini, kile, petalit ve sentezlenen eucryptit eklenmesi şeklinde incelemiştir. Kullanılan $\beta\text{-eucryptit}$ in SiO_2 içerisine Li_2CO_3 ve Al(OH)_3 ilavesi ile sentezlendiği belirtilmiştir (Choi, 2015).

Watanabe ve arkadaşları tarafından $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ ve amorf SiO_2 kullanılarak, sulu ortamda 70-80°C sıcaklık ve 60 dk. işlem süresi uygulanarak, tek fazlı ortorombik Li_2SiO_3 sentezlenmiştir. Oluşan kristal yapı X-ışını kırınımı (XRD) analizi ile belirlenmiştir. Elektron mikroskobu ile tane boyutunun 50-200 nm olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen ürünün XRD paterni ve SEM görüntüleri geleneksel yöntemle 900°C’de 4 sa.’te katı faz reaksiyonu ile elde edilen Li_2SiO_3 ile karşılaştırılmıştır (Watanabe ve ark., 2017).

Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası’nda Bayer prosesinden lityumun uzaklaştırılması için tarafımızca yapılan çalışmalarda lityumun proses içerisindeki davranışı belirlenmiştir. Lityumun alüminyum hidroksit üretiminden önce sodyum alüminat çözeltisinden çöktürme yoluyla ayrılabilceği tespit edilmiştir (Baygül, 2017).

Yapılan çalışma kapsamında, Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası Bayer prosesinde boksit cevherinden başlayarak nihai ürüne kadar 20 farklı noktadan numune alınarak lityum balansı yapılmıştır. Çalışmada boksit cevherinde lityum derişimi 300-350 ppm, alüminyum trihidroksitte 200-250 ppm, kalsinasyon sonrası derişik olarak alüminada 300-400 ppm ve atık kırmızı çamurda 180-200 ppm olarak belirlenmiştir. Metalik

alüminyum üretimi sırasında, elektroliz hücrelerindeki elektrolitte alüminadaki lityum 10000-15000 ppm olarak bulunmuştur. Mortaş ve Doğankuzu boksit rezervlerinin ana bileşenleri böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$), Hematit (Fe_2O_3), kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) ve Anataz (TiO_2)'dir. Lityumun, lityum alüminyum silikat ($\text{Li}_3\text{AlSiO}_5$) yapısında olduğu tespit edilmiştir. Bayer prosesinde boksit içindeki lityum yüksek sıcaklık ve basınçta alkali çözeltide %65 oranında çözünerek sıvı sodyum alüminat çözeltisine geçerken, %35 oranındaki çözünmeyen kısım kırmızı çamur ile atık çamur barajına gönderilmektedir. Alüminyum trihidroksit üretimi için kullanılan sodyum alüminat çözeltisinde 25-30 ppm Li içeriği tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda çözeltideki Li, alüminyum hidroksit ile çöktürüldükten sonra katı fazda lityum alüminyum karbonat hidroksi hidrat ($\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) bileşiği tespit edilmiştir. Katı fazın filtrasyon ile çözeltiden ayrılması ve yıkanması sonucunda Li bileşiklerinin hammaddesi olabilecek bir ürün elde edilmiştir (Baygül, 2017).

Bu

çalışmada, Bayer prosesinden elde edilen derişik lityum kekinden lityum-iyon pillerde kullanıma uygun lityum bileşikleri üretimi incelenmiş olup ekonomik ve çevre dostu bir proses geliştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, boksit cevherinin Li bileşiklerinin üretimi için önemli bir hammadde kaynağı olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Alüminyum hidroksit üretim prosesi sırasında sodyum alüminat çözeltisinden elde edilen derişik lityum kekinin, kalsine edilen kekin, derişik lityum kekinin çözündürülmesi sonucu elde edilen sıvı/katı fazların ve üretimi yapılan lityum bileşiklerinin karakterizasyon işlemleri Eti Alüminyum A.Ş. laboratuvar imkanları kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca hammadde ve elde edilen ürünlerin morfolojik (taramalı elektron mikroskobu, SEM) analizleri, Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi (İLTEK) laboratuvarlarında yapılmıştır.

Çalışmanın ilk adımında, elde edilen derişik lityum kekinin fiziksel ve kimyasal analizleri gerçekleştirilmiştir. Lityum içeriği ve diğer kimyasal bileşenler, kızdırma kaybı miktarı, mineralojik yapı, tane boyutu dağılımı ile pH ve iletkenlik değerleri belirlenmiştir. Derişik lityum kekinin kimyasal analizi Thermo ARL Advant'x 9800 XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Lityum analizi, Spectro Arcos ICP-OES cihazı ile, ICP analizi için numune hazırlığı Anton Paar Multiwave 5000 Mikrodalga cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Mineralojik analizler GNR Explorer X-ışını difraksiyon cihazı ile yapılmıştır. Tane boyutu ölçümünde Malvern Mastersizer 2000-HydroS cihazı kullanılmıştır. Derişik lityum kekinin ekstraksiyon testleri için 2 L'lik paslanmaz çelik yüksek sıcaklık-basınç reaktörü ve Parr 5000 multi reaktör sistemi kullanılmıştır. Derişik lityum kekinin ekstraksiyonu sonrasında katı-sıvı ayrımı için vakum filtrasyon sistemi kullanılmıştır. Lityum ekstraksiyon verimi, katı faza giren ve katı fazdan çıkan lityum miktarları hesaplanarak belirlenmiştir.

3.1. Kullanılan DeneySEL Yöntemler

3.1.1. Derişik lityum keki ısıl işlemleri (Kalsinasyonu)

Derişik lityum keki platin kapsüllerde Protherm kül fırınlarında farklı sıcaklıklarda, farklı sürelerde ısıl işleme tabi tutularak, sıcaklığa karşı kütle değişimi kaydedilerek yapılmıştır. Isıl işlem sonrası elde edilen bileşiklerin XRD cihazı ile mineralojik yapısı belirlenmiştir.

3.1.2. Derişik lityum kekinin ısıı işlem sonrası çözünmesi

Derişik lityum kekinden farklı sıcaklıklarda elde edilen ürünler, su ve asit ile çözme işlemine tabi tutulmuş, elde edilen katı-sıvı karışımı, vakum filtrasyon sistemi ile filtre edilerek ayrılmış ve katı ile sıvıda lityum analizleri yapılarak lityumun sıvıya geçme verimi (%) belirlenmiştir.

3.1.3. Derişik lityum kekinin atmosferik şartlarda çözünmesi

Derişik lityum keki de-iyonize su, farklı asit ve baz çözeltileri ile farklı sıcaklıklarda atmosferik basınçta çözündürülerek, lityumun sıvıya geçme oranı (%) belirlenmiştir. Bunun için 1 L'lik, sıcaklık kontrollü, mekanik ve manyetik karıştırıcılı cam reaktör kullanılmıştır. Katı-sıvı ayrımı için vakumlu filtrasyon sistemi kullanılarak katı ve sıvı fazın lityum içeriğı tespit edilmiştir.

3.1.4. Derişik lityum kekinin yüksek basınçta çözünmesi

Derişik lityum keki, farklı sıcaklık, süre ve katı madde miktarlarında de-iyonize su ile karıştırılarak Parr 5000 multi reaktör sistemi'nde çözündürülmüş ve lityum sıvı faza alınmıştır. Derişik lityum kekinde bulunan lityumun maksimum miktarda sıvı faza geçmesi için gerekli koşulların belirlenmesinin ardından, 2 L'lik yüksek basınç reaktöründe gerçekleştirilen deneyler ile lityum içeren sıvı faz elde edilmiştir. Reaksiyon sonrasında katı-sıvı ayrımı vakum filtrasyon sistemiyle yapılmıştır.

3.1.5. Derişik lityum kekinin çözünmesi sonrası sıvı fazın buharlaştırılması

Derişik lityum kekinin çözündürülmesi ile elde edilen yüksek lityum içerikli çözeltiler manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile buharlaştırılarak, kristallenen lityum bileşikleri belirlenmiştir. Katı-sıvı ayrımı vakum filtrasyon sistemi ile yapılarak, katı ve sıvı fazda lityum içeriğı ve buharlaşma sonrasında elde edilen katının hangi lityum bileşiğı olduğu tespit edilmiştir. Elde edilen lityum bileşiğinin saflığı belirlenerek, kimyasal ve fiziksel özellikleri ticari ürünlerle karşılaştırılmıştır.

3.1.6. Derişik lityum kekinin çözünmesi sonrası sıvı fazdan lityumun çöktürülmesi

Derişik lityum kekinin çözündürülmesi ile elde edilen yüksek lityum içerikli çözeltilerden, çözünürlüğü düşük olan lityum bileşiklerinin ilave kimyasallar (CO_2 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NaF vb.) ile farklı sıcaklıklarda çöktürülmesi sağlanmıştır. Bu amaçla, manyetik karıştırıcı ısıtıcılar ile cam reaktörler kullanılmıştır. Çöken katı filtrelenerek sıvı ve katı ayrımı yapılmış, katı ve sıvıda kalan lityum miktarları belirlenmiş ve çöken katının mineralojik yapısı XRD analizi ile incelenmiştir.

3.1.7. Lityum içeren sıvı fazdaki empüritelerin tespit edilerek uzaklaştırılması

Lityum içeren çözeltinin kimyasal içeriği ICP-OES cihazı yardımıyla belirlenerek, lityum bileşiminde kirliliğe sebep olabilecek iyonlar asit ilavesi ile çöktürme işlemleri yapılarak uzaklaştırılmış, elde edilen çözeltiden daha saf, lityum bataryalarında kullanılabilecek kalitede lityum bileşimi elde edilmeye çalışılmıştır.

3.2. Deneylerde Kullanılan Analiz Yöntemleri ve Cihazlar

Çizelge 3.1’de Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası laboratuvarında yapılan analizler ve kullanılan yöntem/cihazlar verilmektedir.

Çizelge 3.1. Yapılan analizler ve kullanılan yöntem/cihazlar

Yapılan Analizler	Kullanılan Yöntem/Cihaz Modelleri
Kimyasal Analizler-Katı Faz (Al, Na, Fe, Si, Ca, Mg, Ti vb.)	X Işını Floresans Spektrometresi (XRF)-Dalga boyu dağılımlı -Thermo ARL Advant’X 9800
Kimyasal Analiz / Katı-Sıvı Faz (Li, Na, K, Ca, vb.)	İndüktif Eşlenmiş Plazma (ICP-OES)-Spectro ARCOS
Minerolojik Faz Analizi	X Işını Difraktometresi (XRD)-GNR Explorer
Tane Boyut Dağılım Analizi	Lazer Difraksiyon Yöntemi/Malvern Mastersizer 2000 HydroS
Yüzey Alanı Analizi	Sıvı Azot ortamında Azot adsorpsiyon yöntemi/Nova Quantachrome 2000e
Gerçek Yoğunluk Analizi	Helyum ortamında hacim ölçümü/Quantachrome Ultrapyc 1200e
Kızdırma Kaybı	Belirli sıcaklıkta kütle kaybı /terazi, platin kroze, Protherm kül fırınları (0-1000°C, 0-1600°C)

3.2.1. X-ışını floresans spektrometresi (XRF)

XRF (X-ışını Floresans) cihazı, numuneye gönderilen yüksek enerjili X-ışınlarının atomlar tarafından uyarılması sonucu yayılan karakteristik floresans ışınımının tespiti prensibine dayanmaktadır. Bu yöntem, katı, sıvı veya toz numunelerde elementel bileşimin hızlı bir şekilde kalitatif ve kantitatif analizinde kullanılmaktadır. XRF cihazı atom numarası 9 (Flor) ile 92 (Uranyum) arasında olan elementlerin tespitini yapabilmektedir. Lityum kekinin kimyasal analizi dalga boyu dağılımlı ARL Advant'x 9800 XRF cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

XRF analizi için, 2 g numune tartılarak Herzog HTP 40 pres cihazında 5 cm çelik halka kalıbında preslenmesinin ardından analiz yapılmaktadır. XRF analizlerinde yarı kantitatif Quantas programı kullanılmaktadır. XRF cihazı ile lityum elementi analiz edilemediği için ICP cihazı kullanılmıştır.

3.2.2. İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektrometresi (ICP-OES)

ICP-OES (İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektroskopisi) cihazı, yüksek sıcaklıktaki plazmada numunedeki elementlerin uyarılması sonucu yayılan karakteristik elektromanyetik ışınımın ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Bu yöntem, numunelerdeki metal ve bazı ametal elementlerin hem kalitatif hem de kantitatif analizlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Deneylerde kullanılan derişik lityum keki, lityum kekinden elde edilen sıvı faz ve lityumu uzaklaştırılmış katı fazın lityum analizleri, 670,78 nm dalga boyunda çalışan dikey plazmalı Spectro ARCOS ICP-OES cihazı ile yapılmıştır. Deneylerde elde edilen sıvı numuneler 500 kat seyreltilmiş, katı numunelerden ise 0,02 g tartım alınmıştır. Katı numuneler, Anton Paar Multiwave 5000 mikrodalga cihazında, teflon kap içinde 10 ml H_3PO_4 ve 0,5 ml HNO_3 karışımı ile çözündürülerek analize hazırlanmıştır.

3.2.3. Kızdırma kaybı analizi

Kızdırma kaybı (A.Z) analizi, bir numunenin yüksek sıcaklıkta ısıtılması sonucu meydana gelen kütle kaybını belirleyerek, uçucu bileşenlerin (nem, organik maddeler, karbonatlar vb.) miktarını tespit etmek amacıyla uygulanmaktadır. Bu yöntem, özellikle seramik, çimento, toprak ve cevher analizlerinde, malzemenin termal kararlılığı ve bileşimi hakkında bilgi sağlamak için kullanılmaktadır. Lityum keklerinde ve lityum

çözündürme sonrası elde edilen katı numunelerde, 1000°C sıcaklıktaki Protherm marka kül fırınında platin krozede 2 sa. bekletilerek kütle kaybı hesaplanmak suretiyle kızdırma kaybı analizi yapılmıştır.

3.2.4. X-ışını difraksiyon cihazı (XRD)

XRD (X-ışını kırınımı/difraksiyonu) cihazı, kristal yapıya sahip malzemelerin faz analizini gerçekleştirmek amacıyla, numuneye gönderilen X-ışınlarının kristal düzlemlerden kırınımına uğraması prensibine dayanmaktadır. Cihaza gönderilen X-ışınları, numunedeki atom düzlemlerinden yansıyarak Bragg teoremine uygun olarak belirli açılarda girişim oluşturmaktadır.

Elde edilen kırınım desenleri, numunenin kristal yapısı, faz bileşimi ve kristalin boyutu hakkında nicel ve nitel bilgiler vermektedir. Deneylerde kullanılan derişik lityum kekinin çözündürme öncesi ve sonrası mineralojik yapısı ve elde edilen lityum bileşiklerinin mineralojik yapısı GNR Explorer XRD cihazı ile belirlenmiştir. XRD cihazında dedektör ve tüp hareketli olup, numune sabit konumdadır. Cihazda, maksimum 60 kV-60 mA güçle çalışabilen Cu-K α 1 X-ışını tüpü kullanılmaktadır. Bu çalışmada 40 kV ve 35 mA çalışma koşulları kullanılmıştır. Tarama işlemi 2 teta (θ) değerleri 5 ile 70 arasında, 0,04 adımlarla ve her adım için 1 saniyelik ölçüm süresiyle gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. pH-iletkenlik analizleri

pH ve iletkenlik analizleri, bir çözeltinin kimyasal özelliklerini değerlendirmek amacıyla yapılan temel elektro analitik ölçümlerdir. pH analizi, çözeltideki hidrojen iyonu (H^+) derişimini belirleyerek asidik veya bazik karakteri ortaya koyarken; iletkenlik analizi, çözeltideki iyonik türlerin toplam derişimine bağlı olarak elektrik iletim kapasitesini ölçmektedir. Prosesten elde edilen derişik lityum kekinin pH ve iletkenlik analizleri HQ 440d Multi Hach pH-iletkenlik cihazı ile yapılmıştır. Bu analizlerde, 10 g numuneye 90 ml de-iyonize su eklenmiş ve manyetik karıştırıcı ile 10 dk. karıştırılarak süspansiyon hazırlanarak analiz edilmiştir.

3.2.6. Tane boyut dağılım analizi

Lazer kırınımlı tane boyutu ölçüm cihazı, partiküllerin lazer ışığını saçma (kırınım) davranışına dayanarak boyut dağılımını belirlemektedir. Cihaz, partiküllerin üzerine yönlendirilen lazer ışınının oluşturduğu kırınım desenini algılayarak, büyük

partiküllerin ışığı daha küçük açılarla, küçük partiküllerin ise daha büyük açılarla saçtığı ilkesinden yararlanmaktadır. Elde edilen kırınım verileri, Mie veya Fraunhofer teorisi kullanılarak değerlendirilmekte ve partikül boyutu dağılımı elde edilmektedir. Lityum kekinin partikül boyutu dağılımı, ISO 13320 lazer difraksiyon yöntemi kullanılarak, Malvern Mastersizer 2000 HydroS cihazında de-iyonize su ile disperse edilerek analiz edilmiştir. Mie teorisine göre partikülün kırılma indisi 1,57 değerinde, absorpsiyon indisi ise 0,01 olarak alınmıştır.

3.2.7. Yüzey alanı analizi (BET)

Yüzey alanı ölçüm cihazı, katı bir numunenin özgül yüzey alanını, genellikle BET (Brunauer–Emmett–Teller) teorisine dayanarak belirlemektedir. Yöntem, düşük sıcaklıkta adsorplanan gaz (genellikle azot) miktarını ölçerek, numune yüzeyine tutunan tek tabaka gaz molekülü miktarının hesaplanmasına dayanmaktadır. Elde edilen adsorpsiyon verileri ile numunenin toplam yüzey alanı ve gözenek yapısı hakkında nicel bilgi sağlanmaktadır. Lityum kekinin karakterizasyonu için 77K (-198°C) sıvı azot ortamında, yüksek saflıkta gaz azot adsorpsiyon yöntemi ile Nova Quantachrome 2000e cihazında, 9mm'lik cam hücrelerde yüzey alanı (m²/g) belirlenmiştir. Numune hazırlığı (degaz işlemi) 3 sa. 105°C'de vakum altında yapılmıştır.

3.2.8. Gerçek yoğunluk analizi (helyum piknometresi)

Helyum piknometre, numunenin hacmini belirlemek için helyum gazının düşük viskozite ve küçük atom çapı özelliklerinden yararlanarak, numunenin yer değiştirdiği gaz hacmindeki değişimi ölçmektedir. Yöntem sayesinde, gözenekli ve gözeneksiz katıların gerçek yoğunlukları hassas bir şekilde belirlenebilmektedir. Lityum kekinin karakterizasyonu için Quantachrome Ultrapyc 1200e helyum piknometresi kullanılarak gerçek yoğunluğu g/cm³ olarak belirlenmiştir.

3.2.9. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), numune yüzeyine elektron demeti göndererek, yüzeyden geri saçılan veya ikincil elektronların dedektör tarafından toplanmasıyla yüksek çözünürlüklü görüntüler elde edilmesi esasına dayanmaktadır. Bu sayede numunenin morfolojisi, topografyası ve bileşen dağılımı detaylı şekilde incelenebilmektedir. Lityum kekinin, lityumun çözünmesi sonrası ele geçen katı fazın ve

elde edilen lityum bileşiklerinin morfolojik analizleri, Selçuk Üniversitesi-İLTEK laboratuvarında ZEISS EVO LS10 marka SEM cihazı kullanılarak yapılmıştır. Numune hazırlığında Cressington Sputter Coater 108 auto cihazı kullanılmıştır.

3.2.10. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz (TGA), bir malzemenin sıcaklık veya zamanın fonksiyonu olarak kütle değişimini inceleyen temel bir termal analiz yöntemidir. Bu yöntem; nem giderimi, kristal suyu kaybı, organik/karbonatlı bileşenlerin bozunması, oksidasyon-indirgenme reaksiyonları ve yüksek sıcaklıklardaki faz dönüşümleri gibi olayların belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada lityum keki numunesinin termal davranışı, Seramik Araştırma Merkezinde bulunan Netzsch STA 449F3 eşzamanlı termal analiz cihazı kullanılarak incelenmiştir. Analiz, 10 dk.'da 25 K ısıtma hızı ile oda sıcaklığından 1400°C'ye kadar ısıtma yapılarak gerçekleştirilmiş; ölçümler kontrollü N₂/O₂ atmosferi altında yapılmıştır. Azot ortamı, numunenin inert koşullardaki kütle değişimlerini izlemeye olanak sağlarken; oksijen atmosferi, oksidatif bozunma ve yanma karakterli reaksiyonların tespit edilmesine imkân vermektedir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

Deneysel çalışmaların ilk adımında; lityum içeren boksit cevherinin Bayer prosesi uygulanarak çözünmesi sonrasında elde edilen sodyum alüminat çözeltisinden laboratuvar ölçeğinde derişik lityum keki elde edilmiştir. Ele geçen derişik lityum kekinin sıcaklık değişimine bağlı olarak doğrudan LiAlO_2 yapısında ürüne dönüşebilirliğini belirlemek amacıyla, farklı sıcaklıklarda (200°C , 400°C , 500°C , 700°C) kalsinasyon işlemleri uygulanmıştır. Elde edilen kalsine numunelerin sıcaklığa bağlı kütle değişimleri ve olası faz değişimleri belirlenmiştir.

Farklı kalsinasyon sıcaklıklarında elde edilen kalsine lityum keklerinin çözünme davranışlarının belirlenmesi için sulu ortamda ve asidik ortamda (H_2SO_4) atmosferik şartlar altında çözme deneyleri yapılmıştır.

Derişik lityum kekinin çözünürlük davranışının belirlenmesi amacıyla da atmosferik şartlarda ve 75 ml'lik basınçlı Parr multi reaktör sisteminde çözünürlük testleri yapılmıştır. Derişik lityum kekinin yüksek sıcaklıklarda basınç altında su ile yapılan çözme testlerinden yüksek lityum çözme verimi elde edilmesi üzerine optimum sıcaklık, süre ve sıvı/katı oranı belirlenmiştir.

Derişik lityum keki içerisinde bulunan safsızlıkların lityum çözeltisi içerisine geçiş hızının düşürülebilir olup olmadığının belirlenmesi amacıyla, zayıf asitlerin (asetik asit ve propiyonik asit) kullanılabilirlikleri de araştırılmıştır.

Optimum şartlarda elde edilen lityum çözeltisinden lityum karbonat, lityum fosfat, lityum florür, lityum hidroksit ve lityum demir fosfat üretim çalışmaları yapılarak, elde edilen ürünlerin saflığı belirlenmiştir.

4.1. Derişik Lityum Kekinin Karakterizasyon Analizleri

Lityum içeren boksit cevherinin Bayer prosesi uygulanarak çözülmesi sonucunda elde edilen sodyum alüminat çözeltisinden laboratuvar ölçeğinde çöktürme yöntemiyle derişik lityum keki elde edilmiş ve yapısının aydınlatılabilmesi için; kimyasal bileşim analizleri, Spectro Arcos marka İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) ve Thermo ARL Advant'X 9800 marka X-Işını Floresans Spektrometresi (XRF) kullanılarak yapılmıştır. Numunelerin mineralojik faz analizleri, GNR–Explorer marka X-Işını Difraktometresi (XRD) ile gerçekleştirilmiştir. Fiziksel analiz olarak tane boyut dağılımı, gerçek yoğunluk ve yüzey alanı analizleri yapılmıştır. Tane boyutu dağılımı, Malvern Mastersizer 2000 marka lazer difraksiyon kırınım cihazı ile

belirlenmiştir. Numunelerin gerçek yoğunluk ölçümleri, Quantachrome Ultrapyc 1200e cihazı ile yapılırken, özgül yüzey alanı analizleri ise Nova Quantachrome 2000e cihazı ile gerçekleştirilerek derişik lityum kekinin fiziksel ve kimyasal özellikleri detaylı bir şekilde ortaya konulmuş, sonraki çözme ve çöktürme çalışmaları için gerekli ön karakterizasyon verileri elde edilmiştir.

Çizelge 4.1'de, Bayer prosesi sonrası laboratuvar ortamında çöktürülerek elde edilen derişik lityum kekinin kimyasal bileşimi yer almaktadır. Numunenin kimyasal analiz sonuçlarına göre yapıda %51,10 Al_2O_3 , %43,27 kızdırma kaybı bileşenleri ve %4,86 oranında Li_2O yer almaktadır. Bu değerler, lityumun bir matris içerisinde yüksek saflıkta bulunduğunu ve alümina ile birlikte çöktürüldüğünü göstermektedir. Kek içerisinde ayrıca eser miktarda SiO_2 , Na_2O , CaO , Fe_2O_3 , TiO_2 ve V_2O_5 tespit edilmiştir. Analiz sonuçları, ilerleyen çözme ve saflaştırma deneyleri açısından kekin bileşimini ortaya koyarak lityumun uygun şartlarda geri kazanılabilirliğini değerlendirmek için önemli bir veri kaynağı niteliğindedir.

Çizelge 4.1. Derişik lityum kekinin kimyasal analizi

Kızdırma Kaybı %	Li_2O %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	CaO %	Na_2O %	Fe_2O_3 %	TiO_2 %	V_2O_5 %
43,27	4,86	51,10	0,45	0,08	0,1	0,07	0,014	0,03

Çizelge 4.2'de derişik lityum kekinin fiziksel analizleri verilmektedir. Yapılan fiziksel analizler sonucunda, derişik lityum kekinin spesifik yüzey alanı Brunauer-Emmett-Teller (BET) yöntemine göre $37,2 \text{ m}^2/\text{g}$ olarak belirlenmiştir. Bu yüksek yüzey alanı değeri, malzemenin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve çözünme gibi yüzey etkileşimine dayalı işlemlere uygunluk gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bu durum, su veya asit ile yapılan çözme testlerinde lityumun daha etkin bir şekilde çözünmesini destekleyici bir faktör olarak değerlendirilebilir.

Çizelge 4.2. Lityum kekinin fiziksel analizleri

Yüzey Alanı-BET m^2/g	Gerçek Yoğunluk, g/cm^3	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
37,2	2,1	3,6	8,42	20,8

Gerçek yoğunluk değeri $2,1 \text{ g/cm}^3$ olarak tespit edilmiş olup bu değer, alümina esaslı malzemelere kıyasla orta yoğunluk aralığında kabul edilmektedir. Tane boyutu dağılımı analizinde; D_{10} , D_{50} ve D_{90} değerleri sırasıyla $3,6 \mu\text{m}$, $8,42 \mu\text{m}$ ve $20,8 \mu\text{m}$ olarak ölçülmüştür. Bu dağılım, numunenin mikron mertebesinde ince partiküllerden oluştuğunu göstermekte olup, homojen olmayan fakat geniş bir boyut aralığını kapsayan bir parçacık dağılımı sergilediğine işaret etmektedir. Özellikle D_{50} değerinin $10 \mu\text{m}$ 'nin altında olması, çöktürme sonrası ince partiküllerden oluştuğunu göstermektedir. Fiziksel özellikler, lityumun sıvı faza alınması, çözme kinetikleri ve sonrasında uygulanacak çöktürme veya saflaştırma işlemleri açısından önemli parametreler olup, deneysel çalışmalarda dikkate alınması gereken temel veriler arasında yer almaktadır.

Şekil 4.1'de Bayer prosesinden alınan sodyum alüminat çözeltisinden laboratuvar şartlarında çöktürülerek elde edilen derişik lityum kekine ait SEM görüntüsü verilmektedir.



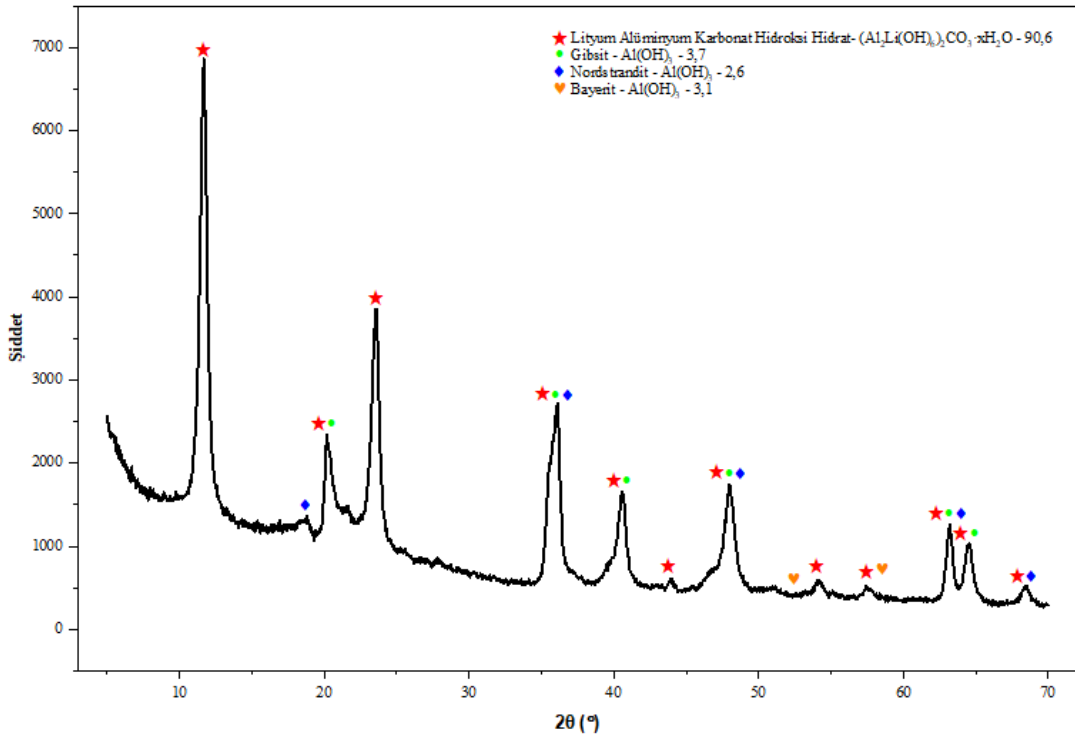
Şekil 4.1. Derişik lityum kekinin a) fiziksel görünümü b) SEM görüntüsü

SEM analizinden, kekin morfolojik yapısının yoğun olarak plak benzeri, pulsu ve yaprak formuna benzer agregalardan oluştuğu görülmektedir. Bu morfolojinin, çökelme sırasında meydana gelen hızlı kristalizasyon ve olası katyon-anyon etkileşimlerinin sonucunda oluştuğu değerlendirilmektedir. Parçacıklar genellikle kümeleşmiş bir yapı göstermekte olup, bu durum BET analizinde elde edilen yüksek yüzey alanı değerleriyle ($37,2 \text{ m}^2/\text{g}$) tutarlılık göstermektedir. Yaprak benzeri bu yapının, iç kısımlardaki lityum iyonlarının çözünme verimliliğine katkı sunacağı düşünülmektedir. Parçacık yüzeylerinin yüksek oranda pürüzlü ve gözenekli olması, lityumun su veya asit ortamında çözünürlüğü

açısından önemli olup, sonraki çözme deneylerinde dikkate alınması gereken parametreler arasında yer almaktadır.

Derişik lityum kekinin Şekil 4.2’de verilen XRD analiz sonucu, yapının temel olarak %90,6 lityum alüminyum karbonat hidroksi hidrat- $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ve %2,6 Nordstrandit- $\text{Al}(\text{OH})_3$, %3,7 Gibsit- $\text{Al}(\text{OH})_3$, %3,1 Bayerit - $\text{Al}(\text{OH})_3$ ’ten oluştuğunu göstermektedir.

Bayer prosesinden farklı zamanlarda alınan çözeltilerden elde edilen derişik lityum keklerinin XRD analizleri de takip edilmiş olup, yapı içerisinde ortalama olarak %70-90 lityum bileşiği tespit edilirken, geri kalan fazların ise sulu alüminyum bileşikleri olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.2. Derişik Lityum keki XRD grafiği

4.2. Derişik Lityum Kekine Uygulanan Isıl İşlemin İncelenmesi

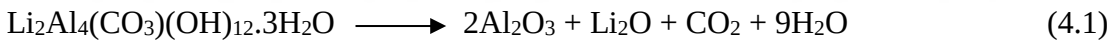
Derişik Lityum keki platin krozelde Protherm marka kül fırınında 25°C’den başlayarak 1000°C’ye kadar kademeli şekilde ısıtılarak sıcaklık ile kütle değişimi davranışı belirlenmiştir. Derişik lityum kekinin sıcaklık ile kütle değişimi Çizelge 4.3’te verildiği gibidir. Çizelge 4.3’ten 400°C’den sonra kütle kaybının azaldığı, 700°C ve üzeri sıcaklıklarda ise hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir.

Bununla birlikte, 700°C’de yapıda faz değişimin olduğu tespit edilmiş olup 700°C’de elde edilen lityum kekinin analizleri yapılmıştır.

Çizelge 4.3. Lityum kekinin sıcaklık ile kütle değişimi

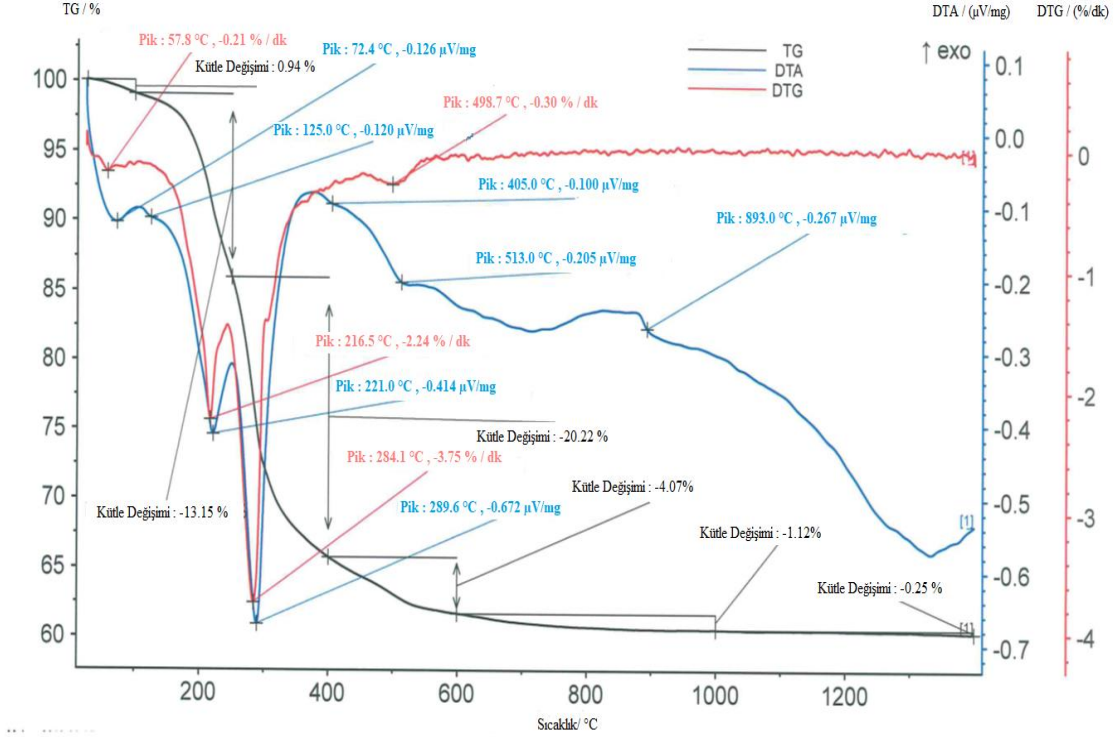
Sıcaklık, °C	Kütle Kaybı, %
0	0
200	6,8
300	32,9
400	39,4
500	41,56
600	41,79
700	42,08
800	42,5
900	42,62
1000	42,62

Derişik lityum kekine uygulanan kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen teorik ve deneysel veriler dikkate alınarak, yapı içerisinde yer alan lityum bileşiğinin Eşitlik 4.1’ de verildiği şekilde parçalanma reaksiyonuna uğradığı öngörülmektedir. Yapılan teorik hesaplama sonrasında, lityum bileşiğinin içerisinde %46,36 Al₂O₃, %6,82 Li₂O, %10 CO₂, %36,82 H₂O olduğu hesaplanmıştır.



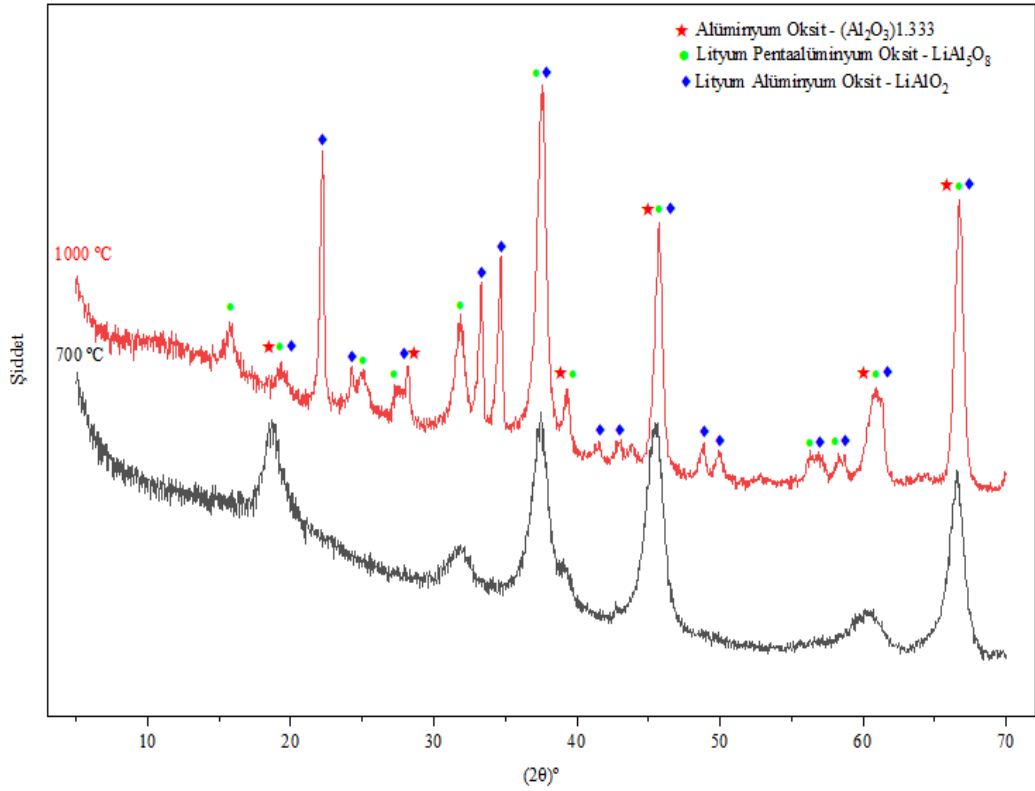
Şekil 4.3’te verilen lityum kekine ait TGA grafiği numunenin çok kademeli bir bozunma ve faz dönüşüm davranışı sergilediğini göstermektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde (50-130°C) gözlenen yaklaşık %1 civarındaki küçük kütle kaybı, fiziksel olarak adsorbe olmuş serbest nemin uzaklaşmasına karşılık gelmektedir. 200-300°C aralığında belirgin ve hızlı bir kütle kaybı (%13-15 civarı) ile birlikte DTG’de keskin piklerin oluşması, kristal suyun ve yapısal hidroksil gruplarının uzaklaştığını, ayrıca olası hidratlı veya hidroksitli lityum-alüminyum fazlarının dehidroksilasyonuna işaret etmektedir. Orta sıcaklık bölgesinde (300-600°C) gerçekleşen en büyük kütle kaybı adımı (%20), karbonat türlerinin bozunmasıyla CO₂ çıkışına bağlanabilir ve bu süreç DTA’da endotermik piklerle desteklenmektedir. Daha yüksek sıcaklıklarda (600-1000°C) kütle kaybının belirgin şekilde azalması (%4 civarı), yapının daha kararlı oksit fazlarına dönüştüğünü göstermektedir. 1000°C üzerindeki çok küçük kütle değişimleri (<%1) ise sinterleşme, faz yeniden düzenlenmesi veya iz miktarda kalan uçucu bileşenlerin

uzaklaşmasıyla ilişkilendirilebilir; bu da derişik lityum kekinin yüksek sıcaklıklarda termal olarak nispeten kararlı oksitli yapılarının oluştuğunu ortaya koymaktadır.



Şekil 4.3. Lityum kekinin TGA grafiğı

Şekil 4.4'teki, 700°C ve 1000°C ısıtım sonrası elde edilen lityum keklerine ait XRD grafiklerinden lityum keki içerisindeki LACHH bileşiminin ve diğer sulu $\text{Al}(\text{OH})_3$ yapılarının LiAlO_2 , LiAl_5O_8 ve Al_2O_3 bileşiklerine dönüştüğü ve sulu bileşimin kalmadığı görülmektedir. Ayrıca, 1000°C'ye ısıtılma sonrasında piklerin belirginleştiğı ve amorf yapının azaldığı görülmektedir.



Şekil 4.4. 700°C ve 1000°C ısıtılma sonrası lityum keki XRD grafiği

4.2.1. 700°C’de ısıtılma sonrası lityum kekinin analizleri

700°C sıcaklıkta gerçekleştirilen kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen lityum kekine ait kimyasal analiz sonucu Çizelge 4.4’te verildiği gibidir.

Çizelge 4.4. 700°C ısıtılma sonrası lityum keki kimyasal analizi

Kızdırma Kaybı %	(ICP-OES) %	Kimyasal Analiz (XRF) %						
	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅
0	8,57	90,00	0,8	0,14	0,1	0,15	0,03	0,05

Çizelge 4.4’te verilen kimyasal analiz sonucu, kalsinasyon işleminin etkisiyle bileşenlerde meydana gelen değişimleri (örneğin kimyasal saflık düzeyini) ortaya koymaktadır. En dikkat çekici değişim, kızdırma kaybı (A.Z) değerinin %0 olmasıdır. Bu durum, lityum kekine yer alan hidratlı fazların Al(OH)₃, Li₂Al₄(CO₃)(OH)₁₂.3H₂O tamamen ayrıştığını ve yapının artık su içermeyen, termal olarak kararlı fazlara dönüştüğüne işaret etmektedir. Ayrıca, toplam Al₂O₃ oranı %90 gibi oldukça yüksek bir

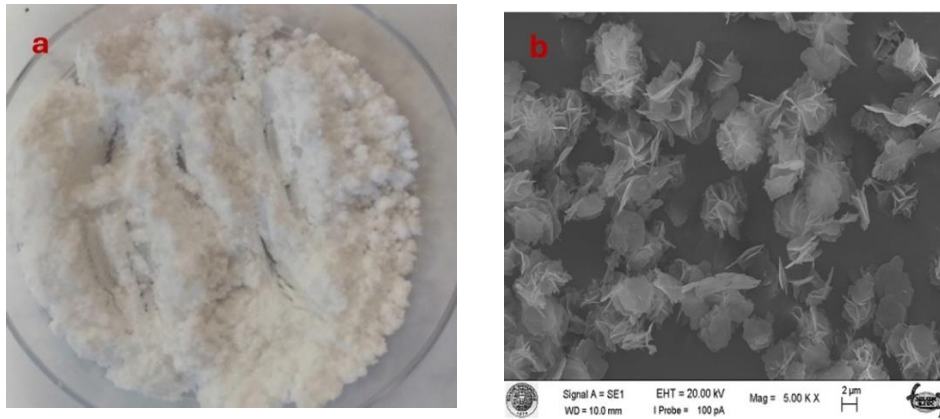
değere ulaşmaktadır. Bu artışın, kalsinasyon sırasında yapısal suyun ve uçucu bileşenlerin ortamdan uzaklaşması sonucu oksit içeriklerinin derişik hale gelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu oran, yapının büyük oranda alümina esaslı olduğunu ve kristalin alüminyum oksit fazlarının hâkim olduğunu göstermektedir. Li_2O içeriği %8,57 düzeyinde olup kalsinasyon sonrası lityumun yapıda korunduğunu ve kayba uğramadığını göstermektedir. Bu sonuç, kalsinasyon işleminin, lityum bileşiklerinin faz dönüşümünü sağlarken, elementin ortamdan uzaklaşmadan sabit yapılar içerisinde tutulduğunu göstermektedir. Minör bileşenler SiO_2 (%0,8), CaO (%0,14), Na_2O (%0,1), Fe_2O_3 (%0,15), TiO_2 (%0,03) ve V_2O_5 (%0,05) için ise düşük seviyeler gözlemlenmiştir. Bu durum, kalsine kekin yüksek saflıkta olduğunu ve lityum ile alüminyum oksit fazlarının baskın fazlar olarak bulunduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.5'te derişik lityum kekinin 700°C 'de kalsinasyon işlemi sonrasındaki fiziksel analizleri verilmektedir. 700°C 'de kalsine edilen derişik lityum kekinin fiziksel karakterizasyonu, malzemenin hem yüzey hem de yapısal özellikleri açısından yeniden düzenlendiğini ortaya koymaktadır. Yüzey alanındaki hafif azalma ve gerçek yoğunluktaki artış, kalsinasyon işleminin kristalleşme derecesini artırdığını; tane boyutu dağılımı ise partiküllerin aglomere olmadan termal olarak kararlı boyutlara dönüştüğünü göstermektedir.

Çizelge 4.5. 700°C ısıt işlem sonrası derişik lityum kekinin fiziksel analizleri

Yüzey Alanı- BET m^2/g	Gerçek Yoğunluk g/cm^3	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
34	2,65	3,35	7,0	21,6

Şekil 4.5'te 700°C 'de kalsinasyon işlemi sonrası elde edilen lityum kekinin fiziksel görüntüsü ve SEM görüntüsü verilmektedir. Isıt işlem sonrasındaki SEM görüntüsünün ısıt işlem öncesindeki derişik lityum keki ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bununla birlikte, Şekil 4.1-b de derişik lityum keki için verilen SEM görüntüsünden farklı olarak, yuvarlak aglomere tanelerin yapraksı şekle dönüştüğü görülmektedir.



Şekil 4.5. 700°C’de ısıtıl işlem sonrası a) lityum kekinin görüntüsü b) lityum kekinin SEM görüntüsü

4.2.2. Isıl işlem sonrasında elde edilen lityum kekinin su ile çözme deneyleri

Çalışmanın bu kısmında, farklı sıcaklıklarda ısıtıl işlem tabi tutulan derişik lityum keklerinin atmosferik koşullarda de-iyonize su içerisindeki çözünürlük davranışları incelenmiştir. Kalsinasyon işlemleri sırasıyla 200°C, 400°C, 500°C ve 700°C sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş ve sonrasında her bir örnek su ile çözme deneyine tabi tutulmuştur. Çözme deneylerinde her bir kalsine lityum keki örneğinden 10 g alınarak, üzerine 100 ml de-iyonize su eklenmiş ve 90°C sıcaklıkta, manyetik karıştırıcı yardımıyla 1 sa. karıştırılmıştır. Deney süresi sonunda çözelti süzülerek sıvı faz ve katı faz analizi yapılmıştır. Katı ile giren lityum ve su ile çözme sonrası katıda kalan lityum ICP analizi yardımıyla tespit edilerek lityum çözünme verimi % olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde, sıvı faza geçen lityum miktarı da ICP analizi ile belirlenmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6’da verildiği gibidir.

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklıkta kalsine edilen Lityum kekinin su ile çözünme verimi

	Deney 1	Deney 2	Deney 3	Deney 4
Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	200	400	500	700
Sıvı Faz Lityum (ppm)	59,69	43,11	284,68	247,07
Lityum Çözünme Verimi, %	2,45	1,77	11,69	10,14

Elde edilen çözme verimlerine ve sıvıya geçen lityum miktarına bakıldığında, 500°C kalsinasyon işlemi sonrasında elde edilen kekin çözünürlüğünün düşük sıcaklıklarda elde edilen kekin çözünürlüğünden yüksek olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, 700°C’de kalsine edilen kekin sudaki çözünürlüğünün daha fazla artış

göstermediği belirlenmiştir. Lityum çözünme veriminin %11,69 değerinin üzerine çıkmadığı tespit edilmiştir.

4.2.3. Isıl işlem sonrası elde edilen lityum kekinin asit ile çözme deneyleri

Çalışmanın bu adımında, kalsinasyon sonrası elde edilen lityum kekinin çözünürlüğünün, asidik ortamda artırılabilir olup olmadığı araştırılmış olup, su yerine daha kuvvetli çözücü olarak asit denemelerine geçilmiştir.

Lityum keklerinin sülfürik asit ortamındaki çözünürlük davranışlarını belirlemek için, her bir kalsine lityum kek örneğinden 10 g alınarak, üzerine 100 ml de-iyonize su ve 8 ml 8N H₂SO₄ ilave edilmiştir. Çözelti, 90°C sıcaklıkta 1 sa. karıştırılarak reaksiyona tabi tutulmuştur. Reaksiyon süresi sonunda filtre edilen çözeltiler analiz edilerek sıvı fazdaki lityum derişimleri belirlenmiştir. Çözme öncesi katı ve kalan katı içerisindeki lityum miktarı belirlenerek lityum çözme verimi hesaplanmıştır. Çizelge 4.7’de 200°C ve 700°C’de kalsine edilen lityum kekinin sülfürik asit ile çözünürlük deney sonuçları verilmektedir.

Çizelge 4.7. Farklı sıcaklıkta kalsine edilen lityum kekinin sülfürik asit ile çözünme verimi

	Deney 1	Deney 2
Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	200	700
Sıvı Faz Lityum (ppm)	116	1061
Lityum Çözünme Verimi %	4,79	43,56

Elde edilen sonuçlar, yüksek sıcaklıkta kalsine edilen örneklerin sülfürik asitte çözünürlüğünün, düşük sıcaklıkta işleme tabi tutulan örneklerle kıyasla daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur. Bu durum, yüksek sıcaklık uygulamalarının, lityumun çözünürlüğünü artıracak uygun faz dönüşümlerini sağladığını ve asidik çözücülerle etkileşimi kolaylaştırdığını göstermektedir. Sonuçlar, lityumun geri kazanımında kalsinasyon sıcaklığının önemli bir parametre olduğunu ve H₂SO₄ ortamında çözme verimini doğrudan etkilediğini göstermektedir. Lityum çözünme verimi 700°C’de kalsine edilen kekte sulu ortamda %10,14 iken H₂SO₄ varlığında %43,56 değerine yükselmiştir. Derişik lityum kekinin kalsine edilip asit ile çözülmesinin ekonomik açıdan çok uygun olmaması, elde edilecek verimin endüstriyel anlamda %80 üzerinde beklenmesi sebebiyle derişik lityum kekinin atmosferik ve basınçlı ortamda yüksek sıcaklıklarda çözünürlük davranışlarının incelenmesine karar verilmiştir.

4.3. Derişik Lityum Kekinin Su ile Çözünürlük Çalışmaları

Bayer prosesinden alınan sodyum alüminat çözeltisinden laboratuvar koşullarında elde edilen derişik lityum kekinin miktarının sınırlı olması ve endüstriyel atığı yeterli düzeyde temsil etmemesi sebebiyle, Bayer prosesindeki şartlar ile uyumlu olacak biçimde, pilot ölçekli lityum keki üretim sistemi kurulmuş ve bu sistemden elde edilen derişik lityum kekleri kullanılarak deneysel çalışmalar yürütülmüştür.

Deneysel çalışmaların başlangıcında, pilot ölçekli sistemden elde edilen derişik lityum kekine ait kimyasal ve fiziksel analizler yapılmış ve Bayer prosesinden laboratuvar ölçeğinde elde edilen derişik lityum kekinin karakterizasyon sonuçları ile kıyaslanmıştır. Ardından, atmosferik koşullarda ve yüksek sıcaklıkta basınç altında, farklı sıcaklık, süre ve katı-sıvı oranlarında olmak üzere, çözünme deneyleri yapılmıştır. Su ile gerçekleştirilen çözünme deneyleri için optimum parametreler belirlenmiştir. Lityum derişimi ve iletkenlik değerleri arasında korelasyon analizi yapılmıştır. Ayrıca, ticari Li_2CO_3 'ın çeşitli sıcaklıklardaki çözünürlük özellikleri incelenerek elde edilen teorik veriler ile lityum keki çözme deneylerinden elde edilen sıvı fazlardaki lityum içerikleri karşılaştırılmıştır.

4.3.1. Prosesten pilot ölçekli elde edilen lityum kekinin karakterizasyonu

Pilot ölçekli sistemden elde edilen derişik lityum kekinin kimyasal bileşimi ICP-OES ve XRF analizleri yardımıyla belirlenmiştir. Numuneye ait %10'luk sulu çözelti analizine göre pH değeri 9,33 ve iletkenlik değeri $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. Kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.8'de verildiği gibidir.

Çizelge 4.8. Proses pilot lityum kekinin kimyasal analizi

%	Kimyasal Analiz (ICP-OES)	Kimyasal Analiz (XRF)							
	%	%							
A.Z	Li_2O	Al_2O_3	SiO_2	CaO	Na_2O	Fe_2O_3	TiO_2	V_2O_5	P_2O_5
40,38	3,825	48,7	2,28	2,08	0,028	2,08	0,297	0,02	0,038

Kuru bazda yapılan analiz sonuçlarına göre, kekin %40,38 oranında kızdırma kaybı (A.Z) bileşenleri içerdiği tespit edilmiştir. ICP analizinde Lityum 17852 ppm- Li_2O 3,82 olarak belirlenmiştir. Yapıda yer alan diğer bileşenlerin, alümina (Al_2O_3) %48,7, silika (SiO_2) %2,28, kalsiyum oksit (CaO) %2,08, sodyum oksit (Na_2O) %0,028,

demir oksit (Fe_2O_3) %2,08, titanyum dioksit (TiO_2) %0,297, vanadyum pentaoksit (V_2O_5) %0,02 ve fosfor pentaoksit (P_2O_5) %0,038 şeklinde dağılım gösterdiği tespit edilmiştir.

Pilot tesisten elde edilen lityum keki, ağırlıklı olarak alüminyum ve silika ile birlikte kalsiyum ve demir bileşenlerini içermektedir. Elde edilen kekin kırmızı renkte olmasının (Şekil 4.6), Bayer prosesi atığı olan kırmızı çamurun varlığından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.

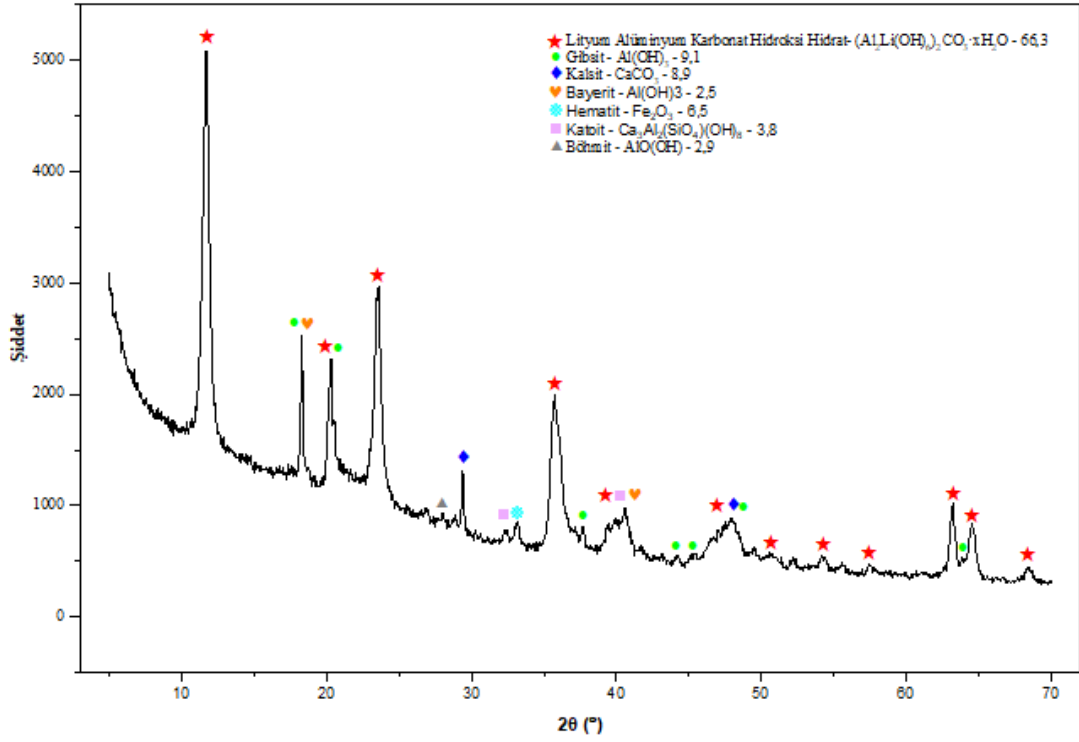
Derişik lityum keki içerisindeki lityum ve diğer bileşenlerin mineralojik yapısını belirlemek amacıyla XRD analizi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7). Elde edilen derişik lityum kekinde bulunan lityum bileşiğinin lityum alüminyum karbonat hidroksit hidrat $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ yapısında olduğu tespit edilmiştir.

XRF analizleriyle belirlenen alüminyumun, yalnızca lityum bileşiği formunda değil; aynı zamanda Böhmite ($\text{AlO}(\text{OH})$), Gibsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) ve Katoit ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) fazları yapısında da bulunduğu tespit edilmiştir. Bunlara ek olarak, lityum kekinde Kalsit (CaCO_3) ve Hematit (Fe_2O_3) fazlarının da mevcut olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4 6. Pilot tesisten elde edilen derişik lityum keki

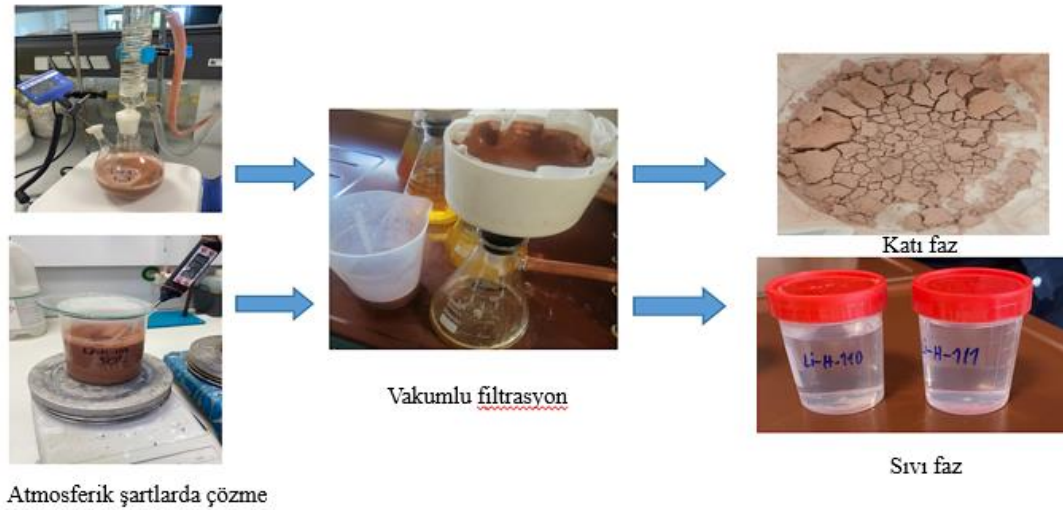
Deneyisel çalışmalarda hammadde olarak kullanılan derişik lityum keki içerisinde %66,3 $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ bileşiği olduğu Şekil 4.7’de görülmektedir. XRD sonucuna göre % Li_2O değeri 4,52 olarak hesaplanmıştır. Lityum balans hesaplarında kullanılan giren katı ve çıkan katı içerisindeki lityum değeri ICP-OES cihazı ile belirlenmiştir.



Şekil 4.7. Pilot ölçekli sistemden elde edilen lityum kekinin XRD grafiği

4.3.2. Lityum kekinin su ile atmosferik şartlarda çözünme deneyleri

Lityum kekinin su ile atmosferik koşullarda çözünürlüğünü belirlemek amacıyla gerçekleştirilen deneylerde, 25 g derişik lityum keki geri soğutuculu cam reaksiyon balonuna alınmış, 250 ml de-iyonize su içerisinde ve karıştırıcı kullanılarak çözme işlemine tabi tutulmuştur. Deneyler 50°C ve 100°C olmak üzere iki farklı sıcaklıkta yürütülmüş ve her bir deney süresi 1 sa. olarak belirlenmiştir. Çözme işleminin ardından filtrasyon işlemi ile katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Şekil 4.8’de deneylerde uygulanan çözme ve filtrasyon aşamalarına ait görsellere yer verilmiştir.



Şekil 4.8. Derişik lityum kekinin atmosferik şartlarda çözünmesi ve filtrelenmesi

Derişik lityum kekinin atmosferik koşullarda su içerisinde çözünürlüğünü değerlendirmek amacıyla gerçekleştirilen deneylerde, 50°C ve 100°C sıcaklıklarda 1 sa. süreyle çözme işlemi uygulanmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen sıvı ve katı fazlardaki lityum derişimleri ile hesaplanan çözme verimleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

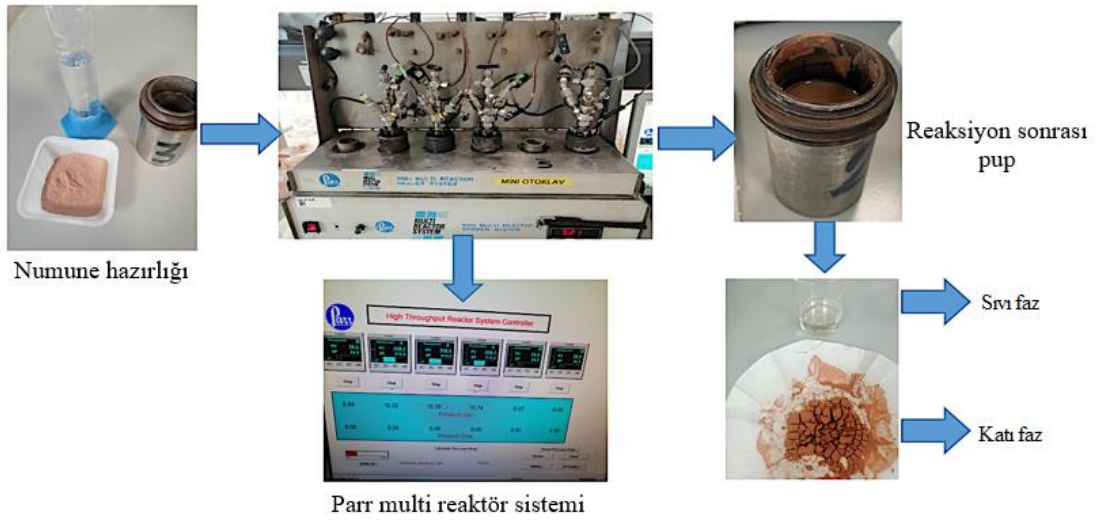
Çizelge 4.9. Derişik lityum kekinin atmosferik şartlarda su ile çözünmesi sonrası lityum verimleri

Sıcaklık, °C	Katı Fazda kalan Li (ppm)-ICP	Sıvı Fazda Li (ppm)-ICP	Lityum Çözme Verimi, (%)
50	17536	1,8	4,5
100	17405	9,2	9,6

50°C’de yapılan deney sonucunda sıvı fazda 1,8 ppm lityum tespit edilirken, katı fazda 17536 ppm lityum kalmış ve bu koşulda lityum çözme verimi %4,5 olarak hesaplanmıştır. 100°C’de ise sıvı fazdaki lityum derişimi 9,2 ppm değerine yükselmiş, katı fazda kalan lityum miktarı 17405 ppm olarak belirlenmiştir. Buna bağlı olarak lityum çözme verimi %9,6’ya yükselmiştir. Elde edilen veriler, sıcaklığın artırılmasının lityumun suya geçişini artırdığını göstermekte; ancak çözme veriminin her iki sıcaklıkta da oldukça düşük kaldığı bulunmuştur. Bu durum, lityumun mevcut faz yapısında su ile çözünürlüğünün sınırlı olduğunu ve daha yüksek sıcaklık, basınç ya da alternatif çözücülerle çalışmanın gerekebileceğini ortaya koymuştur.

4.3.3. Derişik lityum kekinin basınçlı reaktörde su ile optimum çözme şartlarının belirlenmesi

Derişik lityum kekinin yüksek sıcaklık ve basınç altındaki çözme şartlarının belirlenmesi için yapılan seri deneylerde Şekil 4.9’da görseli verilen 75 ml’lik Parr 5000 multi reaktör sistemi kullanılmıştır. Farklı sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranları için deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek, optimum şartların bulunmasının ardından, deneysel çalışmalarda kullanılacak lityum çözeltileri 2 L’lik paslanmaz çelikten yapılmış mekanik karıştırıcılı reaktörde üretilmiştir.



Şekil 4.9. Derişik lityum kekinin 75 ml’lik Parr multi reaktör sistemi’nde çözme şartlarının belirlenmesi

4.3.3.1. Derişik lityum kekinin basınçlı reaktörde su ile çözünürlüğü üzerine sıcaklığın etkisi

Derişik lityum kekinden lityumun çözündürülmesi için gerekli optimum sıcaklığın belirlenmesi amacıyla, Parr 5000 multi reaktör sistemi kullanılarak 150–250°C sıcaklık aralığında 5 farklı deney gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.10’da her bir sıcaklık koşulunda reaksiyon sonrası katı fazda kalan lityum miktarı ile sıvı faza geçen lityum miktarına ve lityum çözme verimine ilişkin analiz sonuçları verilmiştir. Katı fazdaki lityum miktarı ICP cihazı ile analiz edilerek sonuçlar ppm cinsinden ifade edilmiştir. Deneylerde kullanılan, %3,825 lityum içeren derişik lityum kekindeki toplam lityum miktarının 17852 ppm’e karşılık geldiği hesaplanmıştır.

Çizelge 4.10. Derişik lityum kekinin basınç altında su ile çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi

Sıcaklık, °C	Katı fazda kalan Li (ppm)	Sıvı Faza geçen Li (ppm)	Lityum Çözme Verimi (%)
150	16751	31,5	15,6
200	6212	1377	75,6
210	4529	1472	82,5
220	4490	1395	83,1
250	3151	1339	88,5

Çözme verimi hesaplamalarında, başlangıçta katı fazdaki lityum miktarı ile reaksiyon sonrası katı fazda kalan lityum miktarı dikkate alınmıştır. Çizelge 4.10 incelendiğinde, sıcaklık arttıkça katı fazda kalan lityum miktarının azaldığı ve sıvı faza geçen lityum miktarının arttığı görülmektedir. Çözünme (çözme) verimi sıcaklıkla birlikte artış göstermektedir. Özellikle 150°C'den 200°C'ye çıkıldığında verimde belirgin bir artış kaydedilmiştir. En yüksek verime, 1 sa. reaksiyon süresi ve 1/10 katı/sıvı oranı ile 250°C sıcaklıkta ulaşılmıştır. Ancak 250°C'de elde edilen verim yüksek olmasına rağmen, Çizelge 4.10'da, sıvı fazdaki lityum derişiminin 220°C'de elde edilene kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, 250°C'de sıvı faza geçen lityum miktarının lityumun çözünürlük sınırının üzerine çıktığını ve bir kısmının tekrar katı faza geçtiğini göstermektedir. Katı faz yıkandığında, sıvıdan tekrar katıya geçen lityumun da büyük ölçüde uzaklaştırıldığı, dolayısıyla hem sıvı hem de katı fazda daha düşük lityum değerleri belirlenmiştir. Süreç açısından yüksek sıcaklığa çıkmanın enerji tüketimini ve reaktör maliyetini artıracığı da göz önüne alındığında, optimum reaksiyon sıcaklığı 220°C olarak belirlenmiştir.

4.3.3.2. Derişik lityum kekinin basınçlı reaktörde su ile çözünürlüğü üzerine işlem süresinin etkisi

Derişik lityum kekinden lityumun çözündürülmesi için gerekli optimum reaksiyon süresinin belirlenmesi amacıyla, Parr 5000 multi reaktör sistemi kullanılarak 1, 2 ve 3 sa. olmak üzere üç farklı süreyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, sıcaklık 220°C ve katı/sıvı oranı ise 1/10 olacak şekilde sabit tutulmuştur. Farklı sürelerde gerçekleştirilen çözme işlemleri sonrasında katı ve sıvı fazlardan alınan numunelerdeki lityum derişimleri ICP cihazı ile analiz edilmiş ve sonuçlar ppm cinsinden Çizelge 4.11'de sunulmuştur.

Çizelge 4.11. Derişik lityum kekinin basınç altında su ile çözünürlüğüne sürenin etkisi

Süre (sa.)	Katı fazda kalan Li (ppm)	Sıvı Faza geçen Li (ppm)	Lityum Çözme Verimi (%)
1	4490	1395,0	83,1
2	3733	1448,0	86,7
3	3857	1436	86,1

Reaksiyon süresinin optimum değerinin belirlenmesinde, lityum keki ile sisteme giren toplam lityum miktarı ile reaksiyon sonunda katı fazda kalan lityum miktarları esas alınarak çözme verimleri hesaplanmıştır. Çizelge 4.11’de görüldüğü üzere, 1 sa. reaksiyon süresi sonunda elde edilen çözme verimi %83,1 iken, 2 sa. süre sonunda %86,7’ye yükselmiştir. Ancak reaksiyon süresi 3 sa. olduğunda, katı fazda kalan ve sıvı faza geçen lityum miktarlarında anlamlı bir değişim tespit edilmemiş; dolayısıyla verimde kayda değer bir artış sağlanamamıştır. Bu sebeple, enerji ve zaman verimliliği de göz önünde bulundurularak optimum reaksiyon süresi 2 sa. olarak belirlenmiştir.

4.3.3.3. Derişik lityum kekinin basınçlı reaktörde su ile çözünürlüğü üzerine Katı/Sıvı oranının etkisi

Derişik lityum kekinin optimum çözme koşullarının belirlenmesi sürecinde, önceki deneyimler ve reaktöre beslenen süspansiyon yoğunluklarına (pulp density) dayanarak belirlenen 1/10 katı/sıvı oranı kullanılmıştır. Reaktöre beslenebilecek optimum katı/sıvı oranının belirlenmesi amacıyla, 50 ml de-iyonize su içerisine sırasıyla 4, 5, 6 ve 7 g **derişik** lityum keki ilave edilerek deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu oranlar, sırasıyla 0,8/10, 1/10, 1,2/10 ve 1,4/10 şeklinde olup, elde edilen sonuçlar Çizelge 4.12’de verilmiştir. Deneyler, 220°C sıcaklık ve 2 sa. reaksiyon süresi koşullarında yürütülmüştür.

Çizelge 4.12. Derişik lityum kekinin basınç altında su ile çözünürlüğüne katı/sıvı oranının etkisi

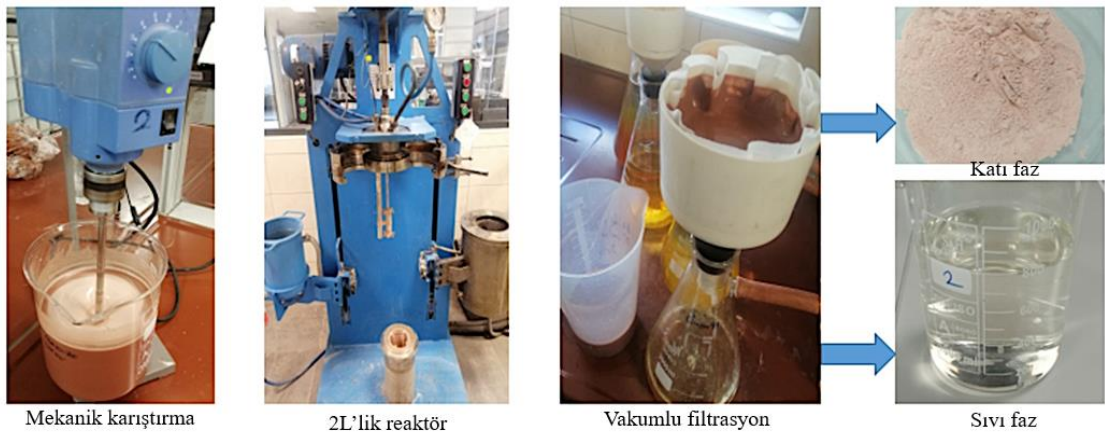
Katı/Sıvı Oranı	Katı fazda kalan Li (ppm)	Sıvı Faza geçen Li (ppm)	Lityum Çözme Verimi (%)
0,8/10	4601	1470	83,1
1/10	3733	1449	86,7
1,2/10	3983	1467	85,5
1,4/10	5504	1497	79,8

Çizelge 4.12’de, farklı oranlarda ilave edilen derişik lityum keki miktarlarına karşılık gelen reaksiyon sonrası katı fazda kalan ve sıvı faza geçen lityum miktarları ile,

başlangıçta katı fazla sisteme giren ve reaksiyon sonunda katı fazda kalan lityum esas alınarak hesaplanan çözme verimleri verilmiştir. Deney sonuçlarına göre, katı miktarındaki artış veya azalışa rağmen sıvı faza geçen lityum miktarında anlamlı bir değişim tespit edilmemiştir. Ancak, katı miktarının artmasıyla birlikte reaksiyon sonunda katı fazda kalan lityum miktarı artmış, bu da sistemdeki lityumun sıvı fazdaki çözünürlük dengesinin daha fazla çözünmeye izin vermediğini göstermiştir. Katı/sıvı oranı 0,8/10, 1,2/10 ve 1,4/10 olduğunda katı fazda kalan lityum miktarının artması ve buna bağlı olarak verimin düşmesi sebebiyle, önceki deneylerde kullanılan 1/10 katı/sıvı oranının optimum değer olduğu sonucuna varılmıştır.

4.3.4. Optimum koşullarda derişik lityum keki çözme işlemi sonrası elde edilen katı atığın karakterizasyonu

Parr 5000 multi reaktör sistemi ile lityum kekinin optimum çözme koşullarının belirlenmesinin ardından, elde edilen katı ve sıvı fazların karakterizasyonunun yapılabilmesi amacıyla 2 L'lik reaktörde deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 150 g kurutulmuş derişik lityum keki 1,5 L de-iyonize su içerisine ilave edilerek 1/10 katı/sıvı oranı sağlanmıştır. Reaksiyon, 220°C ve 2 sa. yürütülmüştür. Reaksiyonun ardından süspansiyon vakum filtrasyon sistemi ile filtrelenerek katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Şekil 4.10'da deneylerde kullanılan 2 L'lik reaktör ve vakumlu filtre sistemi verilmektedir. Elde edilen katı fazın de-iyonize su ile yıkanmasının ardından katı miktarı ve içerisindeki lityum miktarı belirlenerek lityum çözme verimi hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. Derişik lityum kekinin 2 L'lik reaktörde su ile çözülmesi ve filtrelenmesi

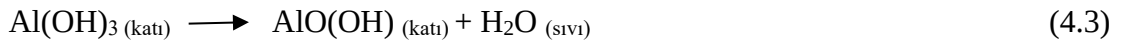
Katı atığın kimyasal bileşimi XRF cihazı ile, içerisindeki lityum miktarı ise ICP cihazı ile analiz edilmiştir. Derişik lityum kekinin reaksiyon öncesi ve sonrası kimyasal analiz sonuçları da Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Derişik lityum kekinin su ile çözünme öncesi ve sonrası kimyasal analizi

	%	ICP-OES %	Kimyasal Analiz (XRF), %							
	A.Z	Li ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅
Derişik Li keki	40,38	3,825	48,7	2,28	2,08	0,028	2,08	0,297	0,02	0,038
Derişik Li keki atığı	18,8	0,79	71	3,28	2,69	0	2,59	0,4	0,002	0,05

Analiz sonuçları karşılaştırıldığında, reaksiyon sonrası lityum değerinin %3,82'den %0,79'a düştüğü tespit edilmiştir. Aynı şekilde, Al₂O₃ içeriği %48,7'den %71'e yükselmiştir. Bu değişimin, lityum bileşiğinde bulunan CO₂'nin ayrılarak sıvı faza geçmesi ve ayrıca Gibsit (Al(OH)₃) fazındaki 3 mol suyun ayrılarak 1 mol su içeren Böhmit (AlO(OH)) fazına dönüşmesinden kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Benzer sebepten dolayı, kızdırma kaybı (AZ) değeri %40,38'den %18,8'e düşmüştür. Katı faz içerisinde Li₂O, Na₂O ve V₂O₅ bileşenleri dışındaki bileşenlerin, kalan katıda miktarlarının arttığı görülmüş, bu artışın sebebi, lityum keki içerisinde bulunan bu elementlerin optimum şartlarda çözünmemesidir. Bu bileşenlerin çözünmemesi, elde edilen lityum çözeltisinin yüksek saflıkta olduğunu göstermektedir.

Yüksek sıcaklık ve basınç altında su ile gerçekleştirilen çözme işlemi sırasında lityum içeren bileşiklerin termal ayrışmaya uğradığı belirlenmiştir. Bu süreçte meydana gelen başlıca ayrışma reaksiyonları Eşitlik 4.2 ve Eşitlik 4.3'te verilmiştir.

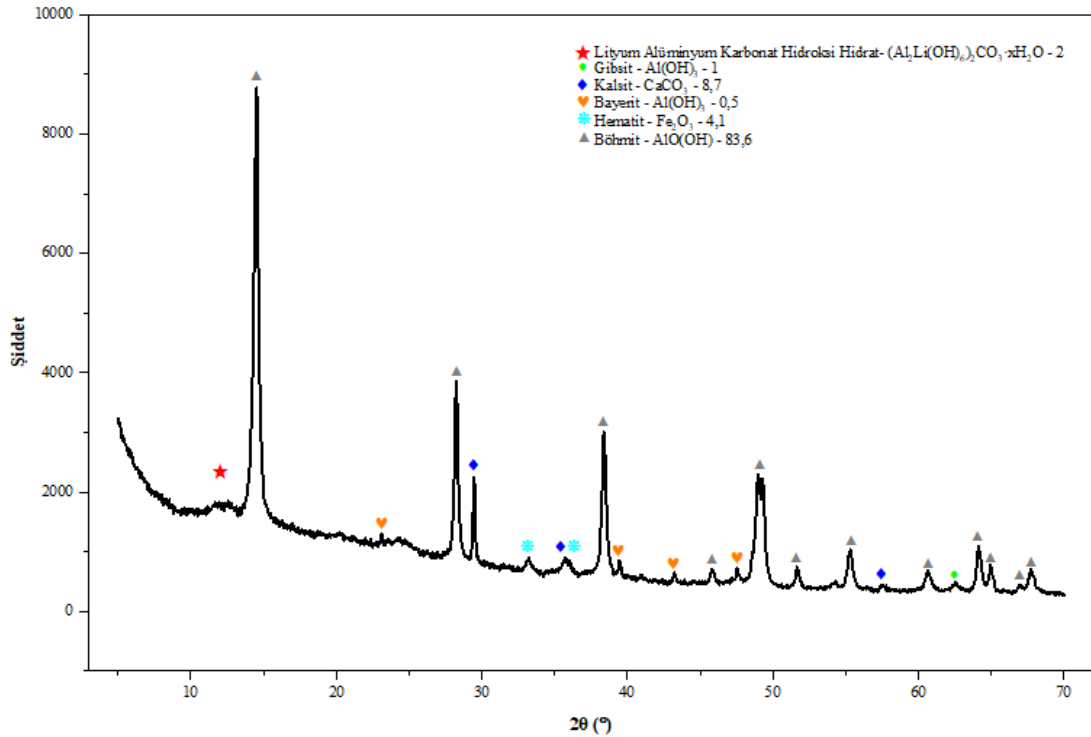


Eşitlik 4.2'de görüldüğü üzere, lityum alüminyum karbonat hidroksi hidrat bileşiği [Li₂Al₄(CO₃)(OH)₁₂·3H₂O], yüksek sıcaklık etkisiyle ayrılarak böhmit (AlOOH) ve Li₂CO₃ oluşumuna sebep olmakta, aynı zamanda önemli miktarda su açığa çıkmaktadır. Bu reaksiyon sonucunda lityum, sıvı faza geçebilecek formda olan Li₂CO₃ bileşiği olarak ayrışmaktadır. Bu durum, lityumun çözme verimini doğrudan etkileyen kritik bir mekanizmadır. Eşitlik 4.3 ise, gibsit fazının (Al(OH)₃) böhmit (AlO(OH)) fazına dönüşümünü göstermektedir. Bu dönüşüm sırasında yapısal sudan bir mol uzaklaşmakta

ve bu da kızdırma kaybı (AZ) değerinin düşmesine katkı sağlamaktadır. Bu faz dönüşümü, XRF analizlerinde Al_2O_3 içeriğindeki artışla da desteklenmektedir. Her iki reaksiyon da çözme işlemi sırasında hem kimyasal bileşimin hem de fiziksel özelliklerin önemli ölçüde değiştiğini ortaya koymakta olup, sistemin mineralojik ve termodinamik davranışları hakkında önemli bilgiler sunmaktadır.

Şekil 4.11’de derişik lityum kekinin optimum çözme şartları sonrasında elde edilen katı atığının XRD grafiği verilmiştir. XRD analiz sonuçları, çözme işlemi sonrası lityumun büyük oranda sıvı faza geçtiğini, alüminyumun ise böhmit formunda katı fazda kaldığını göstermektedir. Bu sonuçlar, katı atığın Bayer prosesinde tekrar kullanım potansiyelini ortaya koymakta ve atığın geri kazanımı açısından çevresel ve ekonomik faydalar sunmaktadır.

Reaksiyon sonrasında katı fazda kalan lityum alüminyum karbonat hidroksit hidrat fazının miktarı ile bu fazın ve gibsit fazının yüksek sıcaklık ve basınç altında ayrışması sonucu oluşan böhmit fazının miktarları XRD analizi ile belirlenmiştir. Çizelge 4.14’te, lityum keki ve optimum koşullarda gerçekleştirilen çözme işlemi sonrası elde edilen katı atığın yarı-kantitatif mineralojik faz dağılımları verilmiştir.



Şekil 4.11. Derişik lityum kekinin su ile çözünme sonrası Li keki atığı XRD grafiği

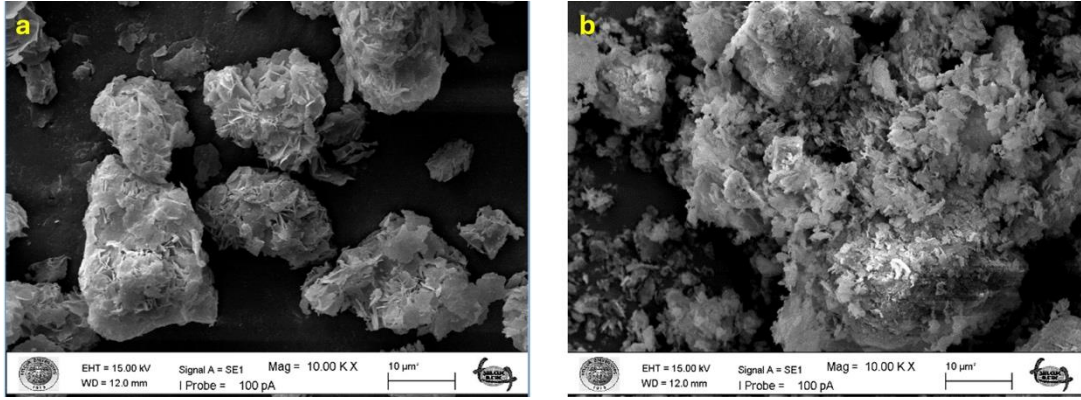
XRD verilerine göre, reaksiyon öncesi derişik lityum kekinde %66,3 oranında bulunan lityum bileşigi miktarı, reaksiyon sonrası %2'ye düşmüştür. Bu durum, gibsit ve lityum bileşigi içerisinde bulunan alüminyumun yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında böhmit ($\text{AlO}(\text{OH})$) fazına dönüştüğünü ortaya koymaktadır. Ayrıca alüminyum, kalsiyum ve silisyum içeren katoit ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$) fazı da çözünerek hiç kalmamıştır. Bu durumda yüksek katoit fazı içeren lityum kekinden elde edilecek lityum çözeltisinde alüminyum, kalsiyum ve silisyum safsızlıklarının da yüksek olması beklenmektedir. Buna karşılık, kalsit (CaCO_3) ve hematit (Fe_2O_3) fazlarının miktarlarında reaksiyon öncesi ve sonrası kayda değer bir değişiklik tespit edilmemiş olup bu fazların yüksek sıcaklık ve basınç altında su ile çözünmedikleri anlaşılmıştır.

Çizelge 4.14. Derişik lityum keki ve lityum katı atığın karşılaştırmalı mineralojik analizleri

XRD PDF Numarası	Bileşik Formülü	Bileşik İsmi	Derişik Li Keki, %	Derişik Li Kek Atığı, %
00-042-0729	$\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Lityum Alüminyum Karbonate Hidroksi Hidrat	66,3	2
00-021-1307	$\text{AlO}(\text{OH})$	Böhmit	2,9	83,6
00-033-0018	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Gibsit	9,1	1
01-077-0250	$\text{Al}(\text{OH})_3$	Bayerit	2,5	0,5
00-005-0586	CaCO_3	Kalsit	8,9	8,7
00-024-0072	Fe_2O_3	Hematit	6,5	4,1
00-038-0368	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{OH})_8$	Katoit	3,8	0

Lityum kekinin yüksek sıcaklık ve basınç altında, optimum koşullarda su ile çözünme işlemi sonrasında elde edilen katı faz analizleri değerlendirildiğinde, bu atığın içerdiği alümina açısından zengin böhmit fazı ile birlikte Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında Bayer prosesi kapsamında boksit ile karıştırılarak tekrar prosese kazandırılabilceği ve bu yol ile atık geri kazanımının sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.12'de derişik lityum kekinin su ile çözünme işlemi (a) öncesi ve (b) sonrasına ait elde edilen SEM görüntüleri verilmektedir.



Şekil 4.12. a) Derişik lityum keki su ile çözünme öncesi SEM görüntüsü b) Derişik lityum keki su ile çözünme sonrası SEM görüntüsü

Lityum kekinin çözünme öncesi SEM görüntüsü (Şekil 4.12.a) incelendiğinde, kristal yapılı, belirgin kenarlı ve kompakt agregaların hâkim olduğu bir morfoloji görülmektedir. Yüzey yapısı nispeten düzgün ve parçacıklar arasında boşluk oranı düşüktür. Bu durum, yapının çözünme öncesinde daha stabil ve az gözenekli bir formda olduğunu göstermektedir. Parçacıklar, plaka benzeri veya tabakalı morfolojiler sergilemektedir.

Buna karşılık, su ile çözünme sonrası SEM görüntüsünde (Şekil 4.12.b) önemli morfolojik değişimler gözlemlenmiştir. Parçacıklar, önceki yapıya kıyasla daha dağınık, yüzeyleri ise daha düzensiz hale gelmiştir. Bu değişim, su ile yapılan çözme işlemi sonucunda yapıda önemli bir çözünme ve yeniden düzenlenme olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca, çözünme sonrasında parçacıklar arasında daha belirgin boşluklar olduğu gözlemlenmiştir. Bu morfolojik dönüşüm, lityum içeren fazların çözünerek sistemden ayrıldığını ve çözünen bileşenlerin ayrılmasıyla artık fazların mikroyapısında önemli değişiklikler meydana geldiğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.15'te lityum kekinin su ile çözme işleminden önce ve sonra yapılan fiziksel analizlerinin karşılaştırmalı tablosu verilmiştir.

Çizelge 4.15. Lityum keki su ile çözme öncesi ve sonrası fiziksel analizleri

Fiziksel Analizler	Derişik Lityum Keki	Derişik Lityum Keki Atığı
Tane Boyutu -D10 (μm)	11,84	2,38
Tane Boyutu-D50 (μm)	24,44	12,87
Tane Boyutu-D90 (μm)	46,26	32,85
Yüzey Alanı (m^2/g)	38	31
Gerçek Yoğunluk (g/cm^3)	2,23	3,09

Çözme öncesi derişik lityum keki daha iri taneli bir yapı sergilerken (D10: 11,84 μm ; D50: 24,44 μm ; D90: 46,26 μm), çözme sonrası oluşan atık fraksiyonunda tüm tane boyutlarının belirgin şekilde küçüldüğü (D10: 2,38 μm ; D50: 12,87 μm ; D90: 32,85 μm) görülmektedir. Bu küçülme, çözünme sırasında zayıf bağların kırılması, mekanik ayrışma ve ince tanelerin yapıda baskın hale gelmesiyle ilişkilendirilebilir. Özgöl yüzey alanı çözme sonrası 38 m^2/g 'den 31 m^2/g 'ye düşerek parçacıkların bir miktar aglomerasyon eğilimi gösterdiğini düşündürmektedir. Gerçek yoğunluğun 2,23 g/cm^3 'ten 3,09 g/cm^3 'e yükselmesi ise çözünmeyen fazların (örneğin silikatlı veya demirli mineraller) zenginleşmesiyle ve daha yüksek yoğunluklu böhmit fazının oluşumuyla açıklanabilir. Genel olarak, su ile çözme işlemi lityum içeren fazları uzaklaştırırken atık yapısında daha yoğun, daha ince ve mineralojik olarak farklılaşmış bir katı ürün bırakmaktadır.

4.3.5. Optimum koşullarda derişik lityum keki çözme işlemi sonrası elde lityum çözeltisinin karakterizasyonu

Derişik lityum kekinin su ile optimum koşullar altında reaksiyona sokulmasının ardından elde edilen lityum içeren çözeltinin içeriği ICP analizi ile belirlenmiştir. Ayrıca çözeltiye ait pH ve iletkenlik analizleri de gerçekleştirilmiştir. pH değeri 12,1 olarak, iletkenlik değeri ise 14900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. Reaksiyon sonucunda derişik lityum keki içerisindeki lityum, karbonat ve hidroksil iyonlarının yüksek sıcaklık ve basınç koşullarında çözünerek sıvı faza geçtiği belirlenmiştir.

Çizelge 4.16'da derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltisinin ICP analiz sonuçları ile ticari Li_2CO_3 'tan elde edilen Li_2CO_3 çözeltisinin karşılaştırılması sunulmuştur. Ticari Li_2CO_3 çözeltisi, katı haldeki ticari Li_2CO_3 'ın de-iyonize su ile çözündürülmesiyle hazırlanmıştır.

Yapılan analiz sonuçları, derişik lityum kekinden elde edilen çözeltide en yüksek oranda lityum bulunduğunu, bunu sırasıyla Al, Na, Si, S ve K gibi safsızlıklarının izlediğini göstermektedir.

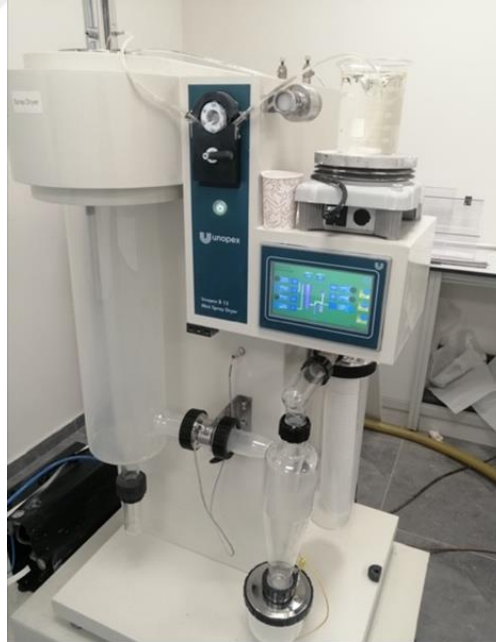
Ticari Li_2CO_3 çözeltisi ile karşılaştırıldığında, derişik lityum kekinden elde edilen çözeltide Al, Na ve S elementlerinin nispeten daha yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu karşılaştırma sonucunda, derişik lityum kekinin su ile yüksek sıcaklık ve basınç altında çözündürülmesiyle elde edilen çözeltiden lityum bileşiklerinin üretilebileceği/geri kazanılabileceği anlaşılmıştır.

Çizelge 4.16. Reaksiyon sonrası derişik lityum kekinden elde edilen çözelti ile ticari lityum çözeltisinin ICP-OES analiz sonuçları

ICP-OES Analizi													
	Al	B	Ca	Cr	Fe	K	Li	Mg	Na	Si	Zn	Ti	S
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
Li Keki Çözeltisi	75,35	<0,06	<2,00	< 0,44	< 2,00	6,27	1447,64	0,24	64,33	10,08	< 0,14	4,49	9,46
Ticari Li Çözeltisi	30,19	0,58	<2,00	0,71	4,22	<16,83	1423,55	0,30	< 2,00	> 56,28	< 0,14	4,31	< 4,56

4.3.6. Lityum çözeltisinin püskürtmeli kurutucu (spray dryer) ile kurutulması

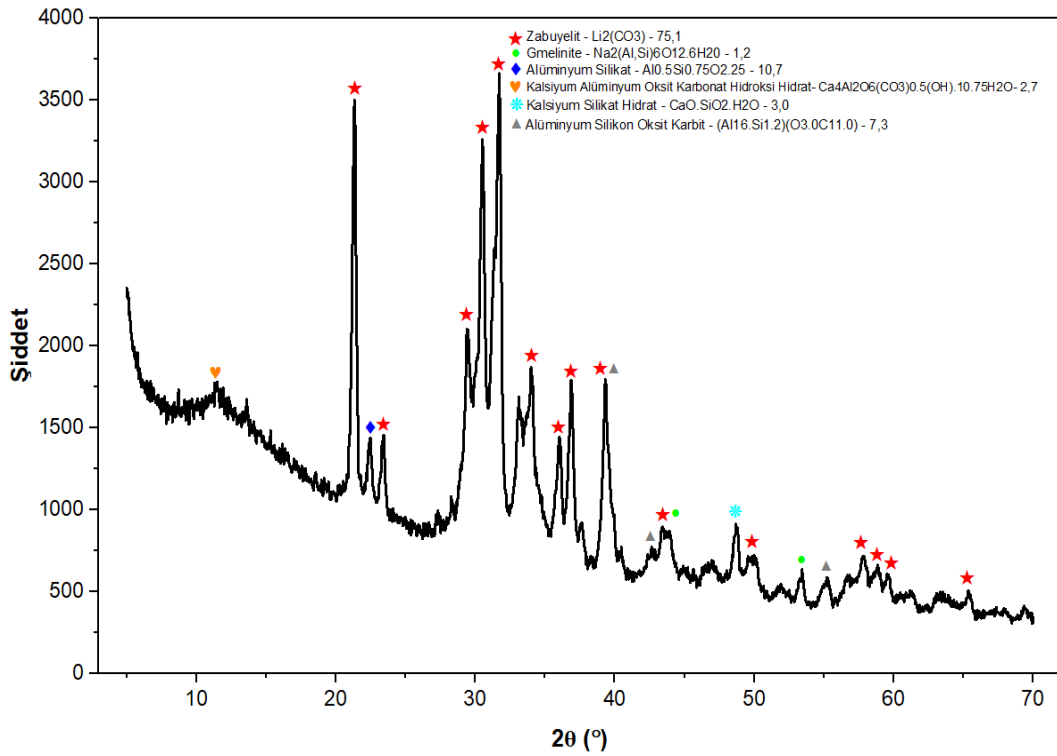
Lityum kekinin optimum çözme şartlarında elde edilen Çizelge 4.15'te analizleri verilen lityum çözeltisinin içerdiği bileşenlerin daha iyi anlaşılması için çözelti spray kurutucu kullanarak kurutulmuştur. Püskürtmeli kurutucular, sıvı haldeki numunelerin kontrollü koşullarda atomize edilerek sıcak hava ile temas ettirilmesi sonucunda hızlı bir şekilde kurutulmasını sağlayan sistemlerdir. Lityum çözeltisinin kurutulup toz haline getirilmesinde Şekil 4.13'te görseli verilen laboratuvar ölçekli Unopex B15 marka spray kurutucu kullanılmıştır.



Şekil 4.13. Lityum çözeltisinin püskürtmeli kurutucu ile kurutulması

Şekil 4.14'te verilen XRD analizine göre, spray kurutma işlemi sonrasında elde edilen üründe baskın faz olarak zabuyelit (Li_2CO_3) tespit edilmiştir ve bu fazın oranı %75,1 olarak belirlenmiştir. Bu durum, spray kurutucu yöntemi ile Li_2CO_3 'ın yüksek

oranda ve kristal yapıda geri kazanılabildiğini göstermektedir. Zabuyelit (Li_2CO_3) dışında kalan %24,9'lük kısmında Alüminyum silikat ($\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{0,75}\text{O}_{2,25}$) %10,7 oranında bulunmuştur. Bu faz, çözeltide yer alan alüminyum ve silisyum bileşiklerinin kurutma sırasında kristalleşerek yapıda kaldığını göstermektedir. Alüminyum silisik oksit karbür ($\text{Al}_{16,8}\text{Si}_{1,2})(\text{O}_{3,0}\text{C}_{11,0})$ fazı %7,3 oranındadır. Kalsiyum silikat hidrat ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) %3,0 ve kalsiyum alüminyum karbonat hidroksit hidrat ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH})_{10} \cdot 10,75\text{H}_2\text{O}$) fazı %2,7 oranlarında tespit edilmiştir. Bu fazların varlığı, çözelti içinde iz miktarda bulunan kalsiyum ve alüminyum elementlerinin katı faza geçişini göstermektedir. Gmelinit-Na ($\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) %1,2 oranında tespit edilmiştir.



Şekil 4.14. Lityum çözeltisinin spray kurutucu ile kurutulması sonucu elde edilen toz ürünün XRD grafiği

Bu sonuçlar, spray kurutma işlemi sonrası ürünün büyük oranda saf Li_2CO_3 içerdiğini, ancak çözeltideki bazı safsızlık içeren elementlerin de düşük oranlarda katı faza entegre olduğunu göstermektedir. Bu çalışmada lityum çözeltisinden Li_2CO_3 bileşiğinin kolayca üretilebileceği ve çözeltinin karbonat (CO_3^{2-}) iyonları içerdiği tespit edilmiştir. % Li_2CO_3 içeriği daha yüksek ürün için çözeltinin tamamını değil de belirli bir kısmını buharlaştırarak doygunluk sınırı üzerindeki Li_2CO_3 'ın çöktürülerek daha saf Li_2CO_3 bileşiği elde etme çalışmalarının yapılmasına karar verilmiştir.

4.3.7. Li_2CO_3 bileşiğinin suda çözünürlüğünün incelenmesi

Lityum karbonat (Li_2CO_3), beyaz renkli, kokusuz ve kristal yapıli inorganik bir tuzdur. Molekül ağırlığı 73,89 g/mol, erime noktası yaklaşık 723°C, yoğunluğu 2,11 g/cm³'tür. Sudaki çözünürlüğü oldukça sınırlı olup 20 °C'de yaklaşık 1,33 g/100 ml H₂O değerindedir. Sudaki çözünürlüğü artan sıcaklık ile azalma eğilimindedir. Bu özellik, çözünme reaksiyonunun ekzotermik karakter taşımasından kaynaklanmaktadır (Lide, 2004).

Lityum karbonatın sıcaklığa bağılı olarak sudaki çözünürlük değişimi literatürde tanımlanmakta olup Çizelge 4.17'de verildiğı gibidir. 0°C'de sudaki çözünürlük değeri 1,54 g/100 ml H₂O olan Li_2CO_3 'ın, 100°C'deki çözünürlüğü 0,72 g/100 ml H₂O değerine kadar azalmaktadır. Bu ters eğilim, endüstriyel ölçekte Li_2CO_3 'ın yüksek sıcaklıklarda çöktürülerek saflaştırılması işlemini daha avantajlı hale getirmektedir. Aynı zamanda, yüksek sıcaklıklarda çözünürlüğün sınırlı kalması, bu tür proseslerde dikkatli sıcaklık kontrolünün gerekliliğini ortaya koymaktadır (Cheng, 2013). Literatürde verilen Li_2CO_3 'ın sudaki çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi değerleri dikkate alınarak, ticari Li_2CO_3 bileşiğinin 25°C ve 95°C' deki çözünürlük değerlerinin yeniden belirlenmesi çalışmaları yapılmıştır.

Çizelge 4.17. Li_2CO_3 'ın sudaki çözünürlüğünün sıcaklık ile değişimi

Sıcaklık, °C	g Li_2CO_3 /100 ml H ₂ O	Li_2CO_3 (ppm)	Li (ppm)
0	1,54	15400	2914
10	1,43	14300	2705
20	1,33	13300	2516
25	1,29	12900	2441
30	1,26	12600	2384
40	1,17	11700	2214
60	1,01	10100	1911
80	0,85	8500	1608
100	0,72	7200	1362

4.3.7.1. Li_2CO_3 bileşiğinin 25°C'de suda çözünürlük deneyleri

Derişik lityum kekinden yüksek sıcaklıkta lityum çözeltisi eldesi ve bu çözeltiden de Li_2CO_3 eldesi için Li_2CO_3 çözünürlüğünün anlaşılması önem arz etmektedir. Ayrıca, farklı lityum derişimlerine bağılı olarak çözeltinin pH ve iletkenlik değerlerinin değişimi

çözeltilerin yapıları hakkında doğrudan bilgi edinilmesi ve hazırlanan lityum çözeltilerinin ICP-OES cihazından alınan verilerle korelasyonunun yapılabilmesi için oldukça gerekli ve önemli verilerdir. Bu sebeple, laboratuvar şartlarında Li_2CO_3 'ün çözünürlük deneyleri ve lityum derişimine bağı olarak pH-iletkenlik değışimleri belirlenmiştir. Lityum karbonatın 25°C 'de sudaki çözünürlük değerinin belirlenmesi için, 100 ml de-iyonize su içersine miktarı bilinen (çözünmesi hedeflenen) Li_2CO_3 konulmuş, manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasının ardından dengeye gelen çözeltiden filtrasyon işlemi uygulanarak kalan katı kısım ayrılmıştır. Elde edilen Li_2CO_3 çözeltisi 500 kat seyreltilmesinin ardından ICP-OES cihazı ile analiz edilerek lityum derişimi tespit edilerek Li_2CO_3 'ün çözünürlük değeri belirlenmiş ve literatürdeki veriler ile kıyaslanmıştır. İletkenlik-pH değerleri ise, 440d Multi Hach pH-iletkenlik cihazı ile ölçülmüştür. Farklı miktarlarda Li_2CO_3 tartımı yapılarak hazırlanan çözeltilerin ICP-OES ile belirlenen lityum (Li) derişimleri, pH ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.18'de verilmiştir.

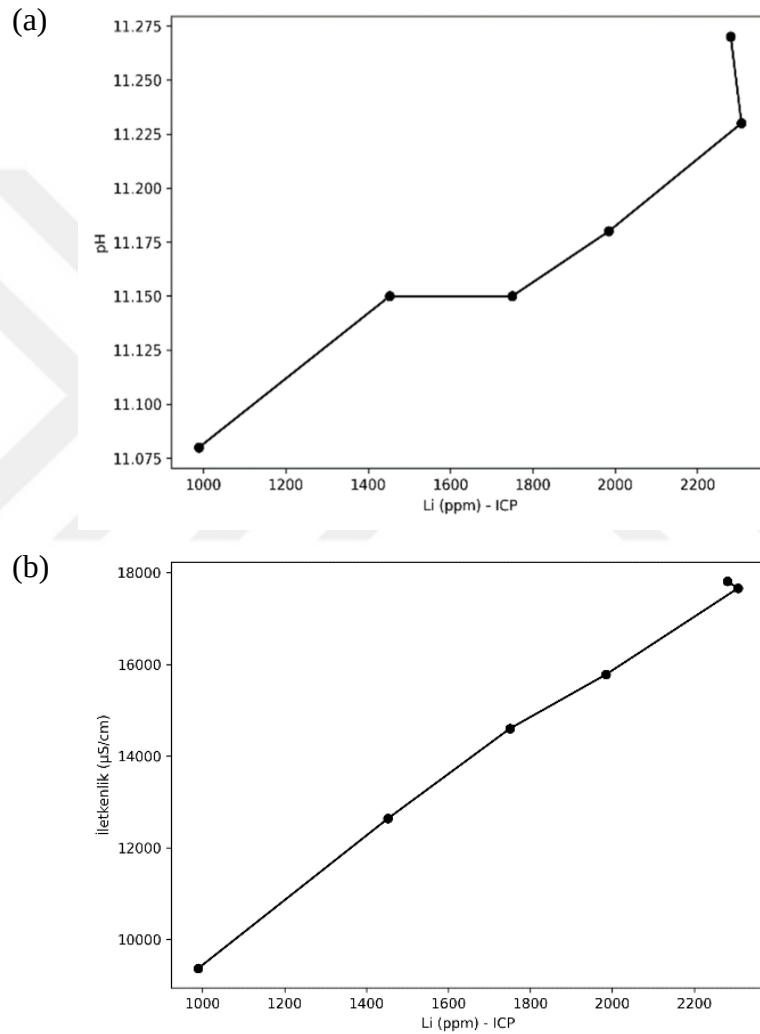
Çizelge 4.18. 25°C 'de Li_2CO_3 'ün çözünürlük deneyleri sonuçları

Hedeflenen Li, (ppm)	Li_2CO_3 , (g)	pH	İletkenlik, ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Li, (ppm)
1000	0,528	11,08	9370	988,935
1500	0,792	11,15	12640	1452,39
1800	0,951	11,15	14600	1749,88
2000	1,057	11,18	15780	1984,6
2500	1,321	11,23	17660	2306,67
3000	1,585	11,27	17810	2280,65

Hazırlanan çözeltilerdeki lityum derişiminin artmasına paralel olarak pH ve iletkenlik değerlerinde de artış gözlemlenmiştir. Örneğin, 0,528 g Li_2CO_3 içeren ve yaklaşık 1000 ppm hedeflenen bir çözeltide, ICP ile ölçülen lityum değeri 988,94 ppm olarak tespit edilmiş; çözeltinin pH'ı 11,08 ve iletkenliği 9370 $\mu\text{S}/\text{cm}$ olarak ölçülmüştür. Li_2CO_3 miktarının 1,321 g'a çıkarılmasıyla (2500 ppm hedefli), ICP ile ölçülen lityum derişimi 2306,67 ppm'e yükselmiştir. Benzer şekilde pH değeri 11,23'e, iletkenlik ise 17660 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'ye ulaşmıştır. En yüksek tartım miktarı olan 1,585 g Li_2CO_3 için ise, lityum derişiminin yeniden düşüşe geçerek 2280,65 ppm olarak ölçülmesi, çözünürlüğün yaklaşık 2306 ppm olduğunu göstermektedir. Bu değer, literatürde 25°C 'de Li_2CO_3 için

verilen 2441 ppm değeri ile de uyumludur. Çözeltideki lityum derişimine bağlı olarak; pH değişimi, şekil 4.15 (a)'da, iletkenlik değişimi de şekil 4.15 (b)'de verildiği gibidir.

şekil 4.15'ten görüldüğü gibi, çözeltideki lityum iyonu derişimi arttıkça pH ve iletkenlik değerleri artmaktadır. pH değerinin lityum miktarındaki artışa paralel olarak hafifçe yükselmesi, çözeltinin bazik karakterinin arttığını göstermektedir. Lityum derişimi ile iletkenlik arasındaki doğrusal değişim, lityum iyonlarının çözeltideki elektriksel iletkenliğe doğrudan katkıda bulunduğuna işaret etmektedir.



şekil 4.15. Çözeltideki lityum derişimine bağlı olarak 25°C'de (a) pH değişimi (b) iletkenlik değişimi

4.3.7.2. Li₂CO₃ bileşiğinin 95°C'de suda çözünürlük deneyleri

Lityum karbonatın 95°C'de suda çözünürlük testleri, 25°C için uygulanan prosedür ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.19'da verildiği gibidir.

Çizelge 4.19. 95°C’de Li₂CO₃’ün çözünürlük deneyleri sonuçları

Hedeflenen Li, (ppm)	Li ₂ CO ₃ (g)	pH	İletkenlik (μS/cm)	Li, (ppm)
500	0,264	10,84	5610	509
1000	0,528	11,01	9940	1045
1200	0,634	11,10	11390	1231
1500	0,792	11,15	12460	1393
1800	0,951	11,16	12450	1424
2000	1,057	11,16	13130	1539

Çizelge 4.19’den görüldüğü gibi, çözeltiye ilave edilen lityum miktarı artırıldıkça çözelti içerisindeki lityum iyonu (Li⁺) derişimi ve iletkenlik değerleri genel olarak artış göstermiştir. Örneğin, 0,264 g Li₂CO₃ ile hazırlanan 500 ppm hedefli çözeltide ICP ile ölçülen lityum derişimi 509 ppm iken; 1,057 g Li₂CO₃ ile hazırlanan 2000 ppm hedefli çözeltide bu değer 1539 ppm olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar, yüksek sıcaklıkta bile Li₂CO₃’ün çözünürlüğünün sınırlı kaldığını ve çözeltide hedeflenen derişime tam olarak ulaşamadığını göstermektedir. Özellikle 1500–2000 ppm aralığında ICP ile belirlenen lityum derişiminin artış hızının yavaşladığı görülmektedir. Bu sonuç, çözeltinin doygunluk sınırına yaklaşıldığını ve bu sebeple fazla miktarda katının çözünmeden kaldığına işaret etmektedir.

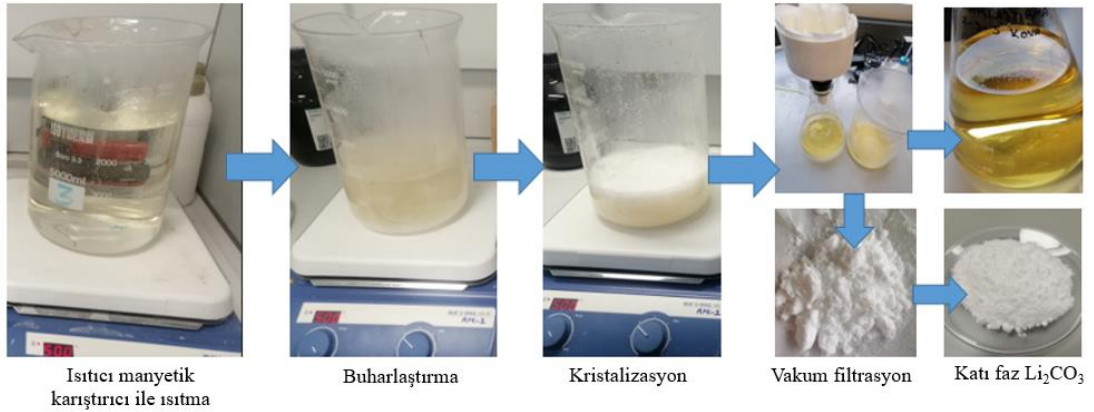
Çözeltinin pH değerleri tüm örneklerde 10,84 ile 11,16 arasında değişmekte olup çözeltinin bazik karakterinin korunduğu görülmektedir. pH ve iletkenlik değerleri arasında genel bir korelasyon gözlenmiş, lityum derişimi arttıkça iletkenlik değerinin de arttığı tespit edilmiştir.

95°C’de elde edilen çözünürlük değerlerinin 25°C’deki çözünürlük değerine kıyasla belirgin azalış göstermesinin, Li₂CO₃’ün sudaki çözünürlüğünün egzotermik karakterli oluşundan kaynaklanabileceği değerlendirilmiştir. Literatürde 100°C için çözünürlük değeri 1362 ppm lityum olarak verilirken, 80°C için, 1608 ppm lityum olarak verilmiştir. 95°C’deki çözünürlük değeri ise yaklaşık 1400 ppm lityum olarak verilmektedir. Deneylerden elde edilen çözünürlük değeri 1539 ppm lityum olarak bulunmuştur. Bu durumun, deney sırasında sıcaklık kontrolünün tam sağlanamaması ve numunelerin filtrasyonu sırasında sıcaklığın düşmesi sebebiyle çözünürlük artışından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

4.3.8. Lityum çözeltisinden Li_2CO_3 üretimi

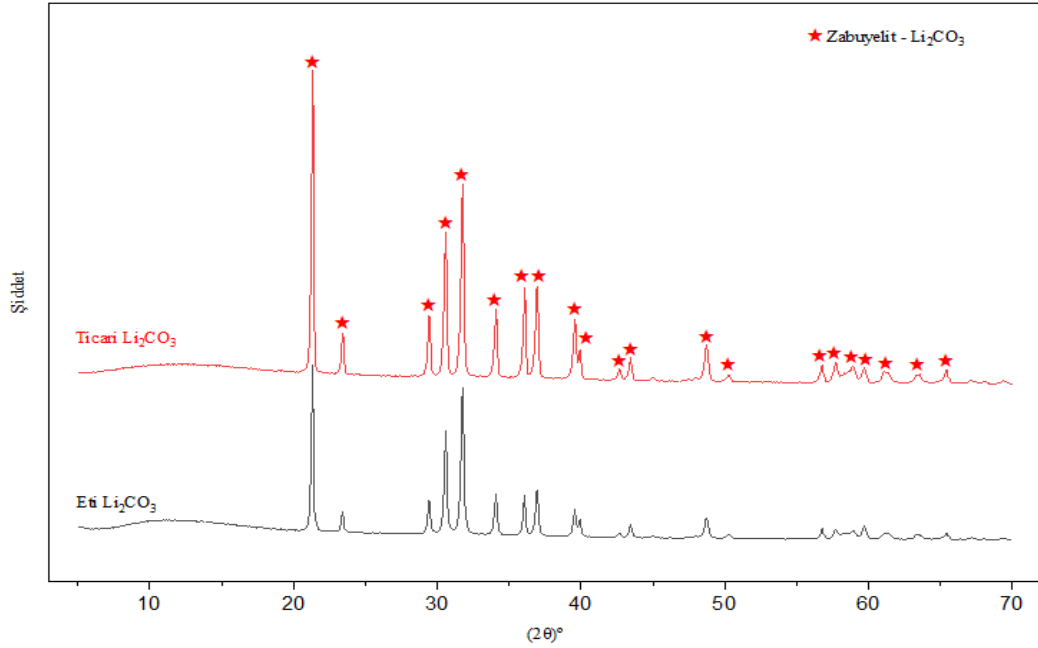
Derişik lityum kekinin, optimum şartlarda, su içerisinde çözünmesi ile elde edilen lityum çözeltisi, içerisinde askıda madde kalmayacak şekilde filtre edilmiştir. Ardından, 5 L çözelti alınarak, manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda $90-95^\circ\text{C}$ 'de çözelti miktarı 500 ml kalana kadar buharlaştırılmıştır. Buharlaştırma işlemi sonrasında kalan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutulup vakumlu filtrasyon sistemi ile filtrelenmiştir. Elde edilen Li_2CO_3 'ün suda çözünürlüğü yüksek olduğundan yıkama işlemi yapılmadan 105°C 'de 2 sa. kurutulmuştur. Şekil 4.16'da lityum çözeltisinden Li_2CO_3 eldesinin üretim aşamaları verilmiştir.

Filtre edildikten sonra kalan sıvı hacmi ölçülerek içerisindeki lityum miktarı ICP analizi ile belirlenmiştir. Giren sıvı hacmi ve lityum miktarı, buharlaşma sonrası kalan sıvı hacmi ve lityum miktarı dikkate alınarak, buharlaşma işlemi sonrası lityum verimi hesaplanmıştır. Buharlaşma sonrası kalan sıvının renginde koyulaşma gözlenmiştir. Bu durum, cevher yapısında bulunan ve Bayer prosesi sonrasında çözelti ortamına geçen düşük derişimde olmalarına rağmen çözeltiye renk veren bileşenlerden kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.16. Lityum çözeltisinden buharlaştırarak Li_2CO_3 eldesi

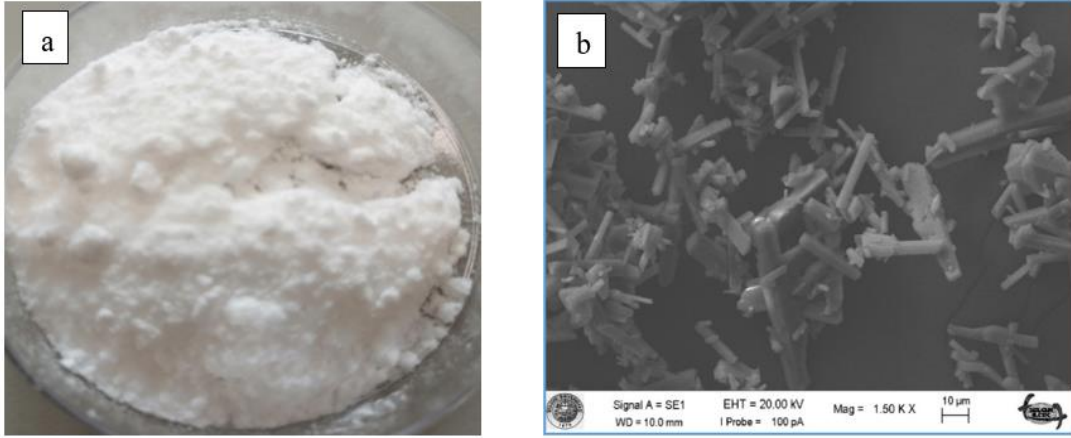
Şekil 4.17'de, lityum içeren çözeltinin buharlaştırılması sonucu elde edilen katı ürünün ve ticari lityum karbonatın XRD analizinin karşılaştırmalı sonucu verilmiştir.



Şekil 4.17. Lityum çözeltisinin buharlaşması sonrası elde edilen Li_2CO_3 'ün ve ticari Li_2CO_3 'ün XRD analizi

Elde edilen bu faz, Li_2CO_3 'ün saf ve kristal formudur. Difraktogramda gözlemlenen tüm pikler, zabuyelit fazına ait teorik piklerle yüksek oranda örtüşmekte olup, başka bir mineral veya safsızlık fazına rastlanmamıştır. Özellikle $2\theta \approx 21,7^\circ$, $30,5^\circ$ ve $36,0^\circ$ civarında gözlemlenen yüksek yoğunluklu pikler, zabuyelit fazının karakteristik kırınım pikleridir ve kristalin düzeyinin yüksek olduğunu göstermektedir. Piklerin belirgin ve keskin olması, kristal yapının iyi düzenlenmiş olduğunu ve elde edilen ürünün yüksek saflıkta kristalize Li_2CO_3 içerdiğini göstermektedir. Bu sonuçlar, lityum içeren çözeltinin kontrollü buharlaştırma işlemiyle kristal yapılı, yüksek saflıkta Li_2CO_3 üretilbildiğini ortaya koymakta ve yöntemin etkinliğini doğrulamaktadır. XRD analizi sonucu, ürünün doğrudan kullanılabilir nitelikte olduğunu ve herhangi bir ikincil faz içermediğini göstermektedir.

Şekil 4.18 (a)'da buharlaşma sonucu elde edilen beyaz Li_2CO_3 bileşiği verilmektedir. Şekil 4.18 (b)'de, lityum içeren çözeltinin buharlaştırılması sonucu elde edilen Li_2CO_3 ürününe ait SEM görüntüsü verilmiştir.



Şekil 4.18. Buharlaştırma ile elde edilen Li_2CO_3 'ün (a) fiziksel görünümü (b) SEM görüntüsü

Şekil 4.18 (b)'de kristal morfolojisinin belirgin ve düzgün sınırlarla oluştuğu gözlemlenmektedir. Numune, iğne-çubuk (needle-rod) şeklinde kristallenmiş olup, bu morfoloji zabuyelit (Li_2CO_3) fazı ile uyumludur. Kristallerin yönlenmiş, köşeli ve çoğunlukla düzgün kenarlara sahip olması, ürünün iyi derecede kristalize olduğunu göstermektedir.

Kristal boyutlarının mikron mertebesinde olduğu görülmekte olup, bu durum buharlaştırma işlemi sırasında kontrollü kristal büyümesi gerçekleştiğini göstermektedir. Kristallerin birbirine temas ederek kümelenme eğiliminde olduğu da dikkati çekmektedir. Bu durum, kuruma sırasında kristallerin aglomerasyon eğilimine girdiğini ve yüzeyde toplanma oluştuğunu göstermektedir.

Bu morfolojik yapı, XRD verileriyle desteklendiğinde elde edilen ürünün yüksek saflıkta kristalize Li_2CO_3 olduğunu teyit etmektedir. Kristal yapıdaki düzenli form, ürünün ileri saflaştırma işlemleri olmadan doğrudan kullanılabilirliğini göstermektedir.

4.3.9. Lityum kekinin yüksek sıcaklıkta su ile çözünürlüğüne ilave asitlerin etkisi

Lityum kekinin su ile yüksek sıcaklık ve basınç altında optimum şartlarda çözünürlük verimi %86,7 bulunmuştur. Asit ilavesinin derişik lityum kekinin çözünürlüğüne etkisini belirleyebilmek için farklı yapıda kuvvetli/zayıf asitler incelenmiştir. H_2SO_4 veya HCl gibi kuvvetli asitlerin kullanılması durumunda, çözelti içerisinde çözünürlüğü yüksek Li_2SO_4 veya LiCl bileşikler oluştuğundan lityumun çözeltiden kazanımı zorlaşmıştır. Ayrıca lityum keki içerisinde yer alan diğer yan bileşenlerin çözünmesine ve çözeltiye katılmasına yol açtığından safsızlık kontrolünü zorlaştırmıştır. Bu sebeple, kuvvetli asitler yerine, zayıf organik asit (propiyonik asit ve

asetik asit) ilavesinin derişik lityum kekinin çözünürlüğe etkisine odaklanılmıştır. Parr 5000 multi reaktör sisteminde 5g derişik lityum keki 50 ml de-iyonize su ile karıştırılarak pH değeri 5 olacak şekilde zayıf asit ilave edilerek 220°C’de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonrası sıvı katı ayrımı yapılarak, katı fazdaki lityum miktarı ICP analizi ile belirlenerek lityumun çözünme verimi hesaplanmıştır.

Asetik asit ilavesi ile yapılan reaksiyon sonrasında lityum çözünme verimi %80,2 olarak, propiyonik asit ilavesi ile yapılan reaksiyon sonrasında lityum çözünme verimi ise %77,8 olarak bulunmuştur. Elde edilen lityum çözünme verim değerlerinin sulu ortamda reaksiyon sonrası hesaplanan çözünme veriminden düşük olduğu belirlenmiştir. Mevcut laboratuvar ölçekli reaktörler paslanmaz çelik olması sebebiyle pH 5 altında çalışmaya uygun olmadığı için daha düşük pH değerlerinde çalışılmamıştır. Ayrıca suya ilave asitlerin eklenmesi lityum keki içerisindeki lityum dışındaki bileşenlerin çözünerek çözeltiye geçmesine ve çözeltiden elde edilecek lityum bileşiklerinin saflığının düşmesine sebep olmaktadır.

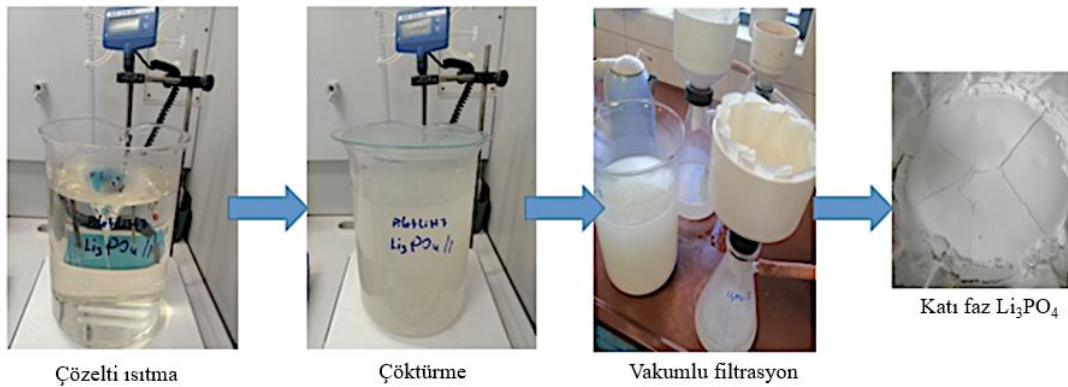
4.4. Lityum Kekinden Elde Edilen Lityum Çözeltisinden Ticari Lityum Bileşiklerinin Eldesi

Lityum ve bileşikleri, son yıllarda gelişen enerji teknolojileriyle birlikte küresel ölçekte stratejik öneme sahip hale gelmiştir. Özellikle taşınabilir elektronik cihazlar, elektrikli araçlar ve yenilenebilir enerji sistemleri için gerekli olan lityum-iyon pillerin temel yapı taşıını oluşturan bu bileşikler, enerji depolama sistemlerinin verimliliği, güvenliği ve ömrü üzerinde doğrudan etkilidir (Tarascon ve Armand, 2001). Bayer prosesi sonucu elde edilen derişik lityum keki kullanılarak yüksek sıcaklık ve basınç altında sulu ortamda yapılan reaksiyon ile lityum çözeltisi elde edilmiştir. Bu çözeltinin kontrollü buharlaştırılmasıyla yüksek saflıkta Li_2CO_3 eldesi gerçekleşmiştir. Ayrıca, bu çözelti kullanılarak ticari öneme sahip diğer lityum bileşikleri olan Li_3PO_4 , LiF ve LiFePO_4 sentezlenmiştir. Elde edilen bu bileşiklerin minerolojik yapıları X-ışını kırınımı (XRD) yöntemi ile karakterize edilmiş; lityum içerikleri ve kimyasal safsızlık düzeyleri ise (ICP-OES) cihazı ile belirlenmiştir. Ayrıca, ürünlerin morfolojik özellikleri SEM görüntüleriyle değerlendirilmiştir.

4.4.1. Derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltisinden Li₃PO₄ eldesi

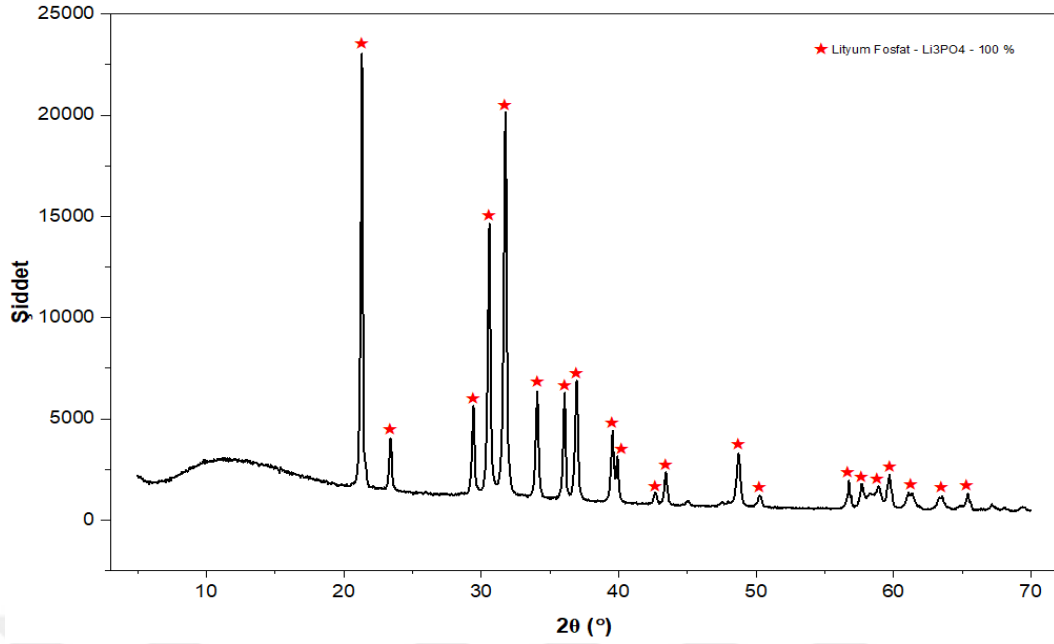
Lityum fosfat (Li₃PO₄), özellikle katı hal elektrokimya uygulamaları için önemli potansiyele sahip, kimyasal olarak kararlı ve termal olarak dayanıklı inorganik bir bileşiktir (Zakariyaou and ark., 2024). Ortorombik kristal sistemine sahip olan Li₃PO₄, su ve zayıf asit ortamlarında çözünürlüğü düşük olan, yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 1000°C'ye kadar) bozulmadan kalabilen bir yapıya sahiptir (Shin and ark., 2022).

Lityum kekinden elde edilen lityum çözeltisinden Li₃PO₄ eldesi Eşitlik 4.4'de verildiği gibi gerçekleşmektedir. Lityum fosfat bileşiğinin sudaki çözünürlüğü dikkate alınarak hesaplanan 200 g/L trisodyum fosfat çözeltisi hazırlanmıştır. Manyetik karıştırıcı ısıtıcıda 60°C'de 3 sa. reaksiyon sonunda çöken katı filtrelenerek ayrılmış ve 105°C'de kurutulmuştur. Elde edilen katının XRD ve SEM analizleri yapılmıştır. Lityum fosfat eldesi deney adımları Şekil 4.19'da verildiği gibidir.



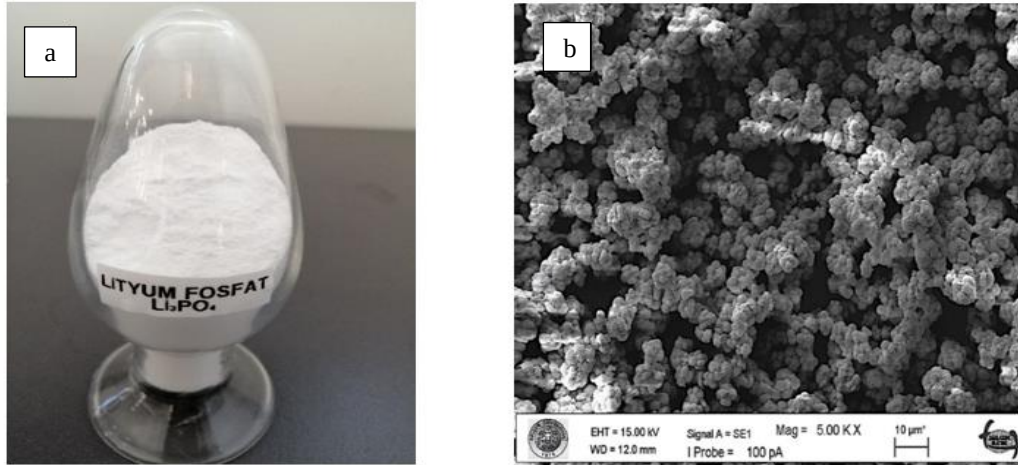
Şekil 4.19. Lityum çözeltisinden Li₃PO₄ eldesi deney adımları

Lityum çözeltisinden çöktürme yöntemiyle elde edilen katı ürünün Şekil 4.20'de verilen XRD grafiğinde, 2θ değerleri 17°- 40° arasında yoğunlaşan keskin piklerden %100 Lityum Fosfat yapısı görülmüştür. Bu bulgular, elde edilen ürünün yüksek kristallik derecesine sahip saf ortorombik fazdaki Li₃PO₄ olduğunu göstermektedir. Piklerin keskin ve dar oluşu, numunenin yüksek kristallik derecesine sahip olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.20. Lityum çözeltisinden elde edilen Li₃PO₄'ün XRD grafiği

Şekil 4.21'de lityum çözeltisinden çöktürme yöntemi ile elde edilen Li₃PO₄ numunesine ait (a) fiziksel görünüm ve (b) SEM görüntüsü yer almaktadır. SEM görüntüsünden, küresel benzeri ve yoğun biçimde aglomere olmuş partiküllerin varlığı dikkat çekmektedir.

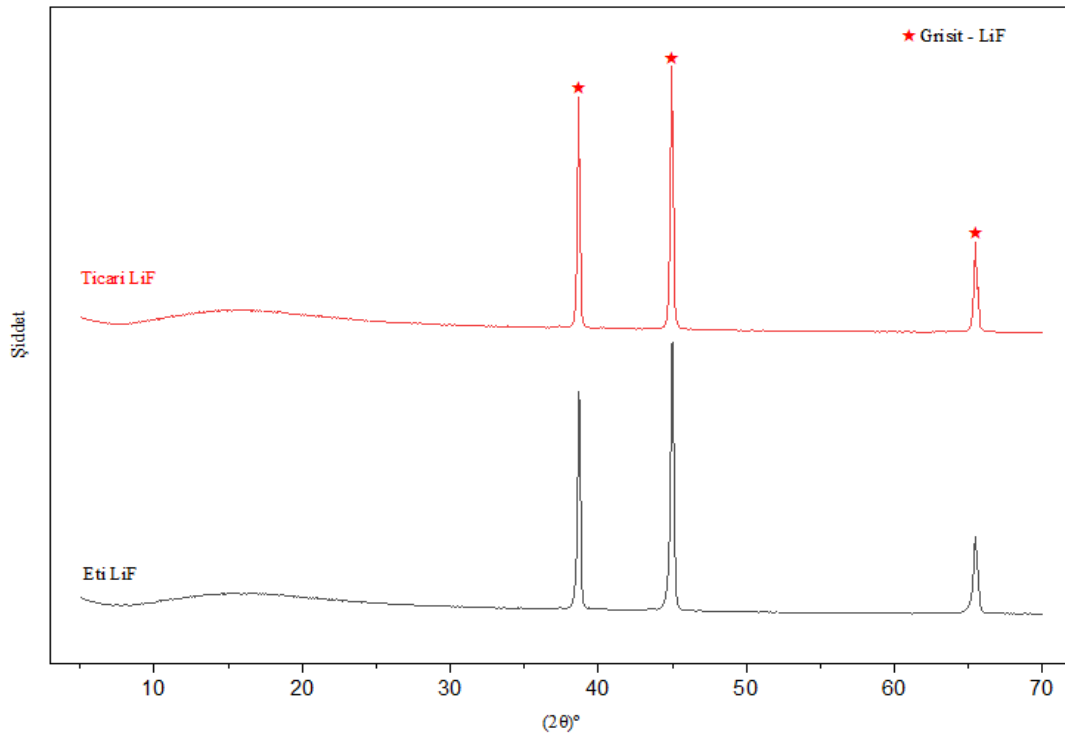


Şekil 4.21. Lityum çözeltisinden elde edilen Li₃PO₄'ün a) fiziksel görüntüsü b) SEM görüntüsü

4.4.2. Derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltilisinden LiF eldesi

Lityum florür (LiF), yüksek termal kararlılığı, düşük elektriksel iletkenliği ve geniş bant aralığı ile çeşitli ileri teknolojik uygulamalarda kullanılan önemli bir lityum bileşimidir. Özellikle nükleer reaktörlerde eriyik tuz ortamı olarak, ultraviyole optik sistemlerde ışık geçiren pencere malzemesi olarak ve bazı metalürjik işlemlerde akı katkısı olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, katı hal batarya teknolojilerinde yüzey kaplama malzemesi olarak elektrokimyasal stabilite sağlamak amacıyla kullanılabilmektedir (Zhou ve ark., 2015).

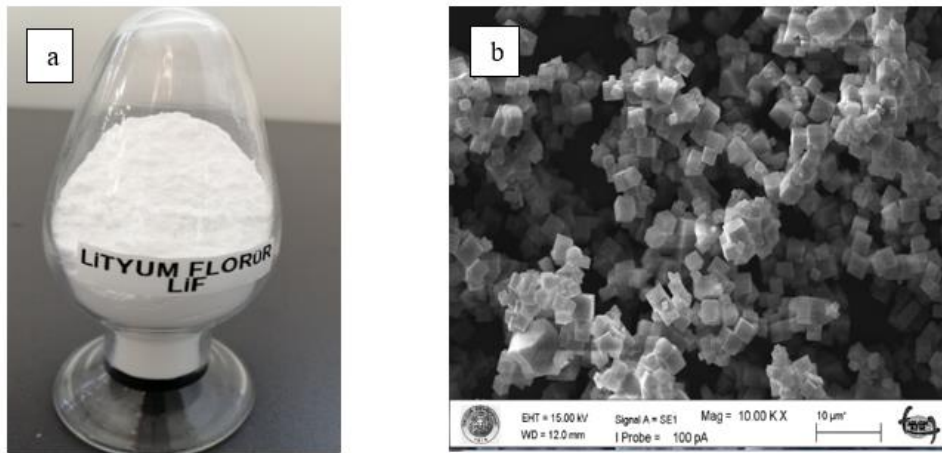
Lityum florür üretimi için Li_3PO_4 üretiminde kullanılan Şekil 4.19’da verilen deney düzeneği kullanılmıştır. Reaksiyon kabına alınan lityum çözeltisine, Eşitlik 4.5’de verilen reaksiyon dikkate alınarak hesaplanan NaF (analitik saflıkta) katı formda yavaş yavaş ilave edilmiştir. 85°C ’de 1 sa. reaksiyon sonrasında filtrasyon işlemi ile katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Katı kısım 105°C ’de kurutulmasının ardından XRD ve SEM analizleri ile karakterize edilmiştir. Elde edilen katı fazın XRD grafiğı ve ticari lityum florürün XRD grafiğinin karşılaştırılması Şekil 4.22’de verildiğı gibidir.



Şekil 4.22. Lityum çözeltisinden elde edilen LiF ve ticari LiF bileşimine ait XRD grafiğı

Lityum çözeltisinden çöktürülerek elde edilen katı ürüne ait XRD analizi, ürünün kristal yapısını ve faz saflığını belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD deseninde grisit (LiF) ile uyumlu karakteristik pikler gösterdiği tespit edilmiştir. Özellikle $2\theta \approx 38^\circ$, 45° ve 65° civarında gözlenen yoğun ve keskin pikler, numunenin yüksek kristalliliğe sahip saf LiF fazında olduğunu doğrulamaktadır. Katı ürün içerisinde LiF dışında, yabancı faza rastlanmamış olması, lityum çözeltisinin, LiF üretiminde doğrudan ve güvenle kullanılabileceğini göstermektedir.

Şekil 4.23'te lityum çözeltisinden çöktürme yöntemi ile elde edilen LiF bileşiğine ait SEM görüntüsü yer almaktadır. Keskin kenarlı ve yüzeyleri düzgün olan kübik kristaller şeklindeki morfoloji, LiF'in kristal yapısının karakteristik özelliği olan NaCl tipi kübik sistem ile uyumludur. Kristallerin iyi tanımlanmış geometrik yapıları, sentezin kontrollü şekilde gerçekleştiğini ve yüksek derecede kristallenmenin sağlandığını göstermektedir. Mikron altı boyutta dağılmış parçacıkların düşük aglomerasyon eğiliminde olması, elde edilen ürünün ileri teknolojik uygulamalarda değerlendirilebilirliğini artırmaktadır.



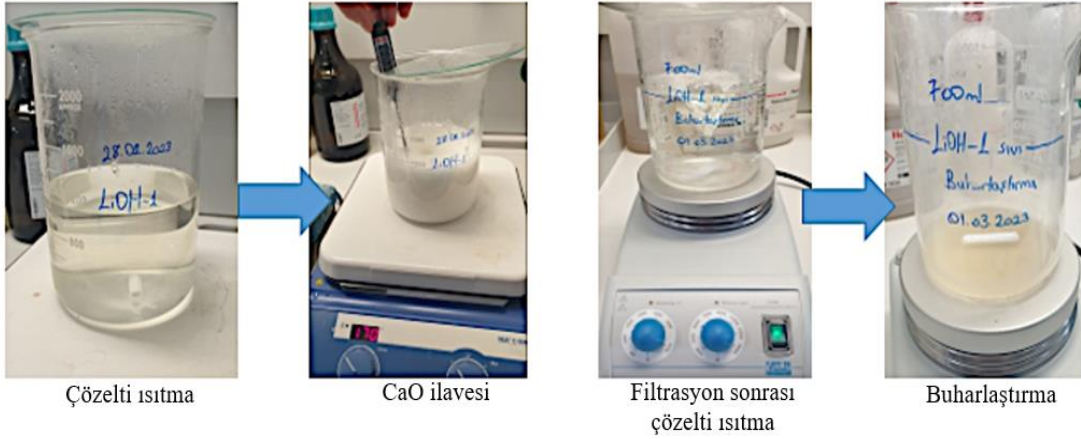
Şekil 4.23. Lityum çözeltisinden elde edilen LiF'in a) fiziksel görüntüsü ve b) SEM görüntüsü

4.4.3. Derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltisinden LiOH eldesi

Lityum hidroksit (LiOH), lityum bileşikleri arasında yüksek endüstriyel ve stratejik öneme sahip bazik karakterli bir bileşiktir. Özellikle yüksek nikel içerikli katot malzemelerinin üretiminde tercih edilmekte olup lityum-iyon batarya teknolojisinde Li_2CO_3 'e kıyasla daha üstün elektrokimyasal özellikler sunmaktadır (Wood ve ark., 2018). Ayrıca, havacılık ve denizaltı sistemlerinde CO_2 giderimi, lityum bazlı gres yağı üretimi ve seramik endüstrisi gibi pek çok alanda aktif rol oynamaktadır. Elektrikli

araçlara olan küresel talebin artmasıyla birlikte, LiOH'ın stratejik önemi her geçen yıl daha da artmaktadır.

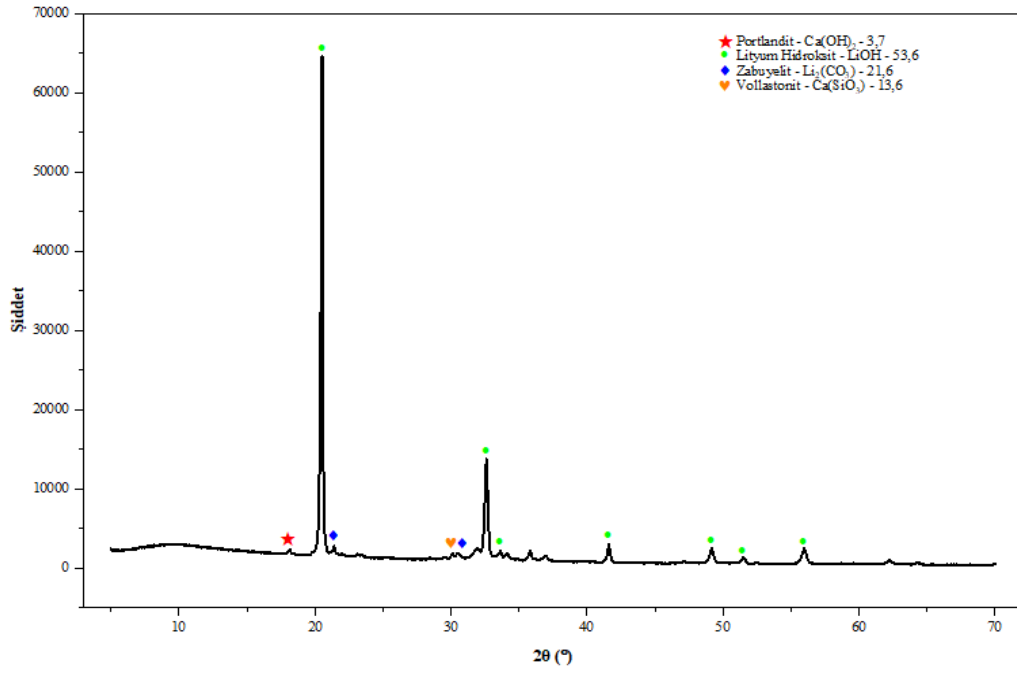
Lityum çözeltisinden LiOH üretimi iki aşamada gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.24). Lityum karbonat içeren çözeltiye Eşitlik 4.6'da verilen reaksiyon dikkate alınarak CaO ilave edilerek CaCO₃ oluşması sağlanmıştır. 90°C'de 1 sa. reaksiyon sonrası oluşan katı filtrelenmiş, oluşan katının CaCO₃ kristal yapısında olduğu XRD analizi ile tespit edilmiştir. Lityum hidroksit bileşiğinin çözünürlüğü yüksek olduğu için sıvı fazda kalmıştır. Lityum hidroksitin katı formunda elde edilebilmesi için, sıvı faz, 95°C'de tamamen buharlaştırılmıştır. Elde edilen katı faz ayrılarak karakterizasyon işlemine tabi tutulmuş olup katı faza ait XRD grafiği Şekil 4.25'te verildiği gibidir.



Şekil 4.24. Lityum çözeltisinden LiOH üretimi deney düzeneği

Şekil 4.25'ten görüldüğü gibi, katı fazdaki temel bileşen LiOH bileşiğidir. Referans kart ile karşılaştırıldığında, LiOH'a ait karakteristik kırınım piklerinin yoğun olarak bulunduğu ve faz oranının yaklaşık %53,6 olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, Ca(OH)₂, Li₃CO₄, CaSiO₃ ve Li₂O gibi ikincil fazların da bulunduğu görülmüştür. Bu durum, sentez sırasında ortamda bulunan iyonlarının (Ca²⁺, Si) çökeleğe dahil olması ve CO₃²⁻ iyonlarının tamamının CaCO₃'a dönüştürülemediği için Li₂CO₃ bileşiğinin de katıya geçmesinden kaynaklanmaktadır.

Elde edilen sonuçlar, ürünün çok fazlı bir yapıda olduğunu ortaya koymakta ve süreç parametrelerinin daha fazla optimize edilmesi gerektiğine işaret etmektedir.



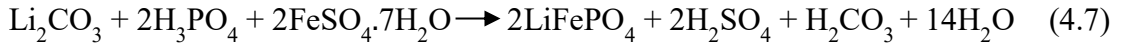
Şekil 4.25. Lityum çözeltisinden elde edilen LiOH'ın XRD grafiği

4.4.4. Derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltisinden LiFePO₄ eldesi

Lityum demir fosfat (LiFePO₄), kristal yapılı, yüksek ısı ve kimyasal kararlılığa sahip lityum bileşigidir. Özellikle lityum-iyon bataryalarda katot malzemesi olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Yüksek çevrim ömrü, düşük maliyet, çevre dostu yapısı ve ısı kararlılığı sayesinde elektrikli araçlar, enerji depolama sistemleri ve taşınabilir elektronik cihazlar gibi pek çok alanda tercih edilmektedir ((Padhi ve ark., 1997) ; Tarascon ve Armand, 2001). Diğer katot malzemelerine kıyasla düşük voltaj değerine sahip olmasına karşılık, güvenlik açısından üstün performans sergilemesi sebebiyle endüstriyel uygulamalarda stratejik öneme sahiptir. Ayrıca, toksik bileşen içermemesi ve uzun kullanım ömrü sunması, onu sürdürülebilir enerji teknolojileri açısından değerli bir malzeme haline getirmektedir (Zaghib ve ark., 2006).

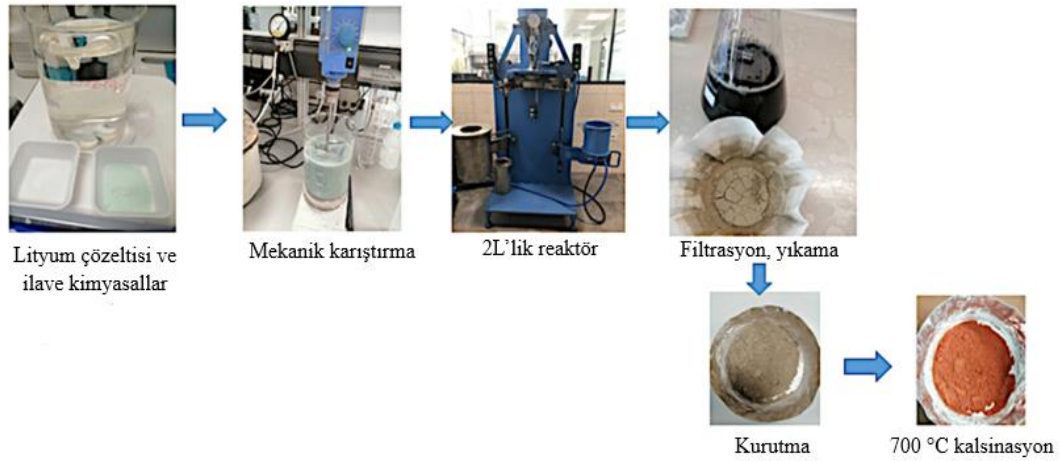
Lityum demir fosfat sentezi lityum çözeltisinden (Li₂CO₃ çözeltisi içeren) başlanarak hidrotermal yöntemle gerçekleştirilmiştir. Sentezde lityum çözeltisi, ortofosforik asit (H₃PO₄), demir (II) sülfat heptahidrat (FeSO₄·7H₂O) ve L-askorbik asit (C₆H₈O₆) kullanılmıştır. Başlangıçta 2 L lityum çözeltisi, 7 ml H₃PO₄, 32 g FeSO₄·7H₂O ve 2.6 g C₆H₈O₆ alınmış ve reaksiyon için hazırlanmıştır. İlave edilecek kimyasalların miktarı Eşitlik 4.7'de verilen reaksiyon denklemi dikkate alınarak hesaplanmıştır. Başlangıç miktarları, karışımın Li:Fe:P molar oranı 3:1:1 olacak şekilde ayarlanmıştır.

L-askorbik asit, sentez sürecinde Fe (II) iyonlarının Fe (III)'e oksitlenmesini önlemek için indirgen bir ajan olarak karışıma dahil edilmiştir (Chen & Whittingham, 2006).

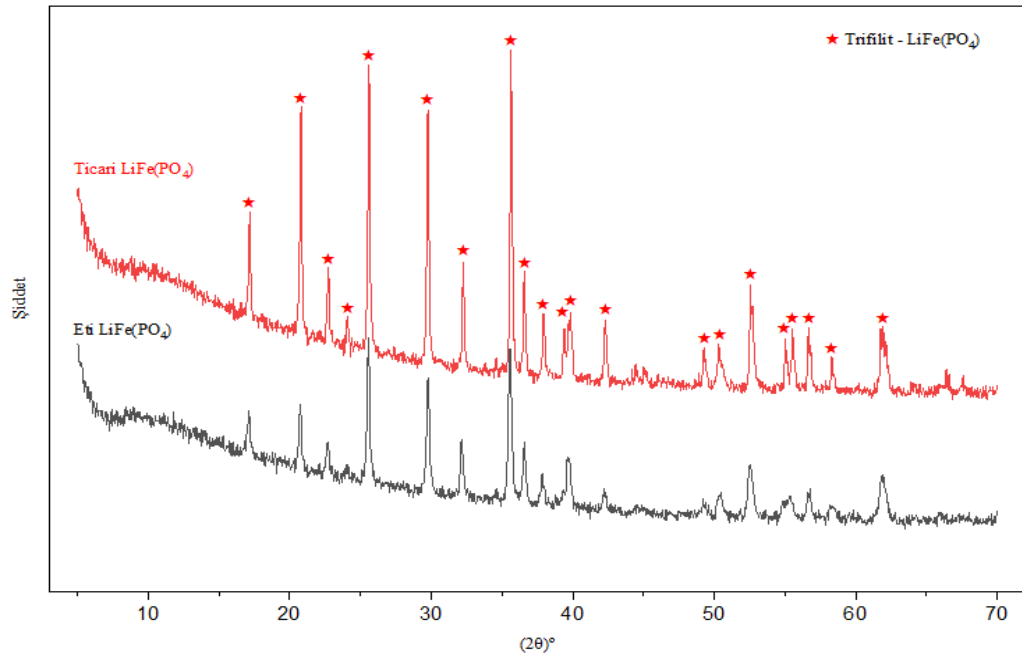


Hazırlanan reaktif karışım, 2 L kapasiteli paslanmaz çelik basınçlı reaktöre aktarılmıştır. Şekil 4.26'da deneyin aşamaları gösterilmektedir. Lityum çözeltisine 7 ml H_3PO_4 yavaşça eklenmiş; ekleme sırasında Li_2CO_3 'ün asitle tepkimesi sonucu oluşan CO_2 gazı kontrollü şekilde dışarı alınmıştır. Daha sonra, nötr veya bazik ortamda meydana gelebilecek $\text{Fe}(\text{OH})_2$ çökmesini önlemek amacıyla 32 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ asidik ortam altında çözeltiye ilave edilmiştir. Son olarak 2,6 g L-askorbik asit karışıma eklenerek tüm reaktiflerin homojen bir biçimde dağılması sağlanmıştır. Ardından otoklav kapağı kapatılarak karışım hidrotermal reaksiyon koşullarına alınmıştır.

Farklı deney setlerinde reaksiyon sıcaklığı olarak 100°C , 150°C ve 200°C değerleri kullanılmış ve her bir deneyde karışım belirtilen sıcaklıkta 2 ila 5 sa. aralığında tutulmuştur (Alsamet & Burgaz, 2021). Hidrotermal işlem sırasında karışım yüksek basınç altında reaksiyona uğramış ve LiFePO_4 katı fazı oluşmuştur. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra otoklav kendi hâlinde soğumaya bırakılarak oda sıcaklığına getirilmiştir. Soğuyan reaksiyon süspansiyonu, vakumlu filtrasyon düzeneği ile süzülerek katı ürün çözeltiden ayrılmıştır. Elde edilen katı, beraberinde bulunabilecek sülfat iyonları gibi çözünebilir yapıdaki safsızlıkların uzaklaştırılması için deiyonize su ile iyice yıkanmıştır. Yıkanmış ürün, 110°C 'de bir etüvde kurutularak tüm nemi uzaklaştırılmış ve LiFePO_4 toz ürünü elde edilmiştir. Ticari LiFePO_4 'ün ve lityum çözeltisinden elde edilen LiFePO_4 'ün XRD analizi Şekil 4.27'de verilmiştir.



Şekil 4.26. Lityum çözeltisinden LiFePO_4 üretimi deney aşamaları

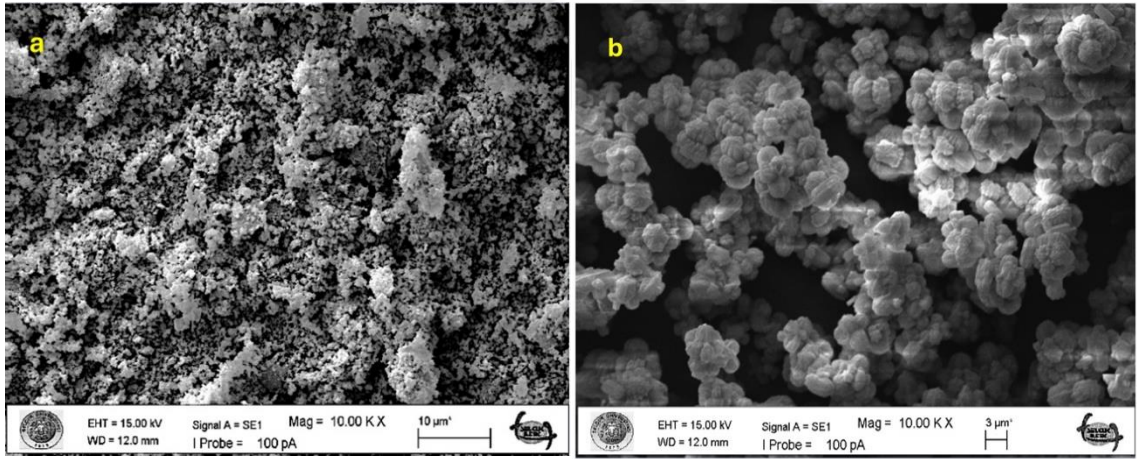


Şekil 4.27. Ticari LiFePO_4 ve Lityum çözeltisinden elde edilen LiFePO_4 XRD grafiği

Şekil 4.27' de verilen XRD analizi, üretilen ve ticari LiFePO_4 , ortorombik sistemde kristalleşen olivin tipi LiFePO_4 yapısına ait karakteristik kırınım piklerini göstermektedir. Sentezlenen numunenin XRD deseninde pik konumlarının ticari örneklerle örtüştüğü, ancak yoğunluklarının daha düşük ve pik genişliklerinin daha fazla olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum, sentezlenen örneğin kristal derecesinin ticari ürüne kıyasla daha düşük olduğuna ve kristal boyutlarının ise daha büyük olabileceğine işaret etmektedir. Ayrıca, XRD deseninde belirgin bir yabancı faza rastlanmamış olması, sentez işleminin başarılı olduğunu ve tek fazlı bir yapı elde edildiğini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.28 a) ticari olarak temin edilen ve b) lityum çözeltisinden sentezlenen LiFePO_4 numunelerine ait SEM görüntülerini vermektedir. Sentezlenen numunenin, yüzeyleri kısmen daha düzenli morfolojiye sahip olup küresel yapıda bir partikül dağılımı gözlemlenmiştir. Bu tür morfoloji, özellikle yüksek yüzey alanı sağlayarak elektrolit ile temas yüzeyini artırmakta ve iyon difüzyonunu kolaylaştırmaktadır. Ayrıca poroz yapının belirgin olması, bu malzemenin batarya uygulamalarında yüksek kapasite ve hızlı şarj-deşarj performansı açısından avantaj sağlayabileceğini göstermektedir.

Öte yandan, ticari LiFePO_4 numunesinde daha yoğun aglomere olmuş, mikron altı düzeyde düzensiz yapılar gözlemlenmiştir. Kristallerin belirgin olmaması, ticari üretim koşullarında iletken katkılarla kaplanmış ve karbonla modifiye edilmiş yüzeylerden kaynaklanabilir. Bu yapı, stabil döngü ömrü ve düşük iç direnç açısından faydalı olsa da, yüzey alanı sentezlenen ürüne kıyasla daha sınırlıdır. Dolayısıyla sentezlenen LiFePO_4 , uygun saflaştırma ve katkılandırma sonrası, ticari örneğe benzer performans potansiyeline sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.28. a) Ticari LiFePO_4 'ün b) Lityum çözeltisinden elde edilen LiFePO_4 'ün SEM görüntüsü

4.5. Pilot Tesiste Lityum Karbonat Üretim çalışmaları

Derişik lityum keki içerisindeki lityum laboratuvar şartlarında 2 L'lik reaktörde su ile çözme işlemi sonrasında çözeltiye başarı ile alınmış ve bu çözeltiden lityum batarya katot hammadresi olarak kullanılabilecek kalitede Li_2CO_3 üretilmiştir. Bu sonuç üzerine, pilot ölçekli lityum keki çözme sistemi kurulum çalışmalarına geçilmiştir. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası bünyesindeki atölye imkanları ve tecrübeli mühendisler ile pilot reaktör imalatı yapılmıştır.

Laboratuvar ortamında belirlenen optimum çözme koşulları dikkate alınarak,

lityum kekinin pilot ölçekli çözündürme işlemi 100 L'lik paslanmaz çelikten yapılmış basınçlı reaktörde gerçekleştirilmiştir. Pilot tesis üretim aşamaları Şekil 4.29'da verildiği gibidir. Hidrotermal çözme prosesi kapsamında, lityum keki ve üretimde kullanılan de-iyonize su, karıştırıcı hazırlama tanklarında karıştırılarak homojen bir süspansiyon elde edilmiş ve bu karışım reaktöre transfer edilmiştir.



Şekil 4.29. Pilot tesiste derişik lityum kekinden lityum çözeltisi elde etme aşamaları

Reaksiyon, 220°C'de 2 sa. süre ile uygulanmış, katı fazdaki lityumun sıvı faza geçişi sağlanarak, lityum bileşiklerinin elde edilebileceği lityumca zengin çözelti elde edilmiştir. Reaktör girişi lityum keki, reaktör çıkışı katı atık ve elde edilen lityum çözeltisinin analizleri yapılarak laboratuvarda elde edilen sonuçlar ile karşılaştırılmıştır. Bu çalışma, laboratuvar ölçekli verilerin pilot ölçeğe başarıyla aktarılabilirliğini ve prosesin endüstriyel ölçek için uygulanabilir olduğunu göstermesi açısından önemlidir.

Çizelge 4.20'de, pilot ölçekli reaktöre giren derişik lityum kekinin ve reaktörden çıkan katı atığın kimyasal analiz sonuçları verilmektedir. Bu sonuçlar laboratuvar çalışmalarında elde edilen Çizelge 4.13'teki veriler ile uyumludur. Laboratuvar şartlarında lityum kekindeki % 3,82 Li_2O içeriği katı atıkta %0,79'a düşerken pilot reaktörde %4,82'den %1,6'ya düşmüştür.

Çizelge 4.21'de pilot ölçekli reaktöre giren derişik lityum keki ve reaktörden çıkan katının tane boyut dağılım analiz sonuçları Çizelge 4.15'teki laboratuvar sonuçları ile karşılaştırıldığında pilot ölçekli reaktörde elde edilen d_{50} değerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.20. Pilot reaktör girişi derişik lityum keki ve reaktör çıkışı katı atık kimyasal analizleri

	ICP-OES %	Kızdırma Kaybı A.Z. (1000 °C)	Kimyasal Analiz (XRF), %									
	Li ₂ O		Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	ZnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Reaktör Girişi Lityum Keki	4,82	41,81	49,8	1,01	0,85	0,088	1,06	0,0061	0,000	0,17	0,034	0,0019
Reaktör Çıkışı Katı	1,6	20,93	74,1	1,43	1,17	0,127	1,54	0,0062	0,272	0,000	0,000	0,0230

Çizelge 4.21. Pilot ölçekli reaktör girişi lityum keki ve reaktör çıkışı katı atık tane boyut dağılımı

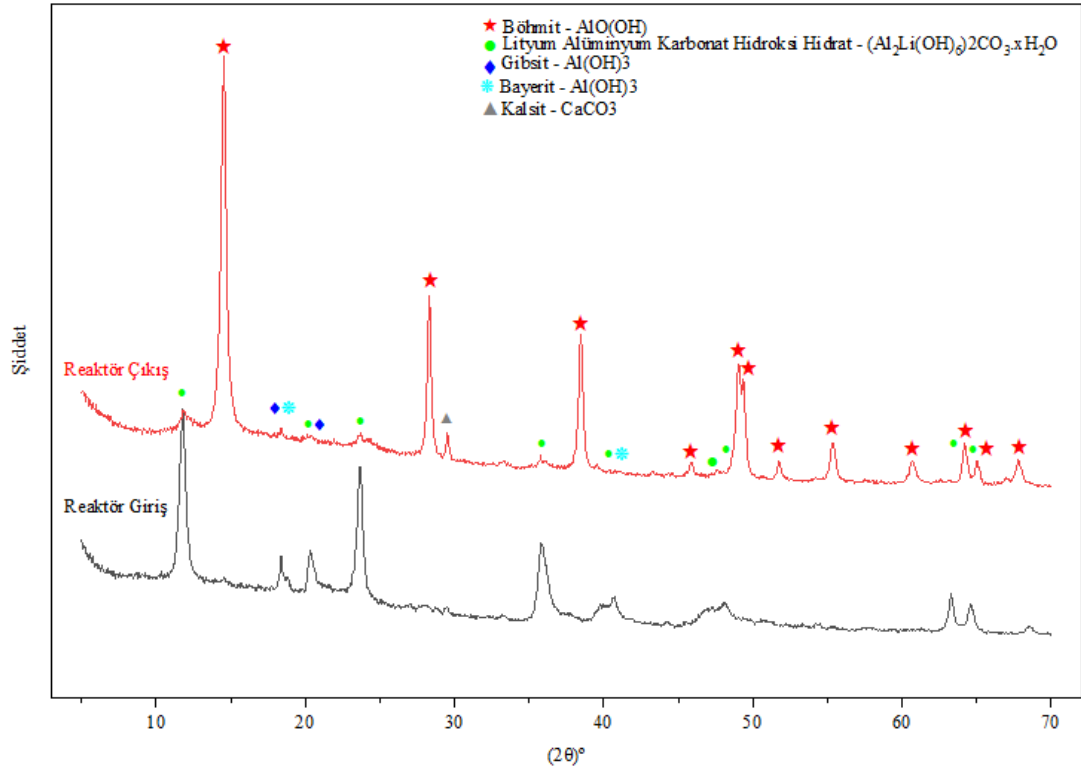
	d ₁₀ (µm)	d ₅₀ (µm)	d ₉₀ (µm)
Reaktör girişi derişik lityum Keki	7,48	19,52	42,95
Reaktör çıkışı katı atık	2,13	5,02	18,82

Çizelge 4.22’de pilot ölçekli reaktörden elde edilen çözeltinin ICP-OES analiz sonuçları verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 4.16’da laboratuvar şartlarında elde edilen sonuçlar ile uyumludur.

Çizelge 4.22. Pilot ölçekli reaktörde reaksiyon sonrası elde edilen çözeltinin kimyasal analizi

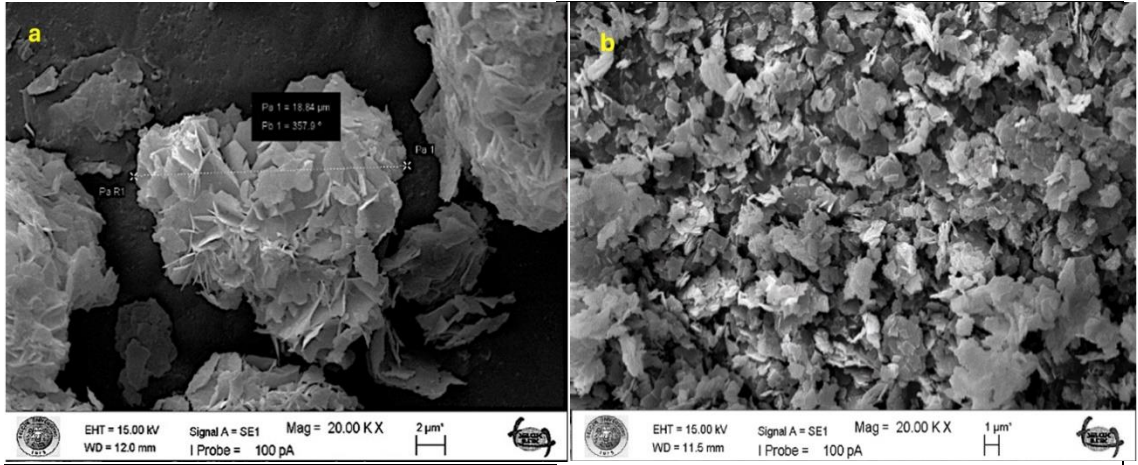
ICP-OES mg/L												
Al	B	Ca	Cr	Fe	K	Li	Mg	Na	Si	Zn	Ti	S
41,41	< 2.00	< 2.00	0,57	< 2.00	< 8.78	1410,0	0,738	138,82	20,73	< 2.00	< 4.00	4,51

Şekil 4.30’da pilot ölçekli reaktöre giren lityum keki ve reaksiyon sonrası elde edilen katı atığa ait XRD analiz sonuçları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Reaktör öncesi derişik lityum kekinde %79,3 oranında lityum alüminyum karbonat hidroksi hidrat (Li₂Al₄(CO₃)(OH)₁₂.3H₂O) varken reaksiyon sonrasında bu bileşiğin %4,3’e düştüğü görülmüştür. Reaksiyon sonrasında katı atık içerisinde böhmit oranı %85,6 bulunmuştur. Bu sonuçlar laboratuvar şartlarında elde edilen katı atık için Çizelge 4.14’teki XRD sonuçları ile benzerlik göstermiştir.



Şekil 4.30. Pilot reaktör girişi lityum keki ve reaktör çıkışı katı atık için XRD grafiği

Şekil 4.31’de a) pilot ölçekli reaktöre beslenen derişik lityum kekinin, b) reaksiyon sonrası elde edilen katı atığın SEM görüntüsü verilmektedir. Reaktör öncesi derişik lityum kekinin, belirgin kristal yapıya sahip, yaklaşık 18 μm büyüklüğünde katmanlı ve iri agregalardan oluştuğu görülmektedir. Reaksiyon sonrası katı atığın ise, parçacıklarının daha küçük boyutlara ayrıldığı ve yüzeyde pulsu, dağılmış, ince tabakalı yapılar oluştuğu gözlemlenmiştir. Şekil 4.12’de verilen laboratuvar şartlarında elde edilen reaktör çıkışı katı numunenin SEM görüntüsü ile Şekil 4.31-b karşılaştırıldığında tanelerin daha ince ve homojen dağıldığı görülmüş, bu görüntü tane boyut dağılımından elde edilen d50: 5 μm değerini doğrulamıştır.



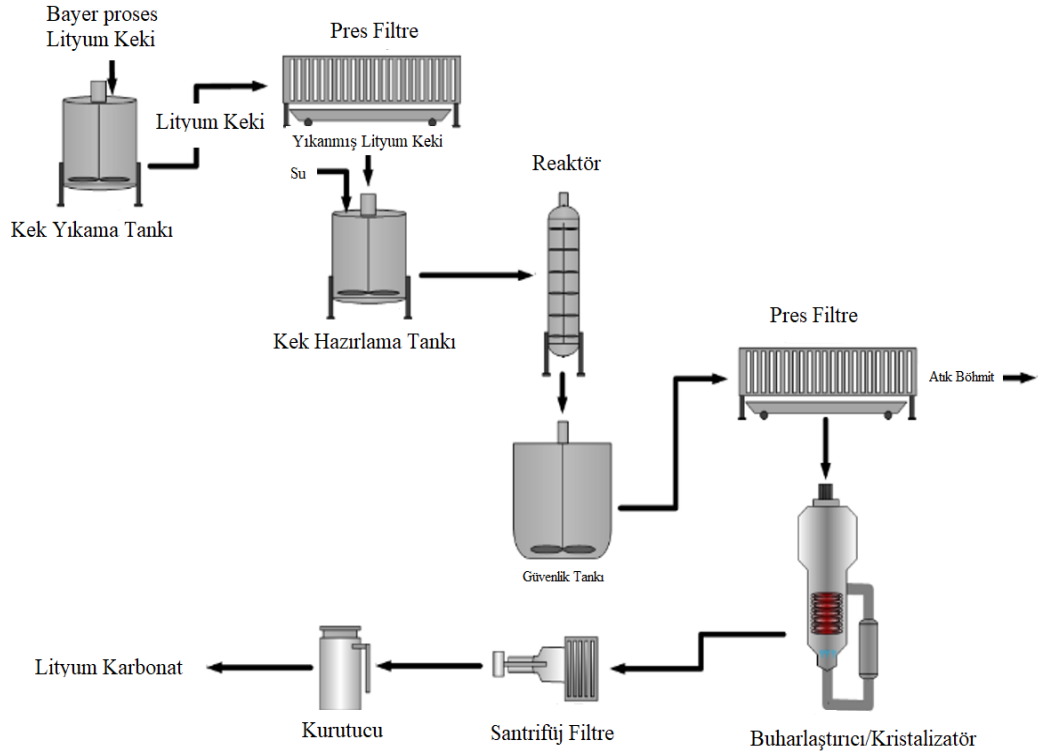
Şekil 4.31. a) Pilot reaktör girişi lityum kekinin b) reaktör çıkışı katı atığın SEM görüntüsü

4.6. Bayer prosesi lityum kekinden lityum karbonat üretimi akış şemasının oluşturulması

Derişik lityum kekinden laboratuvar ve pilot tesis ölçeğinde gerçekleşen reaksiyonlar sonrasında ticari lityum bileşiklerinin üretilebileceği saflıkta lityum çözeltisi elde edilmiştir. Çalışmanın son adımında, lityum-iyon bataryalarında katot hammaddesi kalitesinde lityum karbonat üretimi için endüstriyel ölçekte uygulanabilecek akış şeması oluşturulmuştur (Şekil 4.32).

Yüksek lityum içerikli boksitlerin Bayer prosesi'nde işlenmesi sırasında sodyum alüminat çözeltisine geçen lityumun procesten çöktürülmesi ile elde edilen derişik lityum keki 80-90°C sıcaklığındaki kondensat ile yıkanacak, pres filtrede filtrelenecek ve lityum keki hazırlama tankına alınacaktır. Su ile karıştırılarak işleme tabi tutulmasının ardından, relief tankına alınarak katı-sıvı karışımının basıncı ve sıcaklığı düşürülecektir.

Reaksiyon sonrası karışım pres filtreye beslenecek, filtrede kalan katı atık, Bayer prosesine geri beslenmek üzere ayrılacaktır. Lityum çözeltisi ise, buharlaştırma ünitesinde kontrollü biçimde doygunluğa ulaştırılmasının ardından lityum karbonat kristallenmeye başlayacaktır. Kristalize edilen lityum karbonatın santrifüj filtre ile ayrılmasının ardından, ürün kurutulacak ve paketleneyecektir.



Şekil 4.32. Bayer prosesi lityum kekinden lityum karbonat (Li_2CO_3) üretimi akış şeması

4.7. Bayer Prosesi Lityum Kekinden Elde Edilen Ticari Lityum Bileşikleri

Li_2CO_3 , Li_3PO_4 ve LiF bileşikleri fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından karşılaştırıldığında, her birinin farklı avantajlara sahip olduğu görülmektedir. Molekül ağırlığı en düşük olan bileşik LiF (25,94 g/mol) olup, aynı zamanda %26,76 ile en yüksek lityum içeriğine sahiptir. Bu özelliği sayesinde lityumca en zengin bileşik olarak öne çıkmaktadır. Li_2CO_3 ise %18,79 lityum içeriğiyle daha düşük bir orana sahip olsa da, 20 °C’de 1,33 g/100 ml çözünürlüğüyle sulu ortamda en kolay çözünebilen bileşiktir. Buna karşın, Li_3PO_4 çok düşük çözünürlüğü (0,038 g/100 ml) ile suda neredeyse çözünmezken, yoğunluğu (2,54 g/cm³) Li_2CO_3 ’ten yüksektir. En yüksek yoğunluk ise 2,63 g/cm³ ile LiF ’te gözlemlenmiştir. Üçü de beyaz toz formunda bulunmakla birlikte, LiF bazen yarı saydam kristal yapıda olabilmektedir. Sonuç olarak, proses ve uygulama amacına bağlı olarak bu bileşiklerden biri tercih edilmelidir; çözünürlük açısından Li_2CO_3 , lityum içeriği açısından ise LiF avantaj sağlamaktadır.

Çizelge 4.23. Lityum bileşiklerinin kimyasal-fiziksel özellikleri

Molekül Formülü	Li ₂ CO ₃	Li ₃ PO ₄	LiF
Molekül Kütlesi g/mol	73,89	115,79	25,94
% Li içeriği	18,79	18,13	26,76
Görünüm	Beyaz Toz	Beyaz toz	Beyaz Pudra veya transparan
Yoğunluk g/cm ³	2,11	2,54	2,63
Çözünürlük (Suda)	1,33g/100 ml (20 °C)	0,038g/100ml (20 °C)	0,16 g/100 ml (20 °C)

Bayer prosesi derişik lityum kekinden elde edilen lityum çözeltilisinden Li₂CO₃ (lityum karbonat), Li₃PO₄ (lityum fosfat) ve LiF (lityum florür) bileşikleri laboratuvar ölçeğinde üretilmiştir. Bu bileşiklerin ticari olarak kullanılabilmesi için saflığının yüksek olması gerekmektedir. Çizelge 4.24'te elde edilen ürünlerin lityum içeriği ve safsızlıkları verilmiştir. Elde edilen bileşiklerden en yüksek saflığa %99,6 ile Li₂CO₃ sahiptir. İçeriğinde diğer bileşiklere göre silisyum değerinin yüksek olduğu görülmektedir. Lityum karbonattan sonra saflığı %98,5 ile 2.sırada Li₃PO₄ gelmektedir. Lityum karbonata göre Na, Ca ve B safsızlıklarının yüksek olduğu görülmektedir. %98 ile saflığı en düşük bileşik lityum florürdür. Diğer bileşiklerden Al, Mg, Ca, K ve S safsızlıkları yüksektir. Lityum fosfat ve LiF saflığının düşük olması ilave kimyasallar ile çöktürülerek elde edilmesinden kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.24. Lityum kekinden elde edilen lityum bileşiklerinin kimyasal saflığı-içerdiği safsızlıklar

Analiz Parametreleri	Eti -Li ₂ CO ₃	Eti -Li ₃ PO ₄	Eti-LiF
Lityum Bileşiği, %	99,6	98,5	98,0
Li, %	18,71	17,98	26,4
Al, %	0,02	0,03	0,6
Na, %	0,04	1,11	1,38
Mg, ppm	4	24	203
Ca, ppm	168	375	611
K, ppm	127	124	274
Fe, ppm	11,5	7	8
Cu -ppm	0,21	0,68	0,26
Ni, ppm	1,98	1,2	1,0
Zn, ppm	2,3	1,7	2,7
S, ppm	63,9	129	315
B, ppm	0,08	15,6	
Si, ppm	350	62	38

Şekil 4.33'te lityum kekinden elde edilen Li₂CO₃, Li₃PO₄ ve LiF ürün görselleri verilmektedir.



Şekil 4.33. Lityum kekinden elde edilen Li_2CO_3 , Li_3PO_4 ve LiF ürün görselleri

Lityum karbonat, lityum iyon bataryaların katot malzemelerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan temel hammaddelerden biridir. Bu uygulama için kullanılan lityum karbonatın saflık derecesi genellikle %99,5 ve üzeri olmalıdır. Bu yüksek saflık seviyesi, bataryanın performansını olumsuz etkileyebilecek Fe, Na, Mg gibi metal safsızlıklarının sınırlandırılmasını sağlamaktadır. Endüstride “battery-grade” olarak adlandırılan bu kalite, özellikle NCM (Nikel-Kobalt-Manganez) ve LFP (Lityum Demir Fosfat) gibi hassas katot yapılarında kritik öneme sahiptir. Bazı ileri seviye uygulamalarda %99,9 veya hatta %99,999 saflıktaki lityum karbonat kullanımı da mümkündür. Akademik literatürde de pil kalitesinde lityum karbonat üretimi için bu saflık değerleri hedeflenmekte, özellikle safsızlıkların azaltılması sürecinin maliyet ve çevresel etkilerine dikkat çekilmektedir (Li ve ark., 2024).

İki farklı ticari Li_2CO_3 ürünü ile Eti Alüminyum A.Ş. lityum kekinden üretilen Eti- Li_2CO_3 'ün saflık ve içerdikleri safsızlıkları açısından karşılaştırılması Çizelge 4.25'te verilmiştir. Piyasadan temin edilen iki farklı ticari Li_2CO_3 örneği ile Eti - Li_2CO_3 örneği karşılaştırıldığında, tüm örneklerin yüksek saflıkta olduğu (%99,6–99,8) ve titrasyon yöntemiyle belirlenen Li_2CO_3 yüzdelерinin birbirine oldukça yakın olduğu görülmektedir. Ancak bazı safsızlıklar için küçük farklar bulunmaktadır. Özellikle alüminyum (Al) içeriği ticari örneklerde çok düşükken (%0,003–0,006), Eti- Li_2CO_3 'te bu değer %0,02 çıkmıştır. Magnezyum (Mg) ve kalsiyum (Ca) düzeyleri de Eti- Li_2CO_3 için daha düşüktür (Mg: 4 ppm, Ca: 168 ppm). Buna karşın potasyum (K) ve silisyum (Si) elementlerinin Eti- Li_2CO_3 'te daha yüksek olduğu görülmektedir. Özellikle silisyum içeriği Eti- Li_2CO_3 'te oldukça yüksektir (350 ppm), silisyum yüksekliğinin laboratuvar da cam beherde üretilmesinden kaynaklı olabileceği düşünülmektedir. Kükürt (S) içeriği ise ticari örneklerden birinde oldukça yüksek (1348 ppm) olup, Eti- Li_2CO_3 'te daha düşüktür (63,9

ppm). Diğer safsızlıklarda önemli bir fark yoktur. Safsızlıklardaki farklılıklar lityumun elde edildiği hammaddenin farklılığından kaynaklanmaktadır. Eti alüminyum A.Ş. Fabrikası Bayer prosesinden elde edilen konsantre derişik lityum kekinden saflığı %99,5 üzerinde, lityum iyon batarya katot malzemelerinde kullanılabilecek özellikte Li_2CO_3 bileşigi elde edilebileceği görülmüştür.

Çizelge 4.25. Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası üretimi lityum karbonatın ticari lityum karbonatlar ile karşılaştırılması

Analiz Parametreleri	Ticari Li_2CO_3 -1	Ticari Li_2CO_3 -2	Eti- Li_2CO_3	Analiz Metodu
Li_2CO_3 , %	99,8	99,8	99,6	Titrasyon
Al, %	0,006	0,003	0,02	ICP-OES
Na, %	0,05	0,08	0,04	ICP-OES
Mg, ppm	48	37	4	ICP-OES
Ca, ppm	131	324	168	ICP-OES
K, ppm	48	75	127	ICP-OES
Fe, ppm	17	7	11,5	ICP-OES
Cu, ppm	0,14	0,16	0,21	ICP-OES
Ni, ppm	1,15	0,85	1,98	ICP-OES
Zn, ppm	0,38	3,7	2,3	ICP-OES
S, ppm	1348	77,5	63,9	ICP-OES
B, ppm	0,08	0,08	0,08	ICP-OES
Si, ppm	48	118	350	ICP-OES

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, Türkiye’de birincil alüminyum üretiminde önemli bir yere sahip olan Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikasında uygulanan Bayer prosesi sonucunda oluşan lityum açısından zengin yan ürün olan derişik lityum kekinden, ekonomik değeri yüksek lityum bileşiklerinin geri kazanımı araştırılmıştır. Yaklaşık %68 oranında lityum alüminyum karbonat hidroksi hidrat içeren bu katı atığın değerlendirilmesi amacıyla gerçekleştirilen çözme deneylerinde, sıcaklık, süre ve katı/sıvı oranı gibi işlem parametrelerinin lityum kazanım verimine etkisi detaylı şekilde incelenmiştir.

Yapılan karakterizasyon çalışmaları sonucunda, lityum kekinin esas olarak lityum alüminyum karbonat hidroksi hidrat $[Li_2Al_4(CO_3)(OH)_{12}.3H_2O]$ yapısında lityum bileşiğı içerdiği belirlenmiştir. Bu yapıdaki su ve karbonat gruplarının termal olarak ayrışmasının 200 °C’de başladığı ve 700 °C’de tamamlandığı tespit edilmiştir.

700 °C’de kalsine edilen lityum kekinde $LiAlO_2$, $LiAl_5O_8$ ve Al_2O_3 fazlarının oluştuğı XRD analizleriyle doğrulanmıştır. Kalsinasyon sonrası atmosferik şartlarda su ile çözünürlük %10,14; sülfürik asit ortamında çözünürlük ise %43,56 olarak belirlenmiştir. Ayrıca, su ile 50–100 °C arasında gerçekleştirilen çözme deneylerinde lityum kekinin neredeyse çözünmediğı gözlemlenmiştir. Bu bulgular, lityumun çözünürlüğü üzerinde sıcaklık ve ortam bileşiminin belirleyici olduğunu göstermektedir.

Lityum keki ile yüksek sıcaklık ve basınçta su ile gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda, 220°C sıcaklıkta, 2 sa. reaksiyon süresi ve 1/10 katı/sıvı oranında çözme işleminin optimum koşulları sağladığı belirlenmiştir. Bu koşullarda elde edilen %86,7 oranındaki lityum kazanım verimi, yöntemin endüstriyel açıdan uygulanabilirliğini göstermektedir. Ayrıca, başlangıçta %3,82 Li_2O içeren lityum kekinin çözünme sonrası katı fazda %0,79’a düşmesi, prosesin etkinliğini desteklemektedir. Çözeltideki lityum derişiminin 1448 ppm’e ulaşması ise sonraki saflaştırma ve bileşik üretimi adımları için uygun bir ön çözeltinin elde edildiğini göstermektedir.

Reaksiyon sonrası oluşan katı atığın %84,7 oranında böhmit içermesi, bu malzemenin Bayer prosesinde yeniden değerlendirilme potansiyelini ortaya koymuştur. Böylece hem lityum geri kazanımı sağlanmış hem de atıkların yeniden kullanımıyla çevresel sürdürülebilirliğe katkı sunulmuştur.

Ticari lityum karbonat çözeltisinde yapılan çözünürlük deneylerinde, 25 °C'de 2306 ppm ve 95°C'de 1539 ppm lityum derişimleri elde edilmiş, bu değerlerin literatürdeki çözünürlük verileri ile uyumlu olduğu görölmüştür. Bu sonuçlar, lityum karbonat çözünürlüğünün sıcaklıkla ters orantılı olarak değiştiğini ortaya koymuştur.

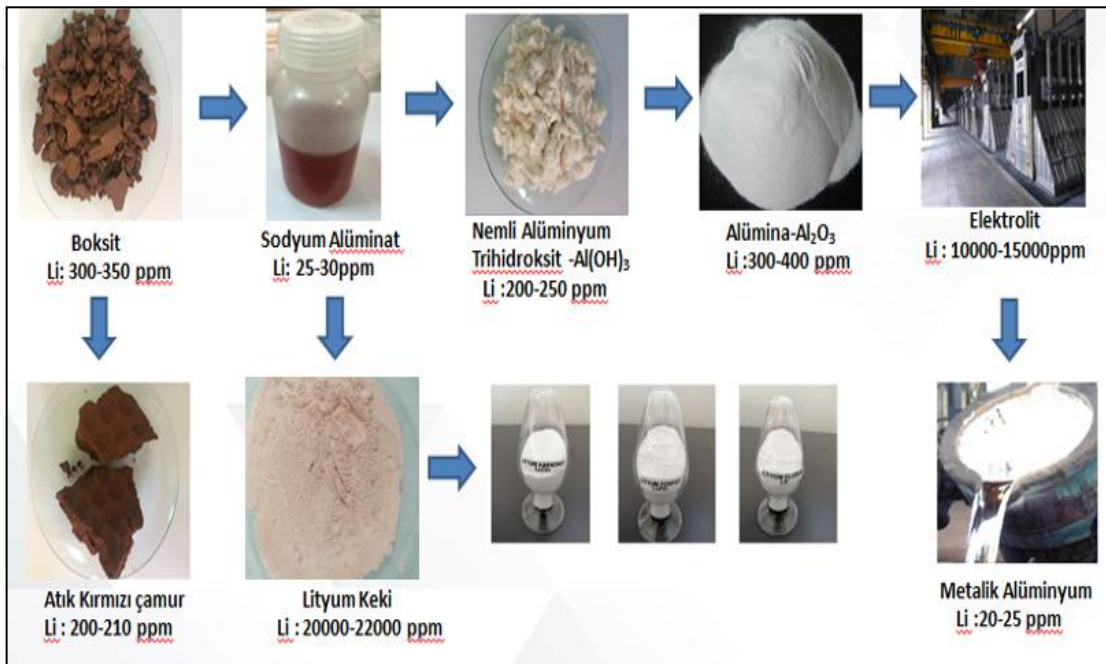
Derişik lityum kekinden optimum reaksiyon şartlarında elde edilen lityum çözeltisinin %90 oranında buharlaştırılması sonucunda kristallenen katının %100 zabuyelit (Li_2CO_3) yapısında olduğu belirlenmiştir. Bu çözeltiden çeşitli çöktürme yöntemleri kullanılarak yüksek saflıkta diğer lityum bileşikleri başarıyla üretilmiştir. Trisodyum fosfat çözeltisinin 60°C'de 3 sa. süreyle reaksiyona girmesi sonucunda %98,5 saflıkta lityum fosfat (Li_3PO_4) elde edilmiştir. Benzer şekilde, lityum çözeltisine NaF ilavesiyle 85°C'de gerçekleştirilen 1 sa. reaksiyon sonunda %98 saflıkta lityum florür (LiF) sentezlenmiştir. Ayrıca, CaO ilavesiyle çöktürülen CaCO_3 yapısının ayrılmasından sonra elde edilen çözeltiden %53,6 saflıkta lityum hidroksit (LiOH) üretimi gerçekleştirilmiştir. Son olarak, lityum çözeltisine $\text{Li:Fe:P} = 3:1:1$ oranında H_3PO_4 , $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ kimyasallarının ilavesiyle 200°C'de 5 sa. yürütölen reaksiyon sonucunda lityum demir fosfat (LiFePO_4) bileşiiği başarıyla sentezlenmiştir.

Lityum çözeltisinden buharlaştırma ile yüksek saflıkta (%99,6) lityum karbonat elde edilmiştir. Elde edilen Li_2CO_3 'ün özellikle lityum-iyon batarya üretimi gibi stratejik alanlarda kullanılabilir nitelikte olması, bu yöntemin teknolojik ve ekonomik açıdan önemini artırmaktadır. Bu kapsamda, lityum karbonat üretim sürecine ait bir proses akış şeması geliştirilmiş ve endüstriyel ölçekli uygulamalar için temel bir rehber sunulmuştur.

Bu çalışma sonunda lityum-iyon bataryalarının katot malzemesinde kullanılan lityum karbonatın boksit cevherinden üretim yöntemi" başlıklı uluslararası incelemeli patentin tescil (tescil no:2022/013883) edilmiş olması, yürütölen araştırmanın bilimsel ve teknolojik yenilik kapasitesini ortaya koymakta; ayrıca ölkemiz ve kurumumuz açısından önemli bir Ar-Ge çıktısı niteliği taşıdığını göstermektedir.

Şekil 4.34'te sunulan boksitten metalik alüminyum üretimine uzanan süreçte yer alan hammadde, ara ürün, atık ve nihai ürünlerdeki lityum içerikleri birlikte değerlendirildiğinde, sodyum alüminat çözeltisinden elde edilen lityum kekinden lityum bileşiklerinin geri kazanılmasına yönelik çalışma, kırmızı çamur ve elektrolit gibi diğer yan akımlardan lityum geri kazanımı için gerekli Ar-Ge altyapısının oluşmasına katkı sağlamıştır. Bu bulgu, proses akımındaki farklı fazlarda biriken lityumun bütöncöl bir geri kazanım stratejisiyle değerlendirilebileceğini ve gelecekte entegre lityum kazanımı çalışmalarına bilimsel temel oluşturduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, bu tez çalışması ile boksitten Bayer prosesinde elde edilen derişik lityum kekinin katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesi sağlanarak sürdürülebilir madencilik ve döngüsel ekonomi ilkeleri doğrultusunda önemli bir kazanım elde edilmiştir. Elde edilen bulgular, yalnızca süreç verimliliğini artırmaya yönelik Ar-Ge kapasitesini güçlendirmekle kalmamış, aynı zamanda lityum geri kazanımı ve yan ürün değerlendirilmesine ilişkin uluslararası araştırma eğilimleriyle uyumlu bir bilimsel altyapı ortaya koymuştur. Bu yönüyle çalışma, hem ülkemizde hem de küresel ölçekte yürütülen lityum geri kazanımı ve malzeme teknolojileri araştırmalarına yol gösterici nitelikte bir katkı sunmaktadır.



Şekil 4.34. Boksitten metalik alüminyum üretim prosesi sırasında lityum bileşiklerinin üretimi

5.2. Öneriler

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda, lityum içeriği yüksek Bayer prosesi yan ürünlerinin değerlendirilmesine yönelik bazı öneriler sunulmuştur. Öncelikle, laboratuvar ve pilot ölçekli çalışmalarda elde edilen yüksek lityum kazanım verimi, bu prosesin endüstriyel ölçekte uygulanabilirliğini göstermektedir. Bu nedenle, Eti Alüminyum A.Ş. Fabrikası benzeri entegre tesislerde geliştirilen yöntemin sürekli üretim sistemine entegrasyonu için kapsamlı fizibilite çalışmaları yapılması önem arz etmektedir. Çözme ve bileşik üretim süreçleri yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirildiğinden, enerji tüketimi kritik bir parametredir. Bu bağlamda, prosesin

enerji verimliliğinin artırılmasına yönelik optimizasyon çalışmaları yapılmalı ve kapsamlı bir maliyet analizi gerçekleştirilerek ekonomik sürdürülebilirliği değerlendirilmelidir. Ayrıca, kullanılan kimyasalların çevresel etkileri göz önünde bulundurularak, daha çevre dostu ve ekonomik alternatif çöktürücü maddeler üzerine araştırmalar yapılması faydalı olacaktır.

Reaksiyon sonrası oluşan katı atık içerisinde yüksek oranda böhmit tespit edilmiş olup, bu fazın Bayer prosesinde yeniden kullanımı değerlendirilmeli, böylece hem çevresel atık yükü azaltılmalı hem de kaynak geri kazanımı artırılmalıdır.

Bununla birlikte, sentezlenen lityum bileşiklerinin özellikle lityum iyon batarya üretimi gibi stratejik sektörlerde kullanılabilirliği açısından elektrokimyasal performanslarının incelenmesi ve ticari ürünlerle karşılaştırmalı analizlerinin yapılması önerilmektedir.

Son olarak, Türkiye'nin sınırlı doğal lityum rezervleri dikkate alındığında, bu tür ikincil kaynakların değerlendirilmesi stratejik bir fırsat sunmaktadır. Bu kapsamda, benzer proses atıklarının geri kazanımına yönelik ulusal düzeyde Ar-Ge projelerinin desteklenmesi, ülkemizin lityum stratejisinde önemli bir adım olacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Aktaş, S. ve Açma, M. E., 2008, Bitmiş Li-iyon ikincil pillerinden lityum ve kobalt geri kazanımı, *İtü dergisi*, 7(3), 63-72.
- Alsamet, M. A. M. M. and Burgaz, E., 2021, Synthesis and characterization of nano-sized LiFePO_4 by using consecutive combination of sol-gel and hydrothermal methods, *Electrochimica Acta*, 367.
- Arslan, S., 2016, Eti Alüminyum A.Ş. kırmızı çamurun susuzlandırma performansının artırılması (Yüksek Lisans), *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 133.
- Avcu, S., 2019, Seydişehir Eti Alüminyum Tesisinde enerji verimliliği iyileştirilmesinin araştırılması (Yüksek Lisans), *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 127.
- Baygül, M., 2017, Eti Alüminyum fabrikası alüminyum hidroksit üretim prosesinden lityumun ayrılması, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 63.
- Bergenheim, M., Kjellberg, A., Meding, B., Melin, B., Rosén, G. and Tornqvist, E. W. 2002, Lityum and lithium compounds, *National Institute for Working Life, Sweden*, 1-48.
- Caner, G., 1971, Boksitin bileşimine giren kimyasal elementler ve bu elementlerin teşkil ettikleri mineraller, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 10(5), 13-20.
- Celep, O., Yazıcı, E. Y. ve Deveci, H., 2022, Cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı, *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 105-120.
- Ceyhan, A. A. ve Temiz, H., 2020, Alüminyum hidroksit kristalizasyonu üzerine lityum safsızlığının etkisi, *Konya Journal of Engineering Sciences*, 8(4), 957-969.
- Chagnes, A. and Światowska, J., 2015, Lithium process chemistry: resources, extraction, batteries, and recycling, *Elsevier*, 292.
- Chen, J. and Whittingham, M. S., 2006, Hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate, *Electrochemistry Communications*, 8(5), 855-858.
- Cheng, W., Li, Z. and Cheng, F. 2013, Solubility of Li_2CO_3 in Na-K-Li-Cl brines from 20 to 90 °C, *Journal of Chemical Thermodynamics*, 67, 74-82.
- Choi, W.K., Kang, T.S., Kim, N.I. and Lee, S.J., 2015, Ceramic processing research study of low-thermal-expansion porcelain employing petalite and β -eucryptite, *Journal of Ceramic Processing Research*, 16 (3).
- Çakanyıldırım, Ç. ve Gürü, M., 2021, Alüminyum üretim teknolojilerindeki gelişmeler, çevreye etkisi ve uygulama alanları, *Politeknik Dergisi*, 24(2), 585-592.
- Demir, G. K., 2017, Bayer prosesine kireç kullanımının etkisinin araştırılması ve Eti Alüminyum tesislerinde uygulamaları (Yüksek Lisans), *Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya, 195.
- Drewien, C. A., Tallant, D. R. and Eatough, M. O., 1996, Thermal stability and decomposition kinetics of $\text{Li}_2\text{Al}_4\text{CO}_3(\text{OH})_{12}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, *Journal of Materials Science*, 31.
- Economou-Eliopoulos, M. and Kanellopoulos, C., 2023, Abundance and genetic significance of lithium in karst-type bauxite deposits: A comparative review, *Minerals, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, (MDPI)*, 13(7).
- Erkan, İ., Alp, I., Deveci, H. ve Celep, O., 2005, Bor zenginleştirme tesisi atıklarından lityum kazanımı, *Karadeniz Teknik Üniversitesi*, Trabzon.
- Ertan, B., 2020, Chlorination roasting process for extraction of valuable metals in boron clays, *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 26(7), 1267-1272.

- Grjotheim, K. and Kvande, H., 1993, Introduction to aluminium electrolysis: understanding the Hall Heroult process, *Aluminium -Verlag*.
- Gu, H., Guo, T., Wen, H., Luo, C., Cui, Y., Du, S. and Wang, N., 2020, Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone, *Minerals Engineering*, 145.
- Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J. and He, W., 2016, Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl), *Waste Management*, 51, 227-233
- Güldoğan, Y., 2014, Bayer gıbsiti ve alüminyum tuzlarından yüksek saflıkta alüminyum hidroksit ve alümina üretimi, *Anadolu Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü*, Eskişehir, 95.
- Han, D., Peng, Z., Song, E. and Shen, L., 2022a, Leaching behavior of lithium-rich beneficiation tailings in caustic solution, *JOM*, 74(3), 1027-1034.
- Han, D., Peng, Z., Song, E. and Shen, L., 2022b, Leaching behavior of lithium-rich beneficiation tailings in caustic solution, *JOM*, 74(3), 1027-1034.
- Haupin, W. E., 1983, Electrochemistry of the hall-heroult process for aluminum smelting, *Journal of Chemical Education*, 60, 21.
- Heidari, N. and Momeni, P., 2017, Selective adsorption of lithium ions from Urmia Lake onto aluminum hydroxide, *Environmental Earth Sciences*, 76(16).
- Huang, W. Q., Liu, G. H., Liu, P., Qi, T. G., Li, X. B., Peng, Z. H., and Zhou, Q. S., 2019, Equilibrium concentration of lithium ion in sodium aluminate solution, *Journal of Central South University*, 26(2), 304-311.
- Isupov, V. P., 1999, Intercalation compounds of aluminum hydroxide, *Journal of Structural Chemistry*, 40(5), 672-685.
- Jaskula, B. W., 2024, Lityum, Mineral Commodity Summarie, *U.S. Geological Survey*, 110-111.
- Jaskula, B. W., 2025, Lityum, Mineral Commodity Summaries *U.S. Geological Survey*, 110-111.
- Karpenko, V. Yu., Zhitova, E. S., Pautov, L. A., Agakhanov, A. A., Siidra, O. I., Krzhizhanovskaya, M. G., Rassulov, V. A. and Bocharov, V. N., 2020, Akopovaite, $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$, a new Li member of the hydrotalcite supergroup from Turkestan Range, Kyrgyzstan, *Mineralogical Magazine*, 84(2), 301-311.
- Kavanagh, L., Keohane, J., Cabellos, G. G., Lloyd, A. and Cleary, J., 2018, Global lithium sources-industrial use and future in the electric vehicle industry: A review, *Resources*, 7(3).
- King, H. E., Salisbury, A., Huijsmans, J., Dzade, N. Y. and Plümper, O., 2019, Influence of inorganic solution components on lithium carbonate crystal growth, *Crystal Growth and Design*, 19(12), 6994-7006.
- Klauber, C., Gräfe, M., & Power, G., 2011, Bauxite residue issues: II. options for residue utilization. *Hydrometallurgy*, 108(1-2), 11-32.
- Koech, A. K., Mwandila, G., Mulolani, F. and Mwaanga, P., 2024, Lithium-ion battery fundamentals and exploration of cathode materials: A review, *South African Journal of Chemical Engineering*, 50, 321-339.
- Kropachev, A. and Kalabskiy, I., 2020, Hydrometallurgical preparation of lithium aluminum carbonate hydroxide hydrate ($\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{CO}_3)(\text{OH})_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) from aluminate solution, *Minerals Engineering*, 155.
- Kudryavtsev, P., 2016, Lithium in nature, application, methods of extraction (review), *Journal "Scientific Israel-Technological Advantages*, 18.

- Kvande, H. and Drabløs, P. A., 2014, The aluminum smelting process and innovative alternative technologies, *Journal of Occupational and Environmental Medicine*, 56(5).
- Li, H., Wang, L., Song, Y., Zhang, Z., Zhang, H., Du, A. and He, X., 2023, Significance of current collectors for high performance conventional lithium-ion batteries: A Review, *Advanced Functional Materials*, 33(49).
- Li, H., Zhang, J., Dai, L., Du, L., & Zhu, J., 2024, Process intensification for the synthesis and purification of battery-grade Li_2CO_3 with microfluidics. *Particuology*, 90, 106-117.
- Lide, D. R., 2004, *CRC Hand book of Chemistry and Physics*, 84
- Louw, L.A., 1993, The synthesis of aluminium hydroxide and oxyhydroxide (Master of science), *Civil engineering*, University of Cape Town, 64
- Majumder, R., 2025, Global aluminium demand steadies in 2024, sets up for sustained growth through 2030, <https://www.alcircle.com/news/global-aluminium-demand-steadies-in-2024-sets-up-for-sustained-growth-through-2030>.
- Meyer, F. M., 2004, Availability of bauxite reserves, *Natural Resources Research*, 13(3),161-172.
- Misra, C.,1986, Industrial Alumina Chemicals, *American Chemical Society*, Washington DC, 46.
- Mulwanda, J., Senanayake, G., Oskierski, H., Altarawneh, M. and Dlugogorski, B. Z., 2021. Leaching of lepidolite and recovery of lithium hydroxide from purified alkaline pressure leach liquor by phosphate precipitation and lime addition, *Hydrometallurgy*, 201.
- Murali, A., Vallal, S. A., Sakar, M., Ramesh, R., Devendiran, M. and Suthanthira Vanitha, N., 2021, A Review on green polymer binder-based electrodes and electrolytes for all solid-state li-ion batteries, *International Association of Advanced Materials*, 12(11),1-9.
- Musselman, L. L., 1990, Production processes, properties, and applications for aluminum-containing hydroxides, *Alumina chemicals: Science and technology handbook*, 75-92.
- Nandihalli, N., Chouhan, R. K., Kuchi, R. and Hlova, I. Z., 2024, Aspects of spodumene lithium extraction techniques, *Sustainability*, 16(19), 8513.
- Othmer, K., 2007, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley, 5(26).
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. and Goodenough, J. B., 1997, Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Journal of the Electrochemical Society*, 144(4), 1188–1194.
- Pistilli, M., 2025, Top 10 Aluminum-producing Countries, <https://www.nasdaq.com/articles/top-10-aluminum-producing-countries>. Nasdaq.
- Sanayi Genel Müdürlüğü, 2022, *Alüminyum Sektör Raporu*, 2021.
- Sha, Z., & Huang, W., 2009, Solubility and supersaturation of lithium carbonate in Zabuye Salt Lake Brine, Tibet, *Natural Resources and Environmental*, 15, 202.
- Shin, D. J., Joo, S. H., Lee, D. and Shin, S. M., 2022, Precipitation of lithium phosphate from lithium solution by using sodium phosphate, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 100(12), 3760-3767.
- SMM, 2024, Red mud generation trend across major countries, 2018 to 2023, <https://www.metal.com/en/newscontent/103082883>.
- SMM, 2024, 2023 world alumina production displays a Y-o-Y drop despite the bounce back in H_2 , <https://www.metal.com/en/newscontent/102604786>.

- Song, Y., Zhao, T., He, L., Zhao, Z. and Liu, X., 2019, A promising approach for directly extracting lithium from α -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate, *Hydrometallurgy*, 189.
- Stringfellow, W. T. and Dobson, P. F., 2021, Technology for the recovery of lithium from geothermal brines, *Energies*, 14(20).
- Sun, L., Zhang, S., Zhang, S., Liu, J. and Xiao, K., 2020, Geologic characteristics and potential of bauxite in China. *Ore Geology Reviews*, 120.
- Şensöz, H., Sayın, Z. E., Savaş, M. ve Erdoğan, Y. Emet, Bor Üretim Tesisleri Atıklarının Lityum İçeriğinin İncelenmesi, *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21(6), 1460-1469.
- Tabereaux, A. T. and Peterson, R. D., 2014, Aluminum production, treatise on process, *Metallurgy*, 3(839-917).
- Tarascon, J. M. and Armand, M., 2001, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 414(6861), 359–367.
- Tiihonen, M., Haavanlammi, L., Kinnunen, S. and Kolehmainen, E., 2019, Outotec lithium hydroxide process-a novel direct leach process for the production of battery grade lithium hydroxide monohydrate from calcined spodumene.
- U.S. Geological Survey, 2025, Mineral Commodity Summaries 2025: *Bauxite*. https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2025/mcs2025_bef_2025Feb3.pdf
- Venditti, B., 2024, The World's Largest Lithium Producers in 2023. <https://www.visualcapitalist.com/ranked-the-worlds-largest-lithium-producers-in-2023>.
- Watanabe, M., Kim, S. woog, & Ino, J., 2017, Synthesis of Li_2SiO_3 using novel water-assisted solid state reaction method, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 125(6), 472-475.
- Wefers, K. and Misra, C., 1987, Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Laboratories Pittsburgh, 19, 1-92.
- Whittington, B. I., 1996, The chemistry of CaO and Ca(OH)_2 relating to the Bayer process, *Hydrometallurgy*, 43(1-3), 13-35.
- Wise, D., 2018, Processing hard rock lithium, *Murdoch University*.
- Wood, D. L., Li, J. and Daniel, C., 2018, Prospects for reducing the processing cost of lithium ion batteries, *Journal of Power Sources*, 378, 346-359.
- Xue, S., Zhu, F., Kong, X., Wu, C., Huang, L., Huang, N. and Hartley, W., 2016, A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud), *Environmental Science and Pollution Research*, 23(2), 1120-1132.
- Yalçın, M. G., İlhan, S., Karakurt, C. ve Temur, S., 2005, Türkiye boksit yataklarına yeni bir bakış, *Jeoloji Sempozyumu*, Trabzon.
- Yazıcı, E. Y., Deveci, H. ve Celep, O., 2022, Cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı, *Bilimsel madencilik dergisi*, 105-120.
- Yıldız, E. N., 2016, *TMMOB Maden Mühendisleri Odası*.
- Zaghib, K., Song, X., Guerfi, A., Kostecki, R. and Gauthier, M., 2006, Safe and fast-charging LiFePO_4 battery using LiFePO_4/C nanocomposite, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9(7), A322-A325.
- Zakariyaou, S. Y., Ye, H. and Jiang, C., 2024, Synthesis and characterization of lithium phosphate (Li_3PO_4) as a solid electrolyte, *Batteries*, 10(12).
- Zhou, W., Yao, X., Dong, X., Wang, C. and Xia, Y., 2015, Thin LiF layers as stable interfaces in lithium metal batteries, *Journal of Power Sources*, 273, 981-987.