



**SAPONİTTEN LİTYUM KAZANIMINDA
ULTRASONİK DALGALARIN ETKİSİ
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Bourhane Abdoul Wahid OUEDRAOGO

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

EYLÜL 2025

Bu tez çalışması 224M545 numaralı proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SAPONİTTEN LİTYUM KAZANIMINDA
ULTRASONİK DALGALARIN ETKİSİ

Bourhane Abdoul Wahid OUEDRAOGO

Danışman

Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Eylül 2025

TEZ ONAY SAYFASI

Bourhane Abdoul Wahid OUEDRAOGO tarafından hazırlanan “Saponitten Lityum Kazanımında Ultrasonik Dalgaların Etkisi” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 11 / 09 / 2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

Başkan : Doç. Dr. İbrahim BULDUK
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi İmza

Üye : Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN
Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi İmza

Üye : Doç. Dr. Öykü BİLGİN
Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesiİmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun

.... / ... /2025 tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Bekir YALÇIN

Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

11 / 09 / 2025

Bourhane Abdoul Wahid OUEDRAOGO

İmza

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

SAPONİTTEN LİTYUM KAZANIMINDA ULTRASONİK DALGALARIN ETKİSİ

Bourhane Abdoul Wahid OUEDRAOGO

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Bölümü

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN

Bu çalışmada Türkiye’de yer alan Kütahya Emet bölgesi bor minerali zenginleştirme tesisinin katı atık kili kullanılmıştır. Katı atığın kimyasal analizi sonucu 0,5 mm tane boyutu altında kalan kısmın 1830 ppm lityum içerdiği tespit edilmiştir. Çalışmanın ilk aşamasında ultrasonik homojenizatör kullanılarak numunenin mekanik aktivasyonu sağlanmış ardından saf su ile liç yapılmıştır. İkinci aşamada ise kül fırınında kavurma yöntemi ile termal aktivasyonu sağlanan örneklerin ultrasonik homojenizatör ile de mekanik aktivasyonu sağlanmış ardından 0,4 M sülfürik asit ile liç edilmiştir. Yöntemlerin lityum kazanımına etkisinin değerlendirilmesi amacıyla lityum kazanım verimi ve optimum şartları incelenmiştir.

900°C’de, 1/1 oranında tuz/katı atık numune karışımı kullanılarak gerçekleştirilen termal aktivasyon sonrasında, örneklerin ultrasonik dalgalar (400 KW’a eşit %100 genlik, 5 dk süre) ile mekanik aktivasyonu sağlanmıştır. Son olarak örneklerin 0,4 M sülfürik asit konsantrasyonundaki liç işleminde çözeltiye geçen lityum %96 verim ile elde edilmiş ve katı fazda 74 ppm lityum kaldığı tespit edilmiştir.

2025, x + 72 sayfa

Anahtar Kelimeler: Lityum, Ultrasonik dalga, Mekanik aktivasyon, Kavurma, Termal aktivasyon, Liç.

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

EFFECT OF ULTRASONIC WAVES ON LITHIUM RECOVERY FROM SAPONITE

Bourhane Abdoul Wahid OUEDRAOGO

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Mining Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zehra Ebru SAYIN

In this study, solid waste clay from the boron mineral enrichment facility in the Kütahya Emet region of Turkey was used. Chemical analysis of the solid waste determined that the fraction below 0.5 mm grain size contained 1830 ppm lithium. In the first part of the study, mechanical activation of the sample was achieved using an ultrasonic homogenizer and the obtained samples were leached. In the second part, the samples, which were thermally activated by roasting in a muffle furnace, were further mechanically activated using an ultrasonic homogenizer. The obtained samples were leached with 0.4 M sulfuric acid. In order to evaluate the effect of the methods on lithium recovery, lithium recovery efficiency and optimum conditions were investigated.

After thermal activation at 900°C using a 1/1 ratio salt/solid waste sample mixture, the samples were mechanically activated using ultrasonic waves (100% amplitude equal to 400 KW, duration of 5 min). Finally, in the leaching process of the samples at a 0.4 M sulfuric acid concentration, lithium passing into the solution was obtained with 96% efficiency and it was determined that 74 ppm lithium remained in the solid phase.

2025, x + 72 pages

Key Words: Lithium, Ultrasonic wave, Mechanical activation, Roasting, Thermal activation, Leaching.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarımı yöneten, bu tezi hazırlamama olanak sağlayan, çalışmalarımın her aşamasında destek olan, yardım eden ve sabırlı davranan Sayın Dr. Öğr. Üyesi Zehra Ebru SAYIN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin gerçekleşmesinde 224M545 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Bourhane Abdoul Wahid OUEDRAOGO

Afyonkarahisar 2025

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
RESİMLER DİZİNİ.....	x
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR TARAMASI.....	4
2.1 Lityumun Özellikleri ve Kullanım Alanları	4
2.1.1 Lityumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri	4
2.1.2 Kullanım Alanları	5
2.2 Lityum Mineralleri	9
2.2.1 Silikat Grubu Mineraller	10
2.2.2 Fosfat Grubu Mineraller	11
2.2.3 Smektit Grubu Mineraller	11
2.3 Lityum Kaynakları	11
2.3.1 Birincil Yataklar	12
2.3.2 Tuz Gölleri (Salamuralar) Yatakları	13
2.3.3 Kil Tipi Lityum Kaynakları.....	14
2.3.4 Dünyada Lityum Üretimi	14
2.3.5 Türkiye’de Lityum Üretimi	16
2.4 Saponit Mineralinin Özellikleri.....	17
2.4.1 Kimyasal Bileşimi	18
2.5 Lityum Zenginleştirme Yöntemleri.....	19
2.5.1 Katı Mineral Bazlı Lityum Zenginleştirme Yöntemleri.....	20
2.5.2 Tuzlu Su Çözelti (Salamura) Tipi Lityum Zenginleştirme Yöntemi	21

2.5.3	Lityumlu Kil Minerallerinin Zenginleştirme Yöntemleri.....	22
2.6	Ultrasonik Dalgalar	23
2.6.1	Tanım ve Genel Bilgiler	24
2.6.2	Ultrasonik Dalga Çeşitleri.....	25
2.6.3	Ultrasonik Dalgaların Kullanım Alanları	25
2.6.4	Kavitasyon Olayı.....	27
2.6.4.1	Akustik Kavitasyon Etkileri	27
2.6.4.2	Kavitasyonun Malzeme Üzerindeki Etkileri	28
3.	MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1	Materyal	29
3.1.1	Numune Alma ve Boyut Küçültme	29
3.1.2	Karakterizasyon Çalışmaları	30
3.1.2.1	Lityum kimyasal analizi	30
3.1.2.2	Genel Kimyasal Analiz.....	31
3.1.2.3	X-Ray Difraksiyon (XRD) Analizi	32
3.1.2.4	Yüzey Alanı Analizi (BET yöntemi).....	33
3.1.2.5	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (TG/DSC) Analizi.....	33
3.2	Metot	34
3.2.1	Termal Aktivasyon	35
3.2.2	Mekanik Aktivasyon	36
3.2.3	Liç.....	38
3.2.3.1	Su liçi.....	38
3.2.3.2	Asit liçi	39
4.	BULGULAR	40
4.1	Mekanik Aktivasyon ile Su Liçi Çalışmaları	40
4.2	Mekanik Aktivasyon ile Asit Liçi Çalışmaları	41
4.3	Termal Aktivasyon Çalışmaları	43
4.3.1	XRD Analizleri ile Termal Aktivasyonun Değerlendirmesi.....	43
4.3.2	SEM Analiz Sonuçları ile Termal Aktivasyonun Değerlendirmesi.....	46
4.3.3	BET Analiz Sonuçları ile Termal Aktivasyonun Değerlendirilmesi	52
4.4	Liç Çalışmaları	53
4.4.1	Kavurma Süresi ve Karışım Oranının Lityum Kazanımındaki Etkisi.....	53
4.4.2	Sıcaklık ve Kavurma Süresinin Kazanıma Etkisi	55

4.4.3	Mekanik Aktivasyon Süresinin Liç Verimine Etkisi	56
4.4.4	Kavurulan Numunelerde Liç Yönteminin Verime Etkisi	57
5.	SONUÇ VE TARTIŞMALAR	59
6.	KAYNAKLAR	63
	ÖZGEÇMİŞ	72



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Li	Lityum
LiCO ₃	Lityum karbonat
LiOH	Lityum hidroksit
Li ₂ O	Lityum oksit
H ₂ SO ₄	Sülfürik asit
M	Molar
Hz	Hertz
B ₂ O ₃	Bor trioksit

Kısaltmalar

Ult	Ultrasonik dalga
Gt	Giga ton
pm	Pikometre
ppm	Milyonda bir
LFP	Lityum demir fosfat
dk	Dakika

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Lityumun kullanıldığı sektöre göre dağılımı	9
Şekil 2.2 Saponitin kristal yapısının şematik gösterimi	18
Şekil 2.3 Sert kayaç lityum zenginleştirme genel akım şeması.	21
Şekil 2.4 Seslerin frekans aralıkları.	24
Şekil 3.1 Numunenin XRD analiz sonucu belirlenen mineralojik kompozisyon.	32
Şekil 3.2 Numunenin TG/DSC analizleri.....	33
Şekil 3.3 Yapılan çalışmaları özetleyen akım şeması.....	34
Şekil 4.1 Mekanik aktivasyon ile su liçi çalışma sonuçları.	40
Şekil 4.2 Mekanik aktivasyon ile asit liçi çalışma sonuçları.	41
Şekil 4.3 Mekanik aktivasyon ile su liçi ve asit liçinin karşılaştırılması.	42
Şekil 4.4 30 dk süre ile termal aktivasyona tabi tutulan örneklerin XRD grafiği.....	44
Şekil 4.5 60 dk süre ile termal aktivasyona tabi tutulan örneklerin XRD grafiği.....	45
Şekil 4.6 90 dk süre ile termal aktivasyona tabi tutulan örneklerin XRD grafiği.....	46
Şekil 4.7 S3 (800-30 dk) ve S4 (900-30dk) numunelerin SEM görüntüleri.	48
Şekil 4.8 S7 (800-60 dk) ve S8 (900-60dk) numunelerin SEM görüntüleri.	49
Şekil 4.9 S11 (800-90 dk) ve S12 (900-90 dk) SEM görüntüleri.	50
Şekil 4.10 S20 (1000-30 dk) ve S21 (1000-60 dk) numunelerin SEM görüntüleri.	51
Şekil 4.11 Kavurma süresinin ve karışım oranının liçe etkisi.	54
Şekil 4.12 Kavurma sıcaklığı ve süresinin lityum kazanımına etkisi.	55
Şekil 4.13 Mekanik aktivasyon süresinin liç verimine etkisi.....	56
Şekil 4.14 Yöntem verimlerinin karşılaştırılması.	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Lityumun fiziksel özellikleri.....	4
Çizelge 2.2 Lityumun kimyasal özellikleri	5
Çizelge 2.3 Lityum kaynakların kıyaslanması.....	14
Çizelge 2.4 Bilinen bazı önemli lityum rezervler	15
Çizelge 2.5 Lityum üretici ülkeleri ve tahmini üretimler.....	16
Çizelge 3.1. Numunenin elek fraksiyonlarına göre kimyasal analizi	31
Çizelge 3.2. Deney numunesinin genel kimyasal analizi.....	32
Çizelge 3.3. Termal aktivasyon deneylerinin değişkenleri.	36
Çizelge 3.4 Ultrasonik dalgalar ile mekanik aktivasyon çalışma parametreleri.	38
Çizelge 4.1 XRD analizine gönderilen numunelerin kodları ve deney değişkenleri.	43
Çizelge 4.2 SEM analiz numunelerinin kodları.	47
Çizelge 4.3 BET analize gönderilen numune kodları ve uygulanan işlemler.	52
Çizelge 4.4 Bet analiz numunelerin kodları ve sonuçları.	53

RESİMLER DİZİNİ

Sayfa

Resim 3.1	Numune hazırlama çalışmalarında kullanılan kavanozlu numune bölücü.	30
Resim 3.2	Termal aktivasyon işlemlerinde kullanılan kül fırını.....	35
Resim 3.3	Mekanik aktivasyonda kullanılan Hielscher UP400S ultrasonik homojenizatör. ..	37
Resim 3.4	Deneylerin gerçekleştirildiği manyetik karıştırıcılar ve süzme düzeneği.....	39



1. GİRİŞ

Alkali metaller grubunda yer alan lityum, son yıllarda modern toplumların gelişiminde hayati bir unsur hâline gelmiştir (Kesler vd. 2012). Özellikle lityum-iyon tipi şarj edilebilir piller, günümüzde neredeyse tüm cep telefonlarında, dizüstü bilgisayarlarda ve giderek artan şekilde elektrikli araçlarda kullanılmaktadır (Zubi vd. 2018).

Lityum yalnızca enerji sektöründe değil; cam ve seramik üretimi, yağlayıcı greslerin imalatı gibi çeşitli endüstriyel alanlarda da önemli rol oynamaktadır (Meshram vd. 2014). Havacılık, eczacılık ve hatta nükleer sanayi gibi ileri teknoloji gerektiren alanlarda da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çok yönlü kullanım alanları sayesinde lityum, günümüz ekonomisinde stratejik ve kritik bir metal olarak değerlendirilmektedir (Vikström vd. 2013).

Küresel ölçekte fosil yakıt rezervlerinin tükenmesi ve iklim değişikliğinin olumsuz etkileri yenilenebilir enerji ve ulaşım teknolojilerine yönelimi hızlandırmıştır. Bu doğrultuda, klasik içten yanmalı motorlara alternatif olarak elektrikli araçlar ön plana çıkmakta; aynı zamanda doğası gereği süreksiz olan yenilenebilir enerji kaynakları (güneş, rüzgâr) için güvenilir enerji depolama çözümlerine ihtiyaç artmaktadır (Armand ve Tarascon 2008). Her iki alanda da lityum bazlı bataryalar öncelikli çözüm olarak kabul edilmektedir. Lityuma olan küresel talebin sürekli artması, son yıllarda elektrikli araçların bataryaları ve enerji depolama teknolojilerinde stratejik bir metal olarak kullanılması nedeniyle alternatif kaynakların değerlendirilmesini öncelikli bir hale getirmiştir (Flexer vd. 2018).

Günümüzde lityum üretimi ağırlıklı olarak tuzlu su kaynakları (örneğin Güney Amerika'daki "lityum üçgeni") ve sert kayaç yatakları (spodümen gibi) üzerinden gerçekleştirilmektedir (Flexer vd. 2018). Lakin bu geleneksel kaynakların sınırlı oluşu, üretim süreçlerinin çevresel etkileri ve artan küresel talep, alternatif lityum kaynaklarının da araştırılmasını zorunlu hâle getirmiştir (Meshram vd. 2014). Bu doğrultuda, kil minerallerinin dikkat çeken bir potansiyele sahip olduğu bilinmektedir (Sun vd. 2019).

Saponit, smektit grubu kil mineralleri arasında yer almakta olup, bünyesinde lityum barındıran yapısıyla alternatif bir lityum kaynağı olarak değerlendirilmektedir (Rudnick ve Gao 2014). Helvacı (2018), Türkiye borat yataklarında gang minerali olarak isimlendirilen ve bor üretim sonrası ayrılan killerin içerisinde %0,17-%0,58 tenör aralığında Li_2O

bulunduğunu, bu yatakların baskın olarak hektorit tipi smektitlerden oluştuğunu belirtmiştir. Bor mineralleri ile birlikte genellikle smektit kil minerallerinin bulunduğu ve bor yataklarının düşük oranlarda lityum içerdiği çeşitli araştırmalarda da mevcuttur. Emet-Hisarcık’da bulunan -kalsiyum kökenli bor olarak ifade edilen kolemanit sahasındaki- killerle yapılan çalışmalarda içerikte bulunan kil minerallerinin %60-90 oranında smektit minerallerinden Li içerikli saponit olduğu tespit edilmiştir (Çolak 1997, Çolak vd. 2000, Sayın vd. 2023). Diğer kil mineralleri gibi ince taneli yapısı, yüksek yüzey alanı ve iyon değişim kapasitesi sayesinde hem fiziksel hem kimyasal olarak işlenebilirliği yüksektir. Ancak saponitten lityum kazanımı, klasik liç yöntemlerine göre daha karmaşık süreçler gerektirmekte ve verimlilik açısından hâlâ araştırılmaya açıktır. Bu nedenle, saponit gibi kil bazlı kaynaklardan lityum kazanımını artıracak yeni yöntemlerin geliştirilmesi hem ekonomik hem de stratejik açıdan büyük önem taşımaktadır. Özellikle Türkiye gibi önemli kil rezervlerine sahip ülkelerde, bu tür kaynakların etkin bir şekilde değerlendirilmesi yerli lityum üretimini artırarak dışa bağımlılığı azaltma potansiyeli taşımaktadır.

Termal aktivasyon, yüksek sıcaklık uygulanarak minerallerin yapısal özelliklerini değiştirip lityumun serbestleşmesini amaçlayan bir yöntemdir. Özellikle lityum içeren kil mineralleri ve spodümen gibi minerallerin zenginleştirilmesinde bu ön işlem kritik bir aşamadır. Kil minerallerinde termal işlem sırasında kristal yapısındaki suyun uzaklaştırılması, yapıdaki bozulmalar ve faz dönüşümleri meydana gelir; bu da liç aşamasında lityum iyonlarının çözeltiye geçişini kolaylaştırır.

Mekanik aktivasyon, minerallerin öğütülmesi veya farklı fiziksel yöntemlerle yüzey alanının artırılması ve kristal örgünün bozulması esasına dayanır. Bu süreç, iyonların katı fazdan çözeltiye geçişini kolaylaştırarak liç verimini yükseltmektedir. Son yıllarda mekanik aktivasyon yöntemleri arasında öne çıkan ultrasonik dalgalar, sıvı ortamda kavitasyon etkisi yaratarak lokal yüksek sıcaklık ve basınç alanları oluşturmaktadır. Bu etki, mineral yüzeylerinde mikro çatlakların gelişmesine, parçacıkların daha iyi dağılmasına ve reaksiyon kinetiklerinin hızlanmasına katkıda bulunur. Dolayısıyla, ultrasonik dalga destekli liç yöntemleri, düşük tenörlü ve ince taneli lityum kaynaklarının değerlendirilmesinde umut vadeden bir yaklaşım olarak görülmektedir.

Çalışmamızda Türkiye’de, Kütahya Emet bölgesi bor minerali zenginleştirme tesisi katı atık kil numunesi kullanılmıştır. Smektit grubu kil minerallerinden saponit olan bu katı atıktan

lityum kazanımında **ultrasonik dalgaların** etkisi araştırılarak, geleneksel yöntemlerle kıyaslandığında liç verimini arttırabilecek bir yaklaşım sunulması hedeflenmektedir. Ultrasonik dalgalar; partiküllerin daha iyi dağılmasını sağlama, yüzey alanını artırma ve kristal yapıların bozulmasını kolaylaştırma gibi avantajlarıyla liç verimini önemli ölçüde artırma potansiyeline sahiptir.

Bu doğrultuda üç farklı deneysel yaklaşım izlenmiştir: (1) örneklerinin doğrudan su liçine tabi tutulması; (2) numunenin ultrasonik homojenizatör ile mekanik olarak aktive edilmesi ve ardından liç edilmesi; (3) örneklerin önce kül fırınında kavurulması ile termal aktivasyonunun sağlanması, ardından ultrasonik dalgalar vasıtasıyla mekanik aktivasyona tabi tutulması ve son olarak liç edilmesi.

Çalışmada bu üç yöntemin karşılaştırılması yapılarak, ultrasonik dalga uygulamalarının lityum ekstraksiyonundaki etkinliği araştırılmıştır. Böylelikle düşük tenörlü kil yataklarının bile ekonomik olarak değerlendirilebileceği, sürdürülebilir alternatif bir süreç geliştirilmesi amaçlanmaktadır.

2. LİTERATÜR TARAMASI

2.1 Lityumun Özellikleri ve Kullanım Alanları

2.1.1 Lityumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Lityum, periyodik cetvelde en hafif metal olarak öne çıkmaktadır ve 180,54°C'de erimekte 1342°C'de ise kaynamaktadır. Oda sıcaklığında (20 °C) ölçüldüğünde yoğunluğu yalnızca 0,534 g/cm³'tür ve tek değerliklidir (Greenwood ve Earnshaw 2012).

Kristal yapısı merkezlenmiş kübik düzendedir. Atom kütesinin 6,94 g /mol olması ve atom yarıçapının görece büyük olması, bu elementi katı hâlde bulunan en az yoğunluklu element konumuna getirmektedir (U.S. Geological Survey [USGS] 2024).

Lityumun dikkat çeken diğer bir özelliği, tüm katı elementler arasında en yüksek özgül ısıya sahip olmasıdır. Bu da onu bazı ısı uygulamalarda önemli hale getirmektedir (Lide 2004). Gümüş rengindeki parlak yüzeyi, hava ile temas ettiğinde oksitlenerek matlaşmaktadır. Alkali metaller grubunda yer alan lityum, su ile reaksiyona girdiğinde hidrojen gazı açığa çıkarır; ancak bu tepkimesi sodyuma kıyasla daha yavaş gerçekleşmektedir (Atkins ve Jones 2010).

Alev testlerinde lityum, alevi karakteristik olarak kırmızımsı-mor (kızıl) bir renge boyamaktadır. Metal doğrudan yandığında parlak beyaz bir ışık yayan lityum elementi yüksek yanıcılığı ve kimyasal olarak aktif yapısıyla, özel saklama ve kullanım koşulları gerektirmektedir (Haynes 2014). Fiziksel ve kimyasal özellikler sırasıyla Çizelge 2.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.1 Lityumun fiziksel özellikleri

Yoğunluğu	0.535 g/ml
Erime noktası	180,54°C (453.69K)
Kaynama noktası	1342°C (1615K)
Molar hacmi	13.02 ml/mol
Mineral sertliği	0.6 (Mohs)
Isı iletkenliği	300K: 0.85 W cm ⁻¹ K ⁻¹
Buharlaşma entalpisi	147 kJ mol ⁻¹
Atomlaşma entalpisi	159 kJ mol ⁻¹

Çizelge 2.2 Lityumun kimyasal özellikleri

Elektronik konfigürasyonu	[He].2s ¹
Kabuk yapısı	2.1
Elektron ilgisi	59.6 kJmol ⁻¹
Elektronegatiflik	0.98 (Pauling birimine göre) 0.89 (Sanderson elektronegatifliğine göre)
Atomik yarıçapı	145 pm (167 pm hesaplama ile)
Oksidasyon sayısı	1
Özgül ısı	3.582 J g ⁻¹ K ⁻¹ .

2.1.2 Kullanım Alanları

Lityum ve bileşikleri, uzun yıllar boyunca öncelikle kimyasal akım kaynaklarının üretiminde kullanılmıştır. Geçen yüzyılın ortalarından itibaren lityum hidroksit, alkali pillerin elektrolitlerine eklenmeye başlanmıştır. Bu nedenlerden dolayı lityumun son dönemdeki en önemli uygulamasının enerji depolama sistemleri olduğunu ortaya koymaktadır.

Son yıllarda lityum esaslı enerji kaynaklarının uygulama alanı önemli ölçüde genişlemiştir. Özellikle cep telefonları ve diğer küçük ölçekli elektronik cihazların çalışması için gerekli olan lityum bataryaların geliştirilmesi, bu alanın günümüzde hızlı büyümesini sağlamıştır.

Lityumun yeni nesil bataryalardaki kullanımı, katı ve sıvı elektrolitlerin uygulanmasıyla çeşitlilik göstermektedir. Katı elektrolitli elektrokimyasal hücreler arasında lityum-bizmut, lityum-bakır oksit, lityum dioksit-manganez, lityum-iyot-kurşun, lityum-tiyonil-klorür, lityum-oksit-vanadyum, lityum-flor-bakır ve lityum dioksit-kükürt esaslı sistemler yer almaktadır (Liu vd. 2014).

Sıvı elektrolitlerde ise genellikle organik polar çözücüler kullanılır; tetrahidrofuran, propilen karbonat, metil format ve asetonitril iyonik iletkenliği ve elektrokimyasal kararlılığı artırmaktadır. Katot malzemeleri açısından ise lityum kobaltat (LiCoO₂) ve lityum nikelat (LiNiO₂) yüksek özgül kapasite ve uzun çevrim ömrü ile öne çıkmaktadır. Endüstriyel ölçekte üretilen lityum-iyon bataryalarda LiCoO₂ ve LiNiO₂ temelli katı çözeltiler, yapısındaki lityum-manganez oksit (LiMn₂O₄), olivin yapılı lityum-demir fosfat (LiFePO₄) ve karbon kaplı lityum molibdat nanotüpleri kullanılmaktadır. Son gruptaki nanotüplerin yalnızca katot

malzemesi değil, aynı zamanda anot olarak da potansiyel kullanım alanı bulunmaktadır (Liu vd. 2019).

Katı elektrolitler açısından lityum β -alümina (lityum alümina), sodyum ve sezyum β -alümina sistemleriyle birlikte yüksek iyon iletkenliği sağlayan en etkili malzemelerden biri olarak öne çıkmaktadır (Wietelmann ve Bauer 2012).

Ayrıca, lityum hidroksit alkali pil elektrolitlerinde kritik bir bileşen görevi görmekte; ilavesi demir-nikel, nikel-kadmiyum veya nikel-çinko tipli şarj edilebilir bataryaların kapasitesini %12 oranında artırmakta, özgül direncini %21 iyileştirmekte ve nikel-demir bataryaların kullanım ömrünü 2–3 kat uzatmaktadır (Wietelmann ve Bauer 2012).

Lityum ve bileşikleri, kimyasal akım kaynaklarının ardından seramik ve cam endüstrisinde ikinci en önemli uygulama alanına sahiptir. Özellikle lityum alüminat ve lityum silikat bazlı seramikler, oda sıcaklığında sertleşen yapıları sayesinde askeri ekipman, metalurji ve uzun vadede füzyon enerjisi uygulamalarında kullanılmaktadır. Silisyum karbür lifleriyle güçlendirilmiş lityum-alüminyum-silikat esaslı camlar ise olağanüstü mekanik dayanıklılık sergiler (Kudryavtsev 2016)

Lityum bileşikleri, cam üretiminde kimyasal direnç, ultraviyole veya kızılötesi ışın geçirgenliği ve ışığa duyarlılık gibi özelliklerin geliştirilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Lityumun bu tür katkıları, yüksek kaliteli seramiklerin üretimine önemli katkı sağlar. Özellikle yüksek gerilimli porselen bileşimlerinde ve jet motorlarının yanma odaları ve nozullarının (benzin püskürtme delikleri) ömrünü uzatmak için kullanılan, olağanüstü ısı dayanımı gösteren özel seramik kaplamalarda lityum yer almaktadır (Kudryavtsev 2016).

Emayelerde lityum bileşikleri, eriyik viskozitesini düşürerek ince ve düzgün kaplamaların oluşmasını kolaylaştırır; ayrıca yüksek kaliteli sırların üretiminde kritik bir bileşen olarak kullanılır (Höland ve Beall 2019, Erayvaz ve Derun). Seramik camlarında ve fayanslarda lityum karbonatın katkısı, camın erime sıcaklığını düşürerek daha homojen bir yapının oluşmasını sağlar (Kingery vd. 1976, Braga 2019). Şeffaflık ve parlaklık artarken, düşük termal genleşme sayesinde ani sıcaklık değişimlerine karşı dayanıklılık yükselir.

Fayans ve karolarda lityum bileşikleri, mekanik dayanıklılık ve sertliği artırırken renk ve şekil stabilitesinin korunmasına yardımcı olur (Höland ve Beall 2019). Seramik hamurlarında pişirme sıcaklığının düşürülmesi, enerji tasarrufu ve maliyet avantajı sağlar; ayrıca hamurun işlenebilirliği artar ve homojen, pürüzsüz bir yapı elde edilir (Kingery vd. 1976, Braga 2019). İnce seramikler ve elektrik izolatörlerinde lityum karbonat, di-elektrik özelliklerin iyileştirilmesini sağlayarak hassas üretime olanak verir (Erayvaz ve Derun 2021). Glazür ve kaplamalarda ise erime noktası düşürülür, yüzey daha parlak ve düzgün olur; kaplamalar dış etkenlere karşı dayanıklı hâle gelir (Höland ve Beall 2019).

Lityum oksit ve karbonat, silikat endüstrisinde özel cam türleri üretiminde ve porselen kaplamaların uygulanmasında önemli rol oynar. Lityum oksit, silisyum dioksit işlenirken erime noktası ve eriyik viskozitesini düşürerek glazür kaplamaların fiziksel özelliklerini iyileştirir ve termal genleşme katsayılarını azaltır. Genellikle lityum karbonat (Li_2CO_3) kullanılır, çünkü ısıtıldığında okside dönüşür ve cam üretiminde efektif bir katkı sağlar. Sıvı lityum camı, tonaj açısından en yaygın lityum ürünlerinden biridir ve inşaat sektöründe çeşitli silikat çimentolarında yaygın olarak kullanılır (Erayvaz ve Derun 2021). Metalurjide ise döküm kalıplarının bağlayıcısı olarak görev yapar (Höland ve Beall 2019).

Lityum silikatlar, 150–200°C civarında nem kaybettiklerinde suda çözünmeyen formlara dönüşerek hızlıca su geçirmez hâle gelir. Lityum polisilikat çözeltileri, çinko korozyon önleyici kaplamalarında bağlayıcı olarak kullanılır ve boyaların stabilite ve depolanabilirliğini artırır. Ayrıca bu çözeltiler, optik cihazlar dahil olmak üzere çeşitli yüzeylerde ince silika filmleri oluşturmak için uygundur. Lityum hidroksit, lityum silikat veya polisilikat, sodyum veya potasyum silikat sistemlerine eklenerek özelliklerini modifiye edebilir ve performanslarını artırabilir (Kudryavtsev 2016).

Tıp alanında, taşınabilir ve hassas çalışan cihazlarda enerji kaynağı olarak lityum-iyon piller tercih edilmektedir. Özellikle defibrilatörler, infüzyon pompaları, işitme cihazları ve mobil tıbbi monitörler gibi hayati cihazların güvenli şekilde çalışmasını sağlamak için bu piller kullanılmaktadır (Goodenough ve Park 2013).

Savunma ve havacılık sanayileri, lityumun sunduğu hafiflik, yüksek özgül enerji ve güvenilir enerji dönüşüm kapasitesinden yoğun biçimde yararlanmaktadır (Armand ve Tarascon 2008, Nykaza vd. 2016). Uydular, insansız hava araçları ve askeri sistemlerde kullanılan taşınabilir

enerji birimlerinde lityum-iyon bataryalar, yüksek enerji yoğunluğu ve uzun çevrim ömrü sayesinde zorlu çevresel koşullarda dahi kararlı performans göstermektedir (Goodenough ve Park 2013).

Kablosuz elektrikli el aletlerinde de lityum-iyon bataryaların kullanımı giderek yaygınlaşmaktadır. Bu piller, yüksek güç çıkışı ve hızlı şarj kabiliyeti ile hem profesyonel kullanıcıların hem de bireysel kullanıcıların beklentilerine yanıt vermektedir.

Denizcilik alanında, elektrikli deniz araçlarında ve navigasyon sistemlerinde lityum pillerin tercih edilme nedeni hem zorlu deniz koşullarına dayanıklılık hem de yüksek enerji yoğunluğudur. Bu özellikler, sürdürülebilir deniz taşımacılığına önemli katkılar sunmaktadır.

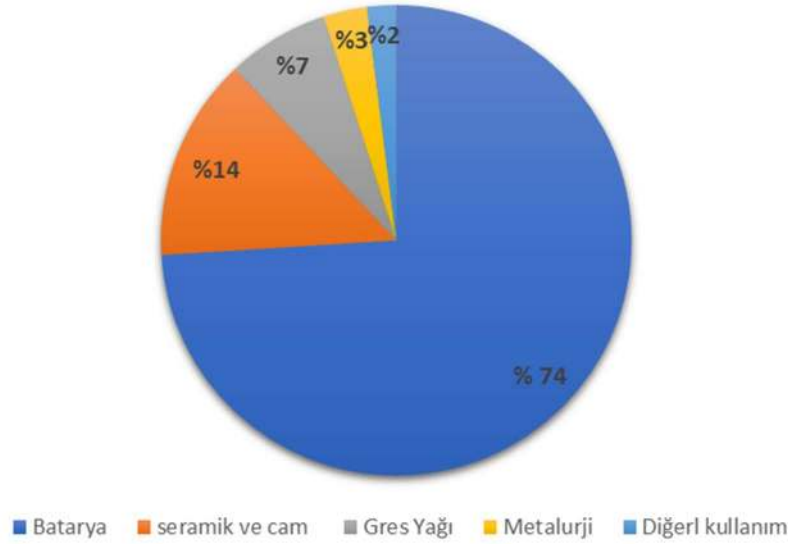
Robotik teknolojilerde hem endüstriyel hem de ev içi uygulamalarda lityum-iyon pillerin sağladığı esneklik, uzun çalışma süresi ve kompakt yapı avantajları önemli rol oynamaktadır. Temizlik robotlarından üretim hattı robotlarına kadar birçok sistem bu teknolojiye dayanmaktadır.

Telekomünikasyon altyapılarında ve yedek enerji sistemlerinde lityum bazlı bataryalar, kesintisiz enerji akışı sağlamak amacıyla kullanılmaktadır. Özellikle veri merkezleri, baz istasyonları ve hastane sistemleri gibi kritik alanlarda, elektrik kesintilerine karşı güvenilir bir çözüm sunmaktadır.

Endüstriyel alanda lityum bromür, güçlü bir su buharı emici ve hava nemi düzenleyici olarak kullanılmaktadır. Bu özellikleri sayesinde, hava koşullandırma, nem alma ve soğutma sistemlerinde yaygın biçimde değerlendirilmektedir. Lityum ve bazı bileşikleri ayrıca yüksek yanma hızı ve yüksek kalorifik değerleri nedeniyle roket, uçak ve denizaltı yakıtlarında tercih edilmektedir (Gonzalez-Garcia vd. 2018).

Tarımda lityum bileşikleri, “lityum gübresi” olarak kullanılmakta ve domates çürümesi ile buğday pas hastalığını önlemeye yardımcı olmaktadır. Alüminyum üretiminde lityum tuzları, eritilmiş tuzların akışkanlığını artırmakta, elektroliz verimliliğini yükseltmekte ve enerji tasarrufu sağlamaktadır (Kabata-Pendias ve Mukherjee 2007). Organik lityum bileşikleri, örneğin bütill lityum, başlatıcı olarak kullanılmakta ve yüksek ile düşük sıcaklıklarda kauçuk

contalar, lastikler ve polimerik malzemelerin üretiminde önemli katkılar sağlamaktadır (Braga 2019). Bu kullanımları özeti Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 Lityumun kullanıldığı sektöre göre dağılımı (USGS 2023)

2.2 Lityum Mineralleri

Lityum doğada geniş bir dağılım göstermekte olup başlıca mineraller, killer, tuzlu sular (salamuralar), deniz suyu ve jeotermal akışkanlarda bulunmaktadır. Yerkabuğundaki ortalama lityum içeriği 20-70 ppm arasında olup, bu değer kayaç türlerine göre değişmektedir; magmatik kayaçlarda genellikle 30–40 ppm, sedimanter kayaçlarda ise 50 ppm’in üzerinde değerler raporlanmaktadır (Rudnick ve Gao 2014). Küresel değerlendirmelere göre deniz suyunda lityum konsantrasyonu yaklaşık 0,17 ppm düzeyindedir ve toplam rezervin 200 Gt’un üzerinde olduğu tahmin edilmektedir (Schlesinger vd. 2021). Jeotermal akışkanlar ve petrol sahası salamuralarından ise lityum içerikleri çok daha yüksektir; 100–1 000 ppm aralığında değerler söz konusudur (Vikström vd. 2013).

En zengin doğal kaynaklar ise tuzlu göl sularıdır. Özellikle Şili’deki Salar de Atacama ve Bolivya’daki Salar de Uyuni sahalarında lityum konsantrasyonları 2 500–3 000 ppm seviyelerine ulaşmakta ve bu bölgeler dünya rezervlerinin önemli bir kısmını oluşturmaktadır (Flexer vd. 2018). 150’den fazla lityum minerali tanımlanmış olmasına rağmen bunların yalnızca birkaç tanesi (spodümen, lepidolit, petalit ve hektorit) ekonomik açıdan önem

taşımaktadır. Günümüzde küresel ölçekte lityum üretimi büyük oranda sert kaya yatakları ile tuzlu göl salamuralarına dayanmaktadır (Wietelmann ve Bauer 2012).

Lityum mineralleri, özellikle pegmatit kökenli oluşumlarda yoğunlaşan ve farklı mineral gruplarında çeşitlilik gösteren önemli doğal kaynaklardır (Roda-Robles vd. 2016). Literatürde bu mineraller üç ana grupta incelenmektedir; silikatlar, fosfatlar ve turmalin grubuna ait mineraller (Pavlyshyn ve Cherniyenko 2024). Silikatlar arasında spodümen, petalit ve lepidolit en sık rastlanan mineraller olup, ekonomik açıdan da başlıca lityum hammaddelerini oluştururlar. Fosfat grubunda montebrasit, amblygonit ve litiophilite öne çıkarken, turmalin grubundan elbait daha nadir gözlenmektedir (Yang vd. 2022). Bu minerallerin mineralojik özellikleri, içerdiği Li_2O oranları ve pegmatitlerin evrimsel süreçlerindeki kristalleşme sıraları, lityum kazanım yöntemlerinin geliştirilmesi açısından kritik öneme sahiptir (Sousa vd. 2019). Her lityum mineral grubun en önemli mineral veya mineralleri bir sonraki bölümlerde incelenmiştir.

2.2.1 Silikat Grubu Mineraller

Spodümen, lityum mineralleri arasında ekonomik olarak en önemli mineraldir ve genellikle granit ve pegmatit oluşumları ile ilişkilidir. Kimyasal formülü $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ olan bu mineral, beta ve gama ışınları için de uygun bir alüminosilikat olarak nötron dozimetresi potansiyeline sahiptir (Lima vd. 2014). Doğal kristalleri prizmatik kafes sisteminde kristallenir ve mat ile camsı parlaklık arasında değişebilir. Mineralin içeriğinde demir, sodyum, manganez, titanyum ve krom gibi safsızlıklar bulunabilir ve bu da renk çeşitliliğini etkiler (Zhou vd. 2020). Sertliği 6,5-7, yoğunluğu ise $3,1\text{-}3,2 \text{ g/cm}^3$ 'tür. Spodümen pegmatit yataklarında kuvars, feldspat ve mika gibi silikat mineralleri ile birlikte yer alır (Tadesse vd. 2019). Dünyada yüksek tenörlü lityum konsantresi üretimi açısından önde gelen rezerv, Batı Avustralya'da Greenbushes kasabasında yer almaktadır (Garret 2004).

Lityum mika grubu minerali olan lepidolit, $\text{K}[\text{Li,Al}]_3[\text{Al,Si}]_4\text{O}_{10} [\text{F, OH}]_2$ formülüne sahiptir. Yoğunluğu $2,8\text{-}3 \text{ g/cm}^3$ ve Mohs sertliği 2,5-3 arasında değişir. Lityum içeriği (%3,3-7,74 Li_2O), ekonomik olarak üretilebilir seviyededir (Garret 2004). Lila, pembe veya grimsi mor renklere sahip olan mineral, aynı zamanda %3-5 arasında rubidyum ve sezyum oksit içerebilir (Kunasz 2006, Wietelmann ve Bauer 2012). Lepidolit genellikle kuvars, kalsit, muskovit ve feldspat ile birlikte bulunur (Tadesse vd. 2019).

Petalit, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ formülüne sahip ve monoklinik sistemde kristallenen bir mineraldir. Li_2O içeriği ortalama %3,5-4,5 arasında olup teorik olarak %4,9'a kadar çıkabilir. Gri, beyaz veya kırmızımsı tonlarda görülebilir. Yoğunluğu $2,4 \text{ g/cm}^3$ ve Mohs sertliği 6,5'tir. Yüksek sıcaklıklarda (yaklaşık 1100°C) Si_2O ve β -spodümen ile birlikte bileşenlerine ayrışabilir (Garret 2004, Kunasz 2006, Wietelmann ve Bauer 2012).

2.2.2 Fosfat Grubu Mineraller

Ambigonit, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{LiF}$ formüllü, kompleks yapıda bir lityum fosfat mineralidir. Süt beyazından griye, bazen kahverengi veya yeşil tonlara kadar değişen renkler gösterebilir ve inci parlaklığı vardır. Yoğunluğu 3 g/cm^3 , Mohs sertliği ise 5,5-6 arasında değişir. Ekonomik olarak üretilebilir Li_2O tenörü %7-9'dur. Ambigonit, yaygın yataklarda nadiren gözlenir ve genellikle lityum mineralleri ile ilişkili mercekli birikintilerde bulunur. Asidik ortamlarda nispeten çözünür ve günümüzde lityum karbonat üretimi için uygun bir hammadde kaynağı değildir (Garret 2004, Kunasz 2006, Wietelmann ve Bauer 2012).

2.2.3 Smektit Grubu Mineraller

Saponit, $(\text{Ca},\text{Na})_{0,3}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ formülüne sahip ve smektit grubunun yaygın üyelerinden biridir. Montmorillonit ve nontronit ile birlikte bulunur. Yeryüzünde yaygın dağılımı, geniş yüzey alanı ve termal kararlılığı hem sentetik hem doğal saponitlerin endüstride kullanımını artırmıştır (Zhou vd. 2019). Bu mineralin yüksek katyon değişim kapasitesi, şişme ve reolojik özellikler, hidrasyon/dehidrasyon yetenekleri ve çeşitli inorganik/organik reaktiflerle reaksiyona girme yetenekleri dikkat çekicidir (Meyer vd. 2020). Tri-oktahedral sistemde kristallenir. Türkiye'de Emet bölgesi killlerinde yapılan çalışmalarda, saponit minerallerinin Li içerikli olduğu ve %0,17–0,26 Li_2O tenörüne sahip olduğu tespit edilmiştir (Helvacı vd. 2004).

2.3 Lityum Kaynakları

Lityum, yer kabuğunda dağınık şekilde bulunan bir element olmasına rağmen, ekonomik olarak işletilebilir nitelikteki kaynakları sınırlı jeolojik ortamlarda yoğunlaşmaktadır. Bu kaynaklar, oluşum süreçleri, mineralojik özellikleri, zenginleşme ortamları ve ekonomik işletilebilirlik düzeylerine göre çeşitli gruplarda incelenmektedir. Bu kapsamda, lityumun yer

aldığı farklı doğal rezervuarlar, hem jeolojik süreçlerin bir ürünü olarak hem de endüstriyel üretim stratejileri açısından dikkatle ele alınmalıdır.

2.3.1 Birincil Yataklar

Lityumun birincil yatakları, bu elementin katı halde bulunduğu ve magmatik kökenli kayalar olan pegmatitlerde yer alan mineral yataklarını ifade eder. Lityumun pegmatitlerdeki oluşumu, birincil katı cevher tipi yataklar arasında yer almaktadır. Bu jeolojik oluşumlar, granitik magmaların son kristalleşme evresinde, özellikle uçucu bileşenler ve uyumsuz elementlerce zenginleşmiş fazlarda meydana gelir. Lityum burada başta spodümen ve lepidolit olmak üzere çeşitli silikat minerallerinde yoğunlaşır.

Spodümen, teorik olarak yaklaşık %8 Li_2O içeriği ile yüksek lityum tenörüne sahip en çok tercih edilen ekonomik mineral konumundadır. Lepidolit, petalit, ambligonit ve zinvaldit gibi diğer mineraller de pegmatitlerde görülmekte, ancak ekonomik olarak daha düşük öneme sahiptir. Bu tip yataklar, dünya lityum üretiminin yaklaşık %20 ila %25'ini sağlamaktadır (Bradley vd. 2017). Pegmatitlerden lityum kazanımı, yüksek tenör avantajına rağmen madencilik, öğütme ve kimyasal ayrıştırma gibi daha yoğun işlemler gerektirir.

Genellikle eski orojenik bölgelerde bulunan bu yataklar, jeolojik olarak istikrarlı alanlarda yaygındır ve mineraloji açısından zenginlikleri sayesinde istikrarlı bir üretim potansiyeli sunarlar. Endüstriyel açıdan bakıldığında, birincil kaynakların bazı avantajları mevcuttur.

Bu tür minerallerdeki lityum tenörü oldukça yüksektir ve bazı spodümen örneklerinde bu oran %6–7 seviyelerine ulaşabilir. Ayrıca bu kaynaklar için gerekli altyapılar, özellikle Avustralya gibi ülkelerde uzun yıllardır var olduğundan, üretim süreci oturmuş ve endüstriyel olarak verimlidir. Ancak bu kaynakların işlenmesi yüksek enerji gerektirir; özellikle spodümenin kullanılabilir forma dönüştürülmesi için yüksek sıcaklıkta kalsinasyon veya kavurma işlemi zorunludur. Ayrıca, madencilik faaliyetleri doğal çevre üzerinde önemli baskılar yaratmakta; ormansızlaşma, toprak bozulması, su tüketimi ve atık yönetimi gibi çevresel sorunlara neden olmaktadır. Tüm bu nedenlerle, birincil kaynakların üretim maliyeti tuzlu su göllerine kıyasla genellikle daha yüksektir. Greenbushes örneği, bu kaynakların stratejik önemini göstermesi açısından dikkat çekicidir.

Yüksek üretim kapasitesi ve kaliteli rezervleri sayesinde, bu maden dünya pazarının önemli bir kısmını tek başına karşılamaktadır. Bu tür kaynaklar, özellikle Güney Amerika'daki tuzlu su kaynaklarına olan bağımlılığı azaltarak küresel arzın çeşitlendirilmesine katkı sağlamaktadır. Elektrikli araçlar gibi yüksek lityum talebi oluşturan sektörlerin büyümesiyle birlikte, bu kaynakların önemi giderek artmakta ve daha sürdürülebilir teknolojilere entegre edilmesi yönünde araştırmalar yoğunlaşmaktadır (USGS 2023, Kesler vd. 2012).

2.3.2 Tuz Gölleri (Salamuralar) Yatakları

Kıtasal tuzlu su yatakları diğer adıyla salamuralar, bugün dünya lityum arzının en büyük kısmını sağlamaktadır ve toplam üretimin %60 ila %75'ini oluşturmaktadır. Bu yataklar, kapalı havzalarda, genellikle kurak ve yüksek rakımlı bölgelerde meydana gelir (Garrett 2004, Kesler vd. 2012). Burada buharlaşmanın etkisiyle, lityum da dahil olmak üzere çözünmüş tuzların konsantrasyonu artar. Lityum, Li^+ iyonu formunda, yeraltı tuzlu sularında çözünmüş halde bulunur. Bu sulara lityum derişimi tipik olarak 100–1500 mg/L aralığındadır (Kunasz 2006, Kesler vd. 2012).

Üretim genellikle, ardışık buharlaştırma havuzlarında diğer iyonların çökertilmesiyle ve ardından kalan yüksek lityumlu çözeltiden ekstraksiyon yoluyla gerçekleştirilir (Evans ve Gunn 2014). Bu yöntem enerji açısından düşük maliyetlidir ancak iklime bağımlıdır ve uzun zaman gerektirir. Jeolojik olarak, bu tür yataklar tektonik çöküntü havzalarında yer alır ve çoğu zaman çevresindeki dağlar tarafından beslenir (Orris ve Gruber 2012).

Ayrıca, buharlaştırma işlemi için gerekli olan tatlı su kullanımı, özellikle kurak alanlarda çevresel tartışmalara neden olmaktadır. Buna rağmen, düşük işletme maliyetleri ve geniş rezervleri nedeniyle kıtasal tuzlu su yatakları, günümüzde lityum üretiminin temel kaynaklarından biri olmaya devam etmektedir (Liu vd. 2019, Sovacool 2020).

Bu kaynağın tipik bir örneği olarak Güney Amerika'da “Lityum Üçgeni” verilebilir. Bu bölge Arjantin, Bolivya ve Şili sınırları içerisinde yer alır ve Salar de Atacama, Salar de Uyuni gibi büyük tuz düzlüklerini içerir. Özellikle Şili'deki Salar de Atacama, lityum açısından en yüksek tenörlere sahip tuz göllerinden biridir. Burada lityum, yüksek buharlaşma oranı ve düşük yağış miktarının etkisiyle oldukça yoğunlaşmış şekilde bulunur ve bu nedenle ekonomik olarak öncelikli sahalardan biri kabul edilir (Kunasz 2006).

2.3.3 Kil Tipi Lityum Kaynakları

Kil tipi lityum yatakları, son yıllarda dikkat çeken yeni bir kaynak türü olarak öne çıkmaktadır. Bu yataklar genellikle kurumuş göl çökellerinde, alkali ve yarı kurak ortam koşullarında gelişir (Pavlovic vd. 2020). Lityum burada hektorit veya smektit tipi kil minerallerine bağlı olarak bulunmaktadır. Tenörler genelde 1000-5000 ppm arasında değişir; bu oran, tuzlu su yataklarından daha yüksek, pegmatitlerden ise daha düşüktür (Kesler vd. 2012, Jaskula 2023).

Sığ derinlikte ve yüzeye yakın konumlandıkları için açık işletmeye uygun olsalar da lityumun kil yapısına kimyasal olarak bağlı olması kazanımı zorlaştırmaktadır. Asitle çözünme diğer adıyla “liç” ve yeni nesil ekstraksiyon tekniklerinin bu sahalarda uygulanabilirliği halen araştırma konusudur. Bu nedenle, söz konusu yatakların ekonomik olarak devreye alınması teknolojik ilerlemelere bağlıdır (Christmann vd. 2015). Çizelge 2.3’te lityum yatak kaynağı, türü, içinde bulunduğu mineral ve bulunduğu yer kıyaslanmaktadır.

Çizelge 2.3 Lityum kaynakların kıyaslanması.

Yatak Türü	Jeolojik Ortam	Lityum Formu	Tipik Tenör	Rezerv Büyüklüğü	Dünya Üretiminde Payı (%)	Konum
Pegmatit (Sert kaya)	Granitik pegmatit kuşakları	Spodümen LiAl (Si ₂ O ₆)	%1-2,5 Li ₂ O spodümen	1-5 milyon ton Li eşdeğeri	20-25	Greenbushes Avustralya
Tuz gölü yatakları	Kapalı havzalar, kurak iklimler	Li ⁺ tuzlu suda çözünmüş	200-1500 mg/L (Li)	5-10 milyon ton Li eşdeğeri	60-75	Salar de Atacama (Şili)
Kil tipi yataklar	Eski göl çökelleri, volkanik alanlar	Li ⁺ hektorit/ Smektit içinde	1000 - 5000 ppm Li (kilde)	2-6 milyon ton Li eşdeğeri	5-10	Clayton Valley (ABD)

2.3.4 Dünyada Lityum Üretimi

Dünya genelindeki lityum kaynakları, yaklaşık 105 milyon ton olarak tahmin edilmektedir. Bu kaynakların yarısından fazlası Bolivya, Şili ve Arjantin’in salar bölgelerinde yoğunlaşmıştır.

Bolivya, yaklaşık 23 milyon tonluk büyük bir rezervle önemli bir potansiyele sahiptir. 2024 yılı itibarıyla, kanıtlanmış lityum rezervleri dünya genelinde yaklaşık 30 milyon tondur (USGS 2025). Bu rezervlerin dağılımı Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.4 Bilinen bazı önemli lityum rezervler (USGS 2025).

Ülke	Kanıtlanmış Rezerv (milyon ton)
ABD	1,80
Arjantin	4,00
Brezilya	0,39
Kanada	1,20
Şili	9,30
Avustralya	7,00
Çin	2,00
Namibya	0,14
Portekiz	0,06
Zimbabve	0,48
Diğer Ülkeler	2,80

Lityum üretiminde Avustralya lider konumdadır. 2024 yılında Avustralya'nın lityum üretimi 88.000 ton seviyesine yükselmiş, bu rakam 2022'de 61.000 ton idi. Avustralya'yı Çin 49.000 ton, Şili 44.000 ton ve Arjantin 18.000 ton takip etmektedir. Şili ve Arjantin'de lityum esas olarak tuzlu sulardan (salamura) elde edilirken, Avustralya'daki üretim sert kayaç kil minerallerden yapılmaktadır (İnt. Kyn. 1).

Lityumun işlenmesi alanında Çin dünyada lider bir konumdadır ve küresel işleme kapasitesinin yaklaşık %70'ini elinde bulundurmaktadır. Lityum bileşikleri, kullanım alanlarına göre çeşitli formlarda üretilmektedir: lityum karbonat (Li_2CO_3), lityum hidroksit (LiOH), lityum oksit (Li_2O).

Lityum piyasasında yaşanan bu dinamik gelişmeler, ülkelerin stratejik planlamalarında ve uluslararası iş birliklerinde önemli rol oynamaktadır. Bolivya'daki lityum potansiyelinin ekonomik olarak değerlendirilebilmesi için siyasi istikrar ve altyapı yatırımlarının artırılması gerekmektedir. Şili ve Arjantin ise daha rekabetçi yatırım ortamları sunarak bölgedeki lityum ekonomisinin gelişimini hızlandırmaktadır. 2024 yılına ait ülke bazlı üretimler Çizelge 2.4'te verilmiştir.

Çizelge 2.5 Lityum üretici ülkeleri ve tahmini üretimler (USGS 2024).

Ülke	Tahmini Üretim (ton)
Avustralya	88 000
Şili	49 000
Çin	41 000
Arjantin	18 000
Zimbabve	22 000
Brezilya	10 000
Kanada	4 300
Portekiz	380
Namibya	2 700
ABD	Gizli tutulmaktadır.

2.3.5 Türkiye’de Lityum Üretimi

Türkiye’de lityum üretimi, doğrudan cevherden değil, bor üretimi sırasında ortaya çıkan sıvı atıklardan geri kazanım yoluyla gerçekleştirilmektedir. Bu üretim modelinin temel uygulayıcısı olan Eti Maden, Eskişehir’in Kırka beldesinde yer alan bor tesislerinde, bor bileşiklerinin üretimi sürecinde oluşan atık çözeltiler içerisinde lityum karbonat üretimi gerçekleştirmektedir.

2020 yılında devreye alınan pilot tesis, yılda yaklaşık 10 ton lityum karbonat üretme kapasitesine sahiptir. Bu tesis, lityumu bor üretiminin yan ürünü olarak geri kazanmayı amaçlamakta olup, pilot uygulamanın başarısına bağlı olarak daha büyük kapasiteli endüstriyel tesislerin kurulması planlanmaktadır (Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı [ETBK] 2021). Gelecek hedefleri arasında, üretim miktarının önce 600 ton/yıl, ardından 1000 ton/yıl seviyelerine çıkarılması yer almaktadır.

Bu üretim yaklaşımı hem ekonomik katma değer sağlamakta hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından olumlu sonuçlar doğurmaktadır. Atık çözeltilerin değerlendirilmesi sayesinde, sıfır atık hedeflerine katkıda bulunulmakta ve doğal kaynak kullanımı daha verimli hale getirilmektedir (ETKB 2021). Türkiye’de lityum potansiyeli yalnızca mevcut üretim tesisleriyle sınırlı değildir. Jeolojik çalışmalar sonucunda, özellikle Batı Anadolu’da yer alan bazı kil tipi yataklarda (örneğin saponit ve benzeri mineraller içeren formasyonlarda) lityum varlığı tespit edilmiştir. Balıkesir, Manisa ve Afyonkarahisar illerinde gerçekleştirilen ön etüt

çalışmaları, bu bölgelerde ekonomik ölçekte üretim yapılabilmesine işaret etmektedir (Maden Tetkik Arama [MTA] 2020).

2.4 Saponit Mineralinin Özellikleri

Saponitler, fillosilikatlar sınıfına ait olan ve yapraklı tabakalı bir yapıya sahip smektit grubu kil mineralleridir (Galan 1996). Genellikle triklinik ya da monoklinik sistemlerde kristallenen bir mineraldir. Bu mineral, 2:1 tipinde bir yapıya sahiptir; yani iki tetrahedral silika tabakası arasında bir oktahedral tabaka yer almaktadır. Bu yapı, katyon değişim kapasitesi (CEC) açısından yüksek değerlere ulaşmasını sağlamaktadır.

Kristal yapısındaki başlıca katyon magnezyum (Mg_2O) olup, mineralin kimyasal ve fiziksel davranışları üzerinde belirleyici bir rol oynamaktadır. Tabakalı yapısı, saponitin ince taneli, lamine (yapraksı) morfoloji göstermesine neden olurken, aynı zamanda yapısal su içeriği bakımından da zengin olmasını sağlar. Bu yapısal su, ısıtma işlemleri sırasında kaybedilerek fiziksel özelliklerin değişmesine yol açar (Bates ve Jackson 1987).

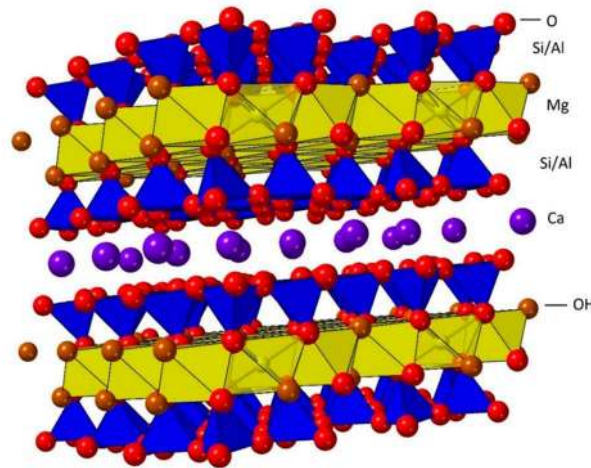
Bazı saponitler, kristal yapılarındaki oktahedral bölgelerde magnezyumun kısmen yerini alabilen önemli miktarda lityum içermektedir. Bu tür lityumlu saponitler (lithiniferous saponites), genellikle alterasyona uğramış volkanik ortamlarda ya da alkali karakterli hidrotermal çözeltilerle zengin tortul ortamlarda oluşmaktadır. Bu ortamlarda lityumun yüksek hareketliliği, kil minerallerinin yerinde oluşumu sırasında yapıya entegrasyonunu kolaylaştırmaktadır (Jaskula 2022). Tuzlu su kaynaklarında veya pegmatit minerallerinde (örn. spodümen) bulunan lityumdan farklı olarak, saponit ve benzeri kil minerallerde lityum doğrudan mineral yapısına entegre durumdadır. Bu nedenle, yapıya bağlı olan bu lityumun zenginleştirilmesi ve geri kazanımı, özel kimyasal işlemler uygulanmadıkça oldukça zordur (Baba vd. 2022).

En yaygın kullanılan ekstraksiyon yöntemi asit liçi olup, genellikle sülfürik asit (H_2SO_4) veya hidroklorik asit (HCl) çözeltileri ile gerçekleştirilir. Bu işlem, bazen ısıtma veya mekanik ön işlemlerle desteklenerek lityum geri kazanım verimliliğini artırmaktadır (Necke 2023). Saponit türü killerin ekonomik olarak değerlendirilmesi, salamura rezervlerine kıyasla hâlâ az gelişmiş olmakla birlikte, özellikle killi yapılar içinde lityum kaynaklarının yaygın oluşu nedeniyle araştırma ilgisi artmaktadır.

2.4.1 Kimyasal Bileşimi

Doğal smektitler genellikle 2 µm'den daha ince taneli minerallerdir ve kenar kısımları kıvrımlı olan, plaka benzeri parçacıklardır (Bergaya ve Lagaly 2013). Smektit grubu kil mineralleri tetrahedral iki tabaka ve bu tabakalar arasında yer alan oksijen iyonlarının paylaşıldığı oktahedral bir tabakadan oluşmaktadır. İzomorfik katyon değişim özelliğine sahip smektitlerin en çok bulunan türü kendisinden doğal olarak farklılaşarak oluşan bidellit, nontronit, hektorit ve saponit gibi kil mineralleridir (Grim 1968). Trioktahedral yapıda bulunan smektit mineralleri hektorit ve saponit olarak ikiye ayrılır (Moore ve Reynolds 1997). Minerallerinin ikisinin de oktahedral boşluklarından kaynaklı Mg^{2+} iyonu içermesinin yanı sıra; Hektoritte Li-oktahedral yer değişimleri görülürken, saponitte az miktarda Al^{3+} ve Fe^{3+} yer değişimleri olduğu bilinmektedir (Arasan 2015).

Saponitlerin genel kimyasal formülü $(Ca, Na)_{0.3}(Mg, Fe^{2+})_3(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ olarak ifade edilmektedir. Bu formül, mineralin temel bileşenlerinin yanı sıra değiştirilebilir katyonları ve yapısal su moleküllerini içermektedir. Saponitin yapısında ağırlıklı olarak magnezyum (Mg), silisyum (Si) ve alüminyum (Al) yer almakta olup, bu bileşim bulunduğu jeolojik ortamın koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilmektedir (Braga 2019, Helvacı vd. 2004). Saponitin kristal yapısı Şekil 2.2'de verilmiştir. Genel olarak düşük demir (Fe) içeriğine sahip olan saponit, bazı yataklarda demir açısından daha zengin türler de gösterebilir. Bunun yanı sıra, lityum (Li) içeren saponit türleri de mevcuttur. Bu türler, özellikle enerji depolama teknolojilerinde kullanılan lityum-iyon batarya üretimi açısından ekonomik bir öneme sahiptir (Bianchini vd. 2017).



Şekil 2.2 Saponitin kristal yapısının şematik gösterimi (El Nahrawy vd. 2016).

2.3.3 Fiziksel Özellikleri

Saponit, fiziksel görünüm açısından açık yeşil, gri, beyazımsı ya da krem tonlarında gözlemlenebilir. Mineralin rengi, çoğunlukla içeriğindeki geçiş metalleri ve diğer safsızlıklarla ilişkilidir. Sertliği Mohs cetvelinde göre 1–2 aralığında olup oldukça yumuşaktır. Bu nedenle toz haline getirildiğinde kaygan, sabunumsu bir dokuya sahiptir. Yoğunluğu ise genellikle 2,2–2,4 g/cm³ arasında değişmektedir (Guggenheim ve Martin 1995).

Saponitin en karakteristik özelliklerinden biri yüksek su emme kapasitesidir. Bu özelliği, minerale şişme davranışı kazandırır ve bu durum çevresel mühendislik uygulamaları açısından önemli avantajlar sunar. Özellikle jeotekstil uygulamaları, geçirimsizlik bariyerleri ve sondaj sıvıları gibi alanlarda yaygın olarak tercih edilmektedir. Isıl işlemlere maruz kaldığında, içerdği yapısal suyu kaybeder ve bu durum, mineralin fiziksel özelliklerinde önemli değişikliklere neden olabilir. Bu nedenle, termal arıtma veya aktivasyon süreçlerinde bu özelliğin dikkate alınması gerekmektedir (Galan 1996).

Kuzey Amerika’da yer alan Clayton Valley (Nevada) sahası ile Sırbistan’daki Jadar yatakları, lityumlu saponitlerin potansiyel kaynaklar arasında öne çıktığı önemli jeolojik alanlardır (Bain ve Jandová 2020).

2.5 Lityum Zenginleştirme Yöntemleri

Bu bölümde, lityumun işleme yöntemleri, kaynak türüne göre yapılan bir sınıflandırma temelinde ele alınmaktadır; Katı mineraller, salamura ve kil mineralleri. Bu düzen, mevcut lityum kaynaklarının çeşitliliğinden kaynaklanmakta olup, doğrudan lityumun çıkarılması ve değerlendirilmesi için uygun prosesleri belirlemektedir.

Gerçekten de her kaynak türü kendine özgü fizikokimyasal özellikler taşımakta ve farklı teknik yaklaşımlar gerektirmektedir. Bu nedenle, benimsenen plan, her kategoriye uygulanan farklı aşama ve yöntemleri klasik proseslerden yenilikçi tekniklere kadar açık ve yapısal bir şekilde sunmayı amaçlamaktadır. Bu düzenleme, lityum ekstraksiyonuyla ilgili endüstriyel ve bilimsel zorlukların daha iyi anlaşılmasını sağlamakla kalmayıp, aynı zamanda her yönteme özgü ilerlemeleri ve karşılaşılan sorunları ortaya koymaktadır.

2.5.1 Katı Mineral Bazlı Lityum Zenginleştirme Yöntemleri

Lityum içeren minerallerin zenginleştirilmesinde ilk adım, cevherin fiziksel olarak hazırlanmasıdır. Bu süreç, cevherin kırılması, öğütülmesi ve zenginleştirilmesini içermektedir. Kırma ve öğütme işlemleri, minerallerin boyutunu azaltarak, lityumun daha sonraki işlemler için erişilebilir hale gelmesini sağlamaktadır. Zenginleştirme ise, lityum içeren minerallerin yoğunluk, manyetik özellikler veya yüzey özellikleri gibi fiziksel farklara dayanarak ayrılmasını amaçlamaktadır. Şekil 2.3'te genel ve sadeleştirilmiş lityum zenginleştirme akım şeması verilmektedir.

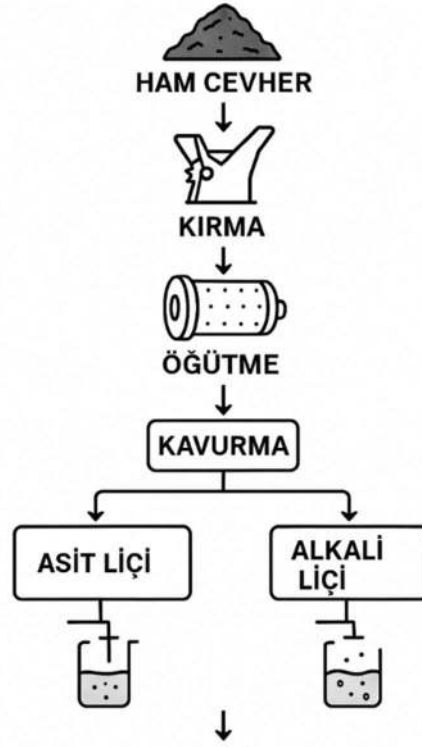
Yapılması gereken ön işlemlerden biri kavurmadır, örneğin spodümen lityumun en yaygın minerallerinden biridir ve α -spodümen formunda bulunur. Ancak, α -spodümen, kimyasal işlemlere karşı dirençlidir. Bu nedenle, α -spodümen, 900-1000°C'de kavruularak β -spodümen formuna dönüştürülür. Bu dönüşüm, minerali daha reaktif hale getirerek, lityumun kimyasal olarak çıkarılmasını kolaylaştırır (Necke 2023, Braga 2019).

Kalsinasyon/kavurma sonrası, lityumun minerallerden kimyasal yollarla ekstraksiyonu mümkündür. İki ana yöntem vardır;

- Asit liçi: β -spodümen, sülfürik asit ile reaksiyona sokularak, lityum sülfat çözeltisi elde edilir. Bu yöntem, yüksek verimlilik sağlar ancak asidik atıkların yönetimi önemlidir.
- Alkali liçi: β -spodümen, sodyum karbonat ile reaksiyona girerek, lityum karbonat oluşturur. Bu yöntem, çevresel açıdan daha az zararlıdır ancak enerji tüketimi daha yüksektir.

Tamamlayıcı işlemler ve saflaştırma

Kimyasal ekstraksiyon sonrası elde edilen çözeltiler, çeşitli safsızlıklar içerebilir. Bu safsızlıklar, çöktürme, iyon değişimi veya solvent ekstraksiyonu gibi yöntemlerle giderilir. Son olarak, lityum, karbonat veya hidroksit formunda çöktürülerek saflaştırılır ve endüstriyel kullanıma hazır hale getirilir.



Şekil 2.3 Sert kayaç lityum zenginleştirme genel akım şeması.

2.5.2 Tuzlu Su Çözelti (Salamura) Tipi Lityum Zenginleştirme Yöntemi

Söz konusu doğal tuzlu çözeltiler, esas olarak Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi katyonlar ve Cl^- , SO_4^{2-} gibi anyonlar içerir. Ortalama bir salamuranın lityum konsantrasyonu 200 ila 1500 mg/L arasında değişirken, magnezyum/lityum oranı yüksek olan rezervlerde işleme daha zorludur (Garrett 2004).

Güneş enerjisi ile buharlaştırma, salamura kaynaklarından lityum elde edilmesinde kullanılan en eski ve yaygın yöntemdir. Bu teknik, doğal buharlaşma sürecinden faydalanarak, tuzlu suyun içerisindeki suyun buharlaştırılması ve çözülmüş tuzların yoğunlaştırılması esasına dayanır (Flexer vd. 2018). Bu yöntemde pompalanan salamura suları, geniş yüzeyli buharlaşma havuzlarına aktarılır. Güneş ışığı ve düşük nem koşullarında, bu havuzlardaki su zamanla buharlaşır ve çözeltideki tuzların konsantrasyonu kademeli olarak artar.

İlk aşamada, daha az çözünebilir tuzlar özellikle sodyum klorür ve potasyum klorür çöker. Ardından, magnezyum ve kalsiyum gibi safsızlık oluşturan iyonlar ayrıştırılır. Buharlaşma süreci ilerledikçe, lityum iyonları çözeltide yoğunlaşarak daha saf bir forma dönüşür. Oluşan çözeltide lityum konsantrasyonu 6 000 mg/L'ye kadar ulaşabilir (Vikström vd. 2013).

Bu, yüksek konsantrasyonlu “lityumca zengin (brine) tuzlu su” olarak adlandırılır. Bu lityumca zengin çözelti, kimyasal olarak işlenerek çoğunlukla lityum karbonat (Li_2CO_3) veya bazı uygulamalarda lityum hidroksit (LiOH) elde edilmesi sağlanır. Bu bileşikler, özellikle lityum-iyon pillerin üretiminde kullanılır.

Güneş enerjili buharlaştırma yöntemi, düşük enerji tüketimi ve operasyonel maliyetler açısından oldukça avantajlıdır (Flexer vd. 2018). Ancak bu süreç yavaş ilerler ve tam döngünün tamamlanması 12 ila 18 ay sürebilir. Ayrıca, büyük buharlaşma havuzlarına ihtiyaç duyulduğu için geniş arazilere gereksinim vardır. Bu nedenle, sadece kurak ve güneşli iklim koşullarına sahip bölgelerde etkin bir şekilde uygulanabilir.

Bu yöntemin en önemli çevresel etkilerinden biri, büyük miktarda tuzlu suyun yer altından çekilmesi sonucu yerel su dengelerinin bozulmasıdır. Bu durum, bölge halkının ve ekosistemlerin suya erişimini doğrudan etkileyebilir (Kaunda 2020). Ayrıca, tuz düzlüklerinin fiziksel yapısı zarar görebilir ve bu alanlarda toprak çökmesi gibi jeolojik riskler ortaya çıkabilir (Neumann vd. 2022).

2.5.3 Lityumlu Kil Minerallerinin Zenginleştirme Yöntemleri

Lityum içeren kil mineralleri (örneğin hektorit, smektit, jadarit, illit) ince taneli, kompleks yapılı ve düşük tenörlü cevherlerdir.

Ortalama lityum içeriği genellikle %0,2–1,5 Li_2O arasında değişmekte olup, bu değerler sert kayaç cevherlerine göre daha düşüktür (Baba vd. 2022). Ancak bu kaynaklar, düşük karbon ayak izi ve jeopolitik yaygınlık nedeniyle uzun vadede stratejik öneme sahiptir. Zenginleştirilmeleri; düşük lityum tenörü, kristal yapıdaki iyonik bağlanma, kilin plastisitesi nedeniyle çalışma zorlukları ve çoklu metal bileşenlerinin birlikte çözünmesi gibi dezavantajları mevcuttur.

Ön İşlemler

Kil mineralleri, madenden çıkarıldıktan sonra çoğunlukla öğütme yerine slurry (çamur) hazırlanması, ayrıştırma ve bazen hidrosiklon ile boyut sınıflandırma gibi ön işlemlere tabi tutulur. Çünkü bu mineraller zaten doğal olarak ince tanelidir ve öğütmeye gerek duyulmaz.

Ön işlemlerinin ardından liç işlemlerine geçilmektedir.

Asit Liçi: En yaygın yöntemdir. Genellikle sülfürik asit (H_2SO_4) veya hidroklorik asit (HCl) ile 80–250°C arasında yapılan liç işlemiyle lityum çözülür. Elde edilen çözelti, LiO iyonlarının yanı sıra Al^{3+} ve Fe^{3+} gibi diğer iyonları da içerir. Verim genellikle %70–90 arasındadır (Necke 2023).

Alkali Aktivasyon ve Liç: Bazı kil türlerinde (örneğin jadarit), mineraller önce termal olarak aktive edilir ve ardından sodyum karbonat (Na_2CO_3) ile liç uygulanır. Bu yöntem asidik işlemlere göre daha çevre dostudur, ancak enerji tüketimi yüksek olmaktadır.

Ultrasonik Dalga ve Mikrodalga Destekli Liç: Modern tekniklerde, liç reaksiyonlarının verimini artırmak amacıyla mikrodalga ön işlem veya ultrasonik dalga destekli liç kullanılır. Bu teknolojiler kristal yapının parçalanmasını kolaylaştırarak iyon salınımını hızlandırır (Baba vd. 2022).

Liç işlemlerinden sonra son olarak arıtma ve Saflaştırma işlemleri gelir.

Liç çözeltisi yalnızca lityum değil, aynı zamanda alüminyum, demir ve magnezyum gibi safsızlıkları da içerir. Bu çözeltiden yüksek saflıkta lityum ürünü elde edebilmek için;

- pH ayarı ve selektif çöktürme
- İyon değişim reçineleriyle safsızlık giderimi
- Karbonat eklenerek lityum karbonat (Li_2CO_3) veya hidroksit çöktürülmesi uygulanabilir.

Batarya kalitesinde lityum üretimi için nihai ürünün saflığı genellikle %99,5'in üzerinde olmalıdır.

2.6 Ultrasonik Dalgalar

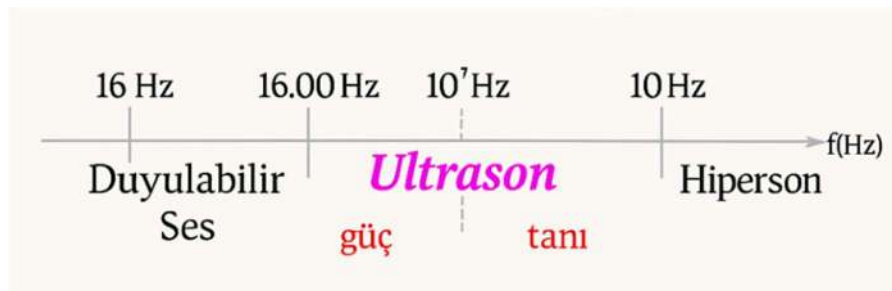
Mekanik aktivasyon, katı malzemenin tepkime yeteneğindeki artışı sağlayan bir süreç olarak tanımlanabilir. Oluşan yapıda bir değişim gerçekleşir ise bu yeni durum mekanokimyasal bir süreç olarak ifade edilir (Smekal 1952). Aktivasyon sürecinde oluşan temel gerilim tanelerin; Sıkıştırma, kesme, çarpma ve çarpışmaya maruz kalması sonucu oluşmaktadır. Nitelikli ürünler ortaya çıkarmak için cevherden konsantre elde edilmesi aşamasında mekanik aktivasyonun, ısıl işlemlerle değerlendirilen çoğu mineralin termal davranışında kabul edilir değişimlere yol açtığı bilinmektedir. Bu durum farklı araştırmacılar tarafından da araştırma konusu olarak tercih edilmiş ve değerlendirilmiştir (Göktaş 2018, Alyosif vd. 2022). Örneğin,

mekanik aktivasyon oluşturmak amacıyla jips gezegensel bilyalı değirmende aşırı öğünmeye tabi tutulmuş ve elde edilen sonuçlar; Jipsin kristal yapısının artan öğütme süresinde hemihidrata, hemihidratın anhidrite (CaSO_4) dönüşüm sıcaklıklarında düşüşe yol açarak bir miktar bozduğu, gerekli özgül enerji miktarında azalmaya yol açabilecek mekanik aktivasyon oluşturduğu tespit edilmiştir (Şener ve Erdemoğlu 2014).

İnsanın duyabilme sınırı üstündeki frekanslarda olan ultrasonik dalgalar ortamda yayılan ses dalgalarıdır. Farklı alanlarda kullanılabilen ultrasonik dalgaların güç yoğunluğu farklı olabilmektedir. Ultrasonik dalga sıvı içerisinde kavitasyon olarak adlandırılan bir etki meydana getirmektedir. Cevher hazırlama ve zenginleştirme proseslerinde; Flotasyonda, liç işlemlerinde, öğütmede, katı-sıvı ayrımında, flokülasyon ve aglomerasyon çalışmalarında laboratuvar ölçeğinde çeşitli amaçlarla kullanılmaya başlanmıştır. Son yıllarda özellikle kömür flotasyonunu geliştirmek için ultrasonik dalga teknolojisi yaygın olarak çalışılmaya başlanmıştır. (Alp 1998, Ulusoy ve Karakaya 2011, Şahinoğlu 2018, 2024, Eşmeli 2024). Ultrasonik dalga kullanımı temelde malzeme üzerinde mekanik aktivasyonun sağlanmasına katkıda bulunmaktadır.

2.6.1 Tanım ve Genel Bilgiler

Ultrasonlar, insan kulağının algılayabileceği frekans aralığını (yaklaşık 20 kHz) aşan mekanik dalgalar. Bu sınırın üzerindeki akustik dalgalar genellikle ultrasonik olarak adlandırılır. İnsan kulağı tarafından algılanamamalarına rağmen, bazı hayvanlar bu dalgaları yön bulma ve haberleşme amacıyla kullanabilmektedir. (Şekil 2.4). Ultrasonların teknik uygulamalarda tanımlanmasında iki temel parametre dikkate alınır: frekans (Hz) ve güç (Watt). Frekans aralığına göre ultrasonlar düşük frekanslı (20–100 kHz), orta frekanslı (100–500 kHz) ve yüksek frekanslı (>1 MHz) olarak sınıflandırılabilir (Mason ve Lorimer 2002, Suslick 1990).



Şekil 2.4 Seslerin frekans aralıkları.

Ultrasonların teknik uygulamalarda tanımlanmasında iki temel parametre dikkate alınır: frekans (Hz) ve güç (Watt). Frekans aralığına göre ultrasonlar düşük frekanslı (20–100 kHz), orta frekanslı (100–500 kHz) ve yüksek frekanslı (>1 MHz) olarak sınıflandırılabilir (Mason ve Lorimer 2002, Suslick 1990). Düşük frekanslı ultrasonlar, özellikle güçlü mekanik etkiler oluşturduklarından dolayı malzeme işleme, partikül boyutu azaltma ve kimyasal liç gibi uygulamalarda tercih edilmektedir (Mason ve Lorimer 2002, Petrier ve Francony 1997).

Ultrason enerjisinin malzemelere uygulanması, yapısal bozulmalara, yüzey alanının artmasına ve malzeme içi boşlukların genişlemesine yol açabilir. Bu da maddenin çözünürlüğünü artırabilir ve özellikle akustik kavitasyon gibi olaylar aracılığıyla kimyasal reaksiyonları hızlandırabilir (Laugier 2020).

2.6.2 Ultrasonik Dalga Çeşitleri

Ultrasonlar, frekanslarına ve kullanım amaçlarına göre iki ana kategoriye ayrılmaktadır.

Yüksek genlikli (güç) ultrasonlar (16–1000 kHz), özellikle akustik kavitasyon olgusu sayesinde geçtikleri ortamda önemli fiziksel ve kimyasal değişimlere neden olabilirler. Bu tür ultrasonlar, gaz giderme, aşındırma, emülsifikasyon gibi fiziksel etkilerin yanı sıra radikal oluşumu ve kimyasal reaksiyonların aktivasyonu gibi kimyasal etkiler de oluşturur (Suslick 1990, Mason ve Lorimer 2002). Özellikleri nedeniyle ses kimyası (sonokimya), endüstriyel temizlik, malzeme modifikasyonu ve kirletici maddelerin parçalanması gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Gogate ve Pandit 2004).

Buna karşılık, düşük yoğunluklu tanısal ultrasonlar (1–10 MHz), ortamın ultrason dalgası üzerindeki etkilerini analiz etmeyi amaçlar. Bu sistemlerde genlik ve faz değişiklikleri, malzemenin veya dokunun özellikleri hakkında bilgi sağlar. Bu özelliklerinden dolayı tıp, metalurji ve tahribatsız muayene (Non Destructive Testing) gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Duck 1998, Ensminger ve Bond 2011).

2.6.3 Ultrasonik Dalgaların Kullanım Alanları

Ultrason, tıp, laboratuvar ve kimya endüstrisi başta olmak üzere birçok bilimsel ve teknik alanda önemli bir yere sahiptir. Tıpta, düşük güçlü ultrasonlar tanı amaçlı görüntüleme,

özellikle ultrason muayenelerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu teknik, doku arayüzlerinden yansıyan akustik dalgalar yardımıyla iç organların ve kan akışının gerçek zamanlı olarak görüntülenmesini sağlamaktadır (Pedersen 2003).

Güçlü ultrasonlar terapi amaçlı, özellikle içinde patojen barındıran dokuların hedefli olarak yok edilmesi, böbrek taşlarının parçalanması veya fizik tedavi uygulamaları yoluyla bazı kas-iskelet sistemi hastalıklarının tedavisinde kullanılmaktadır (Hafez 2008).

Laboratuvarda ultrasonlar, katı parçaların temizlenmesi ve yağdan arındırılması için ultrasonik banyo tipi cihazlarda kullanılır. Bu işlem, akustik dalga'nın sıvı içinde yayılması sayesinde, ulaşılması zor alanlar da dahil olmak üzere yüzeylerdeki kirleri ve kirleticileri etkili bir şekilde gidermektedir (Kumar vd. 2004). Ultrason, çözünmüş gaz konsantrasyonunu hızla azaltarak, viskoz çözücüler dahil olmak üzere sıvıların gazdan arındırılmasını da sağlamaktadır. Bu teknik, kondansatörlerin kullanılması gereken vakum veya ısıtma yoluyla gazdan arındırma gibi geleneksel yöntemlerden daha etkili ve ekonomiktir (Rosenberg 1973).

Kang vd. (2009), ultrasonik dalgaların kömürün tane boyutuna etkisinin belirlenmesi üzerine yapmış oldukları çalışmada numunenin ilk halinin ve çalışma sonrası halinin elek analizini yapmışlar ve ultrasonik etkinin kömürün tane boyutunun küçültülmesinde etkili olduğunu göstermiştir. Toraman (2017)'de yapmış olduğu çalışmada ise kalsit cevherinin ultrasonik etkiye maruz bırakılması ile kalsitin tane boyutunun küçültülmesinde etkili olduğunu tespit etmiştir. Ayrıca ultrasonik etkiye maruz kalan tanelerin daha homojen, ince boyutlu ve yüksek yüzey alanına sahip olduğu da belirlenmiştir.

Son olarak, sentetik kimya alanında ultrason kullanımı son yirmi yılda önemli bir artış göstermiştir. Ultrason, reaksiyonları hızlandırmak, verimi artırmak ve enerji kullanımını optimize etmek için kullanılmaktadır (Mulet vd. 2011). Bu olanak özellikle ilaç, kozmetik ve gıda sektörlerinde kullanılmaktadır. Demir katalizli reaksiyonlarda ultrasonik dalga benzilamin verimini %85'ten %99'a çıkarırken, reaksiyon süresini 90 dk'dan 5 dk'ya indirdiğini göstermiştir.

2.6.4 Kaviteasyon Olayı

Ultrasonik dalgalar sıvı bir ortama uygulandığında, ortam içerisindeki basınç dağılımı sürekli olarak değişir. Bu değişim, sıvı molekülleri arasında alternatif sıkışma ve genleşme bölgelerinin oluşmasına neden olur. Eğer uygulanan ultrason enerjisi, sıvının içsel kohezyon kuvvetlerini aşacak düzeydeyse, sıvının içinde mikroskobik gaz kabarcıkları oluşur; bu olaya akustik kaviteasyon adı verilir (Suslick 1990, Leighton 1994). Başlangıçta oldukça küçük olan bu kabarcıklar, çevredeki basınç farklılıklarına bağlı olarak giderek büyürler ve belirli bir büyüklüğe ulaştıklarında kararsız hale gelerek ani bir şekilde çökerler (Mason ve Lorimer 2002).

Kaviteasyon olayı yalnızca fiziksel bir süreç değil, aynı zamanda kimyasal reaksiyonlar üzerinde de belirleyici bir etkiye sahiptir. Özellikle ultrasonik sistemlerde gözlemlenen bu süreç, sıvı ortamın kimyasal yapısını değiştirme potansiyeline sahiptir. Bu özellikleriyle kaviteasyon, sonokimya (ses kimyası) ve malzeme işleme teknolojilerinde önemli bir yere sahiptir (Suslick ve Price 1999, Mason 2016).

Prozorov vd. (2004) çalışmalarında ultrasonik etkinin uygulandığı ortamda tanelerin çarpışmasını incelemişler ve kaviteasyon ile oluşan kabarcığın patlaması sırasında şok dalgalarının meydana geldiğini bu durumun tanelerin yüksek hızda çarpışmasına neden olduğunu belirtmişlerdir. Bu etkileşim sürecinde oluşan çarpışma noktasında yüksek ısıların oluştuğunu ve birçok katı-sıvı reaksiyonunu arttırdığını tespit etmişlerdir.

2.6.4.1 Akustik Kaviteasyon Etkileri

Kaviteasyon kabarcıkları belirli bir hacme ulaştıktan sonra, çevresel basınç nedeniyle ani ve şiddetli bir şekilde çöker. Bu çöküş süreci sırasında kabarcığın merkezinde çok yüksek sıcaklıklar ve yüksek basınçlar (yaklaşık 1000 atmosfer) oluşabilir (Suslick 1990, Leighton 1994). Bu ekstrem koşullar, kısa süreli fakat son derece etkili mikro reaksiyon ortamları meydana getirir. Bu ortamlarda bazı kimyasal bağlar kırılabilir, serbest radikaller oluşabilir ve bu türler kimyasal reaksiyonların başlamasında önemli rol oynar (Suslick ve Price 1999).

Bu nedenle akustik kaviteasyon, yalnızca fiziksel bir olay olarak değil, aynı zamanda reaksiyonları başlatma ve hızlandırma potansiyeline sahip kimyasal bir süreç olarak

değerlendirilir (Mason 2016). Çözücülerdeki moleküler etkileşimleri zayıflatması, iyonların veya reaktif türlerin serbest kalmasını kolaylaştırması gibi etkiler sayesinde, özellikle kimyasal ekstraksiyon, liç ve yüzey modifikasyonu gibi alanlarda yaygın şekilde kullanılmaktadır (Cintas ve Luche 1999, Li vd. 2022).

2.6.4.2 Kaviteasyonun Malzeme Üzerindeki Etkileri

Ultrasonik enerji, katı malzemelerin sıvı ortamlarda işlenmesi sırasında hem mekanik hem de kimyasal etkilere yol açabilir. Mekanik olarak, ultrason dalgaları partiküller arasında şiddetli mikro-dinamik hareketler oluşturur. Bu hareketler, partiküllerin birbiriyle çarpışmasına, yüzeyde aşınmalara ve mikro yapısal kırıklara neden olabilir (Mason ve Lorimer 2002, Li vd. 2022). Bu fiziksel etkiler sonucunda malzemenin özgül yüzey alanı artar ve gözeneklilik yapısı gelişir (Hua vd. 2019).

Kimyasal açıdan ise, ultrasonun neden olduğu türbülans, mikrojetler (kaviteasyon kabarcıklarının çökmesiyle ortaya çıkan yüksek hızlı sıvı püskürmeleri) ve sıcaklık dalgalanmaları, katı-sıvı arayüzünde yüksek reaktiviteye sahip bölgeler oluşturur. Bu sayede çözünme süreçleri hızlanır ve özellikle liç gibi uygulamalarda metal iyonlarının çözeltideki derişimi artar (Zhou vd. 2020, Li vd. 2022). Aynı zamanda, malzeme içinde kapalı kalmış olan aktif fazların dış ortamla teması da kolaylaşır, bu da reaksiyon kinetiğini önemli ölçüde artırır (Cintas ve Luche 1999, Suslick ve Price 1999).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Materyal

Daha önceden yapılan çalışmalarda, genel olarak içerik belirlenmesi ve mineralojik durum değerlendirilmesi yapılarak katı atık kilinin kimyasal içeriği incelenmiş, mevcut kilin smektit grubundan Mg'ca zengin Li'lu bir saponit olduğu tespit edilmiştir. Kilin yapısal formülünün ise; $(Ca_{0.5}K_{0.1}Na_{0.01})(Mg_{2.3}Fe_{0.08}Al_{0.04}Li_{0.07}Ti_{0.01})(Si_{3.7}Al_{0.28})O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ olduğu belirlenmiştir (Sayın vd. 2023). Atıkların lityum içeriğinin teyit edilmesi ve ardından bu lityumun saponit bağlı olduğunun belirlenmesi üzerine bu mineralden lityum kazanımı araştırılmıştır. Tesiste kolemanit üretimi esnasında ortaya çıkan saponit, kullanım alanlarından dolayı ikinci ürün olarak değerlendirilebileceği gibi, saponitten lityum üretimi de söz konusu olmuştur. Bununla birlikte lityum tenörünün az olması nedeniyle, üretim maliyetini düşürecek yeni kazanım yöntemlerinin araştırılmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Çalışmanın devamında ise, atık kil mekanik karıştırıcı ile dağıtılmış ve elek analizleri yapılarak lityumun atık kil içerisindeki dağılımı incelenmiştir. Elek analizinde tane boyutu azaldıkça lityum tenörünün arttığı ve 45 mikron tane boyutu altında yer alan elenmiş atığın 2352 ppm Li tenörüne sahip olduğu tespit edilmiştir (Şensöz vd. 2021).

3.1.1 Numune Alma ve Boyut Küçültme

Bu çalışmada kullanılan kil numunesi, Türkiye'de bulunan Emet-Hisarcık bor üretim sahasına ait konsantratör tesisinden; Üretim süreci sırasında oluşan katı atık sahasından temin edilmiştir. Numune, kolemanit zenginleştirilmesi sırasında açığa çıkan lityumca zengin katı atık kili temsil etmektedir.

Katı atık killer, tesisin giriş kısmında ayrılmaktadır ve bu alandan toplanan killerin %60-90 oranında smektit grubu mineralleri içerdiği, bu minerallerin de büyük oranda magnezyumca zengin ve lityum içeren saponit olduğu Sayın vd. (2023) tarafından aynı numune ile yapılan çalışmalarında tespit edilmiştir. Numuneler, numune alma kurallarına göre stok sahasından belirli aralıklarla alınmış ve harmanlanarak numune azaltma yapılmıştır. Temsili numune uygun şekilde paketlenerek laboratuvara getirilmiştir. Çalışmada, numune -0,5 mm tane

boyutu altına kuru eleme yöntemiyle elenerek sınıflandırılmıştır. Ardından harmanlanarak kavanozlu numune bölücü vasıtası ile 200'er g'lık eş numuneler hazırlanmıştır (Resim 3.1).



Resim 3.1 Numune hazırlama çalışmalarında kullanılan kavanozlu numune bölücü.

3.1.2 Karakterizasyon Çalışmaları

Deneylerde özellikle lityum tenör ve verim değişiminin izlenmesi, yapısal dönüşümlerin belirlenmesi amacıyla; İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP) analiz yöntemi ile kimyasal analiz, X-ışınları difraksiyonu (XRD) cihazı ile mineralojik analiz ve kristal yapı değişiklikleri, taramalı elektron mikroskop (SEM) çalışmaları ile yüzey morfolojisi, ısı davranışlarının nitelendirilmesi amacıyla Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (TG/DSC) analizi, termal aktivasyon sonrası malzemelerin yüzey alanlarını ve gözenek boyutu dağılımlarını belirlemek amacıyla yüzey alanı ölçüm (BET) analizi yapılmıştır.

3.1.2.1 Lityum kimyasal analizi

Malzemenin lityum içeriğini belirlemek üzere, 0,5 mm tane boyutu altına kuru olarak elenen katı atık numunesi Afyon Kocatepe Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü cevher hazırlama laboratuvarında bulunan halkalı değirmenden geçirilerek toz haline (10-40 mikron arası) getirilmiştir. Ardından lityum kimyasal analizi için Ankara'da Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü analiz laboratuvarında 35-30-AJ-43 koduyla analiz edilmiştir. Lityum kimyasal analiz sonucu 0,5 mm tane boyutu altına elenen katı atık numunesinin 1830 ppm lityum içerdiği tespit edilmiştir.

3.1.2.2 Genel Kimyasal Analiz

Saponitin fiziksel özellikleri, proses tasarımı, lityum miktarının 0,5 mm tane boyutu altında birikmesi ve liç şartları (katı/sıvı ayrımı, öğütme zorluğu, nem tutma özellikleri vb.) nedeniyle çalışma tane boyutu ana malzemenin kuru elenmesi ile elde edilen 0,5 mm tane boyutu altında kalan kısım ile çalışılmasına karar verilmiştir.

Ayrıca 0,5 mm tane boyutu üstünde kalan malzemenin bor içeriğinin yüksek, lityum tenörünün ise oldukça düşük olduğu tespit edildiğinden bor'un ısıtma işlem esnasında sıcaklık artışıyla birlikte önce kalsine olması ardından sinterleşmesi dolayısıyla lityumu bünyesine hapsetme davranışı lityum kazanım liçi esnasında lityumun çözeltiye geçmesini engellemektedir (Şensöz vd. 2021). Bu nedenle çalışmada tesisten alınan katı atık numunesi literatürde yer alan çalışmalardan farklı olarak öğütülmemiş, eleme yolu ile kolemanitten ayrılmıştır.

Numunenin yaş eleme yöntemi ile elde edilen tane boyut fraksiyonuna ait kimyasal analizi Çizelge 3.1'de verilmiştir. 0,5 mm tane boyutu altına elenen numunenin temel bileşenleri ve kimyasal kompozisyonu ise Çizelge 3.2'de verilmektedir.

Çizelge 3.1. Numunenin elek fraksiyonlarına göre kimyasal analizi (Şensöz 2022).

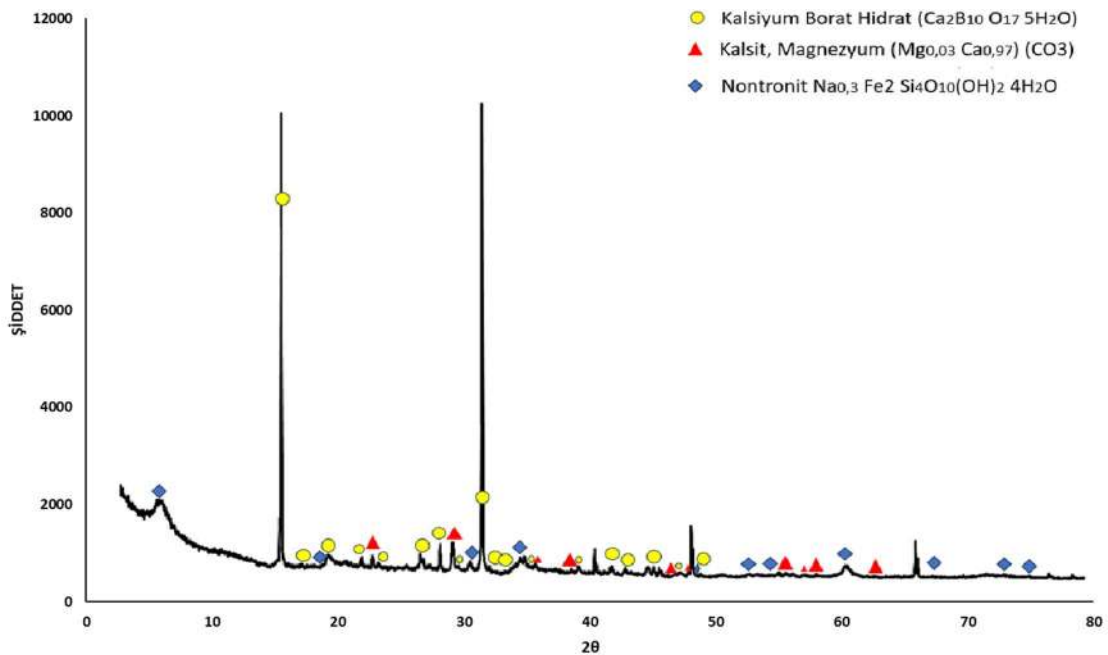
Tane Fraksiyonu	% Ağırlık	%B ₂ O ₃	Li, ppm	Σ Elek Altı		
				% Ağırlık	Li, ppm	% Dağılım Li
+11	4,72	37,80	65,12	100,00	1.278,98	100,00
- 11 + 4	13,50	27,70	122,00	95,28	1.339,12	99,76
- 4 + 2	7,87	21,80	85,66	81,78	1.540,07	98,47
- 2 + 1	7,08	15,50	213,00	73,91	1.694,88	97,94
- 1 + 0,5	6,80	15,40	1.056,00	66,83	1.851,87	96,77
- 0,5 + 0,212	11,31	10,40	1.624,00	60,03	1.942,00	91,15
- 0,212 + 0,125	3,89	11,90	1.502,00	48,72	2.015,81	76,79
- 0,125 + 0,063	3,97	12,40	1.388,00	44,84	2.060,34	72,23
- 0,063 + 0,045	1,22	10,60	1.950,00	40,87	2.125,60	67,92
- 0,045	39,65	1,57	2.131,00	39,65	2.131,00	66,06
Besleme Mali	100,00	13,60	1.278,98			

Çizelge 3.2. Deney numunesinin genel kimyasal analizi.

Element	Kimyasal formül	Tenör, ppm
Bor	B	43965
Baryum	Ba	162
Krom	Cr	16
Lityum	Li	1830
Manganez	Mn	229
Rubidyum	Rb	67
Kalay	Sn	<10
Stronsiyum	Sr	4255
Tellür	Te	<10
Tungsten	W	<10

3.1.2.3 X-Ray Difraksiyon (XRD) Analizi

Malzemenin mineralojik içeriğini tespit etmek amacıyla, 0,5 mm tane boyutu altında elenen numune halkalı değirmende öğütülmüş, AKÜ Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM) Bruker Marka D8 Advance Model X Işınları Kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak analizi yapılmıştır. X-Işını Difraksiyon (Şekil 3.1) analizinin neticesinde, kalsiyum bor hidrat, kalsit ve nontronit pikleri gözlenmiştir.



Şekil 3.1 Numunenin XRD analiz sonucu belirlenen mineralojik kompozisyon.

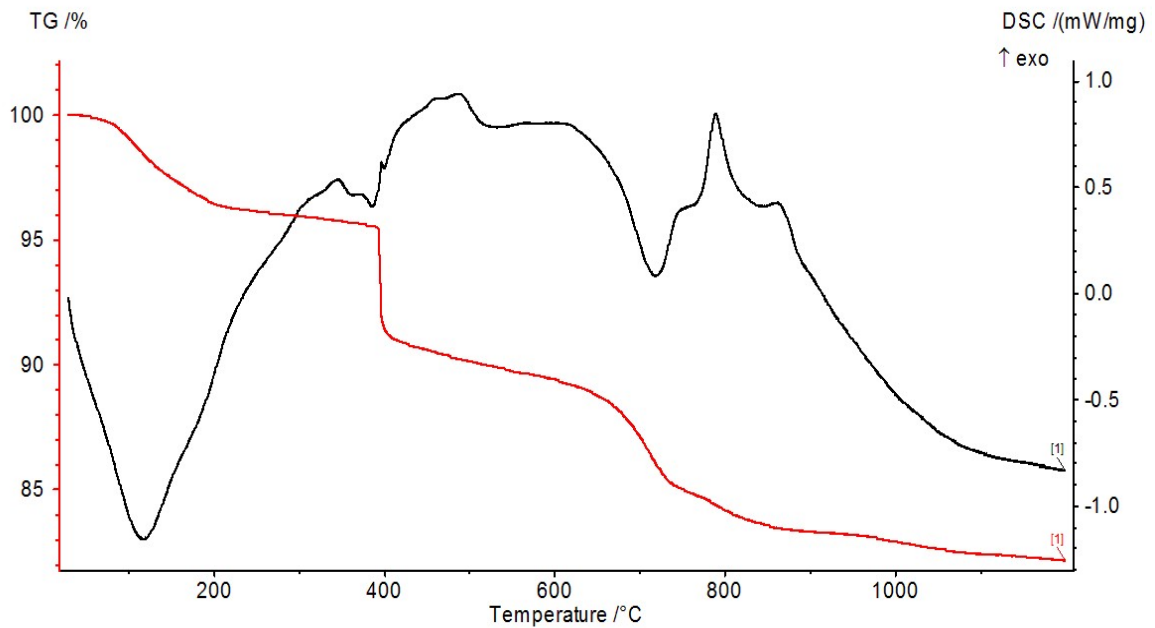
3.1.2.4 Yüzey Alanı Analizi (BET yöntemi)

0,5 mm tane boyutu altına elenen katı atık numunesine yapılan Brunauer-Emmett-Teller yüzey alanı analiz sonucu, numunenin yüzey alanı 32,7014 m²/g, kümülatif por alanı 0,077895 cm³/g, ortalama por çapın 13,33 nm olduğu tespit edilmiştir.

3.1.2.5 Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (TG/DSC) Analizi

Kavurma çalışmalarında, 0,5 mm tane boyutu altında kalan, yaklaşık %4,8 B₂O₃ ve 1830 ppm Li tenörlü malzeme kullanılmıştır. En uygun kavurma sıcaklığı tespit edilmeden önce, numunenin (tuzlar ilave edilmeden) TG/DSC analizleri Şekil 3.2’de incelenmiştir. Numunenin sıcaklık değişimlerine bağlı faz dönüşümleri dikkat çekmiştir.

Oda sıcaklığından itibaren 1000°C’ye kadar oluşan tepkimeler incelenmiş ve 110, 380 ve 720 °C’lerde endotermik pik vermekte olduğu görülmüştür. Analiz sonuçlarından, ağırlık kaybının %10 civarında olduğu, faz dönüşümlerinin yaklaşık 900 °C’de tamamlandığı belirlenmiştir. Keskin bir ağırlık kaybının 600-900 °C arasında olduğu gözlemlenmiştir. Bu sebeple kavurma sıcaklıkları deneylerde 600-700-800-900-1000 °C olarak uygulanmıştır.

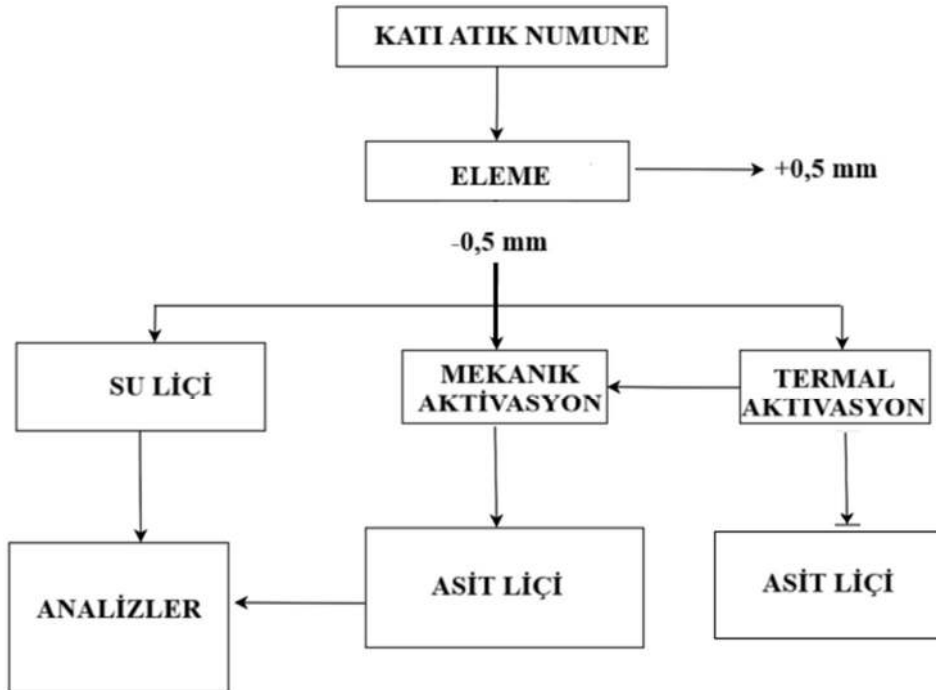


Şekil 3.2 Numunenin TG/DSC analizleri.

3.2 Metot

Ultrasonik dalgaların etkisini araştırmaya başlamadan önce, 0,5 mm tane boyutu altına elenen katı atık numunesi ilk olarak herhangi bir ön işlem yapılmadan doğrudan saf su ile liçe tabi tutulmuştur. İkinci aşamada eş numuneler Hielscher marka UP400S model ultrasonik homojenizatör cihazı kullanılarak farklı süre ve genlik parametreleri kullanılarak numunelerin mekanik aktivasyonu sağlanmıştır. Elde edilen su liçi ve ultrasonik dalga etkisinde su liçi çalışmaları sonucunda katıda kalan lityum tenörleri kimyasal analiz ile tespit edilmiştir.

Mekanik aktivasyon yanında 0,5 mm tane boyutu altına elenen katı atık numunesi 0,4 Molar asit derişimde sülfürik asit liçi yapılmıştır. Çalışmanın devamında farklı numune/tuz karışım oranlarında (1/1, 1/0,5, 1/0,2) hazırlanan numuneler farklı sıcaklıklarda kavurma işlemlerine tabi tutulmuştur. Her deney dizininden elde edilen filtrasyon keklerine XRD ve lityum kimyasal analizleri yapılarak uygulanan bu yöntemler arasında en uygun yöntem değerlendirmeleri yapılmıştır. Li kazanımına yönelik deneylerin akışını Şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Yapılan çalışmaları özetleyen akım şeması.

3.2.1 Termal Aktivasyon

Killer 900°C civarında kontrollü ısıtıldıklarında gaz çıkışları oluşmakta ve numune hacminde 5-6 kat artış meydana gelmektedir. Genleşen kil hafif ve gözenekli bir form oluşturmakta böylece liç işleminin uygun koşullar altında gerçekleştirilmesini sağlamaktadır. Diğer yandan lityumun çözünebilir forma dönüştürülebilmesi için kavurma işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Bu doğrultuda, yüksek sıcaklıklarda kavurma ve kalsinasyon işlemlerini gerçekleştirmek amacıyla tasarlanmış olan kül fırınında ısıtıl işlem (kavurma) çalışmaları yapılmıştır. Isıl işlem için, 600–1000°C arasındaki sıcaklıklara ayarlanan SHIMPO marka MYC 5 modeli kül fırını (Resim 3.2) kullanılarak numunelerin termal aktivasyonu sağlanmıştır.



Resim 3.2 Termal aktivasyon işlemlerinde kullanılan kül fırını.

Deney numunesi 0,5 mm tane boyutu altına elenen katı atık numunesi, NaCl ve CaCl₂ tuzlarının (katkı maddesi) karışımından oluşturulmuştur. Numune ile katkı maddeleri 1/1, 1/0,5 ve 1/0,2 (ağırlıkça) olmak üzere 3 farklı oranda harmanlanarak kullanılmıştır. Tuzlar kendi aralarında sırasıyla NaCl (0,6) – CaCl₂ (0,4), NaCl (0,3) – CaCl₂ (0,2) ve CaCl₂ (0,2) oranlarında hazırlanmıştır. Numune katkı maddeleri ile belirlenen oranlarda harmanlanarak kullanılmıştır. Karışımlar porselen krozelere alınarak kül fırınında 600-700-800 ve 900°C sıcaklıklarda 30-60-90 dk süre değişkenleriyle ayrı ayrı kavrulmuştur.

Fırındaki sıcaklık 10°C/dk olacak şekilde düzenli olarak artmakta olup istenilen sıcaklığa (örneğin 800°C) gelindiğinde, belirlenen sürede (örneğin 30 dk) sıcaklık aynı tutulmuştur. O süre dolduğunda soğutma otomatik olarak başlamıştır. Termal aktivasyon parametreleri Çizelge 3.3'te verilmiştir. Deneyden elde edilen kavurulmuş malzemeden numuneler alınarak SEM, XRD ve BET analizleri yaptırılmıştır.

Çizelge 3.3. Termal aktivasyon deneylerinin değişkenleri.

Numune-tuz oranı	NaCl oranı	CaCl ₂ oranı	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
1/1	0,6	0,4	600	30
				60
				90
1/1	0,6	0,4	700	30
				60
				90
1/1	0,6	0,4	800	30
				60
				90
1/1	0,6	0,4	900	30
				60
				90
1/0,5	0,3	0,2	900	60
1/0,2	-	0,2	900	60

3.2.2 Mekanik Aktivasyon

Mekanik aktivasyon, katı malzemenin tepkime yeteneğindeki artışı sağlayan bir süreç olarak tanımlanabilir. Oluşan yapıda bir değişim gerçekleşir ise bu yeni durum mekanokimyasal bir süreç olarak ifade edilir (Smekal 1952). Lityum içerikli saponit menşeli bor katı atık killeri çok ince tane boyutuna sahiptir. Bahsedilen killer tabakalı bir yapıdadır, bor cevherine ara kesmeler halinde nüfuz etmiş, çatlaklarına dolmuş ve ayrıca çevresine adsorbe olmuştur. Ayrılmaları ise basit bir mekanik ayırıcıda zordur. Nispeten iri ve cevher yüzeyine tutunmuş killer mekanik karıştırıcı ile uzaklaştırılsa da lityum kil tabakaları arasında yer aldığından, bu kil tabakalarının da açılması gerekmektedir.

Ultrasonik dalga etkisinin bu kil tabakaları arasında basınç farkı oluşturarak tabakaların açılmasını sağlayacağı hipotezi ile çalışmada, saponitten lityum kazanımında mekanik aktivasyonun sağlanması amacıyla kullanılacak olan ultrasonik dalgaların etkisi; Ultrasonik Homojenizatör cihazı vasıtasıyla değerlendirilecektir. Hielscher marka UP400S model cihaz, homojenizasyon, emülsiyon, dispersiyon ve ekstraksiyon için 400 W'lık güçlü bir laboratuvar ultrasonikatörüdür. Genlik değeri %20-100 arasında ayarlanabilmektedir. Devir değeri ise 0-1 arasında değişmektedir. Sıvı ortam içerisinde düşük frekanslı (24 kHz) ultrasonik dalgaları üreten ve titreşim enerjisini doğrudan çözeltiye aktaran prob tipi ultrasonik homojenizatör cihazının görseli Resim 3.3'te verilmiştir.

Deneylerde iki farklı çalışmadan elde edilen numuneler kullanılmıştır; 0,5 mm tane boyutu altına elenmiş katı atık ve bu malzemenin termal aktivasyona tabi tutulmuş örneği. Numune kaynakları farklı olmasına rağmen deneysel uygulama her iki numune için de aynı prosedür izlenerek gerçekleştirilmiştir. Bu numunelerin her birinden 25 g tartılmış ve 100 ml saf su ile cam beher içerisinde karıştırılmıştır. Ardından bu karışım değişken süre (5, 10 ve 15 dk) sürekli tam döngü ve değişken genlik (%70, 80 ve 100) parametreleriyle homojenize edilmiştir. Deneyde kullanılan parametreler Çizelge 3.4'te verilmiştir. Deneyden elde edilen sonuçlardan örnekler alınarak bir kısmı kimyasal analize, diğer kısmı BET analizine gönderilmiştir.



Resim 3.3 Mekanik aktivasyonda kullanılan Hielscher UP400S ultrasonik homojenizatör.

Çizelge 3.4 Ultrasonik dalgalar ile mekanik aktivasyon çalışma parametreleri.

Döngü	Genlik (%)	Genlik (µm)	Güç (wat)	Süre (dk)
1	70	140	280	5
				10
				15
1	80	160	320	5
				10
				15
1	100	200	400	5
				10
				15

3.2.3 Liç

Termal ve mekanik aktivasyon işlemlerinden sonra liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Liç işlemleri su ve asit liçi olmak üzere iki bölümde ele alınacaktır. Deneylerde 4 farklı çalışmadan elde edilen numuneler kullanılmıştır; 0,5 mm tane boyutu altına elenmiş katı atık, aynı malzemenin mekanik aktivasyon görmüş örneği, termal aktivasyona tabi tutulmuş örneği son olarak termal ve mekanik aktivasyona tabi tutulmuş örneği.

3.2.3.1 Su liçi

0,5 mm tane boyutu altına elenen katı atık numunesi herhangi bir ön işleme (kavurma veya ultrasonik dalgalar yardımıyla homojenize etmek) tabi tutulmadan ve herhangi bir çözelti veya kimyasal kullanılmadan doğrudan saf su ile liç edilmiştir.

Oda sıcaklığında, 20'şer g 0,5 mm tane boyutu altına elenen katı atık numunesi ile 100 ml saf su bir cam beherde pülpte katı oranı %17 olacak şekilde, manyetik karıştırıcıda 450 dev/dk karıştırma hızında, 60 dk liç süresinde çalışılmıştır. Bu süre dolduğunda karıştırma durdurulmuş ve katı-sıvı ayırımına (süzme) geçilmiştir.

Süzme işlemi cam huni ve mavi bant filtre kâğıdı kullanılarak yapılmıştır. Filtre kekinin kurummasının ardından havanda ezilerek toz haline getirilmiş ve lityum içeriğinin belirlenmesi için kimyasal analizine gönderilmiştir. Resim 3.4'te manyetik karıştırma ve süzme düzeneğinin görseli verilmiştir.



Resim 3.4 Deneylerin gerçekleştirildiği manyetik karıştırıcılar ve süzme düzeneği.

3.2.3.2 Asit liçi

Lityum içeren minerallerden metal kazanımı amacıyla en yaygın uygulanan yöntemlerden biri sülfürik asit liçidir. Bu yöntem, özellikle spodümen, lepidolit ve petalit gibi aluminosilikat yapısındaki minerallerin çözünürlüğünü artırmak için tercih edilmektedir (Braga 2019).

Sülfürik asit, yüksek asidik karakteri ve güçlü protonlama etkisi sayesinde mineral matrisindeki lityum iyonlarını çözeltide serbest hale getirir. Genellikle liç öncesinde cevher, ısıtma aktivasyonu veya kavurma gibi işlemlerden geçirilerek mineral yapısı dönüştürülür; böylece sülfürik asit ile reaksiyon kinetiği hızlanır (Baba vd. 2022).

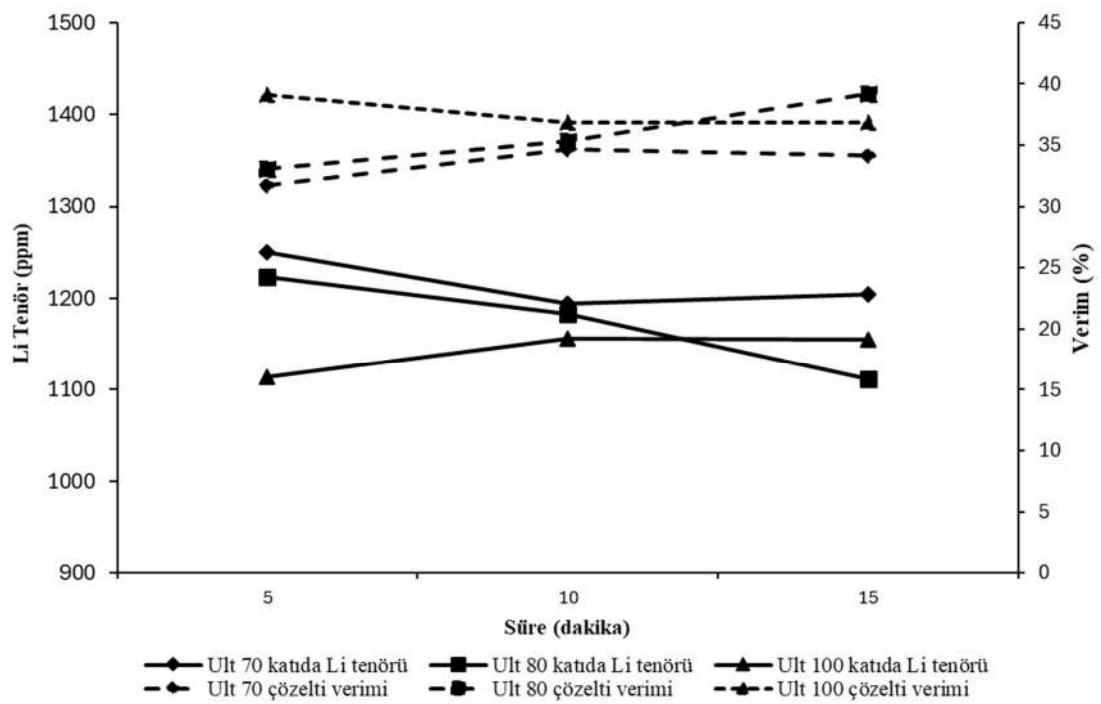
Sülfürik asit liçi, çözelti konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve reaksiyon süresi gibi parametrelerden doğrudan etkilenmektedir. Literatürde, uygun koşullar altında lityum ekstraksiyon verimlerinin %80'in üzerinde olabildiği bildirilmektedir (Necke 2023).

Isıl işlem çalışmalarından elde edilen numuneler mekanik aktivasyon işlemine tabi tutulmuş ardından liç edilmiştir. Numuneler (30 g), 250 ml'lik cam beherlerde 120 ml saf su ile karıştırılmış ve ultrasonik homojenizatörde mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur. Homojenizasyon işlemi tamamlandıktan sonra, homojenizatöre yapışan katı 20 ml saf su ile temizlenmiştir. Daha sonra numuneye 0,4 M sülfürik asit (H_2SO_4) eklenmiş ve manyetik karıştırıcı kullanılarak 60 dk süreyle liç işlemi gerçekleştirilmiştir.

4. BULGULAR

4.1 Mekanik Aktivasyon ile Su Liçi Çalışmaları

Bu çalışmada, 0,5 mm tane boyutu altına elenmiş katı atık numunesi saf su ile muamele edilmiş ve mekanik aktivasyona tabi tutulmuştur. Süzme işlemi sonrasında katı kısım kalan lityum tenörünün belirlenmesi için kimyasal analizine gönderilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile, su liçinin lityum çözünürlüğü ve verimi üzerindeki etkileri karşılaştırılmış olup Şekil 4.1’de verilmiştir.



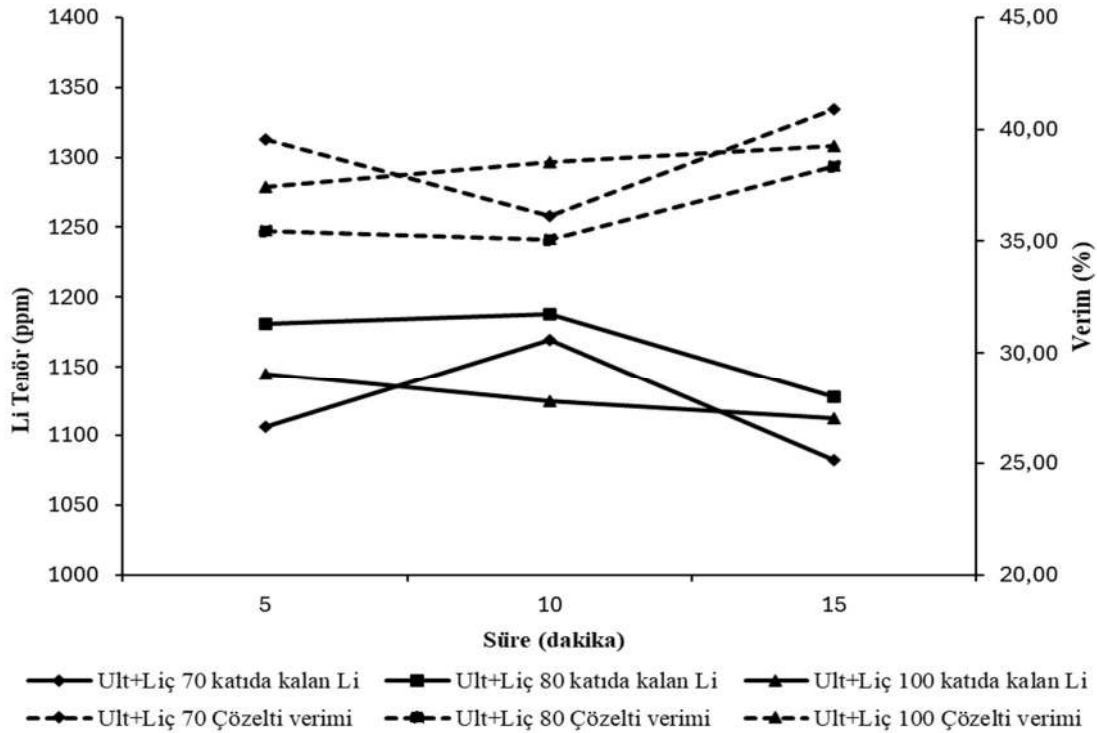
Şekil 4.1 Mekanik aktivasyon ile su liçi çalışma sonuçları.

Mekanik aktivasyon ile yapılan su liçi deneylerinde elde edilen sonuçlar, katıda kalan lityum (Li) tenörü üzerinden değerlendirilmiştir. Bu da katıda Li tenörün düşük olması çözelti veriminin daha yüksek olduğunu olması anlamına geliyor. Sonuçlar incelendiğinde 1112 ile 1250 ppm arasında değişen tenör ve %31 ile %39 arasında verim elde edildiği görülmektedir. %70 genlik oranında katıda kalan Li tenörü 5 dk'da yüksek (1250 ppm) iken, zamanla azalma eğilimi göstermiş ve özellikle 10 dk'da minimum seviyeye (1195 ppm) ulaşmış, 15 dk hafiften yükselmiştir. %80 genlik oranında benzer şekilde zaman ile ters orantılı tenöründe düzenli bir düşüş gözlenmiş, 15 dk'da en düşük seviyeye ulaşarak çözeltide maksimum Li tenörüne yaklaşık %39 verim ile ulaşılmıştır. Buna karşılık %100 genlik oranında, katıda kalan Li

tenörü 5 dk'da en düşük Li tenörüne sahip olmasına rağmen ilerleyen sürelerde artış göstermiş, yani Li tekrar katıda yüksek miktarlarda kalmış ve verim düşmüştür. Genel olarak, mekanik aktivasyon koşullarının liç verimi üzerinde belirgin bir etkisi olduğu ve özellikle genlik değerinin %80 oranında alınmasında 15 dk'da optimum sonuç verdiği söylenebilir.

4.2 Mekanik Aktivasyon ile Asit Liçi Çalışmaları

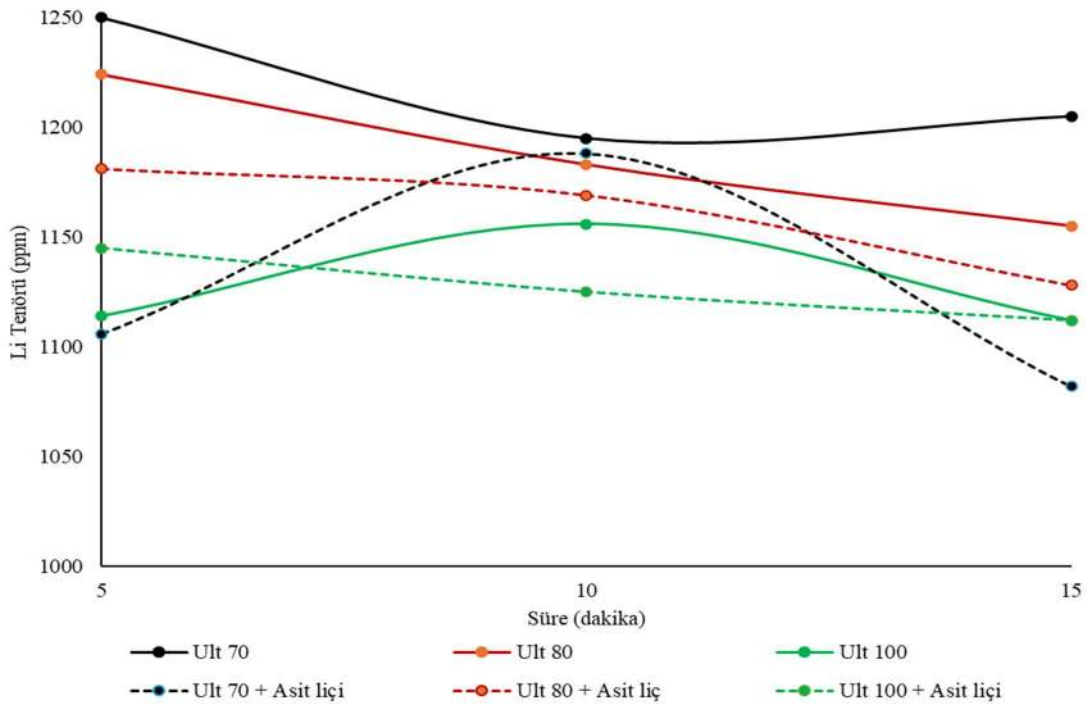
Bu çalışma grubunda, numune önce mekanik aktivasyona tabi tutulmuş ardından 0,4 M sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılarak 60 dk süre ile liç işlemi gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında katı fazda kalan lityum tenörünün belirlenmesi için Li kimyasal analizi yaptırılmıştır. Asit liçi yöntemi, lityumun mineral fazlardan çözünürlüğünü değerlendirmeye olanak sağlamakta olup, ölçülen değerler uygulanan koşullar altında çözelti verimliliğini ortaya koymaktadır. Bu veriler, uygulanan diğer zenginleştirme yöntemlerinin lityum kazanımı üzerindeki etkilerinin karşılaştırılmasında kullanılacak olup, sonuçlar Şekil 4.2'de verilmiştir. Liç sırasında gerçekleşen kimyasal reaksiyon teorik olarak Sitando ve Crouse (2012) tarafından Denklem 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.2 Mekanik aktivasyon ile asit liçi çalışma sonuçları.

Mekanik aktivasyon ardından asit liçi çalışması sonuçları incelendiğinde 1100 ile 1200 ppm Li tenörü arasında katıda lityum kaldığı belirlenmiştir. Çok geniş olmayan bu aralıkta en düşük Li tenörünün genlik değerinin %70 oranında alınmasında ve 15 dk süre ile elde edildiği görülmektedir. Besleme malının 1830 ppm Li tenörüne sahip olduğu dikkate alındığında mekanik aktivasyon varlığında asit ve su liçinin ortalama %40 verim sağladığı dikkat çekmiştir.

Şekil 4.3'te mekanik aktivasyon ile su ve asit liçlerinden elde edilen Li tenör değerleri kıyaslanmaktadır. Grafikten, mekanik aktivasyon ile su liçinde genlik değerinin %70 ve 100 oranında olduğu eğrilerin 5 ve 10 dk süreleri arasında Li tenörü önemli bir artma veya azalma eğilimi gösterip sonrasında hafif bir sabitlenme sergilerken, genlik değerinin %80 oranında olduğu eğri zamanla orantılı bir düşüş (1224'ten 1112 ppm'e) göstermektedir. En düşük Li tenörünün ultrasonik dalgalar ile mekanik aktivasyonu %70 genlik, 5 ve 15 dk'da yapılmış ve ardından asit ile liç edilen ürünün olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, mekanik aktivasyon ile asit liçinin su liçine göre nispeten daha iyi sonuçlar verdiğini ancak üretim prosesi olarak yeterli olmadığını geliştirilmesi gerektiğini ifade etmektedir. Bu nedenle geri kalan çalışmalar için numuneler termal aktivasyona tabi tutularak elde edilen örneklerin asit liçi ile değerlendirilmesine karar verilmiştir.

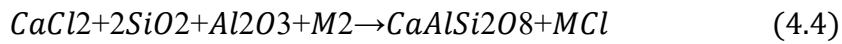
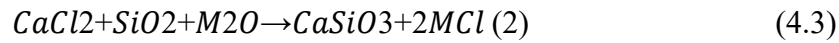
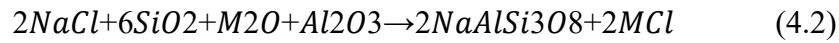


Şekil 4.3 Mekanik aktivasyon ile su liçi ve asit liçinin karşılaştırılması.

4.3 Termal Aktivasyon Çalışmaları

Genel olarak, numune kavurma sıcaklığının artırılması ile 800-950 °C sıcaklıklar arasında faz değiştiğinden; numune içerisindeki lityumun suda çözünebilir forma geçmesi kolaylaşmaktadır. Denklem 4.2, 4.3 ve 4.4'te gerçekleşen reaksiyon hakkında bilgi verilmiştir (Yan vd. 2012).

M=Li, K, Rb, Cs

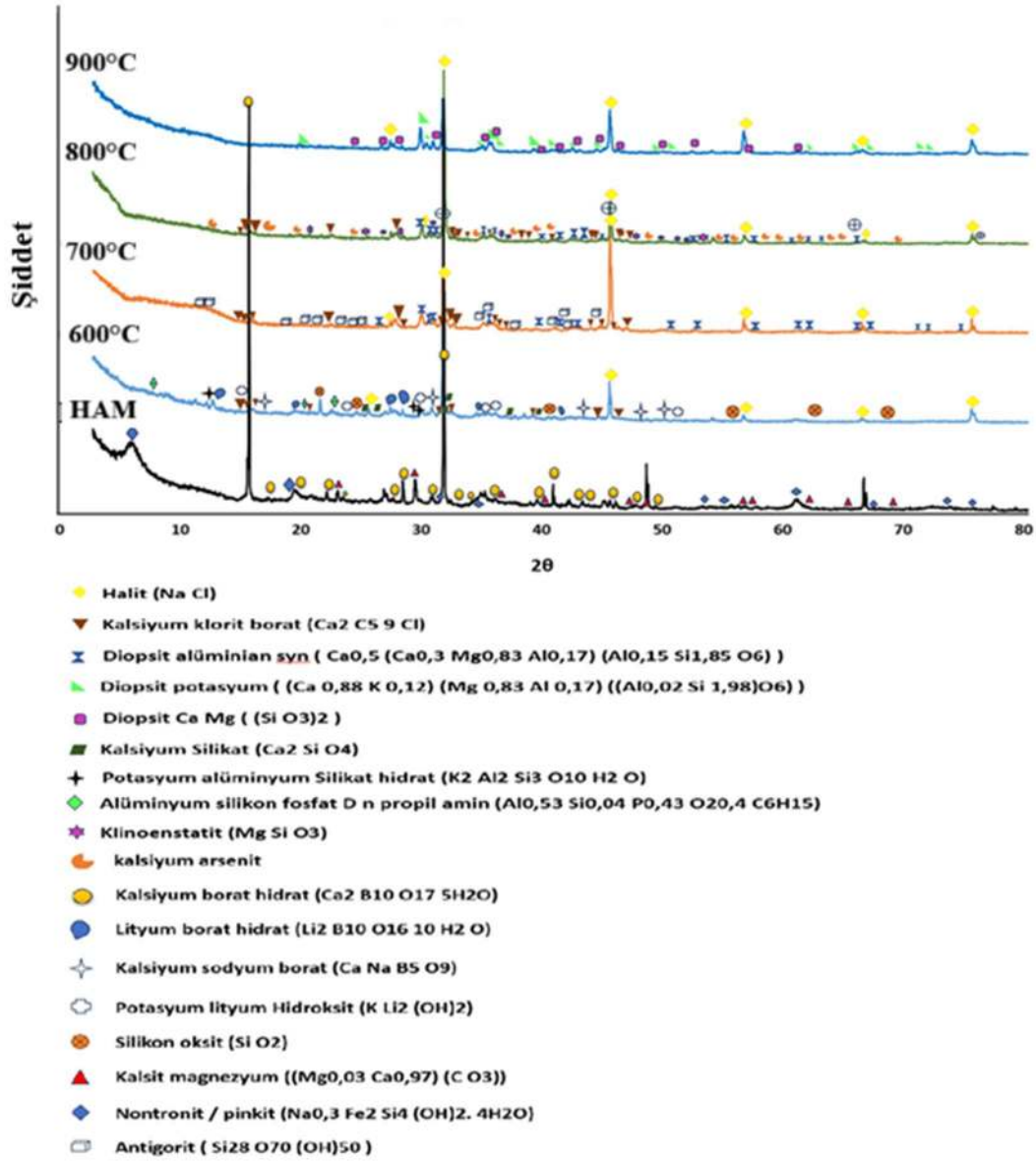


4.3.1 XRD Analizleri ile Termal Aktivasyonun Değerlendirmesi

Termal aktivasyondan elde edilen minerallerin kristal mineralojik yapılarındaki değişiklikleri tespit etmek amacıyla, ısıtım işlemi gören numuneler AKÜ Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (TUAM) Bruker Marka D8 Advance Model X Işınları Kırınımı (XRD) cihazı kullanılarak mineralojik analizi yaptırılmıştır. Analize gönderilen numunelere ait kodlar ve uygulanan deney değişkenleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. XRD grafikleri ise karşılaştırmalı olarak Şekil 4.4, 4.5 ve 4.6'da verilmiştir.

Çizelge 4.1 XRD analizine gönderilen numunelerin kodları ve deney değişkenleri.

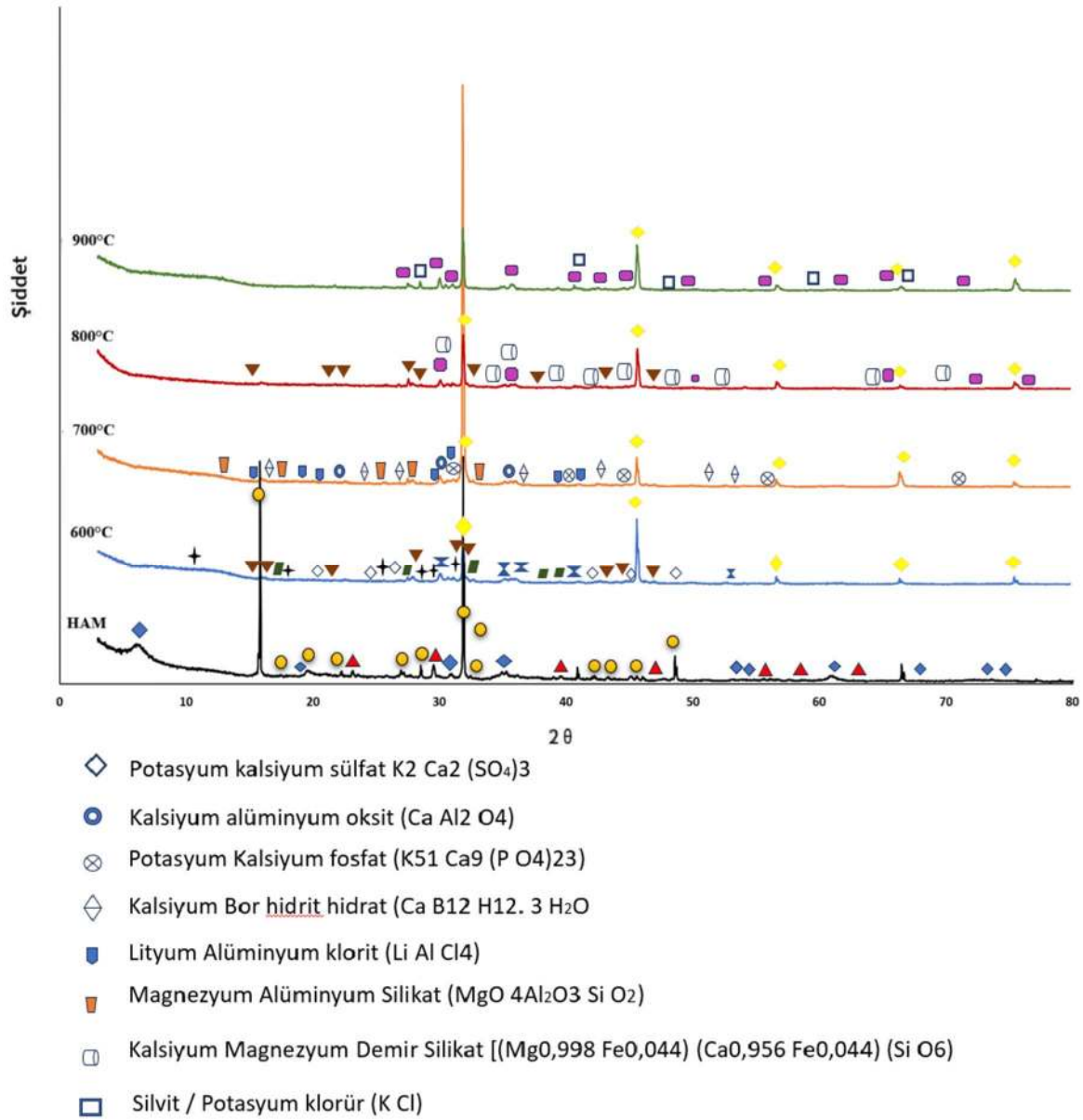
Numune Kodu	Süre (dk)	Sıcaklık (°C)
XR1	30	600
XR2		700
XR3		800
XR4		900
XR5	60	600
XR6		700
XR7		800
XR8		900
XR9	90	600
XR10		700
XR11		800
XR12		900



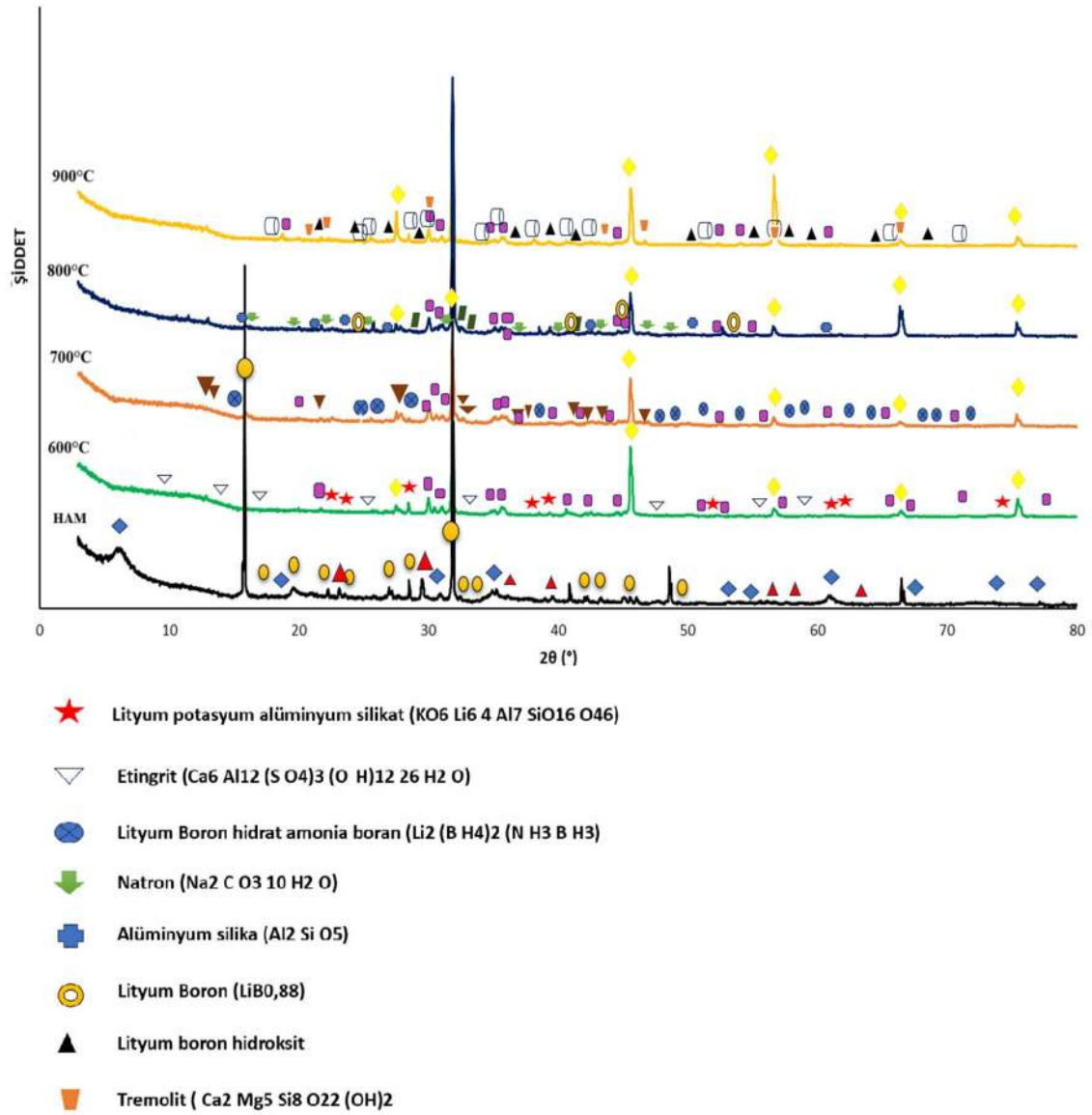
Şekil 4.4 30 dk süre ile termal aktivasyona tabi tutulan örneklerin XRD grafiği.

Katı atık numune, büyük ölçüde amorf bir matrisin varlığını göstermekte, ancak bunun yanında halit (NaCl), silika (SiO₂), diopsit (CaMgSi₂O₆) ve antigorite (Si₂₈O₇₀(OH)₅) gibi bazı kristalin fazlar da tanımlanabilmektedir. Sıcaklığın 600°C'den 900°C'ye artmasıyla birlikte yeni ve keskin piklerin oluştuğu, mevcut piklerin ise şiddetini artırdığı veya azaldığı gözlemlenmektedir. Bu durum, kristalleşmenin ilerlediğini ve faz dönüşümlerinin gerçekleştiğini göstermektedir. Özellikle kalsiyum, magnezyum ve alüminyum silikatlarının kararlılık kazandığı, ayrıca çeşitli boratlı hidrat fazlarının (Li, Ca, Na, K) oluştuğu belirlenmiştir.

Halit fazı ise tüm sıcaklık koşullarında varlığını koruyarak göreceli termal kararlılığını ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, sıcaklık artışı malzemenin yapısal yeniden düzenlenmesine yol açmakta ve başlangıçta zayıf kristalli bir yapı silikatlarca zengin, iyi kristalleşmiş çok fazlı bir sisteme dönüşmektedir.



Şekil 4.5 60 dk süre ile termal aktivasyona tabi tutulan örneklerin XRD grafiği.



Şekil 4.6 90 dk süre ile termal aktivasyona tabi tutulan örneklerin XRD grafiği.

4.3.2 SEM Analiz Sonuçları ile Termal Aktivasyonun Değerlendirmesi

Değişken numune-tuz karışım oranları kullanılarak yapılan termal aktivasyondan elde edilen numunelerin yüzey morfolojisi, LEO marka Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Çalışmada, tungsten (W) filamentli LEO 1430 VP modeli kullanılmıştır. SEM görüntüleri 500 ile 5000 arasında değişen çeşitli büyütme oranlarında incelenmiştir. Numunelerde ısı işlemi ile meydana gelen değişimler, gözenek yapılarına ait görüntüler elde edilmiştir. Numunelere ait kodlar Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2 SEM analiz numunelerinin kodları.

Numune Kodu	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)
S3	800	30
S7		60
S11		90
S4	900	30
S8		60
S12		90
S20	1000	30
S21		60

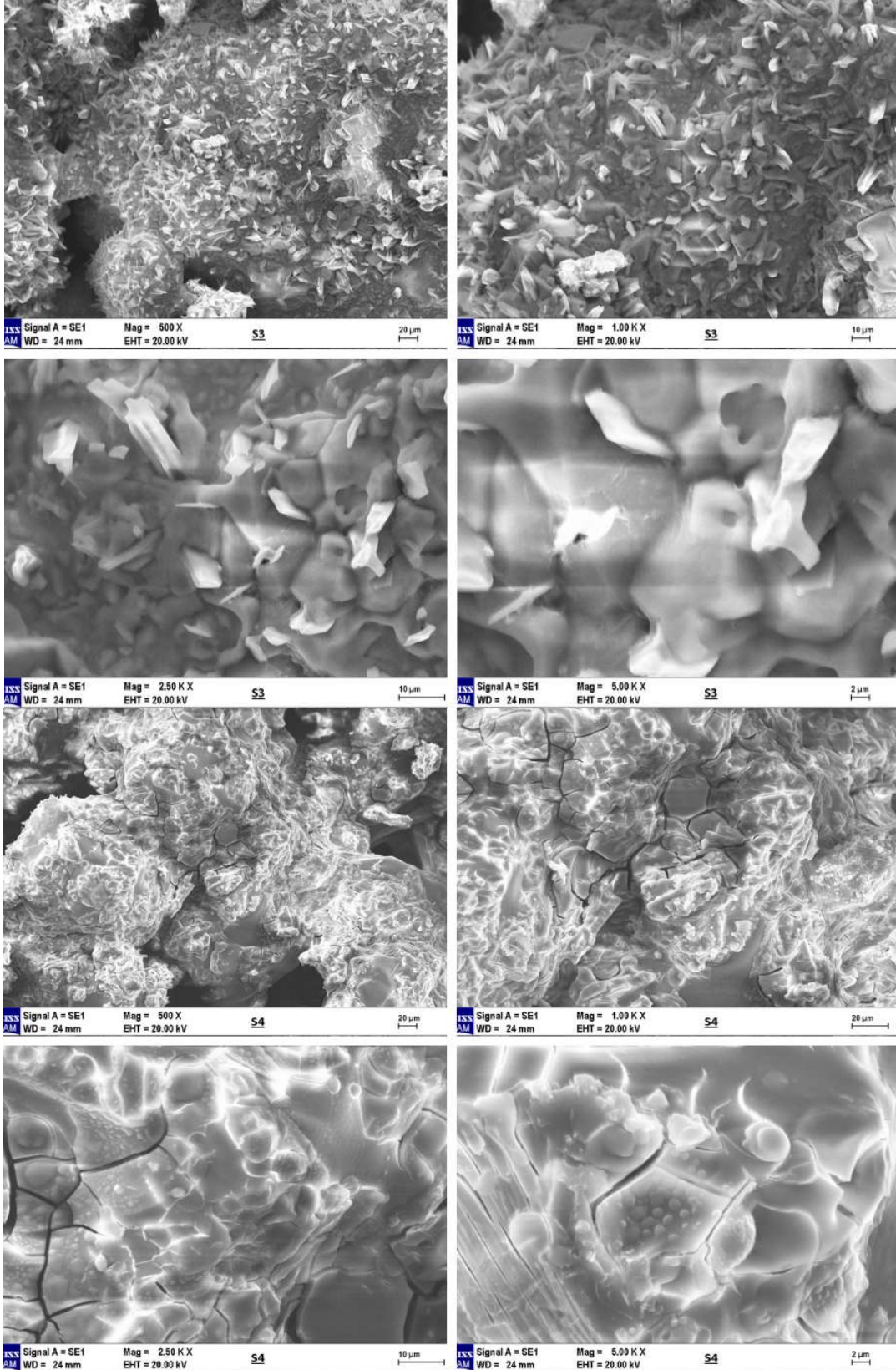
Şekil 4.7’de 30 dk süreli 800 ve 900°C’ye (S3-S4) baktığımızda, 800°C’de daha fazla gözenek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, 800°C’de numune ile tuzların içerisindeki uçucu bileşiklerin henüz ayrılmış olmasıdır. 900°C’de ise ayrılan bu bileşiklerin uzaklaştırılmasıyla daha kompakt bir yapı ve yapıda çatlaklar görülmektedir.

Şekil 4.8’de 60 dk süreli 800 ve 900°C’de (S7-S8) kavurulan numunelere baktığımızda ise ikisinde de düzgün bir kristallenme gerçekleştiği görülmektedir. 800°C’de daha sıkı bir kristallenme görünürken, 900’de daha gözenekli bir yapı görülmektedir.

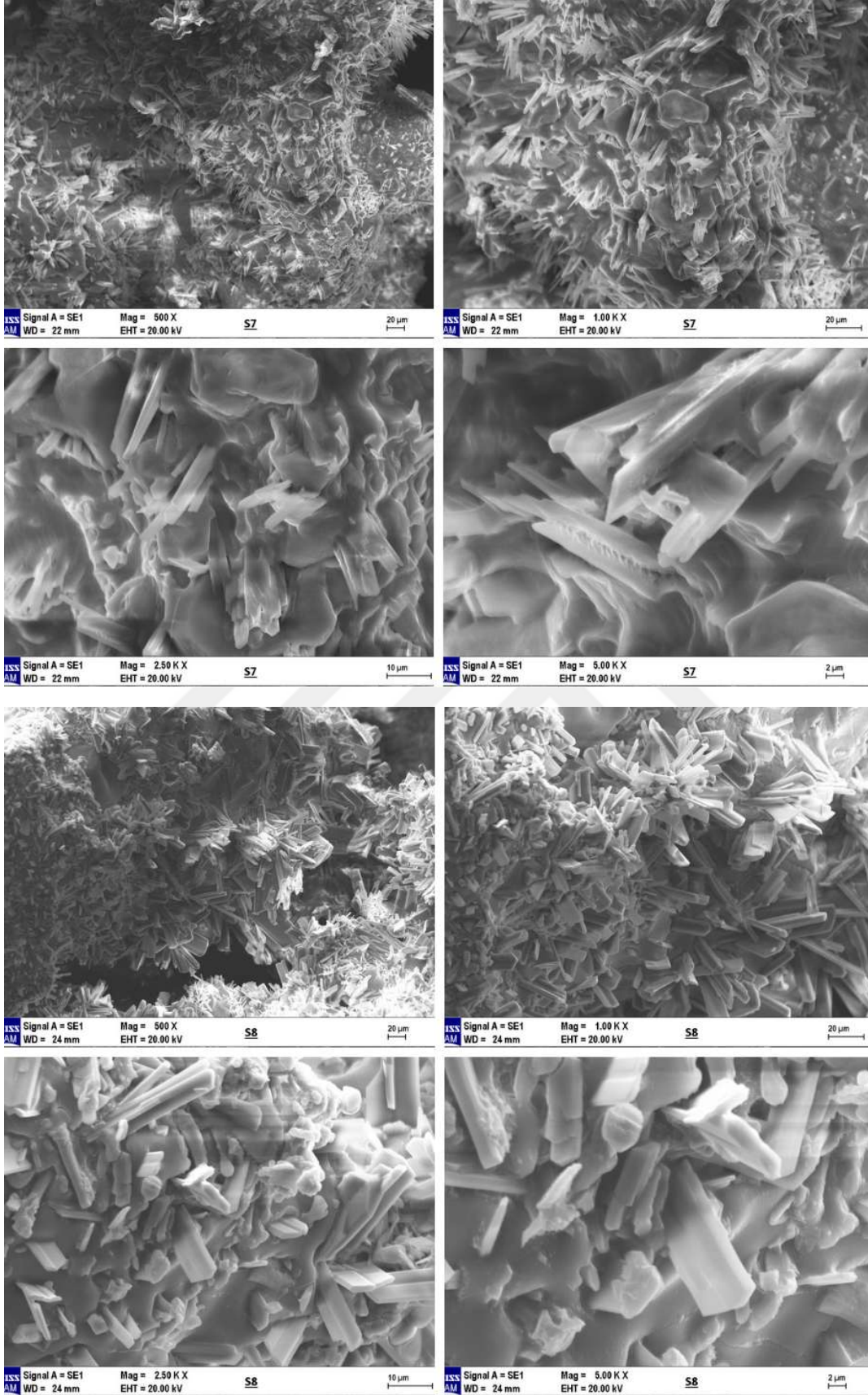
Şekil 4.9’da 90 dk süreli 800 ve 900°C’de (S11-S12) kavurulan numunelerin SEM görüntüleri verilmektedir. 800°C’de elde edilen görselin 60 dk süreye kıyasla daha net gözeneklerin oluştuğu görülmektedir, ancak 900°C’de 60 dk’ya göre gözeneklerin keskin hatlarının sönümlendiği görülmektedir.

Şekil 4.10’da 1000°C’de elde edilen sonuçların sinterleşmeye/camsı yapıya evrildiği görülmektedir. Bu durum ısıtılma işlem sonunda krozedeki numunelerin sert ve ergime eğiliminde olması ile de örtüşmektedir.

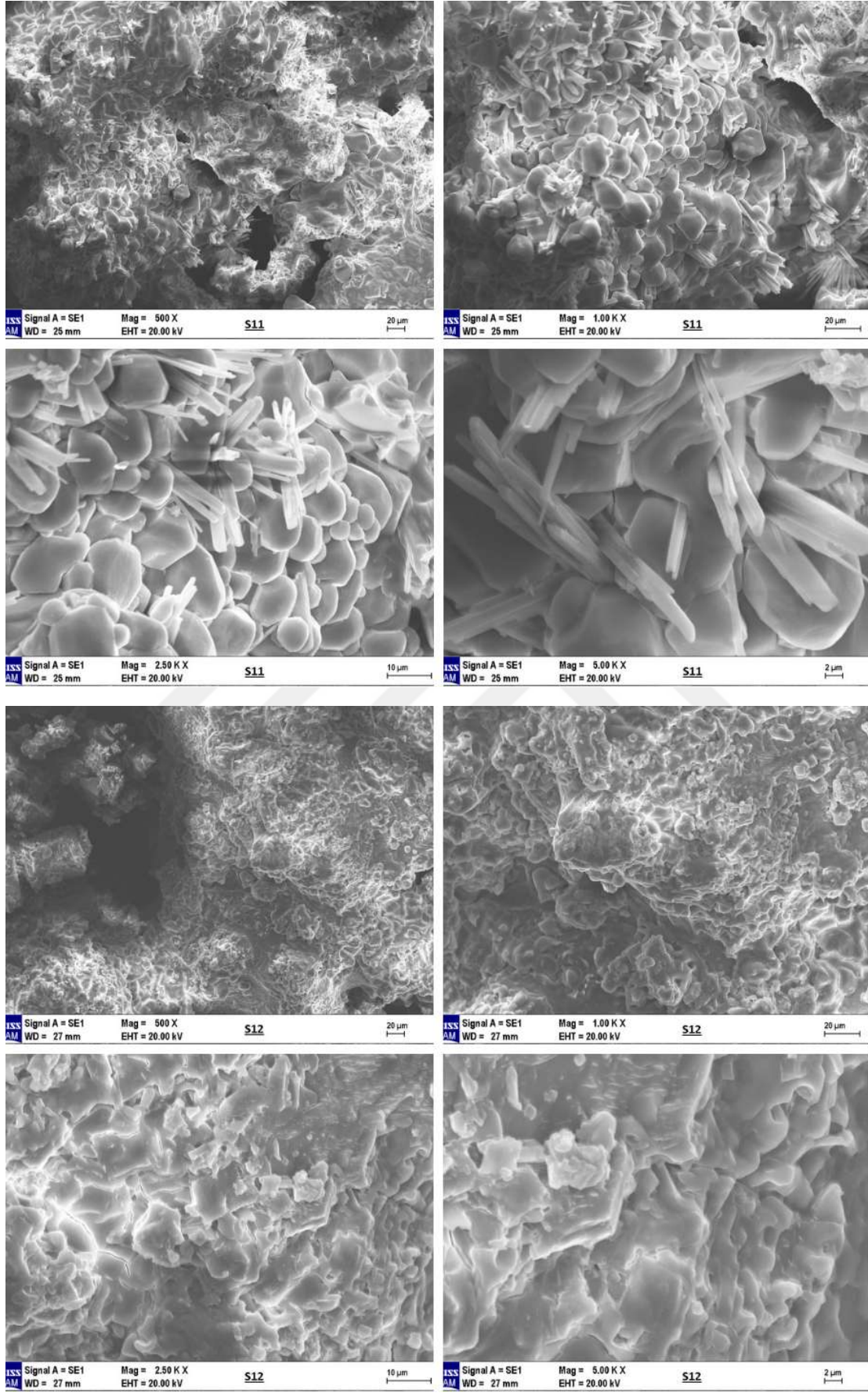
En gözenekli yapılar Şekil 4.8’de 60 dk süreli 800 ve 900°C’de (S7-S8) kavurulan numunelere baktığımızda, ikisinde de düzgün bir kristallenme gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca Şekil 4.9’da 800°C’de 90 dk süreyle kavurulan numunede kristal oluşumu ve gözenekliliğinin değerlendirilmesi gerektiği tespit edilmiştir. Bu numunelerden hangisinin daha gözenekli olduğu tespit etmek için BET yüzey alanı analizinin yaptırılmasına karar verilmiştir.



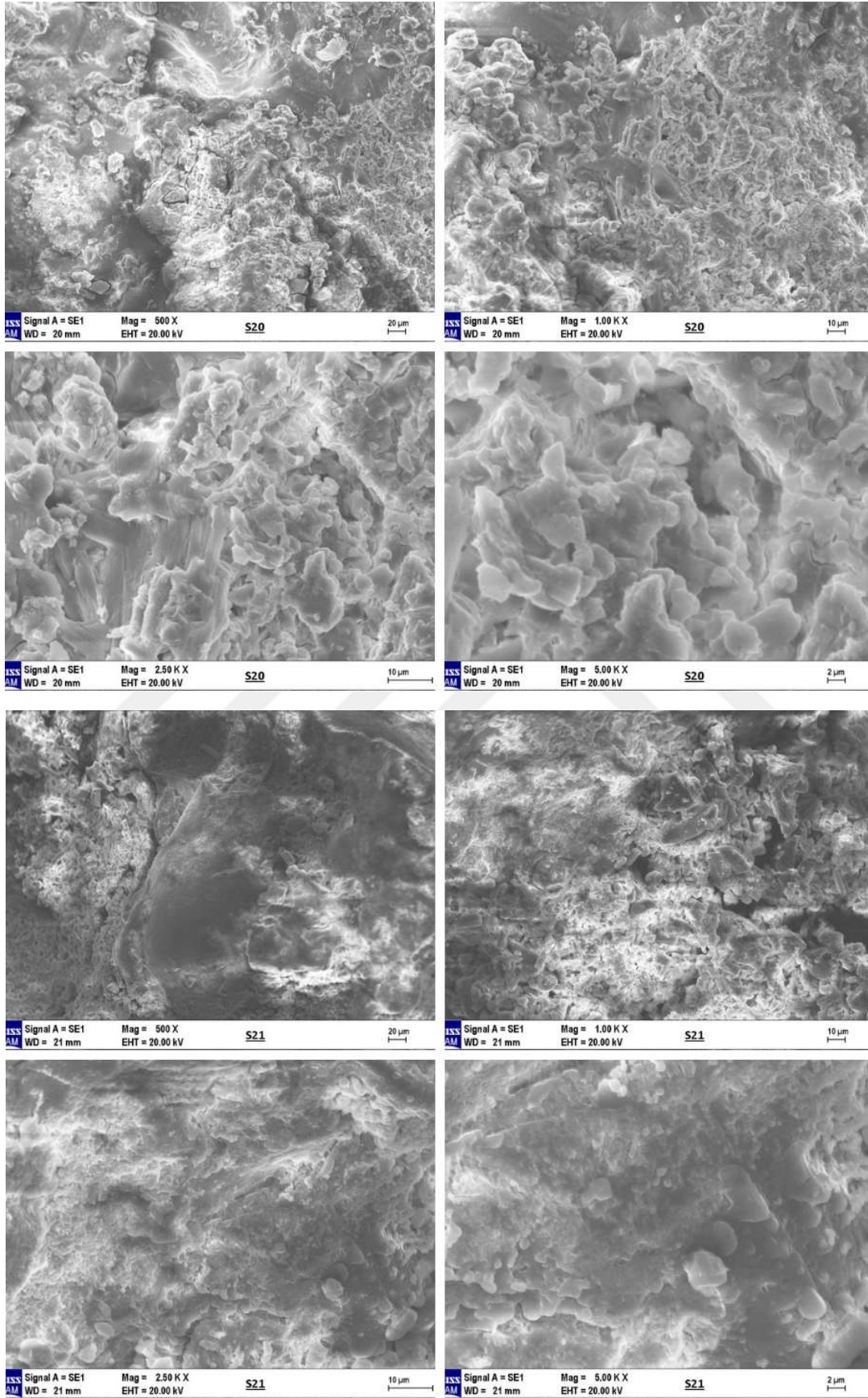
Şekil 4.7 S3 (800-30 dk) ve S4 (900-30dk) numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 4.8 S7 (800-60 dk) ve S8 (900-60dk) numunelerin SEM görüntüleri.



Şekil 4.9 S11 (800-90 dk) ve S12 (900-90 dk) SEM görüntüleri.



Şekil 4.10 S20 (1000-30 dk) ve S21 (1000-60 dk) numunelerin SEM görüntüleri.

4.3.3 BET Analiz Sonuçları ile Termal Aktivasyonun Değerlendirilmesi

Yüzey alanı ve gözeneklilik, katı malzemelerin kimyasal işlem ve çözünürlük performansını doğrudan etkileyen önemli parametrelerdir. Bu nedenle 0,5 mm tane boyutu altındaki atık numuneye, termal aktivasyona tabi tutulan numunelere ve termal aktivasyondan elde edilen numunelerin mekanik aktivasyona tabi tutulmuş örneklerine yüzey alanları ve gözenek yapılarını belirlemek amacıyla BET (Brunauer–Emmett–Teller) analizi yaptırılmıştır.

Bu yöntem, katı maddelerin kristal yapı farklılıklarının veya aynı maddenin farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi veya kimyasal muameleler sonucu mikroyapısında meydana gelen değişikliklerin incelenmesini mümkün kılar. Analize gönderilen numuneler Çizelge 4.3'te, elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.3 BET analize gönderilen numune kodları ve uygulanan işlemler.

Numune kodu	Gördüğü işlem	İşlem parametreleri
BM	Eleme	-0,5 mm altı eleme
S3	Isıl işlem	800°C - 30 dk
S4	Isıl işlem	900°C - 30 dk
S7	Isıl işlem	800°C - 60 dk
S8	Isıl işlem	900°C - 60 dk
S11	Isıl işlem	800°C - 90 dk
S12	Isıl işlem	900°C - 90 dk
S14	Mekanik aktivasyon	%100 - 15 dk
S15	Mekanik aktivasyon	%100 - 10 dk
S16	Mekanik aktivasyon	%100 - 5 dk

Sonuçlara baktığımızda, katı atık (BM) numunesinin yüzey alanı (32,7014 m²/g) ve kümülatif por yüzey alanının (23,3647 m²/g) en yüksek olduğu görülmektedir. Bu malzeme tuz ile harmanlanıp ısıtılma işlemine tabi tutulduğunda yüzey alanı ve por hacimlerinde önemli bir düşüş meydana geldiği (S3'ten S12'ye) görülmektedir. Isıl işlem ardından mekanik aktivasyon tabi tutulan numunelerde (S14, S15 ve S16) bütün yüzey alan, por çapı ve kümülatif por hacminde tekrardan artış görülmektedir.

Isıl işlem ile malzemenin termal aktivasyonunun sağlanması sonrasında elde edilen ürünün ultrasonik dalgalara maruz bırakılması sonucu malzemede oluşan mekanik aktivasyon liç verimini arttırmıştır. Bu durum mekanik aktivasyonun ile elde edilen örneklerin yüzey alanı, por hacmi ve ortalama por çapının artması ile yöntemin etkinliğini ortaya koymaktadır.

Çizelge 4.4 Bet analiz numunelerin kodları ve sonuçları.

Numune kodu	Kümülatif por yüzey alanı (m ² /g)	Kümülatif por hacmi (cm ³ /g)	Ortalama por çapı (nm)	Yüzey alanı (m ² /g)
BM	23,3647	0,077895	13,33	32,7014
800°C - 30 dk	0,2364	0,000161	2,72	0,6666
900°C - 30 dk	1,5201	0,017633	46,39	1,4103
800°C - 60 dk	1,4772	0,029021	7,8	1,4605
900°C - 60 dk	0,5678	0,000131	3,7	0,1673
800°C - 90 dk	0,3009	0,000219	2,91	0,9944
900°C - 90 dk	0,5167	0,000470	6,36	0,9921
100% - 15 dk	4,0552	0,049300	48,62	3,7898
100% - 10 dk	4,3613	0,047083	43,18	4,0393
100% - 5 dk	1,8771	0,031846	67,34	1,8771

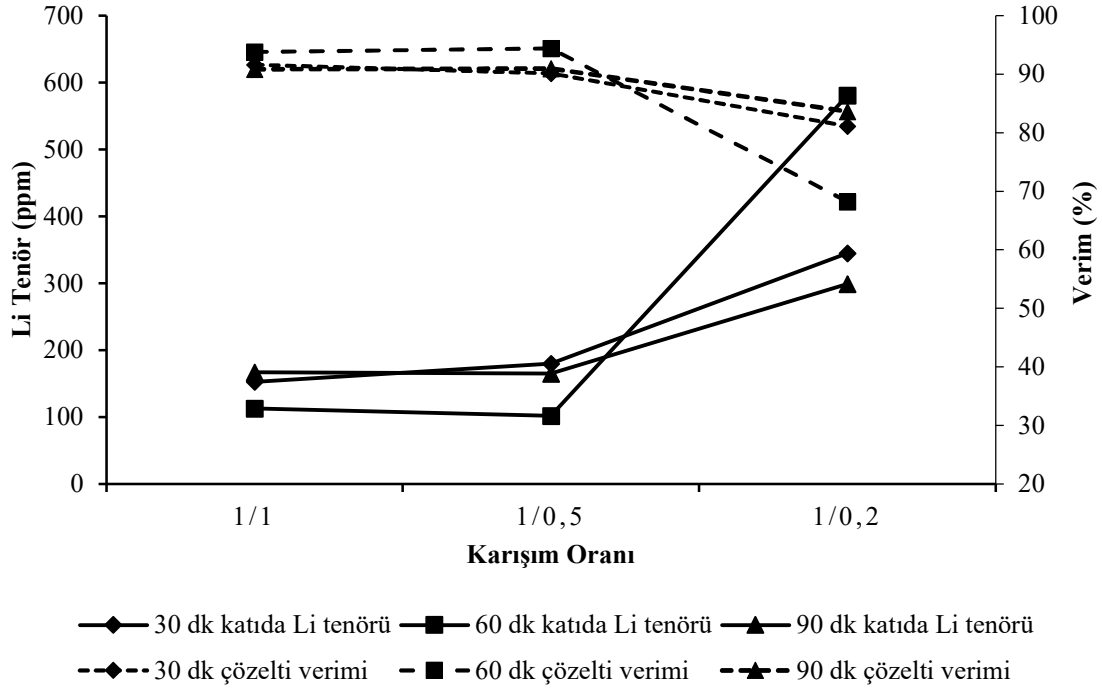
Isıl işleme tabi tutulan numuneler ayrı bir şekilde ele alındığında ise en yüksek yüzey alanının ve kümülatif por yüzey alanının ortalamasının S4'te yani 800°C 60 dk'da ortaya çıktığı görülmektedir. Gözeneklilik açısından en optimum ısıl işlem parametrelerinin 800°C ve 60 dk olduğu görülse de lityumun yüksek sıcaklıkta yani 900°C'de daha reaktif bir hale geldiği bilindiği için liç çalışmalarında bu sıcaklığında değerlendirilmesi gerektiği öngörülmüştür.

4.4 Liç Çalışmaları

4.4.1 Kavurma Süresi ve Karışım Oranının Lityum Kazanımındaki Etkisi

Kül fırınında, 900°C'de 30, 60 ve 90 dk süre değişkenleri ile 1/1, 1/0,5 ve 1/0,2 oranlarında kavurulan numuneler, 0,4 M sülfürik asit ile 60 dk boyunca liç edilmiştir. Ardından mavi bant

filtre kağıdından süzölmüştür. Süzme işleminden katıda kalan (kayıp lityum) ve çözeltiye geçen (konsantre) olmak üzere iki malzeme elde edilmiştir. Katı olarak kalan kısım kurutulup öğütölerek lityum kazanımının değeriendirilmesi amacıyla kimyasal analizine gönderilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.11’de numune-tuz karışım oranının lityum çözönlölüğü üzerindeki etkisi farklı deney süreleri için karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

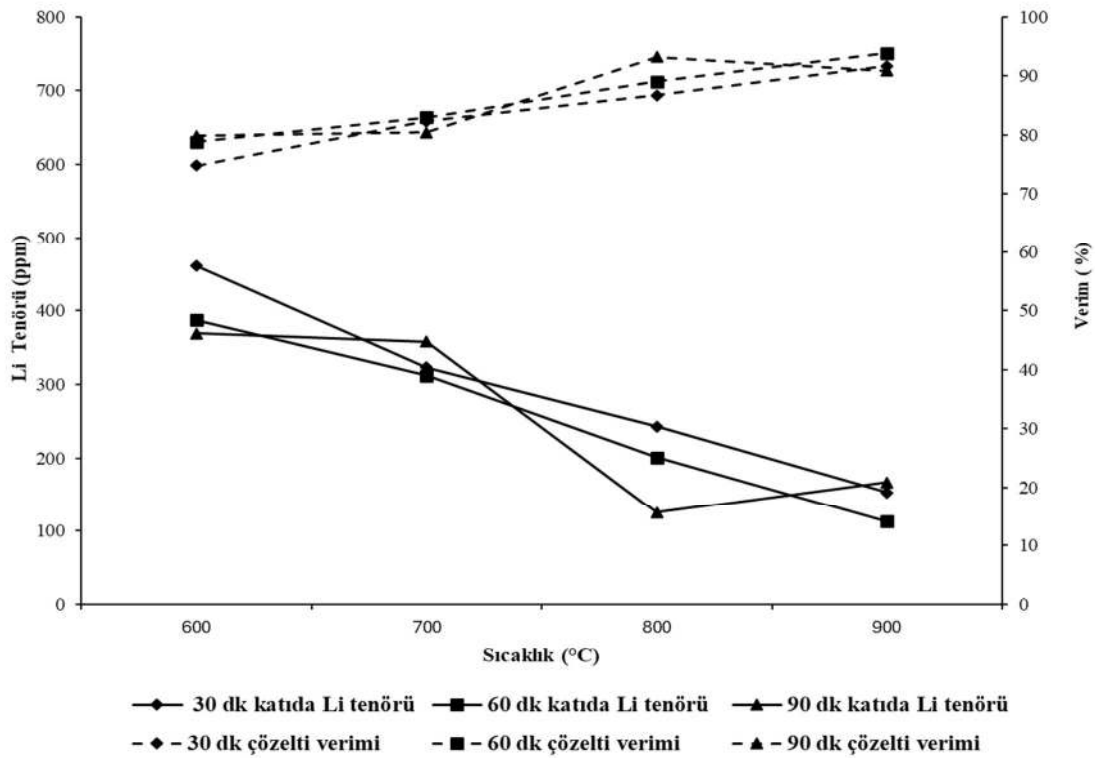


Şekil 4.11 Kavurma süresinin ve karışım oranının liçe etkisi.

Oda sıcaklığında 30, 60 ve 90 dk’lık sürelerde farklı karışım oranlarında kavurma deneyleri gerçekleştirilip liçe deneyleri yapılmıştır (Şekil 4.11). Yapılan çalışmalar neticesinde, karışım oranı açısından en yüksek lityum kazanımı 1/0,5 karışım oranında ve 60 dk’lık sürede, katıda kalan 102 ppm Li tenörü (kayıp) ve %94,42 Li çözelti verimi ile elde edilmiştir. Buna karşılık en düşük verim ise 1/0,2 karışım oranında ve 60 dk’lık sürede, katıda kalan 581 ppm Li tenörü ve %68,25 Li çözelti verim ile gerçekleşmiştir. Sonuçlar, özellikle 60 dk’lık kavurma süresinin optimum koşulları sağladığını ve 1/0,5 karışım oranının lityum kazanımı açısından en uygun değerleri sunduğunu göstermektedir.

4.4.2 Sıcaklık ve Kavurma Süresinin Kazanıma Etkisi

Kül fırınında 600, 700, 800 ve 900°C sıcaklık değerlerinde ve 30, 60, 90 dk'lık farklı sürelerde kavurma işlemi uygulanmış, ardından numuneler 0,4 M sülfürik asit ile 60 dk süresince liç edilmiştir. Liç sonrası elde edilen çözelti ve katı ürünler ayrılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ile kavurma sıcaklığı ve süresinin lityum çözünürlüğüne etkisi karşılaştırmalı olarak Şekil 4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.12 Kavurma sıcaklığı ve süresinin lityum kazanımına etkisi.

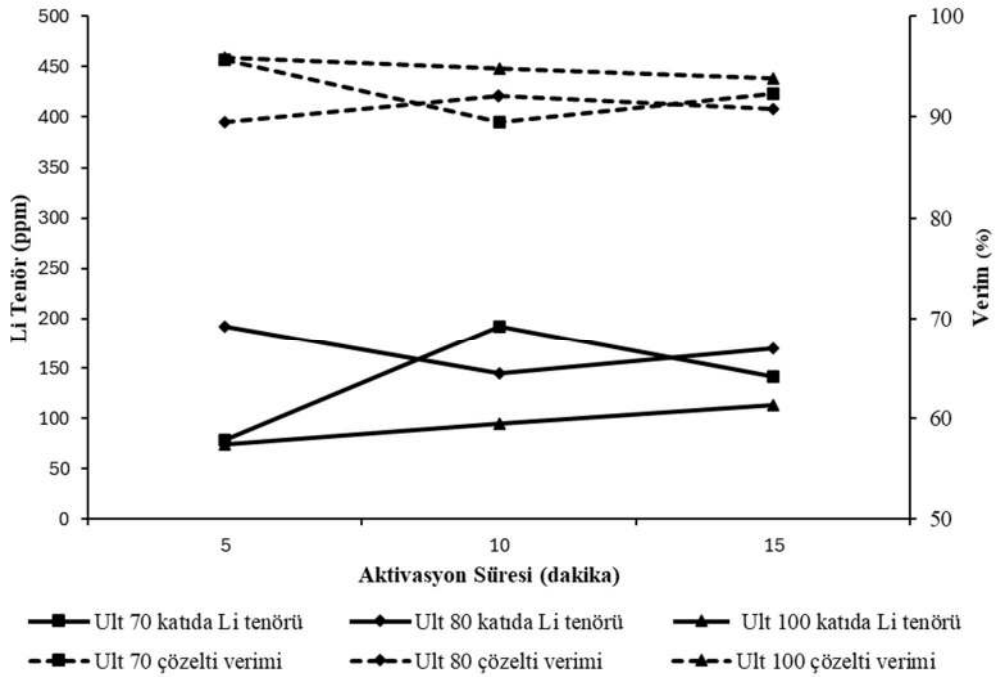
Grafikte görüldüğü üzere, sıcaklık arttıkça katı fazda kalan Li tenörü düşmektedir; bu durum lityumun çözeltiye geçişinin arttığını ve işlemin etkinliğinin yükseldiğini göstermektedir.

30 dk'lık sürede 600°C'de katıda yaklaşık 461 ppm seviyesinde olan Li tenörü, sıcaklığın artışıyla düzenli bir şekilde azalarak 900°C'de 153 ppm civarına kadar düşmüştür. 60 dk'lık işlem süresinde başlangıç değeri daha düşük (~380 ppm) olup, sıcaklığın artışıyla Li tenörü sürekli bir azalma eğilimi göstermiş ve 900°C'de yaklaşık 110 ppm seviyesine ulaşmıştır. Bu durum 60 dk'lık sürenin daha etkili olduğunu ve daha kararlı bir düşüş sağladığını ortaya koymaktadır.

90 dk'lık işlemde ise başlangıç değerleri 60 dk'ya benzer şekilde düşük (~360 ppm) olmakla birlikte, 700–800 °C aralığında Li içeriği hızlı bir şekilde azalarak ~120 ppm seviyesine düşmüş, ancak 900°C'de tekrar 170 ppm seviyesine yükselmiştir. Bu durum, uzun süreli işlemlerde yüksek sıcaklıklarda lityumun yeniden kristalleşme ya da daha kararlı fazlara geri bağlanma eğilimi gösterdiğini düşündürmektedir. Li tenörünün en düşük seviyelere ulaştığı ve daha düzenli bir düşüş sergilediği **900°C'de 60 dk'lık işlem süresi** en uygun koşul olarak belirlenmiştir.

4.4.3 Mekanik Aktivasyon Süresinin Liç Verimine Etkisi

Termal aktivasyon sonucu elde edilen numuneler mekanik aktivasyon deneylerinde aynı genlik parametresi (%100) kullanılarak farklı süre parametreleri kullanılmıştır. Ardından liç sabit parametreleri kullanılarak sülfürik asit liçine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar karşılaştırmalı olarak Şekil 4.13'te verilmiştir.



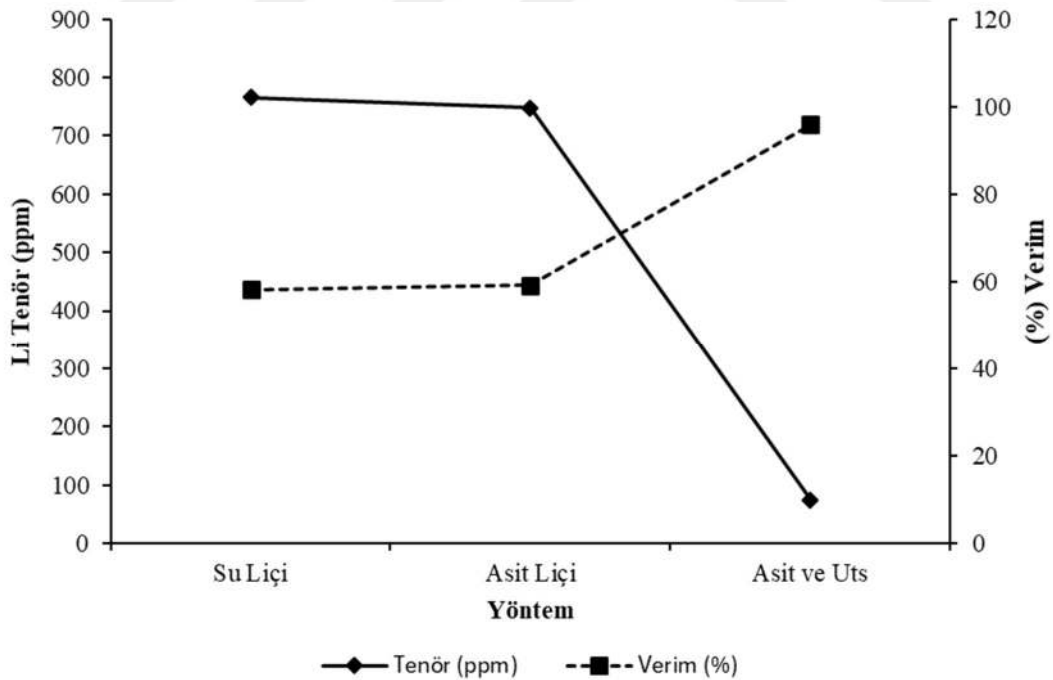
Şekil 4.13 Mekanik aktivasyon süresinin liç verimine etkisi.

Grafik incelendiğinde, mekanik aktivasyon süresinin farklı ultrasonik dalga genliklerinde lityum çözünmesine etkisi açıkça görülmektedir. Genlik değerinin %70 oranında alınmasında kalan katıda Li konsantrasyonu 5 dk'da düşük bir seviyede başlamış, 10 dk'da belirgin şekilde

yükselmiş, 15 dk'da ise tekrar düşüş göstermiştir. Genlik değerinin %80 oranında alınmasında katıda kalan lityum için ilk ölçümde yüksek değer elde edilmiş, 10 dk'da azalma olmuş, 15 dk'da ise yeniden artış gözlenmiştir. Genlik değerinin %100 oranında alınmasında ise aktivasyon süresine bağlı olarak 15 dk'da 113, 10 dk'da 95 ve 5 dk'da 74 ppm seviyelerinde, katıda kalan lityum tenörü düzenli bir şekilde düşme eğiliminde olduğu görülmüştür. Verimleri ise 5 dk'da %96, 10 dk'da %94,8 ve 15 dk %93,82'dir. Bu da mekanik aktivasyon süresinin tenörün ile ters orantılı olduğunu göstermektedir. En uygun mekanik aktivasyon parametrelerinin %100 genlik oranında ve 5 dk sürede olduğuna karar verilmiştir.

4.4.4 Kavurulan Numunelerde Liç Yönteminin Verime Etkisi

Kavurma çalışması sonucu elde edilen örnekler su liçi, asit liçi ve mekanik aktivasyon ardından asit liçine tabi tutularak deneyler yapılmıştır. Uygulanan yöntemlerden elde edilen katıda kalan lityum tenörü (kayıp) ve çözelti verimi sonuçları Şekil 4.14'te verilmiştir. Verim hesabı, katıda kalan lityum kaybının yüzde (%) olarak belirlenmesi ardından konsantreye geçen % Li olarak verilmiştir.



Şekil 4.14 Yöntem verimlerinin karşılaştırılması.

Normal oda sıcaklığında su liçi ve 0,4 M sülfürik asit liçi deneyleri sonucunda katıda kalan lityum tenörü ve lityum çözelti verimi değerleri arasında yalnızca sınırlı bir değişim

gözenmiştir. Bu koşullarda lityum derişimi 766 ppm'den 748 ppm'e düşerken, çözelti verimi ise %58'den %59'a yükselmiştir. Dolayısıyla, su liçi ve asit liçi yöntemleri arasında lityum kazanımı açısından önemli bir fark bulunmamaktadır. Buna karşılık, mekanik aktivasyonlu (%100 genlik ve 5 dk'lık süre parametreleri ile) 0,4 sülfürik asit liçi uygulandığında, katı fazdaki lityum tenörü belirgin biçimde azalarak 74 ppm seviyesine düşmüş ve çözelti verimi %96 gibi oldukça yüksek bir değere ulaşmıştır. Elde edilen bu sonuçlar, mekanik aktivasyon işleminin liçi sürecini etkin bir şekilde hızlandıldığını ve çözünmeyi artırdıldığını ortaya koymaktadır. Bu bağlamda, üç yöntem arasında en uygun ve en verimli yöntemin termal aktivasyon, mekanik aktivasyon asit liçi kombinasyonu olarak belirlenmiştir.



5. SONUÇ VE TARTIŞMALAR

Saponit belirtilen tane boyutu ve yüzey alanı özellikleriyle yan taşı olduğu bor cevheri ve gang minerallerinin etrafını kaplar, gözeneklerde birikir ve çatlaklı kısımlardan cevherin derinlerine kadar nüfus eder. Bu nedenle tane boyutuna bağlı yapılan çalışmalarda iri ve ince tane fraksiyonlarında lityum görülmekte ve nitelikli bir ayırım sağlanamamaktadır (Şensöz, 2022). Saponitin yapısal formülünde bulunan lityumun kazanımı mevcut fiziksel özelliklerinden dolayı kolay değildir. Basit bir mekanik karıştırıcıda kil açma-dağıtma yapılarak ancak iri boyutta karışan bor cevherlerinden ve diğer minerallerden ayrılabilir ancak daha etkin ayrılabilmesi için daha güçlü dağıtma cihazlarına ihtiyaç duyulmaktadır. Çalışmada lityumun daha verimli şekilde kazanılabileceği yaklaşımı ile ultrasonik dalgaların kil açma ve dağıtmaya ardından lityum kazanımına etkisi araştırılmıştır. Ultrasonik dalga akustik özellik göstermektedir ve katılar içerisinde mekanik dalgalar oluşturmaktadır. Mekanik dalgaların ard arda gelmesi sıkışma ve genleşme bölgelerini (yüksek ve düşük basınç bölgeleri) oluşturur. Ultrasonik dalgalara maruz kalan mineraller/killer ise dağılarak/açılarak/deformasyona uğrayarak serbest hale gelmektedir.

Ultrasonik dalga veya ultrasonik banyo destekli liç yöntemleri, lityumun hem birincil hem de ikincil katı kaynaklardan geri kazanımında yüksek verim ve enerji tasarrufu sağlayan yenilikçi bir yaklaşım olarak öne çıkmaktadır. 2018–2025 yılları arasında yapılan çok sayıda çalışma, ultrasonik dalga araştırmalarının geleneksel mekanik veya termal yöntemlere kıyasla liç performansını önemli ölçüde artırdığını göstermiştir. Bu çalışmaların çoğunda lityum kazanım verimleri %90–99 aralığında olup, işlem sürelerinde belirgin bir azalma gözlenmiştir. Örneğin Jiang vd. (2018) %98,62 lityum liç verimi elde ederken, Okonkwo vd. (2024) mekanik karıştırmaya kıyasla %22–74 oranında verim artışı bildirmiştir. Willner vd. (2024) organik asitlerle %99,6'ya ulaşan lityum kazanımı ve %50 performans artışı elde etmiştir. Sürel vd. (2023) LFP pillerinden yalnızca 15 dk'lık ultrason uygulamasıyla %98,6 çözünme sağlamış.

Bu bulgular, ultrasonik kavitasyonun katı-sıvı ara yüzey reaksiyonlarını hızlandırarak ve pasivasyon tabakalarını ortadan kaldırarak liç kinetiğini büyük ölçüde geliştirdiğini göstermektedir. Xiao vd. (2021) tarafından belirtildiği üzere, kavitasyon sonucu oluşan mikrojetler kütle transferini güçlendirerek reaktiflerin katı matris içerisine daha etkin difüzyonunu sağlamaktadır.

Bu çalışmada, Kütahya-Emet bölgesi bor zenginleştirme tesisinin katı atığından elde edilen ve 1830 ppm lityum içeren saponit kil numunesinden, ultrasonik dalgaların da dahil edildiği farklı aktivasyon ve liç yöntemleriyle lityum kazanımı araştırılmıştır.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda, doğrudan su liçi veya asit liçi uygulamalarının lityum kazanım verimini yaklaşık %40 seviyeleriyle sınırlı kaldığı gözlemlenmiştir. Termal aktivasyon (klorlama kavurması) ve ultrasonik dalgalar ile mekanik aktivasyonun ardından gerçekleştirilen liç işlemi sonucunda, en yüksek liç verimleri aşağıdaki iki deney parametresi ile elde edilmiştir:

1/0,5 karışım oranında -60 dk termal aktivasyon, %100 genlik- 15 dk mekanik aktivasyon ve 0,4 M sülfirik asit liçi (%94,42 verim ve 102 ppm kalıntıda Li).

1/1 karışım oranında -60 dk termal aktivasyon, %100 genlik- 5 dk mekanik aktivasyon ve 0,4 M sülfirik asit liçi (%96 verim ve 74 ppm kalıntıda Li).

Bu iki sonucun ortak deney parametreleri 60 dk'lık termal aktivasyon süresi ve %100 genlik oranıdır. Ortak olmayan parametreler ise karışım oranları (1/1 ve 1/0,5) ve mekanik aktivasyon süreleridir (5 ve 15 dk). Bu parametreler arasındaki farkı belirlemek amacıyla, 1/0,5 karışım oranında 5 dk'lık bir deney ek olarak gerçekleştirilmiştir. Bu deney sonucu katıda 172 ppm Li kalıntısı ve %90,6 verim elde edilmiştir. Bu veriler ışığında, 60 dk'lık termal aktivasyon süresi, 1/1 karışım oranı, %100 genlik ve 5 dk'lık mekanik aktivasyon süresi koşulları, optimal parametreler olarak belirlenmiştir.

Kavurma sürecinde kilin yüzey alanının artırılması, gözenekli yapı elde edilmesi ve lityumun suda çözünür bileşiklere dönüştürülmesi için reaktif iyonlarının Li iyonlarıyla yer değiştirmesi sağlanmaya çalışılmaktadır (Salakjani vd. 2019). Her kil yatağının kendine has mineralojik yapısı ve tenörü olduğundan, kavurma sıcaklıkları ve süre takip edilmesi gereken önemli parametrelerdendir. Ayrıca tane boyutu değişkenliklerinde kavurma süresine bağlı olarak spesifik eşik sıcaklıklarında iri taneler kalsine olurken aynı sürede ince taneler sinterleşme gösterebilmektedir.

Saponit güçlü bir ısı iletkeni değildir, ancak safsızlıklar termal iletkenliği etkilediğinden numune içinde daha hızlı ısı akışına sebep olabilmektedir (Salakjani vd. 2019). Verimli faz

dönüşümü için numunenin dar tane sınıfında ve dengeli bir kütlede sıcaklığa maruz kalması tavsiye edilmektedir (Tian vd. 2011, Salakjani vd. 2016, Hofmeister vd. 2008). Bazı araştırmacılar, iri boyuttaki kolemanit minerallerini eleyerek uzaklaştırmak yerine öğütme-kavurma veya kavurma-öğütme yolunu da tercih etmiştir (Fraas vd. 1937, Peltosaari vd. 2016). Kolemanitin sıcaklık karşısındaki davranışı dikkate alındığında mümkün olduğunca eleme yolu ile uzaklaştırılmasının etkili olacağı açıktır.

Bu çalışmada, öncelikle eleme ile ana malzemenin %40'ını oluşturan ve 0,5 mm tane boyutu üzerinde kalan kolemanit taneleri uzaklaştırılarak olası sinterleşme ile liçi zorlaştırması engellenmeye çalışılmış aynı zamanda gereksiz olarak ısıtılma işlemi tabi tutulmamıştır. Numunenin, CaCl_2 ve NaCl katkı maddeleriyle karıştırılarak kavurma/klorlama işlemi yapılması malzemenin erime noktasını düşürdüğünden, lityum ekstraksiyon verimi her iki klorlama maddesinin tek başına uygulanmasına göre çok daha iyi sonuçlar vermektedir (Yan vd. 2012, Meshram vd. 2014). Kalsiyum klorür ve sodyum klorür karışımının erime noktası, her iki klorlama maddesinden daha düşüktür. Bu durum klorür eriyiğinin akışkanlığını artırırken sıvı fazın viskozitesini azalmaktadır (Yan vd. 2012). Klor, kil yüzeyinin difüzyonunu sağladığı için lityum ekstraksiyon seçiciliğini artırarak daha saf ürün elde edilmesini sağlamaktadır (Yan vd. 2012, Meshram vd. 2014). Şensöz ve Sayın (2023)'ün saponitten lityum kazanımı amacıyla yapmış oldukları klorlama kavurmasında kavurma öncesi ve sonrasında numunelerden örnek alarak lityum analizi yaptırmışlar ve elde edilen analiz sonuçlarında dikkate almaya değer bir lityum kaybı olmadığını tespit etmişlerdir.

Şensöz ve Sayın, (2023) tarafından geleneksel yöntem olarak gerçekleştirilen çalışmada ise benzer şartlarda ısıtılma işlemi tabi tutulan numunenin kavrulması sonucu %77,26 Li kavurma verimi elde edilmiştir. Daha sonra, kavrulmuş malzemenin 0,4M H_2SO_4 varlığında 1 saat karıştırma liçine tabi tutulması ile liç verimi %89,61 Li olarak tespit edilmiştir.

Çalışma, bor zenginleştirme tesislerinden elde edilen saponit atıklarından %96'ya kadar lityum geri kazanımının termal aktivasyon, ultrasonik aktivasyon ve asit liçi kombinasyonu ile mümkün olduğunu göstermektedir. Başlangıçta 1830 ppm olan lityum tenörü sayesinde, her bir ton atıktan yaklaşık 1,76 kg lityum geri kazanılabilmekte ve bu miktar, mevcut 11 USD/kg lityum fiyatına göre yaklaşık 19 USD/ton brüt gelir anlamına gelmektedir. 100 000 ton/yıl kapasiteyle çalışan bir tesis için bu, yaklaşık 1,94 milyon USD/yıl brüt gelir potansiyeli sunmaktadır. Başlıca işletme maliyetleri, 900°C'de yapılan ısıtılma işlemi için gerekli

enerji, kimyasal reaktifler ve atık yönetiminden kaynaklanmaktadır. Hammadde maliyetinin olmaması sayesinde, tahmini brüt kâr 0,6 – 0,9 milyon USD/yıl aralığında olup süreç ekonomik açıdan cazip hale gelmektedir; özellikle de lityum fiyatının artması durumunda bu avantaj daha da güçlenecektir.

Tuzlu su (brine) veya spodümen cevheri gibi geleneksel üretim yöntemlerinin maliyetleri ile karşılaştırıldığında, işletme, zenginleştirme, saflaştırma ve yüksek yatırım giderleri nedeniyle genellikle ton başına 4 000 – 8 000 USD aralığındadır (US Geological Survey 2024). Buna karşın bu çalışmada geliştirilen yöntem, atık malzemelerin ücretsiz olması ve daha basit bir altyapı gerektirmesi sayesinde üretim maliyetini önemli ölçüde düşürmekte ve kârlılığını artırmaktadır. Bu yaklaşım, mevcut durumda yeterince değerlendirilmemiş ikincil kaynakların etkin bir şekilde kullanılmasını sağlarken, lityum tedarikinde stratejik bağımsızlığı güçlendirme potansiyeli de taşımaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışma; ultrasonik dalgaların mekanik aktivasyon aracı olarak kullanılmasının, özellikle kil tipi düşük tenörlü lityum kaynaklarından yüksek verimle metal kazanımını mümkün kılan, yenilikçi ve etkili bir yöntem olduğunu ortaya koymaktadır. Geliştirilen bu hibrid (termal+mekanik+asit liç) proses, Türkiye'deki atık kil kaynaklı lityum potansiyelinin değerlendirilmesi ve sürdürülebilir bir şekilde ekonomiye kazandırılması için umut vaat eden bir altyapı sunmaktadır.

6. KAYNAKLAR

- Alp, İ. 1998. Yüksek Frekanslı Ses Dalgalarının Cevher Zenginleştirmede Kullanılabilirliğinin Araştırılması. Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Eskişehir.
- Arasan T, 2015, Kil Karakterizasyonunda Ön İşlemlerin Etkisi ve Uygulamaları, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Malatya.
- Armand M, Tarascon J M, 2008, Building better batteries, *Nature*, 451, 652-657.
- Atkins P W, Jones L, Laverman L, 2010, Chemical Principles, The Quest for Insight, 1092s, New York.
- Alyosif, B., Uysal, T., Aydemir, M.K., Erdemoğlu, M. 2022. “Effect of mechanical activation on potassium chloride production from potassium feldspar”, *Proceedings of 17th International Mineral Processing Symposium*, 15-17 December, 597-601. İstanbul, Türkiye.
- Baba A A, Kadir A A, Daud W M A W, 2022, Extraction of lithium from lepidolite by acid roasting–water leaching process, Kinetics and mechanism, *Hydrometallurgy*, 213s.
- Bain K, Jandová J, 2020, Extraction of lithium from primary and secondary sources using sulfuric acid, *Journal of Sustainable Metallurgy*, 6, 395-405.
- Bates R L, Jackson J A, 1987, Glossary of Geology (3. baskı). American Geological Institute, 788 s, Falls Church.
- Bergaya, F, Lagaly G, 2013. *Handbook of Clay Science* (2nd ed.), Elsevier.
- Bianchini G, Bonazzi M, D'Orazio M, Vezzoni S, 2017, Lithium in smectites from geothermal fields: A tool for exploration, *Journal of Geochemical Exploration*, 182, 31-40.
- Bradley D, McCauley A, Stillings L, Jaskula B W, 2017, A preliminary deposit model for lithium brines 2013, U.S. Geological Survey 1006
- Braga P, 2019, Advances in Lithium-Based Ceramic Materials, *Journal of Materials Science and Engineering* 8, 112-126.
- Braga P, Pereira E, Leal R, Oliveira J, 2019, Lithium extraction from hard rocks and brines- A comparative overview, *Hydrometallurgy*, 185, 1-12.

- Braga P P, Leal M E, Oliveira M G, 2019, Spodumene concentrate from the North American lithium project – A mineralogical and textural characterization, *Minerals Engineering*, 132, 102-110.
- Christmann P, Gloaguen E, Melleton J, Piantone P, Labbé J F, 2015, Global lithium resources and sustainability issues, *The Extractive Industries and Society*, 2, 396-409.
- Cintas P, Luche J L, 1999, Green chemistry using sonochemistry, *Environmentally friendly synthetic procedures. Green Chemistry*, 1, 115-125.
- Çolak, M. 1997. “Hisarcık-Emet Kolemanit Ocağı Killeri”, 8. Ulusal Kil Sempozyumu, 24-27 Eylül, Dumlupınar Üniversitesi, Kütahya, 25-36.
- Çolak, M., Helvacı, C., Maggetti, M. 2000. “Saponite from the Emet Colemanite Mines, Kütahya, Turkey”. *Clays and Clay Minerals*, 48(4), 409-423.
- Duck F A 1998, *Physical Properties of Tissues, A Comprehensive Reference Book*, Academic Press, 346s, London.
- El Nahrawy M S, Kim J, Ali A, 2016, Hydrometallurgical recovery of lithium from lepidolite, *International Journal of Mining Science and Technology*, 26, 995-1001
- Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı (ETKB), 2021, Türkiye Enerji Görünümü Raporu 2021, 94s.
- Ensminger D, Bond L J, 2011, *Ultrasonics, Fundamentals, Technologies, and Applications*. CRC Press, 765s, Boca Raton.
- Erayvaz A M, Derun E M, 2021, Influence of lithium amount on vitreous enamel properties, *Metallurgical Research & Technology*, 118, 9s, İstanbul.
- Eşmeli K, 2024, Ultrases Dalgasının Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme İşlemlerinde Uygulamaları, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 36(1), 11-24.
- Evans R K, Gunn G, 2014, *Critical Metals Handbook*, Wiley, 454 s, Chichester.
- Flexer V, Baspineiro C F, Galli C I, 2018, Lithium recovery from brines, A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing, *Science of The Total Environment*, 639, 1188–1204.
- Fraas F, Ralston O C, 1937, *Beneficiation of Spodumene by Decrepitation*, US Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, USA, 3336.

- Galan E, 1996, Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays, *Clay Minerals*, 31, 443–453.
- Garrett D E, 2004, *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride: Their Deposits, Processing, Uses and Properties*, Academic Press, 488s, London.
- Gogate P R, Pandit A B, 2004, A review of imperative technologies for wastewater treatment, oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in Environmental Research*, 8, 501–551.
- Gonzalez-Garcia S, Morales M, Nebot A, 2018, Performance of lithium bromide–water absorption refrigeration systems, A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 3369–3384.
- Goodenough J B, Park K S, 2013, The Li-ion rechargeable battery: A perspective, *Journal of the American Chemical Society*, 135, 1167–1176.
- Göktaş, M 2018, Cevher Hazırlamada Mekanik Aktivasyon Uygulamaları, *Madencilik*, 57(1), 57-66.
- Greenwood N N, Earnshaw A, 2012, *Chemistry of the Elements* (2. Baskı), Butterworth-Heinemann, 1341 s, Oxford.
- Grim, R E, 1968, *Clay Mineralogy* (2nd ed.), McGraw-Hill Book Company, New York.
- Guggenheim S, Martin R T, 1995, Definition of clay and clay mineral: Joint report of the AIPEA and CMS, *Clays and Clay Minerals*, 43, 255–256.
- Hafez Z, 2008, The role of microstreaming in ultrasound-enhanced thrombolysis, University of Illinois, Graduate College of the University of Illinois, yüksek lisans tezi, 81s, Illinois.
- Haynes W M, 2014, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (95th ed.), CRC Press, 2704s, Boca Raton.
- Helvacı C, Ersoy E Y, Yalçın M N 2004, Geochemical characterization of the Emet borate district clays, western Turkey: Implications for lithium potential, *Turkish Journal of Earth Sciences*, 13(2), 123–134.
- Hofmeister A.M, Pertermann M, 2008, Thermal Diffusivity of Clinopyroxenes at Elevated Temperature, *European Journal of Mineralogy*, 20(4), 537-549.

- Höland W, Beall G H, 2019, *Glass-Ceramic Technology* (2nd ed.), The American Ceramic Society, Wiley and Sons, 422s, ABD.
- Hua, Y, Liu Z, Yang B, Zhang C, 2019. Effects of ultrasonic pretreatment on particle breakage and surface characteristics of minerals. *Minerals Engineering*, 137, 132–140.
- Jaskula B W, 2022, Lithium, In *Mineral Commodity Summaries 2022*, 100–101, U.S. Geological Survey, (703) 648–4908, 2s.
- Jiang F, Chen Y, Ju S, Zhu Q, Zhang L, Peng J vd., 2018, *Ultrasonic-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries*, Elsevier, 95s.
- Kabata-Pendias A, Mukherjee A B, 2007, *Trace Elements from Soil to Human*, Springer Berlin, 255s, Heidelberg.
- Kang W, Xun H, Kon X, Li M, 2009, Effects from changes in pulp nature after ultrasonic conditioning on high-sulfur coal flotation, *Mining Science and Technoogy*, 19(4): 498–502.
- Kaunda R B, 2020, Environmental impacts of lithium extraction, *Environmental Science and Policy*, 112, 519–530.
- Kesler S E, Gruber P W, Medina P A, Keoleian G A, Everson M P ve Wallington T J, 2012, Global lithium resources, Relative importance of pegmatite, brine and other deposits, *Ore Geology Reviews*, 48, 55–69.
- Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R, 1976, *Introduction to Ceramics*, Wiley-Interscience, 1056s, Kanada.
- Kudryavtsev P, 2016, Lithium in Nature, Application, Methods Of Extraction, “Scientific Israel- Technological Advantages, 18, 3.
- Kumar A, Wilhelm A M, Delmas H, Gogate P R, 2004, In 9th Congress of European Society of Sonochemistry, 6–10 June 2004, Badajoz, Badajoz, Spain, 152s
- Kunasz I A, 2006, Geology and mineralogy of lithium brines, In D E Garrett (Ed.), *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, Academic Press, 91–113, London.
- Laugier F, 2020, Institut national polytechnique de Toulouse, Les ultrasons: applications et principes Transfert, Dynamique de Fluides, Énergétique et Procédés Spécialité physiques, Editions Techniques de l’Ingénieur 133s, Fransa.
- Leighton, T G, 1994, *The Acoustic Bubble*. Academic Press, 613s, London.

- Li Y, Xu B, Wang H ve Zhang X, 2022, Ultrasound-assisted leaching and extraction of metals, Recent advances and mechanisms, *Ultrasonics Sonochemistry*, 86s, Article number 106038.
- Lide D R, 2004, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (85. Baskı), CRC Press, 2712s, Boca Raton.
- Lima A F, Santos L R, Souza S O, Souza D N, Santos A O, Freitas R P, 2014, Thermoluminescent response of natural spodumene to beta and gamma radiation, *Radiation Physics and Chemistry*, 97, 246–249.
- Liu, J, Manthiram A, Goodenough J B 2014, Lithium batteries: Advanced materials and Technologies, *Chemical Reviews*, 114(23), 11636–1168.
- Liu W, Agusdinata D B ve Myint S W, 2019, Environmental impacts of lithium mining and the sustainability implications, *Environmental Science & Technology*, 53, 11240-11250.
- Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA), 2020, Türkiye'nin Maden Potansiyeli, 84s
- Mason T J, Lorimer J P, 2002, *Applied Sonochemistry, Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, 293s, Weinheim.
- Mason T J, 2016, Sonochemistry and Sonoprocessing: The link, the trends and (probably) the future. *Ultrasonics Sonochemistry*, 29, 519-528.
- Meshram P, Pandey B D, Mankhand T R, 2014, Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review, *Hydrometallurgy*, 150, 192-208.
- Meyer C, Kahr G, Müller-Vonmoos M, 2020, Mineralogical and swelling properties of bentonites, *Applied Clay Science*, 6(2), 147–165.
- Moore D M, Reynolds R C, 1997, *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals* (2nd ed.), Oxford University Press, Oxford, New York, 190-193.
- Mulet A, Cárcel J A, García-Pérez J V, Riera E, 2011, Ultrasound-Assisted Hot Air Drying of Foods, Feng H, Barbosa-Canovas G V, Weiss J (Ed.), *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, Springer, s. 511-534, New York / Dordrecht.
- Necke T, Müller A, Kühn M, 2023, Lithium deposits and their industrial potential – A review, *Minerals Engineering*, 195s, 107345.

- Necke T, Kersting M, 2023, An overview of sustainable lithium extraction techniques from hard rock, *Minerals*, 13, 468.
- Neumann T, Krishnaswami R, Kavanagh M, 2022, Trends and innovations in lithium extraction technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 155, 111884
- Nykaza J R, Koenig G, Daniel C, 2016, Lithium-ion batteries for aerospace applications, *Journal of Power Sources*, 328, 193-200.
- Okonkwo E, Wheatley G, Liu Y, He Y, vd., 2024, A cavitation enabled green leaching of metals from spent lithium-ion batteries, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 202, 109850.
- Orris G J, Gruber P W, 2012, Lithium, Schulz K J, DeYoung J H Jr., Seal R R II, Bradley D C (Ed.), *Critical Mineral Resources of the United States—Economic and Environmental Geology and Prospects for Future Supply* (s. L1–L21), U.S. Geological Survey, 862 s., Reston, Virginia.
- Pavlovic P, Vassileva M, Perez-Lopez R, 2020, Lithium: Environmental pollution and health effects, In L P Samuels (Ed.), *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, 1-35, Springer
- Pavlyshyn V, Cherniyenko N M, 2024, Lithium in the Subsoil of Ukraine Part 5. Mineralogy of Lithium-Bearing Objects: Lithium Minerals, *Mineralogical Journal*, 46(1),3-19.
- Pedersen M H, 2003, *New Digital Techniques in Medical Ultrasound Scanning*, University of Copenhagen, Department of Biomedical Sciences, Doktora Tezi, 200s, Kopenhag.
- Peltosaari, O., Tanskanen, P., Hautala, S., Heikkinen, E.P., Fabritius, T. 2016. “Mechanical Enrichment of Converted Spodumene by Selective Sieving”. *Minerals Engineering*, 98, 30-39.
- Petrier C, Francony A, 1997, Ultrasound and environment: sonochemical processes, *Chemistry and Industry*, 2, 92-96.
- Prozorov T, Prozorov R, Suslick K S, 2004, High Velocity Interparticle Collisions Driven by Ultrasound, *Journal of The American Chemical Society*, 126 (43), 13890–13891.
- Roda-Robles E, Pesquera A, Gil-Crespo P, Vieira R, Lima A, Garate-Olave I, Martins T, Torres-Ruiz J M, 2016, Geology and Mineralogy of Li Mineralization in the Central Iberian Zone (Spain and Portugal), *Mineralogical Magazine*, 80(1), 103-126.

- Rosenberg L D, 1973, Physical Principles of Ultrasonic Technology, Springer Science Business Media, 515s, Moskova
- Rudnick R L, Gao S, 2014, Composition of the Continental Crust, In R L Rudnick (Ed.), Treatise on Geochemistry, 2nd ed., Amsterdam, Elsevier, 1-51.
- Salakjani N K, Singh P, Nikoloski AN, 2016, Mineralogical Transformations of Spodumene Concentrate from Greenbushes, Western Australia, Part 1: Conventional Heating, Minerals Engineering, 98, 71-79.
- Salakjani N K, Singh P, Nikoloski A N, 2019, Acid Roasting of Spodumene: Microwave vs. Conventional Heating, Minerals Engineering, 138, 161-167.
- Sayın Z E, Altay T ve Şensöz H, 2023, Emet-Hisarcik (Kütahya) Bölgesi Kilinin Mineralojik Ve Jeokimyasal Özellikleri Ve Kolemanit Zenginleştirmesine Etkisi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Ve Mimarlık Fakültesi Dergisi, 31, 610–619
- Schlesinger W H, Bernhardt E S, Klein C, 2021, Global lithium resources and sustainability, Earth Syst Sci Data, 13, 1-22.
- Sitando O, Crouse P.L, 2012, Processing of a Zimbabwean Petalite to Obtain Lithium Carbonate, International Journal of Mineral Processing, 102, 45-50.
- Smekal A G, 1952, Proceedings of the International Symposium on the Reactivity of Solids, Göteborg (Gothenburg), 125s.
- Sousa R, Ramos V, Guedes A, Sousa A B D, Noronha F, Leite M, 2019, Flotation of Lithium Ores to Obtain High-Grade Li_2O Concentrates. Are There Any Mineralogical Limitations, International Journal of Mining, Materials, and Metallurgical Engineering 2562-4571.
- Sovacool B K, 2020, The precarious political economy of lithium: Balancing future supply, sustainability and security in green energy transitions, Nature Energy, 5, 560-573.
- Sun Y, Tian S, Xie W, Xu Y ve Zheng M, 2019, Lithium brine deposits: A review from a global perspective, Applied Geochemistry, 113, 104-418.
- Suslick K S, 1990, Sonochemistry, Science, 247, 1439-1445.
- Suslick K S, Price G J 1999, Applications of ultrasound to materials chemistry, Annual Review of Materials Science, 29, 295-326.

- Sürel AS, Gül M F, Uysal E, Yesiltepe-Ozcelik D, Gurmen S, 2023, High-efficiency lithium dissolution from LFP batteries using ultrasonic-assisted leaching, Canadian metallurgical quarterly, 63, 857-869.
- Şahinoğlu E, 2018, Ses Ötesi Dalgaların Farklı Tane Boyutlarındaki Kömürün Flotasyonunda Kullanılması, Türkiye 21, Uluslararası Kömür Kongresi, 11-13 Nisan, 305-316, Zonguldak.
- Şahinoğlu E, 2024, Ultrasonik Dalgaların Yüksek Kül-Kükürt İçerikli Kömürün Flotasyonunda Kullanılabilirliği, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 24(2), 441-446.
- Şener S, Erdemoğlu M, 2014, Jipsin mekanik aktivasyonu üzerine öğütme süresinin etkisi, Madencilik Dergisi, 53(2), 17–26.
- Şensöz H, 2022, Bor atıklarında lityumun gravite yöntem-liç kombinasyonu ile kazanımının araştırılması, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, 138s Afyonkarahisar.
- Şensöz H, Sayın Z E, Savaş M, Erdoğan Y, 2021, Emet bor üretim tesisleri atıklarının lityum içeriğinin incelenmesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, 21, 1460-1469.
- Tadesse S, Tadesse M, Bitew A, Worku Y, 2019, Mineralogy and Geochemistry of Lithium Pegmatites in the Kenticha Area, Southern Ethiopia: Implications for Rare Metal Exploration, Journal of African Earth Sciences, 150, 706-720.
- Tian Q, Chen B, Chen Y, Ma I, Shi X, 2011, Roasting and Leaching Behaviour of Spodumene in Sulfuric Acid Process, Chinese Journal of Rare Metals, 35, 118-123.
- Toraman Ö Y, 2017, Experimental investigations of preparation of calcite particles by ultrasonic treatment, Physicochemical Problems of Mineral Processing, 53(2), 859-868.
- U.S. Geological Survey, 2023, Mineral commodity summaries 2023, U.S. Geological Survey, 210s.
- U.S. Geological Survey, 2024, Mineral commodity summaries 2024, U.S. Geological Survey, 201s.

- U.S. Geological Survey, 2025, Mineral Commodity Summaries 2025, US. Geological Survey, 212s.
- Vikström H, Davidsson S, Höök M, 2013, Lithium availability and future production outlooks, *Applied Energy*, 110, 252-266.
- Wietelmann U, Bauer RJ, 2012, Lithium, In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, (28-31) 29456, Weinheim.
- Willner J, Fornalczyk A, Bernadeta G, Tomasz F, Swieboda A, Wegrzyński D, vd., 2024, Direct Sonochemical Leaching of Li, Co, Ni, and Mn from Mixed Li-Ion Batteries with Organic Acids, *Energies*, 17164055.
- Xiao X, Hoogendoorn B W, Ma Y, Ashoka Sahadevan S, Gardner J M, Forsberg K, Olsson R T, 2021, Ultrasound-assisted extraction of metals from lithium-ion batteries using natural organic acids, *Green Chemistry*, 23, 8519-8532.
- Yan, Q.X., Li, X.H., Wang, Z.X., Wang, J.X., Guo, H.J., Hu, Q., Peng, W.J., Wu, X.F. 2012. "Extraction of Lithium from Lepidolite Using Chlorination Roasting-Water Leaching Process". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22, 1753-1759.
- Yang Z, Wang R, Che X, Xie L, Hu H, 2022, Paragenesis of Li minerals in the Nanyangshan rare-metal pegmatite, Northern China: Toward a generalized sequence of Li crystallization in Li-Cs-Ta-type granitic pegmatites, *American Mineralogist*, 2155-2166.
- Zhou Y, Sun W ve Wang, D 2019, Enhancement of leaching kinetics by ultrasound: Mechanisms and applications, *Hydrometallurgy*, 196, 105433.
- Zhou Q, Huang J, Li H, Zhang Y, Zhang Y, 2020, Enhancing leaching of valuable metals from spent lithium-ion batteries using ultrasound-assisted technology, *Ultrasonics Sonochemistry*, 64, 105021.
- Zubi G, Dufo-López R, Carvalho M, Pasaoğlu G, 2018, The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, cilt 89, 292-308.

İnternet kaynakları

- 1- <https://investingnews.com/world-lithium-outlook/> 04.06.2025