İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRŞEHİR BÖLGESİ NEFELİNLİ SİYENİT KAYAÇLARINDAN LİTYUM KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep ÜÇERLER

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali GÜNEY

TEMMUZ 2020

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KIRŞEHİR BÖLGESİ NEFELİNLİ SİYENİT KAYAÇLARINDAN LİTYUM KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Zeynep ÜÇERLER
(505171110)

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ali GÜNEY

TEMMUZ 2020

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505171110 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Zeynep ÜÇERLER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "KIRŞEHİR BÖLGESİ NEFELİNLİ SİYENİT KAYAÇLARINDAN LİTYUM KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı :	**Prof. Dr. Ali GÜNEY** İstanbul Teknik Üniversitesi	.....
Jüri Üyeleri :	**Prof. Dr. Afife Binnaz YORUÇ** Yıldız Teknik Üniversitesi	.....
	Doç. Dr. Murat Olgaç KANGAL İstanbul Teknik Üniversitesi	.....

Teslim Tarihi : 15 Haziran 2020
Savunma Tarihi : 03 Temmuz 2020

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimim boyunca, benden yardımlarını esirgememiş olan ve her zaman yol gösteren saygıdeğer Tez Danışmanım Sayın Prof. Dr. Ali GÜNEY'e teşekkürlerimi sunarım. Aynı zamanda, tezim kapsamında, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü'nün sağlamış olduğu imkanlar dolayısıyla Sayın Bölüm Başkanı Prof. Dr. Gülay BULUT'a sonsuz teşekkürler.

Çalışmamı yaptığım süre zarfında her zaman yanımda olan ve bana hep destekçi olan saygıdeğer ve sevgili Hocalar'ım Doç. Dr. M. Olgaç KANGAL'a ve Dr. Mustafa ÖZER'e teşekkürü büyük bir borç olarak bilirim. Bütün çalışmam boyunca gerek kahrımı çeken, gerek her zaman destek ve yardımcı olan sevgili çalışma arkadaşlarıma, Arş. Gör. Esra TANISALI'ya, Arş. Gör. Oğuzhan Mert GÜRKAN'a, Arş. Gör. Berivan TUNÇ'a, Arş. Gör. Tülay TÜRK'e ve Arş. Gör. Yusuf Enes PURAL'a çok teşekkür ederim. Gerçekleştirmiş olduğum çalışmanın en önemli kısmı olan kimyasal analiz desteğini en mükemmel şekilde gerçekleştirmiş olan Kimya Teknisyeni Sayın Emine TUZLUPINAR'a teşekkürlerimi sunarım. Aynı zamanda, başka analizlerde bana her türlü desteği sağlamış olan ESAN Eczacıbaşı-ARGE'de Cevher Hazırlama Birimi'nde çalışan ve her zaman hem manevi anlamda hem de tezimde bana yol gösteren saygıdeğer Hoca'm Sayın Hüseyin BAŞTÜRKÇÜ ve Sayın Tayhan SERDENGEÇTİ'ye çok ama çok teşekkür ederim. Ek olarak, tezimi ithaf ettiğim canım aileme, Sema ÜÇERLER, Cüneyt ÜÇERLER ve Berke ÜÇERLER'e, her zaman yanımda oldukları, destek oldukları ve bugünlere gelebilmem için sonsuz emek harcadıkları için en büyük teşekkürümü onlara ediyorum. Son olarak da, canım arkadaşım ve dostum olan Vuslat Büşra BAŞARAN'a, Furkan MUTLUOL'a ve Fırat Tayfun KETENCİ'ye tezim süresince beni hep motive ettikleri ve her zaman ama her zaman nazımı sonuna kadar çektikleri için iyi ki var olduklarını dile getiriyor ve son teşekkürlerimi de onlara sunuyorum.

Bu tez çalışması, İTÜ Bilimsel Araştırma Projeleri MYL-2018-41631 kodlu proje kapsamında desteklenmiştir. Bu nedenle İTÜ ailesine de teşekkürü bir borç bilirim.

Temmuz 2020

Zeynep ÜÇERLER
Cevher Hazırlama Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **vii**
KISALTMALAR ..... **xi**
SEMBOLLER ..... **xiii**
ÇİZELGE LİSTESİ ..... **xv**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **xvii**
ÖZET ..... **xix**
SUMMARY ..... **xxi**
1. GİRİŞ **1**
2. GENEL BİLGİLER **3**
2.1 Lityum 3
2.2 Lityum Bileşikleri ve Kullanım Alanları 5
2.3 Dünyadaki Lityum Rezervleri 10
2.3.1 Pegmatit tip yataklardaki rezervler 11
2.3.2 Sedimanter tip yataklardaki rezervler 13
2.3.3 Salamuralardaki rezervler 14
2.4 Türkiye'deki Rezervler 20
2.5 Üretim ve Talep 21
2.6 İthalat-İhracat 26
2.7 Zenginleştirme Yöntemleri 31
2.7.1 Dünyadan lityum konsantresi üreten tesislere örnekler 33
2.7.2 Ön zenginleştirme işlemleri 38
2.7.2.1 Flotasyon ile zenginleştirme 38
2.7.2.2 Diğer zenginleştirme yöntemleri 58
2.7.3 Zenginleştirilmiş ürünlerden lityum bileşikleri üretimi çalışmaları 61
2.7.4 Kullanılmış pillerden tekrardan lityum bileşiklerinin kazanımı 95
2.7.5 Salamuralardan üretim 99
3. MALZEME VE YÖNTEM **103**
3.1 Malzeme 103
3.2 Yöntem 110
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **115**
4.1 Flotasyon Deneyleri 115
4.1.1 Kollektör miktarının etkisinin incelendiği deneyler 115
4.1.2 Na_2SiO_3 miktarının etkisinin incelendiği deneyler 117
4.1.3 Süpürme flotasyonu 118
4.1.4 Temizleme flotasyonu 119
4.2 Kavurma Deneyleri 121
4.2.1 Kavurma sıcaklığının lityum çözünme verimine etkisi 122
4.2.2 Kavurma süresinin lityum çözünme verimine etkisi 123
4.2.3 Kavurma prosesinde kullanılan katkı maddelerinin oranlarının lityum çözünme verimine etkisi 124

4.2.4 90 ve 120 dakika kavurma sürelerinin lityum çözünme verimine etkisi baz alınarak karşılaştırılması 127
4.3 Liç Deneyleri 130
4.3.1 Liç sıcaklığının lityum çözünme verimine etkisi 131
4.3.2 Liç süresinin lityum çözünme verimine etkisi 131
4.3.3 Su:katı oranının lityum çözünme verimine etkisi 132
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 135
KAYNAKLAR 137
ÖZGEÇMİŞ 145

KISALTMALAR

AEC : Atomic Energy Commision (Atom Enerji Komisyonu)
PKO : Pülpte katı oranı
DAHC : Dodesil amin hidroklorür
SX : 1:12 oranında lorilamin ve oksitlenmiş parafin wax sabunun karışımı
MOD : 1:2,5 oranında lorilamin ve naftenik asitin karışımı
OPWNS : 1600 g/t oksitlenmiş parafin wax sabun ve 200 g/t naftetik sabun
MIBC : Metil İzobutil Karbinol
NaOL : Sodyum Oleat
DTAC : Dodesil trimetil amonyum klorür
MSD : 1:2 oranında lorilamin ve sodyum petrolyum sülfonat karışımı
XRF : X-ışını Flüoresans
XRD : X-ışını Difraktometresi
AAS : Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
AGM : Adsorbent glass mat
HEV : Hibrid-elektrikli araç
PHEV : Şarj edilebilir elektrikli araç
EV : Elektrikli araç
BEV : %100 elektrikli araç
PRU : Process Research Unit (Proses Araştırma Birimi)

SEMBOLLER

ºC	**:** Derece Celsius (Sıcaklık birimi)
sa	**:** saat
M	**:** Molarite
Dev/dk	**:** devir/dk
α	**:** alfa
mM	**:** milimolar
lb	**:** libre
µm	**:** mikrometre
mm	**:** milimetre
cm	**:** santimetre
t	**:** ton
L	**:** litre
kt	**:** kiloton
m/s	**:**metre/saniye
kWh	**:**kiloWatt saat
Pa	**:**Paskal
Ksp	**:**Çözünürlük sabiti
Qc	**:**Lityum karbonatın iyon ürünleri
S	**:**Süperdoygunluk

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Lityum mineralleri. **4**
Çizelge 2.2 : Otomobil üreticilerinin elektrikli araç üretimine başlangıç yılları ve otomobil tipleri. **8**
Çizelge 2.3 : Ülke bazında lityum rezervleri. **11**
Çizelge 2.4 : Ülkeler bazında lityum üretimi ve rezerv miktarları. **22**
Çizelge 2.5 : Yıllar bazında Li_2CO_3 fiyatları (tahmini). **22**
Çizelge 2.6 : 2010-2019 yılları arasında Li_2CO_3'ın ton başına birim fiyatı. **24**
Çizelge 2.7 : 2018 yılında ülkelerin lityum iyon-pil ihracat değerleri ve ülkelerin dağılımı. **27**
Çizelge 2.8 : 2017 yılında en yüksek oranda Li_2CO_3 ihracatı yapan ülkeler. **28**
Çizelge 2.9 : Şili'deki 2009-2018 yılları arasındaki ihracat değerleri. **28**
Çizelge 2.10 : Şili'de 2009-2018 yıllarında ihraç edilen Li_2CO_3 miktarları. **29**
Çizelge 2.11 : 2017 yılında Li_2CO_3 ithalatı yapan başlıca ülkelerin ithalat değerleri **30**
Çizelge 2.12 : Zenginleştirilen konsantrelerin içerikleri. **32**
Çizelge 2.13 : Üretim yapılan tesislerdeki ana mineraller, tuvenan cevher ve konsantre tenörleri. **33**
Çizelge 2.14 : Deney koşulları. **55**
Çizelge 2.15 : Saflaştırma prosesindeki aşamalarda çözeltinin pH değerleri ve lityum içerikleri. **83**
Çizelge 2.16 : Bölgesel olarak üretimi yapılan lityum bileşikleri, saflıkları ve üretim yöntemleri. **100**
Çizelge 3.1 : Kimyasal analiz ve elemental içerikler. **104**
Çizelge 3.2 : Modal mineraloji sonucu numune içerisinde bulunan mineraller ve içerikleri. **105**
Çizelge 3.3 : XRD analizi sonucu numunede tespit edilen mineral fazları. **108**
Çizelge 3.4 : Tamamı 212 µm altına öğütülen numunenin elekaltı tablosu. **110**
Çizelge 4.1 : 50 g/t DAHC miktarı ile elde edilen sonuçlar. **116**
Çizelge 4.2 : 75 g/t DAHC miktarı ile elde edilen sonuçlar. **116**
Çizelge 4.3 : 100 g/t DAHC miktarı ile elde edilen sonuçlar. **116**
Çizelge 4.4 : 0 g/t Na_2SiO_3 kullanımı ile elde edilen sonuçlar. **117**
Çizelge 4.5 : 100 g/t Na_2SiO_3 kullanımı ile elde edilen sonuçlar. **117**
Çizelge 4.6 : 500 g/t Na_2SiO_3 kullanımı ile elde edilen sonuçlar. **117**
Çizelge 4.7 : 1000 g/t Na_2SiO_3 kullanımı ile elde edilen sonuçlar. **118**
Çizelge 4.8 : Üç kademe süpürme flotasyonun gerçekleştirilmesi ile elde edilen sonuçlar. **119**
Çizelge 4.9 : Nihai proses dizaynı ile ilgili bilgiler. **119**
Çizelge 4.10 : Temizleme flotasyonu ile elde edilen lityum içerikleri. **120**
Çizelge 4.11 : Farklı kavurma sıcaklıkları sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri. **122**

Çizelge 4.12 : Farklı kavurma süreleri sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri. **123**
Çizelge 4.13 : Farklı konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranlarının kullanılması sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri. **124**
Çizelge 4.14 : 90 ve 120 dakika kavurma sürelerinin lityum çözünme verimine etkisi. **128**
Çizelge 4.15 : Farklı liç sıcaklıklarının incelenmesi sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri. **131**
Çizelge 4.16 : Farklı liç sürelerinin incelenmesi sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri. **132**
Çizelge 4.17 : Farklı su:katı oranlarının incelenmesi sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri. **133**
Çizelge 4.18 : Nihai liç çözeltisinin içerikleri. **133**

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Metal lityum ve lityum bileşiklerinin kullanım payları. **6**
Şekil 2.2 : Lityumun kullanıldığı sektörler. **7**
Şekil 2.3 : Qinghai tuz gölü. **15**
Şekil 2.4 : Salar de Hombre Muerto. **16**
Şekil 2.5 : Salar de Atacama. **17**
Şekil 2.6 : Salar de Uyuni. **18**
Şekil 2.7 : Zabuye Salt Lake. **19**
Şekil 2.8 : Dünyadaki başlıca pegmatit (kare) ve salamura rezervleri (çarpı), büyük salamura rezervlerinin Puna Platosu ve Çin'deki dağılımı (gölgelendirilmiş dikdörtgen). **19**
Şekil 2.9 : Yıllar bazında lityum bataryalı kullanılan elektrikli cihazların miktarı ve 2020 yılı için tahmin değerleri. **23**
Şekil 2.10 : Yıllar bazında Li_2CO_3 tahmini talep. **23**
Şekil 2.11 : Yıllar bazında global pazarda lityum ticareti. **24**
Şekil 2.12 : Şili'den ihracat yapılan ülkeler. **29**
Şekil 2.13 : Genel proses akım şeması. **33**
Şekil 2.14 : Greenbushes proses akım şeması. **34**
Şekil 2.15 : Kings Mountain proses akım şeması. **35**
Şekil 2.16 : Bernic Gölü proses akım şeması. **37**
Şekil 2.17 : Bald Hill proses akım şeması. **38**
Şekil 2.18 : Ön zenginleştirme genel akım şeması. **38**
Şekil 2.19 : Standart ve çalışmada uygulanan zenginleştirme yöntemleri. **61**
Şekil 2.20 : McDermitt kil içerisinden lityum eldesi PRU akım şeması. **76**
Şekil 2.21 : Liç çözeltisinin karbonlaştırma ve Li_2CO_3 kristallendirilmesinin akım şeması. **79**
Şekil 2.22 : Solvent ekstraksiyon sonucu elde edilen sülfat formundaki lityumun kazanımı. **81**
Şekil 2.23 : Martin ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmadaki proses akım şeması. **92**
Şekil 2.24 : Salamura veya tuzlu sulardan lityum bileşiklerinin üretiminin genel akım şeması. **99**
Şekil 3.1 : Cevherin bulunduğu bölgenin harita üzerindeki gösterimi. **103**
Şekil 3.2 : Bölgeden alınan temsili numune. **103**
Şekil 3.3 : Numunenin görüntü analizleri. **104**
Şekil 3.4 : Numunenin BSE görüntüleri. **105**
Şekil 3.5 : Numunenin XRD eğrisi. **107**
Şekil 3.6 : Manyetik ürün XRD eğrisi. **108**
Şekil 3.7 : Tamamı 2 mm'nin altına kırılmış numunenin elekaltı eğrisi. **109**
Şekil 3.8 : Tamamı 212 μm altına öğütülen numunenin elek altı eğrisi **110**
Şekil 3.9 : Öğütmede kullanılan seramik değirmen ve seramik bilyalar **111**

Şekil 3.10 : Denver tipi flotasyon makinası. **112**
Şekil 3.11 : Kavurma prosesinde kullanılan kül fırını. **112**
Şekil 3.12 : Deneylerde kullanılan seramik kroze. **113**
Şekil 3.13 : Liç deney düzeneği. **113**
Şekil 3.14 : Katı/sıvı ayrımında filtrasyonda kullanılan vakum filtre. **113**
Şekil 3.15 : Proses akım şeması ve incelenen parametreler. **114**
Şekil 4.1 : DAHC miktarının Yüzen 1 ürününün flotasyon verimine ve lityum içeriğine etkisi. **116**
Şekil 4.2 : Sodyum silikat miktarının Yüzen 1 ürününün flotasyon verimine ve lityum içeriğine etkisi. **118**
Şekil 4.3 : Kaba flotasyon. **119**
Şekil 4.4 : Nihai flotasyon akım şeması. **120**
Şekil 4.5 : Kavurma sıcaklığının lityum çözünme verimine etkisi. **122**
Şekil 4.6 : Kavurma süresinin lityum çözünme verimine etkisi. **123**
Şekil 4.7 : Farklı konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranlarının kullanılmasının lityum çözünme verimine etkisi. **124**
Şekil 4.8 : Kavurma işleminde kullanılan katkı maddelerinin oranı olarak konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:0:6 oranı ile gerçekleştirilmiş kavurma sonrasında yapılan liç deneyinde elde edilen katının XRD eğrisi. **125**
Şekil 4.9 : Kavurma işleminde kullanılan katkı maddelerinin oranı olarak konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:4:2 oranı ile gerçekleştirilmiş kavurma sonrasında yapılan liç deneylerinde elde edilen katının XRD eğrisi. **126**
Şekil 4.10 : Kavurma işleminde kullanılan katkı maddelerinin oranı olarak konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:5:1 oranı ile gerçekleştirilmiş kavurma sonrasında yapılan liç deneylerinde elde edilen katının XRD eğrisi. **126**
Şekil 4.11 : Kavurma işleminde kullanılan katkı maddelerinin oranı olarak konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:6:0 oranı ile gerçekleştirilmiş kavurma sonrasında yapılan liç deneylerinde elde edilen katının XRD eğrisi. **127**
Şekil 4.12 : 90 ve 120 dakika kavurma sürelerinin lityum çözünme verimine etkisi. **128**
Şekil 4.13 : Kavurma prosesine tabi tutulan konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ karışımının 5:0:6 oranında hazırlanmış numune. **129**
Şekil 4.14 : Kavurma prosesi sonucu elde edilen kalsine ürün. **129**
Şekil 4.15 : Kalsine ürün ile çözündürme sonrasında elde edilen katının karşılaştırılmasının yapıldığı XRD eğrileri. **130**
Şekil 4.16 : Farklı liç sıcaklıklarının lityum çözünme verimine etkisi. **131**
Şekil 4.17 : Farklı liç sürelerinin lityum çözünme verimine etkisi. **132**
Şekil 4.18 : Farklı su:katı oranlarının lityum çözünme verimine etkisi. **133**

KIRŞEHİR BÖLGESİ NEFELİNLİ SİYENİT KAYAÇLARINDAN LİTYUM KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Günümüzde elektrik, elektronik cihazlar ve elektrikli araçlardan üstün performansın elde edilmesinde en önemli bileşen pildir. Pil teknolojisindeki gelişmeler, lityum metalinin, lityum konsantresinin ve bileşiklerinin önemini ve talebini arttırmıştır. Çok farklı endüstriyel kullanım alanı var olmakla birlikte, önemli kullanım alanlarından biri olan cam ve seramik üretiminde lityum konsantresi kullanılırken, gündelik yaşamda kullanılan hesap makinesi gibi cihazlardaki pil üretiminde metal lityum kullanılmaktadır. Ancak son zamanlarda ise, elektrikli araçların gündemde olması ile lityumlu bileşiklerin endüstriyel anlamda hammadde olarak kullanıldığı en önemli alan lityum iyon-pil üretimi haline gelmiştir. Lityum iyon piller, uzun ömürlü, tekrar şarj edilebilir, hafif ve aynı sektörde kullanılan diğer pil türlerine göre toksik madde içermemesi gibi bir çok faktörden dolayı, çoğu elektrikli araba üreticisi olan firmaların en önemli ihtiyacı olmuştur. Bir çok lityumlu bileşik olmasına karşın, lityum iyon-pil üretimi için ihtiyaç duyulan lityumlu bileşik Li_2CO_3 (lityum karbonat)'tır. Bu sebepler dolayısıyla da, Li_2CO_3'ın ekonomik bir şekilde üretimi dünya çapında geliştirilmekte olan ve üzerine yoğun araştırma yapılan bir konu haline gelmiştir.

Günümüzde, öncelikle başta Li_2CO_3 olmak üzere, lityum bileşiklerinin üretiminin büyük çoğunluğu, özellikle Güney Amerika kıtasındaki göllerden, tuzlu sulardan veya salamuralardan yapılırken; aynı zamanda da cevherden üretimi yapılan lityum konsantresinin üretimi de başlıca Avustralya'da ve ardından Kuzey Amerika ve Çin gibi ülkelerde yapılmaktadır.

Mineral ismi zabuyelit olan lityum karbonat eldesinin ana kaynağı olan mineraller spodümen, lepidolit, petalit, hektorit ve zinvaldit gibi lityum içeren minerallerdir. Madencilik işlemleri sonrasında, cevher hazırlama işlemleri ile boyut küçültme işlemleri ile ve mineralin duyarlılığına göre gravite ile ayırma, flotasyon ve manyetik ayırma gibi cevher zenginleştirme yöntemleri ile konsantre elde edilmektedir. Uç ürün üretiminin yapılması için, belirli Li_2O içeriğine sahip olan lityum konsantresi, daha sonrasında pirometalurjik ve hidrometalurjik prosesler olan, farklı katkı maddeleri ile karıştırılarak veya farklı atmosferik ortamlarda yüksek sıcaklıklarda kavurma prosesine, ardından çözündürme prosesi olan liç prosesine tabi tutulmaktadır.

Bu tez kapsamında ise, BS Yatırım A.Ş.'ye ait, Kırşehir Bölgesi'ndeki nefelinli siyenit kayaçlarının içerdiği lityum minerali olan zinvaldit cevheri kullanılmış olup, cevher içerisindeki lityumun, cevher hazırlama yöntemleri ile konsantre olarak elde edilip, nihai olarak yüksek verim ile çözeltiye alınması amaçlanmıştır. Tuvenan cevher 216,3 ppm Li içermekle birlikte, biyotit ile birlikte bulunduğu analizler doğrultusunda belirlenmiştir. Kırma ve öğütme gibi boyut küçültme işlemleri ile boyutu 212 µm altına indirildikten sonra en uygun flotasyon koşullarının saptanması amacıyla, etkili olan parametreler sistematik olarak araştırılmış ve kollektör olarak her kademede 75 g/t DAHC, köpürtücü olarak ise her kademede 30 g/t MIBC (Metil İzobutil Karbinol),

aynı zamanda silikatları bastırmak amacıyla da 500 g/t Na_2SiO_3 kullanılmıştır. Kaba flotasyonda elde edilen kaba konsantreye temizleme flotasyonu yapılmış olup, nihai olarak elde edilen zinvaldit konsantresi %58,8 verim ile 2500 ppm Li içeren bir ön konsantre haline getirilmiştir. Daha sonrasında ise elde edilmesi hedeflenen Li_2CO_3 üretimi amacıyla zinvaldit konsantresi bilezikli değirmen ile boyutu küçültüldükten sonra, en uygun kavurma koşullarının saptanması amacıyla etkili olan parametreler sistematik olarak araştırılmış ve 1000^oC sıcaklıkta, 90 dakika kavurma süresi ve kullanılan katkı maddeleri olan kalsit ve jips ile, sırasıyla 5:0:6 oranında karıştırılarak kavurma prosesine tabi tutulmuştur. Ardından elde edilen kalsine ürün 40^oC liç sıcaklığı, 90 dakika liç süresi ve 5:1 su:katı oranı ile çözündürme işlemi olan su liçine tabi tutularak %93,3 verim ile çözeltiye alınmış olup, nihai liç çözeltisi 30 mg/L Li içermektedir.

THE INVESTIGATON OF THE LITHIUM RECOVERY FROM NEPHELINE SYENITE ROCKS IN KIRŞEHİR REGION

SUMMARY

Nowadays, battery is the most important compound in order to provide the superior performance from the electrical vehicles and tools. The developments in the battery technology have increased the importance and the demand of lithium metal, lithium concentrate and lithium compounds. Therefore, lithium has a various of different industrial usage areas. While lithium concentrate can be used in the field of glass and ceramic production which is the one of the most important usage area, however, lithium metal is being used for the production of some kind of electrical tools' battery such as calculator machines that is being used in daily life. Yet, lately, lithium compounds have become the most vital industrial raw materials depending on that the electrical vehicles have started to be topical issue. Lithium ion-batteries are the greatest need of the companies which produce the electrical cars, according to being durable, rechargeable, light, and they don't contain any toxic materials like the other type of batteries. Although there are a number of lithium compound types, Li_2CO_3 (lithium carbonate) is the one which is needed more rather than the others for lithium ion-battery production. Accordingly, the production of Li_2CO_3 economically has become an issue that the researchs are intensively conducted on and is still being enhancing in worldwide.

Nowadays, whereas the majority of lithium compounds production, primarily Li_2CO_3, are obtained especially from the lakes, brines and salt waters at the continent of South America; in the meantime, lithium concentrate production are realized frequently and essentially in Australia, then North America and China.

The basic lithium minerals with the aim of obtaining zabuyelite which is the mineral name of lithium carbonate, are spodumene, lepidolite, petalite, hectorite and zinnwaldite. After the mining operations, size of the minerals is reduced in order to reach the size liberation as mineral processing operations, then, mineral beneficiation methods like gravity separation, magnetic separation or flotation are applied depending on the characteristics of minerals for the purpose of obtaining lithium concentrate. Moreover, the obtained lithium concentrate, with significant Li_2O content related to the determined cut-off grade, is then exposed to the roasting process which is a pyrometallurgical method and realized by mixing the concentrate with different additives or subjecting it to different atmosferic conditions at high temperatures. After the calcine has been obtained from the roasting process, it is exposed to the leaching process, which is the hydrometallurgical method, in order to get the final lithium product.

In the scope of thesis, at Kırşehir Region that belongs to BS YATIRIM A.Ş., zinnwaldite which is found in the nepheline syenite rocks, has been used in the experiments. Ore has been beneficiated by mineral processing methods in order to obtain lithium concentrate, then it was aimed that lithium has been taken into leach

liquor with high extraction efficieny. Whether the run-off mine ore contains 216.3 ppm Li, also the chemical analysis' showed that lithium is found with biotite mineral. By the communition steps, the size of ore was reduced under 212 μm and in order to determine the most appropriate flotation conditions, the effective parameters were investigated systematically. Consequently, 500 g/t Na_2SiO_3 as depressant, 75 g/t DAHC as collector and 30 g/t MIBC (Methyl Isobutyl Carbinol) as frother were used as the optimum reagent dosages for all steps in the experiments. Additionally, the rough concentrate obtained from the rougher flotation was exposed to one step-cleaning flotation and terminatively, a zinnwaldite concentrate containing 2500 ppm Li was obtained with the efficiency of 58.8% as pre-concentrate. Afterwards, the size of concentrate was decreased by ring mill for the production of Li_2CO_3. To determine the most optimum roasting conditions, the effective parameters were investigated systematically and the concentrate was subjected to roasting process at 1000°C, during 90 minutes and the ratio of concentrate with additives, calcite and gypsum, was 5:0:6, respectively. The final step of the whole experiments was followed by dissolving the calcine obtained from roasting. The optimum conditions for the water leaching process were determined as 40°C leaching temperature, 90 minutes of leaching time and the water/solid ratio was 5:1 and lithium could be taken into solution with 93.3% extraction efficiency; however, the final leach solution contains 30 mg/L Li.

1. GİRİŞ

Günümüzde lityum, gelişen teknolojinin en büyük gereksinimlerinden biri haline gelmiştir. Helyum ve hidrojenden sonra en düşük özgül ağırlığa sahip olmasıyla birlikte atom numarası 3'tür. Lityum içeren bir çok mineral vardır ancak bunların en önemlileri ve yer kabuğunda bulunma yoğunluğu açısından en yüksek olan mineraller; spodümen, petalit, lepidolit, hektorit, zinvaldit ve amligonittir. Bu mineraller teorik olarak ortalama %3 Li içeriğine sahip olmasıyla birlikte, özgül ağırlıkları da yaklaşık 3 g/cm^3'tür.

Hafif olan bu elementin bir çok kullanım alanı olmasıyla birlikte, başlıcaları pil üretimi ve cam-seramik endüstrileridir. Geçmişten günümüze cam ve seramik endüstrisinde farklı hammaddeler yerine kullanılarak üretim giderlerininin düşürülmesi amacıyla hali hazırda kullanılmıştır. Aynı zamanda, metal lityum formunda da, tekrar şarj edilemeyen birincil pillerde kullanılan yegane ve en önemli hammaddedir. Ancak aynı zamanda, kullanım alanlarının çeşitliliği, lityumun bulunduğu forma bağlı olarak da değişmektedir. Lityum, metal lityum ve cevherden elde edilen konsantre olarak farklı alanlarda kullanımı ile birlikte, aynı zamanda da LiCl, LiOH, Li_2CO_3 gibi lityumlu bileşikler halinde de bir çok sektörde kullanım alanına sahiptir. Son zamanlarda hem gelişen teknolojinin bir gereksinimi olarak, hem de çevresel açıdan, doğa ile barışık teknolojide araçların tasarımlarının gündemde olmasıyla, hibrid ya da tam elektrikli araçların en önemli parçası olan şarj edilebilir pillerin, lityum iyon-pil olması sebebi ile lityum başka bir sektörün de en önemli hammadde kaynağı haline gelmiş olup, bu alanda kullanılan hammadde kaynağı, mineral ismi zabuyelit olan Li_2CO_3'tır.

Dünyadaki lityum rezervlerine bakıldığı zaman, salamuralar, pegmatit ve sedimanter yataklardır. Salamuralardan üretimin en yoğun olduğu ülkeler, Güney Amerika kıtasında Bolivya, Şili ve Arjantin iken, pegmatit yataklardan üretimin en fazla yapıldığı ülke Avustralya'dır. Sedimanter yataklar ise, genelde killi minerallerin yoğunlukta olduğu bir yatak tipi olup, çoğunlukla ABD'de Nevada Bölgesi'nde bulunmaktadır. Türkiye'de ise bilinen lityum içeren bir yatak olmamasıyla birlikte,

son zamanlarda yapılan araştırmalar doğrultusunda, Güney Marmara Bölgesi'nde bulunan bor yataklarında yüksek lityum içeriği olduğu ve kil mineralleriyle birlikte bulunması sebebiyle de lityum mineralinin hektorit olduğu teyit edilmiştir.

En büyük lityum konsantresi üretimi, Avustralya-Greenbushes'ta yapılırken, aynı zamanda, Brezilya, Çin, Portekiz ve Zimbabve gibi ülkeler Avustralya'yı takip etmektedir. Buna ek olarak salamura bazlı Li_2CO_3 eldesi ise, başlıca olarak Arjantin, Şili ve Çin'de gerçekleştirilmektedir. Üretimi yoğun yapılan Li_2CO_3'ın ise aynı zamanda, yıllar bazında fiyatı talep doğrultusunda artan bir eğilimdedir.

Li_2CO_3 pazar değeri ile birlikte ihracat miktarları da yıllar bazında artış göstermiş olup, en fazla ihracat yapan ülkeler Arjantin, Şili ve Çin'dir. Buna karşın, en fazla Li_2CO_3 ithal eden ülkeler ise, Çin, Japonya, Güney Kore, ABD, Rusya ve Belçika-Lüksemburg'dur.

Lityum içeren cevherlerin, madencilik yöntemleri ile yeraltından veya açık ocaktan üretimi yapıldıktan sonra, boyut küçültme işlemleri kırma-öğütme ve boyut kontrolü ise eleme ile gerçekleştirilmektedir. Daha sonrasında, cevherin özelliklerine bağlı olarak flotasyon, manyetik ayırma, gravite ile ayırma gibi cevher zenginleştirme yöntemleri ile konsantre haline getirilmektedir. Konsantre hali ile de satılabilen lityum mineralleri, Li_2CO_3 üretimi amacıyla pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemler olan kavurma ve liç proseslerine tabi tutularak, nihai olarak lityum çözeltiye alınmaktadır. Daha sonrasında ise, nihai çözeltinin içerdiği empüriteler baz alınarak solvent ekstraksiyon gibi proseslere tabi tutulabildiği gibi, çoğunlukla Na_2CO_3 (soda külü) kullanılarak ve evaporasyon yapılarak belirli saflıklarda nihai olarak Li_2CO_3 elde edilmektedir.

Bu tez kapsamında, lityum minerali olarak zinvaldit minerali deneylerde kullanılmış olup, flotasyon prosesi ile ön konsantre elde edilmesinin ardından, belirli parametrelerde kavurma ve liç prosesleri uygulanarak lityumun, elde edilebilecek en yüksek verim ile çözeltiye alınması amaçlanmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Lityum

Lityum, atom numarası 3 olup periyodik tabloda Li sembolü ile gösterilen hafif bir elementtir. Düşük bir özgül ağırlığa sahip olmakla birlikte periyodik tabloda hidrojen ve helyumdan sonra gelmektedir (Büyükburç, 2003). Atom ağırlığı 6,941'dir. Doğada gümüş ve beyaz renkte bulunmaktadır. Anlamı taş olup, Yunanca bir kelime olan "lithos" adından kaynaklanmaktadır. Bu ismin verilmesinin sebebi ise, sodyum ve potasyum gibi diğer 1A grubu elementlerinin bitkisel kaynaklardan bulunmasına karşın, lityumun bir cevherden keşfedilmesinden ötürüdür (Büyükburç, 2003). 19.yy'da August Arfvedson'un spodümen [$LiAl(Si_2O_6)$] adlı cevher üzerinde yaptığı çalışmalar sonucunda ilk defa lityum tanımlaması yapılmıştır. 1855 yılına kadar metal olarak lityum kazanılamamış ve ilk defa Robert Bunsen ve Augustus Matthienson tarafından LiCl bileşiğinin elektrolizinin yapılması sonucu lityum elde edilmiştir. Bu gelişme ile lityumun spodümen minerali olarak üretilmesi, 1900'lü yıllarda Güney Dakota'daki Etta Ocağı'nda başlamıştır. Tüketiminin artması ise, Atom Enerji Komisyonu'nun (Atomic Energy Commision-AEC) 1950-1960 yılları arasında çok rağbet göstermesi ile başlamıştır (Akgök ve Şahiner, 2017).

Ortalama tenör olarak yeryüzünde %0,006, deniz sularında ise 20 ppm mertebelerinde bulunan lityum elementi, Dünyada bulunma sıklığı açısından 25. sıradadır. Doğada natif formda bulunmayan lityumun üretimi ya kayaç tipine bağlı olarak değişik cevherlerden ya da tuzlu sulardan (salamuralardan) yapılmaktadır (Akgök ve Şahiner, 2017). Cevherden kazanımda ya pegmatitik ya da sedimanter yataklardan üretim yapılmaktır. 150'den fazla bilinen lityum minerali olmasına karşın bunların sadece bir kaçı ticari öneme sahiptir (İnci ve Aydın, 2017).

Lityum bir çok doğal kaynaktan üretilmekte olup, bunlara örnek; cevher olarak spodümen minerali, kil olarak hektorit minerali, tuz göllerinden veya yeraltı tuzlu su rezervleridir. Lityum, granit gibi volkanik kayaçların küçük bir bileşenidir. En büyük oranda lityum içeren mineraller pegmatitik kayaçlarda bulunan spodümen ve petalit

mineralleridir. Diğer mineraller ise, lepidolit, ambligonit, zinvaldit ve ökprittir (Meshram ve diğ., 2014). Pegmatitler zenginleştirilebilir düzeyde lityum, kalay, tantalyum, niyobyum, berilyum ve diğer elementleri içermektedirler.

Genellikle granit ve pegmatit tipi kayaçlar içinde bulunan zinvaldit, rubidyum, sezyum ve lityum gibi elementlerin elde edildiği önemli bir kaynak mineral olarak bilinir. Lepidolit'e göre daha fazla safsızlığı barındıran ve yüksek demir oranına sahip bir mineraldir (Paukov ve diğ., 2010). Buna ek olarak, Foster (1960) raporuna göre, demirli ve lityumlu mikaların, lityum içeriğinin azalması ve demir içeriğinin artmasına göre; lepidolitten protolitionite (en yüksek demir içeren) kadar bir seri mineral tanımlaması yapılmış ve bu serinin ortasında zinvaldit mineralinin olduğunu belirtilmiştir. Bilinen en büyük zinvaldit rezervi Çek Cumhuriyeti ile Almanya sınırında bulunan Cinovec, Zinwald'da bulunmaktadır. 347.000 ton Li_2O içermekle birlikte Avrupa'nın en büyük lityum yataklarından birisidir. (Martin ve diğ., 2017). Çizelge 2.1'de lityum mineralleri adları, kimyasal formülleri ve Li içerikleri bakımından belirtilmiştir (Meshram ve diğ., 2014).

Çizelge 2.1 : Lityum mineralleri.

Mineral	Kimyasal Formülü	Lityum İçeriği, %	
		Teorik	Ticari
Spodümen	$LiAlSi_2O_6$	3,73	1,9-3,3
Lepidolit	$LiKAl_2F_2Si_3O_9$	3,56	1,4-1,9
Ambligonit	$LiAlFPO_4$	4,74	3,5-4,2
Trifilit	$LiFePO_4$	4,40	2,5-3,8
Petalit	$LiAlSi_4O_{10}$	2,27	1,6-2,21
Bikitait	$LiAlSi_2O_6 \cdot H_2O$	3,28	1,35-1,7
Ökriptit	$LiAlSiO_4$	5,53	2,34-3,3
Montebrasit	$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	3,93	0,9-1,8
Jadarit	$LiNaSiB_3O_7(OH)$	3,39	0,096-0,1
Zinvaldit	$LiKFeAl_2F_2Si_3O_{10}$	1,7	1,21-1,3
Hektorit	$Na_{0,3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(F,OH)_2$	0,56	0,36
Zabuyelit	Li_2CO_3	18,75	-

Lityum mineralleri içerisinde teorik olarak lityum içeriği %3 ile %5,53 arasında değişmekte olmasına karşın, bu minerallerin çoğunluğunun bulunduğu yataklarda lityum içerikleri %0,5-2 arasındadır. Buna ek olarak, genellikle patlatma yapılan pegmatitik yataklarda ise lityum içeriği %1'in altındadır (Mohr ve diğ., 2010). Madencilik faaliyetlerinin rahatlıkla yapılabildiği birincil lityum minerali ise spodümendir. Yoğunluğu 3,1-3,2 g/cm^3 olan spodümen cevheri beyaz, donuk yeşil, pembe veya mor renklerinde bulunur. Aluminosilikat grubu içerisinde yer almaktadır.

Monoklinik ve piroksen mineralidir. Spodümen, lityum üretiminde kullanılan başlıca mineral olup, %8 Li_2O içerir. Doğal hali α-spodümen olarak bulunur ancak lityum kazanımının daha verimli ve kolay gerçekleştirilebilmesi için β-spodümen'e yüksek sıcaklıklarda alterasyona uğratılır (Peltosaari ve diğ., 2016). Spodümen, lityum bazlı kimyasallar, cam ve seramik gibi endüstrilerde kullanılmasının yanı sıra, lityum çok önemli bir enerji kaynağıdır. Özellikle de atomik enerji, roketlerde ve de nükleer enerji açısında büyük bir önem taşır (Xu ve diğ., 2017).

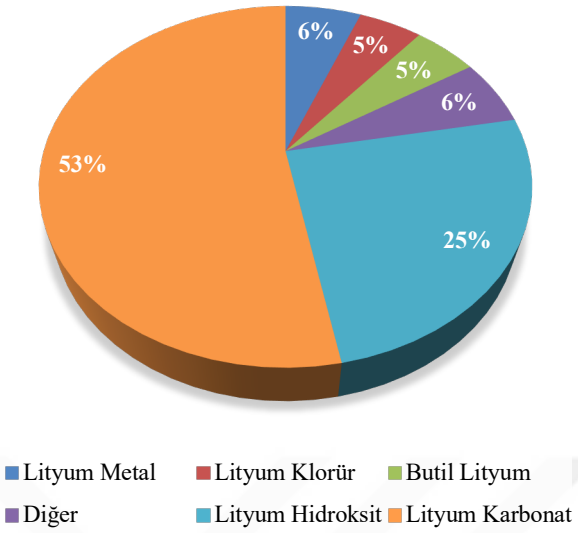
Lityumca zengin kil minerallerinden olan hektorit minerali, smektit grubunda bulunan ve bünyesinde genellikle %0,3-0,6 Li içeren bir mineraldir. En bilinen hektorit yatağı ise %0,7 Li içermekte olup Hektor, Kaliforniya Bölgesi'nde ve Nevada'dadır. Sert killerde ya da diğer yüksek alümina içeriği olan killer ise en düşük %0,01, en yüksek %0,5 Li içermektedir (Meshram ve diğ., 2014). Jadarit ise yeni keşfedilmiş bir lityum minerali olup, bor içermektedir ve Sırbistan'da bulunmaktadır (Mohr ve diğ., 2010).

2.2 Lityum Bileşikleri ve Kullanım Alanları

Lityum, geçmişten günümüze kadar sıkça kullanılmış metallerden biridir. Arz-talep açısından her zaman çok gündemde olan lityum, son zamanlarda ise elektrikli araç için batarya gereksinimi açısından da fazla talep edilmeye başlanmıştır. Lityum, yeşil teknolojinin önemi baz alınarak, bir çok yapılmış çalışmada kritik veya kritiğe yakın elementler arasında listelenmiştir. 1980'lerde ve 1990'larda Uluslararası Stratejik Mineral Kuruluşu'nda, birçok ülkenin de katılımı ile 15 önemli mineral arasına alınmıştır (Anstett ve diğ., 1990). Amerika Birleşik Devletleri'nde, Ulusal Araştırma Konseyi tarafından, 2008 yılında, lityumun o yıllarda kritik bir değerlendirmede olmamasına rağmen, hibrid araç pilleri gibi yeni kullanım alanlarının artması düzeyine göre kritik olabileceği belirtilmiştir. 2010 yılında ise, lityum, Amerika Birleşik Devletleri Enerji Bakanlığı Kritik Malzeme Stratejisine göre 16 anahtar elementin bulunduğu listeye eklenmiştir. 2011'de Amerikan Fiziksel Derneği'nin Kamu Meseleleri ve Malzeme Araştırma Derneği'nin enerji açısından kritik mineraller üzerine katılmış oldukları paneldeki rapora göre, lityum 29 yeşil teknoloji elementleri arasına eklenmiştir (Bradley ve diğ., 2017).

Lityum, cevher, konsantre, lityum bileşikleri veya metal lityum olarak piyasaya farklı kullanım amaçları ile pazarlanmaktadır. Piyasada kullanılan lityum veya lityum bileşiklerinin %25'i LiOH, %50'den fazlası Li_2CO_3, geriye kalan %20-25'lik kısmı

ise diğer lityum bileşikleri veya metal lityumdur (Yıldız, 2016). Şekil 2.1'de lityum bileşiklerinin kullanılma payları verilmiştir (Url-1).



Şekil 2.1 : Metal lityum ve lityum bileşiklerinin kullanım payları.

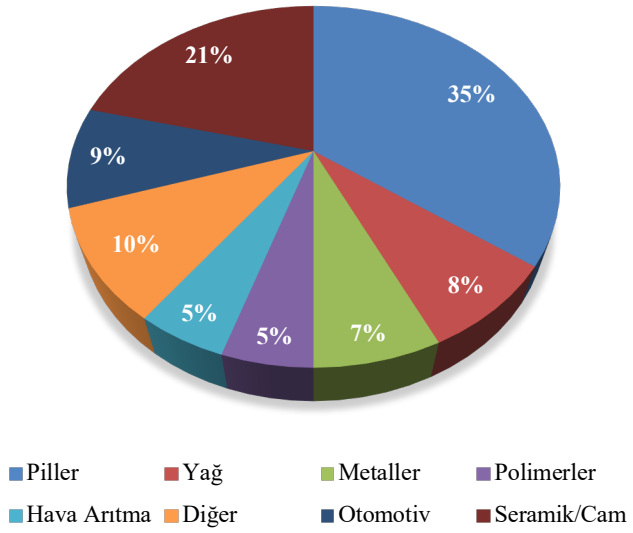
Lityum, piyasaya konsantre olarak da satılabilmektedir. Özellikle spodümen, lepidolit ve petalit cevherleri, cevher hazırlama prosesleri ile konsantre hale getirilip bazı sektörlerde kullanılabilir hale getirilmektedirler. Bunlar direkt olarak cam ve seramik endüstrisinde kullanılırlar. Camın kırılganlığını düşürmesi açısından, lepidolit, camın ergime sıcaklığını düşürmesi ve viskozitesini arttırması için kullanılmaktadır. Seramiğin içerisine de petalit ve spodümen direkt olarak katılmaktadırlar (Akgök ve Şahiner, 2017). Seramik sır maddelerine ısıl ve kimyasal kararlılığı, sır maddelerinin ısı ile genişlemesini azaltarak vermektedir. Ancak belli bir kalitede olmaları gerekmekle birlikte; yüksek kaliteli spodümen konsantresi >%7,5 LiO_2, <%0,1 Fe_2O_3 içerirken, tane boyutunun ise -250 µm olması gerekmektedir. Cam üretiminde kullanılan spodümen konsantresinin ise >%5 LiO_2, <%0,2 Fe_2O_3, <%0,1 nem içermesi ve tane boyutunun ise -850+150 µm olması, petalit konsantresinin >%4,4 LiO_2, <%0,05 Fe_2O_3 içermesi gerekirken lepidolit konsantresi için ise bu değerlerin >%4 LiO_2, <%0,1 Fe_2O_3 olması gerekmektedir (Yıldız, 2016).

Metal lityum ise özel alaşımların yapılabilmesi için de kullanılmaktadır. Bu alaşımlar krom, bakır ve demirdışı metallerle oluşturulmaktadır. Aynı zamanda vitamin üretimi yanı sıra özellikle nükleer enerji depolama alanında kullanımı çok önemlidir. Lityum 6 formu elde edildiği zaman füzyon patlama özelliği vardır ki; bu da atomik yakıt için çok önemlidir. Bunlara ek olarak düşük özgül ağırlığından kaynaklanan hafifliğinden

ötürü de askeri malzemelerde ve roketlerde de kullanılabilmektedir (Akgök ve Şahiner, 2017).

Lityum karbonatın (Li_2CO_3) bir çok kullanım alanı vardır ama günümüzde en önemlisi elektrikli araçlarda batarya üretimi için gerekli hammadde olmasıdır. Cam üretiminde kullanımındaki amaçları; cama kolay şekil verilmesini sağlamak, cam erime sıcaklığını düşürerek maliyetleri düşürmek, cam direncini iklim koşullarına göre stabil tutmak ve daha yüksek fiyatlı katkı maddeleri yerine kullanılarak maliyetin düşürülmesidir. Bir başka sektör olan ilaç sanayinde kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra, alüminyum elektrolizinde ve diğer lityum kimyasallarının (lityum klorür, lityum hidroksit monohidrat, lityum florür, lityum bromür) üretilmesidir. Lityum karbonatların özel olarak yüksek saflıkta üretimi de yapılabilir ve bu tip Li_2CO_3'lar, yüksek saflıkta lityum tuzlarının, tek kristal lityum malzemelerinin, optik özel cam, emaye üretiminde, tıp alanında, katalizör, fosfor tozu ve lityum batarya malzemelerinin üretilmesi için kullanılmaktadırlar.

Diğer bir önemli bileşik olan lityum hidroksit monohidrat, hayvansal yağlarla tepkimeye sokularak lityumlu gres yağı üretiminde kullanılmaktadır (Akgök ve Şahiner, 2017). Li_2CO_3 gibi batarya ve diğer lityum kimyasalları üretiminde, pigmentlerinin üretiminde ve karbondioksit emici olarak kullanılmaktadır (Yıldız, 2016). Şekil 2.2'de lityumun kullanıldığı sektörler verilmiştir (Url-1).



Şekil 2.2 : Lityumun kullanıldığı sektörler.

Günümüzde, en popüler kullanımı, gelişen dünyanın gereksinimlerinden biri olan elektrikli araçlarda bulunan batarya üretimindedir. Bu gereksinimin farkındalığıyla, 2008 yılında, varolan ve bilinen lityum rezervlerinin elektrikli araçlar ve hali hazırda kullanılan bilgisayar, cep telefonu gibi aletlerde kullanımı açısından yeterli olup olamayacağı üzerine bir çalışma düzenlenmiş ve nihai olarak HEV (Hybrid Electrical Vehicle), PHEV (Plug-in Hybrid Electrical Vehicle), BEV (Batary Electrical Vehicle) ve EV (Electrical Vehicle) araçlarda ve bunlara ek olarak elektrikli aletlerde kullanımı için yeterli lityum rezervi olduğu anlaşılmıştır (Yıldız, 2016).

Elektrikli araçlar yüz yıldan fazla bir süredir var olmasına rağmen, ancak Toyota otomobil firması, Prius adlı modeli ile ilk ticari başarıya ulaşmış markadır. Günümüz otomobil üretimi için, motor yağı tüketimindeki artış ve içten yanmalı motorların karbon ayak izleri hakkındaki endişeler sebebi ile, sektör kapsamında elektrikli araçlara bir ilgi artmaktadır (Goonan, 2012). Çizelge 2.2'de otomobil üreticilerinin hangi yıllarda lityum iyon-piller ile üretim yaptığı ya da test aşamasında olan araçların listesi belirtilmektedir (Goonan, 2012).

Çizelge 2.2 : Otomobil üreticilerinin elektrikli araç üretimine başlangıç yılları ve otomobil tipleri.

Otomobil Üreticisi	Araç Türü	Üretim Başlangıç Yılı
Toshiba-Mitsubishi JV	Belirtilmemiş	Belirtilmemiş
Tesla	Roadster (saf elektrik)	2008
BYD (ÇİN)	E6 (saf elektrik)	2010
Honda	FCX Clarity (yakıt pili)	2010
Toyota	Prius-PHV (şarjlı hibrit)	2010
Ford	Ford Fusion BEV (saf elektrik)	2011
General Motors	Chevrolet Volt (saf elektrik)	2011
Chrysler	Fiat 500EV (saf elektrik)	2012
Hyundai	Blue Will (şarjlı hibrit)	2012
Nissan	LEAF (şarjlı hibrit)	2012
Audi	E-Tron (saf elektrik)	2013
BMW	Mega City (saf elektrik)	2013
Mercedes Benz	SLS AMG (saf elekrik)	2013
Volkswagen	e-Golf (saf elektrik)	2013

Hem en hafif hem de en az yoğun element olmasından dolayı lityum, 20. yüzyılın en önemli elementi haline gelmiştir. Kobalt, manganez, nikel ve fosfor gibi yüksek elektrokimyasal potansiyelinin olmasından ötürü pil üretiminde önemli bir rol oynamaktadır. Bataryalar, araçlara güç verme işlemlerinde, sensörlerde, bilgisayarlarda, elektronik ve tıbbi cihazlarda, elektrik şebekesi yük dengelemesinde kullanılmak üzere üretilmekte ve milyarlarcası da her yıl atılmaktadır. Bu sebeple artan talep doğrultusunda, batarya yapımında kullanılan hammadde ihtiyacı da artmakta ve bu noktada bu metallerin tükenme durumu oluşmaktadır. Bu sebeple, yük-ağırlık oranının yüksek olması pillerdeki taşınma uygulamalarında önemli bir husus olduğu için, lityum bu talebi karşılamaya başlayan metal haline gelmektedir.

Pil tiplerine bakıldığı zaman, düğme boyutlu piller, metal lityumdan yapılmakla birlikte tekrar şarj edilemeyen bir pil türüdür. Bu tip piller, saatlerde, hesap makinelerinde kullanılır. Aynı zamanda birincil lityum pilleri olarak adlandırılan bu piller, kullanılabilir birim ağırlığa, lityum iyon pillere nazaran daha fazla enerji sağlamaktadırlar. Lityum iyon piller ise ikincil lityum pilleri olarak adlandırılırlar ve lityum bileşikleri daha stabil olduklarından ötürü bu pillerin üretimlerinde hammadde olarak kullanılırlar (Goonan, 2012).

Lityum iyon piller yarattıkları enerji ve tekrar şarj edilebilmesi açısından büyük önem arz ederler. Yıllar boyunca, elektronik cihazlarda nikel-kadmiyum pilleri kullanılmıştır. Bu metallerin ağır olmasının yanı sıra, bu pillerin kullanıldığı cihazların güçlerinin tam bitmeden şarj edilmesi gerektiği pillerin ömrünü uzatacağından ötürü bildirilmektedir. Bunun sebebi ise, bu tip pillerde “memory effect” adı verilen bir durumun olmasından ötürüdür. Cihazların pilleri tamamen bittiği zaman şarj edildiklerinde dolması gereken kapasitenin altında enerji dolmaya başlamaktadır. Bu durumda elektronik cihazların kullanımında, dolmamış olan kısma denk gelindiğinde, anlık enerji kesintileri, düşük voltaj sebebi ile cihazın belleğinde problem gibi anormal durumlar oluşmaya başlar. Bu oluşumlara sebep olan durum ise “memory effect” dir. Ancak lityum iyon-pillerde veya lityum polimer bataryalarında bu gibi problemler oluşmamaktadır.

Lityum iyon-pillerin yerini aldığı bir diğer batarya türü de kurşun-asit pillerdir. 1859 yılında ilk üretimi yapılan kurşun asit piller günümüzde de kullanılmaya devam edilmektedir. Çok ağır olduklarından, ağırlığın problem teşkil etmediği durumlarda tercih edilmekle birlikte lityum iyon-pillere göre daha düşük maliyeti vardır.

AGM/GEL (Absorbed glass mat/Gel) bataryalarda ise elektrolit asittir ve katı fazdadır. Bakıma ihtiyacı olmayan bu tip piller, taşınabilir olmalarından ötürü mobil uygulamalarda tercih edilmektedirler.

AGM/GEL, kurşun-asit ve lityum iyon-pillerin yükleme sayıları karşılaştırıldığında lityum iyon-pillerin yükleme sayısı neredeyse 5 kat daha fazla etki göstermektedir. Bunun yanı sıra nikel-kadmiyum piller, AGM/GEL ve kurşun-asit pillere göre daha fazla yükleme sayısına erişmekte olup bu yükleme çok daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Bu piller daha ekonomiktir ve düşük sıcaklıklarda da kullanılmaktadırlar. Ancak, memory effect özelliği yanı sıra, toksit olması ve kullanılmadığı zaman pil içerisindeki enerjinin kendi kendine boşalması dezavantajlarıdır.

Sonuç olarak, lityum iyon-piller diğer bataryalara göre hafiftir ve enerji yoğunlukları çok daha yüksektir. 1 kg lityum iyon-pilin verdiği enerjiyi ancak 6 kg kurşun-asit pilleri sağlayabilmektedir. Memory effect, lityum iyon-pillerde oluşmaz. Aynı zamanda, aylık bazında nikel metal hibridlerde yük kaybı %20 iken, lityum iyon-pillerde bu değer %5'tir. Bu özelliklerin yanı sıra, ömürleri daha kısadır ve sıcaklık sebebi ile daha çabuk işlevlerini kaybedebilirler. Bu tip bataryalara has devre tertibi gerekmektedir ve hatalı üretim yapılması durumda patlama olasılıkları 1 milyonda 2 keredir (Yıldız, 2016).

2.3 Dünyadaki Lityum Rezervleri

Dünyadaki lityum rezervleri kayaç olarak pegmatit ve sedimanter tip yataklarda mevcut olup, bunlara ek olarak tuzlu sularda bulunmaktadır (Akgök ve Şahiner, 2017).

USGS (2019) raporuna göre, yapılan aramalara göre lityum kaynakları önemli bir miktarda dünya çapında artmıştır ve toplam rezervin 62 milyon ton olduğu belirtilmiştir. Birleşik Devletler'de iç sular, jeotermal sular, hektorit, petrol sahasındaki sular ve pegmatitler dahil olmak üzere rezervin 6.8 milyon ton olduğu tespit edilmiştir. Diğer ülkelerde bulunan belirlenmiş lityum kaynaklarının miktarı da 55 milyon ton olarak revize edilmiştir. Dünyada bulunan bütün lityum rezervlerinin miktarları Çizelge 2.3'te verilmiştir (Url-2).

Çizelge 2.3 : Ülke bazında lityum rezervleri.

Ülkeler	Rezerv, 10^6 ton
Arjantin	14,8
Bolivya	9
Şili	8,5
Avustralya	7,7
Çin	4,5
Kanada	2
Meksika	1,7
Çek Cumhuriyeti	1,3
Kongo	1
Rusya	1
Sırbistan	1
Zimbabve	0,54
Mali	0,4
İspanya	0,4
Brazilya	0,18
Almanya	0,18
Peru	0,13
Portekiz	0,13
Avusturya	0,075
Finlandiya	0,040
Kazakistan	0,040
Namibya	0,009

2.3.1 Pegmatit tip yataklardaki rezervler

Granitik pegmatitler, lityum kalay, tantal, niyobiyum, berilyum, sezyum, rubidyum, skandiyum, toryum, uranyum ve nadir toprak elementleri dahil olmak üzere nadir metaller açısından önemli kaynaklardır. Granitik pegmatitlerin çok yaygın olmalarına rağmen, nadir metallerin toplam içeriği yaklaşık %0,1'dir ve lityumca zengin pegmatitler çok daha az bir fraksiyondur. Lityumun baskın nadir element olduğu zaman, sadece bir metal üretimi yapılan pegmatitlerde, ekonomik olabilmesi için %Li_2O içeriğinin yaklaşık %0,6, bu durumda Li içeriğinin de yaklaşık %0,28 olması gerekmektedir. Çoğu pegmatit yatakları zonlardan oluşur ve 11 tane mineralojik olarak alan vardır. Genel olarak, konsantrik zon feldspatça zengin olup, iç taraflarda bulunmaktadır. Orta bölümdeki zon ise nadir element mineralleri içerir ve çekirdeğe doğru da kuvarça zengin bir zon oluşmaktadır (Kesler ve diğ., 2012).

Dünyada bulunan %26 lityum rezervleri pegmatit yataklarda bulunmaktadır. Bu yataklarda madencilik faaliyetleri yeraltı veya açık ocak olabilmektedir. Diğer yatak tiplerine göre daha maliyetli olup, lityum tenörleri çok daha yüksektir. Kayaçta kalay veya tantal gibi elementlerin olması halinde buürünlerin de elde edilmesi operasyon maliyetlerini düşürmektedir (Akgök ve Şahiner, 2017).

Kuzey Amerika'nın en büyük ve en önemli lityum-pegmatit yatağı Kings Mountain'dır. Cevher içerisinde %20 spodümen, %32 kuvars, %41 feldspat, %6 muskovit ve %1'lik kısımda da 50 tane kingsmountit (Ca-Fe-Mn fosfat) gibi mineraller vardır. Madencilik faaliyetleri diğer pegmatit yataklarına göre zonlaşma olmaması ve homojen bir dağılım olması sebebi ile daha kolaydır. Ortalama %0,7 Li içeren 45,6 milyon ton rezerv vardır.

Kuzey Amerika kıtasında bulunan ve önemli olan bir başka lityum pegmatit yatağı ise Kanada Quebec'tedir. Spodümen ve beril-spodümen mineralleri ana minerallerdir. 47 milyon ton rezerve sahip olan yatağın lityum içeriği %0,23'tür. Kuzey Quebec'te bulunan bulunan James Bay yatağında ise 22,2 milyon ton rezerv olup, ortalama tenör %0,58 Li'dir (Kesler ve diğ., 2012).

Dünyanın en büyük lityum içeren pegmatit yatağı ise Avustralya'daki Greenbushes yatağıdır (Akgök ve Şahiner, 2017). Tantal ve lityum kazanımına yönelik madencilik yapılmaktadır. Spodümen minerali içeren zon, 2 km uzunluğunda olup, 31,4 milyon ton rezerve sahiptir. Ortalama lityum tenörü ise %1,44'tür. Bu zon, lityum içeriği %1,2 olan 70,4 milyon ton rezerve sahip bir yatağın sadece bir bölümüdür. Lityum içeriği de lityum rezervi de diğer yataklara göre çok daha yüksektir (Kesler ve diğ., 2012). Bu bölgede bulunan en küçük yatak olan Mt. Cattlin, Greenbushes'ın 200 km doğusunda bulunmaktadır ve rezerv miktarı 13,8 milyon ton'dur. Rezervin Li tenörü ise %0,67'dir (Url-3).

Afrika'da ise çok uzun zamandır bilinen ve hali hazırda üretim yapılan bir başka yatak ise Bikita, Zimbabve'dedir. Daha önce, tantal, kalay, berilyum ve sezyum üretimi yapılmıştır ve lityum içeren pegmatitler ise stoklarda bulunmaktadır. Yatakta bulunan baskın mineral spodümen olup, yukarı orta zonda çok fazla petalit bulunmaktadır. Bunlarla beraber, aşağı orta zonda ise lepidolit bulunmaktadır (Kesler ve diğ., 2012). Yapılan hesaplamalara göre, 10,8 milyon ton rezerv olup %1,4Li içermektedir (Url-4).

Avrupa'da ise ön plana çıkmış lityum pegmatit yatağı ise 5000 km^2'lik bir alanda bulunan İspanya'ya yakın Portekiz'deki Fregenedo-Almendro Bölgesi'ndedir. Bu bölgede yüzlerce aplit, aplit-pegmatit gövdeleri vardır ki bu gövdeler üç gruba ayrılmaktadır; ürün vermeyen, Fe-Mn-P-Cs-Rb, Li-Sn gruplarıdır Li-Sn grubu da dörde ayrılır; petalit zonu, spodümen, lepidolite-spodümen ve lepidolite içeren spodümen olmak üzere (Roda ve diğ., 2007). Lityum içeren pegmatite yatağı 380 m uzunluğu ve 37 m genişliği olan bir alana yayılmış olup, binlerce ton rezerv bulunmaktadır. Ortalama lityum tenörü %0,3'tür (Kesler ve diğ., 2012).

Rusya'da Altai-Sayan kemerinde bulunan Goltzovoe ve Vishnyokovskoe adlarında iki önemli pegmatite yatağı bulunmaktadır. Vishyokovskoe'de bulunan yatak 42 milyon ton reserve sahiptir ve içeriği ortalama %0,49 Li'dir. Cevher içerisinde petait ve spodümen mineralleri bulunmaktadır (Seltmann ve diğ., 2010). Goltzovoe pegmatit yatağının içerdiği mineral bileşimleri karmaşık olsa da lityum minerali olarak spodümen bulunmaktadır. Pegmatit yatağının ana minerali tantal olmasına ragmen, lityum tenörü oldukça yüksektir ve %0,37'dir (Kesler ve diğ., 2012).

Çin'de ise raporlanmış en büyük pegmatite yatağı Jiajiaka olup Tibet Platosu'nun doğusunda bulunmaktadır (Kesler ve diğ., 2012). Bu yatağa ek olarak Dahongliutan ve Ke'eryin yatakları da Çin'deki çok büyük pegmatite yataklarıdır. Rezerv miktarları sırasıyla 2, 3, 2 milyon ton'dur. Ortalama Li_2O içerikleri %1,2'dir. Lityum minerali olarak spodümen mevcuttur (Li ve diğ., 2019a).

2.3.2 Sedimanter tip yataklardaki rezervler

Sedimanter kayaçlar, daha önce varolan veya daha önce yaşamış organizmaların taşınmasıyla, çökelmesiyle oluşmaktadır. Sedimanter kayaçlar, bazen karakteristik tabakalaşma ya da yataklanmaya sahiptir (Url-5).

Akgök ve Şahiner (2017)'nin hazırlamış oldukları MTA raporuna göre; "Dünyadaki lityum rezervlerinin %8'i killer içerisinde bulunmaktadır. Nevada-King Valley ve Sırbistan-Jadar bölgesinde bulunan yatakların lityum içerikleri dikkat çekmektedir (Kesler ve diğ., 2010).

Nevada'da bulunan Kings Valley lityum yatağında, McDermitt kalderasında, bir dizi sedimanter ve tüfsü kayaçlarda smektit grubu hektorit ($Na_{0,3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2$) minerali bulunmaktadır (Glanzman ve diğ., 1978). 2 milyon ton rezerv olup, lityum içeriği %0,27'dir (Gruber ve Medina, 2010). 8 km'lik bir zon boyunca, göl çökeltilerinin ve travertenlerin içiçe geçmiş olduğu bir dizi altere olmuş volkanik kül yataklarında olmuş hektorit ana cevherdir (Ames ve diğ., 1958).

Bir başka önemli sedimanter lityum yatağı ise, Jadar havzasına 20 km uzaklıkta bulunan Sırbistan'daki Jadar lityum yatağıdır. Bu havza 2000 m derinliğe sahip olup, içeriğinde kireçtaşı, marn, yerel kömür, bitümlü şist ve gölsel tuz kayaçları, bor ve lityum minerallerinin yan kayacı olarak bulunmaktadırlar (Kesler ve diğ., 2010). Bu yatakta, kolemanit ($Ca_2B_6O_{11}.5H_2O$) içeren bir tabaka, Jadarit ($LiNaB_3SiO_7(OH)$) içeren üç ayrı tabakanın üzerinde bulunmaktadır. Lityum içeriği %5,7 iken, bor içeriği ise %14,7'dir. Jadarit, ince boyutlarda ve muhtemelen kırıntılı sedimanter ve tuzlu su arasında etkileşimde bulunarak oluşmuştur (Stanley, 2007). Rio Tinto (2009) raporuna göre, rezerv 114,6 milyon ton olup, ortalama lityum tenörü %1,4'tür. Lityum içeriği hektorit mineralinin bulunduğu yataklardan daha fazladır. Bunun sebebi ise hidrotermal çözeltilerde oluşan hektorite göre jadaritin çok daha tuzlu bir ortamda oluşmuş olmasından ötürüdür (Kesler ve diğ., 2010).

Bir diğer önemli lityum yatağı ise Hektor-Kaliforniya'da bulunmaktadır. Ana cevher ismini bölgeden alan hektorit cevheridir. Hidrotermal alterasyon ve fluorid ve lityum bulunan çözeltilerin sıcak kaynaklardaki aktiviteleri sebebi ile oluşmuştur (Ostrom, 1960). Yatakta bulunan cevherin lityum içeriği ise %0,7'dir (Meshram ve diğ., 2014).

2.3.3 Salamuralardaki rezervler

Salamuralar, en önemli lityum kaynakları olmasına rağmen, ticari olarak üretim, cevherden üretimden çok daha sonra başlamıştır. Salamuraların üretim açısından katkısı cevherden üretime göre yaklaşık iki katıdır. Bu tip rezervlerden üretim, bileşimlere, hacime, ulaşılabilirliğe ve aynı zamanda lokal üretime bağlıdır. Genellikle, salamuralardaki lityum konsantrasyonu 200-700 ppm arasında değişmektedir. Aradaki fark, çoğunlukla nadiren görülen geniş yüzey alanı ya da salamuraların derin rezervuarlarda bulunmasından dolayı oluşmaktadır. Salamuralar, tuz iyonlarının doğasına göre gruplara ayrılmaktadır; sülfatlar, klorürler yada karbonatlılar olmak üzere. Bu yapılar da, bulundukları ortamın coğrafi hava

koşullarına göre oluşmaktadırlar (Choubey ve diğ., 2016). Salamuralardan üretim, cevherden üretime göre daha kolaydır. Ancak maliyetin düşük olması için neredeyse aranan tek koşul Mg/Li (Magnezyum/Lityum) oranının 6/1 veya daha düşük olmasıdır (İnci ve Aydın, 2017). Qinghai- Tibet platosu tuz gölleri Dünyanın en tuzlu gölleri olup, Kuzey yarımküre göl kuşağının doğusunda bulunmaktadırlar. Qinghai-Tibet platosunda bulunan göller, yüksek içerikte lityum, bor, sezyum ve rubidyum içermektedirler ve aynı zamanda Mg/Li oranı düşüktür. Bölgedeki tuzluluk oranı kuzeyden güneye gidildikçe azalmaktadır. Bu platoda bulunan göl sularında 59 tane element belirlenmiştir. Na, K, Mg, Ca, Cl, SO_4^{-2}, CO_3^{-2} ve HCO_3^{-} iyonlarının konsantrasyonları neredeyse %97-98 olup, hidrokimyasal kompozisyonlarla karşılaştırıldığı zaman, plato tuz gölleri, özellikle de Güney Qnangtang karbonat tipi alt zonu çok yüksek Li, B, K, Cs ve Rb, aynı zamanda da As, U, Th, Br, Sr ve Nd gibi pozitif anomaliler içermektedir.

Bu göl sularında bor özellikle lityum, sezyum, potasyum ve rubidyumla bağlı iken, konsantrasyonları, göl sularında artan tuzluluk oranı ile pozitif bir korelasyon sergilemektedir. Lityum içeriği, 61-135 ppm, bor içeriği 90-380 ppm ve sezyum içeriği ise 0,7-1,5 ppm'dir (Zheng ve Liu, 2009). Yapılan araştırmalara göre, 300 tane tuz gölünden oluşan bu göller bölgesinde 80'in üzerinde tuz gölü 50 mg/L'nin üzerinde lityum konsantrasyonuna sahiptir. Aynı zamanda, bu bölgede üç tane daha göl var olup, tuz gölü değillerdir ve lityum konsantrasyonları yüksektir. Daze Co, Selin Co ve Dangreyong Co göllerinin lityum konsantrasyonları sırasıyla 34, 41 ve 51 mg/L'dir. Bu bölgede bulunan tuz göllerinin genelinde ise lityum içeriği 100-300 mg/L arasında değişmektedir (Li ve diğ., 2019b). Qinghai tuz gölünün fotoğrafı Şekil 2.3'te verilmiştir (Url-6).



Şekil 2.3 : Qinghai tuz gölü.

Bir başka salamura lityum rezervi, Andean platosunun en güneyinde bulunan Arjantin-Puna bölgesindedir. Bu göller bölgesinde bulunan Salar de Hombre Muerto ön plana çıkmaktadır. 90'lı yıllardan itibaren, Arjantin'de ilk defa lityum adına madencilik operasyonlarının yapılmış olduğu bir yataktır. 300 km^2'lik bir tuz havzasına sahip olup, deniz seviyesinin 3970 m üzerinde bulunmaktadır. Lityum rezervinin miktarı 0,8 milyon ton ve konsantrasyonu ise 520 mg/L'dir. Puna bölgesinin kuzeyinde bulunan üç tane daha önemli tuzlu su rezervi vardır. Birincisi Salar de Jama'dır ve deniz seviyesinin 4080 m yukarısında bulunmaktadır. Alkali bir tuzlu su olup, pH değeri 8,2 ile 8,8 arasında değişmektedir. Başlıca bulunan tuz iyonları Na^+, Cl^-, $SO4^{-2}$ ve bu iyonlara bağlı olarak da Ca^{+2} ve K^+ bulunmaktadır. Salar de Jama, Kuzey Puna salamuraları ile karşılaştırıldığında biraz daha seyreltiktir. Lityum konsantrasyonuna bakıldığında 1,50 ve salamura sınırın kuzeybatısında bulunan zonda belirlenen 262 mg/L arasında değişmekte olduğu görülmektedir. Ortalama 82 mg/L konsantrasyona sahiptir. Çok önemli bir unsur olan Mg/Li oranı ise 2,38'dir. Bütün bunlara ek olarak, bor konsantrasyonu ise 3,07 ile 236 mg/L arasında değişmektedir. Şekil 2.4'te Salar de Hombre Muerto'nun fotoğrafı verilmiştir (Url-7).



Şekil 2.4 : Salar de Hombre Muerto.

İkinci kuzeyde bulunan salamura ise Salar de Olaroz ve Cauchari'dedir. Deniz seviyesinin 3903 m üzerinde bulunmaktadırlar. Salar de Olaroz 130 km2'lik bir tuz havzasına sahiptir. Salar de Cauchari ise daha güneyde bulunmaktadır ve 80 km2'lik bir alanda bulunmaktadır. Sedimanter ve volkanik kayaç kökenlidir. Her iki salamura da neredeyse nötr ile alkali arasında ve pH değerleri Olaroz ve Cauchari'de sırasıyla 8,10'dan 8,50'ye ve 7,20'den 9,30'a değişmektedir. Her iki sığ salamurada lityum konsantrasyonu Olaroz'da 771-1213 mg/L iken, Cauchari'de 442-1739 mg/L'dir. Cauchari için ortalama lityum konsantrasyonu 860 mg/L, Olaroz için ise 1014 mg/L'dir. Ek olarak, Mg/Li oranı her iki salamura için sırasıyla 1,16 ve 1,12'dir. Her iki tuzlu suda da bor konsantrasyonu ise 1336 ile 3175 mg/L arasındadadır.

Salinas Grandes ise 280 km^2'lik tuz havzasına sahip olup, 3410 m deniz seviyesinin üzerinde bulunan, Los Burras alüvyon yelpazesinde, Salinas Grandes tuz havzasını, kuzeyde bulunan Guayatayac sahil gölünden ayıran bölgede bulunmaktadır. Diğer salamuralar gibi, Salinas Grandes'te bulunan bu sığ salamura neredeyse nötr ve biraz da alkali pH değerleri sergilemektedir ki bu değerler 7,10 ile 8,00 arasında değişmektedir. Tuzluluk oranına bakıldığı zaman, Kuzey Puna salamuralarına göre daha ortalama bir değer sergilemektedir. Bu tuz havzasında, bor konsamtrasyonu 309-542 mg/L arasında iken, lityum konsantrasyonu 25-1018 mg/L arasında değişmektedir. En yüksek lityum konsantrasyonunun olduğu zon, rezervin batı sınırında bulunmakta olup, San Antonio de Los Cobres nehrinin dökülme noktasındadır. Mg:Li oranı ise 2'dir (Steinmetz ve diğ., 2018).

Dünyanın en öenmli lityum salamura rezervi ise Salar de Atacama'dır. Kuzey Şili'de bulunan Salar de Atacama, 3000 km^2'lik çöl tuzu havzasına sahip olan ve Dünyanın en fazla lityum üretiminin yapıldığı tuzlu su rezervidir. Salamuranın güney yarısında tuz özü, yaklaşık 1400 km^2'lik bir alanda bulunan ve havzanın merkezinde yaklaşık 360 m genişiliği olan halit tabakasıdır. En üstteki 30 ile 40 m olan halit tabakasında, halit kristalleri arasında bolca gözenekli bir yapı bulunmaktadır. Bu gözenekli zon, akifer olarak adlandırılabilir ve çok tuzlu bir çözelti olduğu için salamura olarak kabul edilebilmektedir. Bu salamura, 900 ile 7000 ppm arasında lityum konsantrasyonu içermektedir ve Dünyanın bilinen en yüksek içeriğine sahip tuzlu sudur. Salamuranın özü, dışındaki bölgede az olmasına rağmen, hala daha 1000 ppm gibi yüksek bir oranda lityum içeriğine sahiptir. Son yapılan araştırmalara ve yaklaşımlara göre, akifer içerisindeki lityum rezervi 1-7,25 milyon ton arasında değişmektedir. Ancak bütün zonların içeriklerine bakıldığı zaman, nihai olarak lityum rezervinin 6,3 milyon ton olduğu netleştirilmiştir (Grauber ve Medina, 2010). Şekil 2.5'te Salar de Atacama'nın görüntüsü verilmiştir (Url-8).



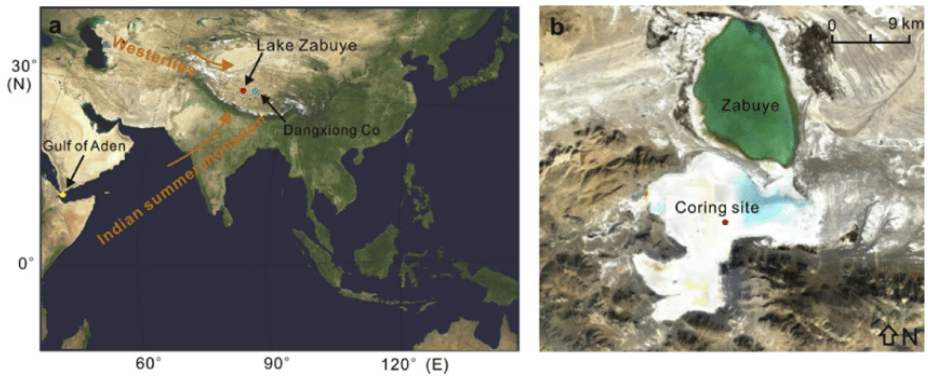
Şekil 2.5 : Salar de Atacama.

Bir başka önemli lityum kaynağı ise Bolivya'nın yukarı bölümünde bulunan Salar de Uyuni'dir, görüntüsü Şekil 2.6'da verilmiştir (Url-9). 5,4 milyon ton rezerv miktarıyla, Dünyanın en zengin lityum rezervine sahip olan yataklar arasında sayılmaktadır. Deniz seviyesinden 3600 m yukarıda konumlanırken, Mg:Li oranı 16-22:1 arasında değişerek, günümüzde üretim yapılması açısından zorluk yaşanan bir yataktır. Aynı zamanda da, lityum içeriği <%0,08'dir. Bütün bunların yanında, yan ürün olarak borik asit, potasyum, silvit, silvinit salamura içerisinden yaygın bir şekilde üretiliyor olsa da lityum üretimi için, kimyasal kalitede magnezyum oksit veya hidroksit üretilebilecek kadar magnezyum olması zorluk yaratmaktadır. Ancak üretim yapılmakta ve %99,95 saflıkta Li_2CO_3 elde edilmektedir (An ve diğ., 2012).



Şekil 2.6 : Salar de Uyuni.

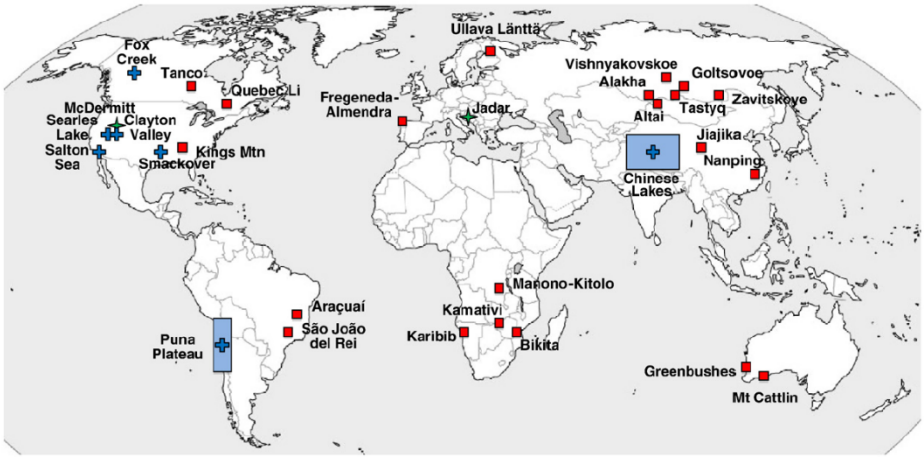
En önemli lityum rezervlerinden biri de lityum karbonatın mineral adı olan zabuyelitin ismini aldığı Çin'deki Zabuye Gölü'dür. Karbonat tipi tuz gölü olan Zabuye Gölü, Tibet platosunun içerisinde bulunmaktadır. Yüksek lityum içeriğine sahip olan göl, deniz seviyesinin 4422 m yukarısında bulunmakta ve 247 km^2'lik bir alana sahiptir. Bu göl salamurası, NaCl ve diğer tuzlarla süper doymuş bir tuzlu sudur. Gölün tabanında, milyonlarca ton halit, potasyum, trona ve başka mineral rezerv olarak bulunmaktadır. 2005 yılından beri, Zabuye High-Tech Lithium Industry Şirketi tarafından işletilmekte olan tesis, yılda 2000 ton lityum karbonat üretimi yapmaktadır. (Nie ve diğ., 2009). Bu bölgede tuz madenciliği yapan şirketin verilerine göre, 1,53 milyon ton lityum rezervi vardır, bu durumda da 8,3 milyon ton lityum karbonat rezervi olduğu bildirilmiştir (Url-10). Şekil 2.7'de Zabuye tuz gölünün uydu görüntüsü verilmiştir (Url-11).



Şekil 2.7 : Zabuye Salt Lake.

Son olarak, bir başka lityum rezervi ise Amerika Birleşik Devletleri'nde Nevada eyaletinde, Esmeralda County'de bulunan Clayton Vadisidir ve Kuzey Amerika'da lityum salamura rezervi olarak geçen tek rezervidir. Kapalı bir havzadır ve 1342 km^2'lik bir alanda bulunmaktadır (Munk ve diğ., 2011). Yüksek lityum içerikli salamura havuzu vardır ve ortalama olarak rezerv ise 460 m derinliğe sahiptir. Lityum konsantrasyonu, 229 m derinlikten pompalanan çözelti içerisinde 678 ppm olarak ölçülmüş ancak daha sonra zamanla bu değerin 200 ppm'e düştüğü bildirilmiştir. Clayton Vadisi'nin total olarak lityum rezervinin Kunasz (1994) tarafından 115.000 milyon ton, Dillard ve Mclean (1991) tarafından da 382.000 milyon ton olduğu belirtilmiştir (Garrett, 2004).

Dünyada bulunan bütün lityum rezervlerinin hangi bölgelerde olduğu şematik olarak Şekil 2.8'de verilmiştir (Kelser ve diğ., 2012).



Şekil 2.8 : Dünyadaki başlıca pegmatit (kare) ve salamura rezervleri (çarpı), büyük salamura rezervlerinin Puna Platosu ve Çin'deki dağılımı (gölgelendirilmiş dikdörtgen).

2.4 Türkiye'deki Rezervler

Akgök ve Şahiner (2017)'nin MTA raporuna göre, Türkiye'de ekonomik değere sahip bir lityum kaynağının bulunmadığı ve Yozgat-Sorgun bölgesinde pegmatit tip rezerv olduğu ancak araştırmalara göre bu yatağın da ekonomik bir değere sahip olmadığı belirtilmiştir. Aynı zamanda, Tuz Gölü dışındaki göllerde lityum tenörünün 40 ppm'in altında olduğu, sadece Tuz Gölü'nde içeriğin 325 ppm olduğu ancak magnezyum içeriğinin de 38.000 ppm olduğu vurgulanmıştır. Bu husus, salamura lityum rezervleri başlığı altında bahsedilmiş ve Mg:Li oranının maksimum 6:1 oranında olması ancak lityum eldesini ekonomik hale getirmektedir. Tuz Gölü'nde ise durum elverişli değildir.

Türkiye'deki rezervler hakkında detaylı bilgi tam anlamıyla olmadığından, bu sebeple bazı araştırmalar yapılmıştır. Bu çalışmalardan biri Helvacı ve diğ. (2004) tarafından yapılmış olup, araştırma kapsamında, Bigadiç, Sultançayır, Kestelek, Emet ve Kırka bor rezervleri, Soma Linyitleri Havzası, Beypazarı-Trona Havzası ve su kaynakları olarak da Acıgöl, Salda, Yarışçı, Burdur, Eğirdir, Tersakan, Bolluk, Karapınar ve Tuz gölleri, ek olarak da jeotermal sular üzerinde çalışılmıştır. Bor rezervlerindeki lityum kaynağının oldukça fazla miktarda ancak düşük içerikli ve kil içerisinde bulunduğu da ortaya konmuştur. Bor rezervlerine bakıldığı zaman, ince taneli kayaçlardan oluşan ve kalkerli kil, kil ve tüfit içeren bir yataktır. XRD sonuçlarına göre -2 μm kil malzemesinin smektit olduğu ispatlanmıştır. Bigadiç bor yataklarının, en büyük kolemanit ve üleksit yatağı olduğu bilinmektedir. Bu yatakta kil minerali olarak smektit, ayrıca K-feldspat, üleksit ve kalsit mevcuttur. Analizler sonucu, MgO içeriği %27,33 ve Li_2O içeriği ise %0,5 olduğu görülmüştür. Aynı zamanda da Bigadiç smektitlerinin hektorit minerali olduğu da belirtilmiştir. Kestelek de ise, kolemanit, probertit ve daha az üleksit ve hidroborasit mineralleri başlıca minerallerdir. Kayaç kil minerali olarak başlıca smektit ve yanı sıra illit, klorit ve kaolinit, aynı zamanda, kuvars, kalsit, K-feldspat ve plajioklas içermektedir. Analizler sonucu Li_2O içeriğinin %0,15-0,17 arasında değişmekte olduğu ancak atık barajında ise bu değerin %0,22 olduğu tespit edilmiştir. Araştırmaların yapılmış olduğu bir başka bor rezervi ise, kalsiyum borat yatağı olan Sultançayır'dır. Bu havzada, pandermit, havlit ve az miktarda kolemanit mevcuttur. Bu bölgedeki -2 μm olan killerin %98'i smektit ve geriye kalan kısımda çok az oranda da illit mevcuttur. Killer içerisindeki Li_2O içeriği ise %0,09-0,17 arasındadır. Kolemanit mineralinin baskın olduğu ve az miktarda

üleksit mevcut olan Emet Bölgesi ise Espey ve Hisarcık olmak üzere iki yataktan oluşmaktadır. Hisarcık'ta kayaç içerisinde, smektit, kalsit, kolemanit ve kuvars başlıca minerallerdir. Bunların yanı sıra az miktarda illit ve klorit de mevcuttur. Bu bölgede Mg ve Li içeriğince zengin bir minerale rastlanmamıştır. Espey'de ise, kalsit, smektit, klorit, kuvars ve K-feldspat öne çıkmaktadır. Espey killeri homojen olmamakla birlikte %85-90 smektit ve %10-15 illit içermektedir. Li_2O içeriği ise %0,11-0,26 arasında değişmektedir. En yüksek Li_2O içeriği ise -74 μm kolemanit içerisinde ve %0,37 olarak tespit edilmiştir. Kırka Bölgesi'nde ise başlıca bor minerali boraks olup, ikincil bor mineralleri ise kolemanit, üleksit, tinkalkonit ve kernit'tir. Kil minerali olarak çok yüksek oranda smektit ve eser miktarda ise illit ve klorit mineralleri vardır. Tuvenan cevherde bulunan killer içerisinde Li_2O içeriği %0,09-0,65 arasında değişirken, atıklarda ise %0,32'dir. Bor rezervleri dışında araştırma yapılmış bir başka bölge ise Beypazarı-Trona cevheridir. 10-46 ppm Li içerdiği analizler sonucu görülmüştür. Bir başka yatak ise, Türkiye'nin en büyük ve ekonomik kömür yatağı olan Soma linyitleridir. Bu bölgedeki killer içerisinde lityum içeriğine rastlanılmamıştır. Göl sularına bakıldığı zaman, Bolluk ve Tersakan göllerinde lityum konsantrasyonu sırasıyla; 34-36 mg/L ve 28-34 mg/L olduğu, Tuz Gölü'ne dikkat çekildiği zaman ise, Salar de Uyuni, Salar de Atacama gibi Dünyadaki en yüksek lityum konsantrasyonlarına sahip göller kadar lityum konsantrasyonu olduğu tespit edilirken, bu değer 325 mg/L'dir. Ancak daha önce de vurgulanılmış olduğu gibi, çok yüksek magnezyum içeriğinin var olması, bu göllerde lityum kazanımında problem yaratmaktadır. Jeotermal ve mineral su olan Saraycık, Çeşme, Pamukkale, Kızıldere, Salihli, Turgutlu, Simav, Tuzla, Seferihisar, Kula, Germencik ve Aydın-Ilıcabaş'ta ise sırasıyla; 1,69-1,76, 0,03-0,19, 0,08-1,86, 4,2, 1,78-1,84, 1,42-1,50, 0,03-0,42, 18,3, 8,7, 0,92-1,45, 8,5 ve 4,2 mg/L gibi az miktarlarda lityum konsantrasyonları olduğu tespit edilmiştir (Helvacı ve diğ., 2004).

2.5 Üretim ve Talep

Lityum, her geçen gün kullanım alanları ve işlevleriyle değeri artan bir elementtir. Günümüzde, elektrikli araçların da ön plana çıkmasıyla Li_2CO_3 ve LiOH lityum bileşikleri daha da önem kazanmaya başlamış ve her geçen gün fiyatları da artmaya başlamıştır. USGS (2020) raporuna göre araştırmalar sonucu, lityum üretimi ülkeler

bazında 2018 ve 2019 yılları için Çizelge 2.4'te gösterilmiş ve Li_2CO_3 fiyatları da Çizelge 2.5'te verilmiştir (Url-12).

Çizelge 2.4 : Ülkeler bazında lityum üretimi ve rezerv miktarları.

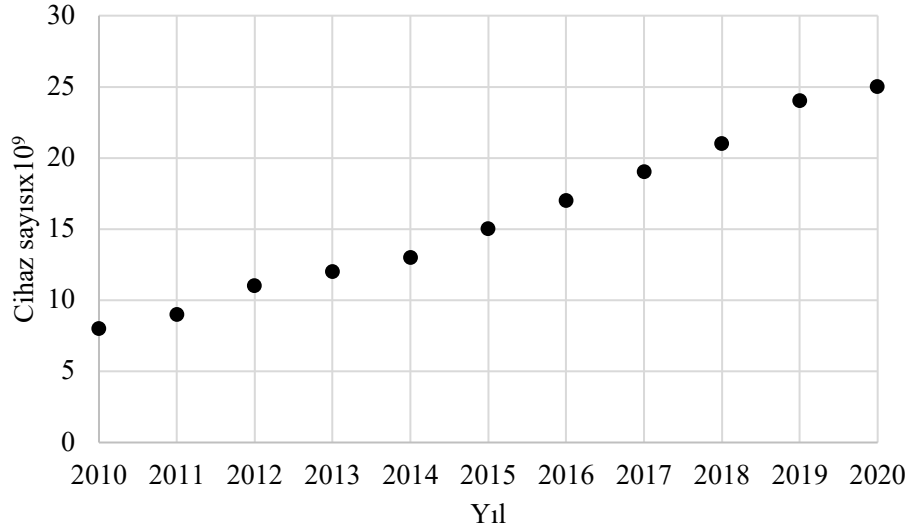
Ülkeler	Maden Üretim 2018	2019	Rezerv, ton
ABD	G	G	630.000
Arjantin	6400	6400	1.700.000
Avustralya	58800	42000	2.500.000
Brezilya	300	300	95.000
Şili	17000	18000	8.600.000
Çin	7100	7500	1.000.000
Namibiya	500	-	B
Portekiz	800	1200	60.000
Zimbabve	1600	1600	230.000

B*: Belirtilmemiş, G*: Gizli

Çizelge 2.5 : Yıllar bazında Li_2CO_3 fiyatları (tahmini).

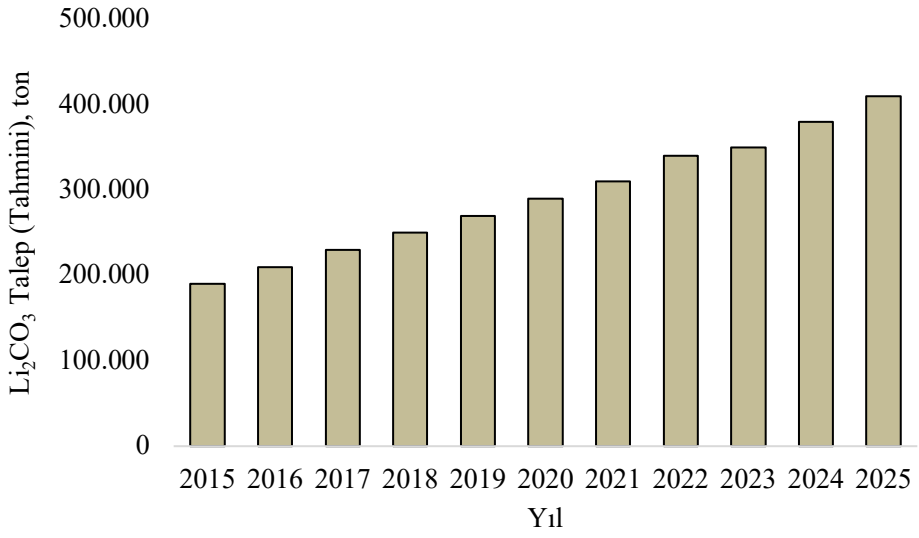
Yıl	Li_2CO_3 fiyatı, $/ton
2015	6500
2016	8650
2017	15.000
2018	17.000
2019	18.000

Çizelgelerdeki verilerde, maden üretimi ile Li_2CO_3 fiyatının doğru orantılı bir şekilde arttığı ve son üç yıl içerisinde ton başına fiyatın üç kat arttığı görülmektedir. Aynı zamanda Li_2CO_3 ve LiOH fiyatları karşılaştırıldığında 2018 yılında, Li_2CO_3 17,7 $/kg iken LiOH fiyatı ise 18,8 $/kg'dir (Çelebi ve Dönmez, 2018). Bunun sebebi ise LiOH üretim maliyetinin çok daha yüksek olmasıdır. Batarya kullanıma değinildiği zaman, kullanım alanları olarak, bilgisayar, dizüstü bilgisayarlar, cep telefonları gibi elektirikli araçlar dışında da bir sürü cihazda da çok önemli bir rolü vardır. Bu cihazların kullanımı da gelişen teknoloji ile artan bir trend yakalamış olması ile lityum üretimi de ve doğal olarak fiyatı da zamanla artmaktadır. Ericsson Mobility Report (2015)'e göre, bazı elektrikli cihazlarının toplamının yıllar bazlı kullanımı Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9 : Yıllar bazında lityum bataryalı kullanılan elektrikli cihazların miktarı ve 2020 yılı için tahmin değerleri.

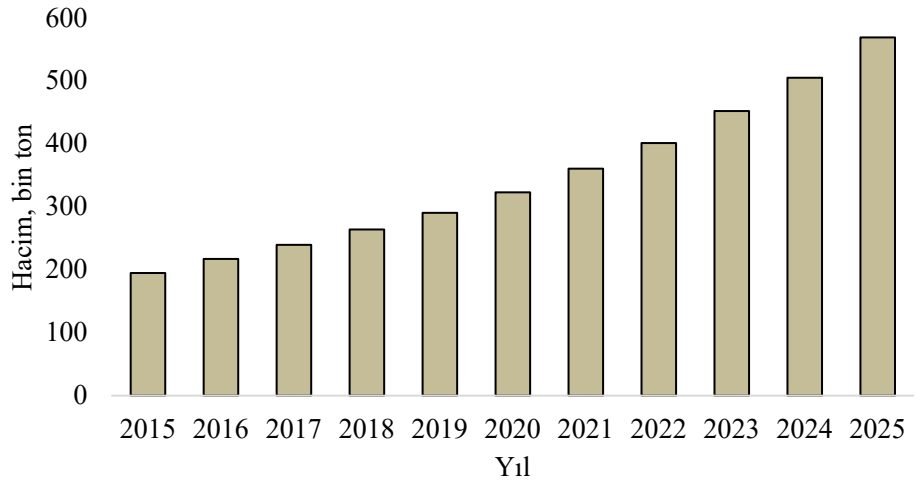
Bu artış göz önüne alındığı zaman lityum tüketiminin de doğru orantı da arttığı aşikardır. Ülkeler bazında incelendiği zaman 2015 yılında en çok lityumun tüketildiği ülkeler sırasıyla Çin, Avrupa Birliği, Japonya, Güney Kore, ABD, ve diğer ülkeler olarak seyrederken, 2020 yılında ise, en çok lityum talebi olan ülkeler sırasıyla Çin, Güney Kore, Japonya, ABD, Avrupa birliği ve diğer ülkeler olarak sıralanmaktadır. Şekil 2.10'da lityum karbonat tüketiminin yıl bazlı tahmini değerleri verilmiştir (Yıldız, 2016).



Şekil 2.10 : Yıllar bazında Li_2CO_3 tahmini talep.

Lityum dünya pazarı ise, sektörel dağılıma bakıldığında, 2010 yılında endüstri üzerine yoğunlaşılmışken, 2020 yılında ise batarya üzerinde yoğunlaşıldığı istatiksel verilerde görülmekte olup, batarya sektöründe 2010 yılında yaklaşık 200-250 milyon $ iken, 2020 yılında 1 milyar $'a ulaşmıştır. Ülkeler arası dağılıma dikkat çekildiği zaman ise 1,7 milyar $'lık pay, 2010 yılında Amerika, Çin, Avrupa, Japonya ve diğer Asya ülkeleri için eşit iken, 2020 yılında pazar payının Asya ülkelerinde yoğunlaştığı görülmektedir. Bütün bu verilerle doğru orantılı olarak, lityum esaslı bataryaların pazar değeri de artmış olup, 2008 yılında $10x10^9$ $ olan değer, 2020 yılında $50x10^9$ $ olarak beş kat artmıştır (Yıldız, 2016).

Global olarak pazar payları yanı sıra 2015-2025 arasında pazar hacmiyle ilgili datasal veriler Şekil 2.11'de verilmiştir (Url-13).



Şekil 2.11 : Yıllar bazında global pazarda lityum ticareti.

Son 10 senenin Li_2CO_3 fiyatları incelendiği zaman, artmakta olan bir trendle devam ettiği ancak tahmin edilenin aksine, 2019 yılında ton başına 4000$ düşüş olduğu Çizelge 2.6'da verilmektedir (Url-14).

Çizelge 2.6 : 2010-2019 yılları arasında Li_2CO_3'ın ton başına birim fiyatı.

Yıl	Li_2CO_3 fiyatı, $/ton
2010	5180
2011	5180
2012	6060
2013	6800
2014	6690

Çizelge 2.6 (devamı): 2010-2019 yılları arasında Li_2CO_3'ın ton başına birim fiyatı.

2015	6500
2016	8650
2017	15.000
2018	17.000
2019	13.000

Dünyadaki lityum üretim verilerine bakıldığı zaman, 2016 yılında 58.000 ton/yıl (310.000 ton/yıl Li_2CO_3) olarak öngörülmüştür. İki öncü üretim yapan ülkeler olan Arjantin ve Şili'de üretime sırasıyla %60 ve %46 oranında 2015 yılına göre ivme verilmiştir. Aynı zamanda salamura bazlı Li_2CO_3 üretiminde lider olan ülkeler ise Arjantin, Şili, Çin ve ABD'dir. Avustralya, Brezilya, Çin, Portekiz ve Zimbabve ise minerallerden lityum üretimi açısından lider ülkelerdir. Lityum bileşikleri, globalde lityum ürünlerinin %86'sını oluşturmakta ve geriye kalan %14'lük kısmı ise direkt olarak lityum konsantresi karşılanmaktadır. Batarya veya teknik kalitede kullanılan Li_2CO_3'ın payı, lityum ürünlerinin %50'sidir. 2016'da Arjantin'de Li_2CO_3 üretimi 2015 yılına göre %80 artmış ve 25.500 ton/yıl'a yükselmiştir. Orocobre Ltd. şirketi tarafından Olaroz lityum projesi ortak girişimciliği altında 11.845 ton Li_2CO_3, Salar de Olaroz'da üretilmiştir. Bu projede %66,5'luk pay Orocobre Ltd. şirketinin, %25'lik pay Toyota'nın ve %8,5'lik pay ise Jujuy kenti belediyesinindir. Total üretim kapasitesi 17.500 ton/yıl Li_2CO_3'tır. Avustralya'da greenbushes spodümen yatağında ise Talison Lithium Pty Ltd. şirketi, 2012 yılında 110.000 ton/yıl Li_2CO_3 üretimi yaparken, bu değer 2016'da 95.000 ton/yıl Li_2CO_3 olmuştur. Bu yılda, aynı zamanda lityum konsantresi üretim miktarı 740.000 ton/yıl'dır. McCattlin, Batı Avustralya'da 1,6 milyon ton çalışma kapasitesi ile spodümen zenginleştirmekte olup, 160.000 ton/yıl Li_2O üretimi yapılmaktadır. Kanada, Quebec'te Nemaska Şirketi tarafından 3000 ton/yıl kapasite ile Li_2CO_3 üretimi yapılmaktadır. Şili'de, 2016 raporlarına göre, yaklaşık 67.300 ton/yıl Li_2CO_3 üretimi yapılmaktadır ve bu miktarın 49.700 tonu ihracat edilmiştir. Salar de Atacama tuzlu sularından ise 2016 yılında SQM şirketi tarafından 48.000 ton/yıl üretim kapasitesi ile Li_2CO_3 elde edilmiştir. Aynı sene içerisinde, Şili'de başka bir Li_2CO_3 tesisinin işletmesini yapan Albemarle şirketi tarafından 47.000 ton/yıl Li_2CO_3 üretilmiştir. Çin'de ise, 2016 yılında, yerel kaynaklardan 12.200 ton/yıl Li_2CO_3 üretilmiştir. Spodümen cevheri bazlı Li_2CO_3 üretimi 3250 ton/yıl ve salamura bazlı Li_2CO_3 üretim kapasitesi 15.200 ton/yıl'dır.

Aynı yıl içerisinde, Çin'deki total lityum tüketimi USGS tarafından 81.000 ton Li_2CO_3 olarak öngörülmüş olup, bu miktar 2015'e göre %15 artmış olmaktadır. Son yıllarda Çin'deki spodümen bazlı Li_2CO_3 ve LiOH tesislerinin hızlı bir şekilde genişlemesi ciddi anlamda global olarak lityum tedarik zincirini etkilemiştir ve aynı zamanda 2012'den beri spodümen kaynaklı lityumun yaklaşık olarak lityum bileşiklerinin üretiminin yarısının kaynağı olmasına olanak sağlamıştır ki, başlıca üretici Avustralya'daki Talison Pty Ltd. Şirketi'dir.

Orocobre ve lityum pazarı analizti Global Lithium LLC ve Roskill, 2020 yılında ortalama 300.000 ton/yıl olacak şekilde 270.000 ile 320.000 ton/yıl arasında Li_2CO_3 üretimi olacağını ve 2016'dan 2020'ye yıllık birleşik büyüme oranının da %8,5 ile %14 arasında olacağı öngörülmüştür (Jaskula, 2016). Bu büyüme oranına ek olarak, global Li_2CO_3 pazarı 2020'de 2258,8 milyon $ iken, 2026 yılı sonunda 3022,4 milyon $'a yükseleceği ve 2021-2026 yılları arasında %4,2 artacağı öngörülmüştür (Url-15).

2.6 İthalat-İhracat

Uluslararası lityum iyon-pil ihracatı toplam olarak 2,8 milyar $'dır. İhraç edilmiş lityum iyon-pillerin değeri 2014'ten bu yana %14,8'lik bir artış göstermiştir. 2017'den 2018 yılına ise %1'lik kadar daha mütevazi bir artış göstermiştir. İhraç edilen lityum iyon-piller için, ölçütleri perspektif haline getirilirse, iyon-piller ihraç edilirken, aynı zamanda pil şarj cihazları ve piller için diğer güç kaynakları da ihraç edilmektedir. Ve bunların tamamı, 2018 yılında, 29,9 milyar $'dır ki bu değer 2014'ten beri değerin %109,1 kadar yükseliş yapmış olduğunu göstermektedir.

Kıtalara bakıldığı zaman, 2018'de en yüksek dolar değerine lityum iyon-pil ihraç eden kıta Asya'dır. Bu değer dünya batarya ihracatının %57,1'lik kısmına tekabül etmekte olup, değeri 1,6 milyar $'dır. İkinci kıta ise Avrupalı ihracatçılardır. %25,5'lik kısma, Dünyadaki lityum iyon-pillerin nakliyesinin esasen Kuzey Amerika'da olmasına rağmen Avrupa ülkeleri sahiptir. Daha az yüzdeler ise Afrika (%0,2), Avustralya nedeniyle Okyanusya (%0,14), Meksika hariç ve Karayipler dahil olarak Latin Amerika (%0,05)'nındır. Çizelge 2.7'de bulunan 15 tane ülke, 2018 yılı boyunca, lityum iyon-pilleri en yüksek değerlere ihraç eden ülkelerdir (Url-16).

Çizelge 2.7 : 2018 yılında ülkelerin lityum iyon-pil ihracat değerleri ve ülkelerin dağılımı.

Ülkeler	İhracat Değerleri, Milyon $	İhraç Edilmiş Lityum-İyon Pillerin Dağılımı, %
ABD	404,5	14,1
Singapur	399,5	13,9
Çin	312,7	10,9
Hong Kong	308,2	10,7
Endonezya	213,6	7,4
Japonya	186,6	6,5
Almanya	164	5,7
Fransa	114,3	4
Güney Kore	98,1	3,4
Hollanda	95,5	3,3
Belçika	88,3	3,1
Birleşik Krallık	63,2	2,2
İsrail	62,2	2,2
Polonya	55,4	1,9
Kanada	52,7	1,8

Çizelge 2.7'de verilen 15 ülkenin ihracat değeri dünya genelinde %91,3'tür. Lityum iyon pil ihraç eden ülkeler arasında, 2014 yılından beri en hızlı büyüyen ülkeler İsrail, Polonya, Çin ve Hollanda'dır. Bunların yanı sıra ise üç ülke gerileme yaşamış olup, bu ülkeler Singapur, Kanada ve Birleşik Krallık'tır (Url-16).

Lityum iyon-pillerin hammaddesi olan Li_2CO_3, 2017 ithalat-ihracat verilerine bakıldığı zaman, Güney Amerika %82 oranı ile 1,14 milyar $'lık ihracat değeri ile en fazla ihracat yapan kıtadır. Bu bölgede, %63 oranı ile Şili, küresel ihracatın yarısından fazlasına hakimdir. 718 milyon $ ihracat payı vardır.

İkinci sırayı ise, %19 oran ile Arjantin takip etmekte olup, 217 milyon $ ihracat payı vardır. 3.sırayı ise 55,5 milyon $'lık ihracat değeri ile Belçika-Lüksemburg almaktadır. En fazla ihracat değerlerine sahip ülkeler Çizelge 2.8'de verilmiştir (Url-17).

Çizelge 2.8 : 2017 yılında en yüksek oranda Li_2CO_3 ihracatı yapan ülkeler.

Ülkeler	İhracat Değerleri, Milyon $
Şili	712
Arjantin	217
Belçika-Lüksemburg	55,5
Çin	33
Almanya	33

2017 verilerine göre ise yaklaşık 700 milyon $ civarında bulunan bu değer, Şili için 2018 yılında 948,3 milyon $'a ulaşmıştır. 1992 yılından 2008 yılına kadar Li_2CO_3 ihracat değerleri çok stabil ilerleyen Şili, 2008 yılında bir çıkış yapmış olup, yaklaşık 30-40 milyon $'lık ihracat değerleri, 200 milyon $'a yükselmiş ve ilerleyen yıllarda ise önce yavaş bir ivme ile, daha sonrasında ise elektrikli araçlar ve lityum iyon-pillerin yükselişe geçmesiyle, Li_2CO_3 ihracat değerleri çok dik bir yükselişe geçmiştir ki, 2016-2018 verilerine dikkat çekildiği zaman, 2018 yılında neredeyse 3-4 katına çıkarak 948 milyon $'a yükselmiştir. 2009-2018 arasında Şili'deki ihracat değerleri Çizelge 2.9'da verilmiştir (Url-18).

Çizelge 2.9 : Şili'deki 2009-2018 yılları arasındaki ihracat değerleri.

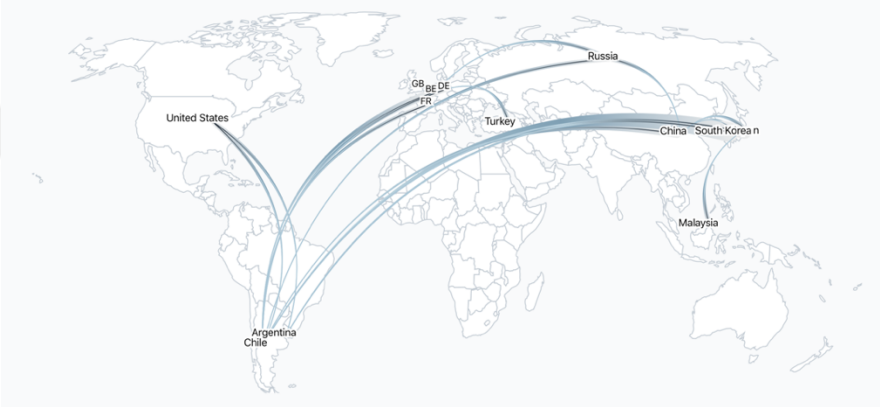
Yıl	İhracat değerleri, Milyon $
2009	114,7
2010	174,4
2011	204,1
2012	247
2013	225,8
2014	228,7
2015	245
2016	465,4
2017	684,2
2018	948,3

Aynı zamanda son 10 yılda Şili'de ihracat edilen miktarlara bakılınca, 1992 yılından itibaren hep artmakta olan bir ivme ile devam eden ancak 2009 senesinde az bir düşüş yaşanmış ve 2010 senesinde eski miktarları ihraç etmeye başlayan Şili, 2008 yılında 71.831.000 ton Li_2CO_3 ihraç etmiştir. 2009-2018 yılları arasında ihraç edilmiş Li_2CO_3 miktarları Çizelge 2.10'da verilmektedir (Url-18).

Çizelge 2.10 : Şili'de 2009-2018 yıllarında ihraç edilen Li_2CO_3 miktarları.

Yıl	İhraç edilen Li_2CO_3 miktarları, ton
2009	22.443.000
2010	40.886.000
2011	48.248.000
2012	55.899.000
2013	47.596.000
2014	49.387.000
2015	49.611.000
2016	65.163.000
2017	65.276.000
2018	71.831.000

Şili'den ihraç edilen Li_2CO_3, Dünyanın her yerine ihraç edilmektedir. Bu ihraç edilen Li_2CO_3'ın dünya çapında %75'ini Çin, Güney Kore ve Japonya kaplamaktadır. %25'lik kısım ise genel olarak Avrupa ve ABD'ye yapılan ihracat oranıdır (Url-19). Şekil 2.12'de Şili'den Dünyada özellikle hangi ülkelere ihracat yapıldığı gösterilmiştir (Url-20).



Şekil 2.12 : Şili'den ihracat yapılan ülkeler.

Başlıca ihracatçı ülke Şili iken, başlıca ithalatçı olan ülke ise Çin ve sırasıyla Japonya ve Güney Kore Çin'i takip etmektedir. İthalatını yaptığı Li_2CO_3'ın %74'ünü Şili karşılamaktadır (Url-17). 2019'un ikinci çeyreğinin ilk iki ayında, Çin Li_2CO_3'larının ithalatının ani yükselişi, fiyatlarda da düşüşlere sebep olmuştur ki bu da alıcılara da daha çekici gelmesine sebep olmuştur. Çin verilerine göre, 2019 Nisan-Mayıs'ta, %36,9'luk bir artışla, 2019'un ilk çeyreğinde 3315 ton ithal edilmişken, bu aylarda 4539 ton ithal edilmiştir. İthal edilmiş Li_2CO_3'ın ortalama aylık değeri %17,8 kadar düşmüş ve Ocak ayında 11.328 $/ton olan fiyat 9316 $/ton'a düşmüştür. İthalat verileri yanıltıcı olabilmektedir çünkü datalara göre ithal edilen Li_2CO_3'ın bir çok kalitedeki türünü içermektedir. Piyasadaki pil kalitesindeki Li_2CO_3 (min. %99 Li_2CO_3) spot

fiyatı %12,5 oranında düşüş yaşayarak 3 Ocakta 12,50-14,50 $/kg olan Li_2CO_3 fiyatı, 27 Haziranda 9,50-11,50 $/kg olmuştur. Çin'in en önemli politikalarından biri ise, çok büyük miktarlarda düşük kalitede ya da endüstriyel kalitede Li_2CO_3 ithal ederek, onları batarya kalitesine yükselterek satmaktır ve bunların fiyatı genel olarak piyasa fiyatına göre 1-2 $/kg daha azdır.

Çinli pil üreticilerinden kalitesi için yeterlilik istenirken, Li_2CO_3 daha düşük fiyata satılmaktadır. Bu durumda Çin menşeili Li_2CO_3'ların fiyatının düşük olması, Dünya çapında da fiyatların düşmesine sebep olmuş ve orantılı bir şekilde Çin dışındaki pil üreticilerinin de fiyatları, Çin piyasasıyla rekabet edebilmek adına düşürmelerine sebep olmuştur.

Çin'deki pil kalitesindeki Li_2CO_3'ın (min. %99,5 Li_2CO_3) spot fiyatı, 2017'ye nazaran 2019'da %57 oranında düşmüştür. Aynı zamanda Çin, Nisan ve Mayıs'ta, 2019'un ilk çeyreğinde 4810 ton Li_2CO_3 ihraç etmişken, 1681 ton Li_2CO_3 ihraç etmiştir. Ton başına ortalama fiyat 12.316-12.624$ olarak sabit kalmıştır (Url-21).

Bu durumda, Çin'in bütün ticaretini yaptıkların ürünlerdeki politikası gibi, Li_2CO_3 için de daha düşük fiyata mal edip, geliştirip, daha yüksek fiyata satışından dolayı, rezervi Li_2CO_3 açısından fazla da olsa ithal mal alışını açıklamaktadır.

Diğer Li_2CO_3 ithal eden ülkelere bakılacak olunursa, Çin, Japonya ve Güney Kore'den sonra Belçika-Lüksemburg, ABD, Rusya ve Almanya takip etmektedir. Çizelge 2.11'de ithalat değerleri ülkeler bazında 2017 yılına göre verilmektedir (Url-17).

Çizelge 2.11 : 2017 yılında Li_2CO_3 ithalatı yapan başlıca ülkelerin ithalat değerleri.

Ülkeler	İthalat Değerleri, Milyon $
Çin	269
Japonya	245
Güney Kore	226
Belçika-Lüksemburg	98,4
ABD	77,5
Rusya	56,9
Almanya	29

Türkiye ise, Dünyada Li_2CO_3 ithal eden ülkelerin içerisinde %0,86 bir oranla ithalat değeri ise 9,8 milyon $'dır. İthal edilen Li_2CO_3'ın %84'ünü Almanya, %9,9'unu Belçika-Lüksemburg ve %5,9'unu İsviçre'den ithal etmektedir. Aynı zamanda Türkiye ihraç ettiği Li_2CO_3'ın %100'ünü Azerbaycan'a ihraç etmektedir.

İkinci büyük ithalatçı ülke olan Japonya ise Li_2CO_3'ın %57'sini Şili, %32'sini Arjantin ve %10'luk kısmı ise Çin'den karşılamaktadır. Yine 2017 verilerine göre, Güney Kore de ithal ettiği Li_2CO_3'ın %88'ini Şili'den, %11'ini ise Arjantin'den almaktadır. Aynı şekilde Belçika-Lüksemburg da %84 kadarını Şili'den ithal ederken, %12'sini Arjantin'den ve geriye kalan %4'lük kısmı ise Almanya ve Fransa'dan ithal etmektedir. Amerika ise Li_2CO_3'ı %58 oranında Arjantin'den, %40 oranında Şili'den ve %2'lik kısmı da Güney Kore'den ithal etmektedir (Url-18).

2.7 Zenginleştirme Yöntemleri

1817 yılından bu yana, lityumun keşfedilmesinden sonra, hem doğal tuzlu sulardan hem de lityum içeren kayaçlardan, lityum kazanımına dair bir çok çalışma yapılmıştır. Lityum ve lityum kimyasallarını üretebilmek için birincil kaynak olarak, salamuralar ve cevherler kullanılmıştır. Genel olarak yüksek kalitede olan lityum bileşikleri düşük işletme maliyetine sahip olan, tuzlu su rezervuarlarından elde edilmiştir.

SQM (Sociedad Quimica y Minera de Chile), FMC Corporation ve Chemetall SCL, tuzlu sulardan lityum kazanımında dünya devi iken, Talison Lithium Ltd., Avustralya'da Dünyanın en büyük madenlerinden birini işleten ve lityum konsantreleri üretmek için cevher hazırlama işlemleri uygulayan bir şirkettir.

%70'ten fazla lityum rezervi, lityum üçgeni olarak adlandırılan, And Dağları Bölgesi'nde olup, Arjantin, Şili ve Bolivya'nın belli kısımlarını da içine dahil etmektedir. Salar de Atacama'da ve Salar de Hombre Muerto'daki salamuralar, bu bölgede bulunmakta ve %60'tan daha fazla oranda, global pazar için üretim yapılmaktadır. Talison Lithium Ltd. ise, Batı Avustralya'da, Dünyanın en büyük lityum mineralleri içeren rezervine sahip olmakla birlikte, 2012'de global lityum üretiminin %70'ini karşılamıştır. Zimbabve'de Bikita Minerals (Pvt) Ltd. ve Çin'deki diğer üreticilerle birlikte diğer bahsi geçen büyük şirketlerle birlikte lityum mineral üretiminde başlıca şirketlerdir. Bikita ve Çin'deki şirketler, %10-15 oranında Pazar payını karşılamaktadırlar.

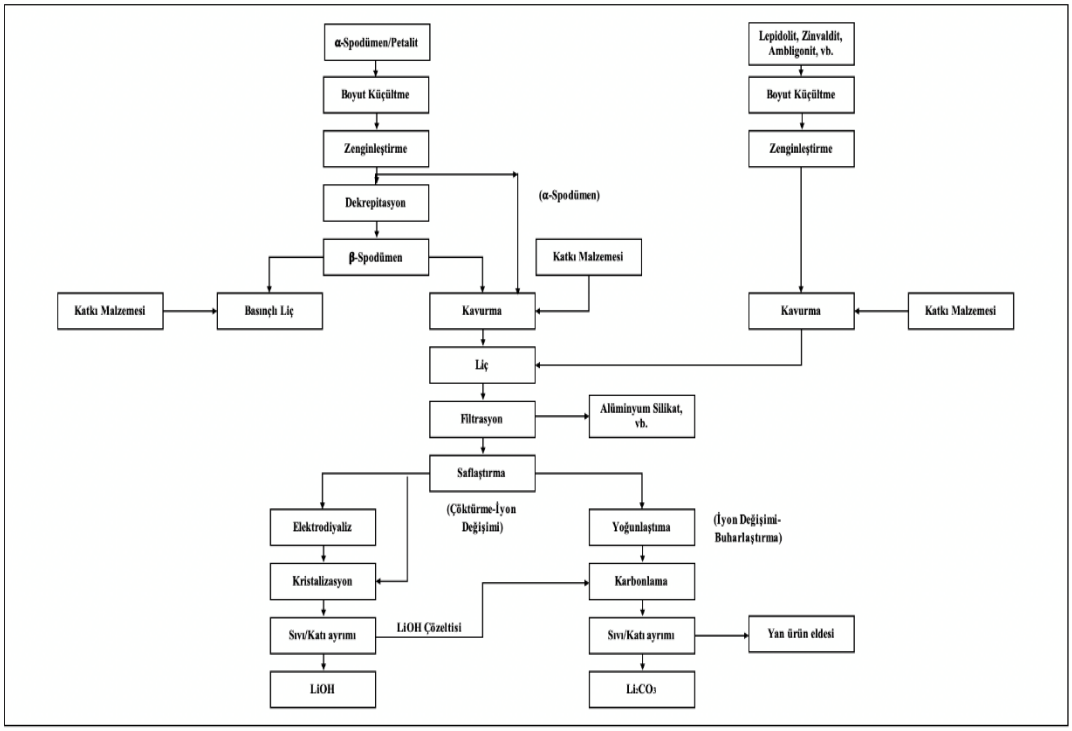
Salamuralar aksine, bazı lityum cevherleri, metal lityum veya lityum bileşikleri yapmak için saflaştırılmamaktadır ve direkt olarak cam veya seramk üretimi için hammadde olarak satılmaktadır. Cevherler, açık ocak veya yeraltı madencilik işlemleriyle çıkarıldıktıktan sonra, cevher hazırlama kısmı, kırma-eleme-öğütme ile

başlayarak öncelikle boyut kontrolü sağlanmaktadır. Zenginleştirme kısmına gelindiğinde ise; flotasyon, manyetik ayırma, optik ayırma veya ağır ortam ile ayırma gibi prosesler, %4-6 Li_2O içeren bir konsantre üretimi için uygulanabilmektedir. Mineral tipine göre, zenginleştirilmiş konsantrelerin, lityumlu bileşiklerin üretimi için bir sonraki proseslere giriş tenörleri Çizelge 2.12'de verilmiştir (Tran ve Luong, 2015). Daha sonrasında ise, elde edilen konsantre, pirometalurjik bir işlem olan kavurma ve sonrasında ise hidrometalurjik bir işlem olan liç yöntemi ile lityum çözeltiye alınılmaktadır. Metal hidroksitler, tuzlar veya asitler katkı malzemesi olarak, konsantre ile birlikte termal bir işlem olan kavurma prosesine birlikte tabi tutulabilmektedirler.

Çizelge 2.12 : Zenginleştirilen konsantrelerin içerikleri.

Lityum Minerali	Li, %
Spodümen	3,73
Lepidolit	3,58
Zinvaldit	1,59
Ambligonit	3,44
Petalit	2,09
Hektorit	0,54
Montmorillonit	Belirtilmemiş

Bu işlemin sonucunda, katkı malzemelerinin konulmasıyla, lityum sülfat, karbonat veya klorür gibi liç işleminde çözünebilir birleşiklerin oluşumu sağlanır. Saflaştırma ise genellikle çöktürme prosesi ile gerçekleştirilir ve başlıca safsızlıklar olan Ca, Mg, Al ve Fe iyonları sistemden uzaklaştırılır. Bu safsızlıklar uzaklaştırıldıktan sonra ise lityum bileşikleri, buharlaştırma, iyon değiştirme veya solvent ekstraksiyon gibi yöntemlerle elde edilirken, genel olarak da buharlaştırma tercih edilmektedir. Sonuç olarak ise kristalizasyon, karbonlama veya elektrodiyaliz gibi prosesler, nihai lityum bileşiklerinin (Li_2CO_3, LiOH, LiCl) eldesi için yapılan proseslerdir ve bu bileşikler kimyasal veya batarya kalitesinde olarak da elde edilirken, aynı zamanda da lityum metali de üretilir. Genel akım şeması Şekil 2.13'te verilmektedir (Tran ve Luong, 2015).



Şekil 2.13 : Genel proses akım şeması.

2.7.1 Dünyadan lityum konsantresi üreten tesislere örnekler

Dünyada, Avustralya'daki Greenbushes, Mt Cattlin, Mt. Marion, Bald Hill, Brezilya'da Mibra, Kanada'da Bernic Gölü, Çin'de Sichuan Aba, Maerkang, Jiajika, ABD'de Kings Mountain ve Zimbabve'de Bikita gibi bir çok bilinen, lityum konsantresi üreten tesis mevcuttur. Bu tesislerde, tipik elde edilmek istenen hedefler, gang mineralleri ve zenginleştirmeye giren cevherdeki tenörler Çizelge 2.13'de verilmiştir (Tadesse ve diğ., 2019).

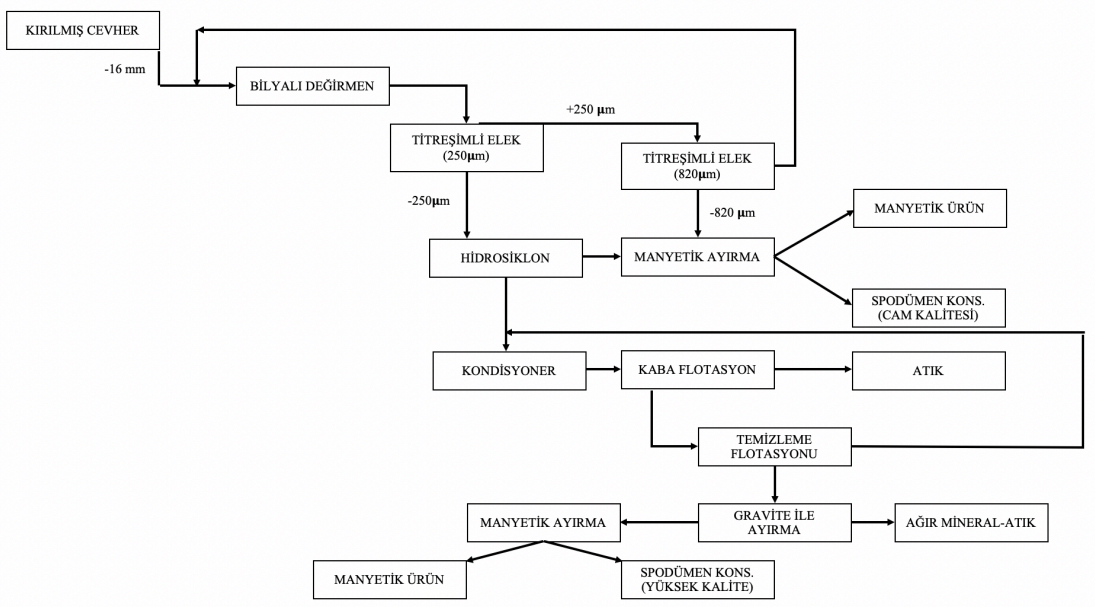
Çizelge 2.13 : Üretim yapılan tesislerdeki ana mineraller, tuvenan cevher ve konsantre tenörleri.

Tesis	Ana mineral	Ana gang mineral	Tuvenan Li_2O İçerik, %	Konsantre Li_2O İçerik, %
Greenbushes	Spodümen, kasiterit, tantalit	Tourmalin	4,0	7,5-7,7
Kings Mountain	Spodümen	Soda-feldpsat, kuvars, muskovit	1,4-1,5	6,34

Çizelge 2.13 (devamı): Üretim yapılan tesislerdeki ana mineraller, tuvenan cevher ve konsantre tenörleri.

Bernic Gölü	Spodümen, ambligonit, tantalit	Soda-feldpsat, kuvars	3,22	7,25
Bikita	Petalit, lepidolit, ambligonit	-	4,2	4,5-7,3
Bald Hill	Spodümen, tantalit	Muskovit	1,18	6,5

Greenbushes Lityum İşletmeleri Batı Avustralya'da konumlanmış olan ve 25 yıldan fazla bir süredir üretim yapılan bir tesistir. Dünyadaki en büyük ve başlıca konsantre üreten işletmedir. Bu tesiste iki tane zenginleştirme tesisi bulunmakta olup, bir tanesinde teknik kalitede spodümen konsantresi üretilirken, diğerinde ise kimyasal kalitede spodümen konsantresi üretimi yapılmaktadır. Cevher, gravite, ağır ortam, flotasyon ve manyetik ayırma gibi prosesler ile zenginleştirilmektedir. Tesis akım şeması Şekil 2.14'te verilmiştir (Tadesse ve diğ., 2019).

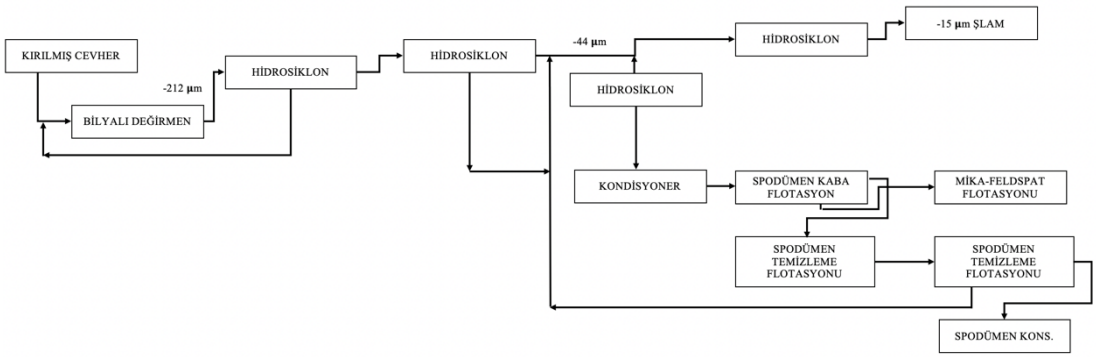


Şekil 2.14 : Greenbushes proses akım şeması.

Tuvenan cevher, primer ve sekonder çeneli kırıcı ve tersiyer konik kırıcı ile boyutu küçültülerek, 16 mm altına indirilmektedir. Daha sonrasında bilyalı değirmene beslenir ve -250 µm malzeme hidrosiklona beslenirken, +250 µm malzeme ise 820 µm'luk eleğe beslenmektedir. Elek üstünde kalan +820 µm malzeme tekrar değirmene beslenirken, -820 µm manyetik ayırmaya tabi tutulur ve demirli safsızlıklardan ayrılmış olan manyetik olmayan ürün, cam üretiminde kullanılabilir

kalitede üretilir. Hidrosiklona beslenmiş olan -250 µm boyutundaki cevher ise şlamı atıldıktan sonra, kondisyonere beslenmektedir. Kaba flotasyonda, kollektör olarak yağ asidi ve soda külü kullanılarak, toplu flotasyon yapılmaktadır ve spodümen ve turmalinin birlikte bulunduğu bir konsantre elde edilmektedir. Kaba flotasyonu takiben, temizleme flotasyonu yapılmakta olup, flotasyonun nihai ürünü olarak %7,2 Li_2O ve %0,4 Fe_2O_3 içeren bir konsantre elde edilmektedir. Daha sonrasında elde edilen bu ürüne gravite ile ayırma yapılarak kasiterit ve tantalit gibi ağır mineraller uzaklaştırılmaktadır. Nihai konsantre eldesi amacıyla, son zenginleştirme prosesi olan manyetik ayırma yapılarak, turmalin minerali de sistemden uzaklaştırılır ve %7,5-7,7 Li_2O ve <%0,1 Fe_2O_3 içeren yüksek kalite spodümen konsantresi kazanılmaktadır (Tadesse ve diğ., 2019).

ABD'deki, Kings Mountain'daki pegmatit yatağı, Kuzey Karolina'da bulunmakta, Greenbushes ve Demokratik Kongo Cumhuriyeti'nde bulunan Manono yatağı ile birlikte Dünyanın en büyük üç pegmatit rezervi arasında kabul edilmektedir (British Geological Survey, 2016). Bu işletme, cam, seramik ve kimyasal kalitede spodümen konsantresi üreten başlıca tesislerden biridir. Spodümen yanında, mika, feldspat ve kuvars konsantreleri de elde edilmektedir. Tesis akım şeması Şekil 2.15'te verilmiştir (Redeker, 1981).



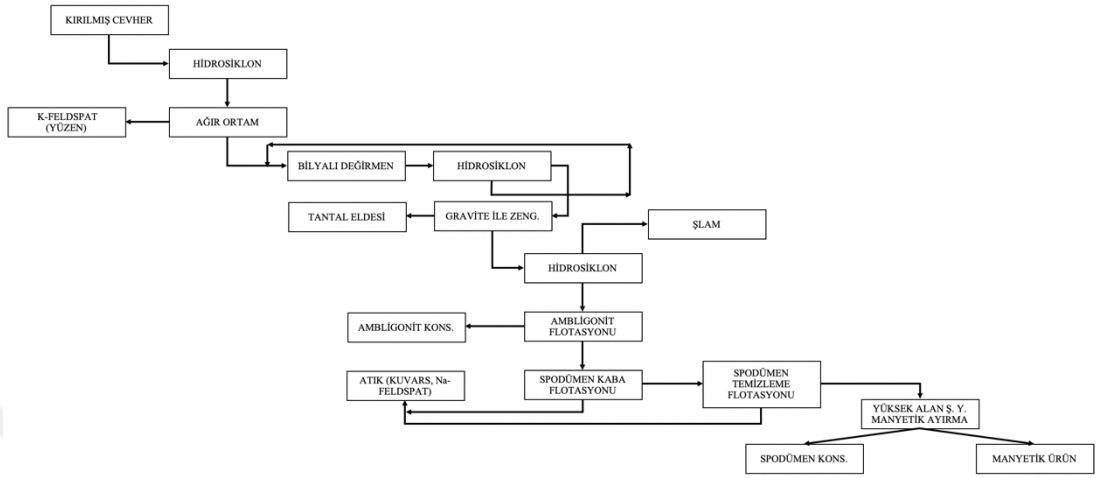
Şekil 2.15 : Kings Mountain proses akım şeması.

%1,64 Li_2O içeren tuvenan cevher, kırma işlemleri ile 16 mm'nin indirildikten sonra, bilyalı değirmene beslenmektedir. Değirmen çıkışı, boyut kontrolü hidrosiklon ile sağlanarak 212 µm üstü malzeme tekrar değirmene beslenerek kapalı devre yapılmaktadır. Nihai olarak boyut kontrolü sağlanmış ve 15 µm şlamı atılmış malzeme, flotasyona tabi tutulmak üzere, kondisyonere beslenmektedir. -15 µm boyutundaki şlam ağırlıkça %7,4 kadar olup, %1,43 Li_2O içermektedir.

Kondisyonerde, pülpte katı oranı %55 olacak şekilde ayarlanmakta ve nötr pH'da 700 g/t TOFA yağ asidi (tall oil fatty acid) ve glikol tipi köpürtücü ile kıvam edilir. Kaba flotasyonda ise pülpte katı oranı %30 olmakta ve akabinde yüzen spodümen konsantresine iki kademe temizleme flotasyonu yapılmaktadır. Kaba devrede batan üründe ise mika ve feldspat bulunmaktadır ve bu ürün mika-feldspat flotasyonuna beslenmektedir. İki kademe temizleme flotasyonu sonucu, %93,5 verim ile %6,34 Li_2O içeren nihai spodümen konsantresi elde edilirken, yüzmeyen kısım ise ikinci hidrosiklona beslenmektedir (Tadesse ve diğ., 2019).

Kanada'daki Bernic Gölü Lityum İşletmelerinde ise kompleks zonlaşmış pegmatit yatağı mevcut olup, spodümen, lepidolit, ambligonit, petalit ve ökriptit gibi lityum minerallerinin de dahil olduğu 100 farklı mineral çeşidi mevcuttur (British Geological Survey, 2016). 1929 yılında kalay zenginleştirme amacıyla kurulmuş olan işletme, 1969 yılında tantal ve daha sonrasında da 1984 yılında spodümen konsantresi üretimine başlanmıştır. Tantal, sezyum ve rubidyum ile birlikte spodümen tesiste üretilen başlıca ürünlerdir. Ancak raporlara göre, cevher içerisindeki ambligonit bünyesindeki fosfor içeriği sebebiyle, spodümen konsantresi üretiminde problem yaratmaktadır (Bulatovic, 2015). Tesisin akım şeması Şekil 2.16'da verilmiştir (Cerny ve diğ., 1996). Boyutu küçültülmüş olan ve boyut kontrolü sağlanmış olan -12+0,5 mm boyut grubundaki cevher, ferrosilikon ve manyetit karışımı kullanılarak yoğunluğu 2,7 g/cm^3 olan ağır ortam ayırmaya tabi tutularak, K-feldspat hafif mineral olarak ayrılmıştır. Batan ağır ürün ise boyutu 250 µm altında olması amacıyla öğütmeye beslenmektedir. Hidrosiklon ile boyut kontrolü sağlanan cevher, gravite ile ayırmaya tabi tutulur ve zenginleştirme sonucunda ağır ürün olarak tantal kazanılmaktadır. Hafif ürün ise hidrosiklona beslenir, şlam atılır ve alt akım ise ambligonit flotasyonuna tabi tutulur. Nişasta, spodümeni bastırma için, TOFA ise kollektör olarak kullanılarak, ambligonit yüzdürülür be ambligonit konsantresi elde edilmektedir. Yüzmeyen kısım ise spodümen flotasyonuna tabi tutulmaktadır. Kollektör olarak petrolyum sülfonat ve yağ asidi karışımı LR19, pH ayarlaması için de Na_2CO_3 kullanılarak, pH 9,5'ta yapılmış olan flotasyon sonucunda spodümen konsantresi, atık olarak da kuvars ve Na-Feldspat elde edilmektedir. Kaba flotasyondan elde edilen konsantre, pH 9,5'ta temizleme flotasyonu yapılarak nihai spodümen konsantresi kazanılmaktadır. Temizleme flotasyonundan çıkan atık da kaba devreden elde edilen kuvars ve Na-Feldspat ile birlikte atık olarak atılmaktadır. Son

aşama olarak nihai spodümen konsantresi, yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayrmaya tabi tutularak, demirli empüriteler uzaklaştırılmakta ve %7,25 Li_2O içeren konsantre elde edilmektedir.

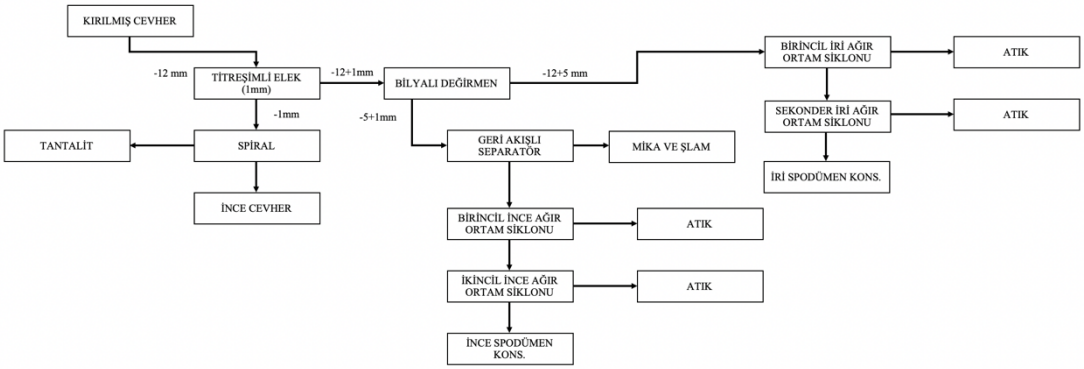


Şekil 2.16 : Bernic Gölü proses akım şeması.

Bikita İşletmesi'nde ise; cevher içerisindeki başlıca lityum mineralleri spodümen, petalit, lepidolit, ökriptit ve ambligonittir (Von Knorring ve Condliffe, 1987). Lityum minerallerinin zenginleştirme işlemleri öncelikle kırılmış iri cevhere yapılan triyaj ile başlamaktadır. Daha sonra ise ağır ortam ile ayırmayla zenginleştirmenin ilk kademesinde, petalit konsantresi hafif ürün olarak kazanılmaktadır. Batan kısım, ağır ürün, ise, tekrardan daha yüksek ortam yoğunluğu ile ağır ortam ayırıcısı beslenmekte olup, zenginleştirilerek spodümen konsantresi kazanılmaktadır (Tadesse ve diğ., 2019). 2014 verilerine göre, 44.000 ton %4,2 Li_2O ve %0,03 Fe_2O_3 içerikli konsnatre üretilmiştir (British Geological Survey, 2016).

Avustralya'daki Bald Hill Lityum ve Tantal İşletmelerinde ise spodümen konsantresi üretimi 2018 yılının başlarından itibaren yapılmaktadır. Bu yataktaki rezerv 18,3 Milyon ton olup, tuvenan cevher %1,18 Li_2O içermektedir. Tantalit ise lityumun haricinde üretimi yapılan ana yan üründür. Bu tesisin akım şeması Şekil 2.17'de verilmiştir. Öncelikle, cevherin boyutu kırma işlemi ile 12 mm altına indirilmektedir. Kırıcı çıkışında 1 mm'lik elek ile -12+1 mm ve -1 mm olarak cevher, boyutlara ayrılmakta olup, -1mm cevher spiral ile zenginleştirmeye tabi tutularak tantalit kazanımı sağlanmaktadır. -12+1 mm boyuttaki cevher ise, 5 mm'lik eleğe beslenerek, -12+5 mm boyut grubundaki cevher, primer ve sekonder olarak iki adet ağır ortam siklonuna beslenir ve iri spodümen konsantresi elde edilirken, -5+1 mm boyut

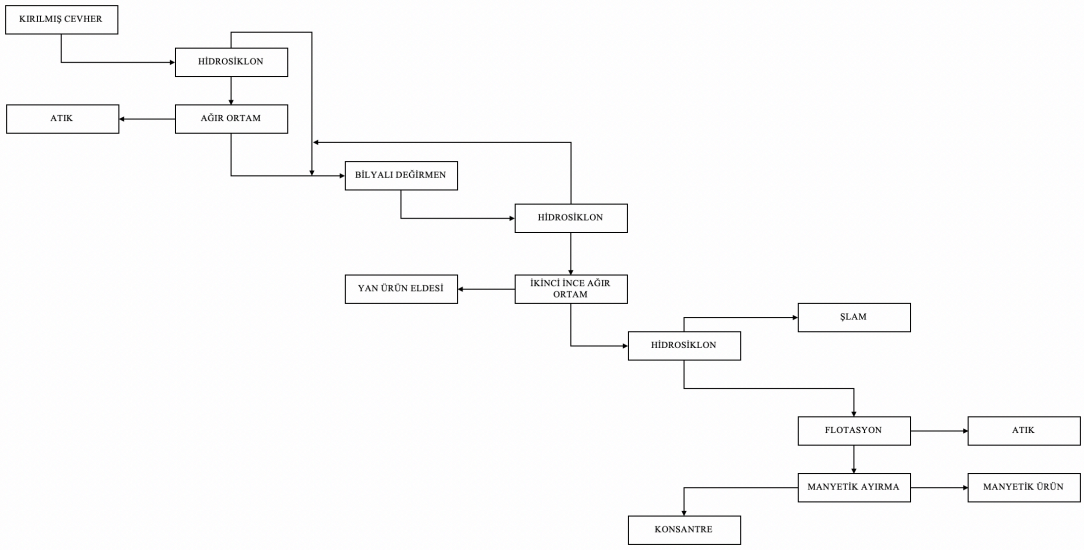
grubundaki cevher ise geri akışlı klasifikatöre pompalanmakta ve üst akımdan mika alınarak, sistemden uzaklaştırılmaktadır. Alt akım ise ardarda olan iki adet ağır ortam siklonuna beslenmekte ve nihai olarak ince spodümen konsantresi elde edilmektedir. Ağır ortamlarda, ferrosilikon kullanılmaktadır (Tadesse ve diğ., 2019).



Şekil 2.17 : Bald Hill proses akım şeması.

2.7.2 Ön zenginleştirme işlemleri

Lityum minerallerinin zenginleştirilmesinde kullanılan başlıca yöntemler ağır ortam ile ayırma, manyetik ayırma ve flotasyondur. Genel akım şeması Şekil 2.18'de verilmiştir.



Şekil 2.18 : Ön zenginleştirme genel akım şeması.

2.7.2.1 Flotasyon ile zenginleştirme

Xu ve diğ. (2016b), yaptıkları çalışmada, kollektör olarak NaOl'ın (Sodyum oleat) kullanıldığı deneylerde spodümenin dört farklı tane boyutu fraksiyonunun flotasyon verimine etkisi incelenmiştir. Saf olan spodümen mineralinin saflığı, XRD analizi ile,

içerisinde %7,86 Li_2O içerdiği tespit edilince doğrulanmıştır. Cevher, Çin'deki Jiajika lityum madeninden temin edilmiştir. Mikroflotasyon deneyleri 40 ml hücrede yapılmış ve 3 gr spodümen numunesi ile gerçekleştirilmiştir. HCl ve NaOH, pH düzenleyici olarak kullanılmıştır. Deneyler, kollektör olarak NaOl ve canlandırıcı olarak da Fe^{+3} iyonunun varlığında gerçekleştirilmiş olup, -75+45, -45+38, -38+19 ve -19 µm boyut gruplarında yapılmıştır. İlk seri deneyler dört farklı boyut grubunda, 0,5 mM NaOl varlığında yapılmış olup, dört farklı boyut grubunda da flotasyon verimi trendi aynıdır ve en yüksek verim, pH 8,5'ta, -45+38 µm boyut grubunda elde edilmiştir. İkinci seri deneyler ise 0,5 mM NaOl ve 0,04 mM Fe^{+3} iyonunun varlığında dört farklı boyut grubunda yapılmış ve tekrardan en iyi sonuç pH 8,5'ta -45+38 µm boyut grubunda elde edilmiştir. En iyi elde edilmiş flotasyon verimleri sırasıyla %40 ve %90'dır. En iyi sonucun -45+38 µm boyut grubunda elde edilmesinin sebebi ise, NaOl'ın kimyasal adsorpsiyonu Al^{+3} ile yapıyor olmasıdır ve boyut gruplarının %Al içeriğine bakıldığında ise en yüksek içeriğin -45+38 µm boyut grubunda olmasıdır.

Xu ve diğ. (2017) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, kompleks kristal yapıları olan ve benzer yüzey özelliklerine sahip olan spodümen ve albitin flotasyon ile birbirlerinden ayrılması ile ilgili araştırma ortaya koyulmuştur. Mikroflotasyon deneyleri, 40 ml'lik XFG-1600 tipi flotasyon hücresinde gerçekleştirilmiş olup, süspansiyon her iki mineralden 3 gr kullanılarak hazırlanmıştır. HCl ve NaOH, pH düzenleyici olarak kullanılmıştır. Öncelikle, $6x10^{-4}$ M NaOl kullanılarak -74 µm malzemenin flotasyonunda pH'nın etkisi incelenmiştir ve optimum pH değeri 8,5 olarak saptanmıştır. Daha sonrasında, pH 8,5 iken NaOl'ın farklı konsantrasyonları (2-4-6-8-10-12$x10^{-4}$ M) üzerine deneyler yapılmış ve bu pH değerinde, NaOl konsantrasyonu arttıkça, flotasyon veriminin de arttığı ve sabitlendiği noktanın da $6x10^{-4}$ M NaOl olduğu görülmüştür. Ancak flotasyon verimi yeterli değildir. Bu bilimsel deneylerin sonucunda, NaOl'ın etkisinin canlandırıcı olmadan yeterli olmadığı görülmüştür. Gerçek cevherlerin flotasyonunda Ca^{+2}, Mg^{+2}, Fe^{+3} gibi metal iyonları, flotasyon pülpünde mevcut olup, spodümen ve albitin flotasyon verimine ciddi anlamda etkisi olduğu bilinmektedir. Nötr pH (6-7)'larda $6x10^{-4}$ M NaOl varlığında, Fe^{+3} iyonunun flotasyon verimine etkisi incelenmiş ve verimin fark yaratacak şekilde, her iki mineral için de arttığı ancak spodümenin çok daha iyi bir şekilde yüzdüğü görülmüştür. Artan Fe^{+3} iyonunun artan konsantrasyonuyla birlikte, verim de yükselmiş ve konsantrasyon $4x10^{-5}$ M olduğunda sabitlenmiştir. Optimize

edilmiş NaOl ve Fe^{+3} konsantrasyonlarında, pH'nın etkisine bakıldığında pH arttıkça verimin de arttığı görülmüş ve 7-8 arasında en yüksek verime ulaşarak tekrar düşmeye başlamıştır. Spodümen için, %90'nın üzerinde, albit için ise %80 flotasyon verimi elde edilmiştir. Diğer incelenen parametre ise tane boyutudur. Optimize edilmiş koşullar altında incelenen tane boyutları -75+45, -45+38, -38+19 ve -19 µm boyut gruplarıdır. Spodümenin flotasyonunda en iyi verim %90'larda olup, -45+38 µm boyut grubunda elde edilirken; albit için ise en iyi flotasyon verimi, aynı şekilde %90'larda olup, spodümenin aksine -19 µm boyutunda elde edilmiştir. En düşük verim ise, -45+38 µm boyut grubunda elde edilmiştir. Buna ek olarak yüzey özellikleri ile ilgili bir çok araştırma yapılmış ve örnek olarak zeta potansiyel değerleri, her iki mineral için de ölçülmüş ve hem suda hem de $6x10^{-4}$ M NaOl varlığında her iki mineral için de aynı olduğu görülmüştür.

Bir başka çalışmada ise, spodümen-feldspat flotasyonunda anyonik ve katyonik kollektörlerin adsorpsiyon mekanizması incelenmiştir. Çalışmada kullanılan numune, Çin'de bulunan Jiajika Lityum Madeni'nden temin edilmiştir. Saf spodümen ve feldspat mineralleri kullanılmıştır. XRD sonuçlarına göre, spodümen içerisinde %7,86 Li_2O bulunmaktadır ve bu da spodümen mineralinin %90 üzerinde saf olduğunu göstermektedir. Deneylerde HCl ve NaOH, pH düzenleyicisi olarak kullanılmıştır. Mikroflotasyon hücrelerinde gerçekleştirilen deneylerde, anyonik kollektör olarak NaOl, katyonik kollektör olarak da DTAC (Dodesil amonyum klorür) kullanılmıştır. pH'nın optimize edildiği deneylerde, dört ayrı feldspat+$4x10^{-4}$ M NaOl, spodümen+$4x10^{-4}$ M NaOl, feldspat+$2x10^{-4}$ M DTAC ve spodümen+$2x10^{-4}$ M DTAC deneyleri yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığında spodümen için en iyi flotasyon verimin anyonik kollektör ile pH 8-9 arasında elde edildiği görülmüştür. Daha önceki çalışmalarda da olduğu gibi, NaOL ile her iki mineral için de yeterli bir flotasyon verimi elde edilememiştir. Ancak anyonik kollektörün aksine katyonik kollektör olan DTAC ile her iki mineral için de daha yüksek verim elde edilmiştir. Feldspatın flotasyon verimi pH arttıkça artmış ve 8 civarında sabitlenmişken, spodümen flotasyon verimi pH arttıkça artan ancak 8,3'ten sonra düşmeye başlayan bir eğilimdedir, verimler sırasıyla %92,17 ve %88,89'dur. Devamında iki kollektörün karışımlarının flotasyon performansına etkisi incelenmiştir. Oranlar, NaOl:DTAC 1:1, 3:1, 5:1, 7:1, 9:1 ve 11:1 olarak belirlenmiştir. Deneyler feldspat+ NaOl/DTAC ve spodümen+ NaOl/DTAC şeklinde pH 8-8,5 arasında tutularak gerçekleştirilmiştir. NaOl+DTAC

karışımı molaritesi ise $4x10^{-4}$ M'dir. 1:1 oranında her iki mineral için de yüksek flotasyon verimi mevcut iken, 3:1 oranından başlayarak feldpsatın flotasyon verimi düşmeye başlamış, spodümeninki ise neredeyse sabit kalmıştır. 9:1 ve 11:1 oranlarında elde edilen verimlerde ise neredeyse aynı sonuç görülürken, feldspat flotasyon verimi en düşük verime ulaşarak, yaklaşık %20 olduğu tespit edilmiştir. Spodümenin flotasyon verimi daha önceki deneylerde de görüldüğü üzere, pH arttıkça artmış ve maksimum noktasına pH 8,5 iken ulaşmış ancak artmaya devam eden pH değerlerinde düşmeye başlamıştır. Feldpsat ise düşük pH'larda yüksek verime sahip iken, artan pH ile flotasyon verimi düşmüştür. Bu sebeple optimum pH 8-8,5 arası olarak seçilmiştir. Sonuç olarak anyonik ve katyonik kollektör kullanımı, belirlenen optimum koşullarda spodümen ve felspat için selektif bir flotasyon performansı sergilemektedir (Tian ve diğ., 2017).

Yapılan bir başka çalışmada ise, spodümen-mika-feldspat içeren lityum pegmatit cevherinin flotasyonu üzerinedir (Tian ve diğ., 2018). Tian ve diğ. (2017)'nin yaptıkları bir önceki çalışmada da olduğu gibi saf numuneler Çin'deki Jiajika Lityum Madeni'nden elde edilmiştir. Kırma-öğütme-eleme işlemlerinden sonra numune dört farklı boyut grubuna ayrılmıştır ki bu boyutlar -75+45, -45+38, -38+19 ve -19 µm'dur. Spodümen, XRD analiz sonuçlarına göre, %7,86 Li_2O içermektedir ve bu da saf olduğu göstermektedir. Bir tane deney mikroflotasyon hücresinde yapılmış olup, kollektör olarak NaOl, pH ayarlayıcı olarak da H_2SO_4 ve NaOH kullanılmıştır. Klasik flotasyon deneylerinde ise, düzenleyici olarak NaOH, Na_2CO_3, H_2SO_4 ve $CaCl_2$ kullanışmıştır. Mika flotasyonunda kollektör olarak MOD kullanılmıştır. MOD; 1:2,5 oranında lorilamin ve naftenik asitin karışımıdır. Spodümen flotasyonunda ise 1:12 oranında lorilamin ve oksitlenmiş parafin wax sabunun karışımı olan SX kullanılmıştır. Son olarak feldspat flotasyonunda ise, 1:2 oranında lorilamin ve sodyum petrolyum sülfonat karışımı olan MSD kullanılmıştır. Mikroflotasyon deneylerinde saf su, klasik flotasyonda ise musluk suyu kullanılmıştır. Öncelikle mikroflotasyon deneyleri 40 ml'lik hücrede gerçekleştirilmiş olup, her mineralden 2 gr alınarak deneyler yapılmıştır. 1600 rpm karıştırma hızı uygulanmıştır. 3 dakika kıvam, 4 dakika da flotasyon süresi ile deneyler pH ayarlamaları ile yapılmıştır.

$6x10^{-4}$ M NaOl kullanılarak en iyi spodümen flotasyon verimi pH 8,5'ta -45+38 µm boyut fraksiyonunda elde edilmiştir. Verim yaklaşık %35-40 arasında iken, $4x10^{-5}$ M Fe^{+3} iyonu ilave edildiğinde ise spodümen minerali için en iyi flotasyon verimi

yaklaşık %90'dır. Feldspat için ise, spodümen flotasyonunda en düşük verimin elde edildiği -19 µm boyut grubunda, kollektör olarak $6x10^{-4}$ M NaOl ve canlandırıcı olarak da $4x10^{-5}$ M Fe^{+3} iyonu kullanıldığında en yüksek flotasyon verimi elde edilmiştir. Klasik flotasyonda ise %66 pülpte katı oranı ile bilyalı değirmende öğütme yapıldıktan sonra, XFD-63 tipi flotasyon hücresinde, kaba devrede 500 gr pegmatit cevheri ile deneyler yapılmıştır. Cevherin içerisinde %20,1 spodümen, %2,3 mika, %44,5 feldspat, %31 kuvars ve %2,1 diğer mineraller vardır. Mika-spodümen flotasyon akım şeması üç farklı şekilde dizayn edilmiştir. Birinci proses dizaynında, kapalı devre flotasyonunda, devamlı olarak öğütme-şlam atma-flotasyon döngüsü vardır. Malzemenin %70'i -74 µm'dur. Öğütmeden sonra, Mozley hidrosiklonu ile -20µm şlam atılmıştır. Mika flotasyonunda 150 g/t MOD, 800-800 g/t NaOH ve Na_2CO_3 kullanılmıştır. Mika flotasyonunda yüzmeyen kısım, spodümen kaba flotasyonuna gidendir. İkinci akım şemasında ise, birincil öğütme-iri boyuttaki mika flotasyonu-batanı öğütme-şlam atma-spodümen flotasyonu şeklinde dizayn edilmiştir. Bu proseste, birincil öğütmeden çıkan malzemenin d_{50} boyutu 74 µm'dur, daha sonra iri boyutta mika flotasyonu yapılmıştır. Batan kısım tekrar öğütülürek, boyutu küçültülmüştür ve d_{70} boyutu 74 µm'dur. Daha sonrasında şlam atılmış ve malzeme, spodümen flotasyonu kaba devresine beslenmiştir. Üçüncü akım şemasında ise, birincil öğütme-şlam atma-mika flotasyonu-spodümen flotasyonu kaba devresi-kaba konsantre tekrar öğütme-spodümen flotasyonu üzerine dizayn edilmiş bir prosestir. Birincil öğütmeden çıkan malzemenin d_{65} boyutu 74 µm'dur. İkincil öğütme ise spodümen kaba devresi ile temizleme devresi arasındadır. Spodümen süpürme devresinde yüzen tekrardan kaba devreye beslenmiştir. Feldspat flotasyonu akım şeması da, spodümen flotasyonu süpürme devresinin atıklarının düşük alan şiddetli manyetik ayırma ardından, manyetik ürünün SLON tipi yüksek alan şiddetli manyetik ayırma uygulanarak her iki manyetik ayırmadan çıkan manyetik olmayan ürünün de atık olarak atılması ile başlar. Manyetik ürün ise 3000 g/t H_2SO_4 ve 450 g/t MSD kullanılarak kaba devreye beslenmiştir. Ardından yüzen için bir temizleme, batan için ise 150 g/t MSD kullanılarak bir süpürme devresi ile tasarlanmış prosesten feldspat konsantresi elde edilmiştir. Spodümen flotasyonunda kullanılan SX kollektörünün optimizasyonunda, malzemenin d_{70} boyutu 74 µm olup, Na_2CO_3, NaOH ve $CaCl_2$'den sırasıyla 600, 900 ve 400 g/t mikatarlarında kullanılmıştır. SX için ise 1800-1600-1400 g/t denenmiş olup, miktarının arttıkça Li_2O kazanma veriminin arttığı ancak içeriğin ise düştüğü gözlemlenmiştir. Bu sebeple optimum değer olarak 1600 g/t seçilmiştir.

Optimize edilmiş koşullar altında düzenleyicilerin miktarları incelendiğinde, $CaCl_2$'ün Ca^{+2} iyonunun canladırıcı etkisi nedeniyle spodümen flotasyonuna çok fazla etkisi olduğu, Na_2CO_3'ın miktarı arttıkça verimin düştüğü ancak tenörün arttığı, NaOH'in ise az kullanımı ile en yüksek Li_2O içeriğinin elde edildiği ancak verimin de kullanılan miktar artıkça arttığı görülmüştür. Sonuç olarak, 800 g/t Na_2CO_3, 800 g/t NaOH ve 300 g/t $CaCl_2$'ün kullanımı en optimum sonucu vermiştir. Üçüncü akım şeması baz alınarak deneyler yapıldığında %Li_2O içeriği %6,02'ye, verim ise %87,34'e yükselmiştir. Feldspat flotasyonu için ise, asidik ortamda MSD kullanılarak kuvarstan ayrılması hedeflenmiştir. Genel akım şemalarında, canlandırıcı olarak HF kullanılıyor olmasına rağmen, bu akım şemasında HF yerine H_2SO_4 kullanımı çevresel sebeplerden dolayı tercih edilmiştir.

Yapılmış bir başka çalışmada ise; yaş ve kuru öğütmenin spodümen flotasyonuna etkisi incelenmiştir. Spodümen cevheri, Keketuohai nadir metal madeninden tedarik edilmiştir. Yüksek saflıktaki spodümen -3 mm boyutuna getirildikten sonra, yüksek alan şiddetli manyetik ayırmaya tabi tutularak içerisindeki demir safsızlıkları ayrılmıştır. Hem kuru hem de yaş öğütme sonucu malzeme, -105+38, -105+75, -75+45, -45+38 ve -38+23 µm boyut gruplarına ayrılmıştır. Gerçekleştirilen mikroflotasyon deneylerinde, $6x10^{-4}$ M konsantrasyonunda NaOl kollektör olarak, HCl ve NaOH ise pH ayarlayıcı olarak kullanılmıştır. 2 gr numune kullanılarak yapılan deneyler 20 ml hacimli hücrede yapılmıştır. Kondisyon süresi 2 dakika, flotasyon süresi ise 3 dakika olarak belirlenmiştir. Sonuçlara bakıldığı zaman, hem kuru hem de yaş öğütme sonucunda belirlenen boyut gruplarının hepsinin flotasyonunda verim aynı trende sahip olurken, pH 8-9 arasında maksimum değer elde edilmiştir. En iyi verim ise %60-65 arasında olup, yaş öğütme sonucu elde edilen -45+38µm boyut grubunda elde edilmiştir. Adsorpsiyon yoğunluklarına da bakıldığı zaman, yaş öğütme sonucunda elde edilen spodümenin yüzeyine NaOl'ın daha iyi adsorbe olduğu görülmüştür (Zhu ve diğ., 2015).

Yu ve diğ. (2015)'nin yaptıkları bu çalışmada diğer çalışmalardan farklı olarak spodümen flotasyonunda, anyonik bir kollektör olan oleik asitin kullanılmasıdır. Yüksek tenörlü spodümen numunesi, Keketuohai Nadir Metal madeninden elde edilmiştir. Mikroflotasyon deneyleri, Çin menşeili Liyuan XFG-35 tipi laboratuvar ölçekli flotasyon hücresinde yapılmıştır. Karıştırma hızı 1650 rpm'de sabitlenmiştir. -106+38µm boyut aralığında spodümen numunesi hazırlanmıştır. 40 ml'lik pleksiglas

hücre kullanılmış olup, her deneyde 2 gr numune kullanılmıştır. pH ayarlamaları HCl ve NaOH ile yapılmıştır. Karıştırma süresi 2 dakika, flotasyon süresi ise 5 dakika olmak üzere deneyler gerçekleştirilmiştir. Kullanılan spodümen numunesinin içerisinde yapılan kimyasal analize göre %Li_2O içeriği %7,81'dir. İlk deneyler, farklı konsantrasyonlardaki oleik asit ile farklı pH değerlerinde yapılan deneylerdir. Üç tane konsantrasyon denenmiş olup, bunlar $6x10^{-4}$ M, $1x10^{-4}$ M ve $5x10^{-5}$ M'dır. Her konsantrasyon için elde edilmiş en yüksek flotasyon verimleri sırasıyla yaklaşık %80, %40-50 ve %35'tir. Bütün konsantrasyonlarda verim eğrileri aynı trendi göstermiş olup, maksimum verimler pH 8-9 aralığında elde edilmiştir. Adsorpsiyon miktarlarına bakıldığı zaman, verimlerle doğru orantılı olarak, en yüksek adsorpsiyon oranı pH 8 civarı, $6x10^{-4}$ M oleik asit kullanımında elde edilmiştir ve bütün konsantrasyonlarda elde edilmiş en yüksek miktar da pH 8'dedir. Üç konsantrasyonun yüzey gerilimleri ise pH 8'de minimum değerlerine gelmiş olup, en düşük yüzey gerilimi $6x10^{-4}$ M oleik asit konsantrasyonuna aittir. Sonuç olarak, anyonik bir kollektör olan oleik asit ile spodümen flotasyonu alkali pH'larda başarılı olmaktadır.

Yapılan bir diğer araştırmada ise, kollektör olarak NaOl'ın kullanıldığı bir sistemde canlandırıcı olarak Fe^{+3} iyonu yerine, Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının spodümen flotasyonuna etkisi incelenmiştir. Elementel analizi yapılmış numune %7,83 Li_2O içermekte olup, saf numunedir. Çin'de Lijiagou Lityum Madeni'nden elde edilen spodümen minerali ile mikroflotasyon deneyleri yapılmıştır. -75+38 µm boyut aralığında malzeme hazırlanmıştır. $CaCl_2.2H_2O$ ve $MgCl_2.6H_2O$ canlandırıcı iyon kaynağı olarak kullanılırken, HCl ve NaOH ise pH ayarlamada kullanılmıştır. 40 ml'lik mikroflotasyon hücrelerinde deneyler gerçekleştirilmiştir, her deneyde 2 gr saf numune kullanılmıştır. 2 dakika pH ayarlaması, 2 dakika Ca^{+2} ve Mg^{+2} canlandırıcıları için kıvam süresi, 2 dakika NaOl için kıvam süresi ve 3 dakika da flotasyon süresi için belirlenmiştir. Birinci seri deneylerde, kollektör olarak $6x10^{-4}$ M NaOl'ın kullanıldığı üç farklı deney olarak sırasıyla, sadece 120 mg/L Mg^{+2}, sadece 200 mg/L Ca^{+2} ve canlandırıcı olmadan deneyler yapılmış ve pH'ya göre değişen flotasyon verimi incelenmiştir. Katyonlar olmadan yapılan deneyde, en yüksek verim pH 8,3'te elde edilmiş olup, çok düşük seviyededir. Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının varlığında ise en yüksek flotasyon verimi sırasıyla pH 12,5'ta yaklaşık %85 ve pH 10'da yaklaşık %80'dir. İkinci seri deneyler ise, Ca^{+2} ve Mg^{+2} iyonlarının miktarlarının belirlendiği deneylerdir. Bu serideki her deney $6x10^{-4}$ M NaOl kullanılarak yapılmış olup, bir

önceki deneyde her iki katyon için de belirlenen optimum pH'larda yapılmıştır. Bu deneylerin sonucunda, artan katyon miktarı ile flotasyon veriminin de arttığı ve Mg^{+2} miktarının 120 mg/L'ye, Ca^{+2} miktarının da 200 mg/L'ye ulaştığı noktada verimin maksimum olup sabit kalmaya başladığı görülmüştür. Aynı zamanda canlandırıcıların etkisini açıklamak için yapılmış zeta potansiyel ölçümlerinde, spodümenin pH'ya bağlı olarak, Ca(II) ile veya Mg(II) ile NaOl'ın varlığında ya da olmaması durumundaki sonuçlara göre, canlandırıcıların olmadığı durumda spodümenin sıfır yük noktası 2,5'tur. Ancak Ca(II) veya Mg(II) iyonları sistemde olduğu zaman, spodümenin sıfır yük noktası biraz değişmektedir ve negatif olan yüzeyi daha sonrasında her iki durumda da belli pH'larda pozitif olmaktadır ki bu pH'lar, Mg(II) için pH 8'den sonra, Ca(II) için ise pH 11'den sonradır (Liu ve diğ., 2015).

Li ve diğ. (2017)'nin araştırmasında ise, genel olarak ince kömür kazanımında kullanılan Jameson flotasyon hücresi, geliştirilerek pilot ölçekli tipi ile spodümen flotasyonunda kullanılmış ve etkileri incelenmiştir. Geliştirilmiş olan Jameson hücresinin çalışma prensibi üç kademeden oluşmaktadır. Birinci kademede, basınçlı hava, mikro-gözenekli tüpten geçtiği zaman, mikro köpükler oluşmaktadır. Karıştırma tankındaki pülpün şlam pompası ile aşağıdan yukarıya pompalanması ile ve iniş borusu vasıtasıyla hücre içine girmesiyle besleme gerçekleşmektedir. İkinci kademede ise, pülp ve mikro kabarcık karışımı üç delikli nozzle'dan geçerek hücre içine giriş yapmaktadır. Pülp hızı yaklaşık 7 m/s'ye ulaşmaktadır. Nozzle'ları geçtikten sonra, pülpün basıncı değişmektedir. Köpük boyutları da orantılı bir şekilde küçülmektedir. Üçüncü kademede ise, flotasyon ara ürünü karıştırma tankına beslenmektedir. Flotasyon sistemine bakıldığı zaman, tanecik-böpük çarpışması, üç alanda gerçekleşmektedir. Birincisi iniş borusunda, ikincisi valfin aşağı akışındaki şok dalgasında ve son olarak üçüncüsü de tank konisi ile valf arasındaki oluşan girdap halkasındadır. Deneylerde kullanılan spodümen numunesi, Çin'de 4000 m yükseklikte bulunan ve atmosferik basıncın 62.000 Pa olduğu Ganzi Rangda Lityum Co. Ltd. şirketinden temin edilmiştir. XRF ile kimyasal analizi yapılan spodümen minerlinin içerisinde %1,29 Li_2O bulunmaktadır. Aynı zamanda XRD ve kimyasal analizlere göre, cevherde ana mineral olarak %16,52 spodümen, %31,24 kuvars, %41,83 feldspat ve %7,25 muskovit bulunaktadır. Flotasyona beslenen öğütülmüş numunenin d_{60} boyutu 74 μm'dur. Toplayıcı olarak anyonik bir kollektör olan oleik asit kullanılmıştır. NaOH, pH ayarlamalarında kullanılırken, Na_2CO_3 ve $CaCl_2$, spodümen flotasyonunda

düzenleyici olarak kullanılmıştır. Flotasyon esnasında pülpün pH'sı 11'dir ve sıcaklığı ise 20°C'de sabit tutulmuştur. Pilot ölçekli flotasyon deneylerinde katı besleme miktarı 6,15 ton/saat olup, bu miktar 4 m^3'lük hacme sahip olan geliştirilmiş Jameson hücresi için uygun bir miktardır. Deneyler boyunca, Jameson flotasyon makinaları ile klasik flotasyon makinaları arasında kıyaslama yapılmıştır. Klasik flotasyon hücrelerinin toplam hacmi 36 m^3 olup, katı besleme miktarı ise 49,68 ton/saat'tir. Birim hacime düşen besleme miktarı, karşılaştırmalar için kullanılmıştır. Her iki cihazla yapılan deneylerin sonuçlarına bakıldığı zaman, Jameson hücresi ile daha yüksek içerik, verim ve konsantre miktarı elde edilmiştir. Giren malzemenin %Li_2O içeriği %1,29 iken, Jameson hücresi ile konsantre tenörü %4,60'a yükselmiş olup, klasik flotasyon hücresi ile elde edilen kosantre tenörü %3,94 Li_2O'dur. Konsantre verimlerinde de benzer sonuçlar görülmekte olup, Jameson hücresi ile %57,42 iken klasik flotasyon hücreleri ile elde edilen verim ise %48,69'dur. Aynı zamanda, konsantre miktarı, geliştirilmiş Jameson hücresinde %16,01 iken, klasik flotasyonda %15,94 olduğu görülmüştür. Çıkan atıklardaki %Li_2O içeriğinde ise tenörler %0,65 ve %0,77 olup, Jameson hücresi ile daha az Li_2O kaçağı olduğu tespit edilmiştir. Bütün sonuçlar bir kaba devre sonucunda elde edilen değerlerdir. Enerji tüketimleri ise bir diğer başka önemli parametre olup, geliştirilmiş Jameson hücresinde harcanmış olan enerji 1,81 kWh/t iken, klasik flotasyon hücresinde ise 2,27 kWh/t'dur. Jameson hücresinde yapılan deneyler ile daha iyi sonuçların elde edilmesinin sebebi ise, mikro köpük oluşumunun yeterli olmasıdır. Aynı zamanda sistemde köpük jeneratörünün kullanılması, çok fazla miktarda mikro köpük oluşumunu sağlamış ve pülp ile bir çok kez karışmasını sağlayarak tanecik-köpük arasındaki adhezyon ve kohezyon bağlarının kurulmasını sağlamıştır.

Bir başka araştırma konusu ise, yeni anyonik ve katyonik kollektörlerin kullanılmasıyla feldspat ve spodümen içeren cevher içerisinden spodümenin selektif flotasyonudur. Mikroflotasyon deneylerinde kullanılan saf spodümen ve albit (feldspat), Jiajika Lityum Madeni'nden tedarik edilmiştir. Deneylerde kullanılmak üzere malzemenin boyutu küçültülmüş ve bütün malzeme 74 μm'un altına indirilmiştir. Saf olan spodümene XRD ve kimyasal analiz yapılmış olup, içerisindeki %Li_2O içeriğinin %7,86 olduğu görülmüştür. Klasik flotasyonda ise aynı madenden temin edilen pegmatit cevheri kullanılmıştır. Elementel ve kimyasal analize göre; içerisinde %1,43 Li_2O, %70,52 SiO_2 ve %14,36 Al_2O_3 bulunduğu, aynı zamanda da

bazı nadir metallerin bulunduğu tespit edilmiştir. Mikroflotasyon deneyleri, analitik kalitede anyonik bir kollektör NaOl ile katyonik bir kollektör olan DTAC ile yapılmıştır. Klasik flotasyonda ise yine NaOl ve DTAC karışımı kollektör olarak kullanılmıştır. Karşıt bir çalışma olarak da oksitlenmiş parafin wax sabunu ile naftetik sabun karıştırılarak, yağ asitleri karışımı kollektör olarak kullanılmıştır. Mikroflotasyon deneylerinde $CaCl_2$ ve Na_2CO_3 düzenleyici olarak kullanılırken, deneyler saf su ile yapılmıştır, klasik flotasyonda ise $CaCl_2$, Na_2CO_3, NaOH düzenliyici olarak kullanılmış ve musluk suyu ile deneyler gerçekleştirilmiştir. Mikroflotasyon deneyleri, XFG-1600 tipi, 40 ml hacime sahip flotasyon hücresinde gerçekleştirilmiştir. Karıştırma hızı 1700 rpm'dir. Deneyler, süspansiyon, her mineralden 3 gr alınarak hazırlanmıştır ve yapılmıştır. Aynı zamanda, yapay karışık numune hazırlanarak 1 gr spodümen ve 2 gr feldpsat kullanılarak da deneyler gerçekleştirilmiştir. HCl ve NaOH, pH ayarlamada kullanılmıştır. 5 dakika kollektör için kıvam süresi, 5 dakika da flotasyon süresi olarak belirlenmiştir. Tek mineral ile yapılan mikroflotasyon deneylerinde, denenen ilk parametre, tek kollektör etkisidir. NaOl ile yapılan deneylerde, $4x10^{-4}$ M NaOl konsantrasyonu sabit tutularak pH'nın etkisi incelenmiştir. Feldspat flotasyonu verimi, artan pH ile artmış ancak çok düşüktür. Aynı zamanda, spodümen flotasyonu verimi daha yüksek değerlerdedir, maksimum verimi pH 8-9 aralığında sergilemiş ve tekrar azalmıştır. Verim ise %40-50 arasındadır. DTAC ile yapılan deneylerde ise $2x10^{-4}$ M konsantrasyon sabit tutularak yapılmıştır. Hem spodümen hem de feldspat için flotasyon verimleri artan pH değerleri ile artmış olup, feldpat flotasyon verimi biraz daha fazladır. Her iki verim de pH 7-7,5 arası sabitlenmiştir ve %80-90 arasındadır. Sonraki deney serileri pH 7-7,5 arası tutularak, NaOl ve DTAC konsantrasyonlarının miktarının optimizasyonu yapılmıştır. NaOl ile yapılan deneylerde, spodümenin flotasyon verimi daha yüksek olup, her iki verim de aynı eğilimdedir. İki mineralde de artan konsantrasyon ile verim artmış ve $4x10^{-4}$ M NaOl konsantrasyonu sabitlenmiştir. DTAC ile yapılan deneylerde ise feldspatın flotasyon verimi çok az daha yüksek olup, her iki mineralin de verimi artan konsantrasyonla artmış ve verimler $2x10^{-4}$ M konsantrasyonda sabitlenmiştir. Sonraki deney serisinde ise NaOl/DTAC karışımındaki oranların değişen pH ile verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. NaOl/DTAC toplam konsantrasyonu bütün deneylerde $4x10^{-4}$ M olarak sabit tutulmuştur. Denenen oranlar ise, 1:1, 3:1, 5:1, 7:1, 9:1 ve 11:1'dir. Sonuçlar, oran 5:1'in altında iken hem spodümen hem de feldpsat flotasyonu verimlerinin iyi ve orta derecede olduğunu göstermektedir. Ancak selektif bir ayrım

elde edilememiştir. Oran 5:1'in yukarısında olduğunda ise feldspatın yüzebilirliği nötr ve alkali pH'larda artmıştır. Selektif bir flotasyon ise 9:1 oranında ve pH 8,5 iken elde edilmiştir. Spodümenin flotasyon verimi %85 iken, feldspatın flotasyon verimi %10'dur. Bir başka denenen parametre ise, oleik asit, NaOl gibi anyonik kollektör ile yapılan flotasyonlarda su-mineral arayüzünü etkileyen etkileyen sıcaklık parametresidir. Deneyler, pH 8,5'ta, NaOl/DTAC oranı 9:1 ve toplam konsantrasyon olacak şekilde $4x10^{-4}$ M olacak şekilde optimize edilmiş koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Çözünürlük ve kimyasalların çözünme kimyası sıcaklığa bağlıdır. Yağ asitlerinin flotasyon için çözelti içerisindeki çözünürlüğü ve aktif bileşeni, düşen sıcaklık ile birlikte düşmektedir ve toplayıcı özelliği bozulmaktadır. Sonuçlara bakıldığı zaman her iki mineralin de veriminin, NaOl kullanılan deneylerde, pülpün sıcaklığı 20^oC'nin altında olduğu zaman, çok dik bir düşüş yaşadığı görülmektedir. Ancak spodümen flotasyon verimi, NaOl/DTAC karışımı kollektör olarak kullanıldığı zaman sıcaklıktan etkilenmediği görülmekte olup, verimin en düşük sıcaklıkta bile %75'in üstünde olduğu görülmektedir. Bu durum, NaOl'ın adsorpsiyon reaksiyonunun endotermik olduğu veya geniş entropili aktive edilmiş adsorpsiyonun artmasıyla açıklanabilmektedir. Sonuç olarak adsorpsiyon reaksiyonu, içerideki termal enerjiye bağlıdır. Bu sebeple, NaOl/DTAC karışımı iyi bir soğuk rezistansı görevi yapmaktadır. Optimize edilmiş koşullardan sonra düzenleyicilere bakıldığı zaman ise, endüstriyel anlamda NaOH, Na_2CO_3 ve $CaCl_2$, spodümen flotasyonundaki başlıca düzenleyici kimyasallardır. NaOH, hem pülpün pH'sını ayarlamak hem de canlandırıcı görevinde olması amacıyla kullanılmaktadır. Daha sonra optimize edilmiş koşullar altında, yapılan deneyler de, NaOH konsatrasyonu (1-2-3-4-5-6$x10^{-4}$ M) yükselmeye başladığında, spodümen ve feldspatın yakın olan flotasyon verimleri arasında fark oluşmuş, feldspat verimi düşerek yaklaşık %5 iken, spodümen flotasyon verimi de artarak %85-90 arasına ulaşmıştır. Ek olarak, NaOl/DTAC konsantrasyonu $4x10^{-4}$ M, NaOl/DTAC oranı 9:1 ve NaOH konsantrasyonu da $5x10^{-2}$ M olarak belirlendikten sonra, karıştırma hızının verime etkisi incelenmiş ve 5-30 dakika arasında karıştırma hızı parametre olarak denenmiştir. Feldspat flotasyonu verimine karıştırma hızı hiç etki etmemişken, spodümen flotasyonunda ise 5 dakikada elde edilen verim %82 iken, 20 dakikada elde edilen verim %87 olup sabitlenmiştir. Ca^{+2} iyonunun etkisi incelendiğinde ise, artan pH değeri ile Ca^{+2} iyonunun etkisinin de arttığı ancak her iki mineral için de aynı etkiyi göstermesi sebebiyle, spodümen flotasyonunda selektivite olmadığı görülmüştür. Ca^{+2} iyonu, feldpsatı canlandırdığı için Na_2CO_3, feldspat

bastırıcı olarak kullanılmıştır. $CaCl_2$ için seçilmiş konsantrasyon olan $8x10^{-4}$ M ve diğer optimize edilmiş koşullar altında, Na_2CO_3 konsantrasyonu belirlenmiştir. Na_2CO_3'ın sistemde olmadığı durumda, her iki flotasyon verimi %90-95 arasında olup, Na_2CO_3'ın eklenmesiyle, feldspatın verimi düşmeye başlamış, spodümen flotasyon verimi ise $6x10^{-3}$ M'e kadar sabit kalmış ancak artan konsantrasyon ile spodümen flotasyon verimi de düşmeye başlamıştır. Bu nedenle optimum koşul, $6x10^{-3}$ M Na_2CO_3 konsantrasyonu olarak seçilmiştir. Yapay olarak hazırlanmış numunenin mikroflotasyon deneylerinde ise, NaOl/DTAC karışmı olan kollektörün, mineraller üzerinde tek tek iyi sonuç verdiği ve selektif bir flotasyon prosesi sağladığı gibi yapay olarak hazırlanmış numunenin flotasyonunda da aynı etkiyi verip veremeyeceği araştırılmıştır. %2,63 Li_2O içeren numunenin flotasyonunda kollektör olarak sadece NaOl ve 9:1 oranında NaOl/DTAC karışımı kullanılmış olup, ek olarak canlandırıcı olan $CaCl_2$ ve bastırıcı olarak da Na_2CO_3'ın kullanıldığı ve kullanılmadığı deneyler de incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığı zaman, sadece NaOl'ın kollektör olarak kullanıldığı deneylerde, düzenleyiciler eklenmediğinde, konsantrenin içeriği %4,13 Li_2O ve verim ise %42,21'dir. Düzenleyiciler eklendiğinde ise tenör %3,33 iken verim %31,29'dur. NaOl/DTAC karışımının kollektör olarak kullanıldığı deneylerde ise, düzenleyiciler olmadan yapılan deneylerde Li_2O içeriğinin %5,5 iken, verimin ise %70 olduğu görülmüştür. Düzenleyiciler aynı koşullarda eklendiğinde ise değerler sırasıyla, %4,5 ve %62'dir. Klasik flotasyon deneylerinde ise mikroflotasyon deneylerinde optimize edilmiş koşullar ile içeriği %1,43 Li_2O olan cevhere flotasyon yapılmıştır. Kullanılan kollektörler ve miktarları 800g/t SXQ (9:1 oranında NaOL/DTAC) ve 2400 g/t OPWNS (1600 g/t oksitlenmiş parafin wax sabun ve 200 g/t naftetik sabun) şeklindedir. Elde edilen sonuçlarda SXQ ve OPWNS kollektörlerinin, %Li_2O içeriği ve verim değerleriyle sırasıyla, %6,17, %5,86, %85,17, %80,24'tür. Bu sonuçlardan NaOl/DTAC karışımının daha etkili ve selektif olduğu anlaşılmaktadır (Xu ve diğ., 2016a).

Yapılan bir başka çalışmada ise, Kuzey Carolina'da bulunan spodümen içeren pegmatit cevheri kullanılmıştır. Kalay-spodümen yatağında 4,3 milyon ton pegmatit bulunmakla birlikte bu yatağın %15'i spodümen cevheridir. Analizlere göre, cevherin SiO_2, Al_2O_3, Li_2O, Fe_2O_3, CaO, içerikleri sırasıyla, %63,84, %28,61, %7,26, %0,19, %0,04 ve MgO içeriği ise eser miktardadır. Bu bölgede cevhere uygulanan flotasyon prosesi, cevher içerisindeki mika, feldspat ve kuvarsın yüzdürülerek sistemden

uzaklaştırılmasının ardından, yüzmeyen kısımdaki demir içerikli minerallere ve spodümene tekrardan flotasyon yapılarak, demir içerikli minerallerin yüzdürülmesi ile spodümenin elde edilmesi esasına dayanmaktadır. Silikatlı gang minerallerinin flotasyonu pH alkali iken yapılmış olup, kollektör olarak uzun zincirli amin tipi kollektörler kullanılmıştır. Aynı zamanda, bastırıcı olarak nişasta veya dekstrinin kullanılması spodümeni selektif olarak bastırmıştır. Elde edilen mika, feldspat ve kuvars içerek yüzen ancak atık olan kısım, susuzlandırma ünitesine tabi tutulur ve feldspat kazanımı için tekrar flotasyon yapılır. Mika, sülfürik asit ve amin tipi kollektör ile yüzdürülür, demir içeren diğer mineraller sülfonat tipi veya yağ asitleri ile yüzdürülür. Son olarak da feldspat kuvars ayrımında ise HF ve amin prosesi gerçekleştirilmektedir. Malzemenin boyutu küçültüldükten sonra, Denver tipi laboratuvar ölçekli 2000 gr'lık hücreye pülp %20-25 pülpte katı oranı (pko) olacak şekilde, kaba flotasyon için hazırlanmıştır. Kullanılan reaktifler ve miktarları ise, 1 lb/ton kireç, 0,5 lb/ton dekstrin, 0,4-0,7 lb/ton Armac T ve 0,4 lb/ton B-23 şeklindedir. Pülpe, 1 dakika kıvam, 4 dakika da flotasyon süresi uygulanmıştırç Feldspat, mika ve kuvars yüzdürülmğş ve köpük ürünü olarak elde edilmişlerdir. Spodümen ve demir içeren mineraller ise seçimli olarak dekstrin ve kireç ile bastırılmışlardır. Kireç, kostikten daha etkili ve ucuzdur. Eğer dekstrin mevcut değilse, kostiklenmiş nişasta, bastırıcı olarak kullanılabilir. Genel olarak 0,5 lb/ton dekstrin veya kostiklenmiş nişasta, spodümeni bastırmak için yeterlidir. Yapılmış ters flotasyonun ardından, yüzdürülen gang minerallere temizleme yapılmaktadır. Bunun amacı ise, kaba devrede köpükle birlikte gelen ince boyuttaki spodümenin, bir daha kollektör kullanılmadan, %15-20 pülpte katı oranı ile, 0,5 lb/ton kireç, 0,5 lb/ton dekstrin ve 0,2 lb/ton B-23 kullanılarak yüzmemesini sağlamaktır. Kondisyon süresi 15 saniye ve flotasyon süresi 4 dakikadır. Eğer yeterli miktarda köpürtücü kullanılırsa temizleme devresinin atığı veya araürünü olarak da adlandırılabilen kısım, yüksek spodümen içeriğine sahip olabilmekle birlikte, kaba devrenin batanı ile birleştirilebilir. Birleştirilen bu üründe demir içeren mineraller mevcuttur ve bir sonraki proses için, dekantasyon ile yıkanır ve susuzlandırılır. %65-75 pülpte katı oranına sahip olan pülp, 0,35 lb/ton HF (%100), 2 lb/ton sodyum reçinesi ve 0,1 lb/ton B-24 ile 10 dakika kıvam edilir. Daha sonra, pülp %25 pülpte katı oranına sahip olacak şekilde hücreye aktarılır ve 4 dakika köpük alınır. Yüzen kısım demir içerikli mineraller olurken, batan kısım ise spodümen mineralidir. Demir içeren mineralleri yüzdürmek için kollektör olarak sülfonat tipi yağ yerine sodyum reçinesi tercih edilmiştir. Çünkü sodyum reçinesi, demir içeren

mineralleri yüzdürürken, aynı zamanda mika ve feldspat gibi empüriteleri de yüzdürerek, yüzmeyen kısımdaki spodümen mineralinin tenörünü yükseltmiş olur. Ancak sülfonat tipi yağlar ise, spodümeni, demir içerikli mineraller ile yüzdürme eğilimindedir. Bu durumda sodyum reçinesi ile selektivite artmaktadır. Demirli minerallerin flotasyonunda, yüksek verim sağlanabilmesi için, pülp yoğunluğunun olabildiğince yüksek olması gerekmektedir. Gang minerallerin temizleme devresinde köpük ile alınan ürün ise %35 pülpte katı oranı ile 1 lb/ton H_2SO_4, 0,1 lb/ton B-23 ve 0,05 lb/ton Armac T ile 3 dakika kondisyona tabi tutulmaktadır. Ürün olarak öncelikle mika alınmaktadır. Batan kısım ise feldspat ve kuvars içermekte olup, %50 pülpte katı oranı ise 1,5 lb/ton HF ile 6 dakika kıvam edilir. Daha sonrasında, %25 pülpte katı oranı ile hücreye aktarılan pülp 0,05-0,20 lb/ton Armac T ve 0,3 lb/ton B-23 ile muamele edilir. Flotasyon gerçekleştirildikten sonra yüzen kısım feldspat iken, yüzmeyen kısım ise kuvarstır (Banks ve diğ., 1953).

Başka eski bir çalışmada ise, cevher olarak, Cleveland County'de bulunan Kuzey Carolina'daki pegmatit yatağındaki cevher kullanılmıştır. %7-10 Li_2O içeren pegmatit yatağında spodümen cevheri bulunmaktadır. Diğer ana mineraller ise mika olarak muskovit, feldspat, kuvars, berilyum ve diğer mineraller olarak analizlerde belirlenmiştir. Miktarları ise sırasıyla, %18,4, %12,9, %36,1, %31,1, %0,5 ve %1'dir. Tuvenan cevherin Li_2O içeriği %1,45'tir. Numune, laboratuvar ölçekli deneyler için 300 µm altına boyutu indirilmiştir. Spodümenin, gang minerallerinden ayrılması amacıyla, optimum koşullar belirlenirken bir çok tip yağ asidi kollektör olarak, lignin dağıtıcı olarak, farklı pülpte katı oranlarında kondisyon ve bir çok pH değeri incelenmiş ve denenmiştir. En iyi sonuç, -300 µm boyutunda, sodyum florür ve sodyum lignin sülfonatın oleik asit ile kollektör kombinasyonu ile en yüksek içerik ve verim açısından elde edilmiştir. pH değeri aralığı 6,5-8 arası olarak belirlenmiştir. Elde edilen %6,52 Li_2O içerikli spodümen konsantresi, kaba devrenin ardından üç kademe temizleme flotasyonu ile %81,4 verim ile elde edilmiştir. Kaba devre atığında ise %0,20 Li_2O içeriği mevcuttur. Bu verilerin eldesi ile pilot ölçekli küçük boyutta devamlı çalışan bir düzenek üzerine çalışılmıştır. Malzemenin boyutu 300 µm altına indirildikten sonra, hidroseparatör ile içerisinde bulunan killer ayrılmıştır ve %45 pülpte katı oranı olacak şekilde tikiner vasıtasıyla susuzlandırılmıştır. Kondisyonere malzeme beslenmeden önce 0,2 lb/t Quebracho ilave edilerek, öğütme esnasında demirli empüriteleri ile aktive olan kuvars bastırılmaktadır. Daha sonrasında ise,

cevher kondisyonere pompalanır ve dağıtıcı 2 lb/t sodyum florür ve 2 lb/t sodyum lignin sülfonat kondisyonere ilave edilir. Kıvam edilmiş pülp, ikinci birime aktarılır ve kollektör olarak 1 lb/t oleik asit ile kıvam edilir. Ardından pülp, kaba flotasyona beslenir ve kaba konsnatre elde edilir. Kaba devreden elde edilen atık, süpürme flotasyonuna tabi tutulur. Bu devreden elde edilen yüzen malzeme ise kaba devrenin son hücresine geri beslenmektedir. Kaba devrenin yüzeni ise dört kademe temizleme flotasyonuna tabi tutulur. Kaba devrede flotasyon süresi 7 dakika, temizleme devresinde ise 9 dakikadır. Bu devre tertibi sonucunda elde edilen spodümen konsantresi %6,4 Li_2O içerikli olup, %76,7 verim ile elde edilmiştir. Bu değerler de, elde edilen ürünün ticari kalitede olduğunu göstermektedir. Atıktaki Li_2O içeriği ise %0,34'tür. Kayıp olan %0,9 Li_2O içeriği ise hidroseperatörün üst akımında elde edilmiş ve atılmış olan kısımdır. Daha sonrasında ise konsantrenin içeriğini yükseltmek ve seramik gibi hammaddelerde kullanılabilmesi amacıyla demir içeriğini düşürmek için manyetik ayırmaya tabi tutulmuştur ve Li_2O içeriği %7,35'e yükselmiş olup, Fe_2O_3 içeriği de %0,50'ye düşmüştür (McVay ve Browning, 1962).

Bir başka çalışmada ise kullanılan cevher lepidolit olup, Güney Kore'de Boam madeninden temin edilmiştir. Numunenin boyutu 2,36 mm altına indirildikten sonra, kimyasal analizi yapılmıştır. SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, K_2O, Na_2O, TiO_2, MnO, P_2O_5 ve Li_2O içerikleri sırasıyla, %39,76, %13,59, %0,52, %20,14, %0,38, %4,38, %1,09, %0,05, %0,09, %0,46 ve %0,73'tür. Flotasyon deneylerinde kullanılan numune miktarı 100 gr olup, 1 L flotasyon hücresi kullanılmıştır. Kollektör olarak STAC, köpürtücü olarak Aerofloat 65 ve pH ayarlamada ise HCl ve NaOH kullanılmıştır. Kollektör eklendikten sonra 10 dakika kıvam süresi ve köpürtücü eklendikten sonra da 1 dakika kıvam süresi beklenmiştir. Boyutu 2,36 mm altına indirildikten sonra öğütme ile malzemenin boyutunun tamamı dört farklı boyut (212, 150, 106, 75 μm) altına indirilmektedir ve aynı flotasyon koşulları altında optimum boyut tespit edilmektedir. Öncelikle kaba devre, kalsiti bastırmak için pH 9'da gerçekleştirilmiş olup, kollektör olarak 50-200 g/ton STAC, köpürtücü olarak 40g/ton AF-65 kullanılmıştır. Yüzen malzemeye iki kademe temizleme flotasyonu uygulanmıştır. Birinci kademe pH 6,3-8 arasında gerçekleştirilmiş ve 50 g/t STAC, 20 g/t AF-65 kullanılmıştır. Bu kademede gang mineral olarak kalsit elde edilmiştir. İkinci kademe temizleme flotasyonu ise, pH 2-4 arasında yapılmış olup, aynı miktarlarda kollektör ve köpürtücü kullanılmıştır. Bu devrede de gang mineral olarak

kuvars ve albit sistemden uzaklaştırılmıştır. Kaba devrede pH 9'da yapılmış olan deneylerde belirlenmiş boyutlardaki numunelerin STAC miktarlarına göre flotasyon verimlerine dikkat edinildiği zaman malzemenin boyutu küçüldükçe, verim artmakta olu, en yüksek verim -75µm boyutunda elde edilmiştir. Özellikle, 150µm altındaki malzemelerde, 150 g/t STAC ile %100 verime ulaşılmıştır. Birinci temizleme devresinde ise 50 g/t STAC, 20g/t AF-65 sabit koşulları altında pH 6-8 arasında flotasyon verimi incelenmiştir. Li_2O içeriği artan pH değeri ile azalmakta olsa da flotasyon verimi artmaktadır. pH 6,92, 7,07 ve 8,01'de sırasıyla Li_2O içerikleri %1,46, %1,23 ve %1,05 iken verimler ise %93,8, %94,8 ve %96,5'tir. Optimum koşul olarak pH 6,32 seçilmiş ve ikinci temizleme devresinde de sabit kollektör ve köpürtücü miktarlarıyla birlikte pH 2-4 arasındaki verimlere odaklanılmıştır. Bir önceki temizleme devresinde oluşan içerik ve verim trendleri elde edilmiştir. pH arttıkça içerik düşmüş ve verim ise artmıştır. pH 2,04, 3,06 ve 4,07'de içerikler sırasıyla %2,77, %2,04 ve %1,74 iken verimler ise %76,3, %80,8 ve %82,3'tür. Düşen pH ile lepidolit kazanımında selektivite artmış, bu nedenle düşük pH optimum değer olarak seçilmiştir. Nihai konsantre içerisindeki Li_2O içeriği, tuvenanın içeriğine göre 3,8 kat daha fazla olarak elde edilmiştir (Choi ve diğ., 2012).

Lepidolit flotasyonu ile yapılan bir başka çalışmada ise, lepidolit flotasyonunda tek tip kollektör kullanımının yeterli selektivite sağlayamadığı hakkındadır. Numune YiChun Niyobiyum&Tantalyum Madeni'nden temin edilmiştir. Bu maden, yüksek kalite lepidolit konsantresi üretilebilen madenlerden biridir. %3,5 Li_2O içeriği ve %40 verim elde ederek karışık amin kollektörü flotasyon prosesinde kullanılmaktadır. Lepidolit, oleik asit veya tuzu gibi tek tip kollektör ile yüzdürülemez. Tek bir amin kullanımıyla ise konsantrede yeterli tenörün elde edilmesi için seçimliliği az olduğundan verimli değildir. Cevher içerisinde, %26,94 lepidolit, %33 albit, %16 kuvars, %5 K-feldspat, %6 serisit, %1,5 pirit, %1,5 limonit ve 46 g/t tantalyum niyobit bulunmaktadır. Tuvenan içerisindeki Li_2O tenörü %1,41'dir. Deneylerde, kollektör olarak karışık amin ve bastırıcı su camı varlığında, ikinci tip kollektör olarak sodyum oleat, 731 (oksitlenmiş parafin sabunu), LZ-00 kullanılmış ve doğal pH'da bu kollektörlerin miktarları belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre, hem içerik hem verim hem de konsantre miktarı açısından, 150 g/t su camı (sodyum silikat), 300 g/t LZ-00 ve 150 g/t karışık amin kollektör olarak kullanıldığı durumda %3,79 Li_2O içeriği ve %73,31 verim ile optimum veriler elde edilmiştir. Su camının miktarı incelendiğinde ise, 300

g/t LZ-00 ve 150 g/t karışık amin tipi kullanımı sabit tutularak, sodyum silikatın miktarı tespit edilmiştir. Sistemde hiç bastırıcı kullanılmadığında da, lepidolit konsantresi %3,56 Li_2O içeriği ile %83,56 verim ile edaha yüksek performans ile elde edilebilmektedir. Daha sonrasında depresant kullanılmadan ve LZ-00 ile 150 g/t karışık amin kollektör olarak, doğal pH'da LZ-00 miktarı belirlenmiştir ve 240 g/t LZ-00 kullanılarak %3,58 Li_2O içeriği, %80,23 verim ile elde edilmiştir. Son olarak karışık amin miktarında ise optimöum miktar 120 g/t olarak belirlenmiş ve %3,58 Li_2O içeriği, %80,23 verim ile lepidolit konsantresi kazanılmıştır. Kollektörlerin genel miktarı ise konsantrede %3,60 Li_2O içeriği ve %83,69 verim ile elde edildiği için 360 g/t olarak optimize edilmiştir. Kaba devre deneylerinde elde edilen bu miktarlardan sonra, açık devre flotasyon testleri yapılmıştır. Konsantreye bir kademe temizleme yapılarak 120 g/t LZ-00 ve 60 g/t karışık amin kollektör olarak kullanılmıştır. Araürün 2 ve atık elde edilmiştir. Kaba devrede yüzmeyen kısma ise bir kademe süpürme yapılmıştır ve nihai olarak ters flotasyon yapılmış proseste, lepidolit konsantresi, araürün 1, araürün 2 ve atık olarak dört adet ürün elde edilmiştir. Kıvam süreleri, kaba devrede 3 dakika LZ-00 için, 3 dakika karışık amin için ve temizleme devrelerinde de aynı kollektörler için aynı kıvam süreleri gerçekleştirilmiştir. Kaba devre flotasyon süresi ise 5 dakikadır. Kapalı devre deneylerinde de akım şeması araürün 1 ve 2'nin tekrar kaba devreye beslenmesiyle sonuçlandırılmıştır. Kazanılan nihai konsantrenin Li_2O içeriği %4,12 olup, %70,37 verim ile elde edilmiştir (He ve diğ., 2013).

Vieceli ve diğ. (2016) ise lepidolit flotasyonunda kinetik yaklaşımda bulunmuşlar ve flotasyon kinetiğinin tanımlaması için deneyler yapılmıştır. Lepidolit cevheri, Portekiz, Gonçalo-Seixo Amarelo'dan temin edilmiştir. Malzemenin boyutu 500µm'un altına indirilmiştir. Deneylerde iki tip kollektör kullanılmış olup, bunlar Armeen 12D ve Aeoromine 3000C'dir. pH ayarlamalarında ise H_2SO_4 ve NaOH kullanılmıştır. Köpürtücü olarak MIBC tercih edilmiştir. Kullanılan flotasyon hücresinin hacmi 3 L olup, devir 750 rpm ve hava akış miktarı 200 L/sa'tir. Kıvam süresi 10 dakika ve kıvam esnasında pülpte katı oranı %50'dir. Flotasyonda ise pülpte katı oranı %25 olarak ayarlanmıştır. Dört farklı koşullarda deneyler gerçekleştirilmiş olup, Çizelge 2.14'de verilmiştir.

Çizelge 2.14 : Deney koşulları.

	Test 1	Test 2	Test 3	Test 4
KONDİSYON		Şlam atma	Şlam atma	Şlam atma
	Süre: 5 dk	Süre: 8,5 dk	Süre:5 dk	Süre: 8 dk
	Armeen 12 D	Aeromine 3000C	Aeromine 3000C	Aeromine 3000C
	350 g/t	500 g/t	350 g/t	350 g/t
	Köpürtücü yok	Köpürtücü yok	Köpürtücü var	Köpürtücü var
	PKO: %50	PKO: %50	PKO: %50	PKO: %50
FLOTASYON	Köpürtücü var	Köpürtücü var	Köpürtücü var	Köpürtücü var
	pH: 3	pH: 3	pH: 7-8	pH: 3
	Numune alma: 1-2-4-8 dk	Numune alma: 2-4-8 dk	Numunealma: 1-4-8 dk	Numunealma: 1-2-4-8 dk
	PKO: %50	PKO: %25	PKO: %25	PKO: %25

Tuvenan cevherin %Li içeriği %1,33'tür. Yapılan elek analizi sonucunda, en yüksek Li içeriğinin -125+63 µm boyut fraksiyonunda olduğu görülmüş olup, içeriklerin genel olarak iri boyutlarda (-250+63 µm) daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bunun sebebi ise, lityumun bulunduğu mineral olan mikanın kırılma yapısının yapraksı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu sebeple, mikaların boyut küçültme işlemleri zor olmaktadır. Cevher içerisindeki ana mineraller lepidolit, albit ve kuvarstır. Bütün deneyler, belirli sürelerde numune alınarak yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığı zaman, Armeen 12D kollektörü kullanılan Test 1'de, selektif bir flotasyon gerçekleşmiştir. Yüzmeyen ürün olan gang mineraller içerisinde %0,38 Li içeriği olduğu analizler sonucunda görüülmüştür. Aynı zamanda flotasyon süresi arttıkça, özellikle 8. dakika olduğu zaman yüksek lityum içeriği elde edilmiş olup, konsantrede %2,36 Li içeriği olduğu belirlenmiştir. Bu değer, tuvenan cevher içerisinde bulunan lityum içeriğinin neredeyse 1,73 katı kadardır. Bu sebeple flotasyon süresi 10-12 dakikaya çıkarılabilir. Lityum kazanma verimi ise %79,47'dir. Test 2'de ise kollektör olarak Aeromine 3000C kullanılmıştır. Bu test koşullarında yapılmış flotasyonun da selektif olduğu görülmektedir. Test 1 gibi, Test 2'de de, 8 dakika sonra elde edilen konsantrenin tenörü %2,52'dir. Bu sebeple bu testte de flotasyon süresi 12 dakikaya uzatılabilmektedir. Atıkta ise lityum içeriği %0,71'dir. Total verime bakıldığı zaman, lepidolit flotasyon verimi %71,54'tür. Test yapılmadan önce şlam atma yapılarak, prosese beslenen malzemenin ağırlıkça %10-10,5 kadarı atık olarak atılmış olmakla birlikte, %8-8,5 lepidolit kaybı mevcuttur. Ancak bu değer çok fazla olup ancak %3'e kadar kayıp

kabul edilebilir bir değerdir. Test 3'te ise, selektif bir flotasyon gerçekleştirilememiştir. Lepidolit ve gang minerallerin verimleri kıyaslandığında neredeyse aynı olup, paralel oldukları görülmektedir. Elde edilen bu sonuçtan, pH'nın selektiviteyi desteklediği çıkarılmaktadır. Çünkü daha önceki testlerde pH 3'te deneyler gerçekleştirilmiş ancak Test 3'te nötr pH'da flotasyon prosesi gerçekleştirilmiştir. Bu durumda nötr pH'nın, seçimliliği negatif yönde etkilemekte olduğu sonucu çıkarılmıştır. Son olarak Test 4 ise, bütün testler içerisinde en tamamlanmış test olmakla beraber, yüksek seçimli flotasyonu karakterize etmektedir. 9-10 dakika flotasyon süresinde neredeyse maksimuma ulaşmış olup, 8. dakikada da %80'nin üzerinde lepidolit flotasyon verimi elde edilmiştir. Bu testte de, 16. dakikaya kadar flotasyon süresi denenmiştir. 1.dakikadan 16. dakikaya kadar elde edilen lityum içerikleri sırasıyla; %2,54, 2,82, 2,65, 2,49 ve 2,10 olup, kümülatif verim ise %81,29'dur. Atıkta ise kalan lityum içeriği ise %0,38'dir. Aynı zamanda sonuçlara göre, şlam atmadan sonra malzemenin ağırlıkça %9,5'i kadarı kaybedilmiş olmakla birlikte %4,5 lityum kaybı olduğu görülmektedir. Toplam olarak şlam atma ve yüzmeyen kısım ile atılan atık içerisinde lityum içeriği %0,4'tür ve bu değer kabul edilebilir bir değerdir. Sonuç olarak ise en optimum sonuç Test 4'te elde edilmiştir. Çalışmanın amacı olan prosesin kinetik modellemesi yapıldığında ise birebir aynı değerler elde edilmiştir. Kinetik modellemeye göre, Test 4 için, en optimum flotasyon süresi 6,9 ile 10,5 dakika arasındadır.

Jessup ve Bulatovic (2000)'nin yapmış oldukları patent çalışmasında ise, mika, spodümen, sodyum-potasyum feldspat, kuvars ve petalit mineralleri bulunan cevherin flotasyon ile zenginleştirilmesi genel akım şeması üzerinedir. Serbestleşme boyutu 120-250 μm arası olan cevher, öğütme ile boyutu küçültülmüş daha sonrasında ise şlamı atılarak, flotasyon öncesinde kondisyonere beslenmektedir. pH'yı 2,5'a ayarlamak için HCl kullanılmaktadır. Öncelikle mika flotasyonu yapılmaktadır. Bu sebeple kollektör seçimi olarak katyonik bir kollektör olan amino tuzları veya Armac T, Armac C gibi ticari isimli amin tipi kollektörler seçilmektedir. Kaba devrede elde edilen mika konsantresi temizleme flotasyonuna tabi tutulmaktadır. Kaba devrenin ve temizlemenin batanları birleştirilerek, alkali pH oluşturmak için NaOH ile kondisyon edilmektedir. Tekrar şlam atma işlemi yapılarak mika flotasyonunda kullanılan kollektörlü sıvı sistemden uzaklaştırılmaktadır. Daha sonrasında ise pülpün katı oranı %35 olacak şekilde ayarlanarak, pH 8,5-9 arasında, anyonik bir kollektör olan TOFA

kullanılarak, spodümen flotasyonu gerçekleştirilmektedir. Elde edilen konsantre temizleme flotasyonuna tabi tutularak, nihai spodümen konsantresi elde edilmekte ve kaba ve temizleme devrelerinin petalit, feldspat ve diğer silikatları içeren batan atık kısım ise başka bir kondisyonere beslenmektedir. Bu adımda, feldspatı bastırmak için, 1:1 oranında NaCl:KCl eklenmektedir. Aynı zamanda, petalit canladırıcı ve kuvars bastırıcı olarak da HFeklenmektedir. Kondisyon süresi 5 dakikadır. pH ise hem HF'in hem de H_2SO_4'in eklenmesiyle 2-3 arasınada olup kollektör olarak ise kuaterner amonyum tuzu tipi kollektörler kullanılmaktadır. Kollektör oeklendikten sonra ise kıvam süresi 2 dakikadır. Kollektör miktarı olarak da 250-400 g/t arasında bir değer seçilmektedir. Flotasyon süresi ise 4-10 dakika arasında seçilmektedir. Kaba devrede elde edilen petalit konsnatresi temizlemeye tabi tutulmakta ancak öncesinde tekrar HF ve 1:1 oranında NaCl:KCl eklenmektedir. Temizlemeden elde edilen petalit konsantresi yüksek kalite olup %4,75-4,8 arasında Li_2O içeriğine sahip olmaktadır. Kaba devre ve temizleme devresindeki yüzmeyen ürünler ise birleştirilip süpürme flotasyonuna tabi tutulmak üzer 10-50 g/t arasında kollektör olarak amin ile kıvam edilmektedir. İlk kademe olan süpürme flotasyonunda yüzen konsantre tekrar HF ile kıvam edilip ikinci süpürme flotayonuna tabi tutulmaktadır. Nihai petalit konsantresi %3,5-4 Li_2O içermekte olup, süpürme flotasyonları sonucunda çıkan atıklar nihai atık olarak atılmaktadır. Verilen bu genel akım şemasına göre, parametreleri değişik bir çok deney yapılmış olup, bu deneyler arasında en iyi sonuçlar elde edildiği iki farklı deney mevcuttur. Birince deneyde, mika flotasyonunda kollektör olarak 150 g/t Armac T, spodümen flotasyonunda ise 1000 g/t TOFA yağ asidi, petalit flotasyonunda ise 250 g/t MG93 ticari isimli amin kullanılmıştır. Elde edilen ürünler ise mika konsantresi, spodümen konsantresi, yüksek kalite petalit temizleme konsantresi, yüksek kalite petalit kaba konsantresi, düşük kalite petalit temizleme konsantresi, düşük kalite petalit kaba konsantresi, petalit kaba atığı ve şlamdır. Elde edilen lityum konsantrelerindeki, atıktaki ve şlamdaki Li_2O içerikleri sırasıyla, %4,66, %4,41, %4,29, %2,63, %1,64, %0,27 ve %1,69'dur. Beslenen cevherin Li_2O içeriği ise %1,63'tür. İkinci deney koşulları da birinci deney koşulları ile aynı olup, aralarındaki fark elde edilen ürünlerin kalitesidir. Zenginleştirilmiş elde edilen ürünler, spodümen konsantresi, yüksek kalite petalit konsantresi, orta kalite petalit konsantresi ve nihai atıktır. Bu ürünlerin Li_2O içerikleri sırasıyla, %5,10, %4,79, %3,40 ve %0,24'tür. Beslenen tuvenan cevherin Li_2O içeriği ise %1,47'dir.

2.7.2.2 Diğer zenginleştirme yöntemleri

Ağır ortam ile ayırma, iri boyuttaki özgül ağırlığı yaklaşık 3 g/cm^3 olan lityum mineralleri içeren cevherin, öğütme öncesinde K veya Na-Feldspat, kuvars, muskovit gibi özgül ağırlığı daha düşük olan gang minerallerinden ayrılması için kullanılmaktadır. Bu proses hala hazırda işleyen Kanada'daki Bernic Gölü Lityum İşletmeleri'nde de kullanılan bir prosestir (Tadesse ve diğ., 2019).

Pegmatit tipi yataklarda bulunan cevherlerin ağır ortam ile zenginleştirilmesinin yapıldığı ilk maden Edsison Madeni olup, 1949 yılında kurulmuştur. Ağır ortam olarak ferrosilikon ve manyetit kullanılarak, ortam yoğunluğu 2,7 g/cm^3 olarak ayarlanmıştır. %5,36 Li_2O içerikli spodümen konsantresi %47,4 verim ile kazanılmıştır (Munson ve Clarke, 1955).

Kuzey Carolina'da bulunan %1,3 Li_2O içeren, -10 mm+212 µm boyut grubunda olan bir başka spodümen içeren pegmatit cevherine de ortam yoğunluğu 2,7 g/cm^3 olan ağır ortam ile zenginleştirme yapılarak %3,5 Li_2O içerikli spodümen konsantresi %50-60 verim ile kazanılmıştır (Redeker, 1979).

Portekiz'de bulunan, feldspat, kuvars, muskovit ve spodümen içeren cevher, ortam yoğunluğunun ayarlanması için bromoform kullanılan ağır ortam ile zenginleştirmeye tabi tutulmaktadır. Elde edilen spodümen konsantresi %5,17 Li_2O içermekte olup, %61,1 verim ile elde edilmiştir. Bu proseste cevherin besleme boyutu diğerlerine göre daha ince olup, -4,7 mm boyut grubudur. Daha yüksek verim ile spodümen konsantresinin kazanılmasının sebebi, cevherin daha ince boyutta zenginleştirmeye beslenmesidir (Amarante ve diğ., 1999).

Aghamirian ve diğ. (2012)'nin yaptıkları bir başka çalışmada ise, ortam yoğunluğu 2,6-3 g/cm^3 arasında olan dört seri ağır ortam ayırıcısı kullanılarak-9,51+0,5 mm boyut grubundaki cevher zenginleştirilmiş, %6,4 Li_2O içerikli spodümen konsantresi %45 verim ile elde edilmiştir.

Genel olarak çalışmalarda da uygulamalarda da ağır ortam ile zenginleştirmede elde edilen verimler düşüktür. Bunun sebebi, spodümen ve gang minerallerin özgül ağırlıkları birbirine yakın olmasıdır. Bazı durumlarda ise spodümenin, mikalı veya killi minerallere mineralojik transformasyonu olduğu zaman, saf haline göre özgül ağırlığı daha düşükl olduğu için de gang minerallerden ayrılmama eğiliminde olmaktadır. Aynı zamanda da spodümenin iğnemsi kırılma yapısından ötürü de gang

mineralleri ile yüzme eğiliminde olmasına sebep olmaktadır (Munson ve Clarke, 1955). Ancak iri boyutta (-850+500 µm) cam ve seramikte kullanılabilecek kalitede spodümen zenginleştirilmesi için uygun bir prosestir.

Manyetik ayırma ile zenginleştirme ise flotasyondan hemen önce yapılan, fazla miktarda olan demirli gang minerallerin uzaklaştırılması için yapılmaktadır. Greenbushes'ta yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcı, spodümen flotasyonundan önce turmalini uzaklaştırmak için kullanılmaktadır. Demirli mineraller uzaklaştırılarak, elde edilen konsantrenin, seramik ve cam endüstrisinde kullanılabilecek kaliteye getirilmektedir. Greenbushes'taki manyetik olmayan ürün, 400 µm elekten elenmekte ve Li_2O içeriği %7,5-7,7, Fe_2O_3 içeriği de %0,1'in altında spodümen konsantresi kazanılmaktadır (Bale and May, 1989).

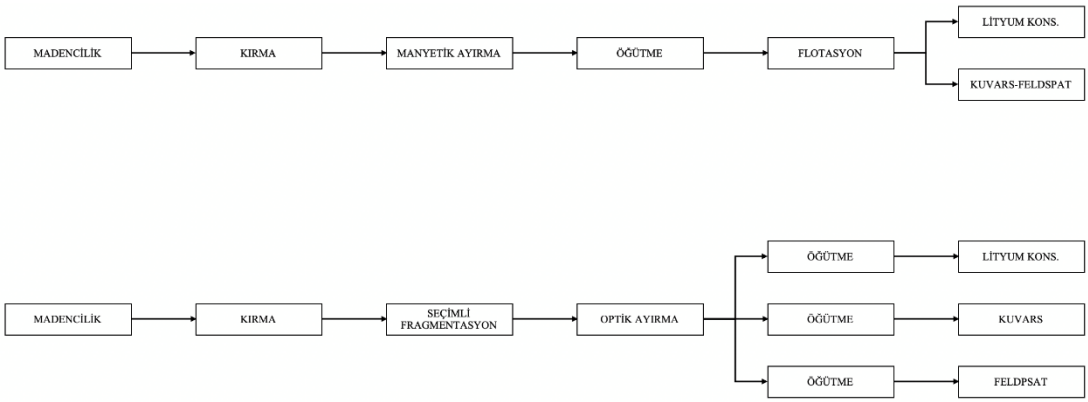
Lityum minerali olan zinvalditin ise manyetik duyarlılığı, bünyesindeki yüksek demir oranından dolayı olup, manyetik ayırma ile zenginleştirmeye elverişli bir mineraldir. Yapılmış bir çalışmada, %67 kuvars, %20 zinvaldit, %8 topaz, %3 muskovit ve %2 kasiterit, volfram, kaolen, limonit gibi minerallerin bulunduğu cevher, Zinvald/Cinovec rezervinden temin edilmiştir. Çeneli kırıcı ile boyutu 35 mm'nin altına indirilen cevher, daha sonrasında ise konili kırıcı ile boyutu 5 mm'nin altına indirilmiştir. Öğütmeye beslenen malzemenin nihai olarak boyutu 1 mm'nin altına indirildikten sonra -1+0,8; -0,8+0,5; -0,5+0,315; -0,315+0,2; -0,2+0,1 ve -0,1 mm olacak şekilde boyut fraksiyonlarına ayrılmıştır. Farklı öğütme koşulları ile boyutu küçültülen cevherin, manyetik ayırma ile zenginleştirilmesi incelenmiş ve paramanyetik bir mineral olan zinvaldit nihai konsantre olarak kazanılmıştır. (Leißner ve diğ., 2016).

Çek Cumhuriyeti'ndeki kalay-tungsten atıklarından zinvaldit kazanımı için manyetik ayırma yeterli olmuştur (Botula ve diğ., 2005).

Yapılmış bir başka çalışmada ise, Birleşik Krallık'ta bulunan Trelavour Downs and Rostowrack Madeni'nde, içeriğinde %17 kuvars, %27 muskovit, %20 zinvaldit, %15 kaolen, %19 K-Feldspat, %1 Topaz ve %1 apatit bulunan cevherin zenginleştirilerek lityum içeriği yüksek bir ön konsantre elde edilmiş ve nihai olarak Li_2CO_3 üretilmiştir. Öncelikle cevher hidrosiklona beslenerek, alt akımdan mikalı ürün elde edilirken, üst akımdan ise kaolence zengin ürün elde edilmektedir. Sınıflandırma ile alt akımdan edilen mikaca zengin cevher öncelikle mika flotasyonuna tabi tutulmuştur.

Laboratuvar ölçekli Denver tipi flotasyon makinası kullanılmış olup, karıştırma hızı 1400 devir/dakika olarak ayarlanmıştır. Deneylerde 1,2 kg numune kullanılarak, %30 pülpte katı oranı ile çalışılmıştır. pH düzenleyici olarak, seyreltilmiş H_2SO_4 ve NaOH kullanılmış, kollektör olarak ise katyonik bir kollektör olan dodesil amin kullanılmıştır. Miktar olarak da 150, 250 ve 500 g/t dodesil amin ile deneyler yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, en iyi sonuç pH 2,5'ta 500 g/t kollektör kullanımı ile elde edilmiştir. Mika kaba devrede elde edilen manyetik içeriği yüksek konsantre %1,45 Li_2O, %0,55 Rb_2O, %4,47 Fe_2O_3 içermektedir. Kaba flotasyondan elde edilen konsantreye 150, 125, 106, 90, 75, 63 ve 53µm boyutundaki elekler kullanılarak elek analizi yapılmış ve boyut fraksiyonlarının Li_2O, Rb_2O ve Fe_2O_3 içeriklerine bakılmıştır. Analizlere göre, Li_2O ve Rb_2O içeriği Fe_2O_3 içeriği ile doğru orantılı bir şekilde iri boyutlarda yoğunlaşmakta ve zinvalditin iri boyutlarda yoğunlaşmakta ve zinvalditin iri boyutlarda olduğu anlaşılmaktadır. Flotasyondan elde edilen konsantre daha sonrasında yüksek alan şiddetli yaş makyetik ayırıcı ile zenginleştirilmiştir. Alan şiddeti 1 Tesla'dan maksimum 2,7 Tesla'ya kadar artarak uygulanmış ve sonuçlara bakıldığı zaman Li_2O, Rb_2O ve Fe_2O_3 içeriklerinin aynı trende sahip olduğu görülmüştür. Bunun üzerine, elek analizi yapılmış boyut fraksiyonlarının her birine manyetik ayırma yapılmış ve 1-1,5 Tesla'dan başlayarak manyetik alan şiddeti artarak uygulanmıştır. Fe_2O_3 içeriği açısından bütün boyut grupları maksimum verime 1,95 Tesla'da ulaşmış ve en yüksek verim +150 µm ve -150+106 µm boyut fraksiyonlarında elde edilmiştir. Li_2O içerikleri açısından da neredeyse bütün boyut fraksiyonlarında elde edilmiştir. Li_2O içerikleri açısından da neredeyse bütün boyut grupları aynı eğilimde bulunmaktadır. Elde edilen ürünler manyetik olmayan mika olan muskovit ve paramanyetik mikadır. Ürünlere yapılan analizlerde muskovit 0-0,6 Li_2O içerikli olup, %44 oranında zinvaldit içermektedir. Diğer taraftan, paramanyetik ürün ise % 73 verim ile %2,7 Li_2O içerikli ve ağırlıkça %85 oranında zinvaldit içermektedir. Elde edilen zinvaldit ön konsantresi, nihai ürün olan Li_2CO_3 eldesi için kavurma işlemine tabi tutulmuştur (Siame ve Pascoe, 2011).

Yapılmış bir başka çalışma ise, Finlandiya'daki lityum pegmatit cevherinin zenginleştirilmesi üzerinedir. Bu çalışmada lityum minerallerinin zenginleştirilmesi için uygulanan manyetik ayırma ve flotasyon yerine seçimli fragmentasyon ve ardından da optik ayırma kullanılmıştır. Akım şemaları arasındaki fark Şekil 2.19'da verilmiştir.



Şekil 2.19 : Standart ve çalışmada uygulanan zenginleştirme yöntemleri.

Cevher ağırlıkça %10 spodümen, %35 kuvars, %34 albit, %12 ortoklas, %1 Ca-Feldspat, %5 mika ve %3 diğer mineralleri içermektedir. -5 mm boyutundaki cevhere uygulanan elektrodinamik ufalanma prosesi, pegmatit minerallerinin, yüksek voltaj ile seçimli olarak serbestleşmesini sağlamaktadır. Elektrodinamik fragmentasyon boyunca, şok dalgalar suyun içine daldırılmış katı içerisinde gezinmektedir. Ufalanmanın yüksek seçimliliği, tanelerin sınır alanlarındaki ve bileşim ara yüzlerindeki yüksek gerilim, sınırların kırılmasına yol açarak sağlanmaktadır. Daha sonrasında ise -5+2,5 mm boyut fraksiyonunda optik ayırma prosesi gerçekleştirilmektedir. Elektrodinamik fragmentasyon sonucunda, analizlere göre cevher %80 oranında serbestleşmiş, %20 oranında ise karışık olarak kalmıştır. Deney sonucunda yüksek saflıkta spodümen konsantresi, ince öğütme-flotasyon yapılmadan elde edilmiştir (Brandt ve Haus, 2010).

2.7.3 Zenginleştirilmiş ürünlerden lityum bileşikleri üretimi çalışmaları

Barbosa ve diğ. (2015) yaptıkları çalışmada, %7,2 Li_2O içeriğine sahip, Arjantin- San Luis bölgesindeki spodümen cevheri kullanılmıştır. Empürite olarak, cevher içerisinde %2 oranında Fe_2O_3, CaO ve MgO bulunmaktadır. Konsantre, bilezikli değirmen ile 50 µm boyutun altına öğütülmüştür. Spodümen konsantresi elde edildikten sonra, genellikle içerisinden lityumun ekstrakte edilebilmesi için, monoklinik α-spodümenin tetragonal ß-spodümene dönüştürülmesi ve bu faz transformasyonunun sağlanabilmesi için 1000-1100^oC ısıl işlem ile muamele edilmesi gerekmektedir. Bu geri dönülmez kristal yapısındaki değişiklik sebebi ile özgül ağırlığı da düşmektedir (Peltosaari ve diğ., 2016). Bu sebeple, bu çalışmada da doğal olarak α-spodümen olarak bulunan cevherin kristal yapısının ß-spodümen fazına geçmesi amacıyla 1180^oC'de 2 saat kalsinasyon yapılmaktadır. ß-spodümen fazına geçmiş olan konsantre, %99 saflıkta

$CaCl_2$ ile 1:2 oranında karıştırılıp, 200°C'de kurutulmaktadır. Hazırlanan karışım içerisinde Li_2O içeriği %3,9'dur. Klorlama kavurmada gaz olarak %99,99 saflıkta nitrojen gazı kullanılmaktadır. ß-spodümen:$CaCl_2$ karışımından deneylerde 500 mg kullanılmakta olup, N_2 gazının akış oranı 50 cc/dk'dır. Kavurma sıcaklığı ve süresinin optimize edildiği deney serisinde, kavurma sonrası, malzemeye 60°C'de su liçi yapılmaktadır. Sıvı ve katı fazlar ise, filtrasyon ile ayrılmaktadır. Atık olan katı faz saf su ile yıkanarak 120°C'de kurutulmakta ve tartılmaktadır. %98 saflıktaki H_2SO_4 ve %40 saflıktaki HF ile çözündürülerek analiz yapılmaktadır. Kavurma sıcaklığı optimize edilmeden önce karışımın, N_2 gazı varlığında oda sıcaklığından başlayarak artan sıcaklıklarda 900°C'ye kadar tepkimeleri incelenmiş ve 113, 155 ve 188°C'lerde endotermik pik vermekte olduğu görülmüştür. Ağırlık kaybı ise %10,5'tir. 700-763°C sıcaklıklarda ise endotermik pikler tekrardan gözlemlenmiş ve 700°C'deki pikin, kalsiyum klorürle cevherin reaksiyona girmesiyle oluştuğu, 763°C'de oluşan pikin ise kalsiyum klorürün ergime noktasından ötürü oluştuğu görülmüştür. Keskin bir ağırlık kaybının ise 696,3-900°C arasında olduğu gözlemlenmiş ve bu sebeple kavurma sıcaklıkları deneylerde 700-800-900°C olarak belirlenmiştir. Üç farklı sıcaklık için üç farklı kavurma süresi belirlenmiş olup, bunlar 30-75-120 dakikadır. Her bir kavurma deneyinden sonra sabit tutulmuş liç koşulları altında çözündürme ve çöktürme ile LiCl elde edilmiştir. En yüksek LiCl kazanma verimi %90,2 olup, 47,2 mg LiCl eldesi 900°C kavurma sıcaklığı ve 120 dakika kavurma süresi ile elde edilmiştir. Üç farklı sıcaklık ve üç farklı sürede yapılan deneylerde elde edilen katılara yapılan XRD analizlerine göre, 700°C'de üç sürede de spodümenin yapısının bozulmadığı görülmekte olup, 30 ve 75 dakikalarda $CaCl_2.2H_2O$'ın da çözünmediği görülmektedir. Süre arttıkça, spodümen ve kalsiyum klorür tepkimeye girmekte ve XRD'de kalsiyum silikatın pikleri keskinleşmektedir. Aynı zamanda anortit oluşumları da görülmektedir. 900°C'de ve 120 dakikada yapılmış deneyde, XRD sonuçlarına göre bu dönüşümler maksimumdadır (Barbosa ve diğ., 2015).

Yapılmış bir başka çalışmada ise lepidolit minerali içerisinden lityum kazanımını etkileyen faktörler üzerine yoğunlaşılmıştır. Kullanılan lepidolit konsantresi %5,49 Li_2O içermektedir. Lityum eldesi için, lepidolit konsantresi, Na_2SO_4 ile farklı oranlarda karıştırılarak, 30-120 dakika süreler arasında farklı sıcaklıklarda kavurmaya tabi tutulmuştur. Kavurma sıcaklıkları 850-900-1000°C'dir. Kavurmadan sonra, kalsine olmuş numune soğutularak, 22-25°C sıcaklığa getirilerek 15 dakika boyunca

öğütülmekte ve su liçine tabi tutulmaktadır. Sıvı:katı oranı, 2:1'den 18:1'e kadar denenmiş ve liç sıcaklığı, 3 saat liç süresi için 25°C ya da 85°C olarak denenmiştir. Yapılmış ilk deneyler, 1000°C kavurma sıcaklığında ve 30 dakika kavurma süresinde Na_2SO_4:Lepidolit konsantresi oranı 2:1 olacak şekilde numune fırında ısıl işleme tabi tutulduktan sonra, 85°C liç sıcaklığında, 3 saat liç süresi için su:kalsine oranı olarak hem 10:1 hem de 15:1 oranları denenmiştir. Deneyler sonucunda, lepidolit konsantresine, kavurmadan çıkarak kalsine olmuş numuneye ve her iki su:kalsine oranında ayrı ayrı yapılmış deneylerden elde edilen katılara, XRD analizi yapılarak karşılaştırma yapılmıştır. Su:kalsine oranı olarak 15:1 oranında, lityum kazanma verimi %90'dır. Su:kalsine oranı ve liç süresinin değişken parametre olduğu 5:1, 10:1 ve 15:1 oranlarının ve 0,5-1-2-3 saat liç sürelerinin incelendiği deneyde sabit olan koşullar önceki deney ile aynı olup, analizlerde 15:1 oranında 2 saat liç süresinin ve 3 saat liç süresinin incelendiği deney sonuçlarının aynı lityum çözünme verimini sağladığı görülmekte olup, 2 saat liç süresi optimize edilmiştir. Bir sonraki optimize edilen parametre ise liç sıcaklığı olup, 85 ve 25°C'de deneyler yapılmıştır. Kavurma sıcaklığı 1000°C, süresinin ise 0,5 saat ve Na_2SO_4:Lepidolit konsantresi oranının 2:1 olduğu koşullar altında optimize edilmiş su:kalsine oranı 15:1 oranı ile liç süresinin 3 saat olduğu koşullar altında 85°C'de %90,4 verim ile 0,75 g/L lityum elde edilirken, 25°C'de %47 verim ile 0,39 g/L lityum elde edilmektedir. Kavurma parametreleri incelendiğinde ise, Na_2SO_4:Lepidolit konsantresi oranı 2:1, 90 dakika kavurma süresinin uygulandığı, liç koşulları olarak su:kalsine oranının 15:1, sıcaklığının ise 85°C ve süresinin 3 saat olarak sabit tutulduğu deneylerde 850-900-1000°C kavurma sıcaklıkları uygulanmıştır. %80'in üzerinde lityum kazanma verimi 1000°C'de elde edilmiştir ve kavurma süresi olarak da bütün koşullar sabit tutularak 0,5-1-2-3 saat incelenmiş ve yarım saatte elde edilen lityum kazanma veriminin yaklaşık %90 olup, sürenin artmasıyla verimin de düşmeye başladığı görülmüştür (Luong ve diğ., 2013).

Siame ve Pascoe (2011)'nun yaptıkları çalışmada flotasyon ve manyetik ayırma ile zinvaldit ön konsantresi elde edilmiş olup, proses detayları hakkında, ön zenginleştirme üzerine yapılan çalışmalar bölümünde bahsedilmiştir. Nihai lityum kazanımında ise, öncelikle paramanyetik mika, d_{90} boyutu 100 µm olacak şekilde öğütülmektedir. Üç farklı katkı maddesi ile karıştırılmış olup, bunlar >%99 saflıkta $CaCO_3$, >%98 saflıkta $CaSO_4.2H_2O$ ve >%99,5 saflıkta Na_2SO_4'tır. Eklenen katkı maddeleri ile ayrı ayrı deneyler yapılmış olup, kavurma sıcaklığının optimize edildiği

deneylerde süre 60 dakika olarak belirlenmiştir. Katkı maddelerinin tane boyutu 14µm'nun altındadır. Kavurma sıcaklığının optimize edildiği ve her bir katkı maddesiyle yapılmış deneylerde paramanyetik mika konsantresi:katkı maddesi oranı, kireçtaşı için 5:2, jips ve sodyum sülfat ile yapılmış deneylerde ise her ikisi için de 2:1'dir. Denenen kavurma sıcaklığı 250-1100^{o}C arasıdır. Kavurmadan sonra sabit tutulan liç parametreleri ise 85^{o}C liç sıcaklığı, 10 gr katı-100cm^{3} saf su kullanımı ile sıvı:katı oranı 10:1, 30 dakika liç süresi olarak belirlenmiştir. Paramanyetik mika konsantresi:kireçtaşı oranının 5:2 olarak belirlendiği deneyde kavurma sıcaklığının en optimum olduğu sıcaklık 1000^{o}C, 2:1 oranında jips kullanımında 1050^{o}C, 2:1 oranında sodyum sülfat kullanımında ise 850^{o}C'dir. Kireçtaşıyla yapılan deneylerde 5:2 oranı ile %9 lityum çözünme verimi elde edilen en yüksek değer olup, bu katkı maddesiyle başka deney yapılmamıştır. Ancak, 1050^{o}C kavurma sıcaklığı ile paramanyetik mika:jips oranları 2:1'den 10:1'e kadar incelenmiş olup, aynı zamanda, analizlerde rubidyum üzerine de yoğunlaşılmış ve hem lityum hem de rubidyumun ayrı ayrı kazanılabilmesi için çözünme verimlerinin ters orantılı bir trendde gittiği durumlar optimum koşul olarak seçilmiştir. Bu sebeple 2:1 oranında lityum için %84 çözünme verimi elde edilirken, rubidyum için de %14 çözünme verimi elde edilmiş olduğu için bütün oranlar içinde 2:1 oranı optimum oran olarak seçilmiştir. Sodyum sülfat için ise 2:1-3:1-5:1-7:1 oranları incelenmiş olup deneyler kavurma sıcaklığının 850^{o}C'de sabit tutulduğu koşullarda yapılmıştır. Rubidyum çözünme veriminin olabildiğince düşük ve lityum çözünme veriminin de olabildiğince en yüksek olduğu durum 5:1 oranında elde edilmiş ve verimler sırasıyla yaklaşık %9 ve %89'dur. Her iki sülfatlı bileşile de yüksek verimler elde edilmiştir ve jips, sodyum sülfata göre çok daha ucuz olmasından ötürü, jips katkı maddesi olarak seçilmiştir.

Yapılmış bir başka çalışmada ise, genel olarak çoğu araştırmadan farklı olarak kavurma prosesinde katkı maddesi olarak demir sülfit kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan lepidolit konsantresinin %1,5 Li içeriği olup, flotasyon ile zenginleştirilerek elde edilmiştir. Cevher, Vietnam'da bulunan lityumca zengin granit yatağı olan La Vi Yatağı'ndan temin edilmiştir. Yapılmış XRD analizlerine göre, numune içerisinde başlıca olarak lepidolit ve daha az miktarda ise albit bulunmaktadır. Lityum kazanımı için yapılan proses, kavurma, ardından da su liçidir. Kavurmada kullanılan konsantre ile karıştırılan katkı maddeleri FeS ve CaO olup, kullanım oranları ise FeS:Li için 1:1'den 7:1'e, Ca:F oranı için ise 0,1:1'den 2:1'e kadar oranlar incelenmiştir. Kavurma

sıcaklığı 700-850ºC arası, süre olarak da 0,5-2 saat arası incelenmiştir. Elde edilen kalsinenin çözünebilmesi için liç deney şartları olarak sıcaklık 25-85ºC, süre 1-3 saat ve su:katı oranı ise 1:1'den 15:1'e kadar incelenmiştir. FeS:Li oranları, 750ºC kavurma sıcaklığı, 90 dakika kavurma süresi, Ca:F oranı 1:1, liç sıcaklığı 50ºC, 2 saat liç süresi ve su:katı oranı 10:1 olacak şekilde sabit tutularak, 1:1, 2:1, 3:1, 5:1, 7:1 oranları üzerine deney yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığı zaman, 1:1 oranında 5:1 oranına kadar lityum çözünme verimi yükselmeye devam etmiş ve 5:1 oranında maksimum çözünme verimine ulaşmış ancak ortan oran ile verim düşmeye başlamıştır. Bu koşullar altında XRF analizi baz alınarak yapılan kütle dengesinde, prosese giren lepidolit konsantresi 100 kg olarak belirlenmiş ve içerisindeki lityum miktarı da 1,55 kg'a denk gelmektedir. Bu koşullar altında kütle dengesi kurulduğunda, elde edilen liç çözültisindeki lityum 0,54 g/L, aynı zamanda da 1,20 kg'a denk gelmektedir. Bu durumda %77,3 lityum çözünme verimi ile lityum çözeltiye alınmıştır. Kavurma sıcaklığının optimize edildiği deneylerde ise 700-750-850ºC sıcaklıkların etkisi incelenmiş, deneyler 90 dakika kavurma süresi, FeS:Li oranı ve Ca:F oranı sırasıyla 3:1 ve 1:1, liç süresi 2 saat ve sıcaklığı ise 85ºC, son olarak da su:katı oranı ise 5:1 oranında olan koşullar sabit tutularak yapılmıştır. Elde edilen en yüksek lityum çözünme verimi %74 olup, 750ºC kavurma sıcaklığında elde edilmiştir. Sıcaklık yükseldikçe çözünebilir lityum bileşiklerinin oluşumu düşmekte olduğu için liç verimi de düşmektedir. Kavurma süresi optimizasyon deneylerinde belirlenen kavurma sıcaklığı 750ºC ve diğer koşullar aynı kalacak şekilde sabit tutularak 60-90-120-150 dakika olarak süreler incelenmiştir. En iyi sonuç 90 dakikada %74 verim ile elde edilmiştir. Ca:F oranının etkisi incelendiğinde ise 0, 1:1, 1,5:1, 2:1 oranları incelenmiştir. Katkı maddesi olarak CaO eklenmesinin sebebi ise lepidolitin yapısındaki florun ısıl işlem vasıtasıyla, lityum ile LiF bileşiğini oluşturmasını engellemektir. Bir önceki deneylerde optimize edilmiş ve belirlenmiş koşullar altında deneyler gerçekleştirilmiş olup, sisteme CaO eklenmediği durumda verim %82 iken 1:1 oranında eklendiğinde verim maksimuma ulaşarak yaklaşık %85 olmakta ve 1,5:1, 2:1 oranlarında ise keskin bir düşüş olmaktadır. Liçte sıvı:katı oranının optimize edildiği deneylerde 1:1-5:1-10:1-15:1 incelenmiş olup, 10:1 sıvı:katı oranı ile deneyler yapıldığında maksimum verim elde edilmiş olup, %81'dir. Bu deney serisinde liç sıcaklığı 50ºC olarak belirlenmiştir. Liç sıcaklığı için 25-50-75-85ºC denenmiş olup, verimler arasında çok az fark olduğu gözlemlenmiş, 50ºC liç sıcaklığı, 25ºC'ye göre küçük bir farkla daha yüksek olduğu için 50ºC seçilmiştir. Bu deney serisi, su:katı

oranı olarak 5:1 seçilerek yapılmıştır. Liç süresinde de 60-90-120-150 dakika sürelerinde yapılan deney sonuçlarının hepsinde %70-75 arasında lityum çözünme verimi elde edilmiş, bu sebeple 90^{o}C, 60^{o}C'ye göre daha yüksek olduğu için 90^{o}C optimum liç sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Deneyler esnasındaki sabit koşullar ise, 750^{o}C kavurma sıcaklığı, 90 dakika kavurma süresi, FeS:Li ve Ca:F oranları sırasıyla 5:1 ve 1:1, 85^{o}C liç sıcaklığı ve su:katı oranı ise 5:1'dir (Hien-Dinh ve diğ., 2015).

%2 Li içerikli lepidolit minerali kullanılan bir başka çalışmada ise, kavurma prosesinde katkı maddesi olarak Na_2SO_4, K_2SO_4 ve CaO kullanılmıştır. Kavurma sıcaklığının optimizasyonunda sabit tutulan koşullar, 30 dakika kavurma süresi, Na_2SO_4:lepidolit oranı 1:1, liç sıcaklığı oda sıcaklığında, liç süresi 30 dakika ve su:katı oranı ise 2,5:1'dir. İncelenen kavurma sıcaklıkları 750, 800, 850 ve 900^{o}C'dir. 750^{o}C'den 850^{o}C'ye kadar lityum çözünme verimi artmakta ve bu noktada %90 verim ile maksimum çözünme verimi elde edilmiş ve artan sıcaklıkla sabit kalmıştır. Bu sebeple optimum sıcaklık 850^{o}C olarak belirlenmiştir. Na_2SO_4:lepidolit karışımının oranının etkisinin incelendiği deneylerde sabit koşullar 850^{o}C kavurma sıcaklığı, 30 dakika kavurma süresi ve liç koşulları ise bir önceki deney koşulları gibidir. İncelenen oranlar 0,1:1, 0,2:1, 0,3:1, 0,4:1, 0,5:1 ve 1:1'dir. 0,1:1 oranında verim %36,10 iken 0,5:1 oranına kadar bu değer artarak devam etmiş ve bu noktada %80 verime ulaşılmıştır. Ancak 1:1 oranında da neredeyse sabit kalarak seyretmiş ve çok fark oluşmamıştır. 0,5:1 ile 1:1 oranlarının verim değerleri %80-85 arasındadır. Bu sebeple optimum oran 0,5:1 oranı olarak belirlenmiştir. K_2SO_4 ve CaO katkı maddelerinin miktarları incelendiğinde ise lepidolit:Na_2SO_4:CaO oranı 1:0,5:1 olduğunda lityum çözünme verimi %85,82 olmaktadır. K_2SO_4'ın eklenmesi ile verimin artması beklenmektedir ve lepidolit:Na_2SO_4:K_2SO_4:CaO oranı olarak 1:0,5:0,05:0,1 ve 1:0,5:0,1:0,1 incelenmiş ve verimlerin sırasıyla %89,73 ve %91,61 olduğu tespit edilmiştir. Bir başka koşul olarak, K_2SO_4'ın miktarı yerine CaO'in miktarı arttırılarak 1:0,5:0,1:0,2 oranının çözünme verimine etkisi incelenmş ve çıkan kalsine ürünün renginin tuğla kırmızısına dönüştüğü gözlemlenerek verimin %84,77'ye düştüğü görülmüştür. Bunun sebebinin ise lityumun çözünmeyen bileşiklerle bağ yaptığı olarak düşünülmüştür. Liç prosesinde su:katı oranı olarak ise 100ml su içerisinde 20, 40, 60, 80 ve 100 gr katı çözerek liç deneyleri yapılmış ve bütün katı miktarlarında verimin %91,61 olarak aynı olduğu tespit edilmiştir. Nihai liç çözeltisinde elde edilen

lityum miktarı 4,39 g/L'dir. Li_2CO_3 eldesi için Na_2CO_3'ın çöktürme için kullanılması gerektiği çalışma sonucunda belirtilmiştir (Yan ve diğ., 2012a).

Bir başka araştırma konusu ise lepidolit içerisinden lityum kazanımında demir sülfatın kavurma prosesindeki etkisi üzerinedir. %0,7 Li içeriği olan lepidolit cevheri Kore'deki Boam Madeni'nden temin edilmiştir. Ancak kavurma prosesine tabi tutulabilmesi için tenörün yükselmesi gerekmekte olup, bu sebeple ön zenginleştirme yapılarak mor renginde olan lepidolit cevherinin tenörü %1,79'a yükseltilmiştir. Proses, kavurma ardından su liçi olarak dizayn edilmiş ve kavurmaya giren cevhere katkı maddesi olarak demir sülfat ve kalsiyum oksit eklenmiştir. İncelenen SO_4:Li oranları 1:1'den 3,5:1'e, Ca:F oranları ise 0,5:1'den 2:1'e kadardır. Kavurma süresi olarak 0,5-2 saat arası, sıcaklık için ise 800-950^oC sıcaklıklar incelenmiştir. Liç koşulları olarak ise 20-85^oC arası farklı sıcaklıklar 1 saat liç süresi sabit koşul olarak belirlenip incelenmiştir. Su:katı oranı olarak ise 1:1-10:1 oranları incelenmiştir. Bu parametrelerin hepsi iki tür kavurma prosesinde gerçekleştirilmiş olup, birincisi kapalı sistemde, krozelerin üstleri kapatılarak $Fe_2SO_4.2H_2O$'ın ayrışmasıyla çıkan gazların uçması engellenerek, ikincisi ise açık sistemdir ve gaz çıkışlarının kontrolleri yoktur. Çalışmada incelenen en önemli parametre demir sülfatın ayrışmasıyla açığa çıkan SO_2/SO_3 gazlarının, lepidolit içerisindeki lityum kazanımına etkisidir. Lityumun, lepidolitin içerisinden kazanımında demir sülfatın ısıl işlem sonucunda ayrışmasıyla çıkan SO_2/SO_3 gazları en önemli faktördür. Çıkan gazlar lepidolit ile tepkimeye girmesiyle Li_2SO_4 veya $LiKSO_4$ gibi bileşikler oluşturmaktadır. Yapılmış termodinamik bazlı HSC modellemesine göre kavurma prosesi sistemde var olan toplam basınç, lityum ekstraksiyonu üzerinde etkisi var olmaktadır. Toplam basınçtaki düşüş, oluşan Li_2SO_4 ve $LiKSO_4$ miktarlarının azalmasına ve böylelikle de lityum çözünme veriminin de düşmesine sebep olmakla birlikte çözünme veriminin %98'den %60'a düşmesine sebep olmaktadır. Bu durum her iki tip kavurma türü için de geçerli olmaktadır. Modellemeye göre, kapalı sistemde yapılan kavurma prosesi ile açık sisteme göre daha yüksek çözünme verimi elde edildiği vurgulanmıştır. Her iki sistem için yapılan deneylerde kavurma süresinin optimizasyonunun yapıldığı deneyler, 850^oC kavurma sıcaklığı, SO_4:Li oranı 3:1, Ca:F oranı 1:1, liç sıcaklığı olarak oda sıcaklığı, 1 saat liç süresi ve su:kalsine oranı 1:1 sabit koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlara bakıldığı zaman, açık sistemde süreye bağlı olarak bir değişim olmadığı ancak kapalı sistemde ise çözünme verimi 30 dakikadan 90 dakikaya

kadar artmakta ve %93'e ulaşarak sabit kalmıştır. Kavurma sıcaklığı incelendiğinde ise, HSC modellemeye göre, sıcaklık 900°C'nin üstüne çıktığı zaman oluşan $LiKSO_4$ ve Li_2SO_4 miktarları azalmaktadır. Yapılmış deney sonuclarına bakıldığı zaman modellemede belirlenen sonuçlar doğrulanmakta olup, deneyler 30 dakika kavurma süresi, SO_4:Li ve Ca:F oranları sırasıyla 3:1 ve 1:1, liç sıcaklığı oda sıcaklığı, süresi 1 saat ve su:katı oranı 1:1 oranında olan koşullar altında gerçekleştirilmiştir. 800°C'de yaklaşık %75 olan çözünme verimi, 850°C'de artarak %80'nin üzerine çıkarak maksimum verime ulaşmış ve daha sonrasında verim artan sıcaklık ile düşmektedir. Katkı maddesi olan CaO'in eklenmesinin amacı ise HF oluşumunu düşürmekte ve çözünmeyen CaF_2 oluşturmaktır. HSC modellemesine göre, Ca:F oranının yüksek olması HF oluşumunu, yüksek SO_4:Li kullanılırsa engellemektedir. Ca:F oranlarının incelendiği deneylerde sabit koşullar daha önceki deneylerle aynı olmakla birlikte açık sistemde yapılmıştır. Sonuçlara bakıldığı zaman, CaO kullanılmadığı zaman, lepidolit içerisinde bulunan neredeyse %96 flor, gaz formda serbestleşmiş olmaktadır. Ancak CaO'in eklenmesiyle ve 2:1 oranında kullanıldığında ani bir şekilde düşmektedir. Ancak aynı zamanda Ca:F oranı >1:1 oranında olduğu zaman lityum ekstraksiyonu da düşmektedir. Bunun sebebi ise $CaSO_4$ oluşumudur. Bu parametre için 1:1 Ca:F oranı optimum seçilmiş ve bu oranda elde edilen verim %80'nin üzerindedir. Liç koşullarında ise, su:kalsine oranı 1:1'den 10:1 oranına kadar denenmiştir. Bütün oranlarda lityum çözünme verimi aynı olmakla birlikte %80-85 arasındadır. Ancak su:katı oranı arttıkça çözeltiye alınan lityum mikataı azalmaktadır. Oluşan Li_2SO_4, çözünebilen başlıca lityum bileşiğidir. Bu durumda hem açık sistemde hem de kapalı sistemde, su:katı oranı 1:1 oranında seçildiği zaman verimler sırasıyla %85 ve %93 ve çözeltiye alınan lityum miktarları ise sırasıyla 7,9 ve 8,7 g/L'dir. Liç sıcaklığı olarak 20-40-60-80°C incelenmiş olup, Luong ve diğ. (2013)'in yaptıkları bir başka çalışmada Na_2SO_4 kullanılarak optimum sıcaklık olarak 85°C optimize edilmişken, bu çalışmada ise, demir sülfat kullanıldığında bütün sıcaklıklarda çözünme verimi aynı olup, %80 üzerindedir. Liç süresinin optimizasyonunda ise 10-20-30-45-60 dakika liç süreleri incelenmiş olup, 15 dakikadan sonra çözünme verimi %80'nin üzerinde sabit kalmıştır (Luong ve diğ., 2014).

Türkiye'deki bor yataklarındaki killer içerisindeki lityumun kazanılması üzerine yapılan bir başka çalışmada ise lityum içeriği %0,3 olan Kırka üleksitlerine su liçi ve asit liçi deneyleri yapılmıştır. Su ile çözme deneylerinde, kil içerisindeki lityumun

%2,4'ü çözünebilmiş, bu sonuç da hektorit minerali olduğunu kanıtlamıştır. Asit liçinde ise cevherin boyutu -500 µm, pülpte katı oranı ise %10, liç karıştırma hızı 400 devir/dakika, liç sıcaklığı ise 80ºC'dir. Bu koşullar altında kildeki lityumun %99'u, demirin %42,97'si, magnezyumun %58,10'u, kalsiyumun ise %35,04'ü de çözeltiye alınmıştır. Ancak asit ile çözme işleminde H_2SO_4 kullanımı çok fazla olmasından ötürü su liçi prosesinin geliştirilmesi ve öncesinde ısıl bir proses olan kavurma prosesinin uygulanması uygun görülmüştür. Katkı maddesi olarak kireçtaşı ve alçıtaşı kullanılmıştır. Li_2SiO_5 formunda bulunan lityum mineralinin, katkı maddesiyle kavurma sonucu, suda çözünebilir Li_2SO_4 formuna geçmesi hedeflenmektedir. Kavurmada elde edilen optimum şartlar; 900ºC kavurma sıcaklığı, kavurma süreri 2 saat, alçıtaşı miktarı ise %16,67, liç prosesinde ise tane iriliği %80'i 3 mm boyutundaki peletler halinde, liç süresi 60 dakika, pülpte katı oranı %10, karıştırma hızı 400 devir/dakika ve sıcaklık ise 80ºC'dir. Bu prosesler sonucunda asit liçine nazaran eser miktarda demir ve magnezyum iyonları çözeltiye geçmiştir. Ancak sodyum ve potasyum iyonlarının büyük bir çoğunluğu çözeltiye geçmiştir. Bu prosesler sonucu %77 lityum çözünme verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, elde edilen çözeltiden Li_2CO_3 eldesi için öncelikle çözelti buharlaştırılarak kalsiyum iyonları $CaCO_3$ olarak çöeceği, filtrasyon ile sistemden uzaklaştırılacağı, bu işlemden sonra çözelti içerisindeki lityum miktarının 12-14 g/L olacağı ve kaynama noktası sıcaklığında Na_2CO_3 stokiyometrik oranda eklenerek, lityumun Li_2CO_3 bileşiği olarak çöktürüleceği beliritilerek çalışma sonlandırılmıştır (Mordoğan ve diğ, 1995).

Killer içerisindeki lityumun kazanılmasına dair yapılmış bir başka çalışmada ise, bölgenin hem kuzey hem de güneyinden kil örnekleri alınmış ve sırasıyla %0,36 ve %0,64 lityum içerikli Nevada'daki McDermitt montmorillonit tipi killer araştırmada kullanılmıştır. Ön çalışma deneylerinde öncelikle numunenin karakteristiğini ölçme amacıyla, su ile çözme yapılmış ve 25 gr kil numunesi 225 ml su içerisinde 1 saat çözündürülmüş ve %1'den az miktarda lityum çözünmüştür. Daha sonrasında ise hidrotermal proses uygulanarak normal sıcaklık ve basınç altında kil içerisindeki lityumun çözünebilir olup olmadığı üzerine test yapılmış ve 40 gr kil numunesi, 360 ml su ile 200ºC'de, 225 psi basınçta otoklavda basınç liçine tabi tutulmuş ve bir önceki test gibi %1'den az miktarda lityum çözünmüştür. Uygulanan bir diğer proses asit liçidir. H_2SO_4 kullanılarak pH 1'de, 25 gr kil numunesi ile 225 ml sülfürik asit ile 3 saat liç süresi uygulanarak çözündürme prosesi yapılmıştır. Her 10 dakikada bir

pH'nın 1'de sabit kalması için sülfürik asit eklenmiştir. Ancak proses sonucunda asit sarfiyatının çok olduğu ve lityum ile birlikte bir çok empüritenin de çözündüğü görülmüştür. Hem kuzey hem de güneyden alınan kil numuneleri ile yapılmış olan deneylerde üç farklı miktarda asit eklenmiş olup, kuzeyden alınan kil için asit miktarı arttıkça lityumun çözeltiye alınma verimi de artmakta olup, sırasıyla %19, %67 ve %89'dur. Güneyden alınan kil için ise çözünme verimleri neredeyse sabit kalmış olup çok düşüktür. Uygulanan bir başka proses ise alkali bileşikler ile kavurma yapılarak ardından su liçi uygulanmasıdır. Kullanılan katkı maddeleri Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, hidroksit grubundan ise NaOH ve KOH'tir. İnce öğütülmüş olan 100 gr kil numunesi 20-40 gr arası Na_2CO_3, K_2CO_3 veya $CaCO_3$ ile 1000^oC kavurma sıcaklığı ve 4 saat kavurma süresi ile kavurma prosesine tabi tutulmuştur. %10'nun altında lityum proses esnasında buharlaşmıştır. %45 verim ile düşük oranda lityum çözeltiye alınmıştır. KOH veya NaOH ile yapılan deneylerde 20-30 gr arası kullanılarak, bir önceki deney koşulları altında kavurma uygulanmıştır. NaOH ile 1000^oC'de kavurma sonucu %72'den fazla lityum, iki tip kil örneğinde de buharlaşmıştır. Bunun üzerine her iki hidroksit bileşiği ile 500^oC'de ayrı ayrı kavurma yapıldığında güneyden alınan kil örneğinde %5-8 arası lityum buharlaşmakta, kuzeyden alınan kil örneğinde ise bu gibi bir durum oluşmamaktadır. Su liçi sonucunda ise %1-2 çözünme verimi elde edilmiştir. Bir başka proses ise sülfatlayıcı kavurma ve su liçidir. Her iki tip kil için de katkı maddesi olarak $CaSO_4$, Na_2SO_4 ve K_2SO_4 kullanılmıştır. Uygulanmış ilk koşul 54 gr Na_2SO_4 veya K_2SO_4 ile 100 gr kil ile 1000^oC'de kavurma sonucu %50 verim ile lityum çözeltiye alınmıştır. $CaSO_4$ katkı maddesiyle ise kuzeyden alınan kil örneğine iki kavurma sıcaklığında kavurma uygulanmış olup bunlar 800 ve 1000^oC'dir. 50 gr $CaSO_4$ kullanılmış olup, kavurma süresi 4 saat olarak belirlenmiştir. 100 gr kil numunesi kullanılmıştır. Her iki sıcaklık için olan lityum çözeltiye alma verimi sırasıyla %3 ve %67'dir. Güneyden alınan kil örneğine ise aynı koşullarda 800, 900, 950, 1000, 1050 ve 1100^oC kavurma sıcaklığı uygulanmış olup, verimler sırasıyla %6, %41, %44, %72, %68, %55 olarak belirlenmiştir. Her iki kil numunesi ile yapılmış deneylerde çok az miktarda lityum buharlaşmıştır. Uygulanan bir başka kavurma prosesi ise klorürlü bileşikler ile kavurma ve ardından su liçidir. Katkı maddesi olarak KCl tuzu kullanılmıştır. Her iki kil cevheri ile yapılan deneylerde 57 gr KCl-100 gr kil kullanılmıştır. 1000^oC kavurma sıcaklığı, 4 saat süre ile yapılan kavurma sonrasında suda çözünebilen LiCl formuna geçmesi amaçlanmıştır. Kuzey bölgesindeki kil cevheri ile yapılan deneylerde %27 oranında lityum buharlaşmış olup, çözeltiye lityum

alınamamıştır. Güney bölgesindan alınan kil cevheri ile yapılan deneylerde ise %39 oranında lityum buharlaşmış olup, %19 verim ile lityum çözeltiye alınmıştır. Çoklu katkı maddesi ile yapılan kavurma ve su liçi prosesinde ise, güneyden alınan kil cevheri ile yapılmış, iki kombinasyon şeklinde deneyler yapılmıştır. Birinci deney, KCl+$CaCO_3$+kil cevheri ile yapılmış olup, kavurma süresi 4 saat olarak sabit tutularak, kavurma sıcaklığı ve katkı maddelerinin miktarları incelenmiştir. Liç esnasındaki pülpte katı oranı %10'dur. Sıcaklıkların incelendiği deneyde 57 gr KCl, 40 gr $CaCO_3$ ve 100 gr kil cevheri 800 ve 1000^oC kavurma sıcaklığına tabi tutulmuştur. 800^oC'deki %86 oranında lityum buharlaşmış ve %3 oranında oranında lityum çözünme verimi elde edilmiştir. 1000^oC'de ise, %3'ü buharlaşmış ve %21'i suda çözünmüştür. 1000^oC sabit tutularak denenen katkı maddeleri miktarlarının kombinasyonları 100 gr kil cevheri için 42 gr KCl+30 gr $CaCO_3$, 28,5 gr KCl+20 gr $CaCO_3$ ve 14 gr KCl+10 gr $CaCO_3$ şeklinde olup, çözünme verimleri azalarak devam etmiş olmakta ve son oranda %0'a yakın verim elde edilmiştir. Diğer deney serisinde ise $CaCO_3$ yerine $CaSO_4$ kullanılmış olup, 800 ve 1000^oC'de 57 gr KCl+50 gr $CaSO_4$+100 gr kil cevheri kavurmaya tabi tutulmuştur. 800^oC'de %14 oranında lityum buharlaşmış olup, %67 oranında lityum çözünme verimi elde edilmiştir. 1000^oC'de ise hiç buharlaşma olmamış ve %24 verim ile lityum çözeltiye alınmıştır. Diğer denenen miktar kombinasyonları 42 gr KCl +38 gr $CaSO_4$, 28,5 gr KCl+25 gr $CaSO_4$ ve 14 gr KCl+12 gr $CaSO_4$ şeklindedir. En yüksek lityum çözeltiye alma verimi %54 olup, ilk miktar kombinasyonu ile elde edilmiştir. Bir diğer kavurma testi serisi ise güneyden alınmış kil cevheri ile yapılmış olup, SO_2 gazı kullanılarak direkt sülfatlayıcı kavurma yapılmıştır. Elde edilen optimum koşul 700^oC kavurma sıcaklığı ile %20 oranında SO_2 gazı kullanımıdır. 903 lb SO_2/kt kil kullanımı %85,8 lityum çözünme verimi elde etme için gerekli olmaktadır. Bu proseste, yeterli lityumun çözeltiye alınabilmesi için çok fazla miktarda SO_2 gazı kullanımı gerekmekte olup, kil içerisindeki magnezyum ve kalsiyumun da sülfatlanmasına sebep olmaktadır. Bu sebeple uygun bir yöntem olmadığı anlaşılmıştır (Crocker ve diğ., 1987).

Bir diğer yöntem ise HCl ile klorlayıcı kavurma prosesidir. Bu deney serisinde de güneyden alınan kil cevheri kullanılmış olup, H_2O-HCl atmosferinde kavurma gerçekleştirilmektedir. Crocker ve diğ. (1987) yaptıkları bir başka çalışmada ise, HCl ile klorlayıcı kavurma üzerine bir önceki çalışmada kullanılan kil cevheri kullanılmış olup, güneyden alınan numune ile deneyler yapılmıştır. Kil numuneleri HCl ise 30

dakika boyunca 70 cm^3/dk akış miktarı ile artan sıcaklık altında klorlanmıştır. Sıcaklık arttıkça, hem kalsiyum hem magnezyum hem de lityum ekstraksiyon verimleri artmakta ancak kalsiyum ve lityumun verimleri magnezuyuma göre daha hızlı artmaktadır. 500^oC'de lityum ekstraksiyon yüzdesi %25-30 arasında seyrederken, 800^oC'de yaklaşık %65'e yükselmiştir. Bunun üzerine kavurma süresi incelenmiş olup, 15-30-60 dakikalarda yapılan deneylerde 15 dakikada %5 lityum ekstraksiyon oranı mevcutken bu değer 60 dakikada %70'in üzerine çıkmaktadır. Sürenin incelendiği deneyler 700^oC kavurma sıcaklığında yapılmıştır. Killerin içerisinde çok fazla magnezyum olduğu ve kalsiyumun da lityum kadar çözeltiye alınmasıyla birlikte HCl tüketiminin çok fazla olması sebebiyle, lityum için daha selektif bir proses tasarlanmıştır. Bu nedenle selektif klorinasyon prosesi, alkali metal klorürlerin diğer metal klorürlere göre daha stabilize bir halde kalmalarını, H_2O-HCl atmosfer ortamına maruz bırakılarak sağlanmaya çalışılmıştır. Su konsantrasyonun varlığı katyonların klorlanmasını önleyebileceği düşünülerek, klorlama gazındaki konsnatrasyonu denge konsantrasyonuna göre daha fazla miktarda tutulmuştur. Li-Mg-Ca-Cl-SiO_2 var olan bir sistemde H_2O-HCl stabilite diyagramına bakıldığı ve H_2O:HCl oranı 8:1 (%20 HCl) oranında olduğu zaman magnezyum silikat ve kalsiyum silikatın klorlanmasını önlemek amacıyla sıcaklığın 615^oC'nin üstünde tutulması gerekmektedir. Eğer H_2O:HCl oranı 4:1 (%33 HCl) oranına düşürülürse sıcaklığın 700^oC'nin üstüne çıkarılması gerekmektedir. Deneyler, 30 dakika kavurma süresi ile HCl konsantrasyonu %33 ve %20 olacak şekilde 550-850^oC sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Kavurma sonrası su liçi yapılarak metal ekstraksiyonlarının oranları incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde tüm koşullarda Mg çözünme verimi %0,1'in üstünde değildir. %20 oranında HCl kullanımında 550 ve 700^oC'lerde deneyler yapılmış olup, lityum çözünme verimleri srasıyla %50 ve %80 iken, kalsiyum çözünme verimleri ise sırasıyla %50 ve %2'dir. %33 oranında HCl kullanımında ise 750 ve 850^oC'lerde deneyler yapılmış olup, lityum için çözünme verimleri sırasıyla %95 ve %49 iken, kalsiyum için ise %10 ve %1'dir. Bu sonuçların elde edildiği deneyler saf $CaSiO_3$, $MgSiO_3$ ve Li_2SiO_3 ile eşit miktarlarda karıştırılıp yapılmış ve diyagramda ön görülen sonuçlar doğrulanmıştır. Ancak bölgedeki kil cevheri ile yapılan deneylerde aynı sonuçlar elde edilememiştir. Bir çok değişken paramtere; 450-700^oC kavurma sıcaklığı, %20 ve %33 HCl konsantrasyonları, 30-120 dk kavurma süresi incelenmiş ve en optimum sonuç, 500^oC kavurma sıcaklığı, 30 dk kavurma süresi ve %33 HCl kullanımı ile %22 Li çözünme verimi olarak elde edilmiştir. Bir

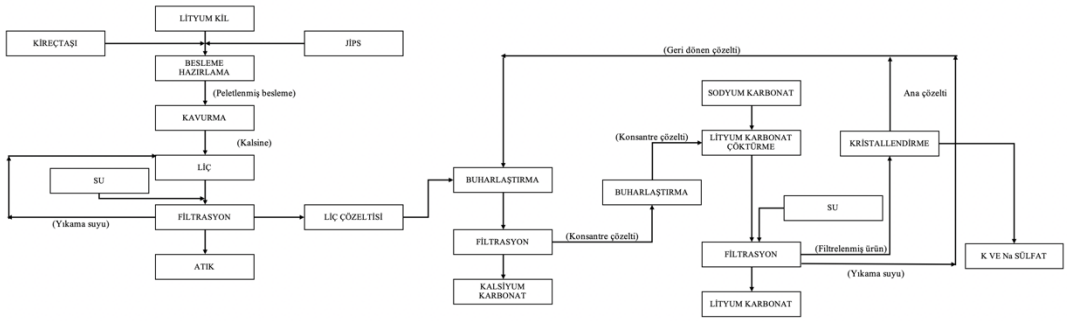
diğer koşul olarak 60 dk kavurma süresi, 550ºC kavurma sıcaklığı ile %20 konsantrasyonunda HCl kullanımı maksimum %13 Li çözünme verimi sağlamaktadır. Liç katısına yapılan analizde, bir çok çözünmeyen klorlu yapı olduğu görülmüştür ve bu yapının klorosilikat olduğu ve bu yapının serbest SiO_2 ve klorun reaksiyonu sonucu olduğu beliritilmiştir. Bu oluşumun alkali metal klorürleri bağladığı, bu sebeple de suda çözünemedikleri belirtilerek daha selektif bir yönteme yönelinmiştir. Klorosilikat oluşumunu engellemek için katkı maddesi olarak $CaCO_3$ eklenerek, 700ºC'de CaO ile serbest SiO_2, $CaSiO_3$ oluşturarak lityum çözünme verimini dolayısıyla arttırmaktadır. Bunun üzerine 2:1 oranında kil cevheri:$CaCO_3$, %20 konsantrasyonda HCl kullanımı ve 60 dk kavurma süresi ile değişen sıcaklık parametrelerine bağlı olarak lityum çözünme verimleri incelenmiştir. 550-700ºC arası sıcaklıklarda yapılmış deney sonucunda 700ºC'de yaklaşık %80 lityum ekstraksiyonuna ulaşılmıştır. Bu büyük artış ile CaO ile serbest SiO_2'nin reaksiyona girerek verimin artmasını sağladığı doğrulanmıştır. CaO ve SiO_2'nin reaksiyonu sonucu bir çok tipte kalsiyum silikat oluşmaktadır. CaO:SiO_2 oranının 1:1 olması ve bu durumda da $CaSiO_3$ oluşması anlamına gelmektedir. CaO:SiO_2 oranı arttıkça daha temel silikatlar da oluşabilmektedir. CaO:SiO_2 oranları 3:2, 2:1 ve 3:1 olduğu zaman sırasıyla $Ca_3Si_2O_7$, Ca_2SiO_4 ve Ca_3SiO_5 oluşmaktadır. CaO:SiO_2 oranı 3:1 oranından fazla olduğu zaman Ca_3SiO_7+CaO oluşmaktadır. $Li_2Si_2O_5$, CaO ve değişik kalsiyum silikatların serbest enerji diyagramı baz alındığında, selektif bir klorinasyon olabilmesi için CaO:SiO_2 oranının 2:1 oranından fazla olması gerekmektedir. Bunun üzerine gerçekleştirilen deneydeki parametreler; HCl-H_2O oranı, kavurma süresi, $CaCO_3$ miktarıdır. Deney serisinde HCl konsantrasyonu %8-14-20 olarak, kavurma sıcaklığı 600-750ºC arasında, kil:$CaCO_3$ oranı 4:1-3:1-2:1 olacak şekilde yapılmıştır. Kil:$CaCO_3$ oranı 2:1, HCl konsantrasyonu %20 ve kavurma sıcaklığı 750ºC'de %80 lityum çözünme verimi optimum sonuç olarak elde edilmiştir. Fizibilite çalışmaları yapıldığında ise %70 lityum çözünme verimi elde edilebilmesi için yaklaşık 70-80 kg HCl 1 kiloton kil için tüketilmektedir ve bu miktar maliyeti yükseltmektedir. Kavurma sonrası 150 µm'un altına öğütülen kalsine 1 saat liç sonrası filtre edilir ve katı atık atıldıktan sonra su ile yıkanmaktadır. Lityum, sodyum, potasyum, az oranda da kalsiyum ve tüm klorürleri içeren liç çözeltisine öncelikle stokiyometrik oranda soda külü eklenerek kalsiyum çöktürülerek filtrasyon ile sistemden uzaklaştırılmaktadır. Daha sonrasında ise buharlaştırma yapılır, KCl ve NaCl tuzları kristallenir, tuzlar sistemden

uzaklaştırılmaktadır. Nihai olarak ise soda külü tekrar eklenerek Li_2CO_3 çöktürülmektedir (Crocker ve diğ., 1987).

Aynı numune ile yapılmış bir başka deney serisi de, kireçtaşı ve jips ile kavurma, ardından su liçi prosesidir. Deneyler güneyden alınan kil cevheri ile yapılmıştır. Öncelikle kavurma esnasında katkı maddelerinin oranlarının optimizasyonu üzerine yapılmıştır. Kil:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranı 5:0:6'dan 5:6:0'a kadar bütün oranlarda incelenmiş ve 1000^oC kavurma sıcaklığı, 1 saat kavurma süresi ile gerçekleştirilen deneylerde optimum sonuç 5:3:3 oranı ile elde edilmiş olup, ağırlık kaybı %16 ve lityum ekstraksiyonu %89,6'dır. Kavurmaya girecek olan karışımın hazırlanması ile ilgili ise kuru ve yaş olarak birkaç yöntemin lityum ekstraksiyonuna etkisi incelenmiştir. Farklı şekillerde kavurmaya 5:3:3 oranında hazırlanan kil:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ karışımı 2 saat kavurmaya tabi tutulmuş, 1000 ve 1100^oC kavurma sıcaklıkları incelenmiştir. Kuru hazırlama yöntemi olarak birinci yöntem numunenin aglomerasyon yapılmadan kuru karıştırılarak hazırlanması ve ikinci yöntem olarak ise kuru karıştırıldıktan sonra su ile peletleme yapıldıktan sonra hazırlanan peletin kurutulması şeklindedir. Yaş olarak ise, birinci yöntem yaş bir şekilde karışım karıştırılarak hazırlandıktan sonra filtrasyon ile elde edilen kek, kurutulduktan sonra 150 µm boyutun altına öğütülmesi iken ikinci yöntem ise, birinci yöntem gibi karıştırıldıktan sonra öğütme yerine kekin kırılması şeklindedir. Dört biçimde hazırlanmış karışım 1000-1100^oC kavurmaya tabi tutulduktan sonra su liçi yapılmaktadır. 1000^oC için elde edilen lityum çözünme verimleri sırasıyla %87,7, %89,2, %86,4 ve %90,5 olup, 1100^oC için ise sırasıyla %80,3, %79,1, %73,1 ve %86,3'tür. Bütün yöntemlerde karıştırma, çakıllı değirmen ile gerçekleştirilmiştir. En iyi sonuç, yaş olan ikinci yöntem ile hazırlanan numunenin 1000^oC'de kavurma prosesine tabi tutularak %90,5 verim ile elde edilmiş, kuru hazırlanan ve peletleme yöntemi kullanılmış olan numunenin, 1000^oC kavurma prosesine tabi tutulması sonucunda ise %89,2 gibi yüksek bir verim ile elde edilmiştir. Bu sebeple yaş hazırlanan numunenin filtrasyonu zor olabileceğinden kuru olarak hazırlama daha uygun bir yöntemdir. Reaksiyon mekanizmasının tespiti için ise kil:$CaCO_3$ ve kil içerisinde bulunan SiO_2 açısından da $CaSO_4.2H_2O$:SiO_2 farklı oranlarda karıştırılarak ayrı ayrı fırına beslenerek kavurmaya tabi tutulmaktadır ve Li_2SO_4'ın oluşumunun katı-katı veya gaz-katı reaskiyonu sonucunda olduğu tespit edilmek edilmektedir. Birinci durum, kil:$CaCO_3$ oranı 2:1 ve $CaSO_4.2H_2O$ sistemde olmadan, ikinci durum

kil:$CaCO_3$ oranı 2:1 ve $CaSO_4.2H2O:SiO_2$ oranı 2,87:1 şeklinde, üçüncü durum kil:$CaCO_3$ oranı 4:1 ve $CaSO_4.2H_2O$ sisteme eklenmeden ve dördüncü durum ise kil:$CaCO_3$ 4:1 ve $CaSO_4.2H_2O:SiO_2$ oranı 2,87:1 oranında olacak şekilde incelenmektedir. Jips:SiO_2 oranının 2,87:1 olması mol oranı olarak 1:1 oranına tekabül etmektedir. 1000^oC ve 1 saat kavurma süresinde yapılan deneyler sonucunda bütün durumlarda elde edilen lityum çözünme verimleri sırasıyla, %7, %31,5, %3,1 ve %13,4'tür. Elde edilen verimlere göre, jipsin varlığı lityumun çözünme verimi arttırmakta ve Li_2SO_4 oluşumunu sağlamaktadır. Oluşan SiO_2 gazı kil içerisindeki $Li_2Si_2O_5$ ile reaksiyona girmektedir. Kireçtaşının katkı maddesi olarak kullanılmasının sebebi ise serbest SiO_2 ile reaksiyona girerek kalsiyum silikat oluşumunu sağlayarak Li_2SO_4'ın ters reaksiyon ile bozulmasını engellemektir. Bir diğer optimizasyon deney serisi kil:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:2:3, 5:2:4, 5:3:2, 5:3:3, 5:3:4, 5:4:3, 5:4:4, 5:5:3 olarak 900, 950, 1000 ve 1050^oC'lerde incelenmiştir. Daha önceki deneylerden elde edildiği gibi, en yüksek lityum çözünme verimi 1000^oC kavurma sıcaklığı 5:3:3 oranı ve 1 saat kavurma süresi ile elde edilmiştir. Bir başka deney serisi sıcaklık ve sürenin etkisinin incelendiği deneylerdir. 5:3:3 oranında hazırlanan numune 750-800-850-900-950-1000-1050-1100^oC sıcaklıkların her birinde 1-2-3-4 saat kavurmaya tabi tutulmuş ve lityumun çözeltiye alınma verimleri incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğinde, 750^oC'den 1000^oC'ye sıcaklığın yükselmesi verimi yükseltmektedir. Ancak sıcaklık 1000^oC'nin üstüne çıkarıldığı zaman verim düşmektedir. Aynı zamanda 1 saatin Li_2SO_4 bileşiğinin oluşumu için yeterli bir süre olduğu tespit edilmiştir. 4 saat kavurma süresi genel olarak bütün sıcaklıklarda verimi düşürmektedir. Çünkü potasyum, sodyum ve flor da çözünmeye uygun formlar oluşturmaktadır. Bir başka parametre ise kullanılan katkı maddelerinin türüdür. Kimyasal kalitesindeki kireçtaşı ve jips ile hazırlanan karışım 950, 1000 ve 1050^oC sıcaklıklarda kavurmaya tabi tutulması durumunda verimler sırasıyla %87,3, %89,2 ve %89,3'tür. 74 µm boyutun altında doğal kireçtaşı ve jips kullanımı durumunda 5:3:3 oranında 900^oC ve 1000^oC'de kavurma prosesinin uygulanması sonucunda ise elde edilen verimler sorasıyla %83,5 ve %85,3'tür. -150µm boyutta kullanılan doğal kireçtaşı ve jipsin 5:3:3 oranında yine aynı sıcaklıklarda yapılan kavurma sonucunda ise sırasıyla %82,7 ve %84,1 lityum çözünme verimi elde edilmiştir. Bütün deneyler 1 saat kavurma süresinde gerçekleştirilmiştir. Kimyasal kalitede kullanılan kireçtaşı ve jips birbirini izleyen testlerde kullanılırken, doğal kireçtaşı ve jips ise daha geniş ölçekli devamlı proseslerde kullanılmaktadır. Optimizasyonu yapılan bütün

parametrelerin deneyleri oksitlenmiş atmosfer altında yapılırken, bir sonraki deney 5:3:3 oranında yanma atmosferinde, %10 CO_2, %18 H_2O ve %72 N_2 gazları varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu koşullar altında 800^oC sıcaklıkta 2 saat, 900^oC sıcaklıkta 1, 2, 4 saat ve 1000^oC sıcaklıkta 1, 2 ve 4 saat kavurma sürelerinin lityum çözünme verimleri incelenmiştir. Verimler, bütün koşullarda sırasıyla %73,1, %84,1, %85,6, %83,4, %88,4, %87 ve %80,4'tür. Elde edilen sonuçlara göre nötr yanma atmosferi, lityum sülfat oluşumunu negatif yönde etkilememektedir. Bir başka incelenen parametre ise düşük karbonmonoksit konsantrasyonunun lityumun çözeltiye alınması üzerine etkisidir. Isınma ve soğutma boyunca tepkimeye girmeyen N_2 gazı atmosfer içerisinde sürdürülmüş ve CO ile uygun bir oranda tutularak, mükemmel faz kombinasyonu oluşturulmak amaçlanmıştır. Kavurma atmosferindeki incelenen karbonmonoksit oranı %0,1, %0,5, %1 ve %5 olup, 800, 900 ve 1000^oC kavurma sıcaklıklarında, 1, 2 ve 3 saat kavurma süresi boyunca lityum ekstraksiyon verimleri incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığı zaman, CO oranı arttıkça %1 ve daha üstünde lityum verimleri, CO oranı %0,5'in altında olduğu zaman 1000^oC'nin altındaki sıcaklıklarda elde edilen verimlerdeki düşüş minimal seviyededir. Elde edilen bu sonuçlar doğrultusunda, McDermitt killeri içerisinden lityum kazanımı amacıyla Geniş Ölçekli Proses Araştırma Birimi (PRU) kurulmuştur. Gaz yakımlı döner fırınlar ile kavurma prosesi gerçekleştirilmiş olup, kavurmayı etkileyen dinamik faktörlerin etkileri incelenmiş ve laboratuvar ölçekli testlerin sonuçlarının doğrulanması amaçlanmıştır. Elde edilen kavurma prosesinden çıkan kalsine ürün, liç prosesine ardından da saflaştırma işlemine tabi tutulmuştur. Tasarlanmış akım şeması Şekil 2.20'de verilmiştir (Crocker ve diğ., 1987).



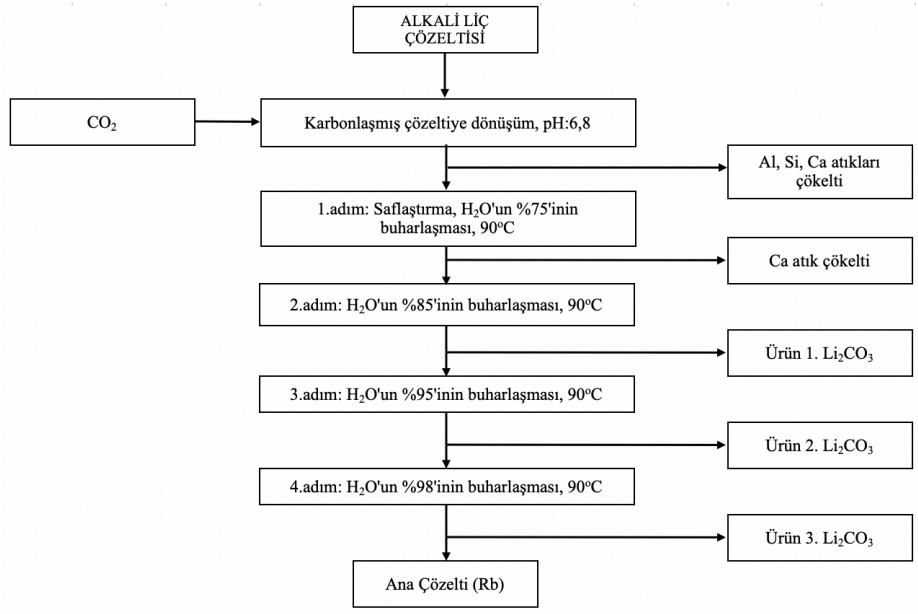
Şekil 2.20 : McDermitt kil içerisinden lityum eldesi PRU akım şeması.

Kavurmaya beslenen kil, $CaCO_3$ ve jips karışımı, bilyalı değirmen ile 150 µm boyutun altına indirilerek su ile peletlenmiştir. Peletler doğal gaz ile çalışan döner fırına beslenerek kavurma gerçekleştirilmiştir. Prosesten çıkan kalsine ürün, yaklaşık 21 L su kapasiteli polietilen tank içerisinde karıştırılarak su liçi uygulanmıştır. Liç prosesinde sonra ise, buharlaştırma, filtrasyon ve ürün çöktürme yapılmıştır. Kavurmada kullanılan katkı maddeleri, tarımsal kalitede jips ve Nevada'daki doğal kireçtaşıdır. Kullanılan kil, güneyden alınan kil cevheridir. Malzeme çeneli kırıcı ile kırıldıktan sonra cevher 2mm altına indirilmiş olmaktadır. Daha sonrasında harmanlamaya beslenmektedir. Kireçtaşı ve jips katkı maddeleri aynı şekilde hazırlanmıştır. Öğütme ile boyutu küçültülen cevherin d_{80}'i 74µm boyutunun altındadır. Karışım su ile peletlendikten sonra 70°C'ye kurutulup, kavurmaya beslenmektedir. Laboratuvar ölçekli çalışmalarda, 5:3:3 oranında kil:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ kullanımı, 2 saat kavurma süresi, 900°C kavurma sıcaklığı optimum sonuç olarak belirlenmiştir. PRU çalışmalarında ise, elde edilen sonuçlarda yüksek lityum ekstraksiyonu 850-975°C arasında olup, 5:2:2 oranı maliyet değerlendirmesi açısından seçilmiştir. En az %80 lityum çözeltiye alma verime elde edilmiştir. Liç testlerinde ise liç süresi 30 dakika olup, liçteki pülpte katı oranları %25, %40 ve %50'dir. %25 ve %40 pülpte katı oranı uygulanan deneylerde toplamda 96 l liç ve yıkama suyu, %50 pülpte katı oranı ile yapılan deneylerde ise 48 l su kullanılmıştır. Deneyler temiz su beslemesi ve yıkama suyunun geri döndürülmesi ile yapılmıştır. Temiz su kullanılan deneylerde üç pülpte katı oranı ile yapılan deneylerde lityum kazanma verimleri %83,4, %81,4 ve %80,9 olup, geri döndürülen su ile yapılan deneylerde ise verimler sırasıyla %82,7, %83,6 ve %69,4'tür. Sonuçlara göre, %40 pülpte katı oranı ile geri döndürülen yıkama suyu ile yapılan deneyde ise en yüksek lityum kazanımı elde edilmiştir. %50 pülpte katı oranı ile ise düşmektedir. Bir sonraki liç prosesine geri dönen yıkama suyu, beslenen taze su hacmi ile eşit olmakla birlikte, %40 pülpte katı oranı optimum sonuç olarak belirlenmiştir. Kalsine peletlerin tane boyutu ve bu boyuta bağlı olarak liç süresi optimizasyon çalışmasında ise, öncelikle 30 dakika liç süresi sabit tutularak, %40 pülpte katı oranı ve geri dönen yıkama suyu kullanılarak deneyler -150µm boyutu, %70'i 2 mm'nin üstünde olan iri kırılmış pelet ve bütün pelet olarak liç verimleri dikkate alınarak optimum koşul belirlenmiştir. Amaç iri boyutta yüksek verim elde edilerek, öğütme ile ilgili gerekliliklerin minimize edilmesidir. Elde edilen sonuçlara göre, iri kırılmış pelet ve bütün pelet ile yüksek verimler elde edilebilmiştir. Optimum liç süresi, bütün pelet ve iri kırılmış pelet ile

yapılmış deneyler sonucunda belirlenmiş olup, iri kırılmış pelet için 5, 15, 30 ve 60 dakika, bütün pelet için ise 5, 30 ve 60 dakika liç süreleri incelenmiştir. Sonuçlara göre, 5 dakika liç süresi ile %84,2 verim ile yeterli lityum çözünme verimi iri kırılmış pelet ile elde edilebilirken, bütün pelet ile aynı sürede %70,7 verim elde edilebilmiştir. Ek olarak liç sonrası filtrasyon hızı, kalsine boyutlarına göre değişkenlik gösterdiğinden, liç süresine bağlı olarak incelenmiştir. 150 µm boyut altındaki malzeme ile 30 dakika yapılan liç sonrasında 86 L/(m^2.h), iri kırılmış pelet ile 5-15-30-60 dakika liç süreleri için filtrasyon hızları sırasıyla 155, 111, 68 ve 67 L/(m^2.h) olup, bütün pelet ile yapılan 5 ve 30 dakika liç sonucu filtrasyon hızları ise 150 ve 42 L/(m^2.sa)'tir. Optimum sonuç, iri kırılmış pelet ile 5 dakika liç süresinde %40 pülpte katı oranında geri dönen yıkama suyu ile yapılan deney ile elde edilebilmektedir. Bu sonuçlarla %82-84 verim ile 2,5-3 g/L Li içeren çözelti elde edilmektedir. Nihai olarak Li_2CO_3 kazanımı ise çözündürme ve filtrasyon elde edilen çözelti evaporasyona tabi tutularak orijinal çözeltinin hacminin %50'si buharlaştırılır ve $CaCO_3$ çöktürülür, filtrasyon ile sistemden uzaklaştırılır ve tekrar çözeltiye evaporasyon uygulanarak, orijinal hacminin %20'si kalana kadar buharlaştırılır. Sıcak ve konsantre çözeltinin içerisinde 12-13 g/l Li bulunmakta olup, çöktürme prosesine aktarılır. Stokiyometrik oranda Na_2CO_3 eklenerek Li_2CO_3, %99 saflıkta kazanılmaktadır (Crocker ve diğ., 1987).

Zinvaldit minerali ile yapılan çalışmalardan birincisi Jandová ve diğ. (2007) 'nin yaptıkları çalışma, zinvaldit atıklarından Li_2CO_3 eldesi üzerinedir. Kullanılan zinvaldit atıkları, geçmişte Çek Cumhuriyeti'nde kalay-volfram madeninde oluşan atıklar olup, %0,21 Li ve %0,20 Rb içermektedir. Kuru manyetik ayırma ile zenginleştirilen atık, %1,21 Li ve %0,84 Rb içermekte olup, aynı zamanda %30,53 Si, %13,27 Al, %10,79 K, %5,87 Fe, %0,63 Ca, %0,30 Na ve <%0,10 Cs içermektedir. Ana mineral zinvaldit iken, az miktarda kuvars ve az miktarda zinvalditin başka bir varyasyonu olan polilitiyonit bulunmaktadır. Manyetik ayırma ile elde edilen konsantre, Li_2CO_3 eldesi için kavurma ve su liçine tabi tutulmaktadır. Kavurmada $CaCO_3$ ile karıştırılarak prosese tabi tutulan konsantre ile $CaCO_3$ karışımının boyutu 100 µm'dan küçüktür. Kavurma için optimum koşullar, konsantre:$CaCO_3$ oranı 1:5 oranında, kavurma sıcaklığı 825°C ve kavurma süresi 1saat şeklindedir. Liçte ise karıştırma hızı 400 rpm olarak belirlenmiştir. Liçteki optimum koşulla rise 90-95°C liç sıcaklığı, 30 dakika liç süresi, sıvı:katı oranı 10:1 şeklinde olup, kavurma ve liç sonucunda yaklaşık %90

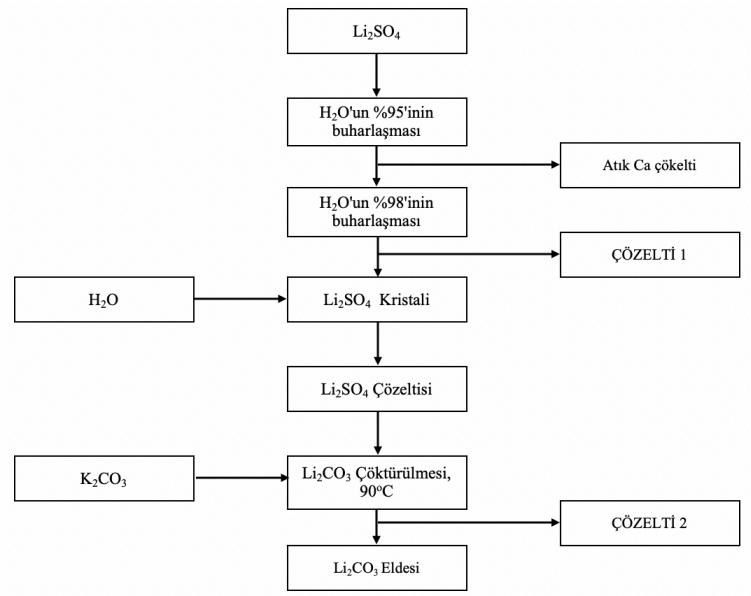
verim ile lityum ve rubidyum çözeltiye alınabilmiştir. Ancak 10:1 oranında sıvı:katı oranı optimum koşul olmasına rağmen, bu çalışmanın devamı niteliğindeki çalışmada sıvı:katı oranı 5:1 oranında belirlenmiş olup, Li_2CO_3 eldesi için daha doygun bir çözelti hazırlanmak istenmiştir (Jandová ve diğ., 2010). Lityum, rubidyum ve diğer empürite metal hidroksitleri içeren alkali liç çözeltisi oda sıcaklığında CO_2 gazı ile karbonlaştırılmış bir çözelti haline getirilmektedir. CO_2 akış hızı 40 L/s'tir. CO_2 ile kabarcıklandırılan çözeltinin pH'sı kontrol altında tutulmakta olup, bu esnada 90-95^oC arasında sıcaklık değişirken, Li_2CO_3 adım adım kristallenmeye başlamaktadır. Belirlenmiş hacimde su buharlaştıktan sonra çöken kısım filtre edilmekte olup, daha sonrasında su ile yıkanır ve kurutulur. 400ml karbonlaştırılmış alkali çözelti 300 rpm hızda karıştırılmaya başlanmakta ve sıcaklık 90^oC'ye yükseltilmektedir. 90^oC'ye yükseltilirken amaç, su hacminin adım adım %70, 75, 80, 85, 90, 92, 94, 96 ve 98'inin sırasıyla buharlaşmasıdır. Her testin sonucunda çöken katı filtrasyon ile sistemden uzaklaştırılmış olup, geriye kalan çözelti ise metal saptaması için analize gönderilmektedir. CO_2 ile karbonlaştırılan hidroksit modelindeki çözelti 418 mg/L Li ve 330 mg/L Rb içermektedir. Solüsyon alkaliden karbonlaşmış hale pH 6,8'de geçmektedir. Bu dönüşüm 15 dakika sürmektedir. %75 su buharlaşması sonucu %80 Ca, %85 su buharlaştığında da lityum kristallenmeye başlamaktadır. Filtrasyon ile kalsiyumlu yapı ve lityumlu yapı ayrı ayrı elde edilmektedir. Akım şemasında proses daha detaylı bir şekilde Şekil 2.21'deki gibi gösterilmiştir (Jandová ve diğ., 2010).



Şekil 2.21 : Liç çözeltisinin karbonlaştırma ve Li_2CO_3 kristallendirilmesinin akım şeması.

Filtrasyondan sonra elde edilen ve XRD analizi ile mineral ismi olarak zabuyelit olarak adlandırılan Li_2CO_3'ın varlığı doğrulandıktan sonra, yıkanmamış olan Li_2CO_3'ın %85, %95 ve %98 yoğunlaşmış halinde saflığı sırasıyla %99, %98 ve %94'tür. Su ile yıkanmış Li_2CO_3'ın saflıkları yine sırasıyla %99,5, %99,7 ve %99,8'tir.

Bu çalışmada değinilmiş bir başka proses ise solvent ekstraksiyon ile Li_2CO_3 eldesidir. Lityum, pH 13'te 0,218 M LIX54 ve 0,075 M TOPO içeren solvent ile ekstrakte edilmiştir. Daha sonrasında sıyırma işlemi 0,2 M H_2SO_4 ile gerçekleştirilmiştir. Organik solvent ise, seyreltici olan SPIRDANE 40 içinde uygun miktarlarda LIX54 ve TOPO'nun çözünmesi ile hazırlanmıştır. Lityum, birinci ekstraksiyon aşamasında ekstrakte edilmiş olup, organik/asit(O/A) oranı 1:1 oranında iken bu işlem gerçekleştirilmiştir. Sıyırma da aynı şekilde bir adımda yapılmış olup, O/A oranı 2:1'dir. Bütün deneyler, laboratuvar sıcaklığında ve 80 devir/dakika karıştırma hızı uygulanarak cam kaplarda yapılmıştır. %97 verim ile lityum ekstrakte edilmiştir. Sülfatlı formda bulunan lityumun çöktürülmesi için iki metot denenmiş olup, ilkinde $Ca(OH)_2$ veya K_2CO_3 eklenmesi ile sistemin nötralize edilmesi ve solüsyon içerisinden lityumun Li_2CO_3 olarak 90°C'de K_2CO_3 kullanılarak çöktürülmesidir. İkinci yöntem ise, iki kademe evaporasyon gerçekleştirilmekte olup, birinci kademede %95 su buharlaştıktan sonra kalsiyum sistemden uzaklaştırılır ardından %98 su buharlaştırılır ve Li_2SO_4 kristallenmeye başlamaktadır. Çok az miktarda H_2SO_4 içeren Li_2SO_4 kristalleri saf su içerisinde çözeltiye alınmaktadır ve 9290 mg/L Li içeren bir çözelti haline getirilmektedir. Nötralizasyondan sonra, hem nötralizasyon hem de çöktürme prosesi için kullanılan K_2CO_3 ile 90°C'de lityum karbonat çöktürülmektedir. Proses akım şeması Şekil 2.22'de verilmektedir (Jandová ve diğ., 2010). Li_2CO_3 çöktürme verimi hazırlanan Li_2SO_4 çözeltisinin lityum konsantrasyonuna bağlı olarak yaklaşık %71'dir. Akım şemasında belirtilen Çözelti 1'in lityum içeriği yüksektir. Ancak bu lityum kaybı, Çözelti 1'in tekrar ekstraksiyona tabi tutulması ve akım şemasında Li_2CO_3'ın ürün olarak elde edildiği aşamada elde edilen Çözelti 2'nin de liç işleminin başlangıcına tekrar beslenmesi ile azaltılabilir. Çözelti 1'de 11337 mg/L Li bulunurken, Çözelti 2'de de 2912 mg/L Li içeriği mevcuttur. Bütün bu işlemlerden sonra Rb kazanımı için çözelti uygun hale gelmiş olmaktadır. Rubidyum kazanımı yapılacaksa Li_2CO_3 kazanımında solvent ekstraksiyon uygulanması daha avantajlıdır, çünkü Li_2CO_3 kristallenmesi ile lityum ekstraksiyonundan sonra ortamın inorganik hali, rubidyum kazanımı için en uygun olduğu ortamdır (Jandová ve diğ., 2010).



Şekil 2.22 : Solvent ekstraksiyon sonucu elde edilen sülfat formundaki lityumun kazanımı.

Li_2CO_3 çöktürme verimi hazırlanan Li_2SO_4 çözeltisinin lityum konsantrasyonuna bağlı olarak yaklaşık %71'dir. Akım şemasında belirtilen Çözelti 1'in lityum içeriği yüksektir. Ancak bu lityum kaybı, Çözelti 1'in tekrar ekstraksiyona tabi tutulması ve akım şemasında Li_2CO_3'ın ürün olarak elde edildiği aşamada elde edilen Çözelti 2'nin de liç işleminin başlangıcına tekrar beslenmesi ile azaltılabilir. Çözelti 1'de 11337 mg/L Li bulunurken, Çözelti 2'de de 2912 mg/L Li içeriği mevcuttur. Bütün bu işlemlerden sonra Rb kazanımı için çözelti uygun hale gelmiş olmaktadır. Rubidyum kazanımı yapılacaksa Li_2CO_3 kazanımında solvent ekstraksiyon uygulanması daha avantajlıdır, çünkü Li_2CO_3 kristallenmesi ile lityum ekstraksiyonundan sonra ortamın inorganik hali, rubidyum kazanımı için en uygun olduğu ortamdır (Jandová ve diğ., 2010).

Yapılan bir başka araştırma ise Zimbabve'de Bikita Minerals'tan temin edilen petalit konsantresinden Li_2CO_3 elde edilmesi üzerinedir. Yapılan elek analizi doğrultusunda cevherin %91'i 75µm boyutunun altında olduğu tespit edilmiştir. Konsantrenin içerisinde %57 petalit, %3 spodümen, %4 kuvars, %17 albit, %2 bikitayit, %10 lepidolit ve %7 mikrolin mevcuttur. Elementel analize göre, konsantre %4,10 Li_2O, %76,11 SiO_2 ve %17,76 Al_2O_3 içeriğine sahiptir. İnce öğütülmüş petalit konsantresi öncelikle, bünyesindeki %3 oranındaki α-spodümenin varlığı sebebiyle dekrepitasyon prosesi uygulanmış olup, 1100°C'de 2 saat ısıl işleme tabi tutulmuştur. Daha sonrasında ise kavurma prosesine beslenecek olan cevher, katkı maddesi olarak

beslenen cevher miktarının miktarca %15'i kadar H_2SO_4 eklenmektedir. Kavurma parametrelerinin optimizasyonunda kavurma sıcaklığı olarak 200-300^oC arasındaki sıcaklıklar denenmiştir. Kavurma süresinin ve sıcaklığının değişken olarak incelendiği deneylerde 200-250-300^oC sıcaklıklar ve 30-60-90 dakika kavurma süreleri incelenmiştir. Diğer sabit koşullar ise, liç prosesinde 320 devir/dakika karıştırma hızı, 50^oC liç sıcaklığı, 60 dakika liç süresi ve katı:sıvı oranı 1/7,5 g/ml olarak belirlenmiştir. En yüksek lityum çözünme verimi 300^oC kavurma sıcaklığı ile 60 dakika liç süresi ile elde edilmiştir. Liç parametrelerinde ise incelenen ilk koşul karıştırma hızıdır. Lityum çözünme verimine etkisi incelenen karıştırma hızları 100-200-300-320-400 rpm'dir. Karıştırma hızı 100'den 320 devir/dakikaya kadar arttıkça, lityum çözünme verimi de artmaktadır, ancak sonrasında ise sabit kalmaktadır. Katı/sıvı oranında ise oranın arttıkça verimin düştüğü görülmüş, bu sebeple 1/7,5 g/ml optimum katı/sıvı oranı olarak belirlenmiştir. Liç sıcaklığı ve liç süresi, aynı optimize edilmiş koşullar altında incelenmiş ve hem 50^oC hem de 90^oC liç sıcaklığında yapılmış deneyler 30-60-90 dakika liç süreleri açısından değerlendirilmiştir. Sonuçlar doğrultusunda, sıcaklığın etkisinin çok az olduğu görülmüş olup, aynı sonuçlar elde edilmesinden ötürü düşük olan sıcaklık tercih edilmiştir. Sürelere bakıldığı zaman 60 dakikaya kadar verim artmış ancak sonrasında sabit kalmış olup bu liç süresinden en yüksek lityum çözünme verimi %97,30 olarak elde edilmiştir. Lityumun çözeltiye %97,30 verim ile alınmasının ardından çözeltinin saflaştırma prosesi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen liç çözeltisi aynı zamanda alüminyum, kalsiyum, magnezyum, demir ve başka empüriteler de içermektedir. Bu empüriteler, pH ayarlaması veya karbonatlı bileşiklerin vasıtasıyla çöktürülmektedir. $CaCO_3$ eklenerek, oda sıcaklığında asidik çözeltinin pH'sı 5,5-6,5 arasında ayarlanmaktadır. Bu pH aralığında, Fe ve Al çökmekte olup, sonrasında filtrasyon ile sistemden uzaklaştırılmaktadır. Mg ve Ca ise $Ca(OH)_2$'in eklenmesi ile çökmektedir. Tekrardan filtrasyon ile bu iyonlar da sistemden uzaklaştırılmaktadırlar. Bir sonraki adım ise Na_2CO_3'ın eklenerek ortam pH'sının 11-12 arasına yükseltilmesi ve aynı zamanda çözelti içerisinde bulunan az miktarda kalan kalsiyumun da çöktürülmesi amaçlanmıştır. Bu prosesin ardından da filtrasyon ile çökmüş Ca iyonları atılmaktadır. Saflaştırma prosesleri esnasında %7,64 Li kayıp var olmaktadır. Çizelge 2.15'te saflaştırma esnasındaki pH değerleri ve Li içerikleri verilmektedir (Sitando ve Crouse, 2012).

Çizelge 2.15 : Saflaştırma prosesindeki aşamalarda çözeltinin pH değerleri ve lityum içerikleri.

Çözelti	pH	Li, ppm
Orjinal liç çözeltisi	0,95	5716,82
$CaCO_3$ ve $Ca(OH)_2$ eklenmesiyle liç çözeltisi	10,25	5500,72
Na_2CO_3 eklenmesi ile liç çözeltisi	11,56	5227,65
Konsantre liç çözeltisi	8,00	11998,62
Ana çözelti (filtrelenmiş)		1120,15

Li_2CO_3 eldesi için ise, çözeltinin sıcaklığı 95-100^oC sıcaklığa yükseltilmekte olup, Li_2CO_3'ın artan sıcaklık ile çözünürlüğü düşürülmektedir. Na_2CO_3 ile Li_2CO_3'ın çöktürülmesi için en optimum yöntemdir. Çünkü Li_2CO_3 ile birlikte çöken Na_2SO_4, çöken ürünün filtre edildikten sonra yıkanması ile Na_2SO_4'tan arındırılmış olmaktadır. Nihai olarak elde dilen Li_2CO_3'ın saflığı %99,21'dir. Aynı zamanda elde edilen ürüne yapılan XRD analizi ile zabuyelit minerali olduğu da doğrulanmıştır (Sitando ve Crouse, 2012).

Katkı maddesi olarak Na_2SO_4 ve $CaCl_2$ tuzlarının kavurmada kullanıldığı çalışmada ise lepidolit cevheri kullanılmış olup, Çin'deki Jiangxi Şehri'nden temin edilmiştir. Cevher öncelikle çeneli kırıcı ile kırılmış ve daha sonrasında ise bilyalı değirmen ile öğütmeye tabi tutulmuş ve malzemenin tamamı 150 μm boyutunun altına indirilmiştir. Tuvenan cevher, XRD analizine göre lepidolit, albit ve kuvars içermektedir. %2 Li içeriğine sahip olan tuvenan cevher, öncelikle kavurmaya tabi tutulmuştur ve ilk incelenen paramatre kavurma sıcaklığıdır. 30 dakika kavurma süresi ile 750-800-850-900^oC kavurma sıcaklıklarının lityum çözünme verimine etkisi incelenmiştir. Deneylerde kullanılan katkı maddesinin oranı ise lepidolit:Na_2SO_4 oranı 1:1 olacak şekildedir. Sonuçlara bakıldığı zaman, 750^oC kavurma sıcaklığı ile çok düşük (yaklaşık %10) verimler elde edilirken sıcaklık arttıkça, verimin de arttığı görülmektedir. 850^oC'de %84,3 verim ile maksimum verime ulaşılmış ve verim sabit kalmıştır. Optimize edilmiş kavurma sıcaklığından sonra Na_2SO_4:lepidolit oranı incelenmiştir. İncelenen oranlar 0,1:1, 0,2:1, 0,3:1, 0,4:1, 0,5:1 ve 1:1 oranlarıdır. Oran 0,1:1 olduğu zaman yaklaşık %35 çözünme verimi elde edilmiş olup, oran arttıkça verimin de artmakta olduğu ancak 0,5'in üstündeki oran olan 1:1 oranında çok büyük

bir etkinin olmadığı incelenmiştir. Bu sebeple 0,5:1 Na_2SO_4:lepidolit oranı optimum oran olarak kabul edilmiştir. Çözünme veriminin yükselmesi için Na_2SO_4 ile birlikte $CaCl_2$ de kullanılmaktadır. İncelenen lepidolit:Na_2SO_4:$CaCl_2$ oranları 1:0,5:0,1, 1:0,5:0,2, 1:0,5:0,25, 1:0,5:0,3, 1:0,5:0,4 ve 1:0,4:0,3'tür. Bu oranlar sonucu elde eidlen en yüksek verim 1:0,5:0,3 oranı ile %94,8'dir. $CaCl_2$ tuzunun kullanımının en önemli amacı CaF_2 oluşumunun sağlanmasıdır. Daha sonrasında, cevher içerisinde bulunan potasyum, rubidyum ve sezyumun çözeltiye alınması açısından da kavurma sıcaklığı incelenmiş olup, 810-980^oC kavurma sıcaklıkları denenmiş, kavurma süresi 30 dakika olarak ve lepidolit:Na_2SO_4:$CaCl_2$ oranı 1:0,5:0,3 oranında sabit tutulmuştur. Sonuçlara göre, Li ve K çözünme verimleri 880^oC'de maksimuma ulaşmış ve aynı sıcaklıkta Rb ve Cs çözünme verimleri %90'ın üstündedir. Lityumun çözünme verimi esasen 830^oC'den 930^oC'ye sabit kalmaktadır. Bu sebeple, hem ekonomik olması hem de endüstriyel uygulamalarda kavurma sıcaklığı 880±50^oC olarak seçilmiştir. Bütün optimizasyon deneylerinde liç koşulları 30 dakika liç süresi, oda sıcaklığında ve sıvı/kartı oranı 0,8:1 olarak belirlenerek sabit tutulmuştur. Nihai olartak elde edilen liç çözeltisi 8,53 g/L Li, 20 g/L K, 2,27 g/L Rb ve 0,44 g/L Cs içermektedir. Saflaştırma ve Li_2CO_3 çöktürme prosesinde ise öncelikle stokiyometrik oranda Na_2CO_3 eklenerek Ca^{+2} iyonları uzaklaştırılmaktadır. Ardından çözeltiye NaOH eklenerek 30 dakika boyunca pH yaklaşık 10'a ayarlanarak Mn^{+2}, Al^{+3} ve diğer empüritelerin çökmesi sağlanmış, sonrasında filtrasyon ile sistemden uzaklaştırılmıştır. Filtre edilmiş kek yüksek Ca^{+2}, Mn^{+2}, Si^{+2} ve Al^{+3} içeriğine sahip iken Li, Rb, K ve Cs iyonlarının kaybı <%0,1'dir. Saflaştırılmış çözelti daha sonrasında buharlaştırılmıştır ancak lityum konsantrasyonu 8,6 g/L ile $LiKSO_4$'ın yüksek sülfat konsantrasyonlu çözeltide çökmesinden ötürü sınırlandırılmıştır. Bu problemi gidermek amacıyla çözelti önce -5^oC'ye 2 saat boyunca %92,1 sülfat ve %3,9 klorürlü bileşikler $Na_2SO_4.10H_2O$ ve NaCl olarak çökene kadar soğutulmuştur. Kristallenmiş tuzlar filtre edildikten sonra çözelti tekrar buharlaştırılmaya başlanmıştır ve yoğunlaştırılmış çözelti içerisinde 20-24 g/L Li mevcuttur. 5M olarak hazırlanmış Na_2CO_3 solüsyonu stokiyometrik oranda eklenmiş ve mevcut olan lityum %86 oranında Li_2CO_3 olarak çökmüştür. Çöken kısım saf su ile yıkanmış ve 120^oC'de kurutulmuştur. Yapılan analizler sonucu elde edilen Li_2CO_3'ın saflığının %99,5 olduğu belirlenmiştir (Yan ve diğ., 2012b).

Jandová ve diğ. (2009) yaptıkları çalışmada, daha önceki çalışmalarda da kullandıkları kalay-volfram madeninde oluşmuş atıklar içerisinde var olan %0,21 Li içeren zinvaldit

atıkları ile araştırmalarını yapmışlardır. Kuru manyetik ayırma ve ardından boyut farkına göre ayırma ile 100µm boyutun üstü malzeme elde edilerek %1,4 Li ve %0,98 Rb içerikli bir ön konsantre kazanılmıştır. Elde edilen konsantre %29,14 Si, %13,80 Al, %6,62 K, %6,08 Fe, %0,49 Ca, %0,22 Na ve <%0,1 Cs içermektedir. Konsantre öncelikle 100µm altına öğütülmüştür. 900-925-950-975^{o}C sıcaklıkların incelendiği deney serilerindeki sabit koşullar, konsantre:$CaSO_4$:$Ca(OH)_2$ oranı 6:4,2:2, 60 dakika kavurma süresi, sonrasında ise 90^{o}C liç sıcaklığı, 30 dakika liç süresi ve sıvı/katı oranı 10:1 şeklindedir. Kavurma süresinin incelendiği deneylerde ise 950^{o}C kavurma sıcaklığı optimize edilmiş ve 15-30-60-90 dakika kavurma süreleri incelenmiştir. Kavurma sonucunda oluşan kalsine %0,65 Li ve %0,50 Rb içermekte olup, bünyesinde çözünebilir $LiKSO_4$, $Ca_3Fe_2(SiO_4)$, $Ca(Al_2Si_2O_8)$, $Ca_4Si_2O_7F_2$ ve eser miktarda CaF_2 içermektedir. Bu deney serisi sonucunda %96 lityum çözünme verimi 950^{o}C kavurma sıcaklığı ile 60 dakika kavurma süresi sonucu elde edilmiştir. Liç koşulları incelendiğinde ise, optimize edilmiş kavurma parametreleri ile sıvı/katı oranı 10:1 olarak sabit tutularak liç sıcaklığı ve süresinin değişken olduğu deney serisi gerçekleştirilmiştir. İncelenen sıcaklıklar 20-40-60-90^{o}C'dir. Sonuçlara bakıldığı zaman lityumun çözünmesi çok hızlı olmakta ve 10 dakika yeterli olmaktadır. 90^{o}C'den 20^{o}C'ye düştüğünde ise %5 oranında verim düşmektedir. Sıvı/katı oranında ise 15:1'den 3:1'e oranın düşmüş olması, ekstraksiyonu etkilememektedir. Elde edilen nihai liç çözeltisi 690 g/L Li içermektedir. Saflaştırma ve Li_2CO_3 eldesi için ise öncelikle, oda sıcaklığında stokiyometrik oranda K_2CO_3 eklenerek Ca^{+2} iyonlarının $CaCO_3$ olarak çökmesi sağlanmaktadır. Filtrasyon ile sistemden uzaklaştırılmaktadır. Daha sonra ise çözelti 90^{o}C'ye ısıtılarak, buharlaştırma yapılmaktadır. Li_2CO_3 çöktürülmeden önce ise yoğunlaştırılmış çözeltide en az 9 g/L Li olması, yeterli çöktürme verimi elde edilebilmesi için gereklidir. Buharlaştırma esnasında kalsiyum ve potasyum sülfatlar kristallenip çökmekte olup, filtre edilerek uzaklaştırılmışlardır. Daha sonrasında K_2CO_3 stokiyometrik oranda eklenerek 90^{o}C'de Li_2CO_3 çöktürülmektedir. Çöktürme gerçekleştikten sonra filtrasyon ile elde edilen Li_2CO_3 su ile yıkanıp, kurutulmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda çöktürme işleminin yapılmasının sebebi ise Li_2CO_3'ın yüksek sıcaklıkta çözünürlüğünün düşmesinden ötürüdür. Çöktürülen Li_2CO_3'ın, XRD analizi sonucu zabuyelit minerali olduğu doğrulanmış ve %73 çöktürme verimi ile elde edilmiştir. Çöktürülen Li_2CO_3'ın saflığı %96 ve %1,10 K, %0,06 Ca, %0,06 Na, <%0,1 Rb ve %1,86 SO_4^{-2} içermekte iken, çöktürülen

Li_2CO_3'ın yıkandıktan sonra saflığı %99'a yükselmiş ve %0,32 K, %0,05 Ca, <%0,01 Na, <%0,1 Rb ve %0,45 SO_4^{-2} içermektedir.

Çek Cumhuriyeti'nde Sn-W maden atıklarında bulunan zinvaldit minerali, kuru manyetik ayırma yapılarak, %1,29 Li ve %0,94 Rb içeren bir konsantre elde edilmiştir. Konsantre, ana mineral olarak zinvaldit ve az miktarda da kuvars içermektedir. 1:5 oranında $CaCO_3$ katkı maddesi ile karıştırılan konsantre, bilyalı değirmen ile öğütülerek boyutu 100µm'un altına indidirlmektedir. Kavurma sıcaklığının incelendiği deneylerde 700-750-780-800-810-830-840-850-860°C sıcaklıklar 60 dakika kavurma süresi ile incelenmiş olup, liç koşulları olarak da 60 dakika liç süresi, 95°C liç sıcaklığı ve sıvı/katı oranı 10:1 olarak sabit tutularak lityum ve rubidyum çözünme verimine etkileri araştırılmıştır. 700°C'den 750°C'ye düşük ivmeli bir artış mevcut iken 750°C'den 800°C'ye her iki element açısından da çok keskin bir verim artışı görülmektedir. 810 °C ile 835°C arasında sabit kalan Rb ve Li çözünme verimleri, 840°C itibariyle lityum için düşen bir eğilimde iken, Rb çözünme verimi artmaktadır. 850°C'de Rb çözünme verimi %95 ile maksimuma ulaşırken, Li çözünme verimi ise %84 verim ile maksimuma 835°C'de ulaşmıştır. Liç sıcaklığının oprimize edildiği deneylerde ise 26, 50, 70 ve 95°C sıcaklıkları incelenmiş ve 95°C liç sıcaklığı %84 Li çözünme verimi ile optimum koşul olarak belirlenmiştir (Vu ve diğ., 2013).

Otoklav kullanılan bir başka çalışmada ise Jiangsu-Çin'den %2,81 Li içerikli spodümen konsantresi temin edilerek deneylerde kullanılmıştır. Spodümen, α-spodümen olarak bulunması sebebiyle öncelikle 1050°C'de 30 dakika kristal yapısının ß-spodümene dönüşmesi için ısıl işleme tabi tutulmuştur. Elde edilen ß-spodümen, ısıtma, soğutma ve bir çok hızda karıştırma hızına sahip 1 L hacimli, paslanmaz çelik otoklava beslenmiştir. 20 tane, 10 mm çaplı bilya karıştırmanın daha verimli olması amacıyla otoklava beslenmiştir. Na_2CO_3 çözeltisi ile birlikte ß-spodümen otoklava beslenmiştir. Belirlenen sıcaklığa kadar sıcaklık artış hızı 5°C/dk'dır. Deneyler, sabit sıcaklık altında belirlenen süre ile gerçekleştirilmektedir. Deney bittikten sonra otoklav soğuk su ile soğutulmaktadır ve çözelti reaktör dışına deşarj edilmektedir. Çözelti ardından 2 L hacimli karıştırmalı reaktöre beslenir ve sıvı/katı oranı 8 olacak şekilde su eklenmemektedir. Karbonlama prosesinde ise, CO_2'nin akış hızı 120 dakika boyunca 0,5 L/dk'dır. Bu prosesin en önemli amacı otoklav prosesinde oluşan Li_2CO_3'ın tamamının lityum bikarbonata dönüşmesidir. Bu prosesten sonra çözelti filtre edilir. Kek filtre edildikten sonra lityum bikarbonatça zengin çözelti 2 L hacimli

karıştırmalı reaktör içerisinde 90ºC'ye ısıtılmaktadır ve 120 dakika boyunca bu sıcaklıkta sabit tutularak CO_2 gazının tamamının sistemden uzaklaşması sağlanır. Nihai çözelti tekara filtre edildikten sonra Li_2CO_3 elde edilmiş olmaktadır. Otoklav ile karbonlaştırma prosesinde sıvı/katı oranlarının, konsantrenin proses sonucu lityum karbonata dönüşümüne etkisi incelenmiştir. İncelenen sıvı/katı oranları 2:1, 3:1, 3,5:1, 4:1, 4,5:1 ve 5:1'dir. Deneyler, 230ºC reaksiyon sıcaklığında 90 dakika süre ile, Na:Li oranı 1,5:1 oranında ve 350 devir/dakika karıştırma hızı olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. 4:1 oranı ile %96 dönüşme verimi elde edilmiş olup, 5:1 oranında da yaklaşık aynı sonuç görülmekte olduğu için 4:1 oranı optimum sonuç olarak belirlenmiştir. Na_2CO_3 tüketimi ise lityum karbonat dönüşümünü yüksek derecede etkilemektedir. Bu sebeple Na:Li oranı incelenmiş ve 0,8:1, 1:1, 1,2:1, 1,25:1, 1,4:1 ve 1,6:1 oranları incelenmiştir. 0,8:1 oranında %77,5 verim elde edilirken, 1:1 oranından 1,25:1 oranına çok keskin bir artış olduğu görülmekte ve verimin yaklaşık %96'ya ulaştığı, bu noktadan 1,6:1 oranına kadar sabit kaldığı belirlenmiştir. Bu deneyde diğer koşullar bir önceki optimizasyon deneyindeki koşullarda sabit tutulmuştur. Karıştırma hızının incelendiği deneyler, 230ºC reaksiyon sıcaklığı, 90 dakika reaksiyon süresi, sıvı/katı oranı 4:1 ve Na:Li oranı 1,25:1 oranında parametreleri sabit tutularak gerçekleştirilmiştir. Hiç karıştırmanın yapılmadığı durum ve karıştırma hızı olarak da 150-200-250-300-350 devir/dakika karıştırma hızları incelenmiştir. Sonuçlara bakıldığında hiç karıştırma yapılmadığında elde edilen verim ile 150 devir/dakika karıştırma hızının uygulanması ile elde edilen verim arasında yaklaşık %1'lik bir fark olup, 150'den 200 devir/dakikaya yükseltildiğinde, ani bir artış yaşanmakta olduğu gözlemlenmektedir. 300 devir/dakikaya kadar yükselmeye devam etmekte ve bu noktada %96 verime ulaşılmış, verimin sabit kaldığı belirlenerek, 300 devir/dakika optimum karıştırma hızı olarak seçilmiştir. Reaksiyon sıcaklığı olarak 150-175-200-250ºC sıcaklıklar incelenmiştir. Sabit tutulan koşullar, optimize edilmiş parametrelerle birlikte, 90 dakika reaksiyon süresidir. 150ºC'den 225ºC'ye olan sıcaklık artışı ile dönüşüm veriminin de arttığı net bir şekilde görülmektedir. 225ºC'de %96 verim ile maksimuma ulaşılmış ve sonrasında az miktarda düşmüştür. Bu nedenle, 225ºC reaksiyon sıcaklığı optimum sıcaklık olarak belirlenmiştir. Son koşul olarak reaksiyon süresinin, dönüşüm verimine etkisi incelenmiş ve 10-20-30-60-70-90-120 dakika reaksiyon sürelerinin etkilerine bakıldığı zaman, 30 dakika ile 60 dakika sonucunda elde edilen verimler sırasıyla %92,7 ve %95,8'tir. 60 dakika ile 120 dakika arasında %1 verim farkı olmasından ötürü 60

dakika optimum koşul olarak seçilmektedir. Lityum karbonatın çöktürme prosesinde ise, optimum koşullarda elde edilen lityum birkarbonatça zengin çözelti kullanılmaktadır. Çözeltinin sıcaklığı, 1 saat boyunca 90ºC sıcaklıkta sabit tutulmuş ve CO_2 sistemden uzaklaştırılmıştır. Elde edilen Li_2CO_3'ın saflığı %99,6 olmakla birlikte %0,03 Ca, %0,04 Na, %0,007 Mg, %0,04 K, %0,002 Al, %0,015 Si ve %0,05 P içermektedir. Elde edilen Li_2CO_3'ın saflığının, sülfürik asit ile yapılan proses sonucu elde edilen Li_2CO_3'ın saflığından çok daha yüksek olduğu ve üründe sülfat içeriğinin olmadığı vurgulanmıştır (Chen ve diğ., 2011).

Yan ve diğ. (2012c) tarafından yapılmış çalışmada lepidolit cevheri kullanılmıştır. Öğütme yapılarak cevherin 150µm'nun altına indirilmektedir. Cevher, %2 Li içeriğine sahiptir. Kavurmada kullanılan katkı maddeleri NaCl ve $CaCl_2$ tuzlarıdır. Kavurma sıcaklığının incelendiği deneyelrde lepidolit:$CaCl_2$ oranı 1:1 oranı kullanılmıştır. DTA-TGA analizlerine gör, belirlen üç tane endotermik pik mevcut olup, 128, 697,98 ve 782ºC'dir. 128ºC sıcaklıktaki pik, kalsiyum klorürün bünyesindeki suyun buharlaşması sonucu olan, 700 ve 782ºC'de oluşan pikler ise cevher ile $CaCl_2$'ün reaksiyona girmesiyle oluşmaktadır. Bu sebeple, kavurma sıcaklıkları 697,98 ile 1000ºC arasındaki sıcaklıklar incelenmiştir. Kavurmanın ardından yapılan su liçi ile lityum çözünme verimleri baz alınarak yapılan optimizasyon deneylerinde 700-800-900 ve 1000ºC kavurma sıcaklıkları 30 dakika kavurma süresi sabit tutularak incelenmiştir. Sabit tutulan liç koşulları ise, katı/sıvı oranı 1:2,5, 60ºC liç sıcaklığı ve 30 dakika liç süresidir. Elde edilen sonuçlara göre, 700 ºC'den 900ºC'ye keskin bir artış mevcut olup, maksimum kazanma verimi 900ºC'de elde edilmiştir. 1000ºC'de ise LiCl buharlaşması %14,84 oranında olmakta ve bu sebeple 900ºC optimum kavurma sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Optimize edilmiş 900ºC kavurma sıcaklığı ve diğer sabit koşullar altında, kavurma süresinin incelendiği deneylerde, 5-30-60-90 dakika kavurma süreleri belirlenmiştir. Elde edilen verimler sırasıyla %21,85, %60,58, %65,69 ve %66,25'tir. En yüksek verim 90 dakika ile elde edilmiş olmasına rağmen 30 dakika, 60 ve 90 dakikalarda LiCl'ün sırasıyla %14,30 ve %20,51 oranında buharlaşmasından ötürü ve bu değerin 30 dakika kavurma süresinde %1 oranında olmasından ötürü optimum süre olarak seçilmiştir. Lepidolit ve katkı maddelerinin oranlarına bakıldığı zaman cevher:NaCl oranı 1:1 olacak şekilde DTA-TGA analizleri yapılmıştır. Endotermik pik noktalarının 773ºC ve 893ºC sıcaklıklar olduğu ve bu noktalarda cevher ile sodyum klorürün tepkimeye girdiği tespit edilmiştir.

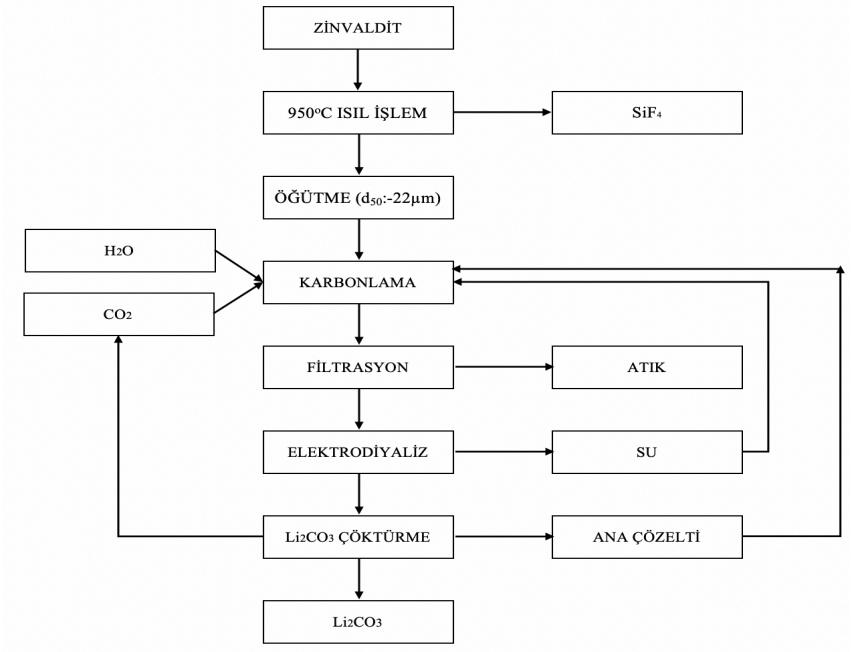
$CaCl_2$:lepidolit oranı 1:2 olduğu zaman, elde edilen ana ürün $LiAlSi_2O_6$, SiO_2, CaF_2, KCl, $CaSiO_3$ ve $CaAl_2Si_2O_8$ içermekte ve lityum çözünme verimi %46,68'dir. Bu oran 1:1'e yükseltildiğinde ise, $LiAlSi_2O_6$ fazı yok olmakta ve lityum çözünme verimi %60,58'e yükselmektedir. NaCl:Lepidolit oranı hem 1:1 hem de 2:1 olduğu durumda oluşan her iki ana ürün NaCl, KCl, $NaAlSi_3O_8$ ve SiO_2 içermekte ve lityum çözünme verimleri sırasıyla %51,15 ve %61,66 olmaktadır. Oranların incelendiği bütün deneyler, daha önce optimize edilmiş kavurma parametreleri ve sabit liç koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda katkı maddelerinin her ikisinin de aynı anda kullanıldığı durumda ise aynı koşullarda, lepidolit:NaCl:$CaCl_2$ oranları 1:0,2:0,8, 1:0,3:0,7, 1:0,4:0,6, 1:0,5:0,5, 1:0,6:0,4, 1:0,7:0,3 ve 1:0,8:0,2 olarak incelenmiştir. En yüksek lityum çözünme verimi 1:0,6:0,4 oranı ile %91,74 olarak elde edilmiştir. Karışımın kavurma sıcaklığı ve süresinin optimizasyonunda 800-820-840-860-880-900^oC sıcaklıklar baz alınmıştır. Süreye bağlı incelenen kavurma sıcaklıkları optimizasyonunda 15 dakikadan 30 dakikaya süre uzadıkça, trendin artan bir eğiliminde olduğu görülmektedir. Ancak 35 dakikadan sonra lityum çözünme verimi düşmektedir. Maksimum çözünme verimi 880^oC kavurma sıcaklığı ve 30 dakika kavurma süresi ile %92,09 olarak elde edilmiştir. Liçten sonra elde edilen katı miktarı ve klorlayıcı kavurma sonucunda uçan lityumun oranlarına bakıldığı zaman, uzun klorlayıcı kavurma süresi ve yüksek kavurma sıcaklığı, verime ve buharlaşma miktarlarına göre tercih edilmeyen bir durum oluşturmaktadır. Liç sıcaklığı ve süresinin optimizasyonunda, lepidolit:NaCl:$CaCl_2$ oranı 1:0,6:0,4, kavurma süresi 30 dakika, sıcaklık 880^oC sabit koşulları altında katı/sıvı oranı 1:2,5 olarak belirlenerek, 30-60-90^oC liç sıcaklıkları, zamana bağlı olarak incelenmiştir. 30^oC'de, liç verimi 10 dakikadan 50 dakikaya süreye bağlı artmakta olup, 60^oC ve 90^oC'de, lityum çözünme verimi 10 dakikadan 30 dakikaya süre arttığında artmakta ve maksimuma ulaşarak sabit kalmaktadır. Bu sebeple optimum sıcaklık ve süre olarak 60^oC ve 30 dakika belirlenmiştir. Katı/sıvı oranı olarak ise 1:5 ve 1:2,5 oranlarında verimler %92,15 ve %92,09 olup, 2,5 oranının altındaki sıvı oranlarında, sıvı oranı düşmeye başladıkça verimin de düşmekte olduğu görülmektedir. Bu sebeple optimum katı/sıvı oranı 1:2,5 olarak seçilmiştir. Nihai elde edilen liç çözeltisinde Li miktarı 3,71 g/L'dir.

Yapılan bir başka çalışmada Almanya-Zivald bölgesinden temin edilen zinvaldit minerali kullanılmıştır. Boyutu, kırma işlemi ile 1mm altına indirilen cevher, kuru manyetik ayırma ile zengeinleştirilmiştir. Konsantre %3,03 Li_2O içermektedir.

Öncelikle, 15 gr zinvaldit konsantresi -500 µm boyutuna indirildikten sonra 950°C'de 3 saat süre ile kalsinasyona tabi tutulmaktadır. Elde edilen d_{50} boyutu <20µm kalsine üründen 13,4 gr kullanılarak otoklav prosesleri gerçekleştirilmiş ve 400 ml su kullanılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı 230°C olmakla birlikte, ısıtma hızı 5°C/dk'dır. Belirlenen reaksiyon sıcaklığına erişildiğinde, CO_2 sisteme verilmekte, 500 devir/dakika karıştırma hızı ve 100 bar basınç altında karıştırılmaktadır. 3 saat reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra, süspansiyon karıştırma yapılmadan 1 bar basınç altında soğumaya tabi tutulmaktadır. Daha sonrasında filtrasyon yapılarak, kek sistemden uzaklaştırılmaktadır. Bu proseste, 150 bar basınç, 150°C reaksiyon sıcaklığı, 24 saat reaksiyon süresi ve zinvaldit konsantresinin d_{50} boyutu -22 µm ve su/katı oranı 50 olduğu koşullarda, ısıl işlem görmemiş zinvaldit konsantresinin lityum taşınma oranı sc-CO_2/H_2O sisteminde yapı bozundurulması ile tipik olarak %3'ü geçmemekle birlikte, aynı koşullar altında sinterlenmiş zinvaldit konsantresi ile lityum taşınma oranı %29'a yükselmektedir. Bu proses esnasında incelenen parametreler, karbonlama süresi, CO_2 basıncı, tane boyutu, karbonlama sıcaklığı ve sıvı/katı oranıdır. Karbonlama süresi olarak 0,12 ile 24 saat arası süreler incelenmiş olup, sabit reaksiyon sıcaklığı 150°C'dir. CO_2 basıncı 150 bar, su/katı oranı 50 ve kullanılan konsantrenin d_{50} boyutu -67 µm'dur. Deney sonuçlarına göre, lityum taşınma oranına göre değerlendirmeler sonucu, 3 saatten uzun reaksiyon süresinin lityum taşınmasına etkisi bulunmadığı görülmektedir. Ancak bütün deney süresinin çok daha fazla olduğu vurgulanmış olup, total sürenin ısıtma ve soğutma sürelerini de içerdiği dile getirilmektedir. Aynı zamanda lityumun taşınma oranı için süre çok önemlidir. 5 dakika reaksiyon süresinde oran %10'un altında iken, 3 saate doğru süre uzadıkça keskin bir artış olduğu gözlemlenmiştir. CO_2 basıncının etkisinin incelendiği deneylerde de reaksiyon süresi optimize edilmiş 3 saat ile bir önceki deney sartları sabit tutularak deneyler gerçekleştirilmiştir. Basıncın etkisi atmosferik basınçta, otoklav prosesinde, su/katı süspansiyonunun içinde, CO_2 gazı kabarcıklandırılarak 150 bar basınca kadar etkisi incelenmiştir. Bu basınç aralığı, CO_2 gaz-su ve süperkritik CO_2-su sistemini de kapsamakta ve 31,130°C olan kritik sıcaklığın ve 72,9 bar kritik basıncın üstündedir. Deneyler, 150°C reaksiyon sıcaklığı, 3 saat reaksiyon süresi, su/katı oranı 50, kalsinenin d_{50} boyutu -67 µm olan sabit koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Lityumun taşınma oranının, 100 bar basıncın üstündeki değerlerde artmakta olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, süperkritik CO_2'in (sc-CO_2) kullanıldığı sistemler, çözücünün çözme özelliğinin, lityum kazanımında pozitif etki

sağlamasından ötürü tercih edilmektedir. Sonuçlar, bu durumu doğrulamakta olup, gaz CO_2 sisteminde 50 bar basınç ile %19, süperkritik CO_2 sisteminde ise 100 bar basınçta %29 lityum taşınma oranı elde edilmiştir. Aynı zamanda, daha önce yapılmış bilimsel çalışmalarda da vurgulanmış olduğu üzere, sc-CO_2 sistemlerde difüzyon artmaktadır ki bu durum kütle transferi için bir avantajdır. Elde edilen değerlere göre, sc-CO_2 sisteminde 100 bar basınçla en yüksek lityum taşınma oranı elde edilmiş olup, optimize edilmiştir. Optimum tane boyutunun değerlendirilmesi için yapılan deneylerde ise, tane boyutu dışındaki parametreler bir önceki deneylerdeki değerlerde olup, sabitlenmiştir ve kalsine ürünün d_{50} boyutu olarak -67, -18, -4,3 µm boyutlarının lityum taşınma oranına etkisi incelenmiştir. Oranlar sırasıyla %29, %41 ve %42'dir. Sonuçlar doğrultusunda tane boyutu düştükçe, taşınma oranı da artmaktadır. CO_2 suda çözünerek H_2CO_3 (karbonik asit) zayıf asiti üretmektedir. Bu sebeple, tane boyutu ve dolayısıyla konsantrenin yüzey alanı çok büyük öneme sahiptir. En ince boyutta, en yüksek taşınma oranı elde edilmesine rağmen, d_{50} boyutu -18 µm olan deney sonucundan %1 fazladır. Bu durum, ekonomiklik açısından, öğütme için gerekli enerji düşünüldüğünde gelire göre çok maliyetli olduğuna karar verilmiştir. Bu sebeple, zinvaldit konsantresinin d_{50} boyutu olarak -4,3 µm yerine, -18 µm boyutu optimum boyut olarak tercih edilmiştir. Karbonlama sıcaklığı optimizasyonunda ise, sc-CO_2 sisteminde, lityum taşınma oranı, 230°C üstündeki sıcaklıklarda çok daha fazla artmakta ve %64'e ulaşmaktadır. Ancak, aynı zamanda, yüksek sıcaklıklar lityum kazanımında keskin bir artış sağlamamaktadır ve 225°C'de %62 lityum taşınma oranı elde edilirken, 270°C'de bu değer %64'tür. Sonuç olarak optimum reaksiyon sıcaklığı 225°C olarak belirlenmiştir. Bir diğer optimizasyon yapılan parametre ise sıvı/katı oranıdır. İncelenen sıvı/sinterlenmiş zinvaldit konsantresi oranı 10:1, 30:1, 50:1 ve 100:1'dir. 10:1 oranında lityum taşınma oranı yaklaşık %35 iken, 100:1 oranında %75 ile en yüksek değer elde edilmiştir. Ancak, çalışmada, bazı anlaşılamamış sebeplerden ötürü yüksek sıvı/katı oranında lityum kazanımının yüksek olduğu ve sıvı fazın hacminin (400 ml) bütün deneylerde sabit olduğu ve hacmi değiştirmenin direkt olarak karıştırma hızına da etki edeceği ve aynı zamanda da gaz fazın hacmine de etki edeceği belirtilmiştir. Su miktarı arttıkça, aynı oranda, otoklav ve filtrasyon birimlerinin yatırım ve işletme maliyetleri de artmaktadır. Bununla birlikte, filtrasyon sonucunda çözeltide düşük lityum içeriğinin mevcut olmasının sonucu, elektrodiyaliz ile çöktürme maliyetleri de artmaktadır. Sonuç olarak, lityum taşınması ile sonraki proses olan elektrodiyalize beslenebilecek uygun sıvı/katı oranı parametresi 30:1 olarak

seçilmiş ve deneyler sonucu bu oranda %57 lityum taşınma oranı elde edilmiştir. Bu sonuca karşın, alternatif bir yöntem olarak, bu sıvı/katı oranında, iki kademe bozundurma yapılarak %57 olan oran, %71'e yükseltilebilmiş olup, nihai liç çözeltisi 305 mg/L Li içermektedir. Li_2CO_3 çöktürülmesinden önce, karbonlama parametrelerine bağlı olarak genelde 200-400 mg/L Li içeren liç çözeltisi, çöktürme için uygun miktarda Li içermek durumundadır. Bu sebeple, çözeltinin lityumca daha konsantre olması için genelde buharlaştırma yapılmaktadır. Ancak, buharlaştırma prosesi, enerji tasarrufu sağlayamamasından ötürü, enerji tasarrufu sağlanabilecek yöntemler araştırmış ve nihai olarak elektrodiyaliz yöntemi bu çalışmada, liç çözeltisini lityumca yoğunlaştırma prosesinde kullanılmıştır. Bu proses ile, lityum gibi tek değerlikli katyonların çoğunluğu daha yüksek değerlikli olan iyonlardan, tek değerlikli katyon değişimi membranları kullanılarak ayrılmıştır. Elde edilen çözelti ise Li^+, K^+ ve Rb^+ açısından zengin olmaktadır. Filtrelenmiş olan $LiHCO_3$ içeren çözelti 266 mg/L Li içermekte iken, bu yöntem ile yoğunlaştırılmış olan çözelti 8480 mg/L Li içermektedir ve 32 kat içerik artmış olmaktadır. Elde edilen yaklaşık 9 mg/L Li içermekte olan çözeltinin sıcaklığı 90-95°C'ye yükseltilmiştir. Böylelikle CO_2 gazı sistemden ayrılmış olmaktadır. Aynı zamanda Li_2CO_3 oluşmaktadır. Çöken Li_2CO_3 filtre edilmektedir ve elde edilen Li_2CO_3'ın saflığı >%99'dur. Li_2CO_3 eldesi için dizayn edilen prosesin akım şeması Şekil 2.23'te verilmiştir (Martin ve diğ., 2017).



Şekil 2.23 : Martin ve diğ. (2017) yaptıkları çalışmadaki proses akım şeması.

Yapılan bir başka çalışmada ise, mekanik aktivasyonun lepidolit konsantresinden lityum ekstraksiyonu üzerine etkisi üzerinedir. Deneylerde kullanılan lepidolit, Portekiz-Gonçalo bölgesinden temin edilmiştir. 500 µm altına boyut indirildikten sonra, ön konsantre kazanımı amacıyla, flotasyona tabi tutulmuştur. Köpürtücü olarak 4 metil-2-pentanol, kollektör olarak da Aeromine 3000C kullanılarak flotasyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen konsantre, %4,20 Li_2O içermektedir. Ön çalışmada testleri Botton ve diğ. (1965)'nin çalışmaları baz alındığında, numunenin öğütülmesi ile boyutun -74 µm'a indirilmesi ile başlamıştır. Daha sonrasında, 165°C'de, 4 saat süre ile, %72 H_2SO_4 ile bozundurma prosesinden sonra su liçi gerçekleştirilmiştir ve %92 Li çözünme verimi elde edilmiştir. Bu çalışmada ise, öğütme disk değirmen ile yapılmış olup, -500 µm olan konsantrenin boyutu, 150 ve 63 µm boyutlarına indirilmiştir. Bu koşullarda ve -500, -150, -63 µm boyutlarında yapılmış deney sonuçlarına göre, prosese besleme boyutu hiç öğütme yapılmadan -500 µm olduğu zaman, neredeyse hiç lityum çözünmemiş olup, -150 ve -63 µm boyutları ile deneyler gerçekleştirildiğinde, sırasıyla %26 ve %40 lityum çözünme verimi elde edildiği görülmektedir. Elde edilen bu verimlerin ise Botton ve diğ. (1965)'in bu koşullarda elde ettikleri değerlere göre düşüktür. Bunun sebebi, kullanılan mineralin türünden veya kimyasal bileşimlerinin farklılığından kaynaklanabildiği şeklinde açıklanmıştır. Sonuçlar doğrultusunda, vurgulanan en önemli sonuç, öğütmenin, lityum kazanımına büyük bir etkisi olduğudur. Farklı öğütme süreleri ile elde edilen numunelere XRD analizi yapılmış olup, analiz sonuçlarından öğütme süresinin çok önemli olduğu analizlerdeki modellerde elde edilen piklerin farklılığı sonucunda görülmüştür. İncelenen öğütme süreleri 1-2-5-10-15-30 ve 45 dakikadır. Öğütme prosesi çok açık bir şekilde, cevher içerisinde bulunan minerallerin mikroyapısını etkilemektedir. Belirlenen öğütme aktivasyon süreleri yapılan deneylerde, reaskiyon sıcaklığı 165°C, 4 saat süre ve asit/konsantre oranı 650 g/kg (650 gr asit/1 kg konsantre) sabit koşulları altında gerçekleştirilmiştir. İncelenen sonuçlar doğrultusunda, lityum çözünme verimi, öğütme süresi arttıkça artan bir trenddedir. Literatürde bir çok kez araştırılmış bir konu olan mekanik aktivasyonun etkilerine örnek çalışmalar mevcuttur. Örnek olarak; bir çalışmada, Mn-karbonatlı bir cevherde, manganezin çözünürlüğünün mekanik aktivasyon ile artmakta olduğu görülmüştür (Yılmaz ve Apaydın, 2014). Bir başka çalışmada ise, mekanik aktivasyon, alunitin dehidrasyon ve desülfasyon sıcaklığını düşürmekte ve alümina ekstraksiyonunu arttırmakta olduğu görülmüştür (Yarkadaş ve Yıldız, 2008). Alkali ortamda ise, kromit cevherinden kromun ekstrakte edilmesini de

arttırmaktadır (Zhang ve diğ., 2010). Aynı zamanda, Achimovicová ve diğ.(2006) tarafından yapılan bir başka çalışmada, kalkopritin mekanik aktivasyonunun, bakırın, sülfürik asit ortamında selektif çözündürülmesine olan etkisi incelenmiştir. Bu çalışmada ise, konsantrenin 10 dakika mekanik aktivasyona tabi tutulduktan sonra, 4 saat asit ile bozundurma ve ardından 4 saat su liçi prosesinin uygulanması ile %82 lityum çözünme verimi 30 dakika aktivasyon süresi ile ise %87 lityum çözünme verimi elde edilmiştir. Ancak, 45 dakika aktivasyon süresi ile verim %77'ye düşmektedir. Bunun sebebi ise, ince boyutlıu tanelerin tekrardan birleşerek tane boyutunun artması ile ilişkilendirilmiştir. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, yapılan ön çalışmalarda, yüksek sıcaklıklarda yapılan kavurma prosesi yerine daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilen bu proses dizaynı da yüksek lityum çözünme verimi sağlamaktadır. Asit ile bozundurmada ise sıcaklığın lityum çözünmesine etkisi incelendiğinde ise, aktivasyon süresi 15 dakika olarak seçilmiş, diğer parametreler ise sabit tutulmuştur. Sonuçlara bakıldığı zaman, sıcaklık arttıkça, ekstraksiyonun da arttığı görülmektedir. 50^{o}C gibi düşük sıcaklıkla yapılan bozundurma ile bile %71 lityum kazanma verimi elde edilmiştir. Sıcaklık 165^{o}C ve 200^{o}C iken, yaklaşık aynı ekstraksiyon değerleri elde edilmiş olup, bu değer %84'tür. Ancak 100^{o}C'nin altındaki sıcaklıklarda önemli değerlerde Li ekstraksiyonları görülmüş ve bu değerler, yapılan asit reaksiyonu, asit ile bozundurmayı takiben su liçi olarak dizayn edilmiş proses yerine direkt olarak asit liçi de yapılabilir durumu yaratmıştır. Bu sonuçlara göre, 50^{o}C ve 90^{o}C sıcaklıklarda, deneyler, hem tek kademe asit liçi yapılarak hem de 4 saat asit ile bozundurma ile aynı sıcaklıkta yapılacak şekilde gerçekleştirilmiştir. 50^{o}C'de asit liçi ile %35 lityum ekstraksiyonu elde edilirken, asit ile bozundurma-su liçi yapılan proseste ise %70 lityum çözünme verimi elde edilmiştir. Liç sıcaklığı 90^{o}C'ye çıkarıldığında ise lityum kazanımı %74'e yükselmiştir. 90^{o}C'de her iki proses yapılmış olmasına rağmen, lityum çözünme veriminde çok az bir artış söz konusu olarak %80'e yükselmiştir. Bu sonuçlar doğrultusunda, asit ile bozundurma ve su liçi yapılmadan, direkt olarak tek kademe asit liçi yapıldığında verimlerin daha düşük olmasının sebebi liçte, asitin su ile seyreltilmiş olmasından ötürü, taneleri toplayan asit konsantrasyonunun düşük ve yetersiz kalmasından kaynaklanmaktadır. Ancak sıcaklık da önemli bir faktör durumundadır. Asit ile bozundurma süresinin etkisinin incelendiği deneylerde ise, sıcaklık olarak 165^{o}C ve 200^{o}C'de neredeyse aynı sonuçlar elde edilmesinden ötürü 135^{o}C-200^{o}C'de, 0,25 ve 4 saat için deneyler gerçekleştirilmiştir. Diğer deneylerdeki gibi koşullar sabit tutulmuştur. Sonuçlarda görüldüğü gibi, 135^{o}C'de bozundurma

işleminde sürenin etkisi olmadığı ve her iki sürede de %81-82 lityum kazanma verimi elde edildiği görülmüştür. 200^{o}C'de bozundurma prosesi uygulandığında ise, 0,25 saat ile %82 verim elde edilirken, çok az bir artışla, 4 saatte %84 verim elde edilmiştir. Asit/konsantre oranına gelindiğinde ise, 325 gr H_2SO_4 (%98) / 1 kg konsantre ile proseste kullanıldığında, ekstraksiyon %68 olarak elde edilmiştir. Bu oran iki katına yükseltilip 659 g/kg olarak uygulandığında ise verim %84'e yükselmektedir. Oran, bir kez daha iki katına çıkarılıp, 1300 g/kg olarak belirlendiğinde ise lityum çözünme verimi %88'e ulaşmaktadır. İki farklı oran sonucu, %84 ve %88 verimleri dikkate alındığında, aralarında düşük fark olması sebebi ile ve asit sarfiyatının 1300 g/kg oranında çok olması sebebi ile 650 g/kg oranı optimum olarak belirlenmiştir. Deneyler 15 dakika aktivasyon süresi, bozundurma sıcaklığı ve süresi olarak 165^{o}C ve 4 saat koşulları altında gerçekleştirilmiştir. Su liçi süresinin incelendiği deneylerde ise, konsantre farklı aktivasyon süreleri ile aktive edilmiştir. Elde edilen bütün konsantreler, belirlenen optimum koşullarda asit ile bozundurma prosesine tabi tutulmuş ve katı/sıvı oranı 1:10, liç sıcaklığı 80^{o}C olan liç koşulları altında, 15 dakika, 1 saat, 2 saat ve 4 saat liç süreleri incelenmiştir. Daha önce de kanıtlanmış olarak, yüksek lityum ekstraksiyon verimleri 5 dakika üzerindeki aktivasyon süreleri sonucu elde edilmiştir. Liç süreleri açısından, bütün aktivasyon sürelerinde, 15 dakikadan 4 saate süre yükseltildiğinde, çok az verim farklılıkları görülmüştür. 30 dakika süre sonucunda aktive edilmiş konsantre için, 15 dakika liç süresi ile %82, 4 saat liç süresi ile %87 lityum çözünme verimi elde edilmiştir. Bu durum, lityum bileşiklerinin bozundurma ile suda kolayca çözünebildiğini ve sonuç olarak da bu durumun düşük enerji harcanması için önemli ve tercih edilen bir durum olduğu vurgulanmıştır (Vieceli ve diğ., 2017).

2.7.4 Kullanılmış pillerden tekrardan lityum bileşiklerinin kazanımı

Kullanılmış ve bitmiş piller ile yapılan çalışmalardan biri ise, bitmiş Li/MnO_2 bataryalarından ve atık sulardan geri dönüşüm niteliğinde lityumun tekrar kazanılmasıdır. Çalışmanın amacı, bitmiş birincil Li/MnO_2 bataryalarından ve sıvı kauçuk üretiminde ortaya çıkan lityum içeren alkali atık sulardan Li_2CO_3 eldesidir. Birincil Li/MnO_2 bataryalarda, anot olarak metal lityum, katot olarak da MnO_2 kullanılmaktadır. Amaç bu iki malzemeyi ayrı ayrı kazanmaktır. Bitmiş batarya, 450-750^{o}C sıcaklıklarda 1 saat kavurma süresi ile ısıl işleme tabi tutulmaktadır. Bu işlem ile, zehirli uçucu metaller ve organik bileşikler uzaklaştırılmış olmaktadır. Kavurma

sıcaklığına bağlı olarak, kalsine ürün %47-55 aralığında Mn ve %4,3-5,5 aralığında Li içermektedir. Bu içeriklerin yanı sıra az miktarda da Fe, Zn, Ni, Na ve Cr içeriği de mevcuttur. 550^{o}C üzerindeki sıcaklıklarda kalsine içerisindeki lityum buharlaşmaktadır. XRD analizlerine göre manganozit (MnO) ve zabuyelit (Li_2CO_3) olarak, kalsine iki dominant faz içermektedir. Optimum kavurma sıcaklığının incelendiği deneylerde, kavurma süresi ve sıcaklık değişken parametre olarak belirlenmiş olmakla birlikte, sıvı/katı oranı 25:1 oranında tutulmuştur. Deneylerde, 550, 650 ve 750^{o}C kavurma sıcaklıklarının, neredeyse aynı lityum çözünme verimi sağladığı ve verimlerin aynı trendi izlemiş olduğu görülmekte olup, 20 dakika kavurma süresinin yeterli olduğu belirtilmiştir. Ancak 450^{o}C'de yapılan kavurma sonucu, kalsine ürün hala daha $LiMnO_2$ içermekte olmasından ötürü, kavurma ardından yapılan çözündürme deneylerinde, diğer sıcaklıklarda elde edilen verimlere ulaşılabilmesi için daha uzun kavurma süresinin bu sıcaklıkta uygulanması gerekmektedir. Maksimum çözünme verimi 650^{o}C kavurma sıcaklığı ile elde edilmiş olup, yaklaşık %80'dir. Kalsinasyon sıcaklığına bağlı olarak, liç atığı %0,7-1,3 Li, %60-70 Mn ve %7-10 C içermektedir. 650^{o}C'de elde edilen ve sıvı/katı oranı 20:1 oranında çözündürme prosesi sonucunda, Li_2CO_3'ın su içerisindeki çözünürlüğü sınırlı olmasından ötürü sıvı/katı oranı 30:1 oranına çıkarılmış ancak bu artış pozitif yönde verime etki etmemiştir. Nihai olarak 25:1 oranında, 2 L hacimli beherde, oda sıcaklığında ve 1-3 saat aralığında yapılmış liç deneyleri sonucunda, liç çözeltisi 1,31 g/L Li içermektedir. Suyun buharlaştırılması ile Li_2CO_3'ın çöktürülmesi amaçlanmıştır. Suyun hacminin %95'i buharlaştırıldığında %99,5 saflıkta Li_2CO_3 elde edilmektedir. Bunun yanı sıra, saflaştırma esnasında, buharlaştırılmış organik bileşik içeren atık sulardan Li_2CO_3 kazanımı ise, atık sular 6 g/L Li içermektedir. Damıtma yapılarak, uçucu organik bileşikler çöktürülür ve sistem uzaklaştırılırlar. Ardından lityumun, LiOH formunda bulunduğu çözelti lityumca zengin hale gelmiş olup, 12-13 g/L Li içeriğine sahip olmaktadır. Karbonatlı forma getirilebilmesi için, sisteme CO_2 verilerek karbonlama 40^{o}C'de 120 dakika boyunca uygulanmaktadır. $LiHCO_3$ içeren çözelti ardından, 3 saat boyunca ısıtılarak, sıcaklığı 95^{o}C'ye çıkarılmakta ve Li_2CO_3 formunda lityum çöktürülmektedir. Bu proses ardından filtrasyon ve kurutma sonucunda nihai olarak %99,7 saflıkta Li_2CO_3 elde edilmiş olmaktadır (Jandová ve diğ., 2012).

Zhao ve diğ. (2019) yaptıkları çalışmadan ise, lityum-iyon pillerin katot hurdasına geri dönüşüm niteliğinde liç prosesi uygulanmış ve çözündürme işleminden sonra bütün empüriteler uzaklaştırılarak, lityum karbonatın belirli yöntemlerle çöktürülmesini araştırmışlardır. Başlangıçta çözelti 10 g/L lityum konsantrasyonuna sahiptir. Ultrason uygulanarak çöktürme yapılan çalışmada, incelenen parametreler, çöktürücü tipi, sodyumun lityuma molar oranı, reaksiyon sıcaklığı, ultrason gücü ve başlangıç lityum konsantrasyonudur. Ultrason ve klasik Na_2CO_3 ile çöktürme karşılaştırıldığında, Na_2CO_3 kullanılarak çöktürme yapıldığında proses iki adımdan oluşmaktadır. Sodyum karbonat çözünür ve karbonat iyonları ayrılır, ardından serbest kalan karbonat iyonları ile çözeltide var olan Li^+ iyonları birleşerek, lityum karbonat oluşturur ve çöker. Çökme ve çözünme kimyasal eşitliğe bağlı olmakla birlikte, aynı zamanda çözünürlük sabitine de (Ksp) bağlıdır. Çökme, ancak süperdoygunluk (S) 1'den büyük ise gerçekleşmektedir. Süperdoygunluk ise aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir.

$$S = \frac{Qc}{Ksp} = \frac{(Li^+)^2 \times (CO_3^{2-})}{[Li^+]^2 \times [CO_3^{2-}]} \quad (2.1)$$

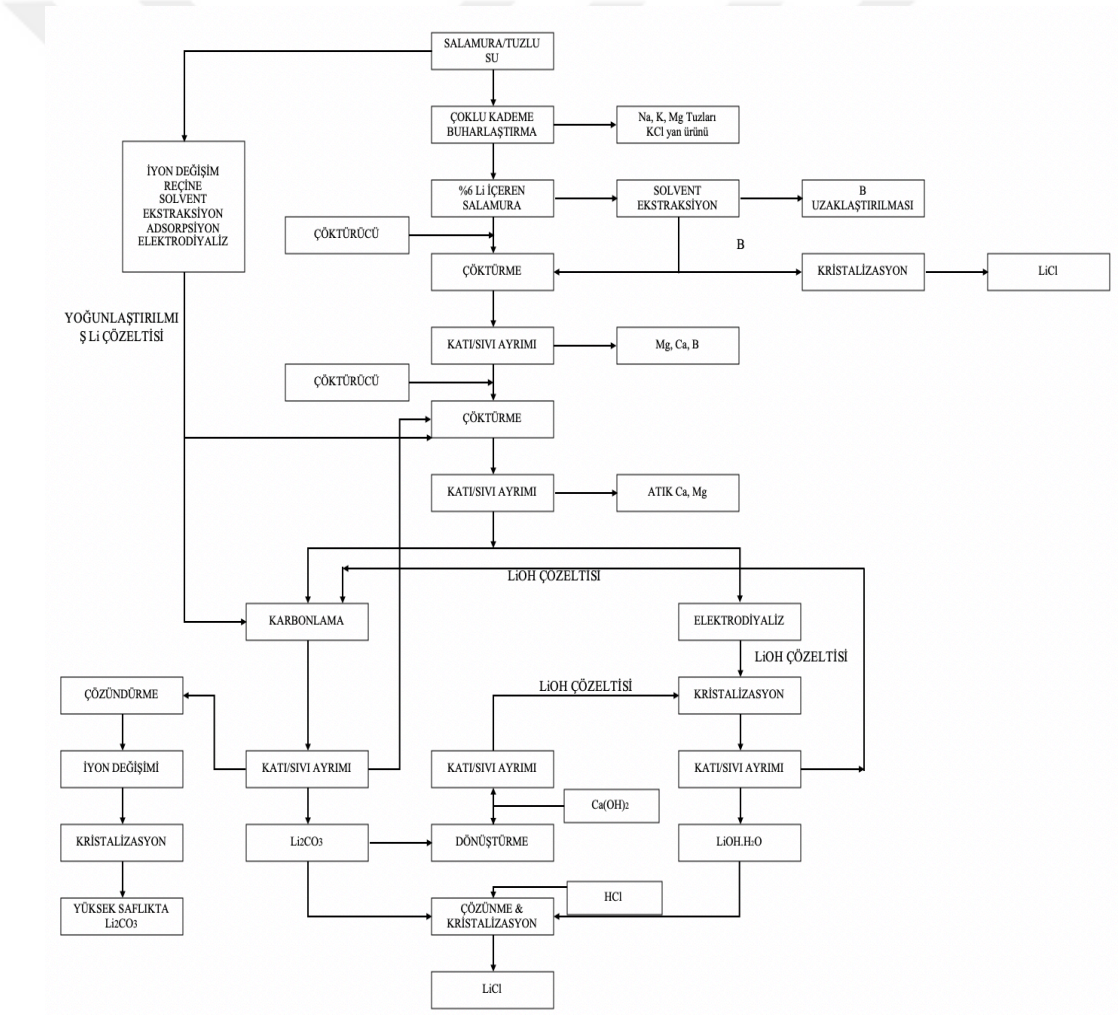
Bu denklemde Qc, lityum karbonatın iyon ürünleri (mol/l), Ksp ise lityum karbonatın çözünürlüğüdür (mol/L). Eğer S değeri 1'den büyük ise çökme gerçekleşmekte, S değeri 1'eşit ise ne çökme ne de çözünme gerçekleşmekte ve kimyasal reaksiyon dengede anlamına gelmekte ve eğer S değeri 1'den küçük ise, çözelti doymuş olmamakla birlikte, Li_2CO_3 çökmemektedir. Ultrason ise, süperdoygun bir çözeltinin sadece kristalleşmesi için değil, aynı zamanda, ürünün tane dağılımını da etkilemektedir. Bu sebeple, ultrasonun lityum kazanımına ve Li_2CO_3'ın saflığına olan etkisinin incelenmesi amacıyla katı Na_2CO_3 kullanımı, Na^+:Li^+ oranı 1, reaksiyon sıcaklığı 343 ^oK, reaksiyon süresi 35 dakika ve ultrason gücü 150W olarak belirlenen parametreler altında deney gerçekleştirilmiştir. Deney aynı zamanda, bir çok farklı lityum konsantrasyonunda gerçekleştirilmiş olup, konsantrasyonlar 5-10-15-20-25 g/L'dir. Deney serisi, ultrason varlığında ve yokluğunda yapılarak karşılaştırma yapılmıştır. Teorik olarak çözünme değerleri baz alınarak, hem ultrason hem de sadece karıştırılarak yapılan deneylerde, ultrason kullanıldığında lityum çökme verimi daha yüksek olup, teorik değerlere daha yakın olduğu gözlemlenmiştir. Çökme verimi, başlangıçtaki lityum konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. Bunun sebebi ise Li_2CO_3'ın S değeri, başlangıç konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. 20 g/L'nin üstündeki lityum

konsantrasyonu ile karıştırma yapılarak, %80'in üzerinde verim elde edilmiştir. Bunun yanı sıra, ultrason kullanıldığı zaman %80'in üzerinde verim 10 g/L lityum konsantrasyonu ile başlayarak elde edilmektedir. Bu durumda, ultrason kullanımının düşük konsantrasyonlarda yüksek verim sağlaması, daha hızlı kristallenme sağladığını göstermektedir. Bunun yanı sıra, elde edilen Li_2CO_3'ın saflığına bakıldığı zaman, ultrason kullanıldığında, karıştırma ile çöktürmeye nazaran daha yüksek saflıkta Li_2CO_3 elde edildiği görülmektedir. Aynı zamanda, tek kademe çöktürmede enmdüstriyel kalitede Li_2CO_3 eldesi, ultrason kullanımı ile sağlanmaktadır. Ultrason kullanılmadan, tek kademe çöktürme ile bu kalitede lityum karbonat elde edilmesi olanaksızdır. Ultrasonun ikinci etkisi olarak da, şekil modifikasyonu ve aglomerasyonu önlemesi ile çöken Li_2CO_3'ın tane boyutunu düşürmektedir. Ultrason ile yapılan deneylerde, incelenen ilk parametre, kullanılan Na_2CO_3'ın tipidir. Başlangıç lityum konsantrasyonu 10 g/L, ultrason gücü 150 W, Na^+:Li^+ oranı 1, 343 ^oK reaksiyon sıcaklığı ve 35 dakika reaksiyon süresi olarak belirlenmiş sabit koşullar altında, katı Na_2CO_3 ve konsnatrasyonu 4,5 M olan Na_2CO_3 çözeltisinden 16 ml kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Her iki kullanım şekli ile elde edilen lityum karbonatın saflıkları arasında bir fark olmayıp, çökme verimlerine bakıldığında ise, katı Na_2CO_3 kullanımı ile %80 verim elde edilirken, çözelti halinde kullanılan Na_2CO_3 ile %70 çökme verimi elde edilmiştir. Sonuç olarak, optimum koşul olarak katı Na_2CO_3 kullanımı seçilmiştir. Bir başka incelenen parametre ise uygulanan ultrason gücünün etkisidir. Sabit koşullar, bir önceki deneyle aynı tutulmuş olup, incelenen ultrason güçleri 90-150-180-240-300 W'tır. Li_2CO_3'ın saflığı 90 W'a kadar artarak maksimuma ulaşmış ve artan güç değerlerine karşın sabit bir trend izlemiştir. Çökme verimlerine bakıldığı zaman, 150 W'a kadar keskin bir artış gözlenmekte ancak 150W'tan sonra 300W'a kadar az bir artış sergilemiştir. Bu sebeple optimum koşul olarak 150W seçilmiştir. Sodyum:lityum molar oranları incelendiği zaman, diğer parametreler aynı olarak sabit tutulmuş, oran olarak ise 1:1-1,1:1-1,2:1-1,3:1-1,4:1 oranları incelenmiştir. Deney sonuçlarına göre, 1 oranında en yüksek saflık elde edilmekte ve oran arttıkça saflık derecesi düşmektedir. Verim ise oran 1:1 oranında başlayarak arttığı zaman, doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Ancak verim 1:1 oranında da yeterli olmasından ötürü, saflığın yüksek olması amaçlanmış ve 1:1 oranı optimum olarak belirlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı olarak ise, 272-373^oK sıcaklıkları arasında incelenmiş ve sıcaklık arttıkça Li_2CO_3'ın çözünürlüğü düşmekte olduğu için,

çökme verimi sıcaklık arttıkça artmaktadır. Yapılan deneylerin sonuçlarına göre, 353^{o}K sıcaklık ile %82,62 çökme verimi ile %99,01 saflıkta Li_2CO_3 elde edilmiştir.

2.7.5 Salamuralardan üretim

Düşük işletme maliyetleri olması sebebi ile, lityum kmyasalları genel olarak, salamuralardan veya tuz göllerinden üretilmektedir. Genelde 600-1500ppm arasında lityum konsantrasyonlarına sahip tuzlu sulardan üretim yapan başlıca şirketler, Almanya'da Chemetall, Amerika'da FMC ve Şili'de SQM'dir. Genel olarak salamauralardan üretim proses dizaynı Şekil 2.24'te verilmiştir ve üretim yapılan bölgelerde üretimi yapılan lityum bileşikleri, saflıkları ve yöntemler Çizelge 2.16'da verilmiştir (Tran ve Luong, 2015).



Şekil 2.24 : Salamura veya tuzlu sulardan lityum bileşiklerinin üretiminin genel akım şeması.

Çizelge 2.16 : Bölgesel olarak üretimi yapılan lityum bileşikleri, saflıkları ve üretim yöntemleri.

Salamura	Teknik/Çöktürücü	Çöken	Nihai Ürün-Saflığı
Salar de Atacama	Güneş Buh.	Na, K, Mg tuzları	Li_2CO_3-%99,2
	Na_2CO_3	$MgCO_3$	
	$Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$, $CaCO_3$	
	$CaCl_2$	$CaSO_4.2H_2O$	Li_2CO_3-%99,57
	Güneş Buh.	Belirtilmemiş	
	Belirtilmemiş	Mg ve Ca	
	$CaCl_2$	Jips	LiCl-%99,9
	Güneş Buh.	Na, K, Mg tuzları	
Salar de Cauchari	Güneş Buh.-Soğutma	NaCl, $Na_2SO_4.10H_2O$	Li_2CO_3-%99,5
	$CaO+CaCl_2$	$Mg(OH)_2$, jips, NaCl	
	Güneş Buh.	K, SO_4, borat tuzları	
	$CaO+Na_2CO_3$	$Mg(OH)_2$, $CaCO_3$	Li_2CO_3-%99,57
Salar de Olaroz	Kireç sütü	$Mg(OH)_2$, $CaSO_4$	Li_2CO_3-%99,91
	Güneş Buh.	Belirtilmemiş	
Salar de Uyuni	Kireç	$Mg(OH)_2$, $CaSO_4.2H_2O$, adsorplanmış B	Li_2CO_3-%99,55
	$Na_2C_2O_4$	Ca, Mg Oksalat	
Salar del Rincon	$Ca(OH)_2$, Na_2SO_4, NaOH	Mg, Ca, B	Li_2CO_3, LiCl > %99
	Buh. Na_2CO_3	Belirtilmemiş $CaCO_3$	
Clayton Vadisi	Güneş Buh.+CaO	NaCl, KCl, $Mg(OH)_2$	LiCl
	$CaO+CaCl_2$	$Mg(OH)_2$, $CaSO_4.2H_2O$, $CaB_2O_4.6H_2O$	
	Güneş Buh.+pH ayarlaması	NaCl, KCl, $Mg(OH)_2$, $CaSO_4.2H_2O$	
Şili Salamuraları	Güneş Buh.+kireç	LiCl, $MgCl_2.7H_2O$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$	Li_2CO_3-%99,59
	Soğutma-Buh.	NaCl, KCl, $MgSO_4.7H_2O$, $KMgCl_3.6H_2O$	$Li_2SO_4.H_2O$- %92
	$MgSO_4$. $K_2SO_4.6H_2O$	$CaSO_4.2H_2O$, $MgCl_2.KCl.6H_2O$	Li_2CO_3
	$Na_2SO_4+Na_2CO_3$	$BaSO_4$, $SrCO_3$, $CaCO_3$, $MgCO_3$	
	Buharlaştırma $CaCl_2$	Na, K, Mg tuzları Jips	Li_2CO_3-%99,7

Çizelge 2.16 (devamı): Bölgesel olarak üretimi yapılan lityum bileşikleri, saflıkları, üretim yöntemleri.

	Buharlaştırma Güneş buh.+kireç	Belirtilmemiş NaCl, KCl, $Mg(OH)_2$	$LiOH.H_2O$, Li_2CO_3, LiCl
	LiOH, Li_2CO_3	$Mg(OH)_2$, $CaCO_3$	
	Na_2CO_3 ya da Na_2CO_3+CaO ya da geri döndürülen çözelti	$Mg(CO_3)_2$, $Mg(OH)_2$, $CaCO_3$	$LiOH.H_2O$, Li_2CO_3, LiCl-%99,4-99,995
	Kireç ve Al klorür	$Fe(OH)_3$, $Mn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Zn(OH)_2$	LiCl-%99,9
	Na_2CO_3	$MgCO_3$, $CaCO_3$, Li_2CO_3	Li_2CO_3

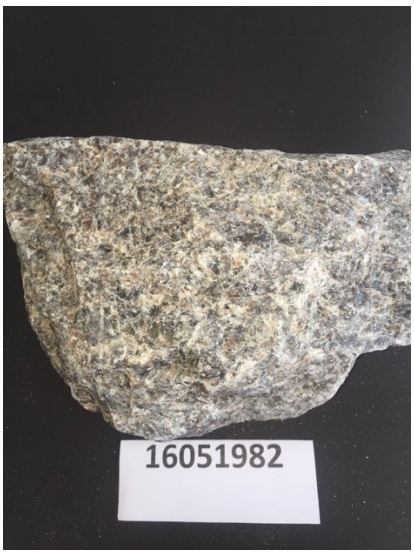
3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan cevher, BS YATIRIM AŞ.'ye ait Kırşehir İli'nden temin edilmiş nefelinli siyenittir. Şekil 3.1'de cevher yatağının bulunduğu bölge harita üzerinde gösterilirken, Şekil 3.2'de ise bölgeden alınan temsili numunenin fotoğrafı verilmiştir (Url-22).



Şekil 3.1 : Cevherin bulunduğu bölgenin harita üzerindeki gösterimi.



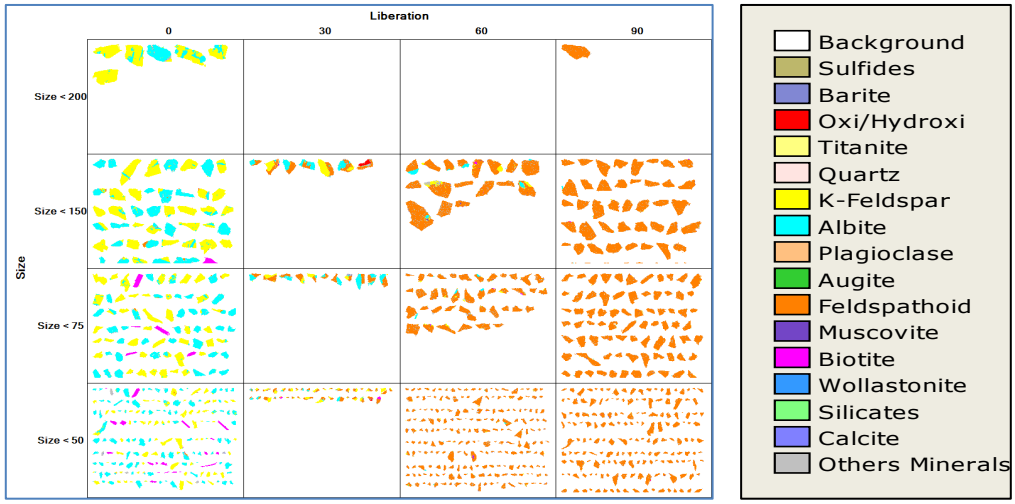
Şekil 3.2 : Bölgeden alınan temsili numune.

Çizelge 3.1'de ARGETEST tarafından yapılan kimyasal analiz sonucu, numunenin elementel içerikleri verilmiştir.

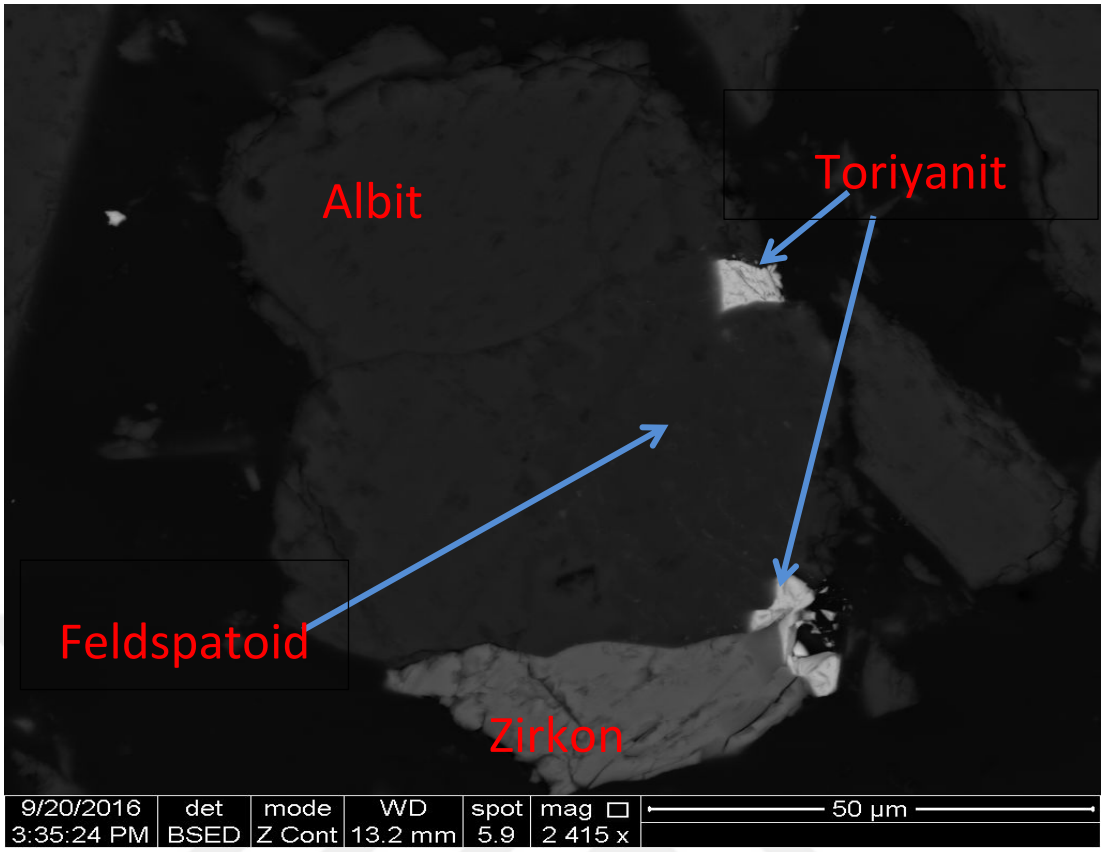
Çizelge 3.1 : Kimyasal analiz ve elemental içerikler.

Bileşik	İçerik, %	Element	İçerik, ppm	Element	İçerik, ppm
Na_2O	9,63	Sc	<1	Rb	359,6
MgO	0,10	V	5,35	Ag	<0,15
Al_2O_3	19,14	Cr	86,87	Ba	137,9
K_2O	5,36	Mn	486,8	Bi	<5
CaO	1,32	Co	<1	Cd	0,6
Fe_2O_3	0,72	Ni	2,99	La	27,95
TiO_2	0,035	Cu	12,35	Mo	<1
P_2O_5	0,043	Zn	183,4	Pb	194,3
Element	İçerik, ppm	Ga	23,78	Sb	11,41
Li	216,3	As	1,48	Sn	6,23
Be	6,02	Se	5,17	Sr	243,1
Element	İçerik, ppm	Element	İçerik, %	Element	İçerik, %
Hf	<1	Cs	<5	Ce	23,78
Ta	<1	Te	<1	Nb	11,18
Tb	<1	Th	<2	In	<5
Yb	<1	Tl	5,34		
Lu	<5	W	<5		
U	<1	Zr	61,86		

Cevherin mineralojik özelliklerinin belirlenmesinde ise, FEI MLA 650F cihazı ile modal mineraloji analizi, Bruker 5010 SDD cihazı ile de SEM (Scanning Electron Microscope) destekli görüntü (BSE – back-scattered electron) ve EDS (Energy Dispersive Spectrometry) analizleri yapılmıştır. Şekil 3.3'te numunenin görüntü analizi ve Şekil 3.4'te numuneye ait BSE görüntüleri verilmiştir.



Şekil 3.3 : Numunenin görüntü analizleri.



Şekil 3.4 : Numunenin BSE görüntüleri.

Modal mineraloji analizi, Bruker 5010 SDD cihazı ile de SEM (Scanning Electron Microscope) destekli görüntü (BSE – back-scattered electron) ve EDS (Energy Dispersive Spectrometry) analizlerinin sonucunda numunelerin mineralleri ve içerikleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2 : Modal mineraloji sonucu numune içerisinde bulunan mineraller ve içerikleri.

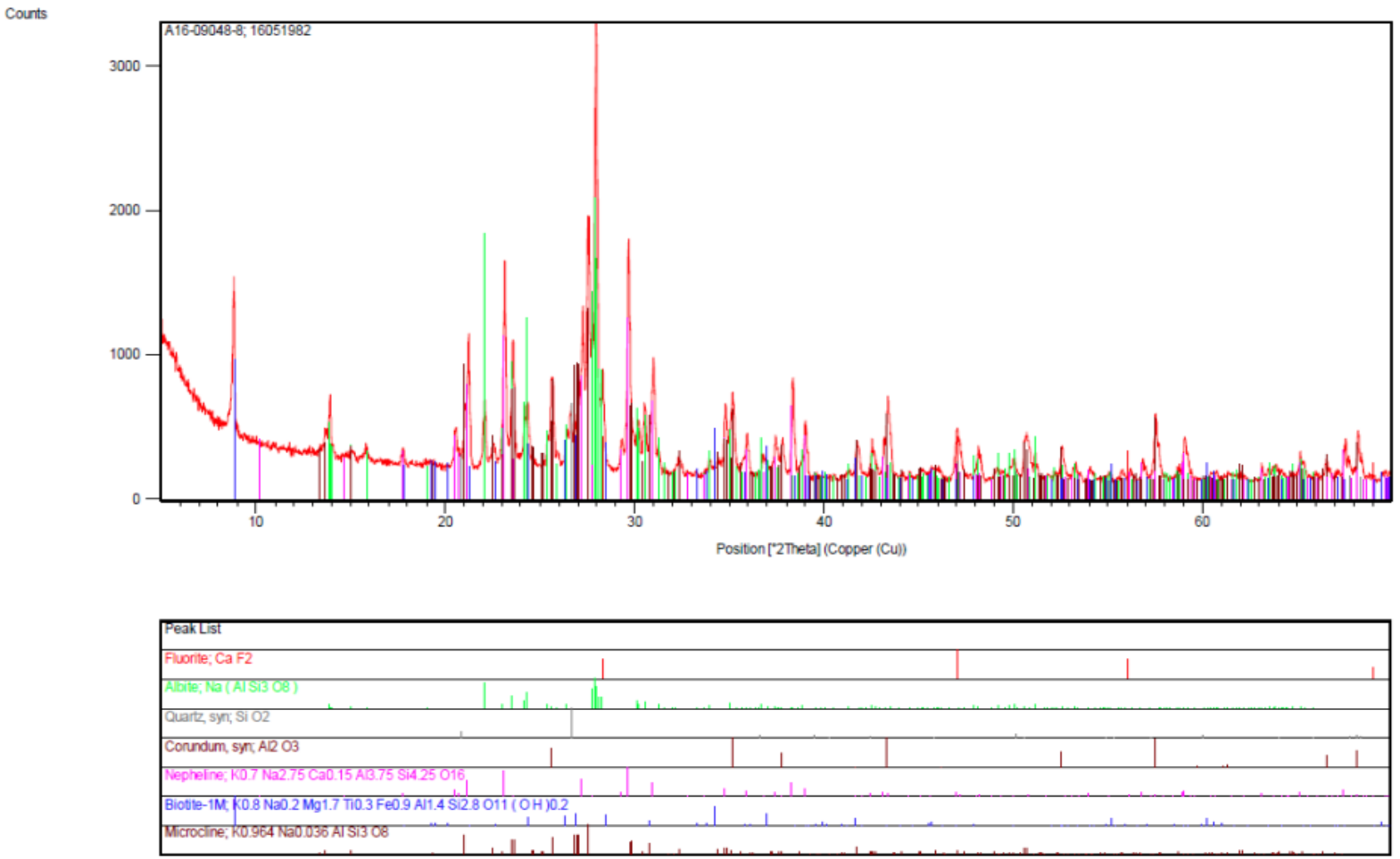
Mineral Tipi	Mineral	İçerik, %
Sülfürler/Sülfatlar	Kalkopirit	n.d
	Molibdenit	n.d
	Pirit	<0,01
	Sfalerit	0,02
	Galen	0,03
	Barit	<0,01
Oksitler/Hidroksitler	Hematit	0,13
	Götit	0,09
	İlmenit	n.d
	Rutil	n.d
	Ca-Ti-Nb oksit	n.d

Çizelge 3.2 (devamı): Modal mineraloji sonucu numune içerisinde bulunan mineraller ve içerikleri.

Silikatlar	Titanit	n.d
	Kuvars	0,08
	K-Felspat	29,72
	Albit	28,85
	Plajiyoklas	0,05
	Öjit	<0,01
	Garnet	n.d
	Feldspatoid	35,42
	Amfibol	n.d
	Muskovit	0,34
	Biyotit	2,71
	Vollastonit	0,04
	Klinoklar	<0,01
	Si-Al Killer	0,43
	Zirkon	<0,01
	Apatit	n.d
	Bastnasit	n.d
	Florit	1,44
	Kalsit	0,23
Karışık/Sınıflandırılmamış	Düşük oranlı	<0,01
	Diğer	0,43
	Toplam	100

nd*: tespit edilememiş.

Numunenin X-Işını Difraksiyon (XRD) analizinin yapılması için öncelikle, numune içine X-ışını amorf içeriğini tespit etmek için korund karıştırılarak öğütülmüştür. X-Işını Difraksiyon analizleri Cu X-Işını kaynaklı Panalytical X'Pert Pro difraktometresi ile gerçekleştirilmiştir. Mineral tanımlamaları için PDF4/Minerals ICDD veri tabanı yazılımı kullanılmıştır. Kristalin mineral fazlarının oranları Rietveld yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. Şekil 3.5'te numunenin XRD eğrisi verilmektedir. Çizelge 3.3'te XRD analizi sonucu tespit edilen mineral fazları verilmektedir.

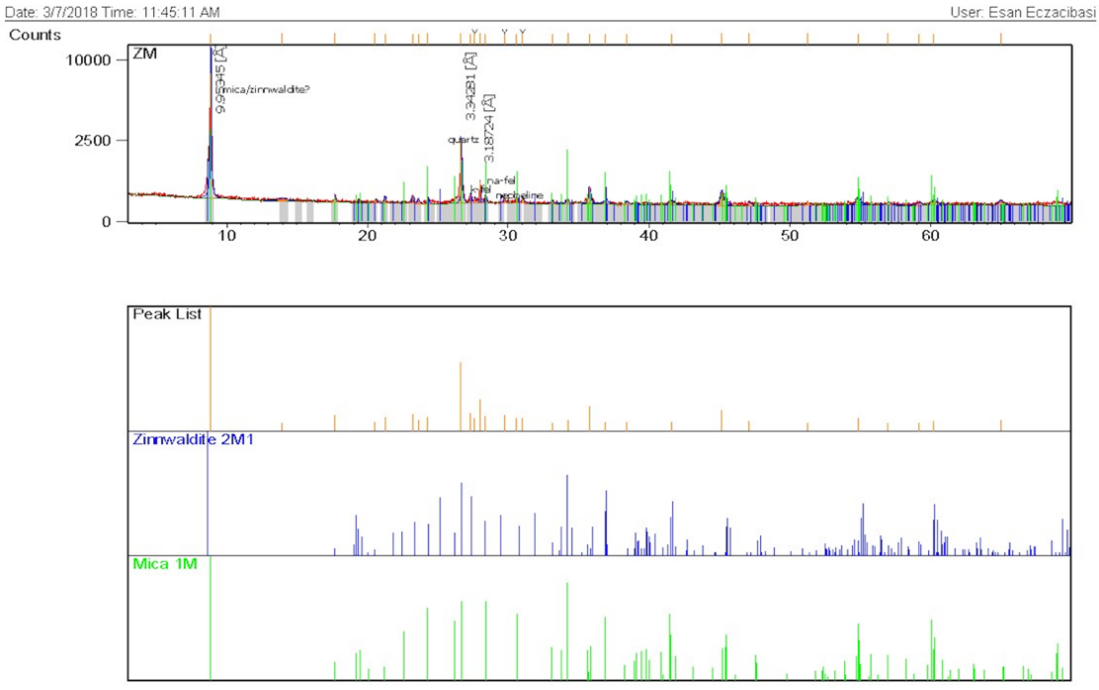


Şekil 3.5 : Numunenin XRD eğrisi.

Çizelge 3.3 : XRD analizi sonucu numunede tespit edilen mineral fazları.

Mineral	Miktar, %
Albit	33,7
K-Feldpsat	22,3
Nefelin	38,7
Vollastonit	n.d
Öjit	n.d
Muskovit/illit	n.d
Biyotit	2,5
Kuvars	1,4
Garnet	n.d
Kalsit	n.d
Florit	1,4

Yapılmış literatür araştırmaları sonucu, lityumun mikalarla birlikte bulunduğu, özellikle de biyotit minerali ile birlikte bulunduğu bilinmektedir. Biyotit ile birlikte bulunan lityum minerali ise zinvaldittir. Aynı zamanda lityumlu mika olarak da geçmektedir. Bu sebeple, bu durumun kesin tespiti için, kuru manyetik ayırma yapılarak, manyetik olan ürüne XRD analizi ESAN-Eczacıbaşı AŞ. tarafından gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.6'da elde edilen manyetik ürünün XRD eğrisi verilmiştir. Eğride elde edilen sonuçlara göre, demirli mika olan biyotit ile lityumlu mika olan zinvalditin aynı pikleri vermiş olduğu görülmektedir. Bu sebeple, biyotit ile zinvalditin birlikte hareket etmekte olduğu gösterilmektedir.

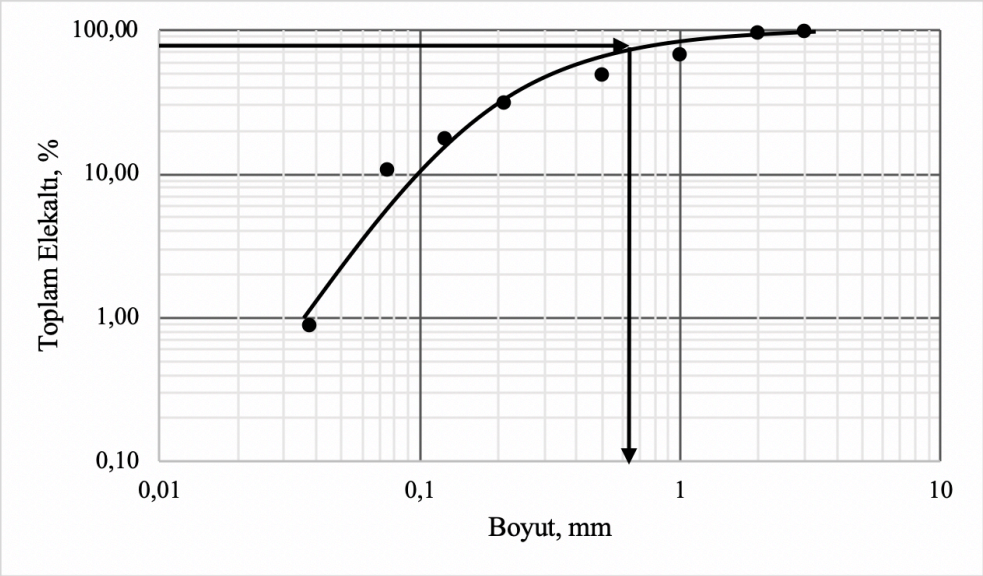


Şekil 3.6 : Manyetik ürün XRD eğrisi.

Deneysel çalışmalarda kullanılacak malzemenin hazırlanması amacıyla, BS Yatırım A.Ş. ait Kırşehir Nefelinli Siyenit İşletmesinden numune 60 kg miktarında tamamı 2 mm'nin altına kırılmış bir şekilde gönderilmiştir. Tamamı 2 mm'nin altına kırılan tuvenan cevherden zenginleştirme amaçlı deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere temsili numuneler alınarak tmamaı 212 µm altına öğütülmüştür. Tamamı 2 mm'nin altında olan numunenin boyut dağılımları ve fraksiyonlara göre lityum içerikleri Çizelge 3.4'te verilmekte olup, elekaltı eğrisi Şekil 3.7'de verilmektedir.

Çizelge 3.4 : Tamamı 2 mm'nin altına kırılmış numunenin elekaltı tablosu.

Boyut, mm	Miktar, %	∑ EA, %	Li, ppm
+2	1,36	100,00	200
-2+1	29,70	98,64	180
-1+0,5	19,55	68,94	190
-0,5+0,212	17,73	49,39	200
-0,212+0,125	13,79	31,66	240
-0,125+0,075	6,97	17,87	250
-0,075+0,038	10,00	10,90	170
-0,038	0,91	0,90	160
Toplam	10,00		197,97

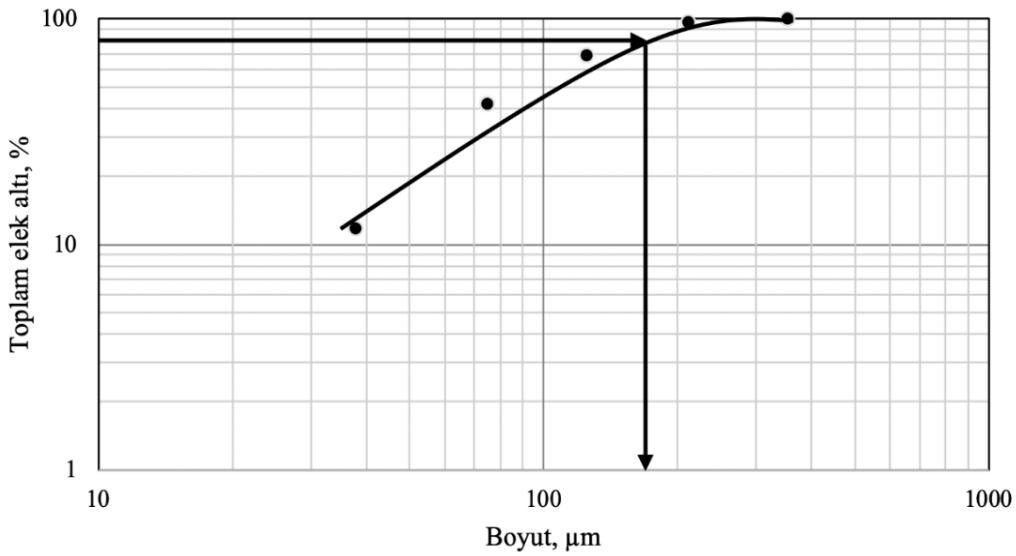


Şekil 3.7 : Tamamı 2 mm'nin altına kırılmış numunenin elekaltı eğrisi.

Tamamı 212 µm altına öğütülmüş olan numunenin ise boyut dağılımı ve fraksiyonlara göre lityum içerikleri Çizelge 3.5'te ve elekaltı eğrisi ise Şekil 3.8'de verilmektedir.

Çizelge 3.5 : Tamamı 212 µm altına öğütülen numunenin elekaltı tablosu.

Boyut, µm	Miktar, %	∑ EA, %	Li, ppm
-300+212	2,6	100,00	350
-212+125	28,6	97,4	200
-125+75	26,7	68,9	220
-75+38	30,5	42,2	200
-38	11,7	11,7	160
Toplam	100,0		204,48



Şekil 3.8 : Tamamı 212 µm altına öğütülen numunenin elek altı eğrisi

Tamamı 212 µm altında olan numunenin d_{80} boyutu yaklaşık 150 µm'dur. Boyuta göre lityum içeriklerine bakıldığında, iri boyutlarda artış gösterdiği ve bu fraksiyondaki numunelerin daha koyu renkte olduğu gözlenmiştir. Koyu renk, biyotit minerali varlığını göstermektedir. Lityum kaynağı ise biyotit içindeki zinvaldit mineralinden kaynaklanmaktadır.

3.2 Yöntem

Tez kapsamında yapılan çalışmalar, İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği bünyesinde bulunan pilot tesis, flotasyon laboratuvarı, manyetik ayırma

laboratuvarı ve kimyasal zenginleştirme laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda, her deney sonrasında, elde edilen ürünlerin lityum içeriklerinin belirlenmesi, Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) yöntemi ile Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü bünyesinde bulunan kimyasal analiz laboratuvarında analizler gerçekleştirilmiştir.

Tamamı 2 mm altına kırılan tuvenan numuneden flotasyonla zenginleştirme amaçlı deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere temsili numuneler alınarak tamamı 212µm'un altına öğütülmüştür. Öğütme işlemi 5000 cm^3'lük hacime sahip seramik değirmen kullanılmıştır. Şekil 3.9'da ise, öğütme işleminde kullanılan seramik değirmen ve seramik bilyalar gösterilmektedir. Her öğütmede 1 kg numune kullanılmış olup, kademeli öğütme yapılmıştır. %60 pülpte katı oranı ile gerçekleştirilen boyut küçültme işleminde kullanılan bilyaların toplam hacmi, değirmenin %40'ı olarak kabul edilmiş olup her bilya boyutunda eşit miktarda ve 1/3+1/3+1/3 oranında bilya değirmene beslenmiştir.



Şekil 3.9 : Öğütmede kullanılan seramik değirmen ve seramik bilyalar

-212 µm boyutundaki cevher, ön konsantre eldesi amacıyla mika flotasyonunun yapıldığı ve özellikle biyotitin elde edilmesinin amaçlandığı kaba flotasyona işlemine tabi tutulmuştur. pH ayarlamalarında sülfürik asit (H_2SO_4) (Honeywell International Inc., %95-97) kullanılmakta olup, kollektör olarak ise katyonik bir kollektör olan DAHC (dodesilamin hidroklorür) (Alfa Aesar Chemicals) kullanılmaktadır. Köpürtücü olarak ise MIBC (Merck KGaA), silikatları bastırmak amacıyla ise sodyum silikat (Na_2SiO_3) (Merck KGaA) kullanılmaktadır. Elde edilen konsantre, bir kademe

temizleme flotasyonuna tabi tutularak yüzen ürün nihai konsantre olarak elde edilmektedir. Deneysel çalçışmalarda kullanılan Denver tipi Tüfekçioğlu marka flotasyon makinası Şekil 3.10'da verilmektedir.



Şekil 3.10 : Denver tipi flotasyon makinası.

Elde edilen ön konsantre, pirometalurjik bir proses olan kavurma prosesine tabi tutulmuş olup, kavurma prosesinde kullanılan katkı maddeleri $CaCO_3$ (kalsit) (Merck KGaA, %99,5) ve $CaSO_4.2H_2O$ (jips)'tir (Eczacıbaşı-ESAN, %99,7). Kavurma prosesinde denenen parametreler sıcaklık, süre ve katkı maddelerinin oranlarıdır. Şekil 3.11'de kavurmada kullanılan fırın Şekil 3.12'de ise kavurmada numunenin içine konulduğu seramik kroze verilmiştir.



Şekil 3.11 : Kavurma prosesinde kullanılan kül fırını.



Şekil 3.12 : Deneylerde kullanılan seramik kroze.

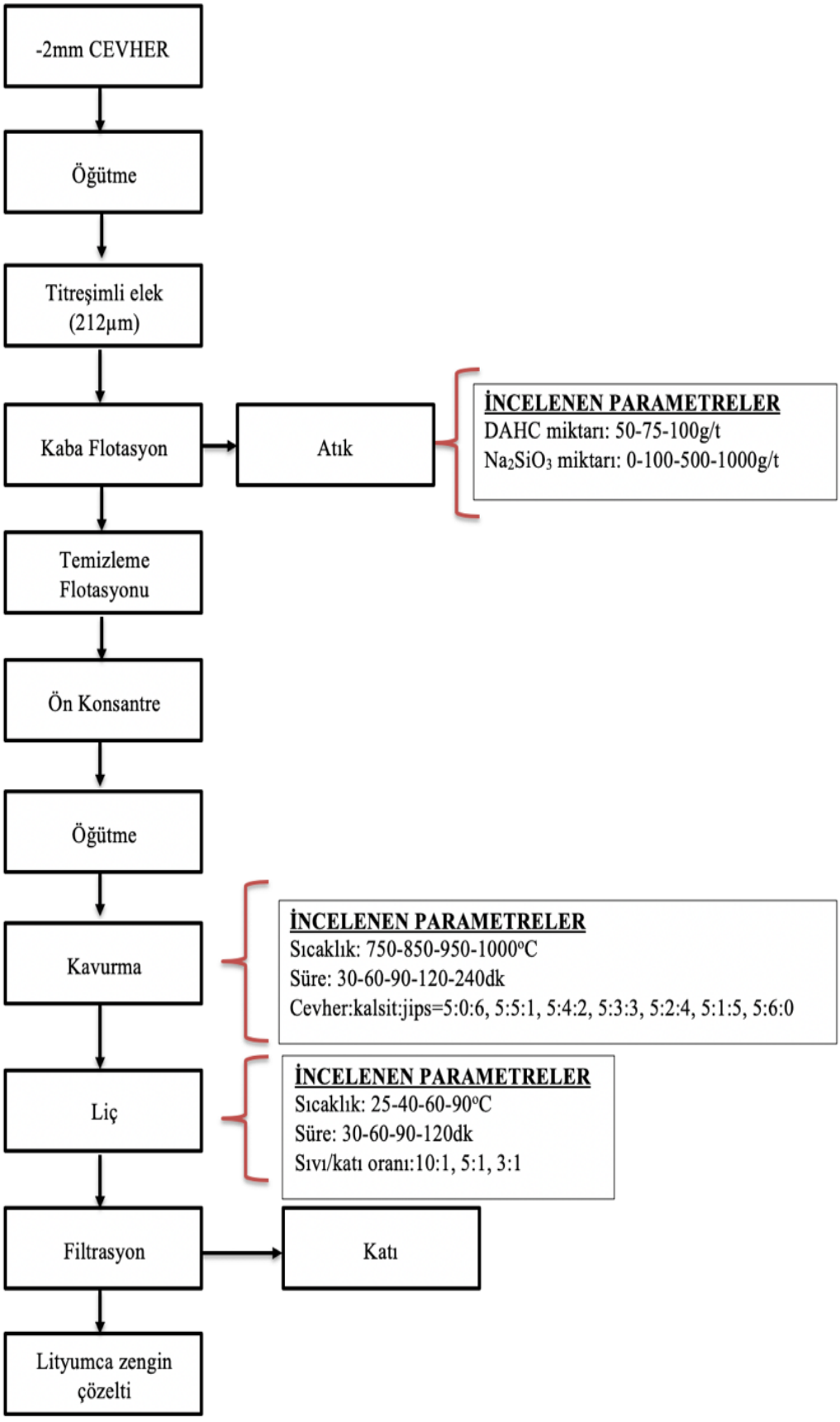
Kavurmadan sonra elde edilen kalsine ürün ise çözündürme işlemlerine tabi tutulmuştur. Liç prosesinde incelenen parametreler sıcaklık, süre ve sıvı/katı oranıdır. Şekil 3.13'te liç prosesinin uygulandığı deney düzeneği verilmiştir. Şekil 3.14'te ise katı sıvı ayrımında filtrasyon işleminde kullanılan vakum filtre verilmektedir. Şekil 3.15'te de proses akım şeması verilmiştir.



Şekil 3.13 : Liç deney düzeneği.



Şekil 3.14 : Katı/sıvı ayrımında filtrasyonda kullanılan vakum filtre.



Şekil 3.15 : Proses akım şeması ve incelenen parametreler.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Flotasyon Deneyleri

Lityumun bulunduğu mineral olan biyotitin kırılma yapısının yapraksı olmasından ötürü iri boyutlarda yoğun biyotit bulunmaktadır. Bu durum yapılan elek analizinde de gözlemlenmiştir. Bu sebeple flotasyon işlemine tabi tutulan numunenin, serbestleşme boyutu da göz önünde bulundurularak, flotasyon işlemine tabi tutulan numunenin boyutunun 212 µm altında olması kararlaştırılmıştır. Her bir deney 1 kg numune ile gerçekleştirilmiş olup, pH ayarlamalarında H_2SO_4 kullanılarak, pH 2,5'ta deneyler yapılmıştır. Kollektör olarak DAHC, köpürtücü olarak MIBC ve silikatları bastırmak amacıyla ise Na_2SiO_3 (sodyum silikat) kullanılmıştır. Kaba flotasyon 1600 devir/dakika karıştırma hızı uygulanmış olup, pülpte katı oranı yaklaşık %25-30'dur. Deneylerde öncelikle pH 2,5'a ayarlandıktan sonra, feldspat ve nefelinli siyeniti bastırmak amacıyla, 10 dk kıvam süresi ile %10'luk hazırlanmış sodyum silikat eklenmektedir. Sonrasında ise kollektör ve köpürtücü eklenerek, kıvam süresi 5+3+3 dk ve flotasyon süresi de 1+1+1 dk olacak şekilde üç ürün elde edilmiş ve batan ise nihai atık olarak atılmıştır. MIBC ise %1'lik hazırlanmış olup, her kademede 30 g/t miktarında eklenmiştir. İncelenen parametreler kollektör ve sodyum silikat miktarları olup, Yüzen 1 ürün esas alınmıştır. Reaktif miktarlarının optimizasyonunda iki kademe süpürme işlemi yapılırken, daha sonrasında üç kademeye yükseltilmesi uygun görülerek, 5+3+3+3 kıvam süresi ve 1+1+1+1 flotasyon süresi ile dört ürünün elde edildiği bir proses oluşturulmuş olup, nihai flotasyon deneylerinde, konsantre bir kez temizlenmiş, artığa ise üç kademe süpürme işlemi uygulanmıştır.

4.1.1 Kollektör miktarının etkisinin incelendiği deneyler

Kollektör olarak kullanılan DAHC'nin optimizasyonunda incelenen miktarlar her kademede 50, 75 ve 100 g/t'dur. Sabit tutulan diğer koşullar ise, 100 g/t Na_2SiO_3 ve 30+30+30 g/t MIBC'dir. %1'lik hazırlanmış farklı miktarlarda kullanılan kollektörle yapılan deney sonuçları Çizelge 4.1'de 50 g/t ile, Çizelge 4.2'de 75 g/t ile ve Çizelge 4.3'te ise 100 g/t DAHC kullanımı ile elde edilen sonuçlar verilmektedir.

Çizelge 4.1 : 50 g/t DAHC miktarı ile elde edilen sonuçlar.

Ürün	Miktar, %	Li, ppm	Verim, %
Yüzen 1	5,7	900	34,5
Yüzen 2	4,7	400	12,5
Yüzen 3	4,2	300	8,4
Batan	85,4	78	44,6
Toplam	100,0	149,4	100,0

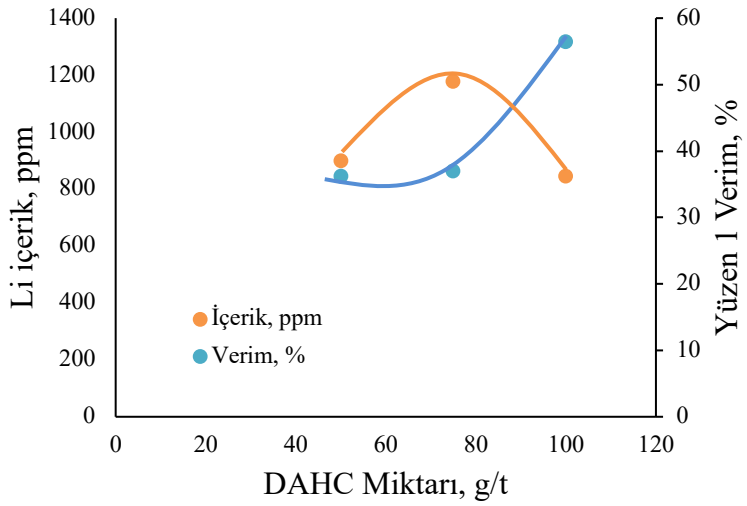
Çizelge 4.2 : 75 g/t DAHC miktarı ile elde edilen sonuçlar.

Ürün	Miktar, %	Li, ppm	Verim, %
Yüzen 1	5,3	1178	37,1
Yüzen 2	3,9	523	12,0
Yüzen 3	7,2	150	6,4
Batan	83,6	90	44,5
Toplam	100,0	168,90	100,0

Çizelge 4.3 : 100 g/t DAHC miktarı ile elde edilen sonuçlar.

Ürün	Miktar, %	Li, ppm	Verim, %
Yüzen 1	12,4	846,38	56,5
Yüzen 2	13,9	276,47	20,6
Yüzen 3	5,4	197,04	5,7
Batan	68,3	47,09	17,2
Toplam	100,0	186,56	100,0

Yüzen 1 ürünleri baz alınarak elde edilen verim-içerik karşılaştırması Şekil 4.1'de verilmektedir.



Şekil 4.1 : DAHC miktarının Yüzen 1 ürününün flotasyon verimine ve lityum içeriğine etkisi.

Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek lityum içeriği 1178 ppm olarak 75 g/t DAHC kullanımı ile elde edilmiş olup, optimum kollektör miktarı 75 g/t olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda, flotasyon verimi açısından değerlendirildiğinde de ise en yüksek verim 75 g/t ile elde edilmemiş olmasına rağmen, miktarca az fakat lityum tenörü daha yüksek bir ürün elde edilmesinden ötürü 75 g/t DAHC verim açısından da en optimum kollektör miktarıdır.

4.1.2 Na_2SiO_3 miktarının etkisinin incelendiği deneyler

Kollektör miktarının incelendiği deneylerde sodyum silikat miktarı 100 g/t olarak sabit tutulmuş olup, bu deney serisinde ise incelenen sodyum silikat miktarları 0, 100, 500 ve 1000 g/t olup elde edilen sonuçlar sırasıyla Çizelge 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmektedir. Diğer sabit tutulan koşullar ise, DAHC miktarı 75+75+75 g/t, MIBC miktarı 30+30+30 g/t ve pH 2,5'tur. Kıvam ve flotasyon süreleri bir önceki deneyle aynı sürelerdedir.

Çizelge 4.4 : 0 g/t Na_2SiO_3 kullanımı ile elde edilen sonuçlar.

Ürün	Miktar, %	Li, ppm	Verim, %
Yüzen 1	5,9	900	36,2
Yüzen 2	6,4	400	17,4
Yüzen 3	5,4	200	7,4
Batan	82,2	70	39,0
Toplam	100,0	147,6	100,0

Çizelge 4.5 : 100 g/t Na_2SiO_3 kullanımı ile elde edilen sonuçlar.

Ürün	Miktar, %	Li, ppm	Verim, %
Yüzen 1	5,3	1178	37,1
Yüzen 2	3,9	523	12,0
Yüzen 3	7,2	150	6,4
Batan	83,6	90	44,5
Toplam	100,0	168,90	100,0

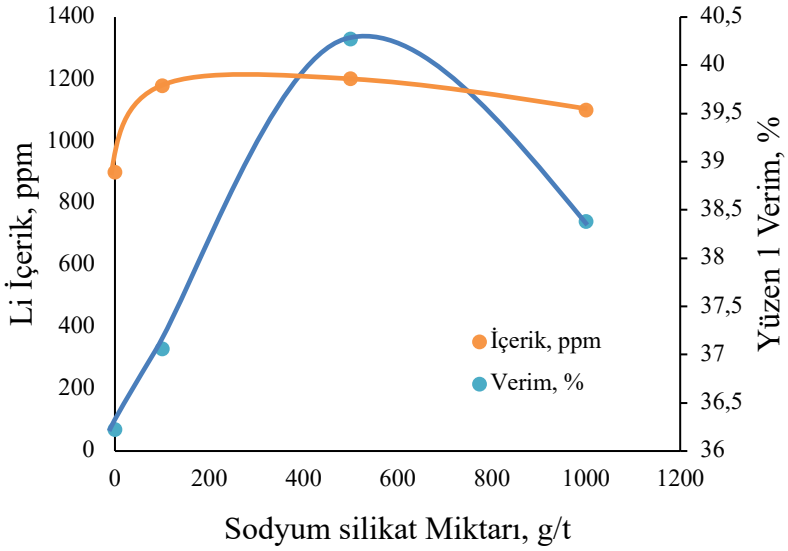
Çizelge 4.6 : 500 g/t Na_2SiO_3 kullanımı ile elde edilen sonuçlar.

Ürün	Miktar, %	Li, ppm	Verim, %
Yüzen 1	6,0	1200	40,3
Yüzen 2	6,0	500	16,8
Yüzen 3	6,0	200	6,7
Batan	81,8	80	36,2
Toplam	100,0	180,61	100,0

Çizelge 4.7 : 1000 g/t Na_2SiO_3 kullanımı ile elde edilen sonuçlar.

Ürün	Miktar, %	Li, ppm	Verim, %
Yüzen 1	6,5	1100	38,4
Yüzen 2	6,5	600	20,9
Yüzen 3	5,5	200	5,9
Batan	81,4	80	34,8
Toplam	100,0	187,24	100,0

Yüzen 1 ürünleri baz alınarak elde edilen verim içerik karşılaştırması Şekil 4.2'de verilmektedir.



Şekil 4.2 : Sodyum silikat miktarının Yüzen 1 ürününün flotasyon verimine ve lityum içeriğine etkisi.

Elde edilen sonuçlara göre, hem flotasyon verimi hem de yüzen üründeki lityum içeriği baz alındığında en yüksek ve en optimum sonuç bastırıcı miktarı olarak 500 g/t Na_2SiO_3 kullanımı ile 1200 ppm lityum içeriği, % 40,27 verim ile elde edilmiştir.

4.1.3 Süpürme flotasyonu

İncelenen parametrelerin optimizasyon deneylerinde, Yüzen 1 ürünü temizleme flotasyonuna tabi tutulmak üzere ayrılmış olup, artığa iki kademe süpürme yapılmıştır. Ancak artığın daha az lityum içermesi amacıyla süpürme işlemi üç kademeye yükseltilmiştir. Deneyler, her kademede 75 g/t DAHC, köpürtücü olarak her kademede 30 g/t MIBC ve nefelinli siyeniti ve feldspatı bastırmak amacıyla 10 dakika kıvam süresi ile 500 g/t Na_2SiO_3 kullanılarak yapılmıştır. Bu proses dizaynı ile gerçekleştirilen deneyin sonucu Çizelge 4.8'de verilmektedir.

Çizelge 4.8 : Üç kademe süpürme flotasyonun gerçekleştirilmesi ile elde edilen sonuçlar.

Ürün	Miktar, %	Li, ppm	Verim, %
Yüzen 1	3,5	1300	39,6
Yüzen 2	4,1	600	21,9
Yüzen 3	5,4	200	9,6
Yüzen 4	9,4	100	8,3
Batan	77,5	30	20,5
Toplam	100,0	113,48	100,0

Çizelge 4.8 ile Çizelge 4.6 arasında karşılaştırma yapıldığı zaman, nihai atıkta çok daha az lityum içeriğinin olduğu gözlemlenmiş olup, bu aşamadan sonra bir süpürme flotasyonu kademesi daha eklenerek proses dizaynı bu şekilde tasarlanmıştır. Şekil 4.3'te kaba konsantrenin elde edildiği kaba flotasyonun fotoğrafı verilmektedir.



Şekil 4.3 : Kaba flotasyon.

4.1.4 Temizleme flotasyonu

Kavurma işlemine tabi tutulacak mika kaba devresi ile elde edilen kaba konsantrenin (Yüzen 1) daha yüksek Li içeriğine sahip olması için, kollektör kullanılmadan 1100 devir/dakika karıştırma hızı ile 1,5 L hacimli daha küçük bir hücrede, bir kademe temizleme flotasyonuna tabi tutulmuştur. Prosesin tamamında kullanılan reaktif miktarları ve tipleri, kıvam ve flotasyon süreleri Çizelge 4.9'da verilmektedir.

Çizelge 4.9 : Nihai proses dizaynı ile ilgili bilgiler.

Flotasyon Süresi, dk	Reaktif tipi	Reaktif miktarı, g/t	Kıvam Süresi, dk
Kaba Flotasyon			
1	Na_2SiO_3	500	10
	DAHC	75	5
	MIBC	30	5

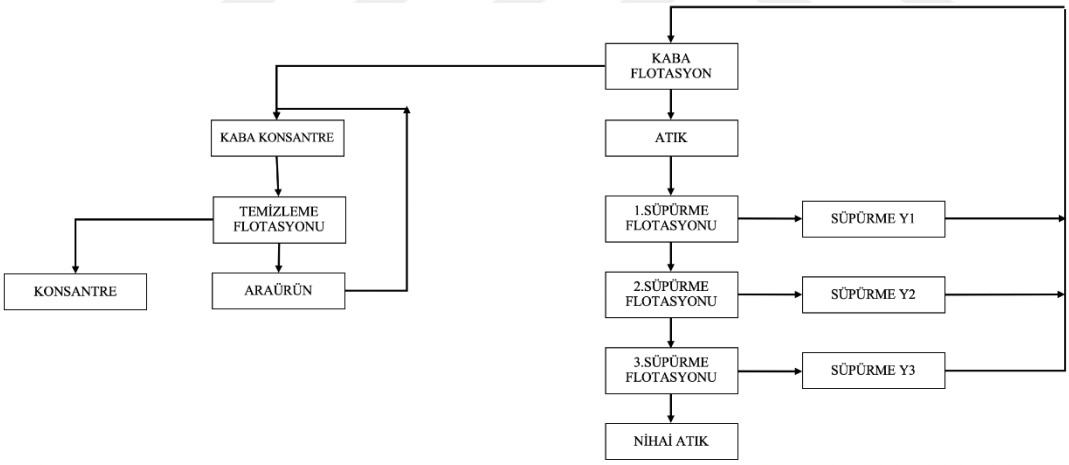
Çizelge 4.9 (devamı): Nihai proses dizaynı ile ilgili bilgiler.

Temizleme Flotasyonu			
2	DAHC	0	1
	MIBC	0	1
Süpürme Flotasyonu			
1+1+1	DAHC	75+75+75	3+3+3
	MIBC	30+30+30	3+3+3

Bir kademe temizleme flotasyonu sonucu, elde edilen ürünlerin lityum içerikleri Çizelge 4.10'da ve nihai proses akım şeması ise Şekil 4.4'te verilmektedir.

Çizelge 4.10 : Temizleme flotasyonu ile elde edilen lityum içerikleri.

Ürün	Miktar, %	Li, ppm	Verim, %
Konsantre	2,1	2500	36,6
Araürün	2,1	800	11,4
Süpürme Y1	5,9	501	20,0
Süpürme Y2	7,9	200	10,8
Süpürme Y3	9,6	100	6,5
Nihai atık	72,3	30	14,7
Toplam	100,0	147,26	100,0



Şekil 4.4 : Nihai flotasyon akım şeması.

Dizayn edilmiş olan nihai flotasyon prosesinde, nihai konsantre Şekil 4.4'te verilmiş olan akım şeması baz alınarak hesaplandığında %58,8 verim ile yüzdürülmüş olup, lityum içeriği 2500 ppm'e yükseltilmiştir. Kavurma prosesi öncesinde nitelikli bir lityum ön konsantresi amaçlanmış ve elde edilmiştir. Elde edilen konsantreye ayrıca ARGETEST tarafından da analiz yaptırılmış olup, kavurma prosesine tabi tutulacak olan ön konsantrenin içeriğinin 2500 ppm olduğu teyid edilmiştir.

4.2 Kavurma Deneyleri

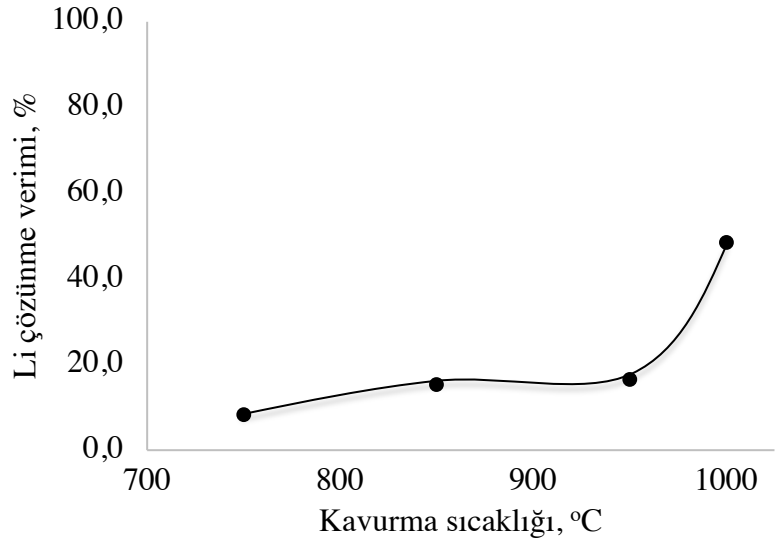
Kavurma prosesine beslenecek olan zinvaldit konsantresi, flotasyon prosesi ile ön zenginleştirmeye tabi tutulmuş olup, elde edilen ön konsantre 2500 ppm Li içermektedir. Kavurma prosesi, yüksek sıcaklıklarda uygulanarak, katkı maddeleri veya farklı atmosferik ortamlar vasıtasıyla, malzemenin formunun değişmesini sağlayan pirometalurjik bir prosestir. Bu tez çalışmasında, bu proses, daha sonrasında çözündürme işlemine tabi tutulacak olan zinvalditin çözünmeyen bir mineral olmasından dolayı, lityum eldesi için çözünebilir forma dönüştürülmesi amacıyla uygulanan ısıl bir işlemdir. Flotasyon ile elde edilen ön konsantrenin aynı zamanda kavurma prosesine beslenebilecek boyutta bulunmaması ve iri boyutta olması sebebi ile bilezikli değirmen kullanılarak, boyutu ince boyuta indirilmiştir. Bunun amacı ise, malzemenin boyutunun inceldikçe sıcaklık ile temas edecek yüzey alanının artmasının sağlanmasıdır. Öğütme sonucunda elde edilen numunenin boyut analizi, MALVERN 2000 Particle Size Analyzer cihazı kullanılarak yapılmış olup, malzemenin d_{90} boyutunun 93 μm olduğu belirlenmiştir. Yapılan yoğun literatür araştırması sonucu, optimizasyon amacıyla belirlenen parametreler; kavurma sıcaklığı (750-850-950-1000^{o}C), kavurma süresi (30-60-90-120-240dk) ve konsantrenin kullanılan kalsit ve jips katkı maddeleri ile farklı oranları (konsantre:kalsit:jips oranı 5:0:6, 5:1:5, 5:2:4, 5:3:3, 5:4:2, 5:5:1, 5:6:0) şeklindedir (Crocker ve diğ, 1987; Jandová ve diğ, 2007; Jandová ve diğ, 2010; Siame ve Pascoe, 2011; Luong ve diğ, 2013; Luong ve diğ., 2014;Vu ve diğ., 2013;Jandová ve diğ., 2009). Katkı maddeleri olarak kalsit ve jipsin kullanılmasının amacı ise, jips kullanımı ile zinvaldit konsantresinin içerisinde bulunan lityumun jips formundaki sülfat ile bileşik oluşturarak, çözündürme işleminde kolayca çözünebilen bir tuz formuna dönüşmesini sağlamak iken, kalsit kullanımının amacı ise yüksek sıcaklık ile gerçekleşen reaksiyonun tersine dönmemesini sağlamaktadır. Her bir deneyde 10 gr konsantre ile farklı oranlarda katkı maddelerinin kullanımı ile toplamda 22 gr numune kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Kavurma prosesinden sonra uygulanan çözündürme prosesi su liçi olup, koşulları bütün kavurma deneylerinin optimizasyonunda sabit tutularak, liç süresi 1 saat, liç sıcaklığı 60^{o}C, karıştırma hızı 500 devir/dakika ve su/katı oranı 10:1 şeklindedir. Kullanılan katkı maddeleri olan kalsit ve jipsin d_{90} boyutları ise sırasıyla 48 ve 93 μm'dur.

4.2.1 Kavurma sıcaklığının lityum çözünme verimine etkisi

750, 850, 950 ve 1000ºC kavurma sıcaklıklarının araştırıldığı deney serisinde, sabit olan parametreler; kavurma süresi 1 saat, konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranı 5:3:3'tür. İncelenen bütün sıcaklıklarda elde edilen lityum çözünme verimleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. Farklı sıcaklıkların çözünme verimi üzerindeki etkisinin karşılaştırılması ise Şekil 4.5'te verilmektedir.

Çizelge 4.11 : Farklı kavurma sıcaklıkları sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri.

Kavurma Sıcaklığı, ºC	Li Çözünme Verimi, %
750	8,4
850	15,3
950	16,5
1000	48,5



Şekil 4.5 : Kavurma sıcaklığının lityum çözünme verimine etkisi.

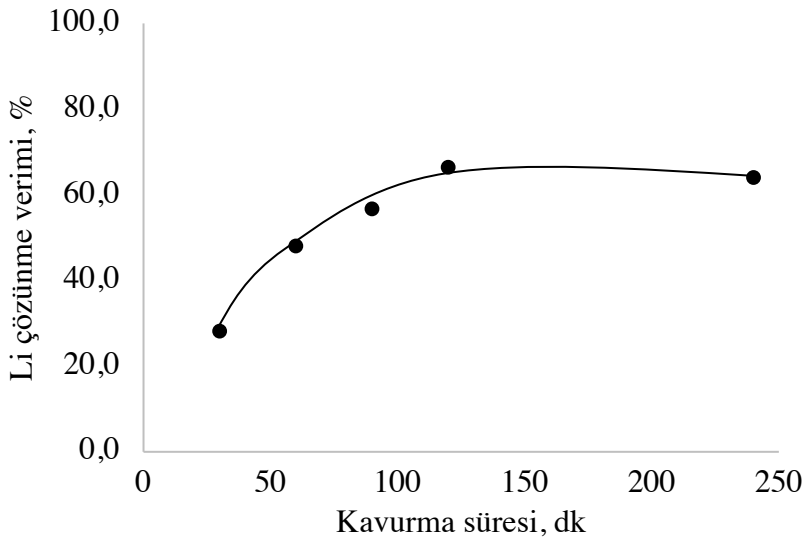
İncelenen sıcaklıkların lityum çözünme verimine etkisine bakıldığı zaman, incelenen en düşük sıcaklık olan 750ºC'nin diğer sıcaklıklara göre etkisinin çok daha az olduğu görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe verim artmış ve 1000ºC'de en yüksek ve optimum sonuç olarak %48,5 verim ile lityum çözünme verimi elde edilmiştir, ancak optimum sıcaklıkta elde edilen verim de düşüktür. Diğer parametrelerin de incelenmesi ile verimin yükseltilmesi amaçlanmıştır.

4.2.2 Kavurma süresinin lityum çözünme verimine etkisi

Kavurma sıcaklığının optimizasyonu gerçekleştirilmiş olup, 1000ºC olarak seçilen kavurma sıcaklığı ve konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranı 5:3:3 ve kavurma sonrasında, belirlenen sabit liç koşulları altında çözündürme işlemi gerçekleştirilen deney serisinde, kavurma süresi olarak 30, 60, 90, 120 ve 240 dk süreler incelenmiştir. Beş farklı kavurma süresinin sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri Çizelge 4.12'de verilmekte olup, verimlerin sürelere bağlı olarak karşılaştırılması Şekil 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.12 : Farklı kavurma süreleri sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri.

Kavurma Süresi, dk	Li Çözünme Verimi, %
30	28,1
60	48,0
90	56,7
120	66,4
240	64,1



Şekil 4.6 : Kavurma süresinin lityum çözünme verimine etkisi.

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda en yüksek lityum çözünme verimi %66,4 ile 120 dakika kavurma süresinde elde edilmiştir. Sonuçlar sonucunda, sürenin artışı ile yüksek sıcaklık altında katkı maddeleri ile reaksiyona giren konsantrenin formunun değiştiği rahatlıkla görülmektedir. Ancak kavurma prosesi yüksek sıcaklıklarda yapılan bir proses olmasından ötürü, fazla enerji harcayan bir prosestir. Buna bağlı

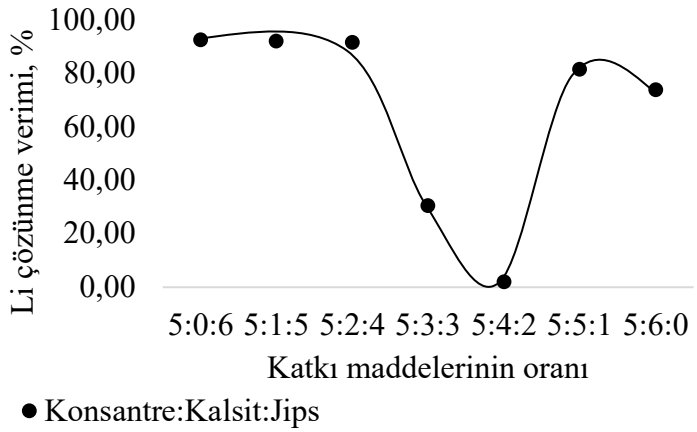
olarak, 90 ve 120 dakika kavurma süresi arasındaki %10'luk verim farkının, diğer parametrelerin optimizasyonlarının yapılması ile düşürülebileceği hedeflenerek optimum sonuç olarak 90 dakika kavurma süresi seçilmiştir.

4.2.3 Kavurma prosesinde kullanılan katkı maddelerinin oranlarının lityum çözünme verimine etkisi

Kavurma süresinin ve kavurma sıcaklığının, 90 dakika ve 1000ºC olarak optimizasyonunun yapıldığı deney serilerinde konsantre:kalsit:jips oranı 5:3:3 oranında sabit tutularak yapılmıştır. Konsantre:kalsit:jips oranlarının incelendiği deneylerde ise 5:0:6, 5:1:5, 5:2:4, 5:3:3, 5:4:2, 5:5:1 ve 5:6:0 oranları ile deneyler gerçekleştirilmiş olup, Çizelge 4.13'te farklı oranlara bağlı olarak liç verimleri verilmiştir. Şekil 4.7'de ise oranların lityum çözünme verimine etkisinin karşılaştırılması verilmektedir.

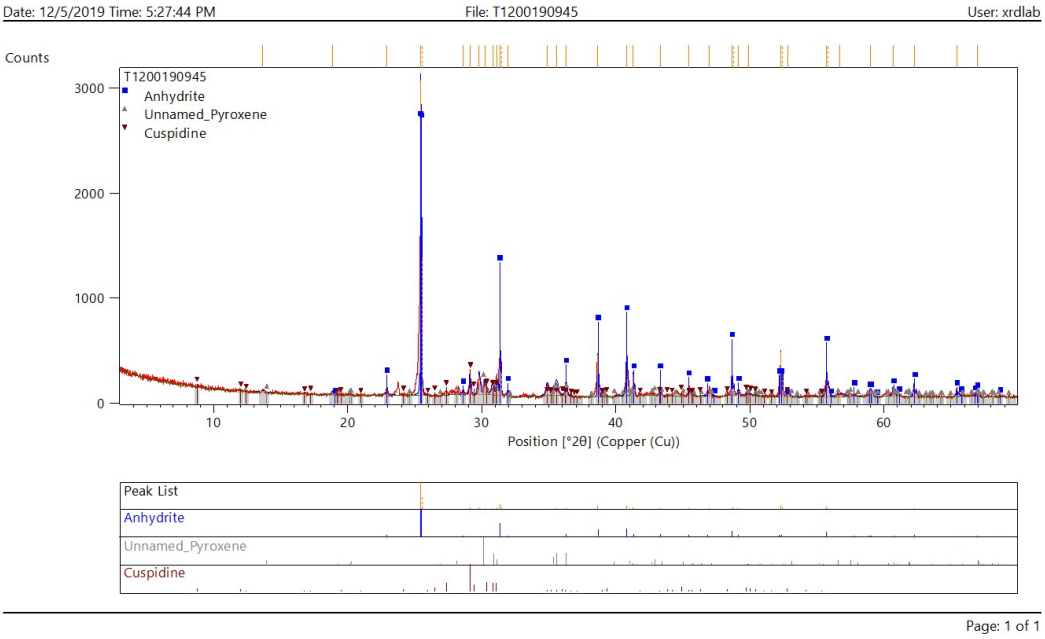
Çizelge 4.13 : Farklı konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranlarının kullanılması sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri.

konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$	Li Çözünme Verimi, %
5:0:6	93,1
5:1:5	92,6
5:2:4	92,1
5:3:3	30,8
5:4:2	2,2
5:5:1	82,0
5:6:0	74,4



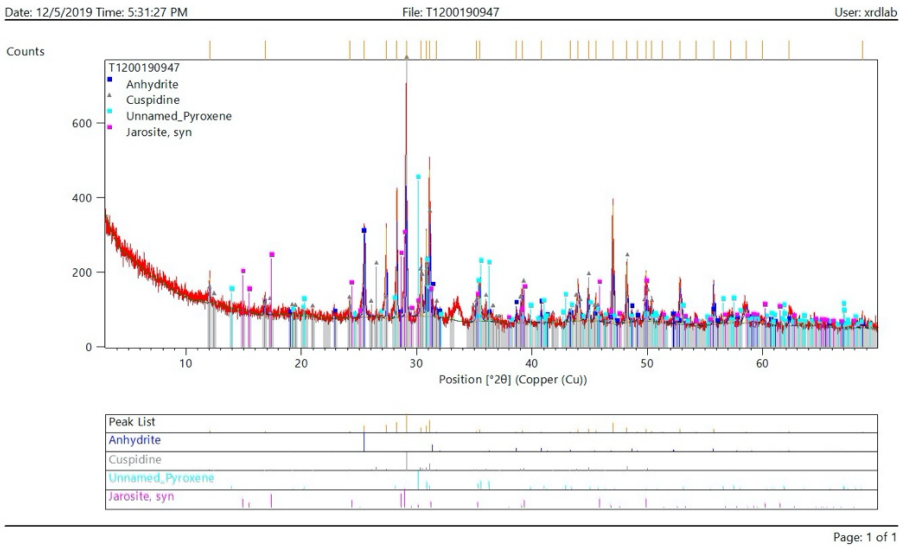
Şekil 4.7 : Farklı konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranlarının kullanılmasının lityum çözünme verimine etkisi.

Deney sonuçlarına bakıldığı zaman, en yüksek verim %93,1 verim ile konsantre:CaCO3:CaSO4.2H2O oranı olarak 5:0:6 oranında elde edilerek kalsitin kullanımının bir etkisi olmadığı görülmekte olup, jips kullanımının Li_2SO_4 oluşumunda yeterli olduğu görülmektedir. Ancak kalsit:jips oranı 0:6 oranından 4:2 oranına doğru ilerlediğinde, lityum çözünme veriminde ani bir düşüş olduğu görülmektedir. Bu sebeple, 5:0:6, 5:4:2, 5:5:1 ve 5:6:0 oranlarında yapılmış kavurma deneylerinin sonrasında gerçekleştirilmiş olan liç deneylerinde elde edilen katılara ECZACIBAŞI-ESAN A.Ş.'de XRD analizi yapılmıştır. Bu oranların sırasıyla XRD eğrileri Şekil 4.8, 4.9, 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.



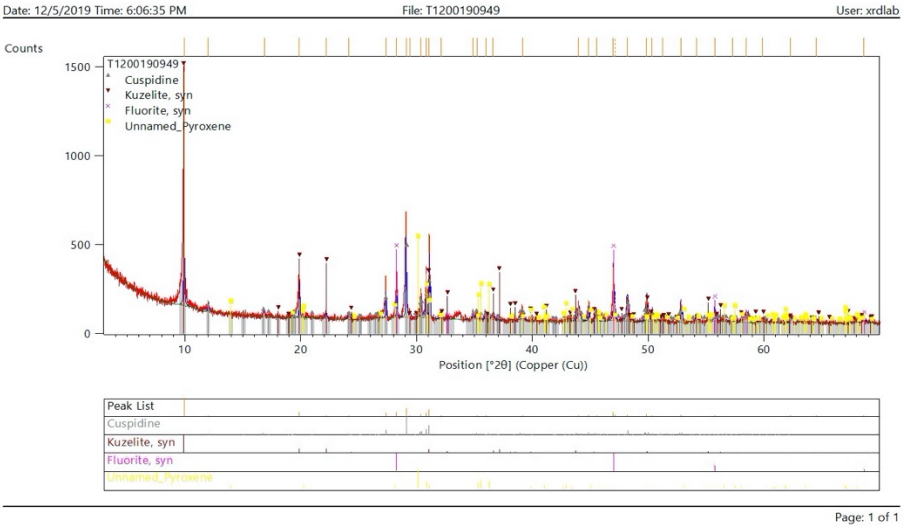
Şekil 4.8 : Kavurma işleminde kullanılan katkı maddelerinin oranı olarak konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:0:6 oranı ile gerçekleştirilmiş kavurma sonrasında yapılan liç deneyinde elde edilen katının XRD eğrisi.

Şekil 4.8'de verilen XRD eğrisi, katkı maddeleri ile konsantrenin 5:0:6 oranında karıştırılması ile numunenin kavurmaya tabi tutulmasının ardından, belirlenen koşullarda yapılan su liçi prosesi sonucu, çözünmeyen katının içerdiği mineral fazlarını göstermektedir. Kavurma işlemi sonucunda, bu oranda elde edilen kalsine ürün, su liçi prosesi ile çözündürme prosesine tabi tutulmuş ve lityum içeren bir bileşiğin çözünmeyen katı kısmında bulunmadığı görülmektedir. Lityumun çözeltiye alınma açısından elde edilen en yüksek verim bu oranda görüldüğü için, optimum koşul olarak 5:0:6 oranı tercih edilmiştir.



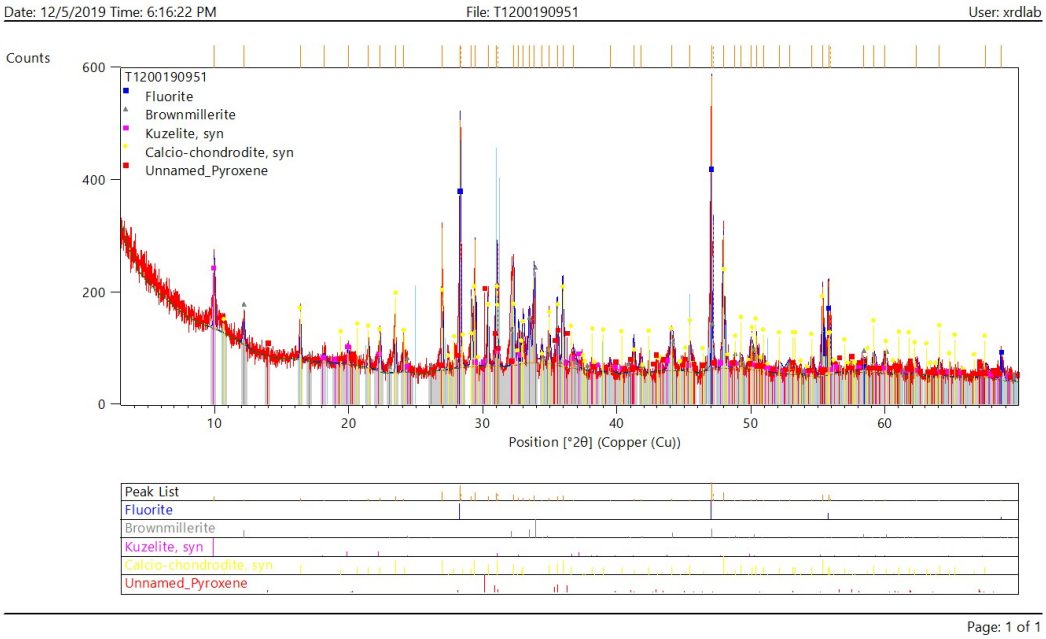
Şekil 4.9 : Kavurma işleminde kullanılan katkı maddelerinin oranı olarak konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:4:2 oranı ile gerçekleştirilmiş kavurma sonrasında yapılan liç deneylerinde elde edilen katının XRD eğrisi.

Yapılmış XRD analizlerine göre, liç verimlerindeki ani düşüşün oluşmasının sebebi, Şekil 4.9'da görüldüğü üzere, konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:4:2 oranında kullanılması ile jarosit ($KFe^{+3}(SO_4)_2(OH)_6$) oluşumunun olduğu görülmektedir. Nihai optimum şartlar altında gerçekleştirilen kavurma işlemi sonucunda elde edilen kalsine ürünün XRD eğrisi Şekil 4.14'te verilmiş olup, oluşan bileşiğin $KLiSO_4$ olduğu görülmüş ve jarositin ise bu bileşikteki potasyum ile bağlanarak çözünme veriminin düşmesine yol açtığı anlaşılmaktadır.



Şekil 4.10 : Kavurma işleminde kullanılan katkı maddelerinin oranı olarak konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:5:1 oranı ile gerçekleştirilmiş kavurma sonrasında yapılan liç deneylerinde elde edilen katının XRD eğrisi.

Şekil 4.10'da konsantre ile katkı maddelerinin 5:5:1 oranında karıştırılarak ve Şekil 4.11'de konsantre ile katkı maddelerinin 5:6:0 oranında karıltırılarak hazırlandığı ve kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra, elde edilen ürünün su liçine tabi tutulması ile çözünmeyen katı ürünlerin XRD eğrileri verilmektedir. Çözünmeyen katı ürünlerde lityum içeren bir bileşik bulunmamakla birlikte, kalsiyum içeren bileşikler her iki oranla yapılan deneyler sonucunda ağırlıkta bulunmaktadır. Lityum içeren bileşiğin bulunmamasına rağmen, lityumun çözeltiye alınma verimi açısından 5:5:1 ve 5:6:0 oranları optimum koşul olarak kabul edilmemiştir.



Şekil 4.11 : Kavurma işleminde kullanılan katkı maddelerinin oranı olarak konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının 5:6:0 oranı ile gerçekleştirilmiş kavurma sonrasında yapılan liç deneylerinde elde edilen katının XRD eğrisi.

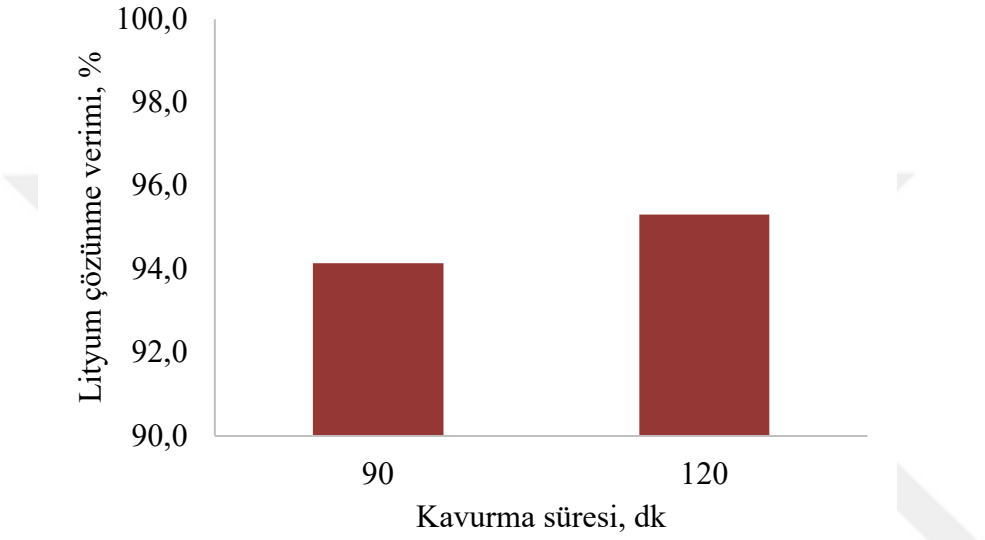
4.2.4 90 ve 120 dakika kavurma sürelerinin lityum çözünme verimine etkisi baz alınarak karşılaştırılması

Yapılmış bütün deneyler sonucunda, elde edilen optimum kavurma parametreleri kavurma süresi 90 dakika olarak uygulanmış olup, konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranı 5:0:6 ve 1000°C kavurma sıcaklığı şeklindedir. Optimizasyon deneyleri esnasında, iki farklı kavurma süresi arasında %10 kadar bir liç verimi farkı bulunmuş ancak diğer koşulların optimizasyonu ile bu farkın kapatılması hedeflenmiştir. Çizelge 4.14'te, optimize edilmiş koşullar altında her iki süre ile elde edilen lityum çözünme verimi ve Şekil 4.12'de ise verim açısından yapılan karşılaştırma verilmektedir.

Çizelge 4.14 : 90 ve 120 dakika kavurma sürelerinin lityum çözünme verimine etkisi.

Kavurma Süresi, dk	Li Çözünme Verimi, %
90	94,1
120	95,3

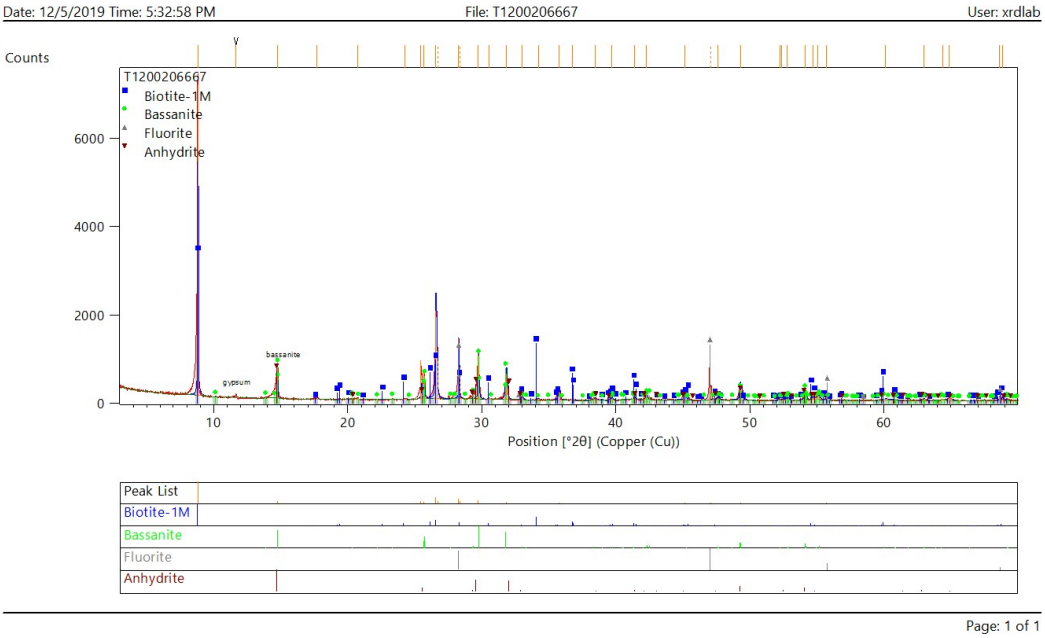
Çizelge 4.14'e bakıldığı zaman, 90 ve 120 dakika kavurma süreleri arasında gözardı edilebilecek kadar az bir verim farkı olduğu görülmüş olup, bu fark yaklaşık %1'dir. Bu sebeple, optimum kavurma süresi, nihai olarak 90 dakika seçilmiştir.



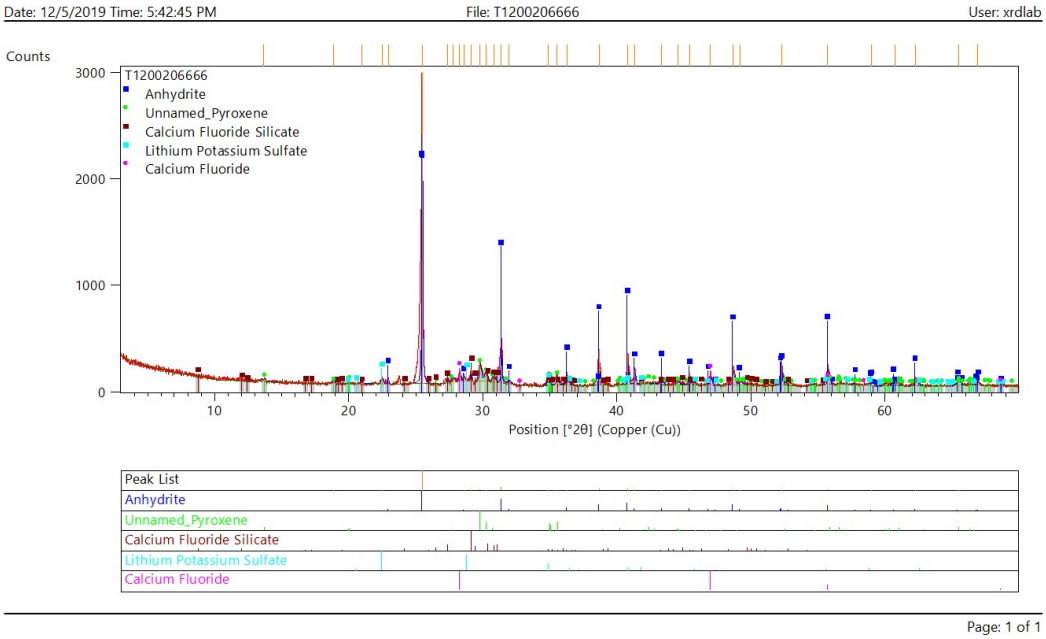
Şekil 4.12 : 90 ve 120 dakika kavurma sürelerinin lityum çözünme verimine etkisi.

Kavurma deneyleri sonucunda elde edilen ön konsantreye uygulanacak olan kavurma işlemi, 1000 ^{o}C kavurma sıcaklığı, 90 dakika kavurma süresi ve katkı maddelerinin oranı olarak da 5:0:6 oranının kullanıldığı koşullar altında uygulanarak liç prosesine tabi tutulmuştur. Nihai koşullar altında gerçekleştirilen kavurma deneyi sonucunda elde edilen kavurmaya tabi tutulan numunenin ve kalsine ürünün XRD analizi yapılmış olup, XRD eğrileri sırasıyla Şekil 4.13 ve 4.14'te verilmektedir. Aynı zamanda, kavurma prosesi ile elde edilen kalsine ürünün liç prosesine tabi tutulduktan sonra elde edilen katı ile karşılaştırılması için de XRD analizi yapılmış ve Şekil 4.15'te verilmiştir.

Şekil 4.13'te verilen XRD eğrisine göre, kavurmaya tabi tutulacak olan numunenin içerisinde, jips, susuz kalsiyum sülfat ve biyotitin varlığı görülmektedir.



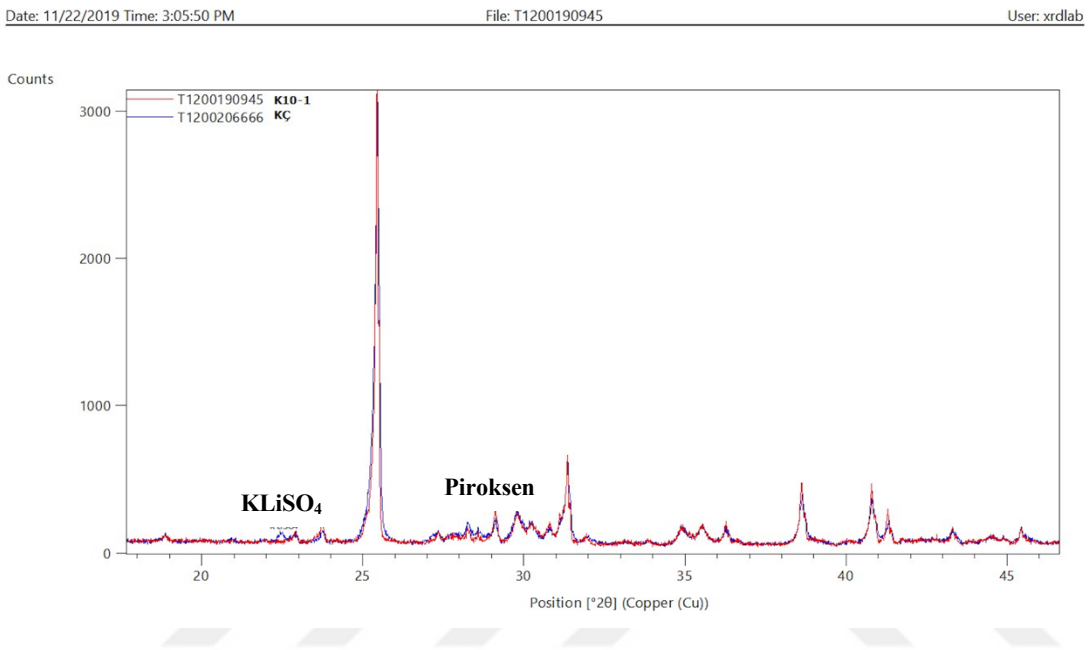
Şekil 4.13 : Kavurma prosesine tabi tutulan konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ karışımının 5:0:6 oranında hazırlanmış numune.



Şekil 4.14 : Kavurma prosesi sonucu elde edilen kalsine ürün.

Analiz doğrultusunda, kavurmanın sonucunda, suda çözünebilen bir tuz olan $KLiSO_4$ oluşumu çok net görülmekte olup, bunun yanında jipsin içerisinde bulunan kalsiyumun ise belli bir kısmının piroksen oluşturduğu, bir kısmının fluorit oluşturduğu ve bir kısmının da susuz jips formunda kaldığı görülmektedir. Kavurmaya giren ve çıkan

ürünlerin XRD eğrileri karşılaştırıldığında, pirometalurjik bir işlemin uygulanması sonucu istenilen ürünün oluştuğu görülmektedir. Şekil 4.15'te ise, kavurma prosesine tabi tutulmuş kalsine ürün ile kavurma deneylerinin sonrasında, sabit koşullar altında gerçekleştirilen liç prosesi sonucunda elde edilen katı ürünün karşılaştırıldığı XRD eğrileri verilmektedir.



Şekil 4.15 : Kalsine ürün ile çözündürme sonrasında elde edilen katının karşılaştırılmasının yapıldığı XRD eğrileri.

Karşılaştırma amacıyla incelenen XRD eğrilerinde, kalsine ürün içerisindeki $KLiSO_4$ çözündüğü ve katıda bulunmadığı görülmüş olup, yapılan proseslerin başarılı olduğu kabul edilmektedir.

4.3 Liç Deneyleri

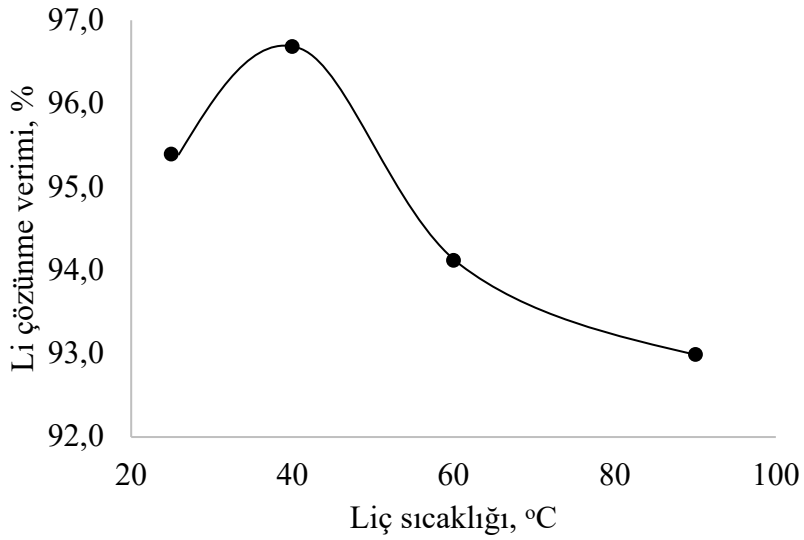
Optimize edilmiş koşullar altında gerçekleştirilen kavurma prosesinden elde edilen kalsine ürün su liçine tabi tutulmuştur. Çözündürme işleminde incelenen parametreler; liç sıcaklığı (25-40-60-90ºC), liç süresi (30-60-90-120 dk) ve su:katı (10:1-5:1-3:1) oranlarıdır. Bütün deneylerde karıştırma hızı 500 devir/dakika olarak sabit tutulmuştur.

4.3.1 Liç sıcaklığının lityum çözünme verimine etkisi

25, 40, 60 ve 90°C liç sıcaklıklarının incelendiği deneylerde, diğer sabit koşullar 10:1 su:katı oranı ve 1 saat liç süresidir. Çizelge 4.15'te farklı liç sıcaklıkları ile gerçekleştirilen deneyler sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri, Şekil 4.16'da ise verimler açısında karşılaştırmaları verilmektedir.

Çizelge 4.15 : Farklı liç sıcaklıklarının incelenmesi sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri.

Liç Sıcaklığı, °C	Li Çözünme Verimi, %
25	95,4
40	96,7
60	94,1
90	93,0



Şekil 4.16 : Farklı liç sıcaklıklarının lityum çözünme verimine etkisi.

Çizelge 4.15 ve Şekil 4.16'da görüldüğü üzere, 40°C liç sıcaklığında en yüksek lityum çözünme verimi elde edilmiş olup, bu değer %96,7'dir. Bu sebeple optimum liç sıcaklığı olarak 40°C seçilmiştir.

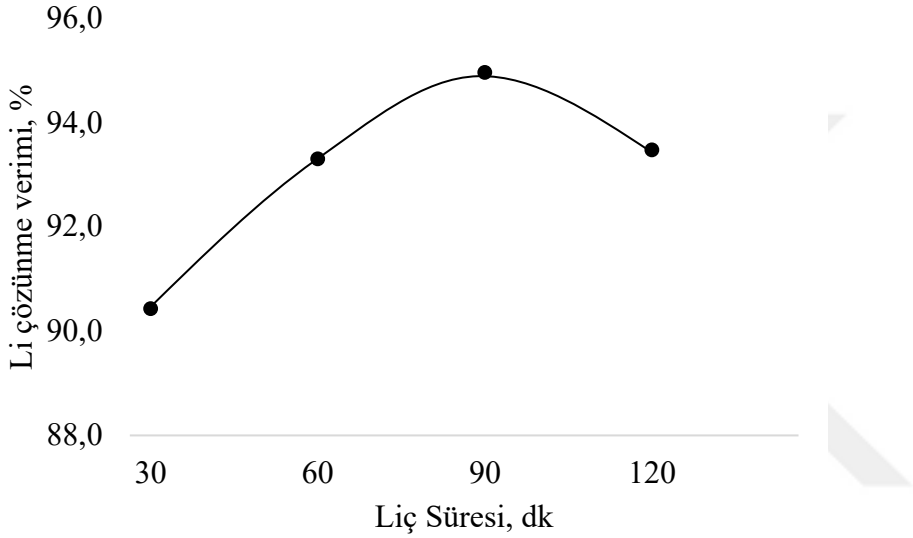
4.3.2 Liç süresinin lityum çözünme verimine etkisi

Optimum koşullarda gerçekleştirilen kavurma prosesi sonucunda elde edilen kalsine ürünün tabi tutulduğu liç işleminde optimum sıcaklık 40°C olarak seçilmiş ve su:katı oranı 10:1 oranında, 500 devir/dakika karıştırma hızı uygulanarak, bu deney serisinde, 30, 60, 90 ve 120 dakika liç sürelerinin lityum çözünme verimine etkisi incelenmiştir.

Çizelge 4.16'da farklı liç sürelerin uygulanması sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri, Şekil 4.17'de ise ulaşılan verimlerin karşılaştırması mevcuttur.

Çizelge 4.16 : Farklı liç sürelerinin incelenmesi sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri.

Liç Süresi, dk	Li Çözünme Verimi, %
30	90,4
60	93,3
90	95,0
120	93,5



Şekil 4.17 : Farklı liç sürelerinin lityum çözünme verimine etkisi.

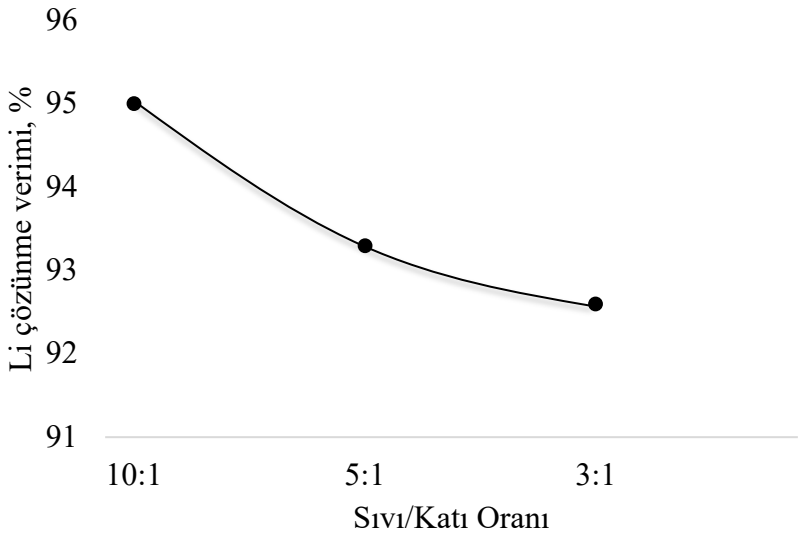
Liç süresinin optimizasyonunun yapıldığın bu seney serisinde, sürenin arttıkça çözünme veriminin artmış olduğu, maksimum verimin 90 dakika liç süresinde ulaşıldığı ve daha sonrasında verimin tekrar düşme eğilimde olduğu gözlenmiştir. Bu sebeple optimum liç süresi olarak 90 dakika seçilmiştir.

4.3.3 Su:katı oranının lityum çözünme verimine etkisi

İncelenen bütün parametrelerde, su:katı oranı 10:1 oranında deneyler gerçekleştirilmiş olup, 10 gr katı ile 100 ml su kullanılmıştır. Bu parametrenin araştırılması önem arz etmekte olup, olabildiğince az su kullanımı elzemdir. Bu sebeple yapılmış 5:1 ve 3:1 oranlarındaki deneyler sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri Çizelge 4.17'de, verimlerin karşılaştırılması ise Şekil 4.18' de gösterilmiştir.

Çizelge 4.17 : Farklı su:katı oranlarının incelenmesi sonucunda elde edilen lityum çözünme verimleri.

Su:katı oranı	Li Çözünme Verimi, %
3:1	92,6
5:1	93,3
10:1	95,0



Şekil 4.18 : Farklı su:katı oranlarının lityum çözünme verimine etkisi.

İncelenen farklı su:katı oranları arasında verim açısında büyük bir fark olmadığı görülmekte olup, 3:1 oranının karışması açısından problemler teşkil edebilme olasılığı olması göz önünde bulundurularak, maksimum verime ulaşılan 10:1 oranında ulaşılmış olmasına rağmen, 5:1 su:katı oranı ile elde edilen verim açısından yaklaşık %1,5 fark olması sebebiyle, 5:1 oranı optimum koşul olarak belirlenmiştir.

Yapılan AAS analizleri doğrultusunda, nihai elde edilen liç çözeltisi 30 mg/L Li içermekte olup, bu miktar çöktürme prosesi için düşük bir miktardır. Çizelge 4.18'de elde edilen nihai liç çözeltisinin içeriği verilemektedir.

Çizelge 4.18 : Nihai liç çözeltisinin içerikleri.

Element	İçerik, mg/L
Fe	0,036
Al	26,7
Mg	1,235
Ca	144,4
Na	76,9
K	142,1

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

BS Yatırım A.Ş.'ye ait Kırşehir Nefelinli Siyenit İşletmesi'nde ağırlıkça Na-Feldspat miktarının fazla olduğu yatakta bulunan tuvenan cevherin 216,3 ppm lityum içerdiği yapılan analizler doğrultusunda belirlenmiştir. Li_2CO_3 eldesi amacıyla dizayn edilen proseste, numune hazırlama amacıyla kırma-öğütme-eleme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

- Ön konsantre eldesi amacıyla uygun boyuta getirilen cevher, flotasyon prosesine tabi tutulmuş olup, kollektör olarak her kademede eklenecek şekilde 50, 75, 100 g/t DAHC miktarları ve bastırıcı olarak ise 0, 100, 500, 1000 g/t Na_2SiO_3 miktarlarının optimizasyonu gerçekleştirilmiş, 75 g/t DAHC ve 500 g/t Na_2SiO_3 miktarı optimum kabul edilmiştir. Kaba konsantreye bir kademe temizleme flotasyonu, kaba artığa da üç kademe süpürme flotasyonu gerçekleştirilerek, %58,8 verim ile 2500 ppm Li içeren zinvaldit konsantresi elde edilmiştir.
- Flotasyon işlemi sonucu elde edilen zinvaldit konsantresi ile çeşitli katkı maddeleri kullanılarak yapılan kavurma deneyi optimum koşulları; 1000^oC kavurma sıcaklığı, 90 dakika kavurma süresi, konsantre:$CaCO_3$:$CaSO_4.2H_2O$ oranının ise 5:0:6 oranında olacak şekilde deney koşulları belirlenmiştir. Bu proseste kullanılmış olan katkı maddesi olarak $CaCO_3$ yerine, $Ca(OH)_2$'in kullanılması ile oranlar tekrar denenerek yeni bir proses dizaynı çalışması yapılabilir.
- Kavurma işlemleri sonucunda elde edilen kalsine ürün, optimum koşulları, 40^oC liç sıcaklığı, 90 dk liç süresi ve su:katı oranı 5:1 oranı olacak şekilde belirlenerek su liçine tabi tutulmuş ve %93,3 verim ile lityum çözeltiye alınmıştır. Nihai liç çözeltisi ise 30 mg/L Li içermektedir.
- Elde edilen lityumca zengin çözeltiden lityumu Li_2CO_3 olarak elde etmek amacıyla stokiyometrik oranda Na_2CO_3 kullanımı ile çöktürme işlemlerinin yapılması gerekir. Bu tür çalışmaların ileride yapılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

Achimovičová, M., Baláž, P., & Briančin, J. (2006). The influence of mechanical activation of chalcopyrite on the selective leaching of copper by sulphuric acid. *Metalurgija*, 45(1), 9-12.

Aghamirian, M., Mohns, C., Grammatikopoulos, T., Imeson, D., & Pearse, G. (2012, January). An overview of spodumene beneficiation. In 44th annual meeting of the canadian mineral processors, Ottawa, Ontario.

Akgök, Y. Z. & Şahiner, M. Dünyada ve Türkiye'de Lityum. MTA (2017) https://www.mta.gov.tr/v3.0/sayfalar/bilgi-merkezi/maden-serisi/Lityum.pdf.

Amarante, M. M., De Sousa, A. B., & Leite, M. M. (1999). Processing a spodumene ore to obtain lithium concentrates for addition to glass and ceramic bodies. *Minerals engineering*, 12(4), 433-436.

Ames, L. L., Sand, L. B., & Goldich, S. S. (1958). A contribution on the Hector, California bentonite deposit. *Economic Geology*, 53(1), 22-37.

An, J. W., Kang, D. J., Tran, K. T., Kim, M. J., Lim, T., & Tran, T. (2012). Recovery of lithium from Uyuni salar brine. *Hydrometallurgy*, 117, 64-70.

Anstett, T. F. (1990). International strategic minerals inventory summary report--Lithium. Department of the Interior, US Geological Survey.

Bale, M. D., & May, A. V. (1989). Processing of ores to produce tantalum and lithium. *Minerals engineering*, 2(3), 299-320.

Banks, M. K. (1953). A Method for Concentration oi North Carolina Spodumene Ores.

Barbosa, L. I., González, J. A., & del Carmen Ruiz, M. (2015). Extraction of lithium from β-spodumene using chlorination roasting with calcium chloride. *Thermochimica acta*, 605, 63-67.

Botton, R., Delgrange, J.P., Steinmetz, A. (1965). Method of Recovering Lithium from Lepidolite, Assignors to Compagnie de Saint-Gobain, US Patent 3,189,407, June 15.

Botula, J., Rucký, P., & Řepka, V. (2005). Extraction of zinnwaldite from mining and processing wastes. Collection of scientifical works of Technical University of Ostrava, Mining–geological group, 51(2), 9-16.

Bradley, D.C., Stillings, L.L., Jaskula, B.W., Munk, LeeAnn, and McCauley, A.D. (2017). Lithium, chap. K of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. K1–K21.

Brandt, F., & Haus, R. (2010). New concepts for lithium minerals processing. Minerals Engineering, 23(8), 659-661.

British Geological Survey. (2016). Lithium. <http://www.MineralUk.com>.

Bulatovic, S. M. (2015). Handbook of flotation reagents. Volume 3: chemistry, theory and practice: flotation of industrial minerals. Elsevier.

Büyükburç, A. (2003). Lityum: Gelecekte önemi artacak mı. *Maden Mühendisleri Odası Madencilik Bülteni*, *66*.

Cerny, P., Ercit, T.S., Vanstone, P.T. (1996). Petrology and mineralization of the Tanco rare-element pegmatite, Southeastern Manitoba, Geological Association of Canada/ Mineralogical Association of Canada Annual Meeting, Winnipeg, Manitoba, May 27–29.

Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X., & Liao, T. (2011). Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy*, 109(1-2), 43-46.

Choi, J., Kim, W., Chae, W., Kim, S. B., & Kim, H. (2012). Electrostatically controlled enrichment of lepidolite via flotation. *Materials Transactions*, M2012235.

Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C., & Lee, J. Y. (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119-137.

Crocker, L., & Lien, R. H. (1987). Lithium and its recovery from low-grade nevada clays. Bulletin (No. PB--88-232541/XAB). Bureau of Mines.

Devlet Planlama Teşkilatı. (2004). *Devlet Yardımlarını Değerlendirme Özel İhtisas Komisyonu Raporu* (Rapor No: DPT: 2681). Ankara: Devlet Planlama Teşkilatı.

Dillard, G., and McClean, S. (1991). "Cyprus Foote Mineral Taps a Unique Treasure." Rocky Mt. Pay Dirt, pp. 4A–8A (Sept.).

Ericsson. (2015). *Ericsson Mobility Report.*

Foster, M. D. (1960). Interpretation of the composition of lithium micas (pp. 115-147). US Government Printing Office.

Garrett, D. E. (2004). *Handbook of lithium and natural calcium chloride*. Elsevier.

Glanzman, R. K., McCarthy Jr, J. H., & Rytuba, J. J. (1978). Lithium in the McDermitt caldera, Nevada and Oregon. In Lithium Needs and Resources (pp. 347-353). Pergamon.

Goonan, T. G. (2012). Lithium use in batteries.

Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Kesler, S. E., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2011). Global lithium availability: A constraint for electric vehicles?. *Journal of Industrial Ecology*, 15(5), 760-775.

He, G. C., Feng, J. N., Mao, M. X., & Wu, Y. P. (2013). Application of Combined Collectors in Flotation of Lepidolite. In Advanced Materials Research (Vol. 734, pp. 921-924). Trans Tech Publications Ltd.

Helvaci, C., Mordogan, H., Çolak, M., & Gündogan, I. (2004). Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central Turkey. *International Geology Review*, 46(2), 177-190.

Hien-Dinh, T. T., Luong, V. T., Gieré, R., & Tran, T. (2015). Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching. *Hydrometallurgy*, 153, 154-159.

İnci A., Aydın O. (2017). Lityum. *Madencilik Türkiye*.

Jandová, J., Dvořák, P., & Vu, H. N. (2010). Processing of zinnwaldite waste to obtain Li_2CO_3. *Hydrometallurgy*, 103(1-4), 12-18.

Jandova, J., Dvorak, P., Kondas, J., & Havlak, L. (2012). Recovery of lithium from waste materials. *Ceramics-Silikaty*, 56(1), 50-54.

Jandová, J., Vu, H. N., Belkova, T., Dvorák, P., & Kondás, J. (2009). Obtaining Li_2CO_3 from zinnwaldite wastes. *Ceramics-Silikáty*, 53(2), 108-112.

Jandová, J., Vu, Hong., Dvořák, P. (2007). Využití sádrové a vápencové metody pro separaci Li a Rb z cinvalditových odpadů (in Czech). In: Fečko, P. (Ed.), Proceedings of XI. Conference on Wastes Recycling, Košice, Slovak Republic, December 6.

Jaskula, B.W. Lithium [Advance Release] USGS (2013). Minerals Yearbook. <https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/lithium/myb1-2016-lithi.pdf>.

Jessup, T., & Bulatovic, S. (2000). U.S. Patent No. 6,138,835. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore geology reviews*, 48, 55-69.

Kunasz, I. A. (1994). "Lithium Resources." "Mono., Ind. Minerals, Rocks". (D. D. Carr ed.), pp. 631–642, Soc. Min. Met. Explor.

Leißner, T., Bachmann, K., Gutzmer, J., & Peuker, U. A. (2016). MLA-based partition curves for magnetic separation. *Minerals Engineering*, 94, 94-103.

Li, P., Li, J., Chou, I., Wang, D., & Xiong, X. (2019a). Mineralization Epochs of Granitic Rare-Metal Pegmatite Deposits in the Songpan–Ganzê Orogenic Belt and Their Implications for Orogeny. *Minerals*, 9(5), 280.

Li, Q., Fan, Q., Wang, J., Qin, Z., Zhang, X., Wei, H., &…Shan, F. (2019b). Hydrochemistry, Distribution and Formation of Lithium-Rich Brines in Salt Lakes on the Qinghai-Tibetan Plateau. *Minerals*, 9(9), 528. doi: 10.3390/min9090528

Li, S., Lu, D., Chen, X., Zheng, X., Li, X., Chu, H., & Wang, Y. (2017). Industrial application of a modified pilot-scale Jameson cell for the flotation of spodumene ore in high altitude area. *Powder technology*, 320, 358-361.

Liu, W., Zhang, S., Wang, W., Zhang, J., Yan, W., Deng, J., …& Huang, Y. (2015). The effects of Ca (II) and Mg (II) ions on the flotation of

spodumene using NaOL. *Minerals Engineering*, 79, 40-46. doi: 10.1016/jmineng.2015.05.008

Luong, V. T., Kang, D. J., An, J. W., Dao, D. A., Kim, M. J., & Tran, T. (2014). Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 141, 8-16.

Luong, V. T., Kang, D. J., An, J. W., Kim, M. J., & Tran, T. (2013). Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 134, 54-61.

Martin, G., Schneider, A., Voigt, W., & Bertau, M. (2017). Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: Part II: Lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate. *Minerals Engineering*, 110, 75-81.

McVay, T.L., Browning, J.S. (1962). Flotation of spodumene from pegmatites of Cleveland county, N.C. United States department of the interior bureau of mines report. pp. 1–6.

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.

Mohr, S. H., Mudd, G. M., & Giurco, D. (2010). Lithium resources and production: a critical global assessment.

Mordogan, H., Helvaci, C., & Malayoglu, U. (1995). Bor Yataklari Killeri ve Güncel Göllerdeki Lityum Varligi ve Degerlendirme Olanaklari. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 185-196.

Munk, L. A., Bradley, D. C., Hynek, S. A., & Chamberlain, C. P. (2011, December). Origin and evolution of Li-rich brines at Clayton Valley, Nevada, USA. In AGU Fall Meeting Abstracts.

Munson, G. A., & Clarke, F. F. (1955). Mining and concentrating spodumene in the Black Hills, South Dakota. AIME Trans, 202, 1041-1045.

Nie, Z., Bu, L., Zheng, M., & Zhang, Y. (2009). Crystallization path of salts from brine in Zabuye Salt Lake, Tibet, during isothermal evaporation. *Natural Resources and Environmental Issues*, 15(1), 40.

Ostrom, M. E. (1960). An interlayer mixture of 3 clay mineral types from Hector, California. *American Mineralogist*, 45(7-8), 886-889.

Paukov, I., Kovalevskaya, Y., Kiseleva, I., & Shuriga, T. (2010). A low-temperature heat capacity study of natural lithium micas: Heat capacity of zinnwaldite. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, *99*(2), 709-712.

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.

Redeker, I. H., & IH, R. (1979). Concentration of spodumene from North Carolina pegmatite ores.

Redeker, I.H. (1981). Flotation of feldspar, spodumene, quartz and mica from pegmatites in North Carolina, USA. In: 13th Canadian Mineral Processors Annual Meeting, Ottawa, Ontario.

Rio Tinto. (2009). Inferred Resource at Jadar lithium project (Serbia). http://www.infomine.com/index/pr/Pa719002.PDF- erişim tarihi yok.

Roda, E., Vieira, R., Lima, A., Pesquera, A., Noronha, F., & Fontan, F. (2007). The Fregeneda–Almendra pegmatitic field (Spain & Portugal): mineral assemblages and regional zonation. In Granitic Pegmatites: The State of the Art–International Symposium, Porto, Portugal, submitted.

Seltmann, R., Soloviev, S., Shatov, V., Pirajno, F., Naumov, E., & Cherkasov, S. (2010). Metallogeny of Siberia: tectonic, geologic and metallogenic settings of selected significant deposits. *Australian Journal of Earth Sciences*, 57(6), 655-706.

Siame, E., & Pascoe, R. D. (2011). Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production. *Minerals Engineering*, 24(14), 1595-1602.

Sitando, O., & Crouse, P. L. (2012). Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate. *International Journal of Mineral Processing*, 102, 45-50.

Stanley, C. J., Jones, G. C., Rumsey, M. S., Blake, C., Roberts, A. C., Stirling, J. A., ... & Lepage, Y. (2007). Jadarite, $LiNaSiB_3O_7$ (OH), a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia. *European Journal of Mineralogy*, 19(4), 575-580. doi: 10.1127/0935-1221/2007/0019-1741

Steinmetz, R. L. L., Salvi, S., García, M. G., Arnold, Y. P., Béziat, D., Franco, G., ... & Caffe, P. J. (2018). Northern Puna Plateau-scale survey of Li brine-type deposits in the Andes of NW Argentina. *Journal of Geochemical Exploration*, 190, 26-38. doi: 10.1016/j.gexplo.2018.02.013

Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., & Dyer, L. (2019). The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 170-184.

Tian, J., Xu, L., Deng, W., Jiang, H., Gao, Z., & Hu, Y. (2017). Adsorption mechanism of new mixed anionic/cationic collectors in a spodumene-feldspar flotation system. *Chemical Engineering Science*, 164, 99-107.

Tian, J., Xu, L., Wu, H., Fang, S., Deng, W., Peng, T., & …Hu, Y. (2018). A novel approach for flotation recovery of spodumene, mica and feldspar from a lithium pegmatite ore. *Journal of Cleaner Production*, 174, 625-633. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.10.331

Tran, T., & Luong, V. T. (2015). Lithium production processes. In Lithium process chemistry (pp. 81-124). Elsevier.

Vieceli, N., Durão, F. O., Guimarães, C., Nogueira, C. A., Pereira, M. F., & Margarido, F. (2016). Kinetic approach to the study of froth flotation applied to a lepidolite ore. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 23(7), 731-742.

Vieceli, N., Nogueira, C. A., Pereira, M. F., Dias, A. P. S., Durão, F. O., Guimarães, C., & Margarido, F. (2017). Effects of mechanical

activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate. *Minerals Engineering*, 102, 1-14.

Von Knorring, O., & Condliffe, E. (1987). Mineralized pegmatites in Africa. *Geological Journal*, 22(S2), 253-270.

Vu, H., Bernardi, J., Jandová, J., Vaculíková, L., & Goliáš, V. (2013). Lithium and rubidium extraction from zinnwaldite by alkali digestion process: Sintering mechanism and leaching kinetics. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 9-17.

Xu, L., Hu, Y., Tian, J., Wu, H., Yang, Y., Zeng, X., …& Wang, J. (2016a). Selective flotation separation of spodumene from feldspar using new mixed anionic/cationic collectors. *Minerals Engineering*, 89, 84-92. doi: 10.1016/j.mineng.2016.01.013

Xu, L., Hu, Y., Wu, H., Tian, J., Liu, J., Gao, Z., & Wang, L. (2016b). Surface crystal chemistry of spodumene with different size fractions and implications for flotation. *Separation and purification technology*, 169, 33-42.

Xu, L., Peng, T., Tian, J., Lu, Z., Hu, Y., & Sun, W. (2017). Anisotropic surface physicochemical properties of spodumene and albite crystals: Implications for flotation separation. *Applied Surface Science*, 426, 1005-1022.

Yan, Q. X., Li, X. H., Wang, Z. X., Wang, J. X., Guo, H. J., Hu, Q. Y., ... & Wu, X. F. (2012c). Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting–water leaching process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(7), 1753-1759. doi: 10.1016/S1003-6326(11)61383-6

Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Guo, H., Hu, Q., …& Wang, J. (2012b). Extraction of valuable metals from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 117, 116-118. doi: 10.1016/j.hydromet.2012.02.004

Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Wang, J., Guo, H., …& Peng, W. (2012a). Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching. *International Journal of Mineral Processing*, 110, 1-5. doi: 10.1016/j.minpro.2012.03.005

Yarkadas, G., & Yildiz, K. (2008). Effects of mechanical activation on alumina extraction from alunite ore and its thermal behaviour. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 117(3), 175-178.

Yilmaz, V. M., & Apaydin, F. (2014). Effect of mechanical activation on manganese extraction from manganese carbonate ore in acidic media.

Yıldız, N. (2016). *Lityum.* Türkiye Maden Mühendisleri Odası.

Yu, F., Wang, Y., Zhang, L., & Zhu, G. (2015). Role of oleic acid ionic− molecular complexes in the flotation of spodumene. *Minerals Engineering*, 71, 7-12.

Zhang, Y., Zheng, S. L., Hao, D. U., Xu, H. B., & Zhang, Y. (2010). Effect of mechanical activation on alkali leaching of chromite ore. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20(5), 888-891.

Zhao, C., Zhang, Y., Cao, H., Zheng, X., Van Gerven, T., Hu, Y., & Sun, Z. (2019). Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation. *Ultrasonics sonochemistry*, 52, 484-492.

Zheng, M., & Liu, X. (2009). Hydrochemistry of salt lakes of the Qinghai-Tibet Plateau, China. *Aquatic Geochemistry*, 15(1-2), 293-320.

Zhu, G., Wang, Y., Liu, X., Yu, F., & Lu, D. (2015). The cleavage and surface properties of wet and dry ground spodumene and their flotation behavior. *Applied Surface Science*, 357, 333-339.

Url-1<*http://www.pureenergyminerals.com/overview/why-lithium/*>, erişim tarihi 20.12.2019.

Url-2<*https://www.usgs.gov/centers/nmic/lithium-statistics-and-information*>, erişim tarihi 29.01.2020.

Url-3<*http://www.gxy.com* >, 30.01.2020.

Url-4<*https://www.slideshare.net/objectivecapital/2p-africa-lithium-resources*>, erişim tarihi 05.02.2020.

Url-5<*https://www.usgs.gov/faqs/what-are-sedimentary-rocks-0?qt-news_science_products=0#qt-news_science_products*>, erişim tarihi 05.02.2020.

Url-6<*https://www.scmp.com/business/china-business/article/3045877/qinghai-salt-chinas-largest-potash-maker-set-post-countrys*>, erişim tarihi 09.02.2020.

Url-7<*https://www.tripadvisor.com/LocationPhotoDirectLink-g2338585-d4049517-i62199777-Salar_del_Hombre_Muerto-Antofagasta_de_la_Sierra_Province_of_Catamarca_N.html*>, 12.02.2020.

Url-8<*https://en.wikipedia.org/wiki/Salar_de_Atacama*>, erişim tarihi 12.02.2020.

Url-9<*https://tr.wikipedia.org/wiki/Salar_de_Uyuni_Gölü*>, erişim tarihi12.02.2020.

Url-10<*http://www.lithium.today//lithium-supply-china/*>, erişim tarihi 13.02.2020.

Url-11<*https://www.researchgate.net/figure/Location-and-satellite-photo-of-Lake-Zabuye-a-Location-Lake-Zabuye-orange-arrows_fig1_319266073*>, erişim tarihi 12.02.2020.

Url-12<*https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lithium.pdf*>**,** erişim tarihi 13.02.2020.

Url-13<*http://www.statista.com/statistics/810931/market-volume-lithium-worldwide/*>, erişim tarihi 15.02.2020.

Url-14<*http://www.statista.com/statics/606350/battery-grade-lithium-carbonate-price/*>, erişim tarihi 01.03.2020.

Url-15<*http://www.marketwatch.com/press-release/lithium-carbonate-market-2020-top-countries-data-market-size-defination-global-analysis-*

opportunities-and-forecast-to-2026-2020-02-17>, erişim tarihi 02.03.2020.

Url-16<*http://www.worldstopexports.com/lithium-ion-batteries-exports-by-country/*>, erişim tarihi 02.03.2020.

Url-17<*http://www.oec.world/en/profile/hs92/283691*>, erişim tarihi 04.03.2020.

Url-18<*http://www.ceicdata.com/en/chile/export-value*>, erişim tarihi 04.03.2020.

Url-19<*http://www.oec.world/en/visualize/tree-map/hs92/export/chl/show/283961/2017/*>, erişim tarihi 07.03.2020.

Url-20<*http//:www.tridge.com/hs-codes/283691-carbonates-lithium-carbonate*>, erişim tarihi 10.03.2020.

Url-21<*http://www.amm.com/Article/3882202/chinas-Li-carbonate-import-volumes-rise.html*>, erişim tarihi 10.03.2020.

Url-22<https://www.google.com/maps/@39.4327075,34.1029137,7z?hl=tr>, erişim tarihi 15.03.2020.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : ZEYNEP ÜÇERLER

Doğum Tarihi ve Yeri : 05.10.1993/İSTANBUL

E-posta : ucerler@itu.edu.tr

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lise** : Özel Saint-Michel Fransız Lisesi
- **Lisans** : 2011-2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği, GPA: 2,61
- **Yükseklisans** : 2017-2020, İstanbul Teknik Üniversitesi, CevherHazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı, Cevher Hazırlama Mühendisliği

MESLEKİ DENEYİM

- İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ-CEVHER HAZIRLAMA MÜHENDİSLİĞİ BÖLÜMÜ

Araştırma Görevlisi

2018-devam ediyor.

- KAREX POLİMER VE PETROKİMYA DIŞ TİCARET FİRMASI

İş geliştirme asistanlığı
2016-2017

- ERSEL AĞIR MAKİNE SANAYİ

Staj
2016

- OYAK BETON

Staj
2015

- ECZACIBAŞI HOLDING, KURŞUN-ÇİNKO TESİSİ

Staj
2015

DİL

İngilizce
YDS-2017- 72,5/100
ITU PROF-2017- 87/100

Fransızca
B2-DELF

DİĞER YAYINLAR

Kangal, M. O., & Üçerler, Z. (2018). Recycling of Virgin and Post-Consumer Polypropylene and High Density Polyethylene. International Polymer Processing, 33(2), 268-275.

ÇALIŞILAN PROJELER

- İTÜ BAP Yüksek Lisans Tez Projesi (2018-2020)
- Enrichment Possibilities of South Africa Chromite Ore and Investigation of Distribution Characteristics og PGM Metals (2018)
- Characterization and Optimization of Limestone Calcination Process (2019)
- Kırşehir Yüksek Kalsit İçerikli Vollastonitten üretilecek $CaCl_2$ ile Katma Değeri Yüksek KCl Eldesine Yönelik Proses Geliştirilmesi (2019)