



Kavurma ve asit liçi yöntemi ile Emet kolemanit zenginleştirme tesisi katı atık killerinden lityum kazanımı

Recovery of lithium from solid waste clays of Emet colemanite beneficiation plant by roasting and acid leaching method

Hacer ŞENSÖZ^{1*}, Zehra Ebru SAYIN²

¹Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümü, Kale Meslek Yüksek Okulu, Pamukkale Üniversitesi, Denizli, Türkiye.

hsensoz@pau.edu.tr

²Maden Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Afyonkarahisar, Türkiye.

zerkan@aku.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 09.12.2022

Düzeltilme Tarihi/Revision: 05.06.2023

doi: 10.5505/pajes.2023.69705

Kabul Tarihi/Accepted: 07.07.2023

Araştırma Makalesi/Research Article

Öz

Bu çalışmada, Emet konsantratör tesisi katı atık killeri kullanılmıştır. Karakterizasyon testlerinden elde edilen veriler ile 0.5 mm tane boyutu altında kalan, 1942–2035 ppm aralığında Li tenörlü numune fraksiyonu ile çalışmaya karar verilmiştir. Kil numunesi ile tuz karışımları, farklı oranlarda harmanlanarak; ilk aşamada tuz türü ve oranının, ikinci aşamada kavurma süresi ve sıcaklığının liçe etkisi ölçülmüştür. Kavurma çalışmasında kullanılan parametrelerin etkinliği, lityum ekstraksiyon çalışmaları ile değerlendirilmiştir. Çalışmanın üçüncü aşaması olan liç uygulamasında ise, H₂SO₄ konsantrasyonu ve liç süresi dikkate alınarak çalışma tamamlanmıştır. Gerçekleştirilen işlemlerle öncelikle, Numune/tuz karışım oranı 1/1, tuzların ise kendi arasında NaCl (0.6) – CaCl₂ (0.4) oranlarında harmanlanmasıyla elde edilen karışımın; 900°C sıcaklıkta 1 saat kavurulması sonucu %77.26 Li kavurma verimi elde edilmiştir. Daha sonra, kavurulmuş malzemenin 0.4M H₂SO₄ varlığında 1 saat liç işlemine tabi tutulması ile liç verimi %89.61 Li olarak tespit edilmiştir.

Anahtar kelimeler: Bor, kavurma, saponit, Espey, Hisarcık

Abstract

In this study, solid waste clays of Emet Concentrator Plant were used. With the data obtained from the characterization tests, it was decided to work with the sample fraction with Li grade in the range of 1942–2035 ppm, which is below 0.5 mm grain size. Clay sample and salt mixtures are blended at different rates; In the first stage, the leaching effect of salt type and ratio, and in the second stage the roasting time and temperature were investigated. The effectiveness of the parameters used in the roasting study was evaluated by lithium extraction studies. In the third phase of the study, leaching, the study was completed by considering the H₂SO₄ concentration and leaching time. With the processes carried out, first of all, the mixture obtained by blending the sample/salt mixture ratio of 1/1 and between the salts in the ratios of NaCl (0.6) – CaCl₂ (0.4); Result of roasting at 900°C for 1 hour, a roasting efficiency of 77.26% Li was obtained. Then, by leaching the roasted material in the presence of 0.4M H₂SO₄ for 1 hour, the leaching efficiency was determined as 89.61% Li.

Keywords: Boron, roasting, saponite, Espey, Hisarcık

1 Giriş

Türkiye'nin dünya rezervlerinin %73'üne sahip olduğu bor minerallerinin, kullanım alanlarındaki artışa paralel olarak stratejik önemi her geçen gün artmaktadır. Ülkemizde bor madeni yatakları, Eskişehir (Kırka), Balıkesir (Bigadiç), Bursa (Kestelek) ve Kütahya (Emet) bölgelerinde yer almaktadır [1]. Bu maden yataklarından elde edilen bor minerallerinin üretim ve pazarlamasını yapan tek kuruluş Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü olup, bünyesindeki Emet Bor İşletmesi Espey ve Hisarcık Konsantratör Tesislerinde kolemanit cevheri zenginleştirilmektedir. Zenginleştirme sürecinde yaklaşık %50'lere varan üretim atığı oluşmaktadır. Bu atıkların bir kısmı katı olarak sahalarda, bir kısmı ise, şlam olarak atık barajlarında depolanmaktadır. Tesisler, bor tenörünün yüksek olması, elverişli üretim yöntemi ve maliyetleri nedeniyle önemli bir avantaja sahiptir. Bununla birlikte, bor cevherlerinin kullanım alanının her geçen gün artması üretim artışını beraberinde getirmektedir. Bu durum aynı zamanda, üretim esnasında ortaya çıkan atıkların miktarını da arttırmaktadır. Araştırmalarda, bor yataklarında bulunan killerin içerisinde düşük tenörlü olsa dahi farklı oranlarda lityum (Li) bulunduğu tespit edilmiştir [2]-[4]. Aynı zamanda bor zenginleştirilmesi sonucu oluşan katı atık killeri, içerisinde var olan lityum,

rubidyum ve sezyum elementleri ile önemli bir potansiyel kaynağı barındırmaktadır [5],[6]. Cevherin oluşumu ve zenginleştirilme yöntemlerine bağlı olarak meydana gelen bu atıkların değerlendirilmesi, yeraltı kaynaklarımızın endüstriye kazandırılması ve çevreye verilebilecekleri olası zararların bertaraf edilmesi açısından büyük önem arz etmektedir. Genel olarak, bor atıklarının değerlendirilebilmesi amacıyla yapılan çalışmalar; atıklarda bulunan bor oksitin tekrar kazanılması, oluşan atıkların çevresel kirliliğe yol açmadan depolanması ve atıkların inşaat, seramik, ilaç vb. sektörlerde kullanılabilirliğinin araştırılması gibi konulara odaklanmıştır [7]-[9].

Ülkemizdeki bor yataklarının büyük bölümü ince taneli kayalarından oluşan; kil, kalkerli kil ve tüfitler içeren yataklardır. Lityum ise, bor yataklarında baskın olarak kil minerallerine bağlı (hektorit tipi simektitler) olarak bulunmakta ve %0.17–0.58 arasında Li₂O içerdiği belirtilmektedir [9],[10].

Araştırmalarda, Hisarcık ve Espey bölgesinde tespit edilen simektitlerin %0.56–0.58 ve %0.24–0.60 aralığında Li₂O içerikli saponit olduğu belirtilmiştir [2].

Lityuma olan ilgi, kendine has özellikleri, stratejik kullanım alanları ve teknolojinin gelişmesiyle her geçen gün artmaktadır.

*Yazışılan yazar/Corresponding author

Ülkemiz kaynaklarında lityum tenörünün çok düşük, tane boyutunun çok ince olması, üretimini hem yöntemsel hem de ekonomik olarak oldukça zorlaştırmaktadır. Bu durum, günümüzde lityum üretiminin iyileştirilmesi ve geliştirilmesinin gerekli olduğu gerçeğini ortaya koymaktadır.

Ayrıca Lityum, hava araçlarında Al elementi ile hafif alaşım malzemesi olarak kullanılmaktadır [11],[12]. Lityumun düşük yoğunluğu, yüksek buharlaşma entalpisi ve yüksek ısı kapasitesine sahip olması gibi özellikleri sayesinde, nükleer reaktörlerde kullanılan soğutma malzemeleri arasında yerini almıştır [13]. Elektronik cihazlar, hibrit ve elektrikli araçlar gibi teknolojik alanlarda artan kullanımına bağlı olarak yakın zamanda lityum metaline olan talebin giderek artacağı öngörülmektedir [14]-[16].

Saponit, lityum içeren mineraller arasında yer almaktadır. Magnezyum simektit olan saponitler, belirli yapısı nedeniyle önemli adsorpsiyon ve iyon değişim özelliklerine sahiptir [17]-[21]. Lityum, krom, molibden, germanyum, altın ve platin gibi metal iyonlarının bulunduğu saponit, insan biyokimyasal süreçlerinde önem taşımaktadır [18],[21]-[24]. Saponitten lityumun ekstraksiyonu üzerine yapılan literatür araştırmalarında yeterli düzeyde bilgiye ulaşılamamıştır. Lityum metaline olan talebin gün geçtikçe artıyor olması nedeniyle, mevcut koşulların iyileştirilmesi, var olan ekstraksiyon süreçlerinin geliştirilmesi, yeni yöntemlerin oluşturulması böylece ticari olarak üretilebilir hale getirilmesi önem taşımaktadır [25].

Lityumun, kil içerisinde çok ince tane boyutlarında ve homojen dağılımlı olarak bulunması, fiziksel yöntemler ile kazanımını zorlaştırmaktadır [26]. Bu nedenle, killerden lityum kazanımında çeşitli kimyasallar kullanılarak liç yöntemi daha sık kullanılmaktadır [27]-[30]. Uygulanan farklı liç uygulamalarının verimini artırmak için ısıtma işlemleri kullanıldığı kavurma yöntemleri de tercih edilmektedir [16],[31],[32]. Üretim yöntemlerinin değiştirilmesi/geliştirilmesi çerçevesinde kimyasallardan gelen çevresel tehditler ve kavurma yönteminde kullanılan ısıtma işlem süreçleri üretim maliyetlerini arttırmaktadır [26],[32]. Bu nedenle, kavurma yöntemi ile ısıtma işlem süreçlerinin liç öncesi uygulanması ve mutlaka optimize edilmesi gerekmektedir. Her kil yatağının kendine has içeriği, safsızlıkları, tane boyut dağılımları göz önünde bulundurularak, lityum kazanımında süreçlerin takip edilmesi ve en uygun parametrelerin kontrollü olarak belirlenmesi gerekmektedir. Bu çalışmada, Emet/Hisarcık konsantratör tesisi katı atık kilinin lityum içeriği tespit edilerek, lityum kazanımında kavurmanın etkisi araştırılmıştır. Kavurma çalışmasında kullanılan parametrelerin etkinliği ise lityum ekstraksiyon çalışmaları ile değerlendirilmiştir.

1 Materyal ve metod

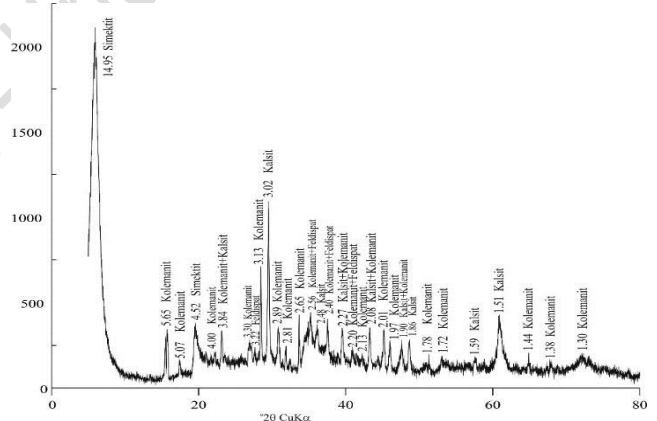
Deneylerde kullanılan numune, Eti Maden Emet Bor İşletmesi Hisarcık konsantratör tesisinde yer alan; 25 mm açıklığa sahip kalibreli elek altından ayrılan katı atıktan temin edilmiştir. Temsili olarak alınan numuneler kurutulmuş, harmanlanmış Jones Riffle Tip numune bölücünden geçirilerek azaltılmıştır. 65°C sıcaklıkta 2 saat kurutulduktan sonra, konileme-dörtleme ve Jones Riffle Tip numune bölücü kullanılarak yeniden azaltma işlemlerine tabi tutulmuştur. Ayrıca kavurma ve liç çalışmalarında kullanılacak kil örneği kavanozlu numune bölücünde hazırlanmıştır.

Numunenin B₂O₃ kimyasal analizi, Eti Maden Analiz Laboratuvarlarında standart analiz metodu ile; liç çalışmaları öncesi lityumun kimyasal analizi, Eti Maden Analiz Laboratuvarlarında Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) ile tespit edilmiştir. Teyit çalışmaları ve liç çalışmaları sonrası lityum analizleri ise ACME Laboratuvarında (Kanada) 4 asit liçi ile ICP-ES/ICP MS cihazında MA270 analiz kodu kapsamında gerçekleştirilmiştir.

Numunenin tüm kayaç mineralojik analizi Afyon Kocatepe Üniversitesinde Teknoloji Uygulama Araştırma Merkezi (TUAM) laboratuvarında yapılmıştır (2θ=2°-70°). X-ışınları çözümlemeleri Shimadzu 6000 model Bruker D8 Advance X-ışınları difraktometresi ile, mineral tanımlamaları ise JCPDS (1993) kartları kullanılarak yapılmıştır.

Numune, NETZSC H STA 449F3 TG/DSC cihazında, 20°C/dk ısıtma hızında, oda sıcaklığından 1000°C'ye kadar ısıtılarak analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kütle kaybı ölçümüne dayalı termal analiz yöntemi (TG-termogravimetri) ve sıcaklık farkı ölçümü temel alınarak (DSC-diferansiyel taramalı kalorimetri) gerçekleştirilmiştir.

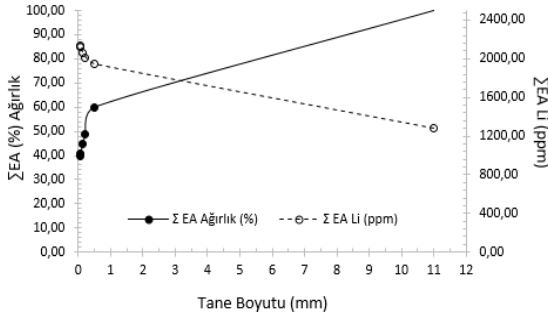
25 mm açıklıklı kalibreli elek altından ayrılan katı atığın XRD analiz sonuçlarına göre mineralojik yapının, kolemanit ile önemli miktarlarda simektit, kalsit ve feldspat içerdiği belirlenmiştir (Şekil 1) [6]. Sonuçlar başka bir araştırma kapsamında değerlendirilmiş ve Mg'ca zengin Li'lu bir simektit (saponit) olduğu tespit edilmiştir [33].



Şekil 1. Numunenin Tüm Kaya X-ışınları Difraktogramı [6].

Figure 1. Whole Rock X-Ray Diffractogram of the Sample

Katı atık numunesinin genel kimyasal analiz sonucu, yaklaşık %14 B₂O₃ ve 1280 ppm Li tenörüne sahip olduğu tespit edilmiştir. Fiziksel olarak incelenmesiyle de iri boyutta kolemanit kristalleri içerdiği gözlenmiştir. Temsili numune, içerisindeki topakların açılması amacıyla 12 saat suda bekletildikten sonra 4 mm açıklıklı elek aracılığıyla elenmiştir. 4 mm altında kalan malzeme içerisindeki olası topaklanmaları gidermek amacıyla mekanik karıştırıcıda %40 katı/sıvı oranında açma/dağıtma çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen malzeme, ASTM-E11 standardına uygun olarak; 0.5 mm açıklıklı elek kullanılarak yaş ortamda elenmiştir. -25 + 0.5 mm tane fraksiyonunda kalan bu kısmın ağırlıkça %40 oranında bulunduğu, kimyasal analiz sonuçlarından ise yaklaşık %24 B₂O₃ ve 283 ppm Li tenörlü olduğu tespit edilmiş, poşetlenerek depolanmıştır. Çalışmaya, 0.5 mm tane boyutu altında kalan; %4.80 B₂O₃ tenörlü malzeme ile devam edilmiştir (Şekil 2). İçerikteki elementlerin kimyasal analiz sonuçları ise Tablo 1'de verilmiştir.



Şekil 2. Tane boyutuna göre toplamalı elek altı % ağırlık ve Li (ppm) tenörü değişimi

Figure 2. Change of weight (%) and Li (ppm) grade of sieve with collection according to grain size

Tablo 1. 0.5 mm tane boyutu altına elenen malzemenin kimyasal analiz sonuçları

Table 1. Chemical analysis results of the material sieved below 0.5 mm grain size

Element	%, ppm	Element	%, ppm
Mo, ppm	0.90	Cr, ppm	9.00
Cu, ppm	37.20	Mg, %	10.80
Pb, ppm	29.30	Ba, ppm	174.00
Zn, ppm	76.00	Ti, %	0.07
Ni, ppm	13.00	Al, %	1.67
Co, ppm	3.00	Na, %	0.14
Mn, ppm	266.00	K, %	0.98
Fe, %	0.78	W, ppm	5.60
As, ppm	3535.00	Zr, ppm	13.40
U, ppm	2.40	Ce, ppm	13.00
Th, ppm	5.20	Sn, ppm	0.60
Sr, ppm	2567.00	Y, ppm	4.10
Sb, ppm	5.30	Nb, ppm	3.30
V, ppm	20.00	Li, ppm	2035.60
Ca, %	5.83	S, %	0.48
P, %	0.05	Rb, ppm	111.90
La, ppm	6.30		

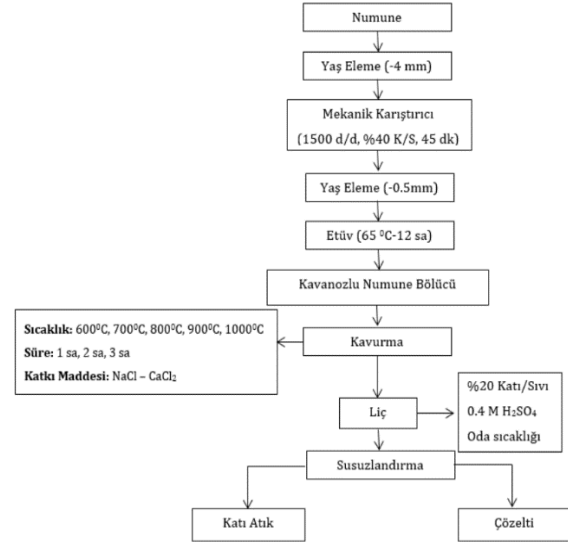
Karakterizasyon testlerinin ardından 0.5 mm tane boyutu altında kalan numunenin kavurma testleri yapılmıştır.

600–1000°C arasındaki sıcaklıklarda çalışılarak elde edilen kavurulmuş numuneler lityum ekstraksiyonuna tabi tutularak kavurmanın lityum kazanımına etkisi araştırılmıştır. Katkı maddeleri olarak NaCl ve CaCl₂ tuzları her bir kavurma işlemi için farklı oranlarda kullanılmıştır. Numune ile katkı maddeleri 1/1, 1/0.5 ve 1/0.2 numune/tuz olmak üzere 3 farklı oranda harmanlanmıştır. Tuzlar da kendi aralarında sırasıyla NaCl (0.6)–CaCl₂ (0.4), NaCl (0.3)–CaCl₂ (0.2) ve CaCl₂ (0.2) oranlarında hazırlanmıştır. Harmanlanmış malzemeler krozeve alınarak Shimo marka kül fırınında belirtilen sıcaklıklar arasında ve 1, 2 ve 3 saat sürelerde ayrı ayrı kavurulmuştur. Kavurma sıcaklıklarının her birine 10°C/dk artırılarak ulaşılmış ve her sıcaklık için belirlenen sürelerde fırında bekletilip 10°C/dk düşürülerek malzeme soğumaya bırakılmıştır. Kavurma esnasında oluşabilecek lityum kayıplarını tespit etmek amacıyla kavurulan malzemelerin lityum analizleri yapılmıştır.

Kavurulmuş malzeme şilifli üç boyunlu balon joje içerisine alınarak oda sıcaklığında, %20 katı sıvı oranında, mekanik karıştırıcıda 250 d/dk hızda, 0.4M H₂SO₄ varlığında liç işlemine tabi tutulmuştur.

Tuz türü ve miktarının kavurmaya etkisinin incelenmesinin yanı sıra kavurma olmadan liç yapılarak sonuçlar değerlendirilmiştir. Son olarak 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.6M H₂SO₄ asit derişimlerinin lityum kazanımına etkisi incelenmiştir.

Şekil 3'te ise çalışmaya ait genel bir akım şeması verilmiştir. Akım şemasından da anlaşılacağı üzere ısı işlemlerin lityum kazanımına etkisi liç yöntemiyle incelenmiştir.

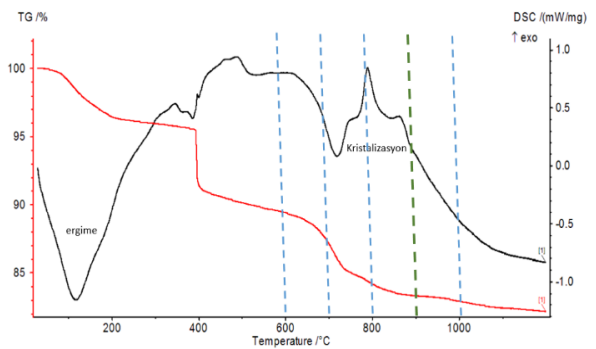


Şekil 3. Çalışmanın genel akım şeması
Figure 3. General diagram of the study

2 Bulgular ve tartışma

Kavurma çalışmalarında, 0.5 mm tane boyutu altında kalan, yaklaşık %4.8 B₂O₃ ve 1942–2035 ppm aralığında Li tenörlü malzeme kullanılmıştır. En uygun kavurma sıcaklığı tespit edilmeden önce, numunenin (tuzlar ilave edilmeden) TG/DSC analizleri (Şekil 4) incelenmiştir. Numunenin sıcaklık değişimlerine bağlı faz dönüşümleri dikkat çekmiştir.

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



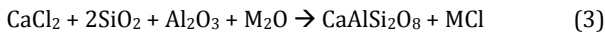
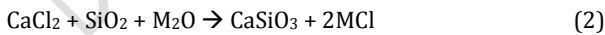
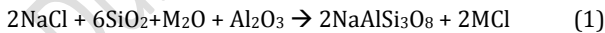
Şekil 4. Numunenin TG/DSC analizleri
Figure 4. TG/DSC analyzes of the sample

3.1 Kavurma sıcaklığı ve sürenin etkisi

Kavurma ile malzemenin yüzey alanının artırılması, suda çözünür bileşikler oluşturulması ve reaktif iyonlarının Li iyonlarıyla yer değiştirmesi sağlanmaktadır [34]. Bu süreçlere ek olarak belirtmek gerekir ki her kil yatağının kendine has özellikleri bulunmaktadır. Belirlenen bu özelliklere göre zenginleştirme proseslerinde değişiklikler yapılması öngörülebilmektedir. Örneğin, saponitin artan sıcaklıklardaki davranışında baskın faktörler, birbirine kenetlenmiş safsızlıklar ile tane boyutu, numune içerisindeki dağılımı, malzemenin ısıtılma hızı olarak sıralanabilir [34]. Bu nedenle, mineralojik yapı ve tenör takip edilmesi gereken önemli parametrelerdendir. Kil türleri aynı olsa da kavurma sıcaklıkları farklı olabilmektedir. Ayrıca tane boyutu değişkenliklerinde kavurma süresine bağlı olarak spesifik eşik sıcaklıklarında iri taneler kalsine olurken aynı sürede mevcut ince taneler sinterleşme gösterebilmektedir. Saponit güçlü bir ısı iletkeni değildir, ancak safsızlıklar termal iletkenliği etkilediğinden numune içinde daha hızlı ısı transferine yol açabilmektedir [34]. Bu nedenle verimli faz dönüşümü için numunede çok farklı boyutlar tavsiye edilmemektedir. Aynı zamanda faz dönüşümü numunenin tane boyutundan etkilenebileceği gibi kütesinden de etkilenebilmektedir [35]-[38]. Bazı araştırmacılar, iri boyuttaki kolemanit minerallerini eleyerek uzaklaştırmak yerine öğütme-kavurma veya kavurma-öğütme yolunu da tercih etmiştir [39], [40]. Kolemanitin sıcaklık karşısındaki davranışı dikkate alındığında mümkün olduğunca eleme yolu ile uzaklaştırılmasının etkili olacağı açıktır. Bu çalışmada, öncelikle eleme ile ana malzemenin %40'ını oluşturan ve 0.5 mm tane boyutu üzerinde kalan kolemanit taneleri uzaklaştırılarak olası sinterleşme ile liçi zorlaştırması engellenmeye çalışılmış aynı zamanda gereksiz olarak ısı işleme tabi tutulmamıştır. Bununla birlikte dikkat edilen diğer bir hususta, hazneye aynı yükseklikte numune yerleştirilmesidir.

Numunenin, CaCl₂ ve NaCl katkı maddeleriyle karıştırılarak kavurma/klorlama işlemi yapılması malzemenin erime noktasını düşürdüğünden, lityum ekstraksiyon verimi her iki klorlama maddesinin tek başına uygulanmasına göre çok daha iyi sonuçlar vermektedir [41], [42]. Kalsiyum klorür ve sodyum klorür karışımının erime noktası, her iki klorlama maddesinden daha düşüktür. Bu durum klorür eriyiğinin akışkanlığını artırırken sıvı fazın viskozitesini azaltmaktadır [41]. Klor, kil yüzeyinin difüzyonunu sağladığı için lityum ekstraksiyon seçiciliğini artırarak daha saf ürün elde edilmesini sağlamaktadır [41], [42]. Genel olarak, numune kavurma sıcaklığının artırılması ile 800-950°C sıcaklıklar arasında faz değiştiğinden; numune içerisindeki lityumun suda çözünebilir forma geçmesi kolaylaşmaktadır. Denklem 1, 2 ve 3'te oluşan reaksiyonlar hakkında bilgi vermektedir.

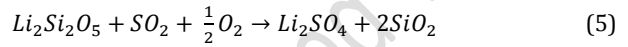
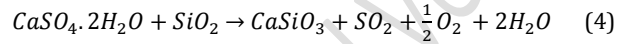
M = Li, K, Rb, Cs



Bu faz dönüşümleri sıcaklık artışı ile gerçekleşmektedir. Charles-Gay-Lussac Kanunu ile sıcaklığın bir gazın hacmi üzerine etkisinin bulunduğu tanımlanmıştır. Gazların ısıtıldıklarında genleşmeleri, bütün gazların termik genleşme ve sıkışma katsayılarının olduğu, sabit basınçta bir gazın sıcaklığının 1°C arttırılmasının gazın hacminde 1/273.15 oranında bir artışa neden olacağı da bilinmektedir. Çalışmada,

numune özelliklerine bağlı olarak 900°C sıcaklığın üzerinde buhar basıncına etki eden derişim (NaCl miktarı) yetersiz kalacağından buhar basıncı yeniden artacak ve bu artış ile taneler arası boşluklar giderilerek sinterleşme başlayacaktır. Bu perspektifle, 1000°C ve 1100°C'de 1 saatte çalışılmış ancak fırından çıkan numunelerin fiziksel incelenmesi sonucu 1000°C'de sinterleşmenin başladığı 1100°C'de ise numunenin sinterleştiği tespit edilmiştir. Bu durumun, numune içerisinde bulunan %4.80 B₂O₃ tenörlü kolemanitten kaynaklanabileceği kanaati oluşmuştur.

900°C'de yapılan kavurma esnasında katı-katı ve katı-gaz tepkimeleri oluşmaktadır. Bu tepkimeler, kireçtaşı (CaCO₃) ve jipsten (CaSO₄.2H₂O) oluşan kilin içerisinde yer alan Li₂Si₂O₅ formundaki lityumu, suda çözünebilen Li₂SO₄ formuna dönüştürmektedir. Denklem 4 ve 5'te verilen tepkimeler ile;



sülfat kaynağı olan jipsin, reaksiyonda lityum silikati lityum sülfata dönüştürdüğü belirlenmiştir. Kireçtaşı ise ikinci denklitteki reaksiyonun geri tepkimesini azaltmak için kullanılmaktadır. Lityum sülfatın sudaki çözünürlüğü düşük sıcaklıklarda bile yüksek olmaktadır. Böylece, kil numunesi kavruktan sonra suda çözündürülerek lityum elde edilebilmektedir [43], [44].

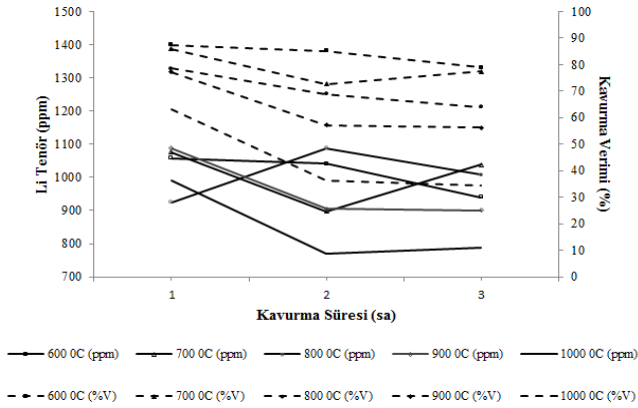
Çalışmanın ilk aşamasında, 0.5 mm tane boyutu altına hazırlanan 1942-2035 ppm aralığında Li tenörlü numune, ağırlıkça 1/1 numune/tuz oranında karıştırılmıştır. Tuzlar kendi arasında ağırlıkça NaCl (0.6) - CaCl₂ (0.4) oranlarında hazırlanarak numune ile harmanlanmıştır. Şekil 5'te verildiği üzere 1, 2 ve 3 saat kavurma sürelerinde çalışılmıştır.

Kavurma çalışması için lityum kavurma verimi hesaplaması Eşitlik 1'de verilmiştir.

Li Kavurma Verimi, % = [(Kavrulmuş karışım miktarı x Kavrulmuş karışım Li tenörü x 100) / (Karışım miktarı x karışımın Li tenörü)] (Eşitlik 1).

TG/DSC analizleri dikkate alınarak grafik incelendiğinde, numunenin 900°C sıcaklıkta 1 saat kavrulması sonucu Li tenörü 1088 ppm, kavurma verimi ise %77.26 Li olarak tespit edilmiştir. Süre artışı ile yüksek sıcaklık altında katkı maddeleri ile reaksiyona giren saponitin sinterleşerek yapısının değiştiği fiziksel incelemelerde görülmüştür. Ayrıca elde edilen verilerden süre artışının lityum kaybına neden olduğu dikkat çekmiştir. 1000°C sıcaklıkta çalışıldığında lityum kaybının fazla olması ve sinterleşme sebebiyle, takip eden çalışmalar 900°C sıcaklıkta tamamlanmıştır (Şekil 5).

Çalışmanın ikinci aşamasında, NaCl (0.3) - CaCl₂ (0.2) ve CaCl₂ (0.2) katkılı numuneler ayrı ayrı hazırlanarak 900°C sıcaklık ve 1 saat kavrulmuştur. Kavurma işlemleri sonunda NaCl (0.3) - CaCl₂ (0.2) oranında tuz ile harmanlanan numuneye ait Li tenörü 1513 ppm, kavurma verimi %87.73 Li, CaCl₂ (0.2) oranında harmanlanan numunenin Li tenörünün 1747 ppm, kavurma veriminin ise %76.62 Li olduğu tespit edilmiştir. Tablo 2'de kavurma sonrası elde edilen ürünlerin kimyasal analizleri bulunmaktadır.



Şekil 5. Kavurma süresi ve sıcaklığa bağlı Li tenör- verim değişimi

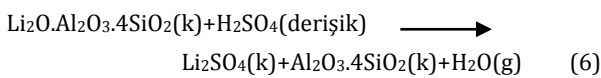
Figure 5. Li grade yield change depending on roasting time and temperature

Tablo 2. 900°C sıcaklıkta ve 1 saat kavruan karışımların kimyasal analiz sonuçları

Table 2. Chemical analysis results of mixtures roasted at 900°C for 1 hour

Element, %	Tuz Türü ve Miktarı		
	NaCl (0.6)-CaCl ₂ (0.4)	NaCl (0.3)-CaCl ₂ (0.2)	CaCl ₂ (0.2)
Li (ppm)	1088.000	1513.00	1747.000
Mg	28.500	19.700	18.800
Al	1.340	3.770	3.660
Si	10.200	33.700	50.400
P	0.038	0.159	0.151
S	0.383	1.210	1.490
Cl	45.100	23.500	2.610
K	0.633	1.060	1.180
Ca	12.400	14.700	19.000
Ti	0.072	0.114	0.156
Cr	0.003	0.004	0.005
Mn	0.024	0.035	0.042
Fe	0.685	1.120	1.400
Ni	0.003	0.003	0.003
Cu	0.003	0.002	0.002
Zn	0.004	0.004	0.001
As	0.348	0.493	0.605
Br	0.005	0.002	0.002
Rb	0.010	0.012	0.014
Sr	0.207	0.296	0.375
Y	0.002	0.002	0.002
Sn	0.004	0.003	0.004
Cs	0.030	0.030	0.033
Ta	0.003	0.002	0.001
Pb	0.004	0.001	<0.000

Karışım, numunenin yapısındaki kuvarsın bu sıcaklıkta α'dan β'ya dönüşümüyle asit ve baza karşı daha reaktif hale gelmesini sağlamıştır [45]-[47]. Isıl işleme tabi tutulmuş numune sülfürik asitle muamele edilerek, lityumun çözeltiye geçmesi sağlanmıştır [48]. Yapılan çalışmanın genel kimyasal yapısı Denklem 6'da verilmiştir;



Ticari lityum minerallerinin yapıları incelendiğinde lityumun alüminyum ve silisyuma bağlanmış olarak bulunduğu bilinmektedir [49].

3.2 Liç Çalışmaları

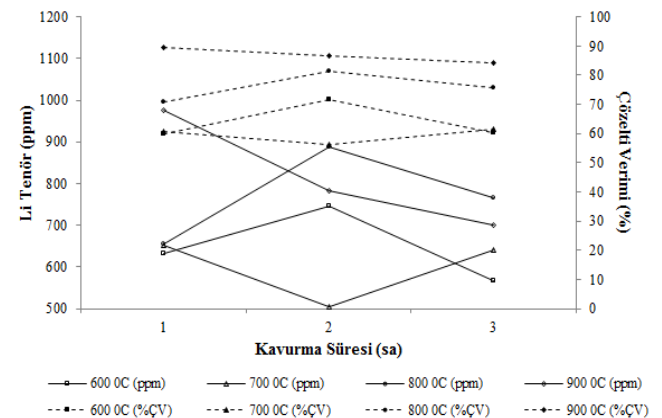
İlk olarak, 0.5 mm tane boyutu altındaki 1942–2035 ppm Li tenörlü malzeme kavurma işlemine tabi tutulmadan liç çalışması yapılmıştır. Oda sıcaklığında, %20 katı/sıvı oranında, 250 dev/dk mekanik karıştırıcı hızında, 1 saat 0.1, 0.2 ve 0.4M H₂SO₄ asit derişimlerinde liç çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde en iyi sonuçlara, 0.4M H₂SO₄ varlığında 1255.56 ppm Li tenörü ve %47.46 Li liç verimiyle ulaşılmıştır. Kavurma olmadan yapılan liç çalışmasındaki düşük liç verimi, saponitin doğal formunun liçe karşı dirençli olduğunu, numune içerisindeki lityumun suda çözünebilir forma geçmesini kolaylaştırmak amacıyla H₂SO₄ ile ekstraksiyon çalışmaları öncesi kavurma yapılmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Liç çalışması için Li liç verimi hesaplaması Eşitlik 2'de verilmiştir.

$$\text{Li Liç Verimi, \%} = \left[\frac{(\text{Liç sıvı miktarı} \times \text{Çözeltideki Li tenörü} \times 100)}{(\text{Liç sıvı miktarı} \times \text{Liç numunesi tenörü})} \right] \quad (\text{Eşitlik 2})$$

Lityum atomlarının ekstraksiyon reaktifi için daha erişilebilir, daha aktif bir forma dönüştürülmesi gerektiğinden, ekstraksiyondan önce, yaklaşık 1000°C sıcaklıklarda kavurmanın en uygun yaklaşım olduğu [33] bu nedenle, liç öncesi işlemlerden kavurma yönteminin kullanılmasına karar verilmiştir. Katı atığın saponit kili içermesi, uygun koşullarda kavrulması ve liç ekstraksiyon reaktiflerinin yeni oluşturulan yapıda lityuma kadar ulaşması amacıyla, her ne kadar TG/DSC analiz verilerinden 900°C sıcaklıkta oluşan fazın etkinliği dikkat çekici olsa da değişimi yorumlanabilir hale getirmek için bahsedilen sıcaklık ve sürelerde kavurma ve takiben liç çalışmaları yapılmıştır.

Numune, NaCl (0.6) – CaCl₂ (0.4) oranında tuzlarla harmanlanarak, farklı sıcaklıklarda ve sürelerde kavurma çalışması yapılmıştır. Elde edilen kavurulmuş malzemeler, belirlenen liç şartlarında 0.4M H₂SO₄ varlığında 1 saat liç edilmiştir. Numunenin 900°C sıcaklıkta 1 saat kavurulması sonucu hazırlanan malzemeye uygulanan liç ile çözeltideki Li tenörü 975 ppm, liç verimi ise %89.61 Li olarak tespit edilmiştir (Şekil 6).



Şekil 6. Kavurma sıcaklıklarına ve sürelerine göre yapılan liç çalışmasının tenör ve verim değişimi

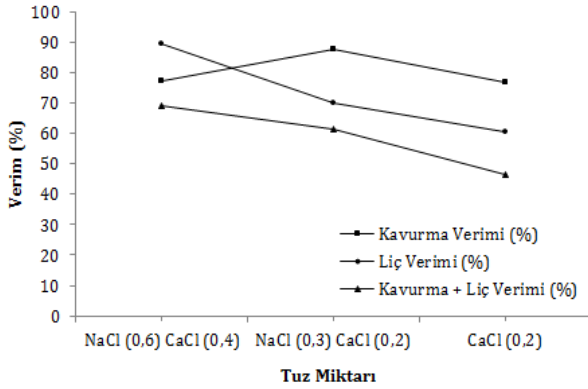
Figure 6. Grade and yield change of leaching work according to roasting temperatures and times

3.3 Tuz Türü ve Miktarının Etkisi

Çalışmanın bu aşamasında, numunenin kavurma ve liç şartları sabit tutularak farklı tuz miktarlarının tenör ve verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. NaCl (0.6) – CaCl₂ (0.4), NaCl (0.3) – CaCl₂ (0.2) ve CaCl₂ (0.2) katkılı numuneler ayrı ayrı hazırlanarak 900°C sıcaklıkta ve 1 saat kavrulmuştur. Kavrulan numuneler, belirlenen liç şartlarında, 0.4M H₂SO₄ varlığında 1 saat liç işlemine tabi tutulmuştur.

NaCl (0.3) – CaCl₂ (0.2) oranında tuz katkılı numuneler ile yapılan çalışmada çözeltiye geçen Li tenörü 1058 ppm, Li liç verimi %69.93, CaCl₂ (0.2) oranında tuz ile harmanlanarak hazırlanan numune ile yapılan çalışmada çözeltiye geçen Li tenörü 1059 ppm, Li liç verimi ise % 60.62 olarak tespit edilmiştir.

Çalışmalar, numune ile NaCl (0.6) – CaCl₂ (0.4) tuzlarının harmanlanarak oluşturulduğu karışım numunesinin kavurma+liç verimi %69.23 Li oranı ile daha etkin sonuç verdiği tespit edilmiştir. NaCl (0.3) – CaCl₂ (0.2) tuz oranında harmanlanan numuneye ait kavurma +liç verimi %61.35 Li iken, CaCl₂ (0.2) tuz oranında harmanlanan numunenin %46.45 Li verimde kaldığı tespit edilmiştir (Şekil 7). Tablo 3'te, 900°C sıcaklıkta ve 1 saat kavrulan karışımların; liç sonrası kalan katıda yapılan kimyasal analiz sonuçları verilmektedir.



Şekil 7. Tuz türü ve miktarına bağlı % lityum verimi değişimi
Figure 7. Percentage change in lithium yield depending on salt type and amount

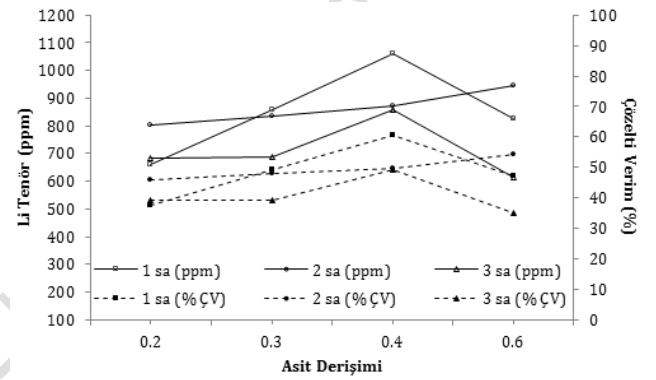
Tablo 3. 900°C sıcaklıkta ve 1 saat kavrulan karışımların liç sonrası kalan katıda kimyasal analiz sonuçları
Table 3. Chemical analysis results of the solids after leaching of the mixtures roasted at 900°C for 1 hour

Tuz Türü ve Miktarı			
Element, %	NaCl (0.6)-CaCl ₂ (0.4)	NaCl (0.3)-CaCl ₂ (0.2)	CaCl ₂ (0.2)
Li (ppm)	113.000	455.000	688.000
Mg	21.900	13.300	12.200
Al	2.310	3.510	2.630
Si	26.200	44.300	44.700
S	13.500	16.800	16.300
Cl	5.860	4.210	0.280
K	0.192	0.234	0.772
Ca	28.000	15.800	21.000
Ti	0.107	0.141	0.151
Cr	0.003	0.003	0.005
Mn	0.016	0.021	0.034
Fe	1.220	1.030	1.220
Ni	0.003	0.003	0.003
Cu	0.002	0.002	0.001
Zn	0.002	0.001	-
As	0.333	0.317	0.249

Br	0.002	0.001	0.001
Rb	0.003	0.003	0.010
Sr	0.212	0.189	0.345
Y	-	0.002	0.002
Sn	0.005	0.002	0.003
Cs	-	-	0.014
Ta	0.001	0.002	-
Pb	0.001	0.001	<0.000

3.4 Asit Derişiminin Etkisi

Numune ile kavurma katkı maddesi CaCl₂ (0.2) oranında harmanlanmış, 900°C kavurma sıcaklığında, 1 saat kavurma işlemine tabi tutulduktan sonra farklı süre ve asit derişimlerinde liç işlemine tabi tutulmuştur. Malzemenin 0.4M H₂SO₄ varlığında 1 saat liç edilmesi ile elde edilen, yaklaşık 1059 ppm Li tenörü ve %60.62 Li çözelti verimiyle en iyi sonuç elde edilmiştir (Şekil 8).



Şekil 8. Asit miktarı ve süre değişimine bağlı tenör verim ilişkisi

Figure 8. Grade yield relevant depending on acid amount and time change

Lityum kazanımında killerin kavrulması esnasında farklı araştırmacıların farklı sıcaklıklara ulaştığı görülmüştür. Değerlendirilen çalışmalar, numunelerin mineralojik yapısı, kimyasal bileşimi, tane boyutu, tane boyut dağılımı, kütleli, potanın şekli ve kullanılan fırının ısıtma mekanizması gibi faktörlerin numuneden geçen ısı akışını etkilediği, bu nedenler ile faz dönüşüm sürelerinin kontrollü şekilde değerlendirilmesi ve belirlenmesi gerektiği tespit edilmiştir.

3 Sonuçlar

Kolemanit zenginleştirme sürecinde oluşan katı atık killlerinden lityumun liç ile kazanımında ısıl işlemin etkisinin incelendiği çalışmada, kil numunesinin %14 B₂O₃ ve 1280 ppm Li tenörüne sahip olduğu belirlenmiştir. Kolemanitin ısıl işlemlerden kolaylıkla etkilenmesi, önce kalsine olması, ısı artışı ile sinterleşmeye uğraması ve lityum tenörünün çok düşük olması nedenleriyle 0.5 mm tane boyutu üzerinde kalan kısım elenerek ayrılmıştır. Çalışmaya, 0.5 mm tane boyutu altında kalan %4.80 B₂O₃ tenör ve 1942–2035 ppm aralığında Li tenörlü malzeme ile devam edilmiştir.

TG/DSC analiz grafiğinden, numunenin 800°C civarında kristallendiği, 900°C civarında kristallenmesini tamamladığı, 900°C üzerine çıkan sıcaklıklarda sinterleşme formuna geçtiği belirlenmiştir.

Numune ile katkı maddeleri 3 farklı oranda harmanlanarak 900°C sıcaklıkta 1 saat kavrulması sonucu, NaCl (0.6) –CaCl₂

(0.4) tuz oranında harmanlanan numunenin Li tenörü 1088.00 ppm, Li kavurma verimi ise %77.26 olarak tespit edilmiştir. NaCl (0.3) – CaCl₂ (0.2) oranında harmanlanan numunenin Li tenörü 1513 ppm, Li kavurma verimi %87.73, CaCl₂ (0.2) oranında ise Li tenörü 1747 ppm Li kavurma verimi ise %76.62 olarak elde edilmiştir.

Kavurmanın ekstraksiyona etkisini değerlendirmek amacıyla numunelerin 900°C sıcaklıkta, 1 saat kavrulmasının ardından 0.4M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 1 saat yapılan liç çalışmalarında, NaCl (0.6)–CaCl₂ (0.4) katkılı tuz karışımları için çözeltideki Li tenörü 975 ppm, Li liç verimi ise %89.61 olarak tespit edilmiştir. NaCl (0.3) – CaCl₂ (0.2) katkılı tuz karışımları için çözeltideki Li tenörü 1058 ppm, Li liç verimi %69,93 ve CaCl₂ (0.2) oranında yapılan çalışmada ise Li tenörü 1059 ppm, Li liç verimi % 60.62 olarak elde edilmiştir.

Elde edilen sonuçlar, kavurma + liç çalışmaları ile birlikte değerlendirildiğinde, 1/1 numune/tuz oranında ve tuz oranlarının ise kendi arasında NaCl₂ (0.6)–CaCl (0.4) olarak hazırlanan karışımın; 900°C sıcaklıkta 1 saat kavrulması ardından 0.4M H₂SO₄ konsantrasyonunda, 1 saat liç edilmesi ile elde edilen %69.23 Li verimi diğer tuzlara kıyasla en yüksek verim olmuştur.

Bugüne kadar, kolemanit zenginleştirme sürecinde oluşan katı atık ve içerisinde bulunan saponit dikkate alınarak, partikül boyutu, boyut dağılımı, saponit kavurması sırasında sıcaklık ve dönüşüm süresinin lityum kazanımına etkisini araştıran daha ayrıntılı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle çalışmanın, hem kolemanit üretim tesisi katı atıklarından hem de saponitten lityum kazanımında araştırmacılara/üreticilere destek olacağı düşünülmektedir.

4 Conclusions

In the study examining the effect of heat treatment on the leaching recovery of lithium from solid waste clays formed during the colemanite enrichment process, it was determined that the clay sample had 14% B₂O₃ and 1280 ppm Li grade. Because colemanite is easily affected by heat treatments, calcined first, sintered with increase in temperature, and the lithium grade is very low, the part above 0.5 mm grain size was sieved and separated. The study continued with 4.80% B₂O₃ grade material under 0.5 mm grain size and Li grade material in the 1942-2035 ppm range.

From the TG/DSC analysis graph, it was determined that the sample crystallized at around 800°C, completed its crystallization at around 900°C, and passed into sintering form at temperatures above 900°C.

After the sample and additives were blended in 3 different ratios and roasted at 900°C for 1 hour, the Li grade of the sample blended in NaCl (0.6)–CaCl₂ (0.4) salt ratio was determined as 1088.00 ppm and the Li roasting efficiency was 77.26%. The Li grade of the sample, which was blended at NaCl (0.3) - CaCl₂ (0.2) ratio, was 1513 ppm, Li roasting efficiency was 87.73%, and Li grade at CaCl₂ (0.2) ratio was 1747 ppm and Li roasting efficiency was 76.62%.

In order to evaluate the effect of roasting on extraction, in the leaching studies performed at 0.4M H₂SO₄ concentration for 1 hour after the samples were roasted at 900°C for 1 hour, the Li grade in the solution for NaCl (0.6)–CaCl₂ (0.4) added salt mixtures was 975 ppm. In the study performed at NaCl (0.3) – CaCl₂ (0.2) added salt mixtures, Li grade in solution is 1058 ppm, Li leaching efficiency is 69.93%, while added CaCl₂ (0.2)

ratio, Li grade was obtained as 1059 ppm and Li leaching efficiency as 60.62%

When the results obtained were evaluated together with the roasting + leaching studies, the mixture prepared as 1/1 sample/salt ratio and the salt ratios between themselves as NaCl (0.6)–CaCl₂ (0.4); The yield of 69.23% Li obtained by leaching for 1 hour at 0.4M H₂SO₄ concentration after roasting at 900°C for 1 hour was the highest yield compared to other salts.

To date, there has been no more detailed study investigating the effect of particle size, size distribution, temperature and conversion time during saponite roasting on lithium recovery, taking into account the solid waste generated during the colemanite enrichment process and the saponite contained in it. For this reason, it is thought that the study will support researchers/producers in the recovery of lithium from both colemanite production facility solid waste and saponite.

5 Teşekkür

6 Yazar katkı beyanı

Yazar 1: Numuneleri temin etmiş, deney planını hazırlamış, deneyleri yapmış ve sonuçlarını analiz etmiştir.

Yazar 2: Deney planlarını hazırlamış ve sonuçlarını analiz etmiştir.

7 Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

Hazırlanan makalede etik kurul izni alınmasına gerek yoktur. Hazırlanan makalede herhangi bir kişi/kurum ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

8 Kaynaklar

- [1] Eti Maden “Türkiye’nin Yükselen değeri: Bor”. <https://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor> (21.01.2022).
- [2] Çolak M, Helvacı C, Maggetti M. “Saponite from the Emet colemanite mines, Kutahya, Turkey”. *Clays and Clay Minerals*, 48(4), 409-423, 2000.
- [3] Ertan B, Erdoğan Y. “Emet-Espey bölgesindeki borlu killerde eser element tayini”. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 33, 22-27, 2014.
- [4] Akgök YZ, Şahiner M. “Dünya’da ve Türkiye’de Lityum”. Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Maden Tetkik Arama, Ankara, 25, 2017.
- [5] Lee WJ, Yoon SJ, Chon CM, Heo CH, Lee GJ, Lee BH, Cicek M. “Lithium extraction from smectitic clay occurring in lithium-bearing boron deposits in Turkey”. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 29(4), 167-177, 2016.
- [6] Şensöz H, Sayın ZE, Savaş M, Erdoğan Y. “Emet bor üretim tesisleri atıklarının lityum içeriğinin incelenmesi”. *Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 21-6, 1460-1469, 2021.
- [7] Mordoğan H, Helvacı C. “Bor yataklarındaki killer ile bazı güncel göl sularındaki lityumun varlığı ve dağılımı”. *Geosound Yerbilimleri*, 25,185-195, 1994.
- [8] Erdoğan Y, Aksu M, Demirbaş A, Abalı Y. “Analyses of boronic ores and sludges and solubilities of boron minerals in

CO₂-saturated water". *Resources, Conservation and Recycling*, 24(3-4), 275-283, 1998.

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

[10] Helvacı C. "Lityum ve lityum minerallerinin kaynakları, yatakların dağılımı ve ekonomik önemi". 71. Türkiye Jeoloji Kurultayı, *Bildiri Özet Kitabı*, 265-266, 2018.

[11] Han B, Tao W, Chen Y, Li H. "Double-sided laser beam welded T-joints for aluminum-lithium alloy aircraft fuselage panels: Effects of filler elements on microstructure and mechanical properties". *Optics & Laser Technology*, 93, 99-108, 2017.

[12] Hu L, Zhan L, Shen R, Liu Z, Ma Z, Liu J, Yang Y. "Effects of uniaxial creep ageing on the mechanical properties and micro precipitates of Al-Li-S4 alloy". *Materials Science and Engineering: A*, 688, 272-279, 2017.

[13] Yong Y, Ramachandaramurthy VK, Tan KM, Mithulanathan N. "A review on the state-of-the-art technologies of electric vehicle, its impacts and prospects". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 49, 365-385, 2015.

[14] Opitz A, Badami P, Shen L, Vignarooban K, Kannan AM. "Can Li-Ion batteries be the panacea for automotive applications?". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 68, 685-692, 2017.

[15] Polat BD, Keleş Ö. "Lityum iyon pil teknolojisi". *Metalürji Dergisi, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Yayını*, 162, 42-48, 2012.

[16] Swain B. "Recovery and recycling of lithium: A review". *Separation and Purification Technology*, 172, 388-403, 2017.

[17] Hover VC, Walter LM, Peacor DR, Martini AM. "Mg-smectite authigenesis in a marine evaporative environment, Salina Ometepe, Baja California". *Clays and Clay Minerals*, 47(3), 252-268, 1999.

[18] Shao H, Pinnavaia TJ. "Synthesis and properties of nanoparticle forms saponite clay, cancrinite zeolite and phase mixtures thereof". *Microporous and Mesoporous Materials*, 133(1-3), 10-17, 2010.

[19] Tarasevich YI, Polyakov VE, Ivanova ZG, Trifonova MY. "The composition, structure and thermal stability of hydrates of exchange cations of saponite". *Journal of Water Chemistry and Technology*, 33(4), 224-229, 2011.

[20] Polyakov VE, Tarasevich YI. "Ion exchange equilibria involving uncharged cations on saponite". *Journal of Water Chemistry and Technology*, 34, 18-27, 2012.

[21] Vogels RJM, Klopogge JT, Geus JW. "Synthesis and characterization of saponite clays". *American Mineralogist*, 90(5-6), 931-944, 2005.

[22] López-Galindo A, Viseras C, Cerezo P. "Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products". *Applied Clay Science*, 36(1-3), 51-63, 2007.

[23] Carretero MI, Pozo M. "Clay and non-clay minerals in the pharmaceutical industry: Part I. Excipients and medical applications". *Applied Clay Science*, 46(1), 73-80, 2009.

[24] Donauerová A, Bujdák J, Smolinská M, Bujdáková H. "Photophysical and antibacterial properties of complex

systems based on smectite, a cationic surfactant and methylene blue". *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 151, 135-141, 2015.

[25] Meshram P, Pandey BD, Mankhand TR. "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review". *Hydrometallurgy*, 150, 192-208, 2014.

[26] Mordoğan H, Helvacı C, Malayoğlu U. "Bor yatakları killeri ve güncel göllerdeki lityum varlığı ve değerlendirme olanakları". *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. TMMOB Maden Mühendisleri Odası. Eds Köse and Kızıl. İzmir: 185-196, 1995.*

[27] Vieceli N, Nogueira CA, Pereira MF, Dias APS, Durão FO, Guimarães C, Margarido F. "Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate". *Minerals Engineering*, 102, 1-14, 2017.

[28] Vieceli N, Nogueira CA, Pereira MF, Durão FO, Guimarães C, Margarido F. "Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite". *Hydrometallurgy*, 175, 1-10, 2018.

[29] Yan Q, Li X, Wang Z, Wu X, Guo H, Hu Q, Peng W, Wang J. "Extraction of valuable metals from lepidolite". *Hydrometallurgy*, 117, 116-118, 2012a.

[30] Yan Q, Li X, Wang Z, Wu X, Wang J, Guo H, Hu Q, Peng W. "Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching". *International Journal of Mineral Processing*, 110-111, 1-5, 2012b.

[31] Salakjani NK, Singh P, Nikoloski AN. "Production of lithium-A literature review part 1: Pretreatment of spodumene". *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 41(5), 335-348, 2020.

[32] Ertan B. "Klorlama kavurma işlemi ile bor killeriindeki değerli metallerin ekstraksiyonu". *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(7), 1267-1272, 2020.

[33] Sayın ZE, Altay T. "Emet-Hisarcık (Kütahya) bölgesi kilinin mineralojik ve jeokimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve kolemanit zenginleştirmesine etkisinin incelenmesi". *Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Sonuç Raporu*, proje no: 18.KARİYER.179, 27 sf., 2021.

[34] Salakjani NK, Singh P, Nikoloski AN. "Acid roasting of spodumene: Microwave vs. conventional heating". *Minerals Engineering*, 138, 161-167, 2019.

[35] Tian Q, Chen B, Chen Y, Ma I, Shi X. "Roasting and leaching behaviour of spodumene in sulfuric acid process". *Chinese Journal of Rare Metals*, 35, 118-123, 2011.

[36] Peltosaari O, Tanskanen P, Heikkinen EP, Fabritius T. "α→γ→β-phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces". *Minerals Engineering*, 82, 54-60, 2015.

[37] Salakjani NK, Singh P, Nikoloski AN. "Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: conventional heating". *Minerals Engineering*, 98, 71-79, 2016.

[38] Hofmeister AM, Pertermann M. "Thermal diffusivity of clinopyroxenes at elevated temperature". *European Journal of Mineralogy*, 20(4), 537-549, 2008.

- [39] Fraas F, Ralston OC. "Beneficiation of spodumene by decrepitation". Washington, D.C., *Bureau of Mines*, 1937.
- [40] Peltosaari O, Tanskanen P, Hautala S, Heikkinen EP, Fabritius T. "Mechanical enrichment of converted spodumene by selective sieving". *Minerals Engineering*, 98, 30-39, 2016.
- [41] Yan QX, Li XH, Wang ZX, Wang JX, Guo HJ, Hu Q, Peng WJ, Wu XF. "Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process". *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 22(7), 1753-1759, 2012.
- [42] Meshram P, Pandey BD, Mankhand TR. "Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review". *Hydrometallurgy*, 150, 192-208, 2014.
- [43] Lien RH. "Recovery of lithium from a montmorillonite-type clay". Bureau of Mines, Report of Investigations RI 8967, 1985.
- [44] Akyıldız S, Çolak M. "Kırka (Eskişehir) boraks madeni killerin ve işletme atıklarının lityum içeriği açısından değerlendirilmesi". 17. *Ulusal Kil Sempozyumu*, 04-07 Ekim/October, 129-137, 2017.
- [45] Wietelmann U, Bauer RJ. "Lithium and lithium compounds". *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. 20. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, Germany, 2003.
- [46] Kamienski CW, McDonald DP, Stark MW, Papcun JR. "Lithium and lithium compounds in Kirk-Othmer". *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 15. John Wiley and Sons, New Jersey, 2005.
- [47] Garrett DE. "Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride". *Elsevier Book, Elsevier Ltd*, London, 2004.
- [48] Sitando O, Crouse PL. "Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate". *International Journal of Mineral Processing*, 102, 45-50, 2012.
- [49] Kesler TL. "Lithium raw materials, Industrial Minerals and Rocks". 3rd ed. American Institute of Mining, *Metallurgical and Petroleum Engineers*, pp. 521-531, 1960.