



Derleme / Review

Cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı

Recovery of lithium from ores and brines

Oktaç Celep^{a,*}, Ersin Yener Yazıcı^{a,**}, Hacı Deveci^{a,***}^a Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher-Kömür Haz.ve Değ. Anabilim dalı, Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Trabzon, Türkiye

Geliş-Received: 18 Ekim - October 2021 * Kabul - Accepted: 4 Ocak - January 2022

Ö Z

Lityum, farklı özellikleri (düşük elektrot potansiyeli ve spesifik ısı kapasitesi) nedeniyle pek çok endüstride (pil, seramik ve cam sanayi, gres yağı, polimer, metalürji, klima sistemleri) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda, gelişen teknolojiye bağlı olarak yeni alanlarda da (elektrikli araçlar, enerji depolama) kullanımıyla birlikte lityuma olan talep artmıştır. Bu nedenle, lityum Avrupa Birliği ve diğer bazı ülkeler tarafından kritik hammaddeler listesine alınmıştır. Lityum üretimi çoğunlukla tuzlu su kaynaklarından ve cevherlerden (spodümen, lepidolit, zinvaldit, ambligonit, petalit gibi) yapılmaktadır. Bununla birlikte, son yıllarda lityum-iyon piller gibi ikincil kaynaklardan da üretimi gerçekleştirilmektedir. Spodümen gibi cevher ya da konsantrelerden lityum kazanımı yaygın olarak sülfürik asit-kavurma prosesiyle gerçekleştirilir. Bu çalışmada, lityumun kritik hammadde olarak önemi, Dünya ve ülkemizin lityum potansiyeli ve cevherlerden/tuzlu su kaynaklarından lityum üretimi için uygulanan prosesler detaylı olarak incelenmiştir. Literatürde cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı üzerine yapılmış farklı araştırmaların bulguları tartışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Lityum, Kritik hammadde, Cevher zenginleştirme, Hidrometalurji, Liç

A B S T R A C T

Due to its different properties (low electrode potential and specific heat capacity), lithium is widely used in many industries (battery, ceramic and glass industry, lubricating greases, polymer, metallurgy, air treatment). In recent years, due to the developing technology, the demand for lithium has increased with its use in new fields (electric vehicles, grid storage). Therefore, lithium has been included in the critical raw materials list by the European Union and some other countries. Lithium production is mostly carried out from brines and ores (i.e. such as spodumene, lepidolite, zinwaldite, amblygonite, petalite). Also, in recent years, it is produced from secondary sources such as lithium ion batteries. Lithium recovery from ores or concentrates such as spodumene is commonly accomplished by the sulfuric acid/roasting process. In this study, the importance of lithium as a critical raw material, resource potential of lithium in the world and Turkey, and industrial processes for production of lithium from ores/brines are reviewed in detail. Previous studies on the recovery of lithium from ores and brines are discussed.

Keywords: Lithium, Critical raw material, Mineral processing, Hydrometallurgy, Leaching

Giriş

Lityum, elektrokimyasal olarak düşük elektrot potansiyeline (-3,04 V, SHE) ve spesifik ısı kapasitesine (3582 J/(kg·K)) sahip olan en hafif metaldir ($\rho = 0,534 \text{ g/cm}^3$) (Swiatowska ve Barbois, 2015). Bu özellikleri sayesinde farklı sektörlerde ve özellikle pil endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Lityum, pil üretiminde (%71), seramik ve cam sanayisinde (%14), yağ üretiminde (gres yağı) (%4), polimer üretiminde (%2), metalürjide (%2), klima sistemlerinde (%1) ve diğer kullanımlar (%6) olmak üzere

pek çok farklı alanlarda kullanılmaktadır (Çizelge 1) (Swain, 2017; Martin vd., 2017a; USGS, 2021). Cevherlerden lityum üretimi çoğunlukla spodümen, lepidolit, ambligonit ve petalit gibi minerallerden gerçekleştirilir. Bunlar içerisinde spodümen ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) ve petalit ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), seramik ve cam ürünlerinde eritken madde olarak veya sırlama işlemlerinde ve ısıya dayanıklı seramiklerde termal genleşme sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Yelatontsev ve Mukhachev, 2021). Lityum, endüstriyel olarak lityum karbonat (Li_2CO_3), lityum hidroksit (LiOH), lityum klorür (LiCl) ve lityum bromür (LiBr) olarak üretilir. Yüksek saflıktaki li-

* Corresponding author / Sorumlu yazar: ocelep@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9024-4196>** yazici@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-8711-0784>*** hdeveci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4105-0912><https://doi.org/10.30797/madencilik.????>

tyum bileşikleri (Li_2CO_3) biyomedikal uygulamalarda kullanılırlar (Şekil 1). Lityum-iyon pil teknolojisine bağlı olarak, lityumun kullanım alanı genişlemiş olup telefon, dizüstü bilgisayarlar ve elektrikli ve hibrit araçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 1. Lityumun kullanım alanları ve yıllara göre kullanım oranları (%) (USGS, 2021)

Kullanım Alanı	2010	2015	2019	2020
Pil	23	31	65	71
Cam ve seramik	31	35	18	14
Gres yağı	10	8	5	4
Metalürji	4	6	3	2
Klima	5	5	1	1
Polimer		5	3	2
Alüminyum üretimi	3	1		
Diğer	24	9	5	6
Toplam	100	100	100	100

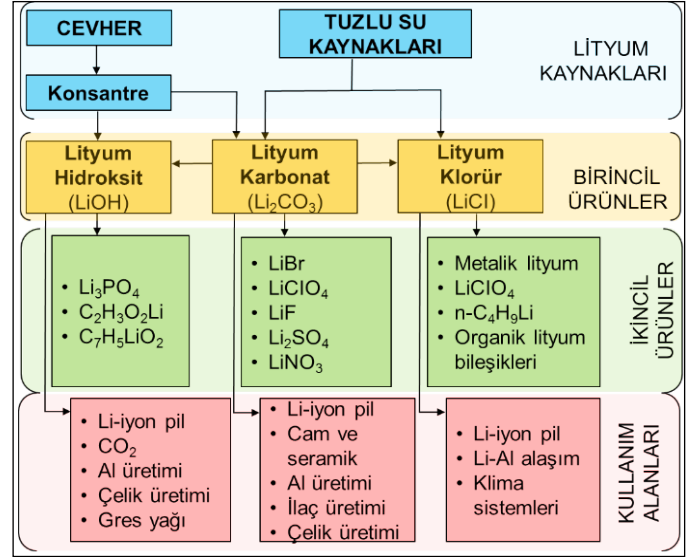
Dünya emtia arzı ve talebi göz önüne alınarak çeşitli ülkeler (Avrupa Birliği, ABD, Japonya, Avustralya, Kanada) tarafından kritik hammaddeler belirlenmekte ve hazırlık eylem planları yayımlanmaktadır. Avrupa Komisyonu'nun 2020'de yayımladığı rapora göre, 2017 yılında yayımlanan en son raporda yer almayan lityum, boksit, titanyum ve stronsiyum da eklenerek toplam 30 hammadde temin edilme riski açısından kritik hammaddeler olarak adlandırılmışlardır (Çizelge 2) (EC, 2020). AB'nin, elektrikli araç pilleri ve enerji depolama sistemlerinde kullanım için 2030 yılında 18 kat daha fazla lityuma ve 5 kat daha fazla kobalta ve 2050 yılında ise neredeyse 60 kat daha fazla lityuma ve 15 kat daha fazla kobalta ihtiyacı olacağı tahmin edilmektedir (EC, 2020).

Şarj edilebilir lityum iyon pillerin yaygın olarak kullanılmasıyla birlikte lityum tüketimi son yıllarda önemli ölçüde artmıştır (Swain, 2017; Li vd., 2019). 2017 yılında 39.700 ton olan lityum tüketimi %20 oranında artarak 2018 yılında 47.600 ton'a yükselmiştir. Bununla birlikte, lityum karbonatın 2017'deki fiyatı %15 artarak 2018 yılında ortalama 17.300 \$/ton değerine yükselmiştir (USGS, 2021). Artan lityum fiyatlarına ve talebe bağlı olarak lityumun birincil ve ikincil kaynaklardan üretimine arttırılmasına yönelik çalışmalar da sürmektedir. Bu çalışmada, lityum içeren mineraller, Dünya ve Türkiye'deki rezervleri ve potansiyelleri, zenginleştirme yöntemleri ve Dünya'daki uygulamaları hakkında bilgiler sunulmuştur.

1. Lityum cevherleri

1.1. Lityum mineralleri

Dünya'daki lityum kaynakları, kapalı havza çözeltileri, pegmatitler ve ilişkili granitler; lityumca zengin killer, petrol sahalarındaki çözeltiler, jeotermal çözeltiler ve lityumca zengin zeolitler olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar (Helvacı, 2018). Lityum çoğunlukla lityum-alüminyum silikatlar (spodümen, petalit, ökriptit, lepidolit, zinvaldit), lityum-fosfatlar (ambligonit, trifilit) şeklinde ya da sedimanter kayalar ve killer içerisinde (jadarit, hektorit) bulunmaktadır (Wietelmann ve Bauer, 2012; Chagnes ve Swiatowska, 2015). En yaygın olan ve ekonomik öneme sahip mineraller içerisinde spodümen, lepidolit, zinvaldit, petalit ve ambligonit yer almaktadır. Bu minerallerin yanında tuzlu su gölleri/havzaları da lityum içeren önemli endüstriyel lityum üretimi yapılan kaynaklardır (Çizelge 3).



Şekil 1. Lityum kaynakları ve lityum ürünlerinin kullanım alanları (Comision Chilena del Cobre, 2013; Christmann vd., 2015)

Çizelge 2. Kritik hammaddeler listesi (2020) (EC, 2020)

Kritik Hammaddeler (2020)		
Ağır NTE	Galyum	Magnezyum
Antimon	Germanyum	Niyobyum
Barit	Grafit	Platin Grubu Metaller
Berilyum	Hafniyum	Silikon
Bizmut	Hafif NTE	Skandiyum
Bor	İndiyum	Stronsiyum
Boksit	Kauçuk	Tantal
Florit	Kobalt	Titanyum
Fosfat	Kok kömürü	Tungsten
Fosfor	Lityum	Vanadyum

1.2. Rezerv ve üretim

Devam eden yeni aramalarla tespit edilen lityum rezervleri Dünya çapında önemli ölçüde artmış ve toplamda yaklaşık 17 milyon ton'a ulaşmıştır (USGS, 2021). Dünya lityum rezervlerinin yaklaşık %44'üne Şili sahip olup onu sırasıyla Avustralya (%22), Arjantin (%9) ve Çin (%7) takip etmektedir (Çizelge 4). 2012 yılında 28.000 ton olan lityum talebinin 2020 yılı sonunda yaklaşık 54.000 tona çıkmasıyla birlikte yeni kaynaklara olan ihtiyacın da artacağı ön görülmektedir (Dalini vd., 2020). Lityum tüketiminin ve fiyatının artışına bağlı olarak, 2018 yılında Dünya lityum üretimi 2017 yılına göre %38 artarak 95.000 ton değerine ulaşmıştır (ABD hariç). 2017 yılında 2016 yılına göre de %74 artış gerçekleşmiştir (USGS, 2021).

Dünya toplam lityum üretiminin ~%50'sine sahip olan Avustralya en büyük lityum üreticisidir. Avustralya'daki beş spodümen tesisi ve Arjantin ve Şili'deki iki tuzlu su tesisi, Dünya lityum üretiminin çoğunluğunu oluşturmaktadır. Avustralya'nın önde gelen spodümen tesisi (Greenbushes), spodümen konsantre üretimini 2018 yılında %40 arttırmış ve Dünya'nın en büyük lityum üreticisi konumuna gelmiştir. Dünya lityum üretiminin %95'ine (~78.000 ton, 2020 yılı) Avustralya (~%49), Şili (~%22), Çin (%17) ve Arjantin (%7,5) sahiptir (Çizelge 4).

Çizelge 3. Lityum içeren yaygın mineraller ve diğer kaynaklar (URL 1; Vikström vd., 2013; Meshram vd., 2014; British Geological Survey, 2016; Li vd., 2019)

Kayaç Türü	Mineral Adı	Mineral Formülü	Li içeriği, %	Yoğunluk, gr/cm ³	Ülke
Pegmatitler	Ambligonit	(Li,Na)Al(PO ₄)(F,OH)	3,44	3,0-3,1	Avustralya, Zimbabve, Kanada, Brezilya, ABD
	Lepidolit	K(Li,Al) ₃ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂	3,58	2,8-2,9	
	Ökriptit	LiAlSiO ₄	5,51	2,6-2,7	
	Petalit	LiAlSi ₄ O ₁₀	2,09	2,4-2,5	
	Spodümen	LiAlSi ₂ O ₆	3,73	3,1-3,2	
	Tirifilit	Li(Fe,Mn)PO ₄	4,4	3,4-3,6	
Sedimanter kayaçlar	Zinwaldit	KLiFeAl(AlSi ₃)O ₁₀ (F,OH) ₂	1,59	2,9-3,0	ABD
	Jadarit	LiNaB ₃ SiO ₇ (OH)	3,16	2,5	
	Hektorit	Na _{0,3} (Mg,Li) ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	0,53	2,5	
Tuzlu Su Kaynakları	Kıtasal		<2700mg/L		Şili, Bolivya
	Jeotermal		<400mg/L		ABD
	Petrol sahaları		<700mg/L		ABD
	Deniz suyu		0,18mg/L		Şili, Arjantin, Çin
İkincil Kaynaklar	Li-iyon piller		1,5-7		

Çizelge 4. Dünya lityum üretimi ve rezerv miktarları (USGS, 2021)

Ülke	Üretim, ton				Rezerv, x10 ³ ton
	2017	2018	2019	2020	
ABD	-	-	-	-	750
Arjantin	5.700	6.400	6.300	6.200	1.900
Avustralya	40.000	58.800	45.000	40.000	4.700
Brezilya	200	300	2.400	1.900	95
Çin	6.800	7.100	10.800	14.000	1.500
Kanada	-	2.400	200	-	530
Nambiya	-	500	-	-	-
Portekiz	800	800	900	900	60
Şili	14.200	17.000	19.300	18.000	9.200
Zimbabve	800	1.600	1.200	1.200	220
Diğer	-	-	-	-	2.100
Toplam	68.500	94.900	86.100	82.200	21.055

Taşınabilir elektrikli/elektronik cihazların/aletlerin (cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, video kameralar vb.) ve elektrikli araçların (EV, PHEV, HEV) kullanımının yaygınlaşmasına bağlı olarak bu cihazların temel bileşeni olan lityum-iyon pillerin önemi son yıllarda giderek artmaktadır. Bununla birlikte elektrikli araçların/otomobillerin geliştirilmesiyle otomotiv sektöründeki yaşanan gelişmeler bu pillerin yaygınlaşmasına ve lityum tüketiminin artmasına neden olmuştur. Lityum-iyon piller 1990'lardan beri taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılmakla birlikte günümüzde elektrikli araçlar için güç kaynağı olarak kullanılmaktadır (Grey ve Tarascon, 2017; Liu vd., 2019). Dünya lityum tüketiminin %43'ü (2017 yılı) bu pillerin üretiminde kullanılmaktadır (Swain, 2017).

1.3. Türkiye'nin lityum potansiyeli

Türkiye'de ekonomik değere sahip lityum kaynağı bulunmamaktadır. Bununla birlikte, Yozgat-Sorgun bölgesinde bulunan pegmatitler içerisinde lepidolitin varlığı bilinmektedir. Ülkemizdeki bazı göllerdeki lityum içeriği düşük (<40 ppm) olmakla birlikte Tuz Gölü'nde 325 ppm lityum tespit edilmiştir (Mordoğan vd., 1995; Büyükburç, 2003;

Helvacı vd., 2003). Ancak Tuz Gölü'nün magnezyum içeriğinin 38.000 ppm olması teknik ve ekonomik nedenlerden dolayı lityum kazanımını mümkün kılmamaktadır (MTA, 2017).

Simektit, hektorit ve kaolinit gibi killer lityum içermektedirler (%0,3-0,6 Li). Dünya'daki lityum kaynakların %25'ini oluşturan bu kaynaklar potansiyel lityum kaynakları olarak değerlendirilir. Bununla birlikte ülkemizde bulunan çeşitli bor yataklarındaki killer de önemli lityum potansiyeline sahiptirler (Mordoğan ve Helvacı, 1994).

Ülkemizde lityum ve lityum bileşiklerinin üretimi yapılmamaktadır. Bununla birlikte, Eti Maden İşletmeleri Kırka Bor Maden İşletmesinde lityum üretmek amacıyla bir pilot tesis kurulmuştur (URL-2). Bor endüstrisi atıklarının değerlendirilmesiyle bu atıklardan lityumun kazanılması ve lityum bileşiklerinin ekonomik olarak üretilmesi söz konusu olabilecektir. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne bağlı Emet Bor İşletme Müdürlüğü'nün Hisarcık ve Espey tesislerinden alınan atık numunelerden yapılan analizlerde >%0,1 lityum ve kritik/nadir toprak elementlerinin bulunduğu tespit edilmiştir (Mordoğan ve Helvacı, 1994). Ayrıca, borik asit üretimi sırasında açığa çıkan atık

malzemeden (borojips) de lityum kazanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Demirbaş, 1999).

Türkiye'de bor yataklarındaki killerde genel olarak %0,1-0,25 lityum bulunduğu bilinmektedir (Helvacı vd., 2003; Özder, 2013; Lee vd., 2016; Yörükoğlu vd., 2019). Bu yataklarda yaygın olarak hektorit tipi smektitler bulunmaktadır. Bigadiç bor yatağındaki killerde %0,71'e kadar lityum bulunmaktadır (Helvacı, 2018). Hisarcık Kolemanit Tesisi'nden yılda 120.000 ton kil atık olarak atılmaktadır. Bu atıkların lityumlu kil (hektorit) içerdiği bilinmektedir (Helvacı vd., 2003). Bigadiç bor yataklarındaki Simav ve Tülü ocaklarının 230-2300 mg/kg lityum içerdiği tespit edilmiştir. Lityumun yanı sıra sezyum (Cs) ve rubidyum (Rb) da eser element olarak bulunmaktadır (62-173 mg/kg) (Özder, 2013; Ertan ve Erdoğan, 2016; Ozbas ve Derun, 2021). Bigadiç ve Kırka bölgesindeki lityum içeriğinin Kestelek ve Emet bölgesine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Mordoğan ve Helvacı, 1994).

2. Lityum üretim yöntemleri

Lityum, cevherler ve tuzlu su kaynakları gibi birincil kaynaklardan ve lityum-iyon piller gibi ikincil kaynaklardan üretilmektedir. Çoğunlukla cevherlerden (spodümen, lepidolit, zinvaldit ve petalit gibi), göl ve deniz sularından kazanılmaktadır (Li vd., 2019). Cevherlerden fiziksel zenginleştirme sonrası hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerle kazanılmaktadır. Tuzlu su kaynaklarından (göl, deniz) lityum kazanımı çöktürme ve ekstraksiyon, iyon değişimi ve adsorbsiyon yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir (Swain, 2017).

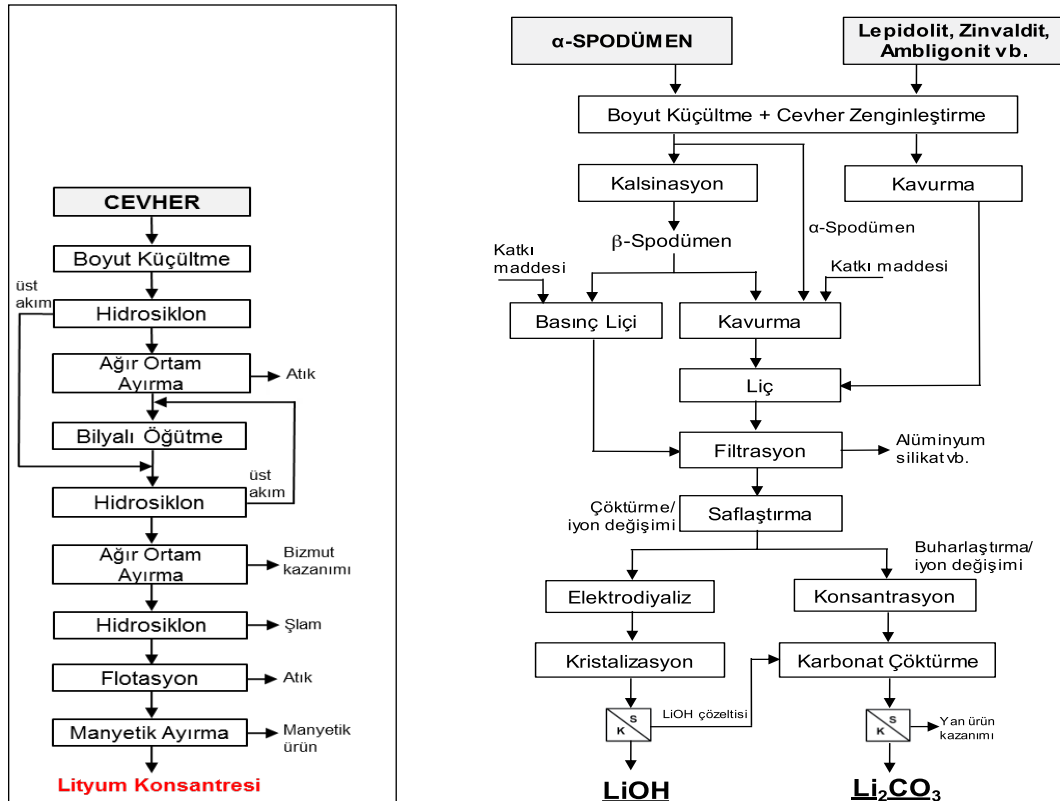
2.1. Cevherlerden lityum kazanımı

Lityum içeren cevherlerin mineralojik özelliklerine bağlı olarak optik ayırma, gravite zenginleştirme (ağır ortam, sallantılı masa, spiral), manyetik ayırma ve flotasyon gibi fiziksel/fizikokimyasal yöntemler kullanılarak lityum içeren konsantre üretilmektedir

(Wietelmann ve Bauer, 2012; Gibson vd., 2017; Karrech vd., 2020). Uygulanan fiziksel yöntemleri gösteren genel akım şeması Şekil 2'de verilmektedir (Tadesse vd., 2019).

Spodümen (özgül ağırlık: 3,1-3,2) kuvars (özgül ağırlık: 2,65) ve albit (özgül ağırlık: 2,6) gibi silikat minerallerinin ayrılmasında ağır ortam yöntemi (ferrosilikon, manyetit ortamı) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Amarante vd., 1999; Aghamirian vd., 2012). Manyetik ayırma, seramik ve cam üretiminde kullanılacak uygun ürün (Fe_2O_3 <math><0,5</math>) elde etmek amacıyla amfibol ve turmalin gibi demir içeren gang minerallerinin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Kalay-tungsten tesis atıklarından zinvalditi ayrılmasında manyetik ayırma yöntemi ($35-72 \times 10^{-2} T$) verimli bir şekilde kullanılmıştır (Botula vd., 2005; Siame ve Pascoe, 2011). Flotasyon, spodümen gibi lityum içeren ince taneli cevherlerden yüksek tenörlü konsantrere üretmek için uygulanmaktadır. Ters flotasyonda gang mineralleri katyonik toplayıcılarla yüzdürülürken direkt flotasyonda spodümen anyonik toplayıcılarla yüzdürülerek konsantrere elde edilir. Gang mineralleriyle lityum içeren mineraller arasındaki mineralojik benzerlikler nedeniyle spodümen ve lepidolitin seçimli olarak kazanımında zorluklar da yaşanmaktadır (Moon ve Fuerstenaу, 2003; Choi vd., 2012; Vieceli vd., 2016).

Cevher zenginleştirme işlemleri sonrası elde edilen konsantrere lityum kazanımı genel olarak asit/alkali liçi ya da kalsinasyon/kavurma sonrasında liç işlemleriyle gerçekleştirilmektedir. Ambligonit, tirifilit ve lepidolit direkt uygun reaktiflerle kazanılabilirken spodümen ve pedalit kalsinasyon/dekrepitasyon ($1000-1100^\circ C$) işlemiyle β -formuna dönüştürülmektedir (Wietelmann ve Bauer, 2012). Termal işlemler sırasında tuz ya da asit ilave edilerek liç aşamasında çözünebilir lityum sülfat, karbonat ya da klorür bileşikleri elde edilmektedir. Liç sonrasında çöktürme işlemiyle Ca, Mg, Al ve Fe uzaklaştırılarak çözelti saflaştırılır. Liç ve çözelti saflaştırma işlemlerinden sonra çöktürme ya da elektrodializ yöntemleriyle Li_2CO_3 , LiCl, LiOH gibi lityum bileşikleri elde edilmektedir (Brand ve Haus, 2010; Siame ve Pascoe, 2011; Chagnes ve Swiatowska, 2015; Swain, 2017) (Şekil 2).

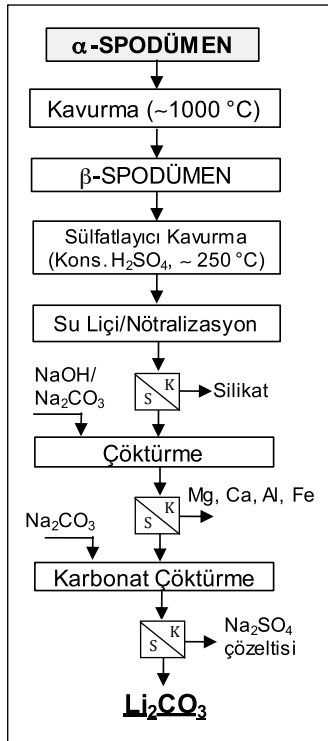
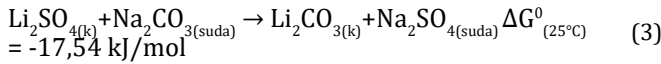
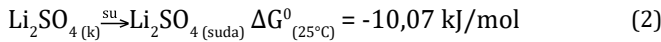
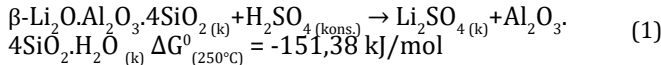


Şekil 2. Cevherlerden a) lityum konsantresi (Tadesse vd., 2019) ve b) lityum üretimi akım şemaları (Tran vd., 2015)

Sülfürik asit ortamında sülfatlayıcı kavurma prosesi lityum mineralleri için kullanılan temel procestir. Proses genel olarak 250-400°C'de döner fırında (1 saat) gerçekleştirilirken çözünmeyen alüminyum fosfat oluşumu nedeniyle ambligonit için 850-900°C arasında gerçekleştirilir. Proseste oluşan çözünmeyen lityum-sülfat bileşikler daha sonra sıcak suda liç edilerek kazanılmaktadır. Toprak alkali metaller, alüminyum ve demir uzaklaştırmak için çözelti soda ve kireç ile nötralle edilerek çöken kısım filtrasyonla uzaklaştırılır. Saflaştırılmış liç çözeltisine kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda sodyum karbonat ilave edilerek lityum karbonat çöktürülür (Wietelmann ve Bauer, 2012).

2.1.1. Spodümeden lityum kazanımı

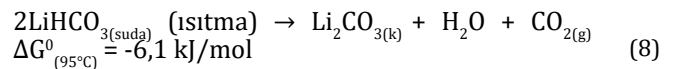
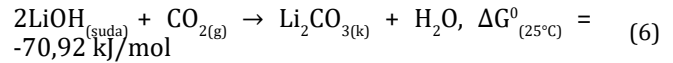
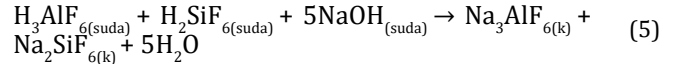
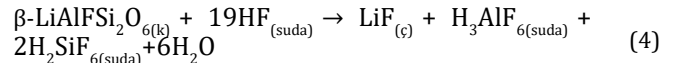
Ekonomik olarak işletilen en yaygın lityum minerallerinden biri spodümandir. Spodümen gibi lityum içeren cevher ya da konsantrasyonlardan lityum kazanımı yaygın olarak sülfürik asit (H₂SO₄) liç prosesiyle gerçekleştirilir. Cevher öncelikle 20-80 mm boyutuna kırıldıktan sonra döner fırında (1000-1100°C, 4 saat) kavruarak β-spodümen formuna dönüştürülür. Daha sonra konsantrasyon sülfürik asitle beraber ~250°C'de kavrulur (Bale ve May, 1989; Wietelmann ve Bauer, 2012; Meshram vd., 2014; Kuang vd., 2018; Li vd., 2019). Kavurma sonrasında çözünür metal sülfatlara (Li₂SO₄) dönüştürülen kalsine sıcak su ile liç edilir (Eşitlik 1 ve 2) (Li vd., 2019). Çözeltiye kalsiyum karbonat (CaCO₃) ilave edilerek nötralleştirilir ve Ca, Mg, Al ve Fe uzaklaştırılarak çözelti saflaştırılır. Daha sonra sodyum karbonat (Na₂CO₃) ya da karbon dioksit (CO₂) kullanılarak lityum Li₂CO₃ olarak çöktürülür (Eşitlik 3). Spodümeden sülfürik asit prosesiyle lityum karbonat üretimini gösteren akım şeması Şekil 3'te verilmektedir.



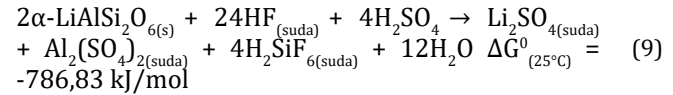
Şekil 3. α-spodümeden sülfatlayıcı kavurma ve su liçli lityum kazanımı (Wietelmann ve Bauer, 2012; Kuang vd., 2018; Li vd., 2019)

α-spodümen doğada pegmatit yataklarında kuvars, albit, mikroklin ve mika ile ilişkili olarak bulunur. Kristal yapısından monoklinik-LiAl(SiO₃)₂ dolayı doğrudan liç işlemlerine direncidir. Bu nedenle doğal spodümen önce 1000-1100°C'de 2 saate kadar kalsinasyon işlemine tabi tutulup tetragonal b formuna dönüştürülerek asit ya da alkali reaktiflere karşı daha reaktif hale getirilir (Margarido vd., 2014; Salakjani vd., 2016 ve 2017; Aylmore vd., 2018; Li vd., 2019). Ancak bu faz dönüşümü için uygulanan kalsinasyon işlemi yüksek enerji gerektirdiğinden lityum kazanım proseslerine ilave maliyet getirmektedir. Bu maliyetlerden kaçınmak için florin ya da alkali bazlı yeni prosesler araştırılmaktadır.

Silika (SiO₂) içeren minerallerin analitik amaçla çözündürülmesinde kullanılan hidroflorik asit (HF) (Hu ve Qi, 2014) spodümeden lityum kazanımı amacıyla da kullanılmaktadır (Eşitlik 4) (Çizelge 5) (Kuang vd., 2012; Rosales vd., 2014 ve 2017; Li vd., 2019). Rosales vd. (2014 ve 2016), β-spodümeden HF liçi kullanarak Li, Al ve Si liçi için yeni bir yöntem önermişlerdir (Şekil 4a). %7 HF kullanarak 75°C'de %90 Li kazanımı elde etmişlerdir. Çözünen Si ve Al daha sonra NaOH ilave edilerek Na₃AlF₆ ve Na₂SiF₆ olarak çöktürülür (Eşitlik 5). Çözeltide kalan lityum CO₂ gazı ilave edilip ısıtılarak Li₂CO₃ olarak kazanılır (Eşitlik 6-8) (Jandova vd., 2010). Sülfürik asit liçine kıyasla HF liçi daha düşük sıcaklık, nispeten daha düşük konsantrasyonda reaktif kullanımı ve daha kısa liç süreleriyle daha az enerji tüketimi ve daha iyi liç etkinliği sağlamaktadır. Bununla beraber düşük katı oranı kullanılması dezavantajını oluşturmaktadır (Rosales vd., 2017; Li vd., 2019).



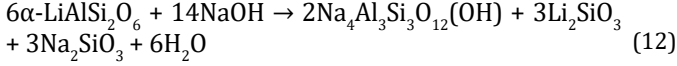
Spodümenin faz dönüşümü için kalsinasyon gibi yüksek enerji gerektiren (>1000°C) termal işlemlere ihtiyaç duyulmadan direkt doğal α-spodümeden H₂SO₄/HF liçiyle lityum kazanımı mümkün olmaktadır (Eşitlik 9). Guo vd. (2017), optimum şartlarda (Çizelge 5) spodümeden %96 lityum kazanımı elde etmişlerdir. HF'nin α-spodümenin çözünmesinde birincil reaktif olduğunu ve H₂SO₄'ün LiF gibi florürleri yüksek çözünürlüğe sahip Li₂SO₄ gibi sülfatlara dönüştürdüğünü belirtmişlerdir (Eşitlik 10).



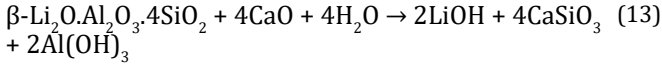
Yüksek korozif ve toksik özelliğe sahip olan HF yerine florit (CaF₂) ve H₂SO₄ kullanarak spodümeden lityum kazanım prosesi geliştirilmiştir (Kuang vd., 2012; Griffith vd., 2018). Proses esnasında oluşan HF sayesinde Li-O, Al-O, Si-O ve Al-O-Si bağları kırılır (Eşitlik 11) ve oluşan Li₃AlF₆ ve AlF₃ sülfürik asitte suda çözünmeyen sülfatlara dönüştürülür. Florit mineralinin kullanıldığı proses HF/H₂SO₄ prosesine göre reaktif maliyetleri düşüldüğünde daha ekonomik olduğu bildirilmiştir.



Alkali reaktiflerin Si-O bağı kırarak silikatları çözdüğü bilinmektedir (Wilson vd., 1994). Bu durum lityum içeren minerallerden yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümüne gerek kalmadan lityum kazanımına imkân vermektedir. Xing vd. (2019), otoklav içerisinde 15 M NaOH kullanarak α -spodümenen yüksek lityum (%95,8) kazanımı elde etmişlerdir (Eşitlik 12). Yan ürün olarak hidroksi-sodalit oluşmaktadır. Liç çözeltilisine CaO ilave edilerek silis Ca_2SiO_4 olarak çöktürülür. Çözeltide kalan lityum Na_2CO_3 ilave edilerek Li_2CO_3 olarak kazanılmaktadır (Şekil 4b). Yüksek NaOH tüketimi ve korozyona karşı dayanıklı ekipman gereksinimi prosenin dezavantajlarıdır.



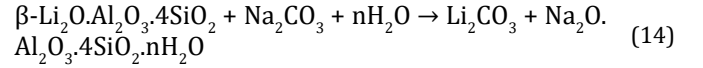
β -spodümenen otoklav içerisinde 100-250°C'de su-kireç karışımıyla (kireç sütü, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) beraber lityum LiOH olarak kazanılabilmektedir (Eşitlik 13). Buharlaştırmadan sonra liç çözeltisi CO_2 ile muamele edilerek %97,8 saflıkta Li_2CO_3 olarak çöktürülebilir (Choubey vd., 2016). α -spodümenin direkt kazanımına kıyasla β -spodümenin alkali liçinde daha düşük alkali tüketimi oluşmaktadır. Genel olarak LiOH Li_2CO_3 'den daha yüksek lityum içeriğine sahiptir ve elektrikli araçlarda daha çok tercih edilmektedir (Li vd., 2019).



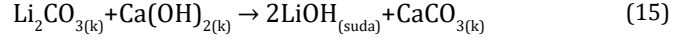
Sülfatlayıcı kavurma prosesinde kullanılan Na_2SO_4 ya da K_2SO_4 gibi alkali sülfatların erime sıcaklığından (~850°C) daha yüksek sıcaklıklarda (~1000°C) kavurma sonrasında lityum kazanımı gerçekleştirilmektedir (Li vd., 2019). α -spodümen önce β -spodümen fazına dönüşmekte ve sonrasında K_2SO_4 ile tepkimeye girmektedir. α -spodümenin potasyum sülfat (K_2SO_4) ile kavurulmasında reaksiyon ~700°C'de başlamakta ve genellikle 920-1150°C arasında gerçekleşmektedir (Zeelikman vd., 1966). Reaksiyon sonucunda lityum LiSO_4 olarak kazanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, Kuang vd. (2018), β -spodümenen otoklavda Na_2SO_4 kullanarak (CaO ve NaOH ilavesiyle) yüksek (%93,3) lityum kazanımı elde etmişlerdir.

Asit yöntemlerine kıyasla sülfatlayıcı kavurma/otoklav yönteminde Al ve Fe çözünmesinin önemli ölçüde azalmasından dolayı çözelti saflaştırma aşaması kolaylaşmakta ve lityum kayıpları azalmaktadır. Ayrıca sülfatlayıcı kavurma işlemi doğrudan β -spodümenin faz dönüşümü işlemine göre daha basit bir yöntemdir. Na_2SO_4 'ın ucuz ve geri kazanılabilir olması nedeniyle reaktif maliyetleri de büyük ölçüde azalmaktadır (Li vd., 2019).

Karbonatlayıcı kavurma/otoklav yönteminde ise sülfatlayıcı kavurma yöntemine benzer şekilde Li^+ ve karbonattaki metal (çoğunlukla Na^+) arasındaki iyon değişimiyle beraber Li_2CO_3 oluşmaktadır. 450-740°C'de kavurma işleminde β -spodümen ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) arasındaki reaksiyon Eşitlik 14'de verilmektedir (Chen vd., 2011). Otoklav kullanımında bu sıcaklık ~225°C'dir. Li_2CO_3 'ün özellikle yüksek sıcaklıkta çözünürlüğü (K_{sp} : $2,5 \times 10^{-2}$) düşük olduğundan kavurma ya da otoklav işleminden sonra katıda kalabilmektedir. Bu nedenle karbonatlaştırma aşaması genellikle Li_2CO_3 'ü lityum bikarbonata (LiHCO_3) dönüştürmek için uygulanmaktadır (Eşitlik 7). Daha sonra filtre edilen LiHCO_3 ısıtılarak Li_2CO_3 elde edilir (Li vd., 2019). Yapılan çalışmalarda, Chen vd. (2011), α -spodümen konsantrasyonunun 1050°C'de kavurulmasıyla β -spodümenen otoklavda Na_2CO_3 ile liç işleminde ~%94 lityum kazanımı sağlamışlardır. Elde edilen LiHCO_3 çözeltisinden 90°C'de 1 saat ısıtılarak ~%70 Li_2CO_3 (%99,6 saflıkta) elde edilmiştir (Şekil 4d).

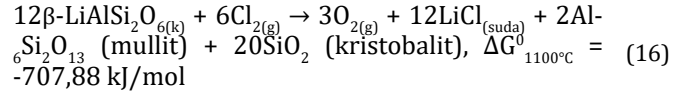


Tiihonen vd. (2019), Li_2CO_3 'ü çözünebilir LiOH'e dönüştüren bir proses önermişlerdir (Eşitlik 15). İyon değişimi yöntemiyle empürileri uzaklaştırılmış çözeltideki lityum $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ olarak kristallendirilir (%94 Li). Elde edilen ürünün saflığı pil üretiminde kullanılabilir saflıktadır. Böylece β -spodümenen Li_2CO_3 üretimi yerine doğrudan LiOH üretilebilmektedir.

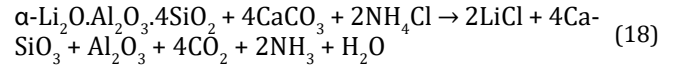
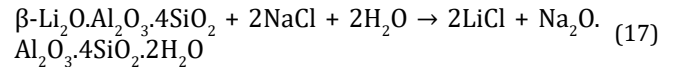


Na_2CO_3 aynı zamanda α -spodümenin kavurulmasında da kullanılmıştır (Sugyeong, 2018). Kavurma sonrasında H_2SO_4 liçi ile %99,98 Li, %100 Si ve %75 Al kazanımı elde edilmiştir (Çizelge 5). Bu yöntem faz dönüşümüne gerek kalmadan daha düşük enerji kullanımı ve yüksek lityum kazanımı gibi avantajlara sahiptir. Ancak proseste Na_2CO_3 tüketimi yüksektir.

Klorlayıcı kavurma yöntemiyle spodümenen lityum kazanımı etkili bir yöntemdir. Kullanılan klor gazı (Cl_2) ve klorür (Cl^-) ile beraber suda kolayca çözünebilir lityum klorür (LiCl) oluşmaktadır (Eşitlik 16). Barbosa vd. (2014), β -spodümenen Cl_2 ortamında kavurma sonrasında lityumun tamamını LiCl olarak kazanmışlardır. Klor gazının yüksek sıcaklıklarda kullanımının riskli olması ve dayanıklı ekipmanlara ihtiyaç duyulması yöntemin dezavantajlarıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta kavurma (>1000°C) asit liçine kıyasla daha yüksek enerji gerektirmektedir (Li vd., 2019).

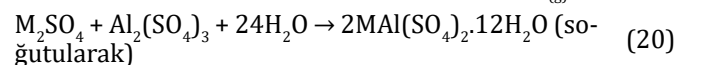
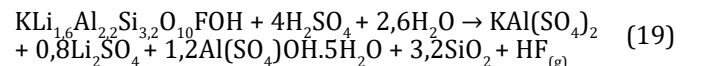


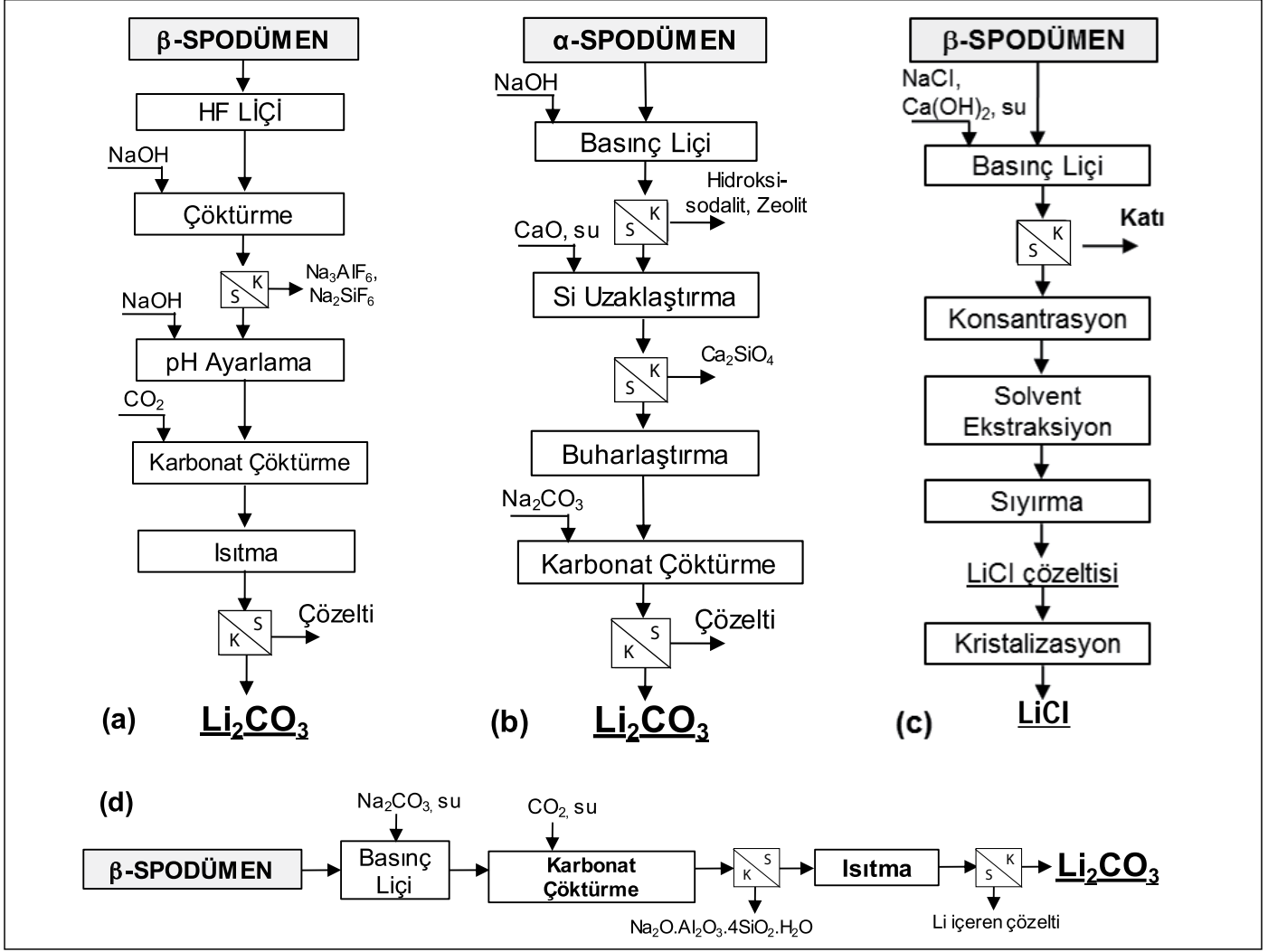
Barbosa vd. (2015), toksik olmayan ve daha az korozif olan kalsiyum klorür (CaCl_2) kullanarak β -spodümenen düşük sıcaklıklarda (900°C) %90,2 lityum kazanımı elde etmişlerdir. Klorlayıcı kavurma sırasında β -spodümenin bozunmasıyla LiCl, SiO_2 ve $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ oluşmaktadır (Eşitlik 17). Gabra vd. (1975), klorlayıcı reaktif olarak NaCl ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanarak otoklavda β -spodümenen lityumun tamamını kazanarak %91 saflıkta LiCl elde etmişlerdir (Şekil 4c).



2.1.2. Lepidolitden lityum kazanımı

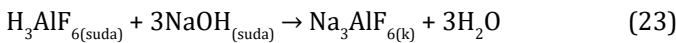
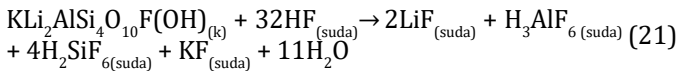
Mika grubuna ait olan lepidolitden lityum, spodümenen olduğu gibi sülfürik asit liçle suda çözünebilir LiSO_4 bileşikleri oluşturularak lityum kazanımı gerçekleştirilmektedir. Lepidolit, spodümenen farklı olarak daha düşük lityum içeriğine sahip olup flor (%4,89) içermektedir. Bu nedenle lityum kazanımı sırasında zararlı HF gazı oluşmaktadır. Bununla birlikte lepidolit rubidyum (Rb) ve sezyum (Cs) gibi nadir toprak elementlerini de içermektedir (Guo vd., 2019a). Yan ürün olarak Rb ve Cs'nin yanında K ve Al'nin kazanımı da mümkün olabilmektedir (Kuang vd., 2015; Li vd., 2019) (Şekil 5a). H_2SO_4 liç çözeltisi soğutularak K, Rb, Cs ve Al sülfat bileşikleri şeklinde kristallendirilir. Al, Fe, Mn, Mg ve Ca'nın uzaklaştırılmasıyla beraber elde edilen seyreltik Li_2SO_4 çözeltisinden Na_2CO_3 ilave edilerek Li_2CO_3 elde edilir (Eşitlik 19 ve 20).



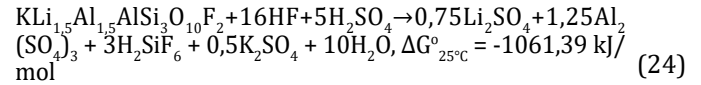


Şekil 4. a) β -spodümeden HF liçiyle lityum kazanımı (Rosales vd., 2014), b) α -spodümeden alkali basınç liçiyle lityum kazanımı (Xing vd., 2019), c) β -spodümeden klorlayıcı (NaCl) liçi ile lityum kazanımı (Gabra vd., 1975), d) β -spodümeden karbonatlaştırıcı basınç liçiyle lityum kazanımı (Chen vd., 2011)

HF liçi aynı zamanda lepidolitten Si-O bağı kırarak lityum kazanımı için de kullanılmaktadır. Rosales vd. (2017), lepidolitten Li, Al ve Si kazanımı amacıyla HF liçiyle >%90 lityum kazanımı elde etmişlerdir (Şekil 5b) (Eşitlik 21). Prosese KOH ve NaOH ilave edilerek K_2SiF_6 ve Na_3AlF_6 yan ürün olarak elde edilmektedir (Eşitlik 22, 23). Çözeltide kalan lityum buharlaştırmayla LiF olarak kazanılmaktadır (%99,1 saflıkta).

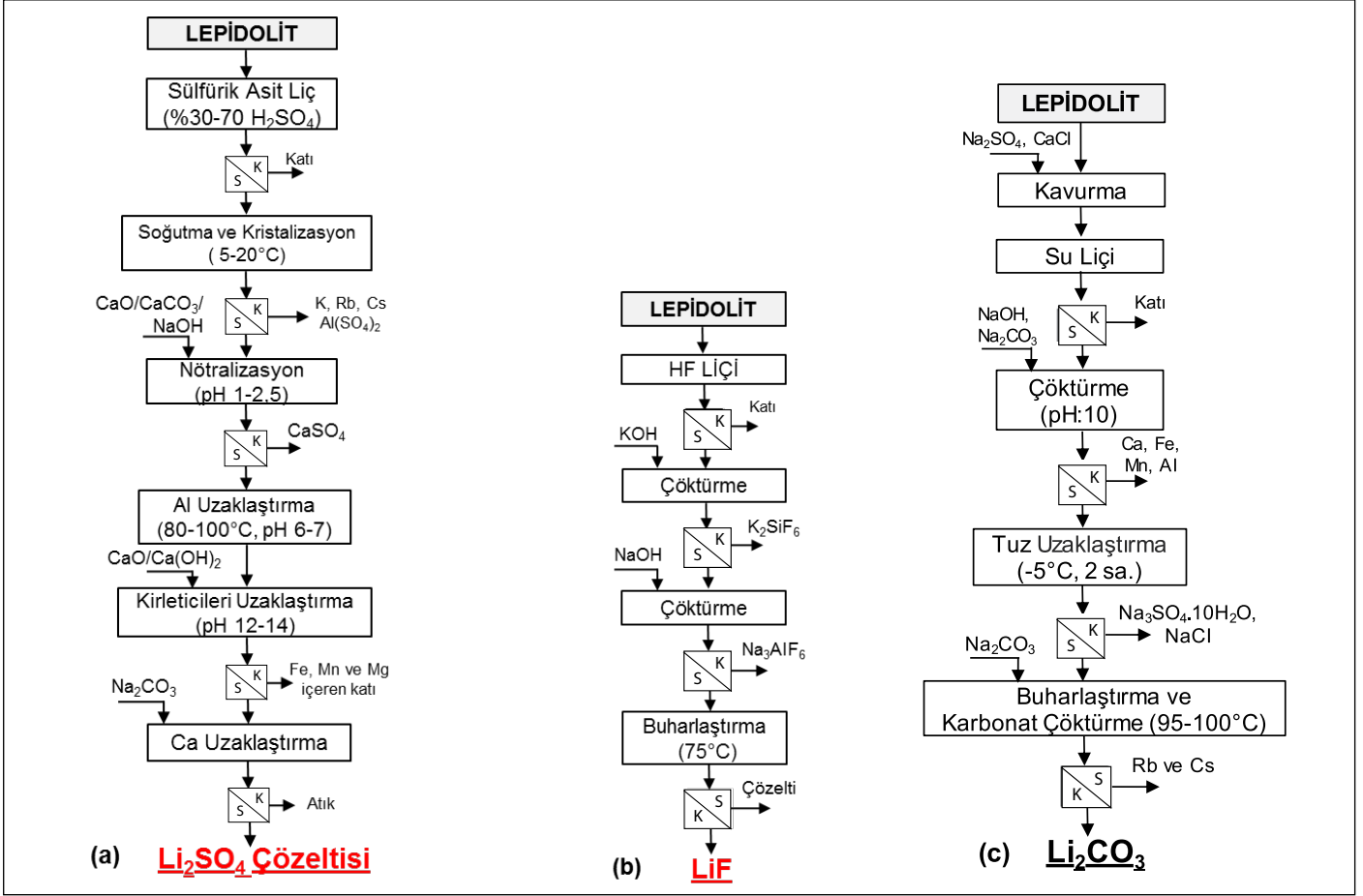


Guo vd. (2019a,b), lepidolitten lityum kazanımında H_2SO_4 + HF liçi prosesini önermişler ve %98 Li, %90 Rb ve Cs kazanımı elde etmişlerdir (Eşitlik 24). Proseste HF baskın liçi reaktifi olarak rol alırken H_2SO_4 HF tüketimini azaltmakla beraber liçi verimine çok az katkısı bulunmaktadır. Proseste düşük (%66) Si çözünmesi çözelti saflaştırma ve kazanım prosesleri açısından avantaj sağlamaktadır.



H_2SO_4 /HF liçi çözeltilerinden Al, K, Rb ve Cs'nin kazanımında H_2SO_4 liçine benzer şekilde alüminyum sülfat (alüm) kristalizasyonu uygulanmaktadır. Guo vd. (2016), lepidolitin H_2SO_4 /HF liçi çözeltisindeki Al^{3+} 'ün K_2SO_4 ilave edilerek potasyum alüm ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) olarak uzaklaştırılabileceğini göstermiştir.

Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $FeSO_4$ ve $CaSO_4$ gibi sülfatlar sülfatlayıcı kavurma yönteminde kullanılmaktadır (Luong vd., 2013; 2014; Vieceli vd., 2017a,b). Yan vd. (2012a), $CaCl_2$ ile beraber Na_2SO_4 kullanarak lepidolitin sülfatlayıcı kavurmasından sonra su liçinde >%90 Li, Rb ve Cs kazanımı elde etmişlerdir (Şekil 5c). Ca, Fe, Mn ve Al'yi çöktürmek amacıyla çözeltilere Na_2CO_3 ve NaOH ilave edilmektedir. Buharlaştırma ve çöktürmeyle ~%86 Li kazanımıyla beraber %99,5 saflıkta Li_2CO_3 elde etmişlerdir (Yan vd., 2012b). Asit liçine kıyasla sülfatlayıcı kavurma yöntemi lityum kazanımında daha seçimli (K, Al, Si ve F katıda kalır) olmasına karşın yüksek sıcaklık (850-1000°C) gerektirdiğinden dolayı daha fazla enerji tüketimine neden olmaktadır.



Şekil 5. a) Lepidolitten sülfürik asit liçyle lityum kazanımı (Li vd., 2019), **b)** Lepidolitten HF liçyle lityum kazanımı (Rosales vd., 2017), **c)** Lepidolitten Na_2SO_4 ile sülfatlayıcı kavurma sonrası su liçyle lityum kazanımı (Yan vd., 2012b)

Na_2S ve FeS gibi sülfürlerin varlığında kavurma/öğütme sonrasında su liçyle lepidolitten lityum kazanılabilmektedir. Lee (2015), Na_2S ortamında yörüngesel bilyalı değirmende lepidolitin öğütülmesi sonrasında nispeten uzun öğütme süresi ve yüksek enerji tüketimlerine rağmen %93 Li kazanımı elde etmişlerdir. Bir başka çalışmada Hien-Dinh vd. (2015), CaO ile beraber FeS ile birlikte yapılan kavurma sonrası yapılan su liçinde (50°C) nispeten düşük lityum kazanımı (%81) elde etmişlerdir.

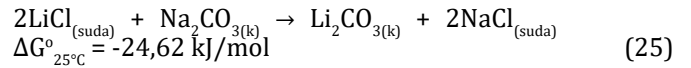
Lepidolitten klorür (Cl) ya da Cl_2 kullanarak klorlayıcı kavurma yöntemiyle lityum kazanılmaktadır (Wu vd., 2012; Yan vd., 2012d). Wu vd. (2012), lepidolitten otoklav içerisinde amonyum klorür (NH_4Cl) ve sodyum klorür (NaCl) kullanarak %91 lityum kazanımı elde etmişlerdir. Diğer bir çalışmada, Yan vd. (2012d), klorlayıcı reaktif olarak NaCl ve CaCl_2 kullanarak lepidolitin kavurulması sonrasında su liçinde %93Li, %88,5 K, %93,6 Rb ve %93 Cs kazanımı elde etmişlerdir.

2.1.3. Zinvalditten lityum kazanımı

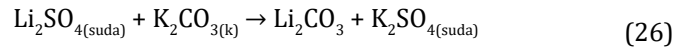
Lepidolit gibi zinvaldit de mika grubu element olup daha düşük lityum ve daha yüksek Fe (~12,78) ve F (~%6,52) içeriğine sahiptir (Botula vd., 2005). Zinvalditten lityum kazanımı prosesinde (Şekil 6a) (Martin vd., 2017b), zinvaldit konsantrisi %29 HCl ile $\sim 110^\circ\text{C}$ de atmosferik basınçta 5 saat liç edilir (%94 Li).

Liç esnasında HF ve SiF_4 oluşmamaktadır. HCl distilasyonla kazanılıp yeniden kullanılmaktadır. Proseste, $\text{Na}_4\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6$ ilave edilerek demir çözeltiden prusya mavisi ($[\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$) olarak uzaklaştırılıp NaOH ilavesiyle de götite ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) dönüştürülür. Al, K ve F çözeltiden pH ayarlanarak (pH:3) uzaklaştırılır ($[\text{Na}_{2,6}\text{K}_{0,4}$

AlF_6]. Bu yan ürün alüminyum üretiminde kullanılabilmektedir (Hall-Héroult prosesi) (Bertau vd., 2017). Çözelti saflaştırma ve buharlaştırma işlemlerinden sonra Na_2CO_3 ilave edilerek Li_2CO_3 (%98 saflık) elde edilir (Eşitlik 25).

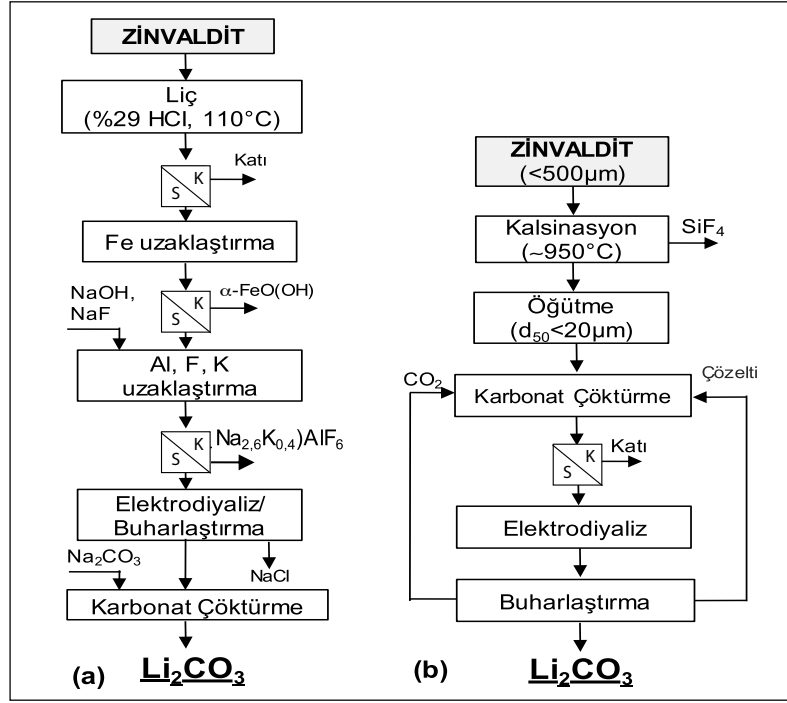


Zinvalditten jips (CaSO_4) ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kullanarak sülfatlayıcı kavurma ile lityum kazanılabilmektedir (Jandova vd., 2009). Bu yöntemde zinvaldit CaSO_4 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile kavruktan sonra su liçyle %96 lityum kazanımıyla beraber çözeltiden K_2CO_3 çöktürmeyle %99 saflıkta Li_2CO_3 elde edilmiştir (Eşitlik 26) (Jandova vd., 2010).



Zinvalditten CaCO_3 ile karbonatlaştırmacı kavurma sonrasında su liçyle lityum kazanılmaktadır (Siame ve Pascoe, 2011). Vu vd. (2013), zinvaldit konsantrinden CaCO_3 ile kavurma sonrasında su liçyle %84 Li ve %91 Rb kazanımı elde etmişlerdir. Liç çözeltisinde lityum CO_2 ile çöktürülerek Li_2CO_3 olarak kazanılmaktadır.

Kalsinasyon sonrasında doğrudan karbonatlaştırmayla zinvalditten lityum kazanılmaktadır (Schneider vd., 2017). Martin vd. (2017c), zinvaldit konsantrinden 950°C 'de kalsinasyon (3 sa.) ve öğütme sonrasında otoklavda (CO_2 , 10MPa, 230°C) direkt karbonat liçyle $\sim 75\%$ lityumu LiHCO_3 olarak kazanmışlardır. Çözeltideki lityum elektrodializ yöntemiyle çözelti saflaştırma işleminden sonra CO_2 (90°C) ile Li_2CO_3 (>%99 saflık) olarak çöktürülmüştür (Şekil 6b).



Şekil 6. Zinvalditten a) HCl liçile (Li vd., 2019, Martin vd., 2017b), b) direkt karbonatlaştırıcı liç ile lityum kazanımı (Martin vd., 2017c)

Çizelge 5. Cevherlerden lityum kazanımıyla ilgili yapılmış çalışmalar

Mineral	Ön işlem	Liç	Sonuçlar	Referans
A. Pirometalurjik/Hidrometalurjik Yöntemler				
1. Sülfatlayıcı Kavrurma+Liç				
Zinvaldit konsantresi	Kons./CaSO ₄ /Ca(OH) ₂ = 6:4,2:2, 950°C, 1 sa.	Su liçi: 90°C, S/K= 10:1, 10 dk.	%96 Li; %99 Li ₂ CO ₃ (K ₂ CO ₃)	Jandova vd., 2009
Zinvaldit konsantresi	Na ₂ SO ₄ /cevher=1/2, 850°C, 1 sa.	Su liçi: S/K= 10:1, 85°C, 10 dk.	%97 Li	Siame ve Pascoe, 2011
Spodümen	Kalsinasyon: 1025°C; Kavrurma: 175°C, H ₂ SO ₄	Su liçi	%93 Li; %99,9 LiOH. H ₂ O	Laferrière vd., 2012
Pedalit Konsantresi	Kalsinasyon: 1100°C, 2 sa., Kavrurma: %15 H ₂ SO ₄ , 300°C, 1 sa.	Su liçi: 50°C, 1 sa., S/K=7,5:1ml/g	%97 Li; %99,21 Li ₂ CO ₃ (Na ₂ CO ₃)	Sitando ve Crouse, 2012
Lepidolit	Cevher/Na ₂ SO ₄ /CaCl ₂ : 1/0,5/0,3, 880°C, 0,5 sa.	Su liçi: S/K=0,8/1, 0,5 sa., oda sıcaklığı	>%90 Li, Rb ve Cs; >%99,5 Li ₂ CO ₃	Yan vd., 2012a
Lepidolit	Cevher/Na ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ /CaO= 1:0,5:0,1:0,1, 850°C; 0,5 sa.	Su liçi: oda sıcaklığı, S:K= 2,5:1, 0,5 sa.	%91,65 Li	Yan vd., 2012b
Lepidolit	Na ₂ SO ₄ /Li molar oranı= 2/1, 1000°C, 0,5 sa.	Su liçi: su/kalsine= 15:1, 85°C, 3 sa.	%90,4 Li	Luong vd., 2013
Lepidolit	FeSO ₄ +CaO, SO ₄ /Li= 3:1, Ca/F=1:1, 850°C, 1,5 sa.;	Su liçi: su/kalsine=1:1, oda sıcaklığı, 1 sa.	%93 Li	Luong vd., 2014
Lepidolit	Cevher/(Na ₂ SO ₄ +CaSO ₄ ·2H ₂ O)=1:0,6; 875°C	Su liçi: S/K=10:1, 80°C	>%90 Li	Vieceli vd., 2017b
Spodümen	2,7 MPa basınç, Na ₂ SO ₄ /katkı (CaO, NaOH)/β-spodümen oranı=9/0,4/20; 3 sa., 230°C		%93,3 Li (CaO) %90,7 Li (NaOH)	Kuang vd., 2018
Spodümen	Kalsinasyon: 1100°C, 2 sa.; %80 konsantre H ₂ SO ₄ , 250°C, 1 sa.	Su liçi: 50°C, %30 katı oranı, 1 sa.	%93 Li	Salakjani vd., 2019
Lepidolit	Kons.-H ₂ SO ₄ = 1:1,7 (%85), 200°C, 4 sa.	Su liçi: 85°C, 1 sa.	%97,1 Li, %96 Rb, %95,1 Cs	Zhang vd., 2019

Lepidolit	Cevher/ $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 1/1$, 800°C, 1 sa.	Su liçi: 80°C, 40 g/L, 1 sa.	%100	Setoudeh, 2021
2. Klorlayıcı Kavrurma+Liç				
Lepidolit	Cevher/ $\text{NaCl}/\text{CaCl} = 1:0,6:0,4$, 880°C, 0,5 sa.	Su liçi: 60°C, S/K=2,5:1, 0,5 sa.	%92,86 Li, %93,6 Rb, %93 Cs	Yan vd., 2012d
Lepidolit	$\text{Li}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NaCl} = 1:3,5:1$; S/K=4; 230°C, 2,5 sa.		%91 Li	Wu vd., 2012
Spodümen	Cl_2 gazı (100 mL/dk.), 1100°C, 2,5 sa.		%100 LiCl	Barbosa vd., 2014
Spodümen	Cevher/ $\text{CaCl}_2 = 1:2$, 900°C, 2 sa.	Su liçi: 60°C	%98,6 LiCl	Barbosa vd., 2015
3. Karbonatlaştırıcı Kavrurma+Liç				
Montmorillonit-hektorit	Cevher- CaCO_3 - $\text{CaSO}_4 = 5:3:3$, 1000°C	Su liçi: %40 katı oranı, 25°C	%88 Li; %99 Li_2CO_3 (Na_2CO_3)	Lien, 1985
Zinvaldit Konsantresi	Kons.- $\text{CaCO}_3 = 1-5$, 825°C, 1sa.	Su liçi: 95°C, 0,5 sa., S/K=10:1	>%90 Li ve Rb; >%99,5 Li_2CO_3 (CO_2)	Jandova vd., 2010
Spodümen	1050°C'de β -spodümen dönüşümü	Otoklav, S/K: 4 mL/g, 225°C, 1 sa.,	%94 Li; LiHCO_3 'den ısıtılarak; %70 Li_2CO_3	Chen vd., 2011
Zinvaldit Konsantresi	Kons./ $\text{CaCO}_3 = 1:5$, 825°C, 1 sa.	Su liçi: 95°C, S/K=10:1, 1 sa.	%84 Li, %91 Rb	Vu vd., 2013
Spodümen	Na_2CO_3 /spodümen:1, 850°C, 1 sa.)	1,5M H_2SO_4 , 5 sa.	%99,98 Li, %100 Si ve %75 Al	Sugyeong, 2018
Spodümen	650°C, $\text{Li}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{CO}_3 = 3:1 + \%5 \text{ NaCl}$		%70 Li	Santos vd., 2019
Lepidolit	Cevher/ $\text{K}_2\text{CO}_3 = 1/0,6$, 850°C, 2 sa.	Su liçi: 100°C, S/K=5:1, 1 sa.	%95.52 Li	Kuai vd., 2021
B. Hidrometalurjik Yöntemler (Direkt Liç)				
4. Asit Liçi				
Spodümen		%7 HF, 75°C, S/K=1:1,82, 20 dk.	%90 Li, %98,3 Li_2CO_3 (CO_2)	Rosales vd., 2014
Zinvaldit Konsantresi		333 g/L (%29 HCl), 107°C, 5 sa., S/K=1,5	%94 Li, >%98 Li_2CO_3 (Na_2CO_3)	Martin vd., 2017b
Spodümen		Cevher/HF/ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3:2$, 100°C, 3 sa.	%96 Li	Guo vd., 2017
Lepidolit		%7 HF, katı oranı: 1,82, 123°C, 2 sa.	>%90 Li; Al (NaOH ile), Si (KOH ile)	Rosales vd., 2017
Lepidolit		Kons./ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1,2$, S/K: 2,5, 138°C, 10 dk.	% 94,18 Li, %93,7 K, %91,81 Rb, %89,2 Cs	Liu vd., 2019
Lepidolit Konsantresi		Cevher/HF/ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:2:3,5$ g/mL/mL, 85°C, 3 sa.	%98 Li, %90 Rb ve Cs, %66 Si	Guo vd., 2019a
Spodümen		Cevher/HF/ $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1:3:2$ g/mL/mL, 120°C, 3 sa.	%93.73% Li, %73.14 Al	Guo vd., 2021
5. Alkali Liçi				
Lepidolit	880°C, 0,5 sa.; basınç liçi: 150°C, kireç/cevher=1, S/K=4, 1 sa.		%98,9 Li; %99,9 Li_2CO_3 (CO_2)	Yan vd., 2012c
Zinvaldit	Kalsinasyon: 950°C, 3sa.	Otoklav: CO_2 , 10MPa, 230°C	~%75 Li; >%99 Li_2CO_3 (CO_2 , 90°C)	Martin vd., 2017c
Spodümen		Otoklav, 15 M NaOH, S/K: 5, 250°C, 2 sa.	%95,8 Li; %67,1 Li_2CO_3 (Na_2CO_3)	Xing vd., 2019

2.2. Killerden lityum kazanımı

Lityum, genellikle montmorillonit, kaolinit, hektorit gibi kil mineralleri içerisinde 7-6.000 ppm arasında çeşitli konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Starkey, 1982). Killerden lityum kazanımında genellikle sülfürik asit liçi, sülfat veya karbonat ile kavurma/otoklav gibi yöntemler kullanılmaktadır (Li vd., 2019) (Çizelge 6). Barzegari vd. (2016), hektorit ve jadarit tipi killerden (% 0,04 Li) CaCO_3 ve CaSO_4 ile kavurma sonrasında su liçiyile %75,65 Li kazanımı elde etmişlerdir. SO_2 gazı kullanılarak kilin doğrudan sülfatlayıcı kavurma işlemi sırasında fazla miktarda SO_2 kullanımı ve yüksek Mg ve Ca'nın çözünerek liç çözeltisini kirletmesinden dolayı bu proses etkili değildir. HCl asit ile kilin kavurulması sonrasında elde edilen kalsinenden su liçiyile (80°C) %70 Li kazanımı elde edilirken, yaklaşık %80 Ca'da çözünmektedir.

Bir başka yöntemde, HCl asit çözeltisi (ağırlıkça %20) kullanılarak kil ve CaCO_3 karışımının (oran=2:1) klorlayıcı kavurma (750°C, 1 sa.) sonrasında %80 lityum liç edilmiştir. En iyi sonuçlar jips ve kireçtaşı ilavelerinde sağlanmıştır. Kil-jips-kireçtaşı karışımının peletlenmesi (oran=5:3:3) ve kavurulması (1000°C, 1 sa.) sonrasında su liçiyile kilden %90 Li kazanımı elde edilmiştir. Liç çözeltisinden Na_2CO_3 kullanılarak %99 saflıkta Li_2CO_3 , sodyum ve potasyum sülfat tuzları üretilmiştir (Crocker vd., 1988).

Kluksdahl (1986), hektorit-montmorillonit killerinden (%0,35 Li), sodyum/potasyum hidroksit ya da karbonat ile kilin ön işlemi sonrasında (85°C, 3 sa.) sülfürik asit liçiyile (%95 H_2SO_4 , pH 1, 85°C, 3 sa.) %66 lityum kazanımını içeren bir proses geliştirmiştir. Saflaştırılmış liç çözeltisine soda külü ilave edilerek Li_2CO_3 üretilmiştir. Amer (2008), bentonit kilinden (%1,2 Li_2O) otoklavda direkt basınç liçinde %90 lityum kazanımı elde etmiştir. Liç çözeltisi buharlaştırılarak konsantre edildikten sonra Li_2CO_3 üretilmiştir. Benzer bir proseste (Distin ve Phillips, 1982), lityum içeren granitlerden (%0,07-0,5 Li) sülfürik asit liçiyile %55,6-68,2 Li kazanımı elde etmişlerdir. Aynı araştırmacılar, %0,65 Li içeren pegmatitlerden basınç liçiyile (300 g/L HCl, 90°C, 3,5 sa.) %71,3 Li kazanımı elde etmişlerdir. Ancak, Al, Fe, Ca ve Mg da çözüldüğü için çözeltinin saflaştırılması gerekmektedir.

Ülkemizde bor yataklarında bulunan montmorillonit ve hektorit gibi lityum içeren mineraller üzerine yapılan çalışmalar nispeten sınırlıdır (Mordoğan vd., 1995). Bununla birlikte bor yataklarında bulunan lityum içeren killer ve bor zenginleştirme tesisi proses atıklarıyla ilgili olarak bazı çalışmalar yapılmıştır (Büyükburç ve Maraşlıoğlu, 2003; Helvacı vd., 2003; Büyükburç ve Köksal, 2005; Büyükburç vd. 2006; Tektaş vd., 2010; Eti Maden, 2010; Akyıldız, 2015; Hıncalan, 2010).

Kırka killerinden su/sülfürik asit liçi ve kavurma sonrası su liçiyile lityum kazanımının araştırıldığı çalışmalarda, uygun koşullarda (160 g/L H_2SO_4) yüksek lityum kazanımı (%99 Li) elde edilmiştir (Mordoğan vd., 1995). Asit tüketiminin yüksek olduğu ve demir, kalsiyum ve magnezyumun da çözüldüğünden liç işleminin seçimli olmadığı görülmüştür. Kavurma (900°C, 2 sa.) sonrasında su liçiyile (%10 katı) ile %77 Li kazanımı elde edilmiştir. Akyıldız (2015), Kırka killerinde (3165 ppm Li) kavurma sonrası su liçiyile yüksek Li kazanımı elde etmiştir. MTA tarafından yapılan çalışmalarda, Kırka killerinden sülfatlayıcı kavurma (kil+kireçtaşı+alçıtaşı) sonrasında su liçiyile lityumun %82'i kazanılmıştır (Ulusoy, 2016). Bigadiç killerinin 2300 mg/kg'a kadar lityum içerdiği belirlenmiştir (Özder, 2013). Bu killerden kavurma (1100°C, 2 saat) ve asitle kavurma (350°C, 90 dk.) sonrasında su liçiyile (90°C) %98,4 lityum kazanımı elde edilmiştir. Büyükburç vd. (2006), Bigadiç bor killerinden (%0,2 Li) kireç taşı ve jips kullanarak lityumun ekonomik olarak kazanılabileceğini göstermiştir. Optimum koşullarda %88 Li kazanımı elde edilebileceği belirlenmiş ve buna göre üretim maliyeti 6,36 \$/kg Li_2CO_3 olarak hesaplanmıştır (Büyükburç ve Maraşlıoğlu, 2003; Büyükburç ve Köksal, 2005). Benzer bir çalışmada (Zbrank vd., 2013), hektorit-mont-

morillonit killerinden (%0,1-1 Li) dolomit ve CaSO_4 ilavesiyle kavurma sonrasında (1000°C) suda çözünebilir bileşiklere dönüştürmek için bir proses tanımlanmıştır.

Çizelge 6. Killerden lityum kazanımı çalışmaları

Malzeme	Kavurma	Liç	Li Kazanımı; %
Montmorillonit ^(a)	SO_2 , 700°C		86
	HCl, 700°C	H_2O	70
	CaCO_3 +HCl, 750°C	H_2O , 80°C	80 (Li_2CO_3)
		H_2O , 80°C	90 (%99 Li_2CO_3)
Bor kili	Jips+kireçtaşı, 1000°C	H_2O	88 (Li_2CO_3)
	Jips+kireçtaşı, 915°C	H_2O , oda sıcaklığı	%97,2 Li, %83,7 Cs, %65 Rb
Hektorit ^(d)	Dolomit+ CaSO_4 , 915°C	H_2O , 95°C	92 (Li_2CO_3 , LiOH)
Montmorillonit ^(e)	-	NaOH/KOH/ Na_2CO_3 / KCO_3 , 85°C, H_2SO_4	66
Bentonit ^(f)	-	7 M H_2SO_4 , 250°C	90 (Li_2CO_3)
		120 g/L H_2SO_4 , 260°C	68/71
Granit/Pegmatit ^(g)	-	300 g/L HCl, 90°C	76/49

^(a) Crocker vd., 1988; ^(b) Büyükburç ve Köksal, 2005; ^(c) Obut vd., 2020; ^(d) Zbrank vd., 2013; ^(e) Kluksdahl, 1986; ^(f) Amer, 2008; ^(g) Distin ve Phillips, 1982

Elde edilen kalsinenin su liçinde (95°C, 0,5 sa.) %92 lityum kazanımı elde edilmiştir. Buharlaştırmayla konsantre edilen liç çözeltisi soğutulmuş sodyum ve potasyum tuzlarının çöktürülmesiyle saflaştırılmıştır. Elektrodializ ya da karbonatlaştırma yöntemleriyle lityum hidroksit ya da lityum karbonat üretilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda, çoğunlukla sülfatlayıcı kavurma sonrası su liçi yöntemi ile lityum kazanımı araştırılmıştır. Lityum içeriğinin nispeten sınırlı olması (<2300 ppm) nedeniyle maliyeti düşük, etkin yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Son yıllarda yapılan bor atıklarından lityum kazanımı çalışmalarında, Yörükoğlu vd. (2019), lityum içeren Eskişehir-Kırka Tesisi atıklarından (1300 ppm Li) kireç taşı ve jips ile beraber kavurma sonrası (950°C, 1 sa.) su liçiyile (30 dk.) lityumun %89,4'ünü kazanabilmişlerdir. Obut vd. (2020), Kırka bor yatağındaki killerden sülfürik asit liçiyile (2 M H_2SO_4 , 90°C) %97,2 Li, %83,7 Cs ve %65,2 Rb kazanımı elde etmişlerdir.

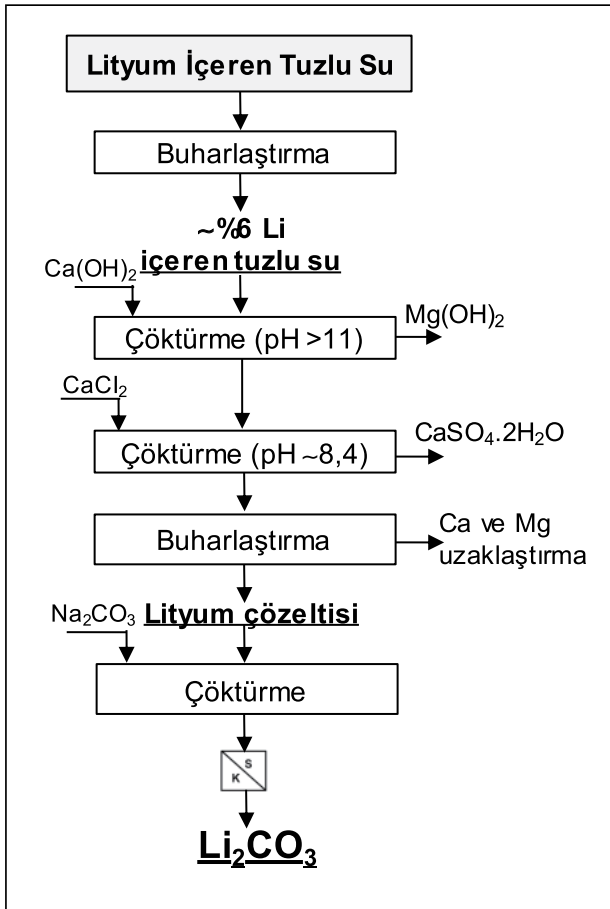
2.3. Tuzlu su kaynaklarından (brine) lityum kazanımı

Tuzlu su kaynakları, düşük maliyetlerinden dolayı lityum üretimi yapılan önemli kaynaklardır (Kesler vd., 2012; An vd., 2012; Chagnes ve Swiatowska, 2015; Choubey vd., 2016). Lityum içerikleri çok düşük (0,15-50,06 ppm) olduğundan bir ön zenginleştirme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla, başlangıçta NaCl, KCl, NaCl.KCl ve diğer tuzların çöktürülmesini içeren bir seri buharlaştırma işlemlerinden sonra yaklaşık %6-7 Li (%1-4 Mg, %0,5-1 B) içeren bir çözelti elde edilmektedir. $\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (lityum karnalit) de aynı zamanda çökerek ürünün saflığı bozmaktadır. Çöktürmeyle lityum kazanımından önce, buharlaştırma işlemine ilave olarak solvent ekstraksiyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemleri de kullanılarak çözelti konsantrasyonu artırılmaktadır.

Yüksek saflıkta lityum içeren çözelti üretmek için Ca, Mg, B, Fe, Al ve temel metallerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunların çöktürülerek uzaklaştırıldığı ticari prosesler mevcuttur. Sülfat ortamında liçten sonra liç çözeltileri düşük oranda bu empüritelere içermektedirler. Fakat tuzlu sular bu empüritelere doygun olup ayrıca Na, K, Cl ve sülfat gibi empüritelere de içermektedir. Birçok proseste Mg ve sülfatı uzaklaştırmak için kireç kullanılır. Bor (100-700 ppm), lityum üretiminde elektrodializ aşamasında olumsuz etkiye sahip olup iso-oktil alkol-kerosen solventlerle uzaklaştırılmaktadır (Changes ve Swiatowska, 2015). Son aşamada %99,5-99,99 saflıkta Li_2CO_3 ve LiCl kazanılmaktadır (Atashi vd., 2010). Şekil 7'de tuzlu sulardan ve deniz suyundan lityum bileşikleri ve yan ürünlerin (KCl) kazanımını gösteren genel akım şeması verilmektedir.

Yüksek saflıkta (>%99,9 Li) lityum ürünleri elde etmek için lityum karbonat (~%99,5 saflıkta) LiHCO_3 olarak yeniden çözündürülür ve sonrasında iyon değişimi yöntemiyle saflaştırılarak yüksek saflıkta lityum karbonat elde edilir. Benzer şekilde, isopropanol içerisinde %99,2 saflıkta LiCl'i yeniden çözerek yüksek saflıkta LiCl üretilebilir. Empüritelere içeren atık uzaklaştırılırken isopropanolü uzaklaştırmak için çözelti damıtılarak LiCl (>99,9 saflıkta) elde edilir. Ayrıca, Li_2CO_3 (%99,5 saflıkta) HCl asit ile yeniden çözündürülüp iyon değişimi yöntemiyle empüritelere uzaklaştırılarak yüksek saflıkta LiCl elde edilmektedir (Changes ve Swiatowska, 2015).

Magnezyum, dolomit (CaO.MgO) ya da Ca(OH)_2 kullanılarak Mg(OH)_2 olarak uzaklaştırılabilir (Carson ve Simandl, 1994; Karidakis vd., 2005). NaOH ile çöktürmeyle yüksek saflıkta Mg(OH)_2 elde edilir. Fakat çok ince ve kristal olmayan yapısından dolayı filtrasyonu güçtür (Baird vd., 1988; Turek ve Gnot, 1995; Henrist vd., 2003; Alamdari vd., 2008).



Şekil 7. Tuzlu sulardan lityum kazanımı (Choubey vd., 2016)

3. Endüstriyel uygulamalar

Dünya genelinde cevherlerden lityum kazanımının gerçekleştirdiği en önemli tesisler Avustralya (Greenbushes, Mt Cattlin, Mt Marion ve Bald Hill), Brezilya (Mibra), Kanada (Bernic lake), Çin (Sichuan Aba, Maerkang, Jiajika), ABD (Kings Mountain) ve Zimbabve'de (Bikita) yer almaktadır (Çizelge 7) (Bale ve May, 1989; Evans, 2014; British Geological Survey, 2016; Bulatovic, 2015; Tadesse, 2019).

En büyük lityum konsantresi üretici olan Grenbushes (Avustralya) (30 milyon ton, %4 Li_2O) tesisinde ağır mineralleri (SnO_2 , Ta_2O_5 ve Fe_2O_3) uzaklaştırmak için gravite yöntemleri (sallantılı masa, spiral), ağır ortam ayırma, flotasyon ve manyetik ayırma (yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma) yöntemleriyle konsantre üretimi gerçekleştirilmektedir (Bale ve May, 1989) (Şekil 2a). Ocak çıkışı cevher çeneli kırıcıda -16 mm'ye kırıldıktan sonra bilyalı değirmende -250 μm boyutuna öğütülerek siklon ile -20 μm boyutu şlam olarak uzaklaştırılmaktadır. Bilyalı değirmen çıkışı +250 μm boyutu 800 μm elekten sınıflandırılarak elek altı manyetik ayırma işlemine tabi tutulup manyetik olmayan kısım cam endüstrisinde kullanılmaktadır. Hidrosiklon alt akımından spodümen yağ asidi ve soda külü kullanılarak turmalinden kaba flotasyonla ayrılır. Daha sonra temizleme flotasyonu aşamalarında %7,2 Li_2O ve %0,4 Fe_2O_3 içeren bir spodümen konsantresi elde edilir. Gravite zenginleştirme yöntemiyle konsantreden kassiterit ve tantalit gibi ağır mineraller uzaklaştırılırken, elde edilen hafif mineral ürününden ise manyetik ayırma işlemiyle de turmalin uzaklaştırılıp %7,5-7,7 Li_2O ve %<0,1 Fe_2O_3 nihai konsantresi elde edilir (Bale ve May, 1989; Bulatovic, 2015; Tadesse, 2019).

Çizelge 7. Bazı lityum üreten tesisler ve cevher özellikleri (Bale ve May, 1989; Bulatovic, 2015; British Geological Survey, 2016)

Tesis Adı	Ana mineraller	Gang mineralleri	Besleme tenörü, % Li_2O	Konsantre tenörü, % Li_2O
Greenbushes	Spodümen, kassiterit, tantalit	Turmalin	4	7,5-7,7
Kings Mountain	Spodümen	Feldispat, Kuvars, Muskovit	1,4-1,5	6,34
Bernic Lake	Spodümen, ambligonit, tantalit	Feldispat, Kuvars	3,22	7,25
Bikita	Petalit, Lepidolit, Ambligonit		4,2	4,5-7,3
Bald Hill	Spodümen, tantalit	Muskovit	1,18	6,55

Galaxy Resources Limited Şirketi (Çin), Greenbushes ve Mt. Catlin spodümen cevherlerinden (Avustralya, %1-3 Li_2O) sülfatlayıcı kavurma prosesiyle lityum kazanımı gerçekleştirmektedir (Meshram vd., 2014; Li vd., 2019) (Şekil 3). 1100°C'de kalsinasyonla β -spodümene dönüştürülen cevher, konsantre sülfirik asitle 250-300°C'de kavruularak sülfat formuna dönüştürülür. Elde edilen kalsine oda sıcaklığında su ile liç edilir. Çözünen Fe, Al, Ca ve Mg farklı pH'larda (Al, Fe pH 5,5-6,5'de; Ca ve Mg pH 11-13'de) çöktürülerek metal hidroksitler ve jips şeklinde liç çözeltisinden uzaklaştırılır. Son aşamada sodyum karbonat ilave edilip Li_2CO_3 çöktürülerek (90°C) kazanılır (17.000 ton/yıl) (Choubey vd., 2016). Elde edilen konsantrelerden (%4-7 Li_2O) genellikle kavur-

ma ve su liçiyile Li_2CO_3 ve LiCl üretilmektedir. Ticari Li_2CO_3 'ün (pil kullanımında) $>99,5$ saflıkta olması istenmektedir.

Sociedad Química y Minera de Chile (SQM, Şili), Salar de Atacama (Şili) tuzlu su kaynaklarından batarya üretimi için $99,5$ saflıkta Li_2CO_3 , LiOH ve LiCl üreten Dünya'nın en büyük lityum üreticisidir. Yan ürün olarak KCl üretilmektedir (Changes ve Swiatowska, 2015). Pek çok tuzlu su kaynaklarından Mg ve Li buharlaştırmayla beraber kazanılmaktadır (Şekil 7). Salar de Atacama (Şili) ve Salar de Uyuni yüksek oranda Mg içeren tuzlu su kaynaklarından Mg buharlaştırma yoluyla çöktürülerek kazanılır. Magnezyum önce kireç kullanılarak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ olarak kazanılmaktadır. Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ve bor aynı zamanda $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ile beraber çöktürülmektedir. Alternatif olarak $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ karışımı yangın geciktirici dolgu maddesi olarak satılabilmektedir (Kari-dakis vd., 2005). İkinci çöktürme aşamasında sodyum oksalat ile Ca -oksalat uzaklaştırılır. Buharlaştırma ve saflaştırma aşamalarından sonra lityum soda külü kullanılarak yüksek saflıkta ($99,5$) Li_2CO_3 olarak kazanılmaktadır (An vd., 2012; Changes ve Swiatowska, 2015).

Sonuçlar

Cevherlerden lityum içeren mineraller (spodümen, lepidolit, zinvaldit gibi) optik ayırma, gravite zenginleştirme (ağır ortam, sallantılı masa, spiral), manyetik ayırma ve flotasyon gibi fiziksel/fizikokimyasal yöntemler kullanılarak konsantrite edilirler. Cevher ya da konsantrilerden lityum kazanımında genel olarak farklı asit/alkali ortamında dekrepitasyon/kavurma işlemlerinden sonra su liçiyile lityum sülfat ya da klorür çözeltileri elde edilmiştir. Sonrasında saflaştırma aşamasında Al , Fe , Ca gibi empüriteler hidroksit olarak çöktürülerek uzaklaştırılırlar. Empüriteleri uzaklaştırmak/saflaştırmak amacıyla iyon değişimi reçineleri de kullanılmaktadır. Saflaştırılmış liç çözeltilerinden Na_2CO_3 kullanılarak (80 - 100°C) pil üretiminde kullanılacak saflıkta ($99,5$) Li_2CO_3 üretilmektedir. Daha sonra CO_2 ortamında suda yeniden çözüldürülerek lityum bikarbonat üretilir. İyon değişimi reçineleri kullanılarak empüriteler uzaklaştırıldıktan sonra yüksek saflıkta ($99,9$) lityum karbonat çöktürülerek elde edilir. Bununla birlikte, lityum bileşikleri çoğunlukla tuzlu su kaynaklarından üretilmektedir. Proseste buharlaştırma yoluyla 1 - 6 lityum içerecek şekilde çözelti konsantrite edilmektedir. Na , K , Mg ve Ca da çökmektedir. Magnezyum klorür, magnezyum sülfat ve potasyum klorür yan ürün olarak üretilmektedir.

Yeni yapılan çalışmalar, tuzlu su kaynaklarından yan ürün olarak magnezyum kazanımı ve solvent ekstraksiyon yöntemiyle borun uzaklaştırarak daha saf ürün eldesi üzerinedir. Yüksek performansa sahip lityum-iyon pillere olan talebin artışına bağlı olarak yüksek saflıkta ürün eldesi önem kazanmaktadır. Geleneksel pil üretiminde kullanılacak saflıktaki ($99,5$) lityum karbonattan daha saf ($>99,9$) ürün üretilmesi de gelecek araştırma konuları arasındadır. Elektrikli araçların ve enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi ve yaygınlaşmasına bağlı olarak lityuma olan talep artacak ve cevher kaynaklarının yanı sıra diğer kaynakların da (killer, atık lityum-iyon piller, deniz suyu gibi) etkin bir şekilde değerlendirilmesi daha da önemli hale gelecektir.

Teşekkür

Desteklerinden dolayı Avrupa Birliği (AB) Ufuk 2020 Araştırma ve İnovasyon Programı'na (ERAMIN-2-ELIMINATE), Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje no: 120N275) ve Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine (Proje no: FBA-2021-9432) teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Aghamirian, M., Mohs, C., Grammatikopoulos, T., Imeson, D., Pearse, G., 2012. An overview of spodumene beneficiation. In: 44th Annual Canadian Mineral Processors Operators' Conference, 141-153.
- Akyıldız, S. 2015. Kırka boraks madeni kollarının ve işletme atıklarının lityum içeriği açısından değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 44
- Alamdari, A., Rahimpour, M.R., Esfandiari, N., Nourafkan, E., 2008. Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern. Chem Eng Process, 47,215-221.
- Amarante, M.M., Botelho de Sousa, A., Leite, M.M., 1999. Processing a spodumene ore to obtain lithium concentrates for addition to glass and ceramic bodies. Miner. Eng., 12 (4), 433-436.
- Amer, A.M., 2008. The hydrometallurgical extraction of lithium from Egyptian montmorillonite-type clay, JOM, 60(10), 55-57.
- An, J.W., Kang, D.J., Tran, K.T., Kim, J., Lim, T., Tram, T., 2012. Recovery of lithium from Uyuni salar brine. Hydrometallurgy, 117-118, 64-70.
- Atashi, H., Sarkari, M., Zeinali, M., Aliabadi, Z.H., 2010. Recovery of magnesium chloride from resulting potash unit concentrate case study: Iran Great Desert brine. Aust J Basic Appl Sci., 4(10), 4766-4771.
- Aylmore, M.G., Merigot, K., Rickard, W.D.A., Evans, N.J., McDonald, B.J., Catovic, E., Spitalny, P., 2018. Assessment of a spodumene ore by advanced analytical and mass spectrometry techniques to determine its amenability to processing for the extraction of lithium. Miner. Eng., 119, 137-148.
- Baird, T., Braterman, P.S., Cochrane, H.D., 1988. Magnesium hydroxide precipitation as studied by gel growth methods. J Cryst Growth, 91, 610-616.
- Bale, M.D., May, A.V., 1989. Processing of ores to produce tantalum and lithium. Miner. Eng., 2, 299-320.
- Barbosa, L.I., Gonzalez, J.A., Ruiz, M.C., 2015. Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride, Thermochimica Acta, 605, 63-67.
- Barbosa, L.I., Valente, G., Orosco, R.P., González, J.A., 2014. Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas, Miner. Eng., 56, 29-34. doi:10.1016/j.mineng.2013.10.026.
- Barzegari, M.R., Ghorbankarimi, G., Saadati, H., Torshizian, H., 2016. Selective extraction of lithium from low-grade gypsiferous clays by reduction of calcium and magnesium content in the pregnant leach solution (PLS). Int. Acad. J. Sci. Eng., 3(4), 70-79.
- Bertau, M., Voigt, W., Schneider, A., Martin, G., 2017. Lithium recovery from challenging deposits: Zinnwaldite and magnesium-rich salt Lake brines. ChemBioEng Reviews, 4 (6), 360-376.
- Botula, J., Rucký, P., Řepka, V., 2005. Extraction of zinnwaldite from mining and processing wastes, Min. Geol. Ser., 2, 9-16.
- Brand, F., Haus, R., 2010. New concepts for lithium minerals processing. Min Eng., 23, 659-661.
- British Geological Survey. 2016. Mineral profile-Lithium.
- Bulatovic, S.M., 2015. Beneficiation of lithium ores. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, 41-56.
- Büyükburç, A., 2003. Lityum: Gelecekte önemi artacak mı?, Madencilik Bülteni, Sayı 66, Eti Holding AR-GE Daire Başkanlığı, Haziran.
- Büyükburç, A., Köksal, G. 2005. An attempt to minimize the cost of extracting lithium from boron clays through robust process design. Clays and Clay Minerals, 53(3), 301-309.
- Büyükburç, A., Maraşlıoğlu, D. 2003. Bor cevher ve yankayaçlarında lityum içeriğinin değerlendirme olanaklarının araştırılması. Proje No: 2003.C.11.0010. Eti Maden İşletmeleri Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı.

- Büyükburç, A., Maraşoğlu, D., Bilici, M.S.U., Köksal, G., 2006. Extraction of lithium from boron clays by using natural and waste materials and statistical modelling to achieve cost reduction. *Miner. Eng.*, 19(5), 515-517.
- Carson, R.C., Simandl, J., 1994. Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea water using slaked dolomite. *Min Eng.*, 7(4), 511-517.
- Chagnes, A., Swiatowska, J., 2015. *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*, Elsevier, s.305.
- 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. *Mater. Trans.*, 53, 2191-2194.
- 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, *Miner. Eng.*, 89, 119-137.
- Christmann, P., Gloaguen, E., Labbe, J.-F., Melleton, J., Piantone, P., 2015. Global Lithium Resources and Sustainability Issues, Chapter 1, 1-40, In *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*, Chagnes, A., Swiatowska, J., Elsevier, s.305.
- Comision Chilena del Cobre (COCHILCO), 2013. *Compilacion de informes sobre el mercado internacional del litio y el potencial de litio en salares del Norte de Chile*. Santiago de Chile (Chile): COCHILCO. Available online: <http://www.minmineria.gob.cl/wp-content/themes/minmineria/documentos/InformeLi.pdf>.
- Crocker L, Lien RH, May JT, Witkowsky DS, Seidel DC., 1988. Lithium and its recovery from low-grade Nevada clays. Bureau of Mines, US Department of the Interior, Bulletin 691.
- Dalini, E.A., Karimia, Gh., Zandevakili, S., Goodarzi, M., 2020. A review on environmental, economic and hydrometallurgical processes of recycling spent lithium-ion batteries, *Min. Proc. Ext. Met. Rev.*, <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1781628>.
- Demirbaş, A. 1999. Recycling of lithium from borogypsum by leaching with water and leaching kinetics. *Resources, Conservation and Recycling*, 25(2), 125-131.
- Distin, P.A., Phillips, C.V., 1982. The acid extraction of lithium from the granites of South West England. *Hydrometallurgy*, 9(1), 1-14.
- EC, 2020. *Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability*, Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions, *Bürüksel*, 3.9.2020, Final Raporu, <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/42849>
- Ertan, B., Erdoğan, Y., 2016. Separation of rubidium from boron containing clay wastes using solvent extraction. *Powder Technology*, 295, 254-260.
- Eti Maden, 2010. *Kırka killerinden lityum karbonat üretilmesi*, Eti Maden İşletmeleri Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı.
- Evans, K.R., 2014. Lithium-Chapter 10. In: Gunn G, editor. *2014-Critical metals handbook*. Hoboken (New Jersey, USA), Wiley-Blackwell; 2014.
- Gabra, G., Torma, A., Olivier, C., 1975. Pressure leaching of beta-spodumene by sodium chloride, *Can. Metall. Q.*, 14(4), 355-359.
- Gibson, C., Aghamirian, M., Grammatikopoulos, T., 2017. A review: the beneficiation of lithium minerals from hard rock deposits, *SME Annual Meeting Feb.*, 19-22, Denver, CO.
- Grey, C.P., Tarascon, J.M., 2017. Sustainability and in situ monitoring in battery development. *Nat. Mater.*, 16(1), 45-56.
- Griffith, C.S., Griffin, A.C., Roper, A., Skalski, A., 2018. Development of SiLeach® Technology for the Extraction of Lithium Silicate Minerals. *Extraction 2018*. Springer International Publishing, Cham, 2235-2245.
- Guo, H., Kuang, G., Wan, H., Yang, Y., Yu, H., Wang, H., 2019a. Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method, *Hydrometallurgy*, 183, 9-19.
- Guo, H., Kuang, G., Wang, H., Yu, H., Zhao, X., 2017. Investigation of enhanced leaching of lithium from α -spodumene using hydrofluoric and sulfuric acid, *Minerals*, 7, 205, doi:10.3390/min7110205.
- Guo, H., Lv, M., Kuang, G., Wang, H., 2021. Enhanced lithium extraction from α -spodumene with fluorine-based chemical method: A stepwise heat treatment for fluorine removal. *Minerals Engineering*, 174, 107246.
- Guo, H., Yu, H., Zhou, A., Lu, M., Wang, Q., Kuang, G., Wang, H., 2019b. Kinetics of leaching lithium from α -spodumene in enhanced acid treatment using HF/H₂SO₄ as medium, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*, 29(2), 407-415.
- Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., He, W., 2016. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl). *Waste Manag.* 51, 227-233.
- Helvacı, C., 2018. Lityum ve lityum minerallerinin kaynakları, yataklarının dağılımı ve ekonomik önemi, 71. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 23-27 Nisan 2018.
- Helvacı, C., Mordoğan, H., Çolak, M., Gündoğan, I., 2003. Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central Turkey, *International Geology Review*, 46(2), 177-190.
- Henrist, C., Mathieu, J.P., Vogels, C., Rulmont, A., Cloots, R., 2003. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution. *J Cryst Growth*, 249, 321-330.
- Hıncalan, E. B. 2010. Bor endüstri atıklarındaki lityumun adsorpsiyon yöntemi ile kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.66.
- 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.
- Hu, Z., Qi, L., 2014. Sample digestion methods, in *treatise on geochemistry*, Elsevier, 2nd Edition <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01406-6>.
- Jandova, J., Dvorak, P., Vu, H.N., 2010. Processing of zinnwaldite waste to obtain Li₂CO₃, *Hydrometallurgy*, 103, 12-18. doi:10.1016/j.hydromet.2010.02.010.
- Jandová, J., Vu, H.N., Belková, T., Dvořák, T., Kondás, J., 2009. Obtaining Li₂CO₃ from zinnwaldite wastes. *Ceramics-Silikáty*, 53(2), 108-112.
- Karidakis, T., Agatzini-Leonardou, S., Neou-Syngouna, P., 2005. Removal of magnesium from nickel laterite leach liquors by chemical precipitation using calcium hydroxide and the potential use of the precipitate as a filler material. *Hydrometallurgy*, 76, 105-114.
- Karrech, A., Azadia, M.R., Elchalakania, M., Shahinb, M.A., Seibi, A.C., 2020. A review on methods for liberating lithium from pegmatites, *Minerals Engineering*, 145, 106085.
- Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., Wallington, T.J., 2012. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geol Rev.*, 48, 55-69.
- Kluksdahl, H.E., 1986. Chevron Research Company, assignee. Extraction of lithium from lithium-containing materials, US patent 4588566.
- Kuai, Y., Yao, W., Ma, H., Liu, M., Gao, Y., Guo, R., 2021. Recovery lithium and potassium from lepidolite via potash calcination-leaching process. *Minerals Engineering*, 160, 106643.
- Kuang, G., Chen, Z.B., Guo, H., Li, M.H., 2012. Lithium extraction mechanism from α -Spodumene by fluorine chemical method. *Adv. Mater. Res.*, 524-527, 2011-2016.
- Kuang, G., Huan, L., Hu, S., Jin, R., Liu, S., Guo, Hui. 2015. Recovery of aluminium and lithium from gypsum residue obtained in the process of

- lithium extraction from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 157, 214-218. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.08.020
- Kuang, G., Liu, Y., Li, H., Xing, S., Li, F., Guo, H., 2018. Extraction of lithium from β -spodumene using sodium sulfate solution, *Hydrometallurgy*, 177, 49-56.
- Laferrrière, A., Dessureault, Y., Skiadas, N., Gary, H.K., Pearse, A. L., 2012. NI 43-101 Technical Report: Preliminary Economic Assessment of the Whabouchi Lithium Deposit and Hydromet Plant, doi:10.1094/PDIS-11-11-0999-PDN.
- Lee, J., 2015. Extraction of lithium from lepidolite using mixed grinding with sodium sulfide followed by water leaching. *Minerals*, 5 (4), 737-743.
- Lee, W. J., Yoon, S. J., Chon, C. M., Heo, C. H., Lee, G. J., Lee, B. H., Cicek, M., 2016. Lithium extraction from smectitic clay occurring in lithium-bearing boron deposits in Turkey. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 29(4), 167-177.
- Li, H., Eksteen, J., Kuang, G., 2019. Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives-A review, *Hydrometallurgy*, 189, 105-129.
- Lien, R.H., 1985. Recovery of lithium from a Montmorillonite-type clay. Bureau of Mines, Report of Investigations RI 8967.
- Liu, C., Lin, J., Cao, H., Zhang, Y., Sun, Z., 2019. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 228, 801-813.
- 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*, 134-135, 54-61.
- Margarido, F., Vieceli, N., Durao, F., Guimaraes, C., Nogueira, C.A., 2014. Minerometallurgical processes for lithium recovery from pegmatitic ores, *Comunicacoes Geologicas*, 101, 795-798.
- Martin, G., Patzold, C., Bertau, M., 2017b. Integrated process for lithium recovery from zinnwaldite. *Int. J. Miner. Process.*, 160, 8-15.
- Martin, G., Rentsch, L., Hoeck, M., Bertau, M., 2017a. Lithium market research-global supply, future demand and price development. *Energy Storage Mater.*, 6, 171-179.
- Martin, G., Schneider, A., Voigt, W., Bertau, M., 2017c. Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: part II: Lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate. *Miner. Eng.*, 110, 75-81.
- 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.
- Moon, K.S., Fuerstenau, D.W., 2003. Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene ($\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$) from other aluminosilicates. *Int. J. Miner. Process.*, 72, 11-24.
- Mordoğan, H. ve Helvacı, C., 1994. Bor Yataklarındaki Killer ile Bazı Güncel Göl Sularındaki Lityum Varlığı ve Dağılımı *Yerbilimleri*, 25, 185-192.
- Mordoğan, H., Helvacı, C., Malayoğlu, U. 1995. Bor yatakları killeri ve güncel göllerdeki lityum varlığı ve değerlendirme olanakları. *Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu*, 21-22 Nisan, İzmir.
- MTA, 2017. Dünyada ve Türkiye’de Lityum, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara, 25 s.
- Obut, A., Ehsani, İ., Aktosun, Z., Yörükoğlu, A., Girgin, İ., Temel, A., Deveci, H., 2020. Leaching behaviour of lithium, cesium and rubidium from a clay sample of Kirka borate deposit in sulfuric acid solutions, *BORON*, 5(4), 170-175.
- Ozbas, R., Derun, E. M., 2021. Leaching of lithium and rubidium elements from boron production wastes. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*, 56 (4) ,845-852.
- Özder, E., 2013. Bigadiç bor endüstri atıklarının değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, s.144.
- Rosales, G.D., Pinna, E.G., Suarez, D.S., Rodriguez, M.H., 2017. Recovery process of Li, Al and Si from Lepidolite by leaching with HF, *Minerals*, 7(3), 36.
- Rosales, G.D., Ruiz, d.C., Rodriguez, M.H., 2014. Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF. *Hydrometallurgy*, 147, 1-6.
- Rosales, G.D., Ruiz, M.C., Rodriguez, M.H., 2016. Study of the extraction kinetics of Lithium by leaching β -Spodumene with hydrofluoric acid, *Minerals*, 6(4), 98.
- Salakjani, N. K., P. Singh, and A. N. Nikoloski. 2019. Acid roasting of spodumene: Microwave vs. conventional heating. *Minerals Engineering*, 138, 161-67. doi:10.1016/j.mineng.2019.05.003.
- Salakjani, N.K., Nikoloski, A.N., Singh, P., 2017. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 2: microwave heating. *Miner. Eng.*, 100, 191-199.
- Salakjani, N.K., Singh, P., Nikoloski, A.N., 2016. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: conventional heating. *Miner. Eng.*, 98, 71-79.
- Santos, L.L.D., Nascimento, R.M.D., Pergher, S.B.C., 2019. Beta spodumene: Na_2CO_3 : NaCl system calcination: A kinetic study of the conversion to lithium salt, *Chemical Engineering Research and Design*, 147:338-45. doi:10.1016/j.cherd.2019.05.019.
- Schneider, A., Schmidt, H., Meven, M., Brendler, E., Kirchner, J., Martin, G., Bertau, M., Voigt, W., 2017. Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: part I: effect of thermal treatment on properties and structure of zinnwaldite. *Miner. Eng.*, 111,55-67.
- Setoudeh, N., Nosrati, A., Welham, N. J., 2021. Lithium recovery from mechanically activated mixtures of lepidolite and sodium sulfate. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 130 (4), 354-361.
- Siame, E., Pascoe, R.D., 2011. Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production. *Miner. Eng.*, 24, 1595-1602.
- Sitando, O., Crouse, P.L., 2012. Processing of a Zimbabwean petalite to obtained lithium carbonate, *Int. J. Miner. Process.*, 102-103, 45-50.
- Starkey, H.C., 1982. The role of clays in fixing lithium. Geological Survey Bulletin 1278-F. Washington: US Government Printing Office.
- Sugyeong, L., 2018. Extraction of Lithium from Spodumene by Alkali Fusion. Seoul National University Retrieved from. <http://s-space.snu.ac.kr/bitstream/10371/143846/1/000000152139.pdf>, Erişim tarihi: 16 Nisan 2020.
- Swain, B., 2017. Recovery and recycling of lithium: A review, *Separation and Purification Technology*, 172, 388-403
- Swiatowska, J., Barboux, P., 2015. Lithium Battery Technologies: From the Electrodes to the Batteries, In *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*, Chagnes, A., Swiatowska, J., Elsevier, s.305.
- Tadesse, B., Makuei, F., Albjanic, B., Dyer, L., 2019. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review, *Miner. Eng.*, 131, 170-184.
- Tektaş, E., İnal, Y., Karaçay, E. 2010. Kalsine Tinkal Atığından Lityumun Kazanılması Çalışma Raporu. Eti Maden İşletmeleri Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı.
- Tiihonen, M., Haavanlammi, L., Kinnunen, S., Kolehmainen, E., 2019. Outotec lithium hydroxide process - a novel direct leach process for the production of battery grade lithium hydroxide monohydrate from calcined spodumene. In: *Proceedings of ALTA 2019. ALTA Metallurgical Services, Perth, Australia.*

- Tran, T., Van T. Luong. 2015. Chapter 3 - Lithium production processes, Lithium process chemistry: Resources, extraction, batteries, and recycling. Editörler: Changes A. ve Światowska J., Elsevier Science, 81-124.
- Turek, M., Gnot, W., 1995. Precipitation of magnesium hydroxide from brine. *Ind Eng Chem Res.*, 34, 244-250.
- Ulusoy, M. 2016. Geleceğin petrolü lityum mu?, *Metalurji*, 178, 45-48.
- URL 1. <http://webmineral.com>
- URL-2. <https://madencilikturkiye.com>
- USGS 2021. Mineral Commodity Summaries, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>, Erişim Tarihi, 05.05.2021.
- Vieceli, N., Durao, F.O., Guimaraes, C., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Margarido, F., 2016. Kinetic approach to the study of froth flotation applied to a lepidolite ore. *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 23, 731-742.
- Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Dias, A.P.S., Durão, F.O., Guimarães, C., Margarido, F., 2017a. Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate. *Miner. Eng.*, 102, 1-14.
- Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Durão, F.O., Guimarães, C., Margarido, F., 2016. Optimization of lithium extraction from lepidolite by roasting using sodium and calcium sulfates, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 38(1), 62-72.
- Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Durão, F.O., Guimarães, C., Margarido, F., 2017b. Optimization of lithium extraction from lepidolite by roasting using sodium and calcium sulfates. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 38(1), 62-72.
- Vikström, H., Davidsson, S., Höök, M., 2013. Lithium availability and future production outlooks. *Appl. Energy* 110, 252-266.
- Vu, H., Bernardi, J., Jandová, J., Vaculřková, L., Goliáš, V., 2013. Lithium and rubidium extraction from zinnwaldite by alkali digestion process: sintering mechanism and leaching kinetics, *Int. J. Miner. Process.*, 123, 9-17.
- Wietelmann, U., Bauer, R.J., 2012. Lithium and lithium compounds. Vol. 21, In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 339-366.
- Wilson, M., Cabrera, J.G., Zou, Y., 1994. The process and mechanism of alkali-silica reaction using fused silica as the reactive aggregate. *Adv. Cem. Res.*, 6(23), 117-125.
- Wu, X., Yi, Z., Li, X., Wang, Z., Guo, H., 2012. Extraction of lithium and potassium from Yichun lepidolite by chloridizing roasting. *Mining Metallurg. Eng.*, 32(3), 95-98.
- Xing, P., Wang, C., Zeng, L., Ma, B., Wang, L., Chen, Y., Yang, C., 2019. Lithium extraction and hydroxysodalite zeolite synthesis by hydrothermal conversion of α -spodumene, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7, 9498-9505.
- Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Guo, H., Hu, Q., Peng, W., Wang, J., 2012a. Extraction of valuable metals from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 116-18. doi:10.1016/j.hydromet.2012.02.004.
- Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Wang, J., Guo, H., Hu, Q., Peng, W., 2012b. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching, *Int. J. Miner. Process.*, 110-111, :1-5. doi:10.1016/j.minpro.2012.03.005.
- Yan, Q., Li, X., Yin, Z., Wang, Z., Guo, H., Peng, W., Hu, Q., 2012c. A novel process for extracting lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 121-124, 54-59. doi:10.1016/j.hydromet.2012.04.006.
- Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wang, J.X., Guo, H., Hu, Q., Peng, W., Wu, X.F., 2012d. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process, *Trans. Nonferrous Metals Soc. China*, 22(7), 1753-1759.
- Yelatontsev, D., Mukhachev, A., 2021. Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies-A review, *Hydrometallurgy*, 01, 105578.
- Yörükoğlu, A., Akkurt, F., Karakaş, S., Özkasapođlu, S., 2019. Recovery of Lithium from Boron Wastes and Its Economical Evaluation, *IMPC Eurasia Conference*, 31 Ekim-2 Kasım 2019 Antalya, Türkiye, s.4.
- Zbranek V, Bertolli S, Vargas P, 2013. Western Lithium Corporation, assignee. Production of lithium and potassium compounds, US patent 8431005.
- Zeelikman, A.N., Krein, O.E., Samsonov, G.V., 1966. *Metallurgy of Rare Metals*. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.
- Zhang, X., Tan, X., Li, C., Yi, Y., Liu, W., Zhang, L., 2019. Energy-efficient and simultaneous extraction of lithium, rubidium and caesium from lepidolite concentrate via sulfuric acid baking and water leaching, *Hydrometallurgy*, 185, 244-249.