

## Klorlama kavurma işlemi ile bor killerindeki değerli metallerin ekstraksiyonu

### Chlorination roasting process for extraction of valuable metals in boron clays

Bengü ERTAN<sup>1\*</sup> 

<sup>1</sup>Mülkiyet Koruma ve Güvenlik Bölümü, Espiye Meslek Yüksekokulu, Giresun Üniversitesi, Giresun, Türkiye.  
bengu.ertan@giresun.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 06.12.2018  
Kabul Tarihi/Accepted: 24.09.2019

Düzeltilme Tarihi/Revision: 30.05.2019

doi: 10.5505/pajes.2019.90836  
Araştırma Makalesi/Research Article

#### Öz

Bor, Türkiye'nin en önemli yeraltı kaynaklarından biridir. Bor zenginleştirme prosesi sonucunda, büyük miktarda atık birikmekte ve bu durum çevre için bir tehdit oluşturmaktadır. Bor atıklarının çimento, beton, tuğla, seramik gibi bazı sektörlerde katkı maddesi olarak kullanımı hakkında çok çalışma olmasına rağmen bu atıkların içeriğinde bulunan değerli metallerin kazanımıyla ilgili yeterli çalışma bulunmamaktadır. Bu metallerin atıklardan kazanımı sayesinde hem atık miktarı azalır hem de ülke ekonomisine katkı sağlanmış olur. Bor atıkları, özellikle kil içerikli atıkların önemli miktarda lityum, rubidyum, sezyum içerdiği tespit edilmiştir. Lityum sahip olduğu eşsiz elektrokimyasal aktivitesiyle pil üretiminde kullanılmaktadır. Rubidyum ve sezyum benzer kimyasal özelliklere sahiptirler ve birbirinin yerine gece görüş cihazları, telekomünikasyon sistemleri, yeni teknik materyaller ve enerji gibi birçok sektörde kullanılabilir. Lityum lepidolit minerali içinde bulunur. Rubidyum ve sezyum ise lityum üretiminde yan ürün olarak elde edilmektedir. Aynı zamanda tuzlu göl sularından az miktarda ekstrakte edilmektedirler. Bu çalışmada Kütahya Emet bölgesinden alınan bor kiline kalsiyum klorür ve sodyum klorür eklenerek, bor kili/kalsiyum klorür/sodyum klorür, 1/0.3/0.2 kütle oranında 950 °C'de 1 sa. kimyasal kavurma uygulanmıştır. Daha sonra erimiş karışım su ile 0.02 katı/sıvı kütle oranında 1 sa. oda sıcaklığında liç edilmiştir. Her bir metal için %85' in üstünde ekstraksiyon gerçekleştirilmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Bor kili, Lepidolit, Lityum, Rubidyum, Sezyum.

#### Abstract

Boron is one of the most important underground sources in Turkey. As a result of the boron enrichment process, large amount of wastes are accumulated, and this situation threatens to the environment. There are many studies on the industrial use of boron wastes as additives in some sectors such as cement, concrete, brick, and ceramics. However, there are limited studies on the recovery of valuable metals in the content of these wastes. Thanks to recovery of these metals through the wastes; Not only the amount of waste is reduced but also contribution to the national economy is provided. It is determined that boron wastes, in particular, clay wastes contain in a considerable amount of valuable metals like lithium, rubidium and cesium. Lithium is used in battery production with its unique electrochemical reactivity. Rubidium and cesium have similar chemical properties and can be used interchangeably of each other in most sectors like night vision equipment, telecommunication systems, new technical materials and energy. Lithium is found in lepidolite mineral. Rubidium and cesium are obtained as the byproduct of lithium mining. Also, they can be extracted in small quantities from salt lake brines. In this study; the boron clay, taken from Emet region in Kütahya, was applied chemical roasting process using calcium chloride and sodium chloride with a mass ratio of the boron clay/calcium chloride/sodium chloride of 1/0.3/0.2 at 950 °C for an hour. Then the melted mixture was leached with water for an hour with solid/liquid ratio of 0.02. Extraction of over 85% was achieved for each metal.

**Keywords:** Boron clay, Cesium, Lepidolite, Lithium, Rubidium.

## 1 Giriş

Madencilik faaliyetlerinde üretimin artmasıyla birlikte oluşan atıkların depolanması, neden olduğu doğa tahribatı, hava, toprak, su kirliliği en önemli çevre sorunlarından. Atıklar ile ilgili sınırlamalar standartlar, kanunlar ve yönetmeliklerde belirtilmiştir [1]. Yönetmelikte madenlerin aranması, çıkarılması, hazırlanması/zenginleştirilmesi veya depolanması sonucu ortaya çıkan atıkların üretiminden nihai bertarafına kadar olan sürecin çevre ve insan sağlığına zarar vermeyecek şekilde yönetilmesi, atıkların karakterizasyonu ve bertarafı hususunda dikkat edilmesi gereken teknik hususlar konusunda görev yetki ve sorumluluklar açıklanmıştır [2].

Dünya bor rezervlerinin %73'üne sahip Türkiye'de, bilinen bor rezervleri; Kırka-Eskişehir, Bigadiç-Balıkesir, Kestelek-Bursa ve Emet-Kütahya'dadır. Emet-Espey bölgesi büyük bor

rezervlerine sahip olup; burada kolemanit yatakları bulunmaktadır. Kolemanit monoklinik kristal yapısında, kimyasal formülü  $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$  olan bir kalsiyum boratır (%50.8  $B_2O_3$ ). Kolemanit sülfürik asit prosesiyle işlenerek borik asit elde edilmektedir [3]. Bu faaliyet sırasında büyük miktarda atık ortaya çıkmakta ve bu durum çevre için büyük bir tehlike oluşturmaktadır. Bor atıklarının değerlendirilmesiyle atıkların, stoklanma maliyeti, stoklanması sonucu ortaya çıkan sorunlar ve çevreye verdiği zarar azalacak; başka sektörlerde kullanılması sonucu elde edilen ürünler ekonomik yönden kazanç sağlayacaktır [4]. Atıklar ile ilgili çalışmalar, atıklardan borun geri kazanımı ve atıkların çimento [5], beton [6], tuğla [7] ve seramik [8] gibi bazı sektörlerde katkı maddesi olarak kullanımı üzerinedir. Diğer yandan Emet ve Hisarcık bölgelerindeki bor oluşumlarının mineralojik ve jeokimyasal özellikleri belirlenmiş, alınan killi, tüflü ve boratlı birimlerde ana ve eser element dağılımları sonucunda Ca ve Na yanında Li, Cs, Sr, As, Mo ve W varlığı tespit edilmiştir [9]. Bir başka

\*Yazışılan yazar/Corresponding author

çalışmada bor killerinden lityum karbonat eldesi için istatistik deney tasarımı ve maliyet çalışması yapılmış, deneysel olarak %83 oranında lityum kazanımı gerçekleştirilmiştir [10]. Önceki çalışmalarımızda Emet-Espey bölgesindeki çeşitli zonlardan alınan numunelerde eser element tayini yapılmış, önemli ölçüde lityum, rubidyum, sezyum, titanyum metallerine rastlanılmış ve Espey bölgesi borlu kil atıklarının 1000 ppm'in üzerinde rubidyum içerdiği tespit edilmiştir [11]. Diğer bir çalışmamızda bor kili içeriğindeki rubidyumun solvent ekstraksiyonu metoduyla %89 oranında kazanımı gerçekleştirilmiş ve değerli metallerin kazanımından sonra kalan atıkların endüstride katkı maddesi olarak kullanılması hususu vurgulanmıştır [12].

Lityum elektrokimyasal aktivitesinden dolayı pil üretiminde kullanılmaktadır. 1990'ların sonu itibarıyla taşınabilir elektronik aletlerin yaygınlaşmasıyla lityumun değeri artmış ve "geleceğin metali" olarak adlandırılmıştır. Lityum ve bileşikleri bunun dışında seramik, cam, yağlama ve ilaç endüstrisinde kullanılmaktadır. Lityum, minerali olan lepidolitten ve bazı salamuralardan elde edilmektedir [13].

Rubidyum ve sezyum, benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olup, metalürjide, vakum tüplerinde gaz vb. giderici olarak, atomik saatlerde, uydu sistemlerinde, internet ve cep telefonlarında, fotoelektrik hücrelerde ve özel cam yapımında birbirinin yerine de kullanılmaktadır. Sezyum rubidyuma göre biraz daha elektropozitiftir. Polusit temel sezyum minerali olup %5-32 oranında sezyum oksit ( $\text{Cs}_2\text{O}$ ) içermektedir [14],[15].

Rubidyumun kendine has minerali yoktur. Benzer minerallerde depolanıp, nispeten daha az miktarlarda lityum ve sezyum üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilmektedir [16].

Lityum, rubidyum ve sezyum düşük konsantrasyonlar da olmasına rağmen salamuralardan da elde edilebilir. Bu metallerin salamuralardan ekstraksiyonunda seçici özelliğe sahip olmalarıyla inorganik iyon değiştiriciler oldukça sık kullanılırlar [17]. Potasyum heksaziyanoferat ile kapsüllenmiş poliakrilonitril (PAN) ve substitue fenoller, 4-bütül-2- $\alpha$ -metilbenzil fenol (BAMBP) salamuralardan lityum ve rubidyum ekstraksiyonunda kullanılmıştır [18],[19].

Minerallerinden ya da doğal kaynaklardan metal ekstraksiyonunda, sadece istenilen metali ya da metalleri ekstre etmek zordur. Çünkü alkali metaller diğer metallerle birlikte kilin yapısında bulunurlar. Metal ekstraksiyonu için

uygulanan yöntem; alkali tuzlar, kireç taşı, jips gibi maddelerle yüksek sıcaklıkta kavurma ve ardından su ya da asit ile liç işlemidir. Tablo 1'de muskovit [20], zinnwaldit [21], lepidolit [22], kaolin [23], altın madeni atığı [24] ve bor kilinden [10],[12], lityum ve/veya rubidyum ekstraksiyonunda en uygun şartlar gösterilmektedir.

Bu çalışmamızda kil içerikli bor atıklarında bulunan Li, Rb ve Cs metallerinin klorlama kavurma ve ardından su liçi yöntemiyle ekstraksiyonu sağlanmıştır.

## 2 Materyal ve yöntem

### 2.1 Bor kilinin karakterizasyonu

Emet, Kütahya ilinin güneybatısında olup, maden sahaları güneyde Hisarcık'a 4 km Hamamköy ile kuzeyde Emet'e 3.5 km mesafedeki Espey'i içine alan, koordinatları 39.341566393784454 ila 29.29227590560913 olan bölgeyi kapsar. Maden sahasındaki çeşitli zonlardan alınan bor kili, kırılmış, bilyalı değirmende öğütülmüş, 63 mikron elekten geçirilerek analize hazır hale getirilmiştir. Bor kili içindeki kristal fazların tespiti için XRD (Rikagu Miniflex, Cu tube, 40 Kv, 20 mA, 1.54059 Å, tarama hızı 2°/dk.) cihazı ve içerik analizi için atomik absorpsiyon spektrofotometresi (Varian AA240FS), sıcaklıkla kütle değişimini gösteren TG-DTA analizi için (SII Exstar 6000 TG/DTA 6300) cihazı kullanılmıştır.

### 2.2 Kavurma işlemi

Kavurma işleminde kullanılan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ve  $\text{NaCl}$  analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir. 1 g bor kili kavurma maddeleri ile belli oranlarda karıştırılmış ve porselen krozeeye konularak kül fırınında istenilen sıcaklıkta 1 sa. kavrulmuştur. Soğuduktan sonra liç işlemine tabi tutulmuştur.

### 2.3 Liç işlemi

Kavrulan karışım teflon behere alınmış, 50 mL ultra saf su eklenerek manyetik karıştırıcıda oda sıcaklığında 200 rpm hızda 1 sa. liç edilmiştir. Karışım süzgeç kağıdından geçirilerek katı ve sıvı faz ayrılmış ve sıvı faz içindeki metallerin oranları ICP-MS (Bruker 820-MS) cihazında tayin edilmiştir. ICP-MS cihazına ait çalışma şartları Tablo 2 ve Şekil 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Bazı doğal kaynaklardan metal ekstraksiyonunda optimal şartlar.

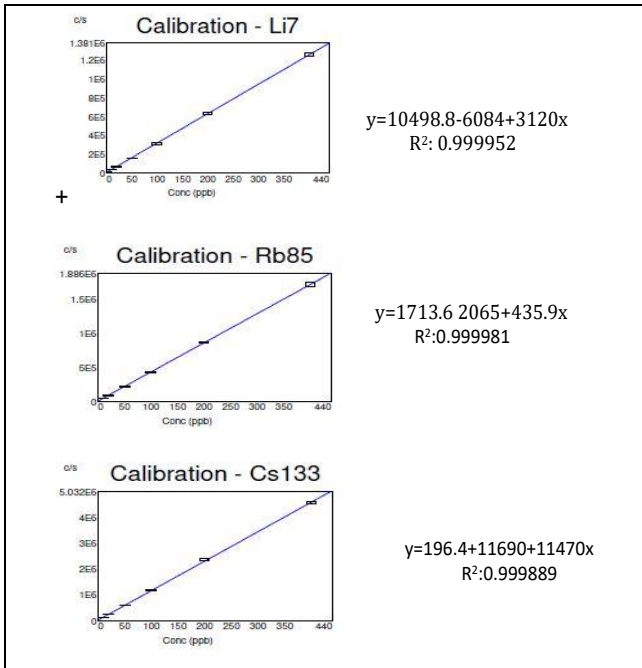
Table 1. The optimal parameters of metal extraction from natural resources.

	Yan, 2012	Vu, 2013	Shan, 2013	Zheng, 2016	Mohammadi, 2016	Ertan, 2016
Doğal kaynak	Lepidolit	Zinnwaldit	Muscovit	Kaolin	Altın atığı	Bor kili
Kavurma sıcaklığı (°C)	880	825	850	800	910	950
Kavurma süresi	0.5 sa.	1 sa.	0.5 sa.	0.5 sa.	0.5 sa.	1 sa.
Kavurma maddesi	$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CaCl}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{NaCl}/\text{CaCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{CaCl}_2$	$\text{CaCO}_3/\text{CaSO}_4$
Liç sıcaklığı (°C)	Oda	95	Oda	60	58.5	Oda
Kavurma oranı	1/0.5/0.3	1/5	1/0.25/0.25	2/1	1.00/0.11/0.45	1/1/1
Liç süresi	0.5 sa.	1 sa.	1 sa.	3 sa.	31.4 dk.	2 sa.
Liç maddesi	Su	Su	Su	Su	Su	1M $\text{H}_2\text{SO}_4$
Katı/Sıvı oranı	0.8/1	1/10	-	-	1.69	0.02
Metal Ekst. (%)	Li: 94.8 Rb:93.5 Cs:90.1	Li:84 Rb:91	Rb:90.12	Rb:96.95	Rb:97.14	Rb:89.52

Tablo 2. ICP-MS cihazının ölçüm parametreleri.

Table 1. Measurement parameters of ICP-MS.

Analysis Modes	Analysis Type: Quantitative, Acquisition Mode: Steady State, Scan Mode: Peak Hopping Spacing: Coarse, Points/Peak: 1, Scans/Replicate: 20, Replicates/Sample: 5
Plasma	Plasma flow: 18.00 L/min Auxiliary flow: 1.80 L/min Sheath Gas Flow: 0.20 L/min Nebulizer flow: 1.01 L/min Sampling depth: 6.50 mm Power: 1.40 kW Pump rate: 4 rpm Stabilization delay 10 sec
Ion Optics (volt)	First Extraction Lens: -42.00 Second Extraction Lens: -166.00 Third Extraction Lens: -240.00 Left Mirror Lens: 31.00 Right Mirror Lens: 21.00 Bottom Mirror Lens: 29.00 Corner Lens: -208.00 Entrance Lens: 1.00 Fringe Bias: -4.50 Entrance Plate: -10.00
CRI (mL/min)	Detector Focus: True Pole Bias: -0.50 Skimmer Cone: H <sub>2</sub> CRI Skimmer Gas Flow: 68 mL/min Sampler Cone: OFF CRI Sampler Gas Flow: 0 mL/min
Sampling	Probe height: 0 mm, Premix: Off, Rinse time: 10 sec Spray Chamber Cooling: On Spray Chamber Temp: 3.00 Degrees Celcius Sample uptake delay: 80 sec, Smart Rinse: No, Switch Delay: OFF Scan time: 711 msec, Replicate time: 14.23 sec



Şekil 1. ICP-MS’de tayin edilen metallerin kalibrasyon eğrileri.  
Figure 1. Calibration curves of the metals determined on ICP-MS.

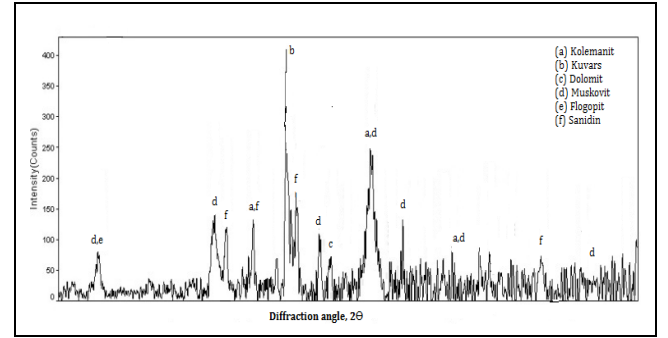
### 3 Sonuçlar ve tartışma

#### 3.1 Bor kilinin karakterizasyonunun sonuçları

Tablo 3’te bor kili atığının büyük oranda silisyum oksit ve ardından alüminyum oksit, magnezyum oksit, potasyum oksit ve kalsiyum oksit içerdiği görülmektedir. X-ışınları kırınım yöntemiyle yapısındaki kristal fazlar belirlenmiştir. Şekil 2’de sunulan XRD sonucuna göre numunedeki ana fazlar; kolemanit (Ca<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.5H<sub>2</sub>O), kuvars (SiO<sub>2</sub>), dolomit (Ca,MgCO<sub>3</sub>), muskovit (KAl<sub>2</sub>[(OH,F)AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>]), flogopit (KMg<sub>3</sub>AlSi<sub>10</sub>(F,OH)<sub>2</sub>) ve sanidin (K(AlSi<sub>3</sub>)O<sub>8</sub>)’dir. Numunenin kimyasal bileşiminde kilin içeriği büyük oranda kuvars (SiO<sub>2</sub>)’dan oluşmuştur. Bu oranı alüminyum, potasyum, demir ve kalsiyum izlemekte olup, XRD sonucu da bu elementlerin minerallerinden oluşmaktadır.

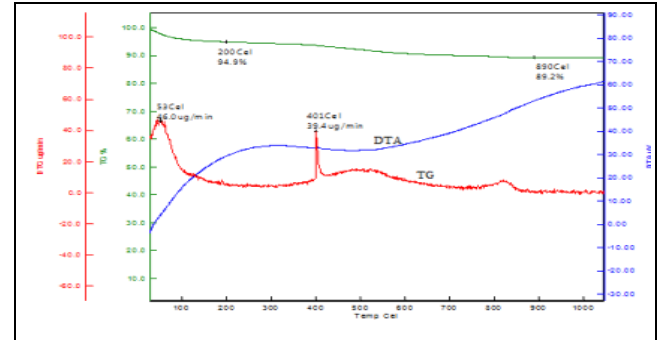
Şekil 3’te sıcaklık değişimiyle kilin bünyesinde meydana gelen ağırlık değişimi görülmektedir. Sıcaklık 200 °C’ye kadar kilin bünyesinden su uzaklaşmış olup, 900 °C’ye kadar organik maddeler yapıdan ayrılmıştır ki bu kısım yaklaşık kütle

%5’ini oluşturur. İçerik analizinden de anlaşıldığı gibi kilin yapısı büyük oranda metal oksitlerden oluşmaktadır



Şekil 2. Bor kilinin XRD sonucu.

Figure 2. XRD spectra of boron clay.



Şekil 3. Bor kilinin TG-DTA sonucu.

Figure 3. TG-DTA curves of boron clay.

#### 3.2 Kavurma işleminin sonuçları

Kilin yapısındaki metallerin silikat formunda olduğu düşünülmektedir. Metal bu yapıda çözünür değildir. Kil yüksek sıcaklıkta alkali tuzlar ya da başka ergitici maddelerle muamele edildiğinde kilin içindeki metaller silikat formundan suda çözünür forma dönüşmektedir. Kavurma maddesi olarak genelde Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCl<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve NaCl kullanılmıştır [25],[26].

Tablo 4’te 950 °C’de CaCl<sub>2</sub> ve NaCl ile yapılan kavurma işlemi metal ekstraksiyonunda en iyi sonucu vermiştir.

Tablo 3: Bor kilinin kimyasal bileşimi (%).

Table 3. Chemical composition of boron clay.

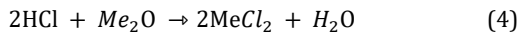
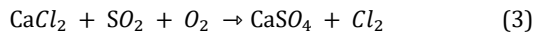
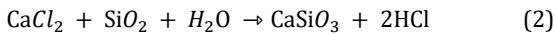
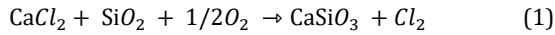
Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Li <sub>2</sub> O	NiO
0.211±0.007	7.31±0.075	15.8±0.006	53.7±0.0092	0.217±0.001	0.112±0.001	0.149±0.005	0.0182±0.00
K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cs <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6.75±0.005	2.14±0.015	0.722±0.006	0.104±0.018	6.74±0.005	0.183±0.010	0.13±0.0049	0.0560±0.00

Tablo 4. Metal ekstraksiyonuna kavurma maddesi ve sıcaklığın etkileri.

Table 4. Roasting agent and temperature effects on metal extraction.

Kavurma Maddeleri/Sıcaklık	%Li	%Rb	%Cs
Kil:CaCl <sub>2</sub> :NaCl / 900 °C	59.22	53.61	60.08
Kil:Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :CaCl <sub>2</sub> / 900 °C	84.25	73.35	86.37
Kil:CaCO <sub>3</sub> :(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 900 °C	16.03	3.84	20.26
Kil:CaCl <sub>2</sub> :NaCl / 950 °C	87.28	85.27	86.56
Kil:Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :CaCl <sub>2</sub> / 950 °C	29.03	20.25	32.59
Kil:CaCO <sub>3</sub> :(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 950 °C	34.56	15.16	35.81

Eşitlik (1-4) kavurma maddeleriyle kilin arasındaki etkileşimi açıklamaktadır. Kalsiyum klorür ve sodyum klorür katıları klorlama maddesi olarak ve aynı zamanda kalsiyum klorür sinterleştirme maddesi olarak kullanılmıştır. İki tuz yüksek sıcaklıkta havadaki su buharıyla reaksiyona girer. Me<sub>2</sub>O ikinci reaksiyon sonucunda oluşan HCl ile reaksiyona girerek suda çözünür MeCl oluşturur (Me: Li, Rb, Cs) ve daha sonra sodyum iyonları izomorf formdaki metal ile yer değiştirir [20].



Daha önceki çalışmalarımızda bor kili 800 ile 1000 °C arasında 50 °C aralıklarla kavrulmuş, en iyi sıcaklığın 900 ile 950 °C olduğu belirlenmiştir [27]. Sıcaklık yükseltildiğinde ya da süre artırıldığında numune kroze yapışmakta ve alınması zorlaşmaktadır.

### 3.3 Liç işleminin sonuçları

Liç işlemi katı-sıvı ekstraksiyondur ve liç maddesi olarak genelde su ya da asitler kullanılmaktadır. Bu çalışmada asit yerine su tercih edilmiştir. Bunun nedeni kil içinde sadece istenilen metalleri ekstrakte etmektir. Kil içindeki diğer metallerin (Fe, Ni, Zn, Cu, Cr vb.) çözündürülüp çözeltiliye geçmesi istenmemiştir. Diğer nedeni ise asitlerin çevre ve canlılar için zararlı olmasıdır.

Liç sıcaklığının metal ekstraksiyonuna etkisi Tablo 5'te sunulmuş olup 85 °C'de yapılan liç işlemi sonucunda metal ekstraksiyonları biraz daha iyi sonuç vermiştir fakat ısıtmadan kaynaklanan maliyet düşünüldüğünde oda sıcaklığında liç işleminin gerçekleştirilmesi daha uygun olacaktır.

Tablo 5. Liç sıcaklığının metal ekstraksiyonuna etkisi.

Table 5. Leaching temperature effect on metal extraction.

Sıcaklık (°C)	%Li	%Rb	%Cs
25	87.28	85.27	83.79
85	90.41	87.39	86.98

Liç süresinin metal ekstraksiyonuna etkisi (Tablo 6) incelendiğinde liç süresi arttıkça metal ekstraksiyonu azalmıştır.

Tablo 6. Liç süresinin metal ekstraksiyonuna etkisi.

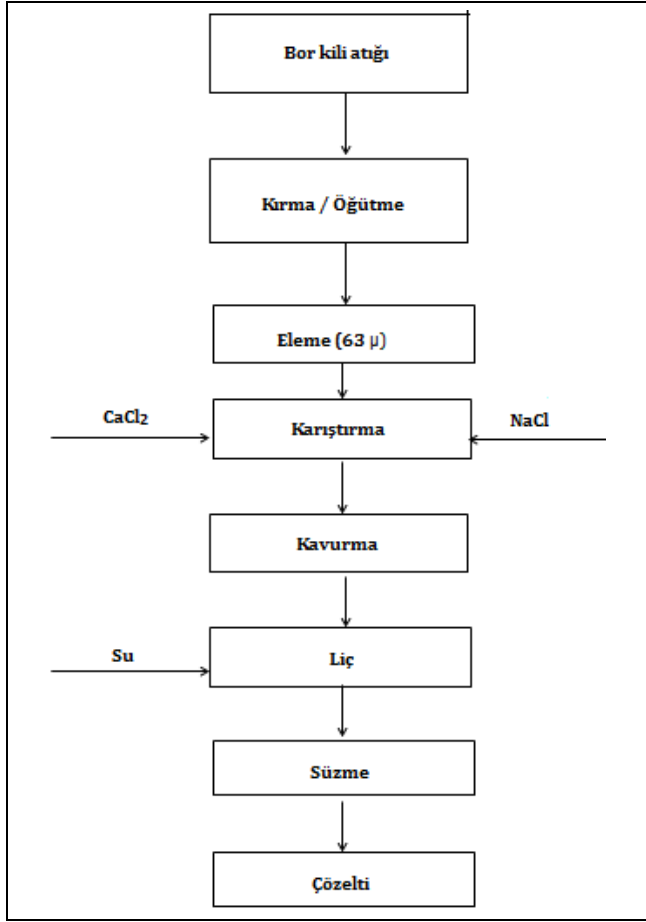
Table 6. Leaching time effect on metal extraction.

Liç Süresi (sa.)	%Li	%Rb	%Cs
1	90.41	87.39	86.98
2	51.32	45.80	54.85
3	53.77	50.49	57.82

Liç için optimum parametreler, oda sıcaklığında 1 sa., 1 g kil içeren karışıma 50 mL saf su yani 0.02 katı/sıvı oranı olarak belirlenmiştir. Bu katı sıvı oranı bor ile ilgili önceki çalışmalarımız sonucunda elde edilen optimum değerdir [12]. Yaptığımız çalışmaya ait akış şeması Şekil 4'te sunulmuştur.

## 4 Conclusions

Some valuable metals were extracted from clay-containing boron wastes by chlorination roasting method. CaCl<sub>2</sub> and NaCl were used as chlorination agents and gave the best result at 950 °C (Table 4). The parameter of roasting time was not studied. Because temperature is closely related with time. Roasting can be done by using it for a short time at high temperature or for a longer time at a lower temperature [10]. Optimal roasting parameters were 1 hour at 950 °C and mass ratio of 1:0.3:0.2 (Clay:CaCl<sub>2</sub>:NaCl).



Şekil 4. Bor kilinden metal ekstraksiyonu için akış şeması.

Figure 4. The flow sheet of metal extraction from boron clay.

Water that is easily available, inexpensive, common and environmentally friendly was used as leaching agent. In this way, it was prevented that non-water-soluble metals in the composition of clay passed into solution. Only the 1A group metals (as known they are water-soluble) remained in the solution. Optimal leaching parameters were 0.02 solid/liquid ratio in pure water, an hour at 85 °C. When the leaching temperature was 85 °C, the results obtained were slightly higher than the results at room temperature. Considering the energy consumption caused by heating, this temperature was not preferred. The ideal leaching time was 1 hour and this value is in accordance with the findings we obtained in our previous studies.

This study was worth to effort in terms of utilizing the waste material in our country, which is very rich of boron reserves, as well as obtaining elements with high commercial value. The method we used was practical, cheap and most importantly environmentally friendly. We suggested that it is appropriate to separate valuable metals from boron industrial wastes first, and then use the remaining waste as an additive in some sectors. We will continue our work in this direction.

## 5 Teşekkür

Bu çalışma Giresun Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri FEN-BAP-A-200515-58 No'lu proje kapsamında desteklenmiştir.

## 6 Kaynaklar

- [1] Karadeniz M. *Cevher Zenginleştirme Tesis Artıklarının Çevreye Etkileri-Önlemler*. Ankara, Türkiye, MTA MAT Daire Başkanlığı, 1996.
- [2] Resmi Gazete "Maden Atıkları Yönetmeliği". Ankara, Türkiye, 29417, 2015.
- [3] Eti Maden. "Eti Maden's Report for Boron Industry". Ankara, Türkiye, 2015.
- [4] Oruç F, Sabah E, Erkan ZE. "Türkiye' de bor atıklarının sektörel bazda değerlendirme stratejileri". 2. *Uluslararası Bor Sempozyumu*, Eskişehir, Türkiye, 23-25 Eylül 2004.
- [5] Erdoğan Y, Zeybek MS, Demirbaş A. "Cement mixes containing colemanite from concentrator wastes". *Cement and Concrete Research*, 28(4), 605-609, 1998.
- [6] Sevim UK, Tümen Y. "Strength and fresh properties of borogypsum concrete". *Construction and Building Materials*, 48, 342-347, 2013.
- [7] Çolak M. "Etibank Kırka boraks işletmeleri artıklarının Turgutlu killeri ile tuğla denemesi". 8. *Uluslararası Kil Sempozyumu*, Kütahya, Türkiye, 24-27 Eylül 1997.
- [8] Çiçek Tucci A, Bernardo E, Will J, Boccaccini AR. "Development of glass-ceramics from boron containing waste and meat bone ash combinations with addition of waste glass". *Ceramic International*, 40, 6045-6051, 2014.
- [9] İlhan A. Emet ve Hisarcık (Kütahya) Civari Bor Yataklarının Mineralojik ve Jeokimyasal İncelemesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2006
- [10] Büyükburç A. Robust design of lithium extraction from boron clays by using statistical design and analysis of experiments, MSc Thesis, The Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2003.
- [11] Ertan B, Erdoğan Y. "Emet-Espey bölgesindeki borlu killerde eser element tayini". *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 33, 22-27, 2014.
- [12] Ertan B, Erdoğan Y. "Separation of rubidium from boron containing clay wastes using solvent extraction". *Powder Technology*, 295, 254-260, 2016.
- [13] Garrett DE. *Lithium, handbook of lithium and natural calcium chloride*. 1st Ed. California, USA, Elsevier Academic Press, 2004.
- [14] Koch EC. *Application of Caesium and Rubidium Compounds in Pyrotechnics*, Journal Pyrotechnics, Special Materials in Pyrotechnics, 9-24, Deutschland, Wordpress, 2002.
- [15] U.S. Geological Survey. "Mineral Commodity Summaries", USA, 138, 2016.
- [16] U.S. Geological Survey. "Mineral Commodity Profile: Rubidium". USA, 3, 2010.
- [17] Clearfield A. "Inorganic ion exchangers, past, present, and future". *Solvent Extraction Ion Exchange*, 18, 655-678, 2000.
- [18] Naidu G, Loganathan P, Jeong S, Johir AH, Phuong To VH, Kandasamy J, Vigneswaran S. "Rubidium extraction using an organic polymer encapsulated potassium copper hexacyanoferrate sorbent". *Chemical Engineering Journal*, 306, 31-42, 2016.
- [19] Wang J, CheD, Qin W. "Extraction of rubidium by t-BAMBP in cyclohexane". *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 23, 1110-1113, 2013.
- [20] Shan ZQ, Shu XQ, Feng JF, Zhou WN. "Modified calcination of rare alkali metal Rb-containing muscovite (KAl<sub>2</sub>[AlSi<sub>3</sub>O<sub>10</sub>](OH)<sub>2</sub>)". *Rare Metals*, 32(6), 632-635, 2013.

- [21] Vu H, Bernardi J, Jandova J, Vaculikova L, Golias V. "Lithium and rubidium extraction from zinnwaldite by alkali digestion process: Sintering mechanism and leaching kinetic". *International Journal of Mineral Processing*, 123, 9-17, 2013.
- [22] Yan Q, Li X, Yin Wang Z, Wu XJ, Guo H, Hu Q, Peng W, Wang J. "Extraction of valuable metals from lepidolite". *Hydrometallurgy*, Doi: [10.1016/j.hydromet.2012.02.004](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.004), 2012.
- [23] Zheng S, Li P, Tiana L, Zhanmin C, Zhang T, Chen Y, Zhang Y. "A chlorination roasting process to extract rubidium from distinctive kaolin ore with alternative chlorinating reagent". *International Journal of Mineral Processing*, 157, 21-27, 2016.
- [24] Tavakoli Mohammadi MR, Javad Koleini SM, Javanshir S, Abolghasemi H, Abdollahy M. "Extraction of rubidium from gold waste: Process optimization". *Hydrometallurgy*, 151, 25-32, 2015.
- [25] Jandova J, Vu HN, Belkova T, Dvorak P. "Lithium extraction from zinnwaldite wastes using gypsum method". *Acta Metallurgica*, 14(1), 101-105, 2008.
- [26] Jandova J, Vu HN, Belkova T, Dvorak P, Kondas J. "Obtaining  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  from zinnwaldite wastes". *Ceramics-Silicate*, 53(2), 108-112, 2009.
- [27] Ertan B, Erdoğan Y. "Two methods on rubidium extraction from boron clays". *Advances in Ecological and Environmental Research*, 2(6), 281-291, 2017.