

Araştırma Makalesi / Research Article

Emet Bor Üretim Tesisleri Atıklarının Lityum İçeriğinin İncelenmesi

Hacer ŞENSÖZ¹, Zehra Ebru SAYIN², Mehmet SAVAŞ³, Yunus ERDOĞAN⁴¹ Pamukkale Üniversitesi, Kale Meslek Yüksek Okulu, Madencilik ve Maden Çıkarma Bölümü, Kale/Denizli² Afyon Kocatepe Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar.³ Eti Maden İşletmeleri Emet Bor İşletme Müdürlüğü Emet/Kütahya⁴ Dumlupınar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Kütahya.

Sorumlu yazar; e-posta: zerkan@aku.edu.tr
hsensoz@pau.edu.tr
msavas69@hotmail.com
yunus.erdogan@dpu.edu.tr

ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0003-1949-3127>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-2173-8974>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-8780-1091>
ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0002-0383-0793>

Geliş Tarihi: 05.05.2021

Kabul Tarihi: 21.12.2021

Öz

Bu çalışmada, Dünya'da ki en fazla bor yataklarına sahip Türkiye'de yer alan Kütahya Emet bölgesi bor minerali zenginleştirme sürecinde oluşan atıkların lityum içeriği incelenmiştir. Numuneler Hisarcık konsantratör atık barajından, Espey konsantratör atık barajından, Espey konsantratör -25 mm katı atıktan, Hisarcık konsantratör -25 mm katı atığından ve 2.Borik Asit Fabrikası kek jips atık filtre çıkış noktasından olmak üzere 5 ayrı atık yerinden numune alınmıştır. Yapılan kimyasal analizler sonucunda, Hisarcık konsantratör tesisi -25 mm kalibreli elek çıkışından alınan numunede ki lityum tenörünün 648/588 ppm aralığında olması nedeniyle lityum üretim yöntemi belirlenmesi çalışmasında en uygun inceleme yerinin Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık çıkışı olduğu kararına varılmıştır. Çalışmanın devamında numune suda bekletilerek elenmiştir. Eleme sonucu, 4 mm'nin üstünde numunenin %18'inin kaldığı ve B₂O₃ tenörü ise %30 olarak analiz edilmiştir. Tane boyutu küçüldükçe %B₂O₃ tenörü azalmaktadır ve 45 mikron altında %1,57 B₂O₃ olduğu tespit edilmiştir. 4 mm'nin altındaki katı atık numunesi içerisinde lityumun %76'sının 212 mikron tane boyutu altında ve 2.000 ppm lityum tenörü üzerinde olduğu ve ağırlıkça %40'ında ise lityumun %66'sının bulunduğu tespit edilmiştir. Eleme yönteminin lityumun zenginleştirme çalışmalarında önemli bir basamak olduğu kanaatine varılmıştır.

Anahtar kelimeler

Bor; Lityum; Kil; Atık;
Zenginleştirme;
Kolemanit

Investigation of Lithium Content of Emet Boron Production Plants Wastes

Abstract

In this study, the lithium content of the wastes generated during the enrichment process of the boron mineral in the Kütahya Emet region in Turkey, which has the highest boron deposits in the world, was examined. Samples were taken, from the waste dam of the Hisarcık concentrator, the waste dam of the Espey concentrator, the Espey concentrator -25 mm solid waste, the Hisarcık concentrator -25 mm solid waste and the cake jips waste filter outlet point of the 2nd Boric Acid Factory. As a result of the chemical analysis, it was decided that the most appropriate examination place in the study of determining the lithium production method was the Hisarcık concentrator -25 mm solid waste outlet, since the lithium grade in the sample taken from the -25 mm caliber sieve outlet was in the range of 648/588 ppm. In the continuation of the study, the sample was sieved. As a result of sieving, 18% of the sample above 4 mm remained and the B₂O₃ grade was analyzed as 30%. The B₂O₃ grade decreases as the grain size gets smaller and it was analyzed as 1.57 %B₂O₃ under 45 microns. It has been determined that 76% of lithium is under 212 micron grain size and above 2.000 ppm lithium grade in solid waste sample below 4 mm and 66% of lithium is found in 40% by weight.

Keywords

Boron; Lithium;
Clay; Waste;
Enrichment;
Colemanite

1. Giriş

Türkiye’de ekonomik değere sahip lityum kaynağı halihazırda bulunmamaktadır. Ancak, bor yataklarının belirli oranlarda lityum içerdiği çeşitli araştırmalarda bahsedilmiştir (Çolak vd. 2000, Ertan ve Erdoğan 2014, Akgök ve Şahiner 2017). Bu sahalarda, bor içeriği ile lityum içeriği arasında ters bir ilişki olduğu görülmüş ve tane boyutu azaldıkça lityum içeriğinin arttığı tespit edilmiştir (Akgök ve Şahiner 2017). Dünya bor rezervlerinin %73’üne sahip olan Türkiye’de bilinen bor yatakları; Eskişehir-Kırka, Kütahya-Emet, Balıkesir-Bigadiç, Bursa-Kestelek’te bulunmaktadır (İnt Kyn. 1). Bu bilgilerin ışığında, lityum üretim teknolojisinin geliştirilerek düşük tenörlü lityumun kazanım olanaklarının mutlaka gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

Salamuralardan lityum kazanımı, bilinen yöntemlerden maliyeti en az olanı ve en az zahmetlisidir. Lityum kazanımı için gerekli olan lityum içeriği de mineraller ve killerden kazanımına göre çok daha azdır. Ancak salamuralardan lityum kazanımı için en önemli parametre Mg/Li oranı olup, bu oranın en çok 6/1 olması istenmektedir (Yıldız 2016). Bu oran arttıkça üretim maliyeti de artmaktadır. Bununla birlikte 2000’li yılların başında Kuzeybatı Çin’de Qaidam Havzası’ndaki oldukça büyük salamuraların değerlendirilmeye başlanmasından sonra yüksek magnezyum içerikli salamuraların işlenmesi ve değerlendirilmesi ile ilgili önemli teknik gelişmelerde olmuştur (Akgök ve Şahiner 2017). Lityumun gelecek vadeden bir element olması ve kullanımının gittikçe artması nedeniyle bor atıklarından lityum kazanım çalışması önem arz etmektedir.

Birçok endüstri dalında kullanım alanı bulunan bor cevherleri, içerisinde genellikle smektit kil minerallerinin yanı sıra kalsit ve dolomit gibi karbonatlar bulunduğundan yıkama, dağıtma ve boyuta göre sınıflandırma ile zenginleştirilebilmektedir. Bu nedenle, kolemanit cevheri zenginleştirme sürecinde oluşum ve teknolojisi gereği yaklaşık %50’lere varan atık ortaya çıktığı bilinmektedir. Bu atıkların bir miktarı katı olarak sahalarda, bir miktarı ise, şlam olarak atık

barajlarında depolanmaktadır. Atıkların içerisinde ki lityum, rubidyum ve sezyum elementlerinin varlığı çeşitli araştırmalarda belirtilmiştir (Mordoğan ve Helvacı 1994, Erdoğan vd. 1998, Helvacı vd. 2004).

Çolak vd. (2000), Hisarcık simektitlerinin Li içerikli saponit olduğunu ve % 0,56-0,58 aralığında Li₂O içerdiğini, Espey simektitlerinin de Li içerikli saponit olduğunu ve Li₂O değerinin % 0,24-0,60 arasında değiştiğini tespit etmişlerdir.

Helvacı (2018) ve Helvacı vd. (2004) Türkiye’deki bor havzalarını incelemiş ve yapılan analizlerde, Emet bölgesinde bulunan Hisarcık ve Espey ocaklarında ardalanim gösteren killer ve atıkların Li₂O değerlerinin sırasıyla % 0,58 ve % 0,17 olduğunu tespit etmişlerdir. Lityumun kile bağlı olduğunu ve Türkiye bor yataklarında baskın olarak kil minerallerine bağlı (hektorit tipi smektitler) bulunduğunu belirtmişlerdir.

Dünya’daki lityum kaynaklarını; %58 kapalı havza çözeltileri, %26 pegmatitler ve ilişkili granitler, %7 lityumca zengin killer, %3 petrol sahalarındaki çözeltiler, %3 jeotermal çözeltiler ve %3 lityumca zengin zeolitler oluşturmaktadır (Swain 2017).

Lityumun ana kaynakları kil, göl, deniz, mineral ve tuzlu yeraltı suları olup, bu kaynakların içerisinde ekonomik olarak lityum üretimi yalnızca mineraller ve salamuralardan yapılmaktadır (Kamienski *et al.* 2000).

Lityum, alkali bir element olmasıyla birlikte doğada serbest olarak bulunmaz (Garrett, 2004). Genellikle iyonik bileşikler halinde bulunur. Bu yüzden kolay bir şekilde reaksiyona girebilir ve kolay alev alabilir (Krebs, 2006).

Şarj edilebilir lityum iyon pillerin sergiledikleri yüksek enerji yoğunlukları (enerji depolama özelliği) sebebiyle ve toksik olmamaları nedeniyle elektronik aletlerde, cihazlarda, taşıtlarda, cep telefonu, diz üstü bilgisayarlar ve küçük ev aletlerinde kullanımı ve bunlarla birlikte salgıladıkları düşük seviyedeki CO₂ gazı salınımı ile çevre bilincine sahip tasarımcılar ve tüketiciler tarafından tercih edilmektedirler

(Polat ve Keleş, 2012). Bu şekilde kullanım performansı, sektörlerdeki öneminin kavranması lityum değerini daha da artıracaktır. Lityum iyon pillerin önemi azalan enerji kaynakları ile artan depolama sistemlerine olan ihtiyaç, yakın gelecekte yüksek şarj-ağırlık kapasitesi nedeniyle hafif araç motorlarının elektrikli olması ve böylece elektrikli arabaların üretiminin de artmasıyla daha da artacaktır (Hocking *et al.* 2016, Swain 2017, İnt Kyn. 2, Brenner 1963, Hamzaoui 2003, Goonan 2012, Manthiram 2017). Bu bağlamda şarj edilebilir piller lityumun en büyük potansiyel büyüme alanını oluşturmaktadır. Birleşik Devletler Jeolojik Araştırmalar Kurumu (USGS) lityumun kullanım alanlarını; pillerde % 71, seramik ve cam % 14, yağlama gresleri % 4, kalıp eritme tozları % 2, polimer üretimi % 2, havacılık % 1 ve diğerlerini % 6 olarak sıralamıştır (İnt Kyn. 2).

Dünyadaki bu gelişmeler ışığında; ülkemizin geleceği adına var olan lityum elementinin etkili ve verimli bir şekilde, uygun teknolojiler ile çıkarılması önem arz etmektedir. Bor atıklarında var olan yüksek miktardaki lityum metalinin kazanılması, etkili kullanılması ve katma değerli ürünlere dönüştürülmesi geleceğimize yatırım olacaktır.

Bu amaç doğrultusunda Eti Maden Emet Bor İşletmesi Hisarcık ve Espey kolemanit zenginleştirme ve borik asit tesislerinden çıkan katı atıklardan verimli şekilde lityum elde edilmesi ve değerlendirme olanakları incelenmiştir.

2. Materyal ve Metot

Deneylerde kullanılan numuneler Eti Maden Emet Bor İşletmesi Hisarcık ve Espey üretim alanlarında ki katı atıkların tesisten çıkış noktaları temel alınarak temin edilmiş, öncelikle lityum içeriği bakımından incelenmiştir. Numuneler Hisarcık konsantratörün atık barajından, Espey konsantratörün atık barajından, Espey konsantratör -25 mm katı atıktan, Hisarcık konsantratör -25 mm katı atığından ve 2.Borik Asit Fabrikası kek jips atık filtre çıkış noktasından olmak üzere, numune alma şartlarına uygun olarak 5 ayrı atık yerinden numune alınmıştır.

Numuneler düz bir zemine serilerek kurutulmuş (Şekil 1), harmanlanmış numune bölücünden geçirilerek azaltılmıştır. Deneysel çalışmalar için Afyon Kocatepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher Hazırlama Laboratuvarına getirilmiştir. Öncelikle numuneler 65°C'de 2 saat süreyle kurutulduktan sonra konileme-dörtleme ve Jones Riffle Tip numune bölücü kullanılarak tekrar azaltma işlemlerine tabi tutulmuştur. Azaltılan numuneler halkalı değirmende öğütülerek analizler için hazırlanmıştır.



Şekil 1. Hisarcık konsantratör tesisi numune alma ve hazırlama işlemleri.

5 adet numune örneğinin genel kimyasal analiz ile değerlendirilmesinin ardından lityum içeriği en yüksek olan numuneye detaylı kimyasal analiz, elektrik metal analizi yapılmıştır. AKÜ Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi (TUAM)'nde Bruker Marka D8 Advance Model X Işınları Kırınımı (XRD) cihazı ile mineralojik analiz yaptırılmıştır. Analizlerde nadir toprak elementleri özellikle araştırılmıştır.

Besleme malı, Çizelge 1'de verilen elekler ile elenerek tane boyut dağılımları ve Eti Maden Laboratuvarlarında kimyasal analizleri yaptırılmıştır.

Çizelge 1. Numunenin Eleme Kodları

Tane Fraksiyonu, mm	Kod	Tane Fraksiyonu, mm	Kod	Tane Fraksiyonu, mm	Kod
+11	E1	-1+0,5	E5	-0,063+0,045	E9
-11+4	E2	-0,5+0,212	E6	-0,045	E10
-4+2	E3	-0,212+0,125	E7	Besleme Malı	BM
-2+1	E4	-0,125+0,063	E8		

3. Bulgular

Tesisin 5 ayrı yerinden alınan numuneler ilk olarak Çizelge 2 ve 3'de verilen kimyasal analizler ile

değerlendirilmeye alınmıştır. Hisarcık konsantratör atık barajından, Espey konsantratör atık barajından, Espey konsantratör -25 mm katı atık alanından, Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık alanından ve Borik Asit Fabrikası 2 (BAF 2) filtre kek atık çıkışından alınan numunelerin kimyasal analiz sonuçları incelenmiştir. Sonuçlar, Hisarcık konsantratör atık barajının lityum tenörü iki farklı laboratuvarda yapılan analiz sonucu 626/575 ppm olduğu, Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık için lityum tenörünün ise 648/588 ppm olduğu tespit edilmiştir. Nadir toprak elementlerinin tesis içerisinde olası kazanım yerinin ve tane boyutunun belirlenmesi amacıyla yapılmış olan çalışmada en uygun inceleme yerinin Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık çıkışı olduğu kararına varılmıştır.

Borik Asit Fabrikası 2 (BAF 2) filtre kek atığında %2,27 tenöre sahip SrO bileşiğinin bulunduğu da tespit edilmiştir. Diğer numunelere nispeten bu alanda stronsiyum oksit tenörünün artış göstermesi farklı araştırmalarda değerlendirilebilir.

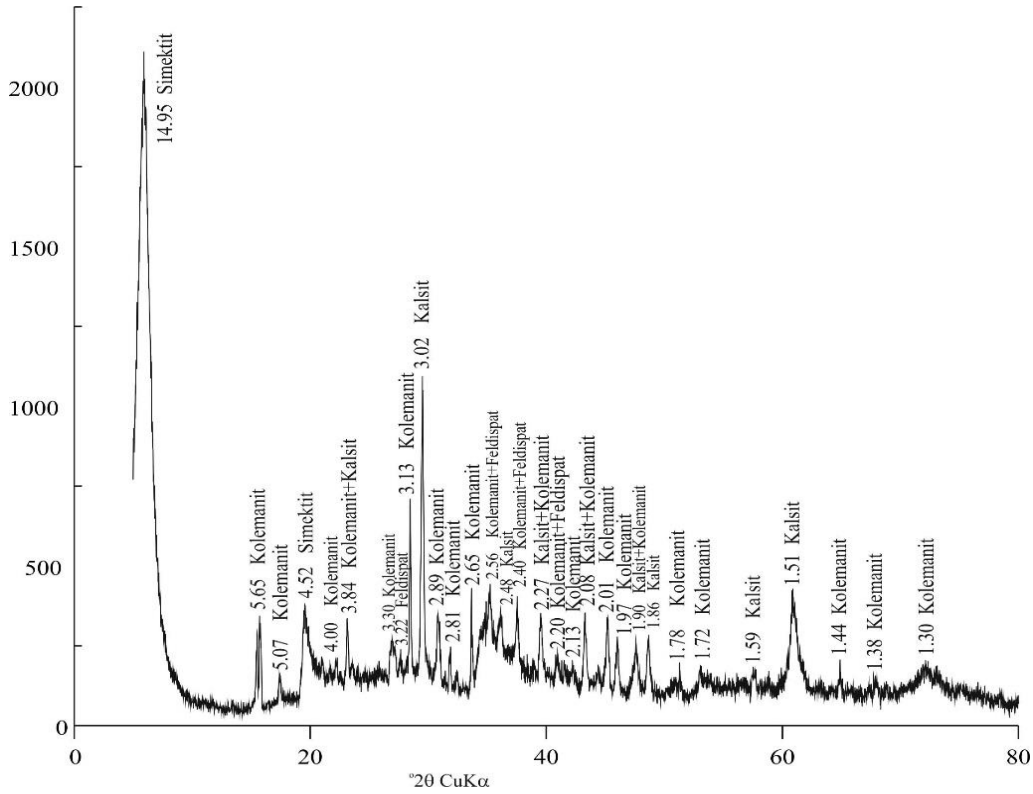
Hisarcık açık işletmesinden elde edilen ortalama % 28,50 B₂O₃ tenör değerine sahip tüvenan cevher, açık işletme yakınında bulunan Hisarcık konsantratör tesisinde zenginleştirilmektedir. Çalışmada kullanılan Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık numunesi, tesise girişte kalibreli elek altında biriken stoktan tarama metoduyla alınarak harmanlanmıştır ve bu katı atık numunesinin B₂O₃ tenörü ise analizler sonucunda %20,70/22,10 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 2. Kimyasal Analiz Sonuçları (Oksitli Bileşikler) (Eti Maden Laboratuvarları)

Bileşik Adı / Numune Adı	B ₂ O ₃ %	K ₂ O %	MgO %	Al ₂ O ₃ %	SiO ₂ %	SO ₄ %	Fe ₂ O ₃ %	As ₂ O ₃ %	Na ₂ O %	SrO %	CaO %	Kaba Nem %
BAF-2 Filtre Kek	3,24	1,15	1,69	1,55	8,40	40,55	0,77	0,340	0,040	2,22	27,7	38,801
Hisarcık Atık Barajı	24,20	1,05	7,71	2,23	15,90	2,54	1,01	1,43	0,030	0,81	15,40	27,771
Hisarcık -25 katı atık	20,70	2,31	10,20	4,17	24,70	1,13	1,72	0,77	0,046	0,79	13,5	14,437
Espey Atık Barajı	25,50	2,79	6,16	7,88	24,40	0,33	3,30	0,32	0,131	0,69	9,83	24,955
Espey -25 katı atık	14,50	4,35	6,27	11,10	33,40	0,26	5,01	0,22	0,177	0,67	6,32	21,798

Çizelge 3. Kimyasal Analiz Sonuçları (Eti Maden Laboratuvarları)

Numuneler	% B ₂ O ₃	Li, ppm (iki ayrı laboratuvar sonuçları)
BAF-2 Filtre Kek	0,81	123 - 114
Hisarcık konsantratör atık barajı	20,50	626 - 575
Hisarcık konsantratör -25 mm katı atık	22,10	648 - 588
Espey konsantratör atık barajından	22,94	368 - 314
Espey konsantratör -25 mm katı atık	13,32	449 - 373

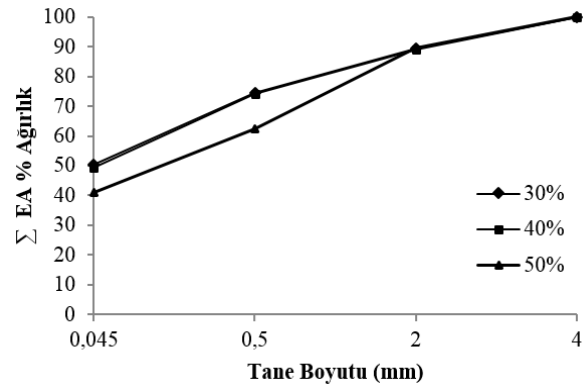


Şekil 2. Numunenin XRD grafiği.

Kolemanit mineralinin X-ışınları çalışmaları (Şekil 2) sonucu 3.13 Å da karakteristik oldukça şiddetli ve kristalitesi yüksek olan bir piki gözlenmiştir. Ayrıca kolemanit minerali için tipik olan diğer pikler de tespit edilmiştir. Belirtilen piklerin yanı sıra kalsit, feldispat mineraline ait pikler bu minerallerin tanımlanmasında kullanılmıştır. Değerlendirilen mineralojik yapının, kolemanit ile önemli miktarda kalsit, simektit ve feldispat içerdiği belirlenmiştir.

Katı atık içerisindeki topaklanmış tanelerin dağıtılarak uygun şekilde sınıflandırılması amacıyla Heidolph RZR 2021 marka mekanik karıştırıcı vasıtasıyla açma/dağıtma yapılmıştır. Açma/dağıtma deneylerinde; mekanik karıştırıcı pervane tipi ve pervane taban yüksekliği sabit tutulup, pervane dönüş hızı (1000, 1200, 1500 devir/dk), karıştırma süresi (15, 30, 45 dk), katı sıvı oranı (%30, %40, %50) şeklinde değiştirilerek optimum çalışma koşulları araştırılmıştır. Numune, mekanik karıştırıcıya beslenmeden önce 12 saat süreyle suda bekletildikten sonra, sırasıyla önce 11 mm ve sonra 4 mm açıklıklı eleklerden elenmiştir. 4 mm'nin altına geçen numune ise mekanik karıştırıcıda açma/dağıtma çalışmasına, ardından 2 mm, 0,5 mm ve 0,045 mm elek açıklığındaki kontrol

elekleri ile eleme çalışmalarına tabi tutulmuştur. Çalışmada; 1500 devir/dk pervane dönüş hızında, % 40 katı sıvı oranında, 45 dk karıştırma süresinde optimum çalışma koşullarına ulaşılmıştır. Çalışmaya ait grafik Şekil 3'de verilmiştir.



Şekil 3. 45 dk karıştırma süresinde tane boyutuna bağlı Σ EA % Ağ eğrisi

Mekanik karıştırmada açma/dağıtma çalışmalarının ardından numune, belirlenen elek serisinde yaş elek analizine tabi tutulmuştur. Eleme ile elde edilen fraksiyonlar etüvde 65°C'de kurutulmuş ardından Eti Maden Laboratuvarlarında kimyasal analizleri yaptırılmıştır (Çizelge 4).

Elde edilen sonuçlar lityum tenörünün besleme malında analiz ile 1.272 ppm (hesap ile 1.279 ppm) Li olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, 11 mm tane boyutu üstündeki lityum tenörü 65,12 ppm iken tane boyutunun küçülmesiyle lityum tenörünün arttığı ve 45 mikron tane boyutu altında 2.131 ppm'e ulaştığı tespit edilmiştir. Numunenin bu tane fraksiyonunda yaklaşık olarak ağırlıkça %40'ı bulunmaktadır. 4 mm tane boyutunun üstünde numunenin %18'i kalmaktadır ve B₂O₃ tenörü ise %30 olarak analiz edilmiştir. B₂O₃ tenörü tane boyutu küçüldükçe azalmaktadır ve 45 mikron altında %1,57 B₂O₃ olarak analiz edilmiştir. Bununla birlikte MgO, SiO₂ ve Al₂O₃ oranının ise tane boyutu küçülmesi ile arttığı ve 45 mikron altında en yüksek tenöre ulaştığı tespit edilmiştir.

Çizelge 5'de verilen elek metal analizi sonuçları incelendiğinde benzer sonuçlar ile birlikte katı atık numunesi içerisindeki lityumun %76'sının tane boyutunun 212 mikron altında ve tenörü 2.000 ppm üzerinde olduğu ve ayrıca toplam malzemenin ağırlıkça %40'ında ise lityumun %66'sının bulunduğu tespit edilmiştir.

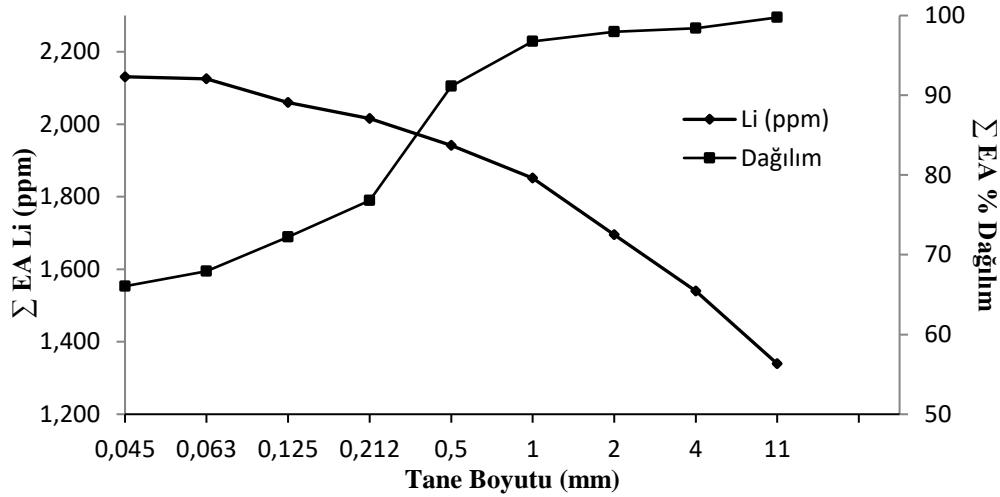
Tane boyutuna bağlı, Σ EA Li (ppm) tenörü ve % dağılım eğrilerinden (Şekil 4) de görüleceği üzere tane boyutu küçüldükçe lityum tenörünün arttığı bununla birlikte 0,045 mm tane boyutu altında lityum %66'lık bir oranla bulunduğu görülmektedir.

Çizelge 4. Kimyasal analizi (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi, AAS)

Numune Kodları											
	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9	E10	BM
Kimyasal Bileşen											
Ağırlık, %	4,72	13,5	7,87	7,08	6,80	11,31	3,89	3,97	1,22	39,65	
LOI, %	25,6	29,5	31,4	28,9	22,9	19,7	19,8	19,8	17,7	16,5	23,9
B₂O₃, %	37,8	27,7	21,8	15,50	15,40	10,40	11,90	12,40	10,60	1,57	13,6
Li, ppm	65,12	122	85,66	213	1.056	1.624	1.502	1.388	1950	2.131	1.272
Cl, %	0,0050	0,0095	0,0150	0,0132	0,0086	0,0104	0,0155	0,0105	0,0499	0,0490	0,0060
MgO, %	3,63	6,77	5,52	6,67	14,9	15,8	18,1	18,0	17,3	19,5	16,5
Al ₂ O ₃ , %	0,776	1,07	1,05	1,27	1,65	2,89	2,24	2,14	2,42	3,17	2,38
SiO₂, %	5,69	10,7	8,46	12,2	25,5	34,6	35,7	28,7	31,4	48,6	32,9
P ₂ O ₅ , %	-	-	-	-	0,0557	0,0690	0,0712	0,0774	0,0967	0,0994	0,0615
SO ₄ , %	0,505	1,19	1,20	1,29	1,04	0,969	1,21	1,42	1,71	1,16	0,964
K ₂ O, %	0,0748	0,241	0,179	0,507	0,378	0,668	0,398	0,771	1,12	1,21	0,430
CaO, %	24,6	21,2	28,8	31,6	17,1	12,60	8,83	13,9	13,9	5,53	8,23
TiO ₂ , %	0,0082	-	0,0158	0,0271	0,0754	0,122	0,0666	0,111	0,139	0,125	0,0510
MnO, %	0,0221	0,0293	0,0357	0,0444	0,0162	0,0331	0,0227	0,0349	0,0392	0,0375	0,0187
Fe ₂ O ₃ , %	0,125	0,178	0,189	0,437	0,341	1,02	0,568	0,923	1,06	1,32	0,451
As ₂ O ₃ , %	0,123	0,446	0,352	0,500	0,227	0,546	0,503	0,936	1,24	0,445	0,221
Rb ₂ O, %	0,0019	0,0029	0,0023	0,0059	0,0035	0,0094	0,0059	0,0103	0,0126	0,0165	0,0049
SrO, %	0,999	0,852	0,710	0,824	0,251	0,394	0,295	0,485	0,506	0,224	0,207
SnO ₂ , %	0,0025	0,0025	0,0030	0,0031	-	0,0029	-	0,0027	0,0032	0,0027	-
Cs ₂ O, %	-	-	-	0,0102	0,0099	0,0292	0,0143	0,0224	0,0230	0,0366	0,0114
BaO, %	-	0,0398	0,0181	0,0304	-	0,0130	0,0099	0,0197	0,0273	0,0114	0,0068
U ₃ O ₈ , %	0,0036	0,0053	0,0028	0,0030	-	0,0021	(0,0014)	0,0022	0,0024	-	-

Çizelge 5. Elek Metal Analizi

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

**Şekil 4.** Tane boyutuna bağlı Σ EA Li (ppm) ve % Dağılım eğrileri

4. Tartışma ve Sonuç

Çalışma ile Emet Bölgesi bor üretim sahası değerlendirilerek lityum üretimi için tesiste olası en uygun lityum hammadde kaynak noktası belirlenmeye çalışılmıştır. Bu bağlamda tesisin 5 ayrı yerinden alınan numuneler öncelikle lityum içeriği bakımından değerlendirilmiş ve lityum hammadde kaynağının kalibreli elek altından alınan katı atık numunesi olduğu kararına varılmıştır. Bu alandan alınan numune, öncelikle suda bekletme ardından ön eleme ile değerlendirilmiştir. 4 mm'lik elek ile ayrılan elek üstü malzemenin yaklaşık %18'i %30 B₂O₃ (-25 mm +4 mm arasında kalan kısım) ve çok

düşük oranda lityum içerdiğinden düşük tenörlü kolemanit konsantresi olarak ayrılmıştır.

Kimyasal analizinde, 4 mm'nin altındaki kil numunesi içerisinde lityumun %76'sının 212 mikron tane boyutu altında ve 2.000 ppm lityum tenörü üzerinde olduğu ve ağırlıkça %40'ında ise lityumun %66'sının bulunduğu tespit edilmiştir.

Yapılan analizler neticesinde, Hisarcık konsantratörden atık barajına gönderilen malzemeden alınan numune ile -25 mm tane boyutlu katı atık numunesi karşılaştırıldığında;

Tesis katı atığının içinde kolemanit tanelerine yapışmış, etrafını sarmış killer tespit edilmiştir. Ancak bu killer elde edilen çizelgelerden de takip edilebileceği üzere suda bekletme ve eleme yöntemi ile düşük tenörlü (bu çalışma için %30 B₂O₃) kolemanit konsantresi olarak rahatlıkla ayrılabilir. Oysaki yakın tenörlere sahip olan, atık barajına gönderilen numune; tesis içerisinde yıkama dağıtma aşamalarından geçerken prosesin etkisiyle kolemanitin ufalanması söz konusu olmaktadır. Sistemden kazanılmadığından atık barajına taşınarak uzaklaştırılan malzeme, ince boyuttaki B₂O₃ tenörünü arttırmaktadır. Araştırma lityumun kazanım prosesi olarak devam ettiği için, proses gereği atık barajı numunesi çalışmalarda tercih edilmemiştir.

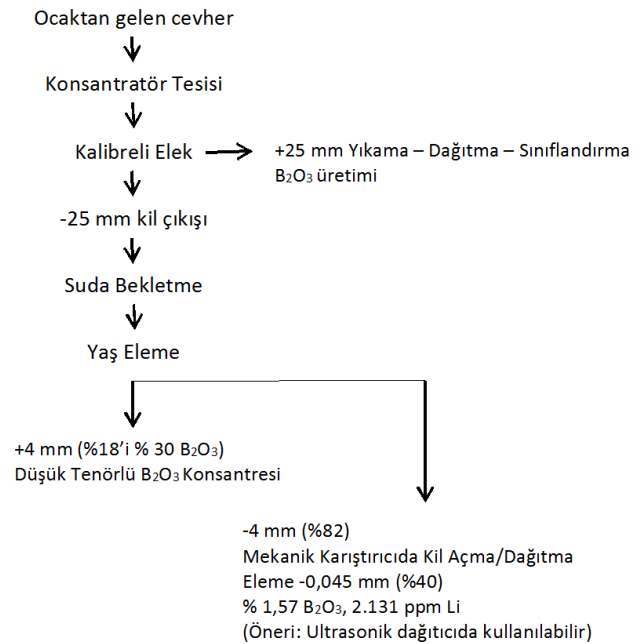
Lityumun kırka bor yataklarında olduğu gibi killerde bulunması, dolayısı ile çok ince ve homojen bir şekilde dağılım göstermesi fiziksel yöntemlerle zenginleştirilmesini güçleştirmektedir (Mordoğan vd. 1995). Lityum kazanımını verimli hale getirebilmek için ise, lityum içerikli killere farklı miktarda ve çeşitte kimyasallar ile liç yöntemi uygulanarak çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Yan et al. 2012a, Yan et al. 2012b, Vieceli et al. 2018, 2017) ve ayrıca liç yönteminin daha etkin olabilmesi için oda koşullarında liç yerine 80 °C'lere ulaşan liç ortamı, kavurma yöntemi ile ısı işlemlerde tercih edilmektedir (Salakjani et al. 2020, Ertan 2020). Bu durum ise kimyasallardan gelen çevresel tehditleri, liç ortamı sıcaklığının artırılmasından ve kavurmadan gelen maliyet artışını da gündeme getirmektedir (Mordoğan vd. 1995, Ertan 2020). Tüm bu sebep ve sonuç ilişkileri dahilinde eleme yöntemi ile lityum tenörü çok düşük olan boyutların kimyasal ve ısı işlemler öncesinde ayrılması, liç tesisi kapasitesinin artırılması, kimyasal tüketiminin azaltılması ve dolayısıyla üretim maliyetini düşürerek çevre dostu bir üretimin gerçekleşeceği kanaatine varılmıştır.

Yapılacak çalışmalara yol göstermesi anlamında önemli olan bu araştırma ile Eti Maden Emet Bor İşletmesi Hisarcık konsantratör tesisinde 25 mm açıklıklı kalibreli elekten geçerken ayrılan katı atığın

lityum üretimi için hammadde kaynağı olabileceği belirlenmiştir. Fabrikadaki üretim esnasında bu katı atık ayrıldığından, kurulu tesis olanakları ve taşıma giderlerinin üretim maliyetlerini düşürerek katkı sağlayacağı ve bor üretim esnasında bir yan ürün olarak değerlendirilebileceği dikkat çekmiştir. Çalışma sonucunda eleme yöntemi ile lityumca zengin fraksiyonun ayrılması zenginleştirme çalışmalarında önemli bir basamak teşkil ettiği tespit edilmiştir.

Araştırma Hisarcık konsantratör tesisinin -25 mm kalibreli elek çıkışından alınan örneklerle lityum üretim yöntemi belirlemesi olarak devam etmektedir.

Şekil 5'de lityum üretimi için tesis içinde yer alması önerilen liç öncesi bir akım şeması verilmektedir.



Şekil 5. Lityum kazanımı için önerilen liç öncesi akım şeması.

Teşekkür

Çalışmayı, 17.FEN.BİL.64 numaralı proje ile destekleyen Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon birimine teşekkür ederiz.

5. Kaynaklar

Akgök, Y. Z., Şahiner M., 2017. Dünya'da ve Türkiye'de Lityum, Maden Tetkik Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara, 25.

- Brenner, A., 1963. Electrodeposition of alloys: principles and practice, Volume I. *Academic Press*, Newyork and London, 676.
- Çolak, M., Helvacı C., and Maggetti, M., 2000. Saponite from the Emet Colemanite mines, Kütahya, Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 48(4), 409-423.
- Erdoğan, Y., Aksu, M., Demirbaş, A., and Abalı, Y., 1998. Analyses of boronic ores and sludges and solubilities of boron minerals in CO₂-saturated water. *Resources, Conservation and Recycling*, 24(3-4), 275-283.
- Ertan B., Erdoğan Y., 2014. Emet - Espey bölgesindeki borlu killerde eser element tayini. *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 33, 22-27.
- Ertan, B., 2020. Klorklama kavurma işlemi ile bor killerindeki değerli metallerin ekstraksiyonu. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 26(7), 1267-1272. doi: 10.5505/pajes.2019.90836
- Garrett, D. E., 2004. Handbook of lithium and natural calcium chloride. Elsevier, Academic Press., 488.
- Goonan, T. G., 2012. Lithium use in batteries , US Geological Survey, Reston, Virginia, 22.
- Hamzaoui, A. H., M'nif, A., Hammi, H., and Rokbani, R., 2003. Contribution to the lithium recovery from brine. *Desalination*, 158(1-3), 221-224.
- Helvacı C., 2018. Lityum ve lityum minerallerinin kaynakları, yatakların dağılımı ve ekonomik önemi, 71. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Bildiri Öz Kitabı, 265-266.
- Helvacı, C., Mordoğan, H., Çolak, M., and Gündoğan, İ., 2004. Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central Turkey. *International Geology Review*, 46(2), 177-190.
- Hocking M., Kan J., Young P., Terry C., Begleiter D., 2016. Industry Lithium 101, Deutsche Bank Markets Research, 172.
- Kamienski, C. W., McDonald, D. P., Stark, M. W., and Papcun, J. R., 2004. Lithium and lithium compounds. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley and Sons, Inc.
- Krebs, R. E., 2006. The history and use of our Earth's chemical elements: a reference guide. Greenwood Publishing Group, 422.
- Manthiram, A., 2017. An outlook on lithium ion battery technology. *ACS Central Science*, 3(10), 1063–1069.
- Mordoğan, H., Helvacı, C, Malayoğlu, U., 1995. Bor yatakları killeri ve güncel göllerdeki lityum varlığı ve değerlendirme olanakları. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu. TMMOB Maden Mühendisleri Odası. Eds Köse and Kızıl. İzmir, 185-196.
- Mordoğan, H. ve Helvacı, C., 1994. Bor yataklarındaki killer ve bazı güncel göl sularındaki lityumun varlığı ve dağılımı. 47. Türkiye Jeoloji Kurultayı, Bildiri Özleri, 149.
- Polat, B. D. ve Keleş, Ö., 2012. Lityum iyon pil teknolojisi, *Metalürji Dergisi*, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası Yayını, 162, 42-48.
- Salakjani, N. K., Singh, P., and Nikoloski, A. N., 2020. Production of lithium—A literature review part 1: Pretreatment of spodumene. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 41(5), 335-348.
- Swain, B., 2017. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388-403.
- Vieceli, N., Nogueira, C. A., Pereira, M. F. C., Dias, A. P. S., Durão, F. O., Guimarães, C., and Margarido, F., 2017. Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate. *Minerals Engineering*, 102, 1–14. doi:10.1016/j.mineng.2016.12.001.
- Vieceli, N., Nogueira, C. A., Pereira, M. F. C., Durão, F. O., Guimarães, C., and Margarido, F., 2018. Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite. *Hydrometallurgy*, 175, 1–10. doi:10.1016/j.hydromet.2017.10.022.
- Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Guo, H., Hu, Q., and Wang, J., 2012a. Extraction of valuable metals from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 117–118, 116–118. doi:10.1016/j.hydromet.2012.02.004.

Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Wang, J., Guo, H., and Peng, W., 2012b. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching. *International Journal of Mineral Processing*, **110–111**, 1–5. doi:10.1016/j.minpro.2012.03.005.

Yıldız, N., 2016. Lityum, TMMOB Maden Mühendisleri Odası, Ankara, 54.

İnternet kaynakları

- 1- <https://www.etimaden.gov.tr/turkiyede-bor> (04.05.2021)
- 2- <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-lithium.pdf> (04.05.2021)