

Termal Olarak Aktive Edilmiş Karbonat İçerikli Kil Tipi Bor Üretim Atığından Su Liçiyle Lityum Kazanımı

Merve ALADAĞ¹ , Mehmet ERDEM^{2*} 

Öz

Lityum iyon pillerin üretimi ve cam, seramik, ilaç ve nükleer endüstrilerdeki yaygın kullanımı nedeniyle lityuma olan talep her geçen gün artmaktadır. Özellikle elektrikli araç ve mobil cihazların üretimiyle birlikte lityum ihtiyacının 2025 yılına kadar iki kattan fazla artacağı tahmin edilmektedir. Artan talebi karşılamak için mevcut kaynakların yetersiz olması, alternatif ikincil kaynak arayışını zorunlu kılmaktadır. Karbonat içeren kil tipi bor yatakları ve %0.65'e kadar lityum (Li₂O) içeren bor üretim atıkları lityum üretimi için potansiyel bir kaynaktır. Bu çalışmada, doğrudan termal olarak aktive edilen bor üretim atıklarından lityumun liç koşulları araştırılmıştır. Bu amaçla; atık 600-800°C arasında değişen farklı sıcaklıklarda ve sürelerde termal olarak aktive edilmiş, elde edilen ürünlerin mineralojik ve morfolojik özellikleri belirlendikten sonra aktive ürünlerden lityumun su ile liçi incelenmiştir. Atık içerisindeki dolomit, kalsit, montmorillonit ve tobermoritin 650°C'den itibaren monticellit (CaMgSiO₄) dönüşmeye başladığı ve 700°C'nin üzerinde kil yapısının bozulduğu ve tüm dönüşümlerin tamamlandığı belirlenmiştir. 750 ve 800°C'de aktive edilen örneklerde yüzeysel erimelerle partikül yüzeylerinde kapanmaların ve partikül çaplarının büyüdüğü tespit edilmiştir. En yüksek liç verimi (%85) optimize edilen şartlar altında (sıvı/katı oranı:20, sıcaklık:50°C, temas süresi:30 dk) partikül yüzeyinin daha gözenekli ve pürüzlü olduğu ve mineralojik dönüşümlerin önemli oranda tamamlandığı 700°C'de 120 dk süreyle aktive edilen örnekten elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Lityum, Termal aktivasyon, Liç, Bor atığı.

Lithium Recovery from Thermally Activated Carbonate-hosted Clay-type Boron Production Waste with Water Leaching

Abstract

The demand for lithium is increasing due to the production of lithium-ion batteries and its widespread use in the glass, ceramics, pharmaceutical and nuclear industries. It is estimated that the need for lithium will more than double by 2025, especially with the production of electric vehicles and mobile devices. Insufficient available resources to meet the increasing demand necessitates the search for alternative secondary resources. Carbonate-hosted clay-type boron deposits and boron production wastes containing up to 0.65% lithium (Li₂O) are potential source to meet the lithium demand. In this study, the leaching conditions of lithium from boron production waste activated thermally were investigated. For this purpose, firstly, the waste was thermally activated at different temperatures ranging from 600-800°C, and the mineralogical and morphological properties of the obtained products were determined. Then, the dissolution of lithium from each activated sample by water leaching was examined. It was determined that dolomite, calcite, montmorillonite, and tobermorite in the waste started to transform into monticellite (CaMgSiO₄) from 650°C, and above 700°C the clay structure was degraded and all thermo-chemical transformations were completed. It was observed that melting occurred on the outer surfaces of the particles and accordingly, the pores closed and the particle diameters increased at 750 and 800°C. The highest leaching efficiency (85%) was obtained under the optimized conditions (liquid/solid:20, temperature: 50°C, contact time: 30 min) from the sample activated at 700°C for 120 min where the particle surface was more porous and rougher and the mineralogical transformations were significantly completed.

Keywords: Lithium, Thermal activation, Leaching, Boron waste.

¹Firat Üniversitesi, Keban Meslek Yüksekokulu, Çevre Koruma ve Kontrol Programı, Elazığ, Türkiye, marin@firat.edu.tr

^{2*}Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ankara, Türkiye, merdem@hacettepe.edu.tr

*Sorumlu Yazar/Corresponding Author

1. Giriş

Lityum iyon pillerin eşsiz üstünlükleri lityumu yeni pil teknolojilerinin önemli hammaddesi haline getirmiştir. Özellikle elektrikli araç ve mobil cihazların yaygın üretimiyle birlikte lityuma olan ihtiyacın 2025 yılına kadar iki kattan fazla artacağı tahmin edilmektedir (Li ve ark., 2019; X. Zhang ve ark., 2020).

1980'li yıllara kadar gerekli lityum mineral bazlı kaynaklardan üretilirken, artan ihtiyaç ve mevcut kaynakların tükenmesiyle birlikte, lityum üretiminde salamuralar kullanılmaya başlanmıştır (Kavanagh ve ark., 2018). Ancak lityum içeriği açısından ekonomik değeri olan konsantre salamuralar da çok sınırlı olup, daha çok "Lityum Üçgeni" olarak adlandırılan Arjantin, Bolivya ve Şili'nin de aralarında bulunduğu Güney Amerika'da yer almaktadır (Kesler ve ark., 2012; Li ve ark., 2019). Yaygın kullanımına rağmen hammadde kaynaklarının dünya genelindeki bu dengesiz dağılımı, birçok ülkenin lityum tedarikinde zorluk yaşamasına neden olmaktadır (Cabeza ve ark., 2015; Rosales ve ark., 2019; Zhang ve ark., 2019). Bu durum lityum ihtiyacının karşılanmasında mevcut cevher kaynaklarının yanı sıra diğer kaynakların da (killer, atık lityum iyon piller, deniz suyu gibi) etkin bir şekilde değerlendirilmesini zorunlu hale getirmiştir (Celep ve ark., 2022). ABD jeolojik araştırmalar raporunda 2023 yılında küresel lityum rezervlerinin yaklaşık 26 milyon ton olduğu, lityum tüketimindeki yıllık ortalama artışın ise %41 olduğu bildirilmiştir. Tüketimdeki bu artışın aynı şekilde devam etmesi halinde, küresel lityum tüketiminin 2030 yılında 2 milyon tonu, 2045 yılında ise 362 milyon tonu aşması beklenmektedir. Lityum iyon piller için genişleyen pazar ve bunun sonucunda hızla artan talep karşısında mevcut rezervlerin yetersiz kalacağı ve kısa sürede tükeneceği de ifade edilmektedir (Bae & Kim, 2021). Lityum kaynaklarının yetersizliği, ürünlerin özelliklerinden ödün vermeden ikame maddelerin bulunması, böylece yüksek lityum talebinden kaynaklanan baskının hafifletilmesi ve dünya çapında lityum kaynaklarının rezerve edilmesi küresel boyutta bir stratejik öncelik haline gelmiştir (Guo ve ark., 2021). Artan ihtiyaçlar, hammadde kaynaklarının dengesiz dağılımı ve aşırı fiyat artışları nedeniyle spodümen, lepidolit, zinnwaldit gibi mineral kaynakların, eskiden ekonomik olmayan diğer bazı kil içerikli minerallerin, lityum içerikli ikincil atıkların ve deniz suyunun da ekonomik hale geldiği görülmektedir (Anik Hasan ve ark., 2023; Bertau ve ark., 2017; Flexer ve ark., 2018; Li ve ark., 2019; Swain, 2017).

Doğadaki bolluklarından dolayı lityum içeren kil esaslı kaynaklar lityum eldesinde öncelikli ilgi görmüştür (Wen ve ark., 2020; Zhu ve ark., 2021). Kil tipi cevherlerden lityumun kavurma/kalsinasyon yöntemleri ile ekstraksiyonu için çok sayıda araştırmanın yapıldığı ve bazı başarılı proseslerin geliştirildiği görülmektedir. Yöntemde; konsantre cevher, yapı içerisine hapsolmuş minör bileşen lityumun serbest bırakılması ve çözünür forma dönüştürülmesi için önce bazı katkı maddeleri ile birlikte yüksek sıcaklıklarda kavrulmakta, daha sonra lityum uygun bir liç

reaktifi ile ekstrakte edilebilmektedir (Abouzeid, 2008; Hariharan vd., 2014; Meshram vd., 2014). Ancak, lityumun serbestleştirilmesinde yapıdaki mineral fazların oldukça önemli olduğu ve her biri için ayrı araştırıldığı görülmektedir. Örneğin, Obut vd. tarafından boraks kilinden lityum eldesi için killi yapıya H_2SO_4 kavurma işlemi uygulanmıştır. Çalışmada kil- H_2SO_4 karışımı $750^\circ C$ 'de kavurulmuş ve daha sonra su liçi ile %86 lityum içeren bir liç çözeltisi elde edilmiştir (Obut ve ark., 2022). Killi yapının bozunarak lityumu çözünürleştirmek amacıyla sülfatlayıcı kavurma Gu vd. ve Zhu vd. tarafından da denenmiştir. Çalışmalarda seyreltik sülfürik asit ve ferrik sülfat çözeltisi ile $500-800^\circ C$ arasında kavruan numunelerden lityumun %73 oranında su ile ekstrakte edilebildiği rapor edilmiştir (Gu ve ark., 2020; Zhu ve ark., 2021). Crocker vd. %0.3-0.6 Li içeren montmorilloniti $KCl-CaSO_4$ ve $CaCO_3-CaSO_4$ ile karıştırıp $1000^\circ C$ 'de kavurarak elde ettikleri ürünlerden lityumu sırasıyla %81 ve %90 oranında çözebilmişlerdir. Ayrıca, $900^\circ C$ 'de kireçtaşı ve alçıtaşı karışımıyla kavurulmuş ürün içindeki lityumun, çözünür Li_2SO_4 'e dönüştürülmesiyle de geri kazanılabileceği gösterilmiştir (Crocker & Lien, 1987). Killi yapılardan kavurma ve su liçi ile ilgili yapılan bazı diğer çalışmalarda da lityumun; β -spodümenine $CaCl_2$ ilavesiyle $900^\circ C$ 'de 2 saat kavrulmasıyla elde edilen ürünün $60^\circ C$ 'de 1 saat liçiyle %90'ının (Barbosa ve ark., 2015), α -Spodümenin $CaCl_2$ ilavesiyle $1000^\circ C$ 'de 1 saat kalsine edilmesiyle %85'inin (Fosu ve ark., 2022), β -Spodümen- Na_2CO_3 karışımının $400^\circ C$ 'de 10 saat süreyle kalsine edilen ürünün $60^\circ C$ 'de liçiyle %86'sının (Grasso ve ark., 2022), lepidolit- $FeSO_4$ karışımının $850^\circ C$ 'de kavrulmasıyla elde edilen üründen %93'ünün ve lepidolit- K_2SO_4 karışımının $900^\circ C$ 'de 2 saat boyunca kavrulmasıyla elde edilen kalsine üründen $90^\circ C$ 'de 3 saatlik liç ile %93'ünün çözelti fazına alınabildiği rapor edilmiştir (Luong ve ark., 2014).

Ülkemiz açısından önemli alternatif lityum kaynaklarından biri; kayda değer miktarda lityum içeren karbonat içerikli ve kil bazlı bor üretim atıklarıdır. Bor üretim atıkları halihazırda binlerce ton varlığı, üretime bağlı olarak her gün önemli miktarlarda açığa çıkması ve lityum içeriği ile dikkat çeken önemli bir atıktır. Bu önemle atıklardan lityumun kavurma-liç işlemiyle geri kazanılması amacıyla da bazı çalışmalar yapılmıştır. Bu amaçla, Ertan tarafından yapılan bir çalışmada; atık $CaCl_2$ ve $NaCl$ ile 1/0.3/0.2 oranında karıştırılmış ve $950^\circ C$ 'de 1 saat süreyle kavrulmuş kil yapısı bozulmuştur. Örneğin $85^\circ C$ 'de su liçi ile lityumun %85'in üzerinde çözeltiye alındığı rapor edilmiştir (Ertan, 2020). $CaCl_2$ ve $NaCl$ karışımı ile benzer bir araştırma da Şensöz ve Sayın tarafından yapılmıştır. Hazırlanan atık ve tuz karışımının (atık/0.6 $NaCl$ +0.4 $CaCl_2$) $900^\circ C$ 'de 1 saat kavrulup, 0.4 M H_2SO_4 çözeltisi ile 1 saat liç edilmesiyle lityumun % 89.61 oranında ekstrakte edilebildiği bildirilmiştir (Şensöz & Sayın, 2023). Obut vd. tarafından da atıktan sülfürik asit kavurma-su liçiyle lityum çözünürlüğü incelenmiştir. Çalışmada; atık, asit/atık oranı 180 olacak şekilde sülfürik asit ile karıştırılmış, $750^\circ C$ 'de 1 saat kavurulmuş ve elde edilen örnek su liçine tabi tutularak %85.7 lityum liç verimi elde edilebilmiştir (Obut ve ark., 2022). Yine aynı atık- $CaCO_3-CaSO_4$ karışımının $1100^\circ C$ 'de 2 saat süreyle kavrulmasıyla lityum %87 oranında ekstrakte edebilmiştir (Lee ve ark., 2016). Tüm bu

çalışmalardan görüldüğü gibi, asıl amaç; killi yapı içerisinde hapsolmuş minör bileşen lityumu mineralojik yapıyı termo-kimyasal olarak bozarak lityumu serbestleştirmek/çözünür forma getirmek ve kolay liç olmasını sağlamaktır. Bu amaçla da H_2SO_4 , $CaCO_3$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, $NaCl$, Na_2CO_3 gibi çeşitli katkı maddelerin de kullanılabilereğı gösterilmiştir. Ancak bor atığı, kilin yapısını bozabilecek önemli miktarda dolomit ve kalsitten oluşun karbonatları da içermektedir. Bu özellik, ilave kimyasallara gerek olmadan atığın doğrudan termal aktivasyonu ile kil yapısının bozulabileceğini göstermektedir. Termal aktivasyonla önce yapıdaki karbonatlar ayrışacak, oluşun CaO/MgO kil ile reaksiyona girerek kil yapısını bozacak ve sonunda lityum serbestleşecek ve suda çözünür özelliğı nedeniyle de suya geçecektir. Ayrıca karbonatların termal ayrışması sonucunda oluşun karbondioksit yapıdan uzaklaşacak ve katı bakiye termal aktivasyon ürünündeki lityum konsantrasyonu kütledeki azalma nedeniyle ham atığa göre artacaktır. Bu sayede, termal aktivasyon için ilave kimyasala gerek olmadan ve birim atık kütlesi başına daha az enerji harcanarak daha yüksek lityum içerikli bir termal ürün elde edilmiş olunacaktır. řu ana kadar bor atıklarına lityum ekstraksiyonu için doğrudan termal aktivasyon uygulandığı herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu bilgiler ışığında yapılan bu çalışmada, ana bileşen olarak karbonatlar ve kil içeren bor atığının doğrudan termal aktivasyonu ve termal ürünlerden lityumun çözünürlüğü araştırılmıştır.

2. Materyal ve Metot

2.1. Bor Üretim Atığının Temini ve Hazırlanması

Çalışmada kullanılan atık, tinkal cevherinden bor üretiminin yapıldığı Eskişehir Kırka Eti Bor tesislerinden temin edilmiştir. Bor ekstrakte edildikten sonra ekstraksiyon artığı olarak açığa çıkan ve atık depolama sahasında geniş bir alana depolanmış olan daha çok karbonat içerikli ve kil esaslı atığın sahayı temsil edebilecek şekilde alınabilmesi için önce depolama alanında otuz adet farklı örnekleme noktası tespit edildi. Daha sonra her bir örnekleme noktasından farklı derinliklerden eşit miktarlarda örnekler alındı. Toplanan örnekler temiz betondan yapılu düz bir alana dökülerek iyice karıştırılarak homojene edildi ve dörtleme yöntemiyle yaklaşık 150 kg temsili örnek alındı. Laboratuvarda önce oda sıcaklığında 15 gün süreyle ara ara karıştırılarak kurutuldu. Kurutulan örnekler bir bıçaklı öğütücüde (Spice Herb Grinder-IC-25B) öğütüldü ve bir etüvde $105^{\circ}C$ 'de 8 saat kurutuldu. Kuru örnekler elenerek -100 mesh tane boyutundaki fraksiyonu hazırlandı ve ağzı kapaklı pet kaplarda muhafaza edilerek deneylerde kullanıldı.

2.2. Termal Aktivasyon İşlemleri

Atığın termal aktivasyonu Nüve marka MF120 model kül fırınında, 600, 650, 700, 750 ve 800°C sıcaklıklarında ve 120, 180, 210 ve 240 dk farklı sürelerde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla, 105°C’de kurutulmuş belirli miktardaki atık bir porselen krozeze koyulmuş ve belirlenen aktivasyon sıcaklığında ve farklı sürelerde kavrulmuştur. Her işlem sonunda soğutulan örnekler tartılarak önce ağırlık değişimleri belirlenmiş ve bir öğütücüde oluşan topakların dağıtılması için öğütülmüştür. Kimyasal, mineralojik ve morfolojik olarak karakterize edilen her bir örnek ayrı ayrı liç işlemine tabi tutulmuş ve lityum liçi üzerine termal aktivasyon sıcaklığı ve süresinin etkisi incelenmiştir.

2.1. Liç Deneyleleri

Liç deneyleleri; çalkalamalı, erlen tutuculu ve sıcaklık kontrolü yapılabilen su banyosu (GFL-1083) içerisine yerleştirilmiş 250 ml hacmindeki kesikli reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde sabit tutularak lityum liç verimi üzerine temas süresi (15-180 dk arası) ve liç sıcaklığının (25, 50 ve 75°C) etkileri incelenmiştir. Bu amaçla; öncelikle arzu edilen sıvı/katı oranını sağlayacak miktardaki örnek alınarak 100 ml saf su içeren 250 ml’lik erlenlere ilave edilmiş, karışımlar farklı temas süreleri ve sıcaklıklarda ayrı ayrı çalkalanmıştır. Her bir liç işlemi sonunda karışımlar mavi bant filtre kağıdından süzölmüş ve süzöntülerde lityumla birlikte atıktan çözeltiliye geçen kalsiyum ve magnezyum analizleri yapılmıştır.

2.3. Analiz ve Ölçümler

Atık içermiş olduğu bileşenlerin belirlenmesi ve bu bileşenlerin hangi kristal yapıda olduğunun ortaya koyulması için kimyasal ve mineralojik analizlere tabi tutulmuştur. Kimyasal analizler için örnekler hem yaş yöntemle, hem de akredite olan Kanada’da bulunan ACME Analitik Laboratuvar Hizmetleri Ltd. Şti.’ye yaptırılmıştır. Yaş yöntem analiz için; 0.1 g örnek geliştirilen metoda göre 12 ml %65 HNO₃ + %35 HCl asitleri çözeltilisi 65 ml hacimli teflon (PTFE) çözümlerleştirme reaktörlerine koyulmuş ve reaktör CEM marka (Mark Xpres model) mikrodalga çözümlerleştirme cihazında %85 oranındaki güçle 180°C’ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta 30 dk bekletilerek eritiş tamamlanmıştır. İşlem sonunda teflon reaktöre 2 ml HF eklenip ardından asit çözeltilisi karışımı ile son hacim 50 ml’ye tamamlanmıştır. Analizler dört paralel örnekle yürütölmüş ve elde edilen sonuçların ortalaması alınarak kimyasal bileşimler belirlenmiştir. Her bir örnek Perkin Elmer AAnalyst800 model atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak elementel olarak analiz edilmiştir. Kimyasal bileşimler ayrıca Philips PW-2404 model dalga boyu dağılım X-Işını Floresans Spektrofotometre (XRF) cihazı

ile, mineralojik analizler ise Shimadzu XRD-6000 model X-Işını Difraktometresi (XRD) ile belirlenmiştir. Atığa uygulanacak termal aktivasyon şartlarını belirlemek ve termal aktivasyonlardaki değişimleri yorumlamak amacıyla atığa termogravimetrik (TG/DSC, TA Instruments SDT Q600 Simultane DSC) analiz uygulanmış atığın termal davranışı da incelenmiştir. Atık, termal aktivasyon ürünleri ve liç işlemler sonrası kalan katı bakiyelerin morfolojik özelliklerindeki değişimler SEM-EDX (Zeiss EVO MA10) analizleriyle, partikül boyutlarındaki değişimler ise mastersizer (MALVERN Nano ZS90) ile incelenmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

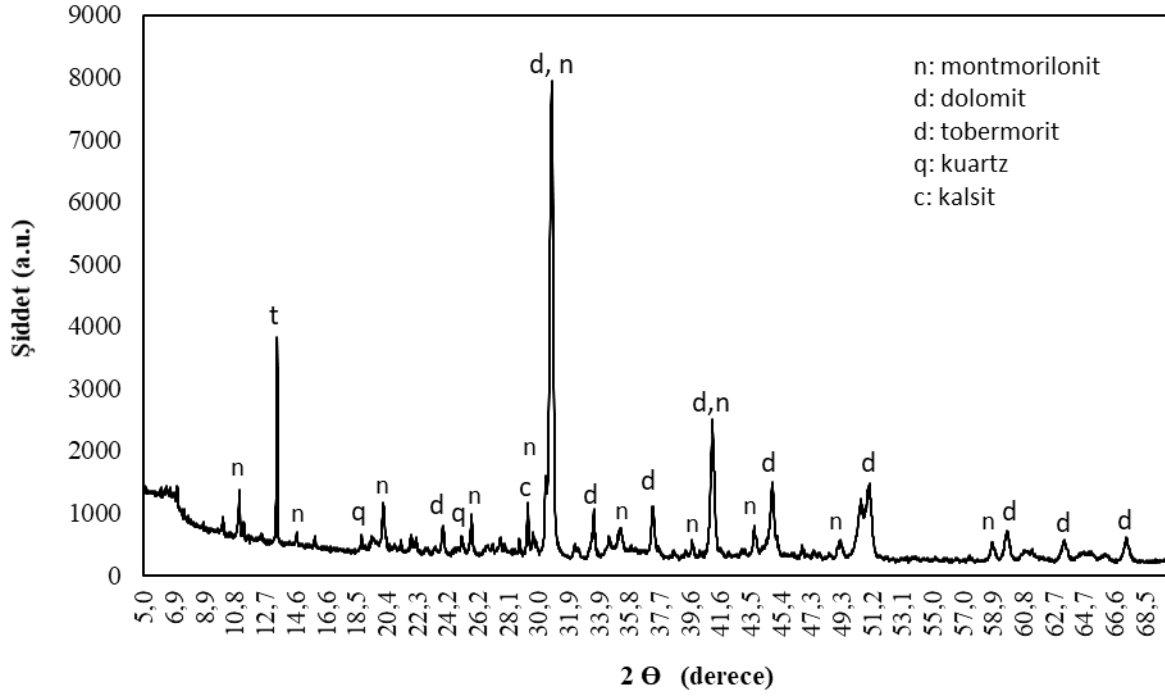
3.1. Atığın Özellikleri

Tablo 1 ve Şekil 1 sırasıyla çalışmada kullanılan bor üretim atığının kimyasal bileşimi ve mineralojik yapısına ait XRD desenini göstermektedir. Tablo 1'den görüldüğü gibi atık ana bileşen olarak kalsiyum, magnezyum, bor ve sodyumla birlikte minor bileşen olarak ekonomik değere sahip 1720 mg/kg oranında lityum içermektedir. XRF analiziyle de atığın % 11.2 B₂O₃, % 34.2 CaO, % 20.3 MgO, % 22.3 SiO₂, % 8.42 Na₂O, % 1.34 K₂O, % 1.96 Al₂O₃ ve % 0.23 Fe₂O₃ içerdiği belirlenmiştir.

Tablo 1. Bor atığının kimyasal bileşimi

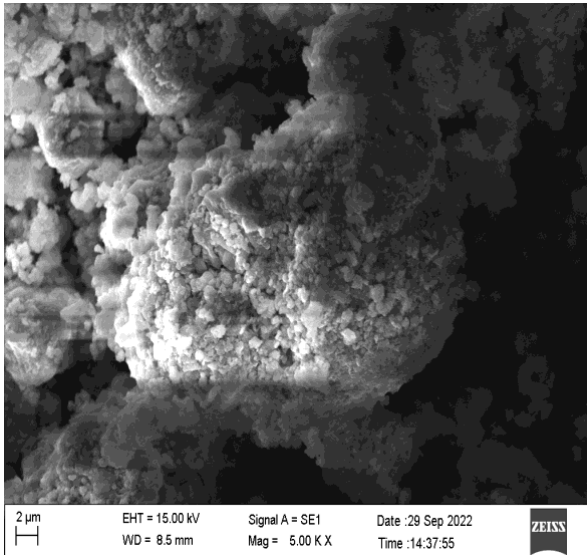
Ca	Mg	B	Na	Al	K	Fe	P	S	Li
%	%	%	%	%	%	%	%	%	mg/kg
11.86	8.70	3.49	3.092	0.42	0.37	0.16	0.002	0.12	1720

XRD analizi atığın başlıca dolomit, kalsit, montmorillonit, tobermorit ve kuvars minerallerini içerdiğini göstermektedir (Şekil 1). Dolomit ve montmorillonite ait olan 7500'in üzerindeki pik şiddeti bu iki kristalin yapıdaki ana bileşenler olduğunun önemli bir göstergesidir. Mineral fazdaki yoğunluk ve buna bağlı pik şiddetindeki yüksekliğin, yapıdaki bazı kristal yapıları minör bileşenlerin gürültü içinde baskılanmasına ve bu nedenle mineralojik tanımlanamamasına neden olduğu söylenebilir. Stishovite ve kuvars kristal yapıları atıkta silisli yapının varlığına işaret ederken, tobermorit ise montmorillonit/smektit grubu kil minerallerinin varlığını doğrulamaktadır (Şekil 1).

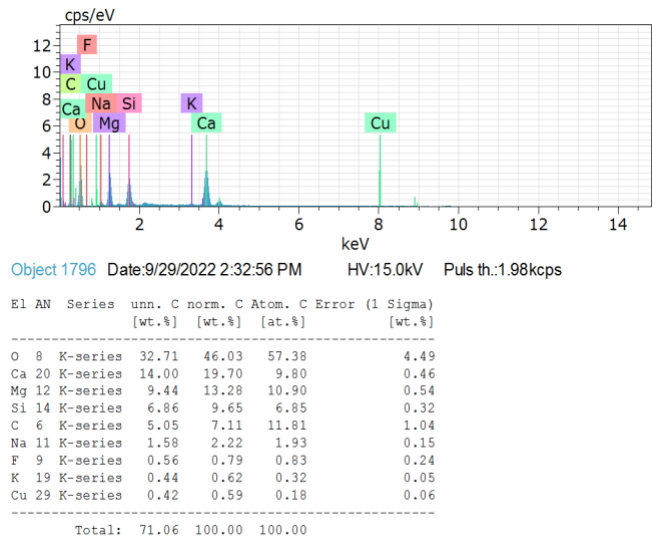


Şekil 1. Bor üretim atığının XRD deseni

SEM-EDX analizleri ile atığın morfolojik ve yüzeysel elementel bileşimi de incelenmiştir (Şekil 2 ve 3). SEM görüntüsü atığın pürüzlü bir yüzeye ve küresel tanecikli yapıya sahip olduğunu gösterirken, EDX analizleri atığın yüksek miktarda Ca, Mg, Si, O, C, K ve Na içerdiğini göstermektedir.



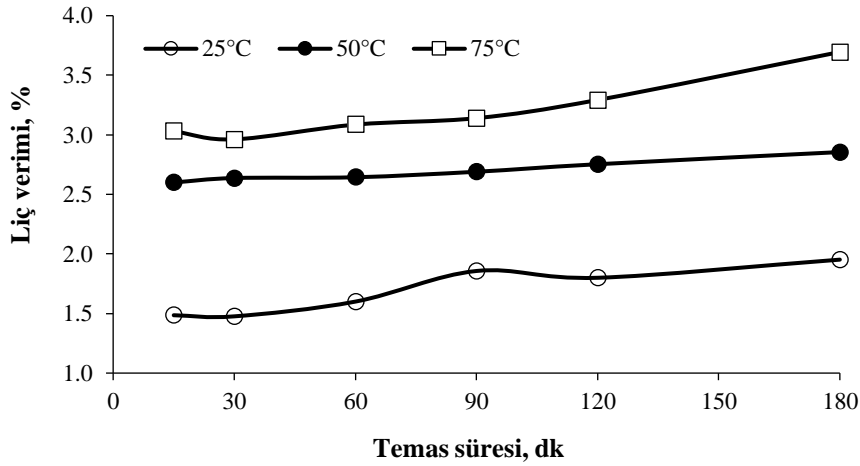
Şekil 2. Bor üretim atığının SEM görüntüsü



Şekil 3. Bor üretim atığının EDX analiz sonucu

3.1. Bor Atığından Lityum Liçi

Bor atığından lityumun atmosferik koşullar altında doğrudan su liçi ile ekonomik olarak ekstrakte edilip edilemeyeceğini belirlemek amacıyla, 25, 50 ve 75°C sıcaklıklarında temas süresine bağlı olarak liç deneyleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4'te verilmiştir. Kil yapısında hapsolmuş lityumun atıktan liç veriminin oldukça düşük olduğu, artan temas süresi ve liç sıcaklıklarının dahi liç verimini değiştiremediği tespit edilmiştir. 180 dk temas süresi ve 75°C sıcaklığa rağmen atıktaki lityumun yalnızca %3.7 gibi çok düşük bir kesri çözünebilmiştir. Killi ve kireçli yapı içerisinde minör bir bileşen olarak bulunan lityumun, özellikle kil tarafından sarmalanmış olması serbestleşmesinde önemli bir direnç oluşturduğu ve liç olmasına engel olduğu söylenebilir. Bu durum atıktan lityumun kazanılabilmesi için kil yapısının bozulmasının gerekli olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. Bor üretim atığından lityum liçinin sıcaklık ve temas süresine bağlı değişimi

3.2. Termal Aktivasyon ve Aktivasyon Ürünlerinden Lityum Liçi

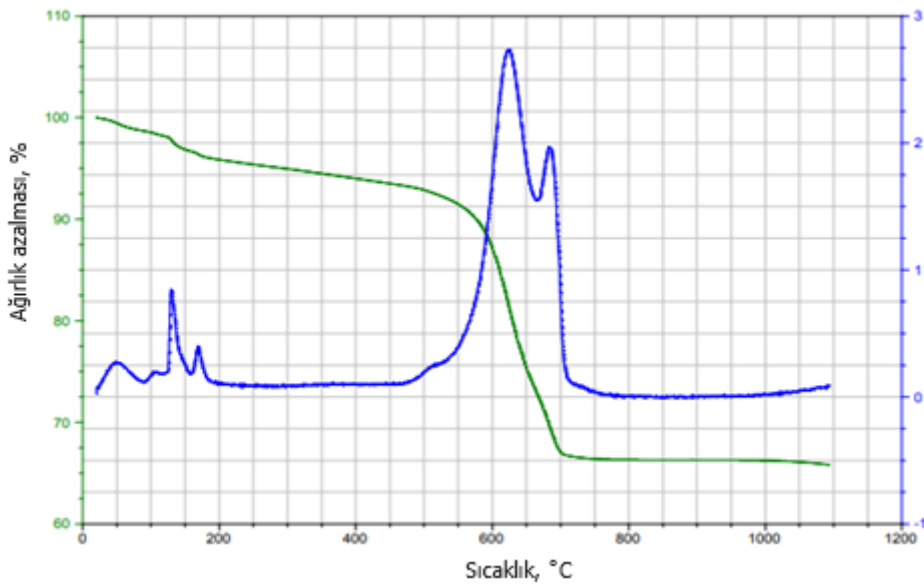
3.2.1. Termal aktivasyon

Liç proseslerinde değerli bileşenin yüksek oranda çözünürlüğünün sağlandığı en uygun teknik ve ekonomik şartların belirlenmesi son derece önemlidir. Özellikle proses maliyetini belirleyen çözücü türü ve derişimi, sıcaklık ve temas süresi gibi işletme parametrelerinin çevresel açıdan da uygun olması arzu edilir. Bu nedenle atmosferik şartlarda su liçiyle değerli bileşenlerin kazanımı hem ekonomik ve hem de çevresel açıdan en uygun yöntem olarak kabul edilir. Ancak yapılan denemelerde, atığın kilimsi yapısı nedeniyle lityumun serbestleşemediği ve bu nedenle atıktan

doğrudan su liçiyile lityum çözünürlüğünün çok düşük kaldığı tespit edilmiştir. Oysa atığın mineralojik bileşiminde kille birlikte karbonatlı bileşenlerin bulunması, kil yapısının uygun sıcaklıkta yürütülecek termal bir aktivasyonla bozulabileceğini göstermektedir. Bu durumu incelemek amacıyla atığa TGA/DSC analizi uygulanmış ve atığın termal davranışına bağlı olarak aktivasyon koşulları hakkında ön bilgiler elde edilmiştir.

Şekil 5 atığa ait TGA ve DSC eğrilerini göstermektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak 25-200°C ve 550-700°C sıcaklık aralıklarında önemli ağırlık kayıplarının olduğu görülmektedir. 200°C'ye kadar meydana gelen yaklaşık %4'lük ağırlık kaybının, yapıdaki nemin ve bağlı suyun uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. 550-700°C sıcaklık aralığında ise yaklaşık %24 oranında önemli ağırlık kaybının varlığı görülmektedir. Bu sıcaklıklar yapıdaki karbonatların parçalandığını gösterir (Duminuco ve ark., 1998). Atığın bileşimi dikkate alındığında meydana gelen yaklaşık %24'lük ağırlık kaybının, termal ayrışma yoluyla yapıdan ayrılan karbondioksitin kütlesine de karşılık geldiği hesaplanabilir. 700°C'nin üzerinde ise kütlenin sabit kaldığı ve ağırlık kayıplarının olmadığı görülmektedir. Bu durum mevcut sıcaklık aralığında dolomit ve kalsitin termal olarak ayrıştığını ve 700°C'de termal dönüşümlerin tamamlandığını ifade etmektedir.

Şekil 5'teki DSC eğrisi, düşük sıcaklıklarda dehidroksilasyonun ve yüksek sıcaklıklarda kalsinasyonun endotermik reaksiyonlarının olduğunu ve yüksek sıcaklıktaki fazların kristalleşmesi nedeniyle yaklaşık 700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda çeşitli ekzotermik reaksiyonların meydana geldiğini göstermektedir. 625°C'de gözlenen yüksek yoğunluklu ekzotermal pikin ve 665°C'de gözlenen endotermal pikin ana dolomit ve kalsit fazlarının ayrışması ve baskın montisellit (CaMgSiO₄) kristal yapılı fazların oluşumu ile ilişkilidir.



Şekil 5. Bor üretim atığının TGA ve DSC eğrileri

Termal aktivasyon işlemleri yüksek enerji gerektiren maliyetli proseslerdir. Maliyet açısından termal aktivasyonun tamamlandığı süreyi optimize etmek çok önemlidir. Bu nedenle çalışmada atıklara her sıcaklık için farklı zamanlarda termal aktivasyon işlemi uygulanmış, kütle ve liç veriminde herhangi bir değişimin olmadığı zaman aktivasyonun tamamlandığı an olarak kabul edilmiştir. Yapılan çalışmalarda 120 dakikadan daha uzun süre aktive edilen ürünlerden çözünmüş lityum miktarının değişmediği belirlenmiştir. Bu nedenle lityum çözünürlüğünde 120 dk termal aktivasyona tabi tutulmuş örneklerle deneyler yapılmıştır. Farklı sıcaklık ve sürelerde aktive edilen numunelerdeki ağırlık kayıpları ve 120 dk süreyle aktive edilen örneklerin lityum içerikleri Tablo 2'de verilmiştir. Termal aktivasyonda sıcaklık artışına bağlı olarak %32.7'ye varan oranlarda ağırlık azalmaları meydana gelmiştir. Ağırlık azalmalarının 700°C'den hemen hemen değişmemesi yine termal dönüşümlerin tamamlandığını göstermektedir. Bu değişimler atığın termal bozunma eğrisindeki (TGA) 700°C'den sonra değişmeyen kütsel azalmalarla da uyumludur (Şekil 5).

Tablo 2. Termal aktivasyondaki ağırlık azalmaları ve lityum içerikleri

Temas süresi, dk	Ağırlık kaybı, %				
	600°C	650°C	700°C	750°C	800°C
120	20.82	27.65	31.68	32.16	32.27
180	22.58	27.96	31.85	32.2	32.44
210	22.71	28.19	32.70	32.29	32.45
240	22.79	28.42	32.70	32.44	32.62
Li içeriği, mg/kg	2096	2217	2303	2318	2342

Termal aktivasyon ile yapının nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla her aktivasyon ürünü XRD analizine tabi tutularak mineral fazındaki değişimler incelenmiştir. Şekil 6 her bir termal ürünün ve ham atığın XRD kırınım desenini göstermektedir. Örneklerin XRD kırınım desenleri, ham atıkta baskın olan dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), kalsit (CaCO_3), montmorillonit ve kuvars (SiO_2) kristal yapılarının 600°C'ye kadar pek değişmediğini, fakat yükselen sıcaklıkla birlikte Eşitlik 1'e göre ayrışıp azalmaya başladığını göstermektedir.

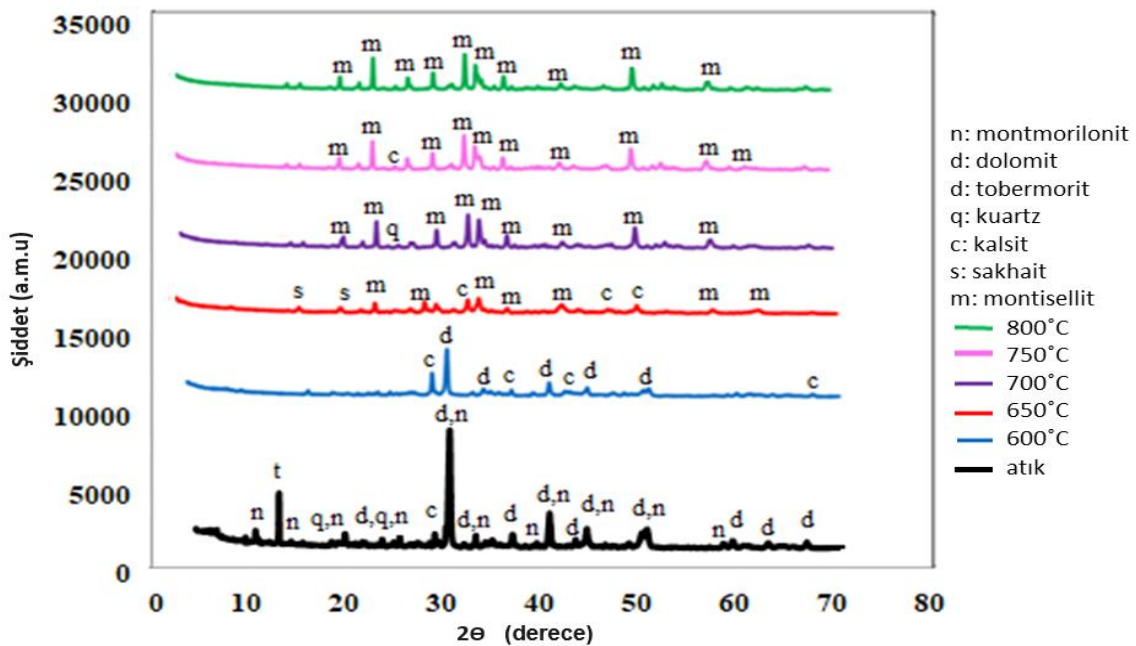


650°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, termal aktivasyonun etkisiyle karbonatlar ayrışmaya başlar ve sonunda oksitlerine dönüşürken açığa çıkan CO_2 yapıdan uzaklaşır. Bu işlemin 700°C'de çok etkili olduğu görülmektedir (Şekil 6). Sıcaklık arttıkça alkali oksitler asidik bileşenlerle reaksiyona girmekte ve sonunda kil yapısı yok olmaktadır. Bu durum XRD desenlerinden mevcut fazların 650°C'den itibaren olivin grubu Ca-Mg silikat bileşiği olan montisellit (CaMgSiO_4)

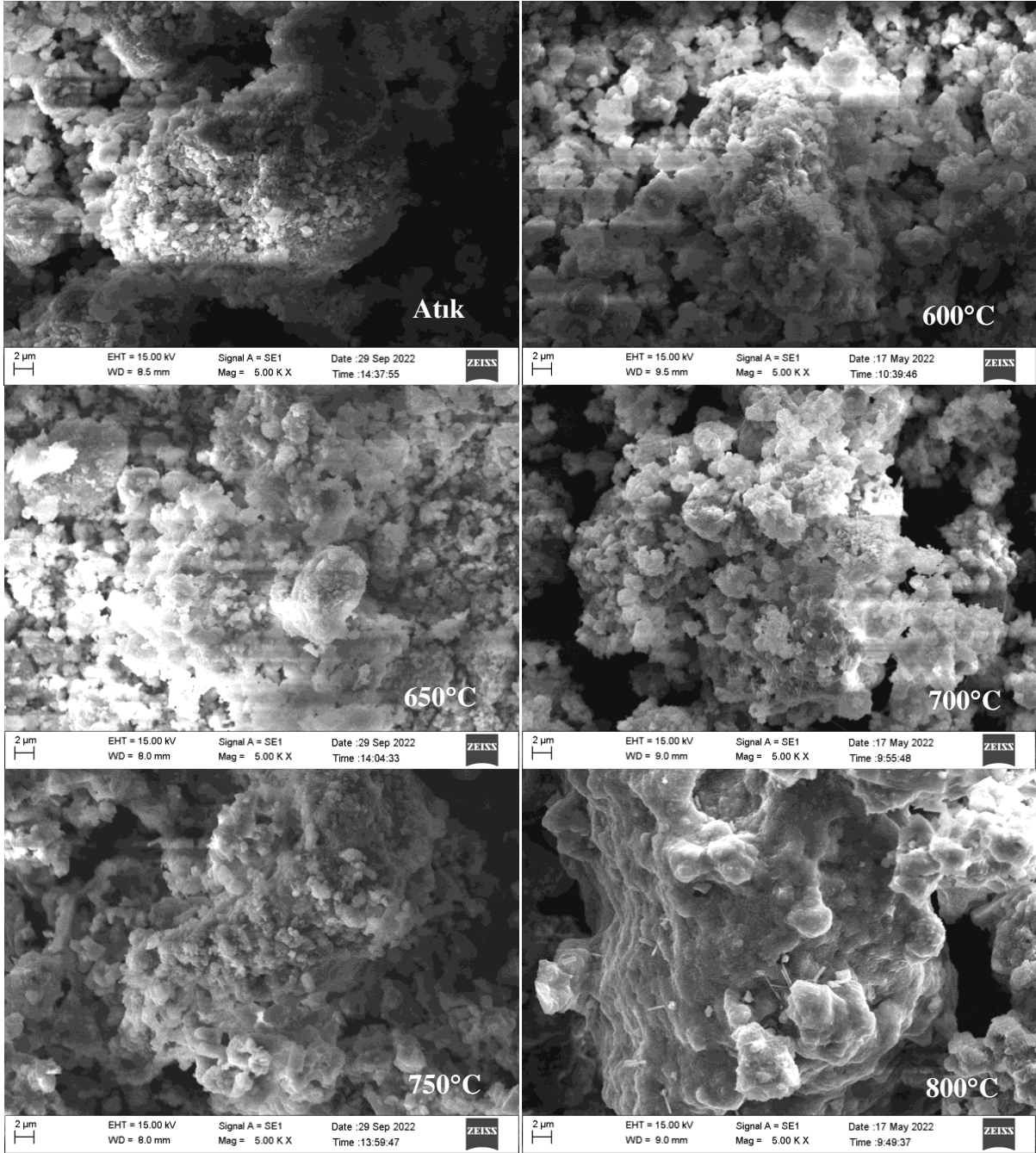
minerallerine dönüşmeye başladığıyla kendini göstermektedir. Bu değişim dolomitin azalmasını da açıklamaktadır. Dolomitin 700°C'nin üzerinde tamamen kaybolmasıyla kilin de yapısal yok olduğu görülmektedir (Şekil 6). 800°C'de mineral faz olarak yalnızca montisellit mevcuttur. Montisellit, killi yapıdaki CaO ve/veya MgO'nun silika ile ısının etkisiyle reaksiyonundan oluşmuştur (Eşitlik 2). Bu oluşum alkali oksitler-kuvars ara yüzeyinde 650-700°C sıcaklık aralığında başlayıp 800°C'de tamamlanmıştır. Benzer sonuçlar aynı yaklaşımla boksit içerikli kil mineralinin 300-900°C aralığında termal aktivasyonu ile lityumun H₂SO₄ liçi ile kazanımının incelendiği bir araştırmada da rapor edilmiştir. Gu ve ark. (2020) tarafından yapılan çalışmada kil yapısının önce dehidratasyonla bozunmaya başladığı, sıcaklık artışıyla lityum çözünürlüğünün 600°C'ye kadar hızla arttığı, ancak 700°C'nin üzerinde çözümlerin azaldığı ifade edilmiştir. Killi yapıların genellikle termal aktivasyonla yaklaşık 700°C'nin üzerinde bozunduğu ve kili oluşturan yapıların oksitlerine dönüştüğü değişik çalışmalarda da ortaya koyulmuştur (Lee ve ark., 2016; Gu ve ark., 2020; Zhu ve ark., 2021).



Uygulanan termal aktivasyona bağlı olarak elde edilen her bir termal ürünün morfolojik özellikleri SEM analizi ile de incelenmiştir. Şekil 7'de her bir örneğe ait verilen SEM görüntüleri, kalsine ürünlerin gözenekli ve pürüzlü yapısının 700°C'ye kadar pek değişmediğini, ancak 750°C'den itibaren gözeneklerin kapanmaya başladığını, 800°C'de ise yüzeysel erimelerin olduğu ve gözeneklerin önemli oranda kapandığını göstermektedir.



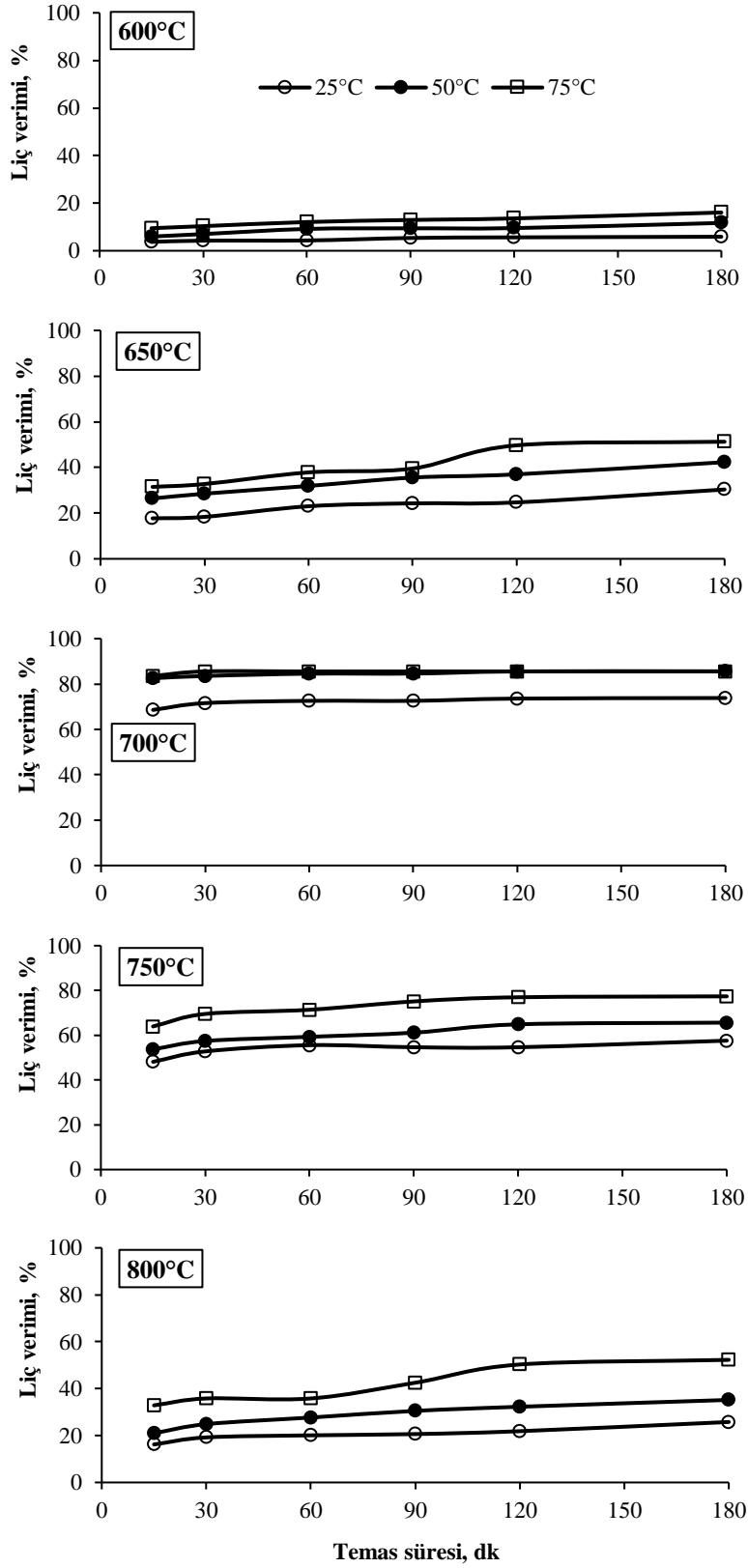
Şekil 6. Bor üretim atığı ve farklı sıcaklıklarda elde edilen termal ürünlerinin XRD deseni



Şekil 7. Bor üretim atığı ve termal aktivasyon ürünlerinin SEM görüntüleri

3.2.2. Termal aktivasyon ürünlerinden lityum liçi

600-800°C arasındaki farklı sıcaklıklarda aktive edilen örneklerden lityumun suyla liçi kesikli sistemde, sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde sabit tutularak farklı temas sürelerinde (15-180 dk) ve liç sıcaklıklarında (25, 50 ve 75°C) ayrı ayrı incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 8'de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi, en düşük liç verimleri 600°C'de kalsine edilen örnekten elde edilmiştir. Örnekteki lityum en yüksek liç sıcaklığı olan 75°C ve en uzun temas süresi olan 180 dk sonunda bile en fazla %16 oranında liç olmuştur. Bu sıcaklıkta dolomit ve kalsitin varlığı, killi yapının tam



Şekil 8. Termal aktivasyon ürünlerinden lityum liçi üzerine temas süresi ve liç sıcaklığının etkisi

ayırışmadığı XRD analizleriyle tespit edilmiştir (Şekil 6). Bu durum ve elde edilen düşük liç verimleri yapıdaki lityumun serbestleşemediğini göstermektedir. Yapıdaki kalsit ve dolomitin 650°C sıcaklıkta ayırışmaya başlamasıyla birlikte liç veriminin %51'e, termal dönüşümlerin hemen hemen tamamlandığı 700°C'de ise %85'e yükseldiği görülmektedir. Benzer sonuçlar boksit içerikli killerden lityumun kazanıldığı çalışmada da rapor edilmiştir (Gu ve ark., 2020). XRD kırınım desenlerinden (Şekil 6) ve SEM görüntülerinden (Şekil 7) de görülebileceği gibi, tüm reaksiyonların 700°C'de tamamlanması ve bu sıcaklıkta partikül yüzeylerinin oldukça pürüzlü ve gözenekli bir yapıya sahip olması, lityumun 30 dk gibi daha kısa bir sürede serbest kalmasına ve çözünmesine neden olmuştur.

700°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise lityum liç verimlerinin tekrar düşmeye başladığı görülmektedir (Şekil 8). 750°C'de aktive edilen örnekten lityum liç oranı %77'ye (75°C ve 180 dk sonunda) düşerken, 800°C'de %52'ye (75°C ve 180 dk sonunda) düşmüştür. Bu durum, Şekil 7'deki SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi, artan sıcaklığa bağlı olarak yüzeylerde meydana gelen kısmi erimelerle gözenekli yüzeylerin kapanması ve bu sayede çözünmeye maruz kalan yüzey alanının da azalmasıyla açıklanabilir. Yüzeysel erimeler yapı içerisinde yer alan lityumun tekrar hapsedilmesine neden olmuştur.

Termal aktivasyonda, karbonatların ısıl ayrışması sırasında karbondioksitin yarattığı parçacık içi basınçla yapısal parçalanma ve tane boyutunda küçülmenin meydana geldiği belirlenmiştir (Tablo 3). Ancak 750°C'den sonra tane boyutu tekrar artmaya başlamıştır. Tane boyutundaki bu artışlar, yüksek sıcaklıklarda parçacık yüzeylerinde meydana gelen erimeye bağlanabilir. Bu erimeler gözeneklerin kapanmasına, lityumun yapı içerisinde yeniden hapsedilmesine ve heterojen çözünme veriminin azalmasına neden olmuştur. Minerallerin camsı geçiş sıcaklıklarına yaklaşması sonucu çözünmeye maruz kalan yüzey alanının azalması ve tane boyutunun artması, yüksek sıcaklıklarda liç veriminin düşmesine neden olmuştur. Şekil 7'de verilen örneklerin SEM görüntüleri de bu sonucu doğrulamaktadır.

Tablo 3. Atık ve termal aktivasyon ürünlerinin partikül boyut dağılımları

Örnek	d0.10, µm	d0.50, µm	d0.90, µm
Atık	4.505	29.215	113.362
600°C	1.470	17.311	67,070
650°C	5.704	14.908	60.140
700°C	4.167	12.644	58.960
750°C	11.037	20.467	64.017
800°C	12.574	44.579	125.233

Sonuç olarak; bor üretim atığından doğrudan su liçiyile çözünürleştirilemeyen lityumun, atığın 700°C’de 120 dk süreyle doğrudan termal aktivasyonu, 50°C’de su liçiyile 30 dk sonunda %85 oranında ekstrakte edilebildiği tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürde kavurma-liç yöntemiyle aynı atıktan ve kil içerikli minerallerden lityumun ekstrakte edilmeye çalışıldığı çalışmaların sonuçlarıyla (Tablo 4) kıyaslandığında, lityum liç veriminin doğrudan termal aktivasyon su liçi çalışmalarında elde edilen %85-89.61 oranındaki liç verimleriyle hemen hemen aynı olduğu tespit edilmiştir. Tablo 4’ten de görüldüğü gibi, hemen hemen tüm kavurma işlemlerinde kil yapısını bozmak amacıyla atığa değişen oranlarda CaCl₂, CaCO₃, CaSO₄, NaCl ve H₂SO₄ gibi kimyasallar eklenmiş ve daha yüksek sıcaklıklarda kavurma işlemleri uygulanmıştır. Atığa ilave edilen kimyasallar nedeniyle de atıkta en düşük %50 oranında bir seyrelmenin meydana geldiği de görülmektedir. Bu durumda her ne kadar yüksek lityum liç verimleri elde edilse de, seyrelme etkisiyle daha düşük derişimli lityum liç çözeltileri elde edilmiş olacaktır. Bu durum aslında lityumun

Tablo 4. Elde edilen sonuçların aynı atıkla yapılan çalışmaların sonuçlarıyla kıyaslanması

Aktivasyon reaktifi	Karışım oranı	Sıcaklık, °C	Aktivasyon süresi, dk	Liç reaktifi	Li liç verimi,	Referans
-	-	700	120	Su	%85	<i>Bu çalışma</i>
Atık+CaCl ₂ +NaCl	1/0.3/0.2	950	60	Su	%85	Ertan, 2020
Atık+NaCl+CaCl ₂	1/0.6/0.4	900	60	0.4 M H ₂ SO ₄	%89.61	Şensöz & Sayın, 2023
Atık+H ₂ SO ₄	1/180	750	60	Su	%85.7	Obut ve ark., 2022
Atık+CaCO ₃ +CaSO ₄		1100	120	Su	%87	Lee ve ark., 2016
Atık +CaCO ₃ +CaSO ₄	10/6/6	800 850 900	30	Su	%66 %62 %64	Ulusoy ve Gülmez, 2016
Atık+CaCO ₃ +CaSO ₄ +NaCl	10/4/4/4	800 850 900	30	Su	%81 %83 %82	Ulusoy ve Gülmez, 2016
Boraks kili kavurma	-	500-600		H ₂ SO ₄	%73.61	Gu ve ark., 2020
Lepidolit kavurma	-	800	14 saat	HCl	%88	Nogueira ve ark., 2014
Lepidolit+CaCl ₂	4/3	900	40	Su	%95	Liu ve ark., 2021
Lepidolit+NaCl+CaCl ₂	1/0.2/0.3	750	45	Su	%93	Zhang ve ark., 2020
Lepidolit+K ₂ SO ₄ +KOH	1/1/1.5	900	120	Su	%93	Su ve ark., 2020
Lepidolit+K ₂ SO ₄ +CaSO ₄	1/0.2/0.25	900	60	H ₂ SO ₄	%95	Zhou ve Wen, 2014
α-Spodümen+Na ₂ SO ₄	1/0.7	1000	60	Su	%94	Qui ve ark., 2022
α-Spodümen+Na ₂ CO ₃	1/2	400	60	Su	%86	Rosales ve ark., 2019
α-Spodümen+Na ₂ CO ₃	1/1	850	60	H ₂ SO ₄	%100	Lee, 2018
α-Spodümen+CaCl ₂	1/2	1000	60	Su	%85	Fosu ve ark., 2022
α-Spodümen+HF+H ₂ SO ₄	1/3/2	100	180	H ₂ SO ₄	%96	Feng ve ark., 2018

çözüldüğü kazanımında bir dezavantaj oluşturacaktır. Ayrıca, uygulanan sıcaklıkların da daha yüksek olduğu görülmektedir. Gerek yüksek enerji gerekliliği ve gerekse de ilave edilen kimyasal katkıların getireceği ek maliyetler nedeniyle mevcut prosesler direkt termal aktivasyon prosesine göre oldukça pahalı prosesler olacaktır. Bu nedenlerle karbonat içerikli ve kil yapılı bor üretim atıklarının doğrudan termal aktivasyonu ile lityumun su liçinin şu ana kadar geliştirilen proseslere göre daha avantajlı olacağı söylenebilir.

4. Sonuçlar ve Öneriler

Termal olarak aktifleştirilmiş bor üretim atıklarından lityumun su liçiyle kazanımının araştırıldığı bu çalışmada; yüksek karbonat içerikli ve kil esaslı bor üretim atığının 700°C’de 120 dk doğrudan termal aktivasyonu ile yapıdaki kalsit ve dolomitten oluşan karbonatların bozunarak oksitlerine dönüştüğü ve oluşan alkali oksitlerin de kille reaksiyona girerek kil yapısını bozduğu tespit edilmiştir. Aktivasyonda yapı içerisindeki bileşenlerin termokimyasal reaksiyonlarının sonucunda killi yapı içerisine hapsolmuş lityumun serbestleştiği ve 30 dk gibi kısa bir sürede su ile %85 oranında liç olduğu belirlenmiştir. Kayda değer miktarda lityum içeriğine sahip bor üretim atıklarından lityumun çözünerek geri kazanımı açısından, geliştirilen termal aktivasyon prosesi ve su liçinin; var olan proseslere göre ilave kimyasala gerek duyulmaması, daha çevre dostu bir proses olması ve daha düşük sıcaklıklarda yürütülmesi nedenleriyle daha avantajlı olduğu ortaya koyulmuştur.

Teşekkür

Bu çalışma, Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (FÜBAP) tarafından MF.19.35 protokol numaralı proje ile desteklenmiştir. Katkılarından dolayı FÜBAP’a teşekkür ederiz.

Yazarların Katkısı

Tüm yazarlar çalışmaya eşit katkıda bulunmuştur.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- Abouzeid, A.-Z. M. (2008). Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview. *International Journal of Mineral Processing*, 85(4), 59–84. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2007.09.001>
- Anik Hasan, Md., Hossain, R., & Sahajwalla, V. (2023). Critical metals (Lithium and Zinc) recovery from battery waste, ores, brine, and steel dust: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 178, 976–994. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.08.069>
- Bae, H., & Kim, Y. (2021). Technologies of lithium recycling from waste lithium ion batteries: a review. *Materials Advances*, 2(10), 3234–3250. <https://doi.org/10.1039/D1MA00216C>
- Barbosa, L. I., González, J. A., & Ruiz, M. del C. (2015). Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride. *Thermochimica Acta*, 605, 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.02.009>
- 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. <https://doi.org/10.1002/cben.201700011>
- Cabeza, L. F., Gutierrez, A., Barreneche, C., Ushak, S., Fernández, Á. G., Inés Fernández, A., & Grágeda, M. (2015). Lithium in thermal energy storage: A state-of-the-art review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 42, 1106–1112. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.096>
- Celep, O., Yazıcı, E. Y., & Deveci, H. (2022). Cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 61(2), 105–120. <https://doi.org/10.30797/madencilik.1010286>
- Crocker, L. & Lien, R. H. (1987). *Lithium and its recovery from low-grade nevada clays*.
- Duminuco, P., Messiga, B., & Riccardi, M. P. (1998). Firing process of natural clays. Some microtextures and related phase compositions. *Thermochimica Acta*, 321(1–2), 185–190. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(98\)00458-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(98)00458-4)
- Ertan, B. (2020). Chlorination roasting process for extraction of valuable metals in boron clays. *Pamukkale University Journal of Engineering Sciences*, 26(7), 1267–1272. <https://doi.org/10.5505/pajes.2019.90836>
- Feng Y.L, Fu X.R, Liu Y. (2018). Study on preparation of lithium carbonate from lithium mica, *Light Metal* (4) 19–19, 23.
- Flexer, V., Baspineiro, C. F., & Galli, C. I. (2018). Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Science of The Total Environment*, 639, 1188–1204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.223>
- Fosu, A. Y., Kanari, N., Bartier, D., Vaughan, J., & Chagnes, A. (2022). Novel extraction route of lithium from α -spodumene by dry chlorination. *RSC Advances*, 12(33), 21468–21481. <https://doi.org/10.1039/D2RA03233C>
- Grasso, M. L., González, J. A., & Gennari, F. C. (2022). Lithium extraction from β -LiAlSi₂O₆ using Na₂CO₃ through thermal reaction. *Minerals Engineering*, 176, 107349. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107349>
- Gu, H., Guo, T., Wen, H., Luo, C., Cui, Y., Du, S., & Wang, N. (2020). Leaching efficiency of sulfuric acid on selective lithium leachability from bauxitic claystone. *Minerals Engineering*, 145, 106076. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106076>
- Guo, X., Zhang, J., & Tian, Q. (2021). Modeling the potential impact of future lithium recycling on lithium demand in China: A dynamic SFA approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 137, 110461. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110461>
- Hariharan, S., Werner, M., Hänchen, M., Zingaretti, D., Baciocchi, R., & Mazzotti, M. (2014). Dissolution Kinetics of Thermally Activated Serpentine for Mineralization at Flue Gas Conditions. *Energy Procedia*, 63, 5887–5891. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.622>
- Kavanagh, L., Keohane, J., Garcia Cabellos, G., Lloyd, A., & Cleary, J. (2018). Global Lithium Sources— Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review. *Resources*, 7(3), 57. <https://doi.org/10.3390/resources7030057>
- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48, 55–69. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2012.05.006>

- Lee, W.-J., Yoon, S., Chon, C.-M., Heo, C.-H., Lee, G.-J., Lee, B.-H., & Murat, C. (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. <https://doi.org/10.9727/jmsk.2016.29.4.167>
- Lee, S. (2018). Extraction of lithium from spodumene by alkali fusion (Doctoral dissertation, Department of Energy Systems Engineering, *The Graduate School, Seoul National University*).
- Li, H., Eksteen, J., & Kuang, G. (2019). Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives – A review. *Hydrometallurgy*, 189, 105129. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105129>
- Liu L, Liu L, Zhang L, Wang W, Liu HZ, Cao YH. (2021). Research on recovery of lithium from lepidolite concentrate by chlorination roasting and water leaching. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)* (2), pp. 72-76.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.09.016>
- 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. In *Hydrometallurgy* (Vol. 150, pp. 192–208). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>
- Nogueira, C., Margarido, F., Vieceli, N., Durão, F., & Guimarães, C. (2014). Comparison of processes for lithium recovery from lepidolite by H₂SO₄ digestion or HCl leaching. In *MMME'14-International Conference on Mining, Material and Metallurgical Engineering* (pp. 72-1).
- Obut, A., Aktosun, Z., Girgin, İ., Devenci, H., & Yörükoğlu, A. (2022). Characterization and treatment of clayey waste using a sulfuric acid roasting-water leaching process for the extraction of lithium. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. <https://doi.org/10.37190/ppmp/149635>
- Qiu, S., Sun, T., Zhu, Y., Liu, C., & Yu, J. (2022a). Direct Preparation of Water-Soluble Lithium Salts from α -Spodumene by Roasting with Different Sulfates. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62(1), 685-697
- Rosales, G. D., Resentera, A. C. J., Gonzalez, J. A., Wuilloud, R. G., & Rodriguez, M. H. (2019). Efficient extraction of lithium from β -spodumene by direct roasting with NaF and leaching. *Chemical Engineering Research and Design*, 150, 320–326. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.08.009>
- Su, H., Ju, J., Zhang, J., Yi, A., Lei, Z., Wang, L. & Qi, T. (2020). Lithium recovery from lepidolite roasted with potassium compounds. *Minerals Engineering*, 145, 106087.
- Şensöz, H., & Sayın, Z. E. (2023). Recovery of lithium from solid waste clays of Emet colemanite beneficiation plant by roasting and acid leaching method. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*.
- Swain, B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>
- Wen, H., Luo, C., Du, S., Yu, W., Gu, H., Ling, K., Cui, Y., Li, Y., & Yang, J. (2020). Carbonate-hosted clay-type lithium deposit and its prospecting significance. *Chinese Science Bulletin*, 65(1), 53–59. <https://doi.org/10.1360/TB-2019-0179>
- Zhang, X., Aldahri, T., Tan, X., Liu, W., Zhang, L., & Tang, S. (2020). Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 147, 107777. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107777>
- Zhang, Y., Hu, Y., Wang, L., & Sun, W. (2019). Systematic review of lithium extraction from salt-lake brines via precipitation approaches. *Minerals Engineering*, 139, 105868. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105868>
- Zhou, J., & Wen, X. (2014). Extraction of lithium from lepidolite by sulfate process. *Inorganic Salt Industry*, 46(3), 41-44.
- Zhu, L., Gu, H., Wen, H., & Yang, Y. (2021). Lithium extraction from clay-type lithium resource using ferric sulfate solutions via an ion-exchange leaching process. *Hydrometallurgy*, 206, 105759. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105759>