



Araştırma Makalesi /Research Article

Bor Cevher Atıklarından Rubidyumun Seçimli Yöntemlerle Kazanımı

Recovery of Rubidium from Boron Ore Wastes by Selective Methods

Aysegül Yücel^{1*}, Musa Sarıkaya²

¹ İskenderun Teknik Üniversitesi, İskenderun MYO, Çevre Koruma Teknolojileri, aysegul.yucel@iste.edu.tr

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7069-7518>

² İnönü Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği, musa.sarikaya@inonu.edu.tr

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4942-4472>

MAKALE BİLGİLERİ

Makale Geçmişi:

Geliş 25 Mart 2025
Revizyon 16 Nisan 2025
Kabul 22 Mayıs 2025
Online 30 Haziran 2025

Anahtar Kelimeler:

Bor cevher atığı, Rubidyum,
Lityum, Kavrurma, Su liçi.

ÖZ

Rubidyumun kimyasal ve optoelektronik özelliklerden dolayı biyomedikalden kuantum hesaplamalarına, kuantum ısı motorlarından havacılığa kadar yaygın alanlarda kullanımları araştırılmaktadır. Hatta konumlama uydularında kullanılacak atom saatlerinde de rubidyum atomu kullanılmaktadır. Rubidyumun mineral yatağının bulunmamasına rağmen lityum kaynaklarında birlikte bulunmaktadır. Çalışma kapsamında Eti Maden İşletmeleri Eskişehir Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'ne ait atık havuzundan temin edilen bor cevher atığında yapılan XRF analizinde 135,9 ppm rubidyum içeriği tespit edilmiştir. Bor cevher atığından seçimli yöntem kullanarak rubidyum elde edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çalışma kavrurma (i), lityumu karbonat formunda ayırma (ii) ve son olarak ise rubidyumu kazanılması (iii) olarak üç aşamada tamamlanmıştır. Bor cevher atığında bulunan 135,9 ppm rubidyumun yaklaşık %1,5 oranında çözeltiye alınması mümkün olmuştur.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 March 2025
Received in revised form 16 April 2025
Accepted 22 May 2025
Available online 30 June

Keywords:

Boron ore waste, Rubidium,
Lithium, Roasting, Water leaching

ABSTRACT

Due to rubidium's chemical and optoelectronic properties, its usage in widespread areas ranging from biomedicine to quantum calculations, from quantum heat engines to aviation, is being investigated. Even the rubidium atom is used in atomic clocks to be used in positioning satellites. Although rubidium does not have a mineral deposit, it is found together in lithium sources. Within the scope of the study, 135.9 ppm rubidium content was determined in the XRF analysis performed on boron ore waste obtained from the waste pool belonging to Eti Mining Operations Eskişehir Kırka Boron Operations Directorate. Rubidium was attempted to be obtained from boron ore waste using a selective method. For this purpose, the study was completed in three stages: roasting (i), separating lithium in carbonate form (ii), and finally recovering rubidium (iii). It was possible to take approximately 1.5% of the 135.9 ppm rubidium found in the boron ore waste into solution.

DOI: 10.24012/dumf.1664981

* Sorumlu Yazar

Giriş

Lityumun lepidolitten elde edilmesinde kullanılan başlıca yöntemler şunlardır; sülfatla kavrurma yöntemi [1], [2], [3], klorla kavrurma yöntemi [4], [5], [6], termal aktivasyon yöntemi [7], HF (hidroflorik asit) yöntemi [8], [9], [10] ve alkali otoklavlama yöntemidir [11], [12]. Sülfatla kavrurma yöntemi, klorla kavrurma yöntemi, termal aktivasyon yöntemi ve HF yöntemi literatürde çeşitli araştırmacılar tarafından

detaylı olarak incelenmiştir. Ancak, HF yönteminde yüksek miktarda florür iyonun kullanılması proses zorluklarına ve çevre kirliliğine yol açabileceği göz önünde bulundurulmalıdır [8]. Alkali otoklavlama yöntemi ise yüksek basınçlı ekipmanların kullanımı ve alkali tüketimi gibi çevresel sorunlarla karşılaşabilir ve ekonomik açıdan laboratuvar ölçekli çalışmalar dışında avantaj sağlamayabilir. Klorla kavrurma yöntemi ise yüksek korozyona direnç gösteren ekipmanlara ihtiyaç duyduğu için ekonomik açıdan

tercih edilmeyebilir [13], [14]. Bu nedenle, kavurma yöntemi, enerji tüketimi bakımından dezavantajlı olmasına[7] rağmen, lityumun lepidolitten elde edilmesinde en yaygın kullanılan yöntemdir. Lityum kazanımının yan ürünü olan rubidyum için ise bu yöntemlerden biri veya birkaçının birleştirilerek verimli kazanım yöntemleri araştırılmaktadır.

Zhou vd. (2015), çalışmalarında kaolin kil atıklarından rubidyum kazanımını hedeflemişlerdir. Bu amaçla, iki farklı yöntem uygulamışlardır. Bunlardan biri doğrudan asit yıkama ve diğeri ise klorla kavurma- su liçi yöntemlerinin birleşmesidir. HCl asidi ile yapılan doğrudan yıkama işlemi sonucunda maksimum rubidyum ekstraksiyon verimi %30,6 iken, H₂SO₄ asidi kullanımıyla bu verim %95,5'e yükselmiştir. Ancak, bu yöntemlerin pratik uygulanabilirliği ve maliyet açısından uygunluğu konusunda bazı sınırlamalar olduğunu belirtmişlerdir. Klorla kavurma- su liçi işlemi ise belirlenen parametreler (kavurma sıcaklığı, liç süresi, katı/sıvı oranı vb.) doğrultusunda en yüksek rubidyum verimini %93,4 olarak sağlamıştır. Bu sonuçlar, deney koşullarının 900°C sıcaklıkta ve 30 dakika süreyle uygulandığı, kaolin kil atık /CaCl₂/NaCl kütle oranının ise 1,0:0,3:0,2 olduğu kavurma işlemi ile elde edilmiştir [15].

Ertan ve Erdoğan (2016) çalışmalarında, bor kilinden rubidyum elde etmeyi amaçlamışlardır. Bu amaçla, taç eterlerle solvent ekstraksiyonu yöntemini kullanmışlardır. İlk olarak, bor kiline 2 saat boyunca 1 M H₂SO₄ işlemi uygulanmış ve ardından katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. İkinci aşamada, rubidyum, nitrobenzen içinde bulunan 18-Crown-6 (0,1 M) ile pikrik asitten ekstrakte edilmiş ve organik faz 2 M HCl ile ayrılmıştır. Bu süreç sonucunda en yüksek rubidyum ekstraksiyon verimi %89,52 olarak elde edilmiştir [16].

Vieceli vd. (2017), kavurma işlemi sırasında NaSO₄ ve CaSO₄ gibi katkı maddelerinin kullanımını lepidolitten lityum ve rubidyumun ekstraksiyonları arasındaki ilişkiyi incelemiştir. Yapılan çalışmada, katkı maddelerinin miktarının ve kavurma sıcaklığının artmasıyla ekstraksiyon veriminin arttığı belirtilmiştir. Bu bulgu, kavurma işleminin optimizasyonunda katkı maddelerinin ve sıcaklık parametrelerinin önemli olduğunu göstermektedir [2].

Yan vd. (2012), lepidolitten lityum elde etmek için klorlama ve su liçi yöntemlerini birlikte uygulamışlardır. Kavurma işlemi sırasında NaCl ve CaCl₂ kullanarak gerçekleştirilen çalışmada, en iyi lityum ekstraksiyon sonucunun 880°C'de elde edildiği ve bu işlem sonucunda elde edilen rubidyum verimliliğinin %93,60 olduğu rapor edilmiştir. Bu bulgular, lityum ve rubidyumun etkili bir şekilde ekstraksiyonu için klorlama ve su liçi yöntemlerinin birleştirilmesinin mümkün olduğunu göstermektedir [4].

Zhang vd. (2019), lepidolit mineralinden lityum, rubidyum ve sezyum elde etmek amacıyla sülfürik asit ile kavurma işlemi gerçekleştirmiş ve ardından su liçi yöntemiyle %96 rubidyumu çözeltiye aldıklarını bildirmişlerdir. Çalışmada, fırın sıcaklığının 200°C, H₂SO₄ konsantrasyonunun ağırlıkça %85, kavurma süresinin 4 saat ve su liçi çalışma sıcaklığının 85°C olduğu koşulların, rubidyumun en yüksek verimle çözeltiye alındığı koşullar olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca, kavurma işlemi sırasında rubidyumun RbAl(SO₄) fazında olabileceği belirtmişlerdir [17].

Rubidyumun kazanımında solvent ekstraksiyonu, iyon değişimi ve çöktürme gibi yöntemlerin araştırılması devam etmektedir, ancak en umut verici yöntemin solvent ekstraksiyonu olduğu öngörülmektedir [18]. Bu yöntemde kullanılan üç tip ekstraktan bahsedilmektedir. Bunlar; klorlu kobalt dikarboksimit (CCD) [19], kaliksaren-taç eterler (örneğin BOBCalixC6) [20] ve BAMBP (4-tert-butil-2-(α -metilbenzil)-fenol) [21]. BAMBP dışında kalan ilk iki tür ekstraktör, uzun sentez prosedürleri gerektiren ve çok yüksek maliyetli olabilen karmaşık yapılarla ilişkilendirilmiştir [22]. BAMBP ise alkali metalleri Cs>Rb>K>Na>Li sırasına göre çıkarmaktadır. Alkali metal iyonları, alkali çözelti içerisinde fenoller yardımı ve katyon değişimi yoluyla ekstrakte edilmektedir. Su fazında çözünmeyen ancak organik fazda çözünen fenolik tuz, inorganik bir asit ile kolaylıkla ayrılabilir [23].

Liu vd. (2015), 2.0 mg/L Cs⁺, 20.0 mg/L Rb⁺, 19.39 g/L Na⁺, 28.38 g/L Mg²⁺, 2.772 g/L K⁺ ve 0.685 g/L Li⁺ gibi bileşenler içeren bir tuz gölünden rubidyum ve sezyum kazanma amacıyla 1 M t- BAMBP ve 0,5 M NaOH kullanmışlardır. Beş aşamalı işlemin ardından, nihai rubidyum kazanım veriminin %95,04 olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca, organik fazın sulu faza (O/A) hacimsel oranının artmasıyla Rb⁺'nın ekstraksiyon veriminin yükseldiğini belirtmişlerdir [23].

Lv vd. (2020), polilitiyonit mineralinden lityum ve rubidyum elde etme amacıyla solvent ekstraksiyonu ve alkali liç yöntemini bir arada kullanmışlardır. Alkali liç yöntemi uygulandıktan sonra elde edilen rubidyumca zengin süzüntü, ksilen ile seyreltilerek t- BAMBP (4-tert-butil-2-(α -metilbenzil)-fenol) kullanılarak özütleme işlemine tabi tutulmuştur [12].

Chen vd. (2020), tuzlu sudan (brine) rubidyumu elde etmek için iki aşamalı bir özütleme işlemi gerçekleştirmişlerdir. t- BAMBP'yi seyreltmek için kerosen kullanmışlardır. Organik/Sulu ortam oranı 0,1 ve 5°C reaksiyon sıcaklığında, 0,5 M t-BAMBP kullanarak rubidyum özütleme gerçekleştirilmiş, son olarak ise %98 saflıkta rubidyum karbonat elde etmek için 0,5 M amonyak ve 35°C reaksiyon sıcaklığında amonyum karbonat eklenmiştir [24].

Liu vd. (2022), lityum minerali olan lepidolitten rubidyum kazanma amacıyla 800°C'de 5 ve 2 saatlik iki aşamalı kavurma işlemi uygulamışlardır. Daha sonra, 0,6 mol/L NaOH, 1,5 mol/L t-BAMBP ve O/A = 2 koşulları altında beş aşamalı solvent ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Bu işlemlerin sonucunda rubidyumun solvent ekstraksiyon veriminin %99,2 olduğunu belirtmişlerdir [7].

Zeng vd. (2021), biyotit içeren minerallerden rubidyum elde etme amacıyla farklı oksalik asit konsantrasyonlarının liç süresi ve liç sıcaklığı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Deneyler, 0,5 - 4 mol/L arasında asit konsantrasyonu, 25 - 90°C arasında sıcaklık ve 15 - 180 dakika aralıklarında gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, rubidyum için oksalik asidin uygun bir ekstrakte malzemesi olduğunu belirtmişlerdir. Rubidyum liç veriminin en yüksek değerini, %94,26 oranında, 3 mol/L oksalik asit konsantrasyonunda elde ettiklerini rapor etmişlerdir. Yüksek oksalik asit konsantrasyonunun bu kadar yüksek bir verim sağlamanın, çözelti içindeki H⁺ iyonlarının miktarıyla ilişkilendirildiği

belirtilmiştir. Ayrıca, minerallerin yapısında bulunan demir için, yüksek miktarda oksalik asit ile demirin reaksiyona girerek demir oksalat dihidrat bileşiğini oluşturduğu ve böylece çözültiden demirin çöktürülerek uzaklaştırıldığı rapor edilmiştir [25].

Çözelti halindeki rubidyumun saflaştırılması, düşük sıcaklıklarda daha az çözünür olması nedeniyle fraksiyonel kristalleşme yöntemiyle mümkün olabilmektedir [26]. Fraksiyonel kristalleşme yöntemi, dünyanın magmatik sistemine benzetilebilir. Erimiş mağmanın, minerallerin çekirdeklenmesine, büyümesine ve artık sıvıdan ayrılmasına izin verecek kadar yavaş soğuması gibidir [27]. Vieceli vd. (2017), yaptıkları çalışmada, teorik olarak doymuş rubidyum çözeltisine ait rubidyum denge konsantrasyon eğrisini çizdiklerinde, 10°C'nin altındaki sıcaklıklarda rubidyum konsantrasyonunun 0,1 mg/L'den az olduğunu gözlemlediklerini belirtmişlerdir [2]. Saf rubidyum şapının elde edilmesi amacıyla kristallendirme işleminin yaklaşık 30 kez tekrarlanabileceği öngörülmüştür [26], [28].

Lityum, rubidyum ve sezyumun ekstraksiyon yöntemleri arasında en yaygın kullanılanı kavurma ve su liçi yöntemidir. Lityum minerali olan lepidolitın kavurma ve su liçi yöntemiyle yapılan çalışmaların bir özeti, Tablo 1'de sunulmuştur. Farklı kimyasallar kullanılarak yapılan kavurma işleminden sonra elde edilen rubidyum verimleri genellikle lityum içerikleriyle birlikte verilmiştir. Bu çalışmalarda, en yüksek rubidyum veriminin 850°C'de 30 dakika kavurma süresinde elde edildiği görülmüştür ve bu verim %74,7 olarak rapor edilmiştir [4].

Tablo 1. Lepidolitın kavurma ve su liçi yöntemi kullanılarak yapılan çalışmaların özeti [26].

Deney Şartları	Metal Kazanımı (%)	Referans
Kavurma: Lepidolit/Na ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ /CaO		
Kütle oranı: 1:0,5:0,1:0,1	%91,6 Li, %74,7 Rb	[4]
850°C, 30 dk		
Su liçi: sıvı/katı oranı 2,5/1, 30 dk		
Kavurma: Lepidolit/Na ₂ SO ₄ /CaCl ₂		
Kütle oranı: 1:0,5:0,3	>%90 Li, Rb ve Cs	[4]
880°C, 30 dk		
Kavurma: Lepidolit/CaSO ₄ .2H ₂ O/Na ₂ SO ₄		
Kütle oranı: 3:1	~%80 Li ve Rb	[2]
850°C, 120 dk		
Kavurma: SO ₄ /Li ve Ca/F		
Kütle oranı: 3:1 ve 1:1	%93,3 Li, %33,2 Rb	[29]
850°C, 90 dk		
Kavurma: Lepidolit/NaCl/CaCl ₂		
Kütle oranı: 1:0,6:0,4	~%93 Li, Rb ve Cs	[4]
880°C		

Literatürde rubidyumun kazanımı ile ilgili kısıtlı bilgi bulunmaktadır. Kazanım proseslerinde en etkili yöntem BAMBP kimyasalının kullanılmasına rağmen yaygın ve ekonomik bir yöntem değildir. Lityumun mevcut olduğu kaynaklarda bulunması nedeniyle de lityum kazanım yöntemlerinde en yaygın kullanılan kavurma – su liçi hibrit kazanım yönteminde rubidyum kazanımında da yaygın olarak kullanılmıştır. Bir başka deyişle lityum kazanımının yan ürünü olarak rubidyum kazanımı yapılmaya çalışılıyor denilebilir.

Çalışma kapsamında Eti Maden İşletmeleri Eskişehir Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'ne ait atık havuzundan temin edilen ve yapılan XRF analizi sonucunda 135,9 ppm rubidyum içeriğine sahip bor cevher atığından rubidyumun seçimli yöntem kullanılarak edilmesi amaçlanmıştır. Söz konusu çalışmada belirli karışım oranlarında hazırlanan örnekler sırasıyla kavurma ve su liçi işlemlerine tabi tutulmuştur. Kavurma süresi, kavurma sıcaklığı ve karışım oranlarının çözeltideki rubidyum oranını nasıl etkilediği incelenmiştir.

Malzeme ve Yöntemler

Malzemeler

Bor cevher atıklarından lityum kazanım çalışmalarının yapılabilmesi amacıyla Eti Maden İşletmeleri Eskişehir Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'ne ait atık havuzundan bor cevher atığı numunesi temin edilmiştir. Söz konusu atığın faz karakterizasyonu amacıyla XRD ve termal bozunmaya yönelik termal gravimetrik analizi yapılmıştır.

XRD analizi İnönü Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümüne ait Rigaku marka Miniflex 600 model cihazda yapılmıştır. Tüm numuneler için ölçüm şartları 40 kV, 15mA, filtresi K – beta, tarama hızı 6°/dakika, dalga boyu 1.54050 Å, tarama açısı 10° - 80° arasında yapılmıştır. Her aşamada malzemelerin tanımlanması cihaza ait “The International Centre for Diffraction Data” Powder Diffraction File (ICDD PDF2.DAT) veri kütüphanesinden yararlanılmıştır.

Termal analiz için İnönü Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ait Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör kullanılmıştır. Yapıların termal kararlılıklarının ve bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi amacıyla sabit hava atmosferinde 10°C/dk ısıtma hızlarında yaklaşık 10 mg numune ile termal analizleri yapılmıştır.

Temin edilen atığın XRF analizi Aksaray Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne ait Pan Analytical Marka Axios Max WD-XRF Model cihazı ile yapılmıştır.

Çözelti içerisinde bulunan rubidyum ve lityum konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla Yozgat Bozok Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Thermo Scientific marka iCAP Qc model induktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometresi kullanılmıştır. ICP – MS ölçümlerinde kullanılan yöntemle ait çalışma parametreleri radyofrekans gücü 1550 W, nebulizör gazı 0,96 L/dk, plazma gazı 0,88 L/dak, nebulizör basıncı 3,01 bar, bekleme süresi 0,01 ms ve püskürtme odası sıcaklığı 37°C olacak şekilde ayarlanmıştır. Örnekleyici probu, enjeksiyonlar arasında 30 saniye boyunca ultra saf su ile durulanarak, ardından 45 saniye boyunca %2 HNO₃ ile

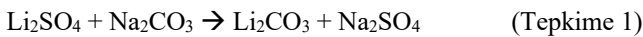
yıkılarak ve son olarak 45 saniye boyunca ultra saf su ile durulanarak yıkandı. Sonuçların doğruluğunu sağlamak için numunelerin ve standartların her ölçümü üç kez tekrarlanmıştır.

Yöntemler

Lityum kazanımında yaygın olarak birlikte kullanılan kavurma yöntemi ile su liçi rubidyum kazanımında da kullanılmıştır [29], [30], [31]. Kavurma işlemlerinde $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve CaCO_3 kullanılmıştır. Kimyasallar bor cevher atığına ağırlıkça 5:1:1, 5:1,5:1,5, 5:2:2 ve 5:5:5 (atık: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: CaCO_3) oranlarında ilave edilmiştir. CaCO_3 önemli bir inorganik kimyasal olup özellikle üretim metalürjisinde temel cüraf yapıcı ve refrakter hammaddeşi şeklinde yaygın olarak kullanılmaktadır. CaCO_3 'ün parçalanması endotermik bir reaksiyondur. Ortamdan aldığı ısıyı parçalanma esnasında kullanmaktadır. Böylece ortamda CaO(k) ve $\text{CO}_2(\text{g})$ bulunmaktadır. Bu tepkime tersinir bir olaydır. Söz konusu çalışma deneylerinde de CaCO_3 kullanım amacı yüksek sıcaklıkta çalışma olanağının sağlanması, tersinir tepkime özelliğinden dolayı atıkta bulunan kalsiyum ve magnezyum iyonları ile birleşerek karbonat, silikat ve oksit bileşiklerinin oluşumuna yardımcı olmasıdır. Kavurma sıcaklığı 800°C , 850°C ve 900°C ve kavurma süresi 30, 60, 90, 120 dakika olarak tercih edilmiştir. Bu çalışmaya ilaveten sıcaklık ve zamana bağlı olarak katkısız bor cevher atığı aynı sıcaklıklarda kalsine edilmiştir. Ayrıca ICP – MS ölçümleri sonucunda rubidyum konsantrasyonları incelendiğinde katkısız olan bor cevher atığı kalsinasyonunda 5, 10 ve 15 dakika etki süresi de incelenmiştir.

Daha sonra katı/sıvı oranı %5 olacak şekilde 500 mL çift distile saf su içerisine kavurma yapılmış ürün ilave edilmiştir. Bu çözelti ortamında 24 saat sonunda örnekler alınarak ICP – MS ölçümleri rubidyum ve lityum konsantrasyonları belirlenmiştir. En yüksek rubidyum konsantrasyonuna sahip çözelti 30 dakika 800°C 'de kalsine edilen katkısız bor cevher atığı olan numuneden elde edilmiştir. Bu çözeltide bulunan rubidyum konsantrasyonu 2092,47 ppb olarak tespit edilmiştir. Katı/sıvı ayrımı 10.000 rpm dönüş hızında 10 dakika santrifüj ile yapıldıktan sonra katı artık etüvde 105°C 'de bir gece kurutulup ve XRD analizi yapılmıştır. Elde edilen verileri göre rubidyum konsantrasyonunun en yüksek olduğu çözeltiden lityumun ayrılması için bir sonraki aşamaya geçilmiştir. Söz konusu çözelti içerisinde bulunan lityum konsantrasyonu ise 34138,33 ppb olarak tespit edilmiştir. Santrifüjde ayrılan çözelti kısmında ise ilk işlem olarak lityumu çöktürerek Li_2CO_3 formunda elde etmek amacıyla Na_2CO_3 ilave edilmiştir [32], [33].

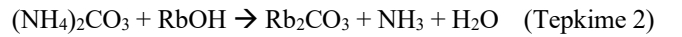
Bunun için belirli derişimlerde hazırlanan Na_2CO_3 çözeltisi 80°C 'de lityum içeren çözeltiye damla damla ilave edilerek reaksiyonun başlaması sağlanmış [34] ve deney düzeneği Şekil 1'de verilmiştir. Lityum karbonat kristalleri oluştuktan sonra santrifüj yardımıyla katı kısım ayrılarak karakterizasyon analizleri yapılmıştır. Ayrılan çözelti ise bir sonraki aşamada kullanılmak amacıyla ayrılmıştır. Deney sürecindeki oluşması beklenen reaksiyon (Tepkime 1) aşağıda verilmiştir.



Şekil 1. Lityum çöktürme deney düzeneği

Bir sonraki aşamada safsızlıkların giderilmesi amacıyla çözelti pH'sını değiştirme yöntemi kullanılmıştır. Mevcut çözeltinin pH değeri 11 olduğundan dolayı bazik ortam çalışması yapılmamıştır. Fe ve Al gibi çözünmüş safsızlıkların da çözelti içinde bulunabileceği ön görüldüğünden bu safsızlıkların gideriminde farklı pH değerlerinde (pH 5,5 – 6,5 aralığında Al ve Fe) metal hidroksitler ve alçıtaşı olarak çöktürmeleri sağlanmaya çalışılmıştır [13]. pH düzenlemeleri 0,1 M olarak hazırlanan HCl asit çözeltisinin damla damla ilave edilmesi ile ayarlanmıştır.

Son aşama da rubidyum karbonat elde etmek amacıyla amonyum karbonat ilave edilmiştir [24]. Su liçinde lityum karbonat kristalleri oluştuktan sonra santrifüj ile katı/sıvı ayrımı yapıldıktan sonra elde edilen çözelti rubidyumun hidroksit formunun varlığı düşünüldüğünden deney sürecinde olması beklenen reaksiyon (Tepkime 2) aşağıda verilmiştir. Literatürde amonyum karbonat miktarı ile ilgili net bir bilgi olmadığından ve rubidyum kaynağının farklı olmasından dolayı ayrıca çözelti içerisindeki rubidyum konsantrasyonu 2092,47 ppb olması nedeniyle 10000 ppb konsantrasyonda amonyum karbonat çözeltisi hazırlanmış ve rubidyum içeren çözeltiye damla damla ilave edilerek reaksiyonun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Rubidyum karbonatın çöktürülmesi aşamasında 10°C 'nin altında çalışma yapılmaya çalışılmıştır [2]. Olası reaksiyon aşağıda verilmiştir.

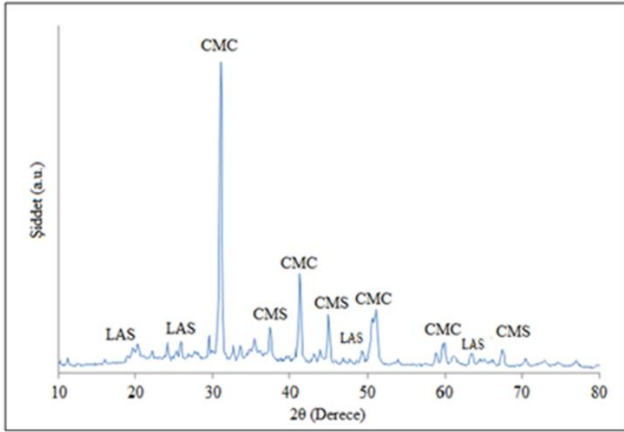


Sonuçlar ve Tartışma

Atık Karakterizasyonu

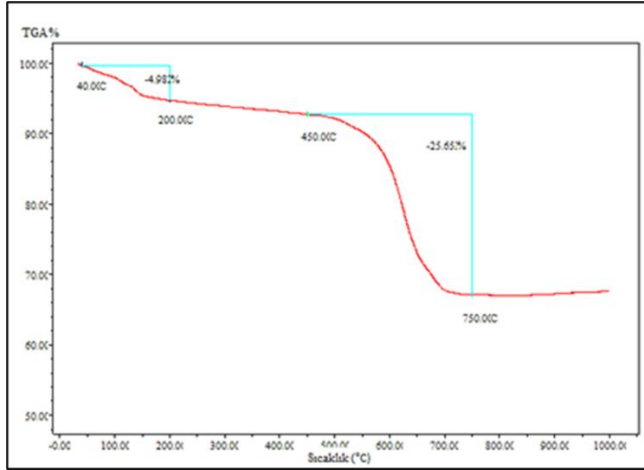
Bor cevher atığı numunesine ait XRD pikleri baz alınarak ve yazılımsal hesaplanan RIR (Reference Intensity Ratio/Referans Yoğunluk Oranı) metoduna göre %11,8 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, % 81 $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7,25}\text{Si}_{14}$ ve %7,2 LiAlSiO_4 'dan oluştuğu görülmüştür [34]. Numunenin XRD analizi incelendiğinde atığın trigonal kristal sistemine sahip $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (PDF kart no: 01-075-1655), hegzagonal kristal sistemine sahip $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7,25}\text{Si}_{14}$ (PDF kart no: 01-088-1551) ve son olarak hegzagonal kristal yapısına sahip LiAlSiO_4 'tan

(PDF kart no: 01-073-0254) olduğu tespit edilmiştir (Şekil 2).



Şekil 2. Bor cevher atığının XRD analizi (LAS: LiAlSiO_4 ; CMC: $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$; CMS: $\text{Ca}_7\text{Mg}_{7,25}\text{Si}_{14}$)

Atığa ait termal bozunmayı gösteren termal gravimetrik analiz Şekil 3’de verilmiştir. Kavurma sıcaklığının seçilmesinde bor cevher atığına ait termal gravimetrik analiz göz önünde bulundurulmuştur. Atık iki yerde kütle kaybına uğramıştır. İlki 200°C ’ye kadar olan kısımdadır. Bu bölgede yapı içerisinde bulunan su ve kristal su uzaklaşmış ve kütle kaybı %4,98 olmuştur. İkinci bölge ise karbonatlı bileşiklerin uzaklaştığı 450°C ile 750°C arasında ise kütle kaybı %25,65 olmuştur. Bir başka deyişle söz konusu atıktan safsızlıkların uzaklaştırılması ve yapının dengede kalması 750°C civarında olabileceği kabul edilebilir[34].



Şekil 3. Bor cevher atığının termal gravimetrik analizi

Ayrıca XRF analizinde (Tablo 2) temin edilen numunenin 135,9 ppm rubidyum içeriğine sahip olduğu görülmüştür [34].

Tablo 1. Bor cevher atığının XRF analizi [34]

Bileşik/Element	Miktar (%)	Element	Miktar (ppm)
Na_2O	2,98	Sc	55,2
MgO	16,13	V	7,8
Al_2O_3	0,76	Co	18,8
SiO_2	15,50	Ni	17,9
P_2O_5	0,01	Cu	37,4
K_2O	0,59	Zn	2,7
CaO	24,16	Ga	0,7
TiO_2	0,04	Ge	20
MnO	0,02	As	13,2
Fe_2O_3	0,41	Rb	135,9
SO_3	0,45	Mo	2,1
Cl	0,06	Cd	4,3
Sr	1,99	Sn	3,5

Çözeltideki Rubidyum Konsantrasyonlarının Belirlenmesi

Bor cevher atığından rubidyumun elde edilmesi amacıyla kavurma işlemi ve ardından su liçi yapılmıştır. Böylelikle rubidyumun çözeltiye geçmesi sağlanmaya çalışılmıştır. Bu aşamada elde edilen rubidyum konsantrasyon verileri Şekil 4’de verilmiştir.

800°C ’de yapılan kavurma işleminin ardından çözeltiye geçen rubidyum konsantrasyonu (Şekil 4.a) en yüksek çalışma koşulları 5:1:1 (atık: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: CaCO_3) oranlarında ve 90 dakika kavurma yapılan örnekte 1590,90 ppb olarak tespit edilmiştir. İlave edilen kimyasalların miktarı arttıkça rubidyumun çözeltiye geçme miktarının azaldığı görülmüştür. Rubidyum çıkarma mekanizması hakkındaki tartışmalar hala yetersizdir. Bildiğimiz kadarıyla, bugüne kadar rubidyum çıkarma işlemi hakkında kapsamlı bir inceleme yapılmamıştır [35]. Ancak lityumun çözeltiye alınması ile benzer eğilimde olması [35] nedeniyle benzer yöntem ile lityum elde edilirken katkı maddesinin artmasıyla lityumun çözeltiye geçme miktarı düşmüştür [36]. Yücel vd., (2025) yaptıkları çalışmada ilave edilen kimyasalların etkisiyle lityum sülfat bileşiğinin 860°C civarında erime sıcaklığına ulaştığını, bu nedenle sıcaklığın etkisiyle lityum iyonları karışımın sıvı faza geçerken CaSO_4 ve CaO fazlarının kafes yapısında tutulmasıyla ilişkilendirmişlerdir [36]. Rubidyumun elementel erime noktası 39.30°C , kaynama noktası ise 688°C [37] olduğu göz önüne alınırsa, rubidyumun da ilave edilen kimyasalların kafes yapısında tutulabileceği şeklinde yorumlanabilir.

Şekil 4.b’de 850°C ’de yapılan kavurma işleminin ardından su liçi ile çözeltiye geçen rubidyum konsantrasyonu verilmiştir. Bu grupta en yüksek rubidyum konsantrasyonu (1847,79 ppb) 60 dakika süreyle 5:1:1 (atık: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: CaCO_3) oranlarında karıştırılan numunelerde elde edilmiştir.

Şekil 4.c’de ise 900°C ’de yapılan çalışmaların sonuçları verilmiştir. Zamana bağlı olmaksızın kimyasal katkısının artması ile çözeltiye geçen rubidyum miktarının düştüğü görülmüştür. Çözeltiye geçen en yüksek rubidyum miktarı 5:1:1 (atık: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: CaCO_3) oranlarında karıştırılan ve

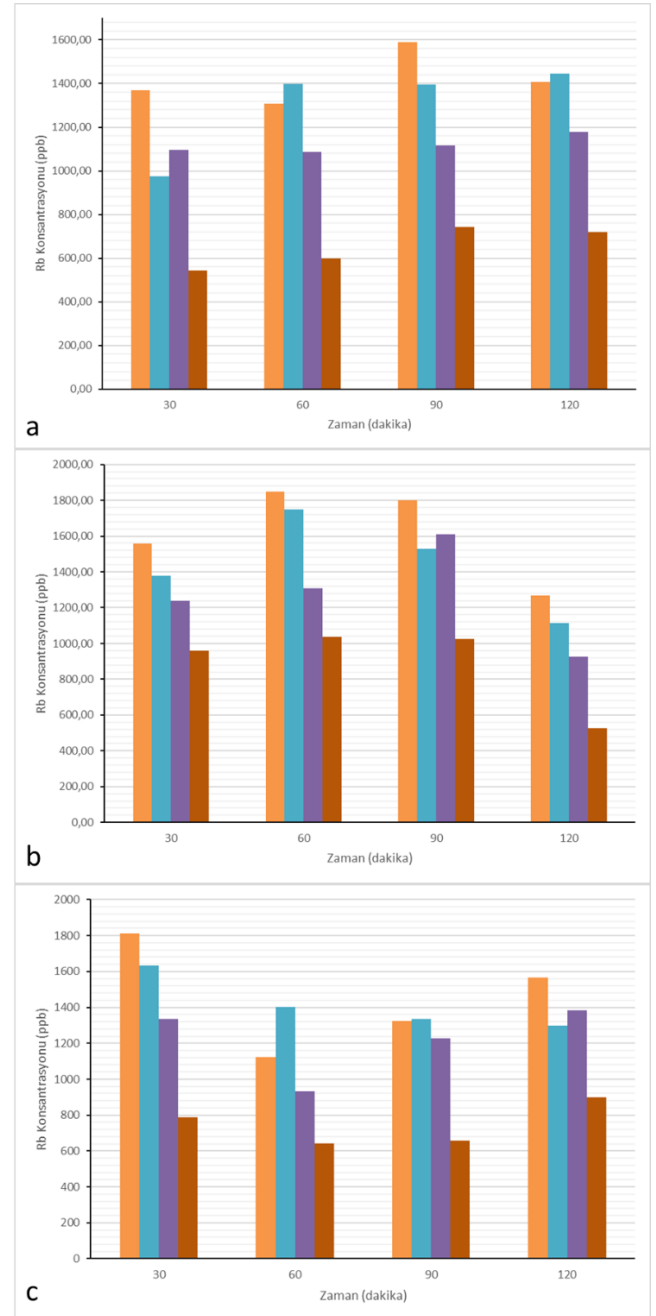
30 dakika boyunca ısıtılma maruz kalan numunede 1811,97 ppb olarak tespit edilmiştir.

Kavurma sonrası yapılan su liçi sonrası rubidyum konsantrasyonunun her sıcaklık parametresinde ağırlıkça 5:1:1 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃) oranlarında hazırlanan karışımda elde edildiği görülmüştür. Bu karışım oranındaki rubidyumun çözeltiye geçmesinde kavurma sıcaklığının artışının ve kavurma süresinin etkili parametreler olduğu tespit edilmiştir. Söz konusu karışım oranında en yüksek rubidyum konsantrasyonunun (1847,79 ppb) elde edildiği sıcaklık ve zaman parametreleri sırasıyla 850°C ve 60 dakikadır.

Karışım oranı ağırlıkça 5:1,5:1,5, (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃) olarak hazırlanan örneklerin çözeltideki en yüksek rubidyum oranları incelendiğinde 800°C sıcaklıkta ve 120 dakika kavurma süresinde 1445,49 ppb, 850°C sıcaklıkta ve 60 dakikada 1747,55 ppb ve son olarak 900°C'da 1335,53 ppb olarak elde edilmiştir.

Ağırlıkça 5:2:2 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃) oranına sahip örneklerin çözeltiye geçen rubidyum konsantrasyonları incelendiğinde 800°C kavurma sıcaklığındaki örneklerde sonuçların birbirine yakın ve ortalama olarak 1120,01 ppb olduğu görülmektedir. En yüksek konsantrasyon 120 dakika kavurma süresinde 1179,44 ppb tespit edilmiştir. 850°C kavurma sıcaklığında en yüksek değer 90 dakika kavurma süresinde 1607,67 ppb iken 900°C kavurma sıcaklığında en yüksek değer ise 1384,71 ppb ile 120 dakika kavurma süresinde elde edilmiştir.

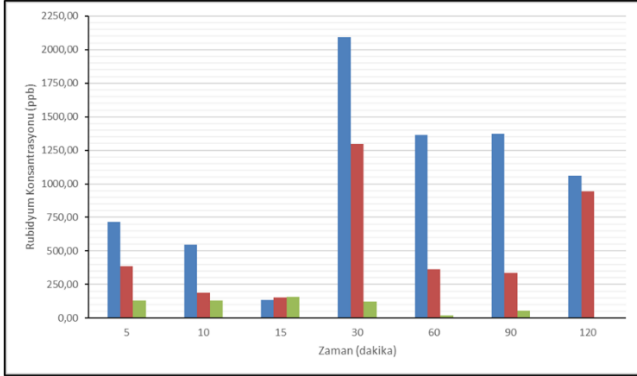
Bor cevher atığına ağırlıkça 5:5:5 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃) oranlarında ilave edilen karışımlar incelendiğinde diğer karışım oranlarından daha düşük miktarda rubidyumun çözeltiye geçtiği belirlenmiştir. 800°C kavurma sıcaklığında en yüksek rubidyum konsantrasyonuna 90 dakika kavurma süresinde (742,06 ppb), 850°C kavurma sıcaklığında 60 dakika kavurma süresinde (1035,61 ppb) ve 900°C kavurma sıcaklığında ise 120 dakika kavurma süresinde (898,28 ppb) elde edilmiştir.



Şekil 4. Çözeltideki Rubidyum konsantrasyon miktarları (a: 800°C;b:850°C;c:900°C;Turuncu:5:1:1(atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃); Turkuaz: 5:1,5:1,5 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃); Mor: 5:2:2 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃); Bordo: 5:5:5 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃))

Her üç sıcaklıkta da en düşük karışım oranında (5:1:1) en yüksek rubidyum konsantrasyonunun tespit edilmesi üzerine katkısız ısıtılma maruz kalmanın rubidyumun çözeltiye geçme miktarını nasıl etkilediğini belirlemek amacıyla aynı sürelerde ve katkısız olarak kalsinasyon çalışması yapılmıştır. Bu sürelerde (30, 60, 90 ve 120 dakika) ısıtılma maruz kalan numuneler arasında en yüksek çözeltiye geçen rubidyum miktarı 2092,47 ppb ile 30 dakikada yapılan kalsinasyon işlemi olmuştur. Ardından daha kısa sürede (5, 10 ve 15 dakika) kalsinasyon yapılması ve hiç ısıtılma maruz kalmadan doğrudan su liçi yapılarak elde edilen rubidyum miktarları ile karşılaştırılmıştır. 30 dakikadan daha az süre kalsinasyona maruz bırakılan numunelerde rubidyum

miktarının oldukça az olduğu görülmüştür. Sıcaklığın artması ile de aynı şekilde rubidyum miktarı azalmıştır. Isıl işleme maruz bırakmadan doğrudan su liçi yapılan numunede ise rubidyum miktarının 126,34 ppb olduğu tespit edilmiştir. Katkısız sadece ısıl işleme maruz numunelerin rubidyum konsantrasyon miktarları Şekil 5’de verilmiştir.



Şekil 5. Katkısız kavurma sonrası çözeltideki Rubidyum konsantrasyon miktarları (Mavi: 800°C; Kırmızı: 850°C; Yeşil: 900°C)

Çöktürme Deneyleri

Farklı oranlarda katkılama yapılan ve katkısız bor cevher atığı örneklerinin farklı sıcaklıklardaki kavurma işleminden sonra su liçi yapılmıştır. Yapılan su liçi deneylerinden çözeltiye geçen en yüksek (konsantrasyonu 2092,47 ppb) rubidyum konsantrasyonuna sahip çözelti seçilmiştir. Bu çözeltide bulunan lityum miktarı ise 34138,33 ppb olduğu tespit edilmiştir. Lityumun karbonat formda çöktürülmesi amacıyla Na_2CO_3 ilave edilmiştir. Çözeltideki lityum konsantrasyonuna göre farklı konsantrasyonlarda (10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm) hazırlanan sodyum karbonat çözeltisi 80°C’de damla damla ilave edilmiştir. Kontrollü olarak reaksiyon süresi 72 saate kadar uzatılmasına rağmen lityum karbonat formunda çöktürülemediği. 3’er tekrarlı olarak yapılan deneylerde sonuç değişmemiş ve çöktürme yapılamamıştır.

Çözeltide bulunan rubidyumu çöktürmeden önce çözeltinin 11 olan pH’sını 5,5 – 6,5 aralığına getirebilmek amacıyla oda sıcaklığında 0,1 M HCl damla damla çözeltiye ilave edilmiştir. pH değerinin bu aralığa getirilmesindeki amaç Al ve Fe gibi safsızlıkların çöktürülmesi olmasına rağmen çöken hiçbir ürün olmamıştır. Daha sonra rubidyumu karbonat formunda çöktürülebilmek amacıyla amonyum karbonat ilave edilmiştir. Literatürde amonyum karbonat miktarı ile ilgili net bir bilgi olmadığından dolayı amonyum karbonat miktarı çözeltide bulunan rubidyum miktarına uygun olacak şekilde tercih edilmiştir. Çözeltideki rubidyum miktarının 2 ppm (2092,47 ppb) olması nedeniyle 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 50 ppm ve 100 ppm amonyum karbonat çözeltileri hazırlanmıştır. Çözelti sıcaklığının 10°C’nin altında kalması için buz aküleri kullanılmıştır. Her bir çözelti için amonyum karbonat çözeltileri rubidyumca zengin olan çözeltiye damla damla ilave edilmiştir. Her çalışma üç tekrarlı yapılmıştır. Bu deneysel çalışma süresi de 72 saate kadar uzatılmasına rağmen rubidyum karbonat çöktürülemediği.

Tartışma

Bor cevher atığında bulunan 135,9 ppm rubidyumun kazanılması amacıyla kavurma ve su liçi yöntemleri birbiri ardına kullanılmıştır. Kavurma sıcaklıkları bor cevher atığının termal gravimetrik analizi (Şekil 3) sonucuna göre karbonatlı bileşiklerin uzaklaştırılması ve kütle kaybının stabil hale geldiği 750°C’nin üzerinde 800°C, 850°C ve 900°C sıcaklıklarında tercih edilmiştir. Kavurma süreleri ise katkılı olan numunelerde 30, 60, 90 ve 120 dakika iken katkısız olan çalışmalar 5, 10, 15, 30, 60, 90 ve 120 dakika olarak yapılmıştır.

Katkı maddelerinin miktarları açısından sonuçlar incelendiğinde 800°C sıcaklıkta 90 dakika kavurmada 1590,90 ppb rubidyumun çözeltiye geçtiği belirlenmiştir (Şekil 4.a). Bu değer ise 5:1:1 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃) katkı madde oranında hazırlanan numunede görülmüştür. Aynı kavurma süresinde diğer sıcaklıklarda ve aynı katkı oranına sahip numunelerdeki çözeltiye geçen rubidyum konsantrasyonu 850°C sıcaklıkta 1800,77 ppb iken 900°C sıcaklıkta 1322,01 ppb olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.b ve Şekil 4.c).

Katkı maddelerinden bağımsız olarak sadece kavurma süresine bağlı olarak rubidyumun çözeltiye geçmesi incelendiğinde 800°C sıcaklıkta 90 dakika kavurmada 1590,90 ppb rubidyum, 850°C sıcaklıkta 60 dakika kavurmada 1847,79 ppb rubidyum ve 900°C sıcaklıkta 30 dakika kavurmada 1811,97 ppb rubidyum çözeltiye geçmiştir.

Katkı maddeleri ilave etmeden sadece kavurma sıcaklığı ve kavurma süresine bağlı olarak en yüksek rubidyum konsantrasyonuna sahip olan çözelti 800°C sıcaklıkta 30 dakika kavurmada 2092,47 ppb olarak tespit edilmiştir (Şekil 5). XRF analizinde tespit edilen 135,9 ppm miktarındaki rubidyumun söz konusu çalışma kapsamında yapılan deneysel prosedürde yaklaşık %1,5 oranında çözeltiye geçtiği tespit edilmiştir.

Zhou vd. (2015) kaolin kil atıklarında bulunan yaklaşık 2080 ppm olan rubidyumu 900°C sıcaklıkta ve 30 dakika uygulamış ve %93,4 oranında çözeltiye geçmesini sağlamıştır [15]. Yan vd. (2012), lepidolitten lityum elde etmek amacıyla belirli oranlarda NaCl ve CaCl₂ ile karıştırmış ve 880°C’de elde edilen rubidyum verimliliğinin %93,60 olduğu rapor etmişlerdir. Kalsiyum klorür ve sodyum klorür karışımının erime noktası, her iki klorlama maddesinin tek başına erimesinden daha düşüktür, bu da klorür eriyiğinin akışkanlığını artırır ve sıvı fazın viskozitesini azaltır. Yani kalsiyum klorür ve sodyum klorür karışımı lepidolitten yüzeyinde bir yeterli bir difüzyon sağlayarak lityum ekstraksiyonunu kolaylaştırabileceğine vurgu yapmışlardır [4]. Benzer özelliklere sahip olmakla birlikte rubidyumun da çözeltiye geçme oranının yüksek olduğu ön görülmüştür. Liu vd. (2022), lityum minerali olan lepidolitten rubidyum kazanma amacıyla 800°C’de 5 ve 2 saatlik iki aşamalı kavurma işlemi uygulamış ancak sonrasında 5 aşamalı kimyasal yöntemi kullanmışlardır [38]. Söz konusu çalışmada yapılan kavurma sıcaklığının literatür ile uyum sağladığı görülmüştür.

Lityum kaynağı olan lepidolitten lityumu kazanmak amacıyla Yan vd. (2012) klorlama kavurması yaparken [4], Zhang vd.

(2019) sülfirik asit ile kavurma işlemi [17] yapmıştır. Rubidyum, birçok çalışmada lityum kazanılmaya çalışırken elde edilmiştir. Önceki çalışmalarımızda bor cevher atığında bulunan lityumu sülfat formuna getirilmesini ve kolayca sulu ortamda kalmasını sağlamak amacıyla ağırlıkça 5:1:1, 5:1,5:1,5, 5:2:2 ve 5:5:5 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃) oranlarında katkı maddeleri ilave etmiştik [34]. Bor cevher atıklarından elde edilen en yüksek lityum konsantrasyonu 5:2:2 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃) oranında 900°C sıcaklıkta kavurma yapılan örnekte 1099,88 ppm (%97,16) tespit edilmişti. Bu nedenle söz konusu çalışmada aynı katkı maddeleri ilave edilmiş ve bu koşullarda kavurma işlemi yapılmış ve ardından su liçi işlemine tabi tutulmuş çözeltide 25,12 ppb miktarda rubidyum bulunduğu görülmüştür.

Katkı maddeleri ilave edilmemiş ve ilave edilmiş şekilde aynı ısıtma işlemine maruz kalan örneklerin çözelti içerisinde bulunan rubidyum miktarlarının karşılaştırılması da yapılmıştır. Bor cevher atığına 5:1:1 (atık:CaSO₄.2H₂O:CaCO₃) oranında 850°C sıcaklıkta ve 60 dakika kavurma süresinde çözeltiye geçen rubidyum miktarı 184,79 ppb iken katkı maddesi ilave edilmemiş numunenin 800°C sıcaklıkta ve 30 dakika ısıtma işlemine maruz kalmasıyla daha yüksek miktarda (2092,47 ppb) rubidyum çözeltide tespit edilmiştir. Hiçbir ısıtma işlemine tabi tutulmadan aynı koşullarda su liçi yapıldığında ise rubidyum miktarı 126,34 ppb ölçülmüştür. Bu çalışmada kullanılan bor cevher atığı için katkı maddelerinin rubidyum kazanımında etkili bir rol oynamadığı tespit edilmiştir. Başka bir deyişle bor cevher atığına katkı maddesi ilave edilmeden, daha düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede daha yüksek miktarda rubidyum çözeltiye alınabildiği görülmüştür.

Ayrıca rubidyum kaynaklarının farklı yapılarda ve kimyasal kompozisyonlara sahip olması nedeniyle çeşitli kazanım farklılıkları ortaya çıkmıştır.

Bu çalışmada bor cevher atıklarından rubidyumun kazanımı amacıyla kullanılan kavurma işlemi ardından su liçi ve sonrasında yapılan rubidyumu karbonat formunda çöktürme işlemlerinden elde edilmesi bu koşullar altında mümkün olmamıştır.

Sonuçlar

Ülkemizde rubidyum kazanılması ile ilgili yeterli çalışmaya rastlanılmamış, literatür çalışmalarında ise rubidyumun, lityum içeren cevher yataklarında bulunduğu görülmüştür. Ülkemizde de lityum kaynağı olarak bor cevher yataklarında, bor cevher atıklarında, jeotermal suların olduğu bölgelerde lityumun varlığı bilinmektedir. Bu nedenle rubidyum elde etmek amacıyla bor cevher atıkları ham madde olarak tercih edilmiştir. Ancak kullanılan deneysel yöntemin atıktan rubidyumun kazanılmasında yeterli olmadığı görülmüştür. Bor cevher atığında bulunan 135,9 ppm rubidyumun yaklaşık %1,5 oranında çözeltiye alınması mümkün olmuştur. Kavurma işleminde ilave edilen katkı maddelerinin rubidyum kazanımında yeteri kadar etkili olmadığı görülmüştür.

Bor cevher atıklarından rubidyumun kazanılması amacıyla solvent ekstraksiyonu ve iyon değişimi yöntemleri ile daha ayrıntılı çalışmalar yapılabilir. Ayrıca özel membran sistemleri ile de seçimli kazanımı mümkün olabileceği ön görülmektedir.

Etik kurul onayı ve çıkar çatışması beyanı

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

Yazar Katkıları

Ayşegül Yücel: Kavramsallaştırma, biçimsel analiz; metodoloji, yazma-özgün taslak, görselleştirme, araştırma, denetim, proje yönetimi.

Musa Sarıkaya: Yazma-inceleme ve düzenleme, denetim, biçimsel analiz, danışman.

Teşekkür

Tüm yazarlar TÜBİTAK 1002 A – Hızlı Destek Modülü Programına (Proje No: 122M910) finansal destekleri ve Eti Maden İşletmeleri Eskişehir Kırka Bor İşletme Müdürlüğü'ne numune temini sağladığı için teşekkür eder.

Kaynaklar

- [1] H. Su et al., "Lithium recovery from lepidolite roasted with potassium compounds," Miner Eng, vol. 145, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.mineng.2019.106087.
- [2] N. Vieceli, C. A. Nogueira, M. F. C. Pereira, F. O. Durão, C. Guimarães, and F. Margarido, "Optimization of Lithium Extraction from Lepidolite by Roasting Using Sodium and Calcium Sulfates," Jan. 2017, Taylor and Francis Inc. doi: 10.1080/08827508.2016.1262858.
- [3] T. Ncube, H. Oskierski, G. Senanayake, and B. Z. Dlugogorski, "Two-Step Reaction Mechanism of Roasting Spodumene with Potassium Sulfate," Inorg Chem, vol. 60, pp. 3620–3625, Mar. 2021, doi: 10.1021/acs.inorgchem.0c03125.
- [4] Q. X. Yan et al., "Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process," Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), vol. 22, pp. 1753–1759, Jul. 2012, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61383-6.
- [5] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: A review," Jan. 2017, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.031.
- [6] X. Zhang, T. Aldahri, X. Tan, W. Liu, L. Zhang, and S. Tang, "Efficient co-extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite by process intensification of chlorination roasting," Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, vol. 147, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.cep.2019.107777.
- [7] Y. Liu, B. Ma, Y. Lv, C. Wang, and Y. Chen, "Thorough extraction of lithium and rubidium from lepidolite via thermal activation and acid leaching," Miner Eng, vol. 178, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.mineng.2022.107407.
- [8] H. Guo, M. Lv, G. Kuang, Y. Cao, and H. Wang, "Stepwise heat treatment for fluorine removal on selective leachability of Li from lepidolite using HF/H₂SO₄ as lixiviant," Sep Purif Technol, vol. 259, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.118194.

- [9] G. D. Rosales, E. G. Pinna, D. S. Suarez, and M. H. Rodriguez, "Recovery process of Li, Al and Si from lepidolite by leaching with HF," *Minerals*, vol. 7, Mar. 2017, doi: 10.3390/min7030036.
- [10] H. dong Wang, A. an Zhou, H. Guo, M. hua Lü, and H. zhao Yu, "Kinetics of leaching lithium from lepidolite using mixture of hydrofluoric and sulfuric acid," *J Cent South Univ*, vol. 27, pp. 27–36, Jan. 2020, doi: 10.1007/s11771-020-4275-4.
- [11] J. Mulwanda, G. Senanayake, H. Oskierski, M. Altarawneh, and B. Z. Dlugogorski, "Leaching of lepidolite and recovery of lithium hydroxide from purified alkaline pressure leach liquor by phosphate precipitation and lime addition," *Hydrometallurgy*, vol. 201, May 2021, doi: 10.1016/j.hydromet.2020.105538.
- [12] Y. Lv et al., "Efficient Extraction of Lithium and Rubidium from Polyolithionite via Alkaline Leaching Combined with Solvent Extraction and Precipitation," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 8, pp. 14462–14470, Sep. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04437.
- [13] P. K. Choubey, M. S. Kim, R. R. Srivastava, J. C. Lee, and J. Y. Lee, "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources," Apr. 2016, Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.mineng.2016.01.010.
- [14] L. I. Barbosa, G. Valente, R. P. Orosco, and J. A. González, "Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas," *Miner Eng*, vol. 56, pp. 29–34, 2014, doi: 10.1016/j.mineng.2013.10.026.
- [15] L. Zhou, T. Yuan, R. Li, Y. Zhong, and X. Lei, "Extraction of rubidium from kaolin clay waste: Process study," *Hydrometallurgy*, vol. 158, pp. 61–67, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.hydromet.2015.10.010.
- [16] B. Ertan and Y. Erdoğan, "EMET - ESPEY BÖLGESİNDEKİ BORLU KİLLERDE ESER ELEMENT TAYİNİ," <https://dergipark.org.tr/en/pub/dpuifbed/issue/35917/403298>.
- [17] X. Zhang, X. Tan, C. Li, Y. Yi, W. Liu, and L. Zhang, "Energy-efficient and simultaneous extraction of lithium, rubidium and cesium from lepidolite concentrate via sulfuric acid baking and water leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 185, pp. 244–249, May 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.02.011.
- [18] C. Xu, J. Wang, and J. Chen, "Solvent Extraction of Strontium and Cesium: A Review of Recent Progress," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 30, pp. 623–650, Oct. 2012, doi: 10.1080/07366299.2012.700579.
- [19] V. N. Romanovskiy et al., "The universal solvent extraction (unex) process. i. development of the unex process solvent for the separation of cesiumstrontium and the actinides from acidic radioactive waste," *Solvent Extraction and Ion Exchange*, vol. 19, pp. 1–21, 2001, doi: 10.1081/SEI-100001370.
- [20] R. A. Leonard et al., "Development of a solvent extraction process for cesium removal from SRS tank waste," *Sep Sci Technol*, vol. 36, pp. 743–766, 2001, doi: 10.1081/SS-100103618.
- [21] D. E. Horner, K. B. Brown, D. J. Crouse, and B. Weaver, "RECOVERY OF FISSION PRODUCTS FROM WASTE SOLUTIONS BY SOLVENT EXTRACTION," Dec. 1963. doi: 10.2172/4122516.
- [22] Z. Li, Y. Pranolo, Z. Zhu, and C. Y. Cheng, "Solvent extraction of cesium and rubidium from brine solutions using 4-tert-butyl-2-(α -methylbenzyl)-phenol," *Hydrometallurgy*, vol. 171, pp. 1–7, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.03.007.
- [23] S. M. Liu, H. H. Liu, Y. J. Huang, and W. J. Yang, "Solvent extraction of rubidium and cesium from salt lake brine with t-BAMBP-kerosene solution," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, vol. 25, pp. 329–334, Jan. 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63608-1.
- [24] W. S. Chen, C. H. Lee, Y. F. Chung, K. W. Tien, Y. J. Chen, and Y. A. Chen, "Recovery of rubidium and cesium resources from brine of desalination through t-BAMBP extraction," *Metals (Basel)*, vol. 10, May 2020, doi: 10.3390/met10050607.
- [25] Q. Zeng, S. Li, W. Sun, L. Hu, H. Zhong, and Z. He, "Eco-friendly leaching of rubidium from biotite-containing minerals with oxalic acid and effective removal of Hg^{2+} from aqueous solution using the leaching residues," *J Clean Prod*, vol. 306, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127167.
- [26] P. Xing, C. Wang, Y. Chen, and B. Ma, "Rubidium extraction from mineral and brine resources: A review," Aug. 2021, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105644.
- [27] E. H. Christiansen, M. G. Best, and J. Radebaugh, "The origin of magma on planetary bodies," in *Planetary Volcanism across the Solar System*, Elsevier, 2021, pp. 235–270. doi: 10.1016/B978-0-12-813987-5.00006-7.
- [28] W. C. Buttermann and R. G. Reese, "Mineral Commodity Profiles -- Rubidium," 2003. doi: 10.3133/ofr0345.
- [29] V. T. Luong, D. J. Kang, J. W. An, D. A. Dao, M. J. Kim, and T. Tran, "Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite," *Hydrometallurgy*, vol. 141, pp. 8–16, 2014, doi: 10.1016/j.hydromet.2013.09.016.
- [30] V. T. Luong, D. J. Kang, J. W. An, M. J. Kim, and T. Tran, "Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite," *Hydrometallurgy*, vol. 134–135, pp. 54–61, 2013, doi: 10.1016/j.hydromet.2013.01.015.
- [31] L. H. Kalenowski, *Recovery of lithium from spodumene-amblygonite mixtures / by L.H. Kalenowski and S.M. Runke. 1952 [Leather Bound] : Kalenowski L. H.: Amazon.com.tr: Kitap*, vol. 4863. 1952.
- [32] P. Taborga, I. Brito, and T. A. Graber, "Effect of additives on size and shape of lithium carbonate crystals," *J Cryst Growth*, vol. 460, pp. 5–12, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.jcrysgro.2016.12.001.

- [33] Y. Wang, S. Du, X. Wang, M. Sun, Y. Yang, and J. Gong, "Spherulitic growth and morphology control of lithium carbonate: the stepwise evolution of core-shell structures," *Powder Technol*, vol. 355, pp. 617–628, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.powtec.2019.07.061.
- [34] A. Yücel, "Bor Cevher Atıklarından Lityum Titan Oksit Üretiminin Araştırılması," Doktora, Fen Bilimleri, Malatya, 2022.
- [35] P. Xing, C. Wang, Y. Chen, and B. Ma, "Rubidium extraction from mineral and brine resources: A review," Aug. 2021, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105644.
- [36] A. Yücel, M. Sarıkaya, H. Ç. Yılmaz, and T. Depci, "Extraction of lithium from boron ore wastes and precipitation as lithium carbonate," *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2025, doi: 10.1080/00084433.2025.2471612.
- [37] "Fact box," <https://periodic-table.rsc.org/element/37/rubidium>.
- [38] Y. Liu, B. Ma, Y. Lv, C. Wang, and Y. Chen, "Selective recovery and efficient separation of lithium, rubidium, and cesium from lepidolite ores," *Sep Purif Technol*, vol. 288, May 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.120667.