

Öğrenci Bitirme Tasarım Projesi – 2021 BAHAR – CEVHER-5 Cevher Ve Göllerden Lityum Kazanımı: Teknolojiler Ve Tesisler

Menekşe Yılmaz, Prof. Dr. Ali Güney*

İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Fakültesi Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü Maslak İstanbul

*Bitirme Tasarım Projesi Danışmanı Öğretim Üyesi



ÖZET

Bu bitirme tezi çalışmasında, günümüzün ve geleceğin önemli bir teknolojik hammaddesi olan lityumun; önemi, hangi kaynaklardan nasıl elde edildiğine ilişkin bilgilerin derlenmesi amaçlanmıştır. Bu anlamda geliştirilen teknolojiler, yöntemler ve bazı tesis örneklerine de yer verilerek bir literatür çalışması yapılmıştır. Bu tezde öncelikle lityum minerali hakkında genel bilgiler verilmektedir. Daha sonra cevherden ve göllerden kazanılan lityumun hangi ürünlerde kullanılabileceği gösterilmektedir. Bu malzemeler incelendiğinde lityumun neden önemli bir mineral olduğu ve neden daha fazla araştırma yapılması gerektiği de anlaşılmaktadır. Bunlarla birlikte üretim ve tüketim miktarları, yıllara göre fiyatlarına da değinilerek, ekonomik açıdan değerlendirilecektir. Daha sonra göllerden ve kayaçlardan çok çeşitli lityum kazanım yöntemleri incelenmektedir. Ayrıca Türkiye'deki lityum kaynaklarının yönelik bilgilere de bu çalışmada yer verilmiştir. Bunlara ek olarak Türkiye'de Kırka ve Bigadiç bölgesinde killerden lityum kazanımına yönelik yapılan bir araştırma da kullanılan metodlar açısından incelenmektedir.

ABSTRACT

In this thesis study, lithium, which is an important technological raw material of today and the future; it is aimed to compile information about its importance, from which sources and how. In this sense, a literature study was conducted by including the technologies, methods and some facility examples. In this thesis, first of all, general information about the lithium mineral is given. Then, it is shown in which products the lithium recovered from the ore and lakes can be used. When these materials are examined, it is understood why lithium is an important mineral and why more research is needed. Along with these, production and consumption amounts will be evaluated economically by referring to their prices over the years. A wide variety of lithium recovery methods from lakes and rocks are then examined. In addition, information on lithium resources in Turkey is also included in this study. In addition to these, a study on the recovery of lithium from clays in Kırka and Bigadiç regions in Turkey is also examined in terms of the methods used.

GENEL BİLGİLER

Lityum düşük yoğunluklu bir mineraldir ayrıca periyodik tabloda hidrojen ve helyumdan sonra gelmektedir. En hafif metal olduğu bilinmektedir. Atom numarası 3 ve atom ağırlığı 6,941 olduğu bilinmektedir.

Lityum Rezervleri ve Madenciligi

Lityum cevherleri üç ana yatak tipinde bulunmaktadır. Bunları sıralamak gerekirse tipleri tuzlu su rezervuarları, pegmatitler ve sedimanter kayaçlar olarak sıralanabilmektedir (Çelebi ve Dönmez, 2018). Yüksek reaktiviteye sahip olan lityumu, cevherden üretmek zor olmaktadır. Doğada 150'den fazla lityum minerali olmasına rağmen küçük bir kısmı ekonomik olarak lityum üretimine müsaittir. Ekonomik olarak en çok lityum üretilebilen mineraller spodümen (LiAlSi₂O₆), lepidolit (K₂Li₃Al₄Si₇O₂₁(OH,F)₃), ambliigonit (LiAl(F,OH)PO₄), petalit (LiAlSi₄O₁₀) olarak bilinmektedir.

Günümüzde en yaygın lityum elde edilme yöntemi salamura işlemiyle gerçekleşmektedir. Bu kadar yaygın olmasının sebebi maliyetinin ve zahmetinin az olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca salamuradan lityum kazanımı için gerekli olan lityum içeriği minerallere ve killere oranla daha düşüktür. Bu alanda en önemli parametre ise Mg/Li oranıdır, bu oranın en fazla 6/1 olması beklenmektedir. Bu oranın artması işletme maliyetlerine dezavantaj olarak yansımaktadır.

Küresel açıdan kıyaslandığında dünya lityum rezervlerinin %66'sını tuzlu sular oluşturmaktadır. Salar de Atacama bölgesi dünyanın en büyük lityum tuz havzası olarak bilinmektedir. Boliviya en büyük lityum rezervlerine sahip ülke olarak öne çıkmaktadır. Dünya rezervlerinin neredeyse %50'si burada bulunmaktadır. Salar de Uyuni yatağı da bu bölgede bulunmaktadır. Bu yataktaki Mg/Li oranı Atacama yatağının 3 katı olması sebebi ile buharlaşmayı ve maliyeti doğrudan etkilemektedir.

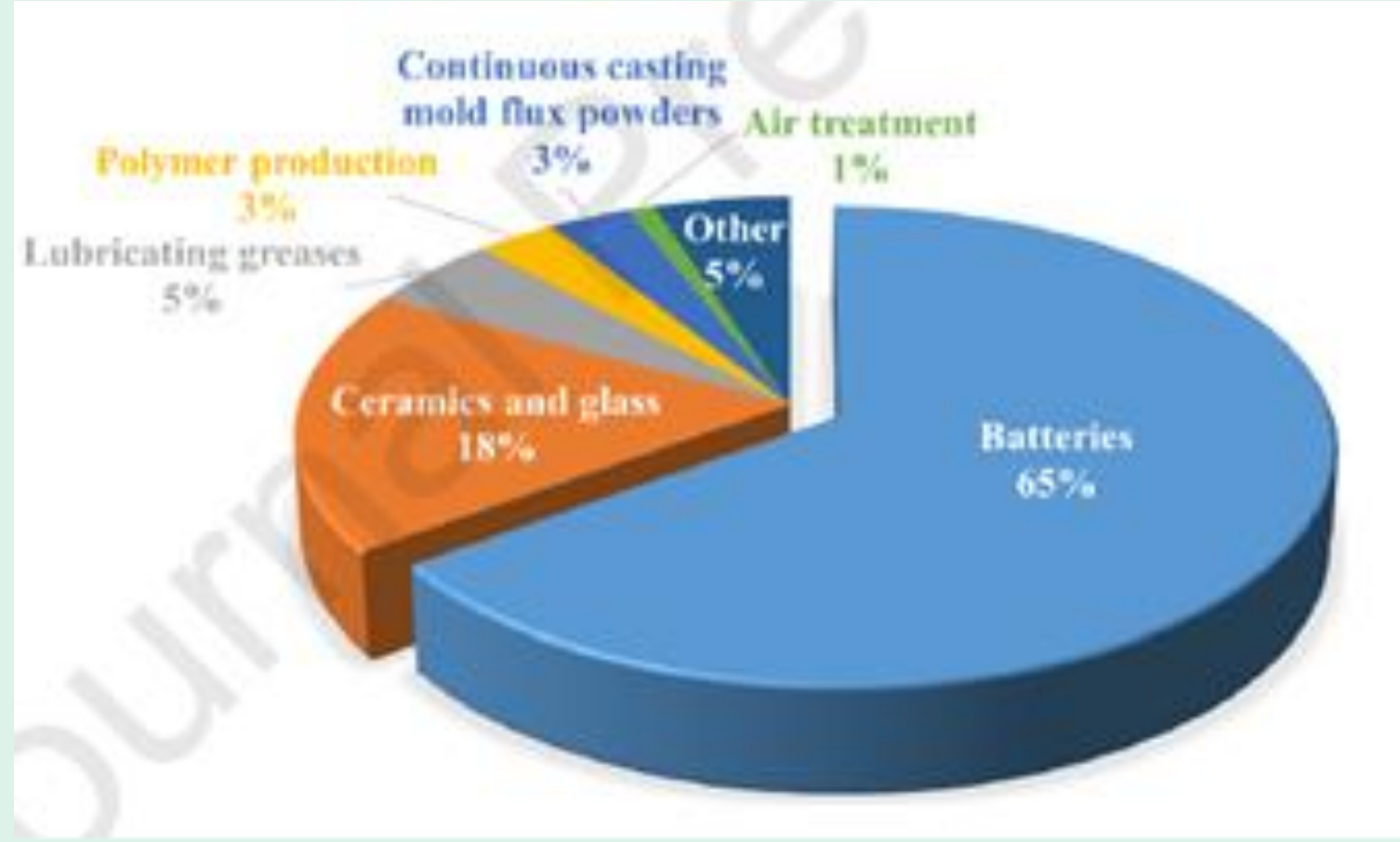
Dünya lityum rezervlerinin %26'sını ise pegmatit yatakları oluşturmaktadır. Tuzlu sudan lityum kazanımına göre pegmatit yataklarından lityum kazanımı oldukça masraflı olmaktadır. Bu masraf kalay ve tantalin pegmatitlerinde yan ürün olarak elde edilmesi halinde düşmektedir. Lityum içeriği pegmatit yataklarında daha yüksektir. Avustralya, Greenbushes' de 560.000 ton rezerv ile dünyanın en büyük pegmatit rezervi bulunmaktadır.

Killerin içerisinde ise dünya lityum rezervlerinin %8'i bulunmaktadır. Killerde daha yaygın olarak smektit minerali olarak görülmektedir. Türkiye' de ise yaygın olan hektorit minerali olarak bulunmaktadır.

KULLANIM ALANLARI VE TEKNOLOJİK ÖNEMİ

Günümüzde çok değişik alanlarda kullanılan lityumun gelecekte de önemi artarak büyüyeceği çeşitli araştırmalarda ortaya konulmuştur. Mevcut durumun sonucunda madencilik ile yeterli üretim yapamayan ülkeler için lityum stoklanması ve geri dönüşüm teknolojileri öne çıkmaktadır (Hao ve diğ., 2017). Lityum ürünleri Şekil 1. de görülmektedir (Sun vd., 2021).

Endüstriyel anlamda lityum, modern endüstride oldukça önemli olan farklı kimyasalların üretiminde kullanılmaktadır (Hao ve diğ., 2017). Örnek vermek gerekirse yağlayıcı greslerde, camlarda ve seramik gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Kritik enerji depolama ürünlerinden biri olan lityum iyon pillerinde de görülmektedir.



Şekil 1. Lityumun küresel son kullanım pazarlarının dağılımı.

ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Spodumen, petalit ve lepidolit ticari olarak çıkarılmaktadır (Kim ve diğ., 2010). Hektorit, tuzlu su, jeotermal su ve petrol sahası tuzlu su ile birlikte gelecekteki lityum kaynaklarından biridir ve kristal kafesten lityum ekstraksiyonuyla ilgili teknik sorunlar çözülürse gelecekteki bir lityum kaynağı olarak kullanılabilecektir (Kunasz, 2006).

GÖLLERDEN LİTYUM KAZANIMI

En bol bulunan lityum kaynağı kıtasal tuzlu sularından oluşmaktadır (Swain, 2017). Tuzlu sudan lityum üretmenin maliyeti, genellikle onu sert kaya kaynaklarından üretmeye göre %30-50 daha az maliyetli olmaktadır (Tran-Luong, 2015). Cevher kaynaklarının geliştirilmesiyle ilişkili yüksek enerji tüketimi, yüksek maliyet ve kirlilik sorunları nedeniyle, lityumun tuz gölü tuzlu suyundan çıkarılmasının endüstride önemli bir trend haline gelmesi beklenmektedir (Sun ve diğ., 2020). Ayrıca, tuzlu sudan lityum çıkarmanın, lityum iyon pillerin artan kullanımının neden olduğu kaynak sıkıntısı sorununun çözülebileceği söylenmiştir (Sun vd., 2021). Ancak çoğu tuzlu suda Mg/Li oranı 6'dan yüksek olmaktadır; yüksek Mg/Li oranları lityum kaybını arttırdığı ve lityum ekstraksiyon oranını azalttığı için basit kimyasal çöktürme yöntemi uygulanamaz (Pramanik ve diğ., 2020). Oranın yüksek olduğu durumlarda, Tuz gölü tuzlu suyundan Mg / Li ayırma ve lityum ekstraksiyon teknolojilerindeki son gelişmelerden faydalanmak mümkün olmaktadır (Sun ve diğ., 2021).

Tuzlu göl suyundan farklı şekillerde lityum kazanımına dair yöntemler belirtilmektedir (Sun ve diğ., 2021). Magnezyum içeren lityumlu göllerden lityum kazanımında; genel olarak 5 yöntem kullanılmaktadır. Bunlar; ekstraksiyon yöntemleri, adsorpsiyon yöntemleri, membran yöntemleri, elektrokimyasal yöntemler ve reaksiyonlara göre değişen ayırma yöntemleridir.

CEVHER VE KİLLERDEN LİTYUM KAZANIMI

Cevherden lityum geri kazanımını genel olarak mineral zenginleştirme ve ekstraktif metalurjiden oluştuğu bilinmektedir (Swain, 2017). Cevher/kilden hidro ve piro metalurji ile lityumun geri kazanılması yaygın olarak görülmektedir. Beta-spodümen mineralinden lityumun geri kazanılması için basıncılı liçinin uygulanabilirliği, Gabra ve diğerleri tarafından alkali ortamda NaCl kullanılarak araştırılmıştır (Gabra ve diğ., 1975).

Spodümenin mineral zenginleştirilmesi ve spodümeden lityum ekstraksiyonu, yüksek enerji yoğun bir süreçtir. Isıdan (kireçleme, kavurma ve klorlama) enerji harcaması göz önüne alındığında, lityum geri kazanım işlemi için önemli dezavantajları olduğu bilinmektedir. Bu nedenle, işlem çok yavaş bir kinetik problemle karşılaşırsa da, mikro organizmaların lityum ekstraksiyonunun enerji, ekonomik ve çevresel açıdan çok çekici olmaktadır (Gabra ve diğ., 1975).

TÜRKİYEDEKİ MEVCUT DURUM

Ülkemizdeki bazı göllerde yapılan çalışmalarda lityum içeriğinin 40 ppm'i aşmadığı görülmüş olup, Tuz Gölü'nde 325 ppm lityum tespit edilmiştir (Akgök ve Şahiner, 2017). Ancak Tuz Gölü'nün magnezyum içeriği 38.000 ppm'dir. Yine yapılan çeşitli araştırmalar bor sahalarında killer içerisinde 2000 ppm'e yaklaşan lityum içeriğini göstermiştir (Akgök ve Şahiner, 2017). Bor madeni çıkarılan Kestelek, Emet, Kırka ve Bigadiç sahalarında yapılan çalışmalar sonucunda, Bigadiç ve Kırka bölgesindeki lityum içeriğinin Kestelek ve Emet bölgesine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir.

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).

2016 kırka bor tesisi kil atıklarından lityum bileşikleri kazanma olanaklarının araştırılmasının sonucunda ülkemizde Eti Maden tarafından Lityum Karbonat Üretim tesisi 2020 yılının Aralık ayında faaliyete geçmiştir.

Araştırma ve geliştirme (Ar-Ge) faaliyetinin sonucu olarak inşa edilen, rafine bor üretimi esnasında ortaya çıkan sıvı atıklardan lityum üretmesi planlanan pilot tesis, ilk etapta yıllık 10 tonluk üretim yapacaktır (Nuroğlu, 2021). Lityum ihtiyacının tamamını ithalat yoluyla karşılayan Türkiye tesisin tam kapasiteyle devreye girmesi durumunda, yıllık 600 tonluk bir üretim gerçekleştirerek Türkiye'nin lityum ihtiyacının yarısını karşılaması beklenmektedir (Nuroğlu, 2021). Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı bu yöntemle lityum üretiminin dünyada bir ilk olduğu ve sadece Eti Maden tarafından uygulandığını belirtmektedir.

Çizelge 1. Li-ekstraksiyon Sonuçları ile Deneysel Koşulların Karşılaştırılması (Lee ve diğ., 2016).

	Crocker (1988)	Bigadiç (2003)	This Study	
Field	Nevada (clay)	Bigadiç (clay)	Kırka (clay)	Bigadiç (tailing)
Lithium Content (ppm)	6,000	2,000	2,281	1,805
Clay:Gypsum:Limestone (Ratio)	5:2:2	5:1.5:1.5	5:1.5:1.5	5:1.5:1.5
Roasting Temp. (°C)	900	915	1,100	1,100
Roasting Time (min.)	120	120	120	120
Leaching S/L Ratio	0.665	0.26	0.26	0.26
Leaching Time (min.)	52	120	120	120
Average Extraction (%)	84	83.81	87.8	82.5

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kritik bir hammadde haline gelen lityum aynı zamanda ileri teknoloji hammaddesi haline de gelmiştir. Üretici konumunda olan Güney Amerika ülkeleri göllerden kazanırken ve Avustralya spodümen kayacından kazanmaktadır. Göllerden kazanım kayaçlardan kazanıma göre oldukça basit ve az maliyetli bir yöntemken Avustralya da üretim teknolojilerini geliştirerek ekonomik olarak bu cevheri kazanabilmektedir.

Birçok ülke lityumu sadece ithal eden ülke durumunda bu da ülkeleri gelecekte zor duruma getirecektir. Gerek siyasi gerek ekonomik krizler bu kritik hammadde tedarikini engelleyecektir.

Üretim zincirinde hammadde tedarikinin ne kadar önemli olduğu herkes tarafından bilinmektedir. Bu riskin alınması ülkeler açısından mantıklı değildir. Bununla birlikte özellikle günümüzde enerji depolama ciddi öneme sahiptir. Ülkelerin gelişen teknolojilerin gerisinde kalmamak için lityum üretiminde pay sahibi olmaları gerekmektedir.

Aslında birçok kaynaktan (salamura, pegmatit, sedimanter) temin edilebilen lityum hammaddelerinin eldesi zaman zaman zor olabilmektedir. Bu yüzden, rezervi bulunan ülkeler kendi kaynaklarına uygun teknolojik ve ekonomik yöntemler geliştirmelidir.

Lityum eldesinde kullanılan yöntemler çok çeşitlidir. Ancak belli yöntemlerin pilot ya da endüstriyel uygulaması bulunmamaktadır. Daha farklı ve etkin yöntemlerin geliştirilmesi için bu konuda kaynak ayrılması gerekmektedir.

Ülkemizde 2016 yılında başlayan bor atıkları üzerindeki araştırmalar sonucunda 2020 yılının son çeyreğinde üretime başlayan pilot ölçekli bir tesis kurulmuştur. Bu tesisin uzun yıllardır Türkiye'de yapılan lityum ithalatını azaltmasına yönelik katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Bu girişim, lityum ithalatında uzun yıllar Asya bölgesinde dördüncü olan ülkemiz için önemlidir.

Buna ek olarak yapılan diğer araştırmalara da yönelerek ülkenin ihtiyacı olan tüm lityum kaynağını üretmek, hatta lityum ihracatında bulunmak büyük avantaj sağlayacaktır. Bu çalışmalar sayesinde yeni teknolojiler geliştirilerek, ülkemizdeki kaynakların ekonomiye kazandırılabilmesi sağlanacaktır.

Teşekkür

Danışman hocam Prof.Dr.Ali GÜNEY'e, Arş.Gör. Zeynep ÜÇERLER'e ve Arş. Gör. İlyaz Dinç'e bu süreçte yönlendirmelerinden ve sabırlarından dolayı teşekkür ederim.

Kaynaklar

- Hao, H., Liu, Z., Zhao, F., Geng, Y., ve Sarkis, J., 2017." Material flow analysis of lithium in China", Resources Policy, cilt.51 s.100-106.
- Kim, Y.D., Ko, C.S., Heo, C.H., and Kim, S.Y., 2010. Demand-Supply and Production of World Lithium Resources. Journal of Econ. Environ Geol, 43(4): 283-289 (in Korean).CYTEC, 2002, "Mining Chemicals Handbook",CYTEC, Revised Edition
- Sun, Y., Wang, Q., Wang, Y., Yun, R., ve Xiang, X., 2021. "Recent advances in magnesium/ lithium separation and lithium extraction Technologies from salt lake brine". Separation and Purification Technology, s. 256
- Gabra, G.G., Torma, A.E., Olivier, C.A., 1975. Pressure leaching of beta-spodumene by sodium chloride, Can. Metall. Q. cilt.14 s. 55-359.
- Kunasz, I., 2006. Lithium resources. Industrial Minerals and Rocks, SME (Soc. Mining Metallurgy and Exploration), s. 599-614.
- Lee, W., Yoon, S., Chon, C., Heo, C., Lee, G., Lee, B. Ve Çiçek, M., 2016. "Lithium Extraction from Smectitic Clay Occurring in Lithium-bearing Boron Deposits in Turkey". J. Miner. Soc. Korea, s.167-177.
- Çelebi, N. ve Dönmez, C., 2018. Lityum: Batarya Sektörünün Aranan Elemanı. Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, No. 25, s. 27-30.
- Swain, B., 2017. Recovery and recycling of lithium: A review, Seperation Purification Technology, No.172 s.388- 403.
- Nuroğlu, E., 2021. Enerjide lityum devrimi ve Türkiye'nin potansiyeli, Anadolu Ajansı, www.aa.com.tr adresinden alındı.
- Akgök, Y.Z., Şahiner, M., 2017. Dünyada Ve Türkiye'de Lityum, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı.
- Pramanik, B. K., Nghiem, L. D., Hai, F. I, 2020. Extraction of strategically important elements from brines: Constraints and opportunities, Water Res., s.168
- Tran, T., Luong, V. T., 2015. Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries and Recycling, Lithium Production Processes, Cilt 3, s. 81-124.