



TMMOB
Maden Mühendisleri Odası

LİTYUM

Editör
Necati Yıldız

Haziran 2016

©Tüm hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir. Oda'nın yazılı izni olmaksızın bu kitap ya da kitabın bir kısmı herhangi bir biçimde çoğaltılamaz.

ISBN : 978-605-01-0892-7
Baskı tarihi : Haziran 2016
Teknik hazırlık : Maden Mühendisleri Odası
Baskı : Mattek Matbaacılık Ltd. Şti.
Tel : 0312 433 2310 • Faks: 0312 434 03 56
İsteme adresi : TMMOB Maden Mühendisleri Odası
Selanik Cad. 19/4 • Kızılay / Ankara
Tel : 0 312 425 10 80 • Faks: 0 312 417 52 90
İnternet adresi : www.maden.org.tr
E-posta : maden@maden.org.tr

SUNUŞ

2016'lı yıllara gelindiğinde bu gün tartıştığımız konuların 1970'li yıllarda Odamız tarafından gündeme getirilerek tartışmaya açıldığı ve çözüm önerilerinin üretildiği ancak buna karşın siyasi iktidarlar tarafından meslektaşlarımızın ve madencilik sektörünün hiçbir soruna çözüm getirilmediği gibi sorunların kartopu yumağına dönüşerek büyüdüğü görülmektedir.

Ülkemizde madencilik sektörünün öncelikli amacı başta metalürji ve kimya sektörü olmak üzere ulusal sanayimize ucuz hammadde sağlamak olmalıdır. Ancak ulusal sanayimiz ülkemizde üretilmekte olan başta endüstriyel hammaddeler olmak üzere madencilik vasıtasıyla üretilen diğer metalik mineralleri ve hammaddeleri işleyecek düzeyde değildir.

Ulusal madencilik ve sanayi politikamızın olmaması, bu alandaki bilimsel çalışmaların gerektiği şekilde desteklenmemesi ve yaşamın her alanında uygulanan plansızlık sanayi sektörü ile madenciliği de olumsuz olarak etkilemektedir. Ülke gereksinimlerini karşılayacak düzeyde kömür ve demir rezervlerine sahip olmamıza karşın aynı zamanda önemli bir kömür ve demir ithalatçısıyız. Bir taraftan ham olarak sattığımız sanayi hammaddesi madenleri diğer taraftan işlenmiş olarak ithal etmekteyiz.

Madencilik; siyasi iktidarlarca cevherin yeraltından çıkartılıp, işlenmeden satılması şeklinde algılanmakta, yetkililerce hammadde ihracatı büyüdükçe madenciliğin de büyüdüğü zannedilmektedir. Oysaki madenciliğimizin metalürji, kimya, enerji, inşaat ve hatta makine imalat sanayii ile bir bütün olarak değerlendirilmesi ve planlanması gerekmektedir. Madencilik sektörü ile ilgili diğer sektörler arasında hammadde-uç ürün bağlantıları mutlaka kurulmalıdır. Hammadde ihracatımızın artması ülkemizi kaynaklarının elimizden kayıp gittiği anlamına geldiği artık herkes tarafından görülmelidir.

Odamız sorunların çözümü adına her zaman “neden”, “nasıl”, “niçin” şeklindeki sorularla gerçeği açığa çıkartacak yaşamın temel sorularına yanıtlar aramış, üyeleriyle birlikte ürettiği çözüm önerilerini yetkilerle paylaşmış, bundan sonra da paylaşmaya devam edecektir. Nasıl ki 1970'li yıllarda tartışmaya açtığımız konular ile bu konular hakkında ki çözüm önerilerimiz ancak bugün doğruluğu kabul edilerek tartışılıyorsa yayınlamakta olduğumuz “lityum” konusu da ancak yıllar sonra ülkemiz gündemine gelebilecektir.

Lityum 21.yüzyılın önemli madenlerinden biri olacaktır. Ülkemizde henüz lityum aranmasına yönelik ciddi bir çalışma yapılmamıştır. Yapılan sondajlarla ülkemizin çok az bir bölümünde 100 metrelerin altına inilmiştir. Genellikle aramalarla derine inilmediğinden yüzey madenciliği yapılmaktadır. Bulunmuş madenlerin işletilmesi için de olmadık zorluklarla karşılaşmaktadır.

Lityum'un en önemli kullanım alanları enerji deposu olarak kullanılan batarya ve pil üretimidir. Ülkemiz lityum ve ürünleri için 2015 yılında yaklaşık 75 milyon dolar ödemiştir. Gelecek yıllarda ithalat rakamları daha da büyüyecektir. Bu günden itibaren lityum ve diğer madenlerimiz için geleceğe yönelik ülkemizin ulusal çıkarları doğrultusunda gereken adımlar atılmalıdır.

Maden Mühendisleri Odası kuruluşundan itibaren insanı ve insan emeğini merkeze koyan, temel olarak ekonomik kalkınmaya ve yoksulluğun azaltılarak gelir dağılımının düzeltilmesi hedeflerine yönlendirilen bir "ulusal madencilik politikası" oluşturmanın, gerek toplumun yararı gerekse madencilik sektörünün gelişimi bakımından son derece büyük önem taşıdığı görüşündedir.

Odamızın aksine sorun çözmek yerine yandaşlarına rant sağlamayı amaç edinen, siyasi iktidarlar önerilerimizi görmezlikten geldikleri sürece çözüm adına bir adım dahi ileri gidilemeyecektir. Oda olarak üyelerimizden aldığımız güç ile her dönemde, her ortamda genelde ülkemizin ve halkımızın, özelde mesleğimizin ve meslektaşlarımızın sorunlarına yönelik çalışmalarımıza devam edeceğiz.

Hazırladığımız bu kitapla meslektaşlarımızla bilgi paylaşımının yanı sıra yetkililerin de gelecekte endüstri ve ülkemiz için çok önemli hale gelebilecek olan "LİTYUM" konusunda uyarılması amaçlanmıştır. Bu çalışmayı bizlerle paylaşan Maden Yüksek Mühendisi Necati Yıldız'a üyelerimiz adına Yönetim Kurulu olarak teşekkür ederiz.

Saygılarımızla;

Ayhan Yüksel

TMMOB

Maden Mühendisleri Odası

Yönetim Kurulu Başkanı

İÇİNDEKİLER

Giriş	7
1. Lityum mineralleri	8
2. Dünya lityum rezervleri	9
3. Dünyada lityum üretimi	13
4. Lityumun kullanım alanları	15
<i>Cam üretiminde Li_2CO_3</i> ;	16
<i>Yüksek saflıkta lityum hidroksit monohidrat</i> ;	16
<i>Lityum karbonat</i> ;.....	16
<i>Lityum dihidrojen fosfat</i> ;	16
<i>Susuz lityum klorür</i> ;.....	16
<i>Endüstri uygulamaları için lityum karbonat</i> ;	17
<i>Yüksek saflıkta lityum karbonat</i> ;.....	17
5. Batarya özellikleri	18
6. Dünya batarya arz ve talepleri	24
7. Dünya lityum ve batarya pazarı	30
8. Türkiye’de lityum rezervleri	33
9. Türkiye’de lityum dış ticareti	34
10. Lityum üretimi	34
10.1 Göl sularından lityum üretimi	36
10.2 Minerallerden lityum üretimi	38
11. Lityum minerallerinin zenginleştirilmesi	38
11.1 Özütleme	39
11.1.1 Sülfürik asitle özütleme	40
11.1.2 Sodyum karbonatla özütleme	41
11.2 Yerçekimi yöntemiyle zenginleştirilmesi	42
11.3 Flotasyonla zenginleştirme	44
12. Lityum bileşiklerinin üretimi	46
12.1 Lityum karbonat üretimi	46
12.2 Lityum hidroksit üretimi	48
12.3 Lityum klorür üretimi	50
Sonuç	50
Kaynaklar	51

Giriş

Geçmişte insanlar “bilgisayar” sözcüğünü dört işlemi hızlı ve doğru yapan makineler olarak algılamışlardı. Bu tanıma uygun ilk makine(!) abaküs olarak isimlendirilen sayı boncuğudur.

Teknoloji, araştırmacıların daha işlevsel, daha hızlı, daha etkin makine üretmeyi amaç edinmeleri sonucu gelişmektedir. Abaküs de icat edildiği gibi kalmamış, sürekli geliştirilmiş, bu çalışmaların bir ayağı da günümüzdeki bilgisayara dönüştürülmüştür. İlk analog bilgisayar 1931 yılında Vannevar Bush tarafından yapılmış, ilk sayısal bilgisayar George Stibiz tarafından 1939’da New York’taki Bell Laboratuvarında üretilmiştir. Bilgisayarlar konusunda en önemli ve hızlı gelişmelerin 2. Dünya Savaşından sonra başladığı görülmektedir. 1954 yılında bir grup bilim adamı tarafından askeri amaçlı kullanım için ENIAC isimli bilgisayar geliştirilmişlerdir. Radyo lambaları kullanıldığı bu bilgisayar sonrası elektronik bilgisayara geçiş başlamış ve mekanik donanımlar yerini elektronik devrelere bırakmıştır.

1987’den itibaren Intel firması her iki yılda bir ana-işlem devrelerini daha hızlı ve daha çok işlem yapabilen modellerle geliştirmeye başlamıştır. Pentium 486’yu 586 izlemiş, aynı süreçte diğer firmalar da CPU üretmişler ve kendi devrelerine “Intel” benzeri isimler vermişlerdir.

Günümüzde bilgisayar konusunda uzmanı olmayanlar bilgisayar teknolojisi içinde kaybolur hale gelmişlerdir.

21.yüzyılın başlarında bilgisayar teknolojisine bağlı olarak iletişim sistemlerinde, özellikle cep telefonlarında kısa sürede büyük gelişmeler kaydedilmiştir. Birkaç yüz gramla ifade edilen cep telefonu ağırlıkları 100 gramın altına düşerken bilgisayarın çoğu işlevi cep telefonlarına sığdırılmıştır. Bir zamanlar hayal bile edilmekte güçlük çekilen görüntülü görüşmeler artık cep telefonlarıyla yapılabilmektedir.

Teknolojide gelişen bu sürece belki de en büyük katkıyı batarya teknolojisindeki gelişmeler sağlamıştır. Geçmişteki büyük ve ağır bataryalar günümüzde yerlerini küçük ama daha güçlü bataryalara bırakmışlardır. İlgi alanı olmadığından çoğu kişi batarya teknolojisindeki gelişmenin farkında değildir. Farkında olanlar da teknolojideki bu gelişmelerin odağında “lityum” olduğunu bilmemektedir.

Yüzyılımızda elektronik cihazlar baş döndürücü şekilde gelişerek daha küçük, daha işlevsel elektronik cihazlar insan yaşamında yerini almaktadır. Bu cihazların yanı sıra elektrikle çalışan binek araçlarının kullanımı bu yüzyılda büyük oranda artacaktır. Buna bağlı olarak cihazlara enerji sağlayan bataryalar gelişmenin ayrılmaz bir parçası olmaya devam edecektir. Batarya üretici firmalar daha küçük boyutta, daha hafif, hızlı ve daha çok kez yüklenebilen, uzun süre enerji sağlayabilen, sorunsuz kullanılabilen bataryalar üzerinde yoğunlaştırdıkları çalışmalarını hız vererek sürdüreceklidir.

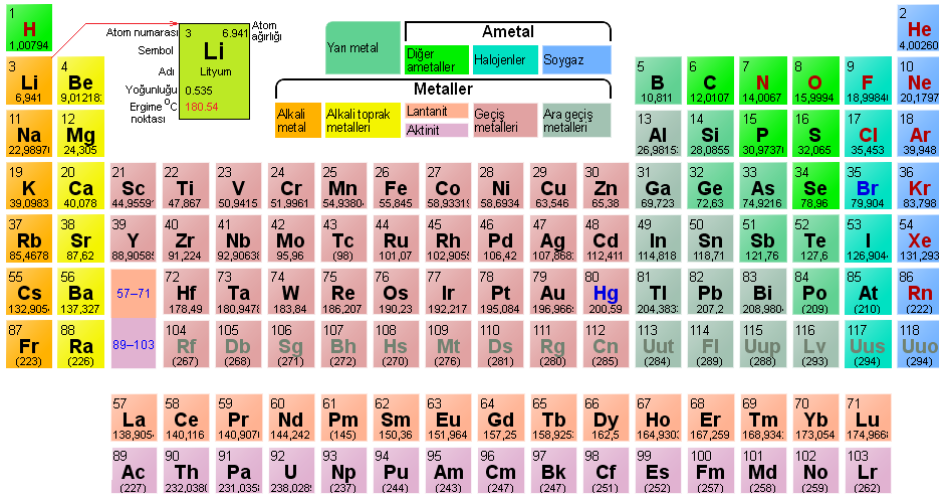
Bu yüzyılda teknolojik gelişmelere bağlı olarak insanların başta iletişim olmak üzere yaşamı daha kolaylaşmış, buna karşın kişiler arasındaki sosyal ilişkiler zayıflarken sanal ilişkiler artmış, teknolojinin kötü amaçlarla kullanımı da tehli-

keli boyutlara ulaşmıştır. Gelişmelerin sosyal boyutundan birey ve toplum olarak olumsuz yönde etkilenmemek için bu yüzyılda insanlar daha dikkatli, daha duyarlı ve bilinçli davranması gerekecektir.

1. Lityum mineralleri

Lityum, özgül ağırlığı 0.534 gr/cm^3 , ergime noktası 180°C , beyaz renkli, sertliği 1'den az, metallere içinde en hafif olan alkali bir metaldir. Çizelge 1'de periyodik çizelgede lityumun yeri gösterilmiştir.

Çizelge 1: Periyodik çizelgede lityumun yeri



Atom numarası: 3, 6.941, Atom ağırlığı: 6.941
Sembol: Li, Adı: Lityum, Yoğunluğu: 0.535, Ergime noktası: 180.54

Ametal: Yan metal, Diğer ametaller, Halojenler, Soygaz
Metaller: Alkali metal, Alkali toprak metalleri, Lantanit, Aktinid, Geçiş metalleri, Ara geçiş metalleri

Lityum pegmatitlerden, çöktillerden ve çözeltilerden üretilmektedir. Lityum içeren 150'ye yakın mineral vardır. *Günümüz koşullarında bu minerallerden yalnızca Çizelge 2'de özellikleri gösterilen dört mineral ekonomik olarak değer taşımaktadır.*

Çizelge 2: Ekonomik değer taşıyan lityum mineralleri

Mineral	Kimyasal formülü	% Li_2O	Yoğunluğu, g/cm^3
Spodumen	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 4\text{SiO}_2$	4-7	3.10-3.20
Ambligonit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{LiF}$	7-9	2.88-3.09
Lepidolit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{K} \cdot \text{LiF}$	3-4	2.80-3.30
Petalit	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{SiO}_2$	2-4	2.39-2.49

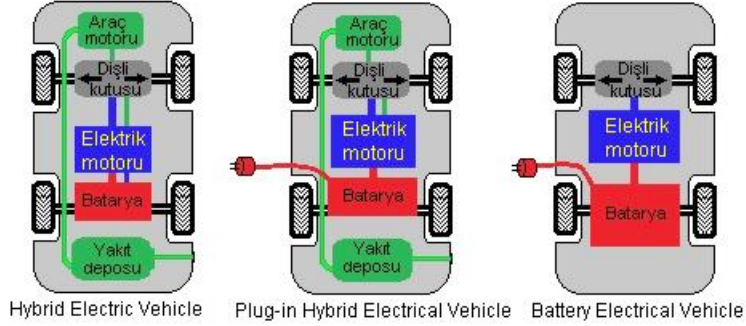
Resim 1'de değişik spodumen mineralleri gösterilmiştir.

Resim 1: Spodumen



2. Dünya lityum rezervleri

Şekil 1'de 21.yüzyılda üretilecek elektrikli binek araçlarının temel hareket sistemleri gösterilmiştir.



Şekil 1: Elektrikle çalışan değişik araçlar

Lityum uzun yıllardan bu yana kullanılan bir metaldir. 2008'li yıllarda pil üretimindeki teknolojik gelişmelere bağlı olarak dünyadaki lityum rezervlerinin talebi karşılamayabileceği düşüncesi ile bir çalışma yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda "HEV, Hybrid Electric Vehicles", "PHEV, Plug-in Hybrid Electric Vehicles", "BEV, Battery Electrical Vehicle" ve "EV, Electric Vehicles" diğer elektrikli araçlar için üretilecek bataryalar ile bilgisayar ve cep telefonu başta olmak üzere elektronik eşyalar için enerji kaynağı olarak kullanılacak yeterinden fazla lityum rezervinin olduğu belirlenmiştir. Bu rezervlerinin yanı sıra şu anda literatüre girmemiş Afganistan, Tibet ve ABD'de mevcut yatakların yanı sıra dünyada çok sayıda lityum yataklarının mevcut olduğu da bilinmektedir.

Lityum konsantre, metal veya LiCO_3 , LiOH gibi kimyasal bileşikler halinde de pazarlanmaktadır. Bu nedenle kullanım amacına uygun bileşik seçildiğinde değerler Li , Li_2O ya da LiCO_3 lityum eşdeğeri karbonat, olarak verilmektedir. Çizelge 3'de lityum ve bileşiklerinin çevirim çizelgesi gösterilmiştir.

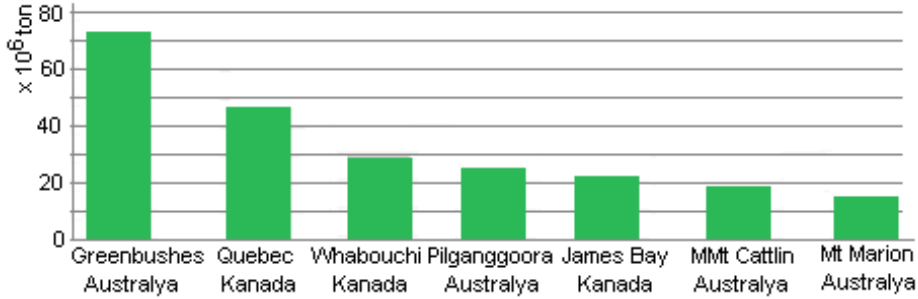
Çizelge 3: Lityum çevirim çizelgesi

Bileşik	Li	Li ₂ O	Li ₂ CO ₃
Lityum	1.000	2.153	5.324
Lityum oksit, Li ₂ O	0.465	1.000	2.473
Lityum karbonat, Li ₂ CO ₃	0.188	0.404	1.000
Spodumen, LiAlSi ₂ O ₆	0.037	0.080	

Dünyada mevcut lityum rezervlerinin yaklaşık %60'ı gibi önemli kısmı çözelti, %25 pegmatit, geri kalan %15'lik kısmı da çökelti ve diğer tip yataklardır.

Grafik 1'de dünyadaki önemli pegmatit yatakları ve rezervleri gösterilmiştir.

Grafik 1: Önemli pegmatit lityum rezervleri



Dünya pegmatit lityum rezervleri yaklaşık 4x10⁶ ton olup bu rezervler geniş alanlara yayılmış küçük rezervlerdir. Dünyanın en büyük pegmatit rezervleri olan Greenbushes (Avustralya) ve Manono-Kitolo (Kongo Demokratik Cumhuriyeti) yataklarının rezervleri ancak orta boyuttaki bir çözelti lityum rezervi kadardır. Bazı pegmatit rezervlerin büyük ölçekli olmasına karşın üretim maliyetleri yüksektir. Seçici madenciliğin yapıldığı, özellikle işçi ücretlerinin düşük olduğu ülkelerde düşük maliyetle yapılan yeraltı madenciliğiyle lityum üretilmektedir.

Çizelge 4'de dünyadaki lityum rezervleri üzerinde yapılmış çalışmalardan birinin sonuçları gösterilmiştir.

Çizelge 4: Dünya lityum rezervleri

Rezerv	Ülke	Rezerv tipi	Rezerv,x10 ⁶ t Li	Ortalama %Li
Uyuni	Bolivya	Çözelti	10.2	0.0532
Atamaca	Şili	Çözelti	6.3	0.14
Kings Mountain Belt	ABD	Pegmatit	5.454	0.68
Qaidam	Çin	Çözelti	2.02	0.03
Kings Valley, NV	ABD	Sedimenter	2.0	0.27
Zabuye	Çin	Çözelti	1.53	0.068
Manono/Kitotolo	Kongo	Pegmatit	1.145	0.58
Rincon	Arjantin	Çözelti	1.118	0.033
Brawley	ABD	Çözelti	1.0	-
Jadar Valley	Sırbistan	Sedimenter	0.99	0.0087
Hombre Muerto	Arjantin	Çözelti	0.8	0.052
Smackover	ABD	Çözelti	0.75	0.0146
Gajika	Çin	Pegmatit	0.591	-
Greenbushes	Avustralya	Pegmatit	0.56	1.59
Beaverhill	Kanada	Çözelti	0.515	-
Yichun	Çin	Pegmatit	0.325	-
Salton Sea	ABD	Çözelti	0.316	0.02
Silver Peak	ABD	Çözelti	0.3	0.02
Kolmorzerskoe	Rusya	Pegmatit	0.288	-
Maerking	Çin	Pegmatit	0.225	-
Maricunga	Şili	Çözelti	0.22	0.092
Jiajika	Çin	Pegmatit	0.204	0.59
Daoxian	Çin	Pegmatit	0.182	-
DXC	Çin	Çözelti	0.181	0.04
Olaroz	Arjantin	Çözelti	0.156	0.07
Brezilya, Kanada, Çin, Portekiz		Pegmatit	0.147	-
Goltsovoe	Rusya	Pegmatit	0.139	
Pomostundrovskoe	Rusya	Pegmatit	0.139	
Ulug-Tanzek	Rusya	Pegmatit	0.139	
Urikskoe	Rusya	Pegmatit	0.139	-
Koralpa	Avusturya	Pegmatit	0.1	-
Mibra	Brezilya	Pegmatit	0.1	-
Bikita	Zimbabve	Pegmatit	0.0567	-
Dead Sea	İsrail	Çözelti	-	0.001
Great Salt Lake	ABD	Çözelti	-	0.004
Searles Lake	ABD	Çözelti	-	0.005
TOPLAM			38.33	

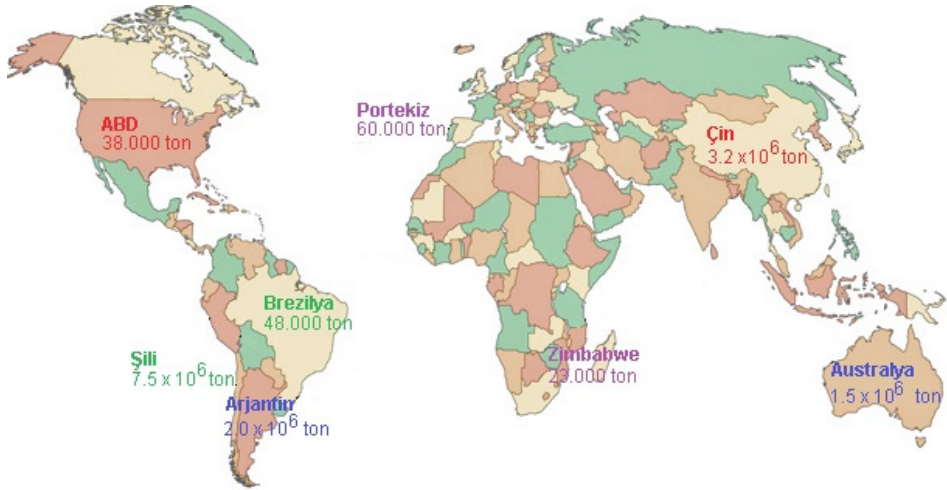
Kaynak: Paul Gruber & Pablo Medina, University of Michigan

Çizelgeden dünyada lityum rezervleri toplamının 38x10⁶ ton olduğu görülmektedir. Bu rezervlerin çoğunda üretim yapılmaktadır. Bolivya'da Uyuni, Şili'de Atama-

ca ve ABD'de King Mountain Belt rezervleri toplamı dünya rezervlerinin yaklaşık %60'ını, dünyanın en büyük 10 lityum rezervi toplamı da dünya rezervinin %85'ini oluşturmaktadır. En büyük 10 lityum rezervinin 6'si çözeltili, 2'si pegmatit, 2'si de sedimen tipi yataklardır. Bolivya'da Salar de Uyuni 10.500 km² alanı, deniz seviyesinden 3.656 metre yüksekliğiyle dünyanın en önemli çözeltili lityum rezervlerinden biridir.

Lityum yatakları irili ufaklı olarak dünyada yayılmış durumdadır. Harita 1'de dünyada önde gelen lityum rezervlerine sahip ülkeler gösterilmiştir.

Harita 1: Dünyada lityum rezervlerine sahip ülkeler



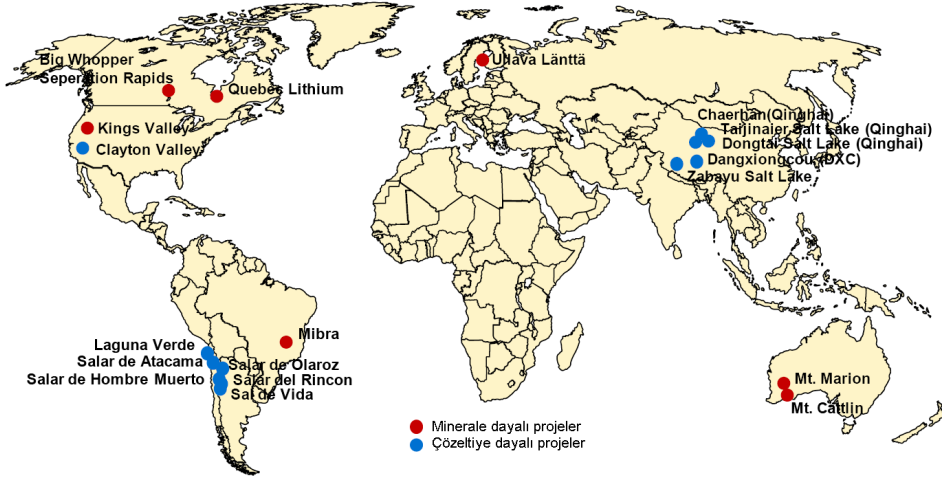
Kaynak: US Geological Survey, 2015 değerleri

Harita Kanada, Rusya, Afganistan gibi bazı ülkelerde lityum rezervi olmadığı izlenimi vermektedir. Bu ülkelerde de lityum rezervleri mevcuttur. Hatta haritada görülen ülkelerin de gerçek rezerv değerlerinin başka ülkelerle paylaşılmak istememiş olmaları göz ardı edilmemelidir. Esasen lityum gibi dünyadaki diğer maden rezervleri ile ilgili literatürde değişik rakamlarla karşılaşılmasının nedeni budur.

Lityum uzun yıllardan bu yana batarya üretiminde kullanılmaktadır. 2000'li yıllardan sonra lityumun batarya üretiminde kullanılması üzerinde çalışmalar daha da yoğunlaştırılmıştır.

Lityum talebinin artışına paralel olarak lityum minerallerinin üretimine yönelik yeni projeler hazırlanmıştır. Harita 2'de 2010 yılında hazırlanmış önemli lityum projeleri gösterilmiştir.

Harita 2: Dünyada lityum üretim projeleri



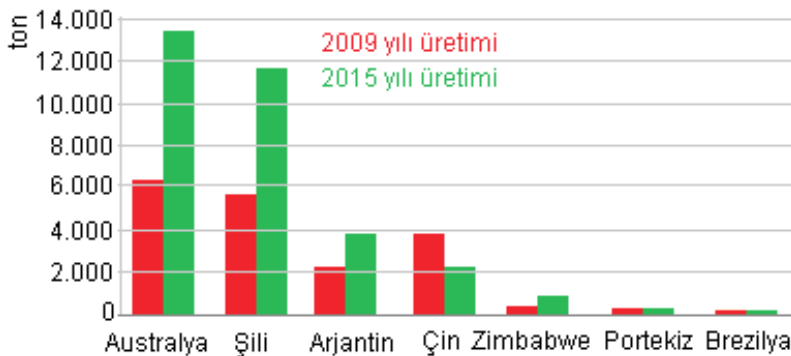
Haritada lityum projelerinin zengin lityum rezervlerine sahip Şili, Arjantin, Çin gibi Güney Amerika ve Asya'da yoğunlaşmış olduğu görülmektedir. 2010 yılı için hazırlanmış bu haritada gösterilen projelerin çoğunda günümüzde üretim yapılmaktadır.

3. Dünyada lityum üretimi

1980'li yıllarda pegmatit kayaçlardan yapılan üretimle, o tarihlerden bu yana Güney Amerika'da çözültiden yapılan üretim rekabet etmeye başlamıştır. Bu rekabete karşılık dünyadaki en yüksek tenörlü pegmatit yataklarının işletildiği Batı Avustralya'da Talison Lityum işletmesi dünya talebinin yaklaşık %30'unu, Çin'in de lityum gereksiniminin yaklaşık %75'ini karşılamaktadır.

Grafik 2'de 2009 ve 2015 yıllarında ülkelerdeki Li üretimi gösterilmiştir.

Grafik 2: 2009 ve 2015 yıllarında rezerv olarak zengin ülkelerde Li üretimi



Grafikten lityum bakımından zengin rezervlere sahip ülkelerde üretimin de yüksek olduğu, bu ülkelerde lityum üretiminin 2009'dan 2015'e, 6 yıl içinde yaklaşık 2 kat arttığı görülmektedir.

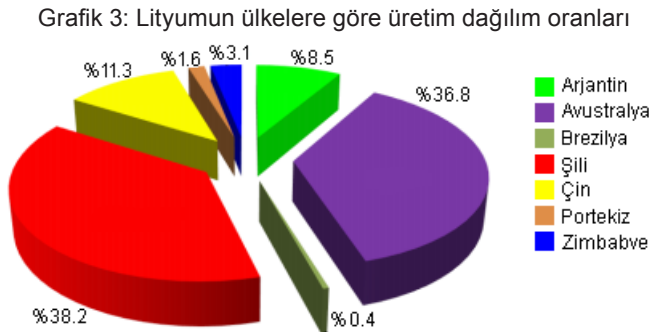
Çizelge 5'de Dünya lityum ve lityum kimyasalları üretim değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 5:Dünya lityum ve lityum kimyasalları üretim değerleri, ton

Ülkeler	2009	2010	2011	2012	2013 ^e
Arjantin, çözeltili					
Lityum karbonat	8.574	11.178	10.000	9.700	9.500
Lityum klorit	4.279	6.644	4.480	4.350	4.200
Australya, spodumen	197.482	295.000	421.391	456.921	421.000
Brazilya, konsantre	15.929	15.733	7.820	7.084	8.000
Kanada, spodumen	10.000	--	--	--	--
Şili, çözeltili					
Lityum karbonat	25.154	44.025	59.933	62.002	52.358
Lityum klorit	2.397	3.725	3.864	4.145	4.091
Lityum hidroksit	2.987	5.101	5.800	5.447	4.197
Çin, karbonat	20.000	21.000	22.000	24.000	25.000
Portekiz, lepidolit	37.359	40.109	37.534	20.698	38.000
ABD, karbonat	W	W	W	W	4.600
Zimbabve, spodumen ve pekmatit kayalar	50.000	47.000	48.000	53.000	50.000

Kaynak: USGS





Dünyada en zengin lityum rezervlerine sahip ülkeler Şili ve Avustralya'dır. Aynı zamanda bu ülkeler dünyanın önde gelen lityum üreticisi ülkeleridir. Grafik 3'de 2013 yılında lityumun ülkelere göre üretim yüzdeleri gösterilmiştir.



Kaynak: www.lithium-au.com, USGS, 2013

2014 ve 2015 yıllarında dünya lityum üretiminin gösterildiği Çizelge 6'da 2015 yılındaki üretimin bir önceki yıla göre küçük oranda arttığı görülmektedir.

Çizelge 6: 2014 ve 2015 yıllarında dünya lityum üretimi, ton

Sıra		Ülke	2014 yılı Li üretimi, t	2015 yılı Li üretimi, t
1		Avustralya	13.300	13.400
2		Şili	11.500	11.700
3		Çin	2.300	2.200
4		Arjantin	3.200	3.800
5		Zimbabve	900	900
6		Portekiz	300	300
7		Brezilya	160	160
		Dünya toplamı	31.700	32.500

Kaynak: USGS, 2015

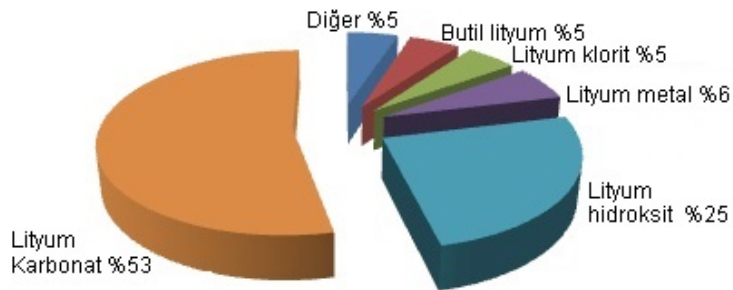
Dünya toplam lityum rezervlerine, yıllık lityum üretim ve tüketim miktarına, gelecekte olası talep miktarına bakıldığında batarya üretimi için çok uzun yıllar gerekli lityumun karşılanacağı görülmektedir.

4. Lityumun kullanım alanları

Lityum kullanımını kimyasal ve teknik uygulamalar olarak ikiye ayırma olanağı vardır. Kimyasal olarak lityum tüketimi; lityum karbonat, lityum bromid, butil lityum ve lityum hidroksit bileşimlerinde olabilmektedir. Lityumun kimyasalları batarya, metal lityum da özel alaşımlı malzeme üretiminde kullanılmaktadır.

Grafik 4'de lityum bileşiklerinin kullanım oranları gösterilmiştir.

Grafik 4: Lityum bileşiklerinin kullanım oranları

Kaynak: <http://www.pureenergyminerals.com/why-lithium/>

Lityum; cevher, konsantre, metalik lityum ve lityum bileşikleri şeklinde üretilip pazarlanmaktadır. Lityumun çoğunlukla Li_2CO_3 olarak tüketilmektedir. Endüstride kullanılan lityumun %50'nden fazlası Li_2CO_3 , %25'e yakını LiOH, geri kalanı da lityum metali ve diğer lityum kimyasalları olarak kullanılmaktadır.

Yüksek kaliteli spodümen konsantresi $>\%7.5 \text{ LiO}_2$, $<\%0.1 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, tane boyutu -250μ , cam üretiminde kullanılan spodümen konsantresi $>\%5 \text{ LiO}_2$, $<\%0.2 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, $\leq\%0.1$ nem, tane boyutu $-850+150 \mu$, petalit konsantresi $>4.4 \text{ LiO}_2$, $\leq\%0.05 \text{ Fe}_2\text{O}_3$, Lepidot konsantresi $> \%4.0 \text{ LiO}_2 \leq \%0.1 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ içermektedir.

Lityum metali;

- *Saf lityum metali, yüklenebilir lityum iyon bataryalarda ve uçak parçaları yapmak için alüminyum, bakır, manganez, kadmiyum içeren alaşımların üretiminde,*
- *Nükleer reaktörlerin soğutulmasında ve nükleer tepkimelerde kullanılmaktadır.*

Cam üretiminde Li_2CO_3 ;

- *Camın akıcılığını azaltarak kolay şekil verilmesini sağlamakta,*
- *Camın erime derecesini düşürerek üretim giderlerini azaltmakta,*
- *Cam üretim fırınlarının kapasitesini,*
- *Ani ısı değişiklerine karşı camın direncini artırmakta,*
- *Cam endüstrisinin diğer pahalı katkı maddeleri yerine Li_2CO_3 veya lityum mineral konsantresi kullanılarak camın fiziksel özellikleri iyileştirilmektedir.*

Yüksek saflıkta lityum hidroksit monohidrat;

- *Batarya ve lityum kimyasal maddelerin üretimlerinde, yağ, korozyona dayanıklı çinko pigmentlerinin üretiminde, karbondioksit emici olarak kullanılmaktadır.*

Lityum karbonat;

- *Lityum karbonat ilaç endüstrisinde,*
- *Batarya üretiminde katot ve elektrolit üretimi için ana hammadde durumundadır.*

Lityum dihidrojen fosfat;

- *Lityum bataryalar, lityum demir fosfat katot malzemelerinin üretiminde kullanılmaktadır.*



Susuz lityum klorür;

- *Lityum klorür ve lityum bromür nem alıcı,*
- *Özellikle lityum metal, alüminyum lehim, klima için kurutucu, özel çimento hammaddesi katkı maddesi, lityum piller için elektrolit üretmek için tüketilmektedir.*

Endüstri uygulamaları için lityum karbonat;

- *Alüminyum elektroliz, özel cam, seramik, sır, emaye, lityum klorür, lityum florür, lityum bromür, lityum hidroksit monohidrat, vb. diğer lityum kimyasalları üretilmektedir.*

Yüksek saflıkta lityum karbonat;

- *Yüksek saflıkta lityum tuzları ve tek kristal lityum malzemelerin üretilmesi için, optik özel cam, emaye, tıp, katalizör, fosfor tozu, lityum batarya malzemeleri üretiminde kullanılmaktadır.*

Seramik sektöründe feldspat kökenli cüruf hammaddelerinin yerine spodumen [$\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$] de kullanılmaktadır. Bu kullanımla camsı halde bulunan seramik maddelerinin yoğunlaşması ve tam ergimeye daha çabuk ulaşılarak enerji tüketimi düşürülmektedir.

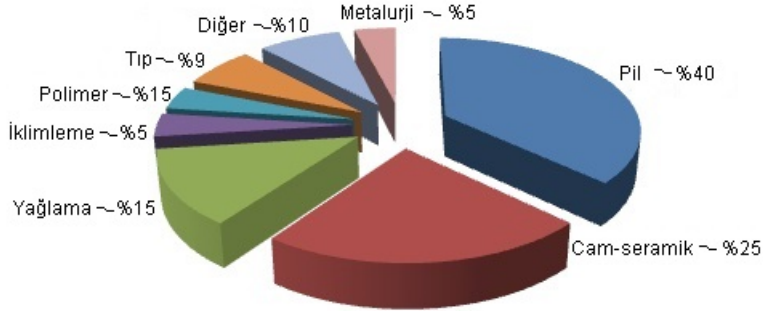
Lityum cila ve sır maddelerinin akıcılığını azaltıp emme derecesini düşürerek seramik üretimde önemli tasarruf sağlamaktadır. Sır maddelerinin ısıl genişlemesini azaltarak seramik sırna ısıl ve kimyasal kararlılık kazandırmaktadır. Lityum renkli TV için çok önemli bir girdi olmamakla birlikte, renkli TV camlarının kullanım ömürlerini arttırmaktadır.

Metalik lityum tel olarak çekilebilmekte ve levha haline getirilebilmektedir. Saf lityum, lityum ve potasyum klorür bileşiminin elektroliziyle elde edilmekte olup suyla hemen tepkimeye girdiğinden nemden çabuk etkilenmekte, neme karşı vazelele kaplanarak korunmaktadır.

Dünyada üretilen lityum en fazla batarya üretiminde kullanılmaktadır. Yüklenebilir bataryalar genellikle cep telefonu, dizüstü bilgisayar gibi elektronik cihazlarda, tek kullanımlık klasik bataryalar da hesap makinaları ve dijital kameralarda kullanılmaktadır. Bu bataryalar hafif, uzun ömürlü ve alkalın bataryalara göre daha yoğun enerjiye sahiptir.

Gelişen teknolojiye paralel olarak dünya lityum kullanımı da artmakta, sektörel kullanım oranları da değişmektedir. Grafik 5'de 2015 yılında dünyadaki lityum tüketiminin yüzde olarak sektörel dağılımı gösterilmiştir.

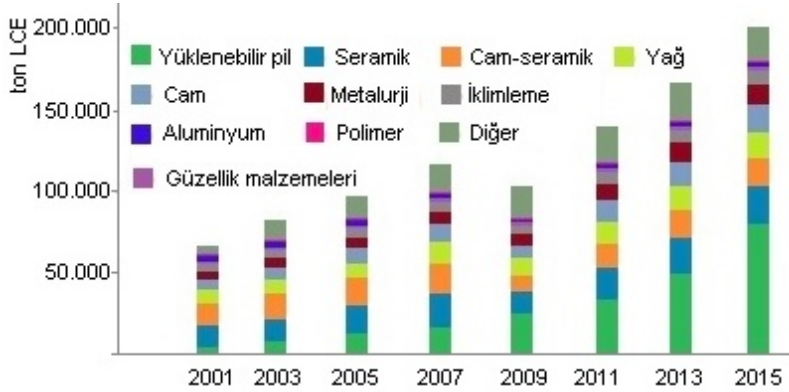
Grafik 5: 2015 yılında dünyada lityum tüketiminin sektörel dağılımı



Kaynak: Global Lithium

Grafik 6'da dünyadaki Li tüketiminin 2001 ile 2015 yılları arasında miktar olarak sektörel dağılımındaki değişim gösterilmiştir.

Grafik 6: Lityumun karbonat eşdeğeri sektörel kullanımı



2000'li yıllardan günümüze kadar batarya üretimindeki artış diğer kullanım alanlarına göre daha yüksek oranda gerçekleşmiştir. Gelişmelere bakıldığında önümüzdeki yıllarda lityum tüketiminin katlanarak artacağı görülmektedir.

5. Batarya özellikleri

Bataryaların özelliği özgül enerji değeri, sağladığı enerji ve kullanılıp yeniden yükleme sayıları ile ifade edilmektedir. Bu arada bataryanın boyutu, fiyatı da önem taşımaktadır. Bilgisayar ve cep telefon ağırlıkları artık gram olarak ifade edilir hale gelmiştir. Bu olumlu gelişmelerin en önemli kaynağı da batarya üretimindeki gelişmelerdir.

Resim 2 : Cep telefonundaki fiziksel gelişim



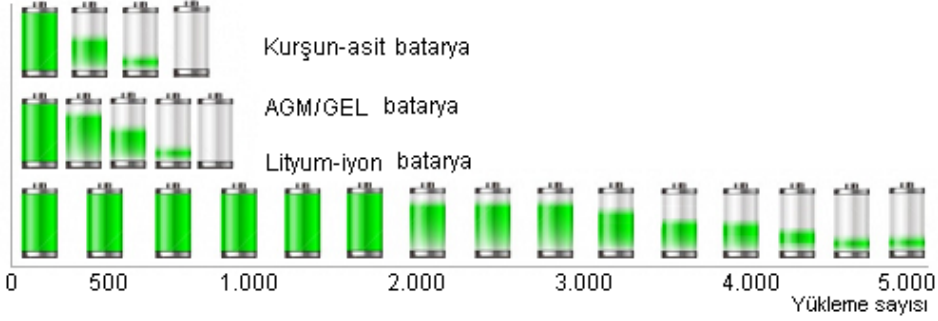
Çoğu kişiye kullandığı telefon ya da dizüstü bilgisayar bataryasını enerjisi bitmeden doldurulmaması önerilmiştir. Elektronik cihazlarda nikel-kadmium (Ni-Cd) bataryalar uzun yıllar kullanılmıştır. Dizüstü bilgisayarlarda artık kullanılmamaktadır. *Bu bataryalar ağır olması yanı sıra “memory effect” olarak isimlendirilen olumsuz bir özelliğe de sahiptir. Tamamen enerjisi boşalmamış bataryalar tekrar yüklenmeye başlandığında, yüklemenin başladığı seviyenin biraz gerisinde boşluk oluşmakta, elektronik cihazın kullanımı sürecinde bataryanın gücü düşerek bu boşluklara denk gelindiğinde anlık enerji kesilmesi ya da düşük voltaj nedeniyle elektronik cihazda hafıza kaybı, bilinç yitimi, normal olmayan davranış sergilemesi gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Bu sorun “memory effect” olarak isimlendirilmektedir.* Bu süreçte cep telefonu ya da bilgisayar kısa süreli kapanıp açılmakta, ya da bilgisayar kendiliğinden kapanmaktadır. Bu nedenle ürün satıcıları tarafından Ni-Cd bataryaların tam boşaltılmadan doldurulmaması önerilmektedir. *Artık telefonlarda ve dizüstü bilgisayarlarda lityum-iyon, lityum polimer bataryalar kullanıldığında böyle bir sorunla karşılaşılmamaktadır.*

Ticari amaçlı ilk *kurşun-asit bataryalar* 1859 yılında üretilmiştir. Günümüzde de araçlarda yaygın olarak kullanılan bir batarya çeşididir. Maden ocaklarında da yaygın olarak kullanılmıştır. Hatta kemere takıldığında, bazen içindeki asit sızdığına asidin deri ile temas ettiği yerler yanmıştır. Kurşun-asit bataryalar ağırlığının sorun olmadığı kullanımlarda ekonomiktir.

AGM ve JEL bataryalarda kullanılan asit elektrolit sıvı fazda değildir. Buna bağlı olarak bataryanın bakıma gereksinim duyulmadan kullanım ile kapalı yerlerde kullanma olanağı bu bataryanın üstünlükleridir. Taşınması ve depolanması kolaydır. Mobil uygulamalar için çok uygundur.

Grafik 7’de kurşun-asit, AGM/JEL ve lityum-iyon bataryalar arasındaki yükleme sayısına bağlı olarak karşılaştırmalı kullanım etkinliği gösterilmiştir.

Grafik 7: Kurşun-asit, AGM/GEL ve lityum-iyon bataryalar karşılaştırılması



1970'li yıllarda SLA "sealed lead-asit", daha sonraki yıllarda VRLA "valve regulated lead acid" bataryalar üretilmiştir. Bu pillerin en etkin çalışma sıcaklığı 25°C olup, çalışma ortamı her 8°C yükseldiğinde batarya ömrü de yarı yarıya kısalmaktadır.

Nikel kadmiyum (NiCd) bataryalar düşük özgül enerjiye sahip olmalarına karşın uzun ömürlüdür. Bu bataryalar telsizlerde, medikal cihazlarda, video kameralarda kullanılmaktadır. Toksik içerikli olduğundan uygun değildir.

NiCd bataryalar:

- Kısa sürede yüklenme olanağı vardır.
- 1000 defadan daha çok kullanıp-yüklenebilmektedir.
- Düşük sıcaklıkta kullanılabilir.
- Fiyatı uygundur.
- Değişik fiziki şekillerde üretimi yapılabilir.

Buna karşın:

- Düşük özgül enerji değerine sahiptir.
- Memory effect, toksit özelliği vardır.
- Kullanılmadığında kendiliğinden boşalmaktadır.

Nikel-Metal Hydride (NiMH) bataryalar yüksek özgül enerji değerine sahiptir. Toksik özelliği olmadığından cep telefonu ve dizüstü bilgisayarlarda kullanılmaktadır. Bu piller ağır, çelik yapılı, maliyeti yüksek pillerdir. Günümüzde üretilen NiMH piller NiCd pillere göre 40 kat daha özgül enerji değerine sahiptir. NiCd bataryalara göre daha dengesiz olup yüksek sıcaklıklarda ağır çalışma ortam-

larında bataryanın ömrü kısalmaktadır. Kendiliğinden boşalma özelliği NiCd'den daha yüksektir.

Lityum-iyon polimer bataryalar fiziki olarak çok ince ve yaygın olarak cep telefonlarında kullanılan bataryalardır. Bu bataryalar diğerlerinden ayıran özelliği kullanılan elektrolittir. 1970'li yıllarda elektrolit olarak kuru, katı polimer elektrolit kullanılmıştır. Bu elektrolit elektriği iletebilen ancak iyon alışverişini izin vermeyen plastik benzeri filmi andırmaktadır. Daha sonraki çalışmalarda polimer elektroliz gözenekli seperatöre emdirilmiştir.

Lityum polimer ve lityum iyon bataryalarda lityum tuzu kullanılmaktadır. Ancak lityum iyon elektrotları bir arada tutmak için metal koruyucu kullanılırken, lityum polimer bataryalarda böyle bir koruyucu kullanılmamaktadır. Bu nedenle lityum polimer bataryalar daha hafif, ince, esnek ve kullanıma uygun şekillendirilebilmektedir.

Lityum polimer bataryalar, kullanılmadığı zamanlarda diğer bataryalara göre daha az yük kaybederler. Bu bataryalar hacim ve ağırlıklarına göre daha çok yüksek özgül enerji yoğunluğuna sahiptirler. Ancak kapasite üstü yüklendiğinde yangın tehlikesi vardır. Bu nedenle yüklenmesi ve kullanımı için özel devreler gerektirmektedir.

Lityum-iyon bataryalar (Liion, LIB) çok hızlı gelişen bir batarya çeşididir. Yüksek enerji gereksinimi ve ağırlık istenmeyen uygulamalarda kullanılmaktadır.

Li-iyon bataryaların geliştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma yapılmıştır. Lityum bataryalar üzerinde yapılan çalışmalar 20.yüzyılın başına kadar gitmektedir. Anot malzemesi olarak Li ilk olarak 1970'li yıllarda kullanılmıştır. 1980'li yıllarda lityum metali kullanılarak yapılmış bataryalarda, lityum metalinin kararsız olması nedeniyle güvenlik ile ilgili sorunlar yaşanmış, daha sonra lityum metali yerine lityum iyonları kullanılmaya başlanmıştır.

Lityum metali özgül enerji değerini yüksek olmasına karşın su ile ani ve yanıcı bir tepkime veren alkali bir metal olması nedeniyle bataryanın kullanımı süresinde dışa ısı veren tepkime oluşmaktadır. Bunun sonucu olarak bataryada oluşan ani ısınma bataryanın güvenilirliğini olumsuz yönde etkilemiştir.

Daha sonraki yıllarda grafit anot malzemesi olarak kullanılmış, ancak düşük kapasiteli olması nedeniyle bataryalardan istenilen sonuç alınamamıştır.

Batarya üretilirken kullanılan malzemelerin enerji kapasitesi, zehirli etkisinin olup olmadığı, geri dönüşümü, ucuz olması, hafif olması, güvenilirliği, çevreye olası etkisi gibi özellikleri ön plana çıkmaktadır. Bu kapsamında Li metalinin Mg, Ca, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Pt, Ag, Au, Zn, Cd, vd gibi diğer metallerle yaptığı alaşımlar üzerinde de araştırmalar yapılmıştır. Anot olarak kullanılacak malzemeler içinde Sn, Si, Pb, As, Sb, Al gibi metallerin yüksek kapasite değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir.

Lityum-iyon bataryaların özgül enerji değeri NiCd bataryaların iki katı kadardır. Daha aktif elektrot kullanılarak özgül enerji değerini NiCd bataryaların 3 katına

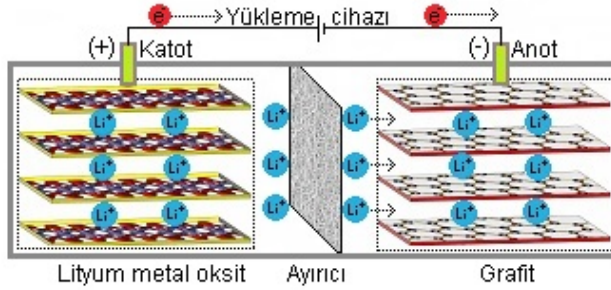
çıkarılmıştır. Yapılan çalışmalarla her yönüyle NiCd bataryalardan kat kat üstün li-iyon bataryalar üretilmiştir.

Li-iyon bataryaların özgül enerji değeri yüksek, memory effect özelliği olmayan, az bakım isteyen, kendiliğinden boşalma özelliği düşük olan güç kaynaklarıdır. Bu üstünlüklerine karşın; kullanımlarında koruma devreleri gerektirmeleri üretim maliyetini yükseltmekte, bu da satış bedeline yansımaktadır. Bu bataryalar stoklamaya uygun değildir. Kullanılmasa bile stokta uzun süre kaldığında kullanım ömürleri kısalmaktadır.

Günümüzde yaygın olarak kullanılan Lityum-iyon bataryalar bir ya da birden çok hücreden, her hücre de pozitif elektrot, negatif elektrot ve elektrolit olarak 3 ana kısımdan oluşmaktadır.

Mevcut ticari LIB'larda anot ve katot sırasıyla yaklaşık teorik kapasitesi 372 mAh/g olan grafit ve teorik kapasiteleri 200 mAh/g'dan düşük olan lityum kobalt oksit ve lityum mangan oksit gibi lityum metal oksitler ya da lityum demir fosfat oluşmaktadır. Negatif elektrot grafitten oluşmaktadır. Elektrolit lityum iyonları içeren bir organik çözücüdür. Lityum heksaflorofosfat, yeniden yüklenebilir lityum iyon bataryalarda elektrolit çözelti olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

Şekil 2'de Lityum-iyon pillerin kesiti gösterilmiştir.



Şekil 2: Lityum-iyon pillerin kesiti

Lityum-iyon bataryaların diğer bataryalara göre üstünlükleri:

- *Lityum-iyon bataryalar hafif ve enerji yoğunlukları yüksektir. 6 kg'lık kurşun-asit bataryanın verdiği enerjiyi 1 kg ağırlığındaki lityum-iyon batarya ile sağlama olanağı vardır.*
- *Lityum-iyon bataryalarda aylık yük kaybı %5 civarında iken NIMH bataryalarda bu kayıp %20 civarındadır.*
- *Lityum-iyon bataryaları tekrar yüklemek için tamamının boşaltılması gerekmemektedir, "memory effect" etkileri yoktur.*



- *Yaklaşık bin kez lityum piller kullanılıp tekrar yüklenebilmektedir.*

Bu üstünlüklerine karşılık:

- *Lityum-iyon bataryaların ömrü 2-3 yıl gibi kısadır.*
- *Lityum-iyon bataryalar sıcaklığa karşı hassastır, çabuk bozulabilir.*
- *Lityum-iyon bataryalar tam boşaltılırsa hasar görebilir.*
- *Özel koruma devreleri gerektirir, fiyatları diğerine göre yüksektir.*
- *Doğru üretilmediyse bu bataryaların, alevli ortamda patlama olasılığı vardır. Bu risk her milyon bataryada 2-3 batarya kadar düşüktür.*

Batarya güvenliği lityum pil endüstrisi için öneme sahip bir konudur. Büyük boy pillerin küçük boyllu pillere göre güvenlik sorunları daha ciddi boyuttur.

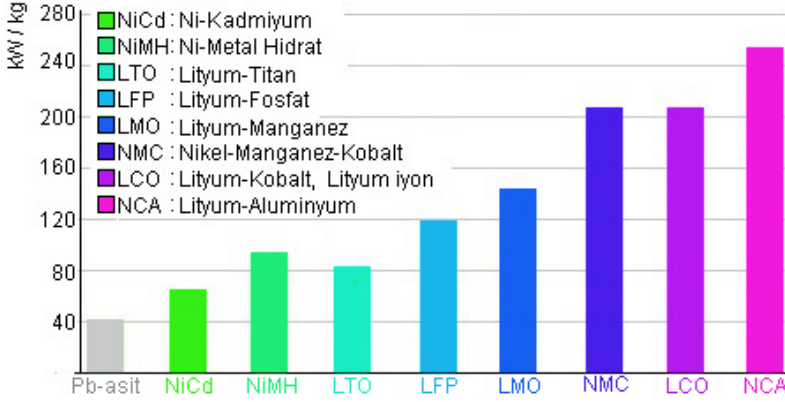
Fosfat, lityum demir fosfat bataryalarda katot olarak kullanıldığı zaman, güvenlik artmaktadır. Fosfatlar yüksek sıcaklıklara dayanıklı, dolayısıyla aşırı yükleme veya kısa devre şartlarında dengeli olduğundan kullanımı daha güvenlidir.

Lityum demir fosfat bataryalar özellikleri nedeniyle geniş bir kullanım alanına sahiptir:

- *Otobüs, elektrikli arabalar, tur otobüsleri, hibrid araçlar gibi büyük elektrikli araçlar.*
- *Bisikletler, golf arabaları, küçük arabalar, forkliftler, elektrikli araç tekerlekli sandalye, temizlik araçları gibi hafif elektrikli araçları.*
- *Çim kesme makineleri, elektrikli testereleler, elektrikli matkaplar gibi elektrikli el aletleri.*
- *Uzaktan kumandalı oyuncaklar, arabalar, tekneler, uçaklar, vb.*
- *Rüzgar enerjisi depolama ve güneş donanımları.*
- *Uyarı lambaları, UPS, madenci lambası, acil durum ışıkları, vb.*
- *Küçük tıbbi ekipman ve portatif cihazlar.*
- *Laptoplar, cep telefonları, kameralar, iPod, vb*

Li-Co bataryalar en yüksek özgül enerji değerine sahiptir. Manganez ve fosfat Li bataryalar kobalt kullanılan bataryalara göre daha yüksek akım sağlamaktadır. Grafik 8'de yapısına göre bataryaların taşıdıkları özgül enerji yoğunlukları gösterilmiştir.

Grafik 8: Değişik bataryaların özgül enerji karşılaştırmaları



Nikel metal hydride (NiMH) bataryalar kadmiyum içermemektedir. Bu bataryalar da düşük ve yüksek oda sıcaklıklarından etkilenmektedir. Ni-Cd bataryalara göre yaklaşık 2 kat ömürlüdür.

6. Dünya batarya arz ve talepleri

21.yüzyılda daha ekonomik olduğu, çevreyi daha az kirlettiği için elektrikle çalışan araç sayısı artacaktır.

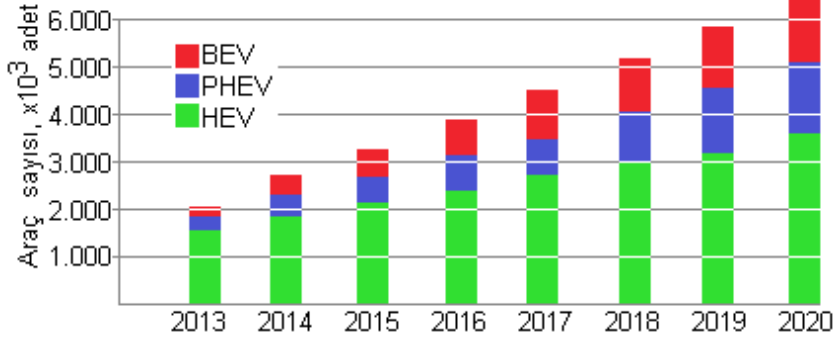
Resim 3: Elektrikle çalışan binek aracının yüklenmesi



21.yüzyılda elektrikle çalışan araçlar daha da geliştirilecektir. Binek araçlarının bataryalarının yüklemesi ya da değiştirilmesi için günümüzde akaryakıt istasyonlarının benzeri "batarya istasyonları" günlük yaşantımızda çok kullanacak mekânlardan biri olacaktır.

Grafik 9'da elektrikli araç satış ve 2020 yılına kadar yapılmış satış tahmini gösterilmiştir.





















Grafik 9: Elektrikli araç satış ve hedefleri



Kaynak: Navigant Research

Çizelge 7'de 2014 ve 2015 yıllarında ülkelere göre elektrikli binek araçlarının toplam pazar içindeki %'si gösterilmiştir.

Çizelge 7: 2014-15 yıllarında elektrikli binek araçlarının pazar içindeki payı

Sıra	Ülke	2014 yılı % payı	Sıra	Ülke	2015 yılı % payı
1	 Norveç	13.84	1	 Norveç	22.39
2	 Hollanda	3.87	2	 Hollanda	9.74
3	 İzlanda	2.71	3	 İzlanda	2.93
4	 Estonya	1.57	4	 İsveç	2.62
5	 İsveç	1.53	5	 Danimarka	2.29
6	 Japan	1.06	6	 İsviçre	1.98
7	 Danimarka	0.88	7	 Fransa	1.19
8	 İsviçre	0.75	8	 İngiltere	1.07
9	 ABD	0.72	9	 Avustralya	0.90
10	 Fransa	0.70	10	 Çin	0.84

Çizelge incelendiğinde Çin'deki elektrikli araç sayısının yüksek olmasına karşın, 2014 yılında pazar payının yüksek olduğu 10 ülke arasına girememiştir. 2015

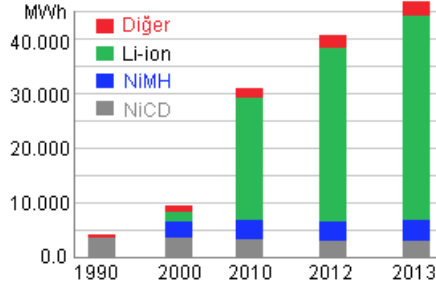
yılında Çin bu sıralamaya 10.sırdan girdiği görülmektedir. Gelecek yıllarda Çin'in bu çizelgede daha üst sıralara tırmanacağı beklenmektedir.

Aynı Çizelgede Avrupa'daki ülkelerde binek araç sayısının toplam pazar içindeki payının yüksek olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ülke topraklarının nispeten küçük ve düz olmasından da kaynaklanmaktadır. Belki de en önemli neden bu ülkelerde yaşayan insanların daha kültürlü, gelecek nesil ve çevre açısından daha duyarlı olmasından kaynaklanmaktadır. ABD bu sıralamada gerilerde yer almaktadır. Çünkü ABD'de yaşayan insanların çoğu dünyada yaşayan diğer insanlar için kendi refah seviyelerinden taviz vermeye yanaşmadıklarından kaynaklanmaktadır. Hatta ABD bu nedenle ki ancak 1980'li yıllara petrol krizinden sonra küçük silindirli araç üretmeye başlamıştır.

Lityum iyon bataryalar günümüzde elektronik cihazlarda yaygın olarak kullanılan batarya çeşididir. Li-iyon bataryalar NiMH ile aynı enerjiyi sağlayabilirken ağırlık olarak 20%-35% daha hafiftir. Elektronik cihazların kullanımında "memory effect" sorunu yaşanmamaktadır. ***Daha iyisi üretilinceye kadar Li-iyon bataryalar önümüzdeki yıllarda da elektronik cihazlarda ve elektrikli araçlarda yaygın olarak kullanılacak batarya olacaktır.***

Grafik 10'da Li içeren batarya üretimindeki gelişme gösterilmiştir.

Grafik 10: 1990-2013 yılları arasında Li içeren batarya üretimindeki gelişme



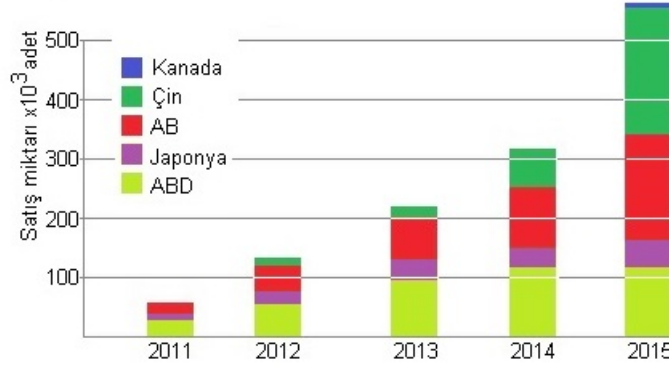
Kaynak: <http://rockstone-research.com/index.php/en>

2015 yılında Dünya nüfusuna aşağıdaki gibidir:

- Çin Halk Cumhuriyeti : 1.365 milyar ,dünya nüfusunun %19'u
- Hindistan : 1.250 milyar, %17.4
- Amerika Birleşik Devletleri : 313 milyon, %4.43
- Endonezya : 255 milyon, %3.5
- Rusya : 140 milyon, %2.0
- Japonya : 125 milyon, %1.7
- Almanya : 80 milyon, %1.14

Grafik 11'de ülkelerin elektrikli binek araç sayısı gösterilmiştir.

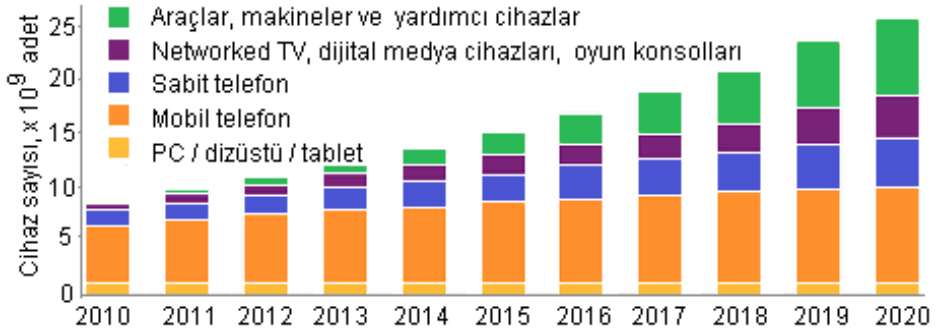
Grafik 11: Ülkelerin elektrikli hafif binek araç satış sayısı



Çin dünyada nüfusu en yüksek olan ülkedir. Elektrikli binek araç sayısının en fazla olması da bu nüfusla ilgilidir. Bu yüzyılda, mevcut nüfusa ve nüfus artışına bağlı olarak elektrikli araç sayısı satışında en büyük artış Çin'de olacaktır. Diğer taraftan Çin nüfusunun önemli bir bölümünü orta ve düşük gelirli insanlar oluşturmaktadır. Alım gücünün sınırlı olduğu bu insanların daha ekonomik araçlara yönelmesi elektrikli araç sayısının artışında etkin olacaktır.

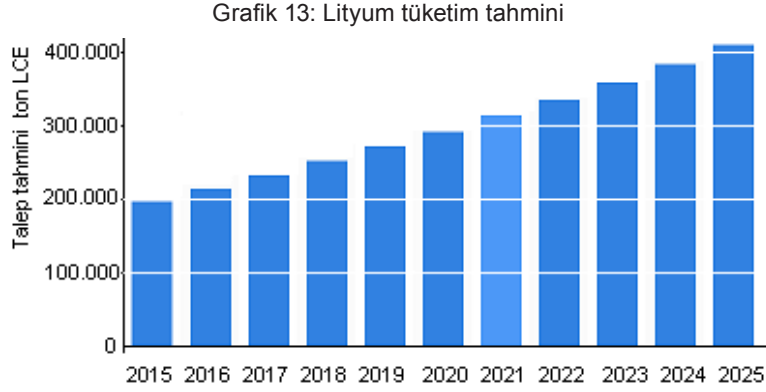
Grafik 12'de günümüze kadar gelişmelere dayalı olarak gelecekte bataryaların kullanıldığı tahmini araç ve cihaz sayıları gösterilmiştir.

Grafik 12: Bataryaların kullanım yerine göre sayıları

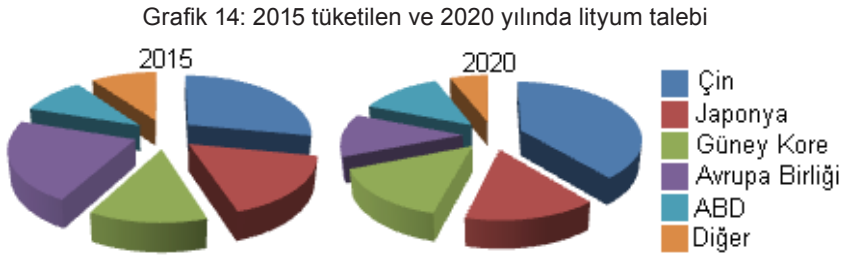


Kaynak: Ericsson Mobility Report, 2015

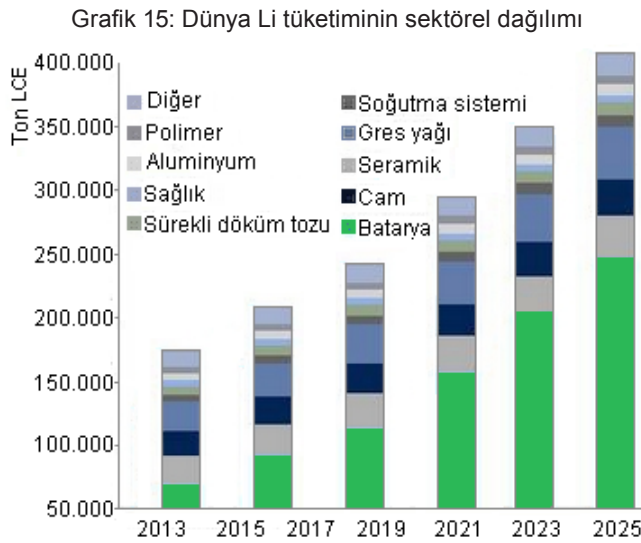
Grafik 13'de Lityum karbonat eşdeğer lityum tüketim tahmini gösterilmiştir.



Grafik 14'de Asya ülkelerinin gelecekte lityum talebinin artacağı görülmektedir.

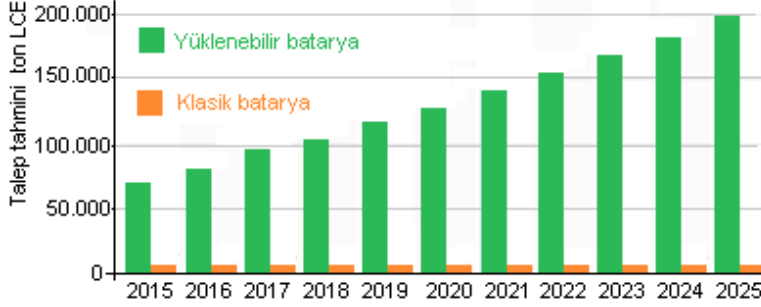


Grafik 15'de da lityum tüketiminin sektörel dağılımından gelecekte dünyada en çok lityum tüketiminin batarya üretiminde olacağı görülmektedir.



Grafik 16'da yüklenebilir ve klasik lityum batarya üretimi için lityum talebi gösterilmiştir.

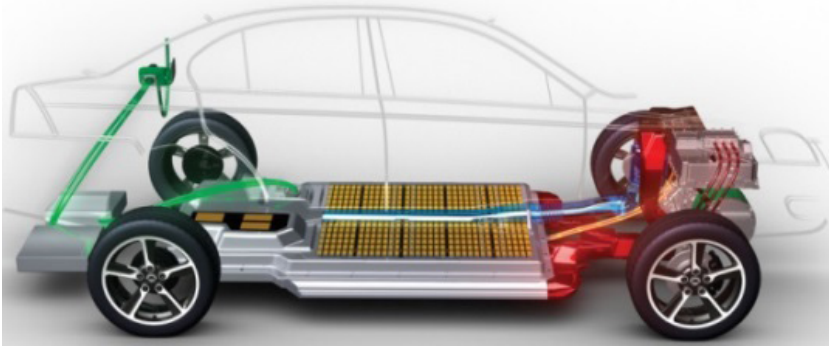
Grafik 16. Batarya üretiminde kullanılacak lityum talep tahmini



1980'li yıllarda yaşanan petrol krizi sonrası daha az yakıt tüketen binek araçları üretilmeye başlanmıştır. Günümüzde de çoğunluk için öncelikli seçim daha az yakıt tüketmek yerine daha konforlu araçlar seçilmekten yanadır.

Binek araçlarında daha az yer kaplaması için batarya, arka koltuğun arkasına ya da zemine yerleştirilmektedir. Aracın zeminine yerleştirilen bataryalar ağırlık merkezinin de zemine daha yakın olması sağlayarak aracın devrilme olasılığını düşürmektedir. Diğer taraftan da daha küçük boyutlu elektrik araçları üretimiyle de petrolden kaynaklanan çevreyi olumsuz yönde etkileyen gazların da mümkün olduğunca düşürülmesi amaçlanmaktadır.

Resim 4: Binek araçlarında batarya

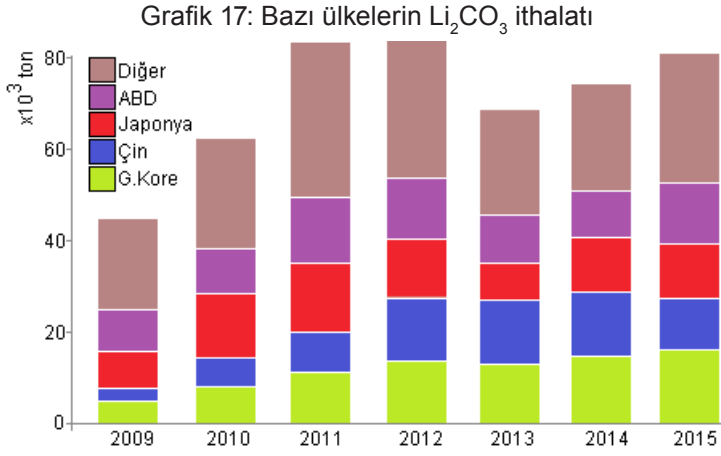


Elektrikli araçların kullanımı için unutulmaması gereken gerçek, kullanılan bataryaların tekrar yüklenmesi için bir enerji kaynağına gereksinim olduğudur. Bu kaynakların başında da fosil yakıt kullanan enerji santralleri, hidrolik santraller, nükleer, rüzgar santralleri ve güneş enerjisidir. Bu gerçek içinde fosil yakıt kullanan enerji santrallerinin yüzyılımızda da vazgeçilmezliğini koruyacağıdır.

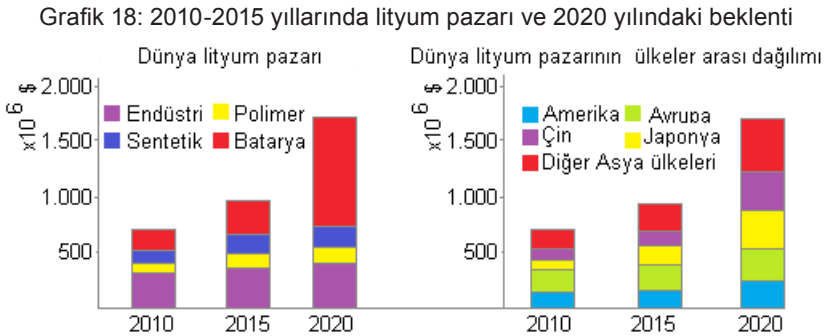
7. Dünya lityum ve batarya pazarı

Daha hafif ve daha işlevsel batarya üretmek için yıllardan bu yana üzerinde çalış-
ma yapılmaktadır. Kurşunun ağır metal olduğu, insan sağlığı üzerindeki olumsuz
etkileri nedeniyle kullanımı azalmaktadır. Lityum bataryaların yaygın olarak kulla-
nımı kurşun batarya kullanımını ikinci plana itmiştir.

Batarya üretiminde kullanılan lityum karbonatın, batarya üreten ülkeler tarafın-
dan yapılan ithalat miktarları Grafik 17'de gösterilmiştir. 2015 yılında Güney Kore,
Çin ve ABD önde gelen lityum ithalatçısı ülke konumundadır.



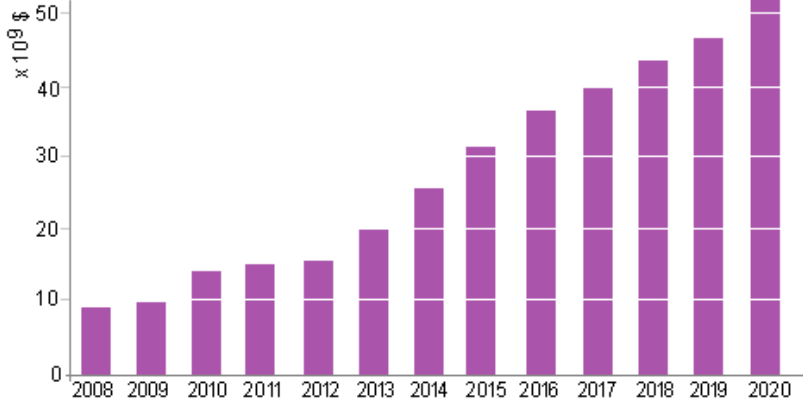
Grafik 18'de 2010-2015 arasındaki gerçekleşen lityum pazarı ve 2020 yılındaki
beklenti gösterilmiştir.



Grafikte görüldüğü gibi 2010 yılındaki 700×10^6 \$ olarak gerçekleşen dünya lityum
pazarının 2020 yılında 1.7×10^9 \$ olacağı öngörülmektedir. Bu pazardaki en büyük
pay da batarya üretimine yönelecektir. Pazarın içinde olacak ülkelerin başında
da Çin ve diğer Asya ülkeleri yer alacaktır.

Li esaslı üretilen bataryanın pazar değeri de Grafik 19'da gösterilmiştir.

Grafik 19: Li esaslı bataryaların pazar tahmini değerleri

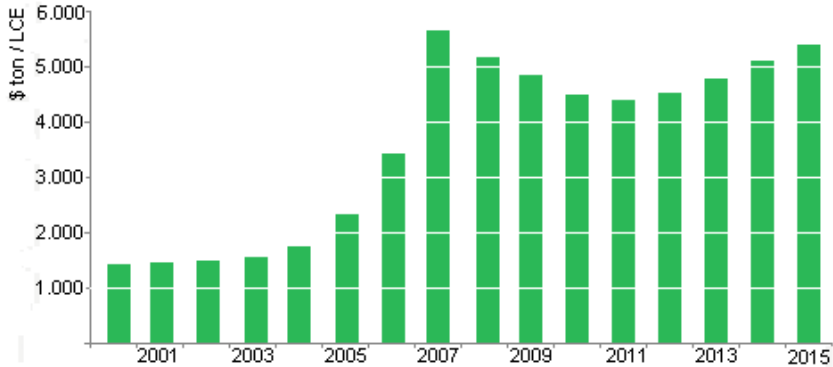


Grafikten 2011 yılında 1.5×10^9 \$ olan lityum batarya pazarının 2020 yılında 15.6×10^9 \$'a yükseleceği öngörülmektedir. Bu artışın nedeni bu yüzyılda batarya ile çalışan araç sayısındaki yükseliştir. Gelecek yıllardaki lityum madenciliğinde ve batarya üretimindeki gelişmeler teknolojik gelişmelere ve yeni enerji kaynaklarına bağlı olacaktır.

Lityum fiyatı 2000'li yıllarda 1.500 \$/tLCE (Lityum karbonat eşdeğeri) iken 2007 yıllarda 5.500 \$/tLCE seviyelerine çıkmıştır. 2008/2009 yıllarında dünyada yaşanan ekonomik krizde lityum karbonat fiyatları düşmüştür. 2010-2011 yıllarından sonra fiyat artışı önceki yıllardaki artış oranına uygun şekilde yükselmiş, 2015 yılında 5.700 \$/tLCE seviyesine ulaşmıştır. Fiyat artışının, miktar olarak dünya talebindeki %10-11 artışa bağlı olarak yükseleceği tahmin edilmektedir.

Grafik 20'de Li (LCE) fiyatının 2001-2015 arası değişimi gösterilmiştir.

Grafik 20: Li (LCE) fiyatının 2001-2015 arası değişimi

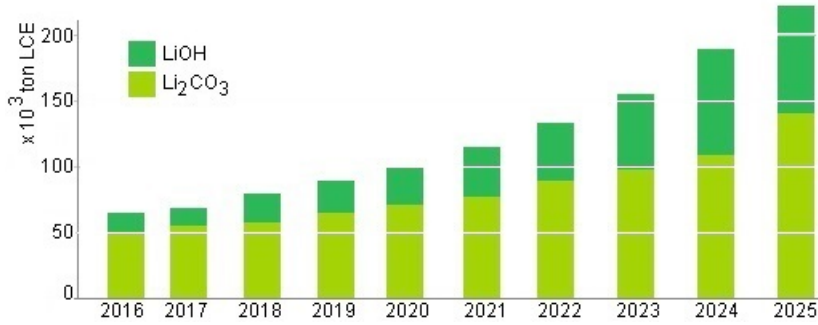


Kaynak: SP Angel, Warren Dick

Kuşkusuz lityum fiyatları saflığına göre de değişmektedir. %99.5 Li_2CO_3 fiyatı 6.500 \$/t iken %99.9 Li_2CO_3 fiyatı 8.500 \$/t'dur. %99.99 Li_2CO_3 fiyatı 15.500 \$/t civarındadır. Batarya üretiminin %75'inde %99.5, %15'inde %99.9 ve %10'nunda da %99.99 içerikli Li_2CO_3 kullanılmaktadır.

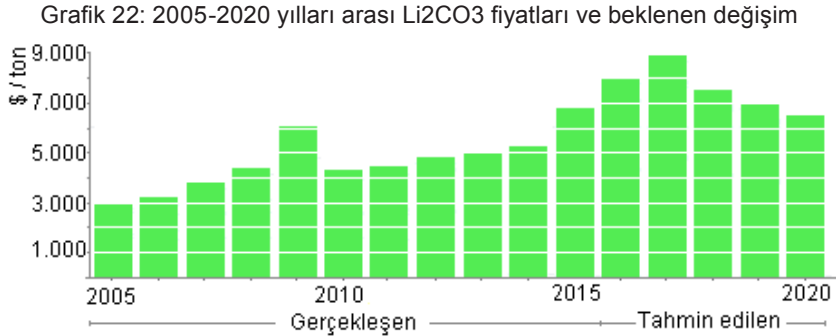
Lityum ve kimyasalları fiyatları genellikle alıcı-satıcı arasındaki görüşmelerle belirlenmektedir. LiOH ve Li_2CO_3 talep artış eğimi birbirine yakın olsa lityum hidroksit fiyatı lityum karbonat fiyatına göre daha yüksektir. Grafik 21 yüklenebilir bataryalarda kullanılacak lityum kimyasal talep tahmini gösterilmiştir.

Grafik 21 :Yüklenebilir bataryalarda kullanılacak lityum kimyasal talep tahmini



Kaynak: Benchmark Mineral Intelligence

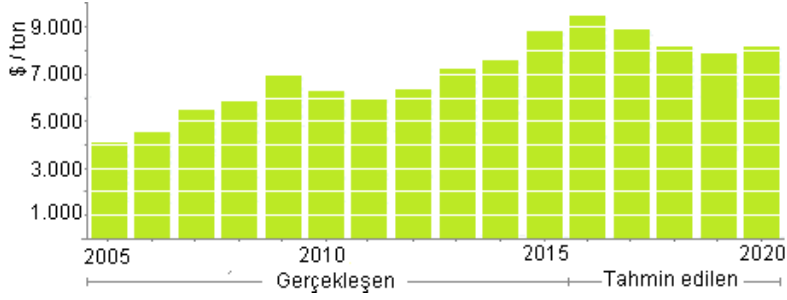
Grafik 22'de 2005-2020 yılları arası Li_2CO_3 fiyatları ve beklenen değişim gösterilmiştir.



Grafik 23'de 2005-2020 yılları arası LiOH fiyatları ve beklenen değişim gösterilmiştir.



Grafik 23: 2005-2020 yılları arası LiOH fiyatları ve beklenen değişim



2015 yılında 5.500 \$/ton civarında olan Li_2CO_3 fiyatının 2025'li yıllarda 8.500 \$/tonlara, 7.500 \$/ton olan LiOH fiyatının da 11.000\$/tonlara yükseleceği tahmin edilmektedir. Esasen bu tahmin arz-talep ile gelişen teknolojiye bağlı olacağından gelecek yıllarda yapılan tahminlerin gerçekleşme olasılığı düşüktür.

8. Türkiye’de lityum rezervleri

Ülkemizde doğrudan ve genel olarak lityum minerallerine yönelik sayılı araştırma yapılmıştır. Kaynaklarda ve DPT Madencilik Sektörü Özel İhtisas Komisyonu Raporlarında Türkiye’de ekonomik boyutta kayda değer lityum rezervine rastlanmadığı ifade edilmektedir (A. Büyükburç). Konya-Ereğli-Akhöyük’de su kaynaklarında 58 ppm ve Tuz Gölünde ortalama 80 ppm kadar lityum bulunmuştur. Eti-bank tarafından Batı Anadolu’da bor sahalarında yapılan çalışmalarda hektoritler içinde yine ppm düzeyinde lityuma rastlanmıştır. Yozgat-Sorgun’da pegmatitler içinde lepidolit varlığı bilinmekte ise de şu ana kadar üzerinde önemli bir çalışma yapıp sonuç elde edilememiştir.

Bilinen bir gerçek, ülkemizde yalnız lityum madeni için değil diğer madenler için de aramaya yönelik yeteri kadar araştırma yapılmadığıdır. Bunun sonucu olarak ülkemizde yüzey madenciliği yapılmaktadır. 30 yıl önce ülkemizde altın rezervinin olmadığı ifade edilirken son 20 yıldan bu yana ülkemizde altın üretilmektedir. Ülkemizde devletin hazırladığı ve uygulanan bir madencilik politikası yoktur. Devletin, madenciye daha çok ceza verme, madenciden daha çok devlet hakkı almaya yönelik günlük politikalarla uğraşmak yerine yapması gereken; yapılmış maden arama çalışmalarını değerlendirmesi, aramaya, üretime, madenlerimizin ülke sanayisinde hammadde olarak kullanımına ve pazarlanmasına yönelik ciddi bir madencilik politikası oluşturması gerekmektedir. *Devletin madencilik politikası “yapılmalıdır”, “aranmalıdır” şeklinde öneriye yönelik değil, hangi tüzel kişiliğin, hangi maddi kaynak ya da kaynakları kullanarak yapacağı çalışmalar açık şekilde belirtilerek “yapılacaktır”, “aranacaktır”, “üretilecektir” şeklinde olmalıdır.* Bu kapsamda öncelikle lityum madeninin aranması, olası işletilebilir rezervlerin belirlenmesi durumunda da üretim, hammadde olarak ülke sanayisinde kullanılması ve pazarlanmasına yönelik politikalar belirlenmelidir.

9. Türkiye’de lityum dış ticareti

Türkiye’de lityum üretimi yoktur. Ülkemiz lityum gereksinimini ithalat yolu ile karşılamaktadır. Çizelge 8’de Türkiye’nin lityum kimyasalları ve lityum batarya ithalat değerleri i gösterilmiştir.

Çizelge 8: Türkiye’nin lityum ve lityumlu pil dış ticareti

İthal edilen lityum bileşiği	2010 yılı ithalatı		2015 yılı ithalatı	
	Miktar	\$	Miktar	\$
Lityum alkali metal	40 kg	19.955	176 kg	26.071
Lityum iyodür, oksii iyodür	41 kg	8.018	24 kg	20.403
Lityum iyodat ve periyodat	-	-	2 kg	1.474
Lityum nitrat	22 kg	5.400	42 kg	8.913
Lityum karbonat	770.125 kg	4.003.178	1.372.452 kg	8.353.781
Lityum oksit ve hidroksitler	267.593 kg	1.617.194	268.488 kg	2.154.152
Lityum niyobat wafer	1 kg	205	-	-
Lityumlu silindirik piller	91.496 kg 8.007.054 adet	6.005.910	152.798 kg 11.146.818	6.718.189
Lityumlu döğme piller	42.447 kg 15.824.430 adet	1.286.085	65.747 kg 15.429.998 adet	2.117.680
Lityumlu diğer piller	5.163 kg 204.270 adet	712.899	9.981 kg 160.449 adet	2.290.442
Lityum iyonlu batarya	316.190 kg 8.496.233 adet	15.854.912	1.815.459 kg 21.567.657 adet	56.296.702

Kaynak: TÜİK

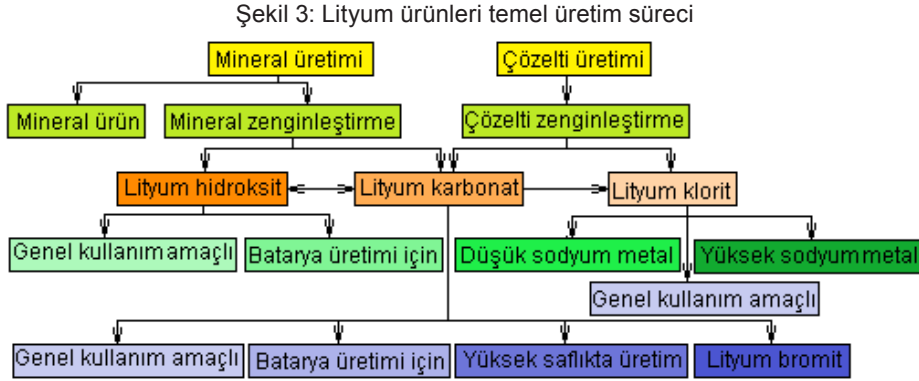
Çizelgeden görüldüğü gibi 2010 yılında 30 milyon dolar olan lityuma dayalı ürün ithalatı 2015 yılında 75 milyon dolarlar seviyesine çıkmıştır. Bu artışın en önemli nedeni ülkemizdeki başta telefon ve dizüstü bilgisayar kullanıcı sayısı artışı ve teknolojik gelişmelerdir.

10. Lityum üretimi

Petalit, lepidolit ve amblojenit’in kullanımı için zenginleştirmesi gerekmezken, içindeki demir ve diğer safsızlıklar nedeniyle spodumen zenginleştirilmektedir.

Dünyada lityumun %50’sinden daha fazlası göllerden alınan çözeltilerden üretilmektedir. Çözeltiden lityum üretim maliyeti pegmatit minerallerden üretilene göre çok daha düşüktür. Üretim oranının gelecek yıllarda göl suyu yönünde daha da

artacağı tahmin edilmektedir. Dünyada lityum mineral ve göl sularından üretilme aşamalarında cevher zenginleştirilmektedir. Zenginleştirme sonrası amaçlanan son ürüne göre uygun süreçler seçilmektedir. Şekil 3'de lityumun kullanım amacına uygun temel üretim süreçleri gösterilmiştir.



Lityum üretimi için kullanılan bazı göllerin özellikleri Çizelge 9'da verilmiştir.

Çizelge 9: Önemli bazı Lityum kaynakları

Ülke	Kaynak	Ağırlıkça % Li	Yüzey alanı, 10 ³ km ²	Yoğunluk, gr/cm ³
Arjantin	H.Muerto	0.062	565	15
Arjantin	Rincon	~0.04	0.25-0.28	30-40
Arjantin	Olaroz	0.07	0.12	55
Arjantin	Cauchari	0.051		
Bolivya	Uyuni	0.045	~10	11-12
Şili	Atamaca	0.15	3	200

Pegmatitlerden lityum mineralleri açık ya da kapalı ocaklarda klasik madencilik yöntemleri ile üretilmektedir. Bu cevherler zenginleştirilerek mika ve feldispat yan ürün olarak alınmakta, lityum konsantresi de belirli işlemlerden geçirilerek kullanım amacına uygun lityum bileşiklerine dönüştürülmektedir.

10.1 Göl sularından lityum üretimi

Lityumun kullanılan en önemli bileşiği Li_2CO_3 'dür. Göl sularının Lityum içeriğinin düşük olmasına karşın bu sulardan lityum kazanımı kolay ve ekonomiktir. *Lityum kazanımı için en önemli belirleyici göl suyunun içerdiği $\text{Mg}^{++} / \text{Li}^+$ oranı olup bu oranın en çok 6 / 1 olması istenmektedir.* Oran arttıkça kazanım için yapılacak çalışmaların maliyeti yükselmektedir.

Çizelge 10'da bazı göllerin Li ve Mg içeriği gösterilmiştir.

Çizelge 10: Bazı göllerin Lityum ve Mg içeriği

Göl	Li ⁺ , ppm	Mg ⁺⁺ , ppm
Salar de Atamaca, Şili	1.500	9.600
Zabuye, Tibet	970	10
Salar del Hombre, Arjantin	600	700
Silver Peak, ABD	200	300
Great Salt Lake, ABD	60	8.000
Scarles Lake, ABD	83	340
Dead Sea, Ürdün	20	40.000

Li_2CO_3 üretiminde lityum içeren göl suyu uygun bir alandaki havuzlara alınıp güneş enerjisi ile buharlaştırılmaktadır. Buharlaştırma ile Lityum derişimi yükseltile çözeltiye CaCl_2 ilave edilerek sülfat iyonunun jips olarak çökmesi sağlanmaktadır. Ortamdaki NaCl , KCl , MgCl gibi tuzlar sülfat olarak çöktürüldükten sonra sıvı-katı ayırımı ve merkezkaç susuzlandırıcı ya da filtrelerden geçirilerek çözeltideki katı ortamdaki alınmaktadır.

Filtreleme sonrası çözeltilinin Lityum içeriği %4-6 arasında artırılmaktadır. Bu çözelti safsızlık olarak bor ve magnezyum içermektedir. Magnezyum ortama kireç ve soda külü ilave edilerek iki aşamada çöktürülmektedir. Li_2CO_3 kristalleştirilmeden önce çözelti içindeki bor mineralleri de temizlenmektedir.

Safsızlıklardan temizlenmiş Lityum derişimi yüksek çözeltiye soda külü ilave edilerek Li_2CO_3 'ün kristalleşerek çökmesi sağlanmaktadır. Yıkama, filtreleme, kurutma ve paketleme işlemlerinden sonra Li_2CO_3 konsantresi elde edilmektedir.

Şili'de bulunan "Salar de Atamaca" gölü Lityum metali olarak dünya lityum rezervinin %27'ine sahiptir. Bu nedenle Şili için "Lityumun Suudi Arabistanı" denilmektedir. Yapılan çalışmalarda gölün oluştuğu arazinin göl tabanından 35 metre derinliğe kadar geçirimli kayalardan, bu derinlikten sonra 600-900 metre kristalleşmiş geçirimsiz tuz tabakasından oluştuğu belirlenmiştir.

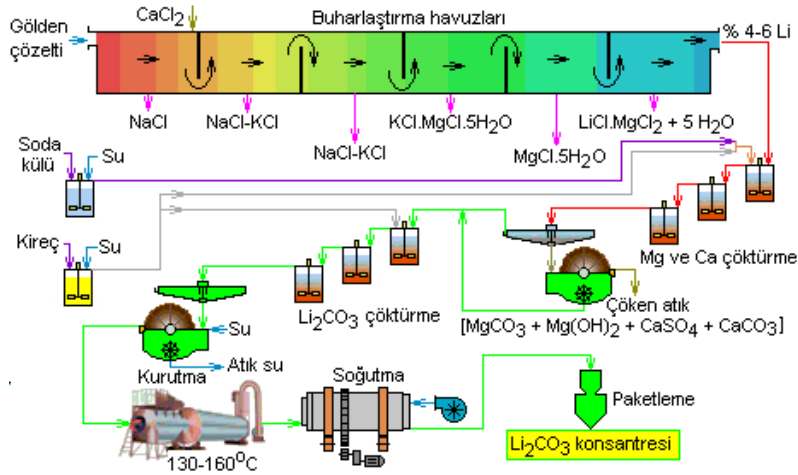
Şekil 4'de Salar Atamaca gölünün kesiti gösterilmiştir.

Şekil 4: Salar Atamaca gölü kesiti



Bu gölün yüzey alanı 3.500 km² olup gölün yüzeyinden itibaren 15-30 metre derinlik aralığında Lityum içerikli çözelti oluşmaktadır. Bu çözelti de pompalarla alınıp buharlaştırma havuzlarına basılmaktadır.

Şekil 5'de Salar de Atamaca Gölü lityum karbonat konsantre üretim süreci gösterilmiştir.



Şekil 5: Salar de Atamaca Gölü lityum karbonat konsantre üretim süreci

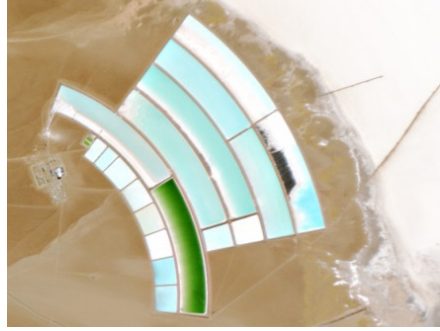
Lityum karbonat üretim sürecinde gölden alınan su birbirine geçişli havuzlarda aşamalı olarak buharlaştırılmaktadır. Göl sularının içerdiği safsızlıkların bir kısmı havuzlarda buharlaşma sırasında çökmektedir. Havuza ilk gönderildiğinde 1.500 ppm Lityum içerikli göl suyu derişimi havuzlarda buharlaştırma sonrası %4-6 Li'ya çıkmaktadır. Derişimi artırılan çözelti tanklara alınmakta soda külü ilavesiyle Ca ve Mg bileşikleri çöktürülerek temizlenmektedir. Temiz çözeltideki lityum karbonat da kireç ilavesiyle çöktürülüp kazanılmaktadır.

Resim 5'de Salar de Atamaca Gölünde buharlaştırma havuzları, Resim 6'da Arjantin'de lityum üretilen Salar de Olaroz gölü buharlaştırma havuzları gösterilmiştir. Bu göllerdeki lityum üretim için benzer yöntemler uygulanmaktadır.

Resim 5: Salar de Atamaca Gölünde buharlaştırma havuzları



Resim 6: Salar de Olaroz gölü buharlaştırma havuzları



10.2 Minerallerden lityum üretimi

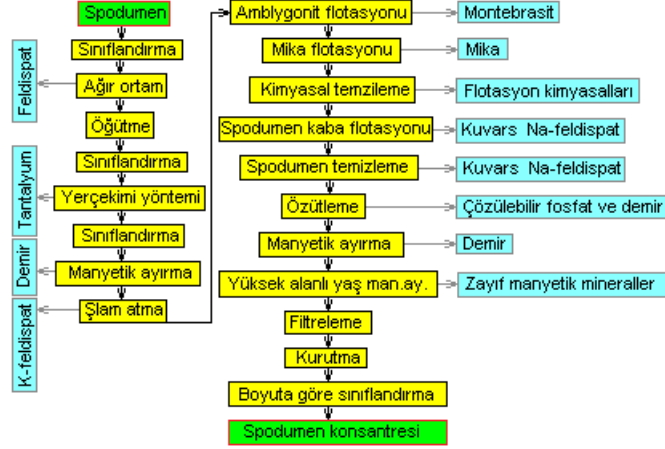
Pegmatit yataklar kuvars, sodyum feldispat, spodumen, lepidolit, petalit, lithiofilit, mikrolin, %1-5 arasında muskovit içermektedir. Bunların yanı sıra bu yataklarda tantalum, niyobyum, kolombit, tantalit, spessarit, biotit, pollisit, amfibolit, demir ve titan oksitler, turmalin, klorit ve apatit de bulunmaktadır.

Volkanik kayalardaki lityum oranı oldukça düşüktür. Lityum mineralleri ağırlıklı granitik pegmatitler içinde bulunmaktadır. En önemli mineraller spodumen (Li_2O , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) ve petalitdir ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2$). Spodumen teorik olarak % 8.03 Li_2O içermektedir. İşletmeden üretilen cevher 1-2% Li_2O içerirken lityum karbonat üretilen cevherin % 6-7% Li_2O (75% - 87% spodumen) içermesi istenmektedir. %7.6 Li_2O içeren ve düşük demir içerikli cevher seramik üretiminde kullanılmaktadır.

11. Lityum minerallerinin zenginleştirilmesi

Lityum içeren mineraller içinde en değerli olanı spodumen'dir. Düşük kapasiteler söz konusu olduğunda spodumeni diğer safsızlıklardan elle ayırma olanağı vardır. Spodumenin yoğunluğu beraber bulunduğu safsızlıklardan yüksektir. Bu özelliğinden yararlanılarak -4 mm boyuta kırılmış %0.8 Li_2O içeren cevherden, ağır ortam konilerinde zenginleştirilerek yaklaşık %45 kazanımla %5.35 Li_2O içeren konsantre alınabilmektedir.

Şekil 6'de spodumen mineralinin genel zenginleştirme akışı gösterilmiştir.



Şekil 6: Spodumen mineralinin genel zenginleştirme akım şeması

Spodumen cevheri genellikle -12 mm boyuta kırılmaktadır. -12mm+0.5mm aralığındaki ceher içindeki feldispat ağır ortamda yüzdürülmektedir. Bu amaçla, cevher ve safsızlıkların yoğunluğuna göre, ağırlıkça ~%70 ferrosilikon, ~%30'da manyetit kullanılarak etkin yoğunluğu ~ 2.65 g/cm³ olan bir ağır ortam hazırlanmaktadır.

Batan cevher 2mm açıklıklı eleklerle kapalı devre çalışan bir değirmende öğütülmektedir. -2mm boyutundaki cevher hidrolik ayırıcıda ayrılan +150µ boyuttaki cevher iki kademedeki kaba ve temizleme spirallerinden geçirilerek iri boyuttaki tantalum mineralleri kazanılmaktadır. Bu mineraller de uygun devrelerde falcon ve sallantılı masalarda zenginleştirilmektedir.

Değirmende öğütülen flotasyona gönderilecek malzemenin tamamı manyetik ayırıcıdan geçirilerek ortamdaki manyetik mineraller de temizlenmektedir. Bu aşamadan sonra cevherin siklonlarda şlamı alınmaktadır.

Flotasyonun ilk aşamasında amblygonit (Li,Na)AlPO₄(F,OH) flotasyonu ile cevherin içerdiği fosfat temizlenmektedir. Bu devrede spodumenin bastırılması için pH 9.2'de nişasta kullanılmaktadır. Amblygonit flotasyonundan montebrasit Li-Al(PO₄)(OH) gıda sektöründe kullanılan bir yan ürün olarak alınmaktadır.

11.1 Özütleme

Spodumen genellikle kuvars granit pegmatit kayaçlar içinde yer almaktadır. Bu kayaçlar aynı zamanda feldispat, muskovit yanı sıra bazı tantalit ve niobit de içermektedir.

Spodumen ve petalit gibi lityum mineralleri genellikle pegmatit kayaçlardan üretilmektedir. Üretilen cevher kullanım amacına uygun hazırlanmış bir süreçten

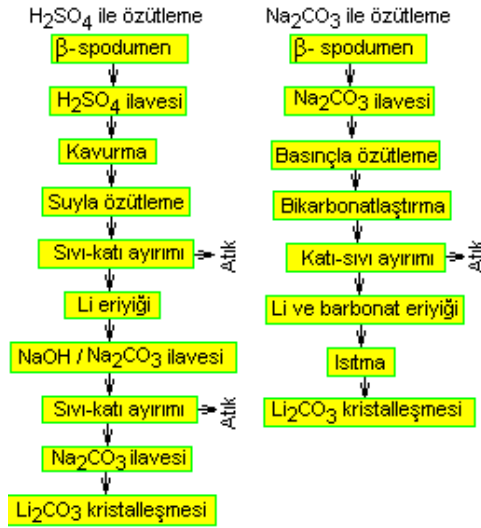
geçirilerek karbonata çevrilmektedir. Karbonata çevrilecek spodumen minerali ya da konsantrisinin en az %6.0 Li_2O içermesi gerekmektedir. Çevirme işlemi de yaygın olarak spodumenin yüksek sıcaklıkta fırınlarda karbonatlaştırılmasıyla gerçekleştirilmektedir.

%6 Li_2O ve %5 nem içeren spodumen konsantrisi döner fırınlarda yaklaşık 1.050°C - 1.100°C sıcaklık arasında karbonatlaştırılmaktadır. 1.150°C sıcaklığın üzerinde cevher eriyerek cam fazına geçeceğinden ısıl işlem sürecinde sıcaklığa dikkat edilmesi gerekmektedir.

1.050°C - 1.100°C sıcaklık aralığında spodumen α -spodumen formundan β -spodumen formuna dönüşmektedir. Bu dönüşüm sonrası spodumen yaklaşık olarak hacminin %30'u kadar genişerek sülfürik asitle tepkimeye girecek duruma gelmektedir. Bu genişleme nedeniyle spodumenin 3.1 g/cm^3 olan yoğunluğu da $\sim 2.4 \text{ g/cm}^3$ 'e düşmektedir.

Fırından çıkan β -spodumen akışkan yataklı soğutucularda 100°C sıcaklığa soğutulmaktadır. Soğutulmuş malzeme de çoğu zaman değirmenlerde 200μ boyutu altına öğütülmektedir.

Kalsine olmuş β -spodumen Şekil 7'de gösterildiği gibi sülfürik asit ya da sodyum karbonat ile özütlenmektedir.



Şekil 7: Spodumenin özütlenmesi

11.1.1 Sülfürik asitle özütleme

Bu yöntem "Amerikan Spodumen Süreci" olarak bilinmektedir. Süreçte kavurma sonrası β -spodumen soğutulup %95-97 derişimli sülfürik asitle karıştırılmaktadır. Bu karışım 200°C - 250°C sıcaklıktaki döner fırınlarda tekrar kavrulmaktadır. Kavurma sürecinde 170°C sıcaklıkta ısı veren bir tepkime başlamakta ve kavurma



sürecinde β -spodumen tepkimeyle lityum sülfata dönüşmektedir.



Lityum sülfat da suda kolay eriyen bir bileşiktir. Sülfatlandırma ve asitle eriyiğe alma sürecinde ortamdaki demir, manganez, magnezyum gibi safsızlıklar da sülfat formuna dönüşerek asitle özütlenebilecek duruma gelmektedir. İkinci kez kavrulmuş konsantre tanka alınarak suda özütlenmektedir. Özütleme sonrası katı-sıvı ayırma sürecinde ortama soda külü (Na_2CO_3) ve kostik soda (NaOH) ilave edilerek bu safsızlıklar hidroksit olarak çöktürülüp ortamdan alınmaktadır.

Li_2CO_3 soda ilave edilip sıcaklık yükseltılarak kristalleştirilmektedir. Kristalleştirme sonrası çözelti filtrelenerek %98-99 saflıkta Li_2CO_3 kristalleri elde edilmektedir. Bu bileşiğin içinde safsızlık olarak düşük oranda Na, Al ve Ca bulunmaktadır.

Na_2SO_4 sistemde buharlaştırmayla kristalleştirilerek ayrılmaktadır. Bu kristaller de susuzlandırılma sonrası filtrelenerek kazanılmaktadır. Süreçte 1 ton Li_2CO_3 üretimi için yaklaşık 2 ton Na_2SO_4 açığa çıkmaktadır. Na_2SO_4 deterjan sektörüne pazarlanmaktadır.

Karbonatlaştırma süreci sonunda elde edilen ürünün yaklaşık kimyasal içeriği Çizelge 11'de verilmiştir.

Çizelge 11: Lityum karbonatın içeriği

Bileşik	Formülü	Oranı	Bileşik	Formülü	Oranı
Lityum	Li_2CO_3	>99.5%	Kalsiyum	Ca	0.005%
Sodyum	Na	0.025%	Potasyum	K	0.001%
Demir	Fe	0.001%	Manganez	Mn	0.001%
Bakır	Cu	0.001%	Silika	Si	0.005%
Magnezyum	Mg	0.01%	Klorit	Cl	0.003%
Alüminyum	Al	0.005%	Sulfat	SO_4	0.08%
Kurşun	Pb	0.001%	Nem	H_2O	0.40%

11.1.2 Sodyum karbonatla özütleme

Sodyum karbonatla özütlemeye, kavurma sonrası β -spodumen suda karıştırılarak dağıtılarak 215°C sıcaklıkta yaklaşık 20 bar basınç altında otoklavlarda Na_2CO_3 ile özütlenmektedir. Daha sonra ortama CO_2 verilerek çözülmemeyen Li_2CO_3 çözülebilir LiHCO_3 'e dönüşmektedir. Bu aşamada ortamdaki sodyum, alüminyum ve demir gibi safsızlıklar oluşan tepkimelere bağlı olarak değişik bileşikler halinde çökmektedir.

Özütleme sürecinde ortamdaki sodyumun oluşturduğu bileşikler genellikle ekonomik olarak değer taşımaktadır. Ortamdan sodyum bileşikleri alındıktan sonra çok az potasyum içeren çözeltiden %99 saflıkta Li_2CO_3 kristalleri üretilmektedir.

Üretilen Li_2CO_3 'ün rafine edilmesi süreci:

- HCl asidi ile çözme,
- $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilavesi,
- Karbonat giderme şeklindedir.

Rafine süreci üretilen Li_2CO_3 'ün içerdiği safsızlıklara bağlıdır. Ortama HCl ilave edildiğinde normal buharlaşma yöntemiyle Li_2CO_3 rafine edilmektedir. Ortama $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ilave edilerek karbonat giderme işlemiyle de CaCO_3 çöktürülüp ortamdan alınmaktadır:

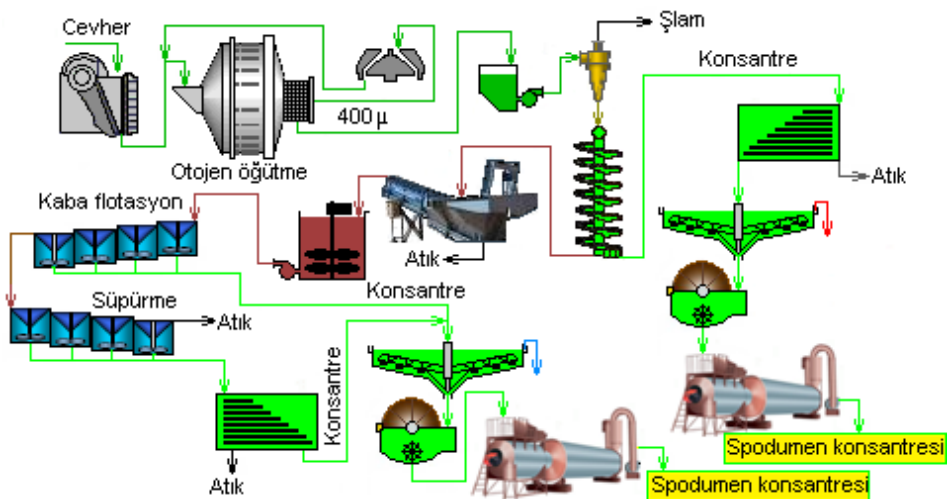


Karbonat giderme işlemi sülfürik asitle özütleme sonrası ilave temizleme amacıyla da uygulanmaktadır.

11.2 Yerçekimi yöntemiyle zenginleştirilmesi

Şekil 8'de spodumen mineralinin yerçekimi ve flotasyonla zenginleştirildiği akım şeması gösterilmiştir.

Akım şemasında flotasyonda spodumen dextrin ile bastırılıp silis yüzdürülerek temizlenmektedir. Flotasyon sürecinde ortamdaki H iyon derişimi çok önemlidir. Dextrin yüksek pH değerlerinde daha etkili olmaktadır. Bu arada flotasyonda toplayıcı olarak kullanılan aminlerin etkinliği pH değerinin 11.3'den yüksek olduğunda düşmektedir.

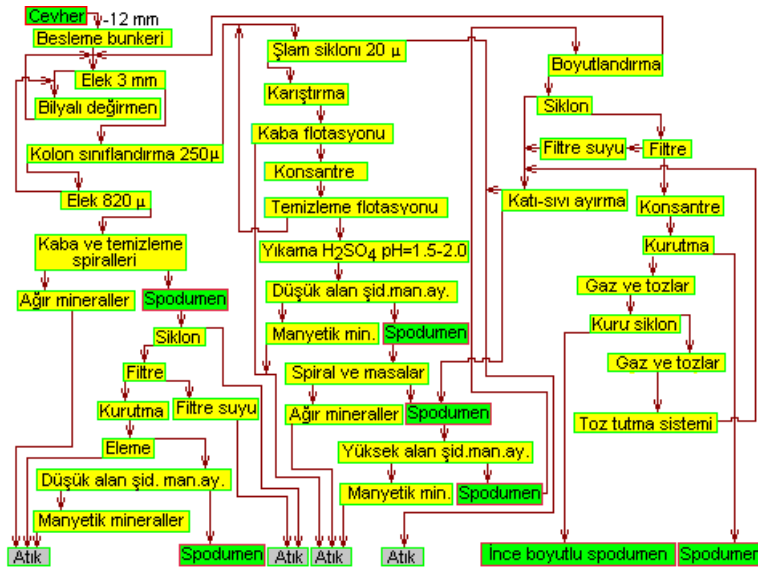


Şekil 8: Spodumen mineralinin yerçekimi ve flotasyonla zenginleştirilmesi

Diğer bir yöntemde öğütülmüş cevherin şlamı alındıktan sonra kostik soda ile karıştırılıp toplayıcı olarak anyonik yağ asitleri kullanılarak yüzdürülmektedir.

Flotasyon öncesi cevherin sodyum florit, quebracho ve sodyum lignin sulfonat ile karıştırılıp yağ asitleriyle zenginleştirme olanağı da vardır. Yapılan çalışmalarda %1.4 Li_2O içeren cevherden %75 kazanımla %6.4 Li_2O tenörlü konsantre üretilmiştir. Cevherin manyetik mineraller içermesi durumunda da manyetik ayırıcılarla ya da flotasyonla spodumeden temizlenmektedir.

Şekil 9'daki akım şeması değişik kalite ve boyutlarda spodumen konsantresi üretilmektedir.



Şekil 9: Spodumene zenginleştirme tesisi

Avusturlaya'da The Greenbushes işletmesinde ~%4.0 Li_2O (%1.86 Li) içerikli cevher üretilmektedir. Bu cevher kırıcı devrelerinde -12 mm boyuta kırılıp zenginleştirilmektedir.

Zenginleştirme tesisinde cevher, %75-80 katı içerikli pülp hazırlanarak, Ø75 mm bilyanın kullanıldığı bilyalı değirmelerde -3mm boyuta öğütülmektedir. -3 mm boyutundaki cevherin -250 µ boyutu hidrolik sınıflandırıcılarda ayrılıp siklonlarda şlamı atılmaktadır.

+250 µ boyutundaki cevher 820 µ açıklı elekten geçirilerek elek üstü değirmenlere, elek altı da spirallere gönderilmektedir. Spirallerde yoğunluğu yüksek mineraller, özellikle de kasiterit ve tantalit atık olarak ayrılırken yoğunluğu düşük olan spodumene konsantre olarak alınmaktadır. Bu konsantre de siklondan geçirilip şlamından temizlenmektedir. Konsantre filtrelenip kurutulduktan sonra dü-

şük alan şiddetli manyetik ayırıcılarda içerdiği manyetik mineraller ayrılmaktadır. Bu aşamalardan sonra cam üretiminde kullanılacak kalitede, yaklaşık %2.23 Li (%4.8Li₂O, ~%60 spodumen, %40 kuvars) < %0.13Fe₂O₃ içerikli spodumen konsantresi üretilmektedir.

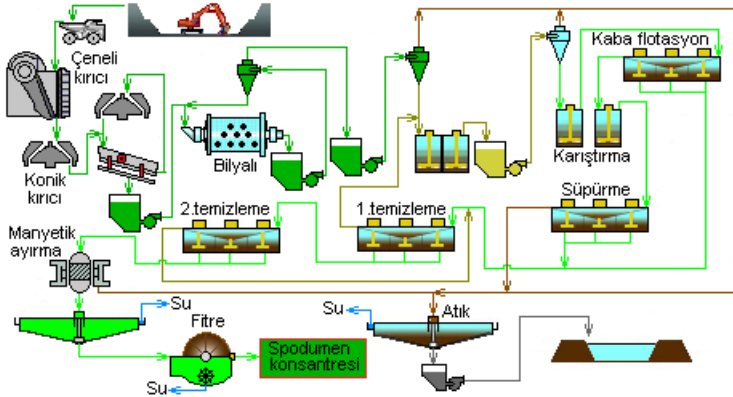
-20µ boyutundaki şlamı alınmış -250µ cevher de iki aşamalı flotasyon devresinde zenginleştirilmektedir. 700g/t yağ asidinin kullanıldığı, %35-40 katı, 10-15 dakika karıştırma ve pH=7.1 olarak hazırlanan kaba flotasyon devresinden alınan konsantre, %45 katı yoğunlukla, pH'ın 6.7 olduğu temizleme flotasyon devrelerine gönderilmektedir. Flotasyonla zenginleştirme sonrası %88 kazanımla konsantre alınmaktadır. Flotasyon atığı kuvars ve feldispat içermektedir.

Flotasyon konsantresi, pH=1.5-2.0 olduğu ortamda sülfürik asitle karıştırılarak yüzeyindeki yağ asitleri temizlenmektedir. Konsantre sırasıyla düşük alanlı manyetik ayırıcılardan, spiral ve masa devrelerinden, yüksek alan şiddetli manyetik ayırıcıdan geçirilerek yaklaşık %3.49 Li (%7.5Li₂O, ~%95 spodumen, %5 kuvars), %0.10Fe₂O₃ içerikli spodumen konsantresi elde edilmektedir. Bu konsantre de değişik süreçlerden geçirilmekte, kurutup boyutlandırılarak bir sonraki kullanıma uygun hale getirilmektedir.

11.3 Flotasyonla zenginleştirme

Şekil 10'da spodumenin flotasyonla zenginleştirme akım şeması gösterilmiştir.

Akım şemasında flotasyonda yağ asitleri karışımı, spodumen flotasyon devresinde pH düzenleyici olarak soda külü kullanılmaktadır.

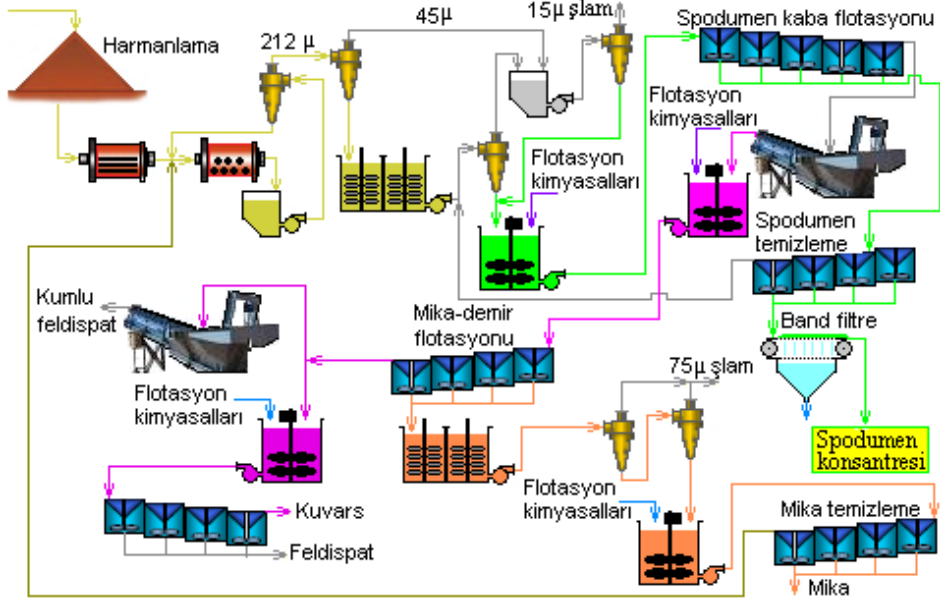


Şekil 10: Spodumenin flotasyonla zenginleştirme akım şeması

pH değerinin 1 olduğu mika flotasyonunu takiben pH 10 değerinde kaba spodumen flotasyonu gerçekleştirilmektedir. Cevher içeriğinde mikanın düşük oranda bulunması durumunda mika flotasyon süreci atlanıp spodumen temizleme devresine sodyum silikoflorid ilave edilip mikanın bastırılma olanağı da vardır. Kaba

süpürme ve temizleme devrelerinden sonra spodumen konsantresi üretilmektedir. Tenörün yükseltilmesi için temizleme devresinden alınan konsantre tekrar öğütülüp zenginleştirilebilmektedir.

Şekil 11'deki akım şemasıyla Çizelge 12'de kimyasal içeriği verilen cevher zenginleştirilmektedir.



Şekil 11: Spodumen minerali zenginleştirme akım şeması

Çizelge 12 : Pegmatit kayacın içeriği

Bileşik	Ağırlıkça, %, ppm
Li ₂ O	1.4-1.5
Na ₂ O	1.2-3.8
K ₂ O	2.2-2.7
CaO	0.26-0.46
Al ₂ O ₃	12.2-17.9
SiO ₂	73.2-74.0
Fe ₂ O ₃	0.51-0.97

Zenginleştirilecek cevher ağırlıkça %15-25 spodumen, %12-15 K-feldispat, %28-33Na-feldisoat, %25-35 kuvars, %5-15 muskoit ve diğer mineraller oluşturmaktadır.

Kırıcılardan gelen -25 mm cevher çubuklu ve sonrası siklonlarla kapalı devre çalışan bilyalı değirmenlerde öğütülmektedir. Bilyalı değirmenlere cevhere 450 g/t NaOH ilave edilmektedir. Siklon 212 µ boyutunu ayırmakta, siklon üst akımı su ilave edilerek diğer bir siklona gönderilirken alt akım değirmene geri döndürülmektedir.

İkinci siklondan ayrılan +45µ boyutundaki cevher kil açma tanklarından sonra tekrar siklona gönderilerek cevherin içerdiği -15µ boyutu şlam olarak atılmaktadır. Şlamı atılmış %55 katı içerecek şekilde pülp hazırlanıp, pH 7 civarında, 700g/t yağ asiti, %5-7 rosin asidi karışımı ve glikol tipi köpük yapıcı ile flotasyona hazırlanmaktadır. Pülp önce kaba spodumen flotasyon devresine, bu devrenin konsantresi de temizleme devresine gönderilmektedir. Sonuçta -212µ+15µ boyutundaki cevherin flotasyonundan %94.5 kazanımla %6.34 Li₂O tenörlü konsantre alınmaktadır. -212µ+15µ boyutları arasındaki atıktaki Li₂O tenörü de %0.12 olmaktadır.

Ağırlıkça flotasyona beslenen cevherin %70'ini atık oluşturmaktadır. Asidik ortamda sülfonat ilavesiyle demir ve mika flotasyonla ayrılmaktadır. Demir-mika devresinden alınan mika konsantresi kil açma tanklarından sonra -75µ boyutu siklonlardan alınarak, siklon alt akımı temizleme devresine gönderilip mika da kazanılmaktadır.

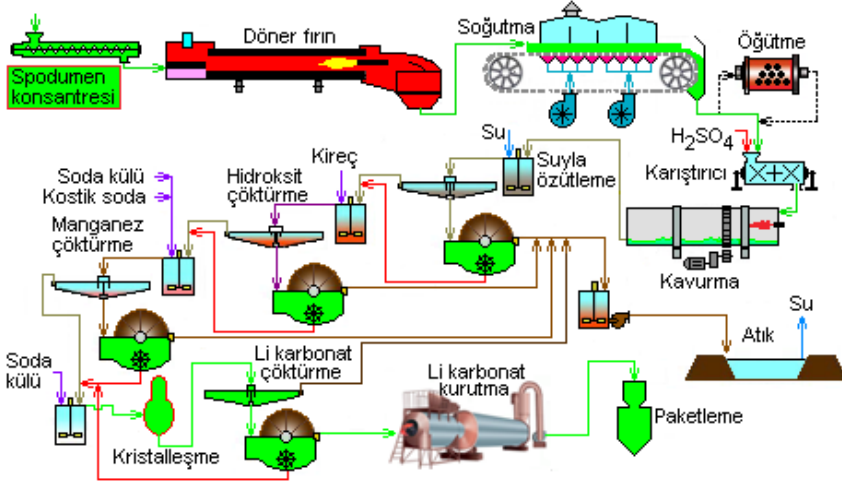
Düşük tenörlü demir içeren feldispat seçenekli olarak spirale ya da kuvars ve feldispatın ayrılması için hidroflorik asidin kullanıldığı diğer bir flotasyon devresine beslenmektedir.

12. Lityum bileşiklerinin üretimi

12.1 Lityum karbonat üretimi

Lityum bileşikleri içinde en yaygın kullanılanı lityum karbonattır. Başta batarya üretimi olmak üzere yapı kimyasalları, cam, seramik ve emaye endüstrileri için hammadde olarak kullanılmaktadır. LiCO₃'den tıpta ilaç da üretilmektedir. Diğer lityum bileşiklerinin üretiminde kullanılan ana maddedir. Ayrıca kaynak elektrotları imalatı, alüminyum elektrolizinde de katkı olarak kullanılır.

Şekil 12'deki akım şemasında ilk aşama saflaştırmada yüklü çözeltinin içerdiği Al ve Fe'in hidroksit olarak çökmesi için ortamın pH değeri kireç ile ayarlanmakta ve ortama hava verilmektedir. ~ pH = 6 ve 25°C pülp sıcaklığında, cevher içeriğine göre ortamdaki Al, Fe,Ti, Ag ile Mn'nin %35'i ve az miktarda da Li çökmektedir.



Şekil 12: Spodümen konsantresi temizlenmesi ve kristalleştirilmesi

İkinci safsızlaştırma aşamasında çözeltide kalmış Ca, Ba, Mg, Cr, Mn, Mo, Sr, Zn ve K gibi diğer metallerin lityum karbonat kristalleştirilmesi öncesi çöktürülerek temizlenmesi gerekmektedir. Bunun için çözeltinin pH değeri 10'a çıkarılmakta, ortama sodyum hidroksit ve soda külü ilave edilip çözelti bir süre karıştırılmaktadır. Bu ortamda Mn ve Zn'nin tamamı, Ca'nın yaklaşık yarısı çökmektedir. Bu süreçte çok düşük oranda Li de çözeltiliye kısım karışmaktadır.

Çizelge 13'de lityumun karbonatın sudaki çözünürlüğü gösterilmiştir.

Çizelge 13: Lityum karbonatın sudaki çözünürlüğü

Li ₂ CO ₃ g / 100 g çözelti							
Sıcaklık,°C	Su	Çözelti	Li, ppm	Sıcaklık,°C	Su	Çözelti	Li, ppm
0	1.54	1.52	7062	40	1.17	1.16	5389
10	1.43	1.41	6551	50	1.08	1.07	4971
20	1.33	1.31	6086	60	1.01	1.00	4646
25	1.29	1.28	5947	80	0.85	0.84	3902
30	1.25	1.24	5761	100	0.72	0.71	3298

Bileşiklerin sıcaklığa bağlı çözünürlüğü çok değişiktir. Örneğin tuzun çözünürlüğü sıcaklıkla fazla artmazken bor bileşikleri için bu artış oldukça fazladır. Sıcaklık arttıkça sudaki çözünürlüğü düşen bileşik sayısı oldukça azdır. Li₂CO₃ bu bileşiklerden biridir.

İçerdiği katının kristalleştirilmesi için çözeltinin doymun hale getirilmesi amacıyla sıcaklığı yüksek ve basıncı değişik bir ortama alınması gerekmektedir.

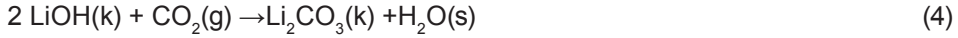
Kristalleştirilecek yüklü çözelti 95°C sıcaklığa kadar ısıtılmaktadır. Bu çözeltiye Na_2CO_3 ve kristalleştirmeyi kolaylaştıracak lityum karbonat kristal çekirdekleri ilave edilerek yaklaşık 1 saat bekletilmektedir. Süreç sonunda lityum karbonatın yaklaşık %75'i kristalleşerek çökmektedir.

Kristaller koyulaştırıcı sonrası filtrelenerek ya da merkezkaç sıvı-katı ayırıcılarla ayrılmakta, yükü alınmış eriyik tekrar kullanım için devreye geri döndürülmektedir. Alınan kristaller sıcak suyla yıkanarak 120°C sıcaklıktaki fırınlarda kurutulmaktadır.

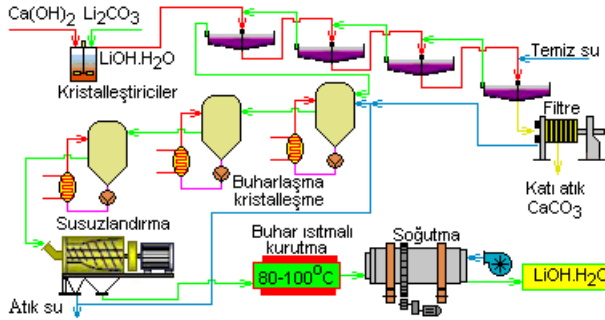
Üretilen kristallerin Li_2CO_3 tenörü 99.6% civarında olup içeriğinde temizlenmesi gereken Al, Si, Ca, Mg, S ve az da olsa Na gibi safsızlıklar da içermektedir.

12.2 Lityum hidroksit üretimi

LiOH aşınmaya karşı ve yüksek sıcaklıkta kullanılan lityumlu gres, batarya, seramik ve portland çimento üretiminde, nükleer reaktörlerde soğutma sisteminin korozyona karşı korunmasında ve astronotların uzay yolculuğu sırasında solumla çıkardıkları CO_2 gazının emilmesinde kullanılmaktadır.



Şekil 13'de lityum hidroksit üretimi akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 13: Lityum hidroksit üretimi

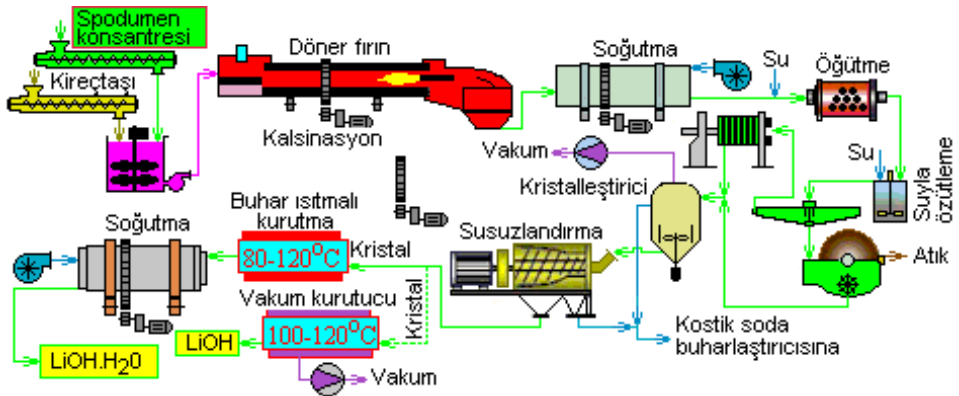
LiOH üretmek için nemli Li_2CO_3 filtre keki veya kuru ürün ile % 5'den fazla kireç içeren yeterli miktarda devir daim suyu ve 35 kg LiOH /1m³ derişimli çözelti kullanılmaktadır.

Li_2CO_3 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karışımı kaynama noktasın yakın bir sıcaklıkta tepkimele rin gerçekleşmesi için bir süre karıştırılmaktadır. Tepkime sonucu oluşan CaCO_3 ters akışlı koyulaştırıcılarda çöktürülerek temizlenmektedir. Koyulaştırıcı üst akımı çözelti ile koyulaştırıcı alt akımının filtre suyu birleştirilmektedir. Birleştirilen

çözelti ya doğrudan ya da seçenек olarak kireç ve soda külü ilave edilip ortamdaki safsızlıklar aktif karbona söğrultülmekte, çözelti filtrelenerek içerdığı safsızlıklar temizlendikten sonra kristalleştiricilere gönderilmektedir.

Kristalleştiricilerde çözelti 40°C sıcaklığa söğütularak lityum hidroksit mono hidrat olarak kristalleştirilmektedir. Bu kristaller susuzlandırılıp kurutulduktan sonra da kullanıma sunulabildiği gibi eriyiğe alınıp tekrar kristalleştirilerek safsızlıkları artırılabilir.

Susuz lityum hidroksit üretmek için vakumlu ortamda inert bir gaz kullanılarak mono hidratın bünye suyu alınıp topaklanmaktadır. Şekil 14'de spodumenden kalsinasyon yöntemiyle lityum hidroksit mona hidrat ve lityum hidroksit üretim akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 14: Lityum hidroksit üretimi

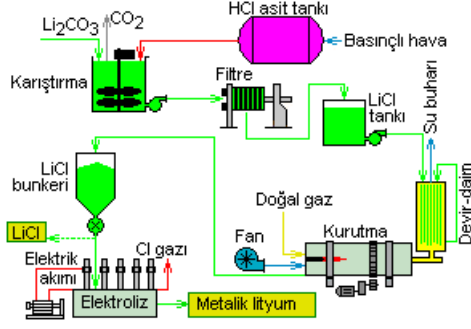
Şekil'deki uygulamada spodumen konsantresi ile öğütülmüş kireçtaşı "konsantre/kireç taşı" oranı 1/3.5 olacak şekilde karıştırılıp pülp hazırlanmakta bu pülp 1000°C sıcaklıktaki döner fırına beslenmektedir. Bu sıcaklıktaki ısıl işleme kireçtaşı kalsine olarak kirece, α-spodumene de β-spodumene dönüşmektedir.

Fırın ortamında kireç β-spodumene ile tepkimeye girerek dikalsiyum silikat ve lityum oksidi oluşturmaktadır. Süreç sonunda fırından malzeme topaklar oluştuğuna çıkılmaktadır.

Fırından çıkan malzeme söğütülüp öğütüldükten sonra suyla özütlenmekte, kademeli ters akışlı koyulaştırıcılarda dikalsiyum silikat çöktürülmekte, yüklü çözelti koyulaştırıcıdan üst akım olarak alınmaktadır. Bu çözelti ile alt akımın filtrelenmesi sonrası filtre suyu birleştirilerek üç kademeli vakum-buharlaştırıcılara gönderilmektedir. Kristalleştiricilerden alınan kristaller susuzlandırılıp LiOH.H₂O şeklinde pazarlanmaktadır.

12.3 Lityum klorür üretimi

Lityum klorür üretmek için de nemli ya da kuru lityum karbonat filtre keki kullanılmaktadır. Şekil 15'de lityum klorür üretim süreci gösterilmiştir.



Şekil 15: LiCl ve metalik lityum üretimi

LiCO_3 çözeltinin yoğunluğu $1.18-1.19 \text{ gr/cm}^3$ olacak şekilde HCl asidi ilave edilip karıştırılmakta, karıştırma sürecinde ortamdan CO_2 gazı çıkışı olmaktadır. Pülpe baryum klorit ilave edilerek sülfatlı bileşiklerin çökmesi, sülfürik asit ilavesiyle de ortamdaki fazla baryumun çökmesi sağlanmaktadır. Bu aşamadan sonra ortamın pH değerinin 7 civarına getirilmesi için lityum karbonat ilave edilmektedir. Çöken safsızlıkların temizlenmesi için çözelti filtrelenerek %40 LiCl içerecek şekilde buharlaştırılıp pazarlanabilir hale getirilmektedir.

Diğer bir uygulamada çözeltinin içerdiği su, içi seramik döşenmiş kule ve sonrası fırında buharlaştırılmaktadır. Buharlaştırma sonucu LiCl katı hale getirilerek pazarlanmaktadır.

Lityum klorür üretim sürecinde HCl asidi kullanıldığından bu asidin korozyon etkisine karşı bu pülpün geçtiği tanklar ve borular özel olarak kaplanmaktadır.



Sonuç

Gelişen teknoloji içindeki maden mühendislerinin meslekle ilgili öncelikli görevi teknolojik gelişmelerin hammadde gereksinimini karşılanmak olmalıdır. Günümüzde akü üretiminde hala kurşun kullanılmaktadır. Kurşun ağır bir metal olup zaman içinde akü üretimi ve diğer kullanım alanları daralmaktadır. Bor madeninin enerji kaynağı olarak kullanımı için de beklenen teknolojik gelişme yakalanamamıştır. Lityum; yüzyılımızın batarya üretiminde en önemli metali olacaktır.

Ülkemizde lityum kaynaklarının belirlenmesi gerekmektedir. Bu kaynakların üretimi, zenginleştirilmesi ve en önemlisi de üretilen konsantrenin kendi sanayimizde hammadde olarak kullanılması amaç edinilmelidir. Aksi takdirde lityumun üretilip hammadde ya da konsantre olarak ihraç edilmesi ülkemiz adına hiçbir anlam taşımayacaktır.

Not: Bu çalışma 2014 yılında Mad.Yük.Müh. Necati Yıldız tarafından hazırlanmış "Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme", kitabının II.Cildindeki (ISBN 978-975-96779-5-4, 1500 sayfa) "Lityum" başlıklı 44.bölümün (1223-1235 sayfaları arası) istatistiksel eklentilerle düzenlenmiş halidir.

Kaynaklar

- ◇ Alternative Lithium Minerals Processing Concepts, DORFNER Analysenzentrum und Anlagenplanungsgesellschaft mbH Scharhof 1 92242 Hirschau www.anzaplan.com
- ◇ Atıl Büyükburç, " Lityum: Gelecekte Önemi Artacak mı?", Metalürji ve Malzeme Mühendisi Eti Holding A.Ş. Ar-Ge Dairesi Başkanlığı, Maden Mühendisleri Odası Bülteni, Haziran 2003.
- ◇ Aybars İNCİ, Niğde Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği Bölümü Öğr. aybarsinci@gmail.com, Onur AYDIN Madencilik Türkiye onur@madencilik-turkiye.com, Lityum.
- ◇ Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive and Industrial Director, Avicenne Energy Christophe PILLOT Presentation Outline, The rechargeable battery market in 2013, XEV market in 2013, Battery Market Forecasts.
- ◇ Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive and Industrial: Materials Requirements & Trends Batteries 2014 Christophe Pillot Director avicenne Energy, September24 –26, 2014 Nice, France.
- ◇ Canada Lithium Corporation, Toronto (Ontario) Technical Report NI 43-101 on the Pre-Feasibility Study for the Quebec Lithium Project Project No.: 5939001 Date: May 2010.
- ◇ Donald E. Garrett, "Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride", Their deposits, processing, uses and properties, Elsevier, 2004.
- ◇ DPT, T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı, Yayın No: DPT : 2421 . ÖİK: 480, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Diğer Endüstri Mineralleri Çalışma Grubu Raporu Cilt-2, Mart 1996.

- ◇ Fact Sheet: Lithium”, Polinares EU Policy on Natural Resources, POLINARES working paper n. 38, March 2012.
- ◇ Hard Rock Lithium Processing, Lithium Extraction From Spodumene, SGS Minerals Services – Sgs T3 1001 05-2012.
- ◇ http://www.galaxyresources.com.au/project_jiangsu.shtml ,Jiangsu Lithium Carbonate Plant (Zhangjiagang, China).
- ◇ Immo H.Redeker, Chief Engineer, Flotation of Feldspar, Spodumene, Quartz and Mica from Pegmatite in North Carolina, USA., presented at the Canadian Mineral Processors AAnnual Meeting in Ottawa, January 20, 1981.
- ◇ Immo H.Redeker, Chief Engineer, “Flotation of Feldspar, Spodumene, Quartz and Mica From Pegmatites in North Carolina, USA., 13th Canadian Mineral Processors Annual Miting in Ottawa January, 1981.
- ◇ Ivar S.Fossum, CEO, Evaluation of Li-bearing pegmatite, 26 an 27 May, Lisbon.
- ◇ Ivar S.Fossum, CEO, Exploration and Production of high-end minerals and metals, Nordic Mining, Evaluation of Li-bearing pegmatite, May, Lizbon.
- ◇ İbrahim Hakkı Ünal, “Lityum Metali, Kullanım Alanları ve Geleceği”, Madencilik Türkiye Dergisi, 50.sayısı, 15 Ekim.2015.
- ◇ John Meyer, Sergey Raevskiy, Lithium Market Overview, December 2015 Carole Ferguson, Simon Beardsmore.
- ◇ Lithium and Lithium Compounds, , Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology. John Wiley & Sons, Inc.
- ◇ M. Menéndez*, A. Vidal, J. Toraño, M. Gent, “Optimization of spodumene flotation”, The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, Vol.4, No.2, 1303-0868, 2004, pp. 130-135, Escuela Técnica Superior de Ingenious de Minas, Universidad de Oviedo C/ Independencia, 13, 33004 Oviedo, Spain, 15 March 2004.
- ◇ Mason K.Banks, William T., MCDaniel, Philipp N Sales, A Method for Concevtration of North Carolina Spodumene Ore Transactions AİEM, February 1953, Mining Engineering 1953.
- ◇ Mason K.Banks, William T.McDaniel, Philip N.Sales, “A Method for Concentration of North Carolina Spodumene Ores.”, Mining Engineering Transaction, February 1953.
- ◇ GmbH Scharhof 1 92242 Hirschau www.anzoplan.com
- ◇ Mehul Oswal, Jason Paul and Ruhhua Zhao, A comparative study of Lithium-Ion Battaeries, 2010, AME 578 project: A Comparative study of LFP Batteries and traditional Lithium Batteris.
- ◇ Mined Minerals, Spodumene Ore, Cabot Corporation, www.cabot-corp.com.
- ◇ Paul Gruber & Pablo Medina, Global Lithium Availability: A Constraint For Electric Vehicles? A practicum submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (Natural Resources and Environment) at the University of Michigan April 2010, Faculty advisors: Professor Gregory Keoleian, Professor Stephen Kesler.
- ◇ Steve H. Mohr GavinM. Mudd and Damien Giurco, Lithium Resources and Produ-



ction: Critical Assessment and Global Projections Minerals ISSN 2075-163X www.mdpi.com/journal/minerals, Article Received: 12 January 2012; in revised form: 20 February 2012 / Accepted: 13 March 2012 / Published: 19 March 2012.

- ◇ Steve H. Mohr, Gavin M. Mudd and Damien Giurco, Lithium Resources and Production: Critical Assessment and Global Projections, Minerals 2012, 2, 65-84; OPEN ACCESS minerals ISSN 2075-163X www.mdpi.com/journal/minerals Article Environmental Engineering, Department of Civil Engineering, Monash University, Clayton, VIC 3800, Australia 2 Institute for Sustainable Futures, University of Technology, Sydney, Ultimo, NSW 2007, Australia.
- ◇ Technical Report Quebec Lithium Project Barraute, Quebec, Technical Report 43-101 On The Canada Lithium Corporation Toronto (Ontario) Pre-Feasibility Study For The Quebec Lithium Project Project No.: 5939001 Date: May 2010, Prepared by: Canada Lithium Corporation and BBA Inc.
- ◇ The Lithium Market September 2013 by Fox Davies Capital
- ◇ The rise of lithium, A detailed Q&A on its production and uses. SP Angel, Warren Dick | 23 December 2015.
- ◇ "The Trouble with Lithium 2 Under the Microscope", Meridian International Recherche Les Legers, 27210 Martaille, France, 29th May 2008.
- ◇ Ya Chen, Qianqiu Tian, Baizhen Chen, Xichang Shi, Ting Liao, Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process, School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China, Elsevier, Hydrometallurgy Volume 109, Issues 1-2, September 2011, Pages 43-46.
- ◇ Zhen Nie, Lingzhong Bu, Mianping Zheng, Yongsheng Zhang, Conversion of Spodumene to Lithium Chemicals, DORFNER Analysenzentrum und Anlagen planungs gesellschaft Crystallization path of salts from brine in Zabuye Salt Lake Tibet, during isothermal evaporation Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing, Natural Resources and Environmental Issues: Vol. 15, Article 40.

