Check Point Threat Extraction secured this document

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
SCIENTIFIC MINING JOURNAL

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

ISSN 2564-7024
e-ISSN 2587-2613
Cilt / *Vol:* 61
Sayı / *No:* 2
Haziran / *June*
2022

Xiaolei Wang

Original Research / Orijinal Araştırma
Failure characteristics of surrounding rocks in coal seam mining roadway
Kömür madenlerindeki yeraltı yollarında yan kayaçların yenilme özellikleri

Ceren Erüst

Original Research / Orijinal Araştırma
Biyo-hidrometalurjik yöntemler ile kullanılmış vanadyum katalizörlerden vanadyumun geri kazanımı ve pilot ölçekli uygulamalar için tekno-ekonomik analiz
Recovery of vanadium from spent vanadium catalysts by bio-hydrometallurgical methods and techno-economic analysis for pilot-scale applications

Özgür Özcan

Original Research / Orijinal Araştırma
Investigation of chromite recovery possibilities from coarse and fine plant tailings
İri ve ince tesis atıklarından kromit kazanım olasılıklarının incelenmesi

Soner Top
Mahmut Altıner
Sait Kurşunoğlu

Original Research / Orijinal Araştırma
Manganlı demir cevherinden manganın çözündürülmesinde farklı indirgeyicilerin etkisi
Effect of different reductants on the dissolution of manganese from manganiferous iron ore

Sarp Kılıçkap
İsmail Hakkı Sarıçam
Muharrem Hilmi Çevik
Murat Çınar

Derleme / Review
Yer altı kömür gazlaştırması üzerine genel bir derleme ve önemli saha çalışmaları
A general review of underground coal gasification with major field applications

Oktay Celep
Ersin Yener Yazıcı
Hacı Deveci

Derleme / Review
Cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı
Recovery of lithium from ores and brines

TMMOB MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI
UCTEA CHAMBER OF MINING ENGINEERS

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
Scientific Mining Journal

Cilt / Vol: 61, Sayı / No: 2, Haziran / June, *2022*

TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın hakemli dergisidir.
A peer-reviewed quarterly journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

Baş Editör / *Editor-in-Chief*
Dr. Nejat Tamzok, Türkiye Kömür İşletmeleri / *Turkish Coal Enterprises*

Editörler / *Editors*
Dr. Bülent Toka, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü */ General Directorate of Mineral Research and Exploration*
Dr. İlkay Bengü Can, Hacettepe Üniversitesi */ Hacettepe University*
Dr. Ümit Özer, İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa / *Istanbul University - Cerrahpaşa*
Dr. Mehtap Gülsün Kılıç, Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü/ *Rare Earth Elements Research Institute*

Editör Yardımcıları */ Editor Assistants*
Dr. Emre Yılmazkaya, Hacettepe Üniversitesi */ Hacettepe University*
Dr. Ece Kundak, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi */ Eskişehir Osmangazi University*

Dizgi-Tasarım Editörü / *Layout-Design Editör*
Sena Naz Gökdemir

AMAÇ VE KAPSAM

Bilimsel Madencilik Dergisi TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın açık erişimli elektronik ortamda ve basılı olarak yayımlanan süreli bilimsel yayınıdır. Dergi 1960 yılından itibaren yayımlanmaktadır. Derginin ismi 2016 yılı Haziran sayısına kadar "Madencilik" şeklindeyken, benzer isimli popüler dergilerle karıştırılabilmesi nedeniyle 2016 yılı Eylül sayısından itibaren "Bilimsel Madencilik Dergisi" olarak değiştirilmiş ve o tarihe kadar 0024-9416 olan ISSN numarası da 2564-7024 olarak güncellenmiştir.

Yılda 4 kez (Mart-Haziran-Eylül-Aralık) yayımlanan Bilimsel Madencilik Dergisi (ISSN: 2564-7024), maden mühendisliği ve mineral endüstrisi alanında ulusal ve uluslararası düzeyde yapılan, bilimsel normlara ve yayın etiğine uygun, özgün bilimsel çalışmaları bilim insanlarına, maden mühendislerine ve kamuoyuna duyurmayı ve bu yolla bilimsel bilgiyi toplumla paylaşmayı amaçlamaktadır. Derginin yayın dili Türkçe ve İngilizce'dir.

Dergi, maden mühendisliği alanında özgün bir araştırmayı bulgu ve sonuçları ile yansıtan kuramsal, deneysel ve uygulamalı araştırma makalelerine; yeterli sayıda bilimsel makaleyi tarayıp konuyu bugünkü bilgi ve teknoloji düzeyinde özetleyen, değerlendirme yapan ve bu bulguları karşılaştırarak yorumlayan tarama makalelerine; özgün bir yöntem veya tekniği tarif eden kısa makale olarak tanımlanabilecek teknik notlara; ve gerçek ya da kuramsal bir mesleki uygulamayı temel alan, sistematik veri toplama ve veri analizi içeren vaka çalışmalarına yer vermektedir.

Dergide, yenilenemeyen maden kaynakların sürdürülebilir madencilik ilkeleri doğrultusunda insanlığın hizmetine sunulması için gereken mevcut bilginin geliştirilmesini sağlayacak konularda eserlere öncelik verilmektedir. Bu kapsamda; maden arama, maden yatağı modelleme, topoğrafya, maden ekonomisi, jeoistatistik, kaya mekaniği ve jeoteknik, kazılabilirlik etüdü, yer altı ve açık maden işletme, maden tasarımı, madenlerde ve tünellerde tahkimat sistemleri, delme-patlatma tasarımı, madenlerde üretim planlaması ve optimizasyon, madenlerde iş sağlığı ve güvenliği yönetimi, maden havalandırma, yeraltı kömür madenlerinde metan gazı emisyonu ve metan drenajı, cevher hazırlama ve zenginleştirme, proses mineralojisi, analitik teknikler, öğütme, sınıflandırma ve ayırma, flotasyon/flokülasyon, katı/sıvı ayırımı, fiziksel zenginleştirme yöntemleri, hidro ve biyometalurji, üretim metalurjisi, modelleme ve simülasyon, enstrümantasyon ve proses kontrol, geri dönüşüm ve atıkların işlenmesi, maden hukuku, madenlerde çevre sağlığı ve yönetimi, madenlerde nakliyat, makina ve ekipman seçimi ve planlaması, kömür gazlaştırma, mermer teknolojisi, endüstriyel hammaddeler, uzay madenciliği, denizaltı madenciliği ve mekanizasyon ile ilgili konular dergi içeriğinde yer almaktadır.

Gönderilen yazılar editörler kurulu ve konusunda uzman hakemler tarafından bağımsız ve akademik yayıncılıkta en iyi uygulamalarla uyumlu şekilde değerlendirilmekte olup, değerlendirme süreci sonunda yayınlanması uygun görülen yazıların yayın hakları yazarlar tarafından telif sözleşmesi ile TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na devredilir.

AIMS AND SCOPE

Scientific Mining Journal, which is published in open access electronic environment and in printed, is a periodical scientific journal of Union of Chambers of Turkish Engineers and Architects Chamber of Mining Engineers. The name of the journal was "Mining" until June 2016 and it has been changed to "Scientific Mining Journal" since September 2016 because it can be confused with popular journals with similar names and the ISSN number has been updated from 0024-9416 to 2564-7024.

Scientific Mining Journal, published four times a year (March-June-September-December), aims to disseminate original scientific studies which are conducted according to the scientific norms and publication ethics at national and international scale, to scientists, mining engineers, the public; and thus to share scientific knowledge with society. The journal is in both Turkish and English.

The journal covers theoretical, experimental, and applied research articles, which reflects the findings and results of an original research in the field of mining engineering; review articles, which assess, evaluates, and interprets the findings of a comprehensive review of sufficient number of scientific articles and summarize them at present information and technology level; technical notes, which may be defined as a short article that describes a novel methodology or technique; a case studies, which are based on the theoretical or real professional practice and involves systematic data collection and analysis.

The journal gives priority to works that will enable the advancement of current available information necessary to serve humanity with nonrenewable mineral resources with the perspective of sustainable mining principles. In this context, mine exploration, mineral resource modeling, surveying, mine economics and feasibility, geostatistics, rock mechanics and geotechnics, diggability studies, underground and surface mining, mine design, support design in underground mines and tunnels, rock penetration and rock fragmentation, mine production planning and pit optimization, mine health and safety management, mine ventilation, methane emission and drainage in underground coal mines, mineral processing and beneficiation, process mineralogy, analytical techniques, mineral comminution, mineral classification and separation, flotation/flocculation, solid/liquid separation, physical enrichment methods, hydro and biometallurgy, production metallurgy, modeling and simulation, instrumentation and process control, recycling and waste processing, mining law, environmental health and management, transportation, machinery and equipment selection and planning, coal gasification, marble technology, industrial minerals, space mining, submarine mining and mechanization are included in the journal content.

Submitted manuscripts are evaluated by the editorial board and expert referees independently in accordance with the best practices in academic publishing. The publishing rights of the manuscripts, approved for publication at the end of the evaluation process, are transferred to the Chamber of Mining Engineers by the authors.

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ

Scientific Mining Journal

Bilimsel MADENCİLİK Dergisi makale dizin ve özlerinin yer aldığı veri tabanları:

Scientific MINING Journal is indexed or abstracted in:

SCOPUS

Google Scholar

ULAKBİM TR Dizin

GeoRef

OpenAIRE

Makale Yazım Kuralları, Yayın Danışma Kurulu, Hakem Değerlendirme Süreci ve Hakem Listelerine http://www.mining.org.tr adresinden erişilebilir.

Author Instructions, Editorial Advisory Board, the Peer Review Process and Reviewer Lists can be accessed from http://www.mining.org.tr

Etik Kurallar / *Publication Ethics*

Dergiye gönderilecek çalışmalarda, araştırma ve yayın etiğine uyulması tartışmasız bir ön koşul olarak kabul edilmektedir. Yayın Etik Kurallarına http://www.mining.org.tr adresinden erişilebilir.

Complying with the research and publication ethics is considered an indisputable precondition to be published. Publication Ethics can be accessed from http://www.mining.org.tr

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ

Scientific Mining Journal

TMMOB Maden Mühendisleri Odası adına sahibi /
Owner on behalf of the Chamber of Mining Engineers of Turkey: Ayhan Yüksel

Sorumlu yazı işleri müdürü / R*esponsible editing manager: Mehmet Erşat Akyazılı*

Yönetim yeri ve yazışma adresi / *Correspondence address:*
Selanik Cad. No: 19/4 06650 Kızılay-Çankaya / ANKARA TURKEY

Tel: +90 312 425 10 80 / +90 312 418 36 57 • Fax: +90 312 417 52 90

e-mail: smj@maden.org.tr
web: http://www.mining.org.tr

Yayın türü / Publication type: Yerel süreli yayın, 3 ayda bir yayımlanır / *Local periodical, quarterly*

Tasarım / *Design*: Gülendem Gültekin

Baskı yeri / *Printed at: Ziraat Gurup Matbaacılık Ambalaj San. ve Tic. A.Ş.*

Baskı tarihi ve saati / *Printing date:* 01.06.2022 at 09:00

Basım adedi / *Number of printed copy:* 1500

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
SCIENTIFIC MINING JOURNAL

ISSN 2564-7024
e-ISSN 2587-2613
Cilt / *Vol:* 61
Sayı / *No:* 2
Haziran / *June*
2022

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

İÇİNDEKİLER / *CONTENTS*

Xiaolei Wang **55** *Original Research / Orijinal Araştırma*
Failure characteristics of surrounding rocks in coal seam mining roadway
Kömür madenlerindeki yeraltı yollarında yan kayaçların yenilme özellikleri

Ceren Erüst **63** *Original Research / Orijinal Araştırma*
Biyo-hidrometalurjik yöntemler ile kullanılmış vanadyum katalizörlerden vanadyumun geri kazanımı ve pilot ölçekli uygulamalar için tekno-ekonomik analiz
Recovery of vanadium from spent vanadium catalysts by bio-hydrometallurgical methods and techno-economic analysis for pilot-scale applications

Özgür Özcan **69** *Original Research / Orijinal Araştırma*
Investigation of chromite recovery possibilities from coarse and fine plant tailings
İri ve ince tesis atıklarından kromit kazanım olasılıklarının incelenmesi

Soner Top, Mahmut Altıner, Sait Kurşunoğlu **83** *Original Research / Orijinal Araştırma*
Manganlı demir cevherinden manganın çözündürülmesinde farklı indirgeyicilerin etkisi
Effect of different reductants on the dissolution of manganese from manganiferous iron ore

Sarp Kılıçkap, İsmail Hakkı Sarıçam, Muharrem Hilmi Çevik, Murat Çınar **93** *Derleme / Review*
Yer altı kömür gazlaştırması üzerine genel bir derleme ve önemli saha çalışmaları
A general review of underground coal gasification with major field applications

Oktay Celep, Ersin Yener Yazıcı, Hacı Deveci **105** *Derleme / Review*
Cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı
Recovery of lithium from ores and brines

ISSN 2564-7024

Madencilik - Mining, 2022, 61(2), 55-61

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
SCIENTIFIC MINING JOURNAL

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

www.mining.org.tr

Original Research / Orijinal Araştırma

Failure characteristics of surrounding rocks in coal seam mining roadway

Kömür madenlerindeki yeraltı yollarında yan kayaçların yenilme özellikleri

Xiaolei Wang[a,*]

[a] *Department of Mining Engineering, Luliang University, Lvliang 033001, China*

*Geliş-Received: 30 Nisan - April 2021 * Accepted: 26 Aralık - December 2021*

A B S T R A C T

In order to provide technical support for grouting engineering of broken surrounding rock in roadway. Taking a certain mine in Jin coal mine area as a test mine, drilling TV and segmented water injection tests were used to detect the damage characteristics of surrounding rocks, and the numerical simulation of stress characteristics during the failure process was carried out. The research results show that the crack width of the surrounding rock can be reduced to four areas from the inside to the outside, and the crack widths are different. After the excavation of the roadway, the stress concentration occurs inside the coal and rock mass. With the excavation, the stress exceeds the strength of the coal and rock mass, and the failure occurs, and the stress concentration phenomenon continues to develop deep; the radial direction of the roadway is divided into four areas: completely broken zone, fracture reduction zone, fractured compression zone and proto-rock-like area.

Keywords: *Mining engineering, Fissure, Surrounding rock of roadway, Numerical simulation*

Introduction

During the mining of underground coal seams, the original stress was destroyed, and the stress formed a dynamic change process (Huang et al., 2021; Kang, 2021). During this change of stress, the surrounding rock of the roadway will inevitably be destroyed (Zhu et al., 2019). This change in the permeability characteristics of the surrounding rock occurs because The dynamic pressure of coal mining projects must have different stress characteristics in different parts of the surrounding rock of the roadway, and their varying damage characteristics will inevitably lead to different seepage characteristics in different parts of the roadway (Jia and Hu, 2020; Li et al., 2020a; Yu et al., 2021), which will be reflected by changes in the spatial permeability of the surrounding rock of the roadway (Zhu and Teng, 2021; Zhao and Fu, 2020). The seepage field in the rock is not only a channel for fissure water and gas, but also a channel for slurry flow during the control of surrounding rocks (Cheng et al., 2020; Chen, 2020; Ma et al., 2020). The partition failure characteristics of the surrounding rock in the roadway are of great significance to the quality of the grouting effect (Zhang et al., 2020a; Yang et al., 2020; Xu et al., 2019).

The theoretical analysis of failure and deformation of roadway broken body is mainly based on elastic-plastic theory (Xu and Gao, 2020). It is the basic theory to study the failure of roadway coal and rock mass. In the late 1930's, based on the Mohr Coulomb criterion, the chamber was simplified into an axisymmetric isotropic and isobaric plane model, the relationship between stress, strain and support characteristics under elasticity and the mechanical strength of surrounding rock were analyzed, and the Kastner formula of plastic zone radius and stress was deduced. The surrounding rock plastic strain softening is introduced into the tunnel elastic-plastic solution based on stress release (Li et al., 2021; Li and Wang, 2020; Chen et al., 2020; Cai, 2020). At the same time, considering the softening characteristics and the surrounding rock expansion characteristics of residual strength, the elastic-plastic solution of circular tunnel is proposed. Many scholars consider the influence of residual strength of deep surrounding rock after failure, and put forward new opinions based on this (Wang, 2018; Zhang et al., 2020a; Wang et al., 2020a). On the basis of rock deformation weakening and residual deformation stage, the surrounding rock is regarded as a linear ideal residual model. The stress field in the plastic zone of surrounding rock is explained by using plastic mechanics and considering the damage zone, residual strength and support characteristics of roadway. Considering the characteristics of rock mass strength after roadway excavation, a theoretical calculation model is established. Considering the influence of strength softening and original rock stress (Cai, 2020; Li and Du., 2020; Cai et al., 2020; Chai et al., 2020), the surrounding rock structure is divided into deep and shallow support layers (Wang, 2019). The nonlinear brittle model is introduced and the surrounding rock is divided into three zones by using the unified strength theory (Chen et al., 2021). Based

* Corresponding author / Sorumlu yazar: llxywxl@126.com • https://orcid.org/0000-0002-7273-2230

https://doi.org/10.30797/madencilik.930200

on the influence of intermediate stress on surrounding rock, the plastic radius and analytical solution are deduced by using relevant rules. Based on the Mohr Coulomb criterion, the influence of expansion characteristics is considered (Wang et al., 2020b; Ren, 2020; Liu et al., 2020; Zuo et al., 2019).

In the mining process of working face, coal and rock mass are damaged due to the existence of support pressure and the influence of mining. Although the fracture development of coal and rock mass is analyzed, the specific distribution characteristics are not studied. In this paper, taking a mine in Shanxi Figure 1 as an experimental mine, the failure characteristics of surrounding rock are studied by numerical simulation, borehole television peeping and segmented water injection test.

Figure 1. *Coal mine location*

1. Materials and Methods

A mine in the Jin coal mine area is located in the northwest of Jincheng City. The mine's production capacity is 1.8 Mt/a. The main mining coal seams are 3, 9, and 15. The thickness of the coal seams is 6 m, 1.5 m, and 2.4 m. The on-site monitoring is selected at the 4309 working face. No. 9 coal seam is mined in the working face, which is a near-horizontal coal seam. The coal seam is located in the Upper Carboniferous Taiyuan Formation. The roof of the working face is siltstone with a thickness of about 3.93 m. The thickness of the rock layer is 5.09 m, with corrugated bedding. The bottom of the coal seam is limestone with a thickness of about 0.45 m, which is a direct bottom, and the basic bottom is fine sandstone, with a thickness of about 5.09 m. Coal mine location is shown in Figure 1, mine underground characteristics are shown in Figure 2.

Figure 2. *Mine underground characteristics*

Observe the damage of surrounding rocks by using the drilling television (shown in Figure 3) of Wuhan Gude Technology Co., Ltd., which can show the characteristics of the broken coal rock mass in the form of an unrolled picture, which can be clearly seen through the drilling image (Sena et al., 2021; Zhang et al., 2019). The characteristics of fissure development have visualization effects, which make up for the lack of coal mine geology (Wang et al., 2021a; Shi et al., 2019).

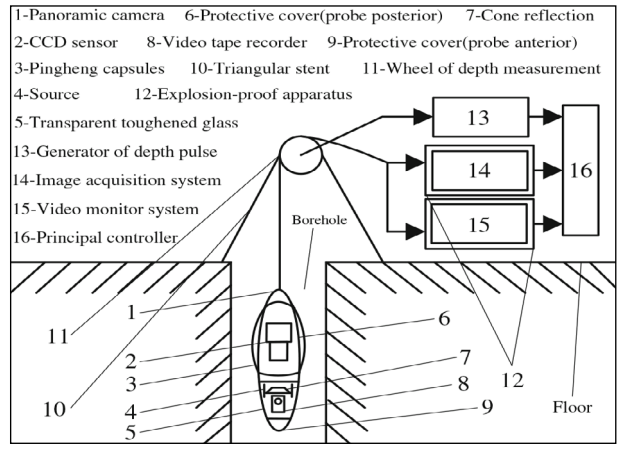


Figure 3. *Structure diagram of boreholes television*

The drilling TV system is mainly composed of five parts: an explosion-proof detection panoramic camera, a depth counter, an explosion-proof cable, a display and recording system, and a software system. Its working principle is that the reflector in the explosion-proof detection panoramic camera converts the drilling situation into a panoramic image (Zhang et al., 2019; Zhang and Wang, 2020; Shi et al., 2019). At the same time, the orientation information and the panoramic image are transmitted through a cable for a computer recording system (Fan, 2020; Fu and Wang, 2020; Gao, 2019). The depth counter monitors the depth of the probe in real time and transmits the depth information to the recording system (He et al., 2019; Hu et al., 2020). The software system will digitally process the panoramic image and depth information. The display system displays it as an expanded picture.

The segmented water injection device uses a self-designed single-tube double plug device. The system diagram of the segmented water injection device is shown in Figure 4.

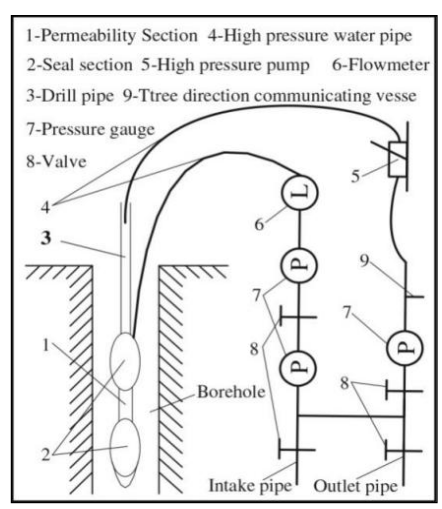


Figure 4. *Zonal water injection system*

The segmented water injection device is mainly composed of an operating system, a high-pressure plugging system, and a low-pressure test system (Su et al., 2020; Wang and Wang, 2021). Its working principle is that an advanced support stress will be formed in front of the working face after the coal seam is mined. When the support stress is greater than the strength of the surrounding rock, the surrounding rock will Destruction occurs and cracks are produced (Zhang et al., 2021). Because the appearance and number of cracks produced are different, the amount of water injection is also different in the same time. The characteristics of crack development are judged by comparing the water injection horizontally (Mark et al., 2021; Gamal et al., 2021).

The segmented water injection test and the drilling television use the same drilling hole. The drilling television is first performed to prevent secondary cracks in the water injection test and affect the experimental results. According to the actual characteristics of the roadway, one hole is arranged for each section, and three sections are arranged. The length of each drill hole is 11 m, and the diameter of the drill hole is 91 mm in Figure 5, the width and height of the roadway are 4500 mm and 3000 mm, respectively.

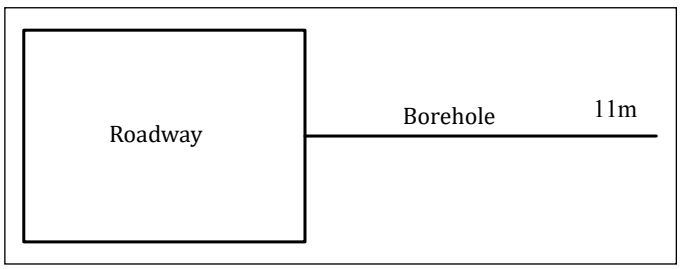
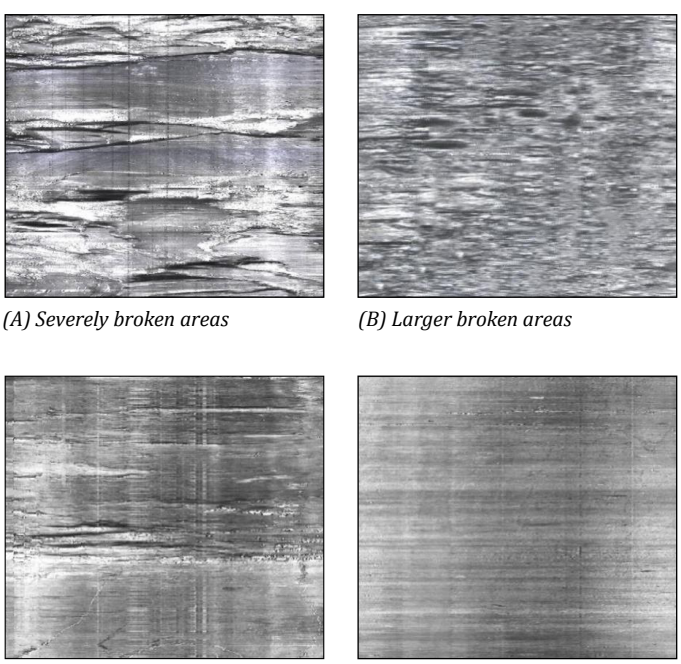


Figure 5. *Schematic illustration of the layout of the peephole of the borehole television*

Drilling TV detection data are shown in Figure 6.



(A) Severely broken areas *(B) Larger broken areas*

(C) Small broken area *(D) Similar to complete area*

Figure 6. *Characteristics of overburden fractures*

2. Results

According to the fracture analysis of the drilling TV data maps in different sections, the data table shown in Table 1 is obtained.

Table 1. *Fracture characteristics of different depths*

Borehole depth	Fracture characteristics (I)
0.24	Big: very broken
0.42	Big: very broken
0.85	Big: very broken
1.04	Larger broken
1.26	Big: very broken
1.64-1.82	Larger broken
2.12	Larger broken
2.45-3.14	Medium fractures, crowded together
3.82	Medium broken
4.27	Medium broken
4.79-5.12	Medium fractures, crowded together
5.45	Medium broken
6.21	Small fractures
6.67	Medium fractures
7.11	Small fractures
7.47	Rimala
7.92	Micro fractures
8.25	Micro fractures
8.71	Rimala
9.25	Micro fractures
9.78	Micro fractures

The fracture development characteristics observed in the boreholes observed by the drilling television are divided according to the fracture width. As shown in Table 2, the fracture width in the severely broken area is mainly 5-9 mm, and the coal and rock body is severely broken. The phenomenon of pores; the crack width in the larger crushing zone is mainly 3-4 mm, and there are many and dense cracks; the crack width in the small crushing zone is mainly 1-2 mm, and the number of cracks is small; there are almost no cracks in the complete zone.

Table 2. *Distribution characteristics of drilling fracture*

Borehole number	Severely broken area /m	Larger broken area/m	Broken area/m	Similar to complete area /m
Section (I)	0-2.3	2.3-6.7	6.7-8.8	8.8-10
Section (II)	0-2.1	2.1-6.4	6.4-8.2	8.2-10
Section (III)	0-2.5	2.5-6.2	6.2-7.8	7.8-10

The water injection test data is shown in Figure 7.

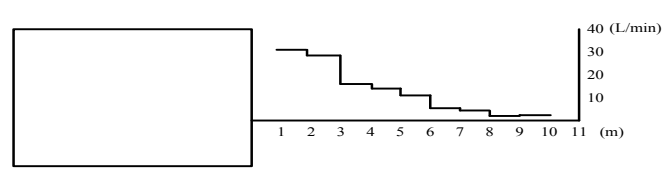


Figure 7. *Segmented water injection data curve (Section I)*

During the mining process, due to the influence of the advance bearing stress, the coal and rock mass in front of the working face was damaged. The water injection volume of the drilling hole decreased with the increase of the drilling depth, and it was distributed in a "step" shape, indicating that the degree of development of drilling fractures is also in this way, three turning points appeared at 3 m, 6 m, and 8 m of the horizontal borehole. According to the characteristics of water injection volume, the water injection volume of the borehole was divided into four different zones, and the development of drilling fractures in the four zones was different.

Rock Failure Process Analysis System (RFPA) is achieved by adding material heterogeneity parameters to the calculation unit. Through the accumulation of unit failure to achieve macro failure; When the element stress reaches the failure force, failure is bound to occur (Łukasz et al., 2021). At the same time, the stiffness of the damaged element is degraded, and the discontinuous problem is treated by continuum mechanics. The element property is linear elastic brittle, and the elastic modulus and strength of the element conform to normal distribution, Weber distribution and so on RFPA numerical simulation software is a numerical method that can simulate the dynamic failure of materials (Su et al., 2020). Based on the finite element and statistical damage theory, it integrates the random distribution characteristics of material heterogeneity and discontinuity, and integrates these properties of materials into the finite element method. For the element failure that meets the failure criterion, the numerical simulation of the failure of heterogeneous materials is realized. Because RFPA has unique analysis means, it can solve the problems that can not be realized by numerical simulation software in many coal and rock mass engineering (Liu et al., 2020). The mechanical parameters are shown in Table 3.

The plane strain model is used to analyze the failure characteristics of coal and rock mass during the excavation of coal and rock mass roadway. The model size is 20002mm and is divided into 4 × 104 units, the roadway is a rectangular roadway, the roadway width is 450 mm, 300 mm, and the roadway buried depth is 352 m. The homogeneity of elastic modulus and compressive strength is 3, and the ratio of Poisson's ratio to the average unit weight is 100. Coulomb judgment is used as the basis for unit failure. A total of 100 steps are loaded. According to the in-situ stress test, the ratio of maximum horizontal principal stress and minimum horizontal principal stress to vertical stress is 1. Therefore, the lateral pressure coefficient is 1, the initial stress in the horizontal and vertical directions is 5MPa, and the horizontal and vertical directions are increased by 0.075 mpa each step. The simulation results are shown in Figure 8.

Table 3 *Mechanical parameters*

Lithologic characters	Density/ kg/m^3	Compressive strength/ MPa	Angle of internal friction/°	Poisson ratio
Mudstone	2034	49.49	23	0.25
Limestone	2818	160.1	22	0.24
No.7 coal seam	1218	12.24	19	0.28
Fine sandstone	2781	120.4	23	0.22
Siltstone	2613	90.24	22	0.26

From the numerical simulation test of the excavation evolution map of the roadway, it can be known that when the roadway starts to dig, the original stress equilibrium state is destroyed, resulting in the redistribution of the stress of the roadway coal rock mass, the support stress zone is formed around the roadway, and the phenomenon of stress concentration inside the coal rock mass. The stress concentration phenomenon mainly occurs at the roof and floor, the two sides and the four corners of the roadway. As the roadway continues to be excavated, the load continues to increase, the load capacity of the two sides of the roadway decreases, the stress exceeds the strength of the coal and rock mass, damage occurs, and the stress concentration phenomenon also moves internally As the excavation step continues, the stress further expands, and the damage range of the two sides of the roadway coal and rock masses is further expanded. At the same time, the phenomenon of stress concentration continues to develop in depth.

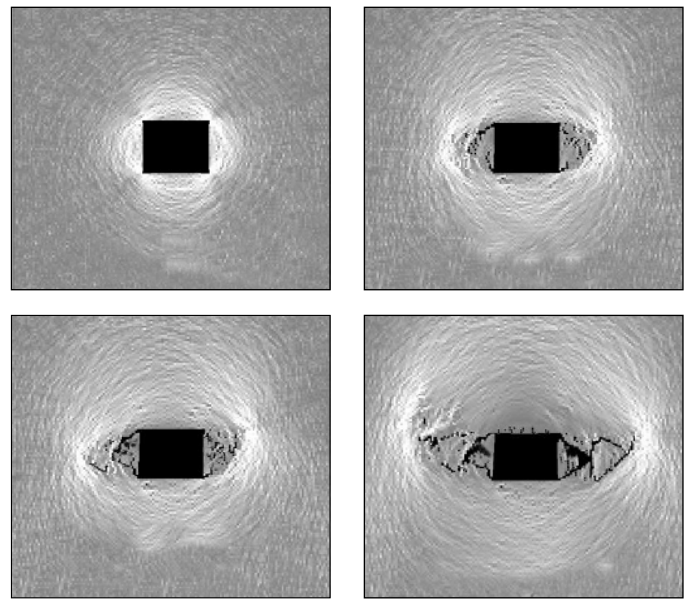


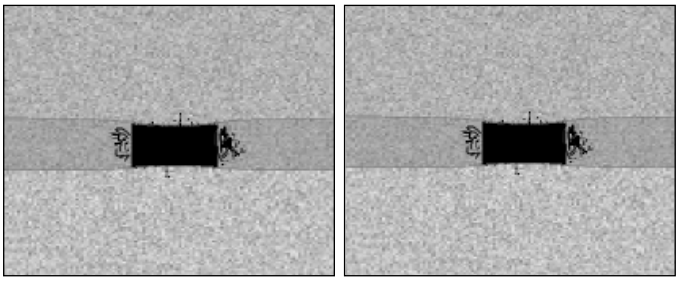
Figure 8. *Evolution of tunnel excavation in numerical simulation test (Scale: 1:100)*

In order to further simulate the failure characteristics of the coal and rock mass after the excavation of the roadway, and at the same time consider the influence of the actual condition of the bedding weak surface, the bedding is assumed in the simulated rock layer in advance.

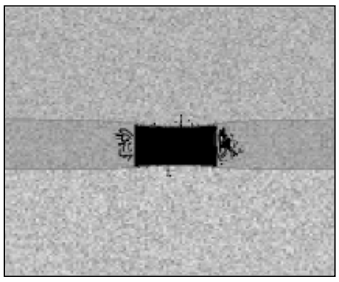
From Figure 9 (A), it can be known that when the stress is 6 MPa, micro-cracks appear in the coal and rock body, and the deformation is not obvious. When the stress reaches 7.5 MPa, the two gangs undergo large damage, the roadway gangs up, and the bottom heave.

As can be seen from Figure 9 (B), the overburden of the coal seam has horizontal bedding. When the stress reaches 4 MPa, cracks occur on the roof and floor. When the stress reaches 6 MPa, stress concentration occurs, and the roof ruptures. When the stress is applied to At 7 MPa, the overburden was fractured and damaged, and at the same time, two coal and rock masses in the roadway were destroyed.

It can be seen from Figure 9 (C) that the horizontal stratification of the coal rock mass is developed. When the stress reaches 6 MPa, cracks appear on the top and bottom plates, and the stress continues to increase. When stress reaches 7.8 MPa, the two gangs protrude into the roadway, and the roof is delaminated. As the depth of the coal and rock mass increases, the crack development becomes less obvious. When the destruction depth reaches a certain depth, the rock formation has no cracks. Rock formation failure has very obvious zoning characteristics.



(A) Hard rock with top floor *(B) The overburden is horizontal edding*



(C) Fractures of surrounding rock

Figure 9. *Numerical simulation of coal and rock breakages in roadways under different conditions (Scale: 1:100)*

3. Discussion

After the excavation of the underground roadway, the original stress was broken and the stress was redistributed. The stress along the radial direction of the roadway was divided into the reduced area, the elevated area, and the original rock area (as shown in Figure 10). The influence of the advance bearing stress causes further damage to the coal rock mass in front of the working face. The joint effect of the two causes the coal rock mass to have different degrees of damage with different depths. It is mainly divided into four areas along the radial direction of the roadway: completely Crushing area, Fracture reduction zone, crushing compression area, and Proto-rock-like area.

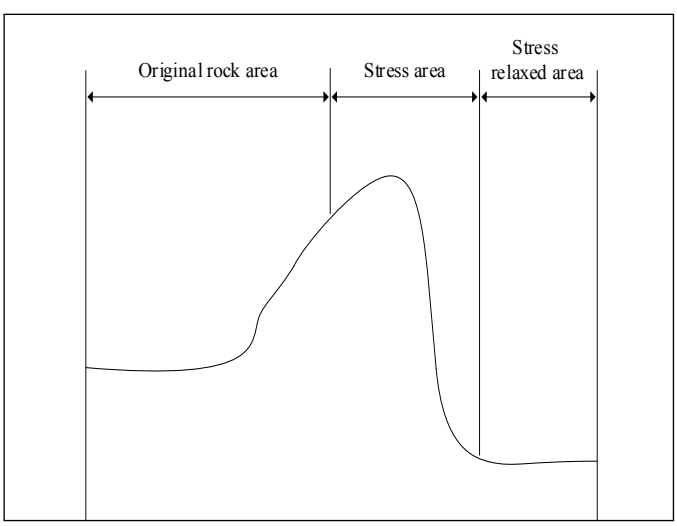


Figure 10. *Characteristics of radial stress distribution in roadway*

Completely broken zone: The completely broken zone is located on the surface of the coal rock body. The fractures are mainly in the vertical direction of the roadway. The primary and secondary fractures work together to make the area have a higher degree of fracture development. At the same time, the permeability anisotropy is greatly reduced, with a high level of permeability. Fracture reduction zone: As the depth increases, the stress intensity is limited by the pressure of the coal rock mass, which is manifested as a shear effect, forming macro-shear fractures of different sizes, small and medium-sized fractures with poor connectivity, and The effect of scratches on fractured surface wounds will further reduce the permeability, which is the transition zone from high permeability to low permeability. Fractured compression zone: As the depth of the coal rock mass increases, the stress concentration reaches a peak. This area is affected by the dual effects of the coal rock mass and the stress concentration. The rock turns into a compression effect on the fissure, and the fissure opening is reduced. Although microscopic fissures are developed, the permeability decreases continuously along the radial direction under the restraint of high confining pressure. Proto-rock-like area: This area is located in the deep part of the coal rock body, and the stress is reduced to the original rock state. The stress difference between this part of the coal rock body and the original rock is relatively small. The permeability of rock formation was low.

Conclusions

The seepage field in the surrounding rock of the roadway is not only a channel for the fissure water and gas, but also a channel for the flow of the slurry during the control of the surrounding rock. Taking a mine in the Jin coal mine area as a test mine, drilling TV and segmented water injection tests were used to detect the surrounding rock failure characteristics, and the stress characteristics during the failure process were numerically simulated to study the following conclusions:

(1) Drilling television shows that the crack width of the surrounding rock can be reduced to four areas from the inside to the outside, and the crack widths are different. The surface of the surrounding rock is mainly 5-9 mm, and the coal rock body is severely broken. Mainly 4 mm, there are many dense cracks, mainly 1-2 mm inward, the number of cracks is small, and the innermost cracks are almost non-existent.

(2) The drilling water injection experiment shows that the drilling water injection volume decreases with the increase of the drilling depth and is distributed in a “step” shape. Three turning points appear at 3 m, 6 m, and 8 m. For the four different regions, the development of drilling fractures in the four regions is different.

(3) After the excavation of the roadway, the stress concentration phenomenon inside the coal rock mass appeared at the top and bottom of the roadway, the two sides and the four corners. With the excavation, the stress increased, the bearing capacity of the two sides decreased and the stress exceeded the strength of the coal rock Failure occurred, and the phenomenon of stress concentration continued to develop in depth.

(4) According to the fracture failure characteristics and stress distribution characteristics, the surrounding rock of the roadway is divided into four areas from the outside to the inside: Completely broken zone, Fracture reduction zone, Fractured compression zone, Proto-rock-like area.

References

Cai, M.F. 2020. Key theories and technologies for surrounding rock stability and ground control in deep mining. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(3), 033037.

Cai, Y.F., Li, X.J., Deng, W.N., Xiao, W., Zhang, W.K. 2020. Simulation of surface movement and deformation rules and detriment key parameters in high-strength mining. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(4), 043511.

Chai, J., Ou, Y. Y.B., Zhang, D.D. 2020. Crack detection method in similar material models based on DIC. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(2), 023015.

Chen, J., Gao, J.K., Pu, Y.Y., Jiang, D.Y., Qi, Q.X., Wen, Z. J., Sun, Q.L., Chen, L.L. 2021. Machine learning method for predicting and warning of rockbursts. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 3(1), 013026.

Chen, J.W. 2020. Analysis of roadheader's rotarytable on vibration modal based on finite element method and tested data. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(2), 026032.

Chen, S.L., Huang, B.X., Li, D., Zhao, X.L., Xu, J., Wang, C.W. 2020. Experiment study on the basic law of high pressure abrasive hydraulic cutting for coal-rock mass. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(4), 047521.

Cheng, J.W., Zhao, G., Sa, Z.Y., Zheng, W.C., Wang, Y.G., Liu, J. 2020. Overlying strata movement and deformation calculation prediction models for underground coal mines. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(4), 043523.

Fan, K. 2020. Sudden deformation characteristic and cutting-roof support technology for double-used roadways in Longtan Mine. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(3), 033032.

Fu, X., Wang R.F. 2020. Cooperative self-adaptive control model of fluid feeding system and hydraulic supports in working face. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(3), 036031.

Gao, F.Q. 2019. Use of numerical modeling for analyzing rock mechanic problems in underground coal mine practices. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 1(1), 013004.

Gamal, R. Khaled, M. Robert, K. 2021. A coal rib monitoring study in a room-and-pillar retreat mine. International Journal of Mining Science and Technology, 31(1): 127-135.

He, Y., Wang, X., Sun, H., Xing, Z., Chong, S., Xu, D., Feng, F. 2019. Coal Seam Roof: Lithology and Influence on the Enrichment of Coalbed Methane. Earth Sciences Research Journal, 23(4), 359-364.

Hu, Q.F., Cui, X.M., Liu, W.K., Ma, T.J., Geng, H.R. 2020. Law of overburden and surface movement and deformation due to mining super thick coal seam. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(2), 023021.

Huang, F.R., Yan, S.X., Wang, X.L., Jiang, P. C., Zhan, S. B. 2021. Experimental study on infrared radiation characteristics of gneiss under uniaxial compression. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 3(1), 013011.

Jia, C., Hu C.C. 2020. Instability mechanism and control technology of longwall entries driving along the gob in a thick coal seam. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(4), 043535.

Kang, H.P. 2021. Temporal scale analysis on coal mining and strata control technologies. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 3(1), 013538.

Li, J.H., Li, H.J., Li, Z.C., Wu, Z.Q. 2020a. Research on river dike failure of short-distance coal seams mining under Hunchun River. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(1), 013538.

Li, J.K., Wang, H. 2020b. Ground support of interbedded rock roof in a deep roadway with fully-anchored cables. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(3), 033036.

Li, J.Y., Wang, L., Jiang, K.G., Teng, C.Q. 2021. Parameter inversion method of probability integral model based on improved wolves algorithm. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 3(1), 017038.

Li, Y., Du G. 2020c. Reasonable width of narrow coal pillars in roadway driving with gas drainage hole. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(1), 013007.

Liu, Y.X., Gao, M.S., Zhao, H.S., He, S.L., Li, Z.G., Zhang, Z.C. 2020. Detection of overlying rock structure and identification of key stratum by drilling and logging technology. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(2), 023038.

Łukasz W, Joanna K, Małgorzata K. 2021. The influence of mining factors on seismic activity during longwall mining of a coal seam. International Journal of Mining Science and Technology, 31(3): 429-437.

Ma, W.Z., Zhou, X.M., Tan, S. 2020. Study on failure characteristics of coal seam floor above confined water: A case study of Shanxi Yitang Coal Mine. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(3), 033011.

Mark A.V.D., Ted M.K., Craig C. 2021 Coal mine entry rating system: A case study. International Journal of Mining Science and Technology. 31(1): 145-151.

Ren, Y.F. 2020. Analysis and evaluation method for supporting ability of supports in coalmine working face. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(3), 036012.

Sena C., Ihsan B.T., Mark V. Dyke. 2021. Application of the coal mine floor rating (CMFR) to assess the floor stability in a Central Appalachian Coal Mine. International Journal of Mining Science and Technology, 31(1): 83-89.

Shi, X., Zhu, S., Zhang, W. 2019. Study on the mechanisms and prevention of water inrush events in a deeply buried high-pressure coal seam-a case study of the Chensilou Coal Mine in China. Arabian Journal of Geosciences, 12(61419).

Su, S.L., Du, Y., Zhu, J.F., Zhang, L., Zhao, Z.L., Meng, B. 2020. Numerical study on bearing behavior of layered rock mass for deep roadway. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(1), 013002.

Wang G.F., Pang Y.H., Ren H.W. 2020a. Intelligent coal mining pattern and technological path. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(1), 013501.

Wang J.C. 2019. Sustainable coal mining based on mining ground control. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 1(1), 013505.

Wang, D.L., Hao, B.Y., Liang, X.M. 2021a. Slurry diffusion of single fracture based on fluid-solid coupling. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 3(1), 013038.

Wang, J., Wang, X.L. 2021b. Seepage characteristic and fracture development of protected seam caused by mining protecting strata. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 3(3), 033511.

Wang, J., Zhang, C., Zheng, D., Song, W.D., Ji, X.F., 2020b. Stability analysis of roof in goaf considering time effect. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(1), 013011.

Wang, X.L. 2018. Research on control technology and application of grouting reinforcement of deeper fragmenting coal and rock mass. [Dissertation]. [Chengdu]: Southwest Petroleum University.

Xu, J.L., Xuan, D.Y., Zhu, W.B., Wang, X.Z. 2019. Partial backfilling coal mining technology based on key strata control. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 1(1), 013504.

Xu, N.Z., Gao, C. 2020. Study on the special rules of surface subsidence affected by normal faults. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(1), 011007.

Yang, D.F., Zhang, Y.J., Wang, S., Niu, C.H., Chai, J.L. 2020. Analysis of the influence of hidden fault dip angle on ground pressure behavior in shallow seam roof. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(4), 043038.

Yu, X.Y., Wang, Z.S., Yang, Y., Mao, X.W. 2021. Numerical study on the movement rule of overburden in fully mechanized caving mining with thick depth and high mining height. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 3(1), 013533.

Zhang, B.L., Shen, B.T., Zhang, J.H., Zhang, X.G., 2020a. Experimental study of edge-opened cracks propagation in rock-like materials. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(3), 033035.

Zhang, G.J., Yan, W., Jiang, K.G. 2021. Inversion method for the prediction parameters of mining subsidence based on the PB combination prediction model of variable weight. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 3(1), 013524.

Zhang, N., Han C.L., Xie Z.Z. 2019. Theory of continuous beam control and high efficiency supporting technology in coal roadway. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 1(1), 013005.

Zhang, T., Wang, Y.L. 2020. Study on deformation evolution law and support technology of surrounding rock in multiple mining roadway. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(2), 023016.

Zhao, Q.C., Fu, B.J. 2020. Study on loose zone testing and support technology of roadway surrounding rock affected by dynamic pressure. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 2(2), 023031.

Zhu, W., Teng, Y.H. 2021. Study on the safety and mining influence of fully-mechanized caving mining with ultra-thick seam under Barrier Lake. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 3(1), 013525.

Zhu, W.C., Niu, L.L., Li, S.H., Li, S. 2019. Creep-impact test of rock: Status-of-the-art and prospect. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 1(1), 013003.

Zuo, J.P., Yu, M.L., Hu, S.Y., Song, H.Q., Wei, X., Shi, Y., Zuo, S.H. 2019. Experimental investigation on fracture mode of different thick rock strata. Journal of Mining and Strata Control Engineering. 1(1), 013007.

Madencilik - Mining, 2022, 61(2), 63-68

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
SCIENTIFIC MINING JOURNAL

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

www.mining.org.tr

Original Research / Orijinal Araştırma

Biyo-hidrometalurjik yöntemler ile kullanılmış vanadyum katalizörlerden vanadyumun geri kazanımı ve pilot ölçekli uygulamalar için tekno-ekonomik analiz

Recovery of vanadium from spent vanadium catalysts by bio-hydrometallurgical methods and techno-economic analysis for pilot-scale applications

Ceren Erüst[a, *]

[a] *Munzur Üniversitesi, Nadir Toprak Elementleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Tunceli, TÜRKİYE*

Geliş-Received: *7 June - Haziran 2021* • ***Kabul - Accepted:*** *1 January - Ocak 2022*

Ö Z

Sülfürik asit üretiminde katalitik indirgemeyi sağlayan vanadyum katalizörlerinin yaygın kullanımı, tehlikeli atık olarak kabul edilen kullanılmış katalizörlerin zamanla daha da artmasına neden olmaktadır. Kullanılmış vanadyum katalizörler (KVK), yüksek oranda SiO_2 ve ağır metal içeriğinin yanında kritik metal listesinde yer alan vanadyumu da içermektedir. Döngüsel ekonomi politikası uygulamalarına yönelik artan talep, bu atıklardan vanadyumun kazanımı için tekno-ekonomik açıdan uygun bir yol geliştirmeyi gerektirmektedir. Bu çalışmada, kimyasal liç (1 M sülfürik asit ve %1 h/h hidrojen peroksit) ve biyoliç (*Acidithiobacillus ferrooksidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Leptospirillum ferrooxidans* içeren karışık bakteri kültürü) yöntemleri kullanılmış ve KVK'lardan vanadyum kazanımı değerlendirilmiştir. Katalizörlerde bulunan vanadyum, hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik yöntemlerle yüksek verimle (%96,8 ve %97,1) kazanılmıştır. Geliştirilen modelleme de biyohidrometalurjik yöntemin yatırım maliyetinin 3,8 yılda geri karşılanacağı ve geri ödeme yüzdesi %89,32 olarak öngörülmüştür. Hidrometalurjik yöntemde ise, yatırım maliyetinin 1,2 yılda karşılanacağı ve geri ödeme yüzdesinin %80,3 olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlar hidrometalurjik yaklaşımın daha hızlı, biyohidrometalurjik yaklaşımın ise daha ekonomik bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Anahtar Sözcükler: *Biyohidrometalurji, Hidrometalurji, Kazanım, Kullanılmış vanadyum katalizör, Vanadyum*

A B S T R A C T

The widespread use of vanadium catalysts that provide catalytic reduction in sulfuric acid production causes the spent catalysts considered as hazardous waste to further increase in time. The spent vanadium catalysts (SVC) contain vanadium, which is on the critical metal list, as well as high SiO_2 and heavy metal content. Increasing demand for circular economic policy practices requires the development of a techno-economically feasible route for the recovery of vanadium from these wastes. In this study, chemical leaching (1 M sulfuric acid and 1% v/v hydrogen peroxide) and bioleaching (mixed bacteria culture including *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*, and *Leptospirillum ferrooxidans*) methods were used and vanadium recovery from SVC was evaluated. The vanadium contained in the catalysts was recovered with high efficiency (96.8% and 97,1%) by hydrometallurgical and biohydrometallurgical methods. In the developed modeling, it is predicted that the investment cost of the biohydrometallurgical method will be covered in 3.8 years and the payback percentage is 89.32%. In hydrometallurgical method, it has been determined that the investment cost will be covered in 1.2 years and the repayment percentage is 80.3%. These results show that the hydrometallurgical approach is a faster method and the biohydrometallurgical approach is a more economical method.

Keywords: *Biohydrometallurgy, Hydrometallurgy, Recovery, Spent vanadium catalyst, Vanadium*

Giriş

Sülfürik asit, birçok endüstriyel uygulamada kullanılan kimyasal bir üründür ve endüstriyel faaliyetlerin artması ile sülfürik asit üretim hacmi giderek artmaktadır. Günümüzde sülfürik asit üretiminde kükürt dioksit, reaksiyon hızlarının değiştirilmesine sağlayan vanadyum katalizörler (vanadyum pentoksit, V_2O_5) kullanılarak kükürt trioksite oksitlenir (Ognyanova vd., 2009). Kullanılan katalizörler, sentetik veya doğal SiO_2'den (kristobalit / tridimit) yapılır ve gözenek boşluklarında Co, Mo, V gibi başlıca metalleri veya potasyum piro-sülfo-vanadatlar gibi oksitler ol-

* Corresponding author / Sorumlu yazar: cerenerust@gmail.com • https://orcid.org/0000-0002-9459-3374

https://doi.org/10.30797/madencilik.949140

mak üzere farklı aktif maddeleri içerir (Guerrero-Pérez, 2017). Ullmann'ın Encyclopedia of Industrial Chemistry (1994)'e göre, bu tür katalizörlerin ortalama ömrü yaklaşık 10 yıldır. Kullanımdan sonra, nispeten saf vanadyum tuzları karışımından (vanadyum sülfat ve eritilmiş bir alkali pirosülfat karışımı içinde dağılmış V_2O_5) oluşan kullanılmış katalizörlere dönüşür (Nikiforova vd., 2016).

Kullanılmış vanadyum katalizörler (KVK), oksitler veya sülfatlar formunda Cu, Ni, Mo ve Co gibi diğer değerli bileşenlerle birlikte ağırlıkça %5-10 vanadyum içerdiğinden, vanadyum kazanımı için en çok tercih edilen ikincil kaynaklardan birisidir (Erust vd., 2016). KVK'lardan vanadyum kazanım maliyeti birincil kaynaklardan üretim ile karşılaştırıldığında daha düşüktür (Liu vd., 2019). Ayrıca, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA, 2003)'nın kullanılmış katalizörleri tehlikeli atıklar olarak sınıflandırması bu materyallerin geri dönüşümlerini teşvik etmektedir. Kullanılmış katalizörlerden vanadyum kazanımının önemini arttıran bir diğer husus da, 2020 yılında Avrupa Komisyonu, birçok önemli teknoloji için kritik olan ve olası nedenler ile önemini vurguladığı kritik öneme sahip hammaddelerin bir listesini yayınlamasıdır. Yaklaşık 4,5 ekonomik önem ve 2 arz riski değeri ile vanadyumda bu listede yer almıştır (Avrupa Komisyonu, 2020).

İkincil kaynaklardan metal geri kazanımı için önerilen pirometalurjik (fiziksel), hidrometalurjik (kimyasal) veya biyohidrometalurjik (biyolojik) yöntemler KVK'lardan vanadyum kazanımı içinde kullanılmaktadır (Mikoda vd., 2020a; Ognyanova vd., 2009). Pirometalurjik yöntemlerin özel ekipman ihtiyacı ve yüksek enerji tüketimi gibi dezavantajları vardır. Dahası, konsantre metaller rafine edilmelidir (Ding vd. 2019; Pathak vd., 2020; Wiecka vd., 2020). Bu nedenle, yüksek sıcaklık işleminin uygulanması hem çevresel hem de ekonomik açıdan sınırlıdır (Mikado vd., 2020). Son zamanlarda, çok sayıda liksivalent ve bakteri suşu kullanılarak gerçekleştirilen kimyasal ve biyolojik yöntemler, dünya çapındaki araştırmacıların ilgisini çekmektedir (Le ve Lee 2020). Hidrometalurjik yöntemler, alkali (sodyum hidroksit, sodyum karbonat, amonyak) veya asidik (sülfürik, nitrik, hidroklorik, oksalik asitler) çözeltiler ile kimyasal liçi içermektedir (Peng, 2019). Cao vd. (2021), kullanılmış seçici katalitik redüksiyon (SKR) katalizörlerden vanadyum ve tungstenin geri kazanılması için hidrojen peroksit (H_2O_2) ve amonyum karbonat ($(NH_4)_2CO_3$) ile bir yaklaşım önermiştir. Hidrojen peroksit, sisteme diğer safsızlıkların girmesini önleyerek V^{4+}'dan V^{5+}'a oksitlemek için bir oksidan olarak kullanılmıştır. Ho ve arkadaşları (1994), alkali liçin demire karşı seçici olduğunu göstermiştir. Ancak, silikat bazının çözünmesine ve fazla reaktif tüketimine yol açtığı için vanadyum kazanımının ekonomik fizibilitesi önemli ölçüde kaybolduğunu da kaydetmiştir. Benzer şekilde, Ognyanova ve arkadaşları (2009) da alkali liç reaktifi (NaOH) kullanarak düşük konsantrasyonlarda metallerin seçici ekstraksiyonunu gerçekleştirememiş, ikinci aşama olarak uyguladıkları asidik liç (H_2SO_4) ile %80 vanadyum verimi elde etmişlerdir.

Romanovskaia ve arkadasları (2021), kontaminasyonu önlemek için KVK'nın bileşimine yakın bileşime sahip liç (H_2SO_4, Na_2SO_3) ve oksitleyici ($(NH_4)_2S_2O_8$) reaktifleri kullanarak teknolojik ve ekonomik açıdan verimli iki aşamalı hidrometalurjik yöntem ile %85-87 saflıkta %98 verimle vanadyum kazanımı sağlamışlardır. Zeng ve Cheng (2009) hidrodesülfürizasyon proseslerinde (HDS) kullanılmış katalizörden vanadyum bileşiklerinin seçici bir şekilde kazanımı için organik asitlerin (oksalik asit ve sitrik asit) etkilerini araştırmıştır. Özellikle okzalik asitin vanadyum liçi için daha seçici olduğu belirtilmiştir. Bu konu da organik asitler, çevresel güvenlikleri, doğal kökenleri ve yüksek parçalanabilirlikleri nedeniyle vanadyum ekstraksiyonu için alternatif teşkil etse de reaktif maliyetleri ve yüksek tüketim miktarları kullanımlarını sınırlandırmaktadır (Pathak vd., 2020).

Biyohidrometalurjik yöntemlerin ise, düşük enerji talebi nedeniyle daha çevre dostu bir yaklaşım olduğuna inanılmaktadır. Kullanılmış katalizörlerden metallerin biyoliçinde farklı mikroorganizmalar ile son yıllarda çalışılmaya başlanmış ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir (Mikoda vd., 2020b; Muddanna ve Baral, 2019). Hatta Mikoda ve arkadaşları (2020b), hidrometalurjik yöntemlerde sitrik asit ve biyohidrometalurjik yöntemlerde *Acidithiobacillus thiooxidans* kükürt oksitleyici bakterileri tezgah ölçekli araştırmalarda kullanmış ve katalizörlerden vanadyum kazanımında optimum koşulları tanımlamayı amaçlamıştır. Bu çalışma, katalizörde bulunan vanadyumun biyoliç ve organik asit liçine duyarlı olduğunu ve organik asit liçinin daha hızlı bir işlem olduğunu göstermiştir.

Fakat her ne kadar sonuçlar başarılı olsa da tekno-ekonomik açıdan bir değerlendirme yapılmadıkça kullanılmış vanadyum katalizörlerden vanadyum kazanımı için atılan adımlar çokta ileriye gidememektedir. Bu çalışmanın temel amacı; KVK'lardan vanadyum kazanımı için hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik yöntemlerin değerlendirilmesi ve SuperPro dizayn programı ile geliştirilen modellemeler ile teknik ve ekonomik analizlerininin yapılarak karşılaştırılmasıdır. Bu sayede laboratuvar ölçekli araştırmaların, pilot ölçeğe uygulanması için bir ön adım oluşturulması hedeflenmektedir.

1. Materyal ve Metot

1.1. Materyal

Kullanılmış vanadyum katalizörler, Bandırma'daki (Balıkesir, Türkiye) Eti Maden İşletmesi Sülfürik Asit Fabrikasının dönüştürücü ünitesinden temin edilmiştir. KVK numuneleri (ortalama çapı 4 mm ve uzunluğu 8 mm olan silindirik yapı), kazanım verimliliklerini için tungsten karbür kaplamalı bir çeneli kırıcıda (Retsch, BB100) kırılmış ve rotorlu öğütücü (Retsch, ZM200) kullanılarak -150 µm tane boyutuna öğütülmüştür. Daha sonra etüvde 100°C›de 2 saat kurutma işlemine tabi tutulmuştur.

KVK numunesi, $LiBO_2$ füzyonu ardından ana oksitler ve kızdırma kaybının (Lost of Ignition, LOI) belirlenmesi işlemi ACME Analitik Laboratuvarları Ltd. (Kanada) tarafından X-Işınları Floresans Spektrometresi (XRF) ile gerçekleştirilmiştir. Numunenin kimyasal içeriği %1,01 Na_2O, %1,17 Fe_2O_3, %1,89 Al_2O_3, %7,5 V_2O_5, %8,87 K_2O ve %61,04 SiO_2, %18,5 LOI olarak belirlenmiştir. Kimyasal liç ve biyoliç testleri süresince belirli zamanlarda alınan örneklerin kimyasal analizleri ise AAS (Agilent AA 240FS) cihazı ile yapılmıştır. Denklem 1'e göre verimler hesaplanmıştır.

$$Verim\ (\%) = \frac{c_1\ x\ V}{c_0\ x\ m} x\ 100 \quad (1)$$

c_1: Çözeltideki vanadyum içeriği (mg/L),

V: Çözelti hacmi (L),

c_0: KVK numunesinin vanadyum içeriği (mg/kg),

m: Numune ağırlığı (kg)

Kullanılan tüm kimyasal reaktifler (%65 saflıkta HNO_3, %37 saflıkta HCl, %95-98 saflıkta H_2SO_4, %30 saflıkta H_2O_2, NaOH, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $(NH_4)_2SO_4$, K_2HPO_4, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ve S°) analitik derecelidir ve Merck KGaA (Darmstadt, Almanya)'dan temin edilmiştir.

Mevcut çalışmada biyohidrometalurjik yöntem için, DSMZ (Braunschweig, Almanya)'den temin edilen *Acidithiobacillus ferrooxidans* (DSMZ 583), *Leptospirillum ferrooxidans* (DSM 2705) ve *Acidithiobacillus thiooxidans* (DSMZ 9463) suşlarından oluşan bir demir ve sülfür oksitleyici bakteri konsorsiyumu kullanılmıştır.

Karışık mezofilik bakteri kültürü (% 10 h/h), aşağıdaki kimyasal bileşime (g/L) sahip elementel sülfür ilaveli 9 K besiyerinde aktive edilmiştir: $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (9.0), $(NH_4)_2SO_4$ (3.0), $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (0.5), K_2HPO_4 (0.5), $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (0.1) ve S° (1.0). Kültür ortamının pH'ı 1M H_2SO_4 kullanılarak 1,8'de sabit tutulmuş ve 150 dev/dk çalkalama hızı ve 30°C'de 1×10^8 hücre/ml hücre yoğunluğuna ulaşılana kadar inkübe edilmiştir.

1.2. Biyo-Hidrometalurjik yöntemler

Sülfürik asit-hidrojen peroksit ve karışık mezofilik bakteri kültürü kullanılan deneyler, KVK numunesinden vanadyumun kimyasal liç ve biyoliç potansiyelini değerlendirmek amacı ile yapılmıştır. Kimyasal liç ve biyoliç testleri 35°C'de 1 lt hacme sahip ceketli cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerdeki çalışma sıcaklıkları, ısıtma/soğutma sirkülatörleri (Labo D-300) kullanılarak reaktörlerin ceketlerinden su sirkülasyonu ile sağlanmıştır. Gerekli sıcaklığa ulaşıldığında, 1:5, 1:10, 1:25 a/h katı/sıvı (k/s) oranı değişkenleri ile KVK numunesi ilave edilmiş ve 150 dev/dk karıştırma hızında teflon kaplı pervane uçlu dijital karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021) ile karıştırma işlemi başlatılmıştır.

KVK üreten tesislerin ana ürünü olan sülfürik asit liç reaktifi olarak kullanılmıştır. Hem yazarın önceki çalışmaları (Erust vd. 2016) hem de diğer araştırmacılar (Ognyanova vd. 2009; Romanovskaia vd., 2021; Vegliò vd. 2006), KVK liç çözeltilerinin oksidasyonu için H_2O_2 kullanımının V_2O_5'in ekstraksiyon olasılığını arttırdığını göstermiştir. 1 M sülfürik asit kullanılan liç deneylerinde oksidatif reaktif olarak H_2O_2 hacimce %1 oranında kullanılmış ve asidik liç sırasında vanadyum 15'er dakikalık aralıklarla örneklendirilerek 60 dakika boyunca analiz edilmiş ve liç verimi Denklem 1'e göre hesaplanmıştır.

Biyoliç deneyi, mikrobiyal aktivitenin KVK'dan V'nin ekstraksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için yapılmıştır. Tüm malzemeler (inokulum, reaktör aparatları, katalizör ve besiyeri) kullanımdan önce otoklavda 121°C'de 15 dakika sterilize edilmiştir. Reaktöre, %90'lık (h/h) taze elementel sülfür ilaveli 9K besiyeri (pH'ı 1,8'e ayarlanmış) ve %10'luk (h/h) karışık mezofilik bakteri kültürü içeren inokulum ilave edilmişir. 35°C ortam sıcaklığı ve 1,8 ortam pH'ı sağlanan reaktöre değişken k/s oranları ile KVK numunesi eklenmiştir. Ortam, işlem kinetiğini araştırmak için 1, 7, 14, ve 21 gün sonra örneklenmiştir. Örneklenen sıvı kısımlar Millex HPF 0.45 µm şırınga filtrelerden süzülmüş ve analiz edilmiştir.

Çöktürme saflaştırma yöntemi 25°C'de gerçekleştirilmiş ve 10 M NaOH kullanılmıştır. Artan pH değerlerinde (2,0; 3,0; 4,0; 5,0) sıvı numune örnekleri alınmıştır ve numuneler AAS cihazı ile analiz edilmiştir. pH 5'te oluşan çökelti filtre edilmiştir. Pulp 500°C›de kalsine edilerek V_2O_5 tozu elde edilmiştir. Son ürün taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile görüntülenmiş ve bir enerji dağılımlı x-ışını spektroskopisi (EDS) cihazı ile analiz edilerek saflık oranı belirlenmiştir.

1.3. Tekno-ekonomik analiz

KVK'lardan kritik metallerin kazanımı için farklı reaktiflerin kullanımı yaygın olarak bildirilmesine rağmen, işlemin ticari uygulaması hala sınırlıdır. Biyo-hidrometalurjik yöntemler uygulanırken materyal özellikleri, ortam parametreleri, katkı maddelerinin/oksidanların eklenmesi gibi yeniliklerin kimyasal liç veya biyoliç verimliliğini ve dolayısıyla büyük ölçekli endüstriyel işlemlerin ekonomisini önemli ölçüde artırabileceği öngörülmektedir. Şu anda, biyo-hidrometalurjik yöntemler ile ilgili çalışmalar çoğunlukla laboratuvar ölçekte yürütülmektedir ve umut vaat etmektedir. Bu nedenle, kullanılmış katalizörden kritik metallerin kazanılmasına yönelik orta (pilot) ve büyük ölçekli süreç etkinliğini bulmak için proses modelleme yöntemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmada, pilot plan tasarımı ve ölçeklendirmeyi sağlayarak potansiyel endüstriyel uygulama için proses tasarımı ve tekno-ekonomik değerlendirme SuperPro Designer 9.0 Sürümü ile yapılmıştır. Entegre süreçlerde kullanılmak üzere her iki yöntemde de kesikli tesis işletme (batch design) modu seçilerek programa uygulanmıştır. Tesiste kullanılan kimyasallar, gerçekleşen tepkimeler programa girilmiş, tesis giriş ve çıkış bağlantıları yapılmış ve akım şemaları oluşturulmuştur.

KVK numunesinden vanadyumun kazanımı amacıyla liç, biyoliç, çöktürme ve kalsinasyon aşamalarında gerçekleşen kimyasal tepkimeler aşağıda sunulmuştur.

Liç;

$$V_2O_5 + 3\,H_2SO_4 + 2\,H_2O_2 \rightarrow V_2(SO_4)_3 + 5\,H_2O + 2\,O_2 \quad (2)$$

Biyoliç;

$$S^\circ + 3/2\,O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \text{ (Bakteriyel aktivite)} \quad (3)$$

$$Fe^{2+} + O_2 + 4H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 2H_2O \text{ (Bakteriyel aktivite)} \quad (4)$$

$$V_2O_5 + 3\,H_2SO_4 + Fe^{3+} \rightarrow V_2(SO_4)_3 + Fe^{2+} + 6\,H^+ + 5/2\,O_2 \quad (5)$$

Çöktürme;

$$V_2(SO_4)_3 + 6\,NaOH \rightarrow 2\,V(OH)_3 + 3\,Na_2SO_4 \quad (6)$$

Kalsinasyon;

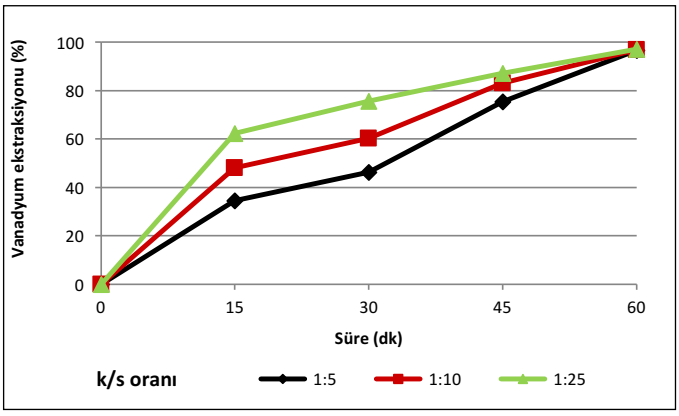
$$2\,V(OH)_3 + O_2 \rightarrow V_2O_5 + 3\,H_2 \quad (7)$$

KVK numunesine uygulanan liç işleminde, numunenin ihtiva ettiği vanadyum kimyasal aktivite ile biyoliç işleminde ise bakteriyel aktivite ile çözeltiye geçmiştir. Liç, biyoliç ve çöktürme tepkimelerinin kütle denklikleri, ayrıca liç, biyoliç, çöktürme ve kalsinasyon aşamalarındaki ortam sıcaklığı, reaktör hacmi, karıştırma hızı ve bekleme süresi gibi parametreler her proses için sistem verisi olarak girilmiştir. Programdan çıktı olarak alınan veriler bulgular kısmında verilmiştir.

2. Bulgular

2.1. Kimyasal liç

1 M sülfürik asit ve %1 h/h hidrojen peroksit kullanılarak vanadyum ekstraksiyonunun sonuçları Şekil 1'de sunulmuştur. Ekstraksiyon sonuçlarının analizinden elde edilen genel bulgular, k/s oranı değişkeninin, KVK'dan vanadyum kazanımı üzerinde liç yönteminin başında çok küçük bir etkiye sahip olduğudur.

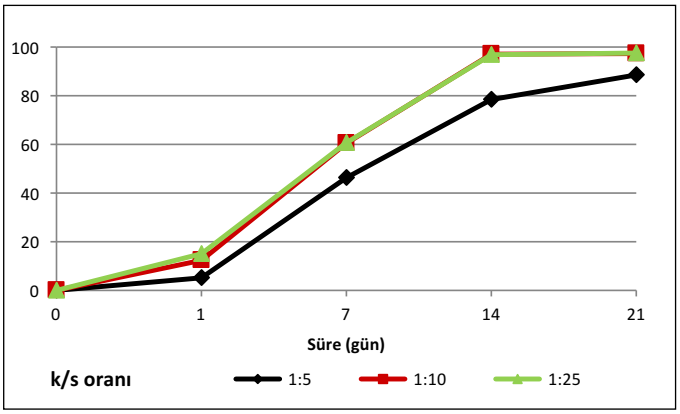


Şekil 1. *Kimyasal liçte katı/sıvı oranının vanadyum ekstraksiyonu üzerine süreye bağlı etkisi*

Uygulanan 1:5, 1:10 ve 1:25 k/s oranı için, V ekstraksiyonu ilk 15 dakikada sırası ile %34,5, %48,2 ve %62,4 seviyesine ulaşmıştır. V ekstraksiyon süresinin 60 dk'ya kadar uzatılması, %96,8 V verimi ile daha yüksek k/s oranı (1:5) kullanımının tercih edilebileceğini gösteren bulgular elde edilmesini sağlamıştır. Ekonomik olarak uygun ekstraksiyon işleminin muhtemelen yüksek k/s oranı kullanımını gerektirdiği ve aynı zamanda numunenin kg'ı başına tüketilen kimyasal miktarını azalttığı bilindiğinden (Niu vd., 2014) 1:5 k/s oranı optimum parametre olarak seçilmiştir.

2.2. Biyoliç

İkinci deney grubu olan karışık mezofilik bakteri kültürleri ile biyoliç yönteminde, sadece hamur yoğunluğunun değil, aynı zamanda biyoliç süresinin de vanadyum ekstraksiyonunda rol oynadığını ortaya çıkarmıştır (Şekil 2). 1:10 ve 1:25 k/s oranı için V ekstraksiyon verimi 7. günde %60 iken 14. günde %97'ye çıkmıştır. Deney 14. günden 21. güne ilerledikçe, V ekstraksiyonunda herhangi bir gelişme gözlenmemiştir (%97,5). En yüksek k/s oranında (1:5) 14. günde %78 olan V ekstraksiyon verimi 21. günde %86'ya çıkmıştır.



Şekil 2. *Biyoliçte katı/sıvı oranının vanadyum ekstraksiyonu üzerine süreye bağlı etkisi*

En yüksek k/s oranında (1:5), V ektraksiyon veriminin diğer k/s oranlarına göre düşük olması ortamdaki bakteri konsantrasyonunun yeterli olmaması ile ilişkilendirilebilir. 1:10 ve 1:25 k/s oranı için birbirine yakın V ekstraksiyon verimi gözlendiğinden daha yüksek k/s oranı olan 1:10 optimum değer seçilmiştir. Bu değerde 14. ve 21. gün verilerinde büyük bir artış gözlenmediğinden 14 gün biyoliç süresi olarak kaydedilmiş ve teknik parametre olarak değerlendirilmiştir.

2.3. Çözelti saflaştırma

Yüklü liç çözeltisinin içerdiği %22,3 Fe ve yüklü biyoliç çözeltisinin içerdiği %24,5 Fe'in pH 3,0'da $Fe(OH)_2$ formunda çöktüğü belirlenmiştir. Oluşan çökeltinin vanadyum çöktürme verimi ve saflığını azaltacağı için ön filtrasyon işlemi uygulanmıştır. İşlemin son ürünü olarak vanadyumun saf formunu elde etmek için 10 M NaOH ile pH 5'te çökeltme ile çözelti saflaştırma yöntemlerinin uygulanması, biyohidrometalurjik sürece ek hidrometalurjik işlemlere olan ihtiyacı ortaya koymaktadır. Çöktürme verimleri Denklem 8'e göre hesaplanmış olup vanadyum çöktürme verimi %99 olarak belirlenmiştir.

$$Verim\ (\%) = \frac{[c_1 x\ V_1]-[c_2 x V_2]}{c_1\ x\ V_1} x\ 100 \qquad (8)$$

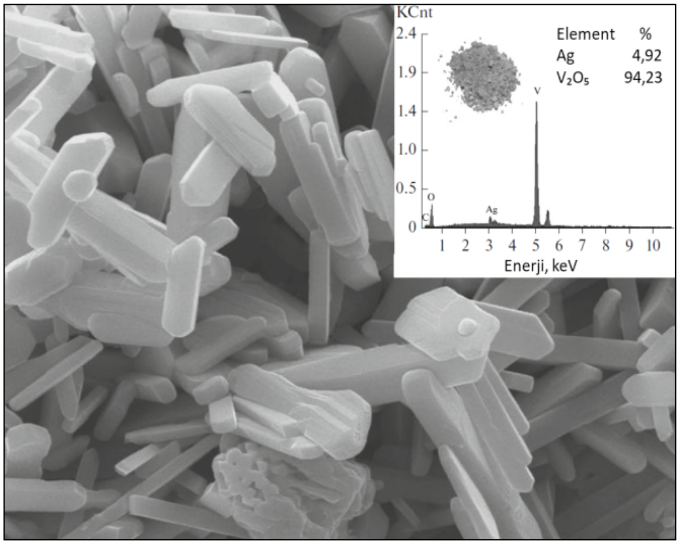
c_1: Liç/biyoliç testleri sonrası yüklü çözeltinin vanadyum içeriği (mg/L),

c_2: Çöktürme testi sonrası sıvı numunenin vanadyum içeriği (mg/L),

V_1: Çöktürme testi öncesi sıvı numunenin hacmi (L),

V_2: Çöktürme testi sonrası sıvı numunenin hacmi (L)

Filtrasyon ile elde edilen pulp 500°C'de kalsine edilerek V_2O_5 tozu elde edilmiştir. SEM-EDS (Şekil 3) çubuk şeklindeki vanadyum pentaoksit ürününün >%99,0 saflıkla elde edildiğini göstermektedir.



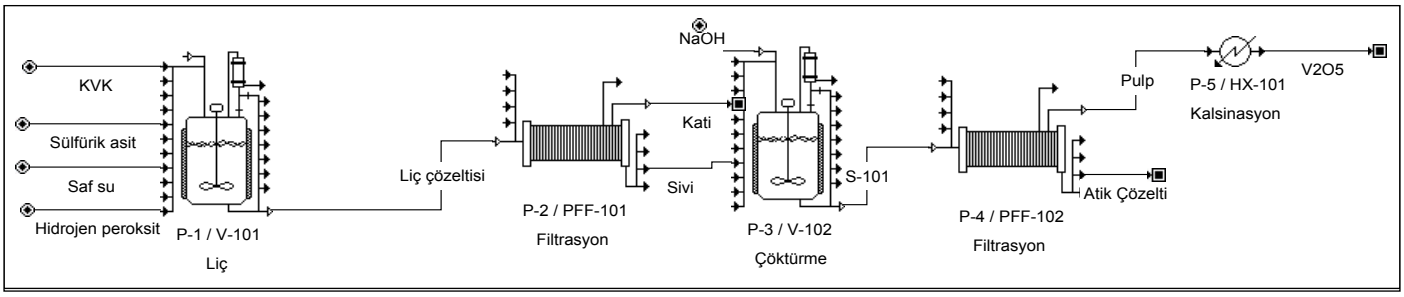
Şekil 3. *Vanadyum pentaoksit ürününün Ag kaplaması ile SEM görüntüsü ve EDS analizi*

2.4. Tekno-ekonomik analiz

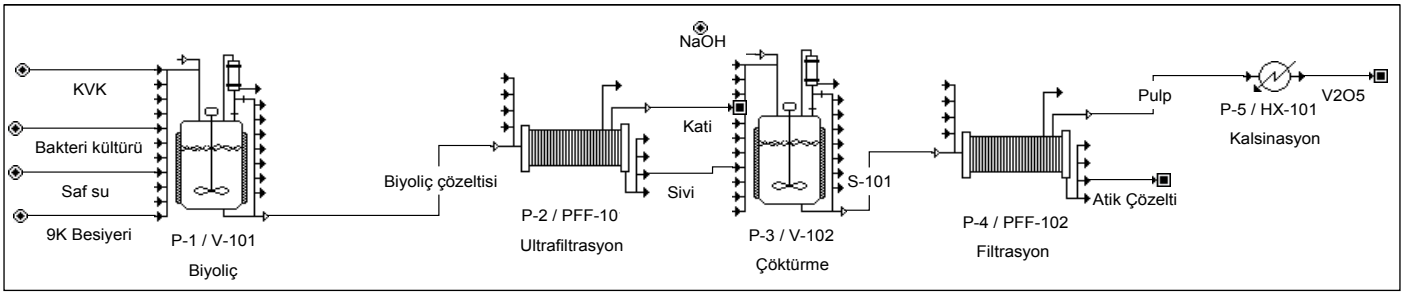
Ölçek büyütme ile pilot ölçekli uygulamalar için SuperPro Designer 9.0 Sürümü ile tasarlanan hidrometalurjik ve biyohidrometalurjik akım şemaları Şekil 4 ve 5'te sunulmuştur.

Yeni bir tesis tasarımı için sermaye yatırımı üç ana kalemi içerir: (1) doğrudan sabit sermaye (DSS), (2) işletme maliyeti (İM) ve (3) başlangıç maliyeti (BM). Ön tasarım amaçları için, DSS'nin çeşitli kalemleri, birkaç çarpan kullanılarak toplam ekipman satın alma maliyetine dayalı olarak tahmin edilir. Bir tesis için gereken İM miktarı genellikle DSS'nin %5-20'sidir. İM, bu yatırımları geçici giderler ve sarf malzemeler olarak hesaplar. Ayrıca bir tesis için BM önemli bir sermaye yatırımını temsil edebilir. DSS'nin %5-10'luk bir değeri oldukça yaygındır (Petrides, 2000).

V_2O_5 ürünü satış değerleri baz alınarak hesaplanan veriler ve ekonomik süreç analizi özet çizelgesi hem hidrometalurjik hem de biyohidrometalurjik süreçler için elde edilmiş ve Çizelge 1'de sunulmuştur. Ekonomik analizde, proje inşasına 2022 yılında başlandığı ve inşaatın 12 ay sürdüğü düşünülmüştür. Proje ömrü 10 yıl alınmıştır. Enflasyon oranı ise %10 olarak seçilmiştir. Çizelge'de İM ve BM›nin DSS'nin %5 alt sınırlarına yakın olduğu ve bunun da Toplam Yatırım (TY)›ı düşürdüğü görülmektedir.



Şekil 4. *Vanadyumun kullanılmış vanadyum katalizöründen geri kazanılması için hidrometalurjik akım şeması*



Şekil 5. *Vanadyumun kullanılmış vanadyum katalizöründen geri kazanılması için biyohidrometalurjik akım şeması*

Çizelge 1. *KVK numunesi vanadyum ürünü ekonomik süreç analizi*

Toplam yatırım (bin dolar)	Hidrometalurjik proses	Biyohidrometalurjik proses
Doğrudan Sabit Sermaye	2180	1970
İşletme Sermayesi	145	145
Başlangıç maliyeti	130	135
Toplam yatırım	2455	2250
Yıllık işletme maliyetleri (bin dolar/yıl)	Hidrometalurjik proses	Biyohidrometalurjik proses
Sabit	820	630
Değişken	555	505
Yıpranma	253	228
Toplam yıllık işletme maliyeti	1628	1363
Proje göstergeleri	Hidrometalurjik proses	Biyohidrometalurjik proses
Proje ömrü	10 yıl	10 yıl
Toplam gelirler (bin dolar/yıl)	2732	850
Yatırım geri ödeme yüzdesi	80,3	89,32
Geri ödeme zamanı	1,2 yıl	3,8

Kullanılmış vanadyum katalizörler için geliştirilen deneylerde laboratuvar protokolünü birebir izleyerek, teknik ve ekonomik analiz amacı doğrultusunda liç/biyoliç ve onu takip eden vanadyum çöktürme, kalsinasyon prosesleri modellenmiştir. İşlevsel üniteler için vanadyumun kazanım maliyeti 5,28 USD/ton olarak belirlenmiştir.

Avrupa'da V_2O_5 fiyatları Kasım 2019'da 4,73 USD/ton iken Şubat 2020'nin sonu itibariyle yaklaşık %40 artarak 6,75 USD/ton'a yükselmiştir. Fiyatlar 8 Haziran 2022 itibariyle 9,9 USD/ton'aulaşmıştır (https://www.vanadiumprice.com/). Bu artışın sebebinin kritik metaller için artan belirsizlikler ve esas olarak COVID-19 pandemisinin gelişen zorluklarıyla bağlantılı potansiyel aksaklıkların bir sonucu olduğu düşünülmektedir. Tekno-ekonomik analiz sonucuna göre sadece vanadyum geri kazanılan tesiste, geri kazanım prosesinin ana kaynaktan üretime göre daha kazançlı olduğu saptanmıştır.

Simülasyon ile tasarlanan hidrometalurjik yöntem uygulanan tesislerin 1,2 yılda, biyohidrometalurjik yöntem uygulanan tesislerin 3,8 yılda yatırım maliyetini karşılayacağı belirlenmiştir. Tesise yatırılan her 100 USD için yılda hidrometalurjik yöntem ile 80,3 USD, biyohidrometalurjik yöntem ile 89,32 USD kazanabilmenin mümkün olduğu görülmektedir.

Sonuçlar

Bu çalışmada, sülfürik asit tesisinde atığa ayrılan kullanılmış vanadyum katalizörlerden (KVK) kimyasal (1 M H_2SO_4 ve %1 H_2O_2) ve biyolojik (*Acidithiobacillus ferrooxidans, Acidithiobacillus thiooxidans* ve *Leptospirillium ferrooxidans* içeren karışık mezofilik bakteri kültürü) liç ile vanadyum ekstaksiyonunun fizibilitesi değerlendirilmiştir. Biyo-hidrometalurjik çalışmaya dayanarak; (1) incelenen katalizörler esas olarak silisyum oksit (SiO_2) ile va-

nadyum pentoksit (V_2O_5) başta olmak üzere birkaç inorganik fazı da içermekte, (2) 1 M sülfürik asit, %1 h/h hidrojen peroksit ve 1:5 k/s oranı kullanılarak gerçekleştirilen hidrometalurjik yöntem ile 60 dakika içinde KVK'dan vanadyumun %96,8 kadarının geri kazanımı sağlanmış, (3) biyohidrometalurjik süreç hidrometalurjik yönteme kıyasla daha uzun sürse de, 1:10 k/s oranı ile 14 gün içinde KVK'dan tatmin edici derecede yüksek (%97,1) vanadyum ekstraksiyon verimi elde edilmiştir.

Tekno-ekonomik analize dayanarak, inorganik asit liçi ve karışık mezofilik bakteri kültürü ile biyoliçin, asit rafinerisinde kullanılmış vanadyum katalizörlerin geri dönüşümü için çevre dostu hidrometalurjik veya biyohidrometalurjik yöntemlerin geliştirilmesinde anahtar bir rol oynayabileceği sonucuna varılabilir. Ayrıca, inorganik asitler ve bakterilerin liç ajanları olarak kullanımıyla ilişkili temel tekno-ekonomik zorlukların (verimlilik, işlem ekonomisi ve güvenlik gibi) belirlenmesi, geleceğe yönelik perspektiflerin detaylandırılmasını sağlayabilir.

Teşekkür

Kullanılmış vanadyum katalizör numunesinin temininde yardımları ve destekleri için Eti Maden İşletmeleri Bandırma Bor ve Asit Fabrikaları İşletme Müdürlüğü (Balıkesir) yetkililerine ve çalışmaya olan katkılarından dolayı Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm Araştırma Grubu (Isparta)'na teşekkür ederim.

Kaynaklar

Avrupa Komisyonu. 2020. Study on the EU's list of Critical Raw Materials. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_en [Erişim tarihi: 14 Mayıs 2021].

Cao, Y., Yuan, H., Du, H., Dreisinger, D., Li, M. 2021. A clean and efficient approach for recovery of vanadium and tungsten from spent SCR catalyst. Minerals Engineering. 165, 106857. https://doi.org/10.1016/j.mineng, 2021.106857.

Ding, Y., Zhang, S., Liu, B., Zheng, H., Chang, C., Ekberg, C. 2019. Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: a review. Resour Conserv Recycl. 141, 284–298. https://doi.org/10.1016/j.resconrec, 2018.10.041.

EPA 3050B. 1996. Acid digestion of sediments, sludges, and soils. https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/epa-3050b.pdf. [Erişim tarihi: 10 Mart 2019].

Erust, C., Akcil, A., Bedelova, Z., Anarbekov, K., Baikonurova, A., Tuncuk, A. 2016. Recovery of vanadium from spent catalysts of sulfuric acid plant by using inorganic and organic acids: laboratory and semi-pilot tests. Waste Manag. 49, 455–461. https://doi.org/10.1016/j.wasman, 2015, 12.002.

Guerrero-Pérez, M.O. 2017. Supported, bulk and bulk-supported vanadium oxide catalysts: a short review with an historical perspective. Catal Today. 285, 226–33. https://doi.org/10.1016/j.cattod, 2017.01.037.

Ho, E.M., Kyle, J., Lallence, S., Muir, D.M. 1994. Recovery of vanadium from spent catalyst and alumina residues. IMM Hydrometallurgy. Chapman & Hall, London, pp. 1105–1121.

https://www.vanadiumprice.com/. [Erişim tarihi: 26 Aralık 2021].

Le, M.N., Lee, M.S. 2020. A review on hydrometallurgical processes for the recovery of valuable metals from spent catalysts and life cycle analysis perspective. Miner Process Extr Metall Rev. https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1726914.

Liu, L., Wang, L., Su, S., Yang, T., Dai, Z., Qing, M., Xu, K., Hu, S., Wang, Y., Xiang, J. 2019. Leaching behavior of vanadium from spent SCR catalyst and its immobilization in cement-based solidification/stabilization with sulfurizing agent. Fuel 243, 406–412. https://doi.org/10.1016/j.fuel, 2019.01.160.

Mikoda, B., Potysz, A., Gruszecka-Kosowska, A., Kmiecik, E., Tomczyk, A.,2020a. Spent sulfuric acid plant catalyst: valuable resource of vanadium or risky residue? Process comparison for environmental implications. Environmental Science and Pollution Research. https://doi.org/10.1007/s11356-020-11349-z.

Mikoda, B., Potysz, A., Kucha, H., Kmiecik, E. 2020b. Vanadium removal from spent sulfuric acid plant catalyst using citric acid and *Acidithiobacillus thiooxidans*. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 20(4), 132. https://doi.org/10.1007/s43452-020-00136-9.

Muddanna, M.H., Baral, S.S. 2019. Leaching of nickel and vanadium from the spent fluid catalytic cracking catalyst by reconnoitering the potential of *Aspergillus niger* associating with chemical leaching. Journal of Environmental Chemical Engineering. 7(2), 103025. https://doi.org/10.1016/j.jece, 2019.103025.

Nikiforova, A., Kozhura, O., Pasenko, O. 2016. Leaching of vanadium by sulfur dioxide from spent catalysts for sulfuric acid production. Hydrometallurgy. 164, 31–7. https://doi.org/10.1016/j.hydromet, 2016.05.004.

Niu, Z., Zou, Y., Xin, B., Chen, S., Liu, C., Li, Y. 2014. Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration. Chemosphere. 109, 92–8. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere, 2014.02.059.

Ognyanova, A., Ozturk, A.T., Michelis, I. De, Ferella, F., Taglieri, G., Akcil, A., Vegliò, F. 2009. Metal extraction from spent sulfuric acid catalyst through alkaline and acidic leaching. Hydrometallurgy. 100, 20–28. https://doi.org/10.1016/j.hydromet, 2009.09.009.

Pathak, A., Vinoba, M., Kothari, R. 2020. Emerging role of organic acids in leaching of valuable metals from refinery-spent hydroprocessing catalysts, and potential techno-economic challenges: a review. Crit Rev Environ Sci Technol. 51 (1), 1-43. https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1709399.

Peng, H. 2019. A literature review on leaching and recovery of vanadium. J. Environ. Chem. Eng. 7, 103313. https://doi.org/10.1016/j.jece, 2019.103313.

Petrides, D. 2000. Bioprocess design and economics. https://whvvugt.home.xs4all.nl/DrugDesign/BioprocessDesign.pdf. [Erişim tarihi: 22 Temmuz 2020].

Romanovskaia, E., Romanovski, V., Kwapinski, V., Kurilo, I. 2021. Selective recovery of vanadium pentoxide from spent catalysts of sulfuric acid production: Sustainable approach. Hydrometallurgy. 200, 105568. https://doi.org/10.1016/j.hydromet, 2021.105568.

Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 1994. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th edition, A25, 644–647.

USEPA (United States Environmental Protection Agency) 2003. Hazardous Waste Management System, Vol. 68. Federal Register.

Wiecka, Z., Rzelewska-Pielut, M., Cierpiszewski, R., Staszak, K., Regel-Rosocka, M. 2020. Hydrometallurgical recovery of cobalt(II) from spent industrial catalysts. Catalysts. 10 (1), 61. https://doi.org/10.3390/catal10010061.

Vegliò, F., Ferella, F., De Michelis, I., Furlani, G., Navarra, M., Pagnanelli, F., Toro, L., Beolchini, F. 2006. Recovery of zinc and manganese from spent batteries. In: Conference ECOMONDO, 8–11 November, 2006.

Zeng, L., Cheng, C.Y. 2009. A literature review of the recovery of molybdenum and vanadium from spent hydrodesulphurization catalysts. Part I: metallurgical processes. Hydrometallurgy. 98, 1–9. DOI: 10.1016/j.hydromet, 2009.03.010.

Madencilik - Mining, 2022, 61(2), 69-81

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
SCIENTIFIC MINING JOURNAL

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

www.mining.org.tr

Original Research / Orijinal Araştırma

Investigation of chromite recovery possibilities from coarse and fine plant tailings

İri ve ince tesis atıklarından kromit kazanım olasılıklarının incelenmesi

Özgür Özcan[a,*]

[a] *Hacettepe University Department of Mining Engineering, Ankara - TÜRKİYE*

*Geliş-Received: 25 Temmuz - July 2021 * Kabul - Accepted: 19 Aralık - December 2021*

A B S T R A C T

Tailing streams of an existing chromite plant were characterized and then beneficiated in different methods. Characterization studies have been indicated that chromite grains finely disseminated on the coarse gangue particles in all size fractions (+100 µm). Increase in fineness did not show a significant effect on disseminated chromite grains during coarse tailing beneficiation studies. Neither a salable concentrate nor an acceptable recovery could not be obtained from coarse tailing. For this reason, optimization studies were focused on fine tailing sample. Removal of the gangue minerals was determined to be more efficient using gravity concentration rather than magnetic separation. The effect of parameters of shaking table were optimized using empirical models. It was determined that grade and recovery in the concentrate majorly depended on the variation of table slope. To achieve high grade (>42%) with acceptable recovery (>40%), a medium level of wash water (>4lpm) and lower level of table slope (<3 degree) is necessary. Validation of the empirical models were verified with set of tests which measured versus predicted values resulted good agreement on the y=x line.

Keywords: *Chromite, Plant in tailings, Experimental design, Shaking table, Magnetic separation*

Introduction

The low-grade chromite ores found around the world are mined and beneficiated by using several gravity concentration methods. Density-based separations are the most convenient and cost effective methods for chromite beneficiation. Effective separation of chromite from gangue minerals is very crucial in case of the complexity of ore texture along with presence of near density minerals. The amount of minerals and/or metals that remain in tailings depends mainly on the separation and extraction methods employed, the equipment efficiencies and ore texture. The design and selection of these methods is based primarily on the characteristics of ores.

Mineralogical characteristic, chemical composition and mineral liberation are also essential when considering tailings for reprocessing as a secondary source of minerals and metals of economic interest. Concentration methods for tailings reprocessing may differ those initially used for treatment of primary ores due to mineral variations (Mulenshi et al., 2019).

To avoid loss of valuable minerals to tailings, it has become increasingly attractive to upgrade the ore tails using the appropriate concentration method (gravity separation, magnetic separation and flotation) as pre-determined by the characterization results (Araujo et al., 2004). The importance of ore characterization and characterization techniques well described in the literature (Can and Çelik, 2009; Çelik and Can, 2009; Ozcan et al., 2019).

Globally, significant research effort has been focused on recovery of chromite plant tailings. Many studies have been focused on recovering chromite from the plant tailings (Goodman et al., 1985; Rao et al., 1987; Kumar et al., 2009; Murthy et al., 2011; Tripathy et al, 2011; Tripathy et al., 2013; Tripathy et al., 2017).

In the last two decades, many processes for the recovery of Turkish chromite and plant tailings have been performed and reported (Guney et al., 1991; Ucbas and Ozdag, 1994; Cicek et al., 1998; Gence, 1999; Ozkan and İpekoglu, 2001; Cicek and Cocen, 2002; Ozcan and Ergun, 2013; Altın et al., 2018; Can et al., 2019; Deniz, 2019).

The tailing generated from the Turkish chromite beneficiation plants were treated in the multi gravity separator for producing the desirable grade concentrate (Cicek et al., 1998; Cicek and Cocen, 2002; Ozkan and İpekoglu, 2001). Low-grade chromite sample from Karaburhan ore was treated with combination of wet shaking table and multi-gravity separator for obtaining marketable grade (Sonmez and Turgut, 1998). A combination of multi gravity separator and column flotation has been studied for the upgradation of the plant tailing in Turkey (Guney et al., 2001).

* Corresponding author / Sorumlu yazar: ozcan@hacettepe.edu.tr * https://orcid.org/0000-0001-6177-45850

https://doi.org/10.30797/madencilik.974348

These studies mostly dealt with the grade and recovery of the products, and there is lack of studies on size based classification of tailings, textural properties of the tailings and liberation characteristics of chromite in the bulk ores and the plant tailings. In the literature limited studies were performed on bulk ores and plant tailings (Gu and Wills, 1988; Das, 2015; Can et al., 2019).

Characterization of chromite plant tailings is fundamental to identify their physical, chemical and mineralogical characteristics and to develop an optimum beneficiation route and flowsheet.

Statistical design of experiments refers to the process of planning the experiment so that appropriate data will be collected and analyzed by statistical methods, resulting in valid and objective conclusions. The statistical approach to experimental design is necessary if we wish to draw meaningful conclusions from the data (Montgomery, 2017).

Factorial designs are widely used in experiments involving several factors where it is necessary to study the joint effect of the factors on a response. The most important of special cases is that of k factors, each at only two levels. These levels may be quantitative, such as two values of temperature, pressure, or time; or they may be qualitative, such as two machines, two operators, the "high" and "low" levels of a factor, or perhaps the presence and absence of a factor. A complete replicate of such a design requires 2 x 2 x . . . x 2 = 2k observations and is called a 2k factorial design (Mee, 2009; Montgomery, 2017).

Suppose that three factors, A, B, and C, each at two levels, are of interest. The design is called a 2^3 factorial design, and the eight treatment combinations can now be displayed geometrically as a cube (Taguchi, 1987). Using the "+ and -" orthogonal coding to represent the low and high levels of the factors, we may list the eight runs in the 2^3 design. There are seven degrees of freedom between the eight treatment combinations in the 2^3 design. Three degrees of freedom are associated with the main effects of A, B, and C. Four degrees of freedom are associated with interactions; one each with AB, AC, and BC and one with ABC. Many statistics software packages are available that will set up and analyze two-level factorial designs. The output from one of these computer programs, is shown in a Table. In the upper part of the table, an ANOVA for the full model is presented (Montgomery, 2017).

Box and Behnken (1960) have proposed some three level designs for fitting response surfaces. These designs are formed by combining 2k factorials with incomplete block designs. The resulting designs are usually very efficient in terms of the number of required runs, and they are either rotatable or nearly rotatable. the Box–Behnken design is a spherical design, with all points lying on a sphere of radius. Also, the Box–Behnken design does not contain any points at the vertices of the cubic region created by the upper and lower limits for each variable. This could be advantageous when the points on the corners of the cube represent factor-level combinations that are prohibitively expensive or impossible to test because of physical process constraints (Montgomery, 2017).

In the present study, detailed characterization and beneficiation of chromite plant tailing by shaking table with various deck surfaces, high intensity magnetic separation and ultra-fine desliming have been studied. The experimental program was designed after characterization of tailing samples. Two different strategy has been followed at coarse tailing and fine tailing samples. Optimization of shaking table performance was determined for the grade and recovery of Cr_2O_3 in the concentrate fraction using empirical models which were derived from the experimental data. The levels of process variables have been adjusted according to particle size distribution of samples and physical limits of laboratory equipment and facilities. The effect of most significant process variables and their interactions are analyzed using ANOVA and 3D surface plots. Also validations of the obtained empirical models were done by set of tests.

1. Sampling studies

A detailed sampling campaign was performed in a chromite concentration plant in Turkey. The simplified flowsheet of the plant and sampling points are shown in Figure 1. Chromite concentration plant have two parallel circuit. Grinding circuit of each part consist of two ball mills with a grinding size of P_{80} 960 µm. The mills are closed circuit with screens with a 600 µm opening size. Screen oversize recirculates to ball mill. Screen undersize stream is fed to cyclone and cyclone overflow rejects as fine tailing. Cyclone underflow stream is fed to spiral concentration circuit to obtain a pre-concentrate. The spiral concentration circuit consist of a rougher, a scavenger and three stage cleaner spirals. The tailing of the spiral concentration circuit is spiral tailing. Spiral concentrate fed to teetered bed separator (TBS) to obtain two narrow size fractions for final concentration stages. TBS underflow is fed to coarse tables and TBS overflow stream is fed to fine tables. The tailings of coarse and fine tables rejects as coarse table tailing and fine table tailing.

A detailed sampling campaign has been performed to obtain tailing samples from operating plant. To obtain representative samples for each stream a long period sampling has been performed. Sampling campaign was completed in a week (21 shifts). In each shift tailing samples were collected and accumulated. Prior to each sampling survey, steady state conditions were verified by examining the values of variables recorded in the control room.

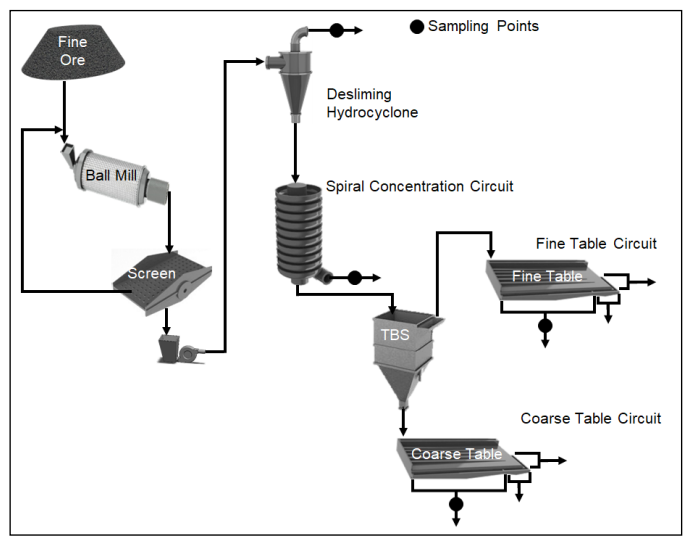


Figure 1. *Simplified flowsheet of chromite concentration plant and sampling points*

2. Characterization studies

The collected samples were characterized in detail in terms of their physical and chemical properties to identify the chromite behavior in tailing stream. The previous modal mineralogy and liberation data on run of mine ore (R.O.M) were also used. The detailed procedures of characterization studies are explained below.

2.1. Mineralogical analysis

Detailed modal mineralogical investigations and liberation analyses on R.O.M were performed and reported (Can et al., 2019). According to modal mineralogical analyses it was reported that

the R.O.M ore is mainly associated with magnesium silicates (forsterite) 86.46%, oxide minerals (brucite) 5.48% and hematite and goethite 0.3% with 5.25% of chromite content. The percentages of Cr and Fe in chromite were 46.46% and 24.94%, respectively.

According to liberation analysis, chromite and forsterite as it is the major gangue mineral in the ore have a liberation degree of more than 80% in the particle size range of −200+20 µm (Can et al., 2019). The MLA listed all the locking minerals and 13.46% of this amount was resulted from forsterite mineral. (Can et al., 2019).

2.2. Particle size distribution

Particle size distributions of each sample has been determined from top size down to 20 µm by using the wet Vibratory Laboratory Sieve Shaker (RETSCH AS 200 basic). Particle size distributions of samples are shown in Figure 2.

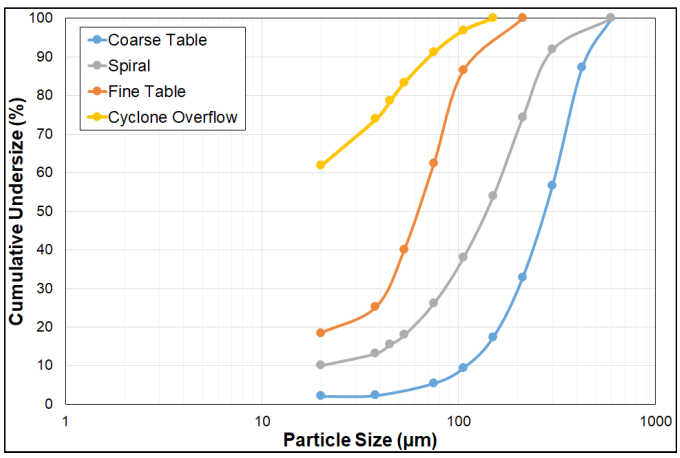


Figure 2. *Measured particle size distributions of samples*

As it can be seen in Figure 2 that coarse table tailing has the coarsest particle size distribution while cyclone overflow has the finest particle size distribution as expected. It is elucidated from the size distributions that the cyclone overflow is extremely fine in nature and substantial amount of the sample is finer than 20 µm (61.82wt%). Coarse table tailing has the lowest amount of -20 µm fraction. It can be seen in Figure 2 that fine table tailing and spiral tailing samples also have particles below 20 µm. It can be a result of lower classification efficiency of desliming cyclone uses to remove -45 µm particles in the gravity concentration circuit feed.

2.3. Image analyses of fractions

Image analysis have been performed to evaluate the textural properties of locked particles by using a Clemex Vision type optical microscope (Figure 3). During the analysis numerous images of +100 µm size fractions were taken. The relationship of the chromite and gangue minerals in the fractions were determined using the images. The general textural views of images are shown in Figure 4.

It is observed from Figure 4 that very fine disseminated chromite grains in the coarse gangue particles. The general view of particles is similar in all tailing samples. No liberated chromite particles were observed in -600+425 µm, -425+300 µm, -300+212 and -212+150 µm fractions. The number of liberated chromite in -150+106 µm fraction is negligible.

Can et al. (2019) also used to determine the liberation of the chromite mineral at coarser particle sizes by using Clemex Vision P.E 5.0 image analysis software. The ore was crushed down to 1 mm and sieved to narrow particle size fractions to facilitate the liberation analysis. The liberation degree of chromite is reported as very low, particularly in the case of coarse sizes; however, they were reported that significant liberation (>75%) can be achieved at sizes finer than 0.300 mm, which was also supported by the MLA (Can et al, 2019). The image analysis results of this study are in broad agreement with those of previous results. No locked particles were observed in the size fractions of the tailing samples. However, there are very fine and disseminated chromite grains on almost all particles.

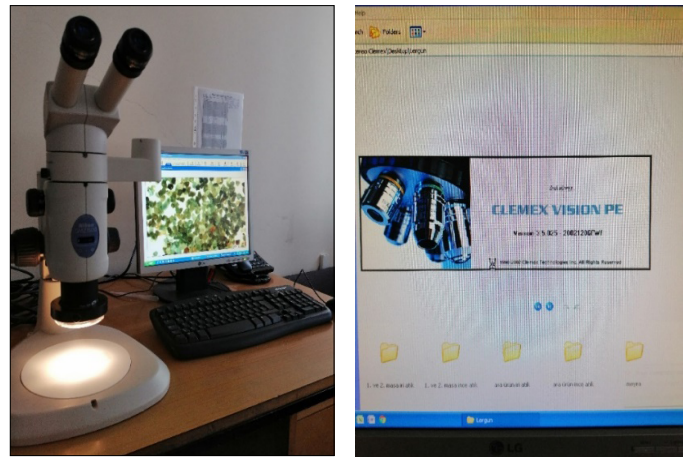


Figure 3. *General view of optical microscope and image analysis software*

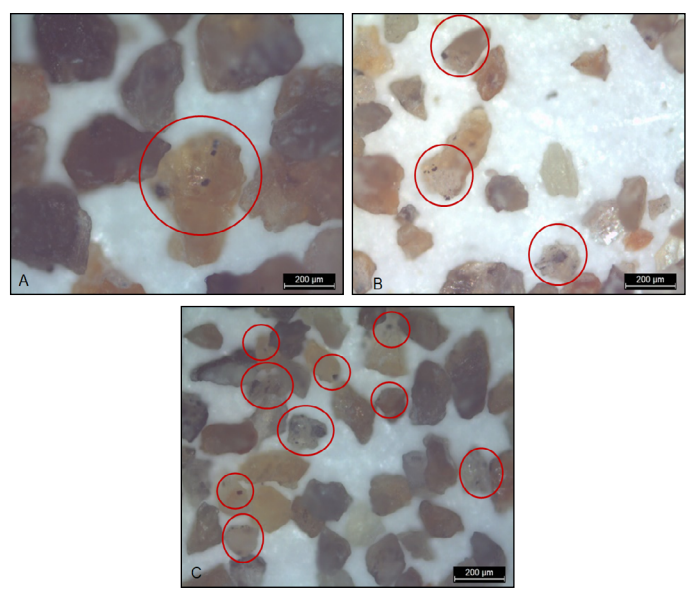


Figure 4. *General view of particles in the tailings (A spiral tailing, B coarse table tailing, C fine table tailing)*

2.4. Fractional chromite analysis

All size fractions obtained from sieve analyses were subjected to chromite analysis by using the wet titration chemical analysis method. Fractional chromite analysis results are tabulated between Table 1 and Table 4.

Table 1. *Fractional Cr_2O_3 content of cyclone overflow*

Size Fraction (μm)	Weight (%)	Cumulative Weight (%)	Grade (%)	Distribution (%)	Cumulative Distribution (%)
-150+106	3.14	100.00	3.21	3.07	100.00
-106+75	5.67	96.86	3.11	5.37	96.93
-75+53	7.86	91.19	2.98	7.13	91.56
-53+45	4.74	83.33	3.60	5.20	84.43
-45+38	4.74	78.59	3.16	4.56	79.24
-38+20	12.03	73.85	4.51	16.52	74.68
-20	61.82	61.82	3.09	58.16	58.16
Total	**100.00**		3.28	100.00	

Table 2. *Fractional Cr_2O_3 content of spiral tailing*

Size Fraction (μm)	Weight (%)	Cumulative Weight (%)	Grade (%)	Distribution (%)	Cumulative Distribution (%)
-600+300	8.15	100.00	1.92	8.05	100.00
-300+212	17.61	91.85	1.08	9.79	91.95
-212+150	20.44	74.24	1.12	11.78	82.17
-150+106	15.81	53.80	1.46	11.88	70.39
-106+75	11.84	37.99	1.10	6.71	58.51
-75+53	8.22	26.15	1.72	7.27	51.81
-53+45	2.41	17.93	6.48	8.03	44.54
-45+38	2.31	15.52	6.75	8.03	36.51
-38+20	3.13	13.21	6.22	9.99	28.48
-20	10.08	10.08	3.57	18.50	18.50
Total	100.00		1.95	100.00	

Table 3. *Fractional Cr_2O_3 content of coarse table tailing*

Size Fraction (μm)	Weight (%)	Cumulative Weight (%)	Grade (%)	Distribution (%)	Cumulative Distribution (%)
-600+425	12.79	100.00	3.26	13.48	100.00
-425+300	30.71	87.21	3.18	31.59	86.52
-300+212	23.66	56.50	3.34	25.56	54.93
-212+150	15.51	32.84	3.01	15.10	29.37
-150+106	7.93	17.33	1.52	3.90	14.27
-106+75	3.94	9.39	3.34	4.26	10.37
-75+38	3.15	5.45	4.06	4.14	6.11
-38+20	0.21	2.29	4.29	0.30	1.97
-20	2.08	2.08	2.48	1.67	1.67
Total	**100.00**		3.09	100.00	

Table 4. *Fractional Cr_2O_3 content of fine table tailing*

Size Fraction (μm)	Weight (%)	Cumulative Weight (%)	Grade (%)	Distribution (%)	Cumulative Distribution (%)
-212+106	13.48	100.00	3.83	15.65	100.00
-106+75	24.12	86.52	1.44	10.53	84.35
-75+53	22.40	62.40	1.30	8.82	73.83
-53+38	14.85	40.00	3.54	15.93	65.00
-38+20	6.71	25.15	8.99	18.28	49.07
-20	18.44	18.44	5.51	30.79	30.79
Total	**100.00**		3.30	100.00	

Fractional chemical analysis show that the chromite content of tailings varies from 1.95% to 3.30% and the fine table tailing has the highest chromite content. As it can be seen in Table 1 to Table 4 that the Cr_2O_3 content of size fractions varies from 1.08% to 8.99%. As the particle size decreases, chromite content increases up to 38 µm, and below that, it decreases significantly. Highest chromite contents can be obtained between -75+38 µm size fractions. According to previous mineralogical analyses (Can et al., 2019) and fractional chemical analyses results it can be concluded that larger amount of alumina, silica and MgO distributes below -38 µm size fraction.

-38 µm size fraction contains approximately 75% weight of chromite in cyclone overflow (Table 1). However, there is a significant decrease in chromite loss of +38 µm size fractions. According to this result, it can be established a relationship between ultrafine generation in the ball mill and chromite losses in the cyclone overflow. Grinding in any beneficiation plant is a critical unit operation to achieve the desired product size and to control the generation of the ultrafine particles. Furthermore, the current plant data reports that the amount of -38 µm material in the mill discharge is about 15%. It can be concluded from Table 1 that the generation of ultrafine particles causes high amount of ultrafine chromite losses in the cyclone overflow. In addition, bypass of some ultrafine particles to the cyclone underflow stream also adversely affects the efficiency of downstream processes.

Chromite distribution of spiral tailing can be evaluated in two different part. It is known from liberation studies that the degree of liberation of chromite is very low, particularly in the case of coarse sizes; however, liberation degree increases significantly (>75%) at sizes finer than 300 µm. Table 2 shows that chromite losses in the spiral circuit increase significantly below 100 µm. Spiral concentrators are gravity separators usually separating particle sizes between 0.1 and 2 mm in a water carrier medium (Holland-Batt, 1995; Wills and Napier-Munn, 2006). Feed size distribution is a crucial point in spiral concentration. Recovery of particles decreases sharply below 75 µm (Hearn, 2002). Size fractions below 40 µm can be described as slime fraction in spiral concentration (İzerdem, 2018). It is known that the high levels of slime adversely affect the performance of spiral concentrators (Brown, 2001; Abela, 2003; Ramsaywok et al, 2010). The previous studies showed that the slime content of the spiral concentrator feed should be reduced to around 10% to ensure good separation (Brown, 2001). However, another work indicates a negative effect even at lower slimes content (Ramsaywok et al, 2010). According to Gupta and Yan (2016), the presence of slimes adversely affects the spiral performance. More than 5% of −45 µm slimes will negatively affect the separation efficiency (Gupta and Yan, 2016). In the present study, spiral concentrator feed (cyclone underflow) contains 11.33 wt% slime fraction which is higher than the recommended values. The slime fraction increases to 15.52 wt% in the spiral tailing. The high amount of slime fraction in the spiral feed can be a reason of chromite loss in the fraction finer than 100 µm. Microscope images of the -600+300 µm fraction revealed that there are no liberated chromite particles in this size fraction. In addition, the number of chromite-bearing grains is limited. However, finely disseminated chromite grains were observed in almost all particles (Figure 4A). The results of the fractional chemical analysis and microscope images are interpreted that liberated and locked chromite particles were concentrated in spiral circuit with higher efficiency. Similar images were captured from -300+212 µm and -212+150 µm size fractions. A significant decrease of number of disseminated chromite could not be observed as the particle size decreases. According to results it can be revealed that chromite losses of +100 µm fractions in spiral tailing is in the form of very fine disseminated locked particles. The absence of liberated chromite in the spiral tailing above 100 µm fraction is interpreted as chromite loss due to material properties rather than operational conditions.

It is observed from the Table 3 that 89.63% of the chromite is distributed at coarser than 100 µm. Similarly, it is known from Figure 2 that approximately 90wt% of coarse table tailing is coarser than 100 µm, which means that the amount of finer fraction is very low in the coarse table circuit. Only 10wt% of the chromite is distributed below 100 µm. It can be revealed that with narrow size fraction and sufficient liberation, coarse table can separate finer size chromite effectively. This also shows the importance of removal of slime fraction and sort material in narrow size/density fractions in order to improve the recovery of shaking tables. It is observed from image analyses that very fine disseminated chromite grains report to tailing with coarse gangue particles. The textural behavior of these particles is similar with spiral tailing sample (Figure 4B). It is unlikely that these very fine chromite grains on the coarse gangue particles will be liberated after a regrinding operation. No liberated chromite particles were observed in -425+300 µm, and -300+212 µm fractions. The number of liberated chromite in -150+106 µm fraction is negligible. It can be considering that 90.61wt% of the coarse table tailing is coarser than 150 µm and the chromite in this size is in the form of completely very fine disseminated locked particles.

It is observed from the Table 4 that 73.83% of the chromite is distributed below 75 µm. Fractional chromite distribution of fine table tailing shows a similar trend with fractional chromite distributions of spiral tailing (Figure 4C). Therefore, the increasing chromite distribution below 75 µm can be described as adversely effect of fine and ultrafine particles on the separation efficiency of gravity concentration equipment. Chromite distribution of tailing decreases significantly in intermediate size range (-212+75 µm). It is revealed that the importance of removal of ultrafine particles, and sort material in narrow size/density fractions for coarse and fine table circuits.

3. Beneficiation studies

In this part of the study, different beneficiation methods, including regrinding, desliming, high intensity magnetic separation and shaking table have been performed for recover of chromite from tailing samples. According to detailed characterization studies the tailing samples were divided as fine and coarse samples. The fine tailing has been described as cyclone overflow, however, coarse tailings have been defined as a sum of spiral and table tailings. Suitable methods and statistical experimental programs have been developed according to size distributions and textural properties of tailing samples.

Wet shaking table tests were performed as a final concentration method on coarse and fine tailing samples separately. A sand deck surface was used to recovering coarse tailing after regrind. The slime deck surface is used for recovering fine particles in the fine tailing. Several tests were carried out by varying the process variables of the shaking table and magnetic separator.

3.1. Beneficiation studies with coarse tailing

The textural properties of locked particles and distribution of chromite in spiral and table tailings sign a difficult beneficiation situation. According to detailed characterization test results; it was revealed that chromite losses above 100 µm fractions in concentration circuit is in the form of intergrowths particles. Therefore, a size reduction of the coarse tailing below 212 µm can helps a partial liberation. Considering the liberation data, it was envisaged that an ultra-fine grinding will be required to achieve a better liberation. However, it is a crucial point that it is more energy intensive to ultra-fine grinding by using conventional grinding methods in an operating plant. In addition to this, it is well known that slime

size had an extreme negative effect on separation efficiency of conventional gravity separation equipment. For these reasons 212 µm feed size has been determined both to obtain a partial liberation and minimum amount of finer size particles. The simplified flowsheet of coarse tailing beneficiation studies is shown in Figure 5.

As shown in Figure 5, spiral tailing, coarse table tailing and fine table tailing samples were blended, prescreened and crushed below 212 µm in a laboratory scale roller crusher. Then, slime size (P_{80} 17 µm) was discarded by using a laboratory scale hydrocyclone to prevent the negative effect of slimes on the final beneficiation stage. Particle size distribution of hydrocyclone products were determined by using a Sympatec laser sizer in wet mode. Then, all products were subjected to chemical analysis.

After desliming process, coarse tailing sample was beneficiated in a laboratory scale shaking table (Figure 6). In the shaking table tests, three operational parameters were considered with each factor at three levels as tabulated in Table 5. A Taguchi L8 design has been performed to determine the effect of operational parameters to achieve maximum grade and recovery.

Table 5. *Operational parameters and their levels for coarse tailing beneficiation tests*

Parameters	Low Level (L)	High Level (H)
Feed rate (g/min)	1200	1800
Wash Water Rate (l/min)	10	15
Table Slope (degrees)	4	6

3.2. Beneficiation studies with fine tailing

Evaluations on the cyclone overflow sample revealed that 74.68% of the chromite is distributed at slime size range below 38 µm. In order to recovery of fine chromite from cyclone overflow sample detailed experimental studies were performed (Figure 7). In the first stage of fine tailing beneficiation studies, the sample has been subjected to ultra-fine size classification. A 50 mm diameter laboratory scale hydrocyclone (Richard Mozley Ltd.) was used for the test work. The laboratory scale hydrocyclone has an ability to closed circuit testing with a slurry pump and a bypass line (Figure 8). Slurry feed rate to the hydrocyclone and the feed pressure was adjusted using the by-pass valve. Before performing the experiment, pre-calculated amount of test material and water were properly mixed in the slurry tank to obtain the desired feed pulp density.

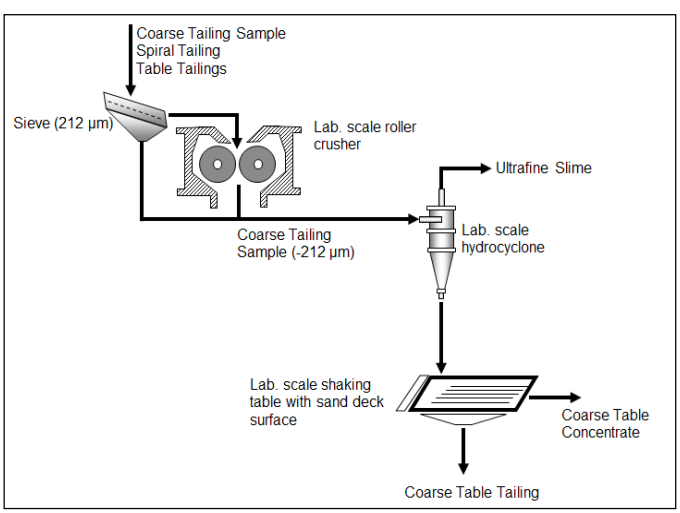


Figure 5. *Simplified flowsheet of coarse tailing sample beneficiation studies*

Figure 6. *General view of shaking table with sand surface, feeder and sampling apparatus*

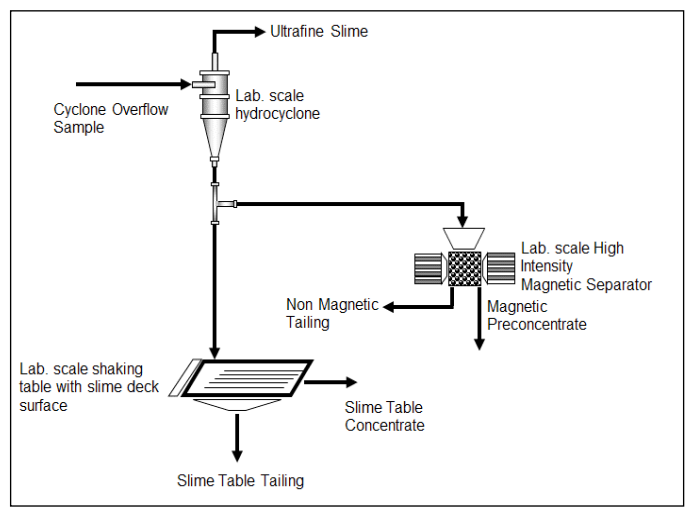


Figure 7. *Simplified flowsheet of fine tailing sample beneficiation studies*

Figure 8. *Mozley laboratory scale hydrocyclone and apex apparatus*

Solid content of the hydrocyclone feed was diluted below 10% in order to aid ultrafine separation. The circuit was allowed to perform for a five minutes to obtain a steady state condition. Then, the samples were collected using a hand cutter under steady-state condition. After collecting sample for each step particle size distribution of hydrocyclone overflow sample was determined by using a Sympatec laser sizer (Germany) having size measurement range between 1.8 µm and 500 µm in wet mode.

After obtaining optimum results, the hydrocyclone underflow material was subjected to wet high intensity magnetic separation (WHIMS) and shaking table concentration, separately. The goal of WHIMS experiments was to investigate the possibility of a pre-concentration method with acceptable recoveries. Chromite can be separated as a magnetic product from the dia/paramagnetic gangue minerals inside high intensity magnetic field (~0.8–1.4 T) (Tripathy et al., 2016).

Pre concentration tests on hydrocyclone underflow were performed on a laboratory-scale wet high-intensity magnetic separator (Carpco Research & Engineering, Inc. CC34-159, USA). The most important operational parameter that affected the performance of WHIMS, the magnetic field intensity, was varied by varying the electrical current at the different levels (0.4 to 2.0 A).

The principle of test method has been described in the literature (Carpenter, 1964; Svoboda, 1987) and the equipment is shown in Figure 9. The pulp is fed into the chamber with a ferromagnetic matrix (3 mm diameter steel balls) in-place and coil current at the desired setting. Magnetic material will be retained in the chamber after flushing with water while non-magnetic material will be washed through the chamber. The magnetic fraction can then be washed from the ferromagnetic matrix after the coil current has been turned off. After tests, both magnetic and non-magnetic fractions were collected, dried and subjected to chromite analysis.

Figure 9. *Carpco laboratory scale wet high intensity magnetic separator*

Slime table beneficiation tests have been performed on hydrocyclone underflow sample. 3-level Box-Behnken design has been performed to determine the effect of operational parameters to achieve maximum grade and recovery (Table 6).

Table 6. *Operational parameters and their levels for fine tailing beneficiation tests*

Parameters	Low Level (L)	Center Level (M)	High Level (H)
Feed rate (g/min)	750	1000	1250
Wash Water Rate (l/min)	4	6	8
Table Slope (degrees)	2	3	4

4. Results and discussion

Desliming, ultra-fine classification, shaking table tests with sand and slime surfaces and WHIMS tests have been performed to recover coarse and fine chromite particles from plant tailings. The experimental program has been developed according to physical and textural properties of tailing samples. Final shaking table concentration stages have been carried out on both samples to obtain a chromite concentrate with acceptable recovery. In order to reach this goal, the grade and recovery of chromite were studied as the response of operational parameters in final concentration stages. The models have been developed based on feed rate, wash water rate and table slope factors. Mass balance and metallurgical balance of each test has been performed.

4.1. Coarse tailing beneficiation results

The first stage of coarse tailing beneficiation was desliming. Desliming test results are tabulated in Table 7. The hydrocyclone overflow has extremely fine in size as 80% material is finer than 17 µm and has lower chromite grade. It can be observed from chromite distribution in hydrocyclone products that, chromite is present between the size ranges of 212 and 20 µm significantly. The presence of centrifugal force in the hydrocyclone seems to be aid reporting to the underflow the higher specific gravity chromite particles present in the slime. Test results clearly shows that an effective desliming before shaking table test was achieved.

Table 7. *Desliming test results of coarse tailing (optimum condition)*

Sample Name	Weight (%)	d_{80} (µm)	Cr_2O_3 (%)	Cr_2O_3 Distribution (%)
Feed	100.00	180	2.77	100.00
Hydrocyclone Underflow	87.16	185	2.98	93.72
Hydrocyclone Overflow	12.84	17	1.36	6.28

Final concentration on coarse tailing was conducted by shaking table with sand deck surface. Coarse shaking table test results are tabulated in Table 8.

It can be observed from Table 8 that, the experimental studies on coarse tailing provided a narrow range of grade with a broad range of recovery values. It can be observed from Table 8 that the coarse tailing sample was concentrated up to 32.32% Cr_2O_3 with recovery of 33.66% whereas a maximum of 50.21% Cr_2O_3 recovery is obtained with Cr_2O_3 grade of 28.00%.

The grade of concentrate varies with a minor change in these three operational parameters. However, test results clearly indicate that a high grade concentrate with an acceptable recovery cannot be obtained from coarse tailing sample even a regrinding to finer size. Detailed microscopic analyses indicated that chromite grains finely disseminated on the gangue particles in all size fractions. Results of coarse tailing beneficiation tests shows that a partial increase in fineness does not a significant effect on disseminated chromite grains and intergrowth particles. As a result, chromite loss in coarser fractions seems inevitable, and this is supported by textural analyses and concentration test results.

Table 8. *Coarse shaking table test results*

Experiment	Was Water Rate	Table Slope	Feed Rate	Weight (%)		Cr_2O_3 (%)		Recovery (%)
				Concentrate	Tail	Concentrate	Tail	
1	L	L	L	5.34	94.66	28.00	1.57	50.21
2	L	L	H	4.55	95.45	31.44	1.62	48.02
3	L	H	H	3.65	96.35	31.68	1.89	38.81
4	L	H	L	4.11	95.89	32.15	1.73	44.36
5	H	H	L	3.88	96.12	31.80	1.82	41.38
6	H	L	H	3.10	96.90	32.32	2.04	33.66
7	H	L	L	3.58	96.42	29.85	1.98	35.87
8	H	H	H	3.44	96.56	31.87	1.95	36.74
Feed	-	-	-	100.00		2.98		100.00

4.2. Fine tailing beneficiation results

Ultra fine size classification, WHIMS and shaking table with slime deck surface have been performed in order to recover chromite from fine tailing sample. The main purpose of second stage classification was to remove particles which finer than 10 µm. Then, the hydrocyclone underflow sample was subjected to WHIMS and shaking table tests to determine whether a concentrate can be obtained from the fine tailing by using gravity concentration and/or magnetic separation. The ultra-fine size classification test results under optimum condition are tabulated in Table 9. Optimum result was obtained by using smallest diameter apex (1.5 mm) and 0.8 bar feed pressure.

Table 9. *Laboratory scale ultra-fine classification test results obtained in optimum condition*

	Feed	Underflow	Overflow
Weight (%)	100.00	50.86	49.14
P_{80} (µm)	47.38	71.19	9.90
Cr_2O_3 (%)	3.28	4.59	1.93
Recovery (%)	100.00	71.07	28.93

Table 9 indicates that in case of a second stage size classification of cyclone overflow sample, approximately one half of material can be removed as ultrafine slime at a size 80% is finer than 10 µm. The chromite content of this ultrafine slime is lower than the feed. The 71.07% of the total chromite in the cyclone overflow sample can be recovered in the lab scale hydrocyclone underflow. The lab scale hydrocyclone underflow material then subjected to WHIMS and shaking table tests separately as shown in Figure 7. WHIMS test results are tabulated in Table 10.

It is obvious from Table 10 that as the electrical current intensity increases, weight of magnetic concentrate increases up to 72.25%. In contrast, the Cr_2O_3 grade of the magnetic concentrate decreases significantly with an increasing current intensity. There is a sharp decrease in the grade of the magnetic product with an increase in electrical current intensity. This can be due to the paramagnetic properties of the chromite and removal of the magnesium silicates and oxides at lower magnetic field intensities. However, at higher electrical current intensities may be the attraction of paramagnetic minerals i.e. hematite and goethite can report to the concentrate. The grade/recovery data shows that there are no possibilities to produce a high grade pre-concentrate with acceptable recovery values at fine tailing samples. Shaking table test results of fine tailing sample are tabulated in Table 11.

Table 10. *WHIMS test results*

Electrical Current (A)	Weight (%)		Chromite (%)		Recovery (%)	
	Concentrate	Tail	Concentrate	Tail	Concentrate	Tail
0.4	19.78	80.22	7.35	3.91	31.67	68.33
0.6	29.97	70.03	6.92	3.59	45.18	54.82
0.8	40.14	59.86	6.54	3.28	57.19	42.81
1.0	46.08	53.92	6.14	3.27	61.64	38.36
1.2	60.26	39.74	5.14	3.76	67.48	32.52
1.6	72.18	27.82	4.98	3.58	78.31	21.69
2.0	78.38	21.62	4.72	4.12	80.60	19.40
Feed	100.00		4.59		100.00	

Table 11. *Results of slime table beneficiation tests*

Experiment	Wash Water Rate	Table Slope	Feed Rate	Weight (%)		Cr_2O_3 (%)		Recovery (%)
				Concentrate	Tail	Concentrate	Tail	
1	L	L	M	7.21	92.79	33.77	2.32	53.04
2	H	L	M	3.02	96.98	49.96	3.18	32.85
3	L	H	M	1.49	98.51	55.87	3.81	18.16
4	H	H	M	1.65	98.35	53.42	3.77	19.26
5	L	M	L	4.30	95.70	41.34	2.94	38.77
6	H	M	L	3.26	96.74	45.91	3.20	32.63
7	L	M	H	3.22	96.78	46.94	3.18	32.92
8	H	M	H	4.76	95.24	38.08	2.92	39.46
9	M	L	L	4.85	95.15	40.59	2.76	42.89
10	M	H	L	5.98	94.02	33.21	2.77	43.29
11	M	L	H	7.75	92.25	29.21	2.52	49.34
12	M	H	H	1.67	98.33	51.89	3.79	18.88
13	M	M	M	2.01	97.99	53.17	3.59	23.31
14	M	M	M	1.98	98.02	53.29	3.60	23.02
15	M	M	M	2.03	97.97	53.00	3.59	23.40
Feed	-	-	-	100.00		4.59		100.00

It is observed from Table 11 that a salable grade (>42% Cr_2O_3) concentrate can be obtained from fine tailing sample. As the results show, the slime table can produce a higher grade concentrate than the table with the sand surface. The slime table also produces the low-grade tailing.

However, with a minor change in operational variables, the performance of the slime table changes drastically. So, an attempt was made to fit the grade/recovery relationship and predict the performance of table by using trial version of Minitab 19 statistics software. The model was developed based on operational parameters via wash water rate, table slope and feed rate. The equation of model to fit the experimental data in coded form for recovery and grade of Cr_2O_3 have been presented in Equation (1) and Equation (2) respectively. The level of confidence for analysis of experiments has been 95% (P<0.05).

$$Cr_2O_3 Grade\ (\%) = -161{,}3 + 15{,}13\,WW + 16{,}7\,TS + 0{,}2665\,FR - 0{,}069\,WW*WW - 4{,}62\,TS*TS - 0{,}000157\,FR*FR - 2{,}330\,WW*TS - 0{,}00672\,WW*FR + 0{,}03006\,TS*FR \quad (R^2 = 0.93) \qquad (1)$$

$$Cr_2O_3\ Recovery\ (\%) = 293{,}6 - 22{,}9\,WW - 25{,}6\,TS - 0{,}2815\,FR + 0{,}616\,WW*WW + 5{,}12\,TS*TS + 0{,}000164\,FR*FR + 2{,}66\,WW*TS + 0{,}00634\,WW*FR - 0{,}0309\,TS*FR \quad (R^2 = 0.92) \qquad (2)$$

Where;

WR: wash water rate (l/min),

TS: table slope (degree),

FR. Feed rate (g/min)

According to equations it can be indicated that linear effect of TS has the higher coefficient than the other parameters which can be defined as more effective on grade and recovery. These results indicate that the TS have major influence on the separation of the chromite bearing minerals to the concentrate. In addition to this, in case of the grade model terms, the double interaction of table slope (TS^2), double interaction of feed rate (FR^2), WW*TS and TS*FR are significant as the Prob>F are lower than 0.05. In case of the recovery model terms also, FR, WW, the double interaction of feed rate (FR^2), and TS*FR are significant as the Prob>F are lower than 0.05. lack of fit values of both equations have also higher F values and lower P values. The results of analysis of variance of fitted models for grade and recovery are presented in Table 12. Analysis of variance (ANOVA) was obtained by using the trial version of Minitab 19.

All major statistics indicate that the grade and recovery models can be used for describing the operational parameters effects on the response variables. Both the models have higher value of R^2 for grade and recovery which indicates the models are well agreement with the experimental data. For models of chromite grade and recovery, the F-values for grade and recovery in slime table are 8.47 and 7.03. The high F-value and also the low P-values indicate the validity of proposed models. The models are significant as the F value is high, the Prob>F value is less than 0.05. However, in case of the grade and recovery model terms, double interaction of wash water flow rate (WW^2) and double interaction of table slope (TS^2) are not significant as the Prob>F are higher than 0.05, while double interaction of feed rate (FR^2) is important for both grade and recovery.

Table 12. *Analysis of variance (ANOVA) for Box-Behnken design of slime table tests*

GRADE Source	DF	Sum of Square	Mean Square	F-Value	P-Value
Model	9	993.73	110.415	8.47	0.015
WW	1	11.16	11.163	0.86	0.040
TS	1	208.69	208.692	16.01	0.010
FR	1	3.21	3.213	0.25	0.641
Square	3	412.81	137.603	10.55	0.013
WW*WW	1	2.12	0.285	0.02	0.888
TS*TS	1	55.51	78.824	6.05	0.057
FR*FR	1	355.18	355.182	27.24	0.003
2-Way Interaction	3	357.85	119.285	9.15	0.018
WW*TS	1	86.86	86.862	6.66	0.049
WW*FR	1	45.09	45.091	3.46	0.122
TS*FR	1	225.90	225.901	17.33	0.009
Error	5	65.19	13.038		
Lack-of-Fit	3	65.15	21.715	122.70	0.001
Pure Error	2	0.04	0.021		
Total	14	1058.92			
RECOVERY Source	DF	Sum of Square	Mean Square	F-Value	P-Value
Model	9	1705.81	189.534	7.03	0.022
WW	1	43.66	43.665	1.62	0.026
TS	1	770.87	770.870	28.60	0.030
FR	1	36.04	36.040	1.34	0.030
Square	3	463.64	154.545	5.73	0.045
WW*WW	1	6.98	22.428	0.83	0.404
TS*TS	1	69.71	96.776	3.59	0.117
FR*FR	1	386.95	386.946	14.36	0.013
2-Way Interaction	3	391.60	130.532	4.84	0.061
WW*TS	1	113.32	113.316	4.20	0.096
WW*FR	1	40.20	40.196	1.49	0.276
TS*FR	1	238.08	238.085	8.83	0.031
Error	5	134.77	26.954		
Lack-of-Fit	3	134.69	44.896	138.54	0.001
Pure Error	2	0.08	0.039		
Total	14	1840.58			

For graphical interpretation of interactions, the use of three-dimensional plots of the model is highly recommended. Variables giving quadratic and interaction terms with the largest absolute coefficients in the fitted model were chosen for the axes of response surface plots to account for curvature of the surfaces. This is useful to visualize the relationship between the response and experimental levels of each factor. The response is mapped against two experimental factors while the third is held constant at its middle value. Figure 10 explains the effect of the process parameters of slime table on concentrate grade.

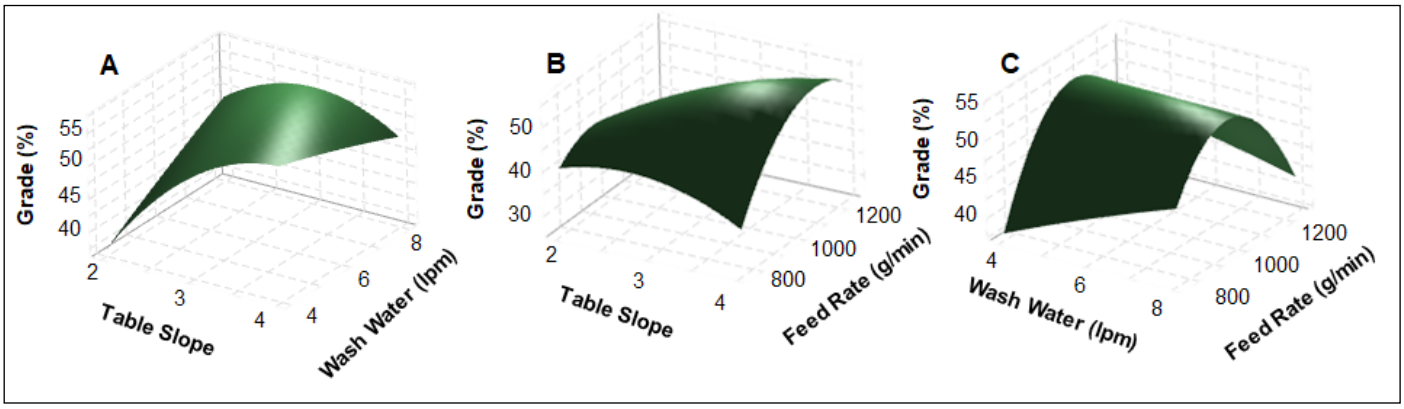


Figure 10. *The binary effects of operational parameters on concentrate chromite grade*

Figure 10(A) shows the effect of TS and WW on concentrate grade at center level (1000 g/min) of FR. It is observed that higher grade is obtained at lower level of wash water flow rate and higher level of table slope. The increase in concentrate grade can be explained by the residence time of gangue particles. Residence time of these particles in the flowing film decrease with increasing slope. In this short period of time, better transportation of the gangue particles to tailing can increase the selectivity. It is clear that table slope (TS) and the interaction between TS and WW are the significant parameters to increase chromite grade in beneficiation with shaking table on studied sample.

Figure 10(B) shows the effect of table slope and feed rate on concentrate grade at center level of wash water flow rate (6 lpm). The higher grade of the concentrate is obtained at higher level of both table slope and feed rate. It is also noted that at lower level of table slope, as the feed rate increases there is decrease in the concentrate grade but at higher deck tilt angle and vice versa. Interaction between TS and FR (P=0.009) has also significant for concentrate grade (Table 12).

Figure 10(C) shows the effect of WW and FR on concentrate grade of the slime table at center level (3°) of TS. The concentrate grade is maximum at intermediate of both feed rate and the wash water rate. It is also observed that as the wash water flow rate increases, there is an increase in concentrate grade at lower level of feed rate however, at higher level of feed rate concentrate grade decreases. As the wash water flow rate increases, the transport of the gangue minerals to the tailing fraction increases which in turn improves the grade of the concentrate at lower and intermediate feed rate values. The significant decrease of concentrate grade at the highest level of the feed rate can be described by insufficient capacity of shaking table in this condition.

Similarly, Figure 11 explains the effect of the process parameters of slime table on concentrate recovery.

Figure 11(A) shows the effect of WW and TS on chromite recovery of concentrate at center level (1000 g/min) of FR. It is observed from Figure 11(A) that higher recovery can be achieved at lower and center level of wash water rate and lower level of table slope. The table slope was varied between 2° and 4°. At lowest level of table slope, large amount of chromite and gangue particles reported to the concentration end of the table, which increased the recovery and had an adverse effect on the grade of the concentrate (Fig 10a). It is also noted that there is significant effect of the table slope compared to the wash water rate on the recovery.

Figure 11(B) shows the effect of TS and FR on concentrate recovery at center level (6 lpm) of WW. The higher recovery is observed at higher level of feed rate and lower level of the table slope. As the table slope decreases, the retention time for the segregation of particles increases and significant amount of particles can report to concentrate end of table with the aid of higher level of feed rate. It was found that interactions between TS and FR (P=0.031) has an important effect on the recovery (Table 12).

Figure 11(C) shows the effects of WW and FR on concentrate recovery at center level (3°) of TS. The recovery of the concentrate is maximum at lower level of both feed rate and wash water rate. As the wash water rate increases the transport of the fine chromite minerals to the tailing fraction increases which in turn decreases the recovery. Similarly, as the feed rate increases, the retention time for the segregation of particles decreases. The decrease of both grade and recovery at the highest level of the feed rate clearly shows that 1200 g/min is the critical capacity for the laboratory scale shaking table with slime surface.

A good indicator of fitted models evaluation is the diagram with model predicted values versus actual values. These diagrams are shown in Figure 12 for recovery and grade of chromite in slime table. These figures confirmed the goodness of fitness applying the predicted models on y=x line. These results proved the suitability of the models.

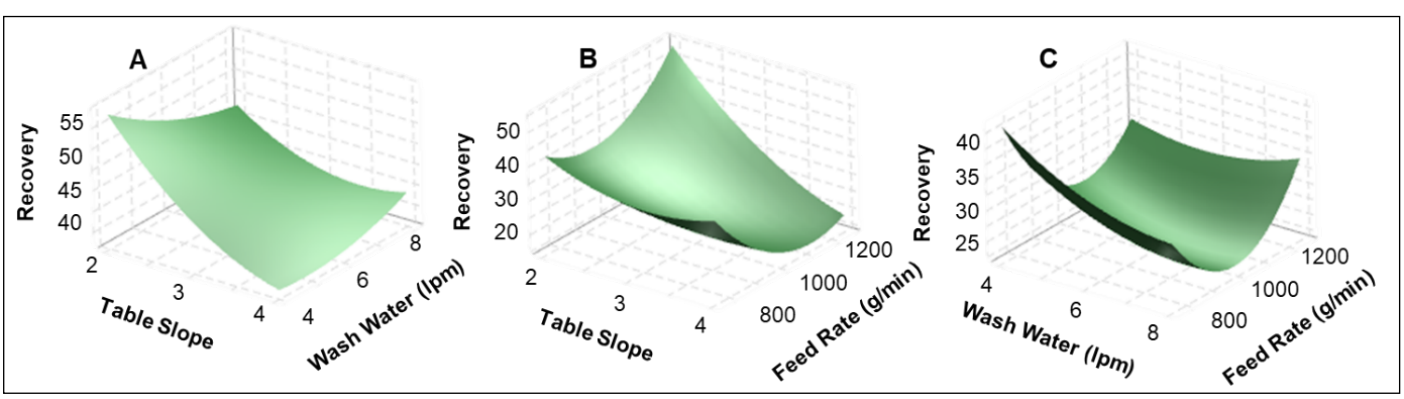


Figure 11. *The binary effects of operational parameters on concentrate chromite recovery*

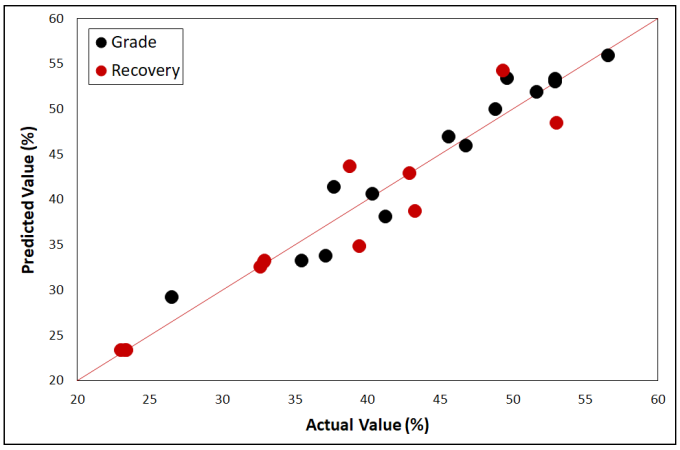


Figure 12. *The comparison of actual and predicted values on y=x line*

Conclusion

Detailed characterization and beneficiation of tailings from a chromite beneficiation plant in Turkey has been studied. At first, a detailed characterization has been performed to evaluate the feasibility of the separation process. Then, the coarse and fine size chromite tailings produced by a gravity-based beneficiation plant has been reprocessed using desliming (hydrocyclone), gravity concentration (shaking table) and magnetic separation (WHIMS) to recover the chromite.

Detailed microscopic analyses have been indicated that chromite grains finely disseminated on the gangue particles in all size fractions at coarse tailing samples. Increase in fineness did not show a significant effect on disseminated chromite grains during coarse tailing beneficiation studies. Neither a salable concentrate grade nor an acceptable recovery could not be obtained from coarse tailing. Detailed characterization and beneficiation studies revealed that, chromite loss in coarse tailings are inevitable, a partial liberation by regrinding also not beneficial to beneficiation results. During regrinding the lower acceptable size limit of conventional circuit and size reduction specific energy consumption relations were considered. Approximately 80% of the final tailing of the existing plant is produced as coarse tailing. For this reason, a novel beneficiation process followed by ultrafine grinding of coarse tailing streams should be considered both technically and economically.

In addition to this, slime by-pass to the cyclone underflow stream is a significant problem for spiral concentration circuit and shaking table circuit in the existing plant. Detailed characterization of the tailing samples revealed that chromite losses increases as the particle size decreases in coarse tailing streams. To decrease the amount of slime size, an optimization on grinding circuit can be recommended.

Evaluations on the cyclone overflow sample revealed that 74.68% of the chromite is distributed at slime size range below 38 µm. It is well known from the previous studies that approximately 30% of total chromite is lost in cyclone overflow in the existing plant. According to fractional analysis of the cyclone overflow stream an ultrafine size classification was studied to removal of very fine gangue minerals. After ultrafine size classification approximately half of the material was removed with 29% chromite losses in ultrafine tailing. These results reveals that a second stage classification before final concentration method is crucial.

Removal of the gangue minerals was found to be more efficient using gravity concentration rather than magnetic separation. The grade/recovery relations of the magnetic separation tests revealed that a high grade concentrate or pre-concentrate with acceptable recovery values cannot be obtained by using WHIMS.

The effect of process parameters on grade/recovery values were evaluated in detail by using statistical experimental designs and ANOVA method. It can be note from Table 12 that the main effects of parameters are highly significant which have very small P-values. According to grade and recovery models on the slime table the most effective parameters on Cr_2O_3 recovery and grade in shaking table were linear effect of TS. In addition to this, the double interaction of table slope (TS^2), double interaction of feed rate (FR^2), WW*TS and TS*FR are significant for grade model, however, FR, WW, the double interaction of feed rate (FR^2), and TS*FR are significant for recovery model as the Prob>F are lower than 0.05. Lack of fit values of both equations have also higher F values and lower P values. The maximum Cr_2O_3 recovery was 53.04% with grade of 33.77% Cr_2O_3, using in the table slope of 2 degrees, feed rate of 1000 g/min, and wash water flow rate of 4 lpm. The maximum Cr_2O_3 grade was 55.87% Cr_2O_3 with recovery of 18.16%, using in the table slope of 4 degrees, feed rate of 1000 g/min, and wash water flow rate of 4 lpm. In this experiment (Exp. 3) chromite grade in the slime table was enhanced but the both chromite recovery and mass recovery was very low.

According to model predictions the slime table can produce a salable grade (42% Cr_2O_3) concentrate with 43% recovery. In this condition approximately 5% of the feed material can be obtained as concentrate. These results reveal that, advance gravity techniques such as slime tabling, multi-gravity separator (MGS), Falcon concentrator, and Knelson concentrator can be used to beneficiation of chromite slimes and improve the recovery of existing plant. In addition, magnetic separation, flotation, and selective flocculation, as well as magnetic carrier separation studies can also be carried out for cyclone overflow to separate ultrafine chromite from the gangue minerals. A second stage desliming can also positive effect on desliming. Fully liberation of the minerals and density difference between chromite and forsterite, can give sufficient results on beneficiation of fine and ultra-fine chromite by the novel techniques.

References

Abela, R. 2003. The effect of the slimes content on the rougher spiral circuit in a heavy mineral sands operation. Proceedings of the Heavy Mineral Conference, 1-8.

Altın, G., Inal, S., Alp, I., Lekili, M. 2018. Recovery of chromite from processing plant tailing by vertical ring and pulsating high-gradient magnetic separation. Journal of Underground Resources, 13, 23-35.

Araujo, A.C., Viana, P.R.M., Peres, A.E.C. 2004. Reagents in iron ores flotation. Minerals engineering. 18 (2), 219-224.

Box, G. E. P., Behnken D. W. 1960. "Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables." Technometrics, Vol. 2, 455–476.

Brown, R. 2001. Slimes Effect on Spiral Efficiency. Report on the Cooljarloo North Mine.

Can, N. M., Çelik, İ. B. 2009. Process Mineralogy: Its importance in mineral processing, measuring methods and instruments-Part I. Madencilik. 48 (1), 43-53.

Can, İ.B., Özsoy, B., Ergün, Ş.L. 2019. Developing an optimum beneficiation route for a low-grade chromite ore. Physicochem. Probl. Miner. Process. 55 (4), 865–878.

Carpenter, J. H. 1964. "Carpco-Amax High Intensity Wet Magnetic Separator," Seventh International Mineral Processing Congress, 399-404.

Çelik, İ. B., Can, N. M. 2009. Process mineralogy: data evaluation and case study examples-Part II. Madencilik. 48 (2), 11-20.

Cicek, T., Cocen, I., Samanli, I. 1998. Gravimetric concentration of fine chro-

mite tailings. Innovation in mineral and coal processing, Balkema, Rotterdam, 731-736.

Cicek, T., Cocen, I. 2002. Applicability of Mozley multigravity separator (MGS) to fine chromite tailings of Turkish chromite concentrating plants. Minerals Engineering. 15, 91–93.

Das, S. 2015. Quantitative mineralogical characterization of chrome ore beneficiation plant tailing and its beneficiated products. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials. doi: 10.1007/s12613-015-1078-y.

Deniz, V. 2019. Evaluation by multi gravity separator (MGS) of a low grade chromite tailing from Yesilova- Burdur (Turkey). Inzynieria Mineralna. doi: 10.29227/IM-2019-02-17.

Gence, N. 1999. Beneficiation of Elazig-Kefdag chromite by multi-gravity separator, Tr Journal of Engineering and Environmental Sciences. 23, 473-475.

Goodman, R.H., Brown, C.A., Ritchie, I.C. 1985. Advanced gravity concentrators for improving metallurgical performance. Minerals and Metallurgical Processing. 79–86.

Gu, F., Wills, B.A. 1988. Chromite–mineralogy and processing Minerals Engineering. 1 (3), 235-240.

Guney, A., Dogan, M.Z., Onal, G. 1991. Beneficiation of Etibank Uckopru chromite tailings by column flotation. In: Proceedings of Column Flotation Symposium. Sudbury, Canada, 211–219.

Guney A., Onal G., Atmaca T. 2001. New aspect of chromite gravity tailings re-processing. Minerals Engineering. 14 (1), 1527-1530.

Gupta, A., Yan, D. 2016. Mineral Processing Design and Operations. Second Edition, Elsevier, UK p. 704.

Hearn, S. 2002. The use of hindered settlers to improve iron ore gravity concentration circuits. Mineral processing plant design, practice, and control. 929-944.

Holland-Batt, A.B. 1995. Some design considerations for spiral separators, Minerals Engineering. 8 (11), 1381-1395.

İzerdem, D., 2018. Investigation of The Effect of Particle Size in Gravity Concentration Equipment. PhD. Thesis, Hacettepe University, p. 181.

Kumar, C., Tripathy, S., Rao, D.S. 2009. Characterisation and pre-concentration of chromite values from plant tailings using Floatex Density Separator. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. doi: 10.4236/jmmce.2009.85033.

Mee, R. W. 2009. A Comprehensive Guide to Factorial Two-Level Experimentation. Springer, New York.

Montgomery, D. C. 2017. Design and analysis of experiments. John Wiley & Sons.

Mulenshi, J., Khavari, P., Rosenkranz, J. 2019. Characterization and feasible physical separation methods for Yxsjöberg historical tungsten ore tailings. Conference in Minerals Engineering, At Luleå University of Technology, 1-17.

Murthy, Y.R., Tripathy, S.K., Kumar, C.R. 2011. Chrome ore beneficiation challenges & opportunities: a review, Minerals Engineering. 24, 375-380.

Ozcan, O., Ergun, Ş.L. 2013. Beneficiation of fine chromites by multi gravity separator MGS. 13th International Mineral Processing Symposium, 191-196.

Ozcan, O., Can, N., Can, İ., Sayılı, S. 2019. Karaçam lateritik nikel cevherinin mineralojik karakterizasyonu ve fiziksel zenginleşme davraniminin belirlenmesi. Bilimsel Madencilik Dergisi. doi: 10.30797/madencilik.666432.

Ozkan, S.G., Ipekoglu, B. 2001. Concentration studies on chromite tailings by multi gravity separator, 17th International Mining Congress and Exhibition of Turkey- IMCET 2001, 765-768.

Ramsaywok, P., Vermaak, M.K.G., Viljoen, R. 2010. Case study: High capacity spiral concentrators. Journal- South African Institute of Mining and Metallurgy. 110, 637-642.

Rao, R.B., Reddy, P.S.R., Prakash, S., Ansari, M.I. 1987. Recovery of chromite values from chrome ore beneficiation plant tailings, Trans. Indian Inst. Met. 40, 203-206.

Sonmez, E., Turgut, B., 1998. Enrichment of low-grade Karaburhan chromite ores by gravitational methods. Innovation in Mineral and Coal Processing. 723-726.

Svoboda, J. 1987. Magnetic Methods for The Treatment of Minerals, 1st ed., Elsevier, New York, Vol. 8.

Taguchi, G. 1987. System of Experimental Design: Engineering Methods to Optimize Quality and Minimize Cost, UNIPUB, White Plains, NY.

Tripathy, S., Ramamurthy, Y., Singh, V. 2011. Recovery of chromite values from plant tailings by gravity concentration. Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering. doi: 10.4236/jmmce.2011.101002.

Tripathy, S.K., Rama Murthy, Y., Singh, V. 2013. Characterisation and separation studies of Indian chromite beneficiation plant tailing. Int. J. Miner. Process. 122, 47-53.

Tripathy, S.K., Y. Rama Murthy, Veerendra Singh & Nikkam Suresh. 2016. Processing of ferruginous chromite ore by dry high-intensity magnetic separation. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. doi: 10.1080/08827508.2016.1168418.

Tripathy, S., Bhoja, S., Yanamandra, R.M. 2017. Processing of chromite ultra-fines in a water only cyclone. International Journal of Mining Science and Technology. 27, 1057-1063.

Ucbas, V., Ozdag, H. 1994. Relationships between shake frequency and amplitude in the concentration of chromite fines by multi-gravity separator. In: Demirel, H., Ersayin, S. (Eds.), Progress in Mineral Processing Technology. Balkema, Rotterdam, The Netherlands, 71–76.

Wills, B.A., Napier-Munn, T.J., 2006. Mineral Processing Technology, Elsevier Science & Technology Books, 261–265.

Madencilik - Mining, 2022, 61(2), 83-92

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
SCIENTIFIC MINING JOURNAL

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

www.mining.org.tr

Original Research / Orijinal Araştırma

Manganlı demir cevherinden manganın çözündürülmesinde farklı indirgeyicilerin etkisi

Effect of different reductants on the dissolution of manganese from manganiferous iron ore

Soner Top[a,*], Mahmut Altıner[b,**], Sait Kurşunoğlu[c,***]

[a] *Abdullah Gül Üniversitesi, Nanoteknoloji Mühendisliği, Kayseri, Türkiye*
[b] *Çukurova Üniversitesi, Maden Mühendisliği, Adana, Türkiye*
[c] *Batman Üniversitesi, Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği, Batman, Türkiye*

Geliş-Received: *1 September-Eylül 2021* • ***Kabul-Accepted:*** *1 January - Ocak 2022*

Ö Z

Bu çalışmada, bir manganlı demir cevherinden manganez çözünmesi indirgeyici liç yöntemiyle incelenmiştir. Sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi içerisinde cevherden seçimli olarak manganez çözünümü için indirgeyici ajan olarak çeşitli kimyasallar kullanılmıştır. Öncelikle indirgeyici kullanılmadan seçimli mangan çözünmesi için optimum çözünme değerleri belirlenmiştir. Cevherden manganezin seçimli çözünümü hedeflendiğinden indirgeyici liç testleri, %11.54 Mn ve %2.16 Fe çözünme değerlerinin elde edildiği optimum parametreler altında (1 saat liç süresi, 300 rpm karıştırma hızı, 70 °C sıcaklık ve 1 M sülfürik asit konsantrasyonu) indirgeyici eklenerek gerçekleştirilmiştir. Çeşitli organik bileşikler kullanılarak (tartarik asit ($C_4H_6O_6$), oksalik asit ($C_2H_2O_4$), sitrik asit ($C_6H_8O_7$), glikoz ($C_6H_{12}O_6$), sükroz ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ve maleik asit ($C_4H_4O_4$)) %97,46'ya varan yüksek verimlerde mangan çözünümü sağlanmıştır.

Anahtar Sözcükler: *Manganlı demir cevheri, Mangan, Demir, Çözünme, İndirgeyici*

A B S T R A C T

IIn this paper, the manganese extraction from a manganiferous iron ore was investigated using reductive leaching. Various chemicals were used as a reducing agent to leach manganese selectively from the ore in the presence of sulfuric acid (H_2SO_4) solution. Firstly, optimum dissolution values were determined for selective manganese dissolution without using a reducing agent. As it was aimed at the selective extraction of manganese from the ore, the reductive leaching tests were conducted by adding the reducing agents under the following optimal parameters: a leaching time of 1 h, a stirring speed of 300 rpm, a temperature of 70 °C, a sulfuric acid concentration of 1 M where the ore was leached with an extraction ratio of 11.54% Mn and 2.16% Fe. Manganese was dissolved with high efficiencies (up to 97.46%) from the ore by using different organic compounds (tartaric acid ($C_4H_6O_6$), oxalic acid ($C_2H_2O_4$), citric acid ($C_6H_8O_7$), glucose ($C_6H_{12}O_6$), sucrose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), and maleic acid ($C_4H_4O_4$)) as the reducing agents.

Keywords: *Manganiferous iron ores, Manganese, Iron, Dissolution, Reductant*

Giriş

Demir ve mangan cevherleri modern yaşamı oluşturan demir çelik endüstrisinin temel hammaddeleridir. %80'den fazlası demir çelik üretiminde kullanılan manganez stratejik öneme sahip bir endüstriyel metaldir. Çelik üretimi dışında batarya, cam, gübre, gıda katkı maddesi, ilaç, kimyasal madde ve havai fişek yapımında da sıklıkla kullanılmaktadır (Kuleshov ve Maynard, 2017). Manganez çelik üretiminde temelde fosfor, sülfür ve silikayı uzaklaştırmayı sağlamaktadır. Oksijen giderici özelliği de bulunmaktadır. Ayrıca çeliğin çalışılabilirlik özelliklerini ve dayanımını artırmaktadır (Nurjaman vd., 2018; Coetsee, 2018). Çin endüstriyel sınıflandırması uyarınca Mn/Fe oranlarına göre mangan cevherleri Mn/Fe oranı 5'ten büyük olan ticari değere sahip mangan cevherleri ve Mn/Fe oranı 3'ten küçük olan demirli mangan cevherleri olmak üzere 2'ye ayrılmaktadır (Liu vd., 2019a). Hindistan maden bürosu ise mangan cevherlerini mangan cevherleri (> 35% Mn'den büyük ve Fe bulunmayan), demirli mangan cevherleri (25% < Mn < 35% ve 13% < Fe < 23% bulunan) ve manganlı demir cevherleri (10% < Mn < 25% ve Fe <48% bulunan) olarak 3'e ayırmaktadır (IBOM, 2020). Demir cevherleri de çoğunlukla çelik üretiminde kullanılmakta ve aynı zamanda kozmetik, boya, tıp ve kimya sektörlerinde de kullanım alanı bulabilmektedir (Ding vd., 2015; He vd., 2017; Shrimali vd., 2017).

* soner.top@agu.edu.tr • https://orcid.org/0000-0003-3486-4184
** maltiner@cu.edu.tr • https://orcid.org/0000-0002-7428-5999
*** Corresponding author / Sorumlu yazar: sait.kursunoglu@batman.edu.tr • https://orcid.org/0000-0002-1680-5482

https://doi.org/10.30797/madencilik.989453

Manganlı demir cevherleri 19. yüzyılın sonları ile 20. yüzyılın başlarında %15 manganez, %80 civarı demir ve daha az miktarlarda karbon ve silika içeren ferromanganez alaşımı olan Spiegeleisen üretimi için kullanılmaktaydı. Çelik üretim proseslerinden dönemin revaçtaki üretim yöntemi olan Bessemer Prosesi'nde çelik üretimi için ya demir cevherleri ile karıştırılmaktaydı ya da direk olarak fırına beslenmekteydi (Hartmann, 1874; Joseph vd., 1926). 20. yüzyılın sonlarında çelik üretim prosesleri ve fırınlardaki teknolojik gelişmeler neticesinde %70-80 manganez içeren ferromanganez alaşımlarının ticari olarak endüstride kullanımının yaygınlaşması ile yüksek tenörlü mangan cevherleri ve Fe-Mn cevherlerinin önemi artmıştır. Ancak son yıllarda artan talep ve yüksek tenörlü mangan cevherlerinin rezervlerinin azalması düşük tenörlü mangan cevherlerinin ve özellikle de manganlı demir cevherlerinin tekrar gündeme gelmesini sağlamıştır.

2009 yılındaki küresel kriz nedeniyle özellikle manganez cevher üretiminde bir düşüş göze çarpmakta ve aynı dönemdeki demir üretiminde de kayda değer artış yaşanmadığı görülmektedir (Li vd., 2019). 2014'te Çin'deki işletilebilir demir cevher rezervlerinin azalması demir cevherlerinde üretimin düşmesini ve fiyatın yükselmesini sağlamıştır. Arz-talep ilişkisi ve fiyatlardaki dalgalanmaların da etkisiyle bu tarihten itibaren üretim tekrar dengelenmeye başlasa da son yıllardaki dünya demir üretimi, en büyük demir cevheri ithalatçısı durumundaki Çin'e endeksli olarak değişim göstermektedir (Chen vd., 2016; Li, 2018; Ewees vd., 2020).

Türkiye'deki mangan yatakları, yaşlarına, ana kayaçlarına ve oluşum süreçlerine göre dört ana gruba ayrılmaktadır. İlki hidrotermal-hidrojenetik ve nadiren diyajenetik tipte manganez çökelleridir ve başlıca radyolar çört serileriyle ilişkilendirilir. Bu yataklar, Paleo-Tetis, Karakaya ve Neo-Tetis Kuzey Anadolu ve Güney Anadolu dikiş kuşaklarının ofiyolitik melanj zonları içinde mercekler ve küçük cevher yatakları şeklinde ortaya çıkar. İkincisi, batı Toroslar'da Geç Kretase yaşlı pasif kenar çökellerinin siyah şeyl, kalkerli şeyl ve kalsitürbiditik kireçtaşı yüzeylerinde bulunan siyah şeyl barındırılan manganez yataklarıdır. Bu yataklar genellikle yeşil şist fasiyesine metamorfize edilir ve Mn karbonat-silikat ve oksit minerallerini içerir. Üçüncüsü, farklı türlerde metasomatik, hidrotermal ve karaya oturmuş ortamlarda meydana gelen, Karadeniz kenarındaki volkanik yay barındıran cevherlerdir. Kayaç toplulukları arasında Üst Kretase dasitik tüf, kırmızımsı kireçtaşı, marn ve hemipelajik kiltaşı bulunur. Dördüncüsü, Trakya Havzası'ndaki Oligosen'de barındırılan cevherlerdir. Bu yataklar, Karadeniz'in doğu ve kuzey kenarında meydana gelen ve sırasıyla Chiatura Georgia, Nikopol Ukrayna ve Varna Bulgaristan'ı içeren Paratethyan Oligosen kuşağına benzer. Trakya Havzası Oligosen Mn yatakları, deniz gerilemesi sırasında diyajenetik yer değiştirme süreçleri ile oluşmuştur (Öztürk, 1997). Çalışmaya konu olan manganlı demir cevherleri birinci grup manganez yatakları arasında yer almaktadır.

Manganez oksitler desülfürizasyon ve deoksidasyon yeteneklerinden ötürü demir ve çelik üretiminde kullanılmalarına rağmen, Mn tenörlerinin direkt şarj demir cevherleri için %1,5'un altında ve sinterlenmiş cevherler için %5'in altında olması istenmektedir (Vapur ve Top, 2016). Mangan tenörlerinin bu oranda istenmelerinin sebebi demir cevherlerinin fırında indirgenmesinde negatif etkiye sahip olmalarındandır. Demir cevherleri içerisindeki yüksek Mn tenörleri, fırın içerisinde heterojen indirgenmeye ve değerli demir cevherlerinin cüruf içerisine karışmasına neden olmaktadır. Benzer şekilde ferromanganez üretimi için demir ve çelik üretiminde kullanılan manganez cevherlerindeki Mn/Fe oranının 5'in üzerinde olması gerekmektedir (Rath vd., 2018). Kimyasal ve fiziksel özellikler bakımından manganez ve demir benzer özellikler taşımaktadır (Fan ve Yang, 1999; Rose vd., 2003; Gutzmer ve Beukes, 2009). Nitekim elementlerin birbirleriyle ilişkilerini gösteren periyodik tabloda dahi mangan ve demir elementleri yan yana bulunmaktadır.

Demir cevherleri gang mineralllerden yoğunluk, manyetik alınganlık ve yüzey özelliklerinden yararlanılarak kolaylıkla ayrılabilmektedir. Manganez cevherleri için de aynı durum söz konusudur (Mishra vd., 2009; Mehdilo vd., 2013; Yu vd., 2017; Shrimali vd., 2018; Vapur vd., 2020). Ancak demir ve manganın aynı cevherde yer alması durumunda fiziksel ayırma metodlarıyla bu içeriklerin ayrı ayrı kazanımı zordur (Singh vd., 2011; Tripathy vd., 2015; Liu vd., 2018). Bu nedenle kömür ve karbon monoksit kullanarak karbotermal indirgeme yöntemleriyle MnO_2 ve Fe_2O_3 sırasıyla manyetik olmayan MnO ve ferromanyetik Fe_3O_4'e dönüştürülmekte ve ayrım verimi biraz daha artırılmaktadır (Gao vd., 2012; Gao vd., 2019; Liu vd., 2019b). Kükürt dioksit ile kavurma sonrasında seçimli olarak yalnızca mangan cevherleri mangan sülfat bileşiklerine dönüştürülebilmekte ve su liçi ile ayrılabilmektedir (You vd., 2015).

Manganez içerikleri; demirli mangan veya manganlı demir cevherlerinden indirgeyici olarak sükroz (Veglio ve Toro, 1994), pirit (Nayak vd.,1999), metanol (Momade ve Momade, 1999), SO_2 (Naik vd., 2000), oksalik asit (Sahoo vd., 2001), talaş tozu (Hariprasad vd., 2007), melas (Lasheen vd., 2009), karbohidratlar (Furlani vd., 2009, Muthalib vd., 2018), mısır koçanı (Tian vd., 2010), hidrojen peroksit (Ghafarizadeh vd., 2011, Nayl vd., 2011), artık çaylar (Tang vd., 2014), CaS (Li vd., 2015), formik asit (Lu vd., 2015), lignin (Xiong vd., 2018), tannik asit (Prasetyo vd., 2019), askorbik asit (Sinha vd., 2020) kullanılarak liç işlemi ile kazanılabilmekte ve liç çözeltisi içerisine alınabilmektedir. Bu çalışma, öncesinde herhangi bir ön zenginleştirme işlemi gerçekleştirilmemiş manganlı demir cevherlerinden sülfürik asit çözeltisi içerinde indirgeyici kimyasal olarak farklı organik asitlerin ve ilk olarak kullanılacak tartarik asidin manganın seçimli kazanımına olan etkisini araştırmayı hedeflemektedir.

1. Malzeme ve Yöntem

Çalışmada kullanılan manganlı demir cevheri Adana ili Ceyhan İlçesi'nde konumlu olan Sönmez Çimento Yapı ve Madencilik Sanayi ve Ticaret A. Ş.'ye ait sahadan temin edilmiştir. Yaklaşık 300 kg malzeme, numune azaltma işlemlerinin ardından laboratuvar ölçekli çeneli kırıcı yardımıyla kırılmış ve sonrasında da bilyalı değirmende öğütülerek 100 µm boyut altına indirilmiştir. Mineralojik bileşimi belirlemek amacıyla X ışını difraktometre (XRD) analizleri Bruker D8 Discover marka XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Tamamı 100 µm boyutu altına indirilen toz numune kullanılarak 10-90° aralığında ve adım boyutu 0,02° olacak şekilde XRD ölçümleri 15 dakika boyunca alınmıştır. PDF2 veritabanına sahip Diffrac.suite EVA yazılımı kullanılarak mineralojik dağılımlar belirlenmiştir. Manganlı demir cevherinin kimyasal bileşimini saptamak için belirli kütledeki malzemeler kral suyunda çözündürülmüş ve sonrasında Perkin Elmer PinAAcle 900 F marka atomik absorpsiyon spektrofotometresinde (AAS) element içerikleri belirlenmiştir. Verilerin doğrulanması adına aynı malzemeler CEM Mars 6 marka mikrodalga fırında çözündürülmüş ve borik asit nötralizasyonunun ardından Perkin Elmer PineAAcle 900 H marka AAS ile de cevherin elementel içerikleri bulunmuştur. Sonuçların birbirini doğruladığı belirlenmiştir. Malzemelerin kızdırma kaybı değerleri kül fırınında 1000 °C'de 1 saat boyunca bekletilen numunelerin ağırlık kaybından hesaplanmıştır. Toplam kükürt içeriği Eltra CS 580 cihazı kullanılarak saptanmıştır. Fosfor içeriği Nanocolor 100D spektrofotometre ile belirlenmiştir.

Liç işlemleri 250 mL hacimdeki dibi düz 2 boyunlu balon içerisinde gerçekleştirilmiştir. Geri soğutucu kullanılarak deney süresince buharlaşmadan kaynaklı hacim kaybının önlenmesi amaçlanmıştır. Mtops MS300HS ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. Balona monte edilen termometre ile sıcaklık kontrol edilmiştir. 100 mL hacimde ve belirli molaritedeki asidik çözeltil-

er ısıtıcılı manyetik karıştırıcıya eklendikten sonra sıvı istenen sıcaklığa gelene kadar beklenmiş ve sonrasında belirlenen katı oranındaki manganlı demir cevheri balona eklenerek liç işlemi başlatılmıştır. İndirgeyici kullanılan deneylerde manganlı demir cevherleri eklenmeden önce belirli kütledeki indirgeyici çözeltiye ilave edilerek 5 dakika boyunca beklenmiştir. Uygulanan liç deney düzeneği Şekil 1'te görülmektedir. Elde edilen liç çözeltisinin çözünen element miktarları AAS ile belirlenmiştir. Çözünen içerikler Eşitlik 1 kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçları doğrulamak adına Minipal 4 Panalytical marka X Işını Flüoresans (XRF) cihazı ile besleme malı ve liç kalıntıları analiz edilmiştir.

$$D(\%) = \frac{C_t * V_F}{W_0 * H_0} * 100 \quad (1)$$

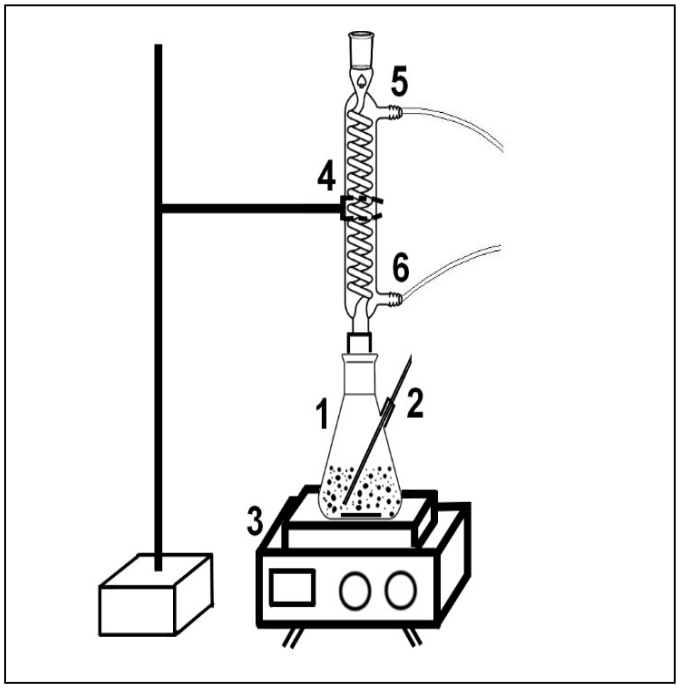
D: Çözünme,%

C_t: AAS'de okunan içerik (mg/L)

V_F: Çözelti hacmi, L

W_0: Beslemenin içeriği, mg/kg

H_0: Beslemenin ağırlık, kg

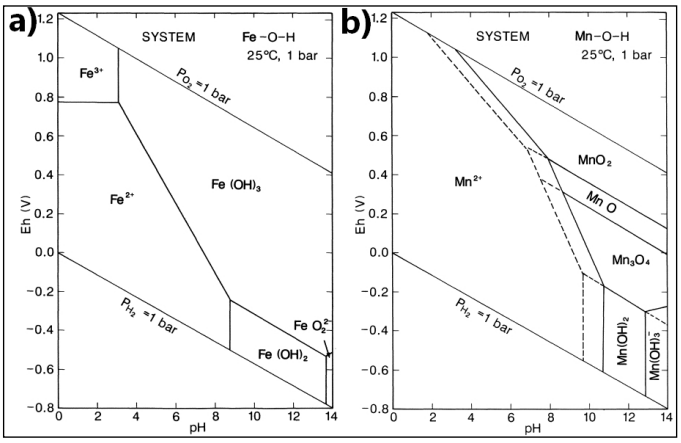


Şekil 1. *Liç düzeneğinin şematiği (1-Erlen, 2-Termometre, 3-Manyetik karıştırıcı, 4-Geri soğutucu, 5-Su çıkışı, 6-Su girişi)*

2. Bulgular ve Tartışma

2.1. Organik indirgeyici kimyasallar için teorik arka plan

Liç işlemlerinde öncelikle sadece H_2SO_4 kullanılarak sıcaklık ve asit konsantrasyonunun mangan ve demir çözünme değerlerine belirlenmeye çalışılmıştır. Seçimli mangan çözünmesini sağlamak amacıyla sonrasında optimum koşullarda indirgeyici ilaveleri ile mangan içeriğin çözeltiye alınması irdelenmiştir. Son zamanlarda indirgeyici kullanarak manganez içeriklerinin seçimli olarak liç işlemi ile çözündürülmesi büyük ilgi uyandırmıştır. Demir ve manganın saf suda, 25 °C ve 1 atmosferdeki Eh-pH diyagramları incelendiğinde demirin pH 3,5 değerinin altında iyon halinde bulunduğu ve bu değerin üzerinde çökelmeye başladığı görülmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. *Fe-O-H ve Mn-O-H sistemlerinin 25 °C ve 1 bar basınçtaki Eh-pH diyagramları (Brookins, 1988)*

Demir ve manganın Eh-pH diyagramları incelendiğinde asidik pH'larda (özellikle pH < 3) demirin çözünebilmesi için daha güçlü indirgeyici şartlara ihtiyacının bulunduğu görülmektedir (Martin, 2005). Mn(IV)'ın Mn (II)'a dekompozisyonu ve dönüşümü için redoks enerji potansiyeli 15 °C'de 21,62 ve 95 °C'de 16,28 olarak hesaplanırken, Eh değeri ilgili sıcaklıklarda sırasıyla 1,24 ve 1,19 olarak değişmektedir (Sobianowska-Turek vd, 2014). MnO_2'in indirgenmesi için yüksek sıcaklıklar yeterli olmamakta ve redox tepkimesinde elektron donörü olarak daha düşük redoks potansiyel enerjisi değerine sahip olan indirgeyicilerin kullanılması ve çözeltide çözünerek elektron sağlaması gerekmektedir. Yüksek değerlikli Mn'ın (Mn(III) ve Mn(IV)), Mn(II)'a indirgenebilmesi için daha düşük Eh değerleri ve dolayısıyla asidik ortamda indirgeyici liç işlemi gerçekleştirilmelidir. Asidik ortamda MnO_2'in indirgenme tepkimesi aşağıdaki eşitlikle açıklanabilmektedir (Eşitlik 2).

$$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O \quad (2)$$

MnO_2'in Mn^{2+}'ye dönüşümündeki pozitif ve yüksek redoks potansiyel enerjisi, çözünebilmek için gerekli elektron ihtiyacını ortaya koymaktadır. Eşitlik 3'de ise güçlü bir indirgeyici olan oksalik asitin çözünme reaksiyonu görünmektedir. Bu çözünmenin 25 °C'deki redoks enerji potansiyeli -10,05 olarak hesaplanırken, 85 °C'deki redoks enerji potansiyeli ise -10,65 olarak hesaplanmaktadır. Yüksek ve negatif değerli redoks enerji potansiyeli oksalik asitin elektron verme kabiliyetini gözler önüne sermektedir.

$$2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2C_2O_4 \quad (3)$$

MnO_2'in indirgeyici kullanarak liç işlemi sırasında 3 temel süreç bulunmaktadır. Bunlar (i) indirgeyici moleküller ile oksit yüzey bölgeleri arasında yüzey öncü kompleks oluşumu (indirgeyicinin adsorpsiyonu), (ii) bu yüzey öncü kompleksinde elektron transferi ve (iii) oluşan kompleksin parçalanması ve çözünmüş metal iyonlarının salınımı (Stone, 1986; Luther vd., 1998). İndirgeme için, ilk olarak pozitif protonlama/protonasyon reaksiyonlarına maruz kalan çözeltide hidratlanmış metal oksit yüzey alanlarının ($Mn^{IV}OH$) oluşumunu içeren ve daha sonra pozitif, negatif ve nötr yüzey alanlarının bir dağılımını oluşturacak olan bir dizi temel reaksiyon aşaması varsayılmıştır (Eşitlik 4 ve Eşitlik 5).

$$Mn^{IV}OH + H^+ \rightarrow Mn^{IV}OH_2{}^+ \quad (4)$$

$$Mn^{IV}OH \rightarrow Mn^{IV}O^- + H^+ \quad (5)$$

Bir sonraki adımda, hidratlanmış yüzey, indirgeyici moleküllerin yüzey alanlarıyla kompleks oluşturmasına izin vermek için yer değiştirir, yani öncü kompleks oluşumu sağlanmaktadır (Eşitlik 6).

$$Mn^{IV}OH + HX \rightarrow Mn^{IV}X + H_2O \quad (6)$$

HX: İndirgeyici bileşik

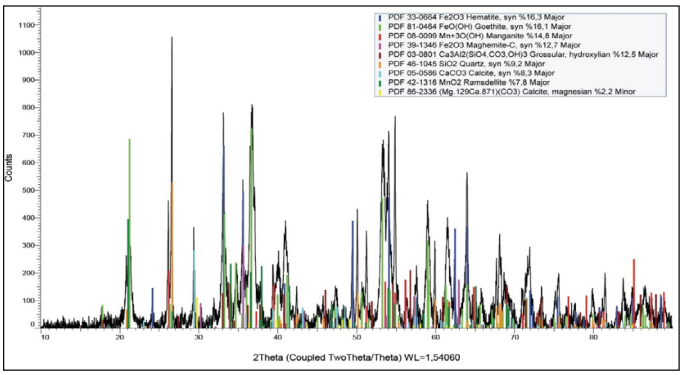
Eşitlik 7 ve Eşitlik 8'den de görüleceği üzere son olarak, indirgenen Mn(II)'ı serbest bırakan bu yüzey öncü kompleksi içindeki elektron transferi gerçekleşmektedir (Sinha ve Purcell, 2019).

$$Mn^{IV}X \rightarrow Mn^{II}\dot{X} \quad (7)$$

$$Mn^{II}\dot{X} \rightarrow Mn^{II}(H_2O)_6{}^{2+} + X \quad (8)$$

2.2. Karakterizasyon testleri

Manganlı demir cevherine ait XRD paterni Şekil 3'de görülmektedir. Cevherdeki kristal oranı %69,7 ve amorf oranı %30,3'dur. Kristal fazın %16,3'ünün hematit (PDF kart no: 33-0664), %16,1'inin götit (PDF kart no: 81-0464), %14,8'inin manganit (PDF kart no: 08-0099), %12,7'sinin maghemit (PDF kart no: 39-1346), %12,5'inin granat (PDF kart no: 03-0801), %9,2'sinin kuvars (PDF kart no: 46-1045), %8,3'ünün kalsit (PDF kart no: 05-0586), %7,8'inin ramsdellit (PDF kart no: 42-1316) ve %2,2'sinin magnezyumlu kalsit (PDF kart no: 86-2336) minerallerinden oluştuğu belirlenmiştir. Ortalama değerlere göre oluşturulan manganlı demir cevherinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir.



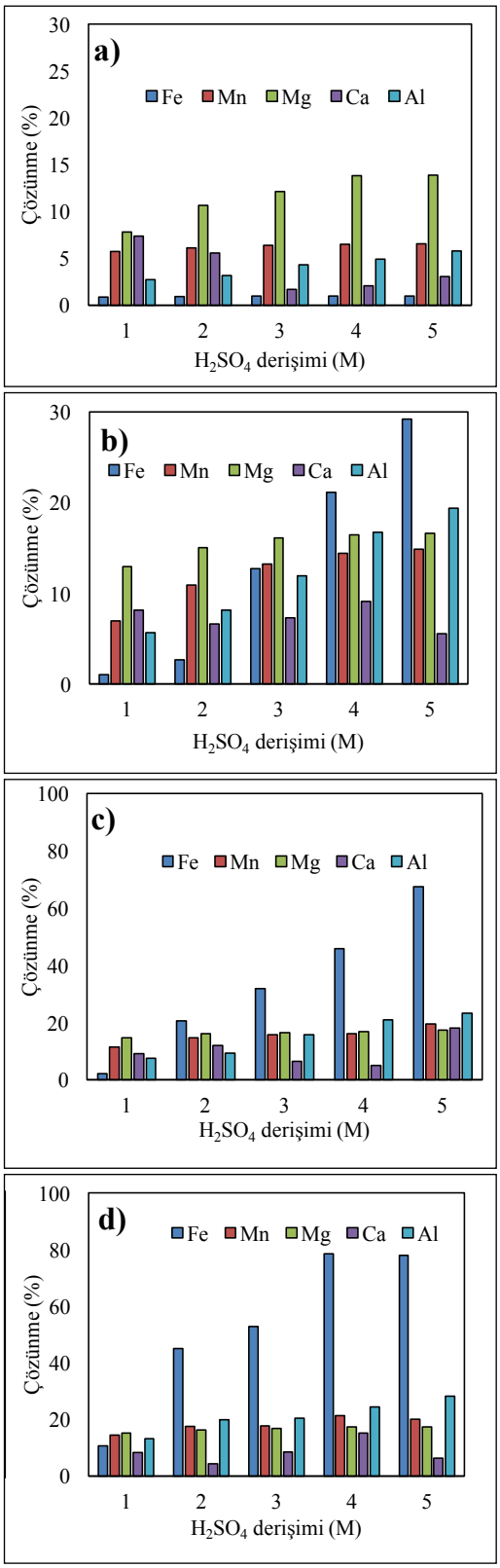
Şekil 3. *Manganlı demir cevherinin XRD paterni*

Çizelge 1. *Manganlı demir cevherinin kimyasal analizi*

Bileşen	Fe	Mn	Al	Ca	Mg	P	S	Kızdırma kaybı
İçerik (%)	25,04	15,03	1,54	3,29	0,94	0,18	0,11	10,89

2.3. Sıcaklık ve asit konsantrasyonunun metal çözünümüne etkisi

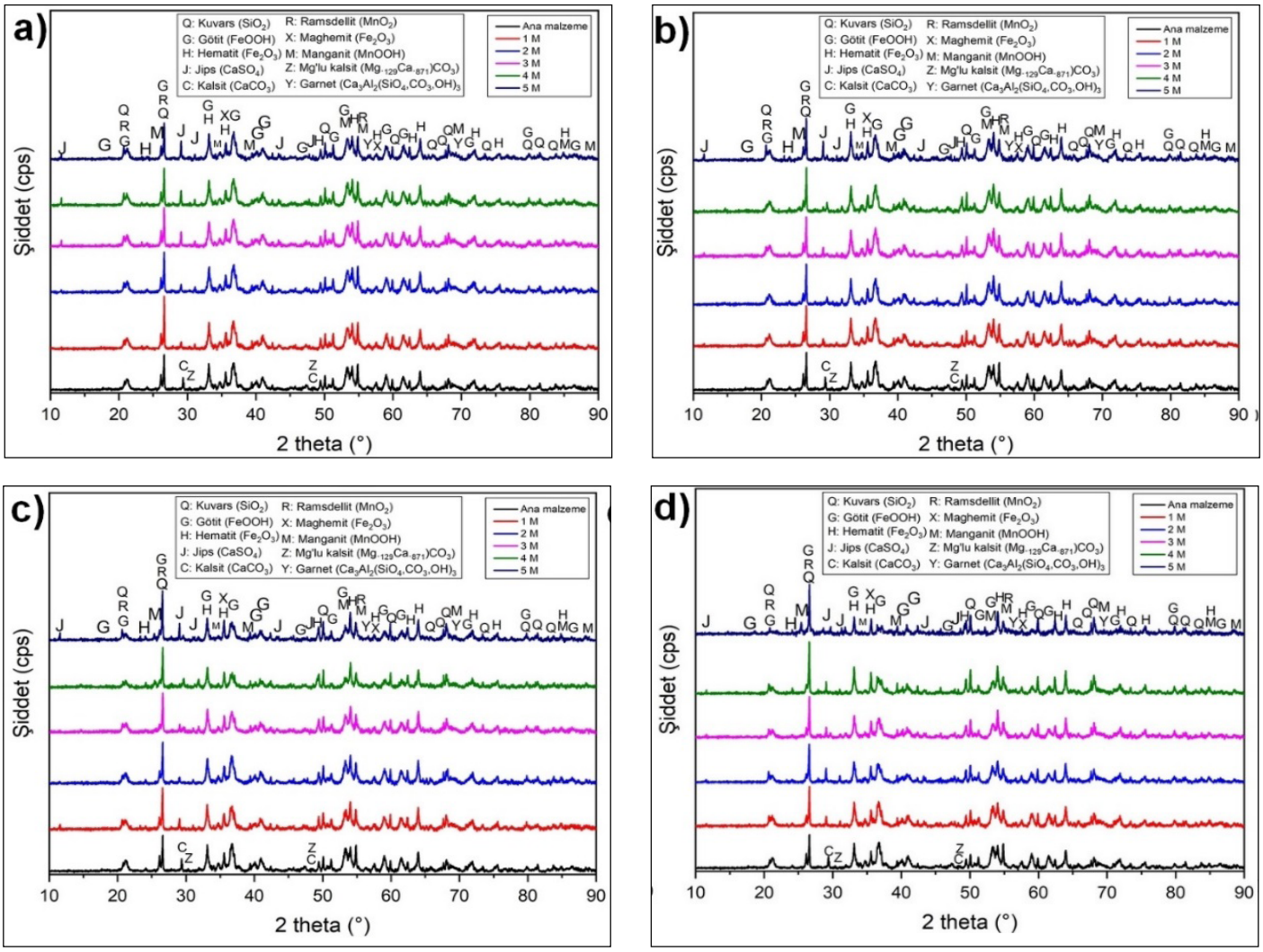
Dört farklı sıcaklıkta ve değişen H_2SO_4 konsantrasyonlarında gerçekleşen deneyler sonucunda elde edilen çözünme değerleri Şekil 4'de görülmektedir. 25 °C, 50 °C, 70 °C ve 90 °C'de gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın artmasının en fazla demir çözünmesine etki ettiği ve artırdığı gözlenmiştir. 90 °C'de gerçekleştirilen deneylerde 4 ve 5 M H_2SO_4 konsantrasyonlarında Fe çözünme değerleri % 80 civarındadır. Fe'den sonra sıcaklığın en çok Al çözünme değerlerini artırdığı görülmektedir. Mn çözünmesi de sıcaklıklar doğru orantılı ve lineer olarak artmış ancak çözünme değerleri 5 M H_2SO_4 konsantrasyonu ve 90 °C sıcaklıkta dahi % 30'u geçememiştir. Ca çözünme değerlerinde düzenli bir artış veya azalış bulunmamaktadır. Bunun nedeninin kullanılan asit etkisiyle $CaSO_4$'a dönüşümden kaynaklandığı düşünülmektedir. Mg çözünme değerlerinin ise sıcaklığın artışıyla çok fazla bir değişme göstermediği ve çözünme değerlerinde % 3-5 arası bir artış yaşandığı belirlenmiştir. Şekil 5'deki liç kalıntılarının XRD diyagramları incelendiğinde sıcaklığın artması ile özellikle götit piklerinde azalma gözlenmiştir. Çözünmeye kuvars piklerinin şiddetleri sıcaklık artışı ile artmıştır. 90 °C'de ve 5 M H_2SO_4 konsantrasyonunda gerçekleştirilen deneyler sonucunda kuvars ve hematit pikleri çözünmeyen katıda dominant pikler olarak yer almıştır.



Şekil 4. *H_2SO_4 derişiminin metal çözünme verimi üzerine etkisi (a) 25 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C ve (d) 90 °C (300 rpm, 100 g/L katı oranında, 1 saat liç süresi)*

H_2SO_4 konsantrasyonunun artırılmasının Fe çözünmesi üzerine büyük etki yarattığı gözlenmiştir. 25 °C, 50 °C ve 70 °C'de Fe çözünme değerlerinin konsantrasyona bağlı olarak lineer olarak arttığı görülmektedir. 90 °C'deki çözünme değerleri incelendiğinde 1 saat liç işlemi sonucunda 4 M H_2SO_4 konsantrasyonundan sonra çözünme değerinin sabit kaldığı gözlenmektedir. Bu durum Fe çözünmesi açısından belirlenen şartlarda sistemin doyuma ulaştığının bir göstergesidir (Şekil 4d). Mn çözünme değerleri incelendiğinde 25 °C'de asit konsantrasyonundaki değişimlerin çözünme değerleri üzerinde kayda değer bir değişime sebep olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak 50 °C ve 70 °C'de asit konsantrasyonlarının artması ile Mn çözünme değerleri % 8-10 civarında artmıştır. 90 °C'de asit konsantrasyonlarındaki artışların Mn çözünme değerleri daha düşük seyretmiştir. Liç kalıntılarının XRD diyagramları incelendiğinde 25 °C'deki pik değerlerinde kayda değer bir değişim gözlenmese de daha yüksek sıcaklıklarda kuvars piklerinin şiddetlerinin arttığı ve hematit dışındaki minerallerin pik şiddetlerinin kayda değer ölçülerde azaldığı gözlenmiştir. Asit konsantrasyonlarındaki artışların en fazla götit mineralinin çözünmesini sağladığı görülmektedir. Kullanılan asit dolayısıyla kalsit minerallerinin piklerinin kaybolarak jips mineral piklerinin oluşması elde edilen diğer bir sonuçtur.

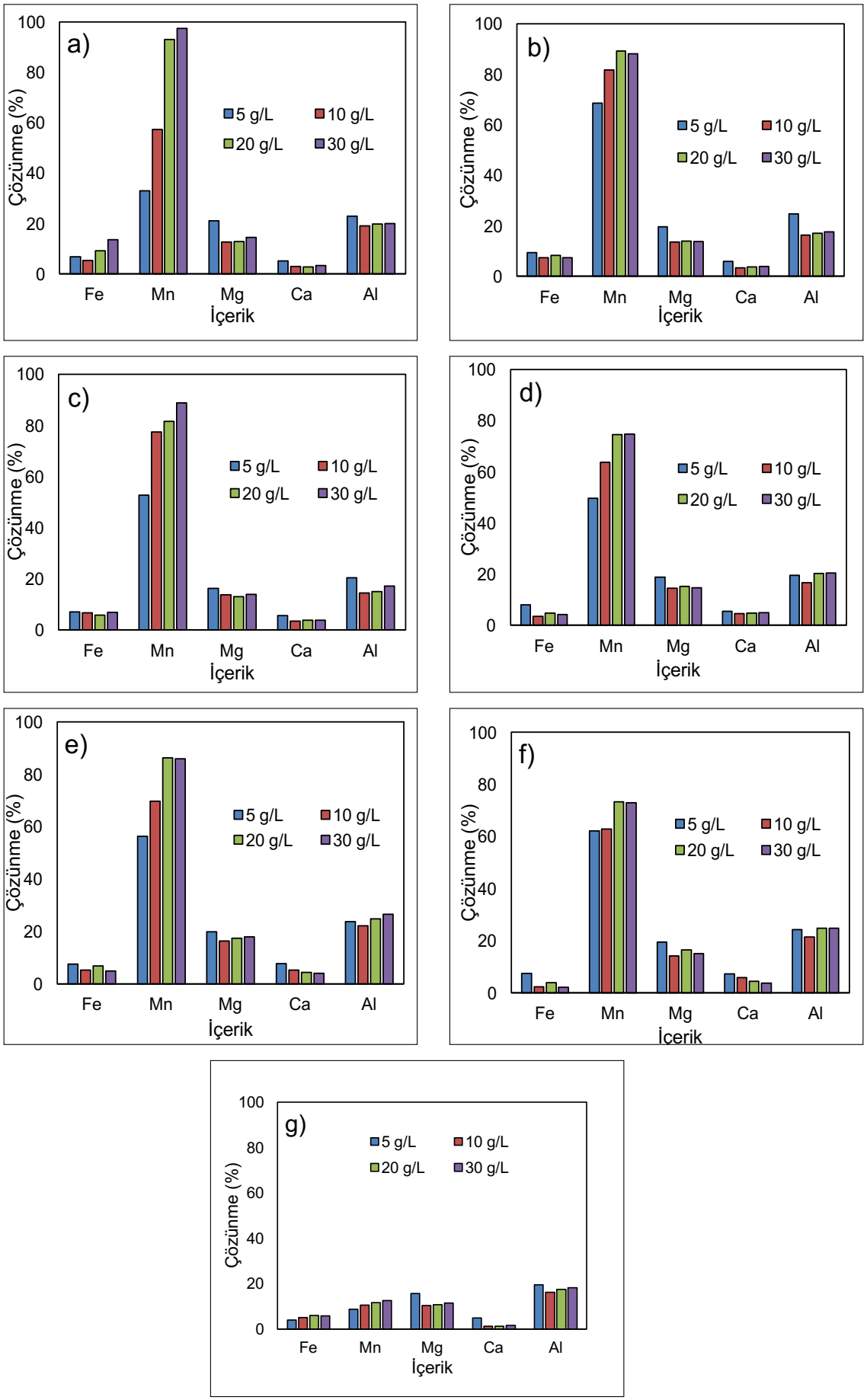
Liç işlemleri sırasında seçimli Mn çözünmesi istendiğinden Mn ve Fe çözünme değerleri birlikte değerlendirilerek; Mn çözünmesinin yüksek olduğu ancak Fe çözünmesinin de düşük olduğu optimum bir değerin belirlenmesi ihtiyacı doğmuştur. Bu optimum deney koşulları yukarıdaki deneyler ışığında % 2,16 Fe ve % 11,54 Mn çözünmesinin gerçekleştiği 1 M H_2SO_4 konsantrasyonu, 1 saat liç süresi, 300 rpm karıştırma hızı, 70 °C liç sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu değerler sabit tutularak sonraki deneylerde organik asitlerin indirgeyici olarak kullanılması araştırılmıştır.



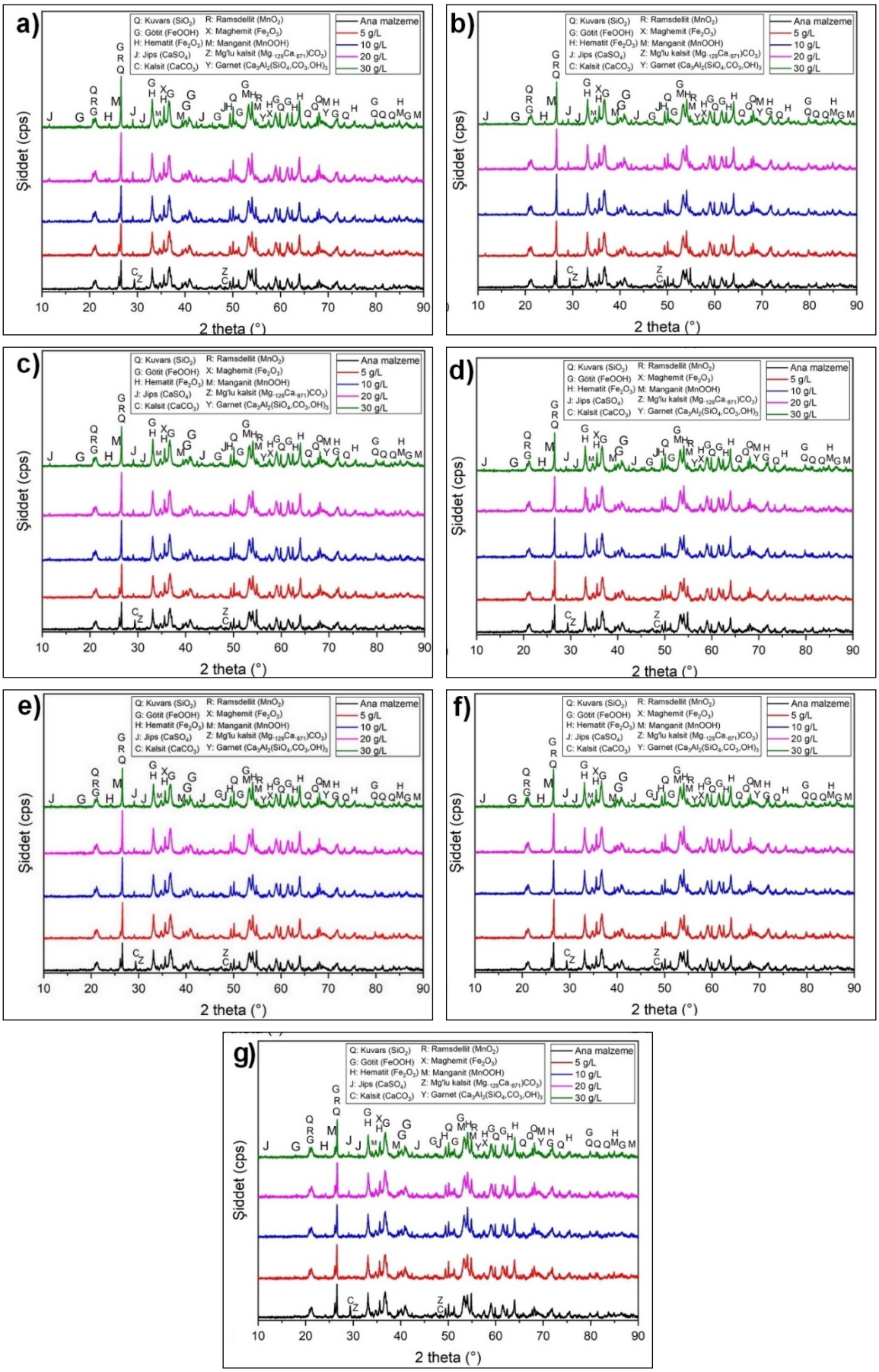
Şekil 5. *Değişen H_2SO_4 derişimlerinde (1-5M) ve farklı sıcaklıklarda (a) 25 °C, (b) 50 °C, (c) 70 °C ve (d) 90 °C gerçekleştirilen deneylerdeki çözünmeyen kısımların XRD diyagramları*

2.4. Organik indirgeyicilerin metal çözünümüne etkisi

Deneylerde indirgeyici olarak analitik saflıkta tartarik asit (Carlo Erba), oksalik asit (Merck), sitrik asit (Merck), glikoz monohidrat (Merck), Sükroz (İsolab), Maleik asit (Aromel kimya) ve asetik asit (Merck) 5 g/L, 10 g/L, 20 g/L ve 30 g/L olmak üzere 4 farklı konsantrasyonda ayrı ayrı kullanılmıştır. Şekil 6'daki çözünme değerleri incelendiğinde her tür indirgeyici ilavelerinin Mn çözünme değerlerini artırdığı görülmüştür. Oksalik asit ile gerçekleştirilen deneylerde 5 g/L konsantrasyonda % 32,91 ve 10 g/L konsantrasyonda % 57,25 Mn çözünmesinin elde edildiği görülmüştür. 20 ve 30 g/L oksalik asit ilavelerinde ise manganlı demir cevherlerindeki Mn içeriğinin neredeyse tamamı çözünmüştür. Fe çözünme değerleri ise lineer olarak artmış ancak 30 g/L konsantrasyonda % 13,61 değerini geçmemiştir (Şekil 6a).



Şekil 6. *Değişen indirgeyici ilaveleri ile gerçekleştirilen deneylerdeki çözünme değerleri (a) oksalik asit, (b) sitrik asit, (c) tartarik asit, (d) maleik asit, (e) glikoz,(f) sükroz, (g) asetik asit (1 M H_2SO_4, 70 °C, 300 rpm, 100 g/L katı oranında, 1 saat liç süresi)*



Şekil 7. *Değişen indirgeyici ilaveleri ile gerçekleştirilen deneylerdeki çözünmeyen kısımların XRD diyagramları (a) oksalik asit, (b) sitrik asit, (c) tartarik asit, (d) maleik asit, (e) glikoz,(f) sükroz, (g) asetik asit*

Sitrik asit ile gerçekleştirilen deneylerde ise düşük konsantrasyonlardaki ilavelerde dahi yüksek Mn çözünme değerleri elde edilebilmiştir (Şekil 6b). 4 farklı konsantrasyonda % 68-90 arasında Mn çözünme değerleri gözlenmiştir. Sitrik asit kullanıldığında Fe çözünme değerlerinin % 9,31'i geçmediği belirlenmiştir. Tartarik asit kullanıldığında 5 g/L konsantrasyonda Mn içeriğinin yarısı çözünürken daha yüksek konsantrasyonlarda Mn çözünme değerleri yükselmiştir. 30 g/L konsantrasyonda Mn çözünme değeri % 88,77 olarak ölçülmüştür (Şekil 6c). Fe çözünme değerleri % 7'yi geçmemiştir. Maleik asit ile maksimum konsantrasyonda % 74,67 Mn çözünmesi elde edilebilmiştir. Fe çözünme değerleri % 3-8 arasında değişmektedir (Şekil 6d). Glikoz kullanıldığında 20 g/L konsantrasyondan sonra Mn çözünme değerlerinin % 86 civarında sabit kaldığı görülmektedir (Şekil 6e). Maksimum Fe çözünmesi % 7,42 olarak gerçekleşmiştir. Sükroz indirgeyici kullanıldığında konsantrasyonlara bağlı olarak Mn çözünme değerleri % 60-73 arasında değişmiştir. 5 g/L konsantrasyonda sitrik asitten sonra en yüksek Mn çözünme değeri sükroz ile % 62,21 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 6f). Glikoz ve sükroz kullanıldığında Al çözünme değerleri diğer indirgeyicilere kıyasla az miktarlarda da olsa daha yüksek gerçekleşmiştir. En düşük çözünme değerleri asetik asitin indirgeyici olarak kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir. Zayıf asidik özelliğinden ötürü asetik asidin çözünmeye etkisinin istenen düzeyde olmadığı düşünülmektedir. Asetik asit kullanıldığında Mn ve Fe çözünme değerleri lineer olarak artsa da sırasıyla % 12,54 ve % 5,82 maksimum çözünme değerleri elde edilebilmiştir (Şekil 6g). İndirgeyicilerle gerçekleştirilen deneylerde çözünme sırası Mn > Al > Mg > Fe ≈ Ca şeklinde gerçekleşmiştir. Şekil 7'de indirgeyici kullanılan deneylerde katı/sıvı ayrımından sonra sabit tartıma gelene kadar kurutulmuş olan çözünmeyen katı kısmın XRD diyagramları görülmektedir. Grafikler incelendiğinde Şekil 6'daki Mn çözünme değerlerini doğrular nitelikte Mn mineralleri olan manganit ve ramsdellit piklerinin azaldığı veya kaybolduğu görülmektedir. İndirgeyici miktarı arttıkça Mn piklerindeki bu değişimlerin yanında kuvars piklerinin şiddetlerinde artma meydana geldiği gözlenmektedir. H_2SO_4 kullanımından ötürü çözünen kalsit mineralleri jips minerallerine dönüşmüştür. Asetik asitin indirgeyici olarak kullanıldığı deneylerde ise jips dönüşümü gerçekleşmesine rağmen mineral piklerinde kayda değer bir değişim görülmemiştir (Şekil 7g). Kullanılan en yüksek indirgeyici konsantrasyonlarında Mn çözünmesine bağlı olarak indirgeyicilerin etkinlikleri ise aşağıdaki şekilde gerçekleşmiştir: Oksalik asit (%97,46) > tartarik asit (%88,77) > sitrik asit (%88,16) > glikoz (%85,91) > maleik asit (%74,67) > sükroz (%72,94) > asetik asit (%12,53).

Sonuçlar

Bu çalışmada, sülfürik asit çözeltisi içerisinde indirgeyici organik kimyasallar kullanılarak manganlı demir cevherinden seçimli manganez çözünmesi incelenmiştir. Öncelikle indirgeyici kullanılmadan selektif mangan çözünmesi için optimum çözünme değerleri belirlenmiştir. İndirgeyici kullanmaksızın gerçekleştirilen deneylerde 1 saat liç süresi, 300 rpm karıştırma hızı, 70 °C sıcaklık ve 1 M sülfürik asit konsantrasyonu optimum parametreler olarak belirlenmiştir. Bu şartlarda %11.54 Mn ve %2.16 Fe çözünmesi gerçekleşmiştir. Sonrasında optimum parametrelerde 5, 10, 20 ve 30 g/L indirgeyici ilaveleri gerçekleştirilerek manganın seçimli olarak çözünümü araştırılmıştır. 30 g/L indirgeyici ilavesi ile oksalik asit için %97,46, sitrik asit için %88,16, tartarik asit için %88,77, maleik asit için %74.67, glikoz için %85,91, sükroz için %72,94 ve asetik asit için %12,53 mangan çözünümü elde edilmiştir. Demir çözünme değerleri %13,61'i geçmemiştir. Liç kalıntılarına gerçekleştirilen XRD analizlerinde çözünen mangan minerallerinin pik değerleri azalırken çözünmeyen diğer mineral piklerinin şiddetlerinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca, XRD analizleri malzemedeki kalsiyum içeriğinin liç işlemi sonucu jips mineraline dönüştüğünü göstermiştir.

Bilgilendirme

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından desteklenmiştir (Proje kodu: 119M690).

Kaynaklar

Chen, W., Lei, Y., Jiang, Y. 2016. Influencing factors analysis of China's iron import price: Based on quantile regression model. Resources Policy, 48, 68-76. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.02.007.

Cheng, Z., Zhu, G., Zhao, Y. 2009. Study in reduction-roast leaching manganese from low-grade manganese dioxide ores using cornstalk as reductant. Hydrometallurgy, 96 (1-2), 176-179. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.08.004.

Coetsee, T. 2018. MnO reduction in high carbon ferromanganese production: practice and theory. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 39(5), 351-358. https://doi.org/10.1080/08827508.2018.1459618.

Ding, J., Chai, T., Cheng, W., Zheng, X. 2015. Data-based multiplemodel prediction of the production rate for hematite ore beneficiation process. Control Engineering Practice, 45, 219-229. https://doi.org/10.1016/j.conengprac.2015.08.015.

Ewees, A.A., Elaziz, M.A., Alameer, Z., Ye, H., Jianhua, Z. 2020. Improving multilayer perceptron neural network using chaotic grasshopper optimization algorithm to forecast iron ore price volatility. Resources Policy, 65, 101555. https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101555.

Fan, D., Yang, P., 1999. Introduction to and classification of manganese deposits of China. Ore Geology Reviews, 15(1-3), 1-13. https://doi.org/10.1016/S0169-1368(99)00011-6.

Furlani, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., Ferella, F., Vegliò, F., Toro, L. 2009. Recovery of manganese from zinc alkaline batteries by reductive acid leaching using carbohydrates as reductant. Hydrometallurgy, 99(1-2), 115-118. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.07.005.

Gao, L., Liu, Z., Chu, M., Wang, R., Wang, Z., Feng, C. 2019. Upgrading of low-grade manganese ore based on reduction roasting and magnetic separation technique. Separation Science and Technology, 54(1), 195-206. https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1504795.

Gao, Y., Olivas-Martinez, M., Sohn, H.Y., Kim, H.G., Kim, C.W. 2012. Upgrading of low-grade manganese ore by selective reduction of ıron oxide and magnetic separation. Metallurgical and Materials Transactions B, 43(6), 1465-1475. https://doi.org/10.1007/s11663-012-9731-6.

Ghafarizadeh, B., Rashchi, F., Vahidi, E., 2011. Recovery of manganese from electric arc furnace dust of ferromanganese production units by reductive leaching. Minerals Engineering, 24(2), 174-176. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.11.003.

Gutzmer, J., Beukes, N. J. 2009. Iron and manganese ore deposits: mineralogy, geochemistry, and economic geology. De Vivo, B., Grasemann, B., Stüwe, K. (Ed.). Geology - Volume IV, EOLSS publishers. France.

Hariprasad, D., Dash, B., Ghosh, M. K., Anand, S. 2007. Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant. Minerals Engineering, 20(14), 1293-1295. https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2007.07.013.

Hartmann, H. 1874. Spiegeleisen Manufacturing. In Fifth Annual Report of the Geological Survey of Indiana, pp. 71-101. Indianapolis, IN: Sentinel Company, Printers.

He, J., Liu, C., Xie, J., Hong, P., Yao, Y. 2017. Beneficiation of coarse particulate iron ore by using a dry density-based fluidized bed separator. Powder Technology, 319, 346-355. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.007.

IBOM (Indian Bureau of Mines), 2014. Manganese ore – vision 2020 and beyond. https://ibm.gov.in/writereaddata/files/11052014103838Manganese_Ore_Vision_2020_and_Beyond.pdf. [Erişim tarihi: 11 Ocak 2020].

Joseph, T.L., Royster, P.H., Kinney, S.P. 1926. Utilization of manganiferous ıron ores (Technical Paper). United States. Bureau of Mines, United States. Government Printing Office.

Kuleshov, V., Maynard, J.B. 2017. Isotope geochemistry: the origin and formation of manganese rocks and ores. Elsevier. Amsterdam.

Lasheen, T.A., El-Hazek, M.N., Helal, A.S., El-Nagar, W. 2009. Recovery of manganese using molasses as reductant ın nitric acid solution. International Journal of Mineral Processing, 92(3-4), 109-114. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2009.03.001.

Li, C., Zhong, H., Wang, S., Xue, J., Wu, F., Zhang, Z. 2015. Manganese extraction by reduction–acid leaching from low-grade manganese oxide ores using cas as reductant. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25(5), 1677-1685. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)63772-4.

Li, G. 2018. The chinese iron ore deposits and ore production, iron ores and iron oxide materials. Volodymyr Shatokha (Ed.), Iron ores and ıron oxide materials, IntechOpen. https://doi.org/10.5772/intechopen.76729.

Li, S., Yan, J., Pei, Q., Sha, J., Mou, S., Xiao, Y. 2019. Risk identification and evaluation of the long-term supply of manganese mines in china based on the vw-bgr method. Sustainability, 11(9), 2683, 1-23. https://doi.org/10.3390/su11092683.

Liu, B., Zhang, Y., Lu, M., Su, Z., Li, G., Jiang, T. 2019a. Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: A review. Minerals Engineering, 131, 268-303. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.016.

Liu, B., Zhang, Y., Wang, J., Wang, J., Su, J., Li, G., Jiang, T. 2018. New understanding on separation of Mn and Fe from ferruginous manganese ores by the magnetic reduction roasting process. Applied Surface Science, 444, 133-144. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.234.

Liu, B., Zhang, Y., Wang, J., Wang, J., Su, Z., Li, G., Jiang, T. 2019b. A Further Investigation On The MnO2-Fe2O3 System Roasted Under CO-CO2 Atmosphere. Advanced Powder Technology, 30(2), 302-310. https://doi.org/10.1016/j.apt.2018.11.006.

Lu, Y., Ma, H., Huang, R., Yuan, A., Huang, Z., Zhou, Z. 2015. Reductive leaching of low-grade pyrolusite with formic acid. Metallurgical and Materials Transactions B, 46, 1709-1715. https://doi.org/10.1007/s11663-015-0380-4.

Luther, G.W., Ruppel, D.T., Burkhard, C. 1998. Reactivity of dissolved mn(ııı) complexes and mn(ıv) species with reductants: mn redox chemistry without a dissolution step?. ACS Symposium Series. https://doi.org/10.1021/bk-1998-0715.ch013.

Martin, S.T., 2005. Precipitation and dissolution of iron and manganese oxides. Grassian, V.H. (Ed.). Environmental Catalysis, CRC Press.

Mehdilo, A., Irannajad, M., Hojjatı-Rad, M.R. 2013. Characterization and beneficiation of Iranian low-grade manganese ore. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 49(2), 725-741. https://doi.org/10.5277/ppmp130230.

Mishra, P.P., Mohapatra, B.K., Mahanta, K. 2009. Upgradation of low-grade siliceous manganese ore from Bonai-Keonjhar Belt, Orissa, India. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. 8(1), 47-56.

Momade, F.W.Y., Momade, Zs.G. 1999. Reductive leaching of manganese oxide ore in aqueous methanol–sulphuric acid medium. Hydrometallurgy, 51(1), 103-113. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00077-2.

Muthalib, N., Abdullah, N.S., Ismail, S. 2018. Reductive leaching of low grade manganese ore (lgmo) using glucose ın sulphuric acid : optimization condition using response surface methodology. ASEAN Engineering Journal, 8(2), 64-73. https://doi.org/10.11113/aej.v8.15503.

Naik, P.K., Sukla, L.B., Das, S.C. 2000. Aqueous SO_2 leaching studies on Nishikahal manganese ore through factorial experiment. Hydrometallurgy, 54(2-3), 217-228. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(99)00075-4.

Nayak, B.B., Mishra, K.G., Paramguru, R.K. 1999. Kinetics and mechanism of mno2 dissolution in h2so4 in the presence of pyrite. Journal of Applied Electrochemistry, 29, 191-200. https://doi.org/10.1023/A:1003490810114.

Nayl, A.A., Ismail, I.M., Aly, H.F. 2011. Recovery of pure MnSO4·H2O by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide. International Journal of Mineral Processing, 100(3-4), 116-123. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.05.003.

Nurjaman, F., Saputra, H., Astuti, W., Ferdian, D.,Suharno, B. 2018. Ferromanganese production from the mixture of medium-grade and low-grade Indonesian manganese ore. Advances in Materials and Processing Technologies, 4(2), 296-302. https://doi.org/10.1080/2374068X.2017.1419411.

Öztürk, H. 1997. Manganese deposits in Turkey: Distribution, types and tectonic setting. Ore Geology Reviews, 12(3), 187-203. https://doi.org/10.1016/S0169-1368(97)00005-X.

Prasetyo, E., Purwaningsih, E., Astuti, W. 2019. Selective-reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore using tannic acid as reductant. Mining, Metallurgy & Exploration, 71(12), 50-51. https://doi.org/10.1007/s42461-019-00115-6.

Rath, S.S., Tripathy, S.K., Rao, D.S., Biswal, S.K. 2018. Characterization and reduction roasting studies of an iron rich manganese ore. Transactions of the Indian Institute of Metals, 71, 861-872. https://doi.org/10.1007/s12666-017-1218-3.

Rose, A.W., Means, B., Shah, P.J., 2003. Methods for passive removal of manganese from acid mine drainage. In: Proceedings of West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium. Morgantown, WV (USA), p. 11.

Sahoo, R.N., Naik, P.K., Das, S.C. 2001. Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant ın sulphuric acid solution. Hydrometallurgy, 62(3), 157-163. https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00196-7.

Shrimali, K., Atluri, V., Wang, Y., Bacchuwar, S., Wang, X., Miller, J. D. 2018. The nature of hematite depression with corn starch ın the reverse flotation of ıron ore. Journal of Colloid and Interface Science, 524, 337-349. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.002.

Shrimali, K., Yin, X., Wang, X., Miller, J.D. 2017. Fundamental issues on the influence of starch in amine adsorption by quartz. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 522, 642-651. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.031.

Singh, V., Ghosh, T. K., Ramamurthy, Y., Tathavadkar, V. 2011. Beneficiation and agglomeration process to utilize low-grade ferruginous manganese ore fines. International Journal of Mineral Processing, 99(1-4), 84-86. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.03.003.

Sinha, M.K., Purcell, W. 2019. Reducing agents in the leaching of manganese ores: A comprehensive review. Hydrometallurgy, 187, 168-186. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.021.

Sinha, M.K., Purcell, W., Van Der Westhuizen, W.A. 2020. Recovery of manganese from ferruginous manganese ore using ascorbic acid as reducing agent. Minerals Engineering, 154, 106406, 1-9. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106406.

Sobianowska-Turek, A., Szczepaniak, W., Zabłocka-Malicka, M. 2014. Electrochemical evaluation of manganese reducers – Recovery of Mn from Zn–Mn and Zn–C battery waste. Journal of Power Sources, 270, 668-674. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.136.

Stone, A.T. 1986. Adsorption of organic reductants and subsequent electron transfer on metal oxide surfaces. Davis, J.A., Davis, K.F., Hayes, K.F. (Ed.). Geochemical Processes at Mineral Surfaces, American Chemical Society, Washington DC, 446-461.

Tang, Q., Zhong, H., Wang, S., Li, J., Liu, G. 2014. Reductive leaching of manganese oxide ores using waste tea as reductant ın sulfuric acid solution. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 24(3), 861-867. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63136-8.

Tian, X., Wen, X., Yang, C., Liang, Y., Pi, Z., Wang, Y. 2010. Reductive leaching of manganese from low-grade manganese oxide ores using corncob as reductant ın sulfuric acid solution. Hydrometallurgy, 100(3-4), 157-160. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.008.

Tripathy, S.K., Banerjee, P.K., Suresh, N. 2015. Effect of desliming on the magnetic separation of low-grade ferruginous manganese ore. International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials, 22, 661-673. https://doi.org/10.1007/s12613-015-1120-0.

USGS, 2020a. Manganese Statistics and Information. https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/manganese/. [Erişim tarihi: 16 Mayıs 2020].

USGS, 2020b. Iron ore Statistics and Information. https://www.usgs.gov/centers/nmic/iron-ore-statistics-and-information. [Erişim tarihi: 16 Mayıs 2020].

Vapur, H., Top, S. 2016. Improving of quality properties of the specularite ore. Çukurova University Journal of the Faculty of Engineering and Architecture, 31(1), 293-300. https://doi.org/10.21605/cukurovaummfd.317835.

Vapur, H., Top, S., Altıner, M., Uçkun, Ş., Sarıkaya, M. 2020. Comparison of iron ores upgraded with falcon concentrator and magnetic separators assisted by coal reduction-conversion process. Particulate Science and Technology, 38(4), 409-418. https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1548532.

Veglio, F., Toro, L. 1994. Fractional factorial experiments in the development of manganese dioxide leaching by sucrose in sulphuric acid solutions. Hydrometallurgy, 36(2), 215-230. https://doi.org/10.1016/0304-386X(94)90007-8

Xiong, S., Li, X., Liu, P., Hao, S., Hao, F., Yin, Z., Liu, J. 2018. Recovery of manganese from low-grade pyrolusite ore by reductively acid leaching process using lignin as a low cost reductant. Minerals Engineering, 125, 126-132. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.003.

You, Z., Li, G., Zhang, Y., Peng, Z., Jiang, T. 2015. Extraction of manganese from iron rich MnO2 ores via selective sulfation roasting with SO_2 followed by water leaching. Hydrometallurgy,156, 225-231. https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.017.

Yu, J., Han, Y., Li, Y., Gao, P. 2017. Beneficiation of an ıron ore fines by magnetization roasting and magnetic separation. International Journal of Mineral Processing, 168, 102-108.https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.09.012.

Madencilik - Mining, 2022, 61(2), 93-103

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
SCIENTIFIC MINING JOURNAL

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

www.mining.org.tr

Derleme / Review

Yeraltı kömür gazlaştırması üzerine genel bir derleme ve önemli saha çalışmaları

A general review of underground coal gasification with major field applications

Sarp Kılıçkap[a,*], İsmail Hakkı Sarıçam[a,**], Muharrem Hilmi Çevik[a,***], Murat Çınar[a,****]

[a] *İstanbul Teknik Üniversitesi, Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği, İstanbul, Türkiye*

Geliş-Received: Geliş-Received: 2 April - Nisan 2021 • Kabul-Accepted: 7 December - Aralık 2021

Ö Z

Yeraltı kömür gazlaştırma (YKG) tekniği, geleneksel yöntemler ile üretilmeye uygun olmayan kömür damarlarının değerlendirilmesi ve kömürden daha temiz yollarla enerji elde edilmesi amaçlarıyla uygulanmaktadır. YKG tekniği, yüz yılı aşkın bir süredir gerek laboratuvar gerekse gerçek saha ölçeklerinde denenmiş ve literatüre çeşitli çalışmalar kazandırılmıştır. Bazı kömür sahalarında pilot uygulamalar, bazılarında ise ticari ölçekte YKG operasyonları yürütülmüştür. Bu operasyonlar sırasında elde edilen deneyimler, tekniğin uygulanabilirliği açısından bazı yöntemlerin geliştirilmesini ve saha seçim kriterlerinin ortaya konulabilmesini sağlamıştır. Bu çalışmada bu yöntemler ve kriterler incelenmiştir. YKG sırasında karşılaşılan bazı önemli sorunlar ve bu sorunlara karşı alınabilecek mühendislik önlemleri aktarılmıştır. Bu zamana kadar gerçekleştirilen saha çalışmalarına dair genel bilgiler paylaşılmış ve önemli görülen denemelere dair ayrıntılı bilgiler verilmiştir.

Anahtar Sözcükler: *Kömür, Yeraltı kömür gazlaştırma, Sentez gazı, Saha geliştirme*

A B S T R A C T

Underground coal gasification (UCG) is a promising method to utilize deep coal resources that cannot be extracted with conventional techniques and to produce relatively cleaner energy from coal. There have been several laboratory and pilot-scale experiments conducted on UCG within hundred years. Some field-scale trials were conducted for experimental purposes, on the other hand, some others were applied for commercial interests. During these trials, the energy industry has built up experience, developed field demonstration strategies and put forward screening criteria for applicable field selection. In this study, UCG field demonstration strategies, and screening criteria are investigated. Some problems that are encountered with UCG are analyzed, and the engineering precautions are underlined. General information regarding all field trials is summarized, and some important trials are given in detail.

Keywords: *Coal, Underground coal gasification, Syngas, Field demonstration*

Giriş

Geleneksel madencilik yöntemleri kullanılarak kömür üretiminde karşılaşılan güçlükler ve kömürün daha temiz yollarla kullanılmasına yönelik artan talep, yeraltı kömür gazlaştırma (YKG) tekniğinin geliştirilmesini sağlamıştır. Bu teknik yeraltında bulunan kömürün hava, oksijen, su buharı ve/veya bunların kombinasyonları kullanılarak kısmi yanma prosesi ile düşük ısıl değere sahip sentez gazı üretilmesi olarak açıklanabilir (Bhutto vd., 2013) Geleneksel madencilik yöntemleri kullanılarak kömür üretiminde karşılaşılan güçlükler ve kömürün daha temiz yollarla kullanılmasına yönelik artan talep, yeraltı kömür gazlaştırma (YKG) tekniğinin geliştirilmesini sağlamıştır. Bu teknik yeraltında bulunan kömürün hava, oksijen, su buharı ve/veya bunların kombinasyonları kullanılarak kısmi yanma prosesi ile düşük ısıl değere sahip sentez gazı üretilmesi olarak açıklanabilir (Bhutto vd., 2013). Sentez gazı temel olarak karbonmonoksit, hidrojen, karbondioksit ve metan (CO, H2, CO2, CH4) gibi bileşenleri içermektedir. Sentez gazı kullanılarak kombine çevrimli enerji santrallerinde elektrik enerjisi elde edilebileceği gibi, hidrojenerasyon veya Fischer-Tropsch prosesleri ile değerli petrol türevi hidrokarbonlar üretilebilir (Perkins, 2018). Proses hidrojen üretimini artıracak şekilde tasarlanıp, üretilen sentez gazı hidrojen kaynağı olarak da kullanılabilir. Ayrıca, sentez gazı metanol sentezi için de kullanılabilmektedir.

YKG tekniği, yüzeyde gazlaştırma gibi; kömürden enerji üretiminde daha temiz bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu

* Sorumlu yazar / Corresponding author: kilickaps@itu.edu.tr* https://orcid.org/0000-0002-2275-5880
** saricami@itu.edu.tr • https://orcid.org/0000-0002-8508-851X
*** cevikmuh@itu.edu.tr * https://orcid.org/0000-0002-2327-9660
**** cinarmura@itu.edu.tr • https://orcid.org/0000-0002-9887-0666

https://doi.org/10.30797/madencilik.908179

tekniğin uygulanmasında, kömür yeraltında gazlaştırıldığı için madenciliğe; kömürün taşınmasına ve işlenmesine ihtiyaç kalmamaktadır. Yüzeyde gazlaştırmada bir reaktör ihtiyacı vardır ancak YKG tekniği ile kömür yerinde gazlaştırılır, bu ihtiyaç ortadan kalkar ve maliyetler düşer (Ranade vd., 2019). YKG ile beraber, gazlaştırma ve yanma prosesleri sırasında açığa çıkan külün depolanmasına veya geri dönüştürülmesine ihtiyaç kalmamaktadır. Kömür yeraltında gazlaştığı için, ortaya çıkan külün büyük bir kısmı gazlaşmanın gerçekleştiği yerde, yeraltında kalmaktadır. Herhangi bir geleneksel madencilik yöntemi kullanılmayacağı için iş sağlığı ve güvenliği artmakta ve geleneksel yöntemler sırasında ortaya çıkan birçok çevresel problem (hava, toz, gürültü kirliliği, vb.) ortadan kalkmaktadır (Gregg & Edgar, 1978; Ranade vd., 2019). YKG tekniğinin tüm olumlu taraflarına karşın yeraltı sularını kirletebilmesi, yeraltında oluşan boşluklar yüzünden çökmelerin (tasman) meydana gelmesi gibi bazı sınırlayıcı tarafları da bulunmaktadır.

1. YKG Tekniği ve Uygulanması

Yeraltı kömür gazlaştırma tekniği daha önce belirtildiği üzere kömürün yeraltında kısmi yanma yöntemi ile gazlaştırılıp düşük ısıl değere sahip sentez gazı elde edilmesidir. Bu proses ilk olarak oksijen (O_2) ihtiva eden bir akışkanın (hava, O_2'ce zengin hava, saf O_2, hava-su buharı veya O_2-su buharı) kömür damarına delinen bir kuyu yardımıyla enjekte edilmesi ile başlar. Oksijen içeren bir gazın enjekte edilmesinden sonra tutuşturma gerçekleştirilir. Kömürün enjeksiyon akışkanına temas ettiği noktada yanma başlar ve ısı açığa çıkar. Sentez gazı, artan sıcaklıkla beraber; distilasyon (damıtma), piroliz (ısıl bozunma) ve gazlaşma gibi kompleks reaksiyonların sonucunda son ürün olarak oluşmaktadır. Bu reaksiyonlar başlıca kuruma, piroliz ve gazlaşma bölgesi adı verilen üç bölgede gerçekleşmektedir. Gazlaşma reaksiyonları Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. *Gazlaşma reaksiyonları ve reaksiyonların oluşum entalpisi değerleri. Veri: (Basu, 2018).*

Reaksiyon Denklemi	ΔH^o_{298}
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	−393 kJ/mol
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+172 kJ/mol
$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	+131 kJ/mol
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	−75 kJ/mol
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	−283 kJ/mol
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	−41 kJ/mol
$CO_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+206 kJ/mol

Kömürler oluşum sürecine bağlı olarak bir miktar bünyesel nem ihtiva ederler. Ayrıca kömür damarı çevresindeki hidrojeolojik etmenlere bağlı olarak da yeraltı suyu ile de etkileşimde olabilir. Reaksiyonların başladığı bölgede sıcaklığın artması ile beraber, ilk olarak kömürün içerisinde bulunan su buharlaşmaktadır. Sıcaklığın daha da artması ile, kurumuş olan kömürde çeşitli fiziksel ve kimyasal değişimler gerçekleşmektedir. Genel olarak bu değişimler kurumadan sonra piroliz ve pirolizden sonra gazlaşma gibi çeşitli aşamalar ile gerçekleşmektedir. Bu aşamalar birbiri ardından gerçekleşiyormuş gibi belirtilmelerine rağmen, ortamda bulunan oksijen dağılımına ve sıcaklık değişimlerine bağlı olarak simültane bir şekilde gerçekleşmektedir. Bu yüzden, prosesin basitleştirilmiş bir şekilde, sıra ile açıklanması ve ayrıştırılması oldukça zor olmaktadır.

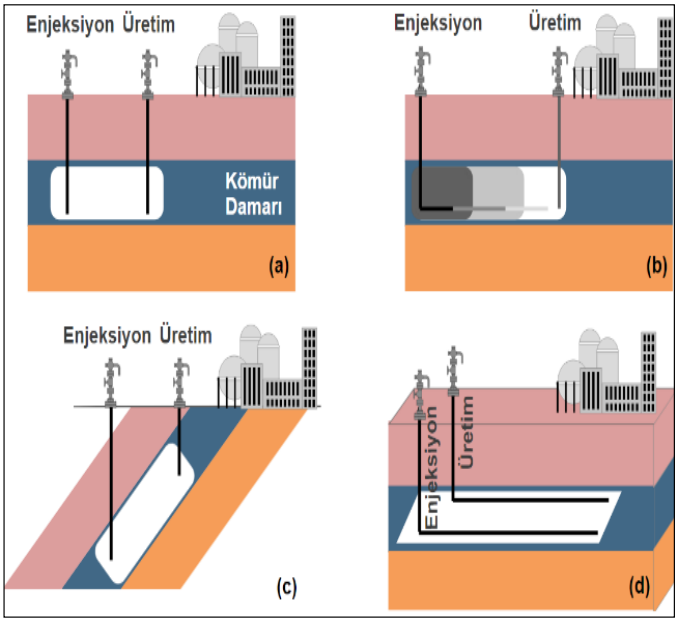
Kömürün ısı ile bozunması (pirolizi) sırasında sıcaklık 100-400 arasında olmaktadır. Piroliz bölgesinde yükselen sıcaklığa bağlı olarak bir kısım gaz (H_2, CH_4, C_2H_6, C_0, CO_2, H_2S, NH_3 ve N_2) açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan uçucu madde oranı ve çeşidi hem kömürün özelliğine hem de operasyon değişkenlerine bağlı olarak değişmektedir. Kuruma ve piroliz gerçekleştikten sonra ürün olarak kok oluşmaktadır.

Gazlaşma reaksiyonları sonucunda, son ürün olarak; ana bileşenleri CH_4, CO, CO_2 ve H_2 olan sentez gazı oluşmaktadır. Oluşan sentez gazının ısıl değeri gazın içeriğinde bulunan bileşiklerin değişimi ile beraber farklılık göstermektedir. Operasyon değişkenleri ve kömürün özellikleri sentez gazının içeriğini ve ısıl değerini doğrudan etkilemektedir. Kömürün kısmi analizi (proximate) yapıldığı zaman, dört temel bileşen ortaya çıkmaktadır. Kömürün kısmi analizinde; nem, uçucu madde, sabit karbon ve kül miktarları ölçülür ve kütlece oranları toplamı %100 olur. Nem kömürün içerisinde ısıl işlemle buharlaşan suya, uçucu madde kömürün karbonize edilmesi ile açığa çıkan, nem hariç, kütleden ayrılan uçucu bileşenlerin tamamına, sabit karbon kömürün uçucu olmayan karbon kısmına ve kül kömürün yanma veya gazlaşma sonucunda bıraktığı bakiyeye denir. (Speight, 2015). Bu bileşenlerin oranı sentez gazının içeriğini etkilemektedir.

Enjeksiyon akışkanı içeriği ve debisi de sentez gazının içeriğini doğrudan etkilemektedir. Enjeksiyon akışkanı olarak havanın kullanıldığı durumlarda, sentez gazı; yaklaşık olarak doğal gazın 1/8'i oranında bir ısıl değerde (4-5 MJ/Nm_3) üretilmektedir (Bhutto vd., 2013). O_2'ce zengin hava veya O_2 oranı yüksek bir enjeksiyon akışkanı kullanıldığı zaman ısıl değer 15 MJ/Nm_3 değerlerine ulaşabilmektedir (Michael S. Blinderman & Klimenko, 2018). .

1.1. Saha Geliştirme Yöntemleri

Yeraltı kömür gazlaştırma prosesi kömür damarına açılan enjeksiyon ve üretim kuyuları yardımıyla uygulanır. Bağlantılı dikey kuyular (BDK, Şekil 1-a), doğrusal ayarlanabilir enjeksiyon noktası (D-AEN, Şekil 1-b), yüksek eğimli kömür damarı gazlaştırma (YEKG, Şekil 1-c) ve paralel ayarlanabilir enjeksiyon noktası (P-AEN, Şekil 1-d) teknikleri ile kömür gazlaştırma gerçekleştirilir.



Şekil 1. *YKG tekniği ile saha geliştirme yöntemleri: a) BDK, b) D-AEN, c) YEKG, d) P-AEN.*

YKG tekniğinin başarıya ulaşması için sürdürülebilir ve stabil bir sentez gazı üretimi gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Sentez gazı üretiminin stabilizasyonunu sağlamak adına enjeksiyon ve üretim kuyularının simültane bir şekilde işletilmesi ve birçok enjeksiyon-üretim kuyusu çiftinin kullanılması gerekmektedir. Gelişen sondaj teknolojileri ve derin kömür damarlarının gazlaştırılmasına duyulan ilginin artması ile beraber, enjeksiyon-üretim prensibine dayalı kuyu çiftlerinin kullanımı yaygınlaşmıştır.

Yüksek eğimli kömür damarı gazlaştırma yöntemi ilk olarak Eski Sovyetler Birliği'nde geliştirilmiştir (D. Olness & Gregg, 1977; Perkins, 2018). Birçok kömür damarının açısal bir şekilde gömülü olması sebebiyle, Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve Eski Sovyetler Birliği'nde yapılan erken dönem denemelerde; bu tekniğe dayalı saha geliştirilme çalışmaları görülmüştür. Bu teknik ile yapılan gazlaştırma işleminde; kömür damarının alt kısmına bir enjeksiyon, üst kısmına da bir üretim kuyusu açılır. Enjeksiyon kuyusundan, oksijen içeren bir gaz damara enjekte edilir ve gazlaştırma işlemi başlatılır. Gazlaştırma sonucu ortaya çıkan kül ve formasyondan dökülen kayaç parçaları, gazın ilerlediği bölümde düşük geçirgenliğe sahip bir bölge yaratabilir. Bu yüzden aynı damarın gazlaştırılması için birden fazla enjeksiyon kuyusunun kullanılması operasyon verimini arttırmaktadır (Perkins, 2018).

Bağlantılı dikey kuyular (BDK) yöntemi, eski Sovyetler Birliği'nde geliştirilmiştir. Bu teknik ile YKG tekniği uygulanırken, kömür damarına dikey olarak açılan enjeksiyon-üretim kuyuları arasında hidrolik olarak yüksek geçirgenliğe sahip bir bağlantı kurulur. Kuyular arasında bağlantı kurulması için; ileri yanma, geri yanma, yönlü sondaj, hidrolik çatlatma veya elektro bağlantı yöntemleri kullanılmaktadır (Michael S. Blinderman vd., 2008) (RCL. İleri ve geri yanma teknikleri görece yüksek geçirgenliğe sahip düşük ranklı kömürlerin gazlaştırılması için tercih edilmektedir (Michael S. Blinderman vd., 2008; Perkins, 2018) İleri yanma bağlantı tekniğinde enjeksiyon kuyusundan üretim kuyusuna doğru, geri yanma tekniğindeyse üretim kuyusundan enjeksiyon kuyusuna doğru kömür damarı yakılarak bağlantı oluşması sağlanır. Eski Sovyetler Birliği'nde yürütülen YKG çalışmaları sırasında geri yanma yöntemi ile oldukça başarılı operasyonlar yürütülmüştür (Gregg & Edgar, 1978). Örneğin; Eski Sovyetler Birliği'ndeki Shatskaya kömür sahasının gazlaştırılması operasyonunda geri yanma yöntemi kullanılarak sahanın geliştirilmesi sağlanmış ve yüzlerce milyon m^3 sentez gazı üretilmiştir (Dolores Olness, 1981b). Operasyonun başarıya ulaşabilmesi için bağlantılı dikey kuyular yönteminde enjeksiyon-üretim kuyuları arasındaki mesafenin 25 m civarında olması önerilmektedir (Gregg & Edgar, 1978). Bu da kullanılması gereken kuyu çifti sayısını ve doğrudan maliyetleri arttırmaktadır.

Ayarlanabilir enjeksiyon noktası (AEN) yöntemi, dikey bağlantılı kuyular yönteminin geliştirilmiş hali olarak literatürde yer almaktadır. Bu yöntem ile beraber daha uzun aralıklı enjeksiyon-üretim kuyu çiftleri açılabilmekte ve gazlaştırma bölgeleri (enjeksiyon-üretim kuyuları çifti için) daha geniş ölçekli seçilebilmektedir. AEN tekniğinde, yatay olarak açılmış bir enjeksiyon kuyusu ve konumu ayarlanabilen/değiştirilebilen prosesi başlatacak bir tutuşturucu gerekmektedir (Perkins, 2018). Bu yöntem ile gazlaştırma sırasında üretim ve enjeksiyon kuyuları arasında yönlü veya yatay sondajlar ile doğrudan bağlantı kurulur. Kömür damarının belirli bir bölümü gazlaştırıldıktan sonra, enjeksiyon noktası değiştirilir ve başka bir bölümün gazlaştırılması hedeflenir. Bu yöntem, ilk olarak ABD'de yer alan Centralia kömür gazlaştırma denemesinde geliştirilmiştir (Oliver vd., 1989) (CRIP. Başarılı denemelerden sonra; Avustralya'da gerçekleştirilen Chinchilla ve Bloodwood Creek sahalarındaki denemelerde ve Kanada'da gerçekleştirilen Swan Hills YKG deneyinde bu teknik kullanılmıştır (Perkins, 2018). P-AEN tekniği ise düşey yönde belirli aralıkta bulunan birbirine paralel enjeksiyon ve üretim kuyu çifti ile uygulanır. Yöntemin amacı, üretilen gazın direkt üretim kuyusundan üretilmesidir. D-AEN tekniğinde gaz oyuk boyunca ilerleyip oyuk sonundaki üretim kuyusundan üretilirken P-AEN tekniğinde enjeksiyon kuyusuna paralel olan üretim kuyusuyla gaz üretilebilmektedir (M. S. Blinderman vd., 2018)

1.2. Operasyonu Etkileyen Değişkenler

YKG performansı kömür rankı, damar kalınlığı, damar derinliği, enjeksiyon akışkanı, operasyon basıncı, nem içeriği, kül içeriği, uçucu madde ve su akışı gibi çok sayıda faktöre bağlıdır. Faktörlerin gazlaştırma üzerindeki etkisi bu bölümde incelenmiştir.

1.2.1. Kömürün Rankı

YKG verimi, kömürün rankına göre değişir. Genel olarak, daha yüksek ranklı kömürlere göre daha reaktif oldukları için daha düşük ranklı kömürler (özellikle alt bitümlü kömür) tercih edilmektedir. Kömürün reaktivitesi arttığında, daha fazla CH_4 üretilir ve sentez gazının ısıl değeri önemli ölçüde değişir (Bhutto vd., 2013) Alt bitümlü kömürler, sentez gazının ısıl değerinin daha yüksek olması ve linyit veya yüksek ranklı kömürlere göre daha fazla gaz ürettikleri için tercih edilmektedir (Li vd., 2007). Bu davranış Çizelge 2'de görülebilir. Kömürün gazlaşması sırasında inorganik içeriğinin bir kısmı külü oluşturur. Gazlaşma bölgesindeki kül miktarı operasyon verimini etkilemektedir. İnorganik madde içeriği yüksek olan kömürlerde, yüksek miktarda inorganik maddelerden kaynaklı korozif gazlar (H_2S, NO_x, SO_x) açığa çıkabilir. Bu yüzden, korozyona dirençli ekipmanlar seçilmelidir. Yüksek ranklı kömürler ise sıcaklık artışı ile birlikte genellikle şişme eğilimindedirler, bu tür kömürler için kuyular arasında yeterli geçirgenliğe sahip bağlantı kurmak zordur (Perkins, 2018).

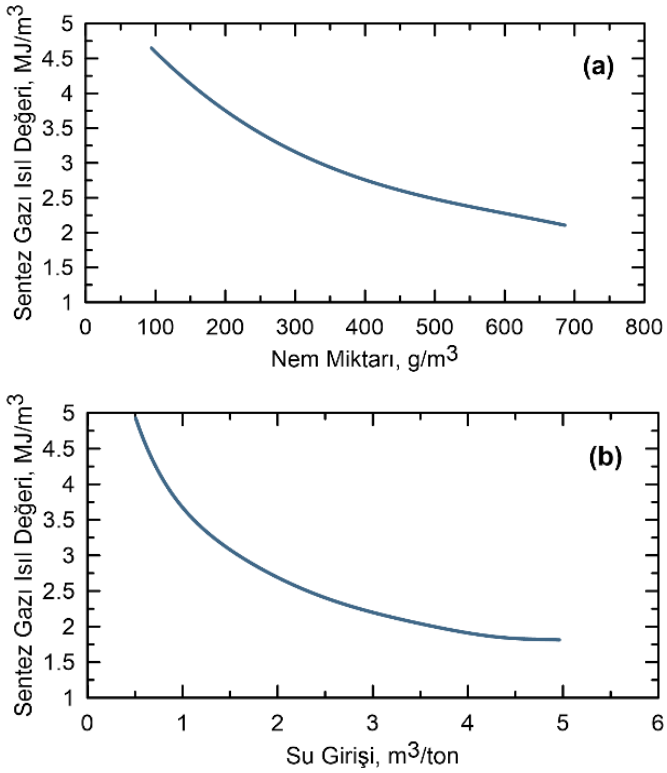
Çizelge 2. *Ranka göre ortalama sentez gazı içeriği ve ısıl değeri. Veri: (Li vd., 2007).*

Değişken	Birim	Linyit	AB*	Bitümlü
H_2	% mol	36-45	33-42	35-45
CO	% mol	20-30	25-35	25-35
CO_2	% mol	25-35	20-25	25-30
CH_4	% mol	1-5	4-10	2-8
N_2	% mol	1-3	2-3	1-3
SG** Isıl Değer	MJ/Nm^3	8,5-9,5	9,6-11	9,5-10
Üretim Oranı	m^3/kg	1,2-1,4	1,8-2,3	1,9-2,5

*Alt-bitümlü, **Sentez gazı

1.2.2. Kömürün Nem İçeriği

Kömürler doğal nem içerir ve bu nem YKG verimini etkiler. Kömürün içindeki doğal nem ve formasyondan gelen su, sentez gazının ısıl değerini etkiler. Antonova, nemin ve su girişinin gaz ısıl değerine etkisini deneysel çalışmalarla orta koymuştur (Antonova vd., 1967). Sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Artan nem miktarı ve su girişi ile sentez gazı ısıl değerinin ,değerlendirilen su girişlerinde (0,5-5 m^3 su/ton kömür), azaldığı görülmektedir.



Şekil 2. Kömürün nem miktarının (a) ve su girişinin (b) sentez gazı ısıl değeri üzerine etkisi. Veri: (Antonova vd., 1967)

1.2.3. Kömürün Kül İçeriği

Kül, kömür içerisindeki Si, Al, S, Fe vb. gibi elementlerin inorganik minerallerinin yanmaması veya gazlaşmaması sonucu oluşur. Kömürün kül içeriğinin fazla olması gazlaşma prosesinin verimini düşürür. İnorganik bileşenler dolayısıyla ortaya çıkan gazlar (H_2S, NH_3 vb.) kuyu ekipmanına zarar verecek şekilde korozif etki yaratmaktadır. Ayrıca dip külü, boşluktaki gaz akış verimini de düşürmektedir (Bhutto vd., 2013)

1.2.4. Kömürün Uçucu Madde İçeriği

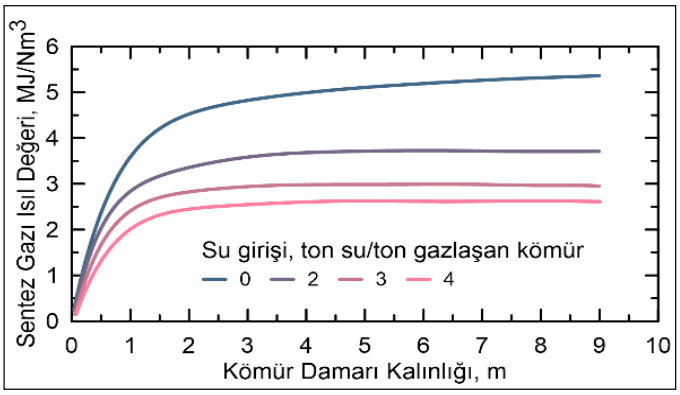
Kömürün uçucu madde içeriği genellikle kömürün yaşı ile birlikte azalır. Antrasit gibi yüksek ranklı kömürler, alt bitümlü kömür gibi düşük ranklı kömürlere göre daha az uçucu maddeye sahiptir. Uçucu maddeler tutuşmanın başlamasını kolaylaştırır. Bu nedenle, uçucu madde eksikliği nedeniyle sert kömürlerin tutuşması ve gazlaştırılması daha zor olabilmektedir (Perkins, 2018).

Yüksek oranda uçucu madde içeren kömürler, sadece kömür damarının tutuşmasını kolaylaştırmakla kalmaz, aynı zamanda üretilen gazın kalitesini de iyileştirir (Beath vd., 2004). Araştırmalar, gazlaştırma sürecinin ilk aşamasında, yüksek oranda uçucu madde içeren kömürlerin gazlaşması ile elde edilen sentez gazının H_2 içeriğinin ve ısıl değerinin daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Buna karşın sentez gazı üretim verimi düşmektedir (Liu vd., 2003).

1.2.5. Kömür Damarı Kalınlığı

Genelde daha kalın kömür damarları, maliyetleri düşürür ve üst-alt formasyonlara ısı kayıplarını azaltır. Dolayısıyla kalın kömür damarları YKG operasyonları için tercih edilebilir. Bhutto, 1 m'den fazla damar kalınlığına sahip sahaları YKG için uygun olarak sınıflarken, 0,5 m'den düşük damar kalınlığına sahip sahaları ise YKG işlemleri için uygun olmadığını belirtir (Bhutto vd., 2013)

Sentez gazının ısıl değeri de Şekil 3'te görülebileceği gibi daha ince kömür damarları için nispeten düşüktür (Gregg & Edgar, 1978). Kömürün kalınlığı azaldığında, su girişi ve CO_2 içeriği artarken; spesifik su girişlerinin fazla olmasından dolayı ısı kayıpları artar (Yang, 2008). Enjeksiyon hızını arttırmak ve O_2'ce zengin hava enjeksiyonu ince kömür damarlarında verimliliği artırmaktadır. (Bhutto vd., 2013; Yang, 2008)

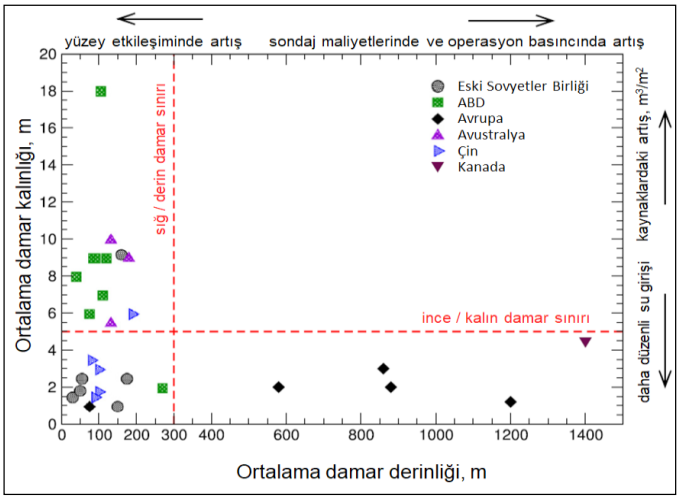


Şekil 3. Kömür damarının kalınlığının sentez gazı ısıl değeri üzerine etkisi. Veri : (Gregg & Edgar, 1978)

1.2.6. Kömür Damarı Derinliği

Çeşitli derinliklerde kömür damarlarında çok sayıda YKG operasyonu gerçekleştirilmiştir. Şekil 4, kömür damar kalınlıkları ve derinlikleri açısından bazı YKG uygulamalarını göstermektedir. Kömür damarının derinliği arttıkça sondaj maliyetleri de artar; sığ derinliklerde ise çökme, gaz kaçakları ve yeraltı suyu kirletme olasılığı artar.

Kömür damarlarının derinliğinin artması aynı zamanda hidrostatik basıncın da artması anlamına gelir. Basınç arttıkça CO_2 ve CH_4 içeriği artmakla beraber CO ve H_2 içeriği azalır (Perkins, 2018). YKG operasyonları sırasında enjeksiyon basıncı hidrostatik basınçtan daha düşük olmalıdır. Bunun sebebi su akışının boşluk içine doğru olmasının sağlanması dolayısıyla sentez gazının boşluk içinde hapsedilerek olası kirlenmenin önüne geçmektir. Ancak, enjeksiyon basıncı ve debisi arasında bir ilişki olduğundan, basınç gazlaştırma hızını da etkileyecektir. Kirlenmeyi önlemek için düşük derinliklerdeki enjeksiyon basıncının düşük olması gerektiği anlaşılmaktadır. Bu limit prosesin ekonomisini doğrudan etkilemektedir. Bu nedenlerden dolayı, Mallett kömür damarı derinliğinin 200 m'den fazla olması gerektiğini öne sürmüştür (Mallett, 2018).



***Şekil 4.** YKG uygulamalarının kömür damarı derinliğine ve kalınlığına göre özeti. Veri: (Perkins, 2018).*

1.2.7. Enjeksiyon Akışkanı

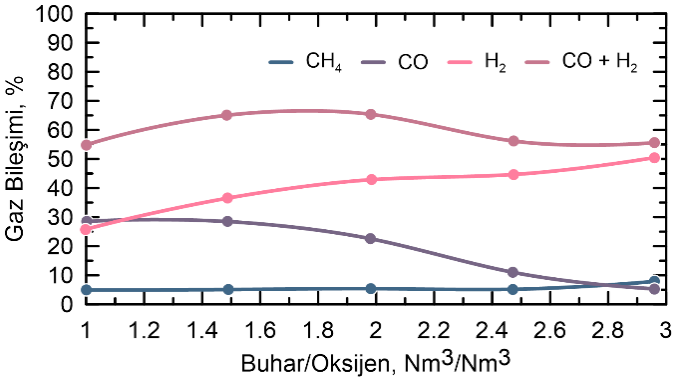
YKG operasyonunda farklı enjeksiyon gazları kullanılabilir. Bunlar hava, O_2'ce zengin hava ve buhar-O_2 olabilir. Sentez gazının miktarı ve bileşimi, enjekte edilen akışkana göre önemli ölçüde değişir. Hava %79 N_2 içerdiğinden, O_2'ce zengin havaya kıyasla, sentez gazının daha düşük bir ısıl değeri olacaktır. Gazlaştırma bölgesindeki duyumsanır ısının (sensible heat) önemli bir kısmı N_2'nin ısıtılmasıyla tüketilir. Genelde sentez gazının ısıl değeri, hava enjekte edildiğinde 3-6 MJ/Nm^3 arasında değişirken; O_2 veya buhar-O_2 karışımı enjekte edildiğinde bu değer artar (Perkins, 2018). Perkins, Chinchilla deneyine ait sentez gazı bileşiminin hava ve O_2 enjeksiyon durumları ile değişimini göstermiştir (Çizelge 3) (Perkins vd., 2016).

Çizelge 3. *Enjeksiyon akışkanının sentez gazı değişkenleri üzerine etkisi. Veri: (Perkins vd., 2016)*

Değişken	Birim	Hava	O_2
H_2	% mol	18-20	40-45
CO	% mol	8-10	5-10
CO_2	% mol	15-20	30-35
CH_4	% mol	5-10	10-13
N_2	% mol	40-45	0-3
SG* Isıl Değer	MJ/Nm^3	5-6	10-11
Oksijen Kullanım Oranı	MJ/kmol	950***	1200***
Basınç	bar	7	7

*Sentez gazı, **Enjeksiyon gazı, ***Ortalama

O_2-buhar enjeksiyonu, gazın ısıl değerini ve birim ton kömür bazında gaz üretimini arttırmaktadır (Bhutto vd., 2013) Farklı oranlarda buhar-O_2 enjeksiyonu denenmiştir. Örneğin, Rocky Mountain I'de buhar-O_2 oranı 2:1'dir. Bu orandaki artış, CO için dramatik bir düşüşe ve H_2 ile CO_2 için küçük bir artışa neden olmuştur (Bhutto vd., 2013) Gaz bileşimi ve buhar-O_2 oranı karşılaştırması Şekil 5'te gösterilmiştir. Rocky Mountain I denemesinin verileri, optimum buhar-O_2 oranını belirlemek için kullanılmış ve oranının 1,3:1 olduğu hesaplanmıştır (S. S. Lan, 1989).



Şekil 5. *Enjeksiyon akışkanı içerisindeki buhar-O_2 oranının sentez gazı bileşimi üzerine etkisi. Veri: (Bhutto vd., 2013)*

1.2.8. Enjeksiyon Debisi

Düşük enjeksiyon debisi kömürün daha kolay tutuşmasını sağlasa da, yüksek enjeksiyon debileri süreç için daha faydalı olabilir (Jiang vd., 2017). Deneysel çalışmalar, artan enjeksiyon debisinin gazlaştırma hızını artırdığını ve su girişini azalttığını göstermektedir (Yang, 2008). Su girişi daha az olacağından reaktörün sıcaklığı daha yüksek olacaktır. Bu nedenle elde edilen gazın ısıl değeri artacaktır ancak enjeksiyon debisi belli bir seviyeyi aştığında sentez gazındaki CO_2 içeriği artacağından ısıl değer düşük olacaktır (Edwani, 1985). Hava enjeksiyonunda genellikle sentez gazı, yüksek N_2 içerdiği için 3-5 MJ/Nm^3 arasında düşük bir ısıl değerdedir (Yang, 2008). Düşük enjeksiyon debilerinde, enjekte edilen gazın reaktörde kalma süresi uzundur. Sonuç olarak, reaktörü çevreleyen katmanlara doğru büyük bir ısı kaybı meydana gelir. Düşük enjeksiyon debileri, düşük reaktör sıcaklığına yol açar (Gunn, 1977)

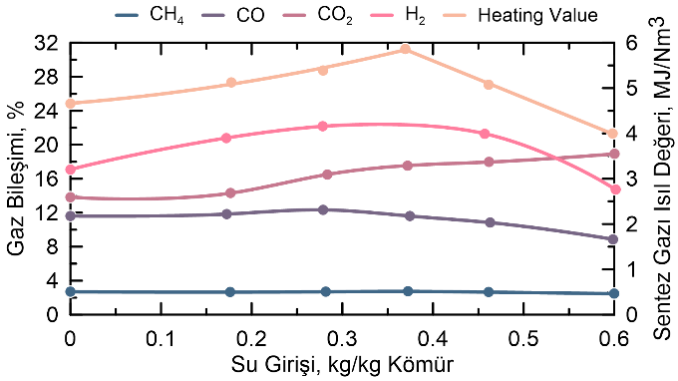
1.2.9. Operasyon Basıncı

Operasyon basıncı, reaksiyon kinetiğinin yanı sıra yeraltı suyu ve sıvı akışı gibi yeraltındaki dinamikleri de etkiler. Operasyon basıncı gaz kayıpları kontrol etmek için, hidrostatik basıncın altında olmalıdır. Basıncın döngüsel olarak değiştirilmesi daha iyi sonuçlar sağlamaktadır (Bhutto vd., 2013) Yang'a göre sabit basınç durumuna göre döngüsel basınç değişiklikleri ile sentez gazı ısıl değeri, ısıl verim ve gazlaştırma verimi artarken ısı kayıpları ise azalır (Yang, 2008).

1.2.10. Su Girişi

Üst ve alt formasyonlardan girecek suyun miktarı, çevreleyen ortamın geçirgenliği, hidrostatik basınç ve boşluktaki operasyon basıncı gibi farklı faktörlerden etkilenir. Su girişi oranını belirleyen ana faktör, kömürün gazlaşmasıyla oluşan boşluğu çevreleyen formasyon basıncı ve operasyon basıncı arasındaki farktır (David W Camp & White, 2015).

Gazlaştırma bölgesine su girişi, üretilen sentez gazının ısıl değerini düşürür. Gazlaştırma bölgesi içindeki ısı, suyun buharlaşması için tüketilecektir. Ancak uygun miktarda su girişi, H_2 içeriğini arttırabileceğinden sentez gazının ısıl değerini artırabilir (Şekil 6) (Yang, 2008).



Şekil 6. *Su girişinin gaz bileşimi ve sentez gazı ısıl değeri üzerindeki etkisi. Veri: (Yang, 2008)*

1.2.11. Jeolojik Koşullar

YKG operasyonu için kömür özellikleri ve operasyon değişkenlerinin etkisi olduğu gibi, sahanın jeolojik koşullarının da etkisi vardır. Sahada fayların olması kömür damarı boyunca süreksizliklere neden olabileceği gibi, çevreye zararlı gazların da üst formasyonlara taşınmasını kolaylaştırabilir. Gazlaştırma bölgesine (reaktöre) çevre formasyonlardan gelebilecek su miktarını kontrol etmek mümkün olmayabilir. Ayrıca reaktörün üst kısmındaki formasyonun sıcaklık direncinin düşük olması ısı kayıplarının artmasına, boşluğun dikey yönde büyümesine ve operasyon veriminin azalmasına sebep olmaktadır. Öncelikle reaktöre su girişinin kont-

rol edilebilmesi için, kömür damarını çevreleyen formasyonların geçirgenliklerinin düşük olması gerekmektedir. Bu formasyonların sıcaklığa karşı direncinin yüksek olması, ısındığında "dökülme" eğilimi göstermemesi gerekmektedir (David W Camp & White, 2015). Örneğin, Hoe Creek 2 çalışmasının yapıldığı kömür damarının üstündeki formasyon kiltaşı olduğundan, çalışma sırasında üst formasyon ısıyla birlikte parçalanarak boşluğa dökülmüştür. Bundan dolayı operasyon verimi düşmüştür (D. W. Camp, 2017).

2. Önemli YKG Çalışmaları

YKG tekniğinin geliştirilmeye başlandığı 20. yüzyıl başından günümüze pek çok ülkede gerçek saha ölçeğinde denemeler yapılmıştır. Bu denemelerin büyük bir kısmı pilot olarak tasarlanmış ve uygulanmıştır. Eski Sovyetler Birliği ilk deneysel ve ticari denemeleri gerçekleştiren ülkedir. Özbekistan'da yer alan ve elli yılı aşkın süredir işletilen Angren YKG tesisi de ilk olarak Eski Sovyetler Birliği zamanında başlamıştır (Saptikov, 2018).

Eski Sovyetler Birliği'ni ABD'de yürütülen çalışmalar takip etmiştir. Bu çalışmalar teknolojik gelişmeler ile birlikte düşen doğal gaz fiyatlarının etkisiyle sekteye uğramıştır. Doğal gazı üretmek ve işlemek görece daha kolay ve ucuzdur. 20. yüzyılın sonlarına doğru gelindiğinde, kömürden temiz yakıt eldesi konularında artan eğilimle beraber Avrupa'da Belçika, İspanya ve Polonya'da; Avustralya'da ise Queensland eyaleti sınırlarında yer alan Chinchilla ve Bloodwood Creek kömür damarlarında denemeler yapılmıştır. Her ülke kendi kömür damarlarının gazlaştırılabilirliği üzerinde çalışmıştır. Örneğin, Eski Sovyetler Birliği'nde linyit rezervlerinin fazlalığı sebebiyle daha çok linyit damarları üzerinde YKG çalışmaları yapılmıştır. ABD'deyse alt-bitümlü ve bitümlü kömürler üzerinde araştırmalar yapılmıştır.

Bazılarının literatürde önemli yere sahip olduğu, dünya çapında gerçekleştirilmiş YKG çalışmalarının özeti Çizelge 4'te gösterilmiştir. Avrupa'da Thulin, Avustralya'da Chinchilla ve Bloodwood Creek, ABD'de Hanna serileri ve Rocky Mountain, Eski Sovyetler Birliği'nde Podmoskovnoya, Shatskaya ve Özbekistan'da devam eden Angrenskaya YKG denemeleri bu çalışmada özetlenmiştir.

Çizelge 4. *Dünya genelinde gerçek saha ölçeğinde gerçekleştirilen YKG denemeleri.*

Proje	Yer	Yıl	Rank	Derinlik (m)	Kalınlık (m)	Enjeksiyon Akışkanı	Kaynak
Angrenskaya	Özbekistan	1952	Linyit	150	9,2	Hava	(Dolores Olness, 1982)
Podmoskovnaya	ES	1941	Linyit	48	3	Hava	(Crombrugghe, 1959)
Lisichansk	ES	1948	Bitümlü	150-350	1	O_2-Hava	(Dolores Olness, 1978)
Shatskaya	ES	1955	Linyit	40	1,9	Hava	(Dolores Olness, 1981b)
Abinskaya	ES	1955	Bitümlü	100	3	Hava	(Gregg vd., 1976)
Hanna I	ABD	1973	Bitümlü	114	9	Hava	(D. W. Camp, 2017)
Hanna II	ABD	1975	Bitümlü	84	9	Hava	(D. W. Camp, 2017)
Hanna III	ABD	1977	Bitümlü	50	9	Hava	(D. W. Camp, 2017)
Hanna IV(A-B)	ABD	1978	Bitümlü	98	9	Hava	(D. W. Camp, 2017)
Pricetown	ABD	1979	Bitümlü	270	2	Hava	(D. W. Camp, 2017)
Hoe Creek I	ABD	1976	AB	40	3,4-7,6	Hava	(D. W. Camp, 2017)
Hoe Creek II	ABD	1977	AB	38	3,5-7,6	Hava-O_2-H_2O	(D. W. Camp, 2017)
Hoe Creek III	ABD	1979	AB	54	3,6-7,6	Hava-O_2-H_2O	(D. W. Camp, 2017)
Rawlins I	ABD	1979	AB	113	11,4	O_2-H_2O	(D. W. Camp, 2017)
Rawlins II	ABD	1981	AB	155	11,4	O_2-H_2O	(D. W. Camp, 2017)
Centralia	ABD	1982	AB	16	11	O_2-H_2O	(D. W. Camp, 2017)
Rocky Mountain	ABD	1987	Bitümlü	112	9	O_2-H_2O	(D. W. Camp, 2017)
Swan Hills	Kanada	2011	Bitümlü	1400	4,5	O_2-H_2O	(Perkins, 2018)
Newman Spinney	BK	1949	Bitümlü	75	1	Hava	(Sarhosis vd., 2018)
Thulin	Belçika	1976	SA	860	6,9	O_2-Hava-H_2O	(Chandelle vd., 1989)
El Tremedal	İspanya	1997	AB	560	2	O_2-Hava	(Sarhosis vd., 2018)
Barbara Madeni	Polonya	2010	Antrasit	30	1,5	O_2-Hava	(Wiatowski vd., 2015)
Wieczorek	Polonya	2014	AB	465	5,5	O_2/CO_2-Hava	(Mocek vd., 2016)
Chinchilla	Avustralya	1999	AB	130	10	O_2-Hava	(Perkins vd., 2016)
Bloodwood Creek	Avustralya	2008	AB	200	9	Hava-O_2-H_2O	(Walker, 2018)
Xinhe	Çin	1994	Bitümlü	80	3,5	Hava-H_2O	(Li vd., 2007)
Liuzhuang	Çin	1996	YU	100	3	Hava-H_2O	(Li vd., 2007)
Xinwen	Çin	2000	YU	100	1,8	Hava-H_2O	(Li vd., 2007)
Feichang	Çin	2001	Bitümlü	90	1,5	Hava	(Li vd., 2007)
Xiyang	Çin	2001	Antrasit	190	6	Hava-H_2O	(Li vd., 2007)

BK: Birleşik Krallık, ES: Eski Sovyetler, AB: Alt-Bitümlü, SA: Semi Antrasit, YU: Yüksek Uçuculu

2.1. Thulin (Belçika-Almanya)

Thulin YKG projesi ilk olarak 1976 yılında ortaya atılmış ve Avrupa Komisyonu (European Commision), Batı Almanya ve Belçika tarafından desteklenmiştir. Bu proje ilk derin YKG denemesi olup, 800 metrede bulunan semi antrasit kömür damarının gazlaştırılması hedeflenmiştir (Chandelle vd., 1989; Sarhosis vd., 2018). Gazlaştırılması hedeflenen kömür damarı Thulin civarlarında bulunan Leopold-Charles semi antrasit kömür damarının bir parçasıdır. Bu damar yaklaşık olarak 860 metre derinlikte 6,9 m kalınlığa sahiptir. Damarda bulunan kömür %0,83 nem, 9,25 kül, 12,20 uçucu madde ve 77,72 sabit karbon içeriğine sahiptir. Kömürün üst ısıl değeri 32,1 GJ/ton'dur (Chandelle vd., 1989).

Kömür damarının doğal geçirgenliği düşük olduğundan, geri yanma tekniği uygulanarak enjeksiyon ve üretim kuyuları arasında bağlantı kurulması amaçlanmıştır. Kömür damarının yüksek litostatik basınca sahip olması yüzünden bu teknikle bağlantı kurulamamıştır. Daha sonrasında, düşük çaplı yatay sondaj uygulaması ile kuyular arasında bağlantı sağlanmıştır (Chandelle vd., 1989; Sarhosis vd., 201).

Enjeksiyon akışkanı olarak ilk başta O_2'ce zengin hava ve su karışımı (%30 O_2) denenmiştir, daha sonrasında O_2-H_2O karışımı (%50-60 O_2) kullanılmıştır. O_2'ce zengin H_2O, 130 Nm^3/s debi ile enjekte edildiğinde, sentez gazı ısıl değeri 8,5 MJ/Nm^3; 360 Nm^3/s debi ile enjekte edildiğinde ise 10,6 MJ/Nm^3 seviyesine ulaşmıştır. Bunun sebebi, yüksek debi ile yapılan enjeksiyonda üretilen hidrojen seviyesinin 2,5 katında gerçekleşmesidir (Chandelle vd., 1989).

2.2. Chinchilla (Avustralya)

Avustralya kömür zengini ülkelerden birisidir ve elektrik enerjisi ihtiyacının %60'ından fazlasını kömür kullanarak karşılamaktadır (EIA, 2017). Bugüne kadar, temiz yollarla enerji üretimi için YKG yöntemi gibi çeşitli yöntemler gerçek saha ölçeğinde denenmiştir. Chinchilla kömür sahası YKG pilot denemesi için uygun bulunmuş ve çeşitli deneyler bu sahada yürütülmüştür. Chinchilla sahasındaki, MacAlister alt-bitümlü kömür damarı 130 m derinlikte ve 10 m kalınlıktadır (Walker, 2018). Kömür; % 9,3 nem, 32,7 kül, 31,4 uçucu madde ve 26,7 sabit karbon içeriğine sahip, alt bitümlü bir kömürdür. Kömürün alt ısıl değeri 18,7 GJ/ton'dur (Perkins vd., 2016).

Operasyona başlamadan önce, elektriksel güç potansiyeli 67 MWe olacak bir entegre gazlaştırma kombine çevrimi santrali kurulması planlanmıştır (Walker, 2018). İlk aşama 1999 yılı sonunda başlamış ve 2002 yılına kadar devam etmiştir. Chinchilla pilot saha denemesi, eski Sovyetler Birliğinden bu yana yürütülmüş en büyük ve uzun süreli çalışmadır (Michael S. Blinderman & Anderson, 2004). İlk operasyona başlanan 1999 yılından 2013 yılına kadar deney çeşitli aşamalarla devam ettirilmiştir. Bu aşamalar sırasında geliştirme yöntemleri ve farklı enjeksiyon akışkanı kompozisyonlarının operasyonun verimi üzerine etkileri değerlendirilmiştir (Perkins vd., 2016).

Sürdürülebilir bir şekilde 30 aylık zaman diliminde sentez gazı üretimi sağlanmıştır (Michael S. Blinderman & Anderson, 2004). İlk aşamada, enjeksiyon akışkanı olarak hava kullanılmış ve ortalama sentez gazı ısıl değeri 5-6 MJ/Nm^3 olarak gerçekleşmiştir. İlk üç aşamada BDK yöntemi ile sonraki iki aşamada AEN yöntemi ile üretim yapılmıştır. Enjeksiyon akışkanı olarak; hava, O_2'ce zengin hava ve saf O_2 kullanılmıştır. Sadece hava kullanıldığında sentez gazı ısıl değeri 5-6, O_2 ve O_2'ce zengin hava kullanıldığındaysa 10-11 MJ/Nm^3 mertebelerinde gerçekleşmiştir (Perkins vd., 2016).

İlk iki aşamadaki yapılan gazlaştırmalar elektriksel güç üretimi amacıyla yapılmıştır, fakat üçüncü aşamadaki gazlaştırma işlemi gazdan sıvı hidrokarbon eldesi (gas to liquid – GTL) hedefiyle gerçekleştirilmiştir. Bu hedef doğrultusunda bir tesis kurulmuştur ve bu tesis dünyanın ilk YKG temelli sentetik yakıt üretim tesisidir (Perkins vd., 2016).

Chinchilla'da toplam beş gazlaştırma operasyonu yapılmıştır. İkinci ve beşinci gazlaştırma operasyonları sırasında operasyon basıncı hidrostatik basıncın üzerine çıkmıştır, bu nedenle yüzeyde ve gözlem kuyularında sentez gazına rastlanmıştır. Aynı zamanda üçüncü gazlaştırma operasyonu için delinen kuyuların sondajı sırasında üst yeraltı bölgelerinde sentez gazı buluntuları saptanmıştır. Son olarak dördüncü gazlaştırma operasyonunda yüzeyde sentez gazı emareleri görülmüştür (Walker, 2018). Chinchilla'da yürütülen operasyonlar YKG'nin sürdürülebilir bir şekilde yürütülebileceğine dair önemli pilot testlerdendir. Chinchilla'daki operasyonlar yaklaşık on beş yıl boyunca devam etmiştir. 2016 yılına gelindiğinde Queensland eyaleti federal hükümeti yeraltı kirliliğinin önlenmesi ve çevre korunumu amacıyla operasyonların durdurulması kararını almıştır (The Queensland Government, 2016).

2.3. Bloodwood Creek

Bloodwood Creek YKG pilot testi Chinchilla sahasına yakın bir konumda MacAlister kömür damarı hedeflenerek uygulanmıştır (Perkins, 2018). Kömür damarının özellikleri ve karakteristiği, Chinchilla'daki ile benzerdir fakat derinlik 200 m civarındadır. İlk gazlaştırma denemesi 2008 yılında yapılmıştır. Hava ve O_2-su buharı karışımları enjeksiyon akışkanı olarak uygulanmıştır. Bu denemeler sırasında AEN tekniği ile operasyon yürütülmüştür. Ortalama enerji üretim kapasitesi 325 GJ/gün olarak gerçekleşerek 3,76 MW'lık bir güç elde edilmiştir. Enjeksiyon akışkanı olarak hava kullanıldığında, Chinchilla'ya benzer bir şekilde; 5,7 MJ/Nm^3 ve O_2/H_2O kullanıldığındaysa 10,9 MJ/Nm^3 ısıl değere sahip sentez gazı üretimi gerçekleşmiştir (Walker, 2018).

Bloodwood Creek'te yer alan kömür damarı, geçirimsiz silttaşı ve killi kum taşı ile çevrelenmiştir ve hidrostatik basınç 1550 kPa civarındadır (Mallett, 2018). Bu yüzden gaz kaçaklarını önlemek için operasyon basıncı 1220 kPa civarında kısıtlanmıştır. Buna rağmen gazlaştırma aşaması sırasında oluşan boşluklu yapıya yeraltı suyunun girişi sonucu, gazlaştırılan bölgenin yakınlarında sentez gazı örneklerine rastlanmıştır. Bu sentez gazının, su giriş debisinin artışına bağlı olarak azalan hidrostatik basınç dolayısıyla kaçtığı düşünülmektedir (Mallett, 2018). Bunun sonucunda operasyon basıncı düşürülmüştür. Operasyon basıncı düşürülünce hidrostatik basınç tekrar operasyon basıncının üzerine çıkmış ve kirli yeraltı suyu boşluklu yapıya girmiştir. Daha sonrasında bu kirlenmiş su, kuyu vasıtasıyla üretilmiş ve temizleme gerçekleştirilmiştir.

2.4. Hanna Serileri (ABD)

Hanna serisi, YKG'nin ABD'deki ilk büyük ölçekli girişimidir. Proje birçok pilot test çalışmasını içermektedir. Bu çalışmaların tümü Hanna, Wyoming'de ABD Maden Dairesi, Laramie Enerji Araştırma Merkezi (LERC) (Laramie Enerji Teknoloji Merkezi (LETC) olarak yeniden adlandırıldı) tarafından yürütülmüştür. Hanna tesisinde 1973'ten 1979'a kadar toplam dokuz pilot test gerçekleştirilmiştir. Teknik ve operasyon güvenliğindeki aksaklıklar sebebiyle proje sonlandırılmıştır. Hanna serisiyle birlikte Rocky Mountain projesi de bu sahada uygulanmıştır (D. W. Camp, 2017).

Hanna sahasında bulunan kömür damarı, yüksek uçuculuğa sahip bitümlü bir kömürdür ve düşük eğim açısına (<7°) sahiptir.

Sahanın, düşük eğim açısına, yüksek kaliteli bitümlü kömüre ve yaklaşık 9 m damar kalınlığına sahip olması sebebiyle YKG operasyonu için uygun olduğu düşünülmüştür. Hem Hanna serisi hem de Rocky Mountain serisinde yer alan kömür damarının kısmi tahlili benzerdir. Kısmi analiz sonucunda kömürün 20.000 kJ/kg ısıl değere, % 0,7 kükürt, % 8,8 nem, % 27,3 kül, % 32,0 uçucu madde ve % 31,9 sabit karbon içeriğine sahip olduğu anlaşılmıştır (D. W. Camp, 2017).

Hanna serisinde gerçekleştirilen YKG çalışmaları Hanna I, Hanna II, Hanna III ve Hanna IV olmak üzere dört ana projeye ayrılmıştır. Hanna I projesinde kuyular arası bağlantı geri yanma ile sağlanmıştır. Hava enjekte edilerek gerçekleştirilen YKG ile 4,7 MJ/Nm^3 ısıl değere sahip sentez gazı üretilmiştir. Hanna II projesi Hanna I'e çoğu açıdan benzemektedir, temel fark operasyonel değişkenlerdir. İki fazdan oluşan Hanna II projesinde her iki faz için de kuyular arası bağlantı geri yanma ile sağlanmıştır. Hanna I'e göre kuyular arası mesafe kısaltılmış ve daha verimli gazlaştırma sağlanması amaçlanmıştır. Hava enjekte edilerek gazlaştırma gerçekleştirilmiş ve üretilen sentez gazının ısıl değeri birinci ve ikinci faz için sırasıyla 5,4 MJ/Nm^3 ve 6,52 MJ/Nm^3'tür. Hanna III, temel olarak YKG işleminin yeraltı suları üzerindeki etkisini ve su akışının YKG işlemini nasıl etkilediğini gözlemlemeyi amaçlamıştır. Kuyuların birbirine bağlanması geri yanma ile sağlanmış ve hava enjekte edilerek gazlaştırma gerçekleştirilmiştir. Üretilen sentez gazının ortalama ısıl değeri 5,14 MJ/Nm^3'tür. Hanna IV, kuyular arası mesafe dışında önceki Hanna projelerine benzemektedir. Kuyu aralığı yaklaşık 30 metre olmakla önceki Hanna projelerinden daha fazladır. Kuyular arası bağlantı geri yanma ve hidrolik çatlatma ile sağlanmıştır. Operasyon bölgesindeki faylanma nedeniyle ek operasyonel problemlerle karşılaşılmış; bu nedenle, Hanna IV iki faza ayrılmıştır. Bunlar Faz A ve Faz B'dir (Faz A'da operasyonel sorunlar yaşanmıştır). Faz A ve Faz B'de gerçekleştirilen YKG işlemi sonucunda sırasıyla 3,91 MJ/Nm^3 ve 5,02 MJ/Nm^3 ısıl değere sahip sentez gazı üretilmiştir (Bartke, T. C. Fischer, D. D. King, S. B. Boyd, R. M. Humphrey, 1985; D. W. Camp, 2017).

2.5. Rocky Mountain (ABD)

Rocky Mountain I projesi 1986-1988 yılları arasında Hanna tesisinin güneydoğusunda yürütülmüştür. Proje temel olarak ABD Enerji Bakanlığı ve endüstri tarafından finanse edilmiştir. Rocky Mountain I'in ABD'de YKG'nin en başarılı, en büyük ve son pilot çalışması olduğu düşünülmektedir. Proje esas olarak yeraltı suyu kirlenmesini yönetmeyi ve tanımlamayı amaçlamıştır. Test sahasındaki kömür, Hanna sahasındaki kömür ile benzer özelliklere sahip bitümlü kömürdür. Rocky Mountain I projesi, AEN ve ELW (genişletilmiş bağlantılı kuyu) olmak üzere iki modül içerir. Bu modüllerin çalışma derinliği AEN için 108 m ve ELW için 112 m'dir (D. W. Camp, 2017). AEN modülünde, YKG işlemi için yönlü olarak açılan enjeksiyon kuyusu ve dikey olarak açılan üretim kuyuları kullanılmıştır. Buhar-O_2 karışımı enjeksiyonu ile gazlaştırma sağlanmış ve 11,3 MJ/Nm^3 ısıl değerde sentez gazı üretilmiştir. ELW modülünde ise enjeksiyon kuyuları dikey, üretim kuyusu ise yataydır. Buhar-O_2 enjekte edilerek gerçekleştirilen gazlaştırma sonucunda ortalama ısıl değeri 10,4 MJ/Nm^3 olan sentez gazı üretilmiştir (Perkins vd., 2016).

Saha terk edildikten sonra yeraltı suyu kirlenmesini önlemek için "Temiz Oyuk" (Clean Cavern) yöntemi geliştirilmiştir. Enjeksiyon basıncı çevre hidrostatik basıncın altında tutularak, oyuktan çevre formasyonlara gaz akışının engellenmesi ve gazlaştırma sonrasında oyuğun buharla yıkanarak soğutulması amaçlanmıştır. Genel olarak başarılı olunmasının yanında hem AEN hem de ELW modüllerinin kısa mesafeli geri yanma süresi boyunca enjeksiyon basınçları, çevrel formasyonların basıncından 4-7 bar daha yüksek kalmıştır. Bu dönemde gözlem kuyularından yeraltı sularında kirlenme tespit edilmiş ve hızlı önlem alınmıştır (D. W. Camp, 2017).

2.6. Eski Sovyetler Birliği

Eski Sovyetler Birliği, YKG çalışmalarına başlayan ilk ülkedir. Eski Sovyetler Birliği, 1930'lardan itibaren yoğun bir YKG araştırma ve geliştirme programı başlatmıştır (Shafirovich & Varma, 2009) YKG faaliyeti, başta Angren, Shatskaya, Yuzhno-Abinsk, Lisichansk ve Podmoskovia olmak üzere birçok yerde başarıyla gerçekleştirilmiştir (Burton vd., 2006). 1960'ların başında, YKG en yüksek seviyesine ulaşmıştır, ancak bu dönemde Eski Sovyetler Birliği'nde, büyük petrol ve gaz rezervleri keşfedilmiştir ve araştırma programlarının odağı, düşük ısıl değere sahip sentez gazı yerine, daha yüksek ısıl değere sahip doğal gaza kaymıştır (Klimenko, 2009). Sovyet deneyimi, YKG tarihi boyunca ticari ölçekte gerçekleştirilmiş ilk ve en uzun süren uygulamaya sahip olması nedeniyle önemlidir. Bu erken çabalar belgelenmiştir; ancak kullanılan terminolojinin farklı olması, mevcut tüm belgelerin tercüme edilmeyişi ve verilerin çelişkili olması nedeniyle doğru bir özet çıkarmak güçtür. Bu belgeler, Gregg ve Edgar (Gregg & Edgar, 1978) tarafından özetlenmiştir.

2.6.1. Podmoskovnaya

1940'ta Podmoskovnaya sahasının gazlaştırılması için çalışmalar başlatılmış ve 1941'de ilk sentez gazı üretimi gerçekleşmiştir. Podmoskovnaya sahası, Moskova'nın 193 kilometre güneyinde yer alan Tula'nın 3 km güneyinde, Podmoskovnaya kömür havzasında yer almaktadır. Uygulama öncesi 5 yıl araştırma ve geliştirme yapılmıştır. Bu süre zarfında üretilen gaz miktarı 153 milyon m^3 ve gazın ısıl değeri yaklaşık 3,35 MJ/Nm^3'tür (Dolores Olness, 1981a). 1963 yılına kadar Podmoskovnaya üretim tesisi, bulunduğu bölgenin enerji ihtiyacını karşılayan küçük bir tesis olarak çalışmıştır. Gazlaştırma operasyonu, Nova Basovsk ve Gosteev olmak üzere iki ana kömür damarında gerçekleştirilmiştir. Nova Basovsk damarı ortalama 48 m derinliğe ve 2,7 m kalınlığa sahiptir (Crombrugghe, 1959). Gosteev damarının derinliği Nova Basovsk ile aynıdır ve ortalama kalınlığı 3-4 metre arasındadır (Crombrugghe, 1959). Gosteev damarında kül içeriği yüzde 35-43, Nova Basovsk damarında kül içeriği yüzde 25-35 arasında değişmektedir. Linyitin ortalama ısıl değeri yaklaşık 11,39 MJ/kg'dır (Dolores Olness, 1981a).

2.6.2. Angrenskaya

Angrenskaya, Taşkent'in 120 km güneydoğusunda yer almaktadır. Bir kısmı YKG için tasarlanmış istasyonun kurulu gücü 400 MW'dır. Gazlaştırma operasyonu 1952'de başlatılmıştır ve bir araştırma denemesi olarak değil, ticari bir işletme olarak kurulmuştur. 1961'de endüstriyel operasyon başlatılmıştır (Matveev, 1957). Bu tesis, yaklaşık 3,77 MJ/Nm^3 ile 4,19 MJ/Nm^3 arasında bir ısıl değerde, yılda bir milyar m^3 gaz sağlayacak şekilde tasarlanmıştır. Ancak bu ısıl değere hiçbir zaman ulaşılamamıştır. Ayrıca ortalama gazlaştırma oranı 2,67 m^3/kg'dır. Kömür damarı yaklaşık 150 m derinliğe sahip ve kalınlığı ortalama 9,2 m'dir (Dolores Olness, 1982).

2.6.3. Shatskaya

Shatskaya, Moskova'nın 193 kilometre güneyinde yer almaktadır. Deneysel çalışmalar 1955 yılında Moskova Havzası'ndaki Shat-

skaya kömür madeninde başlamıştır. Yaklaşık 4 yıl sonra, iki adet 12 MW jeneratör ile işletmeye başlamıştır. 17 yıl ticari faaliyet gösteren işletme, Eski Sovyetler Birliği'nin YKG denemelerinin arasında en etkililerindendir. Hedeflenen sentez gazı üretiminin %70'i gerçekleştirilmiştir. Kömür damarının ortalama derinliği 40 m, kalınlığı 1,9 m'dir. Shatskaya sahasındaki kömür, %27 kül oranına, %38 uçucu madde oranına sahip linyittir (Dolores Olness, 1981b).

3. Çevresel Etkileri Azaltma Yöntemleri

Madenciliğe elverişli olmayan kömür kaynaklarının kullanılabilmesi açısından YKG alternatif bir yöntemdir. Bu nedenle enerji üretim çeşitliliği açısından önemli bir potansiyele sahiptir. YKG, bu önemli potansiyelin yanı sıra bazı sorunları da beraberinde getirmektedir. YKG›nin neden olduğu bu çevresel sorunlar; çökmelere bağlı yüzeydeki deformasyonlar, toprak ve yeraltı suyunun kirlenmesi olarak özetlenebilir. YKG sırasında ortaya çıkan kimyasallar doğru şekilde kontrol altına alınmazsa, sızıntı yoluyla yeraltı suyunu veya toprağı kirletebilir. YKG işleminde üretilen BTEX (Benzen, Toluen, Etilen, Ksilen) bileşikleri, fenoller ve aromatikler yeraltındaki "reaktörden" çevredeki katmanlara yayılarak yeraltı suyu kirlenmesine neden olabilir (David W Camp & White, 2015). YKG'nin çevresel sorunlarına somut örneklerinden biri, Rocky Mountain sahasındaki pilot çalışmadır. Bu YKG projesi sonucunda yeraltı sularının önemli ölçüde bor, amonyak ve fenollerle kirlendiği tespit edilmiştir (Monk vd., 2016)

3.1. Yeraltı Suyu

YKG, kömürden enerji ve hammadde üretmek için nispeten çevre dostu bir yöntemdir. Bununla birlikte, YKG sırasında oluşan boşlukta organik ve inorganik kirleticiler birikir. Bu kirleticiler zamanla çevredeki katmanlara yayılabilir, yeraltı sularına nüfuz edebilir ve yeraltı suyunu kirletebilirler. İnorganik kirleticilerin ana kaynağı küldür. Reaktörü çevreleyen tabakanın geçirgenliği ve jeolojik özellikleri ile bölgenin hidrojeolojisi, sıvı fazdaki kirleticilerin çevreye taşınmasını etkileyen faktörlerdir (Liu vd., 2007). YKG operasyonu uygulanacak saha seçimi sırasında kirlenmelerin önüne geçmek için bu faktörler dikkate alınmalıdır.

Saha deneyimleri, operasyon basıncı hidrostatik basıncın altında tutulduğunda yeraltı suyu kirliliğinin yönetilebilir olduğunu göstermektedir. Basınç farkı nedeniyle formasyondaki yeraltı suyu operasyon sırasında oluşan boşluğa akar. Böylece, kirleticilerin çevreye yayılması önemli ölçüde azaltılabilir. Derinlerdeki yeraltı suyu genellikle tuzludur ve tatlı su olarak kullanılmaya uygun değildir (Burton vd., 2006). Yeraltı suyunun kirlenmesini önlemek ve azaltmak için bir dizi öneri Camp ve White tarafından sunulmuştur (David W Camp & White, 2015). Buna göre yer seçimi YKG için oldukça önemlidir. Yeraltı suyunun kirlenmesini önlemek için seçilen kömür damarının tatlı su akiferlerinden uzak olması gerekir. Düşük eğim açısı, sentez gazının geçirgen kömür damarından bir yol ile yüzeye hareket etmesini güçleştirir. Reaktörde oluşan kirleticilerin çevreye yayılmasını önlemek için yeraltındaki reaktörün derinde olması, kömür damarını çevreleyen katmanın geçirgenliğinin düşük olması, fay yoğunluğunun düşük olması ve kuyunun sızıntıya izin vermeyecek şekilde tamamlanması gerekmektedir (D. W. Camp, 2017). YKG sırasında veya sonrasında, boşlukta veya formasyon çevresindeki kirlemiş suyun yüzeye pompalandıktan sonra arıtılması veya bertaraf edilmesi, yeraltı suyu kirlenmesini azaltmak için başka bir etkili yöntemdir. Böylece yüksek hareket kabiliyetine sahip kirleticiler reaktörden ve çevresinden uzaklaştırılır ve yeraltı sularına karışmaları engellenir (Liu vd., 2007).

3.2. Çökme Sorunu

Yeraltı gazlaştırma sürecinde kömür yandıkça boşluk oluşacaktır. Boşluk büyüdükçe çökme riski artacaktır. Kömür damarının kalınlığı ve derinliği, formasyonun jeomekanik ve jeolojik özellikleri çökmeyi etkileyen faktörlerdir (Liu vd., 2007). Bununla birlikte, oluşan boşluğun neden olduğu çökmenin en fazla 0,5 metre olduğu tahmin edilmektedir (Beath vd., 2004). Dolayısıyla bu çökme, çevreyi ve doğal yaşamı tehdit etmenin uzağındadır. Ek olarak, geleneksel kömür madenciliğinin aksine, YKG işleminde sadece sentez gazı üretilir; kül, ağır metal tuzları ve diğer maddeler yeraltında kalır. Böylece, bu maddeler boşlukta bir hacim kapladıkları için çökmeyi azaltmaya yardımcı olmaktadır (Fei, 2016). Olası tehlikeleri önlemek için gazlaştırılacak kömür damarını yerleşim yerlerinden ve yollardan uzakta seçmek önemlidir.

4. Türkiye Üzerine Değerlendirmeler

Dünya linyit rezervlerinin yaklaşık 19,32 milyar tonluk pay ile %8,7'si ülkemizde bulunmaktadır. Düşük dereceli alt-bitümlü ve linyit rezervlerinin toplamının ise %3,6'sı Türkiye'dedir (MTA, 2020; TKİ, 2020). Aynı zamanda ülkemizde 1,6 milyar tonluk bitümlü kömür rezervi de bulunmaktadır (MTA, 2020). TEİAŞ verilerine göre 2019 yılı sonu itibariyle, elektrik üretiminin yaklaşık %35'i kömür kaynaklı gerçekleşmiştir ve toplam kurulu elektrik gücümüz içerisinde 2019 itibariyle kömürün payı %21,4'tür. Tüm bunların yanında ithal kömür, elektrik üretimindeki %19'luk pay ile yerli linyit, taş kömürü ve asfaltit kaynaklarının payını geride bırakmıştır (TEİAŞ, 2020).

Türkiye'de son yıllarda yüzey kömür gazlaştırması alanında pilot ölçekte çeşitli projeler yapılmıştır. Bunlar TKİ ve TÜBİTAK işbirliği ile yapılmışTunçbilek Kömür Gazlaştırma Tesisi - Metanol ve/veya Elektrik Üretimi (Kojenerasyon) Projesi ve Biyokütle ve Kömür Karışımlarından Sıvı Yakıt ve Vaks Üretimi Projesidir (TRİJEN). Tunçbilekte yapılan projede sürüklemeli ve akışkan yataklı iki tesiste Tunçbilek Linyiti gazlaştırılmıştır. Üretilen sentez gazından metanol ve elektrik üretimi amaçlanmıştır. TRİJEN projesinde ise akışkan yataklı tesise % 75 linyit ve % 25 biyokütle karışımı gazlaştırılarak sıvı yakıt üretilmek amaçlanmıştır (Aktan, 2021).

Yeraltı kömür gazlaştırması açısından Türkiye'nin durumu değerlendirildiğinde, gerekli linyit rezervimizin olduğu fakat araştırmaların laboratuvar düzeyinde kaldığı, pilot ölçekte bir çalışma olmadığı görülmektedir. Ülkemiz linyitlerinde yapılan çalışmalar, yüksek uçuculuğa sahip linyitlerin gazlaştırma potansiyelinin yüksek olduğunu göstermiştir (Dinçer, 2018). Şimdiye kadar Malkara Pirinççeşme linyiti üzerine deneysel çalışma yapılmıştır (Gur vd., 2017). Çalışmada, laboratuvar ortamında blok olarak gazlaştırma yapılmıştır. Kavite geometrisi incelenmesinin yanında farklı akışkan enjeksyonlarının gazlaştırma üzerine etkisi de incelenmiştir. Bu çalışmada Malkara sahası ile ilgili jeolojik etmenler veya saha koşulları incelenmemiştir fakat Malkara linyitinin yüksek nem içeriği sayesinde yüksek hidrojen üretimi ve dolayısıyla yüksek sentez gaz ısıl değeri sağladığı ortaya konulmuştur.

Türkiye'nin linyit rezervinin miktarı ve yapılan çalışmalar ülkemiz linyitlerinin gazlaştırma potansiyelinin varlığını göstermektedir. Bu potansiyelin daha kapsamlı hesaplanabilmesi için YKG saha seçim kriterlerine uyan sahalar belirlenmelidir. Belirlenen sahalar özelinde gerekli laboratuvar çalışmaları yapılıp daha sonra eğer uygunsa pilot ölçekli YKG tesisi kurulmalıdır.

YKG tekniği, yerli kaynakların enerji üretimi içerisindeki payını arttırmak ve alternatif yollarla enerji eldesi sağlamak için Türkiye'de bir seçenek yaratabilir. Son yıllarda ülkemizin kömür

rezervleri yeni keşiflerle önemli ölçüde artmıştır. Örneğin, ELİ Soma sahasında 2016'da 655 milyon ton olan rezerv 2020'de 861 milyon ton olmuştur. Tekirdağ-Çerkezköy sahasında ise 2016'da 415 milyon ton olan rezerv 2020'de 574 milyon ton olarak güncellenmiştir (MTA, 2020; TKİ, 2016). Ancak bu kaynakların tamamı geleneksel madenciliğe uygun olmayabilir.

Kömürün yeraltında gazlaştırılması, madenciliğe elverişli olmayan sahaların geliştirilmesi için önemli bir yöntem olarak değerlendirilebilir. Konu ile ilgili bilgi birikimimizi arttırmamız için seçilecek sahalarda pilot uygulamalara ihtiyaç vardır.

Sonuçlar

Yeraltı kömür gazlaştırma tekniği kömürden daha güvenli ve görece temiz bir şekilde enerji üretilmesi ve geleneksel madencilik yollarıyla üretimi yapılamayan kömür damarlarının değerlendirilmesi için alternatif bir yöntem olarak ortaya çıkmıştır. Yüz yılı aşkın bir süredir teknik üzerine dünyanın çeşitli bölgelerinde çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalardan da anlaşılabileceği üzere tekniğin linyitten antrasite kadar her ranktaki kömürlere uygulanabilirliği ortaya konmuştur. İncelenen sahalardan elde edilen sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

- Dünya genelinde gerçekleştirilen çalışmaların büyük çoğunluğu pilot düzeyde kalmıştır. Ticari ölçekteki çalışmalar sınırlıdır.
- Uçucu madde oranı yüksek, düşük ranklı kömürlerin yerinde gazlaştırma performansları yüksek ranklı kömürlere göre daha yüksektir.
- Kömürün nem içeriği ve sentez gazı ısıl değeri arasında ters bir orantı mevcuttur.
- Su girişi göreli olarak düşük olduğunda sentez gazı ısıl değerini artırırken, yüksek değerlerde ısıl değeri düşürmektedir.
- Artan kül içeriği prosesin verimini düşürür.
- Tatlı su akiferlerini kirletme olasılığını düşürmek için 200 m den derin damarlar seçilmelidir.
- Bir metreden ince kömür damarları YKG için önerilmemektedir.
- Sentez gazın ısıl değeri basılan gazın oksijen içeriği ile birlikte artmaktadır.
- Zararlı gazların boşluk içerisinde tutulabilmesi için enjeksiyon basıncının hidrostatik basıncın altında olması önerilmektedir.
- Belirli bir miktar su girişinin sentez gazının ısıl değeri üzerinde olumlu bir etkisi vardır.

Kaynaklar

Aktan, M. (2021). Kömür Gazlaştırmanın Türkiye Açısından Stratejik Önemi. MT Bilimsel, 20, 85–106.D

Antonova, R. I., Garkusha, I. S., Gershevich, E. G., Kreinin, E. V., Govroy, N. V., Semenenko, D. K., & Fedorov. 1967. Study of some regular parameters of underground coal gasification. Khim. Tverd. Topl.

Bartke, T. C. Fischer, D. D. King, S. B. Boyd, R. M. Humphrey, A. E. 1985. Hanna, Wyoming Underground Coal Gasification Data Base. Volume 1. General Information and Executive Summary. Hanna, Wyoming Underground Coal Gasification Data Base, 53.

Basu, P. 2018. Gasification theory. Içinde P. Basu (Ed.), Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory (3. baskı, ss. 211–262). Academic Press. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-812992-0.00007-8

Beath, A., Craig, S., Littleboy, A., Mark, R., & Mallett, C. 2004. Underground Coal Gasification : Evaluating Environmental Barriers. CSIRO Energy Transformed Flagship report, August.

Bhutto, A. W., Bazmi, A. A., & Zahedi, G. 2013 Underground coal gasification: From fundamentals to applications. Progress in Energy and Combustion Science, 39(1), 189–214. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.09.004

Blinderman, M. S., Blinderman, A., & Taskaev, A. 2018. What makes a UCG technology ready for commercial application? Içinde Underground Coal Gasification and Combustion. Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100313-8.00012-8

Blinderman, Michael S., & Anderson, B. 2004. Underground Coal Gasification for Power Generation: High Efficiency and CO2-Emissions. ASME 2004 Power Conference, 1–7. https://doi.org/10.1115/POWER2004-52036

Blinderman, Michael S., & Klimenko, A. Y. 2018. Underground Coal Gasification and Combustion. Içinde Michael S. Blinderman & A. Y. Klimenko (Ed.), Underground Coal Gasification and Combustion. Woodhead Publishing. https://doi.org/10.1016/C2014-0-03452-1

Blinderman, Michael S., Saulov, D. N., & Klimenko, A. Y. 2008. Exergy optimisation of reverse combustion linking in underground coal gasification. Journal of the Energy Institute, 81(1), 7–13. https://doi.org/10.1179/174602208X269427

Burton, E., Friedmann, J., & Upadhye, R. 2006. Best Practices in Underground Coal Gasification. Contract No. W-7405-Eng-48, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA.

Camp, D. W. 2017. Underground coal gasification research and development in the United States. Underground Coal Gasification and Combustion, June, 59–127. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100313-8.00004-9

Camp, David W, & White, J. A. 2015. Underground Coal Gasification: An Overview of Groundwater Contamination Hazards and Mitigation Strategies. Lawrence Livermore National Laboratory, March.

Chandelle, V., Li, T.-K., Ledent, P., Patigny, J., Henquet, H., Kowol, K., Masson, G., & Mostade, M. 1989. Belgo-German experiment on underground gasification. Içinde Commission of the European Communities - Energy. https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/7790692

Crombrugghe, O. 1959. Underground Gasification (of Coal) in the U.S.S.R.

Dinçer, İ. 2018. Tüba-Temiz Kömür Teknolojileri Raporu.

Edwani, S. H. 1985. The expression, simulation and appraisal of the thermo-physical model on the underground coal gasification. Collect. Translate. Works Min. Technol.

EIA. 2017. Country Analysis Brief: Australia. Içinde U.S. Energy Information Administration.

Fei, M. 2016. Underground coal gasification (UCG): A new trend of supply-side economics of fossil fuels. Natural Gas Industry B, 3(4), 312–322. https://doi.org/10.1016/j.ngib.2016.12.007

Gregg, D. W., & Edgar, T. F. 1978. Underground Coal Gasifacation. AIChE Journal, 24(5), 753–781.

Gregg, D. W., Hill, R. W., & Olness, D. U. 1976. An Overview of the Soviet Effort in Underground Coal Gasification.

Gunn, R. D. 1977. Problems Solved and Problems Not Solved in Ucg. Am Chem Soc Div Fuel Chem Prepr, 22(4), 64–75.

Gur, M., Eskin, N., Okutan, H., Arısoy, A., Böke, E., Altıntaş, Ü., Büyükşirin, A. Y. O., Canbaz, E. D., & Yıldırım, O. 2017. Experimental results of underground coal gasification of Turkish lignite in an ex-situ reactor. Fuel, 203, 997–1006. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.03.008

Jiang, L., Chen, Z., & Ali, S. M. F. 2017. Modelling of reverse combustion linking in underground coal gasification. Fuel, 207, 302–311. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.097

Klimenko, A. Y. 2009. Early ideas in underground coal gasification and their evolution. Energies, 2(2), 456–476. https://doi.org/10.3390/en20200456

Li, Y., Liang, X., & Liang, J. 2007. An overview of the Chinese UCG program. Data Science Journal, 6(SUPPL.), 460–466. https://doi.org/10.2481/dsj.6.S460

Liu, S., Li, J., Mei, M., & Dong, D. 2007. Groundwater Pollution from Underground Coal Gasification. Journal of China University of Mining and Technology, 17(4), 467–472. https://doi.org/10.1016/S1006-1266(07)60127-8

Liu, S., Liang, J., Yu, X., & Lu, L. 2003. Characteristics of underground gasification of different kinds of coal. Journal of China University of Mining and Technology, 32.

Mallett, C. W. 2018. Environmental controls for underground coal gasification. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part A: Journal of Power and Energy, 232(1), 47–55. https://doi.org/10.1177/0957650917723733

Matveev, V. A. 1957. A Brief Report of Results and of the Most Pressing Problems in the Field of Underground Gasification of Coal. National Coal Board.

Mocek, P., Pieszczek, M., Świadrowski, J., Kapusta, K., Wiatowski, M., & Stańczyk, K. 2016. Pilot-scale underground coal gasification (UCG) experiment in an operating Mine "Wieczorek" in Poland. Energy, 111, 313–321. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.05.087

Monk, F., Hallowes, D., Moore, K., & Ross, L. 2016. Fuelling the fire: the chequered history of Underground Coal Gasification and Coal Chemicals around the world.

MTA. (2020). MTA.

Oliver, R. L., Mason, G. M., & Spackman, L. K. 1989. Field and Laboratory Results from the Tono I (CRIP) UCG Cavity Excavation Project, Widco Mine Site, Centralia, Washington. Fuel Science and Technology International, 7(8), 1059–1120. https://doi.org/10.1080/08843758908962281

Olness, D., & Gregg, D. W. 1977. The Historical Development of Underground Coal Gasification. https://www.osti.gov/biblio/7284583

Olness, Dolores. 1978. The Underground Coal Gasification Station at Lisichansk.

Olness, Dolores. 1981a. The Podmoskovnaya Underground Coal Gasification Station.

Olness, Dolores. 1981b. The Shatskaya Underground Coal Gasification Station.

Olness, Dolores. 1982. The Angrenskaya Underground Coal Gasification Station. LLNL Publications.

Perkins, G. 2018. Underground coal gasification – Part I: Field demonstrations and process performance. Progress in Energy and Combustion Science, 67, 158–187. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.02.004

Perkins, G., du Toit, E., Cochrane, G., & Bollaert, G. (2016). Overview of underground coal gasification operations at Chinchilla, Australia. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 38(24), 3639–3646. https://doi.org/10.1080/15567036.2016.1188184

Ranade, V., Mahajani, S., & Samdani, G. 2019. Computational modeling of underground coal gasification. Içinde Computational Modeling of Underground Coal Gasification. https://doi.org/10.1201/9781315107967

S. S. Lan, F. M. F. 1989. Analysis of Rocky Mountain I Underground Coal Gasification test.

Saptikov, I. M. 2018. History of UCG development in the USSR. Içinde Michael S. Blinderman & A. Y. Klimenko (Ed.), Underground Coal Gasification and Combustion (ss. 25–58). Woodhead Publishing.

Sarhosis, V., Kapusta, K., & Lavis, S. 2018. Underground coal gasification (UCG) in Europe: Field trials, laboratory experiments, and EU-funded projects. Içinde Michael S. Blinderman & A. Y. Klimenko (Ed.), Underground Coal Gasification and Combustion (ss. 129–171). Woodhead Publishing.

Shafirovich, E., & Varma, A. 2009. Underground coal gasification: A brief review of current status. Industrial and Engineering Chemistry Research, 48(17), 7865–7875. https://doi.org/10.1021/ie801569r

Speight, J. G. 2015. Proximate Analysis. Içinde M. F. Vitha (Ed.), Handbook of Coal Analysis (ss. 116–144). John Wiley & Sons, Inc. https://doi.org/10.1002/0471718513

Suggate, R. P., & Dickinson, W. W. 2004. Carbon NMR of coals: The effects of coal type and rank. International Journal of Coal Geology, 57(1), 1–22. https://doi.org/10.1016/S0166-5162(03)00116-2

TEİAŞ. 2020. Türkiye Elektrik Üretim-İletim 2019 Yılı İstatistikleri. https://www.teias.gov.tr/tr-TR/turkiye-elektrik-uretim-iletim-istatistikleri

The Queensland Government. 2016, Nisan. Underground coal gasification banned in Queensland - Ministerial Media Statements.

TKİ. 2016. TKİ Faaliyet Raporu 2016.

TKİ. 2020. Dünya ve Türkiye Kömür Kaynak ve Rezerv Durumu.

Walker, L. 2018. The development of UCG in Australia. Içinde Michael S. Blinderman & A. Y. Klimenko (Ed.), Underground Coal Gasification and Combustion (ss. 173–208). Woodhead Publishing.

Wiatowski, M., Kapusta, K.,˜wiądrowski, J., Cybulski, K., Ludwik-Pardała, M., Grabowski, J., & Stańczyk, K. 2015. Technological aspects of underground coal gasification in the Experimental "barbara" Mine. Fuel, 159, 454–462. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.001

Yang, L. H. 2008. A review of the factors influencing the physicochemical characteristics of underground coal gasification. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 30(11), 1038–1049. https://doi.org/10.1080/15567030601082803

Madencilik - Mining, 2022, 61(2), 105-120

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
SCIENTIFIC MINING JOURNAL

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

www.mining.org.tr

Derleme / Review

Cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı

Recovery of lithium from ores and brines

Oktay Celep[a, *], Ersin Yener Yazıcı[a, **], Hacı Deveci[a, ***]

[a] *Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher-Kömür Haz.ve Değ. Anabilim dalı, Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Trabzon, Türkiye*

*Geliş-Received: 18 Ekim - October 2021 * Kabul - Accepted: 4 Ocak - January 2022*

Ö Z

Lityum, farklı özellikleri (düşük elektrot potansiyeli ve spesifik ısı kapasitesi) nedeniyle pek çok endüstride (pil, seramik ve cam sanayi, gres yağı, polimer, metalürji, klima sistemleri) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Son yıllarda, gelişen teknolojiye bağlı olarak yeni alanlarda da (elektrikli araçlar, enerji depolama) kullanımıyla birlikte lityuma olan talep artmıştır. Bu nedenle, lityum Avrupa Birliği ve diğer bazı ülkeler tarafından kritik hammaddeler listesine alınmıştır. Lityum üretimi çoğunlukla tuzlu su kaynaklarından ve cevherlerden (spodümen, lepidolit, zinvaldit, ambligonit, petalit gibi) yapılmaktadır. Bununla birlikte, son yıllarda lityum-iyon piller gibi ikincil kaynaklardan da üretimi gerçekleştirilmektedir. Spodümen gibi cevher ya da konsantrelerden lityum kazanımı yaygın olarak sülfürik asit-kavurma prosesiyle gerçekleştirilir. Bu çalışmada, lityumun kritik hammadde olarak önemi, Dünya ve ülkemizin lityum potansiyeli ve cevherlerden/tuzlu su kaynaklarından lityum üretimi için uygulanan prosesler detaylı olarak incelenmiştir. Literatürde cevherlerden ve tuzlu su kaynaklarından lityum kazanımı üzerine yapılmış farklı araştırmaların bulguları tartışılmıştır.

Anahtar Sözcükler: *Lityum, Kritik hammadde, Cevher zenginleştirme, Hidrometalurji, Liç*

A B S T R A C T

Due to its different properties (low electrode potential and specific heat capacity), lithium is widely used in many industries (battery, ceramic and glass industry, lubricating greases, polymer, metallurgy, air treatment). In recent years, due to the developing technology, the demand for lithium has increased with its use in new fields (electric vehicles, grid storage). Therefore, lithium has been included in the critical raw materials list by the European Union and some other countries. Lithium production is mostly carried out from brines and ores (i.e. such as spodumene, lepidolite, zinnwaldite, amblygonite, petalite). Also, in recent years, it is produced from secondary sources such as lithium ion batteries. Lithium recovery from ores or concentrates such as spodumene is commonly accomplished by the sulfuric acid/roasting process. In this study, the importance of lithium as a critical raw material, resource potential of lithium in the world and Turkey, and industrial processes for production of lithium from ores/brines are reviewed in detail. Previous studies on the recovery of lithium from ores and brines are discussed.

Keywords: *Lithium, Critical raw material, Mineral processing, Hydrometallurgy, Leaching*

Giriş

Lityum, elektrokimyasal olarak düşük elektrot potansiyeline (−3,04 V, SHE) ve spesifik ısı kapasitesine (3582 J/(kg·K)) sahip olan en hafif metaldir (ρ= 0,534 g/cm^3) (Swiatowska ve Barboux, 2015). Bu özellikleri sayesinde farklı sektörlerde ve özellikle pil endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Lityum, pil üretimde (%71), seramik ve cam sanayisinde (%14), yağ üretiminde (gres yağı) (%4), polimer üretiminde (%2), metalürjide (%2), klima sistemlerinde (%1) ve diğer kullanımlar (%6) olmak üzere pek çok farklı alanlarda kullanılmaktadır (Çizelge 1) (Swain, 2017; Martin vd., 2017a; USGS, 2021). Cevherlerden lityum üretimi çoğunlukla spodümen, lepidolit, ambligonit ve petalit gibi minerallerden gerçekleştirilir. Bunlar içerisinde spodümen ($LiAlSi_2O_6$) ve petalit ($LiAlSi_4O_{10}$), seramik ve cam ürünlerinde eritken madde olarak veya sırlama işlemlerinde ve ısıya dayanıklı seramiklerde termal genleşme sağlamak amacıyla kullanılmaktadır (Yelatontsev ve Mukhachev, 2021). Lityum, endüstriyel olarak lityum karbonat (Li_2CO_3), lityum hidroksit (LiOH), lityum klorür (LiCl) ve lityum bromür (LiBr) olarak üretilir. Yüksek saflıktaki li-

* Corresponding author / Sorumlu yazar: ocelep@ktu.edu.tr • https://orcid.org/0000-0001-9024-4196
** eyazici@ktu.edu.tr • https://orcid.org/0000-0002-8711-0784

*** hdeveci@ktu.edu.tr • https://orcid.org/0000-0003-4105-0912
https://doi.org/10.30797/madencilik.????

tyum bileşikleri (Li_2CO_3) biyomedikal uygulamalarda kullanılırlar (Şekil 1). Lityum-iyon pil teknolojisinin gelişimine bağlı olarak, lityumun kullanım alanı genişlemiş olup telefon, dizüstü bilgisayarlar ve elektrikli ve hibrit araçlarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 1. *Lityumun kullanım alanları ve yıllara göre kullanım oranları (%) (USGS, 2021)*

Kullanım Alanı	2010	2015	2019	2020
Pil	23	31	65	71
Cam ve seramik	31	35	18	14
Gres yağı	10	8	5	4
Metalürji	4	6	3	2
Klima	5	5	1	1
Polimer		5	3	2
Alüminyum üretimi	3	1		
Diğer	24	9	5	6
Toplam	**100**	**100**	**100**	**100**

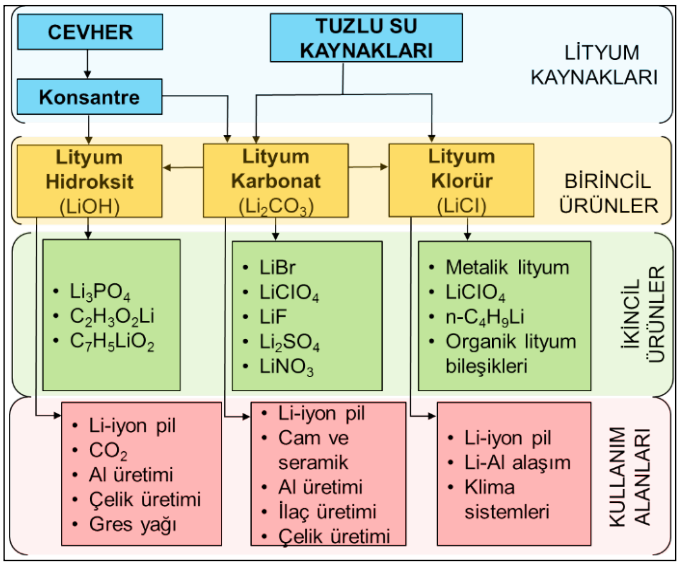
Dünya emtia arzı ve talebi göz önüne alınarak çeşitli ülkeler (Avrupa Birliği, ABD, Japonya, Avustralya, Kanada) tarafından kritik hammaddeler belirlenmekte ve hazırlık eylem planları yayımlanmaktadır. Avrupa Komisyonu'nun 2020'de yayımladığı rapora göre, 2017 yılında yayımlanan en son raporda yer almayan lityum, boksit, titanyum ve stronsiyum da eklenerek toplam 30 hammadde temin edilme riski açısından kritik hammaddeler olarak adlandırılmışlardır (Çizelge 2) (EC, 2020). AB'nin, elektrikli araç pilleri ve enerji depolama sistemlerinde kullanım için 2030 yılında 18 kat daha fazla lityuma ve 5 kat daha fazla kobalta ve 2050 yılında ise neredeyse 60 kat daha fazla lityuma ve 15 kat daha fazla kobalta ihtiyacı olacağı tahmin edilmektedir (EC, 2020).

Şarj edilebilir lityum iyon pillerin yaygın olarak kullanılmasıyla birlikte lityum tüketimi son yıllarda önemli ölçüde artmıştır (Swain, 2017; Li vd., 2019). 2017 yılında 39.700 ton olan lityum tüketimi %20 oranında artarak 2018 yılında 47.600 ton'a yükselmiştir. Bununla birlikte, lityum karbonatın 2017'deki fiyatı %15 artarak 2018 yılında ortalama 17.300 $/ton değerine yükselmiştir (USGS, 2021). Artan lityum fiyatlarına ve talebe bağlı olarak lityumun birincil ve ikincil kaynaklardan üretiminin arttırılmasına yönelik çalışmalar da sürmektedir. Bu çalışmada, lityum içeren mineraller, Dünya ve Türkiye'deki rezervleri ve potansiyelleri, zenginleştirme yöntemleri ve Dünya'daki uygulamaları hakkında bilgiler sunulmuştur.

1. Lityum cevherleri

1.1. Lityum mineralleri

Dünya'daki lityum kaynakları, kapalı havza çözeltileri, pegmatitler ve ilişkili granitler, lityumca zengin killer, petrol sahalarındaki çözeltiler, jeotermal çözeltiler ve lityumca zengin zeolitler olmak üzere sınıflandırılmaktadırlar (Helvacı, 2018). Lityum çoğunlukla lityum-alüminyum silikatlar (spodümen, petalit, ökriptit, lepidolit, zinvaldit), lityum-fosfatlar (ambligonit, trifilit) şeklinde ya da sedimanter kayaçlar ve killer içerisinde (jadarit, hektorit) bulunmaktadır (Wietelmann ve Bauer, 2012; Chagnes ve Swiatowska, 2015). En yaygın olan ve ekonomik öneme sahip mineraller içerisinde spodümen, lepidolit, zinvaldit, petalit ve ambligonit yer almaktadır. Bu minerallerin yanında tuzlu su gölleri/havzaları da lityum içeren önemli endüstriyel lityum üretimi yapılan kaynaklardır (Çizelge 3).



Şekil 1. *Lityum kaynakları ve lityum ürünlerinin kullanım alanları (Comision Chilena del Cobre, 2013; Christmann vd., 2015)*

Çizelge 2. *Kritik hammaddeler listesi (2020) (EC, 2020)*

Kritik Hammaddeler (2020)		
Ağır NTE	Galyum	Magnezyum
Antimon	Germanyum	Niyobyum
Barit	Grafit	Platin Grubu Metaller
Berilyum	Hafniyum	Silikon
Bizmut	Hafif NTE	Skandiyum
Bor	İndiyum	Stronsiyum
Boksit	Kauçuk	Tantal
Florit	Kobalt	Titanyum
Fosfat	Kok kömürü	Tungsten
Fosfor	Lityum	Vanadyum

1.2. Rezerv ve üretim

Devam eden yeni aramalarla tespit edilen lityum rezervleri Dünya çapında önemli ölçüde artmış ve toplamda yaklaşık 17 milyon ton'a ulaşmıştır (USGS, 2021). Dünya lityum rezervlerinin yaklaşık %44'üne Şili sahip olup onu sırasıyla Avustralya (%22), Arjantin (%9) ve Çin (%7) takip etmektedir (Çizelge 4). 2012 yılında 28.000 ton olan lityum talebinin 2020 yılı sonunda yaklaşık 54.000 tona çıkmasıyla birlikte yeni kaynaklara olan ihtiyacın da artacağı ön görülmektedir (Dalini vd., 2020). Lityum tüketiminin ve fiyatının artışına bağlı olarak, 2018 yılında Dünya lityum üretimi 2017 yılına göre %38 artarak 95.000 ton değerine ulaşmıştır (ABD hariç). 2017 yılında 2016 yılına göre de %74 artış gerçekleşmiştir (USGS, 2021).

Dünya toplam lityum üretiminin ~%50'sine sahip olan Avustralya en büyük lityum üreticisidir. Avustralya'daki beş spodümen tesisi ve Arjantin ve Şili'deki iki tuzlu su tesisi, Dünya lityum üretiminin çoğunluğunu oluşturmaktadır. Avustralya'nın önde gelen spodümen tesisi (Greenbushes), spodümen konsantre üretimini 2018 yılında %40 arttırmış ve Dünya'nın en büyük lityum üreticisi konumuna gelmiştir. Dünya lityum üretiminin %95'ine (~78.000 ton, 2020 yılı) Avustralya (~%49), Şili (~%22), Çin (%17) ve Arjantin (%7,5) sahiptir (Çizelge 4).

Çizelge 3. *Lityum içeren yaygın mineraller ve diğer kaynaklar (URL 1; Vikström vd., 2013; Meshram vd., 2014; British Geological Survey, 2016; Li vd., 2019)*

Kayaç Türü	Mineral Adı	Mineral Formülü	Li içeriği, %	Yoğunluk, gr/cm^3	Ülke
Pegmatitler	Ambligonit	$(Li,Na)Al(PO_4)(F,OH)$	3,44	3,0-3,1	Avustralya, Zimbabve, Kanada, Brezilya, ABD
	Lepidolit	$K(Li,Al)_3(Si,Al)_4O_{10}(F,OH)_2$	3,58	2,8-2,9	
	Ökriptit	$LiAlSiO_4$	5,51	2,6-2,7	
	Petalit	$LiAlSi_4O_{10}$	2,09	2,4-2,5	
	Spodümen	$LiAlSi_2O_6$	3,73	3,1-3,2	
	Tirifilit	$Li(Fe,Mn)PO_4$	4,4	3,4-3,6	
	Zinwaldit	$KLiFeAl(AlSi_3)O_{10}(F,OH)_2$	1,59	2,9-3,0	
Sedimanter kayaçlar	Jadarit	$LiNaB_3SiO_7(OH)$	3,16	2,5	ABD
	Hektorit	$Na_{0,3}(Mg,Li)_3Si_4O_{10}(OH)_2$	0,53	2,5	
Tuzlu Su Kaynakları	Kıtasal		<2700mg/L		Şili, Bolivya
	Jeotermal		<400mg/L		ABD
	Petrol sahaları		<700mg/L		ABD
	Deniz suyu		0,18mg/L		Şili, Arjantin, Çin
İkincil Kaynaklar	Li-iyon piller		1,5-7		

Çizelge 4. *Dünya lityum üretimi ve rezerv miktarları (USGS, 2021)*

Ülke	Üretim, ton				Rezerv, x10^3 ton
	2017	2018	2019	2020	
ABD	-	-	-	-	750
Arjantin	5.700	6.400	6.300	6.200	1.900
Avustralya	40.000	58.800	45.000	40.000	4.700
Brezilya	200	300	2.400	1.900	95
Çin	6.800	7.100	10.800	14.000	1.500
Kanada	-	2.400	200	-	530
Nambia	-	500		-	
Portekiz	800	800	900	900	60
Şili	14.200	17.000	19.300	18.000	9.200
Zimbabve	800	1.600	1.200	1.200	220
Diğer	-	-			2.100
Toplam	68.500	94.900	86.100	82.200	21.055

Taşınabilir elektrikli/elektronik cihazların/aletlerin (cep telefonları, dizüstü bilgisayarlar, video kameralar vb.) ve elektrikli araçların (EV, PHEV, HEV) kullanımının yaygınlaşmasına bağlı olarak bu cihazların temel bileşeni olan lityum-iyon pillerin önemi son yıllarda giderek artmaktadır. Bununla birlikte elektrikli araçların/otomobillerin geliştirilmesiyle otomotiv sektöründeki yaşanan gelişmeler bu pillerin yaygınlaşmasına ve lityum tüketiminin artmasına neden olmuştur. Lityum-iyon piller 1990'lardan beri taşınabilir elektronik cihazlarda kullanılmakla birlikte günümüzde elektrikli araçlar için güç kaynağı olarak kullanılmaktadır (Grey ve Tarascon, 2017; Liu vd., 2019). Dünya lityum tüketiminin %43'ü (2017 yılı) bu pillerin üretiminde kullanılmaktadır (Swain, 2017).

1.3. Türkiye'nin lityum potansiyeli

Türkiye'de ekonomik değere sahip lityum kaynağı bulunmamaktadır. Bununla birlikte, Yozgat-Sorgun bölgesinde bulunan pegmatitler içerisinde lepidolitin varlığı bilinmektedir. Ülkemizdeki bazı göllerdeki lityum içeriği düşük (<40 ppm) olmakla birlikte Tuz Gölü'nde 325 ppm lityum tespit edilmiştir (Mordoğan vd., 1995; Büyükburç, 2003; Helvacı vd., 2003). Ancak Tuz Gölü'nün magnezyum içeriğinin 38.000 ppm olması teknik ve ekonomik nedenlerden dolayı lityum kazanımını mümkün kılmamaktadır (MTA, 2017).

Simektit, hektorit ve kaolinit gibi killer lityum içermektedirler (%0,3-0,6 Li). Dünya'daki lityum kaynakların %25'ini oluşturan bu kaynaklar potansiyel lityum kaynakları olarak değerlendirilirler. Bununla birlikte ülkemizde bulunan çeşitli bor yataklarındaki killer de önemli lityum potansiyeline sahiptirler (Mordoğan ve Helvacı, 1994).

Ülkemizde lityum ve lityum bileşiklerinin üretimi yapılmamaktadır. Bununla birlikte, Eti Maden İşletmeleri Kırka Bor Maden İşletmesinde lityum üretmek amacıyla bir pilot tesis kurulmuştur (URL-2). Bor endüstrisi atıklarının değerlendirilmesiyle bu atıklardan lityumun kazanılması ve lityum bileşiklerin ekonomik olarak üretilmesi söz konusu olabilecektir. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü'ne bağlı Emet Bor İşletme Müdürlüğü'nün Hisarcık ve Espey tesislerinden alınan atık numunelerden yapılan analizlerde >%0,1 lityum ve kritik/nadir toprak elementlerinin bulunduğu tespit edilmiştir (Mordoğan ve Helvacı, 1994). Ayrıca, borik asit üretimi sırasında açığa çıkan atık

malzemeden (borojips) de lityum kazanımı ile ilgili çalışmalar mevcuttur (Demirbaş, 1999).

Türkiye'de bor yataklarındaki killerde genel olarak %0,1-0,25 lityum bulunduğu bilinmektedir (Helvacı vd., 2003; Özder, 2013; Lee vd., 2016; Yörükoğlu vd., 2019). Bu yataklarda yaygın olarak hektorit tipi smektitler bulunmaktadır. Bigadiç bor yatağındaki killerde %0,71'e kadar lityum bulunmaktadır (Helvacı, 2018). Hisarcık Kolemanit Tesisi'nden yılda 120.000 ton kil atık olarak atılmaktadır. Bu atıkların lityumlu kil (hektorit) içerdiği bilinmektedir (Helvacı vd., 2003). Bigadiç bor yataklarındaki Simav ve Tülü ocaklarının 230-2300 mg/kg lityum içerdiği tespit edilmiştir. Lityumun yanı sıra sezyum (Cs) ve rubidyum (Rb) da eser element olarak bulunmaktadır (62-173 mg/kg) (Özder, 2013; Ertan ve Erdoğan, 2016; Ozbas ve Derun; 2021). Bigadiç ve Kırka bölgesindeki lityum içeriğinin Kestelek ve Emet bölgesine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (Mordoğan ve Helvacı,1994).

2. Lityum üretim yöntemleri

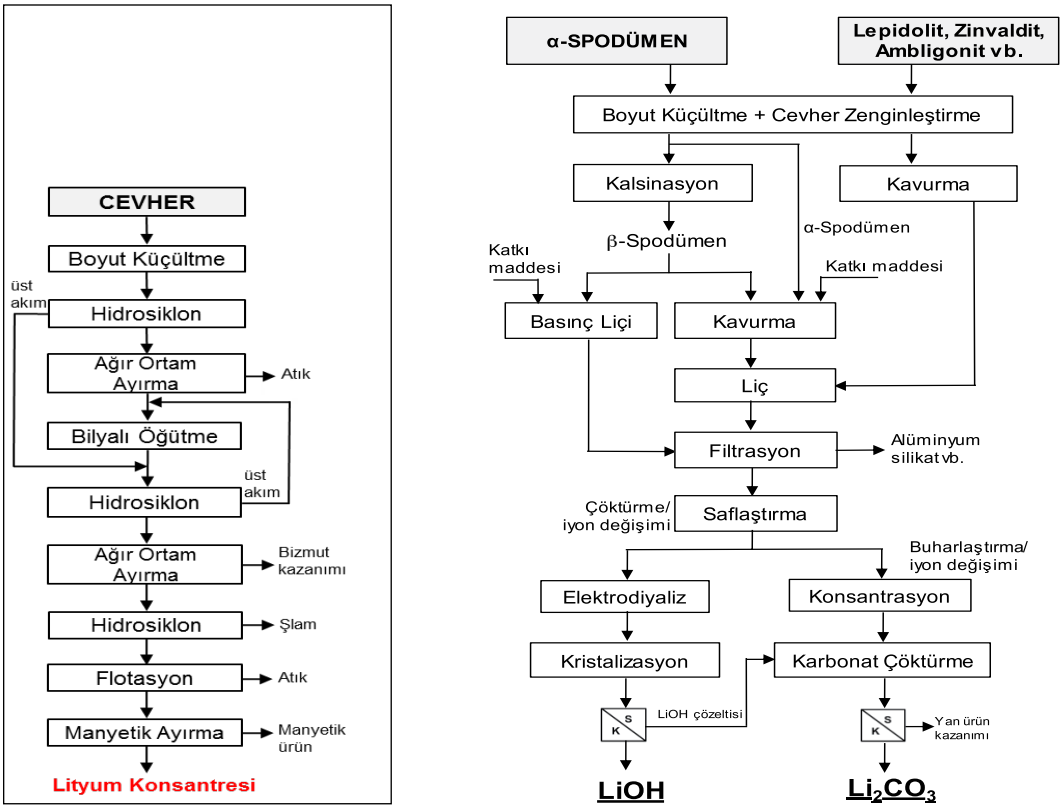
Lityum, cevherler ve tuzlu su kaynakları gibi birincil kaynaklardan ve lityum-iyon piller gibi ikincil kaynaklardan üretilmektedir. Çoğunlukla cevherlerden (spodümen, lepidolit, zinvaldit ve petalit gibi), göl ve deniz sularından kazanılmaktadır (Li vd., 2019). Cevherlerden fiziksel zenginleştirme sonrası hidrometalurjik ve pirometalurjik yöntemlerle kazanılmaktadır. Tuzlu su kaynaklarından (göl, deniz) lityum kazanımı çöktürme ve ekstraksiyon, iyon değişimi ve adsorbsiyon yöntemleriyle gerçekleştirilmektedir (Swain, 2017).

2.1. Cevherlerden lityum kazanımı

Lityum içeren cevherlerin mineralojik özelliklerine bağlı olarak optik ayırma, gravite zenginleştirme (ağır ortam, sallantılı masa, spiral), manyetik ayırma ve flotasyon gibi fiziksel/fizikokimyasal yöntemler kullanılarak lityum içeren konsantre üretilmektedir (Wietelmann ve Bauer, 2012; Gibson vd., 2017; Karrech vd., 2020). Uygulanan fiziksel yöntemleri gösteren genel akım şeması Şekil 2'de verilmektedir (Tadesse vd., 2019).

Spodümenden (özgül ağırlık: 3,1-3,2) kuvars (özgül ağırlık: 2,65) ve albit (özgül ağırlık: 2,6) gibi silikat minerallerinin ayrılmasında ağır ortam yöntemi (ferrosilikon, manyetit ortamı) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Amarante vd., 1999; Aghamirian vd., 2012). Manyetik ayırma, seramik ve cam üretiminde kullanılacak uygun ürün (<%0,5 Fe_2O_3) elde etmek amacıyla amfibol ve turmalin gibi demir içeren gang minerallerinin uzaklaştırılması amacıyla kullanılmaktadır. Kalay-tungsten tesis atıklarından zinvalditin ayrılmasında manyetik ayırma yöntemi (35-72×10^{-2} T) verimli bir şekilde kullanılmıştır (Botula vd., 2005; Siame ve Pascoe, 2011). Flotasyon, spodümen gibi lityum içeren ince taneli cevherlerden yüksek tenörlü konsantre üretmek için uygulanmaktadır. Ters flotasyonda gang mineralleri katyonik toplayıcılarla yüzdürülürken direkt flotasyonda spodümen anyonik toplayıcılarla yüzdürülerek konsantre elde edilir. Gang mineralleriyle lityum içeren mineraller arasındaki mineralojik benzerlikler nedeniyle spodümen ve lepidolitin seçimli olarak kazanımında zorluklar da yaşanmaktadır (Moon ve Fuerstenau, 2003; Choi vd., 2012; Vieceli vd., 2016).

Cevher zenginleştirme işlemleri sonrası elde edilen konsantrelerden lityum kazanımı genel olarak asit/alkali liçi ya da kalsinasyon/kavurma sonrasında liç işlemleriyle gerçekleştirilmektedir. Ambligonit, tirifilit ve lepidolit direkt uygun reaktiflerle kazanılabilirken spodümen ve pedalit kalsinasyon/dekrepitasyon (1000-1100°C) işlemiyle β-formuna dönüştürülmektedir (Wietelmann ve Bauer, 2012). Termal işlemler sırasında tuz ya da asit ilave edilerek liç aşamasında çözünebilir lityum sülfat, karbonat ya da klorür bileşikleri elde edilmektedir. Liç sonrasında çöktürme işlemiyle Ca, Mg, Al ve Fe uzaklaştırılarak çözelti saflaştırılır. Liç ve çözelti saflaştırma işlemlerinden sonra çöktürme ya da elektrodiyaliz yöntemleriyle Li_2CO_3, LiCl, LiOH gibi lityum bileşikleri elde edilmektedir (Brand ve Haus, 2010; Siame ve Pascoe, 2011; Chagnes ve Swiatowska, 2015; Swain, 2017) (Şekil 2).



Şekil 2. *Cevherlerden a) lityum konsantresi (Tadesse vd., 2019) ve b) lityum üretimi akım şemaları (Tran vd., 2015)*

Sülfürik asit ortamında sülfatlayıcı kavurma prosesi lityum mineralleri için kullanılan temel prosestir. Proses genel olarak 250-400°C'de döner fırında (1 saat) gerçekleştirilirken çözünmeyen alüminyum fosfat oluşumu nedeniyle ambligonit için 850-900°C arasında gerçekleştirilir. Proseste oluşan çözünebilen lityum-sülfat bileşikleri daha sonra sıcak suda liç edilerek kazanılmaktadır. Toprak alkali metaller, alüminyum ve demir uzaklaştırmak için çözelti soda ve kireç ile nötralize edilerek çöken kısım filtrasyonla uzaklaştırılır. Saflaştırılmış liç çözeltisine kaynama noktasına yakın sıcaklıklarda sodyum karbonat ilave edilerek lityum karbonat çöktürülür (Wietelmann ve Bauer, 2012).

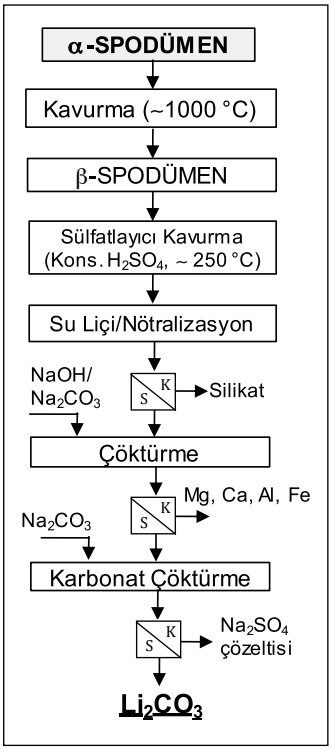
2.1.1. *Spodümenden lityum kazanımı*

Ekonomik olarak işletilen en yaygın lityum minerallerinden biri spodümendir. Spodümen gibi lityum içeren cevher ya da konsantrelerden lityum kazanımı yaygın olarak sülfürik asit (H_2SO_4) liç prosesiyle gerçekleştirilir. Cevher öncelikle 20-80 mm boyutuna kırıldıktan sonra döner fırında (1000-1100°C, 4 saat) kavrularak β-spodümen formuna dönüştürülür. Daha sonra konsantre sülfürik asitle beraber ~250°C'de kavrulur (Bale ve May, 1989; Wietelmann ve Bauer, 2012; Meshram vd., 2014; Kuang vd., 2018; Li vd., 2019). Kavurma sonrasında çözünebilir metal sülfatlara (Li_2SO_4) dönüştürülen kalsine sıcak su ile liç edilir (Eşitlik 1 ve 2) (Li vd., 2019). Çözeltiye kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) ilave edilerek nötralleştirilir ve Ca, Mg, Al ve Fe uzaklaştırılarak çözelti saflaştırılır. Daha sonra sodyum karbonat (Na_2CO_3) ya da karbon dioksit (CO_2) kullanılarak lityum Li_2CO_3 olarak çöktürülür (Eşitlik 3). Spodümenden sülfürik asit prosesiyle lityum karbonat üretimini gösteren akım şeması Şekil 3'te verilmektedir.

$$\beta\text{-}Li_2O.Al_2O_3.4SiO_{2\,(k)}+H_2SO_{4\,(kons.)} \rightarrow Li_2SO_{4\,(k)}+Al_2O_3.4SiO_2.H_2O_{\,(k)}\ \Delta G^0_{(250°C)} = -151{,}38\ kJ/mol \quad (1)$$

$$Li_2SO_{4\,(k)} \xrightarrow{su} Li_2SO_{4\,(suda)}\ \Delta G^0_{(25°C)} = -10{,}07\ kJ/mol \quad (2)$$

$$Li_2SO_{4(k)}+Na_2CO_{3(suda)} \rightarrow Li_2CO_{3(k)}+Na_2SO_{4(suda)}\ \Delta G^0_{(25°C)} = -17{,}54\ kJ/mol \quad (3)$$



Şekil 3. *α-spodümenden sülfatlayıcı kavurma ve su liçiyle lityum kazanımı (Wietelmann ve Bauer, 2012; Kuang vd., 2018; Li vd., 2019)*

α-spodümen doğada pegmatit yataklarında kuvars, albit, mikroklin ve mika ile ilişkili olarak bulunur. Kristal yapısından (monoklinik-$LiAl(SiO_3)_2$) dolayı doğrudan liç işlemlerine dirençlidir. Bu nedenle doğal spodümen önce 1000-1100°C'de 2 saate kadar kalsinasyon işlemine tabi tutulup tetragonal b formuna dönüştürülerek asit ya da alkali reaktiflere karşı daha reaktif hale getirilir (Margarido vd., 2014; Salakjani vd., 2016 ve 2017; Aylmore vd., 2018; Li vd., 2019). Ancak bu faz dönüşümü için uygulanan kalsinasyon işlemi yüksek enerji gerektirdiğinden lityum kazanım proseslerine ilave maliyet getirmektedir. Bu maliyetlerden kaçınmak için florin ya da alkali bazlı yeni prosesler araştırılmaktadır.

Silika (SiO_2) içeren minerallerin analitik amaçla çözündürülmesinde kullanılan hidroflorik asit (HF) (Hu ve Qi., 2014) spodümenden lityum kazanımı amacıyla da kullanılmaktadır (Eşitlik 4) (Çizelge 5) (Kuang vd., 2012; Rosales vd., 2014 ve 2017; Li vd., 2019). Rosales vd. (2014 ve 2016), β-spodümenden HF liçi kullanarak Li, Al ve Si liçi için yeni bir yöntem önermişlerdir (Şekil 4a). %7 HF kullanarak 75°C'de %90 Li kazanımı elde etmişlerdir. Çözünen Si ve Al daha sonra NaOH ilave edilerek Na_3AlF_6 ve Na_2SiF_6 olarak çöktürülür (Eşitlik 5). Çözeltide kalan lityum CO_2 gazı ilave edilip ısıtılarak Li_2CO_3 olarak kazanılır (Eşitlik 6-8) (Jandova vd., 2010). Sülfürik asit liçine kıyasla HF liçi daha düşük sıcaklık, nispeten daha düşük konsantrasyonda reaktif kullanımı ve daha kısa liç süreleriyle daha az enerji tüketimi ve daha iyi liç etkinliği sağlamaktadır. Bununla beraber düşük katı oranı kullanılması dezavantajını oluşturmaktadır (Rosales vd., 2017; Li vd., 2019).

$$\beta\text{-}LiAlFSi_2O_{6(k)} + 19HF_{(suda)} \rightarrow LiF_{(ç)} + H_3AlF_{6(suda)} + 2H_2SiF_{6(suda)} + 6H_2O \quad (4)$$

$$H_3AlF_{6(suda)} + H_2SiF_{6(suda)} + 5NaOH_{(suda)} \rightarrow Na_3AlF_{6(k)} + Na_2SiF_{6(k)} + 5H_2O \quad (5)$$

$$2LiOH_{(suda)} + CO_{2(g)} \rightarrow Li_2CO_{3(k)} + H_2O,\ \Delta G^0_{(25°C)} = -70{,}92\ kJ/mol \quad (6)$$

$$Li_2CO_{3(k)} + H_2O + CO_{2(g)} \rightarrow 2LiHCO_{3(suda)}\ \Delta G^0_{(25°C)} = -4{,}5\ kJ/mol \quad (7)$$

$$2LiHCO_{3(suda)}\ (ısıtma) \rightarrow Li_2CO_{3(k)} + H_2O + CO_{2(g)}\ \Delta G^0_{(95°C)} = -6{,}1\ kJ/mol \quad (8)$$

Spodümenin faz dönüşümü için kalsinasyon gibi yüksek enerji gerektiren (>1000°C) termal işlemlere ihtiyaç duyulmadan direk doğal α-spodümenden H_2SO_4/HF liçiyle lityum kazanımı mümkün olmaktadır (Eşitlik 9). Guo vd. (2017), optimum şartlarda (Çizelge 5) spodümenden %96 lityum kazanımı elde etmişlerdir. HF'in α-spodümenin çözünmesinde birincil reaktif olduğunu ve H_2SO_4'ün LiF gibi florürleri yüksek çözünürlüğe sahip Li_2SO_4 gibi sülfatlara dönüştürdüğünü belirtmişlerdir (Eşitlik 10).

$$2\alpha\text{-}LiAlSi_2O_{6(s)} + 24HF_{(suda)} + 4H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_{4(suda)} + Al_2(SO_4)_{2(suda)} + 4H_2SiF_{6(suda)} + 12H_2O\ \Delta G^0_{(25°C)} = -786{,}83\ kJ/mol \quad (9)$$

$$2LiF + H_2SO_4 \rightarrow Li_2SO_4 + 2HF \quad (10)$$

Yüksek korozif ve toksik özelliğe sahip olan HF yerine florit (CaF_2) ve H_2SO_4 kullanarak spodümenden lityum kazanım prosesi geliştirilmiştir (Kuang vd., 2012; Griffith vd., 2018). Proses esnasında oluşan HF sayesinde Li-O, Al-O, Si-O ve Al-O-Si bağları kırılır (Eşitlik 11) ve oluşan Li_3AlF_6 ve AlF_3 sülfürik asitte suda çözünebilen sülfatlara dönüştürülür. Florit mineralinin kullanıldığı proses HF/H_2SO_4 prosesine göre reaktif maliyetleri düşünüldüğünde daha ekonomik olduğu bildirilmiştir.

$$CaF_{2(k)} + H_2SO_{4(s)} \rightarrow CaSO_{4(k)} + 2HF_{(g)}\ \Delta G^0_{(25°C)} = -6{,}95\ kJ/mol \quad (11)$$

Alkali reaktiflerin Si-O bağını kırarak silikatları çözdüğü bilinmektedir (Wilson vd., 1994). Bu durum lityum içeren minerallerden yüksek sıcaklıklarda faz dönüşümüne gerek kalmadan lityum kazanımına imkân vermektedir. Xing vd. (2019), otoklav içerisinde 15 M NaOH kullanarak α-spodümenden yüksek lityum (%95,8) kazanımı elde etmişlerdir (Eşitlik 12). Yan ürün olarak hidroksi-sodalit oluşmaktadır. Liç çözeltisine CaO ilave edilerek silis Ca_2SiO_4 olarak çöktürülür. Çözeltide kalan lityum Na_2CO_3 ilave edilerek Li_2CO_3 olarak kazanılmaktadır (Şekil 4b). Yüksek NaOH tüketimi ve korozyona karşı dayanıklı ekipman gereksinimi prosesin dezavantajlarıdır.

$$6\alpha\text{-}LiAlSi_2O_6 + 14NaOH \rightarrow 2Na_4Al_3Si_3O_{12}(OH) + 3Li_2SiO_3 + 3Na_2SiO_3 + 6H_2O \quad (12)$$

β-spodümenden otoklav içerisinde 100-250°C'de su-kireç karışımıyla (kireç sütü, $Ca(OH)_2$) beraber lityum LiOH olarak kazanılabilmektedir (Eşitlik 13). Buharlaştırmadan sonra liç çözeltisi CO_2 ile muamele edilerek %97,8 saflıkta Li_2CO_3 olarak çöktürülebilir (Choubey vd., 2016). α-spodümenin direkt kazanımına kıyasla β-spodümenin alkali liçinde daha düşük alkali tüketimi oluşmaktadır. Genel olarak LiOH Li_2CO_3'den daha yüksek lityum içeriğine sahiptir ve elektrikli araçlarda daha çok tercih edilmektedir (Li vd., 2019).

$$\beta\text{-}Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2 + 4CaO + 4H_2O \rightarrow 2LiOH + 4CaSiO_3 + 2Al(OH)_3 \quad (13)$$

Sülfatlayıcı kavurma prosesinde kullanılan Na_2SO_4 ya da K_2SO_4 gibi alkali sülfatların erime sıcaklığından (~850°C) daha yüksek sıcaklıklarda (~1000°C) kavurma sonrasında lityum kazanımı gerçekleştirilmektedir (Li vd., 2019). α-spodümen önce β-spodümen fazına dönüşmekte ve sonrasında K_2SO_4 ile tepkimeye girmektedir. α-spodümenin potasyum sülfat (K_2SO_4) ile kavrulmasında reaksiyon ~700°C'de başlamakta ve genellikle 920-1150°C arasında gerçekleşmektedir (Zeelikman vd., 1966). Reaksiyon sonucunda lityum $LiSO_4$ olarak kazanılmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda, Kuang vd. (2018), β-spodümenden otoklavda Na_2SO_4 kullanarak (CaO ve NaOH ilavesiyle) yüksek (%93,3) lityum kazanımı elde etmişlerdir.

Asit yöntemlerine kıyasla sülfatlayıcı kavurma/otoklav yönteminde Al ve Fe çözünmesinin önemli ölçüde azalmasından dolayı çözelti saflaştırma aşaması kolaylaşmakta ve lityum kayıpları azalmaktadır. Ayrıca sülfatlayıcı kavurma işlemi doğrudan β-spodümenin faz dönüşümü işlemine göre daha basit bir yöntemdir. Na_2SO_4'ın ucuz ve geri kazanılabilir olması nedeniyle reaktif maliyetleri de büyük ölçüde azalmaktadır (Li vd., 2019).

Karbonatlayıcı kavurma/otoklav yönteminde ise sülfatlayıcı kavurma yöntemine benzer şekilde Li^+ ve karbonattaki metal (çoğunlukla Na^+) arasındaki iyon değişimiyle beraber Li_2CO_3 oluşmaktadır. 450-740°C'de kavurma işleminde β-spodümen ve sodyum karbonat (Na_2CO_3) arasındaki reaksiyon Eşitlik 14'de verilmektedir (Chen vd., 2011). Otoklav kullanımında bu sıcaklık ~225°C'dir. Li_2CO_3'ın özellikle yüksek sıcaklıkta çözünürlüğü (K_{sp}: $2{,}5x10^{-2}$) düşük olduğundan kavurma ya da otoklav işleminden sonra katıda kalabilmektedir. Bu nedenle karbonatlaştırma aşaması genellikle Li_2CO_3'ü lityum bikarbonata ($LiHCO_3$) dönüştürmek için uygulanmaktadır (Eşitlik 7). Daha sonra filtre edilen $LiHCO_3$ ısıtılarak Li_2CO_3 elde edilir (Li vd., 2019). Yapılan çalışmalarda, Chen vd. (2011), α-spodümen konsantresinin 1050°C'de kavrulmasıyla β-spodümenden otoklavda Na_2CO_3 ile liç işleminde ~%94 lityum kazanımı sağlamışlardır. Elde edilen $LiHCO_3$ çözeltisinden 90°C'de 1 saat ısıtılarak ~%70 Li_2CO_3 (%99,6 saflıkta) elde edilmiştir (Şekil 4d).

$$\beta\text{-}Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2 + Na_2CO_3 + nH_2O \rightarrow Li_2CO_3 + Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2.nH_2O \quad (14)$$

Tiihonen vd. (2019), Li_2CO_3'ı çözünebilir LiOH'e dönüştüren bir proses önermişlerdir (Eşitlik 15). İyon değişimi yöntemiyle empüriteleri uzaklaştırılmış çözeltideki lityum $LiOH.H_2O$ olarak kristallendirilir (%94 Li). Elde edilen ürünün saflığı pil üretiminde kullanılabilecek saflıktadır. Böylece β-spodümenden Li_2CO_3 üretimi yerine doğrudan LiOH üretilebilmektedir.

$$Li_2CO_{3(k)} + Ca(OH)_{2(k)} \rightarrow 2LiOH_{(suda)} + CaCO_{3(k)} \quad (15)$$

Na_2CO_3 aynı zamanda α-spodümenin kavrulmasında da kullanılmıştır (Sugyeong, 2018). Kavurma sonrasında H_2SO_4 liçi ile %99,98 Li, %100 Si ve %75 Al kazanımı elde edilmiştir (Çizelge 5). Bu yöntem faz dönüşümüne gerek kalmadan daha düşük enerji kullanımı ve yüksek lityum kazanımı gibi avantajlara sahiptir. Ancak proseste Na_2CO_3 tüketimi yüksektir.

Klorlayıcı kavurma yöntemiyle spodümenden lityum kazanımı etkili bir yöntemdir. Kullanılan klor gazı (Cl_2) ve klorür (Cl^-) ile beraber suda kolayca çözünebilen lityum klorür (LiCl) oluşmaktadır (Eşitlik 16). Barbosa vd. (2014), β-spodümenden Cl_2 ortamında kavurma sonrasında lityumun tamamını LiCl olarak kazanmışlardır. Klor gazının yüksek sıcaklıklarda kullanımının riskli olması ve dayanıklı ekipmanlara ihtiyaç duyulması yöntemin dezavantajlarıdır. Ayrıca yüksek sıcaklıkta kavurma (>1000°C) asit liçine kıyasla daha yüksek enerji gerektirmektedir (Li vd., 2019).

$$12\beta\text{-}LiAlSi_2O_{6(k)} + 6Cl_{2(g)} \rightarrow 3O_{2(g)} + 12LiCl_{(suda)} + 2Al_6Si_2O_{13}\ (mullit) + 20SiO_2\ (kristobalit),\ \Delta G^0_{1100°C} = -707{,}88\ kJ/mol \quad (16)$$

Barbosa vd. (2015), toksik olmayan ve daha az korozif olan kalsiyum klorür ($CaCl_2$) kullanarak β-spodümenden düşük sıcaklıklarda (900°C) %90,2 lityum kazanımı elde etmişlerdir. Klorlayıcı kavurma sırasında β-spodümenin bozunmasıyla LiCl, SiO_2 ve $CaAl_2Si_2O_8$ oluşmaktadır (Eşitlik 17). Gabra vd. (1975), klorlayıcı reaktif olarak NaCl ve $Ca(OH)_2$ kullanarak otoklavda β-spodümenden lityumun tamamını kazanarak %91 saflıkta LiCl elde etmişlerdir (Şekil 4c).

$$\beta\text{-}Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2 + 2NaCl + 2H_2O \rightarrow 2LiCl + Na_2O.Al_2O_3.4SiO_2.2H_2O \quad (17)$$

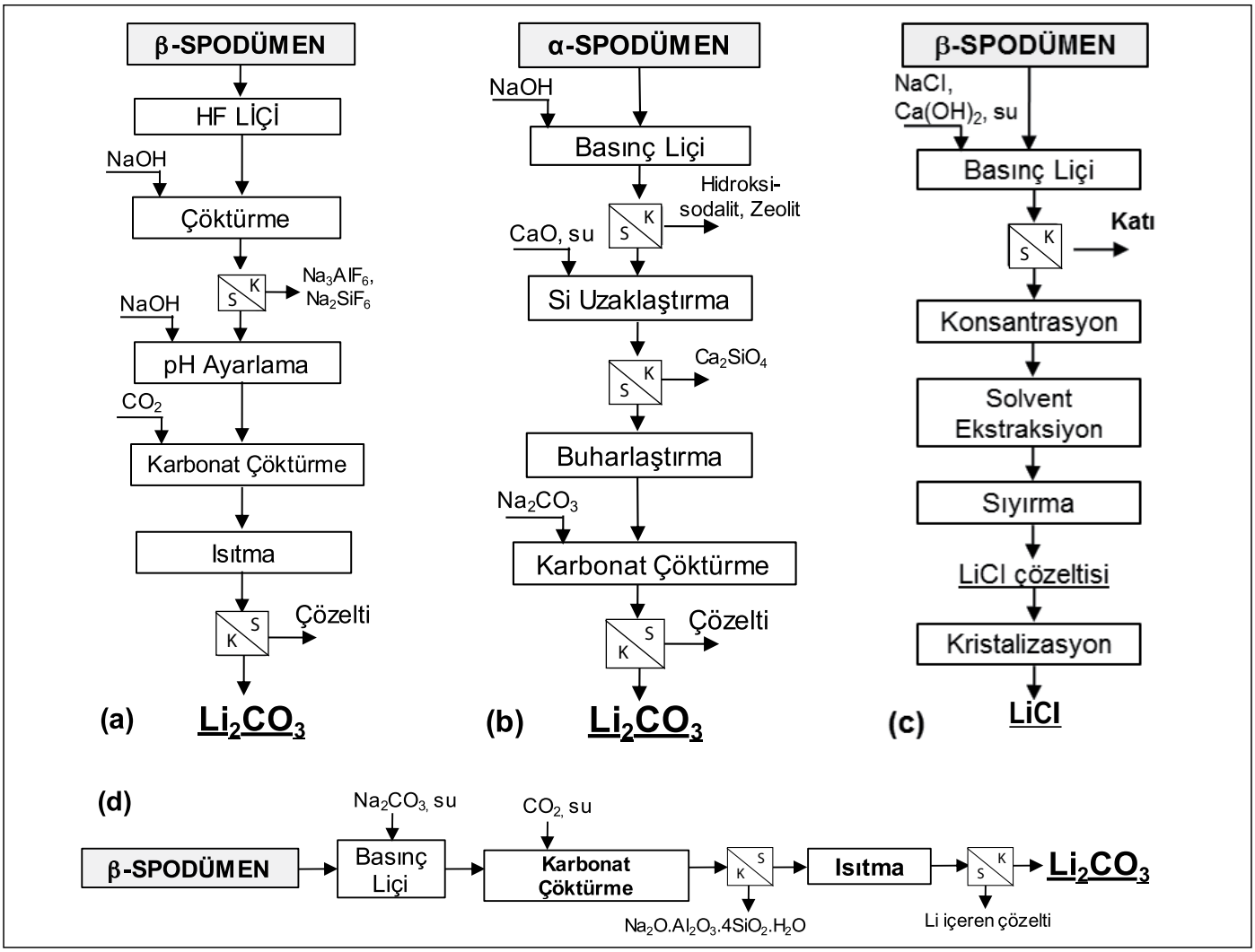
$$\alpha\text{-}Li_2O.Al_2O_3.4SiO_2 + 4CaCO_3 + 2NH_4Cl \rightarrow 2LiCl + 4CaSiO_3 + Al_2O_3 + 4CO_2 + 2NH_3 + H_2O \quad (18)$$

2.1.2. Lepidolitden lityum kazanımı

Mika grubuna ait olan lepidolitden lityum, spodümende olduğu gibi sülfürik asit liçiyle suda çözünebilir $LiSO_4$ bileşikleri oluşturularak lityum kazanımı gerçekleştirilmektedir. Lepidolit, spodümenden farklı olarak daha düşük lityum içeriğine sahip olup flor (%4,89) içermektedir. Bu nedenle lityum kazanımı sırasında zararlı HF gazı oluşmaktadır. Bununla birlikte lepidolit rubidyum (Rb) ve sezyum (Cs) gibi nadir toprak elementlerini de içermektedir (Guo vd., 2019a). Yan ürün olarak Rb ve Cs'nin yanında K ve Al'nin kazanımı da mümkün olabilmektedir (Kuang vd., 2015; Li vd., 2019) (Şekil 5a). H_2SO_4 liç çözeltisi soğutularak K, Rb, Cs ve Al sülfat bileşikleri şeklinde kristallendirilir. Al, Fe, Mn, Mg ve Ca'nın uzaklaştırılmasıyla beraber elde edilen seyreltik Li_2SO_4 çözeltisinden Na_2CO_3 ilave edilerek Li_2CO_3 elde edilir (Eşitlik 19 ve 20).

$$KLi_{1,6}Al_{2,2}Si_{3,2}O_{10}FOH + 4H_2SO_4 + 2{,}6H_2O \rightarrow KAl(SO_4)_2 + 0{,}8Li_2SO_4 + 1{,}2Al(SO_4)OH.5H_2O + 3{,}2SiO_2 + HF_{(g)} \quad (19)$$

$$M_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O \rightarrow 2MAl(SO_4)_2.12H_2O\ (soğutularak) \quad (20)$$



Şekil 4. a) *β-spodümenden HF liçiyle lityum kazanımı (Rosales vd., 2014),* ***b)*** *α-spodümenden alkali basınç liçiyle lityum kazanımı (Xing vd., 2019),* ***c)*** *β-spodümenden klorlayıcı (NaCl) liç ile lityum kazanımı (Gabra vd., 1975),* ***d)*** *β-spodümenden karbonatlaştırıcı basınç liçiyle lityum kazanımı (Chen vd., 2011)*

HF liçi aynı zamanda lepidolitten Si-O bağını kopararak lityum kazanımı için de kullanılmaktadır. Rosales vd. (2017), lepidolitten Li, Al ve Si kazanımı amacıyla HF liçiyle >%90 lityum kazanımı elde etmişlerdir (Şekil 5b) (Eşitlik 21). Prosese KOH ve NaOH ilave edilerek K_2SiF_6 ve Na_3AlF_6 yan ürün olarak elde edilmektedir (Eşitlik 22, 23). Çözeltide kalan lityum buharlaştırmayla LiF olarak kazanılmaktadır (%99,1 saflıkta).

$$KLi_2AlSi_4O_{10}F(OH)_{(k)} + 32HF_{(suda)} \rightarrow 2LiF_{(suda)} + H_3AlF_{6\,(suda)} + 4H_2SiF_{6(suda)} + KF_{(suda)} + 11H_2O \quad (21)$$

$$H_2SiF_{6(suda)} + 2KOH_{(suda)} \rightarrow K_2SiF_{6(k)} + 2H_2O,\ \Delta G^o_{25°C} = -131{,}07\ kJ/mol \quad (22)$$

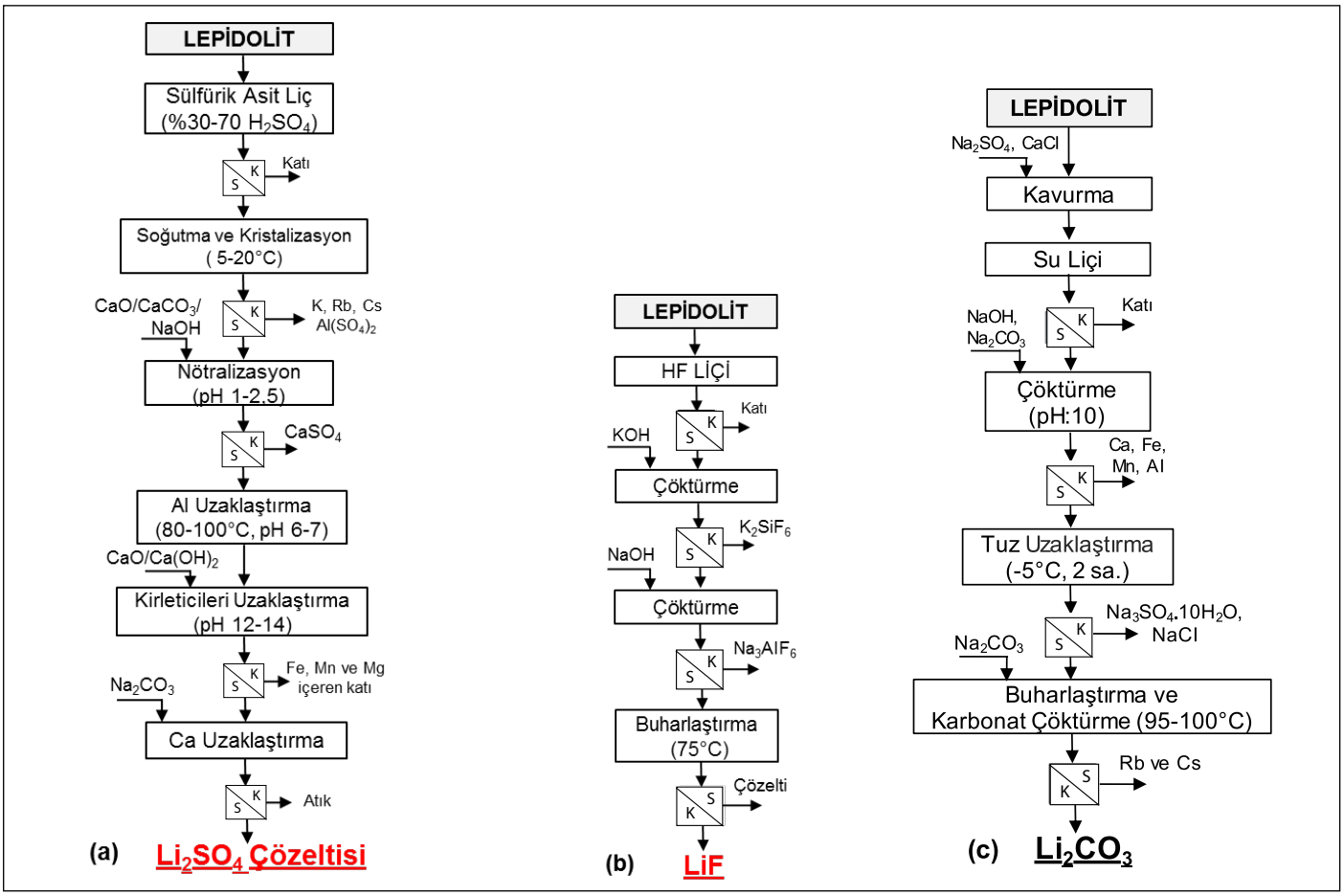
$$H_3AlF_{6(suda)} + 3NaOH_{(suda)} \rightarrow Na_3AlF_{6(k)} + 3H_2O \quad (23)$$

Guo vd. (2019a.b), lepidolitten lityum kazanımında H_2SO_4+HF liç prosesini önermişler ve %98 Li, %90 Rb ve Cs kazanımı elde etmişlerdir (Eşitlik 24). Proseste HF baskın liç reaktifi olarak rol alırken H_2SO_4 HF tüketimini azaltmakla beraber liç verimine çok az katkısı bulunmaktadır. Proseste düşük (%66) Si çözünmesi çözelti saflaştırma ve kazanım prosesleri açısından avantaj sağlamaktadır.

$$KLi_{1,5}Al_{1,5}AlSi_3O_{10}F_2 + 16HF + 5H_2SO_4 \rightarrow 0{,}75Li_2SO_4 + 1{,}25Al_2(SO_4)_3 + 3H_2SiF_6 + 0{,}5K_2SO_4 + 10H_2O,\ \Delta G^o_{25°C} = -1061{,}39\ kJ/mol \quad (24)$$

H_2SO_4/HF liç çözeltilerinden Al, K, Rb ve Cs'nin kazanımında H_2SO_4 liçine benzer şekilde alüminyum sülfat (alüm) kristalizasyonu uygulanmaktadır. Guo vd. (2016), lepidolitin H_2SO_4/HF liç çözeltisindeki Al^{3+}'ün K_2SO_4 ilave edilerek potasyum alüm ($KAl(SO_4)_2.12H_2O$) olarak uzaklaştırılabileceğini göstermiştir.

Na_2SO_4, K_2SO_4, $FeSO_4$ ve $CaSO_4$ gibi sülfatlar sülfatlayıcı kavurma yönteminde kullanılmaktadır (Luong vd., 2013; 2014; Vieceli vd., 2017a,b). Yan vd. (2012a), $CaCl_2$ ile beraber Na_2SO_4 kullanarak lepidolitin sülfatlayıcı kavrulmasından sonra su liçinde >%90 Li, Rb ve Cs kazanımı elde etmişlerdir (Şekil 5c). Ca, Fe, Mn ve Al'yi çöktürmek amacıyla çözeltiye Na_2CO_3 ve NaOH ilave edilmektedir. Buharlaştırma ve çöktürmeyle ~%86 Li kazanımıyla beraber %99,5 saflıkta Li_2CO_3 elde etmişlerdir (Yan vd., 2012b). Asit liçine kıyasla sülfatlayıcı kavurma yöntemi lityum kazanımında daha seçimli (K, Al, Si ve F katıda kalır) olmasına karşın yüksek sıcaklık (850-1000°C) gerektirdiğinden dolayı daha fazla enerji tüketimine neden olmaktadır.



Şekil 5. a) *Lepidolitden sülfürik asit liçiyle lityum kazanımı (Li vd., 2019),* ***b)*** *Lepidolitten HF liçiyle lityum kazanımı (Rosales vd., 2017),* ***c)*** *Lepidolitten Na_2SO_4 ile sülfatlayıcı kavurma sonrası su liçiyle lityum kazanımı (Yan vd., 2012b)*

Na_2S ve FeS gibi sülfürlerin varlığında kavurma/öğütme sonrasında su liçiyle lepidolitten lityum kazanılabilmektedir. Lee (2015), Na_2S ortamında yörüngesel bilyalı değirmende lepidolitin öğütülmesi sonrasında nispeten uzun öğütme süresi ve yüksek enerji tüketimlerine rağmen %93 Li kazanımı elde etmişlerdir. Bir başka çalışmada Hien-Dinh vd. (2015), CaO ile beraber FeS ile birlikte yapılan kavurma sonrası yapılan su liçinde (50°C) nispeten düşük lityum kazanımı (%81) elde etmişlerdir.

Lepidolitten klorür (Cl^-) ya da Cl_2 kullanarak klorlayıcı kavurma yöntemiyle lityum kazanılmaktadır (Wu vd., 2012; Yan vd., 2012d). Wu vd. (2012), lepidolitten otoklav içerisinde amonyum klorür (NH_4Cl) ve sodyum klorür (NaCl) kullanarak %91 lityum kazanımı elde etmişlerdir. Diğer bir çalışmada, Yan vd. (2012d), klorlayıcı reaktif olarak NaCl ve $CaCl_2$ kullanarak lepidolitin kavrulması sonrasında su liçinde %93Li, %88,5 K, %93,6 Rb ve %93 Cs kazanımı elde etmişlerdir.

2.1.3. Zinvalditten lityum kazanımı

Lepidolit gibi zinvaldit de mika grubu element olup daha düşük lityum ve daha yüksek Fe (~12,78) ve F (~%6,52) içeriğine sahiptir (Botula vd., 2005). Zinvalditten lityum kazanımı prosesinde (Şekil 6a) (Martin vd., 2017b), zinvaldit konsantresi %29 HCl ile ~110°C de atmosferik basınçta 5 saat liç edilir (%94 Li).

Liç esnasında HF ve SiF_4 oluşmamaktadır. HCl distilasyonla kazanılıp yeniden kullanılmaktadır. Proseste, $Na_4Fe^{2+}(CN)_6$ ilave edilerek demir çözeltiden prusya mavisi ($Fe^{III}[Fe^{III}Fe^{II}(CN)_6]_3$) olarak uzaklaştırılıp NaOH ilavesiyle de götite (α-FeO(OH)) dönüştürülür. Al, K ve F çözeltiden pH ayarlanarak (pH:3) uzaklaştırılır [$(Na_{2,6}K_{0,4})AlF_6$]. Bu yan ürün alüminyum üretiminde kullanılabilmektedir (Hall-Héroult prosesi) (Bertau vd., 2017). Çözelti saflaştırma ve buharlaştırma işlemlerinden sonra Na_2CO_3 ilave edilerek Li_2CO_3 (%98 saflık) elde edilir (Eşitlik 25).

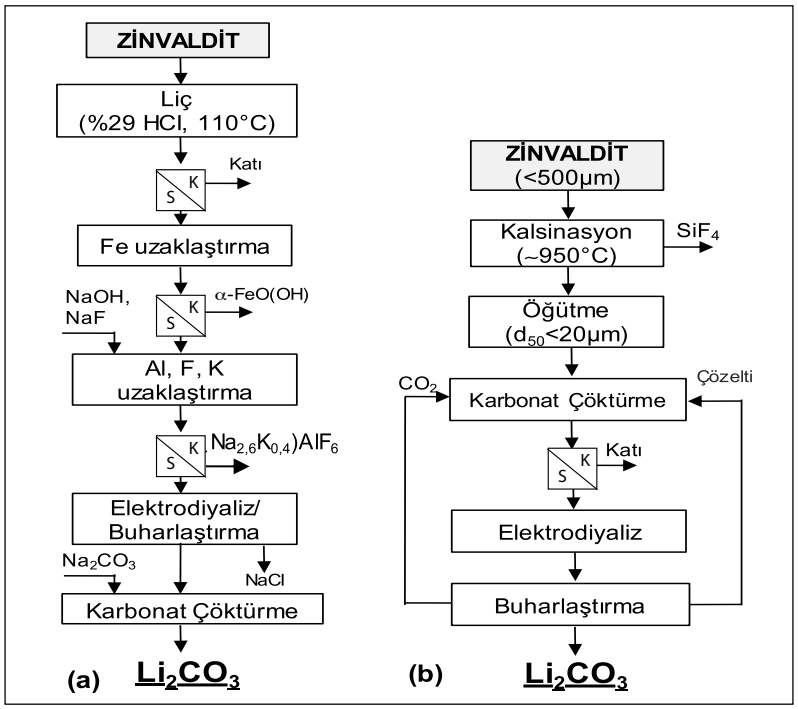
$$2LiCl_{(suda)} + Na_2CO_{3(k)} \rightarrow Li_2CO_{3(k)} + 2NaCl_{(suda)} \qquad \Delta G^o_{25°C} = -24{,}62\ kJ/mol \tag{25}$$

Zinvalditten jips ($CaSO_4$) ve $Ca(OH)_2$ kullanarak sülfatlayıcı kavurma ile lityum kazanılabilmektedir (Jandova vd., 2009). Bu yöntemde zinvaldit $CaSO_4$ ve $Ca(OH)_2$ ile kavrulduktan sonra su liçiyle %96 lityum kazanımıyla beraber çözeltiden K_2CO_3 çöktürmeyle %99 saflıkta Li_2CO_3 elde edilmiştir (Eşitlik 26) (Jandova vd., 2010).

$$Li_2SO_{4(suda)} + K_2CO_{3(k)} \rightarrow Li_2CO_3 + K_2SO_{4(suda)} \tag{26}$$

Zinvalditten $CaCO_3$ ile karbonatlaştırıcı kavurma sonrasında su liçiyle lityum kazanılmaktadır (Siame ve Pascoe, 2011). Vu vd. (2013), zinvaldit konsantresinden $CaCO_3$ ile kavurma sonrasında su liçiyle %84 Li ve %91 Rb kazanımı elde etmişlerdir. Liç çözeltisinde lityum CO_2 ile çöktürülerek Li_2CO_3 olarak kazanılmaktadır.

Kalsinasyon sonrasında doğrudan karbonatlaştırmayla zinvalditten lityum kazanılmaktadır (Schneider vd., 2017). Martin vd. (2017c), zinvaldit konsantresinden 950 °C'de kalsinasyon (3 sa.) ve öğütme sonrasında otoklavda (CO_2, 10MPa, 230°C) direkt karbonat liçiyle ~%75 lityumu $LiHCO_3$ olarak kazanmışlardır. Çözeltideki lityum elektrodiyaliz yöntemiyle çözelti saflaştırma işleminden sonra CO_2 (90°C) ile Li_2CO_3 (>%99 saflık) olarak çöktürülmüştür (Şekil 6b).



Şekil 6. *Zinvalditten a) HCl liçiyle (Li vd., 2019, Martin vd., 2017b), b) direkt karbonatlaştırıcı liç ile lityum kazanımı (Martin vd., 2017c)*

Çizelge 5. *Cevherlerden lityum kazanımıyla ilgili yapılmış çalışmalar*

Mineral	Ön işlem	Liç	Sonuçlar	Referans
		A. Pirometalurjik/Hidrometalurjik Yöntemler		
		1. Sülfatlayıcı Kavurma+Liç		
Zinvaldit konsantresi	Kons./$CaSO_4$/$Ca(OH)_2$= 6:4,2:2, 950°C, 1 sa.	Su liçi: 90°C, S/K= 10:1, 10 dk.	%96 Li; %99 Li_2CO_3 (K_2CO_3)	Jandova vd., 2009
Zinvaldit konsantresi	Na_2SO_4/cevher=1/2, 850°C, 1 sa.	Su liçi: S/K= 10:1, 85°C, 10 dk.	%97 Li	Siame ve Pascoe, 2011
Spodümen	Kalsinasyon: 1025°C; Kavurma: 175°C, H_2SO_4	Su liçi	%93 Li; %99,9 LiOH. H_2O	Laferrière vd., 2012
Pedalit Konsantresi	Kalsinasyon: 1100°C, 2 sa., Kavurma: %15 H_2SO_4, 300°C, 1 sa.	Su liçi: 50°C, 1 sa., S/K=7,5:1ml/g	%97 Li; %99,21 Li_2CO_3 (Na_2CO_3)	Sitando ve Crouse, 2012
Lepidolit	Cevher/Na_2SO_4/$CaCl_2$: 1/0,5/0,3, 880°C, 0,5 sa.	Su liçi: S/K=0,8/1, 0,5 sa., oda sıcaklığı	>%90 Li, Rb ve Cs; >%99,5 Li_2CO_3	Yan vd., 2012a
Lepidolit	Cevher/Na_2SO_4/K_2SO_4/CaO= 1:0,5:0,1:0,1, 850°C; 0,5 sa.	Su liçi: oda sıcaklığı, S:K= 2,5:1, 0,5 sa.	%91,65 Li	Yan vd., 2012b
Lepidolit	Na_2SO_4/Li molar oranı= 2/1, 1000°C, 0,5 sa.	Su liçi: su/kalsine= 15:1, 85°C, 3 sa.	%90,4 Li	Luong vd., 2013
Lepidolit	$FeSO_4$+CaO, SO_4/Li= 3:1, Ca/F=1:1, 850°C, 1,5 sa.;	Su liçi: su/kalsine=1:1, oda sıcaklığı, 1 sa.	%93 Li	Luong vd., 2014
Lepidolit	Cevher/(Na_2SO_4+$CaSO_4 \cdot 2H_2O$)=1:0,6; 875°C	Su liçi: S/K=10:1, 80°C	>%90 Li	Vieceli vd., 2017b
Spodümen	2,7 MPa basınç, Na_2SO_4/katkı (CaO, NaOH)/β-spodümen oranı=9/0,4/20; 3 sa., 230°C		%93,3 Li (CaO) %90,7 Li (NaOH)	Kuang vd., 2018
Spodümen	Kalsinasyon: 1100°C, 2 sa.; %80 kon-santre H_2SO_4, 250°C, 1 sa.	Su liçi: 50°C, %30 katı oranı, 1 sa.	%93 Li	Salakjani vd., 2019
Lepidolit	Kons.-H_2SO_4= 1:1,7 (%85), 200°C, 4 sa.	Su liçi: 85°C, 1 sa.	%97,1 Li, %96 Rb, %95,1 Cs	Zhang vd., 2019

Lepidolit	Cevher/Na_2SO_4= 1/1, 800°C, 1 sa.	Su liçi: 80°C, 40 g/L, 1 sa.	%100	Setoudeh, 2021
		2. Klorlayıcı Kavurma+Liç		
Lepidolit	Cevher/NaCl/CaCl= 1:0,6:0,4, 880°C, 0,5 sa.	Su liçi: 60°C, S/K=2,5:1, 0,5 sa.	%92,86 Li, %93,6 Rb, %93 Cs	Yan vd., 2012d
Lepidolit	Li_2O/NH_4Cl/NaCl=1:3,5:1; S/K=4; 230°C, 2,5 sa.		%91 Li	Wu vd., 2012
Spodümen	Cl_2 gazı (100 mL/dk.), 1100°C, 2,5 sa.		%100 LiCl	Barbosa vd., 2014
Spodümen	Cevher/$CaCl_2$ = 1:2, 900°C, 2 sa.	Su liçi: 60°C	%98,6 LiCl	Barbosa vd., 2015
		3. Karbonatlaştırıcı Kavurma+Liç		
Montmoril-lonit-hektorit	Cevher-$CaCO_3$-$CaSO_4$= 5:3:3, 1000°C	Su liçi: %40 katı oranı, 25°C	%88 Li; %99 Li_2CO_3 (Na_2CO_3)	Lien, 1985
Zinvaldit Konsantresi	Kons.-$CaCO_3$=1-5, 825°C, 1sa.	Su liçi: 95°C, 0,5 sa., S/K=10:1	>%90 Li ve Rb; >%99,5 Li_2CO_3 (CO_2)	Jandova vd., 2010
Spodümen	1050°C'de β-spodümen dönüşümü	Otoklav, S/K: 4 mL/g, 225°C, 1 sa.,	%94 Li; $LiHCO_3$'den ısıtılarak; %70 Li_2CO_3	Chen vd., 2011
Zinvaldit Konsantresi	Kons./$CaCO_3$=1:5, 825°C, 1 sa.	Su liçi: 95°C, S/K=10:1, 1 sa.	%84 Li, %91 Rb	Vu vd., 2013
Spodümen	Na_2CO_3/spodümen:1, 850°C, 1 sa.)	1,5M H_2SO_4, 5 sa.	%99,98 Li, %100 Si ve %75 Al	Sugyeong, 2018
Spodümen	650°C, Li_2O/Na_2CO_3 = 3:1 + %5 NaCl		%70 Li	Santos vd., 2019
Lepidolit	Cevher/K_2CO_3=1/0,6, 850°C, 2 sa.	Su liçi: 100°C, S/K=5:1, 1 sa.	%95.52 Li	Kuai vd., 2021
		B. Hidrometalurjik Yöntemler (Direkt Liç)		
		4. Asit Liçi		
Spodümen		%7 HF, 75°C, S/K=1:1,82, 20 dk.	%90 Li, %98,3 Li_2CO_3 (CO_2)	Rosales vd., 2014
Zinvaldit Konsantresi		333 g/L (%29 HCl), 107°C, 5 sa., S/K=1,5	%94 Li, >%98 Li_2CO_3 (Na_2CO_3)	Martin vd., 2017b
Spodümen		Cevher/HF/H_2SO_4 = 1:3:2,100°C, 3 sa.	%96 Li	Guo vd., 2017
Lepidolit		%7 HF, katı oranı: 1,82, 123°C, 2 sa.	>%90 Li; Al (NaOH ile), Si (KOH ile)	Rosales vd., 2017
Lepidolit		Kons./H_2SO_4=1,2, S/K: 2,5, 138°C, 10 dk.	% 94,18 Li, %93,7 K, %91,81 Rb, %89,2 Cs	Liu vd., 2019
Lepidolit Kon-santresi		Cevher/HF/H_2SO_4=1:2:3,5 g/mL/mL, 85°C, 3 sa.	%98 Li, %90 Rb ve Cs, %66 Si	Guo vd., 2019a
Spodümen		Cevher/HF/H_2SO_4=1:3:2 g/mL/mL, 120°C, 3 sa.	%93.73% Li, %73.14 Al	Guo vd., 2021
		5. Alkali Liçi		
Lepidolit	880°C, 0,5 sa.; basınç liçi: 150°C, kireç/cevher=1, S/K=4, 1 sa.	%98,9 Li; %99,9 Li_2CO_3 (CO_2)		Yan vd., 2012c
Zinvaldit	Kalsinasyon: 950°C, 3sa.	Otoklav: CO_2, 10MPa, 230°C	~%75 Li; >%99 Li_2CO_3 (CO_2, 90°C)	Martin vd., 2017c
Spodümen		Otoklav, 15 M NaOH, S/K: 5, 250°C, 2 sa.	%95,8 Li; %67,1 Li_2CO_3 (Na_2CO_3)	Xing vd., 2019

2.2. *Killerden lityum kazanımı*

Lityum, genellikle montmorillonit, kaolinit, hektorit gibi kil mineralleri içerisinde 7-6.000 ppm arasında çeşitli konsantrasyonlarda bulunmaktadır (Starkey, 1982). Killerden lityum kazanımında genellikle sülfürik asit liçi, sülfat veya karbonat ile kavurma/otoklav gibi yöntemler kullanılmaktadır (Li vd., 2019) (Çizelge 6). Barzegari vd. (2016), hektorit ve jadarit tipi killerden (% 0,04 Li) $CaCO_3$ ve $CaSO_4$ ile kavurma sonrasında su liçiyle %75,65 Li kazanımı elde etmişlerdir. SO_2 gazı kullanılarak kilin doğrudan sülfatlayıcı kavurma işlemi sırasında fazla miktarda SO_2 kullanımı ve yüksek Mg ve Ca'nın çözünerek liç çözeltisini kirletmesinden dolayı bu proses etkili değildir. HCl asit ile kilin kavrulması sonrasında elde edilen kalsineden su liçiyle (80°C) %70 Li kazanımı elde edilirken, yaklaşık %80 Ca'da çözünmektedir.

Bir başka yöntemde, HCl asit çözeltisi (ağırlıkça %20) kullanılarak kil ve $CaCO_3$ karışımının (oran=2:1) klorlayıcı kavurma (750°C, 1 sa.) sonrasında %80 lityum liç edilmiştir. En iyi sonuçlar jips ve kireçtaşı ilavelerinde sağlanmıştır. Kil-jips-kireçtaşı karışımının peletlenmesi (oran=5:3:3) ve kavrulması (1000°C, 1 sa.) sonrasında su liçiyle kilden %90 Li kazanımı elde edilmiştir. Liç çözeltisinden Na_2CO_3 kullanılarak %99 saflıkta Li_2CO_3, sodyum ve potasyum sülfat tuzları üretilmiştir (Crocker vd., 1988).

Kluksdahl (1986), hektorit-montmorillonit killerinden (%0,35 Li), sodyum/potasyum hidroksit ya da karbonat ile kilin ön işlemi sonrasında (85°C, 3 sa.) sülfürik asit liçiyle (%95 H_2SO_4, pH 1, 85°C, 3 sa.) %66 lityum kazanımını içeren bir proses geliştirmiştir. Saflaştırılmış liç çözeltisine soda külü ilave edilerek Li_2CO_3 üretilmiştir. Amer (2008), bentonit kilinden (%1,2 Li_2O) otoklavda direk basınç liçinde %90 lityum kazanımı elde etmiştir. Liç çözeltisi buharlaştırılarak konsantre edildikten sonra Li_2CO_3 üretilmiştir. Benzer bir proseste (Distin ve Phillips, 1982), lityum içeren granitlerden (%0,07-0,5 Li) sülfürik asit liçiyle %55,6-68,2 Li kazanımı elde etmişlerdir. Aynı araştırmacılar, %0,65 Li içeren pegmatitlerden basınç liçiyle (300 g/L HCl, 90°C, 3,5 sa.) %71,3 Li kazanımı elde etmişlerdir. Ancak, Al, Fe, Ca ve Mg da çözündüğü için çözeltinin saflaştırması gerekmektedir.

Ülkemizde bor yataklarında bulunan montmorillonit ve hektorit gibi lityum içeren mineraller üzerine yapılan çalışmalar nispeten sınırlıdır (Mordoğan vd., 1995). Bununla birlikte bor yataklarında bulunan lityum içeren killer ve bor zenginleştirme tesisi proses atıklarıyla ilgili olarak bazı çalışmalar yapılmıştır (Büyükburç ve Maraşlıoğlu, 2003; Helvacı vd., 2003; Büyükburç ve Köksal, 2005; Büyükburç vd. 2006; Tektaş vd., 2010; Eti Maden, 2010; Akyıldız, 2015; Hıncalan, 2010).

Kırka killerinden su/sülfürik asit liçi ve kavurma sonrası su liçiyle lityum kazanımının araştırıldığı çalışmalarda, uygun koşullarda (160 g/L H_2SO_4) yüksek lityum kazanımı (%99 Li) elde edilmiştir (Mordoğan vd., 1995). Asit tüketiminin yüksek olduğu ve demir, kalsiyum ve magnezyumun da çözündüğünden liç işleminin seçimli olmadığı görülmüştür. Kavurma (900°C, 2 sa.) sonrasında su liçiyle (%10 katı) ile %77 Li kazanımı elde edilmiştir. Akyıldız (2015), Kırka killerinde (3165 ppm Li) kavurma sonrası su liçiyle yüksek Li kazanımı elde etmiştir. MTA tarafından yapılan çalışmalarda, Kırka killerinden sülfatlayıcı kavurma (kil+kireçtaşı+alçıtaşı) sonrasında su liçiyle lityumun %82'i kazanılmıştır (Ulusoy, 2016). Bigadiç killerinin 2300 mg/kg'a kadar lityum içerdiği belirlenmiştir (Özder, 2013). Bu killerden kavurma (1100°C, 2 saat) ve asitle kavurma (350°C, 90 dk.) sonrasında su liçiyle (90°C) %98,4 lityum kazanımı elde edilmiştir. Büyükburç vd. (2006), Bigadiç bor killerinden (%0,2 Li) kireç taşı ve jips kullanarak lityumun ekonomik olarak kazanılabileceğini göstermiştir. Optimum koşullarda %88 Li kazanımı elde edilebileceği belirlenmiş ve buna göre üretim maliyeti 6,36 $/kg Li_2CO_3 olarak hesaplanmıştır (Büyükburç ve Maraşlıoğlu, 2003; Büyükburç ve Köksal, 2005). Benzer bir çalışmada (Zbranek vd., 2013), hektorit-montmorillonit killerinden (%0,1-1 Li) dolomit ve $CaSO_4$ ilavesiyle kavurma sonrasında (1000°C) suda çözünebilir bileşiklere dönüştürmek için bir proses tanımlanmıştır.

Çizelge 6. *Killerden lityum kazanımı çalışmaları*

Malzeme	**Kavurma**	**Liç**	**Li Kazanımı; %**
Montmorillonit [a]	SO_2, 700°C	H_2O	86
	HCl, 700°C	H_2O, 80°C	70
	$CaCO_3$+HCl, 750°C	H_2O, 80°C	80 (Li_2CO_3)
	Jips+kireçtaşı, 1000°C	H_2O	90 (%99 Li_2CO_3)
Bor kili	[b] Jips+kireçtaşı, 915°C	H_2O, oda sıcaklığı	88 (Li_2CO_3)
		[c]2 M H_2SO_4, 90°C	%97,2 Li, %83,7 Cs, %65 Rb
Hektorit [d]	Dolomit+$CaSO_4$, 915°C	H_2O, 95°C	92 (Li_2CO_3, LiOH)
Montmorillonit [e]	-	NaOH/KOH/Na_2CO_3/KCO_3, 85°C, H_2SO_4	66
Bentonit [f]	-	7 M H_2SO_4, 250°C	90 (Li_2CO_3)
Granit/Pegmatit [g]	-	120 g/L H_2SO_4, 260°C	68/71
		300 g/L HCl, 90°C	76/49

[a] Crocker vd., 1988; [b] Büyükburç ve Köksal, 2005; [c] Obut vd., 2020; [d] Zbranek vd., 2013; [e] Kluksdahl, 1986; [f] Amer, 2008, [g] Distin ve Phillips, 1982

Elde edilen kalsinenin su liçinde (95°C, 0,5 sa.) %92 lityum kazanımı elde edilmiştir. Buharlaştırmayla konsantre edilen liç çözeltisi soğutularak sodyum ve potasyum tuzlarının çöktürülmesiyle saflaştırılmıştır. Elektrodiyaliz ya da karbonatlaştırma yöntemleriyle lityum hidroksit ya da lityum karbonat üretilmiştir. Yapılan bu çalışmalarda, çoğunlukla sülfatlayıcı kavurma sonrası su liçi yöntemi ile lityum kazanımı araştırılmıştır. Lityum içeriğinin nispeten sınırlı olması (<2300 ppm) nedeniyle maliyeti düşük, etkin yeni yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Son yıllarda yapılan bor atıklarından lityum kazanımı çalışmalarında, Yörükoğlu vd. (2019), lityum içeren Eskişehir-Kırka Tesisi atıklarından (1300 ppm Li) kireç taşı ve jips ile beraber kavurma sonrası (950°C, 1 sa.) su liçiyle (30 dk.) lityumun %89,4'ünü kazanabilmişlerdir. Obut vd. (2020), Kırka bor yatağındaki killerden sülfürik asit liçiyle (2 M H_2SO_4, 90°C) %97,2 Li, %83,7 Cs ve %65,2 Rb kazanımı elde etmişlerdir.

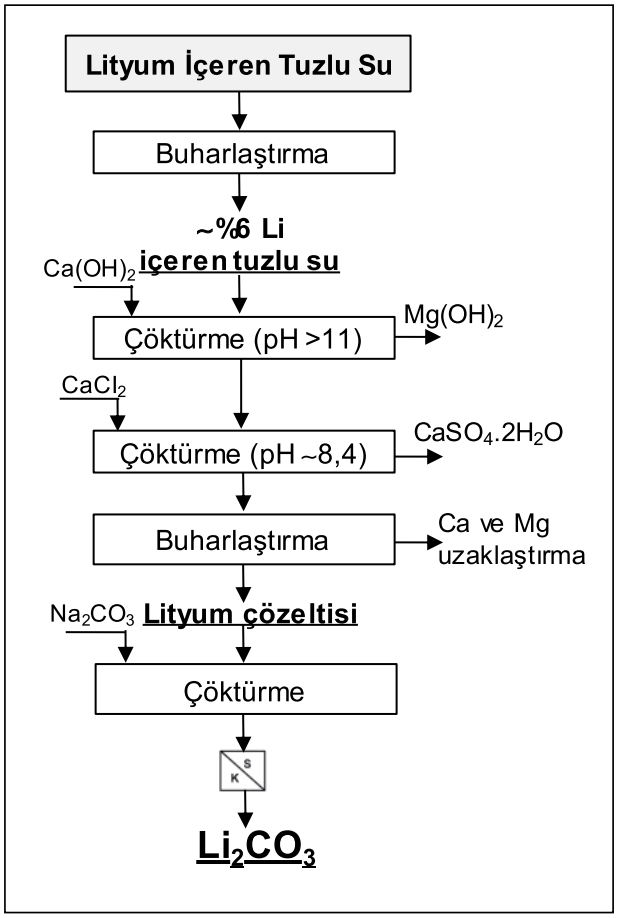
2.3. Tuzlu su kaynaklarından (brine) lityum kazanımı

Tuzlu su kaynakları, düşük maliyetlerinden dolayı lityum üretimi yapılan önemli kaynaklardır (Kesler vd., 2012; An vd., 2012; Changes ve Swiatowska, 2015; Choubey vd., 2016). Lityum içerikleri çok düşük (0,15-50,06 ppm) olduğundan bir ön zenginleştirme işlemine ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla, başlangıçta NaCl, KCl, NaCl.KCl ve diğer tuzların çöktürülmesini içeren bir seri buharlaştırma işlemlerinden sonra yaklaşık %6-7 Li (%1-4 Mg, %0,5-1 B) içeren bir çözelti elde edilmektedir. $LiCl.MgCl_2.6H_2O$ (lityum karnalit) de aynı zamanda çökerek ürünün saflığı bozmaktadır. Çöktürmeyle lityum kazanımından önce, buharlaştırma işlemine ilave olarak solvent ekstraksiyon, iyon değişimi ve adsorpsiyon yöntemleri de kullanılarak çözelti konsantrasyonu arttırılmaktadır.

Yüksek saflıkta lityum içeren çözelti üretmek için Ca, Mg, B, Fe, Al ve temel metallerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunların çöktürülerek uzaklaştırıldığı ticari prosesler mevcuttur. Sülfat ortamında liçten sonra liç çözeltileri düşük oranda bu empüriteleri içermektedirler. Fakat tuzlu sular bu empüritelerce doygun olup ayrıca Na, K, Cl ve sülfat gibi empüriteleri de içermektedir. Birçok proseste Mg ve sülfatı uzaklaştırmak için kireç kullanılır. Bor (100-700 ppm), lityum üretiminde elektrodiyaliz aşamasında olumsuz etkiye sahip olup iso-oktil alkol-kerosen solventlerle uzaklaştırılmaktadır (Changes ve Swiatowska, 2015). Son aşamada %99,5-99,99 saflıkta Li_2CO_3 ve LiCl kazanılmaktadır (Atashi vd., 2010). Şekil 7'de tuzlu sulardan ve deniz suyundan lityum bileşikleri ve yan ürünlerin (KCl) kazanımını gösteren genel akım şeması verilmektedir.

Yüksek saflıkta (>%99,9 Li) lityum ürünleri elde etmek için lityum karbonat (~%99,5 saflıkta) $LiHCO_3$ olarak yeniden çözündürülür ve sonrasında iyon değişimi yöntemiyle saflaştırılarak yüksek saflıkta lityum karbonat elde edilir. Benzer şekilde, isopropanol içerisinde %99,2 saflıktaki LiCl'yı yeniden çözerek yüksek saflıkta LiCl üretilebilir. Empüriteleri içeren atık uzaklaştırılırken isopropanolü uzaklaştırmak için çözelti damıtılarak LiCl (>99,9 saflıkta) elde edilir. Ayrıca, Li_2CO_3 (%99,5 saflıkta) HCl asit ile yeniden çözündürülüp iyon değişimi yöntemiyle empüriteler uzaklaştırılarak yüksek saflıkta LiCl elde edilmektedir (Changes ve Swiatowska, 2015).

Magnezyum, dolomit (CaO.MgO) ya da $Ca(OH)_2$ kullanılarak $Mg(OH)_2$ olarak uzaklaştırılabilir (Carson ve Simandl, 1994; Karidakis vd., 2005). NaOH ile çöktürmeyle yüksek saflıkta $Mg(OH)_2$ elde edilir. Fakat çok ince ve kristal olmayan yapısından dolayı filtrasyonu güçtür (Baird vd., 1988; Turek ve Gnot, 1995; Henrist vd., 2003; Alamdari vd., 2008).



Şekil **7.** *Tuzlu sulardan lityum kazanımı (Choubey vd., 2016)*

3. Endüstriyel uygulamalar

Dünya genelinde cevherlerden lityum kazanımının gerçekleştirdiği en önemli tesisler Avustralya (Greenbushes, Mt Cattlin, Mt Marion ve Bald Hill), Brezilya (Mibra), Kanada (Bernic lake), Çin (Sichuan Aba, Maerkang, Jiajika), ABD (Kings Mountain) ve Zimbabve'de (Bikita) yer almaktadır (Çizelge 7) (Bale ve May, 1989; Evans, 2014; British Geological Survey, 2016; Bulatovic, 2015; Tadesse, 2019).

En büyük lityum konsantresi üretici olan Grenbushes (Avustralya) (30 milyon ton, %4 Li_2O) tesisinde ağır mineralleri (SnO_2, Ta_2O_5 ve Fe_2O_3) uzaklaştırmak için gravite yöntemleri (sallantılı masa, spiral), ağır ortam ayırma, flotasyon ve manyetik ayırma (yüksek alan şiddetli yaş manyetik ayırma) yöntemleriyle konsantre üretimi gerçekleştirilmektedir (Bale ve May, 1989) (Şekil 2a). Ocak çıkışı cevher çeneli kırıcıda -16 mm'ye kırıldıktan sonra bilyalı değirmende -250 µm boyutuna öğütülerek siklon ile -20 µm boyutu şlam olarak uzaklaştırılmaktadır. Bilyalı değirmen çıkışı +250 µm boyutu 800 µm elekten sınıflandırılarak elek altı manyetik ayırma işlemine tabi tutulup manyetik olmayan kısım cam endüstrisinde kullanılmaktadır. Hidrosiklon alt akımından spodümen yağ asidi ve soda külü kullanılarak turmalinden kaba flotasyonla ayrılır. Daha sonra temizleme flotasyonu aşamalarında %7,2 Li_2O ve %0,4 Fe_2O_3 içeren bir spodümen konsantresi elde edilir. Gravite zenginleştirme yöntemiyle konsantreden kassiterit ve tantalit gibi ağır mineraller uzaklaştırılırken, elde edilen hafif mineral ürününden ise manyetik ayırma işlemiyle de turmalin uzaklaştırılıp %7,5-7,7 Li_2O ve %<0,1 Fe_2O_3 nihai konsantresi elde edilir (Bale ve May, 1989; Bulatovic, 2015; Tadesse, 2019).

Çizelge 7. *Bazı lityum üreten tesisler ve cevher özellikleri (Bale ve May, 1989; Bulatovic, 2015; British Geological Survey, 2016)*

Tesis Adı	Ana mineraller	Gang mineralleri	Besleme tenörü, %Li_2O	Konsantre tenörü, %Li_2O
Greenbushes	Spodümen, kassiterit, tantalit	Turmalin	4	7,5-7,7
Kings Mountain	Spodümen	Feldispat, Kuvars, Muskovit	1,4-1,5	6,34
Bernic Lake	Spodümen, ambligonit, tantalit	Feldispat, Kuvars	3,22	7,25
Bikita	Petalit, Lepidolit, Ambligonit		4,2	4,5-7,3
Bald Hill	Spodümen, tantalit	Muskovit	1,18	6,55

Galaxy Resources Limited Şirketi (Çin), Greenbushes ve Mt. Catlin spodümen cevherlerinden (Avustralya, %1-3 Li_2O) sülfatlayıcı kavurma prosesiyle lityum kazanımı gerçekleştirmektedir (Meshram vd., 2014; Li vd., 2019) (Şekil 3). 1100°C'de kalsinasyonla β-spodümene dönüştürülen cevher, konsantre sülfürik asitle 250-300°C'de kavrularak sülfat formuna dönüştürülür. Elde edilen kalsine oda sıcaklığında su ile liç edilir. Çözünen Fe, Al, Ca ve Mg farklı pH'larda (Al, Fe pH 5,5-6,5'de; Ca ve Mg pH 11-13'de) çöktürülerek metal hidroksitler ve jips şeklinde liç çözeltisinden uzaklaştırılır. Son aşamada sodyum karbonat ilave edilip Li_2CO_3 çöktürülerek (90°C) kazanılır (17.000 ton/yıl) (Choubey vd., 2016). Elde edilen konsantrelerden (%4-7 Li_2O) genellikle kavur-

ma ve su liçiyle Li_2CO_3 ve LiCl üretilmektedir. Ticari Li_2CO_3'ın (pil kullanımında) >%99,5 saflıkta olması istenmektedir.

Sociedad Quimica y Minera de Chile (SQM, Şili), Salar de Atacama (Şili) tuzlu su kaynaklarından batarya üretimi için %99,5 saflıkta Li_2CO_3, LiOH ve LiCl üreten Dünya'nın en büyük lityum üreticisidir. Yan ürün olarak KCl üretilmektedir (Changes ve Swiatowska, 2015). Pek çok tuzlu su kaynaklarından Mg ve Li buharlaştırmayla beraber kazanılmaktadır (Şekil 7). Salar de Atamaca (Şili) ve Salar de Uyuni yüksek oranda Mg içeren tuzlu su kaynaklarından Mg buharlaştırma yoluyla çöktürülerek kazanılır. Magnezyum önce kireç kullanılarak $Mg(OH)_2$ olarak kazanılmaktadır. Jips ($CaSO_4.2H_2O$) ve bor aynı zamanda $Mg(OH)_2$ ile beraber çöktürülmektedir. Alternatif olarak $Mg(OH)_2$-$CaSO_4.2H_2O$ karışımı yangın geciktirici dolgu maddesi olarak satılabilmektedir (Karidakis vd., 2005). İkinci çöktürme aşamasında sodyum oksalat ile Ca-oksalat uzaklaştırılır. Buharlaştırma ve saflaştırma aşamalarından sonra lityum soda külü kullanılarak yüksek saflıkta (%99,5) Li_2CO_3 olarak kazanılmaktadır (An vd., 2012; Changes ve Swiatowska, 2015).

Sonuçlar

Cevherlerden lityum içeren mineraller (spodümen, lepidolit, zinvaldit gibi) optik ayırma, gravite zenginleştirme (ağır ortam, sallantılı masa, spiral), manyetik ayırma ve flotasyon gibi fiziksel/fizikokimyasal yöntemler kullanılarak konsantre edilirler. Cevher ya da konsantrelerden lityum kazanımında genel olarak farklı asit/alkali ortamında dekrepitasyon/kavurma işlemlerinden sonra su liçiyle lityum sülfat ya da klorür çözeltileri elde edilmektedir. Sonrasında saflaştırma aşamasında Al, Fe, Ca gibi empüriteler hidroksit olarak çöktürülerek uzaklaştırılırlar. Empüriteleri uzaklaştırmak/saflaştırmak amacıyla iyon değişimi reçineleri de kullanılmaktadır. Saflaştırılmış liç çözeltilerinden Na_2CO_3 kullanılarak (80-100°C) pil üretiminde kullanılacak saflıkta (%99,5) Li_2CO_3 üretilmektedir. Daha sonra CO_2 ortamında suda yeniden çözündürülerek lityum bikarbonat üretilir. İyon değişimi reçineleri kullanılarak empüriteler uzaklaştırıldıktan sonra yüksek saflıkta (%99,9) lityum karbonat çöktürülerek elde edilir. Bununla birlikte, lityum bileşikleri çoğunlukla tuzlu su kaynaklarından üretilmektedir. Proseste buharlaştırma yoluyla %1-6 lityum içerecek şekilde çözelti konsantre edilmektedir. Na, K, Mg ve Ca da çökmektedir. Magnezyum klorür, magnezyum sülfat ve potasyum klorür yan ürün olarak üretilmektedir.

Yeni yapılan çalışmalar, tuzlu su kaynaklarından yan ürün olarak magnezyumun kazanımı ve solvent ekstraksiyon yöntemiyle borun uzaklaştırarak daha saf ürün eldesi üzerinedir. Yüksek performansa sahip lityum-iyon pillere olan talebin artışına bağlı olarak yüksek saflıkta ürün eldesi önem kazanmaktadır. Geleneksel pil üretiminde kullanılacak saflıktaki (%99,5) lityum karbonattan daha saf (>%99,9) ürün üretilmesi de gelecek araştırma konuları arasındadır. Elektrikli araçların ve enerji depolama sistemlerinin geliştirilmesi ve yaygınlaşmasına bağlı olarak lityuma olan talep artacak ve cevher kaynaklarının yanı sıra diğer kaynakların da (killer, atık lityum-iyon piller, deniz suyu gibi) etkin bir şekilde değerlendirilmesi daha da önemli hale gelecektir.

Teşekkür

Desteklerinden dolayı Avrupa Birliği (AB) Ufuk 2020 Araştırma ve İnovasyon Programı'na (ERAMIN-2-ELİMINATE), Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje no: 120N275) ve Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine (Proje no: FBA-2021-9432) teşekkür ederiz.

Kaynaklar

Aghamirian, M., Mohs, C., Grammatikopoulos, T., Imeson, D., Pearse, G., 2012. An overview of spodumene beneficiation. In: 44th Annual Canadian Mineral Processors Operators'Conference, 141-153.

Akyıldız, S. 2015. Kırka boraks madeni killerinin ve işletme atıklarının lityum içeriği açısından değerlendirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s. 44

Alamdari, A., Rahimpour, M.R., Esfandiari, N., Nourafkan, E., 2008. Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bittern. Chem Eng Process, 47,215-221.

Amarante, M.M., Botelho de Sousa, A., Leite, M.M., 1999. Processing a spodumene ore to obtain lithium concentrates for addition to glass and ceramic bodies. Miner. Eng., 12 (4), 433-436.

Amer, A.M., 2008. The hydrometallurgical extraction of lithium from Egyptian montmorillonite-type clay, JOM, 60(10), 55-57.

An, J.W., Kang, D.J., Tran, K.T., Kim, J., Lim, T., Tram, T., 2012. Recovery of lithium from Uyuni salar brine. Hydrometallurgy, 117-118, 64-70.

Atashi, H., Sarkari, M., Zeinali, M., Aliabadi, Z.H., 2010. Recovery of magnesium chloride from resulting potash unit concentrate case study: Iran Great Desert brine. Aust J Basic Appl Sci., 4(10), 4766-4771.

Aylmore, M.G., Merigot, K., Rickard, W.D.A., Evans, N.J., McDonald, B.J., Catovic, E., Spitalny, P., 2018. Assessment of a spodumene ore by advanced analytical and mass spectrometry techniques to determine its amenability to processing for the extraction of lithium. Miner. Eng., 119, 137-148.

Baird, T., Braterman, P.S., Cochrane, H.D., 1988. Magnesium hydroxide precipitation as studied by gel growth methods. J Cryst Growth, 91, 610-616.

Bale, M.D., May, A.V., 1989. Processing of ores to produce tantalum and lithium. Miner. Eng., 2, 299–320.

Barbosa, L.I., Gonzalez, J A., Ruiz, M.C., 2015. Extraction of lithium from β-spodumene using chlorination roasting with calcium chloride, Thermochimica Acta, 605, 63–67.

Barbosa, L.I., Valente, G., Orosco, R.P., González, J.A., 2014. Lithium extraction from β-spodumene through chlorination with chlorine gas, Miner. Eng., 56, 29-34. doi:10.1016/j.mineng.2013.10.026.

Barzegari, M.R., Ghorbankarimi, G., Saadati, H., Torshizian, H., 2016. Selective extraction of lithium from low-grade gypsiferous clays by reduction of calcium and magnesium content in the pregnant leach solution (PLS). Int. Acad. J. Sci. Eng., 3(4), 70-79.

Bertau, M., Voigt, W., Schneider, A., Martin, G., 2017. Lithium recovery from challenging deposits: Zinnwaldite and magnesium-rich salt Lake brines. ChemBioEng Reviews, 4 (6), 360-376.

Botula, J., Rucký, P., Řepka, V., 2005. Extraction of zinnwaldite from mining and processing wastes, Min. Geol. Ser., 2, 9-16.

Brand, F., Haus, R., 2010. New concepts for lithium minerals processing. Min Eng., 23, 659-661.

British Geological Survey. 2016. Mineral profile-Lithium.

Bulatovic, S.M., 2015. Beneficiation of lithium ores. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, 41-56.

Büyükburç, A., 2003. Lityum: Gelecekte önemi artacak mı?, Madencilik Bülteni, Sayı 66, Eti Holding AR-GE Daire Başkanlığı, Haziran.

Büyükburç, A., Köksal, G. 2005. An attempt to minimize the cost of extracting lithium from boron clays through robust process design. Clays and Clay Minerals, 53(3), 301-309.

Büyükburç, A., Maraşlıoğlu, D. 2003. Bor cevher ve yankayaçlarında lityum içeriğinin değerlendirme olanaklarının araştırılması. Proje No: 2003.C.11.0010. Eti Maden İşletmeleri Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı.

Büyükburç, A., Maraşlıoğlu, D., Bilici, M.S.U., Köksal, G., 2006. Extraction of lithium from boron clays by using natural and waste materials and statistical modelling to achieve cost reduction. Miner. Eng., 19(5), 515-517.

Carson, R.C., Simandl, J., 1994. Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea water using slaked dolomite. Min Eng., 7(4), 511-517.

Chagnes, A., Swiatowska, J., 2015. Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling, Elsevier, s.305.

Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X., Liao, T., 2011. Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process, Hydrometallurgy, 109 (1-2), 43-46.

Choi, J., Kim, W., Chae, W., Kim, S.B., Kim, H., 2012. Electrostatically controlled enrichment of lepidolite via flotation. Mater. Trans., 53, 2191-2194.

Choubey, P.K., Kim, M.-S., Srivastava, R.R., Lee, J.-C., Lee, J.-Y., 2016. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: from mineral and brine resources, Miner. Eng., 89,119-137.

Christmann, P., Gloaguen, E., Labbe, J-F., Melleton, J., Piantone, P., 2015. Global Lithium Resources and Sustainability Issues, Chapter 1, 1-40, In Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling, Chagnes, A., Swiatowska, J., Elsevier, s.305.

Comision Chilena del Cobre (COCHILCO), 2013. Compilacion de informes sobre el mercado internacional del litio y el potencial de litio en salares del Norte de Chile. Santiago de Chile (Chile): COCHILCO. Available online: http://www.minmineria.gob.cl/wp-content/themes/minmineria/documentos/InformeLi.pdf.

Crocker L, Lien RH, May JT, Witkowsky DS, Seidel DC., 1988. Lithium and its recovery from low-grade Nevada clays. Bureau of Mines, US Department of the Interior, Bulletin 691.

Dalini, E.A., Karimia, Gh., Zandevakili, S., Goodarzic, M., 2020. A review on environmental, economic and hydrometallurgical processes of recycling spent lithium-ion batteries, Min. Proc. Ext. Met. Rev., https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1781628.

Demirbaş, A. 1999. Recycling of lithium from borogypsum by leaching with water and leaching kinetics. Resources, Conservation and Recycling, 25(2), 125-131.

Distin, P.A., Phillips, C.V., 1982. The acid extraction of lithium from the granites of South West England. Hydrometallurgy, 9(1), 1-14.

EC, 2020. Critical Raw Materials Resilience: Charting a Path towards greater Security and Sustainability, Communication from the commission to the european parliament, the council, the european economic and social committee and the committee of the regions, Bürüksel, 3.9.2020, Final Raporu, https://ec.europa.eu/docsroom/documents/42849

Ertan, B., Erdoğan, Y., 2016. Separation of rubidium from boron containing clay wastes using solvent extraction. Powder Technology, 295, 254-260.

Eti Maden, 2010. Kırka killerinden lityum karbonat üretilmesi, Eti Maden İşletmeleri Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı.

Evans, K.R., 2014. Lithium-Chapter 10. In: Gunn G, editor. 2014-Critical metals handbook. Hoboken (New Jersey, USA), Wiley-Blackwell; 2014.

Gabra, G., Torma, A., Olivier, C., 1975. Pressure leaching of beta-spodumene by sodium chloride, Can. Metall. Q., 14(4), 355-359.

Gibson, C., Aghamirian, M., Grammatikopoulos, T., 2017. A review: the benefication of lithium minerals from hard rock deposits, SME Annual Meeting Feb., 19-22, Denver, CO.

Grey, C.P., Tarascon, J.M., 2017. Sustainability and in situ monitoring in battery development. Nat. Mater., 16(1), 45-56.

Griffith, C.S., Griffin, A.C., Roper, A., Skalski, A., 2018. Development of SiLeach® Technology for the Extraction of Lithium Silicate Minerals. Extraction 2018. Springer International Publishing, Cham, 2235-2245.

Guo, H., Kuang, G., Wan, H., Yang, Y., Yu, H., Wang, H., 2019a. Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method, Hydrometallurgy, 183, 9-19.

Guo, H., Kuang, G., Wang, H., Yu, H., Zhao, X., 2017. Investigation of enhanced leaching of lithium from α-spodumene using hydrofluoric and sulfuric acid, Minerals, 7, 205, doi:10.3390/min7110205.

Guo, H., Lv, M., Kuang, G., Wang, H., 2021. Enhanced lithium extraction from α-spodumene with fluorine-based chemical method: A stepwise heat treatment for fluorine removal. Minerals Engineering, 174, 107246.

Guo, H., Yu, H., Zhou, A., Lu, M., Wang, Q., Kuang, G., Wang, H., 2019b. Kinetics of leaching lithium from α-spodumene in enhanced acid treatment using HF/H_2SO_4 as medium, Trans. Nonferrous Metals Soc. China, 29(2), 407-415.

Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., He,W., 2016. Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl). Waste Manag. 51, 227-233.

Helvacı, C., 2018. Lityum ve lityum minerallerinin kaynakları, yatakların dağılımı ve ekonomik önemi, 71. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 23-27 Nisan 2018.

Helvacı, C., Mordoğan, H., Çolak, M., Gündoğan, I., 2003. Presence and distribution of lithium in borate deposits and some recent lake waters of west-central Turkey, International Geology Review, 46(2), 177-190.

Henrist, C., Mathieu, J.P., Vogels, C., Rulmont, A., Cloots, R., 2003. Morphological study of magnesium hydroxide nanoparticles precipitated in dilute aqueous solution. J Cryst Growth, 249, 321-330.

Hıncalan, E. B. 2010. Bor endüstri atıklarındaki lityumun adsorpsiyon yöntemi ile kazanılması. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s.66.

Hien-Dinh, T.T., Luong, V.T., Gieré, R., Tran, T., 2015. Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching. Hydrometallurgy, 153, 154-159.

Hu, Z., Qi, L., 2014. Sample digestion methods, in treatise on geochemistry, Elsevier, 2nd Edition http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.01406-6.

Jandova, J., Dvorak, P., Vu, H.N., 2010. Processing of zinnwaldite waste to obtain Li_2CO_3, Hydrometallurgy, 103,12-18. doi:10.1016/j.hydromet.2010.02.010.

Jandová, J., Vu, H.N., Belková, T., Dvořák, T., Kondás, J., 2009. Obtaining Li_2CO_3 from zinnwaldite wastes. Ceramics-Silikáty, 53(2), 108-112.

Karidakis, T., Agatzini-Leonardou, S., Neou-Syngouna, P., 2005. Removal of magnesium from nickel laterite leach liquors by chemical precipitation using calcium hydroxide and the potential use of the precipitate as a filler material. Hydrometallurgy,76,105-114.

Karrech, A., Azadia, M.R., Elchalakania, M., Shahinb, M.A., Seibi, A.C., 2020. A review on methods for liberating lithium from pegmatities, Minerals Engineering, 145, 106085.

Kesler, S.E., Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Everson, M.P., Wallington, T.J., 2012. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. Ore Geol Rev., 48, 55-69.

Kluksdahl, H.E., 1986. Chevron Research Company, assignee. Extraction of lithium from lithiumcontaining materials, US patent 4588566.

Kuai, Y., Yao, W., Ma, H., Liu, M., Gao, Y., Guo, R., 2021. Recovery lithium and potassium from lepidolite via potash calcination-leaching process. Minerals Engineering, 160, 106643.

Kuang, G., Chen, Z.B., Guo, H., Li, M.H., 2012. Lithium extraction mechanism from α-Spodumene by fluorine chemical method. Adv. Mater. Res., 524-527, 2011-2016.

Kuang, G., Huan, L., Hu, S., Jin, R., Liu, S., Guo, Hui. 2015. Recovery of aluminium and lithium from gypsum residue obtained in the process of

lithium extraction from lepidolite. Hydrometallurgy, 157, 214-218. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.08.020

Kuang, G., Liu, Y., Li, H., Xing, S., Li, F., Guo, H., 2018. Extraction of lithium from β-spodumene using sodium sulfate solution, Hydrometallurgy, 177, 49–56.

Laferrière, A., Dessureault, Y., Skiadas, N., Gary, H.K., Pearse, A. L., 2012. NI 43-101 Technical Report: Preliminary Economic Assessment of the Whabouchi Lithium Deposit and Hydromet Plant, doi:10.1094/PDIS-11-11-0999-PDN.

Lee, J., 2015. Extraction of lithium from lepidolite using mixed grinding with sodium sulfide followed by water leaching. Minerals, 5 (4), 737-743.

Lee, W. J., Yoon, S. J., Chon, C. M., Heo, C. H., Lee, G. J., Lee, B. H., Cicek, M., 2016. Lithium extraction from smectitic clay occurring in lithium-bearing boron deposits in Turkey. Journal of the Mineralogical Society of Korea, 29(4), 167-177.

Li, H., Eksteen, J., Kuang, G., 2019. Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives-A review, Hydrometallurgy, 189, 105-129.

Lien, R.H., 1985. Recovery of lithium from a Montmorillonite-type clay. Bureau of Mines, Report of Investigations RI 8967.

Liu, C., Lin, J., Cao, H., Zhang, Y., Sun, Z., 2019. Recycling of spent lithium-ion batteries in view of lithium recovery: A critical review. Journal of Cleaner Production, 228, 801-813.

Luong, V.T., Kang, D.J., An, J.W., Dao, D.A., Kim, M.J., Tran, T., 2014. Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite. Hydrometallurgy, 141, 8-16.

Luong, V.T., Kang, D.J., An, J.W., Kim, M.J., Tran, T., 2013. Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite. Hydrometallurgy, 134-135, 54-61.

Margarido, F., Vieceli, N., Durao, F., Guimaraes, C., Nogueira, C.A., 2014. Minero-metallurgical processes for lithium recovery from pegmatitic ores, Comunicacoes Geologicas, 101, 795-798.

Martin, G., Patzold, C., Bertau, M., 2017b. Integrated process for lithium recovery from zinnwaldite. Int. J. Miner. Process., 160, 8-15.

Martin, G., Rentsch, L., Hoeck, M., Bertau, M., 2017a. Lithium market research-global supply, future demand and price development. Energy Storage Mater., 6, 171-179.

Martin, G., Schneider, A., Voigt, W., Bertau, M., 2017c. Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: part II: Lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate. Miner. Eng., 110, 75-81.

Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R., 2014. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. Hydrometallurgy, 150, 192-208.

Moon, K.S., Fuerstenau, D.W., 2003. Surface crystal chemistry in selective flotation of spodumene (LiAl[SiO3]2) from other aluminosilicates. Int. J. Miner. Process., 72, 11-24.

Mordoğan, H. ve Helvacı, C., 1994. Bor Yataklarındaki Killer ile Bazı Güncel Göl Sularındaki Lityum Varlığı ve Dağılımı Yerbilimleri, 25, 185-192.

Mordoğan, H., Helvacı, C., Malayoğlu, U. 1995. Bor yatakları killeri ve güncel göllerdeki lityum varlığı ve değerlendirme olanakları. Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, 21-22 Nisan, İzmir.

MTA, 2017. Dünyada ve Türkiye'de Lityum, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Ankara, 25 s.

Obut, A., Ehsani, İ., Aktosun, Z., Yörükoğlu, A., Girgin, İ., Temel, A., Deveci, H., 2020. Leaching behaviour of lithium, cesium and rubidium from a clay sample of Kırka borate deposit in sulfuric acid solutions, BORON, 5(4), 170-175.

Ozbas, R., Derun, E. M., 2021. Leaching of lithium and rubidium elements from boron production wastes. Journal of Chemical Technology & Metallurgy, 56 (4) ,845-852.

Özder, E., 2013. Bigadiç bor endüstri atıklarının değerlendirilmesi. Doktora Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilimdalı, s.144.

Rosales, G.D., Pinna, E.G., Suarez, D.S., Rodriguez, M.H., 2017. Recovery process of Li, Al and Si from Lepidolite by leaching with HF, Minerals, 7(3), 36.

Rosales, G.D., Ruiz, d.C., Rodriguez, M.H., 2014. Novel process for the extraction of lithium from β-spodumene by leaching with HF. Hydrometallurgy, 147, 1–6.

Rosales, G.D., Ruiz, M.C., Rodriguez, M.H., 2016. Study of the extraction kinetics ofLithium by leaching β-Spodumene with hydrofluoric acid, Minerals, 6(4), 98.

Salakjani, N. K., P. Singh, and A. N. Nikoloski. 2019. Acid roasting of spodumene: Microwave vs. conventional heating. Minerals Engineering, 138, 161-67. doi:10.1016/j.mineng.2019.05.003.

Salakjani, N.K., Nikoloski, A.N., Singh, P., 2017. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 2: microwave heating. Miner. Eng., 100, 191-199.

Salakjani, N.K., Singh, P., Nikoloski, A.N., 2016. Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: conventional heating. Miner. Eng., 98, 71-79.

Santos, L.L.D., Nascimento, R.M.D., Pergher, S.B.C., 2019. Beta spodumene: Na_2CO_3: NaCl system calcination: A kinetic study of the conversion to lithium salt, Chemical Engineering Research and Design, 147:338–45. doi:10.1016/j.cherd.2019.05.019.

Schneider, A., Schmidt, H., Meven, M., Brendler, E., Kirchner, J., Martin, G., Bertau, M., Voigt, W., 2017. Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: part I: effect of thermal treatment on properties and structure of zinnwaldite. Miner. Eng., 111,55-67.

Setoudeh, N., Nosrati, A., Welham, N. J., 2021. Lithium recovery from mechanically activated mixtures of lepidolite and sodium sulfate. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 130 (4), 354-361.

Siame, E., Pascoe, R.D., 2011. Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production. Miner. Eng., 24, 1595-1602.

Sitando, O., Crouse, P.L., 2012. Processing of a Zimbabwean petalite to obtained lithium carbonate, Int. J. Miner. Process., 102-103, 45-50.

Starkey, HC., 1982. The role of clays in fixing lithium. Geological Survey Bulletin 1278-F. Washington: US Government Printing Office.

Sugyeong, L., 2018. Extraction of Lithium from Spodumene by Alkali Fusion. Seoul National University Retrieved from. http://s-space.snu.ac.kr/bitstream/10371/143846/1/000000152139.pdf, Erişim tarihi: 16 Nisan 2020.

Swain, B., 2017. Recovery and recycling of lithium: A review, Separation and Purification Technology, 172, 388-403

Swiatowska, J., Barboux, P., 2015. Lithium Battery Technologies: From the Electrodes to the Batteries, In Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling, Chagnes, A., Swiatowska, J., Elsevier, s.305.

Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., Dyer, L., 2019. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review, Miner. Eng., 131, 170-184.

Tektaş, E., İnal, Y., Karaçay, E. 2010. Kalsine Tinkal Atığından Lityumun Kazanılması Çalışma Raporu. Eti Maden İşletmeleri Teknoloji Geliştirme Dairesi Başkanlığı.

Tiihonen, M., Haavanlammi, L., Kinnunen, S., Kolehmainen, E., 2019. Outotec lithium hydroxide process - a novel direct leach process for the production of battery grade lithium hydroxide monohydrate from calcined spodumene. In: Proceedings of ALTA 2019. ALTA Metallurgical Services, Perth, Australia.

Tran, T., Van T. Luong. 2015. Chapter 3 - Lithium production processes, Lithium process chemistry: Resources, extraction, batteries, and recycling. Editörler: Changes A. ve Światowska J., Elsevier Science, 81-124.

Turek, M., Gnot, W., 1995. Precipitation of magnesium hydroxide from brine. Ind Eng Chem Res., 34, 244-250.

Ulusoy, M. 2016. Geleceğin petrolü lityum mu?, Metalurji, 178, 45-48.

URL 1. http://webmineral.com

URL-2. https://madencilikturkiye.com

USGS 2021. Mineral Commodity Summaries, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries, Erişim Tarihi, 05.05.2021.

Vieceli, N., Durao, F.O., Guimaraes, C., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Margarido, F., 2016. Kinetic approach to the study of froth flotation applied to a lepidolite ore. Int. J. Miner. Metall. Mater., 23, 731-742.

Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Dias, A.P.S., Durão, F.O., Guimarães, C., Margarido, F., 2017a. Effects of mechanical activation on lithium extraction from a lepidolite ore concentrate. Miner. Eng., 102, 1-14.

Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Durão, F.O., Guimarães, C., Margarido, F., 2016. Optimization of lithium extraction from lepidolite by roasting using sodium and calcium sulfates, Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 38(1), 62-72.

Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Durão, F.O., Guimarães, C., Margarido, F., 2017b. Optimization of lithium extraction from lepidolite by roasting using sodium and calcium sulfates. Miner. Process. Extr. Metall. Rev., 38(1), 62-72.

Vikström, H., Davidsson, S., Höök, M., 2013. Lithium availability and future production outlooks. Appl. Energy 110, 252-266.

Vu, H., Bernardi, J., Jandová, J., Vaculíková, L., Goliáš, V., 2013. Lithium and rubidium extraction from zinnwaldite by alkali digestion process: sintering mechanism and leaching kinetics, Int. J. Miner. Process., 123, 9-17.

Wietelmann, U., Bauer, R.J., 2012. Lithium and lithium compounds. Vol. 21, In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 339-366.

Wilson, M., Cabrera, J.G., Zou, Y., 1994. The process and mechanism of alkali-silica reaction using fused silica as the reactive aggregate. Adv. Cem. Res., 6(23), 117-125.

Wu, X., Yi, Z., Li, X., Wang, Z., Guo, H., 2012. Extraction of lithium and potassium from Yichun lepidolite by chloridizing roasting. Mining Metallurg. Eng., 32(3), 95-98.

Xing, P., Wang, C., Zeng, L., Ma, B., Wang, L., Chen, Y., Yang, C., 2019. Lithium extraction and hydroxysodalite zeolite synthesis by hydrothermal conversion of α-spodumene, ACS Sustain. Chem. Eng. 7, 9498-9505.

Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Guo, H., Hu, Q., Peng, W., Wang, J., 2012a. Extraction of valuable metals from lepidolite. Hydrometallurgy, 116-18. doi:10.1016/j.hydromet.2012.02.004.

Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Wang, J., Guo, H., Hu, Q., Peng, W., 2012b. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching, Int. J. Miner. Process., 110-111, :1-5. doi:10.1016/j.minpro.2012.03.005.

Yan, Q., Li, X., Yin, Z., Wang, Z., Guo, H., Peng, W., Hu, Q., 2012c. A novel process for extracting lithium from lepidolite. Hydrometallurgy, 121-124, 54-59. doi:10.1016/j.hydromet.2012.04.006.

Yan, Q., Li, X.,Wang, Z.,Wang, J.X., Guo, H., Hu, Q., Peng,W.,Wu, X.F., 2012d. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting-water leaching process, Trans. Nonferrous Metals Soc. China, 22(7), 1753-1759.

Yelatontsev, D., Mukhachev, A., 2021. Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies-A review, Hydrometallurgy, 01, 105578.

Yörükoğlu, A., Akkurt, F., Karakaş, S., Özkasapoğlu, S., 2019. Recovery of Lithium from Boron Wastes and Its Economical Evaluation, IMPC Eurasia Conference, 31 Ekim-2 Kasım 2019 Antalya,Türkiye, s.4.

Zbranek V, Bertolli S, Vargas P., 2013. Western Lithium Corporation, assignee. Production of lithium and potassium compounds, US patent 8431005.

Zeelikman, A.N., Krein, O.E., Samsonov, G.V., 1966. Metallurgy of Rare Metals. Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem.

Zhang, X., Tan, X., Li, C., Yi, Y., Liu, W., Zhang, L., 2019. Energy-efficient and simultaneous extraction of lithium, rubidium and caesium from lepidolite concentrate via sulfuric acid baking and water leaching, Hydrometallurgy, 185, 244-249.

ISSN 2564-7024