

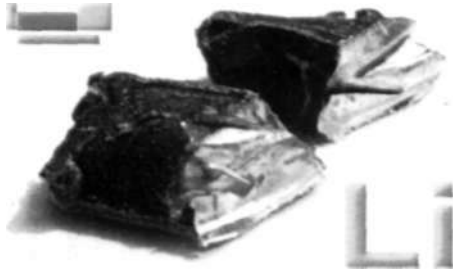
LİTYUM: GELECEKTE ÖNEMİ ARTACAK MI?

Atıl BÜYÜKBURÇ / Metalürji ve Malzeme Mühendisi
ETİ HOLDİNG A.Ş. AR-GE Dairesi Başkanlığı

I. Tarihçe

Lityum en düşük yoğunluğa sahip metal olup, periyodik tabloda hidrojen ve helyumdan sonra gelmektedir. Atom numarası 3 olup, atom ağırlığı 6.941'dir. Lityum ismi Yunanca'da taş anlamına gelen "lithos" isminden gelmektedir. Bu ismin verilmesinin nedeni lityumun bir mineral kaynağında keşfedilmesi, ancak diğer önemli IA grubu elementleri olan sodyum ve potasyumun bitkisel kaynaklarda keşfedilmesidir. Lityumun ilk tanımlanması 19. yy'da Johan August Arfvedson'un (1) daha sonra spodümen [$LiAl(Si_2O_6)$] olarak adlandırılan mineral üzerinde yaptığı çalışmalar sonucu olmuştur. Arfvedson, çalışması sırasında mineralin önemli bir kısmını tanımlayamadığını farkedip, daha sonra bu bileşiğin farklı kimyasal özelliğe sahip olduğunu görmüştür. Ancak 1855 yılına kadar lityumun metal olarak sentezi gerçekleştirilememiştir. Robert Bunsen ve Augustus Matthienson lityumun metal olarak eldesini $LiCl$ 'nin elektrolizi sonucu elde etmişlerdir. Lityumun yüksek miktarlarda üretimi ise 1900'lu yıllarda spodümen minerali olarak Güney Dakota'daki Etta ocağından çıkarılması ile başlamıştır. Lityum ve bileşiklerinin yüksek miktarlarda tüketimi ise 1950'li yıllarda başlayıp 1960'a kadar süren Atom Enerji Komisyonunun (AEC) termonükleer programı için yarattığı talep sonucu olmuştur.

Resim 1: Lityum metali



Kaynak: www.webelements.com

Ancak, bu proje tamamlandıktan sonra Amerikan lityum üreticileri fazla kapasite sorunuyla karşı karşıya kalmıştır. 1960'lı yıllardan sonra ise lityumun seramik, cam, metalürji, eczacılık, yağ ve pil sektöründe yaygın kullanım alanı bulmasıyla bu açık dengelenmeye çalışılmıştır (2).

II. Doğada Bulunuşu

Lityumun yeryüzündeki ortalama konsantrasyonu yaklaşık %0,006 oranında olup, deniz suyunda da yaklaşık 0,1 ppm lityum olduğu sanılmaktadır. Lityumun doğadaki ana kaynakları killer, mineraller ve salamuralar (tuzlu yer altı suları) olup, ticari ölçekte üretim mineraller ve salamuralardan yapılmaktadır. Yaklaşık 150'den fazla lityum mineralinin varlığı bilinmesine rağmen, bunların çok azının ticari olarak önemi bulunmaktadır. Ticari olarak öneme sahip lityum mineralleri; spodümen, lepidolit, petalit ve amblygonit'tir (3).

Çizelge 1: Ticari öneme sahip lityum mineralleri

Mineral	Formül	Teorik %	Ticari %
		Li_2O	Li_2O
Spodümen	$LiAl(Si_2O_6)$	8.0	1.5-7.0
Lepidolit	$K_2(Li,Al)_{5-6}[Si_{6-7}Al_{2-1}O_{20}(OH,F)_4]$	Değişken	3.0-4.0
Petalit	$LiAl(Si_4O_{10})$	4.9	3.0-4.5
Amblygonit	$LiAl(PO_4)(F,OH)$	10.1	8.0-9.0

Kaynak: Sailer, 2000

Salamuralardan lityum kazanımı, madencilik yöntemlerine göre hem daha ucuz hem de daha kolaydır. Salamuralardan lityum kazanımı için gerekli olan lityum içeriği, mineraller ve killere göre çok daha azdır. Ancak salamuralardan lityum kazanımı için en önemli parametre $Mg:Li$ oranı olup, bu oranın en çok 6:1 olması istenmektedir. Bu oran arttıkça, proses maliyeti de artmaktadır. Lityumun sanayi için kullanılan en önemli bileşiği Li_2CO_3 olup, hem mineral hem de salamuralardan elde edilmektedir. Ancak salamuralardan eldesinin pazar payı yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı artmaktadır.

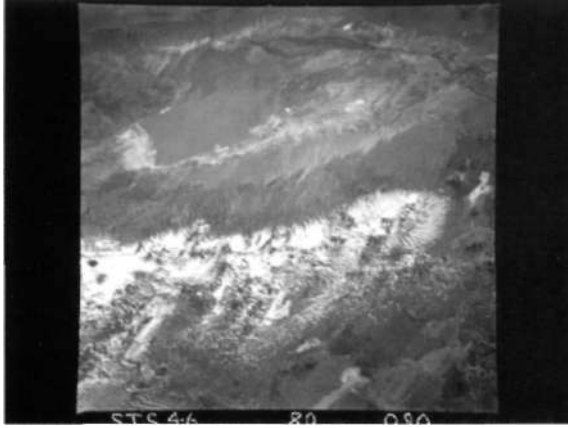
ARAŞTIRMA

Çizelge 2 : Bazı Salamura ve Göllerin Li İçeriği

Ülke	Göl (Salamura)	Li+ (ppm)	Mg ⁺ (ppm)
Şili	Salar de Atacama	1500	9600
Çin	Zabuye	970	10
Arjantin	Salar del Hombre	600	700
	Silver Peak	200	300
Amerika	Great Salt Lake	60	8000
	Scarles Lake	83	340
İsrail-Ürdün	Dead Sea	20	40000

Kaynak: Sailer, 2000 ve Kirk-Othmer, 1994

Resim 2: Şili'deki Salar de Atacama'nın uydu fotoğrafı



Kaynak: <http://images.jsc.nasa.gov>

Trioktahedral kristal yapısındaki smektit killerden en az %1 Li₂O ve en az % 4 F ya da OH içeren kil türüne hektorit denilmektedir. Genel olarak lityumlu kil olarak adlandırılmaktadır. Şu an için hektoritten lityum kazanımı ticari olarak uygulanmamaktadır. Ancak Amerika'da ticari ölçekte bulunan hektorit kili, endüstride direkt olarak kullanılmaktadır. Nevada ve Kaliforniya'da üretilen hektorit kilinin kimyasal bileşimi aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Çizelge 3: Hektorit kilinin kimyasal içeriği

	Nevada (%)	Kaliforniya (%)
SiO ₂	58,7	55,1
MgO	25,10	24,51
CaO	1,70	0,90
Al ₂ O ₃	0,58	0,33
H ₂ O	10,20	11,77
Li ₂ O	1,50	1,14
F	5,0	4,75

Kaynak: Fitzgerald, 1996

III. Üretim Yöntemleri ve Değerleri

Lityum mineralleri ile bunların işlenmesi ve göllerden direkt olarak elde edilen Li₂CO₃ çeşitli endüstri sektörlerinde hammadde olarak kullanılmaktadır. Lityum mineralleri üretiminde Avustralya (Sons of Gwalia), Zimbabve (Bikita) ve Kanada (Tanco) sırasıyla 150.000 ton, 55.000 ton ve 21.000 ton üretim kapasiteleriyle dünyada en önemli üretici konumunda yer almaktadırlar (4). Li₂CO₃ üretiminde ise Salar de Atacama'daki salamuralardan üretimi gerçekleştiren SQM Chemicals ilk sırada yer almaktadır.

Spodümen minerali ocaktan çıkarılıp kırıldıktan sonra, flotasyon yöntemiyle zenginleştirilerek konsantre cevher elde edilmektedir. Konsantre cevher 1100°C'de kavrularak, mineralin kristal yapısı değiştirilmekte ve böylece sülfürik aside karşı daha reaktif hale gelmektedir. Dönüşmüş spodümen ile sülfürik asit 250°C'ye ısıtılarak, lityum sülfat elde edilmektedir. Su ile liç işlemiyle çözeltiye alınan lityum soda külü (Na₂CO₃) ile reaksiyona sokularak Li₂CO₃ çöktürülmektedir (5).

Salar de Atacama'daki üretimde lityum içeren salamura 3 Om derinlikteki kuyulardan pompalanıp, güneş enerjisi ile buharlaştırma yapılarak iyon konsantrasyonu artırılmaktadır. Daha sonra CaCl₂ katılarak sülfat iyonunun jips olarak çökmesi sağlanmaktadır. Magnezyum, potasyum ve sodyumun sülfat olarak çökmeleri sağlandıktan sonra, tikner ve santrifüj yöntemiyle çok daha yoğun lityum içeren salamura elde edilmektedir. Bu salamuranın lityum içeriği %4-6 arasına kadar artırılmış olup, içinde safsızlık olarak bor ve magnezyum içermektedir. Li₂CO₃ çöktürülmeden önce bor uzaklaştırılır ve magnezyumda kireç ve soda külü ile yapılan iki aşamalı çöktürme işlemi ile prosten ayrılır. İyice saflaştırılmış salamura doygun soda külü çözeltisi ile reaksiyona sokularak Li₂CO₃ çöktürülür. Salar de Atacama'daki gölün magnezyum lityum oranı 6,4 olmasına rağmen, lityum içeriğinin çok yüksek olması ve bölgenin kurak olmasından dolayı buharlaştırmanın kolayca sağlanması nedeniyle proses çok ekonomiktir. Yine bu salamuradan lityum eldesi sırasında ayrılan bor tuzları daha sonra sülfürik asit ile reaksiyona tabi tutulup, borik asit (H₃BO₃) elde edilmektedir (1,6). Son yıllardaki lityum üretim ve rezerv miktarları ise aşağıdaki tabloda verilmektedir.

Çizelge 4: Dünyada lityum üreten ülkeler (metalik Li olarak, ton)

Ülke	1999	2000	2001	Baz Rezerv
A.B.D.	---	---	---	410.000
Arjantin	200	200	200	*** ²
Avustralya	2.200	2.400	2.000	260.000
Kanada	710	710	700	360.000
Çin	2.300	2.400	2.400	***
Portekiz	140	140	200	***
Rusya	2.000	2.000	2.000	***
Zimbabve	700	740	700	27.000
Şili	5.300	5.300	6.800	3.000.000

Kaynak: USGS, Mineral Comm. Summ. Lityum
I.A.B.D.'deki üretim, üretici firmanın isteği üzerine gizli tutulmaktadır. ^Bilinmiyor

IV. Fiyatlar

Yaklaşık 50 yıl boyunca lityum pazarı iki Amerikan üretici firma tarafından kontrol edilmesine rağmen, 1998 yılında SQM'in piyasaya girmesi ve fiyatların %50 oranında düşmesi neticesinde spodümeden üretimi gerçekleştiren bu iki firma ocaklarını kapatmak zorunda kalmıştır. SQM'in piyasaya girmesi ayrıca lityum pazarında rekabeti çok artırmış ve bundan dolayı fiyatlar hakkında sağlıklı bilgi edinmek zorlaşmıştır. Firmalar, müşterilerle karşılıklı pazarlıklar yaparak fiyatlarını belirlemektedir. 1999 yılı sonunda %10 artan fiyatlar, 2000 ve 2001 yılında da aynı trendi izlemiştir (7). Lityum fiyatları 2002 senesinde, 1998 yılı seviyelerine yaklaşılmaya başlamıştır.

Çizelge 5: Lityum fiyatları

	Fiyatlar (\$/ton)	Yılı
Spodümen	350, %7,6 Li ₂ O	1997
	170, %5,0 Li ₂ O	1997
	365-395, %6,9-7,5 Li ₂ O	2001
	215-235, %4,8-5,0 Li ₂ O	2001
Petalit	115, %1,8 Li ₂ O	1997
	175, %4,2 Li ₂ O	1997
	180-270, %4,3	2001
Li ₂ CO ₃	950, %40,4 Li ₂ O	1967
	3420, %40,4 Li ₂ O	1987
	4410, %40,4 Li ₂ O	1996
	2070-2600, %40,4 Li ₂ O	2001
Lityum Metal	16520	1967
	66000	1991
	95000	1998

V. Kullanım Alanları

Lityumun çok çeşitli endüstrilerde kullanım alanı bulunmakta olup; seramik, cam, alüminyum, yağ, eczacılık ve pil sektörü bunlar içerisinde en önemlilerindedir. Ayrıca çeşitli metallerle alaşımlar da oluşturmaktadır (Li-Al, Li-Mg alaşımları).

Seramik sektöründe lityum karbonat ya da mineral olarak kullanılan lityum, erime sıcaklığının ve ısıl genleşme katsayısının düşmesini sağlarken, akışkanlığı da artırmaktadır. Ayrıca lityum kullanılması ile daha toksik bileşiklerin kullanılmasının önüne geçilmektedir. Amerika'da piroseramik sektörü lityum talebinin büyük çoğunluğunu oluşturmaktadır.

Düşük demir içerikli spodümen ile petalit camın fiziksel özelliklerini artırmaktadır. Cam üreticileri, beher ve şişe cam üretimlerinde lityumu kullanarak daha hafif ve daha ince kalınlığa sahip ürünler elde etmektedirler.

Lityum karbonat ya da lityum florit alüminyum potalara katılarak verimin artmasını sağlamaktadır. Ucuz olması dolayısıyla lityum karbonat daha çok tercih edilmektedir. Hücreye eklenen lityum karbonat, kriyolit ile reaksiyona girerek daha az yakıt tüketimini ve daha iyi akım verimini sağlamaktadır. Ayrıca flor emisyonlarının da %20-30 kadar azalmasına neden olmaktadır.

Lityum bileşikleri vitamin A'nın sentezinde ve manik depresif hastalığının tedavisinde kullanılmaktadır.

Gres yağı sektöründe kullanılan lityum bileşikleri, yüksek sıcaklık aralıklarında bile çalışma imkanı sağlamakta olup, suya karşı direncin artmasını da sağlamaktadır.

Yüksek enerji yoğunluğu, düşük kütle ve diğer çevresel ve performans özellikleri lityumun, ikincil (şarj edilebilir) pil sektöründe taşınabilir elektronik cihazlardan araçlar için güç sağlayıcı olmasına kadar geniş bir aralıkta kullanımını sağlamaktadır. Li-metal anotların kullanımı kolayca yanıcı hale gelmesinden dolayı zamanla durdurulmasına rağmen polimerik Li-iyon elektrolitleri kullanılarak bu problemin ortadan kaldırılması sağlanmıştır. Pil sektöründe lityumun kullanımının artacağı düşünülmektedir.

Lityum-Alüminyum alaşımları düşük yoğunlukları ve elastik modüllerinin daha yüksek olmasından dolayı diğer alüminyum alaşımlarına göre uçak gövdesinde daha yaygın olarak kullanılmaktadır.

Şu an için lityum üretimi, tüketiminden fazladır. 2001 yılı için lityum mineralleri üretim kapasitesi ve satış rakamları aşağıdaki çizelgede görülmektedir:

ARAŞTIRMA

Çizelge 6: Lityum mineralleri üretim ve satış değerleri

Ülke	Üretim kapasitesi (t/y)	Satış (t)
Avustralya	150.000	80.000
Kanada	21.000	15.000
Zimbabve	55.000	41.000
Brezilya	6.000	6.000

Kaynak: Tamlin, 2002

Lityumun şu anda kullanımının artacağı düşünülen en önemli sektör pil sanayisi olmasına rağmen yapılan çeşitli araştırmalar termonükleer füzyon reaksiyonlarında lityumun kullanılabileceğini göstermiştir. Bu tür bir kullanımın yaygınlaşması neticesinde lityuma olan talebin çok artacağı ve şu andaki lityum üretim kapasitelerinin yeterli olacağı ön görülmüştür (8).

VI. Ülkemizde Lityum

Ülkemizde ekonomik değere sahip lityum kaynağı bulunmamaktadır. Ancak, Yozgat-Sorgun bölgesinde pegmatitler içinde lepidolit varlığı bilinmesine rağmen yapılan çalışmalardan önemli sonuçlar elde edilememiştir (9). Ülkemizdeki bazı göllerde yapılan çalışmalarda lityum içeriğinin 40 ppm'i aşmadığı görülmüş olup, Tuz Gölü'nde 325 ppm lityum tespit edilmiştir. Ancak Tuz Gölü'nün magnezyum içeriği 38000 ppm'dir (6). Yine yapılan çeşitli araştırmalar bor sahalarında killer içerisinde 2000 ppm'e yaklaşan lityum içeriğini göstermiştir (6, 10, 11). Bor madeni çıkarılan Kestelek, Emet, Kırka ve Bigadiç sahalarında yapılan çalışmalar sonucunda, Bigadiç ve Kırka bölgesindeki lityum içeriğinin Kestelek ve Emet bölgesine göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir (6, 10). Bu sahalarda, bor içeriği ile lityum içeriği arasında ters bir ilişki olduğu görülmüş ve tane boyutu azaldıkça lityum içeriğinin arttığı tespit edilmiştir (10). Bu killere uygulanan XRD analizleri ise hektorit kilinin varlığı hakkında net bir bilgi vermemiştir.

Türkiye'nin lityum ihtiyacı, ithalat yoluyla sağlanmakta olup 1999-2002 yılları arasında ithal edilen lityum bileşikleri ve miktarları aşağıdaki tabloda görülmektedir.

Çizelge 7. Türkiye'nin lityum ithalatı (kg)

Bileşik	1999	2000	2001	2002*
Lityum	2.690	2.175	379	200
Li ₂ O, LiOH	83.381	112.542	69.869	107.053
Li ₂ CO ₃	108.771	107.244	134.180	106.746
TOPLAM	195.434	222.614	211.011	214.055

Kaynak: DİE, Lityum ithalat değerleri, 2003

*2002 yılı değerleri geçici olup, ilk 10 ayı kapsamaktadır.

** Toplama çok küçük miktarlarda ithal edilen diğer lityum bileşikleri dahil edilmemiştir.

Yukarıdaki miktarlar için ödenen fiyatlar ise 1999-2002 yılları için sırasıyla 720.000, 739.000, 628.000 ve 732.000 USD'dir. Ülkemiz Li₂CO₃ ithalatının büyük bir kısmını Belçika ve Lüksemburg ülkelerinden yapmaktadır. Ancak son yıllarda Şili'den yapılan ithalat önemli miktarlarda artmıştır. 1999 ve 2000 yıllarında Şili'den lityum ithalatı yapılmamışken, 2001 senesinde 34.000 kg'lık ithalat yapılmıştır. Ancak 2002 senesinin ilk 10 ayı için Şili'den yapılan ithalat 2.000 kg'a düşmüştür. Yine ülkemizin Li₂CO₃ ithalat fiyatı 1999, 2000, 2001 ve 2002 yıllarında ortalama olarak sırasıyla 3,47, 3,41, 2,99 ve 3,98 \$/kg'dır.

Yukarıdaki rakamlara ülkemizin yine ithal ettiği lityumlu piller de eklendiği zaman 1999, 2000 ve 2001 yılları için lityum ithalat rakamları sırasıyla 1.947.126, 2.243.457 ve 2.303.296 USD olmaktadır. 1997-2002 yılları arasında ülkemiz lityum için yaklaşık 50 milyon USD bedel ödemiştir. 1997 ve 1998 yıllarında yüksek miktarlarda ithal edilen lityum niyobat waferin (dope edilmemiş) daha sonraki yıllarda ithalat rakamlarının azalmasıyla lityum bileşikleri ithalatı da çok azalmıştır.

Ülkemizde ve yurtdışında hektorit kilinden, lityum kazanımı ile ilgili yapılan çalışmalar, prosesin ekonomik olmadığını ortaya koymuştur (11, 12). Amerika Birleşik Devletlerinde yapılan pilot çaplı çalışmada (12) Li₂CO₃ elde etme maliyeti 2,12 \$/lb (4,67 \$/kg) olarak bulunmuştur. Çalışmanın yapıldığı yılda (1985) Li₂CO₃ satış fiyatı ise 1,48 \$/lb'dir (3,26 \$/kg). Bu çalışmada kullanılan hektoritin lityum içeriği ise 6000 ppm'dir (%0,6). Ülkemizde yapılan bir araştırma projesinde ise (11) 2007 ppm lityum içeren Bigadiç killere lityum kazanılması olanakları araştırılmıştır. Bu çalışmanın sonucunda, Li₂CO₃ maliyeti 10,65 \$/kg olarak tespit edilmiştir. Projenin yapıldığı tarihte (1992) Li₂CO₃ satış fiyatı ise 3,304 \$/kg'dır.

Li_2CO_3 2001 yılı ilan edilen satış fiyatı 4,47 \$/kg olup, 1985 yılında A.B.D.'de yapılan pilot çaplı çalışmanın maliyetine yaklaşmıştır.

VH. Sonuç

Lityum fiyatları 1998 yılında Şili'nin piyasaya girmesiyle düşmüş olmasına rağmen daha sonra tekrar yükselmeye başlamıştır. Gerek lityum fiyatlarının artış eğiliminde olması, gerekse önümüzdeki yıllarda lityumun termonükleer füzyon reaktörlerinde yakıt kaynağı olarak kullanılabilmesi ve pillerde kullanımının artacağı ihtimali nedeniyle önümüzdeki yıllarda lityuma olan talebin, dolayısıyla fiyatının artacağı tahmin edilmektedir. Bu ön görüş dikkate alındığında, Ülkemizdeki lityum kaynakları ile ilgili araştırma çalışmalarına gereken önemin verilmesi gerektiği açıktır. Bu kapsamda, lityum içerikleri diğerlerine göre daha fazla olduğu yapılan araştırmalar sonucunda tespit edilmiş olan Eti Holding A.Ş.'ye bağlı Bigadiç Bor İşletmesindeki killer üzerinde Eti Holding A.Ş. Araştırma Geliştirme Dairesi Başkanlığı bünyesinde lityum kazanımı konulu bir çalışma başlatılmış olup, çalışmalar halen devam etmektedir. H

Kaynaklar

1. Kirk-Othmer, "Lithium and Lithium Compounds", Cilt 15, s. 434
2. J.H. Fishwick, "Applications of Lithium in Ceramics", 1974
3. M.Sailer, "Lithium takes charge", Industrial Minerals, Mart 2000, s. 37
4. M.Tamlin et. al., "Lithium", Mining Engineering, Haziran 2002, s. 37
5. J. Ober, USGS Minerals Yearbook, Lithium 2001,
6. H. Mordoğan, C. Helvacı vd.; "Lityumun Tersiyer Bor Yatakları ve Güncel Göllerdeki Varlığı, Dağılımı ve Kazanılma Olanakları", 1994
7. USGS Mineral Commodity Summaries, Lithium 2003
8. O. Kenta et. al, "Recovery of Lithium from Seawater by Magnesium Oxide Absorbent" Separation Science and Technology, 21 (8), 755-766
9. "Lityum", DPT 7.V Yıllık Kalkınma Planı
10. A. Büyükburç, D. Maraşlıoğlu, U. Bilici, M. Gündüz, "Bor Cevheri ve Yankayaçlarda Lityum İçeriğinin Belirlenmesi", Eti Holding AR-GE Dai. Bşk, Temmuz 2002
11. O. Beşkardeş, E. Arca, H. Bayhan, S. Ersayın vd; "Bigadiç Killerindeki Lityum Mineralleri Potan-siyelinin Araşt. ve Değerlendirilmesi" Hacettepe Üniv. Teknolojik Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ocak 1992
12. R.H. Lien; "Recovery of Lithium from a Montmorillonite-Type Clay", U.S. Bureau of Mines, 1985



Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Müsteşarlığına, meslektaşımız Doç. Dr. Sami DEMİRBİLEK atandı.

1959 yılında Ankara'da doğdu. 1980 yılında İTÜ Maden Fakültesi'nden mezun oldu, 1982 yılında yüksek lisans, 1986 yılında Nottingham Üniversitesi/İngiltere, Maden Mühendisliği bölümünde doktora yaptı. 1990 yılında doçent oldu. 1986-1988 yıllarında TKİ Genel Müdürlüğü'nde 1988-1992 yıllarında DPT, 1992-1996 yıllarında Türkiye Yem Sanayi A.Ş., Sivas Demir-Çelik İşletmeleri A.Ş. ve Başbakanlık Özelleştirme İdaresi Başkanlığında'da görev yaptı. 2003 yılında Petrol İşleri Genel Müdürlüğü görevine getirildi.

MADENCİLİK SEKTÖRÜNÜN GELİŞMESİNİN ÖNÜNDEKİ ENGELLERİN AŞILMASINDA ve MADEN MÜHENDİSLERİNİN SORUNLARININ ÇÖZÜMÜNDE GEREKLİ ÇALIŞMALARI YAPMASINI BEKLER, BAŞARILAR DİLERİZ