

**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIRMIZI ÇAMURDAN KAVURMA-LİÇ YÖNTEMİ İLE DEĞERLİ METAL
KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hanae CHOUBİ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

EYLÜL 2023

**KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIRMIZI ÇAMURDAN KAVURMA-LİÇ YÖNTEMİ İLE DEĞERLİ METAL
KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Hanae CHOUBİ
(200815103)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Tez DanıŐmanı: Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

EYLÜL 2023

TEZ ONAYI

Hanae CHOUBİ tarafından hazırlanan **KIRMIZI ÇAMURDAN KAVURMA-LİÇ YÖNTEMİ İLE DEĞERLİ METAL KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI** adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda (**YÜKSEK LİSANS TEZİ**) olarak kabul edilmiştir.

Danışman:

Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Jüri Üyeleri

İmza:

Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA

Prof. Dr. Sabriye AÇIKGÖZ

Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Tez Savunma Tarihi: 19/09/2023

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Doç. Dr. Murat MAYDA
Enstitü Müdürü



BİLİMSEL ETİĞE UYGUNLUK

Bu çalışmadaki tüm bilgilerin, akademik ve etik kurallara uygun bir şekilde elde edildiğini beyan ederim. Aynı zamanda bu kural ve davranışların gerektirdiği gibi, bu çalışmanın özünde olmayan tüm materyal ve sonuçları tam olarak aktardığımı ve referans gösterdiğimi belirtirim.

Hanae CHOUBİ



ÖNSÖZ

Yüksek Lisans çalışmalarım boyunca yardımını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Aydın RÜŞEN'e.

Tez çalışmalarım sırasında kıymetli zamanlarını ve desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Muazzez ÇELİK KARAKAYA, Arş. Gör. Dr. Mehmet Ali TOPÇU ve Öğr. Gör. Mahmut Sami ALKAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projeleri Koordinatörlüğü'ne (BAP) 14-YL-22 no'lu projemize ve Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) 120Y216 no'lu projemize verdiği maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

Eylül 2023

Hanae CHOUBİ



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET	xix
ABSTRACT	xxi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1 Alüminyum.....	3
2.1.1 Alüminyum özellikleri ve kullanım alanları	3
2.1.2 Alüminyum üretimi: bayer prosesi	3
2.1.3 Boksit ve özellikleri	6
2.2 Kırmızı Çamur.....	7
2.2.1 Kırmızı çamur içeriği	7
2.2.2 Kırmızı çamurun kullanım alanları	9
2.2.3 Kırmızı çamurun çevreye etkileri	10
2.3 Kırmızı Çamurdan Değerli Metallerin Geri Kazanılması	11
2.3.1 Fiziksel ön-işlemler	11
2.3.2 Pirometalürjik işlemler.....	11
2.3.3 Hidrometalürjik işlemler	11
2.4 Literatür Araştırması	12
3. MATERYAL METOT	15
3.1 Tez Kapsamında Kullanılacak Materyaller	15
a) Kırmızı çamur	15
b) Amonyum sülfat.....	16
3.2 Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu.....	17
3.2.1 Kırmızı çamur karakterizasyonu	17
a) Kırmızı çamur fiziksel analizi	17
b) Kırmızı çamurun kimyasal analizi	18
c) Kırmızı çamurun mineralojik analizi.....	18
d) Kırmızı çamurun termal analizi.....	18
3.3 Deneysel Yöntem.....	19
3.3.1 Kavurma ve su liç yöntemi (A-K-L)	19
3.3.2 Sülfasyon-kavurma ve su liç yöntemi (S-K-L).....	19
3.3.3 Deneylelerin şartları.....	20
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	23
4.1 Kırmızı Çamurun Karakterizasyon Sonuçları	23
4.1.1 Fiziksel analiz.....	23

4.1.2 Kimyasal analiz	26
4.1.3 Mineralojik analiz.....	29
4.1.4 Termal analiz.....	32
4.2 Kavurma Sonrası Mineralojik Analiz.....	34
4.3 Kavurma ve Liç Çalışmaları.....	37
4.3.1 Kavurma sıcaklığının etkisi	37
4.3.2 Katı-sıvı oranının etkisi	52
4.3.3 Liç süresinin etkisi	54
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	63
KAYNAKLAR.....	67
ÖZGEÇMİŞ.....	69



KISALTMALAR

- RM** : Kırmızı Çamur
NTE : Nadir Toprak Elementleri
SEM : Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD : X Işını Difraksiyonu
ICP : İndüktif Eşleşmiş Plazma
XRF : X-ışını Floresans Spektrometresi
TG/DTA: Termogravimetri/Diferansiyel Termal Analiz
SL : Sülfasyon Düşük Kavurma Sıcaklığı
SH : Sülfasyon Yüksek Kavurma Sıcaklığı
AL : Amonyum Sülfat ile Düşük Kavurma Sıcaklığı
AH : Amonyum Sülfat ile Yüksek Kavurma Sıcaklığı
ALW : Amonyum Sülfat ve Su ile Düşük Kavurma Sıcaklığı
AHW : Amonyum Sülfat ve Su ile Düşük Kavurma Sıcaklığı



SEMBOLLER

g	: Gram
Al₂O₃	: Alüminyum oksit
SiO₂	: Silisyum oksit
TiO₂	: Titanyum oksit
Fe	: Demir
Fe₂O₃	: Demir oksit
CaO	: Kalsiyum oksit
MgO	: Magnezyum oksit
NaOH	: Sodyum hidroksit
H₂O	: Su
FeO	: Demir (II) oksit
°C	: Santigrat derece
Sc	: Skandiyum
Y	: İttriyum
La	: Lantan
Ce	: Seryum
ml	: Mililitre
H₂SO₄	: Sülfürik asit
(NH₄)₂SO₄	: Amonyum sülfat



ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Çeşitli kırmızı çamur atıklarının içerdiği major bileşiklere ait oranlar. .	8
Çizelge 2.2 : Kırmızı çamur bileşenlerinin bulunduğu mineraller ve yapıları.	9
Çizelge 3.1 : Alınan numunelerin türü ve mineral içerikleri.	16
Çizelge 3.2 : Kavurma ve su liç deneylerin şartları.	21
Çizelge 4.1 : Kırmızı çamurun partikül boyut dağılımı.	24
Çizelge 4.2 : Kırmızı çamur numunelerine ait kimyasal analiz sonuçları.	27
Çizelge 4.3 : AL ve AH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin kazanım oranına etkisi analiz sonuçları.	39
Çizelge 4.4 : ALW ve AHW için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.	40
Çizelge 4.5 : SL ve SH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.	41
Çizelge 4.6 : Susuz proses (AL ve AH) için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementler üzerine etkisine analiz sonuçları.	42
Çizelge 4.7 : ALW ve AHW grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementlerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.	43
Çizelge 4.8 : SL ve SH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementler üzerine etkisi analiz sonuçları.	45
Çizelge 4.9 : AL ve AH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTE'leri geri kazanımına etkisinin analiz sonuçları.	46
Çizelge 4.10 : ALW ve AHW grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTE'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.	47
Çizelge 4.11 : SL ve SH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTE'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.	48
Çizelge 4.12 : AL ve AH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.	50
Çizelge 4.13 : ALW ve AHW kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.	51
Çizelge 4.14 : SL ve SH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.	52
Çizelge 4.15 : Liç süresinin majör elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.	55
Çizelge 4.16 : Liç süresinin minör elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.	55
Çizelge 4.17 : Liç süresinin HNTE elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.	56
Çizelge 4.18 : Liç süresinin ANTE elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.	57
Çizelge 4.19 : K/S oranının ve liç süresinin majör elemntlerin geri kazanımındaki etkisi sonuçları.	58

Çizelge 4.20 : K/S oranının ve liç süresinin minör elemntlerin geri kazanımındaki etkisi sonuçları.....	59
Çizelge 4.21 : K/S oranının ve liç süresinin HNTE elemntlerin geri kazanımındaki etkisi sonuçları.....	60
Çizelge 4.22 : K/S oranının ve liç süresinin ANTE elemntlerin geri kazanımındaki etkisi sonuçları.....	60



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Bayer prosesi akım şeması.	5
Şekil 2.2 : Boksit cevheri.....	6
Şekil 2.3 : Kırmızı Seydişehir alüminyum-tesisi-ETİ alüminyum.	7
Şekil 3.1 : Kırmızı çamurun kurutma aşamaları.....	15
Şekil 3.2 : (a) amonyum sülfat, (b) öğütülmüş amonyum sülfat, (c) blender bıçaklı öğütücü.	17
Şekil 4.1 : Kırmızı çamurun tane boyut analizi.	25
Şekil 4.2 : Eleme sırasında eleklerde oluşan aglomerasyon.....	25
Şekil 4.3 : Kırmızı çamura ait XRD analizi.....	29
Şekil 4.4 : Kırmızı çamurun mineralojik analizi-SEM.....	30
Şekil 4.5 : Kırmızı çamurun SEM analiz haritalama 1.....	31
Şekil 4.6 : Kırmızı çamurun SEM analiz haritalama 2.....	31
Şekil 4.7 : Kırmızı çamurun SEM analiz haritalama 3.....	31
Şekil 4.8 : Kırmızı çamurun SEM analiz haritalama 4.....	32
Şekil 4.9 : Kırmızı çamura ait TG-DTA analizi.	33
Şekil 4.10 : ALW ve AL kavurma sonrası XRD analizi.	34
Şekil 4.11 : AHW ve AH kavurmasonrası XRD analizi.	35
Şekil 4.12 : Sülfasyon sonrası 700°C’de kavurma işlemi yapılan kırmızı çamurun XRD analizi.....	36
Şekil 4.13 : Sülfasyon sonrası 650°C’de kavurma işlemi yapılan kırmızı çamurun XRD analizi.....	37
Şekil 4.14 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin kazanım oranına etkisi (a) AL grubu, (b) AH grubu.	38
Şekil 4.15 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin kazanım oranına etkisi (c) ALW grubu, (d) AHW grubu	39
Şekil 4.16 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin kazanım oranına etkisi (a) SL grubu, (b) SH grubu.....	41
Şekil 4.17 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementlerin kazanım oranına etkisi (a) AL grubu, (b) AH grubu.	42
Şekil 4.18 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementlerin kazanım oranına etkisi (c) ALW grubu, (d) AHW grubu.....	43
Şekil 4.19 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementlerin kazanım oranına etkisi (a) SL grubu, (b) SH grubu.....	44
Şekil 4.20 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTE’leri kazanım oranına etkisi (a) AL grubu, (b) AH grubu.....	46
Şekil 4.21 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTE elementlerin kazanım oranına etkisi (c) ALW grubu, (d) AHW grubu.....	47
Şekil 4.22 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTE’lerin kazanım oranına etkisi (a) SL grubu, (b) SH grubu.	48

Şekil 4.23 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE'lerin kazanım oranına etkisi (a) AL grubu, (b) AH grubu.	49
Şekil 4.24 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE elementlerin kazanım oranına etkisi (c) ALW grubu, (d) AHW grubu.	50
Şekil 4.25 : Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE'lerin kazanım oranına etkisi (a) SL grubu, (b) SH grubu.	51
Şekil 4.26 : Liç süresinin (a) majör elementlerin geri kazanımındaki etkisi (AH deney serisi).....	54
Şekil 4.27 : Liç süresinin (b) minör elementlerin geri kazanımındaki etkisi (AH deney serisi).....	55
Şekil 4.28 : Liç süresinin (c) HNTE'lerin geri kazanımındaki etkisi (AH deney serisi).	56
Şekil 4.29 : Liç süresinin (d) ANTE'lerin geri kazanımındaki etkisi (AH deney serisi).	57
Şekil 4.30 : K/S oranının ve liç süresinin (a) majör elementlerin geri kazanımındaki etkisi.	58
Şekil 4.31 : K/S oranının ve liç süresinin (b) minör elementlerin geri kazanımındaki etkisi.	59
Şekil 4.32 : K/S oranının ve liç süresinin (c) HNTE'lerin geri kazanımındaki etkisi. .	59
Şekil 4.33 : K/S oranının ve liç süresinin (d) ANTE'lerin geri kazanımındaki etkisi. .	60

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KIRMIZI ÇAMURDAN KAVURMA-LİÇ YÖNTEMİ İLE DEĞERLİ METAL KAZANIMININ ARAŞTIRILMASI

Hanae CHOUBİ

Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aydın RÜŞEN

Eylül, 2023, 69 sayfa

Kırmızı çamur, Bayer prosesi ile alümina üretimi sırasında oluşan endüstriyel bir atıktır ve atık depolama havuzlarında toplanır. Ancak bu depolama işlemi çevre kirliliğini de beraberinde getirir. Bu sebeple kırmızı çamuru değerlendirmek amacıyla geçmişten günümüze pek çok endüstriyel ve akademik araştırmalar yapılmış ve birden çok metot kullanılmıştır. Bu çalışmada, nadir toprak elementlerinin geri kazanımı için iki farklı yöntem kullanılmıştır: i) H_2SO_4 ile sülfasyon-kavurma ve su liçi, ii) amonyum sülfat ile kavurma ve sonrasında su liçi. İlk yöntemde, sülfürik asit ile $120^\circ C$ 'de 12 saatlik sülfasyon aşaması sonrasında tüm yapı sülfatlı hale getirilmiş olup, uygulanan kavurma işlemi ile liç çözeltisinde kirlilik oluşturabilecek yapıların (demir vb.) oksitlenmesi sağlanarak nadir toprak elementlerinin yüksek oranda çözeltiye geçirilmesi hedeflenmiştir. İkinci yöntemde, kavurma işlemi sulu ve susuz olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Susuz işleminde amonyum sülfat, kırmızı çamur oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, sulu kavurma işleminde ise amonyum sülfat, kırmızı çamur ve su sırasıyla 2:1:1 oranlarında karıştırılarak $650^\circ C$ ve $700^\circ C$ sıcaklıklarda ayrı ayrı kavurulmuştur. Bu çalışmada, kavurmanın sıcaklık etkisi ($650-700^\circ C$) ve su liçi için katı/sıvı oranı ile liç süresinin etkisi incelenmiştir. Burada düşük kavurma sıcaklığında nadir toprak elementlerinin yüksek oranda geri kazanımı (%79 Sc, %56 La, %47 Ce, vb.) elde edilirken, kavurma sıcaklığının artışıyla nadir toprak elementlerinin liç verimlerinde düşüş gözlenmiştir. Katı/sıvı oranının değişmesinin NTE'lerin geri kazanımında önemli bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Amonyum sülfat yönteminde, farklı zamanlarda NTE geri kazanımını incelemek amacıyla $700^\circ C$ 'de kavruan bir numune farklı zaman aralıklarında (1-96 saat) ek liç deneyleri yapılmıştır. Sonuç olarak, NTE'lerin geri kazanımı açısından her iki sülfatlayıcının da etkin olduğu ancak, sülfürik asit ile yapılan çalışmalarda daha yüksek geri kazanım oranları elde edilebildiği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kırmızı çamur, NTE, amonyum sülfat, sülfürik asit, sülfasyon-kavurma-su liçi.



ABSTRACT

Ms Thesis

INVESTIGATION Of VALUABLE METAL RECOVERY FROM RED MUD BY ROASTING-LEACHING METHOD

Hanae CHOUBİ

Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Metallurgical and Materials Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Aydın RÜŞEN

September, 2023, 69 pages

Red mud is an industrial waste generated during alumina production by Bayer process, and it is stockpiled in waste storage ponds. However, this storage process leads to the pollution of the environment. For this reason, many industrial and academic studies have been carried out from the past years and different methods were conducted to evaluate the red mud. In this study, two different methods were used for the recovery of REEs: sulfation-roasting with sulphuric acid and water leaching; and roasting with ammonium sulfate followed by water leaching. In the first method, after a 12-hour sulfation step at 120°C with sulphuric acid, all the structures were sulfated to convey the rare earth elements at a high rate into the solution. Then, with the roasting process it was aimed to oxidize these forms that could cause impurities in the leaching solution such as iron, etc. In the second method, during the roasting step, two different processes were carried out, roasting with and without water. In the waterless process, ammonium sulfate to red mud ratio was 1:1, on the other hand, in the aqueous roasting process, ammonium sulfate to red mud and water mass ratio is 2:1:1, the two samples were respectively mixed and roasted separately at 650°C and 700°C. In this research, the roasting temperature effect (650-700°C) and the effect of solid/liquid ratio for water leaching were investigated. A high recovery rate of rare earth elements (Sc 79%, Ce 47%, La 56%, etc.) at low roasting temperature was achieved. However, it is observed that increasing the roasting temperature leads to a low extraction yield of rare earth elements. It has been noticed that the variation of S/L ratio has a significant effect on the recovery of REEs. In the ammonium sulfate method, additional leaching experiments were conducted at different S/L ratio for 96 h in the interest to see how the variation of solid to liquid ratio can affect the recovery of REEs while leaching for long time duration. As a result, in terms of recovery of REEs, it was determined that both sulfating agents were effective. Yet, the higher recovery rates were obtained in the experiments of sulphuric acid.

Keywords, red mud, REEs, ammonium sulfate, sulphuric acid, sulfation-roasting-water leaching.



1. GİRİŞ

Alüminyum yer kabuğunda en bol bulunan elementlerden biridir ve dünyanın katı yüzey malzemelerinin kütlelerinin ortalama %8'ini oluşturur. Alüminyum birçok mineralin veya kayacın bileşiminde bulunur. Boksit, alüminyumun en fazla bulunduğu kayaçlardandır. Boksit cevheri dünya yüzeyinde eşit olarak dağılmamış vaziyettedir (Savard, 2018). Bu cevher, silika ve demir oksit ile karışık olarak, %40 ila %60 arasında hidratlı alüminyum oksit içerir. Endüstride demirden sonra en yaygın kullanım alanına sahip olan alüminyum tabiiatta çok değişik mineraller halinde bulunmaktadır. Alüminyum, birçok özelliği ile öne çıkan bir metaldir. Hafif, güçlü, aşındırıcı olmayan ve geri dönüştürülebilir bir metaldir. Bu nitelikler onu havacılık, nakliye, paketleme ve inşaat gibi çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılan endüstriyel bir malzeme haline getirmektedir.

Dünyada alüminyum kullanılan alanlarının gittikçe artması, dolaylı olarak alüminaya olan ihtiyacı artırmıştır. Alüminyum üretimi sırasında ortaya çıkan kırmızı çamur genellikle işletmeye ait bir atık barajında toplanmaktadır. Bu atığın depolanmasında hem arazi kaybı hem de çevre kirliliği söz konusu olmaktadır. Bu alanların bakımı ve yeni atık alanlarının inşası önemli ölçüde malzeme, mali ve insan kaynakları gerektirir. Ayrıca, sodyum, krom, arsenik ve diğer toksik bileşenleri içeren bileşiklerin çevreye salınım olasılığı nedeniyle kırmızı çamurun depolanması potansiyel olarak tehlikelidir.

Alüminyum üretimi arttıkça boksit kayaçlarının ve dolayısıyla kırmızı çamurun miktarı artmaktadır. Cevher türü ve işletme koşullarına bağlı olarak, her bir ton alümina üretimi için bir ton civarında kırmızı çamur açığa çıkmaktadır. Dünya genelinde ise yıllık 70 milyon ton kırmızı çamur atığı üretildiği tahmin edilmektedir. Bu sebeple, kırmızı çamur atıklarının değerlendirilmesi çevresel ve ekonomik açıdan çok önemlidir.

Kırmızı çamuru değerlendirmek amacıyla inşaat malzemesi, cam ve seramik malzemesi, su arıtma, renklendirici ve katalizör gibi amaçlarla kullanımları önerilmiştir. Fakat söz konusu kullanımlar, ekonomik olarak uygulanabilir bir hale

getirilemediğinden kayda değer miktarda kırmızı çamur değerlendirilememiş haldedir ve dünya çapında milyonlarca ton kırmızı çamur atık havuzlarında bekletilmektedir.

Kırmızı çamur üzerindeki diğer alternatif kullanım ise içerdiği metallerin farklı yollarla geri kazanılmasıdır. Kırmızı çamur içerisinde bulunan Fe, Al ve Ti gibi değerli endüstriyel metaller, Sc ve Y gibi kritik metaller ile Ce ve La gibi nadir toprak elementlerin varlığı sebebiyle değerlendirilmesi gereken başında gelmektedir.

Atıkların değerlendirilmesinde hidrometalurjik, pirometalurjik veya her iki metot beraber kullanılmaktadır. Bu çalışmada her iki metodun (Hidrometalurji ve Pirometalurji) beraber kullanılması ile kırmızı çamurun değerlendirilmesi amaçlanmıştır.

Literatür çalışmalarının çoğu, NTE'lerin kırmızı çamurdan sülfürik asit ile liçine odaklanmış olup amonyum sülfat ile liç üzerine sadece birkaç çalışma yapılmıştır. Amonyum sülfat ile kavurma hem çevre dostu bir teknolojidir hem de düşük toksisite ve düşük maliyet sahiptir. Bu nedenle değerli metallerin geri kazanılması için seçici ve yaygın olarak kullanılmaktadır (Meng ve diğerleri, 2020).

Bu çalışmada, nadir toprak elementlerinin çıkarılması için iki farklı yöntem önerilmesi amaçlanmaktadır: i) H_2SO_4 ile sülfasyon-kavurma ve su liçi; ii) amonyum sülfat ile kavurma ve sonra su liçi. Bu yöntemlerde, kavurma sıcaklığı ve farklı liç parametrelerinin etkisi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1 Alüminyum

Alüminyum kimyasal bir elementtir ve en yaygın kullanılan demir dışı metaldir. Alüminyum doğada metalik halde bulunmaz, ancak, çoğunlukla boksit gibi sedimanter kayalarda bileşikler halinde bulunmaktadır. Hidratlı alüminyum oksitlerin bir karışımı olan boksit, ana alüminyum cevheridir. Alüminyum, ağırlıkça yaklaşık %8'ini oluşturduğu yer kabuğunun dış 16 km'sinde (10 mil) yoğunlaşmıştır; miktar olarak sadece oksijen ve silikon tarafından aşılmaktadır (Gregesen, 2022).

2.1.1 Alüminyum özellikleri ve kullanım alanları

Alüminyum iyi bir ısı ve elektrik iletkenidir. Termal iletkenliği bakırın yaklaşık yarısı kadardır. Ayrıca, korozyona karşı oldukça dirençlidir. Yüzey merkezli kübik yapıda kristalleşir. Belirli kullanımlar için, özelliklerini geliştirmek kapsamında bazı metallere küçük miktarlarda eklenmektedir. Alüminyum ve alaşımları, uçak yapımında, inşaat malzemelerinde dayanıklı tüketim mallarında (buzdolapları, klimalar, pişirme kapları), elektrik iletim hatlarında ve kimyasal gıda işleme ekipmanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Gregesen, 2022). Bunlardan ziyade, yüksek özgül mukavemet, yüksek işlenebilirlik, ağırlıklı olarak erozyona karşı koruma, yüksek iletkenlik ve çevre dostu nedeniyle elektrik modülü paketleme, elektronik teknolojisi, otomotiv gövde yapısı, rüzgâr ve güneş enerjisi yöntemi alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Varshney ve diğerleri, 2020).

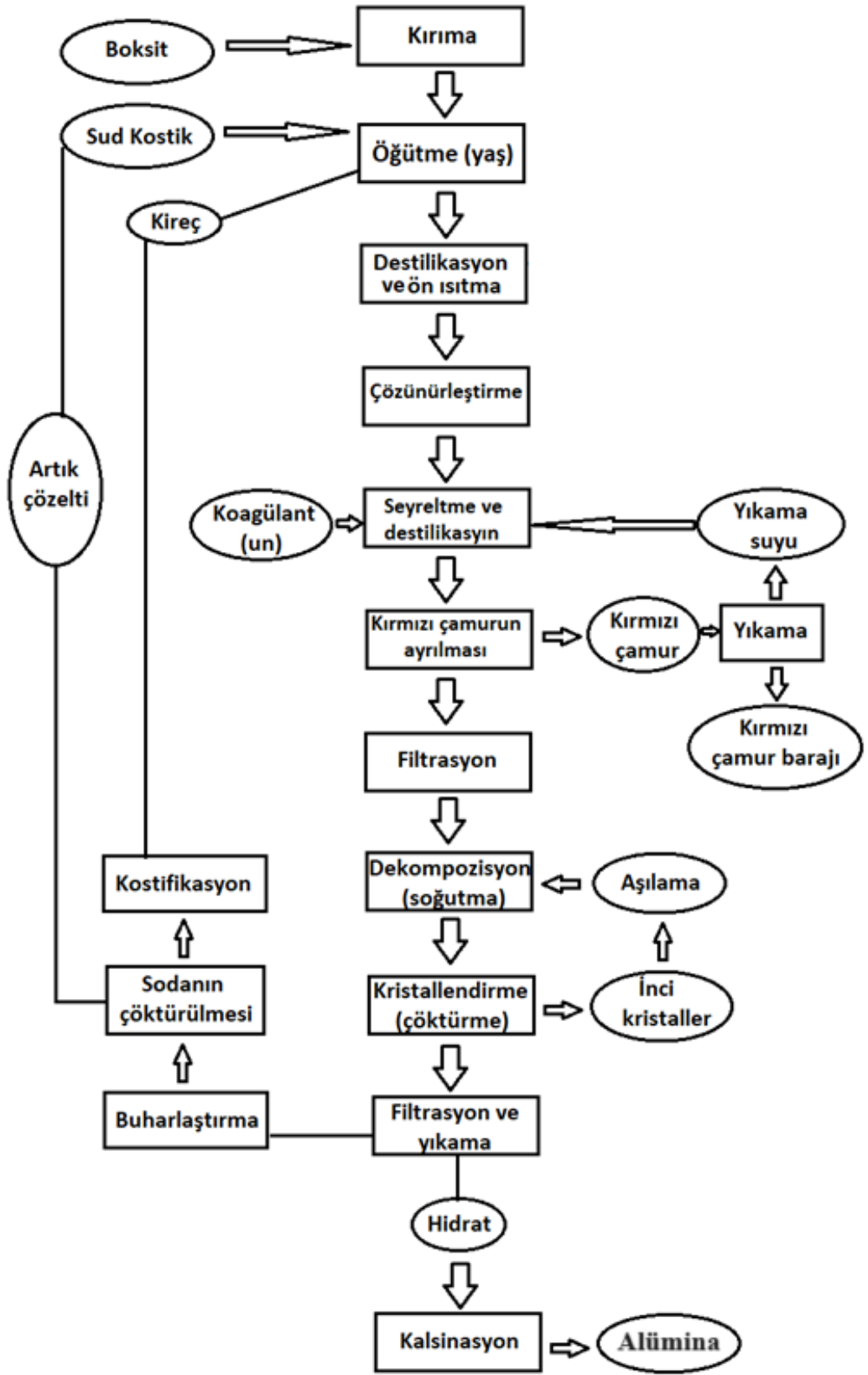
2.1.2 Alüminyum üretimi: Bayer prosesi

Alüminyum üretimi iki aşamada gerçekleştirilir; Bayer prosesi ile alüminyum oksit elde etmek amacıyla, boksit cevherinin rafine edilmektedir ve Hall-Heroult işlemi ile saf alüminyumu serbest bırakmak için alüminyum oksit eritilmektedir. İlk aşama, alüminyum oksidin demir oksitten ve boksitteki diğer safsızlıklardan ayrılmasıdır.

Bu yöntem, 1888'de Avusturyalı Carl Joseph Bayer tarafından uygulanan bir tekniktir. Bayer prosesi 5 basit adıma ayrılabilir: (Brough ve diğerleri, 2020)

- 1) *Öğütme*: Boksit cevheri ilk aşamada ekstraksiyonu kolaylaştırmak için ince parçacıklar halinde öğütülür.
- 2) *Ekstraksiyon*: alüminyum taşıyan mineralleri çözünmesi için, öğütülmüş boksit cevheri sıcak kostik soda ile ısıtılır.
- 3) *Boşaltma*: alüminyum açısından zengin çözeltilerin ayrılması ve boksitin çözünmemiş bileşenleri oluşur. Bu aşamada oluşan katı atık kırmızı çamur atığı olarak adlandırılır.
- 4) *Kristalleşme*: kazanılan alüminyum, alümina tri-hidrat olarak oluşur.
- 5) *Kalsinasyon*: Son aşamada kurutulmuş alümina eldesi için 1000 °C'nin üzerine ısıtılmış fırınlardan geçilir. Bu döngünün sonunda elde edilen ürün beyaz bir alümina tozudur (Duonit ve diğerleri, 2012). Temel kalsinasyon reaksiyonu: $Al_2O_3 \cdot 3H_2O(s) \xrightarrow{1000-1100 \text{ } ^\circ C} Al_2O_3(s) + 3H_2O(g)$ (Brough ve diğerleri, 2020).

Alüminyum metali üretmek için, alüminanın elektrolizini içeren ek bir prostesten geçirilmesi gerekmektedir. Bu aşama, karbon hücreleri kabında, florür tuzları karışımı içinde yapılmaktadır. Elektroliz yaklaşık 970 °C'de gerçekleşir ve alüminyum üretim hücrelerinden erimiş metal olarak çıkarılır, katılaşmasına izin verilir ve külçe olarak dökülür (Damyanti ve Khaerunissa, 2016). Bayer prosesinin akım şeması Şekil 2.1'de verilmektedir.



Şekil 2.1: Bayer Prosesi Akım Şeması.

2.1.3 Boksit ve özellikleri

Boksit, alüminyumun ana cevheridir, şimdiye kadar üretilen alüminyumun neredeyse tamamı boksitten çıkarılmıştır. Boksit bir mineral değildir. Esas olarak alüminyum içeren minerallerden oluşan bir kayadır (Şekil 2.2). Boksit oluşumunda en baskın faktör iklimdir, ıslak tropikal veya subtropikal bir iklimde laterit topraklar silis ve diğer çözünür malzemelerden ciddi şekilde liç edildiğinde oluşmaktadır. Boksitin belirli bir bileşimi yoktur. Boksit çoğunlukla alüminyum hidro-oksitler, hematit, kil mineralleri (genellikle kaolinit, nadiren illit) ve kısmen kuvars, feldspat, manyetit, siderit ve götit/lepidokrosit minerallerden oluşan bir kayadır. Boksitteki alüminyum mineralleri şunları içerebilir: jibsit $Al(OH)_3$, böhmüt $AlO(OH)$, ve diyaspör $AlO(OH)$ (King, 2018).



Şekil 2.2: Boksit cevheri.

2.2 Kırmızı Çamur

Daha önce ifade edildiği üzere kırmızı çamur, alümina üretimi sırasında Bayer sürecinde oluşan ve boksitin ekstraksiyonundan kaynaklanan çözünmeyen bir atıktır (Novethic, 2017). Kırmızı çamur, silisyum, demir, titanyum ve diğer bileşiklerden oluşan koyu kırmızı- kahverengi bir malzemedir. Kırmızı çamurun bileşimi, üretildiği ana malzemeye (boksitin bileşimine) bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Kırmızı çamur genellikle %10-30 katı madde içeren bulamaç halinde atık sahasına gönderilir (Ziaur-Rehman ve Umair, 2019). Kırmızı çamur genel olarak katı atıklar şeklinde bir araya getirilerek atık depolama havuzlarında toplanır (Şekil 2.3). Bu aşamada, katı atıkların ve çöktürme havuzlarının yıkanmasından kaynaklanan ve ayrıca bertaraf alanlarından gelen sızıntılar geri dönüştürülmekte, toplanmakta ve üretime proses suyu olarak geri döndürülmektedir (Damyanti ve Khaerunissa, 2016).



Şekil 2.3: Seydişehir Eti Alüminyum Tesisine ait kırmızı çamur atık havuzu.

2.2.1 Kırmızı çamur içeriği:

Dünyanın çeşitli bölgelerinde Bayer prosesi sonrasında ortaya çıkan kırmızı çamur atıkları üzerine yapılan kimyasal analizler; kırmızı çamurun silika, demir, kalsiyum, titanyum, sodyum ve alüminyum gibi majör elementleri içerdiğini ve ayrıca potasyum, krom, nikel, çinko, bakır ve nadir toprak elementleri (NTE) gibi elementlerin ise minör konsantrasyonlara sahip olduğunu ortaya koymuştur. Kırmızı çamur ağırlıklı olarak hematit, diyaspor, böhmit, nadiren jibsit, kalsit, kuvars, götit, rutil, kaolinit vb. minerallerden oluşur. Kırmızı çamurun ortalama özgül ağırlığı $2,77 \text{ gcm}^{-3}$ ve pH'ı

10,67 civarındadır. Kırmızı çamurun partikül boyutu, proses teknolojilerine, operasyonel parametrelere ve boksit kaynağına bağlı olarak 2 µm- 2000 µm arasında değişmektedir ve %80-90'ı çamur halinde geri kalanı ise kum formunda bulunmaktadır. Dünyanın farklı bölgelerinde ortaya çıkan çeşitli kırmızı çamur atıklarının içerdiği majör bileşiklere ait oranlar Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1: Çeşitli kırmızı çamur atıklarının içerdiği majör bileşiklere ait oranlar (Borra ve diğerleri, 2016).

Kırmızı çamur tipi	Aritma yeri	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	CaO	Na ₂ O
Avustralya	Pinjarra	17,1	36,2	23,8	3,9	3,9	3,9
Çin	Shandong	6,9	12,8	19,1	3,4	46	2,4
Çin	Shanxi	7,3	6,8	13,9	2,5	33,9	2,7
Gana	Burntisland	23,4	36,3	18,3	6	4,4	12,4
Yunanistan	Yunanistan	15,6	42,5	9,2	5,9	19,7	2,4
Gine	Aughinish	23,6	30,4	9,7	17,9	6,4	5,3
Macaristan	Ajka	14,8	42,1	13,5	5,2	6,1	8,2
Hindistan	Renukoot	21,9	28,1	7,5	15,6	10,2	4,5
Hindistan	Korba	19,4	27,9	7,3	16,4	11,8	3,3
Hindistan	Damanjodi	14,5	54,8	6,4	3,7	2,5	4,8
Jamaika	Kirkvine	13,2	49,4	3	7,3	9,4	4
Türkiye	Seydişehir	20,2	39,8	15,3	4,2	1,8	9,4

Kırmızı çamurda tipik olarak bulunan ve geri kazanım uygulamaları için araştırılan en baskın metaller arasında şunlar yer alır (Ebben ve Carlson, 2017).

Demir: Kırmızı çamur, demir açısından zengindir, oksitler ve hidroksitler şeklinde bulunur ve kırmızı rengi bu metalden almaktadır. Kritik bir hammadde olarak kırmızı çamurdan geri kazanılacak olan demir, alümina üretiminin sinterleme sürecinde kullanımı, pik demir olarak kullanımı veya pigment uygulamalarında kullanımı gibi çeşitli alanlarda tekrar kullanılabilir potansiyeline sahiptir (Ebben ve Carlson, 2017).

Alüminyum: Bayer prosesi ile işlenmiş olmasına rağmen, kırmızı çamurda hala önemli miktarda alüminyum kalabilmektedir ve tekrar kazanılması ekonomik açıdan önem arz edebilir (Ebben ve Carlson, 2017).

Titanyum: Bu metal TiO₂ formunda, pigment olarak birçok üründe yaygın bir şekilde kullanılan, hatta UV ışınlarına karşı koruma sağlayan çok özellikli bir malzemedir ve bu metal de kırmızı çamurdan geri kazanılabilir (Ebben ve Carlson, 2017).

Nadir Toprak Elementleri: Bayer sürecinin atık ürünü olarak kırmızı çamur, NTE'nin potansiyel ikincil kaynağını temsil etmektedir. Kırmızı çamurda bulunan NTE genellikle Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb ve Lu'dur. NTE miktarı boksitin kökenine ve oluşum sürecine bağlı olarak değişmektedir. NTE içeren malzemeler çoğunlukla Bayer sürecinden geçerken kırmızı çamurda toplanır. Bu sebeple, alümina üretim işleminde ortaya çıkan kırmızı çamur potansiyel olarak önemli bir NTE konsantrasyonu içerir. Toplam NTE konsantrasyonları, orijinal boksit cevher ile karşılaştırıldığında orijinal malzemeye kıyasla ortalama iki kat daha yükselmektedir (Damyanti ve Khaerunissa, 2016).

Çizelge 2.2: Kırmızı çamur bileşenlerinin bulunduğu mineraller ve yapıları. (Atalay Kalsen, 2018).

Bileşen	Mineralojik Adı	Yapısı
Al₂O₃	Jibsit	Al (OH) ₃
	Böhmit	γ -AlOOH
	Diyaspor	-AlOOH
	Sodalit	Na ₄ (Si ₃ Al ₃) O ₁₂ Cl
	Kankrinit	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) (H ₂ O) ₂
	Kaolinit	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄
Fe₂O₃	Hematit	Fe ₂ O ₃
	Götit	FeOOH
	Manyetit	Fe ₃ O ₄
	İlmenit	FeTiO ₂
SiO₂	Kuvars	SiO ₂
	Sodalit	Na ₄ (Si ₃ Al ₃) O ₁₂ Cl
	Kankrinit	Na ₈ Al ₆ Si ₆ O ₂₄ (CO ₃) (H ₂ O) ₂
TiO₂	Rutil	TiO ₂
	Perovskit	CaTiO ₃
	Anataz	TiO ₂
Na₂O	Sodalit	Na ₄ (Si ₃ Al ₃)O ₁₂ Cl
	Diğer Sodyum Bileşikleri	NaOH, NaHCO ₃
CaO	Kalsit	CaCO ₃
	Kalsiyum Silikat	CaSiO ₄
	Perovskit	CaTiO ₃

2.2.2 Kırmızı çamurun kullanım alanları

Son zamanlarda, yıllık birikimi önlemek için kırmızı çamurun farklı uygulamalarda kullanımı için etkili ve güvenli yöntemlere ulaşmaya yönelik çeşitli çalışmalar

yapılmıştır. Atık su arıtma, toksik metal giderme ve metallerin geri kazanımı gibi bazı önemli kullanım alanları oluşturmak için yoğun çalışmalar vardır. Ancak, en büyük ilgi inşaat alanındaki kullanımları görmektedir. Kırmızı çamur, cam-seramik gibi yapı malzemelerinde, seramik pigmentlerinde, seramik köpüğünde, yangına dayanıklı yapı malzemelerinde, çimento ve blok üretiminde kullanılmıştır (Ahmed ve diğerleri, 2020). Ayrıca, kırmızı çamura sodyum silikat ekleyerek, yüksek kırılma tokluğuna sahip, mukavemetli bir jeopolimer üretebilmektedir. Yol yapımında, uygun bir bağlayıcı ile karıştırılmış susuz kırmızı çamur kullanılabilir. Bina panelleri, tuğlalar, köpüklü yalıtım tuğlaları, fayanslar, çakıl/demiryolu balast, kalsiyum ve silikon gübre, çöp ucu kapatma/alan restorasyonu, lantanit, skandiyum, itriyum geri kazanımı, asit madenin işlenmesinde kullanım drenaj, ağır metallerin adsorbanları, fosfatlar, florür, su arıtma kimyasalları, köpüklü camlar, petrol sondajı veya gaz çıkarma, PVC için dolgu, katalizör, yüksek sıcaklığa dayanıklı kaplamalar için alüminyum titanat-mullit kompozitlerinin imalatı, baca gazının kükürtten arındırılması, arsenik giderimi, krom giderimi gibi pek çok alanda kırmızı çamur kullanımı denenmiştir (Parekh vd., 1976). Ayrıca, inşaat malzemeleri, yol malzemesi ve jeoteknik uygulamalar vb. çalışmalarda da kullanılmaktadır (Zinoveev ve Pasechnik, 2021).

2.2.3 Kırmızı çamurun çevreye etkileri

Kırmızı çamur atık olarak, kirletici bir üründür. Esas olarak, insan yapımı barajlar ve bentlerde veya doğal vadilerde karaya atılarak bertaraf edilmektedir. Ancak, bertaraf şekli ne olursa olsun, aşağıdaki çevresel sorunları oluşturur:

- Alkali sıvının toprağa sızması nedeniyle yeraltı suyunun kirlenmesine neden olabilir.
- Çatlak boru hatları veya muhafaza barajı arızası nedeniyle sızmalar olabilir.
- Kırmızı çamur, kurak bölgelerde toz kirliliğine neden olabilir. Çoğunlukla 300 mesh (<0.044 mm) mertebesinde partikül içeren ince bir toz olduğundan, rüzgârlı ve yaz mevsimlerinde depolama tanklarının çevresinde sağlıksız koşullar olabilir.
- Kırmızı çamur depolama, kullanılabilir arazinin mevcudiyetinde azalmaya veya ekilebilir arazilerin azalmasına yol açar.

- Kırmızı çamur denize atılırsa deniz florası ve faunası için sorun oluşturabilir ve ayrıca deniz suyunun magnezyum ile reaksiyona girerek ek ince bölünmüş katılar oluşturarak bölgenin fiziko-kimyasal koşullarını değiştirebilir (Bandopadhyay ve diğerleri, 1998).

2.3 Kırmızı Çamurdan Değerli Metallerin Geri Kazanılması

Her yıl dünya çapında ortaya çıkan büyük miktarlarda kırmızı çamuru depolamak için mevcut alanların azlığı ve özellikle serbest bırakıldıkları takdirde çevreye yönelik tehdit olmaları nedeniyle, birçok ülkede bu endüstriyel atığı değerlendirme potansiyelleri araştırılmakta olan bir konudur. Bu günlerde yıllık üretilen kırmızı çamurun sadece yaklaşık %15'i geri dönüştürülebilmektedir. Kırmızı çamurun ana kısmının özel çamur atık alanlarında depolanması, geniş arazi alanlarının kötüye kullanılmasına neden olmaktadır ve özel atık koruması gerektirmektedir. Bu alanların bakımı ve yeni atık alanlarının inşası önemli ölçüde malzeme, mali ve insan kaynakları gerektirir. Ayrıca, sodyum, krom, arsenik ve diğer toksik bileşenleri içeren bileşiklerin çevreye salınım olasılığı nedeniyle kırmızı çamurun depolanması potansiyel olarak tehlikelidir. Kırmızı çamur için inşaat malzemeleri, yol malzemesi, katalizör, adsorban, jeoteknik uygulamalar gibi geniş bir araştırma yelpazesinde çalışmalar gerçekleştirilmektedir. Bu çalışmalar dışında, kırmızı çamurdan değerli elementlerin çıkarılması/kazanılması için pirometalurjik, hidrometalurjik ve bu süreçlerin kimyasına odaklananlar da dahil olmak üzere çeşitli yöntemler kullanılmaktadır (Zinoveev ve Pasechnik, 2021). Kırmızı çamurdan metal kazanımında kullanılan ana yöntemler;

- Fiziksel ön işlemler,
- Pirometalurjik işlemler,
- Hidrometalurjik (mineral ve organik asitlerle liç işlemleri),
- Piro/hidrometalurjik işlemler
- Biyometalurjik işlemler (biyosorpsiyon ve biyoliç)

olarak sayılabilir.

2.3.1 Fiziksel ön işlemler

Hematit ve götit kırmızı çamurun ana bileşenleri arasındadır ve demir içerikli bu bileşikler manyetik ayırma işleminin kullanılmasıyla kırmızı çamurdan demir geri kazanımı yapılabilir. Bununla birlikte, ince demir oksidin difüzyonu nedeniyle kırmızı çamurdan doğrudan manyetik ayırmanın verimsiz olduğunu belirtilen çalışmalar mevcuttur (Ding ve diğerleri, 2020). Kırmızı çamurdan demiri geri kazanmak için literatürde üç farklı yaklaşım kabul görülmüştür; (a) Doğrudan manyetik ayırma, (b) pirometalurjik indirgeme ve manyetik ayırma yoluyla geri kazanım ve (c) kırmızı çamurun doğrudan ergitme ile pik demir eldesi.

2.3.2 Pirometalurjik işlemler

Pirometalurjik yöntemler, hidrometalurjik yöntemler ile karşılaştırıldığında daha zor ve ekonomik olmayan yöntemlerdir. Pirometalurjik işlemler, kırmızı çamurdan değerli elementleri çıkarmak için dünya çapında yaygın olarak kullanılmaktadır ve bu, hammaddelerin sinterlenmesi veya kavrulmasını gerektirir (Vasyunina ve diğerleri, 2020). Pirometalurjik işlemler esnasında yüksek enerji tüketimi ve değersiz kalıntılarla (ikincil atık) karşılaşılması gibi problemlerle karşılaşıldığından yapılan çalışmalarda hidrometalurjik yöntem hala gelecek vaat etmektedir (Özgün, 2012).

2.3.3 Hidrometalurjik işlemler

Pirometalurjik yöntemler ile karşılaştırıldığında hidrometalurjik yöntemler; ilk yatırım giderleri düşük, çevresel etkisi az, metal kazanma verimi yüksek ve nispeten küçük ölçekli uygulamalar için daha uygun yöntemlerdir (Özgün, 2012). Ancak bu yöntem de kırmızı çamurun tamamen işlenmesine izin vermez. Kırmızı çamurdan metal elde etmek için uygulanan hidrometalurjik yöntemler, birincil cevherlerden metal elde etmek için kullanılan geleneksel yöntemlerin değiştirilmiş bir versiyonudur. Burada liç işlemi, metalleri çözümlü tuzlara dönüştürmek için esas olarak mineral asitlerle gerçekleştirilir (Vasyunina ve diğerleri, 2020).

2.4 Literatür Araştırması

Kırmızı çamuru değerlendirmeye yönelik son yıllarda yapılan araştırmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

Peng ve Huang (2011) tarafından patentlenen bir çalışmada, kırmızı çamur atıklarından demirin çıkarılmasının fiziksel bir işlem olan manyetik ayırma ile gerçekleştirilebilir olduğu belirtilmiştir. Nihai olarak manyetik ayırma sonrasında demirin %35'lik geri kazanımı ile Fe>%54 içeren bir demir konsantrasyonunun elde edilebileceği vurgulanmıştır.

Raspopov ve diğerleri, (2013), pirometalurjik işlemle demir oksitlerin indirgenmesi için iki tip kırmızı çamur üzerinde çalışmışlardır. Alyum ve UAZ (Rusya) tesislerinden gelen kırmızı çamur, indirgeyici eritmeye tabii tutulmuş ve birbirinden ayrılmış iki ürün (dökme demir ve cüruf fazları) elde edilmiştir. Alüminyum çamurundaki demirin hematit (%45) ve lepidokrosit (%55) bileşimlerinde bulunduğu gösterilmiştir. UAZ çamurundaki demir, %80 hematit, %15 demir-alüminosilikat (iki değerlikli demir) ve %5 kompleks demir hidroksit bulunduğu gösterilmiştir.

Abhilash ve diğerleri, (2014) tarafından yürütülen bir çalışmada, saflaştırmanın fizibilitesini kontrol etmek için sülfürik asit liçi ve ardından sıvı/sıvı ekstraksiyonu ile kırmızı çamurdan (La) ve (Ce) geri kazanımı olasılığını araştırmıştır. Kırmızı çamurun 3 M H₂SO₄ ile liç edilmesiyle maksimum Lantan ekstraksiyonuna (%99) ulaşılmıştır. 75 °C'de 3 M H₂SO₄ ile yapılan sonucu maksimum Seryum (%99) kazanımı elde edilmiştir.

Borra ve diğerleri, (2015) tarafından boksit atıkları üzerine farklı asitler ile farklı konsantrasyonlarda, sıvı-katı oranlarında, liç sürelerinde ve sıcaklıklarda deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre; NTE'nin ekstraksiyonu, asit konsantrasyonu ve zamanla artmaktadır. Diğer asitlerle kıyaslandığında en yüksek NTE'lerin ekstraksiyona HCl liçi ile ulaşılmış, ancak demir çözünme oranı da oldukça yüksek olmuştur (%60). Al, Si, ve Ti ekstraksiyonu düşük seviyede (%30-50) kalmıştır.

Kırmızı çamurdan NTE'nin seçici olarak almak için Borra ve diğerleri, (2016) tarafından bir sülfatlama-kavurma-liç işlemi geliştirilmiştir. Sülfürik asit ile 700°C'de bir saatlik kavurma sonrasında su liçi ile %60 Sc ve %80 civarında NTE'ler elde edilmiştir. Fe ve Ti için %1'den az ve Al için %20'den az çözünme olduğu gösterilmiş. Sodyum ve kalsiyumun ise tamamen çözündüğü bildirilmiştir.

Onghena ve diğerleri, (2017) tarafından kırmızı çamurdan Sc geri kazanmak için kombine bir piro-hidrometalurjik süreç geliştirilmiştir. Sülfürik asit ile 700°C'de bir

saatlik kavurma sonrasında Su liçi ile Sc çözeltiliye alınmıştır. İyonik sıvı betainyum ile çözücü ekstraksiyonu kullanılarak elde edilen sülfatlı liç çözeltilisinden Sc saflaştırılmıştır. Yüksek Sc kazanımı için ekstraksiyon ve sıyırma aşamaları optimize edilmiştir. Sodyum dahil olmak üzere çökeltinin diğer elementlerinden ayrı olarak, Sc saflığı (%98) olmuştur.

Alkan ve diğerleri, (2017) çalışmasında, pirometalurjik işleminin ardından hidrometalurjik yollarla Ti ve Sc geri kazanımı amaçlanmıştır. Kırmızı çamurdaki Fe'nin çoğunluğu pik demir olarak geri kazanılmıştır. Cüruftaki CaO çok düşük olduğu için daha az desülfürizasyon sağlanmıştır. Hidrometalurjik arıtma ile Ti ve Sc kırmızı çamurdan başarıyla geri kazanılmıştır.

Cardenia ve diğerleri, (2018), kırmızı çamurdan demirin kazanılması için bir indirgeyici kavurma ve ardından yaş manyetik ayırma prosesini optimize etmeyi amaçlamaktadır. İndirgeyici ajan olarak bir karbon kaynağı kullanılarak kırmızı çamurda bulunan hematitin manyetite indirgenmesi sağlanmaktadır. Bu çalışmanın sonucunda, manyetik demir fazlarının manyetik olmayan matristen ayrılmasının verimli bir şekilde gerçekleştirilebilmesi için, indirgeyici kavurma işleminden önce seramik oluşturan bileşenlerin kırmızı çamurdan çıkarılması gerektiğini göstermiştir. Kırmızı çamuru değerlendirmek ve içerdiği NTE'ni geri kazanmak için Borra ve diğerleri, (2019) tarafından çeşitli yöntemler önerilmiştir;

- Doğrudan asit liçi: NTE'lerin ve Ti'un kazanılmasının mümkün olduğu belirtilmiştir.
- Doğrudan ergitme (indirgeme): Kırmızı çamurdan demirin %95'inden fazlasının geri kazanılmasına izin verebilir ve cüruf liçi, NTE'lerin ve Ti'un çoğunu geri kazanabilir.
- Alkali kavurma sonrası herhangi bir ilave flaks eklenmeden ergitme: Demirin %95'inden fazlası cüruftan uzaklaştırılmış olur ve böylece mineral asitler kullanılarak cüruf liçi ile NTE'lerin çoğu ve Ti'un yaklaşık %90'ı geri kazanılabilir.
- Sülfatlama-kavurma-su liçi: Bu yöntem ile Sc'un yaklaşık %60'ı ve diğer NTE'lerin %90'ından fazlasının optimum koşullarda çözülebilir olduğu belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE METOT

3.1 Tez Kapsamında Kullanılacak Materyaller

a) Kırmızı çamur atığı

Tez kapsamında yapılacak çalışmalarda, Seydişehir’de (Konya) alüminyum üretimi yapmakta olan Eti Alüminyum A.Ş.’nin tesislerinin atık sahasından depolanan kırmızı çamur atığı temin edilerek kullanılmıştır. Türkiye’de alüminyum üretimi yalnızca Seydişehir’de bulunan Eti Alüminyum A.Ş. tesisinde yapılmaktadır. Alüminyum üretimi sırasında oluşan kırmızı çamur fabrika sahasında oluşturulan yapay göletlerde biriktirilmektedir. Göletin muhtelif bölgelerinden yaş halde 5 farklı numune (B-1, B-2, B-3, B-4, B-5) alınmıştır. Bu numuneler belirli aralıklarla karıştırılarak açık hava atmosferi koşullarında 1 hafta süre ile kurumaya bırakılmıştır (Şekil 3.1). Temin edilen numunelerin her biri fiziksel, kimyasal, mineralojik karakterizasyonda ve liç deneylerinde kullanılabilmesi için Konya Teknik Üniversitesi Jeoloji Mühendisliği laboratuvarında bulunan tungsten karpit halkalı değirmende (Fristsh marka) aynı şartlarda (700 devir/dk karıştırma hızında, 3 dk.) öğütülerek homojen boyuta getirilmiştir. Öğütme sonrasında, eşit miktarlarda numuneler alınarak karıştırılmış ve “Stok Kırmızı Çamur” oluşturulmuştur. Çizelge 3.1’de numunelerin türü ve mineral içerikleri verilmiştir.



Şekil 3.1: Kırmızı çamurun kurutma aşamaları.

Çizelge 3.1: Alınan numunelerin türü ve mineral içerikleri.

B1 (kireçsiz, yüzeyden)	B2 (kireçsiz, 1 m derinden)	B3 (kireçli, yüzeyden)	B4 (kireçli, 50 cm derinden)	B5 (kireçli, 1 m derinden)
Hematit	Hematit	Hematit	Hematit	Hematit
Diyaspor	Diyaspor	Diyaspor	Diyaspor	Katoit
Jibsit	Jibsit	Jibbsit	Jibsit	Kalsit
Kankrinit	Kankrinit	Katoit	Kankrinit	Jibsit
Katoit	Katoit	Kalsit	Katoit	Perovskit
Kalsit	Kalsit	Sodalit	Kalsit	
Perovskit	Perovskit	Brokit	Böhmit	

b) Amonyum sülfat

Bu çalışmada, kırmızı çamurdan değerli metallerin geri kazanılması için bir sülfat kimyasalı (amonyum sülfat), yüksek sıcaklıkta kavurma ve sonrasında su liçi işlemlerini içeren bir yöntem araştırılmıştır. Amonyum sülfat, düşük maliyet, düşük toksisite ve düşük korozif etki gibi avantajları nedeniyle çekici bir çözücü olmasının yanında, literatürde çeşitli kaynaklardan demir dışı metallerin çıkarılması için de kullanımına rastlanmaktadır.

Bu çalışma kapsamında kullanılan amonyum sülfat, analitik reaktif derecededir (Tekkim %98). Deneylerde kullanılmadan önce Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde (BİLTEM) bulunan blender bıçaklı öğütücü (Retsch-GM200) (1000 devir/dk karıştırma hızında, 3 dk) ile öğütülerek homojen boyuta getirilmiştir (Şekil 3.2). Öğütülmüş numune elekten geçirilerek 243 mikron (60 mesh) altındaki tane boyutuna sahip toz amonyum sülfat deneylerde kullanılmıştır.



Şekil 3.2 : (a) amonyum sülfat; (b) öğütülmüş amonyum sülfat; (c) blender bıçaklı öğütücü.

3.2 Kullanılan Malzemelerin Karakterizasyonu

3.2.1 Kırmızı çamur karakterizasyonu

a) Kırmızı çamurun fiziksel analizi

Kırmızı çamurunun fiziksel özelliklerini belirlemek amacıyla nem tayini ve partikül boyut analizi yapılmıştır.

- **Nem analizi:** Kırmızı çamurun içerdiği nem miktarını belirlemek için 100 g kırmızı çamur, önceden 100°C sıcaklığa set edilen etüv içerisine yerleştirilmiştir. Ağırlığı sabit kalana dek belirli aralıklarla ölçülmüştür.
- **Yoğunluk:** Yoğunluk Ölçüm Cihazı (Gaz Piknometresi) katı ve toz haldeki örneklerin yoğunluğunu (gerçek özgül ağırlık/özkütle) ölçmeye elverişli bir cihazdır. Yoğunluk ölçümünde ise Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi BİLTEM laboratuvarında bulunan gaz piknometresi (Micromeritics AccuPyc II 1340) kullanılarak -kırmızı çamur stok atığı için ölçülmüştür. Yoğunluk belirleme formülü aşağıda verilmiştir.

$$d = \frac{M(g)}{V(\text{cm}^3)}$$

Denklemden d, M ve V parametreleri; d= yoğunluk(g/cm³), M=kütle (g) ve V=hacim (cm³) ifade etmektedir.

- Tane Boyutu Dağılımı: Liç deneylerinde önemli bir parametre olan tane boyutunu belirlemek amacıyla kırmızı çamur numunesi Loyka ESM 200 elek sallama cihazı ile tane boyutu analizine tabii tutulmuştur. Elek analizi ya da partikül tane boyutu analizi farklı büyüklükteki tanelerden oluşan kırılmış veya öğütülmüş malzemenin tane boyu dağılımını belirlemek için yapılmaktadır. Bu kapsamda gerekli görülen öğütülmüş kırmızı çamur atığı önce elek analizine tabii tutulmuş, sonrasında ise Partikül Boyut Analiz Cihazı (Cilas-1190) kullanılarak boyut dağılımı belirlenmiştir. Bu işlem sonucunda söz konusu atığın tane boyutu analizleri tamamlanmıştır.
- pH Tayini: Deneylerde kullanılan stok kırmızı çamurun pH değerini belirlemek için 100 ml saf su içerisinde 1/5 Katı/Sıvı oranında kırmızı çamur (20 g), bir erlen içerisinde karıştırılmış ve bir süre bekletilmiştir. Net bir ölçüm alınabilmesi için prob çözelti içerisinde 5 dk bekletilmiş ve bu sürenin sonunda sayısal olarak sabit kalan pH değeri 11,63 olarak not edilmiştir.

b) *Kırmızı çamurun kimyasal analizi*

Başlangıç malzemesi olan kırmızı çamurunun içerdiği değerli metallere ve nadir toprak elementlerinin miktarları İstanbul Teknik Üniversitesi Jeokimya Araştırma Laboratuvarı'nda (İTÜ-JAL) bulunan XRF ve ICP-MS cihazları yardımıyla analiz edilmiştir. Stok kırmızı çamur numunesinde ve liç işlemleri sonrası ikincil katılarda bulunan majör/minör elementler XRF cihazı ile NTE'ler ise ICP-MS cihazı ile analiz edilerek miktarları tespit edilmiştir.

c) *Kırmızı çamurun mineralojik analizi*

- XRD analizi: Kırmızı çamurun mineralojik yapısını ve liç deneyleri sonrasında olası yapı değişikliklerini belirlemek amacıyla Karamanoğlu Mehmet Bey Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde (KMÜ-BİLTEM) bulunan Bruker Advance D8 model (1,5406 dalga boylu Cu kaynağı) X-ışınları kırınım cihazı (XRD) kullanılmıştır.
- SEM analizi: Kırmızı çamurun morfolojik yapısını tespit etmek için KMÜ-BİLTEM'de bulunan EDS ekipmanı içeren Taramalı elektron mikroskobu (SEM) HITACHI SU5000 cihazı kullanılmıştır.

d) *Kırmızı çamurun termal analizi*

Kırmızı çamurun sıcaklığa bağlı olarak ağırlık değişimlerini belirlemek amacıyla KMÜ-BİLTEM’de bulunan Seiko Eystar SII TG/DTA 6300 Termogravimetrik/Diferansiyel termal analiz (TG-DTA) cihazı kullanılmıştır. Numune oda sıcaklığından 900°C’ye kadar 15°C/dk. ısıtma hızında ve kuru hava atmosferinde ısıtılarak analiz edilmiştir.

3.3 Deneysel Yöntem

Bu çalışmada, iki farklı sülfatlayıcı ajan (Amonyum sülfat ve sülfürik asit) ile kırmızı çamurdan NTE’lerin geri kazanımına yönelik iki yöntem kullanılmıştır;

- i) Amonyum sülfat ile kavurma-su liç (A-K-L),
- ii) Sülfürik asit ile sülfasyon-kavurma ve su liç (S-K-L).

3.3.1 Kavurma ve su liç yöntemi (A-K-L)

İlk yöntemde, kavurma işleminde sırasıyla 1:1 oranında kırmızı çamur ve amonyum sülfat alınarak homojen hale gelinceye kadar karıştırılmış ve kavurma işleminin tamamlanması için 1 saat süreyle 650°C ve 700°C sıcaklıktaki (Proth-RM) tipi fırında tutulmuştur. Kavurma işlemi sonrası soğutulan numuneye belirlenen şartlarda su liçi uygulanarak nadir toprak elementlerinin çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Kavurma işlemi sulu ve susuz olmak üzere iki şekilde yapılmıştır. Susuz yapılan kavurma işleminde amonyum sülfat, kırmızı çamur oranı 1:1 olarak belirlenmiştir. Diğer yandan, sulu kavurma işleminde ise amonyum sülfat, kırmızı çamur ve su sırasıyla 2:1:1 oranlarında karıştırılarak 650°C ve 700°C sıcaklıklarda ayrı ayrı kavrulmuştur. Kırmızı çamurun liçi, üç boyunlu cam şişelerde laboratuvar karıştırıcı/ısıtıcı (Isolab-GMBH) kullanılarak 500 devir/dk’da ve 25°C’de farklı liç sürelerinde gerçekleştirilmiştir. Süzme işleminden sonra çözelti numunesi bir vakum pompası (Lab 312) kullanılarak süzölmüş ve metal yüklü liç çözeltisi analize göndermek için saf su ile seyreltilmiştir.

3.3.2 Sülfasyon-kavurma ve su liç yöntemi (S-K-L)

İkinci yöntemde (S-K-L), sülfatlama işleminde sırasıyla 1:1:2 oranında kırmızı çamur, saf su ve sülfürik asit karıştırılmış ve sülfasyon işleminin tamamlanması için 12 saat süreyle 120°C sıcaklıktaki etüvde bırakılmıştır. Sülfasyon işlemi tamamlanan numune fırına alınarak önceden belirlenen sıcaklıkta (650-700°C) bir saat süreyle

kavurma işlemine tabii tutulmuştur. Kavurma sonrasında, liç işlemleri uygulanarak nadir toprak elementlerinin çözeltiye geçmesi sağlanmıştır. Bu yöntemin amacı, sülfürik asit ile karıştırma ve kurutma sürecinde, çoğu oksit yapı kendi sülfatlarına dönüşmektedir. Sonrasında bu sülfatlı yapılar yüksek sıcaklıklarda (650-700°C) kavurma işlemine tabii tutularak majör elementlerin (özellikle demir) sülfatlarının suda çözünmeyen oksitlerini verebilmesi için bozunması sağlanırken bu sıcaklıklarda NTE'lerin suda çözünebilen sülfatlı yapılarının muhafaza edilmesi beklenmektedir. Böylece, kavurma sonrası yapılan su liç ile NTE'lerin çözeltiye geçirilmesi sağlanır. Yapılan su liçinin ardından ikincil katılara ve liç çözeltilerine (XRF, ICP-MS), analizleri yapılmıştır. Her bir metalin geri kazanım verimini belirlemek için katı temelli veya sıvı temelli olmak üzere iki farklı denklem kullanılmıştır;

$$\% \text{ Geri Kazanım}_{\text{Katıdan}} = \left[1 - \left(\frac{M_{LS} * W_{LS}}{M_{LÖ} * W_{LÖ}} \right) \right] * 100$$

$$\% \text{ Geri Kazanım}_{\text{Sıvıdan}} = \frac{M_{LS} * V_{LS}}{W_{LÖ} * M_{LÖ}} * 100$$

Burada, % Geri Kazanım: Her bir metal için kırmızı çamurdan geri kazanım oranıdır. Katı temelli geri kazanım denkleminde, MLS: Liç sonrası metalin kırmızı çamur içerisindeki ağırlık oranı (wt. %), WLS: Liç sonrası kalan kırmızı çamurunun ağırlığı, MLÖ: Liç öncesi metalin kırmızı çamur içerisindeki ağırlık oranı (wt. %), WLÖ: Liç öncesi kırmızı çamurun ağırlığıdır. Sıvı temelli geri kazanım denkleminde MLS: Liç sonrası liç çözeltisindeki değerli metal miktarı (wt. %), VLS: yüklü liç çözeltisinin hacmi, MLÖ: Liç öncesi metalin kırmızı çamur içerisindeki ağırlık oranı (wt. %), WLÖ: Liç öncesi kırmızı çamur ağırlığıdır.

3.3.3 Deneylerin Şartları

Sülfasyon ve kavurma aşamalarından sonra elde edilen numunelere farklı Katı/Sıvı oranlarında 1 saatlik su liçi deneyi uygulanmıştır. Kavurma ve su liçi deney şartlarına ait bilgiler Çizelge 3.2'te gösterilmiştir. Burada SL: sülfasyon düşük kavurma sıcaklığı; SH: sülfasyon yüksek kavurma sıcaklığı; AL: amonyum sülfat ile düşük kavurma sıcaklığı; AH: amonyum sülfat ile yüksek kavurma sıcaklığı; ALW:

amonyum sülfat ve su ile düşük kavurma sıcaklığı; AHW: amonyum sülfat ve su ile yüksek kavurma sıcaklığını temsil etmektedir.

Çizelge 3.2 : Kavurma ve su liç deneylerin şartları.

Deney No	Kavurma Türü	Kavurma Sıcaklığı	Kavurma Süresi (dk)	Katı/Sıvı	Su liçi süresi (dk)
SL-1	H ₂ SO ₄ (sülfasyon 12 saat)	650 °C	60 dk	1/5	60 dk
SL-2				1/10	
SL-3				1/15	
SH-1	H ₂ SO ₄ (sülfasyon 12 saat)	700 °C		1/5	
SH-2				1/10	
SH-3				1/15	
AL-1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (susuz)	650 °C		1/5	
AL-2				1/10	
AL-3				1/15	
AH-1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (susuz)	700 °C		1/5	
AH-2				1/10	
AH-3				1/15	
ALW-1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (sulu)	650 °C		1/5	
ALW-2				1/10	
ALW-3				1/15	
AHW-1	(NH ₄) ₂ SO ₄ (sulu)	700 °C	1/5		
AHW-2			1/10		
AHW-3			1/15		



4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Alüminyum üretimi sırasında ortaya çıkan kırmızı çamur atığı, zengin nadir toprak elementlerin içeriği sebebi ile ekonomik değere sahiptir. Ayrıca, ağır metal içeren atıkların çevreye verebileceği zararlar göz önünde bulundurulduğunda bu tip atıkların değerlendirilerek metal içeriklerinin tekrar kullanılabilmesi önem arz etmektedir. Bu kısımda, öncelikle kırmızı çamurun fiziksel, kimyasal ve mineralojik karakterizasyon sonuçları belirlenmiştir. Son olarak, yapılan kavurma ve liç çalışmalarının deneysel bulguları verilmiştir.

4.1 Kırmızı Çamurun Karakterizasyon Sonuçları

4.1.1 Fiziksel analiz

Nem analizi: Yapılan deneylerin sonucunda, daha önce 100 g olarak tartılan stok kırmızı çamurun ağırlığının 4 saatin sonunda 98 g olarak sabit kaldığı tespit edilmiştir. Müteakip saatlerde ağırlık değişikliği gözlenmemiştir. Numunenin ağırlığında meydana gelen azalma neticesinde içerdiği nem miktarı %2 olarak hesaplanmıştır.

Yoğunluk sonuçları: Gaz piknometresi ile yapılan yoğunluk analizinde -kırmızı çamurun yoğunluk değeri $3,0915 \text{ g/cm}^3$ olarak belirlenmiştir.

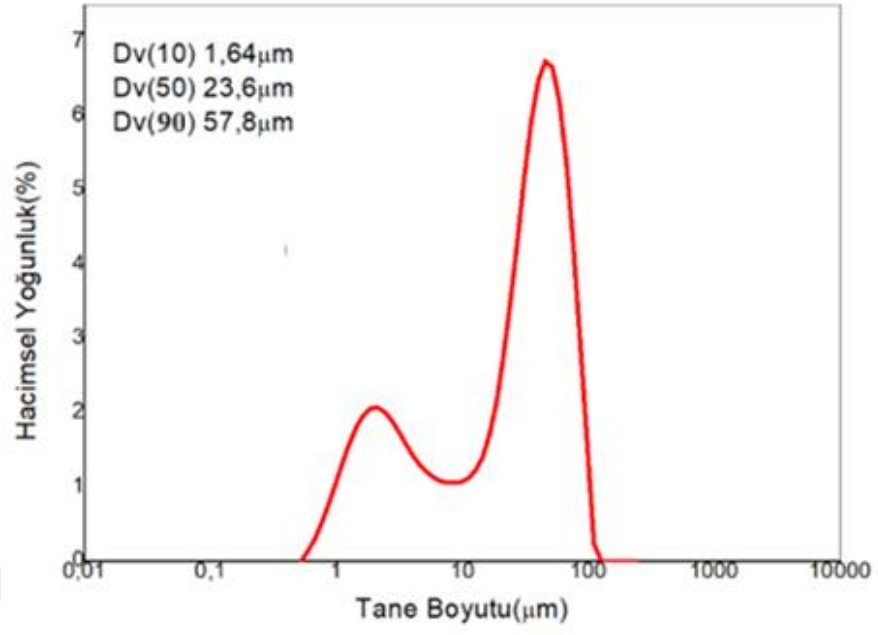
Tane boyutu dağılımı: Elek analizinde, farklı mesh aralıklarına sahip sarsıntılı elek kullanılmıştır. Eleme işlemlerinden sonra her elek üstünde kalan toz halindeki kırmızı çamur miktarı tartılıp kaydedilmiştir. Elek analizine ait sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Kırmızı çamurun partikül boyut dağılımı.

Elek Aralığı	Miktar (g)	% Dağılım Oranı	% Elek üstü Dağılım
>496 µm	1,96	1,99	1,99
243-496 µm	14,52	14,76	16,75
131-243 µm	31,97	32,50	49,25
77-131 µm	24,10	24,50	73,74
33-77 µm	23,25	23,63	97,38
<33 µm (Pan)	2,58	2,62	100,00
Toplam	98,38	100%	
Eleme sırasında toplam katı kayıp miktarı 1,62 gr			

Elek analizi sonuçlarında anlaşılacağı üzere atık sahasından 5 farklı noktadan temin edilip homojenleştirme için kısa süreli olarak öğütme uygulamasından sonra karıştırılarak hazırlanan stok kırmızı çamur numunesinin %73 oranda 131 mikron altında tane boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Kırmızı çamur atığı tane boyutu, elek analizi dışında, Partikül Boyut Analiz Cihazı (Cilas-1190) kullanılarak da analiz edilmiştir (Şekil 4.1). Kırmızı çamur atığı tane boyutu analizinden elde edilen Dv(90), Dv(50) ve Dv(10) gibi değerler numunedeki toplam malzemenin hacminin sırasıyla %90'ına, %50'sine ve %10'una denk gelen noktaları belirtmektedir. Birçok araştırmacı cevherlerin tane boyutunu tanımlamada Dv(50) değerini ölçüt olarak belirtmektedir. Bu sebeple, deneysel çalışmalarda kullanılan kırmızı çamur atığının %50'sinin tane boyutunun 23,6 µm veya daha küçük boyuta sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca, kırmızı çamur atığının tane boyutu analizine göre, toz halinde bulunan kırmızı çamur atığının sahip olduğu tanelerin %90'ının 57,8 µm'den daha küçük boyutta olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.1: Kırmızı çamur tane boyutu analizi.

Elek analizi sırasında kırmızı çamur numunesinde topaklaşmalar meydana geldiğinden elek analizi sonucu ile Partikül Boyut Analiz cihazından elde edilen sonuçların tutarlı olmadığı anlaşılmaktadır. Oluşan aglomerasyona ait görsel Şekil 4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2: Eleme sırasında eleklerde oluşan aglomerasyon

4.1.2 Kimyasal analiz

Kırmızı çamurda bulunan majör ve minör elementler XRF cihazı ve NTE'ler ICP-MS cihazı kullanılarak analiz edilmiş olup sonuçları NIST 698 kalibrasyon sertifikası ile beraber Çizelge 4.2'de verilmiştir.



Çizelge 4.2: Kırmızı çamur numunelerinin kimyasal analiz sonuçları.

		NIST 698*	NIST698	RMSTOK	B1	B2	B3	B4	B5
Na₂O	%	0,02	0,02	8,87	11,52	10,19	6,45	9,12	4,97
MgO	%	0,06	0,05	0,37	0,27	0,28	0,37	0,36	0,45
Al₂O₃	%	48,20	48,91	19,79	19,45	20,84	19,23	21,23	18,41
SiO₂	%	0,69	0,68	14,42	15,26	13,83	13,24	14,74	13,10
P₂O₅	%	0,37	0,35	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	0,03	0,03
K₂O	%	0,01	0,01	0,37	0,43	0,42	0,26	0,51	0,23
CaO	%	0,62	0,61	11,27	3,77	3,94	16,73	11,78	20,37
TiO₂	%	2,38	2,40	4,32	5,05	5,06	3,98	3,98	3,50
MnO	%	0,38	0,38	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03
Fe₂O₃	%	19,60	18,74	27,16	32,97	32,76	26,58	23,90	23,33
SO₃	%	0,14	0,14	0,32	0,16	0,26	0,28	0,32	0,60
Cl	%	<0,01	<0,01	0,07	0,07	0,06	0,07	0,11	0,02
Cr₂O₃	%	0,08	0,08	0,08	0,10	0,09	0,07	0,07	0,07
AK	%	27,30	27,30	12,61	10,50	11,79	12,44	13,51	14,60
∑Ana	%	99,85	99,67	99,68	99,56	99,59	99,72	99,67	99,72
Sc	ppm	51	67	101	135	129	86	88	88
V	ppm	359	363	449	520	521	398	418	418
Co	ppm	39.7-42.5*	43	50	79	70	34	43	43
Ni	ppm	157-259*	287	428	524	518	385	401	401
Cu	ppm	73.8-78.3*	78	24	27	31	22	21	21
Zn	ppm	232.1	225	21	23	29	14	18	18
Zr	ppm	450	453	811	986	963	768	746	746
As	ppm	39.9	44	118	139	141	113	110	110
Sr	ppm	149-308.3*	140	62	47	49	67	57	57
Nb	ppm	51.6-55.5*	49	73	87	86	69	70	70
Mo	ppm	4.27-4.53*	4	21	35	31	12	21	21
Ba	ppm	80	81	78	107	112	52	68	68

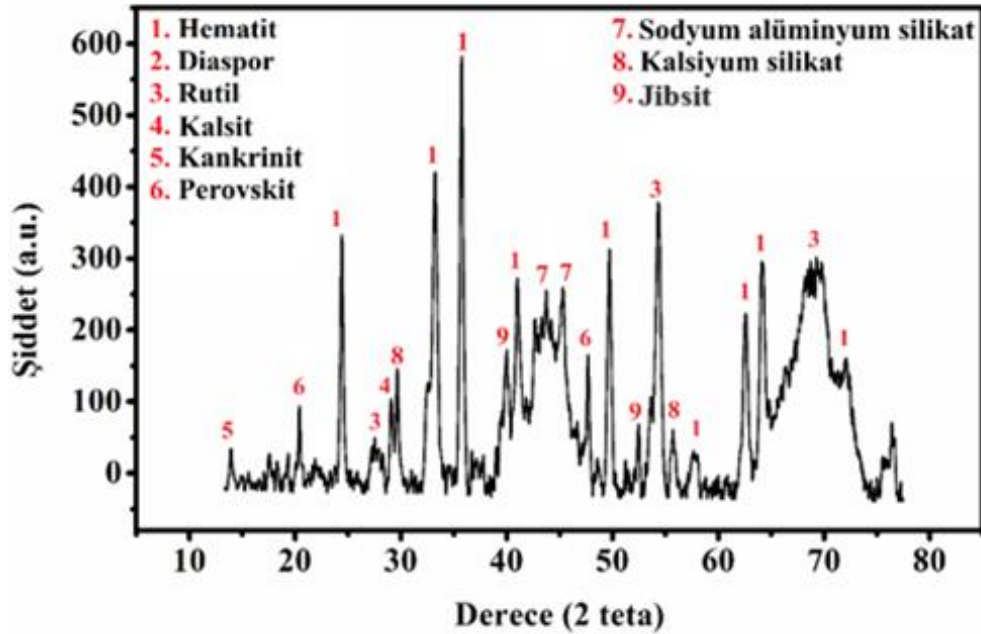
Pb	ppm	84.5-86.2*	68	100	132	134	104	81	81
ΣIz	%		0,19	0,23	0,28	0,28	0,21	0,21	0,21
ToplamXRF	%		99,86	99,91	99,85	99,87	99,93	99,89	99,93
Ga	ppm	45.5-46.9*	46,51	17,88	28,46	24,24	3,37	50,04	<1
Rb	ppm	0.6-0.64*	0,50	15,77	17,73	15,93	12,75	19,98	15,03
Cd	ppm	23.4*	24,57	3,80	6,50	4,08	3,89	5,17	3,55
In	ppm	-	-	0,84	1,28	1,03	0,74	0,72	0,64
Cs	ppm	0.19-0.9*	0,19	9,74	10,70	10,21	10,96	11,11	7,65
Tl	ppm	0.39-0.41*	0,50	0,72	0,63	0,67	0,67	0,66	0,49
Y	ppm	305-320*	261,79	60,18	145,00	110,79	32,02	86,70	39,25
La	ppm	251-272.2*	249,85	111,42	245,11	136,93	57,06	120,14	91,58
Ce	ppm	288-293.2*	290,01	304,51	481,00	484,45	258,32	385,05	215,29
Pr	ppm	40.1-41.5*	40,61	27,27	55,66	40,43	14,39	31,94	22,06
Nd	ppm	159-233*	169,51	108,88	215,90	164,66	57,96	126,81	87,57
Sm	ppm	27.3-30.3*	29,18	21,17	40,99	38,37	11,80	26,63	17,55
Eu	ppm	5.8-6.29*	6,22	4,12	7,99	6,92	2,09	5,16	2,97
Gd	ppm	23.9-24.4*	24,31	14,88	32,43	21,71	8,04	17,16	11,63
Tb	ppm	3.7-4.48*	4,39	2,81	5,98	4,73	1,86	3,59	2,29
Dy	ppm	28-29.8*	26,37	16,00	32,16	28,50	9,92	21,19	12,45
Ho	ppm	5.99-6.13*	5,43	2,99	6,18	5,10	2,06	3,91	2,35
Er	ppm	15.5-15.9*	15,96	9,41	17,62	16,55	6,16	12,32	7,15
Tm	ppm	2.07-2.13*	2,03	1,41	2,37	2,80	0,97	1,96	0,88
Yb	ppm	9.2-12.6*	10,62	8,69	14,85	18,23	5,64	12,64	5,84
Lu	ppm	1.61-1.8*	1,53	1,36	2,42	2,68	0,88	1,92	0,85
Th	ppm	31.5-34.7*	34,60	40,64	21,50	42,42	34,02	54,40	23,57
U	ppm	9.39-9.8*	9,75	11,64	12,20	10,87	10,86	8,99	11,10
$\Sigma NTEs$	%		0,13	0,08	0,14	0,12	0,05	0,10	0,06
Toplam	%		99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99

Kimyasal sonuçlardan anlaşıldığı üzere, farklı atık sahasından alınan numunelerin majör elementler ve NTE içerikleri açısından birbirinden farklı olduğu anlaşılmaktadır. İşletme yetkilileri tarafından son birkaç yıldır prosese CaCO_3 ilavesi yapılması sebebiyle atık sahasında iki tip atık (kireçli ve kireçsiz) olduğu ve bunların farklı alanlarda muhafaza edildiği bildirilmiştir. Başlangıçta atık sahasından alınırken B4 numunesi kireçsiz olarak kodlanmasına karşın, kimyasal sonuçlara göre bu numunede yüksek CaO oranı (%11 seviyesinde) tespit edilmesinden dolayı kireçli kategoride değerlendirilmiştir.

Analizler sonrasında toplam NTE miktarının Stok numune için 800 ppm civarında olduğu ancak kireçsiz numunelerde (B1 ve B2) bu miktarın 1200-1400 ppm seviyesine kadar çıktığı anlaşılmaktadır. NTE'ler dışında Sc, V, Co gibi kritik metallere 60-500 ppm aralığında buldukları tespit edilmiştir.

4.1.3 Mineralojik analiz

XRD analizi: Kırmızı çamur numunesinin mineralojik fazları tespit etmek için XRD cihazının yardımıyla incelemiş olup analiz sonuçları Şekil 4.3'te verilmiştir.

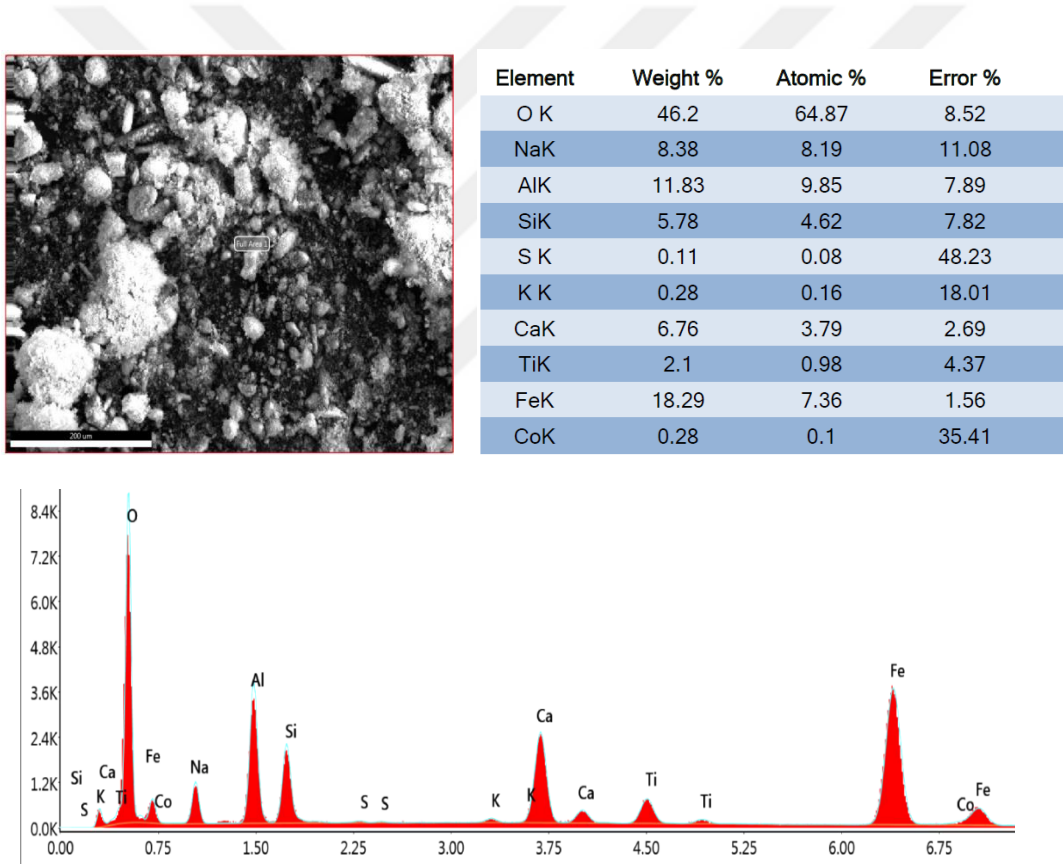


Şekil 4.3: Kırmızı çamurun XRD analizi.

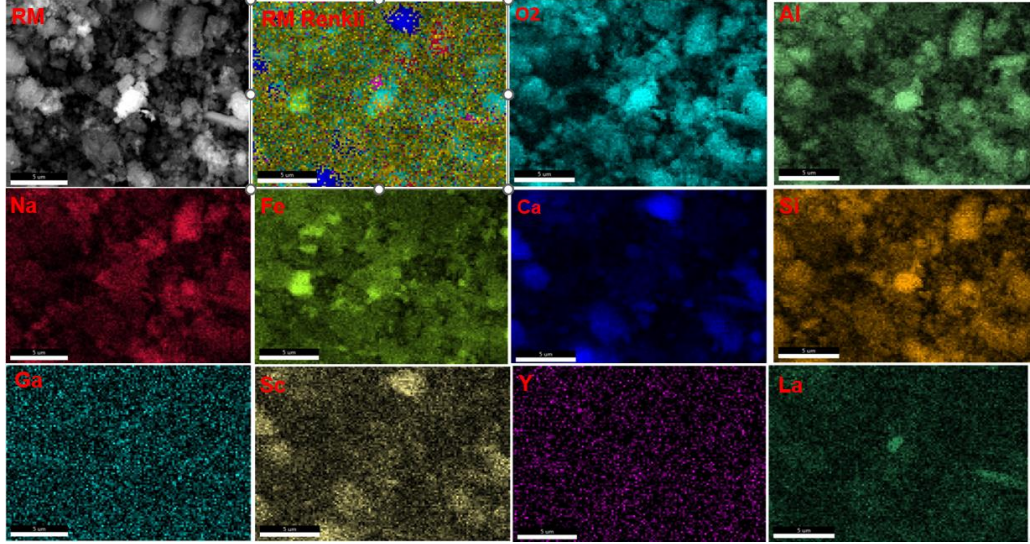
Şekil 4.3'ten de anlaşılacağı üzere, kırmızı çamur, çoğunlukla demir oksit, alüminyum oksit, silisyum dioksit, titanyum dioksit, kalsiyum silikat, sodyum oksit gibi yapıları

içerdiği belirlenmiştir. XRD paternine göre ana fazlar: alüminyum mineralleri diyaspör (PDF 00-013-0534) ve jibsit (PDF 00-001-0265); titanyum minerali rutil (PDF 00-001-1292) ve perovskit (PDF 01-078-1013); kalsiyum minerali kalsit (PDF 01-080-3276), sodyum bileşikleri kankrinit (PDF 01-073-6315) ve demir minerali hematittir (PDF 00-013-0534). Ancak, kırmızı çamur içeriğinin proses parametrelerine ve boksit cevherinin genetik yapısına göre değişiklik göstereceği bilinmektedir.

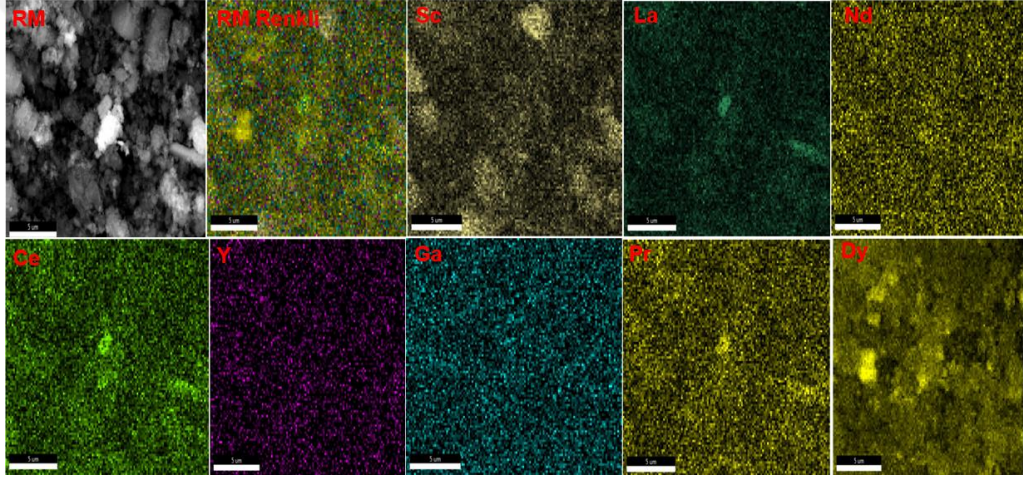
SEM analizi: Laboratuvar deneylerinde kullanılan kırmızı çamur metalurjik atığının seçili alanı için EDS analizi ile birlikte SEM görüntüsü Şekil 4.4'te verilmiştir. Ayrıca, kırmızı çamur atığına renkli element haritalama (mapping) analizi yapılmış olup Şekil 4.5 – 4.8'de haritalama sonuçları paylaşılmıştır.



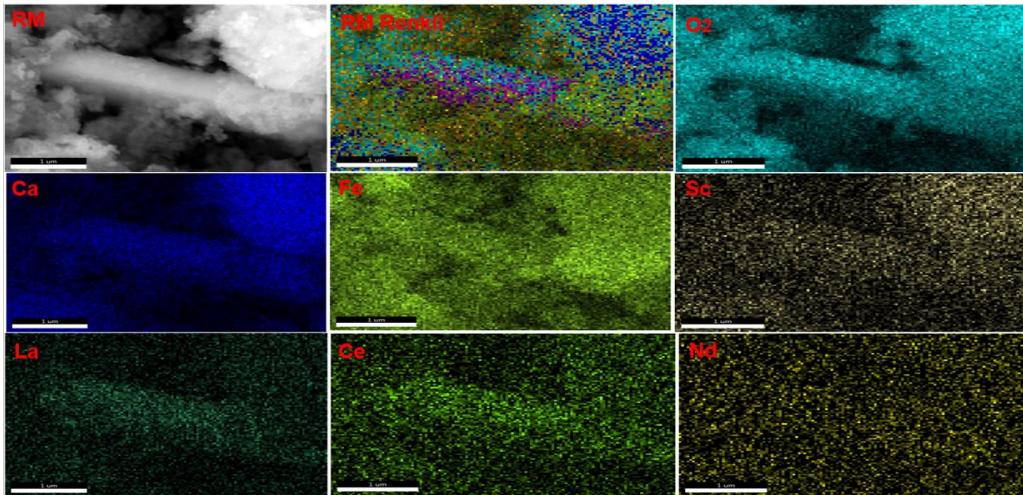
Şekil 4.4: Kırmızı çamurun mineralojik analizi-SEM.



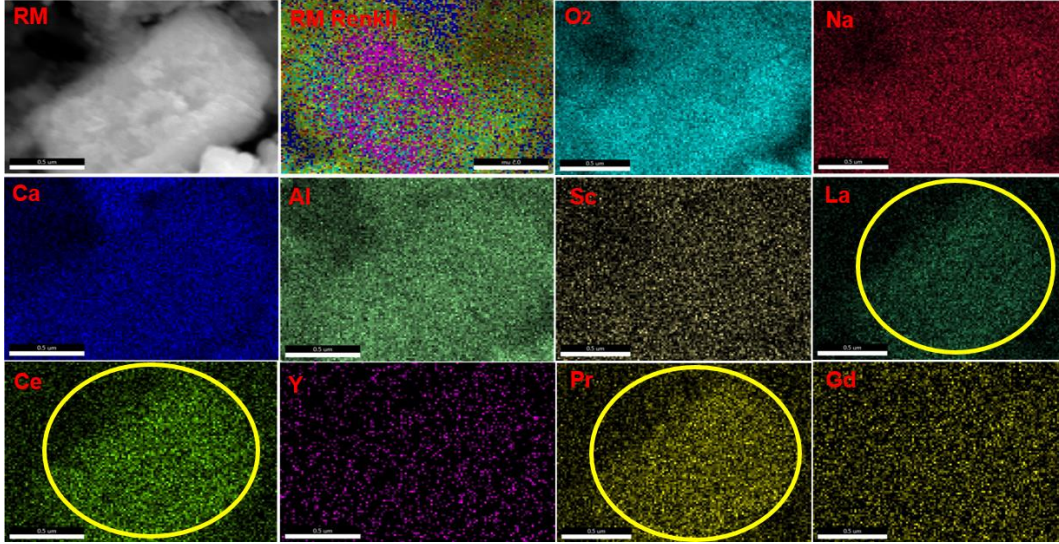
Şekil 4.5: Kırmızı çamurun SEM analizi haritalama 1.



Şekil 4.6: Kırmızı çamurun SEM analizi haritalama 2.



Şekil 4.7 Kırmızı çamurun SEM analizi haritalama 3.



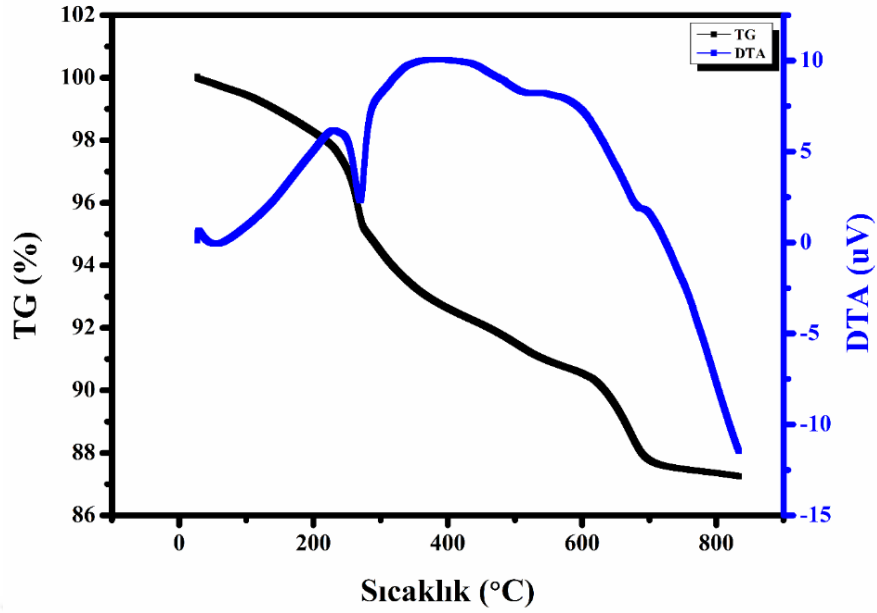
Şekil 4.8: Kırmızı çamurun SEM analizi haritalama 4.

Şekil 4.4’de verilen kırmızı çamur atığının seçili alan için SEM görüntüsü incelendiğinde, atığın hem şekil hem de boyut olarak homojen bir yapıda olmadığı tespit edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan atığın EDS analizi bölgesel olarak değişiklik gösterse de kimyasal analizi element olarak benzerlik göstermektedir.

Kırmızı çamur atığının karakterizasyonunda EDS-SEM cihazı yardımıyla renkli haritalama yöntemi de kullanılmıştır. Şekil 4.5-4.8’de verilen haritalama çalışmalarında atığın ihtiva ettiği ana elementler (O, Fe, Ca, Si, Na) farklı renklerle temsil edilmiştir. Renkli haritalama yöntemi ile elde edilen sonuca göre atığın sahip olduğu Fe_2O_3 , $Al_2O_3 \cdot H_2O$, $NaAlSiO_4$ ve SiO_2 gibi majör yapılar dikkate alındığında O, Fe, Ca, Si ve Na elementlerinin genel olarak yüzeye dağılmış olmasının sebebini açıklamaktadır. Atığının seçili alanı için element renkli haritalama sonuçları XRD patern ile elde edilen faz yapılarını destekler niteliktedir.

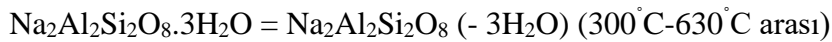
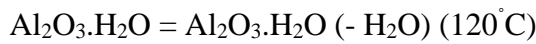
4.1.4 Termal analizi

Tez çalışması kapsamında kırmızı çamur numunesinin termal analizi oda sıcaklığından $900^\circ C$ ‘ye kadar $15^\circ C/dk$. Isıtma hızında ısıtılarak incelenmiş ve analiz sonucu Şekil 4.9’da verilmiştir.

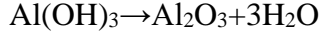


Şekil 4.9: Kırmızı çamura ait TG-DTA analizi.

Kırmızı çamur (RM-stok) numunesinin termogravimetrik (TG) analizinde 800°C ye kadar yaklaşık olarak %13 ağırlık kaybı gözlenmiştir. Kırmızı çamur numunesinde ilk 200°C'ye kadar olan eğrinin, numunenin bünyesinde bulunan nemin buharlaşma eğilimini ifade ettiği söylenebilir. 250-300°C aralığındaki endotermik pik; jibsit yapısının böhmit yapısına dönüştüğünü ifade eder. Bu sıcaklık aralığında ağırlık kaybı yaklaşık olarak %4 civarındadır. Ağırlık kaybının 700°C'ye kadar sürdüğü görülmektedir. Diferansiyel Termal Analiz (DTA) grafiğinde 600-700°C aralığındaki endotermik pikin kalsit fazının ayrışmasıyla ilgili olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.9'da verilen termogravimetrik analizde meydana gelen ağırlık kaybı, kimyasal olarak bağlı suyun buharlaşması ve birkaç ayrışma ile açıklanabilir. Numunede bulunan kimyasal olarak bağlı su dâhil olmak üzere iki bileşik içerir. Bu bileşikler böhmit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ve sodyum alüminyum silikat hidrat ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)'tır. Böhmit'in dehidrasyonu başlangıçta yaklaşık 120°C'ye ısıtıldığında gerçekleşir. Bu noktada 1 mol su uzaklaştırılır. Daha fazla ısıtmada, TG eğrisinde 300°C ve 630°C civarında iki yeni tepe gözlenir, bu nedenle bu sıcaklıklarda 3 mol su kaybolur. Dehidrasyon reaksiyonları aşağıda verilmiştir:



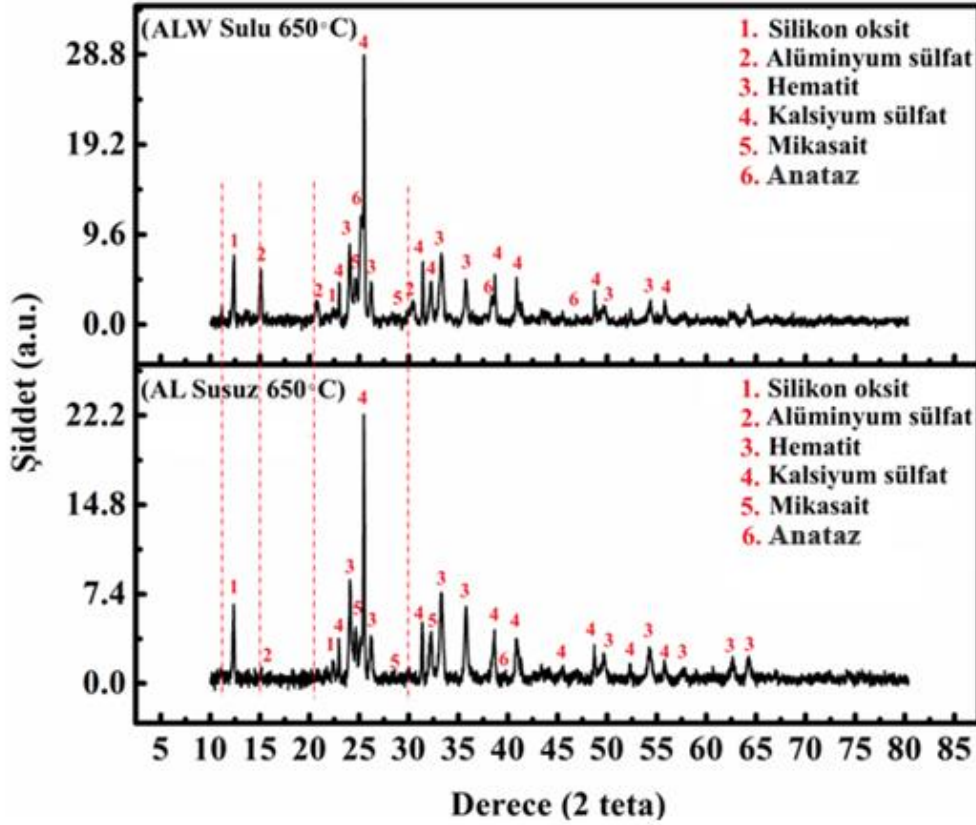
700°C’de yapıda bulunan Al(OH)₃ yapısı Al₂O₃ ve H₂O bileşiklerine ayrışır. Ayrışma denklemi aşağıda verilmiştir.



700°C ile 900°C aralığında 3 mol su ayrılmıştır.

4.2 Kavurma Sonrası Mineralojik Analizi

(A-K-L) yönteminde, 650 °C de yapılan sulu (ALW) ve susuz (AL) kavurma işlem sonrası numunenin mineralojik yapısı incelenmiş ve Şekil 4.10’da gösterilmiştir.

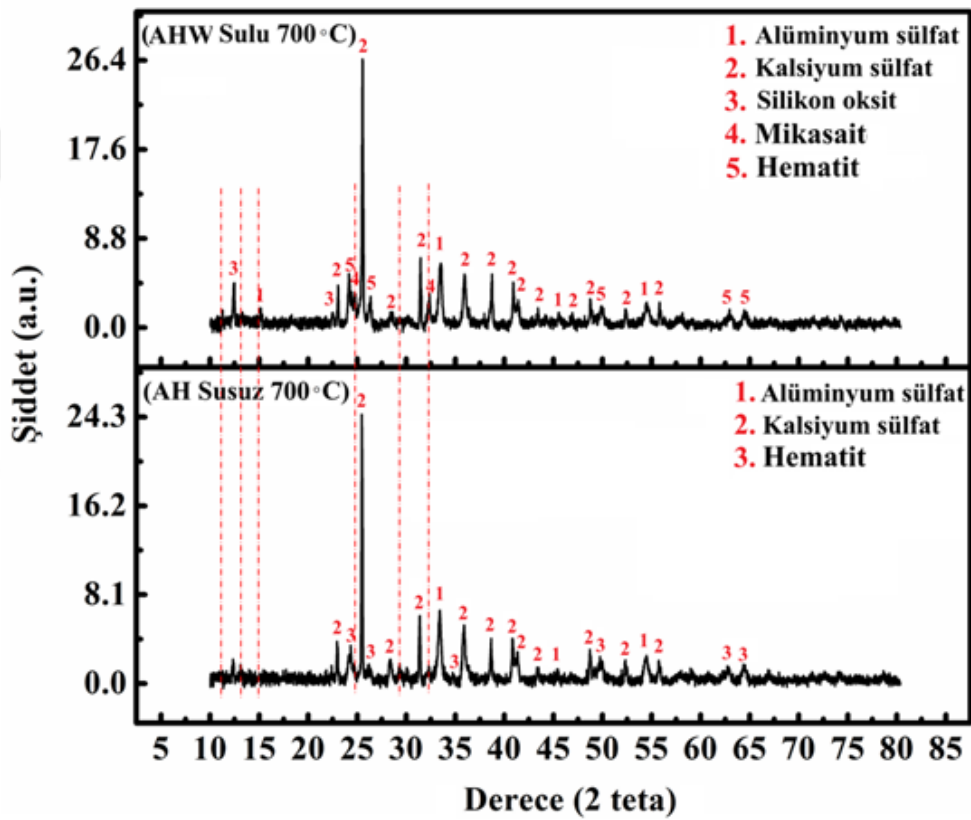


Şekil 4.10 : ALW ve AL kavurma sonrası XRD analizi.

Şekilde görüldüğü üzere, 650°C’nin 1 saatlik deneylerinde bazı majör elementlerin sülfatlı yapılara (kalsiyum sülfat, alüminyum sülfat) dönüştüğü ve kavurma sonrasında aynı yapılarda kaldığı tespit edilmiştir. Burada en baskın pikler kalsiyum sülfat (PDF 01-075-2325) ve hematit (PDF 00-013-0534) pikleri görülmektedir. XRD analizleri incelendiğinde 650°C’nin 1 saatlik sulu kavurma (ALW) görselinde yaklaşık 25°C’ de yer

alan kalsiyum sülfat piki daha belirgin ve şiddetli görülmektedir; aynı zamanda 650°C'nin susuz deneyinde (AL) bu pikler aynı şiddette kalmıştır. Fakat alüminyum sülfata (PDF 01-075-2325) ait pikler susuz kavurma (AL) sonrasında kaybolmuştur. Kalsiyum sülfatın oksitli yapıya dönüşüm sıcaklığı 1365°C'de başlamaktadır. Bu sebeple, kalsiyum sülfatlı yapının neden bozulmadığını anlaşılmaktadır.

A-K-L yönteminde, 700°C'de yapılan AHW ve AH kavurma işlem sonrası, XRD analizleri yapılmıştır ve Şekil 4.11 'de verilmiştir.

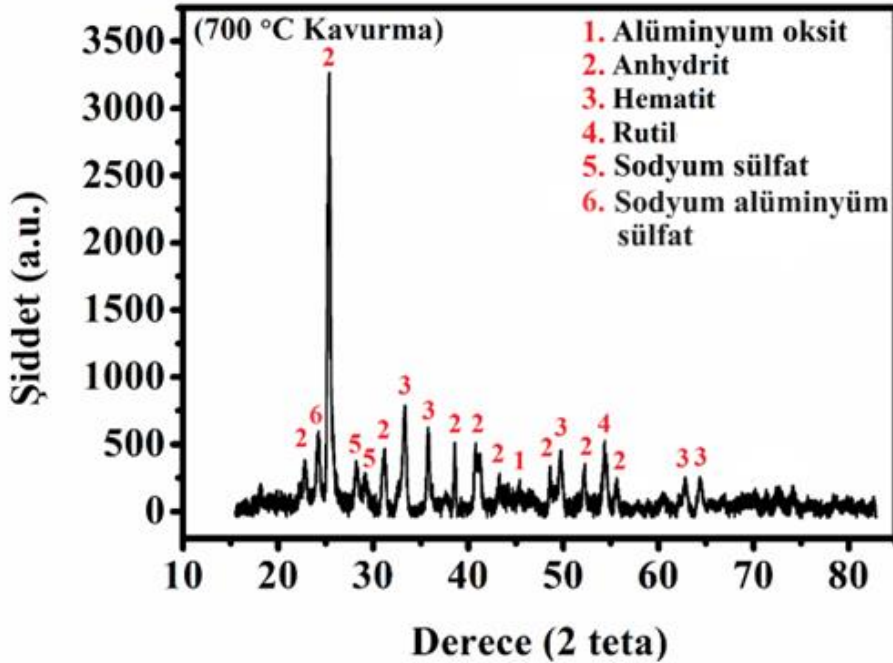


Şekil 4.11 : AHW ve AH kavurma sonrası XRD analizi.

Şekil 4.11'den de anlaşılacağı üzere, kalsiyum sülfat (PDF 00-037-0184) en baskın pik olarak görülmektedir. Silisyum oksit (PDF 01-073-3410) ve mikasait (PDF 00-042-0229) yapıları amonyum sülfatın susuz (AH) işlemlerinde kaybolmuştur. XRD analizleri incelendiğinde, 700°C'de yapılan susuz kavurma sonrasında hematit Fe₂O₄ (PDF 00-013-0534) piki daha baskın bir şekilde görülmekteyken; 700°C'nin sulu (AHW) kavurma deneylerinde bu pikin şiddeti azalmıştır. Diğer yandan demir sülfatın

oksitleme dönüşüm sıcaklığı 525-710°C aralığındadır (Masset ve diğerleri, 2006). Burada temel amaç liç çözeltisi içerisinde kirlilik oluşturabilecek Fe çözünürlüğünü azaltmaktır ve bu noktada demir sülfatı oksitlemek için 710°C'nin üzerine çıkmak gerekeceği anlaşılmaktadır. Ancak, bu sıcaklıklarda nadir toprak elementlerinin bir bölümü oksitleneceğinden dolayı bir miktar Fe çözünürlüğü kabul edilmiştir ve nadir toprak elementlerinin çözünme oranlarının düşürülmemesi için, 700°C ideal bir kavurma sıcaklığı olarak belirlenmiştir.

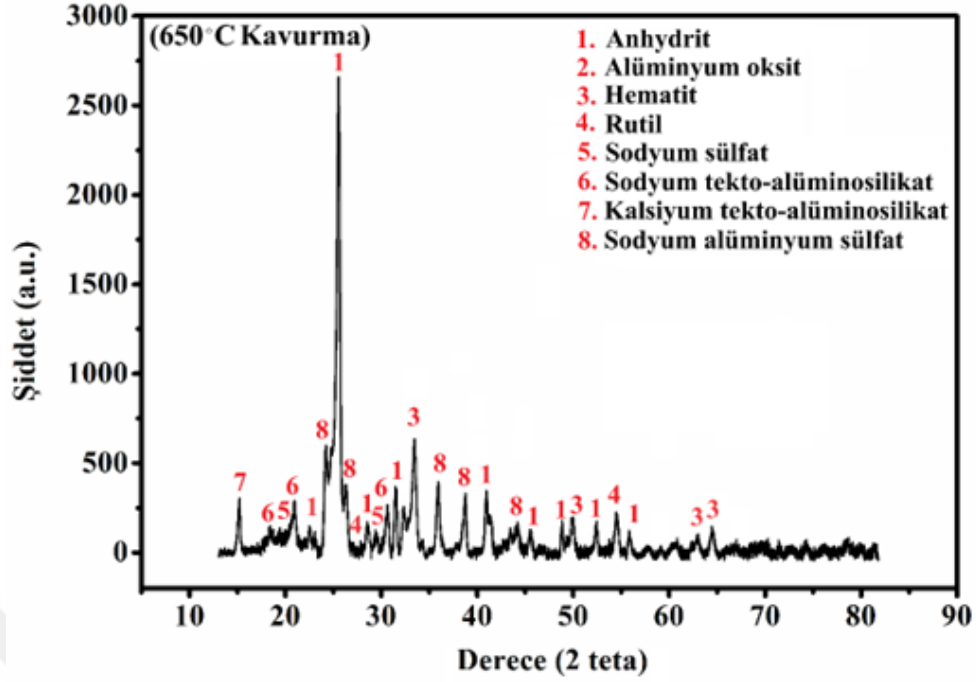
S-K-L yönteminde, 700°C'de yapılan kavurma işlem sonrası kırmızı çamurun mineralojik yapısı incelenmiş ve Şekil 4.12'de gösterilmiştir.



Şekil 4.12: Sülfasyon sonrası 700°C de kavurma işlemi yapılan kırmızı çamurun XRD analizi.

Şekilden anlaşılacağı üzere, sülfasyon sonrasında sülfat formuna dönüşen majör elementlerin (Fe, Al, Ti, vb.) 700°C'deki kavurma sonrasında yapıda oksitli hale döndükleri tespit edilmiştir. XRD grafiğinde; Fe, Al ve Ti elementleri Fe₂O₃ (hematit), Al₂O₃ (alüminyum oksit) ve TiO₂ (rutil) şeklinde bulunurken Ca ve Na yapılarının sülfatlı yapılarını korudukları görülmektedir.

S-K-L yönteminde, 650°C de yapılan kavurma işlemi sonrası kırmızı çamurun mineralojik yapısı incelenmiş ve Şekil 4.13'te gösterilmiştir.



Şekil 4.13: Sülfasyon sonrası 650°C de kavurma işlemi yapılan kırmızı çamurun XRD analizi.

650°C de yapılan kavurma işlemi sonrası kırmızı çamurun mineralojik yapısı incelenmiş ve Şekil 4.13'te gösterilmiştir. Tespitleri göre, 700°C ve 650°C'de kavurma analizlerinin arasındaki fark şu şekilde belirlenmiştir: 650°C NaAlSiO₂ ve CaAlSiO₂ şeklindeki yapıları bulunuyorken 700°C analizinde kaybolmuştur. İlave olarak, sodyum alüminyum sülfat yapısı (NaAlSO₄) oluşmuştur, diğer yapılar ise aynı kalmıştır.

4.3 Kavurma ve Liç Çalışmaları

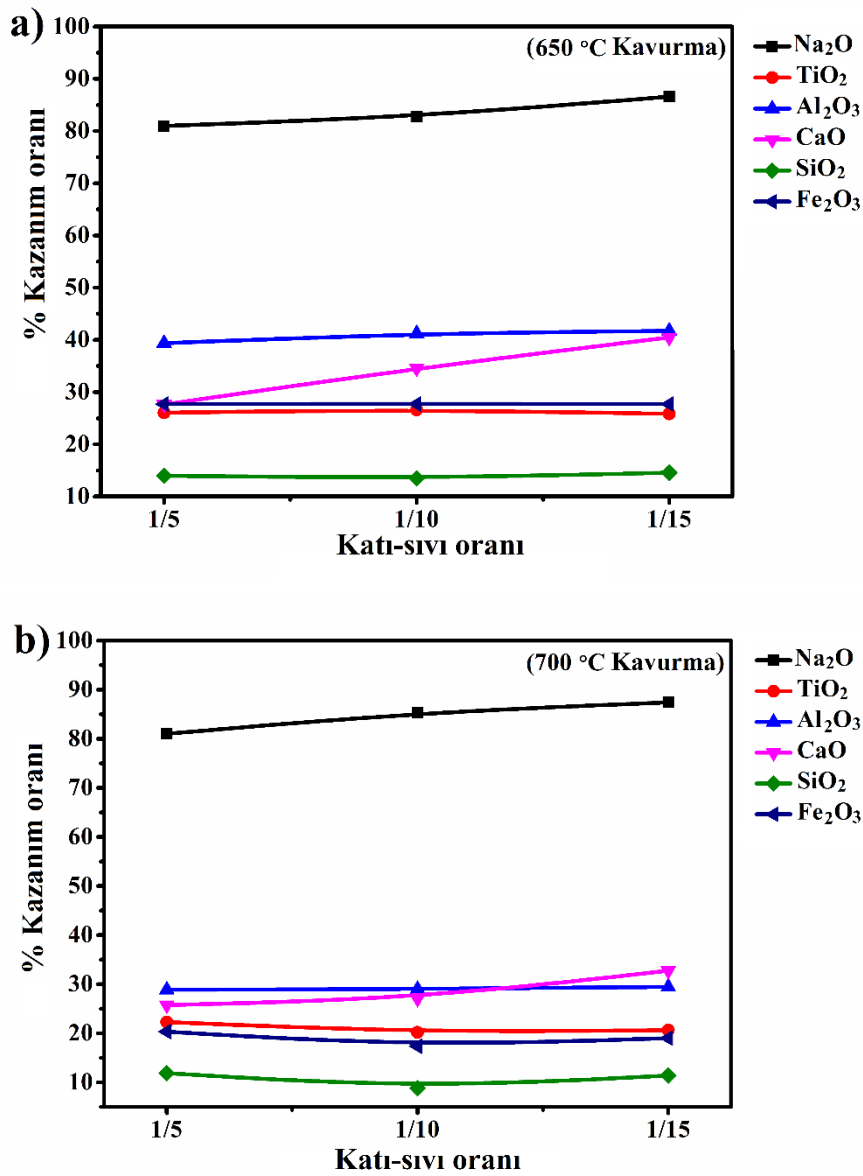
Bu tez çalışmasında, kavurma ve liç deneylerinde kavurma sıcaklığı, liç süresi ve liç Katı/Sıvı oranının etkisini incelenmiştir. Parametrelerin etkisi incelendikten sonra optimum deney şartları belirlenmiştir.

4.3.1 Kavurma sıcaklığının etkisi

Tez çalışmasının bu kısmında düşük (650°C) ve yüksek (700°C) sıcaklıklarda 60 dakika süre ile kavurma işlemine tabi tutulan numunelerde kavurma sıcaklığının NTE'lerin geri kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır. Kavurulmuş numuneler 12,5 g

başlangıç kırmızı çamur olacak şekilde farklı katı/sıvı oranlarında 25°C ortam sıcaklığında 1 saat süreyle liç edilmiştir.

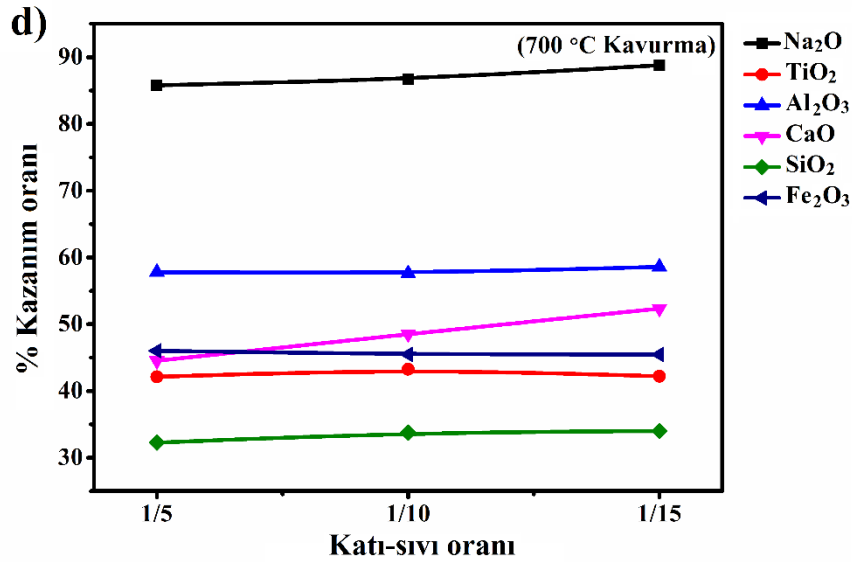
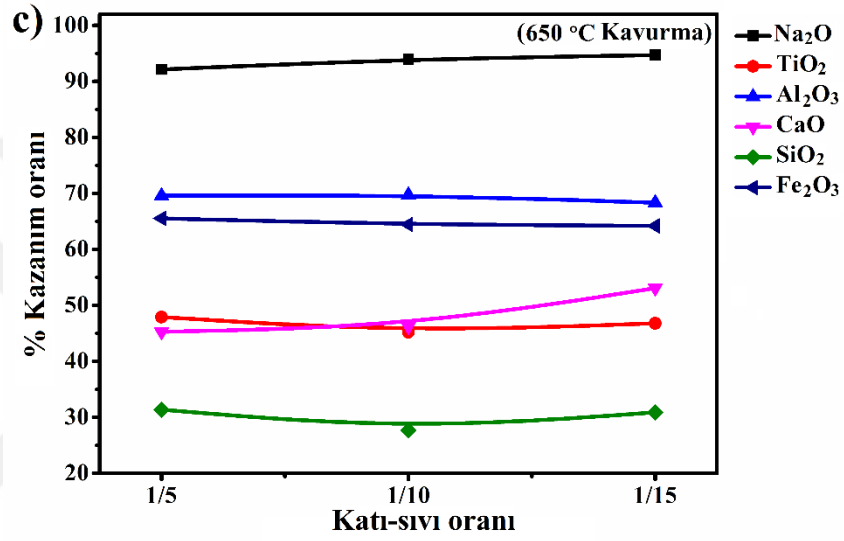
A-K-L yönteminde deneyler susuz (AL ve AH) ve sulu (ALW ve AHW) olarak, **S-K-L** metodunda ise sulu (SH ve SL) olarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler sonrasında majör elementler, minör elementler, hafif nadir toprak elementleri (HNTE) ve ağır nadir toprak elementlerinin (ANTE) liç verimlerinin (metal geri kazanım oranları) her bir grup için kavurma sıcaklığına ve K/S oranına bağlı olarak değişimleri Çizelge 4.3 – 4.14’da verilmiş ve Şekil 4.14 - 4.25’de gösterilmiştir.



Şekil 4.14: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin kazanım oranına etkisi (a) AL grubu, (b) AH grubu.

Çizelge 4.3: AL ve AH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin kazanım oranına etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Na ₂ O	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
AL-1	80,98	26,07	39,35	27,64	13,98	27,71
AL-2	82,74	26,61	41,23	34,59	13,49	27,72
AL-3	86,59	25,85	41,73	40,47	15,57	27,72
AH-1	81,02	22,30	28,86	25,76	11,89	20,35
AH-2	85,37	20,20	29,00	27,05	8,80	17,35
AH-3	87,43	20,64	29,47	32,76	11,39	19,02

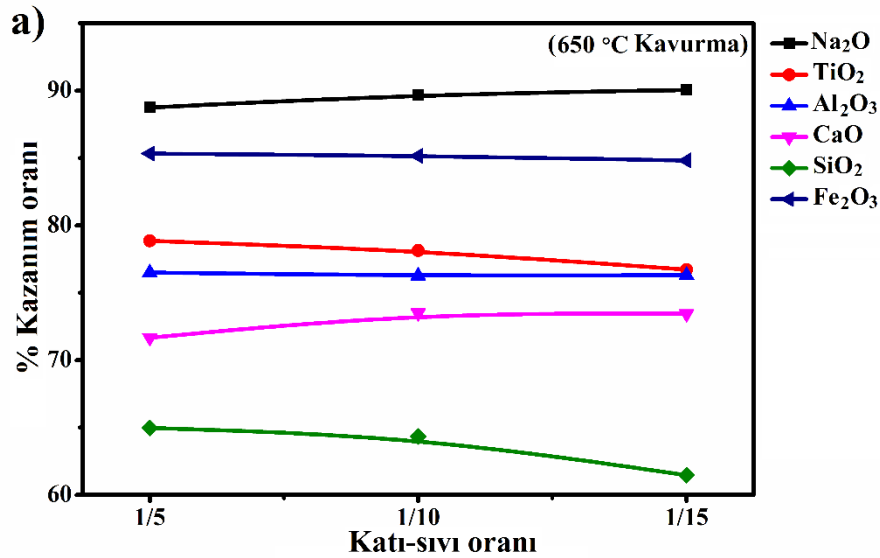


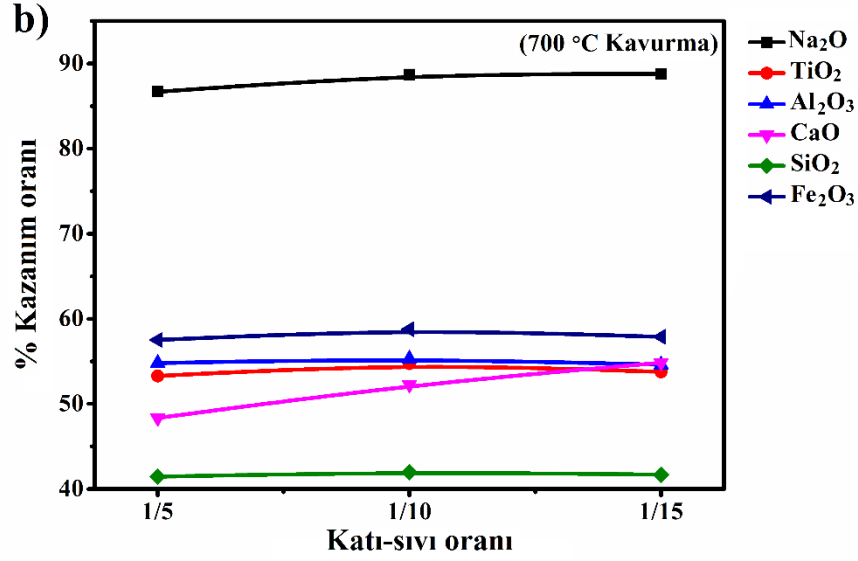
Şekil 4.15: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin kazanım oranına etkisi (c) ALW grubu, (d) AHW grubu.

Çizelge 4.4: ALW ve AHW için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Na ₂ O	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
ALW-1	92,14	47,91	69,56	45,27	31,37	65,54
ALW-2	93,97	45,19	69,73	46,19	27,73	64,44
ALW-3	94,70	46,80	68,34	53,06	30,89	64,19
AHW-1	85,81	42,12	57,81	44,53	32,27	46,02
AHW-2	86,67	43,27	57,61	48,53	33,74	45,48
AHW-3	88,80	42,22	58,59	52,35	34,00	45,46

Şekil 4.14-4.15'te görüldüğü üzere, kavurma sıcaklıkları açısından karşılaştırıldığında demir çözünürlüğünün yüksek kavurma sıcaklıklarında daha düşük geri kazanım oranları elde edildiği görülmektedir. Tüm sıcaklık aralığında (650°C – 700°C) sodyum çözünme oranı %80'in üzerinde olup susuz (AL-AH) ve sulu (ALW-AHW) proseste belirgin bir değişiklik olmadığı görülmektedir. Bu işlem gruplarını karşılaştırdığımızda, majör elementlerin liç veriminin sıcaklık düştükçe (özellikle demir için) değerlerin arttığı anlaşılmaktadır. Bu da liç işlemi için bir dezavantaj olarak görülmektedir çünkü literatüre göre demir çözelti içerisinde önemli bir kirleticidir ve solüsyondan uzaklaştırılması gerekmektedir (Borra ve diğerleri, 2016).



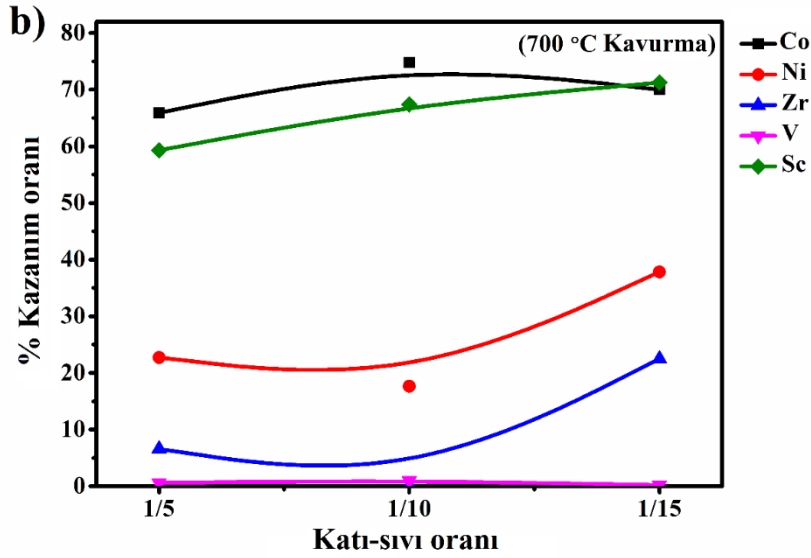
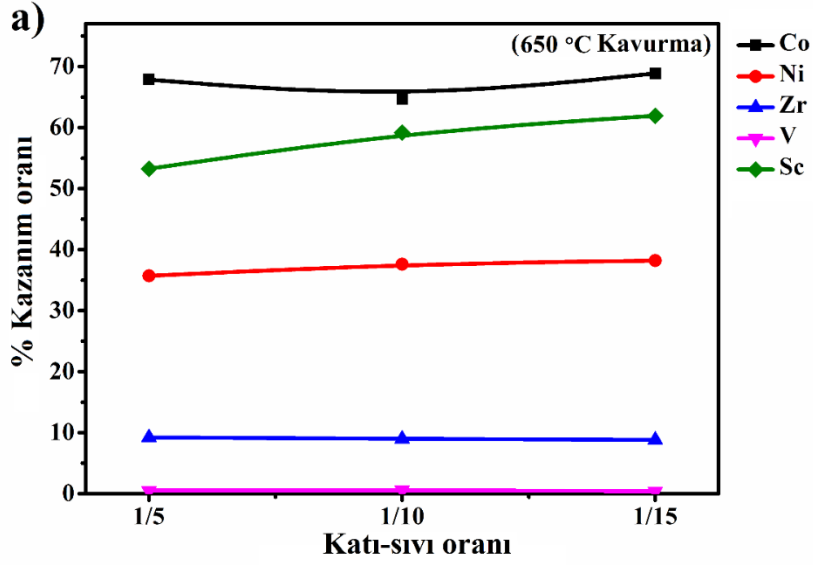


Şekil 4.16: Kavrurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin kazanım oranına etkisi (a) SL grubu, (b) SH grubu.

Çizelge 4.5 : SL ve SH grubu için kavrurma sıcaklığının ve K/S oranının majör elementlerin geri kazanımı etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Na ₂ O	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
SL-1	88,75	78,86	76,50	71,67	64,97	85,33
SL-2	89,70	78,14	76,26	73,51	64,34	85,16
SL-3	90,05	76,72	76,30	73,44	61,46	84,82
SH-1	86,69	53,30	54,80	48,35	41,45	57,52
SH-2	88,72	54,73	55,32	52,26	41,99	58,79
SH-3	88,79	53,77	54,61	54,85	41,69	57,89

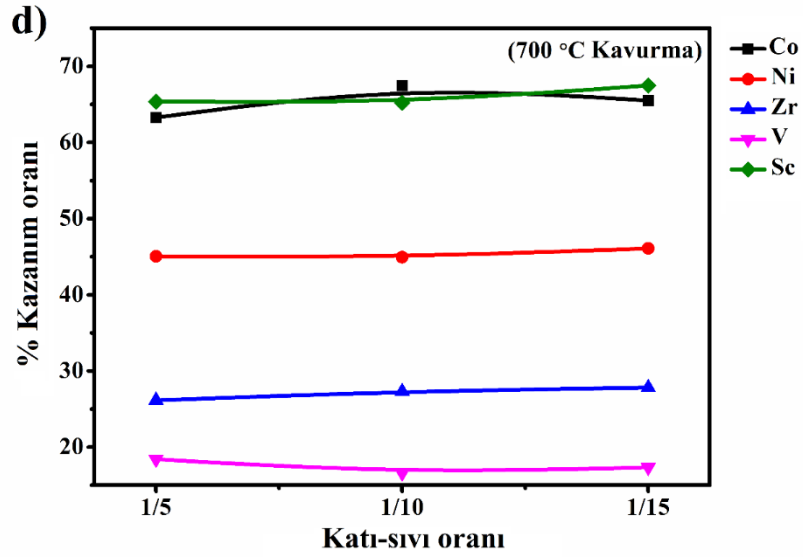
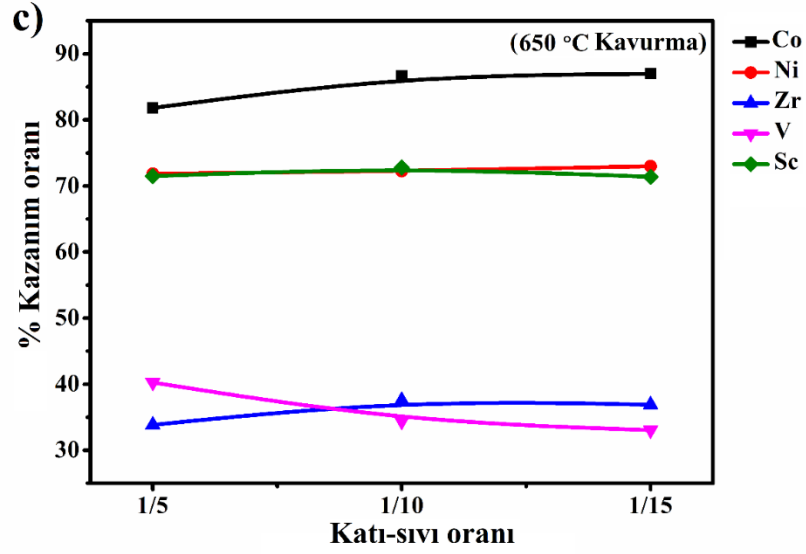
Şekil 4.16'da S-K-L (sülfürik asit ile sülfasyon- kavrurma – liç) işleminden sonra majör elementlerin (demir, titanyum, alüminyum vb.) okside formda kalması ve suda çözünmez olması beklenmektedir. Böylece, sülfatlanmış diğer değerli elementlerin su liçi ile çözelti içerisine alınması amaçlanmıştır. Ancak, majör elementlerin bu sıcaklık aralığında oksit formdan çok suda çözünebilir sülfat yapısında olduğu ve özellikle düşük sıcaklık (650°C) kavrurma işlemlerinde daha fazla çözüldüğü belirlenmiştir. Burada, sodyum pratik olarak aynı kalmaktadır çünkü sodyum sülfat yüksek sıcaklıklarda da çözünür haldedir.



Şekil 4.17: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementlerin kazanım oranına etkisi (a) AL grubu, (b) AH grubu.

Çizelge 4.6: Susuz proses (AL ve AH) için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementler üzerine etkisine ait analiz sonuçları.

Deney-no	Co	Ni	Zr	V	Sc
AL-1	67,86	35,70	9,22	1,50	53,26
AL-2	64,67	37,62	8,99	1,60	59,18
AL-3	68,88	38,20	8,82	1,40	61,94
AH-1	65,93	22,74	6,59	1,60	59,32
AH-2	74,82	17,64	1,14	1,10	67,40
AH-3	70,02	37,84	22,50	1,20	71,25

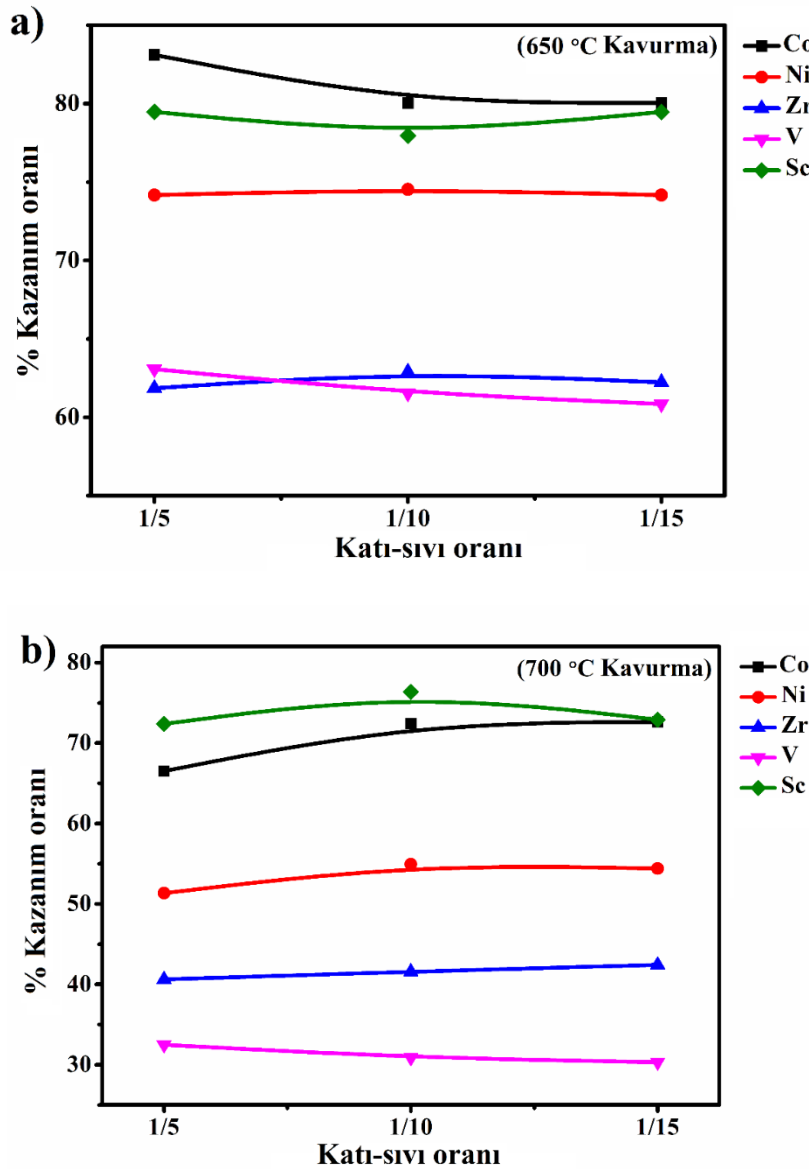


Şekil 4.18: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementlerin kazanım oranına etkisi (c) ALW grubu, (d) AHW grubu.

Çizelge 4.7: ALW ve AHW grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementlerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Co	Ni	Zr	V	Sc
ALW-1	81,81	71,85	33,85	40,26	71,49
ALW-2	86,64	72,25	37,58	34,37	72,81
ALW-3	86,99	72,98	36,91	33,04	71,38
AHW-1	63,28	45,05	26,15	18,41	65,37
AHW-2	67,44	44,94	27,31	16,60	65,22
AHW-3	65,51	46,09	27,81	17,34	67,48

Şekil 4.17-4.18'ten anlaşılacağı üzere, kavurma sıcaklığı minör metallerin geri kazanımını da etkileyebilmektedir. Susuz (AL-AH) grubunda, Sc ve Co elementleri için kavurma sıcaklığının artmasıyla bu elementlerin geri kazanım veriminin arttığı gözlemlenmiştir ve su liçi sonrası Sc geri kazanım oranı %71 ile 700°C'de maksimum değerine ulaşmıştır. Sulu (ALW ve AHW) grubunda ise, tüm elementler için düşük sıcaklıkta (650°C) daha yüksek geri kazanım oranlarına ulaşıldığı görülmektedir. Bu işlem grubunda da Sc geri kazanım oranı %71-72 seviyesinde kalırken Co değerlerinde belirgin bir artış ile %86'ya kadar arttığı gözükmektedir.

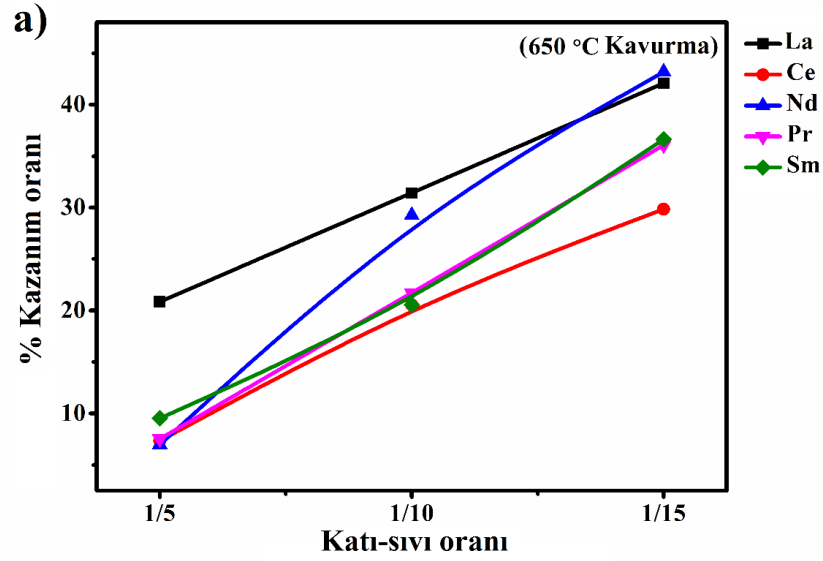


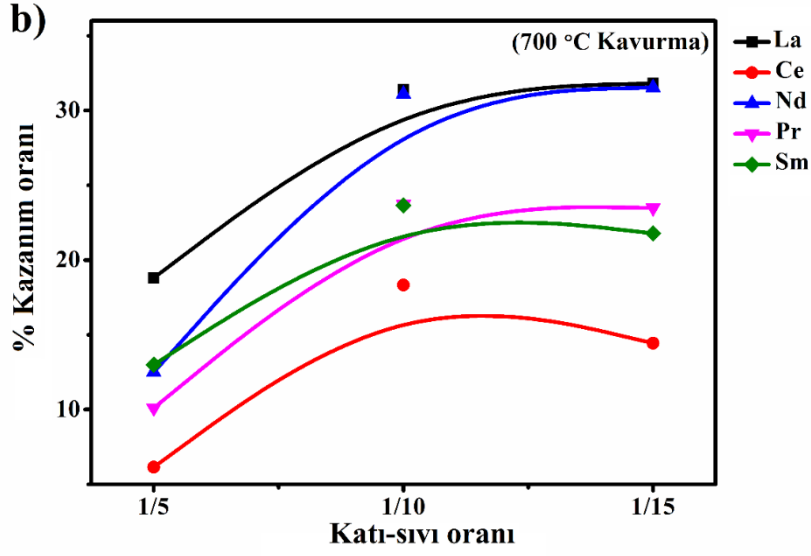
Şekil 4.19: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementlerin kazanım oranına etkisi (a) SL grubu, (b) SH grubu.

Çizelge 4.8: SL ve SH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının minör elementler üzerine etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Co	Ni	Zr	V	Sc
SL-1	83,11	74,17	61,86	63,07	79,48
SL-2	80,04	74,53	62,90	61,53	77,96
SL-3	80,04	74,17	62,24	60,85	79,48
SH-1	66,53	51,34	40,61	32,49	72,38
SH-2	72,45	54,95	41,58	30,88	76,36
SH-3	72,64	54,40	42,42	30,33	72,91

Şekil 4.19'da verildiği üzere, sülfürik asit ile sülfürizasyon ve sonrasında kavurma yapılan çalışmalarda (SL ve SH grubu), tüm minör elementlerde yüksek geri kazanım oranları göze çarpmaktadır (Sc için %79, Co için %83, Ni için %71, Zr için %62 ve V için %63). Ni, Zr ve V için düşük kavurma sıcaklığında önemli oranda liç verimi artışları görülse de Sc ve Co için bu artış sınırlı kalmıştır.

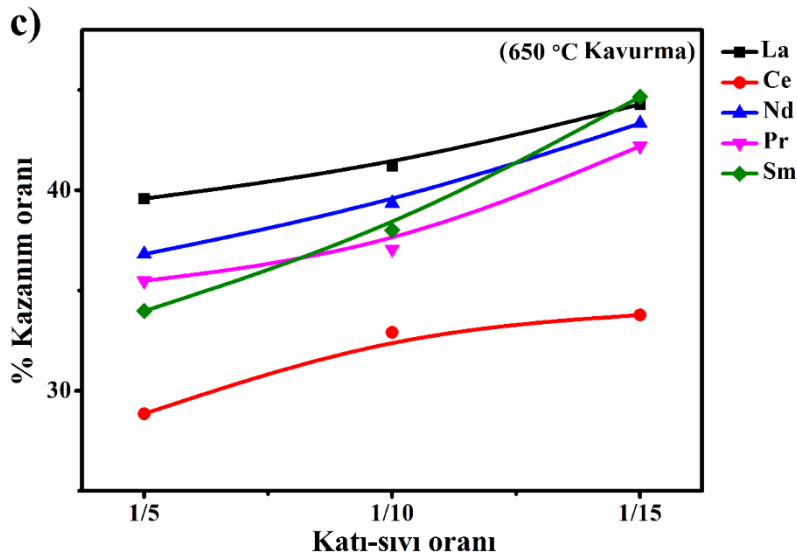


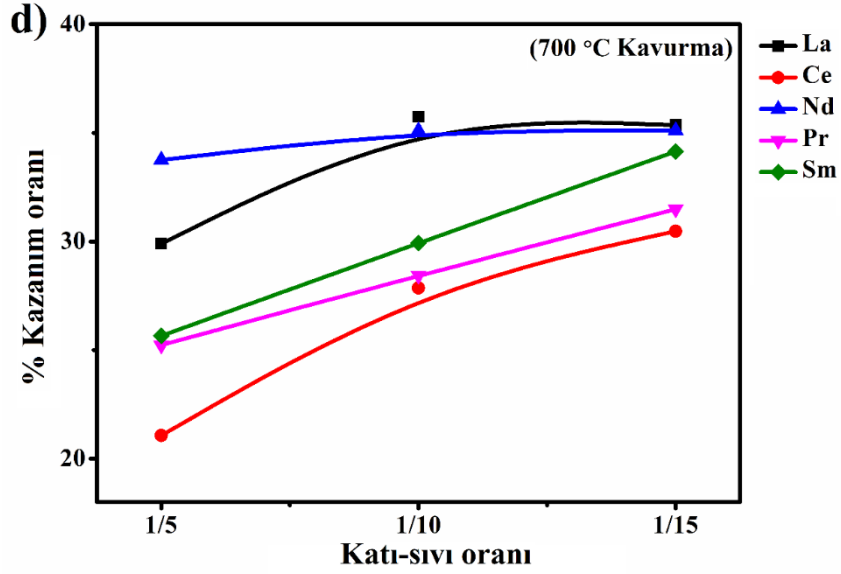


Şekil 4.20: Kavrurma sıcaklığının ve K/S oranının HNT'e'lerin kazanım oranına etkisi (a) AL grubu, (b) AH grubu.

Çizelge 4.9: AL ve AH grubu için kavrurma sıcaklığının ve K/S oranının HNT'e'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	La	Ce	Nd	Pr	Sm
AL-1	20,86	7,35	6,97	7,54	9,52
AL-2	31,41	20,55	29,26	21,70	20,56
AL-3	42,09	29,85	43,18	36,07	36,63
AH-1	18,81	6,16	12,50	10,11	13,01
AH-2	31,41	18,34	31,11	23,72	23,66
AH-3	31,81	14,45	31,55	23,49	21,79



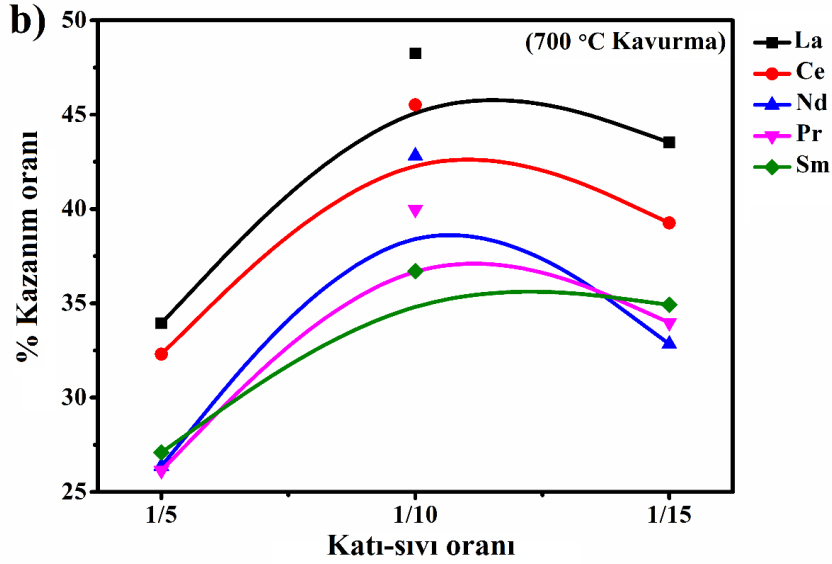
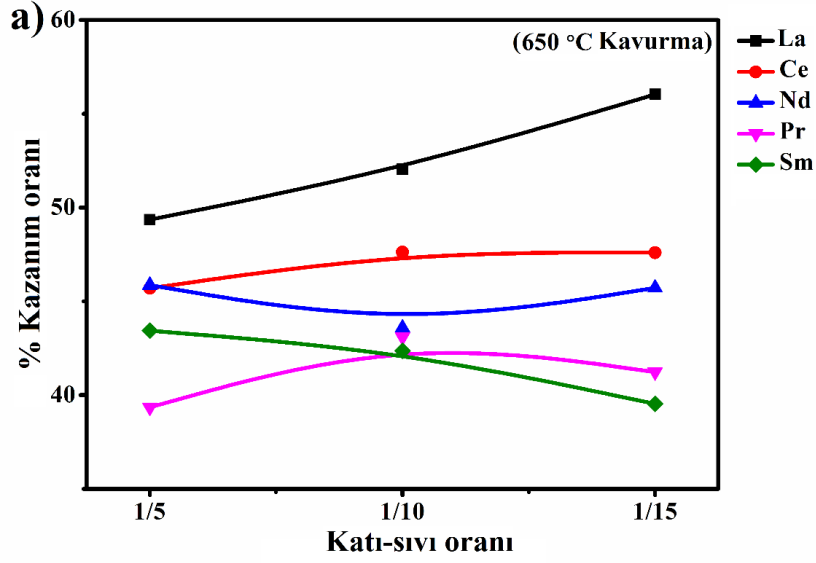


Şekil 4.21: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTE'lerin kazanım oranına etkisi (c) ALW grubu, (d) AHW grubu.

Çizelge 4.10: ALW ve AHW grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTE'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	La	Ce	Nd	Pr	Sm
ALW-1	39,58	28,85	36,81	35,47	33,98
ALW-2	41,23	32,91	39,35	37,06	38,00
ALW-3	44,29	33,78	43,33	42,20	44,66
AHW-1	29,90	21,07	33,76	25,23	25,66
AHW-2	35,75	27,86	35,11	28,44	29,93
AHW-3	35,36	30,47	35,11	31,49	34,15

Şekil 4.20 ve 4.21'de, HNTE grubu elementler (La, Ce, Pr, Sm) için amonyum sülfat ile sülfasyon ve kavurma sonrası liç işlemlerinde (AL-AH ve ALW-AHW grupları) tüm elementler için geri kazanım oranları %50'nin altında kalmıştır. Analiz sonuçlarından anlaşılacağı üzere kavurma sıcaklığının artışıyla HNTE'lerin liç verim oranları daha da düşmektedir.

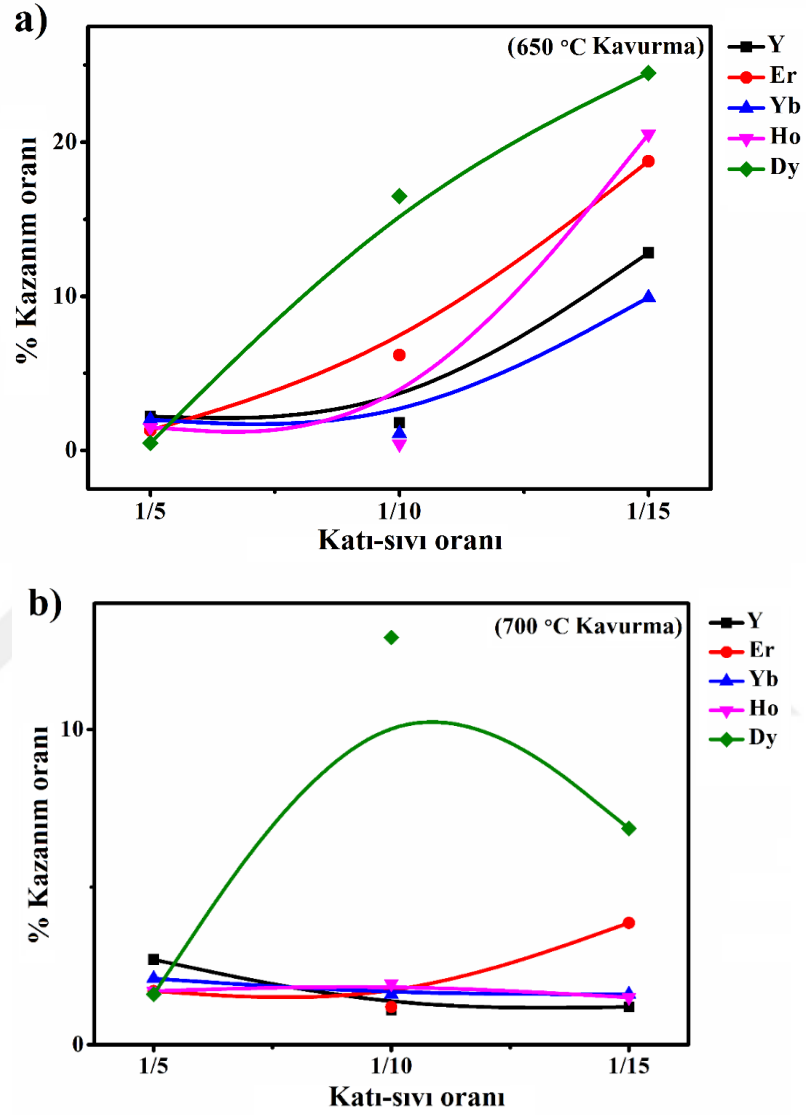


Şekil 4.22: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTe'lerin kazanım oranına etkisi (a) SL grubu, (b) SH grubu.

Çizelge 4.11: SL ve SH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının HNTe'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	La	Ce	Nd	Pr	Sm
SL-1	49,36	45,70	45,87	39,35	43,44
SL-2	52,04	47,62	43,59	43,10	42,36
SL-3	56,04	47,60	45,72	41,23	39,54
SH-1	33,94	32,30	26,37	26,14	27,10
SH-2	48,25	45,52	42,81	39,98	36,71
SH-3	43,53	39,26	32,84	33,98	34,92

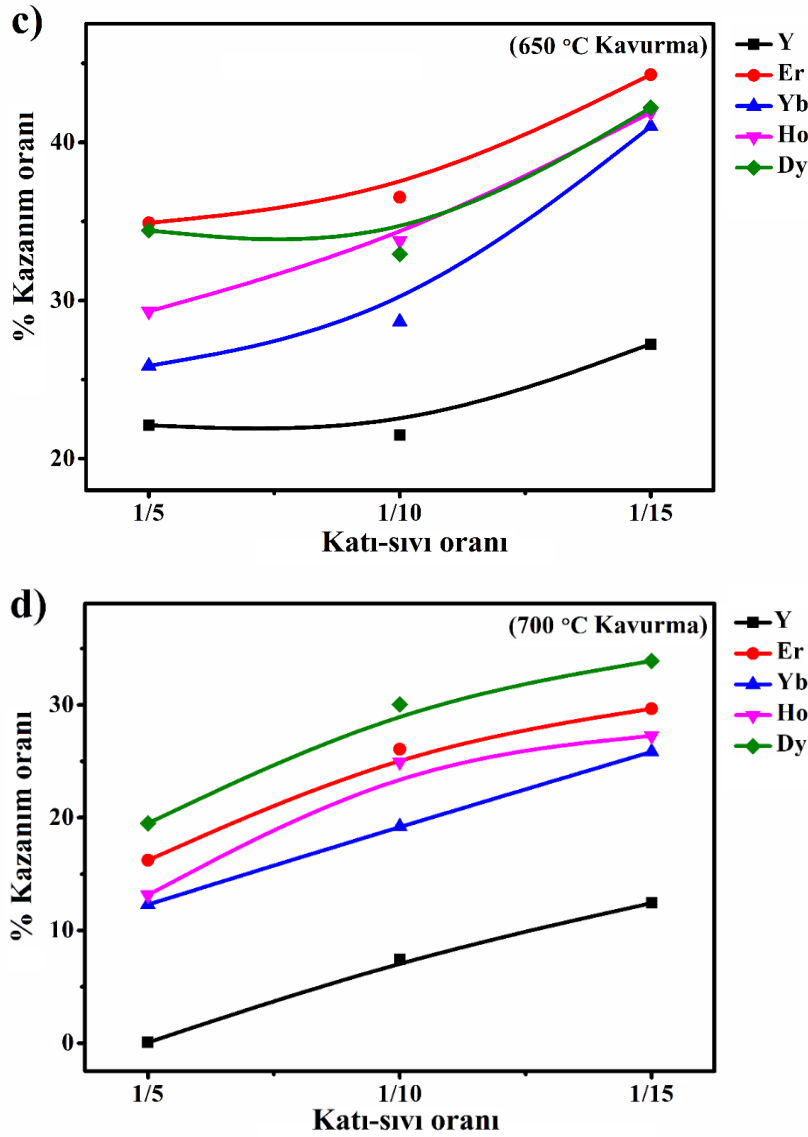
Çizelge 4.11 ve Şekil 4.22’den görüleceği üzere, S-K-L yönteminde ise (SL-SH grubu) kavurma sıcaklığının artışı HNTE’lerin geri kazanımının verimini düşürmektedir. Düşük sıcaklık kavurma sonrasında La için geri kazanım oranları %50’nin üzerine çıkmıştır.



Şekil 4.23: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE’lerin kazanım oranına etkisi (c) AL grubu, (d) AH grubu.

Çizelge 4.12: AL ve AH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.

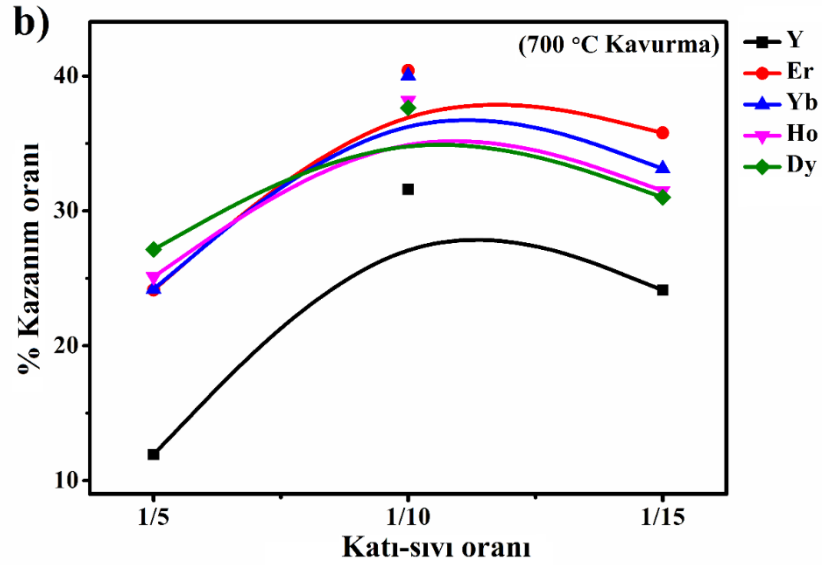
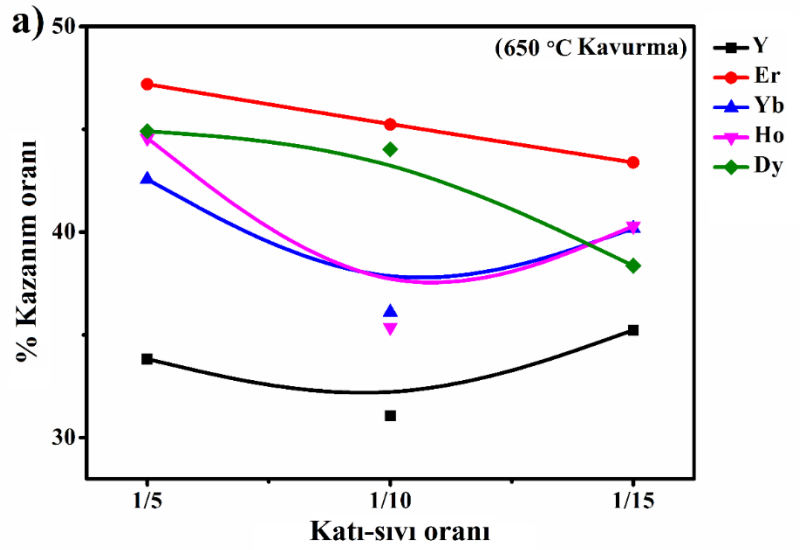
Deney-no	Y	Er	Yb	Ho	Dy
AL-1	2,39	1,30	2,00	1,50	0,49
AL-2	1,80	6,19	1,00	0,42	16,50
AL-3	12,82	18,76	9,92	20,52	24,49
AH-1	2,70	1,70	2,10	1,70	1,60
AH-2	1,10	1,20	1,60	1,93	12,92
AH-3	1,20	3,87	1,60	1,50	6,86



Şekil 4.24: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE'lerin kazanım oranına etkisi (c) ALW grubu, (d) AHW grubu.

Çizelge 4.13: ALW ve AHW grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE'lerin geri kazanımına etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Y	Er	Yb	Ho	Dy
ALW-1	22,11	34,91	25,87	29,31	34,44
ALW-2	21,49	36,53	28,67	33,77	32,93
ALW-3	27,25	44,29	41,04	41,89	42,20
AHW-1	0,06	16,23	12,30	13,14	19,50
AHW-2	7,42	26,08	19,21	24,95	30,05
AHW-3	12,43	29,67	25,84	27,27	33,91



Şekil 4.25: Kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE'lerin kazanım oranına etkisi (a) SL grubu, (b) SH grubu.

Şekil 4.23 ve Çizelge 4.12’den anlaşılacağı gibi, ağır nadir toprak elementleri (ANTE) için tüm kavurma sıcaklıklarında metal geri kazanım oranları %20’nin altında kalmıştır. Diğer taraftan, sulu işlemlerde (ALW-AHW) ise (Şekil 4.24), ANTE’lerin geri kazanım oranları düşük kavurma sıcaklıklarında %40’ın üzerine çıkmıştır.

Çizelge 4.14: SL ve SH grubu için kavurma sıcaklığının ve K/S oranının ANTE’lerin etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Y	Er	Yb	Ho	Dy
SL-1	33,82	47,19	42,56	44,57	44,91
SL-2	31,07	45,23	36,10	35,37	44,03
SL-3	35,23	43,39	40,18	40,29	38,36
SH-1	11,94	24,13	24,20	25,11	27,14
SH-2	31,60	40,41	40,03	38,18	37,63
SH-3	24,12	35,78	33,13	31,49	31,00

SL-SH grubundaki deneyler sonrasında ise (Şekil 4.25 ve Çizelge 4.14), düşük kavurma sıcaklığında ANTE’lerin geri kazanım verimleri bir miktar artış gösterse de yine %50’nin altında kalmıştır. Bu yöntemle elde edilen geri kazanım verimleri literatürde doğrudan liç yapılan çalışmalarda (Borra ve diğerleri, 2016) NTE’ler için elde edilen %70 üzerindeki geri kazanım oranları ile karşılaştırıldığında daha düşük kalmaktadır.

Tüm deney sonuçları beraber değerlendirildiğinde, literatürle de uyumlu olan 700°C kavurma sıcaklığının nadir toprak elementlerinin geri kazanımında tercih edilmesinin daha uygun olduğu değerlendirilmiştir.

4.3.2 Katı-sıvı (K/S) oranının etkisi

Katı/sıvı oranının tüm metallerin geri kazanımında su liçinin etkisini araştırmak için, farklı K/S oranlarında (1/5, 1/10 ve 1/15 g/ml), 25°C’lik liç sıcaklığında ve 60 dakikalık liç süresinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalara ait deneysel sonuçlar her bir deney grubundaki majör elementler, minör elementler, hafif nadir toprak elementleri (HNTE) ve ağır nadir toprak elementleri (ANTE) için liç verim değerlerini içerecek şekilde Çizelge 4.3 – 4.14’de verilmiş olup metal geri kazanım oranları kavurma sıcaklığı sonuçları ile birlikte Şekil 4.14- 4.25’de gösterilmiştir.

Şekil 4.14’de verilen amonyum sülfat katkılı susuz proses (AL-AH grubu) değerlendirildiğinde, Katı/Sıvı oranının majör elementlerin geri kazanım oranına önemli bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Benzer şekilde diğer proseslerde de (ALW-AHW ve SL-SH grubu) farklı K/S oranlarında majör elementlerin (alüminyum, titanyum, silisyum ve demir) çözünme oranları birbirine yakın değerlerdedir. Sayısal değerler dikkatle incelendiğinde, her üç işlem grubunda da K/S oranının azalmasıyla özellikle kalsiyumun çözünme oranının belirgin bir şekilde arttığı anlaşılmaktadır. Sonuç olarak, Katı/Sıvı oranının değişmesi ile tüm gruplarda majör elementlerin çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görülmüştür (Şekil 4.14 – 4.16).

Katı/Sıvı oranının minör elementlerin geri kazanımı üzerindeki etkisine gelince, Sc hariç minör elementlerde liç verimliliğinin Katı/Sıvı oranı değişimiyle fazla değişmediği görülmüştür. Katı/Sıvı oranının kademli olarak 1/5’den 1/15 g/ml’ye azaltılmasıyla Sc geri kazanım oranlarında artış olmaktadır, Sc geri kazanım oranı AL-AH ve ALW grubu için %71, SL-SH grubu için %79 ile maksimum değerlere ulaşmaktadır (Şekil 4.17 – 4.19).

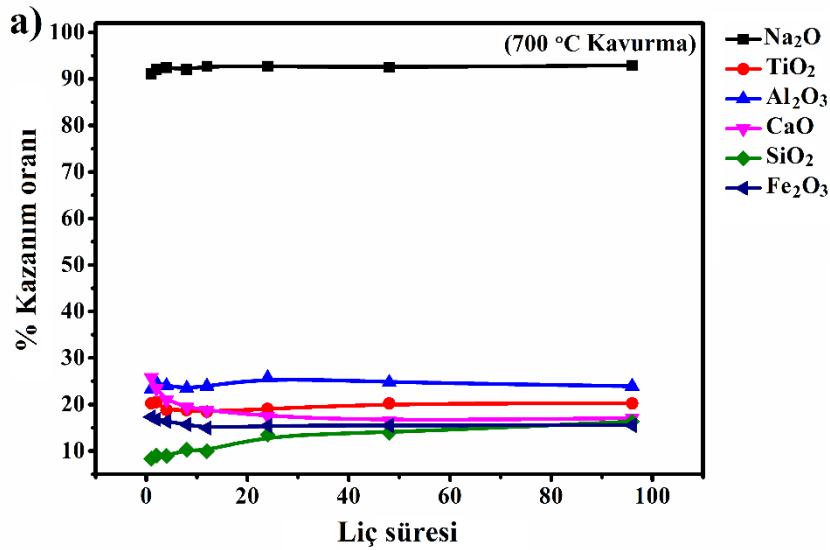
Şekil 4.20 – 4.22’de görüldüğü üzere, tüm deney gruplarında katı/sıvı oranının azaltılmasıyla (1/5’den 1/15 g/ml’ye) HNTE’lerde sıcaklığa bağlı olarak bir değişim yaşanmaktadır. Düşük sıcaklıklarda K/S oranının azaltılmasıyla HNTE’lerin geri kazanım oranları artmakta iken yüksek sıcaklıklarda geri kazanım oranları 1/10 K/S oranında maksimum değere ulaşmakta sonrasında ise bir miktar düşüş görülmektedir. Diğer taraftan, ANTE’lerin geri kazanım oranları K/S oranının değişimiyle her grup için kavurma sıcaklığına bağlı olarak farklı davranışlar gösterebilmektedir. AL-AH grubu için düşük sıcaklık kavurma sonrasında K/S oranının azalmasıyla metal geri kazanım oranları artış göstermekte iken yüksek sıcaklıktaki kavurma sonrasında stabil bir durum sergilemektedir. ALW-AHW grubunda ise, K/S oranındaki azalmaya bağlı olarak tüm sıcaklıklarda ANTE’lerin geri kazanım oranları artış göstermiştir. SL serisi deneylerde (650°C) Katı/Sıvı oranının azalmasıyla ANTE’lerin geri kazanım oranları genelde azalma eğiliminde iken SH serisi deneylerinde (700°C) ANTE’lerin geri kazanım oranları 1/10 Katı/Sıvı oranında maksimum değere ulaşmakta sonrasında ise bir miktar düşüş görülmektedir.

Tüm bu sonuçlar göz önüne alındığında, 1/10 Katı/Sıvı oranının NTE’lerin geri kazanımı için uygun bir oran olduğu kanaati oluşmuştur. Literatürde kırmızı çamur ile ilgili bu yönde yapılan çalışmalarda, sülfürik asit ile sülfasyon, kavurma ve su liçi

deneylerinde nadir toprak elementlerinin geri kazanımında 1/8 -1/10 (g/ml) Katı/Sıvı oranlarının ideal olduğu belirtilmektedir (Onghena ve diğerleri, 2016). Ayrıca, NTE'lerin mineraller ile hareket ettiği bilinmektedir, bu nedenle NTE'ler için farklı ekstraksiyon sonuçları elde edilmiştir (Ochsenkühn-Petropulu ve diğerleri, 1996).

4.3.3 Liç Süresinin Etkisi

Amonyum sülfat kullanılarak kırmızı çamurdan değerli metallerin kazanımı üzerine yapılan bu tez çalışması kapsamında, kavurma sonrasında gerçekleştirilen su liçi süresinin etkisini incelemek amacıyla 1:1 oranda amonyum sülfat katkısıyla 700°C'de 60 dakika boyunca kavrulan kırmızı çamur numunesi farklı sürelerde (1-96 saat) su liçi deneyleri yapılmıştır. Şekil 4.26 - 4.29'da liç süresinin majör, minör, HNTE ve ANTE'lerin geri kazanımı üzerindeki etkisini gösteren grafikler ve Çizelge 4.15 – 4.18'de metal geri kazanım oranları verilmiştir.

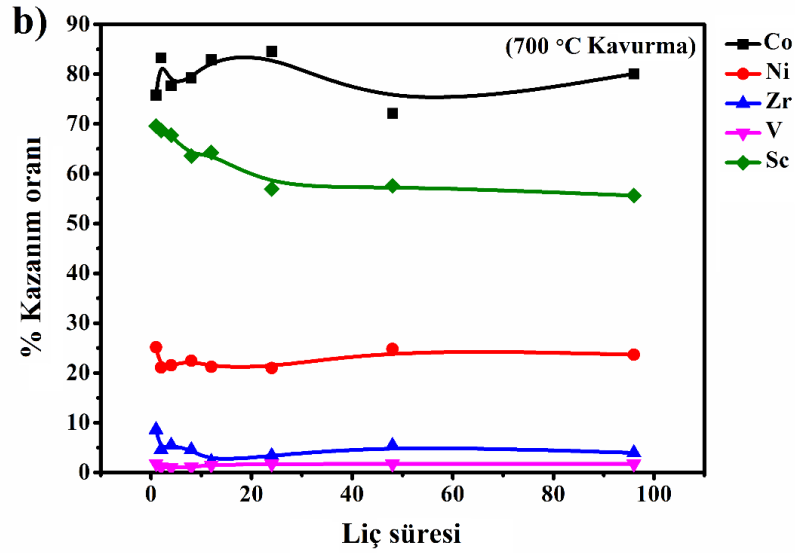


Şekil 4.26: Liç süresinin (a) majör elementlerin geri kazanımındaki etkisi (AH deney serisi).

Şekil 4.26'dan anlaşılacağı üzere, liç süresinin majör elementlerin (alüminyum, titanyum, demir, sodyum ve kalsiyum) geri kazanımı üzerindeki etkisi ilk saatlerde oldukça düşük olmakla birlikte liç süresinin artışı ile yükselişe geçmiştir ve 24 saatten sonra stabil bir hal almıştır. Fakat sodyumun çözünme oranı tüm sürelerde %90'ın üzerinde kalmaktadır.

Çizelge 4.15: Liç süresinin majör elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Na ₂ O	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
AH-4	91,08	20,23	23,34	25,79	8,35	17,33
AH-5	92,03	20,53	24,69	23,39	9,03	16,79
AH-6	92,45	18,81	24,03	21,00	8,96	16,38
AH-7	92,03	18,80	23,48	19,43	10,28	15,70
AH-8	92,72	18,44	23,94	18,76	9,97	14,92
AH-9	92,70	19,04	25,74	17,44	13,50	15,44
AH-10	92,48	20,22	24,75	16,47	13,93	15,50
AH-11	92,92	20,22	23,94	17,09	16,34	15,53

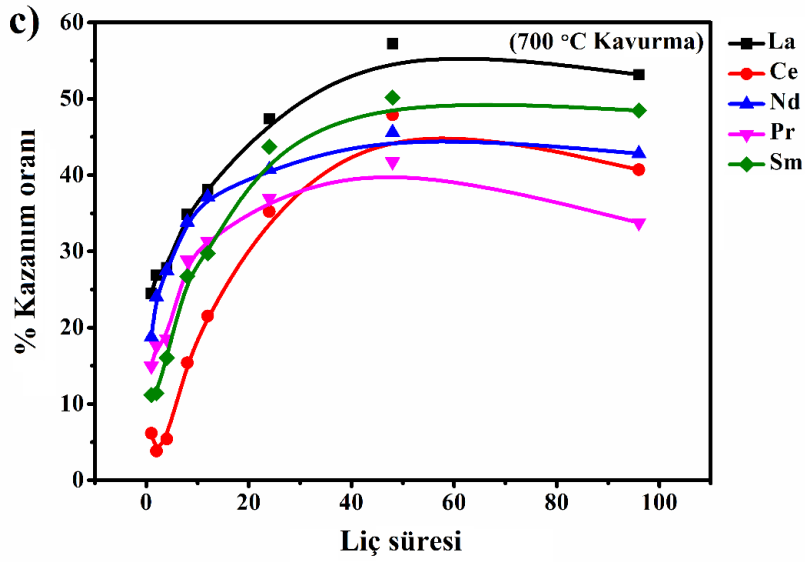


Şekil 4.27: Liç süresinin (b) minör elementlerin geri kazanımındaki etkisi (AH deney serisi).

Çizelge 4.16: Liç süresinin minör elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Co	Ni	Zr	V	Sc
AH-4	75,79	25,15	8,59	1,80	69,57
AH-5	83,25	21,09	4,55	1,10	68,68
AH-6	77,67	21,53	5,47	1,03	67,76
AH-7	79,26	22,45	4,54	1,10	63,59
AH-8	82,91	21,23	2,22	1,20	64,27
AH-9	84,54	20,99	3,38	1,50	56,95
AH-10	72,11	24,82	5,42	1,70	57,59
AH-11	80,08	23,66	3,95	1,70	55,62

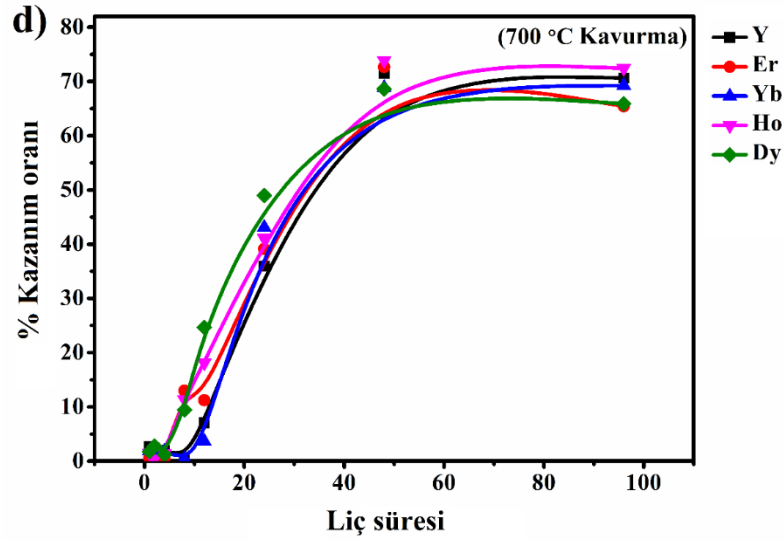
Şekil 4.27 ve Çizelge 4.16’da gösterilen sonuçlar, deneylerin yapıldığı liç süreleri boyunca minör elementlerden Zr ve V’un çok düşük değerlerde kaldığını, Co’ın %80 ve Ni’in ise %20 geri kazanım oranlarında bir salınım yaptığını ortaya koymaktadır. Bu durum Ni ve Co başta olmak üzere minör elementlerin (Sc hariç) liç verimliliğinin zamana çok bağlı olmadığı anlamına gelmektedir. Sc ise diğer minör elementlerden farklı bir davranış sergilemektedir, kısa liç sürelerinde yüksek kazanım değerlerine sahip olan Sc, liç süresi artışı ile liç verimliliğinde nispi azalmalar görülmektedir.



Şekil 4.28: Liç süresinin (c) HNT elementlerin geri kazanımındaki etkisi (AH deney serisi).

Çizelge 4.17: Liç süresinin HNT elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	La	Ce	Nd	Pr	Sm
AH-4	24,50	6,16	18,78	14,96	11,18
AH-5	26,88	3,83	24,04	17,62	11,41
AH-6	27,87	5,40	27,50	18,52	16,04
AH-7	34,84	15,40	33,85	28,89	26,72
AH-8	38,15	21,54	37,15	31,29	29,75
AH-9	47,38	35,22	40,72	36,97	43,71
AH-10	57,23	47,90	45,59	41,74	50,15
AH-11	53,18	40,70	42,81	33,78	48,46



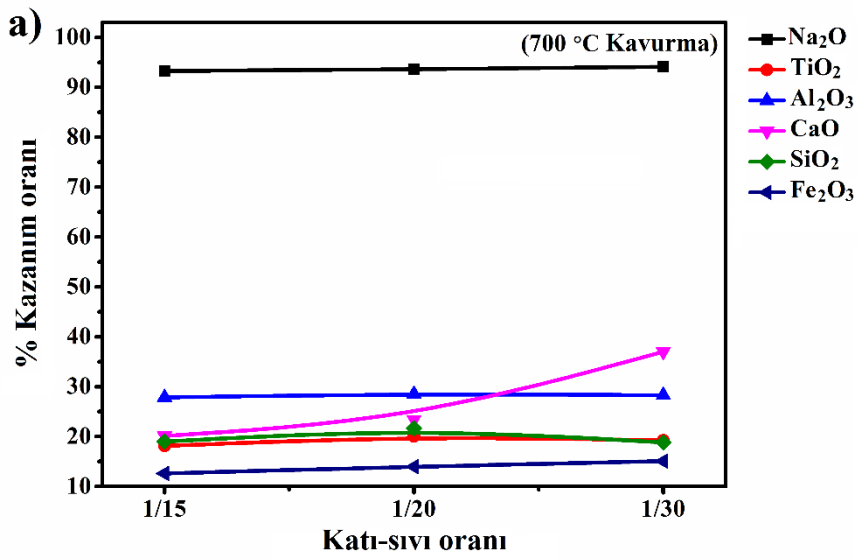
Şekil 4.29: Liç süresinin (d) ANTE elementlerin geri kazanımındaki etkisi (AH deney serisi).

Çizelge 4.18: Liç süresinin ANTE elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	Y	Er	Yb	Ho	Dy
AH-4	2,70	1,60	1,90	1,50	1,80
AH-5	2,40	1,90	1,60	0,50	2,76
AH-6	2,00	1,60	1,80	1,40	1,20
AH-7	1,70	12,98	1,40	11,38	9,48
AH-8	7,07	11,26	3,65	18,15	24,65
AH-9	35,94	39,14	43,09	41,09	48,98
AH-10	71,44	72,67	68,86	73,88	68,62
AH-11	70,64	65,46	69,26	72,45	65,89

Liç süresinin HNTE elementlerin geri kazanımındaki etkisinin incelendiği Şekil 4.28'e göre, düşük liç sürelerinde oldukça düşük geri kazanım oranlarına sahip olan HNTE'ler (La, Ce, Pr, Nd ve Sm) liç süresinin artışıyla yükselişe geçmiş ve 48 saatlik liç süresi sonunda maksimum değere ulaşmaktadır. Benzer şekilde, ağır nadir toprak elementlerinin (Y, Er, Yb, Ho, Dy) geri kazanım oranları da liç süresi artışıyla artmakta ve 48 – 96 saat aralığında maksimum değerine ulaşmaktadır. Böylece, daha önceki kısımlarda 1 saatlik liç sürelerinde NTE'ler için elde edilen %50'nin altındaki metal geri kazanım oranları neredeyse tüm NTE'ler için %70'in üzerine çıkarılabilmektedir.

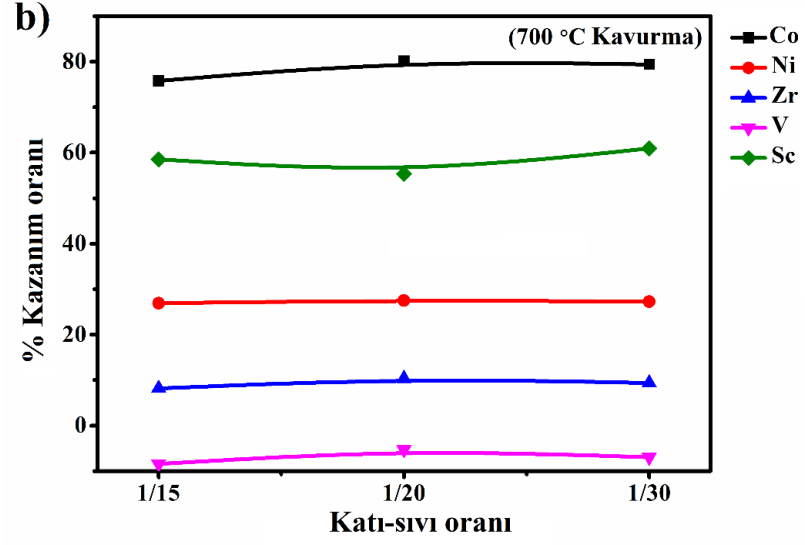
Daha düşük Katı/Sıvı oranlarının (1/15, 1/20 ve 1/30 g/ml), uzun süreli liç deneylerinde NTE'lerin geri kazanımını nasıl etkileyebileceğini görmek amacıyla, 96 saat boyunca farklı Katı/Sıvı oranında ek su liçi deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu ek deneyler, sülfürik asitle kıyasla çevreye daha zararsız olduğundan kırmızı çamurun sadece amonyum sülfat ile yüksek sıcaklıkta (700°C) kavurmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.30-4.33'te sırasıyla majör, minör ve NTE'lerin liç verimliliklerini grafiklere yansıtılmış ve sayısal veriler Çizelge 4.19 – 4.22'de verilmiştir.



Şekil 4.30: K/S oranının ve liç süresinin (a) majör elementlerin geri kazanımındaki etkisi.

Çizelge 4.19: K/S oranının ve liç süresinin majör elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.

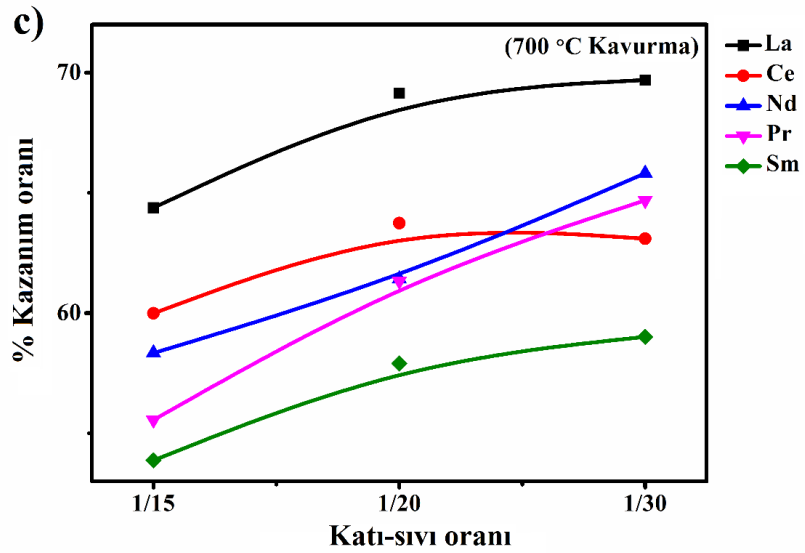
Deney-no	Na ₂ O	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
AH-12	93,28	18,13	27,85	20,14	19,00	12,61
AH-13	93,59	20,04	28,54	23,41	21,63	13,96
AH-14	94,10	19,22	28,30	37,01	18,84	15,08



Şekil 4.31: K/S oranının ve liç süresinin (b) minör elementlerin geri kazanımındaki etkisi.

Çizelge 4.20: K/S oranının ve liç süresinin minör elementlerin geri kazanımındaki etkisinin analiz sonuçları.

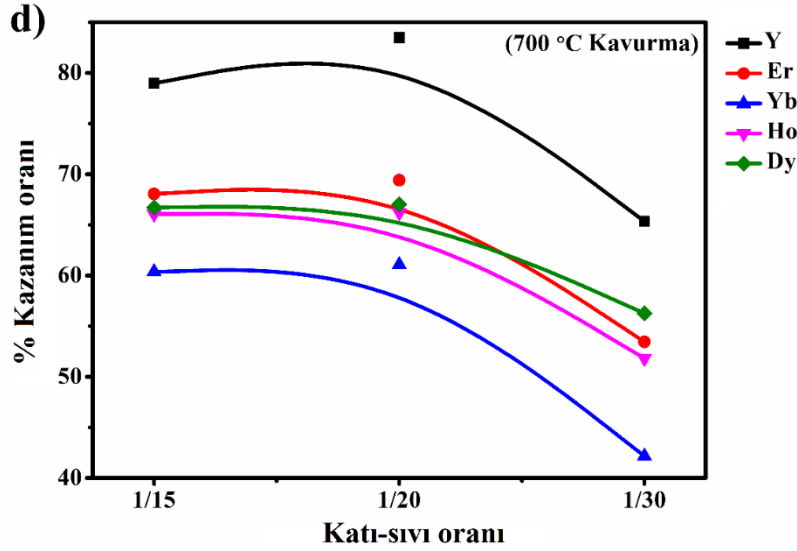
Deney-no	Co	Ni	Zr	V	Sc
AH-12	75,80	26,93	8,19	1,80	58,53
AH-13	80,16	27,51	10,37	1,50	55,35
AH-14	79,42	27,28	9,40	1,60	60,95



Şekil 4.32: K/S oranının ve liç süresinin (c) HNTe elementlerin geri kazanımındaki etkisi.

Çizelge 4.21: K/S oranının ve liç süresinin HNTE elementlerin geri kazanımındaki etkisi analiz sonuçları.

Deney-no	La	Ce	Nd	Pr	Sm
AH-12	64,38	59,99	58,34	55,56	53,88
AH-13	69,15	63,75	61,42	61,34	57,91
AH-14	69,70	63,10	65,82	64,69	59,01



Şekil 4.33: K/S oranının ve liç süresinin (d) ANTE elementlerin geri kazanımındaki etkisi.

Çizelge 4.22: K/S oranının ve liç süresinin ANTE elementlerin geri kazanımındaki etkisinin analiz sonuçları.

Deney-no	Y	Er	Yb	Ho	Dy
AH-12	78,98	68,05	60,36	66,07	66,73
AH-13	83,50	69,43	61,07	66,22	67,02
AH-14	65,35	53,44	42,16	51,83	56,27

Şekil 4.30 ve 4.31'den anlaşılacağı üzere, Katı/Sıvı oranındaki 1/15 ile 1/30 (g/ml) arasındaki değişimlerin majör ve minör elementlerin geri kazanımı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı gözükmemektedir. Ancak, Katı/Sıvı oranındaki azalış (1/15'den 1/30 g/ml'ye) HNTE'nin geri kazanım oranlarında 1/20 oranına kadar kısmi bir artış ve sonrasında stabil bir hal alırken, ANTE'nin geri kazanım oranlarında önce stabil veya küçük bir artış ile beraber sonrasında belirgin bir düşüş gözlenmektedir.

Nihai olarak tüm sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde hedeflenen element temelinde farklı şartlar ortaya çıkabilmektedir. Bu tez çalışması kapsamında NTE'ler ön planda olduğu için optimum koşullar şu şekilde belirlenmiştir: kavurma sıcaklığı 700°C, kavurma süresi 60 dk, liç sıcaklığı 25°C, liç süresi 96 saat, Katı/Sıvı oranı: 1/20 g/ml'dir.





5. SONUÇ

Bu tez kapsamında, kırmızı çamurdan NTE'lerin geri kazanılması için iki farklı yöntemli (i- amonyum sülfat ile kavurma sonrasında su liçi, ii- sülfürik asit ile sülfasyon-kavurma ve ardından su liçi) yeni bir yaklaşım oluşturulmuş ve bunlara ait deneysel sonuçlar karşılaştırılarak optimum deney şartları belirlenmiştir.

İlk olarak, kırmızı çamurun fiziksel, mineralojik ve kimyasal özellikleri belirlenmiştir. Elek analizi sonuçlarında, stok kırmızı çamur numunesinin %73 oranda 131 mikron altında tane boyutuna sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, kırmızı çamurun pH değeri 11,63 olarak tespit edilmiştir. Atığın kimyasal analizinde, NTE miktarının kireçli numune için 800 ppm civarında, kireçsiz numunelerde ise 1200-1400 ppm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Kırmızı çamur numunesinin termogravimetrik (TG) analizinde 80°C ye kadar ısıtıldığında içerdiği fiziksel ve kimyasal suyun buharlaşmasıyla yaklaşık olarak %13 ağırlık kaybı gözlenmiştir.

Karakterizasyon sonrası, ilk yöntemde (A-K-L) 1:1 oranında kırmızı çamur ile amonyum sülfat karıştırılarak kavurma işlemine tabii tutulmuş ve sonrasında su liçi uygulanmıştır. İkinci yöntemde (S-K-L) ise 1:1:2 oranında kırmızı çamur, saf su ve sülfürik asit karıştırılarak ön sülfatlama işleminden sonra kavurma ve son olarak su liçi uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda, kavurma sıcaklığı, liç Katı/Sıvı oranı ve liç süresi gibi çeşitli parametreler incelenmiştir.

A-K-L yönteminde düşük sıcaklıkta (650 °C) ve yüksek sıcaklıkta yapılan sulu (ALW-AHW) ve susuz (AL-AH) kavurma işlemleri sonrası numunenin mineralojik yapısı incelenmiş ve sülfasyon sonrasında sülfat formuna dönüşen majör elementlerden Fe, Al ve Ti 700 °C'deki kavurma sonrasında yapıda büyük oranda oksitli hale döndükleri, Ca ve Na yapıların ise sülfatlı hallerini korudukları belirlenmiştir.

AL-AH ve ALW-AHW proseslerinde demir çözünürlüğünün yüksek kavurma sıcaklıklarında düştüğü, sodyum çözünme oranının her durumda %80'in üzerinde

olduğu, diğer majör elementlerinin liç veriminin ise sıcaklık düştükçe değerlerin arttığı belirlenmiştir.

Tüm proseslerde (AL-AH, ALW-AHW, SL-SH), Katı/Sıvı oranının majör elementlerin geri kazanım oranına önemli bir etkisinin olmadığı sadece K/S oranının azalmasıyla kalsiyumun çözünme oranının belirgin bir şekilde arttığı görölmektedir.

Katı/Sıvı oranının değişmesi ile tüm gruplarda Sc hariç minör elementlerin çözünmesi üzerinde önemli bir etkiye sahip olmadığı görölmüştür. Sc geri kazanım oranı AL-AH ve ALW grubu için %71, SL-SH grubu için %79 ile maksimum değerlere ulaşmıştır.

DeneySEL sonuçlardan anlaşıldığı üzere, tüm deney gruplarında düşük sıcaklıklarda K/S oranının azalmasıyla HNTE'lerin geri kazanım oranları artmakta iken yüksek sıcaklıklarda geri kazanım oranları 1/10 K/S oranında maksimum değere ulaşmaktadır.

ANTE'lerin geri kazanım oranları AL-AH grubu için düşük sıcaklık kavurma sonrasında K/S oranının azalmasıyla artış göstermekte iken yüksek sıcaklıktaki kavurma sonrasında stabil bir durum sergilemektedir. ALW-AHW grubunda ise, K/S oranındaki azalmaya bağlı olarak tüm sıcaklıklarda ANTE'lerin geri kazanım oranları artış göstermiştir. SL serisi deneylerde katı/sıvı oranının azalmasıyla ANTE'lerin geri kazanım oranları genelde azalma eğiliminde iken SH serisi deneylerinde 1/10 Katı/Sıvı oranında maksimum değere ulaşmaktadır.

Kavurma sıcaklığının artmasıyla AL-AH grubunda, Sc ve Co elementleri geri kazanım oranlarının sırasıyla %71 ve %86 değerlerine ulaştığı gözlemlenmiştir. ALW ve AHW grubunda ise, tüm minör elementler için düşük sıcaklıkta (650°C) daha yüksek geri kazanım oranlarına ulaşıldığı görölmektedir. SL-SH grubu için kavurma sıcaklığının artışı ile tüm minör elementlerin geri kazanım oranlarının azaldığı belirlenmiştir.

Kırmızı çamurun amonyum sülfat veya sülfürik asit ile 1 saat süreyle kavrulması sonrasında gerçekleştirilen su liçi ile HNTE'lerin ve ANTE'lerin geri kazanım oranları tüm işlem grupları (AL-AH, ALW-AHW, SL-SH) için %50'nin altında kalmıştır.

Liç süresinin artışı ile majör elementlerin (alüminyum, titanyum, demir, sodyum ve kalsiyum) geri kazanımı üzerindeki etkisi artmış ve 24 saat sonrasında stabil bir hal almıştır. Ayrıca, liç süresinin değişiminin Sc hariç minör elementlerin liç verimliliğine önemli bir etkisi olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca, HNTE'lerin ve ANTE'lerin geri kazanım oranlarının liç süresinin artışıyla yükselişe geçtiği ve 48 – 96 saat aralığında maksimum değerlerine (>%70) ulaştığı belirlenmiştir.

Deneyisel alışmalar dikkate alındığında, NTE'ler iin en iyi geri kazanım oranlarının elde edildiği deney şartları; kavurma sıcaklığı 700°C, kavurma suresi 60 dk, li sıcaklığı 25°C, li suresi 96 saat ve Katı/Sıvı oranı: 1/20 g/ml olarak belirlenmiştir.





KAYNAKLAR

- Abhilash., Sinha, S., Sinha, M., Pandey, B. (2014). Extraction of Lanthanum and Cerium from Indian Red Mud. *International Journal of Mineral Processing* 127, 70-73.
- Ahmed, S. Meng, T., Taha, M. (2020). Utilization of Red Mud for Producing a High Strength Binder by Composition Optimization and Nano Strenghtening. *Nanotechnology Reviews*.
- Alkan, G., Xakalashe, B., Yagmurlu, B., Kaussen, F., Friedrich, B. (2017). Conditioning of Red Mud for Subsequent Titanium and Scandium Recovery – A Conceptual Design Study. *World of Metallurgy* 70 (No. 2).
- Atalay Kalsen, T.S. (2018). Kırmızı çamurdaki değerli metallerin hidrometalurjik proseslerle kazanılması. Yıldız Teknik Üniversitesi. Yüksek lisans Tezi.
- Bandopadhyay, A., Goswami., N.G., Rao, P. (1998). Red Mud Pollution Problems: Some Observations. *Regional Research Laboratory. Environmental and Waste Management*.
- Borra, C., Mermans, J., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., Gerven, T. (2016). Selective Recovery of Rare Earths from Bauxite Residue by Combination of Sulfation, Roasting and Leaching. *Minerals Engineering* 92, 151-159.
- Borra, C., Pontikesb, Y., Binnemansc, K., Gerven, T. (2015). Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). Accepted for publication in *Minerals Engineering*. 34619772.
- Brough, D., Jouhara, H. (2020). The aluminum Industry: A Review on State-of-The-Art Technologies, Environment Impacts and Possibilities for Waste Heat Recovery. *International Journal of Thermofluids* 1-2 100007.
- Cardenia, C., Balomenos, E., Pnias, D. (2018). Article: Iron Recovery from Bauxite Residue Through Reductive Roasting and Wet Magnetic Separation. *Journal of Sustainable Metallurgy*.
- Damyanti, R., Khaerunissa, R. (2016). Composition and Characteristics of Red Mud: A Case Study on Tayan Bauxite Residue from Alumina Processing Plant at West Kalimantan, *Indonesian Mining Journal*, 19:.
- Duonit, A., Gsell, S., Letard, E., Pintaux, B. (2012). Rejet en mer d'un effluent industriel: modélisation du dépôt, transport et impact physico-chimique. *Energie Renouvelables et Environnement, Bureau d'études industrielles*.
- Ebben, A., Carlson, C. (2017). Red Mud a Wealth of Opportunity for Metal Recovery. (FEECO International). *The Growing Role of Minerals and Metals for a Low Carbon Future*.
- Gregersen, E., (2023). Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "aluminum". *Encyclopedia Britannica*.

- Masset, P., Poinso, J.L., Poignet, J.C. (2006). TG/DTA/MS Study of The Thermal Decomposition of $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 83, 2, 457–462.
- Meng, F., Li, X., Shi, L., Li, Y., Gao, F., Wei, Y., (2020). Selective extraction of scandium from bauxite residue using ammonium sulfate roasting and leaching process. *Mineral Engineering* 157-106561.
- Novethic. (2017). Groupe Caisse des dépôts. Article sur Les boues rouges. <https://www.novethic.fr/lexique/detail/boues-rouges.html>.
- Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, Th., Ochsenkühn, K.M., Parissakis, G., (1996). Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching. *Analytica Chimica Acta*. Pages, 249-254.
- Onghena, B., Borra, R. Gerven V., Binnemans, K., (2016). Recovery of scandium from sulfation-roasted leachates of bauxite residue by solvent extraction with the ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Separation and Purification Technology*, 176, 208-219.
- Özgün, A., Akçıl, A. (2012). Kırmızı Çamur Üritimi ve Değerlendirme Olanakları. Yüksek Lisans Semineri. Maden Mühendisliği, Süleyman Demirel Üniversitesi.
- Peng, X. and Huang, G., (2011). Method for recovering iron concentrates from alumina red mud. Google Patents CN2009100442858A.
- Raspopov, N., Korneev, V., Averin, V., Lainer, Y., Zinoveev, D., Dyubanov, V. (2013). Reduction of Iron Oxides during the Pyrometallurgical Processing of Red Mud. Vol (No. 1, pp. 33–37). *Baikov ISSN 00360295, Russian Metallurgy (Metally)*,
- Savard, V. (2018). Étude de la Compaction de la boue rouge sous l'action d'une presse à vie. Thèse présentée à L'université du Québec à Chicoutimi comme exigence partielle du doctorat en ingénierie. [ac_0862D_10649.pdf](#).
- Vasyunina, N., Dubova, I., Druzhinin, K., Alekseev, A., Shubkina, O., Gilmanshina, T., Lytkina, S. (2020). Methods for Extraction of Valuable Elements (Fe, Al, Na, Ti) From Red Mud. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*. ISSN 1819-6608.
- Ziaur-Rehman, M., Umair, M. (2019). Book of Cadmium Tolerance in Plants. Chapter 4- Inorganic Amendments for the Remediation of Cadmium- Contaminated Soils. Institute of Soil and Environmental Sciences, Faculty of Agriculture.
- Zinoveev, D., Pasechnik, L. (2021). Extraction of Valuable Elements from Red Mud with a Focus on Using Liquid Media—A Review. *Recycling* 2021, 6, 38. 6020038

