

T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM TESİS ARTIKLARINDAN NADİR TOPRAK  
ELEMENTLERİNİN KAZANIMI

Mohammad Edris HAZRATI

Danışman  
Prof. Dr. Ata Utku AKÇIL

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ISPARTA - 2024



© 2024 [Mohammad Edris HAZRATİ]

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET .....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Kapsam .....	4
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	6
2.1. Fiyat ve Talep .....	8
2.2. Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil cevherleri .....	8
2.3. Kırmızı Çamurdan NTE'lerinin Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı .....	11
2.4. Kırmızı Çamurdan NTE Kazanımı .....	12
3. MALZEME VE YÖNTEM .....	18
3.1. Malzeme .....	18
3.2. Yöntem .....	21
3.2.1. Kimyasal Liç .....	22
3.2.1.1. Demir Çökeltme ve NTE'lerin Birlikte Çökeltilmesi .....	39
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA .....	24
4.1. Ön işlem ve Kırmızı Çamurdaki NTE içeriği .....	24
4.2. Sürenin Liç İşlemine Etkisi .....	24
4.3. Farklı asitlerle optimizasyon testleri .....	26
4.3.1. Hidroklorik asit (HCl) .....	26
4.3.2. Nitrik asit (HNO <sub>3</sub> ) .....	29
4.3.3. Sülfürik asit (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) .....	32
4.4. 1 L ve 10 L Reaktör Liçi .....	36
4.5. Demir Çökeltme ve NTE'lerin Birlikte Çökeltilmesi .....	39
4.6. XRD analizleri .....	41
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	44

## ÖZET

### Yüksek Lisans Tezi

## ALÜMİNYUM TESİS ARTIKLARINDAN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN KAZANIMI

Mohammad Edris HAZRATI

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ata Utku AKÇIL

Boksit cevherinden alümina çıkaran Bayer prosesi, yüksek alkalinite ve ağır metal içeriği nedeniyle çevresel zorluklara yol açan önemli miktarda kırmızı çamur üretmektedir.

Kırmızı çamur, kimyasal karakterizasyon yoluyla ikincil bir NTE kaynağı olarak tanımlanmıştır. Numunelerin yıkanması alkaliniteyi azaltmış ve NTE konsantrasyonunu artırmıştır. Kinetik testler, maksimum NTE geri kazanımı için optimum liç sürelerini belirlemiştir.

Hidroklorik asit (HCl), nitrik asit (HNO<sub>3</sub>) ve sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) için optimum liç koşulları belirlenmiştir. HCl için en iyi sonuçlar 90°C'de, 3 M konsantrasyonda ve %2 katı-sıvı oranında elde edilmiş ve Ce (%90), Y (%100), Sc (%99,2), La (%74,1) ve Nd (%56,7) için yüksek geri kazanım oranları sağlanmıştır. 90°C'de ve 6 M konsantrasyonda HNO<sub>3</sub> liçi Ce (%72,3), Y (%68,8), Sc (%87,7), La (%91,8) ve Nd (%98,7) geri kazanımı sağlamıştır. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ce (%100), Y (%73,04), Sc (%100), La (%91,12) ve Nd (%97,63) geri kazanımları ile 90°C'de, 3 M konsantrasyonda en Fe çökeltmesi sırasında NTE'ler etkili bir şekilde birlikte çökelmiş ve Seryum en yüksek verimi (%89,9) göstermiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Metal Kazanımı, Hidrometalurji, Kırmızı Çamur, Nadir Toprak Elementleri, Kritik Metaller,

2024, 65 sayfa

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### RARE EARTH ELEMENTS RECOVERY FROM ALUMINUM PLANT RESIDUES

Mohammad Edris HAZRATI

Süleyman Demirel University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Mining Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ata Utku AKÇIL

The Bayer process, which extracts alumina from bauxite ore, generates significant amounts of red mud, posing environmental challenges due to its high alkalinity and heavy metal content.

Red mud was identified as a secondary source of REEs through chemical characterization. Washing the samples reduced alkalinity and enhanced REE concentration. Kinetic tests determined optimal leaching durations for maximum REE recovery.

Optimal leaching conditions were identified for hydrochloric acid (HCl), nitric acid (HNO<sub>3</sub>), and sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). For HCl, the best results were at 90°C, 3 M concentration, and a 2% solid-to-liquid ratio, yielding high recovery rates for Ce (90%), Y (100%), Sc (99.2%), La (74.1%), and Nd (56.7%). HNO<sub>3</sub> leaching at 90°C and 6 M concentration achieved recoveries of Ce (72.3%), Y (68.8%), Sc (87.7%), La (91.8%), and Nd (98.7%). H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> was most effective at 90°C, 3 M concentration, with recoveries of Ce (100%), Y (73.04%), Sc (100%), La (91.12%), and Nd (97.63%). And during Fe precipitation, REEs co-precipitated effectively, with Cerium showing the highest efficiency (89.9%).

**Keywords:** Metal Recovery, Hydrometallurgy, Red Mud, Rare Earth Elements, Critical Metals.

**2024, 64 pages**

## TEŞEKKÜR

Öncelikle bu araştırmayı mümkün kıldığı için Allah'a şükrediyorum. Değerli danışman Prof. Dr. Ata Utku AKÇIL'a bilimsel ve eğitsel desteği için özel teşekkürlerimi sunmak isterim. Bu yolculuk boyunca rehberliğiniz çok değerliydi. Tez çalışması sırasında rehberlik eden Doç. Dr. Ayşenur TUNCUK'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Arş. Gör. Dr. İsmail AĞCASULU ve Dr. Seydou DEMBELLE'ye yardım ve destekleri için özel teşekkürlerimi sunarım..

Abikak YERKEZHAN'a muhteşem desteği ve analizime yaptığı değerli katkılar için en içten teşekkürlerimi sunarım.

SuperPro Designer yazılımını öğrenmeme yardımcı olan Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Prof. Dr. Mehmet GÖNEN'e ve Design Expert yazılımının kullanımındaki değerli katkıları için doktora öğrencisi Homa REZAEI'ye teşekkür ederim. Desteğiniz ve teşvikleriniz için çok teşekkür ederim.

Afganistan ve Türkiye hükümetlerine de Süleyman Demirel Üniversitesi'nde yüksek lisans eğitimimi sürdürme fırsatı sağladıkları için minnettarım.

Laboratuvardaki çalışma arkadaşlarım Sevgi DEMİRÖZ'e, Melike SÖZERİ'ye ve Elif SAĞALAM'a yardımları için teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca beni destekleyen ve motive eden sevgili aileme teşekkür ederim. Özellikle babama, anneme, kız kardeşlerime ve arkadaşlarıma.

Mohammad Edris HAZRATI  
ISPARTA, 2024

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1. Bayer süreç akış diyagramı Bayer süreç akış diyagramını.....	2
Şekil 1.2. Eti Alüminyum (a) tesisi ve (b) kırmızı çamur atık sahası.....	3
Şekil 2.1. Elementlerin Periyodik Sistemi .....	6
Şekil 2.2. Kimyasal hidrometalurjik yaklaşım kullanılarak Kırmızı Çamurdan Nadir toprak metallerin geri kazanımı için akış şeması.....	12
Şekil 3.1. ETİ Alüminyum A.Ş Seydişehir/Konya'dan Kırmızı Çamur örneği.....	18
Şekil 3.2. Yıkanmış ve yıkanmamış numuneler .....	21
Şekil 3.3. karıştırıcı ile kimyasal liç testleri .....	22
Şekil 4.1. Kinetik Test.....	25
Şekil 4.2. Karıştırma hızının (dev/dk) Nadir Toprak Elementlerinin Geri Kazanımı Üzerindeki Etkisi .....	27
Şekil. 4.3. Katı/Sıvının Nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerindeki etkisi .....	27
Şekil 4.4. Asit konsantrasyonunun (M) Nadir toprak elementleri üzerindeki etkisi.....	28
Şekil 4.5. Sıcaklığın Nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerindeki etkisi.....	28
Şekil 4.6. Karıştırmanın (dev/dk) Nadir toprak elementleri üzerindeki etkisi.....	30
Şekil 4.7. Katı/sıvı oranının nadir toprak elementleri üzerindeki etkisi .....	31
Şekil 4.8. Asit konsantrasyonunun Nadir Toprak Elementleri üzerindeki etkisi karıştırıcı ile kimyasal liç testleri .....	31
Şekil 4.9. °C Sıcaklığın Nadir Toprak Elementleri Üzerindeki Etkisi .....	32
Şekil 4.10. Karıştırmanın nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerindeki etkisi.....	33
Şekil 4.11. Katı/sıvı oranının nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerindeki etkisi.....	34
Şekil 4.12. Asit konsantrasyonunun Nadir Toprak Elementleri üzerindeki etkisi .....	35
Şekil 4.13. °C Sıcaklığın Nadir Toprak Elementleri Üzerindeki Etkisi.....	36
Şekil 4.14. 1 lt ve 10 lt Reaktör Liçi.....	37
Şekil 4.15. Üç Asidin Nadir Toprak Elementleri Üzerindeki Etkisi.....	38
Şekil 4.16. Fe'nin 1 M NaOH ile çökeltilmesi a) pH, b) Süre c) sıcaklık .....	40
Şekil 4.17. NTE'lerin birlikte çökeltme verimliliği .....	41
Şekil 4.18. Liç Öncesi XRD analizi .....	42
Şekil 4.19. Liç sonrası XRD analizi.....	43
Şekil 5.1. Kırmızı Çamur numunesi için geliştirilen akım şeması.....	46

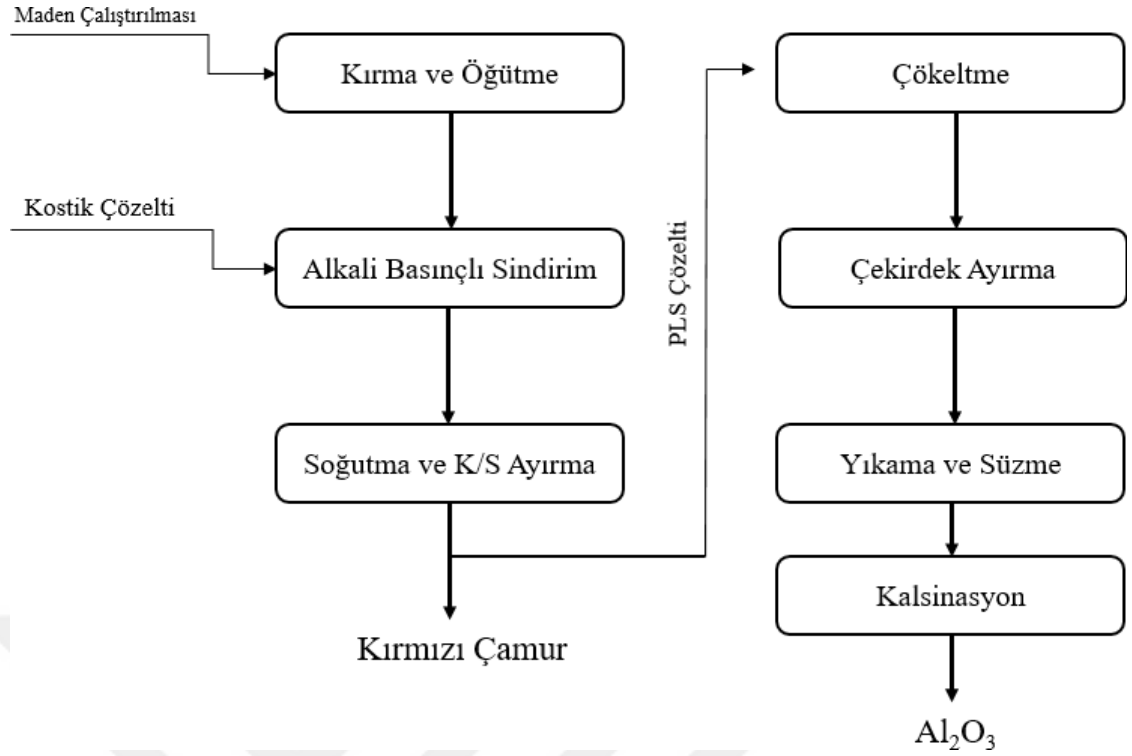
## ÇİZELGELER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 2.1. Hafif ve Ağır nadir toprak elementleri .....	6
Çizelge 2.2. Nadir toprak elementleri kullanımı .....	7
Çizelge 2.3. Birincil cevher nadir toprak elementleri ve formülleri.....	9
Çizelge 2.4. Nadir toprak elementlerinin küresel üretimi.....	10
Çizelge 3.1. Parçacık boyutu analiz raporu .....	19
Çizelge 3.2. XRF analiz sonuçları .....	20
Çizelge 3.3. Element analizi sonuçları Elementel analiz sonuçları (ICP).....	20
Çizelge 4.1. Yıkanmış Kırmızı Çamurun kimyasal analizi.....	24
Çizelge 4.2. Yıkanmamış Kırmızı Çamurun kimyasal analizi .....	24
Çizelge 4.3. Kırmızı Çamur numunesinin HCl liçi ve Nadir toprak elementleri geri kazanımında kullanılan parametreler .....	26
Çizelge 4.4. Kırmızı Çamur numunesinin HNO <sub>3</sub> liçinde kullanılan parametreler ve Nadir toprak elementleri kazanımı .....	29
Çizelge 4.5. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> asit liçi ve nadir toprak elementleri geri kazanımında kullanılan parametreler .....	32
Çizelge 4.6. 1Lt reaktör liçi.....	37
Çizelge 4.7. 1lt ve 10lt kalıntının element analizi .....	39

## 1. GİRİŞ

Alüminyum (Al), endüstriyel ilerlemede en önemli renksiz metallere biridir. Bu metal, birkaç sektördeki uygulamaları nedeniyle önemlidir (Brough ve Jouhara, 2020). Alüminyum, yüksek ısı ve elektrik iletkenliğine sahiptir, zehirli değildir, manyetik değildir, kıvılcım çıkarmaz ve en yumuşak ikinci metaldir (Jouhara ve Olabi, 2018). Bu metalin aynı zamanda düşük bir yoğunluğu yoğunluğa (2,7 kg/dm<sup>3</sup>) vardır sahiptir, erime noktası 658°C'dir. Alüminyum mükemmel korozyon direncine sahiptir (Rahman ve Upadhyaya, 2021), kolayca dökülebilir, işlenebilir ve şekillendirilebilir. Tüm bu mekanik ve fiziksel özellikleri nedeniyle, Al, inşaat, ulaşım, elektrik- sektörü, tüketici elektronikği, tüketim malları, ulaşım ve savunma sanayiinde kullanılmaktadır (Perchard vd., 2017).

Dünya kabuğunda en bol bulunan elementlerden biri olarak (%7,96) (Hans Wedepohl, 1995), alüminyum, yaygın olarak birincil cevheri olan boksitten üretilir (Tasarımcılar vd., 2021). Küresel olarak, 2016 yılında 289 Mt boksit cevheri çıkarılmış, 118,9 Mt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alümina) üretilmiş ve 58,8 Mt birincil alüminyum ergitilmiştir (Brough ve Jouhara, 2020). 2050 yılına kadar birincil alüminyum için küresel talebinde %50'ye varan bir artış olacak ileveya yaklaşık 107,8 milyon ton olacağı tahmin edilmektedir. Asya ülkelerinin en hızlı artışı yaşayacağı, ancak Avrupa'nın en az 2050 yılına kadar birincil alüminyumun dünyadaki ikinci en büyük tüketicisi olmaya devam edeceği düşünülmektedir (Avrupa Alüminyum ve CRU Grubu, 2019). Boksitten alüminyumun ekstraksiyonu için birkaç yöntem bulunmasına rağmen, Bayer süreci prosesi en bilinen ve endüstriyel olarak yaygın olan yöntemdir olmuştur. Bu teknoloji, 1887 yılında Fransa'da Carl Josef Bayer tarafından geliştirilmiştir. Süreç, boksit cevherinden Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'ü nispeten yüksek bir sıcaklıkta alkali sodyum hidroksit çözeltisi (NaOH) içinde çıkarma çözündürme işleminden oluşmaktadır. Şekil 1.1 boksit cevherinden Al ekstraksiyonunun basitleştirilmiş bir diyagramını göstermektedir.



Şekil 1.1. Bayer süreç akış diyagramı Bayer süreç akış diyagramını basitleştirin (Agrawal ve Dhawan, 2021).

Türkiye'nin boksit kaynakları çoğunlukla Silifke-Taşucu, Seydişehir-Akseki, Kokaksu-Zonguldak, İslahiye-Payas ve Milas-Muğla ilçelerinde bulunmaktadır. Ekonomik değeri yüksek boksit yataklarının büyük bir kısmı, Türkiye'nin Akdeniz Bölgesi'nde batı Toros Dağları'ndaki Seydişehir-Akseki alanında yer almaktadır. Bu bölgelerden elde edilen boksit cevherleri, boksit cevherlerinden hem alümina hem de alüminyum üretebilen tek entegre alüminyum tesisi olan Konya Seydişehir'deki Eti Alüminyum Tesisinde işlenmektedir. Tesis, yıllık olarak yaklaşık 550.000 ton boksit cevherini işleyerek yıllık 80.000 ton birincil alüminyum, 400.000 ton alüminyum hidroksit ve 250.000 ton kalsine alümina üretmektedir (Arıkan vd., 2019). Şekil 1.2-a tesisin görüntüsünü göstermektedir.



(a)

(b)

Şekil 1.2. Eti Alüminyum (a) tesisi ve (b) kırmızı çamur atık sahası (Eti Alüminyum, 2022).

Şekil 1.2'den görülebileceği gibi, Bayer süreci, genellikle atık olarak bir atık sahasında tutulan kırmızı çamur adı verilen ikincil bir ürün (artık madde) üretilmektedir (Şekil 2b). Her 1 ton alümina üretimi için yaklaşık 0,8–1,5 ton kırmızı çamur oluşur. 2017 itibarıyla yıllık kırmızı çamur üretimi 120 milyon ton artmıştır. Küresel olarak toplamda 4 milyar tondan fazla kırmızı çamur bulunmaktadır. Çin'de her yıl 60 milyon tonun üzerinde boksit artığı ortaya çıkmaktadır (X. Chen vd., 2019). Türkiye'de, Seydişehir Eti Alüminyum tesisinden alınan verilere göre, 2.12 ton maden çalıştırılmış boksitten 1 ton alümina üretilmekte ve 0.996 ton kırmızı çamur oluşmaktadır (Eray, 2020). Toplamda, 1974 yılından bugüne kadar yaklaşık 10 Mt kırmızı çamur üretilmiştir (Deady vd., 2016). Kırmızı çamur yönetimi, üretilen büyük miktarlar, ağır metaller ve radyonüklitlerin küçük ve iz düzeylerindeki konsantrasyonları ve atıklarının olumsuz etkileri nedeniyle küresel alümina endüstrileri ve düzenleyici otoriteler için bir zorluk olmaya devam etmektedir. Yüksek alkali düzeyiyle (pH 10 ila 13) (Liu vd., 2007) kırmızı çamurun atılması büyük bir sorun olmaya devam etmektedir. Atık barajı tekniğinin en büyük dezavantajı, kostik çözelti ve artık maddenin, doğru şekilde ele alınmadığında, insanlar ve vahşi yaşamla temas ettiğinde oluşturduğu tehlikedir (Qaidi vd., 2022). Dünyadaki 84 alümina rafinerisinin sadece yedisi, mevcut arazi eksikliği nedeniyle planlı deniz atıklarını hala kullanmaktadır. Ancak, kırmızı çamur, içerdiği temel element nedeniyle birçok yaygın cevher için alternatif bir ekonomik kaynak olarak kullanılabilir (Swain vd., 2022).

## 1.1 Kapsam

Tezin araştırma ve geliştirme çalışmaları kapsamında; atık kırmızı çamur örnekleri ve diğer ara ürün örneklerinin detaylı kimyasal karakterizasyonları yapılarak en önemli içeriği olarak bilinen nadir toprak elementlerinin zenginleştirme, kimyasal liç ve çöktürme işlemleri ile kazanımı araştırılmıştır. Deneysel çalışmaların planlanmasında ve verilerin analizinde, “deneysel tasarım” yöntemlerinden faydalanılmıştır. Deneysel çalışmalarda, araştırılması öngörülen parametrelerin belirlenmesi amacıyla “tanımlayıcı ön-testler” yapılmıştır. Tez kapsamında ayrıca aşağıdaki çalışmalar da gerçekleştirilmiştir:

- Kırmızı Çamur ve Diğer Ürünlerin Karakterizasyonu: Alümina üretimi uygulaması olan Bayer prosesi sonucunda elde edilen atık ürün olan kırmızı çamur, boksit cevheri içerisinde bulunan hedef ürün olan alümina dışındaki bütün safsızlıkları barındırmaktadır. Bu yüzden proses aşamalarında elde edilen diğer ürünlerle beraber atık kırmızı çamurun karakterizasyonu hedef nadir toprak elementlerinin ve diğer metal gruplarının ortaya konması açısından önemlidir. Bu karşılaştırmalı karakterizasyon çalışmaları ile ortaya konulan nadir toprak elementleri kimyasal özellikleri bakımından farklılıkları ve benzerlikleri yönünden anlaşılması amaçlanmıştır.
- Ön Zenginleştirme Testleri: Bu aşamada, atık kırmızı çamura gerekli görüldüğü aşamalarda yıkama uygulanarak nihai aşamada elde edilmesi planlanan metallerin kazanımı veya giderimi, nadir toprak elementlerinin kazanım olanak ve verimlerini artırıcı ön işlemler araştırılmıştır.
- Kimyasal Liç Testleri: Atık kırmızı çamurlar nadir toprak element kaynağı olarak umut verici olsa da bu kaynakları kazanmak klasik termal yöntemlerle ekonomik olarak mümkün olmamaktadır. Bunun yanında hidrometalürjik yöntemlere ek olarak da ön işlemlerle desteklenmesi gerekmektedir. Nadir toprak elementlerinin bireysel kazanımı ekonomik görülmemekle birlikte araştırma ve geliştirmeye ihtiyaç duymaktadır. Daha esnek üretim şekli sunan bu yöntemle, atıklardan yüksek saflıkta ve

verimde nadir toprak elementlerinin elde edilebileceği görülmektedir. Ayrıca bu yöntemle nadir toprak elementlerinin kazanımı öncesi ana metallerin kazanımı veya giderimi amaçlanmıştır. Ön yıkama sonrası kimyasal liç testlerinde temelde asit ve baz liçi uygulamaları yapılarak, değerli metallerin çözünmesi sağlanmıştır.

- Verilerin Değerlendirilmesi ve Proses Analizi: Atıkların karakterizasyonu, ön fiziksel zenginleştirme testleri ve kimyasal liç testlerinde elde edilen sonuçlar değerlendirilerek proses parametrelerinin belirlenmesi/optimizasyonu ve öngörülen tez hedefleri doğrultusunda uygun bir proses akım şeması geliştirilmiştir.

Bu çalışmalar neticesinde, atık kırmızı çamurdan ikincil kaynak olarak, ekonomik potansiyelini değerlendirmeye yönelik, maliyeti düşük, endüstriyel çapta uygulanabilirliği yüksek ve ulusal ekonomiye katkı koyacak kritik metal kazanımı hedeflenmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Nadir toprak elementleri (NTE), son birkaç yılda giderek artan bir ilgi kazanan bir metal sınıfıdır. Birçok kişi tarafından bilinmemekte veya muhtemelen sadece periyodik Çizelgede "bu iki sıranın üstündeki elementler" olarak tanınmaktadır (Ahrens, 1983) (Şekil 2.1).

**Mendeleev's Periodic Table of Elements**

Table of Common Polyatomic Ions

acetate	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	silicate	SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup>
chlorate	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	sulfate	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
hydroxide	OH <sup>-</sup>	thiosulfate	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
nitrate	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
permanganate	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	arsenate	AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
		phosphate	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
carbonate	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	ammonium	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
chromate	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	hydronium	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>
dichromate	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>		

Element categories

- Alkali metals
- Alkaline-earth metals
- Transition metals
- Other metals
- Hydrogen
- Semiconductors
- Halogens
- Noble gases
- Other nonmetals

State of matter at 25 °C

Gas Liquid Solid Artificially prepared Unknown

Selected Oxidation States

Atomic Number

Symbol

Electron Configuration

Atomic Mass

Şekil 2.1. Elementlerin Periyodik Sistemi (Ahrens, 1983).

Nadir Toprak Elementleri, Çizelge 2.1'de gösterildiği gibi ağır metaller ve hafif metaller olarak iki gruba ayrılmaktadır (Panagopoulou, 2018).

Çizelge 2.1. Hafif ve Ağır nadir toprak elementleri

Hafif NTEleri		Ağır NTEleri	
Lanthanum (La)	Promethium (Pm)	Terbium (Tb)	Thulium (Tm)
Cerium (Ce)	Samarium (Sm)	Dysprosium (Dy)	Ytterbium (Yb)
Praseodymium (Pr)	Europium (Eu)	Holmium (Ho)	Lutetium (Lu)
Neodymium (Nd)	Gadolinium (Gd)	Erbium (Er)	Scandium (Sc)
			Yttrium (Y)

Yeni yüzyıl, nadir toprak elementlerinin önemli ölçüde kullanıldığı en teknolojik gelişmiş on yıldır. Nüfus ihtiyaçları doğrultusunda büyüdükçe doğal kaynakların kullanımı da her geçen gün artmaktadır. Nadir toprak elementlerinin kimyasal, katalitik, elektriksel, manyetik ve optik özellikleri, onları küresel pazarda son

derece değerli kılmaktadır (Castor ve Hedrick, 2005). Son yıllarda dünya genelinde nadir toprak metallerine olan talep hızla artmıştır (J. Wang vd., 2020) ve bugünün dünyasının NTE olmadan ilerlemesi neredeyse imkansız olarak görülmektedir (Goodenough vd., 2018).

Cep telefonları, bilgisayarlar, dizüstü bilgisayarlar, televizyonlar, hibrit arabalar, rüzgar türbinleri, güneş panelleri, sabit diskler ve dünyadaki NTE yüksek teknoloji uygulamalarının bir dizi diğer ürünleri bu ifadeyi doğrulamaktadır (Suli vd., 2017). Ayrıca, Çizelge 2.2, NTE'nin kullanımını göstermektedir (Borra vd., 2016; Golev vd., 2014; Suli vd., 2017).

Çizelge 2.2. Nadir toprak elementleri kullanımı

Elementler	Atomik No.	Uygulamalar
La	57	Elektron mikroskopik izleyici, stüdyo aydınlatması, dizüstü bilgisayar bataryaları, kamera lensleri ve hibrit araba bataryaları.
Ce	58	Karbon-ark aydınlatması, TV renk ekranı, floresan aydınlatma, katalitik dönüştürücü.
Pr	59	Hibrit arabalarda Nikel Metal Hidrit (NiMH), cam üfleyiciler ve kaynakçılar için cam gözlükler, yüksek yoğunluklu karbon ark ışıkları.
Nd	60	NIB mıknatıslar (bilgisayarlar, cep telefonları, tıbbi ekipmanlar, motorlar, rüzgar türbinleri ve ses sistemleri), cam üfleyiciler için özel gözlükler.
Pm	61	Uzay araçları ve yönlendirilmiş füzeler için atomik bataryalar.
Sm	62	Kulaklık için mıknatıslar, küçük motorlar ve bazı elektrikli gitarlar için alıcılar, nükleer reaktörlerde emiciler ve kanser tedavisi.
Eu	63	Euro banknotlarında sahteciliğe karşı işaretler, nükleer reaktör kontrol çubukları, kompakt floresan ampuller.
Gd	64	Mikrodalga, MRI, renkli televizyon resim tüpleri.
Tb	65	Rüzgar türbini ve hibrit araba motoru için mıknatıs, euro banknotları için UV ışığı altında konuşmacı.
Dy	66	Konuşmacılar, kompakt diskler ve sabit diskler, film endüstrisi içinde orta kaynak nadir toprak lambaları (MSRs).
Ho	67	Cam için sarı veya kırmızı renklendirme, kübik zirkonya, nükleer reaktör kontrol çubukları, kanserler ve böbrek taşlarını tedavi eden invaziv olmayan tıbbi işlemler için katı hal lazerleri.
Er	68	Nükleer reaktör kontrol çubukları, sırlar ve camlar içinde renklendirici ajan. Cilt için lazer (dövme çıkarma).
Tm	69	Sahteciliği yenmek için UV ışığı altında mavi floresanları ile euro banknotlar için lazer.

Yb	70	Depremler veya yeraltı patlamaları nedeniyle oluşan yer deformasyonlarını izlemek için stres ölçerler, katalizörler, fiber lazer amplifikatörleri.
Lu	71	Katalizör, pozitron emisyon tomografisinde (PET) dedektörler.
Y	39	Mikrodalga filtreler, renkli televizyon tüplerindeki kırmızı rengi sağlar, yüksek sıcaklık süper iletkeni YBCO.
Sc	21	Havacılık endüstrisi bileşenleri ve bisiklet çerçeveleri, olta kamışları, golf demir shaftları ve beyzbol sopaları gibi spor ekipmanları

## 2.1 Fiyat ve Talep

Ticari ürünlerde bulunan nadir toprak elementlerinin çoğu, oksit formunda bulunmakta ve her birinin kalitesi, maliyetini belirlemektedir. Son yıllarda, nadir toprak elementlerinin arzı ile tüketimi arasında belirgin bir fark gözlemlenmiştir. 2010 yılında NTE üretimi yaklaşık 133,600 ton iken, beklenen tüketim 134,000 ton idi. Ayrıca, dünya çapında nadir toprak metal oksitleri talebinin 2019'da 208,250 metrik tondan 2025 yılına kadar 304,678 metrik tona yükselmesi beklenmektedir (Filho vd., 2023). Bununla birlikte, önemli NTE'nin küresel fiyatı, 2014 ile 2018 yılları arasında, talep edilen metal türüne bağlı olarak dalgalanmıştır. Örneğin, Lantan oksidin fiyatı 2014'te tahmini 5,955 ABD\$/metrik ton iken 2018'de 7,904 ABD\$/metrik tona yükselmiştir; Neodim oksit 2014'te 71,180 ABD\$/metrik tondan 2018'de 107,729 ABD\$/metrik tona ve İtriyum oksit 2014'te 21 ABD\$/kilogramdan 2018'de 54 ABD\$/kilograma yükselmiştir. Diğer yandan, Seryum oksidin fiyatı 2014'te 8,847 ABD\$/metrik ton olarak bildirilmiş ve 2018'de 5,516 ABD\$/metrik tona düşmüştür (Panda vd., 2021).

## 2.2 Nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil cevherleri

Dünya çapında NTE ürünlerinin arzı, ABD, Kanada, Çin, Avustralya, Hindistan, Rusya ve Moğolistan'da yer alan büyük şirketlerden sağlanmaktadır. NTE malzemeleri ticaretiyle ilgilenen 20'den az şirket bulunmakta olup, bunlar

arasında ABD'de 1, Kanada'da 5, Avustralya'da 3, Çin'de 4, Japonya'da 1, Hindistan'da 2 ve Rusya'da 3 şirket yer almaktadır. Dünya NTE üretiminin büyük bir kısmı, küresel nadir toprak arzının %97'sini oluşturan Çin'e atfedilebilir. Şu ana kadar çeşitli mineral sınıflarında, karbonatlar, fosfatlar, silikatlar, oksitler ve halojenler gibi, 250'den fazla NTE içeren mineral tanımlanmıştır. Genellikle, hafif NTE çoğunlukla karbonatlarda ve fosfatlarda bulunurken, ağır NTE esas olarak oksitlerde ve kısmen fosfatlarda bulunmaktadır (Kanazawa ve Kamitani, 2006). Dünya çapında NTE üretiminin çoğu, başlıca bastnasit ve monazit ile birlikte ksenotim aracılığıyla sağlanmaktadır (Lin vd., 2021). Çizelge 2.3, birincil NTE mineralleri ve formüllerini göstermektedir (Dushyantha vd., 2020).

Çizelge 2.3 Birincil cevher nadir toprak elementleri ve formülleri

Mineraller	Formular
Aeschnyrite	$(Ln,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$
Allanite (orthite)	$(Ca,Ln)_2(Al,Fe)_3(SiO_4)_3(OH)$
Anatase	$TiO_2$
Ancylite	$SrLn(CO_3)_2(OH).H_2O$
Apatite	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$
Bastnasite	$LnCO_3F$
Brannerite	$(U,Ca,Ln)(Ti,Fe)_2O_6$
Britholite	$(Ln,Ca)_5(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$
Cerianite	$(Ce,Th)O_2$
Cheralite	$(Ln,Ca,Th)(P,Si)O_4$
Churchite	$YPO_{4.2}H_2O$
Eudialyte	$Na_{15}Ca_6(Fe,Mn)_3Zr_3(Si,Nb)Si_{25}O_{73}(OH,Cl,H_2O)_5$
Euxenite	$(Ln,Ca,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$
Fergusonite	$Ln(Nb,Ti)O_4$
Florencite	$LnAl_3(PO_4)_2(OH)_6$
Gadolinite	$LnFeBe_2Si_2O_{10}$
Huanghoite	$BaLn(CO_3)_2F$
Hydroxylbastnasite	$LnCO_3(OH,F)$
Kainosite	$Ca_2(Y,Ln)_2Si_4O_{12}CO_3.H_2O$
Loparite	$(Ln,Na,Ca)(Ti,Nb)O_3$
Monazite	$(Ln,Th)PO_4$
Mosandrite	$(Ca,Na,Ln)_{12}(Ti,Zr)_2Si_7O_{31}H_6F_4$
Parisite	$CaLn_2(CO_3)_3F_2$
Samarskite	$(Ln,U,Fe)_3(Nb,Ta,Ti)_5O_{16}$
Synchisite	$CaLn(CO_3)_2F$
Thalenite	$Y_3Si_3O_{10}(OH)$
Xenotime	$YPO_4$
Yttrotantalite	$(Y,U,Fe)(Ta,Nb)O_4$

Öte yandan, içinde iyi miktarda NTE bulunduran bazı ikincil kaynaklar da vardır. Karbonat kayalıklarından (karst) elde edilen boksit, en yüksek NTE içeriğine sahiptir. NTE'nin büyük kısmı tamamen kırmızı çamura geçmekte ve böylece kırmızı çamuru NTE ekstraksiyonu için değerli bir ikincil kaynak haline getirmektedir (Borra vd., 2016; Vind vd., 2018). Ayrıca, dünya maden üretimi NTE'nin (ton olarak) Çizelge 2.4'te gösterilmiştir (USGS, 2020, 2022, 2024).

Çizelge 2.4 Nadir toprak elementlerinin küresel üretimi

Ülkeler	2019	2020	2021	2022	2023
Amerika Birleşik Devletleri	28,000	38,000	43,000	42,000	43,000
Avustralya	20,000	17,000	23,000	18,000	22,000
Brezilya	710	1,000	5,00	800	500
Burma	25,000	30,000	12,000	31,000	38,000
Burundi	200	500	100	-	-
Kanada	—	—			
Çin	10132,000	10140,000	10168,000	11210,000	11240,000
Madagaskar	4,000	2,800	3,200	960	960
Hindistan	2,900	2,900	2,900	2,900	2,900
Rusya	2,700	2,700	2,700	2,600	2,600
Tayland	1,900	3,600	8,000	7,100	7,100
Vietnam	1,300	700	400	1,200	600
Diğerleri	66	100	300	-	-
Dünya Toplamı	220,000	240,000	280,000	300,000	350,000

Döngüsel ekonomi yaklaşımını karşılamak için çeşitli işlemler/metotlar gerçekleştirilmiştir. Kırmızı çamurdan NTE'nin metalurjik eldesinde ana uygulama süreci pirometalurji (Panda vd., 2021; Priya ve Hait, 2017), hidrometalurji (AKÇIL vd., 2021; Binnemans vd., 2020) ve biyo-hidrometalurjidir (Castro vd., 2021). Ancak, son iki işlem ekonomik ve çevresel açıdan pirometalurjiden daha kabul edilebilirdir (Priya ve Hait, 2017). Bu yöntemler, heterojen reaksiyonlara kıyasla birkaç dezavantaja sahiptir (örneğin, daha uzun işletim süreleri gibi) ve çoğu durumda, amaç metalleri kurtarmak yerine onları çıkarmaktır (Jyothi vd., 2020). Pirometalurjik yöntemle kıyasla, hidrometalurjik işlemlerin genellikle atıklardan değerli metallerin geri kazanımı, atıkların ayrıştırılması, arıtılması ve karışık liç çözeltilerinden metallerin konsantrasyonu açısından daha etkili, çok yönlü ve esnek bir yöntem olduğu düşünülmektedir

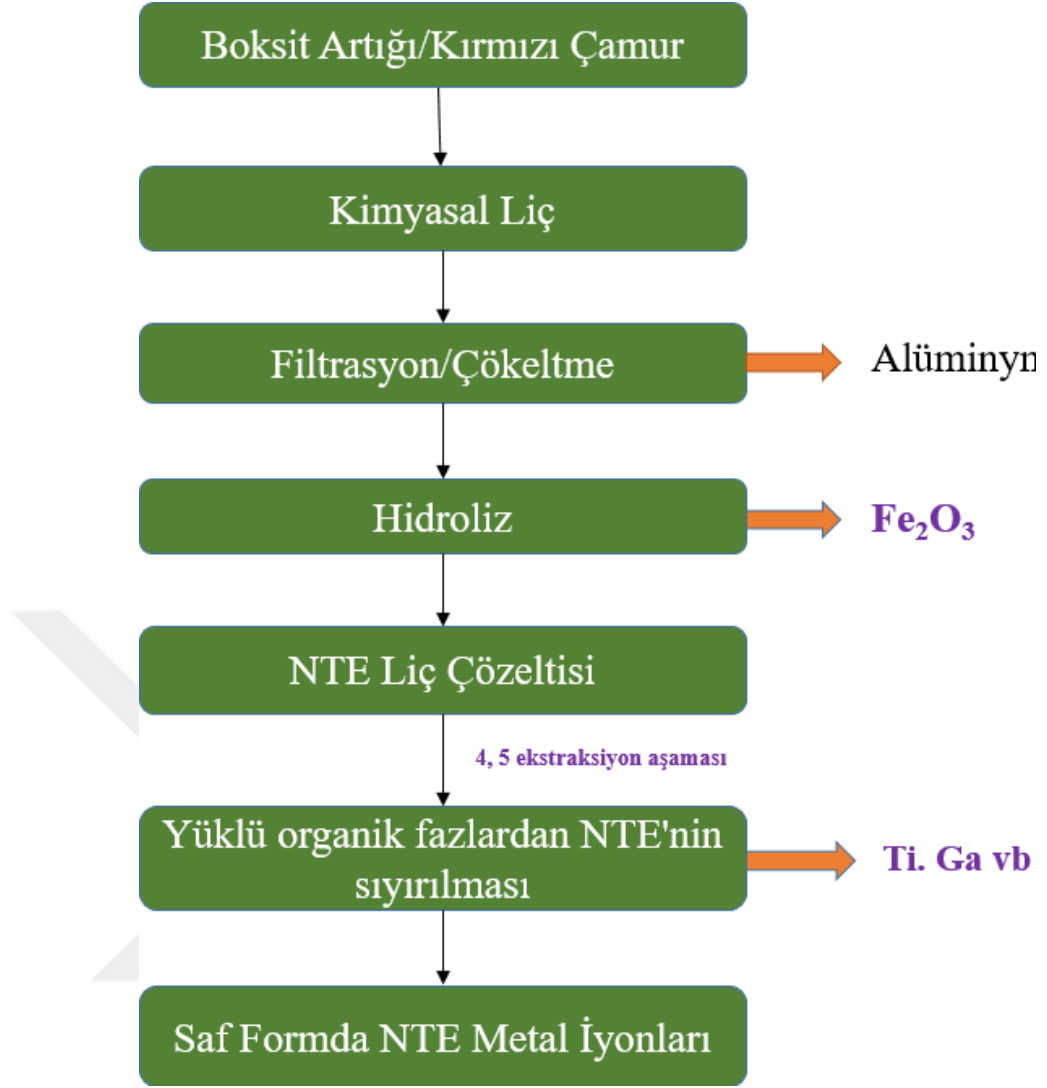
(Pan vd., 2023). Kırmızı çamur ile ilgili olarak, biyolojik (biyo-hidrometalurji) ve kimyasal liç (hidrometalurji) yöntemleri daha fazla incelenebilir.

### **2.3 Kırmızı Çamurdan NTElerinin Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı**

Hidrometalurjik işlemlerin amacı, nadir toprak metallerini kırmızı çamur veya boksit artığından seçimli bir şekilde ayırmak veya liç işlemine tabi tutmaktır (Li vd., 2023). Boksit artığının türü, hangi asidin liç yöntemi için en uygun olduğunu gösterir ve araştırmalar, asit liçi sonuçlarının boksit artığının türüne büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, boksit artığından nadir toprak elementlerinin geri kazanım tekniği, belirli bir tür boksit artığı için özelleştirilmelidir. Kırmızı çamur örneklerinden NTE'nin hidrometalurjik yöntem (kimyasal liç) ile geri kazanımı birkaç laboratuvar ölçekli deneyin konusu olmuştur (Abhilash vd., 2014; AKÇIL vd., 2018; Binnemans vd., 2015; Y. Liu ve Naidu, 2014; Z. Liu ve Li, 2015). Nadir toprak elementlerinin, nitrik, sülfürik, hidroklorik, asetik ve sitrik asitler gibi seyreltilmiş mineral asitler kullanılarak boksit artığından kolayca çıkarılabileceği yönündeki bulgunun önemli sonuçları olduğu, Borra vd., 2015 tarafından bildirilmiştir.

Ayrıca, karbonizasyon, yoğun sülfürik asitte liç işlemi ve son derece asidik iyonik sıvılar kullanma dahil olmak üzere diğer teknikler de NTE'nin seçimli liçi için dikkate değer sonuçlar üretmiştir (Davris vd., 2016; Quijada-Maldonado ve Romero, 2021; N. Zhang vd., 2016). Kırmızı çamurdan NTE'nin hidrometalurjik yöntemle geri kazanımının temsili akım şeması Şekil 2.3.1'te gösterilmiştir.



Şekil 2.2 Kimyasal hidrometalurjik yaklaşım kullanılarak Kırmızı Çamurdan Nadir toprak metallerinin geri kazanımı için akış şeması.

#### 2.4 Kırmızı Çamurdan NTE Kazanımı

En kapsamlı şekilde incelenen NTE, skandiyum (Sc), bazen birincil kaynağından neredeyse iki kat daha fazla kırmızı çamurda bulunabilmektedir (Singh ve Thawrani, 2020). Sc içeriği %0,002 ile %0,005 (20 ile 50 mg/kg) arasında olan cevherler, metal için önemli kaynaklar olarak kabul edilmeli ve tamamen kullanılmalıdır (AKÇIL vd., 2018). Ancak, özellikle Fe, Al, Ti gibi birincil bileşenlerin miktarları yüksek olduğundan, Sc'un kırmızı çamurdan doğrudan

çıkarılması zorlu bir iştir. Kırmızı çamurdan Sc çıkarma tekniği Habibi vd. (2023) tarafından rapor edilmiştir.

Habibi ve arkadaşları (2023) tarafından bildirildiği üzere, kırmızı çamurdan skandiyum (Sc) çıkarma tekniği kimyasal ve fiziksel süreçlerin bir kombinasyonunu içermektedir. Süreç, skandiyum ve diğer değerli metalleri çözmek için seyreltilmiş bir sülfürik asit çözeltisi kullanılarak kırmızı çamurun asit liçi ile başlar. Liç işleminden sonra, katı kalıntıları çözünmüş metaller içeren sıvıdan ayırmak için çözelti filtrelenir.

Genellikle, boksit artığından Sc elde etmek için kullanılan seyreltilmiş HNO<sub>3</sub> liçi tekniği Ochsenkühn-Petropoulou vd. (2002) tarafından pilot ölçekte geliştirilmiş ve %78-80 Sc geri kazanım oranının mümkün olduğu gösterilmiştir. Ochsenkühn-Petropoulou vd. (1995) de farklı asitlerle (HCl, HNO<sub>3</sub> veya H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) yapılan liç testleri karşılaştırmasına göre en uygun liç çözeltisinin 0,5 M HNO<sub>3</sub> olduğunu ve işlemin oda sıcaklığında ve basınç altında gerçekleştirilebileceğini belirtmiştir. HNO<sub>3</sub> liçi ile ilgili sorun, boksit artığı üzerinde adsorbe edilen nitrat iyonlarının geri kazanılmasının zorluğunda yatmaktadır. (Borra vd., 2016).

Öte yandan, liç işlemi hafif lantanidlerin geri kazanımı için daha az etkili bulunmuştur (geri kazanım oranları scandium için %30-50 iken yttrium için %96). HCl ile liç nadir toprak elementlerinin geri kazanımı için oldukça etkili olsa da, önemli miktarlarda demirin birlikte çözünmesi büyük bir dezavantajdır (Borra vd., 2015). Çalışmalar, kuru sindirme yöntemi ardından su liçi uygulamasının boksit artığından Sc ve Ti'nin çıkarılması için iyi ekstraksiyon verimlilikleri gösterdiğini belirtmiştir (Rivera vd., 2018). Borra vd. (2016), indirgeyici reaktif olarak grafit (%5 ağırlık) ve akı olarak %20 ağırlıkta wollastonite kullanarak kırmızı çamurdan demirin uzaklaştırılmasını bildirmiştir.

Boksit artığının %95'ten fazla demiri geri kazanmak için kullanılabileceği belirtilmiştir. Yüksek sıcaklıklar, çamur örneğinin oda sıcaklığında liçine kıyasla çıkarma verimlerini artırmıştır. 90°C'de, HCl ve HNO<sub>3</sub> tüm scandium'u, diğer

NTE'nin çoğunu ve hemen hemen %70 titanium liçi için kullanılabilir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liç yapıldığında, Sc diğer NTE'ne göre daha seçicidir (Borra vd., 2016). Son zamanlarda Ding vd. (2022) kırmızı çamurdan Sc'un seçici olarak uzaklaştırılması için kombine sülfatlama-kavurma-su liçi sürecini araştırmıştır. Araştırmalar, optimum koşullar altında %91,98 Sc kazanım verimine ulaşıldığını göstermiştir (Ding vd., 2022). Boksit artığının asitlerle liçi, asitlerin bazılarının son derece alkali boksit artığını nötralize etmek için kullanıldığını göstermektedir.

Habilbi vd. (2023) titanyum ve nadir toprak elementlerini çözme yöntemlerini araştırmıştır, özellikle sülfürik asit üzerinde yoğunlaşmış ve daha sonra titanyumu hidrolize ederek metal Ti ve Sc'un çözünme verimlilikleri sırasıyla %91 ve %93 olarak bulmuştur. Nihai TiO<sub>2</sub> ürünü %92 saflıkta olup, ana kirleticiler karışık demir ve titanyum oksitler olarak yer almaktadır. Ti çökeltme verimliliği yaklaşık %86 olarak elde edilmiştir. Ti geri kazanımı ardından, Sc konsantrasyonunu araştırmak için solvent ekstraksiyonu kullanılmış. Sc, kırmızı çamurdaki 69 ppm'den çökeltilerde 1125 ppm'e kadar konsantre edilmiştir (Habibi vd. 2023).

Liç sonrasında, NTE liç çözeltisinden solvent ekstraksiyonu veya seçimli olarak oksalat olarak çökeltme yoluyla çıkarılabilmektedir. Boksit artığının sülfürik asitle liçinden sonra, liç çözeltisinden Sc'u seçici olarak çıkarmak için çeşitli iyon değiştirici reçineler incelenmiştir (N. Zhang vd., 2016; Zhu vd., 2017). D2EHPA (Di-(2-etilheksil) fosforik asit) solvent ekstraksiyonu kullanarak, Wang vd. (2013), kırmızı çamur liç çözeltisinden Sc geri kazanılmıştır. Ayrıca, D2EHPA ve tributilfosfat (TBP) çözeltisi pH 0,4'te Sc'un liç çözeltisinden ekstraksiyonuna olanak tanımıştır. Daha sonra liç çözeltisi, iki kelatlayıcı ajan içeren bir solvent (bunlar bir organofosforik asit olan Primene JMT, bir karboksilik asit (Versatik 10), bir etilheksil fosfonik asit mono-2-etilheksil esteri ve bir organofosforik asit olan Cya LIX 984N -LIX 860, LIX54-100-β-diketonlar ve Cya ketoksim LIX 84N) ile tekrar ekstrakte edilmiştir. Belirtilen prosedürle 0.05 mol/L D2EHPA ve 0.05 mol/L TBP içeren %100 alifatik çözücü (Shellsol D70) ekstraktanı kullanılarak %99 Sc geri kazanımı sağlanmıştır (Jorjani ve Shahbazi, 2016).

Hidrometalurjik yollarla ilgili diğer son gelişmeler, kırmızı çamurdan değerli metallerin ayrılması için araştırılan ve Sc ekstraksiyonu konusunda umut verici sonuçlar sağlayan iyonik sıvılarla doğrudan liç işlemlerini içermektedir (Onghena vd., 2017; Sun vd., 2011). Karma işlem, boksit artığından metal değerlerinin çıkarılması için pirometalurjik ve hidrometalurjik işlemlerin kombinasyonunun kullanılmasını ifade etmektedir (Loginova vd., 2013).

Zhang vd. (2017),  $Sc^{3+}$ 'ü diğer NTE'den ayırmak için seçici iyon değerştiricileri başarıyla kullanmıştır ve 6 M HCl kullanılarak,  $Sc^{3+}$  miktarı 500 g.L<sup>-1</sup>'e kadar artırılabilmiştir. Geleneksel adsorbanın yanı sıra, fonksiyonel gözenekli hibrit malzemelerin ağır NTE için gelişmiş seçicilik gösterdiğini vurgulamak önemlidir (Hidayah ve Abidin, 2018; Hu vd., 2018).

Ochsenkühn-Petropulu vd. (1995) solvent ekstraksiyonu ve iyon değerşim yöntemlerinin kombinasyonunu keşfetmiş, kırmızı çamur bileşenleri NaKCO<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (1:1) ile f diğerleri deney parametreleri ile iyice karıştırılmıştır. Liç zeltisinin kalan yarısı daha sonra Dowex 50W-X8 reçineleri ile bir sütun çalışmasına tabi tutulmuştur. En az 5 dakika sonra, 2 M NaOH su fazında Sc(OH)<sub>6-3</sub> olarak %93,5 Sc nicel olarak elde edilmiştir. Kırmızı amur ayrıca Sc içermekte ve çok küçük ama önemli düzeyde diğer NTE ve radyoaktif elementler de içermektedir, örneğin yttrium (60-150 g.t-1), uranyum (50-60 g.t-1), toryum (20-30 g.t-1) ve diğer elementler (AKÇIL vd., 2021, Smirnov ve Molchanova, 1997).

Kırmızı amurdan scandium ve uranyumun çıkarılması için bir alternatif yöntem sülfürik asit adsorpsiyonudur (Chen vd., 2022; Smirnov ve Molchanova, 1997). Uranyum (U) ve Sc iyonları, azot ve fosfor içeren amfolit reçineleri AFI-21 ve AFI-22 kullanılarak adsorbe edilmiştir. Sonuç olarak, %50 Sc geri kazanımının yanı sıra, bazı radyoaktif U ve toryum (Th) da kırmızı amurun H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hamurundan ekstrakte edilmiştir. Fulford vd 1991 57'den 71'e kadar olan atom numaralı NTE'ni, aynı zamanda Sc, Y'i kırmızı çamurdan çıkarmak için, aynı anda Fe ve Ti'yi liç çözeltisine çözmeden seçimli olarak geri kazanmak için kükürt dioksit ekleyerek bir liç tekniği tasarlamıştır (Z. Liu ve Li, 2015).

İlk önce seyreltilmiş sülfürik asit çözeltisinin kırmızı çamur lapası üzerinde sindirme için kullanıldığını önerdi. Birkaç kirletici ve nadir toprak elementi içeren nihai sindirme çözeltisi, pH değerleri 1,8 ile 3,2 arasında ayarlanarak geliştirildi. NTE'ler ve daha fazla sodalit tipi bileşikler pH 1.8-2,5 civarına düştüğünde liçlendi. Bazı nadir topraklar ve özellikle az sayıda kirletici içeren liç çözeltisi, ikinci liçi 1,5-2,4 pH seviyelerine ayırarak üç liç aşamasını tamamladı. Alümina, soda ve silika kirleticileri, nadir toprak metalleriyle birlikte tek adımda süreçte (lapa pH 2,0) çözüldü. Doronin vd. (2014), kırmızı çamurun liçi için çeşitli amonyum hidrosülfat konsantrasyonları ile çalışmalar yapmıştır. Ana elementlerin ve nadir toprak elementlerinin, orta konsantrasyonlardaki amonyum hidrosülfat (%8,45) ve yüksek konsantrasyonlardaki amonyum hidrosülfat (%58,7) ile liçi ile çözüldüğünü fark etmişlerdir. %58,7 reaktif konsantrasyonu, S/L oranı 14 iken 60 dakikalık çözünme sonrasında elde edildi ve nadir toprak metallerinin ekstraksiyonu kaynama noktasında %70-95 idi. Ancak bu aynı zamanda NTE'lerle birlikte çözeltide kalsiyum (%7,61) ve demir (%60,25) çözünmesine de neden oldu.

Abhilash vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışma, içeriğinde 110 ppm seryum (Ce) ve 70 ppm lantanyum (La) bulunan bir boksit artığı örneğinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi üzerindeki etkilerini incemiştir ve 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile en yüksek geri kazanım seviyeleri elde edilmiştir. Kırmızı çamurdan H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılarak Ce ve La gibi NTE'nin etkili bir şekilde (%99) geri kazanımı araştırılmıştır (Abhilash vd., 2014). Abdulvaliyev vd. (2015), Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga ve V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gibi kirli metal değerlerini geri kazanmak için kırmızı çamurun Bayer-Hygroarnet işlemi için kullanımını araştırmış ve otoklav liçi için kireç kullanarak yapılan çalışmalar sonucunda vanadyumun amonyum sülfat ve sülfürik asit çözeltisi ile çökeltilerek amonyametavanadat olarak geri kazanıldığını göstermiştir (Abdulvaliyev vd., 2015).

Ayrıca, Chenna Rao ve diğerleri Yunanistan kırmızı çamuru/boksit artığının HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, asetik asit, metansülfonik asit ve sitrik asit gibi farklı asitler kullanarak NTE'nin geri kazanımı için liçi üzerine bir dizi test yürütmüştür.

Kullanılan aynı deneysel koşullar altında, incelenen sistemlerin NTE üzerindeki çözme veya ekstraksiyon kapasiteleri etkili bir şekilde karşılaştırılmıştır.

6 M HCl asit ile maksimum NTE ekstraksiyon verimliliği 25°C sıcaklıkta ve 24 saat reaksiyon süresinde elde edilmiştir (Borra vd., 2015). Daha sonra NTE, farklı pH seviyeleri ve bir organik faz kullanılarak elde edilen liç çözeltisinden solvent ekstraksiyonu yoluyla edilmiştir. Bunlar arasında D2EHPA, 2-Etilheksil fosfonik asit mono-2-etilheksil ester (EHEHPA), fosfonik asit esterleri (Cyanex 272), tiyofosfinik asit esterleri (Cyanex 301) ve yukarıda belirtilen organik fazlarla tributil fosfat (TBP), trioktilfosfat (Quinn vd., 2015) karışımları yer almaktadır. İtiryum (Y) ve ağır NTE dışında, TOPO tipik olarak hafif ve orta NTE'nin ekstraksiyon seviyesini azaltır (Jyothi vd.,2020).

Ancak, yaklaşık %96 Y ve %80 Sc içeren lantanidler, aynı zamanda yaklaşık %60 ağır NTE yani Dy, Yb, Er, %50 orta NTE gibi Nd, Eu, Sm, Gd ve %30 hafif NTE La, Pr, Ce, önceden bir işlem uygulamadan düşük çözünme koşulları altında seyreltilmiş nitrik asit (0.5 M) ile kırmızı çamurdan seçici olarak çıkarılabilmektedir. Bu, birkaç araştırmacı tarafından araştırılmıştır (Borra vd., 2015; OchsenkuhnPetropulu vd., 1995).

### 3. MALZEME VE YÖNTEM

#### 3.1 Malzeme

Kırmızı çamur örneği (1 ton) ETİ Alüminyum A.Ş Seydişehir/Konya (Türkiye)'den alınmıştır. Örnek kurutulmuş ve karakterizasyon testleri için temsili numuneler alınmıştır. Örnekler, kimyasal liç testlerinden önce ön işlemler için kullanılmıştır.



Şekil 3.1. ETİ Alüminyum A.Ş Seydişehir/Konya'dan Kırmızı Çamur örneği

Numune kurutuldu ve karakterizasyon testleri için temsili bir numune alınmıştır. Başka bir örnek, kimyasal liç testlerinden önce ön işlem için kullanıldı. Kritik metallerin (nadir toprak elementleri) yanı sıra diğer metallerin miktarı kimyasal analiz ile belirlendi. Artıkların kimyasal analizi, standard analitik yöntemler uygulanarak kral suyu ( $3\text{HCl} + 1\text{HNO}_3$ ) içinde çözündürülmesi ve ardından atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) ve indüktif olarak çiftlenmiş plazma (Optima 8300 DV, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, ABD) (ICP) analizi ile gerçekleştirildi. Oksit bileşikleri, X-ışını floresansı (Venus 200 dalga-dağıtıcı spektrometresi (PANalytical BV, Hollanda)) ile belirlendi. Ve tane boyutu analizi de Malvern Mastersizer 2000 ekipmanı ile gerçekleştirilmiştir.

### Çizelge 3.1. Tane boyutu analiz raporu

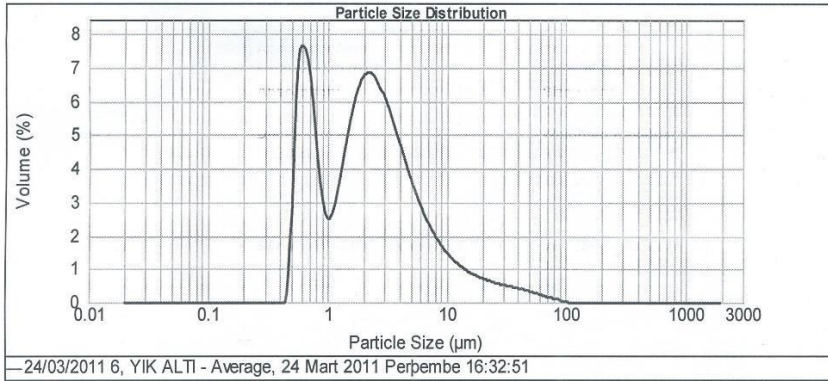


#### Result Analysis Report

<b>Sample Name:</b> 24/03/2011 6, YIK ALTI - Average	<b>SOP Name:</b> HYDRAT1	<b>Measured:</b> 24 Mart 2011 Perpembe 16:32:51
<b>Sample Source &amp; type:</b> alumyna fabrikasy = Safeway	<b>Measured by:</b> Administrator	<b>Analysed:</b> 24 Mart 2011 Perpembe 16:32:52
<b>Sample bulk lot ref:</b> 21 Oct PT	<b>Result Source:</b> Averaged	

<b>Particle Name:</b> hidrat	<b>Accessory Name:</b> Hydro 2000S (A)	<b>Analysis model:</b> General purpose (spherical)	<b>Sensitivity:</b> Enhanced
<b>Particle RI:</b> 1.570	<b>Absorption:</b> 0.1	<b>Size range:</b> 0.020 to 2000.000 um	<b>Obscuration:</b> 19.10 %
<b>Dispersant Name:</b> Water	<b>Dispersant RI:</b> 1.330	<b>Weighted Residual:</b> 9.518 %	<b>Result Emulation:</b> Off
<b>Concentration:</b> 0.0048 %Vol	<b>Span :</b> 3.750	<b>Uniformity:</b> 1.52	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 1.67 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 1.494 um	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 4.400 um	

d(0.1): 0.621 um      d(0.5): 2.157 um      d(0.9): 8.710 um



Size (µm)	Volume In %
0.010	25.63
1.000	21.00
2.000	33.89
5.000	10.95
10.000	

Size (µm)	Volume In %
10.000	4.70
20.000	2.75
44.000	0.90
74.000	0.17
149.000	

Size (µm)	Volume In %
149.000	0.00
2500.000	

Çizelge 3.2 XRF analiz sonuçları

<b>Analiz 1</b>		
<b>Bileşik</b>	<b>(%) İçerik</b>	
	<b>Yıkanmış</b>	<b>Yıkanmamış</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	18,518	19,683
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	32,732	34,672
<b>SiO<sub>2</sub></b>	15,859	17,331
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	9,622	10,956
<b>TiO<sub>2</sub></b>	8,244	8,962
<b>CaO</b>	4,638	4,719
<b>Diğerleri</b>	<b>10%</b>	<b>4%</b>

Çizelge 3.3 Element analizi sonuçları Elementel analiz sonuçları (ICP)

<b>Analiz 2</b>		
<b>Nadir toprak elementleri</b>	<b>İçerik (ppm)</b>	
	<b>Yıkanmış</b>	<b>Yıkanmamış</b>
<b>Ce</b>	671,614	505,604
<b>Y</b>	365,82	306,96
<b>Sc</b>	62,865	38,96
<b>Sm</b>	11,36	7,145
<b>La</b>	500,528	408,046
<b>Nd</b>	484,465	394,425
<b>Pr</b>	43,725	50,892
<b>Eu</b>	4,024	3,577
<b>Gd</b>	79,314	73,496
<b>Dy</b>	23,71	19,122
<b>Ho</b>	1,208	1,57
<b>Er</b>	14,7527	14,7027
<b>Tm</b>	2,031	2,159
<b>Yb</b>	9,404	8,4
<b>Lu</b>	1,462	1,376

### 3.2 Yöntem

Parçacık boyutu analizi de Malvern Mastersizer 2000 ekipmanı ile gerçekleştirilmiştir ve kırmızı çamur, yaklaşık olarak %90'ının 10 mikrometre altında olacak şekilde oldukça ince taneli bir yapıya sahiptir. Tesis tarafından elde edilen malzeme pres filtre ürünü olduğundan yüksek nem içeriği (%30) barındırmaktadır. Bu numunelerin kurutulması ve topaklı kısımların öğütülmesi gibi süreçler uygulanmıştır. Ayrıca, ıslak öğütülmüş olan değirmen beslemesi ve oto kavurma beslemesi gibi diğer ürünlerin de kurutulması gerekmektedir. Yüksek alkali içerik sebebiyle numune, reaktörde iki defa ikişer saatlik yıkama işlemine tabi tutulmuş ve 105 °C'de fırında sekiz saat süreyle kurutulmuştur; bu işlemler sonucunda pH ilk yıkamada 12.5'ten 11.31'e, ikinci yıkamada ise 10.66'ya düşmüştür.



Şekil 3.2. Yıkanmış ve yıkanmamış numuneler

Bu direkt ve ön işlem metotları, öncül fiziksel tedaviler yoluyla arzu edilmeyen impüritelerin uzaklaştırılması için karşılaştırmalı olarak test edilmiştir.

### 3.2.1 Kimyasal Liç

Bu tezde incelenen çözücü sistemleri, hidrometalurjik uygulamalarda endüstriyel olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu testlerde sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit ( $HNO_3$ ) ortamlarının etkisi araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar öncelikle, kritik metaller olan nadir toprak elementlerinin kırmızı çamurdan kazanımına odaklanmıştır, ancak bu liç ortamlarındaki diğer metallerin davranışları da izlenmiştir. Liç testleri ilk olarak 250 ml'lik balonlarda, 100 ml çalışma hacminde gerçekleştirilmiştir; liç süresi (kinetik testler), asit konsantrasyonu (1,5 ila 6 M), sıcaklık 25-90 °C, karıştırma hızı 200 dev/dk'dan 500 dev/dk'ya, katı/sıvı yoğunluğu %2'den %15'e kadar olan parametreler incelenmiştir.



Şekil 3.3. karıştırıcı ile kimyasal liç testleri

Optimum liç süresini belirlemek için kinetik testler uygulanmıştır. Bu kinetik testlerde, sabit parametrelerde (çözücü konsantrasyonları, katı/sıvı oranı, sıcaklık gibi) testler gerçekleştirilmiş ve bu testler sırasında belirli aralıklarla örnekler analiz için alınmıştır. Balon testlerinden optimize edilen parametreler, 1L ve 10L (yarı pilot) ceketli karıştırmalı cam reaktörlerde, sırasıyla 100 ml ve 1L çalışma hacminde, 10L ml için ölçeklendirme çalışmalarında kullanılmıştır.

Deney sırasında ve sonunda alınan numuneler, filtrasyon yoluyla katı-sıvı ayırma işlemine tabi tutulmuş ve sıvı kısmın (liç çözeltisi) metal içeriği ICP yöntemleri ile belirlenmiştir.

### 3.2.1.1 Demir Çöktürme Testleri

Liç reaktifleri asidik olduğundan demir ve diğer istenmeyen metalleri çözme yeteneğine sahiptir, bu nedenle NTE çıkarımından önce demirin uzaklaştırılması gereklidir. Testler, laboratuvar ölçeğinde farklı pH'larda(1, 3, 5, 7, 9) 25 °C, 50 °C, 70 °C, 90 °C sıcaklık değerlerinde ısıtıcı tabla üzerinde 2 saat boyunca 250 ml'lik balonlarda 50 ml çalışma hacminde gerçekleştirildi. İki saat sonunda, katı ve sıvı ayrımı için filtrasyona tabi tutuldu. Filtrasyondan sonra artık, 105 °C'de 8 saat boyunca fırında kurutuldu. Ayrıca, sıvı çözeltinin içeriği ICP analizi ile belirlendi.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1 Ön işlem ve Kırmızı Çamurdaki NTE içeriği

Daha önce de belirtildiği gibi, numunenin yüksek alkalitesi nedeniyle pH'ı düşürmek için numune yıkanmıştır. Yıkamanın numune üzerinde daha az etkiye sahip olduğu Borra vd. (2015) tarafından benzer numune için rapor edilmiştir. NTE'nin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2'de gösterilmektedir.

Çizelge 4.1 Yıkanmış Kırmızı Çamurun kimyasal analizi

<b>Ce</b>	671,614
<b>Y</b>	365,82
<b>Sc</b>	62,865
<b>Sm</b>	11,36
<b>La</b>	500,528
<b>Nd</b>	484,465
<b>Pr</b>	43,725
<b>Eu</b>	4,024
<b>Gd</b>	79,314
<b>Dy</b>	23,71
<b>Ho</b>	1,208
<b>Er</b>	175,27
<b>Tm</b>	2,031
<b>Yb</b>	9,404
<b>Lu</b>	1,462

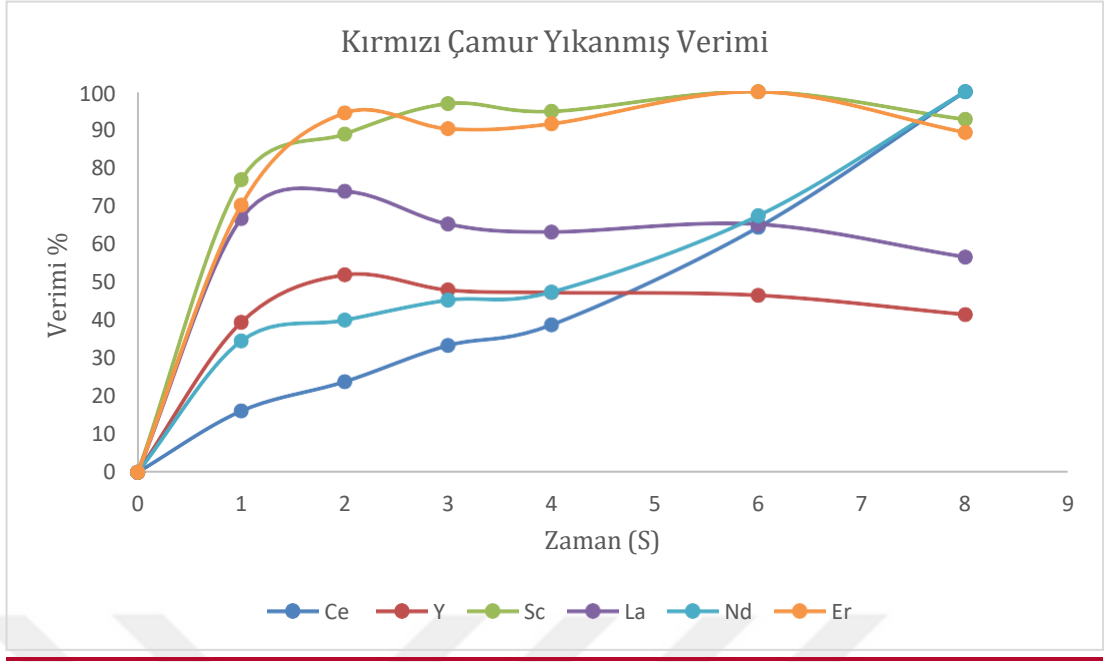
Çizelge 4.2 Yıkanmamış Kırmızı Çamurunkimyasal analizi

<b>Ce</b>	505,604
<b>Y</b>	306,96
<b>Sc</b>	38,96
<b>Sm</b>	7,145
<b>La</b>	408,046
<b>Nd</b>	394,425
<b>Pr</b>	50,892
<b>Eu</b>	3,577
<b>Gd</b>	73,496
<b>Dy</b>	19,122
<b>Ho</b>	1,57
<b>Er</b>	170,27
<b>Tm</b>	2,159
<b>Yb</b>	8,4
<b>Lu</b>	1,376

Kimyasala göre pH üzerinde önemli bir etkisi olmayabilir, ancak NTE miktarı artmıştır. Buna ek olarak, Yıkanmış olan seçildi ve kimyasal liç için bunların arasından Ce, Y, Sc, La, Nd seçildi.

### 4.2 Sürenin Liç İşlemine Etkisi

Liç süresi hidrometalurji testlerinde önemli parametrelerden biridir. Kinetik test, zamanın NTE liç verimi üzerindeki etkisini değerlendirmek ve optimum zamanı seçmek için yapılmıştır. Kinetik testin sonucu Şekil 4.1'de sunulmuştur.



Şekil 4.1 Kinetik Test

Şekil 4.1'den her bir nadir toprak elementinin geri kazanımının zamandan etkilendiği görülebilir. Seryum (Ce) ve Neodimyum (Nd) başlangıç noktasından sürecin sonuna kadar artmaktadır.

Bu iki element, Ce ve Nd için sırasıyla %73,8 ve %40 ile en yüksek geri kazanımı göstermektedir 51.8 İtiryum (Y), ilk saat içinde geri kazanımda hızlı bir artış yaşamakta, kısa bir süre stabilize olmakta ve ardından dördüncü saatten sonra düşüş eğilimi göstermektedir.

Y'nin maksimum geri kazanımı %88,8 olmuştur. Skandiyum (Sc), bir artış izler ve 3 saatte en yüksek geri kazanıma ulaşır, ardından bir düşüş gösterir ve optimum geri kazanım %73,7'dir. Lantan (La), iki saat geçmeden diğer elementlerden daha önce en yüksek geri kazanımına ulaşır ve ardından sürekli olarak azalır. Buna dayanarak daha ileri deneyler için 2 saat seçilmiştir.

### 4.3 Farklı asitlerle optimizasyon testleri

#### 4.3.1 Hidroklorik asit (HCl)

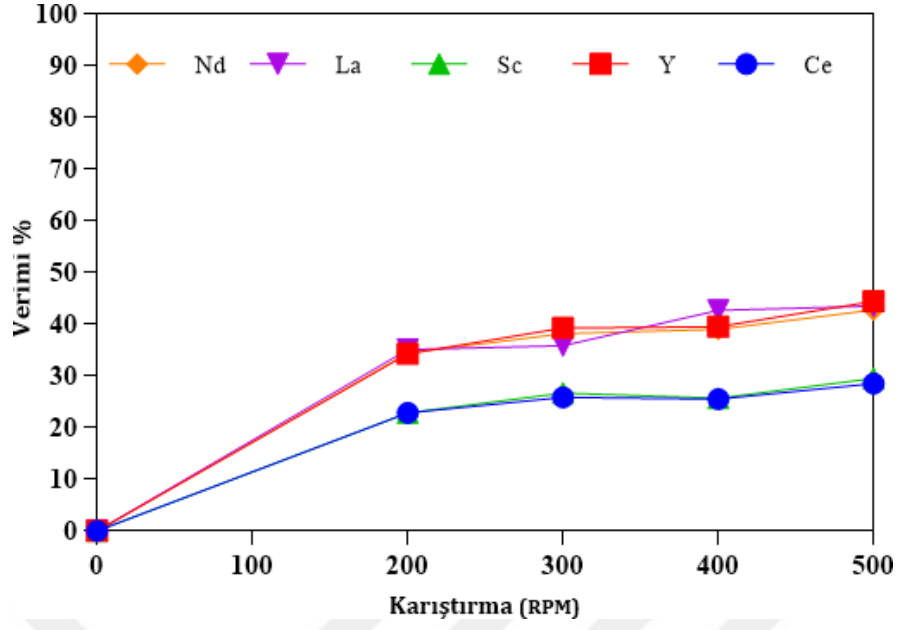
Bu testlerde farklı parametreler incelenmiştir. Liç koşulları ve sonuçları Çizelge 4.3'de sunulmuştur.

Çizelge 4.3 Kırmızı Çamur numunesinin HCl liçi ve Nadir toprak elementleri geri kazanımında kullanılan parametreler

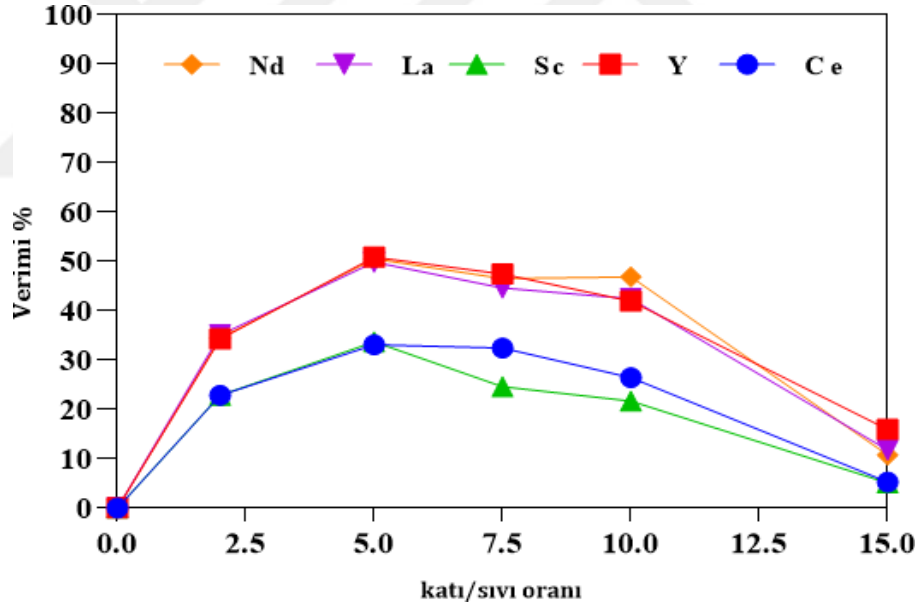
Testler	Süre (Saat)	HCL (M)	dev/dk	K/S (gr)	°C	NTE Geri Kazanımı (%)				
						Ce	Y	Sc	La	Nd
Karıştırma	2	3	200	2	25	22,9	34,3	22,8	35,1	34,5
	2	3	300	2	25	25,9	39,3	26,7	35,9	38,2
	2	3	400	2	25	25,5	39,5	25,7	42,7	39,0
	2	3	500	2	25	28,5	44,5	29,6	43,5	42,8
katı/sıvı oranı	2	3	200	5	25	33,2	50,9	33,7	49,9	50,5
	2	3	200	7,5	25	32,5	47,5	24,6	44,6	46,5
	2	3	200	10	25	26,5	41,9	21,7	42,5	46,9
	2	3	200	15	25	5,3	16,0	5,2	11,8	10,8
Asit konsantrasyonu	2	1,5	200	2	25	30,27	34,36	18,57	38,07	42,70
	2	4,5	200	2	25	22,02	32,49	24,08	36,09	29,58
	2	6	200	2	25	21,19	30,64	16,38	37,07	23,06
Sıcaklık	2	3	200	2	50	78,7	98,0	74,4	64,1	49,1
	2	3	200	2	70	85,7	99,8	94,9	64,3	49,2
	2	3	200	2	90	92,7	100,0	99,2	74,1	56,7

Kazanım, yüklü liç çözeltisindeki (PLS) NTE miktarı (ppm) dikkate alınarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.2 karıştırmanın 0'dan 500 dev/dk'ye çıkarılmasının nadir toprak elementleri geri kazanımında artışa neden olduğunu göstermektedir. Veriler karıştırmaya (dev/dk) göre değerlendirildikten sonra. En yüksek geri kazanımın 500 dev/dk'de (Ce %28, Y %44,5, Sc %29,6, La %43,5 Nd %42,8) elde edildiği görülmektedir.

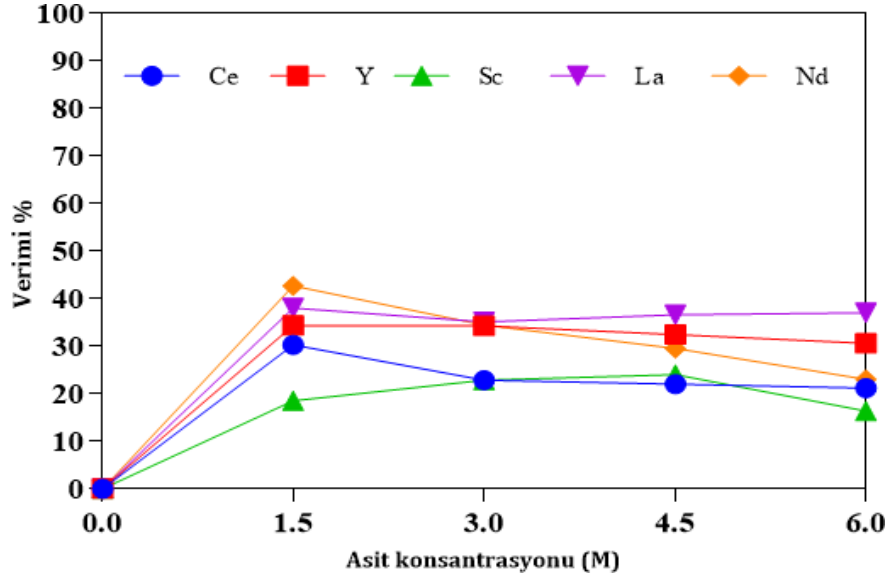


Şekil 4.2 Karıştırma hızının (dev/dk) Nadir Toprak Elementlerinin Geri Kazanımı Üzerindeki Etkisi



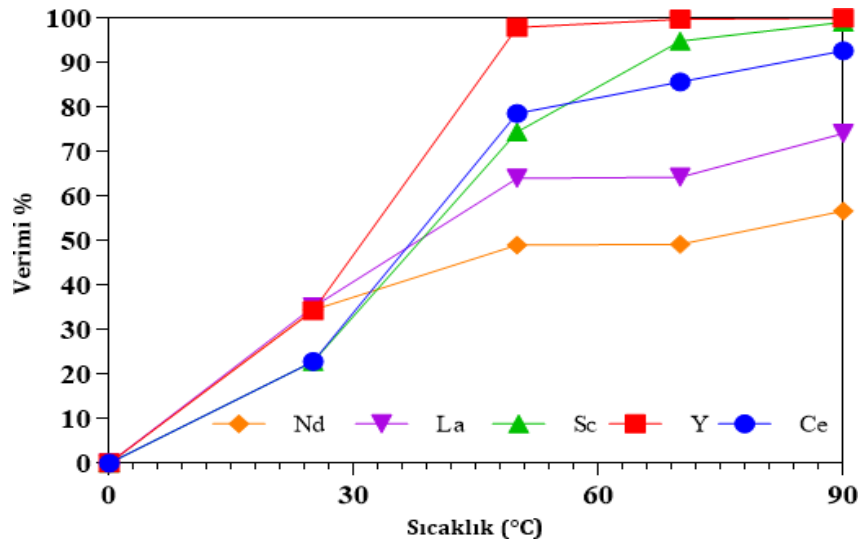
Şekil. 4.3 Katı/ Sıvı oranının Nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerindeki etkisi

Şekil (4.3) katı/sıvı oranının artmasıyla Nadir Toprak Elementlerinin geri kazanım veriminin azaldığını göstermektedir. Ayrıca, maksimum verim %5'te elde edilmiştir (Ce %33,2, Y %50,9, Sc %33,7, La %49,9, Nd %50,5).



Şekil 4.4 Asit konsantrasyonunun (M) Nadir toprak elementleri üzerindeki etkisi

Şekil 4.4'e göre 1,5 M asit konsantrasyonu, diğer metallerin geri kazanımını önemli ölçüde tehlikeye atmadan Nd geri kazanımının en üst düzeye çıkarıldığı bir uzlaşma noktasıdır. Bu konsantrasyonun ötesinde, geri kazanım oranlarında önemli bir iyileşme olmadığı görülmektedir, bu da daha yüksek asit konsantrasyonlarının bu NTE'ler için Geri Kazanım sürecini geliştirmede göstermektedir.



Şekil 4.5 Sıcaklığın Nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerindeki etkisi

Şekil 4.5 geri kazanım verimliliğinin sıcaklık artışıyla birlikte arttığını göstermektedir. Öte yandan, grafik tüm elementler için geri kazanım yüzdelerinin

90°C'de maksimuma ulaştığını göstermektedir (Ce %90, Y %100, Sc %99,2, La %74,1 Nd %56,7). Dolayısıyla, geri kazanım işlemi için en uygun sıcaklık 90°C olarak görünmektedir, çünkü bu sıcaklık çoğu metalin ya en yüksek geri kazanım yüzdesine ulaştığı ya da artık sıcaklıkla artmayan bir geri kazanım oranına sahip olduğu noktadır.

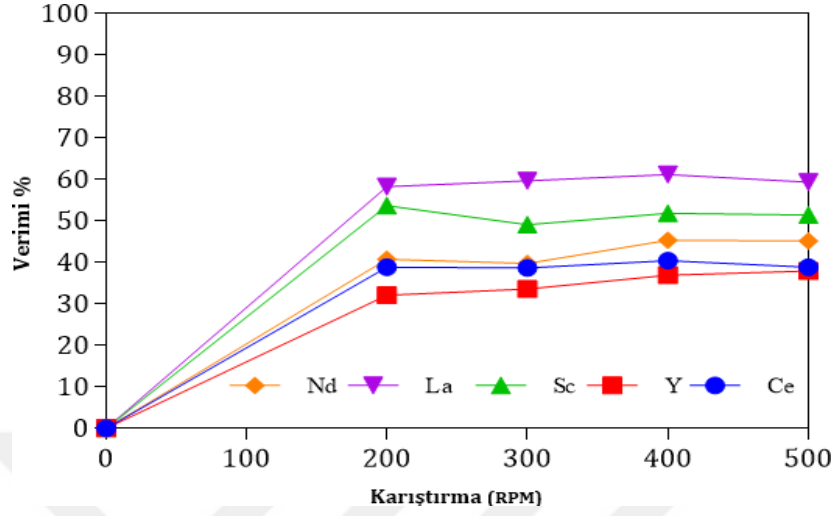
#### 4.3.2 Nitrik asit (HNO<sub>3</sub>)

HCl'den sonra liç testleri için HNO<sub>3</sub> kullanılmıştır. HNO<sub>3</sub> liçi, çalışma hacmi 100 ml olan 250 ml'lik erlende gerçekleştirilmiştir. Testte kullanılan parametre Çizelge 4.4'de gösterilmiştir.

Çizelge4.4 Kırmızı Çamur numunesinin HNO<sub>3</sub> liçinde kullanılan parametreler ve Nadir toprak elementleri kazanımı

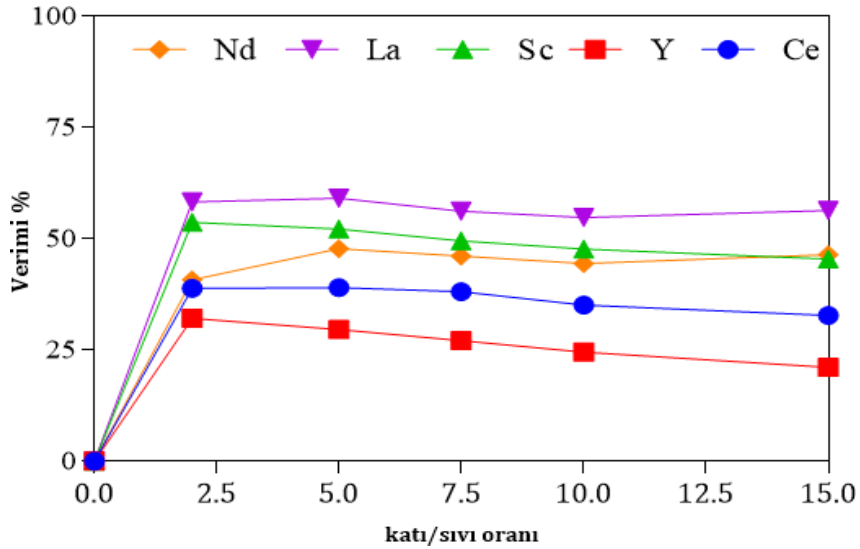
Testler	Süre (Saat)	HNO <sub>3</sub> (M)	dev/dk	K/S (gr)	°C	NTE Geri Kazanımı (%)				
						Ce	Y	Sc	La	Nd
Karıştırma	2	3	200	2	25	38,9	32,1	53,7	58,3	40,8
	2	3	300	2	25	38,7	33,6	49,2	59,7	39,8
	2	3	400	2	25	40,5	37,0	51,9	61,2	45,4
	2	3	500	2	25	38,9	37,9	51,5	59,3	45,2
katı/sıvı oranı	2	3	200	5	25	29,3	40,2	78,8	59,2	47,8
	2	3	200	7,5	25	28,7	39,1	74,9	56,2	46,1
	2	3	200	10	25	26,4	37,8	72,1	54,8	44,4
	2	3	200	15	25	24,6	32,9	68,7	53,4	46,5
Asit konsantrasyonu	2	1,5	200	2	25	18,8	32,5	41,5	27,9	22,0
	2	4,5	200	2	25	38,9	32,1	53,7	58,3	40,8
	2	6	200	2	25	40,3	49,8	74,1	68,9	64,3
Sıcaklık	2	3	200	2	50	48,4	61,0	79,9	76,7	74,5
	2	3	200	2	70	60,3	64,9	95,4	94,2	86,6
	2	3	200	2	90	72,3	68,8	87,7	91,8	98,7

HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu, karıştırma, katı/sıvı oranı ve sıcaklığın etkisini belirlemek için yapılan liç testlerinden nadir toprak elementleri geri kazanım verimleri elde edilmiştir.



Şekil 4.6 Karıştırmanın (dev/dk) Nadir toprak elementleri üzerindeki etkisi

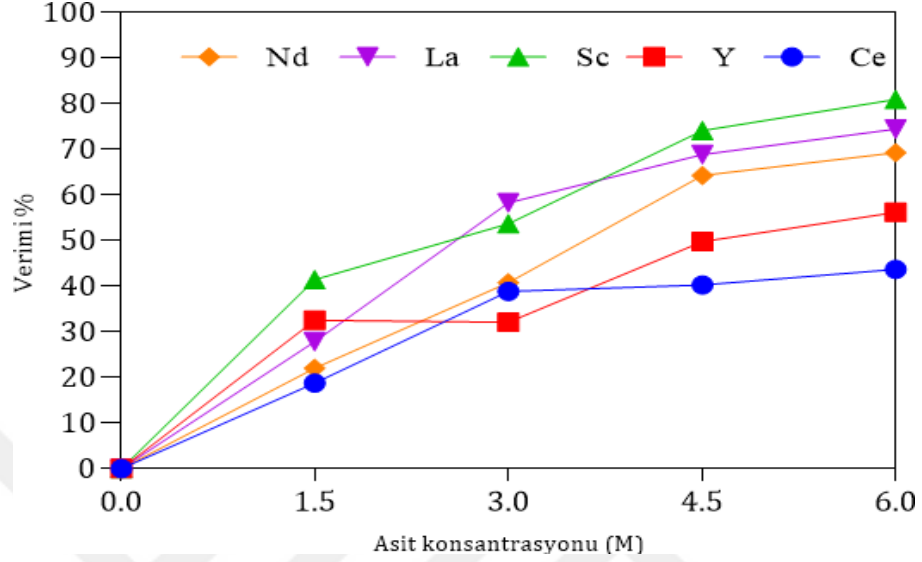
Şekil 4.6 karıştırmanın artmasıyla geri kazanım veriminin 400 dev/dk 'ya kadar arttığını, 400 dev/dk'dan sonra ise geri kazanımda önemli bir artış olmadığını göstermektedir. En yüksek geri kazanım nadir toprak elementleri için elde edilmiştir (Ce %40,5, Y %37,0, Sc %51,9, La %61,2 Nd %45,4).



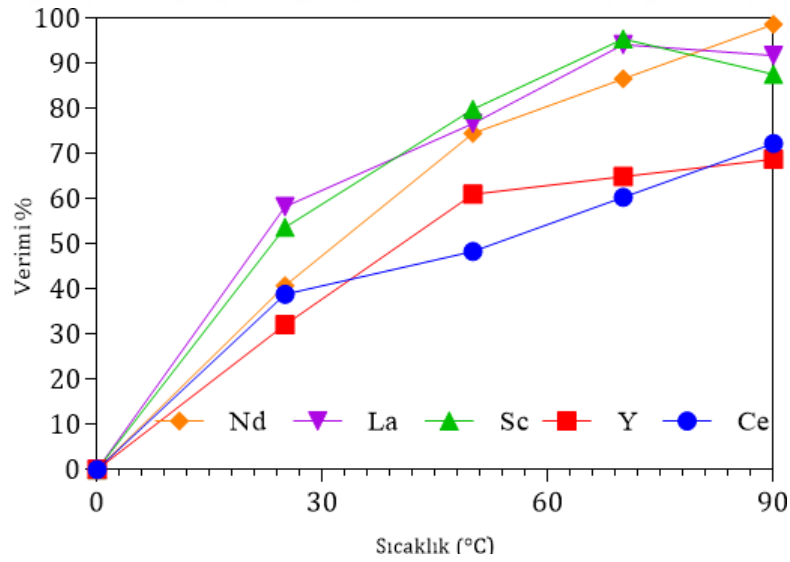
Şekil 4.7 Katı/sıvı oranının nadir toprak elementleri üzerindeki etkisi

Şekil 4.7 katı/sıvı oranı yaklaşık %5'e yükseldikçe tüm metaller için geri kazanım oranlarının arttığını göstermektedir ki bu da çoğu element için maksimum geri kazanım için en uygun nokta gibi görünmektedir (Ce %29,3, Y %40,2, Sc %78,8,

La %59,2 Nd %47,8). Bu oranın ötesinde, La, Sc, Y ve Ce için geri kazanım seviyeleri düşer veya hafifçe azalır, bu da sıvıya göre daha yüksek bir katı konsantrasyonunun daha fazla geri kazanımı kolaylaştırmadığını ve hatta önleyebileceğini gösterir.



Şekil 4.8 Asit konsantrasyonunun Nadir Toprak Elementleri üzerindeki etkisi  
 Şekil 4.8 HNO<sub>3</sub> asit konsantrasyonlarının nadir toprak elementleri üzerinde en yüksek geri kazanımın (Ce %40,3, Y %49,8, Sc %74,1, La %68,9 Nd %64,3) 6 M.



Şekil 4.9 °C Sıcaklığın Nadir Toprak Elementleri Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.9 çoğu metalin 90 °C'de en yüksek değeri gösterdiği grafikte gösterilmiştir. Bu sıcaklığın üzerinde ısıtma faydalı olmayabilir ve potansiyel olarak enerji maliyetlerinin artmasına yol açabilir. Bu nedenle, bu metallerin maksimum geri

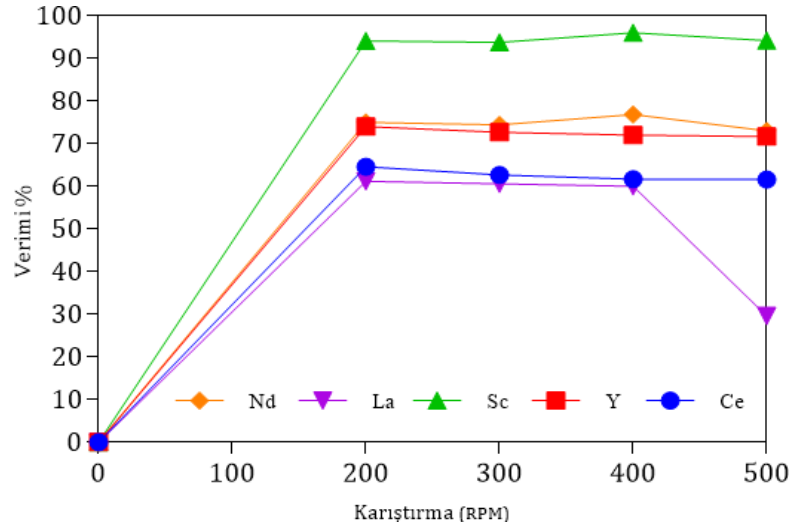
kazanımı için verimli sıcaklık olarak 90°C önerilmektedir (Ce %72,3, Y %68,8, Sc %87,7, La %91,8 Nd %98,7), yağlanması için kompresörün ayarlanan frekans değerine kısa bir zaman diliminde çıkması gerekmektedir.

#### 4.3.3 Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kullanılarak yapılan liç testleri, 100 ml çalışma hacmine sahip 250 ml'lik bir şişede kırmızı çamur numunesi üzerinde gerçekleştirilmiştir. Asit konsantrasyonu, karıştırma, katı/sıvı oranı ve sıcaklığın etkisini değerlendirmek için nadir toprak elementlerinin geri kazanım verimleri ölçülmüş ve optimum koşullar aşağıdaki çizelge 4.5'de detaylandırılmıştır.

Çizelge 4.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> asit liçi ve nadir toprak elementleri geri kazanımında kullanılan parametreler

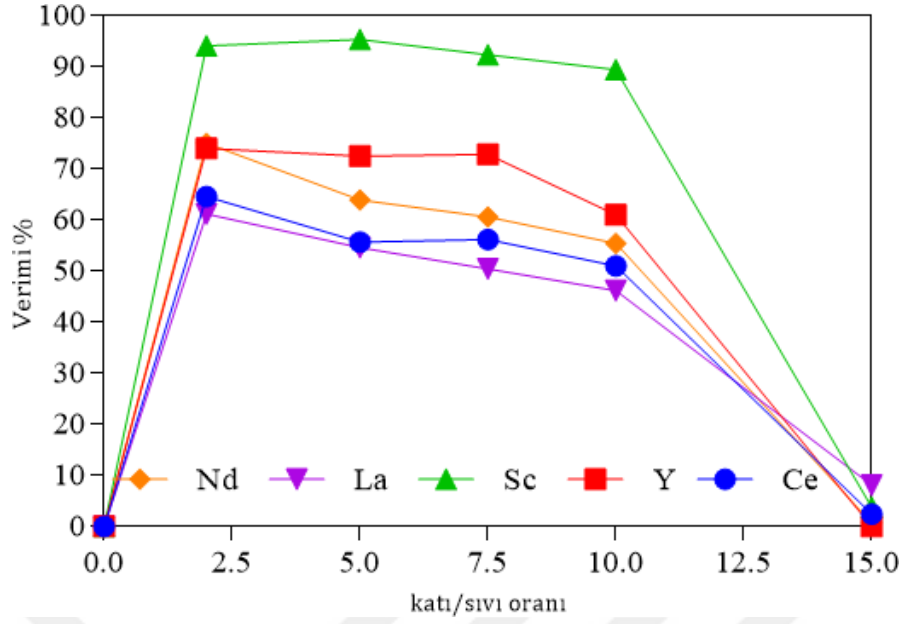
Testler	Süre (Saat)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	dev/dk	K/S (gr)	°C	NTE Geri Kazanımı (%)				
						Ce	Y	Sc	La	Nd
Karıştırma	2	3	200	2	25	64,6	74,1	94,1	61,2	75,1
	2	3	300	2	25	62,7	72,7	93,8	60,6	74,5
	2	3	400	2	25	61,7	72,1	96,0	60,1	76,9
	2	3	500	2	25	61,6	71,7	94,2	29,6	73,0
katı/sıvı oranı	2	3	200	2	25	64,64	74,08	94,11	61,22	75,05
	2	3	200	5	25	55,69	72,50	95,37	54,65	63,95
	2	3	200	7,5	25	56,24	69,89	90,41	50,47	60,61
	2	3	200	10	25	51,04	61,05	87,45	46,18	55,46
	2	3	200	15	25	2,42	0,02	3,81	8,15	0,73
Asit konsantrasyonu	2	1,5	200	2	25	45,1	62,1	71,3	38,1	33,7
	2	4,5	200	2	25	64,6	74,1	94,1	61,2	75,1
	2	6	200	2	25	51,3	76,0	67,3	67,9	58,5
Sıcaklık	2	3	200	2	50	80,76	72,39	97,05	83,11	82,56
	2	3	200	2	70	96,89	72,71	98,53	88,71	90,07
	2	3	200	2	90	100,00	73,04	100,00	91,12	97,63



Şekil 4.10 Karıştırmanın nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerindeki etkisi

Şekil 4.10 nadir toprak elementleri için geri kazanım yüzdelerinin karıştırma hızıyla birlikte arttığını ve belirli bir noktadan sonra azaldığını göstermektedir. Çoğu element için en uygun karıştırma hızınının 200 dev/dk civarında olduğu görülmektedir, çünkü bu hız Nd, La, Sc ve Y için geri kazanım oranlarının en yüksek olduğu veya zirveye yakın olduğu noktadır.

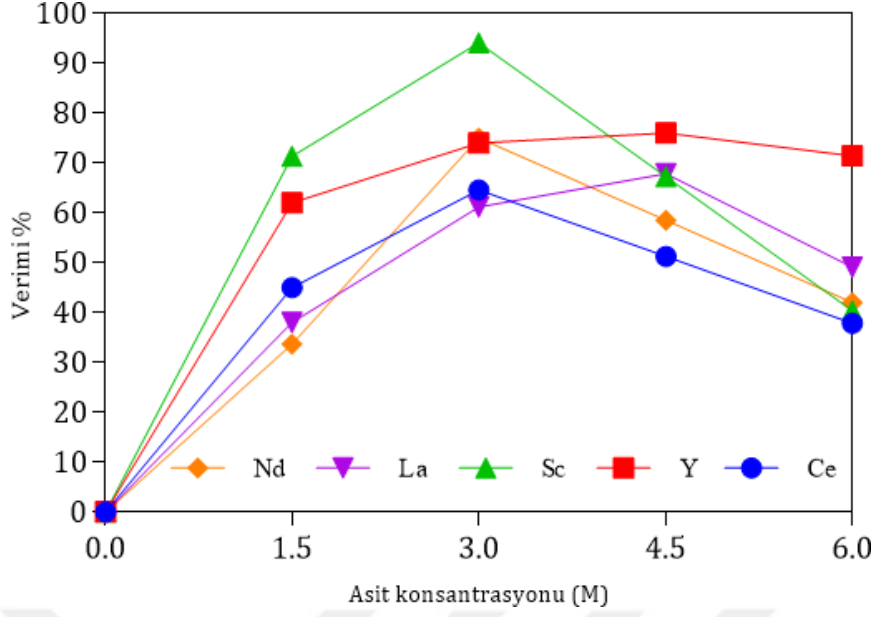
Bu nedenle, karıştırma hızını 200 dev/dk'de tutmak, enerji verimliliği ve ekipman aşınmasını da göz önünde bulundurarak Nd, La, Sc ve Y'nin (Ce %64,6, Y %74,1, Sc %94,1, La %61,2 Nd %75,1) liç geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak için muhtemelen en verimli yöntem olacaktır.



Şekil 4.11 Katı/sıvı oranının nadir toprak elementlerinin geri kazanımı üzerindeki etkisi

Şekil 4.11, nadir toprak elementlerinin geri kazanımı için en uygun katı/sıvı oranının %2 olduğunu göstermektedir. Bu oranda, Nd, La, Ce ve Y elementleri maksimum liç verimliliği göstermektedir. Bu oranın ötesinde, geri kazanım oranları genellikle düşmeye başlar, bu da sıvıya göre daha yüksek katı içeriğinin liç işlemini engelleyebileceğini düşündürür.

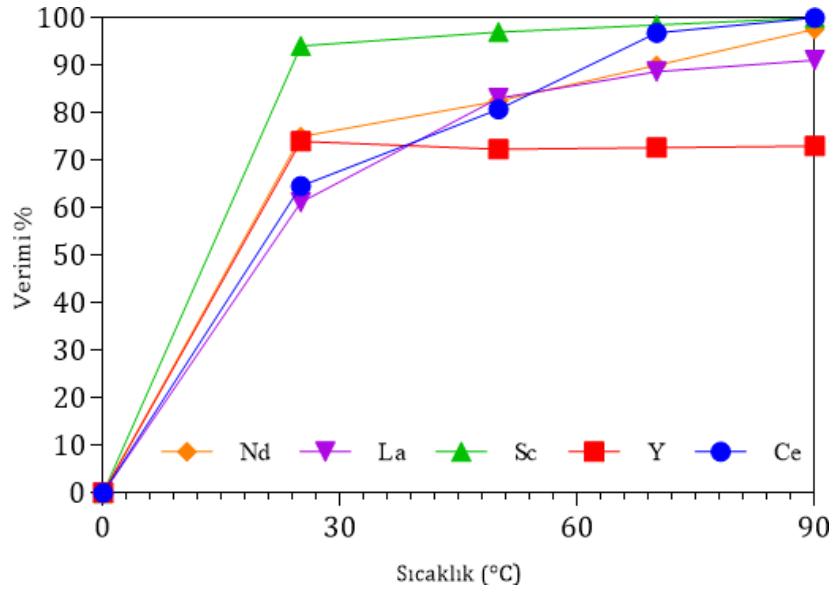
Sc için, geri kazanım oranı düşmeden önce %5'te zirve yapar, bu da optimum oranının diğer elementlere kıyasla daha yüksek olduğunu gösterir. Dolayısıyla, %2'lik bir katı/sıvı oranı Nd, La, Ce ve Y'nin toplu geri kazanımı için en etkili dengeyi sağlarken (Ce %64,6, Y %74,08, Sc %94,11, La %61,2 Nd %75,05), Sc en iyi sonuçlar için daha yüksek bir oran gerektirir.



Şekil 4.12 Asit konsantrasyonunun Nadir Toprak Elementleri üzerindeki etkisi

Şekil 4.12'te görüldüğü üzere, nadir toprak elementlerinin geri kazanımı için en uygun asit konsantrasyonunun 3.0 M (Molarite) civarında olduğunu göstermektedir. Bu konsantrasyonda, tüm Nd, La, Sc, Y ve Ce elementleri için geri kazanım oranları zirveye ulaşmaktadır (Ce %64,6, Y %74,1, Sc %94,1, La %61,2 Nd %75,1).

Asit konsantrasyonunun 3,0 M'ın üzerine çıkarılması geri kazanımı önemli ölçüde artırmamakta ve bazı durumlarda Nd ve Ce'de görüldüğü gibi azaltmaktadır. Bu nedenle, verimlilik ve gereksiz asit kullanımını en aza indirmek için, bu metallerin liç işlemi için asit konsantrasyonunun 3,0 M'da tutulması tavsiye edilir.



Şekil 4.13 °C Sıcaklığın Nadir Toprak Elementleri Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.13'teki, nadir toprak elementlerinin geri kazanımının sıcaklıkla birlikte arttığını göstermektedir. Geri kazanım işlemi için en uygun sıcaklık Ce, Y, Sc, La ve Nd'nin 90°C'de maksimum geri kazanım oranlarına ulaştığı sıcaklıktır. Bu sıcaklığın ötesinde, geri kazanım yüzdelerinde minimum veya hiç kazanç yoktur, bu da ilgili enerji maliyetleri nedeniyle daha fazla sıcaklık artışının ekonomik olarak haklı gösterilemeyebileceğini düşündürmektedir.

Dolayısıyla, liç sıcaklığının 90°C'de tutulması muhtemelen bu elementler için en verimli geri kazanım (Ce % 100, Y % 73,04, Sc % 100, La % 91,12 Nd % 97,63) sonuçlarını verecektir.

#### 4.4 1 L ve 10 L Reaktör Liçi

Önceki liç işleminden elde edilen sonuçlara dayanarak, 1lt liç işlemi Rettberg, Gottingen, Almanya'nın 1L ve 10L çift katmanlı ceketli cam reaktörlerinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.14). Tezgah ölçeği durumunda (1Lt deneyleri), liç testleri için üç asit kullanılmıştır.

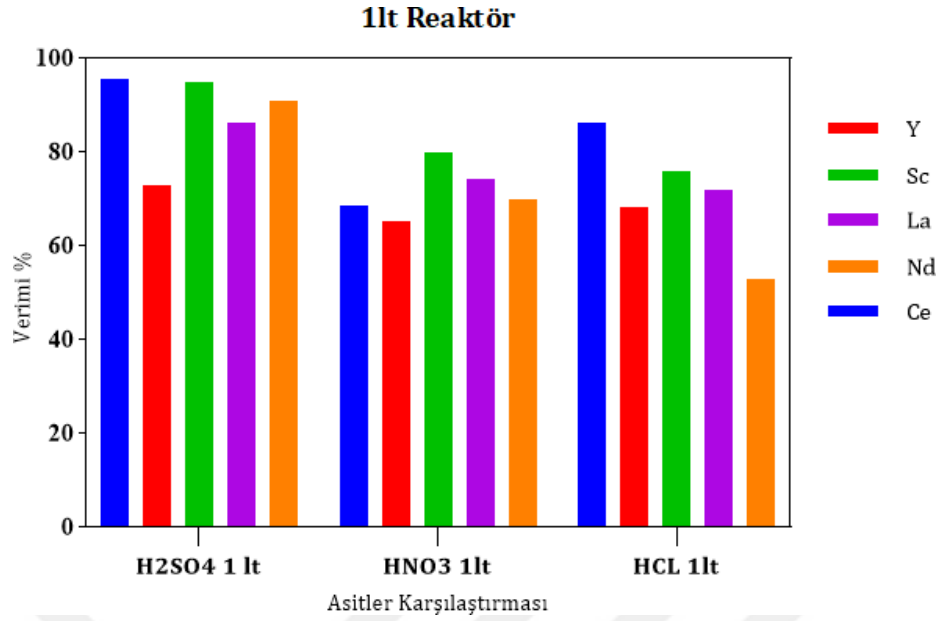


Şekil 4.14 1lt ve 10 lt Reaktör Liçi

Bu testler, üç asidin ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) nadir toprak elementleri üzerindeki etkisini tezgah ölçeğinde araştırmak için gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu testler yarı pilot test için optimum parametrenin belirlenmesine yardımcı olmuştur. Çizelge 4.6'de gösterilmiştir

Çizelge 4.6 1Lt reaktör liçi

Testler	Süre (Saat)	(M)	dev/dk	K/S (%)	°C	NTE Geri Kazanımı (%)				
						Ce	Y	Sc	La	Nd
$\text{H}_2\text{SO}_4$	2	3	200	2	90	95,65	72,82	94,81	86,20	90,96
$\text{HNO}_3$	2	6	500	5	90	86,16	68,04	75,79	71,97	52,77
$\text{HCl}$	2	1,5	400	2	90	68,41	65,19	79,84	74,07	69,83



Şekil 4.15 Üç Asidin Nadir Toprak Elementleri Üzerindeki Etkisi

Şekil 4.15'ye göre, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1lt reaktörde maksimum nadir toprak elementleri geri kazanımı için en uygun seçimdir. (Seryum, Skandiyum ve Neodimyum) için en yüksek geri kazanımı sağlar ve itriyum ve lantan için nispeten yüksek geri kazanım sunar. Çoğu kategoride HNO<sub>3</sub> ve HCL'yi geçmektedir. Dolayısıyla, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nadir toprak elementlerinin geri kazanımı için en iyi dengelenmiş ve verimli asittir.

Yarı pilot (10 L) deney, tezgah ölçeğindeki %2 pülöp yoğunluğu, 90 °C, 2 saat, 200 dev/dk ve 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> optimum parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu deneyde çalışma hacmi 10 L idi. Su ısıtması için Lab Companion CW-10G mark ısıtmalı/soğutmalı su sirkülator sistemi ve liç sisteminin çalkalanması için IKA Eurostar 60 Dijital Laboratuvar Karıştırıcısı kullanılmıştır.

Yarı pilot ölçekli liç işleminin sonunda pülpler filtrelenmiş, çözelti analiz edilmiş ve kalıntı yıkanıp kurutularak karakterizasyona tabi tutulmuştur. Analiz sonrasında Ce %91,3, Y %72,6, Sc %92,4, La %81,3 Nd %87,6 oranında geri kazanılmıştır.

Ayrıca, 1 lt ve 10 lt'lik kalıntı element analizine tabi tutulmuştur. Bu prosedürü takiben, Çizelge 4.7 'te gösterildiği gibi sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.7 1lt ve 10lt kalıntının element analizi

NTE	1 L	10 L
Ce, %	0,00805	0,007
Dy, %	0,00119	0,00201
Eu, %	0,00027	0,00039
Gd, %	0,00987	0,01681
Ho, %	0,000	0,000
La, %	0,00667	0,00824
Lu, %	0,00003	0,00003
Nd, %	0,00785	0,01251
Pr, %	0,000	0,000
Sc, %	0,019	0,030
Sm, %	0,000	0,000
Tb, %	0,000	0,000
Tm, %	0,000	0,000
Y, %	0,0006	0,0006
Yb, %	0,0003	0,0007

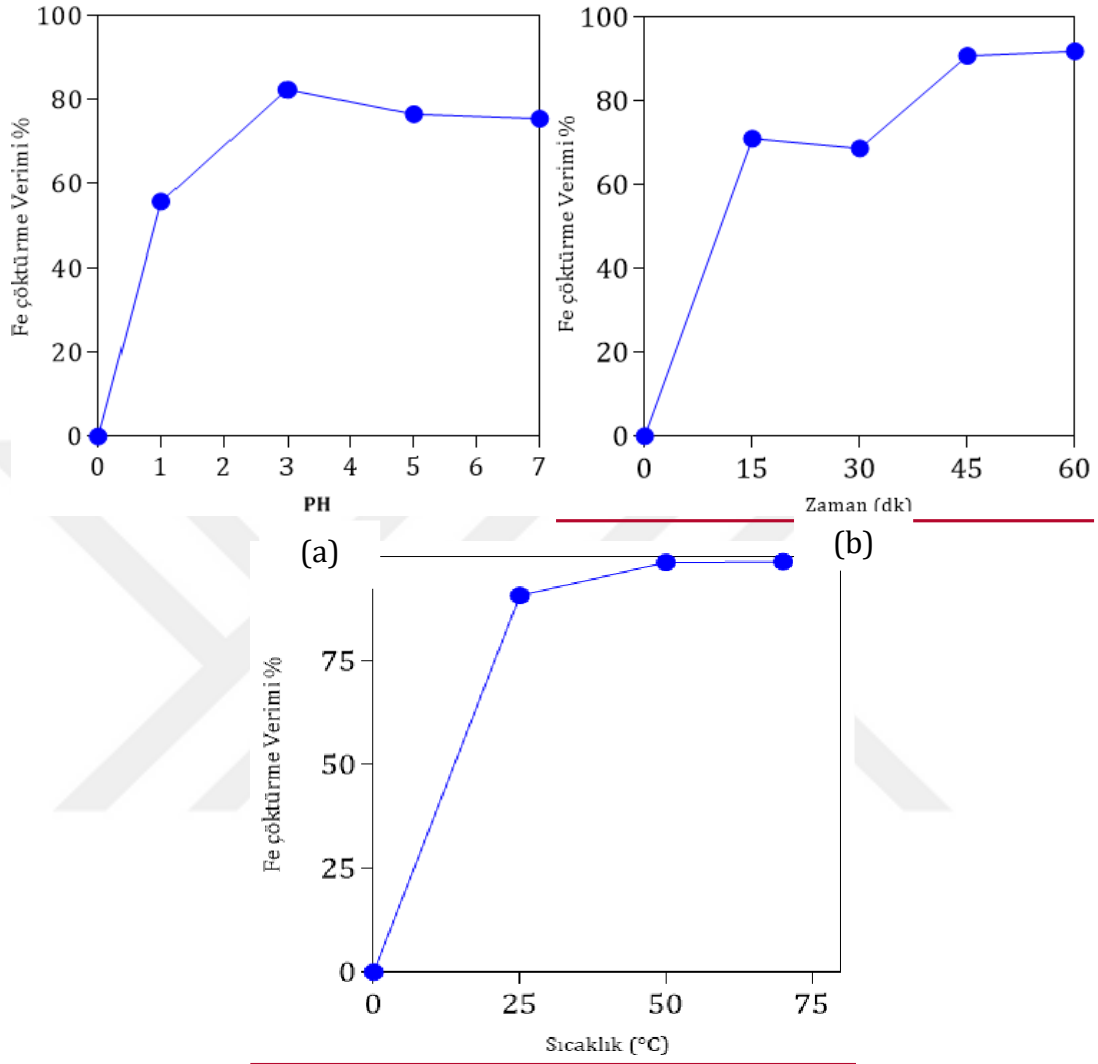
#### 4.5 Demir Çökeltme ve NTE'lerin Birlikte Çökeltilmesi

Deneyle 250 ml'lik erlenmeyer şişesinde gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, balona 50 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç çözeltisi eklenmiş ve uygun şekilde kapatılmıştır. Daha sonra erlen istenen sıcaklığa kadar ısıtılması için dijital bir sıcak plaka üzerine yerleştirilmiştir. Daha sonra belirli miktarda 1 M NaOH yavaş yavaş ilave edilerek sıcak plaka çöktürmesi için değişen pH değerlerinde (1, 3, 5, 7, 9) (15, 30, 45, 60) dakika (70°C, 50°C, 25°C, °C) bekletildi.

Fe çökeltme verimi pH 0'dan 3'e yükseldikçe keskin bir şekilde artmakta ve pH 3 civarında en yüksek verime ulaşmaktadır (%82,4). pH 3'ün ötesinde verimlilik hafifçe düşer.

Buna ek olarak, Fe çökeltme verimliliği 15 dakika içinde hızla 0'dan %71,04'e yükselir, ardından 30 dakikada hafifçe düşer ve 60 dakikada tekrar zirve yapar. Verimlilik 60 dakikada yüksek ve sabit kalır (%91,8).

Ayrıca, Fe çöktürme verimliliği 0°C'den 25°C'ye (%90,8) önemli ölçüde artmakta ve 70°C'de %98,9 ile en yüksek verimliliğe ulaşmaktadır Şekil (4.16 a, b, c).



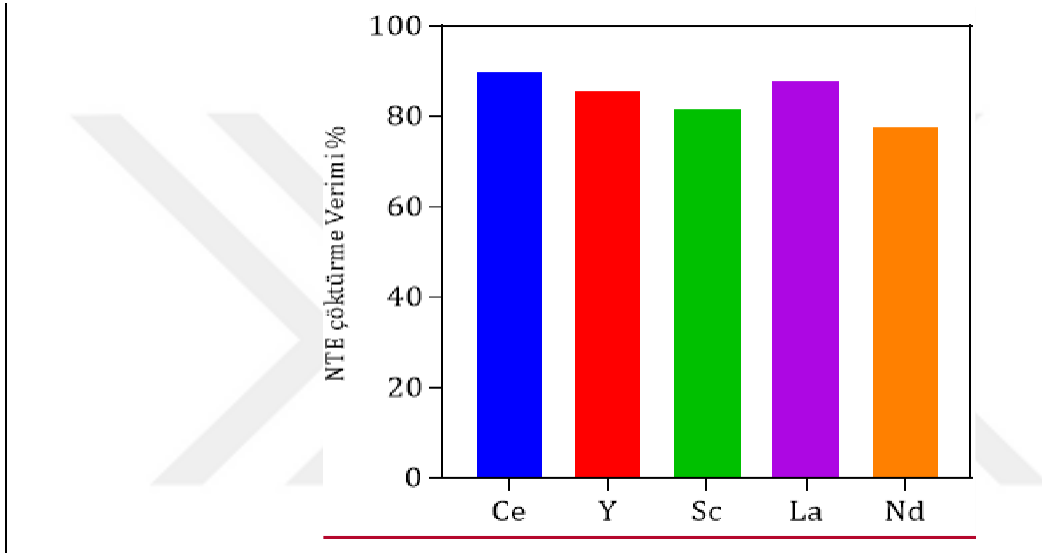
Şekil 4.16 Fe'nin 1 M NaOH ile çöktürülmesi a) pH, b) Süre c) sıcaklık

Öte yandan, Fe (demir) çökmesi gerçekleşirken nadir toprak elementleri (NTE'ler) Ce, Y, Sc, La ve Nd birlikte çökmüştür. Şekilde (4.17) gösterildiği gibi, Seryum Fe çökmesi sırasında NTE'ler arasında en yüksek birlikte çökme verimliliğini (%89,9) göstermektedir. Bu da Fe çökmesi için elverişli koşulların Seryumun birlikte çökmesini de önemli ölçüde kolaylaştırdığını göstermektedir.

Ayrıca Yttrium, Seryum'dan biraz daha düşük olmakla birlikte yüksek bir birlikte çökme verimliliği (%85,3) göstermektedir. Bu, Yttriumun Fe

çökeltmesi için kullanılan aynı koşullar altında etkili bir şekilde birlikte çökeltildiğini gösterir. Bununla birlikte, Skandiyum, Ce ve Y'den daha düşük bir birlikte çökeltme verimliliğine sahiptir, ancak yine de oldukça yüksektir (% 81).

Lantan, Seryum'unkine yakın yüksek bir birlikte çökeltme verimliliği (%88) gösterir. Bu, Fe çökeltme işlemi sırasında Lantan'ın da etkili bir şekilde birlikte çökeltildiğini gösterir. Neodimyum, gösterilen NTE'ler arasında en düşük birlikte çökeltme verimliliğine sahiptir ancak yine de oldukça yüksektir (%77,3)

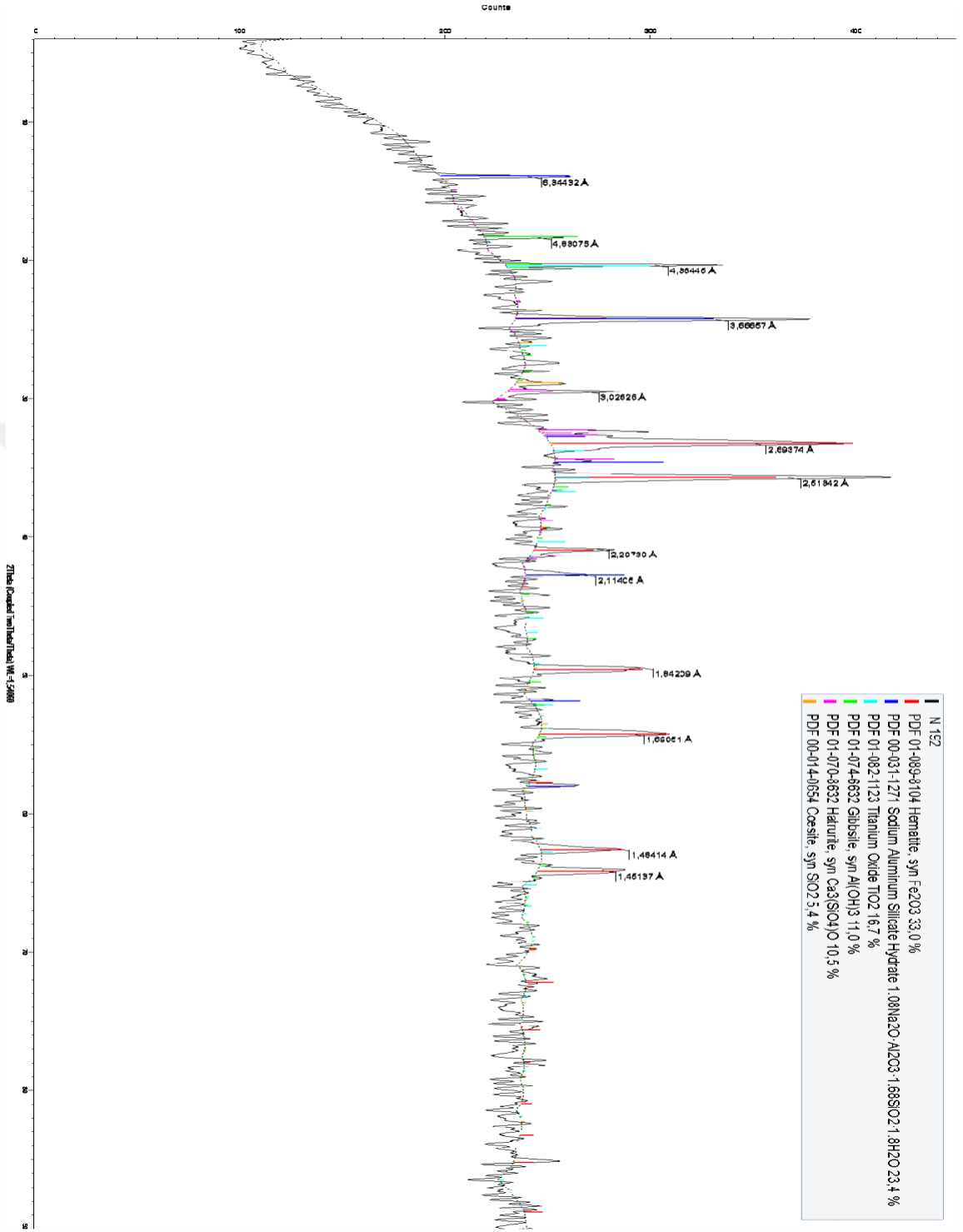


Şekil (4.17) NTE'lerin birlikte çökeltme verimliliği

#### 4.6 XRD analizleri

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç işlemi kırmızı çamur örneğinin mineralojik bileşimini önemli ölçüde değiştirmektedir. Hematit içeriği hafifçe azalırken, Gibbsit içeriği artar, bu da bir yeniden çökeltme sürecine işaret eder. Liç işlemi α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve Goetit gibi kararlı demir oksitlerin oluşumuna yol açarak faz dönüşümlerine işaret etmektedir.

Titanyum oksit içeriği azalır ve Sodyum Alüminyum Silikat Hidrat, Hatrurit ve Coesite gibi fazlar çözünerek asidik koşullar altında kararsızlıklarını gösterir. Moldavitin liç sonrası ortaya çıkması, yeni faz oluşumlarını veya liç kalıntılarından yeniden çökelmeyi göstermektedir (Şekil 4.18 ve Şekil 4.19).



Şekil 4.18 Liç Öncesi XRD analizi



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tezin amacı, Kırmızı çamur'den NTE'lerin geri kazanımı için laboratuvar ölçeğinde, çevre dostu, ekonomik ve en önemlisi yüksek kaliteli ve yüksek verimli, uygun ve mümkün bir liç yöntemi geliştirmek ve üretmektir.

Bu tezde, ETİ Alüminyum A.Ş. Seydişehir/Konya'dan elde edilen Kırmızı çamur numunesi üzerinde fiziksel ve kimyasal çalışmalar gerçekleştirilmiş ve NTE'lerin geri kazanımı ana hedef olarak belirlenmiştir.

Bu tez kapsamında, HCl HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> reaktifleri kullanılarak Kırmızı Çamur örneklerinden NTEleri geri kazanımı üzerine reaktif konsantrasyonu, katı/sıvı oranı, liç süresi, karıştırma ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi araştırılmıştır.

Ön testler, kırmızı çamur numunelerinin yıkanmasının alkalinitelerini azalttığını ve NTE konsantrasyonunu arttırdığını göstermiştir. ve yüksek alkali nedeniyle, numune Reaktörde iki kez 2 saat boyunca yıkanmış ve 105 ° C'de 8 saat boyunca fırında kurutulmuştur, bu nedenle PH ilk yıkamada 12.5'ten 11.31'e ve ikinci yıkamada 10.66'ya düşmüştür.

Hidroklorik Asit (HCl) Optimum liç koşulları 90°C'de, 3 M HCl konsantrasyonunda ve %2 katı-sıvı oranında bulunmuştur. Bu koşullar altında Ce (%90), Y (%100), Sc (%99,2), La (%74,1) ve Nd (%56,7) için yüksek geri kazanım oranları elde edilmiştir.

Nitrik Asit (HNO<sub>3</sub>) optimum koşullar 90°C, 6 M HNO<sub>3</sub> konsantrasyonu ve %2 katı-sıvı oranını içeriyordu. Maksimum geri kazanımlar Ce (%72,3), Y (%68,8), Sc (%87,7), La (%91,8) ve Nd (%98,7) olmuştur.

Sülfürik Asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) optimum koşulları 90°C, 3 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu ve %2 katı-sıvı oranıydı. Elde edilen maksimum geri kazanımlar Ce (%100), Y (%73,04), Sc (%100), La (%91,12) ve Nd (%97,63) olmuştur.

yarı pilot ölçekli testlerde, optimum parametreler kullanılarak yüksek verimlilikte NTE geri kazanımı sağlanmıştır. Bu deneylerde, Ce %91,3, Y %72,6, Sc %92,4, La %81,3 ve Nd %87,6 oranında geri kazanım elde edilmiştir.

Fe çökeltme verimliliği pH 3'te en yüksekti ve 60 dakikada maksimum %91,8 geri kazanım sağlandı. Fe çökmesi sırasında Ce, Y, Sc, La ve Nd gibi NTE'ler etkili bir şekilde birlikte çökelmiş, Seryum %89,9 ile en yüksek birlikte çökeltme verimliliğini göstermiştir.

Çalışma, kırmızı çamurun değerli bir ikincil NTE kaynağı olabileceğini ve bu kritik elementleri geri kazanmak için sürdürülebilir bir yol sunduğunu göstermektedir. Asit konsantrasyonu, sıcaklık ve katı-sıvı oranı dahil olmak üzere liç koşullarının optimize edilmesi, NTE geri kazanımını en üst düzeye çıkarmak için çok önemlidir.

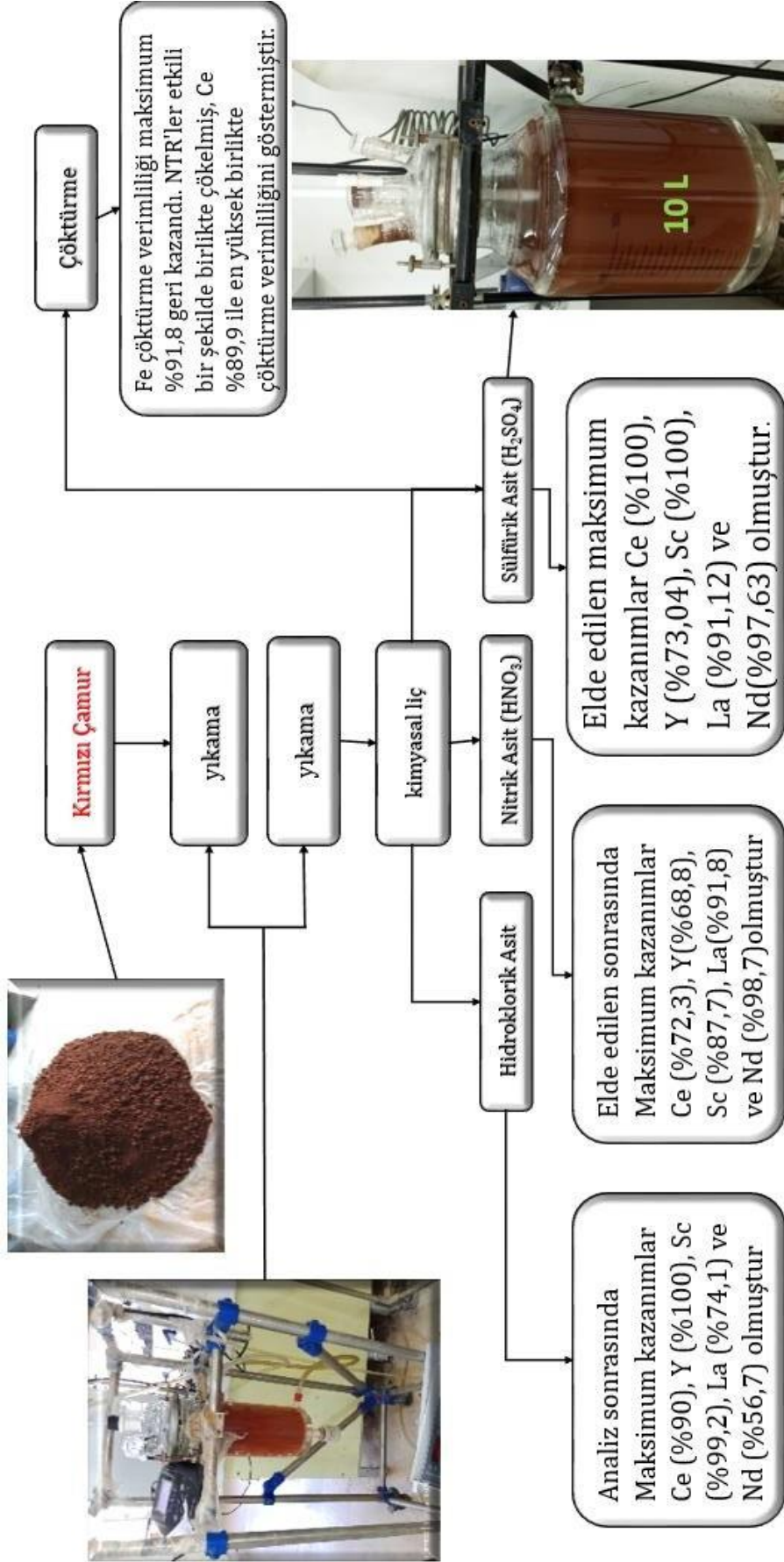
Kırmızı çamurun etkin yönetimi ve kullanımı çevresel etkileri azaltabilir ve değerli metalleri geri kazanarak döngüsel ekonomiye katkıda bulunabilir.

Laboratuvar ve yarı pilot ölçekli çalışmalarda elde edilen optimum liç koşulları, endüstriyel ölçekte uygulanarak kırmızı çamurdan NTE geri kazanımı için verimli bir proses oluşturulabilir

NTE geri kazanım süreçlerinin ekonomik analizleri yapılarak, endüstriyel uygulanabilirliği ve maliyet-etkinliği değerlendirilmelidir. Türkiye'deki boksit ve kırmızı çamur kaynaklarının ekonomik potansiyeli araştırılmalıdır

Liç işleminin genel ekonomik değerini en üst düzeye çıkarmak için kırmızı çamurda bulunan titanyum (Ti), alüminyum (Al) ve demir (Fe) gibi diğer değerli metallerin geri kazanımını araştırılmalıdır.

Tez kapsamında Kırmızı Çamur numunesi için geliştirilen akım şeması Şekil 5.1'de verilmiştir



Şekil 5.1. Kırmızı Çamur numunesi için geliştirilen akım şeması

## KAYNAKLAR

- Abdulvaliyev, R. A., AKÇIL, A., Gladyshev, S. V., Tastanov, E. A., Beisembekova, K. O., Akhmadiyeva, N. K., & Deveci, H. (2015). Gallium and vanadium extraction from red mud of Turkish alumina refinery plant: Hydrogarnet process. *Hydrometallurgy*, 157, 72–77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.07.007>
- Abhilash, Sinha, S., Sinha, M. K., & Pandey, B. D. (2014). Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud. *International Journal of Mineral Processing*, 127, 70–73. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.12.009>
- Agrawal, S., & Dhawan, N. (2021). Evaluation of red mud as a polymetallic source – A review. *Minerals Engineering*, 171(July), 107084. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.107084>
- AHRENS, L. H. (1983). The Rare Earth Elements. In *Ionization Potentials* (Issue August). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-025274-2.50011-x>
- AKÇIL, A., Akhmadiyeva, N., Abdulvaliyev, R., Abhilash, & Meshram, P. (2018). Overview On Extraction and Separation of Rare Earth Elements from Red Mud: Focus on Scandium. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39(3), 145–151. <https://doi.org/10.1080/08827508.2017.1288116>
- AKÇIL, A., Ibrahim, Y. A., Meshram, P., Panda, S., & Abhilash. (2021). Hydrometallurgical recycling strategies for recovery of rare earth elements from consumer electronic scraps: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 96(7), 1785–1797. <https://doi.org/10.1002/jctb.6739>
- Arıkan, H., Demir, G. K., & Vural, S. (2019). Investigation of lime usage impacts on bauxite processability at ETI Alüminyum Plant. *International Journal of Industrial Chemistry*, 10(1), 57–66. <https://doi.org/10.1007/s40090-019-0171-x>
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., & Pontikes, Y. (2015). Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *Journal of Cleaner Production*, 99, 17–38. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.089>
- Binnemans, K., Jones, P. T., Manjón Fernández, Á., & Masaguer Torres, V. (2020). Hydrometallurgical Processes for the Recovery of Metals from Steel Industry By-Products: A Critical Review. In *Journal of*

*Sustainable Metallurgy* (Vol. 6, Issue 4). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/s40831-020-00306-2>

Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016). Recovery of Rare Earths and Other Valuable Metals From Bauxite Residue (Red Mud): A Review. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(4), 365–386. <https://doi.org/10.1007/s40831-016-0068-2>

Borra, C. R., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2015). Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering*, 76, 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.01.005>

Brough, D., & Jouhara, H. (2020). The aluminium industry: A review on state-of-the-art technologies, environmental impacts and possibilities for waste heat recovery. *International Journal of Thermofluids*, 1–2. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2019.100007>

Castor, S. B., & Hedrick, J. B. (2005). Rare Earth Elements. *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, 769–792. <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibd0664>

Castro, L., Blázquez, M. L., González, F., & Muñoz, J. Á. (2021). Biohydrometallurgy for rare earth elements recovery from industrial wastes. *Molecules*, 26(20). <https://doi.org/10.3390/molecules26206200>

Chen, X., Guo, Y., Ding, S., Zhang, H., Xia, F., Wang, J., & Zhou, M. (2019). Utilization of red mud in geopolymer-based pervious concrete with function of adsorption of heavy metal ions. *Journal of Cleaner Production*, 207, 789–800. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.263>

Chen, Y., Zhang, T. an, Lv, G., Chao, X., & Yang, X. (2022). Extraction and Utilization of Valuable Elements from Bauxite and Bauxite Residue: A Review. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 109(1), 228–237. <https://doi.org/10.1007/s00128-022-03502-w>

Davris, P., Balomenos, E., Pantias, D., & Paspaliaris, I. (2016). Selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud), using a functionalized hydrophobic ionic liquid. *Hydrometallurgy*, 164, 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.012>

Deady, É. A., Mouchos, E., Goodenough, K., Williamson, B. J., & Wall,

- F. (2016). A review of the potential for rare-earth element resources from European red muds: examples from Seydişehir, Turkey and Parnassus-Giona, Greece. *Mineralogical Magazine*, 80(1), 43–61. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.052>
- Designer, U. S., Granata, G., Misailidis, N., Gama, R., & Petrides, D. (2021). *Primary Aluminum ( Aluminium ) Production Bayer and Hall-Heroult Process Process Modeling and Cost Analysis by Simulation , Design , and Scheduling Tools For the Process Manufacturing Industries*. May, 1–17. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.33228.13446>
- Ding, W., Bao, S., Zhang, Y., & Xiao, J. (2022). Efficient Selective Extraction of Scandium from Red Mud. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 44(4), 304–312. <https://doi.org/10.1080/08827508.2022.2047044>
- Dushyantha, N., Batapola, N., Ilankoon, I. M. S. K., Rohitha, S., Premasiri, R., Abeysinghe, B., Ratnayake, N., & Dissanayake, K. (2020). The story of rare earth elements (REEs): Occurrences, global distribution, genesis, geology, mineralogy and global production. *Ore Geology Reviews*, 122(January), 103521. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103521>
- Eray, S. (2020). Kırmızı Çamurdan Değerli Elementlerin Geri Kazanımına Yönelik Yapılan Araştırmaların Derlenmesi. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 70–78. <https://doi.org/10.21541/apjes.478205>
- European Aluminium, & CRU Group, P. G. (PwC). (2019). A vision for Strategic, low carbon and competitive aluminium. *European Aluminium Vision 2050, 001*, 1–47. [www.igfri.res.in](http://www.igfri.res.in)
- Filho, W. L., Kotter, R., Özuyar, P. G., Abubakar, I. R., Eustachio, J. H. P. P., & Matandirotya, N. R. (2023). Understanding Rare Earth Elements as Critical Raw Materials. *Sustainability (Switzerland)*, 15(3). <https://doi.org/10.3390/su15031919>
- Golev, A., Scott, M., Erskine, P. D., Ali, S. H., & Ballantyne, G. R. (2014). Rare earths supply chains : Current status , constraints and opportunities. *Resources Policy*, 41, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2014.03.004>
- Goodenough, K. M., Wall, F., & Merriman, D. (2018). The Rare Earth Elements : Demand , Global Resources , and Challenges for Resourcing Future Generations. *Natural Resources Research*, 27(2),

201–216. <https://doi.org/10.1007/s11053-017-9336-5>

Habibi, H., Mokmeli, M., Shakibania, S., Pirouzan, D., & Pourkarimi, Z. (2023). Separation and recovery of titanium and scandium from the red mud. *Separation and Purification Technology*, 317(April), 123882. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123882>

Hans Wedepohl, K. (1995). The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1217–1232. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00038-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00038-2)

Hidayah, N. N., & Abidin, S. Z. (2018). The evolution of mineral processing in extraction of rare earth elements using liquid-liquid extraction: A review. *Minerals Engineering*, 121(July 2017), 146–157. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.03.018>

Hu, Y., Florek, J., Larivière, D., Fontaine, F. G., & Kleitz, F. (2018). Recent advances in the separation of rare earth elements using mesoporous hybrid materials. *Chemical Record*, 18(7–8), 1261–1276. <https://doi.org/10.1002/tcr.201800012>

Jorjani, E., & Shahbazi, M. (2016). The production of rare earth elements group via tributyl phosphate extraction and precipitation stripping using oxalic acid. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1532–S1539. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.002>

Jouhara, H., & Olabi, A. G. (2018). Editorial: Industrial waste heat recovery. *Energy*, 160, 1–2. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.07.013>

Jyothi, R. K., Thenepalli, T., Ahn, J. W., Parhi, P. K., Chung, K. W., & Lee, J. Y. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *Journal of Cleaner Production*, 267, 122048. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122048>

Kanazawa, Y., & Kamitani, M. (2006). Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds*, 408–412, 1339–1343. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.033>

Li, X. F., Zhang, T. A., Lv, G. Z., Wang, K., & Wang, S. (2023). Summary of Research Progress on Metallurgical Utilization Technology of Red Mud. *Minerals*, 13(6). <https://doi.org/10.3390/min13060737>

Lin, P., Yang, X., Werner, J. M., & Honaker, R. Q. (2021). *the Recovery*

*of REEs from Bastnaesite , Monazite and Xenotime.*

- Liu, Y., & Naidu, R. (2014). Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals. *Waste Management*, *34*(12), 2662–2673.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.003>
- Liu, Z., & Li, H. (2015). Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - A review. *Hydrometallurgy*, *155*, 29–43.  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>
- Loginova, I. V., Kyrchikov, A. V., Lebedev, V. A., & Ordon, S. F. (2013). Investigation into the question of complex processing of bauxites of the srednetimanskoe deposit. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, *54*(2), 143–147.  
<https://doi.org/10.3103/S1067821213020089>
- Ochsenkühn-Petropoulou, M. T., Hatzilyberis, K. S., Mendrinou, L. N., & Salmas, C. E. (2002). Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *41*(23), 5794–5801.  
<https://doi.org/10.1021/ie011047b>
- Ochsenkühn-Petropulu, M., Lyberopulu, T., & Parissakis, G. (1995). Selective separation and determination of scandium from yttrium and lanthanides in red mud by a combined ion exchange/solvent extraction method. *Analytica Chimica Acta*, *315*(1–2), 231–237.  
[https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00309-N](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00309-N)
- Onghena, B., Borra, C. R., Van Gerven, T., & Binnemans, K. (2017). 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.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.009>
- Pan, X., Wu, H., Lv, Z., Yu, H., & Tu, G. (2023). Recovery of valuable metals from red mud: A comprehensive review. *Science of the Total Environment*, *904*(March), 166686.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.166686>
- Panagopoulou, G. (2018). *Natural Gas – Rare Earths : A Comparative Analysis Part I : the cases of Natural Gas – Rare Earths : A Comparative Analysis Part I : the cases of China / Japan and Russia / Ukraine Gina Panagopoulou PhD Student Department of International and European Stu. January.*  
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.18673.74082>

- Panda, S., Costa, R. B., Shah, S. S., Mishra, S., Bevilaqua, D., & AKÇIL, A. (2021). Biotechnological trends and market impact on the recovery of rare earth elements from bauxite residue (red mud) – A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 171(April), 105645. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105645>
- Perchard, A. (2017). The “ Age of Aluminium ” Out of Acorns Grow Big Trees. *Aluminium International Today*, 30(2), 43–46. <https://search.proquest.com/openview/02c39ff2f434ad061c09c6bd5e53131e/1?pq-origsite=gscholar&cbl=1056345>
- Priya, A., & Hait, S. (2017). Qualitative and quantitative metals liberation assessment for characterization of various waste printed circuit boards for recycling. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(35), 27445–27456. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0351-1>
- Quijada-Maldonado, E., & Romero, J. (2021). Solvent extraction of rare-earth elements with ionic liquids: Toward a selective and sustainable extraction of these valuable elements. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 27, 100428. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2020.100428>
- Quinn, J. E., Soldenhoff, K. H., Stevens, G. W., & Lengkeek, N. A. (2015). Solvent extraction of rare earth elements using phosphonic/phosphinic acid mixtures. *Hydrometallurgy*, 157, 298–305. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.005>
- Rahman, R., & Upadhyaya, H. (2021). Aluminium Toxicity and Its Tolerance in Plant: A Review. *Journal of Plant Biology*, 64(2), 101–121. <https://doi.org/10.1007/s12374-020-09280-4>
- Rivera, R. M., Ulenaers, B., Ounoughene, G., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2018). Extraction of rare earths from bauxite residue (red mud) by dry digestion followed by water leaching. *Minerals Engineering*, 119(February), 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.023>
- Silva, H. I. De. (2013). *Recovery of Desilication Product in Alumina Industry*.
- Singh, U., & Thawrani, S. A. (2020). *Chapter 6 Rare earth elements recovery from red mud*. 131–149.
- Smirnov, D. I., & Molchanova, T. V. (1997). The investigation of sulphuric acid sorption recovery of scandium and uranium from the

- red mud of alumina production. *Hydrometallurgy*, 45(3), 249–259.  
[https://doi.org/10.1016/s0304-386x\(96\)00070-9](https://doi.org/10.1016/s0304-386x(96)00070-9)
- Suli, L. M., Hanisah, W., Ibrahim, W., Aziz, B. A., & Rizauddin, M. (2017). *A Review of Rare Earth Mineral Processing Technology*. 19.
- Sun, X., Ji, Y., Guo, L., Chen, J., & Li, D. (2011). A novel ammonium ionic liquid based extraction strategy for separating scandium from yttrium and lanthanides. *Separation and Purification Technology*, 81(1), 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.06.034>
- Survey, U. S. G. (2020). Mineral commodity summaries 2020. In *U.S Department OF The Interior, U.S Geological Survey* (Issue 703). <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020.pdf>
- U.S. Geological Survey. (2022). Mineral Commodity Summaries 2022. In *Angewandte Chemie International Edition*, 6(11), 951–952. (Issue 703).
- U.S.G. Survey. (2024). Mineral commodity summaries 2021, in: Mineral Commodity Summaries. In *U.S.G. Survey*.
- Vind, J., Malfliet, A., Blanpain, B., Tsakiridis, P. E., Tkaczyk, A. H., Vassiliadou, V., & Papias, D. (2018). Rare earth element phases in bauxite residue. *Minerals*, 8(2). <https://doi.org/10.3390/min8020077>
- Wang, J., Guo, M., Liu, M., & Wei, X. (2020). Long-term outlook for global rare earth production. *Resources Policy*, 65(January), 101569. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.101569>
- Wang, W., Pranolo, Y., & Cheng, C. Y. (2013). Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2EHPA. *Separation and Purification Technology*, 108, 96–102. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.02.001>
- Zhang, N., Li, H. X., & Liu, X. M. (2016). Recovery of scandium from bauxite residue—red mud: a review. *Rare Metals*, 35(12), 887–900. <https://doi.org/10.1007/s12598-016-0805-5>
- Zhang, W., Koivula, R., Wiikinkoski, E., Xu, J., Hietala, S., Lehto, J., & Harjula, R. (2017). Efficient and Selective Recovery of Trace Scandium by Inorganic Titanium Phosphate Ion-Exchangers from Leachates of Waste Bauxite Residue. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(4), 3103–3114. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02870>

Zhu, X., Li, W., Tang, S., Zeng, M., Bai, P., & Chen, L. (2017). Selective recovery of vanadium and scandium by ion exchange with D201 and solvent extraction using P507 from hydrochloric acid leaching solution of red mud. *Chemosphere*, 175, 365–372. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.02.08>



