

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ESKİŞEHİR BEYLİKOVA BASTNAZİT KOMPLEKS CEVHERİNİN
KARAKTERİZASYONU VE FARKLI KALSİNASYON KOŞULLARININ
SOLVOLİÇ VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çisem ÇELİK KURTULAN

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

HAZİRAN 2023

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**ESKİŞEHİR BEYLİKOVA BASTNAZİT KOMPLEKS CEVHERİNİN
KARAKTERİZASYONU VE FARKLI KALSİNASYON KOŞULLARININ
SOLVOLİÇ VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Çisem ÇELİK KURTULAN
(506191438)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Malzeme Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ

HAZİRAN 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 506191438 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Çisem ÇELİK KURTULAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “ESKİŞEHİR BEYLİKOVA BASTNAZİT KOMPLEKS CEVHERİNİN KARAKTERİZASYONU VE FARKLI KALSİNASYON KOŞULLARININ SOLVOLİÇ VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doc. Dr. M. Şeref SÖNMEZ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Sebahattin GÜRMEN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Gökhan ORHAN
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Doc. Dr. M. Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : 26 Mayıs 2023
Savunma Tarihi : 19 Haziran 2023





Babama,



ÖNSÖZ

Gelişen teknoloji ile insanların gereksinimleri her geçen gün artmakta ve dünya üzerinde yer alan kaynakları tüketmeye devam etmektedir. Ne var ki, doğada yer alan bu kaynakların üretiminde oluşan atıkların bertarafı çoğu zaman göz ardı edilmekte, ya da bu proseslerin maaliyeti yüksek rakamlara ulaşabilmektedir. Bu çalışmanın amacı, nadir toprak elementlerinin cevherden ekstraksiyonunda atık oluşumunu minimize ederek, geri dönüştürülebilir organik kimyasalların kullanılması üzerine yeni yöntemler geliştirmektir.

Tez danışmanlığımı üstlenen, bilgi birikim ve tecrübesiyle her daim yanımda olan, Doc. Dr. M. Şeref SÖNMEZ'e,

Numune analizlerinde yardımını esirgemeyen çalışma arkadaşım Araş.Gör. Şevki Samet KAPLAN'a,

Tez çalışmam boyunca imkanlarında ve alt yapısından istifade ettiğim İstanbul Teknik Üniversitesi ve Türkiye Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsüne,

Yüksek lisans eğitimim boyunca arkadaşlıklarını ve desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Elif Güloğlu, Mehtap Arslan Kaba, Duygu Yeşiltepe Özçelik ve Ayşe Yüksekdağ'a,

Aramızdaki mesafeye rağmen çalışmalarım esnasında her anımda yanımda olan ve üzüntümü, sevincimi benimle birlikte yaşayan eşim Tuncay KURTULAN'a,

Bu günlere gelmemde en büyük katkıya sahip olan babam Coşkun ÇELİK ve annem Müjgan ÇELİK'e samimi duygularıyla teşekkür ederim.

Haziran 2023

Çisem ÇELİK KURTULAN
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ	xv
ŞEKİL LİSTESİ	xvii
ÖZET	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Nadir Toprak Elementleri (NTE)	2
1.1.1 Nadir toprak elementi cevherinin yapısı	2
1.1.2 Dünyadaki nadir toprak elementi cevherleri	3
1.1.3 Türkiye'deki nadir toprak elementi cevherleri.....	4
1.2 Solvometalürjinin Tanımı	5
1.2.1 Solvometalürjinin tarihçesi	5
1.2.2 Solvometalürji yöntemi	6
1.2.2.1 Solvoliç işleminde iyonik sıvıların kullanılması.....	6
1.2.2.2 Solvoliç işleminde ötektik altı çözücülerin kullanılması	7
1.2.2.3 Solvoliç işleminde doğal ötektik altı çözücülerin kullanımı.....	9
1.3 Birincil Hammaddelere Solvometalürjik Yöntemlerin Uygulanması.....	9
1.3.1 Nadir toprak elementlerinin cevherden solvometalürjik yöntemlerle eldesi.....	9
1.3.2 Bakır elementinin cevherden solvometalürjik yöntemlerle eldesi.....	10
1.4 İkincil Hammaddelerin Solvometalürjik Yöntemlerle Geri Kazanımı	11
1.4.1 Atık lityum-iyon pillerin solvometalürjik yöntemle geri kazanımı	11
1.4.2 Floresan lamba atıkları solvometalürjik yöntemle geri kazanımı	12
1.4.3 NdFeB mıknatıs atıklarının solvometalürjik yöntemle geri kazanımı	12
1.4.4 SmCo mıknatıs atıklarının solvometalürjik yöntem ile geri kazanımı	13
1.4.5 Maden atıklarının solvometalürjik yöntemle değerlendirilmesi	13
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	19
2.1 Kullanılan Hammaddeler	19
2.2 Kullanılan Cihazlar	19
2.3 Deneysel Tasarım	19
2.4 Kalsinasyon Deneylerinin Modellemesi	20
2.5 Kalsinenin Solvometalürjik Çözümündendirilmesi	21
3. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	23
3.1 Cevherin Karakterizasyonu	23
3.1.1 Elek analizi sonuçları	23
3.1.2 Kimyasal analiz sonuçları	24
3.1.3 X-Işını difraksiyonu sonuçları	24

3.2 Kalsinasyon İşlemi Sonucunda Elde Edilen Veriler	26
3.2.1 Kütle kaybı verileri.....	28
3.2.2 Solvometalurjik çözömlendirme sonrası verim analizleri.....	28
3.3 Box-Behnken Modelleme Sonuçları	28
4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME	33
KAYNAKLAR.....	35
EKLER	41
ÖZGEÇMİŞ.....	47



KISALTMALAR

ANTE	: Ağır Nadir Toprak Elementleri
DES	: Deep Eutectic Solvents
DÖAÇ	: Doğal Ötektik altı Çözücü
HANTE	: Hafif Nadir Toprak Elementleri
ICP-MS	: Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
IL	: Ionic Liquids
İS	: İyonik Sıvılar
MLA	: Mineral Liberation Analysis
NADES	: Natural Deep Eutectic Solvents
NTE	: Nadir Toprak Elementleri
ÖAÇ	: Ötektik altı Çözücü
XRD	: X-Işınları Difraktometresi



SEMBOLLER

nm	: Nanometre
°C	: Santigrat derece
dk	: Dakika
sa	: Saat
µm	: Mikrometre





ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 : Ötektik altı çözücülerin genel formülasyonu ve türleri	9
Çizelge 2.1 : Kalsinasyon deney koşulları.....	21
Çizelge 2.2 : Kalsinasyon deney koşulları.....	21
Çizelge 3.1 : Elek analizi sonuçları.	23
Çizelge 3.2 : HANTE kimyasal analiz sonuçları.....	25
Çizelge 3.3 : ANTE kimyasal analiz sonuçları.....	25
Çizelge 3.4 : Kalsinasyon sonucu elde edilen kütle kaybı verileri.....	29
Çizelge 3.5 : Solvometalurjik çözümlendirme sonrası elde edilen verimler.....	29
Çizelge 3.6 : Box-Behnken modelleme sonuçları.	29
Çizelge 3.7 : Kalsinasyon deney sonuçları.....	31



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : İki bileşenli faz diyagramı üzerinde ötektik noktanın şematik gösterimi .	7
Şekil 1.2 : Üre ve kolin klorürün farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen bileşiklerin yapısı. soldan sağa kolin klorür miktarı yüzde olarak 0, 10, 20, 33, 40, 50 ve 100'dür .	8
Şekil 1.3 : Co(II) ve Sm(III)'nin (su içinde 5.0 g/L Co ve 1.5 g/L Sm) toluen içinde 0.89 M Aliquat 336 ile ekstraksiyonu. faz oranı 5.0 mL:5.0 mL b) Co(II) ve Sm(III)'nin (su içinde 5.0 g/L Co ve 1.5 g/L Sm) toluen içinde 0.89 M Aliquat 336 ile ekstraksiyon. faz oranı 5.0 mL:5.0 mL .	14
Şekil 1.4 : Titanomanyetit cevherinin (TMC) solvometalurjik ekstraksiyonu	15
Şekil 2.1 : Solvometalurjik çözündürme akış şeması.	22
Şekil 3.1 : Elek analizi sonuçları.	23
Şekil 3.2 : Son üç elek aralığına ait Rietveld analizleri.	26
Şekil 3.3 : Tüm elek aralıklarının XRD paternleri.	27
Şekil 3.4 : Kütle kaybı modelleme sonuçları.	30
Şekil 3.5 : HANTE ekstraksiyon verimi modelleme sonuçları.	30
Şekil 3.6 : Ce ekstraksiyon verimi modelleme sonuçları.	30
Şekil A.1 : 5mm elek aralığı XRD paterni.	41
Şekil A.2 : + 1,5 mm – 5 mm elek aralığı XRD paterni.	42
Şekil A.3 : + 800 µm – 1,5 mm elek aralığı XRD paterni.	42
Şekil A.4 : + 630 µm – 800 µm elek aralığı XRD paterni.	43
Şekil A.5 : + 355 µm – 630 µm elek aralığı XRD paterni.	43
Şekil A.6 : + 180 µm – 350 µm elek aralığı XRD paterni.	44
Şekil A.7 : +40 µm – 180 µm elek aralığı XRD paterni.	44
Şekil A.8 : + 25 µm – 40 µm elek aralığı XRD paterni.	45
Şekil A.9 : – 25 µm elek aralığı XRD paterni.	45
Şekil A.10 : 900°C sıcaklıkta 480dk kalsinasyon işlemi uygulanan numuneye ait XRD paterni.	46



ESKİŞEHİR BEYLİKOVA BASTNAZİT KOMPLEKS CEVHERİNİN KARAKTERİZASYONU VE FARKLI KALSİNASYON KOŞULLARININ SOLVOLİÇ VERİMİNE ETKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bu çalışma, ülkemizin en önemli zenginliklerinden biri olan ve Eskişehir bölgesinde bulunan bastnazit cevherinden mevcut yöntemler ile kıyaslandığında daha çevreci bir yöntem olan solvometalurji ile nadir toprak elementlerinin (NTE) çözeltiye alınmasında ilk iki adım olan cevherin karakterizasyonu ve maksimum solvolüç veriminin eldesi için optimum kalsinasyon koşullarının belirlenmesini hedeflemektedir. Son dönemde literatürde çalışılan en popüler konular arasında canlı hayata ve cansız çevreye kısa-orta ve uzun vadede kalıcı zarar verebilecek zehirli ve/veya zararlı kimyasalların olası tehlikelerinin önlenmesi, azaltılması ya da alternatiflerinin bulunması yer almaktadır. Solvometalurji, klasik çözündürme işleminde yer alan su, asit ve baz kullanımını ortadan kaldıran veya büyük oranda (>%80) azaltan; çözücü olarak su yerine toksik olmayan, biyo-çözünürlüğü yüksek, uygulama şartlarında uçucu olmayan ve geri dönüştürülebilir çevre dostu çözücülerin kullanıldığı yeni bir yöntemdir. Literatürde 2018 yılından bu yana çalışılmaktadır. Bu alanda yapılan çalışmalar incelendiğinde, en çok metal üretimi veya geri kazanımı amaçlı uygulamalar görülmekte, çözücü olarak kullanılan çözeltiler ise iyonik sıvılar -İS- (Ionic Liquids) ve ötektik altı (deep eutectic) sıvılar -ÖAS- olarak iki farklı grupta incelenmektedir. Bahsedilen iki çözücü grubu da literatürde yeni nesil ve çevreci çözücü olarak tanımlanmaktadır.

Nadir toprak elementleri (NTE), Avrupa Birliği'nin ilgili komisyonları tarafından belirlenen kritik hammaddeler arasında yer almaktadır. Teknolojik metaller olarak tanımlanan NTE'nin çevre, enerji, metalurji, cam, manyetiklik gibi birçok kritik kullanım alanı vardır. Bu elementler çok düşük miktarda kullanılmalarına karşın ürünün performansı ve kalitesini önemli derecede artırmaktadırlar. Çin NTE pazarının çok büyük bir kısmının (%90) sahibi konumundadır. Bu sebepten dolayı NTE en yüksek temin edilme riskine sahip hammaddelerdendir ve alternatif temin yollarının geliştirilmesi gerekmektedir. Avrupa ülkelerinin temel gereksinimlerine ve ileriye dönük önlemlerine göre belirlenen kritik hammaddeler arasında yer alan NTE cevherleri ülkemizde de bulunmaktadır. Ülkemizdeki en önemli NTE kaynağı, Beylikova-Eskişehir'deki "Bastnazit-Fluorit-Barit Yatağı" olarak bilinmekte ve cevher ortalama %3 tenörlü, 4.000.000 ton rezerve sahiptir.

NTE'nin birincil hammaddelerden üretilmesinde geleneksel olarak uygulanan üretim adımları sırasıyla cevherin karakterizasyonu, ön zenginleştirme işlemleri, çözündürme ve solvent ekstraksiyonudur (SX). Bu çalışmada; Eskişehir Beylikova bastnazit cevherinden alınan örneklerin karakterizasyonu ve maksimum lüç koşullarının elde edildiği optimum kalsinasyon koşullarının belirlenmesi üzerine çalışılmıştır. Kalsinasyon deneylerinde, solvolüç verimleri mukayese edilerek optimum şartlar belirlenmiştir.

İlk adım olan cevherin karakterizasyonunda, bastnazit cevherinin hangi tane boyut aralığında konsantrasyonunun arttığını belirlemek amacı ile cevhere elek analizi uygulanmıştır. Bastnazit cevherinin serbestleşme tane boyutu literatürde 16µm olarak bilinmektedir. Literatürde yer alan bilgiler ile paralel olarak yapılan elek analizi sonuçlarında da NTE'nin 25 µm altı tane boyutunda konsantrasyon değerinin arttığı gözlemlenmiştir. Elek analizi sonrasında her elek aralığından numune alınmış, Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP) ve X-Işınları Difraktometresi (XRD) analizlerine tabi tutulmuştur. 25 µm altı tane boyutunda hafif nadir toprak elementlerinin (HANTE) ağırlıkça %12,228, ağır nadir toprak elementlerinin ise 4450.559ppm değerine ulaştığı tespit edilmiştir.

İkinci adım olarak cevherin optimum kalsinasyon koşulları belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi uygulanmayan cevherde, NTE liç verimi %11,643'tür. Çözünme verimini arttırmak, cevherdeki florokarbonat yapısını bozmak amacı ile numuneye kalsinasyon işlemi uygulanmıştır. Kalsinasyon deneyleri Box-Behnken deney tasarımı yöntemi kullanılarak modellenmiştir. Kalsinasyon deneyleri için belirlenen sıcaklık aralığı literatürde yer alan bastnazit ve monozit cevherinin kalsinasyon sıcaklıkları göz önüne alınarak 400°C ve 900°C olarak belirlenmiştir. Tane boyutu olarak da NTE'nin yüksek konsantrasyonda olduğu son üç elek aralığı olan 25 µm altı, 25-40 µm ve 40-180 µm elek aralıkları seçilmiştir. Süre parametresi için geniş bir aralık olan 60dk- 480dk belirlenmiştir. Daha sonrasında her bir numuneye 80°C sıcaklıkta etilen glikol-FeCl₃ çözeltisi ile 6 saat solvoliç işlemi uygulanmış, sonuç olarak en yüksek solvoliç verimi 500°C sıcaklığında, 180 dakika kalsinasyon işlemi uygulanmış ve 25 µm altı tane boyutuna sahip numunede %82,671 olarak analiz edilmiştir.

Çalışmanın özgün değeri, ülkemiz bastnazit cevherinin karakterizasyonu ve kalsinasyonu üzerine, solvometalürjik çözümlendirme yöntemini de kullanarak, dünyada bu yöntem ile cevherden çalışılan ilk araştırma olmasıdır. Birçok alanda yaygın olarak kullanılan nadir toprak elementlerinin üretimi için bu çalışma daha çevreci bir yöntemin başlangıç aşamasının optimizasyonunu sunmaktadır.

CHARACTERIZATION OF ESKİSEHİR BEYLIKOVA BASTNASITE COMPLEX ORE AND THE EFFECT OF DIFFERENT CALCINATION CONDITIONS ON SOLVOLEACH EFFICIENCY

SUMMARY

The objective of this study is to characterize bastnaesite ore, which is a crucial resource in our country and found in the Eskişehir region, and to determine the optimal calcination conditions using solvometallurgy, a method that is more environmentally friendly compared to traditional methods. In recent years, one of the most popular topics in the literature is the prevention, reduction, or finding alternatives to toxic and/or harmful chemicals that can cause permanent harm to living organisms and the environment in the short, medium, and long term. Solvometallurgy is a new method that eliminates or significantly reduces the use of water, acids, and bases involved in the conventional leaching process, and instead utilizes environmentally friendly solvents that are non-toxic, highly bio-soluble, non-volatile under application conditions, and recyclable, replacing water as the solvent. This method has been studied in the literature since 2018. When examining the studies conducted in this field, most of them focus on metal production or recovery applications, and the solvents used are classified into two different groups: Ionic Liquids (ILs) and deep eutectic solvents (DES). Both of these solvent groups are defined as next-generation and environmentally friendly solvents in the literature.

Natural sources of REE are considered in detail, REE occurs together in nature with different compositions in bastnasite, monazite, and xenotime minerals. It is reported that bastnasite is used in 70% of rare earth products all over the world. REE have similar chemical properties because of similar electron configurations. The separation of these elements from each other is only possible with lanthanide contraction REE can be categorized into two groups, which are called heavy rare earth elements (HREE) and light rare earth elements (LREE). Lanthanum (La), cerium (Ce), praseodymium (Pr), neodymium (Nd), promethium (Pm), samarium (Sm), europium (Eu), gadolinium (Gd) are the member of LREE, while terbium (Tb), dysprosium (Dy), holmium (Ho), erbium (Er), thulium (Tm), ytterbium (Yb), lutetium (Lu), scandium (Sc), yttrium (Y) are the member of HREE (Wall, 2021).

Rare earth elements (REEs) are among the critical raw materials determined by the relevant commissions of the European Union. REEs, defined as technological metals, have numerous critical applications in areas such as environment, energy, metallurgy, glass, and magnetism. Despite being used in very small amounts, these elements significantly enhance the performance and quality of the products. China has the largest portion of REE stockpile with 44,000 metric tons REO followed by Vietnam (22,000 metric tons), Brazil (21,000 metric tons), and Russia (21,000 metric tons) on the world. All deposit locations can be listed by country as; Angola, Australia, Brazil, Burundi, Canada (British Columbia, Ontario and Quebec), China, Democratic Republic of Congo, Gabon, India, Kenya, Malawi, Mauritania, Mongolia, Namibia,

Norway, Russia, South Africa, Tanzania, Turkey, Uganda, United States (Arkansas, California, Colorado), Zambia.

China is the dominant player in the REE market, accounting for a large majority (90%) of the market. Therefore, REEs are among the raw materials with the highest supply risk, and alternative supply routes need to be developed. Rare earth element ores, which are among the critical raw materials determined based on the basic requirements and future measures of European countries, are also found in our country. There are mainly four rare earth deposits, in Turkey, which are located at Kızılcaören (Sivrihisar-Eskişehir), Çanaklı (Isparta), Mortaş-Doğankuzu (Seydişehir-Konya), and Sofular (Malatya). The Kızılcaören deposit is defined as the only commercial source in Turkey that is also known as thorium ore with 380,000 tonnes of the reserve. The structure of the ore has large veins and cements of tectonic breccias. REE grade of the Kızılcaören ore deposit is almost 30,000 ppm. Kızılcaören ore deposit contains mostly bastnasite mineral as REE source. Bastnasite is defined as carbonate rare earth ore and liberation size is reported 16 μm in literature.

The Kızılcaören district consists of four separate mineralized areas in which the concentrations of fluorite-barite-REE are probably of sufficient size to merit production. From north to south, they are termed the Kocayayla, Yaylabasi, Höyükli, and Devebagirtan areas. The most commercially-important veins are in the Devebagirtan area these are high-grade orebodies reaching up to 1000 m in length and occurring entirely in Triassic metasedimentary rocks. In the Höyükli and Yaylabasi areas, the mineralization is partly contained in vuggy silica and massive silica bodies within the breccia zones. The mineralogical studies have revealed the presence of four REE-bearing phases accompanied by fluorite and barite.

The traditional production steps applied for the production of REEs from primary raw materials include ore characterization, pre-enrichment processes, leaching, and solvent extraction (SX). In this study, the focus is on the characterization of samples obtained from the Beylikova bastnaesite ore in Eskişehir and the determination of the optimal calcination conditions. In the calcination experiments, the solvleach yields were compared to determine the optimum conditions.

In the first step of ore characterization, sieve analysis was applied to determine the particle size range in which the concentration of bastnaesite ore increases. The liberation particle size of bastnaesite ore is known to be 16 μm in the literature. Consistent with the information in the literature, it was observed in the sieve analysis results that the concentration of REEs increases in the particle size range below 25 μm . After the sieve analysis, samples were taken from each sieve interval and subjected to Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP) and X-Ray diffraction (XRD) analyses. It was determined that the light rare earth elements (LREEs) reached a weight percentage of 12.228%, and the heavy rare earth elements (HREEs) reached a value of 4450.559 ppm in the particle size range below 25 μm .

As the second step, the optimal calcination conditions of the ore were determined. The leaching efficiency of the ore without the calcination process is 11.643%. To increase the dissolution efficiency and disrupt the fluocarbonate structure in the ore, the calcination process was applied to the samples. The calcination experiments were modeled using the Box-Behnken experimental design method. The temperature range determined for the calcination experiments was 400°C and 900°C, taking into account the calcination temperatures of bastnaesite and monazite ores mentioned in the literature. As for the particle size, the last three sieve intervals with high concentration

of REEs, namely below 25 μm , 25-40 μm , and 40-180 μm , were selected. For the duration parameter, a wide range of 60 minutes to 480 minutes was chosen. Subsequently, each sample was subjected to a 6 hours solvleaching process with an ethylene glycol- FeCl_3 solution at 80°C. As a result, the highest solvleach yield was achieved with a calcination process of 180 minutes at 500°C, analyzing at 82.671% for the sample with a particle size below 25 μm .

The original contribution of this study is that it is the first research conducted using the solvometallurgical leaching method for the characterization and calcination of bastnaesite ore in our country. For the production of rare earth elements, which are widely used in many fields, this study presents the optimization of a more environmentally friendly method in its initial stage.





1. GİRİŞ

Doğada sadece altın, gümüş, platin ve nadir hallerde de bakır metalik durumda bulunurken, periyodik cetvelde yer alan diğer bütün metaller bileşik halinde bulunmaktadır. Co metalinin sağ tarafında bulunan bütün metaller (Sn hariç) genellikle sülfürlü; Co metalinin sol tarafında bulunan metaller ise (Mo hariç) genellikle oksitli mineral formundadırlar. (*Bor_Ekstraktif_Metalurji_Cilt_1A*, n.d.) Metallerin saflaştırılması ve alaşımlanması, malzeme üretimi açısından tarih boyunca önem taşıyan bir konu olmuştur. Bu sebeple kimyasal metalurji insanoğlunun üzerinde en çok çalıştığı konular arasında yer almaktadır. Kimyasal metalurjinin alt dalları incelenecek olursa, tarih sahnesinde ilk pirometalurjik işlemler üzerine çalışmalar yapılmıştır. Terim olarak pirometalurji, metallerin ekstraksiyonu ve rafine edilmesi için yüksek sıcaklık reaksiyonlarının ve işlemlerinin uygulandığı proseslerdir (Gupta, 2003). Yüksek tenörlü cevherlere uygulanan bu prosesler, zengin cevher yataklarının tükenmeye başlaması ile uygulanması zor hale gelmiştir. Malzeme üretiminde düşük tenörlü cevherlerden metal ekstraksiyonu üzerine çalışan metalurjistler, alternatif bir yöntem olan hidrometalurjiyi geliştirmişlerdir. Hidrometalurji, çözücü olarak suyun kullanıldığı ve pirometalurjik işlemlere göre daha düşük sıcaklıklarda (20-200°C) gerçekleştirilen yöntemlerdir. Hidrometalurjik yöntemler başlangıçta bakır ve altın üretimi amacıyla geliştirilmişken, 2. Dünya Savaşı'ndan sonra düşük tenörlü cevherlerden uranyum üretimi konusunda da çalışmalar yapılmıştır (Binnemans & Jones, 2017a). Günümüzde hidrometalurji, düşük tenörlü cevherlerden metal ekstraksiyonu (Zn, Cu, Lantanitler, Au vs.) ile birlikte, atık ve hurdalardan metal kazanımı alanında da etkin olarak kullanılmaktadır. Bu alanda en çok bilinen proses birincil alüminyum üretiminde etkin olarak kullanılan Bayer prosesidir (Habashi, 1997a).

Hidrometalurjik yöntemler enerji tasarrufu, atık ve hurdalardan metal geri kazanımı konularında pirometalurjik yöntemlere göre büyük avantajlar sağlasa da çözücü olarak su kullanılması ve asit kullanımı çevre kirliliği açısından problem yaratmaktadır. Aynı zamanda, çözümlendirme işlemi esnasında asit kullanımı, birçok istenmeyen

empüritenin çözeltiye geçmesine sebep olmaktadır. Bu durum metal rafinasyon işlemlerini zorlaştırırken, istenmeyen kimyasal maddelerin su kaynaklarına karışmasına da sebep olmaktadır. Hidrometalurji alanında en çok bilinen prosesin Bayer olması ile birlikte, en problematik hidrometalurjik proses atığına da Bayer prosesi esnasında açığa çıkan kırmızı çamur örnek verilebilir.

Ekstraktif metalurjide yaşanan tüm bu zorluklar, araştırmacıları daha az atık ile daha yüksek ekstraksiyon verimlerinin elde edildiği yöntemler keşfetmeye zorlamıştır. Bu yöntemlerden bir tanesi de solvometalurjidir.

1.1 Nadir Toprak Elementleri (NTE)

Nadir toprak elementleri (NTE) metalik özelliklere sahip, doğada diğer elementler ile karşılaştırdığımızda daha az miktarda bulunan ve skandiyum (Sc), itriyum (Y), lantan (La) ile birlikte 4f-bloğunda yer alan elementlerdir (Atanassova, 2021). Avrupa Birliği Komisyonu tarafından belirlenen “Kritik Hammaddeler” listesinde yer alan nadir toprak elementleri malzeme üretiminde az miktarda kullanımları ile malzeme özelliklerinde ciddi iyileşmeler sağlamaları ile bilinmektedir.

NTE iki gruba ayrılabilir, bunlar ağır nadir toprak elementleri (ANTE) ve hafif nadir toprak elementleri (HANTE) olarak adlandırılır. Lantan (La), seryum (Ce), praseodim (Pr), neodimyum (Nd), prometyum (Pm), samaryum (Sm), evropiyum (Eu), gadolinyum (Gd) HANTE grubuna dahil iken, terbiyum (Tb), disprozyum (Dy), holmiyum (Ho), erbiyum (Er), tulyum (Tm), iterbiyum (Yb), lutesyum (Lu), skandiyum (Sc), itriyum (Y) ise ANTE grubunun üyeleridir (Wall, 2021).

1.1.1 Nadir toprak elementi cevherinin yapısı

Doğada bastnazit, monazit ve ksenotim minerallerinde değişmez bir şekilde birlikte oluşarak, kimyasal özellik açısından birbirleri ile eş özelliklere sahip nadir toprak elementleri, elektron dizilimlerinin birbirlerine çok benzer olması sebebiyle birbirlerinden ayrılmaları uzun yıllar süren çalışmalar sonucuna mümkün hale gelmiştir. Nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmasında rol alan mekanizma ise “lantanit büzülmesi/ küçülmesi” olarak adlandırılır (Gupta & Krishnamurthy, 2005).

1.1.2 Dünyadaki nadir toprak elementi cevherleri

Nadir toprak elementlerinin kullanımının artması dünya genelinde rezervlerinin aranmasını ve incelenmesini tetiklemektedir. USGS 2019'a göre REE kaynaklarının yaklaşık 120 milyon ton nadir toprak oksiti (NTO) içerdiği rapor edilmiştir (European Commission, 2020; Yan et al., 2020). Dünya genelinde en büyük NTE stoğuna 44.000 metrik ton NTO ile Çin sahiptir; Vietnam (22.000 metrik ton NTO), Brezilya (21.000 metrik ton NTO) ve Rusya (21.000 metrik ton NTO) Çin'den sonra en yüksek NTE cevher stoğuna sahip ülkelerdir (*Rare Earths Reserves Distribution by Country 2022 | Statista*, n.d.). Tüm maden yataklarının bulunduğu ülkeler Angola, Avustralya, Brezilya, Burundi, Kanada (British Columbia, Ontario ve Quebec), Çin, Kongo Demokratik Cumhuriyeti, Gabon, Hindistan, Kenya, Malavi, Moritanya, Moğolistan, Namibya, Norveç, Rusya, Güney Afrika, Tanzanya, Türkiye, Uganda, Amerika Birleşik Devletleri (Arkansas, California, Colorado), Zambiya olarak listelenmektedir (Berger et al., 2009).

Dünya genelinde nadir toprak elementlerinin (NTE) üretiminin %60'ından fazlasını sağlayan Çin, zengin REE kaynaklarına sahip ülkelerden biridir. Çin'de, özellikle hafif nadir toprak elementlerinin (HNTE) yatakları, çoğunlukla karbonatit cevheri formunda bulunmaktadır (Z. Y. Wang et al., 2020).

Vietnam; Nam Xe, Dong Pao, Muong Hum ve Yen Bai gibi Kuzeybatı bölgesinde bulunan nadir toprak mineralleri için önemli bir cevher potansiyeline sahiptir. Bu bölgeler 1950'lerin sonlarında keşfedilmiştir.(Nhu et al., 2021). Mineraller kompleks yapıya sahip olup; bastnaesite, parisite, uranopyrochlore, gadolinite, pirit, apatit gibi birkaç minerali içerirken, aynı zamanda yüksek miktarda barit ve florit de içermektedirler. (Murray, 1880). Lai Chau eyaletindeki önemli bir nadir toprak yatağı olan Dong Pao, üst ve alt olmak üzere iki bölümden oluşur. Alt bölüm dolomit, kireçtaşı ve intrüzif kayalardan oluşurken; üst bölüm kompleks barit-florit cevherine sahiptir. Üst bölgedeki cevher gövdelerinden alınan örneklerde NTE konsantrasyonu yaklaşık %10'dur, 238U ve 232Th ise %0,01'dir. Ancak sert cevher bölümünden alınan örneklerde NTE ve 238U konsantrasyonları ile 232Th içeriği sırasıyla sadece yaklaşık %0,3 ve %0,001'dir. (Chau* et al., 2017; Deposit et al., 2019).

Brezilya, fosfat ve neodimyum ile birlikte 6,34 milyon ton (Mt) rezerve sahip, %5,01 REO içeren Araxá yatağı da dahil olmak üzere birkaç nadir toprak elementi yatağına

ev sahipliği yapmaktadır. Araxá yatağında nadir toprakların baskın taşıyıcısı olan monazit, yatağın %70'ten fazlasını oluşturmaktadır. Serianit ve bastnazit cevherlerinin her biri yapıda %1'den azdır. (Neumann & Medeiros, 2015). Amazonas'ta bulunan Morro dos Seis Lagos yatağı, birincil siderit karbonatitten türeyen Ti içeren lateritik bir yataktır. Nb elementince zengin rutil mineralinin ana mineral olduğu tek Nb yatağı örneğidir. (Giovannini et al., 2020). Brezilya'daki Batı Keivy bölgesi, ekonomik potansiyele sahip Zr ve NTE elementlerince zengin maden yataklarına sahiptir. Bunlar arasında Yumperuaiv ve Large Pedestal bölgelerinde, Zr-NTE yatakları bulunur ve cevherde ANTE, NTE'nin %25'ini oluşturur (Mikhailova et al., 2017).

Rusya'nın Petyayan-Vara bölgesinde bastnasit açısından zengin; ancak ansilit açısından zengin karbonatitlere kıyasla daha düşük seviyelerde nadir toprak elementleri içeren karbonatitler bulunmaktadır (Fomina & Kozlov, 2021).

1.1.3 Türkiye'deki nadir toprak elementi cevherleri

Türkiye'de Kızılcaören (Sivrihisar- Eskişehir), Çanaklı (Isparta), Mortaş-Doğankuzu (Seydişehir-Konya) ve Sofular (Malatya) olmak üzere başlıca dört nadir toprak elementi yatağı bulunmaktadır. Kızılcaören yatağı, 380.000 ton rezerviyle toryum cevheri olarak da bilinen Türkiye'nin tek ticari kaynağı olarak tanımlanmaktadır. Cevherin yapısı büyük damarlara ve tektonik breş çimentolarına sahiptir. (Pirajno ; et al., 2019). Kızılcaören cevher yatağının NTE tenörü yaklaşık 30.000 ppm'dir. (Öztürk et al., 2019). Kızılcaören cevher yatağı, ana NTE kaynağı olarak bastnazit minerali içermektedir. Bastnazit, karbonatlı nadir toprak cevheri olarak tanınmakta ve literatürde serbestleşme tane boyutu 14 µm olarak bilinmektedir (Carrillo García et al., 2021).

Kızılcaören'deki florit-barit-bastnazit kompleks cevheri, alkalın volkanizma ile ilişkilendirilen, hidrotermal çözeltilerden oluşmaktadır. Ana fazlar florit, barit, kuvars, kalsit, bastnasit, flogopit, piroluzit ve hematittir; az miktarda plajiyoklas feldspat, pirit, psilomelan, braunit, monazit, fluoserit, brockite, goethite ve rutil mineralleri bulunmaktadır (Gültekin et al., 2003).

Literatürde Eskişehir Beylikova nadir toprak mineral kaynağının incelendiği başka bir çalışmada ise, başlıca cevher fazları barit, florit ve kalsittir. Nadir toprak elementleri bastnasit, monazit ve serianit mineral yapısında tespit edilmiştir. Mineral Serbestleşme

Analizi (Mineral Liberation Analysis [MLA]) sonuçlarına göre, NTE mineralleri, barit ve kil mineralleri ile de ilişkili olan daha ince tane boyutuna ve zayıf serbestleşmeye sahiptir. NTE ve Si içeren çok ince lateritik mineraller, EDS tarafından tespit edilmiştir. Mn, lateritik minerallerin yapısında farklı miktarlarda bulunmaktadır. MLA incelemeleri, bastnasit ve monazit minerallerinin çoğunlukla barit ve lateritik NTE minerallerinde bulunduğunu göstermektedir (*IMPS2022-NTD Bildiri.Pdf*, n.d.).

Kızılcaören bölgesi, florit-barit-NTE konsantrasyonlarının üretim yapmaya yetecek büyüklükte olduğu dört ayrı mineralize alandan oluşmaktadır. Kuzeyden güneye bu bölgeler Kocayayla, Yaylabası, Höyükü ve Devebağırtan yöreleri olarak adlandırılmaktadır. Ticari açıdan en önemli damarlar Devebağırtan bölgesindedir, bunlar 1000 m uzunluğa ulaşan ve tamamen Triyas metasedimanter kayaçlarından oluşan yüksek tenörlü cevher kütleleridir. Höyükü ve Yaylabası bölgelerinde, cevherleşme kısmen breş zonları içinde silika ile birlikte bulunmaktadır. Mineralojik çalışmalar, florit ve baritin eşlik ettiği dört NTE taşıyan fazın varlığını ortaya çıkarmıştır. Bunlar: bastnasite (CeCO_3F), brockite ($\text{CaTh}[\text{PO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), floserit ($\text{CeAl}_3[(\text{OH})_6/(\text{PO}_4)_2]$) ve monazit (CePO_4) olarak raporlanmıştır. Bastnazit minerali ana faz olmakla birlikte, yüksek oranda Ce içermektedir. (Gültekin et al., 2003).

1.2 Solvometalurjinin Tanımı

Hidrometalurji ve pirometalurji yöntemlerindeki sorunları yüksek miktarlarda enerji ve su kullanımı ile birlikte yüksek konsantrasyonlarda asit kullanımı olarak üç grupta inceleyebiliriz. Tüm bu sorunlara çözüm olarak su yerine toksik olmayan ve geri dönüştürülebilir çözücülerin kullanıldığı, düşük konsantrasyonlarda asit kullanımı veya oksitleyici ajan ilavesi ile liç işleminde asit kullanımını ortadan kaldıran veya minimize eden Solvometalurji yöntemi, ekstraktif metalurji alanında literatürde son yıllarda çalışılan en çevreci konulardandır. (Batchu et al., 2017a, 2017b; Binnemans & Jones, 2017b; Dewulf, 2018; Z. Li et al., 2018a; Riaño et al., 2017a)

1.2.1 Solvometalurjinin tarihçesi

Düşük sıcaklıklarda, yüksek verimde ve saflıkta metal rafinasyonu vaat eden bu yöntem, fikir olarak 1950'li yıllarda Amerika Birleşik Devletleri'nde uranyum elementinin ekstraksiyonunda çözücü olarak aseton ve HCl veya bazik fosforik asit ve kerosen organik karışımlarının kullanımı ile liyometalurji (lyometallurgy) adıyla

ortaya atılmıştır (Bloecher, 1950). Terimsel olarak ise Solvometalurjiden ilk olarak Marcus, 1985 yılında yazdığı kitapta bahsetmiştir (Binnemans & Jones, 2017a; Marcus, 1985).

1.2.2 Solvometalurji yöntemi

Solvometalurji yöntemini adım adım ele alacak olursak, çözündürme adımında geri dönüştürülebilir organik solventler kullanılmaktadır. Literatürde yer alan çalışmalardan yola çıkarak bu solventlere etilen glikol, propilen glikol ve n-oktanol örnek olarak verilebilir. (E. K. Kopkova et al., 2015; X. Li et al., 2020; Z. Li et al., 2018b) Bu adımda solvometalurjinin diğer yöntemlere kıyasla sağladığı en önemli avantaj ise, selektif çözünme sağlayabilmesidir. Özellikle karbonatit cevherlerin gang kısmını neredeyse hiç çözmayerek, yüksek safiyette çözelti elde edilmektedir. Solvometalurji yönteminde kullanılan sulu olmayan çözücüler; moleküler organik çözücüler (solventler), iyonik sıvılar, ötektik altı çözücüler (DES) ve ayrıca sıvılaştırılmış amonyak, derişik sülfürik asit veya süper kritik karbon dioksit gibi inorganik çözücüler olabilmektedir. (Binnemans & Jones, 2017a) Ekstraksiyon verimini arttırmak için bazı proseslerde düşük miktarda suyun çözündürme esnasında kullanımı mevcuttur, kullanılan su miktarının %50'nin altında olması solvometalurjik prosesleri anlamlı kılabilmek için dikkat edilmesi gereken bir unsurdur. Çözündürme işlemi esnasında dikkat edilmesi gereken bir diğer konu, solvent ekstraksiyon adımında ara faz oluşumuna neden olmayacak solüsyonların seçilmesidir(E. K. Kopkova et al., 2015). Solvent ekstraksiyon adımı ise, hidrometalurji ile benzerlik göstermektedir. Hidrometalurji işlemi ile arasındaki tek fark sulu faz ve organik faz kullanımı yerine, işlemin iki organik faz arasında gerçekleştirilmesidir. SX aşamasını sıyırma ve çöktürme işlemleri izlemektedir.

1.2.2.1 Solvolüç işleminde iyonik sıvıların kullanılması

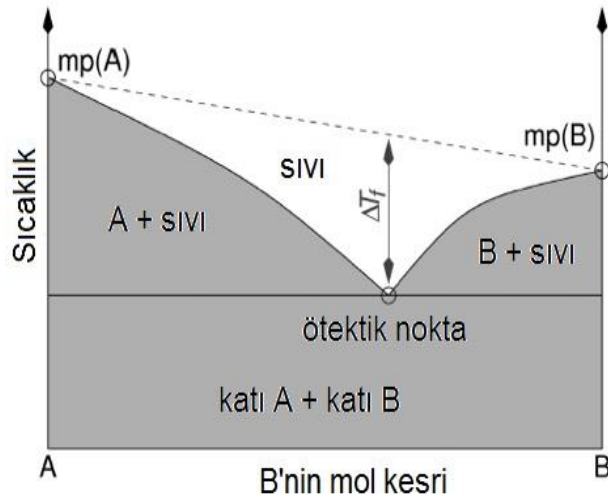
İyonik sıvılar organik bir katyonun, organik veya inorganik bir anyon ile zayıf bağlanmasından meydana gelen, ergime sıcaklıkları atmosfer basıncında 100 °C'nin altındaki tuzlar olarak tanımlanmaktadır. Bu tuzların düşük veya ihmal edilebilir buhar basıncına, iyi termal ve kimyasal stabiliteye sahip olmaları ve geniş bir sıcaklık aralığında sıvı formda kalmaları önemli avantajlarıdır (Weber et al., 2013). Oda sıcaklığında da bu tanıma uyan iyonik sıvılar mevcuttur (Huddleston et al., 1998). Bütün olumlu özelliklerine rağmen iyonik sıvıların endüstriyel boyutta kullanımları

yüksek maliyetlerinden dolayı sınırlı kalmıştır (Richter & Ruck, 2020). Yapıdaki katyonlar, genelde 1-alkil-3-alkilimidazoliyum veya 1-alkilpiridinyum iken, anyonlar (Tf_2N^-), (CH_3COO^-), (CF_3COO^-) gibi organik veya (PF_6^-), (Cl^-), (Br^-) gibi anorganik olabilmektedir.

NaCl , KCl , MgCl_2 gibi ergime sıcaklıkları sırasıyla 801, 770 ve 714° C olan tuzlar bu tuzların birbirleri arasında yapmış oldukları ötektik bileşikleri (NaCl-KCl , NaCl-MgCl_2 , KCl-MnCl_2 gibi) metalurjide ergimiş tuz olarak tanımlanır ve iyonik sıvılardan yüksek ergime sıcaklığı ve yüksek korozyif özelliklerinden dolayı ayrılırlar. Ergimiş tuzlar ve ergimiş tuz karışımları tamamen farklı çözücü grubudur.

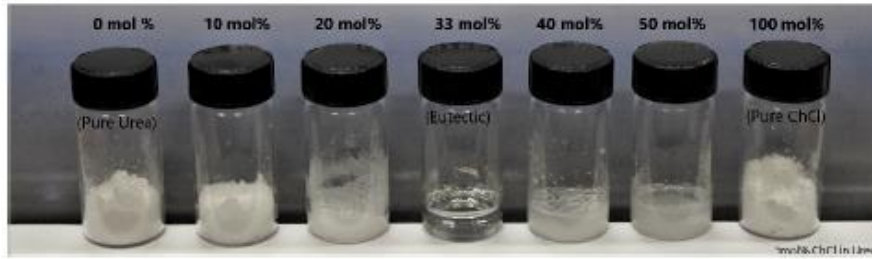
1.2.2.2 Solvolüç işleminde ötektik altı çözücülerin kullanılması

ÖAÇ, en az iki bileşenin hidrojen bağı yaparak meydana getirdiği ötektik karışımların genel adıdır. Oluşacak hidrojen bağına elektron çifti sağlayan A (hydrogen bond acceptor-HBA) ve benzer şekilde hidrojen bağına bu kez proton sağlayan B (hydrogen bond donor-HBD) olması durumunda; A-B çiftine ait ikili denge diyagramı meydana gelmektedir (Şekil 1). Bu ikili denge diyagramı üzerinde belli mol oranlarındaki A ve B kimyasallarının oluştuğu ötektik noktadaki bu karışım “Deep Eutectic Solvent” (DES)-“Ötektik altı Çözücü” (ÖAÇ) olarak tanımlanmıştır. ÖAÇ’lerin ergime noktası onu oluşturan bileşenlerin ergime noktalarına göre daha düşüktür. ÖAÇ’ler genellikle 150°C’nin altındaki sıcaklıklarda sıvıdır.



Şekil 1.1 : İki bileşenli faz diyagramı üzerinde ötektik noktanın şematik gösterimi (Hansen et al., 2021; Smith et al., 2014).

Ötektik tuz karışımlarının, karışımı oluşturan tuzlara oranla daha düşük ergime sıcaklığına sahip olduğu bilinmekle birlikte Abbott vd. (2001) yaptıkları çalışmada kolin klorür (cholin chloride-ChCl) ve MeCl_2 karışımının (Me : Zn, Sn) 100°C altındaki sıcaklıklarda sıvı fazda olduğu ilk kez gösterilmiştir. Aynı grubun devam eden çalışmalarında hidrojen bağına elektron çifti sağlayan bileşen olarak kolin klorür (ChCl) ve hidrojen bağına proton sağlayan bileşen olarak da üreyi ilk kez birlikte sentezlemişler ve oda sıcaklığında sıvı olan bu tuz karışımını “Deep Eutectic Solvent” (DES) olarak tanımlamışlardır (Abbott et al., 2001, 2003; Benvenutti et al., 2019; Hansen et al., 2021). Çalışmada kullanılan kolin klorürün ve ürenin ergime noktası sırasıyla 302°C ve 133°C iken, 1:2 mol oranında kolin klorür ve ürenin karışımından elde edilen ötektik noktanın erime noktası 12°C ’dir (Şekil 2)(Hansen et al., 2021).



Şekil 1.2 : Üre ve kolin klorürün farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen bileşiklerin yapısı. soldan sağa kolin klorür miktarı yüzde olarak 0, 10, 20, 33, 40, 50 ve 100’dür (Hansen et al., 2021).

ÖAÇ'ler, düşük kafes enerjisine ve dolayısıyla düşük erime noktalarına sahip büyük, simetrik olmayan iyonlar içermektedir. Genel yapı olarak $\text{ÖAÇ Cat}^+\text{X}^-\text{zY}$ olarak formüle edilmektedir. Burada Cat^+ , prensipte herhangi bir amonyum (NH_4), fosfonyum (H_4P^+) veya sülfonyum (H_3S^+) katyonu, X ise bir Lewis bazı, genellikle de bir halojenür anyonudur. Karmaşık anyonik türler, X^- ve Lewis veya Brønsted asitini temsil eden Y arasında oluşturulur. Z ise Y’nin molekül sayısını ifade eder Çizelge 1.1’de ÖAÇ gruplarının sınıflandırılması verilmiştir. Ötektik altı solvent türlerinin kimyasal yapılarını teker teker inceleyecek olursak, tip I en çok çalışılan ötektik altı solventtir ve dördümlü amonyum tuzu ile metal klorürden (Örneğin ZnCl_2) oluşmaktadır. Tip II ÖAÇ’ler dördümlü amonyum tuzu ile hidratlı metal halojenürler (Örneğin $\text{CrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) içermektedir. Tip III için de kolin klorür ve hidrojen bağına proton sağlayan (organik moleküller, korboksilik asit gibi) bileşenlerden oluşmaktadır. Tip IV ÖAÇ’ler bir metal klorür ve organik bir katyon içermektedir. Bu tip ÖAÇ’lere ZnCl_2 ’nin üre,

glisin, etilen glikol gibi organik katyonlarla yaptıkları ötektik çözeltiler örnek olarak verilebilir (Smith et al., 2014).

1.2.2.3 Solvolüç işleminde doğal ötektik altı çözücülerin kullanımı

Ötektik altı çözücüler doğal bileşenlerden seçilmiş olan grubu ise Doğal Ötektik Altı Çözücüler (DÖAÇ) olarak tanımlanmaktadır. DÖAÇ, suyun varlığında ve belirli molar oranlarda iki veya üç bileşenden oluşan bir ÖAÇ karışımının ısıtılması ile meydana gelmektedir. DÖAÇ tipi solventlerde yapıyı oluşturan bileşenler canlı metabolizmasında yer alan kimyasallardır. DÖAÇ yapısında hidrojen bağına proton sağlayan bileşen olarak gliserol, fruktoz, glikoz gibi bileşikler kullanılmaktadır (Hayyan et al., 2016).

Çizelge 1.1 : Ötektik altı çözücülerin genel formülasyonu ve türleri (Smith et al., 2014).

Tip	Genel Formül	Terimler
Tip I	$Cat^+X_z^-MCl_x$	$M = Zn^{1,5,6}, Sn^7, Fe, Al^8, Ga^9, In^{10}$
Tip II	$Cat^+X_z^-MCl_x.yH_2O$	$M = Cr^{11}, Co, Cu, Ni, Fe$
Tip III	$Cat^+X_z^-RZ$	$Z = CONH_2^{12}, COOH^{13}, OH^{14}$
Tip IV	$MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+.RZ + MCl_{x+1}$	$M = Al, Zn$ ve $Z = CONH_2^{12}, OH$

1.3 Birincil Hammaddelere Solvometalurjik Yöntemlerin Uygulanması

1.3.1 Nadir toprak elementlerinin cevherden solvometalurjik yöntemlerle eldesi

Nadir toprak elementleri (NTE) bastnazit, monazit ve ksenotim mineralleri içerisinde bulunmaktadır ve doğada bu minerallerin karışımı şeklinde cevherleşmiştir. Kimyasal özellik açısından birbirleri ile eş özelliklere sahip nadir toprak elementleri, elektron dizilimlerinin birbirlerine çok benzer olması sebebiyle ayrıştırılmaları uzun yıllar süren çalışmalar sonucunda mümkün hale gelmiştir. Nadir toprak elementlerinin birbirlerinden ayrılmasında rol alan mekanizma ise “lantanit büzülmesi/ küçülmesi” olarak adlandırılmaktadır (Gupta & Krishnamurthy, 2005). Nadir toprak elementlerinin cevherden solvometalurji yöntemi ile rafinasyonu üzerine Entezari ve Larachi, konsantre bastnazit cevheri ile çalışmalar yapmıştır. Amerika’da bulunan Mountain Pass Maden yatağından temin edilen konsantre bastnazit cevherine 1:1:0.5

oranında kolin klorür:üre:malonik asit ötektik altı çözücüyle liç işlemi uygulanmıştır. Uygulanan liç işlemi neticesinde, Nd hariç diğer ağır NTE'ler çözeltiye geçerken, hafif NTE'ler çözünmemiştir. Bu sayede ağır ve hafif NTE'lerin birbirinden ayrımı sağlanmıştır. Diğer taraftan bastnazit cevheri dolomit ile katkılanarak çözümlendirildiğinde, Nd elementinin çözeltiye geçme oranında yaklaşık olarak %50 artış gözlemlenmiştir. Dolomit mineralinin eklenmesi, diğer ağır NTE'lerin çözünme kinetiği üzerinde de olumlu bir etkiye sahipken, hafif NTE'lerin kazanımları ise neredeyse hiç değişmemiştir (Entezari-Zarandi & Larachi, 2018).

1.3.2 Bakır elementinin cevherden solvometalurjik yöntemlerle eldesi

Neolitik dönemden bu yana rengi ve kolay işlenmesi sebepleriyle insanoğlunun dikkatini çeken bakır metalinin ekstraksiyonunda pirometalurjik ve hidrometalurjik yöntemlerin her ikisinin de kullanımı mevcuttur (Habashi, 1997b). Solvometalurji alanında çalışılan bir diğer konu da bakırın cevher ve atıklardan eldesi üzerinedir. Bakır elementinin sülfürlü cevher minerallerinden kalkopirit, bornit, kalkosit ve dijenitin ekstraksiyonu için geliştirilen solvometalurjik yöntemler örnek olarak literatürde oksitleyici ajan-organik çözücü olarak FeCl_3 -EG, CuCl_2 -EG, FeCl_3 -etanol ve FeCl_3 -propilen glikol sistemleri çalışılmıştır. Çalışmada yer alan sülfürlü bakır cevherlerinden kalkopirit Bad Grund, Almanya'dan; kalkosit ve bornit Kesebol, İsveç'ten; dijenit ise Repparfjord, Norveç'ten temin edilmiştir. Temin edilen cevherlere ayrı ayrı öğütme uygulanmış ve eleme işlemleri sonrasında tüm cevherlerde 500 μm altı tane boyutlarında çalışılmıştır. Liç sistemleri karşılaştırıldığında en iyi performans 0,5 Molar FeCl_3 -EG çözeltisinde kalkopirit minerali ile elde edilmiştir. Liç işleminin uygulama sıcaklıkları 22°C, 60°C ve 90°C iken, basınç değeri atmosfer basıncıdır. 90°C sıcaklıkta, 10 saat karıştırmadan sonra bakır elementinin %90, demir elementinin %100 oranlarında çözeltiye geçtiği görülmektedir. Daha sonrasında, yüklü liç çözeltisinden bakırın elektrodpozisyonu üzerine çalışılarak, katotta kübik kristalin saf bakır üretilmiştir. Fe(III)'ün katoda transferini önlemek için de iki elektrot bölmesi arasında bir Morgane membranı ile anotta Fe(II) oksitlenerek yeniden üretilmiştir. Sülfürik asit yerine element formunda kükürt üretimi, sonraki işlemleri kolaylaştırırken, asit drenaj problemini de önlemektedir (X. Li et al., 2020).

1.4 İkincil Hammaddelerin Solvometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı

1.4.1 Atık lityum-iyon pillerin solvometalurjik yöntemle geri kazanımı

Lityum iyon piller, yüksek enerji yoğunluğu, yüksek verim ve yüksek çevrim ömrüne sahiptirler ve bu özelliklerinden dolayı diğer piller içerisinde yaklaşık %90 kullanım oranı ile yenilenebilir (şarj edilebilir) pil tanımında ilk akla gelen enerji taşıyıcısı olmuşlardır. Bugün otomobilden mikroişlemcilerle kadar geniş yelpazedeki kullanımları ile günlük yaşamın her yerinde olan lityum iyon pillerin tekrar kullanılabilirliğinin bir sınırı vardır ve kullanım yerlerine göre 5-7 yıllık bir servis ömrü sonrası işlev göremez olur ve hurdaya ayrılırlar.

Pil yapısındaki metallerin önemli bir ekonomik değere sahip olması, dahası lityum iyon pillerin özellikle elektrikli araçlarda kullanılmaya başlanması ile gittikçe artan hammadde talebinin birincil kaynaklardan karşılanmanın güçleşmeye başlaması ile bu alanda geri dönüşümün önemi artmıştır. Daha çevreci bir yaklaşım sunan solvometalurji alanında lityum iyon pillerden metallerin geri kazanımı üzerine literatür oldukça zengindir. Yapılan bu çalışmalara örnek olarak; %99.8 safiyetindeki sentetik LCO katot tozu, kolin klorür ve etilen glikol (1:2 molar oranında) çözeltisinde liç işlemine tabi tutulmuştur. Çözeltiye alma işleminin optimizasyonu amacıyla 0.1/5 katı/sıvı oranı, 48-72 saat süre ve 25-50-105°C sıcaklık aralıklarında deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Organik faza toplanan metaller Na_2CO_3 kullanılarak çöktürülmüştür. Çalışmada LIB katot malzeme bileşenlerinin (Li ve Co) %99 oranında selektif geri kazanımı rapor edilmiştir. Aynı grubun konu ile ilgili aldığı patentte çalışma parametreleri, 1:1-1:3 kolin klorür:etilen glikol molar oranı, 0.001/5 g-0.1/5 g katı/sıvı oranı, 25-220°C sıcaklık aralığı, 8-72 saat işlem süresi çalışma aralığı olarak belirtilmiştir. Geri kazanım veriminin, sıcaklık ve süre ile doğru orantılı olarak arttığı bildirilmiştir. İşlem sonucunda alt ötektik çözeltiden Na_2CO_3 kullanılarak ağırlıkça %99 metal ekstraksiyonu gerçekleştirebileceği görülmüştür (Nguyen et al., 2019). Literatürde yer alan bir diğer çalışmada, katot tozunu temsilen sentetik LiCoO_2 tozu 1:2 molar oranında hazırlanan kolin klorür-üre çözeltisinde liç işlemine tabi tutulmuştur. Li ve Co metalleri 0.1/5 g katı/Ssıvı oranı, 170-180 °C sıcaklık ve 12 saat liç şartlarında %95 verimle geri kazanılmıştır (S. Wang et al., 2020).

1.4.2 Floresan lamba atıkları solvometalurjik yöntemle geri kazanımı

Genellikle floresan lambalarda kullanılan fosfor tozlarında Eu, Y, Tb gibi kritik ağır NTE bulunmaktadır. Bu sebepten ötürü bu ikincil kaynaklardan NTE'nin geri kazanılması üzerine literatürde farklı çalışmalar vardır. Loy S. V. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yeşil lamba fosforundan ($\text{LaPO}_4\text{:Ce}^{3+}$, Tb^3) Tb'nin geri kazanımı üzerine mekanokimyasal aktivasyon ile birlikte solvometalurjik liç yöntemiyle Tb'nin ekstraksiyonu araştırılmıştır. Monoklinik kristal yapısı ve güçlü kimyasal bağlarından ötürü çözünmesi oldukça güç olan yeşil lamba fosforu ilk etapta mekanokimyasal yöntemle kolay çözülebilir hale getirilmiştir. Bu adımda en yüksek çözünme verimine 1.5 ml/g katı sıvı oranında, 60 dakika boyunca liç işlemi neticesinde ulaşmışlardır. Geliştirilen solvo-mekanokimyasal geri kazanım yöntemiyle geleneksel yöntemlere göre daha az asit kullanılarak daha kısa sürede Tb geri kazanımını gerçekleştirmişlerdir (van Loy et al., 2017).

1.4.3 NdFeB mıknatıs atıklarının solvometalurjik yöntemle geri kazanımı

Riano S. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan çalışmada NdFeB mıknatıslarda ÖAÇ kullanılarak liç işlemi yapılmış ve daha sonrasında susuz solvent ekstraksiyon yöntemiyle Fe, Co, B, Nd ve Dy'nin birbirinden ayrılma verimleri incelenmiştir. Kolin klorür ve laktik asit kullanılarak yapılan liç işleminde bütün metalleri %80 üzerinde verimle çözülmüşlerdir. Solvoliç denemelerinde herhangi bir seçicilik tespit edilmemiştir. Ancak seçici liç işleminin su miktarıyla bağlantılı olduğunu ortaya koymuşlardır. Su miktarı kütlece %40'ın üzerine çıktıktan sonra Fe ve Co'nun çözünme verimleri düşerken Nd ve Dy'nin çözünme verimleri ise aynı kalmıştır. Bu sonuç solvometalurjik liç işleminin modifiye edilerek seçici liç işleminin yapılabileceğini ortaya koymaktadır. Atık mıknatıs içerisindeki metaller solvent ortamına alındıktan sonra ilk etapta 0,9 M tolüen içinde seyreltilmiş iyonik sıvıyla (tricaprylmethylammonium thiocyanate (Aliquat 336 SCN, $[\text{A336}][\text{SCN}]$) Fe, B, Co ekstrakte edilerek NTE (Nd, Dy) açısından zengin çözelti elde edilmiştir. Daha sonrasında liç çözeltisinden NTE ekstraksiyonu için D2EHPA ve Cyanex 923 solventleri kullanılmıştır. İki solventin de dağılım oranı ve ayırma faktörü değerleri birbirine oldukça yakındır. Ancak SX'de düşünülmesi gereken bir diğer faktör de sıyırma aşamasıdır. Cyanex 923 daha kolay sıyırılmasından dolayı optimum ekstraktant olarak belirlenmiş ve çalışmalara devam edilmiştir. Cyanex 923 ile Dy

ekstrakte edilmiş ve ÖAÇ çözeltisinde yüksek safiyette Nd kalmıştır. Elde edilen yüksek safiyetteki NTE çözeltilerinden stokiometrik oranlarda oksalik asit kullanılarak %99,87 saflıkta Nd_2O_3 ve %99,94 saflıkta Dy_2O_3 tozu elde edilmiştir (Riaño et al., 2017b).

1.4.4 SmCo mıknatıs atıklarının solvometalurjik yöntem ile geri kazanımı

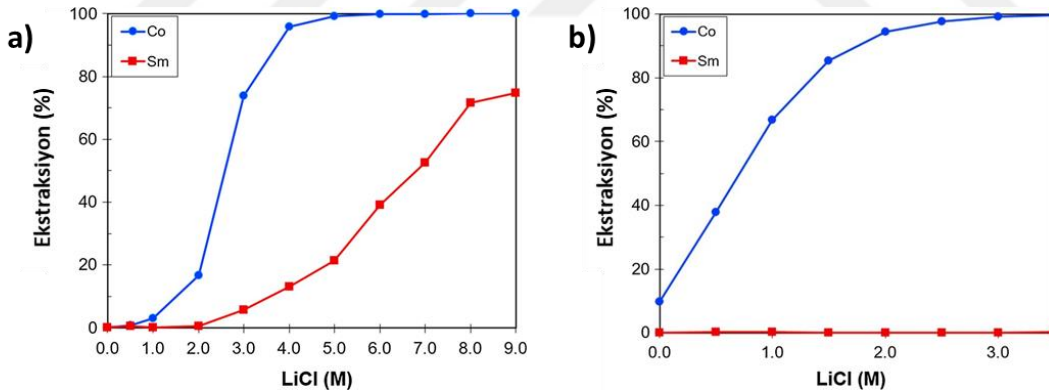
Solvometalurji ile SmCo mıknatıslarından metal geri kazanımı üzerine yapılan bir çalışmada, serbestleşmeyi arttırmak için ilk işlem olarak öğütme uygulanmıştır. 20 μm altında tane boyutuna sahip SmCo numune elde edildikten sonra, etilen glikol içerisinde 2 mol L⁻¹ hidroklorik asit çözeltisi ile liç işlemi uygulanmıştır. Ağırlıkça %50'si Aliquat 336 olan; tolüen, %37 HCl ve Aliquat 336 solvent karışımı ile kobalt, bakır ve demir ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. İşlem 40°C sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve çalkalama işlemi 1 saat uygulanmıştır. Co'nun sıyırma işlemi için 0,5 molL⁻¹ HCl sulu çözeltisi, Cu ve Fe'nin sıyırma işlemi için de %5 amonyak çözeltisi kullanılmıştır. Liç çözeltisinde kalan Sm ise, Dodekan içinde hacimce %20 Cyanex 272 ile ekstrakte edilmiştir. Samaryumun sıyırma işleminde ise 0,2 molL⁻¹ oksalik asit kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda %99,4 saflıkta samaryum oksalat, %98,3 saflıkta kobalt klorür ve %100 saflıkta Fe ve Cu çökeltileri elde edilmiştir (Orefice et al., 2019).

Sentetik çözelti hazırlama ile yapılan bir diğer çalışmada ise, sırasıyla su ve etilen glikol içerisinde çözülmüş kobalt (II) ve samaryum (III) klorürleri ile SmCo magnet atıklarından solvolüç yöntemi ile geri kazanım prosesleri simüle edilmiştir. Liç işleminde oksitleyici ajan olarak LiCl kullanılmıştır. Solvent ekstraksiyonu adımı tolüen ile seyreltilmiş Aliquat 336 kullanılmıştır. Su ve etilen glikol ile ayrı ayrı yürütülen işlemlerin sonuçları incelendiğinde; liç işleminde etilen glikolün çözücü olarak kullanıldığı koşullarda, kobalt ve samaryum elementleri tek bir solvent ekstraksiyon adımı birbirinden ayrılmışlardır. Co(II), anyon değişim mekanizması ile $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ kompleksi oluşturarak ekstrakte edilmiştir. Sm(III) ise solvent ekstraksiyonu adımı etilen glikol çözeltisinde kalmıştır (Şekil 1.3) (Z. Li et al., 2018b)

1.4.5 Maden atıklarının solvometalurjik yöntemle değerlendirilmesi

Finlandiya Sotkamo bölgesindeki Ni-Cu-Zn yatağından elde edilen maden atıklarında bulunan ANTE (Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu ve Y) ekstraksiyonu üzerine çalışan Dewulf

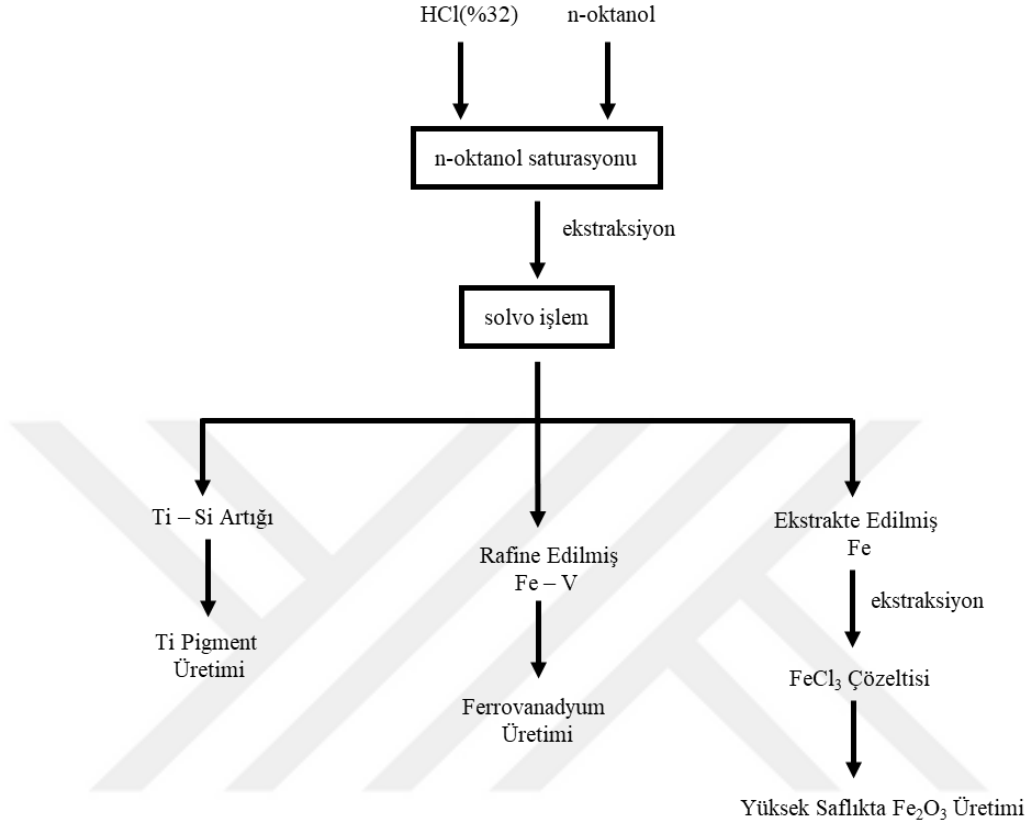
B. ve çalışma arkadaşları çözömlendirme adımında hacimce %10 su 0,43 mol/L HCl ve 0,8 mol/L NaCl içeren etilen glikol çözeltisi kullanmışlardır. Klorür kaynağı olarak da 0,43 mol L⁻¹ HCl ve 0,8 mol L⁻¹ NaCl kullanılmıştır. Elde edilen liç çözeltisinden ANTE ekstraksiyonu için Cyanex 923 kullanılmış ve ANTE iki ayrı grup halinde birbirinden ayrılmıştır. Çalışmada bu iki grup Tm-grubu (Tm, Yb ve Lu) ve Dy-grubu (Dy, Ho, Er ve Y) olarak isimlendirilmiştir. Başlangıçta konsantrasyonları %34 (Tm grubu) ve %54 (Dy grubu) olan ANTE sırasıyla %99,8 ve %98,7 saflığa ulaşmıştır. Yapıda bulunan Zn ve Fe'in solvent ekstraksiyonu esnasında Cyanex 923'e olan yüksek afiniteleri sebebiyle en sorunlu safsızlıklar olduğu ve sistemden ilk adımda uzaklaştırıldıkları rapor edilmiştir. Diğer safsızlıklardan Mg ve Ni'in ise ekstrakte edilemediği gözlemlenmiştir. Al, Ca ve Mn'nin ekstraksiyonunda, su konsantrasyonuna büyük ölçüde bağlı olduğu belirtilmiştir (Dewulf et al., 2022). Çalışmada geri kazanılan metallerin çöktürme ve kalsinasyon işlemleri sonrası ulaştıkları saflık, solvometalurjik yöntemin geleneksel yöntemlere kıyasla hedef metale ulaşmada daha selektif olduğunu göstermekte, aynı zamanda hedef metalin daha az işlem adımıyla son ürün olarak geri kazanılmasını sağlamaktadır (Vijayan et al., 2022).



Şekil 1.3 : Co(II) ve Sm(III)'nin (su içinde 5.0 g/L Co ve 1.5 g/L Sm) tolüen içinde 0.89 M Aliquat 336 ile ekstraksiyonu. faz oranı 5.0 mL:5.0 mL b) Co(II) ve Sm(III)'nin (su içinde 5.0 g/L Co ve 1.5 g/L Sm) tolüen içinde 0.89 M Aliquat 336 ile ekstraksiyon. faz oranı 5.0 mL:5.0 mL (Z. Li et al., 2018b).

Titanomanyetit apatit cevherinin işlenmesinden yan ürün olarak elde edilen kimyasal direnci yüksek, silisyum içeren bir mineraldir. İçinde bulunan Ti ve V gibi elementler için bu atıkların değerlendirilmesi üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Ancak bilinen yöntemlerle işlenmesi yüksek miktarda enerji gerektirmektedir. Kopkova E. K. ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada işlem basamaklarını, su ve asit kullanımını azaltan ve dolayısıyla maliyetleri düşüren bir yöntem olarak

solvometalurjik liç önerilmiştir. Yapılan çalışmada susuz-faz olarak HCl ve n-oktanol kullanılmıştır. (E. K. Kopkova et al., 2015). Proses akış şeması Şekil 1.4’de yer almaktadır.



Şekil 1.4 : Titanomanyetit cevherinin (TMC) solvometalurjik ekstraksiyonu (E. K. Kopkova et al., 2015).

Kırmızı çamur, Bayer prosesi sonucu oluşan ve geri dönüştürülmesi en zor atıklar arasında yer almaktadır. Bununla birlikte içerdiği NTE, Ti, V gibi elementler sebebiyle birçok akademik ve endüstriyel çalışmanın konusu olmuştur (Akcil et al., 2018; Avdibegović & Binnemans, 2020a; Borra et al., 2015, 2016; Davris et al., 2016). Avdibegovic D. ve Binnemans K. tarafından yapılan çalışmada kırmızı çamur atıklarından Sc susuz liç ile selektif olarak çözündürülmüş ve devamında kolon kromatografisiyle saflaştırılmıştır. Kırmızı çamurun geri kazanılmasında en problemli konu Sc’nin özellikle demirden ayrıştırılması ve bunu sağlayan şartların oluşturulmasıdır. Bu sebeple kolon kromatografisinde kullanılacak 3 farklı sorbent denenmiştir. Bunlar (i) karboksilik asit fonksiyonilize edilmiş iyonik sıvı, (ii) silika (SiO₂), (iii) silika fonksiyonilize edilmiş etilen diamin tetra asetik asitdir (SiO₂-TMS-EDTA). Yapılan çalışmalar neticesinde en Sc (III), Fe (III)’den ayırmakta en etkili

sorbentin karboksilik asit fonksiyonilize edilmiş iyonik sıvı olduğu ortaya konulmuştur. (Avdibegović & Binnemans, 2020b).

Birincil bakır üretimi sonucu atık olarak oluşan fayalit cürufu ve çinko üretimi sonucu oluşan jarosit yüksek oranlarda demir, kurşun ve çinko elementleri içermektedirler. Bununla birlikte, her iki atık da skandiyum, kobalt ve nikel gibi değerli metaller de bulundurmaktadır. Demir(III), çinko(II) ve kurşun(II) iyonlarının ekstraksiyonunda hidrometalurjik işleme alternatif olarak, ötektik altı çözeltilerin kullanımı da literatürde yer almaktadır. Ötektik altı çözelti olarak 1: 2 molar oranına sahip kolin klorür: etilen glikol ve yine aynı molar orana sahip kolin klorür: laktik asit çözeltileri bakır, çinko ve kurşunun birbirlerinden ayrıştırılması alanlarında çalışılan çözeltilerdir. İşlemin solvent ekstraksiyon adımı, Cyanex 923 (ağırlıkça %40 alifatik seyreltici içinde seyreltilmiş) az miktarda Zn(II) ile birlikte Fe(III)'ün %95'ini çözeltiden ekstrakte edebilmiştir. Pb(II) ise çözeltide kalmıştır. Zn(II) ve Pb(II)'yi birbirlerinden ayırmak için ise Aliquat 336 kullanılmıştır. Zn(II)'nin %80 i ekstraksiyon yöntemi ile geri kazanılırken, Pb(II) çözeltide kalmıştır. Çözeltide klan Pb(II) ve Zn(II) için sıyırma aşamasında 1,2 molL⁻¹ oksalik asit ve 0,5 molL⁻¹ amonyak kullanılmıştır (Spathariotis et al., 2020). Sfalerit (ZnS) cevherinden çinko üretiminin yan ürünü olan, demirce zengin jarositten kurşun ve çinkonun ayrıştırılması üzerine yapılan başka bir araştırmada ise farklı çözücü kimyasallar ile HCl kullanımının kurşun ekstraksiyonundaki önemi vurgulanmıştır. Liç işleminde [Aliquat 336][Cl] ve [C101][Cl] kimyasallarına HCl ilave edilerek elde edilen iyonik sıvılar kullanılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda HCl miktarının Pb'nin solüsyon içerisinde çözünmesinde kritik önem taşıdığı sonucuna varılmıştır. HCl içermeyen liç çözeltisinde Pb'nin çözünmediği analiz edilmiştir (Palden et al., n.d.).

Götite kalıntısından Zn'nin geri kazanımı üzerine literatürde yer alan bir çalışmada, demir açısından zengin matristen, çinkonun seçici olarak liç çözeltisine alınması üzerine farklı ötektik altı çözücüler denenmiştir. Üre-kolin klorür, etilen glikol-kolin klorür, levulinik asit-kolin klorür, levulinik asit- tetra butil amonyum klorür ve levulinik asit-tetrabutyl-fosfonyum klorür ötektik altı çözücülerini 60°C sıcaklığında, 500 rpm hızı ile karıştırılarak hazırlanmıştır. Isıtma yöntemi ile hazırlanan ötektik altı çözücülerde meydana gelen viskozite artışı sebebiyle, belirli oranlarda su ilavesi ile viskozite değerleri düşürülmüştür. Bu kimyasal çözücülerden, levulinik asit-kolin klorür (xChCl=0.33) (LevA-ChCl), çinkoyu demir açısından zengin matristen seçici

olarak çözeltilmeye alabilen ve en iyi performans gösteren sistem olarak seçilmiştir. Liç işlem koşullarının seçici çözünme üzerindeki etkileri incelenmiş ve 40°C liç sıcaklığının üzerinde Zn'nin seçici olarak çözünme özelliğinin kaybolduğu, Fe'nin çözünürlüğünün arttığı gözlemlenmiştir (Rodriguez Rodriguez et al., 2020).





2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Kullanılan Hammaddeler

Çalışmalarda kullanılan florit-barit-bastnazit kompleks cevheri Türkiye Enerji, Nükleer ve Maden Araştırma Kurumuna bağlı Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü (TENMAK-NATEN) tarafından Eskişehir-Kızılcaören NTE yatağından temin edilmiştir. Cevherin kimyasal analizinin ilk aşamasında uygulanan eritiş işleminde Na_2O_2 (Merck 106563 Supelco) bileşiği kullanılmıştır. Kalsinasyon sonrasında solvoliç işlemi için etilen glikol (EG) (Merck 100949) ve FeCl_3 (Sigma-Aldrich 157740) kullanılmıştır.

2.2 Kullanılan Cihazlar

Cevherin karakterizasyon aşamasında kurutma işlemleri için etüv (Nükleon), kalsinasyon işleminde kül fırını (NUVE MF 306), solvoliç işleminde iki farklı karıştırıcı (DLAB MS-H380-Pro ve Daihan Scientific) kullanılmıştır. Kimyasal analiz işlemlerinde Endüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (Thermo Scientific XSeries 2) ve mineralin faz analizi için ise X-Işınları Difraktometresi (Bruker™ AXS D8 Advance) cihazları kullanılmıştır. XRD analizleri 10° - 90° aralığında, $1^\circ/\text{dk}$ hızında $\text{CuK}\alpha$ ışınması kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar X'pert High Score Plus yazılımı kullanılarak en güncel ICSD kartları ile eşleştirilerek faz tayini yapılmıştır.

2.3 Deneysel Tasarım

Deney tasarımının ilk aşamasında, cevhere elek analizi uygulanmış ve sonrasında her elek aralığından alınan numuneler Na_2O_2 eritiş işlemi ile çözümlendirilerek, kimyasal analize tabi tutulmuştur. Kalsinasyon işleminin modellemesinde Box-Behnken deney tasarımı kullanılmıştır. Bu yöntem proses geliştirilmesi, iyileştirilmesi ve optimizasyonu için kullanılan istatistiksel ve matematiksel tekniklerin bir bileşkesidir. Hali hazırda bulunan ürün tasarımlarının geliştirilmesinin yanı sıra yeni ürünlerin

tasarım, geliştirme ve formülasyonunda da önemli uygulamalara sahiptir (Oehlert, 2000).

Kalsinasyon deneylerinin analizinde varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. ANOVA, regresyon modellerinin önemini belirlemek ve güvenilirliğini test etmek için kullanılır. Modelin uygunluğunu ve güvenilirlik katsayısı (R^2) hesaplamaları yapılır (%95 güven aralığına göre). Bu çalışmada R^2 , her bir çıktının uygunluğunu değerlendirmek için kullanılmıştır. Yapılan modelleme anlamlı; yani modellemede yer alan parametreler, sonuçlar üzerinde matematiksel ve istatistiksel olarak açıklanabilir bir düzeyde ise R^2 değeri 70'den büyüktür. Bu değer 70'den küçük olduğu durumlarda ise modelleme sonuçlarının kullanılan matematiksel modele uygun olmadığı anlamına gelmektedir. Sonuçların yorumlanmasında en önemli bir diğer etken ise p değeridir. Bu değer gözlenen ve beklenen sonuçlar arasındaki farkın yorumlanmasına dayanır. Yapılan modelleme sonucunda p değeri 0,005'in altındaysa deneysel sonuçlar ve beklenen sonuçlar arasında farkın oldukça az olduğu ve ortaya koyulan hipotezin veya yapılan önermenin doğru olduğu anlamına gelmektedir (Şenoğlu & Acıtaş, 2018; Tasgetiren, 2014).

2.4 Kalsinasyon Deneylerinin Modellemesi

Modelleme işleminde değişken olarak NTE bakımından zengin üç farklı tane boyutu aralığı, sıcaklık ve süre üzerine çalışılmıştır. Üç farklı elek aralığında çalışılmasının amacı, tane boyutunun ve yüzey alanının kalsinasyon işlemine olan etkisini saptamaktır. Sıcaklık değer aralığının belirlenmesinde ise literatürde yer alan bastnazit ve monazit cevherinin kalsinasyon sıcaklıkları etkin parametreler olmuştur. Monazit cevheri 800°C üzerinde kalsine olurken, bastnazit ise 350°C üstü sıcaklıkta kalsine olduğu bilinmektedir (Carrillo García et al., 2021b). Cevherin içerisinde bastnazit minerali ile birlikte düşük oranlarda monazit olmasından dolayı, monazit mineralinin kalsinasyon sıcaklığı da modelleme için etkin bir parametre olmuş ve üst sıcaklık değeri olarak 900°C belirlenmiştir. Kalsinasyon işlemi deney koşulları Çizelge 2.1'de yer almaktadır.

Box-Behnken tasarımları için deney sayısı $N = 2[k(k-1)] + nc$ denklemiyle belirlenmektedir. Bu denklemde k düzey sayısını, nc merkezi deneme sayısını belirtmektedir. Bu çalışma için kullanılması öngörülen bağımsız değişken sayısı üçtür. Merkez nokta için ise tekrarlanan deney sayısı da üçtür.

Çizelge 2.1 : Kalsinasyon deney koşulları.

Modelleme Deney Parametreleri	-1	0	1
Tane Boyut Aralığı (µm)	-25	+25, -40	+40, -180
Sıcaklık (°C)	400	650	900
Süre (dk)	60	270	480

Bu durumda üç seviyeli Box-Behnken deney tasarımı için yapılması gerekli deney sayısı $2 \times [3 \times (3 - 1)] + 3 = 15$ 'tir. Bu koşullarda oluşturulan deneylerin listesi Çizelge 2.2'de yer almaktadır. Modelleme programında yukarıda yer alan deneylerin sonucu olarak solvoliç verimleri ve kalsinasyon işlemi sonrası cevherde oluşan kütle kaybı değerlendirmeye alınmıştır.

Çizelge 2.2 : Kalsinasyon deney koşulları.

Deney Numarası	Tane Boyut Aralıkları (µm)	Kalsinasyon Sıcaklığı (°C)	Kalsinasyon Süresi (dk)
1	+25, -40	400	60
2	-25	400	270
3	+40, -180	400	270
4	+25, -40	400	480
5	-25	650	60
6	+40, -180	650	60
7	+25, -40	650	270
8	+25, -40	650	270
9	+25, -40	650	270
10	-25	650	480
11	+40, -180	650	480
12	+25, -40	900	60
13	-25	900	270
14	+40, -180	900	270
15	+25, -40	900	480

2.5 Kalsinenin Solvometalurjik Çözümledirilmesi

Box-Behnken deney tasarımı için belirlenen çıktılarından biri solvometalurjik çözümledirme verimleridir.

Solvoliç işleminde çözücü olarak etilen glikol kullanılmıştır. Oksitleyici ajan olarak 0,5 molar FeCl_3 kullanılmıştır ve cevher/çözücü oranı 1/20 g/L'dir. Kullanılan çözelti DES Tip-IV grubunda yer almaktadır. Solvoliç deneyleri 80°C sıcaklıkta, 6 saat boyunca yapılmıştır. İşlemin akış şeması Şekil 2.1'de yer almaktadır.



Şekil 2.1 : Solvometalurjik çözündürme akış şeması.

3. DENEYSEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

3.1 Cevherin Karakterizasyonu

3.1.1 Elek analizi sonuçları

300 g cevher kullanılarak uygulanan elek analizi sonuçları Çizelge 3.1’de, numune fotoğrafları ise Şekil 3.1’de yer almaktadır. Elek analizi öncesinde cevhere herhangi bir öğütme işlemi uygulanmamış, elek analizi ıslak olarak gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.1 : Elek analizi sonuçları.

Elek Aralıkları	Elek Üstü (%)	Kümülatif Elek Üstü(%)
+ 5 mm	3,0	3,0
+ 1,5 mm - 5 mm	12,6	15,6
+ 0.8 mm - 1.5 mm	15,4	30,9
+ 630 μ m - 800 μ m	4,1	35,0
+ 355 μ m - 630 μ m	15,5	50,4
+ 180 μ m - 355 μ m	8,5	58,9
+40 μ m - 180 μ m	20,2	79,0
+ 25 μ m - 40 μ m	4,9	83,9
+10 μ m -25 μ m	15,8	99,7
-10 μ m		100,0



Şekil 3.1 : Elek analizi sonuçları.

Sonuçlara göre, cevherin %97'si 5 mm'nin altında tane boyutuna sahip iken, %20,7'si 40 µm'nin altındadır. Çizelge 3.1 'de de görüldüğü gibi, cevherin sadece %0,3'ü 10 µm'nin altında tane boyutuna sahiptir.

Elek aralıklarından alınan herbir numune agat kullanılarak kimyasal analiz işlemi öncesinde öğütmeye tabi tutulmuştur. 10 µm tane boyutunun altında numunenin sadece %0,3'ü bulunması sebebiyle, kimyasal analiz ve XRD aşamalarında yer almamış, elde edilen numune 25 µm altı numune ile birleştirilmiştir.

3.1.2 Kimyasal analiz sonuçları

Yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 3.2 ve 3.3'de verilmiştir. Kimyasal analiz sonuçlarında La, Ce, Nd, Pr ve Sm Hafif NTE (HANTE) olarak, uranyum (U) ve toryum (Th) dahil diğer NTE'ler gadolinyum (Gd), itriyum (Y), evropiyum (Eu), disprosyum (Dy), erbiyum (Er), terbiyum (Tb), iterbiyum (Yb), skandiyum (Sc), holmiyum (Ho), tamaryum (Tm), lütesyum (Lu) ise Ağır NTE (ANTE) olarak isimlendirilmiştir. Yapılan analizler sonucunda NTE miktarının 40µm altında yoğunlaştığı; 25µm altında ise %12,228 HANTE ve 4450,559ppm ANTE değerleri ile en yüksek konsantrasyona ulaştığı görülmektedir.

3.1.3 X-Işını difraksiyonu sonuçları

Yapılan XRD(X-Işını Difraksiyonu) analizleri sonucunda cevherde yer alan fazlar florit, barit, flor-flogopit, kalsit, bastnasit ve monazit olarak saptanmıştır. Bu fazların XRD paternleri Şekil 3.2'de yer almaktadır. Her elek aralığına ait XRD analizleri ise EK A'da yer almaktadır. Genel olarak XRD sonuçları incelendiğinde; ana fazlar florit, bastnasit ve flor-flogopit iken, kalsit, bastnasit ve monazit fazları minör fazlar olarak tespit edilmiştir.

Şekil 3.2'de görüldüğü gibi, florit tüm tane boyutu aralıklarında bulunan ana faz iken, barit ikinci faz olarak görülmektedir. Kalsit mineralinin en güçlü pik değeri (ICSD: 98-003-5029) 29,409°'de bulunmaktadır, +1,5 mm - 5 mm elek aralığında bu durum net bir şekilde tespit edilirken, diğer elek aralıklarında oldukça zayıftır veya yoktur. Bu duruma mineralin serbestleşme tane boyutu ve sertlik değerlerinin neden olabileceği öngörülmektedir. Flor-flogopit fazı, +355 µm -630 µm elek aralığında oldukça güçlü pikler sergilemektedir; bununla birlikte bu aralıkta NTE konsantrasyonu en düşük değere sahiptir. NTE minerallerinin yoğun oldukları 40 µm'nin altında

Çizelge 3.2 : HANTE kimyasal analiz sonuçları.

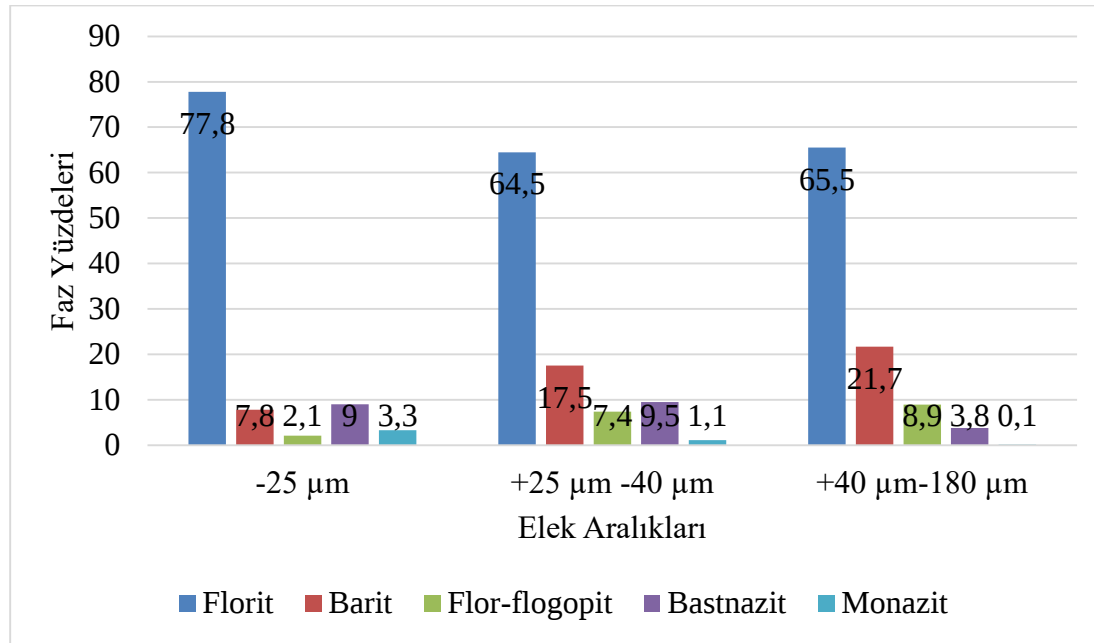
Element(%)	+5 mm	+1,5 mm - 5 mm	+800 µm - 1,5 mm	+630 µm -800 µm	+355 µm -630 µm	+180 µm - 355 µm	+40 µm -180 µm	+25 µm -40 µm	- 25 µm	Ortalama
La	1,954	1,190	0,709	0,573	0,602	0,709	1,238	2,375	5,684	1,670
Ce	1,810	1,452	1,438	1,213	1,172	1,046	1,224	2,122	5,073	1,839
Nd	0,358	0,207	0,126	0,087	0,092	0,111	0,187	0,353	0,895	0,268
Pr	0,161	0,095	0,057	0,066	0,070	0,082	0,145	0,270	0,516	0,162
Sm	0,021	0,013	0,008	0,007	0,008	0,009	0,015	0,027	0,060	0,019
Toplam HANTE	4,304	2,957	2,337	1,946	1,944	1,957	2,809	5,147	12,228	3,959

Çizelge 3.3 : ANTE kimyasal analiz sonuçları.

Element(ppm)	+5 mm	+1,5 mm - 5 mm	+800 µm - 1,5 mm	+630 µm -800 µm	+355 µm -630 µm	+180 µm - 355 µm	+40 µm - 180 µm	+25 µm - 40 µm	- 25 µm	Ortalama
Th	288,209	231,058	186,338	154,279	174,319	214,528	404,554	827,586	2182,455	518,1473
Gd	279,652	172,885	163,204	138,358	136,339	158,113	230,644	377,070	869,762	280,6696
Y	268,706	181,779	164,168	159,154	154,941	162,736	188,812	281,737	543,941	233,9971
U	208,955	100,481	72,648	60,448	63,746	84,670	133,168	209,132	406,329	148,8419
Eu	64,876	37,389	32,580	30,935	36,249	63,019	98,366	104,593	130,385	66,4880
Dy	47,333	25,024	19,638	18,229	18,282	22,962	34,139	54,401	113,647	39,2950
Er	30,940	16,563	12,749	11,801	11,860	14,335	20,480	32,199	66,470	24,1552
Yb	22,846	11,731	10,197	9,512	9,348	10,934	14,396	21,860	43,322	17,1274
Tb	18,687	9,197	7,387	6,303	6,198	7,561	11,500	18,672	41,476	14,1089
Sc	16,831	8,668	5,728	4,771	4,325	4,661	6,292	8,707	20,652	8,9595
Ho	12,682	5,654	4,109	3,738	3,552	4,299	6,020	9,418	19,302	7,6413
Tm	7,856	2,925	2,035	1,750	1,518	1,808	2,420	3,566	7,084	3,4401
Lu	7,313	2,632	1,796	1,491	1,281	1,531	1,932	2,883	5,734	2,9547
Toplam ANTE	1274,886	805,985	682,575	600,770	621,957	751,157	1152,723	1951,822	4450,559	1365,826

değerlere sahip elek aralıklarında flor-flogopit nadiren bulunmaktadır. Bu durum kalsit ve flor-flogopit fazlarının serbestleşme tane boyutlarının, cevherde bulunan diğer minerallere göre daha büyük boyuta sahip olması şeklinde yorumlanabilir (García et al., 2020).

Rietveld analizlerinden elde edilen 25µm altı, 25µm-40µm ve 40µm-180µm elek aralıklarına ait faz bileşimleri Çizelge 3.4'te verilmektedir. Cevherde tane boyutu küçüldükçe, NTE minerallerinin miktarları artmaktadır. Tane boyutu 40 µm'nin altındaki numunelerle, 40 µm'nin üzerindeki numuneler kıyaslandığında; bastnazit, %3,8'den %9'a, monazit ise %0,1'den %3,3'e yükselmiştir. Bu sonuç, NTE minerallerinin 40 µm'nin altında konsantre olduğunu göstermektedir.

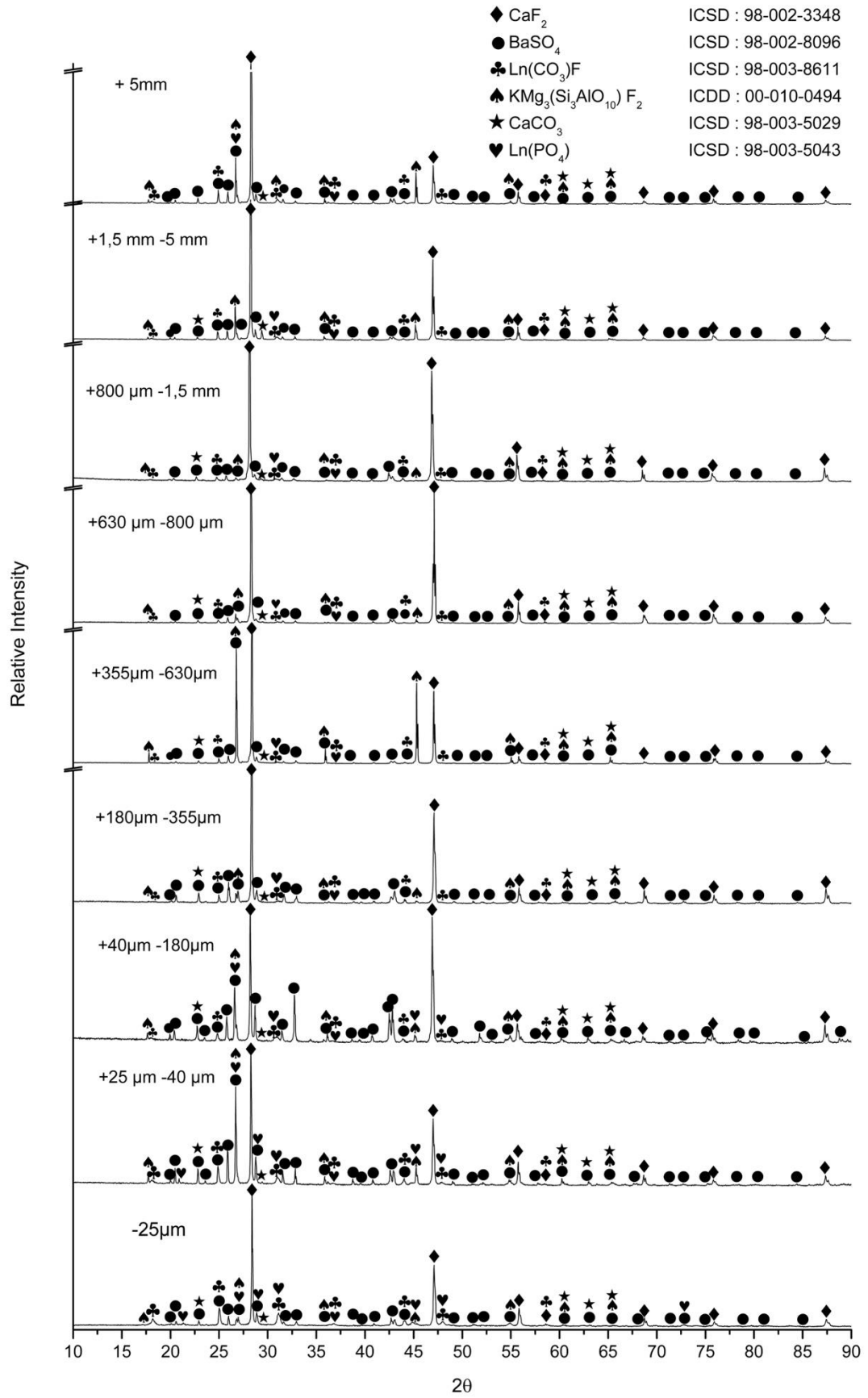


Şekil 3.2 : Son üç elek aralığına ait Rietveld analizleri.

Rietveld analizinde, verilerin doğruluklarından emin olmamızı sağlayan parametreler uygunluk derecesi (GOF), R-profil, R-expected ve ağırlıklı R-profildir. 3 analiz için GOF değeri 4'ten düşüktür, bu da gözlemlenen ve hesaplanan verilerin doğru bir şekilde uyumlu olduğunu göstermektedir. Ek olarak, her faz için R-bragg değerleri de 10'un altındadır.

3.2 Kalsinasyon İşlemi Sonucunda Elde Edilen Veriler

Box-Behnken deney tasarımı için belirlenen çıktılar HANTE için solvometalurjik çözündürme verimi ve kütle kaybıdır.

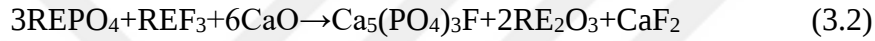
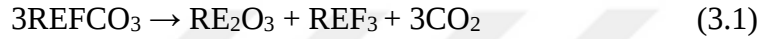


Şekil 3.3 : Tüm elek aralıklarının XRD paternleri.

3.2.1 Kütle kaybı verileri

Kalsinasyon sonucu elde edilen kütle kaybı verileri Çizelge 3.5'te yer almaktadır. Buna göre kütle kaybının yüksek sıcaklık ve düşük tane boyutu aralıklarında arttığı görülmektedir. Düşük tane boyutunda oluşan kütle kaybının artmasının sebebi, yüzey alanının artmasıdır. Literatürde, 400°C sıcaklığında bastnazit cevherinin kalsine olduğu bilinmektedir. 800°C sonrasında ise barit ve monazit minerallerinin kalsinasyonu gerçekleşmektedir. Ana faz olan kalsiyum florür için ise herhangi bir reaksiyon oluşmadığı bilinmektedir (Carrillo García et al., 2021b).

Bastnazit ve monazit minerallerinin kalsinasyon reaksiyonları sırasıyla aşağıda yer almaktadır (3.1 ve 3.2).



3.2.2 Solvometalurjik çözümlendirme sonrası verim analizleri

Solvometalurjik çözümlendirme işlemi sonrasında elemental olarak hesaplanan liç verimleri Çizelge 3.6'te yer almaktadır. Sonuçlar incelendiğinde deney 15'te çözümlendirme verimi değerlerinin 900°C, 480dk'da %31'e düştüğü görülmektedir. Bu durum yüksek kalsinasyon sıcaklıklarında Ce elementinin çözümlendirme veriminin düşmesiyle ilişkilidir. Bu düşüşün sebebi cevherde Ce₂O₃ bileşiği şeklinde bulunan Ce'un belirtilen kalsinasyon koşulları sonrasında CeO₂'e dönüşmesi ve oluşan CeO₂'in düşük çözünürlüğüdür. Bu dönüşüm XRD analizleriyle de tespit edilmiştir ve veriler EK A'da yer almaktadır. La ve Nd elementleri için sıcaklık arttıkça, ekstraksiyon veriminin arttığı görülmektedir.

3.3 Box-Behnken Modelleme Sonuçları

Modelleme sonucunda elde edilen P ve R değerleri, kütle kaybı için sırasıyla 0,003 ve 96,86; HANTE verimi için sırasıyla 0,014 ve 55,64'tür. Literatürde P değerinin 0,005'ten küçük; R değerinin ise 70'in üzerinde olması istenir. Modellemede HANTE ekstraksiyonu için yer alan değerlerde bu farklılığın sebebi cevherde bulunan nadir toprak elementlerinin kalsinasyon sonrası farklı bileşiklere dönüşmesi ve bu bileşiklerin çözümlendirme davranışlarının farklılıklar göstermesidir. Değerler Çizelge 3.7'da yer almaktadır.

Çizelge 3.4 : Kalsinasyon sonucu elde edilen kütle kaybı verileri.

Deney No	Kalsinasyon İşlemi Parametreleri			Kütle Kaybı (%)
	Tane Boyutu (µm)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk)	
1	+25, -40	400	60	3,15
2	-25	400	270	3,91
3	+40, -180	400	270	3,45
4	+25, -40	400	480	3,39
5	-25	650	60	4,45
6	+40, -180	650	60	5,56
7	+25, -40	650	270	4,66
8	+25, -40	650	270	4,46
9	+25, -40	650	270	4,88
10	-25	650	480	6,87
11	+40, -180	650	480	3,16
12	+25, -40	900	60	7,05
13	-25	900	270	10,27
14	+40, -180	900	270	5,16
15	+25, -40	900	480	8,97

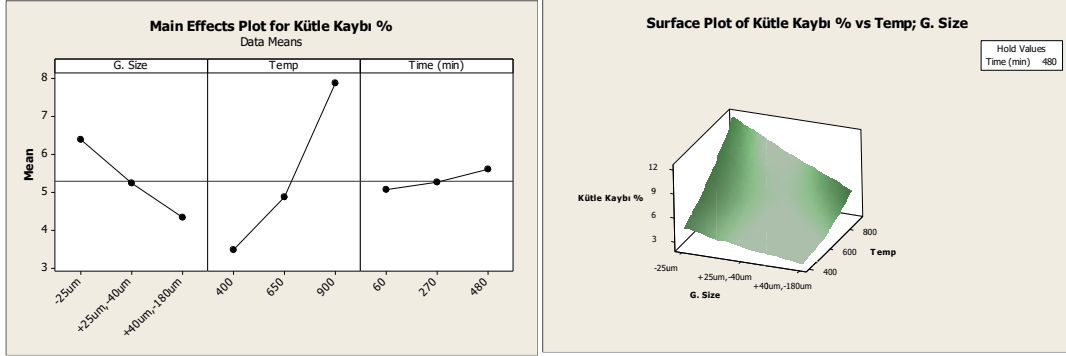
Çizelge 3.5 : Solvometalürjik çözümlendirme sonrası elde edilen verimler.

Deney No	Toplam HANTE Verimi	La (%)	Ce (%)	Nd (%)	Pr (%)	Sm (%)	Th (%)
1	56,870	50,104	68,012	43,978	45,472	39,524	20,122
2	56,773	48,495	68,948	47,539	48,580	41,827	42,316
3	50,335	48,307	53,468	46,138	48,516	44,633	52,651
4	61,263	52,608	74,100	50,774	53,031	47,166	46,954
5	57,303	54,892	60,928	51,678	60,238	47,986	50,477
6	46,424	45,973	45,520	54,134	57,454	57,572	64,839
7	62,623	56,569	73,041	49,366	50,826	44,760	25,783
8	62,764	60,313	68,131	52,817	54,372	47,440	26,025
9	59,837	58,257	64,113	50,195	52,113	45,478	25,915
10	67,107	60,714	77,640	54,320	56,314	50,313	56,623
11	52,018	44,237	62,714	45,258	47,567	44,568	53,881
12	43,998	52,049	33,799	45,661	47,422	43,215	40,983
13	47,820	74,411	9,587	71,613	74,704	65,218	24,139
14	67,222	64,832	71,061	61,253	63,550	66,959	73,698
15	31,925	48,313	7,828	48,229	56,124	46,640	17,484

Çizelge 3.6 : Box-Behnken modelleme sonuçları.

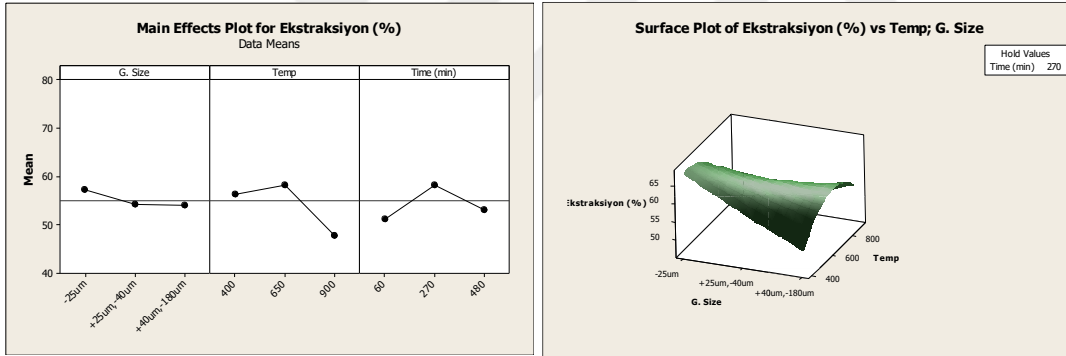
Regrasyon	Regrasyon F Değeri	Regrasyon P Değeri	Lack of Fit F Değeri	Lack of Fit P Değeri	R ²
Kütle Kaybı	17,12	0,003	14,53	0,065	%96,86
%HANTE	0.70	0,70	69,77	0,014	%55,64

Modelleme sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda kütle kaybı ve HANTE ekstraksiyon verimleri grafik olarak Şekil 3.3 ve 3.4’de verilmiştir.



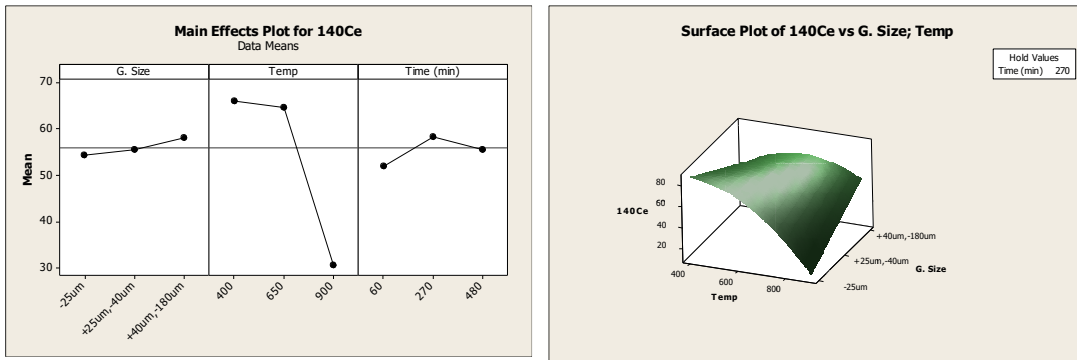
Şekil 3.4 : Kütle kaybı modelleme sonuçları.

Şekil 3.3’te yer alan kütle kaybı grafikleri incelendiğinde, en yüksek değer 25µm altında ve 900°C’de elde edilmiştir. Bunun sebebi tane boyutu küçüldükçe yüzey alanının artmasıdır. Sıcaklık 800°C’nin üzeri değerlere ulaştığında barit ve monazit minerallerinin de kalsinasyona uğraması ile kütle kaybında artış yaşanmaktadır.



Şekil 3.5 : HANTE ekstraksiyon verimi modelleme sonuçları.

Şekil 3.4’te yer alan HANTE ekstraksiyon verimleri incelendiğinde en yüksek verimin 650°C değerlerinde 25µm altında elde edildiği görülmektedir.



Şekil 3.6 : Ce ekstraksiyon verimi modelleme sonuçları.

Şekil 3.5'te Ce elementine ait ekstraksiyon verimi modelleme sonuçları incelendiğinde, 900°C sıcaklığında ve 8 saat kalsinasyon işlemi uygulanan numunede Ce liç veriminin %7,828 düştüğü gözlenmektedir. Bu durumun sebebi cevherde Ce₂O₃ olarak bulunan yapının CeO₂'ye dönüşmesidir. En yüksek liç verimi ise 650°C sıcaklığında ve 8 saat kalsinasyon işlemi uygulanan numunede %77,640 olarak gözlemlenmiştir. Çizelge 3.2'de görüldüğü üzere, cevherdeki toplam Ce miktarı %1,839 ve HANTE miktarı ise %3,959'dur. Bu değerlerden de anlaşıldığı üzere HANTE çözünme verimini Ce elementinin domine ettiği görülmektedir.

Modelleme deneylerinden elde edilen sonuçlara göre en yüksek verimin elde edildiği 25µm altı tane boyutuna sahip numune kullanılarak 500°C, 600°C ve 700°C sıcaklıklarda, 180 dakika kalsinasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan üç deneyin ekstraksiyon verimi sonuçları Çizelge 3.8'de yer almaktadır. Yapılan deneyler sonucunda en yüksek ekstraksiyon verimi 500°C sıcaklığında, 180 dakika kalsinasyon işlemi uygulanan numunede elde edilmiştir.

Çizelge 3.7 : Kalsinasyon deney sonuçları.

	500°C	600°C	700°C
%HANTE	82,671	65,951	63,496
%La	74,061	63,538	59,393
%Ce	95,328	70,086	69,703
%Pr	73,844	62,485	59,722
%Nd	71,621	59,738	59,164
%Sm	53,535	46,061	40,040
%Th	60,126	45,760	47,643



4. SONUÇ VE DEĞERLENDİRME

Yapılan tüm çalışmalar ışığında, aşağıda listelenen sonuçlara ulaşılmıştır.

- Elek analizi sonuçları incelendiğinde; 40µm altındaki tane boyutuna sahip elek aralıklarında, 40µm üzerindekiyle kıyasla NTE konsantrasyonunun arttığı gözlenmektedir. 25µm altında %12,228 HANTE ve 4450,559ppm ANTE değerleri ile en yüksek NTE konsantrasyonuna ulaşılmıştır.
- Cevherin toplam %HANTE konsantrasyonu 3,959'dur. Bu değer %17,375'i 40µm altında bulunurken, %12,228'i 25µm altında yer almaktadır.
- Cevherde yer alan toplam ANTE konsantrasyonu 1365,826ppm'dir. Bu değer 6402,381'i 40µm altında bulunurken, 4450,559'u 25µm altında bulunmaktadır.
- Yapılan faz analizleri sonucunda cevherde yer alan fazlar florit, barit, flor-flogopit, kalsit, bastnasit ve monazit olarak saptanmıştır. Yapıdaki ana faz florittir. İkinci en yüksek konsantrasyona ait faz ise barittir. Flor-flogopit, kalsit, bastnasit ve monazit fazları yapıda minör olarak yer almaktadır.
- En yüksek NTE konsantrasyonuna sahip olması sebebiyle çalışmada 180-40µm, 40-25µm ve 25µm altı aralıklarda yer alan numunelerle çalışılmıştır. Bu elek aralıkları için XRD sonuçları incelendiğinde bastnazit mineralinin miktarı 180-40µm tane boyu aralığı için %3,8; 40-25µm için %9,5; 25µm altı için ise %9'dur. Monozit minerali için ise bu değerler 180-40µm tane boyu aralığı için %0,1; 40-25µm için %1,1; 25µm altı için ise %3,3'tür.
- Faz analizi sonuçlarında 180-40µm elek aralığından, 40µm altına geçildiğinde bastnazit miktarının 2,43 katına çıktığı görülmektedir. Monozit fazında da 40-25µm elek aralığından, 25µm altına geçildiğinde 3 kat artmıştır.
- Kalsinasyon şartlarını belirlemek için numunelerin etilen glikol-FeCl₃ Tip IV grubuna ait DES ile solvoliz verimleri incelenmiştir. En yüksek liç verimi 500°C sıcaklığında, 180 dakika kalsinasyon işlemi uygulanan numunede elde edilmiştir. HANTE solvoliz verimi %82,671 olarak analiz edilmiştir. Bu

koşullar altında Ce liç veriminin %95,328'e ulaştığı görülmektedir. 900°C sıcaklıkta, 8 saat kalsinasyon işlemi uygulanan numunede ise Ce liç veriminin %7,828 düştüğü gözlenmektedir. Bu durumun sebebi cevherde Ce_2O_3 olarak bulunan Ce'un CeO_2 'ye dönüşmesidir.



KAYNAKLAR

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Munro, H. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V.** (2001). Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical Communications*, 1(19), 2010–2011. <https://doi.org/10.1039/B106357J>
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V.** (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical Communications*, 1, 70–71. <https://doi.org/10.1039/B210714G>
- Akcil, 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>
- Atanassova, M.** (2021). Solvent extraction chemistry in ionic liquids: An overview of f-ions. *Journal of Molecular Liquids*, 343. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117530>
- Avdibegović, D., & Binnemans, K.** (2020a). Separation of Scandium from Hydrochloric Acid-Ethanol Leachate of Bauxite Residue by a Supported Ionic Liquid Phase. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(34), 15332–15342. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02943>
- Avdibegović, D., & Binnemans, K.** (2020b). Separation of Scandium from Hydrochloric Acid-Ethanol Leachate of Bauxite Residue by a Supported Ionic Liquid Phase. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(34), 15332–15342. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02943>
- Batchu, N. K., Vander Hoogerstraete, T., Banerjee, D., & Binnemans, K.** (2017a). Non-aqueous solvent extraction of rare-earth nitrates from ethylene glycol to n-dodecane by Cyanex 923. *Separation and Purification Technology*, 174, 544–553. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2016.10.039>
- Batchu, N. K., Vander Hoogerstraete, T., Banerjee, D., & Binnemans, K.** (2017b). Separation of rare-earth ions from ethylene glycol (+LiCl) solutions by non-aqueous solvent extraction with Cyanex 923. *RSC Advances*, 7(72), 45351–45362. <https://doi.org/10.1039/C7RA09144C>
- Benvenuti, L., Zielinski, A. A. F., & Ferreira, S. R. S.** (2019). Which is the best food emerging solvent: IL, DES or NADES? *Trends in Food Science & Technology*, 90, 133–146. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.06.003>

- Berger, V. I., Singer, D. A., & Orris, G. J.** (2009). *Carbonatites of the World, Explored Deposits of Nb and REE-Database and Grade and Tonnage Models*. <http://www.usgs.gov/pubprod/>
- Binnemans, K., & Jones, P. T.** (2017a). Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy. In *Journal of Sustainable Metallurgy* (Vol. 3, Issue 3, pp. 570–600). Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0128-2>
- Binnemans, K., & Jones, P. T.** (2017b). Solvometallurgy: An Emerging Branch of Extractive Metallurgy. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 3(3), 570–600. <https://doi.org/10.1007/s40831-017-0128-2>
- Bloecher, F. W.** (1950). *Lyometallurgical Tests on Marysvale Uranium Ores*.
- Bor, F. Y.** Ekstraktif_Metalurji_Cilt_1A.
- Borra, C. R., Mermans, J., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T.** (2016). Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching. *Minerals Engineering*, 92, 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.03.002>
- 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>
- Carrillo García, A., Latifi, M., & Chaouki, J.** (2021). Kinetic study of calcination of a rare earth ore. *Hydrometallurgy*, 200, 105557. <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2021.105557>
- Chau*, N. D., Jadwiga, P., Adam, P., Hao, D. van, Phon, L. K., & Pawel, J.** (2017). General characteristics of rare earth and radioactive elements in Dong Pao deposit, Lai Chau, Vietnam. *Vietnam Journal of Earth Sciences*, 39(1), 14–26. <https://doi.org/10.15625/0866-7187/39/1/9181>
- Davris, P., Balomenos, E., Panias, 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>
- Deposit, R. E., Province, L., Phan, Q. van, Dao, T. T., Nguyen, P., & Trinh, D. H.** (2019). *An Assessment of Natural Radioactivity in the Namxe*. 1–12.
- Dewulf, B.** (2018). *Development of a solvometallurgical process for the separation of trivalent yttrium and europium*. KU Leuven.
- Dewulf, B., Riaño, S., & Binnemans, K.** (2022). Separation of heavy rare-earth elements by non-aqueous solvent extraction: Flowsheet development and mixer-settler tests. *Separation and Purification Technology*, 290, 120882. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120882>
- Entezari-Zarandi, A., & Larachi, F.** (2018). Selective dissolution of rare-earth element carbonates in deep eutectic solvents. *Journal of Rare Earths*. <https://doi.org/10.1016/J.JRE.2018.07.015>
- European Commission.** (2020). Critical Raw Materials Factsheets (2020). In *Critical Raw Materials Factsheets*. <https://doi.org/10.2873/92480>

- Fomina, E. N., & Kozlov, E. N.** (2021). Stable (C, O) and radiogenic (Sr, Nd) isotopic evidence for REE-carbonatite formation processes in Petyayan-Vara (Vuoriyarvi massif, NW Russia). *Lithos*, 398–399(April), 106282. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2021.106282>
- García, A. C., Latifi, M., & Chaouki, J.** (2020). Kinetics of calcination of natural carbonate minerals. *Minerals Engineering*, 150, 106279. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2020.106279>
- Giovannini, A. L., Mitchell, R. H., Bastos Neto, A. C., Moura, C. A. V., Pereira, V. P., & Porto, C. G.** (2020). Mineralogy and geochemistry of the Morro dos Seis Lagos siderite carbonatite, Amazonas, Brazil. *Lithos*, 360–361, 105433. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2020.105433>
- Gültekin, A. H., Örgün, Y., & Suner, F.** (2003). Geology, mineralogy and fluid inclusion data of the Kizilcaören fluorite–barite–REE deposit, Eskisehir, Turkey. *Journal of Asian Earth Sciences*, 21(4), 365–376. [https://doi.org/10.1016/S1367-9120\(02\)00019-6](https://doi.org/10.1016/S1367-9120(02)00019-6)
- Gupta, C. K.** (2003). *Chemical metallurgy : principles and practice*. Wiley-VCH.
- Gupta, C. K., & Krishnamurthy, N. (Nagaiyar).** (2005). *Extractive metallurgy of rare earths*. CRC Press.
- Habashi, F.** (1997a). *Handbook of Extractive Metallurgy*. Willey.
- Habashi, Fathi.** (1997b). *Handbook of extractive metallurgy*. Wiley-VCH.
- Hansen, B. B., Spittle, S., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Klein, J. M., Horton, A., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B. W., Gurkan, B., Maginn, E. J., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T. A., Baker, G. A., Tuckerman, M. E., Savinell, R. F., & Sangoro, J. R.** (2021). Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications. *Chemical Reviews*, 121(3), 1232–1285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00385>
- Hayyan, M., Mbous, Y. P., Looi, C. Y., Wong, W. F., Hayyan, A., Salleh, Z., & Mohd-Ali, O.** (2016). Natural deep eutectic solvents: cytotoxic profile. *SpringerPlus*, 5(1). <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2575-9>
- Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Swatloski, R. P., Visser, A. E., & Rogers, R. D.** (1998). Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction. *Chemical Communications*, 16, 1765–1766. <https://doi.org/10.1039/A803999B>
- IMPS2022-NTD Bildiri.pdf.* (n.d.).
- Kopkova, E. K. K., Shchelokova, E. A. A., & Gromov, P. B. B.** (2015). Processing of titanomagnetite concentrate with a hydrochloric extract of n-octanol. *Hydrometallurgy*, 156, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.007>
- Kopkova, E. K., Shchelokova, E. A., & Gromov, P. B.** (2015). Processing of titanomagnetite concentrate with a hydrochloric extract of n-octanol. *Hydrometallurgy*, 156, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.007>

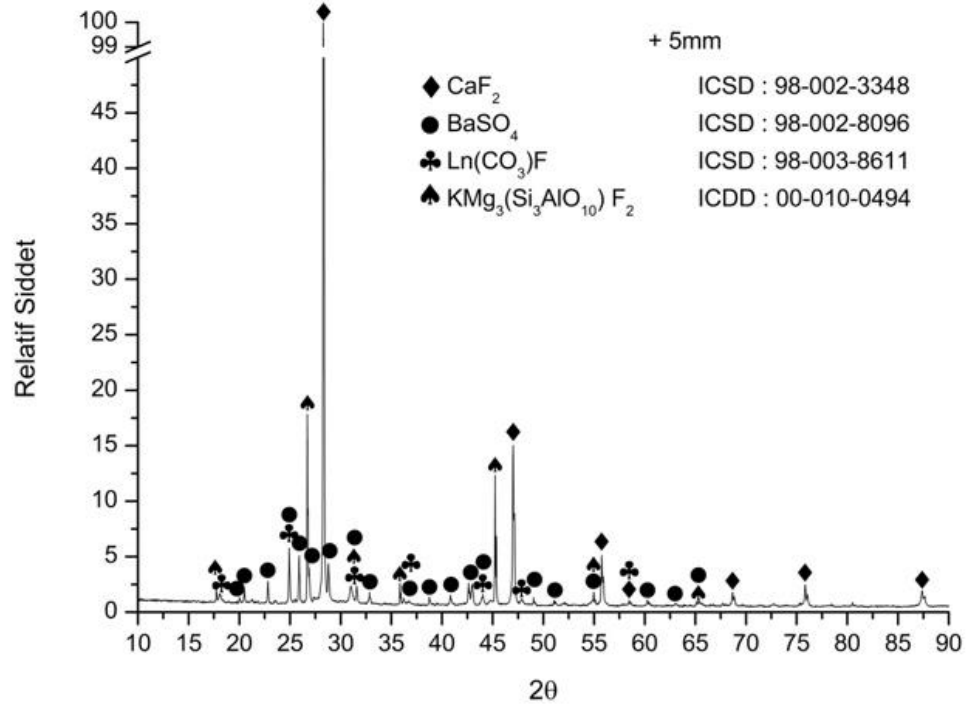
- Li, X., Monnens, W., Li, Z., Fransaer, J., & Binnemans, K.** (2020). Solvometallurgical process for extraction of copper from chalcopyrite and other sulfidic ore minerals. *Green Chemistry*, 22(2), 417–426. <https://doi.org/10.1039/c9gc02983d>
- Li, Z., Li, X., Raiguel, S., & Binnemans, K.** (2018a). Separation of transition metals from rare earths by non-aqueous solvent extraction from ethylene glycol solutions using Aliquat 336. *Separation and Purification Technology*, 201, 318–326. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.03.022>
- Li, Z., Li, X., Raiguel, S., & Binnemans, K.** (2018b). Separation of transition metals from rare earths by non-aqueous solvent extraction from ethylene glycol solutions using Aliquat 336. *Separation and Purification Technology*, 201, 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.022>
- Marcus, Y.** (1985). *Ion solvation*. Willey.
- Mikhailova, J. A., Pakhomovsky, Y. A., Ivanyuk, G. Y., Bazai, A. v., Yakovenchuk, V. N., Elizarova, I. R., & Kalashnikov, A. O.** (2017). REE mineralogy and geochemistry of the Western Keivy peralkaline granite massif, Kola Peninsula, Russia. *Ore Geology Reviews*, 82, 181–197. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2016.11.006>
- Murray, A.** (1880). Mineral resources of Newfoundland. *Nature*, 23(576), 46–47. <https://doi.org/10.1038/023046a0>
- Neumann, R., & Medeiros, E. B.** (2015). Comprehensive mineralogical and technological characterisation of the Araxá (SE Brazil) complex REE (Nb-P) ore, and the fate of its processing. *International Journal of Mineral Processing*, 144, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.08.009>
- Nguyen, P. T., Nguyen, T. D. T., Nguyen, V. S., Dang, D. T. X., Le, H. M., Wei, T. C., & Tran, P. H.** (2019). Application of deep eutectic solvent from phenol and choline chloride in electrolyte to improve stability performance in dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Liquids*, 277. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.114>
- Nhu, T. K. D., Pham, V. L., Vu, T. C., & Tran, V. D.** (2021). An Overview of Rare Earth Ores Beneficiation in Vietnam. *Inzynieria Mineralna*, 1(2), 227–236. <https://doi.org/10.29227/IM-2021-02-20>
- Oehlert, G. W.** (2000). *A first course in design and analysis of experiments*. W.H. Freeman.
- Orefice, M., Audoor, H., Li, Z., & Binnemans, K.** (2019). Solvometallurgical route for the recovery of Sm, Co, Cu and Fe from SmCo permanent magnets. *Separation and Purification Technology*, 219, 281–289. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.03.029>
- Öztürk, H., Altuncu, S., Hanilçi, N., Kasapçı, C., & Goodenough, K. M.** (2019). Rare earth element-bearing fluorite deposits of Turkey: An overview. *Ore Geology Reviews*, 105(April 2018), 423–444. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.12.021>

- Palden, T., Regadío, M., & Binnemans, K.** (n.d.). *SELECTIVE SOLVOMETALLURGICAL LEACHING OF LEAD AND ZINC FROM JAROSITE RESIDUES FROM THE ZINC INDUSTRY*.
- Pirajno ; , F., Ünlü, T., Dönmez, C., & Bahadır Şahin, M.** (2019). *Modern Approaches in Solid Earth Sciences Volume 16 Mineral Resources of Turkey*.
- Rare earths reserves distribution by country 2022 | Statista.** (n.d.). Retrieved February 15, 2023, from <https://www.statista.com/statistics/232911/rare-earths-distribution-of-global-reserves/>
- Riaño, S., Petranikova, M., Onghena, B., Vander Hoogerstraete, T., Banerjee, D., Foreman, M. R. StJ., Ekberg, C., & Binnemans, K.** (2017a). Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: a new alternative for the recycling of used NdFeB magnets. *RSC Advances*, 7(51), 32100–32113. <https://doi.org/10.1039/C7RA06540J>
- Riaño, S., Petranikova, M., Onghena, B., Vander Hoogerstraete, T., Banerjee, D., Foreman, M. R. StJ., Ekberg, C., & Binnemans, K.** (2017b). Separation of rare earths and other valuable metals from deep-eutectic solvents: a new alternative for the recycling of used NdFeB magnets. *RSC Advances*, 7(51), 32100–32113. <https://doi.org/10.1039/C7RA06540J>
- Richter, J., & Ruck, M.** (2020). Synthesis and dissolution of metal oxides in ionic liquids and deep eutectic solvents. *Molecules*, 25(1), 1–32. <https://doi.org/10.3390/molecules25010078>
- Rodriguez Rodriguez, N., Machiels, L., Onghena, B., Spooren, J., & Binnemans, K.** (2020). Selective recovery of zinc from goethite residue in the zinc industry using deep-eutectic solvents. *RSC Advances*, 10(12), 7328–7335. <https://doi.org/10.1039/d0ra00277a>
- Şenoğlu, B., & Acıtaş, Ş.** (2018). *İstatistiksel Deney Tasarımı*. 99.
- Smith, E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S.** (2014). Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications. *Chemical Reviews*, 114(21), 11060–11082. <https://doi.org/10.1021/cr300162p>
- Spathariotis, S., Peeters, N., Ryder, K. S., Abbott, A. P., Binnemans, K., & Riaño, S.** (2020). Separation of iron(iii), zinc(ii) and lead(ii) from a choline chloride-ethylene glycol deep eutectic solvent by solvent extraction. *RSC Advances*, 10(55), 33161–33170. <https://doi.org/10.1039/d0ra06091g>
- Tasgetiren, S.** (2014). *Kalite İçin Deney Tasarımı*. February.
- Van Loy, S., Binnemans, K., & van Gerven, T.** (2017). Recycling of rare earths from lamp phosphor waste: Enhanced dissolution of LaPO₄:Ce³⁺, Tb³⁺ by mechanical activation. *Journal of Cleaner Production*, 156, 226–234. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.03.160>

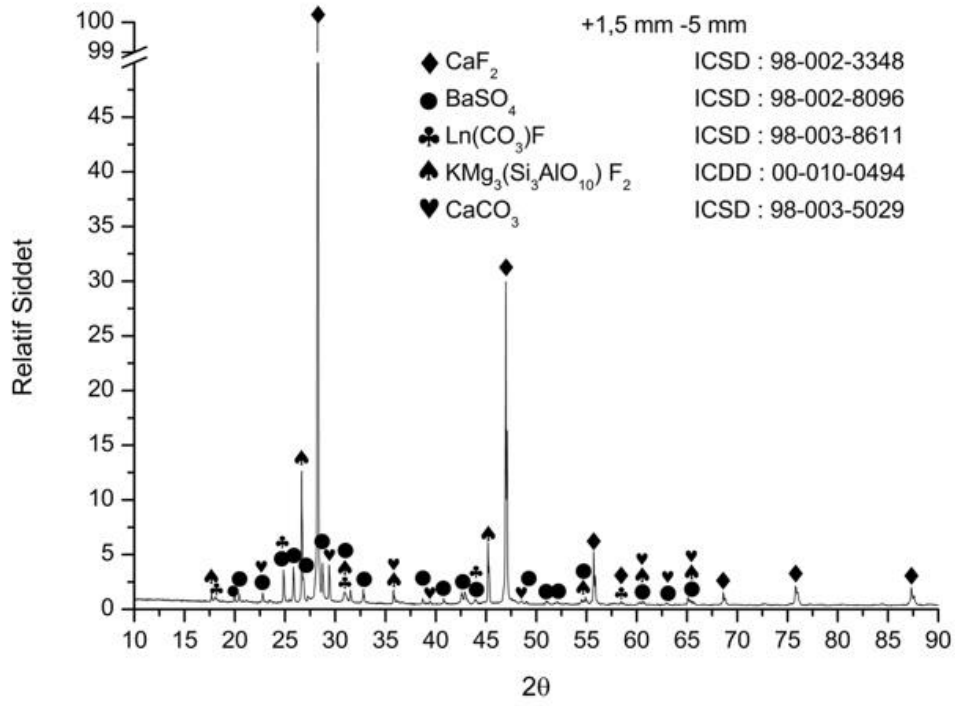
- Vijayan, S. K., Sahajwalla, V., & Bhattacharya, S.** (2022). Insights into the options of energy and metal recovery from automotive shredder residue: A review. *Resources, Conservation and Recycling Advances*, 15(January), 200097. <https://doi.org/10.1016/j.rcradv.2022.200097>
- Wall, F.** (2021). Rare Earth Elements. In *Encyclopedia of Geology* (pp. 680–693). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102908-4.00101-6>
- Wang, S., Zhang, Z., Lu, Z., & Xu, Z.** (2020). A novel method for screening deep eutectic solvent to recycle the cathode of Li-ion batteries. *Green Chemistry*, 22(14). <https://doi.org/10.1039/d0gc00701c>
- Wang, Z. Y., Fan, H. R., Zhou, L., Yang, K. F., & She, H. D.** (2020). Carbonatite-related REE deposits: An overview. *Minerals*, 10(11), 1–26. <https://doi.org/10.3390/min10110965>
- Weber, C. C., Masters, A. F., & Maschmeyer, T.** (2013). Structural features of ionic liquids: consequences for material preparation and organic reactivity. *Green Chemistry*, 15(10), 2655–2679. <https://doi.org/10.1039/C3GC41313F>
- Yan, D., Ro, S., Sunam, O., & Kim, S.** (2020). On the Global Rare Earth Elements Utilization and Its Supply-Demand in the Future. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 508(1). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/508/1/012084>

EKLER

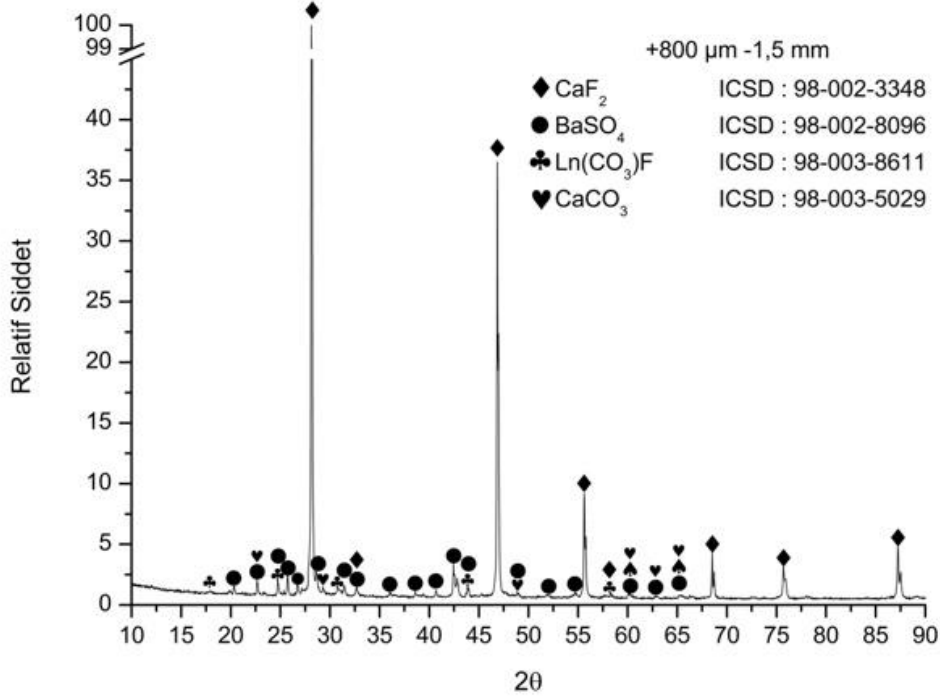
EK A: XRD Paternleri



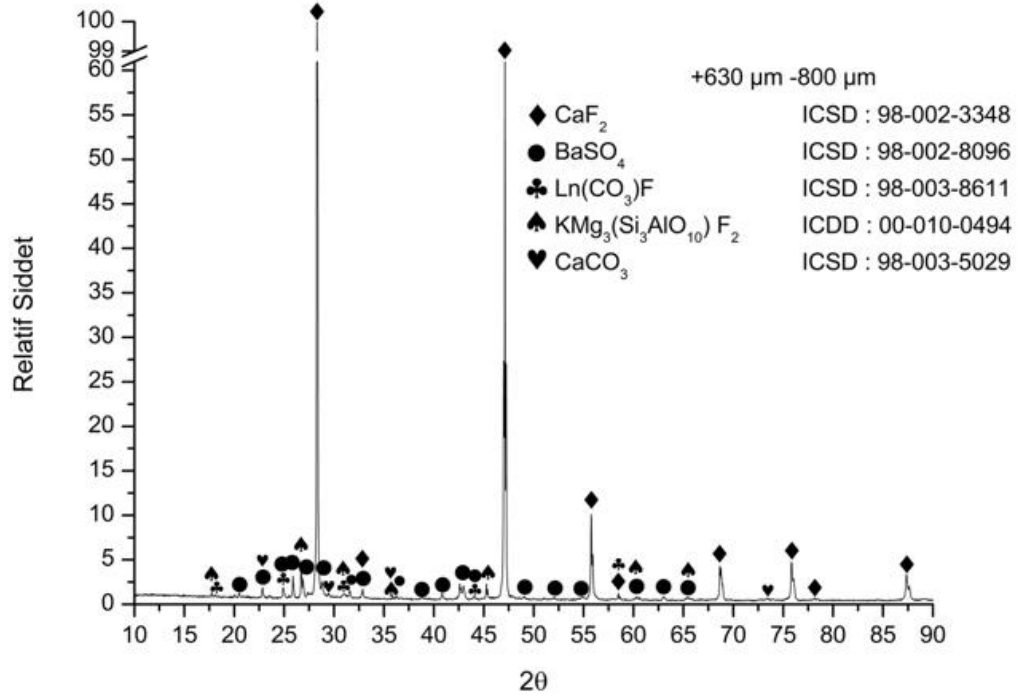
Şekil A.1 : 5mm elek aralığı XRD paterni.



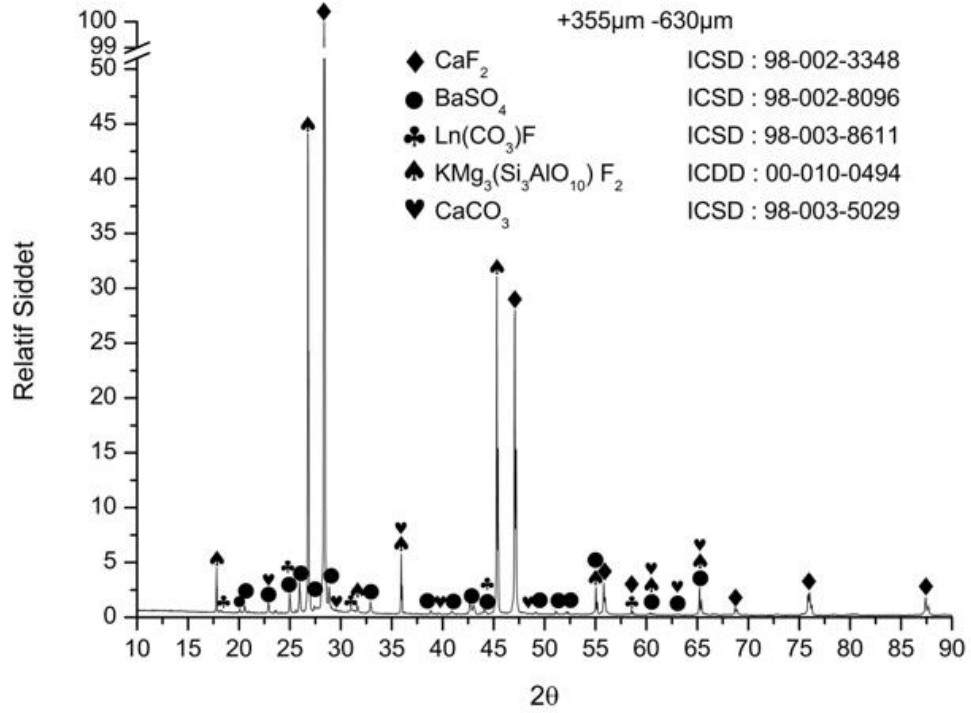
Şekil A.2 : + 1,5 mm – 5 mm elek aralığı XRD paterni.



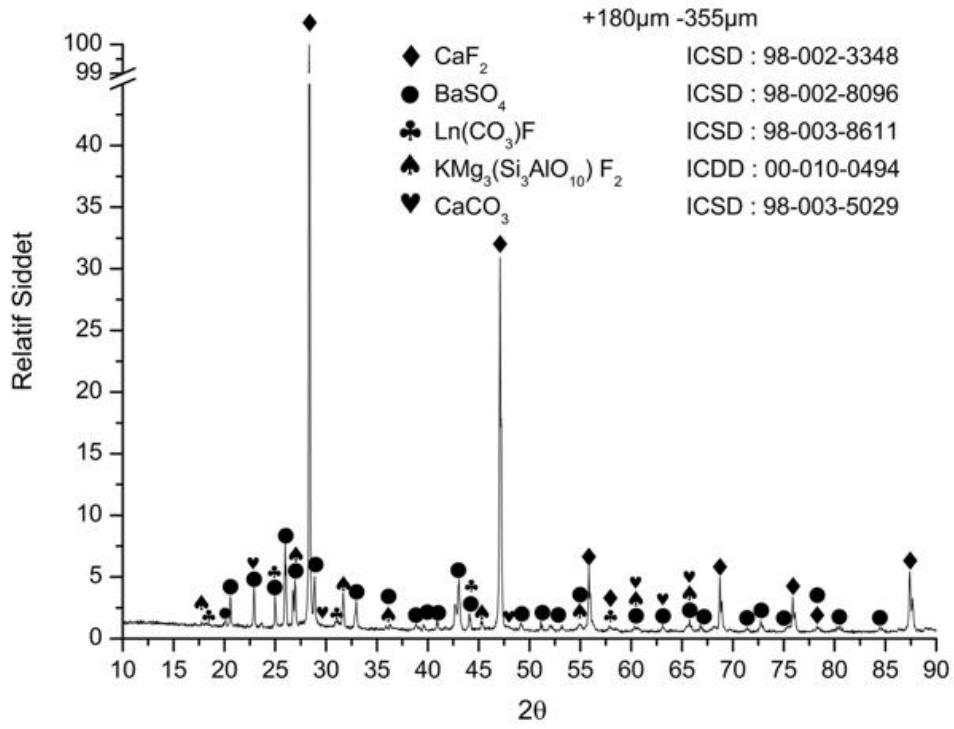
Şekil A.3 : + 800 µm – 1,5 mm elek aralığı XRD paterni.



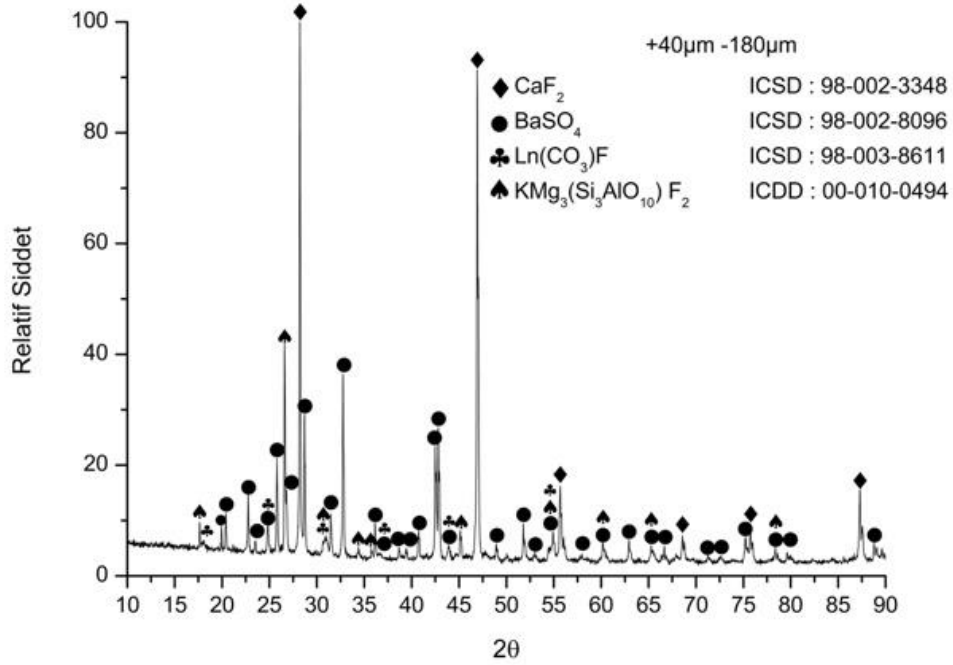
Şekil A.4 : + 630 µm – 800 µm elek aralığı XRD paterni.



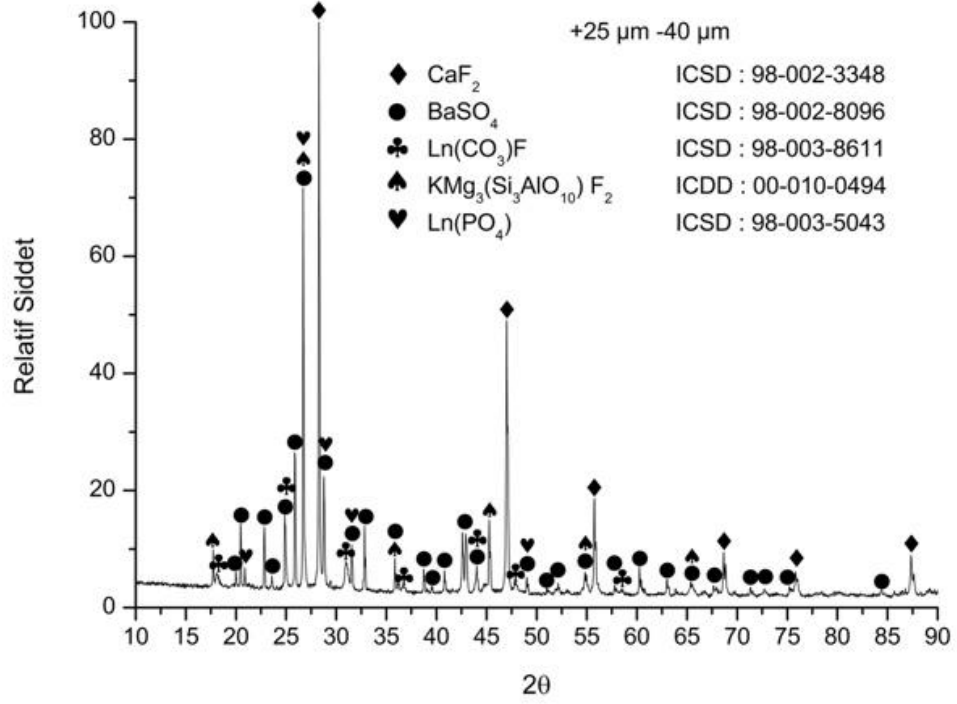
Şekil A.5 : + 355 µm – 630 µm elek aralığı XRD paterni.



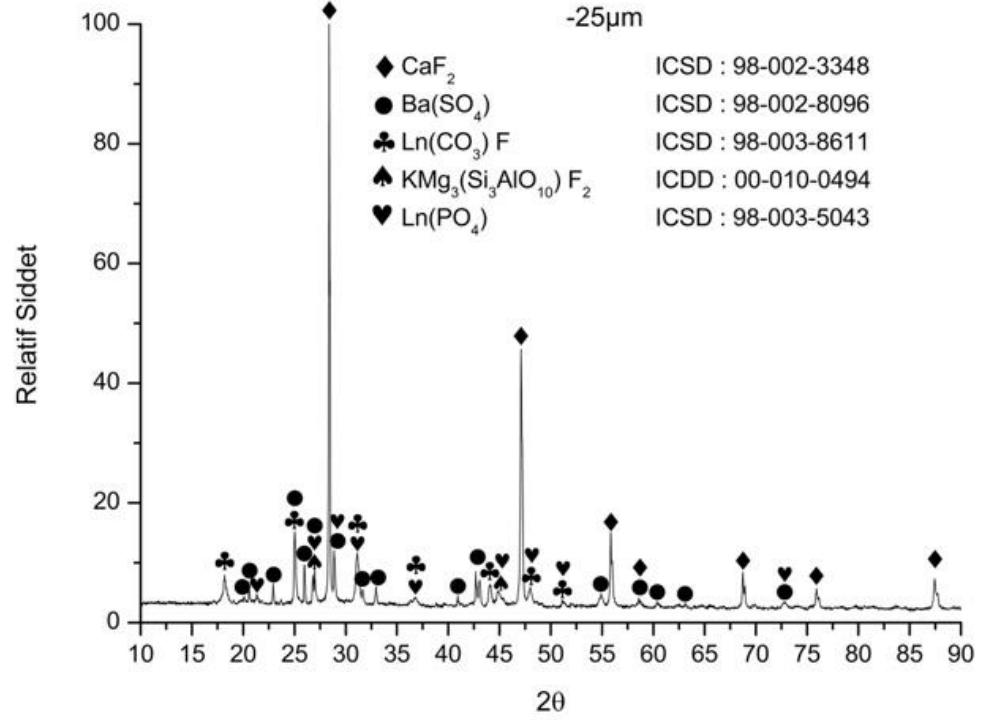
Şekil A.6 : + 180 μ m – 350 μ m elek aralığı XRD paterni.



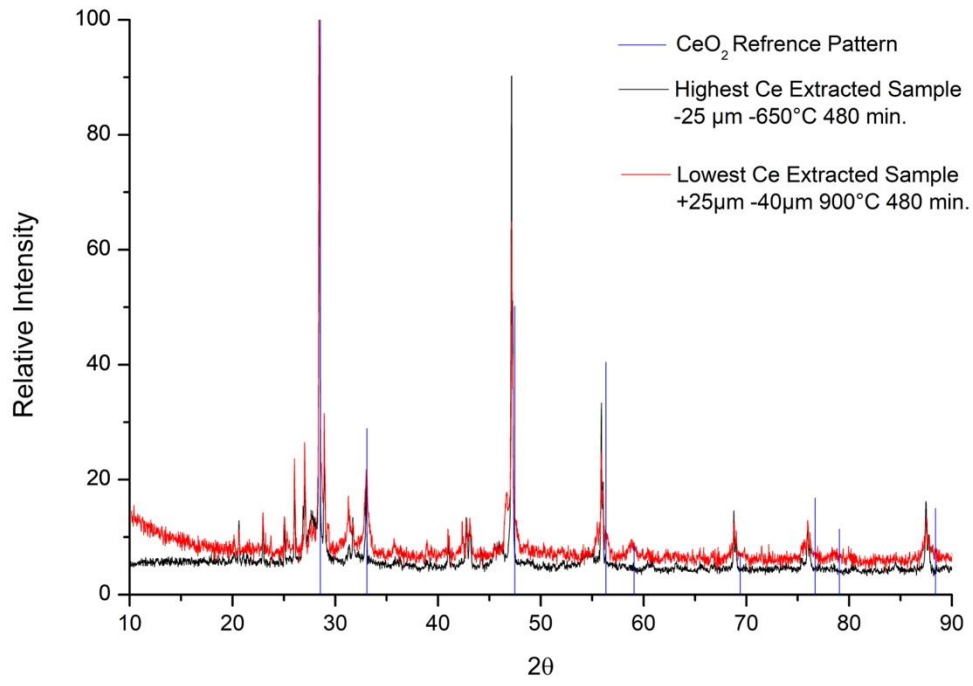
Şekil A.7 : +40 μ m – 180 μ m elek aralığı XRD paterni.



Şekil A.8 : + 25 µm – 40 µm elek aralığı XRD paterni.



Şekil A.9 : – 25 µm elek aralığı XRD paterni.



Şekil A.10 : 900°C sıcaklıkta 480dk kalsinasyon işlemi uygulanan numuneye ait XRD paterni.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Çisem ÇELİK KURTULAN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2017, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- 2022 yılından itibaren Türkiye Enerji Nükleer ve Maden Araştırma Kurumu, Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsünde araştırmacı olarak çalışmaktadır.
- 2019-2020 yılları arasında Sümer Çelik Döküm Sanayi Tic. A.Ş. işletmesinde Proje Yöneticisi olarak çalıştı.
- 2018-2019 yılları arasında Dirinler Döküm Sanayi, Turizm ve Liman İşl. Ve Tic. A.Ş. işletmesinde Metod Geliştirme Mühendisi olarak çalıştı.
- 2014-2016 yılları arasında “Developing Multi-component magnesium alloys having high deformation capacity” projesinde bursiyer olarak çalıştı.

YÜKSEK LİSANS TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **Çelik Kurtulan, Ç.**, Kaplan, S.S., Güloğlu, E., Orhan, G., Gürmen, S., Sönmez, M.Ş. 2023. Kimyasal metalurjide çevreci bir yaklaşım: Solvometalurji, *Gazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*.
- **Çelik Kurtulan, Ç.**, Kaplan, S.S., Güloğlu, E., Orhan, G., Gürmen, S., Sönmez, M.Ş. 2023. The Effect Of Calcination On Cerium Dissolution For Eskişehir Bastnasite Ores, *IMTMC 2023*

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Sönmez, M.Ş., **Çelik Kurtulan, Ç.**, Kaplan, S. 2022. Alüminyum Alaşımlarının Yüzeylerinin Kaplanması İlişkin Metot ve Bu Metotta Kullanılan Solüsyonlar Patent numarası: 2022/010330
- **Çelik Kurtulan, Ç.**, Kaplan, Sönmez, M.Ş. 2022. Sol-Gel Spray Coating of Aluminium Alloys for the Automotive Applications, IMMC 2022.
- Kaya, A.A., **Çelik, Ç.**, Türe, Y., Ataman, A., Arıkan, E., Guglielmi, P., Palumbo, G., Sorgente, D., Turan, D. 2017. Elasticity Modulus and Damping in Some Novel Magnesium Alloys, The 6th International Conference on Magnesium.
- Kaya, A.A., **Çelik, Ç.**, Türe, Y., Ataman, A., Arıkan, E., Guglielmi, P., Palumbo, G., Sorgente, D., Turan, D. 2017. New Magnesium Alloys with High Elastic Modulus, MTM2017.
- Kaya, A.A., **Çelik, Ç.**, Türe, Y., Ataman, A., Arıkan, E., Guglielmi, P., Palumbo, G., Sorgente, D., Turan, D. 2017. Elasticity Modulus and Damping in Some Novel Magnesium Alloys, The 6th International Conference on Magnesium.
- **Çelik, Ç.**, Güneş, S., Sarıkaya, N., Karadayı, P., Türe, Y., Ataman, A., Arkın, E., Yalçın, Ç., Palumbo, G., Sorgente, D., Turan, D., Kaya, A. A. 2016. Changes in Elasticity Modulus and Damping in Some Novel Magnesium Alloy Systems at Room and High Temperatures, IMMC 2016.
- **Çelik, Ç.**, Tepeli, Y., Anık, Ü. 2014. Preparation of Graphene-Based Nanostructured Composite Electrodes and Their Characterization, 6th National Congress on Electrochemistry