



T.C.
NECMETTİN ERBAKAN
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



BOKSİT ATIĞI İÇERİSİNDE YER ALAN
NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN
HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE GERİ
KAZANIMI

Bayram ÜNAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Anabilim Dalı

Kasım-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Bayram ÜNAL tarafından hazırlanan “Boksit Atığı İçerisinde Yer Alan Nadir Toprak Elementlerinin Hidrometalurjik Yöntemlerle Geri Kazanımı” adlı tez çalışması 30/11/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Dr.Öğr. Üyesi Şerife YALÇIN YASTI

.....

Danışman

Dr.Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

.....

Üye

Dr.Öğr. Üyesi Hakan Burak KARADAĞ

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun .../.../2021 gün ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. İbrahim KALAYCI
FBE Müdürü

Bu tez çalışması TÜBİTAK tarafından 120N269 nolu Uluslararası/ ERA-MIN 2 projesi ve Üniversite BAP Koordinatörlüğü tarafından 211351002 proje numarası ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Bayram ÜNAL

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

BOKSİT ATIĞI İÇERİSİNDE YER ALAN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİNİN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLERLE GERİ KAZANIMI

Bayram ÜNAL

**Necmettin Erbakan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER

2021, 70 Sayfa

Jüri

**Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER
Dr. Öğr. Üyesi Hakan Burak KARADAĞ
Dr. Öğr. Üyesi Şerife YALÇIN YASTI**

Boksit cevheri, bayer prosesi ile işlenerek alümina üretiminde kullanılmaktadır. Proses devam ederken saf alümina eldesi için yapılan işlemlerden olan filtrasyon esnasında katı-sıvı ayrıştırılır ve kırmızı çamur olarak adlandırılan çözünmeyen bileşikler uzaklaştırılır. Bu uzaklaştırma işleminden sonra kırmızı çamur barajı ismi verilen barajlarda depolanmaktadır. Kostik soda içermesi ve pH değerinin yüksek olması ve depolanmasında kullanılan baraj için geniş araziye ihtiyaç duyulması sebebiyle de çevre sorunlarına da neden olmaktadır. Bu sorunların yanı sıra boksit atığının içeriğinde demir, alüminyum, titanyum elementleri ile beraber nadir toprak elementlerini de barındırmaktadır. Nadir toprak elementleri, birçok teknolojik üründe kullanılmaktadır. Nadir toprak elementleri aslında yer kabuğunda anıldığı gibi nadir miktarlarda değildir. Ancak ekonomik olarak çıkartılmasının çok maliyetli olması sebebiyle bu şekilde isimlendirilmiştir. Nadir toprak element madenciliği, maliyetli proseslere ve az miktarlarda kazanım olması sebebiyle kısıtlı olarak yapılabilmektedir. Diğer taraftan, teknolojik ürünlerde çok fazla kullanılmasından kaynaklı olarak, talep edilen miktarların karşılanamaması gibi durumlarda ve artan taleplere bağlı olarak piyasalarda fiyat değişimlerinin olması, üretimlerin aksamasına neden olabilmektedir. Sürdürülebilir nadir toprak elementi ithalat ve ihracatı, ekonomik akış zincirinde sürdürülebilirliği açısından yapılan çalışmalar günümüzde hız kazanmıştır.

Bu çalışmalar içerisinde yer alan yöntemlerden birisi ise ikincil hammadde olarak geri kazanımıdır. Bu tez çalışmasının temel amacı hidrometalurjik prosesler kullanılarak, boksit atığına ön işlem uygulamadan, minimum asit miktarının tüketimi, yüksek verim, düşük maliyetli geri kazanım yöntemlerinin tespiti üzerine yapılacaktır.

Seydişehir Eti Alüminyum tesisinden temin edilen kırmızı çamur, fiziksel ve kimyasal karakterizasyon yöntemleri kullanılarak, kırmızı çamur içeriği tespit edilmiştir. Bu tez çalışmasında nadir toprak elementleri içerisinde yer alan Ce, La, Nd, Y elementlerinin yanı sıra Sc elementine odaklanılmıştır. Nadir toprak elementlerinin, liç işlemleri sonucunda çözeltilmeye alınabilmesi için, hidroklorik asit ve sülfürik asitleri kullanılarak, farklı asit derişimleri, farklı sıcaklıklar, katı/sıvı oranı ve liç süreleriyle olan ilişkilerin yanı sıra, katkı maddesinin eklenmesi ile verim üzerinde ki etkisi değerlendirilerek, uygulanabilir çalışma parametrelerinin belirlenmiştir. Hidroklorik asit ile doğrudan liç ve yüksek basınçlı liç yöntemlerinde odaklandığımız Ce, La, Nd, Y, Sc elementleri yüksek verimlerle çözeltilmeye alınmıştır.

Sülfürik asit (H_2SO_4) doğrudan liç ve basınçlı liç (otoklav) deneylerinde Sc elementi yüksek verim ile çözeltilmeye alınmıştır. Nadir toprak elementlerinin verimi çok düşük olması sebebiyle Sc elementinin, sülfürik asit ile seçici olarak ayrıştığı görülmüştür. Farklı sıcaklarda yapılan deneylerde, farklı verim değerlerine ulaşılmıştır. Bu çalışmaların yanı sıra sülfürik asitli deneylere ayrıca katkı maddesi olarak hidrojen peroksit ve oksalik asitte eklenmiştir. Katkı maddelerinin eklenmesiyle çözeltilmeye alınan Sc verimlerinde yükselme olduğu gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Boksit atığı, hidrometalurji, hidroklorik asit, hidrojen peroksit, kırmızı çamur, otoklav, oksalik asit, sülfürik asit

ABSTRACT

MSc Thesis

RECOVERY OF RARE EARTH ELEMENTS FROM BAUXITE RESIDUE WITH HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

Bayram ÜNAL

**THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF
NECMETTİN ERBAKAN UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
METALLURGICAL AND MATERIALS ENGINEERING**

Asist. Prof. Dr Yasin Ramazan EKER

2021, 70 pages

Jury

**Asist. Prof. Dr Yasin Ramazan EKER
Asist. Prof. Dr Hakan Burak KARADAĞ
Asist. Prof. Dr Şerife YALÇIN YASTI**

Bauxite ore is processed by the Bayer process and used in the production of alumina. During filtration, which is one of the processes performed to obtain pure alumina, solid-liquid is separated and insoluble compounds called bauxite residue or red mud are removed. After this removal process, it is stored in dams called red mud dam. It also causes environmental problems because it contains caustic soda, has a high pH value and requires large land for the dam used for its storage. On the other hand, bauxite residue also contains rare earth elements as well as iron, aluminum and titanium elements. Rare earth elements are used in many technological products. Rare earth elements are not actually rare in the earth's crust, as they are called. However, they are called as such because they are very costly to extract economically. Rare earth element mining can be done on a limited basis due to costly processes and small amounts of recovery. The problems such as not being able to meet the demanded quantities due to the excessive use of technological products and the price changes in the markets due to the increasing demands may cause the production to be interrupted. The studies carried out in terms of finding sustainable rare earth elements in the financial flow of supply chain have gained momentum today.

One of these studies is recycling as secondary raw material. The main purpose of this thesis will be to determine the minimum acid consumption, high efficiency, low cost recovery methods without pretreatment of bauxite residue by using hydrometallurgical processes.

The content of red mud obtained from Seydişehir Eti Aluminum plant was determined by using physical and chemical characterization methods. Hydrochloric acid and sulfuric acids were used to take rare earth elements into solution by direct leaching and high pressure acid leaching processes.

Relationships with different acid concentrations, temperatures, solid/liquid ratio and leaching times were investigated. By adding additives, the effect on the yield was examined, and the applicable working parameters were determined. In the direct leaching and high pressure acid leaching with hydrochloric acid; the Ce, La, Nd, Y, Sc elements, which were the main focus from the rare earth elements, were taken into the solution with high yields.

In the sulfuric acid, direct leaching and high pressure acid leaching methods were applied. The yields of rare earth elements remained low but Sc element was taken into the solution with high yields due to the selective leaching. High pressure acid leaching experiments were also carried out at different temperatures. As a result Sc element was taken into the solution with different high yields. To determine the effectiveness of additives, hydrogen peroxide and oxalic acid were added to sulfuric acid. It was observed that the Sc element was taken into the solution with higher yields.

Keywords: Autoclave, bauxite residue, hydrometallurgy, hydrochloric acid, hydrogen peroxide, red mud, leaching, oxalic acid, sulfuric acid

ÖNSÖZ

Yapmış olduğum çalışmalarında, deneyimlerini benimle paylaşan ve yol gösteren, başta danışmanım Dr. Öğr. Üyesi Yasin Ramazan EKER'e, aynı şekilde bilgisi ve tecrübeleriyle bizlere liderlik eden, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Hakan Burak KARADAĞ'a, kıymetli bilgilerini bizlerden esirgemeyen Doç.Dr Mehmet Muzaffer KARADAĞ'a, lisans öğrenimimden bu yana her daim yanımda olan Prof. Dr. Bilal Demirel hocama bilgisiyle, düşünce tarzıyla bizlere sağladığı katkılar sebebiyle teşekkürlerimi sunarım. Deneysel ve analiz çalışmalarında bizlere katkısı olan Arş.Gör. Tuğba Selcen ATALAY KALSEN'e, yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli dostlarım Arş. Gör Muhammed İhsan ÖZGÜN, Kemal DOĞAN, Veysel Murat BOSTANCI, Burak PEHLİVANLI ve Esra BAKIR'a teşekkürlerimi sunarım. Proje ortaklarımızdan olan Eti Alüminyum A.Ş'ye desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Çok kıymetli Prof. Dr. Ali AKMAZ hocamın yol göstericiliği, teşvikleri ve bizlerin başarısına inanarak verdiği destek için kendilerine şükranlarımı sunarım.

Hayatımın her döneminde, maddi ve manevi olarak güvenle, özveriyle, sabırla yanımda olan, sevincimde ve zor zamanlarımda beraber olduğum çok kıymetli aileme sevgi ve saygılarımı sunarım.

Bayram ÜNAL
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	vi
ÖNSÖZ	viii
İÇİNDEKİLER	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR	xi
1.Giriş.....	1
1.1 Boksit	1
1.1.1 Boksitlerin Sınıflandırılması	2
1.1.2 Boksit içeriği.....	3
1.1.3 Alümina Üretiminde ki Boksitler	4
1.2 Bayer Prosesi	4
1.3 Kırmızı Çamur	6
1.3.1 Kırmızı Çamur Barajı	6
1.3.2 Kırmızı Çamurun Ekonomik Değeri.....	7
1.4 Nadir Toprak Elementleri	9
1.4.1 Kullanım Alanları	9
1.4.2 Nadir Toprak Elementlerinin Ekonomik Değer.....	11
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	14
2.1. Nadir Toprak Elementlerinin Kazanımı	14
2.1.1 Birincil Kazanım Yöntemleri.....	14
2.1.2 İkincil Kazanım Yöntemleri.....	14
2.2 Liç Prosesi.....	15
2.2.1 Proses Temeli ve Uygulaması.....	15
2.2.2 Pourbaix Diyagramı	17
2.3 Basınçlı Liç	19
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1 Kırmızı Çamurun Karakterizasyonu.....	21
3.2 Kırmızı Çamur Liç Prosesi	21
3.2.1 Hidroklorik Asit ve Sülfürik Asit Doğrudan Liç Yöntemi	22
3.2.2 Yüksek Basınçlı Liç Yöntemi.....	23
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	25
4.1 Kırmızı Çamur Karakterizasyonu.	25
4.1.1 Mineralojik Faz analizi	25
4.1.2 Kimyasal ve Termal Analiz	30
4.2 Doğrudan Liç Deneyleleri	32
4.2.1 Hidroklorik Asit liçi.....	32
4.2.2 Sülfürik Asit Liçi	33

4.3 Hidroklorik Asit Liç Deney Sonuçları.....	34
4.3.1 Hidroklorik Asit Derişimi ve Liç Süresinin Etkisi	34
4.3.2 Hidroklorik Asit Liçinde Farklı Katı/Sıvı Oranlarının Etkisi	36
4.4 Sülfürik Asit Liç Deney Sonuçları.....	37
4.4.1 Sülfürik Asit Derişimi ve Liç Süresinin Etkisi	37
4.4.2 Sülfürik Asit Liçinde Farklı Katı/sıvı Oranlarının Etkisi	38
4.5 Yüksek Basınçlı Liç Deneyleri	39
4.5.1 Yüksek Basınçlı Hidroklorik Asit Liçi	39
4.5.2 Yüksek Basınçlı Sülfürik Asit Liçi	41
4.5.3 Yüksek Basınçlı Sülfürik Asit Liçinde Sıcaklığın etkisi	43
4.5.4 Yüksek Basınçlı Sülfürik Asit Liçinde Katkı Maddelerinin Etkisi	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	47
5.1 Sonuçlar	47
5.2 Öneriler	49
6. KAYNAKLAR	50
EKLER	54
ÖZGEÇMİŞ	56

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Santigrat derece
M	: Molarite
µm	: Mikrometre
rpm	: Dakikada Devir Sayısı
ppm	: Milyonda Bir Birim
atm	: Atmosfer Basınç Birimi

Kısaltmalar

ICP-MS	: İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma-kütle spektrometresi
ICP-OES	: İndüktif olarak eşleştirilmiş optik emisyon spektrometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
XRD	: X-Işını Dikfraktometresi
XRF	: X-ışını Floresans Spektrometresi
TGA	: Termogravimetrik Analiz

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Boksit Cevheri	2
Şekil 1.2 Bayer Prosesi Genel Akım Şeması	5
Şekil 1.3 Seydişehir Kırmızı Çamur Barajı	6
Şekil 1.4 Ajka Macaristan Kırmızı Çamur Baraj çökme felaketi	7
Şekil 1.5 Seryum içeren Çip	10
Şekil 1.6 Lantanyum Kullanıldığı Ürünler	10
Şekil 1.7 Neodimyum Kullanıldığı Lazer kesme sistemi	10
Şekil 1.8 İtiryum içeren Floresan Lambalar	10
Şekil 2.1 Bakır'ın sulu ortamda Pourbaix Diyagramı	17
Şekil 2.2 Bakır için Pourbaix Diyagramı (25 °C)	18
Şekil 2.3 Basınçlı Otoklav Reaktörü	20
Şekil 2.4 Çelik gömlekli otoklav sistemi ve teflon haznesi	20
Şekil 3.1.Sırasıyla Cam Reaktör, pH ölçüm cihazı, Santrifüj	22
Şekil 3.2 Falcon Tüpü ve 0,45µ şırınga ucu filtre	22
Şekil 3.3 Çelik Gömlekli Teflon Hazne	23
Şekil 4.1 Kırmızı Çamur XRD içeriği	25
Şekil 4.2 Kırmızı Çamurun FESEM görüntüleri (20Kx ve 200Kx)	27
Şekil 4.3 Kırmızı çamurun FESEM görüntüsü ve X-ışınları Haritası	28
Şekil 4.4 Kırmızı Çamurun EDX spektrumu	28
Şekil 4.5 Kırmızı Çamur XRF analizi Major Oksitleri	29
Şekil 4.6 Kırmızı Çamur Partikül Boyut Dağılımı	29
Şekil 4.7 Nadir toprak elementlerinin ppm seviyesinde ki ICP-OES ölçümleri	30
Şekil 4.8 Kırmızı Çamurun TGA ve DSC analizi sonucu	31
Şekil 4.9 Farklı parametrelerde HCl deney sonu Kırmızı Çamur fotoğrafları	32
Şekil 4.10 Farklı parametrelerde H ₂ SO ₄ deney sonu Kırmızı Çamur fotoğrafları	33
Şekil 4.11 8M H ₂ SO ₄ ve 8M HCl asitlerin 500 rpm görüntüsü	34
Şekil 4.12 Farklı derişimlerde ki HCl asitin ve liç sürelerinin, nadir toprak elementleri liç verimlerine etkisi	35
Şekil 4.13 Farklı derişimlerde ki HCl asitin ve liç sürelerinin, Sc elementi liç verimine etkisi	35
Şekil 4.14 Katı/Sıvı oranının süreye bağlı olarak nadir toprak elementlerinde liç verimine etkisi	36
Şekil 4.15 Katı/Sıvı oranının süreye bağlı olarak Sc elementinde liç verimine etkisi	36
Şekil 4.16 Farklı derişimlerde ki H ₂ SO ₄ asit ve liç sürelerinin, nadir toprak elementleri liç verimlerine etkisi	37
Şekil 4.17 Farklı derişimlerde ki H ₂ SO ₄ asit ve liç sürelerinin, Sc elementi liç verimine etkisi	38
Şekil 4.18 Katı/sıvı oranları ağırlıkça 1:1, 1:2, 3:4 olan H ₂ SO ₄ liç deneylerinde başarısız olunan çalışmalar	38
Şekil 4.19 Farklı sürelerde ve derişimlerde ki hidroklorik asit basınçlı liçi deney sonu fotoğrafları	39
Şekil 4.20 Yüksek basınçlı hidroklorik asit liç deneylerinde farklı asit derişim ve sürenin nadir toprak elementlerinin verime etkisi	40
Şekil 4.21 Yüksek basınçlı hidroklorik asit liç deneylerinde farklı asit derişim ve sürenin Sc verime etkisi	40
Şekil 4.22 Farklı sürelerde ve derişimlerde ki sülfürik asit basınçlı liçi deney sonu fotoğrafları	41

Şekil 4.23 Yüksek basınçlı sülfürik asit liç deneylerinde farklı asit derişim ve sürenin nadir toprak elementlerinin verime etkisi	42
Şekil 4.24 Yüksek basınçlı sülfürik asit liç deneylerinde farklı asit derişim ve sürenin Sc elementinde verime etkisi	43
Şekil 4.25 Farklı sıcaklıklarda yüksek basınçlı sülfürik asit liç deney sonu fotoğrafları	44
Şekil 4.26 Farklı sıcaklıklarda 120 dakika süreyle 8M H ₂ SO ₄ basınçlı deneyinin Sc ve nadir toprak elementlerinin verimleri	44
Şekil 4.27 Katkısız ve katkılı yüksek basınçlı sülfürik asit liçi deney sonu fotoğrafları	45
Şekil 4.28 8M H ₂ SO ₄ asit derişiminin, katkısız ve katkı maddeleri ile beraber Nadir toprak elementleri ve Sc elementinde verime etkisi	46

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Boksit içerisinde ki Major Elementler	3
Çizelge 1.2 Boksit içerisinde ki Nadir Toprak Elementleri	3
Çizelge 1.3 Boksit atığı içerisinde ki Oksitli Bileşikler	7
Çizelge 1.4 Boksit atığı içerisinde ki Nadir Toprak Elementleri	8
Çizelge 1.5 Türk ve Yunan boksit ve boksit atıkları	8
Çizelge 1.6 Nadir Toprak Elementi İhracatı yapan Ülkeler	11
Çizelge 1.7 Nadir Toprak Elementi İthalatı yapan Ülkeler	12
Çizelge 3.1 Liç deneyleri için izlenecek süreç	24
Çizelge 4.1 Türkiye kırmızı çamuru üzerindeki yapılar ve Rietveld analiz yöntemine göre dağılımları	26

1.Giriş

Boksit atığı diğer adıyla kırmızı çamur, Bayer prosesi ile alümina (Al_2O_3) üretimi için boksit cevherlerinin kostik soda ile parçalanması sonucunda açığa çıkan bir atıktır. Bu üretim esnasında 1 ton boksit 'in yaklaşık %35-40'ı kırmızı çamur olarak atılmaktadır. Katı halde bulunan boksit atığı, alkali kırmızı çamur bulamacı halindedir. Bir ton alümina üretiminde yaklaşık 1,5 ile 2,5 ton arasında kırmızı çamur üretilir[1,2]. Dünya genelinde yıllık olarak yaklaşık 150 milyon ton kırmızı çamur atığı üretilmektedir[3]. Bu atığın depolamak için, kırmızı çamur barajı adı verilen bir arazi de biriktiriliyor. Bu biriktirme işlemi sebebiyle büyük arazi kayıplarının yanı sıra, kırmızın çamurun yüksek pH'a sahip olması sebebiyle ciddi çevresel sorunlara da sebep olmaktadır. Bu problemlerin yanı sıra kırmızı çamur içerisinde kayda değer miktarlarda Al, Fe, Si, Ti, Ca, Na elementleri ile beraber nadir toprak elementlerinden olan Sc, Nd, Ce, Y, La gibi elementleri de bünyesinde barındırmaktadır [4,5].

Nadir toprak elementleri, günlük hayatımızda yer alan birçok teknolojik ürünlerde kullanılmaktadır. Günümüzde artan teknolojik gelişmelerin etkisiyle bu elementlere ve oksit türlerine daha çok ihtiyaç duymaktayız. Nadir toprak elementlerinin çoğunlukla cevherden çıkartılması ekonomik olarak uygun görülmemektedir. Bu nedenle ikincil kaynaklardan geri kazanım yoluyla eldesi daha çok tercih edilmektedir. Bu kaynaklar arasında en fazla nadir toprak elementlerinin yer aldığı boksit atıkları, yani kırmızı çamurdur. Boksit atıklarının kaynaklarına bağlı olarak nadir toprak elementleri ve Sc içeriği farklılıklar göstermektedir.

1.1 Boksit

Alüminyum metali, yerkabuğunda %8 civarında bulunmaktadır. Ancak 250'e yakın alüminyum minerali olduğu bilinmektedir. Bunların büyük bir kısmını alüminyum silikatlar oluşturmaktadır. Alüminyum ve alümina üretiminde kullanımı en çok tercih edilen hammadde kaynağı boksittir. İsmi Fransız kasabası olan Les Baux kasabasında ki maden yataklarından almıştır [6].



Şekil 1.1 Boksit Cevheri

1.1.1 Boksitlerin Sınıflandırılması

Boksit, bir mineral grubunun adı olmakla beraber oluşum tarzlarına ve farklı mineralojik yapılara göre sınıflandırılmaktadır.

Silikat boksitler, yağışlı ve ılık, tropikal iklim bölgelerinde ki kayalar bu tip boksitlerin oluşumu için uygundur. Karstik boksitler, kireçtaşı ve dolomitlerin karstik boşluk kısımlarında meydana gelirler. Alüminyum başka ortamda çözmüş asidik yapıya sahip yüzey suları, kireçtaşlarının içerisinde nötrleşmesiyle alüminyumca zengin olmasını sağlar[6].

Boksit, içeriğinde diyasporit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), böhmit [$AlO(OH)$], gipsit (hidrarjilit) [$Al(OH)_3$] minerallerini barındıran bir karışımdır. Boksit cevherinin yoğunluğu $2,5g/cm^3$ ile $3,5g/cm^3$ arasında değişebilmektedir

- Gipsitik boksitler (Trihidratik),
- Diyasporitik boksitler (Monohidratik),
- Böhmitik (Monohidratik)

Bunun yanı sıra içeriğinde Fe_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 gibi çeşitli empüriteler de bulunmaktadır. Boksit cevherinin %90'a yakın dilimi alümina ve alüminyum üretimi için kullanılmaktadır. Avrupa ülkeleri arasında en geniş üretim Fransa ve Yunanistan'da gerçekleştirilmektedir. Ülkemizde yer alan boksit yatakları ise %95'e yakın dilimi Toros bölgesinde yer almaktadır. Bununla beraber Zonguldak yöresinde de boksit yatakları mevcuttur [6].

1.1.2. Boksit içeriği

Boksit cevherinin içeriğine bağlı olarak ekonomik anlamda kullanılabilirliğini, alüminyum üretiminde önem taşımaktadır. Farklı boksit yataklarından alınan boksit içeriği çizelge 1.1 ve çizelge 1.2’de verilmiştir.

Bileşenler Ağırlık %	Türkiye ⁷	Yunanistan ⁸	Çin ⁹	Hindistan ¹⁰
Fe ₂ O ₃	16,70	19,44	9,76	21,55
Al ₂ O ₃	49,80	51,18	58,32	40,53
SiO ₂	7,40	11,90	7,61	8,80
Na ₂ O	0,01	0,05	0,14	1,29
TiO ₂	2,10	2,51	2,62	4,04
CaO	5,70	0,47	0,09	0,47
MgO	0,10	0,46	0,57	0,03
P ₂ O ₅	0,02	0,05	0,06	0,10

Çizelge 1.1 Boksit içerisindeki Major Elementler

Bileşenler (ppm)	Türkiye ^{7,11}	Yunanistan ¹²	Çin ⁹	Hindistan ¹⁰
İtiryum (Y)	50	45	159	8
Seryum (Ce)	221	404	207	23
Lantan (La)	1378	27	133	12
Skandiyum (Sc)	27	53	42	35
Neodimyum (Nd)	128	56	96	10
Praseodim (Pr)	32	13	26	3
Samaryum (Sm)	24	14	17	2
Gadolinyum (Gd)	21	13	17	1
Terbiyum (Tb)	4	2	4	0,2
Disprozyum (Dy)	19	10	27	1
Holmiyum (Ho)	4	2	6	0,2

Çizelge 1.2 Boksit içerisindeki Nadir Toprak Elementleri

Boksit yatakları dünya üzerinde farklı mineralojik ve jeolojik yapılara sahiptir. Bu sebepten kaynaklı içerisinde bulunan elementler ve oksitli yapıların miktarları da farklıdır. Aynı ülke ve aynı bölgede bulunan yataklarda bile mineralojik içerikler farklılıklar göstermektedir. Bu yatakların oluşum sebeplerinden kaynaklanmaktadır.

Alüminyum üretimi, fabrikalara göre değişkenlik göstermektedir. Fakat genel olarak dönüştürülebilecek cevher parametreleri belirlenmiştir.

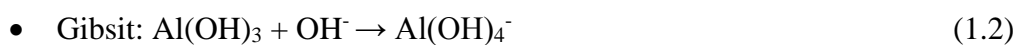
1.1.3 Alümina Üretiminde ki Boksitler

Al_2O_3/SiO_2 oranı ve Fe_2O_3 tenörüne göre ayrılmaktadır. Al_2O_3/SiO_2 oranı ve Fe_2O_3 tenörüne göre sınıflandırma aşağıda verildiği gibidir[6].

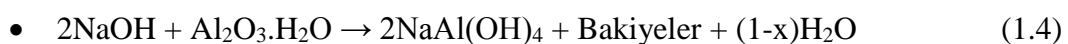
- $Al_2O_3/SiO_2 > 20$ Yüksek alüminalı cevher
- $Al_2O_3/SiO_2 = 10-20$ Alüminalı cevher
- $Al_2O_3/SiO_2 = 4-10$ Silisli cevher
- $Al_2O_3/SiO_2 < 4$ Yüksek silisli cevher
- $\% Fe_2O_3 > 25$ Yüksek demirli cevher
- $\% Fe_2O_3 = 10-25$ Demirli cevher
- $\% Fe_2O_3 < 10$ Az demirli cevher

1.2 Bayer Prosesi

Yerkabuğunda en yaygın bulunan üçüncü element olan alüminyum, saf olarak bulunmamaktadır. Alüminyum atomları, bileşik oluşturan metaller ile kolay bağ yapar. Bayer prosesi ile üretim için başlangıçta boksit cevherleri uygun boyutlara kırılarak NaOH çözeltisi sulu ortamda, değirmenler de öğütülerek sıvı-katı karışım haline getirilir. Yüksek sıcaklıklar ve basınçlarda NaOH çözeltisi ile liç edilecek tanklara yollanır. Kostik soda içerisinde alüminyumun çözdürülmesi sürecinde aşağıda ki reaksiyonlar meydana gelmektedir.



Bu tanklarda kimyasal olarak Alüminyum hidroksit (Al_2O_3) çözünerek sodyum alüminat ($NaAlO_2$) çözeltisi halinde sıvı faza geçer ve katı safsızlıklar (demir, silis, titanyum vb) içeren yeni bir pulp meydana getirir. Pulp ta çözünmeyen bileşikler çökeltme tankı içinde çöktürülerek biriktirilir.



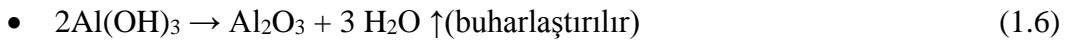
Bu katı atıklar kırmızı çamur olarak ta adlandırılır ve sodyum alüminat çözeltisi ile yıkanarak uzaklaştırılır.

Bu işlemin ardından çözelti içerisinde bulunan kostik çözeltileri geri kazanmak için yıkanıp daha sonra kurutma depolarına sevk edilir. Yıkanan bu kırmızı çamur, özel olarak ayrılmış olan çamur barajına sevk edilir, burada depolanır ve çevreye vereceği zararın azaltılması amacıyla kostik soda eklenir.

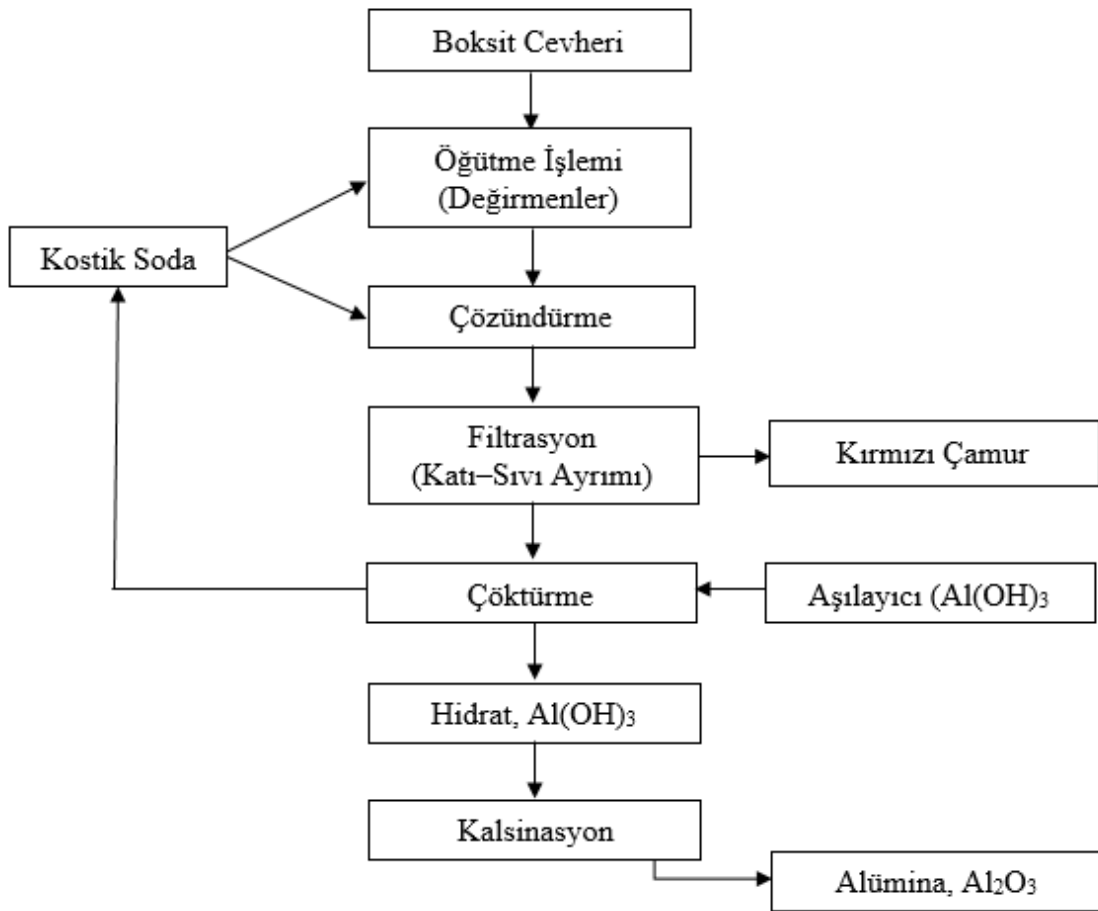
Çöktürme işleminin ardından çözelti aşırı doymuş hale getirilmek için soğutmaya tabi tutulur ve aşırı kristalleri eklenir. Harici bir tanka sevk edilen ve istenilen temizlikte ki soydum alüminat çözeltisi aşılama yapılarak alüminyum hidroksit (Hidrat $Al(OH)_3$) kristali halinde çöktürme işlemi yapılır.



Filtreleme sistemi ile ayrılan $Al(OH)_3$ yıkama işlemine tabi tutulur ve kostikten arındırılır. $1100^\circ C$ sıcaklıklara çıkan döner fırında sıcak alümina, kalsinasyona tabi tutulur.



Al_2O_3 ergiyik kraylit (Na_3AlF_6) banyosunda çözünür ve Hall-Heroult prosesi elektroliz işlemi ile elde edilir [13-15].



Şekil 1.2 Bayer Prosesi Genel Akım Şeması

Şekil 1.2’de Bayer prosesinin basit akım şeması verilmiştir. Üretilen alüminanın yaklaşık %90’ı metal üretiminde hammadde olarak kullanılmaktadır.

1.3 Kırmızı Çamur

1.3.1 Kırmızı Çamur Barajı

Dünya üzerinde yıllık yaklaşık 150 milyon ton kırmızı çamur birikmektedir ve her geçen yıl bu miktar giderek artmaktadır. Günümüze kadar dünya genelinde 4 milyar ton kırmızı çamur birikmiştir. Boksit atığının geniş arazide depolanması ve yüksek pH sebebiyle çevreye verdiği zarar giderek daha ciddi bir problem oluşturmaktadır[16-20]. Kırmızı çamur toksik malzeme olarak sınıflandırılması sebebiyle bertaraf edilmesi için birçok çalışmalar yapılmaktadır. Kırmızı çamur barajının kapladığı geniş arazi için örnek olarak Şekil 1.3’te Seydişehir kırmızı çamur barajının uydudan çekilmiş görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 1.3 Seydişehir Kırmızı Çamur Barajı

2010 yılında Macaristan’da yaşanan felakette, kırmızı çamur barajının çökmesi sebebiyle 700.000 m²’lik alana kostik kırmızı çamur atığı döküldü. 10 kişinin ölmesine, 150 kişinin hastanelik olmasına sebep olmakla beraber, 14 km²’lik tarım arazisi boyunca kostik boksit kalıntısı ile sular altında kaldı. Tuna ve Marcal nehirlerine de karışan kırmızı çamur, ciddi bir çevre felaketine sebebiyet verdi [21].



Şekil 1.4 Ajka Macaristan Kırmızı Çamur Baraj çökme felaketi

Ajka felaketinin Şekil 1.4’te uydu görüntüsüyle çevreye verdiği zararın boyutu görülmektedir. Bütün bu çevresel sorunların yanı sıra, kırmızı çamur içerisinde ki element ve minerallerden kaynaklı olarak ciddi bir ikincil hammadde kaynağı da olmaktadır.

1.3.2 Kırmızı Çamurun Ekonomik Değeri

Kritik hammaddelerin madenciliği, dünyanın birçok yerinde ekonomik anlamda cevher ekstraksiyonu yapılabilmesi için ekonomik değildir. Ancak kırmızı çamurun zengin içeriği sayesinde ekonomik anlamda geri dönüşüm ile kazanımın önünü açmaktadır.

Bileşenler Ağırl. %	Türkiye	Yunanistan	Çin	Hindistan
Fe ₂ O ₃	34,20	42,50	11,77	51,04
Al ₂ O ₃	20,24	15,60	25,48	17,57
SiO ₂	12,58	9,20	20,58	8,65
Na ₂ O	7,84	2,40	6,55	8,03
TiO ₂	4,23	5,90	4,14	3,24
CaO	6,33	19,70	13,97	1,64

Çizelge 1.3 Boksit atığı içerisinde ki Oksitli Bileşikler [22]

Bileşenler (ppm)	Türkiye	Yunanistan	Çin	Hindistan
İtriyum (Y)	113	75	266	13
Seryum (Ce)	480	409	842	191
Lantan (La)	169	127	416	112
Skandiyum (Sc)	74	121	158	58
Neodimyum (Nd)	161	103	341	48
Praseodim (Pr)	47	28	95	18
Samaryum (Sm)	32	20	64	9
Gadolinyum (Gd)	4	18	56	7
Terbiyum (Tb)	26	2	184	N/A
Disprozyum (Dy)	23	19	48	4
Holmiyum (Ho)	4	3	25	N/A

Çizelge 1.4 Boksit atığı içerisinde ki Nadir Toprak Elementleri [22]

Alüminyum üretimi için uygulanan bayer prosesi ardından atılan boksit atığının elementel analizi Çizelge 1.3 ve Çizelge 1.4'te verilmiştir. Alüminyum üretimi işlemlerinden olan filtrasyon sonrası, boksit atığı uzaklaştırılıyor. Türkiye ve Yunanistan boksit ve boksit atıklarını karşılaştıracak olursak Bayer prosesi sonrası, nadir toprak elementlerinin miktarları karşılaştırmalı olarak Çizelge 1.5'te gösterilmiştir.

Bileşenler (ppm)	Türkiye Boksit	Türkiye Boksit Atığı	Yunanistan Boksit	Yunanistan Boksit Atığı
İtriyum (Y)	49,7	113	44,6	75
Seryum (Ce)	221	480	404,2	409
Lantan (La)	137,6	169	26,7	127
Skandiyum (Sc)	27	74	52,8	121
Neodimyum (Nd)	127,7	161	55,8	103
Praseodim (Pr)	31,7	47	13,01	28
Samaryum (Sm)	24,2	32	13,91	20
Gadolinyum (Gd)	20,6	4	12,88	18
Terbiyum (Tb)	3,5	26	1,8	2
Disprozyum (Dy)	19,1	23	9,68	19
Holmiyum (Ho)	3,8	4	1,85	3

Çizelge 1.5 Türk ve Yunan boksit ve boksit atıkları

Bu çizelgeleri incelediğimizde başlangıç ta ki boksit içerisinde yer alan nadir toprak elementlerinin, boksit atığı yani kırmızı çamur olarak uzaklaştırılması sonrasında değerlerinde ciddi bir artış olduğunu gözlemlemekteyiz.

1.4.Nadir Toprak Elementleri

1.4.1 Kullanım Alanları

Nadir toprak elementleri, küresel iletişim, ulaşım, tıp, enerji üretimi, askeri teknoloji gibi kritik alanlarda yaygınca kullanılmaktadır. Bu elementlerin kontrol edilmesi ekonomik ve politik açıdan önemli olmakla beraber modern teknolojik ürünler açısından çok önemlidir. İçlerinden en çok tercih edilen birkaç tane nadir toprak elementlerinin kullanım alanlarından bahsedecek olursak, seryum (Ce) elementi, floresan ampul üretiminde, transistör parçalarında, elektronik cihazlarda ki çiplerde, rafinerilerde, tekrar şarj edilebilir bataryalarda, cep telefonlarında ve petrol arıtmada katalizör olarak kullanılmaktadır. Lantanyum (La) elementi, fiber optik kablolarında aktarım hızlarını arttırmak için, karbon esaslı aydınlatmada, hibrit bataryalarda, yakıtta katkı maddesi ve rafinerilerde petrol arıtmada kullanılmaktadır. Neodimyum (Nd), güçlü mıknatis üretiminde çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu mıknatisler, rüzgâr enerjisi jeneratörlerinde, elektrikli araçların motorlarında, kulaklık ve hoparlörlerin üretiminde de kullanılmaktadır. Kızılötesi ışınları süzen camların üretiminde de kullanılmaktadır. İtiryum(Y), fosfor içerikli enerji tasarruflu floresan ampul ve lambalarda kullanılmakla beraber, yüksek sıcaklığa karşı metal yüzeylere termal kaplama, jet motorlarında yüksek sıcaklığa karşı zirkon ile takviyelendirilmiş malzemelerde, bariyer üretiminde, metal kesme aletlerinde sıcaklık karşısında korozyona karşı direnç göstermesi amaçlı kullanılmaktadır. Skandiyum (Sc), savaş uçaklarının daha hafif olması ve daha iyi manevra yapabilmesi amaçlı uçak gövdesi üretiminde alüminyum ile beraber kullanılmaktadır [23]. Bunun yanı sıra Gadolinyum-skandiyum-gamet-galyum kristalleri savunma sanayisinde kullanılan malzeme ve cihazlarda, silah üretiminde ve itiryum-skandiyum-galyum-garnet lazer, dişçilikte ise kanal tedavisinde kullanılan ürünlerde tercih edilebilmektedir[24]. Skandiyum elementi, özellikle savunma sanayisinde kullanımının son yıllarda artması sebebiyle daha da önem kazanmıştır. Bu elementler üzerine bilimsel ve endüstriyel çapta ki çalışmalar da son yıllarda ciddi bir artış göstermiştir.



Şekil 1.5 Seryum içeren Çip [24]



Şekil 1.6 Lantanyum Kullanıldığı Ürünler [24]



Şekil 1.7. Neodimyum Kullanıldığı Lazer kesme sistemi [24]



Şekil 1.8 İttriyum içeren Floresan Lambalar [24]

1.4.2 Nadir Toprak Elementlerinin Ekonomik Değer

Avrupa Birliği'nde ve Amerika'nın yanı sıra, nadir toprak elementleriyle alakalı olarak dünya marketinde ki yeri, teknolojiye ki önemi, ekonomik anlamda ki değerleri gibi başlıklar altında çeşitli dergilerde ve sempozyumlarda raporlar yayınlanmaktadır. Birleşmiş Milletler Ticari istatistiklerinden derlenen nadir toprak elementleri ihracat ve ithalat yapan ülkeler çizelge 1.6 ve çizelge 1.7'de verilmiştir. Veriler 2015 yılına ait olmasına karşın değişen ve gelişen teknoloji ve talepler karşısında fiyatlar 2021 itibariyle daha da yükseldiği göz önüne alınarak, nadir toprak element piyasasının çok ciddi bir ekonomik gelir kapısı olduğu görülmektedir [25].

Ülkeler	Değer (\$)	Miktar (TON)
ABD	124.543.710	2.675
Brezilya	87.431.973	1.791
Çin	73.746.367	734
Şili	43.731.180	2
AB-28 Ülkeleri	28.423.290	652
Diğer Asya Ülkeleri	23.366.952	469
Japonya	16.887.021	35
Almanya	16.131.493	31
Rusya	14.241.195	174
Estonya	9.225.476	115
Hollanda	7.889.949	45
Belçika	5.814.408	638
Kanada	5.782.432	29
İngiltere	5.279.363	12
Slovakya	2.602.229	9
Ukrayna	2.231.736	1
Fransa	2.121.827	6
Diğer Ülkeler (37)	4.586.821	242
Toplam	474.037.422	7.660

Çizelge 1.6 Nadir Toprak Elementi İhracatı yapan Ülkeler [25]

Ülkeler	Değer (\$)	Miktar (kg)
AB-28 Ülkeleri	53.886.715	332
Almanya	47.159.887	191
Çin	39.893.218	616
Malezya	27.504.173	912
Diğer Asya Ülkeleri	22.229.553	79
ABD	21.410.918	210
Japonya	18.888.190	62
Kore Cumhuriyeti	11.410.337	39
Singapur	9.655.820	935
Hindistan	8.988.472	175
Finlandiya	7.361.468	46
İtalya	6.010.545	72
İsviçre	5.516.294	2
İsrail	4.620.000	11
Fransa	4.236.427	52
Avusturya	4.112.208	86
Avusturalya	3.456.064	45
İngiltere	3.447.282	31
Rusya	2.901.625	10
Kanada	2.885.279	23
Yeni Zelanda	2.802.178	141
Belçika	2.727.082	86
İsveç	1.988.808	14
Macaristan	1.927.528	6
Suudi Arabistan	1.460.268	1
Meksika	1.429.232	26
Türkiye	1.180.845	38
Brezilya	1.153.129	3
Tayland	1.079.853	81
Diğer Ülkeler (63)	1.079.853	823
Toplam	327.420.982	5.149

Çizelge 1.7 Nadir Toprak Elementi İthalatı yapan Ülkeler [25]

Amerika, Japonya ve Avrupa Birliği ülkeleri yüksek miktarlarda Nd, Tb, Dy ve Y nadir elementleri alımı gerçekleştirmektedir[26]. Dünya üzerinde ki nadir toprak elementlerinin birincil ve ikincil hammadde içeriklerinin kıyaslandığı çizelge 1.5'i incelediğimizde, ikincil hammaddeden geri kazanımının ekonomik anlamda uygulanabilirliği, kırmızı çamurun önemini artırmaktadır.

Paylaşılan veriler doğrultusunda dünya üzerinde ki nadir toprak elementlerinin ekonomik ve teknolojik önem arz etmesi yanı sıra savunma sanayisinde de kullanılması sebebiyle kritik hammaddeler kategorisinde yer almaktadır. Bu tezin amaç ve hedefleri, boksit atığı yani kırmızı çamur içerisinde yer alan nadir toprak elementlerinin en yüksek seviye de verim ile geri kazanımının sağlanmasıdır. Bu çalışma yapılırken, kimyasal ürün tüketim maliyeti ve enerji tüketimi de göz önünde bulundurularak, yüksek verim ile beraber en ekonomik optimum seviyenin tespitinin gerçekleştirilmesi hedeflenmektedir. Teknolojik ürünlerde yoğun olarak kullanılan nadir toprak elementleri ve Sc elementine odaklanarak yapılacak bu tez çalışmasında, ayrıca Sc elementinin seçici olarak ayrıştırılabilirliğinin deneysel çalışmaları yapılacaktır.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Nadir Toprak Elementlerinin Kazanımı

Nadir toprak elementlerinin yer kabuğunda aslında nadir değildir. Ancak jeolojik zorluklar, çıkartma zorluğu ve maliyetinin yanı sıra, politik olarak değişkenliğe sahip ülkelerin elinde bulunması açısından arz talepleri değişkenlik göstermektedir. Bu da nadir toprak element piyasasında güvensizliğe ve fiyatlarda sürekli değişime sebebiyet verebilmektedir[27,28]. Birincil ve ikincil hammaddeden kazanım yöntemleri literatürde rapor edilmiştir.

2.1.1 Birincil Kazanım Yöntemleri

Nadir toprak elementleri ve Sc elementi için cevherden geri kazanımı için literatürde birçok çalışma mevcuttur. Kurşun, Kaya ve arkadaşları H₂SO₄ ve HNO₃ asitleriyle 400kg/Ton %35 pulp katı ile 60 °C’de uyguladıkları asit muamelesi sonucu Ce %82, Nd %72 ve La %70 çözünme verimleri elde ettiklerini [29], Lateritik nikel cevherinden Sc elementinin ayrıştırılması için 60°C’de 60 dakika boyunca H₂SO₄ ve çeşitli reaktif kimyasallar ekleyerek basınçlı liç işlemine tabi tutmuşlardır. Elde edilen veriler sonucunda Sc elementini seçici olmamakla beraber yüksek verim ile kazanıldığını tespit etmişlerdir [30]. Kurşunoğlu ve diğer ark. çalışmalarında ise La ve Seryum kazanımı için HNO₃, H₂SO₄ ve HCl kullanarak liç yöntemi çalışması sonucunda Nitrik ve sülfürik asitte %85, HCl asitte ise %90 verimle geri kazanım elde edildiğini gözlemlemişlerdir [31].

2.1.2 İkincil Kazanım Yöntemleri

Doğrudan liç ve basınçlı liç ile literatürde yapılan çalışmalar incelenmiştir. Sinha ve ark. yapmış oldukları çalışmada, La elementinin %99.9 verim ile kazanırken, Ce elementinin 35 °C geri kazanım veriminin %44 olduğunu rapor etmişlerdir[32]. Borra ve ark. Sc elementinin ağırlıkça %60’ı ve diğer nadir toprak elementlerinin %80’den fazlasının oda sıcaklığında 7 gün boyunca çalkalanmadan veya 2 gün boyunca çalkalanarak ayrıştırılabildiğini tespit etmişlerdir[33]. Alkan ve ark. 2.5M H₂SO₄ + 2.5M H₂O₂ karışımının 90 °C sıcaklıkta 30 dakika boyunca uygulanan liç işlemi sonucu en yüksek verim elde ettiklerini ve bunun sonucunda Sc elementinin geri kazanımının %68 olduğunu gözlemlemişlerdir[34].

Eva ve ark. HCl, H₂SO₄, HNO₃ asitlerini kullandıklarını ve yaptıkları liç işlemlerinde katı/sıvı oranı 1/100 g/L olduğunu ve bunun sonucunda HCl'nin yaklaşık %98 La, %74 Ce elementlerinde verim elde ettiklerini bildirmişlerdir.[35] Borra ve ark. 6N HCl asidin, 25 °C sıcaklıkta 24 saatlik liç süresinde yaklaşık %70-80 verimle kazanıldığını rapor edilmiştir[36]. Zhang ve ark. 75 °C'de sıvı/katı oranı 4mL/g ve 3 saatlik liç süresi sonucunda, Fe, Al, Ti, Sc, La, Ce, Nd ve Y elementlerinin liç verimleri sırasıyla %95.9, %82.1, %68.3, %93.3, %82.3, %96.9, %98.3 ve %95.6'ya kadar çıktığını gözlemlemişlerdir.[37].

Rivera ve ark. yaptıkları çalışmada kırmızı çamuru HCl ve H₂SO₄ asitleri ile 60-180 °C aralığında muamele ederek basınç altında elementlerin geri kazanımlarını incelediklerinde, sıvı/katı oranı 10 ve basınçlı liç süresini ise 1 saat olarak gözlemlendiğini ve bunun sonucunda H₂SO₄ ile Sc elementinin geri kazanımı %95 ile 150 °C elde edildiğini rapor etmişlerdir[38]. Anna ve ark. HCl + H₂SO₄ ve HCl + HNO₃ asitlerini kullanarak 2 saatlik deney sürelerinde ve farklı sıcaklıklarda yaptıkları çalışma sonucunda, katı/sıvı oranının 1:40 olarak kullanıldığında, 90 °C Sc elementi %80, Y elementi ise %100'e yakın geri kazanımla, HCl + HNO₃ asitleri beraber kullanıldığında 90 °C Sc elementi %40, Y elementi %100'e yakın bir geri kazanım elde edildiğini, sıcaklığın 140 °C, 160 °C ve 180 °C çıkartıldığında HCl ve H₂SO₄ 140 °C ve 160 °C Sc elementi %95'lik geri kazanım olduğu rapor edilmiştir. 180 °C çıkartıldığında HCl + H₂SO₄ ve HCl + HNO₃ asitlerinde ise %100 Sc ve Y elementlerinin geri kazanıldığı gözlemlenmiştir[39].

2.2 Liç Prosesi

2.2.1 Proses Temeli ve Uygulaması

Minerallerin bir çözücü sıvı ile tepkimeye sokulması sonucu, metallerin seçimli olarak çözeltilmeye alınması işlemidir. Hidrometalurjik çalışmaların temelinde metal iyonlarının işlenmesine yönelik olması sebebiyle, metalin çözündürülmesi, ilk öncelik arasında yer almaktadır. Maliyet açısından uygunluğu ve ekonomik olarak getirisi olan bir liç işlemi için bazı dikkat edilmesi gereken hususlar vardır.

- Metalin kullanılacak çözücü ile muamelesinde ekonomik olarak çözünürlüğü olmalıdır.
- Metal, çözeltilmeden ekonomik olarak yüksek verimle geri kazanılır olmalıdır.

- Liç işlemleri sırasında oluşacak olan empüriteleri (safsızlıkları), çözüldükten uzaklaştırma işlemlerinin kolay olabilmesi önemlidir.
- Yüksek miktarda çözücü tüketilmemelidir.
- Liç reaksiyonu için ideal katı/sıvı oranları tercih edilmelidir. Aksi halde yüksek çözücü tüketilmesine veya verimin düşük olmasına sebebiyet verebilir.

Liç işleminde kullanılan çözücüler su, asit ve baz gibi kimyasal reaktiflerdir. Liç uygulamalarında çözülmeye etki sadece kimyasal reaktifler ile olmamaktadır. Bunun yanı sıra, çözücü bileşimi ve derişimi, katı/sıvı oranı, çözücü ile metal veya cevherin muamele süresi, sıcaklık, tane boyutu ve karıştırma süresi (heterojen içerik) önemlidir. Liç işlemlerinden kısaca bahsedecek olursak in-situ (yerinde) liç, yığma liç, süzülme (perkolasyon) liç, basınçlı liç ve karıştırma liçleridir.

a) In-situ (yerinde) Liç: Açık ocak ve yeraltı madenlerinde, cevherin ve atıklarının zeminden çıkartılması ve ardından ilgili metallerin işlenmesini içerir. Liç çözeltileri, enjeksiyon delikleri aracılığıyla mineralize bölge veya bölgelere pompalanır ve çözelti içinde yüzeye getirilen metalleri çözer. Hedef metaller, kimyasal konsantrasyon haliyle ekstraksiyon tesisine gönderilir ve orada işlenir. Bu işlemler yapılırken yeraltı suyunun kirletilmemesi, makul sürelerde geri kazanılması açısından doğru çözücülerin kullanılması ve süzme işlemi içinde doğru malzemeler kullanılması gerekmektedir. Bakır ve uranyum cevherlerinin çıkarılma yöntemi olarak tercih edilmektedir[39].

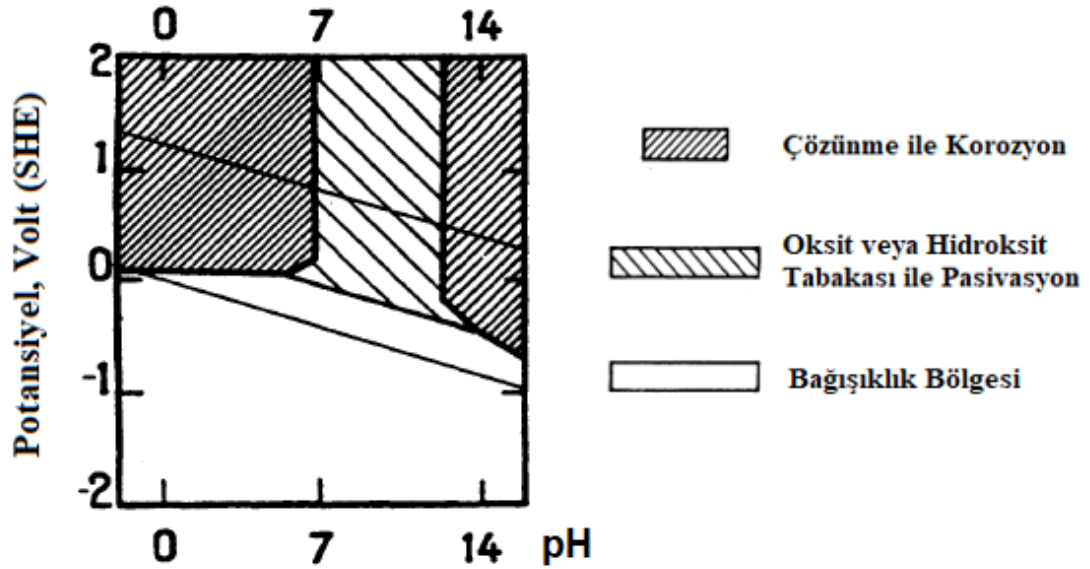
b) Yığın Liçi: Düşük tenörlü cevherlerin, ekonomik olarak işlenmesini sağlayan köklü bir ekstraktif metalurjik bir yöntemdir. Mineral işleme yöntemleri arasında enerji tasarrufunun ön planda olduğu bu yöntem eğer dikkatli yönetilmez ise drenaj sistemleri ve havuz yollarıyla, aşındırıcı ve toksik kimyasallar sızıntıya ve kontaminasyona sebebiyet verebilir[40].

c) Süzülme (perkolasyon) Liçi: Ekonomik olarak çıkarılamayacak olan düşük tenörlü cevherlerden metallerin ayrıştırılmasını sağlayan liç yöntemidir. Son yıllarda Çin madencilik endüstrisinde altın, bakır, nadir toprak elementleri ve uranyum çıkartmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu liç yönteminin amacı düşük tenörlü doğal kaynakların hem ekonomik, hem de çevresel açıdan sistematik olarak sürdürülebilir bir şekilde çıkartılmasını sağlamaktadır[41-42].

d) Karıştırma Liçi: Ögütülmüş cevher veya konsantre, cam reaktör veya tanklar içinde liç çözeltisi ile karıştırılarak yapılan liç yöntemidir.

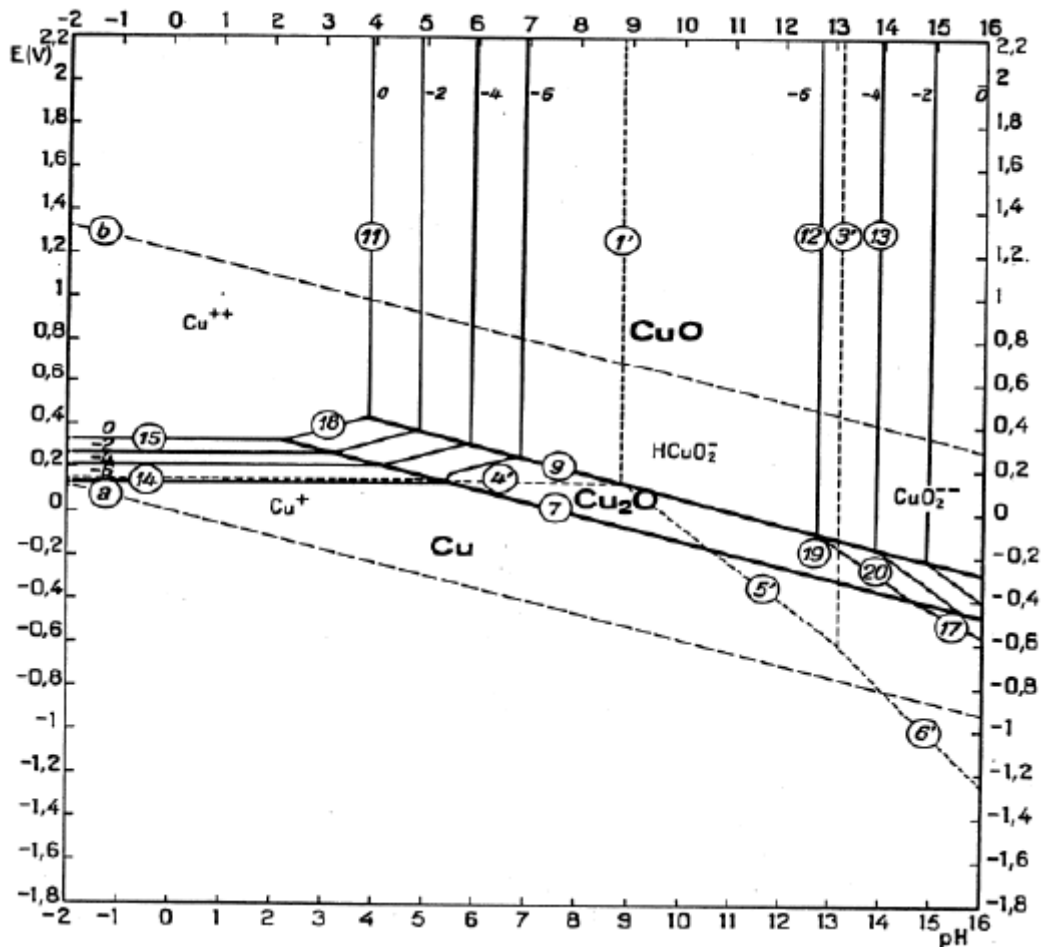
2.2.2. Pourbaix Diyagramı

Pourbaix ve arkadaşları 25°C sıcaklık ta birçok elementin Pourbaix çizgilerini çizerek Pourbaix Atlası adı altında yayınlanmışlardır[43]. Bu çizgilerin çizilmesinde, elektrokimyasal termodinamikten yararlanılmışlardır. Kimyasal termodinamik hesaplamalarda, derişim(C), basınç(P), elektrot potansiyeli(E) yahut elektromotor kuvvetlerinden yararlanılmaktadır. Bu çizelgeler korozyon olaylarında ortamın pH'ı, elektrot potansiyellerine karşı çizelgelerde gösterilmiştir. Korozyon esnasında iyonlara ayrışma gerçekleşiyorsa iyonlaşma sabitinden, az çözünme gerçekleşiyorsa çözünürlük sabitlerinden yararlanılmıştır. Pourbaix Diyagramları, ortamda olası kimyasal reaksiyonlar göz önünde bulundurularak her bileşik için kararlı yapıya sahip olduğu bölgeler, termodinamik hesaplamalar ile belirlenmiştir. Böylelikle metalin sulu çözelti ortamında korozyona uğrayıp uğramadığı görülür. Metal kararlı halde olmaması halinde elbette her zaman gerçek korozyon görülmeyebilir. Korozyon çok yavaşta gerçekleşebilir veya fiziksel olarak reaksiyonu engelleyen kinetik bir durum da söz konusu olabilir. Pourbaix diyagramlarını kullanırken bu durumları gözden kaçırmamak gerekmektedir. Şekil 2.1'de Bakır metalinin Pourbaix diyagramı verilmiştir.



Şekil 2.1 Bakır'ın sulu ortamda Pourbaix Diyagramı [43]

Bakır nispeten soy metal olması sebebiyle yükseltgen içermeyen çözeltiler ile aşınmamaktadır. Asidik ve bazik yükseltgen içeren çözelti ortamlarda ise bakırın aşınmasını engellemek için pH'a bağlı katodik koruma ile sağlanır. Oksijen olmayan suda bakır aşınmaz. Çözünmüş hava, metalin oksitlenmesine sebep olmaktadır. Oksitlenen bölge, yükseltgenmeye bağlı olarak yeşilvari renk ile başlayıp kahverengiye doğru ilerler. Böylelikle oksit tabakası olmakta ve korozyonun meydana geldiği görülmektedir. Karbonik asit eğer suda çözünmüş halde ise bakırın oksit tabakası oluşumuyla korozyona uğramasını engellemektedir. Bunun yanı sıra amonyum ve siyanür Cu^+ iyonları kararlı kompleksler verir. Bu açıdan bakıldığında Bakır'da korozyon alanı şekil 2.2'de verilenden daha büyüktür. Böyle ortamlarda pasiflik bölgesi hemen hemen ortadan kalkar ve bağımsızlık bölgesi olarak adlandırılan alanın üst sınır kısımlarında düşük elektrot potansiyellerine doğru kayma yapar. Bu olay, yükseltgenlerin olmadığı ortamda kuvvetli bakır korozyonu sebebiyetinden dolayı oluşur.



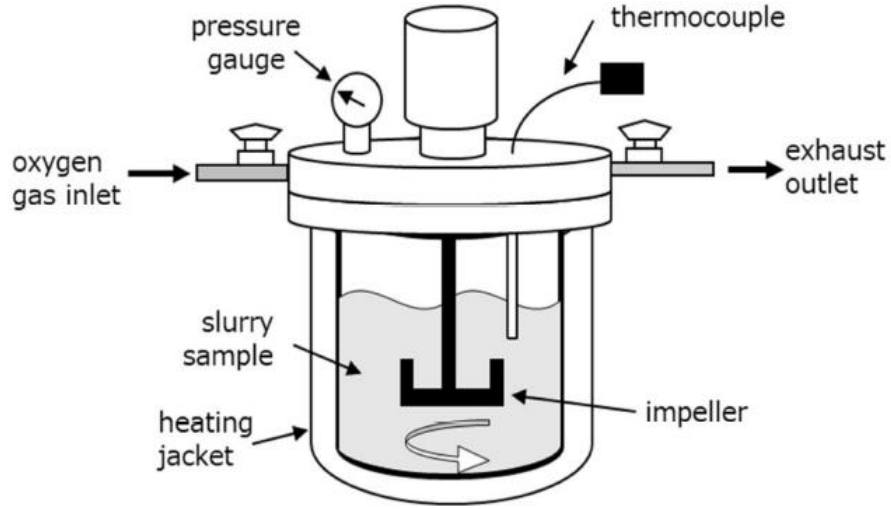
Şekil 2.2 Bakır için Pourbaix Diyagramı (25 °C) [43]

Liç reaksiyonlarında istenilen bölgeye doğru yönlendirilebilmesi açısından Pourbaix diyagramları önem taşımaktadır. Böylelikle sıcaklığa bağlı olarak, kararlı olan bölgelerin değişebileceği ve istenilen etkinliğe ulaşılabilmesi açısından önemli bir unsur olur. Ayrıca çözeltilerdeki iyonlar (Cl^- , NH_3^+) bu bölgeler üzerinde kompleksleştirici madde konsantrasyonlarıdır.

2.3. Basınçlı Liç

Küba'nın Moa Körfezi'nde ticari üretime ilk girdiği 1961 yılından beri kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık ve basınç altında uygulanan bu liç yöntemi, geleneksel liç yöntemlerine göre çok daha hızlı ve yüksek verim ile kazanımlar elde edilmektedir. Günümüzde birçok metalürjik çalışmalarda tercih edilmektedir. Birtakım olumsuzlukları da mevcuttur. Zamanla kullanılan malzemelerde korozyon ve erozyon meydana gelebilmektedir. Otoklav sistemlerinde, basınç seviyelerinin kontrolünü sağlamak zor olabilmektedir. Yüksek sıcaklık ve basınca çıkılması sebebiyle enerji tüketimi biraz daha fazla olmaktadır. Uzman personeller tarafından yapılması gerekmektedir.

Nikel ve bakırın kazanımı için oda sıcaklığında seyreltilmiş sülfürik asit kullanılarak yapılan çalışmalarda yavaş çözümler meydana gelmektedir. Prosesin daha hızlı yapılabilmesi için yüksek basınç ve sıcaklık altında konsantre asitler ile çalışılması daha uygun bir çözümdür[44-45]. Benzer şekilde çinko için de endüstriyel olarak uygulama yöntemi, yüksek basınç altında liç işlemidir. Liç sonrası atıkta kalan ürünler daha kolay ve çevreye zararlı olmayacak şekilde izole edilebilir[46]. Boksit atığı içerisinde alüminyum geri kazanımı için atmosferik ortamda yapılan liçin verimi %49,2 iken yüksek basınçlı liç ile bu verim oranı %84,23'e yükseltildiği görülmüştür[47]. Madencilikten çıkartılan metallerin dışında birde maden atıklarından bakır geri kazanımı da yüksek basınçlı asit liç yani otoklav sistemi kullanılarak yapılmaktadır[48].



Şekil 2.3 Basıncılı Otoklav Reaktörü [48]

Şekil 2.3'te verilen otoklav sistemi birçok çalışmada kullanılmaktadır. Yüksek basınçlara çıkabilen bu sistem, aynı zamanda karıştırıcı sayesinde çözeltiliye daha fazla metalin geçmesine yardımcı olmaktadır. Basınç, kontrollü şekilde yükseltip düşürülebilir. Böylelikle daha yüksek verimler elde edilmektedir.

Ayrıca çelik gömlekli teflon barındıran otoklav sistemleri de mevcuttur. Bu sistemin dezavantajı karıştırma sistemi olmaması ve basınç kontrolü yapılamamasıdır. Matematiksel olarak hesaplamalar ile reaksiyonun basıncı tespit edilebilir. Şekil 2.3'te verilen sistemler otoklav sistemleri 30 atm basınç üstüne genellikle çıkamamaktadır. Kapalı sistem olan çelik gömlekli otoklav sistemleri 100 atm basınçlarına kadar çıkabilmektedir. Böylelikle liç süresinin kısaltılmasıyla beraber liç verimi de yükselmektedir. Çelik gömlekli otoklav sistemleri avantajı burada ortaya çıkmaktadır. Şekil 2.4'te çelik gömlekli otoklav sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Çelik gömlekli otoklav sistemi ve teflon haznesi

3. MATERYAL VE YÖNTEM

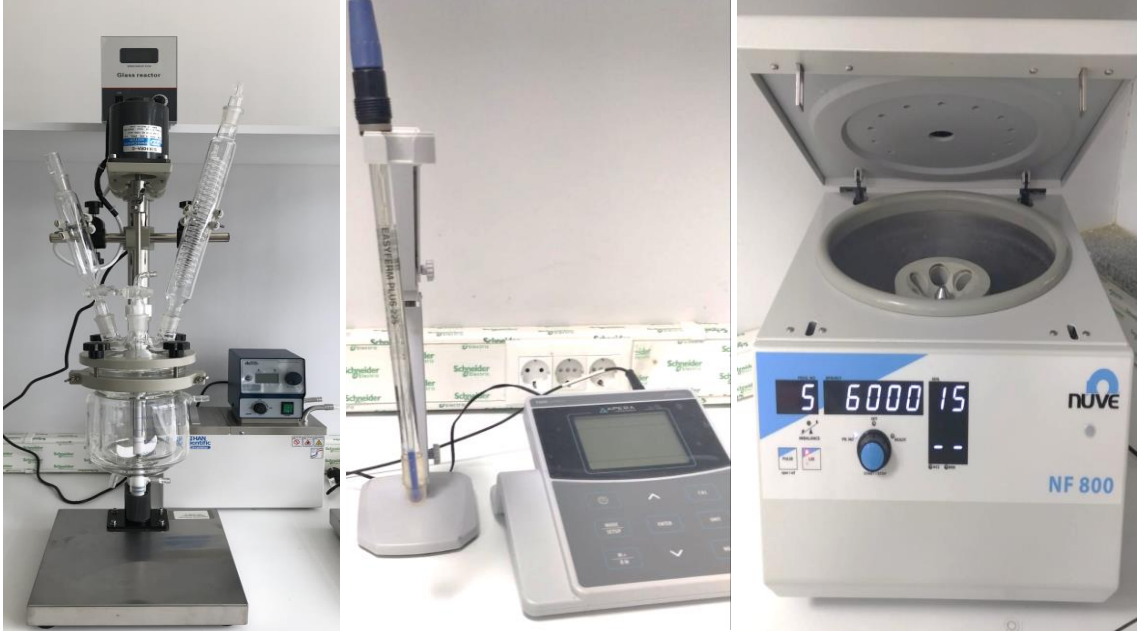
İlk olarak Seydişehir Eti Alüminyum tesislerinden temin edilen kırmızı çamur numunelerinin analizleri yapılarak prosesler belirlenecektir. Deneysel aşamalar için hidroklorik asit ve sülfürik asitler ile farklı asit derişimleri, farklı sürelerde ve farklı katkı maddeleri eklenerek liç işlemleri uygulanmıştır. Liç işlemlerin sonucu elde edilen çözeltiler, ICP-MS ve ICP-OES yöntemleriyle analiz edilmiştir. Bu analiz sonucunda % verim hesaplamaları yapılmıştır.

3.1. Kırmızı Çamurun Karakterizasyonu

Kırmızı çamur içeriğinin tespiti yapılırken analizlerde hata payının minimize edilmesi amacıyla homojenizasyon işlemi uygulanmıştır. Kırmızı çamur, karıştırıcı içerisinde 30 dakika süreyle karıştırılarak homojenize edilmiş ve hem analiz için, hem de deneyler için kullanıma hazırlanmıştır. FESEM ve SEM-EDX analizleri ile parçacıkların şekilleri ve kırmızı çamur içerisinde yer alan oksit ve hidroksitlerin olduğu gözlemlenmiştir. Mineral içeriklerinin tespiti amacıyla X-Işınları analizi yapılmıştır. Miktarları az olan numunelerin tespiti için kimyasal analiz yöntemleri uygulanmıştır. TGA analizi ile kırmızı çamurun içerisinde ki minerallerin sıcaklık ile davranışları tespit edilmiştir. Ayrıca partikül boyut analizi de yapılmıştır.

3.2 Kırmızı Çamur Liç Prosesi

Uygulanacak olan liç proseslerinde, nadir toprak elementlerinin optimum seviye şartlarının belirlenerek yüksek verimle geri kazanımı hedeflenmektedir. Doğrudan liç deneyleri cam reaktörler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Belirlenen sürelerde falcon tüplerine alınan numuneler, santrifüj cihazı kullanılarak katı ve sıvısı ayrıştırılır. Daha sonra sadece sıvı halde ki çözelti 1/10 oranında seyreltilerek son kez santrifüj yapılır. Bu işlem sonrasında 0,45µ'luk filtre kağıdından geçirilerek ICP kimyasal analizi için hazır hale getirilmektedir. Alınan her numunenin pH değerlerine de bakılmıştır ama pH değerleri bu çalışmanın ana hatlarında yer almamıştır. Liç için kullanılan ekipmanlar şekilde 3.1'de ve şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.1 Cam Reaktör, pH ölçüm cihazı, Santrifüj



Şekil 3.2. Falcon Tüpü ve 0,45µ şırınga ucu filtre

3.2.1 Hidroklorik Asit ve Sülfürik Asit Doğrudan Liç Yöntemi

Hidroklorik asit liçi deneylerinde %37 saflıkta HCl, Sülfürik asit liçi deneylerinde %96-98 saflıkta H₂SO₄ kullanılmıştır. Deneyler, 25 °C sıcaklıkta 6M, 8M ve 10M asit derişimlerinde, 6 saat boyunca farklı sürelerde numuneler alınarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca farklı katı/sıvı oranları ağırlıkça 1:1, 1:2, 3:4 ve 1:4 şeklinde belirlenip deneylerde uygulanacaktır. İki farklı asit liç deneylerinde cam reaktör içerisinde karıştırma hızları 300rpm, 500rpm ve 700rpm olarak belirlenmiştir. Karıştırma için cam reaktörün kendisine ait mekanik karıştırıcısı kullanılmıştır. Belirlenen katı/sıvı oranlarda ki kırmızı çamur, herhangi bir ön işlem uygulanmadan doğrudan asitler ile liç edilmiştir.

3.2.2 Yüksek Basıncılı Liç Yöntemi

Yüksek basınçlı liç yöntemi için, otoklav olarak bilinen çelik gömlek içerisinde yer alan teflon haznenin içerisinde liç işlemi uygulanacaktır. Yüksek sıcaklık ve basınçlara çıkılacağı için basınçlı liç yönteminde katı/sıvı oranı ağırlıkça 1/4 olarak belirlenmiştir. Sülfürik asit ve Hidroklorik asitler ile 30 dakika, 60 dakika ve 120 dakika sürelerinde ve 6M, 8M ve 10M asit derişimlerinde kırmızı çamura liç işlemi uygulanmıştır. Bu asitlere ek olarak Sülfürik asit deneylerinde katkı maddeleri olarak Hidrojen Peroksit (H₂O₂) ve Oksalik Asit (C₂H₂O₄) eklenerek liç işlemleri yapılmıştır. Bu katkı maddelerinin eklenme amacı, çözücüğü daha az kullanarak verimin artırılabilirliğinin görülmesinin yanı sıra Sc elementinin seçici olarak ayrıştırılabilirliğini tespiti hedeflenmiştir. Çelik gömleklili otoklav sistemi şekil 3.3'te verilmiştir.



Şekil 3.3 Çelik Gömleklili Teflon Hazne

Çizelge 3.1'de verilen proses sürecinde, kırmızı çamur doğrudan asit liçi ve yüksek basınç altında asit liçi ile muamele edilecektir. Ardından bir dizi santrifüj işleme tabi tutulacaktır. Kırmızı çamur numuneleri falcon tüp içerisine alınarak katı ve sıvılarının ayrıştırılması için 1. santrifüj uygulanacaktır. Sıvısı ile katısı ayrılarak 2. santrifüj işlemi uygulanacaktır. Bu santrifüjün amacı sıvı solüsyonda hala büyük partiküllü kırmızı çamur var ise onun falcon tüpüne yapışması sağlanıp, sıvı çözültiden ayırabilmek amacıyla yapılmaktadır. 2. santrifüjün ardından 1/10 oranında ultrasaf su ile seyreltme işlemine tabi tutulacak ve ardından 3.kez santrifüj yapılacaktır. Sıvı çözülti ayrıştırılır ve 0.45µ'luk şırınga ucuna takılan filtre ile son falcon tüpüne sıvı çözülti aktarılır ve ICP ölçümü için hazır hale getirilir. ICP analizi için tekrar seyreltme işlemleri uygulanacaktır. Analiz için yapılan seyreltmeler de göz önüne alınarak liç verim hesabı aşağıda verilen denklem (3.1) yöntemiyle yapılacaktır. Santrifüj işlemleri 9000rpm ve 5 dakikalık süreler ile gerçekleştirilecektir.

$$Liç Verimi = \frac{Liç ile çözültiye aktarılan metal miktarı \left(\frac{g}{L}\right)}{Kırmızı çamur içerisinde bulunan metal miktarı \left(\frac{g}{L}\right)} \times 100 \quad (3.1)$$



Çizelge 3.1 Liç deneyleri için izlenecek süreç

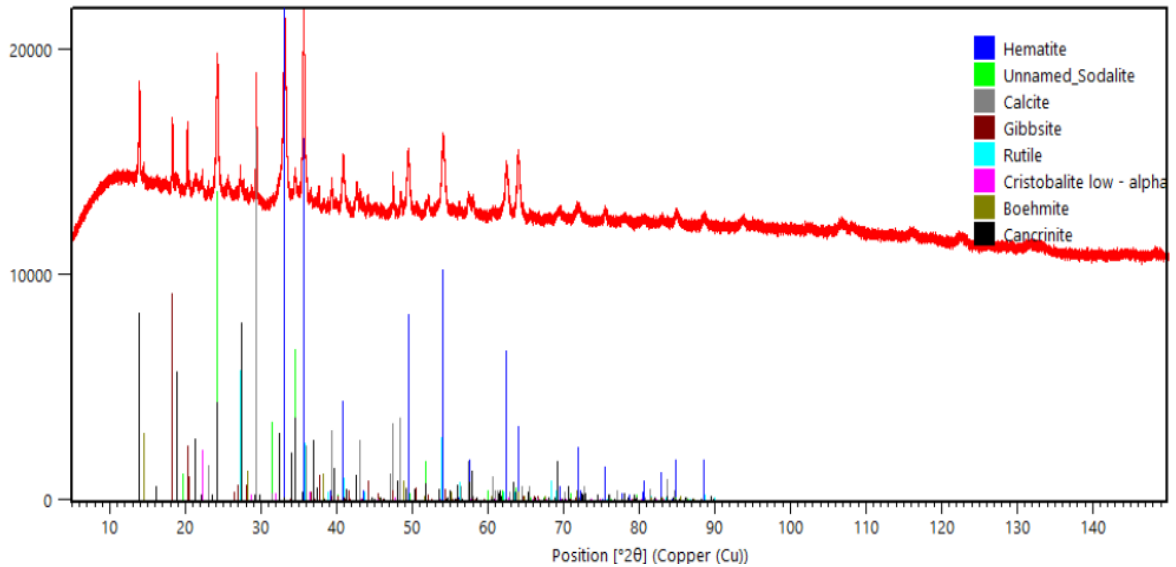
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Kırmızı Çamur Karakterizasyonu

Kırmızı çamur numunelerinin miktarları ve form yapıları araştırılmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemleri sonucu elde edilen analiz verileri alt başlıklar halinde verilmiştir.

4.1.1 Mineralojik Faz analizi

Homojenize edilen kırmızı çamur içeriğinde ki minerallerin tespiti için X-Ray Difraktometre (XRD) (Pan Analitik Empyrean) cihazında gerçekleştirilmiş olup High Score Plus Yazılımı ile yapılmıştır. Numuneler analiz öncesi 100 °C'de 4 saat kurutuldu ve topaklaşmanın önüne geçmek için havanda öğütüldü. Ayrıntılı bir XRD sonucu elde etmek için, adım boyutu ve adım başına süre 5 ila 150 derece aralığında sırasıyla 0.0016° ve 249.9 s olmuştur. Pik eşleşmesine göre, difraktogram, ana tepe konumlarının $2\theta = 90^\circ$ 'nin altında olduğu birkaç kristalden oluşur, bu konumun üzerinde sadece zayıf demir oksit tepe noktaları gözlemlenir. Şekil 4.1'de XRD sonucu verilmiştir.



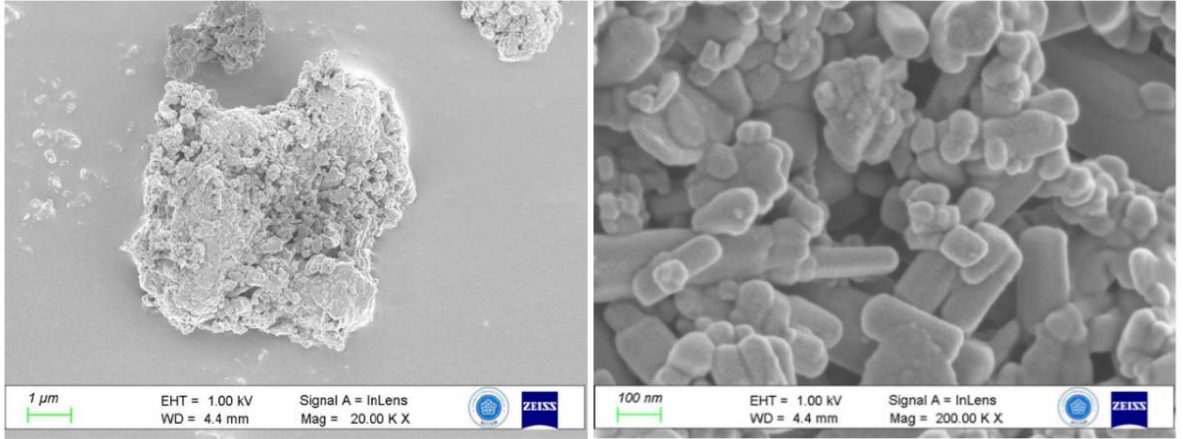
Şekil 4.1 Kırmızı Çamur XRD içeriği

Yazılımın Rietveld analiz seçeneği, sadece XRF analizi ile belirlenen ana elementler dikkate alınarak 5° ile 90° arasındaki difraktograma uygulanmıştır ve Çizelge 4.1'te verilmiştir. Bu hesaplama yöntemine göre, ana kristaller ana elementleri hemen hemen aynı düzende bütünleştirir (Fe > Al > Na > Ca > Si > Ti).

JCSD Referans Kodu	Bileşik Adı	Kimyasal formülü	Rietveld Analizine Göre Yapı Oranı (%)
98-018-4766	Hematit	Fe ₂ O ₃	44.7
98-008-5352	Sodalit	Al ₆ Na ₆ Si ₆ C _{2.4} O _{34.32} H _{23.04}	20.9
98-002-8521	Kankrinit	Al ₆ Na _{7.14} Si _{7.08} O _{31.6} H _{9.74}	12.9
98-002-0179	Kalsit	CaCO ₃	7.9
98-018-4003	Gibsit	Al(OH) ₃	6.7
98-015-8603	Paragonit	Al ₃ NaSi ₃ O ₁₂ H ₂	3.5
98-010-0391	Böhmit	AlO(OH)	1.0
98-010-0221	Kalsiyum Soydum Alüminyum Oksit (8.3/1.5/6/18)	Al ₆ Ca _{8.25} Na _{1.5} O ₁₈	0.9
98-007-5486	Kristobalit - α	SiO ₂	0.8
98-003-6415	Rutil	TiO ₂	0.6

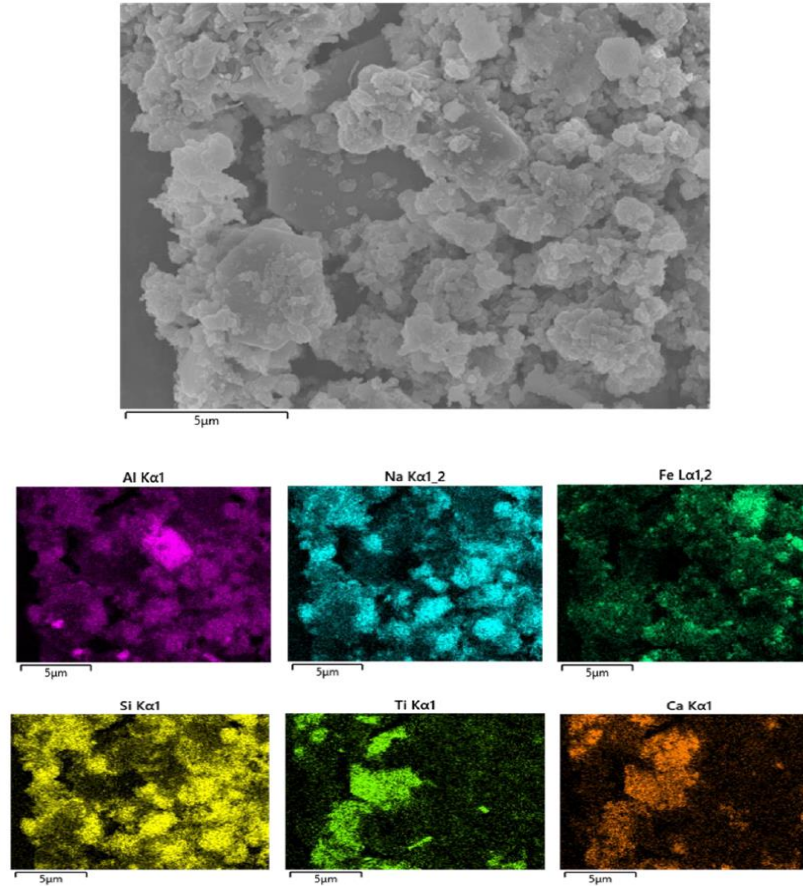
Çizelge 4.1 Kırmızı çamur üzerindeki yapılar ve Rietveld analiz yöntemine göre dağılımları

Kırmızı çamurun morfolojik ve elementel karakterizasyonu, Alan Emisyon Taramalı Elektron Mikroskobu (FESEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDX) (Zeiss GEMINI 500 – Oxford Ultim Extreme Windowless Detector) ile belirlenmiştir. Kırmızı çamur içindeki partiküllerin toplanması sebebiyle, analiz öncesi numuneler etanol içinde 30 dakika sonikasyon işlemine tabi tutulmuş ve ardından kurumaya bırakılmıştır. Daha sonra alüminyum çubuk üzerine karbon yapışkan diskler vasıtasıyla alınmış ve yüzeylerine 4.49 nm İridyum püskürtülmüştür. Daha fazla yüzey detayı elde etmek için 1kV'da (EHT) bir inlens-SE dedektörü ile karakterizasyonlar yapılmıştır. Boksit atığı, birkaç mikronluk partiküller ve yüzlerce nanometre boyutuna ulaşabilen ince partiküllerin yer aldığı agregalardan oluşmaktadır. Şekil 4.2'de FESEM görüntüleri verilmiştir. İnce partiküller, kristal yapıları ve kimyasal içerikleri nedeniyle farklı şekillere (çubuk, kare, altıgen...) sahiptir.

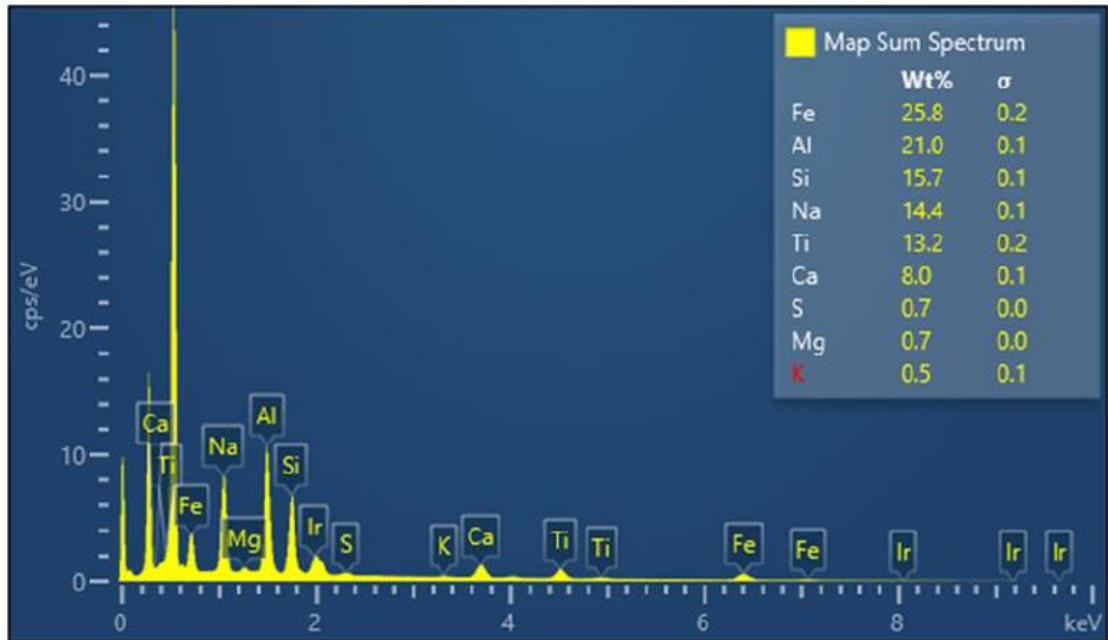


Şekil 4.2 Kırmızı Çamurun FESEM görüntüleri (20Kx ve 200Kx)

Özellikle hafif elementler için avantajlı olan ve düşük kV'da bile yüksek sayımlar alan penceresiz EDX dedektörü ile element karakterizasyonu yapılmıştır. Bununla birlikte, EHT, ağır elementlerin L tepe noktaları ve hafif elementlerin K tepe noktaları arasındaki örtüşen elektron geçiş enerjisi için 1 kV'dan 10 kV'a yükseltilmiştir. EDX haritalamasındaki sadece ana elementler göz önüne alındığında, bazı parçacıkların yüksek renk yoğunlukları sadece tek metal oksitleri veya hidroksitleri ifade eder ve Şekil 4.3'te verilmiştir.. Öte yandan, farklı elementlerden gelen sinyaller, muhtemelen iki veya daha fazla metalik element (Ca-Ti, Al-Na-Si...) içeren kristaller olan bazı partiküller için ortaktır. EDX spektrumu ile şekil 4.4 verilen yarı niceliksel analiz, kırmızı çamur içinde bulunan ana metallerin sırasını doğrular ($Fe > Al > Si > Na > Ti > Ca$). Ayrıca kükürt, magnezyum veya potasyum gibi başka elementler de tespit edilmiştir.

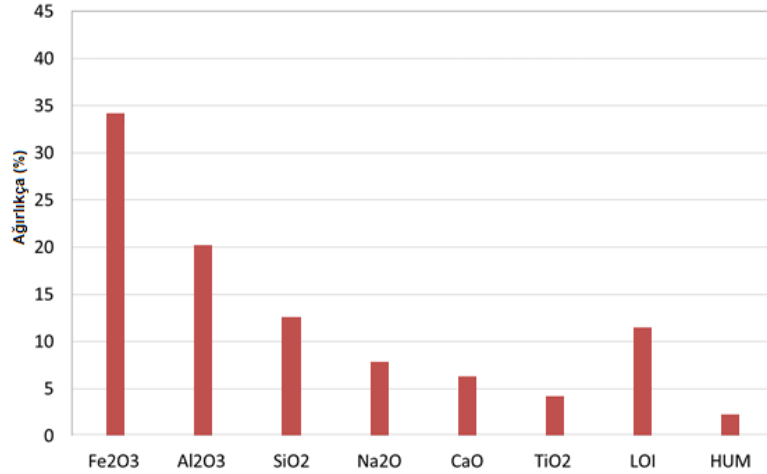


Şekil 4.3 Kırmızı çamurun FESEM görüntüsü ve X-ışınları Haritası



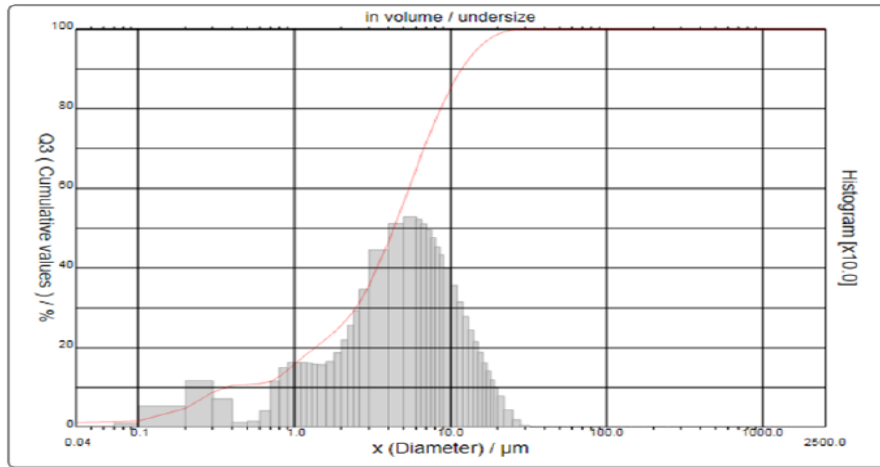
Şekil 4.4 Kırmızı Çamurun EDX spektrumu

Homojenize edilen kırmızı çamur, herhangi bir ön işlem uygulanmadan XRF (Rigaku Nex CG) analize tabi tutulmuştur. Analiz sonucunda kızıdırma kaybı ve nem dışında, %33 demir oksit (Fe_2O_3), %20 alüminyum oksit (Al_2O_3), %12 silisyum oksit (SiO_2), %7 sodyum oksit (Na_2O), %4 titanyum oksit (TiO_2) olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.5'te grafiksel olarak verilmiştir. Sodyum oksit, alüminyum üretimi esnasında boksit cevherinin zenginleştirilmesini sağlamak için kullanıldığından, yüksek miktarda tespit edilmiştir.



Şekil 4.5 Kırmızı Çamur XRF analizi Majör Oksitleri

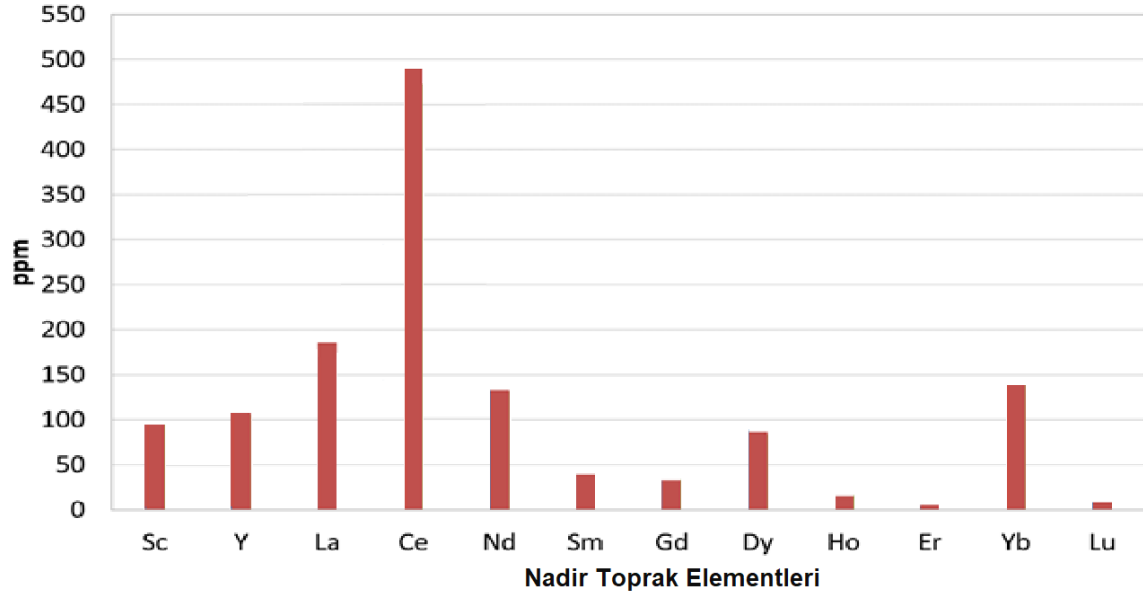
Partikül boyut analizi için Cilas 1190 cihazı kullanılmıştır. Analiz öncesi az miktarda kırmızı çamur beher içerisinde ultrasaf su ile 5 dakika ultrasonik banyoda tutuldu. Daha sonra beher içerisinde farklı derinliklerden rastgele kırmızı çamur çözeltisi alındı ve bir dakikalık ilave ultrasonik karıştırma ile ölçüm gerçekleştirildi. Şekil 4.6'da partikül dağılımları gösterilmiştir. Partikül çapının %50'sinin 4,32 μm 'nin altında olduğu, partikül boyutunun %90'ının ise 11,82 μm 'nin altında olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.6 Kırmızı Çamur Partikül Boyut Dağılımı

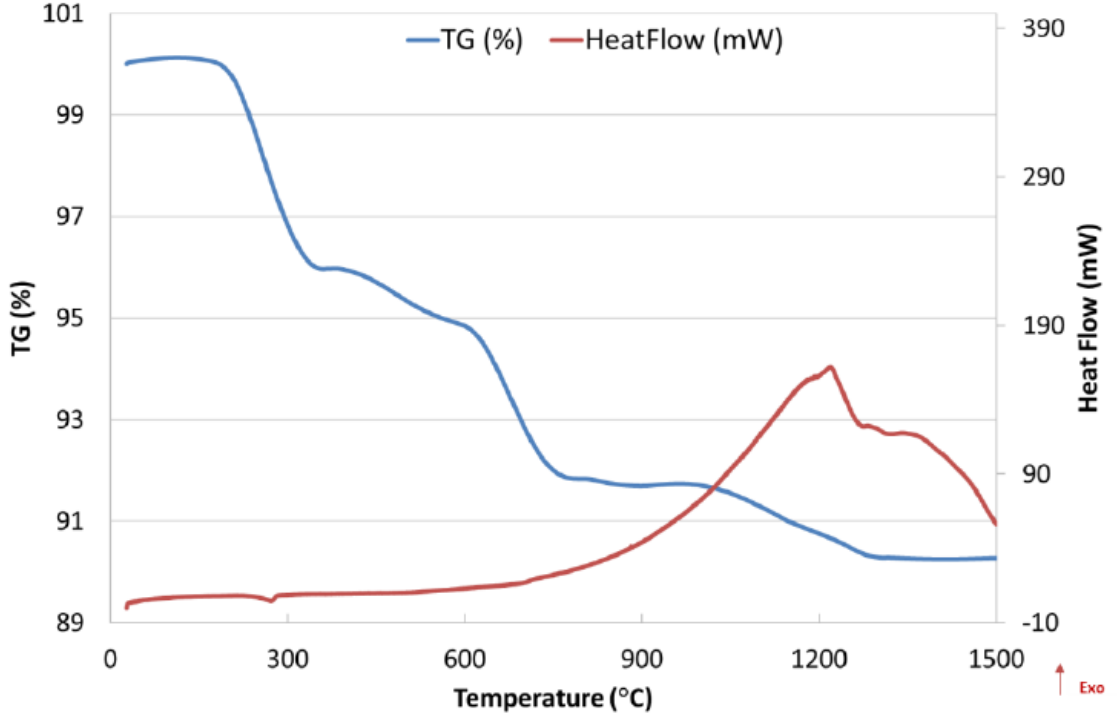
4.1.2 Kimyasal ve Termal Analiz

Skandiyum ve nadir toprak elementlerinin ICP-OES ölçümleri, şekil 4.7’de verilmiştir. Seryum elementi, nadir toprak elementleri arasında itriyum ve skandiyumdan neredeyse beş kat daha fazla bulunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca lantan, neodimyum, disprosyum ve iterbiyum da önemli miktarda bulunmaktadır.



Şekil 4.7 Nadir toprak elementlerinin ppm seviyesinde ki ICP-OES ölçümleri

Kırmızı çamurun termal analizi, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) (LABSYS Evo 1600) ile yapılmıştır. Analiz öncesi numuneler 100°C’de 4 saat etüvde kurutulduktan sonra atmosfer altında 3 gün bekletilmiştir. Termal analiz, numunenin argon atmosferi altında oda sıcaklığından 1550°C’ye 5 °C/dk’lık bir hızla ısıtılmasıyla platin pota içinde yapılmıştır. Termogramda beş ana ağırlık kaybı gözlemlendi. 28°C ile 359°C arasında %4.052, 360°C ile 598°C arasında %1.118, 599°C ile 788°C arasında %3.013, 788°C ile 978°C arasında %0.106 ve 978°C ile 1547 °C arasında %1.460’lık ağırlık kayıpları gözlemlenmiştir. Ağırlıkça kayıp %6 olmakla beraber kızdırma kaybını da katarsak ağırlıkça kayıp yaklaşık %10 olduğu görülmüştür. DSC analizinde, yaklaşık 270°C sıcaklıkta endotermik tepe noktası ve yaklaşık 500°C ve 700°C’de diğer bazı dalgalanmalar görülmüştür. Bu, kankrinit, gibsit ve boehmitin dehidrasyonuna ve kalsitin dekarboksilasyonuna bağlanabilir. Muhtemelen sodalit, kankrinit, paragonit veya kalsiyum sodyum alüminyum oksit gibi minerallerin ayrışma reaksiyonları nedeniyle olabileceği, kütle kaybının %1.5’inden fazlasını içeren gaz salımı ile beraber birkaç ekzotermik pikler görünmektedir. Şekil 4.8’de TGA ve DSC analizi sonucu verilmiştir.



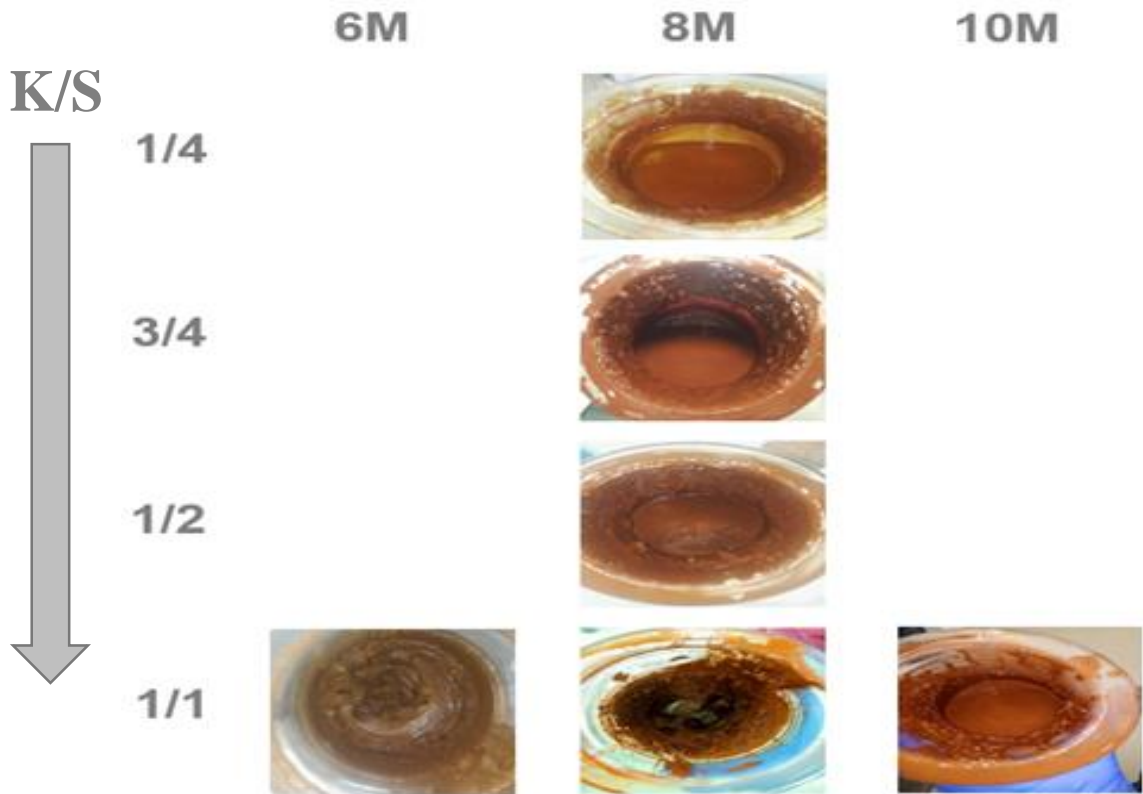
Şekil 4.8 Kırmızı Çamurun TGA ve DSC analizi sonucu

Sonuç olarak kırmızı çamur içerisinde en az on kristal yapının yanı sıra nadir toprak elementlerinden özellikle seryum, lantan, neodyum, itriyum ve skandiyum tespit edilerek bu çalışmanın sonunda ayrıştırılarak geri kazanılması planlanmaktadır.

4.2 Doğrudan Liç Deneyleri

4.2.1 Hidroklorik Asit liçi

Belirlenen katı/sıvı oranları ve asit derişimlerinin, deney sürecine etkisi ve uygulanabilirliği gözlemlenmiştir. Deneyler 6M, 8M ve 10M asit derişimlerinde 6 saat boyunca liç işlemine tabi tutulmuşlardır. Katı/sıvı oranlarını ağırlıkça 1:1, 1:2, 3:4 ve 1:4 olarak belirlenmiştir. Bu deneyler de kırmızı çamurların ıslatılabilirliği ve silika jel formasyonunun oluşup oluşmadığının gözlemlenmesi amacıyla deney sonunda cam reaktör içerisinde ki liç edilmiş kırmızı çamurlar fotoğraflanmıştır. Ayrıca yapılacak olan bir sonra ki deneyler için fikir sunabilmesi açısından her deney sonunda bu fotoğraflar çekilerek incelenmiştir. Şekil 4.9'da çalışmalarına ait fotoğraf paylaşılmıştır.

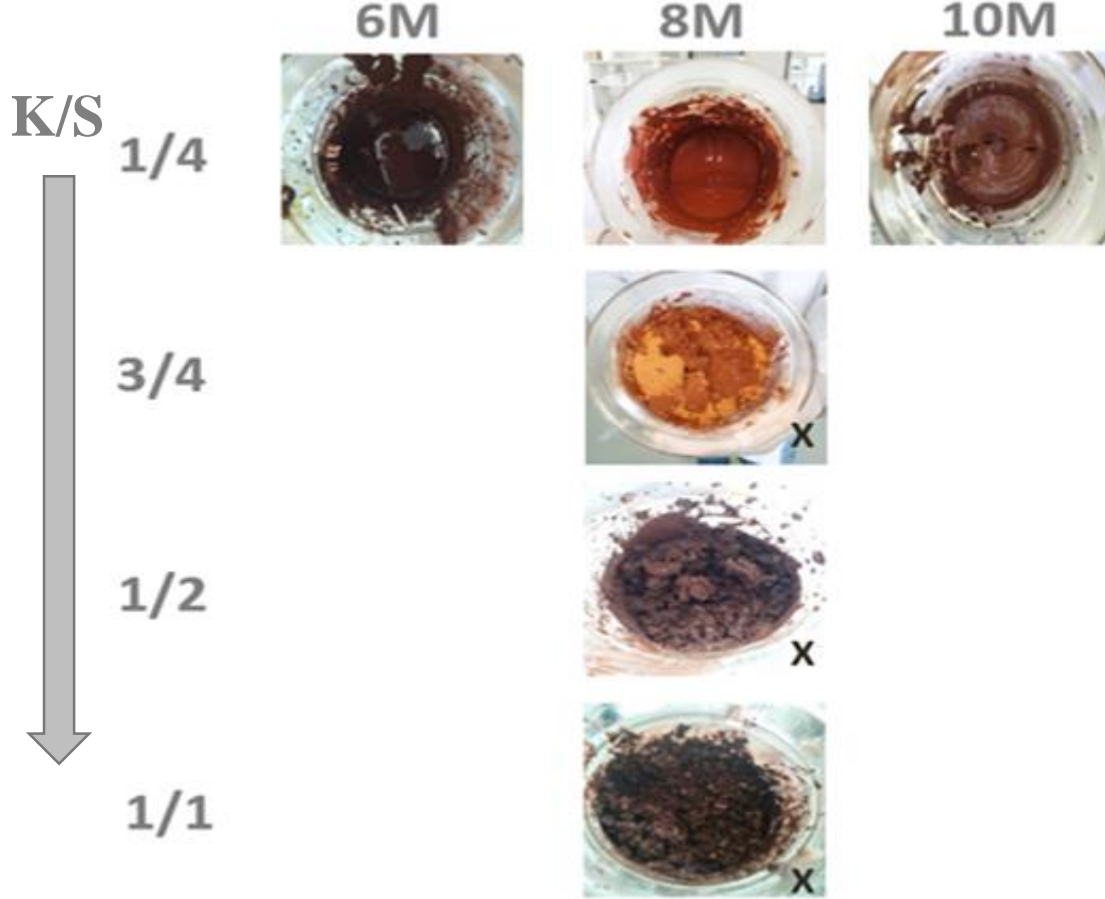


Şekil 4.9 Farklı parametrelerde HCl deney sonu Kırmızı Çamur fotoğrafları

Deneylerin bazılarında, 120. Dakikadan sonra jelleşmenin ve 180. dakikadan sonra kıvamında yoğunlaşmanın olduğu görüldü ve numune alımı giderek zorlaştığı rapor edildi. Belirlenen sürelerin bazılarında ise numune alınmasına karşın, kırmızı çamurdan santrifüj yapılarak sıvı ayrıştırılma işlemleri yeterli gelmediği için verim hesaplamalarına katılmadı. Ayrıca şekil 4.9'de yer alan deneyler 300rpm hızında cam reaktör içerisinde karıştırılmıştır. Numunelerin analizlerinin yapılabilmesi ve verim hesabı yapılabilmesi için proses süreci çizelge 3.1'de verilmiştir.

4.2.2 Sülfürik Asit Liçi

Belirlenen parametreler 25°C sıcaklıkta, 6M, 8M ve 10M H_2SO_4 asit derişimlerinde 6 saat boyunca liç işleme tabi tutulmuşlardır. Şekil 4.10'da liç işlemleri bittikten sonra ki cam reaktör içerisinde ki kırmızı çamurların son hali verilmiştir.



Şekil 4.10 Farklı parametrelerde H_2SO_4 deney sonu Kırmızı Çamur fotoğrafları

Bazı deneyler, kırmızı çamurun yeteri kadar ıslanmamasından ve mekanik karıştırıcının çalışmasını engelleyecek yoğunluğa sahip olması sebebiyle iptal edilmiştir. İlk olarak yüksek katı/sıvı oranlarından başlanarak devam edilen deneyler sonucu homojen karışımın, katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4 olduğu tespit edilmiş ve çalışmalara bu şekilde devam edilmiştir. Sülfürik asit liç deneylerinde jelleşmenin etkisinin daha fazla görüldüğü deney notlarına kaydedilmiştir.

HCl ve H_2SO_4 asitleri için yapılan bu deneyler 300 rpm hızlarında cam reaktör içerisinde yer alan mekanik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Diğer belirlenen 500 rpm karıştırma hızının, asit ve kırmızı çamurun homojen karışımına ve daha fazla nadir toprak elementi eldesine etkisinin olup olmadığı incelenmiştir.

Katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4, asit derişimleri de 8M HCl ve 8M H₂SO₄ olarak belirlenip devam edilen çalışmalarda Şekil 4.11'te ki deney sonucu reaktörün içi fotoğraflanmıştır. Numunelerin analizlerinin yapılabilmesi ve verim hesabı yapılabilmesi için proses süreci çizelge 3.1'de verilmiştir.



Şekil 4.11 500 rpm karıştırmada 8M H₂SO₄ ve 8M HCl asitlerin deney sonu görüntüsü

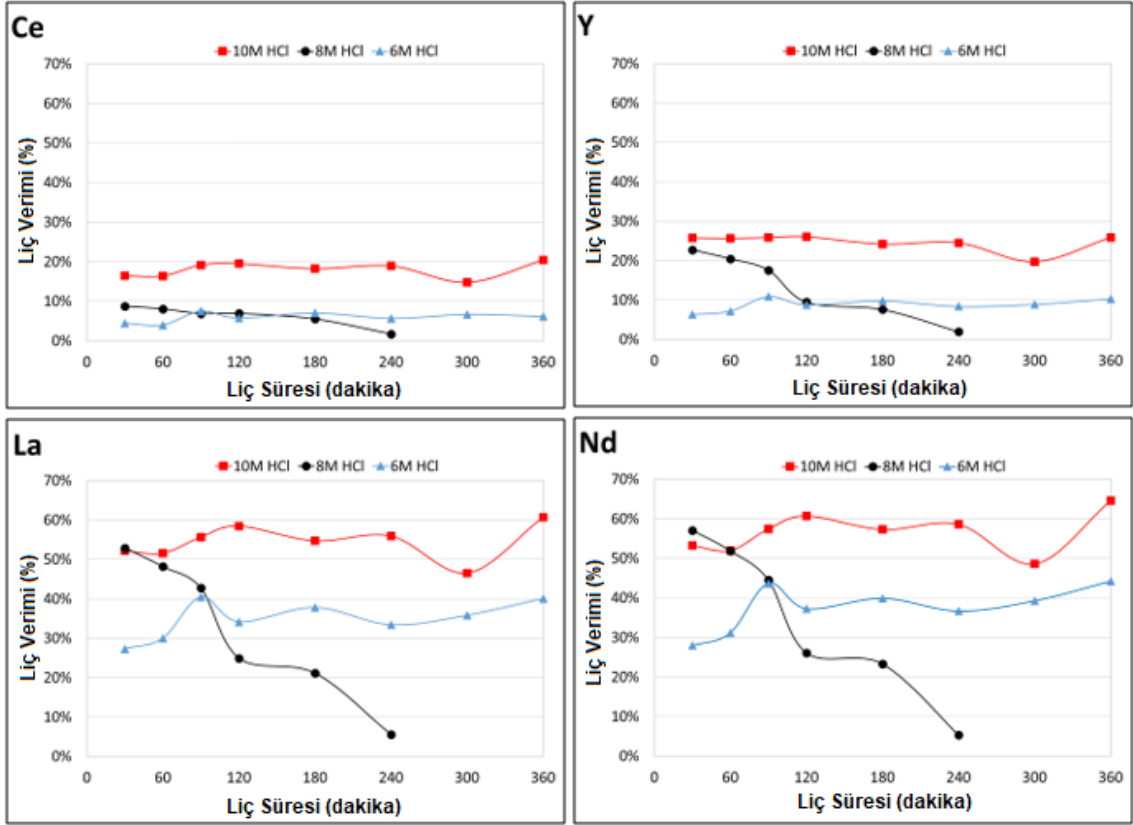
500 rpm hız ile mekanik karıştırma altında gerçekleştirilen deneyde kırmızı çamurun asit ile muamelesi sonrası, karıştırmanın etkisiyle cam reaktör duvarlarına çok fazla sıçradığı ve o duvara yapışarak kaldığı görölmüştür. Bu sebeple katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4 olarak belirlenmesine karşın, cam reaktör çeperinde kalan kırmızı çamurdan kaynaklı bu oranın düşmüş olabileceği gözlemlenmiştir. Bu sıkıntıdan kaynaklı olarak yapılacak analizlerin bize doğru sonuçlar veremeyebileceği göz önünde bulundurularak yüksek karıştırma hızları olan 500 rpm ve 700 rpm deneyleri yapılmamıştır.

4.3 Hidroklorik Asit Liç Deney Sonuçları

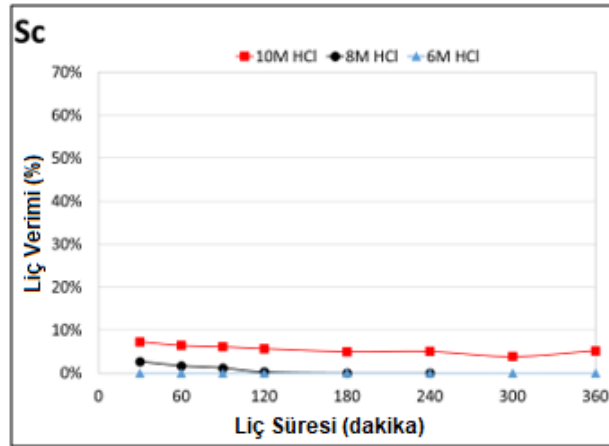
Hidroklorik asit doğrudan liç deneylerinde 6M, 8M, 10M asit derişimleri 6 saat boyunca liç işlemine tabi tutulmuştur. Katı/sıvı oranları ağırlıkça 1:1, 1:2, 3:4 ve 1:4 olarak uygulanmıştır. Teknolojik ürünler arasında en çok rağbet gördüğünü düşündüğümüz 4 farklı nadir toprak elementlerinin (Ce, La, Y, Nd) yanı sıra Sc elementine odaklanılmıştır ve verim hesaplamaları yapılmıştır.

4.3.1 Hidroklorik Asit Derişimi ve Liç Süresinin Etkisi

ICP analiz sonuçlarına göre HCl asit derişimi ve sürelerine bağlı olarak nadir toprak elementlerinin liç verimi Şekil 4.12'de Sc elementi ise Şekil 4.13'te verilmiştir. Yapılan bu çalışmada katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:1 olarak alınmıştır. 300rpm hızında mekanik karıştırıcıyla karıştırılmıştır.



Şekil 4.12 Farklı derişimlerde ki HCl asitin ve lik sürelerinin, nadir toprak elementleri lik verimlerine etkisi

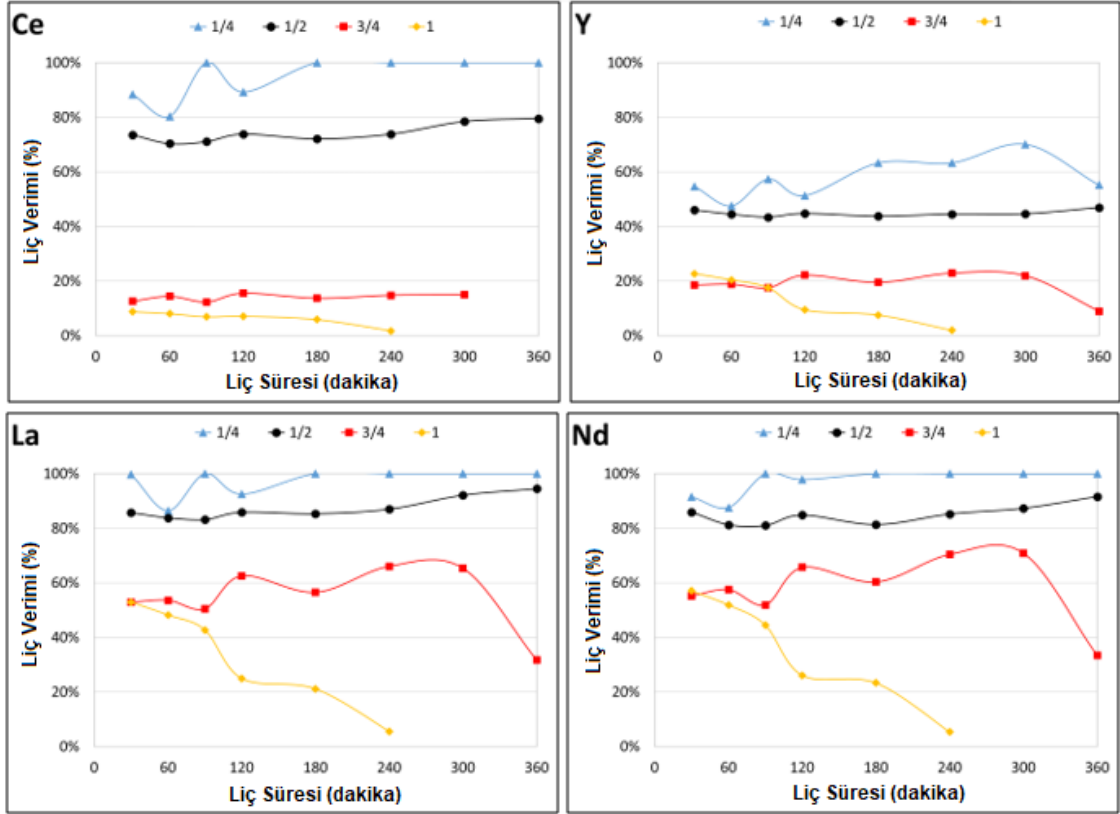


Şekil 4.13 Farklı derişimlerde ki HCl asitin ve lik sürelerinin, Sc elementi lik verimine etkisi

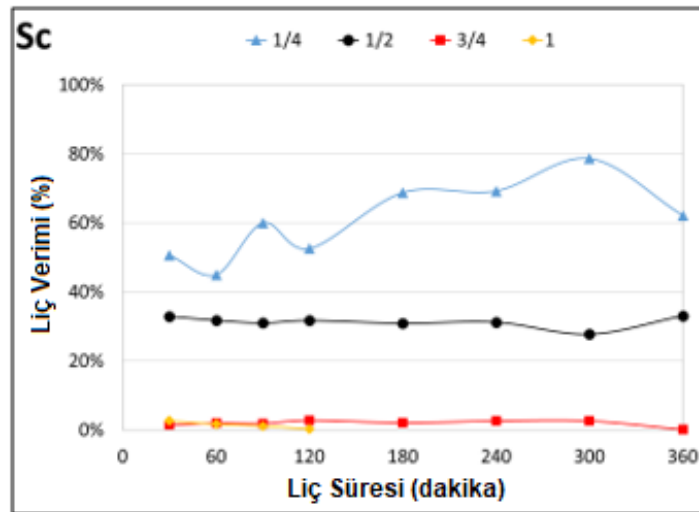
25 °C sıcaklıkta gerçekleştirilen bu deney sonucunda her bir elementin en yüksek verimlerine bakılmıştır. 360. dakikada La %60.67, Nd 120. dakika da %60.74, Ce 360. Dakika da %20,41 Y elementi 120.dakika da %26,08 ve Sc 30.dakika da %7,29 verim ile geri kazanım elde edilmiştir. Verimlerin düşük olmasından kaynaklı olarak tablolarda üst sınır olarak %70'e kadar gösterilmiştir.

4.3.2 Hidroklorik Asit Liçinde Farklı Katı/Sıvı Oranlarının Etkisi

Katı/sıvı oranının verime etkisinin incelenmesi amacıyla HCl asit derişimi 8M'da sabit tutulmuş olup ve 360 dakika boyunca liç işlemleri gerçekleştirilmiştir. Katı/sıvı oranına bağlı olarak nadir toprak elementlerinin liç verimi ise şekil 4.14'te, Sc elementi şekil 4.15'te verilmiştir. Katı/sıvı oranları ağırlıkça 1:1, 1:2, 3:4 ve 1:4 olarak alınmıştır. 300rpm hızında mekanik karıştırıcıyla karıştırılmıştır.



Şekil 4.14 Katı/Sıvı oranının süreye bağlı olarak nadir toprak elementlerinde liç verimine etkisi



Şekil 4.15 Katı/Sıvı oranının süreye bağlı olarak Sc elementinde liç verimine etkisi

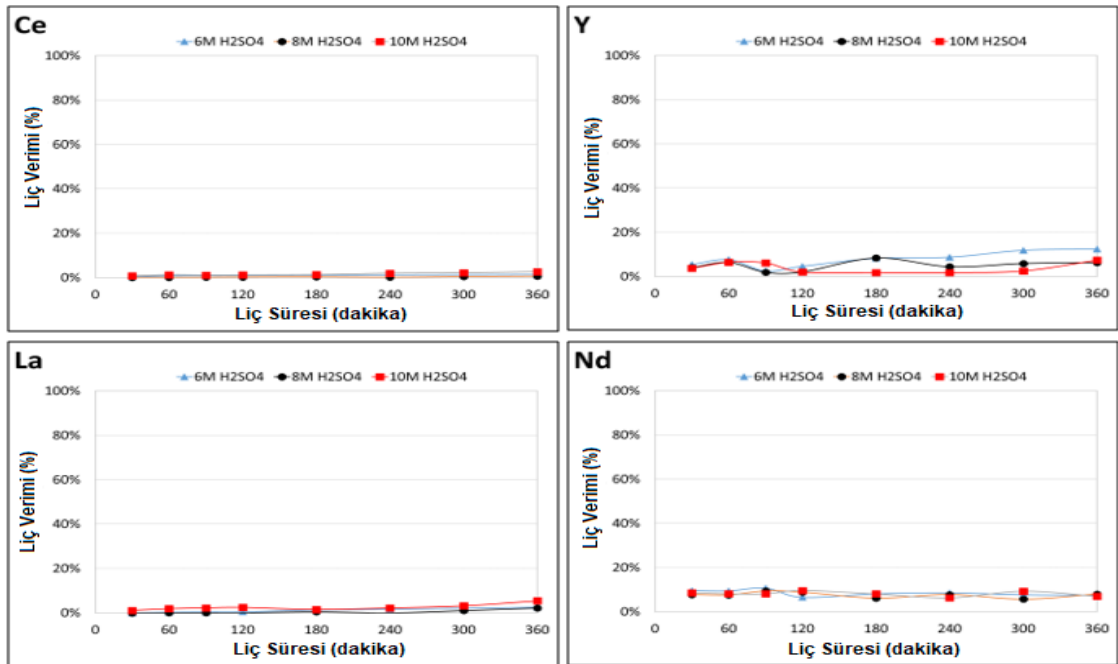
Farklı katı/sıvı oranları ile yapılan deneyler sonucu, asit miktarının artması ile verimin arttığı gözlemlenmektedir. Doğrudan liç yönteminde uygulanan parametreler arasında en ideal katı/sıvı oranının ağırlıkça 1:4 olduğu görülmektedir. K/S oranı ağırlıkça 1:2 uygulanan liç yönteminde de K/S oranı 1:1'e kıyasla incelendiğinde gene yüksek verime sahip olduğu gözlemlenmiştir. 300. dakika da Ce %99,99 verimle ve Nd 180. Dakikadan sonra verimle %99,9 verimle La 300.dakika da %78,64 ve Y elementinde 300.dakikada %70.13 çözeltiliye alındığı hesaplanmıştır. Sc elementi içinde K/S oranı ağırlıkça 1:4 olan deney sonucunda 300. Dakikada %78,64'lük bir verim ile çözeltiliye alınmıştır.

4.4 Sülfürik Asit Liç Deney Sonuçları

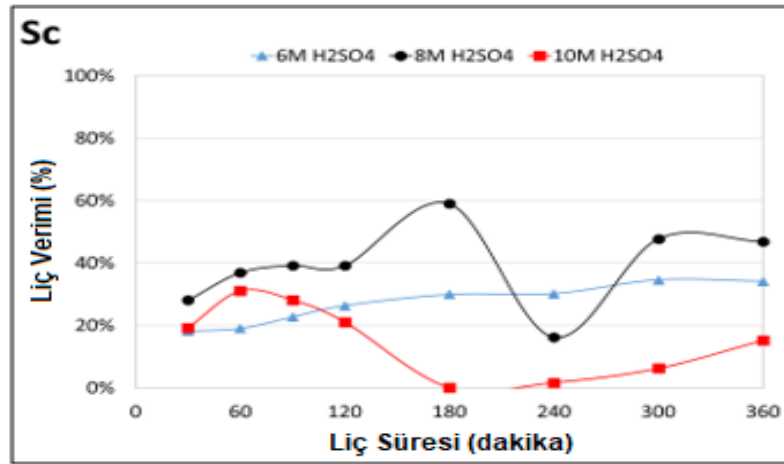
Sülfürik asit doğrudan liç deneylerinde 6 saat boyunca 6M, 8M,10M asit derişimleri ile, katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:1, 1:2, 3:4, 1:4 olacak şekilde uygulanmıştır. Ce, La, Y, Nd ve Sc elementlerine odaklanılmış olup verim hesaplamaları yapılmıştır.

4.4.1. Sülfürik Asit Derişimi ve Liç Süresinin Etkisi

Sülfürik asit doğrudan liç deneylerinde 6M, 8M, 10M asit derişimlerinde 360 dakika boyunca liç işlemi uygulanmıştır. 25 °C sıcaklıkta uygulanan deneylerin Şekil 4.16'da nadir toprak elementleri, şekil 4.17'de Sc elementinin liç verimleri gösterilmiştir. Katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4 olarak tercih edilmiştir ve 300rpm hızında mekanik karıştırıcıyla deney süresince karıştırılmıştır.



Şekil 4.16 Farklı derişimlerde ki H₂SO₄ asit ve liç sürelerinin, nadir toprak elementleri liç verimlerine etkisi

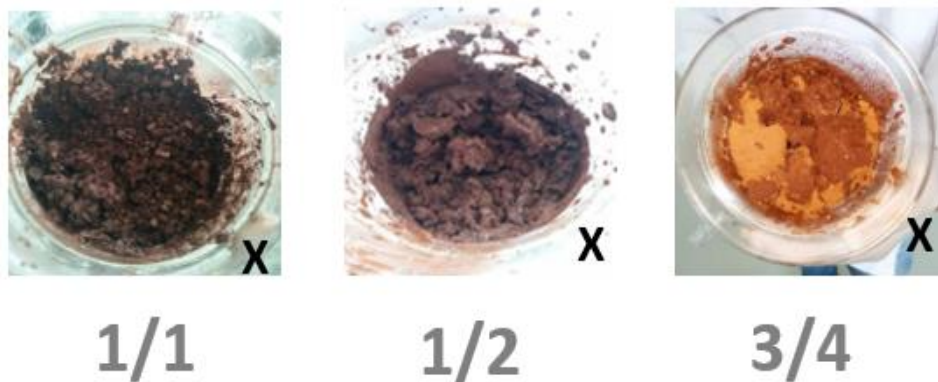


Şekil 4.17 Farklı derişimlerde ki H₂SO₄ asit ve lik sürelerinin, Sc elementi lik verimine etkisi

Sülfürik asit doğrudan lik deneyleri 25 °C gerçekleştirildiğinde nadir toprak elementlerinin ayrıştırma verimlerinin çok düşük olduğu gözlemlenmektedir. Sc elementinin sülfürik asit deneylerinde seçici şekilde ayrıştığı gözlemlenmektedir. 8M H₂SO₄, 180. Dakikada %59 verim elde edilirken 360.dakikada yaklaşık %40-45 arasında kaldığı gözlemlenmiştir.

4.4.2 Sülfürik Asit Likinde Farklı Katı/sıvı Oranlarının Etkisi

Sülfürik asit doğrudan lik deneyinde katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:1, 1:2 ve 3:4 oranlarında yapılan deneylerde, sülfürik asidin kırmızı çamuru yeteri kadar ıslatamadığı görülmüştür. Bu nedenle mekanik karıştırıcının, karıştıramaması sebebiyle bu deneyler uygulanamamıştır. Şekil 4.18'de cam reaktör içerisinde ki kırmızı çamurun ıslanmadığı ve lik işleminin başarısız olduğu gösterilmiştir.

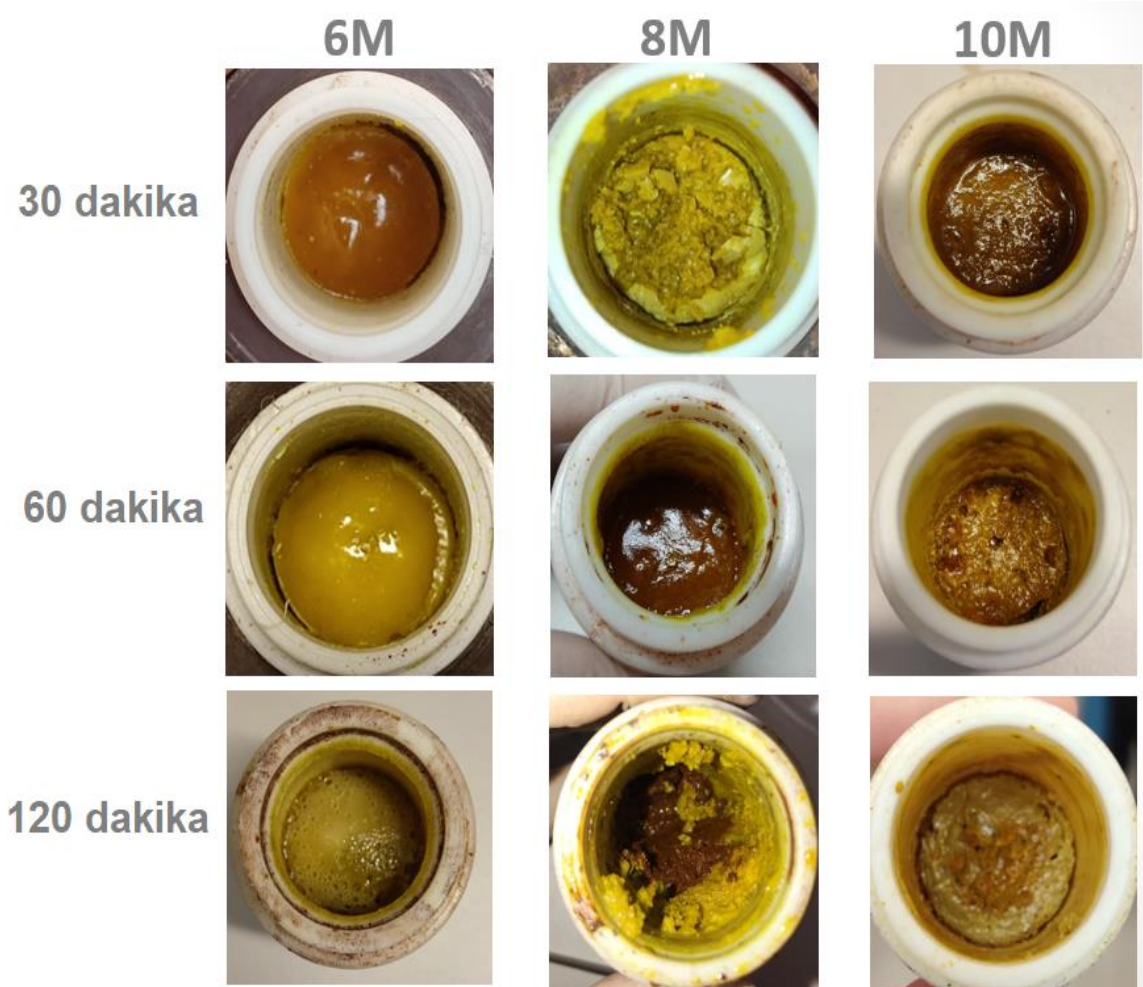


Şekil 4.18 Katı/sıvı oranları ağırlıkça 1:1, 1:2, 3:4 olan H₂SO₄ lik deneylerinde başarısız olunan çalışmalar

4.5 Yüksek Basıncılı Liç Deneyleri

4.5.1 Yüksek Basıncılı Hidroklorik Asit Liçi

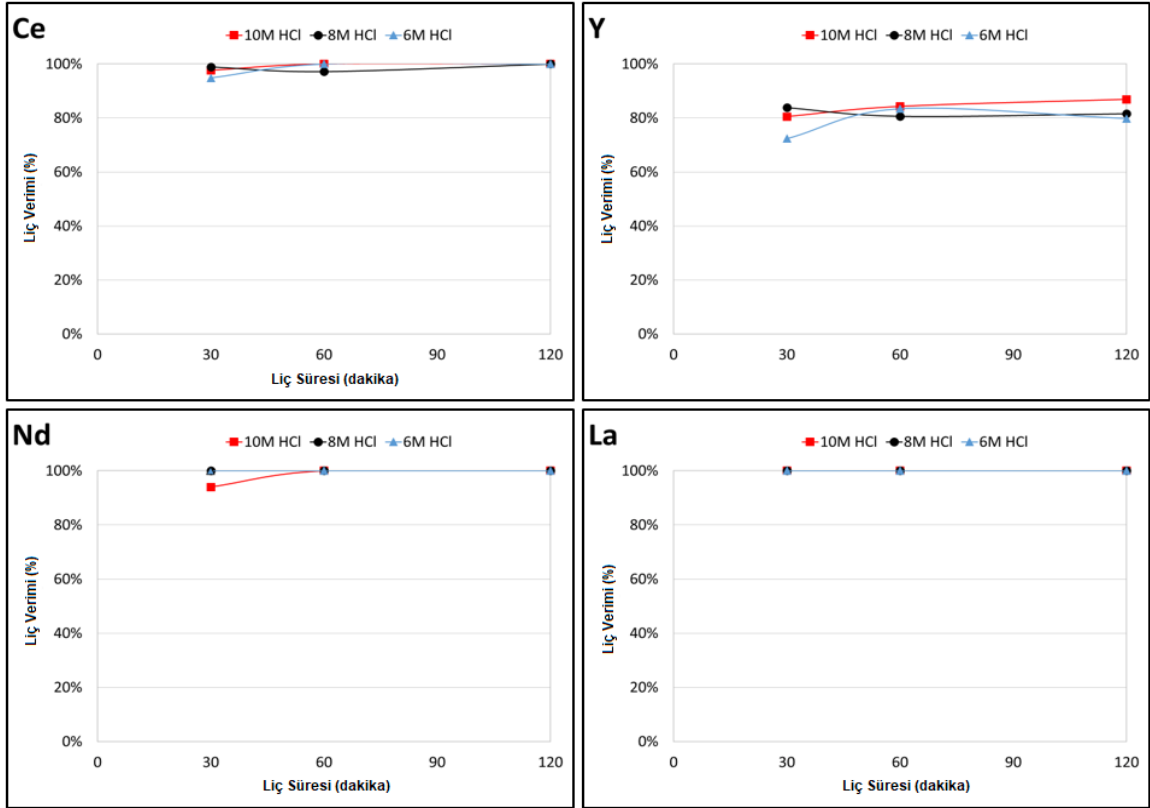
HCl asit basınçlı liçi için belirlenen parametreler, 6M, 8M ve 10M asit derişimlerinin yanı sıra katı/sıvı oranını ağırlıkça 1:4 ve basınçlı liç muamele süresi 30 dakika, 60 dakika ve 120 dakika olarak uygulanacaktır. Sıcaklığı 200 °C’de sabit tutarak yapılan deneylerde, kapalı otoklav sisteminde teflon haznede gerçekleştirildiği için başlangıçta teflon içinde ki kırmızı çamura, asit eklenirken cam baget yardımıyla karıştırma işlemi uygulanmıştır. Deney süresince herhangi bir karıştırma işlemi uygulanmamıştır. Her deney sonunda fotoğraflama yapılarak, parametrelerin etkinlikleri gözlemlenmiştir. Şekil 4.19’da çalışmalar verilmiştir.



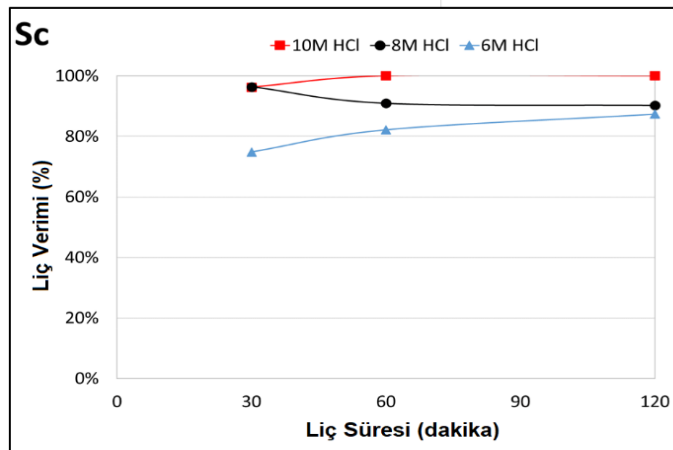
Şekil 4.19 Farklı sürelerde ve derişimlerde ki hidroklorik asit basınçlı liçi deney sonrası

Numunelerin analizlerinin yapılabilmesi ve verim hesabı yapılabilmesi için proses süreci çizelge 3.1’de verilmiştir.

Yüksek basınçlı hidroklorik asit liçi sonrası Ce, La, Y, Nd ve Sc elementlerinin verim hesaplamaları yapılmıştır. Şekil 4.20’de nadir toprak elementlerinin verimi, şekil 4.21’de Sc elementinin verimi gösterilmiştir.



Şekil 4.20 Yüksek basınçlı hidroklorik asit liçi deneylerinde farklı asit derişim ve sürenin nadir toprak elementlerinin verime etkisi

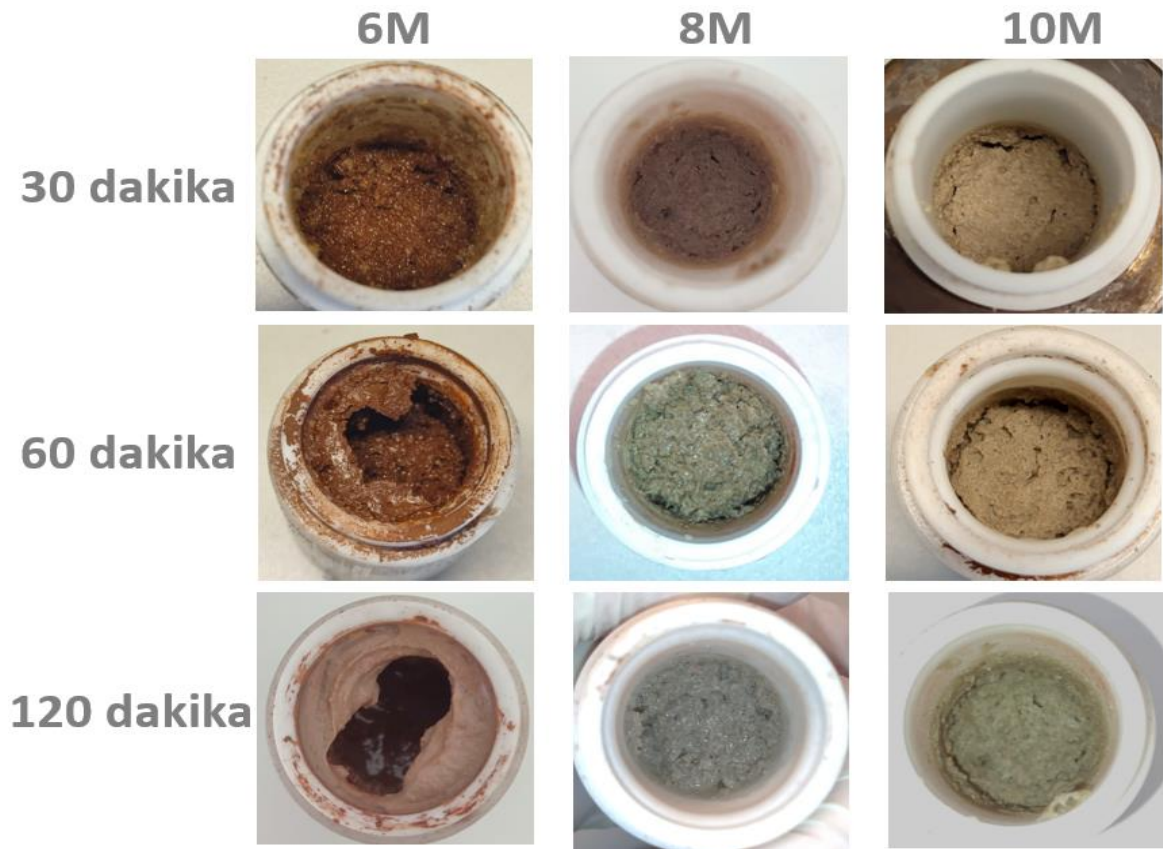


Şekil 4.21 HCl basınçlı liçi deneylerinde farklı asit derişim ve sürenin Sc verime etkisi

Ce, Nd, La, Sc elementleri 10M HCl asit ile 60 dakika basınç altında %99,99 verim ile, Y elementi %80 verimle, La elementi bütün asit derişimlerinde %99,99 verim çözeltiliye ayrıştırılmıştır. Nd elementi 60.dakikadan sonra 3 farklı asit derişiminde de %99,99 verim ile çözeltiliye alınmıştır. Ce elementinin %99,99 verimi ise 3 farklı asit derişiminde 120 dakikalık basınçlı liçi sonucu elde edilmiştir.

4.5.2 Yüksek Basıncılı Sülfürik Asit Liçi

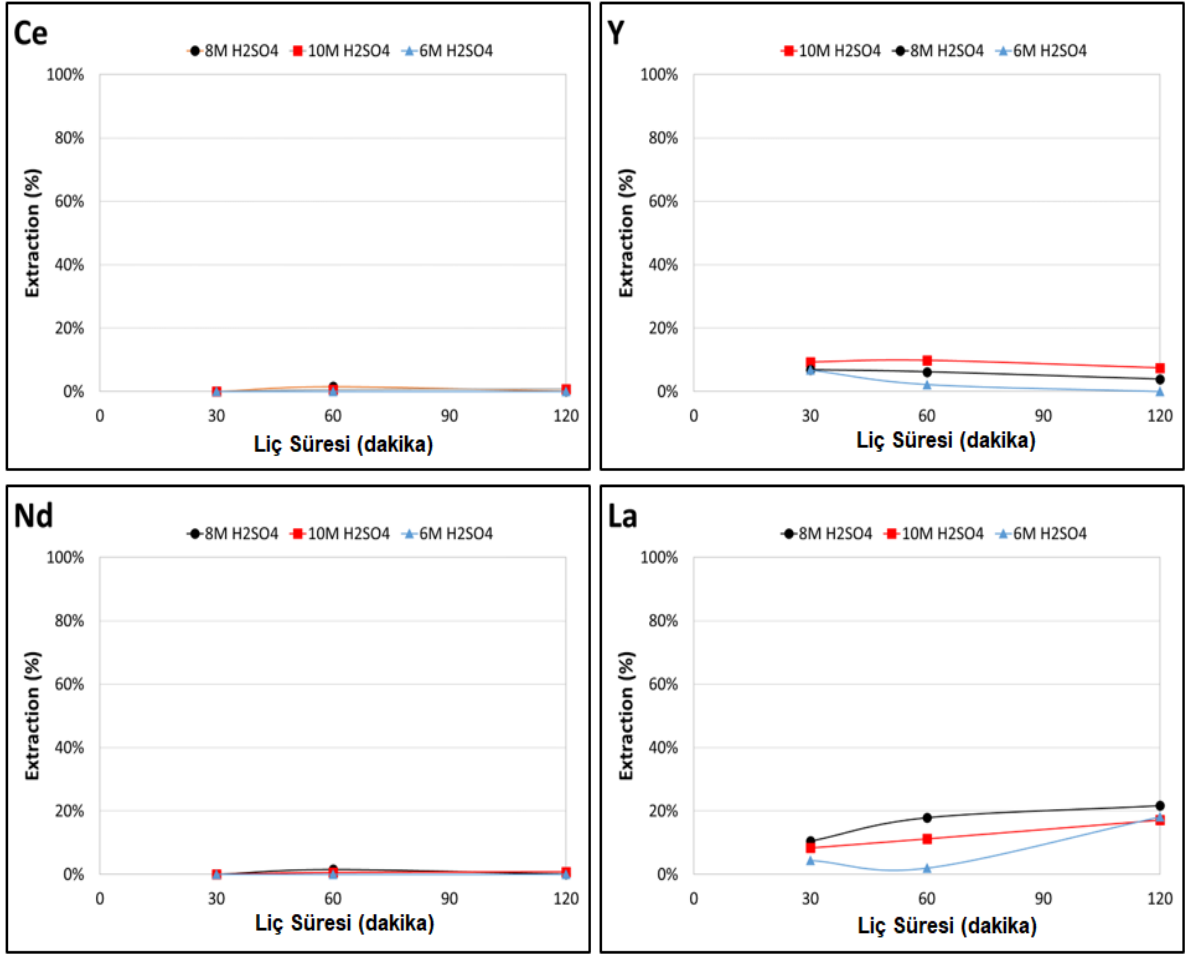
Sülfürik asit basınçlı liçi için belirlenen parametreler, 6M, 8M ve 10M asit derişimleri, katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4 ve basınçlı liç muamele süreleri 30 dakika, 60 dakika ve 120 dakika olarak uygulanmıştır. HCl asit deneyleri ile kıyas yapabilmek amacıyla sıcaklığı 200 °C’de sabit tutarak gerçekleştirildi. Aynı şekilde bu deneylerde kapalı otoklav sistemi olan çelik gömlek içerisinde teflon haznede gerçekleştirildiği için başlangıçta kırmızı çamur cam baget yardımıyla karıştırılmıştır. Deney süresince herhangi bir karıştırma uygulanmamıştır. Deney sonunda fotoğraflama yapılarak, deney parametrelerin etkinlikleri gözlemlenmiştir. Şekil 4.22’de çalışmalar verilmiştir.



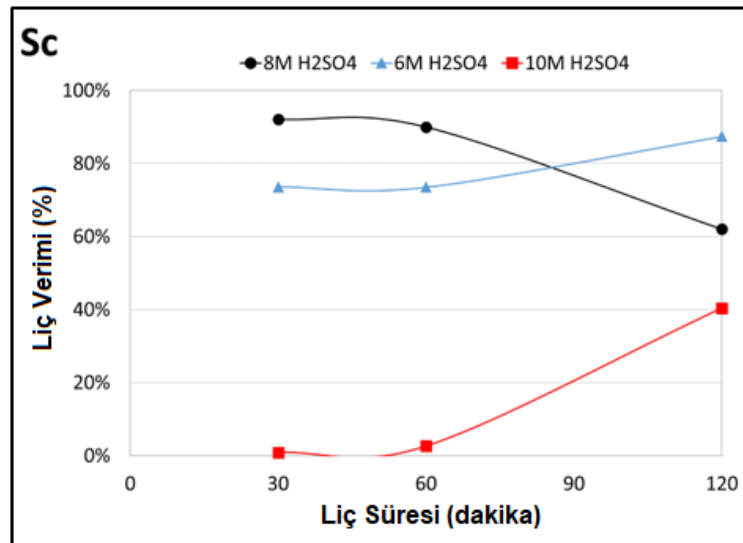
Şekil 4.22 Farklı sürelerde ve derişimlerde ki sülfürik asit basınçlı liçi deney sonrası

Numunelerin analizlerinin ve verim hesabı yapılabilmesi için liç sonrası işlemlerin proses süreci, çizelge 3.1’de verilmiştir. Gözlemlenen bulgular arasında asit derişiminin yükselmesiyle teflon hazne içerisinden kırmızı çamur alım işlemi zorlaştığı görülmüştür. Santrifüj sonrası katı sıvı ayırım işlemi gerçekleştirildiğinde, sıvı miktarlarında azalma gözlemlenmiştir.

Yüksek basınçlı liç sonrası nadir toprak elementlerinin liç verimleri şekil 4.23'te, Sc elementi liç verimi ise şekil 4.24'te verilmiştir.



Şekil 4.23 Yüksek Basınçlı Sülfürik Asit liç deneylerinde farklı asit derişim ve sürenin nadir toprak elementlerinin verime etkisi



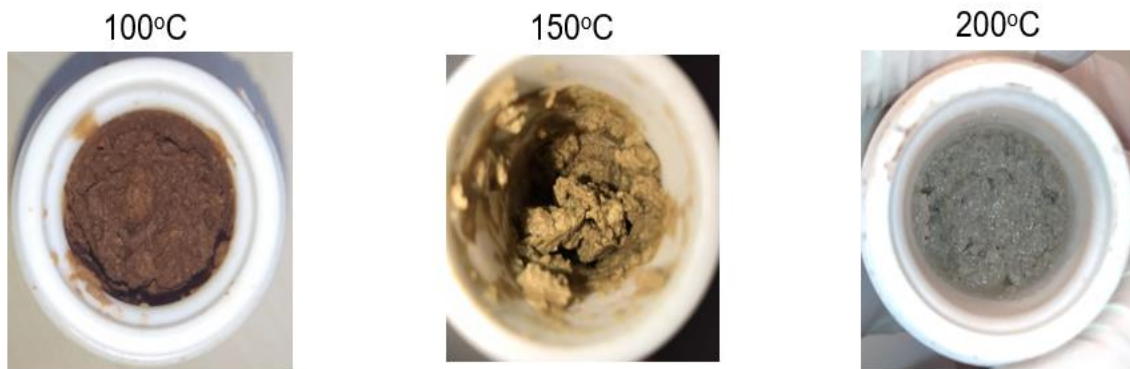
Şekil 4.24 Yüksek Basınçlı Sülfürik Asit liç deneylerinde farklı asit derişim ve sürenin Sc verime etkisi

Yüksek basınçlı sülfürik asit deneyinde ki veriler incelendiğinde nadir toprak elementlerinde ki verimlerin çok düşük olmasına karşın seçici olarak ayrışan Sc elementinde %92,08 ile en yüksek liç verimi 30 dakika süreyle basınç altında 8M H₂SO₄ ile muamele edilmesi sonucu elde edilmiştir.

6M H₂SO₄ ile muamele edilmesi sonucu 120.dakika da yaklaşık %87,40 verim ile çözeltiliye ayrıştığı gözlemlenmiştir. 10M H₂SO₄ ise 30 ve 60 dakikalık deneylerde verimin çok düşük olduğu gözlemlenmesine karşın 120 dakika süreyle muamele edilmesi sonucu %40,44 verim ile ayrıştırılmıştır. Bu deneyler sonucunda da görüldüğü üzere sülfürik asitin Sc elementi üzerinde seçici bir ayrıştırması olduğu tasdik edilmiştir.

4.5.3 Yüksek Basınçlı Sülfürik Asit Liçinde Sıcaklığın etkisi

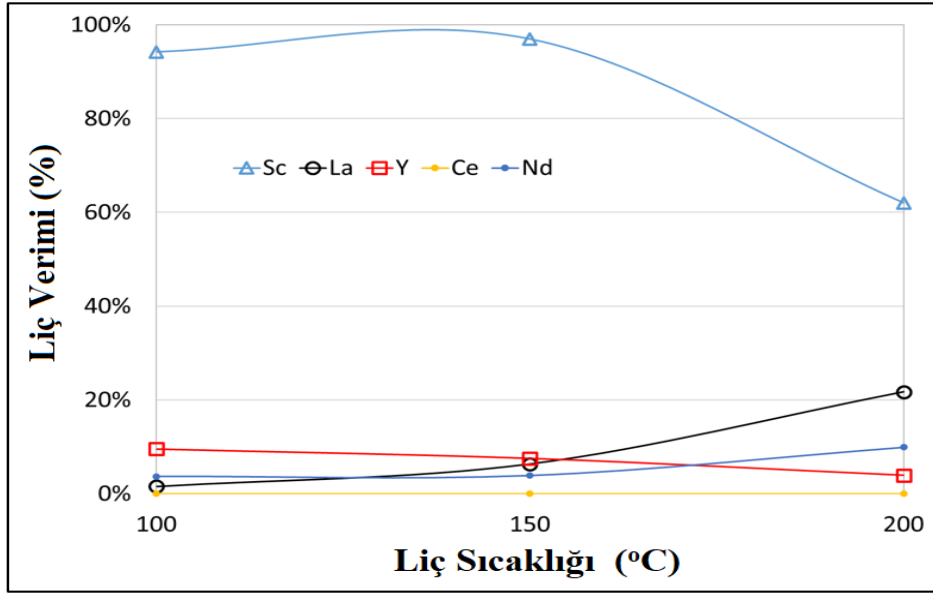
Sülfürik asitin, Sc elementi üzerinde seçici bir ayrıştırmaya etkisi olduğuna dair literatürde çalışmalara yer verilmiştir[38-39,49-50]. Sıcaklığın, nadir toprak elementlerinde ve Sc elementinde ki liç veriminin gözlemlenmesi amacıyla 100 °C ve 150 °C’de yüksek basınçlı sülfürik asit liçinin etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmalarda, deney parametrelerinde katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4, asit derişimi 8M sülfürik asit ve liç süresi 120 dakika olarak sabit tutulmuştur. Kapalı sistem otoklav kullanılması sebebiyle kırmızı çamurun homojen olarak asit ile ıslatılması için karıştırma işlemi sadece deney başlangıcında yapılmıştır. Deney bitişinde teflon hazne içerisinde ki kırmızı çamurlar fotoğraflanmıştır ve şekil 4.25’te verilmiştir.



Şekil 4.25 Farklı sıcaklıklarda yüksek basınçlı sülfürik asit liç

Diğer deneylerde olduğu gibi numunelerin analizlerinin yapılabilmesi ve verim hesabı yapılabilmesi için proses süreci çizelge 3.1’de ki gibi devam edilmiştir.

Asit derişimi 8M H₂SO₄, katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4 ve basınçlı liç süresi ise 120 dakika olarak çalışma parametreleri belirlenmiştir. Deney öncesi kırmızı çamurun asit ile homojen karışabilmesi açısından cam baget yardımıyla karıştırılmış olup deney esnasında herhangi bir karıştırma işlemi yapılmamıştır. Şekil 4.26’de nadir toprak elementleri ve Sc elementinin sıcaklıklara bağılı olarak verimi gösterilmiştir.



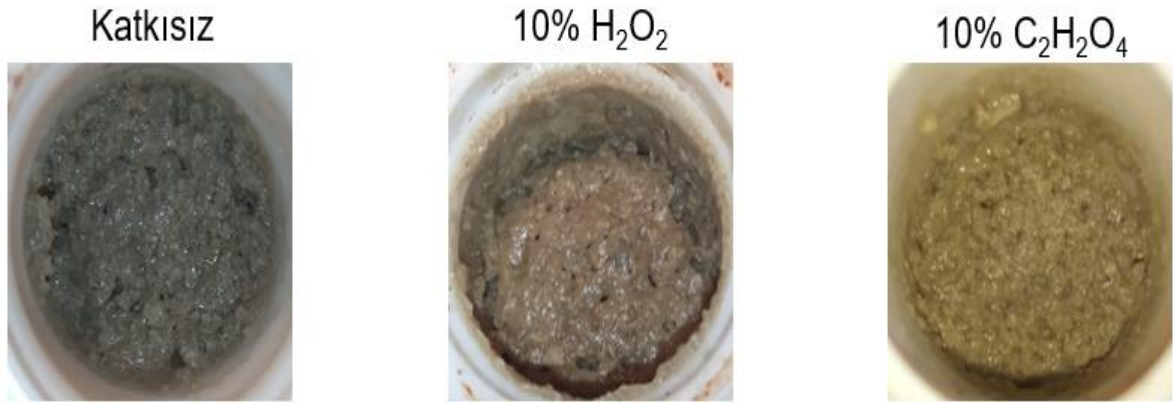
Şekil 4.26 Farklı sıcaklıklarda 120 dakika süreyle 8M H₂SO₄ basınçlı deneyinin Sc ve nadir toprak elementlerinin verimleri

Bu deneyler sonucunda Sc elementi için en yüksek verimin 150 °C sıcaklıkta %96,94 ile elde edildiği görülmeye karşın 100 °C sıcaklıkta %94,19 verim elde edilmiştir. Aralarında çok düşük farklılık olduğu görülmektedir. Diğer nadir toprak elementlerinin verimleri çok düşük seviyelerde kalmıştır. 200 °C sıcaklıkta La %21,73, N %9,89 verim ile çözeltiliye alınırken, Y elementi en yüksek verimi 100 °C sıcaklıkta %9,56 olmuştur.

4.5.4 Yüksek Basınçlı Sülfürik Asit Liçinde Katkı Maddelerinin Etkisi

Bu çalışmada aşındırıcı katkı maddeleri olarak Hidrojen Peroksit (H_2O_2) ve Oksalik Asit ($C_2H_2O_4$) kullanılmıştır. Oksalik asit, nadir toprak elementlerinin iyonlarıyla reaksiyona girip, nadir toprak oksalatları olarak kırmızı çamur içerisinden ayrışabileceği düşünüldüğü için çalışmalara dahil edilmiştir.

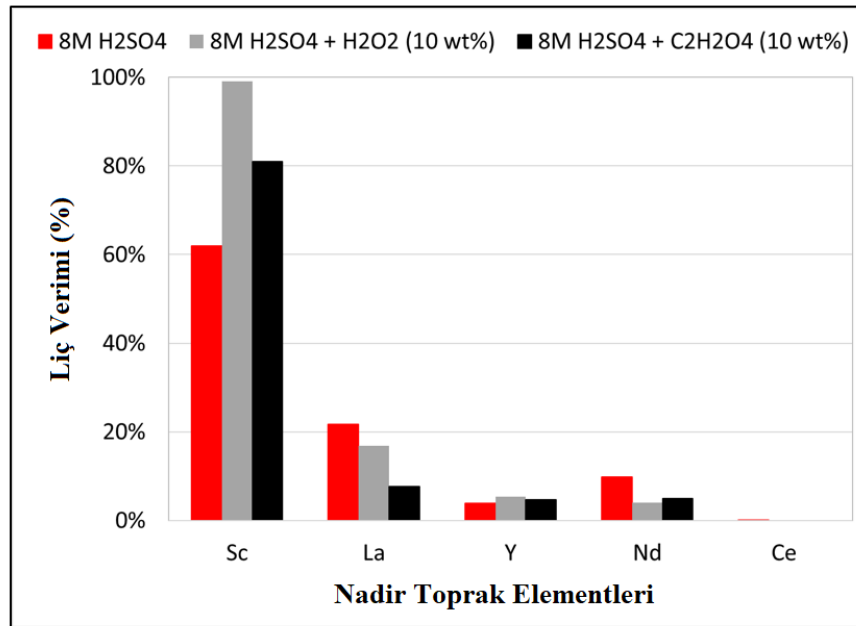
Deney parametreleri katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4, basınçlı liç sıcaklığı 200 °C ve liç süresi 120 dakika olarak belirlenmiştir. Her iki katkı maddesi, ağırlıkça %10 olarak eklenmiştir. Deney sonu telfon haznelerin içinde ki kırmızı çamur fotoğraflanıp şekil 4.27'de verilmiştir. Bu deneylerde de karıştırma işlemi sadece deneyin başlangıcında kırmızı çamura asit eklendiğinde cam baget yardımıyla yapılmıştır.



Şekil 4.27 Katkısız ve katkılı Sülfürik asit basınçlı liçi

Sıcaklığın 200 °C ve sürenin 120 dakika olarak seçilmesinde ki temel amaç, katkı maddesi olmadan yapılan yüksek basınçlı liç deneylerinin, 120 dakika sonunda %60'ta kalmasıydı. Bu neticeden yola çıkarak düşük verimli deneylerde bu katkı maddelerinin eklenmesiyle nadir toprak elementleri ve Sc elementi üzerinde nasıl bir etkisinin olduğunun araştırılmasıydı. Katkı maddelerinin eklenmesiyle, pourbaix diyagramlarından da hatırlanılacağı üzere, liç reaksiyonları istenilen bölgeye yönlendirilebilmektedir. Böylelikle iyonlardan ayrıştırma işlemleri kolaylaşmaktadır. Katkı maddeleri ortamı korozif hale getirerek, elementlerin ayrıştırılmasında kolaylıklar sağlayabilmektedir. İyon hareketleri daha fazla olmaktadır. Bu faydaları sayesinde elementleri çözeltiyeye alabilmek yani liç veriminin yükseltilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Verim hesabı ve analiz için izlenen yol çizelge 3.1'de verilmiştir. Yapılan deneylerin verim sonucu şekil 4.28'de yer almaktadır.



Şekil 4.28 8M H₂SO₄ asit derişiminin katkı maddelerinin ile beraber Nadir toprak elementleri ve Sc elementinde verime etkisi

8M sülfürik asit ile Sc elementi ayrıştırılmasında %62 verimde olduğu görülmektedir. 8M H₂SO₄ ile beraber Hidrojen Peroksitin H₂O₂ kullanılması sonucu %97 verim ile Sc elementi çözeltiliye alınmıştır. Oksalik asit katkısı ile %81,02 verim ile çözeltiliye Sc elementi alınmıştır. Diğer nadir toprak elementlerinde verimler düşük kalmıştır. Netice olarak baktığımızda katkı maddelerinin eklenmesi ile Sc elementinin çözeltiliye alınma veriminin arttırıldığı gözlemlenmiştir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Boksit atığının içerisinde yer alan nadir toprak elementlerinin hidrometalurjik yöntemler ile geri kazanılmasına yönelik yapılan bu çalışmada, hidroklorik asit ve sülfürik asit ile doğrudan liç ve yüksek basınçlı liç işlemleri uygulanmıştır. Farklı liç süreleri, asit derişimleri, sıcaklıklar ve katkı maddeleri ile liç prosesinin davranışları incelenmiştir.

- Hidroklorik asit kullanılarak yapılan doğrudan asit liçi yönteminde katı/sıvı oranının ağırlıkça 1:4 olarak tercih edilmesi sonucu, kırmızı çamurun daha fazla ıslatılması sağlanarak çözeltiliye nadir toprak elementlerinin geçişi arttırılmıştır. Ce, La, Nd elementleri 180.dakika ve sonrasında, çözeltiliye %99,99 verim ile çözeltiliye alındığı gözlemlenmiştir. 300 dakikalık liç sonrası Sc elementi %78,64 ve Y elementi % 70,13 ile çözeltiliye alındığı tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan bu deneyde katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4 olarak tercih edilmesinin doğru bir yaklaşım olduğunu göstermektedir.
- Sülfürik asit ile doğrudan liç yönteminde, katı/sıvı oranı ağırlıkça 1:4 olarak uygulanmıştır. Diğer katı/sıvı oranlarında, kırmızı çamur yeteri kadar ıslatılamadığı için deney gerçekleştirilememiştir.
- Doğrudan sülfürik asit liç deneylerinde, Sc elementinin seçici olarak ayrıştığı görülmektedir. Eğer Sc odaklı çalışılacaksa, sülfürik asit bu konuda doğru asit seçimidir. Oda sıcaklığında yapılan deneyde verim açısından karşılaştırması yapıldığında 180.dakika %59 verim ile Sc elementi çözeltiliye alınmıştır. 180.dakikadan sonrasında verimde giderek azalmalar meydana gelmektedir.
- Doğrudan liç deneylerinin analizleri neticesinde, yüksek basınçlı liç deneylerinde katı/sıvı oranının ağırlıkça 1:4 olmasının, nadir toprak elementlerinin ve Sc elementinin çözeltiliye daha fazla oranda geçeceği düşünülerek sabitlenmiştir.

- Yüksek basınçlı hidroklorik asit deneylerinde sıcaklık 200 °C sabit tutulmasıyla Ce, Nd, La, Sc elementleri 10M HCl asit derişiminde 60 dakika basınç altında %99,99 verim ile çözeltilmeye alınırken, Y elementi ise %80 verimle çözeltilmeye alındığı görülmüştür. Ce ve La elementleri için 30 dakika süre sonucunda da %99,99 verim ile 6M, 8M ve 10M HCl basınçlı deneylerinde de %99,99 verim ile çözeltilmeye ayrıştırıldığı tespit edilmiştir.
- Sülfürik asit kullanılarak yapılan yüksek basınçlı liç çalışmalarında ise, doğrudan liç yönteminde ki gibi Sc elementi seçici olarak ayrıştırılmıştır. En yüksek verim 8M H₂SO₄ kullanılarak 30 dakika boyunca yüksek basınçlı liç yöntemiyle muamele edilmesi sonucu %92,08 verim elde edilmiştir. Sürenin arttırılmasıyla 6M H₂SO₄ kullanılarak 120 dakika basınçlı liç yöntemi sonucunda %87,40 verim elde edilmiştir. Enerji tasarrufu göz önünde bulundurulduğunda 8M H₂SO₄ tercih edilmesi daha uygundur.
- Yüksek basınçlı sülfürik asit liçinde sıcaklığın etkisine baktığımızda, asit derişimi 8M H₂SO₄ ve liç süresini 120 dakikada sabitleyerek yapılan çalışma neticesinde Sc elementi için en yüksek verimin 150 °C sıcaklıkta %96,94 olmasına karşın 100 °C sıcaklıkta %94,19 verim elde edilmiştir. %2'lik bir fark, daha fazla enerji tüketme açısından çokta doğru bir tercih olmayabilir.
- Yüksek basınçlı sülfürik asit liçlerinde katkı maddelerinin eklenmesiyle liç performansı incelenmiştir. Sıcaklık 200°C ve liç süresi 120 dakika olarak sabitlenmiştir. 8M H₂SO₄ , 120 dakikalık basınçlı liç sonrası %62 verim elde edilmesine karşın katkı maddelerinden olan oksalik asit katkısı ile %81,02 verime, hidrojen peroksitin kullanılması sonucu %97 verime çıkartılmıştır. Pourbaix diyagramları incelendiğinde bu katkı maddelerinin liç proseslerinde eklenerek verimin arttırılabilirliği görülmüştür. Yüksek verim için hidrojen peroksit kullanılmasının daha uygun olduğu belirlenmiştir.

- Genel itibariyle baktığımız zaman nadir toprak elementleri HCl asit deneylerinde çözeltiliye çok daha fazla alınırken H₂SO₄ deneylerinde Sc elementi seçici olarak çözeltiliye geçtiği görülmüştür. HCl basınçlı deneylerinde 30 ve 60 dakika muamele edilmesiyle de nadir toprak elementlerinin yüksek verimle çözeltiliye alındığı belirlenmiştir. Proses maliyet hesaplamaları göz önünde bulundurulduğunda 30 dakika ve 60 dakikalık proseslerin yüksek verimli olması sayesinde ileri ki çalışmalarda tercih edilebilir.
- Nadir toprak elementleri için H₂SO₄ çalışmaları, düşük verim sebebiyle tercih edilmesi makul değildir. 8 H₂SO₄ asit derişimi ile yapılan çalışmada, süre açısından değerlendirilmesi neticesinde, Sc elementini 30 dakikalık yüksek basınçlı liç sonucu yüksek verim ile çözeltiliye alınmasından ötürü ideal asit derişimi ve liç süresi olarak seçilebilir. Sıcaklığın etkisine bakıldığında 8M H₂SO₄ kullanılarak incelendiğinde 100 °C’de elde edilen verim ile 150 °C’de elde edilen verim arasında %2,75’lik farkın, sıcaklıklarda harcanan enerji ile kıyas yapıldığında 100°C sıcaklık ekonomik olarak uygun olduğu görülmüştür.

5.2 Öneriler

1. Elde edilen bu veriler neticesinde HCl asit doğrudan liç yönteminde, sıcaklığı arttırmanın nadir toprak elementlerine etkisi incelenmelidir.
2. Sülfürik asit doğrudan liç deneylerinde de sıcaklığın arttırılmasıyla Sc elementinin çözeltiliye daha fazla alınabilme ihtimali değerlendirilmedi.
3. HCl asidin yüksek basınçlı deneyleri sonucunda nadir toprak elementlerinin verimlerinin yüksek olduğu görülmüştür. Enerji tasarrufları göz önünde tutularak sıcaklık parametreleri ve liç süreleri düşürülebilir ve bu parametrelerin verime etkisi gelecek çalışmalarda incelenebilir.
4. Sülfürik asit kullanılarak yapılan yüksek basınçlı liç deneylerinde ise düşük sıcaklık ve daha kısa sürelerde katkı maddelerinin etkisi incelenmelidir. Verimin daha da arttırılabileceği ön görülmektedir.
5. Bunun yanı sıra ekonomik açıdan bakıldığında asit derişimlerinin düşürerek katkı maddelerinin eklenmesiyle, verimleri incelenmesi gerekmektedir.
6. Bu çalışmaların devamında Solvent ekstraksiyon yöntemi ile hedeflenen elementler ayrıştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

1. Liu X, Zhang N. *Waste Management & Research*. 2011;(29):1053-1063.
2. Mishra B, Gostu S (2015) Opportunities for high volume commercial products conversion from bauxite residue. In: Bauxite residue valorisation and best practices conference (Leuven, Belgium, 5–7 October 2019)
3. Xue S, Huang N, Fan J, Liu Z, Ye Y, He Y, Hartley W, Zhu F. Evaluation of aggregate formation, stability and pore characteristics of bauxite residue following polymer materials addition. *Sci Total Environ*. 2021 Apr 15;765:142750. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.142750. Epub 2020 Oct 6. PMID: 33077213.
4. C.R. Borra et al./*Minerals Engineering* 76 (2015) 20–27
5. Zinoveev D, Grudinsky P, Zhiltsova E, Grigoreva D, Volkov A, Dyubanov V, Petelin A. Research on High-Pressure Hydrochloric Acid Leaching of Scandium, Aluminum and Other Valuable Components from the Non-Magnetic Tailings Obtained from Red Mud after Iron Removal. *Metals*. 2021; 11(3):469. <https://doi.org/10.3390/met11030469>
6. Devlet Planlama Teşkilatı, “Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu Boksit Çalışma Grubu Raporu”, DPT: 2625 - ÖİK: 636, Ankara, 3–5, (2001).
7. Karadağ, M. Muzaffer, et al. "Rare earth element (REE) geochemistry and genetic implications of the Mortaş bauxite deposit (Seydişehir/Konya–Southern Turkey)." *Geochemistry* 69.2 (2009): 143-159.
8. Radusinović, S.; Papadopoulou, A. The Potential for REE and Associated Critical Metals in Karstic Bauxites and Bauxite Residue of Montenegro. *Minerals* 2021, 11, 975. <https://doi.org/10.3390/min11090975>
9. Wang, Qingfei, et al. "Discovery of the REE minerals and its geological significance in the Quyang bauxite deposit, West Guangxi, China." *Journal of Asian Earth Sciences* 39.6 (2010): 701-712.
10. Singh, B. P., and V. K. Srivastava. "Petrographical, mineralogical, and geochemical characteristics of the Palaeocene lateritic bauxite deposits of Kachchh Basin, Western India." *Geological Journal* 54.4 (2019): 2588-2607.
11. Öztürk, Hüseyin, et al. "Rare earth element (REE) resources of Turkey: an overview of their characteristics and origin." *Bulletin of the Mineral Research and Exploration* 159.159 (2019): 129-143.
12. Mouchos, E., Wall, F., Williamson, B.J., & Palumbo-Roe, B. (2016). Easily leachable rare earth element phases in the parnassus-giona bauxite deposits, greece. *Bulletin of the geological society of greece*, 50(4), 1952-1958. doi:<https://doi.org/10.12681/bgsg.14245>
13. Hacıoğlu, S. Alümina üretiminde Seydişehir boksitinin öğütme boyutunun ekstraksiyon verimine ve süresine etkisi. Diss. Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007.
14. Birinci, Mustafa, and GOK. Ramazan. "Ön desilikasyon amaçlı boksit zenginleştirme işlemleri üzerine güncel bir değerlendirme." *Bilimsel Madencilik Dergisi* 57.3 (2018): 197-218.

15. Atalay Kalsen, Tuğba Selcen. 2018, Kırmızı çamurda ki değerli metallerin hidrometalurjik proseslerle kazanılması (Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul sf.16-17)
16. Xue, Shengguo, et al. "A review of the characterization and revegetation of bauxite residues (Red mud)." *Environmental Science and Pollution Research* 23.2 (2016): 1120-1132.
17. Mishra, Brajendra, and Sumedh Gostu. "Materials sustainability for environment: Red-mud treatment." *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 11.3 (2017): 483-496.
18. Klauber, Craig, M. Gräfe, and Greg Power. "Bauxite residue issues: II. options for residue utilization." *Hydrometallurgy* 108.1-2 (2011): 11-32.
19. Gräfe, M., Greg Power, and Craig Klauber. "Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry." *Hydrometallurgy* 108.1-2 (2011): 60-79.
20. Alam, Shamshad, Bijaya Kumar Das, and Sarat Kumar Das. "Dispersion and sedimentation characteristics of red mud." *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste* 22.4 (2018): 04018025.
21. Gelencsér, András, et al. "The red mud accident in Ajka (Hungary): characterization and potential health effects of fugitive dust." *Environmental science & technology* 45.4 (2011): 1608-1615.
22. Archambo, M., and S. K. Kawatra. "Red mud: Fundamentals and new avenues for utilization." *Mineral processing and extractive metallurgy review* 42.7 (2021): 427-450.
23. Z. Ahmad. (2003). The Properties And Application Of Scandium-Reinforced Aluminum. *JOM*, sf: 35-39. doi: 10.1007/s11837-003-0224-6.
24. Yıldız, N. (2016). Nadir toprak elementleri. Ankara: Dijital Yayın
25. MTA, (2017). Dünya’da ve Türkiye’de nadir toprak elementleri, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, Maden Serisi 5, 24s.
26. Binnemans, K., Jones, P.T., Müller, T., and Yurramendi, L. (2018). Rare earths and the balance problem: how to deal with changing markets? *Journal of Sustainable Metallurgy* 4 (1): 126–146
27. European Commission. Study on the Review of the List of Critical Raw Materials—Final Report. Critical Raw Materials Factsheets (European Commission, 2020). <https://doi.org/10.2873/11619>
28. Schrijvers, Dieuwertje, et al. "A review of methods and data to determine raw material criticality." *Resources, conservation and recycling* 155 (2020): 104617.
29. KURŞUN, İlgin, et al. "Bastnazit Kompleks Cevherinden (Eskişehir, Türkiye) Bazı Nadir Toprak Elementlerinin (Ce, Nd, La) Asit Liçi ile Çözünürlüklerinin Araştırılması." *Çukurova Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 32.1 (2017): 207-214.
30. Kaya, Şerif, et al. "Concentration and separation of scandium from Ni laterite ore processing streams." *Metals* 7.12 (2017): 557.
31. KURSUNOGLU, Sait, et al. "Extraction of Lanthanum and Cerium from A Bastnasite Ore by Direct Acidic Leaching." *Bilimsel Madencilik Dergisi* 59.2 (2020): 85-92.
32. Sinha, Shivendra, Manish Kumar Sinha, and Banshi Dhar Pandey. "Extraction of lanthanum and cerium from Indian red mud." *International Journal of Mineral Processing* 127 (2014): 70-73.

33. Borra, Chenna Rao, et al. "Selective recovery of rare earths from bauxite residue by combination of sulfation, roasting and leaching." *Minerals Engineering* 92 (2016): 151-159.
34. Alkan, Gözde, et al. "Novel approach for enhanced scandium and titanium leaching efficiency from bauxite residue with suppressed silica gel formation." *Scientific Reports* 8.1 (2018): 1-11.
35. Ujaczki, Éva, et al. "Recovery of rare earth elements from Hungarian red mud with combined acid leaching and liquid-liquid extraction." *Proceedings of the bauxite residue valorisation and best practices conference, Leuven, Belgium.* 2015.
36. Borra, Chenna Rao, et al. "Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud)." *Minerals Engineering* 76 (2015): 20-27.
37. Zhang, Xue-kai, et al. "Recovery of iron and rare earth elements from red mud through an acid leaching-stepwise extraction approach." *Journal of Central South University* 26.2 (2019): 458-466.
38. Rivera, Rodolfo Marin, et al. "Selective rare earth element extraction using high-pressure acid leaching of slags arising from the smelting of bauxite residue." *Hydrometallurgy* 184 (2019): 162-174.
39. Liliou, Anna- Maria, et al. "Selective leaching of scandium and yttrium from red mud induced by hydrothermal treatment." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* (2021).
40. Sinclair, Laura, and John Thompson. "In situ leaching of copper: Challenges and future prospects." *Hydrometallurgy* 157 (2015): 306-324.
41. Ghorbani, Yousef, Jean-Paul Franzidis, and Jochen Petersen. "Heap leaching technology—current state, innovations, and future directions: a review." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 37.2 (2016): 73-119.
42. Ilankoon, I. M. S. K., et al. "The current state and future directions of percolation leaching in the Chinese mining industry: Challenges and opportunities." *Minerals Engineering* 125 (2018): 206-222.
43. Atlas of Electrochemical Equilibria in - Aqueous Solutions Marcel Pourbaix <http://sunlight.caltech.edu/aic/pourbaix.pdf>
44. D.W. Fuersteanu, A.P. Herring and M. Hoover, «Characterization and Extraction of Metals from Sea Floor Manganese Nodules», *Trans. Soc. Min. Eng. AIME* 254, 205-211, 1973.
45. K.N. Han and D. Fuerstenau, «Preferential Acid Leaching of Nickel, Copper, and Cobalt from Ocean Floor Manganese.Nodules», *Inst. Min. & Met. Trans. Sect. C.* 105-110, 1975.
46. B.N. Doyle et at, «Acid Pressure Leaching of Zinc Concentrates with Elemental Sulfur as a By - Product», *Xlth Mining & Metallurgical Congress, Hong Kong,* 1978.
47. Zhao, Yunlong, et al. "Effective aluminum extraction using pressure leaching of bauxite reaction residue from coagulant industry and leaching kinetics study." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9.2 (2021): 104770.
48. Godirilwe, Labone L., et al. "Copper Recovery and Reduction of Environmental Loading from Mine Tailings by High-Pressure Leaching and SX-EW Process." *Metals* 11.9 (2021): 1335.

49. Narayanan, Remya P., Nikolaos K. Kazantzis, and Marion H. Emmert. "Selective process steps for the recovery of scandium from Jamaican bauxite residue (red mud)." *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6.1 (2018): 1478-1488.
50. Akcil, Ata, et al. "Overview on extraction and separation of rare earth elements from red mud: Focus on scandium." *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 39.3 (2018): 145-151.

EKLER

EK-1 Doğrudan Asit Liçi Deney Takip Föyü

Experiment Report TR7

Mineral acids	H₂SO₄	Leaching temperature	RT	Leaching cycles	1
Acid molarities	8M	Leaching pressure	Atmosphere	Additives 10%	∅
S/L ratios	25% (1:4)	Leaching agitation	300 rpm	Total Mass (Solid + Liquid)	
Date	11/ 08 / 21	Hour:	:	Acid Volume (mL)	

Sampling Time (min)	Sampling Hour (min)	Falcon Tube Weight (g)	Samples	Sampling Mass (g)	Sampling Volume (mL)	Leaching Solution pH	Leaching Solution Temp (°C)	1 st cent	2 nd cent	Dilut	3 rd cent	Filt. 0.45
0	08:20	-	T7.0	-	-	-1,75	38,4	'	"	'''	'''	'''
30	08:50	6,97	T7.1	13,42	8	-1,17	41,6					
60	09:20	6,76	T7.2	16,75	10	-1,30	39,5					
90	09:50	6,92	T7.3	20,61	10	-1,28	39,2					
120	10:20	6,73	T7.4	16,65	10	-1,14	38,1					
180	11:20	6,98	T7.5	22,76	9	-1,09	37,7					
240	12:20	6,75	T7.6	12,44	6	-1,19	37,7					
300	13:20	6,81	T7.7	10,99	7	-1,06	35,2					
360	14:20	6,82	T7.8	13,2	8	-0,95	34,7					

Not: Asit miktarının fazla olması sayesinde kırmızı çamur yeteri kadar ıslandığı ve katının çözüldüğü gözlemlendi. Numune örnekleri alımında ve santrifüjde herhangi bir sıkıntı yaşanmadı. Deney içeriğinin kıvamı HCl ile kıyaslandığında biraz daha yoğundu.

EK-2 Yüksek Basıncılı Asit Liçi Deney Takip Föyü

Experiment Report T-P-26

Mineral acids		HCl		Leaching temperature		200		Leaching cycles		1		
Acid molarities		6M		Leaching pressure		Autoclave		Additives 10%		ø		
S/L ratios		25% (1:4)		Leaching agitation		-		Total Mass (Solid + Liquid)				
Date				Time Min:		30		Acid Volume (mL)				
Sampling Time (min)	Samples	Falcon Tube Weight (g)	Sampling Mass (g)	Sampling Volume (mL)	Sampling Liquid Volume (mL)	Leaching Solution pH	Leaching Solution Temp (°C)	1 st cent	2 nd cent	Dilut	3 rd cent	Filt. 0.45
30	T-P-26						200	'	"	'''	'''	'''
Not:												

