

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ESKİŞEHİR-BEYLİKAHIR KOMPLEKS CEVHERİ LANTANİT GRUBU  
ELEMENTLERİN TORYUM VE URANYUMDAN  
METALURJİK PROSESLERLE EKSTRAKSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mahmut Sefa BERKE**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı**

**KASIM 2014**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ESKİŞEHİR-BEYLİKAHIR KOMPLEKS CEVHERİ LANTANİT GRUBU  
ELEMENTLERİN TORYUM VE URANYUMDAN  
METALURJİK PROSESLERLE EKSTRAKSİYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Mahmut Sefa BERKE  
(506121212)**

**Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN**

**KASIM 2014**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121212 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Mahmut Sefa BERKE**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı **“ESKİŞEHİR-BEYLİKAHİR KOMPLEKS CEVHERİ LANTANİT GRUBU ELEMENTLERİN TORYUM VE URANYUMDAN METALURJİK PROSESLERLE EKSTRAKSİYONU”** başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :**      **Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :**      **Prof. Dr. İsmail DUMAN** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Gökhan ORHAN** .....  
İstanbul Üniversitesi

**Teslim Tarihi :**      **28 Ekim 2014**  
**Savunma Tarihi :**      **27 Kasım 2014**



*Aileme,*



## ÖNSÖZ

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatım boyunca bana her konuda destek olan, bilgi ve tecrübesi ile yoluma ışık tutan danışman hocam Sn. Prof.Dr. Cüneyt ARSLAN'a göstermiş olduğu sabır ve vermiş olduğu emeklerinden dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatımdaengin bilgi, tecrübe ve becerisi ile bana mühendisliği öğreten, yüksek lisans çalışmamda sıkılmadan gece gündüz benimle çaba sarfeden, zorlu karar alma süreçlerimde manevi desteğini sürekli yanımda hissettiğim saygıdeğer ağabeyim Yük. Müh. Kenan EKE'ye vermiş olduğu destek ve göstermiş olduğu sabırdan dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Manevi desteğini bir an olsun eksik hissetmediğim Zeynep ŞENYER'e gösterdiği sabır ve verdiği sonsuz destek için teşekkür ederim.

Son olarak herşeyimi borçlu olduğumu hissettiğim, maddi ve manevi desteklerini bir an bile eksik etmeyip kararlarım konusunda sabırla arkamda duran sevgili AİLEM'e sonsuz teşekkürü borç bilirim.

Kasım 2014

Mahmut Sefa BERKE  
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

|                                                                                                                      |      |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ÖNSÖZ.....                                                                                                           | vii  |
| İÇİNDEKİLER .....                                                                                                    | ix   |
| KISALTMALAR .....                                                                                                    | xi   |
| ÇİZELGE LİSTESİ.....                                                                                                 | xiii |
| ŞEKİL LİSTESİ.....                                                                                                   | xv   |
| ÖZET.....                                                                                                            | xvii |
| SUMMARY .....                                                                                                        | xix  |
| 1. GİRİŞ.....                                                                                                        | 1    |
| 2. TEORİK ÇALIŞMALAR.....                                                                                            | 5    |
| 2.1 Dünya Nadir Toprak Elementi Yataklarının Konumları ve Rezerv Miktarları .                                        | 5    |
| 2.2 Nadir Toprak Elementlerin Kullanım Alanları, Üretim ve Tüketim Değerleri .                                       | 8    |
| 2.2.1 Nadir toprak elementlerinin global üretim miktarları.....                                                      | 11   |
| 2.3 Nadir Toprak Element Cevherleri Endüstriyel Üretim Prosesleri .....                                              | 13   |
| 2.3.1 Cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri .....                                                            | 13   |
| 2.3.1.1 Nadir toprak elementi minerallerinin endüstriyel flotasyonu .....                                            | 14   |
| 2.4 Nadir Toprak Elementi Üretim Prosesleri .....                                                                    | 20   |
| 2.4.1 Sıvı reaktiflerle gerçekleştirilen kimyasal pişirme prosesleri.....                                            | 20   |
| 2.4.1.1 Monazit konsantreleri için uygulanan pişirme prosesleri.....                                                 | 20   |
| 2.4.1.2 Bastnazit konsantreleri için uygulanan termo-kimyasal ayrıştırma<br>prosesleri ve endüstriyel örnekleri..... | 22   |
| 2.4.1.3 Diğer konsantre tipleri için uygulanan termo-kimyasal ayrıştırma<br>prosesleri.....                          | 26   |
| 2.4.2 Yüksek sıcaklıkta uygulanan direkt klorlama üretim prosesi.....                                                | 26   |
| 2.4.3 Nadir toprak metallerin seperasyonu .....                                                                      | 27   |
| 2.4.3.1 Klasik seperasyon prosesleri.....                                                                            | 27   |
| 2.4.3.2 Solvent ekstraksiyon prosesleri .....                                                                        | 28   |
| 2.4.4 Nadir toprak metallerin üretim prosesleri.....                                                                 | 30   |
| 3. TEZ KONUSUYLA İLGİLİ YAPILMIŞ DİĞER ÇALIŞMALAR.....                                                               | 33   |
| 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI .....                                                                            | 39   |
| 4.1 Deneysel Çalışmalar .....                                                                                        | 39   |
| 4.1.1 Numune hazırlama ve cevher analizleri.....                                                                     | 39   |
| 4.1.2 Ekstraksiyon deneyleri.....                                                                                    | 41   |
| 4.2 Deneysel Sonuçlar .....                                                                                          | 45   |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....                                                                                         | 51   |
| KAYNAKLAR .....                                                                                                      | 53   |
| ÖZGEÇMİŞ.....                                                                                                        | 55   |



## KISALTMALAR

|               |                                               |
|---------------|-----------------------------------------------|
| <b>Ln</b>     | : Lantanit Grubu Elementler                   |
| <b>M</b>      | : Manyetik Özelliği Bulunan Maddeler          |
| <b>MTA</b>    | : Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü       |
| <b>NTE</b>    | : Nadir Toprak Elementleri                    |
| <b>NTEO</b>   | : Nadir Toprak Elementleri Oksit Bileşikleri  |
| <b>ppm</b>    | : Parts Per Million (Milyonda Bir Birim)      |
| <b>SX</b>     | : Solvent Ekstraksiyon                        |
| <b>TBP</b>    | : Tribütilfosfat                              |
| <b>Mesh</b>   | : Toz Boyutu Ölçüsü (100 mesh=0.142mm)        |
| <b>DEHPA</b>  | : Di-2-ethyl hexyl fosforik asit              |
| <b>PC-88A</b> | : 2-etilhegzil hidrojen 2-etilhegzil fosfonat |



## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 1.1 : Nadir toprak elementlerinin atom numaraları ve sembolleri.....         | 1  |
| Çizelge 1.2 : Nadir toprak elementlerinin bazı özellikleri.....                      | 3  |
| Çizelge 2.1 : Bazı nadir toprak elementi mineralleri ve kimyasal formülleri .....    | 6  |
| Çizelge 2.2 : Ticari öneme sahip nadir toprak minerallerin kimyasal bileşimi .....   | 7  |
| Çizelge 2.3 : Nadir toprak elementlerinin genel kullanım alanları.....               | 11 |
| Çizelge 2.4 : Dünya nadir toprak elementleri cevher üretim miktarları .....          | 12 |
| Çizelge 4.1 : Kompleks cevher içerisindeki nadir toprak elementlerinin oranları .... | 41 |
| Çizelge 4.2 : Numunelerin asitle pişirme ve kalsinasyon deneyi parametreleri.....    | 45 |
| Çizelge 4.3 : Numunelerin Th ve U elementi içerikleri.....                           | 46 |
| Çizelge 4.4 : Numunelerin La, Ce ve Nd elementi içerikleri .....                     | 47 |
| Çizelge 4.5 : Numunelerin Y, Sm ve Gd elementi içerikleri.....                       | 48 |
| Çizelge 4.6 : Numunelerin Eu, Tb, Dy, Er ve Yb elementi içerikleri .....             | 49 |
| Çizelge 4.7 : Numunelerin Pr, Ho, Tm ve Lu elementi içerikleri .....                 | 50 |



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1 : Nadir toprak elementlerinin periyodik tabloya göre yerleşimi. ....        | 2  |
| Şekil 1.2 : Lantanit grubu metallerin fiziksel görünümü [11]. ....                    | 4  |
| Şekil 2.1 : Lantanitlerin farklı uygulama ve endüstriyel sahaları [12].....           | 10 |
| Şekil 2.2 : Mountain Pass bastnazit cevherinin zenginleştirilmesi akımşeması [4]. .   | 14 |
| Şekil 2.3 : Bayan Obo cevheri zenginleştirme akım şeması [4]. ....                    | 16 |
| Şekil 2.4 : Mozambik-Congolone ağır mineralli kum işleme akış şeması [5].....         | 17 |
| Şekil 2.5 : Avustralya-Zirkon Rutile Ltd. Şirketi üretim akış şeması [5].....         | 18 |
| Şekil 2.6 : Idaho-Bear Valley siyah kumunun işlenmesi akış şeması [5].....            | 19 |
| Şekil 2.7 : Çin-Yao Lung tesisi sadeleştirilmiş üretim akım şeması [3]. ....          | 22 |
| Şekil 2.8 : Mountain Pass tesisi nadir toprak elementlerin üretim akım şeması [4]..   | 24 |
| Şekil 2.9 : Bastnazit konsantresinin asitle muamele edilmesi [2]. ....                | 25 |
| Şekil 2.10: Ters akımlı çalışan tipik solvent ekstraksiyon hücresi şeması [24,25]. .. | 30 |
| Şekil 4.1 : Kompleks cevher yatağı kayaç yapısı. ....                                 | 39 |
| Şekil 4.2 : Kompleks cevher numunesi hazırlama aşamaları. ....                        | 40 |
| Şekil 4.3 : Proses akış şeması. ....                                                  | 42 |
| Şekil 4.4 : Termo-kimyasal ayrıştırma deney düzeneği. ....                            | 43 |
| Şekil 4.5 : Termo-kimyasal ayrıştırma ve kalsinasyon deneyleri düzeneği. ....         | 43 |
| Şekil 4.6 : Kalsinasyon deney düzeneği. ....                                          | 44 |
| Şekil 4.7 : Su liçi deney düzeneği.....                                               | 45 |
| Şekil 4.8 : Ekstraksiyon deneyleri numunelerinin Th ve U içerikleri grafiği.....      | 46 |
| Şekil 4.9 : Ekstraksiyon deneyleri numunelerinin La, Ce ve Nd içerikleri grafiği. ..  | 47 |
| Şekil 4.10 : Ekstraksiyon deneyleri numunelerinin Y, Sm ve Gd içerikleri grafiği. .   | 48 |
| Şekil 4.11 : Numunelerinin Eu, Tb, Dy, Er, Yb içerikleri grafiği. ....                | 49 |
| Şekil 4.12 : Ekstraksiyon deneyleri numunelerinin Pr,Ho,Tm,Lu içerikleri grafiği. 50  |    |



## **ESKİŞEHİR-BEYLİKAHİR KOMPLEKS CEVHERİ LANTANİT GRUBU ELEMENTLERİN TORYUM VE URANYUMDAN METALURJİK PROSESLERLE EKSTRAKSİYONU**

### **ÖZET**

Eskişehir-Beylikahır bölgesinde konumlanmış, fluorit-barit-bastnazit minerallerinden oluşan kompleks cevherin içerdiği lantanit grubu elementlerin, metalurjik üretim prosesleri kullanılarak, üretimi araştırılmıştır. Cevher içerisinde lantanit grubu elementlere eşlik eden toryum ve uranyumun lantanit grubundan üretim sırasında ekstraksiyonu, çalışmanın ana konusunu oluşturmuştur. Eskişehir-Beylikahır kompleks cevherinin nadir toprak elementi oksitleri içeriği; toplam cevher rezervinin %3,14'ünü teşkil etmektedir ve bu değer, 953 milyon tona tekabül etmektedir. Nadir toprak elementi rezerv büyüklüğü bakımından; Eskişehir-Beylikahır maden yatağı, dünya sıralamasında Çin, ABD, Avustralya ve Hindistan'dan sonra beşinci sırada gelmektedir. Bölge kompleks cevherinde nadir toprak elementleri bastnazit mineralleri yapısında bulunmaktadır. Diğer yandan cevher yapısında toryum ve uranyum elementi de mevcuttur. Cevherde bulunan diğer ana mineraller barit ve fluorittir. Cevher içerisindeki barit ve fluorit oranları sırasıyla %31,04 ve %37,44 dir.

Endüstriyel üretimde, nadir toprak elementi içeren kompleks cevherler fiziksel cevher zenginleştirme prosesleriyle konsantre edilirler. Konsantrelerin üretimi, kimyasal kompozisyonlarına ve cevher orijinlerine göre; çözümlendirme ve ardından solvent ekstraksiyon prosesleriyle üretilirler. Solvent ekstraksiyon uygulaması sonucunda nadir toprak elementleri, saf oksit veya karışık saf oksit formlarında ekstrakte edilirler. Kullanım alanlarında ihtiyaç duyulan, yüksek kimyasal safiyet değerleri için, lantanit grubu metal oksitlerin üretiminde rafinasyon kademesi olan solvent ekstraksiyon prosesi büyük önem taşımaktadır. Toryum içeren nadir toprak elementi cevherlerinin işlenmesinde toryumun yüksek safiyette üretilebilmesi amacıyla solvent ekstraksiyon proses adımları çok sayıda tekrarlanır. Diğer yandan toryum içermeyen cevherlerde fiziksel zenginleştirmenin ardından gerçekleşen solvent ekstraksiyon daha az tekrar sayılarıyla gerçekleştirilmekte, dolayısıyla üretim; hızlı ve düşük maliyetli şekilde sonuçlanmaktadır.

Çalışma kapsamında, Eskişehir-Beylikahır kompleks cevheri için üretim prosesi tasarlanmıştır. Tasarlanan proses; cevher hazırlama işlemleriyle boyutlandırılan ham cevherin, herhangi bir zenginleştirme sistematığı uygulanmadan proses hammadde girdisi olarak sırasıyla; asidik termo-kimyasal ayrıştırma, kalsinasyon ve su liçi proses adımlarından oluşmaktadır. Sonuç ürün hedefi olan, lantanit grubu elementlerin; cevherden kazanım verimleri ve üretim sürecinde toryum ve uranyum elementlerinin ana akımdan seperasyonlarının, mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Gerçekleştirilen deneysel çalışmalar sonucunda; Eskişehir-Beylikahır kompleks cevheri için tasarlanan üretim prosesinde Th ve U elementlerinin lantanit grubu elementlerden ayrıştırılma veriminin %75 mertebelerinde olduğu, lantanit grubu elementlerin cevher üzerinden kazanım veriminin ise %80 ve üzerinde başarı ile sağlandığı görülmüştür.



## **EXTRACTION OF THE LANTHANIDES ESKİŞEHİR-BEYLİKAHİR COMPLEX ORES BY METALLURGICAL PROCESSES**

### **SUMMARY**

"Rare earth elements" nomenclature refers to scandium and yttrium together with lanthanide group elements (lanthanides), which are chemically similar metallic elements. Lanthanides are elements with atomic numbers from 57 to 71. Rare earth elements are defined by IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) in 1968. Due to the similarity in the chemical properties of thorium is generally considered as rare earth element.

Chemically similar to each other rare earth elements are always found together in minerals. In addition, rare earths shows characterized in that a single chemical structure. This similarity is caused to characterization studies on rare earth elements proceed for 160 years. On the other hand, chemically similarity of rare earths caused to different technical and financial problems on industrial production.

The lanthanide elements are subdivided into two main group; cerium group and yttrium group. The cerium (or light) group includes La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm and Eu elements. The yttrium (or heavy) group includes Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu and Y elements. The lanthanide group metals are generally silvery-white, but some of them are pale yellow. They have faced centered cubic or close-packed hexagonal crystal lattice, with exception of Sm and Eu.

Rare earths are characterized by high density, high melting point, high thermal conductance and high electrical conductivity. Depending on the evolving technology rare earth elements and their compounds can be produced with high purity. Due to the high purity, the rare earth elements usage increase on the advanced technology application. Examples thereof include; coloring, illumination, electromagnetic radiation, laser, catalytic, ceramic, electronics and magnet technologies can be listed.

The natural resources of lanthanide group elements are relatively large. Lanthanide's total content in the Earth's crust is 0.0015%, for example same as the content of copper. Presently, more than 250 lanthanide containing minerals are known. Of these 60-65 are lanthanide minerals, in example; minerals in which the total concentration of the lanthanide elements is higher than 5%. These minerals consist of silicates, phosphates, fluorides or fluorocarbonates etc. Some of the important rare earth elements containing minerals are; Bastnasite, Monazite, Xenotime, Euxenite, Apatite, Gadolinite, Loparite, Uranitite, Brannerite, Doverite and Allanite. The most commercially important rare earths minerals are Bastnasite, Monazite and Xenotime.

The world's largest deposit of rare earth elements is found at Bayan Obo in China where monazite and bastnasite concomitance as associated minerals in iron ore. The main minerals are iron, rare earths, niobium and fluorite. Bayan Obo contains 36 million tons of rare earth oxide. Second largest deposit of rare earths is found at Mountain Pass in USA. The main mineral is bastnasite in the Mountain Pass and the mineral content is 3.6 million tons of rare earth oxide.

Commercial mining of rare earth elements reserves began about a hundred years ago. Monazite was the main rare earths source from the beginning of the industry until 1965. Everafter bastnasite production equaled or exceeded monazite production. At present, bastnasite is the world's major source of rare earth and constitutes 62% of world output of rare earth minerals. Industrial production began from the Mountain Pass deposit in the 1950s and this has remained the only source of bastnasite for over decades. Production of rare earths began in China in the 1980s. In China, bastnasite is produced as a by-product of iron ore mining in Bayan Obo. The major amount of monazite is obtained as by-product from the extraction of rutile, ilmenite or zircon in Australia, Brazil, India.

The rare earth elements ore deposit in Turkey is located Eskişehir-Sivrihisar-Kızılcaören. This location is called Beylikahır. Beylikahır mining geology studies were made by MTA.

Production of complex ore located in Eskişehir-Beylikahır; has the formation of minerals, fluorite-barite-bastnaesite and contain the lanthanide group elements, has been investigated using metallurgical production processes. Separation of thorium and uranium, accompanying the lanthanide group elements, during production of the lanthanide group of extract is the main subject of the study. Rare earth oxide content of the Eskişehir-Beylikahır complex ore; represents 3.14% of the total ore reserves, and this value corresponds to 953 million tons. In terms of the size of reserves of rare earth elements; Eskişehir-Beylikahır mineral deposits takes the fifth place in the world ranking list in which China is the leader, US, Australia and India are in order. Rare earth elements are located in complex ore as bastnaesite mineral structure. On the other hand, thorium and uranium elements are available in the complex ore structure. Other main minerals in the ore are; barite and fluorite rated as 31.04% and 37.44%, respectively.

Industrial production of complex ores containing rare earth elements, are concentrated by physical ore beneficiation process. The production of concentrates, differs according to their chemical composition and mineral origin; leaching and solvent extraction processes are the main steps. Rare earth elements are extracted by solvent extraction process as; single metal oxides or mixed oxides form, as a result of the application area needs. Solvent extraction step has a big importance in production of high chemical purity products because it is the refining stage of the lanthanide group metal production. Processing of rare earths ore containing thorium, solvent extraction process steps are repeated in huge numbers in order to produce high purity thorium. On the other hand, ores without thorium content, solvent extraction is carried out with less number of repetitions, so production; results as quickly and inexpensively.

In this study, production process for the Eskişehir-Beylikahır complex ore is designed. Designed process; mineral processing process of resized raw ore, raw materials of any enrichment as an input to the process of implementing systematic respectively; acidic thermo-chemical decomposition, calcination and water leaching process steps. The lanthanide group elements as final product; recovery efficiency of elements from ore and correspondence of thorium and uranium separation from lanthanides investigated.

Results of experimental studies performed indicate that; the manufacturing process is designed for Eskişehir-Beylikahır complex ores; degradation efficiency of Th and U

elements from lanthanum group is 75% and the recovery efficiency of the lanthanide group elements through ore has been successfully over 80%.



## 1. GİRİŞ

“Nadir toprak elementleri” terimi, kimyasal açıdan benzer metalik elementler olan skandiyum, itriyum ve lantanit grubu elementleri ifade eder. Lantanitler atom numarası 57 ile 71 arasında olan ve prometyum elementi haricinde doğada bulunan elementlerdir. Skandiyum ve itriyumla beraber lantanit grubu elementlere nadir toprak elementleri tanımı 1968’ de IUPAC tarafından yapılmıştır [4,7,8,9]. Çizelge 1.1’ de nadir toprak elementlerinin sıralaması mevcuttur.

**Çizelge 1.1 :** Nadir toprak elementlerinin atom numaraları ve sembolleri [9].

| Element       | Atom No | Sembol |
|---------------|---------|--------|
| Lantan        | 57      | La     |
| Seryum        | 58      | Ce     |
| Praseodimiyum | 59      | Pr     |
| Neodimiyum    | 60      | Nd     |
| Prometyum     | 61      | Pm     |
| Samaryum      | 62      | Sm     |
| Eropyum       | 63      | Eu     |
| Gadolinyum    | 64      | Gd     |
| Terbiyum      | 65      | Tb     |
| Disprosiyum   | 66      | Dy     |
| Holmiyum      | 67      | Ho     |
| Erbiyum       | 68      | Er     |
| Tulyum        | 69      | Tm     |
| İtterbiyum    | 70      | Yb     |
| Lütestum      | 71      | Lu     |
| Skandiyum     | 21      | Sc     |
| İtriyum       | 39      | Yb     |
| Toryum        | 90      | Th     |

Kimyasal özellikleri bakımından benzerlik göstermesi sebebiyle toryum elementi de nadir toprak elementlerinden sayılmaktadır. İyon yarıçapları dikkate alınarak yapılan sınıflandırmada nadir toprak elementleri iki alt grupta incelenmiştir [8]. Şekil 1.1’ de Nadir toprak elementlerin alt grupları periyodik tabloya göre gösterilmiştir.

|          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 21<br>Sc |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 39<br>Y  |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |          |
| 57<br>La | 58<br>Ce | 59<br>Pr | 60<br>Nd | 61<br>Pm | 62<br>Sm | 63<br>Eu | 64<br>Gd | 65<br>Tb | 66<br>Dy | 67<br>Ho | 68<br>Er | 69<br>Tm | 70<br>Yb | 71<br>Lu |

**Şekil 1.1 :** Nadir toprak elementlerinin periyodik tabloya göre yerleşimi.

Birinci alt grupta atom numarası 57 ile 63 arasında olan elementler mevcuttur ve seryum grubu ya da hafif alt grubu elementleri olarak adlandırılırlar. Diğer nadir toprak elementleri ve itriyum ağır alt grup ya da itriyum grubu olarak adlandırılmıştır. Nadir toprak elementlerinin alt grupları sınırlandırması çok kesin olmayıp La-Gd ve Th-Ce alt grubu, Tb-Lu ve Sc itriyum alt grubu olarak da değerlendirilmektedir. Nadir toprak elementleri bir başka sınıflandırmada seryum, terbiyum, itriyum (hafif, orta, ağır) alt grupları olarak incelenmiştir. La-Eu hafif alt grup (seryum), Sm-Ho orta alt grup (terbiyum), Gd-Lu ağır alt grup (itriyum) olarak nitelendirilmiştir [8].

Birbirlerine kimyasal açıdan benzer olan nadir toprak elementleri, mineraller içerisinde her zaman birlikte bulunurlar ve tek bir kimyasal yapı özelliği sergilerler. Nadir toprak elementlerin bu kimyasal benzerliği, karakterizasyonlarının yaklaşık 160 yıl boyunca sürmesine sebep olmuştur. Diğer yandan kimyasal özelliklerindeki benzer karakteristikleri ve üretime yönelik düşük selektiviteleri; endüstriyel üretimde büyük teknik ve mali sorunların oluşmasına, bu bağlamda günümüze kadar yapılan ve nadir toprak elementlerini konu alan bilimsel çalışmaların bu odak çevresinde yapılmasına zemin oluşturmıştır [4]. Çizelge-1.2' de nadir toprak elementlerinin bazı kimyasal ve fiziksel özellikleri verilmiştir. Çizelge 1.2' de görüldüğü üzere nadir toprak elementleri çözelti içerisinde genellikle 3+ değerlikli halde bulunmalarına rağmen seryumun ve eropyumun 4+ ve 2+ değerlikli iyonları da çözelti içerisinde kararlılık göstermektedir. Diğer yandan nadir toprak elementlerinin bir kısmı 3+ dan farklı değerliklerde de katı bileşik oluşturabilirler [8].

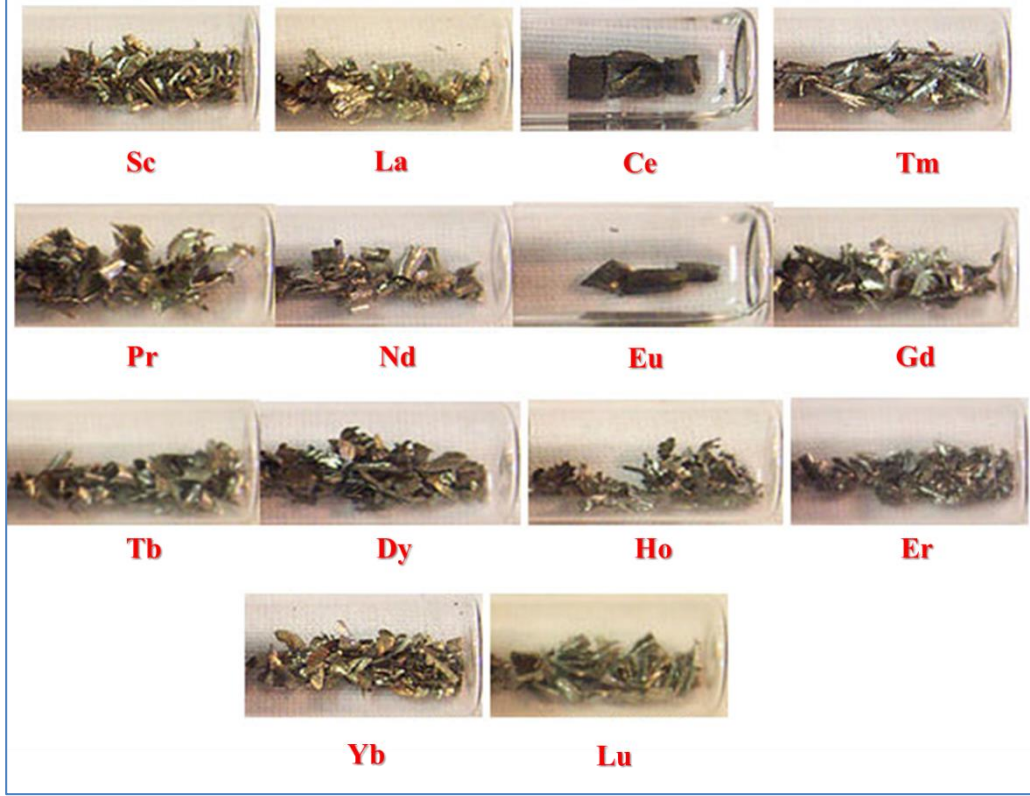
**Çizelge 1.2 :** Nadir toprak elementlerinin bazı özellikleri [8].

| Element            | Atom Ağırlığı | İyon Değerlikleri (Çözelti)    | Oksit Renkleri | İyonik Çözeltilerin Renkleri | İyonik Yarıçap (Å) |
|--------------------|---------------|--------------------------------|----------------|------------------------------|--------------------|
| Lantan (La)        | 138.92        | 3 <sup>+</sup>                 | Beyaz          | Renksiz                      | 1.04               |
| Seryum (Ce)        | 140.13        | 3 <sup>+</sup> ,4 <sup>+</sup> | Krem           | Turuncu                      | 1.02-0.92          |
| Praseodimiyum (Pr) | 140.92        | 3 <sup>+</sup> ,4 <sup>+</sup> | Siyah          | Yeşil                        | 1                  |
| Neodimiyum (Nd)    | 144.27        | 3 <sup>+</sup>                 | Mavi           | Mor                          | 0.99               |
| Prometyum (Pm)     | 145           | 3 <sup>+</sup>                 | -              | Pembe                        | -                  |
| Samaryum (Sm)      | 150.43        | 2 <sup>+</sup> ,3 <sup>+</sup> | Krem           | Açık Sarı                    | 1.11-0.96          |
| Eropyum (Eu)       | 152           | 2 <sup>+</sup> ,3 <sup>+</sup> | Pembe          | Açık Pembe                   | 1.06-0.96          |
| Gadolinyum (Gd)    | 156.9         | 3 <sup>+</sup>                 | Beyaz          | Renksiz                      | 0.94               |
| Terbiyum (Tb)      | 158.93        | 3 <sup>+</sup> ,4 <sup>+</sup> | Kahveren       | Açık Pembe                   | 0.92               |
| Disprosiyum (Dy)   | 162.46        | 3 <sup>+</sup>                 | Sarımsı Beyaz  | Açık Sarı-Yeşil              | 0.91               |
| Holmiyum (Ho)      | 164.94        | 3 <sup>+</sup>                 | Açık Sarı      | Turuncu                      | 0.89               |
| Erbium (Er)        | 167.2         | 3 <sup>+</sup>                 | Kırmızı        | Kırmızı                      | 0.87               |
| Tulyum (Tm)        | 168.92        | 3 <sup>+</sup>                 | Açık Yeşil     | Açık Yeşil                   | 0.86               |
| İtterbiyum (Yb)    | 173.04        | 2 <sup>+</sup> ,3 <sup>+</sup> | Beyaz          | Renksiz                      | 0.93-0.85          |
| Lütestum (Lu)      | 174.99        | 3 <sup>+</sup>                 | Beyaz          | Renksiz                      | 0.84               |
| İtriyum (Y)        | 88.92         | 3 <sup>+</sup>                 | -Beyaz         | Renksiz                      | 0.88               |
| Toryum (Th)        | 232.12        | 4 <sup>+</sup>                 | Beyaz          | Renksiz                      | 0.99               |

Lantanit grubu metallerin çoğu gümüş-beyaz renkte olup bazıları uçuk sarı renklidir. Samaryum ve eropyum haricindeki lantanit metallerinin kristal dizilimleri sıkı paket hegzogonal veya yüzey merkezli kübik kafes yapısına sahiptir. Samaryum metalı rombohedral kristal yapısına sahipken, eropyum hacim merkezli kübik kristal yapısındadır. Seryum grubunda bulunan metallerin bir çoğu allotropik dönüşüm göstermektedir. Safiyeti yüksek metalik haldeki lantanitlerin kırılma yapıları yüzünden, plastik şekil verme kabiliyetleri çok düşüktür. Bütün lantan grubu metaller yüksek ergime noktası, iyi elektriksel ve termal iletkenlik özellikleri ve sahip oldukları yüksek yoğunluk özellikleriyle karakterize edilirler [9]. Şekil 1.2' de lantanit grubu bazı metallerin saf haldeki fiziksel görünüşleri mevcuttur.

Gelişen teknolojiye bağlı olarak nadir toprak elementleri ve bileşikleri yüksek safiyette üretilmekte ve ileri teknoloji malzeme uygulamalarında kullanımları giderek artmaktadır. Nadir toprak elementi cevherlerini konsantre halde pazarlamak yerine saf bileşik veya metalik ürün olarak değerlendirildiğinde, bin kata varan ek katma değer sağlanmaktadır. Kullanım alanlarının artması ve saflaştırma

durumundaki katma değer artışı göz önüne alındığında, nadir toprak elementi kaynakları büyük önem kazanmakta ve bu kaynaklara sahip olan ülkeler maden yataklarını faaliyete geçirme konusundaki çalışmalarını hızlandırmaktadır. [8].



**Şekil 1.2 :** Lantanit grubu metallerin fiziksel görünümü [11].

Ülkemiz sınırları içerisinde Eskişehir-Beylikova bölgesinde Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) tarafından 1977 yılında yapılan aramalar sonucunda barit ve fluorit mineralleri yanında nadir toprak elementleri de içeren kompleks bir cevher yatağı bulunduğu tespit edilmiştir [8].

## 2. TEORİK ÇALIŞMALAR

### 2.1 Dünya Nadir Toprak Elementi Yataklarının Konumları ve Rezerv Miktarları

Nadir toprak elementlerin Dünya kabuğundaki mevcudiyetleri % 0,015 mertebelerinde olmakla birlikte bu değer bakırinkine çok yakındır. Keşfedildikleri monazit kristallerinin bilinen granit yapıları içinde izole biçimde olmaları sebebiyle nadir elementler olarak isimlendirilmişlerdir. Lantan, seryum ve neodimiyum, Dünya kabuğunda en çok bulunan nadir toprak elementleridir. Nadir toprak elementleri doğada nabit halde bulunmazlar. Yüksek oksijen afiniteleri sebebiyle genellikle oksit formdadırlar. Sahip oldukları yüksek reaktivlik sebebiyle saf halde üretilmeleri ve benzer kimyasal karakteristikleri sebebiyle de birbirlerinden ayrıştırılmaları endüstriyel üretim proses maliyetlerini çok yükseltmekte ve zorlaştırmaktadır [9].

Bilinen iki yüz ellinin üzerinde lantanit minerali olmasına karşın altmış ila altmış beş arasında %5-8 lantanit içeren mineral mevcuttur. Genellikle toryum ve uranyum içeren bu mineraller fosfatlı, florürlü, floro-karbonatlı ve silikatlı yapılardır. Toplam miktarlarının % 95 i üç mineral yapısında kümelenmiştir. Monazit ve bastnazit hafif nadir grubu barındıran minerallerken ksenotim, itterbiyum ve ağır grubu içinde barındırır [9]. Bilinen bazı önemli nadir toprak element içeren mineraller Çizelge 2.1' de kimyasal formülleriyle verilmiştir.

Ticari öneme sahip üç önemli minerale ait kimyasal kompozisyon Çizelge 2.2' de gösterilmiştir. Monazit ve bastnazit mineralleri nadir toprak elementlerin üretiminde en çok kullanılan minerallerdir. Monazit, kahverengi fosfat içerikli bir mineral olup; Hindistan'ın güney batı sahilleri boyunca ve Brezilya' nın doğu sahillerindeki plajlarda zenginleşmiş kum olarak ve ayrıca Avustralya' nın yükseklerinde, Güney Afrika' da, Sovyetler Birliği' nde, ve Amerika' da Idaho, Güney Carolina ve Florida' da zengin yataklar halinde konumlanmıştır [9].

Toryum içermeyen bastnazit, nadir toprak elementlerin ve seryumun floro-karbonatlı bileşiğinden teşekküldür. Kaliforniya' nın Pass dağlarında % 60' ı

karbonatlı (çoğunluğu kalsit), % 20' si barit, % 10' u nadir floro-karbonatlardan ve %10' u diğer silikatlı bileşiklerden oluşan çok zengin yataklar mevcuttur. Dünya üzerinde nadir toprak elementlerce zengin ve rezerv olarak en büyük maden yatağı, Çin Halk Cumhuriyeti sınırları içinde kalan Mongolia bölgesindeki Bayan Obo maden yatağıdır. Buradaki cevher, demir cevheri içinde konumlanmış, Dünya toplam bastnazit cevherinin % 70' ni ve yine Dünya toplam monazit cevherinin % 30' unu barındıran, kompleks bir yapıdır. Bayan Obo yataklarının hesaplanan nadir toprak element içeriği 36 milyon ton mertebelerindedir [9].

**Çizelge 2.1 : Bazı nadir toprak elementi mineralleri ve kimyasal formülleri [9].**

| <b>Mineral Adı</b> | <b>Kimyasal Formül</b>                                                      |
|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------|
| <b>Bastnazit</b>   | $\text{LnFCO}_3$                                                            |
| <b>Monazit</b>     | $(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$                                                 |
| <b>Ksenotim</b>    | $\text{LnPO}_4$                                                             |
| <b>Öksenit</b>     | $(\text{Ln,Ca,U,Th})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$                          |
| <b>Apatit</b>      | $(\text{Ln,Ca})_5((\text{P,Si})\text{O}_4)_3(\text{F,Cl,OH})$               |
| <b>Gadolinit</b>   | $\text{Be}_2\text{FeLn}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$                          |
| <b>Loparit</b>     | $(\text{Ln,Na,Ca})(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$                               |
| <b>Uraninit</b>    | $(\text{U,Th,Ln,Pb})\text{O}_2$                                             |
| <b>Brannerit</b>   | $(\text{U,Ca,Fe,Th,Ln})(\text{Ti,Fe})_2\text{O}_6$                          |
| <b>Döverit</b>     | $\text{CaLn}(\text{CO}_3)_2\text{F}$                                        |
| <b>Pyroklorit</b>  | $(\text{Na,Ca,Ln})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{F,OH})$                     |
| <b>Allanit</b>     | $(\text{Ca,Ln,Th})_2(\text{Al,Fe,Mg})_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$ |

Bu çalışmada araştırmanın konusu olan Eskişehir-Beylikahır maden yatağı, hidro-termal oluşum temelli bastnazit ve monazit minerallerinin karışımıdır. Ortalama % 3,14 nadir toprak elementi, % 37,5  $\text{CaF}_2$  ve % 31  $\text{BaSO}_4$  kimyasal kompozisyon dağılımına sahip maden yatağının 1 milyon ton mertebelerinde nadir toprak elementlerin oksitlerini ihtiva ettiği hesaplanmıştır [9]. Literatürde Dünya'nın birçok farklı bölgesinde dağılım gösteren, çok sayıda NTE yatakları olmasına rağmen, Dünya toplam rezervinin % 80' lik kısmı Çin Halk Cumhuriyeti sınırları içinde,

%11' i Kuzey Amerika da ve % 5' lik kısmı da Hindistan topraklarında bulunmaktadır. Bu zengin yataklar manozit, bastnazit ve ksenotimden oluşmaktayken; Kanada'da, uranyum cevherlerinin içinde ve Sovyetler Birliğinde ise apatit ve loparit mineralleri olarak dağılım göstermektedir [9].

**Çizelge 2.2 :** Ticari öneme sahip nadir toprak minerallerin kimyasal bileşimi [9].

| Element   | Monazit (%) | Bastnazit (%) | Ksenotim (%) |
|-----------|-------------|---------------|--------------|
| <b>La</b> | 22,0        | 33,3          | 1,3          |
| <b>Ce</b> | 47,3        | 49,2          | 3,2          |
| <b>Pr</b> | 5,1         | 4,3           | 0,5          |
| <b>Nd</b> | 17,9        | 12,0          | 1,6          |
| <b>Sm</b> | 2,8         | 0,8           | 1,2          |
| <b>Eu</b> | 0,1         | 0,1           | Eser         |
| <b>Gd</b> | 1,7         | 0,2           | 3,5          |
| <b>Tb</b> | 0,2         | eser          | 0,9          |
| <b>Dy</b> | 0,6         | eser          | 8,5          |
| <b>Ho</b> | eser        | eser          | 2,0          |
| <b>Er</b> | eser        | eser          | 6,5          |
| <b>Tm</b> | eser        | eser          | 1,1          |
| <b>Yb</b> | eser        | eser          | 6,9          |
| <b>Lu</b> | eser        | eser          | 1,0          |
| <b>Y</b>  | 2,1         | 0,1           | 61,8         |

Nadir toprak element sınıfında bulunan skandiyum, en çok % 0,1 skandiyum içeren uranyum cevherinden üretilirken, nadir toprak element sınıfı minerallerde bulunmaz. Skandiyum üretiminin bir kısmıysa; Amerika Birleşik Devletleri' nde bulunan, 500-800 ppm skandiyum içeren volframit cevherinden yan ürün olarak gerçekleştirilir [9].

Çoğu nadir toprak elementi, uranyum ve prometyumun fisyonu sonucu oluşur. Nükleer reaktörlerde oluşan fisyon ürünleri ise sadece prometyum kaynaklıdır. Nadir toprak elementlerin madenciliği yüz yıl öncesine dayanmaktadır. 1965 yılına

kadar ticari olarak kullanılan monazit mineraline bu tarihten sonra bastnazit minerali eşlik etmiş ve üretimdeki kullanım payı hızla yükselerek monazit kullanımını geçmiştir. Günümüz üretiminde en büyük hacmi kapsayan bastnazit minerali Dünya nadir toprak element rezervlerinin % 62' lik kısmını içinde barındırmaktadır [9].

Mountain Pass maden yataklarında 1950' li yıllarda üretilmeye başlanan bastnazit cevherinin otuz yıl içinde biteceği öngörülmektedir. Amerika Birleşik Devletleri dışında üretime devam yegane bastnazit yatağı 1980' lerde Çin' de bulunan Burundi maden sahasıdır. Çin' de demir cevheri madenciliğinin yan ürünü olarak üretilen bastnazitin, 1982 yılında 6000 ton/yıl olan üretim kapasitesi 2000 yılının başlarında öngörülmemiş şekilde artarak 400000 ton/yıl (Dünya yıllık talebinin altı katı) rakamlarına ulaşmıştır. Çin ekonomisinin en büyük ihracat kalemlerinden biri haline gelen bastnazit ticareti sayesinde Çin Halk Cumhuriyetinin teknolojik alt yapısının da ki hızlı gelişime ve iyon-adsorpsiyon teknolojisine sahip yegane ülke haline gelmesinde büyük rol oynamıştır [9].

Monoklinik kafes yapıli bir fosfat bileşici olan monazit cevherine, farklı jeolojik ortamlarda rastlanabilmekle birlikte, önemli rezervler plaser yatakları halindedir. Plaser yataklarda diğeri ağır minerallerle birlikte birikime uğramakta ve buna bağılı olarak ilmenit, rutil, kassiterit ve zirkon üretiminde yan ürün olarak kazanılmaktadır. Bu tür yataklardaki monazit % 1-20 arasında değişim göstermektedir. En önemli yataklara sahip olan ülkeler Hindistan, Avustralya ve Brezilya' dır. Monazit içeren diğeri plaser yatakları ise; Sri Lanka, Madakaskar, Güney Kore, Uruguay ve Arjantin' de bulunmaktadır [4].

Ksenotim, tetragonal yapıda ve monazite izodomorf bir mineraldir. Ağır alt grup nadir toprak elementleri ve itriyum yanında uranyum ve toryum içermektedir. Ksenotim, volkanik ve metamorfik kayaçlar ile pegmatit ve plaserlerde bulunmaktadır. Malezya, Endonezya ve Tayland' da plaser yataklardan, özellikle kalay madenciliğı sırasında, yan ürün olarak kazanılmaktadır [4,9].

## **2.2 Nadir Toprak Elementlerin Kullanım Alanları, Üretim ve Tüketim**

### **Değerleri**

Nadir toprak elementler farklı teknolojik uygulamalarda metalik olarak, alaşım olarak ve farklı kimyasal bileşikler halinde geniş bir yelpazede kullanılmaktadır.

Özellikle son yıllarda katma değeri yüksek ürünlerin üretiminde ve ileri teknoloji uygulamalarında; demir ve demir-dışı metallerin metalurjisinde, cam ve seramik sektöründe, tıpta, savunma sanayinde, nükleer teknolojik uygulamalarda ve tarımda sahip oldukları özellikleri sayesinde kullanımları artmaktadır [9].

Son ürünlerdeki kullanım alanları gruplandırıldığında, kimyasal kompozisyon olarak iki ana kategoride; doğada bulunduğu haliyle cevherden gelen element karışımının safiyeti artırılarak kullanılması ve element bazında; ayrıştırılmış yüksek safiyetli bileşikler halinde kullanımı olarak sıralanabilir. Toplam tüketimin % 95' lik kısmı karışım halindeki kullanımı kapsamakta iken, % 5' lik bölüm tekil özellikli kullanımları içerir. Tekil özelliklere yönelik tüketimdeki miktarın üretimi için harcanan üretim maliyeti, toplam üretime ait maliyetin % 50' sini oluşturmaktadır. Nadir toprak elementlerin tüketiminin büyük kısmı sırasıyla Amerika Birleşik Devletleri ve Japonya' da gerçekleşmektedir [9].

Çelik endüstrisinde; Lantanitlerin, mişmetal (kompleks toprak metal alaşımları) olarak veya nadir toprak silikatlar (Ln-Fe-Si) halinde ilavesi karbon çeliklerinin, paslanmaz ve yüksek hız çeliklerinin kalitesini arttırmak için kullanılır ki bu ilaveler; mukavemet, korozyon ve oksidasyon dayanımı ve talaş kaldırma kabiliyetleri gibi mekanik ve kimyasal özelliklerin geliştirilmesine olanak sağlar. Ayrıca lantan bileşikleri küresel grafitli dökme demirlerde, alüminyum ve magnezyum alaşımlarının yüksek sıcaklık mukavemetlerini arttırmak için kullanılmaktadır [9].

En yaygın ve miktar olarak en çok kullanıldıkları sektör, petrol rafinerileridir. Petrol damıtma proseslerinde, lantan grubu oksit karışımları zeolitle birlikte katalizörlerde kullanılırlar. Lantanitlerin cam üretimindeki kullanımları, camın morötesi ve kızılötesi ışınları absorplama yeteneklerinin geliştirilmesi içindir. Diğer yandan, neodimiyum, praseodimiyum ve erbiyum oksitler cam sanayinde renklendirici olarak kullanılmaktadır.  $CeO_2$  ve diğer nadir toprak element oksitleri, ayna, lensler ve optik camların yüzeylerinin parlatılması sırasında aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Elektronik sanayinde, lantanit bileşikleri sıçratımsız gaz tutucu cihaz bileşenlerinde, X-ışını ve yüksek enerjili radyasyonun deteksiyonunda ve/veya görünür ışığa çevrilmesi için kullanılan detektörlerde fosforesan bileşen olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, hidrojen depolama teknolojilerinde ve tarımda mikro-fertilite artırıcı olarak kullanılmaya başlanmıştır. 1980' li yılları takip eden ileri teknolojik buluşlar sayesinde nadir toprak elementlerin kullanımları farklı üretim proseslerinin

geliştirilmesini, elementlerin birbirinden ayrıştırılması ve safiyetlerinin artırılmasına yönelik yeni çalışmaların yapılmasında, mihenk taşı olmuştur [9]. Lantanitlerin, enstrümantasyonel uygulamalarını ve endüstriyel sahalarını gösteren resim Şekil 2.1’ de verilmiştir. Endüstriyel ürün uygulamaları ve uygulamada kullanılan nadir toprak element bileşiklerinin gruplandırılması ise Çizelge 2.3.’ de detaylandırılmıştır.



**Şekil 2.1 :** Lantanitlerin farklı uygulama ve endüstriyel sahaları [12].

**Çizelge 2.3 : Nadir toprak elementlerinin genel kullanım alanları [8].**

| Ürün                                                      | Lantanit Bileşimi                      | Kullanım Alanı                   |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------|----------------------------------|
| <i>Renk/ Aydınlatma/ Elektromanyetik Radyasyonu/Lazer</i> |                                        |                                  |
| <b>Renkli Cam</b>                                         | Nd, Er ve Pr Oksit                     | Televizyon Filtresi              |
| <b>Radyasyon Kontrolü</b>                                 | Ce                                     | Radyasyon Stoperleri             |
| <b>Renkli Işıma</b>                                       | Eu, Y, Tb                              | Renkli Lambalar                  |
| <b>Renkli Katod Tüpü</b>                                  | Tb, Y, Ga, Eu                          | TV ve PC Monitörleri             |
| <b>Laserler</b>                                           | Nd, Sm                                 | Elektronik                       |
| <i>Katalizör</i>                                          |                                        |                                  |
| <b>Katalizör (Kraiking)</b>                               | Ce, La, Nd, Pr                         | Petrol Arıtma                    |
| <b>Oksitleyici Katalizör</b>                              | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | Kimyasal Reaksiyon               |
| <b>Katalizör</b>                                          | La, Nd                                 | Polimerizasyon İşlemi            |
| <i>Seramik</i>                                            |                                        |                                  |
| <b>Kaplama</b>                                            | Pr, Ce                                 | Yüzey düzeltme                   |
| <b>Elektro-seramik</b>                                    | La, Ce, Pr, Nd                         | Kapasitörler                     |
| <b>Kararlı zirkon</b>                                     | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | Yapay mücevher                   |
| <b>Oksijen Sensörü</b>                                    | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>          | Otomobil egzoz sensörü           |
| <b>Piezo-elektrikler</b>                                  | NTEO                                   | Elektronik Sektörü               |
| <i>Elektrik/ Elektronik ve Mıknatıs</i>                   |                                        |                                  |
| <b>Rezistör</b>                                           | La, Y                                  | Elektrik Malzemeleri             |
| <b>Termistör</b>                                          | La, Y                                  | Elektrik Malzemeleri             |
| <b>Süper-iyonik iletken</b>                               | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Pr, Gd | Yüksek Sıcaklık Pil Elektroliti  |
| <b>Bilgi Depolama</b>                                     | La                                     | İletişim                         |
| <b>Permanent Mıknatıs</b>                                 | Nd, Sm, NTE                            | Otomobil, Bilgisayar             |
| <b>Motor Mıknatısları</b>                                 | NTE                                    | Fırçasız, Step ve Tork Motorları |
| <b>Manyetik Kod Deposu</b>                                | NTE-Gd                                 | Elektronik Bellekler             |
| <b>Optik Depolama</b>                                     | NTE                                    | Bilgisayar                       |
| <b>Kulaklık</b>                                           | NTE                                    | Kayıt Cihazları                  |

### 2.2.1 Nadir toprak elementlerinin global üretim miktarları

NTE Nadir toprak element oksitlerin, cevherden orijinli Dünya genelindeki, toplam üretim miktarının %97' lik kısmını gerçekleştiren, (2011 yılı verileriyle) Çin Halk Cumhuriyeti' nin, 2012 yılı itibariyle toplam üretimdeki etkinliği; ABD, Kanada ve Malezya'nın öz kaynaklarından primer üretime başlamalarıyla, %70 mertebelerine gerilediği gözlemlenmektedir. Yayınlanan raporlarda, Dünya ihtiyacının her yıl %10 ila %20 oranında artış göstereceği ve 2015 yılı sonlarında oksit bazında 225.000 ton mertebelerine ulaşacağı öngörülmüştür. Dünya, NTEO üretimindeki değişimin, yıllara ve ülkelere göre dağılımını gösteren Çizelge 2.4'den de anlaşılabacağı üzere bu öngörünün gerçekleşeceği kuvvetle muhtemeldir. Global pazarın ihtiyacı olan NTEO ve bileşiklerinin safiyeti, global pazardaki fiyatları direk olarak etkileyen, bu bağlamda, cevherden üretimde; rafinasyon ve seperasyon proses maliyetlerinin öneminin artacağı ve ürün fiyatlarını belirleyecek temel unsur olacağı belirtilmektedir [10,26].

**Çizelge 2.4:** Dünya nadir toprak elementleri cevher üretim miktarları[10,25].

|                                         | 1993                                                    | 1995          | 1997          | 1999          | 2001          | 2003          | 2005           | 2007           | 2009           | 2011           | 2012-*         |
|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Ülke                                    | Toplam Nadir Metal Oksit Üretimi Karşılığı (Metrik Ton) |               |               |               |               |               |                |                |                |                |                |
| <b>A.B.D.</b>                           | 17.754                                                  | 22.200        | 10.000        | 5.000         | 5.000         | 2.000         | 0              | 0              | 0              | 0              | 24.935         |
| <b>Avusturalya</b>                      | 1.650                                                   | 110           | 0             | 0             | 0             | 0             | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |
| <b>Brezilya</b>                         | 270                                                     | 103           | 0             | 0             | 0             | 0             | 620            | 760            | 650            | 550            |                |
| <b>Çin</b>                              | 22.100                                                  | 48.000        | 53.000        | 70.000        | 80.600        | 90.000        | 119.000        | 120.000        | 129.000        | 130.000        | 141.750        |
| <b>Güney Afrika</b>                     | 237                                                     | 0             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |
| <b>Hindistan</b>                        | 2.500                                                   | 2.750         | 2.750         | 2.700         | 2.700         | 2.700         | 122            | 35             | 20             | 2.700          |                |
| <b>Kanada</b>                           | -                                                       | -             | -             | -             | -             | -             | -              | -              | -              | -              | 4.265          |
| <b>Kırgızistan</b>                      | 0                                                       | -             | -             | 6.115         | 3.800         | -             | -              | -              | -              | -              | -              |
| <b>Malezya</b>                          | 1.093                                                   | 224           | 452           | 422           | 631           | 281           | 450            | 440            | 20             | 350            | 20.914         |
| <b>Rusya</b>                            | 4.468                                                   | 2.000         | 2.000         | 2.000         | 2.000         | 2.000         | 2.027          | 2.711          | 2.500          | 0              | 0              |
| <b>Zaire</b>                            | 11                                                      | 5             | 0             | 0             | 0             | 0             | 0              | 0              | 0              | 0              | 0              |
| <b>TOPLAM</b>                           | <b>49.449</b>                                           | <b>75.730</b> | <b>68.288</b> | <b>86.566</b> | <b>94.381</b> | <b>95.150</b> | <b>121.979</b> | <b>123.934</b> | <b>123.190</b> | <b>133.600</b> | <b>211.878</b> |
| * 2014 Ocak ayına kadar olan süre       |                                                         |               |               |               |               |               |                |                |                |                |                |
| - Kayıtlı bir bilgi olmadığını gösterir |                                                         |               |               |               |               |               |                |                |                |                |                |

## 2.3 Nadir Toprak Element Cevherleri Endüstriyel Üretim Prosesleri

Sert kaya oluşumlu, maden yataklarının işletmeciliği; cevherin topografik oluşumuna göre açık işletme veya galeri olarak yapılır. Mountain Pass, Kaliforniya, Bayan Obo ve Çin’deki maden yatakları açık madencilik işletmeciliğine ekonomik olarak uygun oldukları için, açık maden işletmeciliğinde kullanılan; delme, patlatma, taşıma ve kırma prosesleri kullanılarak çalıştırılmaktadır. Ekonomik değere sahip Dünya Nadir Toprak Oksitlerin tahmini hesaplanan toplam rezerv miktarı 100 milyon ton mertebelerinde olup, bu rezervin % 93’ünün birincil, kalan % 7’nin ise yan kayaç biçiminde olduğu belirlenmiştir. Özellikle, Çin Halk Cumhuriyeti’nin halen çalışmakta olan maden yatakları göz önüne alınırsa, Dünya nadir toprak element ihtiyacına yıllarca yetebilecek potansiyelin mevcut olduğu görülmektedir [9,25].

### 2.3.1 Cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri

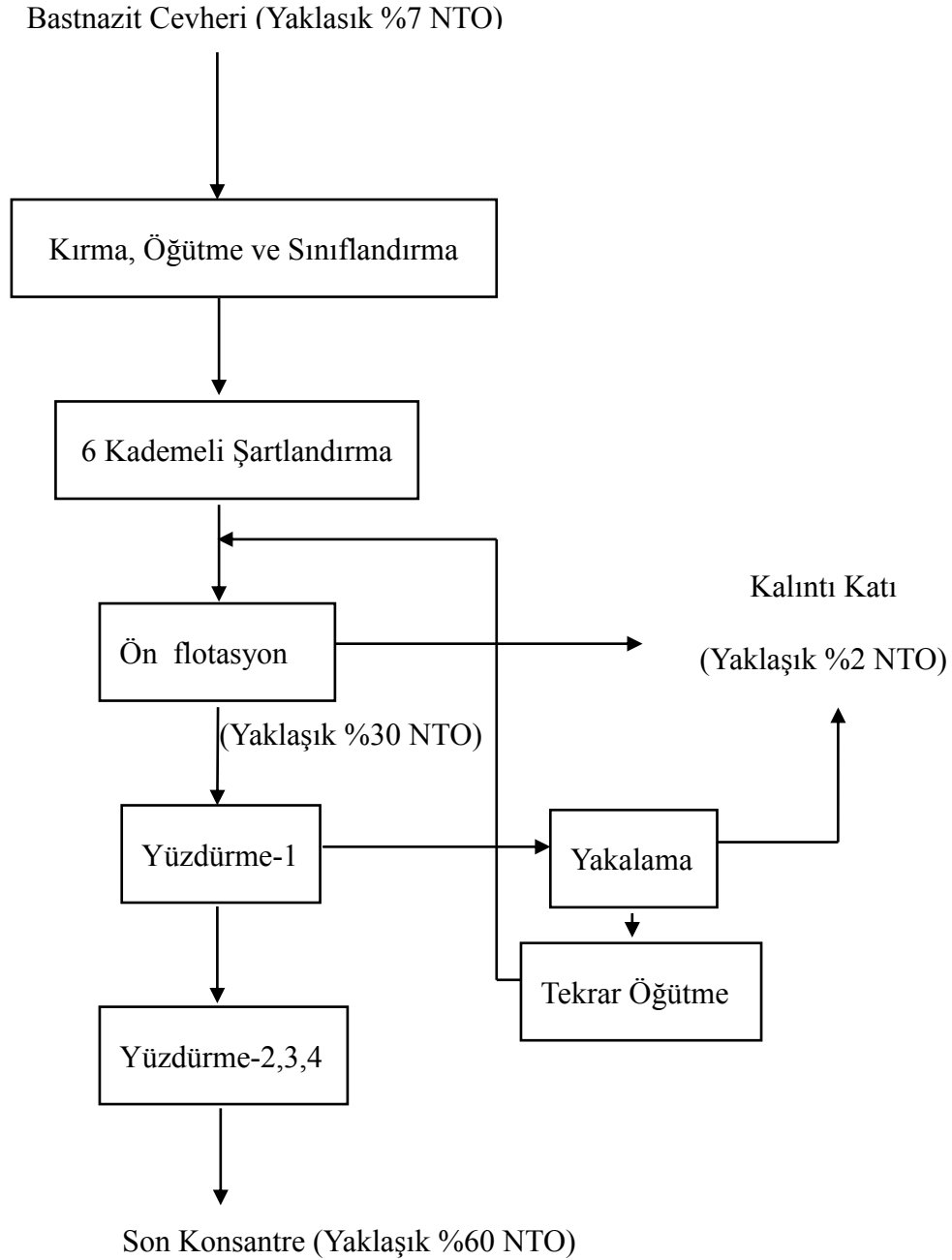
Nadir toprak elementleri içeren maden yataklarının, jeolojik yapısı ve cevher oluşumlarının kompleksliği; nadir toprak element cevherlerinin, yan ürün olarak çıkartılmasına ve zenginleştirilmesine sebep olmuştur. Bu bağlamda, cevherin işlenmesi için gerekli olan proseslerin seçimi aşağıdaki dört özellik göz önünde bulundurularak yapılır:

- a) Maden yatağının doğası, cevher tipi ve kompleks yapısı (ör: sahil kumu, sediment yapı, magmatik yapı ve kompleks cevher),
- b) Nadir toprak elementlerle birlikte bulunan diğer ekonomik değere sahip minerallerin oluşum tipleri ve kimyasal yapıları,
- c) Gang minerallerinin kimyasal yapısı ve oluşumu,
- d) Nadir toprak elementlerin kimyasal kompozisyonları ve oluşum yapıları önemli parametrelerdir.

İnce taneli kompleks cevherlerden, nadir toprak elementi içeren cevherlerin, ayrıştırılması için kullanılan yegane yöntem flotasyon iken, kaba taneli ve sert kayaç yapılarındaki cevherin zenginleştirilmesi, klasikleşmiş fiziksel ayırma yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilir. Gravimetrik zenginleştirme yöntemleri (sallantılı masa, jig, vb.) ve manyetik ve/veya elektrostatik seperasyon yöntemleri; cevherin kimyasal ve mineralojik yapısı gereğince tekli, ardışık veya kombine olarak kullanılırlar [9].

### 2.3.1.1 Nadir toprak elementi minerallerinin endüstriyel flotasyonu

Bastnazit minerali için kullanılan flotasyon özellikleri çok iyi bilinmektedir. Bu mineralin flotasyonu için genellikle, yağlı (oleic) asitler, hidroksamitler ve dikarboksilik asitler; yüzey aktifleştirici olarak kullanılmaktadır.



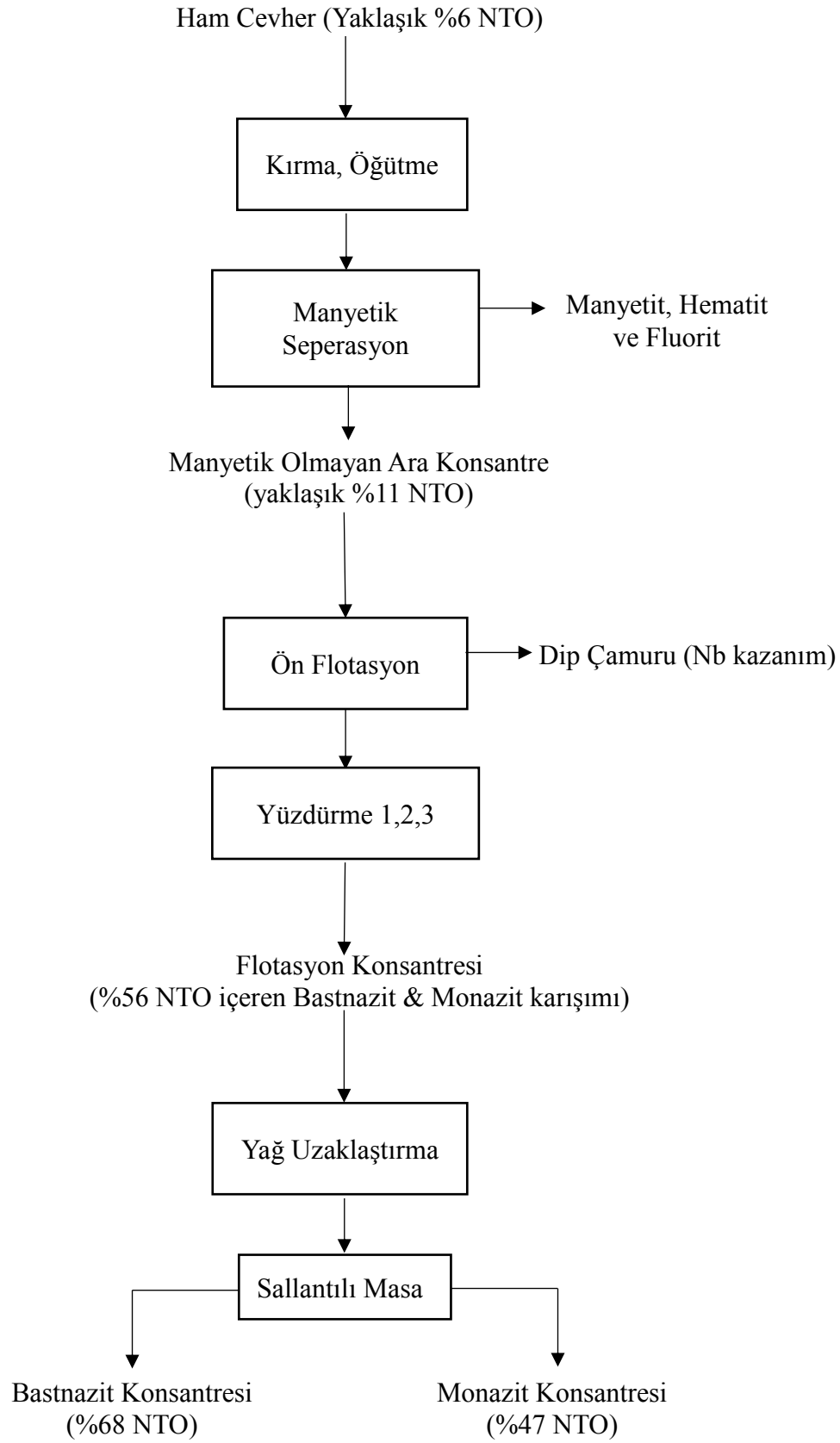
Şekil 2.2 : Mountain Pass bastnazit cevherinin zenginleştirilmesi akımşeması [4].

Eğer, bastnazit cevheriyle bulunan kalsit, barit selesit gibi gang mineralleri mevcut ise; bu tip cevherlerin, oleic asit bazlı yüzey aktifleştirici ajanlar kullanarak flotasyon yapılması mümkün değildir. Çünkü bu tip gang minerallerin, flotasyon karakteristikleri; yağ asitleri mevcudiyetinde bastnazite benzerlikler gösterir [9]. Molycorp firmasının, Mountain Pass konsantre tesisinde kullandığı proses akış şeması Şekil 2.2' de gösterilmiştir. Bu tesiste işlenen bastnazit cevheri, karbonatlı bir cevher olup yapısında barit, kalsit, strontit ve kuvarz gibi mineralleri içinde barındırır.

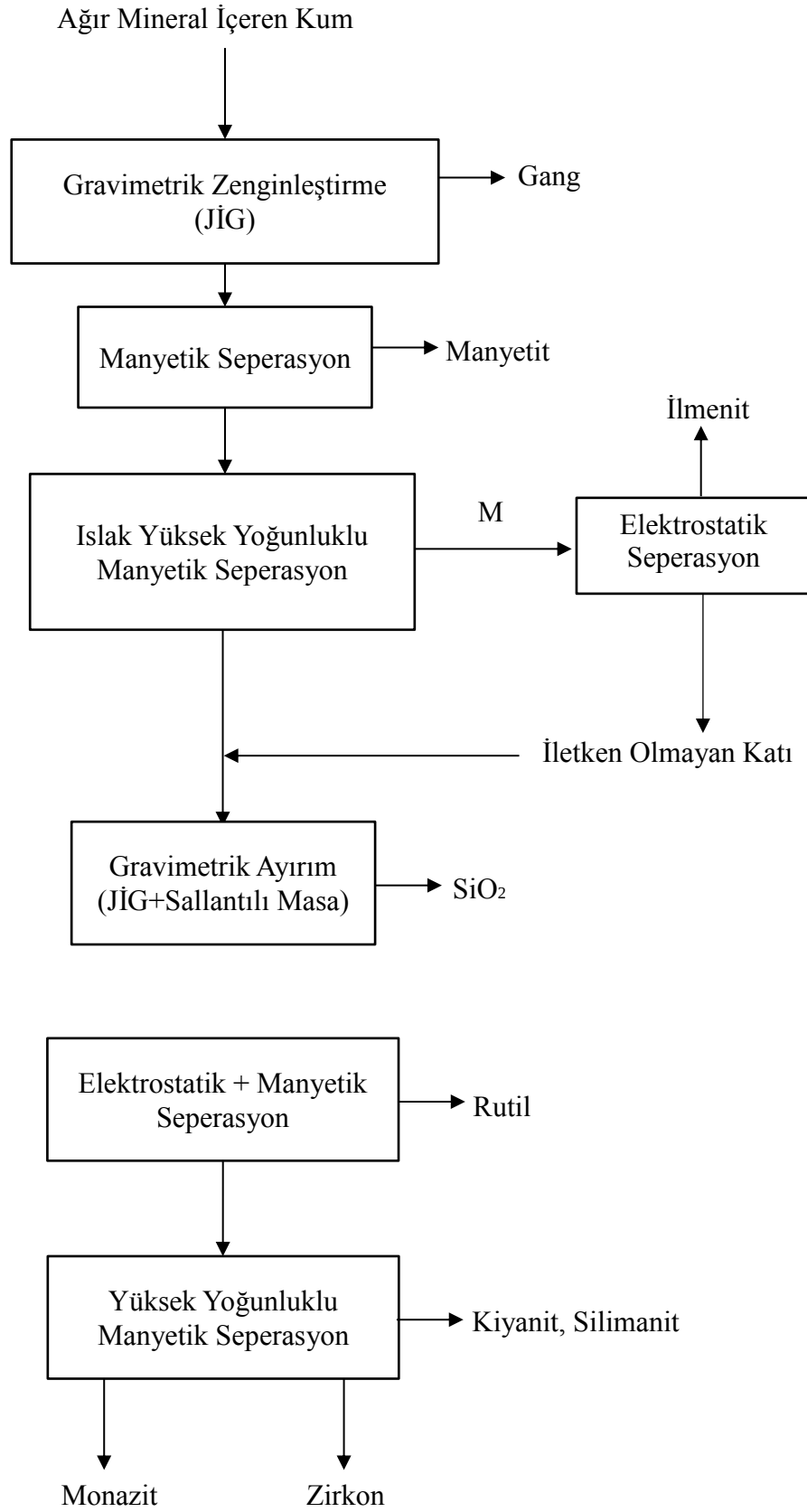
Bayan Obo maden yatağında, % 6 miktarında nadir toprak element oksitleri içeren mineral yapısı, demir cevheri içinde konumlanmış olup; manyetit florit, hematit ve niyobyum oksit gibi ekonomik değere sahip minerallerle birlikte üretime tabi tutulur. Şekil 2.3' de fiziksel zenginleştirme prosesleriyle konsantre edilen ve bastnazit-monazit seperasyonu öncesi, % 56 NTE oksitleri içeren konsantreye ait üretim akım şeması verilmiştir. Niyobyum, manyetit, florit ve hematit mineralleri ayrıştırılan ve flote edilen konsantre; monazit ve bastnazit minerallerinin karışımı halindedir. Bu minerallerin birbirlerinden ayrıştırılarak üretimi, sahip oldukları farklı kimyasal bileşim ve karakteristikler yüzündendir [4].

Yağ giderme işlemi, flotasyon işleminde kullanılan yüzey aktifleştiricilerin yapıdan uzaklaştırılması ve üretime geri kazandırma amaçlarını taşımaktadır. Bu proses kademesinden sonra, sırasıyla % 68 ve % 47 nadir toprak element oksitleri içeren bastnazit ve monazit, sallantılı masalarda birbirinden ayrıştırılır. Bu tesiste, cevherden konsantre edilen NTE oksitlerin kazanım verimi; % 72 mertebelerinde iken, Lakefield araştırma grubunun, yapmış olduğu yeni proses iyileştirme ve eklemeleriyle bu verim % 88 mertebelerine ulaşmıştır [4].

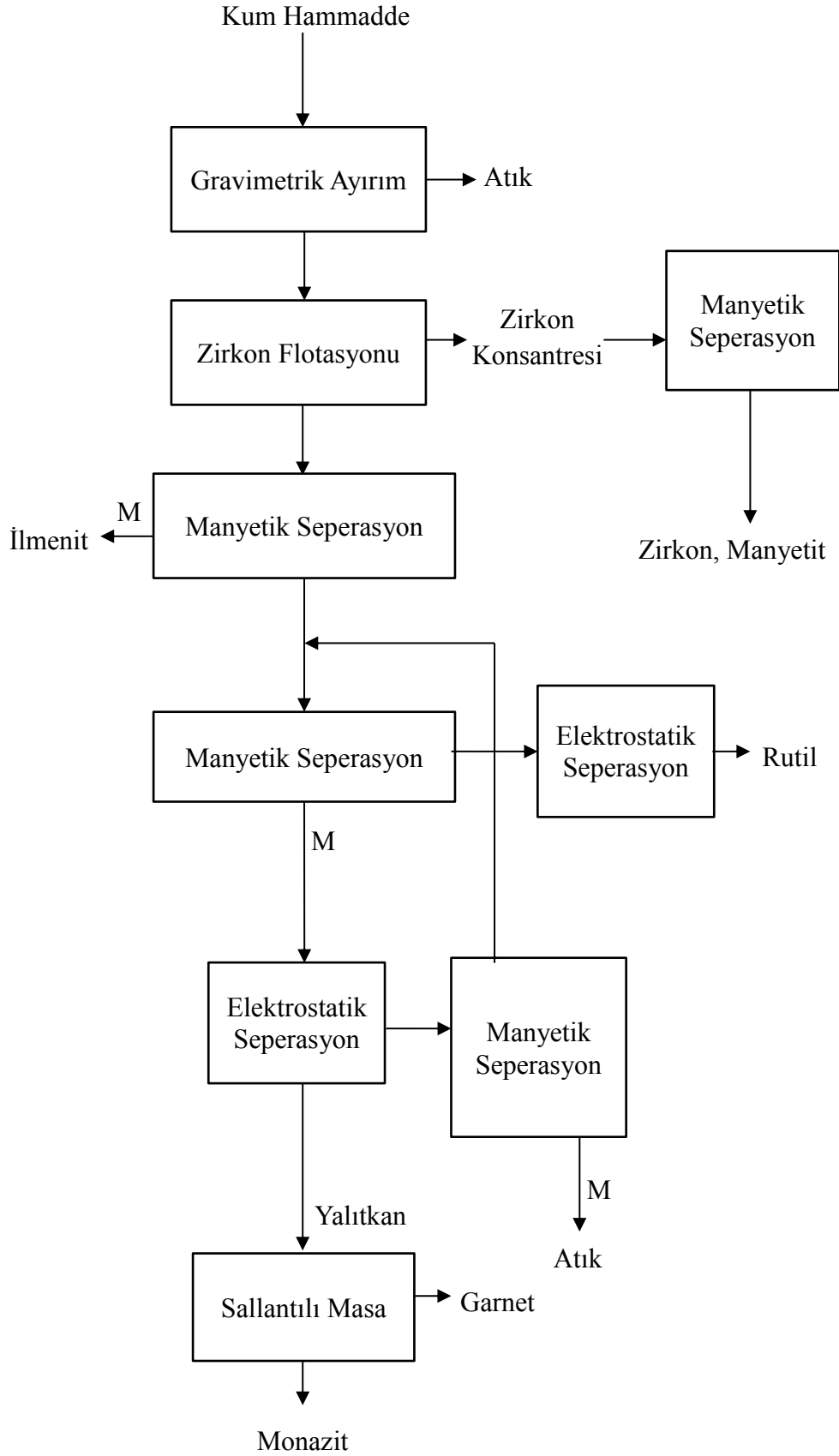
Kayaç morfolojili yataklarda, monazit minerali; silimanit, garnet ve manyetitle birlikte ikinci kayaç olarak, ilmenit, rutil, zirkon ve kuvarz gibi majör kayaçla birlikte oluşmuştur. Nadiren, bu kayaç tiplerinde, eser halde kromit, picotit, baddelit gibi mineraller ve nabit haldeki, altın ve platin gibi soy metallere rastlanılmaktadır. Plaj kumlarından üretim ise, lokasyona göre değişken mineral yapı ve kimyasal kompozisyona göre, farklılıklar içermektedir [5]. Şekil 2.4 ile Şekil 2.6 arasındaki üretim akım şemaları farklı bölgelerde ki endüstriyel uygulamaların özeti mahiyetindedir.



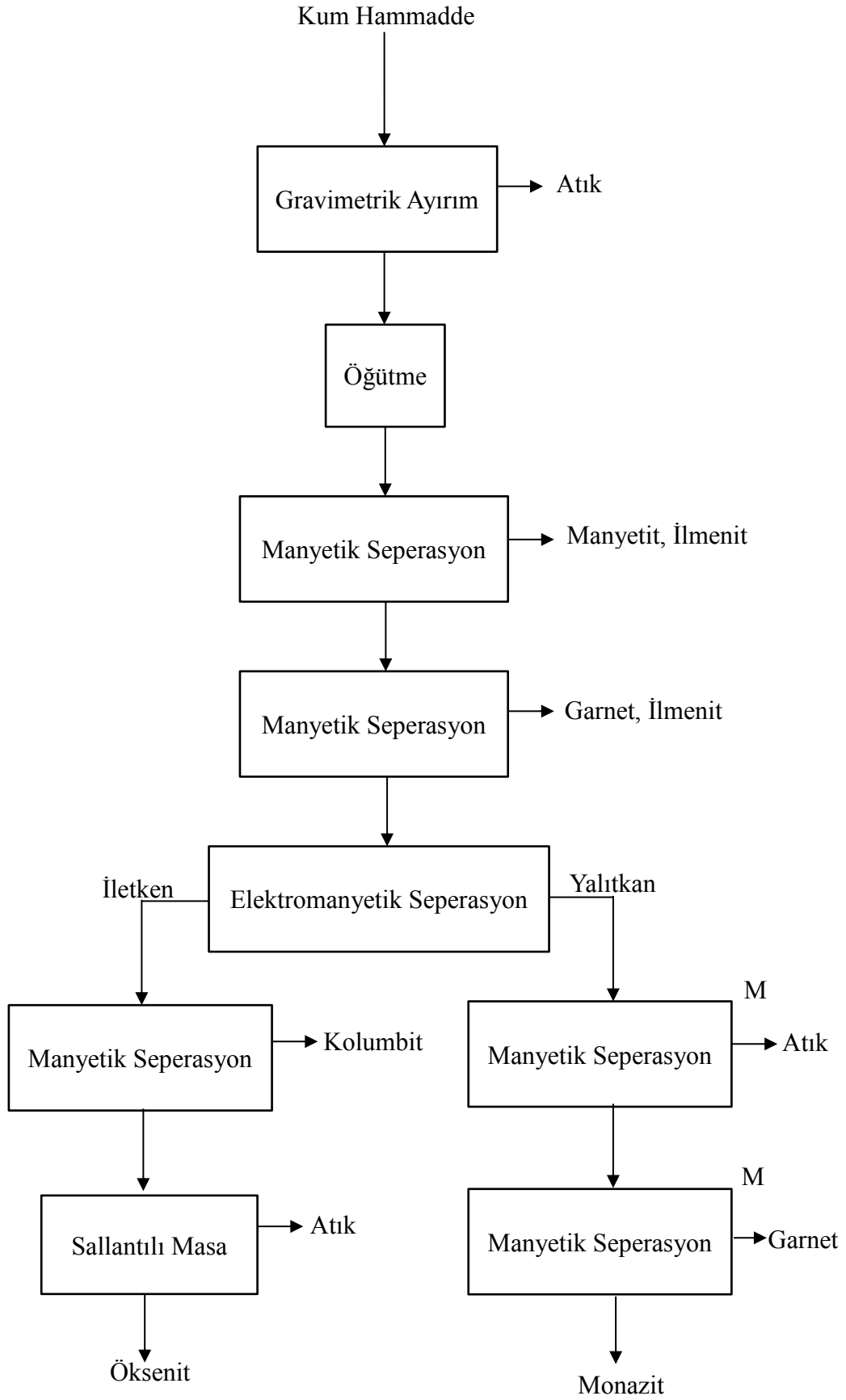
**Şekil 2.3 :** Bayan Obo cevheri zenginleştirme akım şeması [4].



Şekil 2.4 : Mozambik-Congolone ağır mineralli kum işleme akış şeması [5].



**Şekil 2.5 :** Avustralya-Zirkon Rutile Ltd. Şirketi üretim akış şeması [5].



**Şekil 2.6 :** Idaho-Bear Valley siyah kumunun işlenmesi akış şeması [5].

## 2.4 Nadir Toprak Elementi Üretim Prosesleri

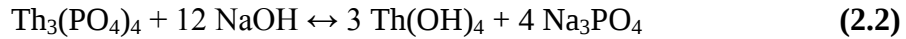
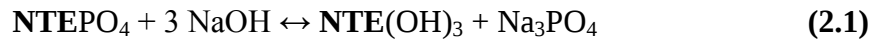
Fiziksel proseslerle; kaba zenginleştirme, flotasyon ve manyetik ayırıştırma yöntemleriyle üretilen, monazit, basnazit ve ksenotim konsantreleri, asit ve alkali reaktiflerle, kimyasal ayırtırmaya tabii tutulurlar.

### 2.4.1 Sıvı reaktiflerle gerçekleştirilen kimyasal pişirme prosesleri

Toz partikül boyutları, 1 mm ila 50 µm arasına öğütülmüş konsantreler, çözelti halindeki asidik veya bazik karakterli reaktifler kullanılarak ıslatılır ve karıştırılır. Kimyasallarla ıslatılmış, çamur halindeki konsantre, ısı uygulanarak belirli sıcaklıklarda pişirilirlir (digestion). Gerçekleşen reaksiyonlar sonucunda, konsantre içinde çözünürlükleri olmayan nadir element bileşikler, suda veya asidik çözeltilerde çözünebilir tuz bileşiklerine dönüştürülürler. Alkalilerin, kullanımıyla gerçekleştirilen pişirme prosesleri sonucunda; nadir toprak elementleri ve toryum, konsantre hidroklorik ve nitrik asitte çözünebilir, hidroksitlere dönüştürülür. Sülfürik ve hidroklorik asit, kullanılarak gerçekleştirilen pişirme prosesleri sonucunda, nadir toprak elementlerinin suda çözünen klorürlü ve sülfatlı tuzları üretilir [6,25].

#### 2.4.1.1 Monazit konsantreleri için uygulanan pişirme prosesleri

Konsantre alkali çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen proseste, fosfata bağlı toryum ve nadir toprak element oksitler 2.1 ve 2.2 reaksiyonları gereğince metal hidroksitlere dönüştürülür.



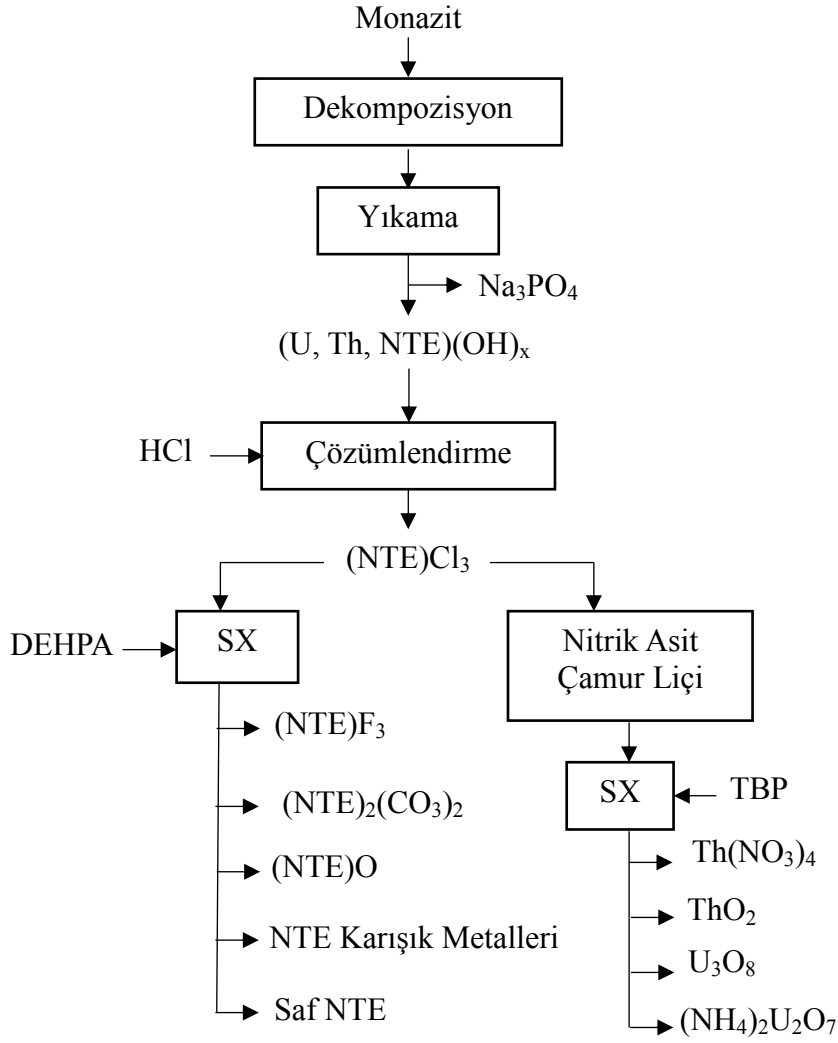
Yüksek sıcaklık ve basınç altında otoklavda gerçekleştirilen bu reaksiyonlarda kullanılan kostik çözeltisi ağırlıkça % 60 NaOH içerirken, açık atmosferde 120°C’ de gerçekleştirilen proseslerde yüksek konsantrasyonlu çözeltilerin kullanımı gerekmektedir. Reaksiyon ürünü çözelti, süzildükten sonra elde edilen filtre keki sıcak su ile yıkanır. Çözeltideki, sodyum fosfat kristalize edilerek satılabilir saflıkta piyasaya verilir. Filtre keki, hidroklorik veya nitrik asitle çözündürülür. Asitle çözündürme işlemi pH= 4 olacak şekilde kontrollü olarak gerçekleştirilirse toryum hidroksit çözünmeden katıda kalırken, nadir toprak metal hidroksitler çözeltiliye geçerler [6].

Monazit konsantreleri, 200 – 230°C’ de sülfürik asitle gerçekleştirilen pişirme prosesi sonucunda, muhtevi ettiği nadir toprak metal sülfat tuzları, soğuk su ile çözeltiye alınırlar. Toryumun, bir kısmı çözünerek çözeltiye geçerken, pişirme reaksiyon parametrelerindeki değişiklikler sebebiyle, toryumun bir kısmı katı kısımda hapsolür. Çözeltiye geçen toryum sülfat tuzu, diğer nadir toprak tuzlarından ayrı olarak çöktürölmesi selektivite bakımından, zayıfta olsa, çöktürölür. Günümüzde sülfatlı çözeltilerden toryumun selektif olarak ayrıştırılması için aşğıdaki alternatif yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler;

- Toryumun,  $\text{ThF}_4$  formunda çöktürölmesi,
- Asitlendirme veya suyun buharlaştırmasıyla, pH’ ın yükseltilmesi ve toryumun fosfat tuzu olarak çöktürölmesi,
- Nadir toprak metal sülfatların, sodyum veya seryum çift sülfat tuzları olarak çöktürölmesi esnasında, daha yüksek çözünölrlüğe sahip; toryum ve yitriyum grubu toprak elementlerin çift sülfat tuzlarının çözeltide kalması sağlanır. Katı-sıvı ayrımını takiben toryum, okzalik asit ilavesiyle toryum okzalat olarak çöktürölür.

İtriyum grubu elementlerin, okzalat tuzlarının izafı daha yüksek olan çözünölrlükleri sayesinde toryum sistemden ayrıştırılır. Ayrıca, çözünölrlükleri daha yüksek seryum grubu çift sülfat tuzları, konsantre haldeki sıcak alkali çözeltilerle, nötrale edilerek hidroksitler olarak çöktürölür ki; bu hidroksitler, ileri fraksiyonel ayrıştırma işlemi için tekrar asitte çözündürölürler [6].

Çin Halk Cumhuriyet’ inde, nadir toprak elementlerin üretiminin büyük kısmını gerçekleştirilen, Yao-Lung tesisinde, kullanılan üretim akım şemasının sadeleştirilmiş hali Şekil 2.7’ de verilmiştir. Zenginleştirilmiş monazit konsantresi, bazik kimyasallar ( $\text{NaOH}$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) kullanılarak dekompoze edilir. Dekompozisyon işlemi; cevherdeki fosfatı, sodyum fosfat tuzu olarak uzaklaştırılması sağlanır. Uranyum, Toryum ve nadir toprak elementlerin hidroksit formları,  $\text{HCl}$  ile yıkanarak katı içindeki empüriteler klorölrlü bileşikler halinde yıkama çözeltisiyle sistemden uzaklaştırılır. Nadir toprak elementler ve aktanit gurubu elementler çözeltiye alınır ve son ürün özellikleri doğrultusunda farklı solvent ekstraksiyon prosesleri kullanılarak üretime devam edilir [3].



Şekil 2.7 : Çin-Yao Lung tesisi sadeleştirilmiş üretim akım şeması [3].

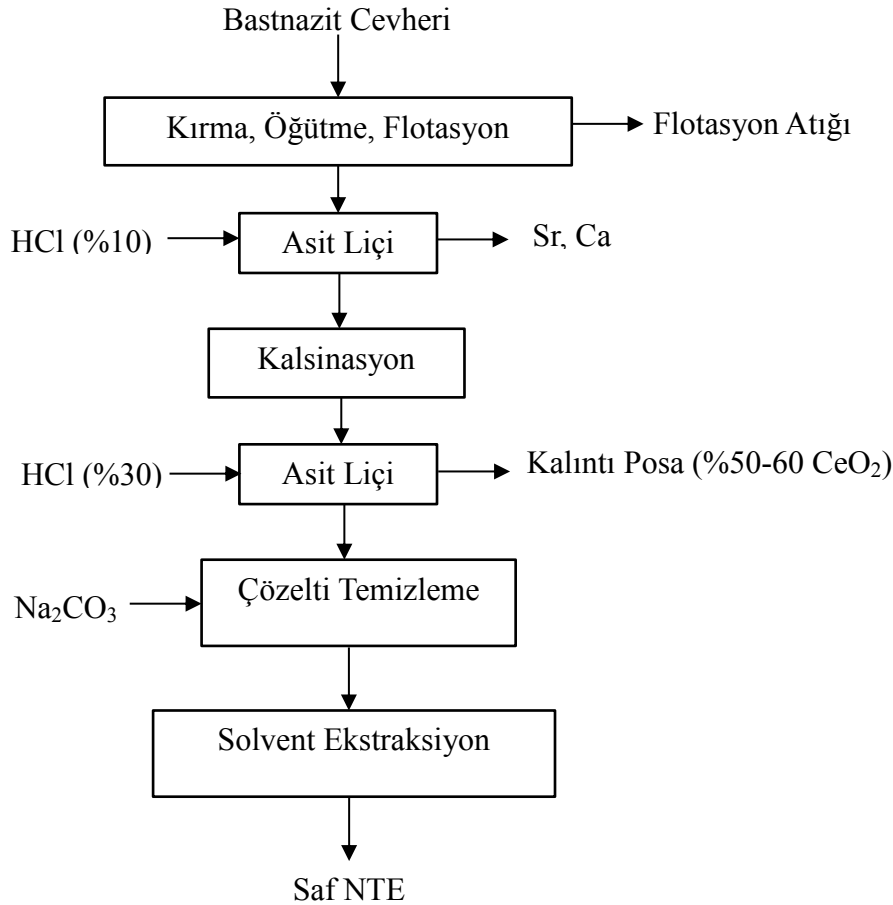
#### 2.4.1.2 Bastnazit konsantreleri için uygulanan termo-kimyasal ayrıştırma prosesleri ve endüstriyel örnekleri

Bastnazit konsantrelerinin termo-kimyasal ayrıştırılmasında, sülfürik asit kullanılarak tasarlanmış çok sayıda proses mevcuttur. Geliştirilen proseslerin farklılıkları, konsantrenin üretildiği ana kayaç karakterine ve bu karakter doğrultusunda konsantrenin kimyasal kompozisyonu ve minör yan minerallerin kimyasal davranışlarına göre değişir. Endüstriyel uygulamada yer bulan bir proseste; konsantre, karbonat oluşumların, termal olarak dekompozisyonu için ön kavurma işlemine, daha sonra 6 Normal konsantre sülfürik asitte, nadir toprak elementlerin sülfatlı tuzları üretilmek üzere çözümlendirilmiştir [6]. Bir başka endüstriyel proseste, konsantre sülfürik asitle homojen şekilde ısıtılıp daha sonra 500°C’ de termal işleme tabii tutulmuştur. Yapı içerisindeki flor, CO<sub>2</sub> ve SO<sub>2</sub> hidrojenle reaksiyona girerek, sistemi

asit buharı olarak terk etmiş, nadir toprak elementleri ise kristal su içermeyen sülfat tuzları formunda üretilmiştir. Proses ürünü olan nadir toprak metal sülfat tuzları, monazit konsantrelerinden üretilen tuzlara benzer üretim metotları kullanılarak son ürün olarak üretilirler. Yine endüstride uygulama alanı bulmuş diğer bir proseste, 600°C’ de kalsine edilen konsantre, 16 Normal nitrik asitle reaksiyona sokulur ki; bu konsantrasyondaki nitrik asit, 12 Normal hidroklorik asitten ve 18 Normal sülfürik asitten daha verimli şekilde, kalsinasyon ürününü çözer [6].

Şekil 2.8’ de Mountain Pass yataklarından çıkan cevherin, üretim akım şeması gösterilmiştir. Yüzde 7 nadir toprak metal oksitleri içeren cevher; kırma, öğütme ve eleme işlemleriyle, flotasyon için gerekli olan -100 mesh tane boyut dağılımına uygun hale getirilmektedir. Oleik asit içerikli yüzey aktifleştiriciler kullanılarak flotasyonu gerçekleştirilen konsantrenin, nadir toprak element oksit içeriği % 60’ lara çıkarıldıktan sonra, kütlece % 10 HCl içeren çözelti ile liç işlemine tabii tutulmakta; yapı içindeki stronsiyum ve kalsiyum klorür tuzları oluşturarak, liç çözeltisinde kalırken, nadir toprak metallerin klorlu tuzları; sudaki çözünürlüklerinin olmaması sebebiyle, katı olarak liç tankının dibine çökerler. Bu çökelek 620°C’ de açık atmosferli fırınlarda kalsine edilerek, klor yapılarının oksitlenmesi sağlanır. Birbirini takip eden liç ve kalsinasyon işlemleri sırasında, seryumun oksitlenmesi sağlanır ve yüksek asit konsantrasyonlarında çözünmeyen CeO<sub>2</sub> (serik oksit) oluşurken, diğer nadir toprak metal oksitlerin valans durumlarında değişiklik meydana gelmez. İkinci asidik liç işlemi sonrası, CeO<sub>2</sub> çözünmeyen katı içinde konumlanır ve asidik çözelti Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ilavesiyle çözelti temizleme işlemi; empüritelerin hidroksit ve karbonat tuzları şeklinde çöktürülmesi yöntemiyle, hidro-metalurjik rafinasyon kademesi tamamlanır. Solvent ekstraksiyon metotları kullanılarak, nadir toprak metallerin birbirlerinden ayrıştırılmaları ve yüksek safiyetli üretimleri sağlanır [9].

Düşük tenörlü cevherlerin ve bastnazit tipi (% 3-10 NTEO) cevherlerin işlenmesinde, yan kayaç ve kimyasal kompozisyona göre; konsantrenin, NTEO içeriğini arttırmaya yönelik ve/veya üretim proses kademelerindeki kayıpları azaltmaya yönelik, ön kimyasal zenginleştirme işlemleri kullanılır. Bu proseslerden, kalsinasyon ve nitrik asit liçinin birlikte uygulandığı, Polonya ve Rusya’daki üretim tesislerinde; % 7-10 NTEO içeren bastnazit cevheri, 800-900°C aralığında kalsine edilip, % 57’ lik nitrik asitle liç edilir. Liç işlemini takip eden ve son ürüne yönelik uygulanan solvent ekstraksiyonu işlemi, tributilfosfat bazlı reçineyle yapılmaktadır [9].

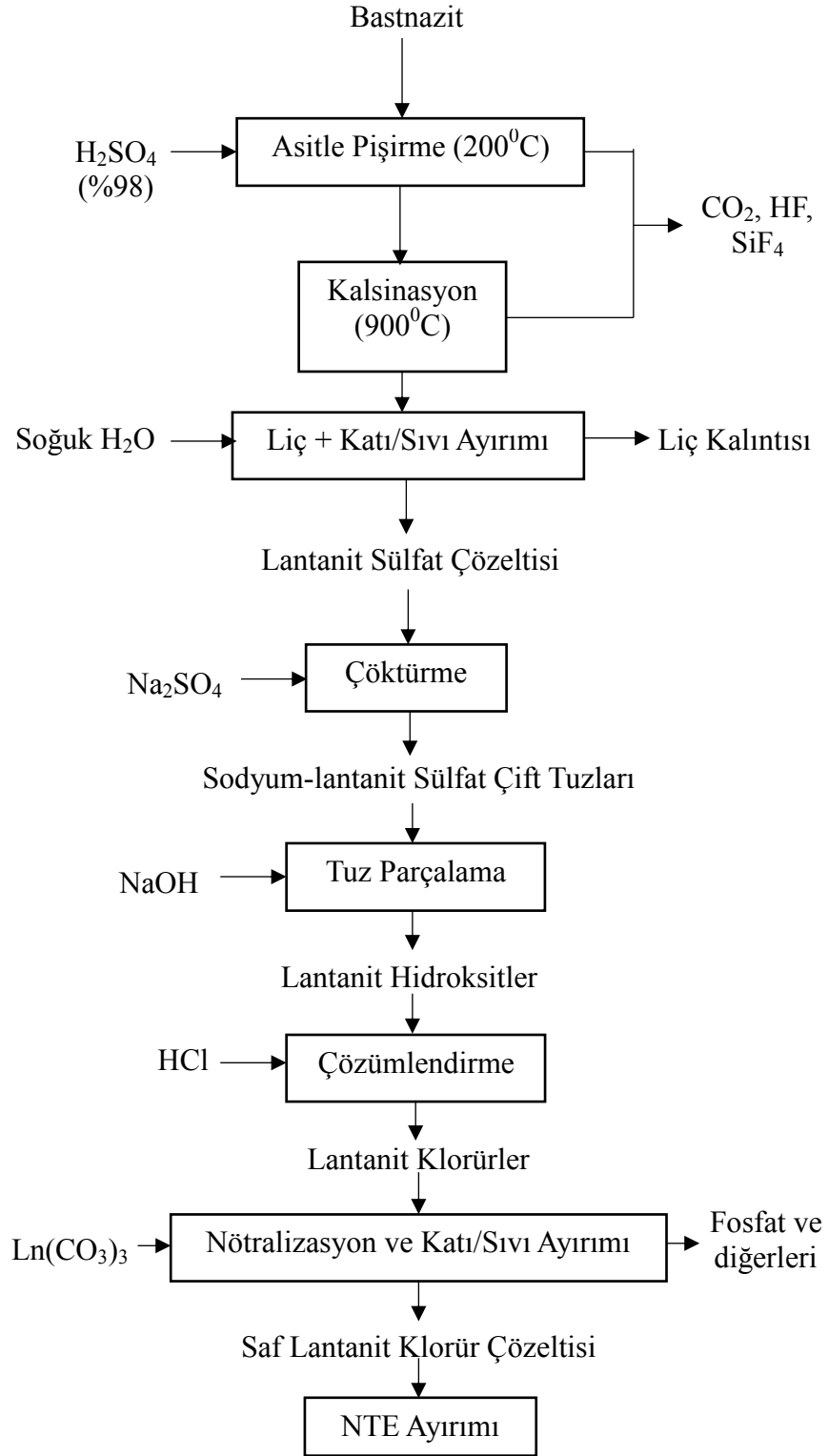


**Şekil 2.8 :** Mountain Pass tesisi nadir toprak elementlerin üretim akım şeması [4].

Endüstriyel üretimde uygulama alanı bulmuş, Çin’deki Bayan Obo maden sahası cevherlerinin, A.B.D.’de Mountain Pass sahası cevherlerinin ve Vietnam’daki üretim tesislerinde uygulanan; asitli termal işlem-su liçi proses çiftidir [1]. Bu işlem, suda çözünebilen NTE sülfat tuzlarının üretimi için kullanılır. Bu prosese ait, üretim akım şeması Şekil 2.9. da verilmiştir. Asitle pişirilen veya ısıtılan konsantredeki lantanit bileşikler, suda çözünen sülfat tuzlarına dönüştürülür.

Asit pişirme işlemi, sonrası uygulanan kalsinasyon; karbonatlı ve florürlü yapıların termal olarak parçalanmasını ve sistemi HF, SiF<sub>4</sub> ve CO<sub>2</sub> gaz bileşikler olarak terk etmesini sağlar [9].

Karbonat yapıli cevherlerin, üretiminde uygulanan diğer kimyasal zenginleştirme kademesi ise; direkt kalsinasyondur. Kırılmış cevher, yaklaşık 1000°C’de 2 saat ısıya maruz bırakılır. Sıcaklığın etkisiyle, nadir toprak elementlerin ve yan kayaçların karbonat ve sülfatları parçalanır. Bu proses sonucunda, hem cevherin nadir toprak element konsantrasyonu yükseltilmiş, hem de oluşan parçalanma reaksiyonları sırasında cevherin tane boyutu küçültülmüş, yüzey alanı ise büyütülmüş olur [4,6,9].



**Şekil 2.9 :** Bastnazit konsantresinin asitle muamele edilmesi [2].

Florür içeriği yüksek olan konsantrelere, uygulanan diğer bir üretim metodu ise bazik kalsinasyon veya bazik termo-kimyasal ayrıştırma işlemidir. Bastnazit cevherleri, kostik soda ile muamele edilir ve florit yapılı lantanitler; suda çözünürlüğü olmayan,

$\text{Ln}(\text{OH})_3$  yapılarına dönüştürülür. Termal işlemi takip eden su liçinde, flor suda çözünen NaF tuzu olarak sistemden uzaklaştırılır. Filtrasyon sonrası elde edilen filtre keki, hidroklorik asitle liç edilir ve çözünmeyen  $\text{BaSO}_4$  katı olarak sistemden ayrıştırılmış olur [6,9].

#### **2.4.1.3 Diğer konsantre tipleri için uygulanan termo-kimyasal ayrıştırma prosesleri**

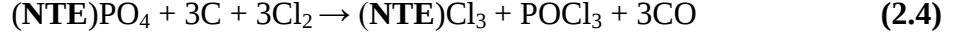
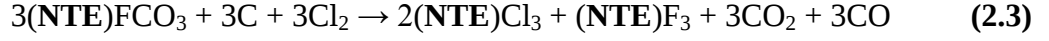
Ksenotim konsantrelerinin, kimyasal olarak ayrıştırılması monazit konsantrelerine göre çok daha zordur. Bu sebeple, ksenotim konsantreleri; konsantre alkaliler kullanılarak, monazite benzer fakat daha etkin proses parametreleriyle ayrıştırılırlar. Nadir toprak elementi içeren, silikat yapıli cevherler için en uygun yöntem yüksek sıcaklıklarda uygulanan, sülfürik asit termo-kimyasal prosesidir. Nadir toprak metal apatitlerden üretilen fosforik asidin, üretim proseslerinde farklı ayrıştırma ve termo-kimyasal ayrıştırma prosesleri kullanılmıştır. Bu proseslerde, apatit yapıli konsantreler;  $\text{NOCl}$ ,  $\text{NO}_2$  ve  $\text{N}_2\text{O}_4$  reaktifleri kullanılarak, yüksek sıcaklıklarda direkt reaksiyona sokulmuştur [6].

#### **2.4.2 Yüksek sıcaklıkta uygulanan direkt klorlama üretim prosesi**

Diğer endüstriyel bir proseste üretim; klor gazının, şaft fırınında  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$  sıcaklık aralığında ısıtılmış konsantrenin, içinden geçirilmesiyle gerçekleştirilir. Bu uygulamada; klor gazıyla reaksiyona giren ve iki ana gruba ayrılan, metal klorürler oluşur. Birinci grup, bu sıcaklık aralığında yüksek buhar basıncına sahip olan ve uçucu hale geçen  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{ThCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{NbOCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$  ve  $\text{TaCl}_5$  gibi; metal klorürler ve metal oksi-klorürlerdir [6]. Diğer grubu oluşturan alkali, toprak alkali ve nadir toprak metalleri içeren klorürler, gaz haline geçemedikleri için, fırının dip kısmında sıvı olarak toplanırlar ve deşarj edilirler. Kristal su bağlamamış, nadir toprak metal klorür tuzları, kurutma veya benzeri bir termal işleme tabii tutulmadan, ergimiş tuz elektrolizi yardımıyla seryum miş-metal üretiminde kullanılırlar. Ayrıca, bu metal klorür tuzları, hidro-metalurjik proseslerde kullanılmak üzere çözeltiye alınabilirler [6,24].

Bastnazit ve monazit konsantrelerinin direkt klorlama üretim prosesinde; 0,2 mm altındaki partikül boyutlarına öğütölen konsantreler, kok kömürü ve bağlayıcılar kullanılarak peletlenirler ve fırına şarj edilmeden önce kurutulurlar. Fırın içinde

gerçekleşen 2.3 ve 2.4 reaksiyonları gereğince, NTE klorür tuzları ve NTE florür tuzları halinde, fırından ara ürün olarak deşarj edilirler [6,24].



Klorlama şaft fırını, kontrollü tepe basıncıyla çalışır. Baca gazları, kuvvetli oksidan yüzeylerden ve son yakma tankından geçirildikten sonra alkali çözeltilerle yıkanarak; reaksiyona girmemiş klor gazının, bertarafı sağlanır.  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{ThCl}_5$  ve  $\text{UCl}_4$  gibi baca gazında mevcut klorürlerin, destilasyon tüplerinde ayrı ayrı üretilmeleri, prensipte mümkün olmasına rağmen, ekipman ve proses maliyetleri yüzünden kullanılmamaktadır [6,24].

### 2.4.3 Nadir toprak metallerin seperasyonu

İnorganik kimya bilim dalının, en çok zorlandığı ve mesai harcadığı problem nadir toprak elementlerin seperasyonudur. Bu gruptaki elementlerin, birbirine çok benzeyen kimyasal özellikleri sebebiyle; kullanılan ve geliştirilen proseslerin hiçbiri, kesin selektif ayırmada tam başarı sağlayamamıştır. Seryum ve Avropyum için bu zorluk, oksidasyon kademelerinin ( $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ ) değiştirilmesiyle bir nebze aşılmıştır. Diğer yandan, ana mineralin sahip olduğu nadir toprak element sayısı ve elementlerin birbirine göre kompozisyonel oranları, proses seçimini zorlaştırmaktadır. Bu sebepten, nadir toprak elementleri, birbirlerine daha yakın özellikler gösteren gruplar halinde, ön seperasyon işlemleriyle ayrıştırılırlar [6,24].

Nadir toprak elementlerin ayrıştırılmasında, iki farklı prensibe dayanan prosesler geliştirilmiştir. Birinci prensip, katı-sıvı sistematiğine dayanan ve fraksiyonel çöktürme veya kristalizasyon ve iyon değişim prosesleridir. İyon değiştirme prosesleri, düşük miktarlarda üretimi gerçekleştirilen, yüksek katma değerli ve ağır nadir toprak elementlerin üretiminde kullanılmaktadır.

Sıvı-sıvı ayırım, sistematiğine dayanan sistemler ise, endüstriyel üretimde yaygın şekilde kullanılan solvent ekstraksiyon prosesleridir [6,24,25].

#### 2.4.3.1 Klasik seperasyon prosesleri

Nadir toprak elementlerin, birbirlerinden ayrıştırılmasında kullanılan birinci proses; fraksiyonel kristalizasyon prosesidir. Bu prosesin en büyük dezavantajı, kristalleşen nüve miktarındaki artış ile, kristalize edilen içeriğin kimyasal safiyetinin düşmesidir.

Seryum grubunda olan elementler, bu metot kullanılarak ayrıştırılırlar. Seryum grubu elementler,  $4^+$  oksidasyon derecesine okside edildikten sonra nitratlara dönüştürülür ve  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .  $\text{NTE}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  çift nitrat tuzları formunda kristalize edilirler. Pechinery Saint Gobain, % 99,9 safiyetli lantanı, bu prosesi beş kademeli şekilde uygulayarak üretmiştir. Lantanın çift nitratlı tuzunun çözünürlüğü, diğer nadir toprak elementlerin nitratlı tuzlarına kıyasla en yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu prosesin kritik noktası, itriyumun çift kromatlı tuz olarak çöktürülmesi ve iyon değişimi ile saflaştırılmasıdır [6,24].

Fraksiyonel çöktürme prosesi ise, nadir toprak elementleri gruplar halinde çöktürmek için kullanılmıştır. Gruplar halinde çöktürme reaksiyonlarının, denge konumuna gelmesi çok uzun süreler aldığı ve katı-sıvı ayırımında yaşanan zorluklar sebebiyle kullanılmamaktadır. Bu prosese, en iyi örnek nadir toprak elementi ana çözeltisinden; sırasıyla, itriyum grubunun, proseodim-neodmiyum ve samaryumun birlikte ve son olarak lantan ve seryumun hidroksitlerinin gruplar halinde çöktürülmesidir. Fraksiyonel çöktürme prosesinin, kullanıldığı ve selektivitenin yüksek olduğu yegane ayırım; itriyum grubunun, seryum grubundan ayrılması için kullanılan çift sülfatlı tuz çöktürme prosesidir [6,24].

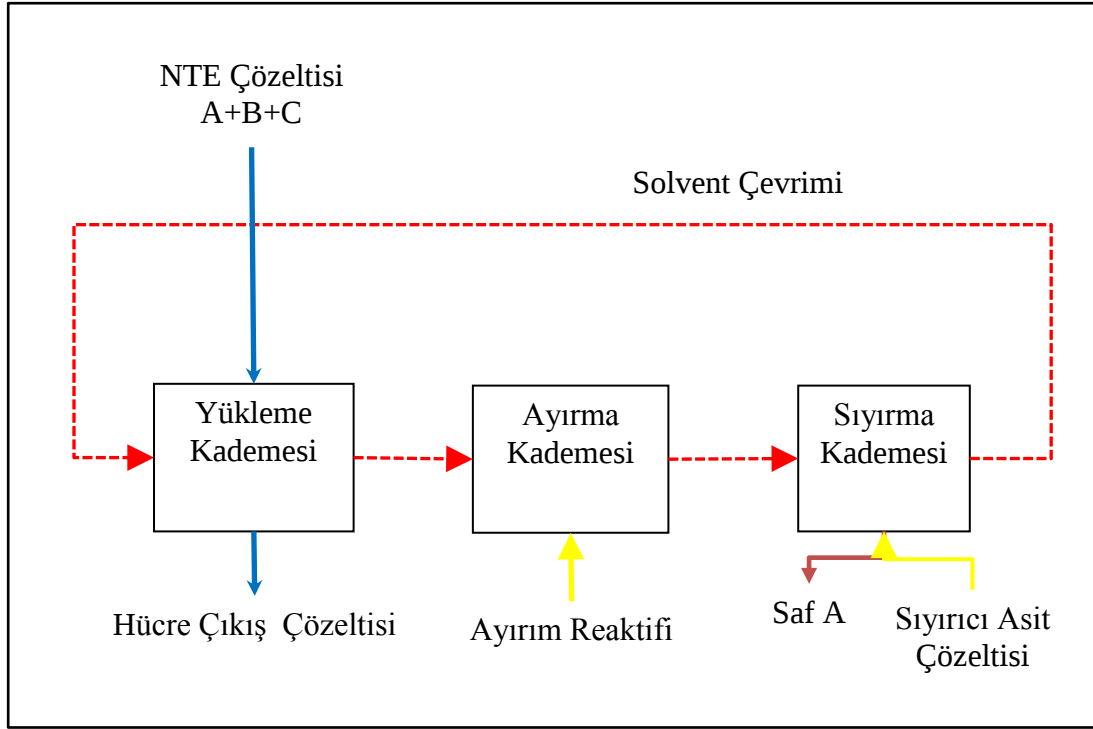
Oksidasyon kademelerinin değiştirilerek, selektivitenin sağlandığı ve endüstriyel olarak kullanılan alan; seryumun ve eropyumun çöktürme, iyon değişimi veya sıvı-sıvı ekstraksiyon prosesleri yardımıyla ayrıştırılmasıdır. Seryum, hipoklorit, hidrojen peroksit, atmosferik oksijen veya elektro-kimyasal olarak  $\text{Ce}^{4+}$  ya oksitlenir ve uygun pH değerinde hidroksit olarak çöktürülür. Termal parçalama sonucunda elde edilen seryum oksidin, safiyeti % 90 mertebelerindedir ve cam sanayinde parlatıcı olarak kullanılır [6,24].

#### **2.4.3.2 Solvent ekstraksiyon prosesleri**

Organik bazlı reçineler kullanılarak, yükleme ve sıyırma kademelerinin ardı ardına gerçekleştirildiği solvent ekstraksiyon proseslerinde; birbiriyle benzer kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip toplam on altı nadir toprak elementin birbirlerinden yüksek saflık derecelerinde ayrıştırılabilmeleri için üretildikleri cevherin tipi, elementlerin birbiriyle olan kompozisyonel oranları ve çözeltiye alma proses parametreleri ve son olarak liç ana çözeltisinin karakteristikleri dikkate alınarak tasarlanmış proses kademeleri ve kimyasalları ile gerçekleştirilir. Solvent ekstraksiyon proseslerinin,

devamlılığı birbirini takip eden karıştırma-dinlendirme kolonlarıyla sağlanır. Örneğin Fransa’ da nadir toprak elementlerinin üretimini yapan Rhone-Poulenc firması 1000 adet ardışık konumlandırılmış otomasyonlu SX hücresi kullanmaktadır. Endüstriyel uygulamada güncel olarak kullanılan yegane seperasyon prosesisidir [9,24].

Solvent ekstraksiyon proseslerinde, kullanılan organik fazın türü, ana liç çözeltilisinin özelliklerine göre seçilirler. Örneğin, tribütil fosfat (TBP) nitratlı çözeltilerde, di-2-ethyl hexyl fosforik asit (DEHPA) veya 2-etilhegzil hidrojen 2-etilhegzil fosfonat (PC-88A) klorürlü liç çözeltilerinde kullanılırlar. Yapılan çalışmalara göre; NTE artan atom numarasıyla veya düşen iyon yarıçapıyla DEHPA ve PC-88A organiklerinin ekstraksiyon kabiliyetlerinin artış gösterdiği sonuçlarına ulaşılmıştır. DEHPA organiğinin nadir toprak elementlerin pH=1 değerindeki asidik çözeltilerinden ekstraksiyon kabiliyetinin bağıl olarak La<Ce<Pr<Nd..<Lu şeklinde olduğu ve artan metal konsantrasyonuyla, oluşan jelleşmeden olumsuz etkilendiği sonuçlarına ulaşılmıştır. PC-88A organiğinin ise; sıyırma ve yükleme kademelerinde kullanılan, organik asit ve nötralizasyon için kullanılan alkali miktarını düşürdüğü, yapılan araştırmalarda rapor edilmiştir. Bu iki organik reaktif, kerosenle veya benzer sıvılarla seyreltilerek, farklı modifiye edicilere gerek duymadan kullanılırlar. Endüstriyel uygulamada, organik sıvı ve çözelti ters akım prensibiyle hareket ederler ve 50 veya daha fazla hücrenin, seri olarak bağlandığı kapalı devre içinde yükleme ve sıyırma kademelerinden geçerek, safiyeti % 99,99 olan nadir toprak elementlerin üretimini gerçekleştirirler [9,24,25]. Endüstriyel üretimde kullanılan, tipik bir solvent ekstraksiyon hücresinin akış işleyişi Şekil 2.10’ da şematik olarak gösterilmiştir. Bu şemada; üretimi planlanan A ürünü, organik faza selektif olarak yüklenir. Bu kademe esnasında, B ve C ile reçinenin etkileşimi vardır ve bir miktar organik reçineye bağlanırlar. Reçine ile çözeltinin birbirinden ayrıldığı üniteden çıkan ana çözelti B ve C elementlerince zengin, reçine A elementince zengindir. Sıyırma ünitesinde, asit kullanılarak tekrar çözeltiliye geçen A elementinin konsantrasyonu, ana çözeltiliye göre daha düşük olan, B ve C elementleri eşlik eder. Bu ana üç proses adımı, A elementince zengin çözeltiliye, tekrar tekrar uygulanarak A elementinin konsantrasyonu istenilen seviyeye getirilir. Ana çözelti içinde bulunan her nadir toprak elementi için, bu alt ve ana çevrim defalarca tekrarlanır [9,24,25].



**Şekil 2.10:** Ters akımlı çalışan tipik solvent ekstraksiyon hücresi şeması [24,25].

#### 2.4.4 Nadir toprak metallerin üretim prosesleri

Elektropozitif karakterleri sebebiyle, nadir toprak elementlerin sulu çözeltilerden elektrolizle üretimi mümkün değildir. Sulu çözeltilerinden ve organik taşıyıcılı çözeltilerden, üretimlerinde yaşanan başarısızlıkla, aynı şekilde amalgam oluşumuyla gerçekleştirilen üretim süreçlerinde de karşılaşılır. Buna rağmen; samaryumun, eropyumun ve iterbiyumun, önemli yüksek safiyete haiz farklı bileşenlerinin üretiminde, önemli başarılarla ulaşılmıştır. Nadir toprak metallerin, endüstriyel ve laboratuvar ölçekli üretimleri ergimiş tuz elektrolizi ve metalo-termik redüksiyon prosesleriyle gerçekleştirilir [24].

La, Ce, Pr, Nd ve Nd ile Pr karışımı olan ve didmiyum olarak bilinen alaşım, ergimiş tuz elektrolizi kullanılarak üretilmektedir. Ergimiş tuzun bileşimi, nadir toprak elementlerin susuz klorürlü ve florürlü tuzlarından oluşur. Bu üretim prosesinin uygulanabilirliği, seryum grubu metallerin düşük ergime sıcaklıkları sayesinde. İtiryum grubu metallerin, sahip oldukları yüksek ergime sıcaklığı değerleri yüzünden, proses esnasında ergimezler. Düşük elektroliz sıcaklığı; nadir toprak metalleriyle düşük ergime sıcaklığına sahip ötektikler oluşturan, çinko ve kadmiyum metallerinin katot malzemesi olarak kullanılmalarıyla sağlanır. Katot metalleriyle oluşturdukları alaşımın yoğunluğu, eriyik haldeki tuzdan daha düşük olması ve katot

metalden, vakum destilasyon prosesleriyle ayrıştırılabilir olmaları, büyük avantaj sağlamaktadır. Sm, Eu ve Yb metallerinin üretimleri de çinko ve kadmiyumun, katot malzemesi olarak kullanımında mümkün olmaktadır. Lakin seryum mishmetal üretiminde, bu katot malzemeleri gerekli redüksiyon koşullarını sağlayamamaktadır. Nadir toprak metallerin ve onların 3d geçiş metalleriyle oluşturdukları alaşımların ergimiş tuz elektroliz prosesiyle üretimleri, bu metallerin oksitlerinin, florürlü eriyik içinde çözündürülmesiyle üretilen, eriyikten yapılır. Seryum grubu metaller, sahip oldukları düşük ergime sıcaklıklarıyla, bu proses için daha uygundur [24].

Elektroliz hücresinin, pota, katot malzemesi ve benzeri yapısal parçaları, nadir toprak elementlerin, yüksek reaktiflik karakteristikleri yüzünden sorun teşkil etmektedir. Safiyeti yüksek metallerin üretimi için molibden, volfram ve tantal, katot ve pota malzemesi olarak kullanılırlar. Endüstriyel üretimlerde ise, yaygın olarak seramik veya grafit hücre konstrüksiyonları; demir destekleyici aksam içinde konumlandırılarak, kullanılırlar. Elektroliz sırasında halojenler açığa çıkıyorsa, anot malzemesi olarak grafit seçimi yapılır. Oksitlerin, florürlü eriyik içinde çözündürülmesiyle yapılan üretim proseslerinde molibden anot malzemesi olarak kullanılır [24].

Nadir toprak metallerin oksitlerinden ve kristal su içermeyen florürlü tuzlarından, metalo-termik redüksiyon prosesleriyle, yüksek safiyetli, nadir toprak metal üretimi yapılır. Gd ile Lu arasındaki tüm metaller, bu yöntem izlenerek üretilirler. Ergimiş tuz elektroliz prosesleriyle, üretimi gerçekleştirilemeyen nadir toprak metalleri ve bunlara ait alaşımlar, metalo-termik redüksiyon kullanılarak çok kontrollü ve net kimyasal bileşimlerle üretilebilirler [24].

Metal-termik redüksiyon yöntemiyle yapılan üretimlerde, alkali metaller, toprak alkali metaller ve alüminyum ve birbirleriyle yaptıkları alaşımlar, redüktan olarak kullanıldığı gibi bazı durumlarda, nadir toprak metallerde kullanılır. Lityum, oluşturduğu düşük ergime sıcaklığına sahip LiF tuzu yüzünden en önemli redüktan metaldir. Benzer özellikler sergileyen kalsiyumunda kullanımı yaygındır. Magnezyum ve çinko da nadir toprak elementlerle, düşük ergime sıcaklığına sahip alaşımlar oluşturdukları ve ayrıca oluşturdukları alaşımların, destilasyon yoluyla zahmetsizce ana metalden ayrıştırılabildiği için, üretimde seçim sebebi olmuşlardır [24].

La, Ce, Pr ve Nd metallerinin bu yöntemle üretimlerinde, susuz klorürlü tuzları kullanılır. Gd ile Lu arası grubun ve Sc üretiminde, bu metallerin florürlü bileşikleri, kalsiyum ile redüklenirler. Bazı durumlarda, reaksiyon hızlandırıcı olarak iyot kullanılır. Prosedmiyumun üretiminde, lityum redükleyici metal olarak kullanılır. Sm, Eu, Yb oksitleri kullanılarak üretilirken, redükleyici olarak lantan veya daha ucuz olan seryum alaşımları kullanılır [24].

### 3. TEZ KONUSUYLA İLGİLİ YAPILMIŞ DİĞER ÇALIŞMALAR

R. Chi ve arkadaşları, “Flor deaktivasyonlu amonyum klorür kavurması ile bastnazitten nadir toprak elementlerin kazanılması” isimli çalışmalarında; alışlagelmiş bastnazit konsantresinden, nadir toprak elementi ekstraksiyonu yöntemlerinin (sülfürik asit kavurması gibi), verimsiz ve enerji yoğun yöntemleri olmasının yanı sıra HF ve SO<sub>2</sub> salınımı kaynaklı ciddi çevresel sorunlar teşkil ettiğini vurgulamışlardır. Doğrudan klorürlü kavurma prosesinin ardından sıcak su liçinin ise nadir toprak elementlerin, liç atığında kalması kaynaklı ciddi kayıplara neden olabileceği (üçte bire kadar), bunun sebebinin ise bastnazit ayrışmasından açığa çıkan nadir toprak elementi florürlerinin suda çözünmemesi olduğu savunmuşlardır. Yaptıkları deneysel çalışmada, klorür kavurması ile bastnazit konsantresinin kimyasal ayrıştırılmasından önce, magnezyum oksit ilavesiyle; florürlü yapının bertaraf edilmesini hedefleyen, yeni bir proses geliştirmişlerdir. İlave edilen magnezyum oksit, bastnazit içerisindeki florürlerle reaksiyona girerek, suda çözünebilen magnezyum florür oluşturmakta ve sonuç florür yapısı, daha çok nadir toprak elementi serbestleştirerek, nadir toprak element oksidi formuna dönüştürmüştür. Böylece, klorürlü kavurma ve liç proseslerinin kolaylaştırıldığı ve verim artışı sağlandığını belirtmişlerdir. Elde ettikleri veriler ışığında, nadir toprak element oksitlerin, kazanımının kayda değer şekilde artış göstererek, nadir toprak elementi içeriği bakımından %90 dan %94 seviyesine yükseldiğini saptamışlardır [13].

G. A. Moldoveanu ve V. G. Papangelakis, “Kil mineralleri üzerinde adsorbe olmuş nadir toprak elementlerinin kazanımı: 1. Ayrılma mekanizması” isimli çalışmalarında; gelişmekte olan yeni ve ileri teknolojilerin uluslararası pazarda nadir toprak elementlerine olan talepte artış oluşturmaları ile birlikte tedarik ve erişim konusunda yeterliliği sağlama noktasında da yeni kaynaklarının belirlenmesi gerekliliğini vurgulanmışlardır. Yaptıkları çalışmada; kil minerallerinin, sülfat ve klorür tuzu liçlerinde, NTE kaynağı olarak kullanılmasını incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmada, monovalent tuz çözeltisi ortam koşullarında, NTE adsorbe

eden killerin, liç esnasında iyon değiştirme mekanizması kullanılarak, kolayca kazanılabileceği sonucuna ulaşmışlardır. Yaptıkları deneysel çalışmalarda, monovalent katyon tiplerinin ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  gibi) ve tuz sistemlerinin (sülfatlar ve klorürler) bir fonksiyonu olarak 0,5 M ve 25°C de çeşitli tuzların liç verimi üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Kil içerisindeki tüm trivalent lantanitler ve değişen monovalent katyonun, başlangıç sitokiyometrik oranını 3:1 olarak sabitlemişlerdir. erekleştirilen deneylerin sonucunda; liç veriminin (%NTE ekstraksiyonu açısından)  $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$  sırasıyla % 90 dan % 60 oranına azaldığını, diğer yandan sülfat tuzlarının ekstraksiyon davranışının klorürlere oranla yaklaşık % 10 daha verimli olduğu sonucuna ulaşmışlardır [14].

G. A. Moldoveanu ve V. G. Papangelakis, “Kil mineralleri üzerinde adsorbe olmuş nadir toprak elementlerinin kazanımı: 2. Amonyum sülfat liçi” isimli çalışmalarında; nadir toprak elementi içeren killerden; NTE kazanımında, liksivant olarak amonyum sülfat kullanımını incelemişlerdir. Kil minerallerine, fiziksel olarak adsorbe olmuş NTE iyonlarının, konsantrasyon aralığı ağırlıkça % 0.05 ile % 0.5 arasında olmasının, inorganik monovalent tuz özelteleri ile (amonyum sülfat gibi) liç esnasında iyon değişimi mekanizması kullanılarak nadir toprak elementlerinin kolayca kazanılabileceği sonucuna varmışlardır. Yaptıkları deneysel çalışmalarda; standart ayırıtırma prosedürü olarak, ayırıtma kinetiği ve NTE ekstraksiyon kademeleri üzerinde etkili olan; liksivant konsantrasyonu, sıcaklık, pH ve çalkalama hızı gibi parametrelerin, liç koşullarına etkisinin sistematik incelenmesini gerçekleştirmişler ve optimum parametreleri belirlemişlerdir. Sonuç olarak; optimum liç koşullarının; NTE ökeltmesi veya kaybına sebep olmadan % 80 - 90 NTE ekstraksiyonu için gerekli pH değerinin 3-4 arası, sıcaklık değerinin ise 50°C’nin altı olduğunu belirtmişlerdir [15].

G. Zhu ve arkadaşları, “Florürü sabitlenmiş, nadir toprak elementi konsantresinin klorinasyon kinetiği” isimli çalışmada; florür sabitleme aşamasından sonra monazit ve bastnazitten nadir toprak elementlerin ekstraksiyonunu araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada, konsantrenin klorürlenme reaksiyon kinetiğini hesaplamak için, lokal reaksiyon modelini kullanmışlardır. Deneysel çalışmada, klorinasyonun yüzey yönüne dik yönde, iki adımda ve nükleer çekirdek büyümesi ile gerçekleştiğini bulmuşlardır [16].

X. U. Yanhui ve arkadaşları, “Kalsine edilmiş, bastnazit ve monazit karışımı nadir toprak minerallerinin, alkali likit ile ayrışması” isimli çalışmalarında; NTE karışık konsantre çamuru ve alkali çözeltiyi farklı sıcaklıklarda kalsine etmişlerdir. Yaptıkları deneysel çalışmada, kalsinasyon sıcaklığının; ayrışma oranı, seryum oksidasyon oranı, kalsinasyon sonrası fosfor ve florür sıyrılması ve değişik tane boyutuna sahip karışık NTE konsantresinin proses uyumu üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Çalışma sonucunda, 300°C’ nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleştirilen kalsinasyonun; NTE ayrışma oranını % 95.8 ve seryum oksidasyon oranında % 93.7 değerlerine çıkardığı sonuçlarına, ulaşılmışlardır [17].

G. Özbayoğlu ve M. Ümit Atalay, “Çoklu gravite seperatörü ile bastnazit zenginleştirilmesi” isimli çalışmalarında; Beylikahır cevheri ön konsantresini, 1.65 mm tane boyutuna öğütülmüş cevherin, pervaneli dağıtıcıyla işlenmesiyle üretmişlerdir. % 50 katı pulp yoğunluğunda, 1 saat ayrıştırılmış (serbestleştirilmiş) numune, siklonda seyreltilmiş ve çöktürülmüştür. Siklondan çıkan, ön konsantre formundaki % 28 NTEO içeren balçık, ön konsantre zenginleştirme işlemi için, multi gravite seperatörüne beslenmiştir. Sonuç olarak; cevherden %4 8 kazanım oranıyla, % 35.5 NTEO içeriğine sahip, bastnazit konsantresi üretilmiştir. Konsantrenin kimyasal analizi sonucunda, nadir toprak elementi içeriği; % 13.75 Ce, % 11,81 La, % 2.30 Nd, % 1 Pr, % 0.15 Sm, % 0.064 Y olarak belirlenmiştir. Ön konsantrenin, sülfürik asitle pişirilmesi ve takip eden su liçi prosesinden sonra elde edilecek çözeltinin % 75 NTE içeriğine ulaşacağı öngörülmüştür [18].

Y. Jiang ve arkadaşları, “Atık optik camlardan, hidrometalurjik proseslerle lantan, ittriyum ve gadolinyum kazanımı” isimli çalışmalarında; ağırlıkça % 43.12 lantan oksit, % 9.37 ittriyum oksit ve % 4.60 gadolinyum oksit içeren atık optik camlardan NTE kazanımını, hidrometalurjik bir proses geliştirerek incelemişlerdir. Geliştirilen proses başlangıç koşulu olarak, hidroklorik asit liçi ve ardından sodyum hidroksit kullanımıyla; NTE’nin borosilikat formundan hidroksit formuna dönüşümünü sağlamaktadır. Proses parametrelerinin etkileri incelendiğinde; NaOH konsantrasyonunun, dönüşüm sıcaklığının, katı/sıvı oranının ve dönüşüm zamanının artırılmasının, NTE liç hızına olumlu etkisini saptamışlardır. Diğer yandan, HCl konsantrasyonundaki, liç sıcaklığındaki, katı/sıvı oranı ve liç süresindeki artışın, NTE ekstraksiyonu oranını olumlu yönde etkilediğini rapor etmişlerdir. Deneysel çalışmalarda; ağırlıkça % 55 NaOH sulu çözeltisi ve 1:2 katı/sıvı oranı ile 413 K

sıcaklıkta bir saat gerçekleştirilen NTE dönüşümünden sonra, katı atık; 6 M HCl asit çözeltisi ile, 1:4 katı/sıvı oranında ve 368 K sıcaklıkta yarım saat süreyle liç prosesine tabi tutulmuştur. Sonuç olarak; sulu nadir toprak metal klorür çözeltisinin; 36 g/L La, 7.38 g/L Y ve 3.93 Gd içerdiği tespit edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında; atık optik cam içerisinde bulunan ilgili elementlerin sırasıyla % 94.4, % 100 ve % 100 oranında geri kazanıldığını belirlemişlerdir [19].

M. Kul ve arkadaşları, “Bastnazit ön konsantresinden nadir toprak elementi çift sülfat tuzları” isimli çalışmalarında; bastnazit ön konsantresinden başlayarak, sülfürik asit pişirmesine müteakip su liçi ve sodyum sülfat çöktürmesi ile nadir toprak elementi çift sülfat tuzlarını üretmişlerdir. Asitte pişirme ve liç deneyleri sonucunda; nadir toprak elementi kazanımının % 90 ve daha üzeri oranda gerçekleşebilir olduğunu, bununla beraber yan ürün olarak hidroflorik asit üretiminin elverişliğini raporlamışlardır. Diğer yandan, 50°C sıcaklıkta; sodyum sülfat oranının belirli miktarda arttırılmasıyla, ani çöktürme prosesi uygulanarak nadir toprak elementi çift sülfat tuzlarının; Th, Fe, Al ve Mg gibi empüritelerden arındırılabilceği sonucuna ulaşmışlardır. Çalışma sonucunda; üretilen nadir toprak elementi çift tuzlarının kimyasal içeriğinin; % 17.3 La, % 15.6 Ce, % 3.2 Nd, % 1.1 Pr, % 0.3 Sm, % 0.03 Eu, % 0.01Yb ve % 0.02 Y şeklinde olduğunu ve NTE harici empürite oranı % 0.7 (Ca,Fe,Al ve diğerleri) seviyesinde kaldığını açıklamışlardır [20].

R. Vijayalakshmi ve arkadaşları, “Nadir toprak elementlerinin ayrıştırılması amacıyla sülfürik asit pişirmesi ve selektif toryum çöktürmesi yöntemleriyle, ksenotim konsantresinin işlenmesi” isimli çalışmalarında; düşük ve yüksek tenörlü ksenotim cevherine, sülfürik asit pişirmesi prosesini uygulamışlar ve proses sonrası liç işleminde % 98’in üzerinde bir verimle nadir toprak elementlerinin çözeltiye alınabildiği sonucuna ulaşmışlardır. Ksenotim sülfat çözeltisi içerisindeki toryumun, bertarafı amacıyla uyguladıkları selektif toryum çöktürme işleminde, amonyak ve sodyum pirofosfat kullanmışlardır. Her iki sistemdede, toryum bertarafı gerçekleşmesinin yanında amonyaklı çöktürmede toryumla beraber hafif nadir toprak elementleride sistemden uzaklaştırılmıştır. Ağır nadir toprak elementleri, okzalik asit çöktürmesi ile, demir, uranyum, sülfat ve fosfat empüritelerinden ayrıştırılmıştır [21].

P. Alex ve arkadaşları, “Ksenotim konsantresinin işlenmesi” isimli çalışmalarında; zengin itriyum ve ağır nadir toprak elementleri içeriği ile, NTE-fosfat minerali olan ksenotim konsantresinden, alkali liç ve alkali füzyon prosesleri ile NTE oksit

kazanımı araştırmışlardır. Yaptıkları deneysel çalışmaların sonucunda; konsantre içerisindeki NTE'nin % 95' ini kazanmayı başarmışlardır. Proseslerde, NTE kazanımının yanı sıra, yan ürün olarak sodyum fosfat eldesinin de mümkün olduğunu çalışmalarında belirtmişlerdir [22].

V. E. Shaw “Bastnazit konsantresinden nadir toprak elementlerinin ekstraksiyonu” isimli çalışmasında; bastnazit flotasyon konsantresini, sülfürik asitle pişirerek (acid digestion) florokarbonat formundaki nadir toprak elementlerini, sülfat bileşiklerine çevirmiştir. Nadir toprak elementlerin, gangtan sulu çözelti içerisinde selektif olarak ayrılması amacıyla, asitle pişirme işleminden sonra kalsinasyon gerçekleştirmiştir. Yaptığı çalışmada; nadir toprak elementleri, bastnazit içerisindeki diğer elementlerden arı şekilde, lantanit sülfat çözeltisi olarak ekstrakte etmeyi başarmıştır [23].



#### 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE SONUÇLARI

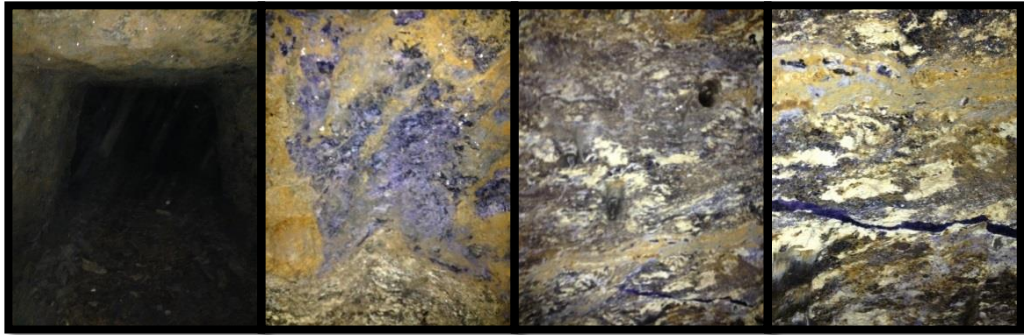
Tez çalışması kapsamında, Eskişehir-Beylikahır kompleks cevheri içeriğinde, bastnazit minerali halinde mevcut olan lantanit grubu elementlerin fluorit ve baritten ekstrakte edilmesinin yanı sıra, cevher yapısındaki mevcut toryum ve uranyumdan arındırılarak, karışık oksit formunda üretilmesine yönelik bir proses tasarlanmıştır.

##### 4.1 Deneysel Çalışmalar

###### 4.1.1 Numune hazırlama ve cevher analizleri

Kompleks cevherin tedarigi gerçekleştirildikten sonra, sırasıyla numune hazırlama, cevher analizi, ekstraksiyon deneyleri ve kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir.

Kompleks cevherin tedarigi; Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü izni ile Eskişehir-Beylikahır bölgesi kompleks cevher yatağından gerçekleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan, yaklaşık 120 kg numune cevher; maden bölgesinin 18 farklı noktasından, literatürde belirtilen numune alma prosedürlerine uyularak toplanmıştır.



**Şekil 4.1 :** Kompleks cevher yatağı kayaç yapısı.

Sahadan toplanan farklı boyutlardaki cevher parçaları; cevher analizi ve ekstraksiyon deneylerine hazırlık amacıyla numune hazırlama işlemlerine tabi tutulmuştur. Numune hazırlama çalışmalarında, kompleks cevher parçaları sırasıyla; kırma, karıştırma, çeyrekleme, kurutma, öğütme işlemlerine tabi tutularak ekstraksiyon deneylerine hazır hale getirilmişlerdir. Boyut küçültme işlemlerinde, yaklaşık 20 cm

aplı cevher numuneleri, tane boyutları < 2 cm olacak şekilde, çeneli kırıcı ve konik kırıcı yardımıyla boyutlandırılmıştır. Numune toplanması sırasında ortaya çıkabilecek dağılım bozukluklarının en aza indirilmesi için, boyutlandırılmış cevher parçaları karıştırmış ve eyrekleme metoduyla numune alınmıştır. eyrekleme işlemi sonucunda, 120 kg olan başlangıç cevher miktarı 7,5 kilograma indirilmiş ve 110°C sıcaklıkta 72 saat kurutulmuştur. Nemi giderilmiş cevher numunesi, bilyeli değırmelerde kaba öğıtmeye ve sonrasında sallantılı değırmende öğıtölmüş ve elenmiştir. Literatürde daha önce yapılmış çalışmaların ışığında, toz boyutu <200 µm tane boyutuna indirilmiş ve numune hazırlama işlemi tamamlanmıştır.



**Şekil 4.2 :** Kompleks cevher numunesi hazırlama aşamaları.

Hazırlanan cevher numunesinin kimyasal analizleri, İTÜ Maden Faköltesi laboratuvarlarında yapılmıştır. Numunenin kalitatif ve kantitatif analizleri; XRF ve ICP-MS cihazları kullanılarak ve uluslararası standartlarda belirtilen kimyasal analiz prosedürlerine göre gerçekleştirilmiştir. XRF ile gerçekleştirilen kalitatif analiz sonucunda, nadir toprak elementlerin detaylı kantitatif analizleri için ICP-MS cihazı kullanılmıştır. X-Işını flüoresans analizi sonuçlarına göre, numunesi alınan kompleks cevherin yapısındaki toplam nadir toprak element miktarı % 3,48 olarak

hesaplanmıştır. Cevherin içerdiği nadir toprak elementlerin, miktar olarak dağılımı Çizelge 4.1’ de mevcuttur.

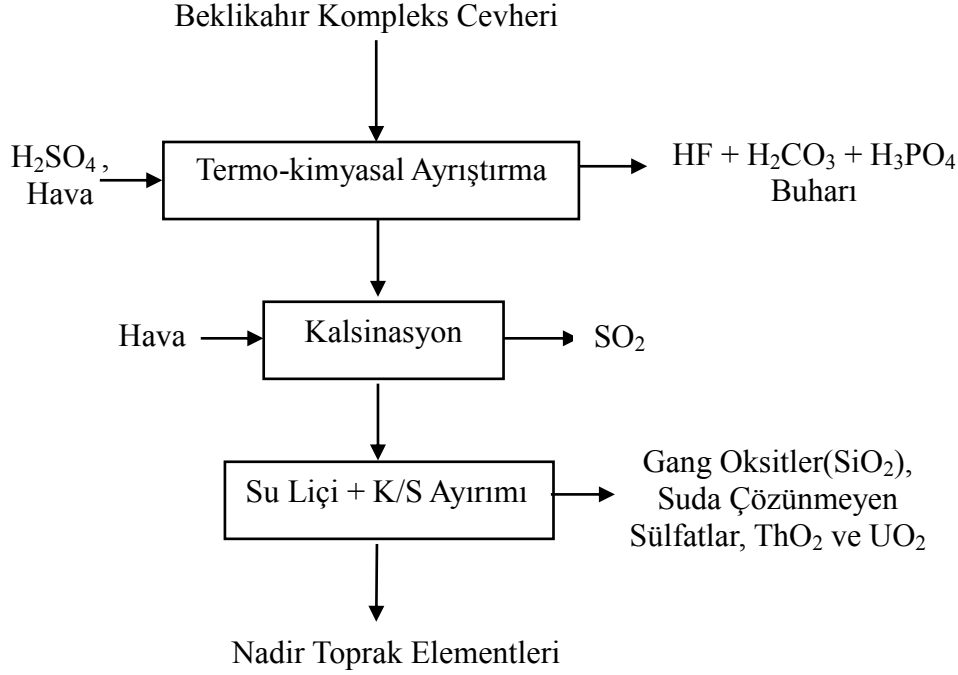
**Çizelge 4.1 :** Kompleks cevher içerisindeki nadir toprak elementlerinin oranları.

| Element | Miktar  |
|---------|---------|
| Y       | 381 ppm |
| La      | % 1.52  |
| Ce      | % 1.54  |
| Pr      | 0,4 ppm |
| Nd      | % 0.34  |
| Sm      | 143 ppm |
| Eu      | 42 ppm  |
| Gd      | 116 ppm |
| Tb      | 37 ppm  |
| Dy      | 40 ppm  |
| Ho      | 7 ppm   |
| Er      | 25 ppm  |
| Tm      | 3 ppm   |
| Yb      | 21 ppm  |
| Lu      | 5 ppm   |
| Th      | 970 ppm |
| U       | 207 ppm |

#### 4.1.2 Ekstraksiyon deneyleri

Eskişehir-Sivrihisar-Beylikahır cevher yatağının, milli ekonomiye kazandırılmasına ve endüstriyel olarak üretimine yönelik, 1960’ lı yıllardan beri yapılan çalışmalar sonucunda; bölgede maden sahasının cevher oluşumunun morfolojik özelliklerinin heterojen dağılım gösterdiği sonuçlarına ulaşılmıştır. Ayrıca, MTA raporlarında; cevher sahasının, hidrotermal oluşumlu kompleks disemine cevher oluşumuna sahip olduğu ve yapılan ayrıntılı mineralojik etütler sonucunda, cevherin 150 µm toz boyutundan küçük değerlerde dahi, tam bir serbestleşmeye ulaşamadığı, hemen her boyutta flüoritlerin daima mikro ve kript o oluşumlar halinde barit ve nadir toprak elementlerini içerdiği belirtilmiştir. Cevherin zenginleştirilmesi için gerçekleştirilen diğer MTA kaynaklı çalışmalarda; dünyada emsal teşkil eden yöntemlerle zenginleştirme yapıldığında proses verimlerinin; hem floritli kayaç, hemde nadir toprak element içeren kısmın zenginleştirmeye endüstriyel manada elverişli olmadığı belirlenmiştir. Çalışmanın konusunu teşkil eden, lantanit grubu nadir toprak elementlerin cevherden ekstraksiyonuna yönelik, cevher zenginleştirme ve seperasyon yöntemleri kullanılmadan, cevherden hareketle bir üretim prosesi

geliştirilmiş ve deneysel çalışmalar bu prosesin ikbaline yönelik gerçekleştirilmiştir. Cevherin kendine has morfolojik ve kimyasal özelliklerine göre; ürüne giden üretim kademeleri ve ilgili proses kademelerine ait parametrelerin seçimi, kimyasal selektivite mesnet alınarak geliştirilmiştir. Tasarlanan üretim prosesine ait akım şeması Şekil 4.3’ de verilmiştir.

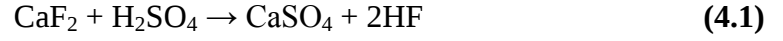


**Şekil 4.3 :** Proses akış şeması.

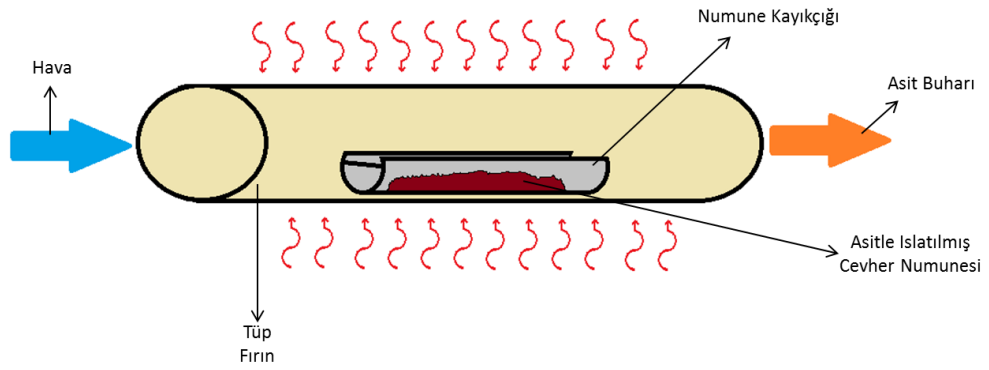
Beylikahır Kompleks cevherinden, nadir toprak metal oksitlerin karışım halinde; toryum ve uranyumdan ayrıştırılmış şekilde üretilmesi, toryum ve uranyumun radyoaktif özelliğe sahip olmaları ve lantanit grubu metallere çok yakın kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip olmaları sebebiyle, zorlukları beraberinde getirmektedir. Kırma ve öğütme işlemleriyle yüzey alanı büyütülen cevher, içerdiği florit ve nadir toprak element miktarına göre stokiometrik oranın % 25 fazlasını içeren sülfürik asit çözeltisiyle ıslatılarak termo-ayırıştırmanın yapılacağı fırına beslenir.

Prosesin ilk adımı olan termo-kimyasal ayırıştırma işleminde cevher yapısındaki fluorit mineralinin ve bastnazit içerisinde mevcut olan florun, karbonatın ve fosfatın iyon değiştirme reaksiyonlarıyla, sülfürik asitle sisteme taşınan hidrojene bağlanmaları ve sistemi asit buharı olarak terk etmeleri sağlanır. Flor, karbonat ve fosfat hidrojenle reaksiyona girerken eş zamanlı olarak sülfat kökü kalsiyumla ve nadir toprak metallerin sülfat tuzlarının oluşumları gerçekleşir. Bu reaksiyonlar, fiziksel zenginleştirme yöntemleriyle serbestleştirilemeyen yapının parçalanmasına

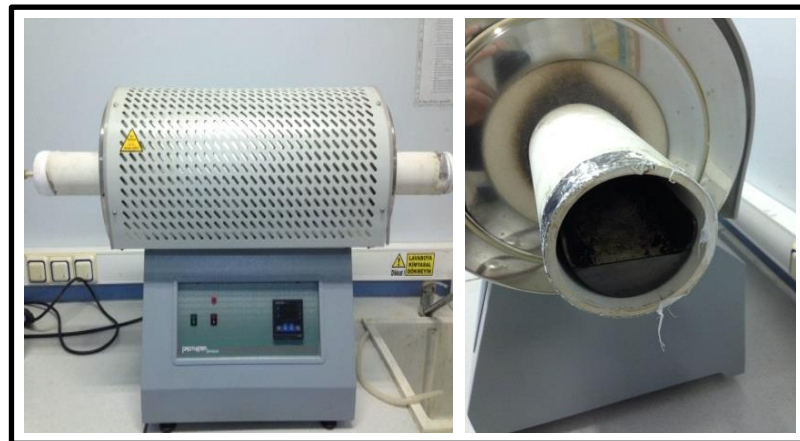
ve nadir toprak elementlerin cevherden kazanım verimlerinin, Beylikahır cevheri özelinde, artışına sebep olur. Diğer yandan, ekonomik değeri yüksek florun, baca gazlarından ileri destilasyon yöntemleriyle ayrıştırılarak veya bazik çözeltilerde hapsolmuş şekilde kazanılmasını sağlar. Bu proses adımı; cevher ve yan kayada mevcut; alkali, toprak alkali, nadir toprak ve geçiş grubu metallerin sülfat bileşiklerinin oluşumu, 4.1 ve 4.2 deki genel reaksiyonları gereğince gerçekleşir.



Termo-kimyasal ayrıştırma deneyleri, <200 µm tane boyutundaki toz cevherin, kütlece 1/1.3 katı/sıvı oranında sülfürik asitle ıslatılarak 600°C derece sıcaklıkta 2, 3 ve 4 saat farklı sürelerde, Şekil 4.4’de şematik, Şekil 4.5’de görüntüsü verilen deney düzeneği kullanılmıştır.



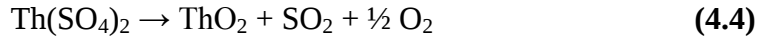
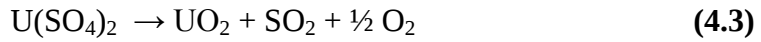
**Şekil 4.4 :** Termo-kimyasal ayrıştırma deney düzeneği.



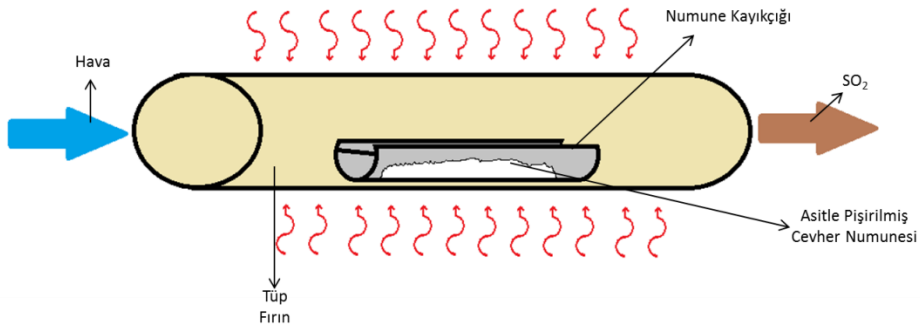
**Şekil 4.5 :** Termo-kimyasal ayrıştırma ve kalsinasyon deneyleri düzeneği.

Termo-kimyasal ayrıştırma, esnasında, cevher içeriğindeki flor; hidroflorik asit buharı olarak, karbonat; karbonik asit buharı olarak ve fosfat kökü; fosforik asit

buharı olarak sistemden uzaklaşmıştır. Fluorit mineralinin içeriğindeki kalsiyum suda çözünmeyen; kalsiyum sülfat bileşiğine Reaksiyon 4.1 uyarınca dönüşmüştür. Bastnazit bünyesindeki, nadir toprak elementleri termo-kimyasal işlem sonrasında, suda çözünürlükleri olan, sülfat tuzları oluşturmuşlardır. Bastnazit yapısındaki; toryum ve uranyumun sülfatlı tuzları oluşmasına rağmen, seçilen proses sıcaklığındaki kararsızlıkları sebebiyle parçalanarak, suda çözünemeyen oksit bileşiklerine dönüşümü başlamıştır. Toryumun ve uranyumun sülfat parçalanma reaksiyonlarının nihayetlendirilmesi için, termo-kimyasal ayırıştırma prosesi ürünün yapı yeniden öğütülerek (<200 µm), kalsinasyon işlemine devam edilmiştir. Kalsinasyon işleminin uygulanması, uranyum ve toryum sülfat tuzlarının (Reaksiyon 4.3 ve 4.4) termal olarak parçalanması ve suda çözünürlüğü çok düşük oksit bileşiklerine çevirme amacıyla ara proses kademesi olarak eklenmiştir. Uranyum sülfat bileşiğinin uranyum oksite parçalanma sıcaklığı 577°C dir, Diğer yandan toryum sülfat bileşiğinin toryum oksit bileşiğine dönüşme sıcaklığı teorik olarak 850°C olmasına rağmen yapıdaki killerin katalitik etkileri sebebiyle, pratikte bu sıcaklık 400°C den itibaren başlamaktadır.

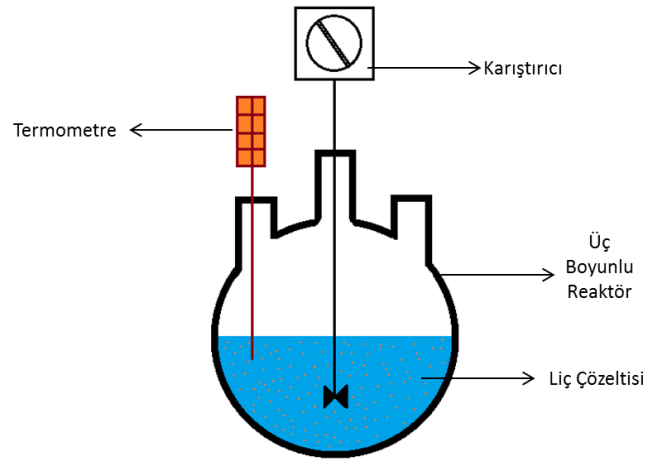


Kalsinasyon işlemi yine asitle pişirme işleminin yapıldığı yüksek sıcaklık tüp fırınında yapılmış olup 650°C sıcaklıkta 2 ve 4 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. 650°C derece sınır sıcaklığının seçilmesinin nedeni daha yüksek sıcaklıklarda lantanit grubu elementlerinde sülfat bileşiklerinden oksit bileşiklerine parçalanmaya başlamasıdır. Suda çözünebilen lantanit sülfatların, suda çözünmeyen baryum sülfat, kalsiyum sülfat, toryum ve uranyum oksitten selektif olarak ayırımını sağlayabilmek amacıyla, kalsinasyon işleminden sonra soğuk su liç işlemi gerçekleştirilmiştir.



**Şekil 4.6 : Kalsinasyon deney düzeneği.**

Su liçi deneyleri, saf su ile ağırlıkça 1/10 katı/sıvı oranı, 25°C derece sıcaklık, 500rpm karıştırma hızı, 2 saat süre deney parametreleriyle, Şekil 4.7’de şematik gösterimi verilen deney düzeneği kullanılarak yapılmıştır. Su liçi işleminin ardından katı/sıvı ayırımı yapılmış ve lantanit sülfatlı çözelti; suda çözünürlükleri olmayan, baryum sülfat, kalsiyum sülfat, toryum oksit ve uranyum oksit bileşiklerini içeren katıdan, fiziksel olarak bu aşamada ayrıştırılmıştır. Katı/sıvı ayırımı gerçekleştirildikten sonra katı filtre kekine uygulanan kimyasal analizle katı filtre keki içerisinde kalan toryum, uranyum ve lantanit grubu elementlerin oranı belirlenmiş ve tasarlanan ekstraksiyon prosesinin verimi değerlendirilmiştir.



**Şekil 4.7 :** Su liçi deney düzeneği.

## 4.2 Deneysel Sonuçlar

Tasarlanan ekstraksiyon prosesinin son adımı olan katı-sıvı ayırımından sonra kalan filtre kekine ait kimyasal analiz (ICP-MS) sonuçları, uygulanan deney parametrelerine göre çizelge ve grafıklara aktarılmıştır. Deney parametrelerinin harf kodlarıyla karşılıkları Çizelge 4.2’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.2 :** Numunelerin asitle pişirme ve kalsinasyon deneyi parametreleri

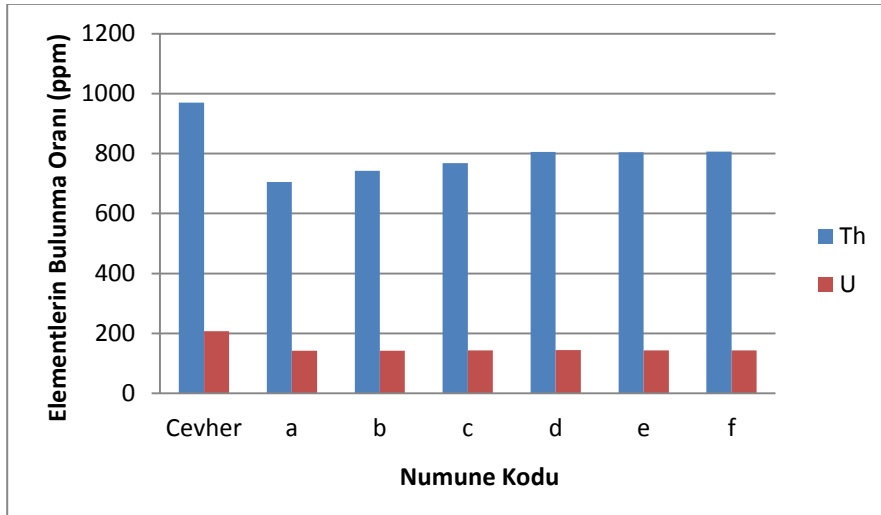
| Numune | Asitle<br>Pişirme<br>Süresi | Kalsinasyon<br>Süresi |
|--------|-----------------------------|-----------------------|
| a      | 120 dk.                     | 120 dk.               |
| b      | 120 dk.                     | 240 dk.               |
| c      | 180 dk.                     | 120 dk.               |
| d      | 180 dk.                     | 240 dk.               |
| e      | 240 dk.                     | 120 dk.               |
| f      | 240 dk.                     | 240 dk.               |

Gerçekleştirilen deneysel çalışmaların temel amaçlarından biri olan Th ve U elementlerinin lantanit grubu elementlerden ayrıştırılmasındaki, seperasyon verimini hesaplayabilmek için numunelere uygulanan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.3’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.3:** Numunelerin Th ve U elementi içerikleri

| Numune | Th      | U       |
|--------|---------|---------|
| a      | 705 ppm | 142 ppm |
| b      | 742 ppm | 142 ppm |
| c      | 768 ppm | 143 ppm |
| d      | 805 ppm | 144 ppm |
| e      | 804 ppm | 143 ppm |
| f      | 807 ppm | 143 ppm |

Th ve U elementlerinin kompleks cevher içeriğindeki başlangıç değerleriyle birlikte ekstraksiyon deneyleri sonucunda elde edilen numunelerdeki mevcudiyetleri (ppm) Şekil 4.8’ de grafiğe dökülmüştür. Yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre kompleks cevher içeriğine oranla, Th elementini lantanit grubu elementlerden ayırma verimi yaklaşık % 73 ile % 83 arasında değişkenlik göstermiştir. Diğer yandan, U elementinin lantanit grubu elementlerden ayırma verimi de yaklaşık % 69 dur. Asitle yapılan termo-kimyasal ayrıştırma ve kalsinasyon sürelerindeki artışın toryum sülfatın parçalanmasında olumlu yönde etkilerken uranyum üzerinde etkisi olmadığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.8 :** Ekstraksiyon deneyleri numunelerinin Th ve U içerikleri grafiği.

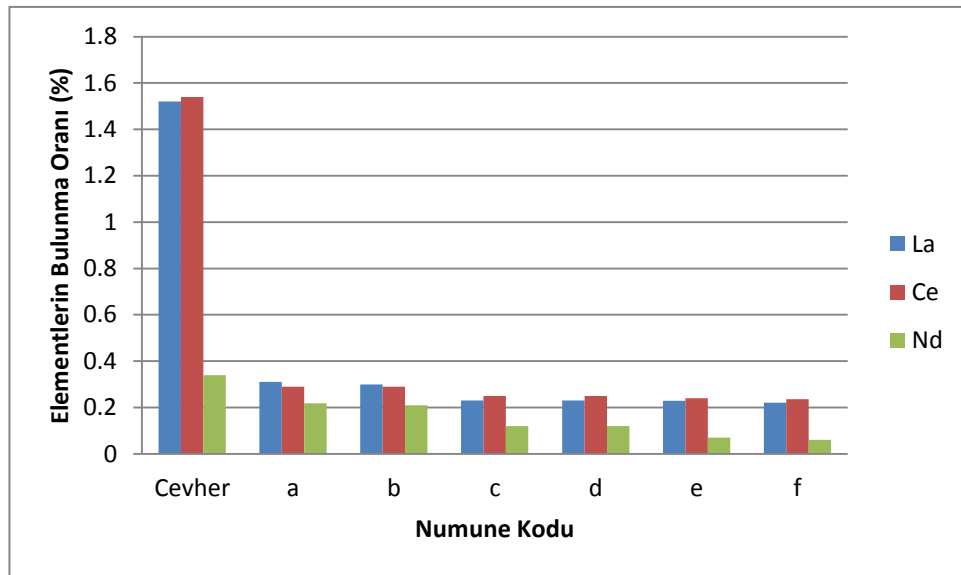
Kompleks cevher içerisindeki mevcudiyetleri sırasıyla % 1.52, % 1.54 ve % 0.34 olup lantanit grubu elementlerden; miktarları en yüksek olan La, Ce ve Nd elementlerinin ekstraksiyon prosesleri sonucunda elde edilen numuneler içerisindeki

bulunma oranındaki düşüş, bu elementlerin proses esnasında sülfat tuzları oluşturarak, suda çözünme başarısını ve dolayısı ile bu üç element özelinde ekstraksiyon verimini göstermiştir. Numunelere uygulanan kimyasal analiz sonuçlarına göre içerdikleri La, Ce ve Nd elementi oranı (%) Çizelge 4.4’ de verilmiş olup kompleks cevher içerisindeki başlangıç oranları ile birlikte Şekil 4.9’ da grafiğe dökülmüştür.

**Çizelge 4.4:** Numunelerin La, Ce ve Nd elementi içerikleri.

| Numune | La     | Ce     | Nd     |
|--------|--------|--------|--------|
| a      | % 0,31 | % 0,29 | % 0,22 |
| b      | % 0,30 | % 0,29 | % 0,21 |
| c      | % 0,23 | % 0,25 | % 0,12 |
| d      | % 0,23 | % 0,25 | % 0,12 |
| e      | % 0,23 | % 0,24 | % 0,07 |
| f      | % 0,22 | % 0,24 | % 0,06 |

Yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre cevher içeriğine oranla La elementinin sülfat bileşiği oluşturarak çözeltiye alınma verimi % 80-86 olarak hesaplanmıştır. Sırasıyla Ce ve Nd elementlerinin çözeltiye alınma verimleri ise % 80-83 ve % 46-93 olarak hesaplanmıştır. Termo-kimyasal ayrıştırma ve kalsinasyon süresindeki artışın La ve Ce elementlerinin sülfatlarının oluşumuna katkısının çok yüksek olmadığı gözlemlenmiştir. Nd elementinin sülfat tuzlarının oluşumunda ise, termo-kimyasal ayrıştırma proses süresindeki artışın, etkin rol oynadığı tespit edilmiştir.



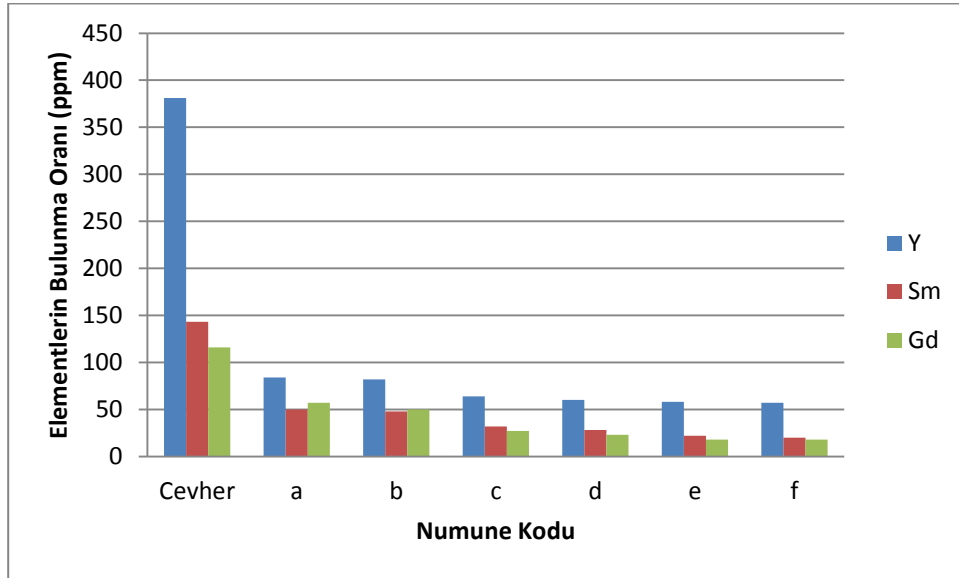
**Şekil 4.9 :** Ekstraksiyon deneyleri numunelerinin La, Ce ve Nd içerikleri grafiği.

Y, Sm ve Gd elementleri kompleks cevher içerisinde sırasıyla 381,143 ve 116 ppm oranında mevcuttur. Bu oranlarla La-Ce-Nd üçlü grubundan sonra, cevher içerisindeki lantanit grubu elementlerden bulunurluğu en yüksek olan grubu teşkil ederler. Ekstraksiyon numunelerine uygulanan kimyasal analiz sonuçlarına göre numunelerin içerdikleri Y, Sm ve Gd elementi oranı (ppm) Çizelge 4.5’ de verilmiştir.

**Çizelge 4.5:** Numunelerin Y, Sm ve Gd elementi içerikleri.

| Numune | Y      | Sm     | Gd     |
|--------|--------|--------|--------|
| a      | 84 ppm | 50 ppm | 57 ppm |
| b      | 82 ppm | 48 ppm | 50 ppm |
| c      | 64 ppm | 32 ppm | 27 ppm |
| d      | 60 ppm | 28 ppm | 23 ppm |
| e      | 58 ppm | 22 ppm | 18 ppm |
| f      | 57 ppm | 20 ppm | 18 ppm |

Y, Sm ve Gd elementlerinin cevher içerisindeki başlangıç değerleriyle birlikte numuneler içerisindeki oranları Şekil 4.10’da grafik olarak gösterilmiştir. Yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre, cevher içeriğine oranla Y, Sm ve Gd elementlerinin sülfat bileşiği oluşturarak çözeltiye alınma verimleri sırasıyla % 78-86, % 65-86 ve % 51-85 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.10 :** Ekstraksiyon deneyleri numunelerinin Y, Sm ve Gd içerikleri grafiği.

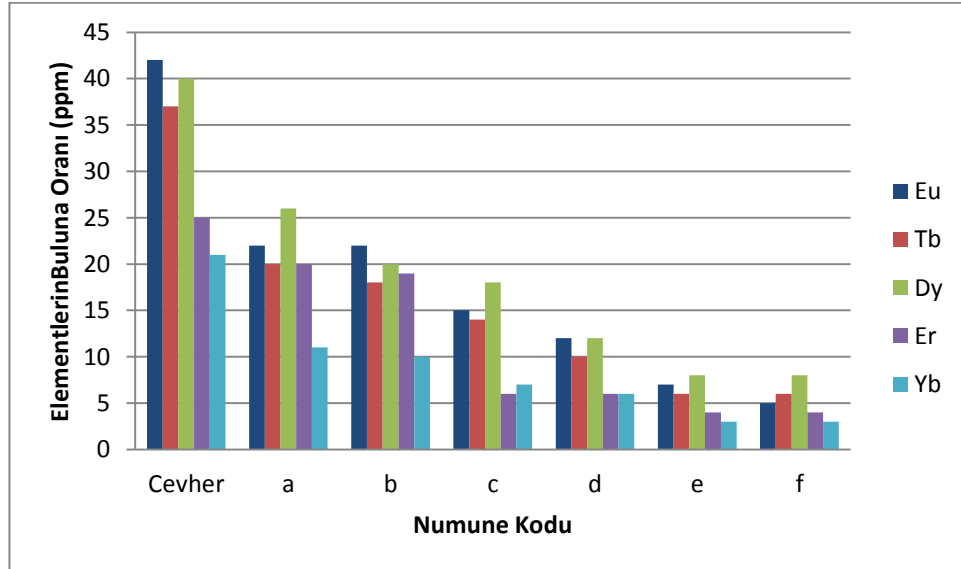
Bu üç element içerisinde başlangıç değeri en yüksek olan Y elementinin sülfat oluşturarak, ekstrakte edilme verimi genel olarak yüksek kabul edilebilecek değerde olmasına rağmen termo-kimyasal ayrıştırma ve kalsinasyon işlem sürelerindeki

artışın bu verim üzerinde, Sm ve Gd sülfat tuzlarının oluşumuna, olduğu kadar etki etmediği görülmüştür.

**Çizelge 4.6:** Numunelerin Eu, Tb, Dy, Er, Yb elementi içerikleri.

| Numune | Eu     | Tb     | Dy     | Er     | Yb     |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a      | 22 ppm | 20 ppm | 26 ppm | 20 ppm | 11 ppm |
| b      | 22 ppm | 18 ppm | 20 ppm | 19 ppm | 10 ppm |
| c      | 15 ppm | 14 ppm | 18 ppm | 6 ppm  | 7 ppm  |
| d      | 12 ppm | 12 ppm | 12 ppm | 6 ppm  | 6 ppm  |
| e      | 7 ppm  | 8 ppm  | 8 ppm  | 4 ppm  | 3 ppm  |
| f      | 5 ppm  | 8 ppm  | 8 ppm  | 4 ppm  | 3 ppm  |

Kompleks cevher içerisindeki lantanit grubu elementlerden mevcudiyet oranları 50-20 ppm arasında olan grup; Eu, Tb, Dy, Er ve Yb elementlerinden oluşmaktadır. Numunelere uygulanan kimyasal analiz sonuçlarına göre içerdikleri Eu, Tb, Dy, Er, Yb elementi oranları (ppm), Çizelge 4.6’ de verilmiş olup başlangıç değerleriyle birlikte Şekil 4.11’ de grafiğe dökülmüştür. Yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre cevher içeriğine oranla Eu, Tb, Dy, Er, Yb elementlerinin sülfat bileşiği oluşturarak çözeltiye alınma verimleri sırasıyla % 48-88, % 46-79, % 35-80, % 20-84, %48-86 olarak hesaplanmıştır. Termo-kimyasal ayrıştırma proses süresindeki artışın, beş elementin sülfat oluşum verimine olumlu yönde etki ederken, kalsinasyon süresi artışının etkisinin yüksek olmadığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.11 :** Numunelerinin Eu, Tb, Dy, Er, Yb içerikleri grafiği.

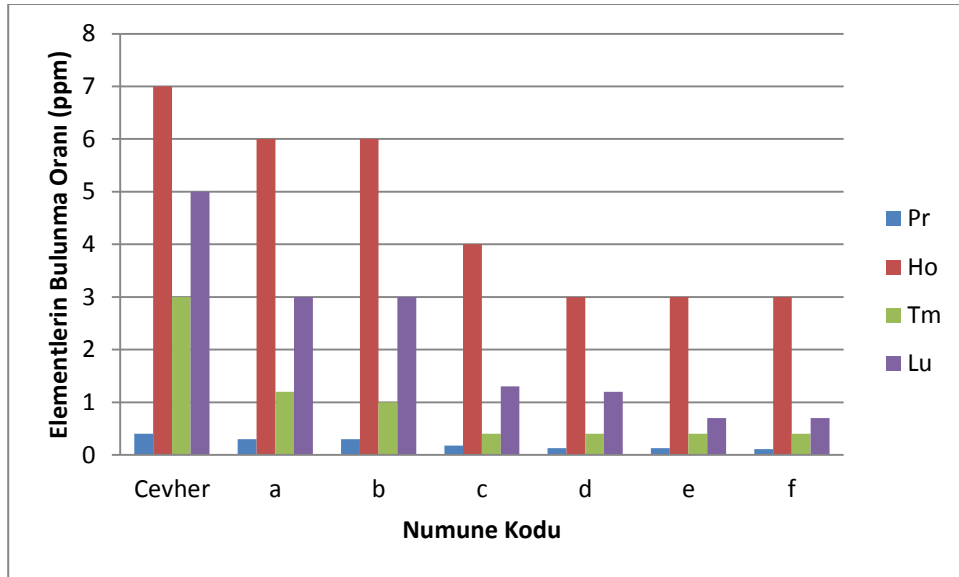
Cevher içerisinde, 8 ppm’in altında bulunan, en düşük rezerv oranına sahip; Pr, Ho, Tm ve Lu elementlerinin oluşturduğu gruptur. Deneyler sonucunda, elde edilen

numunelere uygulanan kimyasal analiz sonuçlarına göre; numunelerin içerdikleri Pr, Ho, Tm ve Lu elementlerinin oranı (ppm) Çizelge 4.7’ de verilmiş olup, cevher içerisindeki başlangıç değerleriyle birlikte Şekil 4.12’ deki grafikte gösterilmiştir.

**Çizelge 4.7:** Numunelerin Pr, Ho, Tm ve Lu elementi içerikleri.

| Numune | Pr       | Ho    | Tm      | Lu      |
|--------|----------|-------|---------|---------|
| a      | 0,3 ppm  | 6 ppm | 1,2 ppm | 3 ppm   |
| b      | 0,3 ppm  | 6 ppm | 1 ppm   | 3 ppm   |
| c      | 0,18 ppm | 4 ppm | 0,4 ppm | 1,3 ppm |
| d      | 0,13 ppm | 3 ppm | 0,4 ppm | 1,2 ppm |
| e      | 0,13 ppm | 3 ppm | 0,4 ppm | 0,7 ppm |
| f      | 0,11 ppm | 3 ppm | 0,4 ppm | 0,7 ppm |

Kimyasal analiz sonuçlarına göre, cevher bileşimine göre Pr, Ho, Tm ve Lu elementlerinin sülfat bileşiği oluşturarak çözeltiye alınma verimlerinin sırasıyla % 25-72, % 14-57, %60-87, % 40-86 mertebelerinde değişikli gösterdiği hesaplanmıştır. Termo-kimyasal ayrıştırma proses süresindeki artışın, ekstraksiyon verimi üzerindeki etkisi bu grubun tamamında görülmesine rağmen kalsinasyon süresinin artmasında ciddi etki yaratmamıştır.



**Şekil 4.12 :** Ekstraksiyon deneyleri numunelerinin Pr, Ho, Tm, Lu içerikleri grafiği.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Eskişehir-Beylikahır bölgesinde konumlanmış, fluorit-barit-bastnazit minerallerinden teşekkül kompleks cevherin içerdiği lantanit grubu elementlerin, metalurjik üretim prosesleri kullanılarak, üretimi araştırılmıştır. Cevherde, lantanit grubu elementlere eşlik eden toryum ve uranyumun, lantanit grubundan üretim sırasında ekstraksiyonu, çalışmanın ana konusunu oluşturmuştur.

Lantanit grubu elementlerin sülfat bileşiklerinin, sudaki çözünürlüklerinin varlığı buna karşılık; baryum sülfat, kalsiyum sülfat, toryum oksit ve uranyum oksit bileşiklerinin sudaki çözünürlüklerinin olmaması, tasarlanan üretim proses kademelerinin selektivite mesnetini oluşturmuştur. Çalışma kapsamında, cevher hazırlama işlemleri uygulanan ham cevhere, herhangi bir zenginleştirme sistemi uygulanmadan proses hammadde girdisi olarak sırasıyla; asidik termo-kimyasal ayrıştırma, kalsinasyon ve su liçi proses kademeleri uygulanmıştır. Sonuç ürün hedefi olan, lantanit grubu elementlerin; cevherden kazanım verimleri ve Th ve U elementlerinin ana akımdan seperasyonlarının, mümkün olup olmadığı araştırılmıştır. Ortalama 200 µm toz partikül boyutuna öğütülen kompleks cevher, ağırlıkça 1/1.3 oranında sülfürik asitle ıslatılarak, 600°C’de 2, 3 ve 4 saat sürelerle asitle termo-kimyasal ayrıştırmaya tabi tutulmuştur. Sinterlenmiş ara ürün, tekrar ortalama 200 µm tane boyutuna öğütüldükten sonra 2 ve 4 saat sürelerle, 650°C’ de kalsine edilmişlerdir. Kalsinasyon sonrası numuneler, 25°C sıcaklıkta, ağırlıkça 1/10 katı-sıvı oranı ve 500 rpm karıştırma hızı kullanılarak su liçine tabi tutulmuştur. Liç çözeltisi filtre edilmiş ve filtre kekine Th, U ve lantanit grubu elementlerin tayini için kimyasal analiz yapılmıştır. Bu analiz sonuçlarına göre; Eskişehir-Beylikahır kompleks cevheri için tasarlanan üretim prosesinin; Th ve U elementlerinin lantan grubundan ayrıştırılma veriminin %75 mertebelerinde olduğu; lantanit grubu elementlerin cevher üzerinden kazanım veriminin ise %80 ve üzerinde başarı sağladığı görülmüştür.

Kompleks cevherin, konsantrasyon zenginleştirilmesi yapılmadan, doğrudan metalurjik üretimini amaçlayan, yeni tasarlanan üretim prosesinin; lantanit grubu

elementlerin kazanımını ve üretim sırasında toryum ve uranyumdan ayrıştırılmalarını sağlamıştır. Tasarlanan prosesin, endüstriyel uygulamaya yönelik geliştirilmesi ve proses parametrelerinin optimizasyonu çalışmanın ileride yapılacak konu başlıklarından birkaçı olarak sıralanabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Eisele, J. A. ve Bauer, D. J. (1974). Recovery and Separation of Rare Earth Elements, Barium, and Strontium from Bastnasite with Sulphuric Acid, *Investigation Report*, **7990**, USBM.
- [2] Callow, R. J. (1967). *The Industrial Chemistry of the Lanthanons, Yttrium, Thorium and Uranium*, Pergamon Press.
- [3] Zhang, B. Z., Lu, K. Y., King, K. C., Wei, W. C., ve Wang, W. C. (1982). Rare Earth Industry in China. *Hydrometallurgy*. Cilt 9, sayı. 2, Sf. 205-210.
- [4] Gupta, C. K. ve Krishnamurthy, N. (2004). *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press.
- [5] Ferron, C., Bulatovic, S. M. ve Salter, R. (1990). Beneficiation of Rare Earth Oxide Minerals, *Research Report*, Lakefield.
- [6] Habashi, F. (1997). *HandBook of Extractive Metallurgy*, WILEY-VCH Press.
- [7] Kutun, Ş. (1999). Nadir Toprak Elementlerinin İyon Değiştirici Reçinelerle Ayrılmasında Sodyum Trimetafosfatın Yeni Bir Elüent Olarak İncelenmesi, *Doktora Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [8] Girgin, İ., Gündüz, M., Yazgan, E., Temel, A., Ata, S. ve Yörükoğlu, A., (1993). Beylikahır (Eskişehir) Kompleks Cevherlerinden Nadir Toprak Elementi Eldesi Olanaklarının Araştırılması, *Research Report*, TÜBİTAK, Ankara, Türkiye.
- [9] Kul, M. (2003). Hydrometallurgical Treatment of Beylikahır Rare Earth Preconcentrate, *Doktora Tezi*, Middle East Technical University, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Ankara, Türkiye.
- [10] Tyrer, M., Sykes, J. P. (2013). The statistics of the rare earth industry. *Significance*, Cilt 10, sayı. 2, Sf. 12-16
- [11] Url-1 <<http://www.dailytech.com/China+Cuts+Off+Worlds+Rare+Earth+Metal+Supply/article23069.htm>>, alındığı tarih 03.04.2014.
- [12] Url-2 <<http://www.libertystaruranium.com/2013/08/07/about-rareearthelements-jim-briscoe/>>, alındığı tarih 03.04.2014
- [13] Chi, R., Zhang, X., Zhu, G., Zhou, Z. A., Wu, Y., Wang, C., Yu, F. (2004). Recovery of rare earth from bastnasite by ammonium chloride roasting with fluorine deactivation. *Minerals Engineering*, **17**, 1037-1043.

- [14] **Moldoveanu, G. A. ve Papangelakis, V. G.** (2012). Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: I. Desorption mechanism. *Hydrometallurgy*, **117-118**, 71-78.
- [15] **Moldoveanu, G. A. ve Papangelakis, V. G.** (2013). Recovery of rare earth elements adsorbed on clay minerals: II. Leaching with ammonium sulfate. *Hydrometallurgy*, **131-132**, 158-165.
- [16] **Zhu, G., Chi, R., Shi, W. ve Xu, Z.** (2003). Chlorination kinetics of fluorine-fixed rare earth concentrate. *Minerals Engineering*, **16**, 671-674.
- [17] **Yanhui, X., Haijiao, L., Zhijun, M., Jianguo, C., Wenyi, Z., Liangcai, L.** (2012). Decomposition of bastnaesite and monazite mixed rare earth minerals calcined by alkali liquid. *Journal of Rare Earths*, Cilt **30**, sayı. 2, Sf. 155.
- [18] **Özbayoğlu, G. ve Atalay, M. Ü.** (2000). Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator. *Journal of Alloy and Compounds*, **303-304**, 520-523.
- [19] **Jiang, Y., Shibayama, A., Liu, K. ve Fujita, T.** (2005). A hydrometallurgical process for extraction of lanthanum, yttrium and gadolinium from spent optical glass. *Hydrometallurgy*, **76**, 1-9.
- [20] **Kul, M., Topkaya, Y. ve Karakaya, İ.** (2008). Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnaesite. *Hydrometallurgy*, **93**, 129-135.
- [21] **Vijayalakshmi, R., Mishra, S. L., Singh, H. ve Gupta, C. K.** (2001). Processing of xenotime concentrate by sulphuric acid digestion and selective thorium precipitation for separation of rare earths. *Hydrometallurgy*, **61**, 75-80.
- [22] **Alex, P., Suri, A. K. ve Gupta, C. K.** (1998). Processing of xenotime concentrate. *Hydrometallurgy*, **50**, 331-338.
- [23] **Shaw, V. E.** (1959). Extraction of rare earth elements from bastnaesite concentrate. U.S. Bureau of Mines report of investigations 5474, Washington, U.S.A.
- [24] **McGill, I.** (2012). *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Cilt **31**, WILEY-VCH Press.
- [25] **Bünzli, J. C. G.** (2013). *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, KIRK-OTHMER Press.
- [26] **Massari, S., Ruberti, M.** (2013). Rare earth elements as critical raw minerals: Focus on international markets and future strategies. *Resources Policy*, **38**, 36-43.

## ÖZGEÇMİŞ



**Ad Soyad:** Mahmut Sefa BERKE

**Doğum Yeri ve Tarihi:** 12.11.1988

**E-Posta:** mahmut.sefa.berke@gmail.com

**Lisans:** İTÜ Metalurji ve Malzeme Mühendisliği