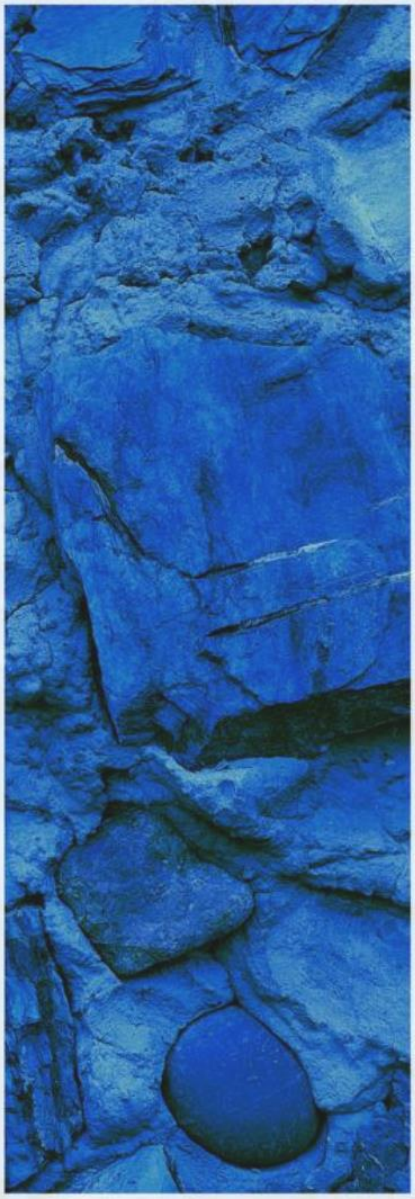
MEM-TEK
Prof.Dr. Dincer Topacık
ULUSAL MEMBRAN TEKNOLOJİLERİ UYG-AR MERKEZİ
NATIONAL RESEARCH CENTER ON MEMBRANE TECHNOLOGIES

İTÜ

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ 1773

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ VE ATIKLARDAN GERİ KAZANIMI ÇALIŞTAYI



1 ARALIK 2021

BİLDİRİ KİTABI

İSTANBUL / TÜRKİYE

NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ VE ATIKLARDAN GERİ KAZANIMI ÇALIŞTAYI

BİLDİRİ KİTABI

Editörler

Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

Doç. Dr. Börte Köse MUTLU

Öğr. Gör. Dr. Ayşe YÜKSEKDAĞ

Yük. Müh. Gizem TUNCAY

Müh. Tuğçe AKÇA

01.12.2021

memtek@itu.edu.tr

İstanbul

© İstanbul Teknik Üniversitesi
© Istanbul Technical University.

e-ISBN: 978-975-561-532-5

Bu kitabın her hakkı saklıdır ve tüm yayın hakları "İTÜ Rektörlüğü'ne" aittir. Bu kitabın tamamı ya da herhangi bir bölümü yayınevinin izni olmaksızın yayınlanamaz, basılamaz, mikrofilme çekilemez, dolaylı dahi olsa kullanılamaz. TEKSİR, FOTOKOPİ veya başka teknikle çoğaltılamaz, bilgisayarda, dizgi makinalarında işlenebilecek bir ortama aktarılamaz. Kitapta yayınlanan tüm yazı ve görsellerin sorumluluğu yazar/yazarlara aittir.

All rights of this book are reserved, and all publication rights belong to "ITU Rectorate". All or any part of this book cannot be published, printed, filmed, or used indirectly without the permission of the publisher. It cannot be reproduced by DUPLICATION, PHOTOCOPY, or any other technique, and cannot be transferred to an environment that can be processed on computers or typesetting machines. The responsibility of all texts and visuals published in the book belongs to the author(s).

Nadir Toprak Elementleri ve Atıklardan Geri Kazanımı Çalıştayı (01.12.2021: İstanbul, Türkiye)

Nadir Toprak Elementleri ve Atıklardan Geri Kazanımı Çalıştayı Bildiri Kitabı, İstanbul, 2021.

Editörler/Editors: İsmail Koyuncu, Börte Köse Mutlu, Ayşe Yüksekdağ, Gizem Tuncay, Tuğçe Akça

İstanbul Teknik Üniversitesi yayınları. Yayın no. 2021.2KNF/12

BİLİM KURULU

Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

Prof. Dr. Mustafa KUMRAL

Prof. Dr. İlgin KURŞUN ÜNVER

Doç. Dr. Börte KÖSE MUTLU

Doç. Dr. Mustafa Evren ERŞAHİN

Dr. Belma SOYDAŞ SÖZER

Öğr. Gör. Dr. Ayşe YÜKSEKDAĞ

ORGANİZASYON KOMİTESİ

Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

Doç. Dr. Börte KÖSE MUTLU

Öğr. Gör. Dr. Ayşe YÜKSEKDAĞ

Yük. Müh. Gizem TUNCAY

Müh. Tuğçe AKÇA

Nadir Toprak Elementleri ve Atıklardan Geri Kazanımı

01 Aralık 2021

İstanbul Teknik Üniversitesi

Çalıştay, çevrimiçi düzenlenmiştir.

Önsöz

Nadir Toprak Elementleri bilgisayar, cep telefonu, floresan lambalar, bataryalar gibi elektrikli ve elektronik ürünlerden, rüzgâr türbinleri, güneş panelleri gibi yenilenebilir enerji ürünlerine kadar birçok sektörde kullanılan bir element grubudur. Nadir toprak elementlerine yönelik talep gün geçtikçe artmaktadır. Nadir toprak elementlerinin mevcut rezervlerden elde edilmesinin yanı sıra ekonomik modelin lineerden döngüsele geçmesiyle beraber nadir toprak elementlerinin sürdürülebilirlik kavramı çerçevesinde ülkemizde ve dünyada geri kazanımı için çalışmalar yapılmaktadır.

İTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü ve MEM-TEK Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi bünyesinde, bu elementlerin döngüsel ekonomi çerçevesinde çeşitli atık, atıksu ve ikincil kaynaklardan geri kazanımına dair yürütülen 11Y357 no'lu TÜBİTAK 1001 projesi kapsamında "Nadir Toprak Elementleri ve Atıklardan Geri Kazanımı Çalıştayı" organize edilmiştir. Çalıştayın gerçekleşmesindeki destekleri için TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız. Çalıştay kapsamında, nadir toprak elementlerinin ülkemizdeki potansiyeli, ekonomik değeri, rezervlerden eldesi ve ikincil kaynaklardan geri kazanımı konuları ile sürdürülebilirlik ve döngüsel ekonomi kavramları üzerinde durularak etkin bir bilgi alışverişi platformunun oluşturulması hedeflenmektedir. Çalıştaya, üniversiteler ve araştırma enstitülerinden bilim insanlarının, kamu kurumları, sanayi kuruluşları ve mühendislik firmalarından yönetici ve teknik elemanların katılımları beklenmektedir.

Çalıştaya yayınları ile katılan ve organizasyonun gerçekleşmesindeki katkılarından dolayı düzenleme kurulundaki tüm öğretim görevlileri ve öğrencilere çok teşekkür eder, çalıştayın ülkemiz açısından faydalı geçmesini dilerim.

Prof. Dr. İsmail Koyuncu

Nadir Toprak Elementleri ve Atıklardan Geri Kazanımı Çalıştayı Organizasyon Komitesi adına

Program

Açılış Konuşmaları	10:00 - 10:20	Prof. Dr. İsmail Koyuncu *İTÜ Rektörü*
	10:20 - 10:40	Dr. Belma Soydaş Sözer *NATEN Başkanı*
	10.40 - 11:00	Yük. Müh. Serkan Keleşer *ETI Maden Genel Müdürü*
11:00 – 11:30	Ara	
1. Oturum **Başkan:** Doç. Dr. Börte Köse Mutlu	11:30 - 11.50	Nadir Yer Elementleri ve Ülkemiz Potansiyeli; *H. Ağrılı*
	11:50 - 12:20	Nadir Toprak Elemenetlernin Önemi ve Türkiye'de Bulunuşu; *M, Kumral, A. T. Ünlüer, Z. Döner*
	12:20 - 12:40	Elektronik Atıklardan Kıymetli Metaller ve Nadir Elementlerinin Geri Kazanımının Planlaması için Çok Amaçlı Optimizasyon Modeli ve Uygulama; *Ş.I. Satoğlu, Z. Özdemir, E. Şimşek*
	12: 40 - 13:00	Eti Maden Beyliova İşletmesi ve Çalışmaları *L, Tozar*
13:00 – 14:00	Ara	
2. Oturum **Başkan:** Doç. Dr. Mustafa Evren Erşahin	14:00 - 14:20	Nadir Toprak Elementlerinin Doğal Kaynaklardan, Atık ve Atıksulardan Membran Prosesler ile Geri Kazanımı; *A. Yüksekdağ, B.K. Mutlu, M. Kumral, İ. Koyuncu*
	14:20 - 14:40	Uçucu Küllerde Bulunan NTE ve Diğer Kıymetli Metallerin Fiziksel ve Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri ile Kazanımı; *İ.K. Ünver, M. Terzi*
	14:40 - 15:00	Atık Kapsamında Bulunan Kömür Yıkama ve Yakma Ürünlerinden Nadir Toprak Elementlerinin Kazanımı; *N.İ. Dinç, T. Ulucan, F. Burat*
	15:00 - 15:20	Nadir Toprak Elementlerinin Birincil ve İkincil Kaynaklarından Kazanımı; *E. Baştürkcü, S.İ. Timur, A. E. Yüce*
15:20 - 15:50	Ara	
3. Oturum **Başkan:** Prof. Dr. Mustafa Kumral	15:50 - 16:10	Koltan Cevheri Liç Atığından La, Ce, Nd Geri Kazanımı; *B. Gülörten, M. Karadaş, S. Tanrıverdi*
	16:10 - 16:30	Nadir Toprak Elementleri Ekosistemi Hakkında Doğru Bilinen Yanlışlar; *O. Çimen*
	16:30 – 16:50	Mühendislik Malzemeleri İçin Nadir Toprak Elementleri; *Y. Say*
16:50 - 17:20	Kapanış	

İÇİNDEKİLER

Nadir Yer Elementleri ve Ülkemiz Potansiyeli 3
H. Ağrılı

Nadir Toprak Elemenetlernin Önemi ve Türkiye'de Bulunuşu 5
M. Kumral, A. T. Ünlüer, Z. Döner

Elektronik Atıklardan Kıymetli Metaller ve Nadir Elementlerinin Geri Kazanımının Planlaması için Çok Amaçlı Optimizasyon Modeli ve Uygulama 7
Ş.I. Satoğlu, Z. Özdemir, E. Şimşek

Nadir Toprak Elementlerinin Doğal Kaynaklardan, Atık ve Atıksulardan Membran Prosesler ile Geri Kazanımı 9
A. Yüksekdağ, B.K. Mutlu, M. Kumral, İ. Koyuncu

Uçucu Küllerde Bulunan NTE ve Diğer Kıymetli Metallerin Fiziksel ve Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri ile Kazanımı; 13
İ.K. Ünver, M. Terzi

Atık Kapsamında Bulunan Kömür Yıkama ve Yakma Ürünlerinden Nadir Toprak Elementlerinin Kazanımı 15
N.İ. Dinç, T. Ulucan, F. Burat

Nadir Toprak Elementlerinin Birincil ve İkincil Kaynaklarından Kazanımı 23
E. Baştürkcü, S.İ. Timur, A. E. Yüce

Koltan Cevheri Liç Atığından La, Ce, Nd Geri Kazanımı 25
B. Gülörten, M. Karadaş, S. Tanrıverdi

Nadir Toprak Elementleri Ekosistemi Hakkında Doğru Bilinen Yanlışlar 27
O. Çimen

Mühendislik Malzemeleri İçin Nadir Toprak Elementleri 29
Y. Say

Nadir Yer Elementleri ve Ülkemiz Potansiyeli

Haşim AĞRILI

MTA Genel Müdürlüğü, Maden Etüt ve Arama Dairesi, Ankara, Türkiye
hasim.ağrili@mta.gov.tr

ÖZET

Nadir Yer Elementleri (NYE), periyodik tabloda Lantanitler olarak tanımlanan, lantan ve lutesyum arasındaki 15 element ile itriyum ve skandiyumu içerir. Yerkabuğunda bulunma oranlarına bakıldığında, adları gibi pek de nadir değillerdir.

NYE'ler doğada, altın, bakır ve gümüş gibi nabit doğal metaller şeklinde tek başına bulunmayıp, bunun yerine çok sayıda cevher/aksesuar mineralinde küçük veya büyük bileşenler olarak bulunur. Silikat, fosfat ve karbonat mineralleri olarak gözlenirler ve 250'nin üzerinde minerali bulunmaktadır. NYE yatakları alkali-peralkali magmatik kayaçlar, özellikle de karbonatitlerle ilişkili oluşumlardır, dolayısı ile alkali-peralkali magmatik kompleksler hedef alanlardır. Ayrıca hidrotermal, ayrışma (fiziksel, kimyasal) ürünü, plaser ve iyon adsorpsiyon killerde de gözlenirler.

İyi bilinen Sivrihisar-Kızılcaören NYE yatağı alkali volkaniklerle (fonolit) ilişkili kompleks bir yataktır. Basnazit mineralizasyonuna florit, barit ve toryum mineralizasyonu eşlik etmekte olup yatağın toplam NYE içeriği % 3'ü geçer. Bu yatakta işletmeye yönelik çalışmalar devam etmektedir.

Ülkemizde alkali kayaçların gözlendiği, Orta Anadolu Magmatitleri (Kayseri, Sivas, Malatya) NYE mineralizasyonu açısından dikkat çeken alanlardır. Buna göre, Sivas-Karaçayır'da alkali kompleks içerisindeki karbonatit damarlarında NYE zenginleşmesi, kalsit içerikli alkali siyenitlerde de anomali düzeyinde toplam NYE içerikleri gözlenmektedir. Bölgede NYE minerali olarak allanit/ortit gözlenir ve toplam NYE içeriği 3500 pmm'in üzerinde olduğu seviyeler gözlenmektedir.

Kayseri-Felahiye-Özvatan'da nefelin siyenit, kamptonit (öncel çalışmalarda tanımlanmış) ve olası karbonatitlerde anomali düzeyinde toplam NYE içerikleri tespit edilmiştir, ayrıca florit mineralizasyonu da gözlenmektedir.

Malatya-Kuluncak'da nefelin siyenit ve olası karbonatitlerde florit, toryum, NYE, zirkonyum, lityum anomalileri ve zenginleşmeleri gözlenmektedir. Bu alanda yüksek toryum içerikli britolit minerali gözlenmektedir. Bölgedeki florit oluşumları zaman zaman işletilmiştir.

Isparta-Ağlasun'da plaser tip NYE ve beraberinde zirkon, manyetit zenginleşmeleri söz konusu olup, NYE mineralleri konsolide olmamış piroklastik malzemelerde yoğunlaşmıştır ve bölgedeki cevherli piroklastik çökellerin kaynağının alkali-potasik karakterli Isparta-Gölcük volkanizması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.

Ülkemizde bilinen NYE mineralizasyonları ve zenginleşmeleri çoğunlukla alkali magmatizma ile ilişkili olduğundan, alkali-peralkali magmatit yüzeylemeleri NYE mineralizasyonları açısından potansiyel alan olarak değerlendirilebilir. Ayrıca, bu mineralizasyonlara eşlik eden uranyum ve toryum anomalileri de yol gösterici olarak ele alınarak hedef alanlar daraltılabilir.

Anahtar Kelimeler: *Nadir Yer Elementleri, alkali magmatit, karbonatit, Basnazit*

Nadir Toprak Elementleri (NTE)'nin Önemi ve Türkiye'deki Bulunuşu

Mustafa KUMRAL[1,*], Ali Tuğcan ÜNLÜER[1], Zeynep DÖNER[1]

[1] *Maden Fakültesi/Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*
[*] *kumral@itu.edu.tr*

ÖZET

Günümüzde, Nadir Toprak Elementleri (NTE) artan endüstriyel talep nedeniyle stratejik bir hammadde kaynağı olarak birçok ülke için ekonomik öneme sahiptir. NTE için çok miktarda tüketim yapılan alanlar çelik üretimi, petrol cracking katalizörleri ve cam parlatma olmasına rağmen aslında NTE'ler sağlık, bilgi teknolojileri ve enerji gibi insan ve doğa yaşantısını doğrudan etkileyen çalışma alanlarının ileri teknoloji içerikli ürünlerinin üretiminde de önemli bir yer almaktadır. Bu nedenle önemli stratejik maden kaynağı niteliğinde olan NTE'lere dair jeolojik, kimyasal ve metalurjik araştırma ve uygulama faaliyetlerinin yürütülmesi amaçlanmalıdır. "Lantanitler" olarak da adlandırılan NTE'ler, atom numarası 57-71 arasında olup genel olarak son yörüngelerindeki elektron konfigürasyonuna bağlı olarak "Hafif-NTE (HNTE; atom numarası 57-63)" ve "Ağır-NTE (ANTE; atom numarası 64-71)" olmak üzere başlıca iki gruba ayrılırlar. Bu elementlerin çoğu cevher minerallerinin içerisinde birlikte bulunurlar.

NTE cevherleşmeleri çeşitli jeolojik ortamlarda yataklanmakta olup esas olarak alkalin kayaçlar ve karbonatitler olarak adlandırılan özel magmatik kayaçlar ile ilişkilidir. Bunun dışında plaser yataklarda da NTE içeren mineral konsantrasyonlarına ekonomik olarak rastlanılmaktadır. Ayrıca, magmatik ve metamorfik kayaçların bozunmasıyla oluşan rezidüel yataklarda, pegmatitlerde, Fe-oksit, Cu-Au yataklarında ve denizel fosfatlarda da NTE cevherleşmelerine rastlanılmaktadır. Ülkemizde ilk olarak NTE ve toryum kaynağı araştırması Eskişehir-Kızılcaören'de gerçekleştirilmiş olup kompleks bir mineralizasyona sahip olan bu cevher yatağında değerli mineraller olarak florit, barit ve bastnazitin varlığı ortaya konmuştur. Bunun yanı sıra Isparta-Aksu bölgesinde Aksu-Diamas madencilik şirketi tarafından arama-işletme çalışmalarına göre bölgede alkali ultrapotasik volkanizma ile ilişkili piroklastiklerde 398ppm Zr, %0.75 manyetit, %0.48 Ti, 725ppm ΣNTE tespit edilmiş ve yatağın mümkün kaynağı 49 Milyon ton olarak tahmin edilmiştir. NTE-mineralleri allanit, çevkinit, titanittir. Isparta Bölgesi'nde bir diğer çalışmada Gölcük Maar kraterinden alınan örneklerde seryum(Ce)'un 2218-13539ppm, toryum(Th)'un 42-306ppm aralığında olduğu tespit edilmiştir. Malatya-Kuluncak bölgesinde de karbonatitlerle ilişkili NTE yatağına rastlanılmış olup bölgedeki ΣNTE içeriği britolite bağlı olarak %0.7 olarak belirlenmiştir. Ülkemizdeki boksit yatakları üzerine yapılan araştırmalarda, Konya-Seydişehir bölgesindeki Akdeniz tipi Mortaş karst-boksit yataklarında 986ppm'e kadar, Bolkardağı boksit yatağında ise 273-1693ppm arasında ΣNTE tespit edilmiştir. İTÜ Jeokimya Ekibi olarak tarafımızca gerçekleştirilen TÜBİTAK-1001 projesi kapsamında Güney Anadolu Torid Kuşağı'nda eksplorasyon çalışmaları yapılmış, seçilen pilot bölgelerde NTE kaynaklarının belirlenmesine ve zenginleştirilmesine yönelik çalışmalar gerçekleştirilerek yüksek değerlerde NTE potansiyeline rastlanılmıştır. Bu çalışmada Isparta-açısı içerisinde gelişmiş alkali volkanizma kaynaklı oluşumlarda iki tip NTE zenginleşmesi tanımlanmıştır. Bunlardan ilki, Gölcük volkanizması kaynaklı ince taneli piroklastiklerin yüksek rölyefli kireçtaşlarından gravite etkisiyle hareketlenerek birikmeleri sonucunda gelişen NTE zenginleşmeleridir. Bu zenginleşmelerde

ΣNTE konsantrasyonu 650-900ppm arasında değişmekte olup (cevher mineralinde HNTE ~%15) ana cevher mineralleri chevkinit ve britolittir. Apatit, titanit, manyetit, zirkon da içermektedir. İkinci zenginleşme tipi ise, Gölcük kraterinin yamaçlarından başlayan ve özşekilli-ferromagnezyen mineraller açısından zengin piroklastik akma çökelleri ve tüflerdir. Bu zonlarda ΣNTE 600-1000ppm arasında değişmekle birlikte yüksek Th anomalisi gözlemlenmektedir. Bu birimlerde NTE ve Th içeriği genel olarak daha yüksek olmasına karşın Fe, Ti ve Zr içerikleri daha düşüktür. NTE-mineralleri resedimente tüfler ile uyumlu olarak apatit, britolit, chevkenittir. Her iki NTE zenginleşme tipindeki cevher-minerallerinin apatit ile birebir ilişkili olması, Gölcük volkanizmasının karbonatitik bir faz tarafından etkilendiğine işaret etmektedir. Resedimente piroklastiklerdeki Ti, Zr ve Fe elementlerinin içeriklerinin yüksekliği ise zenginleşmedeki gravite etkisini göstermektedir. Proje kapsamında tespit edilen diğer bir zenginleşme tipi ise Keban-Malatya metamorfiklerinin yakın çevresinde bulunan magmatik ve metamorfik kayaçlar ile ilişkili lateritik oluşumlardır. Bu oluşumlarda ΣNTE içeriği %0.4'e kadar çıkabilmekte olup yer yer ANTE'ler de zenginleşebilmektedir. Bu oluşumlarda NTE'ler tabaka silikatlarına bağlı halde, Fe ve Al açısından zengin magmatik ve metamorfik kayaçların günlenmesi sonucunda immobil elementlerin in-situ olarak zenginleşmeleri sonucunda oluşmuşlardır.

Tüm bu veriler ışığında ülkemizin sanayisi ve teknolojik gelişimi doğrultusunda ihtiyacını karşılayacak kadar NTE potansiyelinin var olduğu görülmektedir. Bu NTE potansiyelinin ivedi olarak yüksek saflıktaki nadir toprak oksitlere, sonrasında ise uç ürünlere dönüştürülmesi ve NTE araştırmalarında sadece HNTE'ler ile yetinilmeyerek tüm lantanit grubunun araştırılması ve üretim imkanlarının sorgulanması önem taşımaktadır.

Anahtar Kelimeler: *Nadir Toprak Elementleri (NTE); Türkiye'deki NTE oluşumları; NTE Cevher Mineralleri; Piroklastik çökeller; Güney Anadolu Torid Kuşağı; Türkiye*

Teşekkür Güney Anadolu Torid Kuşağı'nda tarafımızca gerçekleştirilen 114Y646 no'lu proje çalışması için finansal destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na teşekkür ederiz.

Elektronik Atıklardan Kıymetli Metaller ve Nadir Elementlerinin Geri Kazanımının Planlaması için Çok Amaçlı Optimizasyon Modeli ve Uygulama

Şule Itır SATOĞLU[1,*], Zeynep ÖZDEMİR[1], Eda ŞİMŞEK[1] ([*]: *sorumlu yazar*)

[1] *İşletme Fakültesi/Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*
[*] *e-posta adresi: onbaslis@itu.edu.tr*

ÖZET

Dünya nüfusunun ile birlikte ürünlerin tüketiminin çok artması, doğal kaynakların giderek azalması ve geliştirilen teknolojik ürünlerin doğaya verdiği zarar, son yıllarda sürdürülebilirliğin geliştirilmesine olan ilginin ve yapılan yatırımların önemli nedenleridir. Özellikle son zamanlarda etkili ve hızlı teknolojik gelişmelerin yaşandığı elektronik sektörü, sürdürülebilirlik çerçevesinde kritik bir konuma sahiptir. Ürünün kullanım ömrü sona erdiğinde oluşacak atığın ne şekilde değerlendirileceği ile ilgili planlamalar henüz ürün üretim aşamasındayken planlanır ve kapalı döngü tedarik zinciri süreci stratejileri oluşturulur. Tersine lojistik bu sürecin önemli bir parçasıdır; bu nedenle ülkeler, tersine lojistik operasyonlarının amaca yönelik ve sorunsuz bir şekilde ilerleyebilmesi için regülasyonlar oluşturarak sınırları belirler. Bu çalışmada oluşturulan Çok Amaçlı Doğrusal Programlama modeli ile, regülasyonlar ışığında Atık Elektrikli-Elektronik Eşyalar (AEEE)'ın tersine lojistik sürecini optimize etmek amaçlanmaktadır. AEEE'lerin tersine lojistiği başlığı altında Türkiye ve farklı ülkelerden yapılan uygulama ve çalışmalar incelenmiştir. Bu çalışmalarda tersine lojistik sürecinin verimliliğini artırmak için, hem geri dönüşüm ve depolama tesisleri için ideal lokasyonların belirlenmesi ile alakalı hem de maliyeti düşürmeyi amaçlayarak bölgelerden belirli geri dönüşüm tesislerine getirilecek AEEE'lerin ideal toplama miktarlarının belirlenmesi ile alakalı modellere yer verilmiştir.

Bu çalışmada geliştirilen model, Türkiye'de faaliyet gösteren bir elektronik atık geri dönüşüm firmasının belirli bir tesis konumu göz önüne alınarak oluşturulmuştur. Farklı şehirlerden toplanan AEEE'ler geri dönüşüm işlemleri için bu tesise teslim edilmektedir. Birçok farklı ürün grubundan elektrikli ve elektronik cihazlar tesiste işlenebilmektedir. Bu çalışmada önerilen model, elektronik cihazlar üzerine odaklanmıştır.

AEEE'lerin tersine lojistiğinin optimizasyonu bağlamında, birden çok amaç belirlenebilir. Birleşmiş Milletler'in Sürdürülebilir Kalkınma Hedefleri doğrultusunda bu modelde yer verilen amaçlar ekonomik, çevresel ve sosyal başlıkları kapsamaktadır. Modelin ekonomik hedefi, elektronik ürünlerin geri dönüşümünden elde edilen değerli metaller ve nadir elementler dikkate alınarak oluşturulmuştur. Ekonomik amaç, değerli metallerden ve nadir elementlerden elde edilen kârı maksimize etmektir. İkincil hammadde olarak değerli metallerin ve nadir elementlerin satışından elde edilen toplam kazançlardan işletme, nakliye ve işçilik maliyetleri çıkarılarak birinci amaç olan net kazanç hesaplanmıştır. Çevresel bağlamda iki farklı hedef belirlenmiştir. İlki, geri dönüşüm operasyonları ve taşıma esnasında oluşan CO_2 emisyonunu minimize etmektir. Tesisteki işlemler sırasında ve atık malzemelerin toplama noktalarından geri dönüşüm tesisine taşınması sırasında çevreye CO_2 salınımı olmaktadır. İkinci çevresel amaç, AEEE'leri geri dönüştürerek içlerinde bulunan ve doğaya karışması engellenen zehirli madde miktarının maksimize edilmesidir. Modelin sosyal amacı, tersine lojistik faaliyetlerinde istihdam edilecek olan personel sayısının maksimize edilmesidir. Metodoloji kısmında, modelin sınırlamaları belirlenmeli ve

açıklanmalıdır. Modelin sınırlamaları belirlenirken, AEEE regülasyonları, atık toplama hedefleri, tesis ve taşıma aracı kapasiteleri göz önüne alınmıştır. Modelin karar değişkenleri; istihdam edilecek olan işçi sayısı, bir şehir veya bölgeden toplanacak olan atık miktarı, geri dönüştürülecek olan atık miktarı ve toplama noktası ile geri dönüşüm tesisi arasında çalışacak olan nakliye araçlarının sayısıdır.

İlerleyen aşamalarda, geri dönüşüm şirketinden atık toplama, dönüştürme prosesleri ve atıkların lojistiği ile alakalı veriler toplanarak vaka çalışması yapılmıştır. Oluşturulan model kullanılarak karar değişkenlerinin optimum değerleri belirlenmiştir. Her yıl geri dönüştürülen farklı ürün miktarları birer karar değişkenidir. Cep telefonu, bilgisayar, yazıcı ve monitör ürünlerinin bir kilogramından elde edilebilecek ortalama kıymetli ve nadir element miktarları, farklı ürün türlerinin geri dönüştürülen miktarına bağlı olarak model çözüldüğünde hesaplanmıştır. Modelde geri dönüştürülme miktarı hesaplanan kıymetli ve nadir elementler, altın (Au), gümüş (Ag), Palladium (Pd) ve Platinum (Pt)'dur.

Çok Amaçlı Doğrusal Programlama modelini çözmek için bir bilgisayar yazılımı ve CPLEX çözücüsü kullanılmıştır. Modelin çok amaçlı olması nedeniyle, birden fazla alternatif Pareto optimal çözüm bulunmaktadır. Ekonomik amacın en yüksek olduğu çözümde, gelecek dört yıllık planlama ufkunda, 467 milyon TL net kazanç, 40 milyon kg CO_2 emisyonu, 3875 kg zehirli maddenin kurtarılması ve toplam on adet çalışanın istihdamı amaç fonksiyon değerleri olarak belirlenmiştir. 107 kg altın, 665 kg gümüş, 383 kg Palladium, 431 kg Platinum'un geri kazanımı öngörülmüştür. Gelecek çalışmalarda, ulusal ölçekteki geri dönüşüm miktarları planlanabilir.

Anahtar Kelimeler: *Geri Kazanım; Atık Elektrikli-Elektronik Eşyalar; Çok Amaçlı Optimizasyon; Kıymetli Metaller; Nadir Toprak Elementleri.*

Nadir Toprak Elementlerinin Doğal Kaynaklardan, Atık ve Atıksulardan Membran Prosesler ile Geri Kazanımı

Ayşe YÜKSEKDAĞ[1,*], Börte KÖSE-MUTLU[2], Mustafa KUMRAL[3], İsmail KOYUNCU[4]

[1] *İnşaat Fakültesi/Çevre Mühendisliği Bölümü & Mem-Tek Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*
[2] *Fen Edebiyat Fakültesi/Moleküler Biyoloji ve Genetik Bölümü & Mem-Tek Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*
[3] *Maden Fakültesi/Jeoloji Mühendisliği Bölümü, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*
[4] *İnşaat Fakültesi/Çevre Mühendisliği Bölümü & Mem-Tek Ulusal Membran Teknolojileri Araştırma Merkezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*

[*] *yuksekdaga@itu.edu.tr*

Özet Türkiye kaynaklı çeşitli atık ve atıksularda, Nadir Toprak elementleri, Skandiyum ve diğer element konsantrasyonları belirlenmiştir. En yüksek potansiyele sahip ikinci kaynak türü e-atıklardır. Nanofiltrasyon ve destekli sıvı membran ile sırasıyla selektif (seçici) olmayan konsantrasyon ve selektif ayırma işlemleri başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *İkinci Kaynak; Döngüsel Ekonomi; Nanofiltrasyon; Destekli Sıvı Membran; E-atık; Sürdürülebilirlik.*

1. GİRİŞ

Atomik numaraları 57 ile 71 arasında değişen 15 adet lantanit ve itriyum (39) ile skandiyum (21) elementlerinin oluşturduğu grup, nadir toprak elementleri (NTE) olarak isimlendirilmektedir. Tüm NTE'nin keşfi ve isimlendirilmeleri, 20. yüzyılda tamamlanmıştır [1]. NTE'nin madenciliği ve saf olarak birbirlerinden ayrıştırılmaları zordur [2, 3]. Son 50 yılda pazarı hızla büyüyen nadir toprak elementleri, hafif NTE ve ağır NTE şeklinde iki gruba ayrılırlar. Hafif NTE, evropyum ve samaryum ((57-63) arasındaki elementleri içerirken ağır NTE grubu gadolinyumdan lutesyuma uzanan elementleri (64-71) içerir. İtriyum, ağır nadir toprak elementidir. Nadir toprak elementleri doğada genellikle çeşitli oksitlerin ve bileşiklerin bünyesinde az miktarlarda yer alarak bulunur. 19. yüzyılın ikinci yarıyılı ve 20. yüzyılın ilk yarıyılında Amerika Birleşik Devletleri (ABD, United States-US) topraklarında NTE yatakları mevcut idi. 90'larda Avusturalya, büyük bir NTE üreticisi iken Rusya son yıllara kadar kaynağa sahip önemli ülkeler arasında gösteriliyordu. Mevcut durumda, Çin Halk Cumhuriyeti pazara ağırlığını koymuş durumdadır ve diğer ülkeler pazardaki payını kaybetmektedir. NTE kullanım alanlarına hibrit araç üretimi, şarj olabilen piller, cep telefonları, plazma televizyonlar ve disk sürücüleri örnek verilebilir. Endüstriyel ihtiyaç ise her geçen gün artmaktadır [4]. Bu ihtiyaç karşısında çeşitli dünya otoriteleri kritik elementleri listelemek ve eylem planları hazırlamak adına toplantılar düzenlemiş ve raporlar yayınlamıştır. Bu bağlamda yayınlanan en önemli üç rapor şu şekildedir: 1) Avrupa Birliği (AB, European Union-EU) için kritik ham maddeler üzerine hazırlanmış rapor [5], 2) ABD Enerji Bakanlığı'nın kritik malzemeler stratejisi [6] ve 3) ABD İçişleri Bakanlığı'nın NTE madenleri esasları [7].

Nadir Toprak Elementleri rezervlerinin dünya genelinde homojen bir şekilde yayılmamış olması ve talebin her geçen gün artması sonucunda arz- talep dengesini sağlamak için alternatif kaynak arayışlarına başlanmıştır. Ekonomik modelin lineerden döngüsele doğru değiştiği günümüzde sürdürülebilir bir gelecek ve dış ülkelere olan hammadde bağımsızlığına ulaşmak için ikincil

kaynaklar oldukça önem ihtiva etmektedir. Dahası, ikincil kaynaklardan geri kazanım, birincil kaynaklardan üretime göre daha az çevresel etkilere sahip olduğu belirtilmektedir.

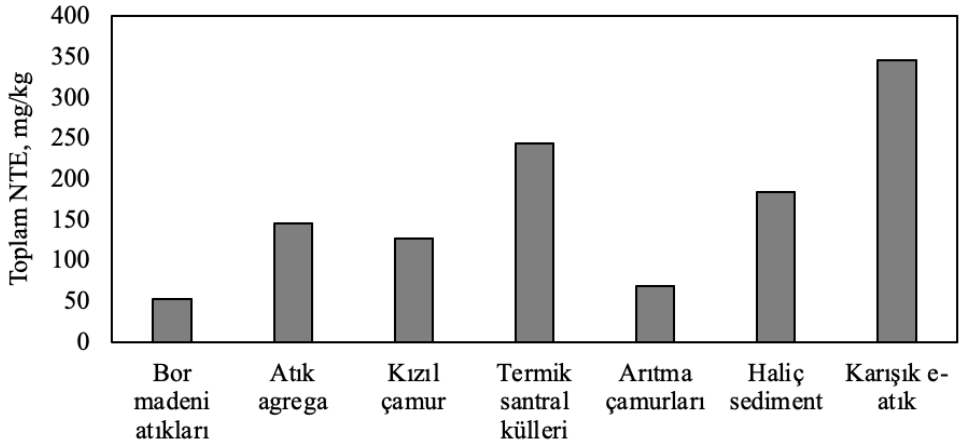
İkinci kaynakların önemi, bu kaynakların yönetim ihtiyacı ve sürdürülebilirlik için bu çalışmada Türkiye kaynaklı birçok maden atıkları, termik santral atıkları, arıtma çamurları ve sedimentler, elektronik atıklar, çeşitli endüstriye atıksular ve doğal sulardaki Nadir Toprak Elementleri, Skandiyum ve diğer element potansiyelleri belirlenmiştir. Ardından kritik element içeriklerine göre bu ikincil kaynaklar karşılaştırılarak e-atık ile geri kazanım prosesleri uygulanmıştır. Nitrik asit ile çözümlendirilen karışık elektronik atıklardan NTE geri kazanımı için sırasıyla Nanofiltrasyon (NF) ve düz plaka Destekli Sıvı Membran (DSM) prosesleri uygulanmıştır. Belirli bir elektronik ürüne ait baskılı devre kartından NTE potansiyelinin belirlenmesi ve geri kazanımı çalışılmış olsa da karışık e-atıklardan önde konsantrasyon (NF) ve membran solvent ekstraksiyon (DSM) prosesleri ile geri kazanım ilk defa bu çalışmada araştırılmıştır.

2. YÖNTEM

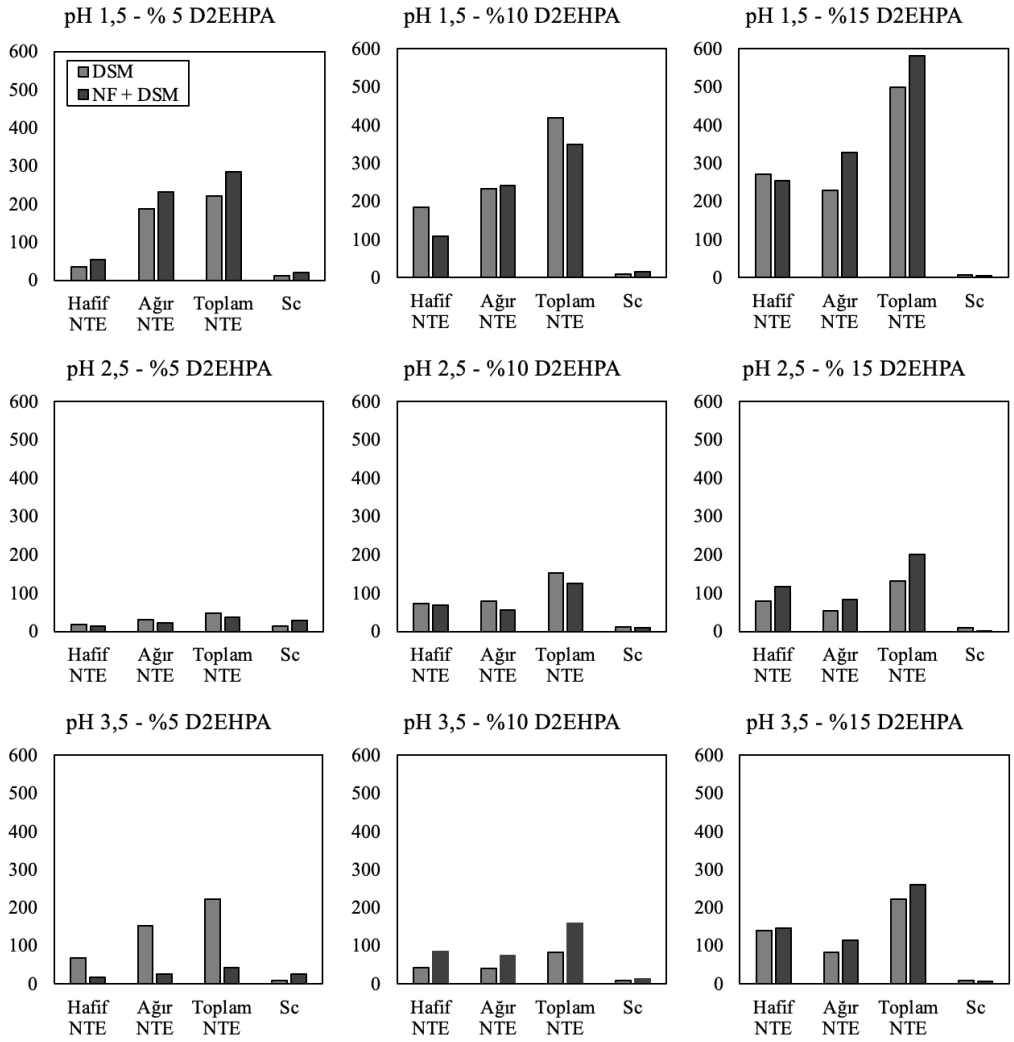
Maden atıkları, arıtma çamurları, e-atıklar ve sediment numuneleri kurutulup öğütüldükten sonra, kül numuneleri ise doğrudan mikrodalgada asitte çözümlendirilerek karakterizasyona tabi tutulmuşlardır. NTE'ler ICP-MS ile, Sc ve diğer elementler ise ICP-OES ile ölçülmüştür. İkincil kaynaklar arasından seçilen e-atık için asidik liç işlemlerinde 0,8 M nitrik asit kullanılmıştır. Elde edilen liç konsantrasyonlarına göre simüle edilmiş liç çözeltileri hazırlanmış ve devam eden prosesler simüle liç çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Nanofiltrasyon için ince film kaplamalı ticari membran (GE-Osmonics), DSM için ise ticari PVDF membranı (0,2 um, GVS North-America) kullanılmıştır. NF prosesi 12, 18 ve 24 bar altında çalıştırılmıştır. DSM prosesinde organik çözücü olarak Kerosen (Sigma-Aldrich), taşıyıcı ajan için D2EHPA (Sigma-Aldrich) kullanılmıştır. DSM sıyırma fazı tüm deneylerde sabit tutulmuş olup 5 M nitrik asit kullanılmıştır. Hidrofobik membranlar en az bir gece D2EHPA-kerosen çözeltisinde bir gece bekletilerek organik sıvı membran fazı hazırlanmıştır. Her bir reaksiyon süresi 3 saat olup, karıştırma hızı 700 devir/dakikadır.

3. BULGULAR

Atık kil ve atık şlam olmak üzere toplamda üç farklı bor madeni atığı, bir adet atık agrega, dört farklı kızıl çamur, beş farklı termik santralden alınan 7 farklı kül, iki farklı arıtma çamuru, haliç sedimenti ve karışık e-atıklarda kapsamlı bir karakterizasyon çalışması yapılmıştır. Bunun haricinde endüstriyel atıksular, jeotermal sular ve re-enjeksiyon kuyularından alınan jeotermal sularda da karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. Katı numunelere ait toplam NTE konsantrasyonları Şekil 1'de gösterilmiştir. En yüksek konsantrasyon yaklaşık 350 mg/kg ile karışık e-atıklardan elde edilmiştir. Ardından termik santral külleri, yaklaşık 250 mg/kg ile ikinci sırada yer almaktadır. Atıksular ve doğal sulardaki konsantrasyonlar görece oldukça daha düşük olup, ppm mertebesinde sonuçlar elde edilmiştir. Bu sebeple geri kazanım çalışmaları için en yüksek potansiyele sahip e-atık ile devam edilmiştir.



Şekil 1. Farkı ikincil kaynaklardan elde edilen ortalama toplam NTE konsantrasyonları.



Şekil 2. NF ve NF + DSM deney setlerinden elde edilen sıyırma fazı konsantrasyonları (ppb).

0,8 M nitrik asit liç edilen e-atıklar için %2,5 atık:asit oranı optimum olarak kabul edilmiştir. Bu oran membran solvent ekstraksiyon prosesinde rekabetçil etki gösteren demir elementinin eş zamanlı liç olmasını sınırlandırmak için daha fazla arttırılmamıştır. Ardından, üç farklı basınç ve üç farklı ön arıtma pH'ı ile konsantre edilen simüle e-atık liçlerinde optimum NF işletme şartları pH 1,5 ve işletme basıncı 14 bar olarak tespit edilmiştir. Optimum şartlarda konsantrasyon prosesi sonunda membran solvent ekstraksiyonuna giden hacim yaklaşık %70 azaltılmıştır. Aynı zamanda NTE konsantrasyonları üç katına çıkmıştır. Daha sonra konsantre fazı düz plaka destekli sıvı membran prosesine beslenerek NTE'lerin ayrımı çalışılmıştır. Bu amaçla, farklı başlangıç pH'ları ve taşıyıcı ajan konsantrasyonlarının taşınım üzerine etkisi incelenmiştir. 9 farklı senaryo için elde edilen sonuçlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre her iki faktörün de membran solvent ekstraksiyonu üzerinde büyük etkiye sahip olduğu görülmüştür. Maksimum ekstraksiyon verimleri ise pH 1,5 ve %15 D2EHPA konsantrasyonlarında elde edilmiştir.

4. SONUÇ

Türkiye kaynaklı çeşitli farklı atık grupları için Nadir Toprak Elementleri potansiyelleri belirlenmiştir. En yüksek potansiyele sahip atık e-atık iken, ikinci sırada termik santral külleri gelmektedir. Atıksulardaki potansiyeller görece daha düşük olmakla birlikte, asitte çözümlendirme işlemi gerektirmediği için bu atıksuların arıtma sırasında oluşan konsantre akımlarının geri kazanım için oldukça uygun olacağı düşünülmektedir. Bu çalışma ile karışık e-atıklardan iki farklı membran uygulaması ile NTE ayrımı başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Membran solvent ekstraksiyonu öncesinde uygulanan konsantrasyon prosesi (NF) ile hem hacim azalması hem de etkili bir konsantrasyon işlemi gerçekleşmiştir. Ayrıca membran solvent ekstraksiyonunun verimi artarken, NF süzüntüsü ile asit geri kazanımının uygulanabileceği görülmüştür. Çalışmalar tekno-ekonomik değerlendirmeler açısından devam edecektir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, 117Y357 no'lu TÜBİTAK 1001 ve İTÜ BAP (Proje No: 41893) projeleri tarafından desteklenmiştir. Elektronik atık temin edilen Akademi Çevre Entegre Atık Yönetimi AŞ'ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

[1] Emsley, J. 2001. Nature's Building Blocks: An A–Z Guide to the Elements. Oxford, England: Oxford University Press.
[2] Gupta, C. K., Krishnamurthy, N. 2013. "Extractive metallurgy of rare earths", International Materials Reviews, 37 (5), 197.
[3] Castor, S. B., Hedrick, J. B. 2006. Rare earth elements. Industrial minerals volume, 7th edition: Society for mining, metallurgy, and exploration, Littleton, Colorado, 769-792.
[4] Izatt, S. R., Izatt, N. E., Bruening, R. L. 2010. "Metal separations of interest to the Chinese metallurgical industry", Journal of Rare Earths, 28, 22-29.
[5] EU, European Union 2014. Report on Critical Raw Materials for the EU.
[6] U.S. D.O.E., Department of Energy. 2011. Critical Materials Strategy.
[7] U.S. D.O.I., Department of the Interior. 2010. The Principal Rare Earth Elements Deposits of the United States.

Uçucu Küllerde Bulunan NTE ve Diğer Kıymetli Metallerin Fiziksel ve Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri ile Kazanımı

İlgin KURŞUN ÜNVER[1,*] , Mert TERZİ[1] ([*]: *sorumlu yazar*)

[1] *Mühendislik Fakültesi/Maden Müh. Böl., İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, İstanbul, Türkiye*
[*] *ilginkur@iuc.edu.tr*

ÖZET

Günümüzde Dünya enerji talebini karşılamak için büyük kapasiteli kömürle çalışan termik santrallerde yüksek oranda kül içeren düşük kalorili linyitler kullanılmaktadır. Kömür yakma işlemleri sonucu olarak ise uçucu kül, cüruf ve baca gazı gibi atıklar da ortaya çıkmaktadır. Uçucu küller yıllardır yol inşaatı, tuğla yapımı, çimento, su artıma vd. bazı endüstrilerde kullanılmasına rağmen, mevcut kullanım oranı hala oldukça sınırlı durumdadır. Bu mevcut yaygın kullanım alanları dışında uçucu küller, Nadir Toprak Elementleri (NTE), germanyum, galyum, vanadyum ve titanyum gibi birçok kritik değerli metali yüksek oranlarda içerebilmektedirler. Uçucu küller radyoaktif elementlerin de alternatif bir kaynağı olarak kabul edilebilir. Buna bağlı olarak da uçucu küller NTE'ler ve diğer bazı kıymetli metaller açısından büyük potansiyele sahip, alternatif bir ikincil kaynak konumundadır.

Bu çalışmada, uçucu küllerde bulunan NTE'ler ve diğer bazı kıymetli metallerin fiziksel ve kimyasal zenginleştirme yöntemleri gibi cevher hazırlama uygulamaları ile geri kazanımı konusundaki güncel çalışmaların sonuçları ortaya konulmuştur. Konuyla ilgili yapılan pek çok araştırmada, kömürün termik santrallerde yakılması sonucu büyük miktarlarda ortaya çıkan uçucu küllerin NTE'ler ve diğer bazı kıymetli açısından büyük bir potansiyele sahip olduğu belirlenmiştir. Zenginleştirme konusunda yapılan çalışmalar; uçucu küllerde bulunan NTE'lerin fiziksel ve kimyasal zenginleştirme yöntemleri kullanılarak, uçucu kül içindeki farklı elementlerin bulunuşu ve konsantrasyonu gibi çeşitli faktörlere de bağlı olarak kabul edilebilir verim oranları ile geri kazanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: *Geri Kazanım; Cevher Hazırlama; Fiziksel Zenginleştirme; Kimyasal Zenginleştirme*

Atık Kapsamında Bulunan Kömür Yıkama ve Yakma Ürünlerinden Nadir Toprak Elementlerinin Kazanımı

Nazlım İlkyaz DİNÇ, Tülin ULUCAN, Fırat BURAT*

İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, 34467, Maslak, Sarıyer,İstanbul
**buratf@itu.edu.tr*

Özet Gelişen teknoloji ile endüstride kullanılan metal çeşitliliğinin ve beraberinde fiyatlarının da artması, ülkeleri kendi yer altı kaynaklarını daha etkin olarak araştırmaya ve iç tüketimleri için gerekli olan madenleri ya kendi kaynaklarından ya da ithalat yoluyla tedarik etmeye yöneltmektedir. Günümüzde, enerji talebinin artmasıyla kömür hala güvenilir bir enerji kaynağı olarak görülmekte ve özellikle Türkiye gibi gelişmekte olan ülkeler tüketimlerini arttırmayı planlamaktadırlar. Nadir/nadir toprak element (NE/NTE)'lerinin yeni veya mevcut rezervlerin yanısıra, hem geri dönüşüm ürünlerinden kazanımı hem de diğer mineral kaynaklarından yan ürün olarak elde edilmesi araştırılması gereken konulardan biridir. Kömürün birçok eser elemente ek olarak NE/NTE içerdiği ve bunların çoğunun kömürdeki inorganik minerallere bağlı olduğu bilinmektedir. Yerli kömürlerimizin inorganik madde içerikleri oldukça fazla olduğundan kömür yıkama sonucunda oluşan atık miktarları giderek artmakta ve çevre açısından bir sorun haline gelmektedir. Bu çalışmada, atık kapsamında bulunan kömür yıkama ve yakma ürünlerindeki NT/NTE'nin ekonomik ve çevreci proseslerle eldesi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Kömür; Atık; Nadir Toprak Elementleri; Geri Kazanım*

5. GİRİŞ

Dünya enerji talebinin, nüfus artışı ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak artması sonucu enerji kaynakları olan kömür, petrol gibi yakıtların kullanımı günümüzde de önemini korumaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilginin giderek artmasına rağmen kömürün küresel enerji üretimindeki payı oldukça yüksektir [1]. Yüksek ekonomik büyüme oranları ve artan elektrik ihtiyacı nedeniyle gelişmekte olan ülkeler daha kolay ve daha ucuz olan kömürü tercih etmektedir. Petrol rezervlerinin dünyada belirli yerlerde olması ve bu yüzden de bazı politik pazarlıklara ve bazı krizlere yol açması yüzünden kömürün önemi artmıştır. Bugünkü tüketim seviyeleri ile dünya petrol rezervlerinin 40 yıl, doğalgaz rezervlerinin 60 yıl ve kömür rezervlerinin ise 200 yılda tükeneceği tahmin edilmektedir. Fosil enerji kaynaklarından olan kömür; Dünya üzerinde yaygın olarak bulunması, üretilmesi ve görünür kömür rezervlerinin şu anki üretim seviyeleri baz alındığında diğer fosil yakıtlara göre ömürlerinin fazla oluşu, fiyat istikrarı, taşıma kolaylığı, depolama imkanlarının rahatlığı, kullanımının kolaylığı yönünden emniyetli ve güvenilir olması, kullanıcıya arzının ucuzluğu ve sürekliliği vb. gibi özellikleri ile vazgeçilmez bir enerji kaynağıdır. Kömürün bu konumu, geçmişte olduğu gibi gelecekte de, özellikle de bizim gibi gelişmekte olan ülkelerin sürdürülebilir olarak kalkınması ve enerjide güvenirlilik açısından önemli bir role sahip olmaya devam edecektir. Bugün varolan ve önümüzdeki yıllarda giderek büyük boyutlara tırmanacak olan kömür (özellikle linyit) açığının azaltılabilmesi için üretim düzeyinin arttırılması zorunluluğu vardır. Bu, kendi özkaynaklarımıza dayalı bir enerji üretim-tüketim dengesinin kısa

ve orta vadede kurulabilmesi, başka bir deyişle dışarıdan karşılanan kömür, gaz, petrol gibi yakıtların tüketimdeki paylarının azaltılması açısından önemlidir. Ülkemizde, doğal gaz ve petrol rezervleri oldukça sınırlı olmasına karşın, 506 milyon tonu görünür olmak üzere, yaklaşık 1,3 milyar ton taşkömürü ve 13,9 milyar tonu görünür rezerv niteliğinde toplam 14,2 milyar ton linyit rezervi bulunmaktadır [2, 3]. Bu miktar dünya kanıtlanmış işletilebilir kömür rezervlerinin %1,7'sini oluşturmaktadır. Linyit rezervlerimiz ise dünya linyit rezervlerinin %7,1'i büyüklüğündedir. Son yıllarda yürütülen arama ve rezerv geliştirme çalışmaları sonucunda ciddi bir rezerv artışı sağlanmıştır. Yeni sahaların bulunmasına ve rezerv artışına yönelik çalışmalar MTA tarafından sürdürülmektedir. Elektrik üretiminde dışa bağımlılığın azaltılması amacıyla, "Elektrik Enerjisi Piyasası ve Arz Güvenliği Strateji Belgesi"nde "Elektrik enerjisi üretiminde yerli kaynakların payının artırılması öncelikli hedeftir" denilmekte ve yerli kömüre ilişkin 2023 hedefi konulmaktadır [4]. Söz konusu belgede; "Bilinen linyit kaynakları ve taşkömürü kaynakları 2023 yılına kadar elektrik enerjisi üretimi amacıyla değerlendirilmiş olacaktır. Bu amaçla elektrik üretimine uygun yerli linyit ve taşkömürü sahalarının, elektrik üretimi amaçlı projelerle değerlendirilmesi uygulaması sürdürülecektir" ifadesine yer verilmektedir.

Linyit madenciliğinde en önemli sorun, kapasite kullanım oranlarının çok düşük olmasıdır. Ayrıca, santrala verilen kömürlerin kalitesi çok değişken olup, bu değişkenlik kömürün kül içeriğini ve kül bileşenlerini de değiştirdiğinden termik santrallarda cüruflaşma problemini ortaya çıkartmakta ve sonuç olarak santralin verimliliğini ve kapasite kullanım oranını etkilemektedir. Ayrıca düşük kalorili linyitlerin değerlendirilmesinde termik santraller ve akışkan yatak teknolojili sanayi tesisleri önemli bir yere sahip olmasına ve dünyada akışkan yatak teknolojili termik santraller ve endüstriyel tesislerin uygulama verimliliği ve ekonomisi yüksek olmasına rağmen bu teknoloji Türkiye'de tam anlamıyla uygulanmamaktadır. Ocaklardan çıkarılan kömürler, çeşitli boyutlarda kömür tanelerinin yanı sıra, çeşitli cins ve miktarlarda kömür dışı inorganik maddeler de içermektedir. Tüvanan kömürde bulunan kömür dışı maddeler, kömür damarı içerisinde bulunan ve jeolojik yapıdan kaynaklanan mineral maddeler (kuvars, kil mineralleri, karbonat mineralleri, sülfür mineralleri vb) olabileceği gibi kömürün kazılması sırasında dışarıdan kömüre karışan yabancı maddeler de olabilmektedir.

Uzun ve farklı jeolojik geçmişe sahip bir maddeden beklendiği gibi, kömür periyodik cetveldeki elementlerin birçoğunu içerir. Kömürlerin küllerinde yoğunlaşmış olarak bulunan nadir elementlerin çok farklı kimyasal özelliklere sahip olabileceği dikkat çekmektedir. Bu elementler arasında berilyum, stronsiyum, baryum, bor, skandiyum, itriyum, lantan ve lantanidler, zirkonyum, vanadyum, kobalt, nikel, molibden, uranyum, bakır, çinko, galyum, germanyum, arsenik, antimuan, kadmiyum, kalay, iyot, kurşun, bizmut; gümüş, altın, rodyum, paladyum, platin, toryum, indiyum, talyum, selenyum, tellürum gelmektedir. Çoğu durumda, bu elementlerin hepsi veya çoğu, küllerde yoğunlaşmaktadır [5].

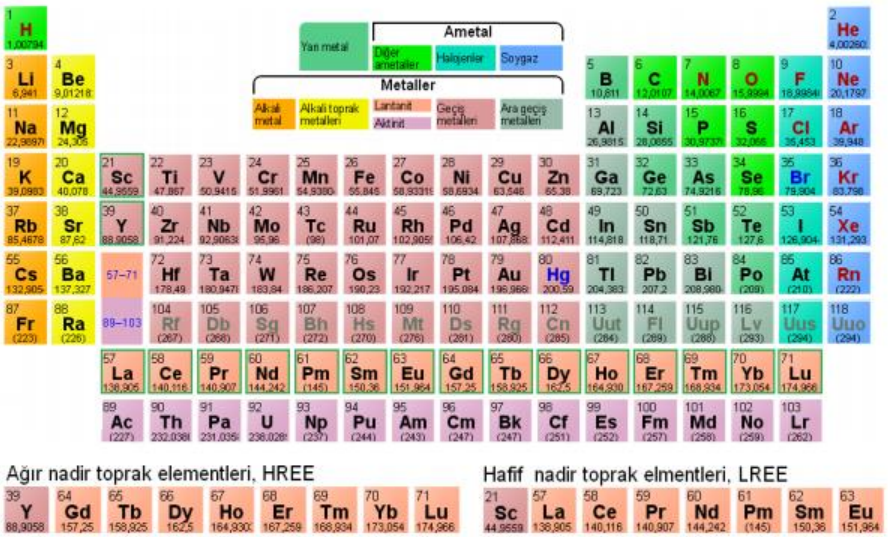
2. NTE KAYNAĞI OLARAK KÖMÜR ATIKLARI

NTE endüstrinin vitamini olarak bilinmekte ve bu elementlere olan ihtiyaç her geçen gün artmaktadır. NTE adında geçtiği üzere "nadir" değillerdir. Yerkabuğunda çoğu elementten, bazıları bakır, altın ve gümüşten bile daha fazla bulunmaktadır. Bununla birlikte, ekonomik olarak bu değerleri kazanmak için oldukça yüksek konsantrasyonlarda bulmak gerekir ve dolayısıyla bu metallerin madenciliği çok zordur. Periyodik tabloda atom numaraları 57 (Lantanyum) - 71 (Lütesyum) arasında değişen ve lantanitler olarak da adlandırılan bu 15 kimyasal elementten oluşan grup NTE olarak adlandırılmaktadır. Atom numarası 39 olan yitriyum ile 21 olan

skandiyum da lantanitlerle benzer kimyasal özellik gösterdiği için nadir toprak elementleri içerisinde yer almaktadır [6].

Nadir toprak elementleri iki grup içerisinde sınıflandırılmaktadır. Bunlardan atom numaraları 57- 64 arasında olanlar hafif nadir toprak elementleri ve atom numaraları 65- 71 olanlar da ağır

nadir toprak elementleri olarak bulunmaktadır. Nadir toprak elementlerinin periyodik tablodaki gösterimi Şekil 1'deki gibidir [6].



Şekil 1. NTE periyodik tablo.

Dünyada NTE rezervleri 8 ülkede yoğunlaşmış olup $140x10^6$ ton civarındadır. Çin NTE rezervi bakımından $55x10^6$ ton ile dünyada ilk sırada yer almaktadır. Kaynaklardaki NTE ile ilgili bilgiler incelendiğinde çok farklı rakamlarla karşılaşılmaktadır. Bunun nedeni ülkelerin stratejik olarak gerçek rakamlarını diğer ülkelerle paylaşmadıklarından, kaynaklanmaktadır. Çin gerektiğinde bu üstünlüğünü dış politikasında güç olarak da kullanmaktadır. Örneğin 2010 yılında Çin Japonya ile yaşadığı anlaşmazlıkta bu ülkeye NTE ürünleri ihracatını durdurmuştur. Bu dönemde nadir toprak oksit fiyatları katlanmıştır. Günümüzde ABD, Japonya ve Avrupa Birliği üyeleri ülkelerinde yeterli kaynak olmaması, mevcutların da üretim maliyetleri açısından Çin ile rekabet edememeleri nedeniyle NTE bakımından Çin'e bağımlıdır. Dünya genelinde özellikle az sayıda ülkede (Çin, Rusya, Amerika, Avustralya, Kanada, Hindistan, vb.) bulunan ve fiyatı sürekli artış gösteren NTE üretimi, yakın gelecekte talebi karşılamayacak durumdadır. Bu nedenle ülkeler geri dönüşüm ile ArGe çalışmalarına önem verip NTE'lerin yerini alabilecek yeni kaynak ve maddelerin arayışlarına girmişlerdir.

NTE'nin yeni veya mevcut rezervlerin yanısıra, hem geri dönüşüm ürünlerinden kazanımı hem de diğer mineral kaynaklarından yan ürün olarak elde edilmesi araştırılması gereken konulardan biridir. Kömürün bir çok eser metale ek olarak NTE'ni içerdiği ve bu elementlerin çoğunluğunun kömürdeki inorganik minerallerle birlikte bulunduğu bilinmektedir. Literatürde, genellikle termik santrallerde yakma işlemleri sonucunda elde edilen baca külü içerisinde yüksek içeriklerde bulunabilen NTE'nin kazanılması konusunda çalışmalar bulunmaktadır. Kömür yakma işlemleri sonucunda, NTE'nin bulunduğu mineraller ince taneler halinde ya da gaz fazına geçerek bacadan sürüklenmekte ve gözenekli bir yapıya sahip baca külleri ile temas etmektedirler. Benzer olarak yakma işlemleri sonucunda fırın taban külünde yanmayan inorganik ürün içerisinde NTE'nin konsantrasyonu artmaktadır [7].

Ülkemizde kömür yıkama tesislerinin artık miktarları çok fazladır ve gelecekte de daha büyük bir sorun haline gelecektir. Yapısında bulundurduğu değerli metaller nedeniyle büyük ekonomik değere sahip olan bu tür artıkların geri kazanım prosesleri ile değerlendirilmesi büyük bir katma değer yaratacak ve bu konularda yapılacak çalışmalar ile gerek akademik kurumlar gerekse de yatırımcılar teşvik edilecektir. Ocaklardan çıkarılan kömürler, çeşitli boyutlarda kömür tanelerinin yanı sıra, çeşitli cins ve miktarlarda kömür dışı kuvars, kil mineralleri, karbonat mineralleri, sülfür

mineralleri vb. gibi inorganik maddeler de içermektedir. Gerek endüstrinin istediği özelliklerde, gerekse hava kirliliği yaratmayan düşük kül ve kükürt içerikli kömür üretimi için kömür içerisinde yer alan bu safsızlıkların giderilmesi gerekmektedir. Kömür kullanımına paralel olarak da açığa çıkan artık da artmaktadır. Kömür yıkama (lavvar) ve hazırlama sırasında oluşan artıklar farklı karakterlere sahiptirler. Kömür işletmelerinde iri taneli artıklar genellikle açıkta yığınlar halinde depolanırken, daha sulu ve ince taneli çamur şeklindeki artıklar, atık barajlarına doğrudan veya filtrelendikten sonra sevkedilmektedir. Genel olarak kömürün işlem görmesinden çıkan tüm artıklar kömür artığı veya şist olarak adlandırılmaktadır. Bu artık malzemelerin içerisindeki kömürün geri kazanımı atık stoklama problemleri ve maliyetini azaltacaktır. Sonuçta artık içerisindeki kömür bir enerji kaynağıdır. Doğrudan madencilik faaliyetleri ile çıkartılan kömürden NTE üretimi mantıklı bir yol değildir. NTE'nin yanmayan inorganik kısımda yoğunlaştığı bilindiğine göre, kömür yıkama işlemleri sonucunda ortaya çıkan artıklardaki bu değerlerin uygun yöntemlerle kazanılması büyük bir yarar sağlayacaktır. Literatürde ikincil kaynak olarak kömür yan ürünlerinden NTE'nin kazanımı ile ilgili olarak boyutlandırma, özgül ağırlık farkına göre ayırma, manyetik ayırma, flotasyon gibi fiziksel ve fizikokimyasal yöntemlerin uygulandığı az da olsa bir takım çalışmalar vardır. Bilindiği üzere, Cevher Hazırlama ve Zenginleştirme birincil ve ikincil kaynaklardan metallerin kazanımı noktasında hem teknolojik hem de ekonomik faydalar sağlamakta, üretimi yapılan hammaddeler uygun yöntemler ile zenginleştirildikten sonra metalurjik proseslere gönderilmektedir. Bu da gerek ekonomik gerekse de teknolojik faydalar sağlamaktadır.

3. NTE ÜRETİM VE ZENGİNLEŞTİRME YÖNTEMLERİ

Kömür yan ürünleri ve artıkları gibi alternatif kaynaklardan NTE'nin geri kazanımı, ileri teknoloji malzemelerinin güvenilir bir şekilde tedarik edilmesini sağlarken, kömür madenciliğinin ekonomik olarak uygulanabilirliğini sürdürebilir hale getirme potansiyeli taşımaktadır. NTE üretimi için hammadde olarak kömür yan ürünlerini kullanmanın avantajları şunlardır; 1) büyük ve güvenilir kaynaklar, (2) halihazırda madenciliğinin yapılması (yeni maden ruhsatına gerek yok), (3) yeni çıkarılan bir maden olmadıklarından potansiyel çevre ve sağlık faydası sağlaması, ve (4) potansiyel atık ürünlerinin kullanılması.

Tang ve Huang (2002), kömür örneklerini ve buna bağlı uçucu maddeleri analiz etmek için modern analitik yöntemleri kullanarak kömürde 74 iz elementi tespit etmişlerdir [8]. Kömür ve kömür yan ürünleri gibi alternatif kaynaklardan NTE'nin geri kazanımı, ileri teknoloji malzemelerinin güvenilir bir şekilde tedarik edilmesini sağlarken, kömür madenciliğinin ekonomik olarak uygulanabilirliğini sürdürebilir hale getirme potansiyeli taşımaktadır. Dünya genelinde ortalama toplam NTE konsantrasyonları kömürde 68.5 ppm'dir [9-11]. Rusya'daki Far East kömür ocaklarında 300 ila 1000 ppm içerikli, Doğu Kentucky'de Fire Clay kömür yatağında 500 ppm civarında, Kanada'nın Nova Scotia kentinde bulunan Sydney Havzasında 72-483 ppm arasında yüksek miktarda NTE içeriğine sahip olan kömür yatakları bulunmaktadır. Türk kömürlerinin NTE içerikleri 116 ppm olarak verilmiş ve dünya kömür ortalamasının neredeyse iki katıdır [9, 12, 13].

NTE içeriğine sahip kömürlerde, bu elementler çoğunlukla yardımcı minerallerde (allanit, monazit, ksenotime), dirençli minerallerde (monazit, florence, ksenotim, zirkon) veya kil minerallerinde (kaolinit, illit) yoğunlaşmaktadır [14]. Wang vd. (2008) Çin, Antaibao madencilik bölgesindeki kömürlerde bulunan NTE'lerinin çoğunun detritik çökel kaynaklardan türetildiğini ve ağırlıklı olarak kaolinit, illit ve daha az oranda fosfat içinde bulunduğunu saptamışlardır [15]. Sarı vd. (2015) Çorum Dodurga bölgesindeki farklı tip kayaçlardaki NTE içeriklerini ve değişmini incelemiştir [16]. Bu çalışma sonucunda, NTE içeriklerinin artışının kile ve inorganik maddeye bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bitümlü kayaç örneklerinde NTE konsantrasyonun arttığını, genel olarak CaO, MnO ve MgO değerlerinin yükseldiği kısımlarda kil içeriği düştüğünü ve buna bağlı

olarak NTE konsantrasyonun da azaldığı görülmüştür. Kili temsil eden Si, Al, Fe, Ti, K gibi elementlerin arttığı örneklerde toplam NTE içeriğinin de arttığını, kalsit ve dolomiti temsil eden Ca ve Mg'nin artması ile toplam NTE içeriği azaldığı anlaşılmıştır. Seredin (1996) nadir toprak elementleri ile zenginleşmiş kömürlerde NTE'lerinin çoğunlukla çapları 0,5-5 mikron olan otojenik taneli ve organik malzemeye veya kil minerallerine adsorbe olarak oluştuğunu öne sürmüştür [9]. Hower vd. (1999), doğu Kentucky kömür havzalarından aldıkları numunelerdeki NTE'lerinin NTE açısından zengin fosfat formunda olduğunu, kil ve hücrelerdeki çatlakları dolduran monazit'in çok küçük (<2 mikron) düzensiz şekilli tanelerden oluştuğunu belirtmektedirler [13]. Dünya'daki kömür oluşumlarına bakıldığında hafif NTE miktarlarının ağır NTE'ne göre daha fazla olduğunu, hafif NTE'nin daha yüksek inorganik yatkınlığa sahip olduğu görülmektedir. İşletilebilir NTE içeriklerinin 677-762 ppm olduğu tahmin edilmektedir. Ketris ve Yudovich tarafından kömür içerisindeki NTE'nin bulunma oranı kömür külüne göre yaklaşık olarak 0.17 olarak hesaplanmıştır [10]. Bu nedenle, kömürdeki NTE'lerin ekonomik olarak kazanılabilmesi için gerekli en düşük içerik (cut-off grade) 115-130 ppm'dir. Dolayısıyla, Türkiye'deki birçok kömür yatağının NTE geri kazanımı için uygun olduğu düşünülmektedir.

NTE'nin zenginleştirilmesi için kullanılan bilindik fiziksel ayırma yöntemleri nadir toprak cevher yataklarında kullanılmaktadır. Bu yöntemler esas olarak tane boyut ayrımı, manyetik ayırma, yoğunluk farkına göre (gravite, yüzdürme-batırma) ayırma, manyetik ayırma, elektrostatik ayırma ve flotasyon'dur. Literatürde ikincil kaynak olarak kömür ve yan ürünlerinden nadir toprak elementlerinin kazanımı ile boyutlandırma, gravite ve manyetik ayırma gibi fiziksel yöntemlerin uygulandığı az da olsa birtakım çalışmalar vardır. Bu üç yöntem arasında en başarılı sonuçlar gravite ile elde edilmiştir. Ayıca nadir toprak elementlerinin güçlü bir şekilde Al/Si oluşumlarına bağlı olduğu bu çalışmada ortaya konulmuştur. Türkiye'deki termik santrallere beslenen kömürlerin içindeki ana ve iz elementler Karayiğit ve arkadaşları tarafından (2000) çok detaylı bir şekilde incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada nadir toprak elementlerinin kömürün inorganik kısımlarında kaldığı, bu yüzden de kömür külllerinde yüksek konsantrasyonda oldukları belirlenmiştir [17]. Karbonun varlığı zenginleştirme işlemlerinde sıklıkla problem oluşturmaktadır. Örneğin, altının kimyasal olarak çözündürülmesinde kullanılan siyanür reaktifi ve çözünmüş olan iyonlar karbon tarafından adsorbe edilerek liç verimini düşürmektedir. Bu nedenle, karbonun olumsuz etkisini ortadan kaldırmak için mutlaka karbon uzaklaştırma (dekarbonizasyon) işlemi gerekmektedir. Flotasyon yöntemi ile karbonun büyük bir kısmı uzaklaştırılabilir. Fakat bu yöntemde serbestleşme derecesi oldukça önemlidir ve şist'deki kül içeriği en fazla %90'a çıkabilmektedir. Şist içerisindeki NTE'ni kazanmak için düşük sıcaklıkta yakma işlemi ile karbon uzaklaştırma sıklıkla tercih edilmektedir.

Özellikle genç kömürleşme derecesine sahip ve killi formasyonu olan kömür yataklarında bu değerlerin çok daha yüksek konsantrasyonlara çıktığı bilinmektedir. Türk kömürlerinin NTE içerikleri Türk ve yabancı araştırmacılar tarafından literatüre kazandırılmıştır ve ortalama 116 ppm olarak verilmektedir. Bu değer dünya kömür ortalamasının neredeyse iki katıdır. Literatürden

alınmış verilerin doğruluğunu ispatlamak adına 5 farklı yıkama atığı numunesi üzerinde NE/NTE analizleri gerçekleştirilmiştir (Tablo 1).

Tablo 1. Farklı kömür yıkama tesislerinden alınan numunelerin kül, NE/NTE içerikleri

İçerik	ÖMERLER A	ÖMERLER B	İMBAT	DEREKÖY	UYSAL
Kül, %	46.3	86.9	63.1	39.1	74.8
Ce	100.1	107.1	92.8	80.4	66.0
Dy	4.1	4.3	4.3	3.6	3.6
Er	2.1	2.3	2.3	1.9	2.1
Eu	1.6	1.7	1.4	1.5	1.1
Gd	5.9	6.1	5.5	5.3	4.4
Ho	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7
La	48.0	53.3	51.7	41.2	29.9
Lu	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Nd	40.5	44.6	38.2	39.8	26.0
Pr	10.6	11.6	10.1	9.7	6.6
Sc	17.6	14.7	10.4	11.7	18.2
Sm	6.9	7.8	6.4	7.2	4.9
Tb	0.8	0.8	0.8	0.7	0.7
Tm	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Y	22.4	22.1	22.0	19.6	18.2
Yb	2.0	2.0	2.2	1.6	1.9
Toplam REE, küle	**265**	**281**	**250**	**227**	**186**
Toplam REE, toplama	**123**	**244**	**158**	**89**	**139**
Ga	35.5	34.2	43.1	41.7	31.8
Co	61.7	49.1	11.9	15.1	26.9
Ni	980.0	764.4	35.9	43.1	208.6
Sr	275.8	306.8	231.8	378.7	275.7
V	61.4	48.8	126.1	112.2	71.3

Bu sonuçlara göre yaklaşık %87 kül içeriği olan Ömerler B en yüksek toplam NTE içeriğine sahiptir. NTE'nin inorganik kısım ile hareket ettiğini farklı kül içeriğine sahip ürünlerin değişen NTE analizleri ispatlar niteliktedir. Soma bölgesi kömürleri olan İmbat ve Dereköy örnekleri incelendiğinde ise yine yüksek NTE içerikleri ön plana çıkmaktadır. Uysal madenciliğe ait kömür örneği en az NTE içeriğine sahip olmakla beraber yine bir potansiyel taşımaktadır. Nadir elementlerden Ga ise en yüksek oranda Soma kömürlerinde bulunmaktadır ve dünya ortalamasının üzerindedir. Dereköy numunesindeki Sr içeriği (378 ppm) dikkat çekicidir.

5. SONUÇLAR

NE/NTE'nin yeni veya mevcut rezervlerin yanısıra, hem geri dönüşüm ürünlerinden kazanımı hem de diğer mineral kaynaklarından yan ürün olarak elde edilmesi araştırılması gereken konulardan biridir. NE/NTE elementlerinin çoğunlukla organik kısma (kömüre) bağlı olmaması, çok büyük oranlarda şist ve killi formasyondan oluşan inorganik kısımla hareket ettiği anlaşılmıştır. Bu nedenle, kömür atıklarındaki NE/NTE'nin basit, ekonomik ve çevresel açıdan avantajlara sahip olan fiziksel ve fizikokimyasal metotlar kullanılarak yüksek verimle geri kazanımı, en son aşama olan hidrometalürjik yöntemlerin bu elde edilen metal içeriği yüksek ön konsantreye uygulanması hedeflenmelidir. Kısacası, kömür üretiminin her aşamasında (çıkarma, yıkama ve yakma) ortaya çıkan yan ürünler NE/NTE açısından zengin bir kaynak niteliğindedir. Karakterizasyon ve zenginleştirme çalışmaları ile bu kaynağın ülke ekonomisine kazandırılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Bertani R. (2010). Geothermal power generation in the world 2005–2010 update report" In: Proceedings of the world geothermal congressBali (Indonesia), 25–29.
[2] TKİ (2015). TKİ 2014 Yılı Faaliyet Raporu. Ankara.
[3] TTK (2015). TTK İstatistik Yıllığı 2014.
[4] YPK (2009). Elektrik Enerjisi Piyasası ve Arz Güvenliği Strateji Belgesi.
[5] MTA, (2017). Dünyada ve Türkiye'de Nadir Toprak Elementleri,
[6] Yıldız, N. (2016). Rare Earth Elements, Nadir Toprak Elementleri
[7] Gupta, C. K. & Krishnamurthy, N. (2016). Extractive metallurgy of rare earths, International Materials Reviews, 37, 197-248.
[8] Tang, X. & W. Huang. 2002. Trace elements in coal and significance of the research, Coal Geology of China, 14, 1–4.
[9] Seredin, V. V. & S. Dai. (2012). Coal deposits as potential alternative source of lanthanides and yttrium, International Journal of Coal Geology, 94, 67–93.
[10] Ketris, M. P. & Yudovich. Y. E. (2009). Estimations of Clarkes for carbonaceous biolithes: World average for trace element content in black shales and coals, International Journal of Coal Geology, 78, 135–148.
[11] Zhang, W., Rezaee, M., Bhagavatula, A., Li, Y., Groppo, J. & Honaker, R. (2015). A review of the occurrence and promising recovery methods of rare earth elements from coal and coal by-products, International Journal of Coal Preparation and Utilization, 35, 295-330.
[12] Birk, D. & White, J.C. (1991). Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney Basin, Nova Scotia: Element sites, distribution, mineralogy", International Journal of Coal Geology, 19, 219-251.
[13] Hower, J.C., Ruppert, L.F. & Eble C.F. (1999). Lithanide, yttrium, and zirconium anomalies in the Fire Clay Coal Bed, Eastern Kentucky, International Journal of Coal Geology, 39, 141-153.
[14] Zheng, L., Liu, G., Chou, C. L., Qi, C. & Zhang, Y. (2007). Geochemistry of rare earth elements in Permian coals from the Huaibei Coalfield, China, Journal of Asian Earth Sciences 31,167–176.
[15] Wang, W., Qin, Y., Sang, S., Zhu, Y., Wang, C. & Weiss, D. J. (2008). Geochemistry of rare earth elements in a marine influenced coal and its organic solvent extracts from the Antaibao Mining District, Shanxi, China, International Journal of Coal Geology, 76, 309-317.
[16] Sarı, A., Attar A. F. & Akkaya, P. (2015). Dodurga (Çorum) Sahasi Kömürlerinde Nadir Toprak Element (NTE) Zenginleşmelerinin İncelenmesi, 68. Türkiye Jeoloji Kurultayı, 356.
[17] Karayigit, A. I., Gayer, R. A., Querol, X. & Onacak, T. (2000). Contents of major and trace elements in feed coals from Turkish coal-fired power plants, International Journal of Coal Geology, 44, 169–184.

Nadir Toprak Elementlerinin Birincil ve İkincil Kaynaklarından Kazanımı

Esra BAŞTÜRKCÜ [1,*], Servet İ. TİMUR[2], A. Ekrem YÜCE[1]

[1] *Maden Fakültesi/Cevher Hazırlama Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*
[2] *Kimya-Metalurji Fakültesi/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*
[*] *tanisali@itu.edu..tr*

ÖZET

Nadir toprak elementleri (NTE), savunma sanayii, yenilenebilir enerji, özel cam yapımı gibi birçok stratejik ve yüksek teknoloji gerektiren ürünlerin üretim sürecinde kullanılmaktadır. Hem kullanıldığı özel alanlar hem de birincil ve ikincil kaynaklardan kazanım sırasında saflaştırma prosesinin çok kademeli olması sebebiyle NTE, dünya çapında güncel araştırma konusu olmuştur.

Birincil kaynaklardan metal üretim sürecinde, jeoloji-maden-cevher hazırlama disiplinleri bir araya gelerek maden sahasının üretim planlamasını belirlerler. Jeoloji mühendisleri; rezerv tespitini ve sahanın mineral-tenör haritasını oluşturur. Sistematik numunelendirme çalışması sonucunda Cevher Hazırlama deneyleri gerçekleştirilir. Uygun yöntem belirlenerek proses akım şeması oluşturulur. Buna paralel olarak Maden mühendislerinin dahil olmasıyla ekonomik etüdler yapılarak maden üretim planlaması tamamlanır. Bu üç disiplinin bir araya gelerek oluşturduğu iş birliğine "Jeo-metalurji" adı verilir. Bu üretim planlaması belirlenip cevher çıkarılmaya başlandıktan sonra cevher hazırlama disiplini metal eldesi öncesinde tekno-ekonomik gereklilikleri yerine getirerek konsantre üretimini tamamlar. Bu aşamadan sonra konsantreden istenilen metalin kazanım kısmını metalürji ve malzeme birimi üstlenir. Metal daha sonra uygulanmak istenen alanlara gönderilerek malzeme halini alır. Kullanım ömrünü tamamlayan malzemeler artık olarak yaşam döngüsünü tamamlar. Bu artıkların depolanması, toplanması, geri dönüşüm- geri kazanım- yeniden kullanım gibi süreçlerde cevher hazırlama-metalurji- çevre disiplinleri birlikte ortak çalışarak çözüm ararlar.

Tekrardan kullanım şansı olmayan artıklardan değerli metallerin kazanılmasında, cevher hazırlama ve metalürjik işlemler, kazanılmak istenen metale, yan bileşenlerine ve içeriklerine göre çeşitlilik göstermektedir. Birincil kaynaklara kıyasla ikincil kaynaklar, doğal kaynakların korunumu, daha az enerji yoğun proses olması, maden işletme sırasında oluşacak olan çevresel etkilerin olmaması, metal içeriklerinin yüksek olması, ekipman miktarının az olması ve ilk yatırım maliyetinin düşüklüğü gibi avantajlara sahiptir. Diğer yandan, artıkların belirli rezervlerinin olmaması, yüksek teknoloji proses gereksinimi, fazla bileşenli malzemelerin geri dönüşünde saflaştırma aşamasında proses adımının artması, tenörün yüksek olması sebebiyle kullanılan reaktif miktarının da fazlalaşması ve reaktiflerin çevreye zararı gibi faktörler de ikincil kaynaklardan üretimde karşılaşılabilen dezavantajları oluşturmaktadır.

Yapılan bu derleme çalışmasında, ülkemizdeki en büyük birincil NTE kaynağı olan Eskişehir-Beylikova cevheri üzerinden nadir toprak metalleri (NTM) üretim süreci aktarılmaktadır. Nadir toprak elementlerinin hem birincil hem ikincil kaynaklarından üretim prosesinde Cevher Hazırlama ve Metalurji süreçlerinde karşılaşılan zorluklar, benzerlikleri ve farklılıklarına da değinilmektedir.

Anahtar Kelimeler: ; birincil ve ikincil kaynak; cevher hazırlama; metalurji-malzeme

Teşekkür Bu araştırmada, doktora tezi için numune temini sağlayan ETİ-MADEN A.Ş.'ye, NTE ekstraksiyonu kısmında proje ile destekleyen NATEN'e ve Cevher Hazırlama çalışmalarımızda sağladığı araştırma fonu için İTÜ BAP birimine teşekkürlerimizi sunarız.

KOLTAN CEVHERİ LİÇ ATIĞINDAN La, Ce, Nd GERİ KAZANIMI

Berk GÜLÖRTEN[1-2,*], Mahmut KARADAŞ[3-2], Safiye TANRIVERDİ[4-2]

[1] *Mühendislik Fakültesi/Çevre Mühendisliği, Kocaeli Üniversitesi, Kocaeli, Türkiye*
[2]*Proses Rafinasyon ve Metal Geri Kazanım Makina Sistemleri San. ve Tic. Ltd. Şti, Istanbul, Turkey*
[3] *Mühendislik Fakültesi/Kimya Mühendisliği, Fırat Üniversitesi, Elazığ, Türkiye*
[4]*Mhühendislik Fakültesi/Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul Üniversitesi, İstanbul, Türkiye*
[*] *proses@proses-makina.com*

ÖZET

Nadir toprak elementleri sahip olduğu özellikleri nedeniyle günümüzde, teknoloji dünyası için son derece önemli hale gelen elementlerdir. Kritik özelliklere sahip olan Tantalum ve Niyobyum metallerinin kullanımı da birçok alanda vazgeçilmezdir. Nadir metaller üzerine yapılan bu çalışmada amaç, nadir toprak elementlerinden olan La, Ce, Nd ve Ta, Nb metallerinin koltan cevherinden elde edilmesidir.

Proses Makina firması nadir metaller, nadir toprak metalleri ve değerli metallerin saflaştırılması, atıklardan geri kazanılması, birincil kaynaklardan bu metallerin üretilmesi alanlarında tecrübelerini ve bilgi birikimlerini destekleyen Ar-Ge çalışmaları bulunmaktadır. Yapılan çalışmaların sonucunda fiziksel işlemlerden kimyasal işlere kadar tüm proses basamakları; ilk adımından son işleme, ürün elde edilmesine kadar tasarlanıp üretim/geri kazanım süreci sonuçlandırılmaktadır. Ar-Ge çalışmalarının temelinde, endüstriye uyarlanabilir bilimsel çalışmalar yaparak ilgili alan, kurum ve kişilere yeterli ve doğru hizmeti verebilmek vardır. Bu çerçevede gerçekleştirilen Koltan cevherinden yüksek saflıkta Ta_2O_5 ve Nb_2O_5 üretiminde başarılı sonuçlar elde edilmesiyle bu proses endüstriye uyarlanmıştır.

Güney Afrika'da çıkarılan koltan cevheri %8.47 oranında tantalum ve %13.85 oranında niyobyum içermektedir. Bunların yanı sıra La, Ce, Nd nadir toprak elementleri de koltanda bulunmaktadır. Koltan cevheri güçlü asitler ile liç edilerek nadir metaller çözeltiye alınmıştır. Niyobyum için %89, Tantalum için %92 verimle liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Koltan cevherine uygulanan tüm işlemler sonucunda %99.1 saflıkta Ta_2O_5 ve %97 saflıkta Nb_2O_5 eldeedilmiştir.

Tantalum ve niyobyum metalleri yüksek saflıkta elde edildikten sonra, koltan cevheri liç katısından kalan katı atık nadir toprak metallerini içermektedir. %2.22 Ce, %0.85 La, %0.66 Nd bulunmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda La, Ce, Nd nadir toprak metalleri yaklaşık olarak %57 saflıkta, bir arada ve oksitli formda elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Geri Kazanım; Tantalum; Niyobyum; Nadir Metaller; Üretim; Koltan.*

Nadir Toprak Elementleri Ekosistemi Hakkında Doğru Bilinen Yanlışlar

Okay ÇİMEN

Nadir Toprak Elementleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Munzur Üniversitesi, Tunceli, Türkiye
okaycimen@munzur.edu.tr

ÖZET

Nadir Toprak Elementleri (NTE) yenilebilir enerji, elektrikle hareket ve iletişim teknolojileri, savunma ve uzay endüstrileri gibi son derece stratejik sektörlerde kullanılmak zorunda olunan ve aynı zamanda uluslararası pazarda yüksek tedarik riski bulunan kritik bir hammadde kaynağıdır. Özellikle 1990'lı yıllardan itibaren yüksek rezerv miktarı, ucuz sarf malzeme ve işgücü kaynağı ile zayıf çevre regülasyonları nedeniyle Çin'in kontrolüne geçen bu hammadde pazarı, son 10 yıl içerisinde 3 ana dönemde Çin tarafından arz kesintisi, ihracat vergisi ve kota uygulamalarına maruz kalmıştır. Dünya genelinde NTE madenciliği birincil jeolojik kaynaklar (örn. karbonatit ve alkalen kompleksler) ve ikincil jeolojik kaynaklar (örn. lateritler) üzerinde yürütülmektedir. Birincil jeolojik kaynaklarda nispeten zor ve maliyetli fiziksel ve kimyasal zenginleştirme/saflaştırma prosesleri mevcut iken, ikincil jeolojik kaynaklar yüzeye yakın olması, açık işletmecilik ve daha basit mineralojik yapısı nedeniyle düşük tenörlerde (örn. %0.5) dahi ekonomik olabilmektedir. Esasında dünya üzerinde yaklaşık 120 Mt bilinen NTE rezervine (~500 yıl rezerv ömrü) ilaveten yaklaşık 4 katı olacak şekilde 478 Mt NTE kaynak alanı bilinmektedir. Dolayısı ile bilinenin aksine uzun vadede dünyanın NTE kaynak problemi bulunmamaktadır. 2010 yılında %90 seviyelerinde Çin'in hakimiyetinde olan cevher ve konsantre üretimi son yıllarda özellikle Avustralya ve ABD'nin de üretime dahil olması ile birlikte, 2020 yılında %58 seviyesine gerilemiştir. Buna karşın, proses edilmiş yüksek saflıkta NTE üretimi (oksit, metal ve alaşım) alanındaki Çin'in pazar hacmi %86 seviyesindedir. Diğer bir ifade ile, bilinenin aksine Çin'in neredeyse tekel niteliğindeki pazar hacmi hakimiyeti cevher ve konsantre üretiminde değil, proses edilmiş uç ürün üretiminde bulunmaktadır. 2019 yılı verilerine göre yaklaşık 2.2 milyar ABD doları ($) tutarında olan NTE ticaret hacminin %84'ü sadece üç element (Nd, Pr ve Dy) tarafından paylaşılmaktadır. NdFeB kalıcı mıknatıslarına bağlı olan bu yüksek ticaret hacmi oranı ise hacimsel olarak toplam NTE üretiminin %20'sine karşılık gelmektedir. Dolayısı ile yine bilinenin aksine uluslararası alanda tek bir NTE pazarı bulunmamakta ve 17 adet NTE elementlerinin hepsinin yüksek ticaret hacmi olmamakla birlikte çoğunluğunun (örn. La ve Ce) gelecekte ciddi seviyelerde talep artışının olması beklenmemektedir. Diğer doğru bilinen yanlış ise, NTE madenciliğinin özel sektör için bir fırsat alanı olduğu şeklindedir. Çin dışındaki madencilik ve rafine işlemleri serbest piyasa koşulları, yüksek üretim maaliyetleri ve çevresel atık problemi nedeniyle maalesef devlet desteği ile ayakta durabilmektedir (örn. MP Materials-ABD ve Lynas-Avustralya). Ayrıca, Türkiye özelinde Maden Kanununa göre U ve Th madenlerinin aranması ve işletilmesi devlet eliyle yapılabildiğinden ve aynı zamanda NTE cevherleşmeleri genellikle bu iki radyoaktif elementi de cevherleşme seviyesinde ihtiva ettiğinden, yine özel sektörün ekosisteme dahiliyeti oldukça güçtür. Ancak diğer taraftan her ne kadar NTE'lerin hammadde olarak yüksek bir ticaret hacmi olmamasına (~3 milyar $) rağmen, kullanılmak zorunda oldukları sektörlerin ticaret hacimleri devasa boyutta (~2 trilyon $) olduğundan, güvenilir ve kesintisiz tedarik zinrici kurulması amacıyla ilgili yatırımların kamu tarafından yapılması bir zorunluluktur. Bunlara ilaveten, 17 adet NTE elementinin tamamının ekonomik olarak tek bir NTE cevherleşme sahasından çıkarılabileceği şeklinde de yanlış bir bilgi bulunmaktadır. Dünya genelinde hafif

NTE'ler (La-Gd) büyük oranda birincil jeolojik kaynaklardan (örn. karbonatitler) temin edilirken, ağır NTE'ler (Tb-Lu) yine büyük oranda ikincil jeolojik kaynaklardan (örn. iyon adsorpsiyon killeri ve karbonatit lateriti) üretilmektedir. Yine Y elementi benzer iyonik yarıçapı nedeniyle ağır NTE'ler ile birlikte bulunurken, Sc elementi ise düşük iyonik yarıçapı nedeniyle manto uyumlu minerallerin (örn. piroksen, amfibol) yapısında yer alarak örneğin farklı bir jeolojik ortam olan Ni-Co laterit alanlarında bulunmaktadır. Ülkemizde iki önemli NTE cevherleşme alanları olan Eskişehir-Kızılcaören ve Malatya-Kuluncak bölgelerinde ekonomik düzeyde temin edilebilecek seviyede 7 adet NTE elementinin (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Y ve Dy) varlığı bilinmektedir. Burada bulunan La ve Ce elementleri gelecekte yaşanacağı tahmin edilen arz fazlası nedeniyle ciddi seviyede bir öneme sahip değilken; diğer taraftan Nd, Pr, Dy ve Sm elementleri NdFeB ve SmCo kalıcı mıktanıslarda kullanılması ve gelecekte beklenen arz kesintisi nedeniyle oldukça kritik bir öneme sahiptir.

Anahtar Kelimeler: *Nadir Toprak Elementleri; Jeolojik Ortam; Ekosistem; Cevher-konsantre; Uç ürün; Pazar hacmi*

MÜHENDİSLİK MALZEMELERİ İÇİN NADİR TOPRAK ELEMENTLERİ

Yakup SAY

Nadir Toprak Elementleri Uygulama ve Araştırma Merkezi, Munzur Üniversitesi, Tunceli, Türkiye
yakupsay@munzur.edu.tr
yakupsay@gmail.com

ÖZET

Nadir Toprak Elementlerinin mühendislik uygulamalarında kullanımı ile gelişen teknolojiler hayatımızın her alanında etkisini göstermektedir. NTE'ler başta metalurji, kimya, makina, otomotiv (özellikle elektrikli araçlarda; elektrik motorları ve bataryalar), savunma sanayi, enerji ve sağlık olmak üzere pek çok alanda kritik bir öneme sahiptir. NTE'ler, oksit, silikat, karbonat, nitrat, fosfat, hidrat, klorür ve florür gibi formlarda, yüksek saflıkta metalik formlarda veya mischmetal formlarında üretilmekte ve tüketilmektedir. Bu elementler kullanılarak geliştirilen mühendislik malzemelerinde; mekanik, kimyasal, elektrik ve termal özellikler belirgin bir şekilde iyileştirilebilmektedir. Bu nedenle mühendislik malzemelerinde NTE kullanımı her geçen gün artmakta ve buna paralel olarak tedarik riski bulunan bu elementler için ikame element arayışları da yoğun bir şekilde devam etmektedir.

Tüm dünyada ekonomik büyümeler özellikle yüksek katma değere sahip teknolojilerin gelişimi ile doğrudan ilişkilidir ve ileri teknoloji uygulamalar için vazgeçilmez olan bu elementler ile geliştirilen mühendislik malzemeleri genellikle yüksek katma değere sahiptir. İleri teknoloji uygulamalarda kullanılan malzemelerin pek çoğunda NTE'lerin kritik bir rol oynadığını dikkate alırsak, son yıllarda milli teknoloji hamlelerine paralel olarak bu elementlere olan ihtiyacımızın da her geçen gün artacağını ve kalkınma hedeflerimiz için NTE'lerin oldukça kritik bir öneme sahip olduğunu söyleyebiliriz. NTE'ler ekonomik öneminin yanı sıra ulusal savunma sistemlerinin üretimi ve gelişimi için de stratejik bir öneme sahiptir. Bu elementlerin tedarik edilmesinde dışa bağımlılık, olası bir kriz anında ulusal savunmada zafiyetlere neden olacaktır. Ülkemizin, özellikle savunma sanayiinde ihtiyaç duyulacak miktarlarda NTE üretimi yapabilmesi, stratejik anlamda hayati bir önem arz etmektedir.

NTE'lerin ileri teknoloji uygulamaların gelişimine yapmış olduğu katkılar aşikârdır. Ancak teknolojik gelişimler, sağlık ve çevresel etkileri ile birlikte değerlendirilmeli ve bu konuda güven vermelidir. Bu kapsamda iklim değişikliği tehlikesine karşı, küresel sosyo/ekonomik dayanıklılığın güçlendirilmesini hedefleyen ve Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi (United Nations Convention on Climate Change) Taraflar Konferansı'nda 195 ülkenin onayıyla kabul edilen Paris Anlaşması ile önemli bir adım atılmıştır. Bu anlaşma ile birlikte fosil yakıta (petrol, kömür) bağımlılığın azaltılması ve yenilenebilir enerjiye yönelim hedeflenmektedir. Günümüzde fosil yakıt tüketen motorların en önemli alternatifi elektrik motorlarıdır. NTE esaslı kalıcı mıknatıs teknolojileri ile üretimi mümkün olan elektrikli veya hibrit araçlar sayesinde hem yüksek enerji verimliliği sağlanmakta hem de CO_2 emisyon değerleri önemli ölçüde azalmaktadır. Yenilenebilir enerji için geliştirilen rüzgar türbinlerinin de önemli miktarlarda NTE ihtiyacını dikkate alınırsa, NTE'lerin endüstriyel uygulamaları çevresel bir tehdit değil, enerji verimliliği ve CO_2 salınımının azaltılmasına yönelik katkıları sayesinde çevre dostu elementler olduğu söylenebilir.

Ekonomik ve stratejik açıdan, ülkemizin geleceği için oldukça kritik bir öneme sahip olan NTE'ler konusunda Munzur Üniversitesi 2019 yılından bu yana oldukça önemli faaliyetler yürütmektedir. 2019 yılında Munzur Üniversitesi Nadir Toprak Elementleri Uygulama ve Araştırma Merkezi (MUNTEAM) kurulmuş ve aynı yıl içerisinde bu kritik konudaki farkındalığı artırabilmek, ülkemizdeki mevcut durumu değerlendirebilmek için Nadir Toprak Elementleri Çalıştayı gerçekleştirmiştir. 2020 sonunda Türkiye ve AB ortaklığında desteklenen ikinci en büyük Ar-Ge projesi ünvanına sahip Türkiye'nin Nadir Toprak Elementleri (NTE) Araştırma ve Yenilik Kapasitesinin Geliştirilmesi' başlıklı projeye destek almıştır. 2021 yılında ise Bölgesel Kalkınma Odaklı Misyon Farklılaşması ve İhtisaslaşması Projesi kapsamında "Stratejik Hammaddeler ve İleri Teknoloji Uygulamaları" alanında ihtisaslaşmaya hak kazanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *İleri teknoloji uygulamalar için Nadir Toprak Elementleri, NTE'lerin Ekonomik Önemi, NTE'lerin Stratejik Önemi, NTE'lerin Çevresel Etkileri*



© İstanbul Teknik Üniversitesi